

論文 廃モルタルの炭酸化進行度と煨焼温度が再活性化に与える影響

西垣 昂揮^{*1}・栗原 諒^{*2}・丸山 一平^{*3}

要旨: 廃モルタル微粉末を炭酸カルシウムコンクリート(CCC)ブロックの構造用目地材としてリサイクルすることを目指し、粉碎・煨焼して硬化体を作製した。廃モルタル微粉末は破碎・保管過程で炭酸化することを踏まえ、炭酸化進行度の異なる3種類を用意した。硬化体の材齢7日での圧縮強度はおおよそ20 MPaに達したものがあり、欧米の構造用モルタルの規格における最高品質のものを超える強度が得られた。熱重量分析(TG), FTIR 分析, X 線回折分析(XRD)によって、煨焼温度や炭酸化進行度に応じて生ずるクリンカー鉱物の割合が異なり、Bredigite や α' H-C₂S, C₃A, C₄AF が初期強度発現に寄与した可能性が示唆された。

キーワード: 廃モルタル微粉末, 炭酸化, 煨焼, カルシネーション, 再水和, 構造用目地材

1. はじめに

セメントの主原料である石灰石の脱炭酸によるCO₂排出は製造上避けられない。また、セメント生産は世界のCO₂排出量の約8%を占めている。今後もセメント需要は国際的には増加することが予想されているため、建設業界ではCO₂排出削減のための材料や生産プロセスの研究が進められており、廃コンクリートとCO₂から作られる炭酸カルシウムコンクリート(CCC)ブロックが実用化の段階まで来ている¹⁾。

現状、日本では廃コンクリートの99%以上が路盤材などの建材以外の用途へ再利用されており²⁾、社会基盤の拡大が行われない今後においては循環利用が望ましい。

さらに廃コンクリートの再資源化プロセスでは再生骨材製造時に生ずる微粉末の処理も課題になっている。廃モルタル微粉末はそのまま水と練り混ぜてもほとんど強度発現しないが、煨焼することで再活性し、水和反応が生じるようになり、強度発現が生ずる³⁾。硬化セメントを加熱していくと、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の脱水・結晶化、Ca(OH)₂の分解、 β -C₂Sの生成が起こる。さらに高温にすると α -C₂S, C₃Aが生じ始める⁴⁾。

既往研究では粉碎・加熱した細骨材の影響に関するものはなく、再生セメントに関するものがほとんどである。また、同じポルトランドセメントを使用しているにも関わらず、文献によって最大強度を与える温度は異なっている⁴⁾。これは、母材となる硬化セメントの水セメント比(w/c)⁵⁾や水和率、炭酸化の進行度、さらに粉碎時の

粒度⁶⁾、加熱方法が違うことによる。加熱温度を上げていくと脱炭酸反応が起こるが、炭酸化の進行度によって1450℃まで加熱して得られる物質は異なる⁷⁾。これは炭酸化によってC-S-H鎖が切れて、鉱物化反応プロセスが変わることによる。また、再資源化プロセスで生ずる微粉末は破碎・保管過程で炭酸化が進む⁸⁾。そこで本研究では、再生セメントに関する先行研究^{4),7)}を参考に廃モルタルを煨焼し再活性化させることで、硬化体への再利用が可能かどうかを確認するとともに、強度発現のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

なお、この硬化体はCCCをつなぐ目地材としての利用可能性について検討している。構造用モルタルの規格の代表的なものとして、ヨーロッパのEN 998-2やアメリカのASTM C 270がある。最高品質の構造用モルタルの材齢28日圧縮強度は前者で20 MPa⁹⁾、後者で17.2 MPa¹⁰⁾と定められている。

2. 実験概要

2.1 使用材料

母材となるモルタルに使用したセメントの化学組成および鉱物組成をそれぞれ表-1, 2に示す。モルタルの細骨材には粒度0.8~3.3mmの3号珪砂を用いた。これは本研究の実験で扱う温度内で分解・融解しないためである。その成分を表-3に示す。w/c=0.55のセメントと細骨材を質量比1:2で練り混ぜ、封緘し、20℃湿潤条件で37日養生した。その後、モルタルをジョークラッシャーで破碎し、105℃で5日間表乾させた。続いて、ハイブリ

表-1 蛍光X線分析による、使用セメントの化学組成分析(質量%)

LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
2.28	19.86	5.55	2.80	64.19	1.41	2.70	0.028	0.41	99.5

*1 東京大学 工学部建築学科 (学生会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻助教 博(工) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻教授 博(工) (正会員)

表-2 XRD と Rietveld 分析による、使用セメントの鉱物組成分析（質量%）

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Calcite	Bassanite	Gypsum	Periclase	Total
56.51	18.27	8.55	7.07	4.43	2.78	1.52	0.85	100

表-3 細骨材として使用した珪砂の成分分析（質量%）

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Total
96.19	1.38	0.67	0.18	0.09	98.51

ッドミルを用いて 75 μm 以下に粉砕した。

75 μm 以下のモルタル粉末を一部炭酸化しないように取り分け（このモルタル粉末を MP0 とする）、中性化促進試験装置に入れて 13 日間加速炭酸化を行った。炭酸化が均一に進むように少なくとも 48 時間に一回、全体をかき混ぜた。このとき、温度 20.0℃、相対湿度 60.0%、CO₂ 濃度 5.00% に設定した試験装置に入れたモルタル粉末を MP1 とし、温度 20.0℃、相対湿度 90.0%、CO₂ 濃度 5.00% に設定した試験装置に入れたモルタル粉末を MP2 とする。MP0 はリトラ임と共にアルミバッグに入れて、以降の炭酸化を抑制している。ここまでの作製したモルタル粉末の粒度分布を図-1 に示す。表-5 に示した熱重量分析(TG)の結果から炭酸化前後の CO₂ 固定量を計算したところ、炭酸化度はセメントの化学組成(表-1)にお

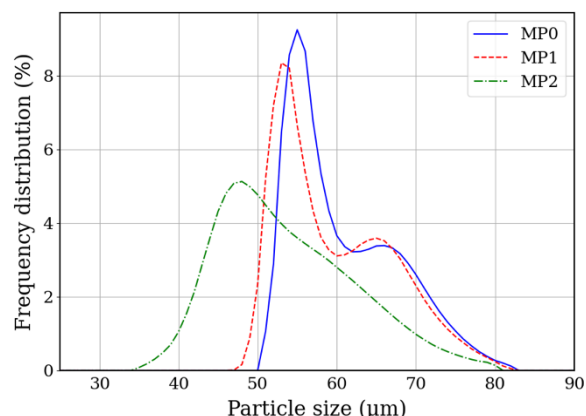


図-1 モルタル粉末の粒度分布

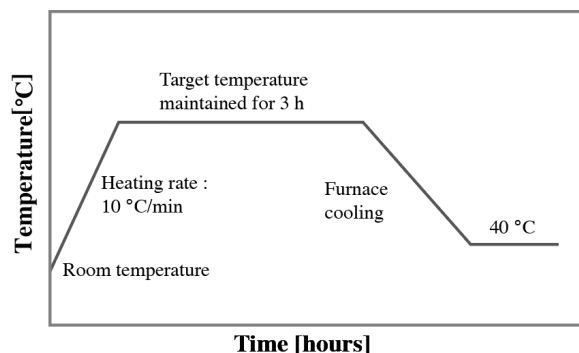


図-2 モルタル粉末加熱時の電気炉の温度推移

けるカルシウム量に対して、それぞれ MP0 が 3.418%、MP1 が 47.65%、MP2 が 58.00% であった。

続いて、MP0, MP1, MP2 をそれぞれ室温から 550℃、650℃、750℃、850℃まで電気炉で加熱した。モルタル粉末加熱時の電気炉の温度推移を図-2 に示す。昇温速度は 10℃/min とし、目標温度に達してからの温度保持時間は 3 時間とした。その後、3 時間で 40℃まで下がるように設定したが、電気炉に冷却機能は付いていないため、冷却時の温度変化は不明である。この点に関して、昇温速度や温度保持時間、冷却速度の違いが強度発現に与える影響は小さい¹¹⁾。

煅焼後の粉末について、およそ 10 g ずつ乳鉢に入れ、乳棒で 1 分間粉砕する作業を繰り返し行った。これは反応性の高い物質を破断面に露出させるためである。以上のプロセスを経て作製した試料の命名法としては、「MP0_550」「MP1_650」のように「煅焼前の試料名_煅焼温度」とした。

