

◇論 文◇

少量混合成分を10%まで増量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自然環境暴露による物性評価

Physical Properties in Natural Environment Exposure of Concrete Using Ordinary Portland Cement with Minor Additional Constituents Content Increased up to 10%

安田 瑛 紀*, 細 川 佳 史**, 桐 野 裕 介***,
藤 原 有 彩****, 米 山 暁****, 石 田 征 男*****

YASUDA, Eiki*; HOSOKAWA, Yoshifumi**; KIRINO, Yusuke***;
FUJIWARA, Arisa****; YONEYAMA, Akira*****; ISHIDA, Masao*****

要 旨

セメント製造時におけるCO₂排出量を低減する観点から、少量混合成分の量を10%まで増加させた普通ポルトランドセメント(10 OPC)を試製し、これを用いたコンクリートの物性を室内試験および実環境への暴露試験によって評価した。アルミネート相(C₃A)を増量させ、少量混合成分として10%の石灰石を含む10 OPCの性能は、石灰石量が5%の通常 OPC とおおよそ同等であることを、セメント試験、コンクリート試験のいずれによっても確認した。国内の3箇所における暴露試験の結果、1年間の暴露ではいずれの OPC を用いた場合も劣化や変状は確認されず、セメント種類による圧縮強度の顕著な差は認められなかった。室内の塩水浸漬試験および海水滞留環境での暴露試験の結果から、10 OPC の塩分浸透に対する抵抗性は通常の OPC と同等であることが示された。

キーワード : 普通ポルトランドセメント, 少量混合成分, 石灰石微粉末, 10 OPC, 暴露試験

* 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
Cement Chemistry Group, Cement & Concrete Research Laboratory, Research & Development Division

** 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 リーダー
Manager, Cement Chemistry Group, Cement & Concrete Research Laboratory, Research & Development Division

*** GX 推進部 GX 推進グループ
GX Group, GX Department

**** 研究開発本部 セメント・コンクリート研究所 コンクリートソリューショングループ
Concrete Solution Group, Cement & Concrete Research Laboratory, Research & Development Division

***** 研究開発本部 セメント・コンクリート研究所 コンクリートソリューショングループ リーダー
Manager, Concrete Solution Group, Cement & Concrete Research Laboratory, Research & Development Division

ABSTRACT

As a measure to reduce CO₂ emissions during cement production, a special formulation of ordinary Portland cement (OPC) was prepared with the content of minor additional constituents increased up to 10%, and physical properties of the concrete using the cement were evaluated by laboratory testing and also in the exposure to natural environments.

The cement, named "10 OPC", contains 10% limestone and has an increased amount of the aluminates phase (C₃A). Both in cement and concrete evaluations, 10 OPC demonstrated comparable performance to conventional OPC which typically contains 5% limestone. The exposure tests which were conducted at three different locations across Japan revealed no signs of deterioration or visible damage in any of the concrete specimens over the course of one year. Furthermore, no significant differences were found in compressive strength between the two types of cement. Additional evaluations included indoor saline immersion tests and exposure tests in environments containing stagnant seawater. The results of these tests confirmed that the chloride penetration resistance of 10 OPC was equivalent to that of conventional OPC.

Keywords : *Ordinary portland cement, Minor additional constituents, Limestone powder, 10 OPC, Exposure test*

1. はじめに

太平洋セメントグループでは、2050年のカーボンニュートラルの実現に向けて「カーボンニュートラル戦略 2050」¹⁾を策定し、複数の技術方策と2050年までのロードマップを示している。既存技術の活用により比較的早期に着手でき、なおかつ波及効果の高い方策として、セメント中における少量混合成分の増量によるクリンカー量の削減が挙げられる。これによって、クリンカー製造時の熱エネルギーや石灰石の脱炭酸に起因するCO₂排出を削減できる。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。このような背景から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³⁾。

少量混合成分の増量に伴う技術的な課題としては、クリンカー量が相対的に少なくなるため強度が不足

する等、セメント品質への影響が第一に懸念される。また、クリンカーの製造時に受け入れら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。こうした課題への対応により、カーボンニュートラルの実現に貢献しながらも、引き続き静脈産業・動脈産業としての責務を全うすることが求められる。当社のこれまでの検討^{4,5)}では、少量混合成分を増量させた場合でも、セメントの粉末度やクリンカーの鉱物組成を最適化することによって、セメントの品質や廃棄物原単位を維持できることを確認してきた。コンクリート材料に用いた場合においても、流動性、強度発現性および耐久性といった基本的な性能は、既存セメントを用いた場合と同等であることを、室内試験によって確認している⁶⁾。こうしたセメントおよびコンクリートを建設用途として広く一般に流通・普及させるには、引き続き長期材齢や実環境における物性データの拡充が求められる。

