

# 論文 種々の混和材を高置換したセメント系混合材料の基礎物性と CO<sub>2</sub> 削減効果

大澤 友宏<sup>\*1</sup>・平田 隆祥<sup>\*2</sup>・二戸 信和<sup>\*3</sup>・人見 尚<sup>\*4</sup>

**要旨:** 普通ポルトランドセメントを1トン製造する際に、約750kgのCO<sub>2</sub>が排出される。エネルギーを大量に消費するセメントにとって、省資源・省エネルギーへの取り組みは、化石燃料の保護、地球温暖化防止の観点からも重要なテーマである。ここでは、高炉スラグ微粉末・フライアッシュ・シリカフェームといった種々の混和材をセメントに高置換したセメント系混合材料の物性と、CO<sub>2</sub>削減効果との関係をセメントペーストおよびコンクリートにて検討した。その結果、混和材を大量に使用した場合でも、一定の品質を確保でき、CO<sub>2</sub>の排出量が低減できることを確認した。

**キーワード:** 環境負荷低減, CO<sub>2</sub>排出量, 混和材, 高炉スラグ微粉末, フライアッシュ, シリカフェーム

## 1. はじめに

2009年12月にデンマークのコペンハーゲンで行われた第15回気候変動枠組条約締結国会議(COP15)では、途上国および先進国の対立が解けず温室効果ガス削減に向けて不十分な内容に終わったが、2009年7月、イタリアのラクイラで開催された主要国首脳会議<sup>1)</sup>(G8サミット)に於いて、「先進国全体で2050年までに温室効果ガスの排出量を1990年と比して最低80%削減」とした長期目標に初めて合意し、これまでより踏み込んだ姿勢が示された。

わが国の中期目標は、2009年9月に政治判断により2020年までに1990年比25%削減とすることが政府から公表された。また、セメント産業界は社団法人日本経済団体連合会「環境自主行動計画」<sup>2)</sup>に参画し、1996年12月に「セメント産業の環境保全に関する自主的行動計画」を策定(1998年10月改訂)し、2010年度におけるセメント製造用エネルギー原単位(セメント製造用+自家発電用+購入電力)を1990年比3.8%低減させることを目標に掲げて取り組んでいる。

さらに、2008年7月に閣議決定された低炭素社会づくり行動計画において、排出量取引の国内統合市場の試行的実施が2008年10月から開始されることになり、地球温暖化防止のためにさらなるCO<sub>2</sub>排出量削減に取り組むことが求められている。

セメントを生産する際に排出するCO<sub>2</sub>は、化石燃料起源と石灰石起源に大別され、そのうち約60%が石灰石起源である<sup>3)</sup>。石灰石起源CO<sub>2</sub>は、石灰石の主成分であるCaCO<sub>3</sub>が、セメントの製造プロセスで焼成される際の熱分解により発生する。例えば、グリーン購入法の特定調

達品目に高炉セメントがある。製鉄所から排出される高炉スラグを有効利用し、従来のポルトランドセメントの約40%を高炉スラグ微粉末に置き換えることで、製造時の炭酸ガス排出量を低減でき、省資源・省エネルギー型の環境低減の有力な手法の一つとなっている。他にもフライアッシュやシリカフェームといった産業副産物をセメントに積極的に置換することで、環境負荷低減につながる。

そこで本論文は、セメントに高炉スラグ微粉末、シリカフェームおよびフライアッシュといった混和材を高置換したセメント系混合材料について検討することとした。最初に、様々な割合で混合した場合の強度特性および細孔構造をセメントペーストにて試験を行い検討した。次に、セメントペーストの試験結果に基づき、コンクリートにおいて強度特性および乾燥収縮特性を比較検討し、大量に混和材を使用した場合の品質を確認した。

## 2. 混和材を高置換したセメント系混合材料を用いたセメントペーストの検討

### 2.1 実験概要

本検討において、セメントおよび混和材の混合比を変化させた表-1に示す14種類のセメントペーストについて実験を行った。なお以下、本論文においてセメントおよび混和材を3成分および4成分で混合したものをセメント系混合材料と定義する。

