

論文 促進炭酸化養生を施した γ -C₂S を含む高炉スラグ微粉末高含有コンクリートの基本物性に関する研究

八尋 瑠奈*1・伊代田 岳史*2・辻 大二郎*3・小島 正朗*4

要旨：近年脱炭素社会の実現に向け様々な取り組みが行われている。コンクリート分野においても、混和材を大量にセメント置換することによる CO₂ 排出削減や CO₂ と反応する特殊混和材を使用した CO₂ 固定技術などの検討が行われている。本研究では、高炉セメント C 種および γ -C₂S を併用したコンクリートについて、炭酸化前後の基本物性および空隙構造の検討を行った。結果として、促進炭酸化を行うと空隙の粗大化が確認された。しかし、 γ -C₂S を使用することで γ -C₂S を使用しない場合と比較して促進炭酸化した場合、粗大空隙の減少が確認され圧縮強度の増進や凍結融解抵抗性の向上が認められた。

キーワード：高炉スラグ微粉末、 γ -C₂S、炭酸化、空隙、凍結融解抵抗性

1. はじめに

近年、世界規模で地球温暖化が進行しており、その影響は海面上昇、干ばつ、異常気象など多岐にわたる。地球温暖化問題解決に向け、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの削減を目指した取り組みが世界的に加速している。日本においても 2050 年までに温室効果ガスの排出量と吸収量の総和を実質的にゼロにするカーボンニュートラルを実現させることを宣言し、様々な分野で取り組みが行われている。コンクリート分野では、製造時に大量の CO₂ を排出しているポルトランドセメントに産業副産物である高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の混和材料を代替することで、材料起源の CO₂ 排出量を大幅に削減したコンクリートの開発¹⁾が進められている。また、コンクリートの炭酸化反応を利用した CO₂ の固定化技術²⁾が検討されている。2016 年には国際会議 ICEF (Innovation for Cool Earth Forum) において「Carbon Dioxide Utilization (CO₂U)-ICEF ROADMAP1.0」³⁾が示され、コンクリートや再生骨材への CO₂ 固定化が CO₂ の利用や環境負荷低減に対して有益であることが示されている。

これらの動きから水和反応は生じないが、CO₂ と反応して硬化するダイカルシウムシリケート γ 相 (γ -2CaO・SiO₂, 以下 γ -C₂S) が注目されている。庄司ら⁴⁾は γ -C₂S の製造には、化学工業における副産物である水酸化カルシウムを用いることにより、CO₂ 排出量をセメント製造の 1/5 程度まで低減することが可能であることを確認している。この特殊混和材を用い積極的に炭酸化を行うことで更なる CO₂ 排出量削減が可能になると考えられる。ポルトランドセメントと γ -C₂S を併用したコンクリートでは、コンクリート表層の空隙が緻密化することによる

耐久性や強度などの向上が報告されている⁵⁾。一方で、混和材と γ -C₂S と併用することで大幅な CO₂ 排出量の削減が期待できるが、コンクリートの強度、耐久性に関する検討事例は多くはない。

そこで本研究では、4000cm²/g ブレーンの高炉スラグ微粉末を大量に使用し、コンクリートの CO₂ 削減効果が大きい高炉セメント C 種 (以下 BC) と γ -C₂S を併用した場合において、炭酸化による空隙構造の変化について検討を行った。また、養生方法や γ -C₂S の含有率を変化させ圧縮強度や耐久性等の基本物性について検討を行い、空隙構造および基本物性に炭酸化が与える影響について整理を行った。

2. コンクリートの空隙構造

2.1 炭酸化による空隙構造の変化

(1) 試験概要

前述のようにポルトランドセメントに γ -C₂S を添加することで空隙が緻密化し強度や耐久性向上に起因することが知られている。本研究ではコンクリートの CO₂ 削減効果が大きい BC を結合材として用いた場合の炭酸化による空隙構造の変化の把握のため、100×100×400mm のコンクリートを作製し細孔直径分布の測定を行った。配合を表-1 に示す。なお、本研究では γ -C₂S を主成分とする特殊混和材 (γ -C₂S と称す) を用い、 γ -C₂S の添加率 0, 10, 20, 30%, W/B=45%とした。打込み後 2 日間 20°C, 60%RH で型枠存置 (封緘), その後脱型し材齢 7 日まで促進炭酸化養生 (20°C, 60%RH, CO₂ 濃度 20%) を施した。フェノールフタレイン法により判別した供試体の未中性化部および炭酸化部からそれぞれ 5mm 角の試験片を取り出し、水銀圧入法による細孔直

