

論文 高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を添加したエコセメントモルタルの強度発現性ならびに乾燥収縮特性

久我 龍一郎*1・河野 克哉*2・野崎 隆人*1・山田 一夫*3

要旨: 本研究では、普通エコセメント（以下、E）に混和材として高炉スラグ微粉末（以下、BFS）と石灰石微粉末（以下、LSP）を組み合わせて添加し、それらの添加率を変化させたモルタルの強度発現性、ならびに乾燥収縮特性に与える影響について検討したものである。Eを用いたモルタルはBFSを添加すると初期強度が低下し、長期強度は増加した。またLSPを5%添加すると圧縮強度はLSPが無添加の場合より改善したが、その影響は普通ポルトランドセメント（以下、N）を用いた場合より顕著であった。乾燥収縮はBFSやLSPが無添加の場合や、LSP添加率が10%以下の場合においてEはNよりも小さくなった。

キーワード: エコセメント, 高炉スラグ微粉末, 石灰石微粉末, 圧縮強度, 乾燥収縮, 空隙径分布

1. はじめに

近年、環境保全への意識の高まりから様々な施策が講じられるようになってきている。そのような中、平成14年には都市ゴミ焼却灰を主原料とするセメントとして「エコセメント」がJIS R 5214として規格化され、翌平成15年には普通エコセメントがJIS A 5308「レディーミクストコンクリート」のセメント材料に記載されるなど利用促進に向けた整備が進められている。普通エコセメント（以下、E）は普通ポルトランドセメント（以下、N）と比較してC₃AやC₄AFなどの空隙質相が多く、C₂Sが少ないため、材齢28日以降の長期強度の増進が小さくなるという傾向が報告されている。またEは比表面積が大きいため、流動性がやや低くなるといわれている¹⁾。

これらの強度発現性や流動性を改善する方法として、高炉スラグや石灰石などの鉱物質微粉末の利用が検討されている^{2), 3)}。これらの鉱物質微粉末の添加はセメント製造における二酸化炭素排出量を削減し環境負荷を低減させるだけでなく、マイクロファイラー効果やセメントの希釈効果によって強度発現性や流動性を改善すると考えられている。しかし、このような鉱物質微粉末の添加はセメント中の微細構造を変化させているものと思われるものの、セメントの乾燥収縮のような微細構造の影響を受ける物性がどのような変化を受けるかについては、知見が不足しているのが現状である。

本研究は、高炉スラグ微粉末（以下、BFS）および石灰石微粉末（以下、LSP）を混合した普通エコセメントモルタルの強度発現性を評価すると共に、これら鉱物質微粉末の添加が空隙構造および乾燥収縮に及ぼす影響について検討を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で用いたセメントの化学組成および鉱物組成を表-1に示す。また、使用材料の諸元を表-2に示す。Eは空隙質相の量がNと比べC₃AおよびC₄AFともに多く、ブレン比表面積は4360cm²/gとNの3300cm²/gと比較して大きくなっている。Eと混和材を比べるとBFSの比表面積は4510cm²/gとEより若干大きく、LSPの場合は6770cm²/gとさらに大きい値である。図-1にレーザー回折・散乱法により測定したセメントおよび混和材の粒度分布を示す。EとBFSは粒度分布の概形は類似しているものの、比表面積の小さいEの方が10μm以下の微粒が少なく、20μm以上の粗粒が多い。NはEより更に微粒が少なく粗粒が多い分布となっており、全体的に狭い範囲に粒度が分布している。一方LSPは粒度が0.5~300μmの広範囲に分布しており、他の粉体と異なる粒度分布を示している。

実験には細骨材として掛川産の山砂を用いた。BFSには高炉スラグ微粉末4000に相当する市販品（JIS A 6206適合品）を用いた。また混和剤として高性能AE減水剤（ポリカルボン酸エーテル系低空気連行タイプ）と消泡剤（ポリアルキレングリコール誘導体）を用いた。

