

論文 クリンカーフリーコンクリートの強度発現性と微細組織に関する研究

藤原 浩巳^{*1}・齋藤 賢^{*2}・小倉 恵里香^{*3}・丸岡正知^{*4}

要旨：今日、CO₂を含む温室効果ガスの増加が問題となっているが、セメント産業においては国内で排出されるCO₂の約4%を占めている。そのため地球環境保護のためにも、ポルトランドセメントの一部代替として産業副産物を有効利用したコンクリートの開発の有用性が高いと考えられる。そこで本研究では、ポルトランドセメントを使用せず、その代替として産業副産物を主材料とした、クリンカーフリーコンクリート(CFC)の開発を試みた。これまで、基本性状や耐久性について検討を行ってきたが、本研究では強度発現性と微細組織についての検討を行った。その結果、CFCの細孔径分布と強度発現性の関係が明らかとなった。

キーワード：フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、細孔径分布、粉末X線回折、SEM

1. はじめに

今日、CO₂やメタン、亜酸化窒素等の温室効果ガスによる地球温暖化が深刻化している。その原因の一つであるセメント産業から排出されるCO₂は、日本の総排出量の約4%を占めており、セメントを1t製造するに当たり、約0.8tのCO₂を排出していると言われて¹⁾いる。この原因はセメント製造のための原料である石灰石の焼成や、製造のための燃料である石油や石炭によるものである。

本研究は、ポルトランドセメント無使用とし、代替として産業副産物であるフライアッシュ及び高炉スラグ微粉末を主材料とした、標準養生材齢28日で60N/mm²以上の圧縮強度を有するコンクリート(Clinker Free Concrete, 以下CFC)の開発を目的としている。本研究は、これまで研究^{2), 3), 4)}してきたCFCの微細組織を明らかにするため、圧縮強度試験や粉末X線回折、細孔径分布の測定、SEM観察を行い、強度発現性と微細組織との関連について検討を行った。

実験は二つのシリーズに分けて行い、シリーズⅠでは産業副産物の種類と品質による比較検討を、シリーズⅡでは産業副産物等の混合割合を変化させ比較検討を行った。

2. シリーズⅠ：産業副産物の種類と品質による比較検討

2.1 使用材料

使用材料を表-1に示す。主材料をポゾラン物質であるフライアッシュと潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末とした。フライアッシュは高品質なJISⅡ種品と低品質なJISⅣ種品の2種類を、高炉スラグ微粉末は高粉末度のブレイン比表面積8240cm²/gのものと低粉末度のブ

表-1 使用材料

	記号	材料名	密度 (g/cm ³)
粉体 (P)	FAⅡ	フライアッシュ JISⅡ種	2.23
	FAⅣ	フライアッシュ JISⅣ種	2.20
	BS4	高炉スラグ微粉末 (ブレイン比表面積4000cm ² /g)	2.90
	BS8	高炉スラグ微粉末 (ブレイン比表面積8000cm ² /g)	2.91
	SF	シリカフューム	2.24
	AG	無水石膏	2.90
	TK	多孔性高比表面積消石灰	2.24
練混水	W	宇都宮市上水道水	1.00
細骨材	S	大月市初狩町産硬質砂岩系砕砂	2.63
粗骨材	G	大月市初狩町産硬質砂岩系砕石	2.63
減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系高性能減水剤	1.08
消泡剤	DF	ポリアルキレングリコロール誘導体	1.00

表-2 使用したフライアッシュの規格値と諸特性

品質	JISⅡ種		JISⅣ種	
	規格値	FAⅡ	規格値	FAⅣ
二酸化ケイ素(%)	45.0以上	55.3	45.0以上	52.2
湿分(%)	1.0以下	0.1	1.0以下	0.01
強熱減量(%)	5.0以下	1.2	5.0以下	2.1
密度(g/cm ³)	1.95以上	2.23	1.95以上	2.20
粉末度	45μmふるい残分(%)	40以下	4	—
	比表面積(cm ² /g)	2500以上	4410	1500以上 1920
フロー値比(%)	95以上	110	75以上	104
活性度指数(%)	材齢28日	80以上	90	60以上 78
	材齢91日	90以上	104	70以上 88
メチレンブルー吸着量(mg/g)	—	0.55	—	—

