2009年度日本建築学会
関東支部研究報告集

各種セメントを用いたモルタルの炭酸化処理による二酸化炭素固定量の把握と改質粒子作製の基礎的検討

1.材料施工－15.地球環境・資源
環境負荷，微粉，二酸化炭素固定化，改質，混和材料

正会員 ○ 吉岡智博[*1]　正会員 田村雅紀[*2]

1. はじめに

地球温暖化の問題を背景として，温暖効果ガス排出量の削減が世界的に求められている。わが国では2008～2012年の間に1990年度比で温室効果ガス6種の排出量を6%削減することが京都議定書で義務付けられているが，2007年の温室効果ガス排出量は1990年度比で8.7%上回る結果となり，目標達成が危ぶまれている[1]。一方，2004年における建設業からの産業廃棄物量は全体の約18.5%を占めており，前年度より106.8万t増加した[2]。今後，高度経済成長期に建設された建築物が更新時期を迎えるため，今後も増えていくと推測されるため，最終処分場の残余量や，資源の枯渇などが懸念されている[3]。

本研究では二酸化炭素の固定化による二酸化炭素排出量の削減と，破砕時に発生する微粒分の混和材としての利用用途の拡大を目的とし，モルタルを用いて示差熱熱重量分析装置によって水和物の生成量や二酸化炭素の固定量について定量分析を行い，強度特性と水和物の関係性，二酸化炭素固定量の把握，炭酸化させることによりセメントペースト部の密度等の物性の変化などを検討し，混和材料として利用出来るかを検討していく。

2. 実験方法

2.1 使用材料

表1に本研究の調合要因を，表2に使用材料を，表3に計画調合を示す。本研究ではセメントに普通ポルトランドセメント，中庸熱ポルトランドセメント，高炉セメントB種，フライアッシュセメントB種を用いた。細骨材については，セメントペースト部分の評価を行うため大井川産砕砂を使用し，使用量を一定とした。これらをパンミキサーを用いて練り混ぜ，試料を採取後，材齢1日まで封缶養生を行い，強度試験用の試験体のみ脱型し，材齢91日まで水中養生を行い，残りは封缶養生を継続した。また，本研究ではカルシウム量の把握が重要だと思われるので蛍光X線分析器を用いて成分分析を行った結果を表4に示す。

表1　調合要因

水セメント比 [%]	40 , 55 , 70	
混和剤	SP8HU , ポゾリス(No,70)	
養生条件	水中養生 , 封缶養生	
	温度 [℃]	20±2℃
	湿度 [%]	60±5%

表2　使用材料

種類	記号	材料名
セメント	N	普通ポルトランドセメント (密度ρ=3.16[g/cm3])
	M	中庸熱ポルトランドセメント (密度ρ=3.21[g/cm3])
	BB	高炉セメントB種 (密度ρ=3.04[g/cm3])
	FB	フライアッシュセメントB種 (密度ρ=3.025[g/cm3])
細骨材	－	大井川産砕砂(表乾密度ρ=2.58[gcm3])

2.2 試験方法

(1) モルタルの圧縮強度試験

JIS A 1132に准じ，サミット缶にモルタルを打設後，材齢1日まで封缶養生を行い，脱型後材齢91日まで水中養生を行い，JIS A 1108に准じて圧縮試験を行った。また，セメントが水と反応し生成される水酸化カルシウム及び，ケイ酸カルシウム水和物はコンクリートの強度に影響を及ぼすと言われている。また，前述した通り，これらは二酸化炭素と反応し，固定する成分でもあるので，圧縮試験が終了した試験体について，圧縮試験機で割裂し，モルタルの中心部から試料を採取し，示差熱熱重量分析装置を用いて定量分析を行い，関係性を検討した。