2.2 硬化体作製

煅焼した後の粉末について、w/c = 1.0 で練り混ぜを行い、2×2×2 cm³ の型枠に打ち込んで 20℃湿潤条件で封緘養生をした。w/c の値を高くしているのは、粉砕・煅焼することで粉末が（i）多孔質化し比表面積が増加すること（ii）フリーライムが増加することが原因でコンシステンシーを得るための水量が多くなる¹²⁾ためである。本研究では硬化させたものを再生モルタルと呼び、「MP0_550」「MP1_650」から作製したものを「M0_550」「M1_650」のように表記する。この際、流動性が得られなかったものにはモルタル微粉末の質量比で表-4 に示した割合の高性能減水剤を添加した。

2.3 試験項目及び方法

材齢 7 日の再生モルタルに対し、加力速度 3.5 N/mm²

表-4 高性能減水剤の割合 [%]

△=	M0_△	M1_△	M2_△
550	2.0	2.5	4.0
650	3.0	3.5	6.0
750	3.0	3.0	3.0
850	3.0	4.0	4.0

/min の条件で圧縮試験(Shimadzu, AG-250kNG・AG-X/R)を実施した。サンプル数は5つずつとした。

圧縮試験後の再生モルタルの破片を使用し、アルキメデス法により空隙率 ρ [%]を

$$\rho [\%] = \frac{\text{飽和表面乾燥重量[g]} - \text{乾燥重量[g]}}{\text{飽和表面乾燥重量[g]} - \text{水中重量[g]}} \times 100 \quad (1)$$

により計算した。

各モルタル粉末に対して、熱重量分析(TG), 粉末 X 線回折(XRD), Rietveld 分析を実施して炭酸化・煅焼・再水和を経て生じる反応を追った。

TG は、昇温速度 10℃/min, N₂ ガスフロー環境下で室温 (約 20 ℃) から 950℃まで、試料は 20 mg±0.50 mg として測定した。

XRD を Malvern PANalytical 社 EMPYREAN により実施した。測定条件は、管電圧 45 kV, 電流 40 mA 下の CuK α 線を用い、走査範囲 2 θ : 5° ~ 70°, ステップ幅 0.026° とし、測定時間は 51 分である。内部標準物質として平均粒径 3 μ m のコランダム(α -Al₂O₃)を内割 10 %添加して行った。Rietveld 解析は TOPAS6.0 (Bruker) を用いて行った。

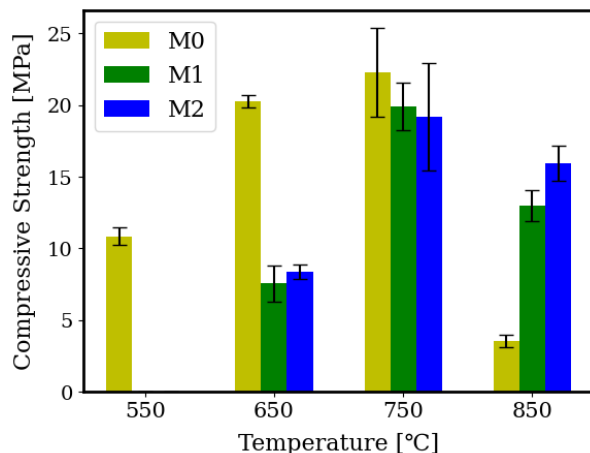


図-3 再生モルタルの圧縮強度

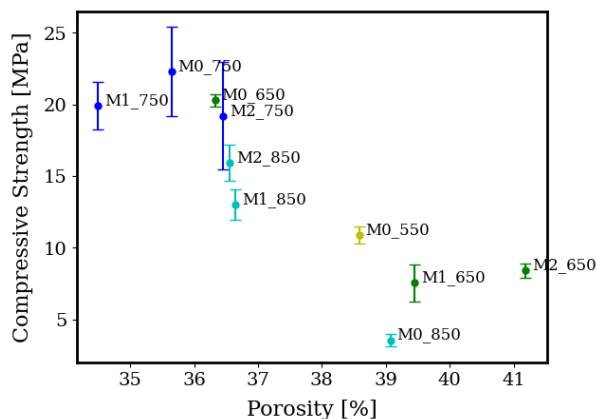


図-4 再生モルタルの圧縮強度と空隙率の関係

表-5 CaCO₃の質量割合[g/100g-ignited mortar]

