

# 論文 炭酸化した高炉セメント硬化体の空隙構造変化が水分浸透性に与える影響

水野 博貴\*1・伊代田 岳史\*2

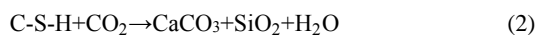
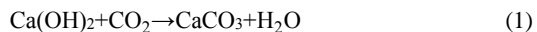
**要旨:** 高炉セメント硬化体における炭酸化の有無が水分浸透性に与える影響について検討を行った。結果として炭酸化した高炉セメント硬化体は水分が浸透しやすい結果となり、養生日数が短いものほどその傾向は顕著であった。アルキメデス法及び水銀圧入法による空隙の測定を行い、高炉セメント硬化体の炭酸化による空隙構造の変質について考察を行った。

**キーワード:** 高炉スラグ微粉末, 炭酸化, 水分浸透性, 物質移動抵抗性, 空隙構造

## 1. はじめに

近年、環境負荷低減の観点から排出される二酸化炭素の削減が求められている。建設産業においては高炉スラグ微粉末 (GGBFS) やフライアッシュなどの混和材を置換したセメントの利用が着目されている。特に GGBFS は他の混和材と比較して置換率を高く設定できるため、さらなる環境負荷低減が期待できる。また、GGBFS を置換する利点として塩分浸透抵抗性、長期強度の増進、ASR の抑制や養生を行うことによって物質移動抵抗性が向上することが挙げられる。一方で中性化抵抗性の低下が懸念される。

RC 構造物の劣化現象の一つである中性化はコンクリート中のアルカリ性が低下することによって鋼材の不動態被膜を破壊し、鋼材腐食を引き起こす。一般的にコンクリートの炭酸化は式(1)、式(2)のように表される。



コンクリートの炭酸化は水和生成物である水酸化カルシウムや C-S-H (ケイ酸カルシウム水和物) が二酸化炭素と反応することによって進行する。また、炭酸化する水和物や C-S-H の Ca/Si によって Calcite や Vaterite など結晶構造の異なる炭酸カルシウムが生成されることも報告<sup>1)</sup>されている。

近年の実構造物における中性化の調査によると、コンクリートの炭酸化が鋼材近傍まで進行していたとしても、雨掛かりのない乾燥した環境などでは鋼材腐食の進展が見られない、あるいは進展が遅く、乾湿繰り返しが生じる環境で鋼材腐食が進みやすいことが報告<sup>2)</sup>されている。これは腐食の発生には水分が必要なためだと考えられる。このことからコンクリート構造物の中性化による鋼材腐食は硬化体の炭酸化と水の浸透の両者から検討を行う必要がある。すなわちコンクリートの炭酸化進行速度のみならず水分の浸透速度について考慮しなければならない。

セメント硬化体の炭酸化は上述した通り、炭酸化する水和物の違いや生成される炭酸化カルシウムも異なるため、セメント硬化体内の空隙構造も変化することが考えられる。既往の研究<sup>3)</sup>では水酸化カルシウムの炭酸化は緻密な細孔構造を形成する一方で C-S-H の炭酸化は細孔構造を粗大化させるとの報告がある。特にその傾向は Ca/Si 比の低い C-S-H の炭酸化において顕著であると指摘<sup>3)</sup>されている。Ca/Si 比は GGBFS などの混和材を置換した際に低下するとされている。高炉セメント硬化体が炭酸化し、細孔構造が粗大化した場合、鋼材腐食の原因となる水分の浸透が容易となる可能性がある。そこで本研究では、GGBFS を使用したコンクリートを作製し、炭酸化する水和物の変化したとき、コンクリートの炭酸化の有無が水分浸透性に与える影響について検討を行った。

## 2. 炭酸化の有無が水分浸透抵抗性に与える影響

### 2.1 使用材料及び計画配合

表-1 にコンクリートの計画配合を示す。炭酸化の進行を早めるために水結合材比を 60% とし、GGBFS を 0, 50, 70% 置換したコンクリートを作製した。セメントは普通ポルトランドセメント (記号: OPC, 密度 3.16g/cm<sup>3</sup> 粉末度 3240cm<sup>2</sup>/g) と、石こう混和した高炉スラグ微粉末 (記号: GGBFS, 密度 2.90g/cm<sup>3</sup>, 粉末度 4290cm<sup>2</sup>/g, SO<sub>3</sub> 2.62%) を使用した。また混合砂 (記号: S, 表乾密度 2.63g/cm<sup>3</sup>, 吸水率 1.71%, 粗粒率 2.59) と、粗骨材 (記号: G, 表乾密度 2.70g/cm<sup>3</sup>, 吸水率 0.32%, 粗粒率 6.61) を使用した。

