



CEM'S
セムズ
C
Cement/Concrete/Construction
E
Environment/Engineering
M
Materials/Mining

太平洋セメント株式会社 セムズ No.106 2025年10月発行/セムズ編集委員会

事務局 太平洋セメント株式会社 総務部広報グループ
〒112-8503 東京都文京区小石川1-1-1 文京ガーデン ゲートタワー

■宛名・宛先の変更、またはCEM'Sへの、ご意見ご質問等がございましたら下記までお知らせください。
FAX:03-5801-0365
E-mail: cems@taiheiyo-cement.co.jp



このパンフレットは「植物油インキ」を使用し、「環境保護印刷」で作成され、自然に配慮しております。



0000-0000

TAIHEIYO CEMENT

CEM'S

No.106 | Oct.2025
TECHNICAL INFORMATION

CONTENTS

●能登の災害の現況

金沢工業大学 学長補佐・教授…宮里 心一

●バイオマス燃焼灰に「デナイトSE」とセメントを配合した高含水比泥土改質材について

若築建設株式会社 技術研究所地盤・環境グループリーダー…水野 健太

●近赤外分光法によるコンクリート性状評価に関する基礎的検討

太平洋セメント株式会社 研究開発本部新規技術研究所建設マテリアルグループ…関根 麻里子

太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループ…星 健太

太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループリーダー…森 寛晃

●環境配慮型急結剤「ビスコショット」の開発について

太平洋マテリアル株式会社 開発研究所土木・混和材料グループ主任研究員…羽根井 誉久

太平洋マテリアル株式会社 開発研究所副所長兼同研究所土木・混和材料グループ主席…杉山 彰徳

花王株式会社 テクノケミカル研究所…谷本 理勇

太平洋マテリアル株式会社 営業本部土木資材営業部副部長…井上 哲

カーボンニュートラルに向けた石灰石の混合材利用技術 その5

●石灰石・焼成粘土セメント

太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所セメント化学グループ…近藤 早瑛

いまだ知らない規格のはなし/その20

●JIS A 6201 コンクリートフライアッシュ

能登の災害の現況

金沢工業大学 学長補佐・教授 宮里 心一

令和6(2024)年の元日、自宅近くの尾山神社へ次女と初詣に行き、穏やかな正月を迎えていた。しかしながら、16時過ぎにスマホから緊急地震速報が響いた。すぐに縦揺れを感じ、震源が近いと思いテレビをつけた。同時に大きな横揺れを感じた。一旦は揺れが収まったので、家族が居間に集まり、昨年5月に続き能登半島が震源地であることを確認するや否や、スマホからも、テレビからも、再び緊急地震速報が鳴り、さらに大きな本震が襲ってきた。数枚の食器が棚から落ちて割れたが、幸いにも家族も自宅も無事だった。

それから約2週間、金沢でも大きな余震が昼夜を問わず続き、また元日と異なり、初詣の参拝者も、国内外の観光客も、ほぼ皆無になった。

一方、奥能登では、新型コロナウイルス感染症の5類移行後に初めてとなる正月休みであったため、2020年以降は帰省を控えていた親族も含めて久々に団欒していた中、家屋倒壊、津波や火災で被災した。この場を借りて、被災された皆様には心よりお見舞いを申し上げますとともに、亡くなられた方やそのご家族には心よりお悔やみを申し上げます。

1月3日に学科主任から電話があった。地元の大学として、各自の専門分野を活かして、地域および日本全体への社会貢献として被害調査を行い、速報として公開しようとの提案だった。その一環で、1月下旬以降は定期的に能登半島へ

自家用車で踏査している。

当初は、啓開された幹線道路でさえも片側一方通行で、舗装の割れや斜面・法面の崩壊は多箇所にあった。加えて、1m以上も突き出たマンホールもあり、すべからず低速でしか走行できなかった。また、全国各地からの支援部隊により、上水道や配送電の復旧作業が進められていた。余震かつ寒中での作業に、頭が下がった。

地震および津波によるコンクリート構造物の損傷は、幸いにも限られていた。珠洲市内の道路橋で、歩道部の一部は落橋し、また車道部は横にずれ、通行止めになっていた。写真-1は輪島市内の道路トンネルで、覆工コンクリートの一部が崩落していた。この近くの漁港は写真-2に示すように、4mも隆起した。写真-3は輪島市内のRC造の2階建ての建物で、1階部分は潰れて、2025年5月に解体された。写真-4は輪島市内の道路橋で、地震の揺れで桁端部および橋台のコンクリートがひび割れ、欠損していた。このような損傷は、奥能登では多数生じており、現時点でもほぼ未補修である。



写真-1 輪島市のトンネル覆工の崩落(2025年5月)



写真-2 輪島市の漁港の堤防の隆起(2024年1月)

2010年から珠洲市内および内灘町の道路橋で、著者と太平洋セメント(株)の共同研究¹⁾として、RFID腐食環境検知システムを試行している。踏査の結果、簡易な外観調査ではあるが、ひび割れ等は生じておらず、モニタリングを継続できることを確認した。

9月には、線状降水帯に伴う豪雨が奥能登を襲い、複合災害が発生した。写真-5は、豪雨後の輪島市内の道路橋である。元日の地震後には通行できていたが、地震による倒木等が豪雨で山から川へ流れ込み、下流の橋を押し流してしまったようだ。写真-6に示すように、護岸コンクリートも流失しており、豪雨時の水流の勢いの爪痕は今でも散見される。

地震からは1年9カ月が、豪雨からは1年が経過した。全国的なニュースで、能登半島の災害が取り扱われる頻度は減少しているが、一部の道路は通行止めで、復旧に着手できていない所も少なくない。

復興に向けたコンクリート工事や地盤改良工事等に際しては、セメントの使用は必須であり、また全国の建設に携わる皆様の協力は欠かせない。読者の皆様

におかれても、温かく継続的な御支援をいただければ幸いである。

【参考文献】

- 1) 佐藤達三, 江里口玲, 中西博, 井坂幸俊, 宮里心一, 越田剛志: RFID構造物診断技術「WIMO®」の概要と適用事例, 太平洋セメント研究報告, 第171号, pp.12-23, 2016



写真-5 輪島市の道路橋の流失(2024年12月)



写真-3 輪島市のRC建物の倒壊(2024年8月)



写真-6 輪島市の護岸の流失(2024年10月)



写真-4 輪島市の道路橋の端部損傷(2024年8月)

みやざと・しんいち

【著者略歴】

1998年に東京工業大学助手、2001年に金沢工業大学講師、2004年同助教授、2011年同教授。主な受賞は、セメント協会論文賞、日本材料学会論文賞、土木学会論文奨励賞、日本コンクリート工学会賞(論文賞)。



バイオマス燃焼灰に「デナイトSE」とセメントを配合した高含水比泥土改質材について

若築建設株式会社 技術研究所地盤・環境グループリーダー 水野 健太

1. はじめに

私が所属する建設会社はマリコントラクター（マリコン）とも呼ばれ、国内外で多くの海洋土木事業を手掛けています。私は千葉県袖ヶ浦市にある技術研究所（地盤・環境グループ）に所属しており、各種地盤改良工法の品質や出来形に関わる支援業務をはじめ、これらに関連した調査研究や技術開発を行っています。

さて、この度、技術情報誌CEM'Sに寄稿することとなったきっかけを述べたいと思います。所属会社の客先は、国、地方自治体、民間企業とさまざまですが、臨海部に立地する民間事業所から、岸壁前面の水深を維持するために発生する浚渫土砂の減容化や改質・固化改良、産業廃棄物の有効利用などに関する相談を多く受けます¹⁾。そのうちの一つに、再生可能エネルギーであるバイオマス発電所を運営する電力事業者から、発電に伴い発生する灰（以下、バイオマス燃焼灰）の有効利用に関する相談がありました。バイオマス燃焼灰には電気集塵機で回収される飛灰と炉底に堆積する主灰がありますが、どちらも産業廃棄物として大半は埋立処分されているのが現状です。そこで、これまで改質材や固化材を用いた泥土改質に取り組んできた経験²⁾を生かし、バイオマス燃焼灰の中でも吸水性があり、カルシウム成分を含有する飛灰に着目し、高含水比泥土改質材としての適用性の検討を始めました。後述する開発コンセプトで述べるように、海域

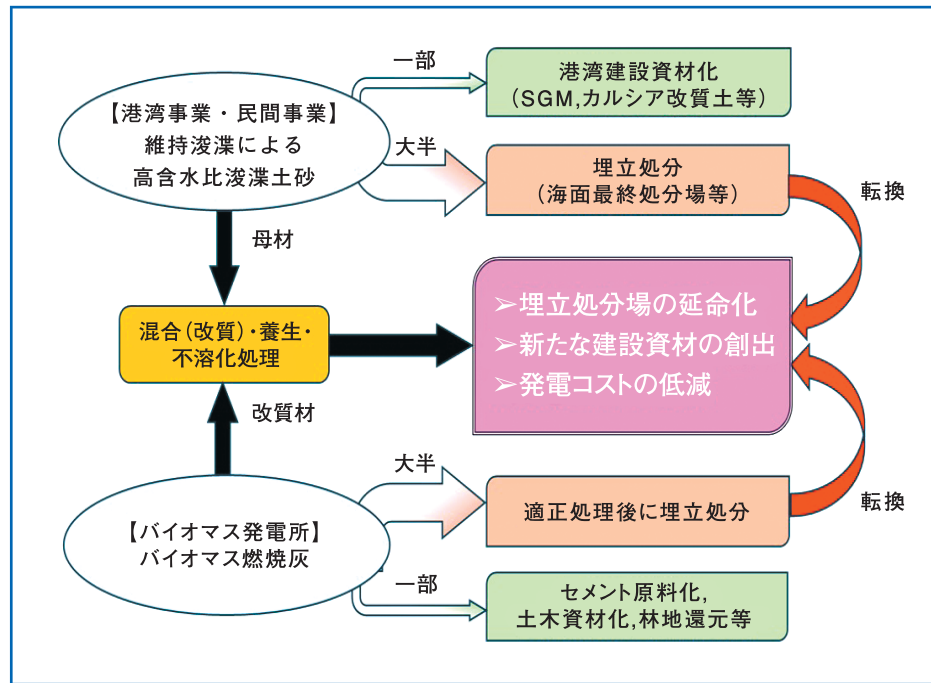


図-1 開発コンセプト

浚渫土砂のようなヘドロ状で高含水比の泥土に対して多量の飛灰を添加すれば、瞬時にダンプ運搬が可能な程度に改質できるだけでなく、2～3日程度の養生で弱く固化することが分かり、このような改質土は再生資材として活用できる見通しを得ました。

ここで大きな課題に直面しました。それは、土壤環境基準値を超過する有害重金属類が改質土から溶出する問題です。燃料種、発電所、時期により値は変動しますが、検討の対象とした飛灰単独からは、鉛、六価クロム、セレン、ふっ素が土壤環境基準値を超過して溶出します。一方、泥土に多量の飛灰を添加して作製した改質土からは、固化の副次的効果として鉛、六価クロム、ふっ素が溶出しなくなりました。しかし、

セレンの溶出量は飛灰単独からの値と変わらず、ほう素の溶出量は改質土とすることで逆に増加するという新たな問題が出てきました。さまざまな不溶化材によるラボ試験を実施しても有効な対策を見い出せないでいましたが、太平洋セメント(株)へ不溶化材の提供をお願いしたことをきっかけにヒアリングの場を経て、「デナイトSE」とセメントの少量添加の提案を受けました。

