

論文 既設コンクリート構造物への CO₂ 固定に関する研究

宮崎 泰樹*1・福本 直*2・坪田 裕至*3・関 健吾*4

要旨: コンクリート中に CO₂ を固定する技術として、製造段階で CO₂ を固定する技術は多く開発されているが、既設コンクリートに対して CO₂ を固定する技術の報告は少ない。本研究では建設後 39 年経過したコンクリート構造物から採取したコアを温度 20°C、湿度 50%RH、CO₂ 濃度 90% の条件下で炭酸化を促進させ、炭酸化深さおよび CO₂ 固定量の計測、圧縮強度試験、XRD/リートベルト解析を行った。その結果、既設コンクリートの炭酸化は \sqrt{t} 則で進行すること、炭酸化により圧縮強度が増加し、静弾性係数が低下すること、高濃度 CO₂ 環境で生成される炭酸カルシウムの結晶形はパテライトが支配的であることを明らかにした。

キーワード: 既設コンクリート、炭酸化、CO₂ 固定、促進炭酸化試験

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラルに向けて、数多くの研究機関で脱炭素技術に関する研究が行われており、コンクリート分野においては、コンクリートへの CO₂ 固定に関する研究が各種進められている。これまで製造段階でコンクリートに CO₂ を固定する技術は多く開発・研究報告されているが^{1),2)}、一方で既設コンクリートに CO₂ を固定する技術の報告は少ない。コンクリートへの CO₂ 固定方法の一つとして、コンクリートを高濃度 CO₂ 環境下に置くことで強制的に炭酸化させる手法があるが、供用中のコンクリートにおいても未炭酸化部を高濃度 CO₂ と接触させることで、CO₂ 固定が可能と考えられる。

本研究では既設コンクリートへの CO₂ 固定手法の開発に向けた基礎検討として、既設コンクリートの無筋部分を対象にどの程度 CO₂ を固定する能力があるかを確認することとした。そこで、建設後 39 年経過したコンクリート構造物から採取したコア供試体を用いて高濃度の CO₂ 条件下で促進炭酸化を実施し、炭酸化深さ測定および CO₂ 固定量分析を実施した。また、炭酸化前後のコア供試体を用いて圧縮強度試験を実施し、既設コンクリートが炭酸化した際の圧縮強度および静弾性係数への影響を検討した。加えて、炭酸化前後のコア供試体を対象に XRD/リートベルト解析により鉱物組成の定量を行った。

2. 既設コンクリートの概要

2.1 既設コンクリート構造物の概要

実験対象とした既設コンクリート構造物は 1985 年に竣工した水力発電所の鉄管弁を支えるコンクリート製の架台である。老朽化した鉄管弁の取替工事に合わせて、架台のコンクリート構造物を除却することから、このコンクリートを対象に試験を実施することとした。鉄管弁



写真-1 既設コンクリート構造物（鉄管弁架台）

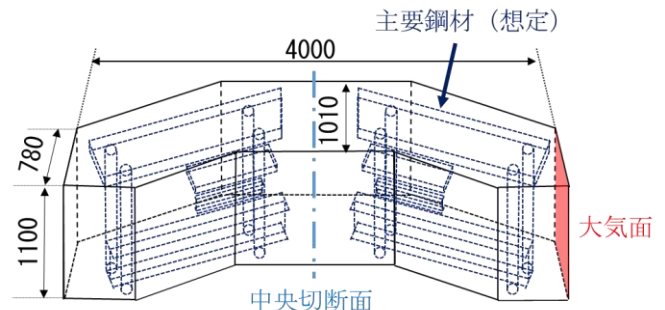


図-1 構造物の形状概略図



写真-2 構造物中の鋼材

*1 中国電力（株） エネルギア総合研究所 土木グループ 修士（工学）（正会員）
 *2 中国電力（株） エネルギア総合研究所 土木グループ 副長（正会員）
 *3 中国電力（株） エネルギア総合研究所 土木グループ マネージャー 修士（工学）
 *4 鹿島建設（株） 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 修士（工学）（正会員）

