

論文 材齢 1 年までのセメントクリンカー骨材を用いたモルタルの基礎物性

稲田 晴香^{*1}・宮本 慎太郎^{*2}・皆川 浩^{*3}・久田 真^{*4}

要旨: セメントクリンカーを骨材に使用したモルタルの物性について検討する目的で、セメントクリンカーを山砂の一部あるいは全量と置換したモルタルを作製し、材齢 365 日までの圧縮強度、強熱減量、空隙率を測定した。その結果、セメントクリンカーの使用により、圧縮強度、強熱減量は山砂のみを用いたものよりも大きくなり、空隙率は若材齢では山砂のみを用いたものよりも大きくなった。しかし、クリンカー骨材を使用したモルタルの空隙率は材齢とともに減少し、材齢 365 日では細骨材の最も細粒径をクリンカー骨材で置換したものの空隙率が最も小さくなった。この理由は、セメントクリンカーの反応により組織や遷移帯が緻密化したためと考察した。
キーワード: セメントクリンカー骨材, 圧縮強度, 空隙率, 強熱減量

1. はじめに

近年、産業副産物等の最終処分場の不足が顕在化しており、これらを有効に消費していくことが必要とされている。他方で、セメント産業は、その生産プロセスの一つである焼成において有害物質が無害化されることや、生産プロセスが大規模であり、産業副産物等を大量に消費できるなどの理由から、現在、数多くの産業副産物等をセメントの原燃料として受け入れている。したがって、セメント産業による産業副産物の処理によって、最終処分場の不足の緩和が期待できる。

セメントの中間製造物であるセメントクリンカーをコンクリート用骨材として使用した場合、セメントクリンカーの用途先が拡大されることにより、セメント産業でのクリンカー生産量の増加、すなわち産業副産物等の受入れ量が増加することが期待され、最終処分場の更なる延命につながる可能性がある。さらには、その水和反応により骨材界面に形成される多孔質な領域である遷移帯を緻密にする効果や、セメントクリンカー自体の反応により、セメント硬化体の事実上の水セメント比を低減できる効果も付加価値として考えられる。これらの効果が発揮されれば、セメントクリンカー骨材（以下、クリンカー骨材）を使用したセメント硬化体は、山砂を使用したものと比較して緻密性に優れるため、放射性物質汚染廃棄物等の遮蔽材などへの利用にも期待できる。

クリンカー骨材をセメント硬化体に用いた時の各種物性については、これまでに種々の検討がなされている。星山ら¹⁾や、細田ら²⁾は、クリンカー粗骨材やクリンカー細骨材の使用により、ひび割れの閉塞効果が得られ、自己治癒性能が向上することを報告している。辻ら³⁾⁴⁾

表-1 本研究で使用した配合

| | W / C | S / C | S-clinker / S (%) |
|--------------|-------|-------|-------------------|
| C(0.00-0.15) | 0.5 | 2 | 7.0 |
| C(0.15-0.30) | | | 11.5 |
| C(0.30-0.60) | | | 22.5 |
| C(0.60-1.20) | | | 28.0 |
| C(1.20-2.50) | | | 21.0 |
| C(2.50-5.00) | | | 10.0 |
| N | | | 0.0 |
| C(all) | 100.0 | | |

は、細骨材程度の粒径のセメントクリンカー粗粒を骨材の一部と置換して用いることで、川砂や砕石、再生骨材を用いて作製したコンクリートと比較して、中性化の進行が抑制されることを報告している。また、近藤ら⁵⁾⁶⁾や、Berger⁷⁾は、クリンカー骨材を細骨材や粗骨材と置換して用いることで、天然骨材のみを用いて作製したコンクリートと比較して、強度が増進することを確認している。

