

論文 セメント種類や環境条件の違いが実構造物の炭酸化に与える影響

本名 英理香^{*1}・伊代田 岳史^{*2}

要旨: 混和材を混入したセメントの中性化速度は、促進環境の試験結果では普通ポルトランドセメントと比較して一般的に大きいといわれている。しかし、実環境においてはそれほど大差がないとの結果も見られる。そこで本研究では実環境における混合セメントの中性化挙動を明らかにするために、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントを用いた実構造物コアを対象に炭酸化生成物の違いについて深さ方向に検討した。また環境条件の違いによる影響を検討するため、雨掛りや湿度条件が異なる箇所と比較、同一コアの未中性化域を用いた促進中性化試験を行い、環境条件による炭酸化進行の違いを比較検討した。

キーワード: 実構造物, 中性化, 炭酸化生成物, 高炉スラグ微粉末

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化現象のひとつに中性化がある。コンクリート標準示方書〔維持管理編〕では中性化の進行予測として、促進試験の利用が認められている。この進行予測では、対象となる構造物と同じ、あるいは類似した材料・配合・環境を想定した式がない場合には、土木学会フライアッシュ小委員会が提示した回帰式を用いてよいとしている。この回帰式では高炉スラグ微粉末やフライアッシュで置換したコンクリートに関しても、それぞれ混和材の種類によって定まる定数を乗ずることで適用可能となっている。その混和材によって定まる定数は、高炉スラグ微粉末を置換した場合は0.7、フライアッシュは0となっており、普通セメントに比べると抵抗性が低いとされている。ただし、この式にはコンクリートの養生の影響や供用環境の影響が考慮されていないため、実環境下では中性化速度係数が異なる場合がある。

実環境下と促進環境下における普通セメント(N)と高炉セメント(BB)の比較では、促進環境においてNよりBBの中性化の進行が早い一方、実環境ではほとんど差がないという報告^{1,2)}が挙げられている。その中でも松田ら¹⁾によると、高炉セメントを使用したコンクリート中性化深さは、実環境での調査では普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートとほとんど差がなかったが、その採取コア供試体による中性化促進試験結果では、前者の方が大きい傾向がみられるとの報告がある。また、豊村ら²⁾は実環境と促進環境では異なるメカニズムにより炭酸化が進行すると報告している。つまり、促進試験では高炉セメントを用いた試験体は中性化の進行が著しく大きくなることを示している。これらのことから、実環境においては環境条件が中性化進行に大きく寄与していることが伺える。

中性化はコンクリート内のpHが低下することであり、この現象はコンクリート内の水和生成物と大気中の二酸化炭素が反応し炭酸カルシウムを生じることによって起こる。これらのことを踏まえると、高炉スラグ微粉末の混入やセメント種類が異なればセメント水和物の量や性質が異なること³⁾、また二酸化炭素濃度や湿度が異なる場合においても炭酸化進行メカニズムが異なることが予想される。そのため、これらの影響を受けた時のセメント内での炭酸化メカニズムの相違を明確にする必要があると考えられる。

そこで本研究では、実構造物からコンクリートコアを採取し、深さ方向に生成物の変化を確認することで、実環境におけるNとBBの中性化の進行を確認した。またBBにおいて、雨掛りの有無や湿度といった環境条件が異なる箇所の中性化進行の比較と、同一コアの未中性化部分を用いた促進中性化試験結果との中性化進行の比較を行い、環境条件が中性化進行に与える影響について比較検討を行った。

2. セメント種類の違いによる影響

2.1 実験概要

実環境における、普通ポルトランドセメント(N)と高炉セメント(BB)の炭酸化進行のメカニズムの違いを検討するために、実構造物より採取したコアを用いて炭酸化生成物を比較した。

