

# 論文 高炉スラグ微粉末を主結合材とするセメントフリーモルタルの凝結および強度発現に及ぼす消石灰および無水石こうの影響

谷 美彩代\*1・菅田 紀之\*2

**要旨:** 高炉スラグ微粉末を主結合材とするセメントフリーモルタルの凝結および強度発現に及ぼす消石灰および無水石こうの影響について検討するため、水結合材比を 50%一定とし、粉末度 4000 の高炉スラグ微粉末に対して消石灰添加率を 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1%, 無水石こうを SO<sub>3</sub> 添加率で 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5% となるように設定し、凝結試験、粉末 X 線回折試験および圧縮強度試験を行った。その結果、消石灰を 0.2% から 1%, 無水石こうを SO<sub>3</sub> 添加率で 0.5% から 5% 程度用いることで、終結時間は基準セメントモルタルと同程度から 1.6 倍程度になること、消石灰を 0.1% から 0.2%, 無水石こうを SO<sub>3</sub> 添加率で 5% 程度用いることで、圧縮強度は基準セメントモルタルの 9 割程度得られることが明らかとなった。

**キーワード:** セメントフリー, 高炉スラグ微粉末, 消石灰, 無水石こう, 凝結, 圧縮強度

## 1. はじめに

近年、地球環境保全の観点から温暖化の要因である二酸化炭素の排出抑制が重要な課題として挙げられており、各業界において脱炭素社会への移行が求められている。建設業界では、コンクリート製造時における材料由来の CO<sub>2</sub> 排出量が大きな問題となっており、その 90% 以上がセメントに起因している。このような背景を受け、産業副産物を利用したコンクリートをはじめとする研究開発が急務で進められている。特に、昨今ではセメントを使用しないコンクリートへの関心が高まっており、高炉スラグ微粉末を主な結合材とし、潜在水硬性を発揮させるために刺激材を添加したコンクリートの研究開発<sup>1),2)</sup>が行われてきている。しかしながら、刺激材の添加量の影響については不明な点が多い。そこで著者らは高炉スラグ微粉末を主たる結合材とし、刺激材として消石灰を添加したセメントフリーモルタルについて無水石こうの有無で粉末度が異なる高炉スラグ微粉末を用いて検討<sup>3)</sup>を行った。その結果、高炉スラグ微粉末の種類が異なることによって、凝結特性および強度特性が大きく変化することを明らかにした。しかしながら、この特性の変化について無水石こうの影響であるのか、粉末

の影響であるのかは不明であった。

本研究では、高炉スラグ微粉末を主たる結合材とし、刺激材として消石灰および無水石こうの 2 種類を添加したモルタルの凝結および強度発現に及ぼす刺激材添加量の影響について明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究におけるモルタルの製造に使用した材料を表 1 に示す。主たる結合材である高炉スラグ微粉末 (BS) には、JIS A 6206 の規格を満たす比表面積 4,230 cm<sup>2</sup>/g のものを用いた。反応刺激材としては、消石灰 (CH) および無水石こう (AH) を用い、細骨材 (S) には陸砂を用いた。また、比較検討用の基準セメントモルタルの結合材として、普通ポルトランドセメント (C) のみを用いた。

### 2.2 配合および試験項目

本研究におけるモルタルすべての配合で水結合材比 (W/B, B = C or B = BS + CH + AH) を 50% とし、細骨材量を結合材量の 3 倍 (B : S = 1 : 3) とした。刺激材である消石灰の添加率 (CH/B) は 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1%, また、無水石こうの添加量は SO<sub>3</sub> 添加率 (SO<sub>3</sub>/B) で 0, 0.1, 0.2,

表 1 使用材料

材料	記号	性質等	CO <sub>2</sub> 排出量 <sup>4),5)</sup> (kg-CO <sub>2</sub> /t)
普通ポルトランドセメント	C	密度 : 3.16 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 : 3,340 cm <sup>2</sup> /g	766.6
高炉スラグ微粉末	BS	密度 : 2.91 g/cm <sup>3</sup> 比表面積 : 4,230 cm <sup>2</sup> /g, SO <sub>3</sub> : 0%	26.5
消石灰	CH	工業用 JIS 特号, 密度 : 2.24 g/cm <sup>3</sup>	593.8
無水石こう	AH	密度 : 2.97 g/cm <sup>3</sup> , SO <sub>3</sub> : 56%	16.1
細骨材	S	陸砂, 表乾密度 : 2.70 g/cm <sup>3</sup>	3.7
水	W	水道水	