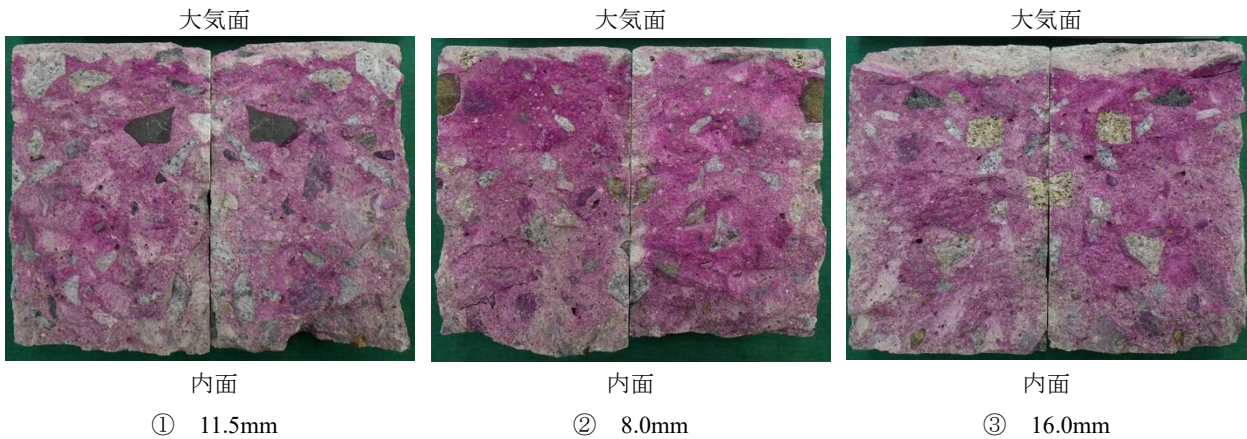


写真-3 自然炭酸化の状況

表-1 配合推定結果

コア 名称	推定単位量 (kg/m ³)			W/C (%)
	骨材 A	セメント C	水 W	
コア a	2022	221	119	54
コア b	2029	217	121	56



写真-4 コア採取面

およびコンクリート構造物架台（以下、構造物と称する）の状況を写真-1 に、構造物の形状概略図を図-1 に示す。なお、構造物には図-1 に示した位置に写真-2 の鋼材や鉄筋が含まれており、これら避けるよう実験対象のコンクリートのコア供試体を採取した。

2.2 環境条件および自然炭酸化状況

実験対象とした構造物は、鳥取県日野郡にあるトンネルの入口から約 450m の位置に設置され、降雨や直射日光に暴露されない環境であった。構造物の自然炭酸化の状況を写真-3 に示す。自然炭酸化深さは、図-1 に示した大気面からφ120mm×240mm のコア供試体を 3 本採取して割裂し、その割裂面に、1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して計測した。計測方法は JIS A 1152 に準拠し、コア供試体の 13 箇所（計測ピッチ 10mm）で炭酸化深さを測定し、測定した値の平均値を自然炭酸化深さとした。本構造物の建設後 39 年における自然炭酸化深さは、8.0～16.0mm であった。また、自然炭酸化深さから算出される炭酸化速度係数は、1.3～2.6mm/√年であった。

2.3 コンクリートの配合推定

コンクリートの配合はセメント協会法³⁾により推定した。配合推定用のコアは、未炭酸化部から採取するため、構造物を中央で切断し、図-1 の中央切断面から採取した。配合推定用のコア供試体の寸法は直径、高さともに 170mm とした。材料の偏在の程度を確認するため、コア供試体を 2 本採取し、それぞれ配合推定を行った。配合

