

報告 コンクリートの CO₂ 固定量評価に及ぼす採取方法の影響

宮本 健太郎^{*1}・寺本 篤史^{*2}・丸山一平^{*3}

要旨： 本報告では実構造物の CO₂ 固定量の評価手法を確立することを目的として、石灰石骨材の大きさや置換率をパラメータとしたセメント硬化体と、コンクリート試験体を作製し、φ5、φ10 のドリルで削孔した粉末試料から石灰石に含まれる CO₂ 含有率を取得することで、骨材に CO₂ を多量に含む試料において、CO₂ 固定量を適切に評価可能な粉末試料の採取方法について検討を行った。その結果、型枠面から 20mm 以内の試料採取では理論値よりもペースト部分を多く採取していること、ドリル径がばらつきに大きく影響することが分かった。

キーワード： CO₂ 固定、CO₂ 固定量の評価、TG-DTA、ドリル削孔、石灰石

1. はじめに

コンクリート構造物のライフサイクルにおける環境影響、なかでも気候変動に影響を与える CO₂ 排出量への関心が高まっている。2050 年にカーボンニュートラルな社会を実現するため環境配慮型コンクリートの開発が進んでいる。環境配慮型コンクリートでは、製造時に多量の CO₂ を排出するセメントの使用量を抑制する取り組みや、セメント硬化体中の水和物の炭酸化反応によって CO₂ 固定を促進する取り組みが行われている。

このような技術開発を適切に評価するためには、新材料及び既存材料の CO₂ 固定量の評価手法を標準化することが必要不可欠である。また、ライフサイクルにおける CO₂ 固定量についても明らかにしようとする取り組みがあり、供用中のコンクリート構造物の CO₂ 固定量の測定、評価方法も確立する必要がある。

本研究では実構造物の CO₂ 固定量の評価手法を確立することを最終目標として、表層部からのドリル削孔によ

って採取したコンクリート試料の CO₂ 含有量の理論値に対するばらつきを評価する方法を検討する。

現在、セメント硬化体の炭酸化反応による CO₂ 固定量を評価する際には、化学分析法としては、水酸化バリウム溶液に吸収させ過剰なアルカリを酸で滴定する炭酸バリウム逆滴定法^{1) 2)}や、発生した CO₂ ガスの容量を直接測定する方法^{3) 4)}などが提案されている。また、機器分析としては、本検討でも使用している熱重量示差熱分析 (TG-DTA) がよく用いられてきた^{2) 9)}。TG-DTA では一般的に、600～800℃付近の炭酸カルシウムの脱炭酸反応による質量減少率から CO₂ 固定量が求められている。その他にも、塩酸に溶解させることにより発生するガスを吸収液に吸収させ、その際に pH を一定にするために要する電気量から C 量を求めるクーロメーター法^{2) 5)}、有機炭素と無機炭素を燃焼させた際の発生ガスに対して赤外線照射し、固有の波長の吸収量によって定量する固体燃焼式 TOC 計が用いられている^{2) 3) 7)}。また、近年

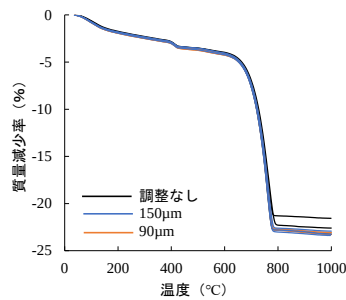
表－1 先行研究の CO₂ 固定量、含有量の評価方法と試料の前処理方法

著者名	分析方法	粒径	粉砕方法	備考
高橋ら ²⁾	炭酸バリウム逆滴定法, TG-DTA クーロメーター, TOC	250μm	ジョークラッシャー →振動型ディスクミル	—
安田ら ³⁾	TG-DTA, クーロメーター, TOC	—	遊星ボールミル	—
取違ら ⁴⁾	TG-DTA, クーロメーター	—	ニッパで切断 →メノウ乳鉢で粉砕	—
横川ら ⁵⁾	TG-DTA, XRD, クーロメーター	150μm, 300μm 600μm, 1.2mm 2.5mm	切断機 →ジョークラッシャー, ハンマー →乳鉢	炭酸化前粉砕
梅津ら ⁶⁾	TG-DTA, XRD, FTIR	—	中性化部, 未中性化部を切り出す	—
西岡ら ⁷⁾	TG-DTA, XRD, FT-IR TG-MS, TOC	—	ボールミル	炭酸化前粉砕
神田ら ⁸⁾	TG-DTA	—	微粉砕	—
黒田ら ⁹⁾	TG-DTA	150μm	ジョークラッシャー→振動ミル	—
伊神ら ¹⁰⁾	ラマン分光法	3*13*100mm	なし	—

