

論文

各種条件がセメント硬化体の CO₂ 吸収領域および吸収能力に与える影響

八尋 瑠奈^{*1}, 根岸 隼人^{*2}, 伊代田 岳史^{*3}, 西岡 由紀子^{*4}

Effect of Different Conditions of Hardened Cement on the Area and Potential for CO₂ Absorption

Runa YAHIRO^{*1}, Hayato NEGISHI^{*2}, Takeshi IYODA^{*3} and Yukiko NISHIOKA^{*4}

要旨： 脱炭素社会実現に向けコンクリートの炭酸化による CO₂ 吸収が注目されており，本研究では，高炉スラグ微粉末の置換率や水和の進行度などの硬化体条件が CO₂ の吸収領域およびの吸収能力に与える影響を検討した．その結果，吸収領域は中性化領域と同様の傾向を示した．吸収能力は高炉スラグ微粉末の置換率が低いほど大きく，炭酸化前の水和の進行度が高いほど大きくなることを確認した．さらに，同一期間炭酸化を行った場合における，深さ方向を考慮した CO₂ の総吸収量は高炉スラグ置換率が高いほど大きくなる傾向を示した．

キーワード： CO₂ 吸収，炭酸化，高炉スラグ微粉末，中性化深さ

1. はじめに

近年，干ばつや大規模な洪水等の異常気象が世界規模で発生しており，その原因として地球温暖化が挙げられる．地球温暖化の原因となる二酸化炭素（以下 CO₂）をはじめとした温室効果ガスの削減が急務となっており，日本においても 2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする，カーボンニュートラルを宣言したことを機に，各分野で脱炭素に向けた取り組みが講じられている．セメント・コンクリート産業においても積極的な取り組みが行われており^{例えば 1), 2)}，高炉スラグ微粉末（以下 GGBS）やフライアッシュなどの産業副産物をポルトランドセメントの代替材として使用することが検討されている．これによりポルトランドセメント使用量を削減し，クリンカ製造時の CO₂ 排出量削減させることができる．

さらに，コンクリートの炭酸化反応を利用することにより CO₂ を硬化体内に吸収・固定する性質が注目されている^{3), 4)}．コンクリートは中性化に知

られるように，大気中の CO₂ がコンクリート内部に侵入しコンクリート中の水酸化カルシウム等の水和物と反応することで細孔溶液中のアルカリ性が低下していき中性へと近づいていく．CO₂ と反応し炭酸カルシウムを生成する反応（炭酸化反応）であることから，コンクリートをはじめとしたセメント硬化体では CO₂ を硬化体内に吸収・固定する性質をもつことが分かる．コンクリートの中性化深さは高炉セメント等の混合セメントを使用した場合に，普通ポルトランドセメント（以下 OPC）のみを使用した場合と比較して大きくなることが知られている．また，中性化はコンクリート内の空隙を CO₂ の移動経路とし内部に侵入するため，空隙構造に影響を受けると考えられる．一方で炭酸化反応はカルシウムと CO₂ の反応であることを踏まえると，配合中のカルシウム量により CO₂ 吸収能力が異なると考えられる．CO₂ 吸収量の定量化に向けて，CO₂ の吸収領域と吸収能力の双方を考慮した検討が必要であると考えられる．

表-1 OPC および GGBS の化学成分

	密度 (g/cm ³)	粉末度 (cm ² /g)	化学成分 (%)											
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
OPC	3.14	3530	20.19	5.18	-	2.78	65.01	1.18	0.25	0.15	2.10	0.31	0.36	0.16
GGBS	2.91	4150	33.48	13.57	0.32	-	44.37	5.44	0.57	0.11	1.95	0.23	0.26	0.02

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科 社会基盤学専攻

*2 芝浦工業大学 工学部 土木工学科

*3 芝浦工業大学 工学部 教授

*4 竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 研究主任

そこで本研究では、空隙構造やカルシウム量を変化させる目的で、GGBS 置換率や W/B が異なる配合を用い、各種条件における吸収領域と単位吸収量を考慮した CO₂ 吸収量について検討を行った。

