

環境負荷低減のためのセメント系材料の開発

新 大軌*1・斎藤 豪*2・丸屋英二*3・坂井悦郎*4

1. はじめに

近年、世界規模で地球温暖化問題が叫ばれる中、その原因とされるCO₂を主とする温室効果ガス排出量の削減は急務である。我が国においては、京都議定書において設定されたCO₂などの温室効果ガスを2012年までに1990年と比べ6%削減の達成を目指し国家的な対策を進めてきたが、さらに一昨年の鳩山首相の発言により2020年までにCO₂排出量25%削減を世界的に公約したことになる。この発言が日本国内のCO₂総排出量の削減なのか、海外のCO₂排出権獲得を含めての発言なのかは今のところ明らかではないが、鉄鋼産業、電力産業と並んで、我が国の主要なCO₂排出事業であるセメント・コンクリート産業においては、様々な努力を行いCO₂排出削減を推進する必要がある。現在のコンクリートの生産量の減少とそれに伴うセメント需要の低下は急速であり、セメント・コンクリート業界には厳しい逆風であるが、むしろこのような事態をビジネスチャンスととらえて行動する必要がある。また一方で、セメント産業はクリンカー原料、燃料として廃棄物を処理していることにより環境負荷低減を行っている産業であることも忘れてはならない。セメント産業による廃棄物処理が最終処分場の延命に貢献し、社会環境を保全しているのである。

現在、日本では年間約5000万tのセメントが生産されているが、その量は年々減少している。セメント生産量の減少に伴い、後述するように2007年にはついにセメント産業における廃棄物使用総量は減少に転じた。今後、廃棄物の処理量を確保するためにはセメント1t当たりの廃棄物処理量を増大させる必要があり、それに伴いセメントの組成の変更などを含めた新たな展開が必要となっており、廃棄物使用量増大とCO₂削減の両立を目指したセメントの材料設計が重要である。

また、環境負荷低減対策としてコンクリート構造物の「高耐久化」は非常に重要視されている。2007年に政府

が示した長期戦略指針「イノベーション25」においても、「構造物の長寿命化」が早急に取り組むべき課題として挙げられ、コンクリート技術者のみならず、一般の人々からも大きな関心が寄せられている。

本稿では、まずセメント産業の現状についてとくに廃棄物処理の観点から整理し、これから重要となるであろう高間隙相型セメントについて概説する。次に、高耐久性での環境負荷低減として重要な材料となると思われるγ-C₂Sの機能について述べる。

2. 資源循環型材料としてのセメント系材料

2.1 セメント産業の推移と高間隙相型セメントの必要性

セメントの国内需要はバブル経済崩壊以降は長期にわたり縮小傾向が続き、2008年度に5000万tにまで減少した¹⁾。これは、バブル崩壊直前1990年度に記録したピーク値8600万tの60%弱であり、1970年のセメント国内需要とはほぼ同水準である。2009年度にはさらに低下して、4300万tとなりピーク時の半分となった。生産量もピーク時1996年度の3分の2程度にまで縮小している。このように、セメント需要の低下傾向はセメント産業にとって厳しい逆風となっている。また、セメント生産量は減少しているにもかかわらず、セメント産業が処理すべき廃棄物は若干は減少しているもののほぼ横ばい状態であり、結局セメント1t当たりの廃棄物使用量は表-1²⁾に示すように増加傾向にある。1997年ではセメント1t

表-1 セメントにおける廃棄物利用量の変化 (単位:千t)²⁾

種類	主な用途	1997	2002	2005	2006	2007	2008	2009
高炉スラグ	原料・混合材	12 684	11 915	9 214	9 711	9 304	8 734	7 647
石炭灰	原料・混合材	3 517	5 822	7 185	6 995	7 256	7 149	6 789
汚泥・スラッジ	原料	1 189	2 286	2 526	2 965	3 175	3 038	2 621
建設発生土	原料	—	269	2 097	2 589	2 643	2 779	2 194
副産石こう	原料(添加材)	2 524	2 556	2 707	2 787	2 636	2 461	2 090
廃プラスチック	熱エネルギー	21	211	302	365	408	427	440
製鋼スラグ	原料	1 207	803	467	633	549	480	348
合計	—	26 660	27 238	29 593	30 890	30 720	29 467	26 291
セメント1t当たりの使用量 (kg/t)	—	287	361	400	423	436	448	451

*1 あたらし・だいき／東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 助教 (正会員)

