

# 論文 軽質炭酸カルシウムを多量混合したモルタルの強度発現性に関する研究

阿武 稔也\*1・加藤 優志\*2・渡邊 悟士\*3・山本 佳城\*4

**要旨：**普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種を対象に、軽質炭酸カルシウムを混合したモルタルの強度発現性を評価し、石灰石微粉末の場合と比較検討した。軽質炭酸カルシウムの混合を内割置換とみなした場合、置換率の増大に伴い圧縮強度比は減少し、また、外割置換とみなした場合、置換率の増大に伴い、圧縮強度比は増大した。これは石灰石微粉末を混合した場合と同様の傾向であった。軽質炭酸カルシウムの混合によるモルタルの強度発現の要因は、微粉末効果によるセメントの反応促進などによる空隙量の減少によると考えられる。

**キーワード：**軽質炭酸カルシウム, 石灰石微粉末, 高炉セメント, 結合水, 細孔構造

## 1. はじめに

近年、カーボンニュートラルの実現に向けた意識の高まりから、建設業界においても、CO<sub>2</sub> 排出削減に向けた取組みが行われている。セメント・コンクリート分野での CO<sub>2</sub> 削減の手法として、CCU(Carbon capture and utilization)材料の活用があげられる<sup>1)</sup>。排ガスなどの CO<sub>2</sub> を天然の鉱石や廃棄物、副産物を起源とするカルシウムと反応させ、炭酸塩として鉱物化した軽質炭酸カルシウムをコンクリート材料として使用することで、CO<sub>2</sub> をコンクリート中に長期間かつ安定的に固定化できる。

天然の石灰石を粉砕した重質炭酸カルシウムは石灰石微粉末として、セメント・コンクリートの混和材料として幅広く活用されている。石灰石微粉末はフライアッシュや高炉スラグ微粉末のように結合材としては扱われないが、石灰石微粉末が水和核の役割を果たしセメント中のエーライトの水和反応を促進する微粉末効果や、カルシウムアルミネートとの反応によるカルシウムカーボネート系水和物の生成により、セメントの水和反応に影響を及ぼすことが知られている<sup>2),3)</sup>など。軽質炭酸カルシウムを混和材として用いた場合も同様の効果が期待されるが、石灰石微粉末と軽質炭酸カルシウムを直接比較した研究は少ない。

また、軽質炭酸カルシウムの用途として、高炉スラグ高含有セメントなどのポルトランドセメントと比較して CO<sub>2</sub> 排出原単位が小さいセメントに大量に混合することでコンクリートの CO<sub>2</sub> 排出量の大幅削減を実現する技術の開発<sup>4),5)</sup>などが進められており、カーボンニュートラルの実現に向けた極めて有効な手段であると考えられる。しかし、軽質炭酸カルシウムのさらなる活用のためには、

ポルトランドセメントや高炉セメント B 種など、より汎用的なコンクリートへの混合も想定される。さらに、コンクリートの CO<sub>2</sub> 排出量削減を目的に軽質炭酸カルシウムを使用する場合、軽質炭酸カルシウムの混合量を増大させることが考えられるが、汎用的なセメントに軽質炭酸カルシウムを多量に混合した例は少なく、その強度発現性や反応メカニズムが石灰石微粉末と同様に議論できるかについては不明である。

そこで本研究では、汎用的なセメントに軽質炭酸カルシウムを多量に混合した場合の強度発現性の評価を目的として、普通ポルトランドおよび高炉セメント B 種を対象に、軽質炭酸カルシウムを多量（セメントに対して最大 65mass%）に混合したモルタルの強度発現性を石灰石微粉末の場合と比較検討した。また、圧縮強度の低下を生じずに軽質炭酸カルシウムを多量混合することができる外割置換とした調査を対象に、軽質炭酸カルシウムがモルタルの強度発現に及ぼす影響を検証するため、セメントペーストでの結合水量および細孔構造の評価を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 モルタル試験

