

論文

異なる方法で炭酸化した再生微粉と高炉高含有セメントの併用がモルタルの強度および耐久性に与える影響とメカニズムの検討

竹入 陽太^{*1}, 石川 英理香^{*2}, 伊代田 岳史^{*3}, 池尾 陽作^{*4}

Mechanism on Strength and Durability of Mortars Using Recycled Fine Powder Carbonated by Different Methods with Cement Containing High Amounts of Ground Granulated Blast Furnace Slag

Yota TAKEIRI^{*1}, Erika ISHIKAWA^{*2}, Takeshi IYODA^{*3} and Yosaku IKEO^{*4}

要旨： 持続可能な社会の実現に向け、再生骨材製造時に副産される再生微粉の有効利用やコンクリート材料への CO₂ 固定が求められる。本検討では、再生微粉を湿式または乾式炭酸化処理し、高炉高含有セメントを用いたモルタルに適用した際の強度・耐久性について検討を行った。その結果、再生微粉の炭酸化方法が異なることによって、圧縮強度や透気係数、塩分浸透深さが異なる傾向であった。さらに再生微粉の炭酸化の有無や方法が異なる場合のモルタルの強度および耐久性メカニズムの解明に向け、再生微粉の粒度分布や形態、モルタルの細孔径分布の観点から考察を行った。

キーワード： 再生微粉, 炭酸化, 炭酸化方法, 圧縮強度, 高炉スラグ微粉末

1. はじめに

近年、地球温暖化や資源枯渇、廃棄物の増加といった環境問題が深刻化しており、国連が提唱する SDGs（持続可能な開発目標）においても、資源の循環利用や CO₂ 排出量削減が重要課題として位置付けられている。中でもコンクリート分野では、セメント製造に伴う大量の CO₂ 排出や、解体時に生じる廃コンクリートの処理といった課題を抱えており、環境負荷の低減が強く求められている。

このような、CO₂ 排出量削減や資源循環などの課題に対して、コンクリートのライフサイクル全体にわたる環境負荷の低減が求められており、製造・使用後・解体の各段階でさまざまな取り組みが進められている。製造段階では、セメントの一部を高炉スラグ微粉末 (GGBS) などの産業副産物で代替することで CO₂ 排出量の削減が可能¹⁾となる。また、構造物使用後の解体によって発生する廃コンクリートは、これまで主に路盤材として再利用されてきたが路盤材としての需要が低下²⁾している現状を受け、再生骨材や再生微粉としての有効利用が期待される。特に再生微粉は、未水和セメント成分や水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を含んでおり、CO₂ と反応して炭酸カルシウム (CaCO₃) を生成する。これによりコンクリート中に CO₂ を固定化することができる。この技

術は CCU (Carbon Capture and Utilization) の一環として、CO₂ を材料中に有効活用する方法として注目されている³⁾。

本検討では、CO₂ 排出量削減および資源リサイクルを両立したコンクリートの実用化に向け、再生骨材工場にて製造された再生微粉を湿式または乾式炭酸化処理し、高炉高含有セメントを用いたモルタルに適用した際の強度・耐久性について検討を行った。

2. 再生微粉の概要

2.1 再生微粉の製造と炭酸化処理

図-1 に再生微粉の製造および炭酸化フローを示す。再整微粉の製造は、再生骨材工場（湿式磨砕方式）にて、1974 年に竣工した都営住宅の解体ガラを用いて実施した。炭酸化はプラントの計 2 カ所に CO₂ 供給部分を追加して行った。1 カ所目は再生細骨材と再生微粉を分離する分級機の上流部に追加し、連続的に CO₂ を一定流量で供給した。このとき、スラリーの pH は 11.6 から 11.4 に変化している。ここで採取した再生微粉を「P」とする。2 カ所目は排出スラリーを一時保管するタンクに追加し、バッチ式で pH が 6.8 に達するまで CO₂ を一定流量で供給した。この湿式炭酸化処理後にフィルタープレスを行い得られた再生微粉を「CPw」とする。また、P を促

