

論文 CO₂ を原材料とする軽質炭酸カルシウムが化学混和剤の分散性能およびモルタルの強度性状に及ぼす影響

西 祐宜*1・山宮 浩信*2・玉石 竜介*3・取違 剛*4

要旨: 近年, 大気に排出されるボイラー排ガス中の CO₂ と高アルカリ排水を原料とした軽質炭酸カルシウムをコンクリートの材料として使用し, CO₂ の削減及び固定化を図る研究が進んでいる。本研究は, 水粉体容積比および軽質炭酸カルシウム置換率を変化させ, 多量に混和した軽質炭酸カルシウムが化学混和剤の分散性能およびモルタルの強度性状に及ぼす影響について考察した。軽質炭酸カルシウム置換率の増大に伴い, 同一流動性となる混和剤添加率は増加, 強度は低下する傾向を示した。本実験により, 化学混和剤で流動性の調整が可能な軽質炭酸カルシウムの混和量およびセメント組成物の強度性状に及ぼす影響が確認された。

キーワード: 軽質炭酸カルシウム, 化学混和剤, 高性能 AE 減水剤, 高性能減水剤, 流動性, 圧縮強度

1. はじめに

大気中への CO₂ 排出量の削減は地球レベルの環境問題として喫緊の課題であり, 各産業分野で対応が進んでいる。我が国でも 2050 年までにカーボンニュートラル, 脱炭素社会の実現を目指し, 「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されている。建設分野においても当該課題についての取組みが盛んに実施されている。取分け, 石灰石に固定化された CO₂ を焼成により多量に大気中に排出して製造されるセメントを主原料とするコンクリートの CO₂ 削減および固定化は重要な取り組みと位置付けられる。

本研究は, ボイラー排ガス中の CO₂ と高アルカリ排水を原料とした軽質炭酸カルシウム(以下 EC: Eco-Calcium Carbonate)¹⁾²⁾をセメント組成物の一材料とすることを目的

としている。CCU(Carbon dioxide capture and utilization)材料である EC をセメント組成物に使用することで, 大気中に排出される CO₂ を少しでもセメント組成物内部に固定化することが可能となる。温室効果ガスインベントリのインパクトは少なくとも, EC を使用した際の流動性およびモルタルの強度性状を把握することは今後の研究のためにも肝要と考えられる。

2. 実験概要

本研究は, 3 機関で共通の実験を実施した。対象をモルタルとし, 水粉体容積比(V_w/V_p)および EC 置換率(V_{EC}/V_P)を固定, 使用した混和剤は各機関で異なる。表-1 に使用材料, 表-2 にモルタルの配(調)合と目標性能, 表-3 に測定項目を示す。EC は各社共通の試料である。

表-1 使用材料

種類	記号	Maker	物性等
水	W	A,B,C	上水道水(ρ:1.00g/cm ³)
粉体	P	A	普通ポルトランドセメント(ρ:3.16g/cm ³)
		B	普通ポルトランドセメント(ρ:3.16g/cm ³)
		C	普通ポルトランドセメント 2 社等量混合(ρ:3.16g/cm ³)
	EC	共通	軽質炭酸カルシウム(ρ:2.46g/cm ³ ,水分量:3.8mass%)
細骨材	S	A	掛川産山砂(表乾密度:2.59g/cm ³ , 吸水率:1.79%,F.M.:2.61)
		B	大井川水系陸砂(表乾密度:2.59g/cm ³ , 吸水率:2.06%,F.M.:2.70)
		C	京都府城陽市産山砂(表乾密度:2.52g/cm ³)
AE 減水剤	AD-A	A	AE 減水剤標準形 I 種(リグニンスルホン酸塩,オキシカルボン酸塩,ポリカルボン酸系化合物)
	AD-B	B	AE 減水剤標準形 I 種(リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体)
高性能 AE 減水剤	SP-A	A	高性能 AE 減水剤標準形 I 種(ポリカルボン酸系化合物)
	SP-B	B	高性能 AE 減水剤標準形 I 種(ポリカルボン酸エーテル系化合物)
高性能減水剤	SP-C	C	高性能減水剤標準形 I 種(カルボキシル基含有ポリエーテル系化合物)
分散ポリマー	PCE-A	A	特殊ポリカルボン酸系化合物

*1 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 所長 博士(工学) (正会員)

