

論文 乾式・湿式炭酸化処理した再生細骨材の性質及びモルタルの基礎物性に及ぼす影響

竹内 勇斗^{*1}・池尾 陽作^{*1}・門田 浩史^{*1}・片村 祥吾^{*1}

要旨：本研究では、再生細骨材を乾式と湿式の2種類の炭酸化処理でCO₂固定した骨材品質と骨材の状態の関係について評価した。また、作製した再生細骨材を用いたモルタルの性状についても評価した。その結果、炭酸化方法によって骨材品質に差が生じ、乾式では骨材試験における密度・吸水率が向上し、湿式では低下する傾向が認められた。SEM, EPMA 分析の結果、乾式炭酸化では密実な断面である様子が観察される一方、湿式炭酸化では表面に立方体状結晶が存在し、表層に薄い層を形成していることが確認された。これらの再生細骨材を用いたモルタルの強度は、再生細骨材の密度・吸水率が影響することが確認された。

キーワード：再生細骨材, 炭酸化, CO₂固定, 乾式, 湿式, 密度, 吸水率

1. はじめに

近年のSDGsの取り組みに代表されるように、気候変動対策として、日本では2050年のカーボンニュートラルの実現に向けて、2030年に2013年度比46%のCO₂削減を目指している¹⁾。セメント生産時に多量のCO₂を排出すると言われているコンクリート分野においてもCO₂排出量削減が求められている一方、コンクリート中に豊富に含まれるカルシウム成分が炭酸カルシウムとしてCO₂を固定化できるポテンシャルを有していることから、CO₂排出量を削減する研究開発やCO₂を固定化する研究開発が盛んに行われている^{2) 3)}。また、資源循環の観点においては、既存の建設物を解体した際に発生するコンクリート塊の量の割合は非常に多いため、コンクリート塊の有効活用が求められる⁴⁾。再利用方法としてコンクリートの骨材とセメントペーストを分離して再生骨材として使用する方法があるが、セメントペーストが付着したままの再生骨材では品質が普通骨材に比べ低いこと、セメントペーストを分離した高品質な再生骨材では製造時に多くのエネルギーを要すること、再生骨材製造時に副産物として発生し、セメント分を主成分とする再生微粉の利用方法がないことなどの課題があるため、多くは路盤材として使用されている⁴⁾。

これらの問題の解決策の一つとして、再生細骨材および再生微粉の炭酸化によってCO₂を固定化させる方法が

検討されている。CO₂固定のメリットとして、セメントペースト中の水酸化カルシウムが炭酸化によって炭酸カルシウムになる際にセメントペーストが緻密化し、強度が増進することも報告されている⁵⁾。再生骨材にセメントペーストが付着していても、CO₂固定によって品質を向上できれば、製造時のエネルギー消費を低減しつつ、CO₂排出量の削減および資源循環が可能となる。

本研究では、再生細骨材の品質向上を目的として再生細骨材を乾式と湿式の2種類の方法で炭酸化し、炭酸化処理が再生細骨材に及ぼす影響及び炭酸化前後の骨材品質と骨材の表面状態の関係について評価、考察した。また、炭酸化処理した再生細骨材を用いたモルタル試験を行い骨材品質とのモルタルの性質の関係を調べた。

2. 再生細骨材の炭酸化および分析

2.1 実験概要

(1) 使用材料

再生細骨材の原料として試験用に作製したコンクリートの使用材料を表-1に、コンクリートの調合とフレッシュ試験および圧縮試験結果を表-2に示す。水セメント比の異なる2種類のコンクリート(NC, HC)から乾式の自生ブラスト処理によって再生細骨材を製造した。同一条件で製造し、NCから製造された再生細骨材をNCS, HCから製造された再生細骨材をHCSとした。

表-1 コンクリートの使用材料

材料	主な物性
セメント	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm ³)
細骨材	川砂(表乾密度: 2.58g/cm ³)
粗骨材	硬質砂岩碎石(表乾密度: 2.65g/cm ³)
混和剤	高性能減水剤I種