セメント系混合材料は、普通ポルトランドセメント(OPC)、シリカフェーム(SF)、フライアッシュ(FA)、高炉スラグ微粉末(BF)から構成した。配合No.1は普

\*1 株式会社デイ・シイ セメント事業本部営業部技術営業課技術営業係 修士(工学)(正会員)

\*2 株式会社大林組 東京本社技術本部 技術研究所生産技術研究部 担当課長 博士(工学)(正会員)

\*3 株式会社デイ・シイ セメント事業本部技術センター研究開発課 係長 修士(工学)(正会員)

\*4 株式会社大林組 東京本社技術本部 技術研究所生産技術研究部 副課長 博士(工学)(正会員)

表－1 各種セメント系混合材料の混合比，化学成分およびCO<sub>2</sub>排出量

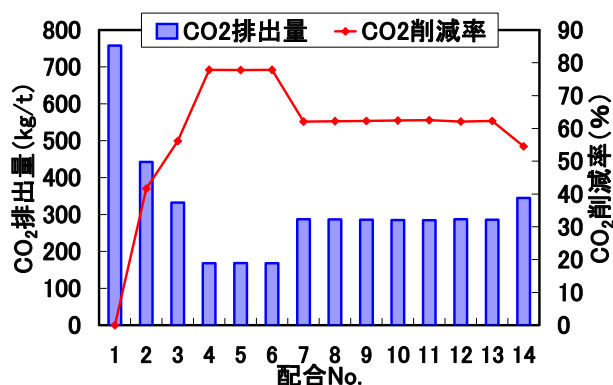
配合 No.	混合比 (%)					化学成分 (%)				CO <sub>2</sub> 排出量 (kg/t)	CO <sub>2</sub> 削減率 (%)
	OPC	SF	FA	BF		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO		
				3000	4000						
1	100	—	—	—	—	20.6	5.6	3.3	63.6	758	0.0
2	57	—	—	—	43	25.3	9.0	2.1	54.5	459	41.6
3	42	—	—	58	—	27.1	10.1	1.5	51.0	332	56.2
4	20	20	30	30	—	51.1	14.1	2.0	26.4	168	77.9
5	20	20	20	40	—	48.7	12.6	1.6	30.4	168	77.8
6	20	20	30	—	30	50.9	14.0	2.0	26.3	168	77.9
7	36	16	—	48	—	39.2	8.9	1.4	43.4	287	62.1
8	36	16	10	38	—	41.6	10.3	1.7	39.4	287	62.2
9	36	16	24	24	—	45.0	12.4	2.3	33.8	286	62.3
10	36	16	38	10	—	48.4	14.4	2.8	28.3	285	62.4
11	36	16	48	—	—	50.8	15.9	3.2	24.3	284	62.5
12	36	16	—	—	48	38.9	8.7	1.4	43.3	287	62.1
13	36	16	24	—	24	44.9	12.3	2.3	33.8	286	62.3
14	44	14	21	21	—	42.0	11.5	2.4	37.6	345	54.5

通ポルトランドセメント，配合 No.2 は高炉セメント B 種，配合 No.3 は低ブレンの高炉スラグ微粉末を 60% 程度置換したセメントである。配合 No.4～配合 No.14 は普通ポルトランドセメント，シリカフェーム，フライアッシュ，高炉スラグ微粉末を混合した 3～4 成分系のセメント系混合材料である。配合 No.9 は配合 No.4 に外割で 2 割，配合 No.14 は 3 割の普通ポルトランドセメントを置換したものである。なお，フライアッシュは粉末度 3750 cm<sup>2</sup>/g，高炉スラグ微粉末は表－1 に示すように粉末度が 3240cm<sup>2</sup>/g (BF3000) および 4350cm<sup>2</sup>/g (BF4000) の 2 種類を用いて検討した。

実験は，各種セメント系混合材料の圧縮強度と細孔組織を，W/C=50%のセメントペーストにて比較検討した。

供試体寸法はφ50×100mm で標準水中養生とし，圧縮強度試験は材齢 7 日および 28 日にて行った。なお，本試験において配合 No.4～No.14 はシリカフェームを使用した結果，ブリーディングの発生は認められなかった。