*2 ポゾリス ソリューションズ (正会員) キーアカウントマネジメント 統括本部長

*3 花王 (正会員) ケミカル事業部門 機能材料事業グループ エコインフラ リーダー

*4 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

表-2 モルタルの配(調)合と目標性能

Maker	V _w /V _p	V _{ec} /V _p (%)	V _s /V _{w+p}	W/C (%)	W/P (%)	Unit Contents (ml/L)				Air (ml/L)	T.D. (g/cm ³)	[目標性能]
						W	C	EC	S			
A	1.58	0	1.195	50	50	276	175	0	539	10	2.246	V _{ec} /V _p =0%
		25	1.195	67	53		131	44			2.216	
		50	1.198	100	56		87	87			2.186	
	0.95	0	0.656	30	30	291	307	0	392	0	2.246	V _{ec} /V _p =25%
		25	0.656	40	32		230	77			2.216	
		50	0.656	60	34		153	154			2.186	
B	1.58	0	1.201	50	50	278	176	0	546	0	2.248	V _{ec} /V _p =50%
		25	1.201	67	53		132	44			2.217	
		50	1.201	100	56		88	88			2.186	
	0.95	0	0.799	30	30	271	285	0	444	0	2.322	[目標性能] ミニスランプ(mini SL) V _w /V _p =1.58 は 9.0cm を中心に前後 ミニスランプフロー V _w /V _p =0.95 は 300mm を中心に前後 空気量 2.0%以下になるように消泡剤で調整 [試験条件] 環境温度：20°C ECの水分量：単位水量から減じて水量補正
		25	0.799	40	32		214	71			2.272	
		50	0.799	60	34		142	142			2.222	
C	1.58	0	1.070	50	50	296	187	0	517	0	2.190	[目標性能] ミニスランプ(mini SL) V _w /V _p =1.58 は 9.0cm を中心に前後 ミニスランプフロー V _w /V _p =0.95 は 300mm を中心に前後 空気量 2.0%以下になるように消泡剤で調整 [試験条件] 環境温度：20°C ECの水分量：単位水量から減じて水量補正
		25	1.070	67	53		140	47			2.157	
		50	1.070	100	56		93	94			2.124	
	0.95	0	1.070	30	30	235	248	0	517	0	2.321	
		25	1.070	40	32		186	62			2.277	
		50	1.070	60	34		124	124			2.234	

練混ぜ方法

「A社」

V_w/V_p=0.95%, V_{ec}/V_p=0.25%; S/2+C+EC+S/2→低速 10sec.→W+AD→低速 30sec.→搔落とし→高速 90sec.→5分静置→低速 30sec.→試験

V_w/V_p=0.95%, V_{ec}/V_p=50%; S/2+C+EC+S/2→低速 10sec.→W+AD→低速 30sec.→搔落とし→高速 5min.→低速 30sec.→試験

V_w/V_p=1.58%; S/2+C+EC+S/2→低速 10sec.→W+AD→低速 30sec.→搔落とし→高速 90sec.→試験

「B社」

V_w/V_p=0.95%; W+AD→30sec.→P+S→90sec.→搔落とし→180sec.→試験

V_w/V_p=1.58%; W+AD→30sec.→P+S→90sec.→搔落とし→120sec.→試験

「C社」

1/2S→C→EC→1/2Sの順に投入→低速 20sec.→W+AD→低速 90sec.→30sec.静置→搔落とし→高速 90sec.→試験

(経時変化試験は測定前に低速 30sec.練混ぜ)

表-3 測定項目

項目	機関	概要
TG-DTA, 蛍光 X 線	A	EC の物性確認
ミニスランプ(フロー)	共通	JIS A 1171 既定のスランプ試験
25cm フロータイム	A	ミニスランプコーンを抜いた時点からスタートとし、フローが 25cm に達するまでの時間
空気量	共通	容量が明確な容器にて質量法で換算
経時変化試験	共通	任意の時間において実施 (A・B社：30分ピッチ, C社 20分)
簡易断熱温度	A	断熱箱に 350g のモルタルを封入, T 熱電対で温度測定
凝結時間	B	JIS A 1147 に準拠
φ5×10cm 圧縮強度	A, B	材齢 7, 28 日水中養生
	C	材齢 24 時間脱型時, 材齢 24 時間脱型後 20°C 気中 14 日養生