レーン比表面積 4400 cm²/g のものの2種類を使用し、それぞれの組合せによる比較検討を行った。表-2 及び表-3 に使用したフライアッシュと高炉スラグ微粉末の規格値と諸特性について示す。また、その他の混和材料として、自己収縮抑制の目的で無水石膏を、またフライアッシュのポゾラン反応と高炉スラグ微粉末の潜在水硬性を活性化させるため、消石灰を混和した。さらに、

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科教授 工博 (正会員)

*2 日本シーカ(株) 技術研究所コンクリート混和剤グループ (正会員)

*3 宇都宮大学大学院 工学研究科

*4 宇都宮大学大学院 工学研究科助教 工博 (正会員)

表-3 使用した高炉スラグ微粉末の規格値と諸特性

品質		JIS 4000		JIS 8000	
		規格値	BS4	規格値	BS8
密度(g/cm ³)		2.80以上	2.90	2.80以上	2.91
比表面積(cm ² /g)		3000以上 5000未満	4400	7000以上 10000未満	8240
活性度指数(%)	材齢7日	55以上	67	95以上	95
	材齢28日	75以上	92	105以上	106
	材齢91日	95以上	105	105以上	112
モルタルフロー値比(%)		95以上	99	85以上	92
化学成分(%)	酸化マグネシウム MgO	10.0以下	6.04	10.0以下	6.1
	三酸化硫黄SO ₃	4.0以下	0	4.0以下	0
	強熱減量 ig.loss	3.0以下	0.75	3.0以下	0.01
	塩化物イオン Cl ⁻	0.02以下	0.006	0.02以下	0.004

表-4 粉体構成

シリーズ No.	配合 No.	重量比(%)						
		SF	FAⅡ	FAⅣ	BS4	BS8	AG	TK
I	1	5	35	0	36	0	9	15
	2	5	0	35	36	0	9	15
	3	5	35	0	0	36	9	15
	4	5	0	35	0	36	9	15

表-5 配合条件

水粉体比 W/P(%)	砂粉体比 S/P(%)	スランフロー値 SLF(mm)	空気量 Air(%)	粗骨材絶対 容積割合Xv(%)
20.0	32.0	650±50	2.0程度以下	37.5

より高い強度発現性を得るため、シリカフェームも混和した。

2.2 粉体構成及び配合条件

粉体構成を表-4に、コンクリートの配合条件を表-5に示す。また、粉末X線回折、細孔径分布の測定、SEM観察はコンクリートの配合から骨材を除いたペーストで試料を作製した。

2.3 供試体の作製方法

コンクリートの練り混ぜには公称容量90Lの二軸ミキサーを使用し、供試体(φ100mm×200mm)を作製した。SPとDF混和量については配合条件を満たすよう、適宜調整した。

ペーストの練り混ぜには公称容量2Lのホバートミキサーを使用し、供試体(φ50mm×100mm)を作製した。試料は、供試体中心部から適量取り出し、水和停止の処置を行った。水和停止方法は、セメント化学専門委員会報告の「水和停止方法」⁵⁾を参考に行った。

2.4 実験項目

(1) 圧縮強度試験

JIS A 1108-1999「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、脱型直後(材齢1日)、20℃水中養生材齢3, 7, 28, 91日に測定を行った。

(2) 粉末X線回折による水和生成物の種類の特定

粉末X線回折装置を用いて、水中養生材齢1, 28, 91日における生成物の確認を行った。

(3) 水銀圧入による細孔径分布の測定

水銀圧入式ポロシメータ(細孔径範囲は、約0.003～

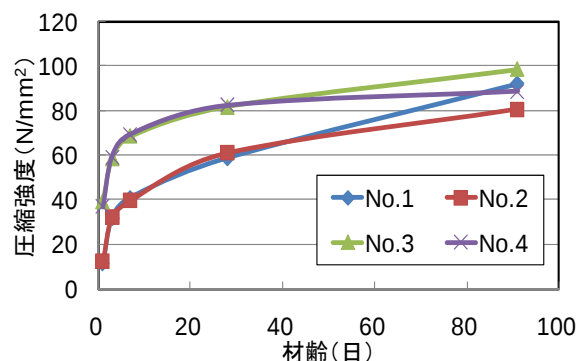


図-1 圧縮強度試験結果(シリーズI)

