

報告 高炉スラグを使用したコンクリートの中性化の特性と促進試験による評価に関する調査研究

米澤 敏男*1・親本 俊憲*2・辻 大二郎*3・大塚 勇介*4

要旨：高炉スラグ微粉末（以下、BFS）を使用したコンクリートの中性化の特性と促進試験による評価の妥当性について、促進試験、暴露試験および実構造物のデータを基に調査研究を行った。その結果、促進試験では、BFSが増加する程、中性化速度は増大するという従来からの知見が確認された。しかし、暴露試験では、10～40年の長期になるとBFSの影響は見られなかった。実構造物でも、BFSの影響は見られないのが確認された。これらの結果から BFS を使用したコンクリートの中性化の評価に促進試験の結果を適用するのは適切ではないと判断し適正化のための補正方法を提案した。さらに BFS の影響が見られなくなるメカニズムを提案した。

キーワード：高炉スラグ微粉末、中性化、促進中性化試験

1. はじめに

セメント・コンクリートの CO₂ を削減し、カーボンニュートラルに到る過程で、クリンカーファクターを低減することが、政府の施策として位置づけられている¹⁾。そのため、高炉スラグ微粉末（以下、BFS）の量を高炉セメント C 種（以下、BC）程度に高めたコンクリートの実用化も進みつつある^{2),3)}。一方、BFS を使用したコンクリートは、中性化が大きくなる傾向にあり、この点に留意した適用が必要であると考えられてきた。これに対して、松田ら⁴⁾は、鉄道構造物の調査を基に、高炉セメント B 種（以下、BB）を使用したコンクリートと普通セメント（以下、OPC）を使用したコンクリートで、中性化に違いがないことを報告している。伊代田ら⁵⁾は、JISA1153 による促進試験（以下、促進試験）では、OPC と BFS とで、生成する炭酸カルシウムに違いがあり、両者において異なったメカニズムで中性化が進んでいる可能性を指摘している。これらの研究は、BFS を使用したコンクリートの中性化を促進試験で評価することに対して課題を投げかけるものであった。しかし、BFS を使用したコンクリートの促進中性化試験の結果を適切に評価する方法については、今の所、具体的な提案は見られない。

以上の現状に鑑み、本調査研究は日本スラグセメント・コンクリート技術研究会（大門正機会長）の会員 5 社から促進試験と暴露試験のデータ提供を受けるとともに、既存文献から暴露試験と実構造物のデータを収集し、BFS を使用したコンクリートの中性化の特性と促進試験による評価について調査研究を行ったものである。

2. 調査概要

2.1 中性化速度式による高炉スラグの影響の評価方法

中性化深さと時間 t の関係は、良く知られているように、 t の平方根と直線関係にあり、その係数が中性化速度係数である。BFS を使用した時の促進試験と暴露・実構造物の速度係数の関係は、係数 m, n を用いて下式で表現することができる。

$$Aas = m \cdot Aao \text{ ----- (1)}$$

$$Aes = n \cdot Aeo \text{ ----- (2)}$$

ここに、
 Aas : BFS コンクリートの促進速度係数
 Aao : OPC コンクリートの促進速度係数
 Aes : BFS コンクリートの暴露速度係数
 Aeo : OPC コンクリートの暴露速度係数
 m : 促進中性化速度係数比
 n : 暴露中性化速度係数比

式(1), (2)を用いると、 Aes と Aas の関係は、下式のようになり、 $m > n$ では、促進試験によって BFS コンクリートの中性化は過大に評価されることとなり、 $m = n$ では、適正に評価されていることになる。

$$Aas / Aes = (m/n) \cdot Aao / Aeo \text{ ----- (3)}$$

Aeo と Aao が、CO₂ 濃度比の平方根に比例することが知られているので、式(3)から、BFS を使用したコンクリートの暴露・実環境の速度係数は、下式で推定される。

$$Aes = (n/m) \cdot Aas \cdot \sqrt{(CO_2/5)} \text{ ----- (4)}$$

すなわち、BFS コンクリートの中性化が、促進試験によって過大に評価されているとすれば、式(4)のように促進試験からの推定値に係数 (n/m) を乗じて補正することが必要となる。

