

論文 廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを添加したコンクリートの基本的品質

梅津 真見子*1・宮原 茂禎*2・畑 明仁*3・小西 正芳*4

要旨: 著者らは CCU 材料である合成炭酸カルシウムを添加したコンクリートの技術開発を進めている。本研究では、廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを、普通ポルトランドセメントに対して内割で 5～25%置換したコンクリートを製造し、置換率の違いがコンクリートの基本的な品質（フレッシュ性状・物性・耐久性）に与える影響を検討した。この結果、合成炭酸カルシウムを 25%まで置換した配合において、フレッシュ性状と強度を従来の普通コンクリート同様に調整することができた。また、凍結融解・中性化・塩分浸透抵抗性も同一強度の普通コンクリートと同等であることを確認した。

キーワード: コンクリート, 合成炭酸カルシウム, 物性, 耐久性, 廃石膏ボード, CCU 材料

1. はじめに

近年、カーボンニュートラルの観点から、排ガスなどの CO₂ を廃棄物や副産物、および天然の岩石を起源とした Mg や Ca と反応させ、炭酸塩として鉱物化した CCU (Carbon capture and utilization) 材料が注目されている¹⁾。セメント・コンクリート分野では、CCU 材料である合成炭酸カルシウムをコンクリート材料として利用することで、CO₂ をコンクリート中に長期に安定して固定化する CCUS (Carbon capture, utilization and storage) への適用が期待されている²⁾。

一般的に、セメント・コンクリート材料としての炭酸カルシウムは、天然の石灰石を粉砕した石灰石微粉末が用いられており、JIS R 5210「ポルトランドセメント」の少量混合成分、JCI-SLP「コンクリート用石灰石微粉末品質規格(案)」³⁾、JIS A 5041「コンクリート用砕石粉」の規格値により品質が管理されている。石灰石微粉末は、セメントの少量混合成分(置換率 5%以下)や高流動コンクリートの混和材として、さらに欧州では石灰石フィラーセメント(EN-197:置換率 5～35%)として広く使用されており、流動性や材料分離抵抗性の改善、ブリーディングや水和熱の抑制効果などをもたらす^{3,4)}。一方、CCU 材料である合成炭酸カルシウムは開発途上にあり、その品質やコンクリートの品質に与える影響を検討した例は少なく、コンクリート材料として活用するためにはデータの蓄積が必要である。

筆者らは、廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを添加したコンクリートについて、室内での品質確認試験⁵⁾と現場への適用^{6,7)}を進めている。本稿では、この合成炭酸カルシウムを普通ポルトランドセメント

(OPC) に対して内割りで 5～25%置換したコンクリートについて、フレッシュ性状・物性・耐久性などの基本的な品質を調査し、従来の普通コンクリートと比較した結果を報告する。

2. 研究手順

本研究の第一の目的は、強度を同等とした配合で合成炭酸カルシウムの置換率が異なるコンクリートを製造し、耐久性などの品質を普通コンクリートと比較して評価することである。そのためはじめに、配合選定試験として水粉体比(以降、W/P)を変化させて合成炭酸カルシウムの置換率が異なるコンクリートを製造し、フレッシュ性状の確認と圧縮強度試験を行った。次に、得られた材齢 28 日の圧縮強度とセメント水比(以降、C/W)との関係から、圧縮強度が 45N/mm²になるよう水セメント比(以降、W/C)を決定した。この W/C を用いて配合を選定し、材齢 28 日での強度が同等で合成炭酸カルシウムの置換率が異なるコンクリートを作製し、物性試験として圧縮強度、ヤング率、ポアソン比を、耐久性試験として凍結融解、中性化、塩分浸透に対する抵抗性を評価した。

3. 配合選定試験

3.1 使用材料

表-1 に使用材料を、表-2 に合成炭酸カルシウムの品質を示す。合成炭酸カルシウムは、廃石膏ボード(CaSO₄・2H₂O)を原料とし、水中で Na₂CO₃ と混合させて CaCO₃ に転化したものである。表中の試験値は、JIS R 5210 の少量混合成分のほか、JCI-SLP、JIS A 5041 の該当項目の規格値を満足している。合成炭酸カルシウムは液