(1) コアサンプル概要

試料にはセメント種類ごとに異なる実構造物より採取したコアを用いた。普通ポルトランドセメント(N)には供用88年の鉄道橋の柱部材、高炉セメント(BB)には供用56年の競技場の柱部材より採取したコアを用いた。なおBBは高炉スラグ微粉末が50%置換されている。それぞ

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科 教授 博士(工学) (正会員)

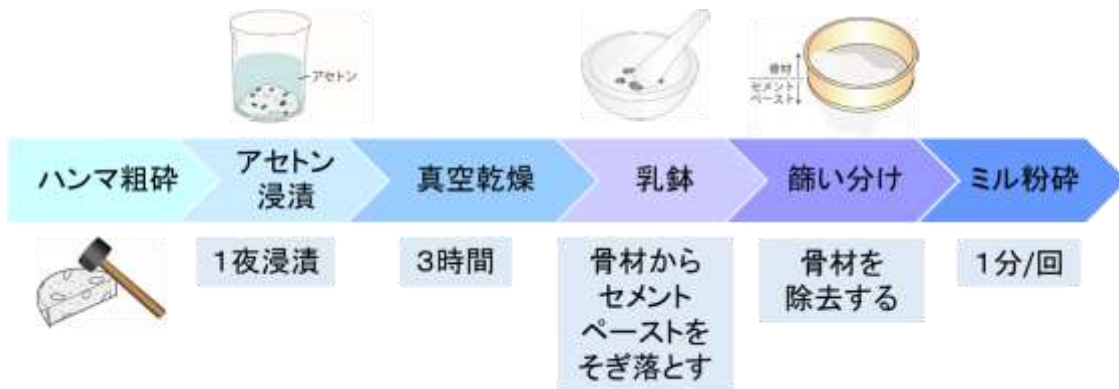


図-1 化学分析用試料の処理方法

この構造部材より φ75mm のコアを湿式にて採取し、割裂後、片方は中性化深さ測定に、もう片方は化学分析に用いた。中性化深さは 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、呈色域の変化が落ち着いた 24 時間後の測定結果を中性化深さとした。化学分析は、表面仕上げをやすりで除去し、N は 10mm、BB は 12mm 間隔で湿式にて計 6 カットし、深さ方向に試料を分割した。カット後、図-1 に示すように、ハンマにて粗砕し、アセトンに浸漬し水和停止させた。真空にて乾燥後、試料調整を行った。示差熱分析では層毎に含む骨材量が異なっているが、深さ方向の比較を行うために、骨材をあらかじめできる限り取り除いたものを使用した。また粉末 X 線回折試験においても、試料に骨材が含まれると骨材成分のピークが大きくなり、他の重要な物質のピークがわかりにくくなるため同様に骨材を取り除いた。めのう乳鉢にて骨材に付着したペースト部をそぎ落とし、150μm ふるい下の試料を採取し、振動ミルにて微粉碎した。

(2) 水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの定量

示差熱分析によって炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの生成量を測定した。試料は 1 回の試験で約 30mg 用いた。生成量は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化量を用いて算出した。

(3) 炭酸化生成物の定性分析

炭酸化カルシウムは多形構造を持っており、炭酸化する環境や元となる水和物によって異なる。そこで粉末 X 線回折装置を用いて、炭酸カルシウムのうち Calcite と Vaterite の定性分析を行い、深さ方向の生成物の変化を確認することで炭酸化メカニズムの違いを検討した。各層ごとの Calcite, Vaterite の各生成量を比較するために、内部標準試料として Al₂O₃ を試料の 10% 置換した。

2.2 実験結果および考察

(1) 水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの生成量

図-2 に示差熱分析測定による水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量の深さ方向の生成量を示す。破線の縦線は中性化深さの位置を示しており、中性化深さはほぼ同程度であった。水酸化カルシウムでは、N と BB のどちらにおいても中性化域においては検出できないが、未中性化域である 6 層目の生成量を比較すると、N では 4.9%、BB では 1.3%の生成を確認できた。