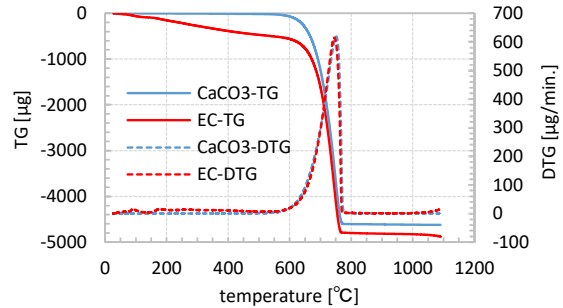


図-1 EC の TG-DTA カーブ

表-4 EC の蛍光 X 線分析結果

対象	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
組成(%)	96.22	0.85	0.01	0.19	0.12	2.62

A, B 社の V_w/V_p=1.58 は AE 減水剤高機能タイプ, V_w/V_p=0.95 は高性能 AE 減水剤を使用, いずれも市販品である。また, A 社は EC の分散および粘性低下に効果がある PCE-A の評価も実施した。C 社は V_w/V_pに関わらず, 高性能減水剤を使用した。

3. 実験結果および考察

図-1 に EC の TG-DTA カーブ, 表-4 に EC の蛍光 X 線分析結果を示す。TG-DTA は試薬の CaCO₃(純度:99.5+)を比較対象としている。当然ながら EC も

CaCO₃と同様に, 700°C付近で脱炭酸分解による質量減少と吸熱が確認されるが, CaCO₃と異なり, 低温から TG 曲線は質量減少傾向を示す。EC は CaCO₃よりも低温で脱水する微量の組成物の存在が示唆される。蛍光 X 線の結果からも, 約 3.8%のその他組成物が観察されたが, 工業用の CaCO₃として十分な純度といえる。

図-2 に添加率とミニスランプ値の関係 (V_w/V_p=1.58), 図-3 に添加率とミニスランプ値の関係 (V_w/V_p=0.95), 図-4 に EC 置換率と目標添加率の関係, 図-5 に EC 置換率と目標添加率比の関係を示す。図-

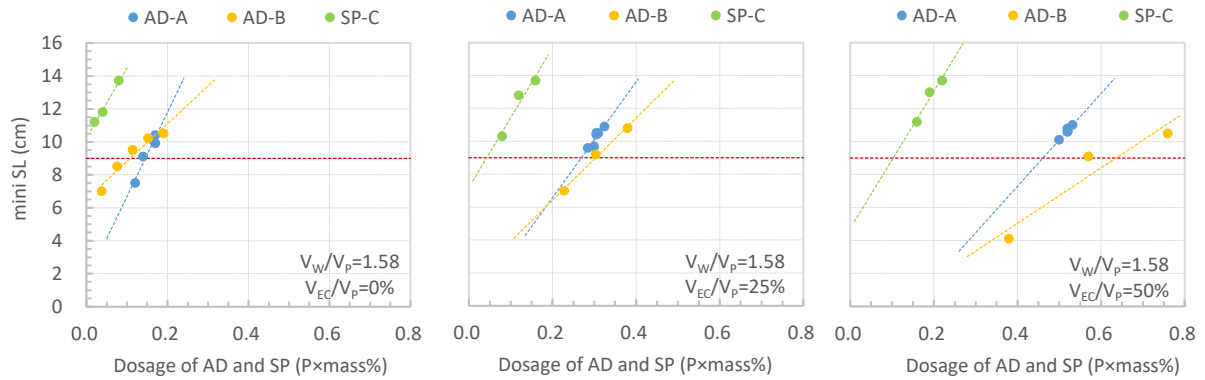


図-2 AE 減水剤および高性能 AE 減水剤の添加率とミニスランプ値の関係 ($V_w/V_p=1.58$)

