

高炉スラグ微粉末を主体としたペーストの 炭酸化による空隙構造の変化に関する実験的検討

Experimental Study on Change in Pore Structure due to Carbonation of Paste Containing a Large Amount of Ground Granulated Blast-furnace Slag

坂本 遼^{*1}, 鶴田 葵^{*1}, 茨木 泰介^{*1}, 佐々木 亘^{*1}

RYO SAKAMOTO, AOI TSURUDA, TAISUKE IBARAKI, WATARU SASAKI

コンクリート分野において、CO₂排出量削減を目的に高炉スラグ微粉末を使用する機運が高まる一方で、使用条件によっては炭酸化後の空隙構造が粗大化することが知られている。本報では、ポルトランドセメントを使用せずに高炉スラグ微粉末を主体としたペーストの炭酸化による空隙構造の変化を確認した。その結果、炭酸化による空隙構造の粗大化およびインクボトル空隙の減少に伴う連続的な空隙構造への変化を確認した。また、炭酸化後の空隙構造は作用するCO₂濃度の影響を受けることがわかった。

キーワード：高炉スラグ微粉末，炭酸化，空隙構造，水銀圧入法

In the field of concrete, usage of ground granulated blast-furnace slag (hereafter GGBS) is gaining attention as a means to reduce CO₂ emissions. However, it is known that under certain usage conditions, carbonation can lead to coarsening of the pore structure. This study examined the changes in pore structure due to carbonation in paste primarily composed of GGBS, without using Portland cement. The results confirmed that carbonation led to a coarser pore structure and a reduction in the ink-bottle pores, indicating a transition to a simpler pore structure. Furthermore, it was found that the pore structure after carbonation is influenced by the concentration of CO₂ applied.

Keywords: Ground granulated blast-furnace slag, Carbonation, Pore structure, Mercury intrusion porosimetry

1. はじめに

様々な産業分野で省エネルギー化、脱炭素化の取り組みが進められる中、建設分野においては製造時の二酸化炭素排出原単位が大きいポルトランドセメント（以下、セメント）の使用量を削減した環境配慮型コンクリートの開発がその取り組みの一つとして挙げられる。筆者らも、産業副産物である高炉スラグ微粉末（以下、GGBS：Ground Granulated Blast-furnace Slag）をセメントの代替材料として使用したセメントを用いないコンクリートを開発している¹⁾。GGBSは、セメント代替材料として用いられることが多いが、その使用量などの条件によって、炭酸化の進行が容易になること、および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²⁾³⁾。一方で、セメントを用いずにGGBSを主体とした硬化体の炭酸化抵抗性や炭酸化後の空隙構造については知見が少ない。筆者らは、既報⁴⁾にてセメントを用いずにGGBSを主体としたペーストを用い、水結合材比（以下、W/B）の違いが炭酸化に与える影響を検討した。その炭酸化の進行の様子から、炭酸化した箇所は二酸化炭素が拡散しやすい状態であったと推察され、炭酸化によって空隙構造が粗大化したと考えられた。そこで、本報では同様のペーストを用い、炭酸化による空隙量および細孔径分布の変化を水銀圧入法で確認した結果を報告する。

^{*1} 技術研究所 技術開発推進部

表-1 使用材料

シリーズ	記号	種類	物性値
I	W	上水道水	-
	結合材 B	GGBS 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
		SF シリカフェーム	密度:2.27g/cm ³ , 比表面積(BET法):17.5m ² /g
		EX 膨張材	密度:3.19g/cm ³ , 比表面積:4,920cm ² /g
	化学 混和剤	SP 高性能AE減水剤	ポリカルボン酸
II	W	上水道水	-
	結合材 B	GGBS 高炉スラグ 微粉末 (石膏入り)	密度:2.87g/cm ³ , 比表面積:5,840cm ² /g
		SF シリカフェーム	密度:2.25g/cm ³ , 比表面積(BET法):17.0m ² /g
		EX 膨張材	密度:3.17g/cm ³ , 比表面積:5,330cm ² /g
		CH 消石灰	密度:2.21g/cm ³
		AN 無水石膏	密度:2.89g/cm ³ , 比表面積:4,190cm ² /g
		M 中庸熱 ポルトランド セメント	密度:3.22g/cm ³ , 比表面積:3,190cm ² /g