2. 空隙構造の評価

2.1 試験概要

(1) 使用材料および配合

本研究では、骨材の影響を排除するため、セメントペーストを用いて検討を行った。セメントは OPC、混和材として GGBS を使用した。OPC および GGBS の密度、粉末度、化学成分を表-1 に示す。また、使用した配合および炭酸化期間、粉体中の CaO 割合を表-2 に示す。結合材は普通セメント (0%置換, N)、高炉セメント B 種相当 (50%置換, BB)、高炉セメント C 種相当 (70%置換, BC) とした。W/B は 50, 100%とした。なお、打込み時のブリーディングの影響を軽減するため、界面活性作用を付与するアクリル系の増粘剤を水に対して 2.5%使用した。

(2) 試験体諸元

20°C, 60%RH の環境下で 2 分間手練りを行い、5×10×100mm の型枠に打込み角柱試験体を作製した。材齢 3 日まで型枠存置 (封緘, 20°C) した後、脱型し試験体内部の水分状態を一定にするため、20°C, 60%RH で 35 日間調湿を行った。ここで質量変化が恒量となったことを確認し調湿終了のタイミングとした。なお、調湿中の炭酸化の進行を防ぐため、N₂ で満たしたデシケータ内に試料を静置し CO₂ を排除した。

(3) 測定方法

調湿終了後、炭酸化前の試料を用いて、空隙構造が CO₂ 吸収領域および吸収量に与える影響を評価する目的で、水銀圧入ポロシメータ (MIP) を用いて細孔径分布、アルキメデス法により総空隙率の測定を行った。なお、水銀の接触角は 130°とした。前処理としてアセトンに 4 時間浸漬した後、3 時間真空脱気し、D-dry 乾燥を施した。MIP に用いた試験体はニッパーを用いて 5mm 角程度にカットした。

2.2 試験概要

図-1 に N, BC における細孔径分布の結果を示す。N, BC に共通して、W/B=50%に比較して W/B=100%では細孔径のピークが大径側に位置していることが分かる。また、W/B=50%では N と BC を比較すると BC のピーク位置がやや大径側であるのに対して、W/B=100%では概ね同程度の細孔径にピークが確認された。図-2 に総空隙率の結果を示す。GGBS 置換率によらず、W/B=50%に比較して

表-2 使用した配合および硬化体条件

	W/B (%)	GGBS 置換率 (%)	炭酸化期間 (day)	配合中 CaO 割合 (%)
N50	50	0	14	43.35
BB50		50	28	36.24
BC50		70	63	33.40
N100	100	0	3	32.50
BB100		50	14	27.18
BC100		70	28	25.04

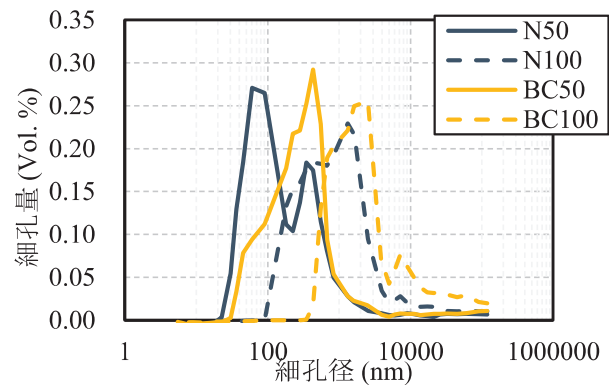


図-1 細孔径分布

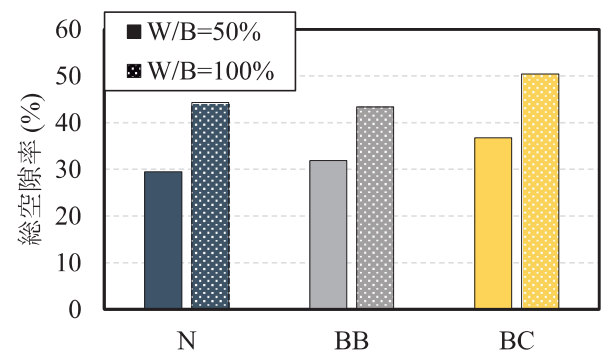


図-2 総空隙率

W/B=100%では総空隙率が大きくなることを確認した。また、同一 W/B の場合 BC では総空隙率がやや大きくなっていることが分かる。本試験では炭酸化前の養生期間が短く、特に初期材齢における反応性の小さい GGBS 高含有の BC では養生 3 日での反応率が小さいため、同一 W/B では BC の空隙率が大きくなったと考えられる。