そこで本検討では、少量混合成分を10%まで増量したポルトランドセメント（以下、10 OPC）を試製し、コンクリートに用いた場合の性能を評価した。室内試験に加えて、日本国内の複数箇所において自然環境への暴露試験をそれぞれ行い、暴露期間1年までの物性変化を確認したため、ここに報告する。

2. クリンカー、セメントの実機試製

実機キルンにてクリンカーを焼成して基材セメントを製造し、基材セメントと石灰石微粉末（以下、LSP）を混合することで 10 OPC を試製した。基材セメントは **Table 1** に示す N および HA の 2 水準であり、N は現行の普通ポルトランドセメントと同等の鉱物組成を想定したものである。これに対して HA は 10 OPC の基材として設計し、N に対してアルミネート相（以下、 C_3A ）量を 1.5%ほど増加させて廃棄物原単位を向上させた⁵⁾。なお、 C_3A の増加分に対応する量のビーライト（以下、 C_2S ）を低減させるセメント設計とした。上述した 2 水準の基材セメントは、少量混合成分として 5%の石灰石を含んでいる。HA を基材セメントとして、JIS R 5210 に適合する LSP（ブレン比表面積 5,200 cm^2/g 、密度 2.72 g/cm^3 ）を粉体混合ミキサで混合することで、質量比で 10%の石灰石を含む 10 OPC を作製した。

このようにして作製したセメントは **Table 1** に示す N_05、HA_10 および HAHBL_10 の 3 水準である。基材セメントの N を単味で用いた N_05 のほか、基材セメントに HA を用いた 10 OPC である HA_10、さらにブレン比表面積を HA_10 よりも 200 cm^2/g 程度大きくした HAHBL_10 をそれぞれ作製した。HA_10 のブレン比表面積も N_05 より 150 cm^2/g ほど大きい、これは後添加した LSP の粉末度に起因する。HA_10 および HAHBL_10 では、N_05 と比べて密度が 0.04 g/cm^3 ほど低くなっているが、クリンカーより密度が低い石灰石と、クリンカー鉱物のうち比較的密度の低い C_3A の影響と考えられる。HA_10 と HAHBL_10 では石灰石の増量に起因して、N_05 よりも強熱減量（ig. loss）が 2%程度大きくくなっている。

3. セメント・コンクリートの試験方法

3.1 試製したセメントの評価試験

(1) セメントの物理試験

試製したセメントの基本特性を把握する目的で、JIS R 5201 に準拠して凝結と圧縮強さを測定した。また、JIS R 5203 を参考に水和熱を測定し、式 (1) によってセメントの ig. loss を用いて補正した値を算出した。

$$h_2 = h_1 \times (100 - \text{ig. loss}) / 100 \quad (1)$$

h_2 : 未強熱ベースの水和熱, h_1 : 現行 JIS による強熱ベースの水和熱

現行の JIS では水和熱を算出する際に ig. loss を差し引いた重量で発熱量を除しているが、石灰石のように ig. loss の大きい材料をセメントに用いる際は水和熱が高く算出される。JIS R 5203 の制定当時は、少量混合成分が多いセメントを想定していなかったためと考えられる。なお参考として、ISO 29582-1 では、未強熱ベースの水和熱を算出する方法が規定されている。

(2) 硬化体の空隙構造および水和生成物

硬化後の空隙構造と水和生成物の量を評価する目的で、水セメント比 50%のセメントペーストを対象に試験を行った。材齢 28 日まで水中養生した寸法 40×40×160mm の試験体から 5mm 角程度に切り出して測定試料とした。これを D ドライ法により 7 日間乾燥した後、水銀圧入式ポロシメータにより細孔径分布を測定した。また、試料を粉碎して熱重量測定を行い、硬化体中の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以下、CH) 量と炭酸カルシウム (CaCO_3 , 以下、CC) の量を定量した。CH の脱水および CC の脱炭酸は、450℃付近および 600～700℃付近の領域で生じることから、式 (2)、(3) によってそれぞれの量を算出した。

Table 1 Physical Properties of the trial-produced cement
(試製セメントの物性)

No.	Name	Base Cement					Amount of LSP (%)	SSA* (cm ² /g)	Density (g/cm ³)	Ig. loss (%)	SO ₃ (%)
		Type	Mineral Composition (Bogue, %)								
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF					
1	N_05	N	60.1	13.4	8.6	9.0	5	3,120	3.15	2.9	2.1
2	HA_10	HA	61.1	10.5	9.9	8.8	10**	3,270	3.11	5.2	2.2
3	HAHBL 10		59.7	12.1	10.2	8.9	10**	3,440	3.11	5.1	2.1