(2) 示差熱熱重量装置(TG-DTA)による空隙構造の把握

図1に空隙構造の概念図を，写真1にセメント種ごとにおける空隙構造の変化を示す。コンクリート内部には空気による空隙の他，水酸化カルシウム及びケイ酸カルシウム水和物内に毛細管空隙と，ゲル空隙と呼ばれる空隙が存在し，これらの空隙は強度・耐久性に影響を与えると言われている。本研究では熱分析を行うことにより，脱水した水酸基を空隙部分として強度などとの関係性を評価した。なお，本研究では自由水，水酸化カルシウム及びケイ酸カルシウム水和物間にある空隙を総称して全空隙，毛細管空隙とゲル空隙を総称して微小空隙とする。図1に示差熱熱重量分析装置による定量分析結果と，各成分の温度分布の例を示す。本研究では0～100℃付近を自由水の脱水，100～450℃付近をケイ酸カルシウム水和物の脱水，450℃～550℃付近を水酸カルシウムの脱水，550～725℃付近をアラゴナイトの脱炭酸，725～825℃付近をカルサイトの脱炭酸とし，定量分析を行った。なお，各成分量については式(1)～(5)により算出した。

$H_2O[\%]=(W_0-W_{100})/W_0\times insol.\times 100$ (1)

$C\text{-}S\text{-}H[\%]=(W_{100}-W_{450})/W_0\times insol.\times 100\times 135.165/19.003$ (2)

$Ca(OH)_2[\%]=(W_{450}-W_{550})/W_0\times insol.\times 100\times 76.081/19.003$ (3)

$CaCO_3[\%]=(W_{550}-W_{725})/W_0\times insol.\times 100\times 100.087/19.003$ (4)

$CaCO_3[\%]=(W_{725}-W_{825})/W_0\times insol.\times 100\times 100.087/19.003$ (5)

ここで，　W_0：初期重量
W_x：X℃における質量[g]

表3　計画調合

種類	W/C [%]	絶対容量[L/m3] W	C	S	混和剤使用量
N	40	247.9	196.1	555.9	C×0.2[%]
	55	281.8	162.2	555.9	125[C-100kg]
	70	305.8	138.2	555.9	-
M	40	249.6	194.4	556.0	C×0.1[%]
	55	283.5	160.5	556.0	30[C-100kg]
	70	307.3	136.7	556.0	-
BB	40	243.6	200.4	556.0	C×0.1[%]
	55	277.8	166.2	556.0	50[C-100kg]
	70	302.1	141.9	556.0	-
FB	40	243.1	200.9	556.0	C×0.1[%]
	55	277.3	166.7	556.0	30[C-100kg]
	70	301.6	142.4	556.0	-

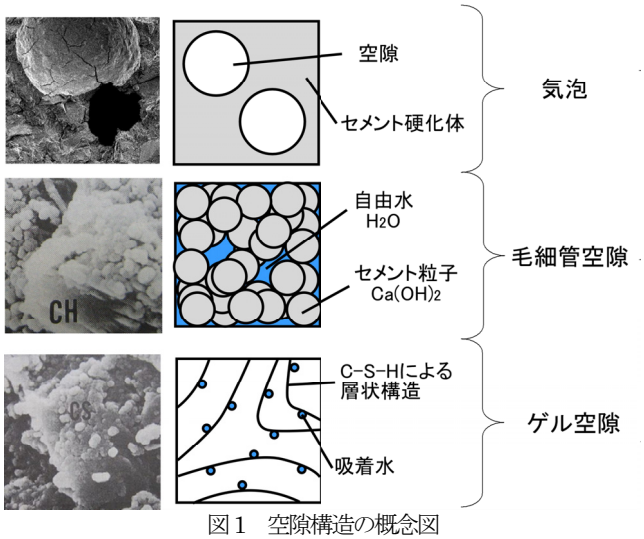
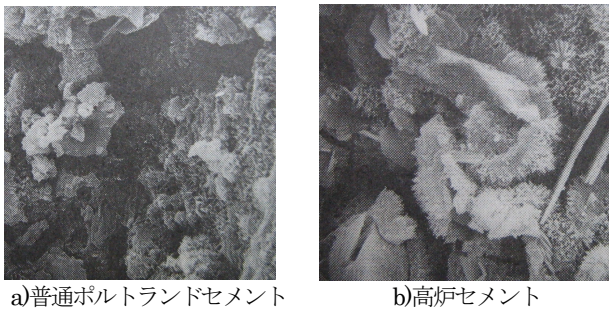


