

論文 高炉スラグ高含有セメントと炭酸化混和材を結合材とし炭酸化養生したモルタルの空隙構造と力学特性の変化

柴田 雅至*1・西岡 由紀子*1・辻 大二郎*2・小島 正朗*3

要旨: 本研究では、高炉セメント C 種相当の高炉スラグ高含有セメントに γ -C₂S を主成分とする炭酸化混和材を 30%内割置換したモルタルについて、CO₂ 濃度 80%環境下で全断面中性化した場合の力学特性の変化を把握するために実験的検討を行った。実験は、短時間で全断面中性化させるため、厚さ 10mm の薄板試験体を作製し、炭酸化養生開始材齢を変えて、CO₂ 濃度 80%で炭酸化養生を行った。炭酸化混和材を内割 30%含有し、かつ、前養生期間を長く設けた場合の方が曲げ強度が大きくなり、炭素固定量も多くなった。空隙構造は緻密化し、特に直径 50nm 以上の空隙量が減少すると強度が大きくなった。

キーワード: 高炉スラグ, 炭酸化養生, γ -C₂S, 空隙構造, CO₂固定

1. はじめに

近年、持続可能な社会実現という観点から、コンクリート材料分野においても様々な方で CO₂削減のための技術開発が行われている。セメント製造時の CO₂削減のために、高炉スラグ微粉末を含有したセメントが広く使用されており¹⁾、さらなる CO₂削減に向け、硬化後のコンクリートに CO₂を吸収させ、固定化する技術が注目を集めている^{2)・3)}。より多くの CO₂を固定化するために、高濃度の CO₂環境下で促進炭酸化養生する方法なども検討されている⁴⁾。また、CO₂と反応し強度発現が期待できる炭酸化混和材も開発されている³⁾。高炉セメントや炭酸化混和材を使用したコンクリートの炭酸化養生は、カーボンネガティブコンクリートの実現のために有効である。今後、広く適用していくために、炭素固定量や空隙構造の変化、力学特性を把握することが重要である。

本研究では高炉セメント C 種相当の高炉スラグ高含有セメント（以下、BC）に γ -C₂S を主成分とする炭酸化混和材（以下、CA）を加えてモルタルを作製し、若材齢で高濃度炭酸化養生を行って、全断面中性化させ、空隙構造、炭素固定量の測定を行った。曲げ強度、曲げ弾性係数、圧縮強度の測定を行い、炭酸化による空隙構造の変化が力学特性へ及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料・調合・練混ぜ

使用材料を表-1 に、モルタルの調合とフレッシュ性状を表-2 に示す。練混ぜはモルタルミキサーで行い、セメント、細骨材、炭酸化混和材の投入後 30 秒間空練りを行い、練混ぜ水、化学混和剤を投入し、60 秒間の練混ぜを行った。その後、かき落としを行い、90 秒間の練混ぜを行った。

表-1 使用材料

種類 (記号)	種類, 品質
水 (W)	水道水 密度 1.0g/cm ³
セメント (BC)	高炉セメント C 種 密度 2.96g/cm ³ SO ₃ : 3.5%
混和材 (CA)	炭酸化混和材 (主成分: γ -C ₂ S) 密度 3.01g/cm ³
細骨材 (S)	三河産珪砂 4号・5号・6号 密度 2.63g/cm ³ , 吸水率 0%
化学混和剤	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 消泡剤

表-2 モルタルの調合とフレッシュ性状

調合名	W/B (%)	s/p (%)	結合材構成比率 (%)		単体量 (kg/m ³)						フレッシュ性状	
			BC	CA	W	BC	CA	S 4号	S 5号	S 6号	空気量 (%)	15打フロー (mm)
BC	45	2.5	100	0	246	547	0	410	683	273	4.3	121
BC+CA	45	2.5	70	30	246	383	164	411	685	274	4.4	126

W/B: 水と結合材 (BC+CA) の重量比率

s/p: 細骨材と粉体 (BC+CA) の重量比率

*1 (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 (正会員)

*2 (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 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)

