

◇論文◇

カルシウムカーボネートコンクリートの
圧縮強度に及ぼす無機塩の影響Effects of Inorganic Salts on Compressive Strength of Calcium
Carbonate Concrete多田 真人*, 後藤 壮*, 三谷 裕二*,
兵頭 彦次**, 丸山 一平***TADA, Masahito*; GOTO, So*; MITANI, Yuji*;
HYODO, Hikotsugu**; MARUYAMA, Ippei***

要 旨

モルタル粉末または炭酸化したモルタル粉末と水の混合物を最大 10MPa で加圧成形した後、炭酸水素カルシウム溶液への浸漬および 105°C 炉乾燥を繰り返す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) の圧縮強度に及ぼす無機塩 (NaCl, 人工海水塩, MgSO₄) の添加の影響について検討した。無機塩を炭酸水素カルシウム溶液に添加することにより、溶液中の Ca および全炭酸イオン濃度が増加するとともに浸漬・乾燥養生後の CCC 中の CaCO₃ 生成量を増加させ、無機塩を添加しない場合よりも圧縮強度が向上することを確認した。また、MgSO₄ を添加した場合は、CaCO₃ だけでなく半水石膏の生成が強度発現に寄与した可能性が示唆された。

キーワード : カルシウムカーボネートコンクリート, CO₂, 圧縮強度, 無機塩, 加圧成形, 解体コンクリート

*中央研究所 セメント・コンクリート研究部 海外技術チーム

International Technology Team, Cement & Concrete Research Department, Central Research Laboratory

**中央研究所 セメント・コンクリート研究部 海外技術チーム リーダー

Manager, International Technology Team, Cement & Concrete Research Department, Central Research Laboratory

***東京大学

The University of Tokyo

ABSTRACT

This study investigated the effects of the addition of inorganic salt (NaCl, artificial seawater salt or MgSO₄) to calcium bicarbonate solution on the compressive strength of calcium carbonate concrete (CCC). The CCC is a material composed of mortar powder or carbonated mortar powder and water, which is molded by applying pressure of up to 10 MPa and then treated by cycles of immersion in a calcium bicarbonate solution and furnace drying at 105°C. The CCC specimens in this study were prepared to have a diameter of 1 cm and a height of 2cm or a diameter of 10cm and a height of 20 cm and subjected to compressive strength testing. The Ca ion and total carbonate ion in the liquid phase of the calcium bicarbonate solution were measured by ICP-atomic emission spectrometry and infrared analysis. The amount of calcium carbonate formation in CCC was measured by TG analysis, and the phase composition was analyzed by XRD. The results showed that by adding inorganic salts to the calcium bicarbonate solution, the concentrations of Ca and total carbonate ions in the solution increased, resulting in an increase in the amount of CaCO₃ formation in the CCC treated by cyclic immersion and drying, and an improvement of compressive strength compared to the case without the addition of inorganic salts.

Furthermore, it was suggested that the formation of both CaCO₃ and hemihydrate gypsum contributed to strength development of the CCC treated by cycles of immersion and drying curing when MgSO₄ was added to calcium bicarbonate solution.

Keywords : *Calcium carbonate concrete, CO₂, Compressive strength, Inorganic salt, Pressure molding, Recycled concrete*

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。セメントは、焼成時のエネルギーおよび石灰石からの脱炭酸に由来したCO₂が排出され、世界の人為的なCO₂排出量の5~8%を占めるとされる¹⁾。セメントは主にコンクリートに使用され、インフラ構造物や建築物の構築に用いられる。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。

一方、内閣府によって、日本発の破壊的イノベーションの創出を目指し、従来技術の延長にない、より大胆な発想に基づく挑戦的な研究開発(ムーンショット)を推進するものとして、「ムーンショット型研究開発制度」が創設され、6つのムーンショット目標が決定された。ムーンショット目標4では「2050年までに、地球環境再生に向けた持続可能な資源循

環を実現」を掲げ、温室効果ガスを回収、資源転換、無害化する技術開発の中で、東京大学 野口教授をプロジェクトマネージャーとした「C⁴S 研究開発プロジェクト」が国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構によって採択された²⁾。

「C⁴S」とはCalcium Carbonate Circulation System for Construction(建設分野の炭酸カルシウム循環システム)の略であり、Fig.1に示すCO₂とCaの新たな循環体系を実現することを目標としている。Calcium Carbonate Concrete(CCC)はコンクリート構造物中のカルシウム(Ca)をCO₂吸収源とみなし、構造物の解体によって生ずる廃コンクリート中のCa、大気中のCO₂、および水によって硬化する技術であり、CCCを従来のコンクリートに替わる主要建設材料として利用することでC⁴Sの実現が可能となる。C⁴Sの実現により世界全体でセメント生産時の石灰石の脱炭酸によって大気中に排出された累計500億トンのCO₂はコンクリート中に残されたCaによって吸収・固定化されることとなる。なお、太平洋セメント株式会社はこのプロジェクトに参画し、材料製