炭酸カルシウムにおいては、BB の中性化域では深さに関係なく 10%程度であるのに対し、N では表層から奥の中性化域に行くほど生成量は減少している。また未中性化域においては、N では検出できないのに対し、BB では生成が確認された。

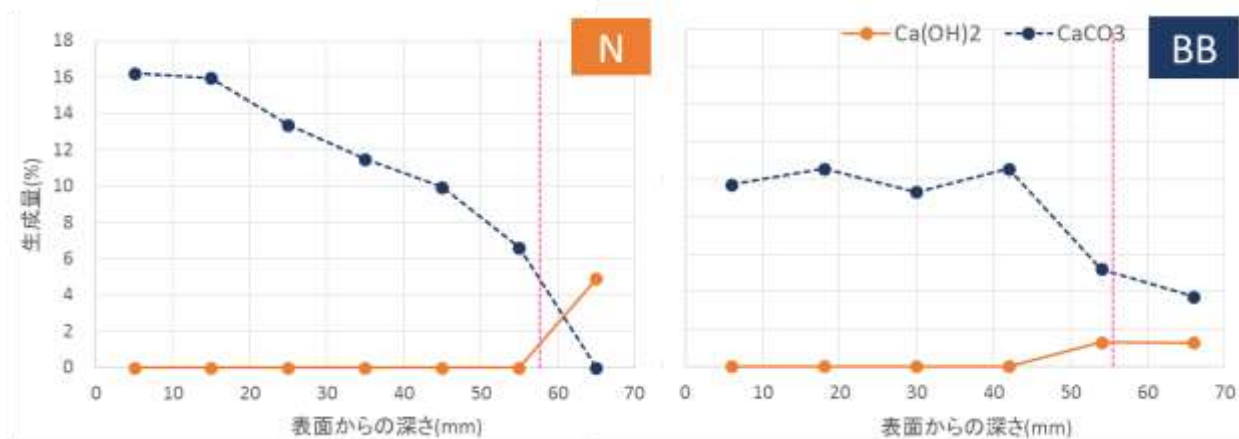


図-2 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量

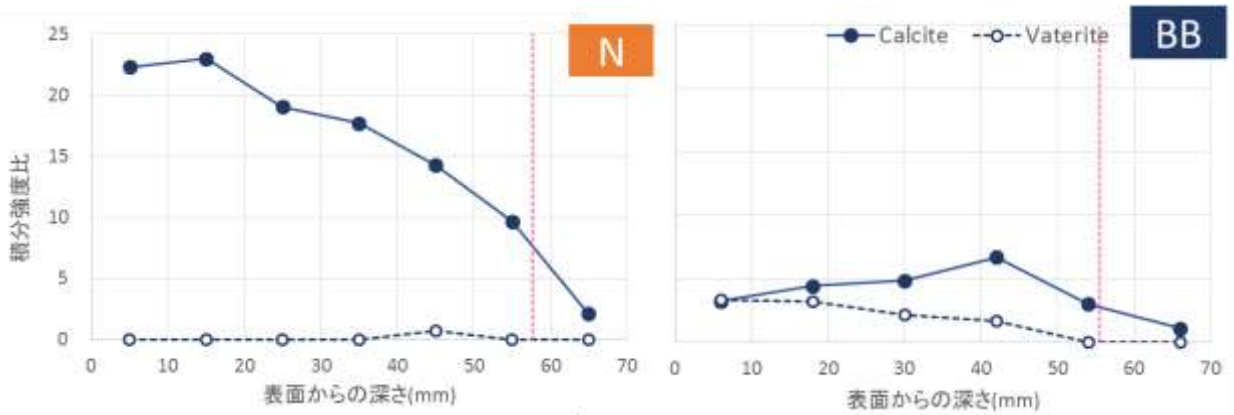


図-3 炭酸化生成物の積分強度比

(2) 炭酸化生成物

図-3 に粉末 X 線回折試験より求めた、深さ方向の Calcite と Vaterite の内部標準試料との積分強度比を示す。なお、N と BB は異なる構造体から採取しているため、深さ方向のみの比較を行うと、N においては、Calcite の生成が表層に近いほど多く見られる。一方で Vaterite はどの層においてもほとんど検出されなかった。BB においては、Calcite と同様に Vaterite の生成を確認することができた。これは、豊村ら²⁾のセメントペーストを用いた結果と同様な傾向を示している。Vaterite は Ca/Si 比の低い C-S-H やモノサルフェートから生成される⁵⁾と報告されている。高炉スラグ微粉末を用いることで普通セメントと比べて、生成する水酸化カルシウム量が少ないため、Calcite を生成する水酸化カルシウムがすべて炭酸化したあとも、C-S-H などの他の水和物は炭酸化しきっておらず、その後も続けて Vaterite が生成されたと考えられる。

