論文　天然ポゾランである黄土を使用したクリンカーフリーモルタルの基本性状に関する研究

岩田　正幸[*1]・藤原　浩己[*2]・丸岡　正知[*3]・高　聖錫[*4]

要旨：セメント産業における CO_2 排出量の削減を目的とし，セメントを使用しないクリンカーフリーモルタルにおいて，天然ポゾラン物質である韓国産の黄土 4 種類について比較検討を行った。その結果，水粉体比 20%のモルタルにおいて黄土の混合割合を変化させた場合，質量比 30%までは標準養生材齢 28 日において 60N/mm^2 以上の圧縮強度が得られることが明らかとなった。また，4 種類の黄土を質量比 30%混合した場合では，フレッシュ性状，硬化性状共に黄土の種類による違いが認められ，使用が望ましい黄土の種類が明らかとなった。

キーワード：セメント無混和，天然ポゾラン，黄土，高炉スラグ微粉末

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(CO_2)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。我が国におけるセメント産業からの CO_2 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 CO_2 排出量が多いこと，原料起源の CO_2 が排出されることなどが挙げられる。そのため，セメント 1 t を生産する際に排出される CO_2 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 CO_2 を排出するセメントを使用せず，ポゾラン物質および高炉スラグ微粉末を主材料とした，圧縮強度 60N/mm^2 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，高炉スラグ微粉末（ブレーン比表面積 4000g/cm^2）および，天然ポゾランとして韓国産の黄土を主材料としたモルタルにおいて，フレッシュ性状および圧縮強度試験を行い，黄土の混合割合および種類がクリンカーフリーモルタルの性状に及ぼす影響について比較，検討を行った。

クリンカーフリーコンクリートについては高炉スラグ微粉末，フライアッシュを主材料とした過去の実験において高強度，耐久性を有することが示されている [2)]。しかしながら，ポゾラン物質についてはフライアッシュ以外の検討は行われていない。また，今後石炭の使用量は減少傾向にあることや，フライアッシュはセメント原料など多くの活用法が見出されており，フライアッシュに替わるポゾラン物質を検討することは有用であると考える。黄土は韓国全土の 10%程度に分布し，鉱物学的な分類で高嶺土と同一なカオリン族ハロイサイト系に属しており，開気孔構造で粒子は多孔質の微細空隙を含んでいる。また，黄土の化学組成は SiO_2 35～45%，Al_2O_3 20～35%，Fe_2O_3 5～15%であり，フライアッシュに類似しているとされる [3)]。

本研究では 2 つの実験を行った。シリーズ 1 では 1 種類の黄土について混合割合を変化させた際の諸性状について検討した。また，シリーズ 2 では，4 種類の黄土について混合割合を質量比 30%一定として使用した際のモルタルに対する影響を検討した。

2. シリーズ 1　黄土の混合割合の影響

2.1 使用材料

本実験の使用材料を**表-1** に示す。

主材料として，韓国の全羅北道の高敞郡で産出された天然ポゾランである赤色黄土（以下 RH とする）および，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炉スラグ微粉末を使用した。高炉スラグ微粉末の物性値を**表-2** に示す。その他の混和材料として，自己収縮抑制およ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 BET 比表面積が 43m^2/g と粒度が非常に細かく，高い反応性が期待できる多孔質な消石灰を使用した。

2.2 実験条件

本実験における配合条件を**表-3** に，粉体構成を**表-4** に示す。

配合条件は，高強度を得られるように砂粉体比 S/P を質量比 32%とした。また，本実験では目標モルタルフロ

*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　(学生会員)
*2 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）
*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 大韓民国　全南大学　建築学科　工博

一値を設定していない。これは RH の混合割合が増加すると，モルタルは流動性を示さなくなることが予備実験において確認されたためである。本実験では，供試体作製に支障が出ない程度のフレッシュ性状を有するモルタルを形成できるまで練り直しを行い，そのときの粉体に対する SP 添加率を流動性の評価指標とすることとした。また，消泡剤添加率は粉体に対して 1%一定とした。

