

論文 高炉スラグ微粉末と γ -C₂S を含有し様々な温湿度条件で炭酸化養生したモルタルの CO₂ 固定と強度発現に関する検討

西岡 由紀子*1・辻 大二郎*2・小島 正朗*3

要旨：本研究では、高炉スラグ微粉末を高含有し γ -C₂S を主成分とした炭酸化混和材を最大 30%内割添加したモルタルを種々の条件で炭酸化養生し、強度発現、CO₂ 固定率等の検討を行った。炭酸化混和材添加率が多いほど炭酸化養生強度は大きくなった。CO₂ 固定率は温湿度条件により傾向が異なり、炭酸化混和材添加率によらず同程度もしくは、添加率が多いほど大きくなった。また、養生温度が高い方が炭酸化養生強度は大きくなったが、CO₂ 固定率は同程度もしくは小さくなり、80%RH の高湿度条件では CO₂ 固定率が小さくなった。また CO₂ 固定率の評価について、ダイナミック TG と TC から算定した CO₂ 固定率は同程度となった。

キーワード：炭酸化養生, CO₂ 固定, γ -C₂S, 高炉スラグ, TG-MS, TC

1. はじめに

コンクリートを積極的に炭酸化させることで性能向上を行う試みは古くから検討されている。例えば、コンクリートを脱型直後の若材齢から高濃度の炭酸ガス環境下で養生を行うことで、炭酸化しないものに比べて初期強度が増進することが報告されている¹⁾。近年では社会的な脱炭素の潮流から、コンクリートに CO₂ を固定することで、コンクリートのカーボンニュートラルを目指す検討も行われている。 γ -C₂S は水硬性が小さく炭酸化反応性が高い鉱物として知られており、コンクリートに添加することで CO₂ 固定における炭酸化源としての利用が検討されている^{2), 3), 4)}。一方で、コンクリートの炭酸化養生条件についても様々な検討が行われており、温湿度によって炭酸化速度が異なること⁵⁾や、生成する炭酸カルシウムの結晶形が異なること⁶⁾が報告されている。

本研究は、高炉スラグ微粉末を高含有した高炉セメント C 種相当のセメントを用い、さらに γ -C₂S を主成分とした炭酸化混和材（以下、GCS）を添加したモルタル試験体を作製し、種々の温湿度条件で炭酸化養生を行っ

表-1 使用材料

材料	記号	種類・物性
水	W	水道水
セメント	BC	高炉セメント C 種相当品 密度 2.96g/cm ³
混和材	GCS	炭酸化混和材（主成分 γ -C ₂ S） 密度 3.04g/cm ³
細骨材	S	三河産珪砂 4 号・5 号・6 号 密度 2.63g/cm ³
高性能 AE 減水剤	SP	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

た。炭酸化養生による強度増進や CO₂ 固定率について、GCS 添加率や養生温湿度の影響等の検討を行った。また、炭酸化養生による CO₂ 固定率の評価手法についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料・調査・練混ぜ

使用した材料を表-1 に、モルタルの調査を表-2 に

表-2 モルタルの調査

No.	W/B ^{*1} (%)	S/B ^{*2} (%)	粉体構成比率 (%)		単位量 (kg/m ³)			
			BC	GCS	W	BC	GCS	S ^{*3}
1	45	2.5	100	0	246	547	0	1366
2	45	2.5	85	15	246	465	82	1368
3	45	2.5	70	30	246	383	164	1370
4	35	2.0	70	30	230	460	197	1314
5	55	2.5	70	30	284	361	155	1296

※1：結合材 (B) は BC と GCS の合計とした、※2：砂結合材比

※3：4 号・5 号・6 号珪砂を質量比 3:5:2 の割合で混合した

*1 (株)竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 研究主任 (正会員)

*2 (株)竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 グループ長 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 主席研究員 博士 (工学) (正会員)