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科 社会基盤学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部 先進国際課程 (兼務 土木工学科) 教授 博士(工学) (正会員)

*3 (株) 竹中工務店技術研究所 建設基盤技術研究部 建設材料グループ 博士(工学) (正会員)

*4 (株) 竹中工務店技術研究所 建設基盤技術研究部 博士(工学) (正会員)

径分布の測定を行った。試験片は超音波洗浄機を用いて洗浄し、アセトンにて水和停止を行った後 D-dry にて乾燥させた。また、測定圧力は 1.5psi から 6×10^4 psi とし、Washburn 式によって細孔直径を算出した。水銀の表面張力および接触角はそれぞれ 0.485N/m, 130° とした。

(2) 試験結果

図-1 に未中性化部、図-2 に炭酸化の影響を受けた中性化部における W/B=45%での細孔直径分布をそれぞれ γ -C₂S の添加率ごとに示す。細孔容積はコンクリートの体積を基準とした割合で示す。準未中性化部では、 γ -C₂S の添加率によらず同様の空隙分布であった。一方で、炭酸化の影響を受けた表層部では γ -C₂S 無添加の場合、未中性化部に比較して細孔容積のピークが粗大径側へ移動しており、空隙が粗大化していることが確認できた。これは既往の研究⁷⁾の結果と一致しており、水和物の分解等の影響であると考えられる。一方で γ -C₂S を添加することで細孔容積のピークは、 γ -C₂S 無添加での 1000nm 程度から添加率 10%で 700nm 程度へ小径側に遷移しており毛細管空隙においても比較的大きな空隙が減少していることが分かる。さらに、 γ -C₂S の添加率の増加に伴いその傾向は強く、添加率 30%では細孔容積のピークは 500nm とより小径側であることが読み取れる。したがって、BC を用いた場合、その空隙構造は炭酸化によって粗大になるが、 γ -C₂S を使用することで、毛細管空隙の減少等により粗大化が抑制できることが示唆された。

2.2 炭酸化による炭酸カルシウムの生成量の確認

(1) 試験概要

40×48mmのチャック付きポリ袋に4gずつセメントペーストを打込み、厚さ 1.5mm 程度の薄板状のセメントペーストを作製し、促進炭酸化を行った。セメントは BC を使用し、 γ -C₂S をセメントに対して置換した。W/B=45%, γ -C₂S の添加率を 0, 10, 30%と変化させた。打込み後 7 日間 20°C, 60%RH の環境下で封緘養生を施し、その後 5 日間 20°C, 60%RH, CO₂ 濃度 5%の環境下で促進炭酸化養生を行った。炭酸化後は水和停止を行うため、アセトンに浸漬した後乾燥させた。水和停止させた試料はミルで微粉碎し、示差熱分析 (TG-DTA) を行った。測定は N₂ フロー環境下にて上昇速度 20°C/min で室温から 1000°Cまで行った。

(2) 試験結果

図-3 に TG-DTA より求めた炭酸カルシウム (CaCO₃) および、水酸化カルシウム (CH) の生成量を示す。CaCO₃は 550°Cから 850°Cの質量変化量, CH は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化量を用いて算出した。

γ -C₂S の添加率によらず、炭酸化後においても CH が 4%程度残存していることがわかる。炭酸化には Ca²⁺が液相に溶存していることが必要であり、1.5mm 程度と非常に薄い供試体を用いたことから、炭酸化期間中に供試体内部の水分が逸散し、Ca²⁺が溶存できる水分の不足に