\*1 室蘭工業大学 大学院工学研究科環境創生工学系専攻 (学生会員)

\*2 室蘭工業大学 大学院工学研究科もの創造系領域准教授 博 (工) (正会員)

表-2 配合条件および試験項目

		消石灰添加率 (%)				
		0	0.1	0.2	0.5	1
SO <sub>3</sub> 添 加 率 (%)	0	○	○	◎	○	◎
	0.1	○	○	○	○	○
	0.2	○	○	○	○	○
	0.5	◎	○	◎	○	◎
	1	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○
	5	◎	○	◎	○	◎

◎：凝結試験，圧縮強度試験，粉末 X 線回折試験

○：凝結試験，圧縮強度試験

0.5, 1, 2, 5% (無水石こう添加率 (AH/B) としては 0, 0.18, 0.36, 0.89, 1.8, 3.6, 8.9%) となるように設定し、表-2 に示す組み合わせで試験を実施した。基準セメントモルタルを含めた 33 ケースで凝結試験および圧縮強度試験を実施し、粉末 X 線回折試験は表中の◎で示す 8 ケースおよび高炉スラグ微粉末で実施した。なお、予備試験において材齢 3 日までに終結を確認できなかった消石灰添加率 0%と SO<sub>3</sub> 添加率 0, 0.1, 0.2%の組み合わせについては試験を実施しなかった。

以後、図中における凡例では、消石灰添加率を C○○、SO<sub>3</sub> 添加率を A○○として表記し、例えば、C01A05 は消石灰添加率 0.1%、SO<sub>3</sub> 添加率 0.5%のケースを意味する。なお、比較用のセメントモルタルは N と表記している。

表-1 に示す CO<sub>2</sub> 排出原単位<sup>4)</sup>をもとに、本研究におけるモルタルの CO<sub>2</sub> 排出量を算出したところ、セメントモルタルと比較して 9 割以上の削減効果を得ることが可能となる。なお、消石灰については焼成時における CO<sub>2</sub> 排出量、無水石こうについては天然鉱石を粉砕・分級する工程が類似している石灰石微粉末の排出量を用いた。

### 3. 試験方法

#### 3.1 凝結試験

凝結試験は JISA1147 に従って実施した。練り混ぜたモルタルを直径 150 mm、高さ 150 mm の金属製容器に打ち込み、表面を平らに整え 20°C の恒温室内に設置し、貫入抵抗値の測定を行い、凝結時間を算定した。

#### 3.2 粉末 X 線回折試験

粉末 X 線回折試験は、水結合材比 (W/B) を 50%として練り混ぜたペーストを用いて実施した。ペーストは練り混ぜ後、保存袋に厚さ数 mm 程度の板状になるよう詰め、20°C の恒温室で封緘養生とした。試験は材齢 7 日および 28 日の 2 材齢について板状ペーストをハンマーにより砕き、アセトンを用いて水和を停止させ、45 μm 以下に微粉末化したものを試料として実施した。試験条件

は、X 線源を CuKα、管電圧を 40 kV、管電流を 30 mA、測定速度を 2.0 deg/min、測定ステップを 0.02 deg とした。

#### 3.3 圧縮強度試験

圧縮強度試験は JISA1108 に従って実施した。試験には直径 50 mm、高さ 100 mm の円柱供試体を用い、試験材齢は 7 日、28 日および 91 日の 3 材齢とした。また、養生は 20°C 封緘養生とし、各配合とも 5 本の平均を圧縮強度とした。なお、供試体の端面処理は研磨機を用いて行った。

## 4. 結果および考察

### 4.1 凝結試験結果

図-1 および図-2 に凝結始発時間および終結時間を示す。図-1 は消石灰添加率ごとにまとめた図、図-2 は SO<sub>3</sub> 添加率ごとにまとめた図であり、比較用に基準セメントモルタル (N) の結果も示している。なお、図-2 では SO<sub>3</sub> 添加率 0.2%と同様の傾向がみられた SO<sub>3</sub> 添加率 0.1% (A01)、SO<sub>3</sub> 添加率 0.5%と同様の傾向がみられた SO<sub>3</sub> 添加率 1% (A10) および 2% (A20) の計 3 水準のグラフを省略している。

