

コンクリート材料中の炭素の起源を 識別する方法

丸山 一平*¹ アイリ アブドゥシャラム*² 南 雅代*³
Maruyama Ipppei Aili Abudushalamu Minami Masayo

1. はじめに

コンクリートは、骨材とセメントと水を練り混ぜてできる塑性複合材料であり、地球上で工業用水の次に多く利用されている人工物質である。このセメントと水が反応してできるものはセメントペーストと呼ばれ、骨材を束ねる結合材の役割を果たす。このセメントペーストは、比表面積が大きく、多孔で、低密度な水和物粒子の集合体であるカルシウムシリケート水和物を主成分とする。セメント粒子の周囲に析出する物質が多孔であることにより、セメントと水の反応が継続することとなる。また、比表面積が大きいことにより、ファンデルワールス結合及び水素結合で水和物間の多くの結合が、高い剛性と強度に貢献する。ただし、共有結合やイオン結合よりも弱いこと、結晶性が悪いこと等の理由から引張強度は小さく、それゆえ脆性材料となる。水和物は多孔で低密度となるために空間を充填しやすく、反応によって多大に収縮することがない。それゆえ、水とセメントを混ぜただけで硬化体ができ、その時に大きなひび割れや欠陥が生じることが少ない。このカルシウム (CaO) は、現状、ほぼすべてのセメント製造プロセスで石灰岩中の炭酸カルシウム (CaCO₃) の分解から得ており、ポルトランドセメントの原材料において 50% 以上を示す CaO を取り出すだけで CO₂ が発生してしまう。このため、コンクリートセクターは、カーボンニュートラルの観点から大きなハンディキャップを背負っている。経済がカーボンニュートラルを志向するのであれば、建設材料として別材料を利用することが世の中のト

レンドとなってしまいうため、急ピッチでカーボンニュートラル化を達成するために多くの研究投資が行われている。本邦ではセメント系材料において CO₂ を炭酸塩の形で固定化し、カーボンオフセット (CO₂ 排出量を相殺する) として利用しようとする研究開発が多く行われている¹⁾。同様な研究はフランスにおいても FastCarb プロジェクトとして²⁾、近年実績がある。この観点で、コンクリート中に固定された CO₂ の定量は、今後のカーボンプライシングを想定した場合に重要であり、特に一度排出された CO₂ の固定を行ったことを証明すること、すなわち CO₂ の起源を確認できる技術が必要となる。本稿では、この観点から東京大学と名古屋大学で実施した研究について紹介する。

2. セメントペーストを用いた大気 CO₂ からの炭素吸収実験³⁾

水と普通ポルトランドセメントを水セメント比 0.55 で混合しセメントペースト試料を調製した (図 1(a))。十分水和させるため、試料を 200 日以上封緘養生し、粒径 90 μm 以下に粉碎し、非カーボンベースの皿の上に 0.2~0.3 mm の層厚で均一に広げ、室内で大気にさらし、大気 CO₂ を吸収させた。炭酸化期間には室内温度、相対湿度と CO₂ 濃度を記録した (図 1(b))。

炭酸化開始前の未炭酸化試料と共に、炭酸化期間 7 日と 28 日で粉末試料を採取し、吸収された炭素の量と ¹⁴C 濃度を確認する実験を実施した。炭素はセメントペースト中に CaCO₃ の形で取り込まれる

