

論文 炭酸化養生開始時の強度がコンクリートの強度発現と CO₂ 固定率に及ぼす影響

山野 泰明*1・取違 剛*2・関 健吾*3・田邊 陽*4

要旨：若材齢から炭酸化養生を行うコンクリートを対象に、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント（B 種相当）を用いたコンクリートの炭酸化開始時の圧縮強度が、その後の強度発現や炭酸化速度、および CO₂ 固定率に及ぼす影響を検討した。その結果、普通ポルトランドセメントは炭酸化開始時の強度によらず最終的な強度が一定となるが、高炉セメントは炭酸化開始時の強度が小さいほど、最終的な強度が小さくなることを明らかにした。また、炭酸化開始時の強度が小さいほど炭酸化速度が大きくなること、炭酸化開始時の強度に関わらず、炭酸化した部分における CO₂ 固定率は同程度となることが分かった。

キーワード：環境配慮型コンクリート、高炉スラグ微粉末、炭酸化、CO₂、強度

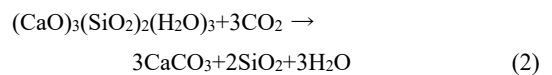
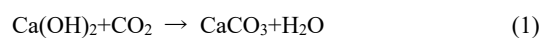
1. はじめに

近年、コンクリートの炭酸化反応が、温暖化現象の一因とされている CO₂ を固定し、カーボンニュートラル実現に貢献する技術として注目度が高まってきている¹⁾。

このコンクリートの炭酸化反応はこれまで、鉄筋腐食につながる現象、いわゆる中性化として、耐久性の観点から古くから研究がなされてきた^{例えば 2),3)}。その成果として、硬化したコンクリートの圧縮強度が大きいほど中性化速度が小さくなると一般に説明される⁴⁾。これは、圧縮強度が大きいほど硬化コンクリートの組織が緻密であり、CO₂ がコンクリート内部に浸透しにくいと考えられる。

ここで、コンクリートの炭酸化反応を CO₂ を大量に固定するための手段とした場合、コンクリートの CO₂ の固定領域（炭酸化深さ）を大きくするとともに、同領域の CO₂ 固定量を増大させることが望ましい。炭酸化深さは炭酸化速度と炭酸化養生日数によって決定されることから、炭酸化深さを大きくするためには炭酸化速度が速い方が望ましい。筆者らが行った過去の実験⁵⁾において、ガラス繊維補強モルタルを対象として炭酸化養生を行った場合、炭酸化開始時の強度が小さいほど炭酸化速度が大きくなることを示した。しかし、一般的なコンクリートを対象にして、若材齢から炭酸化を開始した場合の炭酸化速度への影響について評価された文献は少ない。

一方、コンクリート中の炭酸化反応は式(1)や式(2)に代表される反応⁶⁾であり、水和生成物である Ca(OH)₂ や C-S-H と CO₂ が反応し、CaCO₃ としてコンクリート中に CO₂ が固定される。



石川ら⁷⁾は普通ポルトランドセメントやセメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換したペーストを用いて、炭酸化前の封緘養生を 2 日および 28 日行った後、炭酸化養生を行った場合、封緘養生を 28 日行った試験体の方が、CO₂ 固定量が大きくなることを報告している。これは、水和生成物が多いほど、CaCO₃ の生成量は多くなることを示唆している。すなわち、炭酸化開始時の強度によって、CO₂ 固定量は異なると考えられるが、その影響の程度は明らかになっていない。

そこで、本研究では、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートと、セメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換した（高炉セメント B 種相当）コンクリートを対象とし、若材齢における炭酸化開始時の強度が、その後の強度増進や CO₂ 固定量に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料および配合

使用材料を表-1 に、配合を表-2 に示す。一般的なコンクリートの配合として、水結合材比が 50% の普通ポルトランドセメントの配合（OPC）およびセメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換した高炉セメント B 種相当の配合（B50）を使用した。コンクリートの目標スランブは 12cm、空気量は 4.5% とした。