図-1 より、消石灰無添加のケース (C00) では、いずれの配合も始発までに 20 時間以上を要し、材齢初期における反応が非常に緩慢であることがわかる。また、SO<sub>3</sub> 添加率 0.5%から 5%の範囲において、無水石こう添加量の増加に従い終結時間は長くなる傾向にあることがわかる。消石灰添加率 0.1%のケース (C01) では、無水石こう (SO<sub>3</sub>) 無添加の終結時間が最も長くなった。SO<sub>3</sub> 添加率 0%から 1%までは添加率が多くなるに従い終結時間は短くなり、1%から 5%では若干長くなっていることがわかる。また、始発時間においてもおおむね同様な傾向を示していることがわかる。消石灰添加率 0.2%および 0.5%のケース (C02, C05) では、消石灰添加率 0.1%のケース (C01) と同様に無水石こう (SO<sub>3</sub>) 無添加の終結時間が最も長くなった。SO<sub>3</sub> 添加率 0%から 0.5%までは添加率を増やすに従い終結時間が短くなり、0.5%から 5%では添加率による変化はみられないことがわかる。SO<sub>3</sub> 添加率 0.5%あるいは 1%まで無水石こうの添加により終結時間が短くなったのは、エトリンガイトの生成量が増加したためと考えられる。消石灰添加率 0.2%で SO<sub>3</sub> 添加率 0.5%から 5%のケース (C02A05~C02A50) における終結時間は基準セメントモルタルの 1.5 倍から 1.6 倍程度である。また、消石灰添加率 0.5%で SO<sub>3</sub> 添加率 0.5%から 5%のケース (C05 A05~C05A50) における終結時間は基準セメントモルタルの同程度から 1.1 倍程度である。消石灰添加率 1%のケース (C10) では、SO<sub>3</sub> 添加率の増加に従い始発時間は若干長くなる傾向がみられる。終結時間は SO<sub>3</sub> 添加率 0.1%で最も長く、0.1%から

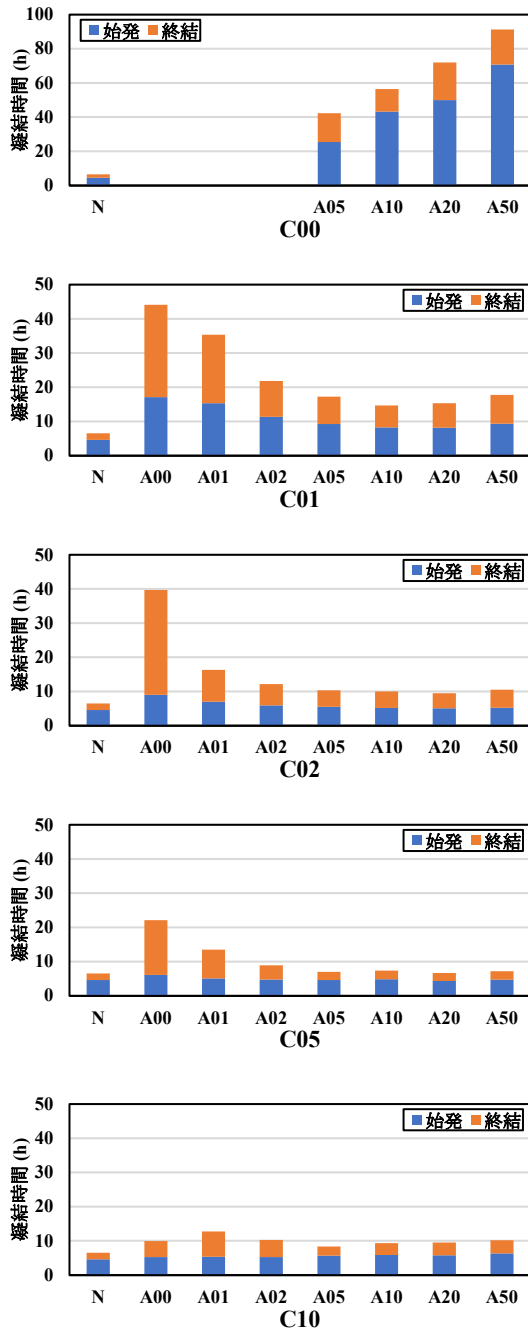


図-1 消石灰添加率ごとの凝結時間

0.5%では短縮傾向、0.5%から5%では横ばいである。消石灰添加率1%でSO<sub>3</sub>添加率0.5%から5%のケース(C10A05~C10A50)における終結時間は基準セメントモルタルの1.3倍から1.6倍程度である。

