

論文 炭酸化再生微粉を使用したモルタルの強度及び塩分浸透性に与える影響とそのメカニズムの検討

石川 英理香*1・須藤 涼介*2・伊代田 岳史*3・西岡 由紀子*4

要旨: 昨今の気候変動問題に対する国際的な動きを受けて、製造業においては資源循環と CO₂ 削減へ配慮したライフサイクルの確立が求められている。本検討においては、解体コンクリートから再生骨材を製造する際に発生する再生微粉を CCU (Carbon Capture and Utilization) 材料化することに着目した。さらに、CO₂ 排出量の大幅削減のために高炉スラグ微粉末を高置換したセメントへの併用を試みた。その結果、高炉スラグ微粉末の有無に関わらず、再生微粉の添加の有無や炭酸化方法によって強度発現性に異なる傾向が見られた。そこで、水和反応に与える影響を検討した結果、結合水量や C₃A の反応率に違いが見られた。

キーワード: 再生微粉, CO₂ 固定, 圧縮強度, 塩分浸透性, 水和反応

1. はじめに

2015年の国連サミットにおいてSDGsとパリ協定が採択されたことを皮切りに、持続可能な社会の実現に向けて、環境負荷低減や資源循環を考慮した生産プロセスへの移行が産業界に求められている。特に、地球温暖化の要因である二酸化炭素の排出削減は先進国・途上国問わずに削減目標を掲げることが求められており、火急な問題として世界共通で認識されている。

コンクリート分野においてはセメント製造時のCO₂排出量が大部分を占めるため、低CO₂排出型のクリンカの開発¹⁾や混和材を高置換したセメントを用いたコンクリート開発²⁾が進められている。しかし、それだけではカーボンニュートラルの達成に不十分である。そのため、コンクリート中のCa源やCa系化合物を主成分とした混和材にCO₂固定させることで、トータルでネットゼロを目指すことが一つの手法として検討³⁾されている。

また、資源循環へ配慮した取組みとしては、解体コンクリート塊を再生骨材として利用する試みがある。再生骨材の品質は吸水率と密度によって、質の高い順にH, M, Lの3種類に分類され、昨今のJIS改正やJASS5改正によって特に高い品質の使用用途が広がってきている。しかし、再生骨材の品質を左右する一因として付着及び混入するセメントペースト量がある⁴⁾ため、高い品質の再生骨材を求めるほど磨砕処理が必要となり、その際に多量の再生微粉が発生してしまう。つまり、再生骨材の普及に向けては再生微粉の有効な活用方法を確立していく必要がある。他方で再生微粉は、Ca源が豊富なセメントペーストを多量に含むことから、CO₂固定源としての活用が可能である。よって、再生微粉を効率的に炭酸

化してCO₂を固定し、コンクリート材料として普及ができれば、環境問題と資源循環の両方に貢献したコンクリートを製造可能となる。

本研究においては炭酸化した再生微粉の普及に向けて、再生骨材工場に炭酸化装置を増設して製造した炭酸化再生微粉をモルタルに添加した際の強度に与える影響を検討した。また、再生微粉に含まれるCaCO₃によって石灰石微粉末(LSP)添加時のようにモノサルフェート(AFm)の代わりにモノカーボネート(Mc)等が生成すれば、塩分固定メカニズムが変化する⁵⁾可能性が考えられるため、塩分浸透性についても確認した。なお、塩分浸透性への影響とさらなるCO₂排出量低減のため、高炉高含有セメントとの併用を試みた。

2. 再生微粉の製造と品質

2.1 再生微粉の製造方法

今回用いた再生微粉は、再生骨材工場(湿式磨砕方式)に湿式炭酸化装置を増設して製造を行った。図-1に再生微粉の製造の流れを示す。CO₂の供給は分級機とタンクの2か所で行った。1か所目はスラリーを再生細骨材と再生微粉を分離する分級機の上流部から連続的にCO₂を供給した。2か所目は前工程の排出スラリーを一時保管するタンクにpH6.8に達するまでバッチ方式でCO₂を一定流量供給した。本研究においては、この湿式炭酸化装置のCO₂固定効果を検証するために、湿式炭酸化再生微粉(以後、CwP)の他に、分級機のスラリーから採取した再生微粉(以後、P(W))、P(W)を促進中性化槽(温度20°C、相対湿度60%、CO₂濃度5%)で14日間乾式炭酸化した再生微粉(以後、CdP)の計3種類の採取を

