

論文 クリンカーフリーモルタルにおける各種アルカリ刺激材の検討と流動特性に関する研究

岩田 正幸*1・齋藤 賢*2・藤原 浩己*3・小倉 恵里香*4

要旨: セメント産業における CO₂ 排出量の削減を目的とし、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末などの産業副産物を主材料としたクリンカーフリーモルタルにおいて、3種類の水酸化カルシウムと乾燥スラッジ粉をアルカリ刺激材として加え比較検討を行った。その結果、水粉体比 20%、各種アルカリ刺激材を粉体の 10%程度加えれば、20℃水中養生材齢 28 日において 60N/mm² 以上の圧縮強度が得られることが明らかとなった。しかし、練混ぜ時間の増大及び、ダイラタンシーに類似する性状が発現した。そこで、ダイラタンシーに類似する性状を貫入抵抗値により評価した結果、シリカフェームを加えることで改善されることが分かった。

キーワード: セメント無混和、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、水酸化カルシウム、生コンスラッジ

1. はじめに

現在、人為起源による温室効果ガスの排出によって地球温暖化問題が深刻化している。したがって、社会的な取り組みとして二酸化炭素(CO₂)の排出量削減が求められており、地球環境への負荷低減を目的とした社会システムの実現が望まれている。

また、我が国におけるセメント産業からの CO₂ 排出量は、日本の総排出量の約 4%を占めるとされている。この原因として、セメント製造に要するエネルギー起源の CO₂ 排出量が多いこと、原料起源の CO₂ が排出されることなどが挙げられる。そのため、セメント 1tを生産する際に排出される CO₂ 排出量は、約 0.8 tに達するとされている¹⁾。

本研究では、製造時に多量の CO₂ を排出するセメントを使用せず、フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末を主材料とした、圧縮強度 60N/mm² 以上の高強度コンクリートを開発することを目的としている。本研究では 2つの実験を行っており、実験 1では品質の異なる 3種類の消石灰と、生コンスラッジを乾燥・粉砕した乾燥スラッジ粉を、アルカリ刺激材として使用した際の諸性状について検討した。また、実験 2では、実験 1でダイラタンシーに類似した挙動を示す配合があったため、貫入抵抗値を用いてダイラタンシーに類似した挙動の評価を行い、シリカフェーム及び高粉末度の高炉スラグ微粉末を使用して性状の改善を行った。

2. 実験 1: 各種アルカリ刺激材の検討

2.1 使用材料

本実験の使用材料を表-1に示す。

表-1 使用材料

材料	記号	材料名	密度 (g/cm ³)
結合材	FA4	フライアッシュ(JISIV種)	2.20
	BS4	高炉スラグ微粉末4000	2.90
	AG	無水セッコウ	2.90
	TK	多孔性高比表面積消石灰	2.24
	CH ₁	特号消石灰	2.24
	CH ₁	一号消石灰	2.24
	SD	乾燥スラッジ粉(ブレーン比表面積4010cm ² /g)	2.43
水	W	上水道水	1.00
細骨材	S	東宮川産川砂	2.58
減水剤	SP	ポリアルポキシエーテル系高性能減水剤	1.08
消泡剤	DF	ポリアルキルグリセロール誘導体	1.00

表-2 フライアッシュIV種の物性値

品質		フライアッシュIV種	
		JIS規格値	試験値
二酸化ケイ素	%	45.0以上	59.2
水分	%	1.0以下	0.07
強熱減量	%	5.0以下	1.90
密度	g/cm ³	1.95以上	2.20
比表面積(ブレーン法)	cm ² /g	1500以上	1990
フロー値	%	75以上	101
活性度指数	材齢28日	%	60以上
	材齢91日	%	70以上

表-3 高炉スラグ微粉末の物性値

品質		高炉スラグ微粉末4000	
		JIS規格値	試験値
密度	g/cm ³	2.8以上	2.90
比表面積	cm ² /g	3000以上	4400
		5000未満	
活性度指数	材齢7日	%	67
	材齢28日	%	92
	材齢91日	%	105
モルタルフロー値比		%	99
化学成分	酸化マグネシウム	%	6.04
	三酸化硫黄SO ₃	%	0.00
	強熱減量	%	0.75
	塩化物イオンCl ⁻	%	0.006