MP0	MP0_550	MP0_650	MP0_750	MP0_850
3.40	2.38	3.50	1.76	0.52

MP1	MP1_550	MP1_650	MP1_750	MP1_850
23.65	20.31	10.49	5.21	1.70

MP2	MP2_550	MP2_650	MP2_750	MP2_850
31.25	29.64	20.84	8.39	3.15

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度と空隙率

圧縮強度の結果を図-3に、空隙率との関係を図-4に示す。炭酸化促進させたのちに 550℃に煅焼したものは7日では硬化しなかった。

高温ほど必要水分量は増加するが、見かけの空隙率を揃えるために w/c を一定とした。それに関わらず、細骨材微粉末の吸水率や水和反応性の違いによって空隙率に差が生じたと考えられる。空隙率は 34%~42%と高い値をとった。

本研究では全体の空隙率のみを計算したが、空隙径分布と空隙形状も強度に影響すること、材齢7日では高性能減水剤が強度発現を遅らせていることが考えられるが、圧縮強度は空隙率の増加に対して緩やかに減少していくことから、M0_650, M0_750, M2_750 は高い水和反応性を持つことが推測される。

3.2 TG

炭酸化の進んだ廃モルタル微粉末を煅焼することで固定された CO₂ が放出される。炭酸化過程で固定された CO₂ 量と煅焼後に放出された CO₂ 量を把握するために熱重量分析を行った。表-5 に CaCO₃ の質量割合[g/100g-ignited mortar] を示す。

CaCO₃ は 500~750℃で分解されることから、750℃以上に煅焼された粉末に含まれる CaCO₃ は多くは冷却時に生じたものであると考えられる。CO₂ 排出量を抑えるためには 650℃以下に抑えるのが適切である¹³⁾ことが確認された。一方で、MP0_550 よりも MP0_650 の方が CaCO₃ の質量割合が大きいことから、炭酸化度が小さいものは煅焼することで冷却時に CO₂ 固定させることができる可能性が示唆された。

3.3 XRD・Rietveld 分析

550℃で煅焼した粉末とそれを元とした再生モルタルを除き、水和前後の非晶質量と鉱物層の定量結果を図-5に示す。図-5において、細骨材に由来する Quarts, Muscovite と Amorphous, Muscovite, Sylvite のデータは除いており、Calcite, Aragonite, Vaterite については CC としてまとめている。Bredigite (Ca₇Mg(SiO₄)) は α '-C₂S に

類似した結晶構造を持つ。以下、圧縮強度（図-3）を参照しながら、煅焼温度ごとに特徴を記す。

i. 650℃再生モルタル

他の温度帯よりグラフの合計値が小さく、C-S-Hの分解が進んでいない。先行研究ではEttringiteが材齢7日時点で生じていた¹⁴⁾がM1_650とM2_650からしか生じていない。強度発現の大きいM0_650と小さいM1_650、M2_650を比較すると、M0_650では水和前後でBredigite, C₃A, C₄AFが減少しており、これが初期強度発現に寄与したと推定される。また、CCの割合も増えており、少なからず強度発現に影響を与えたと考えられる。

ii. 750℃再生モルタル

(i)と異なり、Bredigiteとともに α' H-C₂Sの割合が水和前後で大きく減少している。初期強度発現に α' H-C₂Sが影響することは先行研究でも示されている¹⁵⁾。また、他の温度帯と比較して β -C₂S, C₄AFの減少割合が大きく、Monocarbonate, Hemicarboaluminateの割合が高くなっている。さらに全体として合計値が小さくなっており、C-S-Hを始めとするAmorphousが増大した。

iii. 850℃再生モルタル

(i)(ii)と比べてクリンカー鉱物の割合は最も高いものの、その水和反応量は乏しい。これは高温ほどC₂Sが結晶化し、反応活性が小さくなる¹¹⁾ためだと判断できる。Limeの割合が他の温度帯よりも高くなったが、その

生成割合は既報¹⁶⁾よりも小さくなっている。

M1_850とM2_850に共通して α' H-C₂Sが反応し、CCの割合が増えていることで強度が出たことがわかる。M2_850はさらにC₃A, C₄AFの割合も水和前後で大きく減少していた。なお、M0_850はBredigiteとC₃Aが消費されているにもかかわらず、強度発現が小さい。