表-2 ペースト配(調)合

シリーズ	ID	W/B [%]	容積比率						SP [B×%]
			GGBS	SF	EX	CH	AN	M	
I	I-Base25	25	0.825	0.150	0.025	-	-	-	0.75
	I-Base45	45				-	-	-	-
	I-Base55	55				-	-	-	-
	I-Base35 ^{*)}	35				-	-	-	0.60
II	II-Base45	45	0.825	0.150	0.025	-	-	-	-
	II-add(CH)45		0.825	0.125	0.025	0.025	-	-	-
	II-add(AN)45		0.825	0.100	0.025	-	0.050	-	-
	II-GGBS+CH45		0.975	-	-	0.025	-	-	-
	II-M45		-	-	-	-	-	1.000	-

表-3 試験項目および試験材齢

シリーズ	ID	試験項目および養生条件					
		圧縮強度		炭酸化深さ		空隙量および細孔径分布	
		20℃ 封かん	標準 水中	促進 炭酸化	20℃ 封かん	促進 炭酸化	気中 炭酸化
I	I-Base25	材齢 7日	材齢 28, 91日	促進開始 時, 促進1, 4, 8, 13週	材齢60週	促進52週	-
	I-Base45				材齢60週	促進52週	-
	I-Base55				材齢60週	促進52週	-
II	II-Base45			促進開始 時, 促進1, 4, 8, 17, 26週	-	促進17週*	気中26週
	II-add(CH)45				-	-	-
	II-add(AN)45				-	促進17週*	気中26週
	II-GGBS+CH45				-	促進17週*	気中26週
	II-M45				-	-	-

※未炭酸化領域の細孔径分布を併せて確認

表-4 炭酸化深さ測定用供試体の養生条件

材齢							
0週	→	1週	→	4週	→	8週	→ ...
供試体 作製	温度20℃ 環境で型 枠存置	脱型	標準水中	温度20℃, 60%RHの環 境で静置	CO ₂ 濃度5%, 温 度20℃, 60%RHの環 境で促進炭酸化		

表-5 促進面および割裂面の位置

シリーズ	I	II
供試体寸法	φ50×100mm	100×100×400mm
促進面 および 割裂面 の位置		

2. 実験概要

(1) 使用材料および配(調)合

使用材料を表-1に、ペーストの配(調)合を表-2に示す。実験シリーズ(以下、シリーズ)IはW/Bの違いによる影響、シリーズIIは結合材条件の違いによる影響の確認を目的に実施した。シリーズIは、結合材にGGBS、膨張材およびシリカフェーム(以下、SF)を使用した。それらの容積比率は同一とし、W/Bを25%、45%、55%とした、I-Base25、I-Base45およびI-Base55の3配(調)合とした。シリーズIIは、I-Base45と同条件のII-Base45、II-Base45に消石灰を加えたII-add(CH)45、SO₃量の影響の確認を目的にII-Base45に無水石膏を加えたII-add(AN)45、GGBSとCHを用いたII-GGBS+CH45、および比較として中庸熱セメントのみを用いたII-M45の5配(調)合とした。なお、シリーズIおよびIIにおいて、膨張材、GGBSおよびSFは製造ロットが異なるものを使用した。ペーストの練混ぜは、JIS R 5201に準拠した容量5Lのモルタルミキサで行った。練混ぜ量は1バッチあたり0.9L、練混ぜ手順および練混ぜ時間は粉体の空練りを30秒、水の投入後から3分とした。

(2) 試験項目

試験項目および試験材齢を表-3に示す。供試体の養生は、打込み後から材齢7日まで20℃封かんとし、以降は各試験に応じて養生を変更した。

a) 圧縮強度

φ50×100mmの円柱供試体を用いJIS A 1108に準じて圧縮強度を測定した。試験は、材齢7、28、91日に行い、材齢7日以降の供試体の養生方法は標準水中とした。

b) 炭酸化深さ

炭酸化深さの測定には、シリーズIではφ50×100mmの円柱供試体を、シリーズIIでは100×100×400mmの角柱供試体を用いた。供試体の養生は、表-4に示す条件で行った。試験時に開放する面(以下、促進面)は、表-5