3. 各種条件における CO₂ 吸収量

3.1 炭酸化条件

試験概要を図-3 に示す。調湿終了後、炭酸化による CO₂ の吸収領域を評価するため、5×10mm の 1 面以外をアルミテープでシールし、解放面以外からの CO₂ の侵入を防いだ。炭酸化条件は 20°C, 60%RH, CO₂ 濃度 20%とした。W/B=50%では 14, 28, 63 日, W/B=100%では 3, 14, 28 日間炭酸化を行った。炭酸化終了後、フェノールフタレイン溶液

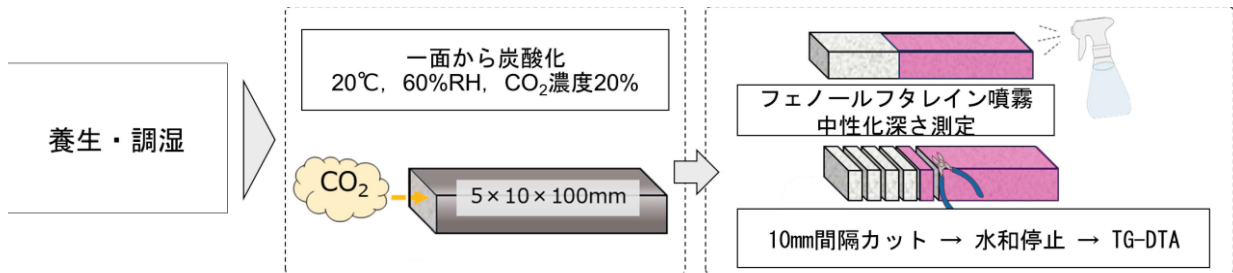


図-3 試験概要

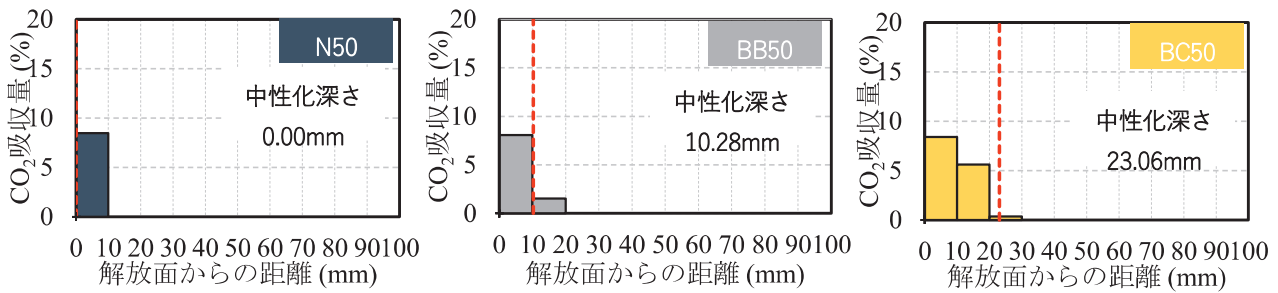


図-4 10mm ごとの CO_2 吸収量および中性化深さ (W/B=50%, 炭酸化期間 14 日)

