

論文 炭酸化養生を行うコンクリートの目標強度に応じた CO₂ 固定量最大化に資する材料および配合選定方法の検討

境 美緒*1・山野 泰明*2・関 健吾*3・取違 剛*4

要旨：セメントの一部を高炉スラグ微粉末および γ -2CaO・SiO₂ で置換したコンクリートを、硬化初期から高温・高濃度 CO₂ 環境下で養生した。養生後の供試体を用いて各種の分析を行い、粉体の構成比率や水粉体比が圧縮強度および炭酸化速度に及ぼす影響について整理した。その結果、炭酸化速度係数は、圧縮強度が同程度であれば、粉体構成比率や水粉体比によらず概ね一定となることを確認した。一方、コンクリートの CO₂ 固定量は粉体の構成比率の影響を受けており、材齢 7 日強度が 40N/mm² 以下の場合には、 γ -2CaO・SiO₂ を使用したコンクリートの CO₂ 固定量が最も多くなった。

キーワード：環境配慮型コンクリート、 γ -C₂S、圧縮強度、炭酸化深さ、CO₂ 固定量

1. はじめに

地球温暖化防止の観点から、CO₂ 排出量の削減はあらゆる産業において喫緊の課題となっている。セメント産業においては、2020 年度には約 4000 万 t の CO₂ を排出しており、国内の産業部門において、電力、鉄鋼、化学に次ぐ第 4 位の排出源であった¹⁾。セメント産業において最も CO₂ を排出するのは、セメント製造時における石灰石の脱炭酸である。(一社)セメント協会では、2022 年 3 月に「カーボンニュートラルを目指すセメント産業の長期ビジョン」を策定し、石灰石代替となる原材料利用の拡大など、脱炭素社会の実現に向けた方向性を示している¹⁾。

このような中、セメント使用量削減とコンクリートへの CO₂ 吸収による環境負荷低減の観点から、炭酸化反応によって硬化する性質を有するダイカルシウムシリケート γ 相 γ -2CaO・SiO₂ (以下、 γ -C₂S) をコンクリートに練り混ぜ、若材齢から強制的に炭酸化させる (以下、炭酸化養生) ことによって CO₂ を吸収・固定させたコンクリートの開発が進められてきた²⁾。このコンクリートは、これまでインターロッキングブロックや歩車道境界ブロックなど、主に小型のプレキャスト製品を対象として様々な場面で適用されてきた³⁾ が、炭酸化養生を行うコンクリート (以下、炭酸化コンクリート) をプレキャストコンクリート工場で製造する際には、なるべく短い時間で CO₂ 固定量の多い製品を製造することが生産性向上およびコストの観点から望ましい。

そこで本検討では、セメントの一部を高炉スラグ微粉末や γ -C₂S で置換したコンクリートを炭酸化養生し、粉体の構成比率や水粉体比が圧縮強度および炭酸化速度に

及ぼす影響について整理した。その後、各配合における CO₂ 固定量を算出し、所定の強度レベルにおいて、最も CO₂ 固定量の多い炭酸化コンクリートを製造するための材料および配合条件を評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料とコンクリート配合

使用材料を表-1 に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、混和材として高炉スラグ微粉末および γ -C₂S を主成分とする微粉末を使用した。 γ -C₂S はカルシウムカーバイドからアセチレンガスを生成するプロセスで副生する水酸化カルシウムを CaO 原料として、けい石とともにロータリーキルンで温度 1450~1500℃ の条件で焼成したものである⁴⁾。

コンクリート配合を表-2 に示す。水粉体比 (以下、W/P) は 40%、50%、60% の 3 水準とした。粉体構成は、セメント単味の N 配合、セメントと高炉スラグ微粉末を 50 : 50 (容積比) で配合した BB 配合、セメントと高炉スラグ微粉末と γ -C₂S を 30 : 40 : 30 (容積比) で配合した γ 配合の 3 種類とした。 γ 配合の構成比率は、コンクリートの全断面が炭酸化した際、材料由来の CO₂ 排出量と炭酸化による CO₂ 固定量の合計が 0 以下のカーボンネガティブとなるように決定した⁵⁾。

