

論文 セメント硬化体の中性化進行に及ぼす水和物と気体の拡散の相互作用

宮崎 幹太*1・中村 絢也*2・伊代田 岳史*3

要旨: 混合セメントの使用が望まれる中、欠点となりうる中性化メカニズムの解明は重要であると考えられる。既往の研究¹⁾²⁾において同一水結合材比ごと GGBFS の置換率が異なるセメント硬化体における中性化速度係数は水和物中の CaO 量と相関関係が認められたことを報告している。しかし、これは硬化体空隙中の CO₂ の拡散は一定であると考えているため、本研究では異なる水結合材比により空隙構造を変化させた硬化体による透気試験を実施し中性化における気体の拡散の影響について検討を行った。その結果、CaO 量と中性化速度係数の相関は、硬化体が緻密でない場合、気体の拡散の影響を大きく受けることが分かった。

キーワード: 高炉スラグ微粉末, 中性化速度係数, CaO 量, 透気係数

1. はじめに

近年、世界規模で地球温暖化問題に対応するため、二酸化炭素(以下:CO₂)を主とする温室効果ガスの削減が急務である。CO₂を多く排出する事業の一つであるセメント、コンクリート産業においては、様々な取り組みが行われている。取り組みの一つとして、製鉄の副産物である高炉スラグ微粉末(以下:GGBFS)、火力発電をする際に発生するフライアッシュなどの混和材をセメントの一部に置換した混合セメントを使用することにより、クリンカ製造起因のCO₂を低減することが可能となるとともに、産業副産物の有効活用にもつながる。また、混合セメントに高炉スラグ微粉末を使用することで、塩害に対する抵抗性の向上や長期強度の増進、アルカリシリカ反応の抑制などのメリットがある。一方で、初期強度や中性化抵抗性が低下するなどのデメリットも広く知られている。

コンクリートの中性化とは、セメント由来により高アルカリであるコンクリートが、空気中のCO₂と反応することで、コンクリート中のアルカリ性が低下し中性へと近づく現象である。鉄筋コンクリートでは、高アルカリ環境中の鉄筋は、その表面に不導体被膜が形成され、腐食の発生が抑制されている。しかし、中性化により高アルカリ環境が失われると、不導体被膜が破壊されやすくなり、鉄筋の腐食を誘発する。鉄筋が腐食すると、生成した錆が膨張圧を生じコンクリートにひび割れを生じさせる。そのため、コンクリートの剥落や耐力低下につながる恐れがある。このようなことから、混和材を使用したセメント硬化体の中性化のメカニズムの解明が重要であると考えられる。

既往の研究¹⁾²⁾では、セメント硬化体中の水和物量と、

中性化速度係数の関係について検討が行われており水和物中の CaO 量が多いほど、つまり中性化する水和物が多いほど中性化速度係数が小さくなるという結果が得られている。しかしながら、この関係というのは同一水結合材比の高炉スラグ微粉末量を変化させたものであり、水結合材比が異なるなどした空隙構造や気体の拡散についてはあまり考慮していない。CO₂による中性化進行のメカニズムを考える上では硬化体中の気体の拡散を考慮しなければならない。

そこで本研究では、セメント硬化体の中性化メカニズムの検討を目的とし、従来と同様に化学分析により、CaO 量と中性化速度の関係の把握と同時に、セメント硬化体の空隙構造を大きく変化させることにより、中性化における気体の拡散の影響を把握することとした。具体的には、水結合材比と高炉スラグ微粉末などの置換率を変化させることで、セメント硬化体内の空隙構造を変化させることによって実施した。

2. 中性化の進行メカニズム(これまでの検討)

セメント硬化体中の水酸化カルシウム(以下:CH)、珪酸カルシウム水和物(以下:C-S-H)に代表される水和物は、硬化体外から侵入してくるCO₂と炭酸化反応することで炭酸カルシウム(以下:CaCO₃)を生成する。これまでの筆者らのグループの既往の研究²⁾によると、高炉セメントを使用したセメント硬化体の中性化は、実環境と促進環境の違いにより大きな乖離が存在するとしており、普通ポルトランドセメントと高炉セメントでは中性化のメカニズムが異なると考えている。

促進環境と実環境での相違を検討するために、水和物の溶解度を検討した³⁾。そもそも炭酸化反応が生じるた

*1 芝浦工業大学 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科教授 博士(工学)(正会員)

