

# 論文 表面処理剤にアミンを使用したポリプロピレン繊維の $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 混合コンクリート中への CO<sub>2</sub> 固定効果

江口 康平\*1・辻 大二郎\*2・石井 晃太郎\*3

**要旨:** 著者らは、セメント水和物に CO<sub>2</sub> を固定する技術の一つとして、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S をコンクリートへ混合することによる CO<sub>2</sub> 固定技術の開発に取り組んでいる。 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S は炭酸化反応によって硬化体を緻密化する性質を持つため、外気と接する表面から反応が進んで緻密化が生じると、CO<sub>2</sub> が内部へ拡散しにくくなる場合があった。そこで、本稿では CO<sub>2</sub> の拡散経路になることを期待してポリプロピレン繊維を添加し、内部への CO<sub>2</sub> 拡散性向上を図る検討を行った。その結果、繊維を 1kg/m<sup>3</sup> 添加することで炭素固定量が増加し、また、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S の緻密化反応による強度向上効果が増大する結果となった。

**キーワード:** 炭酸化, 高炉スラグセメント C 種,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, ポリプロピレン繊維, アミン

## 1. はじめに

現在、2050 年カーボンニュートラル社会実現に向けて活発な取り組みがなされており<sup>1)</sup>、建設産業においてもカーボンニュートラルに関する研究開発が加速している。著者らは、コンクリート製造時のカーボンニュートラルを実現するため、CO<sub>2</sub> 排出量の多いポルトランドセメントを製鉄時の副産物である高炉スラグ微粉末で置き換えた高炉セメントをベースに、CO<sub>2</sub> を固定した再生骨材および硬化後のセメント水和物中へ CO<sub>2</sub> を固定する技術を組合わせてカーボンニュートラルコンクリートの開発に取り組んでいる<sup>2),3)</sup>。

近年、硬化後のコンクリートに CO<sub>2</sub> を固定化させる技術として、CO<sub>2</sub> との反応性がある  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S を使用する技術が着目されており、著者らもその適用方法を検討している<sup>4)</sup>。 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S は CO<sub>2</sub> と反応することで炭酸カルシウムを生成し、空隙構造を緻密化する性質を有しており、コンクリートの強度を向上しつつ CO<sub>2</sub> を固定する材料として期待されているが、通常、CO<sub>2</sub> はコンクリート表面から浸透するため、表面付近の  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S が反応するとコンクリート内部まで CO<sub>2</sub> が拡散しにくくなり、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S が未反応のまま残ることが考えられる。Shan らは<sup>5)</sup>セメント水和物中に遷移が存在すると、周囲の空隙率が増加することを報告しており、それを参考に、著者らはポリプロピレン繊維（以下、PP 繊維）を添加することで、セメント水和物と繊維界面の空隙を形成させ、より内部まで CO<sub>2</sub> を拡散することができないか検討することとした。また、近年セメント水和物への CO<sub>2</sub> 固定を容易にする物質としてアミンが検討されており<sup>6)</sup>、アミン溶液を繊維の表面処理剤として使用することで CO<sub>2</sub> 固定量の増加を図った。

本検討では、高炉セメント C 種に  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S を主成分とす

る炭酸化混和材（GCS）を混合したコンクリートをベースとして、2 種類のアミン溶液を表面処理剤として使用した繊維を試作し、使用したアミン種類や繊維添加量がコンクリート硬化体中への炭素固定量や力学的特性に与える影響について検討した

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究で使用したコンクリート用材料を表-1 に示す。セメントには SO<sub>3</sub> 量 3.56% の高炉セメント C 種を使用し、混和材として、CO<sub>2</sub> と反応して固化する GCS をセメントの質量比 30% を細骨材置換して混合した。細粗骨材は天然骨材とし、化学混和剤はポリカルボン酸系の高性能減水剤および消泡剤を使用した。コンクリートに混合する