*SSA: Blaine specific surface area, **five percent of the LSP was added afterwards

$$\text{CH 量} = M_c(\text{CH}) / (18.02 / 74.10) \quad (2)$$

$$\text{CC 量} = M_c(\text{CC}) / (44.01 / 100.09) \quad (3)$$

$M_c(\text{CH})$: 450℃付近の質量減少率, $M_c(\text{CC})$: 600～700℃付近の質量減少率, 18.02 : H₂O の式量, 74.10 : Ca(OH)₂ の式量, 44.01 : CO₂ の式量, 100.09 : CaCO₃ の式量

後述するコンクリートの暴露試験の際に, セメントペースト試験体についても同時に暴露環境に供し, 暴露後の試験体に対しても熱重量測定を行った。

3.2 コンクリートの作製および室内試験

(1) コンクリートの水準

コンクリートの作製水準は **Table 2** に示す全7水準であり, 水準名はセメント種類と水セメント比に対応している。水セメント比は 40, 50 および 60%とし, HAHBL_10 をセメントに用いる水準は水セメント比 50%のもののみ作製した。一般的なコンクリート配合を想定して, フレッシュ性状の目標値はスランプが 12±2.5cm, 空気量が 4.5±1.5%とし, 単位水量と化学混和剤の添加量によって調整した。

Table 2 Mix design of concrete and target fresh properties
(コンクリートの水準と配合条件)

Name	W/C (%)	s/a (%)	Fresh Properties	
			Slump (cm)	Air content (%)
N_05_40%	40	43	12.0±2.5	4.5±1.5
N_05_50%	50	45		
N_05_60%	60	47		
HA_10_40%	40	43		
HA_10_50%	50	45		
HA_10_60%	60	47		
HAHBL_10_50%	50	45		

(2) 使用材料

コンクリートの材料には **Table 3** に示す材料を用いた。化学混和剤には AE 減水剤と AE 剤を用意し, この必要量をフレッシュ性状の指標とした。コンクリートの作製は温度 20℃の恒温室内にて行い, 容量 55L の強制練りパン形ミキサにて練り混ぜた。

(3) 室内試験における評価項目および試験方法

フレッシュ性状試験として, JIS A 1101 に準拠してスランプを, JIS A 1128 に準拠して空気量をそれぞれ測定した。硬化後の力学的特性として, JIS A 1108 に準拠して圧縮強度を測定し, 寸法 φ100×200mm の円柱試験体を用いた。試験材齢は 7 日, 28 日とし, 材齢 1 日で脱型した後, 試験材齢まで水中養生 (20℃) を行った。

耐久性試験として乾燥収縮試験と促進中性化試験を実施し, これには W/C40%および 60%の水準を試験対象とした。いずれの試験も材齢 7 日まで水中養生を行った後, それぞれの試験環境に供した。乾燥収縮試験は JIS A 1129-2 に準拠し, 寸法 100×100×400mm の角柱試験体の両端に埋込用ゲージプラグを設置して, 温度 20℃, 60% R.H. の環境にて長さを測定した。促進中性化試験は JIS A 1153 に準拠し, 寸法 100×100×400mm の角柱試験体を用いた。試験体側面の 2 面を開放してそれ以外の面はエポキシ樹脂で被覆し, CO₂ 濃度を 5.0vol%とした試験槽にて中性化を促進した。

また, 鉄筋コンクリート用途での耐塩害性能を評価するため, W/C50%の水準を対象に, JSCE-G572 に準拠した塩分浸透試験を行った。材齢 28 日まで水中養生を行った寸法 φ100×200mm の円柱試験体を, 両端からそれぞれ 25mm をカットし, 打込み側の 1 面のみを開放面として, その他の面をエポキシ樹脂で被覆した。これを濃度 10%の塩化ナトリウム水溶液

Table 3 Materials of Concrete
(コンクリートの作製に使用した材料)

Type	Symbol	Name/Description
Water	W	Tap Water
Cement	C	As specified in Table 1
Fine Aggregate	S	Mountain sand, oven-dry density: 2.56 g/cm ³ , water absorption 2.10%
Coarse Aggregate	G	Crushed stone, oven-dry density 2.63g/cm ³ , maximum aggregate size: 20mm, water absorption 1.78%
AE Water-Reducing Agent	AD	Lignin sulfonate-based
AE Agent	AE	Alkyl ether-based

