γ -2CaO · SiO₂ を混入して強制炭酸化したセメント系材料による 環境負荷の低減

取違剛^{*1} 横関康祐^{*1} 盛岡実^{*2} 山本賢司^{*2}

^{*1} 鹿島建設株式会社 技術研究所土木材料グループ(〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1)

^{*2} 電気化学工業株式会社 無機材料研究室(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)

要旨: γ -2CaO · SiO₂ (γ -C₂S) をセメントに内割り置換したセメントペーストを、硬化初期に高温、高濃度 CO₂ の環境下で養生した。養生終了後の硬化体の各種分析の結果、 γ -C₂S がセメントと同等の圧縮強度を発揮できる材料であることを確認した。一方で、 γ -C₂S をセメント代替として用いることによって炭酸化深さは増大し、 γ -C₂S が CO₂ を多量に吸収・固定できる材料であることを明らかにした。さらに、使用材料の CO₂ 排出原単位をもとに、材料製造および CO₂ の吸収を考慮したセメント系材料の CO₂ 排出量を定量的に評価し、 γ -C₂S のセメント代替利用によって環境負荷を大きく低減できる可能性があることを示した。

キーワード: γ -C₂S、炭酸化、CO₂ 吸収、TG-DTA、クローマチック C

1. はじめに

地球温暖化は急速に進行しており、CO₂ 排出量の削減はあらゆる産業において重要なテーマとなっている。セメント産業に着目すると、セメント協会の発表では、2008 年度のセメント産業における CO₂ 排出量は約 6,000 万 t であり、日本における CO₂ 排出量の約 4 % 程度を占めている。これは、電力産業、鉄鋼業に次ぐ排出量であり、セメント産業における CO₂ 排出量の削減は重要なテーマとなっている。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り、セメント使用量の低減がセメント産業としての CO₂ 削減において効果的である。そのため、高炉スラグをはじめとした各種混和材の利用促進が望まれているのが現状である。

一方で著者らはこれまで、 γ -C₂S を主成分とした特殊混和材をコンクリート中に混入し、強制的に炭酸化させることによって、非常に緻密な硬化体を得られることを確認している¹⁾。

ここで、「炭酸化」を「コンクリートへの CO₂ の吸収・固定」と考えると、著者らの開発してきた技術を応用することで、セメント量低減による環境負荷低減と、コンクリートへの CO₂ 吸収による環境負荷低減の 2 つのメリットを同時に満足できるコンクリートを製造できる可能性がある。

そこで本検討では、 γ -C₂S をセメントの一部に置換したセメントペーストを強制的に炭酸化させた硬化体の物性および CO₂ 吸収量を取得し、環境負荷低減効果を定量的に評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

使用材料は普通ポルトランドセメント OPC (密度 3.16g/cm³、比表面積 3,310cm²/g)、 γ -C₂S (密度 2.85g/cm³、比表面積 1,500cm²/g) および石灰石微粉末 LS (密度 2.70g/cm³、比表面積 3,850cm²/g) を用いた。使用材料の化学組成および物性を Table 1 に示す。 γ -C₂S は工業原料の炭酸カルシウムと SiO₂ 原料を用い、ロータリーキルンで温度 1450 °C の条件で焼成することにより合成したものである。また、検討配合を Table 2 に示す。

2.2 試料作製

セメントペーストを 10L モルタルミキサにて 2 分間練り混ぜた。練混ぜの際には、ブリーディング水の影響を除くために、水に対して 1.5 % の増粘剤を混入した。また、練混ぜ時の空気量は 1.0 ± 0.5 % に調整した。練混ぜ後、φ5 × 10cm のモールドに流し込み、24 時間後に脱型した。その後、温度 60 °C、湿度 50 %、CO₂ 濃度 20 % の環境下で 5 日間促進炭酸化養生を行った。全材齢 6 日で試験に供した。

