# 論文 高温炭酸化処理条件が膨張材の膨張特性に及ぼす影響

樋口 隆行<sup>\*1</sup>·江口 政孝<sup>\*2</sup>·盛岡 実<sup>\*3</sup>·坂井 悦郎<sup>\*4</sup>

要旨:高温炭酸化処理条件が膨張材の膨張特性に及ぼす影響を検討した。処理前に比べて,600℃では CO<sub>2</sub> 分圧が高いほど,CO<sub>2</sub>分圧 latm では200~600℃の範囲で,膨張材を混和したモルタルの膨張率が増加した。 一方,700℃や800℃では膨張率が10~20%小さな値を示した。200℃以下では遊離石灰の一部が消石灰とな り膨張材が風化する。700℃や800℃では炭酸カルシウムが多く生成し,膨張に寄与する遊離石灰が減少する ため膨張率が小さくなる。CO<sub>2</sub>ガス雰囲気下,500~600℃で膨張材を炭酸化処理し,膨張材中のCO<sub>2</sub>含有量 を1~3%として,遊離石灰の表面に生成する炭酸カルシウムの膜厚を制御することで,膨張性能が向上する。 キーワード:膨張材,高温,炭酸化,温度,CO<sub>2</sub>,分圧,膨張

#### 1. はじめに

コンクリート用膨張材と水の反応制御は、膨張性能や 風化抵抗性の観点から重要である。効果的な膨張性の付 与には、セメントの水和による組織形成と同じタイミン グで膨張材を反応させることが重要であり1-5),筆者らは 高温炭酸化処理によって膨張材に含まれる遊離石灰の表 面に緻密な炭酸カルシウムの被膜を形成させることで, 注水直後の膨張材の水和を抑制し, 膨張の伝達に必要な セメントの水和組織が形成される前の反応を制御するこ とで膨張性能が高まることを報告している <sup>の,7)</sup>。また, 炭酸カルシウムの被膜は膨張材の吸湿を抑制し、風化に 対する抵抗性が向上すること確認している<sup>8)</sup>。これまで に CO<sub>2</sub>分圧 1atm,炭酸化処理温度 600℃において,高温 炭酸化処理の時間が膨張特性に及ぼす影響を評価し、膨 張性能の向上には、適切な処理時間が存在することを報 告している<sup>9</sup>。しかし、CO<sub>2</sub>分圧や処理温度などの高温 炭酸化処理条件が,膨張材の膨張性能におよぼす影響は, 十分に明らかになっていない。また、コンクリートでの 物性評価も必要と考えられる。

そこで本報告では、市販のエトリンガイトー石灰複合 型膨張材を対象に、炭酸化の処理温度、処理時間、CO<sub>2</sub> ガス分圧を変化させた膨張材を調製し、モルタルやコン クリートに混和して、膨張性能や強度発現性におよぼす 影響を評価した。また、炭酸化処理前後の膨張材のキャ ラクタリゼーションから、モルタルやコンクリートの物 性を考察し、最適な炭酸化処理条件の提案を目的とした。

#### 2. 実験概要

## 2.1 使用材料

使用材料の化学成分と物理的性質を Table-1 に示す。 膨張材は、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>を主成分とするエトリンガ イト・石灰複合型(CSA)を用いた。セメントには、普通 ポルトランドセメント(OPC)、砂として JIS 標準砂、練混 ぜ水として水道水を用いた。コンクリートの骨材として 川砂(密度 2.64g/cm<sup>3</sup>)、川砂利(密度 2.67g/cm<sup>3</sup>)、水は 水道水を用いた。混和剤にはポリカルボン酸塩系の高性 能 AE 減水剤を使用した。水和反応解析に用いるエーラ イトは、山口らの研究<sup>10)</sup>を参考に、試薬1級の炭酸カル シウム(CaCO<sub>3</sub>)、二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)、酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸ナトリウムを配 合し、ボールミルで混合粉砕した後、1500℃で焼成した。 粉砕と焼成を繰り返して、エーライトの単一化合物であ ることを粉末 X 線回折で確認した。その後、ブレーン比 表面積で 3,500cm<sup>2</sup>/g に調整して用いた。