また，配合 No.2 および No.3 を除く配合において，下記に示す 2 種類の測定を行った。まず，水銀圧入装置を用いて，測定範囲 3～60000nm における細孔直径と総細孔容積の測定を行った。次に，示差熱分析装置を用いて，室温から 1,000℃まで 10℃/分で上昇させ，400℃～500℃までの質量減少から水酸化カルシウムの定量測定を行った。試料は，圧縮強度試験後の供試体を用いた。細孔径分布の測定用試料は，ジョークラッシャーで粉砕して 5mm ふるいを通過したものを，アルコールに浸漬させ水和を停止させた後，真空乾燥させた。示差熱分析用の試料は，細孔径分布の測定の試料を振動ミルで粉砕したも



図－1 各種セメント系混合材料のCO<sub>2</sub>排出量

のを使用した。

## 2.2 CO<sub>2</sub>排出量

使用した各種セメント系材料のCO<sub>2</sub>排出量を表－1 および図－1 に示す。各種セメント系混合材料のCO<sub>2</sub>排出量は文献<sup>4)</sup>の数値から算出した。この結果から，普通ポルトランドセメントの混合量が同一（配合 No.4～No.6 および配合 No.7～No.13）の場合，シリカフェーム，フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の混合比率が変化しても，CO<sub>2</sub>排出量は大きく変化しないことが確認できた。

また，今回検討対象としたセメント系混合材料のCO<sub>2</sub>排出量は，約 170～350kg/t である。この材料は，普通ポルトランドセメントと比べると CO<sub>2</sub> 排出量を約 55～80%削減できる，環境にやさしいセメント系混合材料であると言える。

## 2.3 セメントペーストの圧縮強度

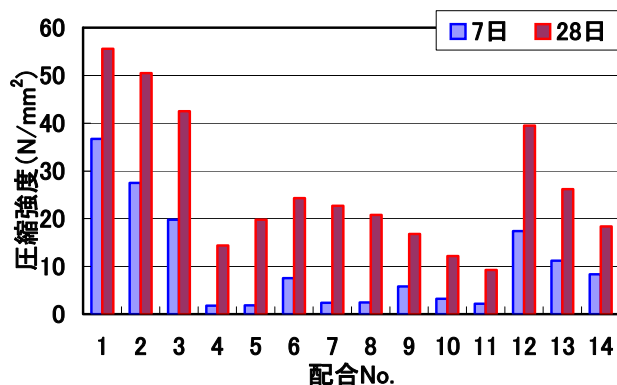


図-2 セメントペーストの圧縮強度

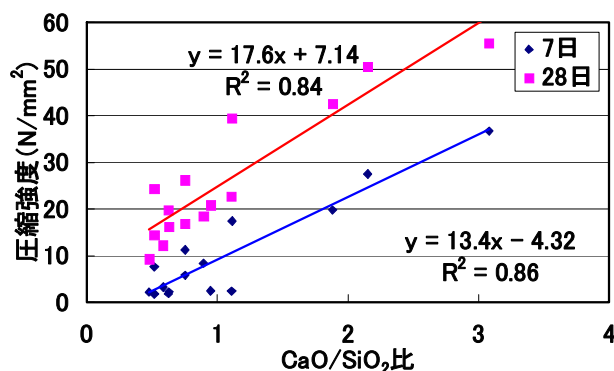


図-4 CaO/SiO<sub>2</sub>比と圧縮強度の関係

セメントペーストの圧縮強度試験結果を図-2に示す。混和材を高置換したいずれのセメント系混合材料も、普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べて材齢7日の初期強度が大幅に低下する傾向が認められた。

普通ポルトランドセメントおよびシリカフェームの混合量が一定で、フライアッシュおよび粉末度の低い高炉スラグ微粉末を変化させた配合 No.7~No.11 で比較すると、材齢7日においてフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を等量で混合した場合がもっとも圧縮強度が大きくなった。また、どちらかが多くなると強度が徐々に低くなる傾向が認められた。さらに、材齢28日では高炉スラグ微粉末の混合量が多いほうが圧縮強度が大きくなり、フライアッシュの混合量が増加するにつれ圧縮強度が小さくなる傾向が認められた。