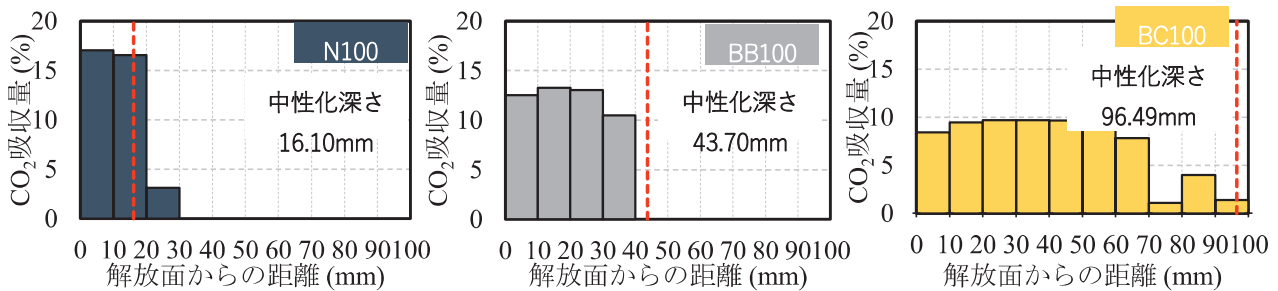


図-5 10mm ごとの CO_2 吸収量および中性化深さ (W/B=100%, 炭酸化期間 14 日)

を噴霧し、解放面から呈色を示した領域までの距離を中性化深さとして測定した。またニッパを用いて 10mm 間隔でカットし、それぞれ大量のアセトンと共に粉碎、乾燥させることで水和停止処理を施した。

3.2 CO_2 吸収量の算出方法

水和停止処理後、示差熱重量分析 (TG-DTA) を行った。測定条件は室温から 1000°C まで、昇温速度 20°C/min とした。なお、高炉スラグ微粉末の炭化による質量増加を考慮して N_2 雰囲気で行った。DTA 曲線のピークの始点が不明瞭なものがあったことから、550°C~850°C の質量減量を炭酸カルシウムの脱炭酸量、分析開始前に測り取った質量に対する脱炭酸量を脱炭酸割合として算出した。OPC に含まれる少量混合成分の脱炭酸分を排除するため炭酸化前後の脱炭酸割合の差分として CO_2 吸収量を算出した。

3.3 CO_2 吸収量

図-4 に一例として W/B=50% の配合において 14

日炭酸化したときの 10mm ごとの CO_2 吸収量を示す。同様に図-5 に W/B=100% の場合を示す。吸収領域に着目すると、同一の W/B の場合では BC が最も吸収領域が大きく、N で最も小さくなった。W/B の違いで比較すると W/B=100 でより深い領域まで CO_2 を吸収していることが分かる。これは、図-1 で示したように、細孔量や細孔径が大きいほど、物質移動抵抗性が小さくなるためであると考えられる。また、図-4、5 中に炭酸化終了後に測定した中性化深さをそれぞれ赤色破線で示す。 CO_2 吸収領域は中性化深さと同程度に達していることが確認できた。フェノールフタレイン溶液による中性化の判別は水酸化カルシウムの炭酸化によるが、 CO_2 吸収量には C-S-H 等の水和物の炭酸化も含まれると考えられる。GGBS 置換率が異なる場合には水和物の組成も異なるが、中性化深さが混合セメントを使用することにより大きくなることと同様に、 CO_2 の吸収領域も大きくなることが示された。

また、W/B=100% では GGBS 置換率の別によらず、

同一の供試体では、解放面からの距離によらず、深さ 10mm あたりの CO_2 吸収量は同程度となることが確認された。このことから炭酸화가ステップ状に進行していることが示唆された。 CO_2 吸収が認められる最深の層では最深の層では炭酸化部と未炭酸化部が混在しているため吸収量が小さくなっていることが分かる。またこの層を含む位置が炭酸化フロントであり、フロント幅は小さいと考えられる。一方で、 $\text{W/B}=50\%$ では深さ 10mm あたりの吸収量が解放面からの距離によって異なり、解放面からの距離が大きい層ほど吸収量は小さく、炭酸化度が低い領域が広いことが分かる。 W/B が低い場合には空隙が緻密であるため、空隙が粗な $\text{W/B}=100\%$ とは異なり CO_2 は浸透しにくく、炭酸화가ステップ状に進行せず炭酸化フロントの幅が広いことが考えられる。