2.2 試験体

本試験で用いる試験体は、短時間で全断面中性化させるため、厚さ 10mm の薄板試験体とした。

モルタルの打込みは 40×40×160mm の鋼製型枠に行い、20℃の室内で封緘養生をした後に、材齢 2 日時に脱型と切断を行った。切断方法を図-1 に示す。湿式切断機にて 40×10×140mm の形状に、打込み面を上向きにして垂直方向に切断をした。曲げ試験に使用するものは、中央部分の 2 枚のみとした。分析用の試験体は 40×40×10mm に輪切りしたものを用いた。試験体の切断寸法の精度は、厚さ 10 mm±0.5 mm 以内とした。

また、モルタル実験で一般的に使用される φ50×100mm の試験体も採取を行った。

2.3 養生方法

図-2 に各養生水準の計画を示す。各養生条件の温度は 20℃とし、炭酸化養生と乾燥養生の相対湿度は RH 60%とした。炭酸化養生は CO₂ 濃度 80%で 3 日間行った。また、炭酸化開始材齢が異なる 3 水準で検討を行った。炭酸化 2d-5d の試験体は、切断後すぐに炭酸化養生を開始し、炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d の試験体は切断後速やかに封緘養生を行い、所定の材齢から炭酸化養生を行った。各水準の炭酸化養生後は試験材齢まで乾燥養生を行った。比較対象として、炭酸化養生をせず、切断後に封緘養生とする水準も実施した。

2.4 試験項目

(1) 中性化深さ測定

40×10×140mm の試験体を割裂し、割裂面を測定面として、フェノールフタレインによる中性化深さ測定 (JIS A 1152) を行った。φ50×100mm の試験体も中央で割裂し、同様の試験方法で中性化深さの確認を行った。

(2) 全炭素量測定 (TC)

炭酸化養生による CO₂ 固定率を測定するために、全炭素量測定 (TC) を行った。装置は、高周波加熱炉で試料を燃焼させ、発生したガスを NDIR 検出器で測定し、全炭素の定量を行う方式のものを用いた。

試料は打込み後に材齢 2 日で 40×40×10mm に切断した後、各養生を行い、ジョークラッシャーで粗粉碎した後、速やかにアセトン浸漬による水和停止を行った。水和停止の手順は、アセトンに 30 分浸漬した後、アスピレーターによる吸引ろ過で試料を乾燥させ、再びアセトンに 24 時間浸漬した。再度アスピレーターで吸引ろ過したのち、塩化リチウムで RH11%に調湿したデシケータに静置した。水和停止後の試料のうち、振動ミルで 150μm 以下に粉碎したものを使用した。

