少量混合成分を増量したセメントの品質評価

中口歩香^{*1} 黒川大亮^{*1} 平尾宙^{*1} 上野直樹^{*1}

^{*1} 太平洋セメント株式会社 中央研究所(〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2)

要旨：普通ポルトランドセメントにおける少量混合成分の混合率増加は、セメント産業の低炭素化に対する方策の一つである。一方、混合成分の増加によりモルタル・コンクリートの品質低下が懸念されるため、少量混合成分増加によるセメント品質への影響を網羅的に検証した。基材となるセメントの組成・粉末度、および少量混合成分の種類を広範に変化させ、少量混合成分を 10mass% まで増加させて品質評価を実施した。その結果、基材セメントの C_3S 量を 0.7~1.5 %、ブレン比表面積を 100~200 cm^2/g 増加させることで、少量混合成分を 10mass% まで増加させつつセメントの品質変化を現行の OPC 同等まで抑制できることが確認された。

キーワード：CO₂ 削減、少量混合成分、普通ポルトランドセメント、鉱物組成、粉末度、セメントの品質

1. はじめに

現在、地球温暖化問題への対策として、各分野で二酸化炭素(CO₂)の排出量削減に対する取り組みがなされている。セメント産業はエネルギー多消費産業であり、CO₂ 排出量は国内全体の約 4 % を占める¹⁾ことから、セメント産業における CO₂ 排出量削減は重要な課題の一つである。

セメント産業の CO₂ 排出の大部分は、セメントの中間製品であるクリンカーを製造する過程で起こる。例えばクリンカー焼成過程では、熱エネルギーの使用および主原料である石灰石(CaCO₃)の熱分解によって約 770kg-CO₂/t-cement もの CO₂ が排出される²⁾。しかし、日本のクリンカー製造におけるエネルギー効率は、省エネ設備の導入等により世界的な観点からも非常に高く、設備面での更なる対策は限界に達しつつあるのが現状である¹⁾。一方、クリンカーの設計面からは、CO₂ 排出量を低減するために大きく二つの手法が考えられる。一つは低温で焼成が可能なクリンカーの利用、もう一つはセメント中のクリンカー比率の低減である。前者は、セメント中の C_3S 量の低減や³⁾、間隙相の増加⁴⁾等によりクリンカー製造におけるエネルギーを低減することが可能であると考えられている。後者については、混合セメントの利用拡大や、普通ポルトランドセメント(OPC)の JIS 規格で 5mass% まで認められている少量混合成分の混合率増加等が挙げられる。

本研究では、前述した少量混合成分の増加に着目した。少量混合成分増加の課題としては、セメント中のクリンカー比率の低下によりモルタル・コンクリートの強度発現性を低下させる可能性がある。この対策として、クリンカーの組成変更や混合材種の選択等により、品質改善

が試みられている⁵⁾。しかしながら、広範なクリンカー組成や粉末度、および各種混合成分を網羅的に適用した検証は未だなされていない。

そこで本研究では、低炭素化の方策の一つである少量混合成分の混合率増加について、セメント品質への影響を網羅的に検証することを目的とした。基材の組成・粉末度および少量混合成分の種類を広範に変化させ、かつ少量混合成分を増加させたセメントの品質評価を実施した。

2. 実験

2.1 使用材料

基材セメントの特性を Table 1 に示す。基材セメントには少量混合成分を含まないもので、鉱物組成およびブレン比表面積の異なる 5 種類の OPC を使用した。OPC(A)の C_3S 量は 60.4mass%、ブレン比表面積は 3340 cm^2/g であり、文献値^{4, 6)}を参考にこれを従来 OPC 相当と位置づけた。これに対し OPC(B)~OPC(E)は C_3S 量が 0.7~3.9mass%、ブレン比表面積が 100

Table 1 Characteristics of OPC

Cement	Mineral composition (mass%) (Bogue)				Blaine (cm^2/g)
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
OPC(A)	60.4	15.8	9.0	9.0	3340
OPC(B)	61.1	15.0	9.0	8.8	3430
OPC(C)	61.9	14.2	8.9	8.7	3530
OPC(D)	62.7	13.4	8.9	8.5	3620
OPC(E)	64.3	11.8	8.7	8.3	3810