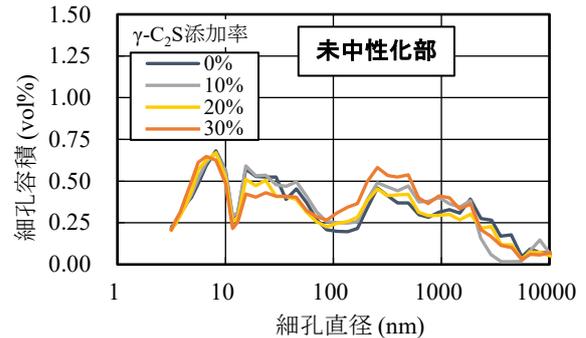


図-1 未中性化部における細孔直径分布

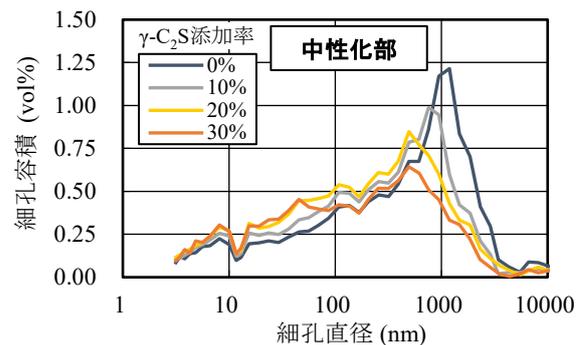


図-2 中性化部における細孔直径分布

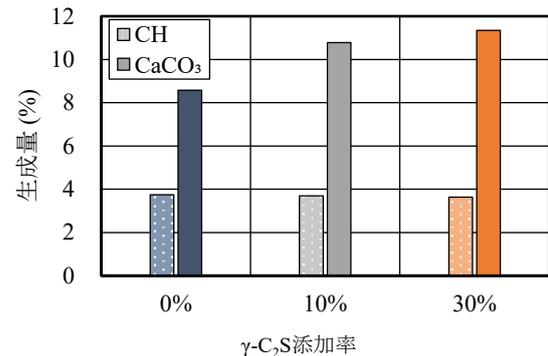


図-3 γ -C₂S の添加率による CO₂ 固定量

表-1 コンクリートの配 (調) 合 (機関 A)

W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)							SL (cm)	Air (%)	C.T (°C)
		W	BC	γ -C ₂ S	S1	S2	G20	G15			
45	46.3	162	360	0	589	249	622	338	19.5	5.0	20.4
	46.4		324	36	589	252			19.0	5.2	20.3
	46.4		288	72	589	252			19.5	4.5	20.8
	46.5		252	108	591	252			18.5	4.4	20.8

より炭酸化が進行しなかったことが要因であると考えられる。一方で、 γ -C₂S を添加することで CaCO₃ の生成量は多くなり、添加率の増加に伴い生成量も増加することが認められた。このことから BC を使用した場合においても、 γ -C₂S を添加することにより、試料に含まれる CaO 量が増加し、炭酸化により CO₂ をより多く固定できることが示唆された。この結果より γ -C₂S の使用によって CaCO₃ の生成量が増加し、炭酸化部において炭酸化による空隙の粗大化を抑制したことが推察される。

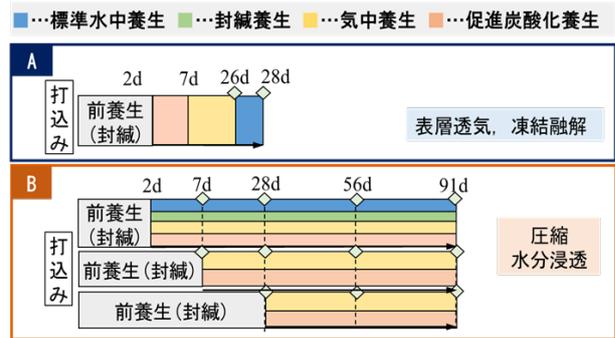


図-4 養生条件および試験項目

3. コンクリートの基本物性の把握

3.1 使用材料

表-1 (2.1 に記載) および表-2 に本章における配(調)合およびフレッシュ試験の結果を示す。本章では A, B の 2 つの機関でそれぞれ A, B のコンクリートを作製し 3.2 で示す各試験を行った。両機関に共通して、セメントは BC (密度 2.96g/cm³, 粉末度 3860cm²/g) を使用し、W/B を 45%, 55%とした。 γ -C₂S はセメントに対して質量比で置換し添加率を 0, 10, 20, 30%とした。