2.2 供試体作製方法

上記の配合について、練混ぜ水以外を 50L 強制二軸ミ

*1 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 副主任研究員 修士（農学）（正会員）

*2 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 博士（工学）（正会員）

*3 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 修士（工学）（正会員）

*4 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 研究員 学士（工学）（正会員）

キサに投入し、10秒練り混ぜた後、練混ぜ水を加えて60秒間練り混ぜて排出した。OPCにおけるスランプは13cm、空気量は5.0%、B50については13cm、3.5%であった。練り混ぜたコンクリートをJIS A 1132に準じてφ100×200mmの型枠に打ち込み、20°C環境で封緘養生した。炭酸化養生開始時の強度をパラメータとするため、封緘養生終了時期を1, 3, 7日の3材齢とし、圧縮強度試験をJIS A 1108に準じて行った。

図-1に示すとおり、所定の材齢で封緘養生終了後、供試体を脱型し、50°C、50%RH、CO₂濃度80%の環境下で3, 7, 28日間炭酸化養生を行った。

2.3 試験項目

所定の材齢でJIS A 1108に準じて圧縮強度試験を実施した。炭酸化深さは、供試体を割裂し、割裂面に1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した後、炭酸化深さを5mm間隔で測定し、平均値を求めた。なお、測定面に関して、供試体の上下面はブリーディングによる炭酸化深さのばらつきが懸念されたことから、割裂面における側面から中心方向の深さを測定対象とした。

炭酸化前の細孔構造を調べるため、封緘養生終了後の供試体をコンクリートカッターで1cm程度スライスし、アセトンを用いて水和停止を行った。その後、真空乾燥させ、水銀圧入式ポロシメータを用いて炭酸化前の供試体の細孔径分布(0.003~344μm)を測定した。

CO₂固定率は、炭酸化部における試料のCO₂含有率と使用材料のCO₂含有率との差分とした。CO₂含有率の測定には示差熱重量分析(TG-DTA)を用いた。所定の材齢で供試体を取り出し、水和停止を前述と同様の方法で行った。炭酸化深さの測定結果から、フェノールフタレイン溶液にて呈色しなかった炭酸化部から試料を採取し、その後乳鉢を用いて粉砕したものを炭酸化部の測定試料とした。なお、試料を採取する際、試料中の骨材やモルタルの偏りを防ぐため、供試体表層部分の2mm程度を除いた。使用材料について、セメント、混和材は粉体の状態のまま、骨材は振動型ディスクミルにて微粉砕して測定試料とした。測定試料は熱重量/示差熱同時分析装置(リガク製, Thermo plus EVO2)を用いて、N₂ガスをフロー環境下で昇温速度を20°C/minで1000°Cまで昇温した。同試験結果より、CaCO₃の熱分解による重量減少を、既往の文献⁸⁾を参考に600~800°Cの温度帯で生じる

ものとして炭酸化部におけるCO₂含有率を測定した。OPCおよびB50のCO₂含有率は1.10, 1.02%であった。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度

図-2, 図-3にOPCとB50における炭酸化開始時点からの材齢(以下、炭酸化材齢)と圧縮強度の関係を示す。ここで、図中の凡例について、封緘養生終了時(炭酸化開始時)の圧縮強度をそれぞれの配合の記号の末尾に記した。例えば、OPCにおける炭酸化開始時の強度が8N/mm²の供試体の記号はOPC-8Nとした。

OPCにおいて、炭酸化開始時の強度は8~33N/mm²であったが、いずれの供試体も炭酸化材齢28日の強度は65N/mm²程度でほぼ一定となった。一方B50においては、炭酸化開始時の強度が小さいほど、炭酸化材齢28日における強度は小さくなる傾向となった。これらの結果について、以下に積算温度の観点から考察を加える。

