

炭酸化を受ける高炉セメントペーストの空隙構造と組成変化

太平洋セメント(株) 正会員 ○河野 克哉 多田 克彦 東 洋輔
 雙龍洋灰工業(株) 朴 驥 林 采龍 鄭 然植

1. はじめに

製鉄所の高炉から排出されるスラグは高炉セメントの原料として用いられ、このセメントは低発熱性、硫酸塩や海水に対する抵抗性などのコンクリート性能の改善に寄与できる。最近ではリサイクル推進の観点から高炉スラグで多量に置換されたセメントも開発されている。このような背景の下、本研究では高炉セメントを用いた場合の養生方法が硬化後の品質に与える影響を把握することを目的とした。そのため高炉セメントペーストを作製し、水中、気中および炭酸化の各養生による空隙構造と組成変化を検討した。

2. 実験概要

(1) 使用材料ならび配合

表 1 に示した普通ポルトランドセメント(以下 NC)ならびに高炉スラグ微粉末(以下 BS)を NC : BS=5 : 5(質量比)で混合して高炉セメント(以下 BB)を作製し、水セメント比(以下 W/C)を 40%のセメントペーストとした。なお、セメント(以下 C)の種類による比較のため、NC も用いた。

(2) 練混ぜならび養生

ホバート型ミキサ(容量 2L)に C と水を投入して練り混ぜ、鋼製型枠(寸法 20×20×30mm)に打ち込んで、材齢 2d まで封緘養生(以下 S)を実施した。それ以降の養生は、表 2 に示すように材齢 7d まで水中養生(以下 W)(20℃)もしくは気中養生(以下 A)(20℃, 45±5%R.H.)を行った後で、材齢 56d まで水中養生、気中養生および炭酸化養生(以下 C)(CO₂濃度 5%, 20℃, 65%R.H.)を実施する計 6 種類とした。

(3) 分析の項目と方法

各養生に供した試験体を用い、i)空隙径分布の測定(内部から約 5mm 角の試料を切り出して水銀圧入式ポロシティーメータで測定)、ii)Ca(OH)₂と CaCO₃の定量(示差熱・熱重量分析(TG-DTA)で測定)、iii)鉱物組成の定量(粉末 X 線回折/リートベルト法(XRD/Rietveld)で測定)を行った。

3. 結果と考察

(1) 空隙径分布の変化

図 1 は、BB を用いたペーストを所定の各養生に供したときの空隙径分布を示したものである。図 1(a)から、水中

表 1 使用材料

種類	材料	物性
セメント	普通セメント	比表面積 3350cm ² /g, 密度 3.15g/cm ³
混和材	高炉スラグ微粉末	比表面積 4400cm ² /g, 密度 2.91g/cm ³