2.3 実験項目

(1) 圧縮強度

セメントペーストの圧縮強度は JIS A 1108 に準拠して測定した。

(2) 炭酸化深さ

養生終了後に円柱供試体を長辺方向に割裂し、フェノールフタレインの 1 % アルコール溶液を噴霧後、赤変しなかった部分を炭酸化部分とみなして、その深さを

Table 1 Chemical composition, density and blaine surface area of material used

	Chemical composition (mass %)								Density g/cm ³	Blaine cm ² /g
	LOI	Insol	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃		
OPC	2.20	0.5	20.9	2.90	5.40	64.7	0.90	1.80	3.16	3,310
γ -C ₂ S	0.12	0.1	35.0	0.06	1.68	61.9	0.50	—	2.85	1,500
LS	43.5	0.4	0.10	0.10	0.1	55.3	6.70	—	2.71	3,850

ノギスで 10 点測定して、平均値を求めた。

(3) 密度および空隙率、細孔径分布

養生終了後の供試体の表面(炭酸化部)および中心付近(未炭酸化部)にて試料を採取し、アセトンによる水和停止後、24 時間 D-Dry 乾燥を行った。処理後の試料を用いて水銀圧入式ポロシメータ(島津製作所製 オートポア 9550)にて細孔径分布(3nm~350 μ m)、空隙率および絶乾密度を測定した。なお、全面炭酸化した供試体については、炭酸化部のみ測定した。

(4) 粉末 X 線回折

(3)と同様の方法で採取した炭酸化部および未炭酸化部の試料を用いて、粉末 X 線回折法(XRD)により水和物の同定を行った。

(5) CO₂ 吸収量

a) TG-DTA から求める方法

(3)と同様の方法で採取した炭酸化部の試料を用いて、示差熱・熱重量分析(TG-DTA)により、600~850℃の重量減少率から CaCO₃ 生成量を求め、CO₂ 吸収量に換算した。

b) クローマチック C による方法

(3)と同様の方法で採取した炭酸化部の試料を用いて、全炭素分析装置(クローマチック C)にて硬化体中の全炭素量を定量し、CO₂ 量に換算することによって CO₂ 吸収量を求めた。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度

6 日間の養生終了後の供試体における、混和材置換率と圧縮強度の関係を Fig.1 に示す。 γ -C₂S をセメントに置換した場合、置換率の増加に伴って圧縮強度が同等もしくは若干増大する結果となった。 γ -C₂S のセメント代替材料としての可能性に関する過去の検討²⁾において、 γ -C₂S をセメントの内割り置換したモルタルを 28 日水中養生した場合は、混和材置換率の増加に伴って圧縮強度が低下する結果が得られている。すなわち、Fig.1 は γ -C₂S が水和には寄与しないものの、CO₂ とは積極的に反応し、普通セメントと同等もしくはそれ以上の強度発現性を付与できる材料であることを示している。一方で、LS をセメントの内割り置換した場合には、W/C の増大に伴って強度が低下する結果となった。

3.2 炭酸化深さ

養生終了後の供試体における、混和材置換率と炭酸化深さの関係を Fig.2 に示す。これによると、 γ -C₂S、LS

Table 2 Mix proportions of cement paste

	W/P (%)	W/C (%)	Unit weight (kg/m ³)			
			W	OPC	γ -C ₂ S	LS
γ 0	45	45	585	1302	0	0
γ 30	45	64	578	900	385	0
γ 50	45	90	574	637	637	0
γ 70	45	150	569	379	885	0
LS30	45	64	574	893	0	383
LS50	45	90	567	629	0	629
LS70	45	150	559	373	0	870

Fig. 1 Compressive strength of cement paste

Fig. 2 Carbonation depth of cement paste

Fig. 3 Bulk density of cement paste (D-Dry)

ともに置換率の増加に伴って炭酸化深さは増大し、LSに関しては、置換率 50 % 以上で供試体全面が炭酸化した。これは、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、アルカリ量が低下したことに加えて、W/C の増大によって CO₂ が内部まで浸透しやすかったためと考えられる。ここで、LS に比べて γ -C₂S のほうが炭酸化深さが小さかった理由は、CO₂ の供試体内部への浸透によって、 γ -C₂S が炭酸化反応し、供試体表面から空隙が徐々に緻密化したためと考えられる。