セメント量の異なる配合 No.4, No.9 および No.14 で比較すると、セメント量が多い配合 No.14 が材齢7日および材齢28日で強度が大きくなった。

高炉スラグ微粉末の粉末度が異なる配合 No.4 と No.6, No.7 と No.12, No.9 と No.13 をそれぞれ比較すると、高炉スラグ微粉末の粉末度が大きいほうが、強度発現が良好である結果となった。

フライアッシュ置換率および高炉スラグ微粉末置換率と、配合 No.1 との圧縮強度比および CO<sub>2</sub> 削減率の関係を図-3に示す。この結果より、フライアッシュの置

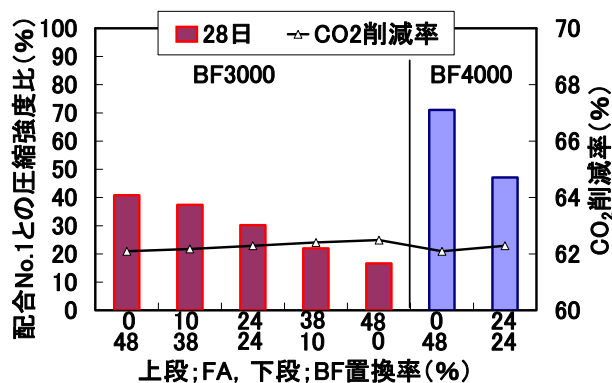


図-3 FA および BF 置換率と材齢28日における配合 No.1 との圧縮強度比および CO<sub>2</sub> 削減率 (OPC36%, SF16%置換)

換率が増えると CO<sub>2</sub> の削減率は若干増加するが、圧縮強度比は減少する傾向となった。CO<sub>2</sub> 削減率および圧縮強度の観点からはフライアッシュを置換するより、高炉スラグ微粉末を置換するほうが強度性能を確保しやすいことが確認された。また、低ブレンの高炉スラグ微粉末を使用した配合は、普通ポルトランドセメントを用いた配合 No.1 と比較すると、材齢28日の圧縮強度比が50%に達していないことが確認された。

セメント混合材料中の CaO/SiO<sub>2</sub> 比と圧縮強度の関係を図-4に示す。材齢7日および28日において CaO/SiO<sub>2</sub> 比が大きくなると、圧縮強度が大きくなる傾向が認められた。このことから、セメントの割合が多い場合 CaO 成分が多くなるため強度は大きくなると考えられる。

#### 2.4 セメントペーストの Ca(OH)<sub>2</sub> 含有量

セメントペーストの示差熱分析による、Ca(OH)<sub>2</sub> の含有量測定結果を図-5に示す。

普通ポルトランドセメントの配合 No.1 を使用した場合は、C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S の水和反応で、Ca(OH)<sub>2</sub> が生成され、Ca(OH)<sub>2</sub> の含有量は、材齢7日では15%、材齢28日で17%と増加する傾向が認められた。一方、混和材を高置換したセメント系混合材料は、シリカフェーム、フライアッシュ、および高炉スラグ微粉末のポズラン反応や潜在水硬性により Ca(OH)<sub>2</sub> が消費され、材齢7日において普通ポルトランドセメント単体に比べ 1/4~1/15 程度となった。さらに、材齢7日から材齢28日にかけて Ca(OH)<sub>2</sub> の含有量は小さくなった。特に、セメント量の少ない配合 No.4~配合 No.6 の材齢28日の Ca(OH)<sub>2</sub> は、1%未満であり、配合 No.6 は0%程度であった。なお、高炉スラグ微粉末の粉末度が異なる配合 No.4 と No.6, 配合 No.7 と No.12, 配合 No.9 と No.13 をそれぞれ比較すると、高炉スラグ微粉末の粉末度の大きいほうが反応が促進され、Ca(OH)<sub>2</sub> の含有量が小さくなる傾向が認められた。

