

異なる CO₂ 濃度下での高炉セメントの炭酸化メカニズムに関する一考察

芝浦工業大学 工学部

○伊代田岳史

芝浦工業大学 大学院理工学研究科

豊村恵理

1. はじめに

混合セメントを用いたコンクリートの中性化の進行は、普通セメントを用いたものと比較して大きいと一般的には評価される。当然、セメントの水和により生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が減少することから、混合セメントの方がアルカリ性は低くなることを考慮すると、説明ができる。確かに、JIS A 1153 による促進中性化試験においては、CO₂ 濃度を 5% と設定し、さらに相対湿度 60% の乾燥環境で実施することから、混合セメントを用いたコンクリートの中性化は普通セメントを用いたものと比較すると大きく評価される。しかしながらその一方で、一般環境である、CO₂ 濃度 0.05% 程度での中性化の進行では、その差は著しく小さくなる。さらに、雨水などの水分の供給が認められるような環境では、ほとんど差が見られず、同程度であるとの報告¹⁾もなされている。このように、混合セメントの中性化の進行を理解するためには、CO₂ 濃度や周囲湿度などの影響が大きいと推測され、一義的に促進中性化試験から求めた中性化速度係数や混和材係数 k を用いることは、過剰な設計になりかねない。

中性化の進行はセメント水和物の炭酸化に起因することから、本研究においては混合セメント（ここでは高炉セメント）における CO₂ 濃度の異なる条件下での炭酸化メカニズムを解明することを目的とした。高炉スラグ微粉末の置換率を変動させた試製セメントを異なる CO₂ 濃度環境下で炭酸化させ、TG-DTA と XRD により生成物の調査を実施した。

2. 試験概要

2. 1 試験体作製と炭酸化環境

セメントは、少量混合成分の影響を排除するため、研究用普通ポルトランドセメントに石こうが SO₃ で 2% 添加された高炉スラグ微粉末 4000 ブレーンを 0,20,50,70,90% 置換して試製した高炉セメントを用いた。水結合材比 50% のセメントペーストを XRD がそのまま測定可能な $\phi 40 \times 5 \text{ mm}$ の型枠内に打込んだ。ガラス板で表面の水分逸散を防ぎ、翌日にガラス板を取り除き、水和の進行を促すため、材齢 28 日まで 20°C 環境下で封緘養生とした。また、TG-DTA 測定用に同じ大きさの試験体を作製した。

養生終了後、二酸化炭素濃度を 0,0.05,0.5,5% に設定した 4 つの環境で炭酸化させた。0% は封緘養生を継続したものであり、0.05% は実験室環境、0.5% は JIS の促進試験の 1/10 の CO₂ 濃度とし、5% は JIS の CO₂ 濃度とした。いずれの環境も、乾燥状態の環境とし、温度 20°C で相対湿度 60% とした。

2. 2 TG-DTA ならびに XRD による水和物の同定と定量

TG-DTA を用いて養生終了後ならびに炭酸化進行における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の生成量を定量した。生成量は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化量を求めた。

また、XRD を用いて炭酸化の進行に伴う生成物の変化を測定した。特に、置換率と CO₂ 濃度の違いによって生成する CaCO_3 の組成に与える影響について考慮することを目的とした。そのため本研究においては、同一試料を経時で固体のまま計測することで、試験体間の誤差や粉碎による誤差を低減することを考えた。そこで、作製した試料をそのまま XRD で表面分析をおこない、回折ピークから積分強度を算出した。

3. 試験結果

3. 1 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの定量分析

図-1 は異なる CO₂ の濃度における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の消費・生成量の経時変化を示している。これより、置換率 0% では炭酸化スタート直後に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し 10% 程度から変化しない。一方、置換率 50% では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は大きく変化していない。その影響は CO₂ 濃度によらない。次に CaCO_3 生成量はいずれのセメントでも CO₂ 濃度が低いほど短い炭酸化期間で CaCO_3 が生成しているが、炭酸化 14 日以降ではほぼ同程度となった。

3. 2 CaCO_3 の定性分析

XRD より CaCO_3 はカルサイトとバテライトの生成が認められた。セメントの相違では、置換率 0% ではカルサイトの積分強度が大きく、バテライトの積分強度は小さいが、置換率 50% では逆転し、バテライトの積分強度がカルサイトよりも大きくなった。そこで、図-2 に炭酸化 28 日経過時の高炉スラグ微粉末置換率とカルサイト、バテライトのピーク面積を示す。これより、カルサイトは高炉スラグ微粉末が 50% 程度までは生成量が減少し、その後は一定程度の生成となることがわかる。その大き

さは CO_2 濃度が大きいほど小さくなることが分かった。一方、バテライトにおいては、高炉スラグ微粉末置換率が50%で最大を迎え、その後小さくなる傾向が見られた。また、 CO_2 濃度には依存しないといえる。

