

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2

少量混合成分の石灰石を増量した セメント(10OPC)の設計および コンクリート性能への影響

太平洋セメント株式会社 中央研究所セメント・コンクリート研究部セメント化学チーム 安田 瑛紀

1. はじめに

前回(その1)は、混合(和)材に石灰石を用いたセメント・コンクリートの特徴や環境負荷低減効果に関して概論を述べた。その中でも具体例を示したように、カーボンニュートラルの達成に向けた石灰石の活用技術は複数挙げられる¹⁾が、即座に取り組める方策の一つが、本稿で述べる少量混合成分の増量によるクリンカー量の削減である。わが国では現在、JIS R 5210においてセメント中で最大5%(質量比)までの少量混合成分の使用が、普通、早強および超早強ポルトランドセメントに対して認められている。これら少量混合成分の混合が認められるセメントは、わが国で販売される全セメントの8割弱を占め²⁾、高炉セメントなど混合セメントの基材セメントにも用いられる。そのため、少量混合成分を増量することができれば、セメント産業全体におけるCO₂削減効果は非常に大きい。JIS R 5210に規定されている少量混合成分は、高炉スラグ、フライアッシュ(I種またはII種)、シリカ質混合材および石灰石である。わが国においてシリカ質混合材の利用は現在ほとんどないこと、高炉製鉄や石炭火力発電の規模縮小が将来予想されることを踏まえると、セメント産業において安定供給可能な石灰石の活用が重要

となる。

セメント協会では現在、少量混合成分の最大量を10%まで引き上げるJIS改正に向けた取り組みを進めている。少量混合成分の使用は1979年のJIS改正より許容されたため、使用量の拡張はおよそ半世紀ぶりの変革となる。現行のJIS規格では少量混合成分として複数材料の併用が認められるものの、高炉スラグやフライアッシュを5%以上用いると、そのポルトランドセメントは高炉(フライアッシュ)セメントA種、すなわち別のJIS規格に規定される混合セメントにも該当することになるため、5%以上の混合が可能な材料は、現時点では石灰石のみとなる。以上から、少量混合成分を増量した場合のポルトランドセメントの構成は図-1の通りとなる。

本稿では、少量混合成分に使用する

石灰石を10%まで増量したポルトランドセメント(以下、10OPC)について、石灰石の影響を考慮したセメントの品質設計に触れた上で、コンクリートの性能に及ぼす影響について記す。

2. 石灰石の品質および規定

石灰石とは、CaCO₃の結晶鉱物である方解石(カルサイト)を主成分とする鉱石である。わが国で豊富に産する資源であり、他国と比べ高純度で品位に優れることが知られている³⁾。JISでは少量混合成分に使用可能な石灰石の品質として、CaCO₃の含有率を90%以上と規定している。海外の規格値と比べると、米国のASTM規格⁴⁾⁵⁾では40%以上(かつCaCO₃とMgCO₃の総量が70%以上)、欧州のEN規格でも、直近

で成立したもの⁶⁾では40%以上(かつCaCO₃とMgCO₃の総量が75%以上)であるから、JISにおける品質規定は非常に厳しいものといえる。石灰石資源を有効活用する観点からは、現行のJIS規定よりも低純度の石灰石をいかに活用するかも重要な課題である。また、最近ではセメント・コンクリート分野でもCO₂を回収・固定化するCCU技術の開発が活発であり、当社でもセメントスラリー中にCO₂を固定化させるカーボキャッチ[®]等を開発している⁷⁾。このようなCCU材料では、CaCO₃をはじめとした炭酸塩の形でCO₂が固定化される。CCU技術によって再資源化された炭酸塩を活用する観点からも、純度の異なる石灰石がセメントに与える影響について、品質規格の緩和を見据えた検討が求められる。

3. 10OPCの設計・製造および品質

石灰石は化学的活性の低い材料であるため、単に少量混合成分としての使用量を増加させるだけでは、圧縮強さが低下するなどセメント品質面への影響が懸念される。さらに、クリンカー原料の粘土代替品として使用される廃棄物や副産物の量も減少するため、セメント製造時の廃棄物原単位が低下することも予想される。従って、現行のセメントと同等以上の品質およびリサイクル活用量を維持しながら石灰石を増量するためには、なんらかの対策が必須となる。

