

論文

強制炭酸化の開始材齢が高炉高含有コンクリートの強度及び空隙特性に与える影響

石川 英理香^{*1}, 伊代田 岳史^{*2}, 江口 康平^{*3}

Effect of the age starting carbonation of high volume GGBS concrete on strength and pore structure

Erika ISHIKAWA^{*1}, Takeshi IYODA^{*2} and Kouhei EGUCHI^{*3}

要旨：コンクリートの脱炭素化の一検討として、高炉高含有コンクリートに材齢初期から CO₂ を固定する検討をしている。しかし、高炉スラグの水和反応は養生条件に敏感であるため、材齢初期からの乾燥と炭酸化による影響が懸念される。本研究では、水和度が異なる材齢から炭酸化を行ったコンクリートと、その同一材齢まで封緘養生したコンクリートの強度及び空隙特性の比較を行った。その結果、材齢初期から炭酸化すると強度発現の停滞や耐透気性の低下が見られるものの、前養生期間の延長や γ -C₂S を主成分とした混和材の添加で炭酸化による影響を軽減できることがわかった。
キーワード：高炉スラグ微粉末、炭酸化、圧縮強度、空隙率、養生期間

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラル宣言を機に、産業界においてはライフサイクル中の CO₂ 排出量の削減に加えて、カーボンリサイクルや CCUS 等の技術開発が求められている。コンクリート分野においては、主要材料であるセメントの製造時に排出されるプロセス起源の CO₂ が削減困難である一方で、セメント成分中に豊富に含まれる CaO が炭酸化反応で CaCO₃ となるため、CO₂ の固定先として着目されている。そのため、施工や養生時の材齢初期段階に人為的に炭酸化させる検討¹⁾が進められている。また他方で、前述の通りセメント由来の CO₂ 排出量の削減が困難であるため、セメントの代替として混和材を多量に使用することで、CO₂ 排出量を可能な限り減らす検討もされている。これらの技術を折衷することで、コンクリート分野においてもカーボンニュートラル達成への活路を見出すことが可能である。しかし、セメントと多量置換が可能である高炉スラグ微粉末は、セメントへの置換率が高くなるほど養生の影響を大きく受けて、強度低下が生じると言われており²⁾、初期材齢からの炭酸化による影響が懸念される。

そこで、本研究においては材齢初期からの強制炭酸化が高炉スラグ微粉末高含有コンクリート（以下、高炉高含有コンクリート）に与える影響を検討する

ため、水和度が異なる前養生期間から強制炭酸化を開始し、供試体断面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した際に呈色しなかった時（以後、全面炭酸化）において、同一材齢まで他の条件下に静置したものの強度及び空隙特性の比較を行った。

2. 前養生日数の違いが与える影響の検討

2.1 実験概要

(1) 配（調）合・使用材料

本検討で用いた配（調）合表を表-1 に示す。セメントは高炉セメント C 種（BC：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。W/C は 50%，s/a は 48%とした。また、スランプ 18±2.5cm，空気量は 4.5±1.5%となるように AE 減水剤（Ad）および AE 剤を用いた。

(2) 養生条件及び試験実施までの流れ

材齢初期から強制炭酸化が高炉高含有コンクリートの強度や空隙構造形成に与える影響を検討するために、異なる材齢まで前養生を施してから強制炭酸

表-1 コンクリートの配（調）合表

W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	BC	S	G	Ad (BC×%)
50	48	170	340	836	941	1.0