本稿では、まず泥土改質材の開発コンセプトを概説し、「デナイトSE」とセメントによるセレンとほう素の不溶化効果に関するラボ試験結果の一部を紹介します。なお詳細は、一連の既発表文献³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾を参照ください。

2. バイオマス(PKS)灰系改質材の開発コンセプト

本検討で対象とする飛灰は、燃料種としてパーム椰子殻(PKS)を採用しているバイオマス発電所起源のため、これを主材とした泥土改質材を、バイオマス(PKS)灰系改質材(以下、改質材)と呼ぶことにします⁸⁾。改質材の開発コンセプトを図-1に示します。海域の浚渫土砂は含水比が非常に高く、有機分の影響でセメント系固化材による固化改良が難しいことが多く、ほとんどが埋立て処分されています。しかし、浚渫土砂の含水比を塑性限界程度まで低下させることができれば、厄介者の浚渫土砂を新たな建設資材として扱うことができます。一方、飛灰は集塵機からの回収直後では乾燥状態であり吸水性を期待できます。そこで、高含水比の浚渫土砂に飛灰を多量に混合すれば、浚渫土砂を粒状に改質できるのではないかと考えました。これにより、ひっ迫する埋立処分場の延命化、バイオマス発電コストの低減、新たな再生資材の創出を期待できると考えています。

写真-1は、浚渫土砂、飛灰、改質土の外観、図-2は、飛灰の添加量と改質土のフォールコーン貫入量の関係を示したものです⁵⁾。ここで、飛灰(3種類)には後述する不溶化材や助剤は含まれていません。試験時の浚渫土砂の含水比は253%です。フォールコーン貫入量(JGS 0142)は、締め固めた土のコーン指数試験(JIS A 1228)と調和的な指標であり、コーン指数へ換算することが可能です²⁾。図-2に示すように、飛灰の添加量が増えるほどフォールコーン貫入量は線形的に小さくなり(コーン指数は指数関数的に大きくなります)。また、図-3に示すように、養生3日後には $qc=400kN/m^2$ 相当の強度が発現することを確認できます。

浚渫土砂の状態を液体状から団粒状あるいは粒状に変相させるためには、乾燥状態である飛灰を大量に添加し、見かけの含水比を低下させればよいことは、土質力学の観点からは自明です。

特徴的なのは、飛灰にはカルシウム成分が多く含まれており、水和反応で弱く固化し(養生効果)、結果としてハンド

リング性の高い材料となること、一部の有害重金属類が不溶化される副次的効果があることです。



写真-1 試料の外観

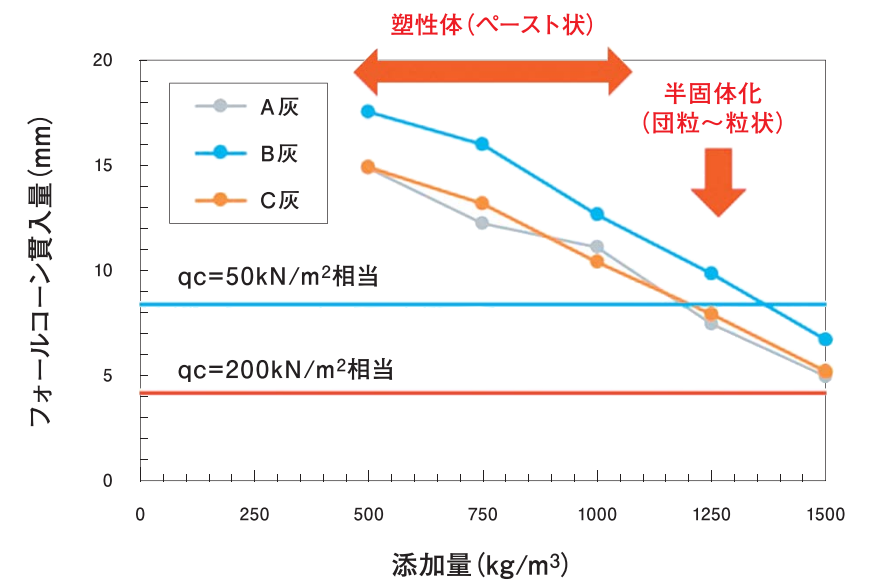


図-2 飛灰の添加量と改質土のフォールコーン貫入量の関係

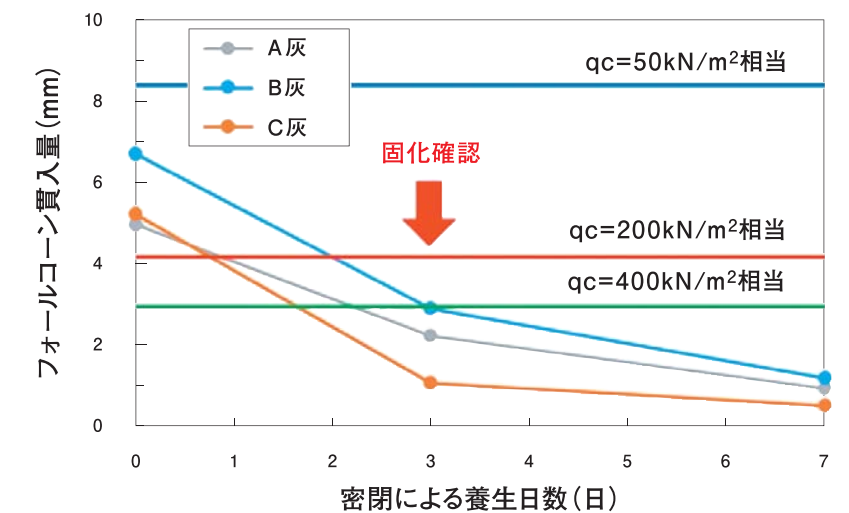


図-3 フォールコーン貫入量の経時変化

3. 改質土からの有害重金属類の溶出

バイオマス燃焼灰から有害重金属類が溶出する問題は、多くの研究で従前より指摘されています。本稿で対象とした飛灰単独の溶出量試験結果(環告46号)を表-1に示します。表中の赤字箇所は、土壤環境基準値を超過したものを示しています。いずれの飛灰も六価クロムおよびふっ素の溶出量が土壤環境基準値を超過しています。これに加えて、B灰およびC灰ではセレン、C灰では鉛が土壤環境基準値をわずかに超過しています。

これ対して、改質土の溶出量試験結果(環告46号)を表-2に示します。対象とした浚渫土砂は図-2に示したものと同じで、改質土はこれに飛灰を1,500kg/m³添加して作製したものです。養生条件は開封養生で、養生日数は28日です。表-2に示すように、飛灰単独で土壤環境基準値を超過していた六価クロム、鉛およびふっ素については、改質土では土壤環境基準値をクリアしています。XRDによるX線回析やSEM画像から、エトリンガイトが生成されていることを確認しており³⁾、生成されたカルシウム系無機化合物にこれらの有害重金属類が固定化されたと思われます。しかし、セレン溶出量は、飛灰単独での値と同程度であり、土壤環境基準を超過しています。また、ほう素溶出量は、飛灰単独よりも増大しています。

飛灰の多量添加という力技で、高含水比浚渫土砂を力学的に優れた土系材料として再生できましたが、有害重金属問題を解決しないことには前へ進めません。いくつかの不溶化材を試しましたが、セレンの不溶化が一筋縄ではい

表-1 飛灰単身の溶出量試験結果(環告46号)

項目	単位	土壤環境基準値	A灰	B灰	C灰
カドミウム	mg/L	0.003以下	<0.0003	<0.0003	<0.0003
六価クロム	mg/L	0.05以下	0.30	0.26	0.44
全シアン	mg/L	検出されないこと	不検出	不検出	不検出
総水銀	mg/L	0.0005以下	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン	mg/L	0.01以下	0.01	0.021	0.024
鉛	mg/L	0.01以下	0.006	0.007	0.011
砒素	mg/L	0.01以下	<0.001	<0.001	<0.001
ふっ素	mg/L	0.8以下	1.0	0.82	1.1
ほう素	mg/L	1以下	0.2	0.2	0.1

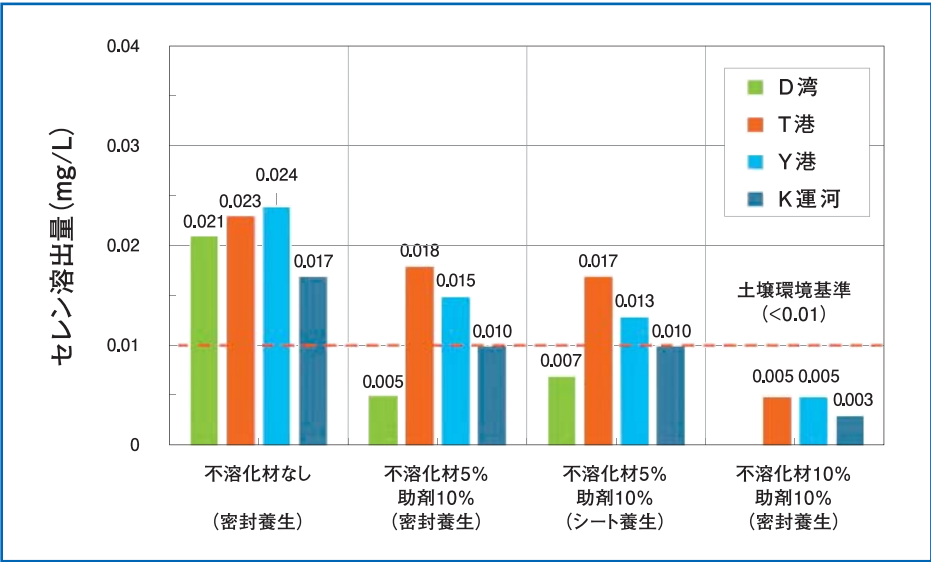


図-4 セレンの溶出量試験結果

きませんでした。前述したように、太平洋セメント(株)に相談し、不溶化に関する多くの助言と不溶化材のサンプル提供を受けたことがターニングポイントとなり、一気に検討が加速しました。重要なのはセレン価数であり、6価セレンは不溶化が難しいこと、還元作用が重要であること、不溶化効果の持続にはセメントの力を借りることが有効なこと、セレンよりもほう素の不溶化が難しいことなど、多くの知見が得られました。

4. 「デナイトSE」による不溶化効果

結論を述べると、改質土からのセレン溶出量を土壤環境基準値以下に抑制するためには、不溶化材として「デナイトSE」、助剤として普通ポルトランドセメントを配合することが有効でした。ほう素については、開封養生すると空気中の二酸化炭素と飛灰中のカルシウム成分が反応して改質土が炭酸塩化し、経時的に中性化が進むことは分かっていたので、できるだけ空気に触れさせな

表-2 改質土の溶出量試験結果(環告46号)

項目	単位	土壤環境基準値	A灰改質土	B灰改質土	C灰改質土
カドミウム	mg/L	0.003以下	<0.0003	<0.0003	<0.0003
六価クロム	mg/L	0.05以下	<0.005	<0.005	<0.005
全シアン	mg/L	検出されないこと	不検出	不検出	不検出
総水銀	mg/L	0.0005以下	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン	mg/L	0.01以下	0.011	0.019	0.021
鉛	mg/L	0.01以下	<0.001	<0.001	<0.001
砒素	mg/L	0.01以下	0.002	0.002	0.003
ふっ素	mg/L	0.8以下	0.13	0.08	0.18
ほう素	mg/L	1以下	0.8	1.1	4.1