に所定の期間まで浸漬した後、塩化物イオンの浸透深さを JSCE-G574 に準拠して EPMA (電子プローブマイクロアナライザ) 法により分析した。

3.3 コンクリートの暴露試験

(1) 暴露サイトの環境

室内にて材齢 28 日まで水中養生 (20℃) した試験体を用いて、日本国内の 3 箇所において暴露試験を行った。各サイトでの暴露は 2022 年 10 月～23 年 1 月の間に開始し、約 1 年後に試験体を回収した。

暴露サイトは、紋別 (北海道紋別市)、東京 (東京都江東区) および石垣 (沖縄県石垣市) の 3 箇所である。紋別の暴露場所は沿岸部の砂浜であり、プラスチック製コンテナの中に試験体とともに海水と土壌を入れ、これを深さ 50cm 程度の土中に埋めて海水滞留環境とした。この試験条件は既往の検討⁷⁾を参考にしており、低温環境かつ石灰石骨材を用いたコンクリートに生じる特有の劣化現象である、タウマサイト (thaumasite) の生成を伴う硫酸塩劣化の促進を意図しており、なおかつ海水による塩分浸透の影響についても検討した。東京、石垣ではいずれも雨がかりのある屋外に試験体を静置し、温湿度が異なる気中環境での物性を評価した。

試験体の傍に市販の温度データロガー (KN ラボラトリーズ、ハイグロクロン) を設置して温度変化を記録した。各暴露サイトにおける温度履歴を Fig. 1 に示すが、暴露期間中における平均温度は、紋別：11.1℃、東京：18.5℃、石垣：25.2℃であった。温度履歴に着目すると、紋別は他の 2 箇所よりも温度変化が緩慢であるが、これは暴露環境が地中であるために外気温の変化による影響を受けにくいためである。

(2) 暴露後の試験項目

1 年間暴露した試験体を用いて、圧縮強度を測定した。また、紋別で暴露した試験体については、海

水滞留環境への暴露による塩分浸透の影響を評価するため、塩化物イオンの浸透深さを測定した。寸法 100×100×400mm の角柱試験体を切断して寸法 100×100×100mm に成形し、切断面を暴露面として、その他の面はエポキシ樹脂で被覆した。

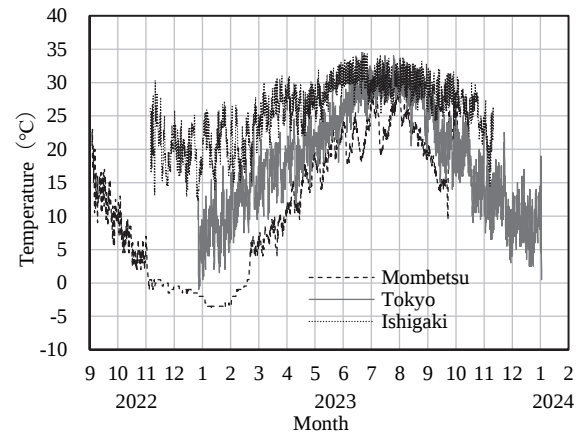


Fig. 1 Temperature histories in exposure sites (各暴露サイトの温度履歴)

4. 試験結果

4.1 セメントの評価試験結果

(1) 物理試験の結果

セメントの物理試験の結果は Table 4 に示すとおりである。HA_10 は N_05 とくらべて凝結の始発・終結時間ともに 30 分ほど早くなり、C₃A の増量によって初期の水和反応が促進されたことに加えて、石灰石の微粉末効果によってエーライト (以下、C₃S) の反応が促進された⁸⁾ためと推測する。ブレン比表面積を増加させた HAHBL_10 では HA_10 よりも水量が増加している一方で、始発や終結は同程度であった。比表面積の増加に伴い反応が促進され水和熱は上昇するものの、水量の増加により相殺された結果と考えられる。

Table 4 Results of the physical testing of the trial-produced cement (セメントの物理試験結果)

Name	Setting time			Compressive strength (N/mm ²)			h_1 (J/g)		h_2 (J/g)	
	water (%)	initial (h-m)	final (h-m)	3 days	7 days	28 days	7 days	28 days	7 days	28 days
N_05	27.2	2-35	3-50	28.2	43.8	62.9	321	387	312	376
HA_10	27.9	2-05	3-10	27.2	42.3	58.8	334	401	317	380
HAHBL_10	28.9	2-15	3-20	29.2	44.8	61.3	348	409	330	388

h_1 : heat of hydration of ignition-base, h_2 : heat of hydration of unignition-base