*1 広島大学 先進理工系科学研究科 (学生会員)

*2 広島大学 先進理工系科学研究科 准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)



図－1 粒径調整した試料の TG 曲線

では X 線回析^{5)~7)}、FTIR⁶⁾ やラマン分光法¹⁰⁾による定量方法も試みられている。

国内の主な既往研究における炭酸化（CO₂ 固定量）の評価の際の試料の採取方法、および試料の前処理方法の一例を表－1 に示す。測定装置を使用する方法では、ほとんどの場合粉末試料が用いられており、ラマン分光法では体積のある試料（10cm 角以下、厚さ 2.5cm 以下¹¹⁾）も評価に用いられている。実験室レベルの小さい試験体であれば、ボールミルやメノウ乳鉢等を用いて粉末試料を作製することは比較的容易であるが、実構造物の CO₂ 固定量の評価を行うことを考えた際には、構造物に極力損傷を与えない微破壊により粉末試料を採取することが望ましい。そこで本報告ではドリル削孔に着目する。

ドリル削孔の場合には実構造物からでも比較的容易に試料を採取できる一方、小径のドリルによって採取した試料の配（調）合のばらつきが大きくなる可能性が高い。そこで本研究では φ5、φ10 のドリルを用いた場合に、骨材の影響を適切に評価することができる採取深さ、孔の個数を明らかにすることを目的とした。

2. 試料粒径に関する予備検討

本実験では、CO₂ 含有量の評価に TG-DTA を使用する。既往研究で TG-DTA での CO₂ 含有量の評価には、炭酸カルシウム以外の形態での CO₂ を固定化した炭酸塩を評価できない可能性や、骨材中に含まれる緑泥石や雲母からの脱水反応が 500℃付近から起こり、その反応が収まる前に炭酸カルシウムの脱炭酸反応が生じ、CO₂ 固定量を過大評価する可能性が指摘されている²⁾が、本実験の主目的は試料採取方法の相互比較にあるため、上記の測定誤差が生じうることを前提に考察を行う。

既往研究における TG-DTA による炭酸カルシウム量の定量の実績は数が多く、使用されている粉末試料の粒径はおおむね 90～250μm 程度である。粒径に関して、山本ら¹²⁾は、試料の粒径をより細かくすることにより空気層が小さくなることで熱伝導が上がることを述べている。また Murphy¹³⁾は質量変化を伴う反応の場合は反応のピークは低温側にずれると述べている。横川ら⁵⁾は、

表－2 粒径調整した試料の CO₂ 含有率と標準偏差 (SD)

	CO ₂ (%)	SD
90μm	17.16	0.048
150μm	17.34	0.020
未処理	16.67	0.564
理論値	17.28	

150μm～2.5mm の粒径で検討を行っており、試料調整によるばらつきを抑制するために試料の粒径は 1.2mm 以下であることが望ましいと述べている。加えて 150μm でも測定時に生じる炭酸化の影響は大きくないことを示している。

本実験のようにドリル削孔から採取した粉末試料をそのまま TG-DTA の試料として使用できるようであれば作業効率が格段に良くなる。しかし、ドリル削孔粉末は比較的大きな粒径の試料が混在する可能性があることや、骨材とセメントペーストの強度の違いから原料が粒径に影響を及ぼすことで測定結果にばらつきが生じる可能性があるため予備検討として試料粒径が TG-DTA の測定結果に及ぼす影響を調査した。