表-6 細孔径分布測定用供試体の養生および試料採取の条件

ID	材齢 養生 条件	0週	→	1週	→	4週	→	8週	→	25週	→	27週	→	60週
I-Base25 I-Base45 I-Base55	20℃ 封かん	40×30×20mm ブロック 供試体作製	温度 20℃ 環境で 型枠 存置	脱型後すぐに全面をアルミテープで覆い、その上からストレッチフィルムで封かん	温度20℃環境で静置									【封かん60週】 試料採取
II-Base45 II-add(AN)45 II-GGBS+CH45	促進 炭酸化	100×100× 400mm角柱 供試体作製		脱型	標準水中	温度20℃, 60%RHの環境で 静置	温度20℃, 60%RHの環境で 静置*	CO ₂ 濃度5%, 温度20℃, 60%RHの環境で 供試体全面から促進炭酸化	【促進17週】 炭酸化領域と 未炭酸化領域 から試料採取					【促進52週】 炭酸化領域から 試料採取
	気中 炭酸化			脱型後すぐに打込み側面の片側以外の面をアルミテープで封かん	温度20℃, 60%RHの環境で 気中炭酸化							【気中26週】 炭酸化領域から 試料採取		

※材齢7週に打込み側面の片側以外の面をアルミテープで封かん

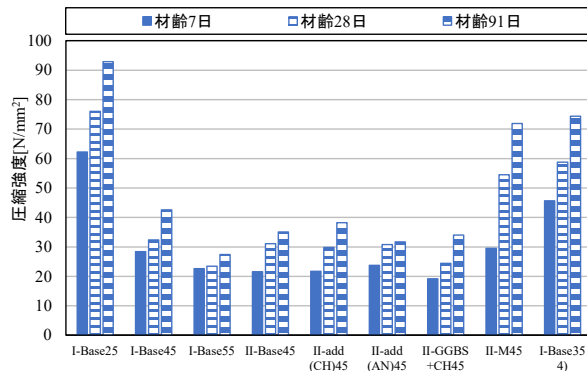


図-1 圧縮強度試験結果

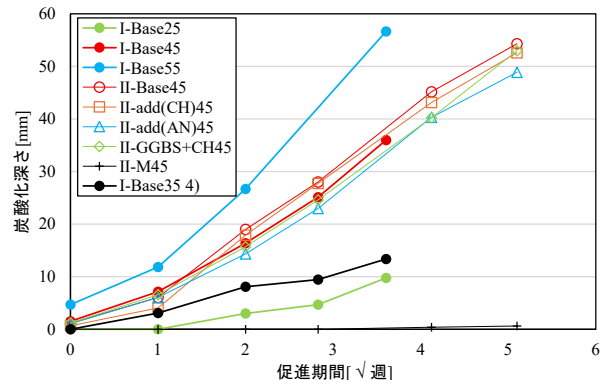


図-2 促進炭酸化試験結果

に示すように、シリーズIでは打込み底面、シリーズIIでは打込み側面の片側とし、促進面以外の面は材齢7週にアルミテープで封かんした。シリーズIでは促進開始時および促進1, 4, 8, 13週に、シリーズIIでは促進開始時および促進1, 8, 17, 26週に、表-5に示す位置で供試体を割裂した。割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した後、促進面から赤紫色に呈色した部分までの距離を9か所測定し、その平均値を炭酸化深さとした。

c) 細孔径分布

水銀圧入法により総空隙量および細孔径分布を測定した。表-6に示す条件で、供試体の作製、養生および試料採取を行った。各供試体の表面を除いた位置から約5mm角に切り出して試料を採取し、前処理として、採取後すぐにアセトンに24時間浸漬させた。アセトンを入れ替えて再度24時間浸漬させた後、40℃環境で24時間乾燥させた。測定方法は、最大圧力414MPa、測定細孔径0.003μmまで昇圧測定後、0.21MPa、測定細孔径6μmまで排圧測定を行い、再度最大圧力まで昇圧測定を行う方法とした。本研究では、圧入原点を6μmに設定し、圧入過程と排出過程の差をインクボトル空隙⁹⁾として検討を行った。なお、シリーズIIの試料は材齢25週および27週と長期かつ同程度の材齢であることから、その差による空隙構造への影響は考慮せずに検討した。

3. 実験結果および考察

(1) 圧縮強度

圧縮強度試験結果を、既報4)の結合材条件がII-Base45と同じW/Bが35%（以下、I-Base35）の結果と併せて図-1に示す。シリーズIより、W/Bが低いほど圧縮強度は高くなる傾向を示した。セメントを使用していないシリーズIIの4配（調）合条件で比較すると、無水石膏を使用したII-add(AN)45は、初期強度が若干ではあるが最も高く、逆に長期強度は最も低くなる特徴的な強度発現性を示した。また、中庸熟セメントを用いたII-M45とI-Base35はW/Bが異なるものの圧縮強度は同等であった。