めには、水和物からのカルシウムイオン（以下：Ca²⁺）の溶解とCO₂からの炭酸イオン(CO₃²⁻)の溶解が必要となる。セメント硬化体内の代表的な水和物であるC-S-HとCHの溶解度³⁾を比較すると、CHの方が高い。このことから、CaCO₃を生成するために必要なCO₂の溶解度は、C-S-Hの方がCHと比べより高い濃度を必要とする。まず、自然環境下などのCO₂低濃度環境下を考えると、中性化の反応の最前線では、C-S-Hが反応するために必要なCO₂濃度に達するまでにはCO₂の供給量が少ないために時間がかかる。一方、CHはより低いCO₃²⁻濃度で反応できるため、CHが先に反応する。その間に化学平衡が働くため、CHの反応がすべて終了するまでCO₂濃度が上昇せず、CHがすべて反応すると再びCO₂の濃度が上昇し、C-S-Hが反応できるようになる。対して、促進環境下は、CO₂濃度が自然環境と比べおよそ100倍以上の環境であるため、セメント硬化体の細孔溶液中のCO₃²⁻濃度は著しく高くなり、CHならびにC-S-Hが反応可能となるがCHとC-S-Hでは水和物の粒形が大きく異なる。CHとC-S-Hの粒径直径はそれぞれ数10μmと数10nmといわれておりC-S-Hはかなり小さく、化学的には粒形が小さいCHが炭酸化しやすい。Janderの式(式1)より反応速度が反応物質の直径の累乗に反比例することから反応速度はおおよそ10⁶倍もの違いがあると考えられる。そのことから、促進環境では、C-S-HがCHよりも先行してCO₃²⁻と反応すると考えている。

このような考えに基づくと、気体の拡散のみでなくセメント硬化体中に生成していく水和物であるCHとC-S-Hに着目することが炭酸化現象を解明するために必要だと考えた。しかしながら、非結晶相であるC-S-Hを定量することは困難であり、また両水和物を同様の指標で考えるために、それらの水和物に含まれる酸化カルシウム（以下：CaO）量により中性化の進行をとらえることを検討した⁴⁾。求めたCaO量と中性化速度係数との関係をとったものを図-1に示す。図より、CaO量と中性化速度係数には高い相関関係が認められた。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\}^2 = \frac{k'}{r_B^2} t \quad (1)$$

α:反応率(%) k':拡散係数(m²/s)
r_B:粒子半径(m) t:時間(s)

3. 実験概要

3.1 使用材料および試験体諸元

表-1 に本研究で用いた材料の諸元を示す。本研究

では、混和材の置換率と養生期間を変化させることによって、生成する水和物量を変化させ、水結合材比を変化させることにより空隙構造を大きく変化させ、中性化の化学反応と気体の拡散の影響について検討を行う。具体的には、高炉スラグ微粉末の置換率を0, 20, 50, 70, 90%と設定し、養生期間は1, 7, 28日とした。水結合材比は表-2に示す配合のように30, 50, 70%とした40×40×160mmのモルタルを作製した。作製したモルタルは、翌日脱型し、中性化試験を行う前に設定した材齢まで銀テープを用いて封緘を行い恒温恒湿室（20℃，RH60%）にて封緘養生を実施した。W/B50%の結果は既往の研究²⁾を引用し新たに、W/B30%, 70%の結果を本研究で得た。中性化試験と同様の混和材・置換率のセメントペーストを作製し同一期間の養生を行ったうえで反応率の分析を行った。その際に使用した粉体の化学組成を表-3に示す。

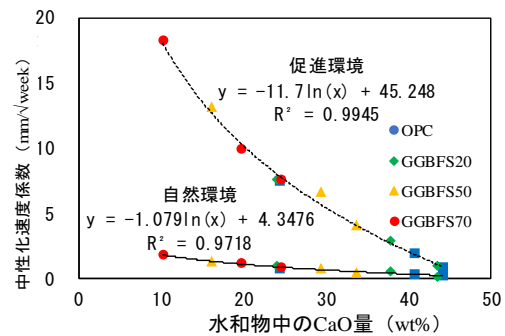


図-1 水和物中のCaO量と中性化速度係数

表-1 使用材料の諸元

材料名称	性質
普通ポルトランドセメント	密度:3.16g/cm ³ ,比表面積3080cm ² /g
高炉スラグ微粉末	密度:2.91g/cm ³ ,比表面積4170cm ² /g
細骨材	三重県度合産砕砂・大分県津久見市産砕砂・千葉県君津産山砂による混合砂 表乾密度2.65g/cm ³ 粗粒率3.76

