

論文 超臨界 CO₂ を作用させたセメント系材料の高強度発現と空隙構造の変化

追立 賢太*1・石田 哲也*2・樋口 隆行*3・Piotr Gonera*4

要旨: 炭酸化養生に超臨界 CO₂ を用いることで、極若材齢において高強度、低空隙率が得られることを示し、その機構を空隙構造、構成物質の変化から考察した。水銀圧入法と XRD-Rietveld 解析の結果、炭酸化で生じた CaCO₃ が特にピーク空隙径 (100nm) 付近の空隙を充填、全空隙量をほぼ半減させ組織を緻密化することで高強度が実現すると推察された。低 W/C 高強度供試体との比較から、この空隙構造変化は超臨界 CO₂ による炭酸化に特有のものであることが示された。一方で暴露期間が長くなると強度の低下傾向が見られたが、これは C-S-H の炭酸化により組織が脆化したことが考えられる。

キーワード: 超臨界二酸化炭素, 炭酸化, 炭酸化養生, 高強度, 空隙構造, 空隙径分布, γ -C₂S

1. はじめに

炭酸化はコンクリートの pH を低下させ鉄筋腐食の引金となる一方で、セメント硬化体の組織を緻密化する働きがあることが指摘されている¹⁾。この働きに着目し、高濃度二酸化炭素 (以下、CO₂) 環境下での養生 (以下、炭酸化養生) を行うことで高耐久性材料を得ようとする試みがなされている。渡邊らは、ダイカルシウムシリケート γ 相 (以下、 γ -C₂S) を添加したセメント系材料に炭酸化養生を施し、その圧縮強度、空隙率、空隙構造、遮塩性等について検討を行い、空隙量の減少と空隙径分布の小径側へのシフトに伴って耐久性が向上することを示した²⁾。 γ -C₂S は、水とは反応せず CO₂ と反応するという特性を持つ特殊混和材である。その一方で、表面に形成された緻密層がさらなる CO₂ の侵入、炭酸化の内部への進行を阻害し、材料のポテンシャルを生かしきれないという問題があった。

そこで本研究では、上述の問題を克服するため、一般に細孔構造内部への浸透性が高いとされる超臨界流体状態の CO₂ (以下、超臨界 CO₂) を炭酸化養生に用いることでさらなる高耐久性材料の実現を目指した。超臨界 CO₂ 環境下での中性化深さを観察するとともに、超臨界 CO₂ と反応した後の物性変化として圧縮強度と空隙率、空隙径分布の変化を、また反応による構成物質の変化を追跡するために XRD-Rietveld 解析を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

材料には普通ポルトランドセメントと γ -C₂S を用い、配合は水セメント比 (以下、W/C) 40%、水結合材比 40%

(セメント量の内割 3 割を γ -C₂S で置換) の 2 水準とした。中性化試験、圧縮強度と空隙率の測定にはモルタル円柱供試体 (ϕ 5cm×10cm, 骨材体積 51.8%, 骨材の吸水率 1.32%) を、水銀圧入試験 (以下、MIP) にはセメントペースト角柱供試体 (4cm×4cm×16cm) を、XRD-Rietveld 解析にはセメントペースト円柱供試体 (ϕ 5cm×10cm) を用いた。封かん養生は 20°C 環境下で行った。セメントペースト打込み時には、材料分離を防ぐためセルロース系増粘剤 (SFCA2000) を水の量に対して 0.2% の割合で添加し、また凝結始発時間がくる前に定期的に練混ぜを繰り返す方法 (練返し) を用いた³⁾。

2.2 中性化試験

封かん養生 7 日後、CO₂ 分圧 10MPa の下で 25°C, 60°C, 100°C, 150°C と温度をパラメータとして変化させた環境にそれぞれ 7 日間暴露した。その後湿式コンクリートカッターを用いて供試体を分割、断面にフェノールフタレインを噴霧し中性化の進行程度を観察した。中性化の進行の仕方を比較するため、封かん養生 7 日後に 20°C, 相対湿度 60%, CO₂ 濃度 10% の促進中性化環境に 56 日間暴露した W/C40% モルタル供試体も試験に用いた。