表-1 使用材料

使用材料	記号	備考
水	W	上水道
セメント	BC	高炉セメントC種 密度: 2.95g/cm <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> 量: 3.56%
炭酸化混和材	GCS	$\gamma$ -C <sub>2</sub> Sを主成分とする粉体 密度: 3.04g/cm <sup>3</sup>
細骨材	S	陸砂 表乾密度: 2.59g/cm <sup>3</sup> 吸水率: 2.16%
粗骨材	G	碎石 表乾密度: 2.67g/cm <sup>3</sup> 吸水率: 0.66% F.M.: 6.83
化学混和剤	Ad1	ポリカルボン酸系高性能減水剤
	Ad2	消泡剤
繊維	PP	ポリプロピレン製繊維 表面処理剤が異なる2種類(別表)

\*1 株式会社竹中工務店 技術研究所 研究主任 博士(工) (正会員)

\*2 株式会社竹中工務店 技術研究所 グループリーダー 博士(工) (正会員)

\*3 大和紡績株式会社 技術開発本部 播磨研究所 (非会員)

表-2 繊維の物理的性質

材質	ポリプロピレン
比重	0.91
繊維度	10dtex
繊維径	約60μm
繊維長	10mm
形状	中空星形
破断強度	3.1cN/dtex
表面処理剤	アミン:2種類 繊維A: 1, 2, 3級アミン混合 繊維B: 3級アミン



図-1 使用した繊維外観

表-3 コンクリート試験体調査

調査名	W/C (%)	s/a	目標フレッシュ		単位量(kg/m <sup>3</sup> )					化学混和剤		PP量 (kg/m <sup>3</sup> )	フレッシュ試験値		
			スランプ (cm)	空気量	W	BC	GCS	S	G	Ad1 BC× (%)	Ad2 BC× (%)		スランプ (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 (°C)
BCG	55	0.420	—	2±1%	175	318	95	728	1,021	0.70%	2.0%	0	7.0	1.3	21
BCG-A1kg					175	318	95	728	1,021	0.90%	2.0%	1	18.0	1.3	21
BCG-B1kg					175	318	95	728	1,021	0.90%	2.0%	1	20.0	1.1	20
BCG-A3kg					175	318	95	728	1,021	1.10%	2.0%	3	6.5	1.6	21

繊維はPP繊維とし、表-2および図-1に示す繊維を使用した。

繊維の表面処理剤について、爆裂対策等で一般的に使用されているコンクリート用繊維は親水性を付与する薬剤を使用するが、本検討では繊維界面を移動するCO<sub>2</sub>のセメント水和物への吸着を促進する目的でアミンを含む溶液を表面処理剤として使用した。アミンには、アミン自体にCO<sub>2</sub>を固定する効果と、アミンを介してセメント水和物へ炭酸イオンを供給する効果の二つがあるが、本検討では、繊維混合による繊維表面にセメントペーストとの界面に微細な空隙が形成される物理的な効果と、アミンが存在することにより浸透してきたCO<sub>2</sub>ガスを繊維表面に選択吸着・濃縮してコンクリート内部まで炭酸イオンを効率的に拡散する効果を想定している。本稿で使用したアミンは、3級アミン基を含むもの（主成分：ポリエチレンイミン系化合物）と、3級アミンのみで構成されるもの（主成分：トリスゾパノールアミン）の2種類とした。本検討で、いずれも3級アミンを含むものを使用した理由としては、重炭酸塩を形成する3級アミンを含むものが本検討の目的に沿っていると判断したためである。

前者を表面処理時に使用したものを繊維A、後者を使用した繊維を繊維Bと称する。繊維への付着方法は繊維束の延伸工程で、各アミン溶液（3%希釈）に浸せきさせた後、105°Cで3分以上乾燥した。なお、製造した繊維に付着するアミン溶液量は繊維質量の約2%となるよう調整した。