3.2 試験項目および試験方法

各機関における養生条件および試験項目を図-4 に示す。機関 A では BC を使用したコンクリートにおける基礎的性状の把握、 γ -C₂S の添加時の炭酸化の影響を検討することを目的に、圧縮強度試験を行った。さらに、空隙構造の変化を把握することを目的に水分浸透試験を実施した。機関 B では、物質移動や耐久性への影響を検討するため、表層透気試験、凍結融解試験を行った。

養生条件としては、20°C, 60%RH, CO₂ 濃度 20%で炭酸化促進養生, 20°C, 60%RH で気中養生および封緘養生, 標準水中養生を図-4 に示すように実施した。

(1) 圧縮強度試験

JISA1108 に準拠し、φ100×200mm の円柱供試体を用い圧縮強度試験を実施した。打込み後、2, 7, 28 日間前養生として 20°C, 60%RH で型枠存置(封緘), その後脱型し標準水中養生, 封緘養生, 気中養生, 促進炭酸化養生を材齢 7, 28, 56, 91 日まで施し、試験を行った。

(2) 表層透気試験

同一材齢におけるコンクリート表層の物質移動抵抗性の評価手法として、100×100×400mm の角柱供試体を用い、トレント法による表層透気試験を実施し、透気係数を算出した。打込み後 2 日間型枠存置(封緘), 材齢 7 日まで促進炭酸化養生を行った後、材齢 26 日まで気中養生を行い、試験を実施した。

(3) 水分浸透試験

JSCE-G 582-2018 を参考に実施した。打込み後 7 日間型枠存置(封緘), 脱型した後、離型剤の影響を排除するため端部を 25mm 程度切断した。側面を被覆し 2 面解放とし、促進炭酸化養生, 気中養生を材齢 91 日まで施した。5, 24, 48 時間水に浸漬し、割裂面に水分検知剤を噴霧し、呈色領域を水分浸透深さとして計測した。また同条件で作製した供試体の割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、変色境界までの距離を中性化深さとして計測した。

(4) 凍結融解試験

100×100×400mm の角柱供試体を用い JISA 1148 を参考に水中凍結融解試験を行った。耐久性評価として 3.1 (2) で示した表層透気試験と同様に打込み後 2 日間型枠存置(封緘), 材齢 7 日まで促進炭酸化養生を行った後、材齢 26 日まで気中養生を行った。その後、供試体内部の水分条件を揃えるため 2 日間水中に静置した。相対動弾性係数および質量変化を 300 サイクルまで測定した。

表-2 コンクリートの配(調)合(機関 B)

W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)						SL (cm)	Air (%)	C.T (°C)
		W	BC	γ -C ₂ S	S1	S2	G			
45	46.7	170	378	0	402	402	956	17.5	4.0	22.0
	46.8		340	38	403	403		17.0	4.5	21.6
	46.8		302	76	403	403		18.0	3.8	21.3
	46.9		264	113	405	405		17.5	3.5	21.8
55	48.9	167	304	0	439	439	956	18.0	4.4	20.9
	49.0		273	30	440	440		17.0	5.4	21.0
	49.0		243	61	440	440		17.5	5.2	20.9
	49.1		213	91	441	441		18.0	4.9	22.0

3.3 試験結果および考察

(1) 圧縮強度

図-5 に前養生を 2 日間とした材齢 28 日時点での W/B=45, 55%の圧縮強度を養生条件ごとに示す。標準水中養生, 封緘養生, 気中養生では γ -C₂S の添加率の増加に伴い圧縮強度は減少している。一方で, 促進炭酸化養生を行った場合には, γ -C₂S の添加率の増加に伴い, 増進していることが分かる。本研究では γ -C₂S をセメントに対して置換して使用しているために, 添加していない場合と比較して全体のセメント量が少なくなるためであり, 添加率の増加に伴い強度が低下したと考えられる。促進炭酸化養生を施した場合, 2 章で示したように, 炭酸化により γ -C₂S が反応し, 炭酸化による空隙の粗大化を抑制したためであると推察され, コンクリートの圧縮

