

脱炭素への移行とセメント化学

東京工業大学 名誉教授
坂井悦郎

はじめに

①セメントの低温焼成 [分散剤の作用機構]

②クリンカファクタの低減 [10化OPC]

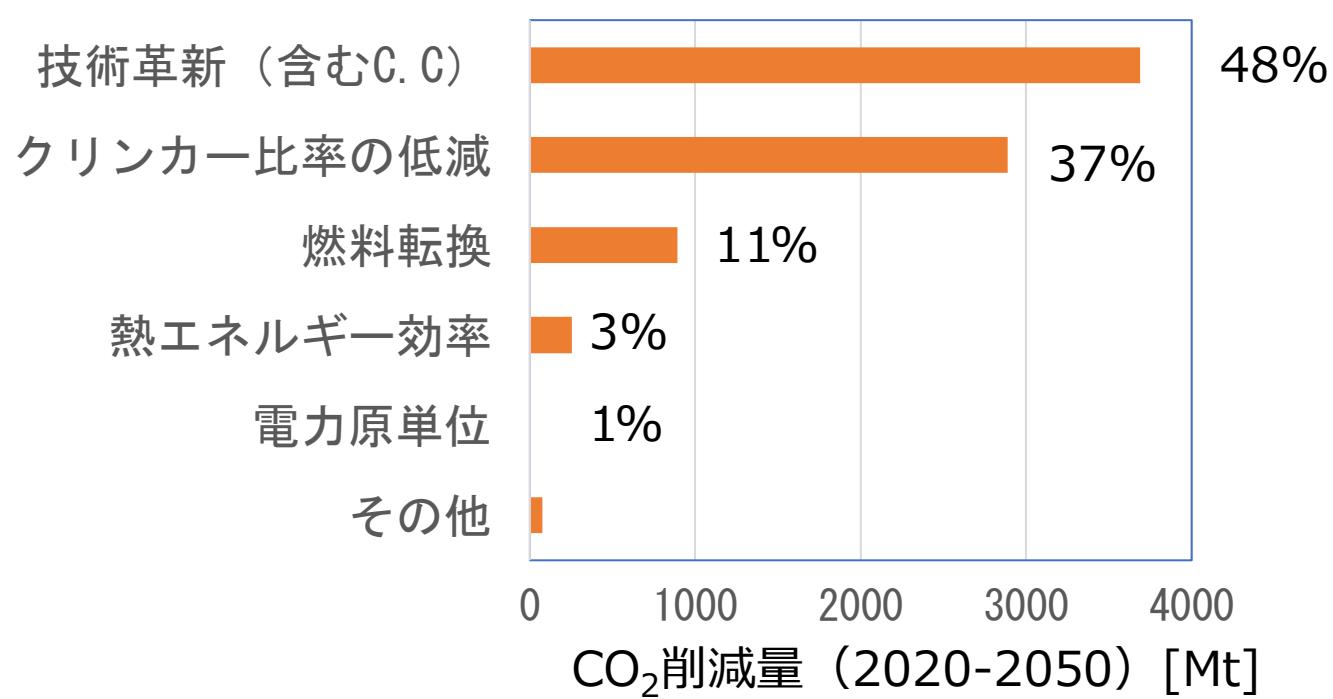
③クリンカファクタの低減 [高エーライトセメントの焼成と混合セメントへの利用]

④クリンカファクタの低減 [高炉スラグ高含有セメントの水和に及ぼす石灰石微粉末の影響]

⑤各種セメント硬化体のCO₂吸収と生成物の変化

おわりに

欧洲のCO₂削減対策



2050年：1999年ベースの80%削減

➤Martin Schneider : The cement on the way a low – carbon future, *Cement & Concrete Res.*, Vol.124,105792 (2019)

セメント製造の脱炭素化

セメント原料代替
(ラファージュホルシム)

CO₂回収・貯留（ハイデルベルグセメント）：CCS設備を備えた商業用セメント工場2024年

CO₂利用
カーボンビルト：排ガスをコンクリートに混合
カーボンキュアテクノロジーズ：分離したCO₂をコンクリート製造に利用

（日経新聞2021年8月24日）

コマーシャルレベルの炭酸化養生技術

社名	技術内容
Carboncure Technology Inc. 米	フレッシュコンクリートへのCO ₂ 吹込み
Solidia Tech. 米	ワラストナイトやランキナイト
CO ₂ -Suicom 日	γ-C ₂ Sセメント
Novacem 英	MgOセメント

(D.Zhang, Z.GhouleY.Shao :Review on carbonation curing of cement-based materials, J. CO₂ Utilization, Vol.21,119-131(2017))

CO₂利用の最近の研究

上記の研究開発に加えて、

セメント： β -C₂S

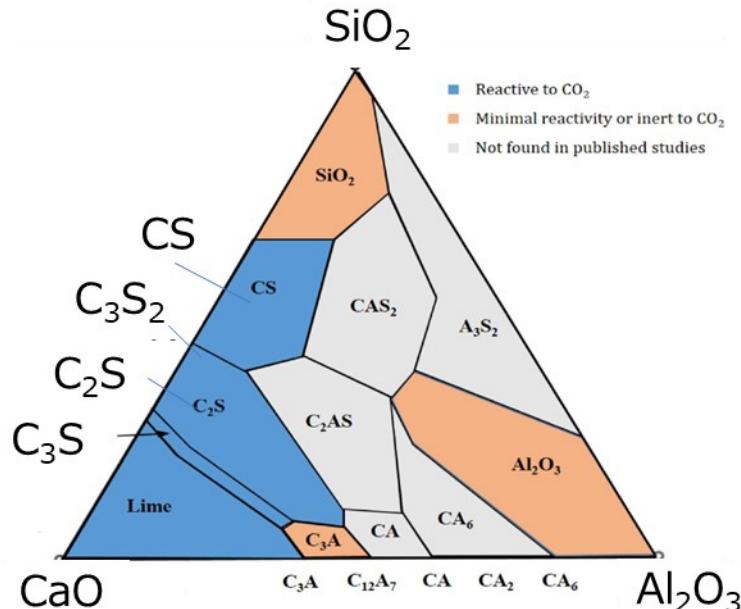
混和材：廃棄物などをCO₂と反応させ原料化、CaやMgの抽出と炭酸塩化、反応性炭カルの製造、廃棄物や廃コンクリートから炭酸カルシウムの製造など

骨材：廃棄物の炭酸化による骨材、CO₂を吸収した廃コンクリートの骨材としての利用、反応性炭酸カルシウム、Ca やMgの抽出、廃コンクリートなどへのCO₂吸収など

一坪幸輝、吉川知久、CEMS'No.96,太平洋セメントのカーボンニュートラルに向けた研究開発、第4回、セメント・コンクリート分野におけるCO₂有効利用技術の開発、pp.12-19(2023)

炭酸化セメントと炭酸化生成物の一例

1970年代：短時間促進養生として検討



D. Zhan, Z. Ghoueh, Y. Shao: Review on carbonation curing of cement-based materials, *J.CO₂ Utilization*, pp.119-131(2017)

- J. F. Young, R. L. Berger, J. Breese; Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂, *J.Amer.Cera.Soc.*, Vol.57, pp.394- 397(1974)
- C . J. Goodbrake, J. F. Young, R. L. Berger : Reaction of hydraulic calcium silicates with carbon dioxide and water, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol.62(9-10), pp.488-491(1979)
- J. M. Bukoski, R. L. Berger : Reactivity and strength development of CO₂ activated non- hydraulic calcium silicates, *Cement & Concrete Res.* Vol.9, pp.57-68 (1979)

低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化

炭酸化生成物

ジエル (CaO-SiO₂-Al₂O₃-CO₂-H₂O) , カルサイト、バテライト

養生材齢 : 10d ; C_{0.95}SA_{0.05}(CO₂)_{0.21}H_{2.36}
17d ; C_{0.77}SA_{0.04}(CO₂)_{0.15}H_{2.18}

- 低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応 (坂井悦郎、盛岡実、大門正機他:*J.Ceramic.Soc. Japan*.Vol.107,pp.561-566(1999))

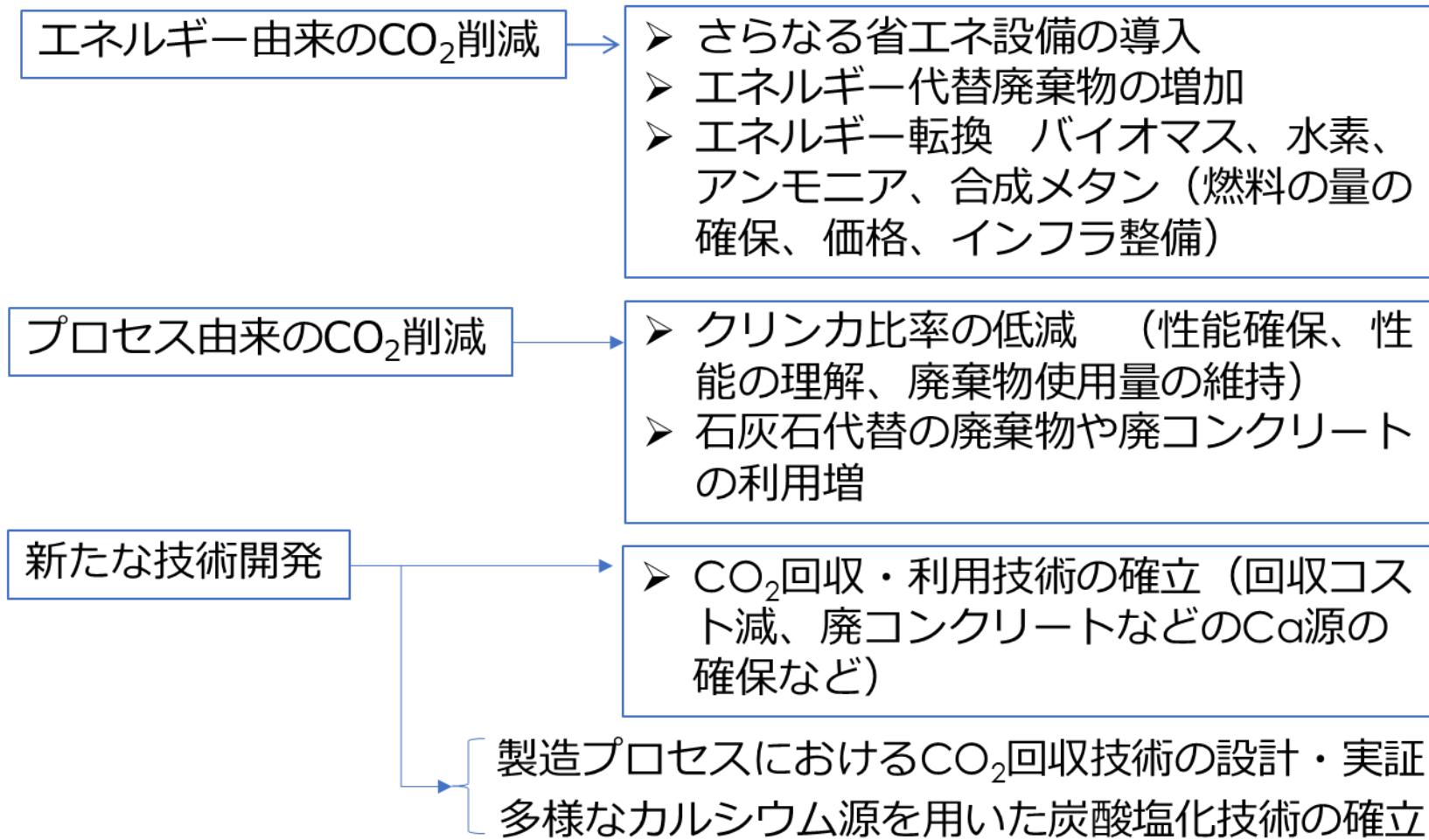
セメントタイプ

- 低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応 (坂井悦郎、盛岡実、大門正機他、*J. Ceramic. Soc. Japan*.Vol.107,pp.561-566(1999))
- カーボフィックス® (太平洋セメント) 、 CEM'S, No.95, pp.18-23(2023)

廃棄物の利用

- 転炉スラグの炭酸化による新材料 (γ -C₂S、 β -C₂S) (近藤連一、阿曾良雄:*Gypsum & Lime*, No.147, pp.61-65(1977))
- P.Nielsen, M.A.Boone, L.Horckmans, R.Snelling, M.Quagher, Accelerating Carbonation of steel slag monoliths at slow CO₂ Pressure-microstructure and strength development, *J.CO₂ utilization*, Vol.36,pp.124-134(2020)

脱炭素社会を目指すセメント産業の長期ビジョン



注) コンクリートまで含めた場合も、主なCO₂排出源はセメントであり、セメント産業でCO₂排出量削減

トランジション・ファイナンス（METI/経済産業省）

https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/transition_finance.html (トランジション
ファイナンスに関するセメント分野における技術ロードマップ:経済産業省) 2022年3月より抜粋

CNに向けた低炭素・脱炭素技術

2020年代

- 省エネ・高効率
- 焼成温度の低減

- クリンカ比率の低減
- 廃棄物による原料代替

- 廃棄物のエネルギー利用
- バイオマス等の利用

- 排ガスからのCO₂分離回収

2030年代

- コンクリート微粉のリサイクル

- 水素・アンモニア等の利用

- CO₂回収製造プロセス
- 炭酸塩の生成
- カーボンリサイクルセメント
- 合成メタンの生成・利用

2040年代

- 低炭素型新材料



トランジション・ファイナンス (METI/経済産業省)

https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/transition_finance.html (トランジション
ファイナンスに関するセメント分野における技術ロードマップ:経済産業省) 2022年3月より作図