表-2 コンクリートの調合, フレッシュ性状, 圧縮強度

名称	W/C (%)	s/a (%)	単位容積質量(kg/m ³)					フレッシュ性状		圧縮強度 [*] (N/mm ²)
			水	セメント C	細骨材	粗骨材	減水剤	空気量 (%)	スランプ (cm)	
NC	60	47.8	170	283	857	962	1.70	3.6	19.0	28.7
HC	49	46.2	170	347	805	962	2.43	3.5	17.0	47.5

※コンクリート破砕時、部材同一養生

*1 (株) 竹中工務店 技術研究所 (正会員)

表-3 試験項目

項目	方法・条件
TG-DTA	室温～1000℃（昇温速度10℃/min）
密度・吸水率	JIS A 1109準拠
真密度	気相置換法
X線回折	X線源Cu-K α ， 管電圧40 kV，管電流40 mA
SEM	二次電子像（SE）
EPMA	反射電子像（BSE） カラーマッピング（Ca，Si）

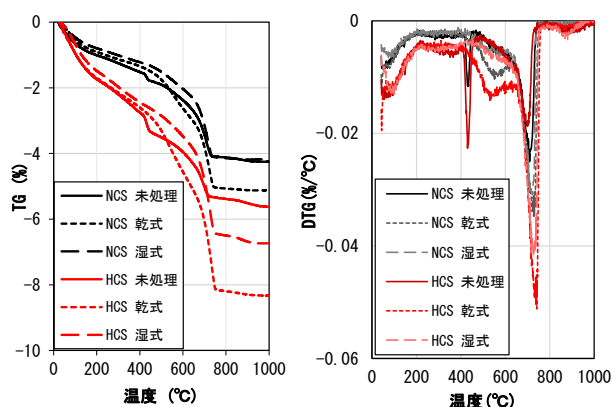


図-1 TG-DTA（左：TG，右：DTG）

(2) 炭酸化方法

炭酸化処理は乾式と湿式の2種類を行った。乾式はCO₂濃度10%，温度20℃，湿度60%の中性化促進装置内で7日間静置し，数日ごとに攪拌を行った。湿式は1800 Lの水に対し，再生細骨材60 kgを投入し，攪拌翼による機械攪拌を1時間行った。その後，攪拌を継続しながらCO₂ガスを流量100 L/minで供給し，反応槽内のpHが6.8に到達した後，直ちに反応槽下部からスラリーを排出し，フィルタープレスにより再生細骨材を回収した。今回，湿式では試料が十分攪拌され，Caが多く溶出する条件として試料の量，攪拌時間を設定した。また，本実験ではCO₂ガスの供給を酸性領域まで行うこととし，pH6.8到達までの時間はCO₂供給開始から15分程度であった。以降，乾式炭酸化処理をした再生細骨材を乾式細骨材，湿式炭酸化処理をした再生細骨材を湿式細骨材とした。

(3) 試験項目

試験項目を表-3に示す。真密度，SEM，EPMAにおいては，各種再生細骨材を0.15 mm以下，0.15～1.2 mm，1.2～5 mmの3段階に粒度分けを行い，粒度ごとに試験を行った。

