論文　軽質炭酸カルシウムの BET 比表面積が化学混和剤の分散・吸着性能に及ぼす影響

三森　耀介[*1]・小泉　信一[*2]・山宮　浩信[*3]・境　美緒[*4]

要旨：本論文では，BET 比表面積の異なる軽質炭酸カルシウムが化学混和剤の分散・吸着特性に及ぼす影響に関して検討を行った。まず軽質炭酸カルシウムの SEM 観察結果，粒度分布試験結果より，軽質炭酸カルシウムの BET 比表面積は，粒径の大きさに比べて粒子の表面形状の影響が支配的であることを確認した。またセメントペースト試験より，軽質炭酸カルシウムの BET 比表面積が大きい場合は，所定の分散性を付与させる際の化学混和剤の使用量・吸着量も比例的に増加することを確認した。加えて，所定の分散性を付与する際の単位 BET 比表面積あたりの吸着量は，セメントよりも軽質炭酸カルシウムの方が少ない傾向であった。
キーワード：CCU，軽質炭酸カルシウム，化学混和剤，BET 比表面積，粒度分布

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラル社会実現に向け，建設分野においても様々な取り組みが行われている。中でもコンクリートは，製造段階で石灰石の脱炭酸らに起因し多量の CO_2 を排出するセメントを出発物質としていることから，環境負荷が高い材料であると考えられ[1]，コンクリートの CO_2 削減・固定化技術に関する研究開発が盛んに進められている。具体的に，①セメントを産業副産物などで置換する技術[例えば 2]，②骨材や粉体に CO_2 を固定化した材料（以下，CCU 材料と称す）技術[例えば 3]，③コンクリートに CO_2 を固定させる技術[例えば 4]等に関して様々な検討が行われているが，特に②で用いられる CCU 材料は，カーボンニュートラルやカーボンネガティブとなるコンクリートを製造する為に必要不可欠な材料であり，今後も盛んに検討が継続すると推測される。そこで我々は，CCU 材料の 1 つである軽質炭酸カルシウム（以下，EC と称す）に着目し，各種検討を行っている。

コンクリート用混和材として汎用的に用いられている石灰石微粉末（以下，LP と称す）は，天然の石灰石を粉砕して製造されることから，重質炭酸カルシウムに分類される。一方，本論文で着目した EC は，コンクリート製品工場で発生するスラッジ水に含まれる Ca 源と，ボイラー排気ガス中の CO_2 を化学的に反応させることで人工的に製造される CCU 材料であり，その CO_2 固定量は 390kg/t と言われている[3]。EC はその製造過程において多量の CO_2 を化学的に固定することができるため，環境負荷低減の観点で有用な材料である。しかし，コンクリート材料として用いた際のフレッシュ性状や硬化物性は LP とは異なり，特に所定の分散性をコンクリートに付与する際の混和剤使用量が増大してしまう課題が挙げられている[5]。

他方，セメントの分散に関しては，セメント粒子表面への分散剤吸着量が大きく関係していると考えられている[6]。LP など他コンクリート用混和材も例外ではなく，太田らは，ブレーン比表面積（以下，ブレーン値）の異なる様々な混和材に対し，ポリカルボン酸系分散剤の分散・吸着特性を評価した結果，①混和材ブレーン値とガス吸着による BET 法で測定した BET 比表面積（以下，BET 値と称す）は相関関係にあること，②混和材ブレーン値の増加に伴い，所定の流動性を付与するために必要な分散剤量は増加すること，および③単位面積当たりの吸着量は同一混和材種においては一定であることを報告している[6]。これはすなわち，比表面積の大きさが混和剤使用量に対して支配的であることを示唆している。加えて著者らは，構造の異なる分散剤の，セメントや EC への吸着挙動を評価した結果，セメントに EC を併用することによって粉体全体の BET 値が増加し，それに伴い所定の分散性を付与する際の分散剤吸着量が増加する可能性があることを明らかにした[7]。これは，ブレーン法では測定しきれない EC 表面の複雑な形状に対して各種分散剤が吸着していることを示唆していると考えられるが，EC 自身の BET 値の違いが混和剤性能に与える影響は不明である。