*1 芝浦工業大学大学院理工学研究科社会基盤学専攻 修士課程

*2 芝浦工業大学マテリアルデザイン研究室 研究員

*3 芝浦工業大学工学部 教授 土木工学課程担当

*4 (株) 竹中工務店技術研究所建設・環境基盤研究部建設材料グループ 主席研究員

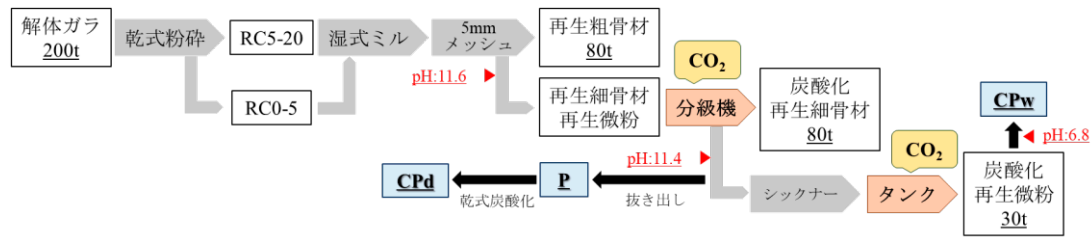


図-1 再生微粉の製造フロー

進中性化槽(温度 20℃, 湿度 60%RH, CO₂濃度 5%)にて 14 日間乾式炭酸化(1 日 1 回攪拌と霧吹きで加水)した再生微粉を「CPd」とする。

2.2 再生微粉の性状

再生微粉の物性評価のため、以下の各種試験を実施した。なお、試験に供した各試料は、事前に十分な混合および乾燥処理を行っており、得られた試験結果は、均質性を示すものであると判断される。

(1) CaCO₃ および Ca(OH)₂ 含有量

図-2 に TG-DTA を用いて測定した CaCO₃ 含有量を示す。なお各試料 3 回の測定の平均値を示している。CPw, CPd とともに CaCO₃ 含有量は P の倍近くであり、炭酸化処理により十分に CO₂ が固定されたことが示唆された。また、いずれの再生微粉においても Ca(OH)₂ の DTA 曲線の脱水ピークは確認されなかった。しかし、図-3 に示す粉末 X 線回析による測定結果からは、P においてはピークが検出されたことから Ca(OH)₂ が残存していたと考えられる。

(2) 粒度分布

図-4 に超音波ホモジナイザーを用いて分散後にレーザー解析・散乱法によって測定した再生微粉の粒度分布を示す。なお、各微粉 3 回の測定結果の平均値を示している。P と CPw を比較すると、CPw は湿式炭酸化によりわずかではあるが細かい粒子の増加確認された。一方で CPd は乾式炭酸化により 50μm 前後の粗い粒子の増加が確認された。

(3) 密度・空隙率・細孔径分布

水銀圧入式ポロシメーターを用いて測定した再生微粉の見かけの密度、空隙率を図-5 に、細孔径分布を図-6 に示す。なお、各微粉 1 回の測定結果を示している。見かけの密度および空隙率は、CPd が最も大きくなり、次いで P, CPw となった。細孔径分布に着目すると、P と CPd では 1500nm 前後の細孔にピークが確認された。一方で CPw では 800nm 前後の細孔にピークが確認され、湿式炭酸化によって小径側にピークがシフトすることが確認された。

(4) 表面観察

図-7 に走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて測定した倍率 2000 倍の再生微粉の二次電子像を示す。P および CPw と比較して CPd は 40μm 程度の大きな粒状