示す。練混ぜはモルタルミキサーで、セメント、混和材、細骨材を投入後、15秒間空練りを行い、練混ぜ水および化学混和剤を投入し、90秒間練混ぜた。その後、練返しを行い、更に180秒間練混ぜた。

2.2 試験体および養生

φ50×100mmの試験体を作製し、20℃封かん養生を2日行った後、脱型して速やかに各種養生を行った。表-3に示す各温湿度条件で、CO₂濃度20%環境の炭酸化養生と、比較として同じ温湿度条件による気中養生を行った。いずれも材齢7日まで養生を行い、一部の試験体については炭酸化養生7日後に20℃封緘として、材齢28日まで養生を継続した。また、標準水中養生もあわせて行った。

2.3 試験項目

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験はJIS A 1108に準拠して試験を行った。炭酸化養生試験体と気中養生試験体については、材齢2日（脱型時）、3日、7日で試験を行った。材齢7日まで炭酸化養生を行った後に20℃封緘とした試験体についても材齢28日で試験を行った。標準水中養生試験体については、材齢7日、28日で試験を行った。

(2) 中性化深さ測定

中性化深さ測定はφ50×100mmの試験体を用い、シーラせずに全面炭酸化を行った。材齢3日、7日で割裂し、フェノールフタレイン溶液による中性化深さ測定（JIS A 1152）を行った。なお、試験体側面からの中性化深さを測定した。

(3) 分析用試料の調整

材齢2日（脱型時）と炭酸化養生の材齢3日、4日、7日の試験体において、各種分析用の試料を採取した。試料は、φ50×100mmの試験体を半分に分けて割裂したのち、さらに縦半分に湿式切断し、切断後すみやかに105℃炉に移動して2日間乾燥させた。乾燥後、ジョークラッシャーで10mm以下程度に破碎し、振動ミルで150μm以下に粉碎した。分析用試料の採取方法の概要を図-1に示す。粉碎後はシリカゲルを入れたガラス容器に密封して、20℃環境で測定まで保管した。

(4) TC

炭酸化養生によるCO₂固定率の確認の目的で、全炭素量測定（TC）を行った。ろっぽに入れた粉体試料に、助燃材としてタングステンとスズを添加して高周波加熱炉で燃焼させ、発生したガスをNDIR検出器で測定し、全炭素の定量を行った。式(1)により、得られた全炭素量：C（%）から試料のCO₂固定率：CO₂f（%）を算出した。

$$CO_2f = C \times 44/12 \quad (1)$$

表-3 炭酸化・気中養生条件

因子	水準
CO ₂ 濃度	20%（炭酸化）・0%（気中）
温度	20℃・40℃・60℃（相対湿度60%RH）
相対湿度	40%RH・60%RH・80%RH（温度20℃）

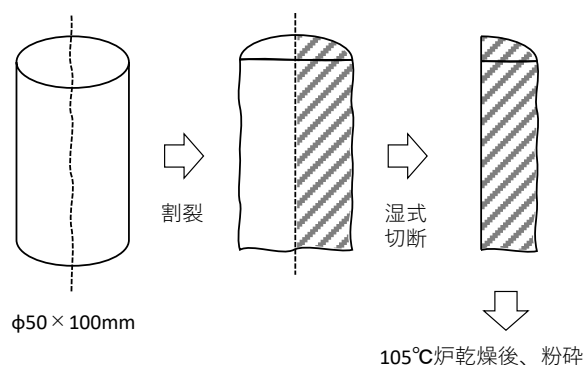


図-1 分析用試料の採取方法

(5) XRD

XRDは、X線源Cu-Kα、管電圧40kV、管電流40mA、走査範囲2θ=5～65°の条件で測定を行った。試料に内部標準試料としてコランダムを内割で10wt%添加し、リートベルト解析による定量を行った。解析ソフトウェアは、TOPAS（Bruker AXS社製）を使用した。C₃S、β-C₂S、γ-C₂S、C₃A、C₄AF、二水石膏、水酸化カルシウム、エトリンサイト、モノサルフェート、モノカーボネート、ヘミカーボネート、カルサイト、パテライト、石英、コランダムのうち、各試料の定性分析でピークが確認できたものを定量対象とした。