上記のような関係にあるので、本調査では、促進試験、暴露試験および実構造物のデータから m, n を推定する

*1 グローバル・マテリアルリサーチ（株）Ph. D（名誉会員）

*2 鹿島建設（株）技術研究所（正会員）

*3 (株)竹中工務店 技術研究所 工博（正会員）

*4 日鉄高炉セメント（株）技術開発センター（正会員）

ことを調査の基本とした。

2.2 促進試験データの調査

JISA1153 に基づく促進試験データを A 社, B 社, C 社, D 社, E 社の 5 社から提供を受け, 促進試験によるデータをまとめた。これらのデータのセメント, BFS および配 (調) 合に関する情報を表-1 に示す。

2.3 暴露試験データの調査

C 社提供の 4 年暴露データ, E 社提供の 10 年暴露データ, 依田ら⁶⁾による 40 年暴露データと同じく依田ら⁷⁾による 11 年暴露データ, および中村ら⁸⁾による 3.3 年暴露データを基に, 3~5 年の短期暴露データの特性と 10~40 年の長期暴露データの特性を調査分析した。これらの暴露データのセメント, BFS および配 (調) 合に関する情報も表-1 に示す。

2.4 実構造物データの調査

土木構造物については, 松田ら⁴⁾による OPC と BB を使用した鉄道構造物の調査データを使用した。建築物については, OPC と BFS を使用した構造物を同時に調査したデータが見られないので, OPC については, 和泉ら⁹⁾の調査データを, BB と BC については, 依田ら^{10)~14)}の調査データを用いた。実構造物では, セメントと BFS のデータは, 必ずしも明らかではないが, いずれもセメントは OPC, 高炉 B 種または高炉 C 種であり, BFS の粉末度は, 4000cm²/g 程度, SO₃ 量は, 結合材全体で 2% 程度と推定される。

3. 調査結果

3.1 促進試験における中性化速度

促進試験により測定されている中性化速度係数と中性化速度係数比 m (OPC に対する比率: %) を図-1 と図-2 に示す。中性化速度係数は, BFS 量の増大とともに大きくなっており, 水結合材比の大きなもので大きい。この傾向は, 従来から知られている BFS を使用したコン

クリートの中性化の特性と一致する。中性化速度係数比 m も BFS 量の増大とともに大きくなるが, こちらは, W/B の小さなもので大きい。 m の値を, BC に相当する置換率 65% 程度で見ると, W/B=40% 台で 300~400%, 50% 台で 200~300%, 60% 台で 200% 程度である。

3.2 短期 (3~5 年) 暴露試験における中性化速度

短期 (3~5 年) の暴露試験で測定されている中性化速度係数と中性化速度係数比 n (OPC に対する比率: %) を図-3 と図-4 に示す。促進試験の場合程, 明確ではないが, BFS 量の増大によって中性化速度係数, 中性化速度係数比ともに大きくなる傾向にある。屋内・屋外の違いは, 中性化速度係数では明確ではないが, 中性化速度係数比は屋内で大きくなる傾向にある。

3.3 長期 (10~40 年) 暴露試験における中性化速度

長期 (10~40 年) の暴露試験で測定されている中性化速度係数と中性化速度係数比を図-5, 図-6 に示す。屋外暴露の 2 件のデータを除くと, 中性化速度係数, 中性化速度係数比いずれも BFS が増大しても変化がなく OPC と同等の値を示している。2 件のデータと他のデータの違いは, BFS の SO₃ 量にあり, 2 件のデータでは, SO₃ 無添加である。言い換えれば, 2% 程度の SO₃ が添加されている BFS の場合には, BFS 量が増大しても中性化速度は増大しないという注目すべき結果となる。ただし, 中性化速度が BFS によって増大しないデータは, いずれも文献 6 のデータである点と BB, BC では OPC, BA に対して W/B が 5% 小さく設定されている点は留意すべきと考えられる。しかし, 同じ暴露試験の 3 年の短期暴露データ (図-3, 図-4) は, BFS 量に応じて増大する傾向にあり長期暴露の結果は有意なデータの可能性がある。