表-2 モルタルの配合

略号	W/B(%)	置換率(%)	単位量(kg/m ³)			
			W	OPC	GGBFS	S
30-OPC	30	0	225	750	0	2250
30-GGBFS20		20	225	600	150	2250
30-GGBFS50		50	225	375	375	2250
30-GGBFS70		70	225	225	525	2250
30-GGBFS90		90	225	75	675	2250
50-OPC	50	0	225	450	0	1350
50-GGBFS20		20	225	360	90	1350
50-GGBFS50		50	225	225	225	1350
50-GGBFS70		70	225	135	315	1350
50-GGBFS90		90	225	45	405	1350
70-OPC	70	0	225	321	0	964
70-GGBFS20		20	225	257	64	964
70-GGBFS50		50	225	161	161	964
70-GGBFS70		70	225	96	225	964
70-GGBFS90		90	225	32	289	964

表-3 粉体の化学組成

粉体	化学組成 (mass%)												
	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
OPC	0.84	21.28	5.09	3.15	65.36	1.01	2.01	0.32	0.41	0.25	0.14	0.10	0.0006
GGBFS	0.20	32.68	13.99	0.32	44.23	5.51	2.02	0.26	0.30	0.50	0.01	0.12	0.003

3.2 中性化促進試験

各種養生終了後、モルタルの打設面に対して側面を開放面として他の面はアルミテープを用いて封緘をし、中性化促進試験機(20°C, RH60%, CO₂ 濃度 5%)にモルタルを静置させ、促進中性化させた。中性化深さの測定は材齢ごとに硬化体を割裂し、フェノールフタレイン溶液を噴霧することで呈色しない部分を計測し平均値を中性化深さとし、中性化反応が \sqrt{t} 則に従うものとして、各配合・養生条件ごとに式(2)を用いて中性化速度係数を算出した。

$$X = A\sqrt{t} \quad (2)$$

X:中性化深さ(mm)

A:中性化速度係数(mm/ $\sqrt{\text{week}}$)

t:中性化期間(week)

3.3 透気試験

セメント硬化体の中性化は拡散則であると考えられており、セメント硬化体中の気体の拡散の評価を行うことが重要であると考えられる。モルタルの透気試験では遷移帯の影響が透気量に反映される。中性化を起こすのはセメントペースト部分でありこの部分の気体の拡散について検討を行う必要があるためセメントペーストで透気試験を実施した。セメントペーストは、モルタルから細骨材分を除いた配合を用いた。使用した透気試験装置を図-2に示す。透気試験装置に $\phi 40 \times 5 \text{mm}$ のセメントペーストをゴムで挟んだ状態で設置し透気試験を実施した。透気量は水上置換法により測定し、式(3)を用いて透気係数を算出した。透気試験の前処理として、水和反応を停止させた後、ソーダ石灰と、シリカゲルを用いて、中性化を防ぎながら40°Cで乾燥させた。

$$K = \frac{2LP_2}{P_1^2 - P_2^2} \frac{Q}{A} \quad (3)$$

K:透気係数(cm^4/NS) L:供試体厚さ(cm)

P₁: 載荷圧力(N/cm²) P₂: 流出側圧力(N/cm²)

Q:透気量(cm^3/S) A:透気面積(cm^2)

3.4 反応率測定

中性化を開始した時点でのセメントの反応率を計測するため、材齢を迎えたセメントペースト硬化体を粉碎後、アセトンを用いて真空飽和处理することで水和反応を停止させた。その後、粗粉碎した試料を40°Cの乾燥炉にて乾燥させる前処理を行った。セメント硬化体に含まれるC-S-Hの量を直接計測することは困難であるため、本実験では、水和物を生成する元となる珪酸三カルシウム(以下:C₃S)由来のCaOを求めることとした。CaOはセメントおよびスラグの反応率から算出した。

