

論文 炭酸カルシウムを多量に混和した高炉スラグ微粉末高含有コンクリートの基礎的性能

高木 雄介*1・土師 康一*2・菅沼 剛*3・廣田 武次*4

要旨：コンクリート製造時の CO₂ 排出量を削減させる目的より、セメントの 9 割を高炉スラグ微粉末で置換し、炭酸カルシウム 2 種類を 250kg/m³ 混和させたコンクリートでの基礎的な検討を行った。その結果、材齢 28 日の時点で 55N/mm² 前後の強度が発現することを確認した。他の硬化体性能も同様に、実構造物に適用できる性能を持っているコンクリートを製造することが可能であることを確認した。一方で、実現場での施工を想定する、スランプの経時保持性能に対しては、急激なスランプロスが発生するため、混和剤による保持性能の付与が必要である。

キーワード：炭酸カルシウム, CCU 材料, 高炉スラグ微粉末, 環境配慮型コンクリート

1. はじめに

近年、地球温暖化対策として二酸化炭素（以下、CO₂）排出量削減の取り組みが世界各国で進められている。日本は、エネルギー起源の CO₂ 排出量が年間 9.6 億トン（2022 年度）と世界でも上位に位置しており、産業部門はこの内の約 25%を排出している¹⁾。そこで建設分野では、主要な建設資材のコンクリートに用いるポルトランドセメントの CO₂ 排出原単位に着目し、産業副産物である高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどをセメント代替として積極的に用いたコンクリートが研究されている。

さらには、さまざまな分野での廃棄物由来のカルシウムを元に、排気ガスや大気中などの CO₂ を吸着させることで、安定的な軽質炭酸カルシウムを CCU 材料（Carbon Capture and Utilization）として利用することが検討されている²⁾³⁾。しかし、現状では CCU 材料としての規格が統一されておらず、材料の使用目的としても、エネルギーを加え加工することは好ましくないため、使用するカルシウム源や製造方法によって諸性能が変化する可能性がある。

本研究では、このような炭酸カルシウムが将来的に安定供給されるとし、CCU 材料を模擬した炭酸カルシウム（以下、Ca1 と記載）と、CCU 材料である炭酸カルシウム（以下、Ca2 と記載）の 2 種類を使用した。これらをコンクリートに混和させ、高炉スラグ微粉末でセメントの大部分を置換した際の諸性能について検討を行った。

は早強ポルトランドセメントおよびせつこうが添加された高炉スラグ微粉末 4000（以下、BFS と記載）を用い、SO₃ 換算で 2.0%として使用した。また、比較用の基準配合に関しては、普通ポルトランドセメントを使用した。

使用した炭酸カルシウムは 2 種類とし、図-1 および表-2 に炭酸カルシウムの外観および諸性能を示す。Ca1

表-1 使用材料

記号	使用材料	物性値	CO ₂ 原単位 (kg-CO ₂ /t)
W	水	上水道水	0.239 ⁴⁾
HC	早強ポルトランドセメント	密度 3.14g/cm ³	755.5 ⁵⁾
C	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm ³	755.5 ⁵⁾
BFS	高炉スラグ微粉末 4000 (せつこう有)	密度 2.89g/cm ³	26.5 ⁶⁾
Ca1	軽質炭酸カルシウム	CaCO ₃ 純度 97% 密度 2.66g/cm ³	-427
Ca2	廃棄物由来炭酸カルシウム	CaCO ₃ 純度 75% 密度 2.52g/cm ³	-248
S	陸砂 (大井川産)	表乾密度 2.58 g/cm ³ 吸水率 2.14 %	3.7 ⁶⁾
G	碎石 2005 (青梅産)	表乾密度 2.66 g/cm ³ 吸水率 0.67 %	2.9 ⁶⁾



図-1 炭酸カルシウム外観（左：Ca1，右：Ca2）

2. 試験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を示す。結合材として、セメントに

*1 西松建設（株） 技術研究所 博士（工学）（正会員）
 *2 戸田建設（株） 土木技術部 技術 5 課 課長 工修（正会員）
 *3 アサヒ飲料（株） 未来創造本部 CSV 戦略部（非会員）
 *4 （株）E プラス 代表取締役（非会員）