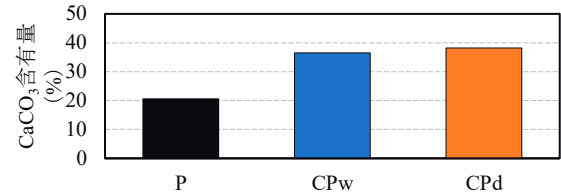


図-2 再生微粉の CaCO₃ 含有量

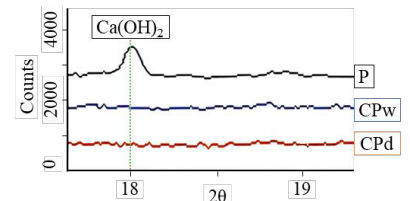


図-3 再生微粉の XRD チャート

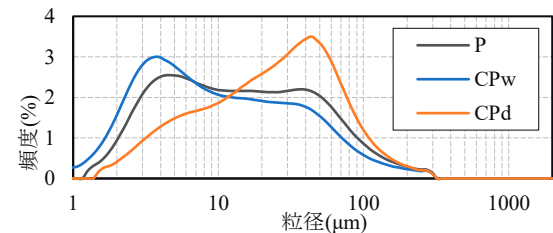


図-4 再生微粉の粒度分布

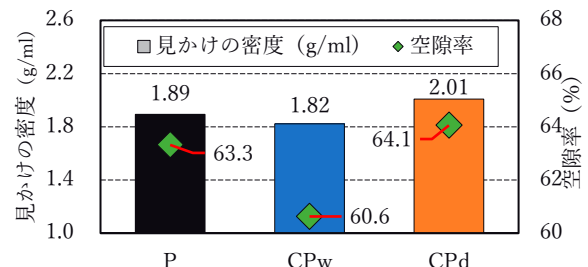


図-5 再生微粉の見かけの密度および空隙率

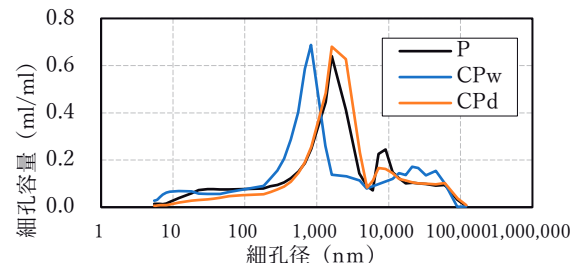


図-6 再生微粉の細孔径分布

の生成物が確認された。これは再生微粉表層にカルサイトが生成されたことで粒子の体積が大きくなり、図-4 で示したように、大きな粒子が増加したと考えられる。この傾向は門田らの報告⁴⁾と一致している。一方で CPw では P と比較して微細な生成物が多く