図１　空隙構造の概念図



a)普通ポルトランドセメント　　b)高炉セメント

写真１　空隙構造(材齢７日)

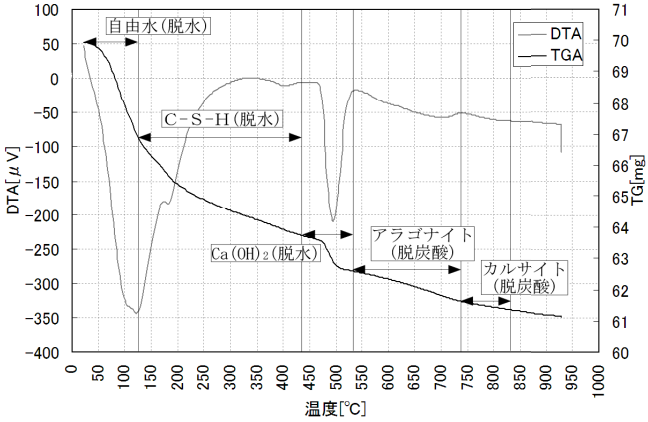


図２　分析結果と各成分の温度分布例(N40)

(3)　破砕処理

既定養生期間封缶養生した試料について，ジョークラッシャーにより 10mm 以下に破砕した後，JIS A 1102 に准じ，ふるい分け試験を行い，セメント種ごとにおける粒度分布を検討した。なお，破砕を繰り返すことにより高品質な再生骨材を採取することが出来る[5]ことから，本研究では２回ジョークラッシャーに通過させた。

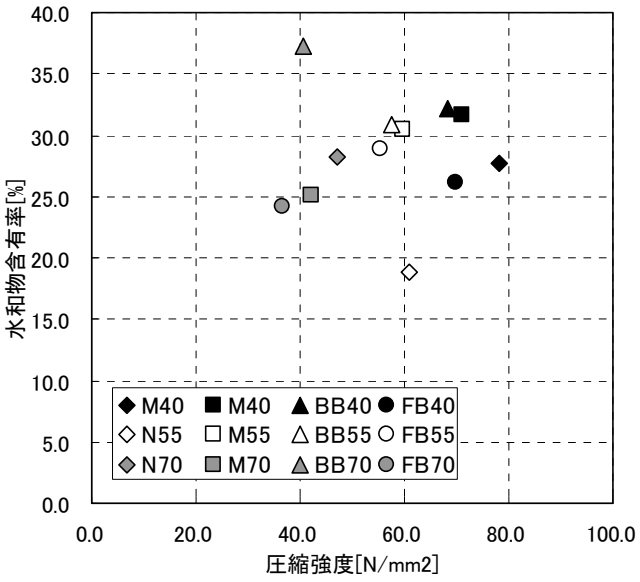
(4)　二酸化炭素固定量と微粉末の変化

二酸化炭素の固定量を確認するため，粒度 150μm 以下の試料を促進中性化試験機を用いて 20℃,60%，二酸化炭素濃度を 5%±0.2%で強制的に炭酸化させた。また，炭酸化したものとそうでないものの物性を比較するため，一部試料にアセトン処理を施し，JIS A 1104 に准じ単位容積質量を測定した後，見かけ密度を算出した。

3.　実験結果と考察

3.1　モルタルの圧縮強度と水和物の関係

図 2 に各水セメント比ごとにおける圧縮強度と各水和物の生成量とその総量を示す。フライアッシュセメント B 種のみ，水セメント比が上昇することにより，水和物の生成量が若干下がる傾向があるが，大きな関係性はなく，強度については，水セメント比と単位水量の管理が重要だということがわかった。



