

論文 高炉スラグ微粉末及び γ -C₂S を添加したセメント硬化体の CO₂ 固定性能の評価

石川 英理香*¹・伊代田 岳史*²・江口 康平*³・小島 正朗*⁴

要旨：本研究ではコンクリートのカーボンニュートラル化を目指し、セメントに多量置換できる高炉スラグ微粉末と、CO₂ との反応性がある γ -C₂S を組み合わせたセメント硬化体の CO₂ 固定性能の検討を行った。その結果、全面が中性化したモルタルの CO₂ 固定量は、粉体材料中の CaO 割合と正の相関を示した。その結果を用いて材料由来の CO₂ 排出量と炭酸化による CO₂ 固定量の差分を CO₂ 収支として算出したところ、 γ -C₂S を添加した方が収支は小さくなった。特に高炉セメント B 種 C 種相当に γ -C₂S を 20% 内割添加したモルタルの CO₂ 収支は 30kg-CO₂/m³ となり、OPC のみを使用時の CO₂ 排出量の 9 割以上を削減できる結果となった。

キーワード：高炉スラグ微粉末、置換率、粉末度、CO₂ 固定性能、炭酸化

1. はじめに

近年、地球温暖化の要因である二酸化炭素の排出削減が急務となっており、各業界に脱炭素社会への移行が求められている。建設業界においては、製造時に CO₂ を多く排出するクリンカ使用量を削減するため、混合材を高置換したセメントを用いたコンクリート開発が進められている。また、排出された CO₂ をコンクリートへ固定する技術開発も進められており、そのための材料の一つに CO₂ と反応することでセメント硬化体の緻密化や強度増進効果が確認されている特殊混和材のダイカルシウムシリケート γ 相(γ -C₂S)がある²⁾。これらの技術を組み合わせることでカーボンニュートラル、さらにはカーボンネガティブなコンクリートの実現が望まれている。しかし、混和材を用いたセメントに γ -C₂S を併用した時の CO₂ 固定性能や、その炭酸化によるコンクリートの諸性能への影響についての知見は数少ない。

また、セメントと多量置換することが可能な高炉スラグ微粉末の使用は、前述の通り材料由来の CO₂ が大きく削減できる一方で、コンクリートのアルカリ性を担う水酸化カルシウムの生成量が少ないため、もともとの pH が低く、中性化抵抗性が低いことから、従来意図的に炭酸化養生を行うことはなかった。しかし、CO₂ をより多く固定するという観点で見ると、中性化抵抗性が高いポルトランドセメントと比較して CO₂ と反応できる水酸化カルシウム量の総量は少ない一方で、より早くコンクリート内部の水酸化カルシウムまでが CO₂ と反応することができるため、一定期間の間に高濃度 CO₂ 環境で効率よく CO₂ を固定するには高炉スラグを置換した方が優位になる可能性がある。

本研究においては高炉スラグ微粉末に着目し、初期材齢時に高 CO₂ 濃度下で炭酸化養生することを念頭に、 γ -C₂S と併用する最適な高炉スラグ微粉末の添加条件を把握することを目的とし、高炉スラグ微粉末の置換率や粉末度の違いが炭酸化反応及び強度へ与える影響について検討を行った。

2. セメントペーストにおける CO₂ との反応性の検討

2.1 実験概要

高炉スラグ微粉末の置換率や粉末度の違いが CO₂ 固定量にどのような影響を与えるかを検討するため、薄板状のセメントペースト(CP)を促進炭酸化させて、CO₂ 固定量の測定を行った。

(1) 試験体概要

表-1 に配(調)合条件を示す。本研究では SO₃2% の普通ポルトランドセメント(OPC)に対して、SO₃ 換算で 4% の無水石こうを内割添加した高炉スラグ微粉末(GGBS)を各割合で置換して試料を作製した。また、 γ -C₂S は粉体置換で添加した。3 分間手練り後、ブリーディングの影響

表-1 配(調)合条件

配合名	GGBS 置換率 (%)	GGBS 粉末度 (cm ² /g)	γ-C ₂ S 添加率 (P×%)	W/P (%)
N	-	-	0 20	45
B30	30	4000		
B50	50	3000		
B70	70	4000 8000		

*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科マテリアルデザイン研究室研究員 修士(工学) (正会員)

