

収縮低減剤および MgO による高炉セメント C 種の中性化抑制効果

琉球大学 正会員 ○須田 裕哉 正会員 富山 潤
那覇市役所 石底 健太郎

1. 背景および目的

循環型社会および脱炭素社会の実現の観点からクリンカー比率を低減させた混合セメントの利用が求められている。混合セメントを使用したコンクリートは化学抵抗性、水密性、アルカリシリカ反応抑制などに優れるが、初期強度発現が遅く、中性化の進行が普通ポルトランドセメントに比べて早いといった点が挙げられる。また、近年では、混合セメント系材料における炭酸化収縮による体積変化が大きく、硬化体組織にひび割れを発生させ、その後の物質透過性を増加させることが報告されており¹⁾、供用期間中の炭酸化の進行によりコンクリート品質を低下させ、その後の中性化を促進させる可能性がある。炭酸化収縮は水和物の分解による構造変化が起点となっており、炭酸化による構造変化の抑制により混合セメント系材料を使用した硬化体品質、ひいては中性化抵抗性を向上させることができると考えられる。本研究では高炉スラグ微粉末の置換率を 70% とした C 種に相当する試製高炉セメントに収縮低減剤および膨張性材料として MgO を添加することで、セメント硬化体における気体の拡散に対する抵抗性と中性化進行を評価した。

2. 実験方法

(1) 使用材料・配合および炭酸化条件

供試体は普通ポルトランドセメントのみ (NC)、NC において高炉スラグ微粉末を内割で 70%置換した試製高炉セメント C 種 (BC)、ポリアルキレングリコール系誘導体を主成分とした収縮低減剤 (SR) を BC においてセメント質量に対し、1%添加 (BC-SR1%)、3%添加 (BC-SR3%)、反応性 MgO を BC に 15%内割で添加 (BC-MgO) した供試体を作製した。供試体はペーストとし、水結合材比は 55%とした。また初期養生として飽和水酸化カルシウム溶液中で 28 日間水中養生を行った。初期養生後、飽和塩として NaBr を用いて 20℃環境下で相対湿度 58%に調湿したデシケーター内で 56 日間静置した。炭酸化は乾燥時と同じ温湿度環境で、CO₂ 濃度 5%の促進環境で炭酸化させた。炭酸化期間は 0, 7, 28, 56, 91 日とした。

(2) 分析概要

中性化深さの測定では、φ50×100mm の供試体を水中養生 28 日後に高さ 100mm の半分から切断し切断面以外をアルミテープでシールした。その後、CO₂ インキュベータで促進炭酸化を行い、炭酸化 7, 28, 56, 91 日後に供試体を割裂し、中性化深さを測定した。酸素の拡散試験の測定は 20×80×4mm の供試体で行い、炭酸化前後の酸素の拡散係数を求めた。熱重量・示差熱測定では、供試体を 90μm 以下に粉碎後、試料を常温から 1000℃まで強熱し、各温度域の重量変化を測定した。また、CHN 元素分析装置より、測定された炭素量から炭酸化により固定化された CO₂ 量を求めた。さらに、炭酸化前後の供試体を 5mm 程度に粗砕し、鏡面研磨を行い、研磨面に対して走査電子顕微鏡による反射電子像の観察を行った。観察された画像に対して二値化処理を行い、空隙率を算出した。

3. 実験結果および考察

(1) 中性化速度係数および酸素の拡散係数

表-1 に中性化深さの結果より求めた各供試体の中性化速度係数を示す。BC は NC と比べて中性化速度係数は大きくなったが、SR および MgO を添加することで BC よりも中性化速度係数を低減することができた。図-1 に酸素の拡散係数の結果

表-1 中性化速度係数

供試体の種類	中性化速度係数(mm/√day)
NC	1.66
BC	2.84
BC-SR1%	2.13
BC-SR3%	1.98
BC-MgO	1.82

キーワード 中性化, 酸素の拡散係数, 収縮低減剤, MgO, 空隙率

連絡先 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町線千原 1 琉球大学 工学部 TEL 098-895-8570