表-2 炭酸カルシウム諸性能

	単位	Ca1	Ca2
密度	g/cm ³	2.66	2.52
BET 比表面積	m ² /g	19.65	4.63
平均粒径	μm	約 10	約 30
強熱減量 (ig.loss)	%	44.3	36.6
二酸化けい素 (SiO ₂)	%	0	6.04
酸化鉄(III) (Fe ₂ O ₃)	%	0.03	0.74
酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	%	0.03	3.18
酸化カルシウム (CaO)	%	54.6	48.9
酸化マグネシウム (MgO)	%	0.43	0.54

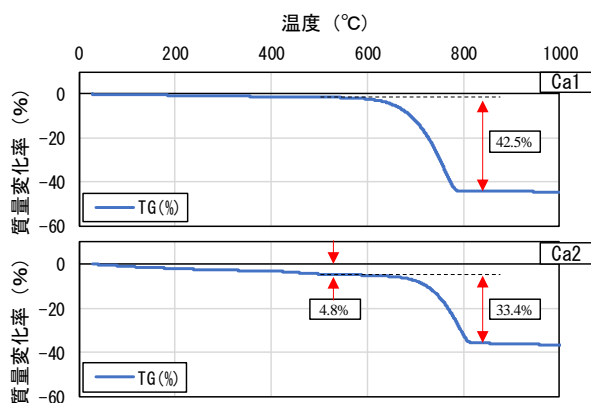


図-2 炭酸カルシウムの熱重量分析結果

として市販されている高純度の炭酸カルシウムを、CCU 材料を模擬した材料として使用した。また、比較を行う CCU 材料として、鉱業副産物由来のカルシウム源より、CO₂ と反応させ、生成した炭酸カルシウムとして Ca2 を使用した。

図-2 に各炭酸カルシウムの熱重量分析結果を示す。一般的に 450°C 付近の質量減少が水酸化カルシウムの分解を示し、700°C 付近の減少量が炭酸カルシウムの分解を示すとされている。炭酸カルシウムと推定される質量減少として、Ca1 では 42.5%、Ca2 では 33.4% と計測され、それぞれの炭酸化カルシウムの純度として、97% および 75% と推定された。また、Ca1 は市販されている製品のため、未反応である水酸化カルシウムはほとんど確認されないが、Ca2 では 5% 程度の質量減少が見られることから、未反応の水酸化カルシウムが少量残っているものと推察される。これらより、炭酸カルシウムに固定される CO₂ 量を推定し、Ca2 では材料品質を調整するエネルギーを差し引き、248 kg-CO₂/t とした。なお、市販品の炭酸カルシウムは参考値とし、純度が 97% なことから、固定量は 427 kg-CO₂/t とし、製造時のエネルギーを無視し、

表-3 配合表

配合	粉体量 P (kg/m ³)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)						
			W	B			S		G
				HC	NC	BFS	Ca	S	
基準配合	340	50	170	-	340	-	-	857	918
BFS70	458	36	165	137	-	321	-	704	963
Ca1-250	625	28	175	37	-	338	250	548	918
Ca2-250	625	28	175	37	-	338	250	515	935
Ca-0	375	47	175	37	-	338	0	772	935

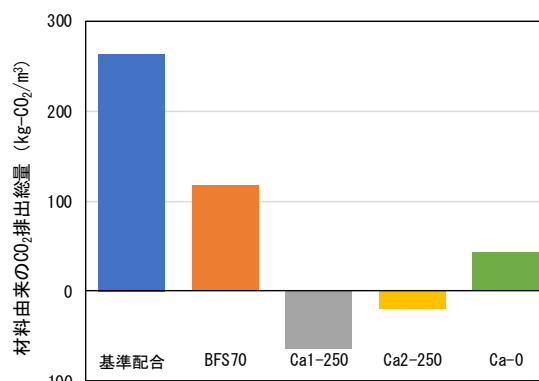


図-3 各配合の CO₂ 排出量

表-4 試験項目

分類	試験項目	試験方法
フレッシュ 性状	スランブ	JIS A 1101
	スランブフロー	JIS A 1150
	空気量 (圧力法)	JIS A 1128
硬化体 品質	圧縮強度試験	JIS A 1108
	静弾性係数	JIS A 1149
	長さ変化率試験	JIS A 1129-3
	促進中性化試験	JIS A 1153