図-1および図-2より、いずれのSO<sub>3</sub>添加率においても消石灰添加率を増やすに従いおおむね終結時間が短くなる傾向にあることがわかる。ただし、SO<sub>3</sub>添加率0.2%以上のケース(A02~A50)では消石灰添加率0.5%から1%への増加で終結時間が長くなっている。SO<sub>3</sub>添加率0.5%から5%において消石灰無添加のケース(C00)と添加率0.1%のケース(C01)を比較すると、消石灰添加による終結時間の短縮割合は無水石こうの添加量

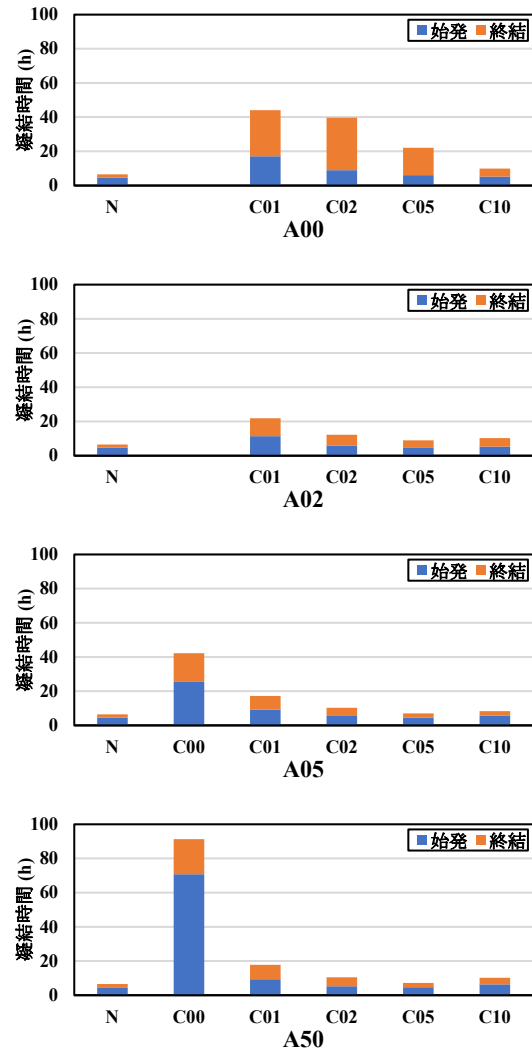


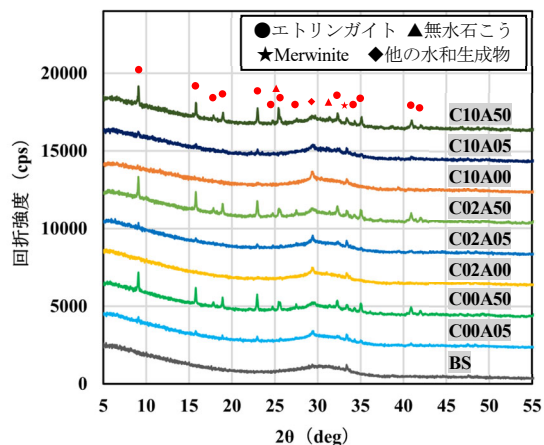
図-2 SO<sub>3</sub>添加率ごとの凝結時間

(SO<sub>3</sub>添加率)が多いほど大きい。また、その短縮割合は消石灰添加率0.1%から0.2%、0.2%から0.5%へ増加した場合よりも大きく、消石灰の存在が反応を顕著に促進していることがわかる。