*1 大成建設(株)技術センター 社会基盤技術研究部 材工研究室 副主任研究員 博士(理学)(正会員)

*2 大成建設(株)技術センター 社会基盤技術研究部 材工研究室 主任研究員 博士(工学)(正会員)

*3 大成建設(株)技術センター 社会基盤技術研究部 材工研究室長 博士(工学)(正会員)

*4 住友大阪セメント(株)セメント・コンクリート研究所 シニア・フェロー 修士(工学)

表-1 使用材料

名称・規格	記号	仕様・物性など
水	W	上水道水
普通ポルトランドセメント JIS R 5210	OPC	密度 3.16g/cm ³ , 比表面積 3330cm ² /g, 少量混合成分として石灰石微粉末を 5%以下含む
合成炭酸カルシウム	CC	表-2 に記載
細骨材 JIS A 5308	S	大井川水系陸砂, 表乾密度 2.58g/cm ³ , 吸水率 2.14%
粗骨材 JIS A 5005	G	青梅産混合砕石 2005, 表乾密度 2.66g/cm ³ , 吸水率 0.67%
化学混和剤 JIS A 6204	Ad1	AE 減水剤, 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
	Ad2	AE 剤, 変性ロジン酸化合物系陰イ オン界面活性剤
	Ad3	AE 剤, 高アルキルカルボン酸系陰 イオン界面活性剤
	Ad4	消泡剤

表-2 合成炭酸カルシウムの品質

項目	試験方法	規格値	試験値
ブレーン比表面積 (cm ² /g)	JIS R 5210	—	8,690
CaCO ₃ 純度 (%)		90 以上	93.9
酸化アルミニウム (%)		1.0 以下	0.40
湿分 (%)	JIS A 5041	1.0 以下	0.38
密度 (g/cm ³)		2.5 以上	2.60
フロー値比		90 以上	101
活性度指数 (%)		60 以上	72
150μm ふるい残分 (%)		5 以下	0
メチレンブルー吸着量 (mg/g)	JCAS-61	1.0 以下	0.53

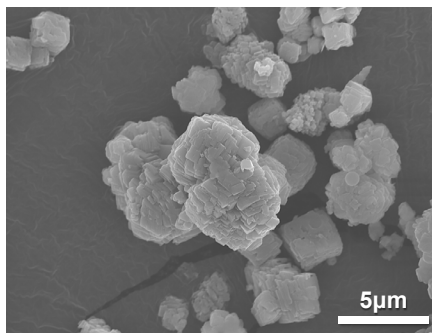


写真-1 合成炭酸カルシウムの SEM 写真

相中で析出するため、ブレーン比表面積が 8,690 cm²/g と大きいこと、粒子形状がブロック状で粒子径が揃っていることを特徴とする(写真-1)。粉末 X 線回折法(XRD)では、結晶相としてカルサイトのみが同定された。

3.2 試験方法

配合選定試験では、合成炭酸カルシウムを OPC に対して内割で 0, 5, 10, 25%置換し、それぞれ単位水量を

表-3 コンクリートの配合

CC/P (%)	W/P	W/C	単位量(kg/m ³)					
			W	粉体:P		骨材		Ad1 (P×%)
				OPC	CC	S	G	
0	0.40	0.40	165	413	0	766	965	1.0
	0.50	0.50	165	330	0	831	967	1.0
	0.60	0.60	165	275	0	889	954	1.0
5	0.40	0.42	165	392	20.6	764	963	1.0
	0.50	0.53	165	314	16.5	830	965	1.0
	0.60	0.63	165	261	13.8	888	953	1.0
10	0.40	0.44	165	371	41.3	763	961	1.2
	0.50	0.56	165	297	33.0	829	964	1.0
	0.60	0.67	165	248	27.5	887	951	1.1
25	0.40	0.53	165	309	103.1	758	955	1.4
	0.50	0.67	165	248	82.5	825	959	1.4
	0.60	0.80	165	206	68.8	883	948	1.4