2.2 結果および考察

(1) TG-DTA

TG-DTAの結果を図-1に示す。NCSとHCSどちらも未処理の再生細骨材では450℃付近に質量減少が確認された。これは水酸化カルシウムの脱水反応であり，未処

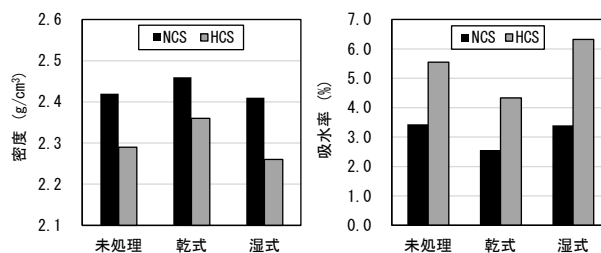


図-2 密度・吸水率（左：密度，右：吸水率）

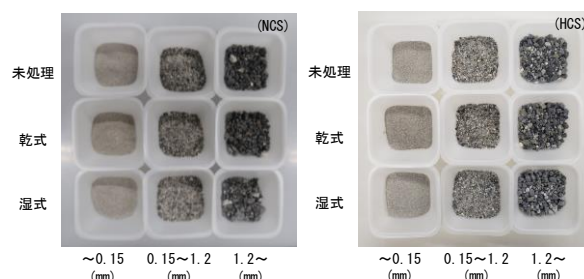


図-3 粒度ごとの再生細骨材（左：NCS，右：HCS）

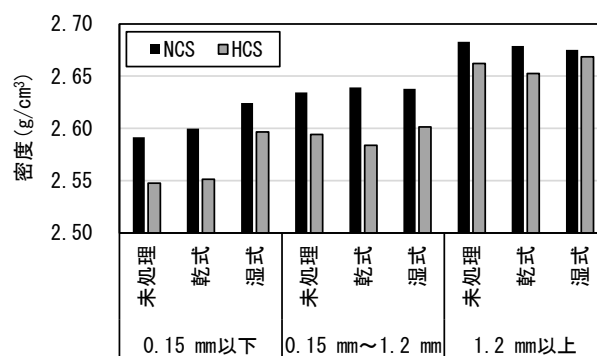
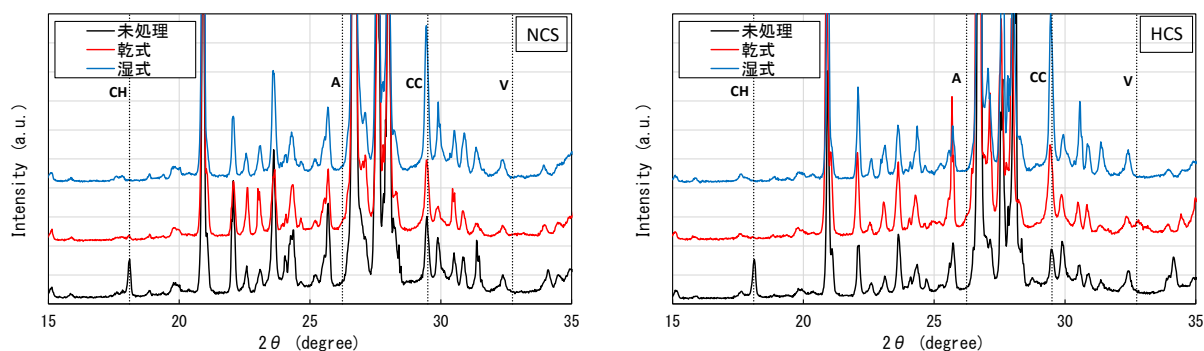


図-4 真密度

理の再生細骨材にはセメントペースト由来の水酸化カルシウムが存在していることがわかる。一方，乾式処理や湿式処理を行った再生細骨材では450℃付近の質量減少が確認されなかった。乾式細骨材では500℃付近から緩やかに質量減少を始め，700℃付近で急な質量減少となる2段階の反応が確認された。湿式細骨材では700℃付近からの急激な質量減少のみ確認された。また，未処理の再生細骨材でも700℃付近の質量減少が確認できるが，TGおよびDTGの結果から，未処理よりも乾式や湿式の方がより大きな質量減少であった。500℃付近からと700℃付近の質量減少はバテライトとカルサイトの脱炭酸反応であることから，乾式，湿式処理によって水酸化カルシウムおよびC-S-Hが炭酸化して炭酸カルシウムに変化したと考えられる⁹⁾。

(2) 密度・吸水率

JIS A 1109による試験（以降，骨材試験とする）により得られた密度・吸水率の結果を図-2に示す。NCSとHCSどちらも乾式細骨材では吸水率が減少し，密度が増加し



CH:水酸化カルシウム, CC:カルサイト, V:バテライト

図-5 X線回折パターン (左: NCS, 右: HCS)