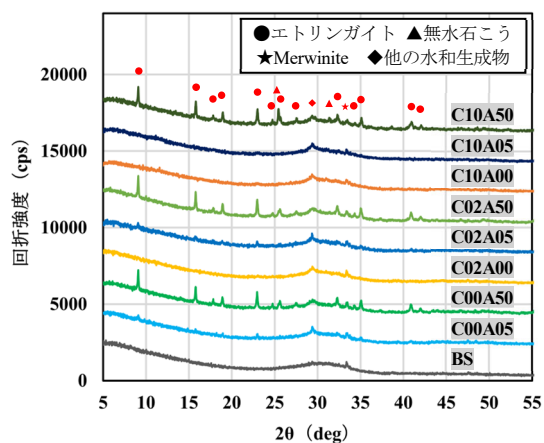
以上より、刺激材として消石灰を0.2%から1%、無水石こうをSO<sub>3</sub>添加率で0.5%から5%程度用いることで、終結時間は基準セメントモルタルと同程度から1.6倍程度になることがわかった。

#### 4.2 X線回折試験結果

図-3に材齢7日および28日の粉末X線回折試験結果を示す。図中には比較用として高炉スラグ微粉末(BS)の結果も示している。図より、刺激材として無水石こうを添加したケースでは、エトリンガイト(●)のピーク、さらにSO<sub>3</sub>添加率5%のケース(A50)では無水石こう(▲)の2θ=25.4°および31.4°のピークが確認できる。一方、消石灰の添加率は最大で1%程度であったこともあり、消石灰のピークは確認できない。また、BSで示されているブロードなパターンと同様なパターンを確認できるとともに2θ=33.4°にMerwinite(★)のピーク、

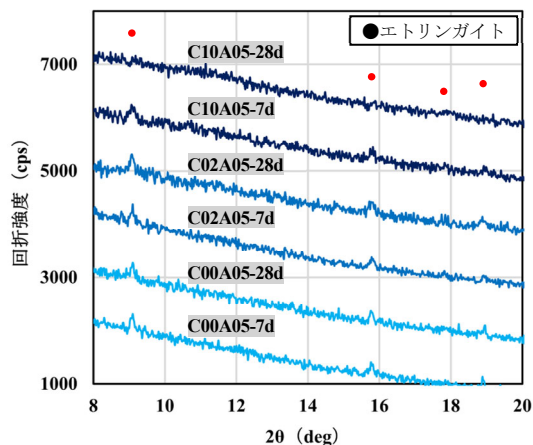


材齢 7 日

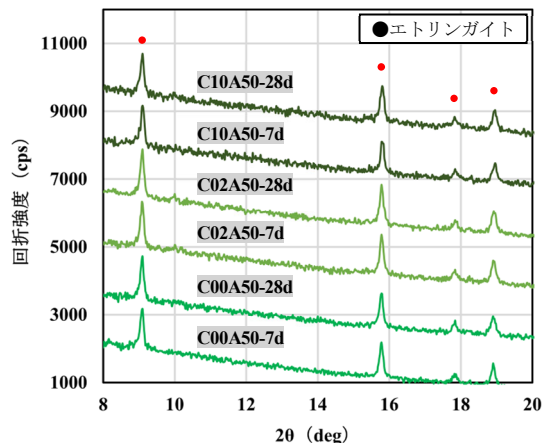


材齢 28 日

図-3 回折強度分布



SO<sub>3</sub>/B = 0.5 %



SO<sub>3</sub>/B = 5 %

図-4 回折強度分布 (2θ = 8° ~20°)

2θ=29.4°にエトリンガイトではない水和生成物(◆)のピークが確認できる。

図-4にSO<sub>3</sub>添加率0.5%および5%のケース(A05, A50)における2θ=8°~20°の分布, 表-3にエトリンガイトの2θ=9.1°のピーク積分強度を示す。積分強度はバックグラウンドを一次関数, 回折ピーク関数として分割型擬Voigt関数を用い2θ=8.6°~9.6°の範囲でプロファイルフィットを行い求めた。SO<sub>3</sub>添加率0.5%のケース(A05)では, ピーク強度が小さく, 回折強度や積分強度の大小関係を比較することは難しいが, 消石灰添加率1%のケース(C10A05)において材齢7日から28日の経過でエトリンガイトのピークが消失していることがわかる。SO<sub>3</sub>添加率5%のケース(A50)では, 消石灰添加率0.2%のケース(C02A50)でエトリンガイトの積分強度が最も大きく, 次に消石灰添加率0%のケース(C00A50), 最も小さいのは消石灰添加率1%のケース(C10A50)であるが, その差は14%程度である。また, 材齢7日から28日の経過でエトリンガイトの積分強度は増加しているが, その増加量は10%程度であり, 消