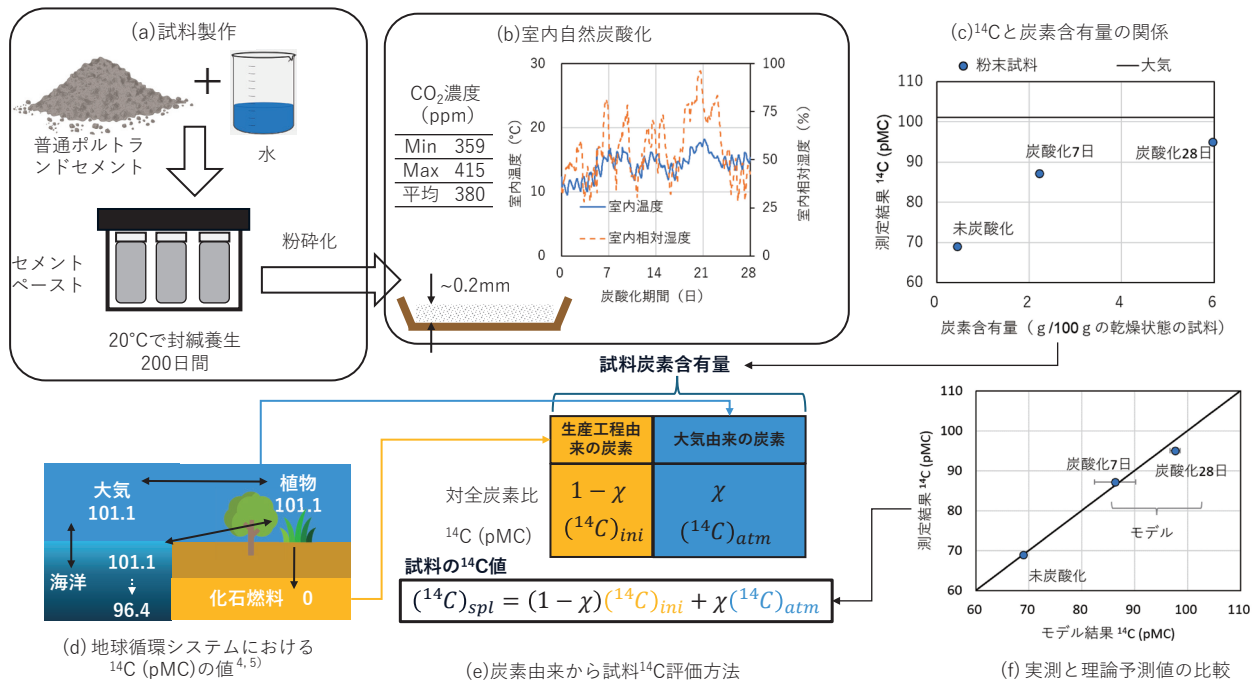


図1 研究フローの概要

ことから、炭素吸収量（つまり、試料の炭素含有量）は、セメント分野で代表的な2つの手法を用いて推定した。1つ目は熱重量分析試験で、500~800℃付近でのCaCO₃の熱分解による質量減少から炭素含有量を得た。もう1つは粉末X線回析/リートベルト分析による相の定量で、炭酸カルシウム結晶相の回析ピークから炭酸カルシウム量を定量したのちに炭素含有量を定量した。両分析法はいずれも欠点があり、完全な定量ではない。前者はカルサイトの分解であれば適切に定量できることもあるが、他の水和物の分解が重畳する場合があることや、加熱条件下で炭酸カルシウムが他の物質と反応し、鉱物を生成する温度やアモルファスカルシウムカーボネートの分解温度は明確になっていない。更に有機物質が入っている場合には加熱によって分子が分解したのちに、CO₂が水和物と反応してCaCO₃を昇温中に生成し、それが無機炭酸塩の一部として高温時に分解することが否定できない。後者は、アモルファスカルシウムカーボネートの定量はできず、また、その他のX線アモルファスとなる相の定量の難しさ等もあり、高い精度を確保することが難しい。