2.2 供試体作製と養生条件

コンクリートを練混ぜ後、 ϕ 100×200mm のモールドに打ち込み、20℃環境下で封緘養生を行った。24 時間後 (材齢 1 日) に脱型した後、温度 50℃、相対湿度 50%、CO₂ 濃度 80% 環境下で 6 日間の炭酸化養生を行った。

*1 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 研究員 農学 (修士) (正会員)

*2 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 副主任研究員 農学 (修士) (正会員)

*3 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 工学 (修士) (正会員)

*4 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 工学 (博士) (正会員)

2.3 実験項目

(1) 圧縮強度

圧縮強度は JIS A 1108 に準拠して、材齢 1 日および材齢 7 日で測定した。

(2) 炭酸化深さ

炭酸化速度係数を求めるために、材齢 7 日において、JIS A 1113 に準拠して円柱供試体を長辺方向に割裂し、フェノールフタレイン 1% 溶液を噴霧して炭酸化深さを測定した。赤紫色に呈色しなかった部分を炭酸化部分とみなし、長辺の炭酸化深さを 10 mm 間隔でノギスを用いて 10 点測定し、平均値を求めた。

(3) CO₂ 固定量

示差熱・熱質量分析に供する試料は、材齢 7 日供試体の炭酸化部分から採取し、アセトンを用いて水和停止した後に、乳鉢を用いて粉砕したものを分析試料とした。熱重量/示差熱同時分析装置（リガク製、ThermoplusEVO2）を用いて、昇温速度を 20°C/min として 1000°C まで昇温し、600~800°C 間の質量減少を CaCO₃ の熱分解によるものとして CaCO₃ の含有率を求めた。水銀圧入法による細孔径分布測定に供する試料は、材齢 7 日供試体の炭酸化部分から 5mm 角程度の試験片を採取し、アセトンを用いて水和停止した後、真空乾燥したものをを用いた。本研究では、CaCO₃ の含有率と水銀圧入法から得られた密度を掛け合わせて CO₂ 固定量 (kg/m³) とした。

3. 実験結果

3.1 粉体水比と圧縮強度の関係

材齢 1 日および 7 日における粉体水比（以下、P/W）と圧縮強度の関係を図-1、図-2 にそれぞれ示す。図-1 より、材齢 1 日においては P/W が大きいほど圧縮強度が増大する結果となった。また、同じ P/W の場合、N 配合の強度が最も高く、次いで BB 配合、γ 配合の順の結果となった。BB 配合および γ 配合に含まれる高炉スラグ微粉末の水和反応には温度依存性があり、27°C 以下では水和熱がほとんど発生しておらず、顕著な反応が見られ

表-1 コンクリートの使用材料

使用材料	記号	摘要
水	W	水道水、密度=1.00 g/cm ³
セメント	N	普通ポルトランドセメント 密度=3.16 g/cm ³ 、比表面積=3,280 cm ² /g
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末 密度=2.91 g/cm ³ 、比表面積=4,400 cm ² /g
	γ-C ₂ S	ダイカルシウムシリケートγ相 (γ-C ₂ S) を主とする微粉末 密度=3.02 g/cm ³ 、比表面積=2,120 cm ² /g
細骨材	S	混合砂（砕砂70：山砂30） 表乾密度=2.64 g/cm ³ 、F.M.=2.74
粗骨材	G	砕石 Gmax=20 mm 表乾密度=2.65 g/cm ³ 、実積率=63.1%
混和剤	AD	AE減水剤 リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテル の複合体
	AE	空気量調整剤 変成ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

