

炭酸化混和材の低 CO₂ 濃度下での炭酸化挙動に関する一考察
ー革新的カーボンネガティブコンクリートの実現に向けた研究開発ー

デンカ (株) 正会員 〇森 泰一郎
デンカ (株) 安田 僚介
デンカ (株) 宇城 将貴

1. 目的

近年、カーボンリサイクル技術として、炭酸化反応によるコンクリートへの CO₂ 固定が大きな注目を集めている。これよりも前、 γ -2CaO・SiO₂ (以下、 γ -C₂S) を主成分とする炭酸化混和材をセメントの一部に置換したコンクリートを高濃度の CO₂ 環境下で強制的に炭酸化養生することで、無置換のものと同等以上の強度や空隙率を確保しつつ、大量の CO₂ をコンクリートに固定できることを明らかにしてきた^{1), 2)}。このような中、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) に 2 兆円規模の「グリーンイノベーション (GI) 基金」が造成され、筆者らも革新的カーボンネガティブコンクリートプロジェクトの一員として、研究開発を進めている³⁾。本検討では低濃度 CO₂ での炭酸化混和材の炭酸化挙動を明らかにするべく、炭酸化混和材の置換率を変化させ、JIS A 1153 に準じて作製したセメント硬化体を対象に実験及び考察を加えた。

2. 実験概要

使用材料を表-1 に示す。セメントペースト硬化体の配合は、セメントと炭酸化混和材を質量比 1 : 0 (略記号 L0)、0.8 : 0.2 (同 L20)、0.5 : 0.5 (同 L50) でそれぞれ混合させ、水粉体比 (W/C+L) は 0.48 とした。JIS R 5201 に準じて混練後、5×5×5cm の角柱供試体を作製した。但し、ブリーディングの影響を排除するべく、混練から 1 時間おきに再練りする操作を繰り返し行ったうえで打ち込みを実施した。打ち込み後、材齢 1 日で脱型し、図-1 に示すように開放面を除いた残り 5 面をアルミテープでシーリングした。その後、JIS A1153 に規定される促進中性化 (温度 20℃、相対湿度 60%、CO₂ 濃度 5%) の条件下、7 日又は 28 日の間、炭酸化養生を行った。その後、厚み 1cm で試料を切断し、開放された面を表層部、底にあたる面を中心部とした。切断後の試料は、全量粉碎のうえでアセトンにより水和停止を行った。

表-1 使用材料		
材料	記号	摘要
水	W	新潟県糸魚川市上水
セメント	C	普通ポルトランドセメント：密度 3.16g/cm ³ ，比表面積 3,310cm ² /g
炭酸化混和材	L	主成分：タキカルシウムシリケート γ 相，密度 3.05g/cm ³ ，ブレン比表面積 2,700cm ² /g

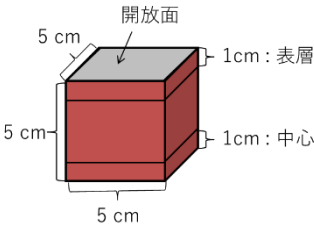


図-1 ペースト硬化体試料の作製方法

各部位を対象に無機炭素分析 (クーロメータ) の手法⁴⁾ を用いて CO₂ 吸収率を計測し、セメントに含まれる少量混合成分としての石灰石に由来する CO₂ 分を補正して CO₂ 固定率を算定した。さらに、粉末 XRD より炭酸化後の生成相、また、水銀圧入式ポロシメータにて空隙径分布を計測した。

3. 実験結果と考察

図-2 に、炭酸化混和材の置換率に伴う部位、及び炭酸化日数別に見た CO₂ 固定率を示す。表層部を見ると、炭酸化 7 日の CO₂ 固定率は、炭酸化混和材の置換率増加に伴い減少していた。一方、炭酸化 28 日目になると、L20 と L50 の CO₂ 固定率は L0 のそれとほぼ同等となった。次に中心部を見ると、炭酸化 7 日の時点では CO₂ 固定率に与える炭酸化混和材の置換率効果は認められなかった。しかし、炭酸化 28 日目でも L0 の CO₂ 固定率は炭酸化 7 日時と同等であったが、炭酸化混和材で置換させると CO₂ 固定率は向上していた。

図-3 に、部位別に見た炭酸化にともなう生成相の変化を示す。表層部を見ると、炭酸化 7 日から 28 日に

キーワード 炭酸化混和材、 γ -C₂S、低濃度 CO₂、CO₂ 固定率、XRD、空隙径分布
連絡先 〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209 デンカ (株) 青海工場 青海サステナビリティ推進部 TEL025-562-6314

かけてセメント水和物であるポルトランドイト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは消失し、代わってカルサイト CaCO_3 が同定された。加えて L50 ではカルサイトの多形であるバテライトも同定され、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ のピーク減少も見られた。他方、中心部では炭酸化 7 日から 28 日にかけてポルトランドイト量に変化はないが、L20 と L50 では $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ のピークがわずかに減少してカルサイト量が増加していた。