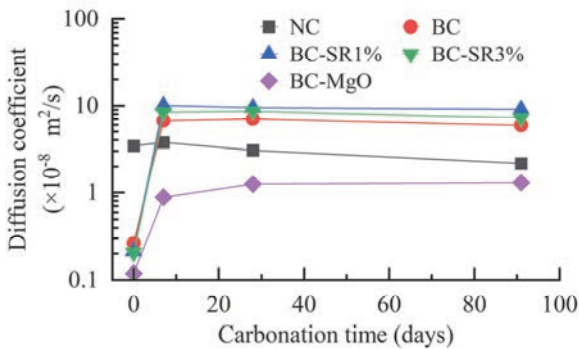


図-1 酸素の拡散係数の経時変化

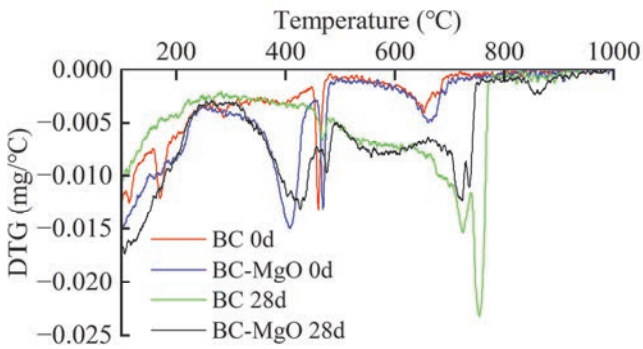


図-2 DTG 曲線

を示す。炭酸化が進行することで高炉スラグ微粉末を置換した BC シリーズは拡散係数が大きくなった。SR の添加による酸素の拡散係数の低減効果は見られなかったが、MgO を添加すると、炭酸化前後で拡散係数は NC よりも小さくなった。

(2) DTG 曲線

図-2 に DTG 曲線を示す。凡例の数字は炭酸化日数を示す。300-400°C域において、BC-MgO 系では大きなピークが確認でき、炭酸化 0 日目から 28 日目になるとピークは高温側へシフトした。Dung.et al は、400°C域ではブルーサイトやマグネシウム系の炭酸塩鉱物の脱水、脱炭酸によるピークが存在し、ハイドロマグネサイトが生成するとピークが高温側へ位置することを示している²⁾。このことから、BC-MgO ではブルーサイトの炭酸化が進みマグネシウム系の炭酸塩鉱物が生成したと考えられる。さらに、550°C-800°C域では炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムの脱炭酸のピークが示されており、炭酸化 28 日の BC と BC-MgO を比較すると 700°C付近のカルサイトのピークが BC-MgO では BC よりも小さかった。このことから、BC-MgO ではカルシウム系の水和物の炭酸化を抑制している可能性がある。

(3) 炭酸化前後の空隙の変化および CO₂ 固定量

図-3 に反射電子像を二値化処理により抽出した炭酸化前後の空隙部を示す。図の赤色部が抽出した空隙であり、BC-MgO は BC と比べ空隙が少ない。また、表-2 に二値化処理で算定した炭酸化前後の空隙率と CHN 元素分析装置により定量した炭酸化後の CO₂ 固定量を示す。BC の空隙率は炭酸化後に増加したが、BC-MgO は炭酸化前後で大きな変化はなかった。CO₂ 固定量は BC と BC-MgO で差がほとんどなかったが、図-2 の DTG 曲線で BC-MgO は BC と比較してカルシウム系の炭酸塩鉱物の生成量が少なかったことから、BC-MgO ではマグネシウム系の炭酸塩鉱物が生成していると考えられる。

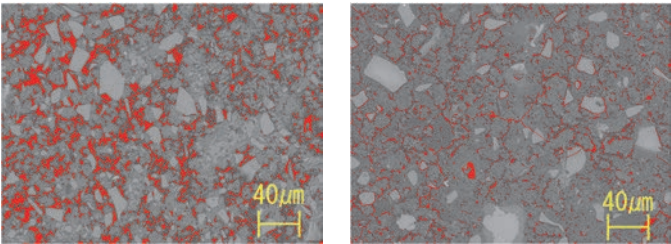
4. まとめ

混合セメントに収縮低減剤および反応性 MgO を添加すると中性化抑制に効果があることが分かった。また、反応性 MgO を添加した供試体では炭酸化による空隙率の増加を MgO の炭酸化により抑制したことで気体の拡散に対する抵抗性が向上し、これらが中性化の進行を抑制した要因と推察された。

参考文献

1) Dutzer, V.et al.: The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.123, pages 105795, Sept.2019

2) N.T. Dung.et al.: Formation of carbonate phases and their effect on performance of reactive MgO cement formulations, Cement and Concrete Research, Vol.125, pages 105894, Sept.2019



(a)BC 炭酸化 28 日目 (b)BC-MgO 炭酸化 28 日目
図-3 反射電子像により抽出した空隙部 (倍率 500 倍)

	空隙率 (%)		CO ₂ 固定量 (%)
	炭酸化前	炭酸化後	
BC	18.3 ±5.1	25.8 ±7.6	20.5
BC-MgO	6.0 ±2.1	5.3 ±4.2	21.8