

論文 材齢初期の強制炭酸化が高炉高含有硬化体の強度発現に与える影響とそのメカニズムの検討

野口 優理香*1・伊代田 岳史*2

要旨：2050年カーボンニュートラルの実現に向けて、コンクリート業界では混和材をセメントに大量置換することによるCO₂排出量の削減や、脱型直後から強制炭酸化養生を施すことによるCO₂固定化技術などの検討が積極的に行われている。本検討では、高炉セメントC種を使用したセメント硬化体の炭酸化環境における物理的性質の把握と、その現象の生じる原因の模索を目的とした。その結果、強度特性において高濃度で炭酸化した際に高炉高含有コンクリートでは普通セメントコンクリートと異なる傾向を示した。そこでマトリックス部の崩壊や粗骨材による拘束により生じるひび割れが原因であると考え、更なる検討を行った。結果的にマトリックスの崩壊が支配的であると推察できた。

キーワード：高炉スラグ微粉末、炭酸化、乾燥収縮、炭酸化収縮、圧縮強度、空隙

1. はじめに

地球温暖化対策として、世界的にカーボンネットゼロを目指す取り組みが進められている。日本でも2050年までにCO₂排出量と吸収量の総和を実質ゼロとすると宣言したことから、コンクリート業界においても様々な取り組み^{例え}が実施されてきている。セメント製造は、大量の二酸化炭素を排出することが知られており、高炉スラグ微粉末などの産業副産物を大量にセメントに置換するなどして、二酸化炭素排出量を削減することが望まれる。高炉スラグ微粉末を用いることで潜在水硬性により長期強度の増進や耐久性の向上が期待できる。また、コンクリートの炭酸化反応を利用し、脱型直後から強制炭酸化養生を施すことによるCO₂固定化技術などの検討が行われている。しかしながら、高炉高含有セメント硬化体は周囲の環境に敏感であり、また炭酸化しやすいことで知られている。特に高炉スラグ微粉末の置換率が70%を超えると中性化抵抗性が急激に小さくなることも報告されている²⁾。このために、このような環境における高炉高含有硬化体の物理的性質を把握しておく必要がある。本検討では、初期炭酸化が高炉高含有硬化体の物理的性質に与える影響の把握とその原因の模索を目的とした。

2. 高炉高含有硬化体の強度特性の把握

2.1 同一材齢における高炉高含有コンクリート

(1) 試験概要

高炉スラグ微粉末を高置換したコンクリートの養生条件が圧縮強度に与える影響を把握するために、コンクリート試験体を作製し試験を実施した。配合を表-1に示す。スランブは18±2.5cm、空気量は4.5±1.5%であった。コンクリート打込み後、2日間20℃、60%RHで型枠存置

表-1 コンクリートの計画配合

No.	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
			W	OPC	GGBS	S	G
N	55	50	168	305	-	897	932
B70			90	210			
B80			60	239			

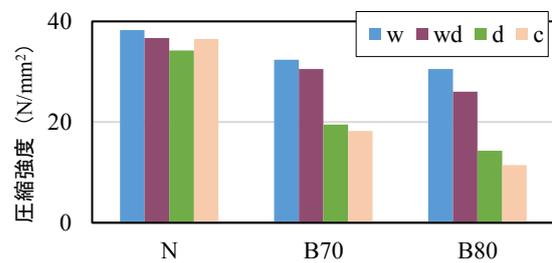


図-1 材齢91日におけるコンクリートの圧縮強度

(封緘)し、その後脱型し所定の材齢まで標準水中養生(w)、20℃、60%RHでの気中養生(d)を、20℃、60%RH、CO₂濃度5%環境下で強制炭酸化(c)を施した。初期の養生環境がその後及び影響の把握のために、材齢28日まで標準水中養生を施した後に気中養生(wd)を施した。その後材齢91日においてφ100×200mmの円柱試験体を用いてJIS A 1108に準拠し圧縮強度試験を実施した。

