

練混ぜ時に CO₂ を添加したコンクリートの実用化に向けた実験

○實兼 稔*1 砂田 栄治*1 寺下 良行*2 坂本 英輔*3 十河 茂幸*4

要旨：カーボンニュートラルな社会に向け、コンクリートの練混ぜ時に CO₂ を固化したドライアイス を粉砕した状態で添加したときの固定化及びコンクリート諸物性へ及ぼす影響を確認し、CO₂ 排出削減効果と実用化の可能性を検討するための実験を行った。本実験の範囲では、単位セメント量 に対して CO₂0.4%相当量までのドライアイス を添加した配合のケースにおいて、材齢 7 日の圧縮強度が約 13%、材齢 28 日の圧縮強度が約 4%増加することが確認でき、この強度増加分に相当するセメント量を削減した場合、CO₂ 排出削減量は約 6.9kg/m³ と推計できた。

キーワード：カーボンニュートラル、ドライアイス、軽質炭酸カルシウム、強度増進、CO₂ 削減量

1. はじめに

筆者らは、これまでに CO₂ 実験 Series1（配合：普通 24-15-20N、粉砕したドライアイス=C×約 4.4%、約 13kg/m³）及び CO₂ 実験 Series2（W/C：50%モルタルを炭酸水で練混ぜ）等の実験を行っており、それらで得られた知見を踏まえた CO₂ 実験 Series3 を行った。今回報告する 3 回目の CO₂ 実験 Series3 では、CO₂ をドライアイス を粉砕した状態でコンクリートへ添加し、諸物性を確認した。Series1 及び Series2 までの予備実験では、ドライアイスや炭酸水の状態で、CO₂ を過剰に添加するとフレッシュ性状ではスランプ値が小さくなり、また圧縮強度が低下する傾向があることを確認している。したがって、Series3 では CO₂ の最適添加率を C×0.3%と仮定して実験を行った。

2. 使用材料、配合及び練混ぜ方法

使用材料は、レディーミクストコンクリート工場で一般的に用いられている材料（石灰石骨材は含まない）を用いた。

配合は、普通 27-15-20N（W/C：54%）を Base 配合として、ドライアイス を粉砕した状態で添加した。スランプ及び空気量は AE 減水剤及び AE 剤の添加率の調整により、Base 配合（CO₂ 添加量 0 kg/m³）に対して、それぞれ±1.0cm 及び±1.0%の範囲内に収まるよう調整した。

CO₂ の添加率は、C×0.0, 0.2, 0.3, 0.4%（0.378～1.356kg/m³）の 4 水準と、軽質炭酸カルシウムを C×0.3%添加する 5 ケースとした。なお、炭酸カルシウムの添加については、添加した CO₂ の一部しか炭酸カルシウムに変化しなかった場合を考慮した比較対象であり、CO₂ 換算で C×0.13%の添加率となる。

試験項目は、スランプ、空気量、コンクリート温度、圧縮強度（材齢 3, 7, 28, 91 日）、静弾性係数（材齢 28 日）について実施した。

*1 広島県生コンクリート工業組合 技術委員会 品質技術部会

*2 広島地区生コンクリート協同組合 共同試験場

*3 広島工業大学 工学部 建築工学科 *4 近未来コンクリート研究会

使用材料を表-1に、配合を表-2に、試験方法を表-3に示す。

表-1 使用材料

使用材料	種類	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm ³
細骨材	砂：80% 砕砂：20%	島根県仁多郡奥出雲町産 花崗岩 広島県庄原市西城町産 硬質砂岩
粗骨材	砕石 2010：60% 砕石 1505：40%	広島県庄原市西城町産 硬質砂岩
化学混和剤	AE減水剤 標準形	F社 高機能タイプ
	AE剤	F社
CO ₂	ドライアイス	市販品（食品保冷用） 使用直前にビニール袋に入れ、木槌で打撃を加え細骨材程度に粉碎後使用量を素早く計量してミキサへ投入
軽質炭酸カルシウム	沈降炭酸カルシウム	市販品 沈降炭酸カルシウム（食品添加用、微粉末、純度：約99%） 水酸化カルシウム（Ca(OH) ₂ ）スラリーへCO ₂ ガスを吹き込んで炭酸化合物合成した化成品、かさ密度が小さく、比表面積が大きい微粉末材料 ¹⁾ CaCO ₃ （分子量100、CO ₂ 含有量44%）