以上の背景を踏まえ本論文では，BET 値の異なる EC が混和剤の分散・吸着特性に与える影響に関して各種検討を行った。

*1 シーカ・ジャパン(株)　イノベーション＆サステナビリティ　コンクリートシステムズ　修士（工学）（正会員）
*2 シーカ・ジャパン(株)　イノベーション＆サステナビリティ　コンクリートシステムズ　博士（工学）（正会員）
*3 シーカ・ジャパン(株)　コンクリート事業部　ビジネスデベロップメント（正会員）
*4 鹿島建設(株)　技術研究所　土木材料グループ　研究員　修士（農学）（正会員）

表－1　使用材料と各粉体の比表面積

種類	記号		詳細等	ブレーン値 (cm^2/g)	BET値 (m^2/g)	BET値 /ブレーン値
水	W		上水道水(ρ : 1.00g/cm^3)			
粉体	P	C	普通ポルトランドセメント(ρ : 3.16g/cm^3)	3,260	0.72	2.2
		LP	石灰石微粉末(ρ : 2.71g/cm^3)	4,140	0.98	2.4
		EC1.75	軽質炭酸カルシウム(ρ : 2.67g/cm^3)	2,960	1.75	5.9
		EC3.72	軽質炭酸カルシウム(ρ : 2.66g/cm^3)	6,150	3.72	6.0
		EC5.93	軽質炭酸カルシウム(ρ : 2.62g/cm^3)	7,375	5.93	8.0
		EC7.57	軽質炭酸カルシウム(ρ : 2.57g/cm^3)	6,545	7.57	11.6
高性能AE減水剤	SP		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)			

2. 試験概要

2.1 本論文の流れ

本論文ではまず，SEM（走査型電子顕微鏡）や粒度分布測定装置を用いて EC の物理的性質を整理し，その後セメントペースト試験により，BET 値の異なる EC が混和剤の分散・吸着性能に与える影響を検討した。

2.2 使用材料

表－1 に使用材料と各粉体の比表面積を示す。粉体には，普通ポルトランドセメント（以下，C と称す），LP，BET 値の異なる 4 種の EC を用いた。なお，記号で示している EC に続く数値は, 各 EC の BET 値を示している。既往文献によると，さまざまな比表面積を有する LP に関して， ブレーン値に対する BET 値の比（BET 値/ブレーン値）はどの比表面積の LP に関しても約 2.2 倍であることが報告されている[6)]。しかし，EC の BET 値/ブレーン値は LP よりも大きく，且つ比表面積が大きい程大きくなることから，比表面積の観点では LP と異なる物理的性質を示すと推測される。

2.3 試験項目および方法

(1) SEM（走査型電子顕微鏡）を用いた粉体の観察

走査電子顕微鏡を用い，各種粉体の粒径や凝集状態を観察した。測定対象は C，LP，EC とし，サンプルには真空乾燥を 24 時間施したものを用いた。なお観測倍率は 5000 倍とした。

(2) 粒度分布測定

レーザー回折式粒度分布測定装置を用い，BET 値の異なる EC の粒度分布を測定した。EC は含水していることから，粒子の一部が凝集体として存在していると予想される。そのため本測定では, 無振動で粒度分布を測定後, 凝集体を解く意味合いで，溶媒である水に超音波振動を 1 分間与え，再度粒度分布を測定した。

(3) セメントペースト試験

EC の BET 値が混和剤の分散・吸着性能に与える影響を評価するため，セメントペースト試験を行った。**表－2** にセメントペースト配合を示す。セメントペーストは 20℃環境下でホバートミキサを用い，粉体投入後，中速 30 秒→掻落とし→中速 60 秒→掻落とし→中速 60 秒の手順で練り上げ, JASS 15M-103 を参考にフロー値を測定した。混和剤には高性能 AE 減水剤を用いた。その後，セメントペーストを吸引濾過し，全有機炭素測定装置を用いて各濾液中の炭素量を測定して，練混ぜ水中に含まれる炭素量から濾液中に含まれる炭素量を差し引くことで見かけの吸着量を算出した。