*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研究主任 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主席研究員 博士(工学) (正会員)

響を取り除くために5時間程経過したものをチャック付きポリ袋(40×48mm)に4gずつ打込み、1.5mm程度の薄板状試験体とした。

(2) 炭酸化条件

図-1に試験概要を示す。材齢2日、28日までチャック付きポリ袋で封緘養生後脱型し、温度20℃、湿度60%RH、CO₂濃度5%の環境下で炭酸化を行った。炭酸化後は、水和停止を行うため粗砕したものをアセトンに4時間浸漬し、真空ポンプを用いて3時間乾燥を行った。

(3) 水酸化カルシウム量とCO₂固定量の定量

水和停止後、ミルで微粉碎した試料を示差熱分析した。測定条件は室温から1000℃まで昇温速度20℃/min、N₂フロー環境下で行った。水酸化カルシウム生成量は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。一方で、CO₂固定量及び炭酸カルシウム生成量は、DTA曲線の変曲点の開始が不明瞭なものがあつたため、550～850℃の質量変化量を用いて算出した。なお、CO₂固定量は図-2の通り、1000℃加熱後の試料の質量に対する脱炭酸割合(dry %)の炭酸化養生前後の差分とした。

(4) 炭酸化生成物の定性及びγ-C₂Sの反応確認

生成する炭酸カルシウムは多形構造を持っており、炭酸化する環境やもとなる水和物によって異なる。そこで粉末X線回折装置を用いて、炭酸カルシウムのうちCalciteとVateriteの定性分析を行った。また、γ-C₂Sの反応状況についてはピークの有無で確認した。

2.2 実験結果及び考察

(1) 材齢に伴う炭酸化進行

図-3に一例として、N及びB70(4000)の前養生2日の試験体の炭酸化材齢毎のTG-DTAより求めた水酸化カルシウムの残存量及び炭酸カルシウムの生成量を示す。どの配(調)合においても、炭酸カルシウムは炭酸化材齢5日までに大半が生成してその後も緩やかに増加、水酸化カルシウムは炭酸化材齢26日においても5%前後残存していた。その要因としては、今回の試験体が薄板状で乾燥しやすい状態であつたため、CO₂が溶解するための水がペースト内部に十分に足りていない状況であつたと考えられる。一方で図-4のX線回折結果(前養生2日から炭酸化した結果)に示す通り、γ-C₂Sは炭酸化材齢26日時点ではほぼ消費されていることが確認された。宇城らはγ-C₂Sの炭酸化反応においても水の存在が重要である³⁾と報告しており、γ-C₂Sのみ先にすべて炭酸化したことについては、炭酸化速度の差や添加量の少なさの影響などを視野に入れ、今後さらに検討をしていく必要がある。

(2) 前養生期間の違いが炭酸化進行に与える影響

図-5に前養生2日と前養生28日を各々26日間促進炭酸化させた時の粉体材料中のCaO割合(質量%)とCO₂固定量の関係を示す。なお、今回の試算においては、材

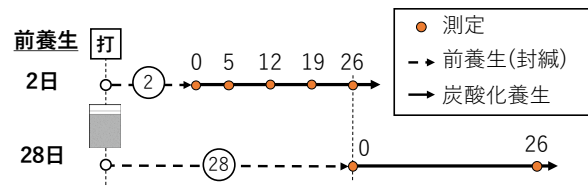
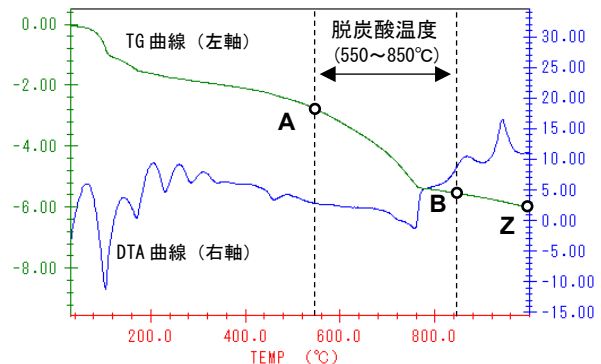


図-1 養生と試験材齢



試料重量：【測定前】X [mg]，【測定後】X-Z [mg]
 脱炭酸割合：C=(B-A)/(X-Z) [dry %]
 * CO₂固定量(dry %) = 炭酸化後のC' - 炭酸化前のC