これらの想定課題に対する検討⁸⁾⁹⁾により、10OPCのセメント設計として、クリンカー鉱物の一つであるC₃A(アルミネート相、3CaO・Al₂O₃)の増量が有効であることが確認されている。前述したように石灰石の活性は高くはないものの、C₃AのようにAl₂O₃を含む化合物に対しては反応性を有することが知られており¹⁰⁾、石灰石の反応率を高めることでセメント硬化体の強度を確保する役割が期待される。加えて、産業廃棄物はセメント原料と比較してAl₂O₃の含有量が多い

ために、C₃A量の増加はクリンカー製造時の廃棄物活用量も増加する。当社のこれまでの検討⁹⁾では、少量混合成分の種類および量やC₃A量を変動させたセメントの品質を網羅的に検証してきた。その結果、クリンカーのC₃A量を1~2%増加させることで、少量混合成分を10%まで増加させて

も、圧縮強さなどのセメント品質を維持でき、なおかつ廃棄物原単位も維持しながらCO₂排出量を削減できることが試算されている⁹⁾。

上記のようなクリンカー処方調整は方策の一つであり、実際には、各セメント工場の製造設備能力や原燃料の品位およびコストといった実情を考慮しながら、種々の最適な対応策を考慮する必要がある。たとえば、強さ維持の方策として、セメントの粉末度を細かくして反応性を高めることで、セメントの圧縮強さを改善するといった対応も考えられる。特に、クリンカーと石灰石を一つのミル内で同時に粉砕(混合粉砕)することができれば、両者を別々に粉砕してから混合する場合と比べて製造設備の制限を少なくできる。工場の実機ミルでクリンカーと石灰石を混合粉砕して10OPCを試製した検討¹¹⁾によれば、セメントのブレン比表面積を400cm²/g程度増加させることで、石灰石を10%に増量してもセメントの圧縮強さを維持できている。このときのそれぞれのセメントを篩い分け、クリンカーの粒度と構成比を整理したものが図-2である。粒径32μm以上の粗粒なクリンカーが石灰石の増量に伴い増えるものの、比表面積の増加によってその影響を相殺している。すなわち、クリンカーと石灰石では被粉砕性が異なるため、両者を混合粉砕する場合は石灰石が優先的に粉砕され、クリンカー