(2) 試験結果

材齢91日における圧縮強度試験の結果を図-1に示す。なおこの時、圧縮試験後の断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧したところ、Nでは断面の一部が呈色し、B70、B80では呈色しなかったことから全面炭酸化していることを確認した。Nではいずれの養生条件においても圧縮強度は水中養生と概ね同等の結果が得られた。一

*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 教授 土木工学課程担当 博士(工学)(正会員)

方で、高炉スラグ微粉末を高置換した B70, B80 では炭酸化養生において圧縮強度は脱型時と比較して殆ど増進は認められず、強制炭酸化により同一材齢まで標準水中養生を施した試験体の 59, 37%の強度発現にとどまった。既往の研究²⁾から GGBS の置換率が 70%以上の場合、炭酸化時にモルタルの空隙が粗大化することが報告されていることから、コンクリートにおいても同様の現象が生じていると推察される。一方で前養生期間を延長することで材齢初期から気中養生を施した場合と比較して強度低下が抑えられた。高炉高含有コンクリートの気中養生と強制炭酸化を比較すると、強制炭酸化養生のほうが小さい結果が得られた。気中養生の低濃度 CO₂ と比較して濃度が高いほど中性化しやすいことから、中性化領域が大きいほど圧縮強度への影響も大きくなると推察される。

2.2 全面炭酸化時の高炉高含有コンクリートの特性

CO₂ 濃度が高いほど、圧縮強度への影響が大きいことを確認するとともに、異なる水セメント比のコンクリートでの特性を把握するため、CO₂ 濃度 20%の環境下にて強制炭酸化を施した水セメント比の異なるコンクリート試験体が完全に炭酸化した時点での圧縮強度を比較した。

(1) 試験概要

使用したコンクリートの配合を表-2 に示す。スランブは 18±2.5cm, 空気量は 4.5±1.5%であった。また、養生条件として、コンクリート打込み後、1 日間 20℃, 60%RH で型枠存置(封緘)し、その後脱型し封緘養生(s), 20℃, 60%RH での気中養生(d)を施した。加えて、20℃, 60%RH, CO₂ 濃度 20%環境下で強制炭酸化養生(c)を施した。全面炭酸化を確認した時点ですべての養生条件における試験体で試験を実施した。

(2) 試験結果と考察

N のコンクリートでは期間内に全面炭酸化が及ばなかったため、BC コンクリートの圧縮強度試験の結果を図-2 に示す。高濃度で強制炭酸化養生を施すことで、気中及び封緘養生より低い強度発現となった。これは 5%で強制炭酸化を施した場合より影響が大きかった。また異なる水セメント比においても同様の結果が得られた。

3. 高炉高含有硬化体の物性低下メカニズムの検討

3.1 試験体概要

高炉高含有コンクリートでは圧縮強度は強制炭酸化により、同一材齢まで気中養生や封緘養生を施した試験体と比較して大幅に小さくなる傾向が得られた。ここで、このような現象が、コンクリートを構成するモルタルマトリックスおよび骨材界面の遷移帯 (以下 ITZ) 領域で生じる欠陥ではないかと考え、実験を計画した。2.2 の現象を把握できるように、粗骨材の水分量やミキサー等の影響を排除するため、2.2 で使用したコンクリートか

表-2 コンクリートの計画配合

No.	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
			W	OPC	GGBS	S	G
N45	45	48	168	373	-	837	939
N55	55	50		305		900	932
N65	65	52		258		957	914
BC45	45	48	164	109	255	838	939
BC55	55	50		89	209	902	933
BC65	65	52		76	176	959	916

