

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メカニズムに関する考察

芝浦工業大学大学院 建設工学専攻
芝浦工業大学 工学部 土木工学科
山口大学

○中村絢也
伊代田岳史
後藤誠史

1. はじめに

近年、セメント業界において環境負荷低減に向けた取り組みとして混和材料の使用が勧められている。中でも日本では安定供給が可能な高炉スラグ微粉末（以下：BFS）が多く利用されている。BFS を用いたセメントの特性として塩害抵抗性の向上、長期強度の増進、ASR の抑制効果などのメリットがある。一方、初期強度発現や中性化抵抗性の低下などのデメリットも指摘されている。

既往の研究^{1,2)}より、コンクリートの炭酸化では水酸化カルシウムから生成される炭酸化合物はカルサイトであるが、実際にはバテライトやアラゴナイトが生成されていることから水和物の大半を占めるC-S-H も炭酸化に関与していると指摘されている。また高炉セメントの実環境および促進環境において中性化深さが普通ポルトランドセメント（以下：OPC）とは異なることが報告されている。このことから炭酸化メカニズムが異なることが想像されている。しかしながら、BFS を使用した際の炭酸化メカニズムは未解明である。

そこで本研究では、BFS を使用した際の実環境および促進環境での炭酸化の進行についてモルタル硬化体を用いて実験した。炭酸化の進行では、化学変化を伴うことから水和物の化学的知見を考慮した上で炭酸化メカニズムに関して考察した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料及び試験体諸元

表1に中性化試験で使用した結合材の種類を示す。本研究では BFS を用いた炭酸化メカニズムに着目しているため、置換率を低置換から高置換まで6配合とした。ここでB100はOPCを使用せず、質量割合で石こう(3%)と消石灰(15%)を添加した。供試体の試験体寸法は40×40×160 mmで、水結合比W/Bを50%で一定とし、水：結合材：細骨材の質量比を0.5：1：3とした。

2. 2 中性化試験

型枠から脱型した直後、硬化体を実環境および促進中性化試験装置（温度20℃、湿度60%、CO₂濃度5%）に静置した。材齢毎に割裂し、中性化深さはJIS規格に準拠して、フェノールフタレイン溶液を噴霧し、表面から

表1 実験に用いた結合材の種類

略号	W/B	S/C	結合材割合(質量割合)	
			OPC	BFS
B0	50	3	100	0
B20			80	20
B50			50	50
B70			30	70
B90			10	90
B100			0	100

赤紫色に呈色した部分までの8点を計測し、その平均値を中性化深さとした。

3. 実験結果および考察

3. 1 実環境と促進環境の中性化試験の比較

図1に各配合における中性化深さの経時変化を示す。実環境と促進環境においては BFS の置換率が増加するほど中性化深さは大きくなり、初期の段階では中性化の進行が大きい。促進環境においては BFS の高置換と低置換では中性化の進行具合に差があるように見られる。

3. 2 実環境と促進環境の炭酸化メカニズムの検討

写真1に OPC と BFS の中性化試験後の写真を示す。

OPC の実環境においては完全に炭酸化して呈色していない領域①とまだ炭酸化せずに呈色している領域③に分かれた。促進環境ではまばらに呈色している箇所があり、炭酸化領域を判別するのが難しい領域②が存在した。BFS の実環境では OPC と同様の領域に区別できた。一方、促進環境においては②の領域が小さくなっていた。

そこで OPC と BFS の促進環境における炭酸化した領域①と OPC の領域②の粉末 X 線回帰分析による結果を図2に示す。全ての領域においてカルサイトの生成が確認された。OPC の領域②ではバテライトの生成が確認できたが領域③では確認できなかった。バテライトはカルサイトに比べ結晶が不安定であるため時間の経過とともに安定的なカルサイトになったと考えられる。

図3に実と促進環境における炭酸化メカニズムの概念図を示す。化学理論的に水酸化カルシウムおよび C-S-H の粒子直径はおおよそ 10μm と 10nm といわれており、C-S-H は化学的には炭酸化しやすいと考える。また炭酸化を開始する細孔溶液中の pH は水酸化カルシウムが約