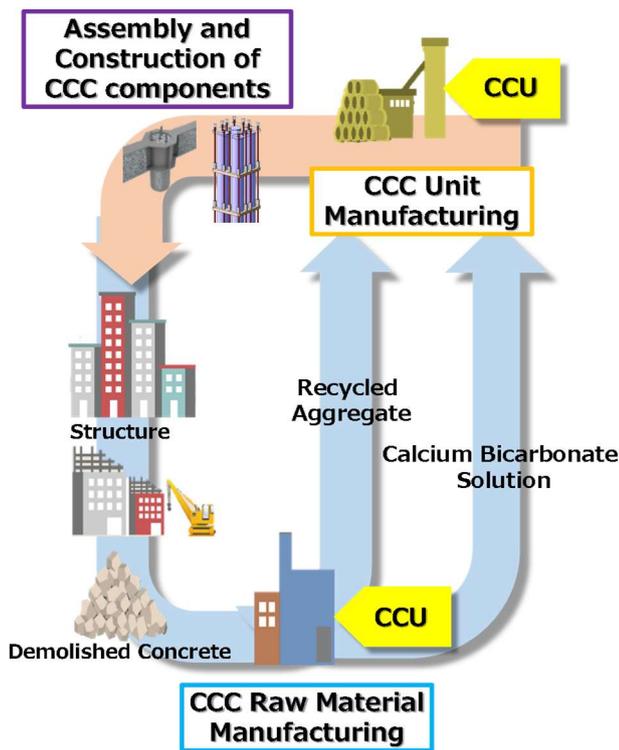


Fig.1 Overall view of the C⁴S R&D project
(C⁴S 研究開発プロジェクトの全体像)

造に関わる研究開発を担っている。

Maruyama ら³⁾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粉末に炭酸水素カルシウム溶液を連続的に供給しながら、温度変化を与えて CaCO₃ を析出させることにより、CCC の製造技術を実証した。著者らは既報⁴⁾にて、同様の材料を使用しながら、1~10MPa の成形圧力の範囲で解体コンクリートを模擬したモルタル粉末を加圧成形し、炭酸水

素カルシウム溶液を用いて浸漬・乾燥養生した CCC の圧縮強度に及ぼす影響因子について基礎的な検討を行った。この結果、養生前後の CaCO₃ の増加量と CCC の圧縮強度の増加に相関関係があることを明らかにし、Φ1×2cm の円柱供試体で最大 16MPa の圧縮強度を発現することを確認している。一方、CCC を部材や構造物に適用するためには、更なる強度の増加、寸法の大型化が求められる。

小嶋ら⁵⁾は、廃コンクリートを人工海水や NaCl 溶液に浸漬し CO₂ を吹き込んだ場合に、純水を用いた場合よりも生成する CaCO₃ 量が増加することを報告しており、浸漬・乾燥養生に用いる炭酸水素カルシウム溶液へ無機塩を添加することで、CCC の圧縮強度を向上できる可能性が考えられる。そこで、本研究は、炭酸水素カルシウム溶液に無機塩として NaCl、人工海水塩(以下、AS)、MgSO₄ を添加した場合の Φ1×2cm の CCC の強度および炭酸カルシウム生成量の関係を調べた。さらに、CCC の強度増進に有効と考えられた MgSO₄ については寸法を Φ10×20cm とした評価も併せて行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

Table 1 に、モルタルおよび CCC の使用材料を示す。CCC の作製には、材齢 28 日まで水中養生したモルタルを粉砕した粉末を使用した。モルタルは、普通ポルトランドセメント、上水道水、細骨材に山砂あるいは JIS R 5201 に準じた標準砂(以下、JIS 砂)を使用して作製した。水中養生後、モルタルを 105°C

Table 1 The material of mortar and CCC
(モルタルおよび CCC の使用材料)

Categories	Material	Note
Mortal	Cement	Ordinary Portland Cement
	Fine aggregate	JISR 5201 Standard sand (Saturated surface dry density : 2.65g/cm ³)
		Mountain sand (Saturated surface dry density : 2.59 g/cm ³)
	Water	Tap Water
CCC	MP-A	W/C : 0.5, S/C : 3.0, S : Standard Sand
	CMP-A	Carbonated MP-A (Carbonation conditions : 45°C, 80%R.H., CO ₂ Concentration 80%,Curing period 7days)
	MP-B	W/C : 0.5, S/C : 3.0, S : Mountain Sand
	CMP-B	Carbonated MP-B (Carbonation conditions : 45°C, 80%R.H., CO ₂ Concentration 80%,Curing period 1day)
	Water	Deionized water