### 2.2 供試体及び養生条件

表-2 にコンクリートの養生条件を示す。供試体は Φ100×50mm の円柱供試体を作製した。養生条件は翌日脱枠 (S1) と封かん養生 7 日 (S7) を施した。養生終了後、恒温恒湿室 (温度 20°C±2°C, 相対湿度 60%) に材齢 28 日まで供試体を静置した。炭酸化を行う供試体は材齢

\*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)

表-1 コンクリートの計画配合

配合名	W/B (%)	GGBFS置換率 (%)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
					W	OPC	GGBFS	S	G
OPC	60	0	4.5	46	165	275	-	847	1025
B50		50				138	138	843	1019
B70		70				83	193	841	1017

表-2 コンクリートの養生条件

養生方法	0日	～	1日	～	7日	～	28日	～	20週
S1	打設	型枠 存置	脱枠	恒温恒湿室(温度20℃, RH60%)					試験 実施
S1-C				恒温恒湿室		促進炭酸化			
S7				恒温恒湿室					
S7-C				封かん 養生	恒温恒湿室		促進炭酸化		

28日時点で促進環境(温度20℃, 相対湿度60%, CO<sub>2</sub>濃度5%)に静置した。炭酸化の有無が水分浸透性に与える影響について検討を行うため、促進環境に静置した供試体が完全に炭酸化した材齢20週目ですべての試験を実施した。なお、炭酸化が終了した判断として図-1に示すように円柱供試体の作製と同時に角柱供試体も作製し、角柱供試体の炭酸化が25mmを到達した時点で円柱供試体も炭酸化が終了したと判断した。

### 2.3 水分浸透試験

コンクリート標準示方書[規準編]<sup>4)</sup>を参考にし、水分浸透試験を行った。図-2に試験概要を示す。供試体側面をアルミテープでシールし、上下面を開放した。吸水方法は供試体下端から1cmの高さまで浸漬させた。試験溶液として水道水を使用した。浸漬後1, 2, 3時間で供試体を割裂し、指示薬を噴霧した。指示薬によって呈色した部分を電子ノギスを用い5点計測し、その平均値を水分浸透深さとした。

### 3. 水分浸透試験結果

図-3に吸水時間が3時間時点での割裂断面の写真を示す。指示薬によって青色に呈色している部分は水分が浸透していることを表している。未炭酸化ではOPCよりGGBFSを置換したものの水分浸透が小さいことが分かる。一方で炭酸化するとGGBFSを置換したものの水分浸透が著しく大きくなっている。

図-4, 5にS1とS7の水分浸透深さの測定結果を示す。S1ではGGBFSを置換したもののほど水分浸透深さが小さくなっており、GGBFSの置換によって水分の浸透を抑制していることが分かる。S7では水分浸透深さがいずれの置換率でも同程度となる結果となった。