表-1 使用材料

種別	記号	摘要
水	W	水道水
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント, CO ₂ 含有率: 1.51% 密度: 3.16g/cm ³ , ブレーン: 3,280cm ² /g
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末, CO ₂ 含有率: 0.42% 密度: 2.89g/cm ³ , ブレーン: 4,390cm ² /g
細骨材	S	砕砂・山砂混合砂, CO ₂ 含有率: 0.00% 表乾密度: 2.64g/cm ³ , FM: 2.74
粗骨材	G	碎石 Gmax20mm, CO ₂ 含有率: 1.11% 表乾密度: 2.66g/cm ³ , FM: 6.63
混和剤	AD	AE減水剤 リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体
	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

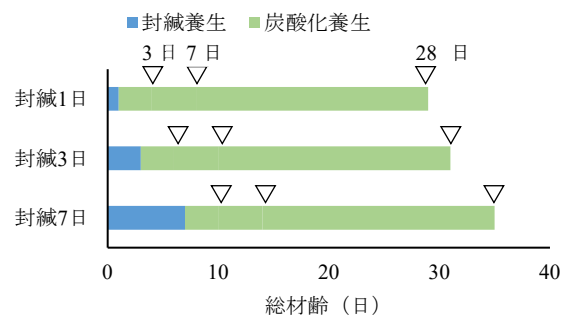


図-1 供試体の養生方法

表-2 配合一覧

	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)					AD (B*×%)	AE (B*×%)	測定値		CO ₂ 含有率
				W	OPC	BFS	S	G			スランプ	空気量	
OPC	50.0	47.0	4.5	169	338	-	825	975	1.2	0.001	13.0cm	5.0%	1.10%
B50	50.0	47.0	4.5	169	169	169	819	969	1.0	0.001	13.0cm	3.5%	1.02%

*B=OPC+BFS

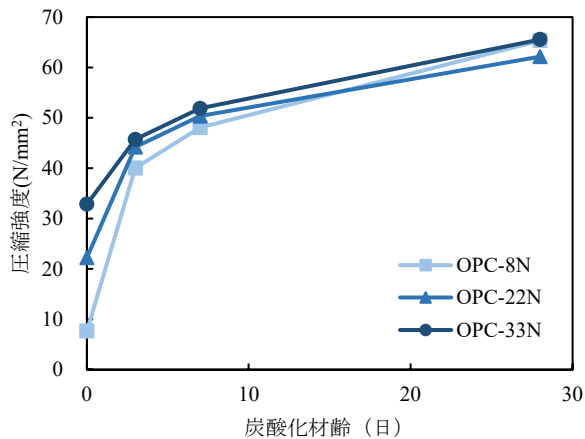


図-2 炭酸化材齢と圧縮強度の関係 (OPC)

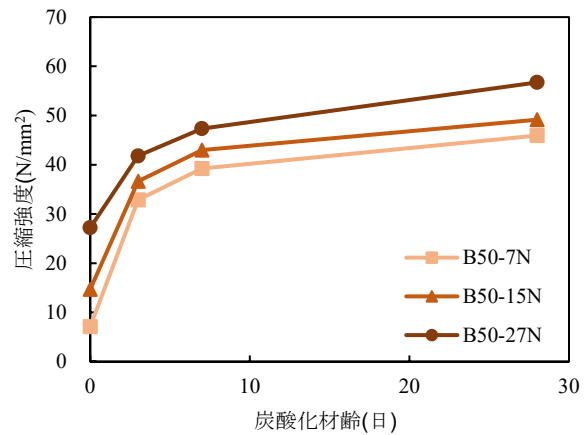


図-3 炭酸化材齢と圧縮強度の関係 (B50)