圧縮強さは、HA_10 は N_05 と比較して材齢 3，7 日ではおおよそ同等であるが，材齢 28 日においては 6.5%ほど低くなっている．凝結試験の結果からも伺えるように初期の反応は活発となる一方で，本検討では C₃A 量の増加を C₂S の減少で補填したため，材齢 28 日においてわずかに強さが低下したものと考える．これに対して HAHBL_10 では強さの改善効果がみられ，ブレン比表面積を大きくすることで N_05 と同程度の強さが得られた．

水和熱の値は，算出方法によって異なる結果が得られた．未強熱ベースで算出した水和熱の h_2 は，強熱ベースの h_1 よりも小さく，石灰石量が 10% の場合は特に顕著な減少がみられた．前述したように石灰石に由来する ig. loss によって，水和熱 h_1 が過大に算出された結果と考えられる．水和熱 h_2 の値をセメントごとに比較すると，HA_10 および HAHBL_10 の値は，N_05 よりわずかに高い程度であった．圧縮強さと同様の理由で初期の反応は活発になるものの，セメント中におけるクリンカーの絶対量が減少しているため，顕著な水和熱の増加は生じなかったものと推察する．

(2) セメントペーストの空隙構造

水中養生 28 日におけるセメントペーストの細孔径分布を Fig. 2 に示す．総細孔容積はいずれも 0.23mL/mL ほどであり，セメント種類による影響はほとんどみられなかった．また，細孔径の分布についても，セメントに HA_10 を用いた場合で 0.1 μ m 以下の細孔量がわずかに多くなる程度であった

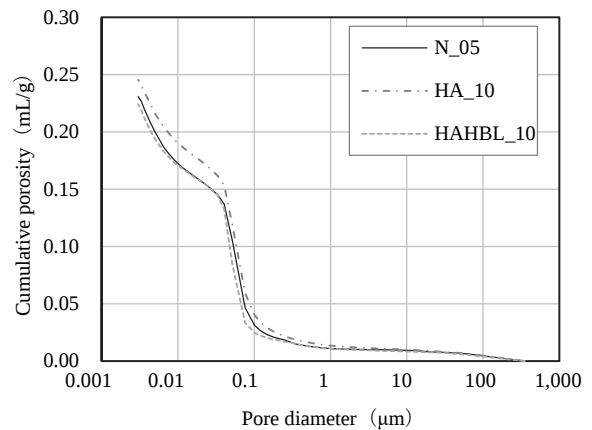


Fig. 2 Pore diameter distribution of cement paste (28days)
(セメントペーストの細孔径分布 (材齢 28 日))

4.2 コンクリートの室内試験結果

(1) フレッシュ性状

コンクリートのフレッシュ性状試験の結果を Table 5 に示す．流動性に関しては，HA_10_40%のみ単位水量を 4 kg/m³ 増加させる必要があったものの，それ以外の水準については同一の単位水量および AE 減水剤量によって目標のスランプが得られた．空気量についても水準間の変動は小さく，AE 剤の添加量は C×0.0010～0.0020%の範囲であった．

(2) 圧縮強度

室内試験における圧縮強度は Table 5 に示したとおりであり，いずれの材齢においても，HA_10%を用いたコンクリートの圧縮強度は N_05%の場合と同程度であった．また，HAHBL_10%を用いることで圧縮強度の改善がみられ，セメントの圧縮強さと同じ傾向を確認した．セメントの圧縮強さと比較すると，コンクリートの圧縮強度においてはセメント種類に

Table 5 The results of laboratory tests of concete
(コンクリートの室内試験結果)

Mix	W/C (%)	s/a (%)	Unit quantity (kg/m ³)				Chemical admixture (C×%)		Slump (cm)	Air content (%)	Compressive strength (N/mm ²)		Change in length ratio (×10 ⁻⁶)	Carbonation depth (mm)
			W	C	S	G	AD	AE			7 days	28 days	26 Weeks	26 Weeks
N_05_40%	40	43	164	410	733	992	1.0	0.0010	10.5	4.3	38.8	52.3	−706	0.7
N_05_50%	50	45	164	328	797	996		0.0010	12.5	4.6	32.3	44.8		
N_05_60%	60	47	164	273	854	983		0.0020	14.0	4.8	18.5	30.1	−740	20.2
HA_10_40%	40	43	168	420	723	978		0.0010	10.5	4.7	37.6	51.0	−705	2.7
HA_10_50%	50	45	164	328	796	993		0.0010	11.5	4.1	31.1	43.0		
HA_10_60%	60	47	164	273	853	982		0.0010	11.5	4.1	19.8	29.8	−735	20.9
HAHBL_10_50%	50	45	164	328	796	993		0.0015	13.0	4.8	31.6	43.7		