## 2.2 コンクリート調査および試験体形状

コンクリート調査を表-3に示す。W/C=55%, s/a=0.42, 単位水量 175kg/m<sup>3</sup>で一定とした。セメントは高炉セメン

トC種を使用し、GCSについては結合材に含めず、30%を細骨材と置換して混合した。繊維に関しては、繊維無しを比較用、繊維量 1kg/m<sup>3</sup>添加するものを基準試験体として、繊維Aについては添加量 3kg/m<sup>3</sup>の調査も作製した。なお、繊維には表面水が付着しており、使用にあたっては単位水量から差し引いた。

フレッシュ性状に関して、流動性は材料分離を生じず、かつ打ち込みに支障が生じない程度の流動性を得られるように化学混和剤を調整した。空気量に関しては、空気量の多寡がCO<sub>2</sub>の移動しやすさに影響することが考えられたことから、2.0%以下となるように消泡剤を用いて調整した。同表に示すフレッシュ試験結果を見ると、スランプは変動が大きいものの、いずれの調査も2.0%以下の空気量となっている。

作製する試験体形状は、圧縮強度試験用のφ10×20cm円柱供試体と中性化深さ測定および分析用の10×10×40cmの角柱試験体とした。

## 2.3 養生方法

打ち込み後、1日間室温20°Cの環境で型枠養生を施した後、材齢1日で脱型し、材齢7日まで温度20°C, RH.60%の室内気中環境下で養生するものと、表-4に示すように温度20°C, RH.60~70%, CO<sub>2</sub>濃度80%に制御した炭酸化養生槽(図-2)で促進炭酸化養生するものの2種類とした。なお、本検討では高濃度CO<sub>2</sub>によるセメント水和物へのCO<sub>2</sub>の迅速な固定を目的にCO<sub>2</sub>濃度を設定しており、アミンを塗布した繊維に対して適切なCO<sub>2</sub>濃度であるかについては今後検討が必要である。

いずれの養生条件においても、材齢4, 8日経過した時点で試験体を取り出し、各種試験を実施することとした。本稿では材齢8日時点の結果を中心に説明する。養生条

表-4 促進炭酸化養生条件

項目	条件
温度	20°C
湿度	60~70%
CO <sub>2</sub> 濃度	80%
前養生	温度20°C 型枠養生1日
促進炭酸化期間	3日, 7日

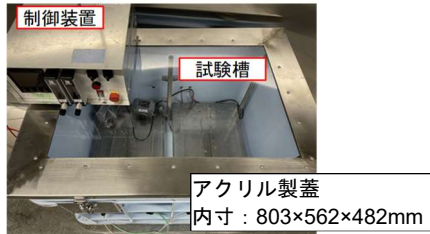


図-2 炭酸化養生槽

件および試験時期を図-3に取りまとめて示す。

各試験体の炭酸化条件について、円柱供試体は全面開放として、角柱試験体に関しては、図-4に示すように打ち込み側面2面を試験面とし、それ以外の面をアルミテープにより被覆した。

## 2.4 試験方法

### (1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験には φ10×20cm の円柱供試体を用いて JISA 1108 に準じて実施するものとし、図-3に示す材齢で圧縮強度および静弾性係数を測定する。

### (2) 中性化深さ試験

各養生終了後の中性化深さの測定は、10×10×40cm の角柱供試体を使用し、図-3に示す試験材齢を迎えるごとに5cm程度の厚さで切断し、フェノールフタレイン溶液を噴霧して表層から呈色領域までの深さをノギスで測定した。

### (3) 全炭素量分析

中性化深さ試験で切断した試験片を用いて全炭素量分析を行った。分析用試験片は、表層から厚さ1cmで切断し、アセトンに1日以上浸漬して水和停止させた。その後、アスピレーターでアセトンを気化させた後、ハンマーで粗砕して粗骨材を除去し、150μm篩を通過するまで粉砕して分析試料とした。