使用材料を表-1 に示す。セメントは市販の普通ポルトランドセメント（少量混合成分として石灰石微粉末を含む）および高炉セメント B 種を、細骨材には山砂を用いた。混和材として軽質炭酸カルシウム（LCC）と石灰石微粉末（LSP）の 2 種を試験に用いた。混和材の物性を表-2 に示す。LCC は、粉末 X 線回折法（XRD）により、結晶相としてカルサイトのみが同定された。

\*1 大成建設株式会社 技術センター 修士（工学）（正会員）

\*2 大成建設株式会社 技術センター 主任 修士（工学）（正会員）

\*3 大成建設株式会社 技術センター 主任研究員 博士（工学）（正会員）

\*4 大成建設株式会社 技術センター 主席研究員 博士（工学）（正会員）

表-1 使用材料

種類	記号	名称	物性等
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント	密度：3.16g/cm <sup>3</sup> 比表面積：3270cm <sup>2</sup> /g
	BB	高炉セメントB種	密度：3.04g/cm <sup>3</sup> 比表面積：3820cm <sup>2</sup> /g
混和材	LCC	軽質炭酸カルシウム	表-2に記載
	LSP	石灰石微粉末	
細骨材	S	山砂	表乾密度：2.56g/cm <sup>3</sup>
水	W	上水道水	—
化学混和剤	Ad1	高性能 AE 減水剤	ポリカルボン酸系化合物
	Ad2	消泡剤	ポリアルキレングリコール誘導体

表-2 使用材料の物性

項目		LCC	LSP
密度	[g/cm <sup>3</sup> ]	2.66	2.71
比表面積	[cm <sup>2</sup> /g]	3160	4520
湿分	[%]	0.1	0.06
化学成分	CaCO <sub>3</sub>	[%]	99.1
	MgO	[%]	0.32
	SO <sub>3</sub>	[%]	0.32
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	0.09

表-3 モルタルの調合

	記号	W/C [%]	W/P [%]	LCC/C [-]	LSP/C [-]	単位量[kg/m <sup>3</sup> ]						混和剤 添加量 [P×%]		0打フー [mm]	単位容積 質量 [t/m <sup>3</sup> ]	空気量 [%]
						W	OPC	BB	LCC	LSP	S	Ad1	Ad2			
OPCシリーズ	OPC50	50	50	—	—	414	828	—	—	—	828	0.00	0.02	232	2.062	0.4
	OPC50-LCC25		40	0.25	—	371	743	—	186	—	828	0.35	0.02	206	2.139	0.0
	OPC50-LCC65		30	0.65	—	319	638	—	414	—	828	1.10	0.20	194	2.174	1.2
	OPC50-LSP25		40	—	0.25	372	744	—	—	186	828	0.15	0.04	194	2.137	0.0
	OPC50-LSP65		30	—	0.65	320	640	—	—	416	828	0.55	0.04	232	2.199	0.3
	OPC40	40	40	—	—	378	944	—	—	—	828	0.25	0.02	188	2.153	0.0
	OPC40-LCC32		30	0.32	—	324	810	—	259	—	828	0.85	0.04	196	2.206	0.7
	OPC40-LSP32		30	—	0.32	324	810	—	—	259	828	0.50	0.04	206	2.212	0.5
	OPC30	30	30	—	—	329	1097	—	—	—	828	0.70	0.02	230	2.236	0.8
BBシリーズ	BB50	50	50	—	—	410	—	820	—	—	820	0.02	0.02	212	2.057	0.0
	BB50-LCC25		40	0.25	—	368	—	736	184	—	820	0.02	0.02	224	2.109	0.0
	BB50-LCC65		30	0.65	—	317	—	633	412	—	820	0.20	0.20	227	2.166	0.7
	BB50-LSP25		40	—	0.25	369	—	738	—	184	820	0.02	0.02	182	2.117	0.0
	BB50-LSP65		30	—	0.65	318	—	636	—	413	820	0.04	0.04	189	2.180	0.3
	BB40	40	40	—	—	373	—	932	—	—	820	0.02	0.02	228	2.130	0.0
	BB40-LCC32		30	0.32	—	321	—	802	257	—	820	0.08	0.08	234	2.179	0.8
	BB40-LSP32		30	—	0.32	321	—	802	—	257	820	0.04	0.04	193	2.195	0.2
	BB30	30	30	—	—	324	—	1081	—	—	820	0.04	0.04	240	2.223	0.1