よる差は小さく、粗骨材の存在によってセメントの影響を受けにくくなるためと考えられる。

(3) 乾燥収縮

乾燥収縮試験における長さ変化率の履歴は **Fig. 3** に示すとおりであり、いずれの水セメント比においてもセメント種類による差は非常に小さい。この結果は既報⁴⁾のモルタル試験とも一致する傾向であり、10 OPC の乾燥収縮に対する挙動は通常のポルトランドセメントの結果と同様と考えられる。コンクリートの乾燥収縮に影響する因子としては、硬化体中に存在する自由水の量や、変形に抵抗するための剛性（ヤング係数）等が挙げられるが、少量混合成分の増量がこれらに及ぼす影響は小さいものと考えられる。

(4) 中性化深さ

促進中性化試験における中性化深さの履歴を **Fig. 4** に示す。セメント種類による影響は、水セメント比

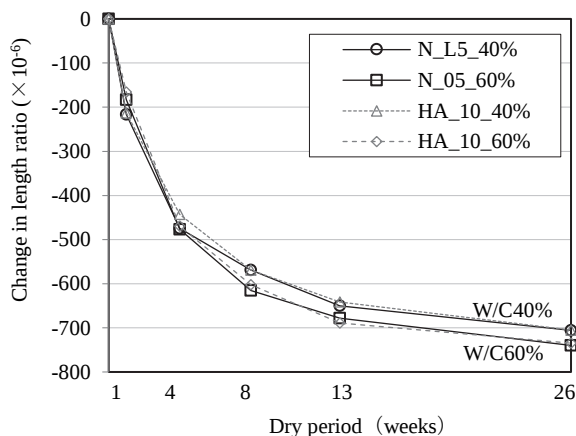


Fig. 3 Change in length of concrete (コンクリートの長さ変化率)

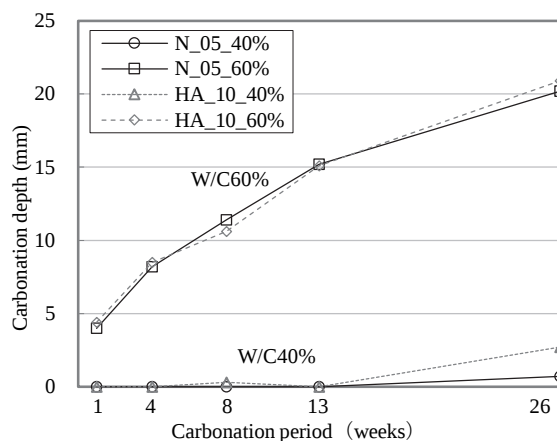


Fig. 4 The result of accelerated carbonation test (促進中性化試験の結果)

によって若干異なる傾向がみられた。水セメント比が 60% のとき、いずれのセメントを用いた場合でも促進を開始してから早期に中性化が進行し、26 週における中性化深さはいずれも 20mm 程度であった。その一方で水セメント比が 40% の場合は、促進 13 週まではいずれのセメントでも中性化深さはほとんどゼロであったものの、促進 26 週において HA_10 を用いた場合の中性化深さは 2.7mm、N_05 では 0.7mm であった。水セメント比が小さい場合は硬化体が緻密になり、二酸化炭素の浸入が抑制されることに加えて、配合に占めるセメントの割合も大きくなることから、セメント種類による影響が顕在化したものと考えられる。HA_10 で中性化がわずかに進行した要因としては、クリンカー量の減少による影響に加えて、細孔径分布でみられたように細孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔量が微増したために二酸化炭素が浸透し易くなった可能性が挙げられる。本検討では HAHBL_10 を用いた場合の中性化深さは測定していないものの、セメントペーストの細孔径分布は HA_10 より緻密であったことを考慮すると、中性化深さも N_05 と同等程度に小さくなるものと推測する。

4.3 暴露試験の結果

(1) 水和生成物の変化

セメントペーストを対象に行った熱重量測定の結果から算出した CH 量および CC 量を **Table 6** にまとめる。暴露後はセメント中の CH 量が増加しており、 C_3S と C_2S の長期的な反応により生成した結果と考えられる。平均気温の高い暴露サイトほど CH の生成量はわずかに多く、環境温度によってセメントの反応が促進されたことが示唆される。CC 量の傾向はセメント種類によって異なり、石灰石由来して HA_10 の方が CC を多く含んでいる。暴露後の CC 量はやや減少しているが、石灰石はアルミネート相と反応してモノカーボネートやヘミカーボネートを生成することが知られており⁸⁾、暴露期間中に石灰石の反応が進行した可能性が考えられる。