図-6, 7にS1とS7の炭酸化後の測定結果を示す。炭酸化によってOPCは水分浸透深さが著しく小さくなった。一方でB50とB70は炭酸化によって水分浸透が大き

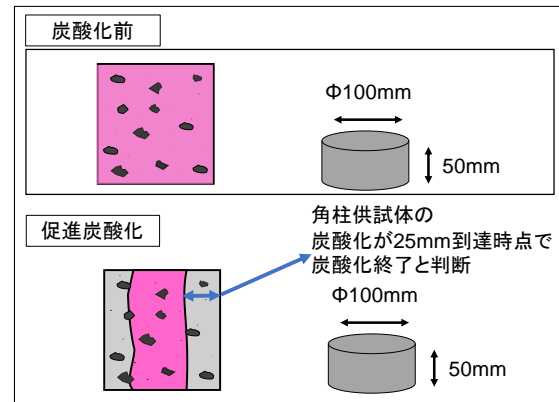


図-1 供試体の作製方法

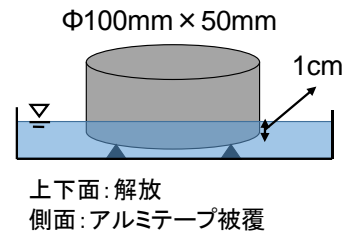


図-2 水分浸透試験方法

くなり、吸水時間が2時間で水分の浸透深さが50mmに達する結果となった。S7の炭酸化後の結果ではS1の炭酸化後の結果と同様にOPCの水分浸透深さが小さくなり、B50とB70は水分浸透深さが大きくなる結果となった。以上のことより高炉セメント硬化体が炭酸化すると水分浸透抵抗性が低下することが示された。

### 4. 炭酸化による空隙構造変化の検討

水分浸透試験の結果より炭酸化による水分浸透抵抗性の変化は空隙構造の変化によるものだと考えられる。そこで水分浸透試験を行った供試体を用いアルキメデス法と水銀圧入法により空隙量と空隙構造を計測すること

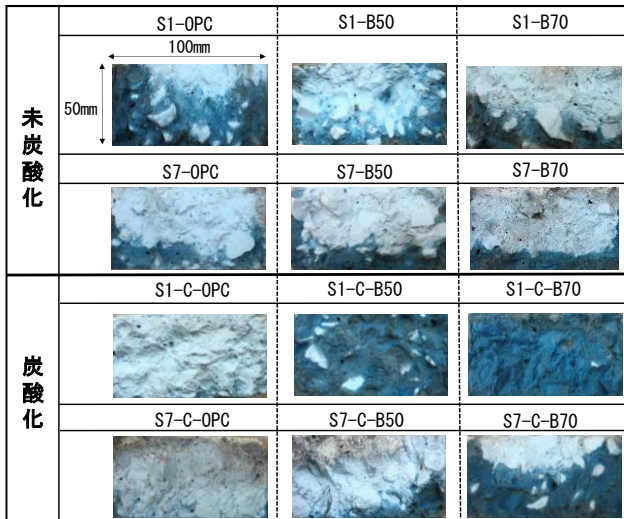


図-3 水分浸透試験体割裂全断面

とした。

#### 4.1 アルキメデス法

供試体は水分浸透試験を終えた供試体を粉碎し、5mm角程度のものを試料として用い、式(3)によって空隙率を算出した。試料はアセトンに24時間浸漬した後真空脱気し乾燥質量  $W_1$  を得た。その後、試料を水中に入れ減圧することによって空隙内の水を満すことで飽水質量  $W_2$  を算出し、その試料を用い水中質量  $W_3$  を算出した。

$$\text{空隙率(\%)} = \frac{(W_2 - W_1)}{(W_2 - W_3)} \times 100 \quad (3)$$

図-8にS1の未炭酸化と炭酸化後における空隙率の結果を示す。OPCは炭酸化することによって空隙率が減少する結果となった。しかしGGBFSを使用した場合、炭酸化によって空隙率が増加する結果となった。

図-9にS7の結果を示す。S1と同様にGGBFSを使用したものは炭酸化後に空隙率が増加する結果となった。このことから高炉セメント硬化体における炭酸化は空隙率が増加する可能性がある。

#### 4.2 水銀圧入法

供試体はアルキメデス法を行ったものと同様のものを使用した。本研究では水分浸透性に大きく影響を与える空隙の連続性に着目して検討を行った。セメント硬化体内の空隙は大小様々な空隙が連結しており複雑な空隙構造となっている。しかし、水銀圧入法は図-10に示すように、水銀が大きな空隙径から小さな空隙径へと連続的に侵入すると仮定して細孔径を算出しており、インクボトル空隙のような大きな空隙が介在した場合、大径空隙を小径空隙と評価してしまう。そこで既往の研究<sup>5)</sup>を参考に、図-11に示すように水銀の加圧と減圧の過程で生じるヒステリシスの関係からその差をインクボトル空隙の体積割合と仮定し、空隙の連続性を評価することとした。