試算を行った。

2.2 配合

試験を行った配合は 5 ケースとし、表-3 に配合を示す。基準となる配合として、材齢 28 日での圧縮強度が炭酸カルシウムを混和させた配合の平均値に近い配合を選定した。炭酸カルシウムを混和した配合はそれぞれの炭酸カルシウムを 1m³ あたり 250kg 混和させた。BFS の置換率を、結合材の 70% および 90% とし、70% の配合 (以下、BFS70 と記載) は、材齢 28 日の強度を基準配合と同程度の配合とした。90% の配合 (以下、Ca-0 と記載) は炭酸カルシウムの混和の有無による影響を検討するため、結合材の総量は炭酸カルシウムを混和した配合 (以下、Ca 配合と記載) と同量とした。また、CO₂ 排出量の算定に関しては明確な算出方法が定まっていないが、参考値として材料由来の CO₂ 排出量を積み上げて計算し、コンクリート 1m³ あたりの CO₂ 排出量を試算すると図-3 のように排出量がマイナスとなる想定である。使用した各材料の CO₂ 原単位は表-1 に記載した数値⁴⁾⁵⁾⁶⁾を用いた。

2.3 試験方法

本研究での試験項目および試験方法は表-4 に示した項目および試験方法を準拠した。圧縮強度試験に関しては、φ100×200mmの円柱供試体とし、作製後3日まで封緘養生を行い、以降は20℃での水中養生を行った。圧縮試験はJIS A 1108 に準拠して行い、材齢3, 7, 28日で行った。また、静弾性係数はJIS A 1149 に準拠して行い、コンプレッソメータにて計測を行った。長さ変化および質量変化率試験に関しては、100×100×400mmの供試体を用い、JIS A 1129-3 に準拠し、ダイヤルゲージを用いて行った。20℃・60% R.H.の恒温恒湿室に静置し、長さ変化および質量変化率を測定した。なお、基長は材齢7日とし、乾燥期間6ヶ月までの長さ変化率および質量変化率を求めた。中性化促進試験に関しては、100×100×400mmの供試体を用い、材齢4週まで温度20℃の水中養生を行い、その後、20℃・60% R.H.の恒温恒湿室に材齢8週まで静置して試験を行った。なお、中性化を促進させるための二酸化炭素濃度は5%とした。

3. 試験結果

3.1 フレッシュ性状

表-5 に各配合の供試体作製時の混和剤添加量およびフレッシュ性状の試験結果、表-6 にフレッシュ性状の経時変化試験時の混和剤添加量および初期値を示す。実現場での施工を考慮し、90分後の変化率で評価を行った。また、図-4 にはCa配合のフレッシュ性能の経時変化を示す。各配合はスランブフロー値を統一していないため、本研究では初期値からの変化率で記載した。

Ca配合において、通常の高性能AE減水剤では混練が困難であったため、高粉体用の高性能減水剤を使用した。高性能減水剤を添加したCa1配合は、経時30分を超えた辺りから急速にスランブロスが発生し、90分後には初期から47%ほどスランブフローが低下した。そのため、経時保持性能を向上させた、試作品の高性能AE減水剤を、粉体量に対して2.4%添加し、再度練り混ぜを行ったところ、図中の実線の通りとなった。Ca2では、表-5の通り、試作品の高性能AE減水剤を添加した。

表-6より、混和剤の添加量は、Ca1と比較してCa2の方が下がる傾向にある。これは、表-2に記載してある通り、Caの粉体そのものの比表面積や粒径が異なることが要因として考えられ、同一の流動性を得るための添加量は、比表面積の小さいCa2の方が減少する²⁾⁷⁾。

図-4のCa1は、同様にスランブロスが発生するものの、後伸びをさせることによって90分後の変化率を10%増加に抑えた。一方で、経時保持性能を高めた混和剤を用いても、Ca2では90分後にはスランブフローが36%程度低下していることが分かる。これは、同剤をCa1に