表-2 配合

配合		配合の呼び方	単位量(kg/m ³)					AE減水剤 C×%	AE剤 C×%	
No.	記号		セメント	水	細骨材	粗骨材	CO ₂			
1	Base	普通 27-15-20N W/C：54% s/a：46.8%	339	183	805	963	0.450	0.006		
2	C-0.2								—	0.008
3	C-0.3								1.017	0.010
4	C-0.4								1.356	0.011
5	CP-0.3								(0.447)	0.011

配合記号 C：ドライアイス添加配合，CP：軽質炭酸カルシウム（CO₂含有量44%）添加配合

表-3 試験方法

試験項目	試験方法
試料採取	JIS A 1115 フレッシュコンクリートの試料採取方法
スランブ	JIS A 1101 コンクリートのスランブ試験方法
空気量	JIS A 1128 フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法
温度	JIS A 1156 フレッシュコンクリートの温度測定方法
供試体作製	JIS A 1132 コンクリートの強度試験用供試体の作り方 5配合×12本作製=60本
圧縮強度	JIS A 1108 コンクリートの圧縮強度試験方法 20℃封かん養生（材齢3日），標準養生（材齢7，28，91日）
静弾性係数	JIS A 1149 コンクリートの静弾性係数試験方法 標準養生（材齢28日） 圧縮強度と同時，コンプレッソメータ使用

練混ぜ方法は、JIS A 1138（試験室におけるコンクリートの作り方）による他、図-1により行った。練混ぜ量は各配合1バッチ40Lとした。

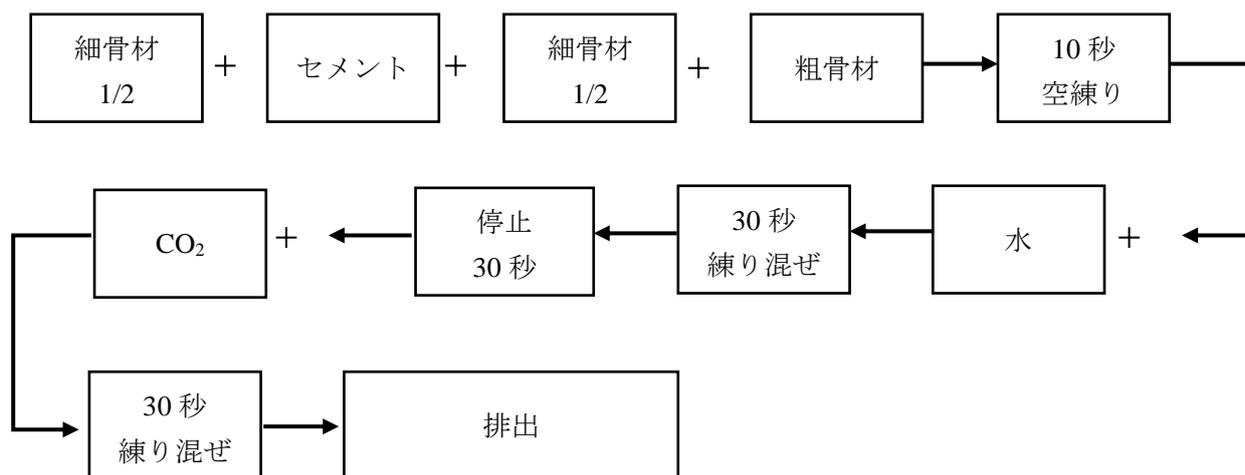


図-1 練混ぜ方法

3. 実験結果

3. 1 フレッシュコンクリートの試験結果

フレッシュコンクリートの試験結果を表-4に示す。

表-4 フレッシュコンクリートの試験結果

No.	配合	AE 減水剤 (C×%)	AE 剤 (C×%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	温度 (°C)
	記号					
1	Base	0.450	0.006	16.5	3.7	14
2	C-0.2	0.450	0.008	15.5	3.8	14
3	C-0.3	0.500	0.010	17.0	4.0	14
4	C-0.4	0.500	0.011	17.0	4.5	14
5	CP-0.3	0.500	0.011	16.5	4.5	14