石灰石微粉末（炭酸カルシウム）のセメント・コンクリートへの利用

クリンカ比率の低減

少量混合成分

石灰石ポルトランドセメント
石灰石フィラーセメント

混和材

石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム：
委員会報告、論文集（JCI）（1998）

石灰石微粉末専門委員会報告書（セメント協会）（2001）
標準情報：石灰石フィラーセメント
強さ制御型 32.5N、32.5R、42.5N、42.5R



無機塩として固定化したCO₂の有効利用

我が国の石灰石微粉末は流動性や強度発現などの性能も優れており、
経済性にも優れている。

（例えば韓国の石灰石は六価クロム含有量高いなど）

①セメントの低温焼成

廃棄物・副産物の利用
CO₂ 排出量



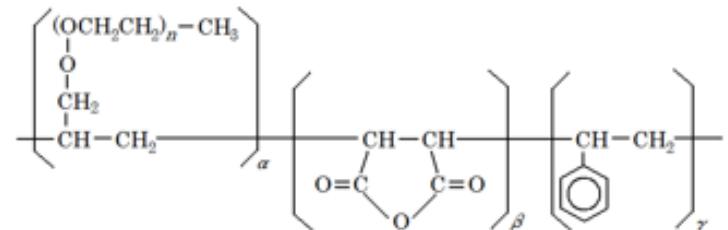
硫酸塩、フッ化物 $\xrightarrow{1250^{\circ}\text{C}}$ セメント

平成25～26年度METI補助事業（エネルギー使用合理化先進的技術開発費）F=0.14～0.2%、SO₃=1～4%→約100°C低下



フッ化物のセメントペーストの流動性に及ぼす影響

用いた分散剤の分子構造

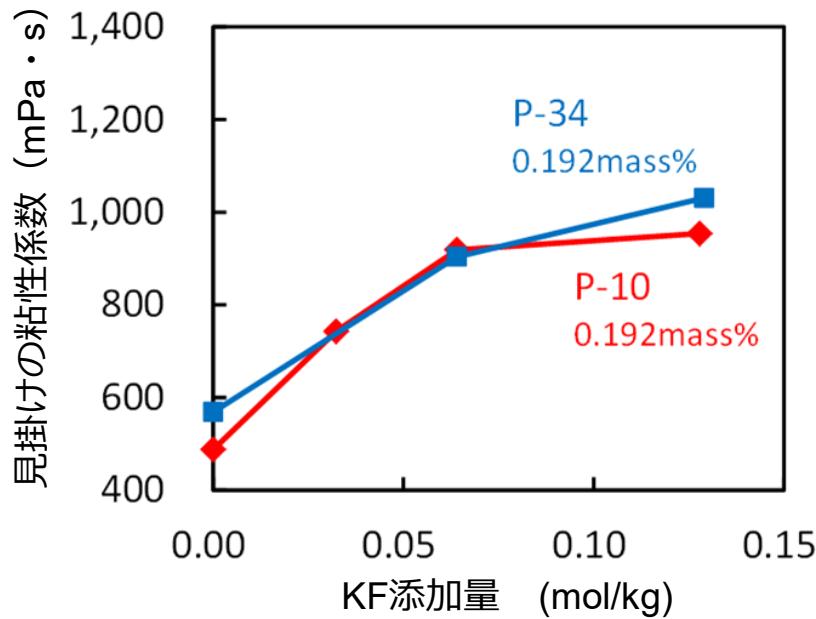


P-10,P-34 : PEOの重合度

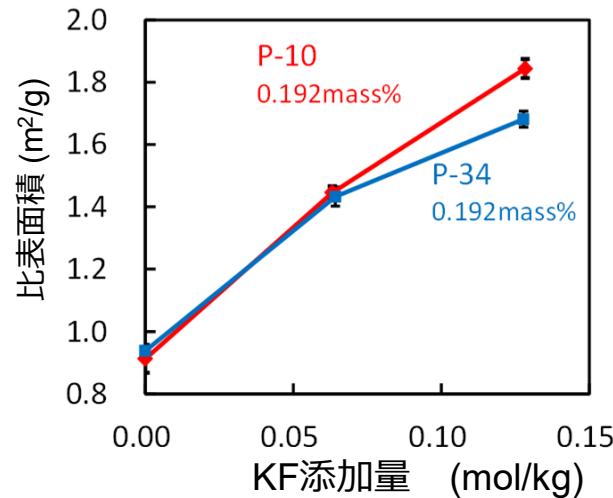
- K.Matsuzawa, D. Atarashi, M.Miyauchi and E.Sakai , *J. Advanced Concrete Tech.* Vol.13,pp305-310(2015)
K.Matsuzawa et al., *Cement & Concrete Res.*, Vol.91,pp33-38(2017)
K.Matsuzawa et al., *J. Advanced Concrete Tech.* Vol.16,pp577-586-(2018)

フッ化物イオンの影響

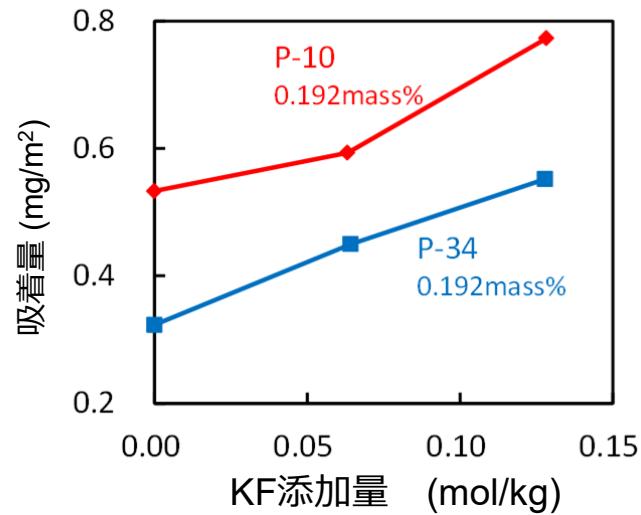
流動性



比表面積



吸着量



(W/P : 0.32ペースト 回転粘度計)

- 流動性低下 ↔ 吸着量増加
- 比表面積増加

－まとめ－

- 平成25～26年度METI補助事業（エネルギー使用合理化先進的技術開発費） $F=0.14\sim0.2\%$ 、 $SO_3=1\sim4\%$ →約100℃低下
- セメントプラントによるフッ酸廃液の処理。
- 分散剤の作用を阻害。
- 分散剤の開発や対策が必要。
- CO_2 削減には次章の10化OPCとの組み合わせなどが必要。

②クリンカファクタの低減 [10化OPC]

10化OPC少量混合成分 5% ⇒ 10%

OPC10化の効果

- $3,833\text{万 t-cem} \times 789\text{kg-CO}_2/\text{t-cem} \times \Delta 5\% = \Delta \underline{\text{151万 t-CO}_2/\text{年}}$

国内OPC生産量 (FY2021)

⇒OPCの10化はセメント産業が着実に取り得るCO₂低減策の一つ。



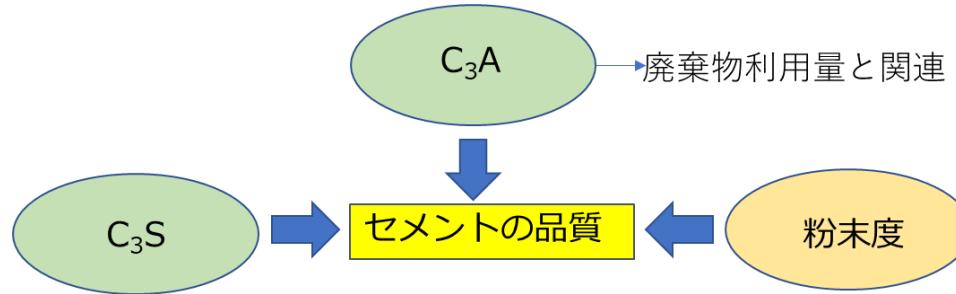
10化OPCの材料設計

少量混合成分のセメント水和物への影響

第49回セメント協会論文賞：松澤一輝（東工大）、森泰一郎（デンカ）、黒川大亮（太平洋セメント）、坂井悦郎；少量混合成分とアルミニネート相を増量したセメントの設計開発(2021)

黒川大亮、平野燿子、平尾宙、森泰一郎、坂井悦郎：低炭素・資源循環社会に貢献するセメントの品質設計、太平洋セメント研究報告、第181、pp.3-11(2021)

OPC10化への対応

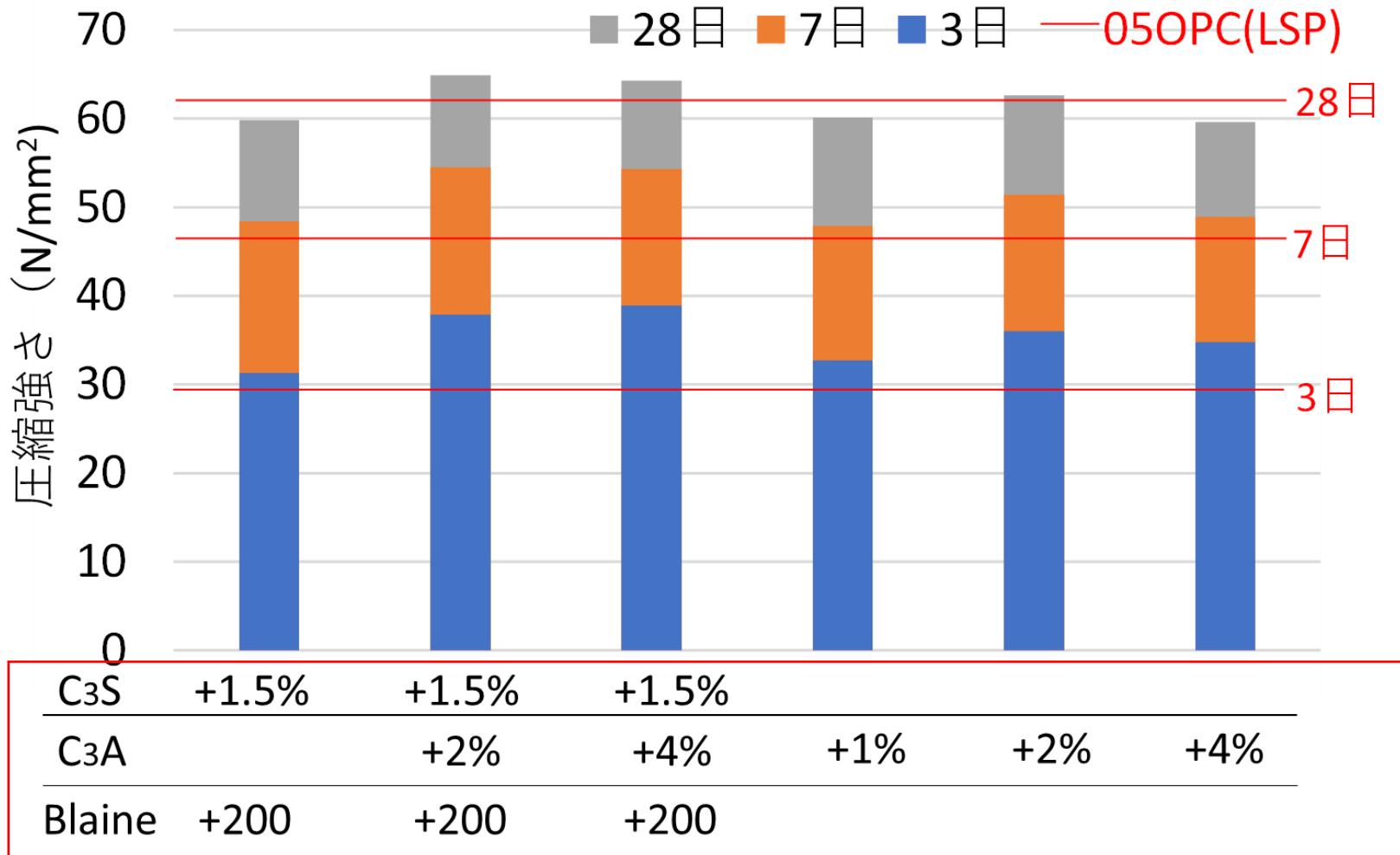


基材の品質設計	検討母体	構成化合物		粉末度 ブレーン (cm ² /g)
		C ₃ S	C ₃ A	
設計 1	革新PJ	→	↑	→
設計 2	共研	↑	→	↑
設計 3	共研	↑	↑	↑
設計 4	共研	→	↑	→
設計 5	共研	↑	↑	↑

革新PJ:革新的製造プロセス（経済産業省）

共研：次世代セメント系材料共同研究講座（東工大、太平洋セメント、デンカ）

セメント強さ: L系100OPCの例



➤ いずれも概ね05OPC同等 (C_3S ・ C_3A ・Blaine全て上げるとやや高め)

セメントの品質設計

設計	セメントの性能			
	強さ	凝結	フロー	水和熱
1	○(L,L+B,L+F) △(B,F)	○(L)	—	△(L)
2	○	○	○	○
3	○	○(下記以外) △(L,B)	—	○(L+F、L+B+F) △(F,B+F) ×(L,B,L+B)
4	○	—	—	○(下記以外) △(L+B、L+F)
5	○	—	—	×(L)

○ : 05OPCと同等

△ : わずかな差

× : 05OPCと差がある。

— : 未評価

L:LSP (石灰石微粉末)

B:BFS (高炉スラグ)

F:FA (フライアッシュ)