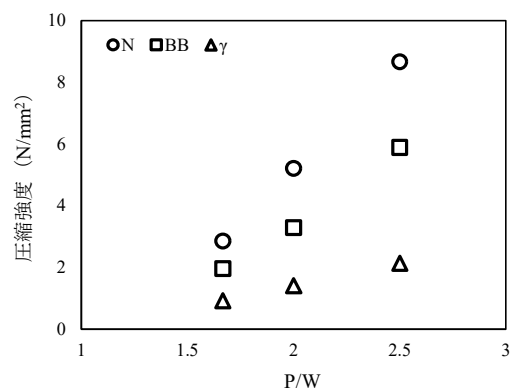


図-1 P/W と圧縮強度（材齢 1 日）

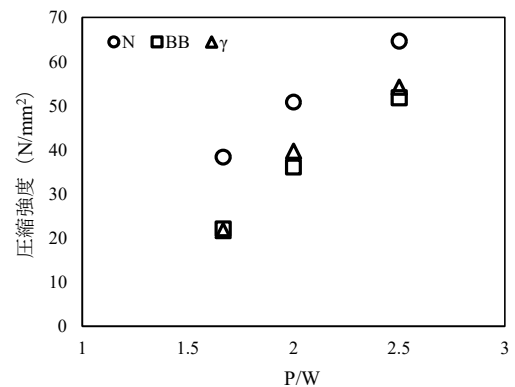


図-2 P/W と圧縮強度（材齢 7 日）

表-2 コンクリート配合

ケース	W/P ^{※1} (%)	s/a (%)	粉体構成比 (%) (容積比)			目標 空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)					
			N	BFS	γ-C ₂ S		W	N	BFS	γ-C ₂ S	S	G
N60	60	48	100	0	0	4.5	169	282	0	0	883	960
N50	50	46						338	0	0	825	972
N40	40	44						423	0	0	758	968
BB60	60	48	50	50	0			147	134	0	883	960
BB50	50	46						176	161	0	825	972
BB40	40	44						220	203	0	758	968
γ60	60	48	30	40	30			88	108	85	883	960
γ50	50	46						106	130	101	825	972
γ40	40	44						133	162	127	758	968

※1: P=N+BFS+γ-C₂S

ないことが示されている⁶⁾。また、 γ -C₂S は、常温では水和活性を持たないことが知られており⁷⁾、炭酸化養生を行っていない材齢1日においては未反応であると考えられる。本検討では20°Cで初期養生を実施したため、これらの混和材は初期強度には寄与せず、BB 配合および γ 配合ではセメント量が少ないことから、N 配合と比較して強度が得られなかったものと考えられる。一方、図-2 に示すように、炭酸化養生を行った材齢7日での強度は、同一のP/WにおいてN 配合が最も高く、BB 配合と γ 配合では同等となった。表-2 より、BB 配合では、 γ 配合と比較して同一のW/Pにおけるセメントおよび高炉スラグ微粉末の含有量が多い。しかしながら、炭酸化養生後の強度は同程度であったことから、材齢7日の時点では高炉スラグ微粉末は γ -C₂Sよりも強度への寄与が少ない材料であると考えられる。一方、 γ -C₂S は材齢初期にCO₂と反応して、バテライトやカルサイトおよびSiO₂を主成分とするゲル状物質を生成し、供試体を緻密化させるという特徴を有する⁷⁾。 γ 配合は、供試体内部に浸透したCO₂と γ -C₂Sが反応し、供試体が緻密になりBB 配合と同等の強度が発現したと考えられる。

3.2 圧縮強度と炭酸化速度の関係

各粉体構成における材齢の平方根と炭酸化深さの関係を図-3 から図-5 に示す。また、図中には最小二乗法を用いて算出した線形近似曲線を示す。BB60、 γ 60、 γ 50 では、炭酸化養生の途中からフェノールフタレイン溶液による呈色領域が見られなかったため、全面炭酸化と判断して炭酸化深さを50mmにプロットした。コンクリート表面からの炭酸化深さは、自然環境下では経過時間の平方根に比例することが明らかにされている⁸⁾。本検討で行った、CO₂濃度80%環境下での炭酸化養生においても、粉体構成やW/Pによらず、炭酸化深さは概ね経過時間の平方根に比例することが確認された。

P/W と炭酸化速度係数の関係を図-6 に示す。同じP/Wの場合、混和材置換率の高いBB 配合および γ 配合では、N 配合と比べて炭酸化速度係数が大きくなった。この要因として、混和材置換率の増加によってペースト中のセメント量が低減し、アルカリ量が減少したことや、N 配合では水和が進行してコンクリート組織が緻密になったことで、CO₂の浸透が阻害されたことなどが考えられる。さらに、粉体構成比が同一の場合、P/Wが大きくなると炭酸化速度係数が小さくなる傾向が確認された。これは、P/Wが大きくなったことで供試体が緻密化し、CO₂が供試体内部まで浸透しづらくなったためと考えられる。