本検討では後述する表－6 の L 試験体から φ10mm のハンマードリルで削孔した試料を 24 時間凍結乾燥したのちにそれぞれ 90μm、150μm のふるいに全通させた試料、および粒径調整していない試料の 3 つに分類し、TG-DTA で CO₂ 含有量の測定を行った。TG-DTA の昇温速度は 10℃/min、窒素フロー150ml/min である。測定回数は2回とし、その平均値を採用した。また式(1)に示すように凍結乾燥時の質量減少に対して補正を行ったものを CO₂ 含有率とした。

$$S_i = S'_i \times \left(\frac{100 - X_i}{100} \times \frac{1}{100} \right) \quad (1)$$

ここで、 S_i :対象試料の CO₂ 含有率(mass%)

S'_i :対象試料の TG-DTA による CO₂ 含有率の測定値(mass%)

X_i :試料の補正值(乾燥時の質量減少率)(%)

図－1 に TG 曲線、表－2 に各粉末試料の CO₂ の含有量と標準偏差を示す。90μm、150μm 以下の試料は炭酸カルシウムの定量値はふるい分けを行っていない試料よりも理論値に近いことが分かる。また、90μm、150μm と比較して未処理の試料は一桁程度ばらつきが大きいことが分かる。

以上の結果から、ドリルから採取した粉末試料を直接用いることは望ましくなく、本報告では比較的短時間で粉砕・分級できる 150μm を採用することとした。

表-3 使用材料

種別	記号	仕様
セメント	C	研究用ポルトランドセメント
石灰石	L1	市販化粧砂利(石灰石) 9.5mm 以上 表乾密度:2.88g/cm ³ CO ₂ 含有率:43.2%
	L2	市販化粧砂利(石灰石) 9.5mm 未満 表乾密度:2.88g/cm ³ CO ₂ 含有率:43.1%

表-4 配 (調) 合表

	W/C	単位量(kg/m ³)			
		W	C	L1	L2
大	40	293	728	1190	0
中		330	825	559	559
小		248	850	0	1018

表-5 研究用ポルトランドセメントの特性値と化学組成

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)					
		Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
3.16	3390	0.72	0.07	21.42	5.52	2.81	64.23
化学成分 (%)							
MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
1.42	2.17	0.25	0.58	0.27	0.42	0.04	0.15

3. 石灰石を用いたモデル試験体による検討

3.1 実験概要

本実験では、粒径の異なる石灰石をセメントペースト中にランダムに配置した硬化体を用いて、ドリル削孔により採取した粉末の CO₂ 含有量と、X 線 CT によって取得した硬化体内部の石灰石の体積から推定した CO₂ 含有率の比較を行い、削孔による粉末試料が削孔部分の体積割合を適切に評価できているかを明らかにする。

3.2 使用材料および調合

使用材料および石灰石の物性を表-3 に、試験体の配(調)合を表-4 に、使用した研究用ポルトランドセメントの特性値と化学組成を表-5 に示す。なお、石灰石は市販化粧砂利を使用している。石灰砂利を 9.5mm のふるいで分級し、9.5mm 以上の骨材を L1、9.5mm 未満を L2 としている。

試験体は 100*100*400mm の角柱試験体とし、材齢 3 日で脱型し、湿式コンクリートカッターを用いて長手方向に 6 分割した 10*10*6.5mm の角柱試験体を用いた。ドリルによる削孔は、10*6.5mm 面からそれぞれ深さ 10mm で 3 点採取した。

3.3 測定項目

(1) X 線 CT

X 線 CT 撮影は、inspeXio SMX-225CTFPD HR (島津製作所製)を用いた。試験体は 100℃の乾燥炉で 24 時間乾燥させ絶乾状態にした。

図-2 に X 線 CT で得られた画像を示す。3 次元画像を石灰石とペースト部分に二値化し、ドリル削孔した箇所の中心部を通る直行する 2 方向部分の画像を用いて石