2.3 圧縮強度と空隙率の測定

配合、封かん養生期間とその後の暴露環境を表-1 のように変化させた 10 水準のシリーズに対し、各環境に暴露後圧縮強度と空隙率を測定した。シリーズ名の γ は γ -C₂S を含むことを、() 内の数字は封かん養生期間を示す。超臨界環境は CO₂ 分圧 10MPa, 温度 100°C (SC, γ SC) とし、中性化促進環境は 20°C, CO₂ 濃度 10%, 相対湿度 60% (AC, γ AC) とした。NC, γ NC は圧縮強度試験時まで封かん養生 (20°C 下) を続けた。複数の供試体を用

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 (学生会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻教授 博士 (工学) (正会員)

*3 電気化学工業 (株) セメント・特混研究部 (正会員)

*4 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻

表-1 圧縮強度と空隙率の測定に用いた供試体概要

シリーズ	γ -C ₂ S	封かん養生	暴露環境	暴露期間 (内は供試体本数)
SC(1)	なし	1日	超臨界 (100°C, 10MPa)	2 (3), 5 (1), 7 (1), 14 (1)
SC(7)		7日		2 (1), 5 (1), 7 (1), 14 (1)
γ SC(1)	あり	1日	超臨界 (100°C, 10MPa)	2 (1), 5 (1), 7 (2), 14 (1)
γ SC(7)		7日		2 (1), 5 (1), 7 (3), 14 (3)
AC(7)	なし	7日	促進 (20°C, RH60%, CO ₂ 濃度 10%)	2 (1), 5 (1), 7 (1), 14 (1), 28 (1)
γ AC(7)	あり			5 (1), 7 (1), 14 (1), 27 (1)
NC	なし	常時	-	3 (2), 6 (2), 9 (1), 14 (1), 21 (1), 35 (1) (材齢)
γ NC	あり			3 (1), 6 (1), 8 (1), 15 (1), 21 (1), 34 (1) (材齢)
N ₂ (7)	なし	7日	窒素 (100°C, 10MPa)	7 (3)
HT	なし	7日	高温(105°C)封かん養生	2 (1), 5 (1), 7 (1), 14 (1), 28 (1)

いた試験ではそれらの平均値を測定値として扱った。

超臨界環境における高温条件、高压条件はいずれも強度発現に寄与すると考えられる。超臨界 CO₂ による炭酸化の影響を抽出して評価するため、CO₂ を不活性ガスである窒素に置換し、温度と窒素分圧を 100°C、10MPa とした N₂ シリーズ (超臨界暴露期間 7 日間のもののみ)、封かん養生を続けながら材齢 8 日目から 105°C のオープン内に保持することで SC(7)、 γ SC(7) とほぼ同様の温度履歴を与えた HT シリーズも圧縮強度試験に供した。

空隙率の測定には、圧縮強度試験に用いた円柱供試体の下端から厚さ約 5mm を湿式コンクリートカッターを用いてディスク状に切り出したものを試料として用いた。空隙率は式(1)に従って算出した。

$$\Phi = (M_{\text{sat}} - M_{\text{dry}}) / M_{\text{dry}} \quad (1)$$

Φ :空隙率[%]

