

セメントペースト微粉末中の水酸化カルシウムおよびC-S-Hの効率的な炭酸化手法の構築

高知工科大学 システム工学群 建築・都市デザイン専攻 森岡真治

高知工科大学 システム工学群 教授 大内雅博

1. はじめに

国内では再生骨材コンクリートの規格整備が進められているものの、出荷実績は極めて少ない。その主な原因として、再生骨材製造過程で副次的に生成される再生微粉の有効利用先が確立していないことが挙げられる。

セメントペースト成分を多く含む再生微粉はCO₂固定の高いポテンシャルを有している。炭酸化反応では、セメント硬化体中の水酸化カルシウムやカルシウムシリケート水和物が炭酸カルシウムへ変化する過程で組織が緻密化し、強度増進効果が得られることが報告されている。

一方、本研究では、硬化セメントペースト微粉末を新たなセメント原料として活用するための効率的な炭酸化手法の構築を目的とし、水酸化カルシウムについて気中曝露、水中浸漬、高圧CO₂曝露(3気圧)、炭酸水浸漬、重曹水溶液(90%)浸漬の5種類の方法で炭酸化処理を行い、各手法における炭酸化速度と炭酸化効率を比較検討した。

2. 実験概要

2.1 微粉末の作成と炭酸化処理

セメントペースト微粉末試料の調製に用いたセメントペーストの配合を示す(表-1)。セメントは市販の普通ポルトランドセメント(3.15g/cm³)を、水は水道水を使用した。

表-1 セメントペーストの配合

W/C(%)	単体量(kg/m ³)	
	W	C
50	1,223	612

上記のセメントペーストを調製し、28日間の標準養生を行った。養生後の硬化体を、炭酸化反応を促進させるために比表面積を増大させる目的で粉砕処理を施し、粒径が600μm以下となるよう調整した。得られたセメントペースト微粉末(以下、微粉末)を本試験に用いた。5種類の異なる炭酸化処理方法を設定して実験を実施した(表-2)。各処理方法について、処理開始から3時間、7日および28日経過時点での試料を採取し、炭酸化速度ならびに炭酸化効率を定量的に測定することで、短期反応性と長期安定性の両面から各処理条件の有効性を比較検討した。

表-2 炭酸化処理方法の比較

気中曝露	自然環境を模した基準環境
水中浸漬	水溶液による反応を比較するための基準環境
炭酸曝露	$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + SiO_2 + 3H_2O$
炭酸水浸漬	$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + 3H_2CO_3 \rightarrow 3CaCO_3 + SiO_2 + 6H_2O$
重曹水溶液(90%)浸漬	$Ca(OH)_2 + NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3 + NaOH + H_2O$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + 3NaCO_3 \rightarrow 3CaCO_3 + SiO_2 + 3H_2O + NaOH$

2.2 分析概要

(1) 固液両相からの複数分析による炭酸化評価

セメントペースト微粉末の炭酸化効率を評価するため、固液分離を基軸とした複数分析手法を採用した。炭酸化処理後の試料を孔径200μmの濾紙により濾過し、液相(濾液)と固相(濾物)に分離して、それぞれ異なる分析手法を適用した。濾液についてはイオン分析により溶解する未反応の水酸化カルシウム量を定量し、濾物については熱分析により固相中の炭酸カルシウム生成量および未反応の水酸化カルシウム量を測定した。この二段階分析により、液相中の溶解性成分と固相中のカルシウム化合物という異なる視点から炭酸化反応を捉えることが可能となり、水酸化カルシウム分解率と炭酸カルシウム生成率の両面からカルシウムの物質収支を明らかにした。これにより、各処理条件における水酸化カルシウムの炭酸化効率を定量的に評価し、セメントペースト微粉末の効率的な炭酸化手法の評価を行った。

(2) ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)分解率の算出方法

一般に、熱重量示差熱分析(TG-DTA)装置を用いてC-S-Hの含有量を直接定量することは技術的に困難である。これは、C-S-Hの脱水反応が約100°C~600°Cにわたる広い範囲の温度域で生じ、その分解に伴う質量減少が水酸化カルシウムや炭酸カルシウムなど他のカルシウム化合物の分解温度帯と重複するため、C-S-H由来の質量変化のみを高精度で測定することが困難であるためである。

炭酸化処理に伴うケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)分解率を定量的に評価するため、本研究では、炭酸化反応における物質収支の関係に着目し、間接的にC-S-H含有量の変化率を測定した。具体的には、一般的なセメントペーストに含まれ

卒業論文概要

るC-S-H含有率と前述の熱分析およびイオン分析により測定された水酸化カルシウム分解率と炭酸カルシウム生成率を用いて(式1)に代入する事でC-S-H分解率を算出した。

この手法により、直接測定が困難なC-S-Hの炭酸化挙動を、他の指標を用いて定量的に評価することが可能となり、炭酸化によるセメントペースト微粉末中のC-S-H分解率を物質収支に基づいて推定することができた。

$$C-S-H \text{ 分解率} = \frac{(CaCO_3 \text{ 生成率} - Ca(OH)_2 \text{ 減少率} \times \frac{CaCO_3 \text{ モル質量}}{Ca(OH)_2 \text{ モル質量}}) \times \frac{C-S-H \text{ モル質量}}{3(CaCO_3 \text{ モル質量})}}{85 - (初期CaCO_3 \text{ 含有率} + 初期Ca(OH)_2^2 \text{ 含有率})} \times 100 \quad (式1)$$