材齢7日の圧縮強度と炭酸化速度係数の関係を図-7 に示す。粉体構成比やW/Pによらず、圧縮強度の増大に伴って炭酸化速度係数が小さくなっており、両者には高

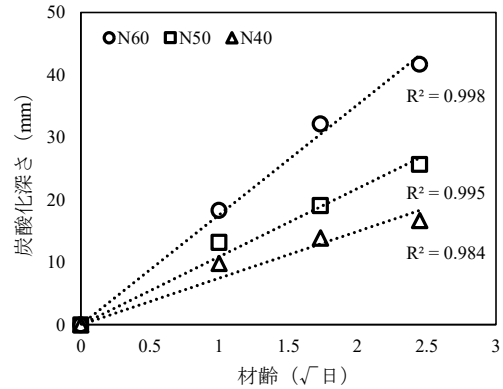


図-3 材齢と炭酸化深さの関係 (N)

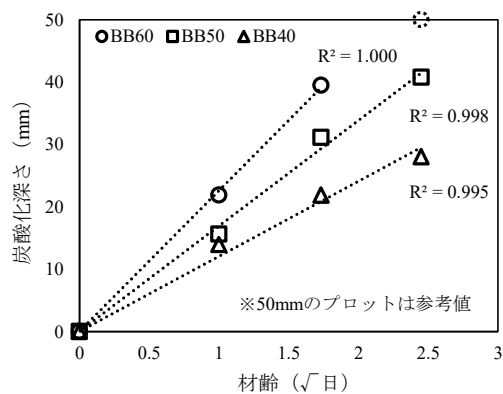


図-4 材齢と炭酸化深さの関係 (BB)

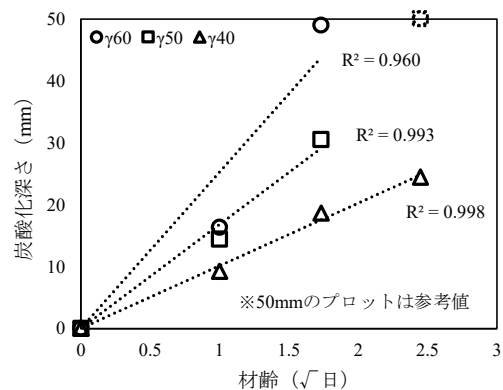


図-5 材齢と炭酸化深さの関係 (γ)

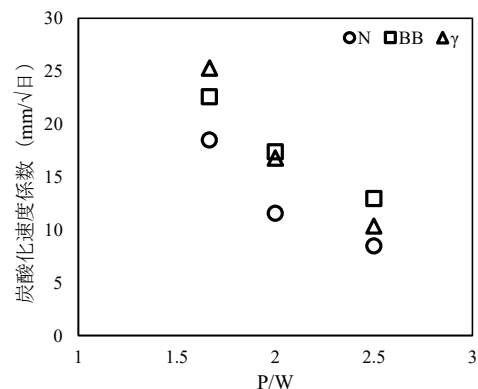


図-6 P/W と炭酸化速度係数の関係

い相関が見られた。したがって、CO₂の浸透速度はコンクリートの炭酸化養生終了後における緻密さの影響を強く受けていると考えられる。

3.3 炭酸化に伴う鉱物組成の変化

粉体構成や W/P によって反応生成物の種類や量は変化するため、同一強度であっても炭酸化コンクリートの CO₂固定量は異なる可能性がある。そこで、各配合における炭酸化後の鉱物組成を検討した。各粉体構成における TG-DTG 曲線を図-8 から図-10 に示す。

図-8 において、N 配合では W/P によらず、TG-DTG 曲線は概ね一定の形状を示したが、W/P が小さくなるにつれて質量減少が大きくなった。これは、炭酸化によって熱分解を生じる CaCO₃ などの量が増加したことに起因すると考えられる。

