

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高温炭酸化反応を利用したコンクリート用膨張材の開発
Title(English)	
著者(和文)	樋口隆行
Author(English)	Takayuki Higuchi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10109号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:坂井 悦郎,岩波 光保,生駒 俊之,松下 祥子,宮内 雅浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10109号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

高温炭酸化反応を利用したコンクリート用膨張材の開発

樋口隆行

本論文では、高温での炭酸化反応を利用して高性能な新規のコンクリート用膨張材を開発した。セメント系材料は、空気中の水分やCO₂ガスと反応して変質し、一般にこれを風化と呼ぶ。コンクリートのひび割れ低減を目的に使用される膨張材も、保管が適切でないと風化に伴って膨張性能が大幅に低下する。このため、風化に対する抵抗性に優れた膨張材の開発が求められている。また、コンクリート構造物の耐久性確保のため、現状利用されている膨張材よりも、さらに膨張性能に優れた膨張材も求められている。本論文は、「高温炭酸化反応を利用したコンクリート用膨張材の開発」と題し、6章から構成されている。

第1章「序論」では、膨張材が風化による性能低下を引き起こすこと、製品の輸送距離が長く風化に対する対策が必要な海外での使用が増加していることなど、本研究を行うに至った背景を述べた。また、膨張材の反応制御は、膨張性能の観点からも重要であり、効果的に膨張性を付与するには、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水和反応させる必要がある。このため、化学組成、調製方法、粒度を最適化した、膨張特性に優れた膨張材が提案されているが、セメントの水和物組織が形成される前に反応する膨張材が3割程度あることを指摘し、膨張材の新たな反応制御方法の提案が必要であることを示した。また、高温炭酸化反応を膨張材の開発に適用するにあたり、膨張材を構成する化合物の炭酸化に関する既往の研究を調査した。セメント系材料や生成物の炭酸化反応は、セメントの風化やコンクリートの中酸化など、劣化現象の解明を目的に研究されている。一方、膨張材の主要成分である遊離石灰、いわゆる生石灰は、鉄鋼用の脱硫材の吸湿防止やCO₂ガスの分離回収を目的に、高温での炭酸化の検討が行われている。高温炭酸化反応を膨張材に適用することで、吸湿や水和反応の制御による膨張性の向上が期待できることを示した。

第2章「膨張材を構成する化合物の高温での炭酸化反応」では、市販のエトリンガイト-石灰複合型膨張材(CSA)を構成する遊離石灰($f\text{-CaO}$)、イーリマイト($\text{Ye'elinite}/3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$)、無水石膏 CaSO_4 をそれぞれ合成して、600°Cで炭酸化処理を行い、CO₂含有量や粉末X線回折による化合物の変化から、炭酸化反応について検討した。合成した遊離石灰は、高温での炭酸化処理によりカルサイトが生成した。一方、合成したイーリマイトや無水石膏は、炭酸化による変化は認められなかった。高温での炭酸化反応を膨張材に適用した場合には、膨張材に含まれる遊離石灰のみが、CO₂と反応しカルサイトを生成すると推定した。

第 3 章「コンクリート用膨張材の高温炭酸化反応」では、膨張材の風化抵抗性や膨張性能の向上に加え、製造時の効率的な制御を目的に、最適な炭酸化の処理温度、処理時間、CO₂ ガス分圧を検討した。200℃以下では、遊離石灰が消石灰に変化する反応が、炭酸化反応よりも先に生じ、膨張材が風化する。400℃以上では、炭酸化の処理温度、CO₂ 分圧が高いほど、炭酸カルシウムの生成量が増加する。CO₂ は炭酸カルシウムの 1 種であるカルサイトの形態で存在し、反射電子像、電子線回折による解析の結果、カルサイトは遊離石灰の表面に厚さ約 0.1～1μm 被膜として生成する。一方、700℃や 800℃まで炭酸化の処理温度が高まると、炭酸化反応は顕著に進むが、炭酸カルシウムの被膜が不均質となる。700℃以上では遊離石灰の炭酸化に伴う生成熱による温度上昇によって、生成した炭酸カルシウムの脱炭酸反応が進行し、不均一な被膜形成や、遊離石灰の内部まで炭酸化が進行することを熱力学的に示した。また、膨張材中の遊離石灰の炭酸化反応をモデル化し、得られる解析値が実測値と良い相関を示すことを確認した。このモデルを利用することで、CO₂ 分圧、温度が異なる様々な排ガスを活用する際、膨張材の性能向上に必要な適切な処理条件を提案することが可能となった。

第 4 章「高温炭酸化処理条件が膨張材の特性に及ぼす影響」では、炭酸化処理条件が膨張材の性能におよぼす影響を検討した。高温炭酸化処理した膨張材 (Treated-CSA) を混和したモルタルは、炭酸化処理前の膨張材 (CSA) に比べて、材齢 1 日までの膨張率は小さくなるが、材齢 1 日以降に大きな値を示した。処理温度 600℃では、CO₂ 分圧が高いほど大きな膨張率を示した。また、CO₂ 分圧 1atm では処理温度が 200～600℃の範囲で膨張率が増加し、500℃では約 30%大きな膨張率を示した。膨張材の水和反応を解析した結果、高温炭酸化処理によって膨張材の水和反応が抑制され、構成化合物中の特に遊離石灰の反応が抑制された。このためセメントの水和物組織が形成される前に反応する膨張材が減少し、膨張率が大きくなることを明らかにした。一方、700℃や 800℃では、処理前よりも膨張率が 10～20%小さな値を示した。これは炭酸カルシウムの生成量が過度に増加し、膨張に寄与する遊離石灰が減少するためであることを明らかにした。また、Treated-CSA は、風化期間に伴う膨張率の低下する速度が、CSA の約 1/7 となった。特に 400～600℃で炭酸化処理した膨張材は、風化期間を長くしても膨張率の減少が抑制された。これは第 3 章で示した遊離石灰の表面に生成した炭酸カルシウムの被膜が、水蒸気の透過を抑制し、吸湿や注水直後の水和反応を抑制したためと考えられる。しかし、700℃や 800℃では風化期間に伴う膨張率の低下を抑制する効果は、400～600℃に比べ小さくなった。これは炭酸カルシウムの生成量が多く被膜も厚いにもかかわらず、被膜が不均質なためと考えられる。以上の結果より CO₂ ガス雰囲気下、500～600℃で 5 分程度の短時間、膨張材を炭酸化処理し、膨張材中の CO₂ 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、膨張性能や風化に対する抵抗性を向上させることを明らかにした。

第 5 章「高温炭酸化処理した膨張材を用いたコンクリートの物性」では、最適な条件下で炭酸化処理を行った CSA を用いて、コンクリート物性を評価した。コンクリートを練り混

ぜる際、膨張材はミキサ等の攪拌装置に加え、セメントや骨材との接触にさらされ、膨張材表面に形成されたカルサイトの被膜が影響を受けることが想定されたが、コンクリートでも、炭酸化処理した膨張材を用いた場合に膨張率の増加が認められた。また、圧縮強度も、CSA と同等の値を示し、長期的な耐久性を有していることを確認した。

第 6 章「まとめ」では、本論文で提案した、高温での炭酸化処理を行ったコンクリート用膨張材が、風化抵抗性や膨張性に優れ、耐久性に優れたコンクリート構造物の構築に貢献できると総括した。

以上