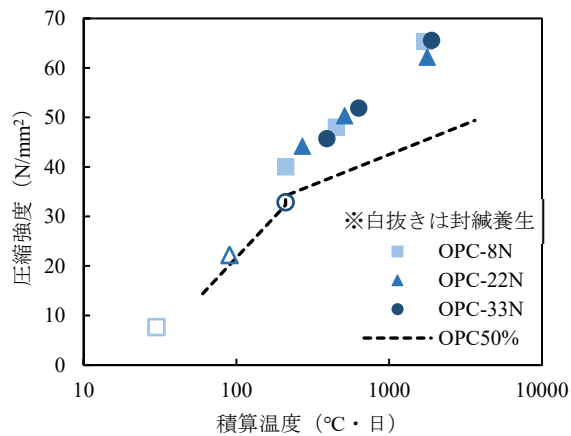


図-4 積算温度と圧縮強度の関係 (OPC)

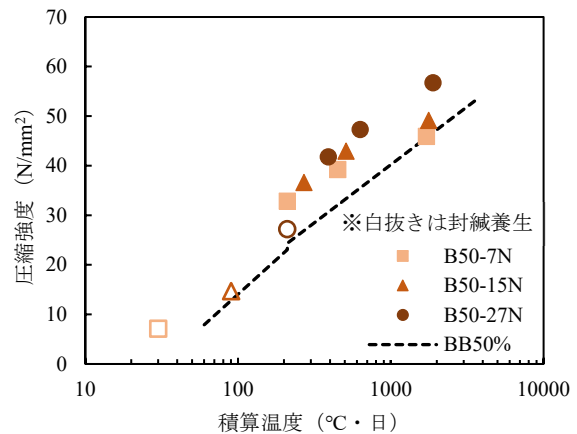


図-5 積算温度と圧縮強度の関係 (B50)

図-4、図-5に OPC と B50 における積算温度と圧縮強度の関係を示す。なお、セメント技術資料⁹⁾を参考とし、水結合材比が 50%となる配合（普通ポルトランドセメント：OPC50%、高炉セメント B 種：BB50%）における積算温度と圧縮強度の関係と同図に併記した。

OPC において、20°Cの封緘養生による圧縮強度はセメント技術資料⁹⁾の OPC50%の線上に分布していることが分かる。しかし、その後の 50°C、50%RH、CO₂濃度 80%環境で 28 日間炭酸化した場合、炭酸化開始時の強度によらず圧縮強度は OPC50%から外れ、OPC50%の傾きよりも大きく、かつ直線的に増進する結果となった。一般に、積算温度とコンクリートの圧縮強度には一定の関係があるとされている¹⁰⁾。OPC を 50°C、50%RH、CO₂濃度 80%で養生した場合、直線的に圧縮強度が増進するものの、技術資料の近似式とは同一とならないことが分かった。これは、炭酸化により強度増進が大きくなったためと考えられる¹¹⁾。なお、図-2における炭酸化材齢 28 日の圧縮強度が炭酸化開始時の強度によらず同程度となったのは、炭酸化材齢 28 日における積算温度が同程度となったためと考えられる。また、同材齢の炭酸化深さ（後述）は異なるものの圧縮強度が同程度となったのは、供試体内部の未炭酸化部よりも炭酸化した供試体外周部

の強度の影響が大きくなったためと考えられる。

B50 において、OPC と同じく、20°C封緘養生時の圧縮強度は BB50%の線上におおよそ分布していることが分かる。その後の 50°C、50%RH、CO₂濃度 80%環境で炭酸化養生した場合、BB50%よりも圧縮強度は大きくなる傾向であった。これは、OPC において炭酸化によって圧縮強度が大きくなったことから、B50 のうち普通ポルトランドセメントから生成した水和物が炭酸化によって緻密化し、強度が大きくなったためと考えられる。一方で、炭酸化開始時の強度が小さいほど炭酸化養生中の強度増進は小さくなり、OPC とは傾向が異なった。ここで、高炉スラグ微粉末はセメントの水和反応によって生成された Ca(OH)₂が pH を上昇させることで、スラグの鎖状結合が溶解して C-S-H を生成し硬化する¹²⁾。B50 において、若材齢から炭酸化した場合、スラグが十分に溶解する前に CO₂と Ca(OH)₂が反応することで pH が低下し、十分なスラグの反応が得られなかったため、強度増進が小さくなったと考えられる。

