

論文 カルシウムカーボネートコンクリートの圧縮強度に及ぼす原料粉末の W/C および粒度の影響

多田 真人^{*1}・後藤 壮^{*1}・兵頭 彦次^{*2}・丸山 一平^{*3}

要旨: 硬化コンクリートを粉砕し炭酸化させた原料粉末と水との混合物を加圧力 50MPa で加圧成型し、105°C で炉乾燥することにより得たカルシウムカーボネートコンクリート(CCC)の品質に及ぼす原料粉末の W/C および粒度の影響について検討した。原料粉末の W/C が高いほど CCC の圧縮強度が高くなり、これは、原料粉末中の粒子の強度の低下により、加圧中に粒子の粉砕と再配列が生じ、粒子間に形成する空隙が充填されたためと考えられた。また、この充填により粒子同士の接触面積が増加し、加圧による応力が CaCO₃ に有効に伝達されることで CaCO₃ の溶解および再析出が促進された可能性が示唆された。

キーワード: CO₂, 加圧成型, 解体コンクリート, 圧縮強度, 細孔径分布, SEM

1. はじめに

近年、二酸化炭素(CO₂)をはじめとする温室効果ガスの排出量の削減が世界的な重要課題として取り組まれている。セメント産業で排出される CO₂ は、世界の人為的な CO₂ 排出量の 5~8% を占めるとされ¹⁾、コンクリートは、地球上で水に次いで 2 番目に多く使用されている材料であり、セメント・コンクリートセクターにおける CO₂ 削減技術の開発が、世界的に強く求められている。

こうしたなか、大気中あるいは工場排ガス等に含まれる CO₂ をセメント水和物に炭酸塩として固定しようとする方策が CO₂ 削減の有力な手段の一つとして挙げられている²⁾。炭酸塩化には、主にカルシウムやマグネシウムが必要とされるものの、供用期間を終えたコンクリートや廃棄されるスラッジ等をカルシウム源として活用することにより、新しい炭素循環と資源循環の枠組みを構築できる可能性がある。

Maruyama ら³⁾は、解体コンクリートと CO₂ を使用材料とする新しい建設用材料としてカルシウムカーボネートコンクリート(CCC)を提案した。これは、解体コンクリートを模擬したセメントペーストやモルタルを原料粉末として、炭酸水素カルシウム溶液を連続的に供給しながら、温度変化を与えることにより粒子同士を結合させた硬化体である。Bui ら⁴⁾は同様の製造方法で作製した CCC に及ぼす原料粉末の粒度分布の影響について検討し、CCC の圧縮強度が最大となる原料粉末の最適な粒度分布が存在することを明らかとした。

著者らはこれまで 1~10MPa での加圧力で加圧成型し、その後炭酸水素カルシウム溶液にて浸漬・乾燥養生した CCC の圧縮強度に及ぼす影響について検討を行ってきた⁵⁻⁷⁾。この結果、CaCO₃ の増加量と CCC の圧縮強度

の増加に相関性があることを報告した。

さらに、Maruyama ら⁸⁾は、新しい CCC 製造方法として、解体コンクリート原料粉末を炭酸水素カルシウム溶液と練り混ぜた後、型枠に 2~8 層に分割して打ち込み、各層を 50MPa で加圧成型した後に 105°C で乾燥させる方法を提案した。この製造手法では事前に炭酸化処理した原料粉末を使用した方が、炭酸化処理をしない原料粉末を用いた場合よりも CCC の圧縮強度が高くなることを確認し、この要因は、成型時の圧力により原料粉末中の CaCO₃ が溶解および再析出するコールドシンタリングによるものと報告している。

そこで、本報告では、CCC の圧縮強度に及ぼす解体コンクリートの品質の影響を明らかにすることを目的に、W/C が異なるコンクリートを粉砕し粒度調整および炭酸化した原料粉末を作製した。得られた原料粉末を用いて Maruyama ら⁸⁾の報告と同様な製造手法で CCC を作製し、CCC の圧縮強度に及ぼす原料粉末の W/C および粒度の影響を基礎的に検討した。