*2 さいとう・つよし／東京工業大学大学院 理工学研究科国際開発工学専攻 助教 (正会員)

*3 まるや・えいじ／宇部興産(株)技術開発研究所 主席部員 (正会員)

*4 さかい・えつお／東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 教授 (正会員)

当たり 287 kg の廃棄物使用量であったのが、2002 年では 361 kg、2009 年度では 451 kg となっており、急速に増加している。しかし、廃棄物使用量の合計は表-1²⁾ に示すように 2007 年度の 3072 万 t をピークに 2008 年度では 2947 万 t、2009 年度は 2629 万 t と減少しており、これはセメント生産量の急激な減少に廃棄物処理が追いついていないことを示していると思われる。今後もセメントの生産量については微減か横ばい状態となるものと想定され大幅な増加は期待できないことから、廃棄物処理量を確保するためには現在のセメントクリンカー組成を大幅に変更するなど新たな展開を模索していく必要があると考えられる。以下にその可能性の一つである高間隙相型セメントについて、現在までの知見を踏まえて概説する。

2.2 高間隙相型セメントの材料設計

セメントクリンカーは CaO、SiO₂、Al₂O₃ および Fe₂O₃ を主成分とするため、焼成原料にはこれらの成分に富む資源を用いることになる。CaO 源には石灰石、SiO₂ 源にはけい石、Al₂O₃ 源には粘土を天然資源として用いるが、現在では石炭灰や各種スラグが粘土代替原料や鉄原料として多く使用されている。図-1 にクリンカー原料として使用している石炭灰や各種スラグおよび下水汚泥の化学組成を示すが、これらはポルトランドセメントクリンカーと比較して CaO の割合が少なく Al₂O₃ の割合が大きいことが分かる。つまり、これらの廃棄物・副産物の使用量増大はクリンカー中の間隙相と呼ばれる C₃A (アルミネート相) や C₄AF (フェライト相) の増大をもたらすことになる。とくに間隙相を構成する C₃A は C₃S (エーライト) や C₂S (ビーライト) に比べ水和活性が高いため、セメントの初期水和特性に及ぼす影響が大きいことから、セメント・コンクリートの流動性や初期強度への影響が問題となる³⁾。

図-2 にリグニンスルホン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす C₃A 量の影響を示す。C₃A 量の増加とともに見かけ粘度は増加しており、流動

性が低下することがわかる。なお、間隙相量が異なるものであっても C₃A 量が同等であれば見かけ粘度はほぼ同じ値となっており、練り混ぜ直後の流動性は C₃A が支配的であると考えられ、現状のポルトランドセメントでは C₃A 量を大幅に増加することは難しいと考えられる。これに対し、混合材の利用により C₃A 量を増加させることが可能になる。図-3⁴⁾ に C₃A 量の異なるセメントにポリカルボン酸系減水剤を添加したペーストの流動性に及ぼす高炉スラグ微粉末 (BFS) 置換の影響を示す。C₃A 量が 9% から 12% まで増加すると見かけ粘度は大きく増加しており流動性は低下するが、高炉スラグ微粉末を 20% 以上程度することで C₃A 9% と同程度にまで流動性が改善することが明らかである。また混合材のうち石灰石微粉末の効果が特に大きいことも明らかとなっており、これは石灰石微粉末より生じる炭酸イオンが C₃A の水和反応を抑制する作用が効果的に発現するものと考えられる⁵⁾。このように C₃A を増大させたセメントにおいては混合材の利用が重要であり、混合材による流動性制御技術が確立できれば、幅広い材料設計が可能となる。

また、発熱特性の制御も重要な課題である。セメントの発熱特性は一般に、未水和および水セメントの溶解

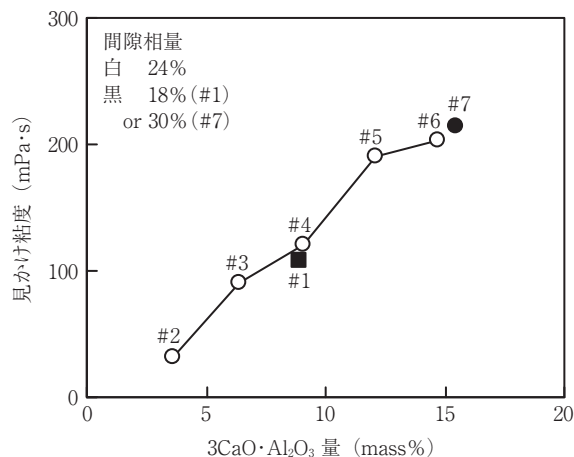


図-2 セメントペーストの流動性に及ぼす C₃A 量の影響 (間隙相量 #1: 18% #7: 30%)