Table 2 Characteristics of minor additional constituents

Minor additions	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Chemical composition (mass%)											
			LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
LSP	2.74	4230	43.3	0.3	0.1	0.1	55.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BFS	2.98	4280	2.1	34.0	12.7	0.3	43.7	6.6	0.0	0.2	0.4	0.6	0.0	0.3
FA (A)	2.34	3680	2.9	60.0	24.5	5.1	1.9	1.0	0.7	0.7	1.3	1.2	0.3	0.0
FA (B)	2.51	4010	2.1	52.3	26.3	7.1	4.1	1.3	0.4	0.5	1.4	1.3	0.9	0.1

～400cm²/g 程度大きいものであり、(A)から(E)にいくにつれて C₃S 量とブレン比表面積が増加している。なお、本試験では C₃S 量とブレン比表面積が同時に変動しているため、両者の影響を完全に分離することはできない点に注意されたい。

少量混合成分の特性を Table 2 に示す。少量混合成分には、石灰石微粉末(LSP)、高炉スラグ微粉末(BFS)、フライアッシュ(FA)を使用した。FA については、製造元の異なる 2 種類を使用した。LSP は JIS R 5210「ポルトランドセメント」の少量混合成分、BFS は JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」の高炉スラグ微粉末 4000、FA は JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」のフライアッシュ II 種に適合するものを使用した。

2.2 実験方法

本試験の試験水準を Table 3 に示す。各種 OPC に対し、少量混合成分 1 種類を内割で 5～10mass% 添加し、全体が均一となるように混合した。混合後のセメントを用いて、以下の(1)～(4)に準拠して品質評価を実施した。以降、セメントの表記において、例えば「(A)+LSP05」は基材セメント OPC(A)95mass%に少量混合成分 LSP を 5mass%混合したセメントを示す。また、少量混合成分として LSP を添加した水準をまとめて LSP 系と表記し、BFS、FA についても同様とする。

(1) 圧縮強さ

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して実施した。ただし、測定材齢は 1 日、3 日、7 日、28 日とした。

(2) 凝結時間

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して実施した。

(3) フロー

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して実施した。ただし、測定は 0 分、30 分、60 分の経時毎に行った。

(4) 乾燥収縮

JIS A 1129-3「モルタル及びコンクリートの長さ変化率測定方法第 3 部：ダイヤルゲージ方法」に準拠して実施した。供試体は脱型後、材齢 7 日まで水中養生し、測定材齢は養生終了後から 1 日、3 日、7 日、14 日、21 日、28 日とした。

Table 3 Trial production cement

Sample name	OPC type	Mixing ratio (%)				
		OPC	Minor additions			
			LSP	BFS	FA (A)	FA (B)
(A) + LSP05	(A)	95	5	—	—	—
(A) + LSP10	(A)	90	10	—	—	—
(B) + LSP10	(B)	90	10	—	—	—
(C) + LSP10	(C)	90	10	—	—	—
(D) + LSP10	(D)	90	10	—	—	—
(E) + LSP10	(E)	90	10	—	—	—
(A) + BFS05	(A)	95	—	5	—	—
(A) + BFS10	(A)	90	—	10	—	—
(B) + BFS10	(B)	90	—	10	—	—
(C) + BFS10	(C)	90	—	10	—	—
(D) + BFS10	(D)	90	—	10	—	—
(E) + BFS10	(E)	90	—	10	—	—
(A) + FA05	(A)	95	—	—	5	—
(A) + FA (A)10	(A)	90	—	—	10	—
(B) + FA (A)10	(B)	90	—	—	10	—
(C) + FA (A)10	(C)	90	—	—	10	—
(D) + FA (A)10	(D)	90	—	—	10	—
(E) + FA (A)10	(E)	90	—	—	10	—
(B) + FA (B)10	(B)	90	—	—	—	10
(C) + FA (B)10	(C)	90	—	—	—	10
(D) + FA (B)10	(D)	90	—	—	—	10
(E) + FA (B)10	(E)	90	—	—	—	10

3. 結果

3.1 圧縮強さ

Fig. 1 に各種少量混合成分を 10mass% 添加したセメントの材齢 28 日までの圧縮強さの結果を示す。また、OPC(A)に各種少量混合成分を現行規格の範囲内である 5mass% 添加した系をブランクとして基準にし、比較として図中に示した。すなわちここで示した範囲とは、(A)+LSP05、(A)+BFS05、および(A)+FA(A)05 の各材齢における強さの最小値から最大値である。