表-5 混和剤添加量および性状

配合	粉体量 P (kg/m ³)	混和剤 (P×%)	スランブ ^o (cm)	スランブ ^o フロー (mm)	Air (%)
基準配合	340	1.10 ^{※1}	21.0	367	5.0
BFS70	458	0.80 ^{※1}	21.5	422	4.6
Ca1-250	625	2.00 ^{※2}	21.5	350	3.7
Ca2-250	625	1.30 ^{※3}	—	738	2.9
Ca-0	375	0.35 ^{※3}	18.0	298	4.7

※1：高性能AE減水剤（ポリカルボン酸エーテル系化合物）

※2：高性能減水剤（ポリカルボン酸エーテル系化合物）

※3：試作品高性能AE減水剤（ポリカルボン酸系化合物）

表-6 経時変化試験時の混和剤添加量

配合	使用混和剤 (表-5参照)	混和剤添加量 (P×%)	スランブ ^o フロー (mm)	Air (%)
Ca1-250	混和剤※2	2.20	598	3.7
	混和剤※3	2.40	427	4.4
Ca2-250	混和剤※3	1.30	738	2.9

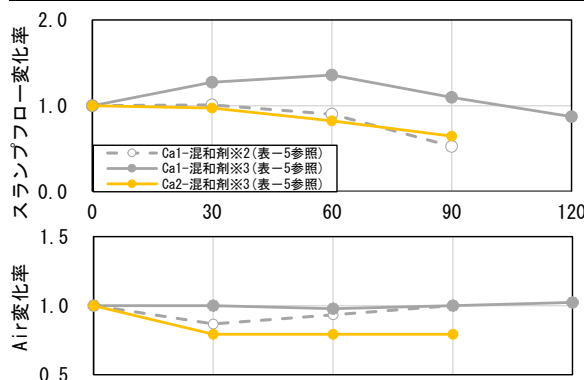


図-4 Ca配合のフレッシュ性状の経時変化

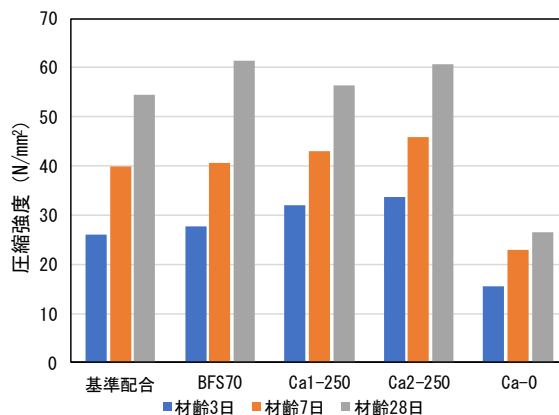


図-5 圧縮強度試験結果

添加した際よりも、添加量が粉体量に対して1%程度下がったことによって、混和剤自体の経時保持成分の絶対量が減少したことが一つの要因として考えられる。

これらのように、炭酸カルシウムおよび高炉スラグ微粉末を多量に混和させた際の、長時間のフレッシュ性能の保持に関しては、混和剤による保持性能の付与が必要である。添加した炭酸カルシウムが、フレッシュ性能の保持に影響を及ぼしていることは考えられるが、Ca配合

表-7 圧縮強度および静弾性係数試験結果

	圧縮強度 (N/mm ²)			静弾性係数 (kN/mm ²)		
	σ_3	σ_7	σ_{28}	σ_3	σ_7	σ_{28}
基準配合	26.0	39.8	54.4	23.4	27.9	31.0
BFS70	27.6	40.5	61.4	22.7	25.2	31.0
Ca1-250	32.0	42.9	56.5	21.4	26.4	30.9
Ca2-250	33.7	45.8	60.6	27.2	30.1	32.5
Ca-0	15.4	23.0	26.6	20.7	24.5	27.6

はBFSで90%置換していることもあり、高炉スラグ微粉末も影響を及ぼしていることも考えられる。また、空気量経時変化に関しては、実際の空気量の0.6%以上の変化は確認されなかった。