(2) 炭酸化深さ

炭酸化深さを図-2に示す。シリーズIの比較より、促進期間13週の炭酸化深さは、I-Base25で9.8mm、I-Base35で13.4mm、I-Base45で36.0mmおよびI-Base55で56.7mmとなり、W/Bが低いほど炭酸化深さは小さくなる

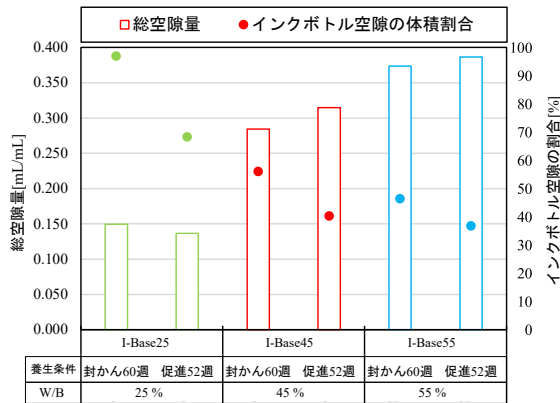


図-3 シリーズI

総空隙量とインクボトル空隙の割合

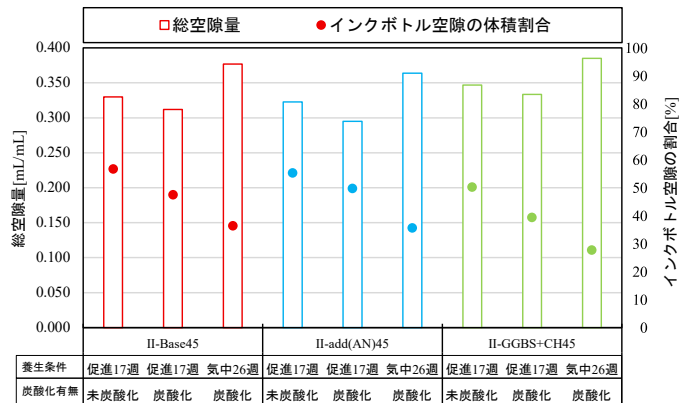


図-4 シリーズII

総空隙量とインクボトル空隙の割合

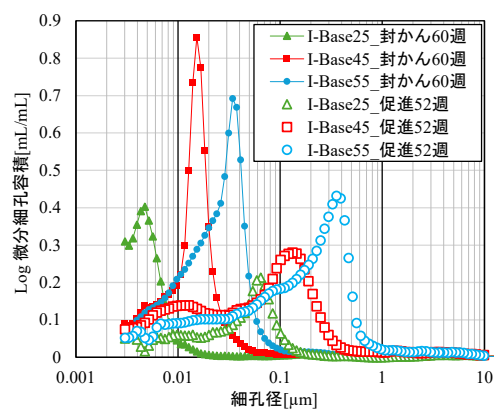


図-5 シリーズI 細孔径分布

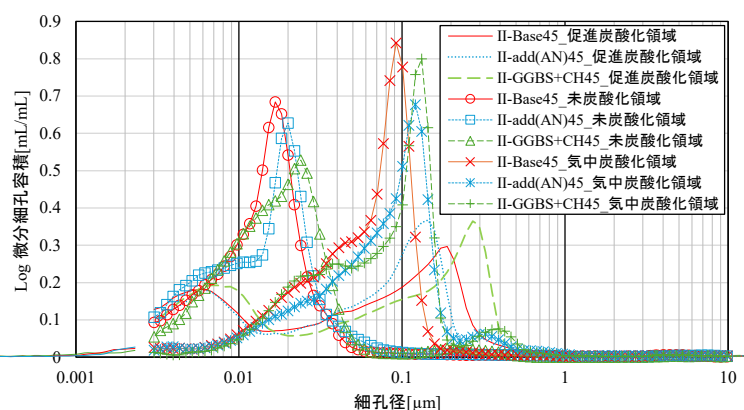


図-6 シリーズII 細孔径分布

傾向を確認できた。一方、シリーズIIのセメント不使用の4条件と比較すると、無水石膏を使用したII-add(AN)45の炭酸化深さが若干小さい結果となったものの、結合材条件の違いによる炭酸化深さへの影響はほとんどみられなかった。また、I-Base45およびII-Base45は同様の結果となったことから、シリーズIおよびIIの供試体寸法の違いによる影響はほとんどないと考えられた。つぎに、圧縮強度が同等であったII-M45とI-Base35に着目すると、促進26週のII-M45の炭酸化深さは1.4 mmであったのに対し、促進13週のI-Base35の炭酸化深さは13.4 mmであった。圧縮強度と炭酸化深さは密接に関連しているとされており、強度発現性が同等の両者の比較から、セメントの使用の有無が炭酸化深さに大きな影響を与えると考えられた。