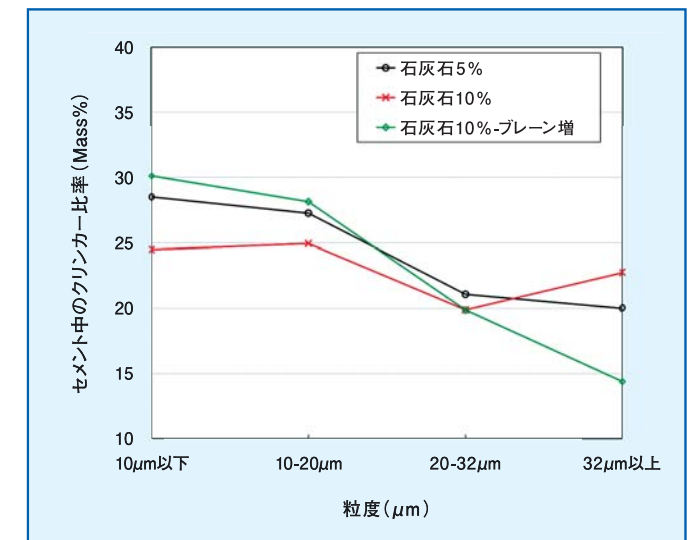


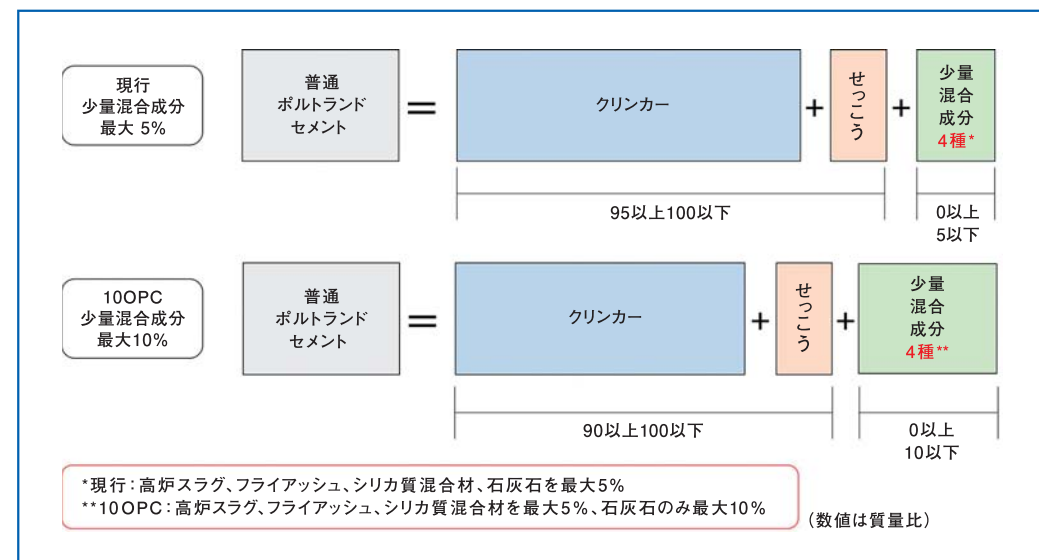
図-2 石灰石量の異なるセメント中におけるクリンカーの粒度と構成比率(参考文献11を元に作成)

は相対的に粗粒となりやすいことを示唆している。セメントの圧縮強さを維持するためには粒度の小さい微細なクリンカーが重要であり、これを確保するためにはセメントの設計比表面積を大きくすることが有効であることを示すデータといえる。

セメントの製造時に用いられる粉砕助剤についても、特定のクリンカー鉱物の反応を促進することでセメントの強さを向上させることが知られている。たとえばトリイソプロパノールアミン(TIPA)などのアミン系の粉砕助剤はセメントクリンカーの間隙相の反応を促進し¹²⁾、10OPCにおいても強度改善策の一つになると考えられる。また、最近の研究¹³⁾によると、石灰石を10%混合した普通ポルトランドセメントに対してTIPAを添加する場合は材齢7日において水和が促進される一方、中庸熱および低熱ポルトランドセメントにおいては材齢7日における促進効果は限定的であるものの、材齢28日以降にはTIPAの添加によって圧縮強さが増進することなども分かっている。

4. コンクリートの性能に及ぼす影響

10OPCを用いたコンクリートの性能については、直近の研究によって体系的なデータが得られつつある。セメント協会のコンクリート専門委員会による一連の検



討を主に引用して、コンクリートの各種性状に及ぼす影響について整理する。

練混ぜ直後のフレッシュ性状は、コンクリートの施工性や構造物の初期品質を左右する重要な性能であるが、10OPCに関してその影響は小さいことが分かっている。工場試製した10OPCを用いた検討¹⁴⁾では、普通強度および高強度レベルのコンクリートに対して、目標のスランプ(フロー)を得るのに要する単位水量および高性能AE減水剤(SP)の添加量を、現行品のセメントを用いた場合とそれぞれ比較している。この結果、いずれの強度レベルや環境温度(5～35℃)においても、現行品とおおむね同等の単位水量およびSP添加量によって所要の流動性が得られることを確認している。一般に石灰石はコンクリートの流動性に寄与することが知られており¹⁵⁾、10OPCにおいてもこのような石灰石の貢献が期待される。

圧縮強度はコンクリートの最も基本的な性能であり、土木・建築構造物の設計強度や生コンクリートの呼び強度にも用いられる。そのため、水セメント比や環境温度、養生履歴などの幅広い要因が圧縮強度に及ぼす影響について試験されている。各種の養生条件における圧縮強度の比較例を図-3に示す。いずれの条件においても、10OPCを用いたコンクリートの強度は現行品のセメントを使用した場合とおおよそ同等であることが分かる。水セメント比の小さい高