基材の品質設計	検討母体	構成化合物		粉末度 ブレーン (cm ² /g)
		C ₃ S	C ₃ A	
設計 1	革新PJ	→	↑	→
設計 2	共研	↑	→	↑
設計 3	共研	↑	↑	↑
設計 4	共研	→	↑	→
設計 5	共研	↑	↑	↑

10化OPCにおける基材の品質設計

基材の品質設計	検討母体	構成化合物		粉末度 ブレーン (cm ² /g)
		C ₃ S	C ₃ A	
設計 1	革新PJ	変化なし	+4%	変化なし
設計 2	共研	+1.5%	変化なし	+200
設計 3	共研	+1.5%	+2%	+200
設計 4	共研	変化なし	+2%	変化なし
設計 5	共研	+5.4%	+0.7%	+580

環境影響評価

基材の品質設計	CO ₂ 排出 (g/kg-cement)	廃棄物利用量 (g/kg-cement)	総合化評価値 US\$/t-cement)
05OPC	768	231	36.2
設計 1	712	305	50.9
設計 2	718	216	33.9
設計 3, 4	715	261	42.5

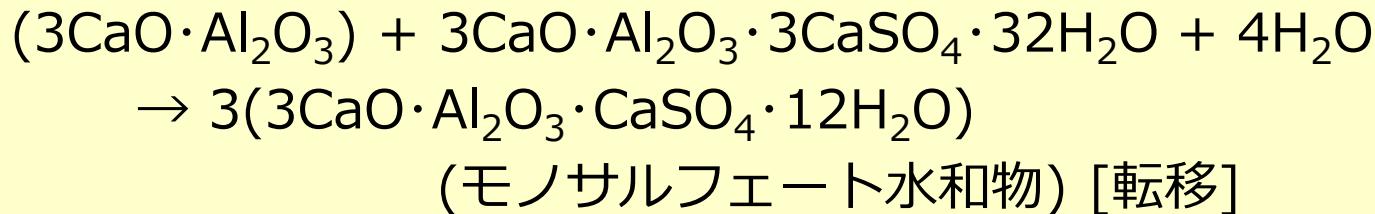
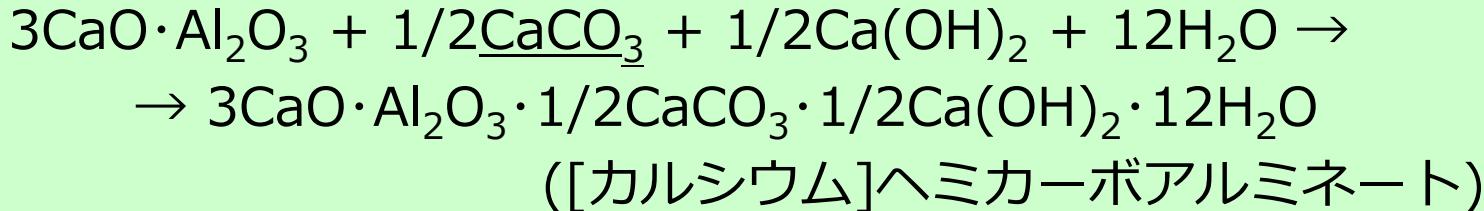
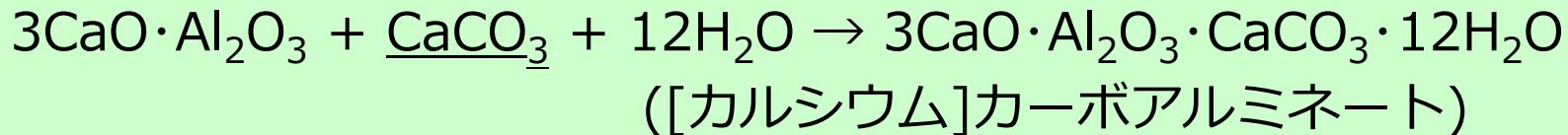
D.Kurokawa, A.Nakaguchi, Y.Hirano, T.Iida, M. Taichiro, K.Matsuzawa and E.Sakai; *J.Material Cycles and Waste Management*:<https://doi.org/10.1007/s10163-021-01177-9> (2021)

革新PJ:革新的な製造プロセス

共研 : 次世代セメント系材料共同研究講座（東工大、太平洋セメント、デンカ）

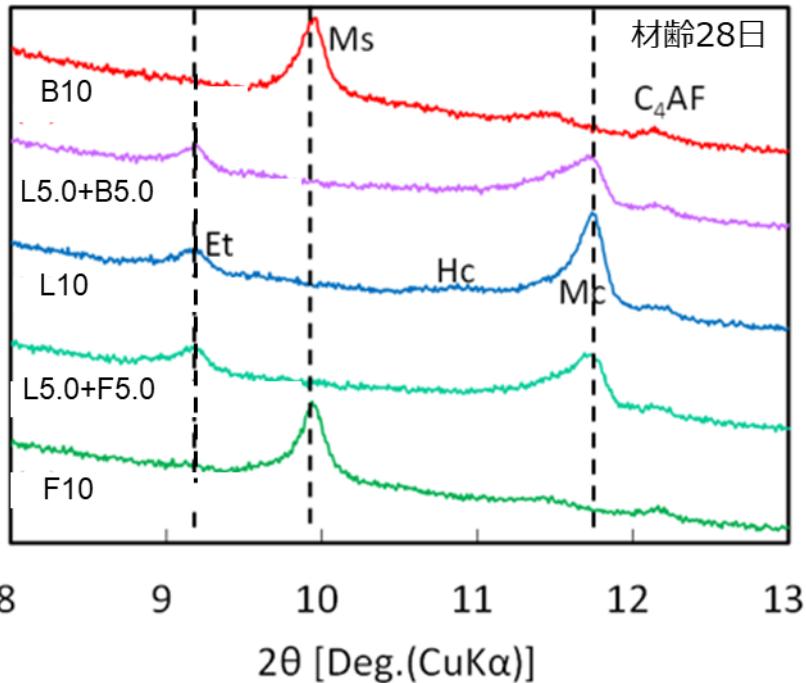
石灰石微粉末（炭酸カルシウム）の水和物への影響

3CaO·Al₂O₃の水和反応（その2）



混合成分の種類が生成する水和物に影響。

カルシウムアルミニネート系水和物のXRDパターン

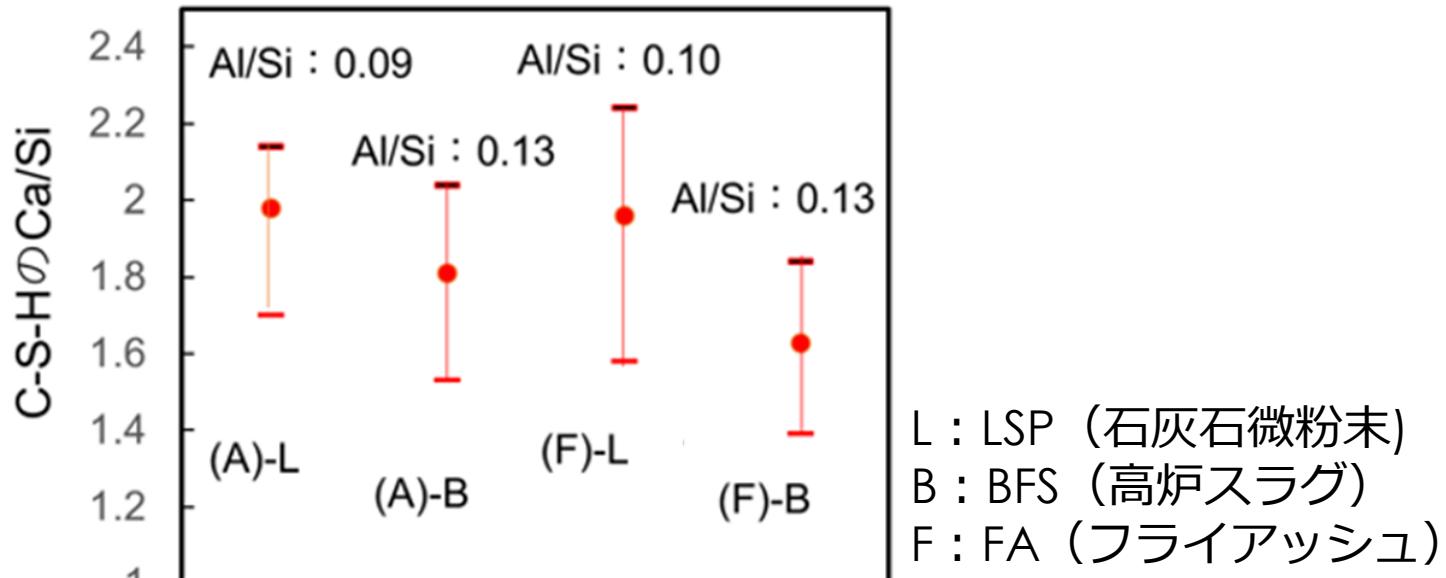


L : LSP (石灰石微粉末)
B : BFS (高炉スラグ)
F : FA (フライアッシュ)

基材セメント : OPC(A) [$C_3S=60.4\%$ $C_2S=15.8\%$ $C_3A=9.0\%$ $C_4AF=9.0\%$]

- 石灰石微粉末(L)を含む系 (混合成分量 : 10%)
材齢7日、材齢28日ともにAFtが残存。AFmは生成せず、HcとMcが生成。
材齢が進むとHcはMcに変化。
- 石灰石微粉末を含まない系(B10、F10)
材齢7日、材齢28日ともにAFmが生成し、AFtは残存していない

カルシウムシリケート水和物の組成(材齢: 28日) (EDSによる多点分析結果)



基材セメント: OPC(A) [C₃S=60.4% C₂S=15.8% C₃A=9.0% C₄AF=9.0%]
OPC(F) [C₃S=62.0% C₂S=12.3% C₃A=10.9% C₄AF=7.9%]

- BFSのCa/Siは1.37であり、水和により水酸化カルシウムを消費し、結果的に液相中のCaイオン濃度が減少。
- 炭酸カルシウムの場合は、炭酸カルシウムの溶解により液相中のCaイオン濃度が増加する可能性

－まとめ－

- 少量混合成分の10化：現在、流通しているOPCと同様のセメントの特性を維持しつつ約150万t/年程度のCO₂削減が可能。
- C₃Aの増加による廃棄物使用量の確保。
- 石灰石微粉末は、水和物の安定性や耐久性の面からも重要。
- 石灰石微粉末の添加は、C-S-HのCa/Si比を増加、AFtの安定とAFmへの変化を防止
- CaCO₃は炭酸塩によるCO₂固定化やその利用とも関連して重要。

③クリンカファクタの低減 [高エーライトセメントの焼成と混合セメントへの利用]

- 混合セメントの利用により、混合材の置換率に相当したCO₂削減が可能。
- 一般に混合材の反応性はOPCに比べて低い。OPCと同等の強度発現性と高耐久性を有するフライアッシュセメント
- 専用のポルトランドセメントの開発

产学連携の共同研究
太平洋セメント(株)
ディ・シイ
電源開発(株)
東京工業大学
法政大学
足利大学

第74回セラミックス協会技術賞：久我龍一郎、平尾宙（太平洋セメント（株））、二戸信和（株）ディ・シイ）、坂井悦郎（東工大）：高エーライトクリンカーとそれを利用した混合セメント「AFC」の開発（2019）セメント・コンクリート、No.890、pp. 33-37

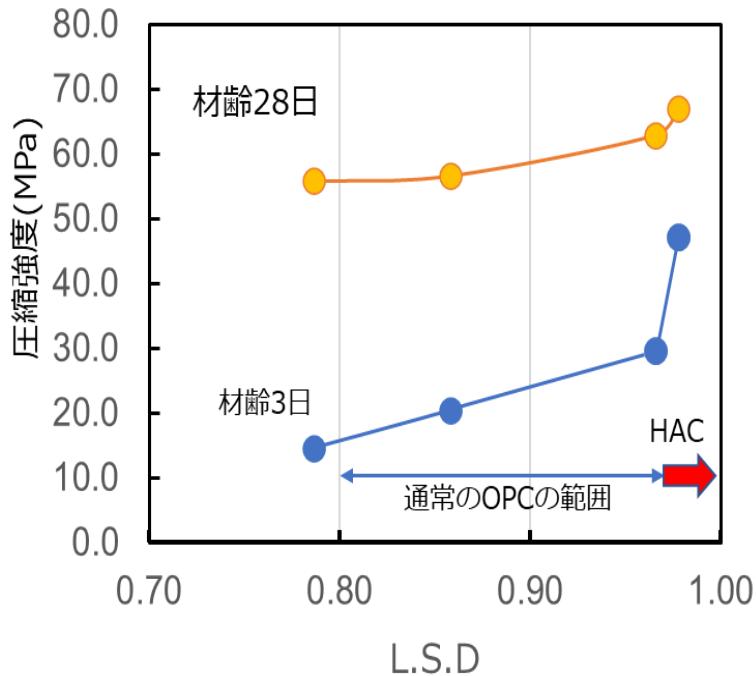
久我龍一郎ほか：基材セメントの調整によるフライアッシュセメントの強度改善、*J. Soc. Inorganic Materials, Japan*, Vol.26, pp.10-16(2019)

坂井悦郎ほか：高エーライトセメント-フライアッシュ-石灰石微粉末系の水和、セメント・コンクリート論文集、Vol.73、pp. 26-31(2019)