380μm)を用いて、水中養生材齢7, 28, 91日における細孔径分布の測定を行った。

(4) 走査電子顕微鏡(SEM)による微細組織の観察

SEMを用い、水中養生材齢7, 28, 91日における水和反応生成物の観察を行った。

2.5 実験結果および考察

(1) 圧縮強度試験

図-1に圧縮強度試験結果を示す。図-1より、すべての配合において材齢28日で60N/mm²程度以上の強度を有する結果となった。材齢28日まででは、高粉末度の高炉スラグ微粉末を用いた場合に圧縮強度が増大する結果となり、フライアッシュの種類による大きな差異は認められなかった。一方、材齢91日においてFAⅡを用いた配合では、さらなる強度の増進が認められたが、FAⅣを用いた配合では、強度増進は小さかった。これはフライアッシュの活性度の違いと考えられる。しかし、その差は10N/mm²程度であり、強度に大きな差異が認められないため、低品質なフライアッシュを用いた場合でも十分な強度発現性を有していると考えられる。

(2) 粉末X線回折による水和生成物の種類の特定

粉体構成の違いによる差は認められなかったため本論文ではNo.1を取り上げた。図-2にX線回折パターンを示す。本実験より確認できた生成物の種類には、材齢による大きな違いはなく、使用材料から起因するM: ムライト(Al₆O₁₃Si₂), Q: 石英(SiO₂), A: 無水石膏(CaSO₄), P: 水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)と、水和生成物であるE: エトリンガイト(Ca₃Al₂O₆・3CaO₄・32H₂O)であった。本研究において生成物の定量は行っていないため不確かではあるが、図-2の2θ=47°付近が示すように、材齢に伴いCa(OH)₂が減少傾向を示している。一般的なポルトランドセメントからなるコンクリートの場合、材齢に伴いセメントよりCa(OH)₂が供給されるが、本研究では、セメント未使用であるため、これを補うため消石灰を混和している。そのため、フライアッシュによるポゾラン反応等により消費され、材齢に伴い減少したと考えられる。また、2θ=10°付近が示すように、エトリ

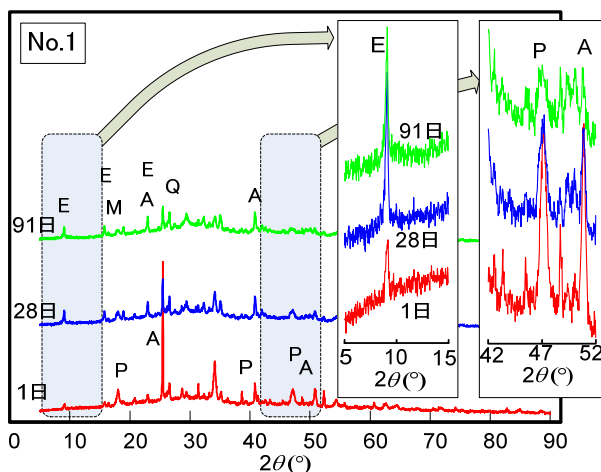


図-2 粉末X線回折パターン(No. 1)

ンガイトは材齢に伴い増加傾向にあることが認められた。

(3) 水銀圧入による細孔径分布の測定

図-3から図-6に各配合の細孔径分布の結果を、また比較用として図-7に伊藤ら⁶⁾により示されている水セメント比25%における普通コンクリート (OPC) の細孔径分布をそれぞれ示す。

まず、図-3から図-6より、ほぼすべての配合で0.003～0.05 μm の毛細管空隙が占めている。また、配合No.1とNo.2は材齢に伴い細孔径のピークが径の小さい方へシフトしており、配合No.3とNo.4はピーク値の径は変わらないものの、細孔量が増加しており、すべての配合で微細な空隙が占める割合が増加していることが認められた。粗大空隙が減少したことについて、粉末X線回折で明らかになったようにエトリンガイトが増加したことが考えられる。これにより、粗大な空隙が埋められ緻密化したと考えられる。