## 2.2 高温炭酸化処理

容積 2.5L の鋼製容器に膨張材を 1kg 充填し,容器を 転動させた状態で CO<sub>2</sub>ガス分圧 1.0atm のガスを 3L/min で流しながら炭酸化処理を施した。処理時間を 60 分とし, 処理温度を 20℃, 200℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃と変化させた水準と,処理温度を 600℃とし,処理 時間を 5 分, 30 分, 60 分, 90 分とした水準と, CO<sub>2</sub>ガ ス分圧を 0atm, 0.3atm, 1.0atm と変化させた水準を検討 した。CO<sub>2</sub>ガス分圧は, N<sub>2</sub>ガスをフローさせ調整した。

Chemical composition (mass%)							Composition of CSA (mass%)			Density	Blain		
CaO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	Insol	f-CaO	Ye'elimite	CaSO <sub>4</sub>	(cm <sup>3</sup> /g)	$(cm^2/g)$
68.3	5.5	1.8	0.9	0.1	0.9	19.6	0.9	0.3	48.7	10.1	32.0	3.08	3,600

Table - 1 Chemical composition and physical properties of CSA

\*1 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 グループリーダー (正会員) \*2 デンカ株式会社 青海工場 分析解析室

\*3 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 部長 (正会員)

\*4 東京工業大学 大学院 物質理工学院 教授(正会員)

#### 2.3 物性評価

# (1) モルタル配合および練り混ぜ

膨張材は OPC に内割で 7mass%を混和した。水/粉体 比=0.5/1,砂/粉体比=3/1とした。試験は 20℃室内 で実施した。膨張率は JIS A 6202 附属書1に準拠し,一 軸拘束試験体を材齢1日で脱型し,7日まで20℃水中養 生した。圧縮強さは1日,3日,7日,28日で測定した。

## (2) コンクリート配合および練り混ぜ

Table-2 にコンクリート配合を示す。膨張材はセメン ト内割で配合し、水結合材比を55%とした。練り混ぜに は強制二軸ミキサーを用い、セメント、膨張材、砂、砂 利を投入後、30秒間空練りし、その後、水と減水剤を投 入して90秒間練り混ぜた。目標スランプ8cm、空気量 4.5±0.5%となるよう混和剤で調整した。膨張率の測定は JISA 6202 付属書2B法コンクリート長さ変化率の試験 方法に準拠した。試験は20℃室内で実施した。材齢1日 で脱型し、7日まで20℃水中養生を行った。圧縮強度は、 材齢7日、28日、91日、1年で測定を行った。

$1000^{-2}$ Min Division don of concis	Mix proportion of concrete
--	----------------------------

W/B	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )								
(%)	W	С	CSA	S	G	Add			
55	170	289	20	864	947	0.25			

#### 2.4 エーライト+膨張材の水和反応解析

膨張材の添加率をセメントの内割で 7mass%としたため、セメント中のエーライトの含有量を 50mass%と仮定し、膨張材をエーライト(C<sub>3</sub>S)の内割で 14%配合した。水粉体質量比を 50%とし、20℃環境で練り混ぜた。アセトンで水和停止後、内部標準物質として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 10%配合し、XRD リートベルト法にて反応率を定量した。

#### 2.5 膨張材のキャラクタリゼーション

## (1) CO2含有量

高温炭酸化処理に伴うCO<sub>2</sub>含有量の変化を定量するため,CO<sub>2</sub>含有量を定量した。測定には、日本アンス社製の無機炭素分析計クーロメータを用いた。