図-4 に部位別の細孔径分布を示す。部位に依らず炭酸化混和材の置換率増加につれて積算空隙率は大きくなる傾向を示し、いずれも空隙径の範囲が $10\sim 30\ \mu\text{m}$ にある空隙率の占める割合が多かった。また、表層部と中心部で積算空隙率を比較すると、炭酸化混和材の置換有無に依らず前者は後者に比べて小さかった。炭酸化混和材の主成分 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は非水硬性を示すも CO_2 と反応する。水セメント (W/C) 比は、L0 が 0.48 であるのに対し、L20 で 0.60、L50 で 0.96 となる。結果、炭酸化混和材を置換した系では $10\ \mu\text{m}$ 以上の連続空隙が増加し、低濃度 CO_2 下でも CO_2 拡散経路の確保、かつ炭酸化による CO_2 固定化から炭酸カルシウム生成が促進されたものと推察される。

4. まとめ

低濃度 CO_2 下での炭酸化挙動を把握するべく、促進中性化試験条件下で炭酸化混和材を置換率変えて作製したセメント硬化体を調査した結果、次の点が明らかになった。

- (1) 炭酸化混和材の置換率増加に従い、炭酸化 7 日から 28 日にかけて中心部での CO_2 固定率が増加する。
- (2) 炭酸化 7 日から 28 日にかけて、炭酸化混和材の置換率に依らず表層部ではポルトランドイトが消失し、代わりにカルサイトが生成する。この時、中心部では炭酸化混和材の置換率に依らずポルトランドイト量は変化しないが、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の炭酸化に由来すると思われる。

- (3) 炭酸化混和材の置換に伴い水セメント比は増加し、低濃度 CO_2 下でも内部への CO_2 拡散及び炭酸カルシウム生成が促進される。

謝辞： 本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21014) を受け、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で得られた成果である。

参考文献

- 1) 取達剛ほか： $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を混入して強制炭酸化したセメント系材料による環境負荷の低減、セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.161-167, 2009.
- 2) 宇城将貴ほか： $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の炭酸化反応における水の影響とセメント水和物が共存したときの炭酸化挙動、セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.186-191, 2014.
- 3) 取達剛ほか：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—CUCO (Carbon Utilized COConcrete) によるカーボンニュートラル社会の実現へ—、コンクリートテクノ, Vol.42, No.1, pp.58-64, 2023.
- 4) Higuchi, T., et al.: Development of a new ecological concrete with CO_2 emissions below zero, Construction and Building Materials, Vol. 67, pp.338-343, 2014.

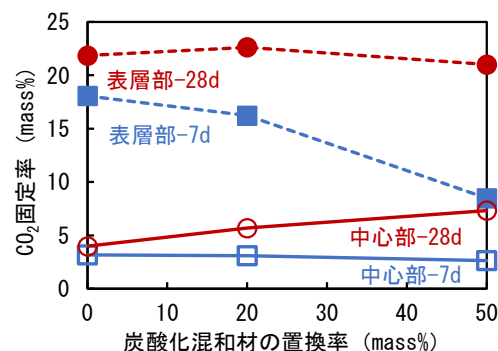
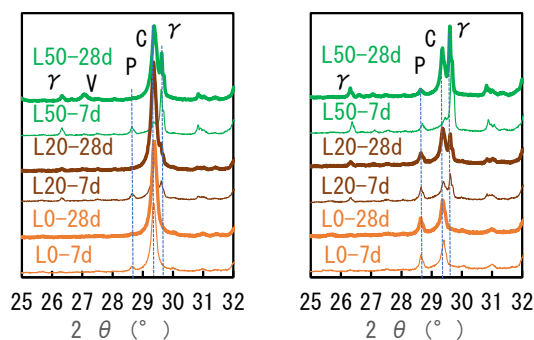


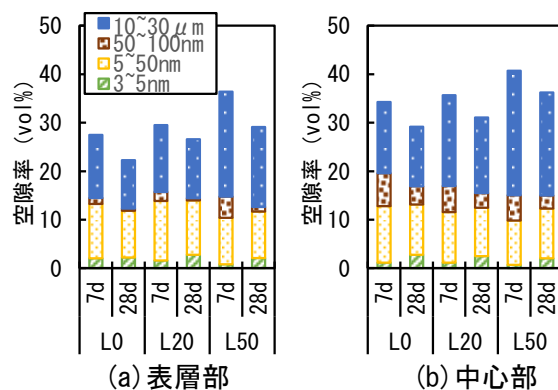
図-2 炭酸化混和材の置換率に対する CO_2 固定率



(a) 表層部 (b) 中心部

図-3 炭酸化にともなう生成相の変化

(図中記号 = γ : $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, P: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C: Calcite, V: Vaterite)



(a) 表層部 (b) 中心部

図-4 炭酸化にともなう空隙径分布の変化