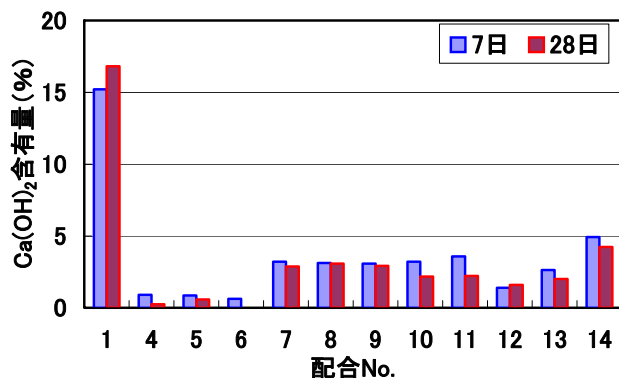


図-5 セメントペーストの  $\text{Ca(OH)}_2$  含有量

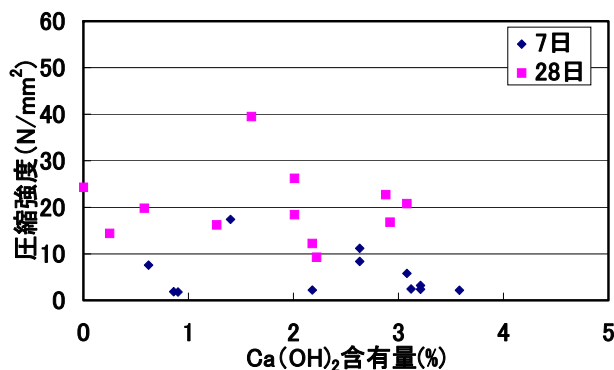


図-6  $\text{Ca(OH)}_2$  含有量と圧縮強度の関係

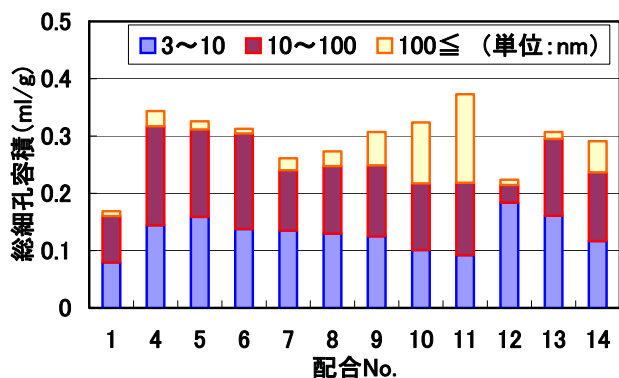


図-7 セメントペーストの総細孔容積 (材齢 28 日)

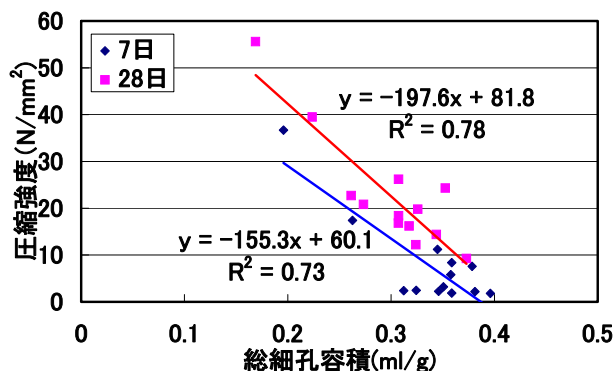


図-8 総細孔容積と圧縮強度の関係

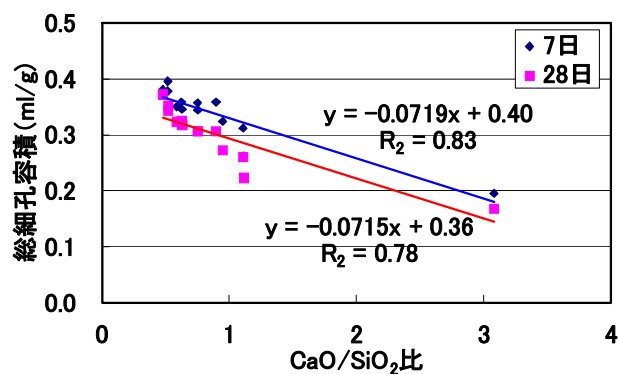


図-9  $\text{CaO/SiO}_2$  比と総細孔容積の関係

$\text{Ca(OH)}_2$  の含有量と圧縮強度の関係を図-6に示す。今回の検討範囲では、 $\text{Ca(OH)}_2$  の含有量と圧縮強度には相関が認められないことを確認した。