2.2 実験要因と水準

表-3に各試験の水準と因子を示す。BFSおよびLSPは全てセメントに対して内割で添加した。添加率はBFSが0~60%、LSPが0~30%とし、セメント量を確保すべく両者の和が70%以下となる組合せで実験を行った。試験は1)モルタルフロー、2)圧縮強度、3)乾燥収縮、4)空隙径分布、の4項目について行い、空隙径分布はセメントペーストで、その他についてはモルタルで評価した。

*1 太平洋セメント株式会社中央研究所 修士（工） 研究員（正会員）

*2 太平洋セメント株式会社中央研究所 修士（工） 主任研究員（正会員）

*3 太平洋セメント株式会社中央研究所 博士（工） リーダー（正会員）

表-1 化学組成と鉱物組成

使用材料	強熱減量	化学成分(%)										鉱物組成(%):ボーグ式			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
E	2.07	16.84	6.86	3.87	60.91	1.78	3.53	0.45	0.02	1.18	0.04	58.29	4.37	11.64	11.75
N	2.50	20.39	5.20	2.87	64.22	1.19	2.09	0.22	0.45	0.30	0.01	61.41	12.22	8.93	8.72
BFS	2.44	32.81	13.87	0.67	42.55	5.80	0.00	0.27	0.37	0.01	0.01	—	—	—	—

表-2 使用材料

使用材料		記号	物性または成分
セメント	普通エコセメント	E	密度 3.15g/cm ³ , 比表面積 4360cm ² /g
	普通ポルトランドセメント	N	密度 3.14g/cm ³ , 比表面積 3300cm ² /g
混和材	高炉スラグ微粉末	BFS	密度 2.90g/cm ³ , 比表面積 4510cm ² /g, 種類 4000 (JIS A 6206)
	石灰石微粉末	LSP	密度 2.70g/cm ³ , 比表面積 6770cm ² /g
細骨材	掛川産山砂	S	表乾密度 2.57g/cm ³ , 吸水率 2.04%, 粗粒率 2.94
練混ぜ水	上水道水	W	—
混和剤	高性能 AE 減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系低空気連行タイプ
	空気量調整剤	T	ポリアルキレングリコール誘導体

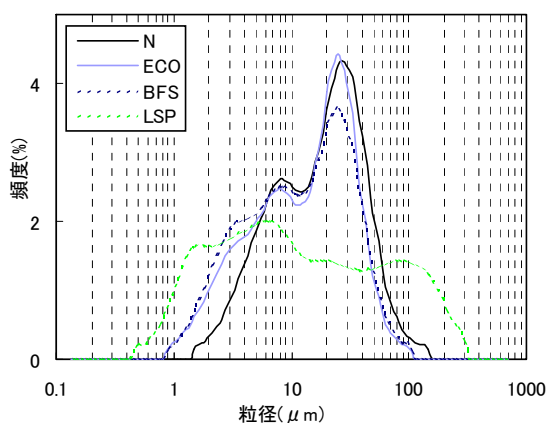


図-1 セメントと混和材の粒度分布

表-4 にコンクリートでの配合を示す。全ての配合は W/P (セメント, BFS および LSP の和) を 0.5, 単位水量を 170kg/m³, 粗骨材の絶対容積を 350 L/m³ で一定としたコンクリートを仮定して配合計算を行い, この配合から粗骨材 (あるいは骨材) を除去したモルタル (あるいはセメントペースト) としての配合で実験を行った。なお, 粉体の総質量を一定としたため, 細骨材の量は配合により異なる。全ての配合には, 空気の混入をできるだけ抑制する目的で消泡剤 (以下, T) を添加した。高性能 AE 減水剤 (以下, SP) は, モルタルフローがコンクリートにした場合に良好なスランプ (21cm 前後) となることを仮定して, 無振動 (0 打) でのフロー値が 180±10mm となるように添加率を変化させた。また, セメントペーストについても, モルタルとの比較のためモルタルと同量の SP および T を添加した。ただし, モルタルフロー試験については混和材の添加による影響を評価するため, 全ての配合で SP の添加率を 1.2% に固定した。