モルタル試験の水準および調合を表-3に示す。混和材を混合しない調合で水セメント比(W/C)を50, 40, 30%とし、これに水粉体比(W/P)が40, 30%となるように混和材としてLCCまたはLSPを混合した。混和材は同一W/Pで比較した場合に内割置換、同一W/Cで比較した場合に外割置換で混合したものとみなすことができる。水準間で圧縮強度の差が生じやすいように材料分離を生じない範囲でセメントペーストの割合が大きくなるよう配慮し、細骨材量はW/C=50%の混和材を混合しない調合(OPC50およびBB50)で、S/C=1.0とした値に統一した。

モルタルはJASS 5 M-701による0打フローが210±30mm、単位容積質量から質量法により算出される空気

量が1.5%以下となるように混和剤の添加量を調整した。

モルタルの練混ぜはモルタルミキサで行い、W/Pに応じて2~4分間行った。練り混ぜたモルタルは0打フローと、質量法による空気量の評価を行い、目標のフロー、空気量を満たすことを確認して供試体の採取を行った。供試体はφ50×100mmとし、圧縮強度の試験材齢(2, 7, 28, 91日)まで20°C恒温室内で封かん養生を行った。

## 2.2 セメントペースト試験

LCCを外割置換とした場合に、強度発現性に及ぼす影響を評価するため、モルタル試験を実施した調合から細骨材を除いたセメントペーストで、結合水量および細孔径分布を測定した。対象の調合は、単位LCC量の多いOPC50-LCC65, BB50-LCC65, 比較として同一W/Cであ

る OPC50, BB50 の計 4 調合とした。セメントペーストの練混ぜはケミカルミキサを使用し、分離および空気の混入を防ぐため、増粘剤を粉体に対し 0.5mass%、消泡剤を粉体に対し、0.02mass%添加した。セメントペーストは PP 容器に封入し、材齢 2, 7, 28, 91 日まで 20°C 恒温室内で封かん養生を行った。

### (1) 熱分析による結合水の定量

養生終了後の硬化セメントペーストを粗砕後、多量のアセトンで水和停止し、アスピレータを用いて 7 日間乾燥させた。その後、乳鉢を用いて粉碎し、試験に供した。測定は熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) にて行い水和物の結合水の脱水による質量減少を定量した。結合水量の定義はさまざまであるが、本検討では 1000°C での強熱減量を結合水として扱うものとし、水酸化カルシウムの脱水 (450°C 付近の減量値) および炭酸カルシウムの脱炭酸 (600~800°C 付近の減量値) による質量減少を減じることで補正して結合水量を算定した。なお、BB は強熱時に硫黄の酸化による質量増加を生じる恐れがあるが、事前に未水和の BB の強熱減量を測定し、硫黄分の酸化による質量増加が極めて小さいことを確認したうえで、本検討では硫黄の酸化による影響は無視するものとした。

### (2) 空隙径分布

養生終了後の硬化セメントペーストを 5mm 角に切断した後、多量のアセトンで水和停止し、真空乾燥および D-dry により 7 日間乾燥させた。水銀圧入式ポロシメータを用いて空隙径ごとの細孔容積および空隙径分布を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 モルタル試験

#### (1) モルタルの流動性

W/P=30%としたモルタルについて、混和材の内割置換率と混和剤 (Ad1) 添加量の関係を図-1 に示す。LSP の場合、内割置換とすることで、混和剤添加量は減少する傾向であったが、LCC では、内割置換率の増大に伴い、混和剤添加量は増加した。これは W/P=40% の場合でも同様の傾向であった。LSP を内割置換で添加した場合、流動性の改善に寄与するとされ<sup>6)</sup>、本検討でも同様の結果であったが、LCC ではこれと異なる結果となった。モルタルの流動性は混和材の化学的性質や比表面積、粒度分布などの物理的性質の影響を受けると考えられる<sup>7)</sup>。ここで、混和材の比表面積に着目すると、一般的に粉体の比表面積が大きいほど、モルタルの流動性は低下し、化学混和剤の必要量は大きくなると考えられるが、本検討で使用した LCC のブレン法による比表面積は LSP より小さく、ブレン法による比表面積とモルタルの流動性の大小関係は対応しなかった。化学混和剤の吸着量は粉