3.3 密度

混和材置換率と養生終了後の供試体の炭酸化部(C)および未炭酸化部(NC)における密度を Fig. 3 に示す。なお、ここで示した密度とは前述のとおり、水和停止後、D-Dry 乾燥した状態での密度、すなわちセメントペースト中の自由水が逸散した状態での密度である。まず未炭酸化部(NC)に着目すると、混和材置換率の増加に伴って密度が低下した。これは密度の大きいセメントと小さい γ -C₂S および LS の密度差によるものである。次に、置換率 0 % の点においても、炭酸化部(C)では未炭酸化部(NC)に比べて密度が増大した。これはセメントの主要水和物である Ca(OH)₂ やその他の水和物が CO₂ と反応したためと考えられる。さらに、 γ -C₂S に置換した場合は、LS に置換した場合に比べて炭酸化による密度の増加量が大きい結果となった。このことから、 γ -C₂S はセメント水和物よりも積極的に CO₂ と反応する材料であると考えられる。

3.4 空隙率

混和材置換率と空隙率の関係を Fig. 4 に示す。これによると、 γ -C₂S をセメント代替材料として混入し、炭酸化養生を行った場合、置換率 0 % に比べるとやや空隙率は大きいものの、 γ -C₂S の置換率が 30 %、50 %、70 % では空隙率がほぼ同等の値となった。 γ -C₂S の炭酸化に伴うパテライトの生成機構に関する既往の検討^{3,4)}において、W/C および γ -C₂S の置換率によって、カルサイト、パテライト、アラゴナイト(いずれも炭酸

Fig. 4 Porosity of cement paste

カルシウムの多形)の生成割合が異なり、 γ -C₂S の置換率が大きい場合に、パテライトが多く生成されることを明らかにしている。パテライトはカルサイトやアラゴナイトに比べて密度が小さく、1mol あたりの体積が大きいことから、空隙をより多く充填することができる。このために、 γ -C₂S の置換率が増加しても空隙率がほぼ同等の値になったものと考えられる。

3.5 細孔径分布

γ 0 における炭酸化部(C)と未炭酸化部(NC)における細孔径分布を Fig. 5 に、 γ 50 における炭酸化部と未炭酸化部における細孔径分布を Fig. 6 にそれぞれ示す。Fig. 5 に着目すると、普通セメントのみを用いた γ 0 においても、100nm 以下の空隙が若干減少していることが確認できる。これは、Ca(OH)₂ や Afm 相などの水和物によって生じたキャピラリー空隙が、炭酸化によって生じた CaCO₃ およびシリカゲルによって充填されたものと考えられる⁵⁾。また、Fig. 6 に着目すると、炭酸化によって、上述の Fig. 5 にて示された 100nm 以下の空隙だけでなく、数 100nm の空隙まで、幅広い径の空隙が減少していることが確認できる。これは、上記のセメント水和物の炭酸化に加えて、 γ -C₂S の炭酸化による空隙の充填が寄与していると考えられる。

次に、 γ 0、 γ 30、 γ 50 および γ 70 における、炭酸化部の細孔径分布を Fig. 7 にまとめて示す。これによると、 γ -C₂S の置換率の増加に伴って、空隙のピーク径が大径側にシフトし、かつ小径のものが少なくなっていることがわかる。 γ -C₂S の置換率を高めた場合、W/C が増大するために Ca(OH)₂ をはじめとした水和物生成量が少なくなり、大径の空隙のみが形成される。そのため、ピーク径が大径側となっている。一方で、 γ -C₂S の置換率が低い場合には、Ca(OH)₂ や Afm 相などの水和物の生成によって 100nm 以下の空隙が多く存在し、炭酸化 5 日ではこれらの水和物をすべて炭酸化できないために、小径の空隙が多く残存したのと考えられる。すなわち、水和生成物の量とその生成速度、および炭酸化反応