(3) 水銀圧入ポロシメータによる空隙測定

モルタル中の空隙量と空隙径分布の炭酸化による変化の確認のため水銀圧入による空隙測定を行った。測定

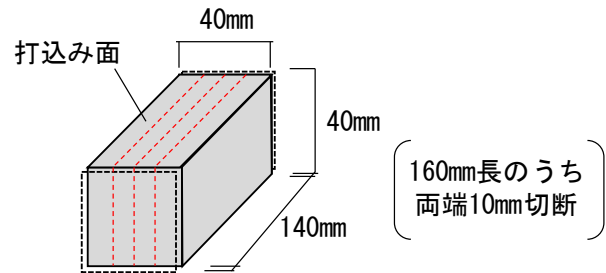


図-1 薄板試験体の切断の概要

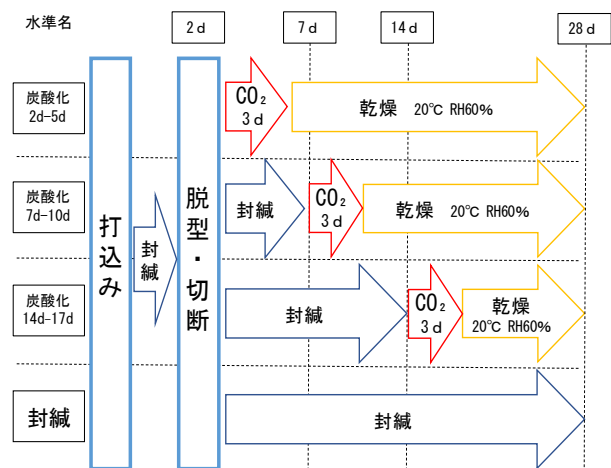


図-2 各養生水準の計画

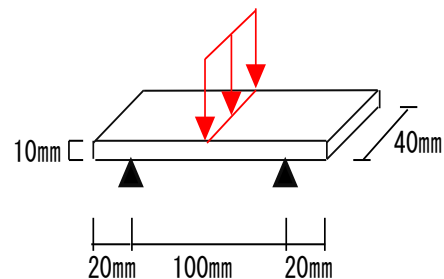


図-3 薄板曲げ試験方法

する空隙径は 3nm～118μm の範囲内とした。試料は 2.4 項(2)と同様に水和停止を行ったものをふるい分けし、2～5mm の試料を使用した。測定の前処理として真空ポンプで 1 時間の真空乾燥を行った後、空隙測定を行った。

(4) 曲げ試験

各調合・各養生条件の、40×10×140mm の薄板試験体を用いて、図-3 に示す試験方法で曲げ試験を行い、曲げ強度を測定した。また、載荷時の曲げ応力とたわみ (載荷点の鉛直変位) を測定し、曲げ応力とたわみから算出した曲げひずみ関係の傾きから、曲げ弾性係数を算出した。なお、載荷初期はひずみの変化量が安定しないため、測定範囲から除外し、応力とひずみの関係線が直線となる範囲で算出した。

(5) 圧縮試験

各調査・各養生条件について、φ50×100mm の試験体を用いて圧縮強度 (JIS A 1108) を測定した。なお、各測定・試験の材齢は共通で、2d, 7d, 14d, 28d とし、封緘養生のみ 3d も試験を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 炭酸化養生による CO₂ 固定量の変化

各調査・各養生水準の材齢 28 日の試験体において、TC で求めた、結合材当たりの CO₂ 固定率を図-4 に示す。なお、中性化深さ測定から TC 測定に用いた厚さ 10mm の試験体が全断面中性化していることを確認した。BC+CA の方が、結合材当たりの CO₂ 固定率が高くなった。セメント系材料への CO₂ の固定の多くは、炭酸カルシウムとしての固定であり、結合材中のカルシウム量の影響を受けると考えられる。それぞれの結合材の CaO 率は製造元が実施する成分分析の結果、BC が 49.6% で、CA が 64.0% であった。図-5 に示すように、BC+CA は CaO 量が比較的多い CA を内割置換しているため、BC よりも CaO 量が多くなった。このことが、CO₂ 固定率が高くなった一因と推察される。

BC, BC+CA は共に、炭酸化 2d-5d より、炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d の方が炭素固定量は大きくなった。既往の文献⁵⁾では、コンクリートの炭酸化は二酸化炭素に由来する炭酸イオンや炭酸水素イオンがセメント水和物と反応することで、炭酸化合物の形成と水和物の分解が生じる現象とされている。炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d は、炭酸化養生前に封緘養生期間を長く設けているため、CO₂ と反応する水和物量が多いと推察される。未水和物の炭酸化反応については、本実験の範囲では明らかではなく、今後の検討が必要である。

それぞれの結合材中の CaO が全て炭酸カルシウムとして CO₂ を固定した場合の、結合材当たりの CO₂ 固定率の最大値は、CaO の含有率に物質量比 44/56 を乗じることで、BC が 39.0% で BC+CA が 42.3% と推定できた。

3 日間の炭酸化養生を行い、全断面中性化した試験体では、炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d は、いずれの調査も CO₂ 固定率に大きな差がなく、推定した最大値の半分以下となった。その理由については、炭酸化養生期間の不足や乾燥による炭酸化の停滞等の要因が考えられるため、今後の検討が必要である。

3.2 炭酸化養生による空隙構造の変化

図-6、図-7 に炭酸化養生による総空隙量の変化を示す。BC と BC+CA はいずれも、総空隙量が炭酸化養生により減少するが、BC+CA の方が全ての養生水準で、総空隙量の減少量が大きくなった。既往の文献³⁾では γ -C₂S が CO₂ と反応して緻密化する効果は確認されていた