165kg/m³, W/P を 0.4, 0.5, 0.6 に変化させた配合でコンクリートを製造した(表-3)。合成炭酸カルシウムは非結合性の混和材として用いた。使用した OPC には予め少量混合成分として石灰石微粉末が 5%以下含まれており、これを踏まえて置換率 0 と 5%は OPC の少量混合成分相当、10 と 25%は石灰石ファイラーセメント相当の置換率とした。

コンクリートは強制二軸式ミキサーを用いて混練した。フレッシュ性状の目標値は、スランプが 12±2.5cm, 空気量が 4.5±1.5%とし、これを満足するように化学混和剤の添加量を適宜調整した。フレッシュ性状試験は、0, 30, 60 分後に実施し、凝結試験(JIS A 1147)も併せて行った。コンクリートはφ100×200mm の型枠に打設し、材齢 2 日で脱型したのち、所定の材齢まで 20℃で水中養生し、圧縮強度試験(JIS A 1108)を行った。

3.3 試験結果および考察

目標のスランプを得るために必要な AE 減水剤の添加量は、合成炭酸カルシウムの置換率 0 と 5%で粉体に対し 1.0%, 置換率 10%で 1.0~1.2%, 置換率 25%では 1.4%であった(表-3)。一般的に、石灰石微粉末を粉体に対し内割置換した配合のスランプ・流動性は置換率の増加に伴い大きくなると報告されている^{3,4)}。しかし、本研究の範囲では、合成炭酸カルシウムの置換率(炭カル単位量)の増加に伴いスランプ・流動性が低下し、AE 減水剤の添加量がやや増加した。これは石灰石微粉末と比較してブレーン比表面積が大きく、粒子径が揃った合成炭酸カルシウムを添加したことにより、拘束水や化学混和剤の吸着量が増加したためと考えられるが、粒子形状や不純物の影響も含めてより詳細な検討が必要である。

表-4 スランプと空気量の経時変化 (W/P 0.5)

CC/P (%)	スランプ (cm)			空気量 (%)		
	0分	30分	60分	0分	30分	60分
0	12.0	9.0	7.5	4.9	4.5	4.0
5	11.5	8.0	7.0	3.0	2.4	2.5
10	10.5	7.5	6.0	3.1	2.5	2.2
25	13.0	9.0	7.0	5.8	5.6	5.2

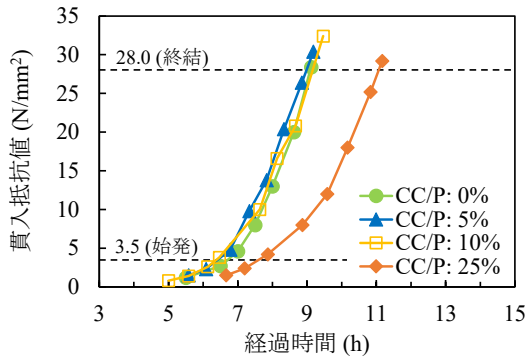


図-1 凝結時間 (W/P 0.5)

W/P が 0.5 の場合のスランプと空気量の経時変化を表-4 に示す。経時によるスランプロス、合成炭酸カルシウムの置換率 0~10%でほぼ同等、置換率 25%でやや増加する傾向を示した。空気量に関しては、経時 0 分では 3.0~5.8%とばらつきがあるものの、経時 60 分の低下量は 0.5~0.9%とほぼ同等であった。スランプと空気量は合成炭酸カルシウムの置換率によらず、混和剤量を調整することで従来の普通コンクリートと同様に制御可能であった。