表-3 各試験の水準と因子

使用セメント	E		N	
	BFS(%)	LSP(%)	BFS(%)	LSP(%)
流動性	0,40,60	0,10,20,30	—	—
圧縮強度	0,20,30,40,50,60	0,5,10,20,30	0,30	0,5,10,30
乾燥収縮	0,30	0,5,30	0,30	0,5,30
空隙径分布	0,30	0,5	—	—

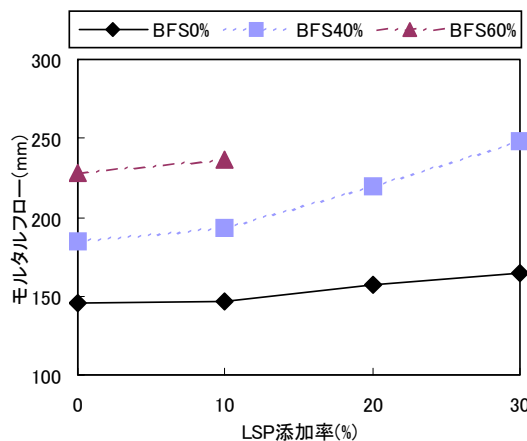


図-2 混和材の添加率とモルタルフロー (E)

2.3 実験方法

モルタルフロー試験および圧縮強度試験は JIS R 5201 に従った。ただし, フロー試験ではフローテーブルにガラス板を使用し, 無振動 (0 打) にて測定した。

モルタルの乾燥収縮試験は JIS A 1129 に従った。乾燥収縮用の供試体は 20°C 水中養生を 7 日間行った後に基長と質量を測定し, その後は 20°C, 60%R.H. の恒温湿環境下にて長さ変化と質量減少率を測定した。空隙径分布測定用の試料は, 所定の材齢が経過したセメントペーストをダイヤモンドカッターで約 5mm 角に切断し, アセト

表-4 実験水準と示方配合（粗骨材絶対容積を 350L/m³ と仮定したコンクリートのモルタル部分 650L/m³ 当りの量）

配合記号※1	W/P※2 (%)	Air (%)	s/a (%)	W (kg/m ³)	E (kg/m ³)	N (kg/m ³)	BFS (kg/m ³)	LSP (kg/m ³)	S (kg/m ³)	G (L/m ³)	SP (P×%)	T (P×%)
E- B0 L0	50	0	51.5	170	340	-	-	-	934	350 (仮定)	1.6	2.0
E- B20 L0			51.4		272	-	68		929		1.5	
E- B30 L0			51.3		238	-	102		927		1.4	
E- B40 L0			51.3		204	-	136		925		1.4	
E- B50 L0			51.2		170	-	170		922		1.2	
E- B60 L0			51.2		136	-	204		920		1.1	
E- B0 L5			51.5		323	-	-	932	1.5			
E- B20 L5			51.3		255	-	68	927	1.4			
E- B30 L5			51.3		221	-	102	925	1.4			
E- B40 L5			51.2		187	-	136	922	1.3			
E- B50 L5			51.2		153	-	170	920	1.0			
E- B60 L5			51.1		119	-	204	918	1.0			
E- B0 L10			51.4		306	-	-	929	1.5			
E- B20 L10			51.3		238	-	68	925	1.4			
E- B30 L10			51.2		204	-	102	922	1.4			
E- B40 L10			51.2		170	-	136	920	1.2			
E- B50 L10			51.1		136	-	170	918	1.2			
E- B60 L10			51.0		102	-	204	915	1.1			
E- B0 L20			51.3		272	-	-	925	1.5			
E- B20 L20			51.2		204	-	68	920	1.3			
E- B30 L20			51.1		170	-	102	918	1.2			
E- B40 L20			51.0		136	-	136	916	1.1			
E- B50 L20			51.0		102	-	170	913	1.1			
E- B0 L30			51.2		238	-	-	921	1.4			
E- B20 L30			51.0		170	-	68	916	1.3			
E- B30 L30			51.0		136	-	102	914	1.2			
E- B40 L30			50.9		102	-	136	911	0.8			
N- B0 L0			51.5		-	340	-	-	933		1.4	
N- B30 L0			51.3		-	238	102	-	926		1.3	
N- B0 L5			51.4		-	323	-	-	931		1.5	
N- B30 L5	51.3	-	221	102	17	924	1.2					
N- B0 L10	51.4	-	306	-	34	929	1.3					
N- B30 L10	51.2	-	204	102	34	922	1.1					
N- B0 L30	51.1	-	238	-	102	920	1.6					
N- B30 L30	51.0	-	136	102	102	913	1.0					

