

収縮低減による混合セメント系材料の中性化抑制技術の開発

Development of carbonation control method for supplementary cementitious materials by reducing shrinkage

琉球大学 工学部工学科 社会基盤デザインコース 准教授 須田裕哉

(研究計画ないし研究手法の概略)

循環型社会およびカーボンニュートラルの実現の観点からクリンカ比率を低減させた混合セメントのより一層の利用が求められているが、普通ポルトランドセメントに比べて中性化が早いという点から混合セメントの利用の拡大には至っていないのが現状である。近年では、混合セメント系材料では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ため、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る可能性が考えられている。特にセメント硬化体に生じる炭酸化収縮はC-S-Hの炭酸化の寄与が大きく、炭酸化によってC-S-Hの構造が変化し、それによるミクロな収縮がマクロな体積変化挙動に影響を及ぼしていることがこれまでの研究から明らかになっている。これらC-S-Hの構造変化を起点として、炭酸化後の供試体の気体の拡散係数が増加することが確認されており、中性化の進行を促進させる可能性も示唆されている。

本研究では、炭酸化によるC-S-Hの構造変化挙動を抑制することにより混合セメント系材料の中性化抵抗性を向上させることが期待できると推測し、収縮低減剤および膨張性材料であるMgOを混和材の置換率の高いC種に相当する混合セメント系材料に添加することで、セメント硬化体内における炭酸化収縮の抑制効果と中性化進行を評価した。

収縮低減材料として収縮低減剤と膨張性材料を使用した。膨張性材料として反応性MgOを用いた。想定する抑制メカニズムは、反応性MgOの炭酸化により生成するMg系の炭酸塩鉱物の生成により体積増加が生じるため、炭酸化によるC-S-Hの構造変化の影響を相殺できる可能性が考えられる。本研究では、MgOの炭酸化の進行状況を調査するとともに炭酸化によるセメント硬化体の組織構造の変化を調査した。

実験概要

材料は普通ポルトランドセメント(OPC)、混和材として高炉スラグ微粉末(GGBFS)、炭酸化による収縮を抑制することを目的として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)、炭酸化した際の体積膨張により炭酸化収縮を相殺することを目的として反応性MgO(MgO)を使用した。GGBFSは石こうを内割で3.62%添加した。試料は普通ポルトランドセメントのみ(NC)、OPCにGGBFSを内割で70%置換した試製高炉セメントC種(BC)、BCの配合でセメント質量に対しSRを1%水に置換(BC-SR1%)、3%水に置換(BC-SR3%)、BCにMgOを15%内割で添加した試料を作製した。供試体はペーストとし、水結合材比は55%、練混ぜ水はイオン交換水を使用した。材齢1日で供試体を脱型し、飽和水酸化カルシウム溶液中で材齢28日まで水中養生を行った。その後、飽和塩類を用いて20℃環境下で相対湿度60%に調湿したデシケータ内で供試体を56日間静置した。飽和塩類は硝酸マグネシウム六水和物を使用し、デシケータ内にCO₂吸収剤としてソーダ石灰を入れた。炭酸化は乾燥時と同じ温湿度環境で、CO₂インキュベータを使用してCO₂濃度5%の促進環境下で炭酸化させた。炭酸化期間は0、7、28、56、91日とした。

測定項目

接触型変位計を用いて供試体のひずみを測定した。乾燥前後および炭酸化時の供試体について、1 供試体につき 4 箇所（裏表長手方向 2 箇所）、5 体の供試体について測定を行い、平均値を測定結果とした。中性化深さは、炭酸化 7、28、56、91 日後に供試体を割裂し、割裂面に 1%フェノールフタレイン溶液を吹きかけ、呈色しない領域の長さを測定した。測定した中性化深さから中性化速度係数を算出した。酸素の拡散係数試験の測定は、乾燥後の供試体を型枠にはめ込みシリコン系の接着剤で接着した。その後、型枠を境に酸素側と窒素側セルで挟み、酸素ガスと窒素ガスを等圧等流量で流し、流出した窒素ガス中の酸素濃度を測定することで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 90 μm 以下に粉碎後、試料を常温から 1000 $^{\circ}\text{C}$ 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 CO_2 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。