3. 2 圧縮強度及び静弾性係数試験結果

圧縮強度及び静弾性係数試験結果を表-5に示す。

表-5 圧縮強度及び静弾性係数試験結果

No.	配合 記号	上段：圧縮強度 (N/mm ²) 下段：[Base に対する強度分率 (%)]				静弾性係数 (kN/mm ²) 標準養生 28 日
		封かん養生	標準養生			
		3 日	7 日	28 日	91 日	
1	Base	15.0	26.3	39.1	43.0	34.5
2	C-0.2	16.9	29.0	40.3	43.7	34.6
		[113]	[110]	[103]	[102]	
3	C-0.3	16.8	29.6	40.4	44.6	35.7
		[112]	[113]	[103]	[104]	
4	C-0.4	16.3	29.8	40.7	44.8	34.2
		[109]	[113]	[104]	[104]	
5	CP-0.3	16.1	28.3	39.8	44.3	34.2
		[107]	[108]	[102]	[103]	

4. 考察

4. 1 フレッシュコンクリートの物性

表-4 に示すとおり、コンクリートの練混ぜ時にドライアイス (CO₂) と軽質炭酸カルシウムを添加した場合のスランプ、空気量は、CO₂ 添加量の増加に伴いそれぞれ低下する傾向があるが、AE 減水剤及び AE 剤を増量使用することにより、Base 配合に対して、それぞれ±1.0cm 及び±0.8% の範囲内に収まり、同等のワーカビリティも得られた。

4. 2 CO₂ 添加率と圧縮強度

表-5 に示すとおり、コンクリートの練混ぜ時にドライアイス (CO₂) を C×0.2~0.4% 添加した場合の圧縮強度は、Base 配合を 100% とした強度分率で表すと、封かん養生材齢 3 日で約 109~113%、標準養生材齢 7 日で約 110~113%、標準養生材齢 28 日で約 103~104%、標準養生材齢 91 日で約 102~104% といずれも高くなった。また、軽質炭酸カルシウムを C×0.3% (CO₂ 換算で C×0.13%) 添加した場合の圧縮強度は、封かん養生材齢 3 日で約 107%、標準養生材齢 7 日で約 108%、標準養生材齢 28 日で約 102%、標準養生材齢 91 日で約 103% と高くなった。

一方、既往の CO₂ 実験 Series1 (配合普通 24-15-20N, ドライアイス添加率=C×約 4.4%, 約 13kg/m³) 及び Series2 (JIS R 5201 セメント物理試験方法, 強さ試験用 W/C=50% モルタルを炭酸水で練混ぜ) の結果より、CO₂ 添加によって圧縮強度の低下を確認した。このことより、圧縮強度の増加量が最大となる CO₂ の最適添加率が存在すると考えられる。

CO₂ 添加率と圧縮強度分率の関係 (材齢 7 日, 28 日, 91 日) を図-2 に示す。なお、軽質炭酸カルシウムを添加した CP-0.3% は、分子量の比より CO₂ の添加率を 0.13% としている。

図-2 より、CO₂ の添加率が C×0.4% までの範囲では、添加率の増加とともに圧縮強度は大きくなる傾向が確認できた。Base に対して添加率ごとに分散分析を行うと、材齢 7 日では全ての添加率で有意差が確認でき、材齢 28 日及び 91 日では 0.3~0.4% の添加率で有意差が確認できた。したがって、CO₂ の添加が圧縮強度の増加に影響したと考えられる。今回の実験では、圧縮強度が最大となる CO₂ 添加率を補間できなかったものの、切片を 100 とした 2 次多項式から推定すると、材齢 28 日の圧縮強度が最大となる添加率は、C×0.4~0.5% 程度となる。

一方、ドライアイス (CO₂) の最適添加率は、添加率とともにスランプ及び空気量が低下する傾向にあり、化学混和剤の増量が必要となるため、圧縮強度増加量や化学混和剤補正量などを総合的に検討して評価を行う必要がある。