Fig. 5 Relationship between pore volume and pore diameter of $\gamma 0$ Fig. 6 Relationship between pore volume and pore diameter of $\gamma 50$ Fig. 7 Relationship between pore volume and pore diameter of $\gamma 0$ - $\gamma 70$ Fig. 8 X-ray diffraction pattern of $\gamma 0$ Fig. 9 X-ray diffraction pattern of $\gamma 30$ Fig. 10 X-ray diffraction pattern of $\gamma 50$

によって生じる生成物の量およびその生成速度が γ - C_2S の置換率によって異なるために、同一空隙率であっても細孔径分布が大きく異なる結果になったと考えられる。ここで、材齢初期の炭酸化によって、総空隙率は低下するものの、物質移動抵抗性が低下するとの報告⁶⁾もあることから、物質移動特性を含めた耐久性能については今後確認が必要である。

3.6 炭酸化に伴う生成物の変化

ここでは、 $\gamma 0$ 、 $\gamma 30$ 、 $\gamma 50$ における水和物の変化につ

いて検討した。 $\gamma 0$ 、 $\gamma 30$ および $\gamma 50$ における、炭酸化部および未炭酸化部の生成物の XRD 測定結果を Fig. 8、Fig. 9 および Fig. 10 に示す。なお、図中のピーク位置に示した記号は、Fig. 8 の上に示した水和物を示している。いずれの配合においても炭酸化によってカルサイトとバテライトが同時に生成していることを確認した。前述のとおり、 γ - C_2S の置換率の増加に伴って、カルサイトに比べてバテライトが生成しやすくなることが確認されている³⁾。本検討ではそれぞれの生成物の定量分析は

行っていないものの、XRD の分析結果および空隙率の測定結果を総合的に判断すると、既往の検討と同様に、 γ -C₂S を多量に置換した場合にはバテライトが多く生成され、空隙を多く充填したために、無置換のものに比べて W/C が増大したにも関わらず、強度や空隙率があまり変化しなかったものと考えられる。

3.7 CO₂ 吸収量

上述のとおり、 γ -C₂S が CO₂ と反応することによって密度が変化する。そこで、未炭酸化部と炭酸化部の密度差が、ペーストと反応した CO₂ の量、すなわち CO₂ 吸収量であると仮定したときの、 γ -C₂S 置換率と CO₂ 吸収量の関係を Fig. 11 に示す。なお、Fig. 11 には TG-DTA から得られた CO₂ 吸収量(実線)およびクロマチック C によって得られる CO₂ 吸収量(一点鎖線)を併せて示した。TG-DTA およびクロマチック C から CO₂ 吸収量を求める際には、各試験方法においてセメント水和物における CO₂ の存在割合(%)を算出し、1m³ あたりの CO₂ の質量割合(kg/m³)で示した。

まず、TG-DTA から得られる CO₂ 吸収量に着目すると、 γ -C₂S 置換率の増加とともに CO₂ 吸収量が増大した。この理由について以下に示す。セメント水和物の炭酸化反応では、CaCO₃ 以外の形で CO₂ を取り込まれるものもあると考えられる。一方で、 γ -C₂S は炭酸化反応によって直接 CaCO₃ を生成する³⁾ことから、 γ -C₂S をセメントに置換することによって CaCO₃ 生成量が増大し、TG-DTA から得られる CO₂ 吸収量が増大したと考えられる。また、密度差から得られる CO₂ 吸収量は、TG-DTA から得られる CO₂ 吸収量とほぼ同等であった。すなわち、密度差によって簡便に CO₂ 吸収量を求められる可能性がある。この点については、今後さらなる実験結果の蓄積が必要である。

一方、クロマチック C から得られる CO₂ 吸収量はほかの 2 つの分析方法によって得られた CO₂ 吸収量よりも多い結果となった。これは、クロマチック C が水和物の全炭素量を定量していることから、CaCO₃ 以外の形で吸収された CO₂ についても測定できているものと考えられる。また、クロマチック C にて得られる CO₂ 吸収量は、 γ 30 が最大となった。これは、Ca(OH)₂、C-S-H、Afm 相等のセメント水和物の炭酸化速度・CO₂ 吸収量および水和物自身の存在量と、 γ -C₂S の炭酸化速度および CO₂ 吸収量の違いによるものと考えられる。