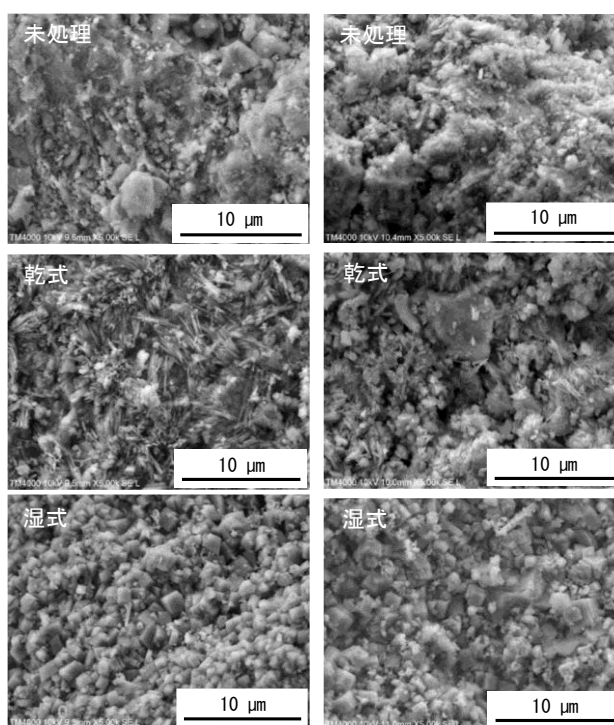
たが、湿式細骨材では吸水率が増加し、密度が減少するといった傾向が見られた。これまでの知見や既存の文献では、コンクリートやセメントペーストは炭酸化によって緻密化し密度が増すという報告がなされており⁷⁾、湿式では異なる傾向が認められた。

(3) 真密度

粒度ごとに分けた再生細骨材の外観写真を図-3に示す。粒度が小さいほどセメントペースト分が多いため白色を示し、粒度が大きいほど岩石成分が多いため黒色を示したと考えられる。未処理、乾式、湿式での違いはほとんど確認されなかった。粒度ごとに分けた再生細骨材の真密度測定結果を図-4に示す。骨材試験から得られた密度と比較すると、気相置換法で測定した密度はいずれも高い値を示し、乾式よりも湿式の方が高い傾向もあり骨材試験の結果とは大きな差が見られた。これらの違いは、骨材試験での密度が、表面の凹凸部や細孔の空間も含む「粒子密度」を見ているのであり、気相置換法での密度はそれらを含まない「真密度」を見ているからと考えられる。粒径が0.15 mm以上の場合は炭酸化による密度増加は見られないが、粒径が0.15 mm以下の場合は湿式において、特にセメントの割合の多いHCSで、顕著な密度増加が確認された。外観写真からもわかるように、セメントペーストの多さが影響したと考えられる。また、未処理、乾式、湿式のいずれも粒径が大きくなるほど密度が高くなる傾向が得られた。これは粒径が大きくなるほど骨材成分の割合が多く、セメント水和物よりも骨材の方が密度が高いためと考えられる。

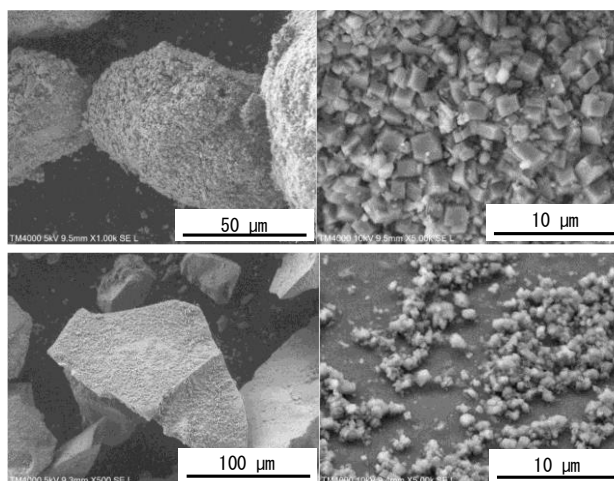
(4) X線回折

X線回折パターンを図-5に示す。水酸化カルシウム(CH)のピークは未処理でのみ確認され、乾式と湿式では確認されなかった。カルサイト(CC)のピークはすべての試料で確認され、湿式が最も高いピークとなった。バテライト(V)のピークはHCSの乾式でのみ確認された。カルサイトに比べてバテライトの生成量が少ないことから、セメントペーストの付着量が多いHCSでのみ検出され