※1：配合記号は（セメントの種類）-（BFSの添加率）（LSPの添加率）を表す。

※2：Pはセメント，BFSおよびLSPの和を表す。

ンで水和反応を停止後，真空乾燥（真空ポンプの減圧により水分の沸点を低下させる乾燥）を3日間，D乾燥（ドライアイスの凝固点（-79℃）の水蒸気分圧における乾燥）を7日間行った。硬化体における空隙径分布の測定は水銀圧入式ポロシメータにより行った。

3. 結果および考察

3.1 流動性

混和材の添加によるEのモルタルフローの変化を図-2に示す。LSP添加率の増加に従ってモルタルフローは増加した。また同量のLSP添加率での比較から，BFS添加によってもモルタルフローの増加が確認できる。従って，BFSあるいはLSP，またはそれらの併用をEの一部と置換することで流動性が向上し，それらの置換量が増加するに従って流動性の向上効果が顕著になるといえる。

次にLSPおよびBFSの流動性向上効果の程度を比較する。本試験では混和材を内割で添加しているので，混和材の添加によってE量も変化している。そこで，E量が同じ水準（E=40%：E-B40L20とE-B60L0，E=30%：

E-B40L30とE-B60L10）で比較すると，フロー値はほぼ同等（各々220と228mm，248と237mm）である。従って，BFSとLSPはEに対して同程度の流動性増加効果を持つと考えられる。鉱物質微粉末の添加による流動性の増加には粒度分布の改善とセメントの希釈効果が考えられる。このうち粒度分布の改善に関しては，図-1から明らかのようにLSPはBFSより粒度のピークが低くかつ粒度分布の範囲が広いいため，LSPの方が流動性の増加に効果的と予想される。しかし，実験結果では両者の効果は同等であるので，BFSとLSPの添加による流動性の増加は，粒度分布の改善よりも，より流動性が低いEの希釈効果の方が強く表れた結果と考えられる。

3.2 モルタル圧縮強度

EおよびNを用いたモルタルの圧縮強度を図-3に示す。BFS添加率の違いに着目すると（図-3上），EおよびNを用いたモルタルともに，材齢7日までの初期の圧縮強度は，BFS無添加の場合が最高で，BFS添加率の増加に従い低下した。興味深い点として，28日強度に対するBFS添加率の影響に着目すると，LSP添加率が高い場