い条件で養生すれば、溶出量を抑制できました。図-4および図-5は、4種類の浚渫土砂を対象に、最も有害重金属類の溶出リスクが高いC灰を用いた場合の不溶化材と助剤の効果を検証した結果です⁶⁾。飛灰の添加量は、D湾、T港およびY港が1,000kg/m³、K運河が800kg/m³です。いずれの浚渫土砂も不溶化材を配合しない場合は、セレンは土壤環境基準値の1.7～2.4倍の溶出量、ほう素は1.4～3.3倍の溶出量を示していることが分かります。これに対して、D湾については不溶化材を飛灰添加量の外割5%、その他のT港、Y港およびK運河については不溶化材を同10%配合することにより、土壤環境基準値を満足していることが分かります。ほう素に関してもほぼ同様の傾向です。

不溶化材と助剤を配合した改質土は、普通ポルトランドセメントを飛灰添加量の10%(80～100kg/m³)配合していることになるため、一種のセメント安定処理土に近い力学挙動を示します。図-6は改質土の一軸圧縮試験結果を示したもの

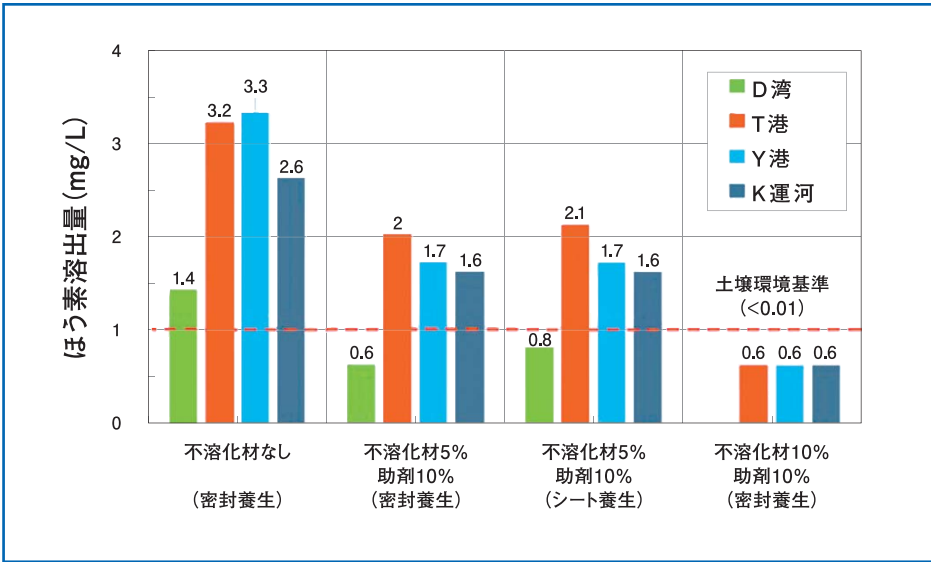


図-5 ほう素の溶出量試験結果

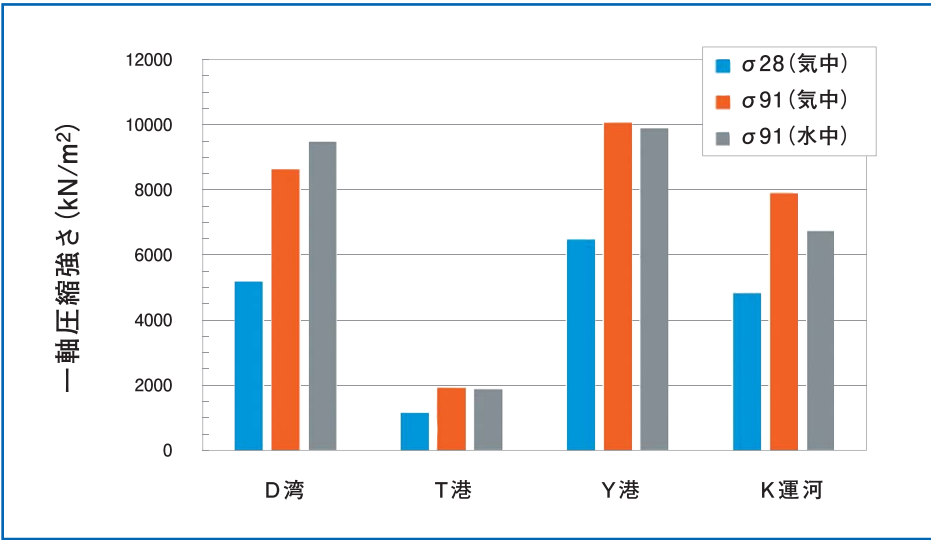


図-6 改質土の一軸圧縮試験結果

です⁷⁾。T港は有機分や油分を多く含み一般に強度発現が小さい浚渫土砂ですが、それでも28日で1,000kN/m²以上の強度を発現し、91日では2,000kN/m²に強度増加していることを確認できます。いずれの改質土においても、水浸させても再泥化せず、安定した状態にあることが分かります。

5. おわりに

本稿では、バイオマス燃焼灰(飛灰)に「デナイトSE」と普通ポルトランドセメントを配合した「バイオマス(PKS)灰系泥土改質材」により改質した、高含水比浚渫土砂の改質効果と有害重金属類の溶出抑制効果について、ラボ試験の結果を紹介しました。助剤として添加した普

通ポルトランドセメントの効果で、化学的に安定した改質土となりましたが、当初の設計思想よりはやや大きな強度となってしまうため、飛灰添加量をもう少し減らせる配合を検討しています。また、有害重金属類の溶出挙動については、より詳細な検討を実施する必要があると考えています。具体的には、酸性条件およびアルカリ条件を模擬した溶出試験法⁹⁾に準拠して、pHと改質土の溶出特性の関係についての長期評価を進める予定でいます。

【参考文献】

- 1) 水野健太・松本浩二：遠心脱水機と自走式土質改良機による浚渫土砂減容化・再資源化システムの適用事例, 第15回環境地盤工学シンポジウム, pp.4-2, 2023.11
- 2) 水野健太：各種改質材を用いた高含水底泥の改良効果に関する検討, 第14回地盤改良シンポジウム, pp.11-18, 2020
- 3) 水野健太・松坂昇：バイオマス燃焼灰の吸水性と高含水比浚渫土に対する改質効果, 第58回地盤工学研究発表会, 13-5-2-03, 2023
- 4) 水野健太・松坂昇：バイオマス燃焼灰の泥土改質材としての適用性および重金属の不溶化対策, 「無機・有機系改質材による発生土の改質とその利活用の普及・高度化の取り組みに関するシンポジウム」論文集, 2024.12
- 5) 水野健太：バイオマス燃焼灰の吸水性と高含水比浚渫土に対する改良効果, 基礎工, Vol.53, No.2, pp.45-48, 2025
- 6) 水野健太・松坂昇：バイオマス(PKS)灰系改質材による改質土の重金属類溶出特性, 第16回環境地盤工学シンポジウム, 2025
- 7) 水野健太・松坂昇：様々な高含水比浚渫土砂に対するバイオマス(PKS)灰系改質材の適用性, 土木学会第80回年次学術講演会, III-57, 2025.9
- 8) 地盤工学会関東支部「無機系吸水性材料を用いた土の改質技術の利活用に関する研究委員会」：無機系吸水性材料を用いた土の改質技術に関する手引き(案)ーバイオマス(PKS)灰系改質材編ー, 2024.12
- 9) 一般社団法人土壌環境センター：GEPC技術標準重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法 (GEPC・TS-02), 平成20年3月7日

みずの・けんた

【著者略歴】

1995年 名古屋大学工学部土木工学科卒業
1997年 同大学院工学研究科土木工学専攻修了
1997年 若築建設株式会社入社
2008年 広島大学大学院社会人博士課程修了博士(工学)
現在 若築建設株式会社技術研究所地盤・環境グループリーダー

近赤外分光法による コンクリート性状評価に関する 基礎的検討

太平洋セメント株式会社 研究開発本部新規技術研究所建設マテリアルグループ 関根 麻里子
太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループ 星 健太
太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループリーダー 森 寛晃

1. はじめに

電磁波は波長によってさまざまな種類があり(図-1)、その特性に応じて、医療や通信、自動運転技術など多岐にわたる分野で適用されている。コンクリート分野では、電磁波を用いた非破壊試験技術として、X線等によるコンクリート内部を可視化する技術や電磁波レーダによる鉄筋探査などが挙げられる。コンクリートの機器分析でも電磁波は活用されており、その多くは赤外線以上の波長帯を活用した分光分析である。例えば、X線を用いる粉末X線回折、蛍光X線分析、赤外線を用いる赤外分光分析、紫外線を用いる紫外分光分析などが一般に用いられている。これらの手法では、現場で採取した試料を試験室で調整して分析が行われており、現場でコンクリートの分析ができる手法は少ない。このような状況の中、サンプリング

不要で、非破壊的に短時間で分析ができる近赤外分光法が注目され、コンクリート診断技術への適用が検討されてきた¹⁾²⁾。さらに、ここ数年で近赤外分光計の小型・低コスト化が進んでおり³⁾、現場適用への後押しとなっている。ただし、これらの検討の多くは硬化・供用後のコンクリート劣化を対象としたものであり、フレッシュ時のコンクリートの性状評価に関する検討はほぼみられない。

コンクリートの施工では、目視や時間、温度をもとにした工事担当者や職人の経験や勘に頼る部分が多いのが実情である。近赤外分光計を用いてコンクリートの硬化過程を適切に評価できれば、コンクリートの上面仕上げの実施可否の判断や、コンクリートの打ち重ね時間間隔の制約に縛られない施工が可能となり、生産性向上に有益であると考えられる。本報では、近赤外分光のフレッシュ時のコンクリート性状評価への適用に向け、セメントペーストおよびモルタルによる基礎的な検討の実施内容を紹介する。

2. 近赤外分光法のセメントペーストおよびモルタル計測への適用

2-1 近赤外分光法概要

近赤外分光法は近赤外線領域(800～2,500nm)のスペクトルに基づく非破壊分析手法⁴⁾である。これまでに水酸化カルシウム(以下、CH)などの吸収ピークを利用した劣化診断技術への適用が検討されている¹⁾など。近赤外線はエネルギーの低い電磁波であるため、同一試料で繰り返し分析ができること、試料

調製が不要でin-situ(あるがまま)分析ができること、1測定が数秒で終わることなどの利点があり、果実や生体などの分析に多く用いられている。また、赤外分光法で用いる中・遠赤外線領域(2,500nm～100μm)と比較して、近赤外線域での水の吸収強度は約1/1,000と極めて弱く、水を含む試料を希釈せずに分析できる。従って、水を多く含む凝結・硬化過程のコンクリートの分析にも適しているといえる。

2-2 実験概要

表-1に示すセメントペースト(水準名: 35-P、55-P)およびモルタル(水準名: 35-M、55-M)の近赤外線スペクトルを測定した。測定には、写真-1に示す近赤外分光計(Inno-Spectra社製、波長域: 900～1,700nm、分解能: 2.6nm、光源: ハロゲンランプ、測定面積: 約φ8mm)を使用した。型枠の側面に開口部(約φ1cm)を設け、カバーガラス(厚さ: 約0.15mm)を介して試料に近赤外光を照射し、反射強度を近赤外分光計にて測定した。試料と標準白板(ラブスフェア社製)の反射強度から、ランベルト・ベール



写真-1 近赤外線スペクトルの測定の様子

表-1 本実験の配合

水準名	W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)			Ad (C×%)
			W	C	S	
35-P	35	—	525	1500	—	—
55-P	55		635	1155		
35-M	35	1.8	252	719	1262	0.25
55-M	55	2.8	262	475	1324	0.15