*1 芝浦工業大学 工学部 マテリアルデザイン研究室 修士(工学) (正会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科

*3 芝浦工業大学 工学部 教授 土木工学課程担当 博士(工学) (正会員)

*4 (株)竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 研究主任 修士(工学) (正会員)

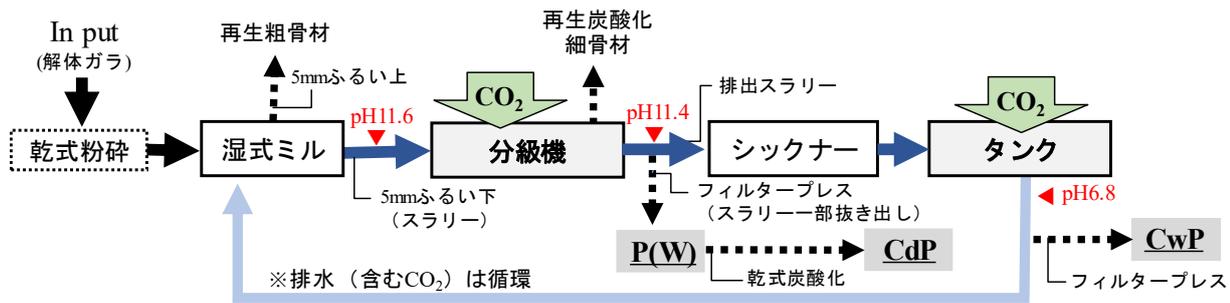


図-1 再生微粉及び炭酸化再生微粉製造の流れ

行っている。なお、CdPは炭酸化効率を高めるため、炭酸化期間中は毎日かき混ぜと霧吹きによる水の噴霧をした。また、P(W)、CwPにおいては製造上スラリー状態で排出されることから、フィルタープレスで水分を除去後、大気中で自然乾燥をし、ほぐした上で使用した。なお、各再生微粉の含水率は、P(W)は19.3%、CdPは7.9%、CwPは3.1%であった。また、粒度分布を図-2に示す。

2.2 再生微粉のCaCO₃及びCa(OH)₂含有量

図-3にTG-DTAにて測定したCaCO₃含有量を示す。測定試料は105℃で恒量になるまで乾燥した150μm以下のものを用いた。測定はN₂フロー環境下で、室温から1000℃までを昇温速度20℃/minで行った。CaCO₃含有量は下記の式(1)の通り算出した。

$$\text{CaCO}_3 \text{ 含有量} = \frac{550 \sim 850^\circ\text{C} \text{ における質量減少量}}{\text{加熱前の試料重量}} \times \frac{100}{44} \quad (1)$$

CwP、CdPどちらにおいてもCa(OH)₂のDTA曲線の脱水ピークは確認できず、またCaCO₃含有量はほぼ同程度となった。よって、今回の湿式炭酸化装置においてもCO₂固定が十分に行えることできたとえる。

また、粉末X線回折(XRD)の測定結果を図-4に示す。P(W)においては、TG-DTAではCa(OH)₂の脱水ピークは確認できなかったが、XRDのチャートからはピークが検出された。また、炭酸化生成物に着目すると、CwPはCalciteのみが検出されたが、CdPにおいてはCalciteとVateriteが検出された。