(6) TG-MS

TGにおける発生ガス確認の為に、TG-MS測定を行った。試料重量は20±1mgとし、キャリアガスには高純度窒素ガス（純度99.9999%）を用いて、昇温速度10℃/minで1000℃まで昇温を行った。MSの測定対象はCO₂とした。

(7) ダイナミック TG

モルタル中の炭酸カルシウムの分解温度の確認と炭酸カルシウムとして固定されているCO₂の定量について検討するため、ダイナミックTG（速度制御熱重量分析）を行った。ダイナミックTG測定は、TGの重量変化速度に伴って昇温速度をコントロールできるため、反応温度の近い分解反応の分離がしやすくなる等、分解能を上げることが可能である。試料重量は30±1mg、窒素ガス雰囲気下で室温から1000℃まで昇温を行った。昇温速度は5℃/minとし、重量変化速度が0.03%/minを超えた際に等温制御とした。

3. 実験結果と考察

3.1 炭酸化養生による強度発現

20°C60%RH 条件で炭酸化養生と気中養生を行った試験体と、標準水中養生試験体の材齢 7 日までの圧縮強度を図-2 に示す。GCS 量の異なる No.1~3 について、GCS を添加しない No.1 で気中養生の強度が炭酸化養生より大きくなり、GCS を添加した No.2 と No.3 では、炭酸化養生の方が強度が大きくなった。また、GCS の添加率が増えるほど、標準水中養生と気中養生の強度は小さくなった。これは、水和反応性が低い γ -C₂S が増え、セメントの量が少なくなっている影響と考えられる。一方、炭酸化養生後の強度は GCS の添加率が増えるほど大きくなり、No.3 では炭酸化養生の方が標準水中養生と比較しても強度が大きくなった。また、水結合材比の異なる No.3~5 について、いずれも気中養生より炭酸化養生の方が大きい、No.4 (W/B40%) では強度差が小さくなった。これは、水結合材比が小さい方が脱型時強度が大きく組織がより緻密であるため、乾燥の影響を受けにくく気中養生強度が下がりにくいことや、CO₂ が試験体内部に拡散しにくくなるため炭酸化養生強度が上がりやすいことが原因だと推察される。一方、No.5 (W/B55%) では気中養生が 6N/mm² 程度と極めて小さくなった。これは水結合材比が大きいため、脱型直後から乾燥の影響をより受けやすく水和反応が抑制されたためと考えられる⁷⁾。

3.2 炭酸化混和材 (GCS) の添加率と CO₂ 固定

炭酸化養生材齢 7 日の GCS 添加率と中性化深さの関係を図-3 に示す。GCS 添加率が大きくなるほど、中性化深さは若干小さくなる傾向であった。一方、TC 測定による全炭素量から算出した CO₂ 固定率を図-4 に示す。特に 20°C60%RH、20°C40%RH について GCS 添加率が大きくなるほど、CO₂ 固定率が大きくなり、中性化深さと異なる傾向となった。比較的乾燥が大きいこれらの条件では、CO₂ の拡散係数が大きくなるため、表層のアルカリ源が枯渇して中性となる前に、モルタル内部への CO₂ の拡散が進捗しやすいと考えられる。このため中性化深

さに対して CO₂ 固定量が大きくなっており、更に GCS の添加によりカルシウム量が増えることで CO₂ 固定のポテンシャルも増加している推察される。一方で、20°C 80%RH、40°C60%RH、60°C60%RH では、全体的に CO₂ 固定量と中性化深さが小さく、未炭酸化物が十分に残っている状態のため、GCS 量の影響が見られないと推察されるが、詳細については今後の検討とする。