さらに，RH の混合割合を 20，30，40%の 3 水準とし，無水石膏，多孔性高比表面積消石灰の混合割合は 10%で一定とした。

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を止める。このとき，水と減水剤を投入してからモルタルが形成されるまでの時間を練混ぜ時間とし，モルタルの形成しやすさの指標とした。その後，消泡剤を投入しさらに 3 分間練り混ぜを行った。

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「セメントの物理試験方法」に，空気量試験は JIS A 1116「フレッシュコンクリートの単位体積質量試験方法および空気量の質量による試験方法」に準拠した。

(2) 圧縮強度試験

JSCE-G 505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠した。測定は 20℃水中養生材齢 7，28 日，60℃温水養生材齢 7，28 日とした。ここで，60℃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 実験結果および考察

表-5 にシリーズ 1 の実験結果を示す。

(1) フレッシュ性状

図-1 にシリーズ 1 の SP 添加率と練混ぜ時間を示す。

RH の混合割合の変化による練混ぜ時間を比較すると，RH の混合割合の増減に関わらず，練混ぜ時間はほとんど変化しない結果となった。これは，本実験において使用した RH は，粘土質鉱物であるためと考えられる。粘

表-1　使用材料

材料	記号	材料名	粉末度 (cm²/g)
結合材	RH	赤色黄土	6240
	BS	高炉スラグ微粉末4000	4400
	AG	無水セッコウ	-
	TK	消石灰	230000
水	W	上水道水	-
細骨材	S	鬼怒川産川砂	-
減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系高性能減水剤	-
消泡剤	DF	ポリアルキレングリコロール誘導体	-

表-2　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/cm³	2.8以上	2.90
比表面積		cm²/g	3000以上 5000未満	4400
活性度指数	材齢7日	%	55以上	67
	材齢28日	%	75以上	92
	材齢91日	%	95以上	105
モルタルフロー値比		%	85以上	99
化学成分	酸化マグネシウム MgO	%	10.0以下	6.04
	三酸化硫黄 SO_3	%	4.0以下	0.00
	強熱減量 ig.loss	%	3.0以下	0.75
	塩化物イオン Cl^-	%	0.02以下	0.006

表-3　配合条件

水粉体比 W/P（質量%）	砂粉体比 S/P（質量%）	空気量 (%)
20	32	2.0以下

表-4　粉体構成

配合No.	質量比（%） RH	BS	AG	TK
1-1	20	60	10	10
1-2	30	50		
1-3	40	40		

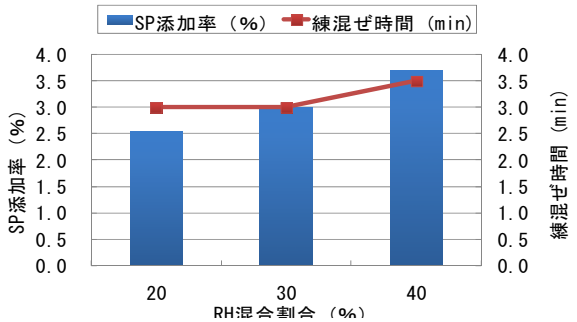

表-5　シリーズ 1 試験結果

配合No.	フレッシュ性状 SP添加率 (×P%)	練混ぜ時間 (min)	モルタルフロー値 (mm)	空気量 (%)	圧縮強度（N/mm²） 材齢・養生条件 水中7日	水中28日	温水7日	温水28日
1-1	2.55	3.0	190	1.2	65	77	99	111
1-2	3.00	3.0	100	1.4	58	73	95	105
1-3	3.70	3.5	100	1.7	50	59	78	96

土質鉱物の粒子は，一般的に粒子表面が電荷を帯びており，水を吸着し拘束された水分が薄い膜を形成する[4]とされている。これによって，高炉スラグ微粉末に見られるような，断面が滑らかで変形に対して潤滑作用を与える[5]といった作用が働いたため，ミキサによる外力に対して十分に変形するものと考えられる。

RH の混合割合を 30%および 40%とした配合では十分な流動性を得ることができなかった。これは，前述の水分を吸着する性質と，粒子が多孔質であるため，流動するために十分な自由水および，高性能減水剤の吸着量が大きいため[6]ミキサなどの外力に対する変形性は有しているが，流動性は得られないと考えられる。