全炭素量分析は、赤外吸収式の測定器を用い、酸素雰囲気中で試料を燃焼させた際に生じる二酸化炭素から炭素量を測定した。

### (4) 細孔径分布の測定

中性化深さ試験で切断して得られた試験片の一部を用いて水銀圧入式ポロシメーターにより細孔空隙径について測定した。試験体はハンマーで粗砕して粗骨材を除去した後、約2.5mm程度の篩を通るまで粗砕して、真空脱気したものを測定試料とした。

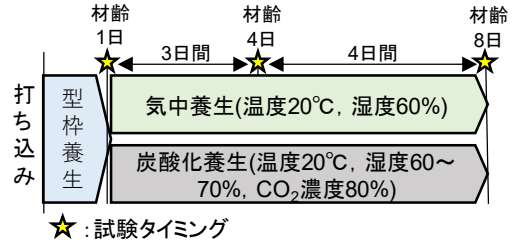


図-3 養生条件概要

打ち込み側面(2面)を試験面  
試験面以外をアルミテープ被覆

所定材齢ごとに切り出し、試験面から厚さ10mmで切断

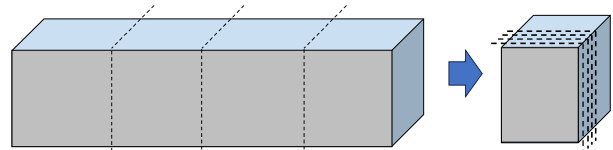


図-4 中性化深さ・分析用角柱試験体

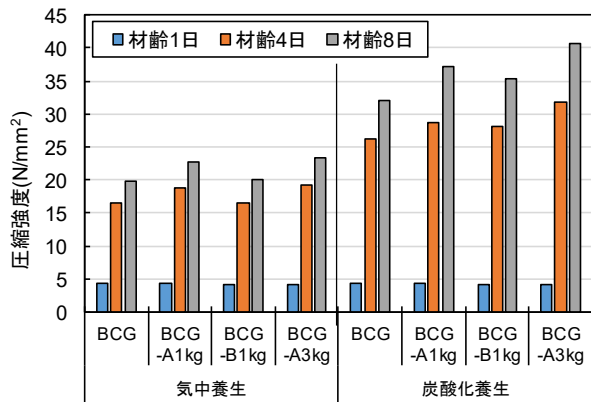


図-5 圧縮強度

## 3. 試験結果

### 3.1 圧縮強度および静弾性係数

図-5に圧縮強度試験結果を示す。まず脱型直後の材齢1日の試験を見ると、繊維を使用したいずれの割合もBCGと同程度の強度となっており、今回使用したアミンはPP繊維の表面処理剤に使用しても脱型強度に影響しなかった。材齢4日以降気中環境に静置した場合の強度についても、±2N/mm<sup>2</sup>程度の変動に収まっており、気中環境においてはアミンが付着した繊維を用いることの影響は確認されなかった。

次に炭酸化養生を施した場合の強度試験結果をみると、いずれの割合でもGCSの使用により気中養生を行った場合に比べて9~17N/mm<sup>2</sup>程度圧縮強度が増加している。繊維の影響については、全体的に増加する傾向にあり、BCG-A3kgに関しては材齢8日で、繊維無しに比べて8N/mm<sup>2</sup>程度増加する結果となった。

図-6には圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。今回検討したGCSを混合した系では、圧縮強度の増加に伴っ