以上の背景から、高い精度でCO₂の固定を評価する試みとして、試料中の¹⁴Cに着目し、試料を炭酸化させて¹⁴C濃度測定を行った。まず、真空容器

内で粉末試料200mgを85%リン酸と80℃で一晩反応させ、発生したCO₂ガスを真空ラインにて精製し、約3mgの鉄粉末を触媒として、620℃で6時間、水素で還元してグラファイトを得た。このグラファイトと鉄の混合物を試料ホルダーに加圧封入し、¹⁴C測定のターゲットを作成した。試料の炭素同位体組成(¹⁴C/¹²C, ¹³C/¹²C)は、名古屋大学宇宙地球環境研究所の3MVタンデントロン加速器質量分析装置(AMS; 型式4130-AMS, HVEE, オランダ)を用いて測定した。¹⁴C測定では、米国国立標準技術研究所(NIST)の国際標準体であるシュウ酸(NIST-SRM-4990C)を基準として用い、¹⁴Cを含まないブランク試料としてIAEA-C1(大理石)を用いた。¹⁴Cと¹²Cの存在比について、¹⁴Cブランクの補正を行い、更に測定された¹³C/¹²Cを用いて炭素同位体分別の補正を行ったのち、試料の¹⁴C/¹²Cを求めた。

3. ¹⁴C濃度を用いて起源炭素を特定するモデル

実験で得られた試料の炭素含有量と¹⁴C濃度を図1(c)に示す。炭酸化前の未炭酸化セメントペーストの炭素含有量は0.4%であり、28日間自然炭酸化の炭素含有量は6%に達した。¹⁴C濃度は、未炭

酸化試料において 69 pMC (percent Modern Carbon: 1950 年を 100 とした時の試料炭素の ^{14}C 濃度を表す単位) であり, 炭酸化期間に大気 CO_2 を吸収し, 吸収に伴って, 現在の大気 CO_2 の値 101 pMC⁴⁾ に向かって上昇し, 28 日間炭酸化では 95 pMC に達した。

自然炭酸化試料の炭素には, 図 1(e) に示すように炭酸化前既存していた炭素 (黄色で示す) と大気から吸収された炭素 (青色で示す) が含まれる。試料の ^{14}C 値は, 各炭素源の炭素モル割合と同位体比率から, マスバランスによって計算することができる。すなわち, 大気由来の炭素の割合を χ とすると, 炭酸化以前に含有していた炭素が $1 - \chi$ となり, 試料の ^{14}C 値は次の式によって計算される:

$$(^{14}\text{C})_{\text{spl}} = \chi(^{14}\text{C})_{\text{atm}} + (1 - \chi)(^{14}\text{C})_{\text{ini}}$$

ここに, $(^{14}\text{C})_{\text{spl}}$, $(^{14}\text{C})_{\text{atm}}$, $(^{14}\text{C})_{\text{ini}}$ はそれぞれ試料中の炭素同位体, 大気中の炭素同位体, 試料の製造由来の炭素同位体, ^{14}C の濃度を表す。試料中の大気由来の炭素割合 χ は, リン酸溶解によって捕集した試料の炭素含有量と未炭酸化試料の炭素含有量を比較することで求められる。この式を用いて炭酸化量をインプットとして推定した各試料の ^{14}C を図 1(f) で実測値と比較したところ, 前述のモデルの適用性が確認された。炭素吸収する前の ^{14}C 値が既知の場合, モデルを用いて試料中の大気由来炭素の割合 χ を推定できる。

4. 今後の展望

本研究は, コンクリートへの CO_2 の固定の定量法に関わる技術開発に特化した, 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) 「グリーンイノベーション基金事業/ CO_2 を用いたコンクリート等製造技術開発/ CO_2 排出削減・固定量最大化コンクリートの品質管理・固定量評価手法に関する技術開発/ コンクリートにおける CO_2 固定量評価の標準化に関する研究開発」の 1 つに相当する。

本研究開発では海外の状況も踏まえつつ, グローバル市場での展開を見据えた開発・実証及び社会実装モデルの構築が不可欠である。集中的な技術開発の実施, 技術開発を通じた実績データの蓄積, これ

らデータを基にした国内/国際標準化, 標準化を活用した競争力強化・関係指針への反映等の取組みを行うこととなっている。

コンクリートのライフステージと本事業における実施項目との関係を図 2 に示す。本事業 (2025 年度まで) では, 実験的事実と科学的基盤に基づき, CO_2 固定量評価方法並びに品質管理方法に関する研究開発として, 以下の項目について実施する。