3.4 実構造物における中性化速度

図-7, 図-8 は, 鉄道構造物に使用されている OPC と BB を使用したコンクリートに関する松田ら⁴⁾のデータを BFS 量に変換してプロットしたものである。このデ

表-1 調査データで使用されている材料と配 (調) 合

データソース	試験方法	セメント	BFS		BFS 置換率 (%)	コンクリート W/B (%)
			粉末度 (cm ² /g)	SO ₃ (%)		
A 社	促進	OPC	4000 級	結合材で 2.0	0, 50, 60, 70	45, 55, 65
B 社	促進	OPC	4,360	2.0	0, 50, 70	50
C 社	促進	OPC	4,290	2.62	0, 30, 50, 70	40, 50, 60
	屋外暴露 4 年	OPC, BA, BB, BC	4,290	2.62	—	55
D 社	促進	OPC	6000 級	3.4	0, 30, 50, 70	40
E 社	促進	OPC	3,200	2.9	60	46, 55
	屋外暴露 10 年	OPC	3,820	0	0, 20, 40, 60	55
文献 6	屋外・屋内暴露 40 年	OPC, BA, BB, BC	—	—	22, 48, 64	55, 60, 65, 70
文献 7	屋外暴露 11 年	OPC	3,870	0	0, 30, 50, 70	55
文献 8	屋外屋内暴露 3.3 年	OPC	4,400	2.19	0, 50, 70	50

ータは、OPC と BB を使用したコンクリートで中性化速度に違いが見られないことを最初に指摘したものである。雨がかりの有無にかかわらず、OPC と BB で全く違いは認められない。

図-9、図-10 は、OPC、BB、BC を使用した建築物のデータを屋内・屋外に分けて示している。OPC のデータは、和泉ら⁹⁾の調査結果を基に、BB、BC のデータは、依田ら^{10)~14)}の調査結果を基にプロットしている。両者のデータは、いずれも 1950~1970 年代の建築物で W/B は、60~70% 程度である点で類似している。これらの結果は、松田らのデータと同様、建築物でも、BFS が増大しても中性化速度係数は変化しないことを示している。

図-11 は、図-7~10 のデータから置換率ごとの平均値を求め、松田らのデータと和泉・依田らのデータの中性化速度係数比 n を求めたものである。BFS 量が増大しても中性化速度係数比 n は、全く変化しないことがわかる。これらの結果は、長期暴露のデータとも整合するものであり、10~40 年の長期間を経た試験体と実構造物においては、BFS が増加しても中性化速度は増大しないと結論して良いと考えられる。ただし、この結論となるには、 SO_3 について条件が必要である。すなわち、BFS を混和材として使用する場合もセメントとして使用する場合も SO_3 として 2% 程度以上の添加が必要とされる。

4. 考察

4.1 促進試験と長期暴露・実構造物の違いの評価

促進試験の結果は、BFS が増加する程、中性化速度が大きくなるのに対して、長期暴露・実構造物では、BFS が増加しても中性化速度は増加しないことが、ほぼ明らかとなった。従って、BFS を使用したコンクリートの中性化の特性を促進試験のみで評価するのは、適切とは言えない。何らかの補正を行って、実構造物の中性化速度を推定することが必要である。

4.2 促進試験から実構造物の中性化を推定する方法

2.1 で示したように、促進試験から得られた中性化速度係数と CO_2 濃度比の平方根を用いて、実構造物の中性化速度を推定することが、従来から一般的に行われてきた。しかし、BFS を用いたコンクリートにこの方法を適用すると中性化速度を過大に評価することが明らかとなった。従って、適正な推定を行うには、2.1 の式(4)に示したように、従来の推定式に中性化速度係数の補正值 n/m を乗ずることが必要である。本調査から得られた中性化速度係数比 n と m を用いて、BB と BC を用いたコンクリートの補正係数を求めた結果を表-2 に示す。これによれば、BFS の置換率と W/B に応じて促進試験の結果に、 $1/4 \sim 1/2$ 程度の補正値を乗ずると適正な推定を行うことができる。