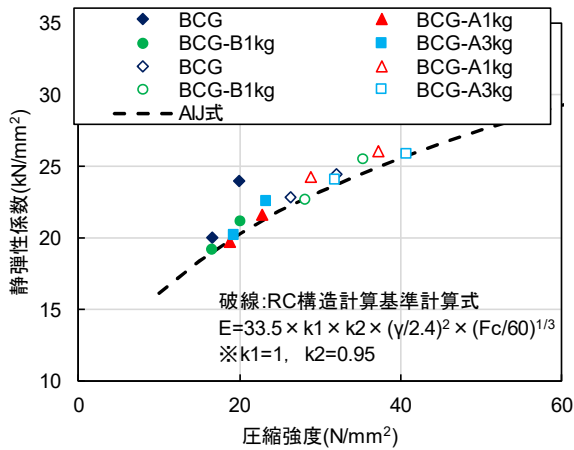


図-6 圧縮強度と静弾性係数の関係

て静弾性係数も増加しており、炭酸化養生による静弾性係数の変化は確認されていない。また、参考に日本建築学会に示される構造計算基準式<sup>7)</sup>と比較しても同等となっていた。

### 3.2 中性化深さ

気中養生・炭酸化養生を3日ないし7日間施した後の角柱試験体の中性化深さを図-7に示す。なお、脱型直後には中性化深さは確認されなかった。まず、気中養生を施した試験体に関して、材齢8日までの期間で中性化深さは確認されなかった。これは、一般気中環境のCO<sub>2</sub>濃度が低いことおよび脱型直後から材齢8日程度まではコンクリート内部の水が豊富で、CO<sub>2</sub>がコンクリート内部へ浸透しにくく、中性化するほどpHが低下しなかった可能性が考えられる。

次に、CO<sub>2</sub>濃度80%の環境で炭酸化養生を行った場合についてみると、材齢4日(炭酸化期間3日)の時点で5mm以上、材齢8日(炭酸化期間7日)の時点で14mm以上の中性化深さとなった。

繊維の影響について、いずれの繊維・繊維量とした場合でも、繊維無しよりも中性化深さは増加している。また、BCG-A1kgよりもBCG-B1kgの方が材齢4日、8日いずれも中性化深さは大きく、表面処理剤Bの方が中性化深さは増加する結果となった。また、繊維量が多いBCG-A3kgの方が、繊維界面の増加により中性化しやすくなると予想していたが、実際には繊維1kg添加の方が大きくなった。この原因について、検討中であるが、繊維を3kg/m<sup>3</sup>混合した試験体では材齢4、8日いずれも圧縮強度が大きくなっていったことからGCSの反応によりコンクリート表面付近で炭酸カルシウムが析出し、CO<sub>2</sub>が内部まで浸透しなかった可能性が考えられる。

### 3.3 炭素固定量

全炭素量の算出に当たって、今回使用したPP繊維はその成分に炭素が多く含まれる。そのため、使用材料に含まれる炭素量を式(1)の方法で排除して整理した。

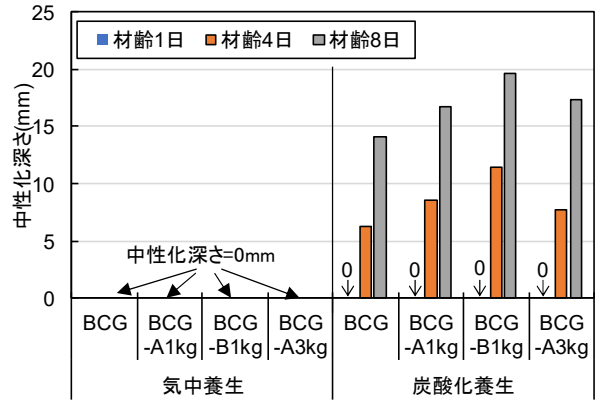


図-7 中性化深さ

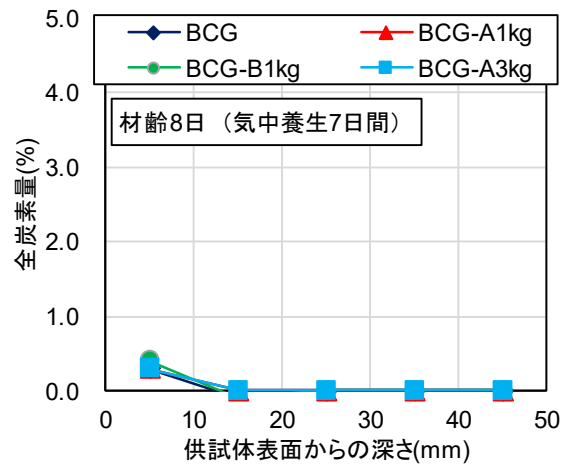


図-8 炭素量分布(気中養生7日間)