3.2 圧縮強度試験・静弾性係数

図-5に圧縮強度試験結果、表-7および図-6静弾性係数と圧縮強度試験結果の関係性を示す。BFSで結合材の90%を置換し、炭酸カルシウムを混和しないCa-0の配合では、材齢28日での圧縮強度が25N/mm²程度となっている。一方で、Ca1およびCa2の炭酸カルシウムを混和した配合では、材齢初期から普通コンクリートと同様の強度発現性が見られ、材齢28日にはいずれの配合も圧縮強度が50N/mm²を超えた。これは、細骨材よりも粒子が細かい炭酸カルシウムで置換していることによって、より緻密な組織構造が形成されるフィラー効果も一つの要因として考えられるが、酸化アルミニウムに対して石灰石微粉末やBFSを併用することで水和反応を促進し、強度が増進することも報告されている⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。既報では、重質炭酸カルシウムである石灰石微粉末を添加しているが、同様の組成を有している軽質炭酸カルシウムにおいても、効果が得られているものと考えた。本研究では水和生成物の解析を行っていないが、既報のように、炭酸カルシウムがセメントの主要鉱物であるエーライトの初期水和反応を促進し、また、アルミネートと炭酸カルシウムが反応してカルシウムカーボアルミネート水和物を生成していると考えられる。また、本試験で使用した炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウムより、粒径が小さく、比表面積も大きいため、水和反応に及ぼす影響が高いと考える。

静弾性係数に関しては、コンクリート標準示方書¹¹⁾に記載されている数値を参考として併記したが、全配合を通して一般的な値よりも若干下回る結果となった。これらは、すべての配合に共通しているため、骨材の影響によるものと考え、少なくとも炭酸カルシウムを多量に混和させたことによる影響は少ないものと考えた。