このことから、カルサイトの生成には CO_2 濃度が大きく影響し、高炉スラグ微粉末の混入により、カルサイト・バテライト生成比に影響するといえる。

4. 考察

以上の結果を総合的に考察すると、高炉スラグ微粉末の混入と CO_2 濃度により、次のようなことが考えられる。高炉スラグ微粉末を混入することで、生成 Ca(OH)_2 は減少するため、pH は N と比べて低下する。さらに C-S-H の C/S 比も減少する。炭酸化することで、ある一定量の Ca(OH)_2 が CaCO_3 (主にカルサイト) を生成する。少し遅れて、C-S-H やモノサルフェートなどが炭酸化し、崩壊を伴いながら CaCO_3 (主にバテライト) を生成する。 Ca(OH)_2 が大量にある N においては、カルサイトが多く生成され、バテライトの生成を抑える。空隙内に生成したカルサイト・バテライトは空隙を緻密化させ、 CO_2 の侵入を抑制する。このメカニズムは CO_2 濃度に大きく依存しない。一方、高炉スラグ微粉末が置換されると、カルサイトの生成に比べ、バテライトの生成が卓越する。低濃度 CO_2 環境であれば、カルサイトの生成もある程度起こるため、過剰な C-S-H の崩壊やバテライトの生成が起こらず、空隙を充填し緻密化する。しかし、高濃度 CO_2 環境では、カルサイトの生成が抑制され、C-S-H の崩壊を伴うバテライトの生成が活性化し、緻密な構造が破壊され、空隙が粗大化する。そのため、 CO_2 はより深くまで侵入し、中性化速度が速くなるものと考ええる。

5. まとめ

異なる CO_2 濃度環境における高炉セメントの中性化の進行を普通ポルトランドセメントと比較して得られた知見を下記に記す。

- (1) セメント種類や CO_2 濃度によらず、炭酸化によりカルサイトとバテライトを生成する。ただし、その生成比率と生成スピードが異なる。
- (2) カルサイトの生成は、高炉スラグ微粉末が50%までの置換率であれば減少し、その後一定となる。一方、バテライトは、置換率50%までは増加するものの、それ以上の置換率では低下することが分かった。
- (3) 高濃度の CO_2 環境における高炉スラグ微粉末が含まれるセメントは、カルサイトよりバテライトを生成することから、C-S-H の崩壊による空隙の粗大化が起こるため、中性化進行が促進するものと考ええる。

【謝辞】本研究を進めるに当たり、山口大学後藤誠史名誉教授、帝京科学大学浅賀喜与志名誉教授に多大なるご助言をいただいた。また、本研究の一部は科研費基盤研究(B) (研究代表者：魚本健人) によるものである。

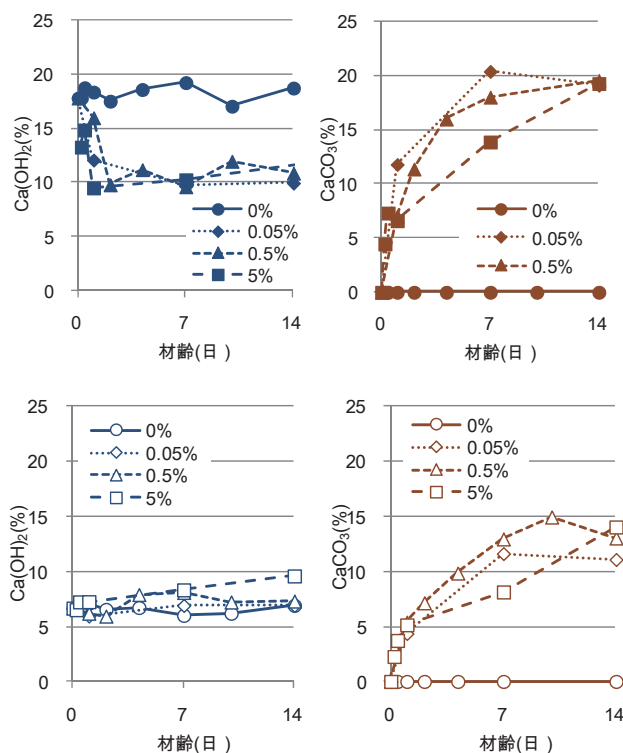


図-1 炭酸化による Ca(OH)_2 の消費と CaCO_3 の生成
(上：置換率0%、下：置換率50%)

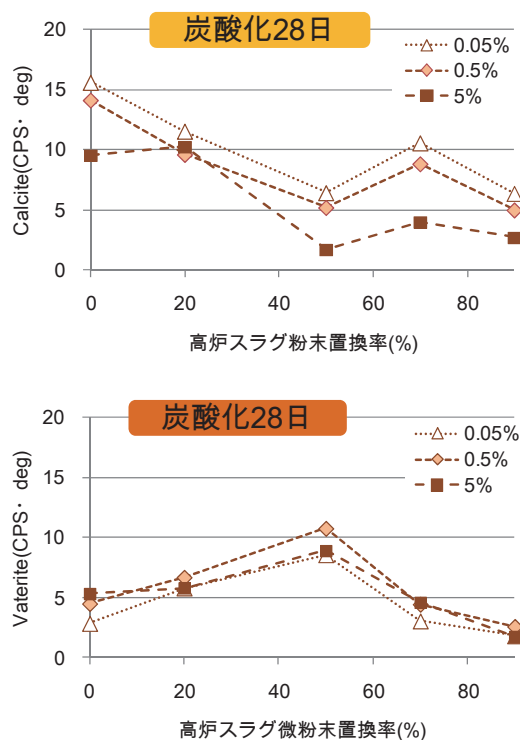


図-2 高炉スラグ微粉末置換率とカルサイト・バテライト

【参考文献】

- 1) 松田芳範他：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-pp634，2010