主材料として、石炭火力発電所から排出される産業副産物で、ボゾラン物質であるフライアッシュ及び、製鉄所で銑鉄を製造する際の副産物で、潜在水硬性を有する高

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科地球環境デザイン学専攻 (正会員)

*2 日本シーカ株式会社 技術研究所 (正会員)

*3 宇都宮大学大学院 工学研究科地球環境デザイン学専攻 工博 (正会員)

*4 宇都宮大学大学院 工学研究科地球環境デザイン学専攻 (正会員)

炉スラグ微粉末を使用した。使用したフライアッシュ及び、高炉スラグ微粉末の物性値を表-2、表-3 にそれぞれ示す。その他の混和材料として、自己収縮抑制及び初期強度発現の目的で無水石膏を使用した。また、アルカリ刺激材としては、ブレン比表面積が $45\text{m}^2/\text{g}$ と粒子が非常に細かく、高い反応性が期待できる多孔性高比表面積消石灰及び、製造時のエネルギー消費量、コストの削減を目的として、汎用の特号消石灰、一号消石灰の3種類の消石灰を使用した。消石灰の物性値を表-4 に示す。また、産業廃棄物の有効利用の観点から、生コンクリート工場などにおいて発生する生コンスラッジを使用した。生コンスラッジは、生コン工場にて脱水直後のスラッジケーキを採取し、 200°C の乾燥炉にて3日間乾燥させた後、粉砕機を用いて粉末とした乾燥スラッジ粉を使用した。生コンスラッジは未水和のセメント分を含み強アルカリ性を示すため、アルカリ刺激材として使用できると考えられる。また、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて求めた乾燥スラッジ粉の粒度分布を図-1 に、走査型電子顕微鏡の画像を写真-1 に示す。

2.2 実験条件

本研究における配合条件を表-5 に示す。

本実験では、目標モルタルフロー値を設定していないが、これは練混ぜ時間が長時間となる配合や、ダイラタンシーに類似する挙動を示す配合が存在し、目標モルタルフロー値を得るのが困難であることによる。そこで、本研究ではSP添加率とモルタルフロー値の関係からフレッシュ性状を判断することとした。

実験1では、フライアッシュ JIS IV種規格品と高炉スラグ微粉末 (ブレン比表面積 $4000\text{cm}^2/\text{g}$) を主材料とした。また、多孔性高比表面積消石灰、特号消石灰、一号消石灰の3種類の消石灰についてCHシリーズとし、各消石灰の混合割合を2, 5, 10%の3水準とし、SP添加率は0.7, 1.0, 1.3%の3水準として実験を行った。また、乾燥スラッジ粉を使用した各配合をSDシリーズとし、乾燥スラッジ粉の混合割合を5, 10, 15%とした3水準について実験を行った。CHシリーズ, SDシリーズの粉体構成を表-6 に示す。

表-4 消石灰の物性値

品質	理論値	多孔性高比表面積消石灰	特号消石灰	一号消石灰
		TK	CHs	CH1
BET比表面積	cm^2/g	430000	150000	120000
平均粒径	μm	6.0	94	120
酸不溶性CaO	%	75.7	72.5以上	70.0以上