また、著者ら⁸⁾⁹⁾も、クリンカー細骨材を天然細骨材の一部、もしくは全量と置換することで、天然細骨材のみを用いて作製したモルタルと比較して、材齢 28 日、56 日における圧縮強度は同程度、もしくは大きくなり、材齢 28 日における塩化物イオン浸透抵抗性は向上することを報告している。これより、クリンカー骨材の使用によって、材齢 56 日までのセメント硬化体の圧縮強度や遮蔽性といった耐久性が向上する付加価値が得られることがわかった。しかしながら、著者らの検討は、材齢 28

*1 東北大学 工学部工学研究科土木工学専攻 (学生会員)
 *2 東北大学 工学部工学研究科土木工学専攻助教 博 (工) (正会員)
 *3 東北大学 工学部工学研究科土木工学専攻准教授 博 (工) (正会員)
 *4 東北大学 工学部工学研究科土木工学専攻教授 博 (工) (正会員)

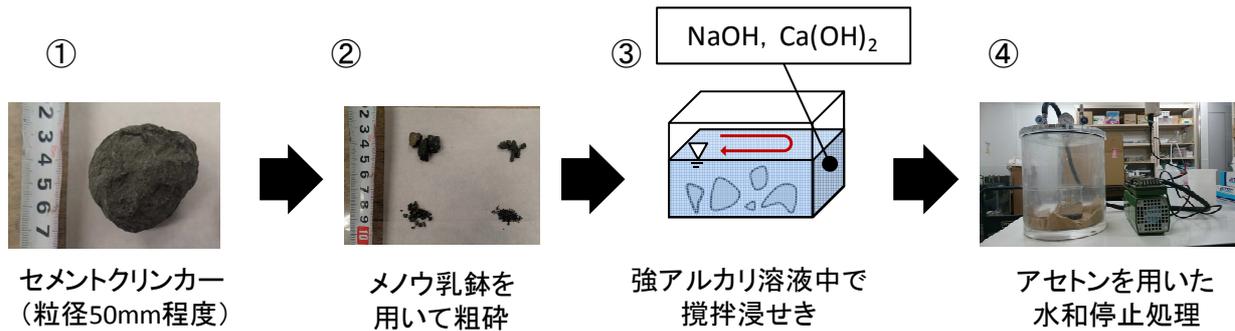


図-1 クリンカー骨材の作製方法の概略

日、56日までに留まっており、クリンカー骨材を用いたセメント硬化体の実用化を考えると、さらに長期的な物性の評価を行う必要があると考えられる。

以上を踏まえて、本研究では天然骨材の一部もしくは全量をクリンカー骨材で置換したモルタルの基礎物性の一つとして、材齢 238 日、365 日における、圧縮強度および、水和物量、空隙率を測定し、セメントクリンカーを細骨材として使用した時の経時的な強度や強熱減量、空隙率などの基礎物性の変化に関する検討を、既報⁸⁾のデータである材齢 28 日、56 日のものと合わせて、総合的に評価した。

2. 実験概要

実験概要は、既報⁸⁾の方法と同様である。以下に本研究で実施した実験の方法を示す。

2.1 使用材料と配合

研究用普通ポルトランドセメント (N, 密度 3.16 g/cm³)、セメントクリンカー (密度 3.18 g/cm³, 空隙率: 21%), 天然細骨材として宮城県大和町産山砂 (表乾密度: 2.63 g/cm³, 吸水率: 2.06%, 空隙率: 約 5%) を用いて、水セメント比 50%, セメント細骨材比 2.0 のモルタルを作製した。細骨材は、以下の三つの種類を用いて、合計 8 水準とした。