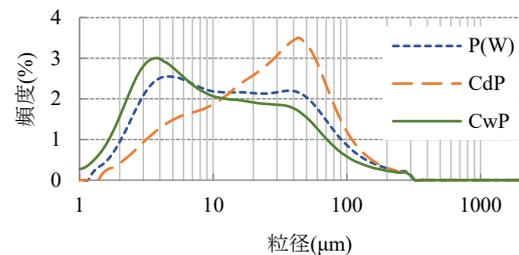


図-2 再生微粉の粒度分布

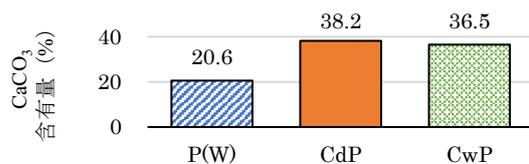


図-3 再生微粉のCaCO₃含有量

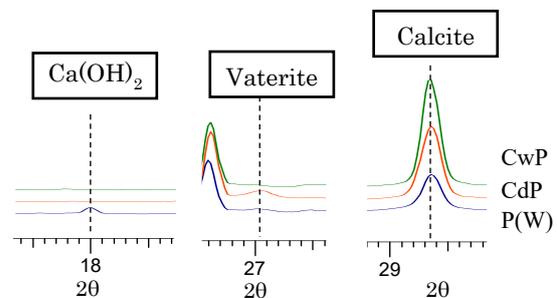


図-4 再生微粉のXRDチャート

3. 再生微粉の使用がモルタルに与える影響

3.1 試験体概要

再生微粉の使用が強度及び塩分浸透性に与える影響を検討するため、再生微粉無添加と再生微粉P(W)、CwP、CdPを使用したモルタルの比較を行った。表-1に配合名と配合条件を示す。セメント種は普通ポルトランドセメント(N:密度3.15g/cm³、粉末度3240cm²/g)と高炉C種セメント(B:密度2.97g/cm³、粉末度3720cm²/g、SO₃量3.56%)の2種類とした。配合は、セメントと砂(S:混合砂、表乾密度2.61g/cm³)の質量比が1:3、W/C50%のモルタルをベースに、微粉(P)を置換する配

表-1 モルタルの配合条件

		配合割合 (質量比)				
		W	N	B	P	S
N	無添加 (無)	0.5	1	0	0	3
	P(W), CwP, CdP	0.5	1	0	0.3	2.7
B	無添加 (無)	0.5	0	1	0	3
	P(W), CwP, CdP	0.5	0	1	0.3	2.7

合は、セメント質量の30%を細骨材置換で添加した。なお、2.1に記載した通り再生微粉は種類により含水状態が異なったため、常時と105℃絶乾時の質量の差分から水

分量を算出し、単位水量から差し引いて補正した。脱型は材齢 2 日に行い、その後各試験材齢まで水中養生（水温 20℃）を行った。

3.2 試験項目

(1) 圧縮強度試験

材齢 7, 28 日に圧縮強度試験を行った。試験体はφ50×100mm の円柱とし、各材齢の前日まで水中養生した後、打込み面を研磨し、半日ほど乾燥後に試験を行った。

(2) 塩分浸透試験

40×40×160mm の角柱を水中養生 7 日後、端部 2 面（40×40mm）をアルミテープでシールし、塩分浸漬試験を行った。なお、短期間で塩分が浸透するように塩分濃度 5% に保った塩水に浸漬し、20℃、相対湿度 60% 環境下の室内に静置した。浸漬後、1, 2, 3, 6, 8 週に割裂した断面に硝酸銀溶液（0.1N）を噴霧して白色に呈色した部分を 8 点計測し、その平均値を塩分浸透深さとした。

(3) 空隙率の測定

材齢 28 日の圧縮強度試験後の試験体を用いて、空隙率の測定を行った。水で満たした容器に試料を入れ、真空状態で飽水させた後に、飽水質量と水中質量を計測した。その後、40℃の乾燥炉で恒量となった際の質量を絶乾質量とし、アルキメデス法により総空隙を算出した。

3.3 試験結果

(1) 圧縮強度試験

図-5 に圧縮強度の結果を示す。N においては無添加時に比べて再生微粉添加時の方がどれも強度が高くなり、CwP が最も高くなった。一方で、B においては P(W) と CwP は N と同様に無添加時に比べ強度が高かったのに対し、乾式炭酸化の CdP は無添加時と同程度か若干低い傾向が見られた。よって、CaCO₃ 含有量が同程度であっても再生微粉の炭酸化方法とセメント種の組み合わせによってモルタルの強度に与える影響は異なっており、本検討においては湿式炭酸化の方が乾式炭酸化したものに比べて強度増進効果が得られた。

