

高炉スラグ微粉末の使用が乾燥及び炭酸化時のセメントペーストの細孔構造に与える影響

芝浦工業大学 工学部

芝浦工業大学 工学部土木工学課程

株式会社竹中工務店 技術研究所建設・環境基盤研究部

○石川 英理香

伊代田 岳史

江口 康平

1. はじめに

コンクリートは主成分がカルシウムであることから、二酸化炭素 (CO_2) を炭酸カルシウム (CaCO_3) の形態でコンクリート中に取り込むことが可能である。そのため、間接的な CO_2 削減の方法として、コンクリートの製造時に高 CO_2 濃度環境下で強制的に CO_2 を固定させたり、供用期間中のコンクリート構造物の CO_2 固定量を定量化したりすることが進められている。一方で、直接的な CO_2 削減の方法として、混和材の使用拡大の動きが高まっており、特に潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末 (GGBS) の多量使用が着目されている。しかし、GGBS を使用した硬化体においては、 CO_2 濃度が高い環境下で炭酸化すると、空隙の粗大化やそれに伴う耐物質透過性の低下が確認されている¹⁾。本検討においては、前述の現象が GGBS 使用時や高 CO_2 濃度環境下に限定されるかを明確化するために、異なる CO_2 環境下に曝露したセメントペースト硬化体の細孔構造の変化を確認した。

2. 試験概要

2. 1 配合条件と曝露方法

普通ポルトランドセメント (以後 OPC; 密度 3.15g/cm^3 、粉末度 $3240\text{cm}^2/\text{g}$) に GGBS (密度 2.91g/cm^3 、粉末度 $4060\text{cm}^2/\text{g}$ 、 SO_3 量 4%) を置換し、水粉体比 50% のセメントペーストを作製した。ここで GGBS の置換率 0% を B0, 50% を B50, 70% を B70 とした。接水後、ブリージングが収まるまで練り返しを 1 時間置きに行った後、 $10 \times 5 \times 100\text{mm}$ の型枠に打込みをした。養生条件は、材齢 2 日の脱型後にそのまま曝露するもの (2dS) と、脱型後に材齢 28 日まで封緘養生を行うもの (28dS) の 2 通りとした。養生終了後、実環境 (以後 A; CO_2 濃度 0.05%, 温度 20°C , 湿度 RH60%), 高濃度 CO_2 環境 (以後 C; CO_2 濃度 20%, 温度 20°C , 湿度 RH60%), グローブボックス内に窒素を定期的にパージして CO_2 濃度を A よりも低くした N の 3 種類の環境下に材齢 1 年 6 か月まで曝露した。

2. 2 炭酸化進行度の確認

示差熱分析装置 (TG-DTA) にて曝露前後の CO_2 含有量の差分から CO_2 固定量を測定・算出した。 CO_2 含有量は $550 \sim 850^\circ\text{C}$ までの質量減少量を加熱後の試料重量で

除して算出した。なお、試料粉碎時に破断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧したが、A と C のいずれの試験体においても明確な呈色が見られなかった。

2. 3 細孔構造の測定

曝露開始前 (Ini) と各条件で曝露後 (A, C, N) に、アセトン浸漬 4 時間と真空乾燥を 3 時間行い、水和停止を行った。その後ニッパにて 5mm 角にカットし、水銀ポロシメーター (MIP) で加圧・減圧時の水銀の入出量の測定を行った。

3. 実験結果

3. 1 炭酸化進行度

図-1 に CO_2 固定量を示す。B0 と B70 においては C の方が A よりも CO_2 固定量が多い一方で、B50 は逆の結果を示しており、 CO_2 濃度が高い環境ほど CO_2 固定量が多くなる傾向は必ずしも見られなかった。なお、N においても若干の CO_2 固定量が見られるものの、C と A に比べて大幅に少ないことから、本検討においては以降、N は炭酸化が生じていない乾燥の影響のみを受けた環境として取り扱う。

3. 2 細孔構造の変化

(1) OPC のみを使用した場合の細孔容量の変化

図-2 に曝露前後の細孔容量の変化を示す。B0 に着目すると、N においては曝露開始材齢によらず 100nm 以上の細孔が Ini よりも増加した。特に、28dS においては 50nm 未満の細孔の減少量を上回る増加量であり、総細孔容量も Ini より増加した。この要因として、小さい細孔ほど水分逸散時にメニスカスの形成に伴う毛細管張力が大きく生じることから、 50nm 未満の細孔で局所的な収縮ひずみやマイクロクラックが発生して、細孔が粗大化した可