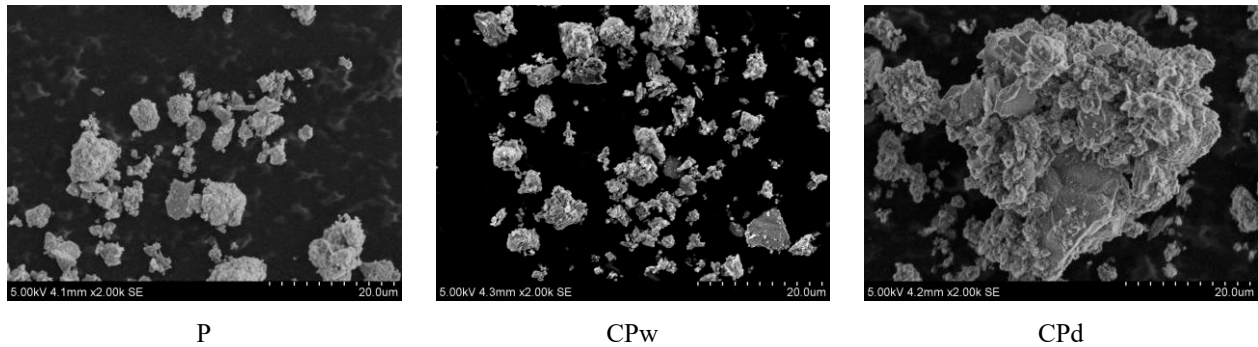


図-7 再生微粉の二次電子像（倍率 2000 倍）

表-1 使用材料およびその物性

使用材料	物性
普通ポルトランドセメント（N）	密度：3.15g/cm ³ ，粉末度：3240cm ³ /g，SO ₃ 量：2.31%
高炉セメント C 種（BC）	密度：2.97g/cm ³ ，粉末度：3720cm ³ /g，SO ₃ 量：3.56%
水道水	—
混合砂	表乾密度：2.61g/cm ³ ，吸水率：1.77%
湿式再生微粉（P）	見かけの密度：1.89g/cm ³ ，空隙率：63.3%，含水率：19.3%
湿式炭酸化再生微粉（CPw）	見かけの密度：1.82g/cm ³ ，空隙率：60.6%，含水率：3.1%
乾式炭酸化再生微粉（CPd）	見かけの密度：2.01g/cm ³ ，空隙率：64.1%，含水率：7.9%

表-2 モルタルの配合

セメント 種類	再生微粉 種類	質量比			
		W	C	S	再生微粉
N BC	Ref	0.5	1.0	3.0	—
	P, CPw, CPd			2.7	0.3

確認された。阿武らによると，水中での炭酸化によって数十から数百 nm 程度の菱面体系の炭酸化カルシウムが凝集し，5~10μm の粒子を形成すると報告⁵⁾されており，図-4 に示すように本検討においても，CPw において粒形約 4μm 近辺にピークが確認された。

(5) 考察

一連の分析結果から，炭酸化処理方法の違いが再生微粉の物性や微細構造に明確な影響を与えることが示された。特に CPd は，乾式環境下での炭酸化反応により粒子表面にカルサイトが析出し，粒子自体の体積および質量が増加することで見かけの密度が上昇した。また，粗大かつ不整形な粒子の生成に加え，凝集し状態で炭酸化が進行したことで，粒子表面に炭酸カルシウムの殻状構造が形成され，粒子間に多くの空隙が残存した。その結果，細孔径分布は粗大側にシフトし，空隙率も高くなったと推察される。一方 CPw では，湿式環境下での炭酸化処理によって粒子が細粒化し，より緻密な構造が形成されたことが，粒度分布や SEM 観察，細孔径分布からも確認された。水中での炭酸化では，CO₂ が溶解して HCO₃⁻や CO₃²⁻に変化し，Ca²⁺と反応して炭酸カルシウムが析出する。この過程では，数十～数百 nm 程度の菱面体状のカルサイトが生成され，これらが凝集して 5~10μm 程度の粒子を形成する。また，生成されたカルサイトの微細な結晶は，粒子表面に析出するだけでなく，粒子間の空隙を埋めることで粒子同士が密接になり，その結果，細孔径が小径側にシフトしたと推察される。

このように，乾式炭酸化では粗粒化・空隙の増加が，湿式炭酸化では微細化・緻密化が顕著であり，炭酸化条件が再生微粉の物性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

3. 再生微粉を使用したモルタルの特性

3.1 モルタルの配合

表-1 に再生微粉を添加したモルタルの作製に使用した材料とその物性を示す。セメントは普通ポルトランドセメント（N）と GGBS 置換率 65%程度の高炉セメント C 種（BC）を，細骨材（S）には混合砂を，再生微粉は前項で述べた 3 種を使用した。

表-2 にモルタルの配合条件を示す。N, BC それぞれで P, CPw, CPd を添加した配合と，比較用に無添加の配合（Ref）を検討した。配合条件は，水セメント比は 50%，セメントと砂の質量比を 1：3 とした。再生微粉を添加する配合では，セメントの 30%の質量を細骨材に対して置換して添加した。このとき，再生微粉の種類によって含水率が異なるため，20℃での質量と 105℃乾燥時の質量の差分から水分量を算出し，練混ぜ水からその分を差し引くことで補正を行った。配合名は「セメント種類-再生微粉の種類」とする。

練混ぜは JIS R 5201 : 2015 「セメントの物理試験方法」に準拠して実施し、再生微粉は細骨材と同時に投入した。練混ぜ後は温度 20℃、湿度 60%RH の環境下に静置し、2 日後に脱型を行った。その後各試験材齢まで水中養生（温度 20℃）を行った。