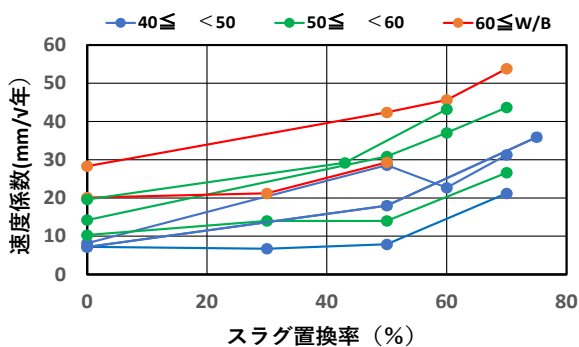


図-1 促進・中性化速度係数

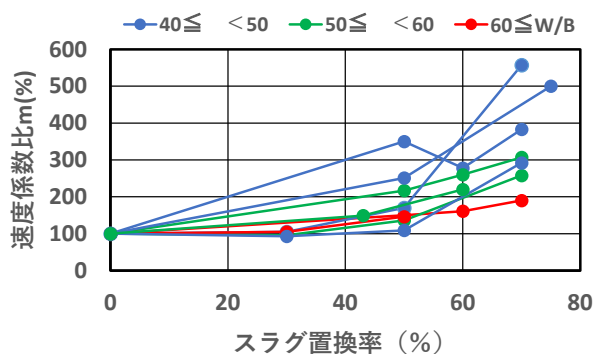


図-2 促進・中性化速度係数比 m

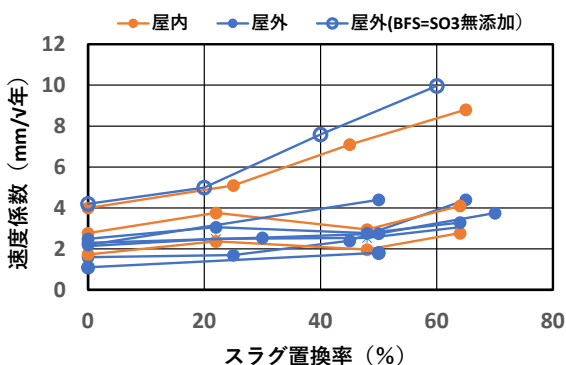


図-3 短期 (3~5 年) 暴露・中性化速度係数

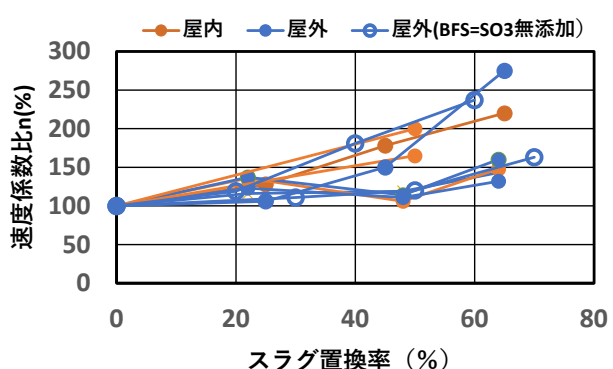


図-4 短期 (3~5 年) 暴露・中性化速度係数比 n

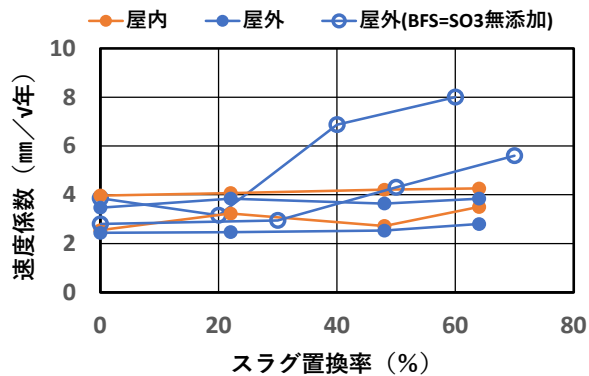


図-5 長期（10～40 年）暴露・中性化速度係数

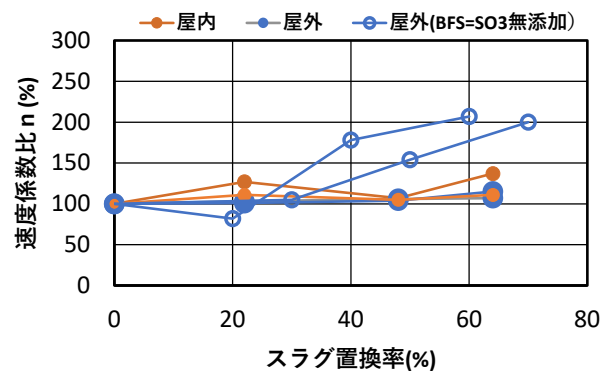


図-6 長期（10～40 年）暴露・中性化速度係数比 n

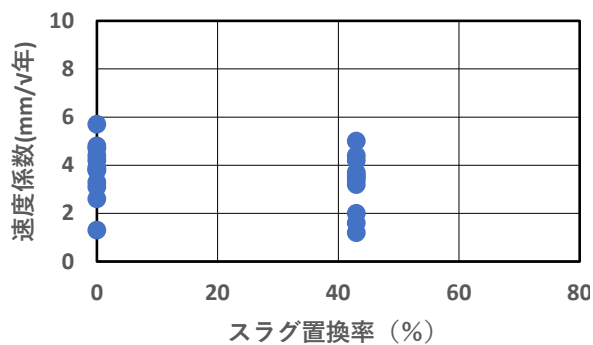


図-7 土木構造物・中性化速度係数（雨がかり無）

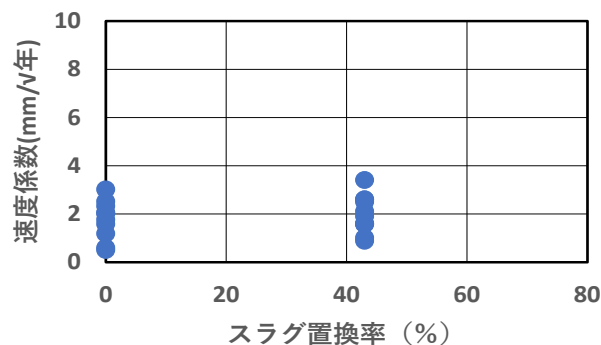


図-8 土木構造物・中性化速度係数（雨がかり有）

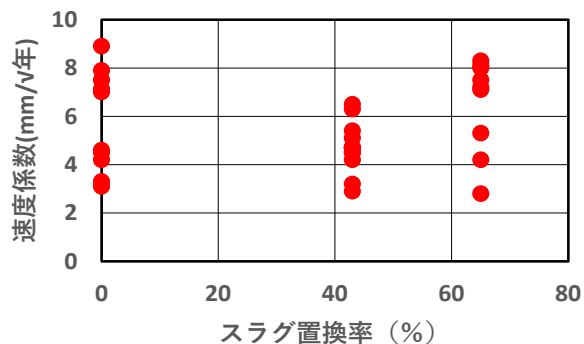


図-9 建築物・中性化速度係数（屋内）