*1 芝浦工業大学工学部 マテリアルデザイン研究室 研究員

*2 芝浦工業大学工学部 教授

*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

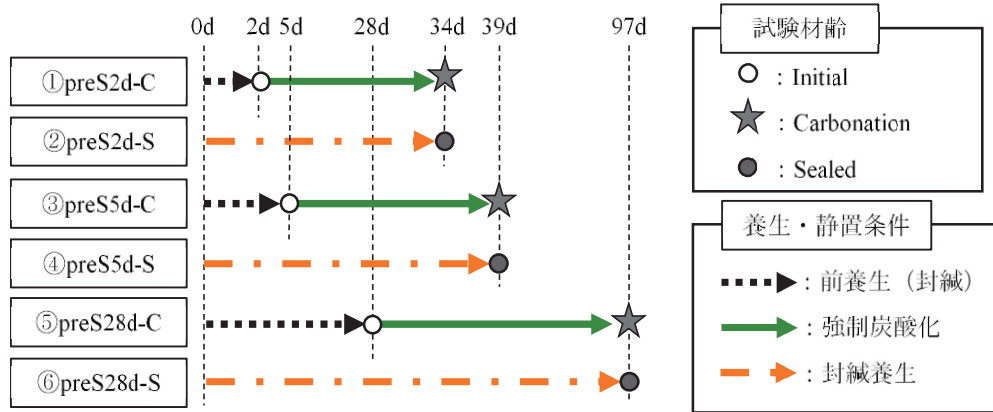


図-1 試験実施の流れ

化を行った。図-1 に試験実施の流れを示す。材齢 2 日、5 日、28 日まで 20℃環境下で封緘にて前養生を行い、その後各々強制炭酸化（温度 20℃，相対湿度 60%，CO₂ 濃度 20%）を開始した。それぞれ全面炭酸化を確認後、圧縮強度試験および透気試験を行うための前処理を行った。また、同一材齢まで封緘養生を続けたものについても同様に試験を実施した。

2.2 実施試験

(1) 結合水率の測定

封緘養生終了時の水和度を確認するため、TG-DTA を用いて結合水率の測定を行った。なお、コンクリート試料では骨材の影響が懸念されることから、同一 W/C のセメントペーストを別途打込みした。前養生終了時（材齢 2、5、28 日）及び、それぞれの全面炭酸化終了時（材齢 34、39、97 日）まで封緘養生後、水和停止をさせるためアセトン浸漬 4 時間後に 3 時間真空乾燥させた試料を測定に用いた。結合水率は 105～1000℃の質量減量を結合水量として、式 (1) に基づき算出した。

$$ig.loss=(m_1-m_2)/m_3 \quad (1)$$

ここで、 m_1 ：1000℃時の試料重量、 m_2 ：105℃時の試料重量、 m_3 ：1000℃加熱後の試料重量

(2) 圧縮強度試験

JIS A 1108 を参考に φ100×200mm の円柱供試体を用いて、前養生終了時（以後、Initial）と、全面炭酸化後（以後、Carbonation）及びその同一材齢まで封緘養生（以後、Sealed）を行った 3 条件の供試体の圧縮強度試験を行った。なお、Carbonation と Sealed の試験体は前日に載荷面を湿式研磨し、気中乾燥を 1 日程度した後に行った。

(3) 透気試験

(2) と同一の材齢時に、φ100×200mm 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 つずつ湿式カッタにて切り出し、前処理として 40℃で恒量となるまで乾燥を行った。乾燥後、0.1MPa の圧

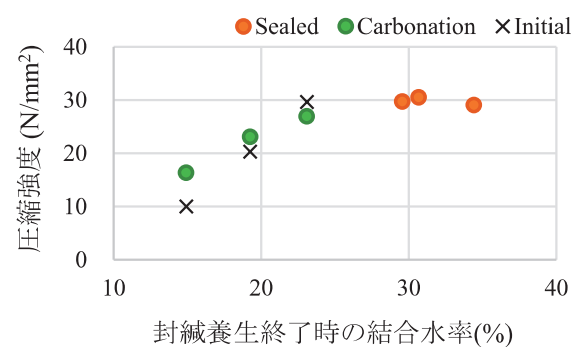


図-2 封緘養生終了時の結合水率と圧縮強度

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(2)より透気係数を算出した。

$$K=2LP_1/(P_1^2-P_2^2)*Q/A \quad (2)$$

ここで、 K ：透気係数 ($\text{cm}^4/\text{N} \cdot \text{s}$)、 L ：供試体厚さ (cm)、 P_1 ：載荷圧力 (N/cm^2)、 P_2 ：流出側圧力 ($0.1\text{N}/\text{cm}^2$)、 Q ：透気量 (cm^3/s)、 A ：透気面積 (cm^2)