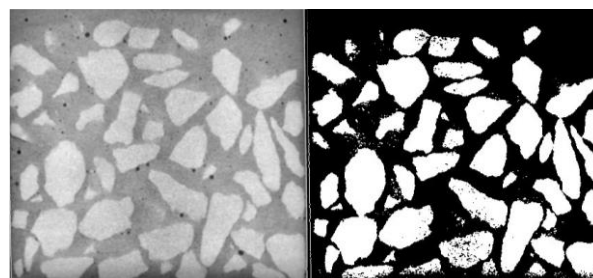


図-2 CT 画像とペースト部分(黒)と石灰石(白)に二値化した画像

灰石とペースト部分との比率を算出した。

(2) TG-DTA

ドリルの削孔によって得られた粉末を、24 時間凍結乾燥し、水和及び炭酸化しないように処理したうえで、150μm のふるいを全通したものを測定試料とした。測定条件、乾燥時の質量補正は 2 章と同一とした。

3.4 実験結果

画像から推定された CO₂ 含有量と TG-DTA による CO₂ 含有量との比較を図-3、4 に示す。

図-3 より、φ5 のドリルで採取した試料はばらつきが多く、誤差が 50%を上回る試料も確認された。また、石灰石の粒径が大きい試験体ほどばらつきが大きい結果であった。

一方、φ10 のドリルで採取した試料はφ5 の結果と比較して相関が高くなり、石灰石の粒径の違いも確認されなかった。このことから骨材径に近い径のドリルを使用することで、骨材粒径の影響が平均化され、削孔部分をより適切に評価できると考えられた。

本検討では解析ソフトの都合上、CT 画像の 3 次元デ

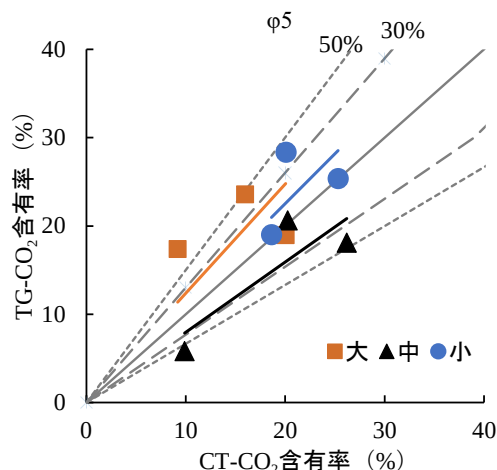


図-3 φ5 のドリルで採取した試料の TG-DTA と CT の画像解析による CO₂ 含有率の関係

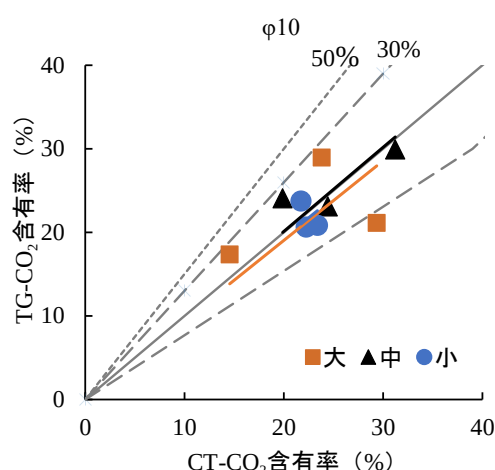


図-4 φ10 のドリルで採取した試料の TG-DTA と CT の画像解析による CO₂ 含有率の関係

ータが使用できず、直行する 2 平面を用いた面積比から算出したため、CT 画像から推定した CO₂ 含有率の推定精度も低くなっている可能性があるが、径の小さいドリルほど、削孔によって採取された粉末が、削孔部分の原料の体積比率を再現していない可能性が示唆された。

4. 石灰石含有量の異なるコンクリートを用いた平均的な試料の採取方法に関する検討

4.1 実験概要

本実験では、普通骨材を 100%石灰石に置換したコンクリート（L 試験体）と、石灰石と砂岩を 50%ずつ置換したコンクリート（LS 試験体）を用いてドリルの削孔により試料を採取し、TG-DTA で CO₂ 含有率を評価した。

ドリルの径は 3 章と同様に φ5mm と φ10mm の 2 種類とし、同一の試験体から多点採取することによって、骨材の影響によるばらつきをどの程度低減できるかを検討

した。削孔面は、実構造物の壁面を想定し型枠と接していた面とし、削孔深さの影響を確認するため、深さ方向に、「表層から 10mm」、「10~20mm」の 2 段階に分けて削孔を行った。実験結果に表記している φ5-1cm、φ10-1cm はそれぞれの直径のドリルで「表層から 10mm」採取した試料の測定結果、φ5-2cm、φ10-2cm は「表層から 10mm」と「10~20mm」、それぞれの試料の測定結果の平均値としている。

