

ステンレススラグ微粉末の添加が炭酸化養生したアルカリ活性材料の
圧縮強度と二酸化炭素固定量に及ぼす影響

東北大学 学生会員 ○音田大翔 正会員 皆川 浩 宮本 慎太郎 久田 真
JFE スチール (株) 正会員 田 恵太 松永 久宏

1. 研究の背景と目的

カーボンニュートラルの達成に向けて、建設材料の分野でも各種の検討が行われている。コンクリート分野では、製造時における二酸化炭素排出量の多いポルトランドセメントの使用量を減じたり、結合材を高炉スラグ微粉末などの産業副産物で代替した硬化体（アルカリ刺激剤を添加させることによって硬化させるアルカリ活性材料、以下AAM）が事例として挙げられる。その他にも、 γ -2CaO $\cdot$ SiO₂ (γ -C₂S) をポルトランドセメントに混和して硬化体を炭酸化養生することで、二酸化炭素を硬化体内に固定化する技術¹⁾もある。後者の技術は、二酸化炭素が γ -C₂S と反応して炭酸塩として硬化体内に固定化され、空隙を閉塞することで硬化体の圧縮強度の増加に寄与する²⁾ものである。

ステンレススラグはこの γ -C₂S を含有することが知られている。以上を踏まえ、本研究ではステンレススラグ微粉末（以下、SLS）を添加した高炉スラグ微粉末を主結合材とする AAM 硬化体を炭酸化養生し、その圧縮強度、細孔構造および二酸化炭素固定量について評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

結合材として高炉スラグ微粉末 (GB, 密度 2.90 g/cm³) とステンレススラグ微粉末 (SLS(770), SLS(1450), SLS(5340)) を用いた。SLS(770), SLS(1450), SLS(5340) の特性として主要な化学組成、密度および比表面積を表-1 に、AAM ペーストの配合を表-2 に示す。刺激剤は 48 %水酸化ナトリウム溶液 (48 %NaOH) を用いた。また、凝結調整剤 (A₁) を結合材の質量に対して 0.17 %添加した。

2.2 供試体の作製

結合材と 48 %NaOH, A₁ を混和した練混ぜ水をプラスチック製容器に順次投入し、ハンドミキサーにて 5 分間練り混ぜた。練混ぜ後、20 × 20 × 80 mm のアクリル製型枠に AAM ペーストを打ち込み、24±2 時間後に脱型した。脱型した供試体は湿式カッターで 20 × 20 × 20 mm と 20 × 20 × 5 mm, 20 × 20 × 1 mm の寸法に成型し、40 °C・43 %rh の環境下で気中養生、または 40 °C・43 %rh・CO₂ 濃度 20 %の環境下で炭酸化養生をそれぞれ材齢 7 日まで行い、その後 20 °C・58 %rh の環境下で材齢 28 日まで気中養生を行った。

2.3 測定項目と測定方法

(1) CO₂ 固定量

20 × 20 × 1 mm の AAM ペースト供試体について、材齢 1 日（炭酸化養生前）および 7 日（炭酸化養生後）において試料を採取し、24 時間ごとの質量変化率が 0.1 %

表-1 ステンレススラグ微粉末の特性

種類	T.Fe (%)	SiO ₂ (%)	Cl (%)	CaO (%)	MgO (%)	その他成分 (%)	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
SLS(770)	4.8	19.3	<0.02	45.2	10.9	19.81	03.12	770
SLS(1450)	4.4	19.6	<0.02	45.8	12.1	18.22	3.12	1450
SLS(5340)	3.4	19.9	<0.02	46.6	12.5	17.81	3.40	5340

表-2 AAM ペーストの配合（空気量を除く）

水準	W/P	単位量(kg/m ³)						
		GB	SLS			48 % NaOH	W	A ₁
			770	1450	5340			
SLS0	43.5	1231	-	-	-	272	393	2.05
SLS(1450)10	43.5	1129	-	125	-	277	401	1.88
SLS(770)30	43.5	878	376	-	-	277	401	1.46
SLS(1450)30	43.5	878	-	376	-	277	401	1.46
SLS(5340)30	43.5	878	-	-	376	277	401	1.46
SLS(1450)50	43.5	635	-	635	-	281	406	1.06