# (2) 示差熱熱重量分析

350~500℃の減量から水酸化カルシウム量を,650~ 800℃での減量から炭酸カルシウム量を定量した。

#### (3) 反射電子像

高温炭酸化処理で生成した物質の生成位置を特定す るため膨張材粒子断面の反射電子像の観察を行った。膨 張材をエポキシ樹脂で混練りして型枠に流し込み,硬化 させ,アルゴンイオン断面加工装置(日本電子社製 SM-09010)で加速電圧 6kV で研磨し,研磨面をオスミ ウム(Os)でコートした。試料を走査電子顕微鏡(日立ハ イテクノロジー社製 SEM: SU6600),微小部元素分析計 (オックスフォード Inc.社製 EDS: INCA Energy X-act) を用いて,加速電圧 15kV で観察した。

### 3. 実験結果

# 3.1 膨張率

**Fig.1** に炭酸化処理温度を 600℃,炭酸化処理時間を 5 分,30分,60分にそれぞれ固定し,CO<sub>2</sub>ガス分圧を 0, 0.3,1.0atm に変えて処理した膨張材のモルタル膨張率を 示す。モルタル膨張率は、炭酸化処理前の膨張材に対す る割合で示す。CO<sub>2</sub>分圧 0atm (N<sub>2</sub>分圧 1atm) に着目す ると,処理時間 5~60分の範囲では膨張率の増加が小さ い。単に 600℃で処理しただけでは膨張率に大きな変化 は見られない。一方,CO<sub>2</sub>ガスを供給した場合,分圧が 0.3,1.0atm と高くなるにつれて膨張率が増加し,1atm で 約 20%大きくなった。処理時間に着目すると,0.3atm で は 30分や 60分が 5分に比べて大きい膨張率を示したが, CO<sub>2</sub>分圧 1atm では処理時間の影響は小さい。高温炭酸化 による膨張率の増加は、CO<sub>2</sub>分圧が高いほど生じやすい が,0.3atm でも効果が期待できる。また,5分程度の短 時間でも高温炭酸化による膨張率の増加が期待できる。



Fig.1 Influence of carbonation pressure and time at 600°C to the expansive ratio



to the expansive ratio.

Fig.2 に CO<sub>2</sub>ガス分圧 1.0atm,炭酸化の処理時間を 60 分に固定した際の,炭酸化の処理温度とモルタル膨張率 の関係を示す。モルタル膨張率は、炭酸化処理前の膨張 材を混和したモルタル膨張率に対する割合で示す。炭酸 化の処理温度が200から600℃の範囲で膨張率が増加し, 500℃では炭酸化未処理の膨張材より 30%ほど大きな膨 張率を示した。一方,700℃や800℃では炭酸化処理前の 膨張材より約10%低い膨張率を示した。この理由は後述 する。次に、モルタルで膨張率が増加した400℃,500℃, 膨張率が小さくなった 800℃についてコンクリート物性 を評価した。Fig.3 に膨張率を示す。いずれも材齢経過に 伴い膨張率が増加している。材齢1日の膨張率に着目す ると、炭酸化処理した膨張材は、処理前の膨張材 (CSA) に比べ炭酸化処理温度が高いものほど膨張率が小さい。 しかし,材齢1日以降,CSAに比べて大きく膨張し,400℃ 処理品, 500℃処理品は材齢7日でCSAに対して約10% 膨張率が大きくなった。一方,800℃処理品は,CSA に 比べ材齢7日の膨張率が約10%小さくなり、モルタルと 同じ傾向を示した。後の水和反応解析で考察する。

# 3.2 圧縮強度

Fig.4 にモルタルの圧縮強さを示す。各材齢で、炭酸化 処理温度によらず炭酸化処理前の CSA と同等の圧縮強 さを示している。Fig.5 にコンクリートの圧縮強度の測定 結果を示す。モルタル同様、膨張材の種類によらず材齢 経過に伴って圧縮強度が増進した。高温で炭酸化処理を 行った膨張材は、各材齢で未処理の膨張材と同等の圧縮 強度を示した。今回検討した配合や炭酸化処理条件の範 囲では、高温炭酸化処理は膨張の発現時期には影響する が、初期および長期強度への影響は少ない結果となった。