強度コンクリートにおける影響も確認されており、これまでの検討¹⁷⁾では、水セメント比が最小で27%、コンクリート強度が最大100N/mm²程度の超高強度レベルにおいても、現行セメントと同等の強度が得られることが分かっている。10OPCはCO₂排出量を低減しながらも、高強度用途への適用も可能なセメントであるといえる。

10OPCにおいてクリンカー量は減少するものの、C₃Aはクリンカー鉱物の中で最も水和反応速度が大きいこともあり、水和発熱への影響が予想される。過大な発熱は、コンクリート構造物において温度ひび割れの発生リスクに繋がる。加えて、実構造物の強度を推定する上では水和発熱による温度履歴を把握する必要がある。この点に関する検討¹⁷⁾では、セメントの水和熱とコンクリートの断熱温度上昇量の関係を調べている。現行のJIS R 5203によって測定したセメントの水和熱は、材齢28日において現行品よりも10OPCにおいて大きくなる場合がみられ、前述した比表面積やC₃Aの増量などによる影響と考えられる。しかしながら、コンクリートの終局断熱温度上昇量はいずれのセメントを用いても同程度であることが確認されている。高C₃A型セメントの検討¹⁸⁾においても、断熱養生のような熟履歴を受ける場合にC₃Aの反応率は低下し、水和熱が抑制される結果も報告されている。また、標準養生を行った試験体と実

構造物を模擬した試験体の強度差によって規定される構造体強度補正值についても、10OPCと現行品の間で顕著な差は確認されていない¹⁹⁾。さらにこの値は、建設省(当時)により昭和56年に通達された告示第1102号の規定値よりも小さく、安全側であることも実証され

ている。

コンクリート構造物を長年にわたって供用する上では、長期間における物性変化や、各種の劣化現象に対する耐久性の検討が必須となる。代表的な懸念事項として、10OPCではクリンカー量が減少し、コンクリートのアルカリ性を担保する水酸化カルシウムの生成量が少なくなるため、中性化の進行が速くなるおそれがある。そこで室内の促進試験により中性化速度係数を調べた検討²⁰⁾によれば、10OPCと現行品では同等の値が得られており、中性化に対する抵抗性に大きな差はないことが示されている。コンクリート中の鉄筋腐食を予防するためには、中性化のみならず塩分浸透に対する抵抗性の照査も必要となる。この点についても、室内試験および自然環境への暴露試験²¹⁾のいずれにおいても、コンクリート内部への塩分浸透深さや塩化物イオンの拡散係数には顕著な差はみられず、10OPCの使用においても腐食リスクの増大はほとんどないものと考えられる。以上のような試験結果は、10OPCにおいてもセメント強さを担保することで劣化因子の浸透が抑制されたためと考えられる。ただしこれらの検討は暴露期間や環境条件が限定的であるため、引き続き長期にわたっての検証が求められる。

10OPCによって変化するセメントの物理的性質の一つに、密度の減少が挙げられる。石灰石の密度は2.70g/cm³程度とクリンカーよりも小さく、さらにクリンカー鉱物の中ではC₃Aの密度が最も小さいこともあり、10OPCの密度は現行品よりも小さくなる。このようにコンクリート材料の密度が変化した際は配合の修正が求められるものの、過渡期においては従来通りの配合表のままコンクリートが製造されることも想定される。そこで、石灰石が5%の現行品相当のセメント(密度3.11g/cm³)と石灰石10%の10OPC(密度3.16g/cm³)を用意し、配合計算に用いるセメント密度の値を、実際の値からあえてずらしてコンクリートを作製した試験が行われた²²⁾。その