(水和物の生成量)= H_2O+ C-S-H+ $Ca(OH)_2$

図２　圧縮強度と水和物の生成

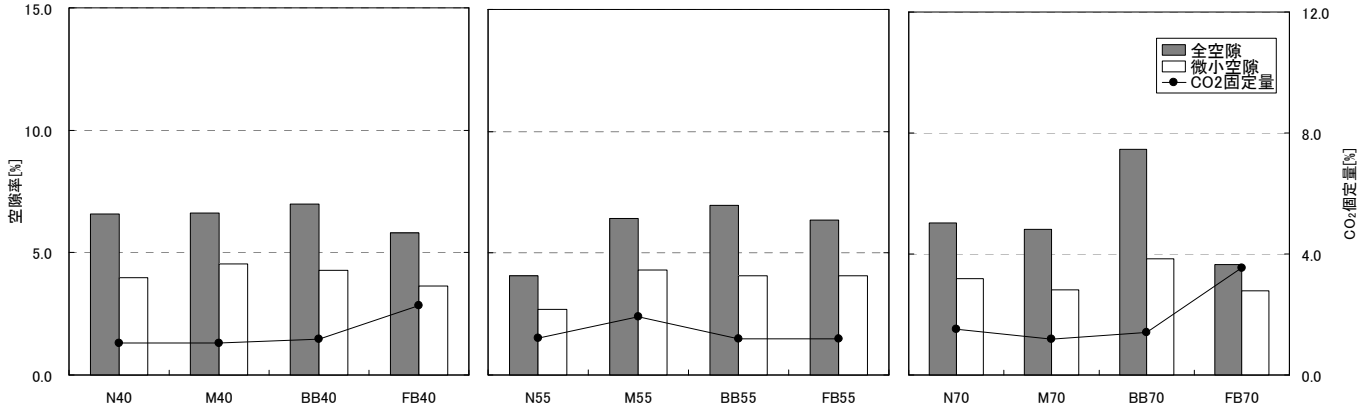
3.2　空隙構造と炭酸化

図 3 に示差熱熱重量分析装置による分析結果より算出した空隙率と二酸化炭素の固定量について示す。Nシリーズについて水セメント比に関わらず空隙量に法則性がないことがわかった。また，M,BB,FB シリーズについては水セメント比が 55%までは変化がないものの，水セメント比が 70%になると空隙量が安定しないことがわかった。N シリーズについては，エーライト量が多いことから，反応速度にバラつきがでたため，水和物の生成量に影響が出たためであると思われる。M シリーズについてはビーライト量が多いことから，元々の反応速度が遅いことにより安定して水和物が生成されたためであると思われ，BB,FB シリーズについても同様の反応をしたためであると思われる。にまた，BB70 について，全空隙が上昇しているのは，水酸化カルシウム及び，ケイ酸カルシウム水和物の生成量が多いことから，反応が早まり，モルタル内部で空隙量が増加し，自由水が空隙部分から浸透して反応せず残ってしまったためであると思われる。

二酸化炭素固定量については空隙量に関わらず，モルタル内部で生成された自由水以外の水和物の量に依存することがわかった。FB40 及び FB70 について二酸化炭素固定量が上昇しているのは，モルタル内で生成された水和物の結合が弱く，二酸化炭素と結合しやすい状態にあったためであると思われるが，今後詳しく検討していきたいと思う。

3.3　セメント種ごとにおける粒度分布の違い

図 4 に水セメント比ごとにおける粒度分布を示す。全利リーズにおいて JIS 規格の適合外となったが，N,M,BB シリーズについてセメント種ごとにおける影響は見られず，水セメント比が 40%のものについては呼び寸法が 0.3mm 以下の物が多く排出されたため，呼び寸法が 0.3mm 以上の物が割合的に少なくなってしまったが，水セメント比が 55,70%の物についてはほとんど変化が見られなか



$$(空隙量) = (W_0 - W_{100})\,(W_{100} - W_{450})\,(W_{450} - W_{550})/W_0^3 \times insol.^3 \times 100$$

$$(二酸化炭素固定量) = (W_{550} - W_{725})\,(W_{725} - W_{825})/W_0^2 \times insol.^2 \times 100$$