## 3.3 Alite-膨張材系の水和反応解析

膨張材による膨張の発現は、セメントの水和組織形成 と膨張材の反応時期が密接に関連している<sup>1)</sup>。これまで に高温炭酸化によって膨張材の水和が適度に抑制され、 セメントの水和組織が形成される前に反応する膨張材の ロスが抑制されることが膨張増加に寄与することを報告 している<sup>6,7),9)</sup>。そこで、セメントの初期の水和組織形成 の主体である Alite と膨張材系の水和反応解析を実施し た。膨張材は高温炭酸化処理前の CSA と、膨張率が最も 大きい 500℃処理品を比較した。Fig.6 に Alite と膨張材 の主要化合物である遊離石灰と無水石膏の反応率を示す。

まず,水和組織形成を担う Alite の反応率に着目すると 膨張材種によらず材齢経過に伴って反応率が高くなった。 膨張材の高温炭酸化処理が, Alite の水和におよぼす影響 は小さく,水和組織形成のタイミングは同等と言える。 次に,膨張材に含まれる遊離石灰に着目すると,膨張材 の種類によらず材齢経過に伴って反応率が増加した。材 齢1日に着目すると, CSA では 60%に対し 500℃処理品





では 35%と遊離石灰の反応が抑制されている。しかし, 材齢3日および7日では,高温炭酸化の有無によらず約 90%の反応率を示した。既報のとおり,高温炭酸化で遊 離石灰表面に生成したカルサイトの被膜が,遊離石灰の 水和を抑制したと考えられる。次に無水石膏に着目する と,CSAは材齢1日で約80%の無水石膏が反応している のに対し,500℃では約60%となっている。材齢経過に 伴い反応率は高まり,材齢7日で CSA と同様,約90% の反応率を示した。無水石膏は高温炭酸化によって炭酸 化反応が進行しないが<sup>8)</sup>,膨張材粒子の内部に存在する 無水石膏の水和反応が,遊離石灰の水和反応の抑制に伴 って同じく抑制されたと考えられる。以上より,材齢1 日から7日に反応した膨張材の割合が高温炭酸化で増加 したと言え,Fig.3で示したコンクリートの膨張挙動と一 致する。つまり,材齢1日~7日の有効膨張期間に反応 した膨張材の割合が,高温炭酸化処理によって増加した ため,膨張率が大きくなったと考えられる。そこで,高 温炭酸化処理の条件が膨張性能におよぼす影響をさらに 考察するため,合成したサンプルのキャラクタリゼーシ ョンを実施した。

### 3.4 膨張材のキャラクタリゼーション

#### (1) CO2含有量

**Fig.7**に 600℃で,各 CO<sub>2</sub>分圧における炭酸化の処理時 間と CO<sub>2</sub>含有量の関係を示す。まず CO<sub>2</sub> 0atm (N<sub>2</sub> 1atm) に着目すると,処理時間に伴う CO<sub>2</sub>含有量に大きな変化 は見られない。次に CO<sub>2</sub>分圧 0.3atm, 1.0atm に着目する と,CO<sub>2</sub>分圧の増加に伴い,膨張材に含まれる CO<sub>2</sub>量が 増加している。特に炭酸化処理を開始してから 5 分まで に CO<sub>2</sub>量が増加し,30 分以降の変化は比較的小さい。 **Fig.8** に各温度における炭酸化の処理時間と CO<sub>2</sub>含有量 の関係を示す。20℃,200℃では膨張材に含まれる CO<sub>2</sub> 含有量に大きな変化は認められない。一方,CO<sub>2</sub>ガス分 圧 1atm で炭酸化処理温度を 400 から 600℃とした場合, 炭酸化開始から 5 分で 2%前後まで CO<sub>2</sub>含有量が増加し, その後は緩やかな増加を示した。最終的に CO<sub>2</sub>含有量は 90 分で 2~3%となった。700℃および 800℃ではさらに 顕著に CO<sub>2</sub>含有量が増加し,90 分で 5~6%まで増加した。