2. 実験方法

2.1 原料粉末の作製方法

原料粉末は、材齢 28 日まで水中養生したコンクリート(原コンクリート)を用いた。表-1 には原コンクリートに使用した材料を示す。原コンクリートの配合は表-2 に示すように W/C を 30, 50, および 70% とした。練り混ぜたコンクリートは Φ10×20cm の鋼製型枠に打設し、24 時間封緘養生した後、脱型した。得られた供試体は 20°C で材齢 28 日まで水中養生した。材齢 28 日における原コンクリートの圧縮強度は、W/C=30% で 93.3N/mm²、W/C=50% で 39.5N/mm²、W/C=70% で 21.1N/mm² であつ

*1 太平洋セメント 中央研究所 セメント・コンクリート研究部 修士(工学) (正会員)

*2 太平洋セメント 中央研究所 セメント・コンクリート研究部 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学 大学院工学系研究科 教授 博士(工学) (正会員)

た。水中養生後、原コンクリートを 105℃で 1 週間乾燥し、ジョークラッシャで円柱供試体の全量を粗砕後、公称目開き 0.6mm, 0.3mm, 0.15mm, 0.075mm のふるいにより分級した。分級した粉末は最大粒径が 0.6mm となる粒度 A, および最大粒径が 0.3mm となる粒度 B になるよう計量・混合した。図-1 に粒度 A および粒度 B の粒度構成を示す。混合後の粉末を 20℃-R.H.60%一定の環境で 14 日間静置し大気中の CO₂により炭酸化の処理をしたもの(炭酸化)と、比較として混合後の粉末をポリエチレン製の袋に空気を極力含まないように封をして保管したもの(未炭酸化)を CCC の原料粉末とした。表-3 に原料粉末の記号, CaCO₃含有量および骨材量を示す。原料粉末の TG-DTA により求めた CaCO₃含有量は、未炭酸化の場合は 1.8~2.4%, 炭酸化の場合は 8.4~10.8%であり、選択溶解法によって求めた骨材量は未炭酸化の場合 64~79%の範囲であった。

2.2 成形および養生方法

2.1 で得た原料粉末を用いて 21×10×6cm のブロック状に CCC を成形した。原料粉末を 80℃で 16 時間以上乾燥した後 20%の炭酸水素カルシウム溶液を加え、アイリッヒミキサにより混合した後、図-2 に示す型枠に一層で充填し、棒状のバイブレータで加振した。なお、既往の文献⁸⁾のように積層ではなく一層としたのは加圧工程の短縮による製造効率の向上を目的としたためである。また、原料粉末を 80℃で乾燥したのは同文献で圧縮強度の増加が確認されたためである。打ち込み面(21×6cm の面)に押しピンを設置し、圧縮成型機により 10MPa/min の速度で 50MPa に達するまで加圧することで、図-2 に示すブロックを成形した。成型したブロックは脱型後直ちに 105℃の乾燥機で 16 時間以上乾燥し、CCC を得た。得られた CCC は飽和水酸化カルシウム溶液に 14 日間水中養生した。これは既往の検討⁵⁻⁷⁾で実施していた炭酸水素カルシウム溶液への浸漬・乾燥工程における省エネルギー化、および原料粉末に残存する未水和物による水和や SiO₂-Al₂O₃ ゲルのポズラン反応⁹⁾による CCC の圧縮強度の向上を意図したものである。水中養生後の CCC は 105℃の乾燥機で 16 時間以上乾燥し試験に供した。

2.3 評価項目・方法

(1) 圧縮強度

JIS A 1107 に準拠し、水中養生 14 日のブロックから Φ29×60mm のコアを 1 本採取し JIS A1108 に準拠し圧縮強度を測定した。

(2) 細孔径分布測定

水中養生 14 日のブロックをダイヤモンドカッタにて長手方向に対して中心部を 1cm 程度の厚さとなるよう切り出した後、5mm 程度の大きさになるようニッパを用いて細分化し、水銀圧入法により細孔径分布を測定した。

表-1 原コンクリートの使用材料

材料	記号	種類
水	W	上水道水(千葉県佐倉市)
セメント	C	普通ポルトランドセメント
細骨材	S	山砂(静岡掛川市産)
粗骨材	G	碎石(茨城県桜川市産)
混和剤	-	高性能AE減水剤, 減水剤, AE剤

表-2 原コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	G
30	48.6	170	567	785	859
50	45.0	163	326	794	1003
70	50.0	163	233	919	952