(2) 塩分浸透試験

図-6 に塩分浸透深さの経時変化を示す。微粉の添加よりもセメント種の影響の方が大きく、B の方が N よりも塩分浸透は大幅に抑制された。また、B においては浸漬 2 週目以降の塩分浸透は抑制されていることから表層部で塩分の浸透が留まっていることが伺える。

再生微粉の種類に着目すると、セメント種によらず炭酸化再生微粉を添加した CdP, CwP の方が塩分浸透はやや抑制される傾向が見られた。

(3) 空隙率

図-7 に空隙率を示す。セメント種によらず再生微粉無添加（無）と CdP は空隙率が高く、圧縮強度と同様な傾向が見られた。

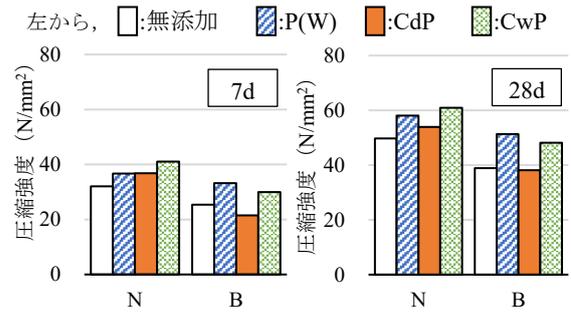


図-5 圧縮強度

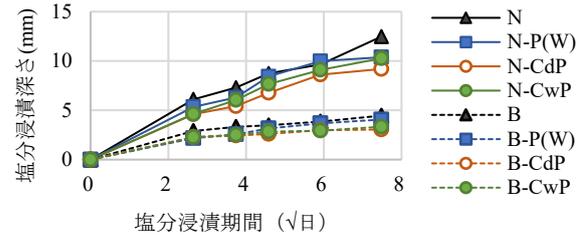


図-6 塩分浸透深さ

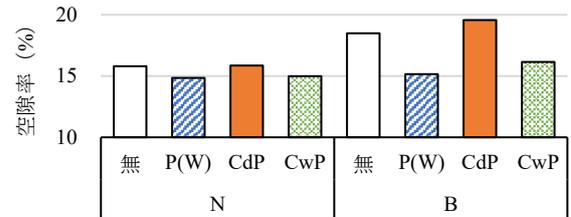


図-7 空隙率（アルキメデス法）

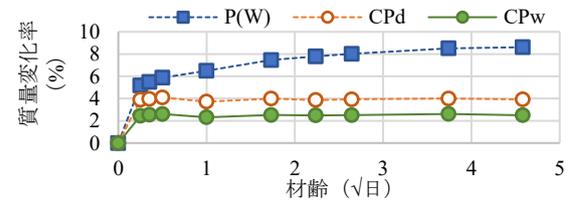


図-8 再生微粉の質量変化率

4. 再生微粉の使用がモルタルの性能に与える影響のメカニズムの検討

4.1 再生微粉の吸水効果の影響の検討

(1) 試験概要

3 章では絶乾補正をして再生微粉を用いたが、再生微粉はセメントペーストを含むことから、微細な空隙を有しており、水分を吸収することでセメントの反応に寄与する水分量を下げた可能性が考えられる。そこで、再生微粉 P(W), CdP, CwP の吸水性能の検討を行った。各再生微粉を 105℃で絶乾状態にした後、温度 20℃、相対湿度 70% の恒温槽に静置し、質量変化を測定した。

(2) 試験結果

図-8 に質量変化率を示す。P(W), CdP, CwP の順に

質量変化は大きくなり、3章で強度発現性が高かった CwP の吸水性能が最も低い結果となった。よって、再生微粉の吸水効果が強度に与える影響は低いと考えられる。

4.2 再生微粉の細骨材置換による充てん効果の検討

(1) 試験概要

再生微粉を細骨材置換することによる微粒分の増加が強度に与える影響について検討を行った。セメント種は B とし、微粉無添加 (BNo) と、3章と同量の湿式炭酸化再生微粉を添加した BCwP、セメントとの反応性が低い微粒分として細骨材の 0.15mm 以下を再生微粉の代わりに添加した BS とした。配合比率は表-1 と同様とした。試験体は 40×40×160mm とし、水中養生 (水温 20℃) 後、材齢 7, 28 日に圧縮強度試験を行った。