# (2) 炭酸化による生成物の同定と定量

筆者らは、高温での炭酸化処理を膨張材に適用すると、 膨張材粒子表面に位置する遊離石灰の表面が緻密な炭酸 カルシウムに変化する現象を報告している<sup>7)</sup>。そこで, 示差熱熱重量測定装置(TG-DTA)による分析を実施した。 Fig.9 に炭酸化の処理時間が 60 分, CO<sub>2</sub>ガス分圧が 1atm で、炭酸化処理温度を変化させた膨張材の示差熱熱重量 分析結果を示す。20℃や 200℃で炭酸化処理した膨張材 は 350 から 500℃で質量減少が見られ、膨張材の風化に よるものと思われる水酸化カルシウムの存在が確認でき る。一方,400から800℃で炭酸化処理した膨張材は,650 から 800℃の質量減少が大きい。炭酸カルシウムの脱炭 酸による質量減少と考えられ、処理温度が高いほど、炭 酸カルシウムの生成量が多い。なお, Fig.8 で示した CO, 含有量と炭酸カルシウム生成量はほぼ 1:1 で対応してお り、CO2はすべて炭酸カルシウムとして生成しているこ とを確認した。



Fig.6 Reaction ratios of Alite, f-CaO, anhydrite in Alite - expansive additives as hydration progresses



Fig.7 Relationship between CO<sub>2</sub> pressure and CO<sub>2</sub> content

#### 3.5 膨張材中の遊離石灰の組織観察

炭酸化の処理温度を変えた膨張材の遊離石灰の表面 を観察した。結果を Fig.10 に示す。炭酸化未処理や 200℃ で炭酸化処理した膨張材では、遊離石灰の表面に炭酸カ ルシウムの被膜は見られなかった。一方,400から800℃ では遊離石灰の表面に炭酸カルシウムの被膜が形成され, 高温ほど被膜が厚くなった。炭酸カルシウムは水和活性 が小さいため, Fig.6 に示すように膨張材の注水直後の水 和反応が抑制され、セメントの水和組織が形成される前 に反応してしまう膨張材の反応ロスを抑制したと考えら れる。一方,800℃で生成した炭酸カルシウムの被膜に着 目すると、被膜が厚く、濃淡が見られ不均質であること が分かる。水蒸気の透過を抑制する被膜として不十分で あり,既報の通り風化抵抗性の観点から好ましくない 7,8%。 また Fig.8 より 800℃で 60 分炭酸化処理した膨張材の CO2含有量は 5.6% である。これは炭酸カルシウム 12.7% 分に相当し、7.1%の遊離石灰が炭酸カルシウムに変化し たことを示す。炭酸カルシウムの皮膜が厚くなることに 加え、膨張に寄与する遊離石灰量が少なくなるため膨張 率が小さくなったと考えられる。

## 3.6 最適な高温炭酸化処理条件

Fig.11 に高温で炭酸化処理した膨張材に含まれる CO<sub>2</sub> 含有量とモルタル膨張率の関係を示す。膨張率は高温炭 酸化処理前の膨張材との比率で示す。CO<sub>2</sub> 含有率 1~ 2.5%では膨張率が 100%を超え、炭酸化処理前よりも大 きな膨張率を示すことが分かる。一方, 2.5%を超えると 膨張率が小さくなり, 3~6%では処理前の 90%程度の膨 張率となった。以上の結果より, 500 から 600℃の範囲で 炭酸化処理を行い,膨張材の CO<sub>2</sub> 含有量で 1~3%, CaCO<sub>3</sub> 含有量で 3~5%が,膨張性能の観点から好ましい。