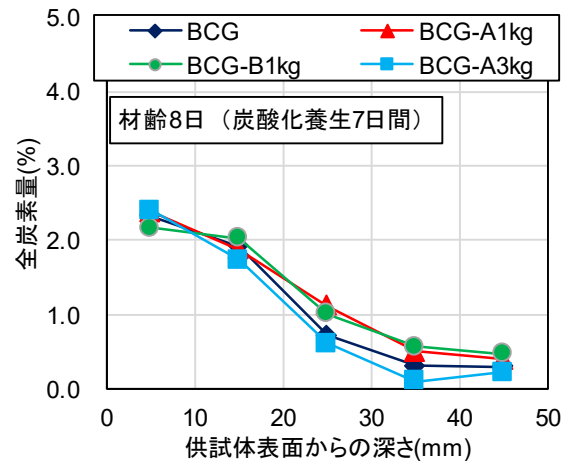


図-9 炭素量分布(炭酸化養生7日間)

$$TC'(\%) = TC(\%) - TC_i(\%) \quad \text{式(1)}$$

ここに

TC': 初期値を考慮した全炭素量(%)

TC: 各養生終了後の各試料の全炭素量(%)

TC<sub>i</sub>: 脱型直後の試験体から採取した試料の全炭素量(%)

図-8, 9に気中養生あるいは炭酸化養生7日間後の試験体表面からの炭素固定量分布を示す。まず、気中養生を7日間施した場合の分析結果をみると、表層10mmま

での位置で室内空气中の CO<sub>2</sub> による炭素量の増加が 0.3%程度確認された。但し、10mm 以深では炭素量の増加は確認されず、GCS および繊維を混合しても、一般大気程度の CO<sub>2</sub> 濃度では短期間では CO<sub>2</sub> 固定がほとんど進まないと考えられる。

次に、濃度 80%の高濃度 CO<sub>2</sub> 環境で促進炭酸化を図った結果についてみると、いずれの試験体も全炭素量が大きく増加している。表層 20mm までは傾きが緩やかになっており、いずれの調合も概ね同程度の炭素量となっていることから、セメント水和物等が固定できる最大量近くまで CO<sub>2</sub> 固定が進んでいた可能性がある。深さ 30mm 以降では調合ごとの違いが確認でき、繊維 A および B を添加した調合で、BCG 単体よりも炭素固定量が多くなっている。また、アミンの種類の違いに着目すると、表層ではアミン溶液 A の方が僅かに大きい。20mm 以深では炭素固定量に大きな差異はなかった。一方で、より炭素固定量を増やす目的で繊維量を増やした BCG-A3kg は、10mm までの固定量は大きいものの、中性化深さの試験結果でも示唆されていたように内部の炭素固定量の増加が小さく、炭素固定量は BCG 単体と同程度以下となっていた。また、いずれの調合においても中性化深さは最大 20mm 程度だったにもかかわらず、20mm 以深でも炭素固定量が増加していた。これは、フェノールフタレインは水酸化カルシウム等のアルカリ性の物質に反応して pH の変化を定性的に示す薬品であるため、炭酸化により炭酸カルシウムが生じていても、水酸化カルシウムが残存している場合は、フェノールフタレインにより呈色する。そのため、コンクリート中の炭素固定量を測定するには、単純に中性化深さのみでは判断できないと考えられる。

### 3.4 細孔径分布

脱型直後（材齢 1 日）および炭酸化養生 7 日後（材齢 8 日）の水銀圧入式ポロシメーターにより測定した細孔径分布および累積空隙量を図-10、11、12 に示す。