W/P が 0.5 の場合の凝結試験の結果を図-1 に示す。凝結の始発は合成炭酸カルシウムの置換率 10%までは基準とした普通コンクリート (置換率 0%) とほぼ同等であり、置換率 25%で 1 時間程度遅れる傾向にあった。この凝結時間の遅れは、AE 減水剤の添加量の増加が影響したものと推定されるが、実施工において問題のない範囲と考えられる。

粉体水比 (以降、P/W) および C/W と材齢 28 日の圧縮強度の関係を図-2 と図-3 に示す。P/W で圧縮強度を整理すると、圧縮強度は合成炭酸カルシウムの置換率 0 と 5%でほぼ同等であり、置換率 10 と 25%では置換率の増加に伴い低下した。この強度低下は、合成炭酸カルシウムの置換率の増加に伴うセメント量の減少により、W/C が相対的に大きくなったためと考えられる。一方、C/W で圧縮強度を整理した場合には、合成炭酸カルシウムの置換率に関わらず、基準とした普通コンクリート (置換率 0%) とほぼ同一線上に分布する (図-3)。石灰石微粉末の場合では、微粉末効果によりセメントの初期水和水が促進されるため、置換に伴う強度低下がやや抑制されるとの

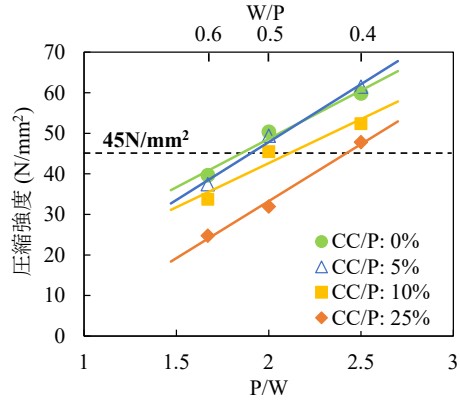


図-2 P/W と材齢 28 日の圧縮強度との関係

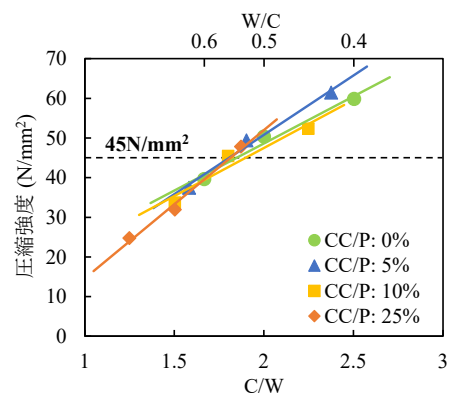


図-3 C/W と材齢 28 日の圧縮強度との関係

報告もある^{3,4)}。いずれにしても、本研究の範囲では、材齢 28 日の圧縮強度と C/W は線形関係にあり、従来の普通コンクリートと同様に C/W と圧縮強度の関係で配合を選定できる。

次章の品質評価試験に用いるコンクリートは、国土交通省が土木コンクリート構造物の品質確保のために定めた W/C の上限値である 0.55 を考慮して⁸⁾、材齢 28 日での圧縮強度が 45N/mm²となる配合とした (図-2 と図-3)。決定した W/C は、それぞれ置換率 0%が 0.54、置換率 5%が 0.55、置換率 10%が 0.53、置換率 25%が 0.55 である。

4. 同一強度における品質評価試験

4.1 フレッシュ性状試験

材齢 28 日で同一強度 (45N/mm²)となるよう W/C を調整した配合を表-5 に示す。使用材料と試験方法、およびフレッシュ性状の目標値は、配合選定試験と同様である。

スランプの目標値を満足するために必要な AE 減水剤の添加量は、合成炭酸カルシウムの置換率 0~10%で粉体に対し 1.0%、置換率 25%で 1.4%と増加した (表-5)。表-6 にスランプと空気量の経時変化を、写真-2 に経時 0 分でのスランプ試験の写真を示す。経時によるスラ