2.3 実験結果

(1) 結合水率と圧縮強度の関係

図-2 に封緘養生終了時の結合水率と各材齢時の圧縮強度の関係を示す。なお、ここで言う封緘養生終了時とは図-1 の通り、Sealed は Carbonation が全面炭酸化終了時、Carbonation は前養生終了時 (= Initial) となる。Sealed においては結合水率に若干の差はあるものの、圧縮強度はどれも 30N/mm² 程度となった。これは試験実施が一番早くても材齢 34 日と養生期間が十分に確保されており、結合水率が 30%程度あれば強度発現に必要な水和物はほぼ生成している状態であると考えられる。一方で、Carbonation と Initial においては、結合水率が 15%程度と低い場合は Carbonation の方が若干圧縮強度は高いものの、封緘養生終了時の結合水率と各材齢時の圧縮強度にはおおむね相関が見られた。つまり、

封緘養生後に強制炭酸化を行うと、材齢が経過していても、封緘養生終了時程度しか圧縮強度は発現できない結果となった。よって、高炉高含有コンクリートにおける強制炭酸化は水和進行の妨げとなる可能性が示唆された。

(2) 結合水率と透気係数の関係

図-3 に封緘養生終了時の結合水率と透気係数の関係を示す。結合水率が 15%程度の水和度が低い段階から強制炭酸化を行った場合、Initial よりも大幅に透気係数が大きくなった。水野らは、高炉セメントペースト硬化体を CO₂ 濃度 5%環境下で促進炭酸化を行った場合に、炭酸化前と比較して粗大な空隙が増加するとの報告³⁾している。本研究においては、特に水和が不十分で空隙構造が粗な状態で強制炭酸化を行った場合にこの傾向が大きく現れて、空隙の連結性が高くなったと考えられる。

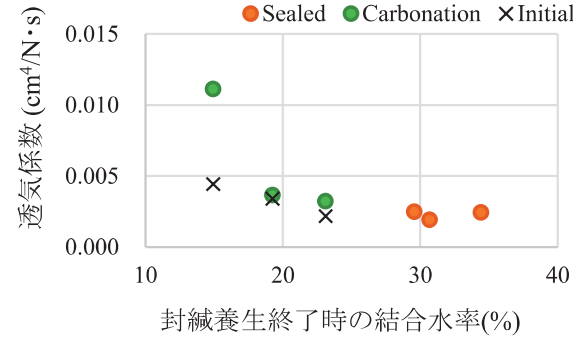


図-3 封緘養生終了時の結合水率と透気係数

表-2 コンクリートの配（調）合表

	単位量 (kg/m³)					
	W	BC	C _γ	S	G	Ad (BC×%)
BC	170	340	-	836	941	1.0
BC _γ	170	238	102	836	941	1.5

3. 高炉コンクリートの強制炭酸化時の対策の検討

3.1 実験概要

(1) 配（調）合・使用材料

高炉コンクリートの強制炭酸化による強度や空隙構造への影響を低減させるため、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）を用いた。

本検討で用いた配（調）合表を表-2 に示す。C_γ 以外の材料は 2. と同じものを用いた。また、C_γ を用いた配（調）合（BC_γ）は、2. の配（調）合条件をベースにセメント内割置換で C_γ を 30%添加した。

(2) 養生条件及び試験実施までの流れ

材齢 2 日、28 日まで 20℃環境下で封緘にて前養生を行い、その後各々強制炭酸化（温度 20℃、相対湿度 60%、CO₂ 濃度 20%）を開始した。以後、前養生期間毎に preS2d、preS28d と表記する。それぞれ全面炭酸化を確認後、直ちに圧縮強度試験と、空隙率測定及び透気試験を行うための前処理を行った。

3.2 実施試験

(1) 圧縮強度試験

2.2 の(1)と同様に実施した。

(2) 総空隙率の測定

(1)と同一材齢時に、φ100×200mm 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 つずつ湿式カッタにて切り出した。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、乾燥炉（40℃、RH30%）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。

