

論文 実工場で製造した即脱式コンクリート製品の炭酸化養生の検討

林 陵太郎^{*1}・藤倉 裕介^{*2}・Sanjay PAREEK^{*3}・

要旨：本研究では、実工場で製造した即脱式のコンクリート製品に効率的に CO₂ を固定化させるための最適な条件を検討するとともに、CO₂ の固定化方法と質量増加率、圧縮強度の関係を調べることを目的とし、インターロッキングブロック、擁壁ブロック、縁石ブロックを対象に 2 種類の炭酸化試験を行い、それぞれの試験装置による質量増加率や圧縮強度、生成物の量についての検討を行った。その結果、圧縮強度に関しては試験前に養生期間を設けることでより増大していくことが分かった。質量増加率や炭酸カルシウム生成量に関しては、高圧かつ炭酸化前の養生期間が長いほど大きくなる傾向にあることが分かった。

キーワード：二酸化炭素(CO₂)、促進炭酸化試験、即脱コンクリート製品、質量増加率、圧縮強度

1. はじめに

近年、世界的な課題となっている地球温暖化の対策の一つとして、二酸化炭素(以下、CO₂)を資源として捉え、分離・回収し、再利用する Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU) という技術がある。この CCU にはドライアイスや溶接など CO₂ を直接利用する方法と、化学製品や薬品の原料として利用するカーボンリサイクル技術がある。コンクリートへの CO₂ の固定化もカーボンリサイクル技術に分類されている。2019 年 6 月に経済産業省に取りまとめられた「カーボンリサイクル技術ロードマップ(2021 年 6 月に改訂)」¹⁾では、CO₂ から製造される製品として、化学製品、ポリマー、燃料、鉱物などがある。中でもコンクリート製品や構造物に関連した CO₂ の固定化や再利用の技術は CO₂ を燃料や原料に変換するエネルギーが不要というメリットがあるため注目されている。また、ICEF(Innovation for Cool Earth)の 2016 ロードマップ「CARBON DIOXIDE UTILIZATION(CO₂U)ーICEF ROADMAP 1.0」²⁾や 2021 ロードマップ「CARBON MINERALIZATION ROADMAP」³⁾では、コンクリートや骨材への CO₂ 固定化を含む「炭素鉱物化」が気候変動対策に重要な役割を果たす技術の一つとして位置づけられている。コンクリートへの CO₂ の利活用には、例えば炭酸カルシウムの混和材利用⁴⁾、廃かん水中のマグネシウムを原料とした骨材利用⁵⁾、廃棄コンクリートのリサイクル⁶⁾などの研究例が挙げられる。また、最近では硬化中のコンクリートに CO₂ を吸収させる方法⁷⁾や現場に養生室を設ける方法⁸⁾など、CO₂ を直接固定化する方法が検討されている。しかしながら、コンクリート表面から内部への炭酸化の進行速度は非常に遅く、コンクリート製品や構造物へより多くの CO₂ を固定化するには合理的な手段が必要になる。加えて、既往の研究では、型枠に

打込んだ普通コンクリートを対象とした実験が主だったものが多く、実際の工場で製造した即脱式のコンクリート製品を対象とした実験は少ない。

以上の背景から、実際の工場で製造した JIS 認定の即脱式のコンクリート製品を対象とし、CO₂ を固定化させるための最適な条件を検討するとともに CO₂ の固定化方法と質量増加率、圧縮強度の関係を調べることを目的とした検討を行った。本報告では、即脱式のコンクリート製品を 3 種類用意し、高圧注入試験装置(以下、含浸窯)や箱型密封容器(以下、養生槽)を用いて圧力の異なる CO₂ を注入した際の質量変化や圧縮強度、炭酸化前後の細孔径分布や炭酸カルシウムの生成率の違いについて比較した。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