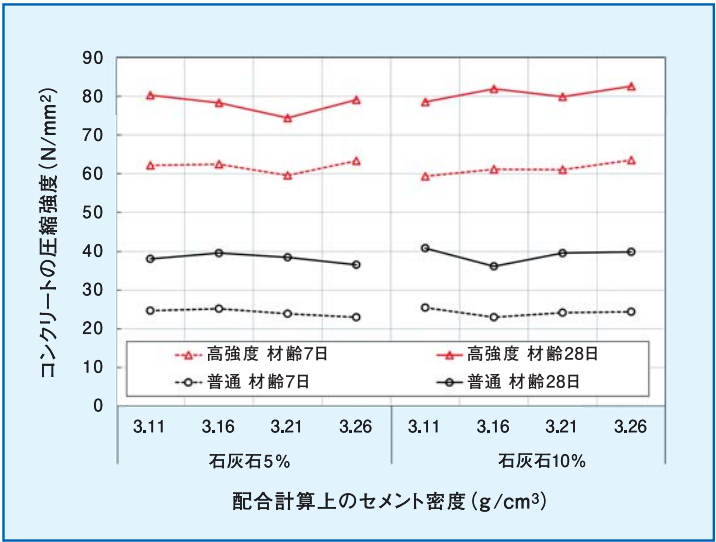


図-4 セメント密度の変動がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響 (参考文献22を元に作成)

結果、計算に用いる密度の値を、実際の値より最大で0.15g/cm³変化させた場合でも、コンクリートのフレッシュ性状の変動はわずかであり、図-4に示すように圧縮強度についても顕著な影響は認められない。配合表においても、単位水量と単位セメント量を一定とした場合は、セメント密度の差異によって骨材の単位量は数kg/m³ほど変化するのみである。この知見より、少量混合成分が増量する過渡期において、仮に従来のセメント密度をそのまま配合表に用いたとしても、コンクリートの基本性状に及ぼす影響はわずかであると予想される。

5. おわりに

ポルトランドセメントはわが国で流通するセメントの約8割を占めるため、その少量混合成分の増量の効果は多種多様な側面に波及し、その影響も大きい。高炉スラグのような副産物系の混合材は減産が見込まれる中、セメント業界がポルトランドセメントの安定供給という使命を果たしつつ、CO₂の削減および資源循環を進めるためには、石灰石の最大限活用が今後の重要課題といえる。少量混合成分の増量を足掛かりとして、石灰石の混合材利用がますます高度化・多様化することが期待される。

【参考文献】

- 1) セメント協会：カーボンニュートラルを目指すセメント産業の長期ビジョン, <https://www.jcassoc.or.jp/cement/ljpn/220324.html>
- 2) セメント協会：セメントハンドブック(2024年度版), 2024
- 3) 石灰石鉱業協会：石灰石Q&A, <https://www.limestone.gr.jp/introduction/qa.htm#5>
- 4) ASTM C150/C150M-24: Standard Specification for Portland Cement
- 5) ASTM C595/595M-24: Standard Specification for Blended Hydraulic Cements
- 6) BS EN 197-5: 2021, Cement Part 5: Portland-composite cement CEM II/C-M and Composite cement CEM VI
- 7) 石井祐輔, 黒川大亮, 七尾舞, 田場祐道, 池田周生, 早川隆之：フレッシュコンクリートにCO₂を固定化する「カーボキャッチ®」システムの開発, CEM'S98号, pp.12-16, 2023
- 8) 安藝萌子, 黒川大亮, 吉光涼, 平尾宙：小規模プラントによる省エネルギー型汎用セメントの試製造, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.131-138, 2015
- 9) 中口歩香, 森泰一郎, 松澤一輝, 黒川大亮：少量混合成分とアルミネート相を増量したセメントの設計開発～その1セメントの品質評価～, セメント・コンクリート論文集, Vol.73, pp.423-435, 2019
- 10) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機：3CaO・Al₂O₃-CaSO₄・2H₂O-CaCO₃系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.5, pp.194～199, 1998
- 11) 藤原有彩, 安田瑛紀, 桐野裕介, 細川佳史：少量混合成分を増量したセメントの各材齢の圧縮強さに及ぼす構成材料の粒度の影響, 令和6年度土木学会全国大会第79回年次学術講演会, V-706
- 12) 市川牧彦, 佐野奨, 小向雄人：セメントのキャラクターとトリイソプロパノールアミンによる強度増進効果の関連性, セメント・コンクリート論文集, No. 50, pp.110-115, 1996
- 13) 宇野光稀, 近藤早瑛, 細川佳史, 新大軌：石灰石微粉末を添加した各種ポルトランドセメントの物性および水和反応に及ぼすアミンの影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.77, No.1, pp.96-104, 2023

