

高炉スラグ微粉末を主体としたペーストの 炭酸化に関する実験的検討

Experimental Study on Carbonation of Paste Containing a Large Amount of Ground Granulated Blast Furnace Slag

R&D センター 坂本 遼 RYO SAKAMOTO
R&D センター 佐々木 亘 WATARU SASAKI
R&D センター 小宮 克仁 KATSUHIKO KOIMYA

建設産業において、CO₂ 排出量の低減を目的として、コンクリート用混和材に産業副産物である高炉スラグ微粉末（BFS）を利用する機運が高まっている。本報では、セメントを使用せず、高炉スラグ微粉末を主体としたペーストの水結合材比の違いが、圧縮強度や炭酸化に与える影響について実験的検討を行った。その結果、低水結合材比条件とすることで炭酸化抵抗性を確保できることが分かった。また、既往研究との比較より、セメントに BFS を高置換した条件と同じように炭酸化を評価できることが推察された。

キーワード：高炉スラグ微粉末、水結合材比、炭酸化、XRD 分析

In the construction industry, there is a growing trend to use ground granulated blast furnace slag (BFS), an industrial by-product, as an admixture for concrete to reduce CO₂ emissions. In this study, we experimentally investigated the effect of different water-binder ratios on compressive strength and carbonation of pastes that are mainly made of ground granulated blast furnace slag without using cement. As a result, it was found that carbonation resistance can be secured by using low water-binder ratio conditions. Additionally, a comparison with previous studies suggested that carbonation could be evaluated in the same way as when high amounts of BFS are substituted for cement.

Key Words: Ground Granulated Blast Furnace Slag, Water binder ratio, Carbonation, XRD analysis

1. はじめに

建設産業において、CO₂ 排出量の低減を目的に、コンクリート用混和材に産業副産物である高炉スラグ微粉末（以下、BFS）を利用する機運が高まっている。BFS の利用は、その使用量などの条件によっては炭酸化進行が容易になること、炭酸化後の空隙構造が粗大化することが明らかとなっている¹⁾。

筆者らは、使用材料由来の CO₂ 排出量を削減したコンクリートの実用化に向け、ポルトランドセメント（以下、セメント）を用いないコンクリートにて、水結合材比（以下、W/B）が低い条件を中心に様々な検討を進めている^{2,3)}。本研究では、セメントを使用せず結合材に多量の BFS を使用したペーストを用いて、W/B の違いが炭酸化に与える影響について実験的な検討を行った。

2. 試験概要

（1）使用材料および配（調）合

使用材料を表-1 に示す。BFS には高炉スラグ微粉末 6000（以下、B6）と 4000（以下、B4）を使用した。結合材には BFS の他にシリカフューム（以下、SF）と膨張材（以下、Ex）を用い、容積比率を BFS : SF : Ex = 82.5 : 15 : 2.5 とした。W/B は表-2 に示す 9 水準とした。なお、本報では B6 を用いた検討を基本とし、B4 は W/B が 40% の条件のみに用いた。また、化学混和剤を W/B に応じて表-2 に示す添加量で使用した。練混ぜは JIS R 5201 に準拠した容量 5L のモルタルミキサで行い、練混ぜ量は 1 バッチあたり 0.9L とした。練混ぜ時間は W/B が 15、20% では 6 分間、その他の W/B 条件では 3 分間とした。なお、W/B が 50、55% の条件でブリーディン

表-1 使用材料

記号	種類	物性値
W	上水道水	-
結合材 B	BFS	B6 高炉スラグ微粉末 (石膏入り)
		密度: 2.87g/cm ³ , 比表面積: 5,810cm ² /g
	B4	密度: 2.88g/cm ³ , 比表面積: 4,470cm ² /g
	SF	シリカフューム
化学混和剤	Ex	膨張材
	SP1	高性能 AE減水剤
	SP2	高性能 減水剤