供試体は、福島県内の実工場で製造されたインターロッキングブロック、縁石ブロック及び擁壁ブロックをそれぞれ使用した。配合を表-1 に示す。また、供試体の写真を写真-1～写真-3 に示す。即脱式のコンクリート製品は水セメント比が 30～40%と小さく練り混ぜ後のフレッシュ性状も流動性がほとんど無いことが特徴である。各製品は練り上がり後に型枠に打設され数秒間の振動締め後に脱型される。脱型された製品を直ちに工場から以下に示す炭酸化養生用の装置のある大学の研究室に運搬した。20℃、湿度 50%の養生室にて気中養生を行い、材齢 1d、3d、6d の時に炭酸化試験を、材齢 2d、4d、7d、28d の時に圧縮強度試験を実施した。炭酸化開始材齢については、実際の工場での炭酸化養生開始時期や期間を想定して決定した。

*1 日本大学 工学研究科建築学専攻(学生会員)

*2 株式会社フジタ 技術センター 博士(工学) (正会員)

*3 日本大学 工学部建築学科 教授 博士(工学) (正会員)

表-1 コンクリート製品の配合、使用材料

種類		W/C (%)	単位量 (kg/m³)							
			W	C	S1	S2	G	AD1		
インターロッキングブロック	表層	31.5	130	414	—	1672	634	2.48		
	基層	30.9	118	382	1168	—	—	1.53		
C：普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³），S1：砕砂（表乾密度：2.64g/cm³），S2：細目砂（表乾密度：2.54 g/cm³），G：7号砕石（表乾密度：2.70 g/cm³），AD1：白華抑制剤										
種類	W/B W/C (%)	単位量 (kg/m³)								
		W	C	BF	S1	S2	S3	G	AD1	AD2
擁壁ブロック	38	147	233	155	1185	180	263	184	—	4.66
縁石ブロック	33	119	360	—	1269	—	—	548	1.44	—
C：普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³），S1：砕砂（表乾密度：2.64g/cm³），S2：珪砂（表乾密度：2.65 g/cm³），S3：珪砂（表乾密度：2.60 g/cm³），G：7号砕石（表乾密度：2.70 g/cm³），AD1：白華抑制剤，AD2：内添型防水剤										

2.2 高圧注入試験装置および箱型密封容器による炭酸化試験

試験装置および試験方法の概略を図-1、図-2に示す。また、実験概要を表-2に示す。試験は高圧注入試験装置（以下、含浸窯）と箱型密封容器（以下、養生槽）の2種類の耐圧容器を用い、その中にコンクリート製品を設置して炭酸化試験（炭酸化養生）を実施した。含浸窯での養生は、既往の実験との比較を目的とし⁹⁾、容器内をCO₂で満たすための前処理として真空ポンプによる脱気を15分間行った後、濃度100%のCO₂ガスを1.0MPaの圧力で注入し、炭酸化養生の時間は24hとした。養生槽での養生は、実際の工場での実施を想定した時間と圧力を基にした試験であり、コンクリート製品を設置後、特に前処理などは行わずに濃度100%のCO₂ガスを0.2MPaの圧力で養生槽内に注入して養生槽内をCO₂ガスで充満させ、炭酸化時間は6hとした。炭酸化試験終了後、各容器内からコンクリート製品を取り出し、以下に示す各種分析を実施した。また、炭酸化養生の前後で供試体の質量を測定して質量変化を算出した。各材齢で炭酸化養生を実施後、製品を20℃、湿度50%の恒温恒湿室にて材齢7日及び28日まで養生し、圧縮強度試験を実施した。各製品から角柱型の試験体を切り出し、圧縮強度用試験体とした。

2.3 炭酸化試験後の分析方法

炭酸化試験前後の細孔径分布を分析するために水銀圧入試験を実施した。水銀圧入試験には炭酸化試験後のコンクリート製品を粉砕し、80℃の乾燥機で24h乾燥させたものを分析試料とした。測定は、0.2psia～33000psiaま

