論文 CO₂削減を想定した高炉高含有コンクリートへの γ-C₂S 系混和材の添 加による空隙構造及び強度への影響

石川 英理香*1・伊代田 岳史*2・江口 康平*3・辻 大二郎*4

要旨:2050年カーボンニュートラル実現に向けて、コンクリート業界においては材料変更による直接的な CO2 削減と硬化体への CO2 固定による間接的な CO2 削減の 2 軸で検討が進められている。本検討においては、セ メントと多量置換が可能な高炉スラグ微粉末に着目し、限りなく材料由来の CO2 排出量を削減したうえで、 高濃度 CO2 環境下で炭酸化することによりトータルでネットゼロに近づけたコンクリートを作製し、圧縮強 度や空隙構造への影響を検討した。また、より CO2 固定量を増大させるために γ-C2S を主成分とした特殊混 和材を併用することの影響についても併せて検討を行った。

キーワード:高炉スラグ微粉末,γ-C2S,炭酸化,空隙,圧縮強度

1. はじめに

2050年カーボンニュートラル実現に向けて, コンクリ ート業界においてはCO2排出量の大半を占めているセメ ントに代わる材料の開発や, クリンカ焼成時のエネルギ ー削減等が着目されている。しかし, 現時点では革新的 な技術開発には至っていない。また他方で, セメントは CaO が豊富に含んでいることから, CO2と反応して安定 的な CaCO3を生成することができ, CO2の固定先として も着目されている¹⁾。これらの既存の技術の組み合わせ でネットゼロを目指すことが,目下の目標となっている。

現行のJIS セメントとしては,高炉セメント C 種が最 もクリンカ使用量を低減させた CO₂排出量が少ない材料 であるが,最大でも普通ポルトランドセメント使用時の 6~7割削減にしか至らない。そこで大気中や排ガス中か ら回収した CO₂を強制的に固定させることで間接的に CO₂削減し,トータルでネットゼロを目指すことが一つ の CO₂削減の手法として考えらえる。

しかし,高炉セメント硬化体は養生の影響を受けやす く,檀らは養生方法や期間が不十分である場合は強度や 物質移動抵抗性において所要の性能を得ることができな いと報告している²⁾。また,水野らは高炉セメントを促 進で炭酸化を行った場合に,空隙の粗大化が生じるとの 報告をしている³⁾。このことから,材齢初期から高濃度 で炭酸化させることにより,本来高炉コンクリートに期 待されている長期強度の増進や高い耐透水性・耐透気性 等を発揮することができない可能性が考えらえる。

本研究においては、CO₂ 固定のために材齢初期から炭酸化した高炉スラグ微粉末(以下,GGBS)高含有のコンクリートの実用化を視野に、炭酸化がセメント硬化体の

強度や空隙構造に与える影響を検討した。また,より CO₂ の固定量を増大させて、かつ炭酸化の付加価値を得るた めに、直接 CO₂ と反応し CaCO₃ として固定することで空 隙の緻密化と強度増進があると報告されている γ -C₂S を 主成分とした特殊混和材⁴(以下, C γ)を併用し、炭酸 化による効果についても併せて検討を行った。

2. 炭酸化が GGBS 硬化体の空隙構造に与える影響

2.1 実験概要

高炉セメントC種及び,高炉セメントC種とCγを併 用したコンクリートの炭酸化時の空隙構造への影響につ いて検討するため,まずはセメントペースト硬化体を用 いた実験を行った。脱型直後から炭酸化を開始して全面 炭酸化が生じた後の空隙と,CO2の影響を完全に排除す るために同一材齢までN2フローの環境下で静置した際 の空隙を比較した。なお,全面炭酸化は1%フェノールフ タレイン溶液を試験体断面に噴霧し,全面が呈色しなか ったタイミングとした。

(1) 試験体概要

表-1 に本試験のセメントペーストの構成表を示す。 GGBS (密度 2.91 g/cm³, 粉末度 4060 cm²/g, SO₃ 量 4%) を普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm³) に 70%

表-1 セメントペーストの構成

	W/B	Binder 割合 (%)			
	(%)	OPC	GGBS	Сү	
B70	45	30	70	0	
Β70·γ	45	21	49	30	

*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 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 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 建設材料グループ長 博士(工学)(正会員)



[※]炭酸化した試験体断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し呈色しないこと(全面炭酸化と定義)を確認した後に実施した。なお試験実施の Xd は,粉末 X線回折は材齢 28d,その他は材齢 91d となる。