の法則に従い、吸光度を算出した⁴⁾。

セメントペーストについては、コンダクションカロリメータを用いて水和発熱測定を行った。また、材齢4、8、12、24、72時間にセメントペーストをアセトンに浸漬して水和停止し、TG-DTA(昇温速度: 10℃/分)でCH生成量を求めた。モルタルは JIS A 1147(コンクリートの凝結時間試験方法)に準じて、凝結時間を測定した。

3. セメントペーストの吸光度スペクトルの特徴

55-Pから取得した吸光度スペクトルと、その2次微分スペクトルについて図-2に示す。近赤外分光法の特徴として、X線回折や赤外分光法等でのスペクトルにみられるような鋭敏なピークを得ることは難しく、ピーク形状は一般に幅広となる。また、複数の幅広な吸収ピーク同士が重畳すること多い⁴⁾。本検討においても図-2のように幅広な吸収ピークがみられ、CHや水などの複数成分の吸収ピークが重なり合ってスペクトルが形成されたものと推察される。そこで、スペクトルに含まれる吸収ピークを強調するためのデータ処理である2次微分処理を行った。図より、2次微分スペクトルでは、

1,412nmでのCHによる吸収ピークに加え、1,390nmに明確な吸収ピークがみられ、これらは経時的に増大していた。Gastaldi et al.はC-S-Hの吸収波長域を1,370～1,429nmと報告しており⁵⁾、本検討における1,390nmを中心とした吸収ピークもC-S-H由来するものと推察される。

4. 近赤外分光法によるセメント水和物検出の妥当性

近赤外分光法によるセメント水和物検出の妥当性を確認することを目的に、セメントの初期水和反応性の評価に用いられている水和発熱およびCH生成量と、1,412nmでのCHによる吸収ピークとの対応について、セメントペーストを用いて確認した(図-3)。水和反応過程におけるCHの析出が発熱を伴う⁶⁾ことに基くと、積算発熱量と1,412nm

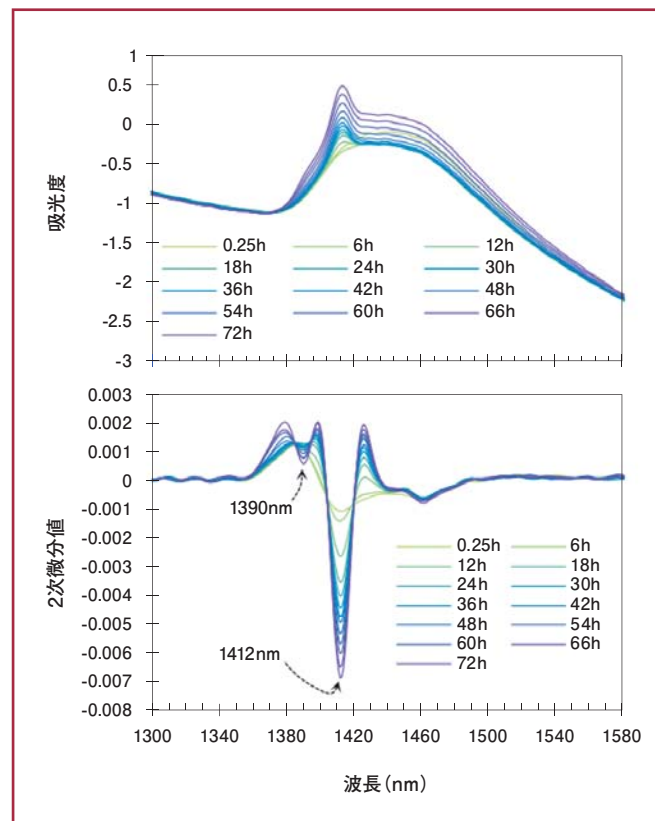


図-2 吸光度スペクトル(上)と2次微分スペクトル(下)

(CHによる吸収のピーク強度)における2次微分値の増加傾向は対応するものと予想される。両者の対応関係を図-3により確認すると、水セメント比によらず、積算発熱量と2次微分値の増加傾向はおおむね対応していた。積算発熱量は、材齢6時間以降に増加が急激となり、材齢24時間まで増加傾向にあった。同様に2次微分値も、材齢6時間以降に増加が急激となり、材齢12～18時間以降は増加が緩慢になる傾向がみられた。CH生成量に着目すると、水準間の差は測定材齢によらず小さいが、2次

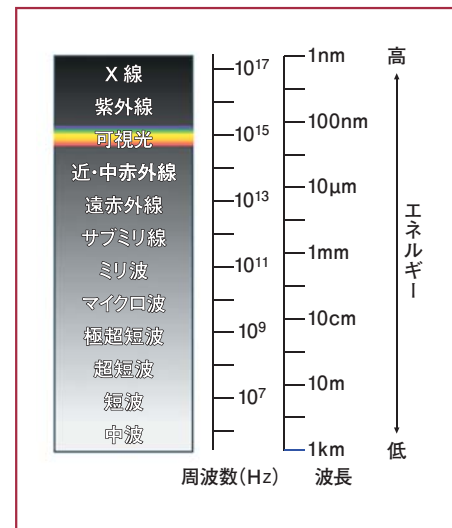


図-1 電磁波の種類

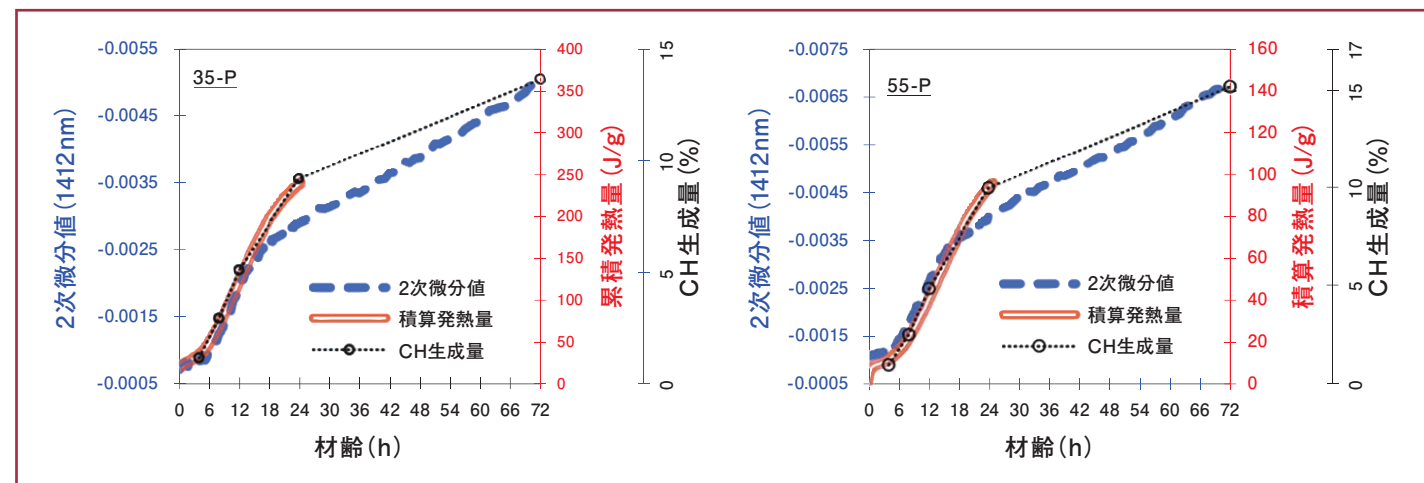


図-3 累積水和発熱量およびCH生成量と2次微分値の比較

環境配慮型急結剤「ビスコショット」の開発について

太平洋マテリアル株式会社 開発研究所土木・混和材料グループ主任研究員 羽根井 誉久
太平洋マテリアル株式会社 開発研究所副所長兼同研究所土木・混和材料グループ主席 杉山 彰徳
花王株式会社 テクノケミカル研究所 谷本 理勇
太平洋マテリアル株式会社 営業本部土木資材営業部副部長 井上 哲

1. はじめに

山岳トンネルの多くは一般的にNATM（New Austrian Tunneling Method）で施工される。この工法はトンネル掘削直後の内面崩落を防ぐために、ベースコンクリートに急結剤を添加した吹付けコンクリートによる覆工が行われる。

急結剤は大別して粉体系急結剤と液体系急結剤に分けられ、太平洋マテリアル(株)では粉体系急結剤「太平洋ショットマスター」シリーズを製造販売している。粉体系急結剤は従来からの技術であり秒レベルで強度発現を有し、著しく地山が悪い箇所や湧水箇所への吹き付けに有利とされているが、吹付けコンクリートの約3割がはね返り(リバウンド)として付着せずロスとなる他、粉じん発生量が多くなることが課題とされている。

一方、液体系急結剤は、極初期の反応が粉体系よりも高いことに加え硬化前の付着性が良く、粉じん抑制効果も高いことが特長であるが、硬化速度が緩い傾向にあり急結性や長期強度において粉体系よりも得られ難いことが知られている。

上述した通り、粉体系急結剤の課題とされているリバウンド、粉じん抑制についてこれまでに種々の検討がなされているが、花王(株)の特殊増粘技術を導入する

ことで液体急結剤並みの低リバウンド、低粉じん化を実現できる技術を構築することができた。

2. 「ビスコショット」の特長

トンネル工事において、吹付けコンクリートに求められる性能の一つに吹き付けたコンクリートのはね返り量低減がある。はね返り量は、コンクリートロスを見越したコンクリートの製造量や製造時間、さらには施工時間にも影響を及ぼすだけでなく、トンネル設備の稼働時間が延長することから環境への負荷も大きい。

このような課題を解消するため、はね返り量低減の方策として花王(株)製の特殊増粘技術を応用した環境配慮型急結剤「ビスコショット」を開発した。本製品は地山へ吹き付けられたコンクリートのダレやはね返りが極めて少なく、液体系急結剤を用いた吹付けコンクリートのような付着性が得られつつ、粉体系の特長でもある硬化発現も保持した急結剤である。

花王(株)の技術導入に当たり、従来の急結性、強度発現を低下させることがないよう急結剤の組成を再検討するとともに、ラボ試験、モックアップ試験、フィールド試験にて性能評価を実施することで

表-1 モルタル凝結試験結果

	急結剤添加率 (C×%)	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)			
		30 秒	60 秒	90 秒	120 秒
ビスコショット	9	1.4	10.1	>16	
従来品	9	1.6	7.8	14.3	>16

課題を解消でき、性能を満足する製品「ビスコショット」を完成させた。特に本製品の特長であるはね返り量低減については、従来の粉体系急結剤と比べ3割程度の抑制効果が確認され、環境負荷低減効果も大きいことが示されている。

3. 性能評価試験

花王(株)製の特殊増粘剤を配合した新規急結剤には、初期から長期にかけての持続的な反応を有する粉体系急結剤の特長を保持しつつ、特殊増粘作用により急結剤がモルタル・コンクリートと接触した時点でダレやはね返りが低減できることを主眼に置いて開発を行った。表-1にモルタル凝結試験結果の一例を示す。

3-1 ラボ検討によるモルタル吹付け試験

急結剤の開発における手法は、プロクター貫入試験による急結性評価や圧縮強度による強度発現の確認を主としているが、今回の開発では、はね返り抑制機能を付与させることを主眼とした。急結剤配合の選定を目的に、小型吹付け装置にて実際に急結剤を添加したモルタルを吹き付けて最適配合の見極めを行った。写真-1に小型吹付け装置および付着状況を示す。