4. 炭酸化領域を考慮した CO₂ 吸収量の試算

Fig. 11 に示した CO₂ 吸収量は、単位体積のペースト全体が炭酸化したと仮定したときの数値である。したがって、本検討にて用いた円柱供試体全体としての CO₂ 吸収量を考える場合、炭酸化深さを考慮する必要がある。たとえば、今回使用した ϕ 5×10cm 供試体において、 γ 0 の炭酸化深さは 1 辺 2.6mm であった。これは Fig. 12 に基づく計算方法にて供試体全体に対する

Fig. 11 Absorbed CO₂ of hardened cement paste (Carbonation area)

Fig. 12 Calculation method for absorbed CO₂

Fig. 13 Absorbed CO₂ of hardened cement paste

体積割合を求めると 24 %であるため、これに炭酸化領域における CO₂ 吸収量を乗じたものが、円柱供試体としての CO₂ 吸収量となる。これらの計算によって算出した、炭酸化領域を考慮した CO₂ 吸収量と γ -C₂S 置換率の関係を Fig. 13 に示す。これによると、いずれの分析方法においても、 γ -C₂S 置換率の増加とともに炭酸化深さが増大するため、CO₂ 吸収量は増加する結果となった。ここで、Fig. 13 より、 γ -C₂S をセメントに 70 %置換することによって、置換率 0 %のものと同等の強度を確保しながら、最大 377kg/m³ の CO₂ を吸収可能となる。

5. 材料製造を考慮した CO₂ 排出量の試算

Fig. 13 にて示した CO₂ 吸収量は、炭酸化領域を考慮した、セメントペースト硬化体としての CO₂ 吸収量である。しかしながら、材料製造時に排出される CO₂ もあるため、環境負荷低減効果を試算する場合、材料製造を考慮したトータルでの CO₂ 排出量を比較する必要がある。そこで、本検討にて用いた $\phi 5 \times 10$ cm 円柱供試体を対象に、材料製造まで含めた CO₂ 排出量(製造にかかる CO₂ 排出量 - ペーストの CO₂ 吸収量)を試算した。CO₂ 排出量の試算方法としては、土木学会のコンクリートライブラリー⁷⁾に記載されているセメント製造にかかる CO₂ 排出原単位(766kg/m³)、および既往の検討⁸⁾における、 γ -C₂S 製造にかかる CO₂ 排出原単位(156kg/m³)を用いた。なお、本検討で試算したのは材料製造に起因した CO₂ 排出量のみに着目してのものであり、ミキサに生じる消費電力や、材料の運搬に伴う CO₂ 排出量は考慮していない。また、炭酸化養生によって消費する電力に伴う CO₂ 排出量は数 kg/m³ 程度であり、試算結果にほとんど影響しないことから、簡略化のためにここでは試算に取り込んでいない。

セメントペーストにおける CO₂ 排出量を Fig. 14 に示す。ここで、Fig. 14 に示した CO₂ 排出量は、 $\phi 5 \times 10$ cm の円柱供試体での試算結果を、1m³ あたりの CO₂ 排出量に換算したものである。これによると、 γ -C₂S 置換率の増加に伴って、材料起因の CO₂ 排出量が削減され、さらにセメントペーストへの CO₂ 吸収量が増大するために、置換 0 % における CO₂ 排出量が 925kg/m³ であるのに対し、 $\gamma 70$ における CO₂ 排出量は 47kg/m³ と約 1/20 になり、CO₂ 排出量をほぼゼロにできる結果