図3　空隙と二酸化炭素固定量の関係

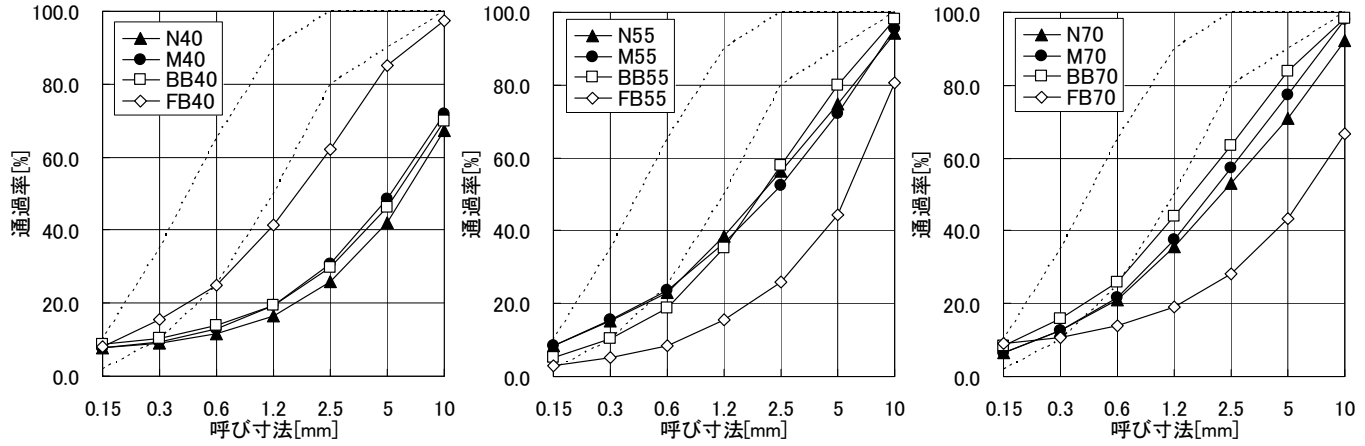
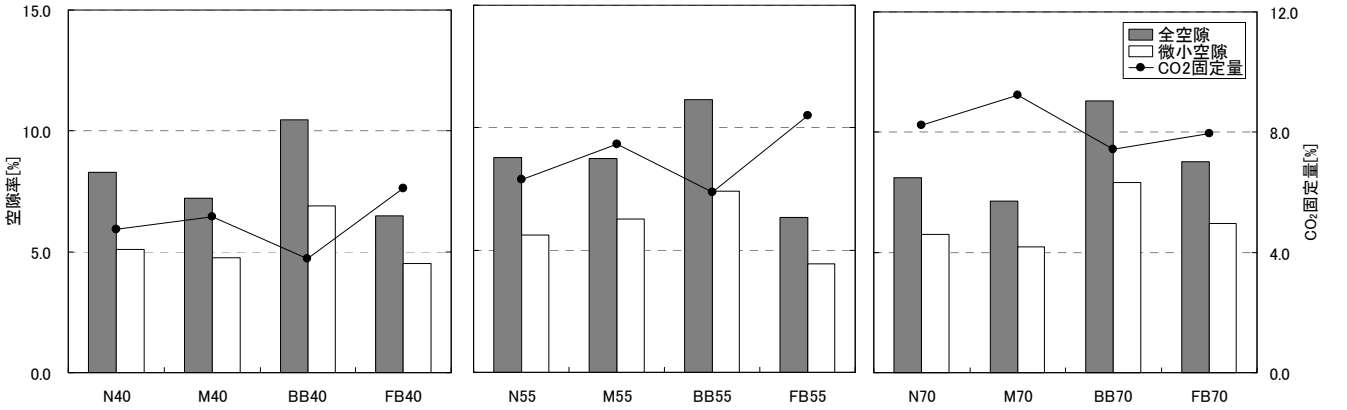


図4　水セメント比とセメント種ごとにおける粒度分布



$$(空隙量) = (W_0 - W_{100})\,(W_{100} - W_{450})\,(W_{450} - W_{550})/W_0^3 \times insol.^3 \times 100$$

$$(二酸化炭素固定量) = (W_{550} - W_{725})\,(W_{725} - W_{825})/W_0^2 \times insol.^2 \times 100$$