図-2 CO₂固定量の算出方法

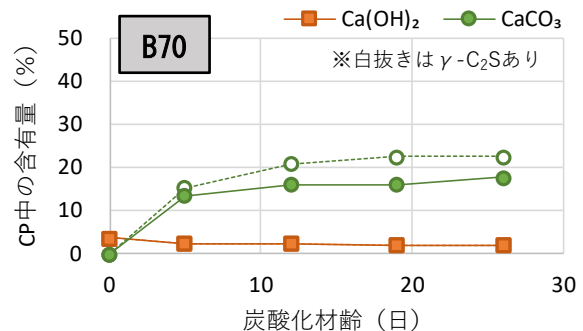
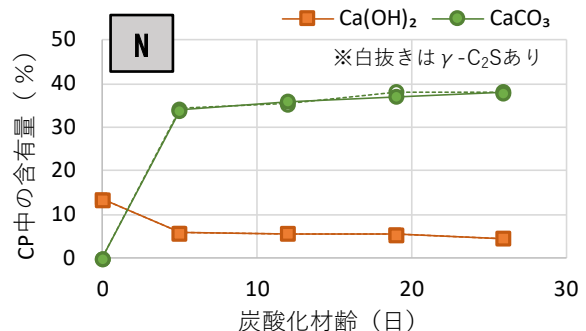