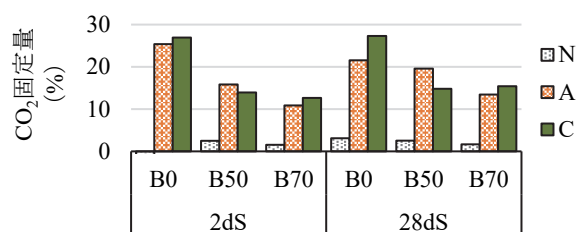


図-1 CO_2 固定量

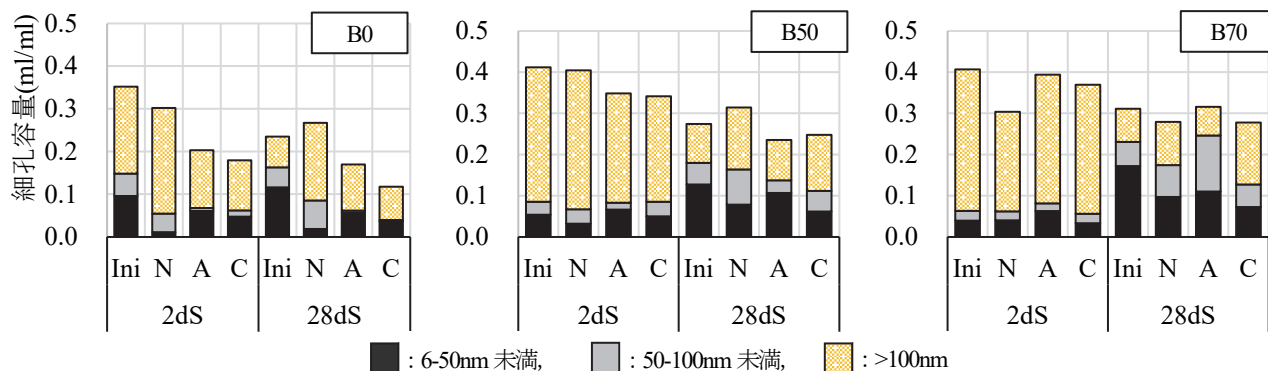


図-2 曝露前後における細孔容量の変化

能性が考えられる。

A と C においても、28dS で N と同様に 50nm 未満の細孔は減少して、100nm 以上の細孔が Ini より増加する傾向は見られたものの、N よりも空隙の粗大化傾向は弱く、総細孔容量は Ini よりも減少した。このことから、乾燥と炭酸化が同時に生じた場合は、炭酸化で生成した CaCO_3 が乾燥によって粗大化した細孔中に生成し、一部を充填している可能性が考えられる。

(2) 結合材に GGBS を用いた場合の細孔容量の変化

図-2 の B50 に着目すると、B0 に近い傾向を示しているが、28dS における 50nm 未満の細孔の粗大化傾向も、炭酸化時の総細孔容量の減少傾向も抑えられており、曝露環境による差は B0 より小さかった。

一方で、B70 においては B0 と B50 とは異なる傾向を示した。まず乾燥の影響のみの N に着目すると、2dS は 100nm 以上の細孔の大幅な減少によって、総細孔容量も Ini より減少した。これは GGBS 置換率が高いと 2dS では水和が進んでおらず、乾燥で毛細管張力が生じる細孔がそもそも形成されていなかったためと考えられる。さらに未熟な空隙構造であることから乾燥による水分の逸散が大きく、乾燥収縮で全体系が縮んで緻密化したと推察される。28dS は B0 と B50 と同様に 50nm 未満の細孔の粗大化傾向は若干みられるものの、総細孔容量は Ini より若干減少する結果を示した。これは GGBS の水和の進行によってインクボトル空隙の多い複雑な空隙構造が形成されて水分逸散がし難くなり、B0 で想定される局所的な収縮ひずみも生じにくかったためと考えられる。

次に B70 の炭酸化した A と C に着目すると、2dS においてはどちらも Ini からほとんど変化がなく、N のように緻密化傾向は見られなかった。28dS においては、Ini よりも 50nm 未満の空隙が減り 50nm 以上の細孔が増加する粗大化傾向が見られ、この増加量は N より多かった。つまり、GGBS 置換率が高いと乾燥時よりも炭酸化時の方が粗大な細孔構造が生成されると言える。これは GGBS の水和でできる C-S-H が低 C/S 比であるため、炭酸化によってシリカゲル化しやすく、Ca-O 層からなる層

状構造が崩壊し、細孔が粗大化したためと考えられる。さらに、OPC 量が少ないことで生成する CaCO_3 量が減り、炭酸化時の空隙充填効果が不十分であったと言える。

(3) CO_2 濃度の違いによる影響

図-2 より、養生期間が短い 2dS では、どの配合においても A と C の差は小さかった。一方で、養生期間が長い 28dS においては、B50 と B70 で 100nm 以上の細孔が C の方が A よりも多く存在している結果を示した。つまり CO_2 濃度が高い方が、炭酸化による細孔構造の変化がより顕著に生じていると考えられる。

4. まとめ

本研究では、GGBS の置換率を変えたセメントペーストにおいて乾燥及び炭酸化が空隙構造に与える影響を確認した。その結果と考察を下記に示す。なお、C-S-H の構造変化は未確認のため、引き続き検討が必要である。

- 1) OPC が多い場合は、乾燥時に毛細管張力が生じやすい小さい細孔で粗大化が生じるが、炭酸化時は生成した CaCO_3 が細孔を充填し、粗大化を抑制した。
- 2) GGBS 置換率が高い場合の乾燥時は、2dS では毛細管張力が生じる細孔がそもそも少なく、28dS では複雑な空隙構造によって水分逸散がし難くいために、細孔の粗大化は生じにくかった。
- 3) GGBS 置換率が高い場合の炭酸化時は、C-S-H の層状構造の変化が大きく、かつ CaCO_3 生成量が少ないことが相まって、細孔が粗大化したと考えられる。

謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務にて得られたものです。関係各位に感謝します。

【参考文献】

- 1) 水野博貴ほか：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、コンクリート工学年次論文集、Vol.41、No.1、pp.665-670 (2019)