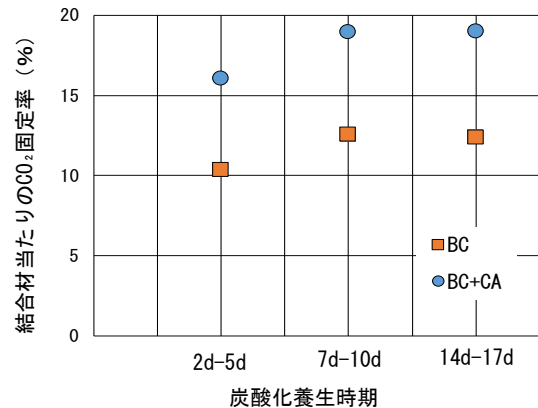


図-4 各炭酸化開始材齢のCO₂固定率

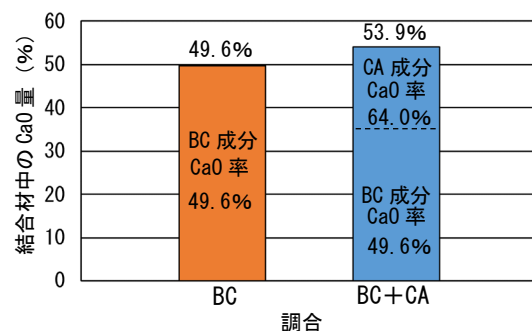


図-5 結合材中のCaO量

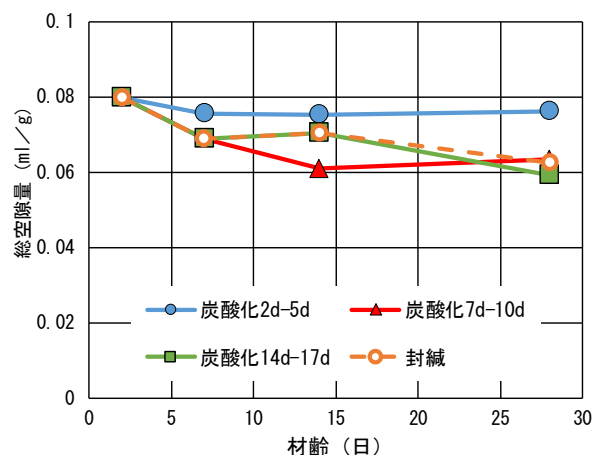


図-6 炭酸化養生による総空隙量の変化

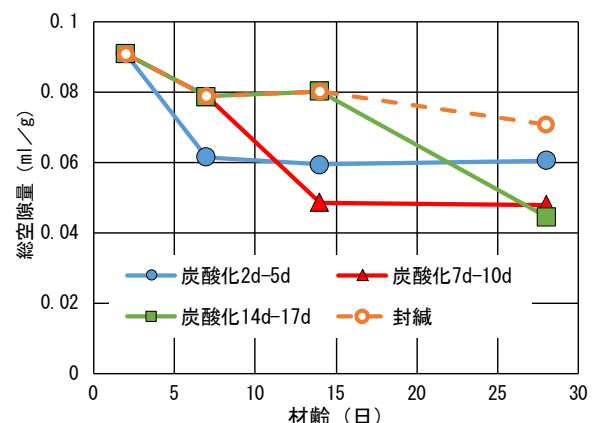


図-7 炭酸化養生による総空隙量の変化

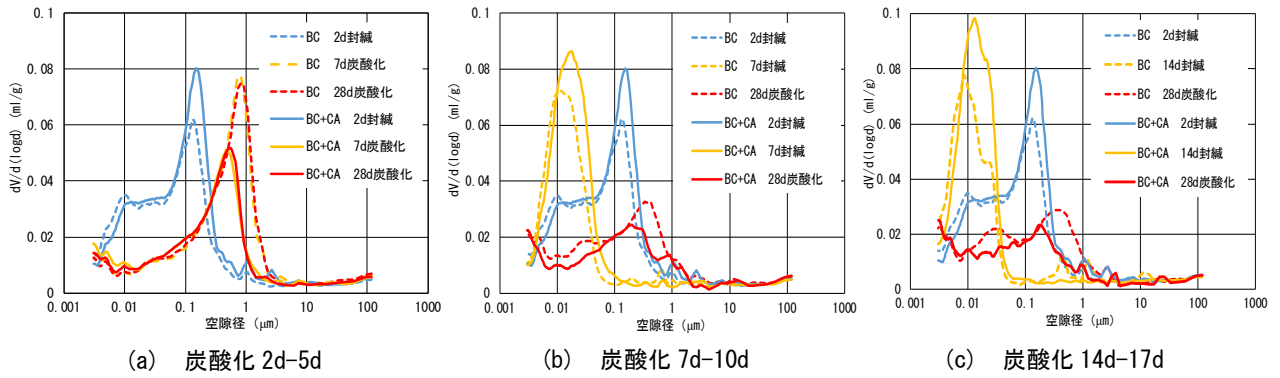


図-8 炭酸化養生による空隙分布の変化

が、BCも、BC+CAと比べると減少量が少ないものの、炭酸化養生により総空隙量が減少していた。

BC+CAにおける、炭酸化養生の前後を比較したときの総空隙量の減少量は、各養生水準共におよそ 0.03ml/g で、同程度となった。しかし、材齢 28 日の時点の総空隙量は、炭酸化 2d-5d と比べて、前養生期間を長く設けた炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d の方が、総空隙量が少なくなった。

図-8 に炭酸化養生による空隙分布の変化を示す。炭酸化 2d-5d では、BC は炭酸化養生により、空隙径分布のピークが大径側に变化した。BC+CA も空隙径分布のピークは、大径側に变化しているもの、ピーク高さは減少した。炭酸化 7d-10d では、材齢 2d から空隙径分布のピークが小径側に变化した。