## 2.5 セメントペーストの細孔径分布

材齢 28 日のセメントペーストの細孔直径の分布と、総細孔容積の結果を図-7に示す。普通ポルトランドセメントの配合 No.1 の総細孔容積が最も小さくなり、セメント系混合材料はそれに比べて、総細孔容積が大きくなる傾向が見られた。

配合 No.4~配合 No.14 で比較すると、配合 No.12 の総細孔容積が最も小さくなり、組織が緻密になった。

普通ポルトランドセメントの添加量が 20% の配合 No.4~No.6 は総細孔容積が大きくなっているが、これは

セメント量が少ないため、図-5に示すように  $\text{Ca(OH)}_2$  の含有量が小さくなり反応が抑制され、セメント系混合材料の空隙が緻密にならなかった結果によると考えられる。

普通ポルトランドセメントおよびシリカフェームが一定で、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末混合量を調整した配合 No.7~配合 No.11 では、フライアッシュ混合量が多くなるにつれ細孔直径 3~10nm の細孔容積が減少した。また、100nm 以上の細孔容積と総細孔容積の増加傾向が認められた。これは、材齢 28 日程度ではフライアッシュの反応が高炉スラグ微粉末に比べ遅く、圧縮強度が低下していることから、フライアッシュの添加量が増加すると、緻密化される速度が遅れるためと考えられる。

セメントの割合が異なる配合 No.4, No.9 および No.14 を比較すると、セメントの割合が多いほど総細孔容積が減少した。しかし、セメントの割合が少ないほうが 3~100nm の容積が多く、かつ 100nm 以上の細孔容積が小さくなっている。これは、セメント系混合材料中のシリカフェームのマイクロフィラー効果で充填率が向上した結果と考える。

高炉スラグ微粉末の粉末度が異なる配合 No.7 と No.12, 配合 No.9 と No.13 との比較では、粉末度の大きいほうが 100nm 以上の細孔容積が小さくなり、かつ総細孔容積も

小さくなり、緻密な組織となっている。

総細孔容積と圧縮強度の関係を図-8に示す。材齢7日において明確な傾向は見られないが、材齢28日において、総細孔容積が減少するにつれ圧縮強度が高くなった。

CaO/SiO<sub>2</sub>比と総細孔容積の関係を図-9に示す。材齢に問わずセメント材料中のCaOの割合が大きくなるにつれ、総細孔容積が小さくなる傾向が認められた。

混和材を高置換したセメント系混合材料は、普通ポルトランドセメントを用いた場合と比較してCa(OH)<sub>2</sub>が小さい、総細孔容積が大きい、圧縮強度が小さいことから、中性化が大きくなる可能性が高いため、今後検討が必要である。

### 3. 混和材を高置換したセメント系混合材料を用いたコンクリートの検討

#### 3.1 実験概要

2.で検討を行ったセメントペーストの試験結果を基に、配合No.6, No.9, No.12およびNo.13の4種類のセメント系混合材料を使用したコンクリートの、強度特性および乾燥収縮特性について普通ポルトランドセメントを用いた配合No.1の供試体と比較検討した。

使用材料を表-2に、コンクリートの配合を表-3にそれぞれ示す。コンクリートの配合は、単位水量および単位粗骨材量を一定（モルタル量一定）とした。コンクリートの水セメント比は40%、スランプは15±2.5cm、空気量は4.5±1.5%とした。

また、混和剤にはポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を使用し、空気量はAE助剤で調整した。