XRD/リートベルト解析により定量した、20°C60%RH 炭酸化養生試験体の材齢 7 日における、GCS 添加率と炭酸カルシウム含有率の関係を図-5 に示す。全てにカルサイトとパテライトの生成が確認された。カルサイト量は GCS 添加率によらず同程度であったが、パテライト量は GCS を添加した No.2 と No.3 で大きくなった。なお、アラゴナイトの生成は確認できなかった。

3.3 炭酸化養生温度の影響

炭酸化養生温度と材齢 7 日の圧縮強度、中性化深さ、CO₂ 固定率の関係を図-6 に示す。No.1~3 について、炭酸化養生温度が高いほど圧縮強度は大きくなったが、中性化深さは小さくなった。No.4、No.5 については、中性化深さは No.4 はいずれの温度でも同程度、No.5 はいずれも全断面中性化した。圧縮強度は 20°C 養生に比べて 40°C 養生が大きくなっており、これは高温による水和反応促進の影響と考えられる。一方で、40°C から 60°C の強度の伸びは小さい。これは高温になると同じ相対湿度での含水率が小さくなるため⁸⁾、乾燥による水和抑制の影響

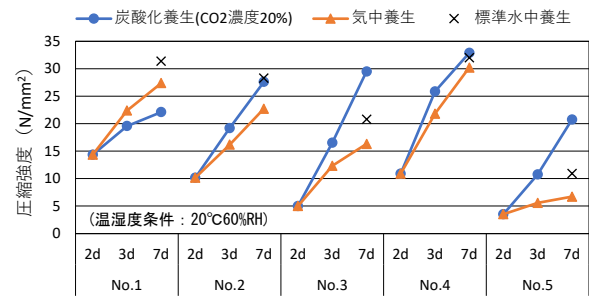


図-2 養生方法の初期強度発現への影響

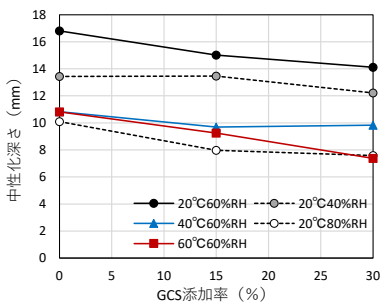


図-3 GCS 添加率と中性化深さ (材齢 7 日)

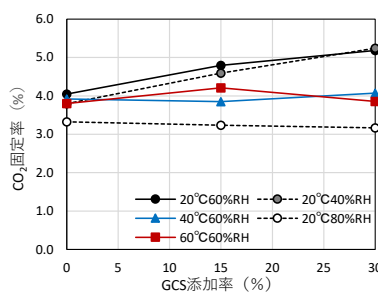


図-4 GCS 添加率と CO₂ 固定率 (材齢 7 日)

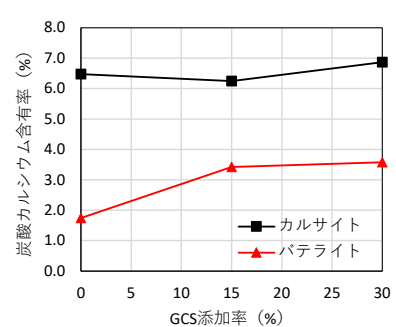


図-5 GCS 添加率と炭酸カルシウム含有率 (材齢 7 日)