(3) 細孔径分布

シリーズIの総空隙量とそれに対するインクボトル空隙の割合を図-3に示す。W/Bが低いほど、総空隙量が少ないことからより緻密な空隙構造が、インクボトル空隙の割合が高いことからより複雑な空隙構造が形成されていると考えられた。また、CO₂濃度を5%とした促進炭酸化による総空隙量の変化に明確な傾向はみられなかった一方で、インクボトル空隙の割合はいずれも減少しており、W/Bによらず、促進炭酸化によって連続的な空隙構造に変化すると推察され、その減少の傾向はW/Bが低いほど顕著であった。シリーズIIの総空隙量とそれに対するインクボトル空隙の割合を図-4に示す。いずれの炭酸化条件においても、炭酸化によってインクボトル空隙の割合が減少し、気中炭酸化条件でその減少の傾向は顕著であった。また、総空隙量は促進炭酸化によって減少し、気中炭酸化により増加する結果となった。以上より、二酸化炭素濃度によらず炭酸化によってインクボトル空隙の割合が減少して連続的な空隙構造に変化すると考えられるが、その程度および炭酸化後の総空隙量の増減は二酸化炭素濃度の影響を受けることが確認された。

つぎに、シリーズIの細孔径分布を図-5に示す。W/Bが低いほど細孔容積のピークは小径側にあり、緻密な構造であることがわかった。また、促進炭酸化によってW/Bによらずピーク径が大きく、粗大な空隙構造となった

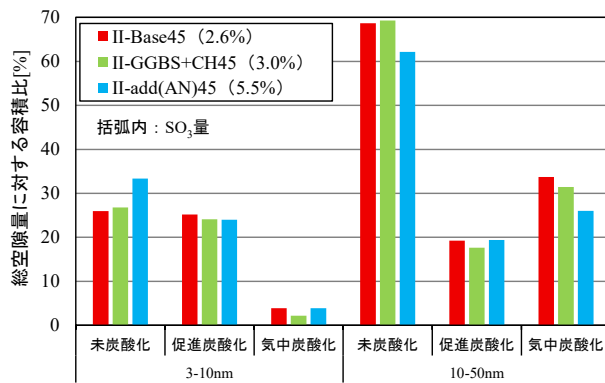


図-7 3-10nm および 10-50nm の細孔容積比

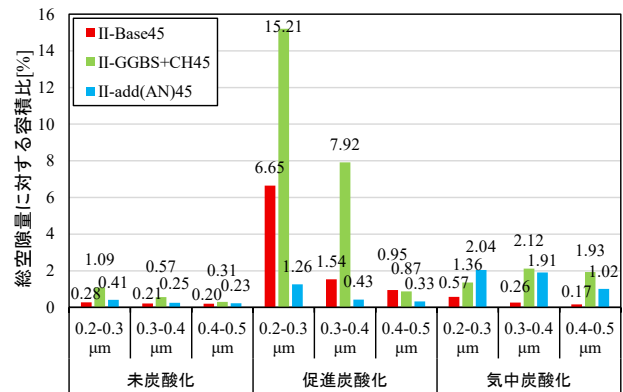


図-8 0.2～0.5μm の細孔容積比

表-7 0.2～0.5μm の細孔容積比の和

	総空隙量に対する 0.2～0.5μmの細孔容積比の和[%]		
	II-Base45	II-GGBS+CH45	II-add(AN)45
未炭酸化	0.7	2.0	0.9
促進炭酸化	9.1	24.0	2.0
気中炭酸化	1.0	5.4	5.0

ことが分かり、W/Bが高いほどそのピーク径は大きかった。封かん条件におけるピーク径と比較すると、促進炭酸化条件のピーク径は10倍程度大きい結果であった。シリーズIIの細孔径分布を図-6に示す。未炭酸化領域のピーク径は、一番大きいものから、II-GGBS+CH45、II-add(AN)45およびII-Base45の順であった。いずれも促進および気中炭酸化によって細孔容積のピークが大径側に移動したことから、シリーズIと同様に炭酸化によって空隙構造が粗大化することが確認され、そのピーク径は促進炭酸化領域のほうが大きかった。炭酸化後のピーク径に着目すると、促進炭酸化領域ではII-Base45が、気中炭酸化領域ではII-add(AN)45のピーク径が最も小さかった。さらに、未炭酸化領域の0.01 μm付近の細孔径に着目すると、II-add(AN)45の細孔容積の増大が他に比べて大径側で生じており、無水石膏の使用は炭酸化前後の空隙構造に影響を与えると推察された。