圧縮強度試験はφ100×200mmの円柱供試体を水中養生し、材齢7, 28, 56および91日にて行った。

乾燥収縮試験は100×100×400mmの角柱供試体を使用し、材齢7日まで水

中養生した後、20℃・RH60%の恒温室にて、長さ変化および質量変化率を測定した。

#### 3.2 コンクリートの圧縮強度

コンクリートの圧縮強度試験結果を図-10に示す。混和材を高置換したセメント系混合材料を用いたコンクリートは、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ初期強度が小さく、普通ポルトランドセメントの45%~60%程度の圧縮強度となった。しかし、長期での圧縮強度の伸びは大きくなり、普通ポルトランドセメントを用いた場合と比べて、材齢56日では70~80%程度、材齢91日では80~90%程度で圧縮強度の差が小さくなることが認められた。混和材を高置換したセメント系混合材料は、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを多く含むために、普通ポルトランドセメントに比べ強度発現が遅いことに起因すると考えられる。また、普通ポルトランドセメントの混合量が少ない配合No.6, 低ブレインの高炉スラグ微粉末を用いた配合No.9のコンクリートは、配合No.12とNo.13に比べ初期および長期において、若干強度発現性が小さくなることが確認された。

以上のことから、混和材を高置換したセメント系混合材料を用いたコンクリートは、若干水セメント比を低くしたり、保証材齢を長期間に設定することで、強度設計上、実構造物への適用が可能となる。

#### 3.3 コンクリートの乾燥収縮

コンクリートの乾燥収縮ひずみの結果を図-11に示す。混和材を高置換したセメント系混合材料を用いたコ

表-2 使用材料

セメント (C)	普通ポルトランドセメント (配合 No.1) 【密度 3.16g/cm <sup>3</sup> 】
	セメント系混合材料 (配合 No.6) 【密度 2.56g/cm <sup>3</sup> 】
	セメント系混合材料 (配合 No.9) 【密度 2.68g/cm <sup>3</sup> 】
	セメント系混合材料 (配合 No.12) 【密度 2.82g/cm <sup>3</sup> 】
	セメント系混合材料 (配合 No.13) 【密度 2.68g/cm <sup>3</sup> 】
細骨材 (S)	千葉県君津市吉野産山砂 【表乾密度 2.60 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.93%】
粗骨材 (G)	山梨県大月産安山岩系砕石 【表乾密度 2.62 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 2.39%】
混和剤 (SP)	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤
水 (W)	川崎市水道水

表-3 コンクリートの配合

配合 No.	混合比 (%)					W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
	OPC	SF	FA	BF				W	C	S	G	SP
				3000	4000							
1	100	—	—	—	—	40	43.1	165	413	739	983	3.72
6	20	20	30	—	30		40.3	165	413	658	983	3.72
9	36	16	24	24	—		41.0	165	413	679	983	4.13
12	36	16	—	—	48		41.7	165	413	698	983	4.13
13	36	16	24	—	24		41.0	165	413	679	983	4.13