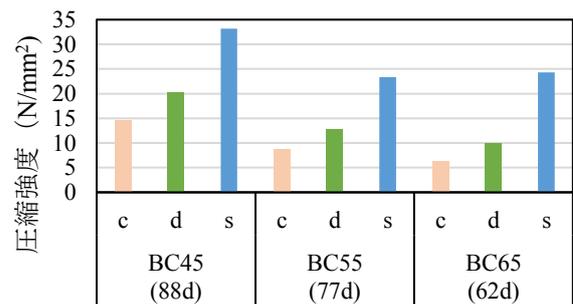


図-2 コンクリートの圧縮強度

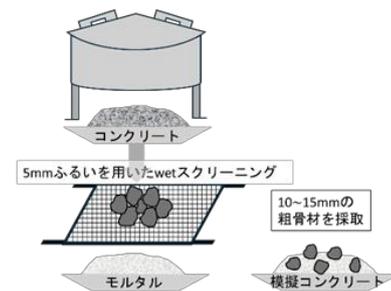


図-3 モルタル、模擬コンクリートの作製方法

らウェットスクリーニングすることでモルタル試験体を作製し圧縮強度試験を実施した。また、全面炭酸化したコンクリートの強度発現を捉えるため、試験体サイズを小さくし、粗骨材量を調整した模擬コンクリートも作製した。作製方法を図-3 に示す。コンクリート練り混ぜ後、5mmふるいを用いてコンクリートをウェットスクリーニングし、モルタルを採取後、試験体サイズを考慮して、ふるいに留まった粗骨材から 10~15mm の粗骨材を採取し、単位質量モルタル割合が 68%となるように、粗骨材質量を調整し、採取したモルタルと再度練り混ぜることで模擬コンクリートを作製した。ここで、炭酸化により生ずる内部欠陥が圧縮強度に与える影響を比較するために試験体高さの異なる、φ50×100mm と 40×40×160mm の 2 種類の試験体を作製し、試験を実施した。養生条件としては 2.2 と同様であり、強制炭酸化養生を施した 40×40×160mm の試験体を割裂し、割裂面が

全面炭酸化していることを確認した時点ですべての養生条件の試験体を用いて試験を実施した。

3.2 圧縮強度試験

モルタルの圧縮強度試験結果を図-4に示す。なお、促進炭酸化を施した試験体が全面炭酸化した時に試験を実施したため、試験材齢を併せて記載した。まず、NとBC両者とも気中養生を施した場合には、封緘養生を施した試験体よりも圧縮強度が小さくなる結果となった。次に促進炭酸化に着目し、セメント種類で比較すると、いずれの水セメント比、試験体形状においてもNでは炭酸化することで、封緘養生を施した試験体よりも高い強度が得られた。一方で高炉高含有（以下BC）モルタルではいずれの配合においても炭酸化することで封緘(s)および気中(d)養生を施した試験体よりも低い強度となった。ここで試験体形状毎に比較すると、セメント種、水セメント比によらず角柱試験体の圧縮強度のほうが円柱試験体よりも概ね大きい結果であった。既往の研究³⁾よりセメント硬化体では試験体のアスペクト比により圧縮強度に相違が生じると報告されており、本検討でも同様の事象が生じたと考えられる。また強制炭酸化を施した試験体の中でも高炉高含有、高水セメント比であるほど円柱試験体のほうが低い強度となり、炭酸化により内部欠陥が多く発生し、試験体側面に応力がかかりやすくなったことで強度が低下したものと考えられる。例えば模擬コンクリートでは、高炉高含有であり、高水セメント比の場合には円柱試験体のcのsに対する強度発現は24.5%であるのに対し、円柱試験体では33.2%であることから、円柱試験体のほうが強制炭酸化による欠陥の影響が顕著であると考えられる。

模擬コンクリートの圧縮強度を図-5に示す。セメント種毎で比較すると、モルタルと同様にNでは強制炭酸化養生を施した場合に最も大きい強度を得て、BCでは最も小さい強度であった。一方で、試験体形状で比較すると、Nではモルタルと同様に角柱試験体の圧縮強度の方が大きい結果が得られたのに対して、BCでは角柱試験体も円柱試験体も概ね同等の強度となった。これは、モルタルとは異なる傾向であり、粗骨材の存在が影響していると考えられる。粗骨材がモルタルを拘束することで粗骨材界面やモルタル中に微細ひび割れが発生し、またさらに、炭酸化や乾燥によりモルタル部も脆弱になっており、試験体全体が脆弱になったことから、アスペクト比の影響を上回ったと考察し、次の検討を行った。