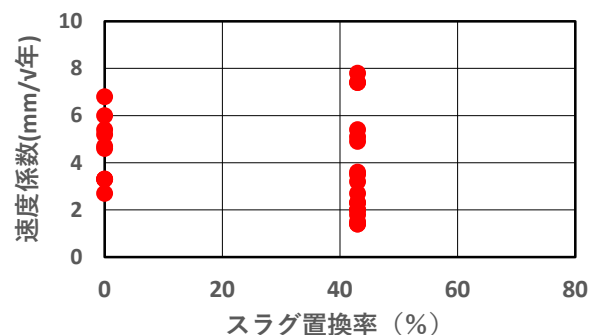


図-10 建築物・中性化速度係数（屋外）

4.3 促進試験における中性化のメカニズム

促進中性化試験の特徴は、 CO_2 濃度が実環境の 20～100 倍と高い点にある。一方、OPC と BFS を使用したセメントでは、主たる水和物であるカルシウムシリケート水和物（以下、C-S-H）の CaO/SiO_2 比（以下、C/S 比）に違いがあり、OPC で 1.7 程度であるのに対して BFS では 1.3 程度と小さい。C-S-H の溶解平衡に関する知見¹⁵⁾によれば、C/S 比の低い C-S-H が溶解しやすいことが知られており、 CO_2 の溶解によって生成する炭酸イオンとの反応も生じやすくなる。伊代田ら⁵⁾の研究によれば、BFS が炭酸化した場合に炭酸塩として、バテライトの生成が多い。これも BFS からの C-S-H が炭酸化しやすいこ

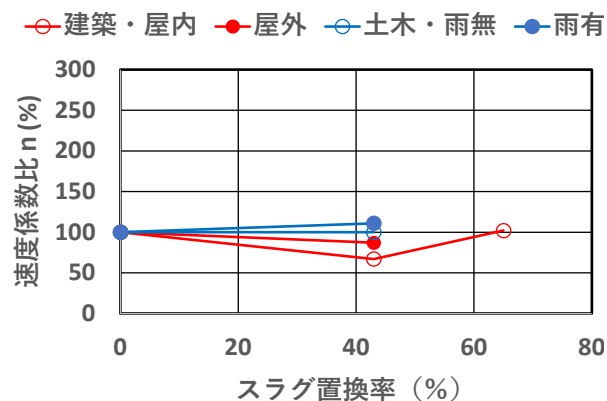


図-11 実構造物の中性化速度係数比 n

表－2 促進試験による中性化速度係数に対する補正係数

	BB (置換率 45%程度)			BC (置換率 65%程度)		
	W/B 40%台	50%台	60%台	W/B 40%台	50%台	60%台