で1週間乾燥し、ジョークラッシャで5mmふるいを全量通過する粒度まで粉碎し、公称目開き0.6mmのふるいにより分級したモルタル粉末を得た。細骨材にJIS砂を用いたモルタル粉末(MP-A)は、寸法 $\Phi 1 \times 2$ cmの円柱供試体に、山砂を用いたモルタル粉末(MP-B)は寸法 $\Phi 10 \times 20$ cmの円柱供試体に使用した。なお、MP-AとMP-Bで使用した骨材が異なる理由は、寸法 $\Phi 1 \times 2$ cmの供試体を用いた試験を、既報⁴⁾の試験と同条件とするためにJIS砂を用いており、寸法 10×20 cmの円柱供試体を用いた試験では、より現実的な廃コンクリート組成を模擬するため山砂を使用している。加圧成型前のモルタル粉末の炭酸化の影響を評価するため、MP-Aを45°C-80%R.H.、CO₂濃度80%、期間7日で炭酸化したモルタル粉末(CMP-A)、MP-Bを45°C、80%R.H.、CO₂濃度80%、期間1日で炭酸化したCMP-Bも併せて用意した。CMP-AとCMP-Bの炭酸化期間が異なる理由はCMP-Aの条件で炭酸化させた既報⁴⁾にてCCCの強度発現性が小さかったことに加え、CMP-Aの炭酸化条件では実際の廃コンクリートが気中で炭酸化する場合よりも過酷な条件であると考えたため、CMP-B炭酸化期間を1日とした。なお、炭酸化条件のCO₂濃度を減少させた条件については別途評価中である。TG-DTAにより算出したMP-A、MP-B、CMP-A、CMP-BのCaCO₃含有量は、それぞれ、3.8%、3.0%、18.8%、17.1%であった。

炭酸水素カルシウム溶液へ添加する無機塩には、特級試薬のNaCl、特級試薬のMgSO₄、ASを使用した。ASは既往の文献の人工海水の割合⁵⁾となるよう、塩化カルシウム無水和物、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム六水和物のいずれも特級試薬を使用して浸漬用の溶液を作製した。

2.2 CCCの成型方法および養生方法

(1) 寸法 $\Phi 1 \times 2$ cmのCCCの成型

MP-AまたはCMP-Aに外割で10%の水を加え、手練りで混合した後、 $\Phi 1 \times 2$ cmの円筒型枠に充填し、油圧式プレス機を用いて10MPaで加圧した。加圧終了後、ただちに脱型し105°Cの乾燥機で12時間以上乾燥させた。

(2) 寸法 $\Phi 10 \times 20$ cmのCCCの成型

炭酸水素カルシウム水溶液は、イオン交換水に対してモルタル粉末を1.25%の割合で添加し、300rpmで攪拌しながら炭酸ガスを0.5L/minで2時間吹き込むことにより作製した(以下、基準)。無機塩の割

合はイオン交換6水に対して、ASの場合は5.8%⁵⁾、NaClの場合は6%、MgSO₄の場合は6%とした。

(3) 炭酸水素カルシウム溶液の作製

炭酸水素カルシウム水溶液は、イオン交換水に対してモルタル粉末を1.25%の割合で添加し、300rpmで攪拌しながら炭酸ガスを0.5L/minで2時間吹き込むことにより作製した(以下、基準)。無機塩の割合はイオン交換水に対して、ASの場合は5.8%⁵⁾、NaClの場合は6%、MgSO₄の場合は6%とした。

(4) 浸漬・乾燥養生

加圧成型、脱型および乾燥のプロセスを経た後、CCCは、炭酸水素カルシウム溶液への浸漬および105°C乾燥の組合せを1サイクルとする養生を行った。 $\Phi 1 \times 2$ cmの場合は3サイクル、 $\Phi 10 \times 20$ cmの場合は10サイクル実施した。作製した炭酸水素カルシウム溶液に、CO₂ガスの吹込みおよび攪拌を継続しつつ、乾燥後のCCCを2時間浸漬した。浸漬時間は、質量変化がほぼ一定となったことより定めた。浸漬後、CCCを炭酸水素カルシウム溶液から取り出し、105°Cの乾燥機で質量減少が認められなくなるよう12時間以上乾燥を行った。

2.3 評価項目・方法

(1) 炭酸水素カルシウム溶液の液相分析作成

作製した溶液を0.45 μ mPTFEメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ過後のろ液を試験用試料として用い、Caイオン濃度および全炭酸量の測定を行った。Caイオン濃度はJIS K 0102:2019 50.3 ICP発光分光分析法に準拠して測定を行った。全炭酸濃度は、JIS K 0101:2017 25.2 赤外線分析法に準拠して測定を行った。

(2) 圧縮強度

寸法 $\Phi 1 \times 2$ cmのCCCの圧縮強度は養生前および浸漬・乾燥養生後に、変位制御式万能試験機により測定した。測定時の供試体数は3本とし、測定結果の平均値を圧縮強度とした。

(3) CaCO₃含有率

圧縮強度試験後、3本の供試体の試料片を回収して、0.15mmふるいを全通するまでメノウ乳鉢で粉碎した。同試料を用いて、TG-DTA測定を行い、650-800°Cの質量減少からCCC中のCaCO₃の含有率を算出した。

(4) 寸法の影響評価

炭酸水素カルシウム溶液に $MgSO_4$ を添加して浸漬・乾燥養生した寸法 $\Phi 10 \times 20$ cmのCCCを作製し、圧縮強度試験および表層部と中心部の相組成をXRD(X線回折法)による解析を実施した。