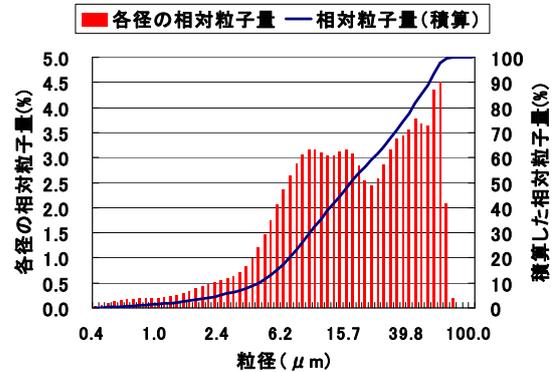


図-1 乾燥スラッジ粉の粒度分布

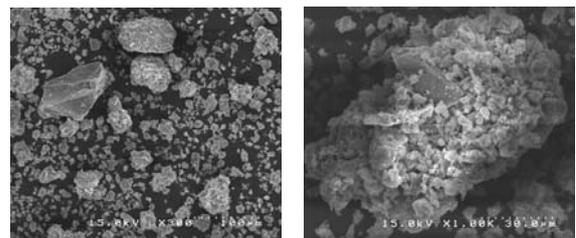


写真-1 乾燥スラッジ粉のSEM写真

表-5 配合条件

水粉体比 (%)	砂粉体比 (%)	目標空気量 (%)
20.0	32	2.0±1.0

2.3 練混ぜ方法

モルタルの練混ぜには、公称容量 10ℓのオムニミキサーを使用した。練混ぜ方法は、まず粉体と細骨材を投入し空練りを1分間行う。その後、水と減水剤を投入して目標の流動性が得られたと判断したらミキサーを止め、消泡剤を投入しさらに3分間練り混ぜを行った。

表-6 粉体構成

シリーズ名	配合名	質量比 (%)						
		FA4	BS4	AG	TK	CHS	CH1	SD
CHシリーズ	CH-1	40	45	5	10	0	0	0
	CH-2		50		5			
	CH-3		53		2			
	CH-4		45		10			
	CH-5		50		5			
	CH-6		53		2			
	CH-7		45		10			
	CH-8		50		5			
	CH-9		53		2			
SDシリーズ	SD1	40	40	5	0	0	0	15
	SD2		45					10
	SD3		50					5
	SD4		35					15
	SD5		40					10
	SD6		45					5

2.4 実験項目

(1) フレッシュ性状試験

モルタルフロー試験は JIS R 5201 に、空気量試験は JIS A 1116 に準拠した。

(2) 圧縮強度試験

JSCE-G 505 に準拠した。測定は CH シリーズで、脱型直後の 1 日、20°C 水中養生 3, 7, 28 日、60°C 温水養生 7 日とした。SD シリーズで、脱型直後の材齢 1 日、20°C 水中養生 3, 7 日、60°C 温水養生 7 日とした。ここで、60°C 温水養生とは促進養生条件で、混和材の水和反応を促進し、早期にポテンシャル強度を引き出すための条件である。

2.5 実験 1 の実験結果及び考察

(1) フレッシュ性状

CH シリーズにおける SP 添加率とモルタルフロー値の関係を図-2、図-3、図-4 に示す。ここで、CH-3 の配合と CH-6 の配合では、SP 添加率 1.0% においてモルタルフロー値が他の配合と比べて大きくなり、材料分離の傾向を示したため SP 添加率 1.3% での実験は行わなかった。

各図から、消石灰の混合割合が多い配合ほど、SP 添加率に対するモルタルフロー値が小さい傾向を示した。また、消石灰の種類によると思われる差も認められた。TK を使用した配合では、CHs や CH1 とは変化の傾向が異なり、特に TK の混合割合が 10% の CH-1 においては、本実験の範囲内の SP 添加量では流動性が得られなかった。これは TK の粒子が極めて微細かつ多孔質であるため多くの水を拘束し、所定の流動性を得るための自由水が減少したことが原因と考えられる。

また、SD シリーズの SP 添加率とモルタルフロー値の関係を図-5 に示す。300mm のモルタルフロー値を基準とすると、SD の混合割合が多い配合ほど流動性を得るのに必要な SP 添加率が増加する結果となった。また、CH シリーズと比較すると SP 添加率は増加する傾向が認められた。これは既往の研究²⁾の結果とも一致し、乾燥スラッジ粉は吸水性が大きいため所定の流動性を得るための自由水が減少したことが原因と考えられる。