次に、図-7より、OPCは材齢7日と材齢56日のどちらも0.05～0.1 μm の毛細管空隙が占め、材齢56日において細孔量が減少したことが読み取れる。これとCFCを比較すると、CFCの場合水粉体比が20%と低いこともあるが、細孔径のピークはかなり小さい径にシフトしている。ここで、水和生成物によって占められない毛細管空隙部分は、低水セメント比の十分に水和したペーストの場合は10～50nm、高水セメント比の水和初期の場合は3～5 μm の大きさになるといわれている⁷⁾。本研究のCFCは低水粉体比であり、また50nm以下の細孔径が占めているため、低水粉体比の細孔径分布を示していると考えられる。

図-8に全細孔量と材齢28日における圧縮強度の関係を示す。これより、より低品質なフライアッシュFAIVを用いた場合、強度はFA IIを用いた場合とほぼ変わらないものの、全細孔量が多くなる傾向を示した。また、高粉末度の高炉スラグ微粉末を用いた場合、全細孔量は小さ

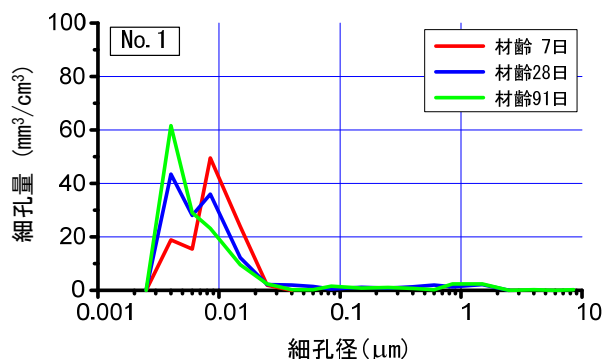


図-3 細孔径分布(No. 1)

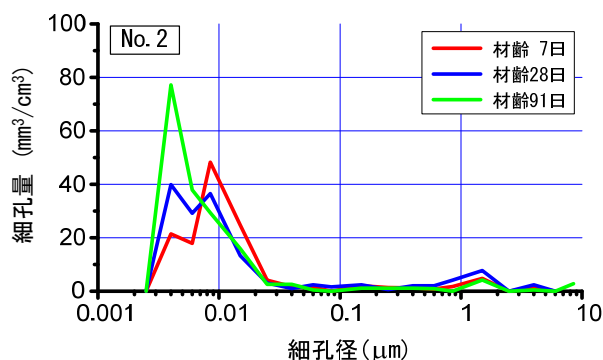


図-4 細孔径分布(No. 2)

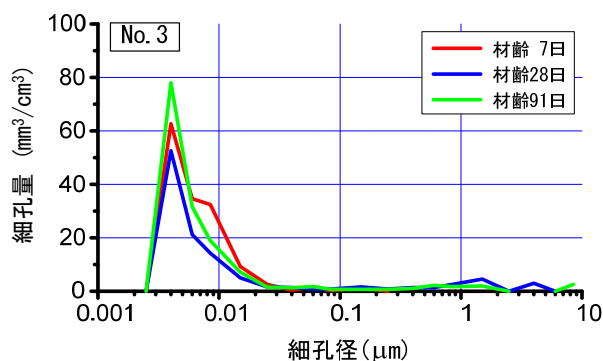


図-5 細孔径分布(No. 3)

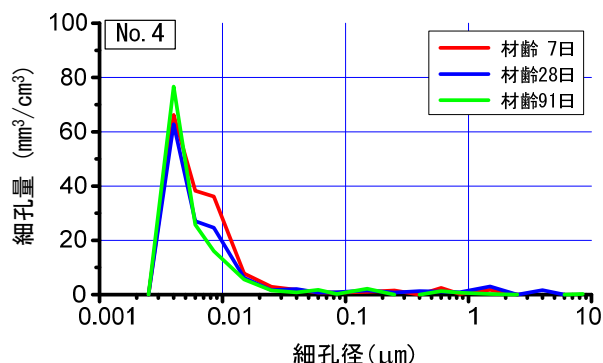


図-6 細孔径分布(No. 4)

く、強度は高くなっている。これらの原因として、FA IIや高粉末度の高炉スラグ微粉末の方が高活性度であるため反応性が高く、硬化組織がより緻密化したためと考えられる。しかし、今回の実験においては、全細孔量と