M_{sat} :デシケーター内で水中に浸漬させ 24 時間真空飽和させた後の質量

M_{dry} :105°C のオープン内に 24 時間保持し乾燥させた後の質量

2.4 MIP による空隙径分布の測定

セメントペースト、 γ -C₂S を使用したセメントペースト角柱供試体から、封かん養生 7 日後に湿式コンクリートカッターを用いて約 1.5cm×1.5cm×3cm の供試体を切り出し、CO₂ 分圧 10MPa、温度 100°C の超臨界環境にそれぞれ 2、14 日間暴露した。超臨界暴露後、アセトンに十分な時間浸漬し水和反応を停止させ真空乾燥機を用いて D-dry 乾燥を行った後、MIP を行い累計空隙量と空隙径の関係を測定、空隙径分布を算出した。また、比較のため同材齢 (9、21 日) まで封かん養生を続けたものについても同様の実験を行った。

2.5 XRD-Rietveld 解析の方法

封かん養生 7 日後、CO₂ 分圧 10MPa、温度 100°C の超

臨界環境下に 7 日間セメントペーストを暴露した。なお、炭酸化の進行方向を上下方向に限定するため、側面にエポキシ樹脂を塗布し CO₂ との接触を絶った。その後上端から深さ方向に約 1mm、6mm、11mm、16mm の部分から厚さ約 2mm をディスク状にカットし試料とした。試料は約 2mm 角まで粗粉碎した後、40°C、相対湿度 20% の恒温恒湿器の中に 24 時間保持した。さらに 10 μ m 程度まで乳鉢を用いて砕き、内部標準物質としてコランダム (α -Al₂O₃) を 10% 内割添加し XRD 試験を行った。測定条件は、ターゲット CuK α 、管電圧 40kV、管電流 30mA、厚さ範囲 5-70deg.2 θ 、ステップ幅 0.02deg.とした。得られたプロファイルに対し、SIROQUANT を用いて Rietveld 解析を行った。定量物質は CaCO₃ (Calcite, Vaterite, Aragonite), Ca(OH)₂, C₃S, C₂S, C₃A (cubic, orthorhombic), C₄AF, エトリンガイト、コランダムとした。

非晶質の含有量は、コランダムの定量値から式(2)に従い算出した。

$$A = 100(S_R - S) / \{S_R(100 - S) / 100\} \quad (2)$$

A:非晶質量[%], S_R:コランダム定量値[%], S:コランダム添加率[%]

非晶質物質として、クリンカー由来の非晶質分、水和物の C-S-H、C-A-H 等が考えられるが、その相組成の定量把握は現時点では困難である。よって本稿では大まかな傾向を捉えることを目的として、非晶質物質は水和物の大部分を占める C-S-H とその C-S-H の炭酸化によって生じたシリカゲルと仮定して評価を行った。

また、炭酸化に伴う質量増加の影響を考慮するため、炭酸カルシウムの定量値に対して炭酸化前の質量に換算する補正を行った。つまり、CaCO₃ の分子量 100、CO₂ の分子量 44 を用いて CaCO₃ の定量値を 0.56 倍し、各化合物の元の定量値との合計値に対しての割合として算出し直した。