4.2 試験体概要

試験体の調査条件を表-6、使用材料を表-7 に示す。コンクリートは 100*100*400mm の角柱試験体に打ち込み、材齢 1 日で脱型し 8 つに切断した 100*100*50mm の試験体を用いた。試験体は切断後 15 週間水中養生したのち、20℃、75%RH で CO₂ 除去剤を入れたデシケータに入れて、ドリル削孔による粉末が採取しやすい含水率となるまで乾燥を施した。CO₂ 含有率は 3 章と同様の方

表-6 配（調）合表

調査名	調査条件			単位量 R _k (kg/m ³)						混和剤添加率 (C×%)		スランブ (cm)	空気量 (%)
	W/C (%)	s/a (%)	S/C	W	C	S	G1	G2	L	AD	AE		
										15S	303A		
L	50	50	2.66	170	340	903	-	-	920	0.6	0	9.5	4.4
LS			2.66	170	340	903	151	308	460	0.6	0	10.5	4.1

表-7 使用材料

種別	記号	仕様
セメント	C	中庸熱ポルトランドセメント 密度 3.21g/cm ³
細骨材	S	山口県山口市宮野産 硬質砂岩 砕砂
粗骨材	G1	山口県山口市宮野産 硬質砂岩 5 号砕石(2010) 表乾密度:2.70g/cm ³
	G2	山口県山口市宮野産 硬質砂岩 6 号砕石(1505) 表乾密度:2.71g/cm ³
石灰石	L	大分太平洋鋳業（株）製 石灰石骨材 2005 砕石(2010) 表乾密度:2.71g/cm ³

表-8 各原料と試験体の CO₂ 含有率

	名称	CO ₂ 含有率 (%)
原料	C	0.04
	S	1.12
	G1	1.29
	G2	0.26
	L	43.02
試験体	L	17.39
	LS	9.04

法で TG-DTA を用いて測定した。

4.3 実験結果

試験体の配(調)合と原料の CO₂ 含有率が明らかになっている時の CO₂ 固定量の理論値を式(2)のように定義した。使用した各原料の TG-DTA で測定した CO₂ 含有率, 試験体の CO₂ 含有率は表-8 に示す。

$$\text{CO}_2\text{固定量(mass\%)} = S - \sum S_k \times \frac{R_k}{T} \quad (2)$$

ここで,

CO₂ 固定量(mass%): コンクリートの CO₂ 固定量(質量%)

S: コンクリートの CO₂ 含有率 (質量%)

S_k: 対象コンクリート原料 *k* の CO₂ 含有率(質量%)

R_k: 対象コンクリート原料 *k* の配(調)合の単位量(kg/m³)

T: コンクリート材料の配(調)合の単位量の合計(kg/m³)

以下の考察では右辺の第二項を本実験での試験体の CO₂ 含有率の理論値として議論する。

図-5, 6 に試験体 L, LS の TG-DTA で測定した CO₂ 含有率の測定結果を示す。L, LS の両試験体において, φ10-2cm, φ10-1cm, φ5-2cm, φ5-1cm の順に平均値が理論値に近い結果となっている。これは, 削孔した体積の大きい順になっている。そのため, 削孔した体積が大きいほど試験体を平均的に評価することができると考えられる。しかしながら L, LS の試験体ともに理論値に対して, 測定値や平均値が小さいことが分かる。これは削孔面が型枠と接するペースト部分であることやドリルでの削孔範囲外のペースト部分が剥離し, 採取している影響が考えられる。そのため, 実構造物でドリルでの削孔により, 試料を採取する際にもペースト部分が理論値よりも多く採取されると考えられ, この手法を中性化したコンクリートに適用する場合, CO₂ を固定しているペースト部分を多く採取することとなり, CO₂ 固定量を過大評価する可能性がある。