(1) セメントの反応率

本研究において結合材として普通ポルトランドセメン



図-2 透気試験装置

ト(以下: OPC)のみを使用している配合に関しては、示差熱・熱重量同時測定装置を用いて、N₂フローの環境下、昇温速度 20°C/分で目標温度を 1000°Cとし、測定を行った。測定結果より、材齢における CH 量を算出し、その値を用いて式(4)より OPC の反応率を算出した。OPC の反応率は 28 日間封緘養生した試料が 100%と仮定し CH の比率から反応率を算出した。また、本研究では、GGBFS の置換率にかかわらず OPC の反応率は一定と仮定した。

$$\alpha(t)_1 = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

$\alpha(t)_1$:材齢 t 日における OPC の反応率(%)

m_1 :材齢 t 日における CH 量 (g)

m_2 :材齢 28 日における CH 量(g)

(2) 高炉スラグ微粉末の反応率

スラグの反応率の測定は、サリチル酸・アセトン・メタノール溶液による選択溶解法を用い、未反応スラグを定量し、スラグの反応率を算出する方法である式(5)より、スラグの反応率を算出した。

$$\alpha(t)_2 = 100 \frac{x(t) \cdot (100 - Ig'(t)) - mk_2(100 - Ig(t))}{mk_3k_4(100 - Ig(t))} \times 100 \quad (5)$$

ここに、t: 材齢(日)

$\alpha(t)_2$: 高炉スラグ反応率(%)

x(t): 不溶残分量(g) m: 試料量(g)

Ig(t): 水和試料の強熱減量(%)

Ig'(t): 不溶残分の強熱減量(%)

k_1 : 無水物換算した OPC の含有量(%)

k_2 : OPC のみの不溶残分率(%)

k_3 : 無水物換算した GGBFS の含有率(%)

k_4 : GGBFS のみの不溶残分率(%)

表-4 水和物中の CaO 量

養生期間	W/B (%)	置換率 (%)	OPC中の C ₃ S (%)	OPCの 反応率 (%)	OPC由来の CaO量 (%)	GGBFS中の CaO量 (%)	GGBFSの 反応率 (%)	GGBFS由来の CaO量 (%)	水和物中の CaO量 (%)
1日	50	50	30	55	12.21	22.15	17.81	1.97	14.18
		70	18		7.33	31.01	9.49	2.06	9.39
		90	6		2.44	39.87	21.06	7.56	10.00
7日	30	50	30	94	20.87	22.15	57.63	6.38	27.25
		70	18		12.52	31.01	41.03	8.91	21.43
		90	6		4.17	39.87	21.26	7.63	11.80
	50	50	30		20.87	21.65	41.98	4.54	25.41
		70	18		12.52	30.30	24.79	5.26	17.78
		90	6		4.17	38.96	33.55	11.76	15.94
	70	50	30		20.87	22.15	73.67	8.16	29.03
		70	18		12.52	31.01	28.82	6.26	18.78
		90	6		4.17	39.87	24.49	8.79	12.96
28日	30	50	30	100	22.20	22.15	94.54	10.47	32.67
		70	18		13.32	31.01	33.63	7.30	20.62
		90	6		4.44	39.87	35.53	12.75	17.19
	50	50	30		22.20	21.65	73.67	7.97	30.17
		70	18		13.32	30.30	28.82	6.11	19.43
		90	6		4.44	38.96	24.49	8.59	13.03
	70	50	30		22.20	22.15	45.14	5.00	27.20
		70	18		13.32	31.01	34.55	7.50	20.82
		90	6		4.44	39.87	25.20	9.04	13.48

4. 実験結果

4.1 促進中性化試験

図-3に GGBFS の置換率ごとに W/B30%, 50%, 70%, 養生期間 7 日, 28 日のモルタルの中性化速度係数を GGBFS の置換率ごとに示す。GGBFS の置換率が高く W/B が大きいほど, また養生期間が短いもの程中性化速度係数が大きくなる結果となった。

4.2 OPC と GGBFS の反応率測定

水和物中の CaO 量は式(6)より算出した。

$$CaO \text{ 量} = m_1 \times x_1 \times a(t)_1 \times \frac{Mr_1}{Mr_2} + y \times x_2 \times a(t)_2 \quad (6)$$

m₁:OPC 中の C₃S 量 a(t)₁:OPC の反応率
 x₁:OPC の置換率 a(t)₂:GGBFS の反応率
 x₂:GGBFS の置換率 Mr₁:3CaO の分子量
 y:GGBFS の CaO 割合 Mr₂:3CaO・SiO₂ の分子量