図-9 より、BB 配合では、N 配合と比較して 0~200°C、400~500°C および 600~800°C 付近の質量減少が大きく、W/P ごとの質量減少率のピークに明確な違いが見られた。0~200°C の質量減少はコンクリートの脱水によるものであり、400~500°C 付近の質量減少は Ca(OH)₂ の脱水と CaCO₃ の分解によるものが混在している⁹⁾。また、480~630°C 付近ではバテライトとアラゴナイトの分解、630~720°C 付近ではカルサイトの分解が生じるとされている¹⁰⁾。BB 配合では、W/P が小さいほど、400~500°C および 600~800°C 付近の質量減少が大きくなっていることから、CaCO₃ の生成量は多くなっていると考えられる。

図-10 より、γ₆₀、γ₅₀ と比較して、γ₄₀ は 500~700°C 付近における質量減少の変化率が大きい一方、800°C 付近における質量減少の変化率のピークが小さいことが確認された。γ-C₂S の炭酸化反応では、炭酸化によって生成する CaCO₃ が、カルサイトやアラゴナイトと比較して密度の小さなバテライトを主体とすることが報告されている⁷⁾。また、前述のとおり、セメント硬化体中のバテライトはカルサイトに比べ低温域で熱分解することから、γ 配合では W/P が小さくなるほどバテライトを優先的に生成していると考えられる。本検討と養生条件は異なるものの、150°C、8 時間の水熱処理を行った試験体においても、W/P が小さくなるとバテライトの生成量が多くなることが報告されている¹¹⁾。バテライトやカルサイトの生成については Ca/Si 比が影響しているとの報告もあり¹²⁾、今後それらも併せて検討する必要がある。

3.4 炭酸化部分の CO₂ 固定量

炭酸化部分から採取した試料の CO₂ 固定量を図-11 に示す。前述のとおり、480°C 付近から CaCO₃ の熱分解は生じていると考えられるが、ここでは 600~800°C 間の質量減少を CaCO₃ の脱炭酸によるものとした。

図-11 より、粉体構成比率によらず、W/P が小さいほど CO₂ 固定量が多くなることが確認された。また、N 配

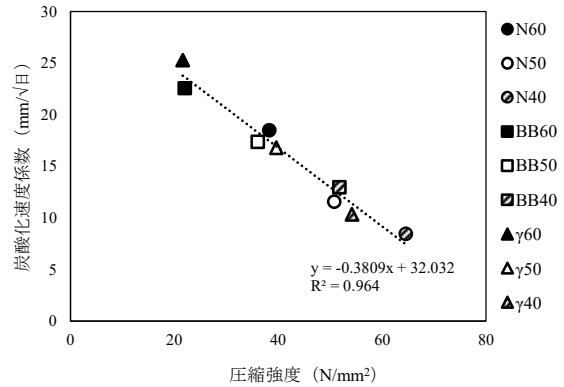


図-7 圧縮強度と炭酸化速度係数の関係

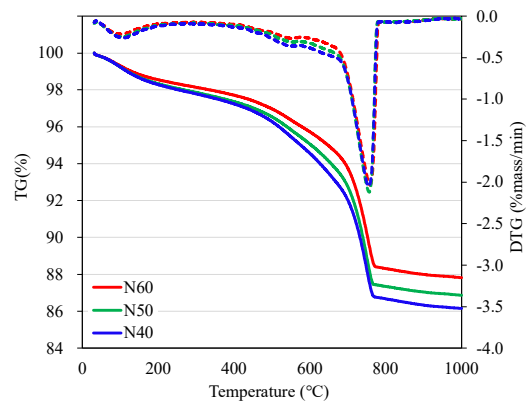


図-8 TG-DTG 曲線 (N)