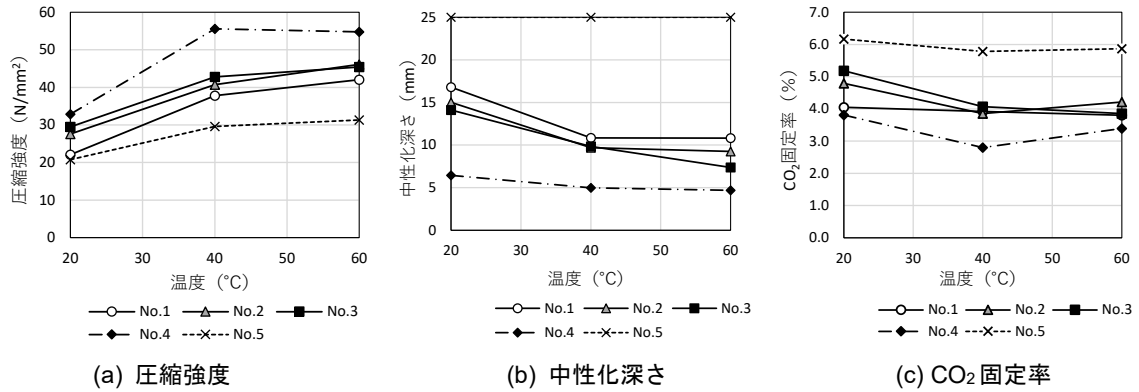


図-6 炭酸化養生温度と圧縮強度・中性化深さ・CO₂固定率の関係 (材齢 7 日, 温度 20°C・40°C・60°C)

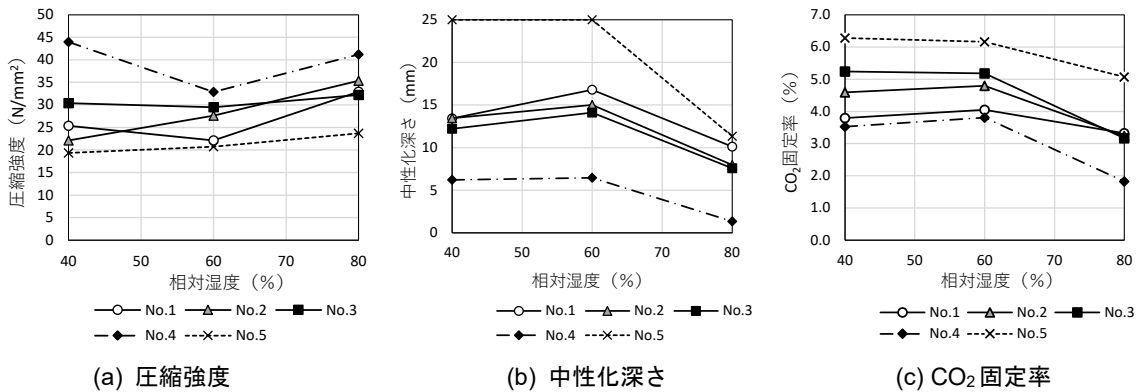


図-7 炭酸化養生湿度と圧縮強度・中性化深さ・CO₂固定率の関係 (材齢 7 日, 相対湿度 40%・60%・80%)

響が大きくなることが一因と考えられる。CO₂ 固定率は、No.2, 3 では高温になるほど小さい傾向で、No.1, 5 は同程度、No.4 は 40°C が最も小さくなった。温度が高い場合、一般に二酸化炭素の拡散係数は大きくなるが、一方でセメントの水和反応が促進されてモルタル中の空隙が緻密になることで二酸化炭素の拡散が抑制されること、また二酸化炭素や水酸化カルシウムの細孔溶液への溶解度や溶解速度が低下すること等の複合的要因から、中性化深さや CO₂ 固定率が小さくなったと推察される。

次に炭酸化養生湿度と材齢 7 日の圧縮強度、中性化深さ、CO₂ 固定率の関係を図-7 に示す。強度については、明確な傾向はみられなかった。中性化深さと CO₂ 固定率については、RH40%と RH60%は同程度で、RH80%が小さくなった。コンクリートやモルタルの中性化と湿度の関係について、中程度の湿度域において中性化速度が速くなることが報告されている⁵⁾。本実験では、材齢 2 日の脱型直後から炭酸化養生を開始しており、RH80%では乾燥の影響が小さく、モルタルの空隙内部の水によって連続空隙が閉塞され、二酸化炭素が拡散しにくく、中性化深さ、CO₂ 固定率ともに小さくなったと推察される。強度発現については、高湿度で炭酸化が進みにくい場合も、一方で水和反応が進みやすい。炭酸化による強度発現と水和による強度発現、また含水率によっても強度は変化するため、それらのバランスで試験体の強度が決定