次に，RH の混合割合が増加するに従い，所定のフレッシュ性状に必要な SP 添加率が増加する傾向が確認できた。これは前述の通り，RH 混合割合の増加によって，自由水および高性能減水剤が吸着されてしまうためと考えられる。

また，RH の混合割合が 30%以上の場合には流動性が得られないほか，モルタルの粘着性が強く発現することが確認された。このためスランプ試験やフロー試験を行う際モルタルがスランプコーンやフローコーンに付着し，フレッシュ性状試験を行うのが困難となるほか，付着するモルタル量が多いため試験値にも影響を及ぼすと考えられる。そのため流動性の評価については今後の検討が必要と思われる。

配合 1-2 における，フローコーン内部に付着する試料の様子を**写真-1** に示す。

（2）圧縮強度

図-2 にシリーズ 1 における圧縮強度試験結果を示す。

RH 混合割合が 30%までの配合では，20℃水中養生材齢 28 日において圧縮強度 60N/mm^2 以上を発現することが分かった。

RH の混合割合が増加するほど 20℃水中養生および，60℃温水養生の圧縮強度が低下する傾向にあることが確認できた。これは黄土が天然ポゾランであるため強度発現性が低いためであると考えられる。また，RH 混合割合の増加と共に，高炉スラグ微粉末の割合が減少するため，潜在水硬性による強度発現が減少したと考えられる。このことから，強度発現性については高炉スラグ微粉末による潜在水硬性が優れていると考えられる。

また，RH 混合割合が 20%から 30%では，圧縮強度の低下はわずかであるのに対して，30%から 40%の場合では強度低下が大きくなる結果となり，黄土の最大混和率は 30%程度とする既往の研究結果と一致した[6]。

3. シリーズ 2　黄土の種類の影響

3.1 使用材料

写真-1　フローコーン内部に付着する試料の様子（配合 1-2）

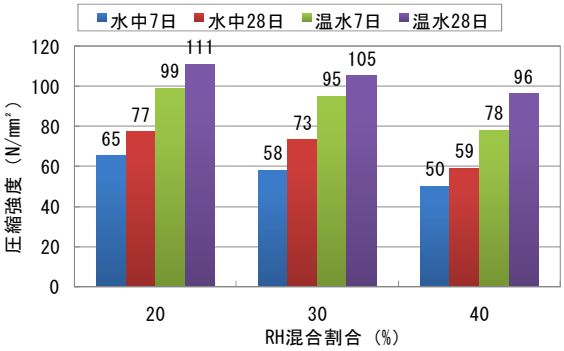

図-2　圧縮強度試験結果

表-6　使用材料

材料	記号	材料名	粉末度 (cm²/g)	密度 (g/cm³)
結合材	RH	赤色黄土	6240	2.58
	YH	黄色黄土	5340	2.61
	WH	白色黄土	7500	2.76
	BH	黒色黄土	5800	2.43
	BS	高炉スラグ微粉末4000	4400	2.90
	AG	無水セッコウ	-	2.90
	TK	消石灰	230000	2.40
水	W	上水道水	-	1.00
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-7　配合条件

水粉体比 W/P（質量%）	砂粉体比 S/P（質量%）	空気量 (%)
20，25	32	2.0以下

表-8　粉体構成

配合No.	W/P (%)	質量比（%）						
		RH	YH	WH	BH	BS	AG	TK
RH-20	20	30	0	0	0	50	10	10
YH-20		0	30	0	0			
WH-20		0	0	30	0			
BH-20		0	0	0	30			
RH-25	25	30	0	0	0	50	10	10
YH-25		0	30	0	0			
WH-25		0	0	30	0			
BH-25		0	0	0	30			