図-3 Ca(OH)₂残存量とCaCO₃生成量

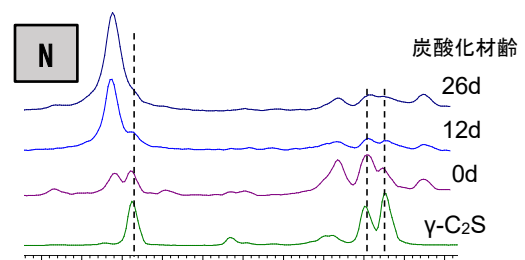


図-4 材齢に伴うγ-C₂SのX線回折ピークの変化

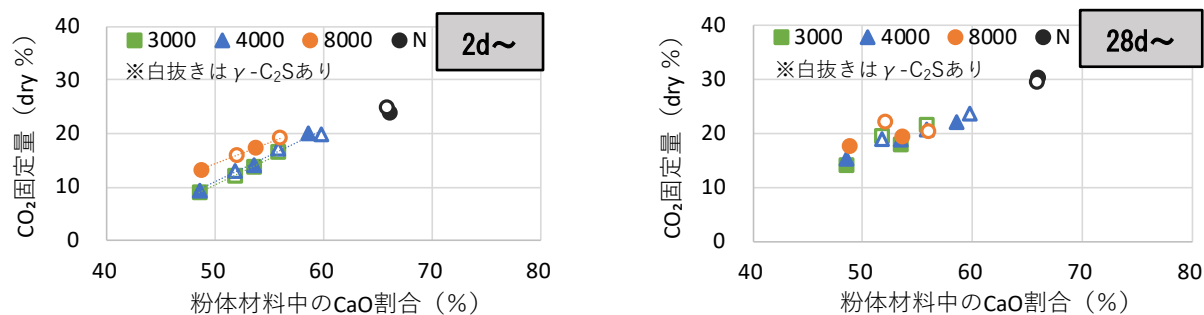


図-5 粉体材料中の CaO 割合と CO₂ 固定量の関係

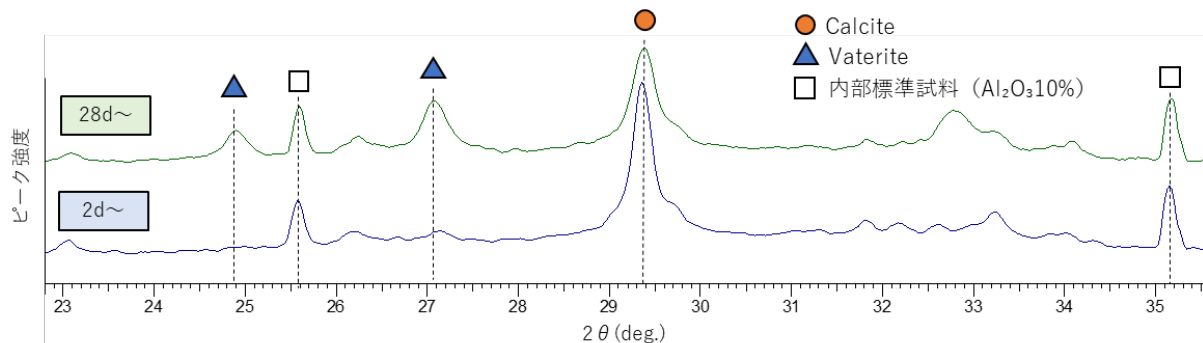


図-6 B70(4000) ブレーン、 γ -C₂S 添加無)の炭酸化材齢 26 日間の X 線回折結果

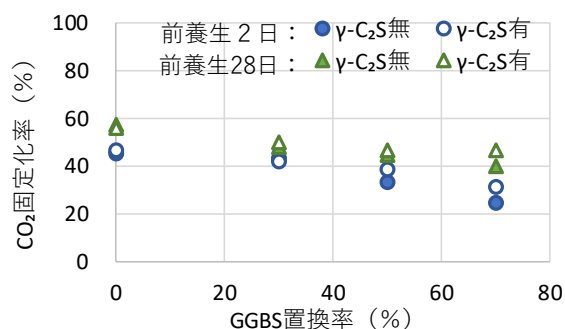


図-7 GGBS 置換率と CO₂ 固定化率の関係

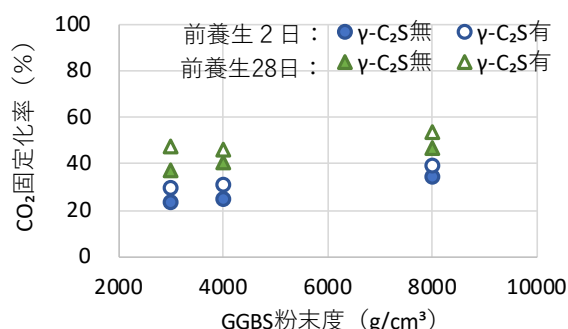


図-8 GGBS 粉末度と CO₂ 固定化率の関係

料のうち OPC, GGBS, γ -C₂S が各々含有している CaO を対象とし、無水物換算した値を用いた。前養生 2 日においては、3000 ブレーンと 4000 ブレーンはほぼ同じ傾きで相関を示し、8000 ブレーンは前者と傾きは同等であるが、同一 CaO 割合でより多くの CO₂ 固定をした。一方で、前養生 28 日においては、スラグの粉末度や置換率に関係なくほぼ一直線の関係に近づく結果を示した。よって、粉体材料中の CaO 割合と CO₂ 固定量には相関関係はあるものの、炭酸化時の水和の進行度合いが CO₂ 固定量に影響することが示唆された。

図-6 に前養生期間が 2 日及び 28 日から 26 日間炭酸化した B70(4000 ブレーン、 γ -C₂S 添加無)の試料の XRD チャートを示す。前養生 2 日の試験体においては Calcite のみが生成されている一方で、前養生期間 28 日においては Calcite と Vaterite の生成が見られた。太田らは、Vaterite は低 C/S 比のカルシウムシリケート水和物(C-S-H)やモノサルフェートの炭酸化の際に生成されると報告している⁴⁾。GGBS を添加した硬化体では、GGBS は反応が緩慢であり、相対的に CaO 量の多い OPC の反応

が先行するため、材令初期においては C-S-H の C/S 比は高いことが予測される。一方で、材令が経過した材令 28 日においては、GGBS の反応が進行して C-S-H の C/S 比は低下する。その結果、前養生期間 28 日から炭酸化した試料においては Vaterite の生成が見られたと推測できる。

(3) CO₂ 固定量の最大値と実際の固定量の関係

粉体材料中の CaO 割合より、CO₂ 固定化率を試算した。算出は、粉体材料中の CaO がすべて炭酸化反応に用いられた場合の CO₂ 固定量を最大値と仮定し、下記の式(1)を用いて行った。

$$CO_2 \text{ 固定化率} = A/B \times 100 (\%) \quad (1)$$

A : 絶乾試料あたりの CO₂ 固定量(dry %)