Fig. 14 CO₂ emission from cement paste

となった。このことから、 γ -C₂S はコンクリート製品の CO₂ 排出削減に大きく貢献できる材料であると言える。

6. まとめ

本検討では、「炭酸化」を「コンクリートへの CO₂ の吸収・固定」と考え、セメント量低減による環境負荷低減と、コンクリートへの CO₂ の積極吸収による環境負荷低減を目的に、 γ -C₂S をセメントの一部に置換したセメントペーストを強制的に炭酸化させた硬化体の物性および CO₂ 吸収量を取得し、環境負荷低減効果を定量的に評価した。その結果、 γ -C₂S をセメント代替材料として用い、炭酸化を行うことによって、無置換のものと同等もしくはそれ以上の強度発現性を有しつつ、CO₂ を積極的に吸収できるコンクリートが製造できる可能性を示した。また、この技術を用いることによって、コンクリート製造時の CO₂ 排出量を従来のセメントを用いた場合の 1/20 以下、ほぼゼロに抑制できる可能性を示した。

参考文献：

- 1) 渡邊賢三ほか： γ -2CaO・SiO₂ を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化、コンクリート工学年次論文集、Vol. 26, No. 1, pp. 735-741 (2004)
- 2) 盛岡実ほか：セメント硬化体の中性化に及ぼす γ -2CaO・SiO₂ 置換率の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 58, pp. 282-287 (2004)
- 3) 斎藤豪ほか： 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)
- 4) 渡邊賢三ほか：炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化技術-EIEN の開発と試験施工、コンクリート工学、pp. 31-37 (2007)
- 5) 西川直宏、鈴木一孝、伊藤祐敏：炭酸化によるセメント水和組織の変質、セメント・コンクリート論文集、No. 43, pp. 412-417 (1989)
- 6) 李春鶴、半井健一郎、石井祐輔：材齢初期の乾燥および炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および物質移動抵抗性へ与える影響に関する一考察、セメント・コンクリート論文集、No. 62, pp. 128-134 (2008)
- 7) 土木学会：コンクリート構造物の環境性能照査指針(案)、コンクリートライブラリー 125 (2005)
- 8) 山本賢司ほか： γ -2CaO・SiO₂ の製造におけるエコロジカル評価、第 63 回セメント技術大会講演概要集、pp. 6-7 (2009)

REDUCTION OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT USING CARBONATED CEMENTITIOUS MATERIALS WITH γ -2CaO·SiO₂

Takeshi TORICHIGAI^{*1}, Kosuke YOKOZEKI^{*1}, Minoru MORIOKA^{*2} and Kenji YAMAMOTO^{*2}

^{*1} KAJIMA TECHNICAL RESEARCH INSTITUTE, Concrete and Construction Materials Group
(19-1, Tobitakyu 2-Chome, Chofu-shi, Tokyo 182-0036, Japan)

^{*2} DENKI KAGAKU KOGYO Co. Ltd, Omi Plant Inorganic Materials Research Laboratory (2009,
Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, Japan)

ABSTRACT : γ -C₂S has the property of being hardened by reaction with CO₂ gases. In this study, cement paste that substituted some part (30 %, 50 %, 70 %) of γ -C₂S for Ordinary Portland Cement (OPC) was cured under high-temperature and highly-concentrated CO₂ conditions. Analyzing the cement paste after curing, it was found that compressive strength and porosity of cement paste which contains γ -C₂S becomes equivalent to that of OPC paste by carbonation curing. It was also found that carbonation depth of cement paste which contains γ -C₂S increased compared to OPC paste. It is because γ -C₂S can absorb a large amount of carbon dioxide compared to OPC. As a result of analysis, the amount of CO₂ absorption of the cement paste which is containing 70 % of γ -C₂S was 377kg/m³. In addition, we estimated the amount of CO₂ emission from the cement paste, which takes into account both the amount of CO₂ emission that lies manufactured of cement or γ -C₂S and the amount of CO₂ absorption of the cement paste by carbonation curing. The estimation results show that the amount of CO₂ emission of cement paste which contains 70 % of γ -C₂S was 47kg/m³, this value is 1/20 or less of OPC. From mentioned above, the environmental impacts could be considerably reduced by using γ -C₂S.

KEY WORDS : γ -C₂S, Carbonation, CO₂ absorption, TG-DTA, Coulomatic. C