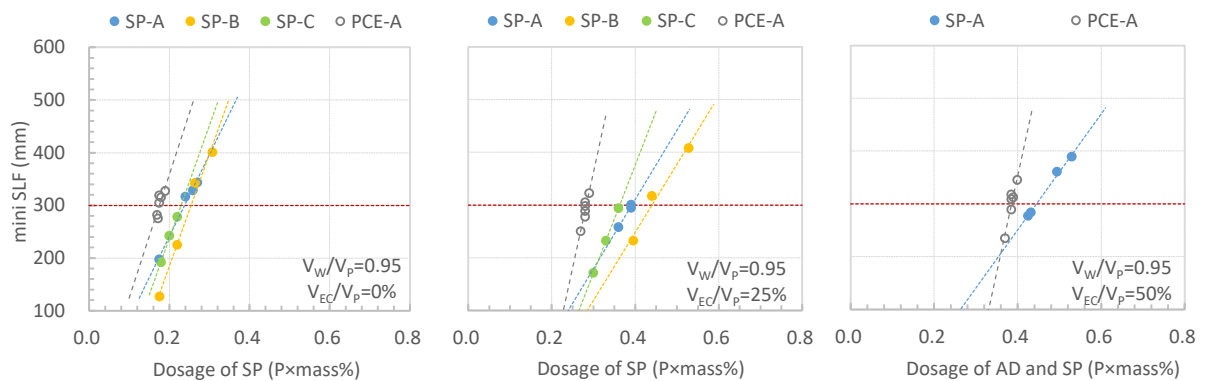


図-3 高性能 AE 減水剤および高性能減水剤の添加率とミニスランプ値の関係 ($V_w/V_p=0.95$)

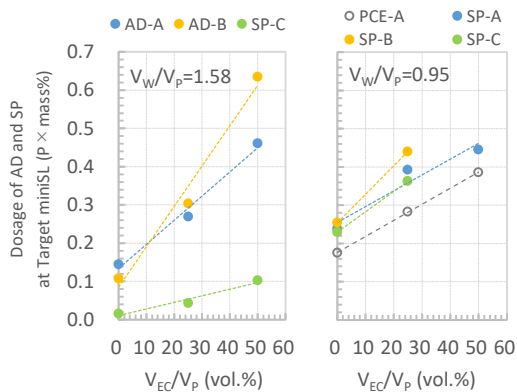


図-4 EC 置換率と目標添加率の関係

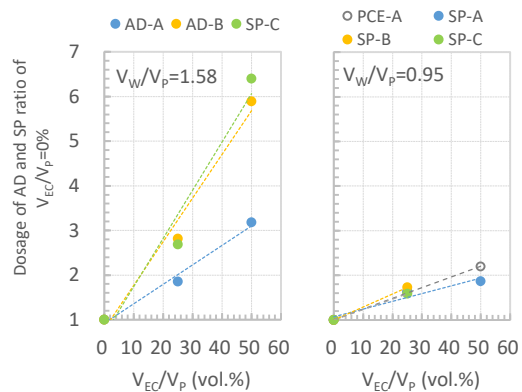


図-5 EC 置換率と目標添加率比の関係

2 および 3 の直線は最小二乗法による近似直線である。図-4 の目標添加率は $V_w/V_p=1.58$ はミニスランプ値が 9cm となる添加率、 $V_w/V_p=0.95$ はミニスランプフロー値が 300mm となる添加率である。図-5 は $V_{EC}/V_p=0\%$ を対象とした目標添加率比である。図-2, 3 に示すように、 V_w/V_p に関わらず EC 置換率の増加に伴い混和剤添加率に対する流動性の発現は鈍化し、目標ミニスランプ(フロー)を得るための添加率は増加する。 $V_w/V_p=1.58$ では、AE 減水剤である AD-A および B は添加率が過大となり、高性能減水剤である SP-C は高分散性を有するため、EC 高置換率であっても添加率の絶対値は抑制され

ている。 $V_w/V_p=0.95$ は、 $V_w/V_p=1.58$ よりも EC 置換率増加に伴う混和剤添加率の増加は軽微であるが、EC 置換率 50% の系では、SP-B および C は高添加率であってもモルタルの製造ができなかった。目標添加率比は図-5 に示すように $V_w/V_p=1.58$ では、AD-A および B は EC 置換率 25% で EC 無置換に対して約 2.8 倍、EC 置換率 50% では 6 倍以上に増加する。一方、 $V_w/V_p=0.95$ では EC 置換率 25% で約 1.7 倍、EC 置換率 50% では約 2 倍の目標添加率となる。EC の分散に効果がある PCE-A は、SP-A よりも高い分散性を発揮した。