(2) 試験結果

図-9 に圧縮強度を示す。試験材齢によらず、無添加よりも微粒分の多い BCwP と BS の方が圧縮強度は高くなった。よって、微粒分による空隙充填によって圧縮強度が増加した可能性が示唆された。ただし、BCwP と BS の差については微粒分の比表面積の差の影響、もしくは再生微粉が水和反応等へ影響を与えている可能性が考えられるため別途検証が必要である。

4.3 再生微粉がセメントの水和反応に与える影響の検討

4.3.1 試験概要

再生微粉の使用がセメントの水和反応に与える影響を検討するため、セメントペーストを用いてセメント鉱物及び水和物の経時変化を確認した。

表-2 に配合の一覧を示す。セメントペーストは、水とセメントと微粉の質量比率が 0.7 : 1 : 0.25 となるように配合した。セメントは 3章と同様に N と B の 2種類とした。微粉は 3章のモルタルで使用した再生微粉 P(W), CwP, CdP に加えて、反応性が限りなく低い微粉として 0.15mm ふるい下の 8号珪砂 (Si) を同量添加した配合 (SiP) と、再生微粉由来の CaCO₃ が LSP と同様の効果をもたらすかを確認するために CwP と同程度の CaCO₃ 量となる LSP を添加し、残りの微粉量を Si で補った配合 (LSiP) の 5種類とした。試料はブリーディングの取まる 10~14 時間までは 1 時間置きに練り返ししながらラップをしたボウルで管理し、その後はチャック袋 (40×48×1mm) に打込みして各試験材齢まで封緘養生した。

4.3.2 試験項目

(1) 結合水量及び Ca(OH)₂ 含有量の測定

材齢 1, 2, 3, 6, 12 時間及び、1, 2, 3, 7, 14, 28 日に TG-DTA の測定を行った。測定は各材齢時にアセトンと混合しながら乳鉢で粉砕し、40℃の乾燥炉で恒量になるまで乾燥し、150µm ふるい下の試料を測定に用いた。TG-DTA の測定条件は 2.2 節と同じとした。図-10 に基づき、結合水量は 105~1000℃の質量減少量から 550~

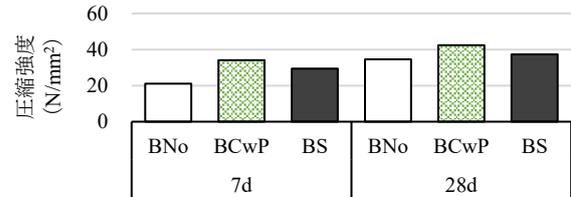
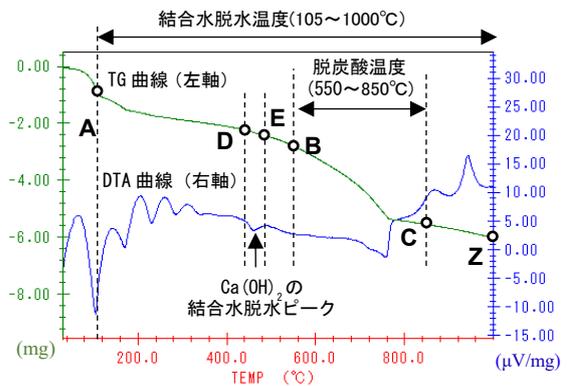


図-9 圧縮強度

表-2 セメントペーストの配合条件

		配合割合 (質量比)				
		W	C	P	Si	LSP
N or B	P(w)	0.7	1	0.25	0	0
	CwP	0.7	1	0.25	0	0
	CdP	0.7	1	0.25	0	0
	SiP	0.7	1	0	0.25	0
	LSiP	0.7	1	0	0.16	0.09