OPC(A)への少量混合成分添加率を単純に 10mass% まで増加すると、材齢 7 日までの初期強さがブランク範囲の最小値に対し 1N/mm² 程度低下した。

一方、基材セメントの C₃S 量およびブレン比表面積が増大するほど材齢 7 日までの初期強さが増加する傾向が認められた。特に C₃S 量とブレン比表面積が

大きい OPC(C)、(D)、(E)では、いずれの少量混合成分種においても 10mass% 添加時の強さがブランクより大きくなった。これに対し、材齢 28 日における長期強さは基材セメントの C_3S 量とブレン比表面積にあまり依存せず、LSP 系ではブランクに対し若干の強さ低下が認められた。これは、微粉末効果により初期の水和が促進されたことによる影響や、BFS や FA のような潜在水硬性やポゾラン反応性が無く、長期材齢における強さ発現性が低いことが一因と考えられた^{7,8)}。

3.2 凝結

Fig. 2 に各種少量混合成分を 10mass% 添加したセメントの凝結試験の結果を示す。また、OPC(A)に各種少量混合成分を 5mass% 添加したブランクの範囲を比較として図中に示した。

OPC(A)への少量混合成分添加率を単純に 10mass% まで増加した場合、LSP 系、BFS 系における凝結時間の変動はブランク範囲に対し 10 分以内であった。一般に、混合セメント等における混合材の増加はクリンカー量が減少するため、凝結が遅延する方向に働くと考えられるが⁹⁾、本検討の範囲では影響が小さいものと考えら

れた。一方、FA(A)では、少量混合成分の増量により終結時間がブランク範囲の最大値から 35 分遅延した。これは、FA の溶出成分等が影響している可能性も考えられるが、今後詳細な原因説明を行う必要がある。

全ての少量混合成分種において、基材セメントの C_3S 量およびブレン比表面積が増大するほど凝結が促進され、始発および終結時間が短縮する傾向を示した。特に LSP 系および BFS 系では、 C_3S 量とブレン比表面積が大きい OPC(E)を使用した場合に、終結時間がブランク範囲の最小値より 35 分短縮した。

3.3 フロー

Fig. 3 に各種少量混合成分を 10mass% 添加したセメントのフロー試験の結果を示す。また、OPC(A)に各種少量混合成分を 5mass% 添加したブランクの範囲を比較として図中に示した。

OPC(A)への少量混合成分添加率を単純に 10mass% まで増加した場合、いずれの少量混合成分種においてもフロー値の変化は僅かであった。フローが低下したものについても、その変動はブランク範囲の最小値に対し 1mm と非常に小さかった。

Fig. 1 Compressive strength of test cements

Fig. 2 Setting time of test cements

基材セメントの C_3S 量およびブレン比表面積が増大すると、いずれの少量混合成分種においても一部フローが低下した。しかしながら、その変動はブランク範

囲の最小値に対し 10mm 以内とごく僅かであった。

3.4 乾燥収縮

Fig. 4~7 に各種少量混合成分を 10mass% 添加した

Fig. 3 Mortar flow of test cements

Fig. 4 Length change of test OPC blended with LSP

Fig. 5 Length change of test OPC blended with BFS

Fig. 6 Length change of test OPC blended with FA(A)

Fig. 7 Length change of test OPC blended with FA(B)

モルタルの材齢 28 日までの長さ変化率を示す。また、OPC(A)に各種少量混合成分を 5mass%添加したブランクの範囲を比較として図中に示した。

OPC(A)への少量混合成分添加率を単純に 10mass%まで増加した場合、いずれの少量混合成分種においても長さ変化の変動は僅かであった。その変化量は、ブランク範囲の最小値に対し 15μ 以下であった。BFS は、セメントへの混合率が増加するほど乾燥収縮が大きくなるといった報告もあるが¹⁰⁾、本検討の範囲では影響が小さいものと考えられた。

基材セメントの C_3S 量およびブレン比表面積が増大すると、LSP 系、BFS 系では乾燥材齢 14 日までの長さ変化が僅かに増大したが、その変化量はブランク範囲の最小値に対し 60μ 以下であった。乾燥材齢 21 日以降は、 C_3S 量およびブレン比表面積の増大により、いずれの少量混合成分種においても長さ変化はブランクに対して概ね同等以下となった。特に LSP 系、BFS 系と比較して FA 系では全ての水準で長さ変化が小さくなる傾向が認められた。これは、FA のポゾラン反応の進行によって内部組織が緻密化されたためと推察された¹¹⁾。