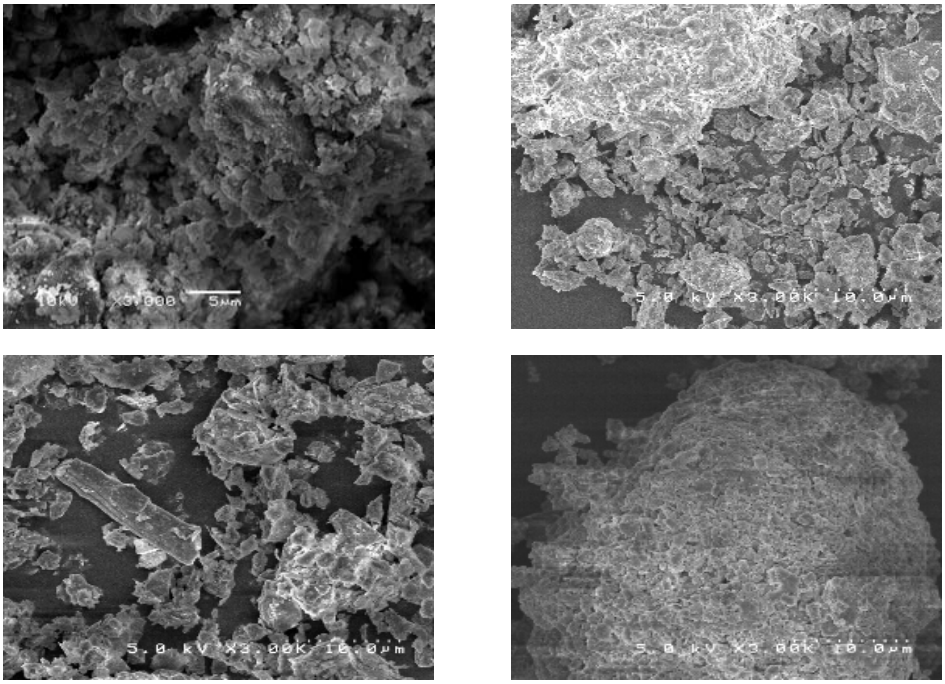

写真-2　黄土の SEM 画像　3000 倍（左上：RH，右上：YH，左下：WH，右下：BH）

シリーズ 2 における使用材料を**表-6** に示す。

シリーズ 2 では，高炉スラグ微粉末および赤色黄土，黄色黄土，白色黄土，黒色黄土（以下 RH，YH，WH，BH とする）の 4 種類の黄土を主材料とし，その他の混和材料としてはシリーズ 1 と同様に，無水石膏，消石灰を使用した。

4 種類の黄土の走査型電子顕微鏡の画像を**写真-2** にそれぞれ示す。

3.2 実験条件

本実験の配合条件を**表-7**，粉体構成を**表-8** に示す。

シリーズ 2 では 4 種類の黄土の混合割合を 30%一定とし，水粉体比 W/P を 20, 25%の 2 水準とした。無水石膏，消石灰の混合割合は 10%一定とした。また，目標モルタルフロー値は流動性を示さない配合があるため設定していない。したがって本実験においてもシリーズ 1 と同様に，供試体作製に支障が出ない程度のフレッシュ性状を有するモルタルを形成できた段階での粉体に対する SP 添加率を評価することとした。また，消泡剤添加率についても粉体に対して 1%一定とした。

3.3 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「セメントの物理試験方法」に，空気量試験は JIS A 1116「フレッシュコンクリートの単位体積質量試験方法および空気量の質量による試験方法」に準拠した。