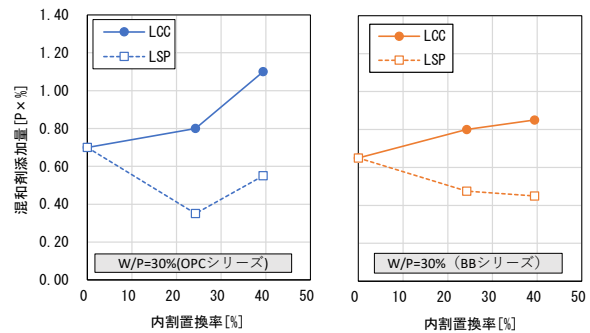


図-1 内割置換率と混和剤添加量の関係

体表面の微細な凹凸の影響を受けるため、BET 法による比表面積は、ブレン法に比べ、モルタルの流動性と相関が高いと考えられる<sup>8)</sup>。本検討で使用した LCC とは異なる軽質炭酸カルシウムと LSP を比較した既往の実験<sup>9)</sup>では、BET 法とブレン法で比表面積の大小関係が異なる場合があることが報告されている。本検討で使用した LCC も同様に、LSP とは粒子形状が異なり、ブレン法では評価されない表面の凹凸が多く、化学混和剤の吸着量が増加した可能性が考えられる。

#### (2) モルタルの圧縮強度

各材齢におけるモルタルの圧縮強度を図-2 に示す。また、混和材の置換率と圧縮強度比 (混和材の置換率を 0% とした調合の圧縮強度に対する比) の関係について、内割置換とみなした場合の例として、W/P=30% の場合を図-3 に、外割置換とみなした場合の例として、W/C=50% の場合を図-4 に示す。

内割置換とみなした場合、内割置換率が增大するにつれて、圧縮強度比は直線的に減少した。セメントおよび混和材の種類による明確な差は確認されなかった。圧縮強度比は材齢 2 日で最も小さく、材齢 7 日でやや改善したが、以降はほとんど変化がなかった。この傾向は、W/P=40% で比較した場合も同様であった。LSP の内割置換率が 10% 程度までであれば、微粉末効果によるセメントの水和促進により、初期強度の発現を促進するとの報告もある<sup>10)</sup>。本検討では、材齢 2 日でも圧縮強度比は 1 未満となり、内割置換率が 20% を超える場合には微粉末効果による水和促進効果に比べ、単位セメント量の減少による影響が大きいものと考えられる。

外割置換とみなした場合、外割置換率が增大するにつれて、圧縮強度比は増大した。混和材の種類による差は見られなかった。材齢 2~28 日ではセメント種類による明確な差は確認されなかったが、材齢 91 日では、OPC は BB に比べ圧縮強度比がやや大きくなった。長期材齢でセメント種類による差が生じた理由については再現性も含めて、今後の検討を要すると考えられる。圧縮強度比は材齢 2 日で最も大きく、その後、材齢の進行に伴い徐々に小さくなった。