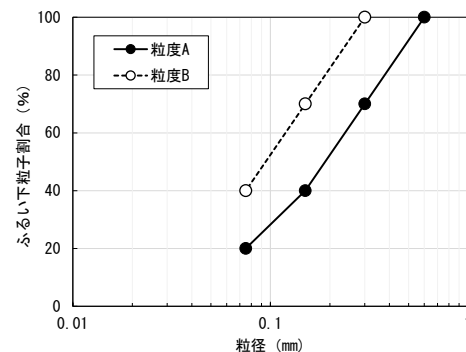


図-1 原料粉末の粒度構成

表-3 原料粉末の記号, CaCO₃含有量および骨材量

記号	W/C (%)	粒度	炭酸化の有無	CaCO ₃ 含有量 (%)	骨材量 (%)
30-A	30	A	なし	2.13	66
C30-A			あり	8.41	-
30-B		B	なし	2.40	64
C30-B			あり	9.59	-
50-A	50	A	なし	1.80	75
C50-A			あり	8.42	-
50-B		B	なし	2.19	71
C50-B			あり	9.69	-
70-A	70	A	なし	2.37	72
C70-A			あり	9.94	-
70-B		B	なし	1.87	79
C70-B			あり	10.76	-

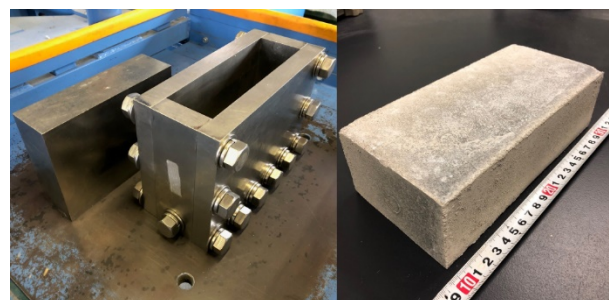


図-2 左)押しピンおよび成型型枠, 右)CCC ブロック

(3) 走査型電子顕微鏡による観察

原料粉末およびCCCを走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。測定試料は原料粉末および 2.3(2)で得た 5mm 程度の試料をエポキシ樹脂に含浸し、研磨後にカーボン蒸着させ作製した。電子線の加速電圧は 15kV とした。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度

図-3 に粒度 A の原料粉末を使用して作製した CCC の水中養生 14 日におけるコアの圧縮強度を示す。30-A、50-A、70-A の圧縮強度はそれぞれ、8.0、9.5、10.6MPa であり、C30-A、C50-A、C70-A の圧縮強度はそれぞれ 7.5、7.3、12.1MPa と、どちらの場合も W/C が高いほど圧縮強度が高くなった。W/C が 30% または 50% の場合、炭酸化により圧縮強度が低下したのに対して、70% の場合は炭酸化により圧縮強度が増加した。図-4 に粒度 B の原料粉末を使用して作製した CCC の水中養生 14 日におけるコアの圧縮強度を示す。30-B、50-B、70-B の圧縮強度はそれぞれ、11.9、11.5、14.0MPa、C30-B、C50-B、C70-B ではそれぞれ、10.5、11.9、15.2MPa となり、粒度 A と同様に W/C が高いほど、圧縮強度が高くなる傾向がみられた。また、W/C が 30% の場合、炭酸化により圧縮強度が低下したのに対して、50% および 70% の場合は炭酸化により圧縮強度が増加した。図-3 と図-4 を比較すると W/C および炭酸化の有無が同じ場合、粒度 A よりも粒度 B の方が CCC の圧縮強度は高くなった。

3.2 細孔径分布

図-5 に炭酸化した粒度 A の原料粉末を使用して作製した CCC の細孔径分布を示す。W/C が低いほど 1 μ m 以下の細孔量が少なくなり、反対に 1 μ m 以上の細孔量は多くなることが確認された。

図-6 に、炭酸化した粒度 A または粒度 B の原料粉末

を使用して作製した CCC の細孔径分布を示す。同 W/C の粒度 A と B を比較すると、粒度が細かい B の方が 1 μ m 以下の細孔量が多く、1 μ m 以上の細孔量が少なくなった。特に C30-B では 10~20 μ m 程度の細孔量の減少が C70-B の場合よりも顕著であった。