B : 粉体材料中の CaO がすべて炭酸化反応に用いられた場合の CO₂ 固定量算出値(dry %)

図-7 に 4000 ブレーンを用いた時の GGBS 置換率と CO₂ 固定化率の関係を示す。前養生期間が長く、GGBS 置換率が低いほど CaO は CO₂ を固定する一方で、GGBS 置

換率が高いほど養生期間の影響が大きい傾向を示した。また、 γ -C₂S の有無に着目すると、GGBS 置換率が高い配(調)合において、 γ -C₂S を添加した方が CaO の CO₂ 固定化率はより高くなる傾向を示した。

図-8 に置換率の最も大きい B70 における GGBS 粉末度と CO₂ 固定化率の関係を示す。GGBS 粉末度が高くなるほど CO₂ 固定化率は高くなった。なお、B50 においても同様な傾向を示した。

以上のことから、GGBS 中の CaO は OPC や γ -C₂S のものと比較して炭酸化しにくい形態で CP 中に存在している可能性があり、特に水和が十分でない材齢初期で強い傾向が見られた。この一因として、OPC 及び GGBS の水和度の差による影響が考えられるため、今後それぞれの反応率等を測定することで解明していきたい。

3. モルタルにおける炭酸化進行と強度への影響の検討

3.1 試験概要

高炉スラグ微粉末の添加による深さ方向を加味した炭酸化進行及び CO₂ 固定量を把握するため、モルタル試験体を用いた検討を行った。また、炭酸化による物性への影響を検討するため、炭酸化養生、水中養生、気中養生の3つの環境下の強度比較を行った。

(1) 試験体概要

表-2 に配(調)合を示す。CP と同様に、OPC に、SO₃ 換算で 4% の無水石こうを内割添加した GGBS を各割合で置換した。さらに γ -C₂S を添加するものは粉体置換で混合した。粉体と細骨材(以下 S、混合砂、表乾密度 2.59g/cm³、吸水率 2.31%、粗粒率 2.57)の割合は 1:3(質量

表-2 モルタルの配(調)合条件

配合名	GGBS 置換率 (C×%)	GGBS 粉末度 (cm ² /g)	γ-C ₂ S 添加率 (P×%)	W/P (%)	P : S
N	-	-	0 20	50	1 : 3
BA	30	4000			
BB	50				
BC	70	3000 4000 8000			

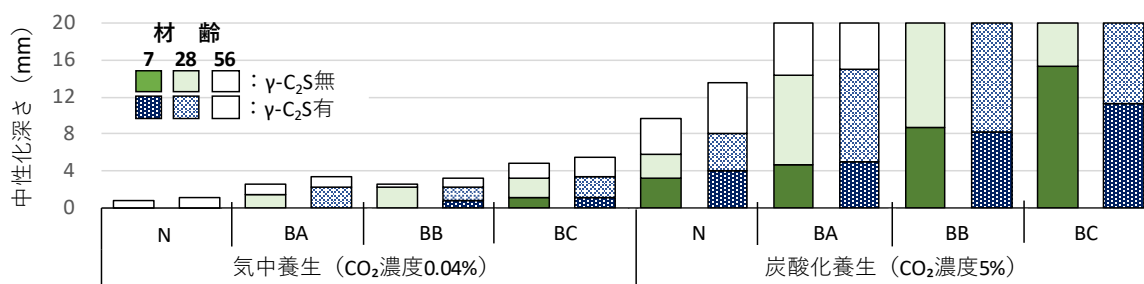


図-9 中性化深さ

比), また、W/P=50%として、モルタルミキサーで練り混ぜ後、40×40×160mm の型枠に打設した。

(2) 養生条件

材齢 2 日まで型枠のまま静置し、脱型後、全面を開放したまま炭酸化養生(温度 20℃、湿度 60%RH、CO₂ 濃度 5%)、水中養生(温度 20℃)、気中養生(温度 20℃、湿度 60%RH、CO₂ 濃度 0.04%(大気中))の 3 つの環境下でそれぞれ材齢 7、28、56 日まで養生を行った。

(3) 曲げ・圧縮強度及び中性化深さの測定

各材齢時に JIS R 5201 に準じて曲げ・圧縮強度試験と中性化深さの測定を行った。中性化深さは、曲げ試験後に割裂した試験体断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、表層から呈色域までの距離について打設面を除き計 6 か所を測定し、2 個の供試体の平均値を中性化深さとした。