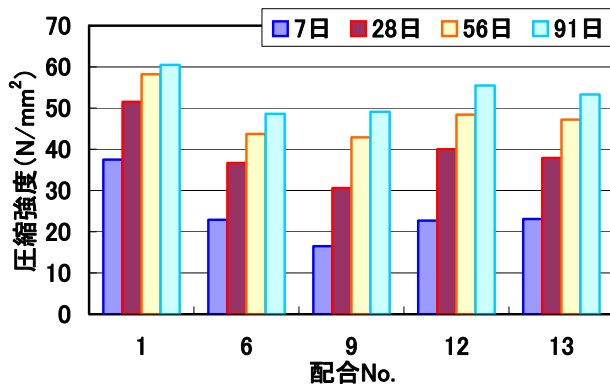


図-10 コンクリートの圧縮強度

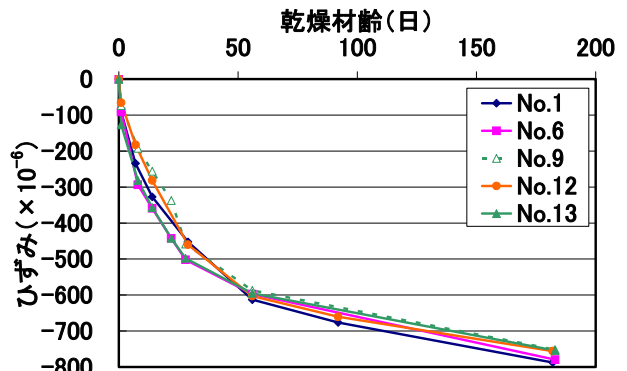


図-11 コンクリートの乾燥収縮ひずみ

ンクリートはいずれも、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べて乾燥収縮ひずみの量が同程度または若干小さくなる傾向が見られた。また、今回検討したいずれの配合においても、材齢 182 日における乾燥収縮ひずみは  $8 \times 10^{-4}$  以下となった。

コンクリートの乾燥による質量変化の結果を図-12 に示す。混和材を高置換したセメント系混合材料を用いたコンクリートは、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ、いずれも質量減少が大きくなる傾向が認められた。また、高炉スラグ微粉末の粉末度の異なる配合 No.9 および No.13 において、粉末度が小さいほうが乾燥による質量減少が大きくなった。これらの現象は、乾燥開始材齢が 7 日と初期であるため、十分に水和反応が進んでおらず、組織が緻密でない状態であるためと考えられる。このことから、混和材を大量に使用したセメント系材料を使用したコンクリートは、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの場合より、初期養生期間を長くする必要があると考える。

#### 4. まとめ

本論文は、化石燃料の保護、地球温暖化防止の一環からセメント材料の CO<sub>2</sub> 排出量削減を目的とし、混和材を高置換したセメント系混合材料を用いた、セメントペーストおよびコンクリートの性状について検討した結果を以下に示す。

- (1) 普通ポルトランドセメントに比べ CO<sub>2</sub> 排出量を半減できるが、強度発現性が低下する傾向にあり、特にフライアッシュを混合した場合は顕著である。
- (2) セメント材料中の CaO 成分の割合が大きくなると、細孔容積が減少し、かつ圧縮強度が増加する。
- (3) 普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートを標準養生した場合と比べ、初期強度が約 60%程度と小さくなるため脱型に影響する。しかし、材齢 91 日では普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの、約 80~90%程度の圧縮強度を確保でき、強度への影響は小

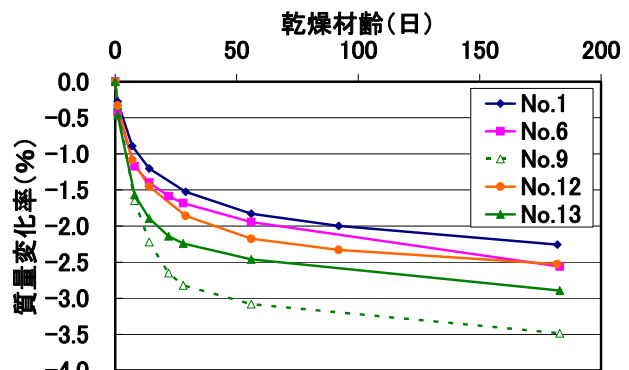


図-12 コンクリートの乾燥による質量変化率

さくなる。

(4) 普通ポルトランドセメントに比べ水酸化カルシウムの生成量が大幅に小さくなるため、実用にあたっては中性化速度の確認が必要となる。

(5) 普通ポルトランドセメントと同程度の乾燥収縮量となる。

以上のことからセメント系混合材料を 55~80%使用した場合でも、養生を十分に行ない、かつ水セメント比を下げ中性化速度を考慮することで一定の品質を確保でき、CO<sub>2</sub>の排出量を低減できると考える。

#### 参考文献

- 1) 外務省ホームページ：G8 首脳宣言（気候変動）  
[http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/summit/italy09/ss\\_kk.html](http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/summit/italy09/ss_kk.html)
- 2) セメント協会ホームページ  
[http://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jg1a\\_01.pdf#search='セメント産業の環境保全](http://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jg1a_01.pdf#search='セメント産業の環境保全)
- 3) 株式会社デイ・シイ：Environmental Report 2009
- 4) 社団法人土木学会：コンクリート技術シリーズ 44、コンクリートの環境影響評価（2002）