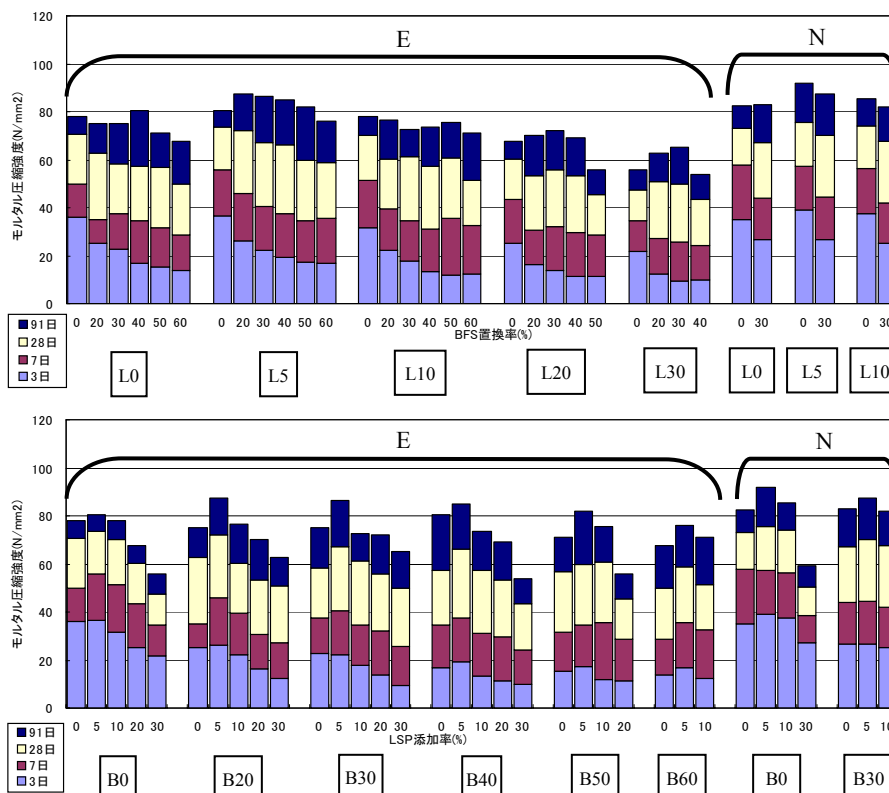


図-3 モルタル圧縮強度（上：BFS 添加による影響，下：LSP 添加による影響）

合の方が、BFS 添加による強度低下が少なくなっている現象がある。

材齢 28 日以降では BFS の強度への寄与は大きくなり、BFS 添加率が 50% 以上と高い場合を除いて、BFS 無添加と同等の強度となった。上述の LSP の効果は材齢 91 日においても認められ、LSP 添加率 30% では BFS を 30% 混合することで強度が 17% 増加した。

このように、BFS の添加による強度発現性は LSP の存在により変化し、LSP が多く存在する方が、BFS の強度発現性はより高まる傾向にあった。一方、本検討の範囲では基材セメントの N と E との違いの影響は不明確であった。この一因として、市販 N にはすでに数% の石灰石微粉末が混合していると予想され、LSP の添加効果が明確になっていない可能性を考慮することができる。

次に LSP 添加率の違いに着目する（図-3 下）。基材セメント種類と BFS 添加率に関わらず、LSP 無添加よりも 5% 添加した配合において強度が高くなった。LSP 添加率を 10% に増加すると 0% と同レベルまで低下した。さらに添加量を増やすと LSP は単なる増量材としての影響が増え、実質的な W/C が増加するためと考えられるが、添加率 20%、30% と増加するに従い強度は低下した。

基材セメントの違いを詳細に調べてみると、材齢 7 日において、BFS 添加率によらず、E の場合は LSP 添加率 5~10% において強度増加が認められる場合が多いが、N の場合には強度に変化が認められなかった。特定材齢で

はあるが、E の方が N よりも LSP 添加による強度増加が早期に現れる傾向にあると考えられる。

平尾ら²⁾は、間隙質相、特に C_3A 量の多いエコセメントに LSP を添加すると、圧縮強度が高くなることを報告している。この効果について、Hoshino ら⁴⁾は、基材としてアルミナ量が異なるセメントに BFS を混合した系において、定量的に水と解析を行い、系内の反応性アルミナがより多い場合に、LSP が Ca カーボネート系水和物を生成し空隙率を少なくする効果を示すことで、LSP の強度への寄与が高まると考察している。

