各種セメント硬化体の水和度の違いが炭酸化速度に与える影響



1. 背景・目的

近年, セメント業界において環境負荷低減やリサ イクルを目的として産業副産物である高炉スラグ微 粉末(以下、BFS)やフライアッシュ(以下、FA)を混和 材として積極利用することが勧められている. その メリットとしては、ポンプ圧送性や材料分離抵抗性 などの施工性の改善や長期強度発現性の改善などが 挙げられる.一方で、初期強度や炭酸化抵抗性の低 下などのデメリットがある. 本研究では、炭酸化抵 抗性の低下について着目した. 一般的に炭酸化とは, セメントの水和物である水酸化カルシウム(以 下,CH)とケイ酸カルシウム水和物(以下, C-S-H) 等が 二酸化炭素(以下, CO₂)と反応して, 炭酸カルシウム (以下、CaCO3)を生成し、コンクリート内のアルカリ性 が失われていく現象である. 既往の研究」よりセメ ントの水和生成物である CH と C-S-H の量が炭酸化 速度係数に影響することが報告されている. ここで は C-S-H 量を直接計測できないため、水和物中の CaO 量に着目して、値を算出している。その結果、 水結合材比(以下, W/B)50%において炭酸化速度係数 と CaO 量には相関関係があることが示された.

そこで本研究では,水和度によって水和物中の CaO 量が変化し、炭酸化に影響を与えると考え、使 用材料と養生日数、空隙構造の影響も考慮するため W/B の 3 つの条件を変化させ、各種セメントの水和 度が炭酸化速度に与える影響について比較した.

2. 実験概要

2. 1 使用材料及び供試体諸元

表-1 に作製したモルタル供試体の概要を示す. 本 研究では、水和物量を変化させるためにセメント種 は、普通ポルトランドセメント(OPC)と低熱ポルトラ ンドセメント(LPC)を使用し、混和材として BFS を 20.50.70.90%置換した. 空隙構造を変化させるために 封緘養生を 7,28,56,91 日行い, さらに W/B を 30,50,70%とした. 供試体寸法は40×40×160mmとし, セメントと細骨材の質量比は 1:3 としたモルタル供 AH16055 野中 拓海 指導教員 伊代田 岳史

試体を作製した、また、水和物中の CaO 量を求める ために、モルタル供試体と同配合のセメントペース トを作製した. 各養生を施した後, アセトンを用い て真空飽和処理を行い, 水和を停止した後, 微粉砕 することで反応度測定の前処理とした.

2. 2 試験内容

(1) 促進炭酸化試験

養生終了後,アルミテープで打設面に対して,側 面の2面を除き封緘し、促進炭酸化試験装置(温度 20℃, 湿度 60%, CO2 濃度 5%) に静置した. 材齢ご とに割裂し, フェノールフタレイン溶液を噴霧し, 赤紫色に呈色した部分までの長さを各面の4点,計8 点計測し、その平均値を炭酸化深さ X とした. また 炭酸化の進行は、 \sqrt{t} 則に従うものとして $X=A\sqrt{t}$ を用 いて炭酸化速度係数 A を算出した.

(2) 反応度測定

水和物中のCaO量を算出するためにOPC,LPC,BFS の反応率を求めた. OPC と LPC の反応率は, 示差熱・ 熱重量同時測定装置(TG-DTA)より試料を強熱して 質量減少量から算出した. W/B の違いによるもとも と含まれるセメント量の違いを考慮するため、各材 齢の 20~1000℃における質量減少率から、セメント が完全水和状態に近いと考えられる W/B70%の材齢 28 日における算出値を最大値と仮定して、反応率を 算出した. BFS の反応率は、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 ラグを定量して次式より算出した.

$$\alpha(t) = 100 - \frac{x(t) \cdot (100 - Ig'(t)) - mk_1k_2(100 - Ig(t))}{mk_3k_4(100 - Ig(t))} \times 100$$