表-5 コンクリートの配合

CC/P (%)	W/P	W/C	単位量 (kg/m ³)						Ad1 (P×%)
			W	P		骨材			
				OPC	CC	S	G		
0	0.54	0.54	165	305	0	859	959	1.0	
5	0.53	0.55	165	298	16	836	972	1.0	
10	0.47	0.53	165	313	35	822	955	1.0	
25	0.41	0.55	165	299	100	763	962	1.4	

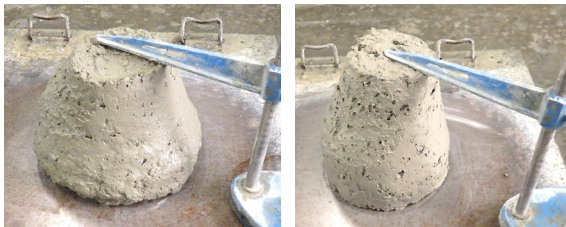
表-6 スランプと空気量の経時変化

CC/P (%)	スランプ (cm)			空気量 (%)		
	0分	30分	60分	0分	30分	60分
0	12.0	9.0	7.0	4.8	4.4	4.1
5	13.0	10.0	8.5	5.8	5.3	4.6
10	12.5	8.0	7.0	5.6	4.9	4.1
25	10.0	4.0	3.5	4.5	3.5	3.3



CC/P: 0% (スランプ 12.0cm)

CC/P: 5% (スランプ 13.0cm)



CC/P: 10% (スランプ 12.5cm)

CC/P: 25% (スランプ 10.0cm)

写真-2 経時 0 分のスランプ試験

ンプロス、合成炭酸カルシウムの置換率 0~10%ではほぼ同等、置換率 25%ではやや増加した。一方、空気量の経時 60 分の低下量は 0.7~1.5%とすべての置換率でほぼ同等となった。

コンクリートは試験方法に応じてφ100×200mmもしくは100×100×400mmの型枠に打設し、材齢 2 日で脱型した後、所定の材齢まで 20℃で水中養生を行った。

4.2 物性試験

材齢 7, 14, 28, 56, 91 日の供試体において、圧縮強度とヤング係数 (JIS A 1149)、およびポアソン比 (JIS A 1113) を測定した。圧縮強度の経時変化を図-4 に示す。材齢 28 日の圧縮強度はすべての配合で 45N/mm² 相当であり、材齢 28 日で強度一定のコンクリートを製造する