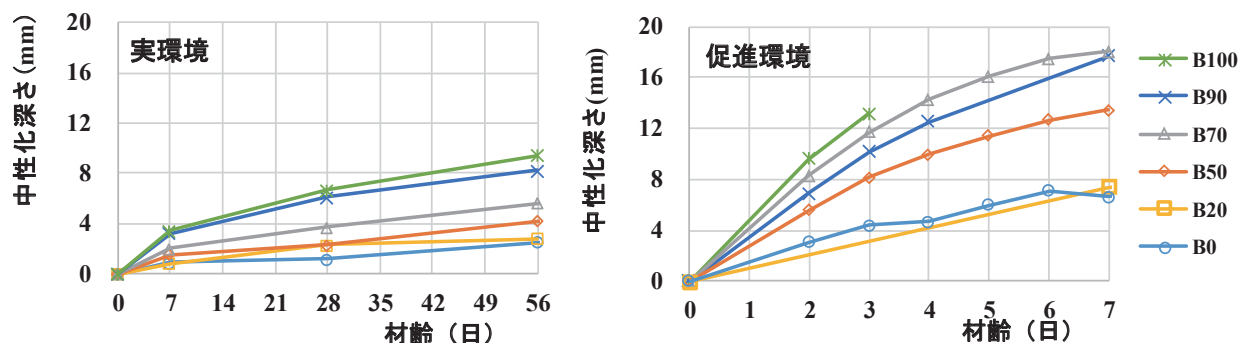


図1 中性化深さの経時変化

12、C-S-H が約 11 といわれている³⁾。これらの知見を考慮した上で炭酸化メカニズムを考えると実環境では水酸化カルシウム、C-S-H の順で炭酸化し、炭酸化フロントがすべて炭酸化し終わったら次の面へと進行する。一方、促進環境においては炭酸ガス濃度が高いため水酸化カルシウム、C-S-H が同時に炭酸化を開始する。よって、水酸化カルシウムを全量炭酸化する前に次のフロントへ炭酸化が進行する。②の領域ではC-S-H のみが完全に炭酸化し、水酸化カルシウムは残存していると考えられる。BFS においてその領域が小さくなったのは、置換することでセメント由来の水酸化カルシウムが減少し、炭酸化前の pH が OPC に比べ低いためと考えられる。

4. まとめ

- 1) 中性化試験では、実環境および促進環境において初期における中性化の進行が大きい。促進環境では、高置換での中性化進行が低置換とは違う。
- 2) 炭酸化メカニズムには水酸化カルシウムおよび C-S-H の化学的知見と、置換率の違いによる物質量的変化が関与していると考えられる。

【参考文献】

- 1) 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)
- 2) 松田芳範ほか：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、pp.629-643 (2010)
- 3) Taylor, H.F.W : The Cement Chemistry, Academic Press, p.194(1964)

謝辞：本研究の一部は、JSPS 科研費 (15K06169、研究者代表：伊代田岳史) の助成を受けたものである。また、鐵鋼スラグ協会および日本スラグセメントコンクリート研究会の助成を受けた。

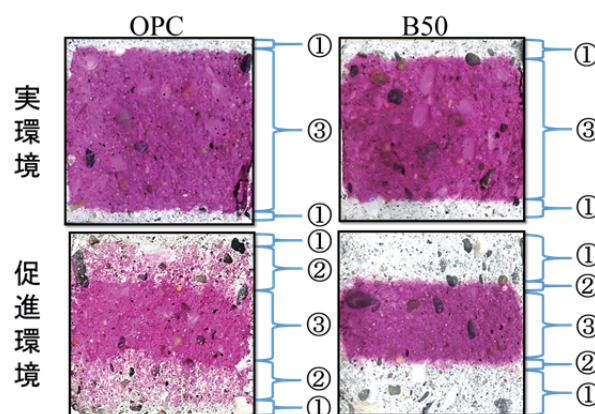


写真1 中性化試験後の写真と領域区分

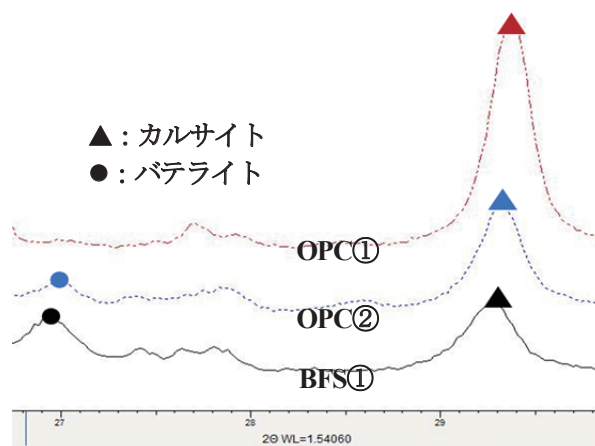


図2 領域における生成物

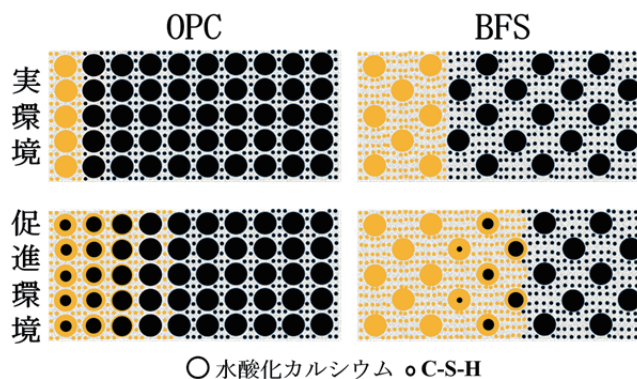


図3 炭酸化メカニズムの概念図