まず、脱型直後の測定結果（図-10）をみると、いずれの調合においても空隙径の分布には大きな違いが見られず、空隙径 0.2~0.3μm あたりに大きなピークを示した。破線で示す累積空隙量については、調合ごとに差異が生じており、繊維量が多い BCG-A3kg は BCG よりも初期の空隙量が僅かに多くなった。一方、BCG-A1kg および BCG-B1kg は繊維を混合しているにもかかわらず累積空隙量は若干少なくなった。

次に、炭酸化養生を 7 日間施した場合の試験体中央部（未中性化領域：40~50mm 位置）および表層（中性化領域：0~10mm 位置）の細孔径分布を図-11、12 に示す。まず、供試体中央部の結果をみると、材齢経過による水和反応により、空隙径分布が変化しており、いずれ

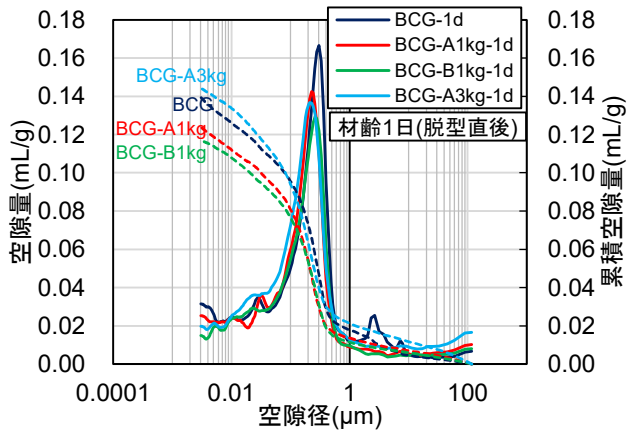


図-10 細孔径分布  
(脱型直後：0~10mm)

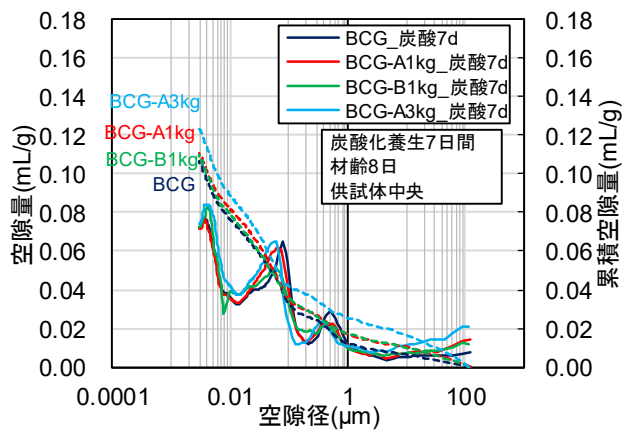


図-11 細孔径分布  
(炭酸化養生 7 日後：40~50mm 位置)

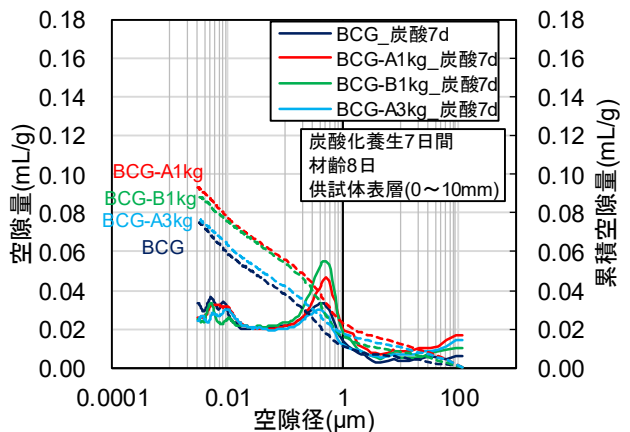


図-12 細孔径分布  
(炭酸化養生 7 日後：0~10mm 位置)