- 1) 山砂の任意の粒度を同粒度のクリンカー骨材で質量置換した細骨材
- 2) クリンカー骨材のみを使用した細骨材
- 3) 山砂のみを使用した細骨材

ここで、細骨材の粒度分布は JIS A 5031 に準拠した。

使用した配合は表 - 1 に示すとおりであり、水準名中のカッコ内に示す数字は、天然骨材をクリンカー骨材で置換した粒度 (単位: mm) である。

2.2 供試体概要

(1) クリンカー骨材の前処理

本研究で使用したクリンカー骨材の作製方法の概略を図 - 1 に示す。クリンカー骨材は、セメントクリンカー

をメノウ乳鉢を用いて粗砕し、セメントクリンカー中に含まれる遊離石灰 (以下、f-CaO) をあらかじめ反応させる目的で Ca(OH)₂: 0.0005 mol/L, NaOH: 0.31 mol/L の混合溶液中で攪拌する処理 (以下、前処理) を施した。このとき、攪拌浸せき時間については、粒径が 0.6 mm 以上の物は 168 時間、粒径が 0.15 mm から 0.6 mm のものは、水和反応により硬化する可能性があることから 2 時間とした。なお、粒径が 0.15 mm 以下のクリンカー骨材は、前処理中に水和反応により硬化する可能性があることや、粒径が非常に小さいため、f-CaO の偏在が生じていない可能性が高いと判断し、前処理は施さなかった。前処理が終わったクリンカー骨材は、真空ポンプによる減圧環境下でアセトンに 15 分間×2 回浸せきさせる水和停止処理を施した。

(2) 供試体の作製

本研究では、JIS R 5201 に準拠してモルタルを練り混ぜ、内寸法 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠及び、内寸法φ50 × 100 mm のプラスチック製使い捨て円柱型枠へ打ち込み、24 ± 2 時間で脱型した。その後、20 ± 2.0 °C の Ca(OH)₂ 飽和溶液中で 238, 365 日間の水中養生を施した。

2.3 測定項目

材齢 238, 365 日の供試体を用いて圧縮強度試験および示差熱 - 熱重量同時測定 (以下、TG-DTA) を用いた強熱減量 (以下、Ig. Loss) の測定、水銀圧入式ポロシメータ (以下、MIP) を用いた空隙率の測定をそれぞれ行った。なお、本研究では Ig.loss の測定範囲を 105 °C から 1050 °C の間における強熱減量とし、これを水和物量を相対的に評価する指標として用いた。

圧縮強度試験は、40 × 40 × 160 mm の角柱供試体を 2 分割し、JIS R 5201 に準拠して各水準の圧縮強度を測定した。また、本研究では各水準につき 2 回の測定結果の平均を圧縮強度とした。なお、2 回の圧縮強度試験の結果は表 - 2 に示す通りである。2 回の測定の差は、材齢 56 日の水準 N において 4.62 N/mm², 材齢 238 日の C(0.15-0.30), C(0.30-0.60), C(0.60-1.20), でそれぞれ、6.25

表-2 圧縮強度試験結果

| 圧縮強度 (N/mm ²) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | C(0.00-0.15) | | C(0.15-0.30) | | C(0.30-0.60) | | C(0.60-1.20) | | C(1.20-2.50) | | C(2.50-5.00) | | C(all) | | N | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 28日 | 44.13 | 46.50 | 48.19 | 46.50 | 49.85 | 50.18 | 50.88 | 50.73 | 47.88 | 46.93 | 44.13 | 46.30 | 59.19 | 57.48 | 46.75 | 44.63 |
| 56日 | 54.48 | 53.18 | 52.25 | 52.25 | 52.88 | 52.63 | 55.38 | 53.50 | 53.88 | 53.88 | 48.75 | 49.88 | 61.88 | 60.50 | 50.50 | 55.13 |
| 238日 | 55.88 | 52.63 | 46.88 | 53.13 | 52.13 | 59.50 | 63.13 | 57.38 | 49.75 | 48.38 | 47.88 | 47.63 | 75.38 | 77.50 | 54.13 | 56.50 |
| 365日 | 59.00 | 58.00 | 60.13 | 59.25 | 55.25 | 53.25 | 57.50 | 56.75 | 61.31 | 60.06 | 55.75 | 53.31 | 80.13 | 66.25 | 50.63 | 47.75 |

N/mm², 7.38 N/mm², 5.75 N/mm², 材齢 365 日の C(all) で 13.88 N/mm² となったが、その他の水準の 2 回の測定間での圧縮強度の差は、最大でも 3.25 N/mm² であり、平均して 0.62 N/mm² 程度であった。