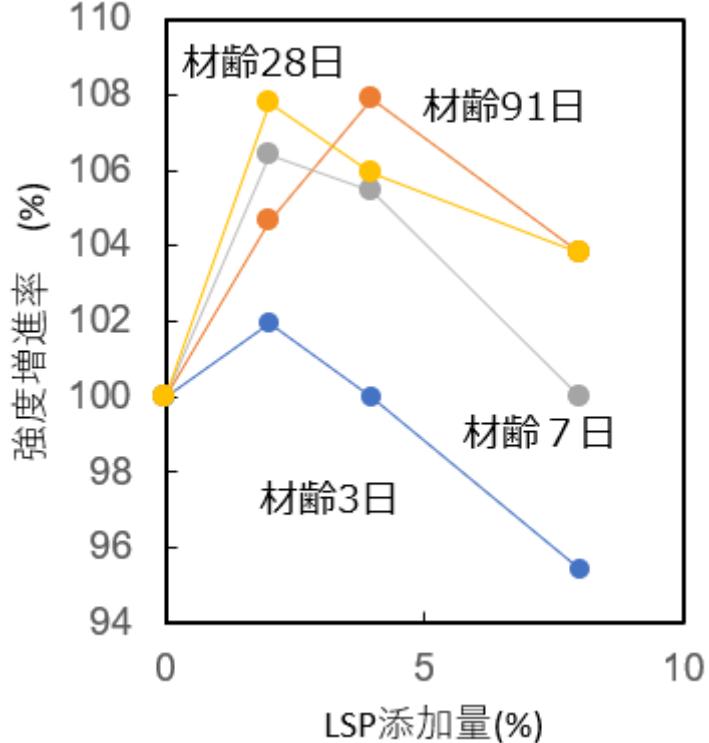
坂井悦郎ほか：養生温度30℃における高C₃Sセメント-フライアッシュ-石灰石微粉末系の水和、セメント・コンクリート論文集、Vol.74、pp.9-14 (2020)

初期の活性の高いFAセメント (AFC[®]) の調整

セメント係数と圧縮強度



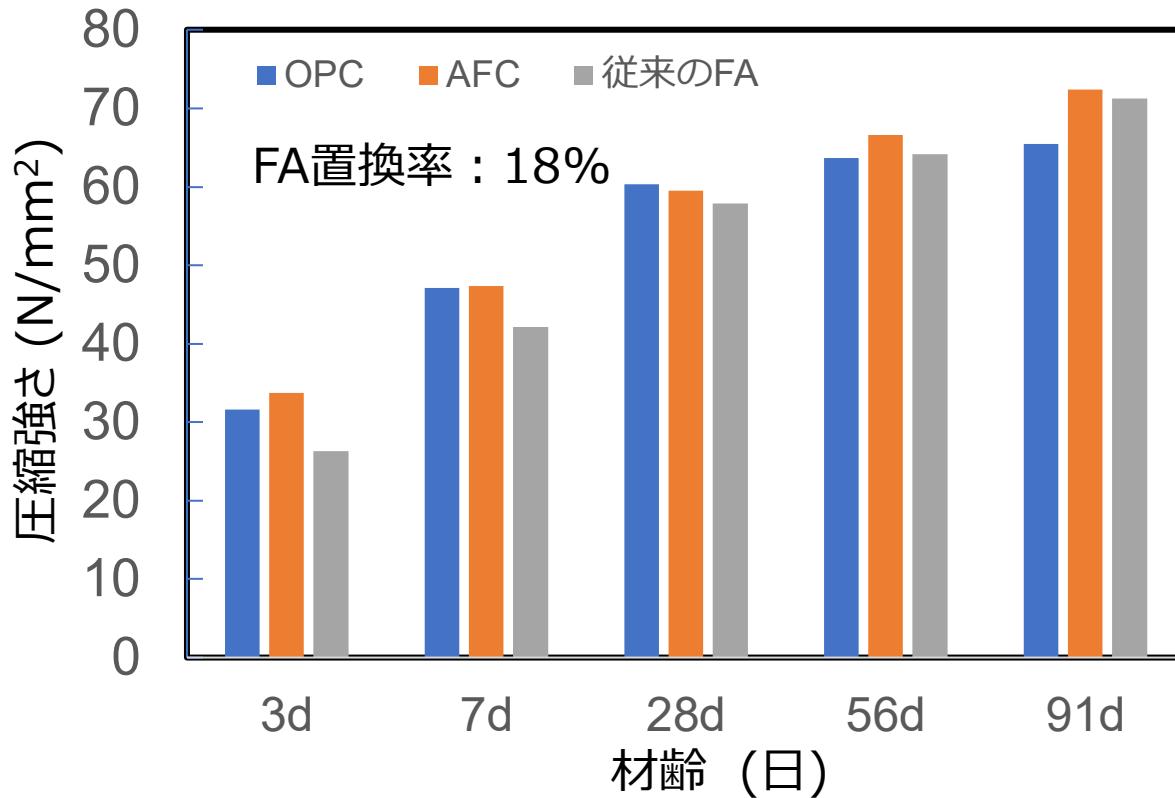
石灰石微粉末(LSP)の効果



- HAC (高エーライトセメント) の水和促進
- 高C₃SによるFAの初期反応促進
- LSPによるFAの反応促進とC₃A系水和物増大

↑ C₃S → 被粉碎性增加

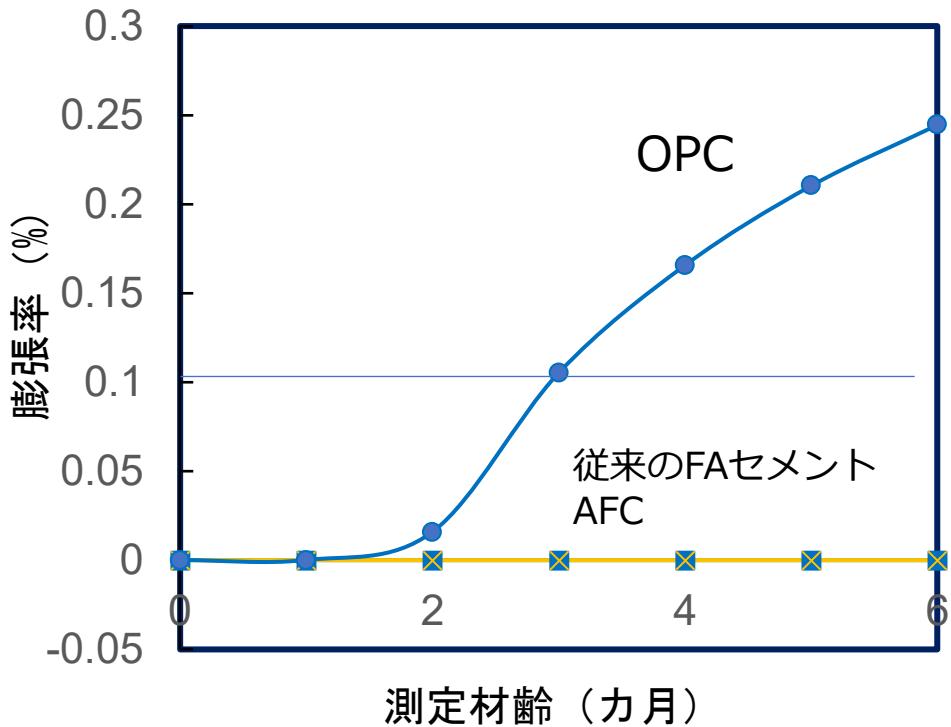
AFCの圧縮強さ



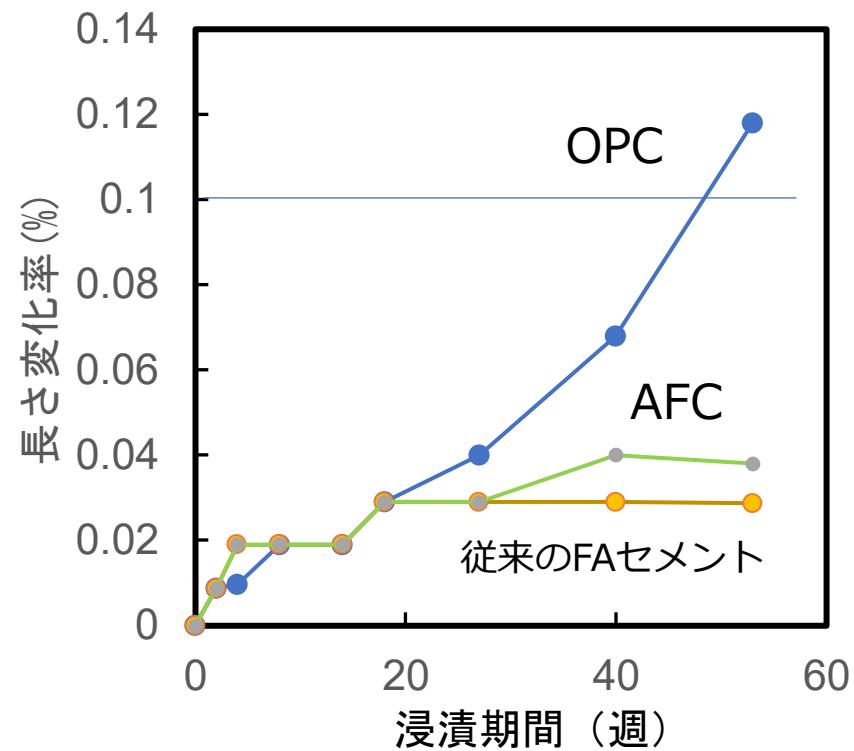
AFCモルタルの圧縮強さはFA置換率18% OPCとほぼ同等

AFCモルタルの耐久性

アルカリシリカ反応 (JCI-AAR3)



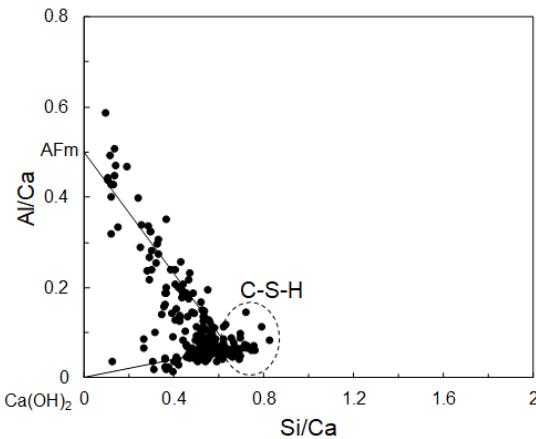
硫酸塩抵抗性
(ASTMC1012)



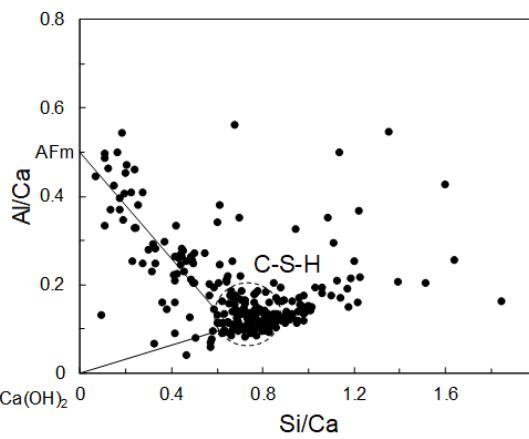
アルカリシリカ反応や硫酸塩抵抗性や水和熱も通常のフライアッシュセメントと同等

SEM-EDS によるC-S-H系水和物の分析（化学分析）

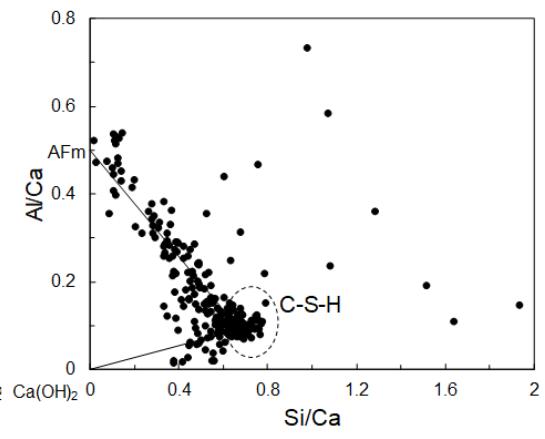
OPC (618d)



NF (618d)



AFC (583d)



C-S-Hの化学組成

Samples	Ca/Si (SEM-EDS)	Al/Si (SEM-EDS)	Al/Ca*
OPC	1.51	0.10	0.095
NF	1.35	0.17	0.131
AFC	1.48	0.15	0.101

* $\text{Al}/\text{Ca} = 0.451 + 2.22(\text{Al}/\text{Ca})$
として算出 (I.G.Richardson,
CCR, Vol.83, 2016)

FAの化学組成

SiO_2 ; 58.89
 Al_2O_3 ; 26.36

- FAの混和によりCa/Siは低下、Al/Siは増加
- AFCはCa/Si, Al/SiともにNFより大きく、Nに近づく

－まとめ－

- LSDを1.04とした高工ーライトクリンカを焼成。
- 石灰石微粉末（純度の高い、流動性の優れた炭酸カルシウム）の少量添加を組み合わせることにより、フライアッシュ18%程度置換しても普通ポルトランドセメントと同等の強度。
- フライアッシュセメントの耐久性を発揮。
- AFCではC-S-HのCa/Si增加。混合セメントでもOPCに近いC/S比のC-S-H生成

④高炉スラグ高含有セメントの水和と石灰石微粉末の影響

- ECMはクリンカファクタ低減の有効手段
- 高炉スラグ高含有セメント (ECM)の特性
- OPCの少量混合成分(LSP)を増加する。LSPを添加した場合のECMの水和生成物に関して不明な点も多い。ここでは、ECMの水和生成物や強度およびBFSの活性度指数に及ぼすBFSの化学組成やLSP少量添加の影響について検討。なお、石灰石碎砂を用いる場合にも、微粒分として、LSPが混入する可能性が高く、本研究の成果が有用。