(2) 圧縮強度

CH シリーズ及び SD シリーズの圧縮強度を図-6、図-7 に示す。

各図から、アルカリ刺激材の混合割合が増加するほど圧縮強度も共に増加する傾向にあることが分かる。CH シリーズでは消石灰の種類によらず 10% 混合すれば、標準養生 28 日で圧縮強度が 60N/mm² を上回り、高強度コンクリートとして使用できると考えられる。また、SD シリーズにおいても乾燥スラッジ粉を 15% 混合すると、60°C 温水養生 7 日で 80N/mm² 以上の圧縮強度が発現した。これは、CH シリーズと比較しても標準養生 28 日で 60

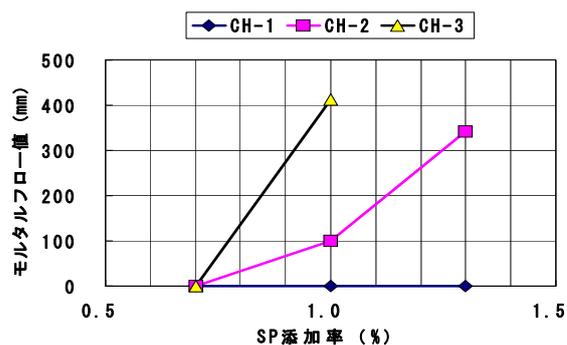


図-2 TK を使用した配合における SP 添加率とモルタルフロー値の関係

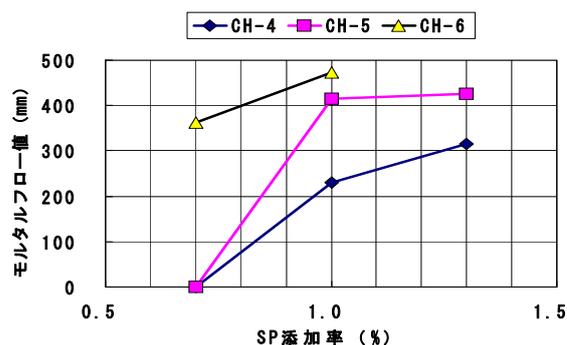


図-3 CHs を使用した配合における SP 添加率とモルタルフロー値の関係

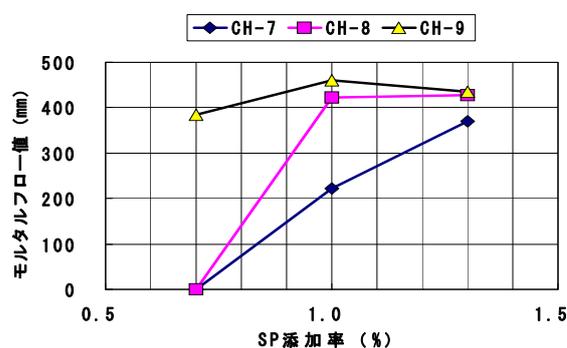


図-4 CH1 を使用した配合における SP 添加率とモルタルフロー値の関係

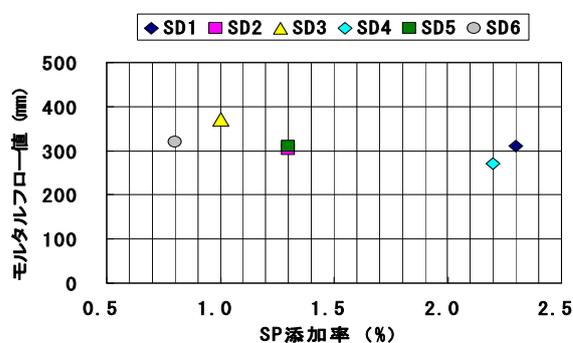


図-5 SD シリーズの各配合における SP 添加率とモルタルフロー値の関係

N/mm² 以上の圧縮強度を発現する可能性が高く、生コンスラッジを高強度コンクリート用混和材として使用できる可能性を示している。

3. 実験 2: 流動特性の検討

実験 1 において各種アルカリ刺激材の検討を行ったが、CH シリーズでは、消石灰の混合割合が低い配合、SD シリーズでは全ての配合においてダイラタンシー性状が確認された。図-8 に流体のレオロジー特性に関するモデル図を示す。ダイラタンシーとは、流体のレオロジー的性質の一つであり、流体に力が加わった際、せん断速度の増加とともに見かけの粘性が増大する現象である。流体がダイラタンシーを示すのは、一時的に破壊された構造がせん断によって一部回復するためである³⁾とされている。コンクリートがこのような性状を有していると、運搬や圧送の際にコンクリートを移動させる力が必要以上にかかり、施工において大きな障害となると考えられる。