図-6 にミニスランプフローと 25cm フロータイム(A),

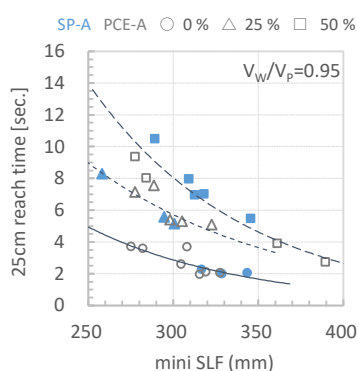


図-6 miniSLF と 25cm フロータイム (A)

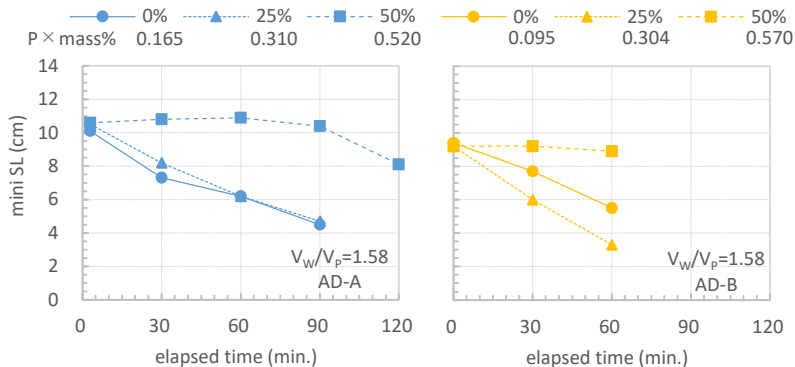


図-7 経時変化試験結果 ($V_w/V_p=1.58$) (A, B)

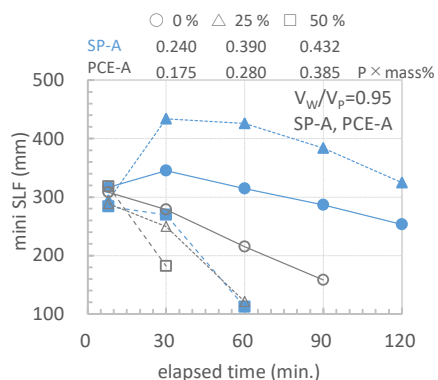


図-8 経時変化試験結果 ($V_w/V_p=0.95$)

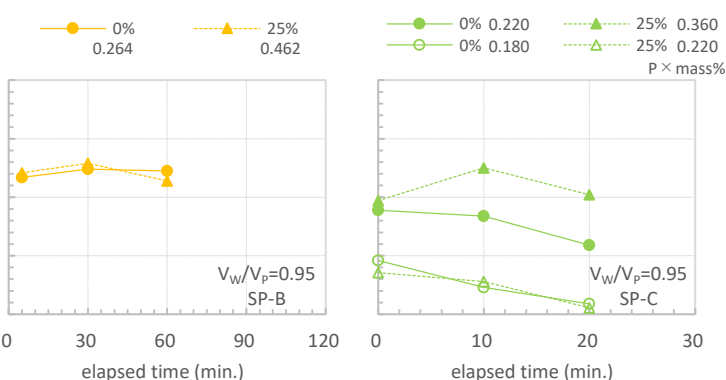


図-7に経時変化試験結果($V_w/V_p=1.58$)(A, B), 図-8に経時変化試験結果($V_w/V_p=0.95$)を示す。以後、図タイトル末尾のアルファベットは試験機関を示し、アルファベットがないものは全機関で実施したものである。図-6に示すように EC 置換率の増加に伴い 25cm フロータイムは著しく延長し、EC によりモルタルの見かけの粘性が増大することがわかる。 $V_w/V_p=1.58$ の経時変化試験結果は、図-7に示すように EC 置換率 50%は良好なスランプの履歴を示す。EC 無置換と EC 置換率 25%は、ミニスランプ値が低下する傾向を示す。EC 置換率 25%は、添加率が增加しても経時安定性は改善しない。一方、図-8に示すように $V_w/V_p=0.95$ は、SP-A および PCE-A のみ EC 置換率 50%が混練でき、SP-B および SP-C は混練不可であった。 $V_w/V_p=0.95$ は機関により若干異なるものの、EC 置換率 25%は EC 無置換と同様の履歴となるか、若しくはフローアップする傾向を示した。EC 置換率 50%を練混ぜた SP-A および PCE-A は無置換および EC 置換率 25%より大きなミニスランプフローの低下を示した。