*P=GB+SLS

以下になるまで減圧環境下で 20 °C で乾燥させた。その後、150 μm のふるいを全通するようにメノウ乳鉢で試料を粉砕した。この粉末試料に対して燃焼触媒酸化方式の全有機体炭素計 (TC) および燃焼-赤外線吸収方式の固体中炭素硫黄分析装置 (EMIA) を用いて試料中の炭素量を測定した。1 回あたりの分析に用いた試料量は約 50 mg で、TC は試料の加熱温度は 900 °C で炭素が検出されなくなるまで焼成し、EMIA は室温から 1100 °C まで昇温した。

(2) 圧縮強度

20 × 20 × 20 mm のペースト供試体を用い、他条件は JIS R 5201 に準じて、材齢 28 日における圧縮強度を測定した。

(3) 細孔径分布 (MIP)

水銀圧入式ポロシメーター (MIP) を用いて、AAM ペーストの細孔径分布を測定した。試料は材齢 28 日の 20 × 20 × 5 mm 供試体から 5 mm 角の試料を切出し、減圧環境下でアセトンに浸漬させて付着水を除去した後、7 日間真空乾燥させたものを使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 CO₂ 固定量

図-1 の SLS(1450)30 の EMIA の測定結果より、CaCO₃ の脱炭酸領域とされる 600～850 °C 以外でも炭素が検出された。また、TC の結果より求めた炭酸化養生前後の試料の炭素含有率の差は、SLS0 と SLS(1450)30 とでそれぞれ 2.83 %と 3.20 %であった。この差と MIP により得られたペーストの密度によって求めた SLS0 と SLS(1450)30 の CO₂ 固定量は、それぞれ AAM ペースト 1 m³ 当たり 約 260kg と約 290 kg となり、炭酸化養生によって CO₂ を AAM 硬化体内に固定することが確認できた。