TG-DTA 測定用試料は、圧縮強度試験終了後の供試体を約 5 mm の厚さにスライスして採取し、前述の水和停止処理を行い、塩化リチウム飽和溶液を用いて R.H.11 % に調湿したデシケーター内で 1 週間以上保存した後に、メノウ乳鉢を用いて骨材が極力混入しないように粉砕し、ふるい幅 150 μm のふるいを通過したものを使用した。

MIP 用試料は、φ50 × 25 mm の円柱供試体を約 5 mm 角に加工したものを使用した。なお、φ50 × 25 mm の円柱供試体は、材齢 28 日時点で φ50 × 100 mm の供試体をモルタルカッターにて 4 等分し、各試験材齢まで再び Ca(OH)₂ の飽和溶液中で水中養生したものである。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度の経時変化

図-2 に材齢 28 日・56 日・238 日・365 日の圧縮強度とクリンカー骨材の置換率の関係を示す。図-2 に着目すると、強度のばらつきにより一部そうでないものも確認できるが、材齢の経過とともに、同配合のセメント硬化体の圧縮強度は大きくなる傾向にあることが確認できた。特に、材齢 28 日のものの圧縮強度はほとんどの水準において最も低い値を示していることから、材齢の経過にしたがって水和反応が進行したものと考えられる。また、同材齢において各水準を比較すると、どの材齢においてもクリンカー骨材の山砂への置換率の増加に応じて圧縮強度は大きくなる傾向を示すことが確認できた。

3.2 強熱減量の経時変化

図-3, 4 に Ig. loss とクリンカー骨材置換率の関係、Ig. loss と圧縮強度の関係を示す。なお、本研究では、Ig. loss については式(1)、式(2)を用いて測定値を同単位セメント量あたりに換算した。