ここで、添加率とミニスランプ(フロー)の関係および経時安定性の結果から、以下のことが推察される。① EC の多量の混和は、微粒分を多量に混和したような状態に類似し、水量補正していてもモルタルは水分不足な状況となり、流動性を得るための混和剤添加率は増加し、見

かけの粘性も増大する傾向を示す。② EC 置換率の増加に伴い目標添加率は増加するが、EC の凝集が卓越すればミニスランプ(フロー)は経時的に低下($V_w/V_p=1.58$, $V_{EC}/V_p=25%$ および $V_w/V_p=0.95$, $V_{EC}/V_p=50%$)する。③ 目標添加率が過剰となる系($V_w/V_p=1.58$, $V_{EC}/V_p=50%$ および $V_w/V_p=0.95$, $V_{EC}/V_p=25%$)では、過剰に添加された混和剤が時差吸着し、フローアップ、長時間の保持性等を発現させる。

一般的な工業用の $CaCO_3$ スラリーは一次から高次凝集まで進行する強い凝集性を有するため、水分を拘束した凝集体としてモルタル中に存在すると考えられる。この凝集体を破壊すれば③のような挙動を示すと考えられる。詳細には、粉体間の分子間力、粒子特性(粒子径およびその差、表面性状、粒度分布)の把握が必要である。本実験結果からは、 $V_w/V_p=1.58$ では EC 置換率 50%まで、 $V_w/V_p=0.95$ では EC 置換率 25%までは、混和剤の性能調整で対応できる可能性が示唆されている。

図-9に簡易断熱試験結果(A), 図-10に C/W と最高温度および最高温度到達時間(A), 図-11に凝結時間試験結果(B)を示す。図-9に示す $V_w/V_p=1.58$ は EC 置換率の増加に伴い、最高温度は低下し、発熱も遅延する。混和剤添加率増加に伴う凝結遅延が確認できる。一方、 $V_w/V_p=0.95$ では、EC 置換率 25%は EC 無置換と同じタ

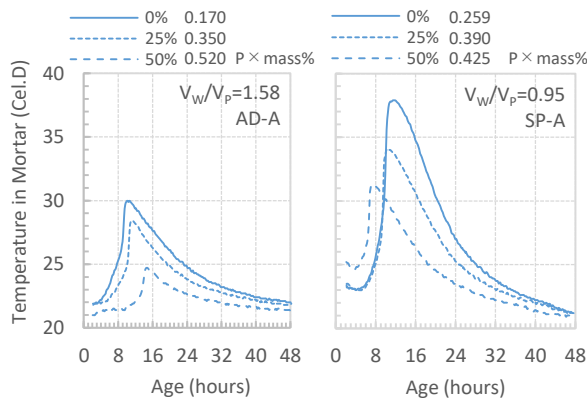


図-9 簡易断熱試験結果(A)

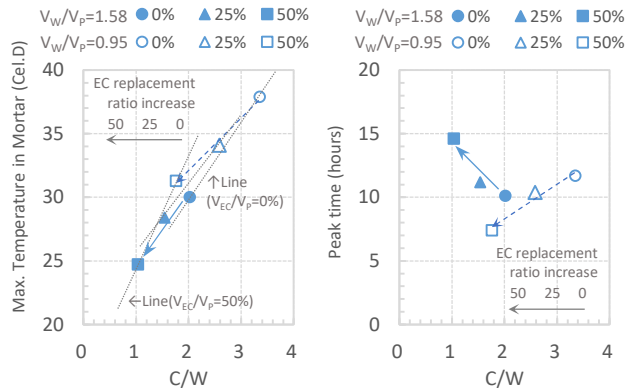


図-10 C/Wと最高温度および最高温度到達時間(A)

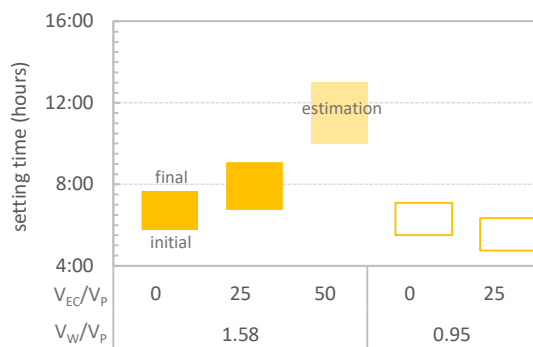


図-11 凝結時間試験結果(B)