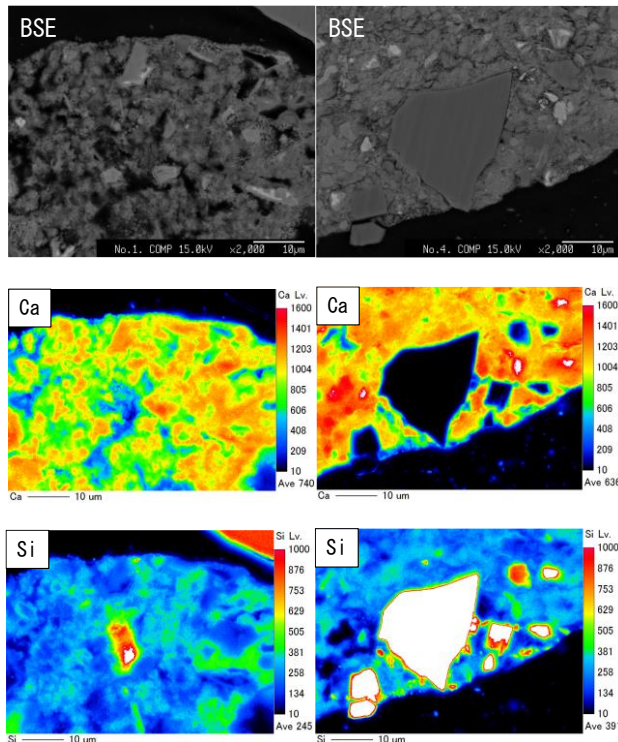
(左: 0.15 mm 以下, 右: 1.2 mm 以上)

図-6 SEM二次電子像 (HCS)

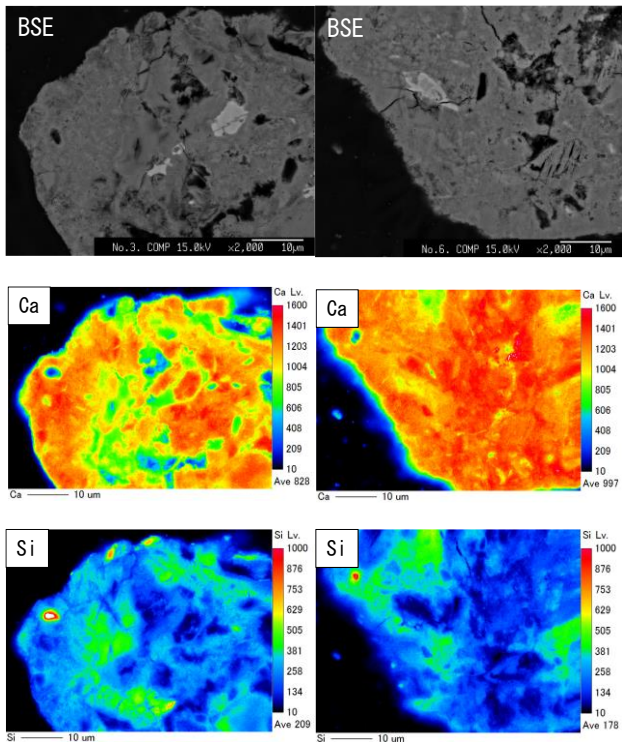


(上: セメントペースト主体, 下: 骨材成分主体)

図-7 SEM二次電子像 (NCS 湿式 0.15 mm 以下)



図－8 未処理再生細骨材の断面観察結果
(左：NCS，右：HCS)