促進試験 中性化速度係数比 m(%)	200～300	150～200	100～150	300～400	200～300	150～200
長期暴露・実構造物 中性化速度係数比 n(%)	100					
中性化速度補正係数 n/m	1/3～1/2	1/2～1/1.5	1/1.5～1/1	1/4～1/3	1/3～1/2	1/2～1/1.5

とを示している。また、C-S-H の炭酸化により、空隙の粗大化・多孔化が進むことも知られている¹⁶⁾。すなわち、CO₂ 濃度の高い環境で BFS からの C-S-H が炭酸化し、CO₂ が透過しやすくなる。従って BFS の置換率が大きい程、中性化速度が速くなると考えられる。

4.4 長期暴露・実構造物における中性化のメカニズム

本調査研究において、10～40 年の長期暴露あるいは実構造物においては、BFS の量が増大しても中性化は増大しないと結論された。そのため、このような現象が生ずるメカニズムについて考察する。

BC セメントを使用し建設後 52 年を経過した構造物に関する佐川ら¹⁷⁾ の調査結果によれば、中性化部では未中性化部に対して、C-S-H は、20～30%減少しているが、Ca(OH)₂ (以下、CH) とモノサルフェート (以下、AFm) は、消失していた。すなわち、C-S-H の炭酸化は限定的であり、CH とアルミネート系水和物が CO₂ を中和する塩基として消費されていたことになる。