圧縮強度は、浸漬・乾燥養生前後に、JIS A1108に準拠し1本ずつ測定した。圧縮強度試験を実施した後、中心部と表層部の試料片を回収して、0.15mmふるいを全通するまでメノウ乳鉢で粉碎した試料を用い、XRDにより結晶性生成物を同定した。

3. 実験結果

3.1 炭酸水素カルシウム溶液の液相分析

炭酸水素カルシウム溶液および炭酸水素カルシウム溶液に $NaCl$ 、 AS 、 $MgSO_4$ を添加した場合の液相分析の結果をFig. 2に示す。なお、液相組成は供試体を浸漬せずに測定しているため、供試体から溶出するイオンについては考慮できていない。基準と比較して、いずれの無機塩を使用した場合でも Ca イオン濃度と全炭酸イオン濃度の増加が確認された。 Ca イオン濃度について、基準の場合に520mg/Lであったのが AS の場合に最も高くなり1800mg/Lであった。全炭酸イオン濃度については基準の場合に1300mg/Lであったのが $MgSO_4$ を添加した場合に最も高くなり、12000mg/Lであった。

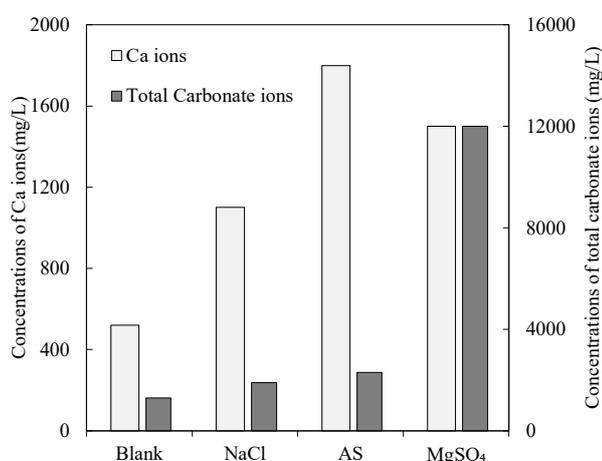


Fig.2 Concentrations of Ca and total carbonate ions in calcium bicarbonate solutions (炭酸水素カルシウム溶液の Ca および全炭酸イオン濃度)

3.2 炭酸水素カルシウム溶液の液相分析

(1) 液相イオン濃度

Fig. 2で示した各無機塩を添加した場合の炭酸水素カルシウム溶液中の Ca イオン濃度と、MP-AおよびCMP-Aの浸漬・乾燥養生前からの $CaCO_3$ 増加量の関係をFig. 3に示す。また、MP-A、CMP-A毎の最小二乗回帰直線を併記する。MP-Aでは、 Ca イオン濃度が高いほど $CaCO_3$ 増加量が大きくなる傾向が認められた。ただし、決定係数は0.21と小さく必ずしも両者の関係に線形性は認められなかった。CMP-Aでは、 Ca イオン濃度が高くなっても $CaCO_3$ 増加量が大きくなる場合と減少する場合が混在していた。MP-A、CMP-Aによらず $MgSO_4$ を添加した場合には、同一 Ca イオン濃度であっても $CaCO_3$ 増加量が、その他の無機塩を添加した場合よりも明らかに大きくなった。

Fig. 2で示した各無機塩を添加した場合の炭酸水素カルシウム溶液中の全炭酸イオン濃度と、MP-AおよびCMP-Aの浸漬・乾燥養生前からの $CaCO_3$ 増加量の関係をFig. 4に示す。また、MP-A、CMP-A毎の最小二乗回帰直線を併記する。同図より、おおむね全炭酸イオン濃度が増加するほど $CaCO_3$ 増加量が大きくなり、決定係数はMP-Aで0.94、CPM-Aで0.84と Ca イオン濃度の場合よりも高くなった。ただし、 $MgSO_4$ を添加した炭酸水素カルシウム溶液中の全炭酸イオン濃度が、他の無機塩を添加した場合に比べて5~6倍程度と高いことにより決定係数が増加していると考えられる。

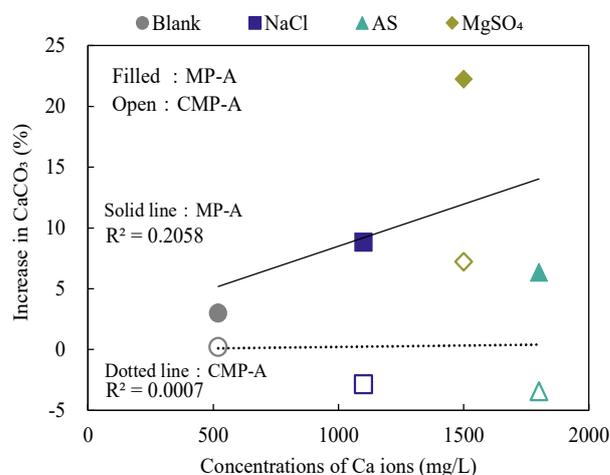


Fig.3 The relationship between concentrations of Ca and increase in $CaCO_3$ ($CaCO_3$ 増加量と Ca イオン濃度の関係 ($\Phi 1 \times 2$ cm))