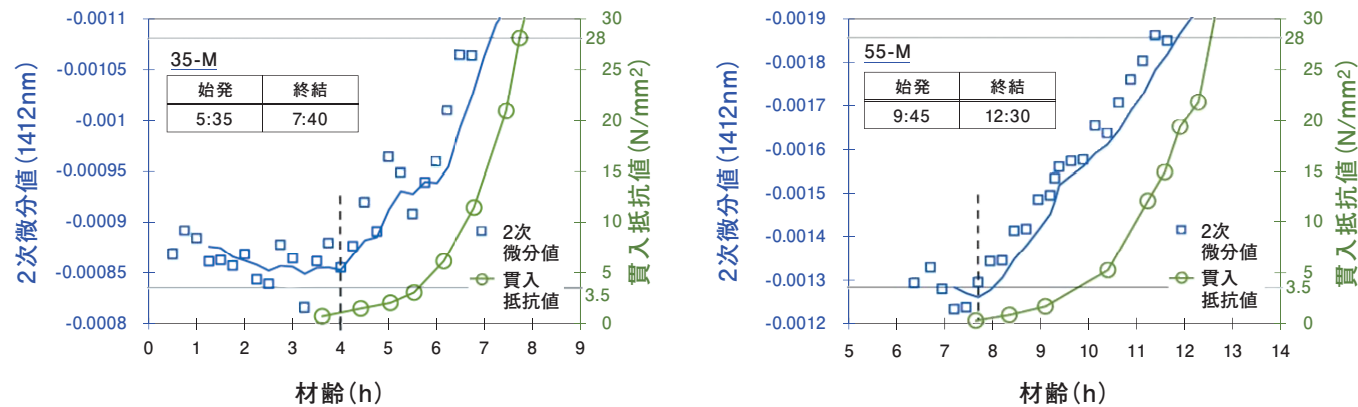


図-4 凝結試験結果および2次微分値(1412nm)の経時変化

微分値は35-Pよりも55-Pが大きい傾向であり、CH生成量と2次微分値の絶対値に有意な対応関係はみられない。一方、両水準でCH生成量および2次微分値の経時的な増加傾向は類似していた。この結果より、水和反応に伴いセメントペースト中に生成されたCHの増加傾向を近赤外分光法で捉えたことが示唆される。従って、本手法により検出したCHの増加傾向に基づき、コンクリートの凝結・硬化過程を評価できる可能性がある。

5. 近赤外分光法による凝結硬化過程の評価

近赤外分光法により検出したセメント水和物の増加傾向により、モルタルの凝結・硬化過程を捉えることができるかどうかを検討した。モルタルの凝結時間試験結果と併せて、1,412nmにおける2次微分値(CHによる吸収のピーク強度)の経時変化を図-4に示す。図内には2次微分値の4区間移動平均を青実線で併記しており、これに基づき2次微分値が増加トレンドとなった変化点を任意に読み取り、黒破線で示した。JISA 1147では、貫入抵抗値が3.5N/mm²および28.0N/mm²に達したときをそれぞれ凝結の始発時間および終結時間としている。図によれば、凝結は始発時間、終結時間ともに55-Mは35-Mより遅い。2次微分値は水準によりばらつきがみられるが、凝結始発の数時間前に増加に転じるか、もしくは増加割合が大きくなる傾向が確認できる。このことは、マトリクス中でのCHによ

る吸収の影響が急激に高まるタイミングを近赤外分光法により検知することで、その後には生じる凝結現象を予測できることを示すものと考えられる。

6. おわりに

近赤外分光法によりセメントの水和反応に伴うセメント水和物の生成を検知でき、これに基づきモルタルの凝結硬化過程を評価可能であることが示された。現場適用に向けては、供試体寸法が水和反応および凝結時間に与える影響やブリーディングによる吸光度スペクトルへの影響などを考慮する必要がある。コンクリート施工の生産性向上に貢献すべく、近赤外分光法による新たなコンクリート品質管理手法の確立を目指し検討していきたい。

【参考文献】

- 1) 松本義章, 上田隆雄, 山本晃臣: 近赤外分光によるASR劣化コンクリートの診断に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp. 1787-1792, 2011
- 2) 山本晃臣, 上田隆雄, 郡政人, 七澤章: 近赤外分光法による実構造物の塩害劣化診断方法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp. 1744-1749, 2012
- 3) 大倉力: 日常生活に生きる近赤外分光技術, 応用物理, Vol.87, No.1, pp.6-10, 2018
- 4) 尾崎幸洋: 近赤外分光法, 講談社, 2022
- 5) D. Gastaldi et al.: Near-infrared spectroscopy investigation on the hydration degree of a cement paste, Journal of Materials Science, Vol.45, No.12, pp.3169-3174, 2010
- 6) 公益社団法人日本コンクリート工学会コンクリート基本技術調査委員会コンクリートEWG: 打ち込み上面の仕上げる要領, 公益社団法人日本コンクリート工学会, 2020

せきね・まりこ

【著者略歴】

2018年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社研究開発本部新規技術研究所建設マテリアルグループ

ほし・けんた

【著者略歴】

2020年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループ

もり・ひろあき

【著者略歴】

1997年 日本セメント株式会社
(現 太平洋セメント株式会社) 入社
現在 同社研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループリーダー



写真-1 小型吹付け装置および付着状況

表-2 吹付けコンクリート配合						
Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
			W	C	S	G
15	60	60	216	360	1014	702

3-2 屋外施設による実機吹付け試験

前述による配合選定を踏まえ、屋外施設でスケールアップによる実機モルタル試験を実施した。室内試験では再現できない吐出圧での吹き付けにおいて、吹付けモルタルの付着性、飛散具合、ダレ、はね返り性に加え、連続して吹き付けを行うことにより増粘作用による圧送過程時の配管への固結発生や圧送時の脈動有無などの施工性についても確認した。写真-2に実機モルタル吹付けの様子と付着状況を示す。本試験による評価においては従来品の急結剤と比べ、新規急結剤による効果としてダレ抑制効果と付着性の向上が確認でき、施工性においても従来急結剤と変わらないことが示された。

3-3 模擬トンネルによる実機吹付け試験

実規模レベルによる評価として、太平洋マテリアル(株)小野田工場敷地内にある



写真-2 実機モルタル吹付けの様子および付着状況



写真-3 模擬トンネル外観およびトンネル天端部吹付け状況

模擬トンネルにて実際に掘削工事にて用いられる吹付け機を使用し、一般的に用いられるコンクリートの仕様である単位セメント量：360kg/m³、水セメント比：60%を基本としたコンクリートによる吹き付けにおいて性能評価を行った。表-2に吹付けコンクリート配合を示す。また、環境温度の影響も把握するため、標準期、冬期、夏期とさまざまな温度条件下で実用化レベルに向けた評価を行い、付着性、施工性、強度発現性について把握した。

■実施項目

<STEP-1:リバウンド率測定(側壁部)>

はじめに15秒間1カ所へ吹付けコンクリートの付着性を確認した。その後、真下に落下した成分をダレ成分、壁面から遠方へはね返った成分をはね返り成分とし、ダレ・はね返り・付着量(率)を

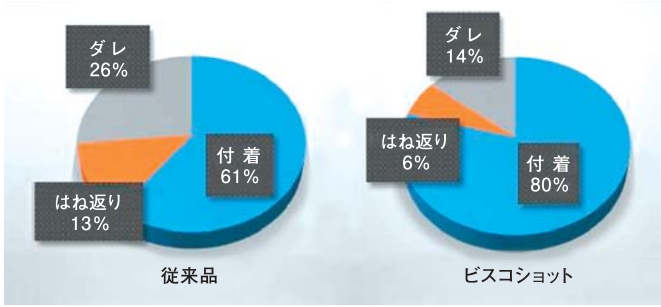


図-1 従来品およびビスコショットのダレ・はね返り・付着率

測定した。なお、測定後、圧縮強度試験に使用するプルアウト・コア供試体を採取した。

<STEP-2:湧水箇所への吹付け>

残りのコンクリートをパネル全域(10ℓ/minの湧水を模擬した湧水箇所)に1分間吹き付けて、付着性を確認した。

<STEP-3:リバウンド率測定(天端部)>

写真-3に模擬トンネル外観およびトンネル天端部吹付け状況を示す。模擬トンネルは幅員6m、高さ5m、半径3m、断面が約26m²、延長30mの仮設設備として設置したものであり、トンネルの天端部分に約1m³コンクリートを吹き付け、付着しなかった量をJSCE-F 563 に準じて次式から算出した。

$$Wr = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

Wr:リバウンド率(%)

W₁:天端に吹き付けたコンクリート質量(kg)

W₂:付着しなかったコンクリートの質量(kg)

■結果

<STEP-1:側壁部>

側壁への1点集中吹き付け(15秒間)で付着性を確認した結果、ビスコショットはダレが少なく、付着性は非常に良好であり、施工状況も従来の急結剤使用時同様に問題なく吹き付けられた。図-1に従来品およびビスコショットのダレ・はね返り・付着率を、写真-4に、従来品およびビスコショットの付着状況示す。ビスコショットは従来品と比較して、付着率が増大し、はね返りおよびダレが大きく低



写真-4 従来品およびビスコショットの付着状況

表-3 吹付けコンクリート圧縮強度試験結果

	急結剤添加率 (C×%)	圧縮強度 (N/mm ²)			
		3 時間	24 時間	7 日	28 日
ビスコショット	8.8	2.2	13.2	23.3	31.5
従来品	8.4	2.9	14.4	29.5	33.2

下していることが確認できた。表-3に吹付けコンクリートの圧縮強度試験結果を示す。ビスコショットは従来品と比較し、同一急結剤添加率条件下で、初期から長期の材齢において、同様の強度発現性を示した。

<STEP-2:湧水箇所>

写真-5に従来品およびビスコショットの付着状況を示す。湧水箇所への吹き付けは、流量：10ℓ/min、吹付け時間：1分の条件で行った。ビスコショットは付着率が増加し、はね返りおよびダレの量が低減することを確認した。

<STEP-3:天端部>

図-2に従来品およびビスコショットのリバウンド低減率を示す。リバウンド低減率は従来品のリバウンド率を100%としたときのビスコショットのリバウンド率の比を求めたものである。前述した通り、従来品と比べ3割程度の抑制効果が確認された。

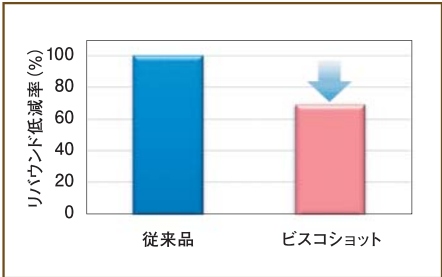


図-2 従来品およびビスコショットのリバウンド低減率

4. 環境影響評価

コンクリート使用量減少に伴うCO₂排出量の削減効果を比較するため、JCI環境影響評価ツールを用いて従来品とビスコショットの環境影響評価を行った。実際のトンネル現場の施工を考慮して、1回の吹付け施工で実施する吹付けコンクリート量の10m³を機能単位に設定し、はね返り率は図-2の結果を用いて算出した。

その結果、LIME3による環境影響評価では従来品に対してビスコショットの総合評価は12.3%減少、CO₂排出量では12.6%の削減効果が認められ、環境負荷低減に寄与することが確認された。

5. まとめ

「ビスコショット」を用いた吹付けコンクリートは以下に示すメリットが期待できる。

- ①リバウンド量低減による材料コストの節約
- ②産業廃棄物削減に伴うズリ出し作業の負担軽減
- ③付着性能の向上による施工時間短縮(トータルコストの削減)
- ④コンクリート使用量減少に伴うCO₂排出量の削減
- ⑤従来の急結剤と同様の扱いのため施工時に特殊な設備が不要