推定結果を表-1 に示す。単位骨材量が 2022～2029kg/m³、単位水量が 119～121 kg/m³ と現代の一般的な配合と比較して小さく、骨材量の多いコンクリートであるといえる。また、2 本のコア供試体の配合推定結果の差異がほとんどないことから、骨材の偏在等が少ない、均質なコンクリートであるといえる。なお、切断面から露出した骨材の寸法から、粗骨材の最大寸法は 40mm と推定される。

3. 実験方法

3.1 コア供試体の採取

配合推定と同様、未炭酸化部である構造物の中央切断面からコア供試体を採取した。コア供試体の直径は 120mm、高さは 240mm とした。コア採取面を写真-4 に示す。上側から約 210mm の範囲は骨材が目視により確認されず、配合が異なると考えられるため、コア採取範囲の対象外とした。

3.2 炭酸化条件

中性化促進試験装置を用いて、採取したコア供試体の炭酸化を促進した。炭酸化中の温湿度は温度 20℃±1℃、相対湿度 50%±5%とした。一般的に CO₂ 濃度が高いほど炭酸化が促進することが知られている⁴⁾ことから、CO₂ 濃度は 90%±1%とした。炭酸化期間は 0, 1, 7, 14, 28 日とした。採取箇所によりコアの含水率が異なる可能性もあるが、炭酸化条件は統一しているため、本研究では含水率の影響は無視できるものとして評価した。

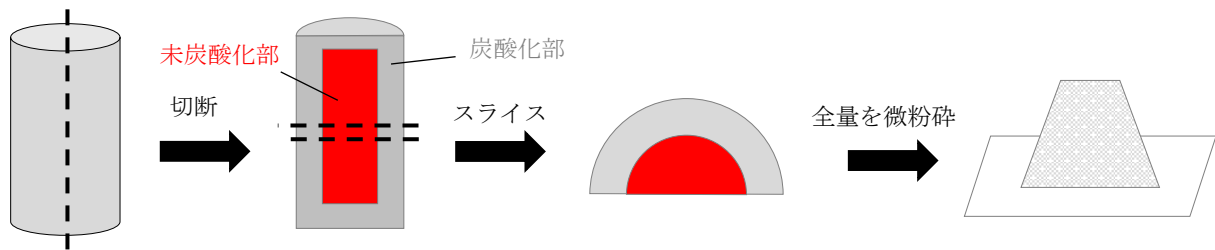


図-2 CO₂固定量分析用試料の採取方法

3.3 炭酸化深さ測定

後述の圧縮強度試験後のコア供試体を、半円柱となる方向で半分に切断し、切断面に1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して炭酸化深さを計測した。計測方法はJIS A 1152に準拠し、コンクリート切断面の両側面の10箇所を測定し、平均値を炭酸化深さとした。コア供試体数は各炭酸化期間につき3本ずつとした。

3.4 CO₂固定量分析

後述の圧縮強度試験後のコア供試体から試料を採取し、CO₂含有量の測定を行った。試料採取方法の概要を図-2に示す。分析試料は、半円柱に切断したコア供試体の中央部から約20mmのスライス片を採取して、それを全量微粉砕することで作製した。測定には試料燃焼装置を備えたTOC分析装置を使用した。燃焼温度は最高900℃とし、450~900℃をTIC(全無機炭素)の適用範囲とした。測定したTICがすべてCO₂由来と仮定してCO₂含有量に換算した。採取したコアに元々CaCO₃等の炭酸塩としてCO₂が含有されていることを考慮し、炭酸化期間0日のCO₂含有量を差し引いた値をCO₂固定量とした。分析数は各炭酸化期間につき3検体ずつとした。

3.5 圧縮強度試験

各炭酸化期間のコア供試体を対象に、圧縮強度試験を実施した。圧縮強度試験の方法は、JIS A 1108に準拠した。ひずみゲージを用いて圧縮強度と同時に縦ひずみを測定し、静弾性係数を算出した。縦ひずみの計測方法および静弾性係数の算出方法は、JIS A 1149に準拠した。供試体数は各炭酸化期間につき3本ずつとした。