強度は 50nm から 2000nm の細孔径の影響を受けるとされており⁸⁾, 図-2 に示したように γ -C₂S を添加することによる 1000~2000nm 程度の比較的大きな空隙の減少が強度発現に起因していると考えられる。このことより高炉セメントと併用した場合でも促進炭酸化養生では γ -C₂S が有効であることが示唆された。また, W/B=55%では γ -C₂S の添加率が 30%のとき促進炭酸化養生が気中養生の結果を上回った一方で, W/B=45%では γ -C₂S の添加率が 10%以上で促進炭酸化養生が上回っており, これはセメントに対して γ -C₂S の含有量が多く, 促進炭酸化による強度増進効果が高くなったことが考えられる。

図-6 に前養生を 2 日間とし, 促進炭酸化養生を施した圧縮強度の結果を材齢ごとに W/B=45, 55%の結果を示す。W/B, 材齢の違いによらず γ -C₂S の添加率の増加に

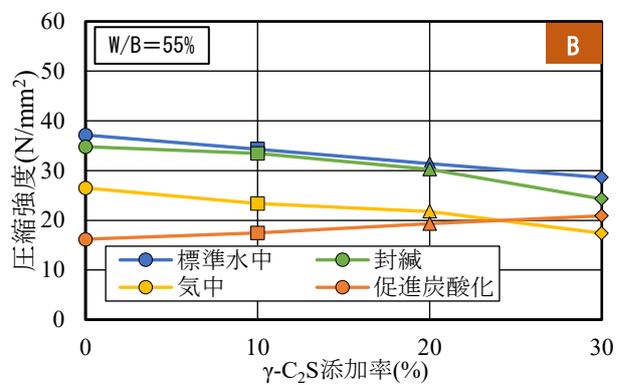
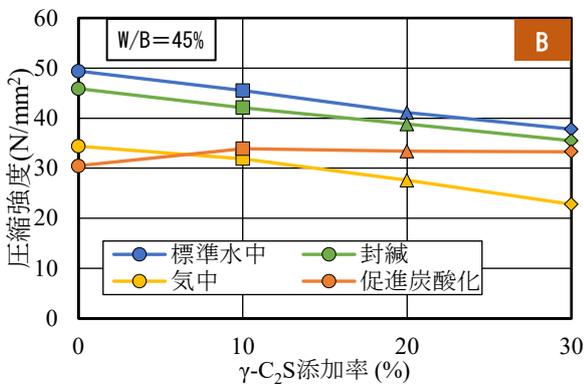


図-5 養生の違いによる圧縮強度 (材齢 28 日)

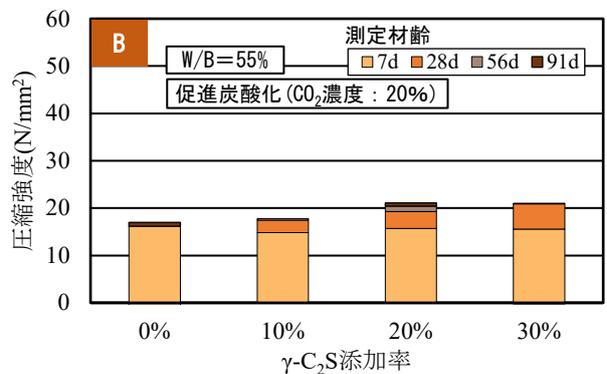
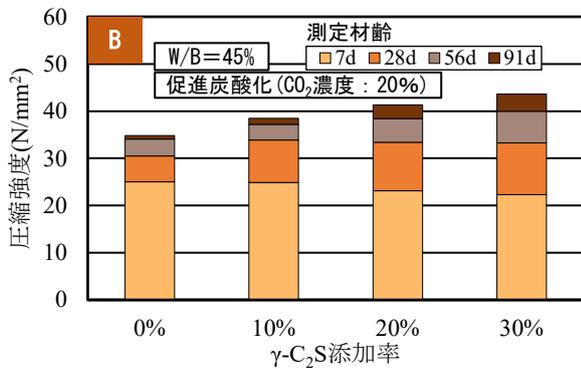


図-6 材齢の違いによる圧縮強度 (促進炭酸化養生, 前養生 2 日)