3.2 炭酸化深さ

図-6に OPC と B50 における炭酸化材齢と炭酸化深さの関係を示す。OPC において、OPC-8N のケースは他の 2 つに比較して炭酸化深さは大きくなったものの、

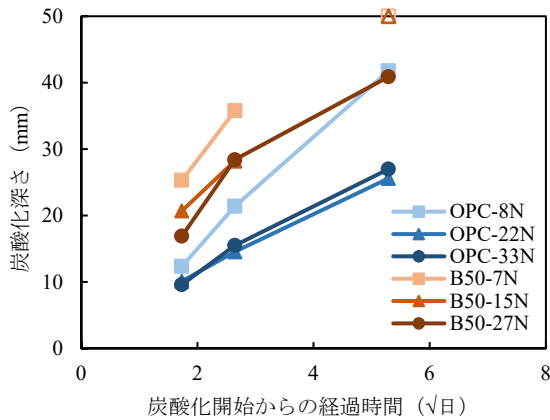


図-6 炭酸化材齢と炭酸化深さの関係

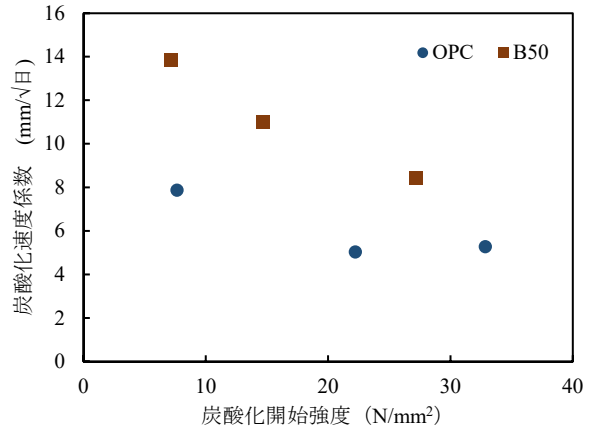


図-7 炭酸化開始時の強度と炭酸化速度係数

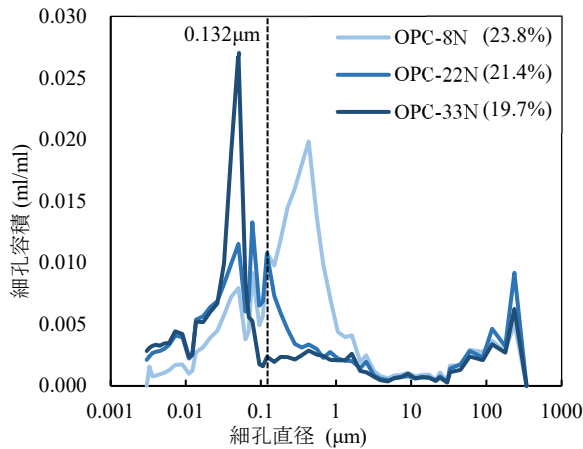


図-8 細孔径分布 (OPC)

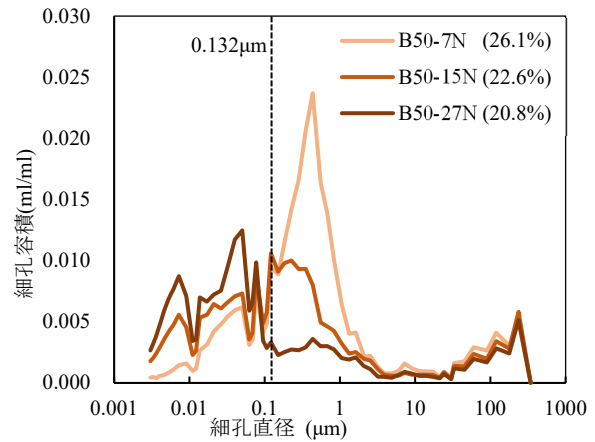


図-9 細孔径分布 (B50)