3.3 長さ変化

図-7, 8, 9に各配合の長さ変化、質量減少量および材齢それぞれの関係性について示す。本論文では、材齢

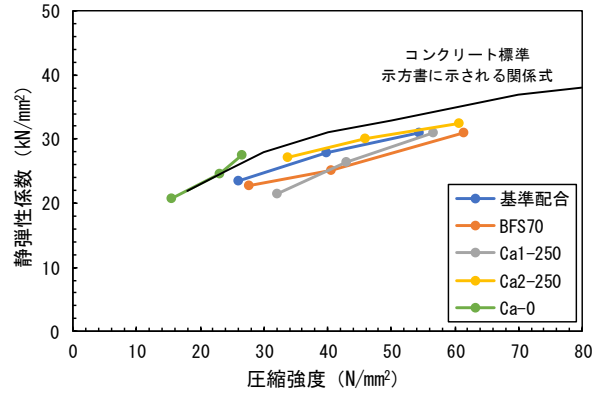


図-6 圧縮強度と静弾性係数の関係

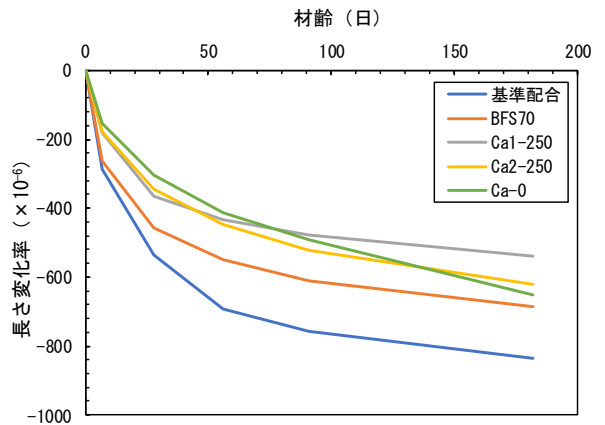


図-7 長さ変化率試験結果

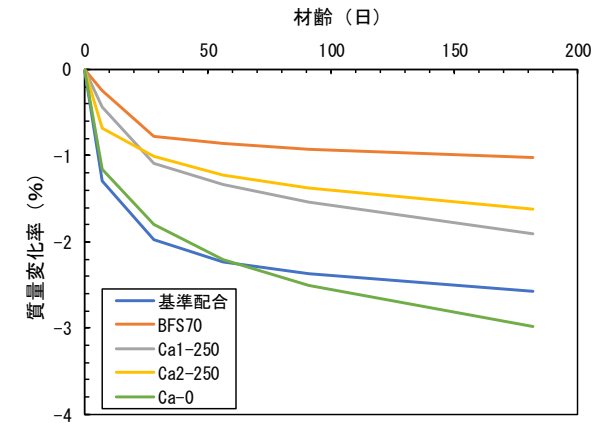


図-8 質量変化率試験結果

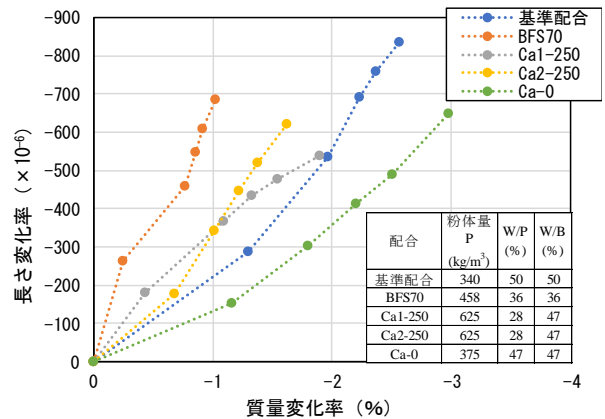
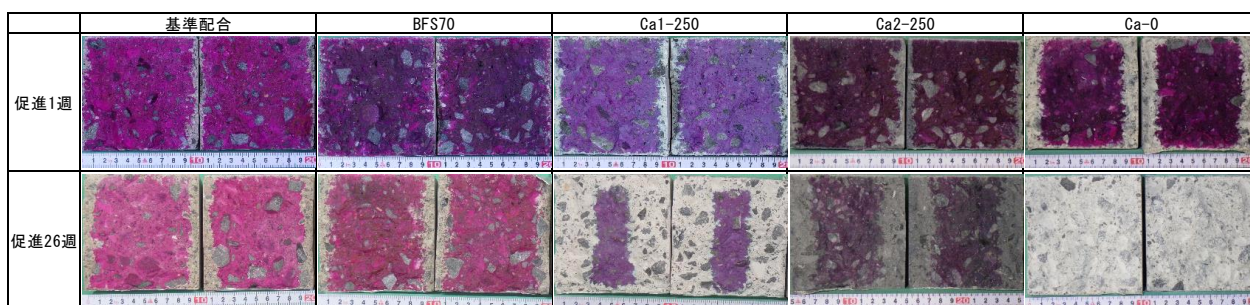


図-9 長さ変化率と質量変化率の関係

表-8 促進中性化試験結果 (Ca-0のみ促進13週で終了)



28 日での同程度の強度の配合として比較を行っているため、結合材総量や単位水量を配合間で統一をしていない。そのため、収縮や質量減少に影響する条件が異なる。

長さ変化試験に関しては、基準配合が最も収縮量が高い結果となった。これは、水結合材比が最も大きいことや、他の配合が BFS を添加していることによる影響と考えた。また、単位水量は Ca 配合が 175kg/m³ と最も高いが、どちらの Ca を使用した配合でも、6 ヶ月後の長さ変化率は 600×10⁻⁶ 程度となり、炭酸カルシウムを混和したことによる著しい変化は確認されなかった。

質量変化の試験結果では、一般的に水結合材比が低いほど質量変化は少ないと考えられ、BFS70 配合が最も質量変化が低い結果となった。一方で、Ca 配合においては、同程度の変化率であり、Ca の種類による差は小さいものと考えられる。

長さ変化と質量変化の関係より、水結合材比が低い配合は変化が小さい傾向にある。一方で炭酸カルシウムを混和しない Ca-0 配合は、Ca 配合と比較して、長さに同じ変化が生じた場合でも、Ca 配合より多くの質量が減少している。これは、細孔組織が緻密なコンクリートの方が、細孔から水分が逸散しにくく、細孔径が小さいほど、水分が逸散する際の張力が大きくなるため、両配合に大きな差が生じたものと考えられる。これらは、図-5 の圧縮試験結果からも、材齢 28 日で 30N/mm² 前後の強度の差が出ており、炭酸カルシウムを添加することによって、コンクリートが緻密になっていることを示している。