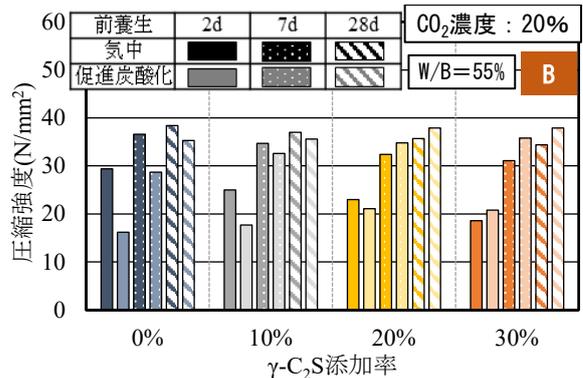
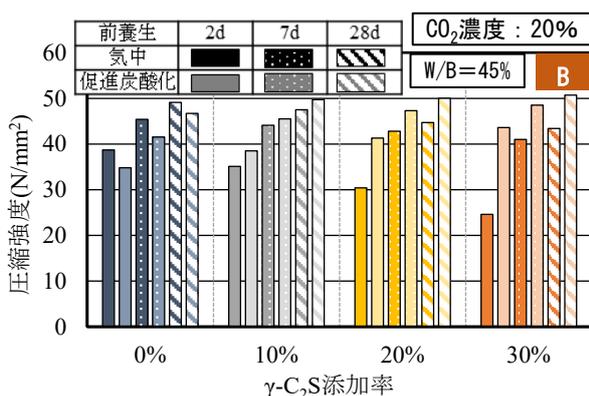


図-7 前養生の違いによる圧縮強度 (促進炭酸化養生, 材齢 91 日)

に伴い圧縮強度は大きくなった。また、 γ -C₂S の添加率が大きいほど材齢の経過に伴う圧縮強度が大きいことが分かる。W/B の違いで比較すると、W/B=55%に比べW/B=45%での長期的に強度増進していることが確認できた。セメントの水和反応に加えて、 γ -C₂S が長期的にもCO₂と反応したことでさらに強度増進に繋がったと考えられる。

図-7 に材齢 91 日時点での W/B=45, 55%において気中養生、促進炭酸化養生の圧縮強度を前養生の期間ごとに示す。全体の傾向として、前養生の期間が長いほどに材齢 91 日時点の強度は大きくなっていることが分かる。前養生の期間が短いほどに初期の水分逸散が多くなり、水和反応が十分に進行しなかったのではないかと考えられる。また、W/B=55%においては、 γ -C₂S の添加率 20% で前養生を 7, 28 日とした場合、添加率 30%とした場合で、促進炭酸化養生が気中養生より圧縮強度が高くなっている。一方で、W/B=45%では γ -C₂S を添加するといずれの場合でも促進炭酸化養生の方で圧縮強度が高くなっており、コンクリートの水結合材比が低いとき γ -C₂S がより効果的に作用することが推察される。

(2) 表層透気試験

図-8 にトレント法による表層透気試験から算出した W/B=45%での透気係数を γ -C₂S の添加率ごとに示す。本検討では同一材齢での透気係数を比較評価した。 γ -C₂S の添加率の増加に伴い透気係数は減少し、 γ -C₂S を 30% 添加することで無添加の $4.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ から $1.7 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ と 1/2 以下に減少しており、 γ -C₂S の添加による表層品質の向上が認められる。初期から CO₂ 濃度 20%で促進炭酸化を行った場合、乾燥の影響や促進炭酸化養生により供試体表面の炭酸化が進行しており、本試験では角柱供試体の炭酸化部のみの透気性を評価していると考慮すると、炭酸化の影響を受けた範囲では物質移動抵抗性が低下するが、 γ -C₂S を添加することにより無添加に比較し向上することが推察される。

(3) 水分浸透試験

図-9 に水分浸透深さの結果を示す。気中養生に比較し、促進炭酸化養生を施した場合水分浸透深さは大きくなっていることが分かる。これは図-2 に示したように、炭酸化による空隙の粗大化が原因であると考えられる。一方、 γ -C₂S を添加すると無添加に比較し、水分浸透深さが小さくなっており、添加率の増加に伴い小さくなっていることがわかる。図-10 に試験実施時の中性化深さを示す。 γ -C₂S を添加することで添加していない場合に比較し中性化深さが小さくなった。高炉セメントを用い中性化していない場合には遮水性が高いことを考えると、中性化領域の減少により水分浸透を抑制したと考えられる。しかしながら γ -C₂S の添加率により水分浸透深