3.3 モルタルマトリックス部の炭酸化による損傷

炭酸化による変質として、まずモルタルマトリックス部を形成する水和物が崩壊していることと、粗骨材界面でのクラックなどが原因と考えられる。そこでモルタルマトリックス部が炭酸化することにより受ける損傷をモ

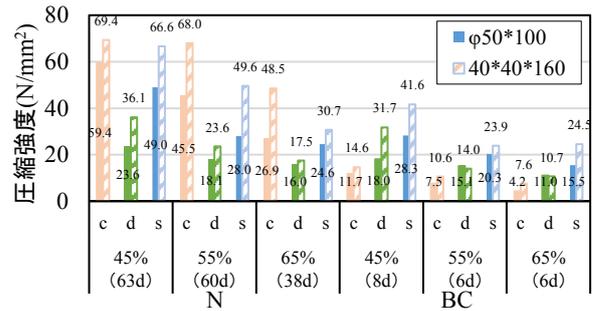


図-4 モルタルの圧縮強度

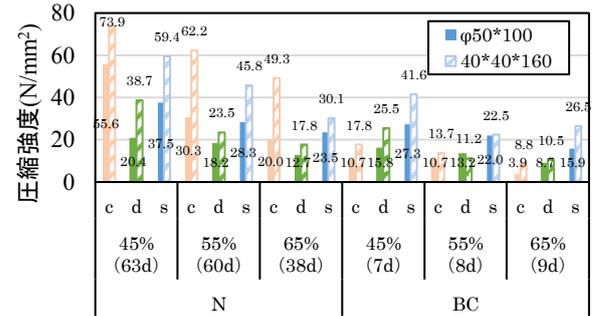


図-5 模擬コンクリートの圧縮強度

ルタル及び模擬コンクリートの質量変化率と空隙率から評価することを試みた。

40×40×160mmの試験体を作製し、脱型後から経時的に質量を計測することで質量変化率を算出した。また空隙率の計測は圧縮強さ試験で使用した試験体から試験片を採取し、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測定した。その後、40℃、30%RHの乾燥炉に質量減少が恒量となるまで静置し、絶乾質量を計測した。これらの値を用いてアルキメデス法により下記の式(1)により、空隙率を算出した。

$$\text{空隙率(\%)} = \frac{\text{飽水質量} - \text{絶乾質量}}{\text{飽水質量} - \text{水中質量}} \times 100 \quad (1)$$

(1) モルタルマトリックス部

モルタルの質量変化率の算出結果の一例を図-6に示す。ここでは水セメント比55%の結果を代表的に示すが、他の水セメント比でも同様の結果であった。まず、気中では、N、BC共に水分逸散による質量減少が見られたが、BCのほうが若干大きい傾向であった。次に算出したモルタルの総空隙率を図-7に示す。Nでは、図-4に示した圧縮強度が一番低い気中養生を施した試験体が最も空隙率が高い結果となった。一方で強制炭酸化(c)では最も少ない空隙率であった。これは初期に高濃度で炭酸化することでCHがCO₂を吸着し、炭酸化カルシウムを生成したことから試験体内が緻密になり質量が増加し、空隙率が減少した結果が得られたと考えられる。

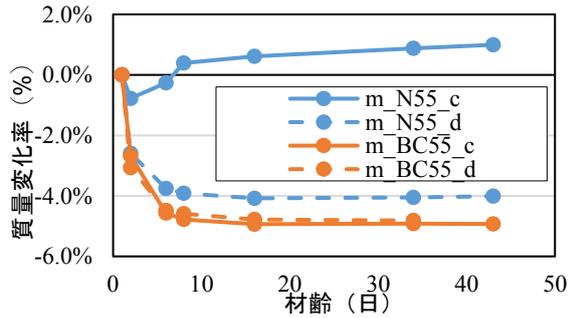


図-6 モルタルの質量変化率 (W/C=55%)