3.4 促進中性化試験

表-8 に促進中性化試験での促進 1 週目および 26 週目の試験断面写真を示し、図-10 に各促進材齢における中性化深さを示す。Ca-0 においては促進 13 週目の時点で、中性化深さが 50mm となったため試験を終了した。

基準配合および BFS70 配合では中性化深さが同程度となった。セメントを BFS で置換しているため、相対的に水酸化カルシウム量が少なくなり、中性化速度は BFS70 配合の方が大きくなると考えられるが、材齢 28 日での強度が 7N/mm² 程度の差があることから、コンクリートの緻密性による差であると考えた。

一方で炭酸カルシウムを混和させた配合は、これらの

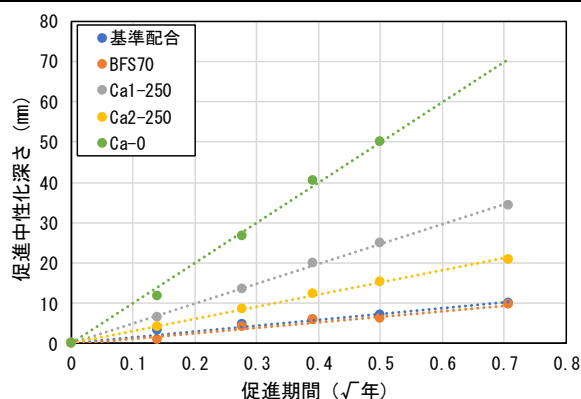


図-10 促進中性化試験結果

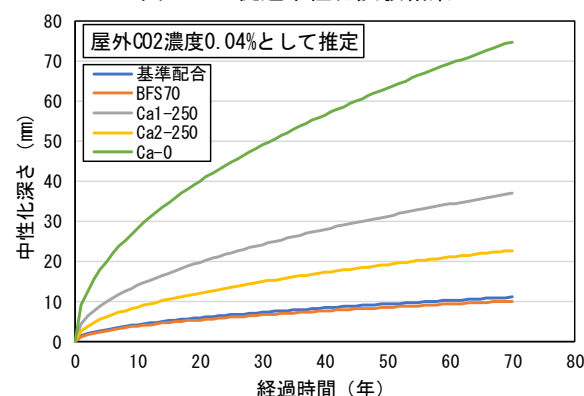


図-11 屋外環境を想定した中性化深さの試算結果

同強度に近い配合と比較すると中性化速度は高い傾向にある。これは炭酸カルシウムを混和させたことによる影響よりも、BFS で 90%置換しているため、相対的に水酸化カルシウムが減っているのがひとつの原因であると言える。一方で同じ結合材量である Ca-0 と Ca 配合を比較すると、3.2 節で述べたように、Ca1 および Ca2 配合は、強度の増進によって促進中性化深さは著しく低下している。これらより、同じ結合材量の配合と比較すると、炭酸カルシウムを多量に添加することにより、強度が増進し、結果的に中性化に対する抵抗性が向上する。

また、Ca1 と Ca2 では中性化速度に差が確認された。これは、図-2 に示した Ca2 の熱分析結果からも計測されたように、カルシウムの未反応分、つまりは CO₂ と反応する前の水酸化カルシウムの状態が、Ca2 に少量含まれていることが原因の一つとして考えられる。

また、実環境下での中性化深さを検討するため、魚本

らの研究¹²⁾より、中性化促進試験における中性化速度係数から実環境下での中性化速度係数を(1)式および(2)式により換算した。なお屋外の二酸化炭素濃度を 400ppm (0.04%) とした。

$$K_c^* = (2.804 - 0.847 \log C) \sqrt{C} \quad (1)$$

$$A_t = A_a \cdot \frac{K_c^*}{K_{0.04}^*} \cdot \sqrt{\frac{7}{365}} \quad (= 0.859 \cdot A_a) \quad (2)$$