表－2　セメントペースト配合

水準		W/P (%)	EC/P (%)	単位量(g) W	C	EC	粉体BET値 (m^2/バッチ)
C	WP35-C	35	0	245	700	0	501
EC	WP35-C-EC(1.75)		50		350	350	863
	WP35-C-EC(3.72)						1,552
	WP35-C-EC(5.93)						2,324
	WP35-C-EC(7.57)						2,898

なお上記方法で測定したフロー値は下記式を用いて相対フロー面積比に直し，各種考察を行った。

$$\Gamma p = (F^2 - D^2)/D^2$$

ここに，　Γp : 相対フロー面積比

F : フロー値（mm）

D : フローコーンの直径（mm）

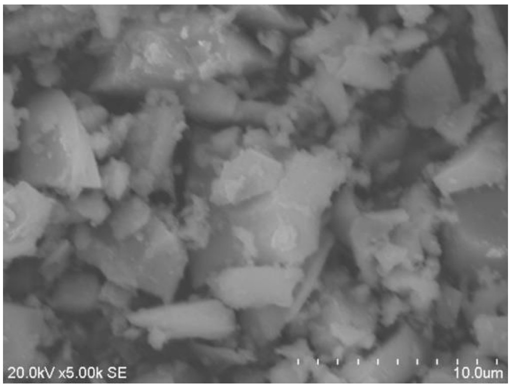
3. 試験結果

3.1 SEM 観察結果

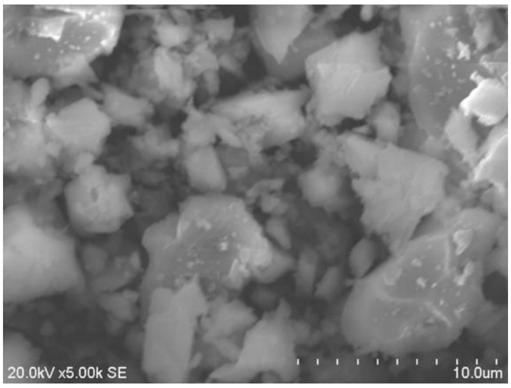
図－1 に，C，LP，EC1.75，EC7.57 の SEM 写真を示す。本図より，C，LP は粒径や形状が不規則で，比較的角状の粒子形状であることが確認できる。一方，EC1.75 は形状が統一的で丸みを帯びており，一部凝集体として存在していることが見て取れる。また，EC7.57 は粒子の周りに微細な粒子が付着しており，粒子表面が比較的凹凸を有していることが確認できることから EC1.75 とは異なる状態で存在していると推測される。

3.2 粒度分布測定

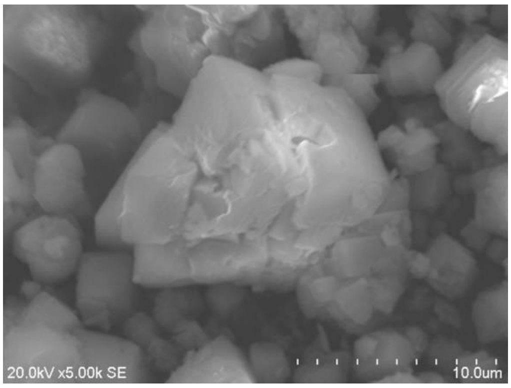
図－2 に無振動 (-) と超音波振動あり（us – ultra sonic）の粒度分布測定結果を示す。まず C は，振動の有無で粒径に大きな変化は見られず，20～30μm に比較的鋭いピ