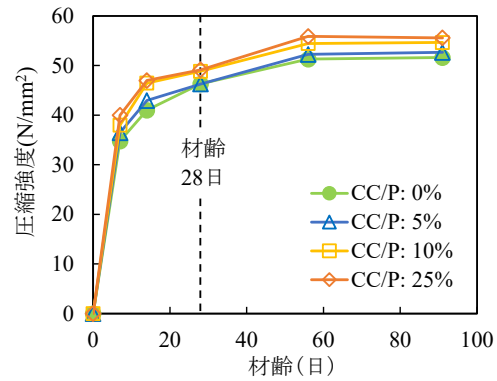


図-4 圧縮強度の経時変化

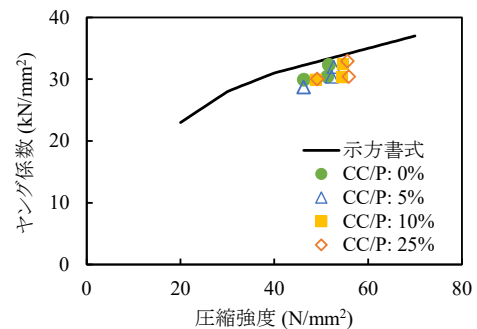


図-5 圧縮強度とヤング係数の関係

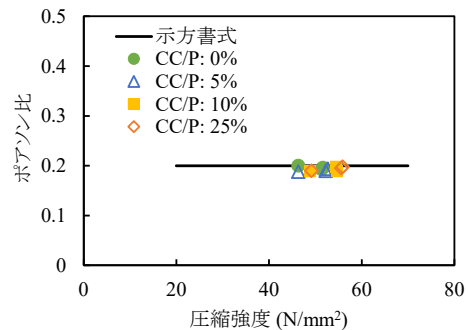


図-6 圧縮強度とポアソン比の関係

ことができた。強度はすべての配合で材齢 56 日まで増加し、これ以降ではゆるやかになった。

圧縮強度とヤング係数およびポアソン比との関係を図-5 と図-6 に示す。ポアソン比はすべての配合で土木学会「2022 年版コンクリート標準示方書 [設計編]」⁹⁾ (以下、示方書) に示される関係式と同様の約 0.2 であった。一方、ヤング係数は示方書式よりやや低い値を示したが、基準とした合成炭酸カルシウムの置換率 0%と同等であることから骨材の影響と推察され、設計上は従来の普通コンクリートと同様に扱えるものと考えられる。

4.3 凍結融解試験

凍結融解試験は JIS A 1148 (A 法) に準拠した。材齢 28 日まで水中養生した 100×100×400mm 角柱供試体を、

-18~5°Cの範囲で所定の温度履歴を与えて実施した。

凍結融解試験における相対動弾性係数と質量変化率を図-7に示す。合成炭酸カルシウムの置換率0~10%では、相対動弾性係数が300サイクルまで95%を示し、高い耐凍害性を有していた。一方、合成炭酸カルシウムの置換率25%では、相対動弾性係数が210サイクル以降にやや低下するものの、300サイクル終了時点で91%の高い値を示していた。また、300サイクル終了時点での質量変化率はすべての配合で-1.8~-1.2%と小さい値を示し、供試体の表面損傷（スケーリング）は軽微であったことから、すべての配合において凍害環境で問題なく使用できると考えられる。

4.4 中性化試験

促進中性化試験はJIS A 1153に準拠した。材齢28日まで水中養生した100×100×400mm角柱供試体を、温度20°C、相対湿度60%で材齢56日まで養生した。材齢7~8週に供試体の打込み面、底面および両端面をアルミニウム箔テープで被覆した。その後、温度20°C、相対湿度60%、CO₂濃度5%の条件で中性化を促進し、所定の材齢で中性化深さを測定した。

中性化深さは、ややばらつきがあるものの基準とした普通コンクリートとほぼ同等であった（図-8）。また、既存のOPCを用いたコンクリートを対象とした材齢28日の圧縮強度と、促進中性化試験から求めた中性化速度係数との関係を示した図¹⁰⁾に、本研究のデータを加筆したものを図-9に示す。本研究の結果は、すべての配合で既存の試験データの分布範囲と一致しており、従来の普通コンクリートと同様に圧縮強度から中性化速度を推定できる可能性がある。

4.5 塩水浸漬試験

塩化物イオンの拡散係数試験は土木学会規準JSCE-G572-2018に準拠した。水中養生した材齢28日のφ100×200mm円柱供試体の両端を切除して長さを150mmにした後、柱面と底面をエポキシ樹脂で被覆した。樹脂の硬化後、水中に一日浸漬し、20°Cで濃度10%のNaCl溶液中に移動、182日後に浸漬面から5mm間隔で切断して全塩化物イオン濃度を測定した。

実験値をFickの拡散則に基づいて回帰し、図-10にあわせて示す。見掛けの拡散係数は合成炭酸カルシウムの置換率0%で2.97cm²/年、置換率5%で3.12cm²/年、置換率10%で2.45cm²/年、置換率25%で2.06cm²/年であった。既存の普通コンクリートを対象としたW/Cと塩化物イオン拡散係数との関係を示した図¹¹⁾に、本研究のデータを加筆したものを図-11に示す。本研究の結果はすべての配合で既存の試験データの分布範囲と一致しており、従来の普通コンクリート同様にW/Cから塩化物イオン拡散係数を設定できる可能性がある。また、示方書⁹⁾に