炭酸化養生を行うと、空隙径分布のピークは大径側に变化するものの、ピーク高さは大きく減少した。図-8(a)の封緘 2d と、(b)の封緘 7d を比較すると、炭酸化養生開始時の空隙構造の違いによって、炭酸化後の空隙分布も異なるが、炭酸化により大径側に变化し、総空隙量が減る傾向は同じであった。また、図-8(b)と(c)を比較すると、7d 封緘、14d 封緘で大きな空隙分布の変化はなく、それぞれの炭酸化後の空隙分布も同様であった。図-9 に各水準の材齢 28 日の空隙分布を示す。封緘養生は、空隙径分布のピークが、各調査共に 0.01 μ m 程度であり、炭酸化養生後の空隙分布と大きく異なった。炭酸化養生を行った水準は、各調査共に空隙径分布のピークがすべて 0.1~1 μ m の間となり、前養生期間を長く設けた方が、空隙径分布のピークは小径側となった。また、BC より BC+CA の方が、空隙径分布のピークは小径側となった。

図-10 に各調査の、炭酸化時の総空隙量と直径 50nm 以上の空隙率の変化を示す。BC と BC+CA は共に、炭酸化により直径 50nm 以上の空隙の割合が高くなった。

3.3 炭酸化養生による曲げ強度の変化

各調査・各養生水準における薄板曲げ試験による曲げ強度の変化を図-11 に示す。なお、炭酸化養生を行

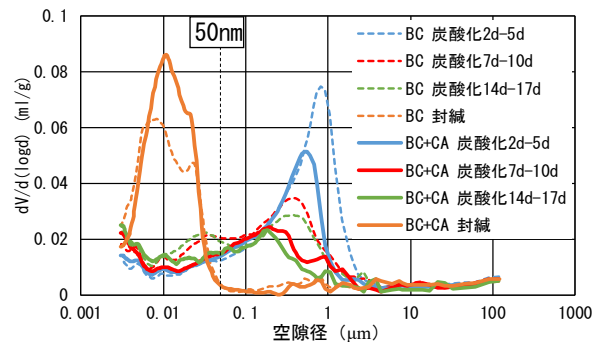


図-9 各水準の材齢 28 日の空隙分布

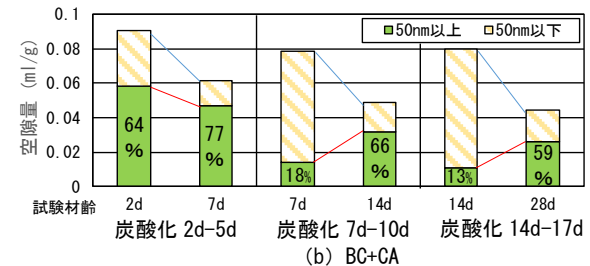
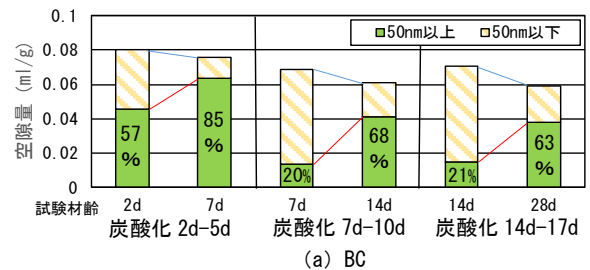