また、 $\text{W/B}=100\%$ では解放面から 0~10mm の領域における CO_2 吸収量は GGBS 置換率が異なることで異なる結果を示し、置換率の増加に伴い、1 層での吸収量が小さくなった。これは、配合中に含まれる CaO 割合の影響であると考えられる。 W/B の違いで比較すると、 $\text{W/B}=100\%$ の方が大きいことが分かる。これらのことから GGBS 置換率や W/B の違いにより最大限に炭酸化したときの CO_2 吸収能力が異なることが示された。

3.4 空隙構造と炭酸化度の関係

W/B による CO_2 吸収量の違いの要因として空隙構造に着目した。図-6 に同一の配合で作製した試料を粉砕し粉体状の試料とした後に炭酸化を行った結果を示す。炭酸化時の空隙の影響を排除するため粉体試料を用いた。また、粉体試料は比表面積が大きく、試料の炭酸化度が配合における CO_2 吸収能力を表現できると考えられる。なお、粉体試料は水分が逸散しやすいため、坂井ら⁹⁾の研究を参考に、試料質量に対して 70%の水を加えた後に炭酸化を行った。さらに、 CO_2 吸収量はそれぞれ炭酸化期間が最も長い場合 ($\text{W/B}=50\%$: 63 日, $\text{W/B}=100\%$: 28 日) における解放面から 0~10mm の層の測定値とした。 $\text{W/B}=100\%$ では粉体と硬化体は概ね同一の値となっているのに対して、 $\text{W/B}=50\%$ では粉体の結果に対して硬化体の結果が下回っていることが分かる。前述のように $\text{W/B}=100\%$ では 50%に比較して空隙総量が大きく、大径空隙が多くなり、空隙構造が異なる。ここで N50 の中性化深さは 18.95mm であり、中性化が進行していても、炭酸化は空隙を介して CO_2 が硬化体内に侵入し細孔溶液に炭酸イオンが溶け込むことで生じることを考慮すると、空隙構造の違いによる炭酸イオンとの接触面積や接触