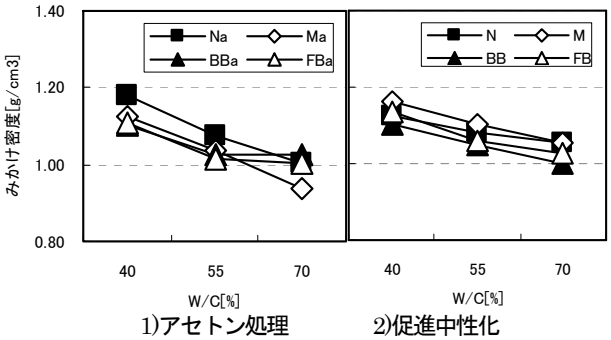
図5　促進中性化試験機による空隙と二酸化炭素固定量

った。これは，水セメント比が一定以上低くなるとモルタル内部のり，破砕時にセメントペースト部分と共に骨材が破砕されてしまうが，水セメント比が一定以上ならば，骨材のセメント付着量が小さくなり，破砕時に骨材から剥離しやすくなり，骨材を回収しやすくなるためであると思われる。FB シリーズについては水セメント比が 40%のものについては全シリーズ中もっとも大きい粒度曲線となっているが，水セメント比が 55,70%のものについては最も小さな粒度曲線となっている。これは，水セメント比が一定以上ならばセメントペースト量が多くなり，骨材のセメント付着量が大きくなセメント間の結合が強くなり，破砕時にはセメントペースト塊が粉黛にならず採取できるが，水セメント比が一定以下になることにより，セメントペースト部の結合が弱くなり，破砕時にセメントペースト塊が破砕され，粉黛になってしまうためであると思われる。

3.4　促進中性化試験機による二酸化炭素固定量と密度

図 5 に促進中性化試験機を用いて強制的に炭酸化させた微粒分

の二酸化炭素固定量と空隙率の変化を，図 6 にアセトン処理を施した微粒分の見かけ密度と炭酸化させた微粒分の見かけ密度を示す。各水セメント比ごとにおける空隙量に変化は見られなかったが，二酸化炭素固定量については，水セメント比が上がるにつれて増大した。また，材齢 91 日における示差熱の結果と比較すると，空隙量，つまりは水和物量も増大した。これは，促進中性化試験機内における湿度を 60%に保ったため，未反応のカルシウム(クリンカー鋼)が湿気による水分と反応し，水和物を生成したためであると思われる。見かけ密度については炭酸化させることにより，密度が大きくなることはなかったが，アセトン処理を施した物と比べ，密度が水セメント比に対して直線的になった。これは，炭酸化させることにより，水和物と炭酸カルシウムが混合した物が，炭酸カルシウムのみになっていくためであると思われる。



1)アセトン処理　　2)促進中性化

図 6　水セメント比ごとにおける見かけ密度

3.5　二酸化炭素が固定化した改質粒子の基礎的物性の評価

コンクリート塊の微粉末は，様々な種類のセメントで構成されるが，材齢，暴露環境，原コンクリートの水セメント比等により，解体後，粉砕化されて回収された微粉末の物理化学的性質は，多様であり，そのキャラクターの把握も実際には更に複雑になる。

一方で，上述のようにセメントによる炭酸化は，もともとのクリンカーの鉱物組成，生成した水和物の種類と大きさ，更には自由水が生じる蒸発性水分が存在するような空隙構成，また毛細管空隙，またそれ以下のゲル空隙により構成される非蒸発性水分が含まれるような空隙構造，それらのバランスにより，炭酸化する重量比も大きくかわる。