図-10 総空隙量と 50nm 以上の空隙率の変化

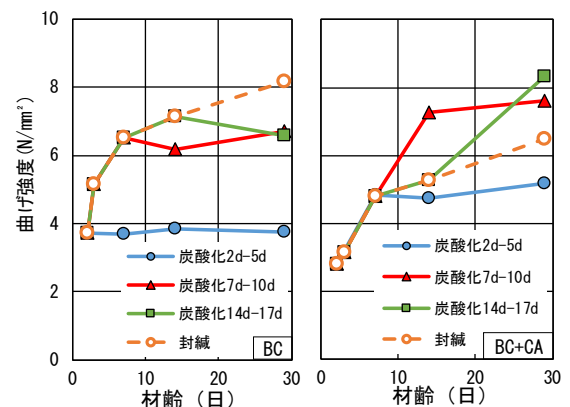


図-11 薄板曲げ試験による曲げ強度

った試験体はいずれも全断面中性化していることを確認している。BC は、封緘養生の試験体が最も曲げ強度が大きくなり、炭酸化 2d-5d が曲げ強度が小さくなった。炭酸化 7d-10d、炭酸化 14d-17d は、炭酸化時に曲げ強度がやや低下したが、炭酸化 2d-5d と比べて大きくなった。BC+CA の場合、炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d は、封緘養生の試験体よりも曲げ強度が大きくなり、炭酸化養生の前に、前養生期間を長く設けた方が、曲げ強度が大きくなった。炭酸化 2d-5d は 7d 時点の曲げ強度が、封緘養生と同程度となるものの、その後の強度増進が小さく、28d 時点の曲げ強度は、封緘養生を下回った。また、封緘養生の材齢 28 日強度において、BC+CA は BC の 7 割程となっている。これは、水和反応性が低い CA を内割 30% で加えたためと考えられる。

既往の研究⁶⁾から、50nm 以上の空隙量と強度には相関関係があることが知られている。図-12 に炭酸化養生した水準の径 50nm 以上の空隙量と曲げ強度の関係を示す。図-10 に示した通り、各調合共に、炭酸化養生により 50nm 以上の空隙率が増加しており、炭酸化養生水準の各調合を比較すると 50nm 以上の空隙量が多いほど曲げ強度は低下した。また、図-9 で示したように炭酸化養生の有無で空隙分布が異なり、含水状態も異なるため、封緘養生試験体は同じ線形ではなかった。

3.4 炭酸化養生による曲げ弾性係数の変化

薄板曲げ試験から求めた、曲げ弾性係数を図-13 に示す。BC は炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d の場合、炭酸化時に大きく曲げ弾性係数が低下し、低下率は曲げ強度の低下率と比べて大きくなった。既往の研究⁷⁾においても高炉セメントの水和物の中性化部分が、空隙の粗大化の影響により、静弾性係数が低下すると報告されており、同様の傾向となった。炭酸化 2d-5d の曲げ弾性係数は曲げ強度と同様で、炭酸化養生後も大きく上昇することはない、最も低くなった。

BC+CA は材齢 28 日時点で、封緘養生と炭酸化養生のすべての水準で、同程度の曲げ弾性係数となった。炭酸化混和材による上昇は確認できなかったが、BC のように炭酸化時の大きな減少も見られなかった。また、前養生期間の長さによる差も見られなかった。調合と炭酸化