(2) 圧縮強度

それぞれの暴露サイトにて 1 年間暴露した後に測定した圧縮強度は **Table 7** に示すとおりである。水セメント比 50% の場合における比較を抜粋して **Fig. 5** に示すように、セメント種類による差は小さく、材齢 28 日時点と同様の傾向が認められた。また、暴露後の圧縮強度は材齢 28 日時点よりも高く、前述した熱重量解析からも伺えたように、セメントの長期

Table 6 The amount of calcium hydroxide (CH) and calcite (CC) in cement paste before and after the exposure test
(暴露前後におけるセメントペースト中の水酸化カルシウムおよびカルサイトの量)

Cement	CH (%)				CC (%)			
	Before exposure	After exposure in Mombetsu	After exposure in Tokyo	After exposure in Ishigaki	Before exposure	After exposure in Mombetsu	After exposure in Tokyo	After exposure in Ishigaki
N_05	7.4	12.2	13.4	14.0	2.9	1.9	2.0	1.6
HA_10	8.7	11.7	13.0	13.2	8.4	6.1	5.8	6.1

Table 7 Compressive strength of concrete after the exposure test (Unit : N/mm²)
(暴露試験後の圧縮強度(単位 : N/mm²))

Mix	Mombetsu	Tokyo	Ishigaki
N_05_40%	73.8	72.1	71.2
N_05_50%	57.8	61.0	63.7
N_05_60%	43.9	46.3	47.5
HA_10_40%	71.6	71.5	73.3
HA_10_50%	55.8	59.8	60.8
HA_10_60%	42.4	43.8	47.9
HAHBL_10_50%	55.7	58.8	58.5

的な反応によるとみられる強度増進を確認した。

この結果は強度低下を伴うような劣化を生じていないことも示唆しており、実際、目視によって試験体表面を観察した限りではひび割れやスケーリング等は認められなかった。暴露1年時点ではいずれの水準も健全な状態であり、凍結融解や化学的侵食等による耐久性上の問題は生じていないと考えられるため、今後も継続して経過観察する予定である。

(3) 塩分浸透深さ

6か月間の室内塩水浸漬試験および1年間紋別にて暴露した後において、EPMA法により測定した塩化

物イオンの濃度分布を Fig. 6 に示す。室内試験の方が試験期間は短いにもかかわらず塩分浸透量は大きい、これは浸漬溶液の塩分濃度の差に由来すると考えられる。セメント種類による影響は小さく、N_05_50%と HA_10_50%のいずれも塩分浸透深さは同程度である。同一深さにおける塩化物イオン濃度もおよそ同等であり、室内試験では HA_10_50%の方が、紋別への暴露試験では N_05_50%の方がわずかに高い程度である。以上の室内または実環境への暴露試験の結果より、10 OPC の塩分浸透抵抗性は通常のポルトランドセメントと同等であると考えられる。

コンクリート中に存在する塩分には、微細空隙中

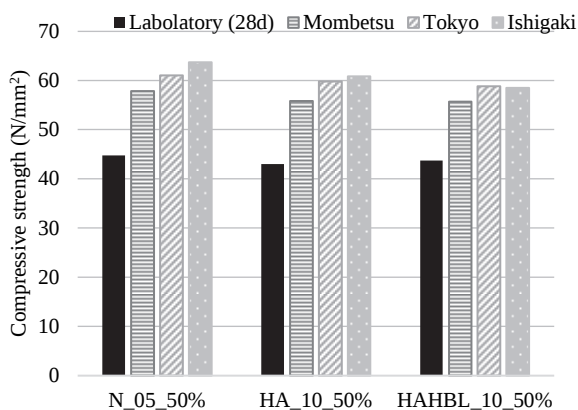


Fig. 5 Compressive strength comparison under various exposure environments
(暴露環境が異なる場合の圧縮強度)

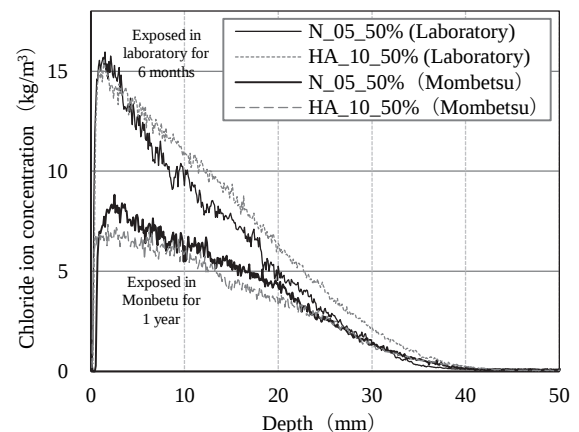


Fig. 6 Concentration distribution curve of chloride ion
(塩化物イオンの濃度分布曲線)