(4) CO₂ 固定量の測定

中性化深さの測定において、全面が中性化した材齢 56 日の BA、BB、BC の試験体の破片を用いて、示差熱分析にて CO₂ 固定量の測定を行った。試料は曲げ試験後の破片を用いた。湿式カッターで断面を平滑に 5mm 厚にカットしたものを全量粗砕後、水和停止を行うためアセトンに 4 時間浸漬し、その後真空ポンプを用いて 3 時間乾燥を行い、細骨材を含んだままミルにて微粉碎したものを使用した。測定条件および CO₂ 固定量の算出方法は、前述の 2. と同様の方法で行った。

3.2 実験結果及び考察

(1) 中性化深さ

図-9 に N と 4000 ブレーンの材齢毎の炭酸化養生と気中養生での中性化深さを示す。なお、全面開放で中性化を行ったため、中性化深さ 20mm に達すると全面が中性化したこととなる。炭酸化養生においては、 γ -C₂S の有無にかかわらず材齢 28 日で BB 及び BC、材齢 56 日で BA が全面中性化した。 γ -C₂S の有無に着目すると、炭酸化養生の材齢 7 日の BB、BC においては γ -C₂S を添加した方が中性化深さは小さくなったが、その他の配(調)合及び気中養生では逆に γ -C₂S を添加した方が中性化深さは大きくなった。その一因として、高濃度 CO₂ 環境下の方が γ -C₂S の炭酸化が進行しやす

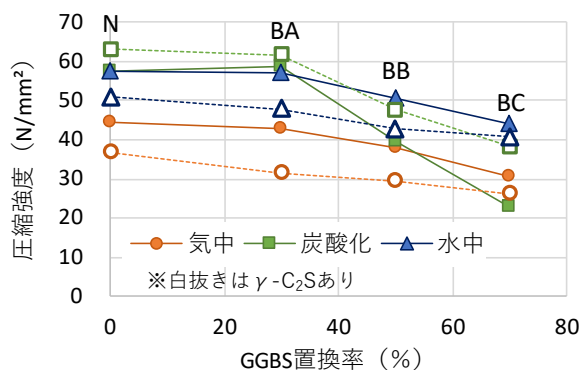


図-10 GGBS 置換率と圧縮強度の関係

く、炭酸化域において空隙が緻密化することで内部へのCO₂の浸透を抑制した可能性が考えられる。

(2) 炭酸化が圧縮強度へ与える影響

図-10 に 4000 ブレーンの材齢 56 日の GGBS 置換率と圧縮強度の関係を示す。なお、水中養生においてγ-C₂Sの添加ありの方が低い圧縮強度となったのは、粉体置換でγ-C₂Sを添加したことにより、配(調)合上 OPC 量が少なかったことが一因として考えられる。

γ-C₂S を添加していない場合は、N、BA、BB は水中養生、炭酸化養生、気中養生の順に強度が高くなったが、GGBS 置換率の高い BC においては炭酸化養生が他の養生条件と比べて強度発現が低い結果となった。一方で、γ-C₂S を添加した場合は、N、BA、BB は炭酸化養生が最も高く強度発現し、また BC においても水中養生と同等程度の強度となり、γ-C₂S の添加と炭酸化養生の相性の良さが確認された。なお、GGBS のブレーン値の違いによる影響は、脱型時点でブレーン値が高いほど圧縮強度は高く、各材齢時においても 8000 ブレーンが最も高い圧縮強度となったが、養生の違いによる影響は 4000 ブレーンと同じ傾向を示した。

(3) 圧縮強度と中性化面積率の関係

図-11 に N 及び 4000 ブレーンの中性化面積率と脱型時に対する圧縮強度比(以下圧縮強度比)の関係を示す。なお、中性化面積は中性化深さを基に下記の式(2)を用いて算出した。

$$\text{中性化面積率} = \{40^2 - (40 - 2a)^2\} / 40^2 \times 100 \quad (2)$$

a=中性化深さ(mm)