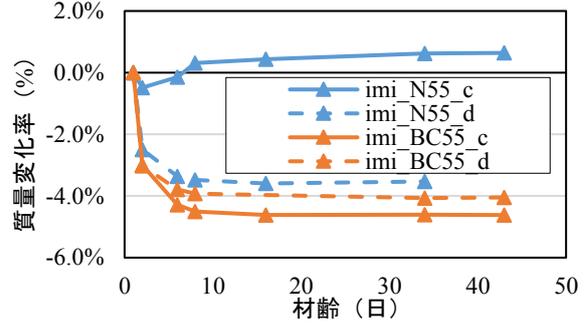


図-8 模擬コンクリートの質量変化率 (W/C=55%)

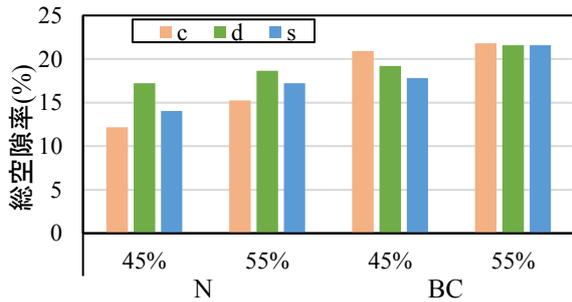


図-7 モルタルの総空隙率

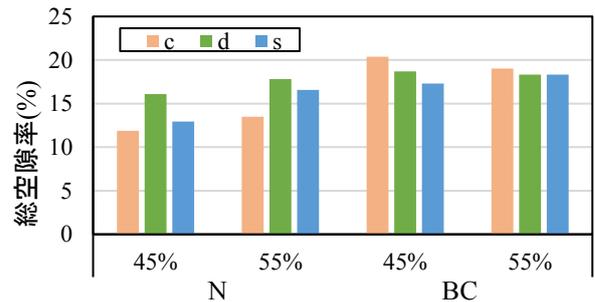


図-9 模擬コンクリートの総空隙率

一方、BCでは、水セメント比によらず強制炭酸化を施した場合において空隙率が最も高い結果を確認した。既往の研究⁹⁾によりBCセメント硬化体ではCHよりCSHの炭酸化が卓越することが報告されており、また空隙も粗大化することが報告⁹⁾されている。本検討においてもBCでは炭酸化後の硬化体において空隙が解放され、連続した空隙構造を形成したことで、炭酸化が進行しやすくなり、物質移動抵抗性の低下に伴い、内部の水分が逸散することで、質量が減少したのではないかと考えられる。

(2) 粗骨材の拘束により発生する微細ひび割れの影響

図-6と同様、水セメント比55%の配合の模擬コンクリートの質量減少の経時変化を図-8に、水セメント比45%と55%の総空隙率を図-9に示す。Nでは概ねモルタルと同等の傾向が得られた。一方、BCにおいては、モルタルでは気中養生でも強制炭酸化養生でも同等の質量減少率であったのにも関わらず、模擬コンクリートでは強制炭酸化を施した場合の質量減少率のほうが大きくなった。また、空隙率の結果においても強制炭酸化が気中を上回る結果であった。模擬コンクリートでは質量変化や空隙率に影響を及ぼさないと考えられる粗骨材を含有していることから、試験体全体では粗骨材界面の空隙の存在によりモルタルと同程度の空隙率ではあるが、単位モルタルで考えるとさらに大きな影響がマトリックスに生じていると考えられる。つまり、高炉高含有の場合、炭酸化によりモルタルマトリックス部が脆弱になると同時に粗骨材による拘束により、収縮に対する引張力が増

加し、マイクロクラックに進展することで、試験体内部の水分が逸散しやすい状態になっていると考えられる。

3.4 炭酸化・乾燥収縮の検討

高炉高含有硬化体では炭酸化によりモルタルマトリックス部の損傷、また粗骨材拘束によるモルタルの損傷が生じることで、試験体内部の水分が逸散しやすい状態になっていることが推察された。この欠陥を生ずる要因として、モルタルマトリックス部の収縮が考えられた。これらのことを定性的に把握するために、長さ変化率による炭酸化・乾燥収縮の計測を行った。長さ変化試験は、モルタル、模擬コンクリートいずれも40×40×160mmの角柱試験体を作製し、脱型時からJIS A 1129-3に準拠し、ダイヤルゲージ法により実施した。