図-7 に、未炭酸化あるいは炭酸化した粒度 A の原料粉末を使用して作製した CCC の細孔径分布を示す。70-A と比較し C70-A の方が 0.1 μ m 程度以上の細孔量が少なくなる傾向が確認された。一方で C30-A と 30-A の細孔径分布には C70-A と 70-A ほどの差は確認されなかった。

3.3 原料粉末および CCC の SEM による観察

図-8 に、未炭酸化の粒度 A の原料粉末の反射電子像を示す。図上段の倍率 100 倍の像より、いずれの原料粉末でも比較的明度が低く、粒子内部が均一であることが特徴の骨材粒子（図中：矢印）と、比較的明度が高く内部に未水和のクリンカ、水和物、骨材などを含むモルタル粒子（図中：点線囲い）が観察された。図下段の倍率 500 倍の像には拡大したモルタル粒子を示した。観察されたモルタル粒子は W/C が高くなるほど、粒子の径が小さく、ペースト組織が疎になる傾向がみられた。

図-9 に、W/C の影響の比較として、炭酸化した粒度 A の原料粉末を用いた CCC の水中養生 14 日における反射電子像を示す。C30-A では 10~100 μ m 程度の空隙が多く観察され、W/C が高くなるほど、10~100 μ m 程度の空隙が減少する傾向が確認された。また、CCC 中にも図-8 と同様なモルタル粒子が観察され、W/C が低いほどモ

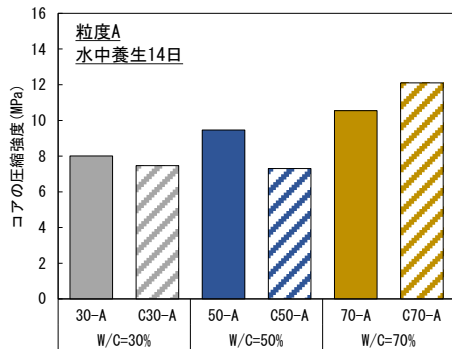


図-3 CCC ブロックのコアの圧縮強度（粒度 A）

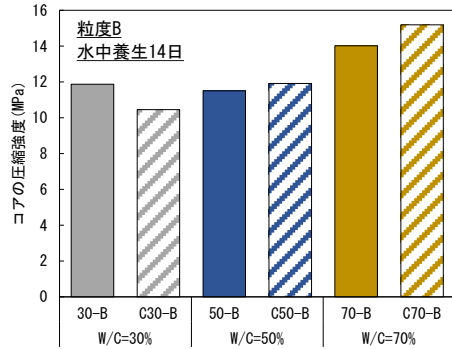


図-4 CCC ブロックのコアの圧縮強度（粒度 B）

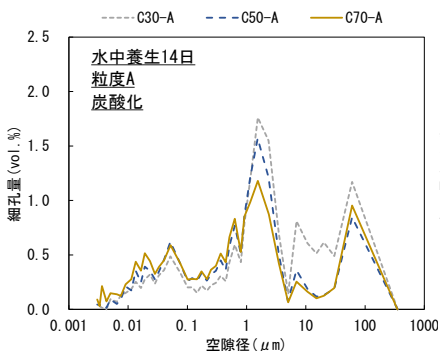


図-5 CCC の細孔径分布
(W/C の影響)

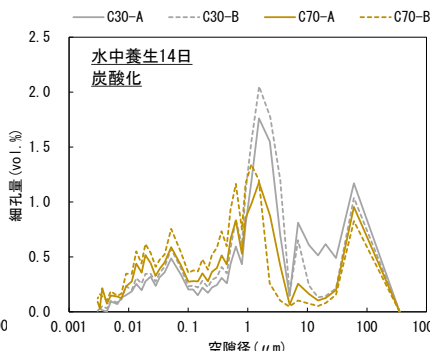


図-6 CCC の細孔径分布
(粒度の影響)

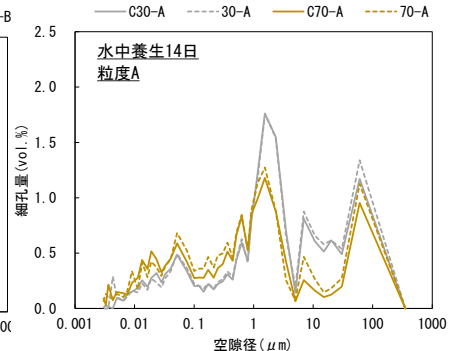


図-7 CCC の細孔径分布
(炭酸化の影響)