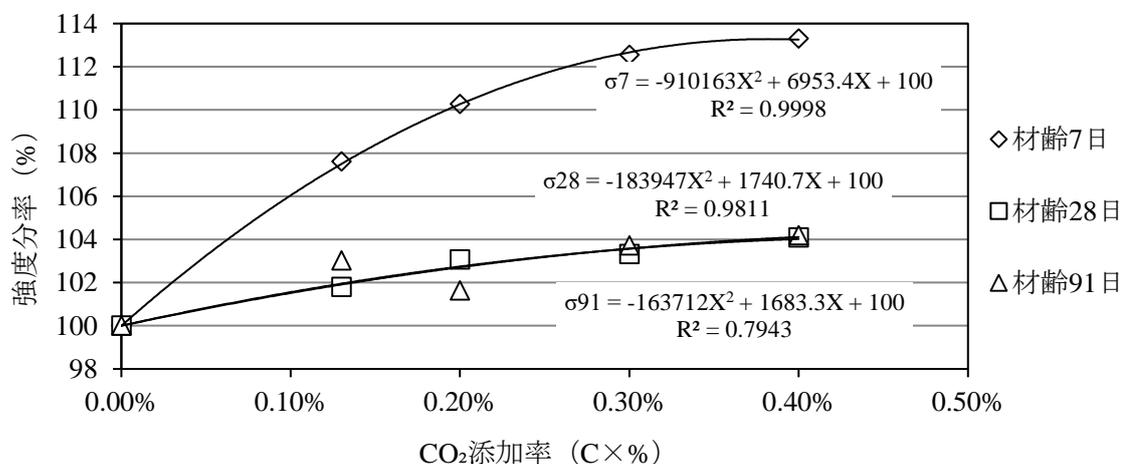


図-2 CO₂添加率と強度分率

4. 3 初期強度増加のメカニズム

既往の研究^{2), 3), 4)}より、石灰石微粉末（重質炭酸カルシウム）をポルトランドセメントへ添加すると、セメントの主要鉱物であるエーライト（ C_3S ）の初期水和反応を促進し、また、アルミネート（ C_3A ）と炭酸カルシウムが反応してカルシウムカーボアルミネート水和物を生成することが知られている。これらの反応は、概ね材齢が数時間から数日程度で生じることが知られている。

また、別の研究^{5), 6)}によると、セメント粒子の集団に安定的な微粉末粒子が入り込むと、セメント粒子周辺において水和物を析出できるスペース（面積）が広くなり、多くの水和物を析出することができ、水和の程度が増加するという考察もある。本実験における初期強度増進は、このようなメカニズムによる可能性が考えられる。

本実験で使用した軽質炭酸カルシウムは、石灰石微粉末（重質炭酸カルシウム）より、粒径が小さく、比表面積が大きいいため、セメントの水和反応へ及ぼす影響が異なる可能性があり、最適添加率も不明である。今後、さらなる検証が必要と考えられる。

4. 4 ドライアイス添加の合理性

図-2 に示すとおり、 CO_2 の添加率と圧縮強度との関係はドライアイスで添加したケースも軽質炭酸カルシウムを添加したケースもよく整合する。このことより、粉碎したドライアイスを追加すると、その大半が水酸化カルシウムと反応して炭酸カルシウムの微細粒子が生成するものと推察できる。軽質炭酸カルシウムは高価な化成品であることより、コスト面を考慮した場合、生コン製造時に CO_2 を添加する方法として、粉碎したドライアイスの添加も有効と考えられる。