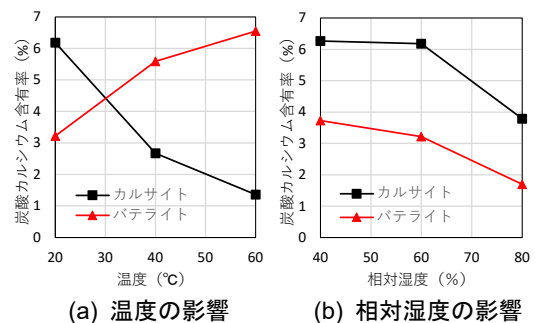


図-8 炭酸化養生温湿度と炭酸化カルシウム含有率 (配合 No.3・材齢 7d)

していると推察される。

図-8 に GCS を 30% 添加した No.3 配合の、炭酸化養生温湿度と炭酸化カルシウム含有率の関係を示す。温度が高いほどカルサイトは減少し、一方でバテライトは増加した。湿度については、40%RH と 60%RH ではカルサイト量は同等で、80%RH で少なくなった。バテライト量は相対湿度が高いほど少なくなった。Suda らは、厚さ 4mm の高炉セメント硬化体の炭酸化養生を行い、43~83%RH の湿度範囲においてカルサイトよりバテライトの生成量が多く、特に低湿度ほどその割合が多いことを報告している⁶⁾。本実験では φ50×100mm の試験体を用い、かつ脱型直後から炭酸化養生をおこなっている。薄板の試験体と比べると乾燥が緩やかで、試験体内部から

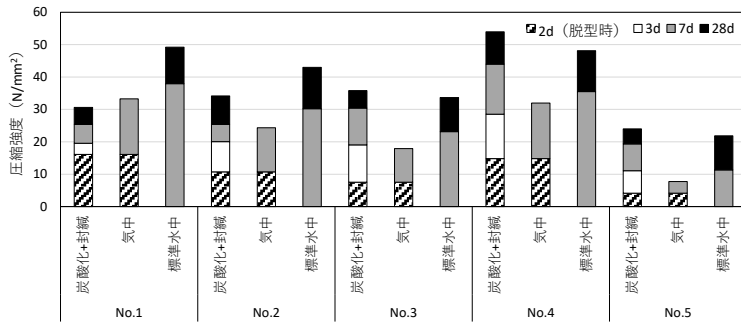


図-9 各配合の養生方法による圧縮強度の比較 (20°C40%RH)

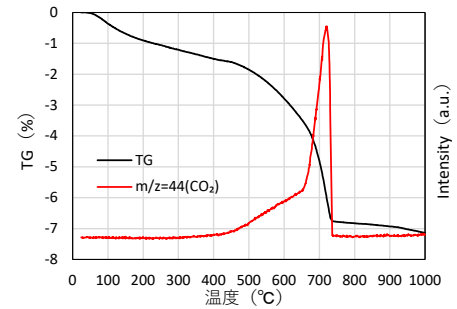


図-10 TG-MS の測定結果 (No.3・炭酸化 20°C60%RH・材齢 7d)

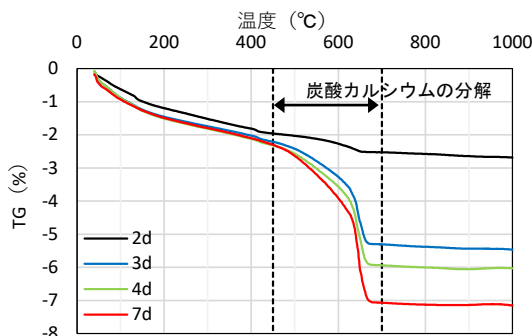


図-11 ダイナミック TG 測定による TG 曲線 (No.3・炭酸化 20°C60%RH)