第45回セメント協会論文賞：坂井悦郎、相川豊、西村幸恵、二戸信和：高炉スラグ高含有セメントの水和に及ぼす養生温度の影響、(2017)

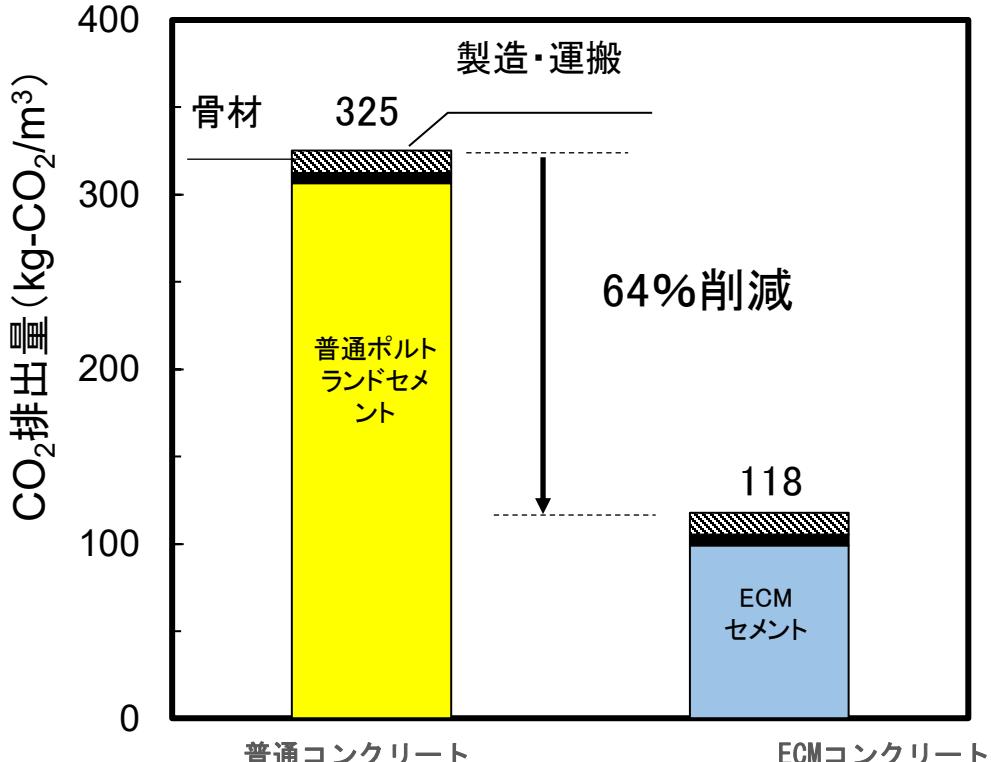
坂井悦郎、相川豊、西村幸恵、二戸信和：高炉スラグ高含有セメントの水和に及ぼす養生温度の影響、セメント・コンクリート論文集 Vol.70、pp.119-126(2016)

坂井悦郎、梅津真見子、二戸信和、端健二郎：各種添加剤を添加した高炉スラグ高含有セメントの水和物組成、セメント・コンクリート論文集、Vol.74、pp.38-43(2020)

坂井悦郎、植田由紀子、梅津真見子、二戸信和：高炉スラグ高含有セメントの水和生成物に及ぼす石灰石微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、印刷中

高炉スラグ高含有セメント・コンクリート

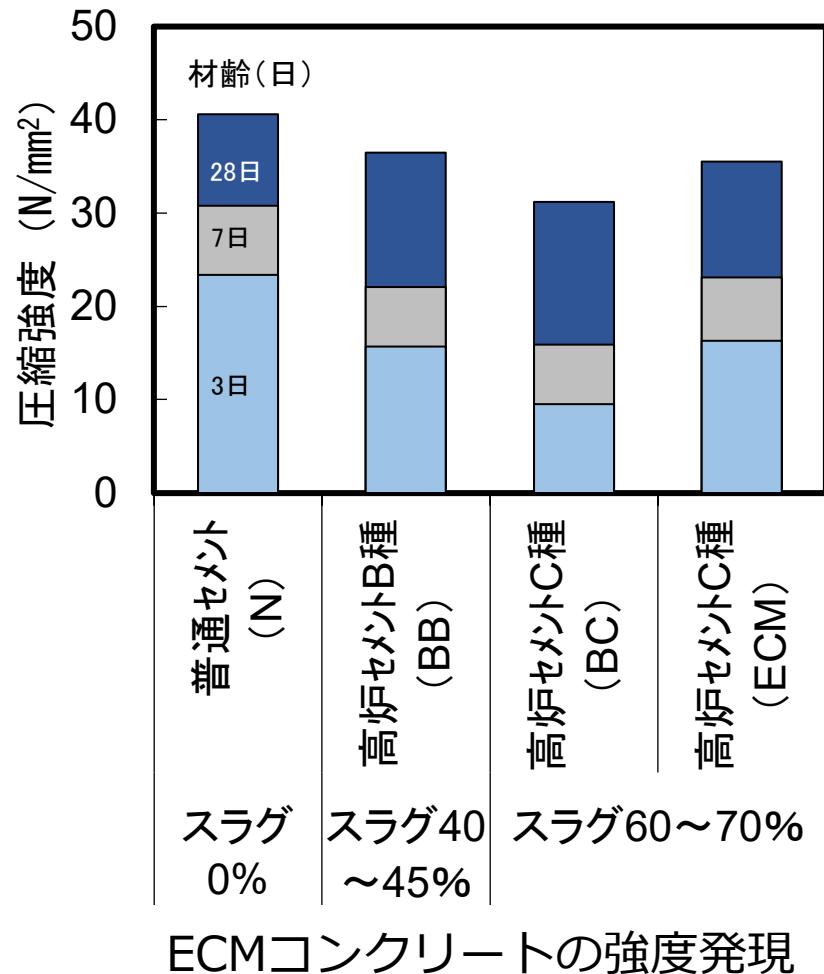
※単位セメント量400kg/m³での試算



ECMコンクリートのCO₂削減効果

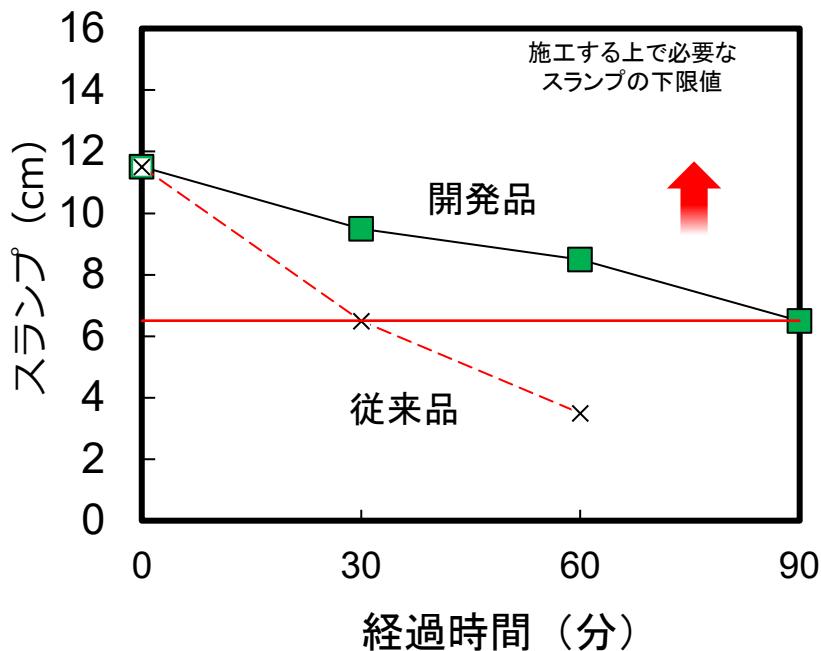
主要構成材料の一例；OPC,高炉スラグ、セッコウ

坂井悦郎、小島正明、橋本学；低炭素型セメント・コンクリート、粉体技術、Vol.14(7)、pp.518-524 (2022)



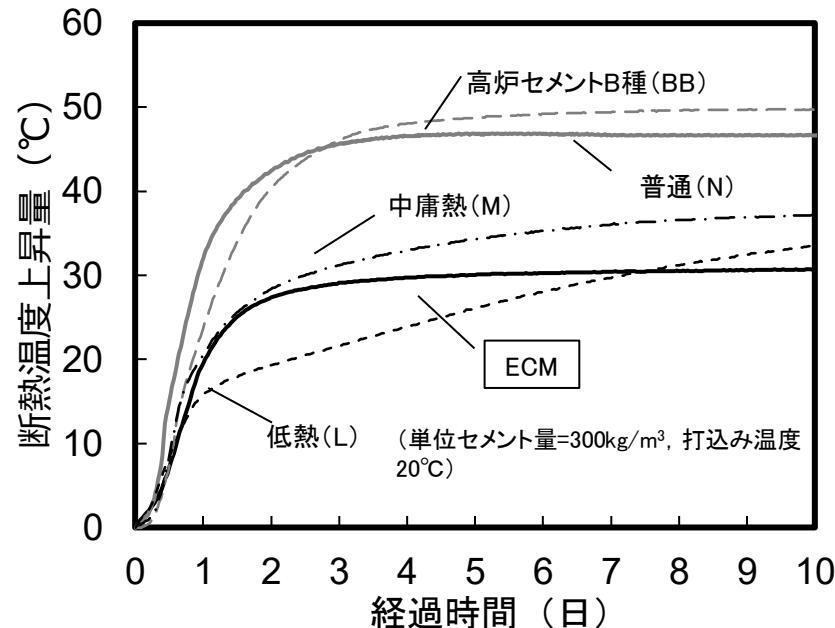
ECMコンクリートの強度発現

スランプの経過時間変化



小島正明、橋本学、坂井悦郎；低炭素コンクリート、土木施工、
Vol.62,pp.83-86(2021)

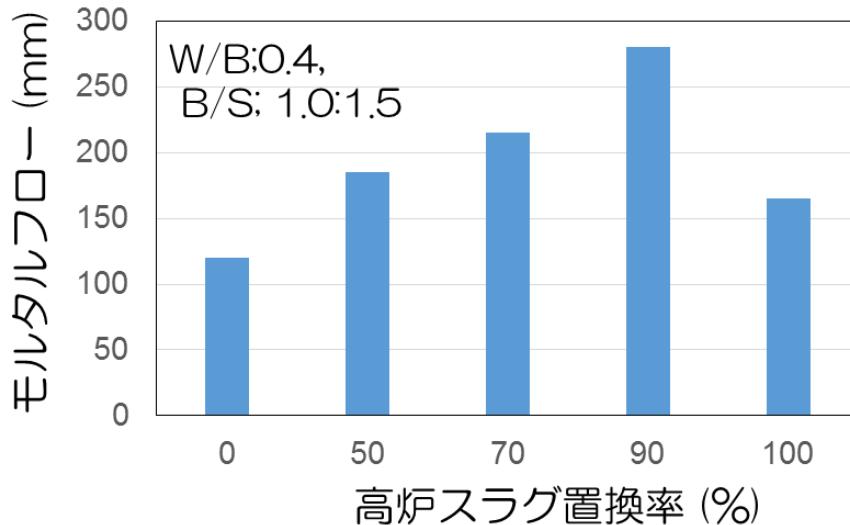
断熱温度上昇の一例



竹中工務店、鹿島建設、日本スラグセメント・コンクリート技術研究会：建設材料性能証明(2020)

- ひび割れ抵抗性
- 耐久性（アルカリ骨材反応、遮塩性、耐酸性、耐硫酸塩性）
- 耐火性
- 中性化 ⇔ 水分浸透性

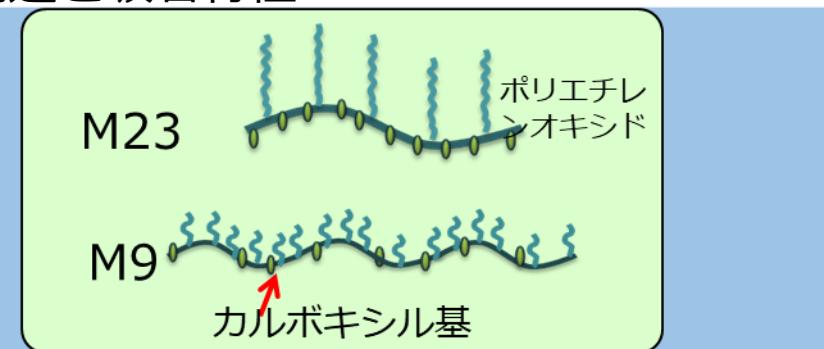
ECMセメント用分散剤



- OPCより高炉スラグへの選択吸着
- 同一流動性を得る分散剤の添加量が減少→スランプロス対策必要

セメント種類	M23吸着量 (mg/m ²)	M9吸着量 (mg/m ²)
ECM	0.746*	0.694
OPC	0.746	0.086

*) 添加量が0.2mass%、他は0.3mass%



S. Tamaki, K. Saito, K. Okada, D. Atarashi, E. Sakai ; Proc. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp. 113-124. July 2015.