3. 環境条件の違いによる影響

3.1 実験概要

高炉セメントを用いた構造物より採取したコアを環境条件ごとに分類し、水分供給や湿度の違いが炭酸化進行に与える影響を検討した。また、一定の環境条件下で炭酸化する促進中性化試験を行い、コンクリートのポテンシャル（施工、部材条件の違いなどを考慮した材料自身

が持つ中性化抵抗性)についても検討し、実環境と促進環境の炭酸化進行の違いについても検討した。

(1) コアサンプル概要

試料には 2.1 で用いた BB と同様の供用 56 年の競技場より採取したコアを用いた。コアは表-1 に示すように採取箇所の環境条件ごとに、屋外(雨掛りなし)、屋外(雨

表-1 コアサンプル概要

コア種類	部材	仕上げ有無	
屋外雨掛りなし	① 梁	複層仕上げ塗材	-
	② 柱	複層仕上げ塗材	-
	③ 柱	複層仕上げ塗材	-
	④ 柱	複層仕上げ塗材	-
	⑤ 柱	複層仕上げ塗材	-
	⑥ 梁	複層仕上げ塗材	-
	⑦ 梁	複層仕上げ塗材	-
	⑧ 壁	複層仕上げ塗材	-
	⑨ 梁	複層仕上げ塗材	-
屋外雨掛りあり	① 手すり壁面	複層仕上げ塗材	モルタル
	② 柱	複層仕上げ塗材	-
	③ 手すり壁面	複層仕上げ塗材	モルタル
	④ 手すり壁面	複層仕上げ塗材	モルタル
	⑤ 手すり壁面	複層仕上げ塗材	-
	⑥ 手すり壁面	複層仕上げ塗材	モルタル
	⑦ 手すり壁面	複層仕上げ塗材	モルタル
高湿度地上環境	① 柱	-	-
	② 梁	-	-
	③ 壁	-	-
	④ 壁	-	-
	⑤ 壁	補修モルタル	-
	⑥ 壁	モルタル	-
	⑦ 壁	モルタル	-