- 1) 実施項目 1: コンクリート用材料・コンクリートの CO_2 固量評価方法の開発
- 2) 実施項目 2: 構造物供用中に CO_2 固定を実施する材料について保証する枠組みの開発
- 3) 実施項目 3: CO_2 の固定に関する品質管理方法に関する技術開発

実施項目 1 では, 既往の無機炭酸塩の定量方法を参考に, 熱分析, 全炭素分析, 湿式分析等を含む多くの手法についてコンクリートの構成材料の測定を通じて, 利点, 欠点を把握しつつ測定上の留意点や, 測定の正確度並びにばらつきの情報を集めて, JIS や ISO に国内組織を通じて提案していく⁶⁾。従来は対象となるサンプルが数十 μg 程度のものであることが多いため, コンクリートの炭素固定に関する代表的な大きさやそこからの縮分方法等, 課題は大きい。また, サンプル準備を, 大気から遮断した状態で厳密に行わないと, 炭酸化によって固定量が過大評価されてしまうため, 測定のプロトコルの明確化が重要と考えられる。現在, これらの手法を回避する目的で直径 10 cm \times 長さ 20 cm の試験体でも固定量を評価できる装置開発を行っており, 検証フェーズに入っている。これらの研究は, 東京大学, 太平洋コンサルタント, 及び Rigaku 社と共に行っている⁷⁾。

実施項目 2 では, 供用中に固定する CO_2 量を予測・評価する手法を提案する。従来のコンクリート分野の知見は中性化や簡易手法であるフェノールフタレインによる呈色反応による分析, すなわち pH の評価が主であったため, この知見を直接的に炭酸塩固定量に反映することはできない。また, 加速試験と実際の状況についての対応関係に関する知見も十分ではなく, 加速試験が必ずしも材料特性を反映する



図2 コンクリートのライフステージと各開発目標

ものではなかった。この観点から、セメント系材料による固体内での水・熱・空気の移動と共に、炭酸塩固定カニズム⁸⁾について理解を進めた上で、合理的な固定量予測手法について提案する。なお本研究は、東京大学、北海道大学（北垣亮馬 教授）、千葉大学（大窪貴洋 准教授）、広島大学（寺本篤史 准教授）、琉球大学（須田裕哉 准教授）と共に進めている。

実施項目3の研究の一部が本稿の研究内容になる。今後は、他の燃焼ガスを含め、異なる同位体比率を持つガスの固定の確認方法等を検討していく予定である。

引き続き、コンクリートセクターにおけるカーボンニュートラルの様々な可能性を軸いで達成に導くための活動を今後とも継続していく。最後に、本稿の成果は(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP21023)で得られたものであることを付記する。また、原稿の一部には過去の報告の一部を利用した^{9,10)}。

参考文献

- 1) 環境省, 2022年度の我が国の温室効果ガス排出・吸収量について, https://www.env.go.jp/press/press_03046.html (2024年7月1日確認)
- 2) J.M. Torrenti, et al., *Case Studies in Construction Materials.*, **17**, e01349 (2022)
- 3) Z. Wang, et al., *J. Adv. Concr. Technol.*, **21**, 934-940 (2023)
- 4) M. Minami, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **362**, 202-209 (2015)
- 5) 中村俊夫, 第16回名古屋大学タンデロン加速器質量分析計シンポジウム年度報告, 103-112 (2003)
- 6) H. Takahashi, et al., *J. Adv. Concr. Technol.*, **21**, 789-802 (2023)
- 7) I. Maruyama, et al., *J. Adv. Concr. Technol.*, **22**, 383-390 (2024)
- 8) 丸山一平, 他, *コンクリート工学*, **61(9)** (2023)
- 9) 丸山一平, *土木施工*, 104-105 (2022)
- 10) 丸山一平, *建設機械*, 1-6 (2024)

(*¹ 東京大学大学院工学系研究科, *² 名古屋大学大学院環境学研究科, *³ 名古屋大学宇宙地球環境研究所)