試料重量 : 【測定前】 X [mg], 【測定後】 X-Z [mg]
 結合水量 : $W = \{(A-Z) - (B-C)\} / (X-Z)$ [dry %]
 Ca(OH)₂ 量 : $CH = (E-D) / X$ [%]

図-10 結合水量及び Ca(OH)₂ 量の算出方法

850℃の脱炭酸量除いた質量減少量から、Ca(OH)₂ 量の算出は DTA 曲線の脱水ピーク時の質量減少量から算出を行った。なお、本研究においては、結合水量は無水物換算をした一方で、Ca(OH)₂ 量は結合水を含めた総量中で Ca(OH)₂ が保持する水の量を含めた評価を行いたかったため、測定前の試料質量で除して算出した。

(2) 反応率の測定と水和物生成物の確認

XRD を用いて、C₃S と C₃A の反応率の測定とアルミニート系水和物の生成の定性評価を行った。測定は(1)の TG-DTA で用いたものと同じ処理をした試料に、内部標準試料 (α-Al₂O₃) を 10% 添加して行った。XRD の測定条件は、X 線源 Cu-Kα, 管電圧 30kV, 管電流 10mA, 測定範囲 2θ=5~60°, ステップ幅 0.025°, スキャンスピード 0.025°/min とした。反応率の算出は、ソフトウェア

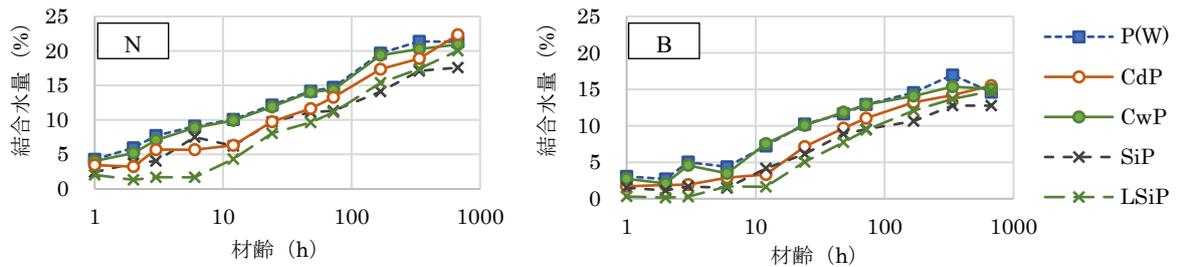


図-11 結合水量

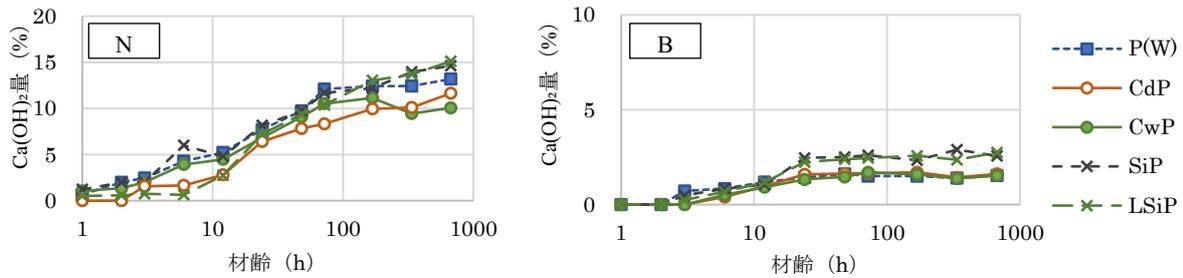


図-12 Ca(OH)₂量

TOPAS4.2にてWFFP法を用いて多重ピーク分離し、隣接または重なり合うピークを分離したピーク面積を求め、式(2)、式(3)に基づき算出を行った。なお各物質のピークは、C₃S=32.5°、C₃A=51.7°、Al₂O₃=35.1°、エトリンガイト(Aft)=9.1°、AFm=9.9°、ヘミカーボネート(Hc)=10.7°、Mc=11.6°を参照した。

$$I_x = (P_x/P_{Al_2O_3}) \times (100/(100 - ig.loss)) \quad (2)$$

$$\text{反応率} = 100 - (I_t/I_{ini}) \times 100 \quad (3)$$

ここで、I_x:物質xの積分強度比、P_x:物質xのピーク面積、P_{Al₂O₃}:内部標準試料のピーク面積、I_t:材齢時の積分強度比、I_{ini}:未水和時の積分強度比とする。