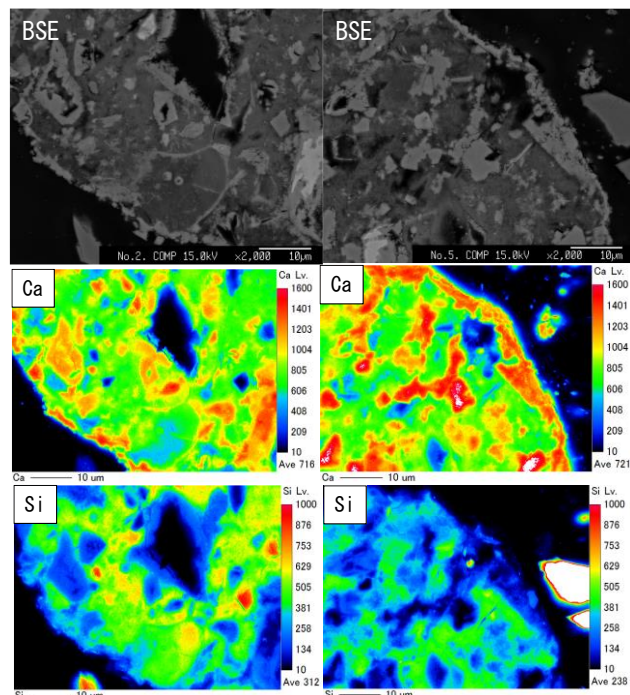
図－9 乾式細骨材の断面観察結果（左：NCS，右：HCS）

たとえられる。アラゴナイト(A)のピークはいずれも確認されなかった。

(5) 表面観察

SEM による HCS の 0.15 mm 以下および 1.2 mm 以上の再生細骨材の表面観察像を図－6 に示す。乾式細骨材からは針状結晶が確認され、湿式細骨材からは立方体状の結晶が確認された。未処理の再生細骨材表面からは特徴的な結晶が確認されなかったことから、これらの結晶は炭酸化によって生じた生成物であると考えられる。0.15 mm 以下、0.15～1.2 mm および 1.2 mm 以上のどの再生細骨材も同様であり、粒度による表面状態の違いは確認されなかった。針状と立方体状の結晶の違いは乾式と湿式の炭酸化方法の影響によるものと思われる、X 線回折の結果や既往の研究から、立方体状結晶はカルサイトであると考えられる⁸⁾。針状結晶はアラゴナイトの可能性が考えられるが、X 線回折でアラゴナイトのピークは確認できなかった。結晶の小ささや存在量の少なさによるものと考えられるが、生成した結晶については今後詳細な調査が必要である。

粒径の小さい再生細骨材は、大部分がセメントペースト主体のものと、大部分が骨材成分主体で、その周囲に少量のセメントペーストが付着したもの、またはその中間のもの大きく 3 種類が観察された。NCS の 0.15 mm 以下の湿式細骨材の表面観察像を図－7 に示す。セメントペースト主体の湿式細骨材の表面では 2 μm 程の立方



図－10 湿式細骨材の断面観察結果（左：NCS，右：HCS）

体状結晶が観察されたが、骨材成分主体の湿式細骨材では 1 μm 以下の結晶が観察された。湿式処理では、Ca イオンが一度溶液中に溶出し、炭酸化の過程で炭酸塩として再析出するメカニズムであると考えられることから、セメントペースト主体の再生細骨材周辺では豊富な Ca イオンによって結晶成長が促進されたため表面に比較的大きな結晶が生成し、骨材成分主体の再生細骨材表面で

は小さな結晶が生成したと考えられる。

(6) 断面観察

EPMA による断面観察を行った。断面観察像を図-8、図-9、図-10 に示す。反射電子像 (BSE) を比較すると、乾式細骨材は濃淡差の少ない比較的均一な断面であった。一方、湿式細骨材の表層では、未処理や乾式では確認されなかった 1 μm 程度の層が形成されていることが確認され、断面の反射電子像の濃淡差がはっきりと確認された。マッピング元素分析結果を比較すると、乾式細骨材では Ca が広範囲で比較的均一に存在しており、高い強度を示した。また、低い強度で Si も比較的均一に存在していることが確認された。一方、湿式細骨材では、表層の生成物を含む反射電子像の明るい部分で Ca の強度が高く、Ca が局在化しているのが確認された。また、Ca の強度が高い場所では Si の強度が低く、ほとんど存在しないことが確認された。図-6 に示した通り、湿式では表面の SEM 観察像で立方体状結晶が確認されており、表層の生成物はカルサイトであると考えられる。