(2) 圧縮強度試験

JSCE-G 505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメ

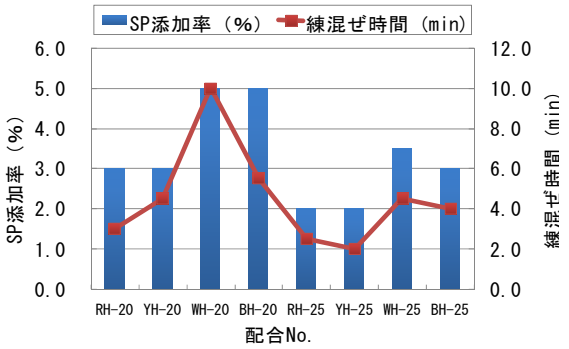

図-3　SP 添加率と練混ぜ時間：シリーズ 2

表-9　シリーズ 2 試験結果

配合No.	フレッシュ性状				圧縮強度（N/mm²）			
	SP添加率（×P%）	練混ぜ時間（min）	モルタルフロー値（mm）	空気量（%）	材齢・養生条件			
					水中7日	水中28日	温水7日	温水28日
RH-20	3.0	3.0	100	1.4	58	75	95	105
YH-20	3.0	4.5	250	0.3	49	60	99	113
WH-20	5.0	10.0	－	－	－	－	－	－
BH-20	5.0	5.5	100	3.1	17	21	46	60
RH-25	2.0	2.5	100	1.2	44	59	76	91
YH-25	2.0	2.0	330	0.2	43	56	77	92
WH-25	3.5	4.5	228	1.5	19	23	59	81
BH-25	3.0	4.0	100	1.7	27	37	62	79

ントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠した。測定は20℃水中養生材齢 7，28 日，60℃温水養生材齢 7，28 日とした。

3.4 実験結果および考察

表-9 にシリーズ 2 の実験結果を示す。

（1）フレッシュ性状

図-3 にシリーズ 2 における配合毎の SP 添加率と練混ぜ時間を示す。なお，RH を使用し水粉体比 20%の配合 RH-20 の結果はシリーズ 1 の配合 1-2 と同様である。

WH を使用し水粉体比 20%の，配合 WH-20 は SP 添加率を 5.0%とし練混ぜを 10 分間行ったが，練混ぜが不可能であった。これは，WH の比表面積が他の黄土と比べ大きく，多くの自由水および SP を拘束したためと考えられる。

図-3 より，各配合の SP 添加率と練り時間の関係を見ると，RH と YH を使用した配合がほぼ同様の SP 添加率と練混ぜ時間になり，WH と BH を使用した配合で SP 添加率，練混ぜ時間がともに増加する結果となった。また，YH を使用した配合と，WH を使用し水粉体比 25%とした配合 WH-25 は，モルタルフロー値が 200mm以上の良好な流動性を示したが，RH および BH を使用した配合では水粉体比に係わらず，流動性を得ることはできず，シリーズ 1 と同様に強いモルタルの粘着性が見られた。BH を使用した配合 BH-20 における粘着性発現の様子を**写真-3** に示す。

このようなフレッシュ性状の違いは，**写真-2** に示した黄土の SEM 画像から比較すると，RH および BH は非常に細かく丸みを帯びた粒子同士が密集した構造をとっており，見かけは多孔質な粒子であると考えることができる。一方，YH および WH は比較的表面が滑らかで角ばった形状の粒子からなっていることが分かる。このような違いがモルタルの流動性に大きく影響していると考えられる。

（2）圧縮強度

シリーズ 2 における水粉体比 20%の圧縮強度試験結果を**図-4** に，水粉体比 25%の結果を**図-5** にそれぞれ示す。また，RH を使用し水粉体比 20%の配合 RH-20 の結果はシリーズ 1 の配合 1-2 と同じである。さらに，WH を使用し水粉体比 20%の配合 WH-20 の結果は，練混ぜが不可能であったため実施していない。また，BH を使用した配合において，水粉体比 20%の配合 BH-20 が 25%の配合 BH-25 に比べ圧縮強度が低くなっているのは，モルタルが高粘度であったため供試体を作成する際に空気を十分に抜くことができなかったためと思われる。

RH および YH を使用した配合において，他の黄土と比較して高い圧縮強度が得られた。また，その傾向は 20℃水中養生の際にとても大きいことが分かる。一方，水粉体比 25%における BH と WH を使用した配合の差はわずかで WH と BH の強度発現性は同等であった。

YH の強度発現性は RH とほぼ同等であることが分かる。しかし，水粉体比 20%においては 20℃水中養生での強度発現性が劣っており，活性度などに違いが有ると思われる。しかしながら，RH を使用した配合ではフレッシュ状態において強い粘着性が確認されているので，高い強度発現性を有し，かつ流動性を示す YH の方が使用しやすいと考える。