で行い炭酸化した場合と未炭酸化の場合の細孔径分布の測定を行った。示差熱重量試験には、同様に、炭酸化試験後のコンクリート製品を粉砕したものをさらに微粉砕して粉末状としたものを分析試料とした。これらの測定は、窒素フローの環境下で昇温速度を10℃/minとし、常温から1000℃まで測定を行い、405℃～515℃における

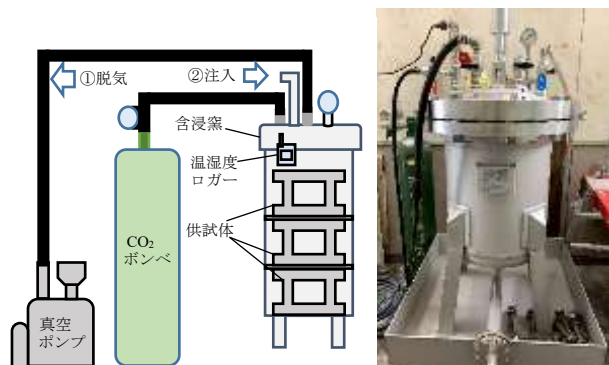


図-1 含浸窯による炭酸化試験の概要

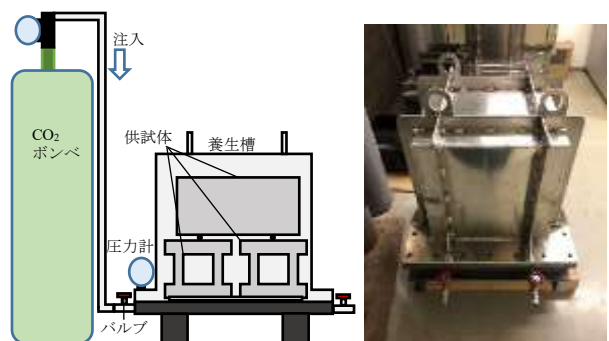


図-2 養生槽による炭酸化試験の概要

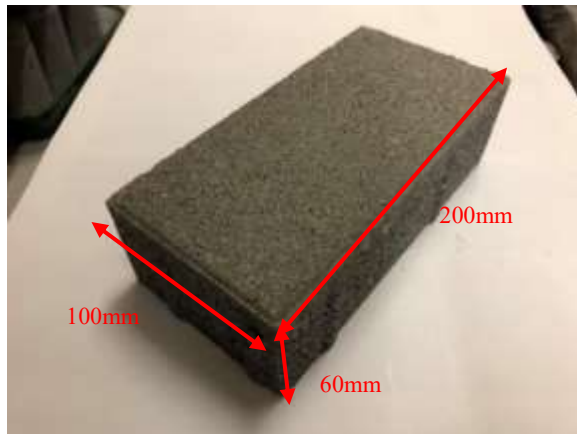


写真-1 インターロッキングブロック

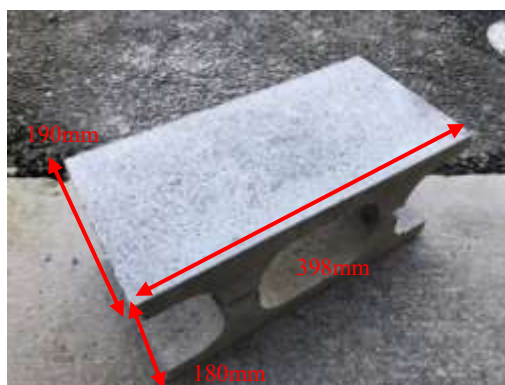


写真-2 擁壁ブロック

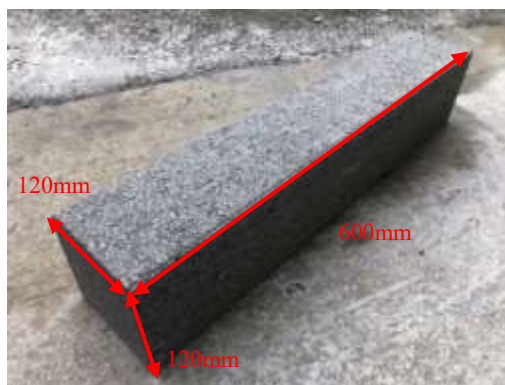


写真-3 縁石ブロック

質量の減少を脱水による減量として水酸化カルシウム含有率を求め¹⁰⁾、600℃～800℃における質量の減少をCO₂の脱炭素量として炭酸カルシウム含有率を求めた¹¹⁾。

3. 試験結果

3.1 供試体の質量増加率と圧縮強度

コンクリートの炭酸化は、コンクリート中の水酸化カルシウムやC-S-Hなどのセメント水和生成物がCO₂と反応して炭酸カルシウムが生成する反応である。写真-4に炭酸化養生後の各コンクリート製品の中央部分で湿式