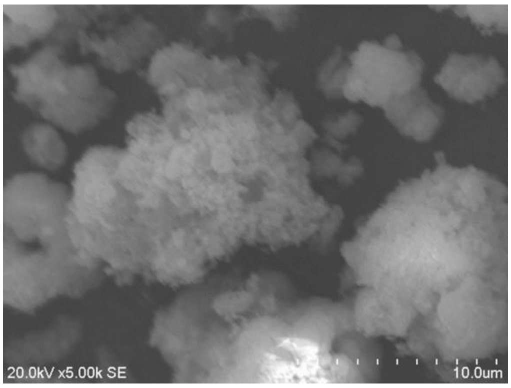
（a） C



（b） LP

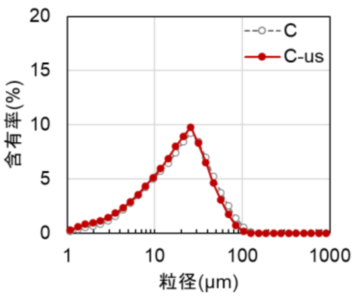


（c） EC1.75

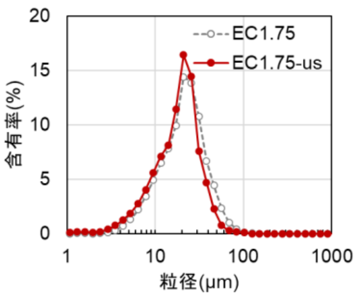


（d） EC7.57

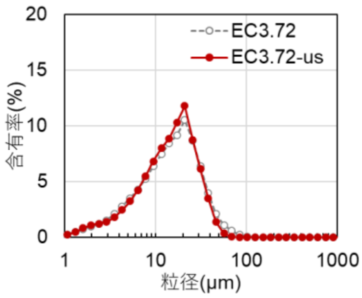
図−1　各粉体の SEM 写真



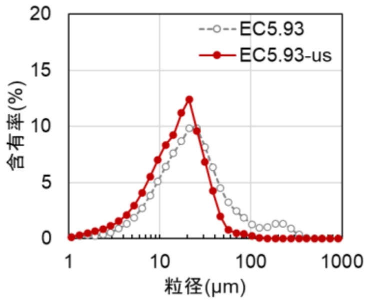
（a） C



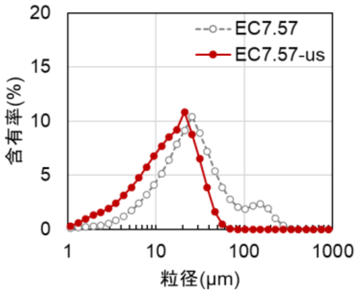
（b） EC1.75



（c） EC3.72



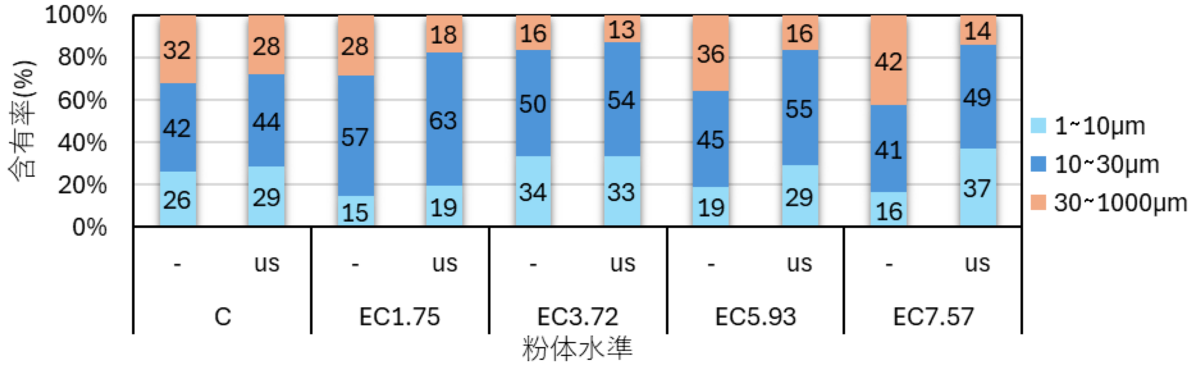
（d） EC5.93



（e） EC7.57

図−2　粒度分布測定結果

ークを示している。一方，EC に関しては，BET 値の違いによりそれぞれ特徴を示しており，EC1.75 は 20μm 程度に鋭いピークを示し，振動によりそのピークがより鋭くなっていることが確認できる。EC3.72 は振動による粒度分布の変化はほとんど生じていないものの，EC1.75 と同様にセメントより鋭いピークを 20μm 付近に示している。



図−3　各粒子径の含有率

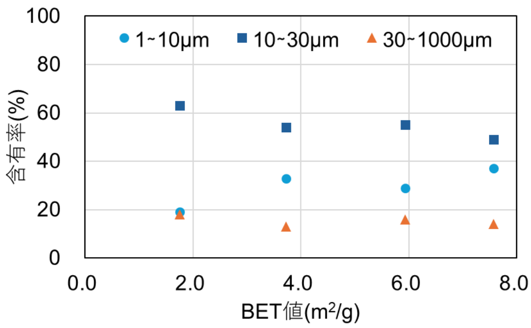