図-7, 8 に試料を採取, 評価した5点の内から1~4点を選択して CO₂ 含有率の平均値を評価した際の標準偏差を示す。L の試験体ではφ5-1cm, LS の試験体ではφ5-2cm が標準偏差が大きく, 3点採取した試験体で2.5前後, 4点選択した試料で標準偏差は 1.5 前後となっている。これらの試験体は図-5, 6 において, 特にデータのばらつきが大きかった試験体である。そのためφ5 のドリルでは5点採取した時点でも平均的な試料を採取できていないと考えられる。

一方で, φ10 のドリルで採取された試料はφ5 と比較して標準偏差が小さく, 特に L の試料ではφ10-1cm で無作為に4点を選んだ場合の標準偏差は0.56, φ10-2cm の同条件では0.64と小さい値を取っている。しかしながら LS の試験体では, 2cm 深さまで試料を採取した場合

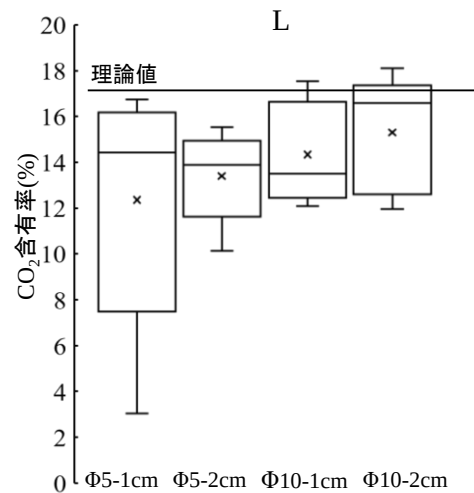


図-5 試験体 L の試料の CO₂ 含有率

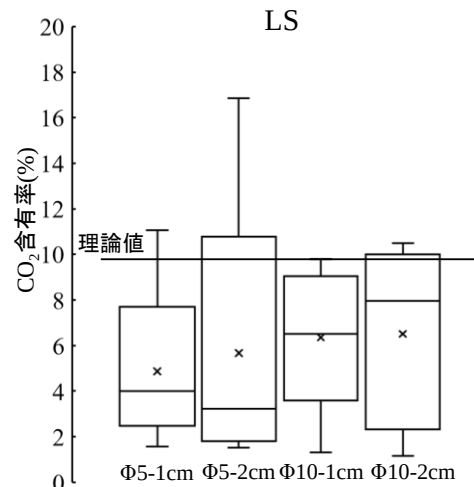


図-6 試験体 LS の試料の CO₂ 含有率

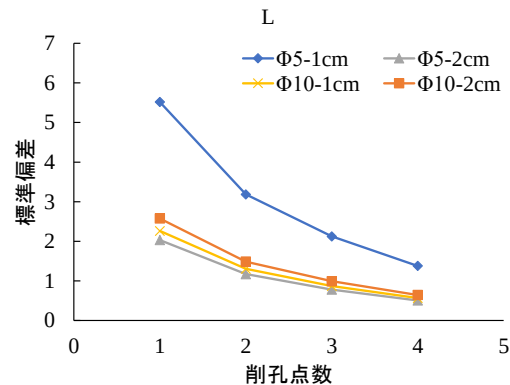


図-7 試験体 L の削孔点数と標準偏差の関係

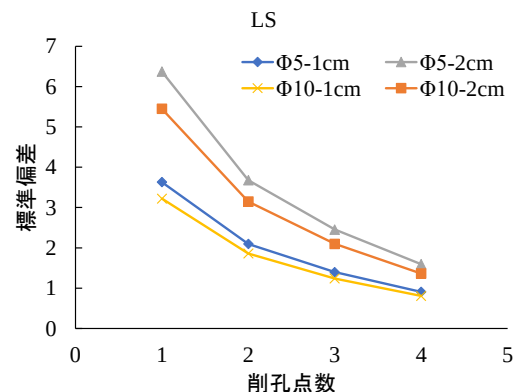


図-8 試験体 LS の削孔点数と標準偏差の関係

でも標準偏差が大きく、 $\phi 10\text{-}2\text{cm}$ で4点選択したCO₂含有率の標準偏差は1.36となっている。

現時点で要求される標準偏差の量は定まっていないため、本研究の範囲から適切な手法を提案することは難しいが、 $\phi 10$ のドリルを用いて取得した試料では4点の標準偏差はすべて1前後となっているため、今後の検討の一つの指標となりうる。しかし、CO₂を含んだ原材料(特に粗骨材と同程度かそれ以上の体積の大きなもの)が入ったコンクリートに対しては、ドリル削孔による試料を用いたCO₂含有量、固定量の評価はばらつきが大きくなると考えられ、削孔点数を増やす等の措置を設ける必要があると考えられる。