3.6 XRD分析

炭酸化期間0日、14日の圧縮強度試験後のコア供試体から試料を採取し、XRD/リートベルト解析による鉱物組成の定量を行った。分析試料は、供試体側面約15mmをハンマーで破碎して採取し、できるだけ骨材を取り除いて乳鉢で粗砕した後、0.15mmのふるいわけを行い、ふるいを通過したものを測定試料とした。分析試料には、非晶質定量用の内部標準物質(α -Al₂O₃)を内割で、10%添加した。XRD測定にはXRD装置を使用し、管電圧:45kV、管電流:40mA、測定範囲:5~70°、サンプリング幅:0.008°、走査速度:0.1°/sの条件で行った。リートベルト解析の定量対象はピーク位置およびピーク比にてピ

ーク同定した定性分析の結果をもとに、骨材(石英、長石類、雲母類、緑泥石類)およびC₂S、カルサイト、バテライト、水酸化カルシウム、モノサルフェート、コランダム(Al₂O₃、内部標準物質)とした。なお、非晶質の含有量は内部標準物質の定量値から式(1)に従い算出した⁵⁾。

$$A = \{100 \cdot (R - S)\} / \{R \cdot (100 - S) / 100\} \quad (1)$$

ここに、A: 非晶質量 (wt%)

S: 内部標準物質混合率 (wt%)

R: 内部標準物質の定量値 (wt%)

定量結果から主に骨材由来と想定される結果(石英、長石類、雲母類、緑泥石類)を減じることで、セメントペースト中の鉱物組成の割合を求めた。なお、カルサイトは骨材由来の可能性もあるが、コアの断面観察でも石灰石骨材は認められなかったことから、本研究ではペースト中に含まれるものとして評価した。

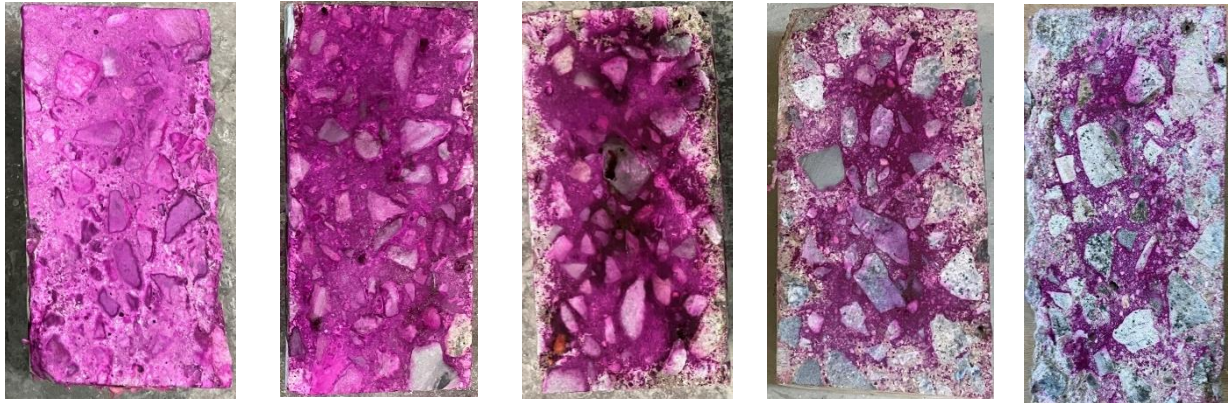
4. 実験結果

4.1 炭酸化深さ

1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した各炭酸化期間のコア供試体の状況を写真-5に示す。炭酸化期間と炭酸化深さの関係を図-3に示す。炭酸化期間0日においては炭酸化深さが0mmとなっており、建設後39年経過したコンクリートにおいても、内部はアルカリ性が保持されているといえる。炭酸化期間の増加とともに炭酸化深さは大きくなり、 \sqrt{t} 則で炭酸化が進行する結果となった。炭酸化速度係数は5.1mm/ $\sqrt{\text{日}}$ である。この結果から、建設から数十年が経過した既設コンクリートであっても、未炭酸化部をCO₂と接触させることで、CO₂固定が可能であるといえる。