表-2 W/B と化学混和剤の添加量

W/B [%]	55	50	45	40	35	30	25	20	15
SP1 [B×%]	-	-	-	0.50	0.60	0.75	0.75	0.90	-
SP2 [B×%]	-	-	-	-	-	-	-	-	1.10

表-3 試験概要

試験項目	養生条件	材齢／ 促進期間	W/B[%]									
			55	50	45	40	35	30	25	20	15	
圧縮強度	20℃封かん	7日	○		○	○	○		○		○	
	標準水中	28日	○		○	○	○		○		○	
	材齢28日まで標準水中， 以降は20℃，RH60%	56日	○		○	○	○		○		○	
	標準水中	91日	○		○	○	○		○		○	
	蒸気養生	11日	○		○	○	○		○		○	
炭酸化 深さ	材齢4週まで標準水中養生を実施。 その後，20℃，RH60%環境で気中養生を実施。材齢7週に促進面以外の面にアルミテープを張付け，材齢8週から促進炭酸化養生（CO ₂ 濃度5%，20℃，RH60%）を開始。	0週	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		1週	◎※	○	◎※	○	◎※	○	◎※	○	◎※	
		4週	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		8週	●	○	○	○	○	○	○	○	○	
		13週	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	蒸気養生後，20℃，RH60%環境で気中養生を実施。材齢3週に促進面以外の面にアルミテープを張付け，材齢4週から促進炭酸化養生を開始。	4週	◎※	○	◎※	○	◎※	○	◎※	○	◎※	
示差熱 熱重量 分析	20℃封かん	1，3，7日	○								○	
	標準水中	28日	○								○	

●: 促進6週で測定を実施 ◎: XRD分析を併せて実施 ※: pH測定を併せて実施

グが確認されたため、練混ぜ終了後から 30 分おきに匙を用いて練返しを行い、ブリーディングが見られなくなった後、供試体を作製した。

(2) 実験概要

各試験の概要を表-3 に示す。全ての供試体において、打込み完了から材齢 7 日まで 20℃封かん養生とし、その後は各試験に応じて養生を変更した。蒸気養生は、材齢 7 日で脱型後すぐに開始し、温度条件は昇温速度 15℃/h、最高温度 90℃で 48 時間保持、降温速度 2.5℃/h とした。

a) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、φ 50×100mm の円柱供試体を用いて JIS A 1108 に準じて行った。試験は W/B が 15, 25, 35, 40, 45, 55% の試料で行い、W/B と圧縮強度との関係を確認した。供試体の養生方法は表-3 に示す条件とし、材齢 7, 28, 56, 91 日および蒸気養生後に試験を行った。

b) 促進炭酸化試験

促進炭酸化試験は、促進 1～8 週の測定には φ 50×50mm の円柱供試体を、促進 13 週の測定には φ 50×100mm の円柱供試体を用いて行った。φ 50×50mm の供試体は φ 50×100mm の型枠の高さ半分まで試料を打込む方法で作製した。試験時に表面をアルミテープで覆わず開放する面 (以下、促進面) は打込み底面とし、炭酸化の促進条件は CO₂ 濃度 5%, 20℃, RH60% とした。供試体の養生条件は表-3 に示す通りであり、促進炭酸化開始前の養生 (以下、前養生) 条件は、標準水中養生または蒸気養生を実施した後に気中養生を行った 2 条件とし、それぞれ材齢 8 週, 4 週から促進炭酸化を開始した。

蒸気養生は、前養生条件および圧縮強度が炭酸化に与える影響を確認することを目的に実施した。

所定の促進期間で供試体の割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、供試体表面から赤紫色に呈色した部分までの距離を測定した。5mm ごとに 9 か所、2 つの面で合計 18 か所測定し、平均値を炭酸化深さとした。

また、前養生に含まれる気中養生期間中の炭酸化の確認を目的に、材齢 4 週まで標準水中、材齢 8 週まで 20℃, RH60% の気中養生を行った 4 cm×3 cm×2cm の供試体の炭酸化深さも測定した。材齢 8 週に割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、打込み面以外の表面から赤紫色に呈色した部分までの距離を 5mm ごとに測定し、その平均値を炭酸化深さとした。なお、供試体表面に発生したひび割れを介して炭酸化した様子が見られた場合はその箇所を測定範囲から除いた。