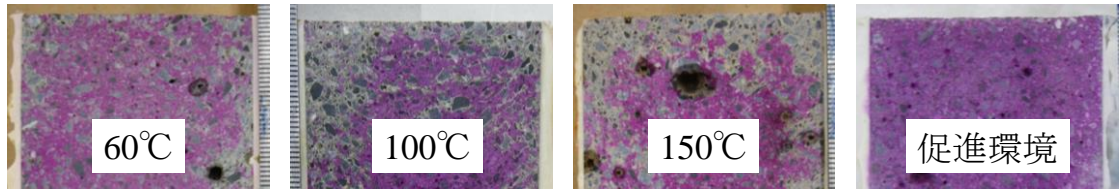


写真-1 各温度における中性化の進行と促進環境との比較

3. 実験結果と考察

3.1 中性化試験

写真-1 に結果を示す。25°C, 60°Cでは中性化が進行せず、100°Cでは不均一に進行、150°Cでは著しく中性化が進行するという結果が得られた。超臨界環境下であっても低温であれば中性化が著しく進むことはなく、温度が大きな影響を与えることが明らかになった。また促進環境では中性化は進行しなかった。これらの比較から、超臨界 CO₂ の浸透性の高さが見てとれる。さらに中性化の進行の様子に着目すると、150°Cの超臨界環境では不均一に進行しており、境界面から均一に進行していくことの多い促進環境での中性化の進行と大きく異なる。超臨界 CO₂ の供試体内部への浸透については、不均一な組織の中で浸透の容易な経路を選択的に進むという可能性などが考えられるが、セメント系材料内部への超臨界 CO₂ の浸透メカニズムについての知見の蓄積はほとんどなく、その解明は今後の課題としたい。

3.2 圧縮強度と空隙率

(1) 圧縮強度、空隙率と材齢の関係

図-1 に材齢毎の圧縮強度および空隙率の測定結果を示す。超臨界環境に暴露することで SC(1)は材齢 3 日にして 103MPa という極めて早い強度発現を示し、材齢 15 日で 120MPa に達した。また、SC(7)は材齢 12 日において 130MPa という極めて高い圧縮強度を示した。これらは通常の封かん条件を与えた NC と比べると、約 2 倍の強度に相当する。γSC と γNC についても同様の傾向が認められるが、SC、NC と比べていずれも強度は低い。促進中性化環境に暴露した AC、γAC においても強度の増加が見られたが、その増加率はそれぞれ約 15%、30%に留まる。超臨界 CO₂ を炭酸化養生に用いることの有効性が示された。空隙率は SC、γSC とともに材齢初期から低い。これらは水和物の炭酸化によって生成した CaCO₃ が空隙を充填し、組織が緻密化したことによると考えられる。図-2 に示した圧縮強度と空隙率の関係からも空隙率が

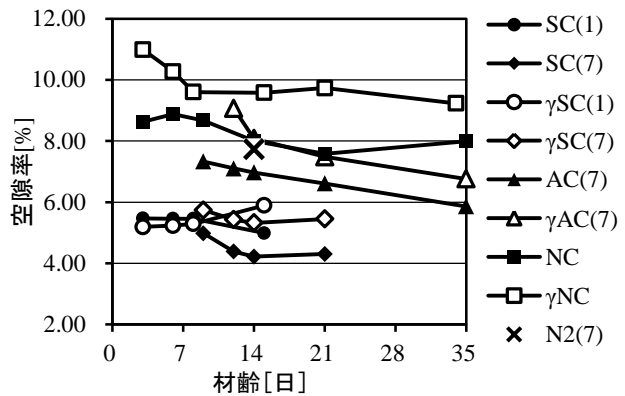
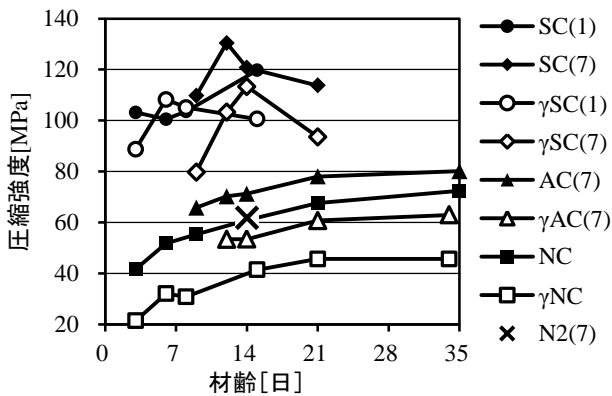