表-2 試験概要

試験装置	炭酸化養生 開始材齢 (d)	CO ₂ 圧力 (MPa)	CO ₂ 濃度 (%)	炭酸化養生 時間 (h)
含浸窯	1、3、6	1.0	100	24
養生槽		0.2		6

カッターで半割り切断し、フェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧した後の断面の様子を示す。左が養生槽による炭酸化試験を行った供試体で右が含浸窯による炭酸化試験を行った供試体となる。いずれの製品も高濃度高圧で注入したCO₂が全体に拡散して炭酸化現象が生じているものと考えられるが、インターロッキングブロックや縁石ブロックでは薄い紫色に呈色しており、炭酸化深さの測定が困難であった。また、擁壁ブロックでは全体に炭酸化が生じているが、下端部分に薄い呈色の箇所がみられた。

図-3に試験装置と供試体ごとの質量増加率を示す。いずれの供試体も注入圧力が大きく、注入時間が長い含浸窯の場合に質量増加率が大きくなっている。また、炭酸化前の養生期間が長いケースの方が質量増加率が大きくなる傾向を示しているが、養生時の気温や供試体の配合によって異なっていることが分かる。次に、図-4～6に試験装置と炭酸化前の養生期間ごとのコンクリート製品の圧縮強度の結果を示す。横軸の各棒グラフの数字と記号は炭酸化養生を行った材齢と圧縮強度試験を行った



