

論文 各種クリンカーを細骨材として用いたコンクリートの自己治癒性能評価に関する研究

伊藤 駿之介*1・藤原 浩巳*2・丸岡 正知*3・林 建佑*4

要旨: 普通ポルトランドセメント用クリンカーおよび多量の廃棄物を原料に使用したビーライト・ゲーレンイト系クリンカーを細骨材として用いたコンクリートの自己治癒性能を評価した。その結果、縦振動の一次共鳴振動数を計測し相対動弾性係数を用いることで自己治癒性能の評価が可能であり、クリンカーを用いることで自己治癒性能を付与できることがわかった。またビーライト・ゲーレンイト系クリンカーを用いた自己治癒後の供試体において、SEM 観察および MIP による空隙系分布を測定した結果、ひび割れと思われる空隙を水和生成物が充填していることがわかった。

キーワード: クリンカー, ビーライト・ゲーレンイト系クリンカー, 細骨材, 自己治癒

1. はじめに

セメントの国内需要は 1990 年度に 86,286 千 t となりピークを記録したが、長期にわたり減少する傾向にある。2017 年度は 41,876 千 t と前年比 100.2% となり 4 年ぶりに前年を上回ったが、ピーク時の半分以下の水準となっている。生産においても同様に 1996 年度の 99,267 千 t をピークに 2017 年度では 60,360 千 t となりピーク時の 6 割ほどにまで縮小している¹⁾。

わが国では 1 年間に約 575,000 千 t もの廃棄物が発生しそのうち約 261,000 千 t が資源として循環利用されている²⁾。セメント業界では全体の約 11% に相当する約 29,000 千 t の廃棄物を受け入れている。セメント 1t 製造に対する廃棄物・副産物の使用量は 1990 年頃には約 25% ほどであったが 2017 年度には約 47% にまで上昇している³⁾。これは一重にセメント製造会社の努力によるものであるが、2010 年度あたりから頭打ちになっている。

このような背景の元、本研究ではセメント製造過程における中間製品であるクリンカーの製造において普通ポルトランドセメント用クリンカー(NCL)より多くの廃棄物・副産物を使用したビーライト・ゲーレンイト系クリンカー(GCL)⁴⁾に着目しセメント用途以外への適用の可能性を検討することで、セメントの需要が減少している中でセメント・コンクリート業界における廃棄物・副産物の新たな利用法の提案を目標としている。

クリンカーはセメントと同様水硬性を有している。この特性を活かし、コンクリートの劣化の原因となるひび割れを最小限に抑え、自己治癒性を有するコンクリート用骨材としての可能性について検討する。

本研究では普通ポルトランドセメント用クリンカー

(NCL)および、ビーライト・ゲーレンイト系クリンカー(GCL)を細骨材として用いた場合のコンクリートの自己治癒性能の評価を行なった。

2. 各種クリンカーを細骨材として用いたコンクリートの自己治癒性能評価

2.1 使用材料および配合、練り混ぜ方法

本研究における使用材料は、結合材として普通ポルトランドセメント(記号: C, 密度: 3.15g/cm³)、細骨材として砕砂(記号: S, 表乾密度: 2.62g/cm³, F.M.: 2.91, 吸水率: 1.48%)およびクリンカー細骨材として普通ポルトランドセメント用クリンカー(記号: NCL, 絶乾密度: 2.66g/cm³, F.M.: 2.91, 吸水率: 1.5%)、ビーライト・ゲーレンイト系クリンカー(記号: GCL, 絶乾密度: 3.16g/cm³, F.M.: 2.91, 吸水率: 1.1%)、粗骨材として硬質砂岩系砕石 2005(記号: G, 密度: 2.64g/cm³)練混ぜ水として水道水(記号: W)、混和剤としてポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(記号: SP)および消泡剤(記号: DF)を用いた。

NCL および GCL の化学組成および構成鉱物を表-1 に示す。化学組成は XRF 検量線法により、構成鉱物の含有率は XRD リートベルト法により求めた。表のように、NCL とは異なり、GCL の主な構成鉱物はビーライト(C₂S)およびゲーレンイト(C₂AS)である。なお、ここでゲーレンイトとしている鉱物は、実際はゲーレンイトとオケルマナイトの連続固溶体であるメリライトと称したほうが正しいものの、リートベルト解析においてゲーレンイトとして定量したためゲーレンイトとした。