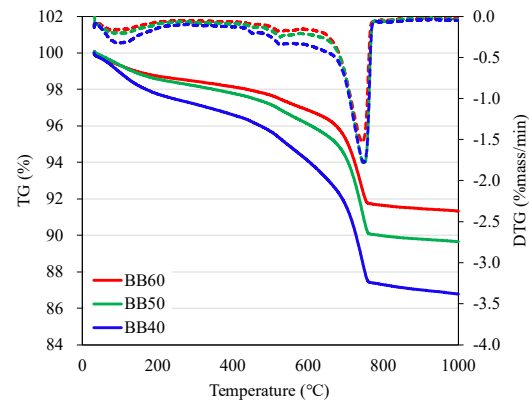


図-9 TG-DTG 曲線 (BB)

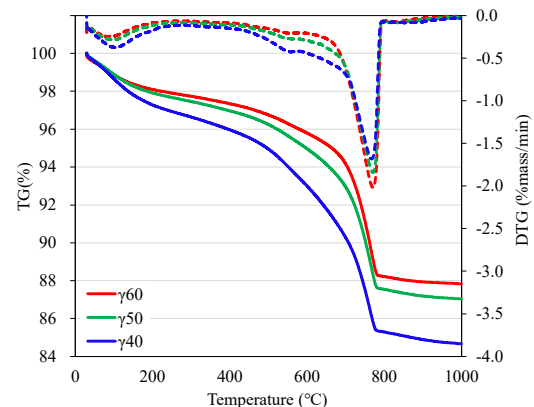


図-10 TG-DTG 曲線 (γ)

合と γ 配合に比べて、BB 配合では同一の W/P における炭酸化部分の CO₂ 固定量が少ない結果となった。本検討では、生成された鉱物の組成や量を定量的に評価できていないことから、明確な要因を明らかにすることはできないものの、セメントを高炉スラグ微粉末に置換することによって、CO₂ を固定可能な水和生成物の量が減少したためと考えられる。したがって、高炉スラグ微粉末はセメントよりも CO₂ との反応性が小さい材料であると考えられる。一方、 γ 配合においては、セメントおよび高炉スラグ微粉末の含有量が BB 配合よりも少ないにもかかわらず、セメント量の最も多い N 配合と同程度の CO₂ 固定量を示した。したがって、本検討の条件においては、 γ -C₂S はセメントおよび高炉スラグ微粉末よりも CO₂ との反応性が大きい材料であると考えられる。

炭酸化養生終了後の圧縮強度と炭酸化部分の CO₂ 固定量の関係を図-12 に示す。いずれの配合においても、圧縮強度が増大するに従って、CO₂ 固定量は増加することが確認された。一方、N 配合および γ 配合と、BB 配合では増加の傾向が異なっており、BB 配合では、同一の強度における CO₂ 固定量が小さい結果となった。前節において、圧縮強度が同程度であれば配合によらず炭酸化速度係数は概ね一定となることを示した。一方、炭酸化速度が同じであっても炭酸化部分の CO₂ 固定量が異なることから、CO₂ と反応可能な物質の量は粉体の構成比率や配合の影響を受けると考えられる。したがって、所定の強度レベルにおいて、CO₂ 固定量を最大化する材料および配合条件が存在すると考えられる。

3.5 炭酸化深さを考慮した CO₂ 固定量の試算

図-11 に示した CO₂ 固定量は、炭酸化部分の試料を対象とした評価である。ここで、コンクリートに固定された CO₂ の総量を評価するには、炭酸化部分の CO₂ 固定量だけでなく炭酸化深さを考慮する必要がある。そこで、本検討では炭酸化部分の CO₂ 固定量は一様であると仮定し、炭酸化部分の CO₂ 固定量 (kg/m³) に材齢 7 日の炭酸化深さ (mm) を乗じて、コンクリートにおける CO₂ 固定量 (kg/m²) を算出した。

各配合のコンクリートにおける CO₂ 固定量の算出結果を図-13 に示す。N 配合においては、W/P が小さくなるに従って CO₂ 固定量が少なくなる結果となった。図-11 に示したとおり、W/P が小さくなると炭酸化部分の CO₂ 固定量は多くなるが、圧縮強度が高く、コンクリートが緻密になっていることから炭酸化深さは小さくなる。ここでは、CO₂ 固定量の増加よりも、炭酸化深さの減少の影響を強く受けたことで、W/P の減少に伴って CO₂ 固定量も減少したと考えられる。一方、BB および γ 配合においては、CO₂ 固定量は W/P が 60%、50% の場合は同程度だが、W/P が 40% になると減少することが確認された。