しかしながら，黄土の特性とモルタルのフレッシュ性状，硬化性状との関係については，今後さらなる検討が必要である。

写真-3　BH による粘着性発現の様子（配合 BH-20）

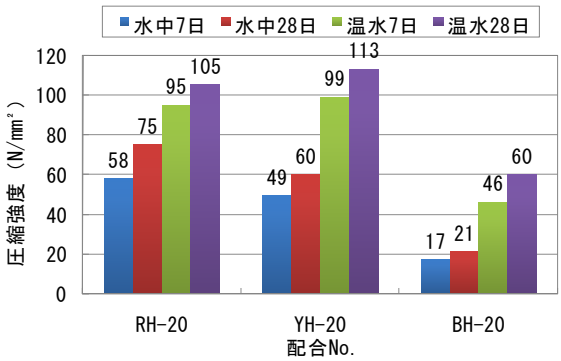

図-4　圧縮強度試験結果（W/P 20%）

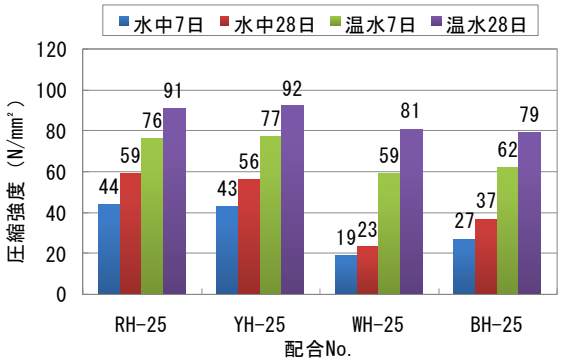

図-5　圧縮強度試験結果（W/P 25%）

4. まとめ

本研究では，天然ポゾラン物質である韓国産の 4 種類の黄土（赤色黄土，黄色黄土，白色黄土，黒色黄土それぞれ RH，YH，WH，BH とする）および，高炉スラグ微粉末を主材料としたクリンカーフリーモルタルにおいて，黄土の混合割合，種類の違いがフレッシュ性状，圧縮強度に及ぼす影響について検討した。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 RH 混合割合を 30%以上とすると，モルタルの流動性は得られず，モルタルの粘着性が強く現れた。また，所定のフレッシュ性状を得るための SP 添加率は, 混合割合の増加に伴って増加するが，練混ぜ時間の変化はほとんど認められない。

（2） RH 混合割合が増加するほど，圧縮強度は低下していく傾向にあり，混合割合が 30%以上ではより顕著になる。また, 混合割合が 30%以下では, 20℃水中養生材齢 28 日において目標の圧縮強度 60N/mm^2 以上の強度発現性を有している。

（3） クリンカーフリーモルタルにおいて 4 種類の黄土を比較した結果，BH を使用した場合，RH と同じくモルタルは流動性を示さず，強い粘着性が発現する。しかしながら，YH および WH を使用し水粉体比 25%の配合 WH-25 は流動性を示すことが分かった。

（4） YH および RH を使用した配合の圧縮強度は他の 2 種類よりも増加する。また，その傾向は水中養生時に顕著となる。

（5） 本研究において，クリンカーフリーモルタルに黄土を使用する場合には，高い強度発現性を持ち，フレッシュ性状についても良好である YH が適している。

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) 齋藤賢，藤原浩巳，丸岡正和，小倉恵里香：クリンカーフリーコンクリートの基礎性状に関する研究，コンクリート工学年次論文集, vol32, No1, pp497-502, 2010

3) 黄恵柱，金武漢，金文漢，崔熙容，姜錫杓，崔成宇：粘土質の黄土を用いたセメントコンクリート混和材の適用に関する研究（第 1 報：黄土のポゾラン反応性検討），日本建築学会大会学術講演梗概集，pp225-226，2001

4) 河上房義：土質力学第 7 版，森北出版株式会社，pp.9-11，2001

5) 児島孝之：コンクリート混和材料ハンドブック，株式会社エヌ・ティー・エス，p.324，2004

6) 崔熙容，金文漢，金武漢，黄恵柱，崔世珍，崔成宇：粘土質の黄土を用いたセメントコンクリート混和材の適用に関する研究（第 2 報：混和材種類によるモルタルおよびコンクリートの基礎物性について），日本建築学会大会学術講演梗概集，pp227-228，2001