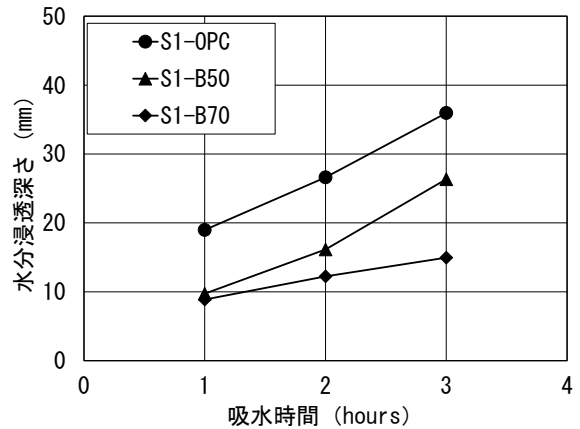


図-4 水分浸透試験結果 (S1)

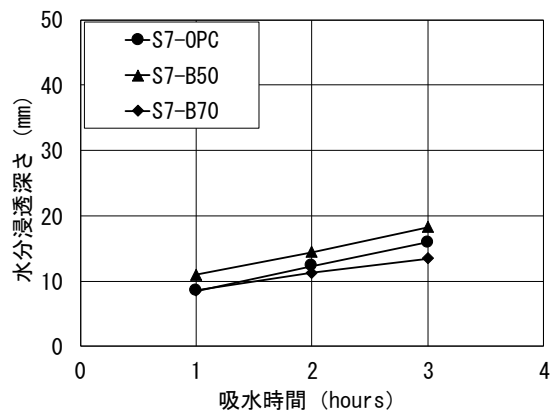


図-5 水分浸透試験結果 (S7)

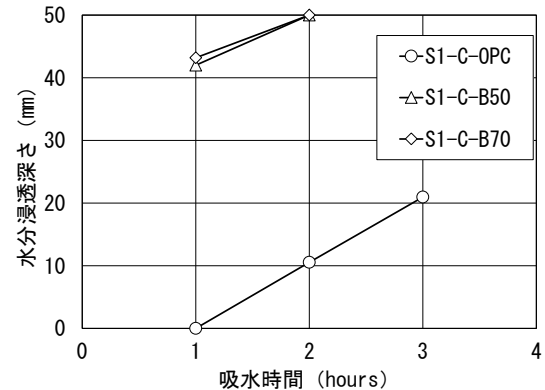


図-6 炭酸化後の水分浸透試験結果 (S1)

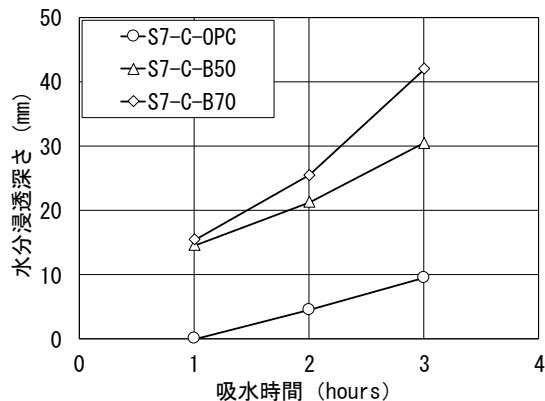


図-7 炭酸化後の水分浸透試験結果 (S7)

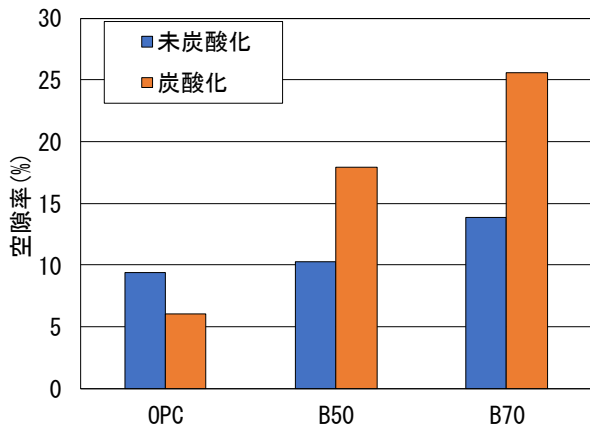


図-8 空隙率試験結果 (S1)