3.2 試験概要

(1) 圧縮強度試験

φ50×100mm の円柱供試体を用いて、材齢 7, 28, 56 日に試験を実施した。なお、供試体は各材齢の前日に研磨し、半日ほど乾燥後に試験を実施し、各配合 3 回の試験の平均値を算出した。

(2) 空隙率試験

材齢 28 日の圧縮強度試験後の試験片をニッパーで 1 辺 5mm 程度の立方体となるように切断し、1 回あたり 10 個程度の試験体を、水銀圧入ポロシメーターを用いて供試体中の細孔径分布および細孔容量の測定を行った。なお、供試体は、水和を停止させるためにアセトンに浸漬させ、40℃の乾燥炉にて質量が恒量となるまで静置したのちに測定を行った。

(3) 透気試験

材齢 7 日まで水中養生を行った φ100×25mm の供試体を、40℃の乾燥炉にて絶乾状態にした後、透気試験を実施した。0.1MPa の圧力で空気を透過させ、その時の透気量を水上置換法によってメスシリンダーを用いて計測し、式 (2) より透気係数を求め、各配合 3 回の試験の平均値を算出した。

$$K = \frac{2LP_1}{(P_1^2 - P_2^2)} \cdot \frac{Q}{A} \quad (2)$$

K : 透気係数 (cm⁴/(N・s))、L : 供試体高さ (cm)
P₁ : 載荷圧力 (N/cm²)、P₂ : 流出側圧力 (大気圧として 0.1N/cm²)、Q : 透気量 (cm³/s)、A : 透気面積 (cm²)。

(4) 透水試験

透気試験後の各配合 3 個の絶乾状態の φ100×25mm の供試体の側面にアルミテープを貼り、0.1MPa の空気圧を用いたインプット法の透水試験を実施した。圧入側にシリンダーを設置し、試験開始から 0, 0.5, 1, 2, 3 時間経過後シリンダー内の水位の減少量を計測した。その減少量をシリンダーの断面積で除すことで各時点での透水量を算出した。

(5) 塩水浸漬試験

40×40×160mm の角柱供試体を材齢 7 日まで水中養生した後、端部 40×40mm の面にアルミテープを貼り、塩分濃度 5%の塩水に浸漬させ塩分浸漬試験を行った。このとき、塩水は温度 20℃、湿度 60%RH の環境下に静置し、1 週間に 1 度交換した。浸漬から、1, 3, 7 週後に割裂した断面の計 8 カ所に硝酸銀溶液 (0.1N) を噴霧して塩分浸透深さを測定し、各配合 2 回の試験の平均値を算出した。