c) pH 測定

pH 測定は表-3 に示す条件で行い、前養生条件の違いによる影響および炭酸化領域の pH の確認を目的とした。試料は促進炭酸化養生を行ったペーストの炭酸化領域およびフェノールフタレイン溶液の噴霧で呈色した箇所から採取し、呼び寸法 150μm の網ふるいを全量通過する大きさまで粉砕した。その粉末試料を用いて固形分濃度 10% の懸濁液を作り、30 分間攪拌をした後、ガラス電極を用いて pH を測定した。

d) 示差熱重量分析

示差熱重量分析の対象は水酸化カルシウム (以下、CH) とし、脱水分解による質量減少から CH の定量値を算出した。W/B が 15, 55%, 材齢 1, 3, 7 日 (20℃封かん), 28 日 (標準水中) の計 8 条件で試験を行い、水

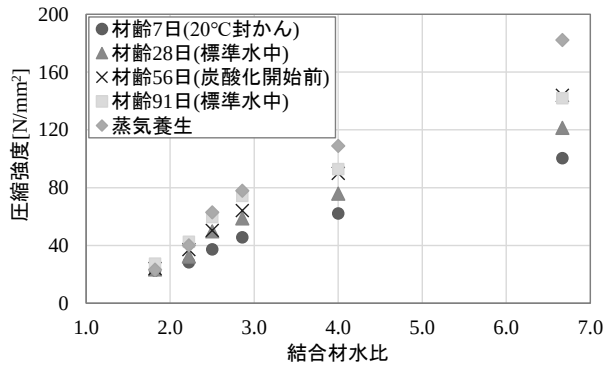


図-1 圧縮強度試験結果

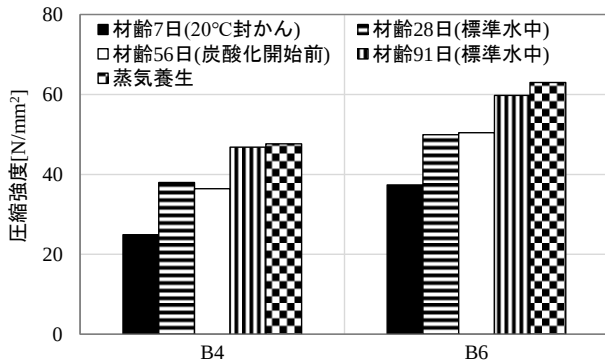


図-2 圧縮強度の比較試験結果

和反応で生成した CH 量の確認を目的とした。供試体は密閉袋にペーストを打込んで作製した。所定の材齢に粗粉碎をして、アセトンに 24 時間浸漬し、40℃環境で 24 時間乾燥させた後、メノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎して得た粉末試料を使用した。10℃/min で室温から 1,000℃まで昇温させ、測定中の N₂ 流量は 100ml/min とした。

e) XRD 分析

XRD 分析は表-3 に示す 6 条件で行い、炭酸カルシウムの結晶構造の確認を目的とした。試料は炭酸化領域から採取し、d) 示差熱重量分析と同様の手順で作製した粉末試料を用いた。分析条件はターゲット CuK α ，管電圧 40kV，管電流 7.5mA，走査範囲 $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ ，ステップ幅 0.02° とした。

3. 実験結果および考察

(1) 圧縮強度試験

BFS に B6 を使用した条件の結合材水比と圧縮強度との関係を図-1 に示す。結合材水比が高いほど、すなわち、W/B が低いほど圧縮強度が高い結果となり、緻密な組織が形成されていると考えられた。つぎに、W/B が 40%，BFS に B4 または B6 を用いた条件の圧縮強度試験結果を図-2 に示す。B6 を使用したほうが圧縮強度は高い結果となり、BFS の比表面積が大きいと圧縮強度が高くなる傾向を確認した。