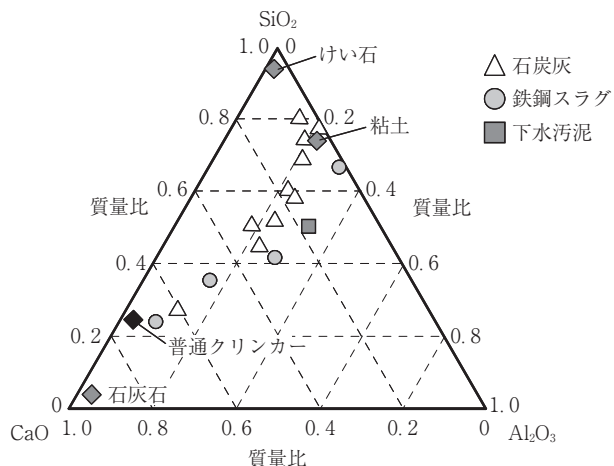


図-1 普通ポルトランドセメントおよび廃棄物の化学組成

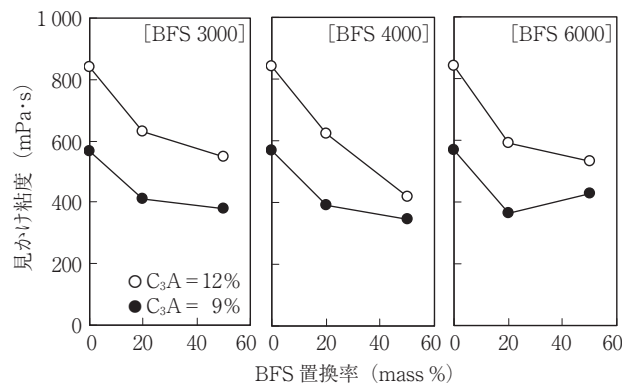


図-3 異なる C₃A 量を持つセメントペーストの流動性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響 (BFS の数値は粉末度)⁴⁾

熱の差から求められる水和熱で管理される。しかし、この方法ではコンクリートの温度ひび割れに対して重要な断熱温度上昇を評価することはできず、実用上適正な管理方法ではない。近年では断熱温度上昇試験の簡便化を図るため、少量のモルタル試料で簡易的に断熱温度上昇を評価できる断熱熱量計も開発されており⁶⁾、このような装置を用いて品質管理を行うことが有用と考えられる。

この種の混合セメントが現在の普通ポルトランドセメントの代替となる汎用セメントとして使用できるようになれば、将来の資源循環型・低炭素化社会に大きく貢献することができると考えられ、そのためには今後種々の品質の制御指針を明らかにしていくことが必要である。

3. 高耐久化による環境負荷低減

3.1 コンクリートの高耐久化

セメント焼成におけるCO₂排出削減、廃棄物利用のみならず、コンクリートの高耐久化による環境負荷低減も非常に重要である。コンクリート構造物の耐久性を確保する方法は種々検討されており、現在では、150 N/mm²級の超高強度コンクリートに代表されるように、非常に小さな水セメント比で、コンクリートの設計強度を極力高めるといった手法が主流となっている。しかし、水セメント比を小さくすることは、ポンプ圧送性や作業性が悪化し、耐久性に大きな影響を及ぼす施工欠陥などの巨視的欠陥が発生することが想定される。また、水セメント比が小さいことにより、自己収縮が顕在化し、超高強度コンクリートにおいては、単位セメント量の増加に伴う水和発熱の増大も初期欠陥発生的重要因素となる。そのため、コンクリートの強度を高めることは、必ずしも構造物の高耐久化にはつながらないことも指摘されており、むしろコンクリートの設計強度をそれほど高めなくても、今まで以上の高耐久性が得られる技術を確立するという、新たな発想が必要となっている。例えば、コンクリートの中性化について考えると、コンクリートの水セメント比を低くしなくても（硬化体強度を高くしなくても）CO₂ガスの透過を困難にするような機能を付与できれば良い。

これに対応して、近年ビーライトと称されるβ-2CaO・SiO₂の他形であるγ-2CaO・SiO₂をフィラーとして積極的に利用する材料が提案され、長期耐久性を有する、新たなコンクリート材料の可能性が見い出されている。