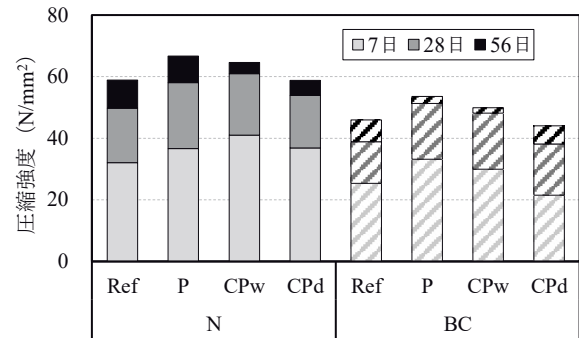


図-8 圧縮強度

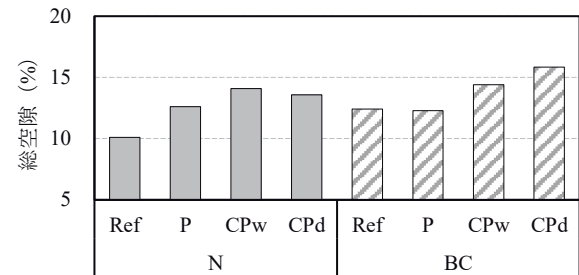


図-9 モルタルの総空隙率

4. 試験結果

4.1 圧縮強度

図-8 にモルタルの圧縮強度を示す。N の場合、材齢 28 日では再生微粉無添加の N-Ref に対して、再生微粉を添加した N-P、N-CPw、N-CPd の圧縮強度が上回り、N-CPw が最も大きかった。材齢 56 日では N-P が N-CPw を上回り、N-Ref と N-CPd は同程度であった。一方、BC の場合、いずれの材齢においても、BC-Ref に対して、BC-P と BC-CPw の圧縮強度は上回り、BC-P が最も大きかった。しかし乾式炭酸化再生微粉を用いた BC-CPd の圧縮強度は BC-Ref と同程度であった。以上のことから再生微粉中の炭酸カルシウム含有量が同程度であっても再生微粉の炭酸化方法がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響は大きいと考えられる。本検討においては湿式炭酸化を行った CPw は乾式炭酸化を行った CPd と比較して、微細な粒子が多いことから、空隙を充填し、圧縮強度が増進したと考えられる。

4.2 空隙率、細孔径分布

図-9 にモルタルの総空隙率を示す。N の場合、再生微粉の種類によらず、再生微粉の添加により総空隙率は大きくなった。BC の場合、BC-Ref と比較して BC-CPw および BC-CPd の総空隙率は大きくなったが、BC-P は同程度となった。再生微粉を添加時に空隙率が増加するのは、試験体中から細骨材を取り除けなかったことによる影響と考えられ、細骨材に比べて再生微粉の空隙率が著しく大きいことが要因であると考えられる。一方、BC-P が BC-Ref と同程度だったのは、P は炭酸化処理時間が極端に短く、

図-3 より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存していると推察され、この $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が GGBS の刺激剤として作用し、反応を促進させたことにより、生成物が空隙を充填し、全体の空隙率が抑えられたと推察される。

図-10 に N 配合の細孔径分布を示す。N-Ref では細孔径のピークが 110nm 程度であるのに対し、再生微粉を添加した配合では 70~110nm 程度の細孔容積が増加し、若干ではあるがピークが小径側にシフトすることが確認された。これは元々 110nm 程度付近に存在する空隙に対し、再生微粉が充填されることで、空隙が緻密になったためだと推察される。また、図-6 で示した再生微粉の細孔径のピークである 1000nm 前後の細孔容積の増加が確認された。

図-11 に BC 配合の細孔径分布を示す。BC-Ref では細孔径のピークが 70nm 程度であるのに対し、BC-P および BC-CPw では、50~70nm 程度の細孔容積が増加し、ピークが小径側にシフトすることが確認された。N 配合同様、再生微粉による充填の影響であると考えられる。また、BC-CPw に関しては 50nm 以下の空隙が増加した。BC-CPd では、50nm 以下の細孔容積が著しく増加し、BC-Ref のピークである 70nm 程度の細孔容積が減少した。原因についてはさらなる検討が必要である。

4.3 透気係数

図-12 にモルタルの透気係数を示す。N、BC 共に再生微粉の添加により透気係数の改善が確認され、CPw を使用した際に最も小さくなった。一方で CPd を使用した際は改善度合いが小さかった。これは微粉自体の粒子が大きいため空隙を充填できなかったことや、連続空隙が比較的多く存在している可能性があると考えられる。

4.4 透水量

図-13 にモルタルの透水量を示す。透気係数同様、N、BC 共に再生微粉の添加により透水量は減少し、P 使用時に最も少なく、次いで CPw、CPd となった。CPd 使用時の透水量が P や CPw を使用した際と比べて大きくなったのは、4.3 で述べたように CPd 使用時は連続空隙が比較的多いため、透水しやすくなったと推察される。一方で、P および CPw 使用時に、透気係数は CPw、透水量は P 使用時の方が小さくなった要因としては、空気と水分の移動メカニズムの違いが関係していると考えられる。澁谷らによると、空気の移動は空隙の径、量、連続性に影響され、一方で水分の移動は空隙ネットワークの複雑さに影響され、両者には差異があることを指摘している⁶⁾。本検討においては、P 使用時は複雑な空隙構造を有していることから透水量は小さくなり、CPw 使用時は連続性のない空隙を有していることから透気係数