和地ら⁹⁾は高炉スラグ高含有セメントを用い、SO₃量と細孔容積比の関係を確認しており、SO₃量の増大とともに10 nm以下の細孔容積の割合が減少し、10 nm以上の空隙が増大すると報告している。図-7にシリーズIIのSO₃量および総空隙量に対する3～10 nmと10～50 nmの細孔容積の比を示す。II-Base45およびII-GGBS+CH45に比べて、SO₃量が最も多いII-add(AN)45の3～10 nmの細孔容積は同等または増加傾向、10～50 nmの細孔容積は同等か減少傾向にあり、先述した既往⁶⁾の傾向とは異なっていた。セメントの有無の違いが要因の一つとして考えられるが、SO₃量がGGBSを主体とした硬化体の細孔構造に与える影響については今後の検討課題としたい。

また、図-6の0.006 mm以下の細孔径分布に着目すると、促進炭酸化領域と未炭酸化領域に大きな差はなかったが、気中炭酸化領域では0.006 μm以下の細孔容積が未炭酸化領域よりも少なかった。これらより、二酸化炭素濃度の違いによって、炭酸化後のピーク径や炭酸化が生じる細孔構造は異なることが確認された。一方で、粗大な細孔径に着目すると、田野原ら⁷⁾はセメントペーストを用いてSFの有無による細孔径分布を確認しており、SFを使用した場合、0.2 μm以上の粗大な空隙が減少するとしている。シリーズIIの総空隙量に対する0.2～0.5 μmの細孔容積比を図-8に示す。養生条件によらず、SF不使用のII-GGBS+CH45の細孔容積が他に比べて多く、本検討においてもSFが空隙構造に影響したと考えられた。

つぎに、図-8に示した0.2～0.5 μmの細孔容積比の和を表-7に示す。II-Base45およびII-GGBS+CH45は、気中炭酸化よりも促進炭酸化のほうが0.2～0.5 μmの細孔容積比が高く、作用する二酸化炭素濃度が高いほど細孔容積比が増大した。一方、II-add(AN)45では気中炭酸化条件で0.2～0.5 μmの細孔容積比が最も高い結果となった。これらより、先述した微細な細孔だけでなく、粗大な細孔の空隙構造においても二酸化炭素濃度の違いおよび無水石膏の使用が空隙構造に影響を与えることが分かった。

4. まとめ

セメントを使用せずにGGBSを主体としたペースト硬化体を用い、促進および気中炭酸化条件において、炭酸

化が空隙構造に与える影響を水銀圧入法により確認した。その結果、炭酸化条件によらず炭酸化によって空隙構造が粗大化すること、連続的な空隙構造になることを確認した。また、炭酸化条件の違いによって炭酸化後のピーク径や炭酸化が生じる細孔構造は異なることが確認され、炭酸化後の空隙構造は二酸化炭素濃度の影響を受けることがわかった。今後、GGBS を主体とした硬化体の炭酸化の進行および空隙構造の粗大化の抑制手法の検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 松田拓, 篠崎裕生, 佐々木亘, 野並優二: 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, Vol.58, No.1, pp.84-89, 2020.1
- 2) 金尚奎, 鶴見敬章, 大門正機: 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, pp.572-577, 1994.12
- 3) 水野博貴, 伊代田岳史: 炭酸化した高炉セメント硬化体の空隙構造変化が水分浸透性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, 2019.6
- 4) 坂本遼, 佐々木亘, 小宮克仁: 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, 三井住友建設技術研究開発報告, 第 22 号, pp.19-23, 2024.10
- 5) 吉田亮, 水野浩平, 岸利治, 梅原秀哲: 水銀漸次繰返し圧入法で抽出するモルタル硬化体のインクボトル空隙および連続空隙に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, 69 巻, 1 号, pp.235-242, 2015
- 6) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの物性に及ぼす SO₃ 量の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, 2011.6
- 7) 田野原孝之, 五十嵐心一: セメント硬化体の物質透過性に及ぼす粗大毛細管空隙構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005.6