4 課題と展望

4.1 課題

w/cを一定とし、高性能減水剤を加えることで、コンシステンシーを確保し、空隙率が大きくなることによる強度低下を防いだが、これが原因で水和反応が妨げられ、初期強度が小さくなった可能性がある。

M0_850ではM0_650よりもBredigiteの反応量が大きくなっているが、強度発現は小さい。このことを含め、強度発現には多数の成分や要素が関わっていると考えられ、更なる検討が必要である。

本研究では850℃では結晶化し、反応活性が小さくなるC₂Sに対し、煅焼後に乳鉢・乳棒を用いて粉砕することで反応性を高めようとしたが、それが不十分であった可能性があり、この工程の有無や程度についても今後の調査が必要である。

4.2 今後の展望

構造用モルタルの本材料を代替材料として使用するにあたり、本研究で検討した圧縮強度以外にも、EN 998-

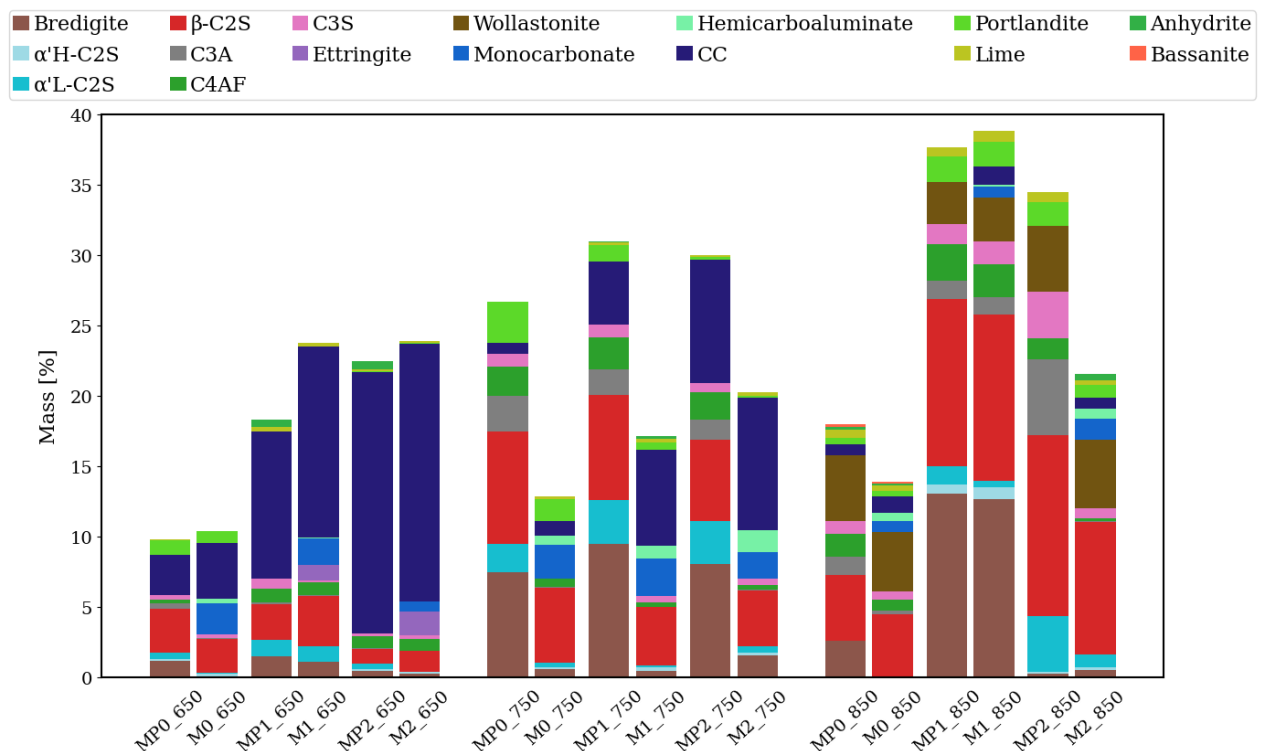


図-5 XRDとRietveld分析による、水和前後の鉱物組成分析（質量%）

2 や ASTM C270 に定められているように水分吸収率、空気含有率、水蒸気透過率、乾燥後の密度、熱伝導率など検討しなければならない事項は多い。今後は強度のみならず、複数のパラメータについて最適化された材料開発をしていくべきである。