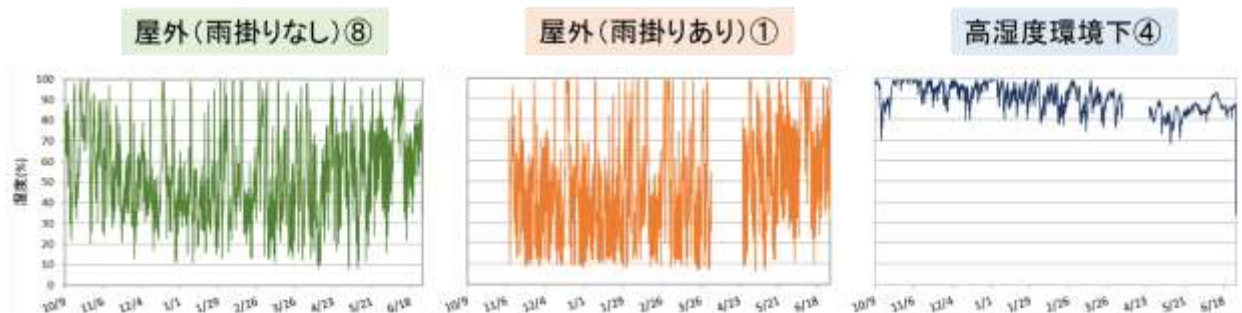


図-4 環境ごとの湿度変化

掛りあり), 高湿度環境の 3 つの環境に分類した。図-4 に各環境条件において 1 例ずつ, 1 時間毎の湿度変化を記す。高湿度環境は平均的に湿度 90% 程度の環境下である。屋外における雨掛りの有無は, 部材上部に屋根を有するかで分類しており, 湿度, 気温, 二酸化炭素濃度の年間平均には大きな差が見られなかった。表に示す箇所より湿式にて φ75mm で採取し, 側面に 1% フェノールフタレインを噴霧し, 中性化の程度を把握した。この結果を元に図-5 のように未中性化部にてカットを行い, 促進用試料と実環境試料に分割した。実環境試料は割裂後, 片方は中性化深さ測定に, もう片方は化学分析に用いた。中性化深さは 1% フェノールフタレイン溶液を噴霧し, 呈色域の変化が落ち着いた 24 時間後の測定結果を中性化深さとした。化学分析は, 2.1 と同様な手法で, 示差熱分析による水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの定量と, 粉末 X 線回折試験による炭酸生成物の定性を行った。

(2) 促進試験

材料の配合の違いや部材の大きさ, 施工条件などを考慮した炭酸化抵抗性を検討するために, 実環境を測定したコアの未中性化部を用いた促進試験を行った。試験は JIS A 1153 に準じて行った。図-6 に促進試験方法を示す。促進用試料は湿式にて 2 等分にカットして用いた。前養生として, 温度 20℃, 湿度 60% 環境下で, 恒量となるまで静置した。前養生終了後, 切断面を除いた面をシーリングし, 温度 20℃, 湿度 60%, CO₂ 濃度 5.0% で, 一面開放として促進試験を行った。中性化深さの測定は促進開始日より 7, 14, 28, 56 日後に行った。促進環境にお

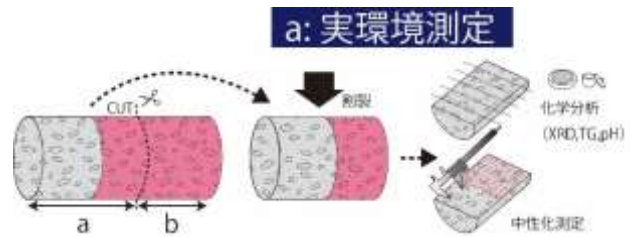


図-5 コアの使用方法

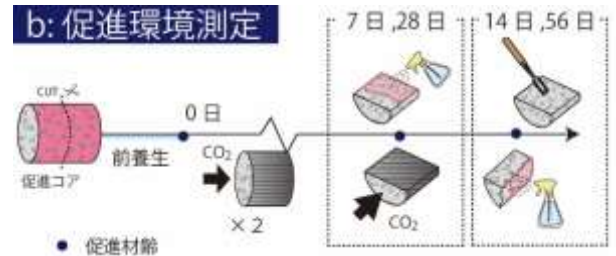


図-6 促進試験方法

ける化学分析には, 別途コアを用意し, 促進材齢 91 日に実環境と同様に割裂後, 片方は中性化深さ測定に, もう片方は化学分析に用いた。

3.2 実験結果および考察

(1) 環境条件による中性化深さ

図-7 の上段に環境条件ごとの中性化深さを示す。屋外雨掛りなし, 屋外雨掛りあり, 高湿度環境と乾燥の程度が大きいかほど中性化の進行が全体的に早く生じている。しかし, 乾燥状態に近い屋外雨掛りなしの環境においてほとんど中性化進行が生じていない箇所, また湿潤状態である高湿度環境において中性化の進行が早い箇所も見受けられる。次に図-7 の下段に促進材齢 56 日における