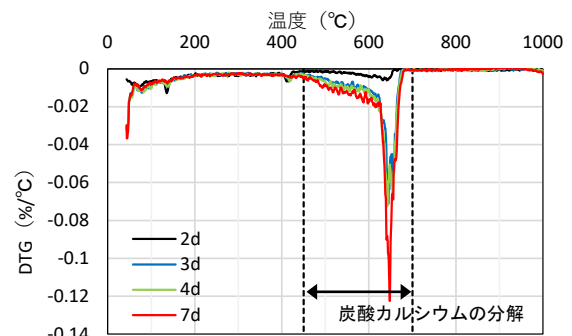


図-12 ダイナミック TG 測定による DTG 曲線 (No.3・炭酸化 20°C60%RH)

の水分供給があることから、低湿度においてもカルサイトが生成しやすいと推察される。

3.4 炭酸化養生後の強度増進

図-9に材齢28日までの圧縮強度の各養生方法での比較を示す。炭酸化養生については、材齢7日まで炭酸化養生(20°C40%RH)を行ったのちに、封緘養生として材齢28日でも圧縮強度試験を行った。GCSを30%添加したNo.3~5では、炭酸化養生後に封緘養生を行ったものが、標準水中養生28日と同等以上の強度となった。GCSを添加していないNo.1や添加率が少ないNo.2では、高炉セメントの量が多いため、より長期的に水和が促進されやすい標準水中養生強度が最も大きくなった。

3.5 炭酸カルシウムの結晶多形とCO₂固定率評価手法

セメント系材料中の炭酸カルシウム量の定量には、TGを用いて600~800°C付近の減量を炭酸カルシウムからの脱炭酸とみなして算定する方法が一般的に用いられている。しかし、セメント硬化体中の炭酸カルシウムは600°Cよりも低い温度で分解することがあり、特にバテライトはカルサイトよりも低温域で分解が始まることが報告されている⁹⁾。図-10にNo.3の20°C60%RH炭酸化養生、材齢7日試験体の、TG-MSによるCO₂の測定結果を示す。450°C付近からCO₂ガスが発生しており、650°C付近からさらにピークが大きくなっていることが分かる。これは炭酸カルシウムの結晶多形の分解温度の違いに起因するもので、450°Cからバテライトが分解し、CO₂ガス

発生量が増える650°Cからカルサイトの分解が始まっていると推察される¹⁰⁾。

なお、TGの減量はサンプル量や昇温速度によって変化する。特に反応の終了温度は十分小さなサンプル量と昇温速度でなければ高温側にシフトする。本検討では、それらの影響を考慮し、ダイナミックTGを採用した。No.3の20°C60%RH炭酸化養生試験体のダイナミックTGによるTG曲線を図-11にDTG曲線を図-12に示す。材齢2日から4日の試験体では410°C付近に水酸化カルシウムの減量がみられた。炭酸化養生後の試験体は450°C付近から炭酸カルシウムの分解による減量がみられた。また、630°C付近に屈曲点が見られた。これはTG-MSの結果と同様に、モルタル中のバテライトとカルサイトの分解温度の違いに起因するものと推察される。

ダイナミックTGの450~700°Cの減量から算出したCO₂固定率とTC測定による全炭素量から算出したCO₂固定率の関係を図-13に示す。特にCO₂量が多い領域(4.5%以上)において、TCによるCO₂固定率の方が、ダイナミックTGによる算定値よりも若干大きくなった。しかしながら、全体としては両手法とも同程度の固定率となり、TGによる算定においても、ダイナミックTGを用いる等、昇温速度と温度範囲を適切にすることで、CO₂固定率の定量が可能であることが示唆された。

なお、今回の検討の様に450°C等の低温域からCO₂減量を求める際には、水酸化カルシウムの脱水と分離でき

ているか確認することが重要である。また、上限温度については、昇温速度や試料重量、炭酸カルシウムの含有量などによって分解の終了温度が変化する為、特にダイナミック TG を用いずに一定昇温する場合、TG 曲線等で炭酸カルシウムの分解が終了していることを確認することが重要であると考えられる。