5. 結論

本研究では、コンクリートの再資源化プロセスで生ずる廃モルタル微粉末を模擬し、モルタルを粉砕・煅焼・再水和させることで硬化体を作製し、圧縮強度の点から構造用目地材としての利用可能性を検討した。

結論は以下の通りである。

- (1) 材齢 7 日で $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ の試験体を用いて加力速度 $3.5 \text{ N/mm}^2/\text{min}$ の条件で圧縮試験を行ったところ、圧縮強度 20 MPa 程度に達した。先行研究と同じく、コンシステンシーを得るために必要な水分量を大きくした結果、空隙率は 30%を超えた。
- (2) 炭酸化したのちに煅焼することで固定されていた CO_2 は放出される。これは 650°C 以上で顕著となる。一方で、炭酸化が進んでいないものについては、冷却時に CO_2 固定させられる可能性が示唆された。
- (3) 煅焼することで、使用したセメント成分には含まれていなかった Bredigite が確認された。さらに材齢 7 日で最も圧縮強度の高かった M0_650, M0_750, M1_750, M2_750 に共通して、Bredigite は C_3A や C_4AF , $\alpha\text{'H-C}_2\text{S}$ とともに水和前後で大きく減量しており、これが初期強度発現に寄与したと考えられる。
- (4) 850°C に煅焼することで作製した再生モルタルの成分分析結果によると、生成物の反応量とその種類から強度発現の原因を一概に述べることはできない。今後はそれぞれの成分が強度発現に果たす役割や強度発現に最適な組成などについて検討する必要がある。

謝辞

本研究は JST・ムーンショット型研究開発事業 (JPNP18016, PM: 野口貴文教授) の支援を受けたものです。記して謝意を表明します。

参考文献

- 1) Maruyama, I., et al.: Cold-sintered carbonated concrete waste fines: A calcium carbonate concrete block, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 22, No. 7, pp. 406-418, Jul. 2024
- 2) 国土交通省: 平成30年度建設副産物実態調査結果

- 3) 黒田泰弘: 副産微粉末の有効利用技術, *コンクリート工学*, Vol. 46, No. 5, pp. 73-76, 2008.3
- 4) Xu, L., et al.: A systematic review of factors affecting properties of thermal-activated recycled cement, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 185, 106432, Oct. 2022
- 5) Xuan, D. X., & Shui, Z. H.: "Rehydration activity of hydrated cement paste exposed to high temperature," *Fire and Materials*, Vol. 35, No. 7, pp. 481-490, Nov. 2010
- 6) Du, J., et al.: Phase separation of recycled concrete powder during grinding and consequent influences on its hydration behaviors in cement paste, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 142, 105203, Sep. 2023
- 7) Zhutovsky, Semion, Andrei Shishkin: Recycling of hydrated Portland cement paste into new clinker, *Construction and Building Materials*, Vol.280, 122510. Apr. 2021
- 8) 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*, Vol. 20, No. 1, pp.15-22, 2009.1
- 9) MPA Mortar: A guide to BS EN 998-1 and BS EN 998-2, Sep. 2021
- 10) ASTM International: Standard Specification for Mortar for Unit Masonry, Feb. 2019
- 11) Serpell, R., Zunino, F.: Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of $\alpha\text{'H-C}_2\text{S}$, *Cement and Concrete Research*, Vol. 100, pp. 398-412, Aug. 2017
- 12) Carriço, A., Bogas, J. A., Guedes, M.: Thermoactivated cementitious materials – A review, *Construction and Building Materials*, Vol. 250, 118873, Jul. 2020
- 13) Real, S., Carriço, A., Bogas, J. A., Guedes, M.: Influence of the treatment temperature on the microstructure and hydration behavior of thermoactivated recycled cement, *Materials*, Vol. 13, No. 18, 3937, Sep. 2020
- 14) Bogas, J. A., Carriço, A., Tenza-Abril, A. J.: Microstructure of thermoactivated recycled cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 138, pp. 106226, Dec. 2020
- 15) Bogas, J. A., et al.: Hydration and phase development of recycled cement, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 127, pp. 104405, Feb. 2022
- 16) Serpell, R., Lopez, M.: Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 64, pp. 16-26, Jan. 2015