図-7 実環境および促進環境の中性化深さ

中性化深さを示す。おおよそのコアにおいて中性化深さは 20mm 程度であるが、中性化進行が早いコアも、遅いコアもあった。

以上の結果を踏まえて、コンクリートのポテンシャルを考慮して比較するために実環境と促進環境の比較を行った。促進環境は促進材齢 7, 14, 28, 56 日の中性化深さを元に促進環境(5%)における中性化速度係数を算出後、魚本・高田式⁴⁾を元に、式のように二酸化炭素濃度の換算を行い、実環境二酸化炭素濃度 (0.04%) における中性化速度係数に変換し、供用 56 年の換算中性化深さを求めた。

$$K^*_c = (2.804 - 0.847 \log C)\sqrt{C}$$

$$K_c = K^*_5 / K^*_{0.04}$$

$$\text{促進換算中性化深さ} = K^*_{0.04} \sqrt{t}$$

ただし、

K^*_c : CO₂ 濃度が C のときの係数

C: CO₂ 濃度(%)

K_c : 地上の CO₂ 濃度を 1 としたときの CO₂ 濃度による係数

t: 供用年数 (=56 年)

図-8 に促進換算中性化深さと実環境の中性化深さの関係を記す。グラフ内の破線は実環境と促進環境が 1:1 のときを表わしている。屋外雨掛りなしと高湿度環境ではコンクリートの促進環境において中性化しやすいものほど実環境でも中性化しており、また逆に中性化しにくいものは実環境でも中性化進行が遅かった。しかし屋外雨掛りありの環境では、実環境と促進環境の間に良い相関が見られなかった。これは雨掛りの程度に差があること、また気候により乾湿の程度が異なること、仕上げの有無の影響であると考えられる。グラフの傾きを見ると、屋外雨掛りなし、屋外雨掛りあり、高湿度環境の順に傾

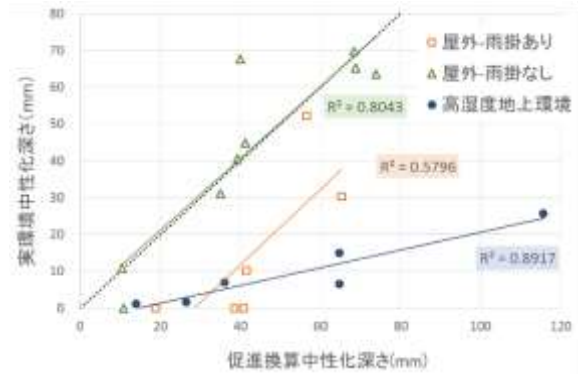


図-8 実環境と促進環境の中性化深さの関係

きが大きい。最も傾きが大きい屋外雨掛りなしに着目すると、破線とほぼ同一であることがわかる。これは促進環境における中性化進行速度は、実環境において最も中性化が進行しやすい環境を表わしており、実環境においては雨掛りや高湿度といった水が影響する環境条件によって中性化は抑制されることが考えられる。しかし本研究におけるデータには仕上げが施されている箇所もあり、また水の影響がある箇所では鉄筋腐食が生じやすいことから、今後さらに検討を行っていく必要がある。

(2) 雨掛りの有無による中性化メカニズムの違い

図-9 に同一柱部材の雨掛りがある面と、雨掛りがない面より採取したコアの示差熱分析より求めた水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量を示す。破線の縦線は中性化深さを表わしており、雨掛りがあるコアの中性化深さは 52.2mm、雨掛りのないコアの中性化深さは 65.2mm であった。炭酸カルシウムは、雨掛なしの環境のほうが雨掛りありの環境に比べ生成量が多い。次に粉末 X 線回折試験より求めた Calcite と Vaterite の積分強度比を図-10 に示す。雨掛りありの環境においては、Calcite は中性化域ではほぼ一定の生成がみられ、Vaterite は表層に近いほど多く生成された。一方で雨掛りなしの環境においては、Calcite は表層に近いほど多く生成され、