（実験調査によって得られた新しい知見）

（長さ変化）

図-1 に炭酸化による各供試体の質量変化の経時変化を示す。各供試体において質量の増加は CO_2 の固定によるものだと考えられる。NC は炭酸化によって質量が大幅に増加したが、高炉スラグ微粉末を置換した供試体はどれも質量変化に差はほとんどなく、NC と比較して小さい値となった。高炉スラグ微粉末を置換するとセメント硬化体中の Ca 源が減少するため、NC と比べ CO_2 の固定量が少なくなるためだと考えられる。図-2 に炭酸化収縮ひずみの経時変化を示す。SR の添加により炭酸化による収縮ひずみが僅かに抑制され添加率が大きいほど抑制はされた。MgO を添加した場合、BC、NC と比較して炭酸化による収縮ひずみが大幅に抑制された。

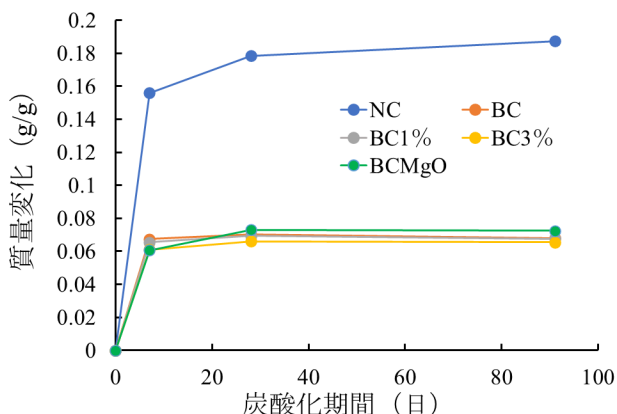


図-1 中性化深さの経時変化

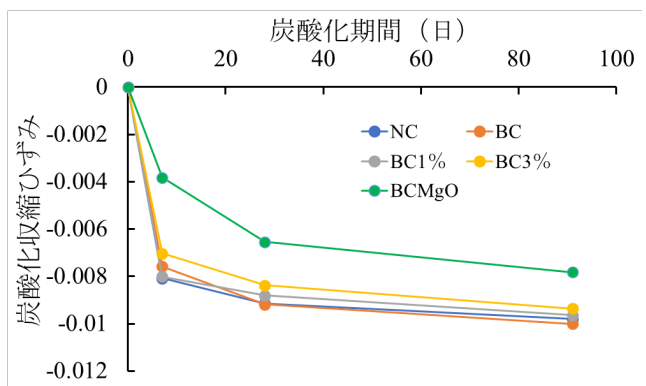


図-2 炭酸化収縮ひずみの経時変化

（中性化深さ）

図-3 に中性化深さの経時変化を示す。炭酸化 91 日の BC は NC の 2 倍程度中性化が進行していた。炭酸化 91 日の SR を添加した供試体は BC と比較して中性化が抑制され、添加率が大きいほど抑制された。BC-MgO を添加した供試体では中性化は NC と同程度まで抑制さ