図-1 圧縮強度、空隙率と材齢の関係

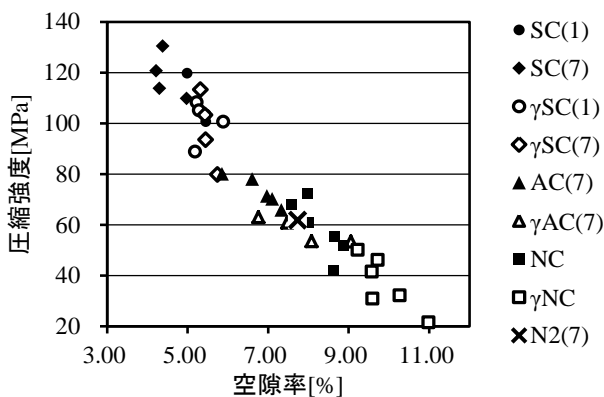


図-2 圧縮強度と空隙率の関係

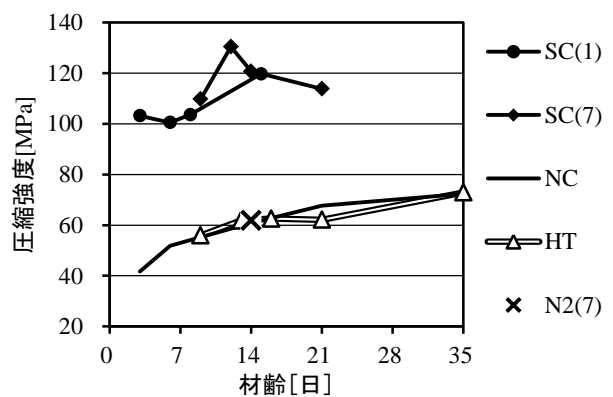


図-3 HT, N₂との比較

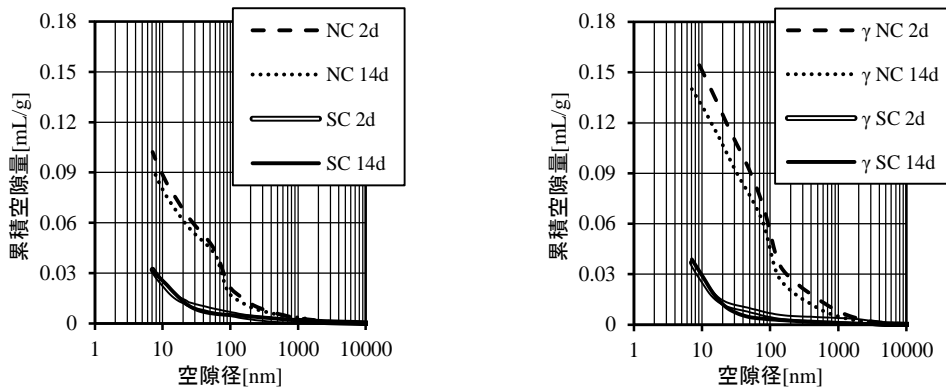


図-4 超臨界暴露による累計空隙量の変化

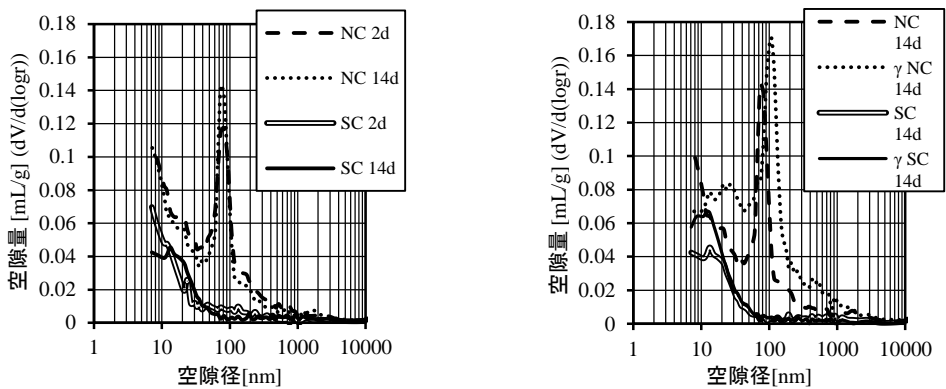


図-5 超臨界暴露による空隙径分布の変化

低いほど強度が高くなる傾向が見て取れる。

(2) 高温・高圧が圧縮強度に与える影響

圧縮強度と材齢について N_2 , HT を NC, AC, SC と比較したものを図-3 に示す。 N_2 には超臨界環境と同じ 100°C , 10MPa の温度と圧力を与えたにも関わらず、NC とほぼ同水準の強度に留まった。また、封かん養生を続けたまま超臨界環境と同様の温度履歴を与えた HT にも強度の増進は見られなかった。つまり、高温条件、高温高圧条件が強度発現に及ぼす影響は軽微であった。よって SC の高強度発現は、 100°C , 10MPa という高温高圧環境において促進された炭酸化反応に起因すると言える。なお、高圧条件を単体で評価する実験はまだ行っており、今後の検討事項としたい。

3.3 累計空隙量、空隙径分布の変化

(1) 累計空隙量と空隙径の関係

MIP によって得られた各シリーズの累計空隙量と空隙径の関係を図-4 に示す。なお横軸の空隙径については、炭酸化による充填効果の影響が軽微と考えられる 10000nm 以上の粗大空隙は無視することとし、 10000nm を 0 点 (基準点) にとった。NC, γNC ともに超臨界環境に暴露することで累計空隙量が半分以上に著しく減少していることが分かった。一方、SC2d と SC14d, $\gamma\text{SC}2\text{d}$ と $\gamma\text{SC}14\text{d}$ の比較から、超臨界暴露期間が長くなっても累計