(3) 塩分固定性能の測定

塩分固定性能の有無を確認するため材齢7日まで封緘養生後、塩分濃度5%を保った塩水に浸漬し、20°C、相対湿度60%環境下の室内に静置した。浸漬から4週間後、(2)と同様に前処理をした上でXRDを行った。なお、固定塩化物としてフリーデル氏塩(F塩)のピークは11.3°、クゼル氏塩(K塩)は10.6°のピークを参照した。

4.3.3 実験結果

(1) 結合水量及びCa(OH)₂量の測定

図-11に結合水量の経時変化、図-12にCa(OH)₂量の経時変化を示す。なお横軸は対数表示とした。

結合水量においてはセメント種に関係なく、3章の圧縮強度が高かったP(W)とCwPが高く、CdP、LSiP、SiPは低い傾向が見られた。LSiPにはCwPと同量のCaCO₃を添加したもののCwPよりも結合水量が低く、またCwPよりもCaCO₃量の少ないP(W)がCwPと同程度の結合水量であることから、再生微粉中のCaCO₃以外の成分が水和に寄与している可能性が考えられる。

次にCa(OH)₂量においては、再生微粉を添加した配合

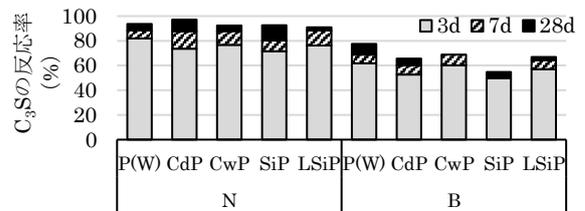


図-13 C₃Sの反応率

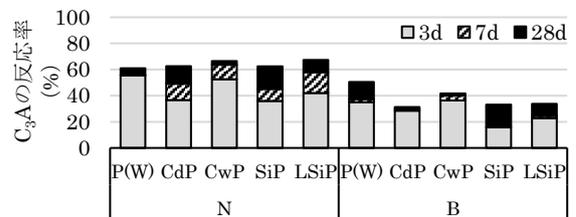


図-14 C₃Aの反応率

が、結合水量の低かったSiPとLSiPよりも生成量が少ない傾向にあり、特にBの時に顕著であった。黒田らは炭酸化した再生微粉を用いた場合、炭酸化で生成したシリカゲルがセメントの水和で生成したCa(OH)₂とポズラン反応し、強度増進することを示している⁶⁾。本検討においても、再生微粉を添加した配合ではCa(OH)₂がアルミネート水和物やC-S-Hといったより多くの水と結合する水和物生成のために消費された可能性が考えられる。

(2) 反応率の測定と水和物生成物の確認

図-13にC₃S、図-14にC₃Aの材齢3、7、28日の反応率を示す。CaCO₃が添加されていないSiPの材齢3日の反応率は、セメント種に関係なく他の配合よりも低い傾向を示した。これは、従来からLSPにはC₃Sの初期水和の促進効果や、C₃Aとの水和反応性が報告されている

ことから⁷⁾、本研究においても再生微粉中の CaCO_3 が同様の効果を発揮したと考えられる。なお、各配合の CaCO_3 量の経時変化は、前処理時の炭酸化に起因すると思われる増減変動があり、明確な減少傾向は得られていない。

再生微粉を添加した配合の中で圧縮強度が低かった CdP においては、特に材齢 3 日の初期の反応率がセメント種に関係なく他の再生微粉を用いたものより低かったが、7 日、28 日になると差は縮まる傾向にあった。ここで CdP においては、2 章に示した通り、他の再生微粉よりも粒度が荒く、炭酸化生成物として他の再生微粉には見られなかった Vaterite が生成していた。よって、粒度の影響、もしくは LSP 中の CaCO_3 は主に Calcite であることから、他の形態の CaCO_3 においては、セメントとの反応機構が Calcite と異なっている可能性が示唆された。