養生開始時期により曲げ強度と曲げ弾性係数の関係性は変わることが分かった。関係性が変わる要因は空隙径分布の違いにあると推察されるが、今後さらなる検討が必要である。

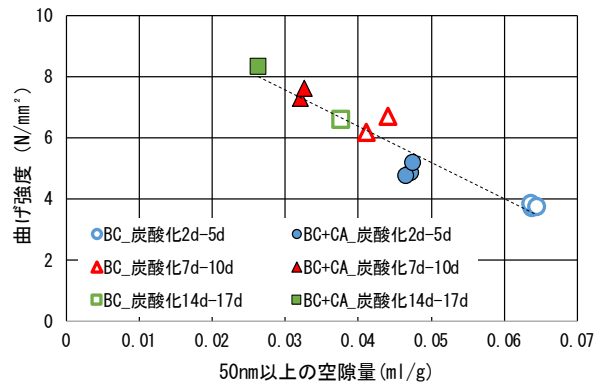


図-12 50nm 以上の空隙量と曲げ強度

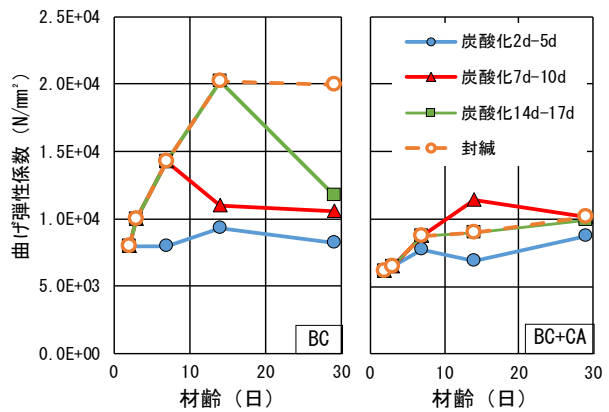


図-13 薄板曲げ試験による曲げ弾性係数

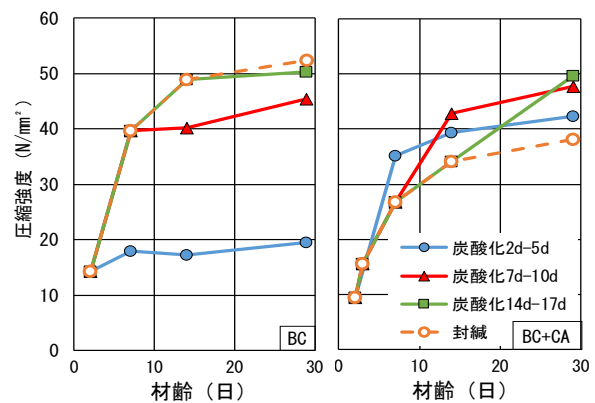


図-14 圧縮強度 (φ50×100mm 試験体)

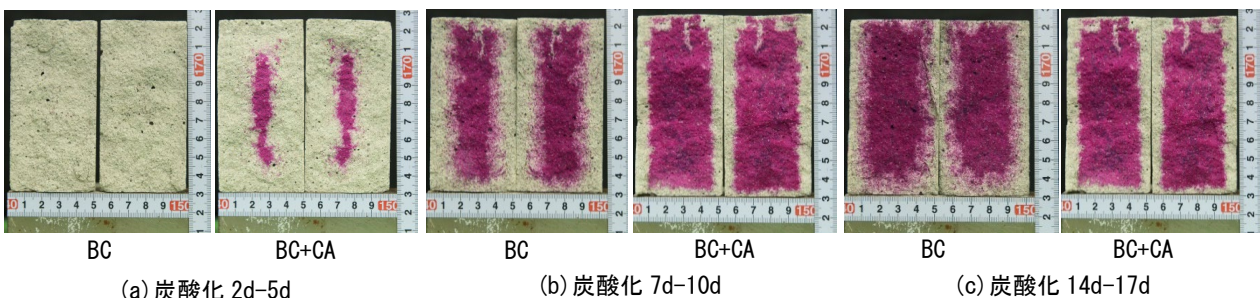


図-15 φ50×100mm 試験体の中性化深さ (材齢 28 日)