の試験体も 0.2μm 程度の空隙が減少し、0.01μm 以下の微細な空隙が増加している。但し、調合ごとに明確な差異は生じなかった。累積空隙量については、初期の空隙量の多かった BCG-A3kg が最大であった。

図-12 に示す表層の炭酸化領域の結果をみると、空隙径分布は脱型直後の分布に似た形状のまま、ピーク高さが低くなっており、特に 0.1μm 以下の空隙は脱型直後か

らの変化が少なくなっていることから、乾燥あるいは炭酸化影響によって水和反応が進行しなかった可能性がある。また、総細孔量と併せてみると0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 程度付近では繊維を添加したBCG-A1kg, BCG-B1kgが比較的多く空隙が存在している。このことから、アミンを表面処理剤に使用した繊維を1kg程度混合した水準ではCO<sub>2</sub>が拡散できる空隙が形成され、炭素固定量が増加したと考えられる。但し、本稿では比較的広範囲な空隙径を把握することを目的に水銀圧入式ポロシメーターで空隙構造を検討したが、繊維界面に形成されると推測している空隙径が水銀圧入法で評価できるかについては未確認のため、今後より詳細に分析する必要がある。BCG-A3kgについては、繊維を添加しないBCGと同程度の細孔径分布となっていた。未中性化領域の空隙構造では空隙量が最も多かったことおよび、図-9の全炭素量分布で表層10mmの炭素固定量が最大であったことから、表層でGCSの反応が生じて緻密化したため、空隙量が減少し内部へのCO<sub>2</sub>の拡散も抑制されたものと考えられる。

#### 4. 結論

高炉セメントC種と炭酸化混和材からなるコンクリートへの炭素固定量増加を目的に、アミンを表面処理剤として使用したポリプロピレン繊維を添加したコンクリートの力学特性および炭素固定量について検討を行い、以下のことが明らかとなった。

- 1) GCSを混合した高炉セメントC種に、アミンを表面処理剤としたPP繊維を添加した場合、繊維なしに比べてより炭酸化が進むことで圧縮強度が増加する。
- 2) アミンを表面処理剤としたPP繊維を1kg/m<sup>3</sup>添加することで、中性化深さは増加し、よりコンクリート内部まで炭素固定量が増加する。
- 3) 繊維を1kg/m<sup>3</sup>添加することで、GCSによる炭酸化反応が生じても空隙がある程度残存し、内部までCO<sub>2</sub>が拡散される。

#### 謝辞

本稿は、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成果である。

#### 参考文献

- 1) 経済産業省：「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」参照，[https://www.meti.go.jp/policy/energy\\_environment/globag\\_warming/ggs/pdf/green\\_honbun.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/globag_warming/ggs/pdf/green_honbun.pdf) (閲覧日 2024.12.25)
- 2) 池尾陽作，門田浩史，竹内勇斗，奈良知幸：再生微粉へのCO<sub>2</sub>固定におよぼす炭酸化処理方法および原コンクリートの影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.45, No.1, pp.1048-1053, 2023.
- 3) 竹内勇斗，池尾陽作，門田浩史，片村祥吾：乾式・湿式炭酸化処理した再生細骨材の性質及びモルタルの基礎物性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.45, No.1, pp.1144-1149, 2023.
- 4) 西岡由紀子，辻大二郎，小島正朗：高炉スラブ微粉末と $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 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CO<sub>2</sub>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) Shan He, Yu Chen, Minfei Liang and Erik Schlangen: Distribution of porosity surrounding a microfiber in cement paste, *Cement and Concrete Composites*, 142(2023) 105188, pp.1-15, 2023.
- 6) 北垣亮馬，卓新杰，潘談，矢野慧一：アミンを添加したセメントペーストの力学特性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.45, No.1, pp.1198-1203, 2023.
- 7) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算基準・同解説 (2018)，丸善出版，2018.