3.1 使用材料

実験 2 における使用材料を表-7 に示す。

実験 2 では、実験 1 と同様にフライアッシュ及び高炉スラグ微粉末を主材料とし、ダイラタンシーに類似する性状改善の目的で、シリカフェーム及び高炉スラグ微粉末（ブレン比表面積 12000cm²/g）を各シリーズに用いた。これは既往の研究より⁴⁾、微粉末を混和するとチクソトロピー性が付与できることから、ダイラタンシーとの相殺を狙ったものである。フライアッシュの物性値は表-2 と同様である。高炉スラグ微粉末（ブレン比表面積 12000cm²/g）の物性値を表-8 に示す。

3.2 実験条件

実験 1 において検討したアルカリ刺激材について、混合割合を 10%一定とし、フライアッシュの混合割合を 20%, 40%と変化させた。また、基本となる配合を N シリーズとし、ダイラタンシー性状を粒度分布によって改善するため、超微粒子であるシリカフェームを 5%混合した配合を SF シリーズ、高炉スラグ微粉末をブレン比表面積 4000cm²/g の低粉末度品からブレン比表面積 12000 cm²/g の、高粉末度品に全量置換した配合を BS12 シリーズとし、3 シリーズから構成する。

本研究において配合条件は実験 1 と同様であり、表-5 のとおりである。表-9 に実験 2 の粉体構成を示す。

3.3 実験項目

(1) フレッシュ性状試験

2.4 と同様とした。

(2) 圧縮強度試験

2.4 と同様とした。測定は脱型直後の材齢 1 日、20℃ 水中養生 3, 7 日、60℃温水養生 7 日とした。

(3) 貫入抵抗値試験

貫入抵抗値試験は JIS A 1147 「コンクリートの凝結時間試験方法」に示される試験装置を使用して行った。練混ぜ直後に型枠に詰めたモルタルの上面を十分に均し、約 1 秒の短い時間で断面積 1cm²の貫入針を 25mm 貫入さ