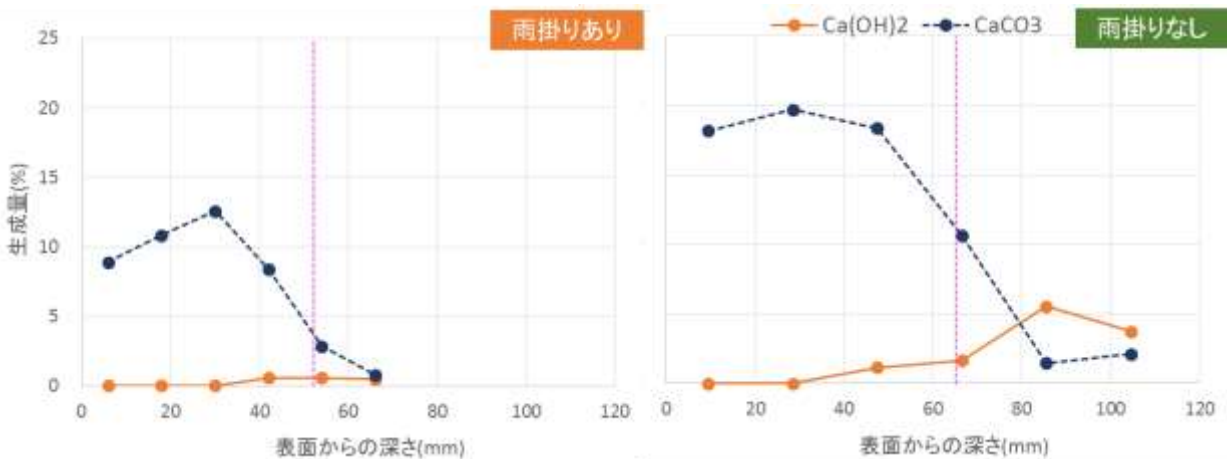


図-9 雨掛りの有無による水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成への影響

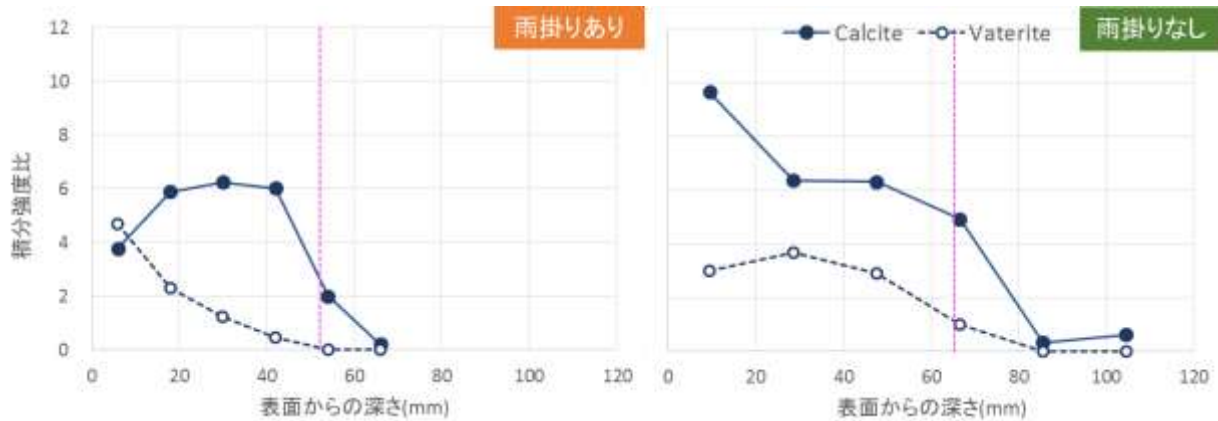


図-10 雨掛りの有無による炭酸化生成物への影響

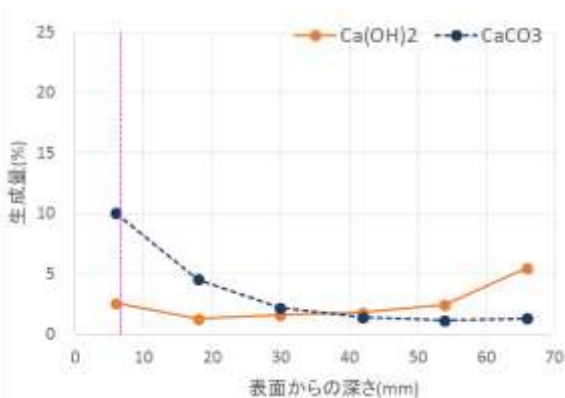


図-11 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量

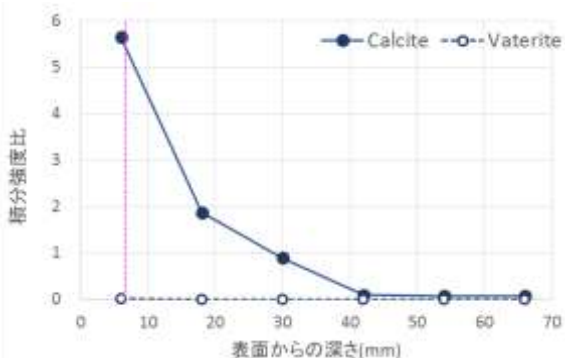


図-12 炭酸化生成物の積分強度比

Vaterite は中性化域においてはほぼ同程度の生成が見られた。よって、雨掛りの有無により炭酸化生成物の量や性質が深さ方向で変わることが考えられる。

(3) 高湿度環境における中性化メカニズムの違い

図-11 に高湿度環境より採取したコアの示差熱分析より求めた水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの量を示す。破線の縦線は中性化深さを表わしている。炭酸化進行がほとんど生じていないこともあり、屋外環境に比べて炭酸カルシウムは表層部においても少ない生成量であった。

次に粉末 X 線回折より求めた Calcite と Vaterite の積分強度比を図-12 に示す。表層において Calcite の生成は見られたが、Vaterite の検出はされなかった。よって湿度 90% 程度の高湿度環境における炭酸化では、Vaterite の生成よりも、Calcite の生成の方が卓越すると考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 中性化域において、N では Vaterite が検出されないが、BB では生成が確認された。
- 2) 実環境において、屋外雨掛りなし、屋外雨掛りあり、高湿度環境の順に中性化進行が早い。
- 3) 促進環境における中性化進行は、実環境における中性化深さに換算した結果、最も中性化の進行が早い屋外の雨掛りなしと同程度であった。
- 4) 雨掛りありの環境では雨掛りなしの環境に比べ、炭酸化生成物の生成が抑制される。
- 5) 高湿度環境では Calcite の生成は確認できるが、Vaterite は検出されなかった。

謝辞

本研究で使用した BB コアは、(社)日本建築学会材料施工委員会で行った「国立霞ヶ丘競技場」建築材料調査で採取したものである。ここに付して深謝の意を表す。

参考文献

- 1) 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治: 実構造物調査に基づく炭酸化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学論文集, Vol.32, No.1, pp629-634, 2010
- 2) 豊村恵理, 伊代田岳史: 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013
- 3) わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp108-109, 1993.3
- 4) 魚本健人, 高田良章: コンクリートの中性化速度に及ぼす要因, 土木学会論文集, Vol.1992, No.451, pp119-128, 1992
- 5) 太田利隆: 十勝大橋コンクリートの特性, 北見工業大学地域共同研究センター研究成果報告書第 7 号, 2000