本研究では、平尾らよりも 2% 程度 C_3A 量が少ないエコセメントを使用したため、LSP の効果は限定的となったと考えられる。しかし、アルミナ量が多い BFS 添加による強度低下が LSP のより多い添加で減少することや LSP 添加による強度の増加効果が E でより顕著であることは、基本的には同様の機構が作用しているものと考えられる。

平尾らの研究からの進展として、LSP の添加効果が 5% においてピークを持つこと、10% 程度までは無添加と同じ強度を与えること、およびそれ以上の添加でも BFS 添加率が高い場合には強度増進効果を持つことが分かった。

上記を踏まえ、E 量が同じ水準における BFS あるいは LSP の内割置換が強度に及ぼす相互関係を評価する。すなわち、LSP の 10% までの置換は硬化体の強度を低下させないが、それ以上の置換量になると置換量の増加に従

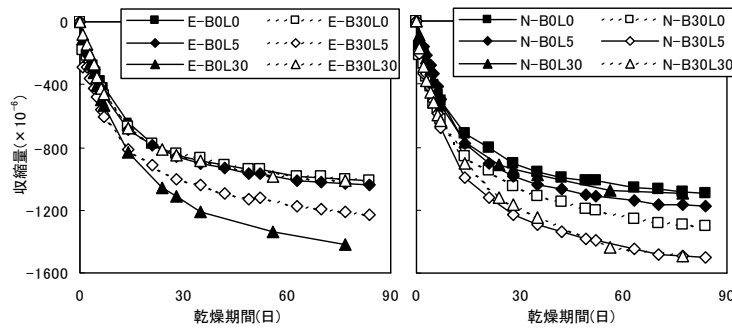


図-4 乾燥期間と収縮量

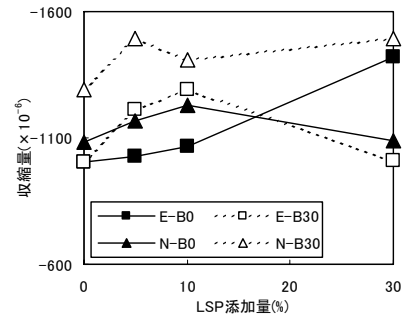


図-5 LSP 添加率と収縮量(乾燥期間 77 日)

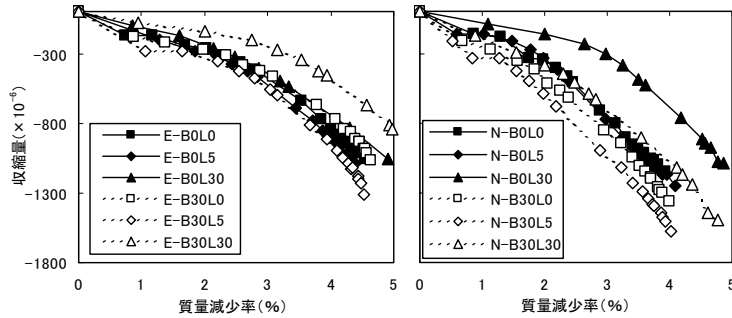


図-6 質量減少率と収縮量

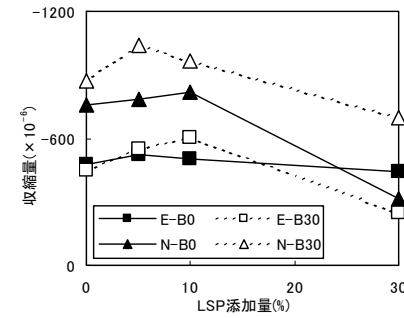


図-7 LSP 添加率と収縮量(質量減少率 3%)