EC5.93，EC7.57 に関しては，振動前の 20μm 付近のピークは EC1.75，EC3.72 と比較するとブロードである。加えて 100μm 以上にも緩やかなピークを有しているが，本ピークは振動により消滅すると同時に，20μm 以下の粒子が増加していることが確認できる。

図−2 より，EC は 10～30μm 程度にピークが存在することが確認できたため，粒度分布を 1～10μm，10～30μm，30～1000μm に分類し，さらに考察を行う。**図−3** に各粒子径の含有率を示す。どの粉体に関しても振動を与えることにより，比較的大きい粒子割合が減少し，小さい粒子割合が増加していることが確認できる。特に BET 値の大きい EC5.93，EC7.57 は，30～1000μm の粒子割合の減少と，1～10μm の粒子割合の増加が顕著に確認できる。これは凝集体として存在していた EC の崩壊と，微細粒子の増加を意味していると考えられる。

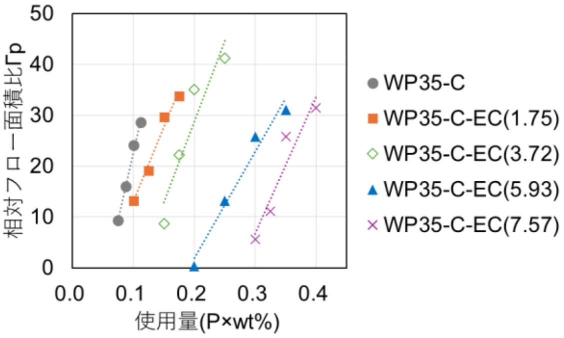
図−4 に超音波振動を与えた後の EC の BET 値と粒径毎の含有率の関係を示す。BET 値が大きいと 1～10μm の含有率がやや多く，10～30μm の含有率がやや少なくなっているが，BET 値の大小に比べてその差は小さい。すなわちこれは，EC の BET 値の大きさを粒径の大小で説明できないことを意味しており，その場合，図−1（d）に示すような粒子表面の凹凸の方が BET 値の大きさに対して支配的である可能性が示唆された。