(2) 圧縮強度

浸漬・乾燥養生後のMP-AおよびCMP-AのCaCO₃含有量と圧縮強度の関係をFig. 5に示す。MP-Aではいずれの無機塩を使用した場合においても圧縮強度は基準の14.1MPaを上回り、NaClの場合は21.5MPa、ASの場合は20.6MPa、MgSO₄の場合は29.2MPaであった。CMP-Aでも同様に、基準の3.7MPaに対して、NaClの場合は5.6MPa、ASの場合は5.1MPa、MgSO₄の場合は8.7MPaであった。また、養生前後のCaCO₃増加量と圧縮強度の増加量の関係をFig. 6に示す。同図より、CaCO₃の増加量が多いほど圧縮強度の増加量が多くなる傾向が認められ、両者には良好な相関関係が

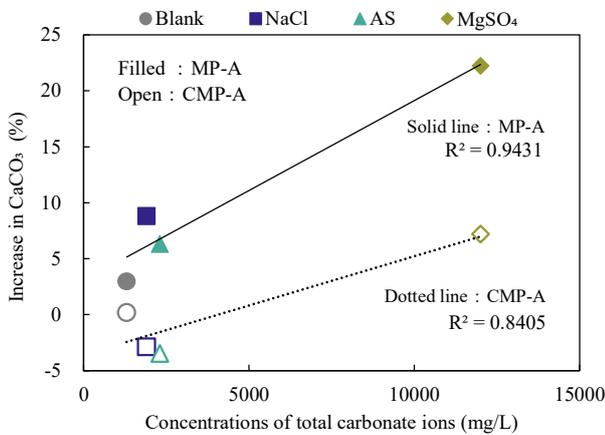


Fig.4 The relationship between concentrations of total carbonate ions and increase in CaCO₃ (CaCO₃増加量と全炭酸イオン濃度の関係(Φ1×2cm))

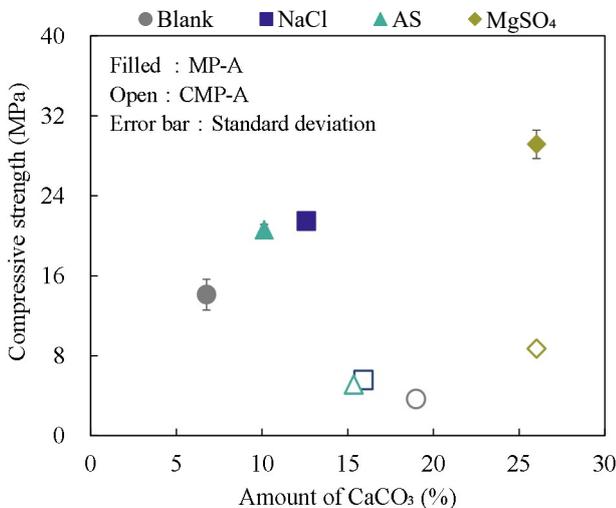


Fig.5 The relationship between amount of CaCO₃ and compressive strength (圧縮強度とCaCO₃含有量の関係(Φ1×2cm))

認められた。一方、一部の供試体においては、浸漬・乾燥養生後に圧縮強度は増加しているもののCaCO₃含有量が減少しているものが認められた。これについては、4.2で後述する。

3.3 MgSO₄の影響(Φ10×20cm)

(1) 圧縮強度

MgSO₄を使用した浸漬・乾燥養生10サイクル後のMP-BとCMP-Bの養生前後の圧縮強度およびCaCO₃増加量をFig. 7に示す。MP-Bの圧縮強度は、養生前が0.4MPa、養生後が3.1MPaであり、養生前後の増加量は2.7MPaであった。一方、CMP-Bの圧縮強度は、養

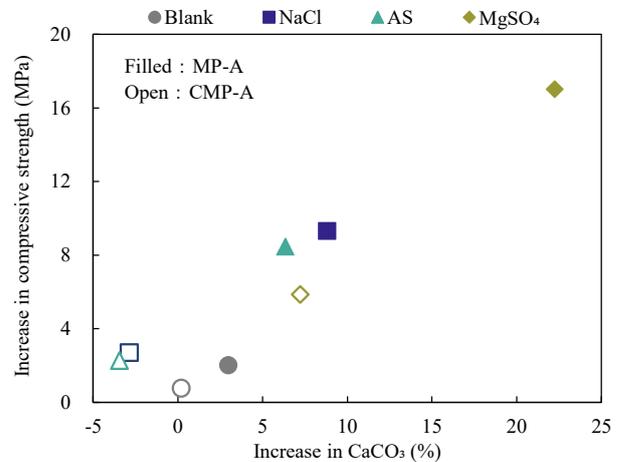


Fig.6 The relationship between amount of increased CaCO₃ and amount of increased compressive strength (圧縮強度の増加量とCaCO₃増加量の関係(Φ1×2cm))