表 2 養生の種類

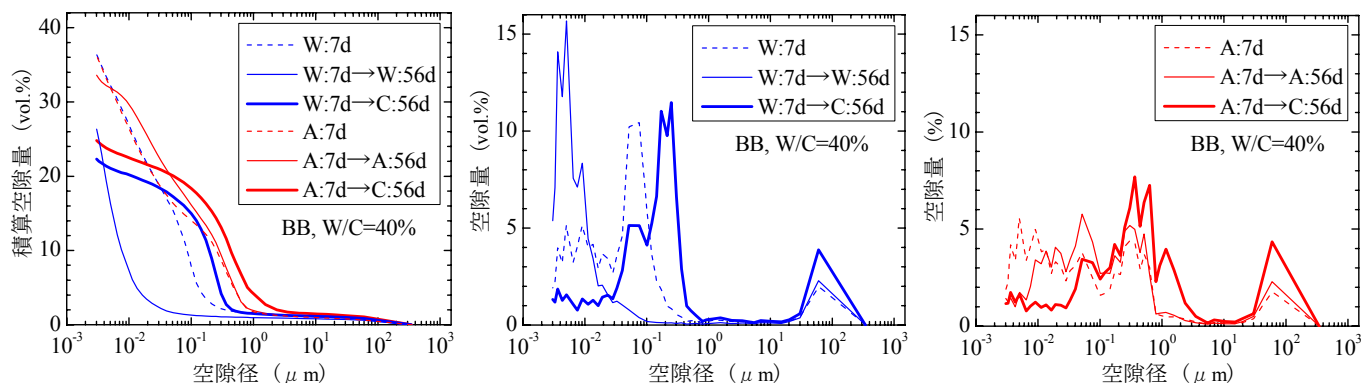
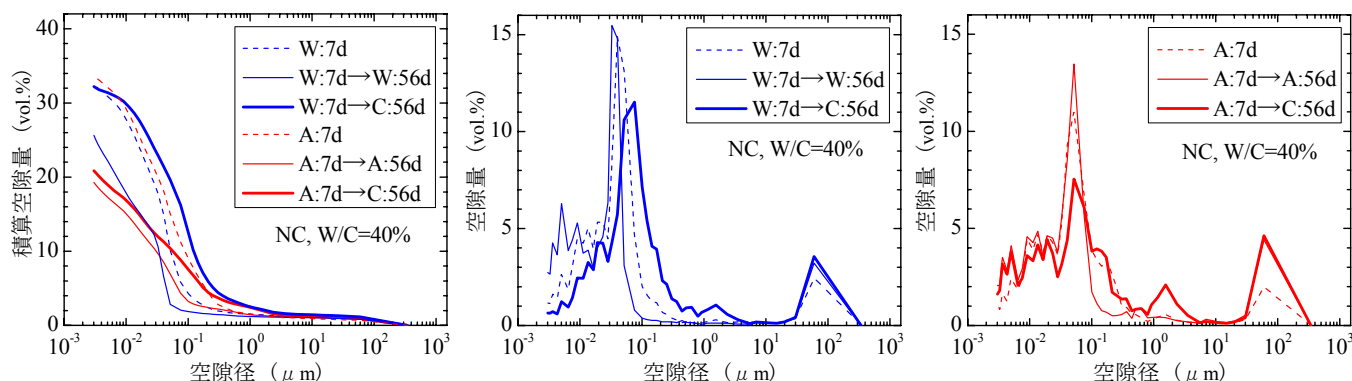
種類	養生の方法と期間				
	材齢 0~2d	→	材齢 2~7d	→	材齢 7~56d
①	封緘養生(S)	→	水中養生(W)		
②	封緘養生(S)	→	水中養生(W)	→	水中養生(W)
③	封緘養生(S)	→	水中養生(W)	→	炭酸化養生(C)
④	封緘養生(S)	→	気中養生(A)		
⑤	封緘養生(S)	→	気中養生(A)	→	気中養生(A)
⑥	封緘養生(S)	→	気中養生(A)	→	炭酸化養生(C)

養生した BB ペーストは 7d から 56d まで材齢の進行とともに全空隙量が減少するものの、気中養生した BB ペーストでは 7d から 56d までの全空隙量はあまり変化しないことがわかる。材齢 7d まで水中養生もしくは気中養生した後で材齢 56d まで炭酸化した場合、いずれも全空隙量の低下が同程度で認められた。図 1(b)は材齢 7d まで水中養生した後で材齢 56d まで炭酸化した BB ペーストの空隙径分布を、図 1(c)は材齢 7d まで気中養生した後で材齢 56d まで炭酸化した BB ペーストの空隙径分布を示したものである。いずれの場合も BB ペーストは、CO₂の作用によって 0.1~1 μm 程度の空隙ならびに 100 μm 前後の粗大空隙が増加しており、56d まで水中養生もしくは気中養生した場合に観察されるような 0.001~0.1 μm 程度の微細空隙やナノ空隙は少ないことがわかる。図 2 は、NC を用いたペーストを所定の各養生に供したときの空隙径分布を示したものである。