4. 結論

高炉スラグ微粉末を高含有し、 γ -C₂S を主成分とした炭酸化混和材 (GCS) を添加したモルタルについて、種々の温湿度条件で炭酸化養生を行い、強度発現、CO₂ 固定率等について検討を行った。本検討により得られた知見を以下に示す。

- 1) No.1~3 の 20°C60%RH 条件において、GCS 添加量が多いほど、炭酸化養生強度は大きくなった。また CO₂ 固定率も GCS 添加量が多いほど大きくなり、特にバテライト生成量が多くなった。
- 2) 炭酸化養生温度が高い方が強度は大きくなったが、CO₂ 固定率は同程度もしくは小さくなった。80%RH の高湿度条件では CO₂ 固定率が小さくなった。
- 3) 配合 No.3 の材齢 7 日において、炭酸化養生温度が高いほどカルサイトは減少し、一方でバテライトは増加した。炭酸化養生湿度について、カルサイトは 40%RH と 60%RH では同等で 80%RH で少なくなり、バテライトは相対湿度が高いほど少なくなった。
- 4) GCS を 30%添加した試験体では、炭酸化養生後に封緘養生を行ったものが、標準水中養生 28 日と同等以上の強度となった。
- 5) TG-MS の結果から、450°C 付近から炭酸カルシウムの分解が始まっていることが示唆された。
- 6) ダイナミック TG の 450~700°C の減量から算定した CO₂ 固定率と、TC による CO₂ 固定率は同程度となった。

謝辞

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) Klemm, W. A., Berger, R. L.: Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part I. Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.2, No.5, pp.567-576, 1972
- 2) Wang, X., Guo, M., Ling, T.: Review on CO₂ curing of

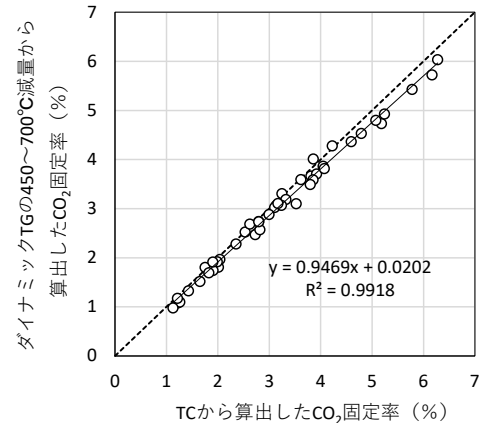


図-13 ダイナミック TG と TC から算出した CO₂ 固定率の比較

- non-hydraulic calcium silicates cements: Mechanism, carbonation and performance, *Cement and Concrete Composites*, Vol.133, 104641, 2022
- 3) Higuchi, T., Morioka, M., Yoshioka, I., Yokozeki, K.: Development of a new ecological concrete with CO₂ emissions below zero, *Construction and Building Materials*, Vol.67, pp.338-343, 2014
- 4) 取達剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 盛岡実: 炭酸化したセメント系材料における CO₂ 固定量の評価および物性変化に関する研究, *土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造)*, Vol.77, No.2, pp.37-54, 2021
- 5) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義: コンクリートの中酸化の機構解明と進行予測, *土木学会論文集*, No.414, pp.99-108, 1990
- 6) Suda, Y., Tomiyama, J., Saito, T., Saeki, T.: Phase Assemblage, Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.19, pp.687-699, 2021
- 7) 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.4, pp.431-441, 2009
- 8) 丸山一平, 岸直哉: 異なる温度におけるセメント硬化体の乾燥収縮挙動, *日本建築学会構造系論文集*, Vol.76, No.659, pp.31-36, 2011
- 9) Morandau, A., Thiéry, M., Dangla, P.: Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cement and Concrete Research*, Vol.56, pp.153-170, 2014
- 10) 西岡由紀子, 池尾陽作, 奈良知幸, 小島正朗: 湿式・乾式炭酸化処理したセメント硬化体微粉の CO₂ 固定に関する検討, 第 76 会セメント技術大会講演要旨, pp.178-179, 2022