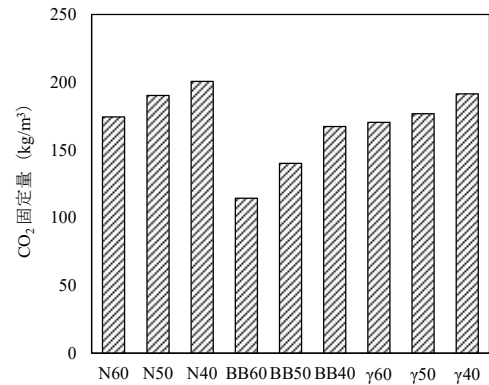


図-11 炭酸化部分の CO₂ 固定量

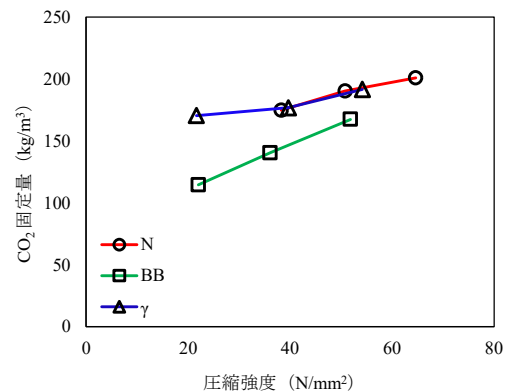


図-12 圧縮強度と炭酸化部分の CO₂ 固定量の関係

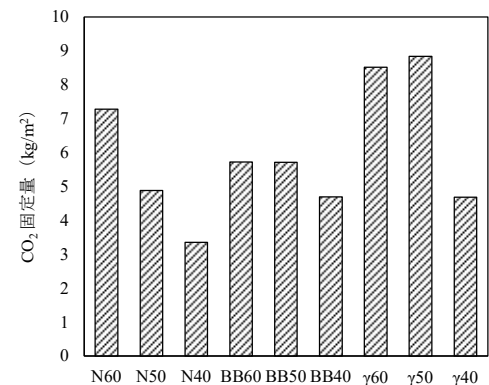


図-13 コンクリートにおける CO₂ 固定量

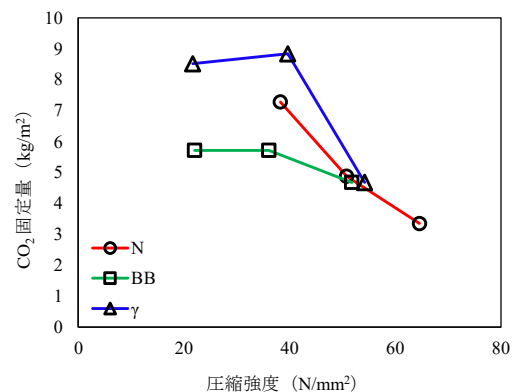


図-14 圧縮強度とコンクリートにおける CO₂ 固定量の関係

図-4より、W/Pが60%と比較して50%では炭酸化深さが10mm小さいものの、図-11に示す炭酸化部分のCO₂固定量が多いため同等のCO₂固定量となったと考えられる。γ配合においても同様に、W/Pが60%、50%では全面炭酸化しており炭酸化深さに差が見られず、炭酸化部分のCO₂固定量が同等であったことから、コンクリートにおけるCO₂固定量に大きな差は見られなかった。一方、W/Pが40%になると、BB配合、γ配合ともに炭酸化深さが著しく小さくなることから、コンクリートにおけるCO₂固定量は減少したと考えられる。