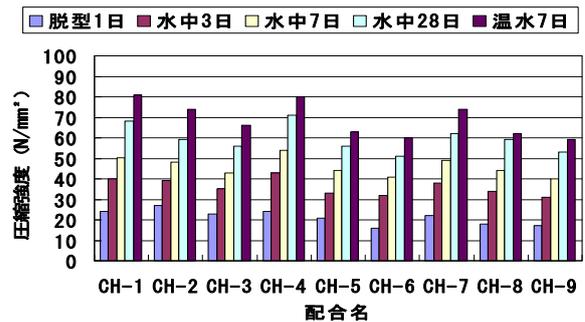


図-6 CH シリーズの圧縮強度

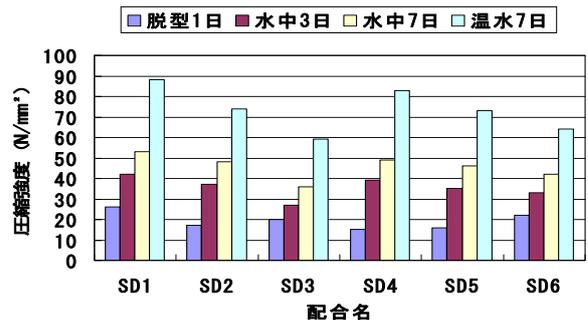


図-7 SD シリーズの圧縮強度

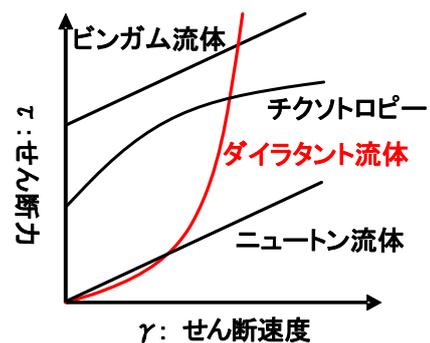


図-8 流体のレオロジー特性に関するモデル図

表-7 使用材料

材料	記号	材料名	密度 (g/cm ³)
結合材	SF	シリカフェーム	2.24
	FA	フライアッシュ(JISIV種)	2.20
	BS4	高炉スラグ微粉末(ブレン比表面積4000cm ² /g)	2.90
	BS12	高炉スラグ微粉末(ブレン比表面積12000cm ² /g)	2.91
	AG	無水セッコウ	2.90
	TK	多孔性高比表面積消石灰	2.24
	CHs	特号消石灰	2.24
	CH1	一号消石灰	2.24
	SD	乾燥スラッジ粉	2.43
	水	W	上水道水
細骨材	S	鬼怒川産川砂	2.58
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-8 高炉スラグ微粉末

品質	高炉スラグ微粉末12000		
	試験値	試験値	
密度 (g/cm ³)	g/cm ³	2.91	
比表面積 (cm ² /g)	cm ² /g	12210	
化学成分	二酸化けい素 SiO ₂	%	33.85
	酸化アルミニウム Al ₂ O ₃	%	14.33
	酸化第二鉄 Fe ₂ O ₃	%	0.41
	酸化カルシウム CaO	%	41.73
	酸化マグネシウム MgO	%	6.10
	酸化物硫黄 S	%	0.91
	塩基度	-	1.87

表-9 粉体構成

シリーズ名	配合名	質量比 (%)									
		S F	FA	BS4	BS12	AG	TK	CH _s	CH1	SD	
N シリーズ	N1	0	40	40	0	10	10	0	0	0	
	N2						0	10	0	0	
	N3						0	0	10	0	
	N4						0	0	0	10	
	N5						10	0	0	0	10
	N6						0	10	0	0	
	N7						0	0	10	0	
	N8						0	0	0	10	
SF シリーズ	SF1	5	40	35	0	10	10	0	0		
	SF2						0	10	0		
	SF3						0	0	0	10	
	SF4						10	0	0		
	SF5						0	10	0		
	SF6						0	0	10		
BS12 シリーズ	BS12-1	0	40	0	40	10	0	10	0		
	BS12-2							0	10	0	
	BS12-3							0	0	0	10
	BS12-4							10	0	0	
	BS12-5							0	10	0	
	BS12-6							0	0	10	

せる。この方法で得られた抵抗値によりダイラタンシーに類似する性状を定量的に判断することとした。ダイラタンシー現象はせん断速度の速い力が加わったときに、見かけの粘性が増加する状態であるので、25mm/secの速い速度で貫入を行えばダイラタンシーに類似する性状を抵抗値として測定できると考えた。

3.4 実験2の実験結果及び考察

(1) フレッシュ性状

N シリーズ, SF シリーズ, BS12 シリーズそれぞれのモルタルフロー値と貫入抵抗値の関係を図-9、図-10、図-11に示す。

まず、N シリーズでは、乾燥スラッジ粉を用いた配合において、モルタルフロー値が300mmと流動性が高いと考えられる条件において、貫入抵抗値が測定された。その値は、フライアッシュ 40%混合(配合 N4)において1.8N/mm²であり、フライアッシュ 20%混合(配合 N8)において1.6N/mm²であった。また、特号消石灰を混合した配合では、フライアッシュ 40%混合(配合 N2)において、0.2N/mm²の貫入抵抗値が測定された。このことから、乾燥スラッジ粉を使用した場合にダイラタンシー性状が発現する傾向にあると思われる。