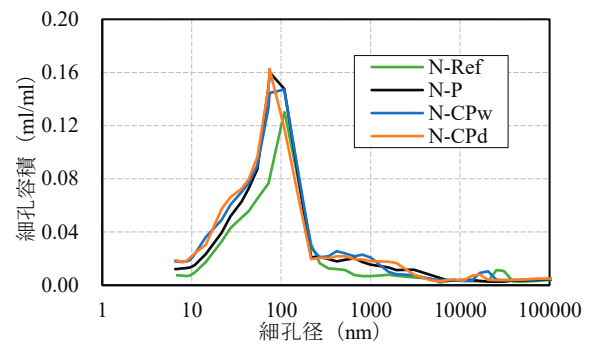


図-10 細孔径分布 (N)

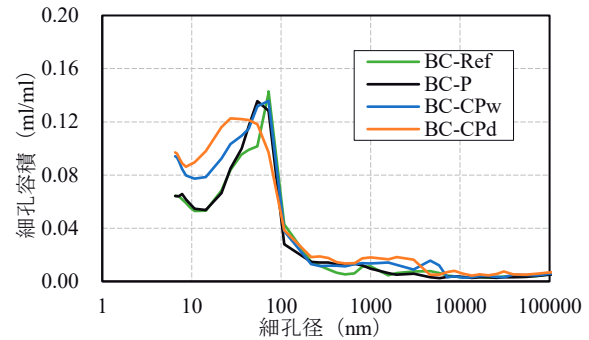


図-11 細孔径分布 (BC)

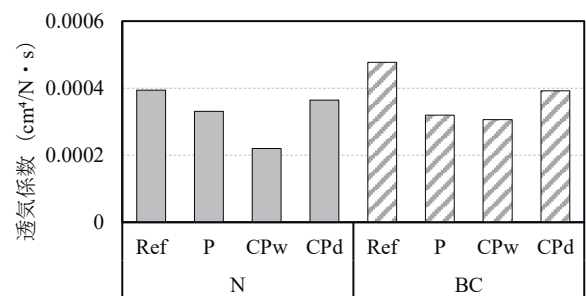


図-12 透気係数

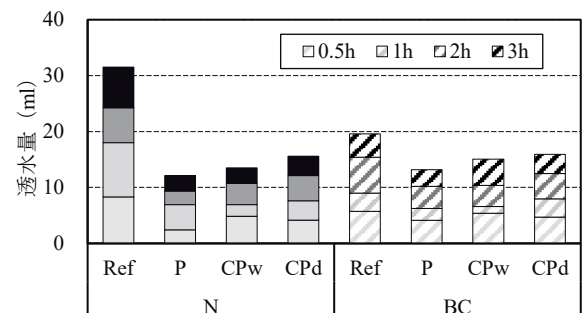


図-13 透水量

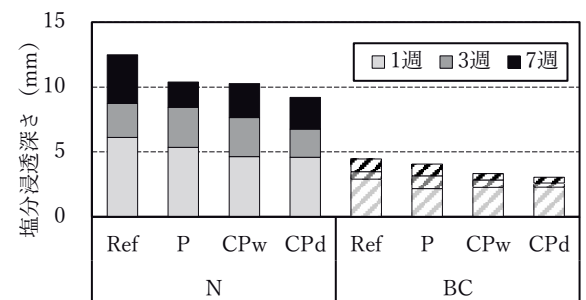


図-14 塩分浸透深さ

が小さくなったと考えられるが、これについてはさ

らなる検討が必要である。

4.5 塩分浸透深さ

図-14 にモルタルの塩分浸透深さを示す。セメント種によらず、再生微粉の添加によって塩分浸透深さは小さくなり、CPd が最も小さくなった。また、N 配合と比較すると BC 配合の塩分浸透深さは大幅に小さくなったことから、GGBS の使用による高い塩分遮蔽性能が確認された。塩分浸透深さと透水量で異なる傾向が見られたことを受け、空隙構造との関係に着目した。7 週の塩分浸透深さと、総空隙率に対する 50nm 以上の空隙の割合の関係を図-15 に示す。ここでは、空隙構造と塩分浸透深さとの関連性を明確に捉えるために、50nm 以上の空隙率の絶対値ではなく、総空隙率に対する割合を用いた。結果より、50nm 以上の空隙率の割合と塩分浸透深さの関係には高い相関が認められる。これは既往の文献⁷⁾とも合致しており、塩分の浸透挙動については 50nm 以上の比較的大きな空隙が支配的であることが示唆される。