4.2 CO₂固定量分析

炭酸化期間とCO₂固定量の関係を図-4に示す。炭酸化期間の増加に伴い、CO₂固定量が大きくなる傾向が確認された。これは、炭酸化の進行に伴い、分析試料中の炭酸化部の割合が大きくなるためと推察される。本研究の促進炭酸化条件下においては、28日間で約12kg-CO₂/tのCO₂が固定された。以上の結果から、建設後数十年が経過した既設コンクリートにおいて、内部の未炭酸化部



炭酸化期間 0 日 炭酸化期間 1 日 炭酸化期間 7 日 炭酸化期間 14 日 炭酸化期間 28 日

写真-5 炭酸化促進後の炭酸化深さ

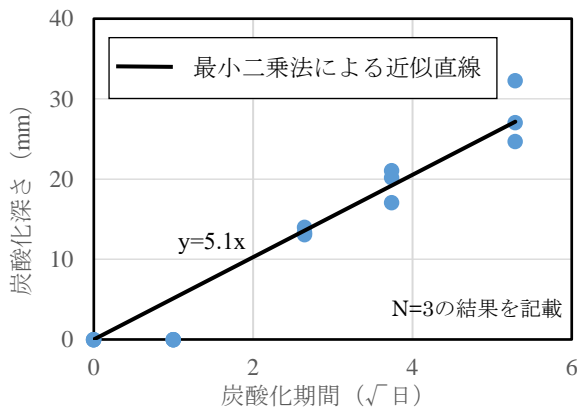


図-3 炭酸化期間と炭酸化深さの関係

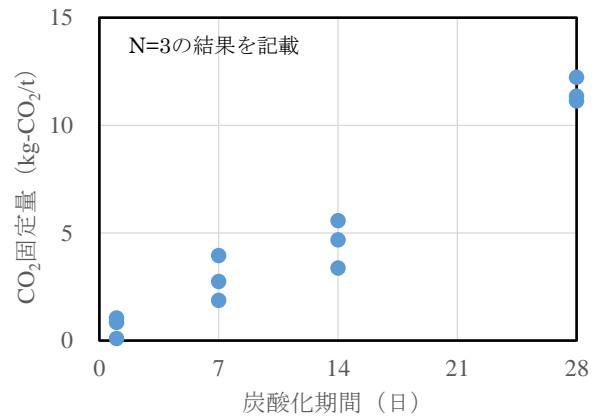


図-4 炭酸化期間とCO₂固定量の関係

は相当量のCO₂を固定するポテンシャルがあるといえる。

4.3 圧縮強度試験

圧縮強度と炭酸化期間の関係を図-5 に示す。なお、炭酸化期間 14 日において外れ値が存在するが、これは載荷面の角部が剥離する特殊な破壊形態であったため異常値とみなし、検討対象から除外した。圧縮強度とCO₂固定量分析で得られたCO₂固定量との関係を図-6 に示す。炭酸化はコンクリートの微細組織や水和生成物の形態を変化させることが知られており^{6,7)}、一般的に促進中性化試験を行ったコンクリートは炭酸化の進行によって強度が増加するとされている⁸⁾。本研究においても炭酸化期間 1 日の結果を除き、炭酸化期間およびCO₂固定量の増加に伴い、緩やかに圧縮強度が増加する傾向が確認されており、炭酸カルシウムの生成による空隙の充填等により、圧縮強度が増加したと推察される。ただし、炭酸化期間 1 日において強度が増加した原因については今後検討が必要である。