3.3 セメントペースト試験結果

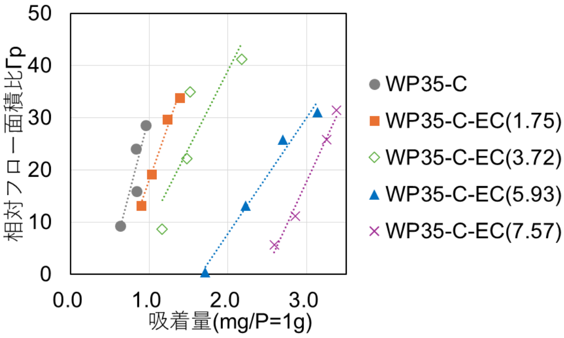
図−5 にセメントペースト試験における混和剤使用量と Γp の関係を示す。なお，以降の混和剤使用量は固形分換算値で示している。どの系においても混和剤使用量の増加とともに，Γp が増加していることが確認できるが，C 単独の系より EC を併用した系のほうが，同一 Γp を得るための混和剤使用量が多くなっている。さらに，用いる EC の BET 値が大きくなるほど，同一 Γp を得るための混和剤使用量が多くなっていることが確認できる。**図−6** に単位粉体当たりの混和剤吸着量と Γp の関係を示す。本図もまた**図−5** と同様の傾向を示していることが確認でき，これらの結果は BET 値が大きい EC において，



図−4　EC BET 値と粒径毎の含有率の関係

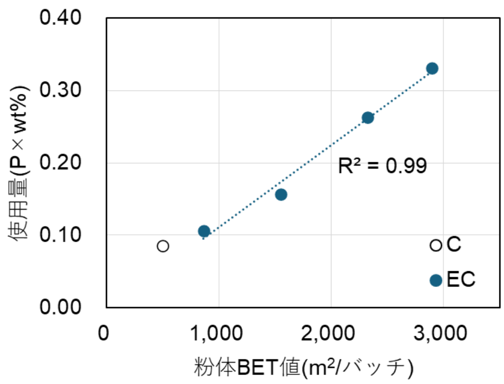


図−5　混和剤使用量とΓp の関係

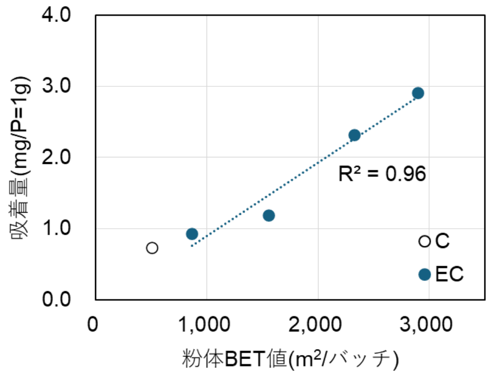


図−6　混和剤吸着量とΓp の関係

粒子表面の凹凸に起因し吸着サイトが増加したためと予想される。次に，**図−5**，**図−6** の各回帰直線から Γp=15



図－7　粉体 BET 値と使用量の関係（Γp=15）



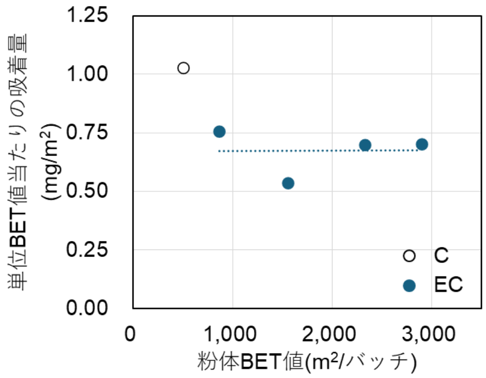
図－8　粉体 BET 値と吸着量の関係（Γp=15）

となる際に必要な混和剤使用量と混和剤吸着量を求め，所定の分散性を付与する際の混和剤使用量・吸着量条件で考察を進める。なお，既往の研究によると，セメントペースト試験においては，Γp=18～20 程度で混和剤の分散性付与能力が飽和し，混和剤添加量が増加しても流動性が相対的にわずかしか増加しないことが報告されている[8]。よって本論文では，先述した Γp 範囲より小さい Γp=15 に焦点を当てて考察を行っている。**図－7，8** に粉体 BET 値と Γp=15 となる際の混和剤使用量・吸着量の関係をそれぞれ示す。どちらの図も，EC を併用した系は粉体 BET 値の増加に伴い，混和剤使用量・吸着量が比例的に増加していることが確認できる。以上の結果より，用いる EC の BET 値に起因し，所定の分散性を付与する際の混和剤使用量が増減することが確認された。