また、炭酸化していない再生微粉である P(W)が C_3S と C_3A 共に高い反応率を示している。これは 2.2 節に示した通り、P(W)には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存しており、これが材齢初期の反応刺激材となった可能性が考えられる。

図-15 に材齢 7 日のアルミネート水和物生成状況を示す。本研究においては、少量混合成分を含んだセメントを使用しているため、N ではほとんど差が見られなかったが、B においては SiP で AFm のピークがある一方で、他の配合においては Hc のピークが見られた。

(3) 塩分固定性能の測定

図-16 に塩分浸漬後の F 塩の生成状況を示す。なお、図-15 で見られた Hc、Mc のピークは消失していた。本検討においては、高い塩分濃度で 28 日間浸漬をしたことにより、K 塩は検出されず、F 塩のみが確認できた。B においては差異が少ない一方で、N においては、微粉由来の CaCO_3 が無い SiP が最も F 塩を生成した。この結果

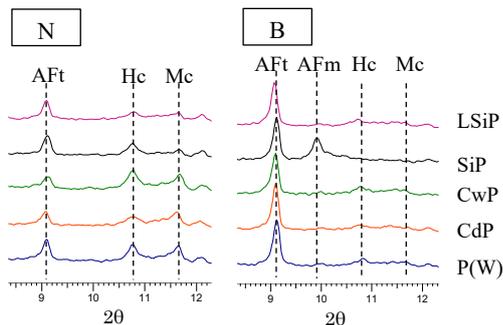


図-15 アルミネート水和物の生成状況

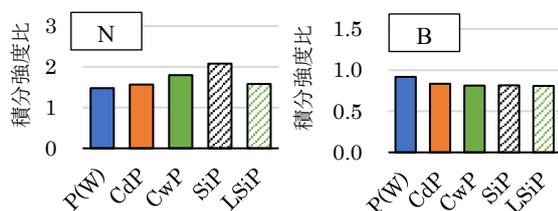


図-16 塩分浸漬後の F 塩の積分強度比

は 3.3 節の塩分浸透深さの関係性とは異なっているため、塩分浸透メカニズムについては空隙の連結性等の異なる面からさらなる検討が必要である。

5. まとめ

本研究では、再生骨材工場に増設した炭酸化装置で製造した再生微粉を用いた際の圧縮強度や塩分浸透性、水和反応への影響を確認した。その結果、湿式炭酸化再生微粉を添加することによって強度発現性が高まった。これは、再生微粉を細骨材置換したことで増加した微粒分による充填効果と、 CaCO_3 の水和への寄与の効果の影響と考えられる。しかし、 CaCO_3 でも乾式炭酸化で生成する Vaterite 等の Calcite と異なる形態の場合は水和への寄与が低下する可能性が示唆された。塩分浸透性については、影響はほとんどなかった。

謝辞

本成果は、NEDO の委託業務 (JPNP21023) にて得られたものであり関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 茶林敬司, 永田宏志, 松井雄希, 新大軌: CO_2 削減を目的とした低温焼成型クリンカーの実機焼成試験, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, pp.60-67, 2022
- 2) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本学: エネルギー・ CO_2 ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.776-781, 2021.9
- 3) 例えば, 取違剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 森岡実: 炭酸化したセメント系材料における CO_2 固定量の評価手法及び物性変化に関する研究, 土木学会論文集 E2, Vol.77, No.2, pp.37-54, 2001
- 4) 高橋祐一, 榊田佳寛, 竹内博幸: モルタル塊残留率が再生骨材コンクリートの性質に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, 2010
- 5) 伊代田岳史, 村上祐: 耐久性向上と環境負荷低減を目的とした高炉セメント A 種への少量混合材の適用検討, コンクリート工学論文集, 第 25 巻, pp.125-134, 2014
- 6) 黒田泰弘, 片山行雄: 廃コンクリート微粉末混合セメントを用いたモルタル・コンクリートの研究, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.537-544, 2010
- 7) 盛岡実: 石灰石微粉末, コンクリート工学, Vol.52, No.5, pp.405-408, 2014