静弾性係数と圧縮強度の関係を図-7 に示す。図中には、コンクリート標準示方書(施工編)⁹⁾に示される推定式である式(2)(3)も併せて表記した。

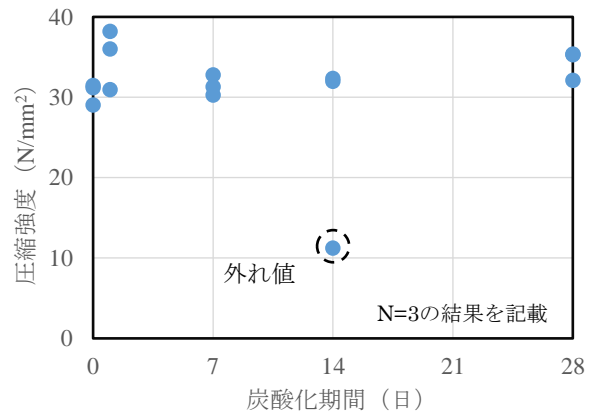


図-5 炭酸化期間と圧縮強度の関係

$$E_c = \left(2.2 + \frac{f'_c - 18}{20}\right) \times 10^4 \quad f'_c < 30 \quad (2)$$

$$E_c = \left(2.8 + \frac{f'_c - 30}{33}\right) \times 10^4 \quad 30 < f'_c < 40 \quad (3)$$

ここに、 E_c : 静弾性係数 (N/mm²)

f'_c : 圧縮強度 (N/mm²)