クリンカー細骨材は、併用する砕砂の粒度と同じにな

*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教授 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准教授 工博 (正会員)

*4 太平洋セメント株式会社中央研究所 第 1 研究部セメント化学チーム 修士(理工) (正会員)

表-1 NCL および GCL の化学組成および構成鉱物

種別	化学組成 (%)											鉱物組成 (Rv,%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq	TiO ₂	P ₂ O ₅	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ AS	C ₃ A	C ₄ AF
NCL	21.9	5.33	3.26	66.0	1.43	0.36	0.28	0.46	0.58	0.28	0.28	63.1	16.3	-	5.8	13.6
GCL	28.2	7.51	3.42	56.0	1.34	0.93	0.45	0.58	0.83	0.41	0.89	-	74.2	18.0	2.5	4.0

表-2 NCL および GCL 混和コンクリートの配合条件およびフレッシュ性状

配合名	W/C (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m ³)						空気量 (%)	スランプ (cm)	SP (%)	DF (%)
			W	C	S	NCL	GCL	G				
NCL0%	55	0	165	300	859	0	0	972	0.7	8.5	1.5	3.0
NCL50%		50			429	434	0		0.7	7.0	2.0	3.0
NCL100%		100			0	869	0		0.9	5.0	3.0	4.0
GCL0%		0			859	0	0		0.7	8.5	1.5	3.0
GCL50%		50			429	0	516		0.6	11.0	2.0	3.0
GCL100%		100			0	0	1032		0.8	2.0	3.0	3.5

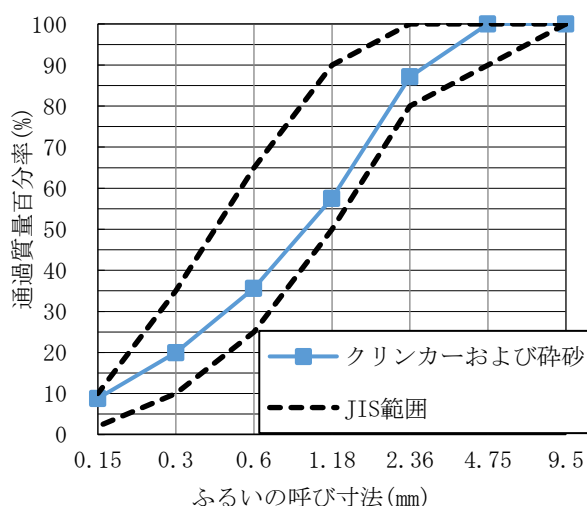


図-1 細骨材粒度分布

るようふるい分け、質量割合で混合し、粒度調整を行った。細骨材の粒度分布を図-1に示す。

フレッシュ性状の目標値は、後述する自己治癒性能試験では、凍結融解作用を与えることから、空気量による凍結融解抵抗性の影響を排除することを目的として、空気量1%以下とした。配合条件を表-2に示す。なお、設計空気量4.5%として配合計算を行った。

練混ぜには公称容量55Lのパン形一軸強制練りミキサーを使用した。練混ぜ手順はセメント、細骨材および粗骨材を投入し空練りを30秒間行い、その後あらかじめSPを混合した練混ぜ水を投入し1分練り混ぜた後DFを投入し30秒間練り混ぜ排出した。なおGCLの結果に関しては川戸ら⁵⁾の試験結果を用いた。

2.2 試験項目

(1) フレッシュ性状試験

スランプ試験はJIS A 1101に準拠した。また、空気量試験はJIS A 1128に準拠した。

(2) 圧縮強度試験

JIS A 1108に準拠した。養生は20℃水中養生とし、材齢7、28日にて圧縮強度試験を行った。

(3) 自己治癒性能試験

既往の研究⁶⁾では、円柱供試体に模擬ひび割れを作製し通水試験を行なうことで自己治癒性能の評価を行っていた。しかし、この方法では同配合においても供試体ごとのばらつきが大きく自己治癒性能の評価にまでは至らなかった。