インターロッキングブロック



擁壁ブロック



縁石ブロック

写真-4 供試体ごとの炭酸化の様子

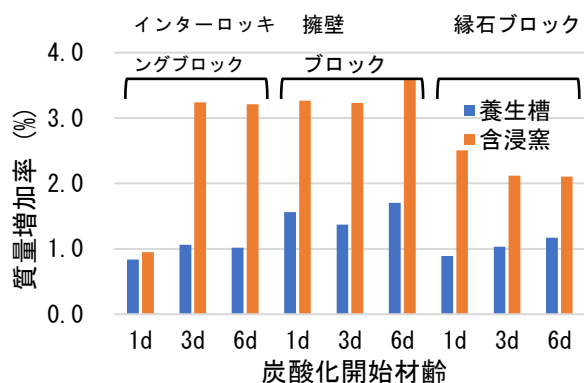


図-3 供試体と養生日数ごとの質量増加率

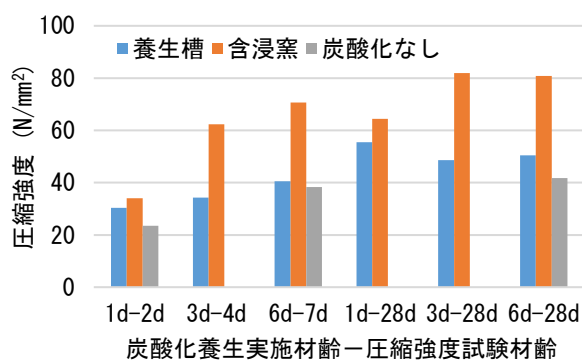


図-4 インターロッキングブロックの圧縮強度

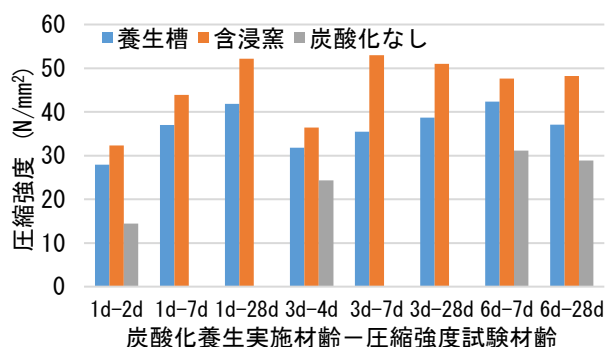


図-5 擁壁ブロックの圧縮強度

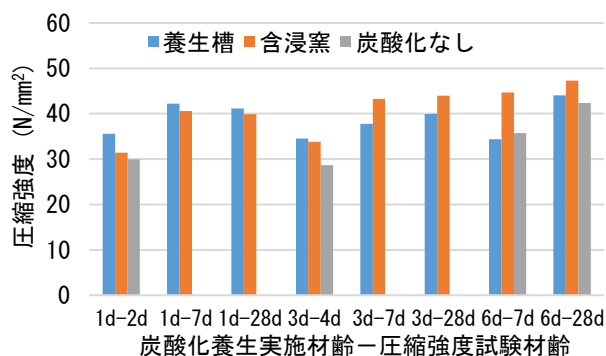


図-6 緑石ブロックの圧縮強度

材齢を示す。例えば 1d-28d は材齢 1 日に炭酸化養生を行い、炭酸化養生終了後に恒温恒湿室にて養生して材齢 28 日に圧縮強度試験を実施したことを示す。炭酸化養生せ

ずに気中養生した際の圧縮強度も合わせて示す。いずれのコンクリート製品も炭酸化養生を行うことで圧縮強度が大きく増加していることがわかる。また、気中養生を行った場合も圧縮強度の増加が確認できたため、炭酸化養生と気中養生を組み合わせることでより効率的に圧縮強度の増加に期待できる。このことから、より多くの CO₂ を固定化させることで CO₂ 排出量の削減に寄与できる可能性がある。

3.2 分析結果

図-7, 図-8 に擁壁ブロックと緑石ブロックの水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布の測定結果を示す。擁壁ブロックは、初期に炭酸化養生を行った供試体ほど積算空隙量が減少しており、逆に炭酸化前の養生期間を