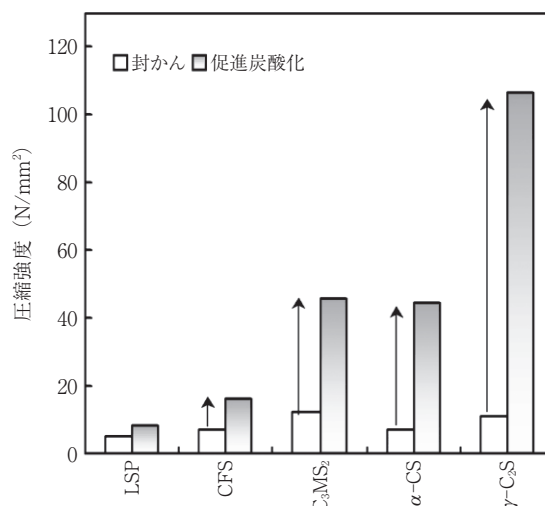
3.2 γ-C₂Sの炭酸化によるコンクリート材料の高耐久付与

水硬性材料として各種ポルトランドセメントや既知の混和材（高炉水砕スラグ、フライアッシュ、シリカフュームなど）を用い、非水硬性材料（フィラー）として、中性化を引き起こすCO₂ガスと反応するγ-2CaO・SiO₂（γ-C₂S）を適用すると、炭酸化反応を受けるセメント硬化体の表面が著しく緻密化され、その後のCO₂

ガスの硬化体中への透過を困難にすることが報告されている^{7),8)}。以降、γ-C₂Sをフィラーとして利用し、促進炭酸化を施したコンクリートは、促進炭酸化前と比べてどのように物性が変化するかについて説明する。

図-4⁸⁾に示すように、促進炭酸化前においては、γ-C₂Sをフィラーとして用いても、他のフィラーと比較して、それほど大きな圧縮強度の差は見られない。しかし、促進炭酸化後には著しい強度増進が見られ、100 N/mm²を超える圧縮強度を示している。次に図-5⁸⁾に炭酸化前と炭酸化後の細孔構造の変化について示す。促進炭酸化後の細孔構造は、炭酸化前と比べて、全細孔量、細孔径ともに大幅に減少していることがわかる。したがってγ-C₂Sは、水硬性は示さないが、他のフィラーと比べて、非常に活発な炭酸化反応を呈し、炭酸化によって硬化体組織を著しく緻密化させる材料であることが明らかとなっている。

次に、図-6⁸⁾に各種フィラーによる中性化抑制効果を



LSP: 石灰石微粉末, CFS: 高炉徐冷スラグ微粉末, C₃MS₂: メルヴィナイト, α-CS: α型ワラストナイト

図-4 フィラーを添加したペーストの圧縮強度 (水粉体比は0.3。材齢1日で脱型後、材齢7日までの6日間20℃の封かん養生を行い、30℃・RH 60%・CO₂濃度5%の条件下で56日間促進炭酸化養生を実施)⁸⁾