長さ変化試験の結果として代表として水セメント比55%の配合を図-10に示す。Nではモルタル、模擬コンクリート共に環境の影響を受けず同程度の収縮であった。一方でBCでは気中養生に比べ炭酸化環境に静置することで材齢初期から収縮量が大きくなった。模擬コンクリートはモルタルよりも水分が逸散しやすい状態であり、一般的にはモルタルより収縮量が小さくなるはずであるが本検討では模擬コンクリートの収縮量が大きくなったと考えられる。また、モルタルと模擬コンクリートでは概ね同様の傾向が確認できた。ここで図-11に全ての配合による質量変化と長さ変化の関係を示す。セメント種ごとで質量変化率には異なる傾向であったが、両者とも収縮する結果が得られた。これは、Nでは炭酸化するこ

とで質量増加はするものの、乾燥により自由水は逸散するため乾燥収縮が生じたと考えられる。一方で BC では炭酸化して、物質移動抵抗性が小さくなり、水和物により試験体内部に取り込まれていた水分や、水和物中の水分の逸散が加速されたと考えられる。また、BC では水セメント比が高いほど上記の傾向が高い。これは硬化体内に含まれる OPC が極端に少量であることから CH 量が少なく、水和が進行しても空隙が埋められず、硬化体内に粗大な空隙が多く残存する。このような硬化体では炭酸化の有無によらず、内部の水分が逸散されやすく、それに伴い乾燥収縮も進行すると考えられる。一方で低水セメント比の場合、水和に使用された水が多いため、質量変化率は小さくなるが、炭酸化により骨格が崩壊することにより、内部にとどまっていた水分の逸散から生じる乾燥収縮量が大きくなると考えられる。また、骨材拘束の影響では、モルタルと比べ、模擬コンクリートでは BC の場合、質量減少率ならびに長さ変化率も大きくなる結果が得られた。また、BC 硬化体は養生環境によらず質量は大幅に減少している傾向が確認できる。さらに、強制炭酸化養生を施したものは気中養生を施したものより質量が減少し、さらに収縮量も大きくなる傾向が得られた。

4. 初期炭酸化を受けた高炉高含有硬化体の物性に与えるメカニズムの推測および本検討で得られた結論

以上の結果から、材齢初期から高炉高含有硬化体に強制炭酸化養生を施した場合、硬化体内部に生じる事象についてマトリックスに着目して検討した。

4.1 単位モルタル量当たりの長さ変化率

モルタルマトリックスの影響をモルタルと模擬コンクリートで比較するため単位質量モルタル量当たりの長さ変化率を算出し、図-12 に示す。模擬コンクリートの長さ変化率は粗骨材の拘束により、モルタルよりも小さかったが、マトリックスに着目すると模擬コンクリートの長さ変化率のほうが大きい結果となった。その傾向は BC のほうが N より顕著であった。これは、試験体全体が収縮し、その引張力により ITZ が解放され、モルタル部は乾燥収縮が生じていたものの、さらに収縮量も大きくなる傾向が得られたと考えられる。このことから、模擬コンクリート全体系での収縮量がモルタルの収縮量より小さくなるものの、その差は内部の粗骨材の拘束によるものであり、セメントマトリックスの損傷や発生した微細ひび割れの影響が大きいと考えられる。