炭酸化期間 0 日, 1 日の実験結果は、すべて推定式よりも高い値を示した。これは、炭酸化がほとんど進行しなかったことに加え、一般的なコンクリートと比較して骨

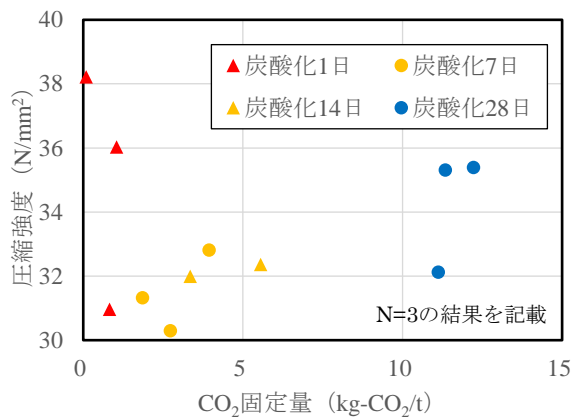


図-6 CO₂固定量と圧縮強度の関係

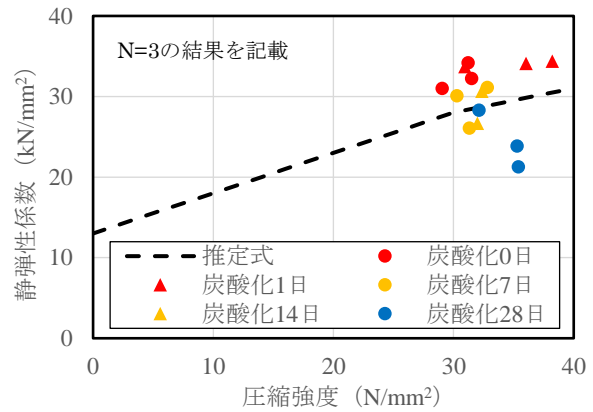


図-7 静弾性係数と圧縮強度の関係

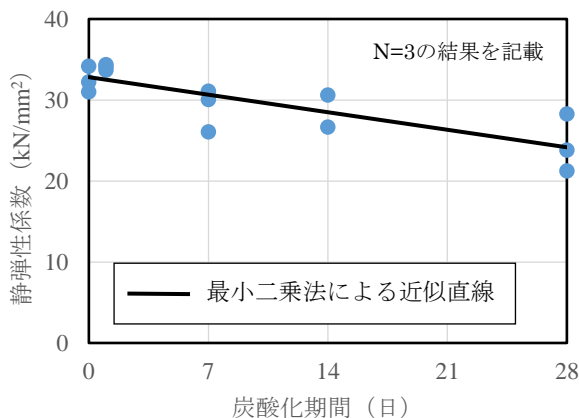


図-8 炭酸化期間と静弾性係数の関係

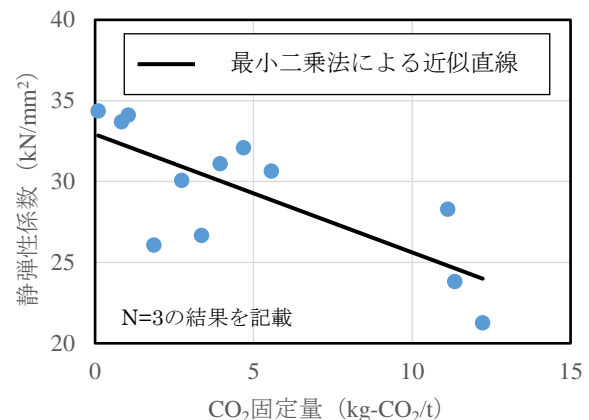


図-9 CO₂固定量と静弾性係数の関係

材量の多い配合であるためと推察される。炭酸化期間と静弾性係数の関係を図-8に、CO₂固定量と静弾性係数の関係を図-9に示す。炭酸化期間、CO₂固定量の増加に伴い、静弾性係数が小さくなる傾向が確認された。

4.4 XRD 分析

XRD チャートと定性分析の結果を図-10に示す。炭酸化期間 0 日では C₂S、カルサイト、水酸化カルシウム、モノサルフェートが検出され、炭酸化期間 14 日ではカルサイト、バテライト、水酸化カルシウムが検出された。リートベルト解析によるセメントペースト部の定量結果を表-2に示す。なお、骨材由来として除外した定量結果は、材齢 0 日と 14 日でそれぞれ分析試料の 52%および 53%であった。炭酸化期間 14 日の定量値は、炭酸化期間 0 日と比較してバテライトが増加する一方で非晶質が減少していることから、C-S-H の炭酸化によりバテライトが生成したものと推察される。炭酸化に伴うコンクリート内部の微細組織や水和生成物の形態変化は、粗密状態や細孔径分布を変化させることが知られており¹⁰⁾、静弾性係数に対しても何らかの影響を与えられられる。この結果から、炭酸化期間の増加に伴って静弾性係数が低下した一原因として、C-S-H が炭酸化したことなどが考えられるが、詳細なメカニズムの解明は今後の課題としたい。また、炭酸化による炭酸カルシウムの変

化量は、カルサイトがほとんど変化していないのに対し、バテライトは大きく増加している。セメント系材料の炭酸化によって生成する炭酸カルシウムの結晶形は、pH の低い環境や二酸化炭素濃度の高い環境において、バテライトの割合が多くなることが知られている^{11),12)}。本研究では、高濃度 CO₂ 環境 (90%) で炭酸化を促進したため、炭酸カルシウムの結晶形はバテライトが支配的になったと推察される。

5. まとめ

本研究では、建設後 39 年経過したコンクリート構造物から採取したコア供試体を、温度 20℃、湿度 50%RH、CO₂ 濃度 90%の環境で炭酸化させ、炭酸化深さおよび CO₂ 固定量の計測、圧縮強度試験、XRD/リートベルト解析による鉱物組成の分析を実施した。本研究で得られた知見を以下に列記する。

- (1) 建設後相当年経過した既設コンクリートにおいても、未炭酸化部を高濃度 CO₂ と接触させることで CO₂ 固定が可能である。なお、本研究で対象とした既設コンクリート構造物を促進炭酸化させた場合の炭酸化速度係数は 5.1mm/√日、炭酸化期間 28 日の CO₂ 固定量は約 12kg-CO₂/t であった。
- (2) 既設コンクリートの炭酸化により、圧縮強度が増