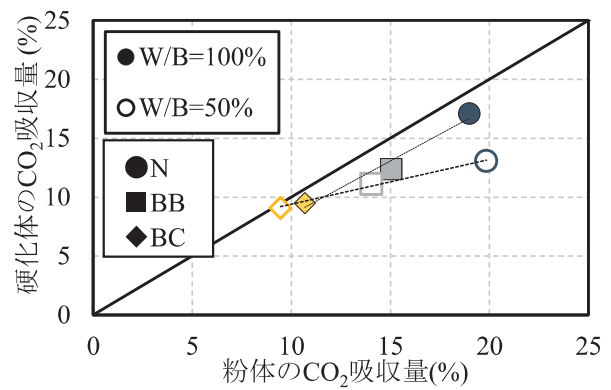


図-6 粉体と硬化体の CO_2 吸収量の関係

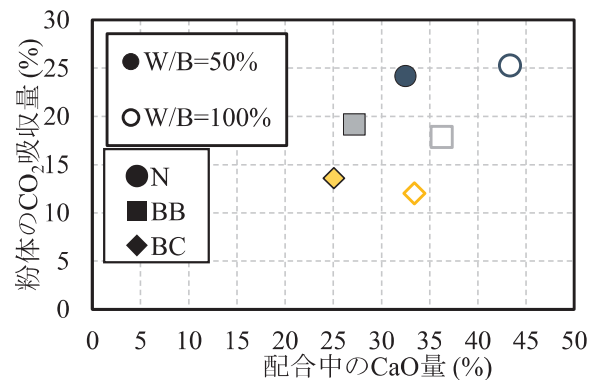


図-7 配合中の CaO 量と粉体の CO_2 吸収量の関係

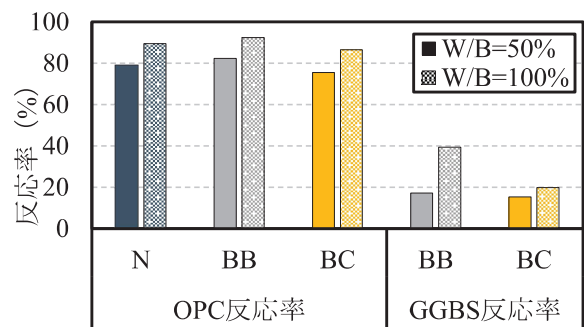


図-8 OPC および GGBS の反応率

面からの距離により、炭酸化度に違いが生じたと考えられる。

3.5 水和と吸収能力の関係

CO_2 吸収能力を示す、粉体試料の CO_2 吸収量に与える影響として、炭酸화가カルシウムと CO_2 の反応であることを踏まえ、硬化体中の CaO 量が考えられる。図-7 に配合中の CaO 量と粉体中の CO_2 吸収量の関係を示す。両者の関係には正の相関が認められ、同一 W/B のときの CO_2 吸収量は概ね硬化体中の CaO 量に依存することが分かる。一方で、 W/B の違いにより硬化体中の CaO 量が同一であっても CO_2 吸収量が異なることが分かる。つまり、 CO_2 吸収に寄与しない、 CaO が存在することが考えられる。ここで、水酸化カルシウムや C-S-H 等の

水和物が炭酸化すると考え、図-8 に OPC および GGBS の反応率を示す。OPC 反応率は XRD により求めた未水和セメントと水和試料のコランダム (α - Al_2O_3) に対する 4 鉱物の積分強度比から式 (1) により算出した。

OPC の反応率(%) = 100 -

水和試料中のクリンカ 4 鉱物の積分強度比の合計

未水和セメント中のクリンカ 4 鉱物の積分強度比の合計

(1)

GGBS 反応率はサリチル酸・アセトン・メタノール溶液による選択溶解法により算出した。OPC, GGBS とともに W/B=50% に比較して W/B=100% の反応率が大きいことが分かる。このことから、炭酸化が水和により生成した水和物中の CaO と CO_2 の反応であると考え、宮崎ら⁶⁾の研究を参考にそれぞれ測定した OPC, GGBS の反応率に単位量と CaO 量を乗ずることにより水和物中の CaO 量を算出した。図-9 に水和物中の CaO 量と CO_2 吸収量の関係を示す。W/B によらず、両者には一定の関係が認められた。つまり、 CO_2 吸収量は水和や水和物量に影響を受けることが推察された。これらのことから、吸収能力は配合条件、養生や材齢により影響を受け、炭酸化時の硬化体や環境の条件等により炭酸化度に差異が生じることが考えられる。

4. 各種条件が硬化体全体 CO_2 吸収量に与える影響

4.1 硬化体全体での CO_2 吸収量の算出

3 章で算出した CO_2 吸収量を用いて、硬化体全体での CO_2 吸収量を算出した。TG-DTA の測定は粉碎した試料を用いているため、空隙が考慮されていない。そのため、硬化体全体の吸収量として積算するため、硬化体における空隙を除くセメントペースト部分の CO_2 吸収量を算出した。アルキメデス法により算出した嵩密度と空隙率を乗ずることにより、硬化体全体での CO_2 吸収量を、式 (2) を用いて算出した。

$$A = C \times V_p(1 - \varepsilon) \times 1000 \quad (2)$$

ここに、A : 深さ 10mm あたりの CO_2 吸収量 (mg),
C : CO_2 吸収割合 V : 10mm あたりの体積 (0.5cm^3),
 ρ : かさ密度 (g/cm^3), ε : 空隙率 (%)

4.2 硬化体全体での CO_2 吸収量の算出

図-10、図-11 に硬化体全体での CO_2 吸収量を W/B=50%, 100% の場合でそれぞれ示す。なお、硬化体全体での CO_2 吸収量は式 (1) で算出した深さ 10mm あたりの CO_2 吸収量を解放面から深さ 100mm まで積算した値とした。全体の傾向として炭酸化期間の増加により炭酸化領域が増加し、硬化体全体での CO_2 吸収量が増加していることが分か