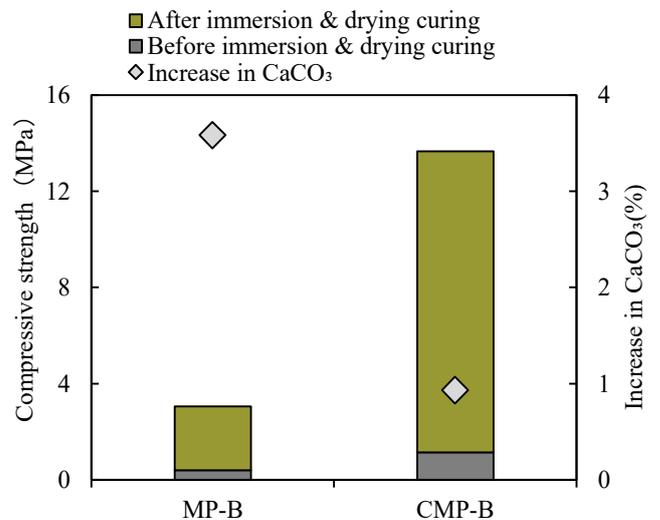


Fig.7 The compressive strength and increase in CaCO₃ (圧縮強度およびCaCO₃増加量(Φ10×20cm))

生前が 1.1MPa, 養生後が 13.7MPa であり, 養生前後の増加量は 12.5MPa と, 最大強度, 養生前後の強度増加量とも MP-B よりも大きくなった. $\Phi 1 \times 2\text{cm}$ の圧縮強度と CaCO_3 含有量および増加量の関係を示した Fig. 5 および Fig. 6 からわかるように, 同じ種類の無機塩であれば最大圧縮強度や養生前後の圧縮強度の増加量は CMP-A よりも MP-A を使用した CCC のほうが大きく, $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ の結果は逆の傾向を示した. 養生前後の CaCO_3 増加量は, $\Phi 1 \times 2\text{cm}$ の場合と同様に CMP-B より MP-B のほうが大きく, CCC の寸法の違いによって養生前後の CaCO_3 と圧縮強度の増加量の関係が異なる結果となった. これについては, 4.3 で後述する.

(2) 生成鉱物

3.3. (1)に使用した浸漬乾燥 10 サイクル後の寸法 $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ の CCC のそれぞれ中心部と表層部の XRD チャートを Fig. 8 に示す. 表層では粉末ごとの差は小さく, MP-B と CMP-B どちらも半水石膏のピークが確認された. 一方で, 内部では CMP-B では半水石膏のピークが確認されたものの, MP-B では半水石膏のピークがなく, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが確認された.

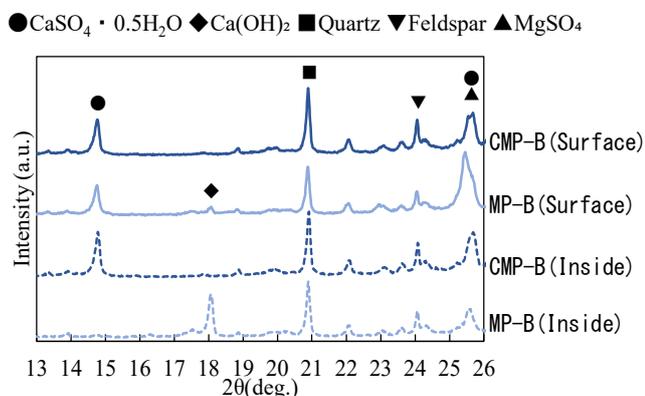


Fig.8 The XRD charts of inside and surface of the specimens
(内部および表層の XRD チャート ($\Phi 10 \times 20\text{cm}$))

4. 考 察

4.1 無機塩が CaCO_3 生成量に及ぼす影響

本試験における炭酸水素カルシウム溶液の作製にはモルタル粉末を用いているため, モルタル粉末中に残存している $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H と各無機塩が反応する可能性が考えられる. その場合の化学反応は式(1), 式(2)のように進むと考えられる.



ここで, MgCO_3 , CaSO_4 , Na_2CO_3 , CaCl_2 の溶解度は水 20°C においてそれぞれ 0.01, 0.2, 18.1, 75g/100g であり, CaCO_3 の溶解度 0.0015g/100g よりも高い^{6),7),8)}. したがって無機塩を添加した場合に基準よりも液相中の Ca および全炭酸イオン濃度が上昇したことは, これらの Ca 塩や炭酸塩が溶解したことによると考えられる.