なお、「ビスコショット」は2024年11月1日より販売を開始し、現在、実現場で採用

されている。今後も実現場において各種データを採取し、環境負荷低減効果を検証していくとともに、新たな商材開発にも取り組む所存である。

はねい・たかひさ

【著者略歴】
1999年 太平洋セメント株式会社入社
現在 太平洋マテリアル株式会社開発研究所土木・混和材料グループ主任研究員

すぎやま・あやのり

【著者略歴】
1993年 日本セメント株式会社(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 太平洋マテリアル株式会社開発研究所副所長兼同研究所土木・混和材料グループ主席

たにもと・りゅう

【著者略歴】
2014年 花王株式会社入社
現在 同社テクノケミカル研究所

いのうえ・さとる

【著者略歴】
1992年 日本セメント株式会社(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 太平洋マテリアル株式会社営業本部土木資材営業部副部長

カーボンニュートラルに向けた
石灰石の混合材利用技術 **その5**

石灰石-焼成粘土セメント

太平洋セメント株式会社 研究開発本部セメント・コンクリート研究所セメント化学グループ 近藤 早瑛

1. はじめに

セメント産業における二酸化炭素（以下、CO₂）排出量の大部分は、クリンカー製造工程で発生するため、クリンカー／セメント比（クリンカー比率）の低減、すなわち混合材の使用量を増加させることは、CO₂排出削減に直結する有効な手段の一つである¹⁾。従来、混合材としては高炉スラグ（以下、BFS）やフライアッシュ（以下、FA）が主に利用されてきたが、これらは供給が偏在していることから、開発途上国を含む多くの地域において十分に利用できない状況にある²⁾。さらに、日本をはじめとする先進諸国においても、製鉄プロセスの変化や石炭火力発電に関する政策等に伴い、今後BFSやFAの発生量が減少することが予測されている¹⁾³⁾。このような状況の中、BFSやFAに代替し得る新たな混合材の探索と活用は、世界的な課題となっている²⁾。その中で、近年、ヨーロッパを中心に注目されている材料が、石灰石と焼成粘土を混合材とする石灰石-焼成粘土セメントである。石灰石や粘土（焼成粘土の原料）は埋蔵量が豊富で、地理的分布も広範に及び²⁾⁴⁾世界各地で利用できるため、今後の利用拡大が期待されている。

これまでに本シリーズにおいて、石灰石を混合材として利用した混合セメントについて4回にわたり連載してきた。5回目となる本稿では上記を踏まえ、焼成粘土自体に関する知見の整理に加えて、石灰石と焼成粘土を混合した石灰石-焼成粘土セメントについて、既往の知見を概説する。

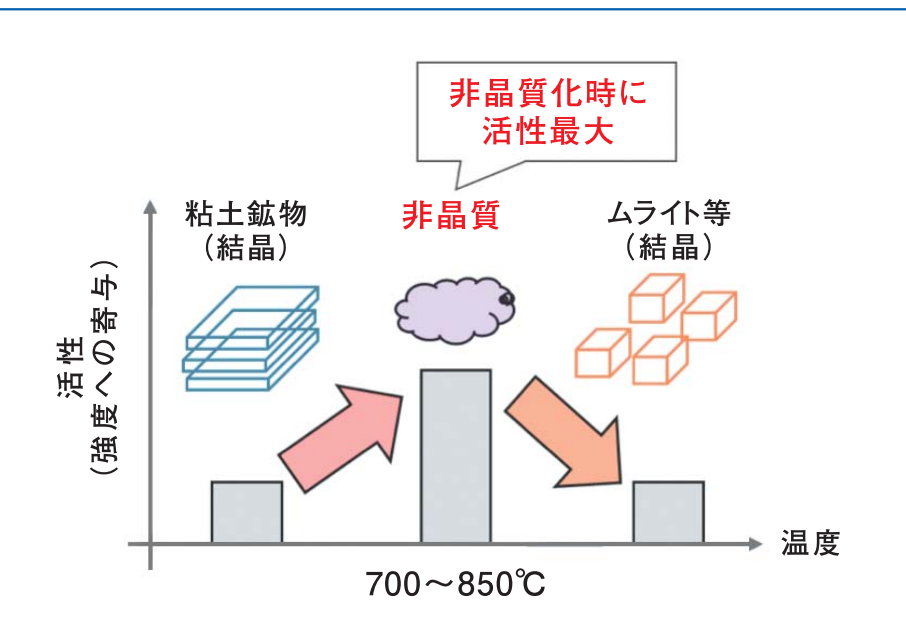


図-1 ポゾラン活性と温度の関係

2. 焼成粘土

2-1 焼成粘土とは

焼成することで粘土中の粘土鉱物を非晶質化させたものが、焼成粘土と呼ばれ、混合材に使用される。この非晶質は、ケイ酸アルミニウムが主成分であり、それ自身は水と混ぜても硬化しないが、セメントの水和時に生成される水酸化カルシウムと反応する性質（ポゾラン活性）を有し、混合材として使用すると強度発現に寄与する。後述するように粘土の焼成はクリンカーの焼成よりも低温で行われること、焼成時に粘土自身は脱炭酸を生じないことから、焼成粘土のCO₂排出原単位は約200kg/t⁵⁾とポルトランドセメントのCO₂排出原単位（741.3kg/t⁶⁾と比較して小さい。

2-2 焼成粘土のポゾラン活性に影響する因子

焼成粘土のポゾラン活性の高低（強度発現への貢献）は、適正な温度で粘土を焼成すること、粘土の種類、粘土中の粘土鉱物の割合（純度）等と関係する。次にこれらの因子について説明する。

粘土鉱物を非晶質化させるには、適正な温度で焼成する必要がある。原料粘土中の粘土鉱物は結晶相であり活性に乏しいが、これを700～850℃程度で焼成すると粘土鉱物が脱水反応を起こし、高活性を示す非晶質相が生成される⁷⁾。これ以上の温度で焼成すると、非晶質がムライト等の結晶相へ変化する（再結晶化）⁷⁾。再結晶化が進行すると、活性が著しく低くなる。図-1にこのような焼成温度、活性、相変化の関係をまとめた。

なお、粘土の焼成について、実験室レベルでは電気炉が用いられるが、実機レベルでは主にロータリーキルンとフラッシュカルサイナーの2種類が使用されている⁴⁾。

カオリン、ベントナイト、イライト等が埋蔵量の多い粘土であり、焼成して混合材として利用した場合の研究がなされている。ポゾラン活性の高い順で、焼成カオリン＞焼成ベントナイト＞焼成イライトといわれており⁸⁾、活性の高さのためか、焼成カオリンの混合材利用に関して多くの検討がなされている⁴⁾。

粘土中の粘土鉱物が非晶質となり、これがポゾラン活性を示すことは上記で説明した通りである。従って、粘土中の粘土鉱物の割合（純度）が活性の高低に関係し、純度が高いものほど高い活性を示すことになる²⁾。粘土はセラミックス産業等に使用されているが、これらの産業では、純度の低い粘土は使用に適さないため廃棄される²⁾⁴⁾。一方で、セメントの混合材用途として、カオリンを対象とした研究では、純度が40％程度あれば混合材として十分な活性を有するとされ²⁾⁴⁾、他産業で活用できない低純度の粘土であっても、混合材原料として活用が可能である。

3. 石灰石-焼成粘土セメント

3-1 石灰石-焼成粘土セメントに関する研究の歴史

焼成粘土を混合材として使用することは、国内では古くから行われており⁹⁾、シリカフェームの代替として検討されたこともある¹⁰⁾。海外でも1950年代には検討がなされており、1960年代にはインドやブラジルのダム等の建設物に使用された実績がある¹¹⁾。

焼成粘土に加えて石灰石を混合するというアイデアは比較的新しく、両者を混合した石灰石-焼成粘土セメントは、2009～2012年にかけて行われた研究プロジェクトを通して、スイス連邦工科大学ローザンヌ校（以下、EPFL）によって提案された¹²⁾。その後、2014年にはEPFLを中心にLC³（石灰石-焼成粘土

セメントの英語表記 Limestone Calcined Clay Cement の頭文字をとった呼称）プロジェクトが発足した¹³⁾。こうしたプロジェクトや以降に行われた研究の結果、石灰石-焼成粘土セメントは品質やCO₂排出量の面で高く評価され、規格が整備されるとともに、実構造物への適用も進められている¹⁴⁾。

3-2 石灰石を併用する意義

焼成粘土に石灰石を組み合わせる使用することは、焼成粘土を単独で用いる場合よりも、性能面で大きなメリットがある。①圧縮強度の向上、②CO₂排出量の削減効果、③流動性の改善が主なメリットであり、次にそれぞれを説明する。

①圧縮強度の向上

石灰石は、C₃Sの初期反応促進効果（微粉末効果）を示す¹⁾。さらに、強度向上に対して特に重要な作用として、焼成粘土中のAl₂O₃成分と反応し、カーボアルミネート水和物を生成することが挙げられる。カーボアルミネート水和物にはヘミカーボネート（C₃A・1/2Ca(OH)₂・1/2CaCO₃・nH₂O）やモノカーボネート（C₃A・CaCO₃・nH₂O）が存在する。これら水和物の生成によって、硬化体中の空隙が充填され、強度が向上することが知られている¹⁾。図-2に焼成カオリンと石灰石の和を30％一定とし、それらの比率を変えた際のモルタルの圧縮強度に関するデータを示す¹⁵⁾。石灰石と焼成カオリンを組み合わせると、焼成カオリン単独よりも圧縮強度が高く、特に焼成カオリンと石灰石の比＝2：1（質量比）の時、最も圧縮強度が高くなることが確認される。これは、カーボアルミネート水和物生成の寄与

によると考えられる。前述したLC³プロジェクトではポルトランドセメントと同等の圧縮強度を示すセメントの配合として、クリンカー：焼成粘土：石灰石：石膏＝50％：30％：15％：5％が提案されており⁷⁾、この配合においても焼成粘土：石灰石＝2：1となっている。

②CO₂排出量の削減効果

焼成粘土のCO₂排出原単位は約200kg/t⁵⁾、ポルトランドセメントのCO₂排出原単位は741.3kg/t⁶⁾である。一方で、石灰石については、粉砕にかかるCO₂排出量のみを考えると20～30kg/t程度¹⁶⁾であり、焼成粘土やポルトランドセメントよりも小さい。従って、石灰石-焼成粘土セメントの製造にかかるCO₂排出量は、石灰石の置換率が増加するほど低減される。LC³プロジェクトで提案された、クリンカー：焼成粘土：石灰石：石膏＝50％：30％：15％：5％の配合の石灰石-焼成粘土セメントではポルトランドセメントに対して、約40％のCO₂排出原単位の削減が可能と報告されている⁷⁾。

③流動性の改善

焼成粘土の混合はコンクリートやモルタルの流動性を低下させることが知られている。石灰石の混合により、焼成粘土の混合の影響を緩和し、流動性が改善されることが報告されている⁴⁾。