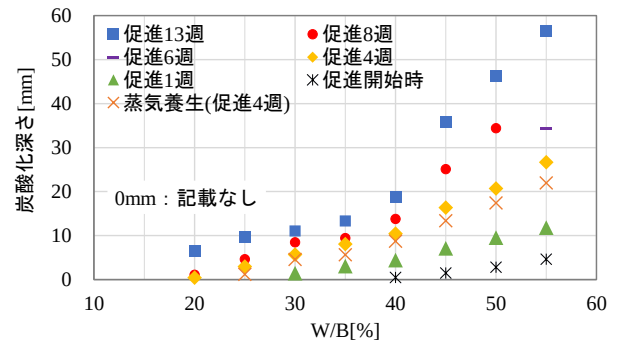
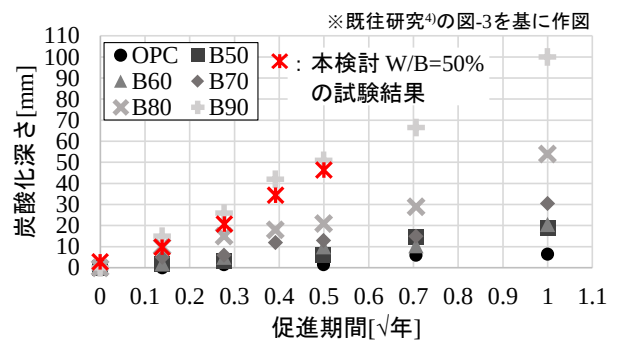


図-3 炭酸化深さの測定結果

図-4 既往研究⁴⁾との比較

(2) 促進炭酸化試験

B6 を用いた条件の炭酸化深さの測定結果を図-3 に示す。セメントを使用した一般的なコンクリートと同じように、W/B が低いほど炭酸化は進行しにくいことが分かり、緻密な組織を形成していると考えられる。W/B が 15%では促進期間 13 週において炭酸化は認められず、低 W/B 条件とすることで炭酸化の進行を抑制できることが示唆された。

大村ら⁴⁾は、W/B が 50%，BFS 置換率が 50～90%のコンクリートで、BFS 置換率の増加に伴い中性化深さも増加する傾向を報告している。その中性化深さと本検討の W/B が 50%供試体の炭酸化深さとの比較を図-4 に示す。促進前の養生方法などが異なる条件での比較になるが、BFS を 90%置換した条件と同様に炭酸化を評価できることが推察された。

促進開始時、すなわち、気中養生期間における炭酸化の進行は、図-3 (凡例：促進開始時) に示すように、W/B が 40%以上の条件で確認された。気中養生を行った室内の CO₂ 濃度は測定しておらず、その正確な数値は不明であるが、自然環境と同程度の CO₂ 濃度の条件において、短期間で炭酸化が進行した。

つぎに、材齢 56 日 (促進開始時) および蒸気養生後の圧縮強度と炭酸化深さとの関係をそれぞれ図-5、図-6 に示す。両者には相関性があり、圧縮強度が高いほど炭酸化は進行しにくいことが分かった。つぎに、W/B

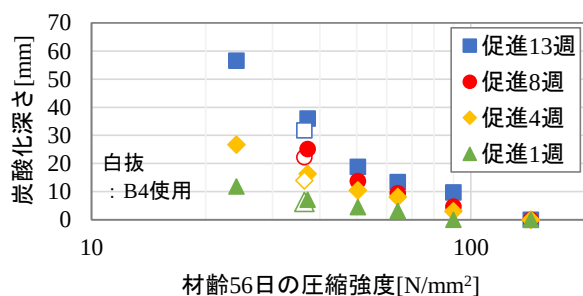


図-5 圧縮強度と炭酸化深さとの関係
(前養生：標準水中養生)

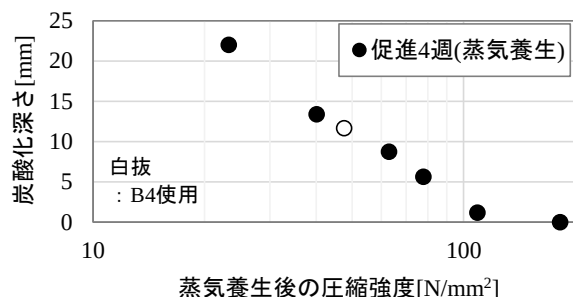


図-6 圧縮強度と炭酸化深さとの関係
(前養生：蒸気養生)