表-3 全面炭酸化終了の確認材齢

	全面炭酸化終了の確認材齢（日）	
	preS2d	PreS28d
BC	34	97
BC _γ	38	135

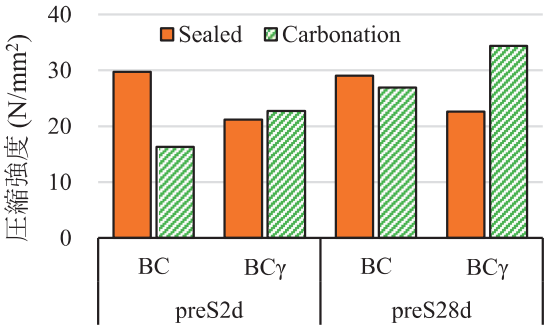


図-4 全面炭酸化終了の確認材齢時の圧縮強度

(3) 透気試験

2.2 の(3)と同様に実施した。

3.3 実験結果

(1) 圧縮強度への影響

表-3 に全面炭酸化終了の確認材齢、図-4 に全面炭酸化した時（Carbonation）と、その同一材齢まで封緘養生した時（Sealed）の圧縮強度を示す。なお、BC は 2. の結果を記載している。

BC においては、先述の通り sealed と比較して carbonation の圧縮強度が preS2d は半分程度、preS28d は若干低い結果となった。一方で、BC_γ においては、

sealed と比較して carbonation の圧縮強度が preS2d は若干高く、preS28d は 1.5 倍程度の高い結果となった。よって、高炉高含有コンクリートへの $C\gamma$ の添加により強制炭酸化時の強度低下の改善は可能であり、特に炭酸化前の前養生期間が長く、空隙構造がある程度形成された状態から強制炭酸化した方が効果を得やすいことがわかった。

(2) 圧縮強度と総空隙率の関係

図-5 に全面炭酸化した時 (C) と、その同一材齢まで封緘養生した時 (S) の圧縮強度と総空隙率の関係を示す。 $C\gamma$ の添加の有無に関係なく、ほとんどの配 (調) 合において総空隙率が低いほど圧縮強度は高くなる相関が見られた。しかし、preS28d-C の BC γ は前述の相関関係から外れており、総空隙率に対して圧縮強度が他の配合より高い結果を示した。この要因は不明であり、今後検証する必要がある。

(3) 総空隙率と透気係数の関係

図-6 に全面炭酸化した時 (C) と、その同一材齢まで封緘養生した時 (S) の総空隙率と透気係数の関係を示す。 $C\gamma$ の添加の有無に関係なく、総空隙率が高いほど透気係数は高くなる傾向を示した。

また、preS2d-C における $C\gamma$ の添加の有無に着目すると、総空隙率と透気係数のどちらにおいても、BC に対し BC γ は大きく改善した。

4. 炭酸化が空隙構造に与える影響の検討

4.1 実験概要

(1) 試験体概要

炭酸化時の空隙変化がどの径の空隙に生じているかを検討するため、セメントペーストを用いて細孔径別の空隙容積の測定を行った。

表-4 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% 置換したセメント (B70) をベースとして、 $C\gamma$ を添加する配 (調) 合はセメント内割り置

換で 30% 添加した (B70 $\cdot\gamma$)。

図-7 に養生・炭酸化条件及び試験実施までの流れを示す。15×5×50mm の角柱試験体を材齢 2 日 (preS2d) 及び 28 日 (preS28d) まで封緘養生を行った後に、全面開放にて強制炭酸化 (CO₂ 濃度 20%,