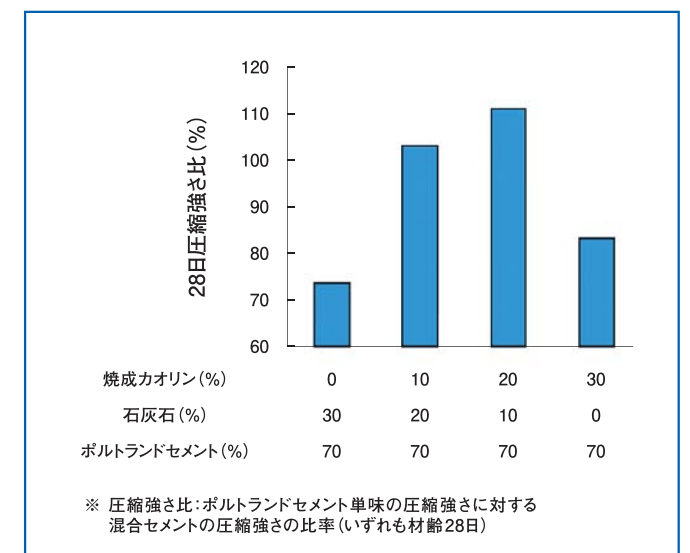


図-2 焼成カオリンと石灰石を混合したセメントの圧縮強さ比（文献15を基に作成）

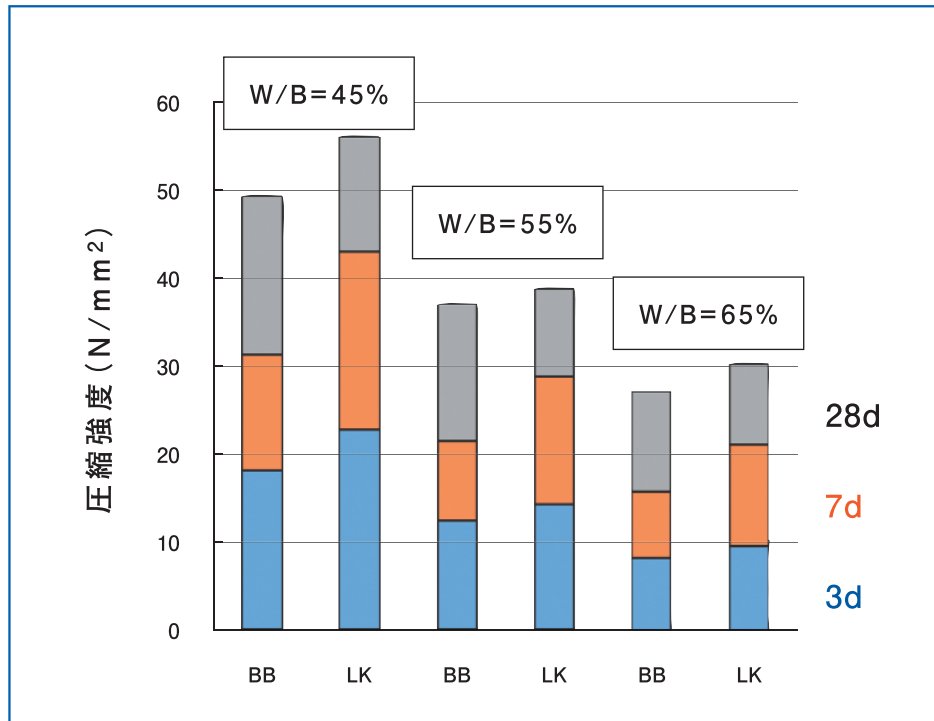


図-3 石灰石-焼成粘土セメント(LK)と高炉セメントB種(BB)の圧縮強度

3-3 石灰石-焼成粘土セメントの規格適合性

国内規格(JIS)では、石灰石-焼成粘土セメントに関する規定はないが、海外では石灰石-焼成粘土セメントをカバーする規格の制定や製造販売¹⁷⁾¹⁸⁾が行われている。海外の規格として、ASTM C595(アメリカ)、EN 197-1・197-5(ヨーロッパ)、IS 18189(インド)等が存在する。ASTM C595に規定されるType ITでは、焼成粘土は最大で40%まで、石灰石は最大で15%までの範囲で使用できる。EN 197-1・197-5では、石灰石-焼成粘

土セメントはクリンカー比率の高いものから順にCEM II/A-M、CEM II/B-M、CEM II/C-Mに該当する。このうちクリンカー比率の最も低いCEM II/C-Mではクリンカー50-64%、焼成粘土と石灰石の和36-50%(ただし、石灰石は6-20%)の範囲がカバーされる。

3-4 石灰石-焼成粘土セメントの性能例

海外における研究から、石灰石-焼成粘土セメントを用いたコンクリートの性能として、耐久性に関する項目で塩分浸透

抵抗性、ASR抵抗性、硫酸塩抵抗性や水分浸透抵抗性について、従来使われる通常のコンクリートよりも優れていることが報告されている¹⁴⁾。一方で、中性化抵抗性や流動性に対しては課題があることが指摘されており、その改善等について検討が進んでいる¹⁹⁾²⁰⁾。

次に国内の検討例として、石灰石-焼成粘土セメントを用いたコンクリートの物性を評価し、高炉セメントB種(以下、BB)と比較した研究例²¹⁾を紹介する。本研究例では、前述したLC³プロジェクトで提案された、クリンカー:焼成粘土:石灰石:石膏=50%:30%:15%:5%⁴⁾を参考に、同等配合のセメントを評価対象とした。

まず、流動性について、コンクリートのスランプを目標値(12±2.5cm)とするために、石灰石-焼成粘土セメントではBBと比較して高い減水性能を有する混和剤の使用を必要とし、さらに単位水量もBBと比較して多くしなければならず、流動性が低位であることが確認された。

図-3に圧縮強度を示す。いずれのW/Bにおいても、石灰石-焼成粘土セメントの方が高い傾向であった。先に説明したように、原料粘土の純度が高いほど活性が高くなる。この研究例では、純度90%程度と高い粘土を用いており、これがBBよりも圧縮強度が高い要因の一つと考えられる。

図-4に促進中性化試験(JISA1153)

の結果を示す。BBに比べ石灰石-焼成粘土セメントの中性化速度係数の方が大きく、中性化の進行が速かった。一方、水分浸透深さ(JSCE-G 582-2018)に注目すると(図-5)、石灰石-焼成粘土セメントの水分浸透深さはBBよりも低位となり、水分浸透抵抗性に優れる結果が得られている。石灰石-焼成粘土セメントではBBよりもコンクリートの空隙構造が複雑化していることが定量的に明らかとなっており、これが水分浸透抵抗性と関連していると考えられる。

4. おわりに

本稿では、石灰石-焼成粘土セメントについて、焼成粘土に加えて石灰石を併用することによる性能向上について既往の知見に基づき解説した。また、本セメントの海外での規格の整備状況やこれを用いたコンクリートの性能等について概説した。石灰石-焼成粘土セメントは、豊富に存在する原料を用いて製造可能であり、その原料の地理的分布も広範に及ぶため、世界各地での利用が可能である。加えて、CO₂排出削減効果や優れた耐久性を併せ持つため、サステナブルな建設材料として今後さらなる研究・利用拡大が期待される。

【参考文献】

- 1) 桐野裕介, カーボンニュートラルに向けた石灰石の混合材利用技術その1 石灰石によるセメント・コンクリートの品質向上および環境負荷低減効果, pp.12-15, 2024
- 2) K. Scrivener et al.: Calcined clay limestone cements (LC³), Cement and Concrete Research, Vol.114, pp.49-56, 2018
- 3) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 令和3年度海外炭開発支援事業 海外炭開発高度化等調査「鉄鋼業における二酸化炭素排出削減に係る動向と原料炭需要への影響等調査」, 2021
- 4) K. Scrivener et al.: Financial Attractiveness of LC³, 2019
- 5) <https://gccassociation.org/2050-net-zero-roadmap-one-year-on/action-progress-case-studies-holcim/> (2025/08/22閲覧)
- 6) 一般社団法人セメント協会: セメントのLCIデータの概要, 2025年5月20日版 https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jg1i_01.pdf (2025/08/22閲覧)
- 7) T. Hanein et al.: Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL, Materials and Structures, Vol.55, 3, 2022
- 8) R. Fernandez et al.: The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 113-122, 2011
- 9) 近藤清治ほか: ベントナイトの混合ポルトランドセメント, 大日本窯業協会雑誌, Vol.47, 556, 1939
- 10) 安台浩ほか: 高性能減水剤によるメタカオリコンクリートの特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, pp.191-196, 2006
- 11) Y. Zhao and Y. Zhang: A Review on Hydration Process and Setting Time of Limestone Calcined Clay Cement (LC³), Solids, Vol.4, pp.24-38, 2023
- 12) S. Barbhuiya et al.: Properties, compatibility, environmental benefits and future directions of limestone calcined clay cement (LC³) concrete: A review, Journal of Building Engineering, Vol.79, 15, 2023
- 13) <https://lc3.ch/history-of-lc3-research/> (2025/08/22閲覧)
- 14) J. Shao, S. Guo and H. Wang: A Review of the Performance, Sustainable Applications, and Research Challenges of Limestone-Calcined Clay-Cement (LC³) Systems, Coatings, Vol.15, pp.611, 2025
- 15) D. Damidot et al.: Thermodynamics and cement science, Cement and Concrete Research, Vol. 41 pp. 679-685, 2011
- 16) 盛岡実ほか: 高炉徐冷スラグと高炉水砕スラグを併用した32.5N/mm²クラスセメントに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.15, pp.79-88, 2004
- 17) HOLCIM/Building a greener future with calcined clay, <https://www.holcim.com/who-we-are/our-stories/greener-future-calcined-clay> (2025/08/22閲覧)

- 18) ARGOS/Calcined Clays, <https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/30ee38f9-88f1-466a-af9b-773dfe345629/3b486888-38d2-4eld-bc93-cf88f9411ce5?origin=1> (2025/08/22閲覧)
- 19) S. Sui et al.: Towards a generic approach to durability: Factors affecting chloride transport in binary and ternary cementitious materials, Vol.124, 105783, 2019
- 20) C. Balestra et al.: Fresh Properties of Low-Carbon Cement Pastes Incorporating Industrial By-Products, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.37, 1, 2024
- 21) 近藤早瑛・扇嘉史・細川佳史: 石灰石-焼成粘土セメントのコンクリート物性及び水分浸透特性に関する考察, 講演番号3314, 第79回セメント技術大会, 2025

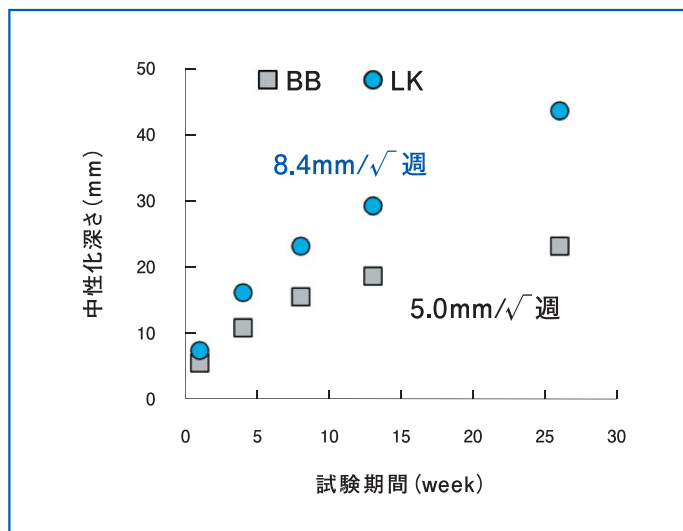


図-4 石灰石-焼成粘土セメント(LK)と高炉セメントB種(BB)の中性化深さと中性化速度係数(W/B=55%)