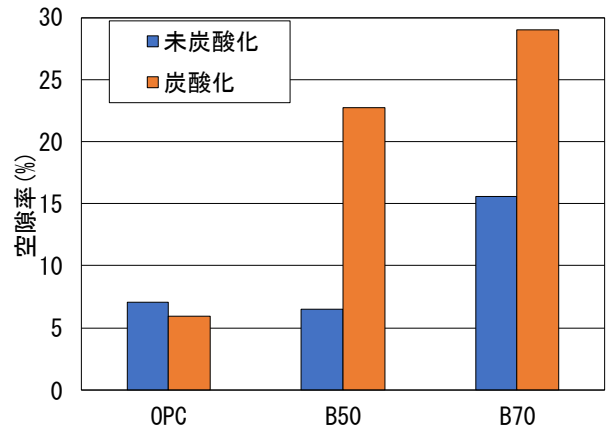


図-9 空隙率試験結果 (S7)

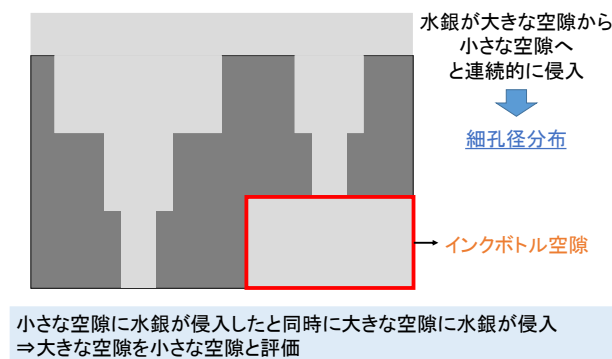


図-10 セメント硬化体内の空隙構造

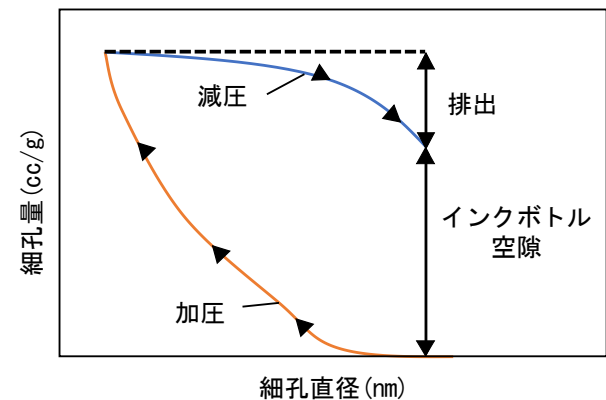


図-11 加圧と減圧による細孔構造の計測

図-12に S1 の結果を示す。図中の凡例下の数字は加圧時と減圧時の総細孔量の差を表している。総細孔量は OPC が最も少ない結果となった。一方で、B50 と B70 は総細孔量が OPC に比べ多いが小径空隙の細孔量が多い結果となった。つまり高炉スラグ微粉末を置換した場合、小径空隙が多く存在し、複雑な空隙構造を有していることが考えられる。

図-13に S1 の炭酸化後の結果を示す。炭酸化することによって OPC は炭酸化していないものよりわずかに総細孔量が少なくなっているが、炭酸化の有無による差は小さい。一方 B50 と B70 は炭酸化によって大径空隙の細孔量が増加している。

図-14に S7 の結果を示す。OPC の総細孔量が最も少なく、B50 と B70 は小径空隙の細孔量が多い結果となり、S1 と同様な傾向となった。

図-15に S7 の炭酸化の結果を示す。S1 の炭酸化の結果と比較すると OPC は大きな変化が見られなかった。一方で、B50 は炭酸化によって総細孔量が減少していることがわかる。また B70 が最も総細孔量が大きくなる結果となった。図-16, 17 に供試体内の総空隙中に含まれるインクボトル空隙の体積割合を示す。結果は加圧過程と減圧過程の差を総空隙量で除した値となっており、ここではその値を硬化体内に存在するインクボトル空隙と定

義した。この値が大きくなると加圧過程と減圧過程の差が大きくなり、圧入した水銀が排出しにくくなっていることを表している。これは大小様々な径の空隙が連結することによって水銀が排出しにくい複雑な空隙構造となっていることを表している。S1 の未炭酸化では OPC より GGBFS を置換した場合に値が大きくなり、GGBFS を置換することによって複雑な空隙構造となっていることが考えられる。しかし、炭酸化後の結果においては OPC の値が大きくなるが、GGBFS を置換したものは値が小さくなる結果となった。この結果から OPC の炭酸化は空隙構造を緻密化し、インクボトル空隙を有するような複雑な空隙を形成しているが、GGBFS を置換したものが炭酸化すると緻密であった空隙構造から連続性のある空隙に変化したことが考えられる。S7 の結果においても OPC は炭酸化によって値が大きくなった。一方で、GGBFS を置換したものにおいては炭酸化の有無による差は小さい結果となった。