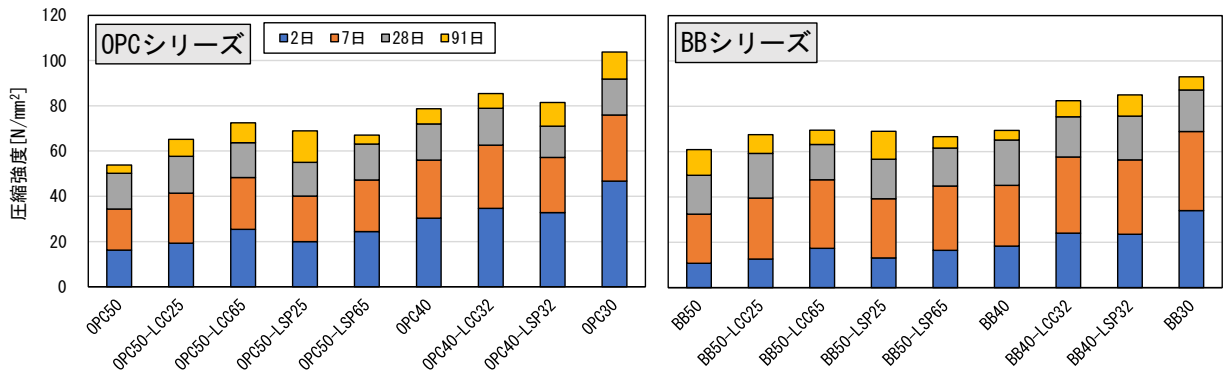


図-2 圧縮強度

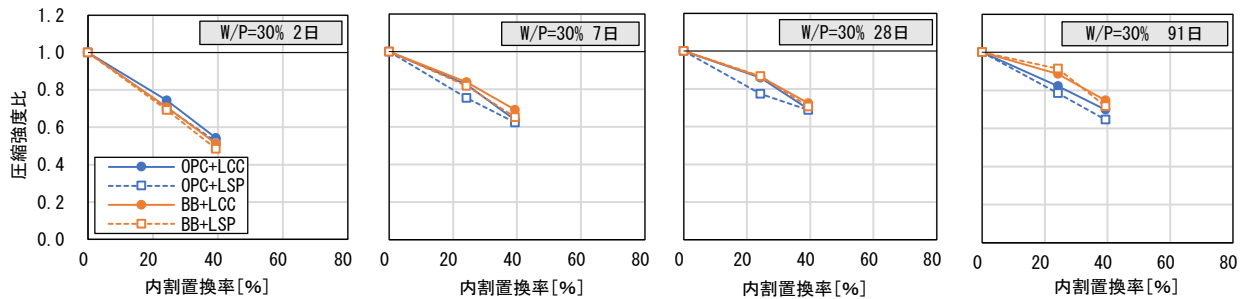


図-3 内割置換率と圧縮強度比の関係 (W/P=30%の場合の例)

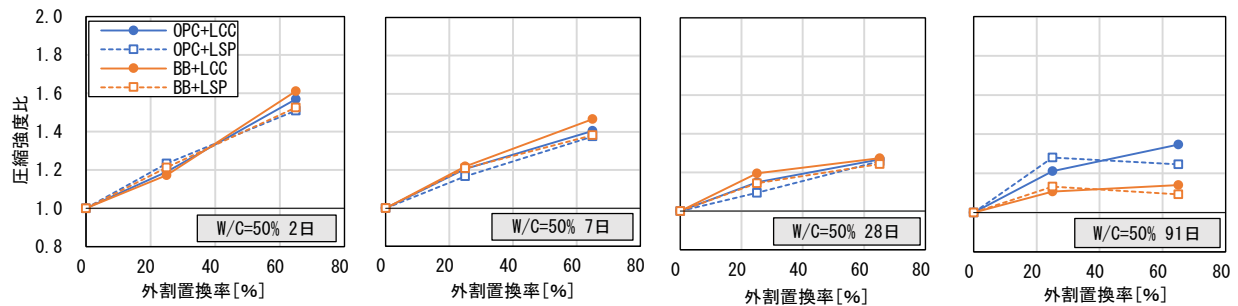


図-4 外割置換率と圧縮強度比の関係 (W/C=50%の場合の例)

### 3.2 セメントペースト試験

#### (1) 結合水量

結合水量の経時変化を図-5に示す。ただし、LCCの反応性はセメントに比べ著しく小さいと考えられるため、セメントペーストあたりの結合水量はLCCの多量混合によって小さくなる。そこで、本検討では単位セメント量あたりの結合水量として記載した<sup>11)</sup>。すべての材齢において、単位セメント量あたりの結合水量はLCCの混合により、セメント単味(OPC50, BB50)の場合に比べ大きくなった。この傾向は材齢7日までの初期材齢で顕著であった。これはLCCの微粉末効果によりセメントの水和反応が促進していることを示していると考えられる。材齢28日以降はLCCの混合による差は初期材齢と比較して小さかった。石灰石微粉末を使用した場合、セメントの初期水和を促進させ初期強度発現性に優れるものの、その効果は初期材齢に限定され、材齢28日の段階ではほとんど効果が見られないとされる<sup>12)</sup>。本検討で使用した軽質炭酸カルシウムにおいても、石灰石微粉末と同様なセメントの水和促進効果を有すると考えられる。LCC