図-1 養生・炭酸化条件及び全面炭酸化までの流れ

置換したセメントを用いた配合 (B70) をベースとして, さらに Cγ を添加する配合はセメント内割り置換で 30% 添加した (B70·γ)。

図-1 に養生・炭酸化条件及び全面炭酸化までの流れ を示す。前養生2日で脱型し,直ちに全面開放で炭酸化 (CO2濃度20%)を行った。また,比較としてCO2濃度 が0%となるようにN2をパージしたグローブボックス内 にも同様に試験体を静置した。

(2) 粉末 X 線回折測定

GGBS70%置換時においてもCγが炭酸化するかを確認 するため、粉末X線回折装置(XRD)を用いて、材齢2 日の脱型直後(炭酸化前)と、その後炭酸化環境に静置 した材齢28日の試料における生成物の確認を行った。 なお、内部標準試料としてAl₂O₃を10%添加した。

(3) 総空隙率

16mmの立方体試験体において,材齢91日に全面炭酸 化を確認後,水で満たした容器に試験体を入れ,真空状 態で飽水させて飽水質量と水中質量を計測した。その後, 40℃の乾燥炉に質量減少が恒量となるまで静置し,絶乾 質量を計測し,アルキメデス法により空隙率を算出した。

(4) 水分逸散割合

(3)の試験における 40℃乾燥中の質量減少の経時変化 から水分逸散割合を求めた。

(5) 細孔容量及び細孔径分布

15×5×50mmの角柱試験体において材齢 91 日に全面 炭酸化を確認後,水銀圧入式ポロシメータ(MIP)を用い て供試体中の細孔径分布並びに細孔容量の測定を行った。 試料はニッパーで 5mm 角に切断し,水和停止をさせる ためにアセトン浸漬4時間後に 30 分真空脱気し,40℃ 乾燥炉に恒量となるまで静置を行った。

2.2 実験結果

(1) 炭酸化生成物

図-2に炭酸化前(材齢2日)と炭酸化後のX線回折 測定結果を示す。なお、内部標準試料のピーク高さは全 て同程度であった。



図-2 炭酸化生成物



既往の研究 50 では γ -C₂S は炭酸化によりカルサイトを 生成すると報告されている。本研究においても B70· γ は 炭酸化によって γ -C₂S のピークが消失し, カルサイトの 生成を確認することができた。

(2) 総空隙率

図-3 に CO₂20%で全面炭酸化したものと,同一材齢 まで N₂フロー環境下に静置したものの総空隙率を示す。 B70 においてはほぼ同程度の総空隙率であった一方で, B70・γ においては炭酸化した方が N₂ 環境下に静置して あったものより空隙が少なくなった。これは,(1)で確認 した通り, Cγの炭酸化によりカルサイトが生成し,空隙 を充填したためと考えられる。

(3) 水分逸散度

図-4 に空隙中の水の逸散割合を示す。B70 と B70·γ



図-4 空隙中の水分逸散割合

どちらにおいても,炭酸化することで空隙中の水が全て 逸散するまでの日数は短くなり,傾きが大きくなること から,水の逸散速度は早くなる結果となった。

高炉セメント硬化体は養生を施すことで複雑な空隙 構造となり,水分浸透性は低くなると言われている %。 しかし,炭酸化によって水分逸散速度が早くなっている ことから,水和物の炭酸化によって空隙の構造が変化し ている可能性が示唆された。

(4) 細孔容量及び細孔径分布

図-5 に細孔径分布,図-6 に細孔径別の細孔容量を 示す。セメントペーストにおいては 50nm 以下の空隙が 多い [¬]と言われているが,どの条件下においても 100-1000nm 付近の細孔容量が多い傾向を示した。これは試 験体が非常に小さく,かつ前養生が短かったため,水和 が十分に生じる前に自由水が逸散してしまった影響と考 えられる。炭酸化の有無に着目すると,B70 においては 炭酸化した方が細孔容量は大幅に増加しており,特に CO2 濃度 0%の N2 で見られた 100-1000nm 間のピークが 炭酸化により 1000nm 以上の大径にシフトし,ピーク高 さも高くなる結果を示した。一方で B70・γ においては細 孔容量は微増しており,N2 でみられた 100-1000nm 間の ピークも若干の大径側へのシフトが見られるものの, B70 と比較すると粗大化の傾向は抑えられていた。

なお、 N_2 フロー環境下において $B70 \cdot \gamma$ の方が B70よ りも小径の細孔容量が多く、総細孔容量も少ない傾向に あるのは、 $C\gamma$ の γ - C_2S 以外の成分が水和に寄与した可能 性が考えられるため、今後検証する必要がある。

(5) 炭酸化による空隙構造の変化の考察

図-7にセメント硬化体における MIP 測定のイメージ を示す。MIP 測定においては低圧から高圧の順に圧力を かけながら測定を行うため,通常は大径の空隙から徐々 に小径の空隙への水銀侵入量を測定していく。しかしイ