れた。表-1 に各供試体の中性化速度係数を示す。中性化深さの結果と同様に SR と MgO を添加することで BC と比較して中性化速度は低減された。

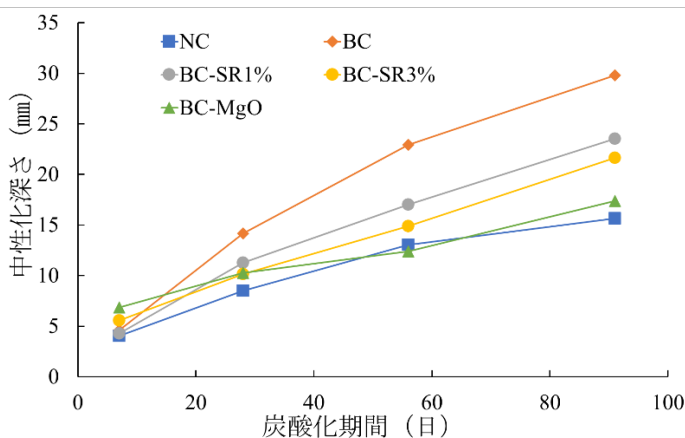


図-3 中性化深さの経時変化

表-1 中性化速度係数

供試体の種類	中性化速度係数 ($\text{mm}/\sqrt{\text{day}}$)
NC	1.66
BC	2.98
BC-SR1%	2.32
BC-SR3%	2.12
BC-MgO	1.82

(酸素の拡散試験)

図-4 に酸素の拡散係数の結果を示し、表-2 に炭酸化 0 日目の拡散係数を基準 (1.0 倍) とした時の各供試体の炭酸化期間における拡散係数の比を示す。炭酸化が進行することで NC の拡散係数は僅かに小さくなり、高炉スラグ微粉末を置換した BC シリーズは炭酸化により拡散係数が大きくなった。NC の拡散係数が僅かに小さくなった理由として、炭酸カルシウムの生成による空隙の充填効果が C-S-H の炭酸化による空隙の粗大化や多孔化の影響により相殺されたものと考えられる。BC シリーズでは C-S-H の炭酸化による収縮の影響が炭酸カルシウムの空隙の充填効果を大きく上回り、空隙が粗大化し酸素の拡散係数が大きくなったと考えられる。SR 添加による酸素の拡散係数の低減効果は確認できなかったが、MgO を添加した場合、炭酸化により拡散係数が大きくなったものの、炭酸化前後に関わらず NC の拡散係数よりも小さい値となった。このことから MgO を添加した供試体では NC よりも組織が緻密になっていると推察される。

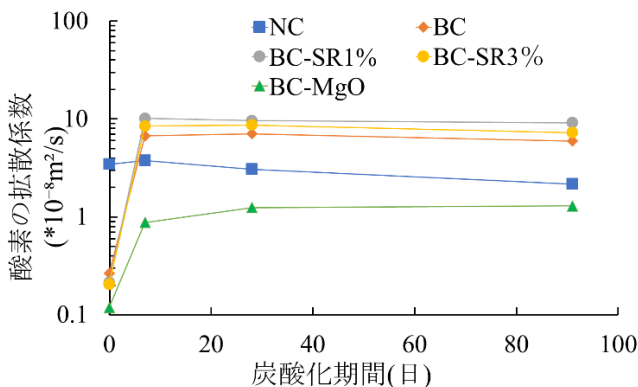


図-4 酸素の拡散係数の経時変化

表-2 炭酸化 0 日目を基準とした酸素の拡散係数比の経時変化

	0 日	7 日	28 日	91 日
NC	1.0	1.1	0.9	0.6
BC	1.0	25.3	26.5	22.4
BC-SR1%	1.0	47.3	44.8	42.7
BC-SR3%	1.0	41.2	42.2	35.2
BC-MgO	1.0	7.4	10.5	10.9