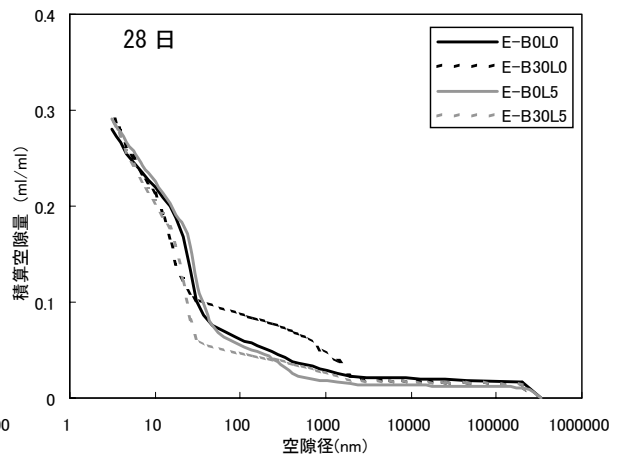
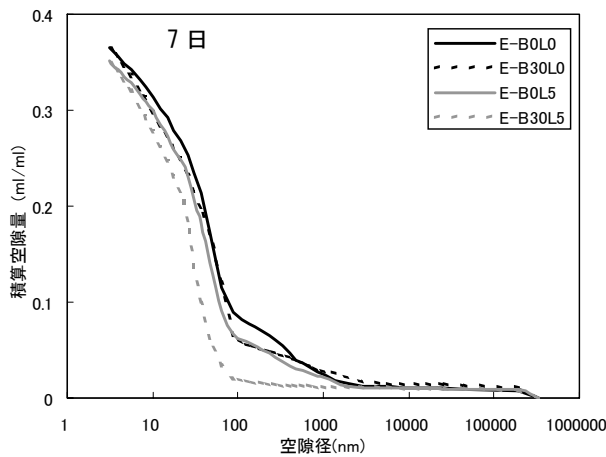


図-8 空隙径分布

って徐々に強度は低下する。これは、LSP の置換量が増加するに従って BFS の置換量が低下することに関連する。LSP の添加効果には、1)C-S-H の析出場所となり、C₃S 表面に生成する C-S-H を減少させることで、C-S-H を通したイオン拡散が経時的に増加することによる C₃S の水和速度の減少を抑制する微粉末効果と 2)Ca カーボネート系水和物生成による空隙の減少効果がある。材齢によりどちらの効果がより顕著に現れているのか明らかにするには水和反応解析が必要と考えられ、現時点では不明である。

3.3 乾燥収縮

乾燥期間と収縮量の関係を図-4 に示す。収縮の傾向は長期まで継続するが、セメント組成と収縮量の大小の序列は材齢に依存しないので、セメント組成が収縮量に

与える影響をより分かりやすくするため、乾燥期間 70 日における LSP 添加率と収縮量の関係を図-5 に示す。

基材セメントの種類による違い、すなわち BFS と LSP の添加率が同じ配合における E と N の収縮量を比べると、BFS が無添加で LSP を 30%添加した水準 (N-B0L30 と E-B0L30) を除くすべての水準で、収縮量は N よりも E で小さくなっており、特に強度増進効果の大きい LSP を 5%添加した配合で顕著に表れた。金子ら⁶⁾は E コンクリートの乾燥収縮が N の場合よりも小さくなることを報告しており、本研究で E に BFS および LSP を添加し、強度を増進させた場合でも同様の効果となった。

E については、BFS の添加および LSP 添加率の増加に従って収縮量も増大した。しかし、BFS と LSP をともに 30%添加した水準のみ、収縮量は無添加の場合と同程度

の値となった。またNについても、BFSおよびLSPが無添加の水準が最も収縮量が小さくなった。ただしLSPの添加率による違いを比較すると、BFSが無添加の場合ではLSPを30%と5%添加した水準が、BFSを30%添加した場合にはLSPを30%と10%添加した水準がそれぞれ同程度の収縮量を示した。

ここで質量減少率と収縮量の関係を図-6に、また図-5と同様に判別のため質量減少率3%におけるLSP添加率と収縮量の関係を図-7に示す。E-B0L30とN-B0L30以外のすべての水準で、EはNと比較して質量減少に対する収縮量が小さくなっており、これは図-5と同様の傾向である。またEとN共に、LSPの10%添加まではLSPが無添加の場合と比べて質量減少に対する収縮量が大きくなる傾向を示している。しかしLSPを30%添加した水準に関しては、LSPが無添加の場合と比べ質量減少率に対する収縮量が小さくなった。