4.2 単位モルタル量当たりの空隙率

模擬コンクリートの単位モルタル当たりの空隙率をモルタルと ITZ やマイクロクラックを含む部分の空隙率をモルタルと ITZ やマイクロクラックを含む部分の空隙に

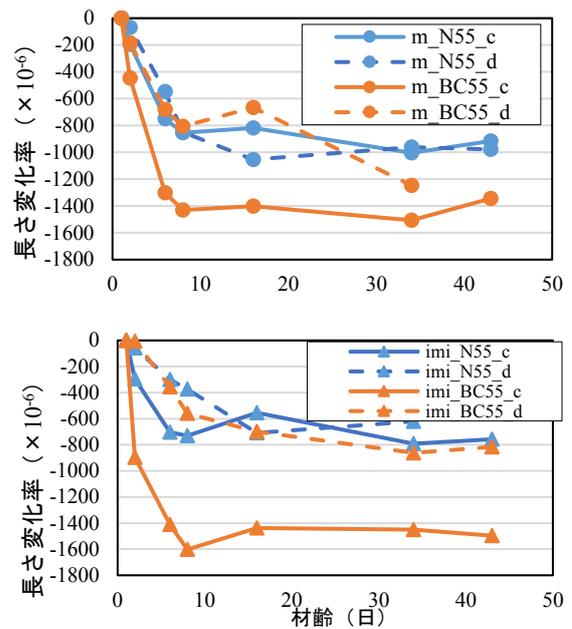


図-10 長さ変化率
(上：モルタル，下：模擬コンクリート)

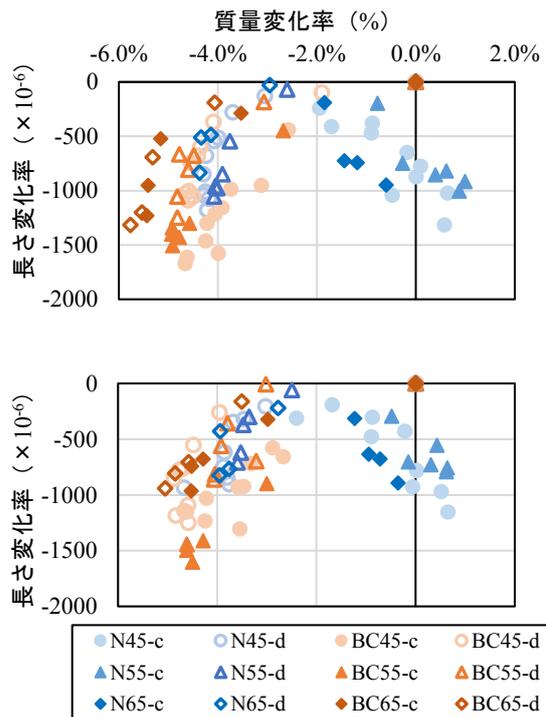


図-11 質量変化と長さ変化の関係
(上：モルタル，下：模擬コンクリート)
(●：強制炭酸化，○：気中養生)

分類した結果を図-13 に示す。ここでモルタル部の空隙率は図-7 に示した、モルタル試験体の総空隙率としている。模擬コンクリートでは粗骨材周辺の ITZ が存在するため、単位モルタル中の空隙率は増大している。N では炭酸化により気中養生や封緘養生を施した試験体より

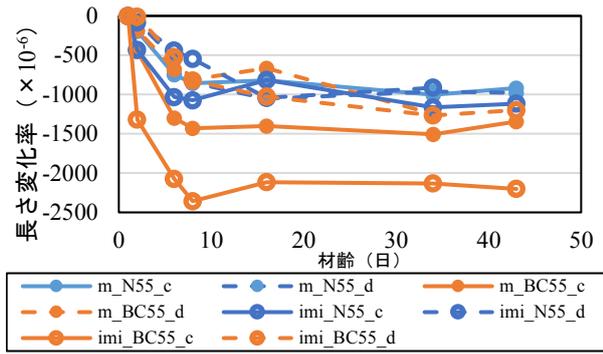


図-12 単位モルタル当たりの長さ変化率
(●：モルタル，○：模擬コンクリート)