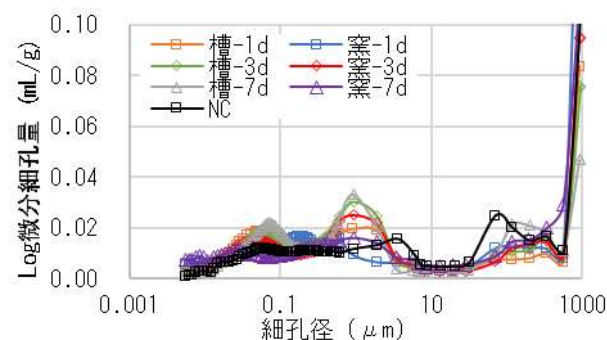


図-7 擁壁ブロックの水銀圧入による細孔分布

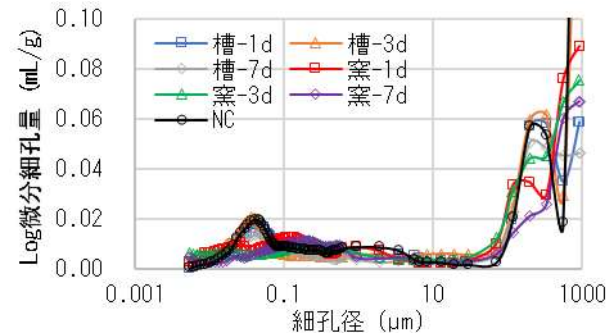


図-8 緑石ブロックの水銀圧入による細孔分布

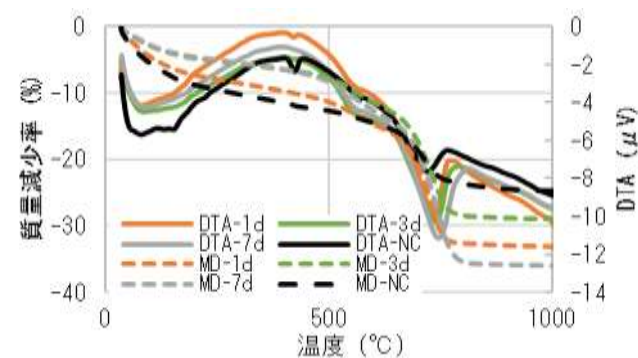


図-9 擁壁ブロックの養生槽による TG-DTA 測定結果

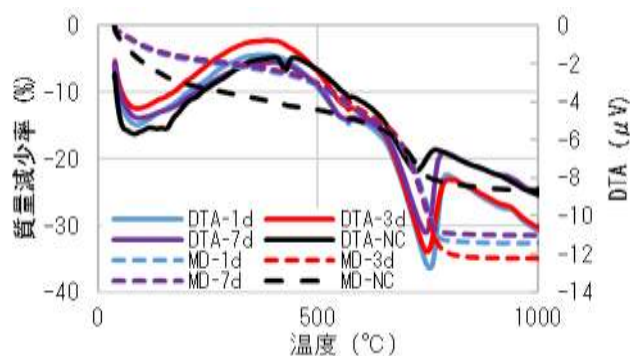


図-10 擁壁ブロックの含浸蒸による TG-DTA 測定結果

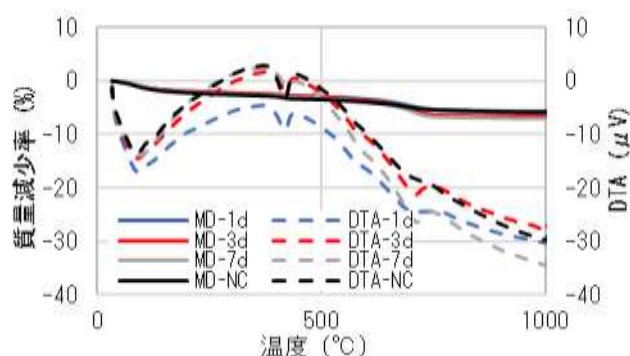


図-11 縁石ブロックの養生槽による TG-DTA 測定結果

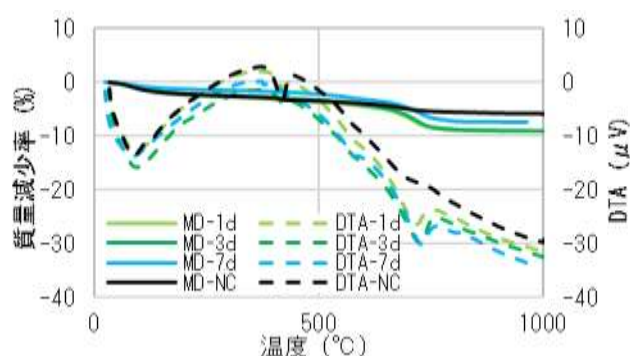


図-12 縁石ブロックの含浸蒸による TG-DTA 測定結果

表-3 TG-DTA の結果(インターロッキングブロック)