図－12 は、高炉セメント水和物の相組成を推定した坂井ら¹⁸⁾ の研究を基に、CH とアルミネート系水和物の構成と、BFS 量の関係を示したものである。BFS 量の増加とともに CH は減少するが、BFS の水和によってアルミネート系水和物が増加するため、CH とアルミネート系水和物の合計量はあまり変わらない。図－12 は、BFS に SO₃ が添加されていない系であるため、SO₃ が添加されていれば、エトリンガイト (以下、AFt) が増加し¹⁹⁾、OPC との差は、さらに小さくなるものと推定される。

上記のように、CH とアルミネート系水和物が塩基として作用し、酸である CO₂ を中和すると考えれば、BFS の量が増加しても塩基の量はあまり変わらないことになり、BFS が増加しても中性化速度に違いがないという本調査結果を説明することができる。

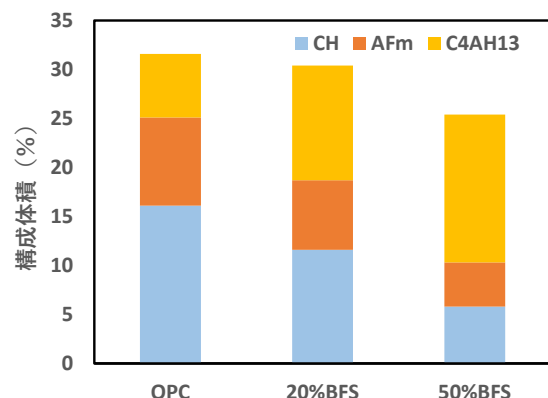
それでは、3～5 年の短期暴露では、促進試験ほどではないものの、BFS の増加とともに中性化速度が増大し、10～40 年の長期暴露と実構造物では BFS の影響が見られなくなる現象をどのように解釈すればよいのか。52 年構造物の調査において、少ない量ではあるが、C-S-H が失われていることから、初期には C-S-H の一部と CH およびアルミネート系水和物が塩基として作用するが、長

期になると C-S-H の影響がなくなると理解すれば、短期暴露と長期暴露の違いを理解することができる。言い換えれば、中性化は数十年という長期間をかけてメカニズムを変えて行くプロセスということになる。C-S-H の炭酸化を抑制していくメカニズムとしては、長期間の経過とともに中性化フロントにおいて CO₂ 濃度が低下すると考えられる点や、炭酸塩、シリカゲル、アルミナゲル等が、沈殿膜を形成して反応を抑制する可能性等が考えられる。これらの説明は仮説を含むものであり、今後、水和組織の研究や、水和物ごとの炭酸化速度の経年変化の研究等、反応速度論的な実証的研究が必要と考えられる。

5. まとめ

高炉スラグ微粉末 (以下、BFS) を使用したコンクリートの中性化の特性と促進試験による評価の妥当性について調査研究を行い、以下の結論を得た。

- (1) 促進試験における中性化速度は、BFS 量の増大とともに大きくなる明確な傾向を示す。
- (2) 短期 (3～5 年) 暴露試験における中性化速度は、促進試験ほどではないが、BFS 量の増大とともに大きくなる傾向を示す。
- (3) 長期 (10～40 年) 暴露試験における中性化速度は、BFS 量が増大しても大きくなり。ただし、SO₃ 無添加の BFS を使用した場合には、中性化速度は、BFS 量の増大に応じて大きくなる傾向を示す。



図－12 CH・アルミネート系水和物の量と BFS の関係

- (4) 鉄道構造物と建築物の実構造物における中性化速度は、BFS 量が増大しても大きくならない傾向を示す。
- (5) 長期暴露試験と実構造物の調査結果から、10～数 10 年の長期間が経過すると、中性化速度は、BFS 量が増大しても大きくならないと結論される。
- (6) BFS を使用したコンクリートに促進試験の結果を適用すると、中性化速度を過大に評価することになるので、補正係数を乗じて低減する必要がある。補正係数は、BFS の置換率と W/B に応じて 1/4～1/2 程度の値となる。
- (7) 長期暴露と実構造物において、BFS 量が増大しても中性化速度が増大しないのは、CH とアルミネート系水和物が塩基として CO₂ を中和しており、この合計量が、OPC と BFS であまり変わらないことによると推定された。