以上の結果から、乾式炭酸化および湿式炭酸化による再生細骨材の反応メカニズムを推定した。乾式炭酸化では気相中の CO_2 が再生細骨材表面や内部で Ca イオンと反応し炭酸化することで緻密化が起こると考えられる。一方、湿式炭酸化では、再生細骨材表面および内部から Ca イオンが溶液中に溶出し、炭酸化によって再析出、結晶成長することで局在化や粒子表面での層の形成が起こると考えられる。したがって、これらの表層や内部構造の変化によって、密度・吸水率の値に差が生じたと考えられ、湿式処理における骨材試験での密度の低下は、この表層に生成した比較的大きな結晶によって比表面積および空隙が増加したためと推測される。

3. モルタル実験

3.1 実験概要

(1) 使用材料、モルタルの調合

モルタルの使用材料を表-4 に、モルタルの調合を表-5 に示す。細骨材には NCS および HCS の未処理、乾式、湿式の再生細骨材を使用した。

(2) 試験項目

試験項目を表-6 に示す。圧縮強度試験体は材齢 1 日で脱型後、試験材齢まで標準養生を行った。乾燥収縮試験体は材齢 1 日で脱型後、材齢 1 週まで標準養生を行った。材齢 1 週に基長を測定し、以後 20°C60%RH 恒温恒湿室環境下において測定を実施した。

3.2 結果および考察

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状を表-7 に示す。いずれの再生細骨材を使用しても、フロー値に大きな差は見られなかった。

表-4 モルタルの使用材料

使用材料		備考
セメント	C	普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm^3)
再生細骨材 S	NCS	未処理: 絶乾密度 2.42 g/cm^3 , 表乾密度 2.50 g/cm^3
		乾式: 絶乾密度 2.46 g/cm^3 , 表乾密度 2.52 g/cm^3
		湿式: 絶乾密度 2.41 g/cm^3 , 表乾密度 2.49 g/cm^3
	HCS	未処理: 絶乾密度 2.29 g/cm^3 , 表乾密度 2.42 g/cm^3
		乾式: 絶乾密度 2.36 g/cm^3 , 表乾密度 2.46 g/cm^3
		湿式: 絶乾密度 2.26 g/cm^3 , 表乾密度 2.40 g/cm^3
混和剤	AE剤	

表-5 モルタルの調合

再生細骨材	炭酸化処理	W/C (%)	S/C	kg/m ³		
				W	C	S
NCS	未処理	50	1.7	317	635	1079
	乾式			319	637	1083
	湿式			317	634	1077
HCS	未処理			313	625	1063
	乾式			315	630	1071
	湿式			312	623	1059

表-6 試験項目

試験項目	方法	試験体
フロー値	JIS R 5201 準拠	—
圧縮強度	JIS A 1108 準拠	($\phi 50 \times 100 \text{ mm}$)
乾燥収縮	JIS A 1129 準拠	($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$)

表-7 フレッシュ性状

再生細骨材	炭酸化処理	フロー(mm)		空気量(%)
		0打平均	15打平均	
NCS	未処理	121	215	4.5
	乾式	122	211	5.0
	湿式	119	230	4.6
HCS	未処理	140	232	5.9
	乾式	131	221	4.8
	湿式	122	224	5.8