表-3 エトリンガイトの積分強度 (cps・deg)

	A05		A50	
	7d	28d	7d	28d
C00	26	32	138	147
C02	22	34	146	164
C10	36	0	126	140

石灰添加率の影響は小さいと考えられる。SO<sub>3</sub>添加率0.5%のケース(A05)と5%のケース(A50)を比較すると, 積分強度は材齢7日では3.5倍から6.6倍, 材齢28日では消石灰添加率0%および0.2%で4.6倍および4.8倍に大きくなっていることから, 無水石膏をSO<sub>3</sub>添加率で10倍に増加させるとエトリンガイトの生成量は5倍程度増加していると考えられる。

図-5にSO<sub>3</sub>添加率5%のケース(A50)における2θ=24°~36°の分布を示す。高炉スラグ微粉末の結果(BS)も併せて示している。前述した通り, エトリンガイトの2θ=25.6°のピークに隣接している2θ=25.4°および2θ=31.4°に無水石膏のピークが確認できる。2θ=25.4°のピ

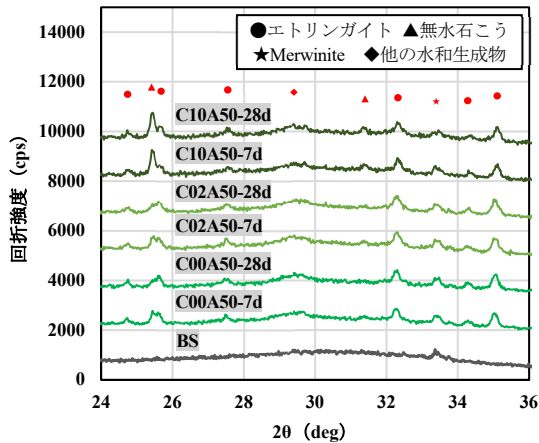


図-5 回折強度分布 (2θ = 24° ~ 36°)

ークに着目すると、消石灰添加率1%のケース(C10A50)における材齢7日のピーク強度は、添加率0%および0.2%のケース(C00A50, C02A50)の約2倍であり、消石灰添加率1%のケース(C10A50)における無水石こうの反応量は少ないと推定できる。また、材齢7日から28日への経過に際し、消石灰添加率0%および0.2%のケース(C00A50, C02A50)では、無水石こうのピーク強度が半減しているにもかかわらず、消石灰添加率1%のケース(C10A50)では若干の減少にとどまっております、材齢7日以降の無水石こうの反応が少ないといえる。

以上より、消石灰添加率1%においてSO<sub>3</sub>添加率5%のケース(C10A50)では、無水石こうの反応が抑制されていること、消石灰添加率0%および0.2%においてSO<sub>3</sub>添加率5%のケース(C00A50, C02A50)における材齢経過による無水石こうの減少量が消石灰添加率1%のケース(C10A50)と比較して多いにもかかわらず、エトリンガイトの増加量に大きな差はないことから、消石灰添加率0%および0.2%のケース(C00A50, C02A50)ではエトリンガイト以外の水和物が消石灰添加率1%のケース(C10A50)よりも多く生成されていることなどが推定できる。

#### 4.3 圧縮強度試験結果

図-6および図-7に圧縮強度を示す。図-6は消石灰添加率ごとにまとめた図、図-7はSO<sub>3</sub>添加率ごとにまとめた図であり、比較用に基準セメントモルタル(N)の結果も示している。なお、図-7では図-2と同様にSO<sub>3</sub>添加率0.1%(A01)、1%(A10)および2%(A20)の計3水準のグラフを省略している。

図-6より、消石灰添加率0%から0.5%のケース(C00~C05)では、無水石こうの添加量を増やすに従い材齢7日における圧縮強度は増大していることがわかる。SO<sub>3</sub>添加率0%から0.5%の増加では1.8倍から3.5倍、対してSO<sub>3</sub>添加率0.5%から5%の増加では2.5倍から4.4倍