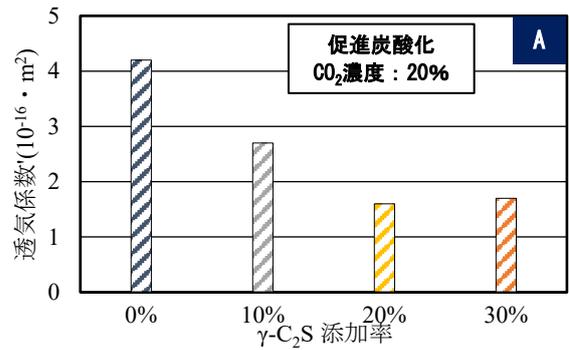


図-8 透気係数

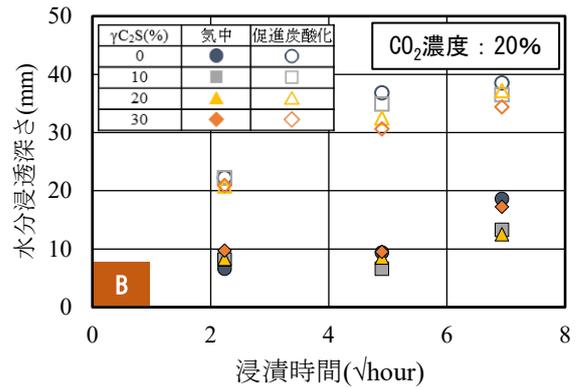


図-9 水分浸透深さ

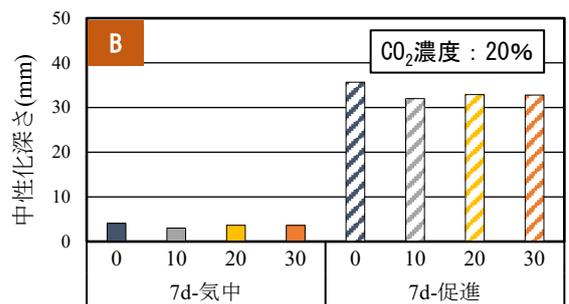


図-10 水分浸透試験時の中性化深さ

さに大きな差が生じなかったのは水分の浸透は毛細管力によって生じるため、 γ -C₂S 添加時に比較的粗大な空隙は減少している一方、毛細管力に影響するような微小径は大きな差がないことが要因であると考えられる。そのため透気係数と同様に炭酸化による水分浸透への影響は大きい、 γ -C₂S の使用による中性化深さの減少に伴い改善されることが分かった。

(4) 凍結融解試験

図-11 に凍結融解試験で得られた W/B=45%における相対動弾性係数の結果を示す。5 日間 CO₂ 濃度 20%で促進炭酸化を施した γ -C₂S 無添加の場合では、188 サイクルで 63.6%であるのに対して、 γ -C₂S を添加した場合にはその添加率によらず 300 サイクル終了時に 80%以上の相対動弾性係数を示しており、凍結融解に対する抵抗性を有していることが分かる。また、図-12 に質量変化率、表-3 に 168 サイクル時点における供試体表面の様