空隙量は極僅かな増加に留まることが確認された。本実験で用いたサイズ (約 $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}\times 3\text{cm}$) の供試体に対しては、2 日間という超臨界暴露期間が供試体全体を炭酸化するのに十分な期間であったためと考えられる。

(2) 空隙径分布の変化

図-5 に得られた各シリーズの空隙径分布を示す。NC, γNC に見られる 100nm 付近のピークが、超臨界環境に暴露することで消滅していることが分かる。W/C を下げる、あるいは養生期間を長くとることによる組織の緻密化は、空隙径分布が小径側へシフトすることによって起きる。よって図-5 に示される 100nm 付近のピークの消滅は、超臨界 CO_2 による炭酸化に特徴的な現象と考えられる。累計空隙量と同様に、空隙径分布についても超臨界暴露期間による影響はほとんど見られない。

(3) 低 W/C 高強度供試体の空隙構造との比較

W/C を下げることで SC, γSC と同水準の強度を得た場合の空隙構造と比較した。筆者ら⁴⁾は、W/C20~50% の $\phi 5\times 10\text{cm}$ モルタル円柱供試体を 1 日脱型後水中養生、材齢 3, 7, 28, 91 日経過時に圧縮強度を測定し、また材齢 15 か月の普通ポルトランドセメントを用いて作製したセメントペースト角柱供試体の中心部から切り出した、一辺約 5mm の立方体試料に対して MIP を行った。試料は 24h のアセトンによる水和停止後 D-dry 乾燥条件にて