4. 考察

少量混合成分を 10mass%添加したセメントの各物性結果に対し、現行規格の範囲内であるブランクとの比較評価を行った。圧縮強さおよび凝結の評価は、3. の結果に Table 4 に示す試験誤差を加味して行った¹²⁾。具体的には、圧縮強さはブランク範囲に有効区間 95 %の試

験誤差($\pm 2\sigma$)を加え、この下限を下回った場合は強さに差があるものと判断した。凝結についても圧縮強さと同様に、ブランク範囲に有効区間 95 %の試験誤差を加え、この上限および下限の範囲外となった場合は差があるものと判断した。フローおよび長さ変化は試験誤差に関するデータが無い場合、ブランクに対する変化量が品質に影響を及ぼす程度であるかを検討した。

Table 5 に評価結果を示す。圧縮強さは、OPC(A)および OPC(D)に LSP を添加した場合に長期強さの低下が認められた。これは結果で記した通り、LSP は長期の強さ発現性が低いことや、長期強さは基材セメントの C_3S 量とブレン比表面積に依存しないことが原因と推察された。凝結は、いずれの少量混合成分においても OPC(D)および(E)を使用した場合に凝結時間の短縮が認められた。これは、 C_3S 量とブレン比表面積の増加が大きいほど、初期の水和反応が促進されたことが一因と考えられた。フローについては、本試験におけるフロー値の低下率は最大で 5 %と僅かであることから、流動性への影響は小さいものと考えられた。長さ変化については、一般にコンクリートの乾燥収縮が材齢 28 日以降の結果を用いて議論されることから、材齢 28 日の結果を評価対象とした。本試験では、少量混合成分を 10mass%添加した材齢 28 日の長さ変化は、いずれの少量混合成分においてもブランクに対し小さくなることから、乾燥収縮への影響は無いものと考えられた。

本試験で使用した少量混合成分種においては、少量混合成分の増量に対し、基材セメントの C_3S 量を 0.7~1.5 %、ブレン比表面積を 100~200cm²/g 増加させることで従来の OPC 同等の品質を維持することが可能であると考えられた。一般に C_3S 量およびブレン比表面積の増大は、石灰石の脱炭酸やエネルギーの増加により CO₂ 排出量が増加すると考えられる。これについては今後精査する必要があるが、既往の文献¹³⁾の試算結果を参考にすると、前述した範囲の C_3S 量およびブレン比表面積の増大に起因する CO₂ 排出量の増加は、クリンカー製造由来の CO₂ 排出量に対して 1 %以下であると見込まれた。そのため、本研究における上記のセメント設計を用いることで、セメントの品質を維持しな

Table 4 Test results of several laboratories¹²⁾

Test items		Number of laboratories	σ	2σ
Compressive strength (N/mm ²)	3 day	27	0.88	1.76
	7 day	27	0.96	1.92
	28 day	27	1.19	2.38
Setting time (min)	Initial	33	0-7.7	0-15.4
	Final	33	0-12.1	0-24.2

Table 5 Results of quality evaluation

Cement	Increased amount		Content of minor additions (%)	Quality evaluation for each cement type												
	C ₃ S (%)	Blaine (cm ² /g)		LSP				BFS				FA				
				C*	S	F	L	C	S	F	L	C	S	F	L	
Control	—	—	5	—				—				—				
OPC(A)	0.0	0	10	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
OPC(B)	0.7	100	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
OPC(C)	1.5	200	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
OPC(D)	2.3	300	10	△	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
OPC(E)	3.9	400	10	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○

※C : Compressive strength, S : Setting time, F : Mortar flow, L : Length change

がら製造に関わる CO₂ の削減が可能であると考えられる。

5. 結論

鉱物組成およびブレン比表面積の異なる 5 種類の OPC に、4 種類の少量混合成分を 10mass% まで内割添加したセメントの品質評価を網羅的に実施し、次の結果を得た。