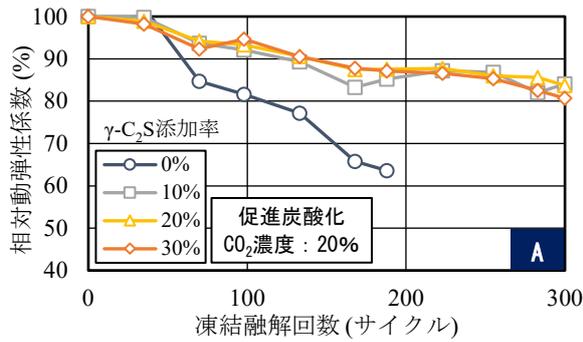


図-11 相対動弾性係数

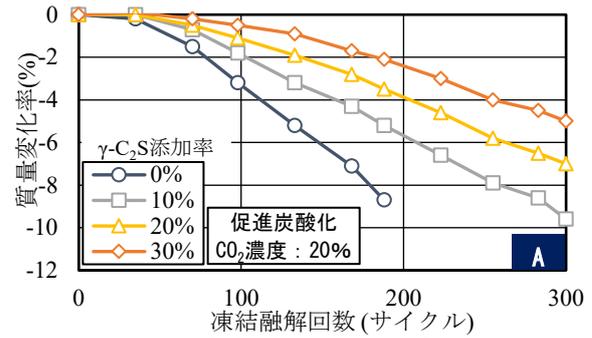


図-12 凍結融解による質量変化

子をそれぞれ γ -C₂S の添加率ごとに示す。 γ -C₂S の添加率の増加に伴い、質量変化およびスケーリングが抑制されていることが分かる。 γ -C₂S の添加したコンクリートを炭酸化させたことで表層が緻密化し、粗大な空隙が減少したことでスケーリングを抑制できたのではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) BC に γ -C₂S を添加すると、無添加と比較して CaCO₃ の生成量が増加する。また γ -C₂S 添加率が増えたと CaCO₃ の生成量も増加する。
- (2) 高炉スラグ微粉末を大量に使用した BC では、促進炭酸化により空隙が粗大化する。一方で、 γ -C₂S を添加することで空隙の粗大化が抑制される。
- (3) 高炉セメントに対して γ -C₂S を使用し促進炭酸化を行うことにより、比較的粗大な空隙が減少することで、圧縮強度や凍結融解抵抗性の向上が確認でき、 γ -C₂S の添加が有効であることが示唆された。
- (4) 透気係数や水分浸透等の物質移動抵抗性は、炭酸化による空隙の粗大化が支配的であり、 γ -C₂S の添加による影響は小さいものの抑制する方向に作用することが分かった。

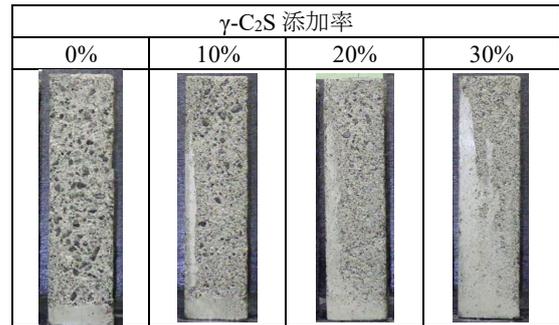
謝辞

本研究は芝浦工業大学、日鉄セメント株式会社、日鉄高炉セメント株式会社での成果を取り纏めたものである。また、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21014) を受け、革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術及び評価技術の開発プロジェクトで得られた成果である。

参考文献

- 1) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本学: エネルギー・CO₂ ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.776~781, 2021

表-3 凍結融解によるスケーリングの様子



- 2) 小林利充, 並木憲司, 溝渕麻子: 混和材を高含有したコンクリートの強度性状に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.83~88, 2019
- 3) 取違剛, 横関康祐, 盛岡実, 山本賢司: コンクリート構造物への強制炭酸化技術の適用による CO₂ 排出削減, コンクリート工学, Vol. 48, No. 9, pp.39~42, 2010
- 4) CARBON DIOXIDE UTILIZATION (CO₂U)-ICEF ROADMAP1.0 :https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2016_roadmap1.pdf (閲覧日: 2022 年 12 月 26 日)
- 5) 庄司慎, 樋口隆行, 山本賢司, 盛岡実: 副生の水酸化カルシウムを用いた C₂S の製造と CO₂ 排出量原単位, セメント・コンクリート論文集, Vol. 67, No.1, pp.553~558, 2013
- 6) 渡邊賢三, 横関康祐, 坂井悦郎, 大門正機: γ -2CaO・SiO₂ を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No.1, pp.735~740, 2004
- 7) 石井祐輔, 半井健一郎, 李春鶴: 若材齢の炭酸化によるセメント系硬化体の組織と空隙構造の変化が酸素拡散係数に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.617~622, 2010
- 8) 羽原俊祐, 沢木大介: 硬化コンクリートの空隙構造とその物性, Gypsum & Lime, No.240, pp.314~323, 1992