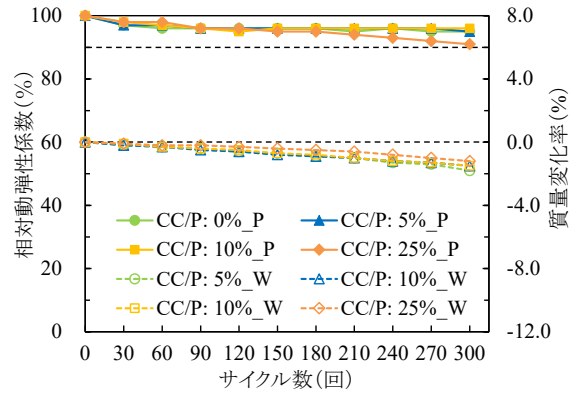


図-7 相対動弾性係数 (P) と質量変化率 (W)

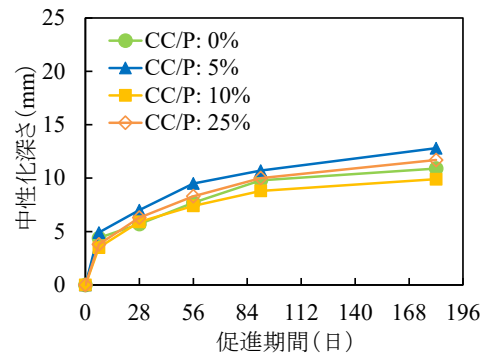


図-8 中性化深さ

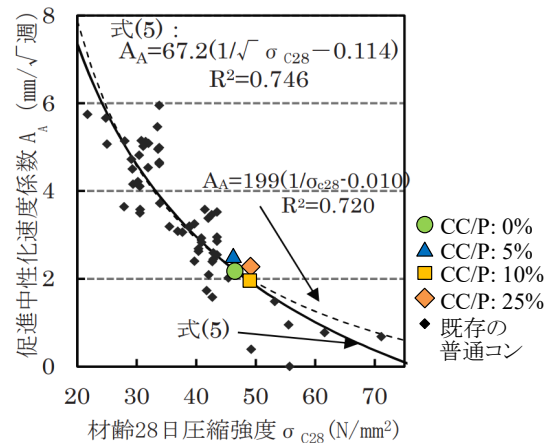


図-9 圧縮強度と促進中性化速度係数との関係

(文献10に加筆)

に基づき、設計耐久年数100年とした時の塩化物イオン拡散係数の予測値(D_p)を、(1)W/Cにより計算する方法と、(2)浸漬法に基づく見掛けの拡散係数より計算する方法から求め、それらの比と合成炭酸カルシウムの置換率との関係を図-12に示す。塩化物イオン拡散係数の予測値の比((2)/(1))は合成炭酸カルシウムの置換率の増加に伴い低下している。したがって、同一強度のコンクリートで比較した場合、合成炭酸カルシウムの置換率の増

加は塩化物イオンの浸透抵抗性を高める効果をもたらす可能性がある。これはブレン比表面積が大きい合成炭酸カルシウムを添加したことにより、フィラー効果から塩化物イオンの移動経路が増加した影響と考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。

5. まとめ

本稿では、廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを OPC に対し内割で 5~25% 置換したコンクリートのフレッシュ性状・物性・耐久性について、従来の普通コンクリートと比較して評価した。

この結果、石灰石微粉末の品質規格を満足した良質な合成炭酸カルシウムを使用した場合には、少量混合成分および石灰石フィラーセメント相当の置換率において、フレッシュ性状と強度を従来の普通コンクリート同様に調整することができた。また、凍結融解・中性化・塩分浸透抵抗性も同一強度の普通コンクリートと同等であり、普通コンクリートと同じ耐久性の照査方法を使用できると考えられる。本研究では今後、収縮やアルカリシリカ反応性などについても検討予定である。一方、品質の異なる合成炭酸カルシウムを使用する場合には、その品質の違いがコンクリートの品質に与える影響を確認する必要がある。本研究の結果が、CCU 材料である合成炭酸カルシウムを使用したコンクリートの早期な実用化や規格化に貢献できれば幸いである。