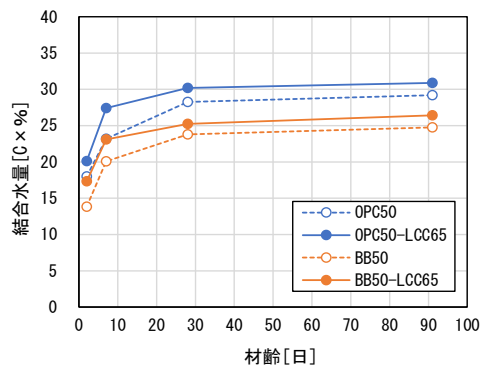


図-5 結合水量の経時変化

の混合による結合水量の増加は、OPCおよびBBで同様に確認された。BBに石灰石微粉末を混合することで高炉スラグの反応が促進するとする報告<sup>13)</sup>もあり、LCCも同様に高炉スラグの反応にも影響を及ぼしている可能性がある。

結合水量とモルタルの圧縮強度の関係を図-6に示す。結合水量とモルタルの圧縮強度の関係には高い相関関係が認められた。その関係はセメントの種類ごとに異なる

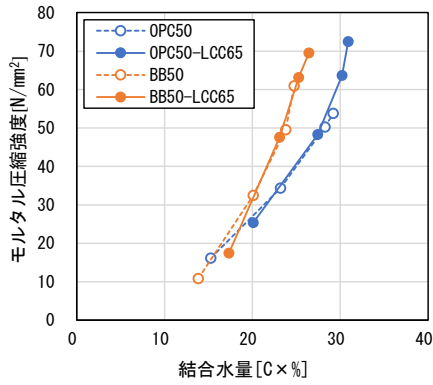


図-6 結合水量とモルタルの圧縮強度の関係

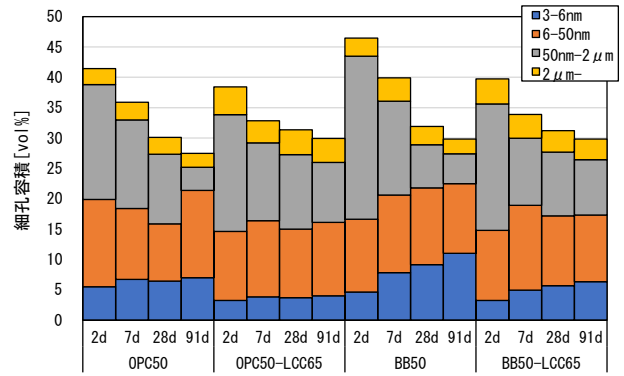


図-7 細孔径区分ごとの細孔容積

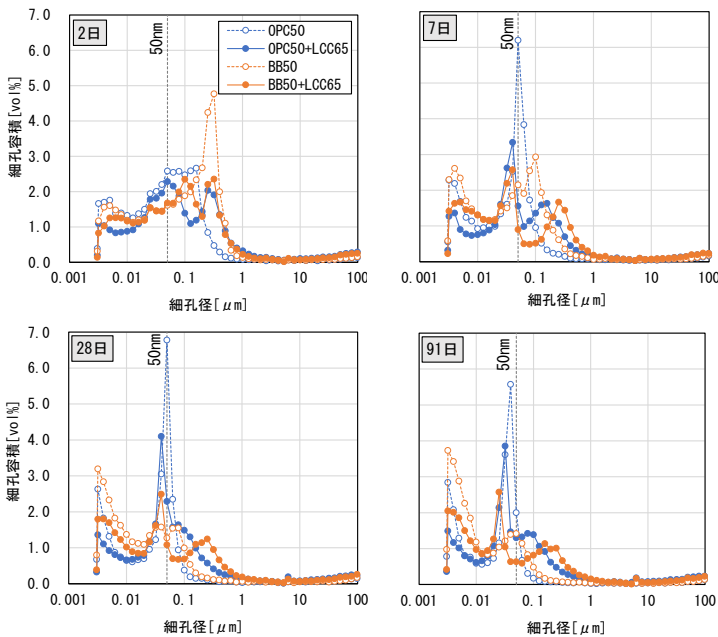


図-8 細孔分布

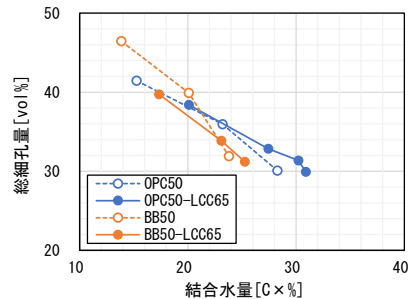


図-9 結合水量と総細孔量の関係

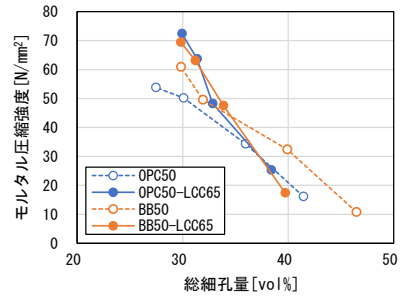


図-10 総細孔量とモルタルの圧縮強度の関係

ものの、LCCの混合による差は小さく、セメント単味の調合と同様の関係を示した。

## (2) 細孔径分布

セメントペーストの細孔径区分ごとの細孔容積を図-7に、細孔分布を図-8に示す。LCCの混合により総細孔量は材齢2日および7日で減少し、その差はBBにより顕著であった。材齢28日以降はLCCを混合した場合の総細孔量はセメント単味の場合と同定度であった。