J. Plank, E. Sakai et al., Cement & Concrete Res., 78(2015), 81-89.

佐々部智文, 新大軌, 玉木伸二, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, No. 65, pp. 27-32 (2012)

BFSの改良塩基度と活性度指数

BFS	式[1]	式[2]	式[3]	式[4]	粉末度 (cm ² /g)	活性度指数		
						3d	7d	28d
①-3	1.75	1.55	1.27	1.67	4300	59	87	113
②-3	1.75	1.41	1.21	1.65	4330	55	79	109
③-3	1.79	1.52	1.28	1.70	4210	60	86	113
④-3	1.83	1.61	1.32	1.74	4280	64	90	115

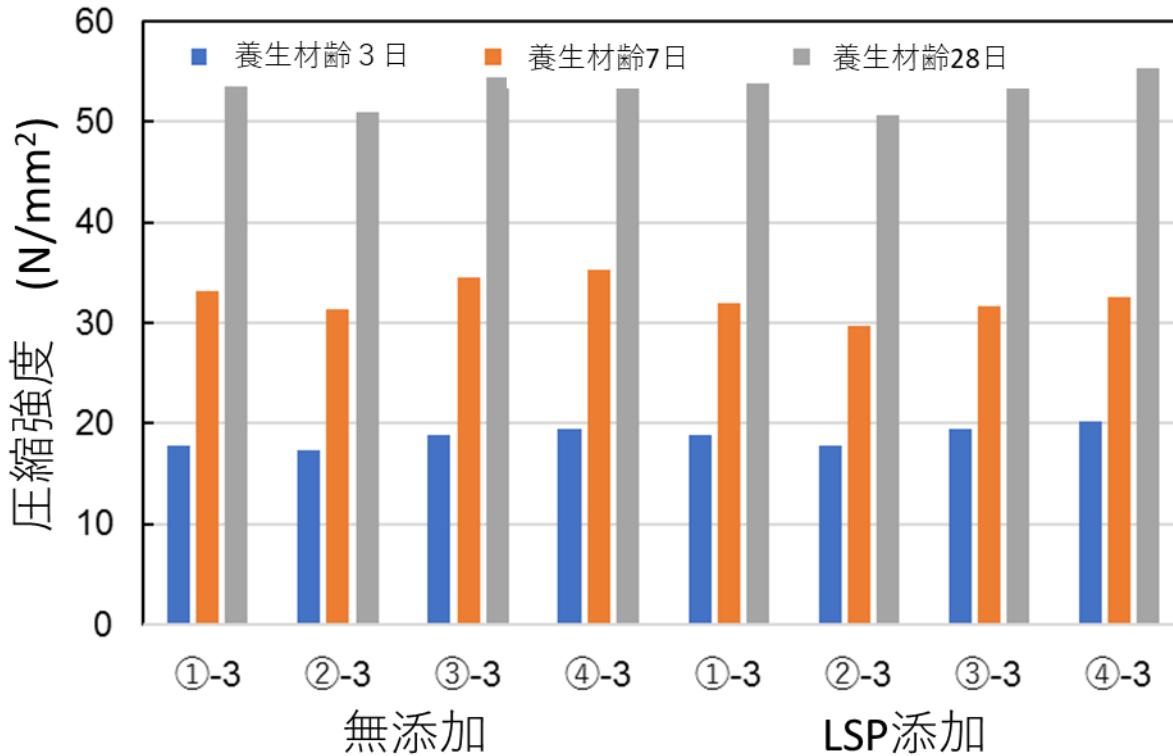
BFSの改良塩基度の計算式

改良塩基度	式	
式 [1]	$(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$	JIS
式 [2]	$(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 - 0.13\text{TiO}_2 - \text{MnO}$	
式 [3]	$(\text{CaO} + 0.43\text{MgO} + 0.28\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 - 0.46\text{TiO}_2 - 0.27\text{MnO}$	
式 [4]	$(\text{CaO} + 0.5\text{MgO} + 0.5\text{S}^{2-} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2^{2-})$	F値

(可溶性S²⁻ →全 S)

- F値やMnOやTiO₂考慮した改良塩基度はBFS活性度指数と関連
(F値:Fehs建材研究所(ドイツ))

ECMの圧縮強度に及ぼすBFSとLSPの影響



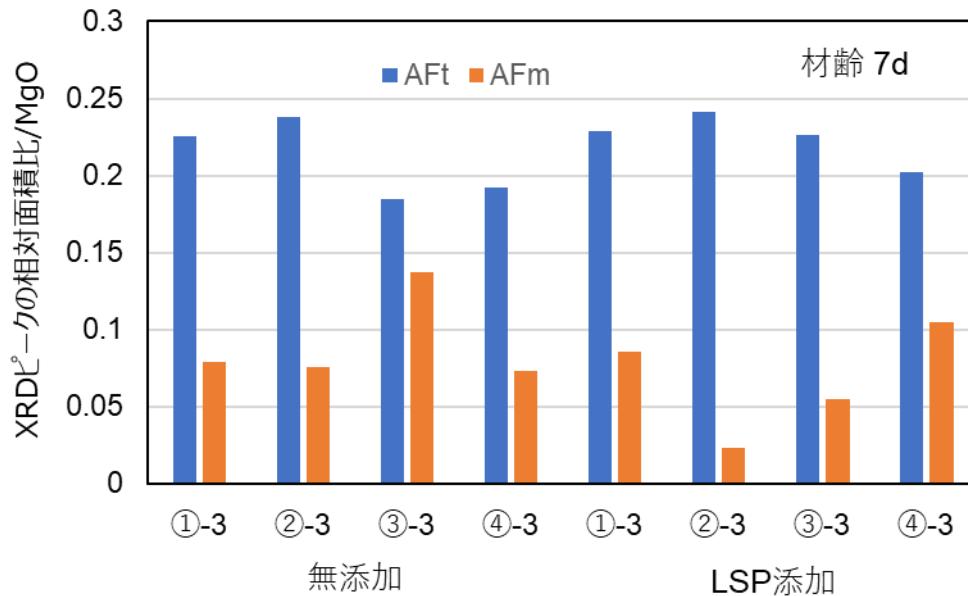
JIS R 5201

ECM : BFS-OPC-Anhydrite (65:30:5 mass%)

LSP置換率 OPC:3mass%

- 活性度指数の場合に比べて、②-3のBFSを用いたECMの圧縮強さと他のBFSを用いた場合との差が小さい。→無水セッコウ添加によるBFSの反応が促進。

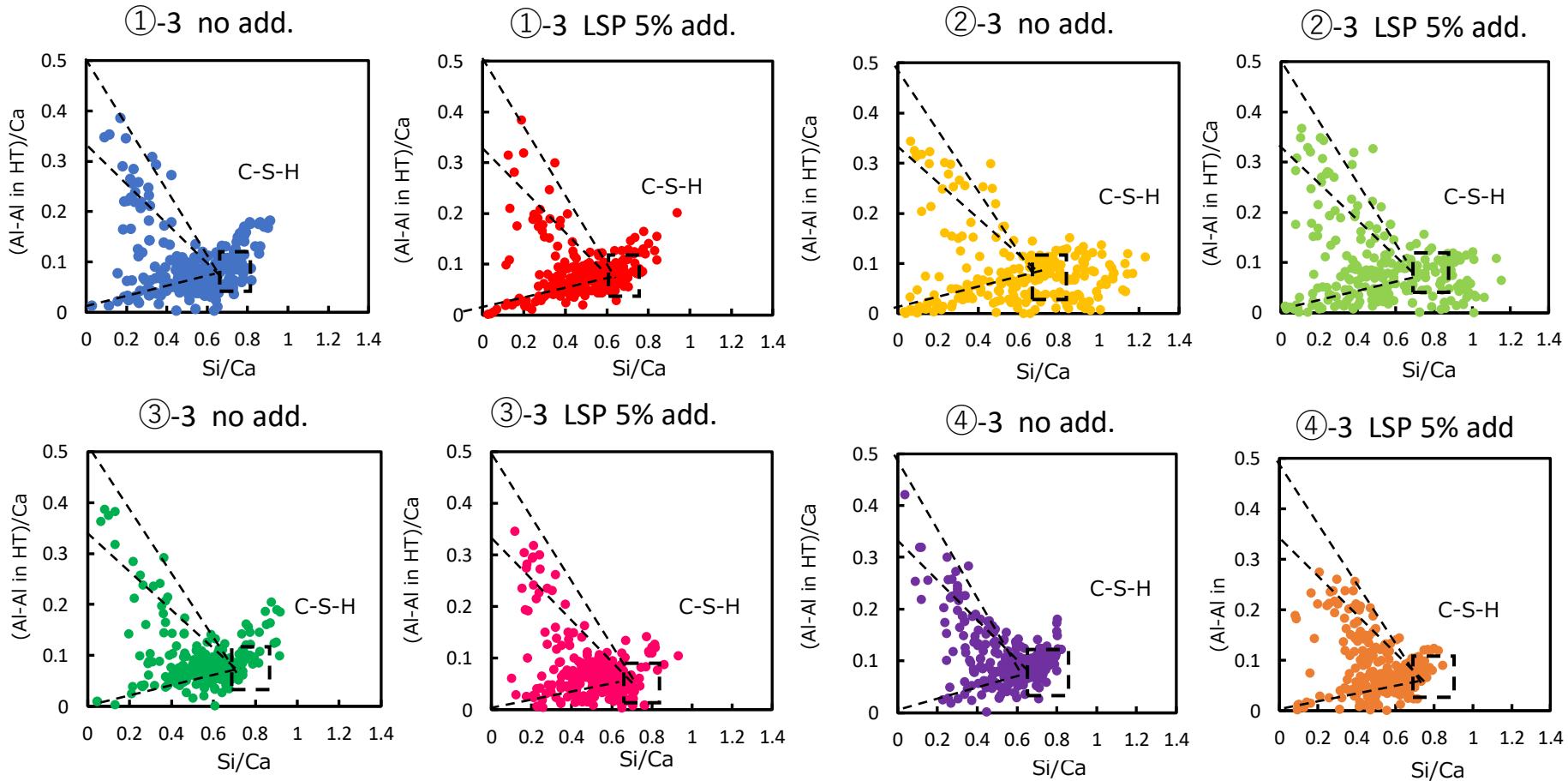
カルシウムアルミネート系水和物へのLSPの影響



(カルシウムアルミネート系水和物についてはXRDにより同定→内部標準としてMgOを10 mass%添加し、MgOとAFtとAFmのピーク面積の相対比)

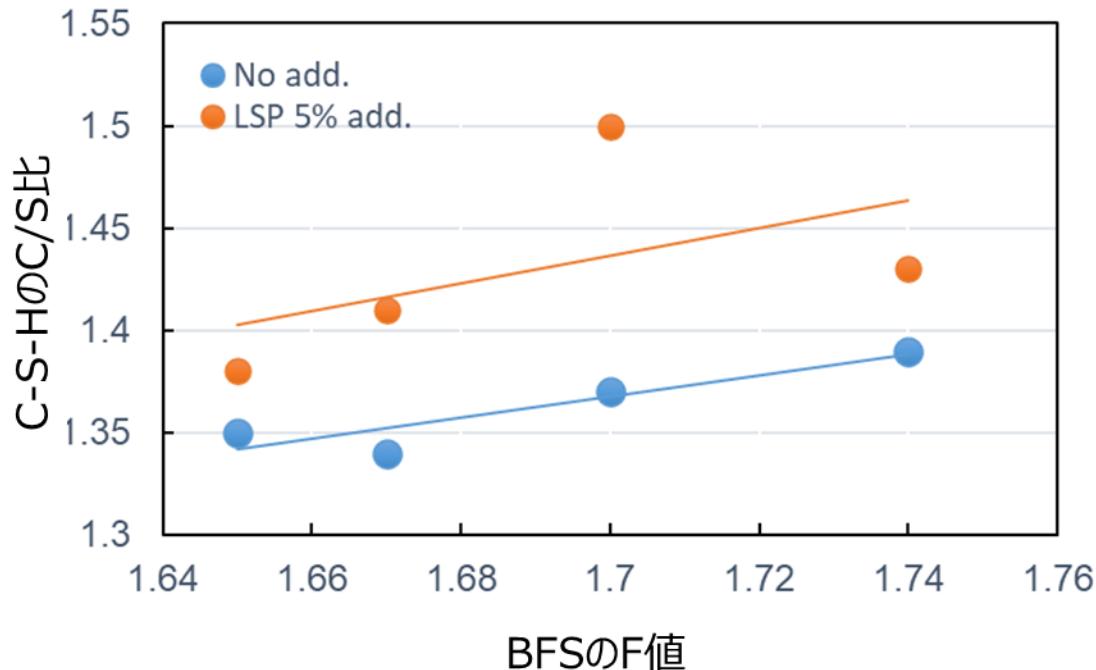
- 材齢7日と28日で同様な傾向。
- LSP無添加：③-3 (F値、1.70) と④-3 (1.74) の方が①-3(1.67)や②-3 (1.65) に比べて、AFtのピーク小さく、AFmのピークが大。
- LSP添加：いずれの添加量でも、ヘミカーボネート (Hc) やモノカーボネート (Mc) が生成し、AFmへの変化が抑制され、AFtが残存。F値が他の場合より小さな②-3の場合には、BFSの反応が抑制され、AFtが残存。

SEM-EDSにより測定したC-S-Hの化学組成



エネルギー分散型X線分光分析器付電子顕微鏡（SEM-EDS：KEYENCE社製 VE9800およびEDAX社製 genesis-XM2）を用いた硬化体の多点分析。1試料につき13視野を観察し、1視野あたり20点を分析し合計250点以上において分析（宮原茂禎、坂井悦郎：解説SEM-EDSによるC-S-H(C-A-S-H)の組成分析技術、セメント・コンクリート、No. 892、pp. 22-27 (2021)）

ECMセメント硬化体中のC-S-Hに及ぼす石灰石微粉末の影響



- LSP無添加 : C-S-HのCa/Si比は1.34～1.39程度。
- LSPを添加 : Ca/Si比は1.38～1.50に増加。
- C-S-Hに与えるLSPの効果 : 亜硝酸カルシウムと類似。
- Al/Si比はLSPの添加によりほとんど変化しない。
(Ca/(Si+Al)比はLSP無添加で1.08～1.14、LSPを添加した場合は1.14～1.25)
- LSP添加のHVBFSCのC-S-HのCa/Si比は1.41～1.50