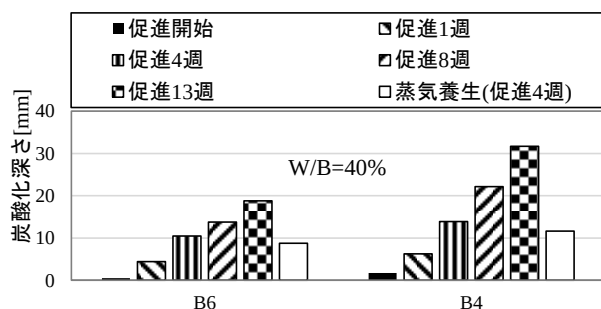


図-7 炭酸化深さの比較(同 W/B)

が 40%，BFS に B6 または B4 を用いた条件の炭酸化深さを図-7 に示す。B4 を用いたほうが炭酸化深さは大きい結果となり，図-2 に示したように，圧縮強度の差が影響したものと考えられる。

一方で，W/B が 45% の B6 使用条件および W/B が 40% の B4 使用条件の材齢 56 日圧縮強度はそれぞれ 37.1N/mm²，36.4N/mm² とほぼ同じであったが，図-8 に示すように炭酸化深さは B4 使用条件のほうが小さい結果となった。W/B が異なるため，空隙構造がより緻密であったことが推察される。本ペースト硬化体の炭酸化進行に関して，ペーストの圧縮強度だけではなく，空隙構造が影響していると考えられるが，より詳細な機構については継続して検討する予定である。

(3) pH 測定

pH 測定結果を図-9 に示す。W/B および炭酸化の有無によらず，蒸気養生条件のほうが pH は低いことから，

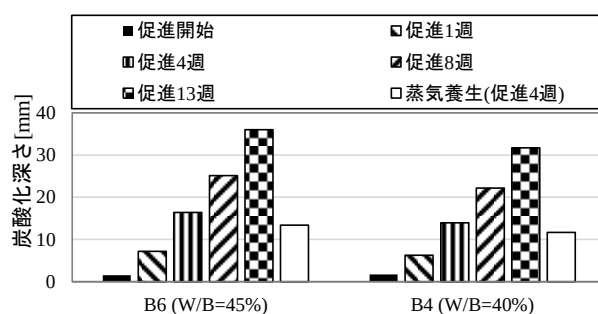


図-8 炭酸化深さの比較(圧縮強度同等)

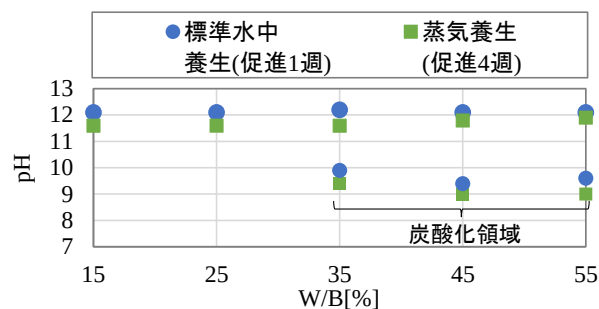


図-9 pH 測定結果



写真-1 W/B=15%，材齢 1 日の様子

蒸気養生によって CH が減少したと推察される。また，W/B の違いによる pH の差は明確に確認されず，炭酸化領域の pH は 9.0～9.9 であった。

(4) 示差熱重量分析

示差熱重量分析を行った W/B が 15，55%，材齢 1，3，7 日（20℃封かん），28 日（標準水中）のうち，CH を定量できた条件は W/B が 15% の材齢 1 日のみとなり，算出した定量値は 4.4% となった。その試料のみ，写真-1 に示すように密閉袋に入れたまま指で押すと変形し，未硬化の状態であった。他の条件の分析では，CH の脱水分解に加えて，炭酸カルシウムの脱炭酸分解の挙動を明確に確認できなかった。微量の CH が測定前の乾燥期間で炭酸化した可能性が考えられるが，少なくとも，W/B によらず，水和反応で生成する CH の量が少ないことを確認できた。

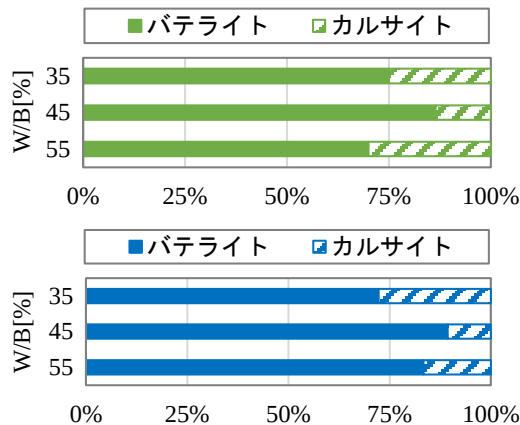


図-10 定量値の比率

(前養生条件 上：蒸気養生 下：水中養生)