5 まとめ

本検討では、骨材を石灰石に置換し、骨材の大きさ、置換率をパラメータとしたセメント硬化体を試験体として、 $\phi 5$ 、 $\phi 10$ のドリルを用いて削孔した粉末試料をTG-DTAを用いてCO₂含有率を測定し、平均的な試料の採取方法について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 径の小さいドリルでは、得られる試料に対して破砕した部分の試料が多くなり、削孔点に対してCO₂含有率の誤差が大きくなる傾向がある。
- (2) $\phi 10\text{ mm}$ のドリルでは、削孔点に対してのCO₂含有率の誤差は30%以内であった。
- (3) ドリル削孔による試料では、壁表面にセメントペースト部分が多い影響や、ドリルの削孔範囲外の試験体表面のペースト部分の剥離の影響を受け、理論値よりもペースト部分を多く採取する可能性が高く、炭酸化反応によるCO₂固定量を過大評価する可能性が考えられた。
- (4) 石灰石と骨材を50%ずつ入れたLS試験体の方がCO₂固定量の標準偏差が大きかったことから、CO₂を含んだ原材料の体積分布にばらつきがある試験体では、CO₂固定量の評価により多くの体積量が必要と考えられた。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けました。また試験体の作製には太平洋コンサルタントの河野様、渋谷様、水和停止方法に関しては、東京大学のCheng Luge博士、栗原諒博士にご助言をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) JIS, R9011:2006 石灰石の試験方法
- 2) Takahashi, H et al:Error Factors in Quantifying Inorganic Carbonate CO₂ in Concrete Materials, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 21, p.789-802, October 2023
- 3) 安田僚介 ほか: 炭酸化を受けたセメント系材料中のCO₂含有率評価に向けた分析方法の検討, Cement Science and Concrete Technology, Vol.75, p.442-447, 2021
- 4) 取達剛 ほか: 炭酸化したセメント系材料におけるCO₂固定量の評価手法及び物性変化に関する研究, 土木学会論文集 E2, Vol.77, NO.2, p.37-54, 2021
- 5) 横川 勇輝, 横関 康祐: 炭酸化養生を行ったペーストの固定二酸化炭素量分布と測定手法に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, No.1, p. 494-502, 2022
- 6) 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, No.1 p.34-41, 2021
- 7) 西岡 由紀子, 池尾 陽作, 奈良 知幸, 小島 正朗: 湿式・乾式手法によるセメント硬化体微粉と再生微粉の炭酸化処理とCO₂固定量の評価手法に関する検討, セメント・コンクリート論文集 1, Vol.76, No. 1, p.503-511,
- 8) 神田 太朗, 曾根 真理, 岸田 弘之:コンクリートの供用および再資源化による二酸化炭素の固定に関する全国調査, コンクリート工学, Vol. 49, No.8, p. 9-16, 2011
- 9) 黒田 泰弘, 菊地 俊文: 解体コンクリートによる二酸化炭素の固定, コンクリート工学論文集, Vol.20, No.1, p. 15-22, 2009
- 10) 伊神 竜生, 後藤 壮, 丸山 一平:ラマン分光法を用いた異なるCO₂濃度下における湿潤環境でのセメントペーストの炭酸化反応の研究, セメント・コンクリート論文集, Vol76, No.1, p.45-52, 2022
- 11) nano photon:第1回試料を準備する, <https://www.nanophoton.jp/lecture-room/technics/measurements/lesson-3-1-1>, (2023.12.19)
- 12) 山本 明:示差熱分析における測定条件の検討, 分析化学, Vol.12, No. 1, p.26-32, 1963
- 13) C.B.Murphy:Differential Thermal Analysis, Analysis Chemistry, Vol.30,No.4, p.867-872, April 1958