ルタル粒子の形状は原料粉末中のモルタル粒子と同様な形状を保ち、粒子の境界が明瞭であった。反対に、W/Cが高くなるにつれてモルタル粒子の境界は不明瞭となり、元の原料粉末のモルタル粒子の形状を保っていないかった。

図-10 に、粒度の影響の比較として、C30-A または

C30-B を使用した CCC の水中養生 14 日における反射電子像を示す。C30-A では数 100 μm 程度の比較的大きいモルタル粒子が多かったのに対して、C30-B では少なかった。C30-A と比較すると C30-B では図-6 の細孔径分布の結果と同様に 10~100 μm 程度の粗大な空隙が少なくな

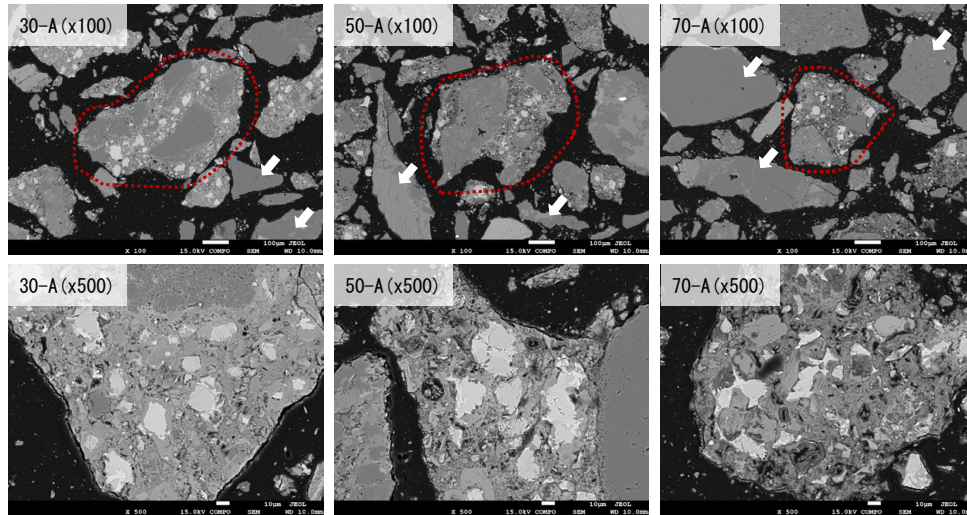


図-8 粒度 A の原料粉末の反射電子像 (未炭酸化)

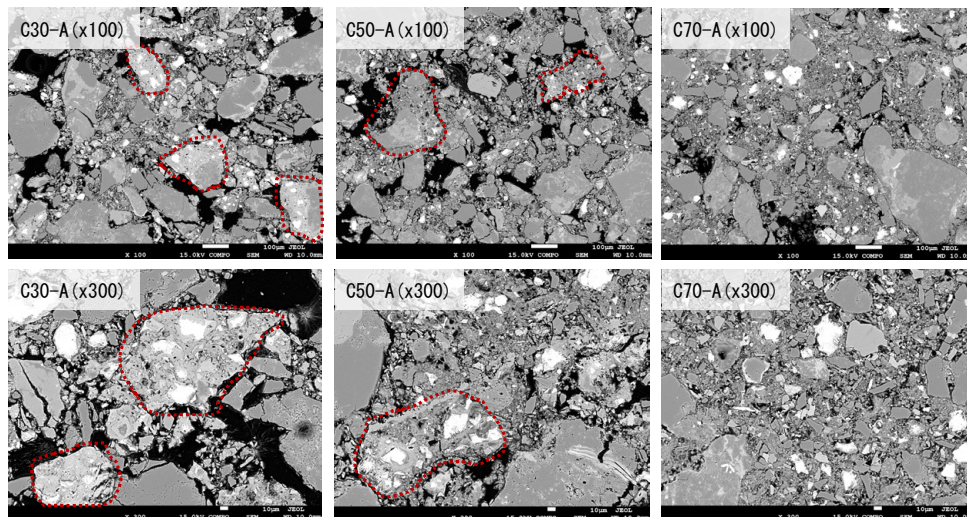


図-9 CCC の反射電子像 (W/C の影響)