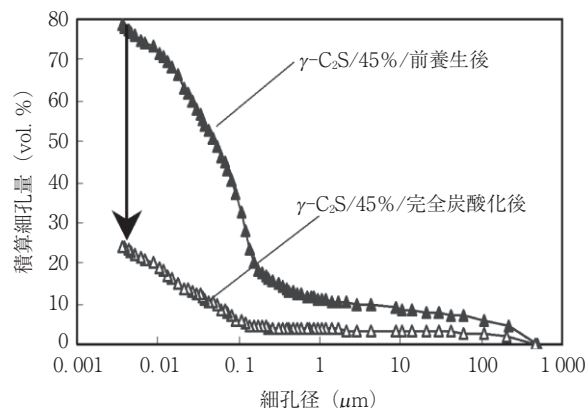


図-5 γ-C₂Sを45 mass%置換したペーストの炭酸化前後での細孔構造の変化⁸⁾

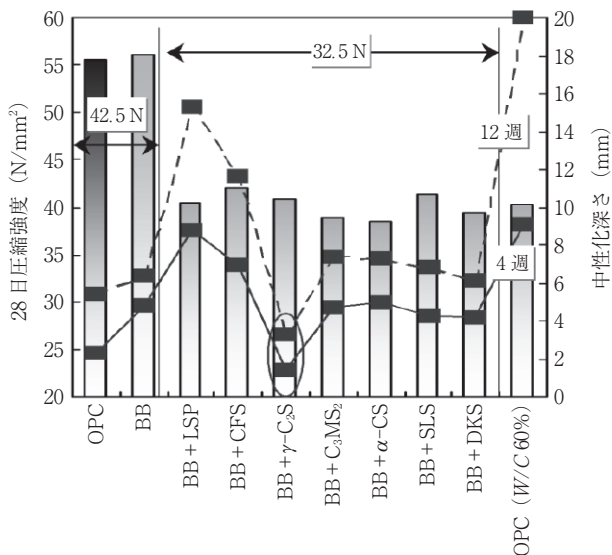


図-6 モルタルの28日圧縮強度（棒グラフ）と中性化深さ（折れ線）
 (BBはOPCにBFSを40 mass%置換。各種ファイラーは粉体(OPC
 およびBB)に対して25 mass%置換)⁸⁾

示した（折れ線）。材齢28日の圧縮強度（棒グラフ）と併記したのは、中性化の進行が、硬化体の細孔構造、つまり圧縮強度と大きく関連しているためである。他のファイラーと比べて、とくに γ -C₂Sでは中性化されにくく、強度レベルが高いOPCと比べても中性化深さは同等の値となっていることがわかる。また、同じ強度レベルのOPCモルタル（グラフ右端）と比較しても、 γ -C₂Sをファイラーとして用いた場合には、中性化抑制効果が大きいことがわかる。なお、このような硬化体組織を緻密化する性質から、 γ -C₂Sはコンクリートへの塩化物イオンの遮へい効果およびカルシウムの溶脱抑制効果も非常に大きいものとなっている⁹⁾。

以上のように、 γ -C₂Sをコンクリートのファイラーとして用いた場合には、中性化抑制や塩化物の遮へい効果、コンクリート中のカルシウムイオンの溶脱抑制など、耐久性にまつわる様々な物性の向上が見られた。これは、 γ -C₂Sの炭酸化によって生成する炭酸カルシウムが、主に、カルサイトやアラゴナイトではなく、バテライトで

あることに起因していると考えられる¹⁰⁾。バテライトの生成は、他の炭酸カルシウム他形であるカルサイトやアラゴナイトと比較して密度が小さいために、非常に大きな硬化体表面の緻密化をもたらす、硬化体の細孔構造の著しい変化をもたらすものと考えられている。

γ -C₂Sはコンクリートの長期耐久性を飛躍的に向上させることが可能な材料として、今後の展開が期待される。

4. まとめ

本稿では、セメント産業における新しい取組みとして、とくに環境負荷低減の観点から廃棄物処理量増大が可能である高間隙相型セメントおよび高耐久性を付与できるファイラー材としての γ -C₂Sの役割について概説した。これらのセメント系材料の開発および実構造物への適用により、セメント産業は低炭素・資源循環型社会の構築に貢献していくことが求められていると考えられる。

参考文献

- 1) 三五弘之・新 大軌・大門正機：社会環境材料としてのセメント、無機マテリアル、Vol.17, pp.302~305, 2010
- 2) セメント協会ホームページ：http://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/jg2a.html
- 3) 大崎雅史：東京工業大学博士論文、2003
- 4) 坂井悦郎・丸屋英二・新 大軌・山田貴之：アルミネート相量の異なるセメントの流動特性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No.61, pp.7~12, 2007
- 5) 李 琮揆ほか：3CaO·Al₂O₃-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃系の水和反応に及ぼす二水石膏の影響、無機マテリアル、Vol.5, pp.194~199, 1998
- 6) 丸屋英二・坂井悦郎・萩原清市・大門正機：少量サンプル用断熱熱量計によるセメントの品質管理手法の開発、セメント・コンクリート論文集、No.61, pp.85~91, 2007
- 7) 大門正機・坂井悦郎編：社会環境マテリアル—セメント系材料の使命と持続可能な社会—、技術書院、pp.220~226, 2009
- 8) 盛岡 実・樋口隆行： γ -2CaO·SiO₂の中性化抑制効果とその機構、セメント・コンクリート論文集、No.57, pp.23~29, 2003
- 9) 渡辺賢三・横関康祐・坂井悦郎・大門正機：各種混和材を含んだモルタルの炭酸化養生による高耐久化、コンクリート工学年次論文集、Vol.25, No.1, pp.653~658, 2003
- 10) T. Saito, E. Sakai, M. Morioka and M. Daimon : Carbonation reaction of calcium silicate hydrates by hydrothermal synthesis at 150°C in OPC- γ -Ca₂SiO₄- α -quartz system, Advanced Concrete Technology, Vol.5, No.3, pp.333-341, 2007