次に、SF シリーズでは、乾燥スラッジ粉を使用しフライアッシュを 40%混合した配合 (SF3) で、0.8N/mm²の貫入抵抗値が測定された。しかしながら、N シリーズで測定された値と比べると、シリカフェームを配合することでダイラタンシー性状を改善できると考えられる。これは前述のように、シリカフェームを混合するとチクソトロピー性が付与される⁴⁾ことから、ダイラタンシー性状を緩和したと考えられる。

次に、BS12 シリーズでは、全般的にモルタルフロー値は小さくなる傾向にあり、また乾燥スラッジ粉を使用した配合は他のシリーズと異なり、小さいモルタルフロー値で貫入抵抗値が上昇している。これは、高粉末度の高炉スラグ微粉末を低粉末度品に全量置換したため、全体

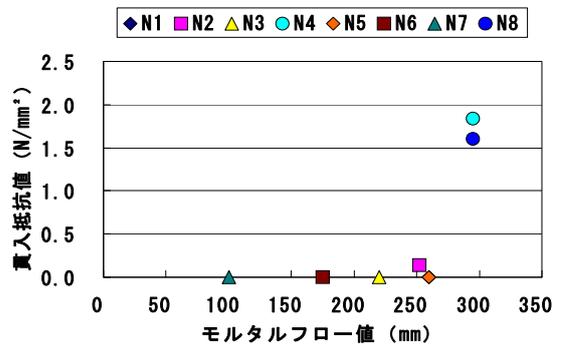


図-9 N シリーズにおけるモルタルフロー値と貫入抵抗値の関係

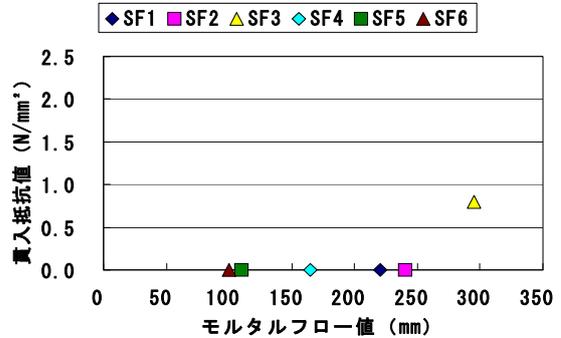


図-10 SF シリーズにおけるモルタルフロー値と貫入抵抗値の関係

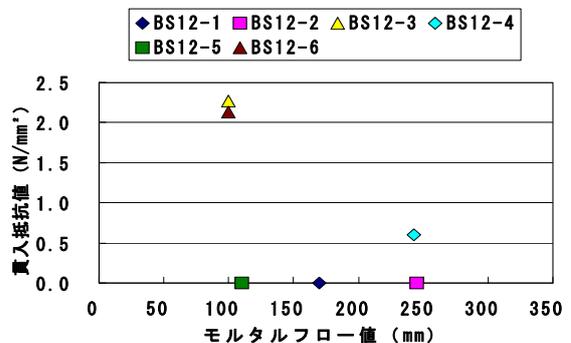


図-11 BS12 シリーズにおけるモルタルフロー値と貫入抵抗値の関係

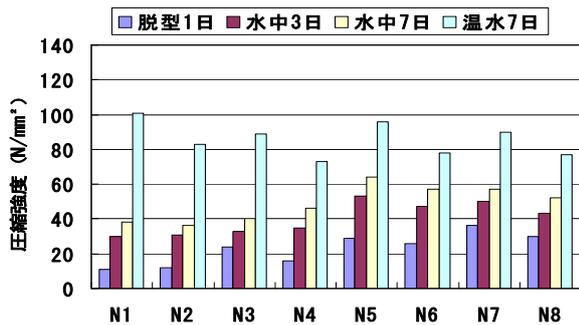


図-12 Nシリーズにおける圧縮強度

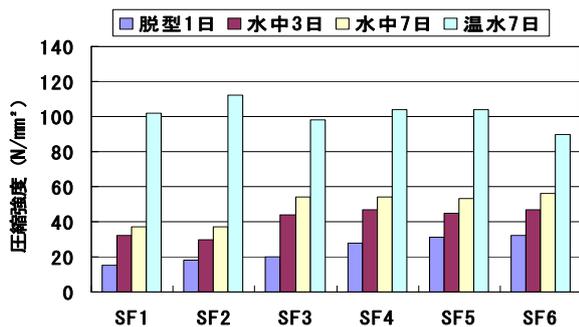


図-13 SFシリーズにおける圧縮強度

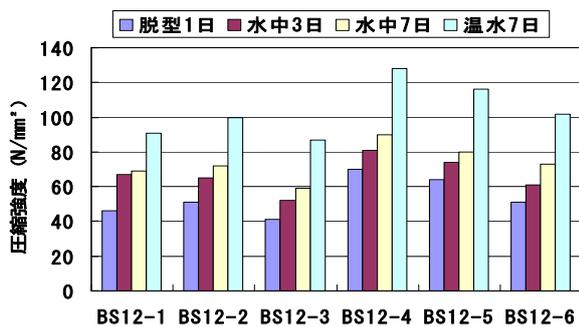


図-14 BS12シリーズにおける圧縮強度

系としての粒度分布が変化したためと思われるが、今後の検討が必要である。

(2) 圧縮強度

各シリーズの圧縮強度試験結果を図-12、図-13、図-14に示す。

各シリーズに共通して、フライアッシュ 40%混合の配合における初期強度が低い。これはポズラン物質であるフライアッシュは材齢初期の強度発現に寄与しないためと考えられる⁵⁾。また同時に、フライアッシュと比較して反応性の高い高炉スラグ微粉末の混合割合が減少し、潜在水硬性による強度発現が十分でなかったためであると考えられる。

SFシリーズでは、60℃温水養生材齢7日強度において100N/mm²以上の圧縮強度が得られた。これはシリカフェームによる微粉末効果によって、粒子の凝集が破壊され反応性が高まり、モルタル硬化体を密実にしたためであ

ると考えられる。