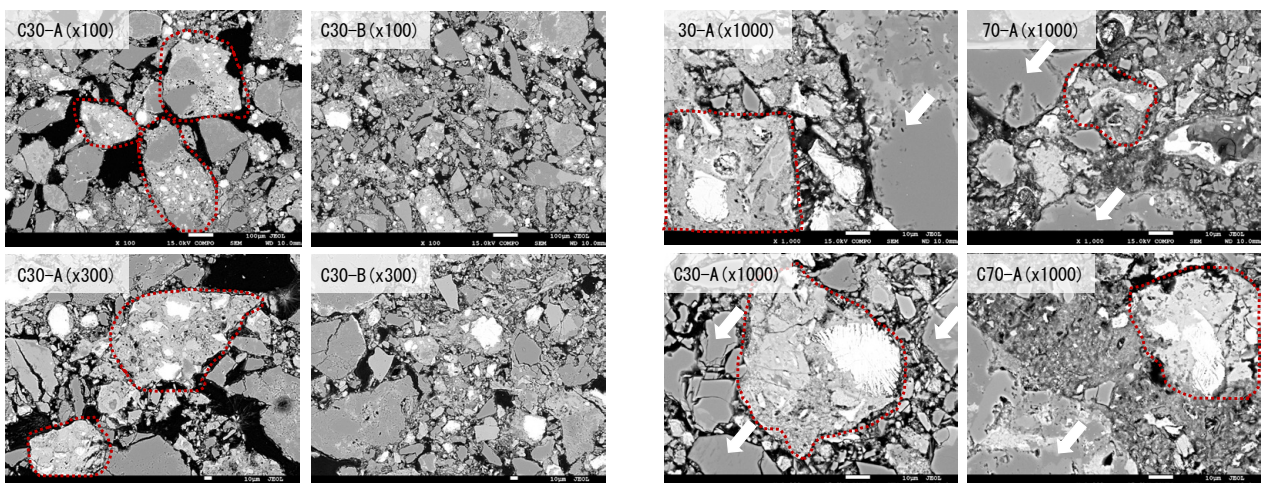


図-10 CCC の反射電子像 (粒度の影響)

図-11 CCC の反射電子像 (炭酸化の影響)

る傾向が確認された。

図-11に、炭酸化の影響の比較として、C70-A、70-A、C30-A、30-Aを使用したCCCの水中養生14日における反射電子像を示す。骨材やモルタル粒子間に形成された組織は70-AよりもC70-Aの方が緻密になる傾向が確認された。一方で、30-AとC30-Aではどちらも骨材や元のモルタル粒子間に空隙が多く観察され、反射電子像に明らかな違いは確認されなかった。

4. 考察

4.1 原料粉末のW/CがCCCの圧縮強度に及ぼす影響

図-3、図-4に示したとおり、原料粉末のW/Cが高いほどCCCの圧縮強度が高くなった。以下に、この理由について議論する。

細孔径分布は、W/Cが高くなるにつれて1 μm 以上の細孔量が少なくなることが確認された。図-12は、CCCの細孔量と圧縮強度の関係を示したものである。既往の文献¹⁰⁾によるとコンクリートの圧縮強度は50nm以上の空隙量と高い相関があることが報告されているが、CCCにおいては50nm以上の細孔量と圧縮強度には線形性が認められず、1 μm 以上の細孔量と圧縮強度に線形性があることがわかる。したがって、W/Cが高い原料粉末を用いた場合にCCCの圧縮強度が増加したのは、1 μm 以上の細孔量が減少したことに起因すると考えられる。

既往の文献¹¹⁾では材齢28日におけるコンクリートの細孔量はW/Cが低くなるほど細孔径によらず減少することが報告されており、この傾向と同様にCCCでも1 μm 以下の細孔量はW/Cが低くなるほど減少した。このことから、1 μm 以下の細孔量は原コンクリート、すなわち図-8で観察されたようなモルタル粒子の内部の空隙に由来すると考えられる。一方で、1 μm 以上の細孔量は、図-9に示した反射電子像からわかるようにモルタル粒子の内部ではなく、粒子の間に生成した空隙であった。