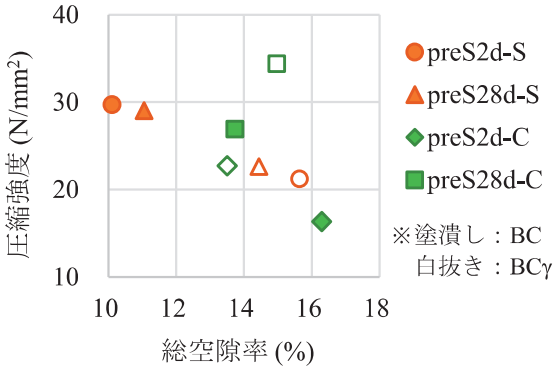


図-5 全面炭酸化した材齢における圧縮強度と総空隙率の関係

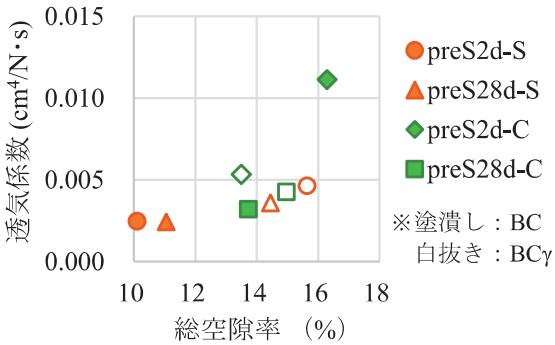


図-6 全面炭酸化した材齢における総空隙率と透気係数の関係

表-4 セメントペーストの構成

	W/B (%)	Binder 割合 (%)		
		OPC	GGBS	$C\gamma$
B70	45	30	70	0
B70 γ		21	49	30

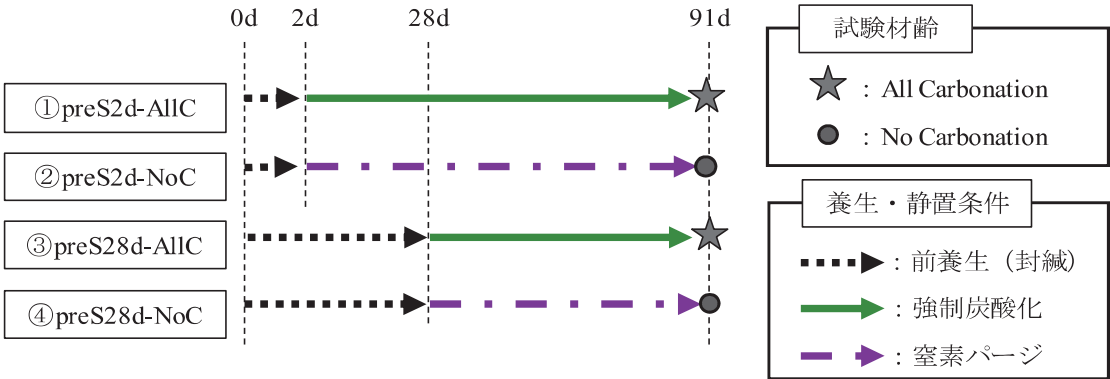


図-7 試験実施の流れ

温度 20℃、相対湿度 60%) を行った。また、比較用とし CO₂ 濃度が 0% となるように窒素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。以後、強制炭酸化で全面炭酸化したものを AllC、窒素パージ環境下に静置したものを NoC と記す。材齢 91 日に強制炭酸化したすべての試験体において全面炭酸化を確認し、その後空隙容積の測定を行った。

(2) 空隙容積の測定

水銀圧入式ポロシメータ (MIP) を用いて供試体中の空隙径別の空隙容積を測定した。強制炭酸化環境下の試験体の全面炭酸化を確認後、ニッパで 5mm 角に切断し、水和停止をさせるためにアセトン浸漬 4 時間後に真空環境下に 30 分真空脱気し、乾燥炉 (40℃、RH30%) に恒量となるまで静置を行った。空隙径は 6nm~30μm を対象に測定した。

4.2 実験結果

(1) 空隙径別の空隙容積

図-8 に B70 における空隙径別の空隙容積を示す。preS2d においては、AllC は NoC よりも総空隙容積は多く、NoC でほとんどない 1μm 以上の空隙の容積割合が高い。preS28d においても、AllC は NoC よりも総空隙容積は多く、NoC で多く見られる 6-50nm よりも大きい空隙の容積割合が高い。この一因として、強制炭酸化により未水和物が炭酸化することで水和進行が停滞し、空隙が緻密化されなかったことが考えられる。一方で、2.3 の結果を踏まえると、AllC では炭酸化による空隙の粗大化が生じている可能性も考えられるため、今後は強制炭酸化開始前の空隙容積との比較を行っていく必要がある。