- 1) 少量混合成分の増量により初期強さが低下したが、C₃S 量が多くブレン比表面積が高い OPC(C)、(D)、(E) を基材として使用することで初期強さは改善された。LSP 系の長期強さは従来の OPC に対し若干低下する傾向であった。
- 2) 少量混合成分の増量により FA 系では凝結が遅延した。また C₃S 量とブレン比表面積が大きい OPC(D)、(E) を基材として使用した場合に LSP 系、BFS 系において凝結が短縮した。
- 3) 少量混合成分の増量および基材セメントの C₃S 量、ブレン比表面積の増大によるフローの低下は従来の OPC に対し 10mm 以内と僅かであった。
- 4) 基材セメントの C₃S 量、ブレン比表面積の増大により、初期材齢で LSP 系、BFS 系の乾燥収縮が僅かに増大したが、長期材齢ではいずれの少量混合成分においても従来の OPC と同等以下となった。
- 5) 基材セメントの鉱物組成および粉末度の最適化によって、少量混合成分を増加させつつセメントの品質変化を抑制できることが確認された。本試験で使用了少量混合成分種においては、少量混合成分の増量に対し、基材セメントの C₃S 量を 0.7~1.5 %、ブレン比表面積を 100~200cm²/g 増加させることで従来の OPC 同等の品質を維持することが可能であった。

謝辞：

本研究の一部は国立大学法人東京工業大学物質理工学院内に設置された、次世代セメント材料共同研究講座にて行われた。ここに記し感謝の意を表する。

参考文献：

- 1) 細谷俊夫：セメント産業における CO₂ 排出削減の取組み、コンクリート工学、Vol. 48、No. 9、pp. 51-53 (2010)
- 2) セメント協会：セメントの LCI データの概要 (2007)
- 3) H. Sharp, C. D Lawrence, R. Yamg : Calcium sulfoaluminate cement-low-energy cements, special cements or what, Advances in Cement Research, 11, No. 1, pp. 3-13 (1999)
- 4) 安藝朋子ほか：高 C₃A 型省エネセメントの品質設計, Journal of Society of Inorganic Materials, Japan, No. 23, pp. 156-163 (2016)
- 5) 坂井悦郎ほか：新・社会環境マテリアル、株式会社セメント新聞社、pp. 25-31 (2017)
- 6) セメント協会：セメントの常識、pp. 19-20 (2013)
- 7) 坂井悦郎ほか：石灰石微粉末の特性とその利用、コンクリート工学、Vol. 6、No. 36、pp. 3-9 (1998)
- 8) 宮原茂禎ほか：フライアッシュ - セメント系の水和反応、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp. 50-55 (2000)
- 9) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート、コンクリート工学、Vol. 52、No. 5、pp. 409-414 (2014)
- 10) セメント協会：コンクリートの乾燥収縮に及ぼす各種要因の検討、耐久性専門委員会ひび割れ分科会報告 H-23、pp. 16-23 (1992)
- 11) 吉川悟史ほか：異なる乾燥条件下におけるフライアッシュモルタルの乾燥収縮ひび割れ特性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、Vol. 71、pp. 386-393 (2017)
- 12) セメント協会：2016-OC セメント共同試験、セメント・コンクリート、No. 844、pp. 4-8 (2017)
- 13) 盛岡実ほか：早強セメントとフライアッシュから調製したフライアッシュセメントの物性とエコロジカル評価、コンクリート工学論文集、Vol. 13、No. 2、pp. 33-39 (2002)

QUALITY EVALUATION OF CEMENT CONTAINING 10 % BLENDING

Ayuka NAKAGUCHI^{*1}, Daisuke KUROKAWA^{*1}, Hiroshi HIRAO^{*1} and Naoki UENO^{*1}

^{*1} TAIHEIYO CEMENT CORPORATION, Central Research Laboratory, R&D Department I
(2-4-2, Osaku, Sakura-shi, Chiba 285-8655, Japan)

ABSTRACT : Increasing minor additional constituents in ordinary Portland cement (OPC) is one of the approaches for reducing the CO₂ emissions of the cement industry. However, it should lower the performance of mortar and concrete. In this study we widely investigated the influence of increasing minor additions on the quality of cement. By varying composition and fineness of the base cement, and the type of minor additions, the quality was evaluated with test cements containing 10mass% at most of minor additions. As a result, the cement quality containing 10mass% of minor additions could be equivalent to that of current OPC, by increasing in C₃S content with +0.7-1.5 % and Blaine specific surface area with +100-200cm²/g.

KEY WORDS : CO₂ reduction, Minor additional constituents, OPC, Mineral compositions, Fineness, Quality of cement