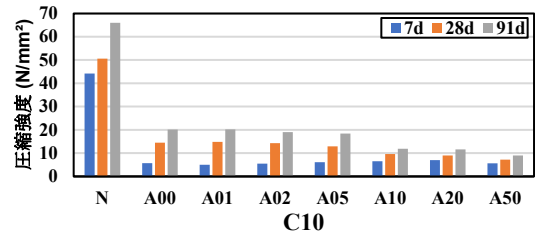
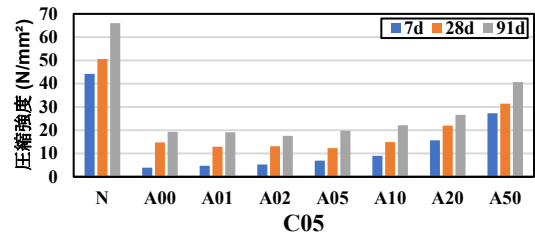
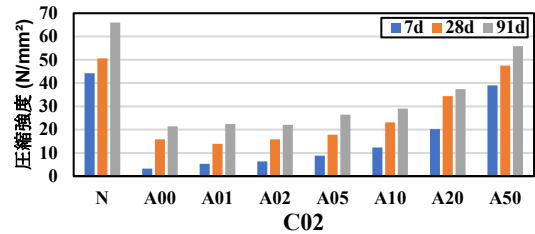
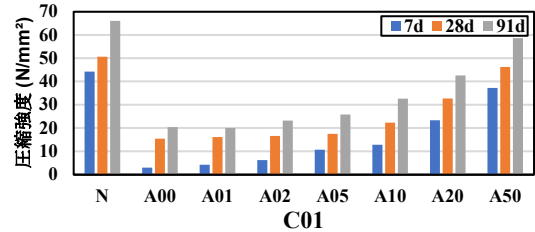
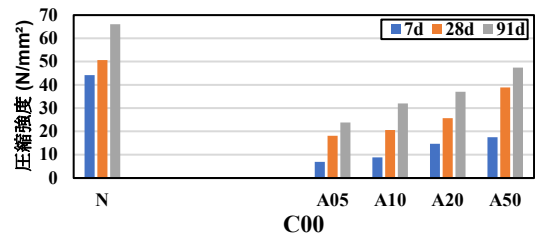


図-6 消石灰添加率ごとの圧縮強度

になっており、増大幅が大きい。材齢28日および91日における圧縮強度は、SO<sub>3</sub>添加率0%から0.2%あるいは0.5%の増加では強度増加が無いか少なく、SO<sub>3</sub>添加率0.5%から5%の増加では2倍から2.7倍となっており、材齢7日より増大幅は小さくなっている。一方で、消石灰添加率1%のケース(C10)では、無水石こう添加量の増加に従い材齢7日における圧縮強度は若干増加しているものの、材齢28日および91日における圧縮強度は無水石こう添加量の増加に従い小さくなっていることがわかる。特にSO<sub>3</sub>添加率1%から5%における強度減少が大きく、材齢7日以降の強度増加も少なくなっている