OPC-22N と OPC-33N ではほぼ同じ値となった。

B50 において、炭酸化開始時の強度が小さいほど、炭酸化深さは大きくなる傾向であった。また、B50 は OPC に比べて炭酸化深さは大きくなった。なお、B50-7N および B50-15N は共に炭酸化材齢 28 日において全面炭酸化していた。

炭酸化材齢と炭酸化深さの結果から、炭酸化深さが \sqrt{t} 則に沿って進行すると仮定し、炭酸化速度係数を求め、図-7 に炭酸化開始時の強度と炭酸化速度係数の関係を示す。なお、炭酸化材齢 28 日で全面炭酸化した B50-7N および B50-15N については炭酸化材齢 28 日のデータを除き、炭酸化材齢 3, 7 日のデータを用いて算出した。

セメント種の違いに着目すると、いずれの強度レベルにおいても B50 は OPC に比べて、炭酸化速度係数が大きくなる傾向であり、大きいところで 1.7 倍程度となった。これは、B50 は OPC に比べてセメントが少なく、生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が少ないことや、OPC に比べて強度発現が遅く、 CO_2 が内部に比較的拡散しやすいためと考えられる。和泉ら⁴⁾は材齢 5 週もしくは 8 週における OPC と高炉セメント B 種の 30°C 、60%RH、 CO_2 濃度 5% で炭酸化させた場合の炭酸化速度係数について、高炉セメント B 種の炭酸化速度係数が 1.1~1.8 倍大きくなるこ

とを報告しており、若材齢から CO_2 濃度が 80% という高濃度環境で炭酸化させた本研究においても同様の結果となった。

OPC について、炭酸化開始時の強度が $22\text{N}/\text{mm}^2$ および $33\text{N}/\text{mm}^2$ で炭酸化速度係数は同程度となったが、 $8\text{N}/\text{mm}^2$ では炭酸化速度係数が大きかった。また、B50 においては、炭酸化開始時の強度が小さいほど、炭酸化速度係数は線形的に大きくなった。これらについて、炭酸化開始時のコンクリートの細孔構造をもとに考察する。

3.3 炭酸化開始時の細孔構造

図-8、図-9 に OPC および B50 の細孔径分布の測定結果を示す。なお、図中の凡例の末尾に総細孔容量を示した。OPC について、圧縮強度が大きくなるほど総細孔容量は小さくなった。また、細孔構造について着目すると OPC-8N は $0.4\mu\text{m}$ 付近の細孔容量が多かった。OPC-22N、OPC-33N と強度が大きくなるにつれて、細孔のピークは小径側へ移行した。ここで、Mehta ら¹³⁾は、コンクリートの透気性は細孔径 $0.132\mu\text{m}$ 以上の細孔容量と相関があることを述べている。 $0.132\mu\text{m}$ 以上の細孔径に着目すると、OPC-8N は他の 2 つと比較して細孔容量が大きく、OPC-22N および OPC-33N は同程度であった。以上のことから、前述の炭酸化速度係数の結果について、

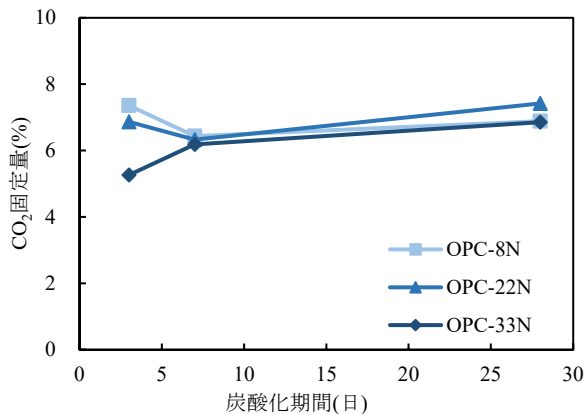


図-10 炭酸化部におけるCO₂固定率 (OPC)