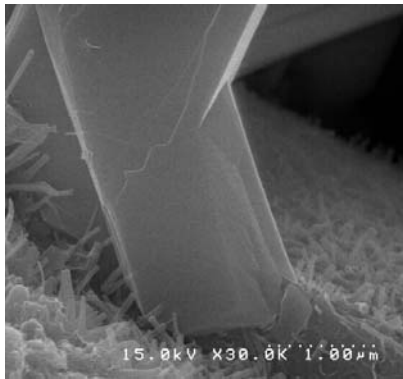


写真-1 材齢 7 日

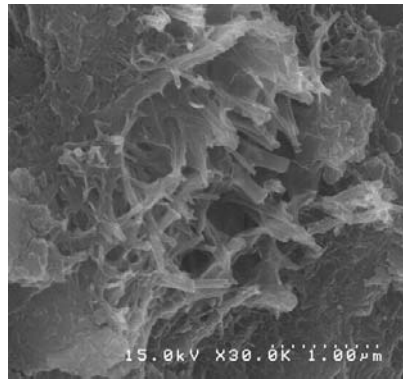


写真-2 材齢 28 日

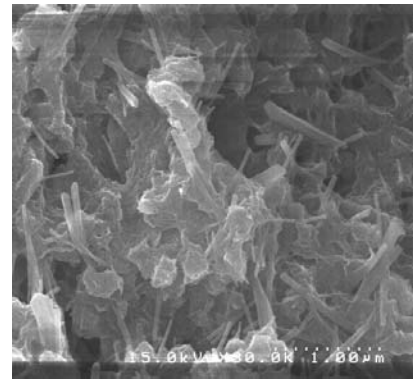


写真-3 材齢 91 日

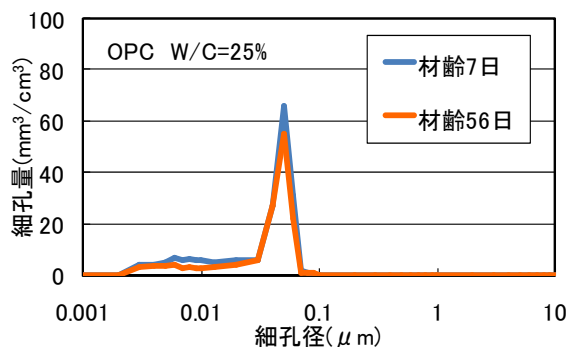


図-7 細孔径分布 (OPC W/C=25%)⁶⁾

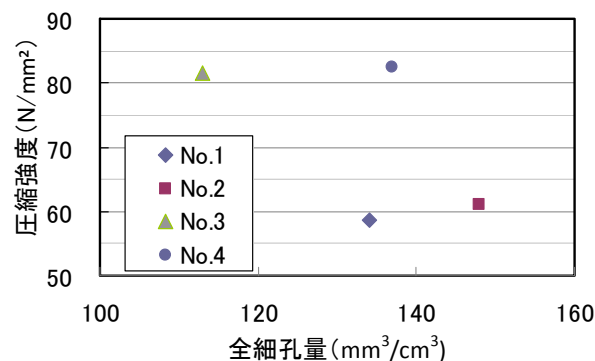


図-8 全細孔量と材齢 28 日における圧縮強度の関係

圧縮強度との関係に明確な傾向は認められず、今後さらなる検討を要する。

(4) 走査電子顕微鏡 (SEM) による微細組織の観察

写真-1から写真-3に配合No.1についてのSEM写真を示す。3つの写真はエトリンナイトであり、材齢に伴い結晶が成長している様子が確認された。

3. シリーズⅡ：産業副産物の混合割合を変化させることによる比較検討

3.1 使用材料

ここでの使用材料は表-1 に示す FAⅡ, BS8 およびシリカフュームを除き、シリーズⅠと同様とした。ここで、フライアッシュは低品質な JISⅣ種品、高炉スラグ微粉末は低粉末度のブレーン比表面積 4400 cm²/g のものを使用した。

表-6 粉体構成 (シリーズⅡ)

シリーズ No.	配合 No.	重量比(%)			
		FAⅣ	BS4	AG	TK
Ⅱ	5	20	65	5	10
	6	40	45	5	10
	7	60	25	5	10
	8	20	60	10	10