図-9に示した反射電子像より、W/Cが低いほどCCC中のモルタル粒子は図-8に示した原料粉末中のモルタル粒子と同様な形状を保っていた。これは、モルタル粒子の破壊強度が加圧成型による圧縮応力を上回ったことで粒子の破壊がほとんど生じなかったためと推測される。また、このことにより、加圧中に破壊されなかった比較的大きい粒子同士が噛み合ったことで、その粒子間に粗大な空隙が形成されたと考えられる。反対にW/Cが高い場合は加圧成型における圧縮圧力によってモルタル粒子が粉砕および再配列されたことにより、粗大な空隙が充填されたと推測される。

以上のことから、原料粉末のW/Cが高いほどCCCの圧縮強度が高くなった要因は、モルタル粒子の強度が低いことで、加圧中に粒子の粉砕と再配列が生じ、粗大な

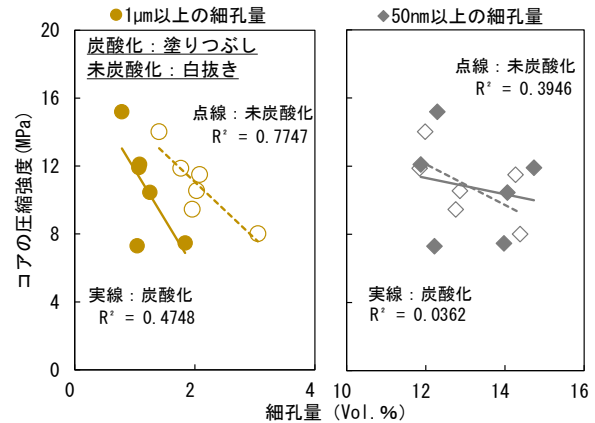


図-12 細孔量と圧縮強度の関係

空隙を充填したものと考えられた。

4.2 原料粉末の粒度がCCCの圧縮強度に及ぼす影響

次に、原料粉末の粒度が細くなった場合にCCCの圧縮強度が高くなった理由について考察する。図-10に示したように、C30-Aで多く観察された数100 μm 程度の比較的大きいモルタル粒子が、C30-Bでは少なくなっていることが観察された。また、粒子間に形成された粗大な空隙は、C30-AよりC30-Bの方が少なくなった。このことは、C30-Bの1 μm 以上の細孔量がC30-Aよりも少なくなったことと符合する。以上のことから、原料粉末の粒度が細くなった場合、比較的大きい粒子の噛み合いが少なくなり、粒子間に粗大な空隙が形成されにくくなったことで、結果的にCCCの圧縮強度が高くなったと考えられる。

4.3 原料粉末の炭酸化がCCCの圧縮強度に及ぼす影響

最後に、原料粉末の炭酸化がCCCの圧縮強度に及ぼす影響について考察するとともに、それを踏まえてW/Cとの関係についても併せて記述する。

図-7に示した細孔径分布では、W/Cが70%の場合、炭酸化によって粗大な空隙の減少が確認され、図-11に示した反射電子像でも同様の傾向であった。一方で、Maruyamaら⁸⁾は原料粉末の炭酸化によりCCCの圧縮強度が増加することを確認しており、これはCaCO₃が溶解・再析出するコールドシンタリングによるものと報告している。これらを踏まえると、W/C=70%の原料粉末を炭酸化した場合にCCCの圧縮強度が増加した理由は、CaCO₃の溶解・再析出により組織が緻密になったことに起因する可能性が考えられる。

図-12に示した圧縮強度と1 μm 以上の細孔量の関係によれば、同一細孔量の場合、未炭酸化の原料粉末の方が炭酸化した粉末を用いた場合よりも圧縮強度は高くなった。一方、1 μm 以上の細孔量の減少に伴う圧縮強度の増加割合は、炭酸化した原料粉末を用いたほうが未炭酸化の場合よりも大きくなった。これは、細孔量の減少すなわち粒子同士の接触面積が増加するとともに、加圧に

よる応力が CaCO_3 に有効に伝達され、 CaCO_3 の溶解および再析出するコールドシンタリングが促進されたと考えられ、炭酸化した原料粉末を用いたほうが未炭酸化の場合よりもこのような効果が卓越していることを示唆する結果と考えられる。