3. 実験結果と考察

(1) 炭酸カルシウム生成率と水酸化カルシウム分解率の関係

材齢3時間、7日間および28日間の各炭酸化処理条件における炭酸カルシウム生成率と水酸化カルシウム分解率の関係を図-1に示す。両者の関係を解析した結果、相関係数R=0.920という高い正の相関が確認できた。水酸化カルシウムの分解に伴って炭酸カルシウムが定量的に生成されることが実証されたと言える。

本実験では、水酸化カルシウムの挙動を熱分析およびイオン分析により、炭酸カルシウムの挙動を熱分析により評価した。測定原理の異なる複数の分析手法を用いたにもかかわらず、両指標間に明確な正の相関が得られた。この結果は、炭酸化反応の進行を裏付けるとともに、固液両相から複数の分析手法を組み合わせた本研究のアプローチが有効であることを示している。

炭酸カルシウム生成率と水酸化カルシウム分解率の関係が顕著となったのは炭酸水浸漬条件であった。炭酸水浸漬における水酸化カルシウム分解率は86.1%に達し、気中暴露条件と比較して極めて高い値を示した。この結果は、炭酸水浸漬による炭酸化処理において水酸化カルシウムの大部分が分解し、効率的に炭酸化反応が進行したことを示している。

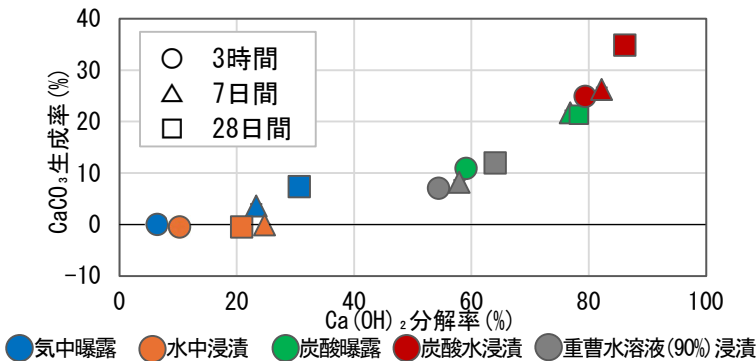


図-1 各炭酸化条件における水酸化カルシウム分解率と炭酸カルシウム生成率との関係

(2) 炭酸化の材齢過程における水酸化カルシウムとC-S-Hの分解率の関係

炭酸化処理の材齢過程における水酸化カルシウムとC-S-Hの分解率の比較を図-2に示す。各炭酸化条件における分解挙動を解析した結果、両化合物の分解率がともに最大値を示したのは炭酸水浸漬条件であった。しかしながら、炭酸水浸漬における水酸化カルシウム分解率が86.1%に達したのに対し、C-S-H分解率は45.6%にとどまった。この顕著な差異は、同一の炭酸化処理条件下においても水酸化カルシウムの分解反応がほぼ完了に近い状態まで進行している一方で、C-S-Hの分解・炭酸化反応は依然として途中段階にあり、さらなる反応促進条件の検討が必要であることを示している。

材齢3時間および28日間における各化合物の比較をした結果、基準環境以外の炭酸化条件においてC-S-Hよりも水酸化カルシウムの方が高い値を示した。この明確な差異は、セメント硬化体の炭酸化反応が均一に進行するのではなく、特定の反応順序を持つ段階的なメカニズムで進行することを定量的に示すことが確認された。

これらの結果から、炭酸化処理・材齢期間の違いが反応の進行度に大きく影響を及ぼすことが示された。

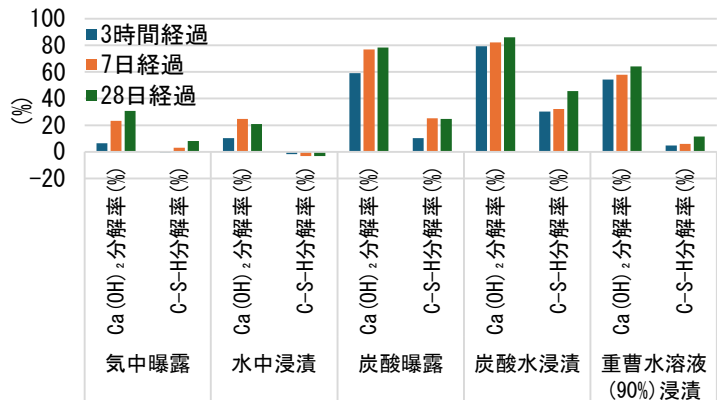


図-2 炭酸化の材齢過程における水酸化カルシウムとC-S-Hの分解率の関係

4. 結論

- 炭酸カルシウム生成率と水酸化カルシウム分解率の関係において、強い正の相関が確認された。このことから、本研究で採用した分析手法の有効性が示された。
- 各炭酸化条件の比較検討により、炭酸水浸漬条件が最も効率的な炭酸化処理条件であることが明らかとなった。
- 基準環境以外の材齢3時間および28日間における分解率の比較から、炭酸化反応は均一に進行するのではなく、明確な段階的メカニズムで進行することが定量的に実証された。

【参考文献】

- 宇賀大貴：再生骨材表面に付着したセメント硬化体の二酸化炭素による分解、2024年度高知工科大学修士論文