供試体名	Ca(OH) ₂ 含有率 (%)	CaCO ₃ 含有率 (%)	CO ₂ 含有量 (kg-CO ₂ /m ³ - Block)
炭酸化なし	4.60	3.64	46
窯-1d	2.88	11.3	114
窯-3d	2.92	11.6	115
窯-7d	3.11	12.8	121

表-4 TG-DTA の結果(擁壁ブロック)

供試体名	Ca(OH) ₂ 含有率 (%)	CaCO ₃ 含有率 (%)	CO ₂ 含有率 (%)
炭酸化なし	1.93	7.45	3.28
窯-1d	3.57	15.28	6.73
窯-3d	3.81	16.85	7.42
窯-7d	3.65	16.91	7.45
槽-1d	2.60	13.82	6.09
槽-3d	2.48	14.70	6.47
槽-7d	3.24	16.78	7.39

表-5 TG-DTA の結果(縁石ブロック)

供試体名	Ca(OH) ₂ 含有率 (%)	CaCO ₃ 含有率 (%)	CO ₂ 含有率 (%)
炭酸化なし	0.52	3.14	1.38
窯-1d	0.55	10.11	4.45
窯-3d	0.52	10.29	4.53
窯-7d	0.56	10.45	4.60
槽-1d	0.36	4.77	2.10
槽-3d	0.49	6.41	2.82
槽-7d	0.52	6.57	2.89



写真-5 普通コンクリートの炭酸化の様子

表-6 供試体と普通コンクリートの密度

供試体名	密度 (g/cm ³)
インターロッキングブロック	2.09
擁壁ブロック	2.21
縁石ブロック	2.28
普通コンクリート	2.19

設けてから炭酸化養生を行った供試体は炭酸化させていない供試体よりも空隙量が多くなっていることが分かる。縁石ブロックは基本的に炭酸化試験を行った供試体は空隙量が少なくなっているが、養生期間による差はあまり見られなかった。若材齢時に炭酸化養生を行った場合、CO₂ の注入圧の影響、また高濃度での炭酸化反応熱や反応により生成される水分による未水とセメントの水和への影響などの減少が生じているものと考えられ、メカニズム解明が今後の課題である。図-9~12 に擁壁ブロックと縁石ブロックの示差熱重量分析の結果を示す。また、表-3~5 に分析から算出した水酸化カルシウム（以下、Ca(OH)₂）と炭酸カルシウム（以下、CaCO₃）の含有率、インターロッキングブロックは CO₂ 含有量、擁壁ブロックと縁石ブロックは CO₂ 含有率を示す。いずれの供試体も炭酸化前の養生期間を設けてから炭酸化試験を行ったときに最も CaCO₃ と CO₂ 含有率が高くなっていることが分かる。また、表-5 では炭酸化なしと比較して炭酸化した場合の Ca(OH)₂ が増加している。これは若材齢から炭酸化しているため、炭酸化反応に伴う発熱や水の発生によって水和が進んだことが影響したものと考えられるが、今後の課題である。