キーワード アルカリ活性材料、高炉スラグ微粉末、ステンレススラグ、炭酸化養生、圧縮強度、二酸化炭素固定量

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻 TEL 022-795-7427

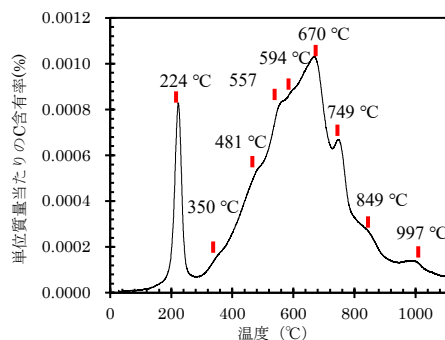


図-1 EMIAによるC含有率

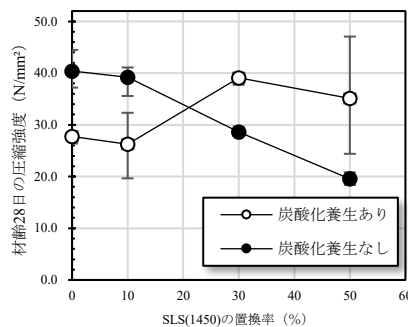


図-2 圧縮強度とSLS(1450)の置換率の関係

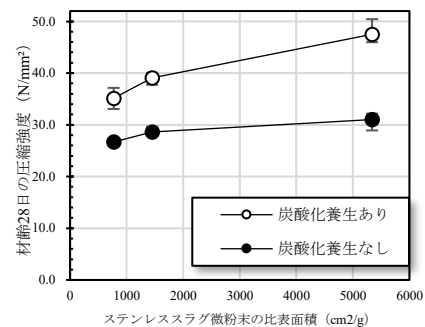


図-3 圧縮強度と比表面積の関係

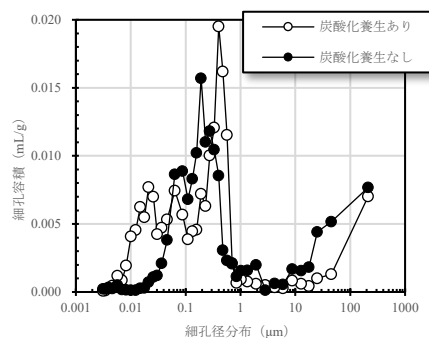


図-4 SLS0の細孔径分布

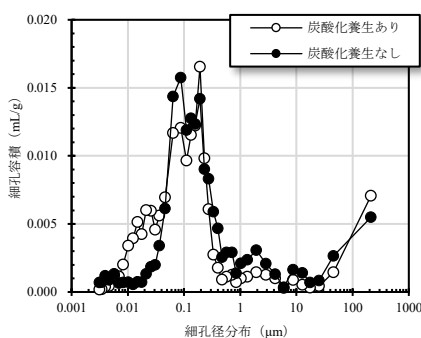


図-5 SLS(1450)30の細孔径分布

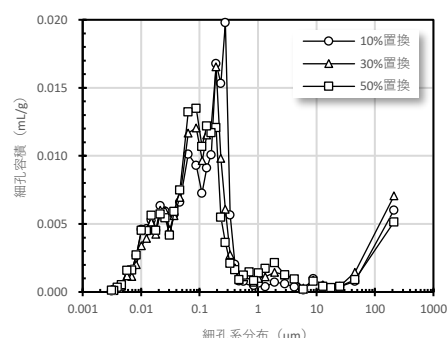


図-6 SLSの置換率と細孔径分布の関係

3.2 圧縮強度と空隙構造

図-2 に材齢 28 日の圧縮強度と SLS(1450)の置換率の関係を、図-3 に SLS を 30%置換したときの材齢 28 日の圧縮強度と SLS の比表面積の関係を示す。図-2 より、炭酸化養生なしのケースでは、SLS(1450)の置換率の増加に伴い圧縮強度が低下した。これは、SLS の水硬性が低いためと考えられる。一方、炭酸化養生したときの圧縮強度は、SLS(1450)の置換率が 30%の水準で最も高くなり、50%の水準ではばらつきはあるものの、炭酸化養生していないものよりも高くなった。また、図-3 より、SLS を添加して炭酸化養生を行った AAM ペーストの圧縮強度は SLS の比表面積の増加に伴い増加し、炭酸化養生により圧縮強度は 1.3~1.5 倍ほど増加した。

図-4 に炭酸化養生あり・なしの SLS0 の細孔径分布を、図-5 に炭酸化養生あり・なしの SLS(1450)30 の細孔径分布を、図-6 に炭酸化養生ありの場合の SLS の置換率と細孔径分布の関係をそれぞれ示す。図-4 より、SLS を添加していない SLS0 では、炭酸化養生によって 0.009~0.05 μm の微細な細孔径の細孔容積は増加しているが、0.3~0.6 μm の粗な細孔径の細孔容積も増加したため全細孔容積と細孔率も増加し、細孔構造が全体的に粗になる結果となった。一方、図-5 より、SLS(1450)30 では炭酸化養生によって細孔径分布が緻密な方向にシフトする結果となった。また図-6 より、SLS(1450)の置換率の増加に伴い、0.05~0.1 μm の細孔径の細孔容積が増加していることと 0.2~0.4 μm の細孔径の細孔容積が低下していることから、SLS(1450)の置換率が増加すると硬化体の組織が緻密になる結果となった。

既報²⁾では、高炉セメントのみを結合材とした硬化体の炭

酸化について検討し、Ca/Si の低い C-S-H の骨格が炭酸化によって変化して累積細孔量および粗大空隙を増大したとしている。本研究でも同様に、C-(A)-S-H の炭酸化で硬化体の組織が粗になるため、SLS(1450)の置換率が 0、10%において炭酸化養生によって圧縮強度が低下したと推察した。一方、SLS(1450)の置換率が 30~50%であれば、SLS の炭酸化によって生じた炭酸化合物が硬化体の緻密化に寄与し、圧縮強度は炭酸化養生によって向上すると考えられた。また、SLS の比表面積が増加すると、CO₂が空隙水に溶解込んで生じる炭酸イオンと SLS に含まれる γ -C₂S の接触頻度が高くなり、単位体積当たりの γ -C₂S の炭酸化が容易になって AAM 硬化体内の組織が緻密化し、圧縮強度の増進に寄与したと推察した。

4. 結論

TC の結果より、SLS の添加によらずアルカリ活性材料は炭酸化養生することで CO₂を硬化体内に固定すると考えられる。また、本実験の範囲においては、SLS の置換率を適正量（本研究の範囲では 30~50%）にすることによって、炭酸化養生により AAM 硬化体の圧縮強度を炭酸化養生していないものよりも増加させることができることが確認された。

参考文献

- 1) 宇城ら： γ -C₂S の炭酸化反応における水の影響とセメント水和物が共存した時の挙動，Cement Science and Concrete Technology, Vol. 68, pp. 186-191, 2014.
- 2) 原沢ら：異なる炭酸化環境が空隙特性および炭酸化生成物に与える影響，コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No. 1, pp. 808-813, 2014.