MgSO_4 を使用した浸漬・乾燥養生後の CCC では CaCO_3 の増加が確認されており, CMP-B の XRD 分析において, MgCO_3 の生成は確認されなかった. これは CaCO_3 の溶解度が MgCO_3 よりも低いことで乾燥過程に先に CaCO_3 が析出したことで, 液相の Ca および全炭酸イオン濃度が低下し, MgCO_3 が未飽和となったことで MgCO_3 が析出しなかった可能性が考えられる. したがって MgSO_4 は炭酸水素カルシウム溶液において CaCO_3 の生成を促進する作用を有していると推察される. なお, NaCl や AS を使用した場合の CCC について XRD での分析はしていないものの, Na_2CO_3 あるいは AS 中の塩化カリウムとの反応によって生成する K_2CO_3 の溶解度は MgCO_3 よりも高い. したがって, NaCl や AS を使用した場合でも CaCO_3 以外の炭酸塩は生成せず, MgSO_4 と同様に CaCO_3 の生成を促進する作用を有すると推察される.

次に無機塩ごとに Ca イオンおよび全炭酸イオン濃度が異なった理由について考察する. MgSO_4 と NaCl を比較すると Ca イオン濃度および全炭酸イオン濃度は MgSO_4 を使用した場合に倍以上多くなった. これは式(1)および式(2)のとおり炭酸塩を 1mol 生成するのに MgSO_4 は 1mol であるのに対して, NaCl は 2mol 必要になるためと推察される. AS においては MgSO_4 よりも Ca イオン濃度が高くなったにもかかわらず, CaCO_3 の増加量は NaCl と同程度であった. ここで, AS には溶解度の高い CaCl_2 が 3%含まれており, この CaCl_2 由来の Ca イオンによって見かけ上 AS の Ca イオン濃度が高くなったと考え, Fig. 3 における AS の液相中の Ca イオンから CaCl_2 由来の Ca 量を減じた結果を Fig. 9 に示した. この図からわかるように AS 中の CaCl_2 含有量を考慮すると AS の Ca イオン濃度が AS の主成分である NaCl と同等になり, Ca イオン濃度と CaCO_3 増加量の決定係数が高くなることが確認された. すなわち, CaCO_3 の生成に, 液相中の全炭酸イオンおよび Ca イオンどちらも寄与しているものの, CaCl_2 のような Ca 塩は CaCO_3 の生成に寄与しないと考えられる.

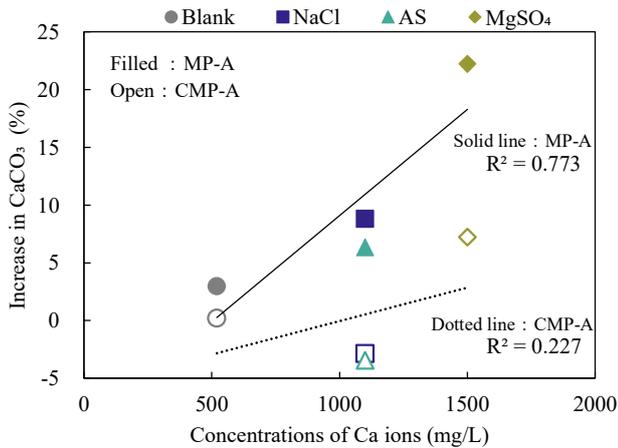


Fig.9 The relationship between concentrations of Ca revised by CaCl_2 and increase in CaCO_3
(CaCO_3 増加量と CaCl_2 量を考慮した Ca イオン濃度の関係 ($\Phi 1 \times 2\text{cm}$))

4.2 無機塩が圧縮強度に及ぼす影響

既報の結果では CaCO_3 の増加量が多くなるほど圧縮強度が増加する傾向が認められており、本報においても CaCO_3 の増加量が多くなるほど圧縮強度が増加する傾向にあった。つまり、既報の結果⁴⁾と同様に浸漬・乾燥養生後の CCC の強度発現の主たる因子は CaCO_3 の生成であると考えられる。

一方、Fig. 6 で示したように、NaCl や AS を添加した CMP-A は、 CaCO_3 が減少していたにもかかわらず、強度の増加が確認された。これは、浸漬・乾燥養生期間に CCC 中の CaCO_3 が液相に溶解しつつも、NaCl や AS には CaCO_3 の生成以外に強度向上に寄与する因子があった可能性が考えられる。すなわち、既往の文献⁹⁾では、5%NaCl 溶液へのモルタルの浸漬による圧縮強度の増加が報告されており、同様の機構が作用することにより結果的に圧縮強度が増加した可能性がある。これらの機構については本研究では明らかにできなかったため、今後 XRD での生成物の解析や、CCC 浸漬前後の溶液中のイオン濃度の測定などにより検討する必要があると考えられる。

4.3 MgSO_4 の影響

Fig. 6 で示したように、寸法 $\Phi 1 \times 2\text{cm}$ の CCC では浸漬・乾燥養生前後の CCC 中の CaCO_3 と圧縮強度の増加量に良好な相関関係が認められ、MP-A の方が CMP-A よりも強度が大きくなったにもかかわらず、寸法 $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ の CCC では異なる傾向を示した。すなわち、CMP-B の CaCO_3 の増加量が MP-B よりも少な