ここに, t:材齢(日), α(t):BFS 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(%), k1:無水物換算 OPC 含 有量(%), k₂:OPC のみの不溶残分率(%), k₃:無水物換 算 BFS 含有量(%), k4:BFS のみの不溶残分率(%)

3. 実験結果および考察

3. 1 促進炭酸化試験の比較

図-1 に W/B30%,70%の封緘 7,28 日における OPC に BFS 置換した炭酸化速度係数を示す. これより, BFS 置換率と W/B が高くなると,炭酸化抵抗性が低くなった. 本研究の結果から養生期間 7 日,28 日で比較すると, W/B70%については,炭酸化抵抗性が高くなることが示されたが, W/B30%については炭酸化抵抗性が養生期間によらず,ほとんど変わらなかった. W/B70%が養生により炭酸化抵抗性が高くなったのは,硬化体内が水和物で緻密化されたと考えられる.

3. 2 Ca0 量と炭酸化速度係数の関係

図-2にW/B30%,70%のOPCにBFS置換をしたCaO 量と炭酸化速度係数の関係を示す. 図より, 水和物 中の CaO 量が低いと炭酸化速度係数が大きくなり, 炭酸化しやすくなることが示された. W/B70%のとき は養生日数が増えると炭酸化速度係数は低下し, CaO 量は増加する傾向が見られる. また,養生日数 が増えることによる CaO 量の増加分に対して、炭酸 化速度係数の減少量が大きくなったのは、養生によ り硬化体内が緻密化されたため、空隙による影響が 小さくなったと考えられる. さらに、W/B70%はもと もとのセメント量が W/B30%に比べて少ないため, BFS 置換をしていない場合でも水和物中の CaO 量は 養生期間を長くしても限界量があると考えられる. 一方、W/B30%のときは養生期間が長くなると CaO 量は増加するが、炭酸化速度係数にあまり差が見ら れない. また、図の黒丸で囲んだ BFS 置換率が 50% までの硬化体であれば、材齢初期の段階において炭 酸化速度係数は低く、緻密化されていると考えられ るため、CaO 量の違いが炭酸化速度係数に影響を与 えないと考えられる.これは養生7日時点で水やCO2 が通過するような空隙を水和物によって緻密化し, その後も硬化体内の空隙を埋める水和物を生成して いるため 28 日の CaO 量が増加していると考えられ る. W/B30%と 70%を比較すると, CaO 量が同程度 であるときの炭酸化速度係数の違いは, 空隙構造に よる影響が大きいと考えられる.

4. まとめ

(1) W/B70%においては養生期間を長くすることによる炭酸化抵抗性が高くなるが、もともとのセメント

量が少ないため、生成される水和物量には限界量があると考えられる.

(2)W/B30%のセメント硬化体については、初期の材齢においても、CO₂ や水が通過できるような空隙を未水和物によって空間が減少していることが考えられる.

参考文献

1) 中村絢也, 伊代田岳史, 後藤誠史:高炉セメント硬化体の実と促進環境における炭酸化メカニズムに関する考察, コンクリート工学年次論文集 Vo1.

40, No. 1, PP585-590

表-1 モルタル供試体の概要

		W/C30	W/C50	W/C70
BFS置換率	0%	0	0	0
	20%	0	•	0
	50%	0	•	0
	70%	0	-	0
	90%	0	-	0

○:OPC で実施 ●:LPC で実施

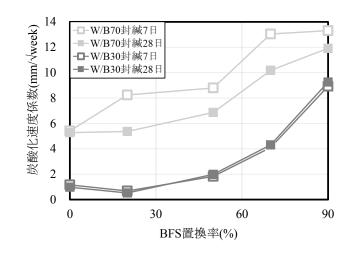


図-1 BFS 置換率と炭酸化速度係数のグラフ(OPC)

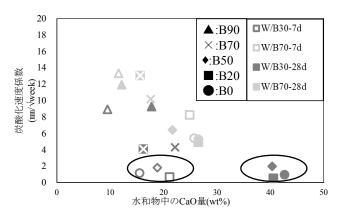


図-2 CaO 量と炭酸化速度係数のグラフ Supported by コンクリート技術研究会