4. 強度レベルを考慮したCO₂固定量の最大化

所定の強度レベルにおいて、CO₂固定量の最も多い炭酸化コンクリートを製造するための材料および配合条件を評価するため、炭酸化養生終了後の圧縮強度とコンクリートにおけるCO₂固定量の関係を図-14に示す。図-12に示したとおり、炭酸化部分のCO₂固定量は圧縮強度が大きくなるに従って増加したが、炭酸化深さを考慮すると、圧縮強度の増大に伴ってCO₂固定量は減少することが示された。これは、コンクリート全体としてのCO₂固定量は、炭酸化部分のCO₂固定量よりも炭酸化深さに大きな影響を受けているためと考えられる。また、材齢7日の圧縮強度が50N/mm²程度の場合には、材料や配合の違いによるCO₂固定量の差は僅かであった。一方、圧縮強度が40N/mm²以下の場合には、同一強度におけるCO₂固定量はBB配合において最も少なく、γ配合において最も多くなることが明らかとなった。したがって、本検討の条件においては、コンクリートの必要強度が40N/mm²以下の場合には、γ-C₂Sを用いた配合がCO₂固定量を多くするために最も有効であった。

5. まとめ

セメントの一部にγ-C₂Sを置換したコンクリートを炭酸化養生し、所定の強度レベルにおいて、最もCO₂固定量の多い炭酸化コンクリートを製造するための材料および配合条件を評価した。その結果、圧縮強度が同程度であれば、粉体構成比率や水粉体比によらず、炭酸化速度係数は概ね一定となるが、所定の強度レベルにおいて、CO₂固定量を最大化する材料および配合条件が存在することが明らかとなった。また、本検討の条件においては、材齢7日の圧縮強度が50N/mm²程度の場合、材料や配合の違いによるCO₂固定量の差はほとんど見られないが、40N/mm²以下の場合には、γ-C₂Sを用いた配合がCO₂固定量を多くするために最も有効であった。

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) 一般社団法人セメント協会「カーボンニュートラルを目指すセメント産業の長期ビジョン」：
https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/220324_01.pdf
(閲覧日：2023年11月28日)
- 2) 吉岡一郎，小畑大作，南條英夫：CO₂排出量を実質ゼロ以下にできる環境配慮型コンクリートの開発，電力土木，No.356，pp.30-34，2011.11
- 3) 取違剛，横関康祐，吉岡一郎，盛岡実：炭酸化養生を行ったコンクリートのCO₂収支ならびに品質評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1450-1455，2012.6
- 4) 庄司慎，樋口隆行，山本賢司，盛岡実：副生の水酸化カルシウムを用いたC₂Sの製造とCO₂排出量原単位，セメントコンクリート論文集，Vol.67，No.1，pp.553-558.2013
- 5) 取違剛，横関康祐，吉岡一郎，盛岡実：炭酸化したセメント系材料におけるCO₂固定量の評価手法および物性変化に関する研究，土木学会論文集，Vol.77，No.2，pp.37-54，2021
- 6) Wu.X, Roy.D.M. and Langton.C.A. : Early Stage Hydration of Slag-Cement, Cement & Concrete Research, Vol. 13, No. 2, 1983
- 7) 斎藤豪，坂井悦郎，渡邊賢三：γ-2CaO・SiO₂含有ケイ酸カルシウム水和物固化体の炭酸化反応とバテライトの生成機構，無機マテリアル，No.15，pp.284-292，2008
- 8) 魚本建人，高田良章：コンクリートの中性化に及ぼす要因，土木学会論文集，No.451，pp.119-128，1992.8
- 9) 梅津真見子，黒川大亮，森泰一郎，坂井悦郎：セメント硬化体のCO₂吸収と生成物の変化，セメントコンクリート論文集，Vol.75，No.1，pp.34-41，2021
- 10) 西岡由紀子，池尾陽作，奈良知幸，小島正朗：湿式・乾式手法によるセメント硬化体微粉と再生微粉の炭酸化処理とCO₂固定量の評価手法に関する検討，セメントコンクリート論文集，Vol.76，No.1，pp.503-511，2022
- 11) 斎藤豪，坂井悦郎，盛岡実，大門正機：γ-Ca₂SiO₄を用い低温水熱合成したケイ酸カルシウム水和物硬化体の炭酸化反応，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.933-938，2007
- 12) 鈴木一孝，西川直宏，林知延：Ca/Si比の異なるC-S-Hの炭酸化，セメントコンクリート論文集，No.43，pp.18-23，1989