イミングで発熱して最高温度が低下、EC 置換率 50%は EC 無置換より早く発熱して最高温度は最も低い結果となった。図-10に示す C/W と最高温度の関係は、当然ながら C/W の低下に伴い最高温度は低下するものの、同じ EC 置換率で本図の回帰直線の評価すれば、EC 置換率 50%の傾きが最も大きくなる。最高温度到達時間に着目すれば、 $V_w/V_p=1.58$ は C/W の低下(EC 置換率の増加)に伴い、混和剤添加率が過大となり最高温度到達時間は延長するが、 $V_w/V_p=0.95$ は混和剤添加率が増加しても最高温度到達時間は短縮する傾向を示す。図-11に示す凝結時間試験結果も同様の傾向を示し、 $V_w/V_p=1.58$ は EC 置換率の増加に伴い遅延し、 $V_w/V_p=0.95$ はその逆の傾向

を示す。

図-12に圧縮強度試験結果(A,B)、図-13に C/W と圧縮強度の関係(A,B)、図-14に圧縮強度試験結果および C/W と圧縮強度の関係(C)を示す。図-12に示すように V_w/V_p および材齢に関わらず、EC 置換率の増大に伴い圧縮強度は低下する。EC 置換率の増加に伴い C/W が低下するので当然の結果といえるが、図-13に示すように C/W と圧縮強度を比較すると、若干ではあるが、EC の有無により C/W と圧縮強度の関係性が変化することがわかる。特にその傾向は EC 置換率 50%で顕著であり、同一 C/W であっても EC が存在したほうが圧縮強度は高くなる。先述した水和熱や凝結時間と圧縮強度を併せて考察すれば、普通ポルトランドセメントと EC を併用した場合でも、若干水和は活性される方向に移行する。 $V_w/V_p=1.58$ では混和剤添加率が過大なため、遅延が卓越して水和が活性される現象は確認できないが、 $V_w/V_p=0.95$ は混和剤添加率の影響を受けながらも、凝結時間は早まる結果を示した。同一 C/W での圧縮強度は EC 置換率 50%が最も高い結果を示している。本研究では、セメントに含有される少量混合成分よりも高い置換率で EC を混和している。石灰石微粉末(普通・重質タンカル)をセメントの少量混合成分とした際、セメントの物理試験による圧縮強さは低下する傾向を示す報告³⁾や、

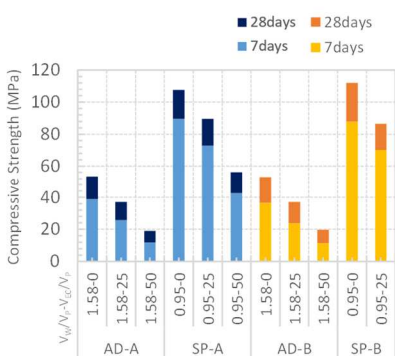


図-12 圧縮強度試験結果(A, B)

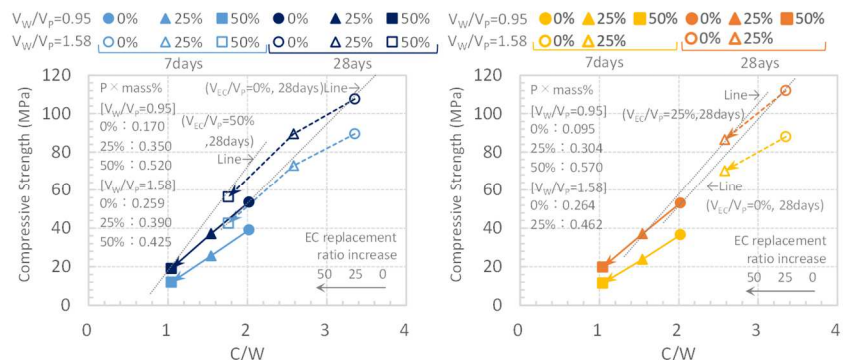
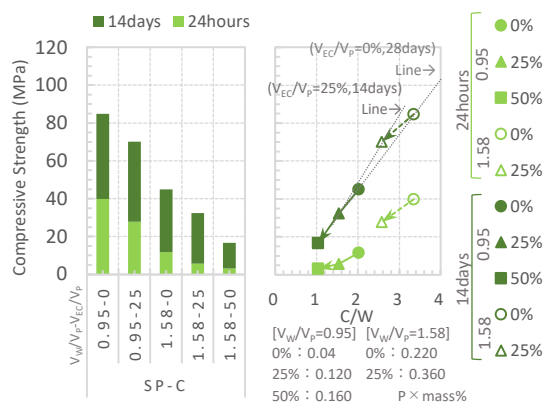