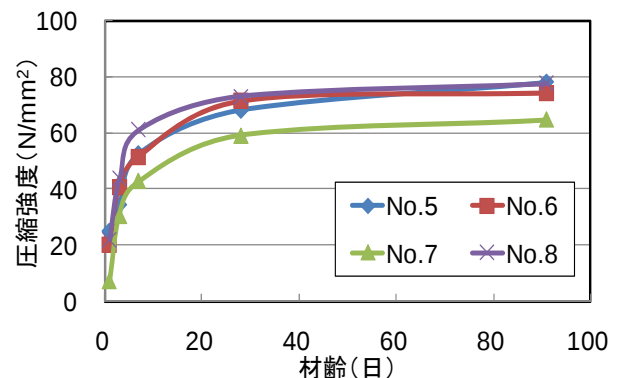


図-9 圧縮強度試験結果 (シリーズⅡ)

3.2 粉体構成及び配合条件

本シリーズの粉体構成を表-6に示す。フライアッシュの混合割合及び無水石膏の混合割合を変化させ実験を行った。配合条件に関しては、表-4と同様とした。

3.3 供試体の作製方法

2.3と同様とした。

3.4 実験項目

2.4と同様に、圧縮強度試験、X線回折、細孔径分布の測定及び走査電子顕微鏡(SEM)による微細組織の観察を行った。試験方法は、すべてシリーズⅠと同様とした。

3.5 実験結果及び考察

(1) 圧縮強度試験結果

図-9に圧縮強度試験結果を示す。これより、すべての配合において材齢28日で60N/mm²程度以上の強度を有する結果となった。フライアッシュの混合割合で比較すると、フライアッシュ混合割合60%の場合 (No.7) を除きほぼ同程度の強度発現性を有する結果となった。フライアッシュ混合割合60%の場合については、他の配合と比べ若干強度発現性は低いものの、目標とする材齢28日

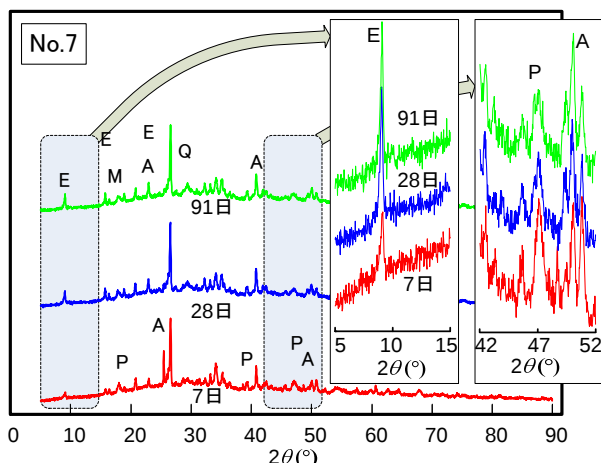


図-10 X線回折パターン(No. 7)

において 60N/mm^2 程度の強度を示した。この理由として、フライアッシュの混合割合の増加に伴い、フライアッシュより比表面積の大きい高炉スラグ微粉末の混和量が減少するため、コンクリートの組織が粗大化し、強度に影響が出たものと考えられる。また、無水石膏の混合割合で比較すると、無水石膏混合割合が多い場合、強度発現時期が若干早くなる結果となった。既往の研究⁸⁾より、高炉スラグ微粉末の混合割合に適した SO_3 量が存在すると考えられ、本実験の場合、無水石膏の混合割合は10%の方が適切であったと考えられる。

(2) 粉末X線回折による水和生成物の種類の特定

シリーズI同様、粉体構成の違いによる差は認められなかったため、図-10にNo.7におけるX線回折パターンを示す。本シリーズで確認できた生成物も、シリーズIと同様、M：ムライト ($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$)、Q：石英 (SiO_2)、A：無水石膏 (CaSO_4)、P：水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 及びE：エトリンガイト ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) であった。また、定量分析は行っていないが、ピーク高さの推移より、シリーズI同様、材齢経過に伴い水酸化カルシウムは減少する傾向を示し、エトリンガイトが増加傾向にあると考えられる。