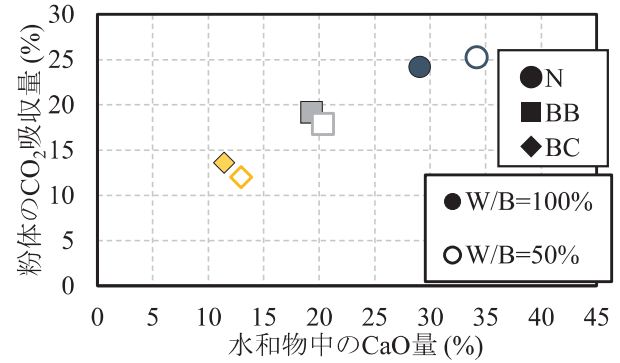


図-9 水和物中の CaO 量と粉体の CO_2 吸収量の関係

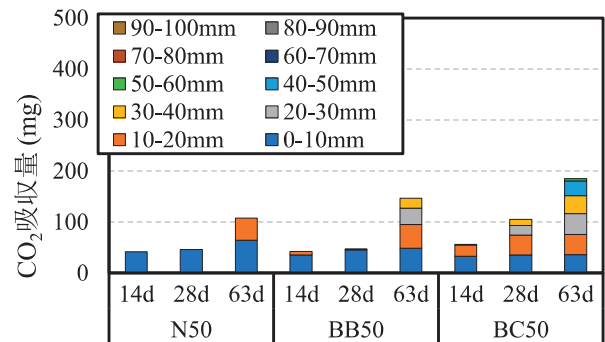


図-10 硬化体全体での CO_2 吸収量 (W/B=50%)

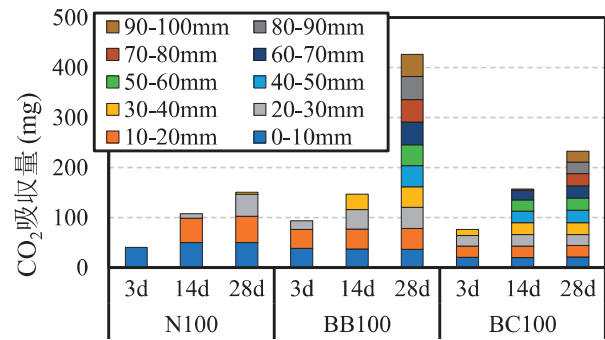


図-11 硬化体全体での CO_2 吸収量 (W/B=100%)

る。しかし、GGBS 置換率により増加量は異なり、BC に比較して N では炭酸化期間の増加による吸収領域の増加量が少ないことが分かる。普通ポルトランドセメントを使用した場合、炭酸化により炭酸カルシウムの生成による空隙の緻密化⁷⁾などの影響で炭酸化速度が遅くなった可能性が考えられる。

一方で、炭酸化期間が増加しても、深さ 10mm あたりの CO_2 吸収量はほとんど変化がなく、前項で示したように GGBS 置換率や W/B などの配合により異なる吸収量となっていることが分かる。つまり、ある程度の期間炭酸化することにより、単位体積当たりの CO_2 吸収量は配合により異なる最大値を取り、更に深い領域へと炭酸化が進行していくことが推察される。

BB100, BC100 を比較すると炭酸化期間 14 日では CO_2 吸収量は同程度であるが、 CO_2 吸収領域が異なっており、硬化体全体の CO_2 吸収量は吸収領域

だけでなく、単位体積あたりの吸収量を考慮する必要があることが明らかになった。一方で炭酸化期間 28 日では BC100 の吸収量は BB100 の 1/2 程度にとどまっていることが分かる。両者ともに CO₂ 吸収領域は 100mm に達したことで、単位体積あたりの吸収量だけの影響を受けたためであると考えられる。