表-4 に水和物中の CaO 量のまとめを示した。本研究では OPC に含まれる C₃S を 60%BFS 中の CaO を 44.3% としてそれぞれの CaO 量を算出した。W/B50%材齢 1 日については, 材齢 7 日の時点で水和が相当進むことを考え短期材齢の試験体として計測した。図-4 に W/B50%における, GGBFS の置換率と CaO 量の間を整理した結果を示す。GGBFS の置換率が小さく養生期間が長くなるほど, 水和が進行するため中性化する水和物に含まれる CaO 量が増加していることがわかる。また, 養生 7 日と 28 日での CaO 量の増加量はいずれも 1~2 割程度であることから養生 7 日の時点で CH ならびに C-S-H 大量に生成されており, 7 日以降は非常に緩やかに反応を起こしていると考えられる。

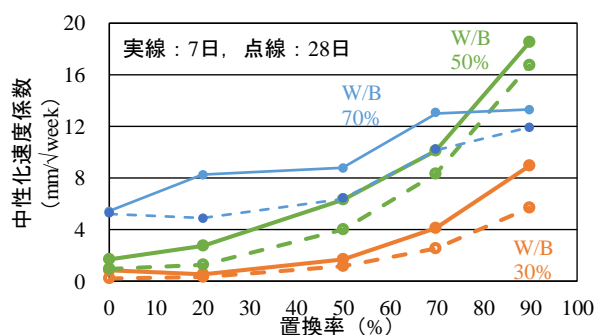


図-3 GGBFS の置換率と中性化速度係数の関係

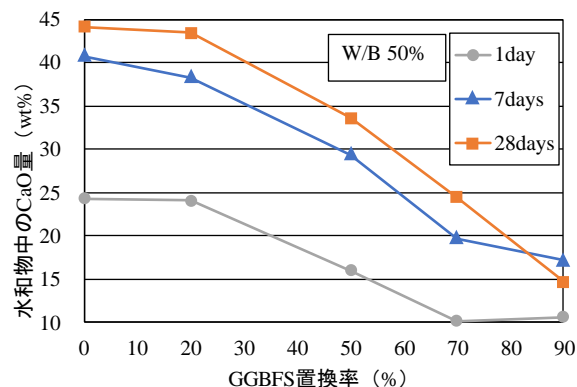


図-4 材齢ごとの GGBFS の置換率と CaO 量の間 (W/B50%)

4.3 CaO 量と中性化の関係

(1)GGBFS 高置換における CaO 量との関係

図-5 は既往の研究^{1), 2)}により得られた GGBFS 置換率と養生期間が異なる W/B50%の水和物中の CaO 量と中性化速度係数の関係を示しており, 加えて置換率 90%の結果をプロットしたものである。(凡例は記号(結合材種類) day(養生期間)で表す。) これより GGBFS 置換率

が0-70%までは水和物中のCaO量と中性化速度係数には高い相関関係が認められているが、GGBFS置換率90%ではその関係が認められないことがわかる。一方で、スラグ置換率90%においても養生期間を延長することで近似直線に近づいていることがわかる。図-5において、スラグ置換率70%以下のものでは、置換率が大きくなるほど、CaO量が少なく養生期間が長くなるほど増加していくのに対し置換率90%の初期材齢のものは、養生による増加量が小さいと異なる挙動を示していることから、初期材齢の水和反応が異なることが考えられる。このことから、GGBFS置換率90%などスラグを大量に含むセメント硬化体の養生期間が短期のものでは中性化メカニズムが異なると考えられる。

(2) W/Bの違いによるCaO量と中性化の関係への影響

図-6、7にそれぞれW/B30%、70%の時のCaO量と中性化速度係数を示す。W/B30%ではW/B50%の時と同様に、CaO量と中性化速度係数に良い相関関係が得ることができた。一方W/B70%においては養生日数の違いにより、相関関係の乖離が発生した。またW/B70%においては材齢の違いによるCaO量の差が小さいため、水和物以外の影響を受けていることが考えられる。W/B70%ということを経験すると、空隙が多いことが影響していると考えられる。