図-9 に B70γ における空隙径別の空隙容積を示す。preS2d においては NoC よりも AllC の方が総空隙容積は若干少ない結果となった。しかし、AllC は 50nm 以下の空隙が占める容積割合が NoC よりも少なく、100nm 以上の空隙の容積割合が多くなっている。preS28d においては AllC の総空隙容積は NoC の 2/3 程度となっており、炭酸化による空隙の減少が明確に確認できた。しかし preS2d と同様に、AllC は 50nm 以下の空隙が占める容積割合が NoC よりも少なく、50nm 以上の空隙の容積割合が多くなっている。

ここで 6-50nm の小径空隙に着目すると、NoC においては前養生期間を増やすことで大幅に増加しているのに対し、AllC の preS28d は封緘養生期間の短い preS2d の NoC より少ない。江口らは高炉スラグ微粉末を 70%以上置換した場合、標準養生では 7 日から 14 日にかけて空隙率が大きく低下し、それ以降はあまり変化がないと報告している⁵⁾。本研究とは養生条件の違いはあるものの、封緘 28 日時点においても水和が進行してより緻密な空隙構造が形成

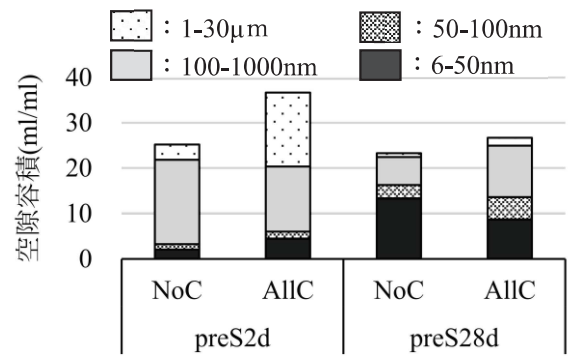


図-8 B70 における空隙径別の空隙容積

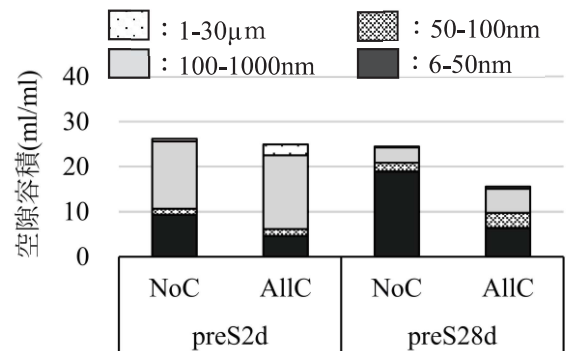


図-9 B70γ における空隙径別の空隙容積

されていたとすると、B70γ においては強制炭酸化を行うことで空隙の粗大化が生じ、6-50nm の空隙が 50nm 以上の空隙に変化した可能性が推察できる。

(2) インクボトル空隙

セメント硬化体は大小の空隙が複雑に組み合わさってできているため、インクボトル空隙と呼ばれる小径空隙の奥に大径空隙が存在する場合がある。図-10 に MIP の測定イメージを示す。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、通常は大径空隙から徐々に小径空隙への水銀侵入量を測定していく。しかし、インクボトル空隙においては直前の小径空隙を通過しないと水銀が侵入できないため、直前の小径空隙の径で評価されてしまう。また、インクボトル空隙に侵入した水銀は、減圧時に抜けにくいいため、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⁹⁾。もし、炭酸化によって空隙の粗大化が生じているのであれば、インクボトル空隙は減少し、開放空隙に変化していることが考えられる。

図-11 にインクボトル空隙率を示す。なお、今回炭酸化によって 50nm の空隙径を境に空隙容積の増減が見られたため、50nm の空隙径を計測時における入出曲線の差を対象とし、式(3)に基づき算出した。

$$IB = (P_{out} - P_{in}) / P_{All} \quad (3)$$

ここで、IB：インクボトル空隙率 (%), P_{out} ：水銀排

出時の空隙容積 (ml/ml), P_{in} : 水銀侵入時の空隙容積 (ml/ml), P_{all} : 総空隙容積 (ml/ml)

C_γ の添加の有無や前養生期間の違いにかかわらず, AIIIC は NoC よりもインクボトル空隙率が減少しており, 強制炭酸化により水和物に変質し, 空隙構造が簡素化した可能性が示唆された. なお, C_γ を結合材内割置換で添加したにもかかわらず, NoC においても B70 よりも B70 γ の方がインクボトル空隙率が上がっていることについては未解明であり, C_γ に含まれる γ - C_2 S 以外の成分が水和に寄与したかを今後検討していく必要がある.