(3) 水銀圧入による細孔径分布の測定

図-11から図-14に各配合の細孔径分布を示す。フライアッシュの混合割合で比較すると、混合割合60% (No.7) の細孔量がピーク値を示す細孔径は材齢にかかわらず $0.008\mu\text{m}$ 程度となっており、 $0.002\mu\text{m}$ 程度の細孔量は材齢が経過しても大きな変化を示していない。一方、混合割合の少ないNo.5及びNo.6のピーク値の細孔径は、材齢7日では $0.008\mu\text{m}$ 程度、材齢91日では $0.002\mu\text{m}$ 程度と細孔径が小さくなっている。これより、No.5及びNo.6は組織が緻密化したため、圧縮強度が高くなったものと考えられる。また、No.7のみ強度が低いのは、細孔径分布がほかの条件と比べ、やや粗大であるためと考えられる。また、図-11及び図-14を比較すると、無水石膏の混合

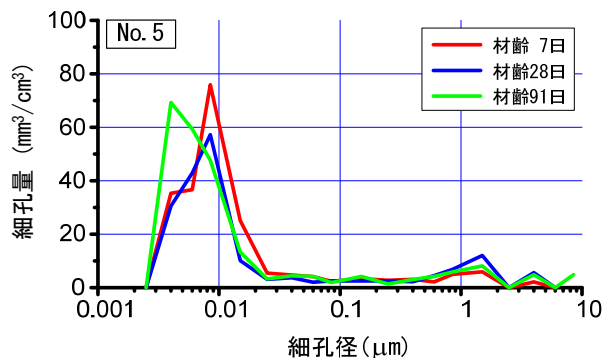


図-11 細孔径分布(No. 5)

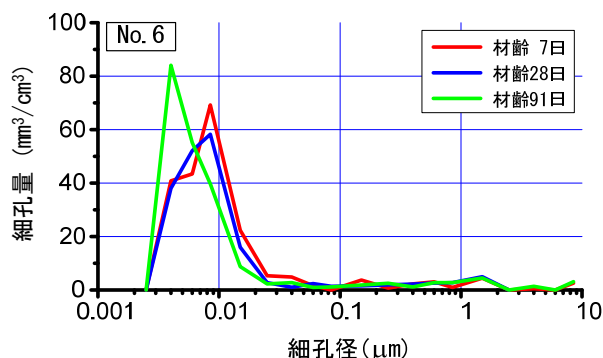


図-12 細孔径分布(No. 6)

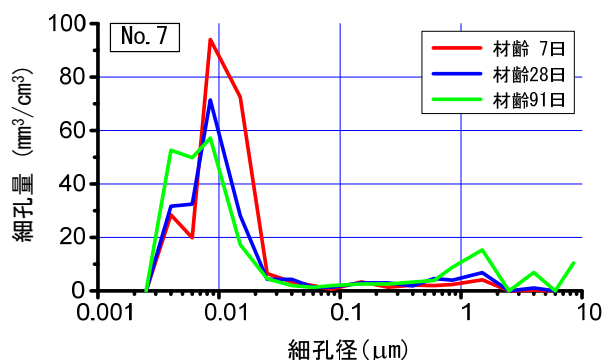


図-13 細孔径分布(No. 7)

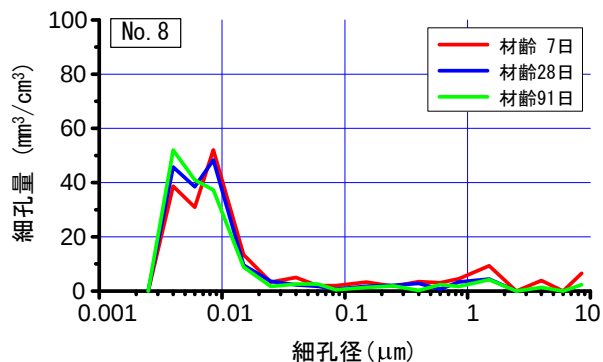


図-14 細孔径分布(No. 8)

割合10%のNo.8の場合、材齢に伴いピーク値を示す細孔径が小さくなる結果となり、混合割合5%のNo.5と比較すると、細孔量のピーク値が小さくなる結果となった。

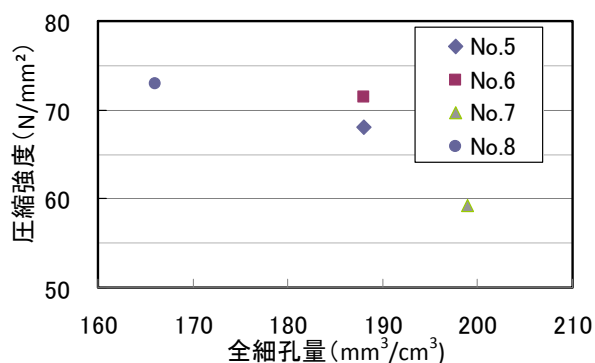


図-15 全細孔量と圧縮強度の関係(シリーズⅡ)