図-13 C/Wと圧縮強度の関係(A, B)

強度が増進する報告⁴⁾が存在するが、EC(軽質タンカル)を多量に混和した際の傾向は明確ではない。EC 自体は



図一 4 圧縮強度試験結果および C/W と圧縮強度の関係(C)

水和活性がないものの、ポルトランドセメントおよび生成水合物、化学混和剤の共存下では、EC も圧縮強度に寄与する結果が本実験より得られた。エーライトおよびカルシウムアルミネートの水和に影響を及ぼしている⁴⁾と推察されるが、定量的に評価するには、今後詳細な実験を行う必要がある。

図一 4 に示すように、高性能減水剤を使用した 24 時間脱型時強度および 14 日気中養生の強度においても、先述同様に EC 置換率の増加に伴い強度は低下する傾向を示した。初期材齢時の強度発現性が重要なコンクリートでは、更なる技術対応が必要と考えられる。

4. まとめ

W/C=50%および 30%に相当する $V_w/V_p=1.58$ および 0.95 の条件で、EC 無置換、EC 置換率 25%および 50%のモルタルを 3 機関で作成した。各機関で使用する混和剤種類により試験結果に若干の相違はあるものの概ね同様の傾向を示した。本実験より得られた知見を以下に示す。

- (1) EC 置換率の増大に伴い、目標の流動性を得るための混和剤添加率およびモルタルの見かけの粘性が増加する傾向を示した。
- (2) EC の凝集が卓越すれば経時安定性は低下するが、目標添加率が過剰となる系では、過剰に添加された混和剤が時差吸着し、フローアップ、長時間の保持性等を発現させる。
- (3) (1), (2)より、減水性能および経時安定性に関しては、 $V_w/V_p=1.58$ では EC 置換率 50%まで、 $V_w/V_p=0.95$ では EC 置換率 25%までは、混和剤の性能調整で対

応できる可能性があると考えられる。

- (4) $V_w/V_p=1.58$ は EC 置換率の増加に伴い、最高温度は低下、発熱および凝結時間も遅延する。混和剤添加率増加に伴う凝結遅延が確認できる。一方、 $V_w/V_p=0.95$ では、EC 置換率の増加に伴い発熱のタイミングおよび凝結時間が早くなる傾向を示した。
- (5) EC 置換率の増加に伴い、C/W が低下するため、圧縮強度も低下する。ただし、同一 C/W では EC 置換率が高いほど圧縮強度が発現する傾向を示した。
- (6) (4), (5)より、ポルトランドセメント使用、過大な混和剤使用の条件下で、EC を多量添加する系は、水和を活性する傾向を示した。

5. 今後の課題

本研究のモルタル配(調)合条件であるポルトランドセメントへの EC 置換は、C/W が低下するため圧縮強度は当然ながら低下する。しかしながら、EC という粉体をセメントに見立て、各種の実験を行ったことで、EC が化学混和剤の分散性能およびモルタルの強度性状に与える影響を定量的に評価できた。今後、CCU 材料である EC を多量に使用し、CO₂をコンクリート中に固定化するには、吸着速度の速い高分散性の分散剤および低粘性を可能とする化合物の開発が必要であると考えている。

謝辞：本成果の一部は、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プロジェクトで得られた成果である。

参考文献

- 1) 八木利之ほか：エコタンカル CO₂を原料とした環境にやさしい軽質炭酸カルシウム, 土木施工, Vol.62, No.11, pp.87-90, 2021.11.
- 2) 坂井吾郎ほか：CCU 材料の炭酸カルシウム微粉末を用いたコンクリートの CO₂固定量, 土木学会全国大会第 77 回年次学術講演会, V-519, 2022
- 3) 中口歩香ほか：少量混合成分を増量したセメントの品質評価, Cement Science and Concrete Technology, Vol.72, No.1, pp.389-395, 2018
- 4) 盛岡実：石灰石微粉末, 産業副産物のコンクリート用混和材としての現状 (国内外の用途および使用量), コンクリート工学, pp.405-408, Vol.52, No.5, 2014.5.