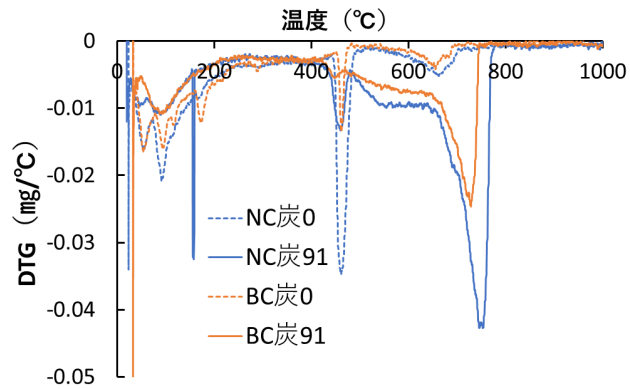


図-5 NCおよびBCの炭酸化0日、91日目のDTG曲線

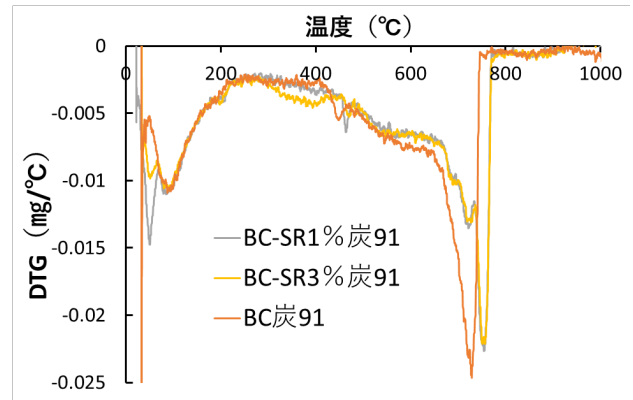


図-6 BC, BC-SR1%, BC-SR3%の炭酸化91日目のDTG曲線

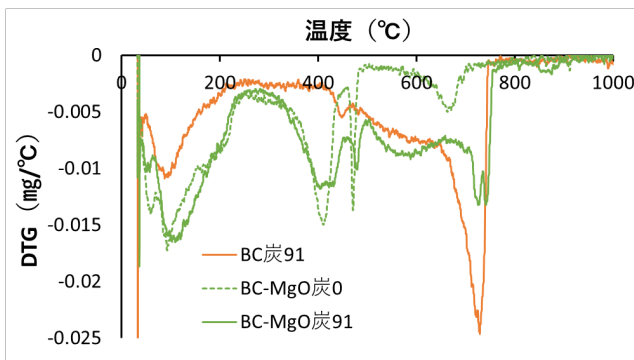


図-7 BC-MgO炭酸化0日、91日、BC炭酸化91日目のDTG曲線

表-3 炭酸化前後のCO₂固定量

供試体	CO ₂ 固定量 (%)	
	炭酸化前	炭酸化後
NC	3.1	37.5
BC	2.2	20.5
BC-MgO	3.1	21.8

(熱重量・示差熱測定およびCHN元素分析装置)

図-5、6、7にTG-DTAにより取得したDTG曲線を示す。ここで炭0とは炭酸化期間0日目を示す。すべてのDTG曲線で450°C域では水酸化カルシウムの脱水ピークが示されており、550°C~800°C域では炭酸カルシウムの脱炭酸のピークが示されている。図-6について、BCとSRを添加した供試体では炭酸化後のDTG曲線に大きな違いは見られなかった。図-7では、炭酸化91日目のBCとBC-MgOの水酸化カルシウムのピークを比較するとBC-MgOのほうが大きいことが分かる。このことからMgOを添加したことで水酸化カルシウムの炭酸化を抑制できたと考えられる。さらに、炭酸化91日のBCとBC-MgOの炭酸カルシウムのピークを比較するとBC-MgOのピークが小さいことから、BC-MgOでは炭酸カルシウムの生成を抑制している。

400°C域におけるBC-MgOの炭酸化0日目と91日目のピークを比較すると炭酸化0日目はピークが一つに対して91日目はピークが二つあることが分かる。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、ヒドロマグネサイトやヒドロタルサイトが生成するとピークが高温側へ位置する。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。

表-3にCHN元素分析装置により検出した各供試体の炭酸化前後のCO₂固定量を示す。炭酸化前後のCO₂固定量の変化について、図-1に示した炭酸化による質量変化と同様の傾向を示し、NC、BC、BC-MgOのいずれも炭酸化によりCO₂の固定量は増加し、NCはBC、BC-