図-6細孔径別の細孔容量



大径の空隙から 小さな空隙へ侵入 直前の小径空隙を 通過後に水銀が侵入 ⇒大径を小径空隙と評価

図-7 セメント硬化体内の空隙と MIP 測定のイメージ



図-8 MIP における水銀の入出曲線

ンクボトル空隙として小径の空隙の奥側に大径の空隙が 隠れている場合,大径の空隙を小径の空隙と評価してし まう。また,インクボトル空隙に侵入した水銀は,減圧 後でも空隙内部に残ってしまうため,加圧と減圧の過程 でヒステリシスが生じ,入出曲線の差として現れると言 われている⁸⁾。

図-8に MIP 測定時の加圧と減圧時の細孔容量の変化 を示す。前述の通り、圧入曲線と排出曲線の差をインク ボトル空隙と仮定すると、Cyの添加の有無にかかわらず 炭酸化したものはインクボトル空隙が減少している。こ れは水野らも報告している通り, GGBS 高含有時は低 C/S 比の C-S-H の炭酸化が卓越的であり、炭酸化によってイ ンクボトルに蓋をしていた C-S-H が CaCO3 とシリカゲ ルに分解されることで粗大な空隙が露出したと考えられ る²⁾。この影響で(3)の水分逸散の結果の通り、本来イン クボトル空隙内に保持されていた逸散し難かった水が, 炭酸化によって容易に逸散するようになったと考えられ る。しかし、Cy を添加している場合は、Cy が存在して いる別のサイトで炭酸化した CaCO3 が空隙を埋める役 割をするため、炭酸化によりインクボトルはB70と同様 に損失しているものの、(4)の通り総細孔容量はあまり増 加しなかったと推察できる。

高炉 C 種コンクリートにおける炭酸化による影響 1 実験概要

高炉セメントC種を用いてコンクリートを作製し,断 面全面が1%フェノールフタレイン溶液を噴霧しても呈 色しなくなるまで炭酸化(全面炭酸化)を行った。炭酸 化による物性や耐久性への影響を確認するため,同一材 齢の気中養生及び封緘養生を施した試験体と圧縮強度及 び透気係数の比較を行った。

本検討の実験で用いた配(調)合表を表-2に示す。 セメントは高炉セメントC種(C:密度 2.96 g/cm³,粉末 度 3860cm²/g),細骨材は混合砂(S),粗骨材は石灰石(G) を用いた。なお,Cyを添加していない配合をBC,セメ

	表-2	2 コンクリ	ートの配	(調)	合表
--	-----	--------	------	-----	----

	W/B	s/a 単位量(kg/m ³)					
	(%)	(%)	W	С	Сү	S	G
BC	50	48	170	340	-	836	941
BC·γ	50	48	170	238	102	836	941

ントに内割り置換で 30%添加した配合を BC·γ とした。 (1) 圧縮強度試験

JIS A 1108 を参考に φ 100×200mm の円柱供試体を用 いて圧縮強度試験を実施した。打込み後材齢 2 日に脱型 し, 20℃, 60%RH, CO2濃度 20%の環境下で全面炭酸化 するまで炭酸化を行った。また,比較用として同一材齢

の封緘養生 (20℃, 60%RH) と気中養生 (20℃, 60%RH, CO2 濃度 0.04%)の試験体の試験も行った。

(2) 空隙率試験

圧縮強度試験と同一材齢時に、 φ100×200mm の円柱 供試体の中央部から測定用供試体を50mm 厚程度で3つ 切り出した。切断後直ちに水で満たした容器に入れ、真 空状態で飽水させて飽水質量と水中質量を計測した。そ の後、40℃の乾燥炉に質量減少が恒量となるまで静置し、 絶乾質量を計測し、アルキメデス法により総空隙率を算 出した。

(3) 透気試験

(2)と同様に φ 100×200mm の円柱供試体の中央部か ら 50mm 厚程度の測定用供試体を 3 つに切断し,40℃で 恒量となるまで乾燥したものを用いて透気試験を行った。 0.1MPa の圧力で空気を透過させ,その透気量を水上置換 法によりメスシリンダーを用いて計測し,以下の式(1)よ り透気係数を算出した。

$$\mathbf{K} = \frac{2\mathbf{L}\mathbf{P}_1}{(\mathbf{P}_1^2 - \mathbf{P}_2^2)} \cdot \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{A}} \tag{1}$$

ここで,

K: 透気係数(cm⁴/N・s), L: 供試体厚さ(cm) P1: 載荷圧力(N/cm²), P2: 流出側圧力(0.1N/cm²) Q: 透気量(cm³/s), A: 透気面積(cm²)