$$I_x = I_N + I_C \quad (1)$$

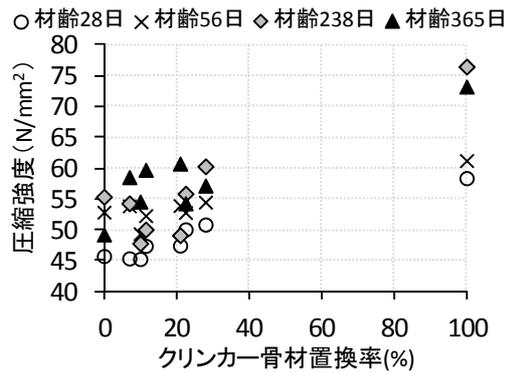


図-2 材齢 28 日・56 日・238 日の圧縮強度とクリンカー骨材の置換率の関係

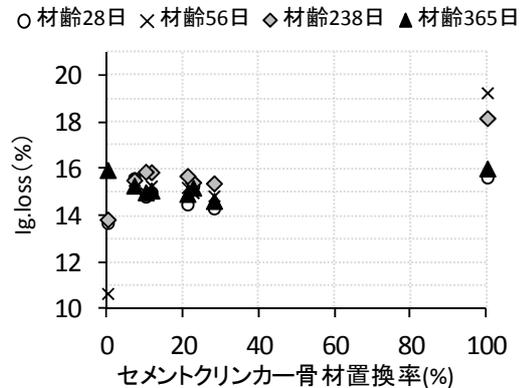


図-3 Ig. loss とクリンカー骨材置換率の関係

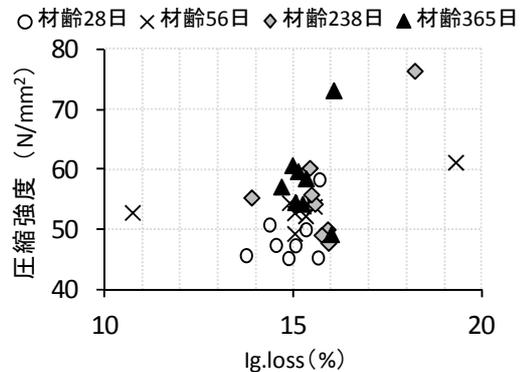


図-4 Ig. loss と圧縮強度の関係

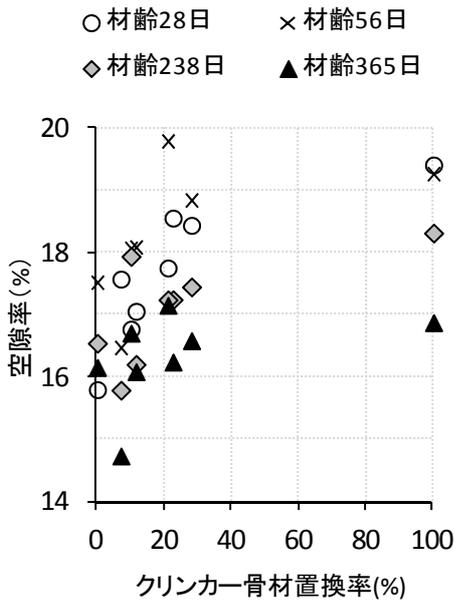


図-5 各材齢での空隙率とクリンカー骨材置換率の関係

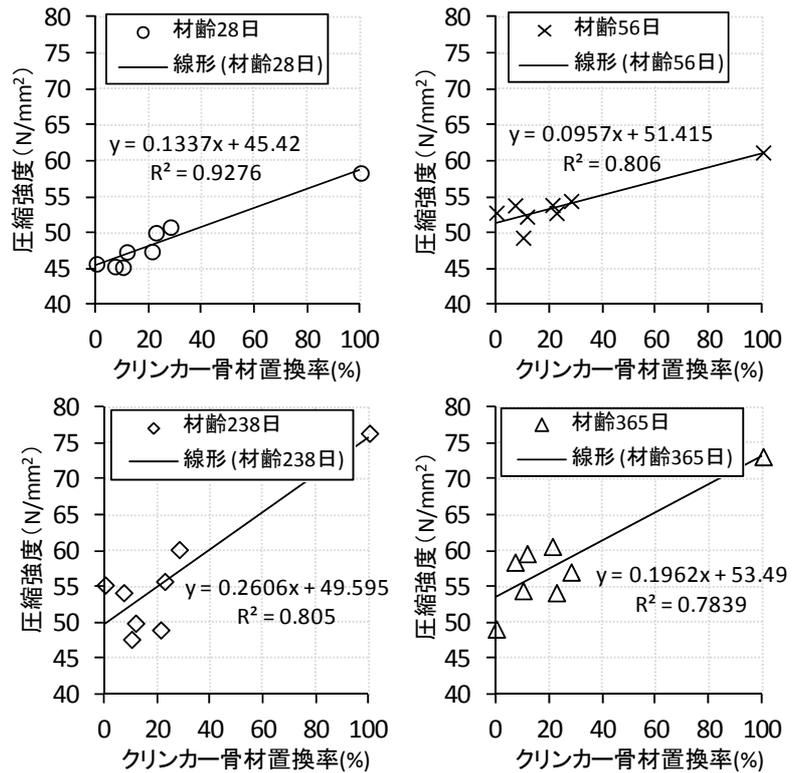


図-6 各材齢の圧縮強度とクリンカー骨材置換率の関係

$$I_C = I_{x,0} - I_N \frac{C_x}{C_N} \quad (2)$$

ここに、 I_x :モルタルのセメント量補正後の Ig. loss (%), I_N : 細骨材として山砂のみを使用したモルタルの Ig. loss 測定値 (%), I_C : セメント以外の材料の水和反応に起因する Ig. loss (%), $I_{x,0}$: 対象としているモルタルの Ig. loss 測定値 (%), C_N : 細骨材として山砂のみを使用したモルタルの単位セメント量 (kg/m^3), C_x : 対象としているモルタルの単位セメント量 (kg/m^3) である。なお、セメントの水和率は、骨材種類によらず一定であるとみなしている。