MgO と比較して炭酸化後の CO₂ 固定量は大きな値を示した。炭酸化後の BC-MgO の CO₂ 固定量は BC と同程度となったが、図-7 で示したように、BC-MgO は BC と比較してセメント水和物の炭酸化による炭酸カルシウムの生成が抑制されていることから、BC-MgO では Ca(OH)₂ や C-S-H のほかに MgO が炭酸化して、水和炭酸マグネシウムやハイドロタルサイトを生成している可能性が考えられる。

(走査型電子顕微鏡観察)

図-8 に走査型電子顕微鏡による反射電子像を示す。観察像の赤色の部分は二値化処理により抽出した空隙部を示す。BC-MgO は炭酸化前後で BC と比べ空隙がかなり少ないことが分かる。また、同図に反射電子像の二値化処理により求めた炭酸化前後の空隙率を示す。BC が炭酸化後に空隙率が大きくなったのに対して、BC-MgO は炭酸化前後で空隙率に変化がほとんどないことが分かる。

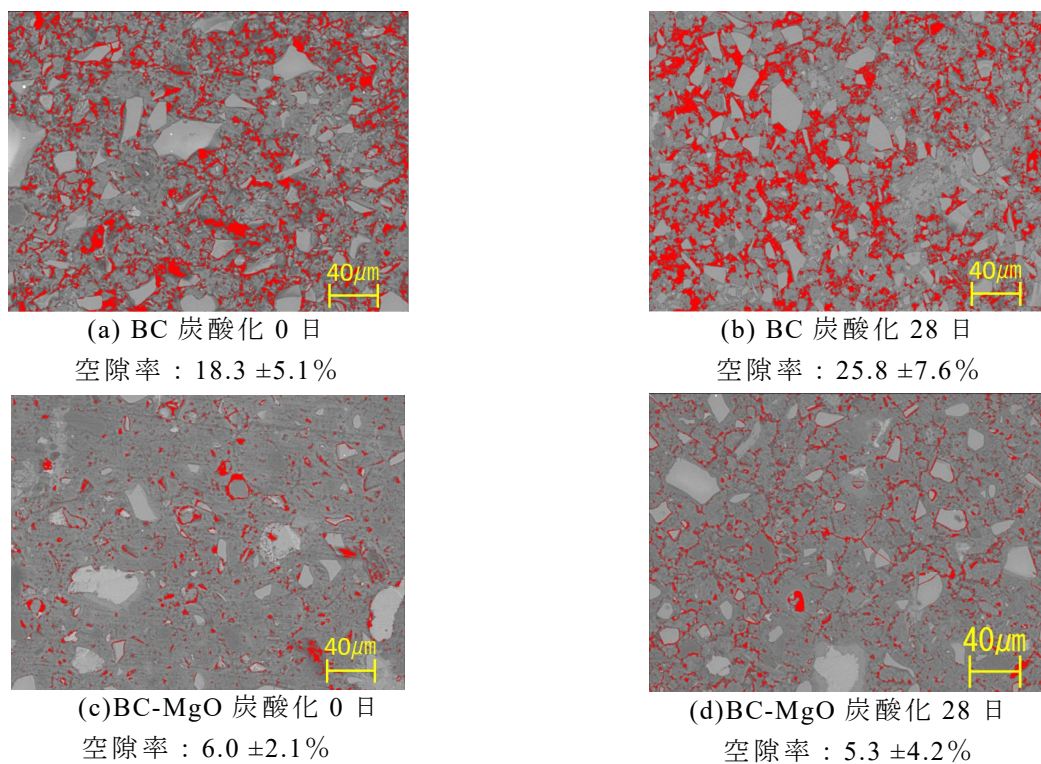


図-8 反射電子像と二値化処理により抽出した空隙部 (観察倍率 500 倍)

まとめ

本研究では、収縮低減材料および膨張性材料を試製した高炉セメント C 種に添加することで、セメント硬化体内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。その結果、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。

(発 表 論 文)

須田裕哉、石底健太郎、富山潤：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、土木学会全国大会第 78 回年次学術講演会、第 V 部門、2023