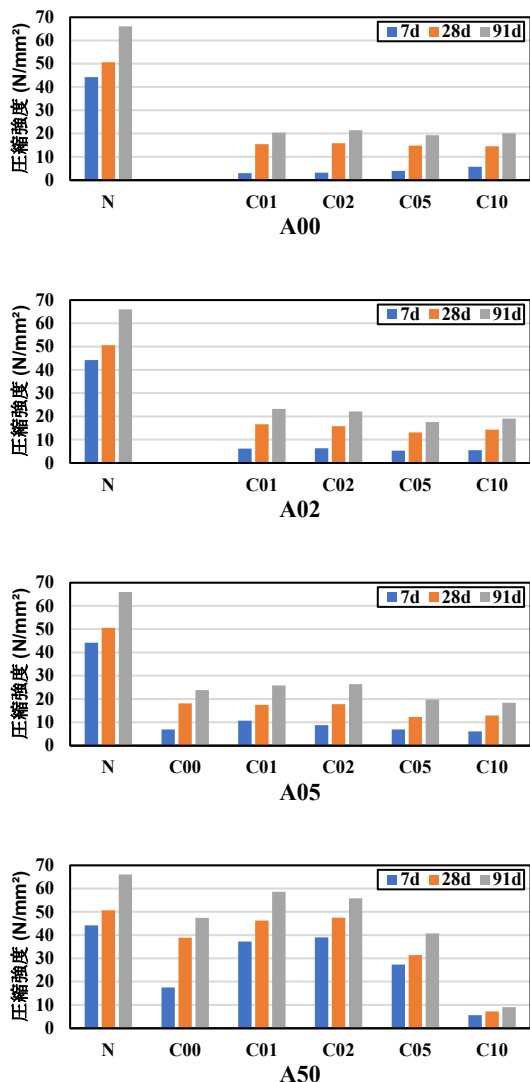


図-7 SO<sub>3</sub>添加率ごとの圧縮強度

ることがわかる。

図-6および図-7より、SO<sub>3</sub>添加率0%から0.2%のケース(A00~A02)では、消石灰添加率にかかわらず材齢28日までの圧縮強度に大きな差はないが、材齢91日ではSO<sub>3</sub>添加率0.2%の消石灰添加率0.5%以上のケース(C05A02, C10A02)で圧縮強度が小さくなっている。SO<sub>3</sub>添加率0.5%から5%のケース(A05~A50)では、消石灰添加率0.1%あるいは0.2%で圧縮強度が最大になっていることがわかる。特にSO<sub>3</sub>添加率5%のケース(C01A50, C02A50)では、7日強度および28日強度は基準セメントモルタルの9割程度得られた。しかしながら、消石灰添加率を0.2%より増加させると各材齢ともに圧縮強度の低下傾向がみられ、この傾向は消石灰添加率および無水石こう添加量が多いほど顕著であることがわかる。4.2で示したように消石灰添加率1%でSO<sub>3</sub>添加率5%のケース(C10A50)では無水石こうの反応が抑制されていること、さらに材齢経過による無水石こうの反応量が少ないこと、エトリンガイト以外の水和生成物が

少ないことなどが強度の小ささにつながったものと考えられる。一方で、消石灰添加率0%から0.5%においては無水石こうの増加によりエトリンガイトの生成量の増加とともに潜在水硬性がより発揮されやすい環境になり、C-S-Hなどの水和物が多く生成され、強度増加につながったものと考えられる。

以上より、刺激材として消石灰を0.1%から0.2%、無水石こうをSO<sub>3</sub>添加率で5%程度用いることで、圧縮強度は材齢7日および28日において基準セメントモルタルの9割程度得られることがわかった。

## 5. まとめ

高炉スラグ微粉末を主たる結合材とし、刺激材として消石灰および無水石こうの2種類を添加したモルタルの凝結および強度発現に及ぼす刺激材添加量の影響について検討を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 消石灰を0.2%から1%、無水石こうをSO<sub>3</sub>添加率で0.5%から5%程度用いることで、終結時間は基準セメントモルタルと同程度から1.6倍程度になる。
- 2) 消石灰添加率1%において無水石こうをSO<sub>3</sub>添加率で5%添加した場合には、無水石こうの反応が抑制される。
- 3) 消石灰を0.1%から0.2%、無水石こうをSO<sub>3</sub>添加率で5%程度用いることで、圧縮強度は材齢7日および28日において基準セメントモルタルの9割程度得られる。

## 参考文献

- 1) 岡本礼子, 宮原茂禎, 坂本淳, 丸屋剛: 高炉スラグ微粉末とカルシウム系刺激材を使用した環境配慮型コンクリートの物性について, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1981-1986, 2013.6
- 2) 宮原茂禎, 荻野正貴, 岡本礼子, 丸屋剛: 高炉スラグ微粉末とカルシウム系刺激材を使用した環境配慮型コンクリートの水和反応と組織形成, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1969-1974, 2013.6
- 3) 谷美彩代, 菅田紀之: 高炉スラグ微粉末を結合材とするセメントフリーモルタルの凝結および圧縮強度, 第79回土木学会年次学術講演会講演概要集, V-493, 2024
- 4) (社)土木学会: コンクリート技術シリーズ62 コンクリートの環境負荷評価(その2), 土木学会, 2006
- 5) 戒能一成: 産業関連表・鉱工業統計を用いた石灰石起源CO<sub>2</sub>排出などの評価・検証, RIETI Discussion Paper Series 10-J-026, 2014