この成果は、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 (JPNP21023) の結果得られたものであり、関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) Chiang, P. C. and Pan, S. Y.: Carbon dioxide mineralization and utilization, Springer, 2017
- 2) 野口貴文: 2050 年カーボンニュートラルに対するコンクリートの挑戦, JICE Report, pp. 38-53, 2023.1
- 3) 石灰石微粉末研究委員会: 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム, 日本コンクリート工学協会, 1998.5
- 4) 石灰石微粉末専門委員会: 石灰石微粉末専門委員会報告書, セメント協会, 2001.10
- 5) 梅津真見子ほか: リサイクル炭酸カルシウムを添加したコンクリートの基本性状, 第 78 回土木学会年次学術講演会, V-588, 2023
- 6) 荻野正貴ほか: リサイクル炭酸カルシウムを添加したコンクリートを用いた二次製品の製造 (その 1), 第 78 回土木学会年次学術講演会, V-589, 2023
- 7) 畑 明仁ほか: リサイクル炭酸カルシウムを添加したコンクリートを用いた二次製品の製造 (その 2), 第 78 回

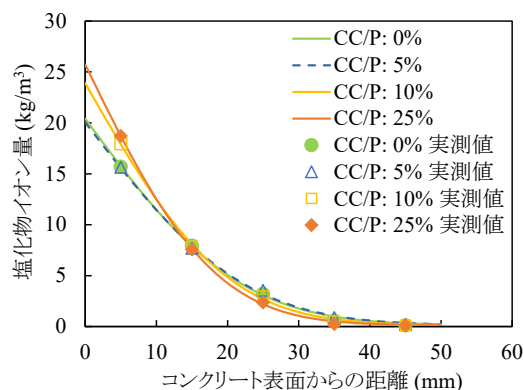


図-10 塩化物イオン含有量

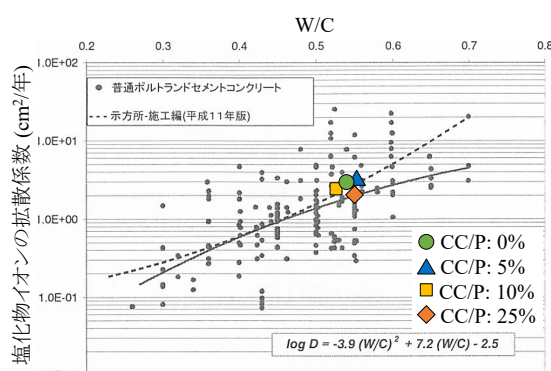


図-11 W/C と塩化物イオンの拡散係数との関係

(文献 11 に加筆)

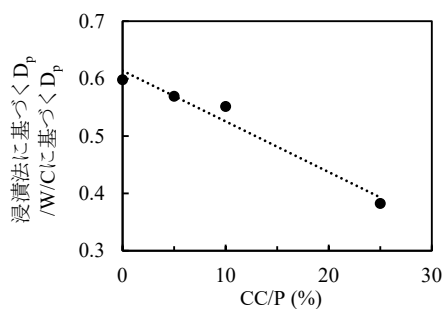


図-12 合成炭酸カルシウムの置換率 (CC/P) と塩化物イオン拡散係数の予測値 (D_p) の比との関係

土木学会年次学術講演会, V-590, 2023

- 8) 国官技第 61 号: 土木コンクリート構造物の品質確保について, 2001.3
- 9) 土木学会: コンクリート標準示方書設計編 (2022 年制定), pp. 170-173, 2022.3
- 10) 田沼毅彦, 杉山 央: 実建築物におけるコンクリートの中性化進行の分析およびその予測手法の提案, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 81, No. 720, pp. 167-177, 2016.2
- 11) 土木学会: 2002 年版 コンクリート標準示方書 改訂資料, コンクリートライブラリー108, pp. 84, 2002.3