そこで、本研究ではJIS A 1132の圧縮強度試験用供試体に準拠し直径100mm、高さ200mmの円柱供試体を各3本作製し、材齢28日まで20℃水中養生を行い、その後JIS A 1148に準拠した凍結融解作用を与え内部組織にダメージを与え、再び20℃水中で修復養生を行い1週ごとにその縦振動の一次共鳴振動数を測定し相対動弾性係数を求めた。凍結融解作用を与えてダメージを受けたことを確認した日を0日目とし、修復養生を行い、8週間までの縦振動の一次共鳴振動数を測定した後、速やかに圧縮強度を測定した。

また、事前実験において凍結融解作用を与えた場合のダメージレベルに配合毎にばらつきが出ることが確認されたため同サイクル数(30サイクル)によるダメージ(レベルI)と、縦振動の一次共鳴振動数が測定不可となるレベルまでの凍結融解作用を繰返し与えたダメージ(レベルII)の2パターンにおいて試験を行うこととした。

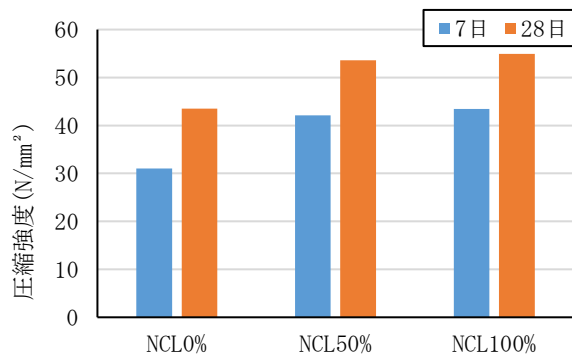


図-2 圧縮強度の試験結果 (NCL)

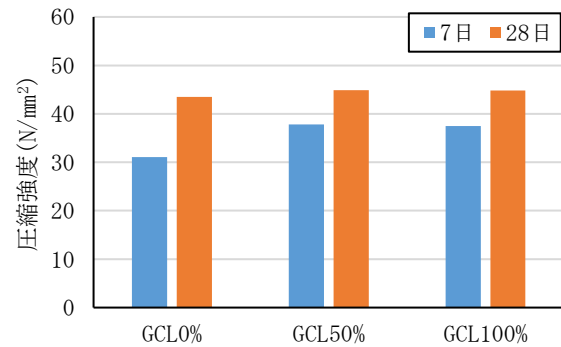


図-3 圧縮強度試験の結果 (GCL)

2.3 試験結果および考察

(1) フレッシュ性状試験

フレッシュ性状の結果を表-2に示す。NCLおよびGCLともにSPとDFを添加することで空気量の目標値を得ることができた。事前実験により、空気量の目標値を1%以下という極めて小さい値に設定したため、スランプの調整が困難となり今回は測定するだけとした。また、置換率が増大するほどSP使用量が増えているが、これはクリンカー骨材を用いる場合0.15mm以下を結合材とみなすことがあり⁷⁾、クリンカーに含まれる微粒分によって見かけの水結合材比が低下したためと推察される。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度試験の結果を図-2および図-3に示す。図より、砕砂をNCLおよびGCLで置換することにより圧縮強度が増加した。これはクリンカーに含まれる微粒分によって見かけの水結合材比が低下し、硬化体組織が緻密化されたことや、クリンカー表面にて水和反応を生じ、セメントペーストとの界面の付着が砕砂より良くなるため置換量の増大に伴い砕砂界面に生じる欠陥部が少なくなったことが圧縮強度の増加につながったものと考えられる。また、NCLと比べてGCLの圧縮強度が低くなっているのはGCLにはエーライト(C₃S)が含まれておらず、ビーライト(C₂S)が主成分なので早期強度に劣るためだと推察される。