BS12シリーズでは、どの材齢においても他のシリーズと比べ、大きく増加している。これは、高炉スラグ微粉末は高粉末度になるほど反応性にすぐれているため⁶⁾、このような結果となったと考えられる。

6. まとめ

本研究では、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末などの産業副産物を主材料としたクリンカーフリーモルタルにおいて、各種アルカリ刺激材の比較検討を行うと共にダイラタンシー性状の改善を試みた。その結果以下の知見を得た。

- (1) クリンカーフリーモルタルにおいてアルカリ刺激材の混合割合を 10%程度にすることで 20℃水中 28 日養生において、目標とする圧縮強度 60N/mm²以上を得ることができた。
- (2) 多孔性高比表面石灰及び乾燥スラッジ粉を使用すると、目標モルタルフロー値を得るための SP 添加率が増加する。
- (3) 貫入抵抗値によってモルタルのダイラタンシー性状を、定量的に判断することができた。
- (4) モルタルのダイラタンシー性状はシリカフェームを 5%混合することで大きく改善された。また、圧縮強度の増進にもつながった。
- (5) 高粉末度の高炉スラグ微粉末を用いるとクリンカーフリーモルタルの圧縮強度は増加するが、ダイラタンシー性状は改善されないと思われる。

参考文献

- 1) 樋口雅也：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検討，コンクリート工学年次論文集，vol24，No.2，pp1531-1542，2002
- 2) 月岡存：生コンスラッジの混和材としての有効利用に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.20，No.2，pp.175-180，1998
- 3) 株式会社フジ・テクノシステム：中江利昭監修 レオロジー工学とその応用技術，p.100，2001
- 4) 加藤教弘：高チクソトロピー性を有する注入グラウト材の開発，宇都宮大学大学院修士論文，2009
- 5) 河見真，水口裕之，上田隆雄，橋本親典：多量にフライアッシュを用いた高流動コンクリート用モルタルの硬化促進に関する一検討，コンクリート工学年次論文集，vol21，No.2，pp433-438，1999
- 6) 遠藤裕悦，児玉和巳，高田誠：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの長期強度に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.11，No.1，pp.361-366，1989