かったにもかかわらず圧縮強度は MP-B よりも高くなった。これについては、Fig. 8 に示した炭酸水素カルシウム溶液中の SO_4^{2-} イオンの浸透により生成したと考えられる半水石膏が強度増進に寄与したと推察される。半水石膏のピークを見ると、MP-B の表層には生成が認められるものの、内部では認められていない。一方、CMP-B では表層、内部によらず半水石膏の生成が認められる。これは、MP-B の場合、 CO_3^{2-} や SO_4^{2-} と反応できる Ca が養生前の CCC 内に多く含まれているため、浸漬を開始した早期から表層に CaCO_3 や CaSO_4 が生成され、その後の MgSO_4 の内部への浸透を抑制した¹⁰⁾可能性が考えられる。逆に CMP-B では、養生前にすでにモルタル粉末が炭酸化されていることから、 MgSO_4 の CCC 内部への浸透を妨げる因子が少なかったものと考えられる。

同様に Fig. 8 より、 MgSO_4 の CCC 内部への浸透は MP-B、CMP-B によらず確認されている。それにもかかわらず、半水石膏の生成に違いが生じた理由は、MP-B よりも CMP-B のほうが事前の炭酸化により C-S-H の Ca/Si 比が低かったことが影響した可能性がある。 MgSO_4 浸漬による耐硫酸塩性に関する既往の検討では、Ca/Si の低い C-S-H の方が MgSO_4 との反応が生じやすいことが報告¹¹⁾されている。上述した CCC 内部への MgSO_4 の浸透性の影響と相まって半水石膏の生成の有無に違いが生じ、ひいては圧縮強度の違いにつながったものと考えられる。

最後に、浸漬・乾燥養生は $\Phi 1 \times 2\text{cm}$ では 3 サイクル、 $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ では 10 サイクルと異なるサイクル数であり、CMP-A を使用した寸法 $\Phi 1 \times 2\text{cm}$ の CCC 体の浸漬・乾燥養生のサイクル数を増加することで MP-A よりも強度が向上する可能性も考えられる。また、CMP-A と CMP-B の炭酸化養生期間も異なるためその点についても考慮が必要である。 MgSO_4 を使用した場合の浸漬・乾燥養生の最適なサイクル数については CCC の寸法やモルタル粉末の炭酸化の程度を考慮して今後、更に検討が必要であると考えられる。

5. ま と め

本研究では、モルタル粉末あるいは炭酸化させたモルタル粉末と水を用いて加圧成形し、浸漬・乾燥養生の炭酸水素カルシウム溶液への無機塩として NaCl、人工海水塩、 MgSO_4 の使用した場合に、それらの無機塩が CCC の圧縮強度に及ぼす影響について基礎的に検討した。得られた知見を以下に示す。

(1) 無機塩を添加することにより、添加しない場合

- よりも CCC の圧縮強度が増加した
- (2) $\Phi 1 \times 2 \text{cm}$ の寸法の CCC において、浸漬・乾燥養生中の CaCO_3 増加量と CCC の圧縮強度の増加量には良好な相関関係が認められた。
- (3) MgSO_4 や NaCl は炭酸水素カルシウム溶液において CaCO_3 の生成を促進する作用を有している可能性が示唆された。
- (4) MgSO_4 を使用した場合、 CaCO_3 だけでなく半水石膏の生成が強度増加に寄与している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「 C^4S (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 Initiative. Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry. 2018.
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/cbaa3da1-fd61-4c2a-8719-31538f59b54f/TechnologyRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf>, (accessed 2024-10-23).
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構. 地球環境再生を目指すムーンショット目標で 13 件の研究開発プロジェクトを採択. ニュースリリース, 2020-08-26.
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101346.html, (accessed 2024-10-23).
- 3) Ippei Maruyama, Wataru Kotaka, Bui Ngoc Kien et al. A New Concept of Calcium Carbonate Concrete using Demolished Concrete and CO_2 . Journal of Advanced Concrete Technology. 2021, 19(10), p.1052-1060.
- 4) 高野美育, 林 建佑, 兵頭彦次ほか. 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. 44, e1270.
- 5) 小嶋芳行, 安江 任, 荒井康夫. 海水利用によるコンクリート廃材の再資源化. 無機マテリアル. 1996, 3(263), p.293-302.
- 6) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治ほか. 化学大辞典. 東京化学同人, 1989, p.1372.
- 7) 蔵重 勲, 畑中菜穂子, 魚本健人. 各種酸によるセメント硬化体侵食に関する実験的検討. 第 57 回土木学会年次学術講演会講演概要集. 2002, eV-542.
- 8) 小林一輔, 宇野祐一. コンクリートの炭酸化のメカニズム. コンクリート工学論文集. 1990, 1(1), p.37-49.
- 9) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘ほか. NaCl および CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化. セメント・コンクリート論文集. 1992, (46), p.504-509.
- 10) 山路 徹, 審良善和, 濱田秀則ほか. 海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討. 土木学会論文集 E. 2010, 66(1), p.21-37.
- 11) David Bonen, Menashi D. Cohen. Magnesium sulfate attack on portland cement paste - II. Chemical and mineralogical analyses. Cement and Concrete Research. 1992, 22(4), p.707-718.