3.5 炭酸化養生による圧縮強度と中性化深さの変化

各調査・各養生水準の圧縮強度を図-14 に示す。BC は、封緘養生が最も強度増進し、炭酸化 2d-5d は他の水準と比較し、強度発現が小さくなった。図-15 (a) に炭酸化 2d-5d の試験体の中性化深さを示す。BC の炭酸化 2d-5d は全断面中性化していたため、薄板曲げ試験の結果と同じように、材齢 2d 以降の強度発現が小さかったと考えられる。また、BC+CA は封緘養生よりも炭酸化養生の方が、圧縮強度は大きくなり、炭酸化開始前に封緘養生期間を長く設けた場合の方が、材齢 28d 時点での強度発現は大きくなった。薄板曲げ試験による曲げ強度は、封緘養生より炭酸化 2d-5d の方が小さくなったが、圧縮試験では大きくなった。BC+CA の炭酸化 2d-5d は試験体の中心部に未中性化部が残った。未中性化部は、炭酸化養生中も水和による強度発現が進んでいるため、薄板曲げ試験の測定結果と一致しなかったと考えられる。

図-15 (b) (c) に、炭酸化 7d-10d と炭酸化 14d-17d の、材齢 28 日時点の中性化深さを示す。いずれの水準も BC よりも BC+CA の方が、中性化深さが小さかった。これは CA の炭酸化による空隙構造の緻密化の影響であると考えられる。また、炭酸化 7d-10d よりも炭酸化 14d-17d の方が、中性化深さがやや小さく、これは前養生中の水和反応による組織の緻密化により、CO₂ の拡散が抑制されたためと推察される。

炭酸化養生による力学特性の把握において、試験体の寸法効果の影響を考慮する必要がある。また、実部材の炭酸化養生においても、表層から炭酸化が進行するため、水和が十分でない若材齢から炭酸化養生を行う場合、部材内部で空隙構造に差異が生じ、力学特性も異なることが推察される。実部材のような大断面の炭酸化養生における力学特性の評価については、今後の検討としたい。

4. 結論

高炉セメント C 種相当の高炉スラグ高含有セメントと γ -C₂S を主成分とした炭酸化混和材を調合したモルタルにおいて、炭酸化開始時期を変えて材齢初期に高濃度炭酸化養生を行った試験体で各種試験と分析を行い、材齢初期の高濃度炭酸化が及ぼす、炭素固定量や空隙構造の変化と力学特性への影響を確認した。

- 1) 薄板モルタルを全断面中性化させた場合、炭素固定量は、炭酸化混和材を加えた調合の方が多くなり、前養生期間を長く設けて炭酸化養生を行った方が、結合材当たりの炭素固定量は多くなる。
- 2) 炭酸化養生によりモルタルの空隙径分布のピークは大径側に移動するが、総空隙量は少なくなる。炭酸化混和材を加えて調合し、炭酸化前に前養生

期間を長く設けると、より総空隙量は少なくなる。

- 3) 炭酸化養生を行ったモルタルの空隙構造は、直径 50nm 以上の空隙が占める割合が多くなるが、この空隙量が少ないほど曲げ強度は大きくなる。

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。関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本学: エネルギー・CO₂ ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学 Vol.59, No.9, pp.776-781, 2021
- 2) 西岡由紀子, 江口康平, 辻大二郎, 小島正朗: 革新的カーボンネガティブコンクリート CUCO の実現に向けた研究開発 その 1 高炉スラグ微粉末を高含有し γ -C₂S を添加したモルタルの高濃度炭酸化養生に関する基礎的検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿), No.1305, pp.609-610, 2023.9
- 3) 取違剛, 横関康祐, 渡邊賢三, 盛岡実: コンクリートの高耐久化や環境負荷低減に有効な多機能材料 γ -C₂S, コンクリート工学, Vol.57, No.1, pp.87-90, 2019.1
- 4) 西岡由紀子, 辻大二郎, 小島正朗: 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, コンクリート工学年次論文集 Vol.45, No.1, pp.1084-1089, 2023
- 5) 須田裕哉: 炭酸化による混合セメント系材料の微細構造変化に関する研究動向, コンクリート工学, Vol.58, No.10, pp.838-847, 2020.10
- 6) Hiroshi Uchikawa, Shunsuke Hanehara, Hiroshi Hirao: Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.1, pp.101-111, 1996.1
- 7) 尾口佳丈, 関健吾, 取違剛, 向俊成, 田口翔也, 横関康祐: 材齢初期に炭酸化の影響を受けたモルタルにおける圧縮強度及び静弾性係数の分布, 令和4年度土木学会全国大会第77回年次学術講演会, V-454, 2022.2