LCCの混合により、材齢初期で総空隙量が減少することは、結合水量が初期材齢で増大していることと一致し、セメントの水和反応が空隙の減少に密接に関係していることが伺える。細孔径分布に着目すると、LCCを混合していないOPC50およびBB50では、材齢の経過に伴い、100nm以上の細孔径の空隙が減少し、空隙径のピークは50nm付近に小径化している。一方、LCCを混合した場合、材齢の経過に伴い、50nm付近の細孔径の空隙も増加しているものの、OPC50-LCC65では100nm付近、BB50-LCC65では100~300nm付近の細孔径の空隙が比較的多く残存している。浅賀ら<sup>14)</sup>は炭酸カルシウムを外割で

20%置換したセメントペーストにおいて、長期材齢では細孔径が無置換の場合に比べ大きくなることを報告しており、本検討の結果も同様の傾向を示している。高炉セメントにLSPを混合した場合、LSPからのカルシウムイオンの供給によりC-S-HのCa/Si比が増大する<sup>15)</sup>とされ、LCCを混合した場合においても生成する水和物のキャラクターにも差が生じている可能性がある。LCCの混合により、100~数100nmの比較的粗大な空隙が残存することは、強度発現性や耐久性に影響をおよぼす可能性があり、細孔組織の細分化<sup>16)</sup>や生成する水和物のキャラクターを考慮した詳細な検証が必要であると考えられる。

なお、細孔径が数nm程度の空隙はOPCおよびBBのいずれもLCCを混合した場合のほうが少ない。この細孔径はC-S-Hが保有するゲル空隙に相当すると考えられ、炭酸カルシウムの多量混合によりセメントペーストあたりのC-S-H生成量が少ないことで説明できる。