γ-C₂S を添加した場合は中性化面積率が高いものほど圧縮強度比も増加する傾向があり、スラグの置換率によらず正の相関が見られた。一方で、γ-C₂S を添加していない場合は中性化面積率が高くても強度増加が見られない配(調)合があった。特に BC においてはγ-C₂S の添加の有無による差が顕著であり、添加が無い場合は圧縮強度比が最大でも 1.6 であったのに対し、γ-C₂S の添加により圧

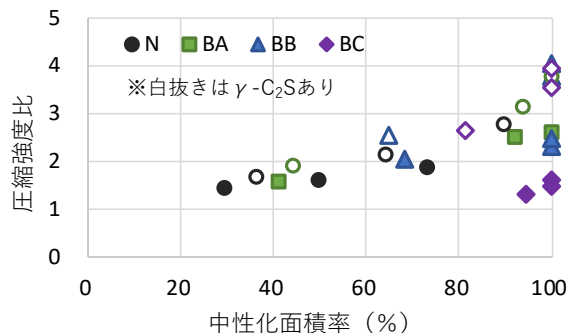


図-11 中性化面積率と圧縮強度比の関係

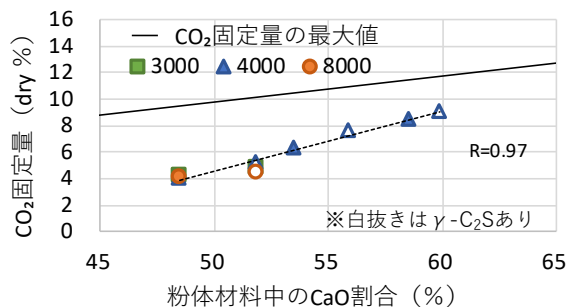


図-12 粉体材料中の CaO 割合と CO₂ 固定量の関係

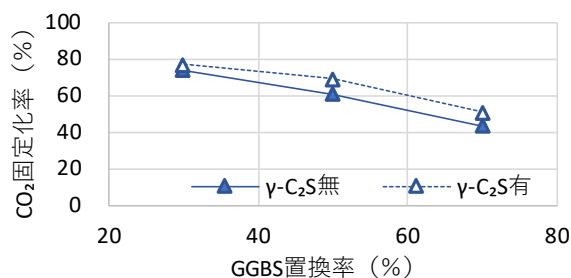


図-13 GGBS 置換率と CO₂ 固定化率の関係

縮強度比は最大で 4 となった。

(4) CO₂ 固定量

図-12 に粉体材料中の CaO 割合と CO₂ 固定量の関係を示す。CaO 割合は前述の CP と同様に、OPC、GGBS、γ-C₂S 由来を対象として算出した。GGBS 粉末度が異なっているにもかかわらず CaO 割合が同じであれば同程度の CO₂ 固定量となり、CaO 割合と CO₂ 固定量には相関関係が見られた。一方で、図中の実線は、粉体材料中の CaO がすべて炭酸化反応に用いられた場合の CO₂ 固定量の推定値を最大値として示したものであるが、GGBS 置換率が高く、CaO 割合が低いほど実線より低い結果となった。なお、CP と異なり GGBS 粉末度による差が見られなかった要因としては、前養生期間が 2 日と短かったが、材齢 56 日の試験体を用いたため、炭酸化中もモルタル内部に保持された水により GGBS の水和が進み、それが炭酸化し、同程度となった可能性が考えられる。

また、図-13 に GGBS 置換率と CO₂ 固定化率の関係を示す。CO₂ 固定化率は前述の式(1)を用いて同様に計算

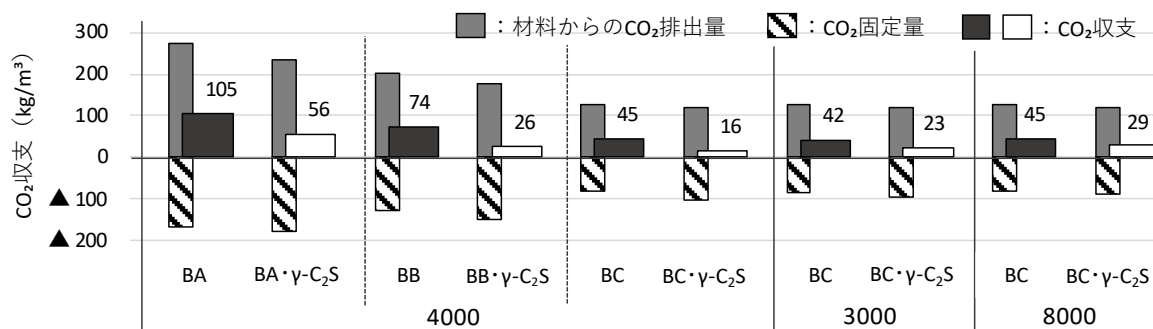


図-14 全面中性化時のモルタル 1m³ 当たりの CO₂ 収支

表-3 CO₂ 排出原単位 (kg-CO₂/t)