(1) 圧縮強度

圧縮強度試験結果を図-9に示す。なお, BC は材齢 19 日, BC·γ は材齢 38 日に CO2 濃度 20%環境下で全面が炭 酸化した。BC においては, 全面炭酸化した CO2 濃度 20% では脱型時の圧縮強度からほとんど増進せず, 同一材齢 の封緘養生や気中養生 (CO2 濃度 0.04%)と比較して低 い圧縮強度となった。一方で, BC·γにおいては, 全面炭 酸化した CO2濃度 20%が他の養生条件より最も高い圧縮 強度を示した。これは既往の研究と同様に γ-C2S の炭酸 化によって生成した CaCO3 が空隙を緻密化させた効果 と考えられる³。

よって,高炉セメントC種を用いたコンクリートにお いては,材齢初期からの炭酸化が強度発現の停滞を引き 起こす傾向が見られる一方で,Cγを併用することで炭酸 化中も封緘養生のようにしっかり養生した場合と同様に 強度増進することがわかった。

(2) 総空隙率

図-10に総空隙率を示す。BCにおいては、全面炭酸 化した CO2濃度 20%が最も高い空隙率となった。一方で、 BC·γにおいては、2章の結果と同様に全面炭酸化した ものが最も空隙率が低くなり、Cγの添加による効果が得 られた。

(3) 透気係数

図-11 に透気試験結果を示す。総空隙率の傾向と同様 に、BC においては全面炭酸化によって透気係数が高く なった。一方でBC・yにおいては、全面炭酸化したもの が最も透気係数が低くなった。図-12 に圧縮強度と透気



図-12 圧縮強度と透気係数の関係

係数の関係を示す。養生条件や CO₂ 濃度によらず, 圧縮 強度と透気係数には相関が見られた。また, Cγの添加の 有無に着目すると,添加した方が同一圧縮強度において 若干透気係数が高い傾向を示した。透気係数は圧力をか けて試験体を透過した空気量から算出していることから, 連続空隙が多いほど高い結果になるといえる。よって, 高炉セメント C 種を用いたコンクリートにおいては,炭 酸化により連続空隙が増大するが, Cγを併用することで 連続空隙の増加を抑えることができると考えられる。

4. まとめ

高炉セメントC種を用いたセメント硬化体への炭酸化 が空隙構造及び物性へ与える影響について以下のことが 明らかになった。

- (1) 高炉セメント C 種を用いたセメント硬化体は,炭酸 化により総空隙が増加する傾向が見られたが, Cy を 併用することで炭酸化していないものより緻密にな った。
- (2) 高炉セメント C 種を用いたセメント硬化体は Cγの 添加有無によらず、本検討の炭酸化条件においては 炭酸化によりインクボトル空隙が減少し、空隙中に 保持されていた水分の逸散が早くなる傾向を示した。
- (3) 高炉セメント C 種コンクリートは材齢初期からの炭 酸化により圧縮強度の発現性の停滞,総空隙の増加, 耐透気性が低下する傾向が見られた。
- (4) 高炉セメントC種にCγを併用したBC·γコンクリートにおいては、炭酸化による強度の停滞、耐透気性の低下は改善され、同一材齢まで封緘養生したものより高い結果を示した。

参考文献

- 例えば、取違剛、横関康祐、吉岡一郎、森岡実:炭酸化したセメント系材料におけるCO2固定量の評価 手法及び物性変化に関する研究、土木学会論文集 E2, Vol.77, No.2, pp37-54, 2001
- 檀康弘,伊代田岳史,大塚勇介,佐川康貴,濱田秀 則:高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養 生条件と耐久性の関係,土木学会論文集 E, Vol.65, No.3, pp291-299, 2009
- 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,pp.665-670,2019
- 4) 例えば、渡邉賢三、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
- 5) 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ときの炭酸化挙動,セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.186-191, 2014
- 6) 渋谷亜香里,荒木萌,伊代田岳史:高炉スラグ微粉 末を用いた硬化体が形成する空隙と水分浸透性状の関係,第74回セメント技術大会講演要旨,pp.220-221,2020
- 7) 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, 石膏と石灰, No.240, pp.314-323, 1992
- 8) 吉田亮,岸利治:水銀圧入過程における内部空気泡の関与と水銀圧入の有効圧力範囲に関する研究,セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.68-75, 2006

謝辞

本研究の一部のデータは芝浦工業大学の修士2年井上 優作氏によるものです。貴重なデータのご提供に心より 感謝いたします。

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も のです。関係各位に感謝いたします。