謝辞

本調査研究では、(株)大林組・神代泰道氏、日鉄セメント(株)・若杉伸一氏、(株)デイ・シイ・二戸信和氏からデータの提供をいただいた。また、依田彰彦先生らが残された膨大な調査研究データを引用させていただいた。東京工業大学名誉教授・坂井悦郎先生には中性化のメカニズムや水和物の相組成に関して討議をいただいた。皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 経済産業省：「トランジションファイナンス」に関するセメント分野における技術ロードマップ，2022 年 3 月
- 2) 米澤敏男，坂井悦郎，鯉淵清，木之下光男：エネルギー・CO₂ ミニマム（ECM）セメント・コンクリートシステム，コンクリート工学，Vol.48，No.9，pp.69-73，2010
- 3) 小林利充：環境に配慮した低炭素コンクリート，コンクリート工学，Vol.54，No.5，pp.578-581，2016
- 4) 松田芳範，上田洋，石田哲也，岸利治：実構造物調査に基づく中性化に与えるセメントおよび水分の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.629-634，2010
- 5) 豊村恵理，伊代田岳史：異なる二酸化炭素濃度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
- 6) 依田彰彦：40 年間自然暴露した高炉セメントコンクリートの中性化と仕上げ材の効果，Cement Science and Concrete Technology，No.56，pp.440-454，2002
- 7) 依田彰彦，横室隆，木村正尚：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの材令 11 年までの性質について，Cement Science and Concrete Technology No.55，pp.278-281，2001
- 8) 中村英祐，栗原勇樹，古賀裕久：暴露 40 カ月後の混和材を多量に用いたコンクリートの中性化抵抗性，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.171-176，2016
- 9) 和泉意登志，押田文雄：経年建築物におけるコンクリートの中性化と鉄筋の腐食，日本建築学会構造系論文集，第 406 号，pp.1-11，1989
- 10) 依田彰彦，森山容州，枝広英俊：23 年経た高炉セメント C 種を用いた RC 建物の耐久性調査，セメント技術年報，Vol.36，pp.236-238，1982
- 11) 依田彰彦，横室隆，井川順司：高炉セメント B 種を用い 44 年経過した SRC 造体育館の耐久性調査，Cement Science and Concrete Technology，No.54，pp.711-755，2000
- 12) 依田彰彦，横室隆：高炉セメント B 種・高炉スラグ砕石を用いた RC 造建物の耐久性調査，セメント技術年報，Vol.40，pp.427-430，1986
- 13) 依田彰彦，横室隆，平田成秀：高炉セメント B 種と C 種を用い 32 年及び 20 年経過した RC 造建物の耐久性調査，セメント・コンクリート論文集，No.47，pp.510-515，1993
- 14) 依田彰彦，横室隆，小椋由之：高炉セメント C 種を用い 42 年経過した RC 造社宅の耐久性調査試験，Cement Science and Concrete Technology，No.58，pp.262-267，2004
- 15) Gisby,J.A., Davies,R.H., Dinsdale,A.T.,Tyrer,M.,et.al. : C-S-H Solubility Modelling at Different Temperatures, ResearchGate, January, 2007
- 16) 金尚奎，鶴見敬章，大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応，セメント・コンクリート論文集，No.48，pp.572-577，1994
- 17) 佐川孝広，植木康友，松下哲郎，閑田徹志，米澤敏男，坂井悦郎：高炉セメント C 種を用い 52 年経過した構造物の長期耐久性に関する研究，コンクリート工学論文集，第 28 巻，pp.47-59，2017
- 18) 坂井悦郎，井元晴丈，大門正機：高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.135-140，2004
- 19) 坂井悦郎，大門正機，鯉淵清，近田孝夫：化学組成や粉末度の異なる高炉セメント硬化体の炭酸化、コンクリート工学年次論文集，Vol.18，No.1，pp.735-740，1996