ここで、

K_c^* : CO₂ 濃度 C のときの係数

C : CO₂ 濃度 (%)

A_t : 換算後の中性化速度係数 (mm/year^{0.5})

A_a : 促進試験による中性化速度係数 (mm/week^{0.5})

上記式より算出した速度係数を用いて、実環境下での 70 年までの中性化深さの計算値を図-11 に示す。炭酸カルシウムを多量に混和させた配合においては、例として耐用年数 50 年を考えると、Ca1 配合では 32mm に腐食開始の判断基準¹³⁾である 10mm を加えた、42mm 以上のかぶりを設けることによって実構造物への施工は可能であると考えられる。

4. まとめ

本研究は、市販されている炭酸カルシウムおよび廃棄物由来の炭酸カルシウムをそれぞれコンクリートに多量に混和させ、さらに高炉スラグ微粉末でセメントの大部分を置換した際のコンクリートの諸性能について検討を行った。その結果以下の知見を得られた。

- (1) 炭酸カルシウムや BFS を多量に混和していることもあり、フレッシュコンクリートの経時保持性能の確保には、混和剤の検討が必要である。
- (2) 炭酸カルシウムを 250kg/m³ 混和させた配合において、材齢 28 日の時点で 55N/mm² 前後の強度が発現することを確認し、混和しない配合と比較して、30N/mm² の差が生じた。
- (3) 静弾性係数に関して、他の配合と比較しても、圧縮強度と一般的な関係性を示し、炭酸カルシウムを混和させたことによる影響は確認されなかった。
- (4) 炭酸カルシウムを添加することによって、混和しない配合と比較して、コンクリートがより緻密となり、乾燥収縮を低減することができる。
- (5) 炭酸カルシウムを多量に添加することにより、添加しない同じ結合材量の配合と比較すると、強度が増進し、結果的に中性化に対する抵抗性が向上する。
- (6) 実環境下での中性化深さを推定すると、炭酸カルシウムを多量に混和させた配合において、実構造物へ

の施工は可能な範囲であると考えられる。

- (7) 高純度の Ca1 と、CCU 材料である Ca2 を比較したところ、材料の物性や含有成分にも差が存在する。一方で、圧縮強度や乾燥収縮に顕著な差は見られないが、中性化速度に関しては明確な差が見られた。

謝辞：本試験の実施にあたり、山宗化学株式会社には多大なご協力を頂いた。ここに記し、心より謝意を申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省：2022 年度の温室効果ガス排出・吸収量，<https://www.env.go.jp/content/000215754.pdf>，（参照 2025-01-09）
- 2) 佐々木猛，八木利之：エコタンカル CO₂ を原料とした環境にやさしい形質炭酸カルシウム，土木施工，Vol.62，No.11，pp.87-90，2021
- 3) 古川雄太ほか：軽質炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムが高炉スラグ微粉末を高含有したコンクリートに及ぼす影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.46，No.1，pp.1375-1380，2024
- 4) 東京都水道局：水道事業ガイドライン業務指標算出結果の一覧（令和 3 年度～令和 5 年度），https://www.waterworks.metro.tokyo.lg.jp/documents/d/waterworks/guideline_result05，（参照 2025-01-09）
- 5) セメント協会：セメントの LCI データの概要，2024.4
- 6) 土木学会：コンクリート構造物の環境性能照査指針（試案），コンクリートライブラリー125，2005
- 7) 太田晃，魚本健人：微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討，コンクリート工学年次論文集，第 10 巻第 2 号，1999.5
- 8) 一般社団法人セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告書，pp.7，2001.10
- 9) 久我龍一郎ほか：Al₂O₃ 含有量が異なるセメントの強度改善に及ぼす高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末の影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，部門 V，pp.903-904，2009
- 10) 井元晴丈ほか：混合セメントの水和反応解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.41-46，2003
- 11) 土木学会：コンクリート標準示方書〔設計編〕，pp.45，2022
- 12) 魚本健人，高田良章：コンクリートの中性化速度に及ぼす影響，土木学会論文集，No.451，V-17，pp.119-128，1992.8
- 13) 土木学会：コンクリート標準示方書〔維持管理編〕，pp.111-112，2022