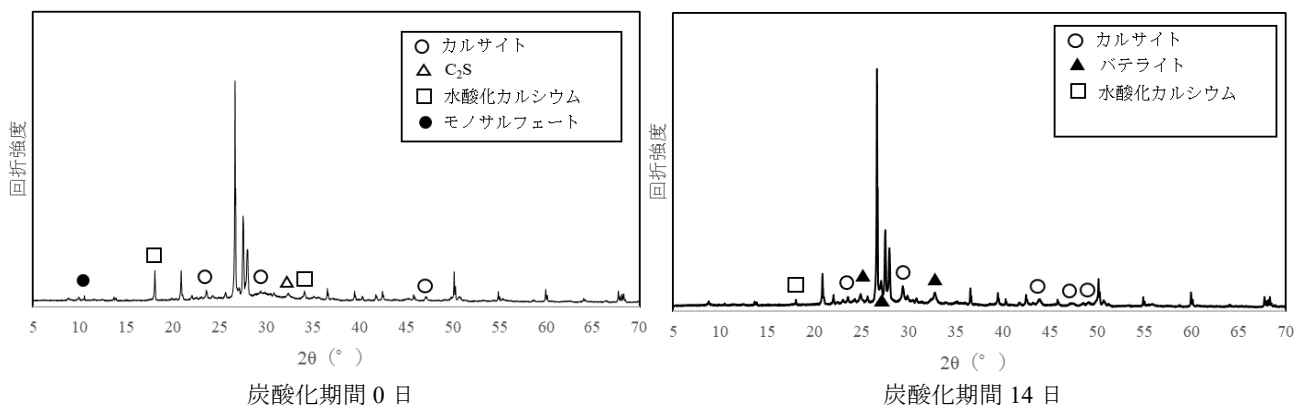


図-10 XRD チャートと定性結果

表-2 リートベルト解析

炭酸化期間	鉱物組成 (%)					
	C ₂ S	カルサイト	バテライト	水酸化カルシウム	モノサルフェート	非晶質
0 日	5.4	7.6	-	3.1	1.9	82.0
14 日	-	8.7	45.2	0.4	-	45.6

加する傾向が確認された。

- (3) 既設コンクリートの炭酸化により、静弾性係数が低下する。
- (4) 既設コンクリート中の C-S-H の炭酸化による炭酸カルシウムの生成が確認された。また、生成された炭酸カルシウムの結晶形はバテライトが支配的であった。炭酸カルシウム生成による空隙の充填や C-S-H の炭酸化により、強度増加や静弾性係数の減少が発生していると推察される。

参考文献

- 1) 取達剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 盛岡実: 炭酸化養生を行ったコンクリートの CO₂ 収支ならびに品質評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1450-1455, 2012.
- 2) 松元淳一, 橋本理, 坂本淳, 丸屋剛: コンクリート製造時に二酸化炭素を固定させる技術, コンクリート工学, Vol.61, No.2, pp.138-144, 2012. 2.
- 3) セメント協会: 硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験結果, 専門委員会報告 F-18, 1967.
- 4) M. Fernandez Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey: A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, Journal of Hazardous Materials, B112, pp.193-205, August 2004
- 5) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: 非晶質混和剤を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2005.
- 6) Kroone, B. and Crook, D.N: Studies of Pore Size Distribution in Mortars, Magazine of Concrete Research, No.13, pp.127-132, 1961., No.14, pp.43-46, 1962.
- 7) Czernin, W. (徳根訳): 建設技術者のためのセメント・コンクリート化学, 技宝堂出版, 1985.
- 8) 尼崎省二: コンクリートの諸物性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究, 第6回コンクリート工学会年次論文集, pp.197-200, 1984.
- 9) 土木学会, 2022年制定 コンクリート標準示方書[設計編], 2023.
- 10) 高田良章, 魚本健人: 中性化の進行に伴うコンクリートの品質変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.14, No.1, pp.901-904, 1992.
- 11) 千石里紗, 松本将太郎, 崔希燮, 井上真澄: pH 条件がセメント系材料に生成する炭酸カルシウムの結晶形変化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1347-1352, 2018.
- 12) 豊村恵理, 伊代田岳史, 異なる二酸化炭素濃度環境における炭酸化メカニズムに関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.769-773, 2013.