(5) XRD分析

XRD 分析より、炭酸カルシウムとしてカルサイトとバテライトのピークが確認された。被検成分の最強線の積分強度とデータベースの RIR 値を用いて定量値を算出する RIR 法によりカルサイトとバテライトを定量した。その定量値の比率を図-10 に示す。前養生条件および W/B によらず、バテライトの割合が高い結果となった。

豊村ら⁵⁾は、二酸化炭素濃度を高くした促進環境下で高炉セメントの中性化抵抗性が小さくなる要因として、生成される CH が少ないこと、C-S-H の Ca/Si 比が低いことによって、そこから生成される炭酸カルシウムがバテライトになりやすいことを挙げている。さらに炭酸化によって C-S-H の骨格が崩壊し、空隙化することより二酸化炭素が深い位置まで到達しやすくなると考察している。

図-11 に、W/B が 45% 供試体の促進開始時、促進期間 1 週および 8 週におけるフェノールフタレイン溶液噴霧後の様子を示す。促進開始時にすでに表層が炭酸化しており、促進開始後はアルミテープで覆っているにも関わらず、炭酸化領域が促進期間 1 週から 8 週にかけて拡大した。すなわち、気中養生で炭酸化した箇所は CO₂ が拡散しやすい状態であった可能性がある。今後、細孔容積などの定量的な評価を行い、炭酸化による粗大化についてより詳細に検討したい。

4. まとめ

本報では、セメントを用いず、高炉スラグ微粉末を主体としたペーストの圧縮強度と炭酸化に関する検討を行った。得られた知見を以下に示す。

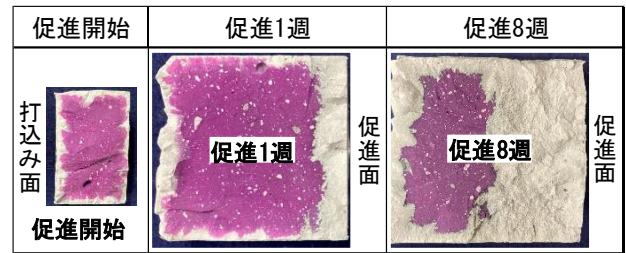


図-11 フェノールフタレイン溶液噴霧後の様子

- ① W/B が低いほど圧縮強度が高くなる傾向を示した。
- ② 低 W/B 条件とすることで、炭酸化の進行を抑制することができ、緻密な組織が形成されていることが示唆された。
- ③ 炭酸化の進行は圧縮強度のみでは評価できず、空隙構造が影響していると考えられる。
- ④ 水和反応により生成される水酸化カルシウムの量は少ないことが分かった。
- ⑤ 炭酸化によって生成される炭酸カルシウムとして、カルサイトよりもバテライトが生成しやすいことが分かり、炭酸化領域の粗大化が推察された。
- ⑥ 炭酸化に関して、セメントを高炉スラグ微粉末で高置換した条件と同様に評価できると考えられる。しかしながら、本検討条件における炭酸化の詳細を明らかにするまでは至っていないため、継続して検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 金尚奎ほか：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応，セメント・コンクリート論文集，No.48，p.572-577，1994.12
- 2) 松田拓ほか：ポルトランドセメントを使用しない超低収縮・高強度コンクリートの実用化に向けた検討 その 1：全体概要，日本建築学会大会（北海道）学術講演集，p.659-660，2022.7
- 3) 松田拓ほか：持続可能性に貢献する超低収縮・低炭素コンクリート，コンクリート工学，58 巻 1 号，p.84-89，2020.5
- 4) 大村志織ほか：高炉スラグ高置換コンクリートの各種特性と乾燥と中性化が物質の移動に対する抵抗性に与える影響に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，2019.7
- 5) 豊村恵理ほか：異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，p.769-774，2013.7