図 2(a)から、水中養生もしくは気中養生した NC ペーストは 7d から 56d まで材齢の進行とともにいずれも全空隙量が減少することがわかった。また、材齢 7d まで水中養生した後に炭酸化した場合は全空隙量の減少が観察されないものの、材齢 7d まで気中養生した後に炭酸化した場合には全空隙量が低下することが確認された。図 2(b)は材齢 7d まで水中養生した後で材齢 56d まで炭酸化した NC ペーストの空隙径分布を、図 2(c)は材齢 7d まで気中養生した後で材齢

キーワード 高炉セメント, 養生, 炭酸化, 空隙径分布, Ca(OH)₂, CaCO₃

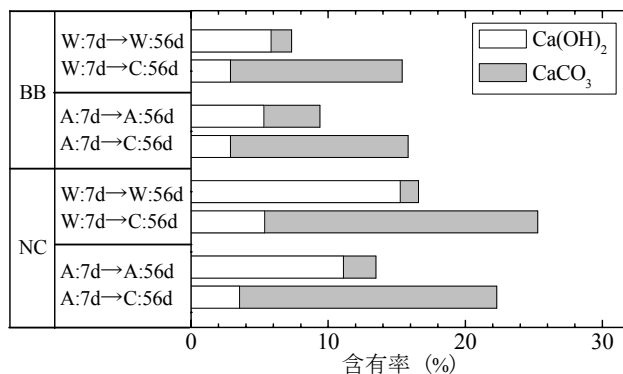
連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント(株) 中央研究所 TEL. 043-498-3893

(a) 各養生による積算空隙量の変化 (b) 水中と CO₂ 中の空隙量の変化 (c) 気中と CO₂ 中の空隙量の変化図 1 水中、気中および CO₂ における高炉セメントペーストの空隙径分布(a) 各養生による積算空隙量の変化 (b) 水中と CO₂ 中の空隙量の変化 (c) 気中と CO₂ 中の空隙量の変化図 2 水中、気中および CO₂ における普通セメントペーストの空隙径分布

56d まで炭酸化した NC ペーストの空隙径分布を示したものである。いずれの場合も NC ペーストにもっとも多く存在する空隙径は 0.1 μm 前後の範囲となっており、BB ペーストの場合のように CO₂ の作用によって空隙径分布が変化する現象は観察されなかった。

(2) 組成の変化

図 3 は、材齢 7d まで水中養生もしくは気中養生した後で材齢 56d まで水中養生、気中養生および炭酸化養生に供したときの Ca(OH)₂ ならびに CaCO₃ の含有量を TG-DTA から定量したものである。なお、ここで示した値は自由水を除いた分析試料の重量に対する含有率であり、CaCO₃ 量は等価な Ca(OH)₂ 量に換算している。材齢 56d まで水中養生もしくは気中養生した BB ペーストの Ca(OH)₂ 生成量は NC ペーストの場合よりも少なく、また材齢 56d まで炭酸化した BB ペーストの CaCO₃ 生成量は NC ペーストの場合よりも少ないことから、BB を用いた場合には難溶性の CaCO₃ が沈積して細孔を埋めるような効果が低いものとする。これ以外にも、BB を用いたペーストが炭酸化を受けると空隙径分布が粗大な方へ移動する理由として、炭酸化の影響を受けやすい低 Ca/Si モル比の C-S-H が生成すること、炭酸化による分解で低結晶性のシリカゲルが生成すること

図 3 Ca(OH)₂ ならびに CaCO₃ の含有量

などが関与すると考えられる。なお、図 3 では BB ならびに NC を用いた場合、いずれも Ca(OH)₂ 量と CaCO₃ 量の和が炭酸化によって増加していることから、Ca(OH)₂ だけでなく C-S-H まで炭酸化を生じていると推察できる。XRD/Rietveld の分析結果から、Vaterite のピーク ($2\theta = 25, 27, 44, 50, 56$ 度付近) が検出されており、この鉱物は BB を用いた場合や炭酸化で C-S-H が分解した場合に生成する。

4. まとめ

BB を用いたペーストでは炭酸化によって空隙径分布が変化して空隙構造の粗大化が認められたものの、このような現象は NC を用いたペーストでは観察されなかった。