図 - 3 に着目すると、材齢 28 から 238 日までの間は、山砂の一部もしくは全量をクリンカー骨材で置換した細骨材を用いたモルタルは、細骨材として山砂のみを用いたモルタル N と比較して Ig. loss は大きくなる傾向を示しており、細骨材としてクリンカー骨材のみを用いたモルタル C(all) の Ig. loss が最も大きくなった。一方で、材齢 365 日では、山砂の一部をクリンカー骨材で置換した細骨材を用いたモルタルの Ig. loss は、N のそれよりも小さくなる傾向を示し、C(all) の Ig. loss は N と同程度という結果であった。

次に、圧縮強度と Ig. loss の関係に着目すると、図 - 4 より、材齢によらず圧縮強度と Ig. loss の間に明確な相関

は認められなかった。しかし、C(all) が圧縮強度と Ig. loss のどちらについても全水準中で最も大きい値を示すことが確認できた。

3.3 空隙率の経時変化

図 - 5 に各材齢での空隙率とクリンカー骨材の置換率の関係を示す。図 - 5 より、材齢 28 日から 238 日までの間は、細骨材の一部もしくは全量にクリンカー骨材を使用したモルタルの空隙率は、N と比較して大きくなる傾向を示した。しかし、材齢 365 日においては、C(0.00-0.15) (クリンカー骨材置換率 7.0 % の点) の空隙率が他のモルタルと比較して小さくなっているが、C(0.00-0.15) 以外のモルタルについては、クリンカー骨材の使用の有無による空隙率の差異は、その他の材齢よりも小さくなることが確認できた。

4. クリンカー骨材を用いたときの経時的な反応の進行

クリンカー骨材の使用で期待される効果の一つに、それ自身の経時的な反応の進行に伴う組織や遷移帯の緻密化が挙げられる。ここで、クリンカー骨材の反応という視点では、Ig. loss の評価が有効であり、組織や遷移帯の緻密化という視点では、圧縮強度および空隙率の評価が有効と考えられる。図 - 3 に示した Ig. loss とクリンカー骨材の置換率の関係に基づくと、材齢 365 日を除いて、クリンカー骨材の使用により Ig. loss の増加が確認でき

たことから、大局的に考えれば、クリンカー骨材は、それ自身が反応しており、その結果として、硬化体中の水和物量が増加した可能性が高いと考えられる。また、材齢 365 日のものについても、その他の材齢の結果を踏まえると、クリンカー骨材の置換がない N について、TG-DTA 測定時の細骨材の混入量のばらつきにより、N の Ig. loss が大きくなったために、本研究のように、N が他の水準と異なる結果になったと考えられる。

次に、図 - 6 に圧縮強度とクリンカー骨材の置換率の関係を示す。図 - 6 より、材齢によらず、クリンカー骨材の置換率の増加に応じて圧縮強度も大きくなる傾向を示すことが確認できる。さらには、材齢が 28 日、56 日のものと比較して、材齢 238 日、材齢 365 日のものの近似直線の傾きが大きいことが確認できる。以上より、組織や遷移帯の緻密化は材齢の経過とともに増進している可能性が示唆された。

さらに、図 - 7 に空隙率とクリンカー骨材の置換率の関係を示す。既報⁸⁾において、材齢 28 日の空隙率が、細骨材として山砂のみを用いて作製したモルタルのものが最も小さくなった理由としては、クリンカー骨材と比較して、山砂の空隙率が小さいためと考察した。そして、材齢 56 日において、C(0.00-0.15) (クリンカー骨材置換率 7.0 %の点) の空隙率が最も小さくなった理由としては、0.00 mm から 0.15 mm の粒径のクリンカー骨材が反応により減少し、それに伴いクリンカー骨材由来の空隙が減少したためと考察した。