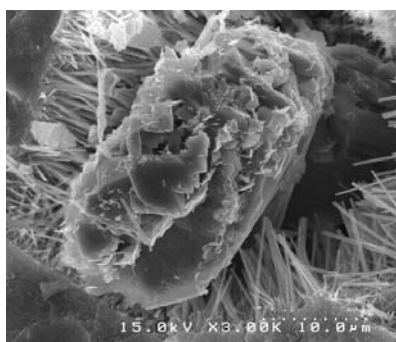


写真-4 SEM写真(配合 No. 7 材齢 91 日)

図-15 に全細孔量と材齢 28 日における圧縮強度との関係を示す。これより、強度発現性の低かったフライアッシュ混合割合 60% (No.7) の場合、全細孔量が多くなる結果となった。また、無水石膏の混合割合が異なる配合 No.5 と No.8 を比較すると、圧縮強度の高い No.8 の方が全細孔量は小さい。これは、No.8 の方が無水石膏に含まれる SO_3 量が適しており、より反応し緻密化したためと考えられる。

(4) 走査電子顕微鏡(SEM)による微細組織の観察

写真-4に、配合No.7の材齢91日の試料のSEM写真を示す。シリーズⅠと同様、エトリンガイトが材齢に伴い空隙を埋めるよう成長している様子が確認された。

4. まとめ

本研究で得られた事項を以下に示す。

(1) 圧縮強度

- ・本実験の配合条件においてクリンカーフリーコンクリートは両シリーズともに、20℃水中養生材齢 28 日において 60N/mm² 程度以上の強度発現性を有することが分かった。

(2) 粉末 X 線回折

- ・粉末 X 線回折により、ムライト、石英、無水石膏、水酸化カルシウム及びエトリンガイトが確認された。
- ・材齢経過に伴い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し、エトリンガイトは材齢経過に伴い増加していることが確認された。

(3) 細孔径分布

- ・シリーズⅠでは、圧縮強度の高い高粉末度の高炉スラグ微粉末を用いた場合、材齢初期において硬化体組織が緻密化することが認められた。
- ・シリーズⅡでは、圧縮強度の低いフライアッシュ混合割合 60% の場合、材齢 91 日でも細孔量のピーク値を示す細孔径は若材齢時と変わらず、材齢経過に伴う組織の緻密化は明確に確認することができなかった。

(4) 走査電子顕微鏡 (SEM)

- ・SEM 観察により、エトリンガイト等の水和生成物が確認された。

謝辞

本研究の実施にあたり、(株) デイ・シイの鯉渕清氏及び二戸信和氏、足利工業大学の松村仁夫氏には、お忙しい中ご協力を頂きました。ここに付して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 樋口雅也，落合研至：コンクリートの環境負荷評価における環境要因に関する基礎的研究．コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.2，pp.1531-1542，2002
- 2) 大森祐助ほか：複合材料を用いた環境負荷低減コンクリートの基本性状に関する研究（その 1 フレッシュ性状），第 64 回年次学術講演会，V-332，pp.661-662，2009
- 3) 小倉恵里香ほか：複合材料を用いた環境負荷低減コンクリートの基本性状に関する研究（その 2 硬化性状），第 64 回年次学術講演会，V-333，pp.663-664，2009
- 4) 齋藤賢ほか：複合材料を用いた環境負荷低減コンクリートの基本性状に関する研究（その 3 耐久性），第 64 回年次学術講演会，V-334，pp.665-666，2009.
- 5) セメント化学専門委員会報告 C-11，セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討，社団法人 セメント協会，2008
- 6) 伊藤一聡，岸利治，魚本健人：種々の養生温度下で形成されたセメント硬化体の空隙構造，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.489-494，2000
- 7) 小林一輔ほか：図解 コンクリート辞典，オーム社，p.38，2001
- 8) 二戸信和ほか：高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度と SO_3 量の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.2，pp.121-126，2008