ここでは，上記のセメント硬化体を粒度ごとに分級し，原モルタルの水和特性，化学組成等を分析した上で，二酸化炭素固定量を熱分析により評価し，改質微粉末として，特に乾燥収縮性状に及ぼす影響を評価する。その方法は，図 7 に促進中性化試験機を用いて強制的に炭酸化させた微粒分の影響により生じるモルタル硬化体の水分逸散量への影響を概念図としてしめし，その下に，微粉種類（石灰石微粉，砂岩系微粉，再生微粉）を 3 種類，微粉量は例として 2 種類（L3, L9）区分してその長さ変化率と重量減少量の差分を水分逸散量として置き換えたグラフである。ここで，蒸発性水分の多い空隙が形成されている時，最初に水分逸散量が増大し，その後，非蒸発性水分を含む，毛細管空隙程度の微細な空隙の水分が乾燥による圧力変化を受けて，空隙が収縮する方向にはたらき，やがて長さ変化に影響を及ぼすようになると考えられる。

現在，材齢に応じた同履歴を測定中である。なお，これまでの測定により，炭酸化で，セメント種及び水セメント比ごとに密度が安定し，セメント種及び水セメント比が同一ならば炭酸化により，水分を介す処理などをすることで二酸化炭素の固定量を増加させられることが期待でき，将来的には二酸化炭素の削減に貢献できることが期待される。

4.　結論

本研究の結論は以下の通りである。

(1)　強度と水和物の関係性は低く，強度を発現させるためには，水セメント比及び単位水量の低減が重要である。

(2)　空隙構造の変化について，エーライトを多く含むものは水酸化カルシウムの生成量が多いものの，空隙が安定せず，ビーライトを多く含むものは強度発現が遅いものの，空隙量が安定する。また，水セメント比が一定以上高くなることにより，空隙量が安定しなくなる。

(3)　N,M,BB について水セメント比が一定以上で破砕方法が一緒ならば，粒度曲線に大きな影響を与えない。FB については水セメント比が一定以上ならば他のセメントと比べて 0.15mm 以上のセメントペースト塊を採取することが可能である。

(4)　炭酸化させることにより，密度は上昇しないものの，セメント種ごとに水セメント比に依存性のある安定した密度が発現する。

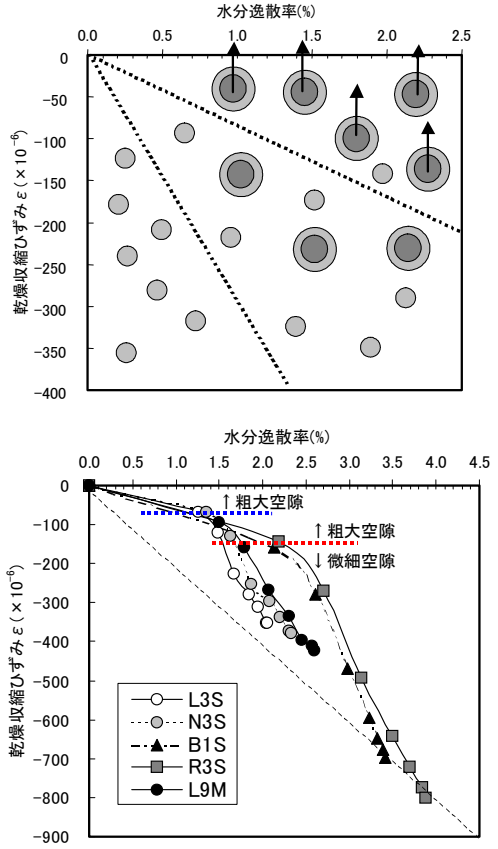


図 7 水分逸散量概念図と微粉量の違いによる収縮への影響

参考文献

1) 環境省ホームページ,http://www.env.go.jp/ 2008
2) 環境統計集ホームページ,
http://www.env.go.jp/doc/toukei/index.html
3) 国土交通省ホームページ,http://www.mlit.go.jp/
4) 社団法人セメント協会「C&C エンサイクロエンスドペディア[セメント・コンクリート化学の基礎解説]」,pp.20,21,30,31,42～46,168～173,1996
5) 日本技術士会北海道支部,「コンサルタンツ北海道第 106 号」,pp.13~19,2005
6) 黒田泰弘,菊地俊文,「解体コンクリートによる二酸化炭素の固定」,コンクリート工学論文集第 20 巻第 1 号,pp15~22,2009

*1　工学院大学建築学科建築学コース専攻 4 年
*2　工学院大学建築年デザイン学科准教授・博士(工学)