なお、我が国では、液化炭酸ガスを「 CO_2 スノー」と呼ばれる粒子に変えて添加する手法が既に実用化されている⁷⁾。

4. 5 圧縮強度と静弾性係数の関係

圧縮強度と静弾性係数の関係を図-3 に示す。

静弾性係数は、全てのケースで New RC ($\gamma=2.4$) 式の 1.2 倍前後となり、 CO_2 の添加による影響は見られない。

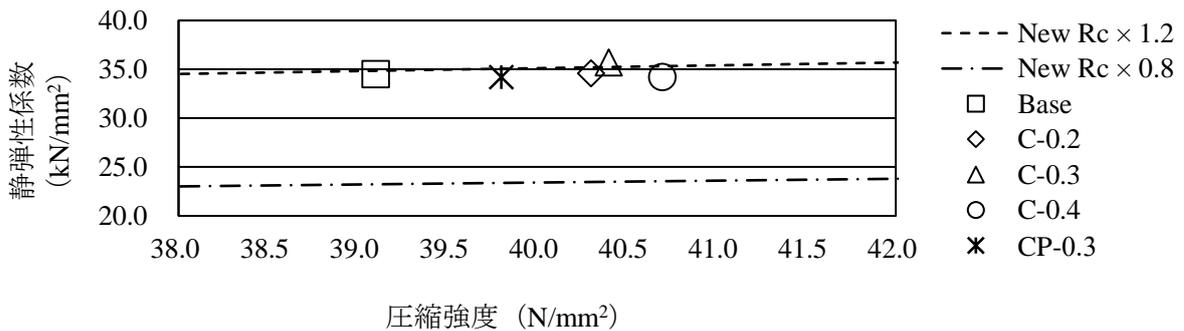


図-3 圧縮強度と静弾性係数

4. 6 圧縮強度の増加とセメント削減効果

今回実施した配合（呼び強度 27, 目標強度 $33.8N/mm^2$, 単位水量 $183kg/m^3$ ）において、実験実施工場の 28 日圧縮強度が CO_2 を $C \times 0.4\%$ 添加した場合に 4% 増加する（1.04 倍になる）とすると、関係式は「 $\sigma_{28} = -17.4 + 27.8C/W$ 」から「 $\sigma_{28} = -18.10 + 28.9C/W$ 」となり、 W/C は 54.0% から 55.5% と大きくなる。よって、単位セメント量は約 $9kg/m^3$ 削減でき、セメント製造時に 1kg あたり $0.763kg$ の CO_2 を排出する条件⁸⁾で CO_2 の排出削減量を推計すると、 CO_2 排出削減量は、生コン $1m^3$ あたり約 $6.9kg$ となる。

5. まとめ

今回実施した実験の範囲において、生コン製造時に CO₂ を粉碎したドライアイスの状態で C×0.2～0.4% 添加及び軽質炭酸カルシウムを C×0.3% 添加した結果、以下の知見が得られた。

- (1) CO₂ の添加率増加に伴う圧縮強度の増加傾向を確認した。これは、CO₂ の添加により生成された炭酸カルシウム微粒子により、セメントの主要鉱物であるエーライト (C₃S) の初期水和反応を促進した可能性、またセメント粒子周辺において水和物を析出できるスペース (面積) が広くなり、多くの水和物を析出することができ、水和の程度が増加した可能性などが考えられる。
- (2) 材齢 28 日の硬化コンクリートの静弾性係数に CO₂ 添加の影響は見られなかった。
- (3) 生コン製造時に CO₂ を単位セメント量に対して 0.4% 添加した場合、28 日圧縮強度が 4% 増加した。この強度増加分に相当するセメント量を削減した場合、CO₂ 排出削減量は約 6.9kg/m³ と推計できる。
- (4) 生コン製造時に CO₂ を添加する方法として、ドライアイス粉碎した状態での添加も有効と考えられる。
- (5) CO₂ の最適添加率は、CO₂ の起源・運搬・添加方法・配合補正等によるコストやセメント削減から期待される CO₂ の排出削減量等を総合的に検討及び評価を行うことが必要と考えられる。

6. おわりに

筆者らは現在、本報告と同様の方法で CO₂ 実験 Series4 を実施中である。CO₂ は、ドライアイスで C×0.00, 0.25, 0.50, 0.75% の 4 水準、軽質炭酸カルシウムで C×1.14% (CO₂ 換算で 0.50%) 添加し、スランプ及び空気量の経時変化試験、ブリーディング試験、圧縮強度試験及び促進中性化試験を行っている。この実験結果については取り纏め次第報告する予定である。

参考文献

- 1) 伊永 孝：炭酸カルシウムの製造技術の変遷と応用, *Journal of the Society of Inorganic Materials Japan* 9, pp.346-352, 2002
- 2) 一般社団法人セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告書, pp.7, 2001.10
- 3) 井元 晴丈, 坂井 悦郎, 大門 正機：混合セメントの水和反応解析, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.25, No.1, pp.41-46, 2003
- 4) 盛岡 実：石灰石微粉末, *コンクリート工学*, vol.52, No.5, pp.405-408, 2014.5
- 5) 山崎 寛司：鉱物質微粉末がコンクリートの強度におよぼす効果の基礎研究, *土木学会論文集* 第 85 号, pp.24-53, 1962.9
- 6) 岩城 一郎, 三浦 尚：低温環境下における石灰石微粉末を添加したコンクリートの強度発現性に関する基礎的研究, *土木学会論文集* No.655/V-48, pp.83-95, 2000.8
- 7) Sean Monkman：Ready Mix Technology Trial Results, *CarbonCure Technical Note*
- 8) 一般社団法人セメント協会：セメントの LCI データの概要, pp.1-8, 2021.4