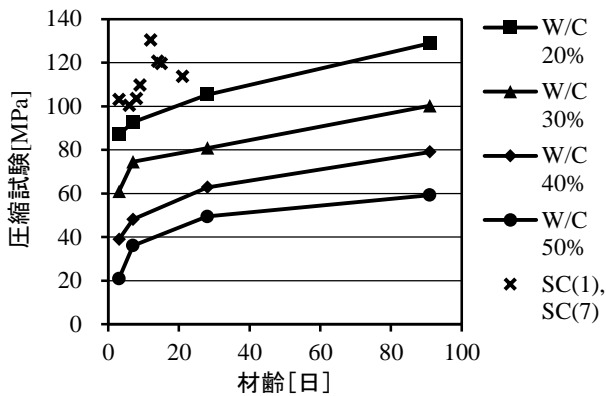


図-6 低 W/C モルタルの圧縮強度

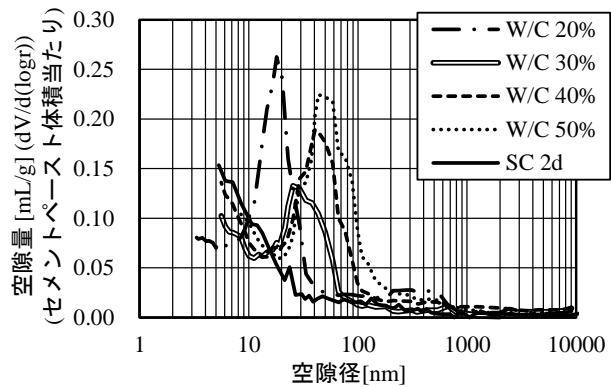


図-7 低 W/C モルタルの空隙径分布

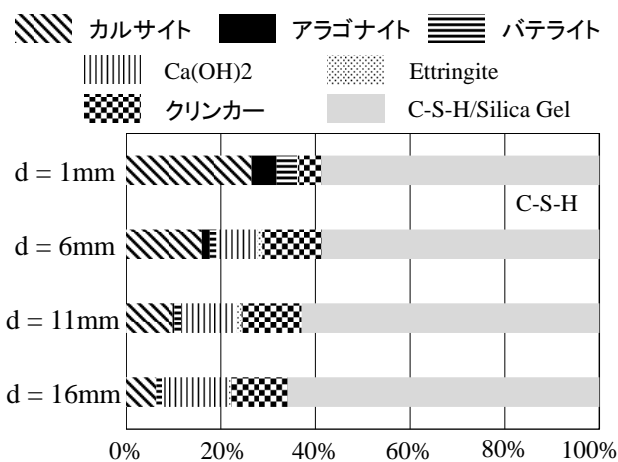


図-8 XRD-Rietveld 解析の結果

24h 真空乾燥前処理を行い、測定を行った。圧縮強度試験の結果と SC(1), SC(7)の圧縮強度の比較を図-6 に、得られた空隙径分布と SC2dの空隙径分布の比較を図-7 に示す。図-7 においては、縦軸がセメントペースト体積当たりの空隙量となるように補正を行ってある。図-6 から、SC(1), SC(7)の圧縮強度は W/C20%の材齢 28, 91 日の強度に、W/C30%の 91 日の強度に相当する。図-7 から、W/C が低くなるにつれてピーク空隙径、空隙量が小さくなるという傾向が見てとれる。しかし低 W/C、材齢 15 か月で得られた緻密な組織であっても、SC2d のようなピーク空隙径周辺の空隙の消滅は見られなかった。よって、ピーク空隙径周辺の空隙の消滅は超臨界 CO₂ に

よる炭酸化に特徴的な現象であるという前項の議論を裏付けていると言える。

3.4 超臨界暴露によって生じる構成物質の変化

図-8 に XRD-Rietveld 解析の結果を示す。境界面に近い個所ほど、C-S-H およびクリンカーが減少し、多くの CaCO₃ が生成していることが認められた。

図-1 に示されるような超臨界暴露を行うことによる早期強度発現について、超臨界 CO₂ には脱水作用があり、材齢初期では水和反応が十分に進んでいるとは考えられない。従って、この材齢極初期における強度発現は、水和物の炭酸化で生成した CaCO₃ による空隙充填効果以外の機構の存在を示唆している。強度発現に寄与するものとして、クリンカー自体の炭酸化による空隙充填効果が考えられる。C₂S の多形である γC₂S は、水和反応を示さず炭酸化反応を示しその空隙充填効果は水和物の炭酸化よりも高いことが知られている²⁾が、超臨界 CO₂ 環境下で同様にクリンカーが直接炭酸化すれば強度発現にも大きく寄与すると考えられる。ここで考えた大気圧環境・超臨界環境での炭酸化過程の違いを、渡邊が用いた図²⁾を参考に図-9 にまとめた。なお、水の介在を必要としない超臨界 CO₂ による炭酸化反応は、本研究における考察を総合的に踏まえて考察したものである。今後、詳細な実験・測定などを通じてメカニズムに関する検証を行っていきたいと考えている。