- 14) 中村弘典, 平本真也, 田原和人, 本田和也：セメントの少量混合成分増量がコンクリート特性に及ぼす影響の検証 その2 コンクリートのフレッシュ性状, 第78回セメント技術大会講演要旨集, pp.130-131, 2024
- 15) E. Sakai, S. Hoshino, Y. Ohba and M. Daimon : The Fluidity of Cement Paste with various types of inorganic powders, Proc. 10th Int'l Cong. chem., Cement, Vol2, pp2 ii002 (8p), 1997
- 16) 伊藤孝文, 石田征男, 新見龍男, 高原幸之助：セメントの少量混合成分増量がコンクリートの各種特性に及ぼす影響 その2: 高温履歴を受けた際の力学特性, 令和6年度土木学会全国大会第79回年次学術講演会, V-286, 2024
- 17) 伊藤孝文, 小倉東, 高原幸之助, 本田和也：セメントの少量混合成分増量がコンクリート特性に及ぼす影響の検証 その6 セメントの水和熱とコンクリートの断熱温度上昇特性の関係, 第78回セメント技術大会講演要旨集, pp.138-139, 2024
- 18) 三隅英俊, 丸谷英二, 高橋俊介：高C₃Aセメントの断熱養生下での水和特性, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, No.1, pp.190-195, 2011
- 19) 本田和也, 平本真也, 石田征男, 中村弘典：セメントの少量混合成分増量がコンクリート特性に及ぼす影響の検証 その5 実大模擬部材の構造体強度補正值に与える影響, 第78回セメント技術大会講演要旨集, pp.136-137, 2024
- 20) 高原幸之助, 平本真也, 新見龍男, 中村弘典：セメントの少量混合成分増量がコンクリート特性に及ぼす影響の検証 その4 コンクリートの耐久性, 第78回セメント技術大会講演要旨集, pp.134-135, 2024
- 21) 安田瑛紀, 桐野裕介, 細川佳史, 石田征男：少量混合成分の量を10%とした普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの室内ならびに暴露環境における物性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.25-30, 2024
- 22) 石田征男, 小倉東, 田原和人, 伊藤孝文：セメントの少量混合成分増量がコンクリート特性に及ぼす影響の検証 その8 コンクリートの耐久性, 第78回セメント技術大会講演要旨集, pp.142-143, 2024

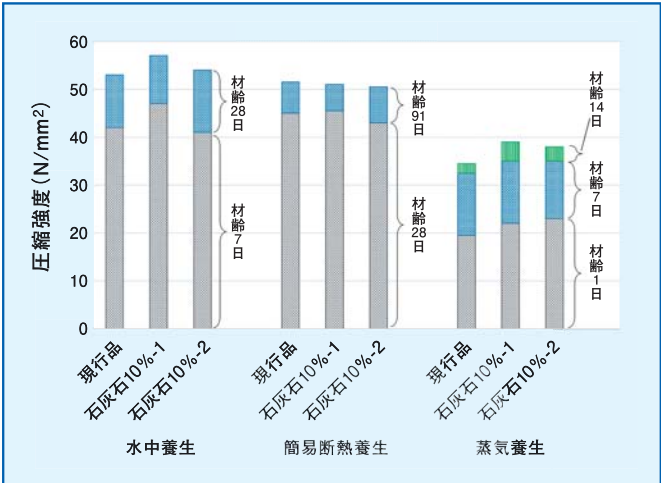


図-3 各種条件で養生したコンクリートの圧縮強度に及ぼす石灰石量の影響 (参考文献16を元に作成)

やすだ・えいき

【著者略歴】

2016年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社中央研究所セメント・コンクリート研究部
セメント化学チーム