4. 炭酸化進行に関する考察

今回使用した即脱式のコンクリート製品はいずれも供試体全体に CO₂ が拡散して炭酸化が進行しているが、インターロッキングブロックや縁石ブロックでは、薄く紫色の呈色がみられ、炭酸化深さを明確に測定することができなかった点について考察を加える。比較として写真-5 に普通コンクリート (W/C=55% で呼び強度 24 のコンクリート) の炭酸化の様子を例を示す。こちらは炭酸化している部分としていない部分が明確に分かれている。これは普通コンクリートと比べてコンクリート製品は粗大な隙間が多い構造となっており、それにより全体に CO₂ が浸透しやすい一方で、セメントペースト部分の W/C は 30% 程度と小さく緻密で強度も高いため水和生成物の炭酸化度が低く水酸化カルシウムや CSH が残存して薄い紫色に呈色したものと考えられる。また、表-6 にコンクリート製品と普通コンクリートの密度の比較を示す。いずれの供試体も密度に大きな差はないため、供試体の密度と炭酸化の進行に相関はなく、製造方法や養生期間の違い、W/C にも関連してセメントペーストの炭酸化の程度が炭酸化現象に影響を及ぼしていると考えられる。普通コンクリートは養生期間を設けてから炭酸化試験を行うことで質量や圧縮強度の増加量が大きくなることが分かっている⁹⁾。即脱式のコンクリート製品も普通コンクリートと同様に養生期間を設けてから炭酸化試験を行うことで質量や圧縮強度の増加量が大きくなっていることから、コンクリートに効率よく炭酸化を進行させるためには事前に養生期間を設ける必要があると考えられる。一方で、コンクリート製品のペースト部分の W/C は小さいため養生期間が長いと炭酸化を生じず効果を期待できないことも想定される。炭酸化前の養生期間の最適化が今後の課題である。

4. 炭酸化進行に関する考察

本研究では、含浸窯や養生槽を用いて即脱式のコンクリート製品に高圧かつ高濃度で CO₂ を注入し、質量変化、圧縮強度、細孔径分布、熱分析を測定し、供試体ごとの比較を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 即脱式のコンクリート製品も普通コンクリートと同様に CO₂ の注入圧力が大きく、注入時間が長い方が炭酸化が進行しやすい傾向にある。
- (2) 製品の圧縮強度に関して、炭酸化試験前の養生期間を長く設けることでよりその後の強度がより増大していくことが分かった。
- (3) 質量増加率や炭酸カルシウム生成量に関しては、高圧かつ炭酸化前の養生期間が長いほど大きくなる傾向にあることが分かった。

謝辞

本検討に際し、エスビック株式会社の悴田様、猪俣様、株式会社福島シービー社の佐治様に多大なるご協力、実機製造の製品の提供をいただきました。ここに、謝意を示します。

参考文献

- 1) カーボンリサイクル技術ロードマップ ウェブサイト
<https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf> (閲覧日: 2023 年 12 月 29 日)
- 2) ICEF 2016 ロードマップ ウェブサイト
https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2016_roadmap1.pdf (閲覧日: 2023 年 12 月 30 日)
- 3) CARBON MINERALIZATION ROADMAP ウェブサイト
https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2021_roadmap.pdf (閲覧日: 2024 年 3 月 6 日)
- 4) 大成建設のカーボン・リサイクルコンクリート ウェブサイト <https://www.taisei.co.jp/t-econcrete/> (閲覧日: 2023 年 12 月 30 日)
- 5) 炭酸塩、コンクリート製品・コンクリート構造物への CO₂ 固定化技術 ウェブサイト
<https://www.nedo.go.jp/content/100932838.pdf> (閲覧日: 2023 年 12 月 30 日)
- 6) 飯塚淳, 山崎章弘, 柳沢幸雄: 二酸化炭素を用いた廃コンクリートのリサイクル技術, コンクリートテクノ, Vol28, No.7, pp.24-27, 2009
- 7) Sean Monkman, Mark MacDonald, R. Doug Hooton, Paul Sandberg: Properties and durability of concrete produced using CO₂ as an accelerating admixture, Cement and Concrete Composites, 74, pp.218-224, 2016
- 8) 小林聖, 取違剛, 渡邊賢三, 横関康祐: コンクリートの現場炭酸化養生に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol42, No.1, pp.1348-1353, 2020
- 9) 河合奎亮, 林陵太郎, 藤倉裕介, Sanjay PAREEK: 高圧注入試験装置による材齢の異なるコンクリートの CO₂ 固定化の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol45, No.1, pp.448-453, 2023
- 10) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機: セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998
- 11) 黒田康弘, 菊池俊文: 解体コンクリートによる二酸化炭素の固定, コンクリート工学年次論文集, Vol20, No.1, pp.15-22, 2009