OPC-8N の速度係数が大きく、OPC-22N と OPC-33N で同程度であったのは、0.132 μ m 以上の細孔容積が影響したと考えられる。

続いて B50 について、OPC と同様に圧縮強度が大きくなるほど総細孔容積は小さくなった。細孔構造について B50-7N では 0.4 μ m 付近にピークがみられ、OPC と同様に圧縮強度が大きくなるにつれて細孔のピークは小径側へ移行した。OPC と同様に細孔径が 0.132 μ m 以上に着目すると、炭酸化開始時の強度が大きいほど、0.132 μ m 以上の細孔容積は小さくなっており、炭酸化速度係数の結果と同様の傾向が得られた。

3.4 CO₂ 固定率

OPC および B50 の炭酸化材齢 3, 7, 28 日の炭酸化部分における CO₂ 固定率を図-10, 図-11 に示す。CO₂ 固定率の算出方法について、TG-DTA における 600~800 $^{\circ}$ C 範囲での質量減少率を CO₂ 含有率とし、炭酸化部の CO₂ 含有率と OPC または B50 の使用した材料の CO₂ 含有率の差を CO₂ 固定率とした。

OPC において、OPC-33N の炭酸化材齢 3 日を除いて、CO₂ 固定率は 6.3~7.4% を示し、炭酸化開始材齢に関わらず、いずれの炭酸化材齢でも CO₂ 固定率は同程度となり、炭酸化 3 日以降の CO₂ 固定率はほとんど変化が見られなかった。炭酸化 3 日までの期間で CO₂ 固定率が増大し、収束したと考えられる。石川ら⁷⁾の実験では、前養生を 2 日および 28 日行った後に CO₂ 濃度 5% の環境下で養生をした場合、CO₂ 固定量は前養生 28 日の方が数% 大きくなることを報告しており、本研究では異なる結果となった。配合や前養生の期間、炭酸化養生条件が大きく異なることから、異なる結果が得られたと考えられるが、今後詳細の検討が必要である。

なお、OPC-33N の炭酸化材齢 3 日についてのみ、熱分析において Ca(OH)₂ の 450 $^{\circ}$ C 付近の重量減少が見られた。このことから、OPC-33N の炭酸化材齢 3 日における炭酸化部では pH は低下したものの、Ca(OH)₂ が一部残存し、CO₂ 固定率が小さかったと考えられる。

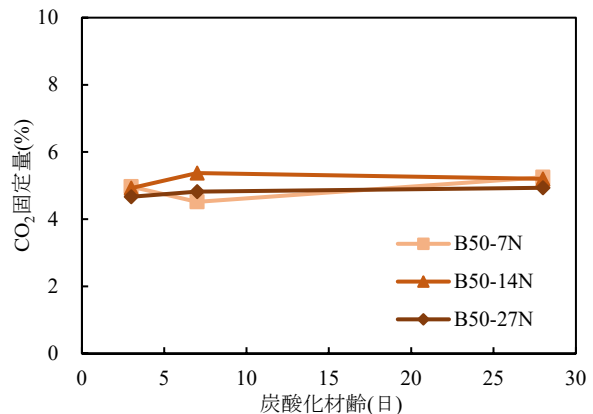


図-11 炭酸化部におけるCO₂固定率 (B50)

B50 においては、炭酸化開始時の強度および炭酸化材齢のいずれにおいても CO₂ 固定率は 4.5~5.4% と、同程度であり、OPC と同様、炭酸化材齢 3 日以降の CaCO₃ の生成量はほとんど変化しないことがわかった。

また、OPC と B50 の CO₂ 固定率について、OPC が 7% 程度、B50 が 5% 程度であり、B50 より OPC の方が CO₂ 固定率は 1.4 倍程度大きいことが分かった。本名ら¹⁴⁾は、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントのペーストを炭酸化した場合、普通ポルトランドセメントの方が高炉セメントに比べて生成される Ca(OH)₂ の量が多いため CaCO₃ の量が多く生成されたことを報告しており、本研究でも同様の結果が得られた。