篠部寛ほか : 高炉スラグ高含有セメントの水和組織、セメント・コンクリート論文集、Vol.71、pp.68-73 (2017)

坂井悦郎ほか : 各種添加剤を添加した高炉スラグ高含有セメントの水和物組成、セメント・コンクリート論文集、Vol.74、pp.38-43 (2020)

－まとめ－

- (1) TiO_2 と MnO を考慮した改良塩基度やF値によりBFSの反応性評価が可能。
- (2) ECMの圧縮強さやBFSの活性度指数は、LSPが添加された場合も、BFSの改良塩基度やF値で評価できる。
- (3) LSPを添加した場合、ECMの圧縮強さは無添加よりわずかに低い値を示すが、実用上問題にはならない。また、無水セッコウ添加により圧縮強さは改善される。
- (4) 反応性の高いBFSを用いるとECMの初期の水和生成物としてモノサルフェート(AFm)が増加、LSPの添加により Mc とエトリンガイト(AFt)が主に生成。
- (5) LSP無添加の場合には、C-S-HのCa/Si比は1.34から1.39。LSPを添加した場合には、C-S-HのCa/Si比は1.38～1.50に増加。

⑤各種セメント硬化体のCO₂吸収と生成物の変化

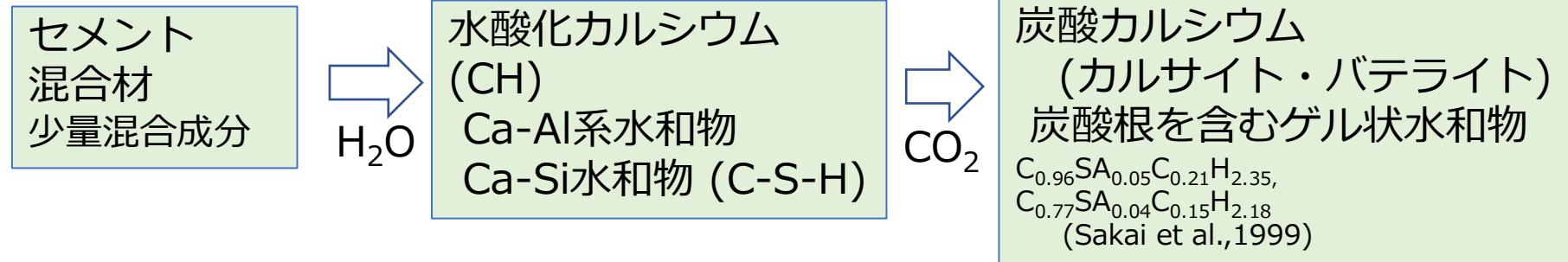
低炭素型セメントやカーボンニュートラルのプロジェクトと関連して、「カーボンキャプチャー」や「カーボンミネラルゼーション」の技術が着目。基本として、促進試験における各種セメント硬化体のCO₂吸収と生成物に関する情報を整理。

第50回セメント協会論文賞：梅津真見子、黒川大亮、森泰一郎、坂井悦郎：セメント硬化体のCO₂吸収と生成物の変化（2022）

梅津真見子、黒川大亮、森泰一郎、坂井悦郎：セメント硬化体のCO₂吸収と生成物の変化、セメント・コンクリート論文集、Vol.75,pp.34-41 (2021)

梅津真見子、黒川大亮、森泰一郎、坂井悦郎：混合セメントの二酸化炭素吸収と生成物、J.Soc.Inorganic Materials,Japan, pp.315-321(2022)

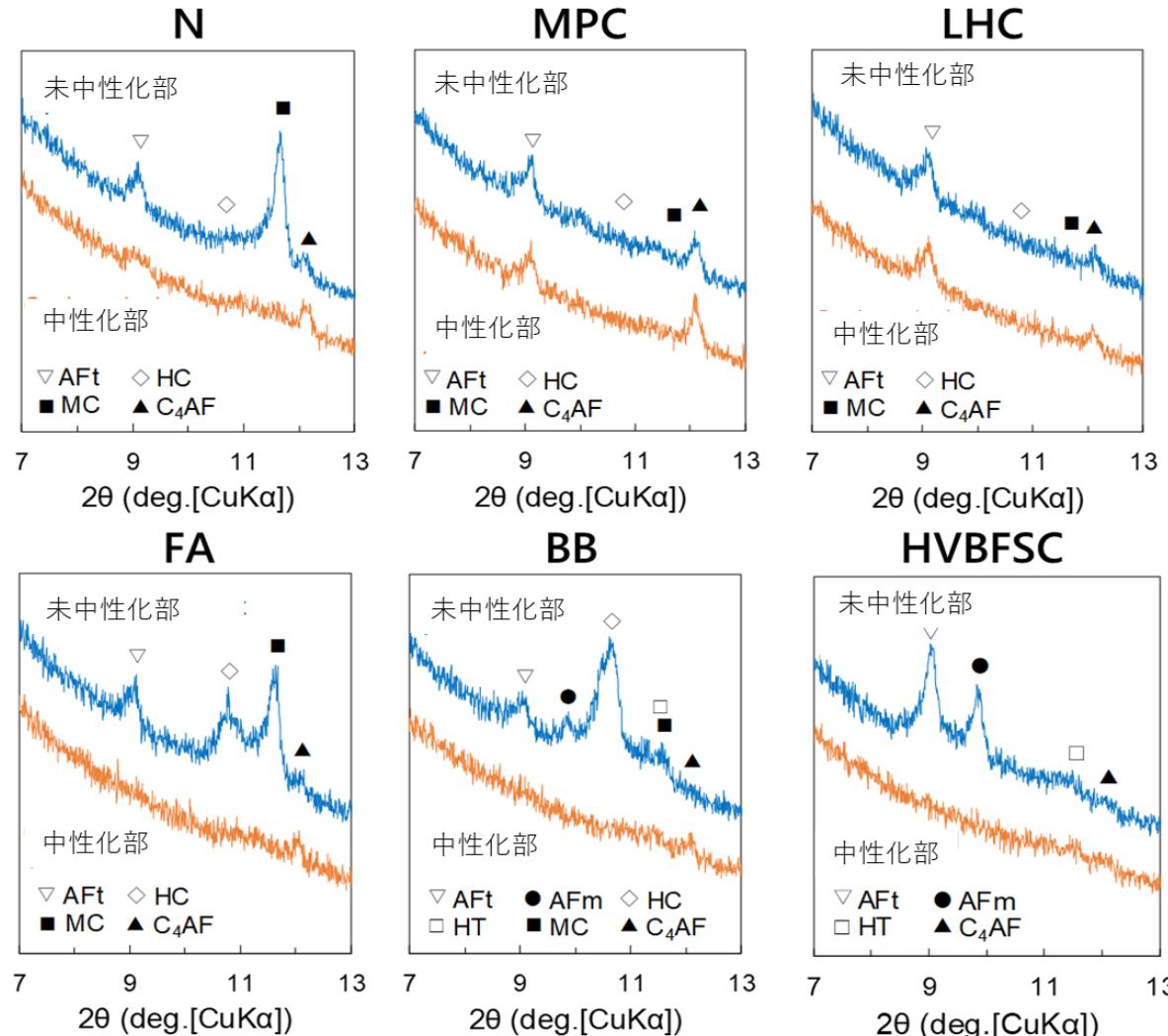
一般的なセメントの炭酸化反応と解析方法



セメント硬化体による CO_2 吸収量の評価

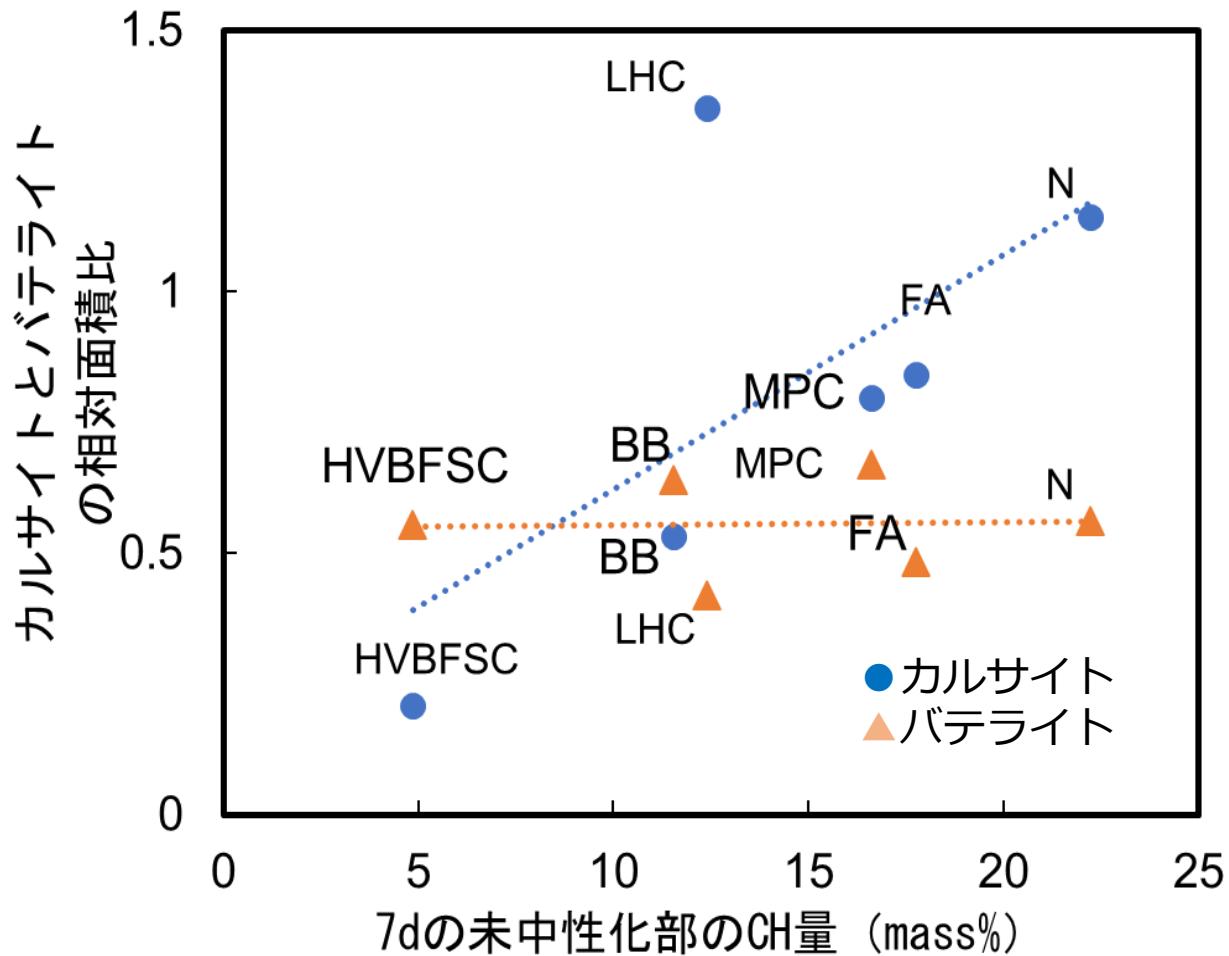
- 固体燃焼式炭素量測定装置 (TC) → 全 CO_2 吸収量
- 熱重量分析 (TG) → 炭酸カルシウムによる CO_2 吸収量
- TC と TGの差 → ゲル状水和物による CO_2 吸収量

カルシウムアルミニート系水和物



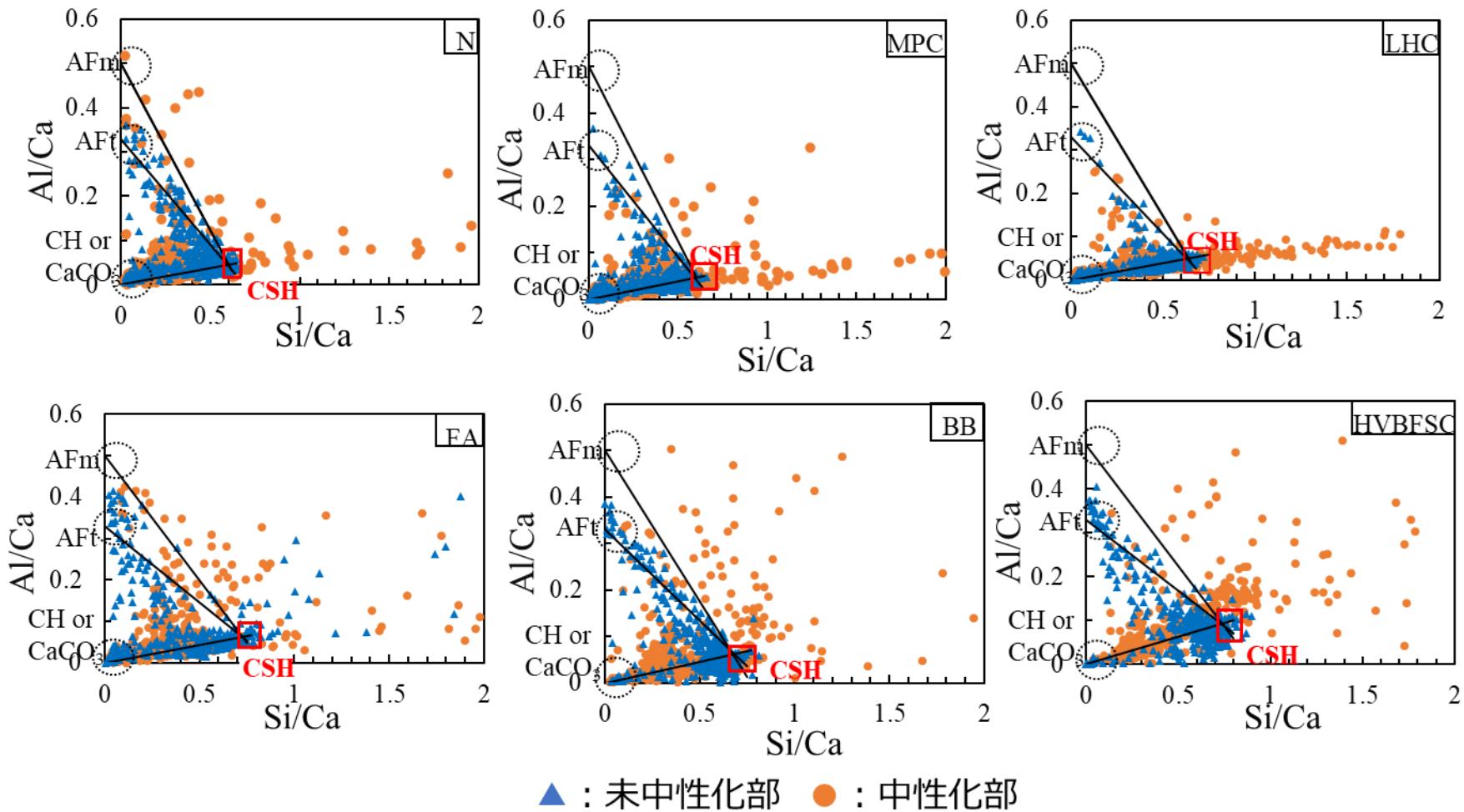
- 炭酸化により、カルシウムアルミニート系水和物は分解
- LHCとMPCではAFtの再生成