(3) 自己治癒性能試験

自己治癒性能試験(レベルI)の結果を図-4および図-5、自己治癒性能試験(レベルII)の結果を図-6および図-7、修復養生8週後の圧縮強度試験の結果を図-8および図-9に示す。図は損傷を与える前の時点の動弾性係数を100%とし凍結融解作用を与え終了日から1週ごとに測定した結果を修復養生8週目までを示した。凍結融解作用を与えたサイクル数を表-3に示す。NCLレベルIIではNCL0%では60サイクル、NCL50%およびNCL100%では90サイクルで損傷確認時の縦振動の一次共鳴振動数が測定不可(0)となった。GCLレベルIIでは全

ての配合において60サイクルで損傷確認時の縦振動の一次共鳴振動数が測定不可(0)となった。

図-4、図-5、図-6および図-7より、NCLおよびGCLともに修復養生を行なうと初期に相対動弾性係数は大きく変化し、その後緩やかに収束する結果となった。ここで認められた相対動弾性係数の回復は、凍結融解作用によりダメージを受けた硬化体組織内に修復養生期間中に水が浸入し未水和の部分が反応した結果と考えられる。

次に、レベルIとIIにおいてNCLおよびGCL0%配合はともに損傷確認時の縦振動の一次共鳴振動数が測定不可(0)となったが、8週後の相対動弾性係数がレベルIでは凍結融解試験前の60%近くまで回復しているのに対し、レベルIIでは10%ほどに留まる結果となった。これは、破壊確認時の相対動弾性係数が、数値上ではどちらも0%であるが実際にはレベルIIのほうがより大きなダメージを受けていたものと推察される。

修復養生後の圧縮強度試験ではレベルIにおいて、NCL50%では基準の材齢28日圧縮強度と同程度まで回復した。またNCL100%では基準値よりも修復養生後の圧縮強度が高くなった。これは、凍結融解作用によって与えられるダメージより、8週間の間の長期養生の効果が上回ったためと考えられる。また、GCL100%ではレベルI・IIともに修復養生8週目に90%ほど相対動弾性係数が回復しているが、修復養生後の圧縮強度試験結果で

表-3 配合別サイクル数

置換率 (%)	サイクル数			
	レベルI		レベルII	
	NCL	GCL	NCL	GCL
0	30	30	60	60
50	30	30	90	60
100	30	30	90	60

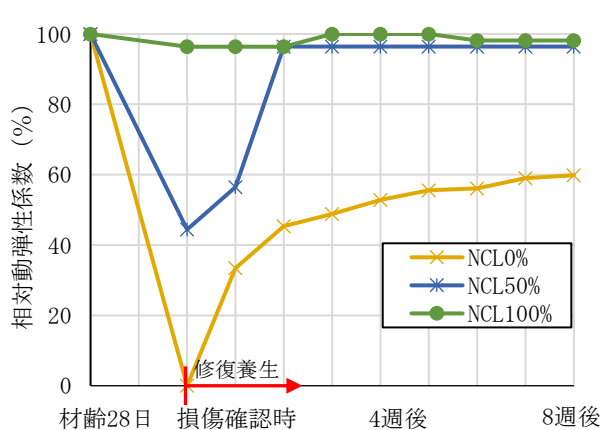


図-4 自己治癒性能試験(レベル I)の結果(NCL)

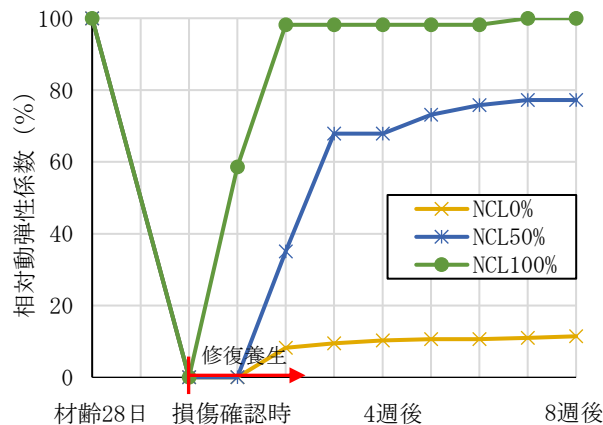


図-5 自己治癒性能試験(レベル II)の結果(NCL)