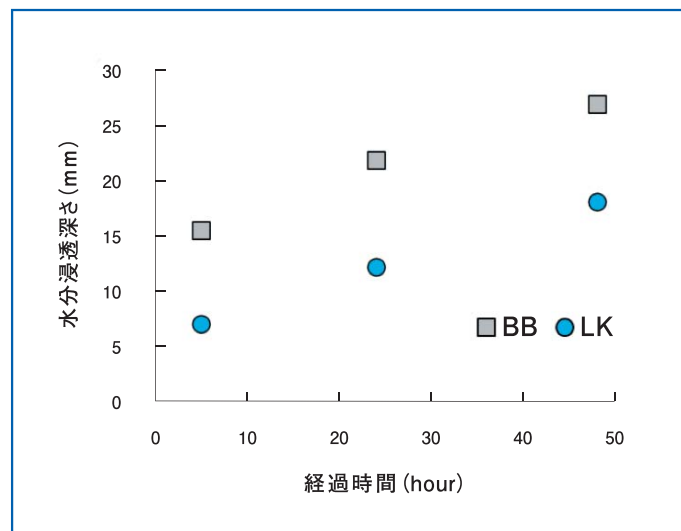


図-5 石灰石-焼成粘土セメント(LK)と高炉セメントB種(BB)の水分浸透深さ(W/B=55%)

こんどう・さえ

【著者略歴】

2021年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社研究開発本部セメント・コンクリート研究所
セメント化学グループ

いまだ聞けない規格のはなし/その20

JIS A 6201 コンクリートフライアッシュ

1. フライアッシュの特徴

フライアッシュは微粉炭燃焼ボイラーの中で石炭が燃焼する際に、高温燃焼ガスによって融点の低い灰分が溶融し液体となり、排気煙道付近に達したときにガスの温度低下とともに液体の灰がその表面張力により球形のガラス状に凝固したものです。フライアッシュの色は灰白色ですが、未燃炭素を多く含む場合は黒味を帯びています。大きさは1～100 μ m程度です。

フライアッシュの化学成分は、SiO₂が最も多く50～64%、次いでAl₂O₃が20～30%であり、このほかCaO、Fe₂O₃など多くの酸化物があります¹⁾。未燃炭素を除けば結晶相とガラス相から成り、ガラス相以外の結晶相として石英、ムライト、磁鉄鋼などを含みます。フライアッシュ自体には水硬性はありませんが、これに含まれる可溶性のSiO₂-Al₂O₃系ガラスがセメントの水和で生成される水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)と常温で反応して難溶性の安定なカルシウムシリケート水和物(C-S-H)を生成します。このような性質はポズラン活性と呼ばれ、生成された水和物はセメントの水和物と類似した化合物となり、コンクリートの耐久性や水密性を高めます。また、ポズラン反応はセメントの反応と比較して緩やかに進行し、初期発熱の抑制や長期強度改善といった効果が期待できます。さらに、フライアッシュは形状が球状であることから、ボールベアリングのような摩擦を低減する作用により、コンクリートのワーカビリティを改善する効果も一般的に知られています。

2. フライアッシュの規格の概要

日本において、フライアッシュがコンクリート用混和材として積極的に利用され始めたのは、昭和に入ってからです。まず

フライアッシュが1950年にアメリカから日本に紹介されました。その後、1953年には国産フライアッシュがコンクリート用材料として用いられ、1958年にはJIS A 6201(フライアッシュ)が制定されました。その後、石炭火力発電所から排出される石炭灰の増加に伴い、さらなるコンクリートへの利用拡大を図るため1999年にJIS改正が行われ、名称も「コンクリート用フライアッシュ」となり、従来は1種類であったフライアッシュの品質が4種類に等級化されました²⁾。フライアッシュの品質は、強熱減量、粉末度、フロー値比、活性度などで規定され、現在、表-1に示す4種類の等級に分類されています。なお、JIS R 5213(フライアッシュセメント)においてフライアッシュセメントに用いる混合材として使用できることが規定されており、最大でセメントの30%まで置換することが認められています。

3. 2024年規格改正における変更点

今回の改正では、二酸化けい素含有量の測定方法である蛍光X線分析における試料調整方法と、活性度評価としてのポズラン活性評価指数およびその測定方法であるAPI法(Assessed Pozzolanic-activity Index)が追加され、強熱減量の測定温度が変更されました。以下、その変更内容を詳しく説明します。

(1) 活性度評価方法

近年、石炭火力発電所における使用石炭のほとんどは海外炭となり、産炭地および品質幅の拡大が一層進み、発電所での炭種の切り替えも頻繁になりました。さらに、太陽光、風力などの再生可能エネルギーの普及拡大によって石炭火力発電所の運用が変化しています。これら

の状況によりフライアッシュの品質変動も大きくなり、JISの規定を満たすフライアッシュの生産においては、よりきめ細かな管理が必要になってきました。今までは、モルタルの圧縮強さ試験によるフライアッシュの活性度指数で評価していましたが、結果を得るまで28日と91日の長い養生期間が必要であったため、ポズラン活性の程度を迅速に評価できる方法であるAPI法の導入を検討しました。

前述した通り、フライアッシュのポズラン反応ではガラス相がセメント水和物であるCa(OH)₂と反応してC-S-Hを形成します。API法は、フライアッシュと普通ポルトランドセメントを用いた懸濁液中でフライアッシュが消費するCa²⁺を測定してフライアッシュの活性度を評価する方法です。コンクリート用フライアッシュを調整・出荷している全発電所から入手したフライアッシュ(I種、II種、III種、IV種)を対象にし、従来の評価指標である活性度指数とAPI法によるポズラン活性評価指数との関係を整理しました(図-1)。その結果、いずれのフライアッシュに対してもAPIの評価値による区分が可能であることが分かりました。また、API法の繰り返し精度および再現性の確認については、全ての測定機関および全てのフライアッシュにおいて良好な結果が得られました。さらに、基準試料に用いるセメントの種類の相違はAPIにもたらす影響が少ないことも確認されました。

以上の結果から、API法で得られるポズラン活性評価指数の下限値を種類別に規定するとともに、APIの試験方法が規定されました。活性度は表-1に示す活性度指数またはポズラン活性評価指数のいずれか一方を満たせば良いことになりました。

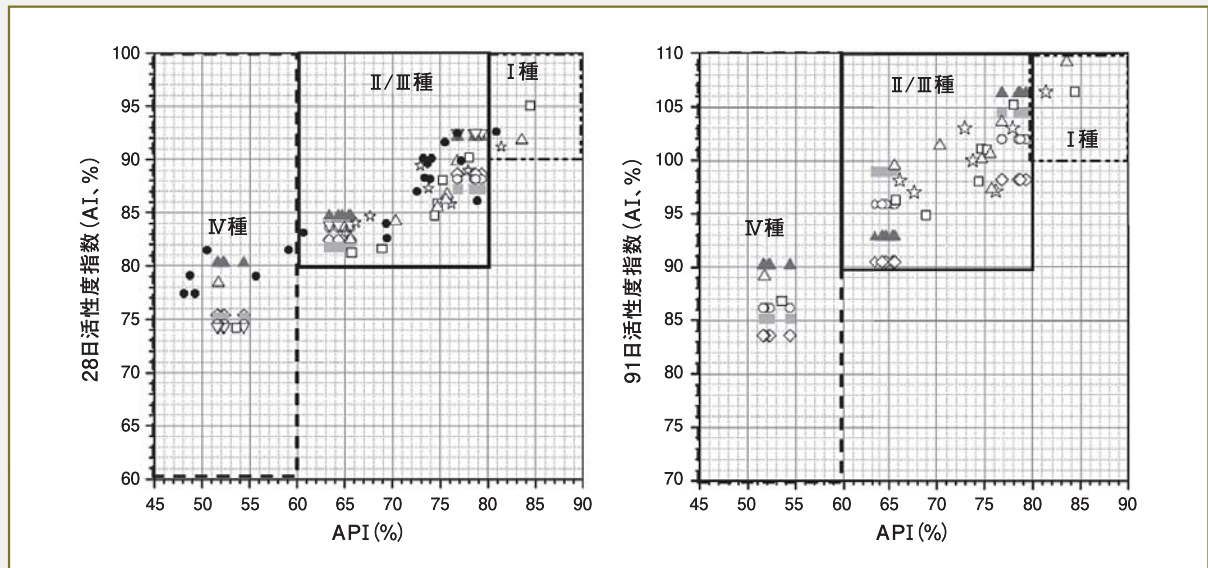


図-1 材齢28日と91日における活性度指数とAPI法のポズラン活性評価指数との関係

表-1 フライアッシュの品質

項目			フライアッシュ Ⅰ種	フライアッシュ Ⅱ種	フライアッシュ Ⅲ種	フライアッシュ Ⅳ種	
二酸化けい素			%	45.0 以上			
湿分			%	1.0 以下			
強熱減量			%	3.0 以下	5.0 以下	8.0 以下	5.0 以下
密度			g/cm ³	1.95 以下			
粉末度	網ふるい方法 (45μm 篩残分)	%	10 以下	40 以下	40 以下	70 以下	
	ブレン方法 (比表面積)	cm ² /g	5000 以上	2500 以上	2500 以上	1500 以上	
フロー値比			%	105 以上	95 以上	85 以上	75 以上
活性度	活性度指数	材齢28日	%	90 以上	80 以上	80 以上	60 以上
		材齢91日	%	100 以上	90 以上	90 以上	70 以上
	ポズラン活性評価指数		%	80 以上	60 以上	60 以上	45 以上

(2) 蛍光X線分析における試料調整方法

2015年の前回改正時に導入した蛍光X線による化学分析方法に関して、粉末加圧成形体を用いるブリケット法において、分析の再現性を向上させるために

バインダ(粉末加圧成形体を調整する際に用いる成形助剤)の種類と試料の粉碎方法を追加しました。さらに、今後、本分析手法を二酸化けい素以外の成分へ適用範囲を広げることも視野に入れて、ブリケット法のほかに試料に融剤を混合して加熱溶融するガラスビード法を新たに規定しました。これに対応すべく蛍光X線強度のドリフト補正方法について新たに規定したほか、蛍光X線分析における各種補正を適用する場合の方法についても参考として追加されました。

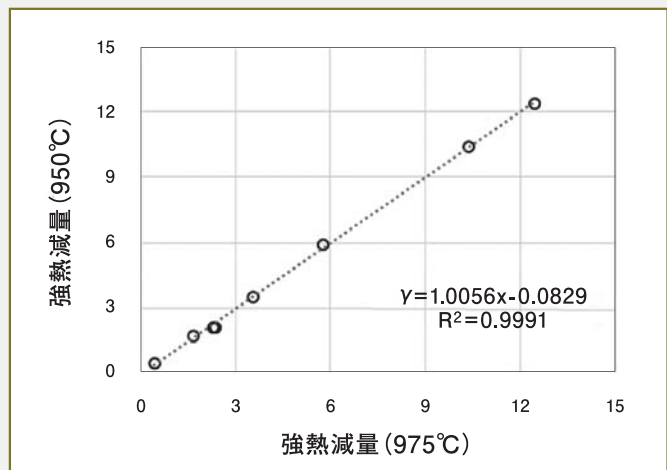


図-2 強熱減量測定値の改正前(975℃)と改正後(950℃)との関係

(3) 強熱減量の測定温度

最後に、強熱減量の測定方法について、旧規格では測定温度を975℃±25℃としていましたが、同様の測定を行う規格であるJIS R 5202(セメントの化学分析方法)およびISO 29581-1(Cement-Tet methods - Part 1: Analysis by wet chemistry)で用いる950±25℃と整合させることとしました。また、実際に行われている分析操作の実態から、強熱時間は最初に15分間以上とし、その後恒量になるまで15分間の強熱を繰り返すこととしました。図-2により、測定方法の改正によって得られた測定結果に大きな差は認められませんでした。

太平洋セメント株式会社研究開発本部セメント・コンクリート研究所海外技術グループ LE THITHIENLY

【参考文献】

- 1) 日本フライアッシュ協会：石灰石ハンドブック、I-27、2015
- 2) 日本コンクリート工業協会：セメント材料・骨材研究委員会報告書、pp56、2005