5. まとめ

本研究では、異なる方法で炭酸化した再生微粉の使用がモルタルの圧縮強度や耐久性、細孔径分布などに与える影響を検討した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 再生微粉を湿式または乾式炭酸化することにより、CO₂ を十分に固定可能である。
- (2) 再生微粉を湿式炭酸化することで、細かい粒子の増加が確認された。また、総空隙率は減少し、細孔径は小径側にシフトした。
- (3) 湿式炭酸化再生微粉の添加によりモルタルの圧縮強度は向上した。乾式炭酸化再生微粉を使用した場合は、無添加の場合と同程度であった。
- (4) 再生微粉の添加によって、細孔径のピークが小径側にシフトした。これは再生微粉によって空隙が充填されたためだと考えられる。
- (5) 再生微粉の添加によって、透気係数、透水量は改善され、湿式製造の再生微粉および、湿式炭酸化再生微粉使用時の改善度合いが大きかった。
- (6) 再生微粉の添加によって、塩分浸透深さは小さくなり、乾式炭酸化再生微粉を用いたときが一番小さかった。これは 50nm 以上の空隙率の割合が減少したためであると考えられる。

謝辞

本成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP21023）を

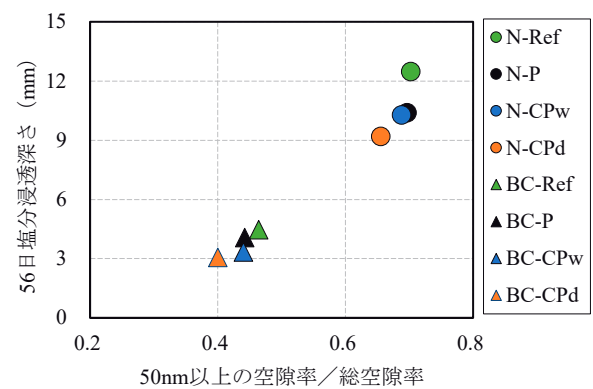


図-15 塩分浸透深さと空隙率の関係

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ものです。関係各位に感謝いたします。

また、本研究に用いたデータの一部は、2024 年度に芝浦工業大学を卒業された須藤涼氏によるものであり、貴重なデータをご提供いただきましたことに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 取達剛，森泰一郎，小島正朗：革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術および品質評価技術の開発，コンクリートテクノ，Vol.42，No.1，pp.58-64，2023.1
- 2) 澁谷和俊ほか：再生路盤材の需給バランスの予測，土木学会第 63 回年次学術講演会，pp.131-132，2008
- 3) P. Shen, et al. : Phase assemblance evolution during wet carbonation of recycled concrete fines, Cement and Concrete Research, 154, 106733, 2022
- 4) 門田浩史，池尾陽作ほか：炭酸化方法の異なる再生微粉の性状ならびに再生微粉の添加がセメントモルタルの物理性状に与える影響，セメント・コンクリート論文集，Vol.78，pp466-473，2024
- 5) 阿武稔也ほか：セメントスラリーを利用したコンクリートへの CO₂ 固定化技術に関する基礎的検討，日本建築学会構造系論文集，Vol.88，No.803，pp.38-46，2023
- 6) 澁谷亜香里，伊代田岳史：物質移動試験に基づくセメント硬化体の空隙ネットワークの理解，コンクリート工学年次論文集，Vol.43，No.1，pp335-340，2021
- 7) セメント協会：わかりやすいセメント科学，セメント協会，pp.95，2014