以上より、CCC 中の粒子同士の接触面積は CaCO_3 の溶解および再析出するコールドシンタリングの作用に影響する重要な因子であり、原料粉末の W/C および粒度が接触面積の支配的な因子であることが示唆された。ただし、本試験の圧縮強度はコア 1 本の測定結果であるため、結果の解釈には測定誤差も考慮する必要がある。なお、既往の文献⁸⁾では原料の W/C が低いほど CCC の圧縮強度が高くなり本研究の結果と逆の傾向が確認されている。この文献で使用された原料粉末は供用された実際の解体コンクリートを使用しており、炭酸化の程度や粒子の密実性が本研究の原料粉末と異なったことが影響している可能性がある。今後、原料粉末の水和や炭酸化の程度が CCC の圧縮強度に及ぼす影響についても詳細に検討し更に知見を蓄積していくことで、CCC の更なる高品質化、ひいては CO_2 削減や資源循環への貢献に繋がるものと考えられる。

5. まとめ

本研究では、硬化コンクリートの粉末を炭酸化させた原料粉末を 50MPa の加圧力で $21 \times 10 \times 6\text{cm}$ の寸法に成型した後、 105°C で乾燥することにより得られた CCC の圧縮強度に及ぼす原料粉末の W/C、および粒度の影響を基礎的に検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 原料粉末の W/C が高いほど、CCC の圧縮強度が増加した。これは原料粉末を炭酸化した場合に顕著であった。
- (2) 原料粉末の W/C が高いほど CCC の圧縮強度が高くなった要因は、原料粉末中のモルタル粒子の強度が低いことで、加圧中に粒子の粉碎と再配列が生じ、粗大な空隙を充填したためと考えられた。
- (3) 原料粉末の粒度が細くなると粗大なモルタル粒子の噛み合いが少なくなり粗大な空隙が粒子間に形成されにくくなると考えられた。
- (4) 原料粉末の W/C が高いほど粒子同士の接触面積が増加し、加圧による応力が CaCO_3 に有効に伝達されたことで CaCO_3 の溶解および再析出が促進された可能性が示唆された。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構のムーンショット型事業である「C4S (Calcium Carbonate Circulation System for Construction) 研

究開発プロジェクト(PM：野口貴文)」により得られたものである。実験の実施、結果の考察にあたっては、東京大学の野口貴文教授、東京理科大学の兼松学教授および両研究室の皆様にご貴重なご意見を頂いた。ここに記して、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) International Energy Agency: Cement sustainability intensity, Technology roadmap, Low-carbon transition in the cement industry, 2018
- 2) International Energy Agency: Energy and technology perspective 2020
- 3) I. Maruyama et al.: A New Concept of Calcium Carbonate Concrete using Demolished Concrete and CO_2 , Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.19, pp.1052-1060, Oct.2021
- 4) N. K. Bui et al.: Effects of Particle Size Distribution on the Performance of Calcium Carbonate Concrete, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.20, pp.691-702, 2022
- 5) 高野美育, 林建佑, 兵頭彦次, 平尾宙: 炭酸カルシウム硬化体の圧縮強度に及ぼす影響因子の検討, コンクリート工学年次論文集 Vol.44, No.1, pp1654-1659, 2022
- 6) 多田真人, 三谷裕二, 兵頭彦次, 丸山一平: 炭酸カルシウム硬化体の圧縮強度に及ぼす無機塩の影響, コンクリート工学年次論文集 Vol.46, No.1, pp.2107-2112, 2024
- 7) 多田真人, 三谷裕二, 兵頭彦次, 丸山一平: 炭酸カルシウム硬化体の圧縮強度に及ぼす CaCO_3 の多形および形態の影響, 第 78 回セメント技術大会講演要旨, pp.198-199, 2024
- 8) I. Maruyama et al.: Cold-sintered carbonated concrete waste fines: Calcium Carbonate Concrete Block, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.22, pp.406-418, 2024
- 9) M. Zajac et al.: Effect of carbonated cement paste on composite cement hydration and performance, Cement and Concrete Research, Vol. 134, 106090, 2020
- 10) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介: 混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメント技術年報, No.44, pp.330-335, 1990
- 11) 内川浩, 沢木大介, 羽原俊祐: 硬化コンクリートの組織に及ぼす水セメント比の影響-高強度コンクリートにおける水和組織-, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.308-313, 1993