乾燥収縮の大部分は毛細管張力により引き起こされ、収縮応力は空隙径に反比例すると言われている。図-3に示したとおり、LSPによるEやNの強度増進効果はLSPを5%添加した場合で最大であり、30%添加した場合にはむしろ強度は材齢に関わらず大きく低下している。このような水準では、LSP添加による希釈効果によって実質的な水セメント比が増加し、水和による組織の緻密化が無添加と比べて十分に行われなれないと思われる。このため、LSPを30%添加した水準において収縮に与える影響が小さい粗大な空隙径に保持された水の逸散が増加したと推察される。

3.4 空隙径分布

図-6に積算空隙量を示す。本研究の乾燥収縮実験で行った水中養生の期間と同じ7日では、LSPが無添加の配合の積算空隙量（それぞれE-B0L0で36.5%、E-B30L0で36.8%）がLSPを5%添加した配合の積算空隙量（それぞれE-B0L5で35.1%、E-B30L5で35.4%）より大きくなったが、その差はわずかであった。しかし空隙径（直径）分布に着目すると、E-B30L5において80~2000nmの空隙が少なく、数10nm以下の空隙量が著しく多いことがわかる。これはE-B30L5の収縮量がこのような微細な径の空隙に存在する水の逸散のために大きくなったことを示唆するものと考えられる。28日においては、積算空隙量はすべての水準で7日よりも低下したが、水準による積算空隙量の違いはあまりみられなかった。しかし空隙径分布では、BFSを30%添加した水準（E-B30L0とE-B30L5）において数10nmから数1000nm程度の空隙量が増大し、7日の値を上回る結果となった。この原因については今後の検討が必要である。

4. まとめ

本研究では高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を添加した普通エコセメントと普通ポルトランドセメントについて、モルタルの強度発現性と乾燥収縮特性を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 従来の知見の通り、モルタルの圧縮強度は高炉スラグ微粉末を添加すると普通エコセメントおよび普通ポルトランドセメントともに初期強度は低下し、長期の強度発現性は増加することを確認した。
- (2) モルタルの圧縮強度は石灰石微粉末を5%添加すると普通エコセメントおよび普通ポルトランドセメントともに無添加の場合より改善されたが、その影響は普通エコセメントの方が初期材齢から表れた。
- (3) 乾燥収縮は普通エコセメントの方が普通ポルトランドセメントより小さくなった。また高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末の添加により普通エコセメントおよび普通ポルトランドセメントともに収縮量が大きくなる傾向が見られた。
- (4) 石灰石微粉末を30%添加した場合には、石灰石微粉末が無添加の場合と比べて同じ質量減少率における収縮量が小さくなった。
- (5) 普通エコセメントで高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末をそれぞれ30%、5%添加した水準では、材齢7日での数10nm以下の微細な空隙の量が多かった。

参考文献

- 1) 寺田剛，明嵐政司：都市ごみ焼却灰を主原料としたセメントの低塩素化とコンクリートの特性，コンクリート工学，Vol.37，No.8，pp.26-30（1999）
- 2) 平尾宙，横山滋：エコセメントの流動性および郷土発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響，セメント・コンクリート論文集，No.55，pp.97-102（2001）
- 3) 平尾宙，山田一夫：エコセメントの流動性および強度発現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.57，pp.97-104（2003）
- 4) Seiichi Hoshino, Kazuo Yamada, Hiroshi Hirao：XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, No.4, Vol.3, pp.357-367（2006）
- 5) 井元晴丈，坂井悦郎，大門正機：石灰石フィラーセメントの水和反応解析，セメント・コンクリート論文集，No.56，pp.42-49（2002）
- 6) 金子樹，守屋健一，嵩英雄：エコセメントコンクリートの流動化効果に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.57-61（2007）