一方、材齢の増加に伴う SC, γSC の強度低下傾向のメカニズムとして、超臨界環境下での C-S-H の炭酸化によ

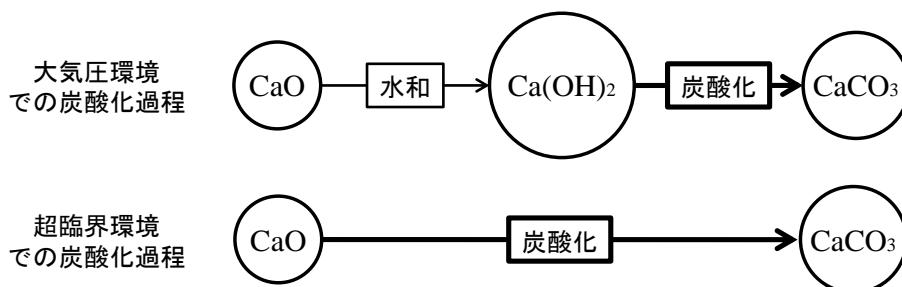


図-9 非超臨界環境下, 超臨界環境下での炭酸化過程の比較

り、組織が崩壊・脆化したとの推察も可能である。事実、材齢 14 日から 21 日の間で強度の低下に伴い空隙率が僅かながら増加していることが確認された。

4. まとめ

炭酸化養生に超臨界 CO₂を用いることで、炭酸化養生によるセメント系材料の高耐久化効果を高めることができるか検討を行った。

(1) 温度を 25°C～150°Cまで 4 水準変化させて行った中性化試験と、中性化促進環境暴露後行った試験との比較から、超臨界 CO₂による炭酸化の進行の不均一性と温度依存性を明らかにした。

(2) 超臨界環境暴露後に圧縮強度と空隙率を測定し、材齢極初期から高強度、低空隙率が得られることを示した。また高温条件のみを与えた供試体、不活性ガス下で同様の高温高压条件を与えた供試体との比較により、この高強度、低空隙率は超臨界 CO₂による炭酸化に起因することを示した。一方で、暴露期間が長くなると強度低下、空隙微増の傾向が観察された。

(3) 水銀圧入試験により、超臨界環境に暴露することで空隙径分布における 100nm 付近のピークが消滅するという現象を捉えた。また低 W/C 高強度供試体の空隙構造

との比較により、この現象が超臨界 CO₂による炭酸化反応に特徴的なものであることを示した。

(4) XRD-Rietveld 解析により、超臨界 CO₂との接触により CaCO₃が著しく増加し、クリンカー、C-S-H が減少している傾向を確認した。これらの測定結果を総合的に踏まえ、超臨界 CO₂によりクリンカーが水和物を經由せず直接炭酸化することで極若材齢において高強度が発現する、という機構について考察した。

参考文献

- 1) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: 中性化によるコンクリートの微細組織の変化, 土木学会論文集, 第 420 号, pp.33-42, 1990.8
- 2) 渡邊賢三: 炭酸化反応によるセメント系材料の耐久性向上技術, 東京工業大学学位論文, 2012
- 3) 芳賀和子, 柴田真仁, 深谷泰文: 遠心力法によるセメントペースト試料の通水変質試験, 原子力バックエンド研究, Vol.6, No.2, pp.167-173, 2000.5
- 4) 高橋佑弥, 石田哲也: 熱力学連成解析システムを用いた低 W/C 領域に着目したモルタルの塩分浸透解析, 土木学会第 68 回年次学術講演会講演概要集, Vol.5, pp.995-996, 2013