以上のことより、高炉セメント硬化体は複雑な空隙構造を有するが炭酸化によって連続性のある空隙になることが考えられ、その傾向は養生日数が短いものほど顕著であった。既往の研究<sup>9)</sup>より、GGBFS を置換した場合に炭酸化する水和物は水酸化カルシウムより C-S-H の炭酸

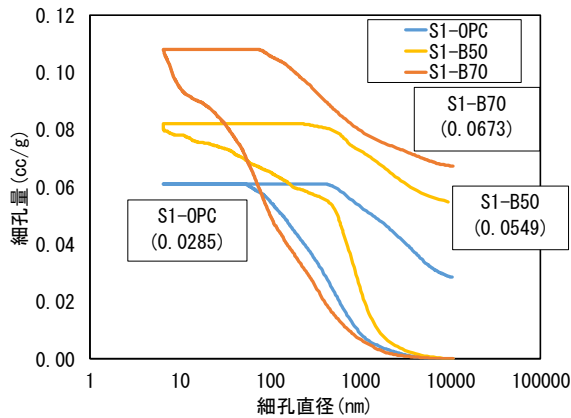


図-12 累積細孔径 (S1)

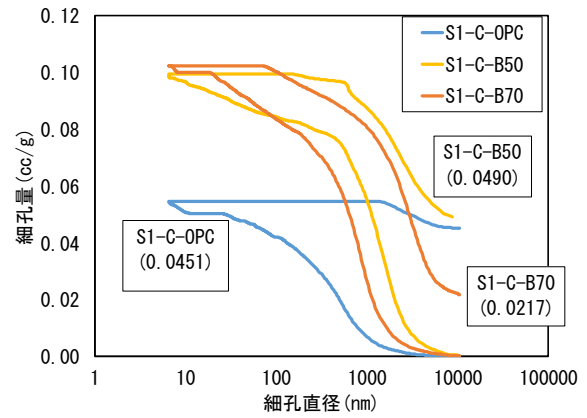


図-13 炭酸化後の累積細孔径 (S1)

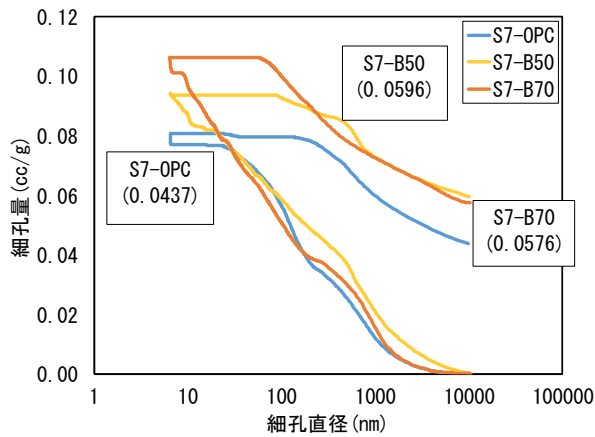


図-14 累積細孔径 (S7)

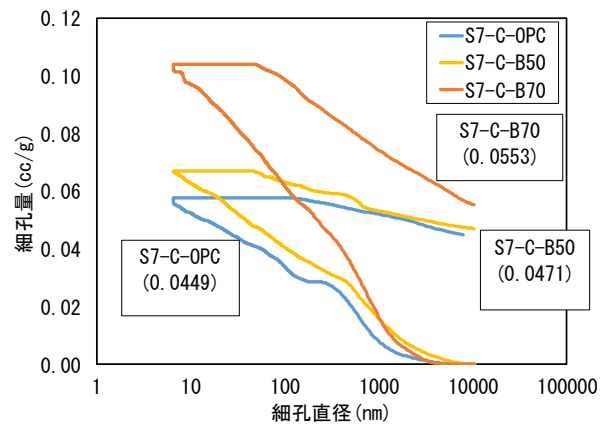


図-15 炭酸化後の累積細孔径 (S7)