4.4 透気係数と中性化速度係数の関係

これまでは、水和物に着目し中性化と水和物の関係について検討してきた。しかし、スラグ置換率90%においては、中性化と水和物との関係が他の配合と乖離していることが確認された。そこで、セメント硬化体中の気体拡散性について透気試験により検討を行った。本実験では、細骨材界面の遷移体の影響を取り除くため、セメントペーストを用いて、透気試験を実施した。図-8、9にGGBFSの置換率と透気係数を示す。W/B50%では置換率が大きくなるほど、透気係数が大きくなることがわかる。また置換率90%のものは、70%のものに比べても極端に透気係数が大きくなっている。W/B30%のものは、透気係数が非常に小さいため置換率70%以下のものは透気係数が非常に小さく。置換率90%においてはW/B50%の時と同様、透気係数が大きくなる結果が得られた。図-10、11に透気係数と中性化速度係数の関係を示す。W/B50%においては、透気係数が大きくなるにつれ中性化速度係数も大きくなる相関が得られた。一方、W/B30%では透気係数がW/B50%と比べて透気係数が小さくなっているため、セメント硬化体内部の空隙構造が緻密になっているため、気体の拡散の影響が小さくなっていることが考えられる。このことから、図-5において、置換率90%のセメント硬化体は気体が内部に拡散しやすいために、他の試験体より容易に中性化が促進されたと考えられる。

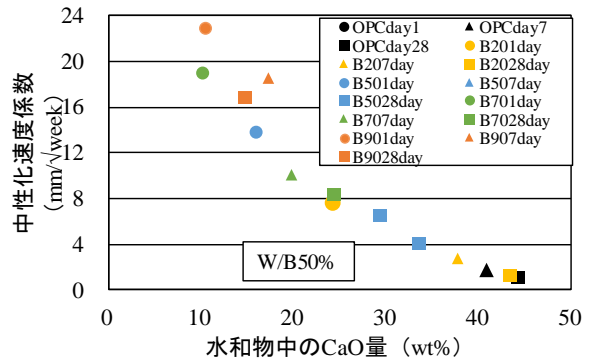


図-5 CaO量と中性化速度係数の関係(W/B50%)

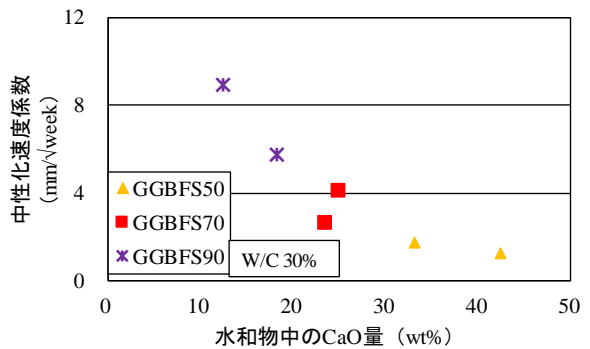


図-6 CaO量と中性化速度係数の関係(W/B30%)

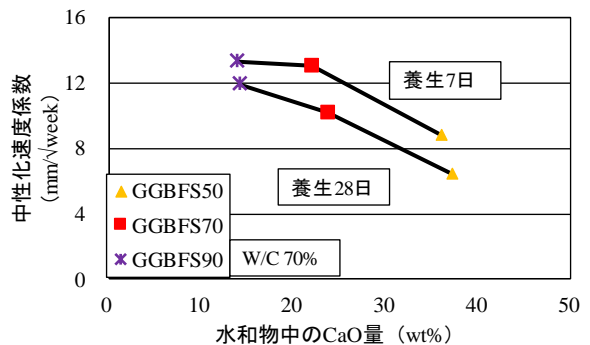


図-7 CaO量と中性化速度係数の関係(W/B70%)

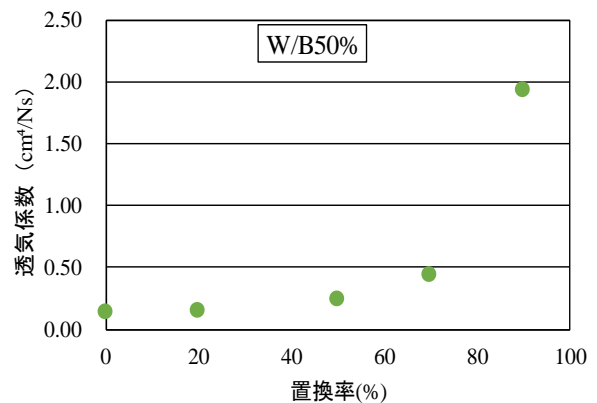


図-8 GGBFSの置換率と透気係数(W/B50%)