4.3 中性化深さと CO₂ 吸収量の関係

図-12 に中性化深さと硬化体全体での CO₂ 吸収量の関係を示す。全体の傾向として、中性化深さが増加すると硬化体全体の CO₂ 吸収量が多くなる傾向が認められた。一方で、中性化深さが同一のとき硬化体全体の吸収量が異なり、混和材置換率により差が生じていることが分かる。また、N100 や BB100 に比較して、BC100 では両者の関係性を示す傾きは小さく、これは単位体積当たりの CO₂ 吸収量に依存することが推察され、中性化深さと体積当たりの CO₂ 吸収量の掛け合わせにより吸収量を推定できる可能性が示唆された。しかし、既往の研究⁸⁾では CO₂ 濃度が高い環境で炭酸化が生じた場合、アルカリ性を示す水酸化カルシウムが残存したまま炭酸化が進行することで、中性化深さと炭酸化領域に差異が生じることが指摘されており、低濃度で炭酸化した場合や、より長期間炭酸化した場合については今後検討する必要があると考えられる。

5. まとめ

本研究では GGBS 置換率や W/B が異なる配合の CO₂ 吸収を評価した。得られた結果を以下に示す。

- (1) CO₂ 吸収領域は、GGBS 置換率や W/B などの CO₂ の浸透しやすさに影響を受け、概ね中性化領域と同程度であることが分かった。
- (2) 空隙構造による比表面積の違いにより、水和物の炭酸化度が異なる可能性が示された。また、CO₂ 吸収能力は GGBS 置換率による CaO 割合や、水和度の違いによる水和物中の CaO 量の影響を受けることが示唆された。
- (3) 硬化体全体の CO₂ 吸収量は CO₂ 吸収領域と吸収能力の双方を考慮する必要があると考えられ、中性化深さと硬化体全体の CO₂ 吸収量に一定の関係が認められたことから、中性化深さと吸収能力により硬化体全体の CO₂ 吸収量を推定できる可能性が考えられる。

謝辞

本成果は、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）の委託業務（JPNP21014）を受け、革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術及び評価技術の開発

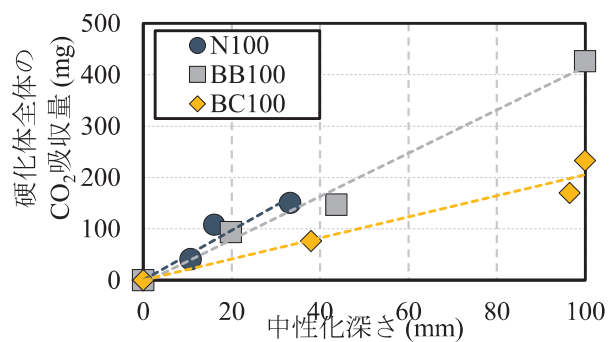


図-12 中性化深さと CO₂ 吸収量の関係

プロジェクトで得られたものです。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 取達剛, 森泰一郎, 小島正朗: 革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術及び品質評価技術の開発: CUCO-Carbon Utilized Concrete, コンクリート工学, Vol.61, No.6, pp.520-527, 2023
- 2) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本学: エネルギー・CO₂ ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.776~781, 2021
- 3) T. Iyoda, E. Ishikawa, Y. Ikeo: Experimental study on quantification of carbon dioxide absorption by different cement types mix proportions, Eighth International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering, pp.3436-3443, 2023
- 4) R. Yahiro, M. Kojima, T. Iyoda: Effect of Mix Proportion as W/C and Amount of GGBS Contents on CO₂ Adsorption 16th International Congress on the Chemistry of Cement 2023, pp.541-544, 2023
- 5) 坂井一貴, 池尾陽作, 伊代田岳史: セメント硬化体の水分保持状態による CO₂ 吸着メカニズムの一考察, 第 76 回セメント技術大会講演要旨, pp.36-37, 2022
- 6) 宮崎幹太, 中村絢也, 伊代田岳史: セメント硬化体の中性化進行に及ぼす水和物と気体の拡散の相互作用, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.143-148, 2020
- 7) 横関康祐, 安田和弘: 炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.555-560, 2002
- 8) 伊代田岳史, 中村絢也, 後藤誠史: セメント硬化体の炭酸化機構の検討—実環境と促進環境の相違について—, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.225-232, 2019