を移動する自由塩化物イオンのほか, フリーデル氏塩などの形態で固定化される塩分⁹⁾が存在する. このうち前者については, **Fig. 2** でみられたようにセメントペーストの細孔径分布が類似していることから, セメント種類によって塩分の拡散速度はほとんど変わらないと考えられる. 後者の塩分固定化に関しては, C_3A 量が多いセメントではフリーデル氏塩の生成による固定化能力に優れることが知られている¹⁰⁾. HA_{10} ではクリンカー中の C_3A 量を増加させたものの, クリンカーの絶対量は少なくなっているため, この影響は相対的に小さくなったものと考えられる. 本検討において $N_{05_50\%}$ と $HA_{10_50\%}$ の塩分浸透挙動が同程度であったのは, 以上に述べたような理由によるものと推察する.

5. ま と め

普通ポルトランドセメント(OPC)に含まれる少量混合成分の量を, 現在の JIS 規格上限値である 5% から 10% に引き上げたセメントである 10 OPC を試製し, 室内または暴露試験における物性変化を評価した. 本検討で得られた知見は以下に示すとおりである.

- (1) アルミネート相 (C_3A) の量を通常の OPC よりも 1.5% ほど増加させ, 少量混合材として石灰石を 10% 含む 10 OPC を試製した. 少量混合成分を増量させた場合でも, ブレーン比表面積の増加によって通常の OPC と同等以上の圧縮強さが得られた.
- (2) C_3A 量を増加させることで材齢初期の反応は活発になるものの, クリンカーの絶対量が減少するため, 10 OPC の水和熱は通常の OPC と大きく変わらない.
- (3) コンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度は, 通常の OPC と 10 OPC で顕著な差はなく, いずれも同程度であった.
- (4) 少量混合成分の増量による乾燥収縮特性への影響はほとんどみられない一方で, 水セメント比が比較的小さい場合には, 中性化の進行速度に差異が生じる可能性が示された. ただし, ブレーン比表面積を増加させる場合は細孔組織の緻密化によって抵抗性が改善するものと考えられた.
- (5) 北海道紋別市(海水滞留環境), 東京都江東区(気中環境), 沖縄県石垣市(気中環境)の3箇所において暴露試験を行ったところ, 試験期間1年間では目立った劣化を生じず, セメント種類によるコンクリート強度の差はみられなかった.

- (6) 10 OPC における塩分浸透深さは通常の OPC と同程度であり, 室内で行った塩水浸漬試験においても同様の結果であった.

謝 辞

紋別における暴露試験の実施にあたり, 北見工業大学の井上真澄教授, 崔希燮教授に多大なるご協力を頂きました. ここに記して深く謝意を表します.

参 考 文 献

- 1) 太平洋セメント. 統合報告書: 太平洋セメントレポート 2024. 2024, p. 46-51.
- 2) セメント協会. セメントハンドブック 2024 年度版. 2024.
- 3) セメント協会. カーボンニュートラルに向けた技術対応と標準化への取り組み. 2024.
https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/241024_03.pdf, (accessed 2025-05-21).
- 4) 安藝朋子, 黒川大亮, 吉光 涼ほか. 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. 2015, 69, p. 131-138.
- 5) 中口歩香, 森 泰一郎, 松澤一輝ほか. 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. 2019, 73, p. 429-435.
- 6) 米山 暁, 深谷竣平, 石田征男. 少量混合成分を 10% まで増量したセメントを用いて製造したコンクリートの諸特性. 太平洋セメント研究報告. 2024, (187), p. 25-33.
- 7) 細川佳史, 北澤健資, 野崎隆人ほか. 実海洋環境におけるタウマサイト硫酸塩劣化の可能性. コンクリート工学年次論文集. 2011, 33, e1112.
- 8) 坂井悦郎, 市川牧彦, 大門正機. 石灰石微粉末の特性とその利用. コンクリート工学. 1998, 36(6), p. 3-9.
- 9) A. K. Suryavanshi, J. D. Scantlebury, S. B. Lyon. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. Cement and Concrete Research. 1996, 26(5), p. 717-727.
- 10) 平尾 宙, Hassan ZIBARA, 高橋晴香ほか. 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響. コンクリート工学年次論文集. 2004, 26(1), p. 855-860.