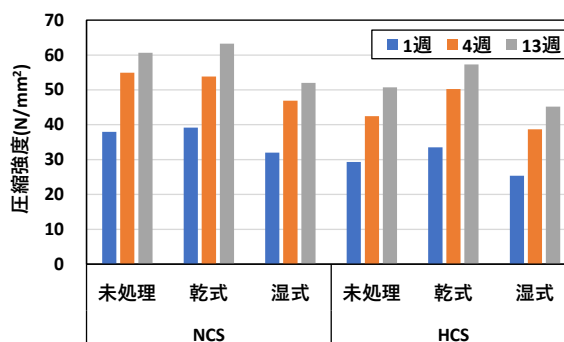


図-11 圧縮強度

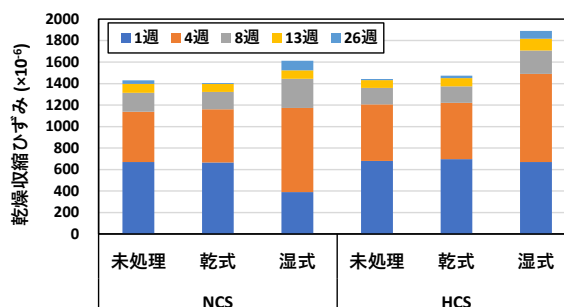


図-12 乾燥収縮

また、空気量においても違いは確認されなかった。

(2) 圧縮強度

圧縮強度試験結果を図-11 に示す。各材齢において HCS よりも NCS を用いたモルタルの方が、圧縮強度が高くなる傾向が確認された。HCS は NCS に比べセメントペーストが付着しており吸水率が高いことから圧縮強度が低くなったと考えられる。NCS と HCS どちらにおいても未処理の再生細骨材よりも乾式細骨材を使用したモルタルの方が圧縮強度は高く、湿式細骨材を使用した場合は未処理を使用したモルタルよりも圧縮強度が低くなる傾向が認められた。これは、図-2 で示した骨材試験での密度の結果が圧縮強度に反映されていると考えられる。

(3) 乾燥収縮

乾燥収縮を図-12 に示す。未処理と乾式の再生細骨材では大きな差がなかったが、湿式細骨材を用いた場合はやや収縮が大きくなる傾向が認められた。湿式細骨材の吸水率が高いことが影響した可能性があるが、未処理と乾式で吸水率の差があるにもかかわらず乾燥収縮に大きな差がないことから、再生細骨材の吸水率の影響だけではないと考えられる。原因については今後検討の必要がある。

4. まとめ

本研究では、再生細骨材を乾式と湿式の2種類の方法で炭酸化し、再生細骨材の骨材品質と表面状態について調査した。また、それらの再生細骨材を使用してモルタルを作製して評価した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 骨材試験における密度・吸水率は未処理の再生細骨材と比較して乾式では向上したが湿式では低下した。一方、気相置換法で測定した再生細骨材の真密度は乾式よりも湿式の方がやや高い傾向が認められた。
- (2) 炭酸化処理した再生細骨材の断面観察から、乾式では Ca が内部で比較的均一に分布していることが確認された。湿式では内部の Ca の分布に偏りが生じ、カルサイトと考えられる生成物が粒子表面に薄い層を形成することが確認された。
- (3) SEM および EPMA による結果から、乾式と湿式での炭酸化過程における Ca イオンの挙動が異なることが密度・吸水率の差に影響をおよぼしていると推測された。
- (4) 再生細骨材を使用したモルタルの圧縮強度は未処理と比較して、乾式細骨材では増加し、湿式細骨材では低下した。

今回の試験では新たに打設した模擬部材を解体して再生細骨材を作製したが、実際のコンクリート塊から作

製した再生細骨材においても密度・吸水率は今回の試験結果と似た傾向を示しており⁹⁾、類似の現象が生じていると考えられる。今後は、実際のコンクリート塊から作製した再生細骨材についても詳細な分析を進めるとともに炭酸化条件の影響についても検討が必要である。

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・施工技術および評価技術の開発プロジェクトで得られたものである。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 外務省：パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略，2021.10
- 2) Shen, P. et al.: Synthesis of amorphous nano-silica from recycled concrete fines by two-step wet carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.147, 106526, pp.1-11, 2021
- 3) 小島正朗，辻大二郎，依田和久，橋本学：エネルギー・CO₂ 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
- 4) 国土交通省：平成30年度建設副産物実態調査結果（確定値）参考資料，2020.1
- 5) Klemm, W. A., Berger, R. L.: Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part I. Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.2, No.5, pp.567-576, 1972
- 6) Wu, B., Ye, G.: Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation, Construction and Building Materials, Vol.145, pp.52-61, 2017
- 7) 松田信広，伊代田岳史：炭酸化による低品質再生骨材の改質技術の提案と改質再生骨材がコンクリートに与える影響，コンクリート工学論文集，第30巻，pp.65-76, 2019
- 8) 橋本凌平，盛田元彰，梅澤修，元田慎一：炭酸カルシウム結晶多形の転移と結晶成長に及ぼす材料表面溶出イオンの影響，日本金属学会誌，Vol.81, No.2, pp.89-96, 2017
- 9) 片村祥吾，池尾陽作，西岡由紀子，竹内勇斗：CO₂ 固定による再生細骨材の改質とモルタル基礎物性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.44, No.1, pp.1186-1191, 2022