OPC ⁵⁾	GGBS ⁵⁾	石こう ⁵⁾	細骨材 ⁵⁾	γ-C ₂ S ⁶⁾
764.3	26.5	16.1	2.9	159.3

した。なお、GGBS の粉末度による差はあまりなかったため 4000 プレーンの結果のみとした。γ-C₂S の有無に着目すると、添加した方が CO₂ 固定化率はより高くなる傾向を示した。また、GGBS の置換率が低いほど CaO は CO₂ を固定する結果となっており、CP の結果と同様な傾向を示した。

(5) 全面中性化時の CO₂ 収支

図-14 に本試験の 1:3 モルタル(W/P=50%)の 1m³ 当たりの CO₂ 収支を示す。なお、材料由来の CO₂ 排出量は表-3 の数値を基に、また、CO₂ 固定量は図-11 の材齢 56 日ですべて中性化した試料の結果を基に算出し、合算した値とした。γ-C₂S を添加した配(調)合の方が CO₂ 排出量が少なく、さらに CO₂ 固定量が多くなり、CO₂ 収支が小さくなる結果となった。特に BB, BC においては、γ-C₂S の添加により CO₂ 収支が 30kg-CO₂/m³ 以下となり、OPC のみを使用したモルタル(N)の CO₂ 排出量(386kg-CO₂/m³)の 9 割以上を削減する結果となった。なお、コンクリートとすると粗骨材が約 4 割(体積比)混合されるため、CO₂ 収支の絶対値は 6 割程度になると考えられる。

4. まとめ

高炉スラグ微粉末及び γ-C₂S を添加したセメント硬化体の CO₂ 固定量及びその影響について、以下のことが明らかになった。

- (1) CP の薄板試験体を用いた CO₂ 濃度 5%での炭酸化では、乾燥による影響を受けて水酸化カルシウムよりも先に γ-C₂S が消費された。
- (2) GGBS 置換率に関係なく、材齢初期からの炭酸化では Calcite のみが生成されたが、材齢 28 日からの炭酸化においては Calcite と Vaterite が生成された。
- (3) 粉体材料中の CaO 割合と CO₂ 固定量には正の相関関係が見られた。

- (4) GGBS 高置換の場合、炭酸化の進行により強度発現の停滞が見られたが、γ-C₂S を添加することにより炭酸化が進行しても強度発現が持続された。
- (5) 高炉セメント B 種 C 種相当に γ-C₂S を 20%添加したモルタルの CO₂ 収支は、OPC のみを使用した時の CO₂ 排出量の 9 割以上を削減する結果となった。

謝辞

当研究室の学部 4 年一條航佑氏には実験のサポートをしていただき、心より感謝申し上げる。

また、本成果は、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) 例えば、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性質、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.32, pp.485-490, 2010
- 2) 例えば、渡邊賢三、横関康祐、坂井悦郎、大門正機：各種混和材を含んだモルタル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報告集, Vol.25, No.1, pp.653-658, 2003.7
- 3) 宇城将貴、庄司慎、森岡実、丸山一平：γ-C₂S の炭酸化反応における水の影響とセメント水和物が共存した時の炭酸化挙動、セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.186-191, 2015
- 4) 大田利隆：十勝コンクリートの特性、北見工業大学地域共同研究センター研究成果報告書第 7 号, 2000
- 5) 土木学会：混和材を大量に使用したコンクリート構造物の設計・施工指針(案), 2018.9
- 6) 盛岡実、山本賢司、取違剛、横関康祐：工業原料を用いた γ-2CaO・SiO₂ の製造とその二酸化炭素排出量の評価、セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.29-33, 2010