上記の二つの考察を踏まえて、図 - 7 に着目すると、材齢の進行に伴い、山砂の一部もしくは全量をクリンカー骨材で置換した細骨材を用いたモルタルと、山砂のみを用いたモルタルの空隙率の差が、材齢の経過とともに概ね小さくなっている傾向が読み取れる。この結果からも、材齢 28 日時点において、クリンカー骨材を使用したモルタルの空隙率が、山砂を使用したモルタルのそれと比較して大きくなったのは、山砂の空隙率のおよそ 4 倍にあたる、クリンカー骨材中の空隙に由来したものであり、ペーストおよび遷移帯が粗であったためではないと考えられる。さらに言えば、細粒径のクリンカー骨材を用いたモルタルは、材齢とともに山砂のみを用いたモルタルと比較して空隙率が小さくなる傾向を示すことから、セメントマトリックスおよび遷移帯については、クリンカー骨材を使用したものの方が緻密である可能性が示唆された。また、同時に、クリンカー骨材の水和反応の進行に伴って、クリンカー骨材中の空隙も緻密化している可能性が挙げられる。

本研究では、材齢 365 日までの間、クリンカー骨材を使用したモルタルの基礎物性を取得し続けた。その間、

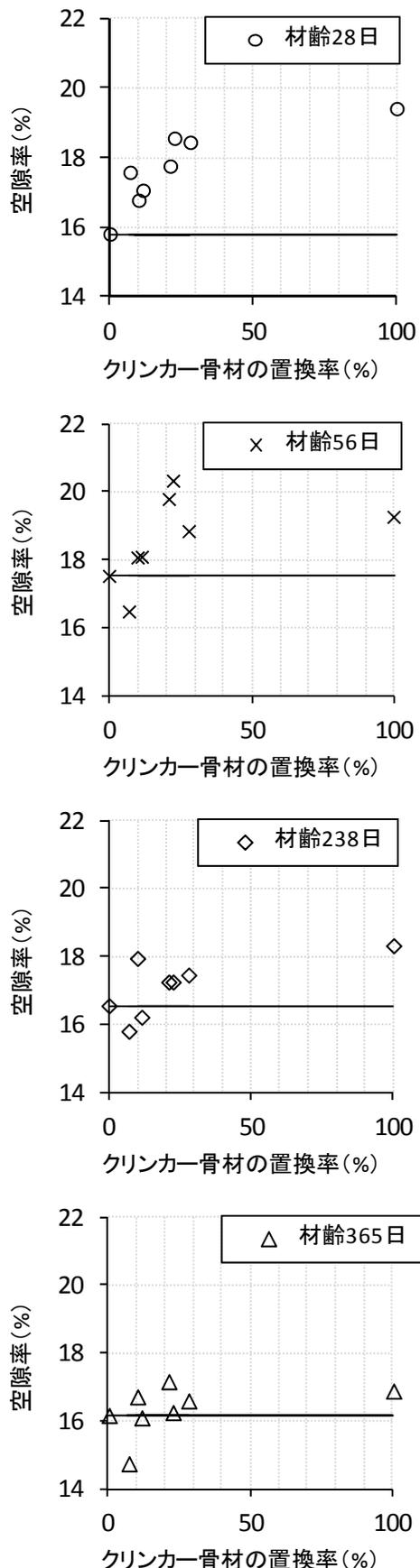


図-7 各材齢の空隙率とクリンカー骨材置換率の関係

クリンカー骨材は経時的に反応していると言えるが、f-CaO の偏在に起因したポップアウトや、膨張破壊は確認されなかった。したがって、圧縮強度および空隙率の観点から、材齢 365 日までにおいて、前処理を施したクリンカー骨材を使用したモルタルは、目視で確認できるほどの膨張破壊は生じず、組織の緻密化が期待できることがわかった。