結合水量とセメントペーストの総細孔量の関係を図-9に、総細孔量とモルタルの圧縮強度の関係を図-10に示す。細孔量と圧縮強度の関係については、本検討で

は安田らの事例<sup>17)</sup>を参考に総細孔量を用いて検討した。結合水量と総細孔量および総細孔量とモルタルの圧縮強度には負の相関関係が認められた。以上より、LCCを外割置換した場合の強度発現への影響は、セメントの水和促進および水和生成物の増加による空隙の減少と密接に関係していることが分かる。これは、石灰石微粉末を混合した場合に知られている微粉末効果によるセメントの水和促進およびカルシウムカーボネート系水和物の生成による空隙の充填効果と同様のものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種に軽質炭酸カルシウムを混合したモルタルの強度発現性を評価した。また、軽質炭酸カルシウムを外割置換した場合の強度発現への影響要因を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 軽質炭酸カルシウムの混合により、所定の流動性を得るための混和剤添加量が増大した。
- (2) 軽質炭酸カルシウムの混合を内割置換とみなした場合、置換率の増大に伴い圧縮強度比は減少した。また、外割置換とみなした場合、置換率の増大に伴い、圧縮強比は増大した。これは石灰石微粉末を混合した場合と同様の傾向であった。
- (3) 軽質炭酸カルシウムの混合により、初期材齢で結合水量の増加が確認され、軽質炭酸カルシウムがセメントの水和反応に影響をおよぼしていることが確認された。
- (4) 軽質炭酸カルシウムの混合により、セメントペーストの総細孔量は初期材齢で減少し、その効果は OPC に比べ BB で顕著であった。
- (5) 結合水量、総細孔量、圧縮強度には相関関係が確認され、軽質炭酸カルシウムの混合による強度発現は石灰石微粉末と同様に、微粉末効果によるセメントの水和反応促進などによる空隙の減少によると考えられる。

#### 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, p.881-887, 2022
- 2) 坂井悦郎, 市川牧彦, 大門正機: 石灰石微粉末の特性と利用, コンクリート工学, Vol.36, No.6, p.3-9, 1998
- 3) 盛岡実: 石灰石微粉末, コンクリート工学, Vol.52, No.5, p.405-408, 2014
- 4) 杉本勝彦, 村上達也, 全振煥, 岡安隆史, 笠井浩:

CCU 材料を大量に使用し CO2 排出量を大幅に削減したモルタルの基礎研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿), p.413-414, 2023

- 5) 山宮浩信, 阿合延明, 向俊成, 取違剛: 二酸化炭素を吸着させた軽質炭酸カルシウムを用いたコンクリートの諸性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, p.1525-1530, 2024
- 6) セメント協会: 石灰石微粉末専門委員会報告書, 2001
- 7) セメント協会: 流動性研究委員会報告書, 2003
- 8) 麓隆行: コンクリートの性状に影響を及ぼす砕石粉の物理的性質, コンクリート工学, Vol.51, No.6, p.507-514, 2013
- 9) 古川雄太, 香月智佳, 大岡督尚: 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, p.1375-1380, 2024
- 10) 平田隆祥, 竹田宣典, 十河茂幸: 石灰石微粉末の多量添加がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.50, p.216-221, 1996
- 11) 小澤尚志, 丸岡正知, 荻部創, 後藤孝治: 石灰石微粉末がセメントの強度発現に与える影響の定量的考察, セメント技術大会講演要旨, p.149-150, 1999
- 12) 小林孝一, 服部篤史, 宮川豊章, 藤井學: 石灰石微粉末の混和がセメントの初期水和に与える影響, セメント・コンクリート論文集, No.50, p.570-575, 1996
- 13) 佐川孝広, 名和豊春: 高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, p.93-98, 2007
- 14) 浅賀喜与志, 久我比呂氏: 粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和反応に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, p.20-25, 1997
- 15) 坂井悦郎, 植田由紀子, 梅津真見子, 二戸信和: 高炉スラグ高含有セメントの水和生成物に及ぼす石灰石微粉末の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, p.84-91, 2022
- 16) 陶山裕樹, 小山智幸, 伊藤是清, 松藤泰典: 各種粉体を外割混合したコンクリートにおける細孔組織を考慮した圧縮強度に関する検討, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.3, p.89-100, 2013
- 17) 安田玲子ほか: 文献調査に基づくセメントペーストの結合水率を起因とした圧縮強度および総細孔量に関する一考察, 日本建築学会技術報告集, Vol.30, No.75, p.565-570, 2024