図－9 に粉体 BET 値と，Γp=15 となる際の吸着量を単位 BET 値で除して求めた単位 BET 値当たりの吸着量の関係を示す。C 単独の系は，Γp=15 となる際に単位 BET 値当たり約 1.00mg の分散剤が必要であるのに対し，EC 併用系では，EC の BET 値に関わらず，Γp=15 となる際に必要な分散剤量は，単位 BET 値当たり 0.50～0.75g であり，C 単独系より少ないことが確認できる。既往の研究によると，BET 値当たりの混和剤吸着量は LP の方が C より小さいことが報告されている[6]。以上の結果より，EC も LP と同様に，所定の分散性を付与する際の単位 BET 値当たりの吸着量は，C より少ないことが示された。つまり，EC 併用系でも C 単独系と同等の粉体 BET 値であれば，所定の分散性を付与する際の混和時使用量は，C 単独系の同等以下になる可能性を示唆している。一方，現状は EC の BET 値の大きさが C と比較した際の EC の分散しやすさを凌駕している為，所定の分散性を付与する際の混和剤使用量が増加していると推察される。

4 まとめ

本論文では，BET 比表面積の異なる軽質炭酸カルシウムを用いた各種評価を行い，下記の知見を得た。



図－9　粉体 BET 値と
単位 BET 値当たりの吸着量の関係（Γp=15）

1) 軽質炭酸カルシウムの BET 比表面積は，粒径の大きさに比べて粒子の表面形状の影響が支配的である。
2) 所定の分散性を付与する際の混和剤使用量および吸着量は，粉体 BET 比表面積の増加に伴い比例的に増加することを確認した。
3) 所定の分散性を付与する際の単位 BET 比表面積あたりの吸着量は，セメントよりも軽質炭酸カルシウムの方が少なく，これは石灰石微粉末と同様の傾向である。

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（JPNP21023）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で得られた成果を活用したものである。

参考文献

1) 久田真，宮里心一，坂田昇：環境配慮型コンクリートの全体像と今後の展望，コンクリート工学，vol.60，No.10，pp.881-887，2022.10
2) 米澤敏男，坂井悦郎，鯉渕清，木之下光男，釜野博

臣：エネルギー・CO_2ミニマム（ECM）セメント・コンクリートシステム，コンクリート工学，Vol.48，No.9，pp.69-73，2010

3) 佐々木猛，八木利之：エコタンカル（軽質炭酸カルシウム）とその可能性，セメント・コンクリート，No.900 pp.58-62 2022.2

4) 取違剛，横関康祐，渡邉賢三，盛岡実：コンクリートの高耐久化や環境負荷低減に有効な多機能材料『γ-C_2S』，コンクリート工学，Vol.57，No.1，pp.87-90，2019

5) 西祐宜，山宮浩信，玉石竜介，取違剛：CO_2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，コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.1132-1137，2023

6) 太田晃，魚本健人：微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，コンクリート工学論文集，10(2)，pp.131-139，1999

7) 三森耀介，小林大己，小泉信一，山宮浩信，阿合延明，向俊成，境美緒，取違剛，閑田徹志：二酸化炭素を吸着させた軽質炭酸カルシウムを用いたセメントペーストの分散挙動に関する実験的検討（その2：分散剤の吸着挙動に着目した検討）－GI 基金事業『CUCO』開発成果－，令和 6 年度土木学会全国大会第 79 回年次学術講演会，V-303，2024

8) 山田一夫，羽原俊祐，松久真人：作用機構から考えた高性能AE 減水剤の分散能力を表す二つの作用パラメータ - 限界添加量と分散効率 -，コンクリート工学論文集，第 10 巻第 3 号，pp.61-68，1999