5. まとめ

本研究では、クリンカー骨材を天然骨材の一部もしくは全量と置換して用いたモルタルの基礎物性の一つとして、圧縮強度、水和物量、空隙率の評価を行った。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- 1) クリンカー骨材を細骨材の一部もしくは全量に用いたモルタルの圧縮強度は、材齢の経過とともに大きくなった。また、同材齢においては、クリンカー骨材の山砂への置換率が大きくなるほどに、圧縮強度も大きくなる傾向にあった。
- 2) 材齢 28 日から 238 日までの間、クリンカー骨材を細骨材の一部もしくは全量と置換した細骨材を用いたモルタルの Ig.loss は、山砂のみを用いたモルタルのそれよりも大きくなっており、クリンカー骨材のみを用いて作製したモルタルの Ig.loss が最も大きかった。一方で、材齢 365 日に着目すると細骨材の一部にクリンカー骨材を用いたモルタルは、山砂のみを用いたモルタルと比較して Ig.loss は小さくなっており、クリンカー骨材のみを用いたモルタルは、山砂のみを用いたモルタルと同程度となった。また、本研究の範囲内では、圧縮強度と Ig.loss の間に明確な相関は確認できなかった。
- 3) 若材齢においては、細骨材の一部もしくは全量にクリンカー骨材を用いたモルタルの空隙率は、山砂のみを用いたモルタルの空隙率と比較して大きくなる傾向を示した。しかし、材齢の経過に伴いクリンカー骨材を使用したモルタルの空隙率は細粒径のものから徐々に減少傾向を示し、材齢 365 日においては細骨材の最も細粒径である 0.00 mm から 0.15 mm の山砂を同粒度のクリンカー骨材で置換したモルタルについては、他のモルタルよりも空隙率が小さくなった。また、その他のモルタルについては、山砂のみを用いたモルタルの空隙率と、ほぼ同程度だった。

以上の結果を総合的にまとめると、クリンカー骨材は反応性を有しており、クリンカー骨材の反応に起因して、セメントマトリックスや遷移帯の緻密化が進行した可能

性が高いと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、一般社団法人セメント協会の研究奨励金をもとに実施いたしました。ここに記して感謝の意を表します。また、本研究で使用したセメントクリンカーは太平洋セメント（株）より提供して頂きました。実験を行うに当たり、太平洋セメント 細川佳史博士、吉山大介氏と東北大学 山口潤技術職員の助力を受けました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 星山仁篤, 藤原浩巳, 丸岡正知: クリンカー骨材を用いたコンクリートの自己治癒性に関する実験的研究, 第 66 回セメント技術大会講演要旨, pp.170-171, 2012
- 2) 細田暁, 渡辺優樹, 樋口隆行, 盛岡実: クリンカー骨材によるモルタルの緻密化と自己治癒機能, Cement Science and Concrete Technology, Vol.67, pp.187-194, 2013
- 3) 辻正哲, 来海豊, 山田保, 澤本武博: クリンカー粗粒の添加がコンクリートの中性化に及ぼす影響, 土木学会第 55 回年次学術講演会講演概要集 V, pp.678-679, 2000
- 4) 藤田智靖, 澤本武博, 辻正哲, 来海豊: クリンカー粗粒を用いた再生骨材コンクリートの中性化抑制方法に関する研究, 土木学会第 56 回年次学術講演会講演概要集 V, pp.388-389, 2001
- 5) 近藤時夫, 小柳治, 児玉和巳: 高強度コンクリートの諸特性と耐久性について, 材料, 第 24 巻, 第 260 号, pp.76-84, 1975
- 6) 近藤時夫: 高強度コンクリートの諸性状に関する研究, 土木学会論文報告書, 第 263 号, pp.121-134, 1977
- 7) R.L. Berger: Properties of concrete with cement clinker aggregate, Cement and Concrete Research, Vol.4, Pages 99-112, 1974
- 8) 稲田晴香, 宮本慎太郎, 皆川浩, 久田真: クリンカー骨材がモルタルの基礎物性に及ぼす影響, 平成 26 年度土木学会東北支部技術研究発表会, V-9, 2015.
- 9) 稲田晴香, 宮本慎太郎, 皆川浩, 久田真: セメントクリンカー骨材を用いたモルタルの塩化物イオン浸透抵抗性, 土木学会第 70 回年次学術講演会講演概要集, pp.953-954, 2015