以上のことを整理すると、炭酸化開始時の強度によらず、炭酸化部分における CO₂ 固定率は同程度であったことから、炭酸化部分の CO₂ 固定率が一樣であると仮定した場合、コンクリートにおける CO₂ 固定量は炭酸化速度に律速されることとなる。また、OPC および B50 は炭酸化開始時の強度が小さいほど、炭酸化速度が大きくなったことから、CO₂ 固定の観点では、OPC および B50 は炭酸化開始時の強度は小さいほど、CO₂ 固定量は大きくなることが示唆された。ただし、B50 については、炭酸化開始時の強度が最終的な強度に影響を及ぼすため、コンクリートに要求される強度を踏まえた評価が必要であることが示唆された。

4. おわりに

本研究では普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種相当のコンクリートを対象に、50 $^{\circ}$ C、50%RH、CO₂ 濃度 80% の条件で養生を行った場合に、若材齢における炭酸化開始時の強度が最終的な強度と CO₂ 固定量に及ぼす影響について検討した。本検討の範囲では、以下のことが分かった。

- (1) OPC は炭酸化養生開始時の強度に関わらず、最終的な強度は同程度となった。
- (2) B50 は炭酸化養生開始時の強度が小さいほど、最終的

な強度は小さくなった。

- (3) 炭酸化養生開始時の強度が小さいほど、炭酸化速度は大きくなった。
- (4) OPC-33N を除き、炭酸化開始時の強度に関わらず、炭酸化材齢 3 日以降の炭酸化部分における CO₂ 固定率に変化は見られなかった。
- (5) CO₂ 固定の観点では、OPC および B50 は炭酸化開始時の強度は小さいほど、CO₂ 固定量は大きくなる。ただし、B50 については、炭酸化開始時の強度が最終的な強度に影響を及ぼすため留意が必要である。

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で得られた成果である。

参考文献

- 1) 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）：“グリーンイノベーション基金事業で、コンクリートやセメント分野のカーボンリサイクル技術の開発に着手”
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101510.html
（閲覧日：2024 年 1 月 5 日）
- 2) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性，鹿島建設技術研究所出版部，1963
- 3) 依田彰彦：高炉セメントコンクリートの中性化，セメント・コンクリート，No.429，pp.26-32，1982
- 4) 和泉意登志，嵩英雄，押田文雄，西原邦明：コンクリートの中性化に及ぼすセメントの種類、調合および養生条件の影響について、第 7 回コンクリート工学年次講演会論文集，pp.117-120，1985
- 5) 山野泰明，取違剛，関健吾，坂井吾郎：軽質炭酸カルシウムを用いた CO₂ 吸収コンクリートの埋設型枠としての適用性に関する検討：コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.1204-1209，2023
- 6) 喜多達夫ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化，技報堂出版，1986
- 7) 石川英理香，伊代田岳史，江口康平，小島正朗：高炉スラグ微粉末及び γ -C₂S を添加したセメント硬化体の CO₂ 固定性能の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.88-93，2023
- 8) 関健吾，取違剛，向俊成，田口翔也：CO₂ ガスを用いた養生における気相・固相中の CO₂ 収支，コンクリート工学年次論文集，No.44，Vol.1，pp.1234-1239，2022.
- 9) 太平洋セメント株式会社：セメント総合技術資料（第二版），2023
- 10) Freisleben Hansen, Pedersen, E J: Maturity Computer for Controlled Curing and Hardening of Concrete, Nordisk Betong(Stockholm), Vol.21, pp.19-34, 1977
- 11) 松里広昭，船戸已知雄，山崎之典：炭酸化したセメント硬化体の強度と微細構造，セメント・コンクリート論文集，No.46，pp.592-597，1992
- 12) 公益社団法人日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点'18，2018
- 13) P. K. Mehta, D.Manmohan: Pore size distribution and permeability of hardened cement pastes, Proceedings of the 7th International congress on the Chemistry of Cements, Vol.3, 1980
- 14) 本名英理香，伊代田岳史：高炉スラグ微粉末混入が炭酸化生成物に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，2015