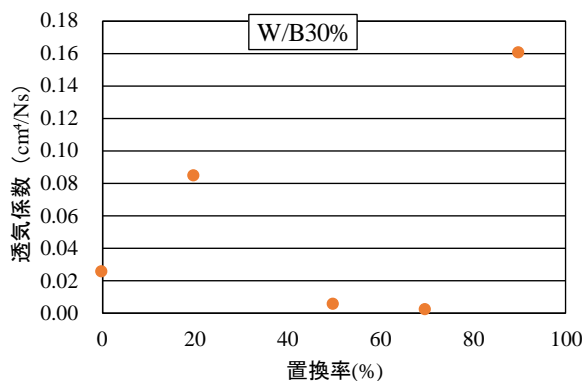


図-9 GGBFSの置換率と透気係数(W/B30%)

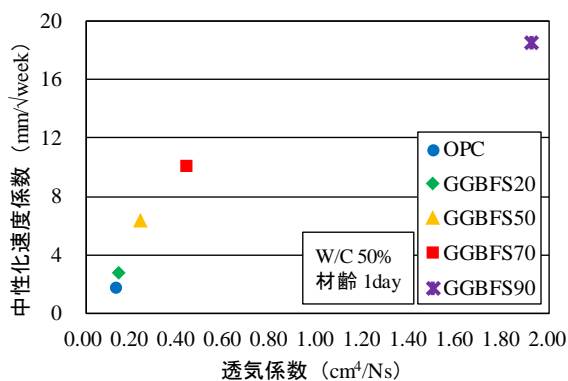


図-10 透気係数と中性化速度係数の関係(W/C50%)

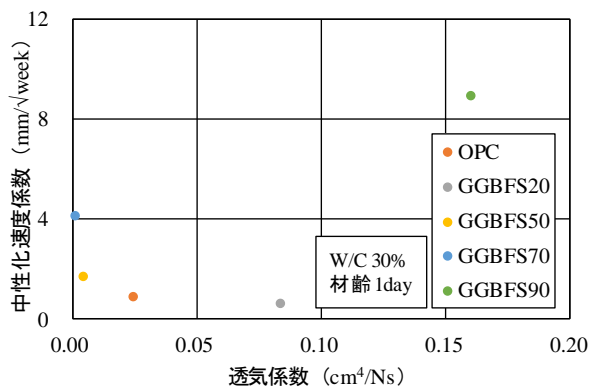


図-11 透気係数と中性化速度係数の関係(W/B30%)

5. まとめ

本研究より得られた知見を以下に示す。

- (1) GGBFSを90%と大量に置換したセメント硬化体の初期材齢における水和反応が、置換率70%以下のセメントペーストと異なることが示唆された。
- (2) CaO量と中性化速度係数の関係をとった際、GGBFSを90%置換した場合、養生期間1日および7日のものでは、置換率70%以下で示される近似曲線から外れる結果となった。
- (3) W/B50%においては、透気係数と中性化速度係数に相関見られた。W/B30%においては、相関が確認できなかった。このことから、W/Bが低い供試体では、透気係数が低くなるためCO₂の気体の拡散による影響が少なくなることが示唆された。
- (4) GGBFS90%置換の試験体では、CaO量が少ないことにより中性化速度係数が大きくなると同時に、セメント硬化体の透気係数が大きいためCO₂の拡散が容易なため、中性化が促進され、CaO量だけで整理できなかったのだと考えられる。

謝辞

本研究は、鐵鋼スラグ協会の助成および日本スラグ・セメントコンクリート研究会からの助成をいただいて実験を行いました。ここに感謝の意を記します。

参考文献

- 1) 荒木萌, 落合ひな, 中村絢也, 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末による水和生成物量の違いが炭酸化速度に与える影響, 第73回セメント技術大会講演要旨, No2301, p-138-139, 2019
- 2) 中村絢也, 伊代田岳史, 後藤誠史: 高炉セメント硬化体の実環境および促進環境における炭酸化進行メカニズムの考察, コンクリート工学論文集, Vol.40 No.1, pp.585-590, 2018
- 3) H.F.W.Taylor, The Chemistry of Cement, Academic Press, Vol.1, p-173, 194, 1964
- 4) 伊代田岳史, 中村絢也, 後藤誠史: セメント硬化体の炭酸化機構の検討—実環境と促進環境の相違について—, セメント・コンクリート論文集, Vol72, p-225-232, 2019