も ITZ 部分の空隙率が小さい結果が得られた。一方で BC では炭酸化より気中養生及び封緘養生を施したものよりも大きくなった。N では炭酸化により CH よりも ITZ 部分の空隙率が小さい結果が得られた。一方で BC では炭酸化より気中養生及び封緘養生を施したものよりも大きくなった。N では炭酸化により CH から炭酸カルシウムを生成したことから ITZ 部分を埋めたことで、ITZ 部分の空隙率が小さくなったと考えられる。一方で BC では炭酸化により連続した空隙構造を形成し、炭酸化がしやすくなり、ITZ 部分も拡大したものの、もしくはマイクロクラックであると考えられる。一方で、この ITZ やマイクロクラックによる差分は微小であり、炭酸化時の強度発現に対して、必ずしも粗骨材による拘束の影響が支配的であるとは考えられない。養生条件ごとのモルタル部の空隙率の差分もあることから、ペーストマトリックス部と細骨材との界面の拡大も考えられる。また、初期の強制炭酸化によるペーストマトリックス部の変質も一要因と考えられる。前述したとおり、BC では CSH の炭酸化が先行することも考えられるが、本検討では材齢初期から強制炭酸化を施したことから、本来炭酸化するはずの CSH が生成されていなかった可能性がある。また、同様に高置換率であるため生成される CH も少なく、水和が進行したとしても硬化体内の空隙は埋められるほどのポテンシャルを有していないと考えられる。筆者らは BC 硬化体の前養生期間を延長することで完全炭酸化後の空隙率および圧縮強度が改善することを報告⁶⁾している。また石川らは BC セメントペーストの養生期間を延長することで BC 硬化体に多く存在しているといわれる小径空隙の奥に存在する大径空隙、すなわちインクボトル空隙率が大きくなることを報告⁷⁾している。本検討のように前養生期間が短いと、水和が進まずにインクボトル空隙が形成されないため、大径空隙が連結する空隙構造となる。そのため水分逸散が多く生じ収縮量、空隙率の増大、強度低下が生じたと考えられる。一方で、前養生期

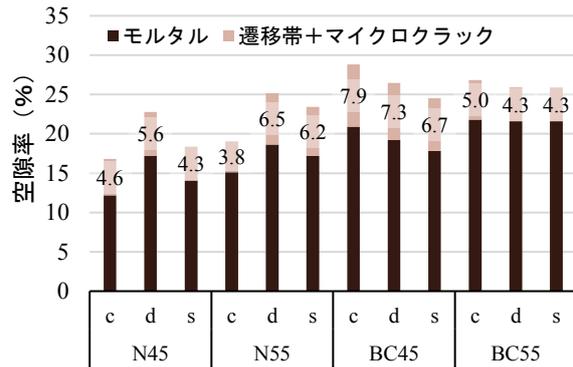


図-13 単位モルタル当たりの空隙率

間が長いと、前養生期間中に CSH が生成し、インクボトル空隙を形成する。その後炭酸化することでインクボトル空隙は解放するが、水和が進行しているため小径空隙が連結した空隙構造になることで水分逸散を抑制し、さらに強度低下が抑制されたと考えられる。以上のことから、今後はセメントペースト部と細骨材を分離し細骨材の拘束によるモルタルマトリックスの損傷とペーストマトリックスの損傷について検討を進めていく必要がある。

参考文献

- 1) 取達剛ら：革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術および品質評価技術および品質評価技術の開発, CUCO-Carbon Utilized Concrete, Vol.61, No.6, pp.520-527, 2010
- 2) 久我龍一郎ら：初期高温履歴を受けた高炉スラグ微粉末添加セメントの水和に及ぼす養生条件の影響, 「材料」, Vol.60, No.8, pp693-700, 2011
- 3) 伊代田岳史：若材齢時の乾燥がセメント硬化体の内部組織構造形成ならびに物理特性に与える影響, 博士論文, 東京大学, 2003
- 4) 伊藤孝文ら：混和材を高置換したセメントにおける中性化進行メカニズムの検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp637-642, 2017
- 5) 水野博貴ら：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, pp665-670, 2019
- 6) 野口優理香ら:GGBS 高含有コンクリートの炭酸化による強度特性とその対応策の検討, 第 78 回セメント技術大会講演要旨, pp.94-95, 2024
- 7) 石川英理香ら：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および空隙特性に与える影響, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 24 巻, 2024.10