5. まとめ

高炉高含有セメント硬化体への強制炭酸化が強度及び空隙特性に与える影響について以下のことが明らかになった.

- (1) 強制炭酸化をしたコンクリートの圧縮強度は炭酸化の開始材齢によらず, 炭酸化開始前とほぼ同程度あるいは若干の増加しかみられなかった.
- (2) 材齢 2 日間と, 水和が不十分な状態から強制炭酸化を行ったコンクリートの透気係数は, 炭酸化開始前よりも大幅に大きくなった.
- (3) C_γ を高炉 C 種コンクリートに併用することで, 強制炭酸化を行っても同一期間封緘養生をしたものより圧縮強度は高くなった.
- (4) 高炉高含有セメント硬化体においては, 強制炭酸化により, 窒素パーセントしたものよりも総空隙容積は高くなる傾向を示したが, C_γ の添加することにより改善された. しかし, 窒素パーセントしたものよりも 50nm 以上の空隙の容積割合が多かった.
- (5) 高炉高含有セメント硬化体における強制炭酸化では, 本研究の条件下においては C_γ の添加の有無にかかわらずインクボトル空隙は減少した.

謝辞

本研究の一部のデータは芝浦工業大学大学院 2023 年度卒業の井上優作氏によるものです. 貴重なデータのご提供に感謝いたします.

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.

参考文献

- 1) 横関康裕, 渡辺賢三, 安田和弘, 坂田昇: 炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化, コンク

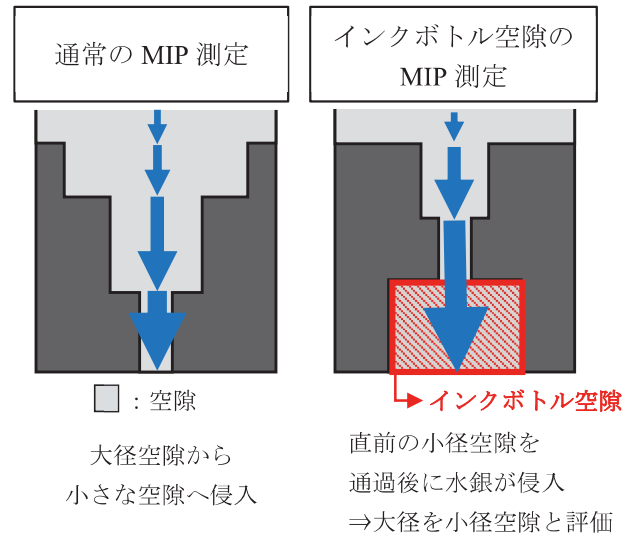


図-10 MIP 測定のイメージ

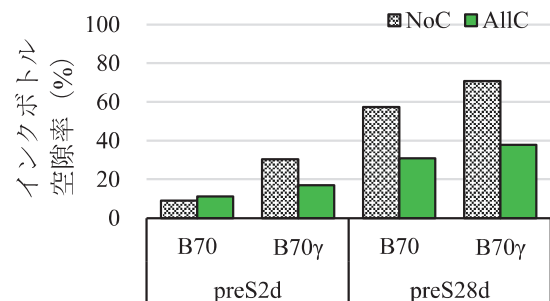


図-11 50nm の空隙径測定時における入出曲線から求めたインクボトル空隙率

- リート工学年次論文集, Vol.24, No.1, 2002
- 2) 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート, コンクリート工学, Vol. 52, No. 5, pp. 409-414, 2004. 5
- 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, 渡辺賢三, 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) 江口康平, 加藤佳孝, 池添弘規, 伊藤篤史: 高炉スラグ微粉末を高置換したコンクリートの物理的特性及び物質移動抵抗性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.177-182, 2018
- 6) 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