Fig.8 Relationship between carbonation time

and CO<sub>2</sub> content









これまでの検討より,膨張材の遊離石灰表面にカルサイト 皮膜を形成することで,膨張材の水和反応を制御でき,有 効に作用する膨張材の割合が増え,膨張率が大きくなった と考えられる。また,既報のとおり,高温炭酸化処理した 膨張材は風化に対する抵抗性も向上する<sup>7)</sup>。従来よりもさ らに長期間,安定した品質の膨張材を提供でき,コンクリ ート構造物の耐久性向上に寄与できると考えられる。一方 で,膨張材はコンクリートの配合や養生条件によっては後 膨張や強度低下を引き起こす可能性もある。今回検討して いる高温炭酸化処理した膨張材も今後さらに詳細な検討 を加え,最適な使用条件を明確にする必要がある。

# 4. まとめ

- 処理温度 600<sup>°</sup>Cの条件において、炭酸化の CO<sub>2</sub> 分圧 が高いほど膨張率が増加した。
- (2) CO<sub>2</sub>分圧 latm の条件において、炭酸化の処理温度が 200 から 600℃の範囲で炭酸化処理前よりも膨張率が 増加し、特に 500℃では 30%ほど大きな膨張率を示し た。 700℃や 800℃では、処理前よりも膨張率が 10 ~20%小さい値を示した。
- (3) 200℃以下では膨張材の風化が進行する。700℃や 800℃では炭酸化反応が顕著に進むが、炭酸カルシウムの生成に伴い、膨張に寄与する遊離石灰量が減少することや、炭酸カルシウムの被膜が不均質となるため、処理前よりも膨張率が小さくなる。
- (4) 膨張材の高温炭酸化処理が、エーライトの水和に及 ぼす影響は小さく水和組織形成への影響は小さい。
- (5) 高温炭酸化処理によって膨張材の水和反応が抑制され,特に遊離石灰の反応が抑制された。セメントの水和組織形成後の有効膨張期間に反応する膨張材の 割合が増え,膨張率が大きくなると考えられる。
- (5) CO<sub>2</sub>ガス雰囲気下, 500から600℃で膨張材を炭酸化処理し,膨張材中のCO<sub>2</sub>含有量を1~3%,炭酸カルシウム含有量を3~5%に制御することが,膨張性能を向上させる観点から好ましい。

#### 参考文献

- ・ 盛岡実:セメント系膨張材の水和反応と材料設計, 東京工業大学学位論文 (1999)
- 山崎之典,流洋,根本銀作,杉浦孝三:膨張セメントの初期膨張現象の観察,セメント技術年報,No.28, pp.318-321,1974
- 3) 山崎:膨張セメントの水和および膨張機構,セメント 技術年報,No.34, pp.93-97,1980.



Fig.11 Relationship between CO<sub>2</sub> content and expansion ration

- 5) 樋口隆行ら:膨張材を混和したセメントペーストの 膨張挙動におよぼす膨張材混和時期の影響,セメン ト・コンクリート論文集, No.54, pp.105-110, (2000)
- 6) 樋口隆行,江口政孝,盛岡実,坂井悦郎,高温炭酸 化処理した膨張材を混和したモルタルの物性と水 和反応解析,セメント・コンクリート論文集, Vol.67 Page.129-136 (2014.02.25)
- T. Higuchi, et al. : Hydration and properties of expansive additive treated high temperature carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.64, pp.11-16 (2014)
- 樋口隆行,盛岡実,江口政孝,坂井悦郎,膨張材の 風化抵抗性におよぼす高温炭酸化処理の影響,材料, Vol.64 No.7 pp.579-584, (2015)
- 9) 樋口隆行,江口政孝,盛岡実,坂井悦郎,異なる条件 で高温炭酸化処理した膨張材を混和したセメント 硬化体の物性と空隙構造,セメント・コンクリート 論文集, Vol.68 Page.198-204 (2015.02.25)
- Yamaguchi, G. and Takagi, S.:The Analysis of Portland, Cement Clinker, Proceeding of the 5th International, Symposium on the Chemistry of Cement. Tokyo, Vol.1,