CH量と生成する炭酸カルシウム多形の関係



➤ 炭酸化前に生成したCH量が多いとカルサイト増加の傾向

SEM-EDSによるC-S-Hの組成



- CHやAFtに沿って傾向線
- 中性化部：Si/CaとAl/Caも広く分布

SEM-EDSによるC-S-Hの組成

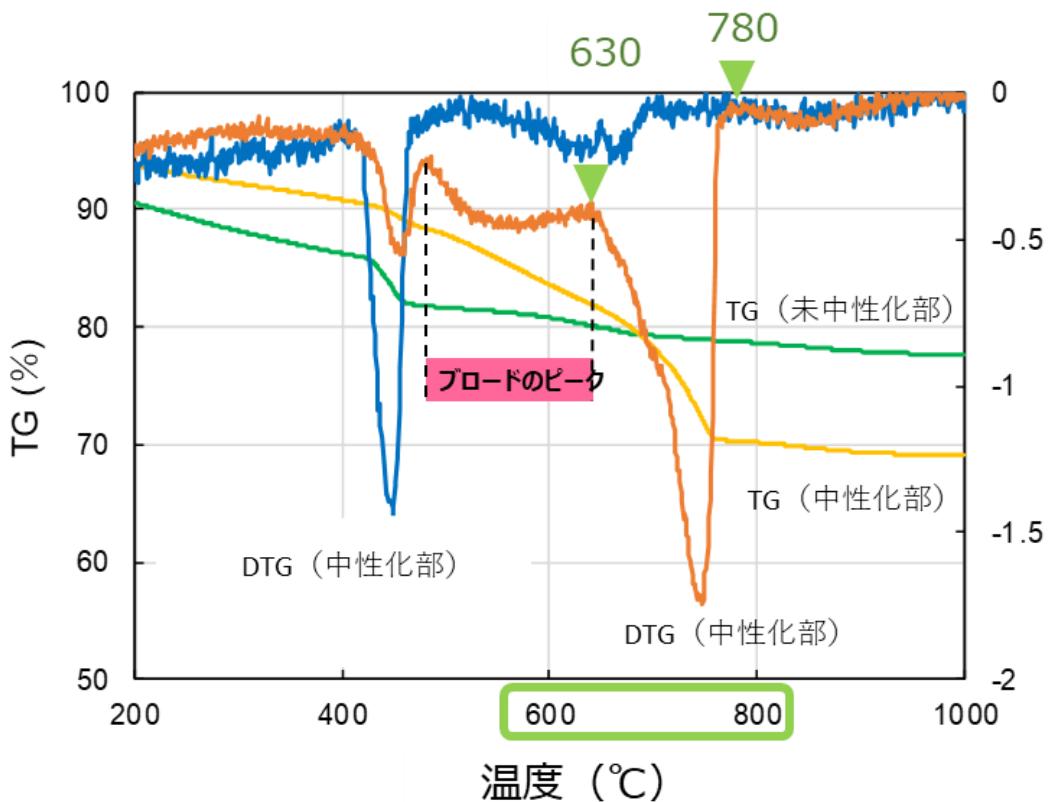
セメント	Ca/Si	Al/Si	Ca/(Si+Al)
N	1.65	0.07	1.54
MPC	1.63	0.07	1.52
LHC	1.57	0.07	1.47
FA	1.39	0.09	1.28
BB	1.42	0.08	1.32
HVBFS	1.32	0.11	1.19

(分析点数：400～500点)

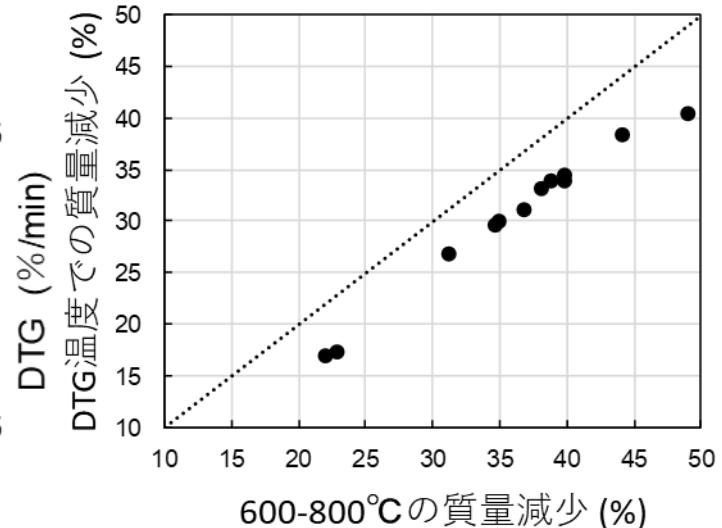
- Ca/Si比はPCで高く、混合セメントでやや低い。
- Al/Si比はPCに比べて混合セメントで高い値を示し、混合材からAlが供給されたことが示唆される。

TGから求めたCaCO₃量

TG-DTG曲線



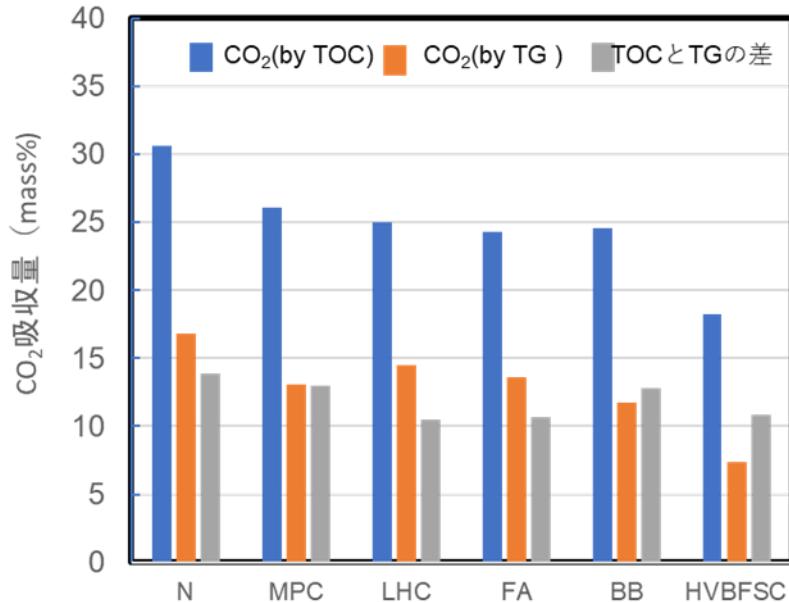
DTGにより決定した温度と
600-800°Cでの減量との関連



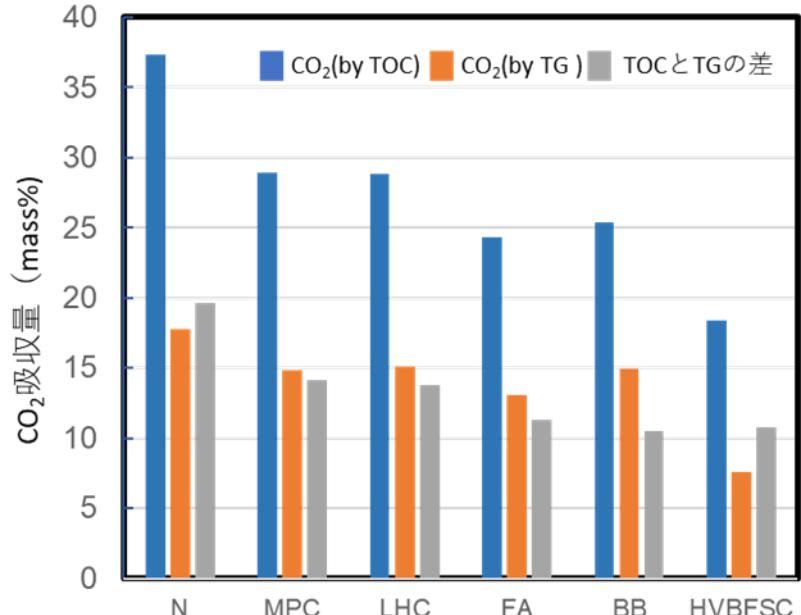
- DTG曲線から求めた温度による減量をCO₂吸収量 = 炭酸カルシウムによる吸収量
- 固体燃焼式炭素量測定装置 (TOC) = セメント硬化体の全CO₂吸収量

CO₂吸収量

材齡7-14d



材齡7-28d



TOC:全CO₂吸収量

TG:CaCO₃によるCO₂吸収量

TOCとTGの差:ゲル状水和物によるCO₂吸収量

- 各種セメント硬化体は、24~37 mass%のCO₂を吸収
- 10~20 mass%のCO₂がゲル状水和物に吸収
→CO₂固定量を評価する上で、炭酸カルシウムだけでなく、ゲル状水和物に吸収されたCO₂を考慮する必要がある→安定性の議論必要

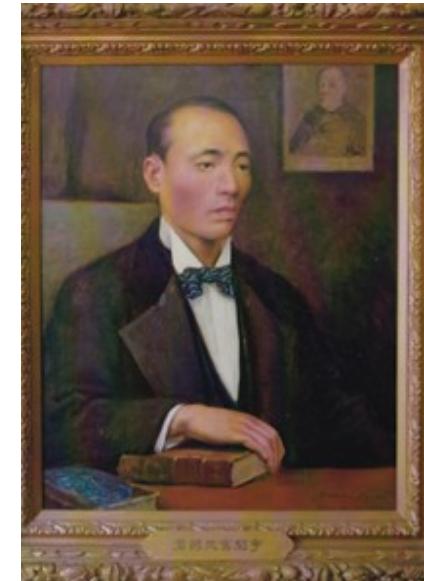
—まとめ—

- 促進炭酸化反応における吸収量と生成物の変化を検討した。
- 未中性化部のCa/Si比 : C-S-Hの組成
N1.65 MPC 1.57 LHC1.57 FA 1.29 BB1.42 ECM1.32
- いずれの硬化体の炭酸化反応でも、カルサイトとバテライトとSiを主体とするゲル状水和物を生成し、CO₂を吸収。また、炭酸化によりSi/Ca比が大きな、AIが大きく、広く分布した生成物を生成。
- C-S-HのIRスペクトル : 未中性化は960cm⁻¹、に吸収を示す。中性化すると高波数側にシフト。
- エーライトの反応率は未中性化部と中性化部で同じ値を示すが、ビーライトは中性化部で大きな値を示す。
- TOCから求めた全CO₂吸収量は、TGから求めた炭酸カルシウムとして固定されたCO₂量より大きな値を示す。これは硬化体の10%程度が炭酸カルシウム以外の化合物として固定化されるためと考えられる。

セメントの脱炭素への移行

セメントの脱炭素への移行のロードマップと関連して、当面の対応が必要な検討項目を整理

- 低温焼成
 - クリンカーファクターの低減
(普通セメントの考え方)
 - 高エーライト・高C₃Aクリンカ (CO₂削減のクリン力)
 - 高炉スラグ高含有セメント (クリンカファクタ低減効果大)
 - セメント硬化体の炭酸化におけるCO₂吸収と生成物
(促進試験のデータしかない)
-
- 経済的で、非常に便利なポルトランドセメント
 - 宇都宮三郎氏が国産化に成功して約150年
 - 若い方が中心になり、次世代のセメント



宇都宮三郎氏

謝辞

本講演の内容は、東工大物質理工学院並びに太平洋セメント（株）、デンカ（株）により設置された次世代セメント材料共同研究講座で実施した研究を中心に整理したものであり、設立、運営に協力いただきました関係各位に心より感謝致します。また、共同研究講座の設立に尽力いただきました物質理工学院宮内雅浩教授、また、講座に在職し、研究に協力いただきました松澤一輝博士（現電力中央研究所）、相川豊博士、梅津真見子博士（現大成建設（株））、高橋茂博士ならびに植田由紀子さん、中井由美子さんには心より感謝致します。



ご清聴ありがとうございました！