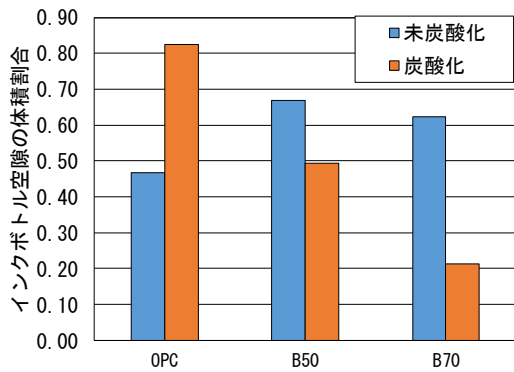


図-16 全空隙中のインクボットの体積割合 (S1)

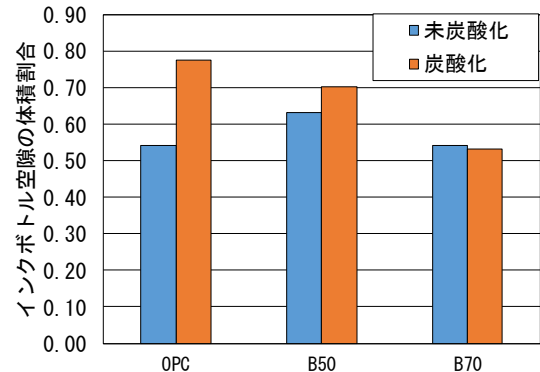


図-17 全空隙中のインクボットの体積割合 (S7)

化が卓越することが報告されている。このことから C-S-H の炭酸化は連続した空隙構造を形成し、水分浸透性などの物質移動抵抗性が低下することが推測された。

### 5. まとめ

炭酸化を早めた高水結合材比の高炉セメント硬化体を作製し、高炉セメント硬化体における炭酸化が水分浸透性に与える影響について空隙構造変化の観点から検討を行った。以下に得られた結果を記載する。

- (1) 養生が十分でない高炉セメント硬化体が炭酸化すると水分浸透抵抗性の低下が顕著であった。一方で養生を行うことによって養生が十分でないものと比較して炭酸化後の水分浸透抵抗性の低下は小さくなった。
- (2) アルキメデス法により空隙率を計測したところ、高炉セメント硬化体が炭酸化すると未炭酸化のものに比べ、空隙率が増加する結果となった。
- (3) 水銀圧入の結果より、高炉セメント硬化体は小径空

隙が多く、複雑な空隙構造を有している結果となった。

- (4) 高炉セメント硬化体の炭酸化はC-S-Hの炭酸化が卓越し、連続した空隙構造を形成することで物質移動抵抗性が低下することが考えられる。

本研究では促進環境下で炭酸化を行った。今後は実環境下で炭酸化させた供試体を用い試験を実施していく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 鈴木一考, 西川直宏, 林知延: Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.18-23, 1989
- 2) 前原聡, 伊代田岳史: 雨掛かりの有無が中性化によるかぶりの剥離・剥落に及ぼす影響に関する研究, 土木学会論文集, Vol.74, No2, pp.80-87, 2018
- 3) 原沢蓉子, 本多和博, 伊代田岳史: 異なる炭酸化環境が空隙特性および炭酸化進行に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.808-813, 2014
- 4) 土木学会: 21.短期の水掛かりを受けるコンクリート中の水分浸透速度係数試験方法(案)(JSCE-G 582-2018), 2018年制定 コンクリート標準示方書[規準編], pp448-452, 2018
- 5) 吉田亮, 岸利治: 水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.729-734, 2007
- 6) 伊藤孝文, 伊代田岳史: 混和材を高置換したセメントにおける中性化進行メカニズムの検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No1, pp.637-642, 2017
- 7) 浅賀喜与志, 伊藤正人, 宮下真由美, 坂本昌史: 水セメント比の大きなセメントペースト硬化体の透水性と透水によるイオンの溶出および微構造組織の変化, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.72-78, 2017
- 8) 上原文児, 李春鶴, 半井健一郎, 石井裕輔: 若材齢時から炭酸化したセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に及ぼすCO<sub>2</sub>濃度の影響, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.111-118, 2010
- 9) 江口康平, 加藤佳孝, 伊東篤史: 高炉スラグ微粉末を混和したコンクリート中への水分浸透に関する実験的検討, セメント技術大会, 3303, pp.246-247, 2018