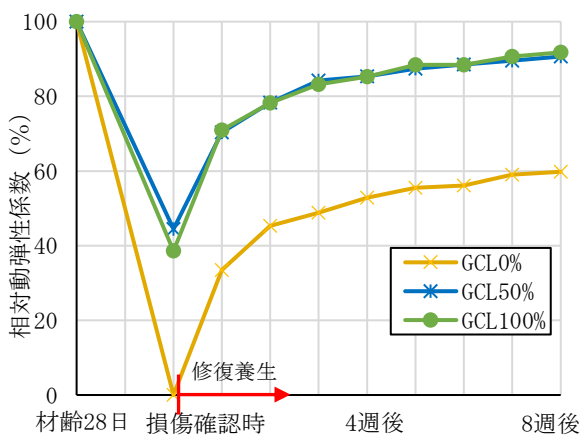


図-6 自己治癒性能試験(レベル I)の結果(GCL)

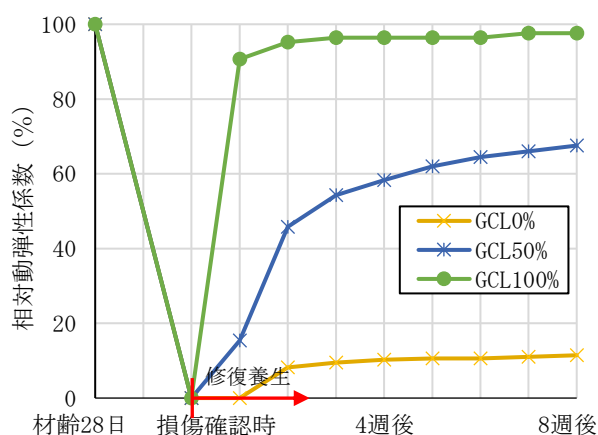


図-7 自己治癒性能試験(レベル II)の結果(GCL)

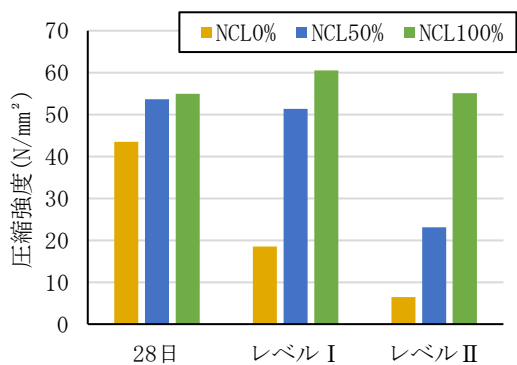


図-8 修復養生 8 週後の圧縮強度試験の結果(NCL)

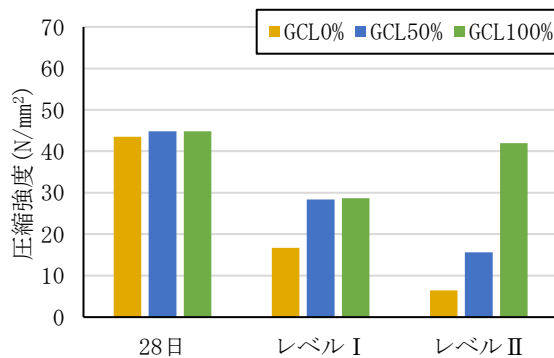


図-9 修復養生 8 週後の圧縮強度試験の結果(GCL)

は、差が確認され、特にレベル I では十分な強度回復が認められなかった。これは相対動弾性係数では回復しているが、強度発現まで至っていないことを示しており今後の検討が必要である。

3. クリッカー細骨材を用いた自己治癒メカニズムの解析

3.1 解析概要

2 章ではクリッカーを細骨材として使用し、空気量

を 1.0%以下に調整した硬化コンクリートに対して、凍結融解作用を与えることでひび割れを導入した後、修復養生を行い、動弾性係数や強度の回復程度を測定することで、自己治癒性能を評価した。その結果、クリッカーを使用したコンクリートでは、高い自己治癒性能が確認された。このメカニズムとしては、クリッカーの水和によりひび割れが充填されているものと推察されるものの、確認は出来ていない。そこで本研究では、ビーライト・ゲーレナイト系クリッカー (GCL) を

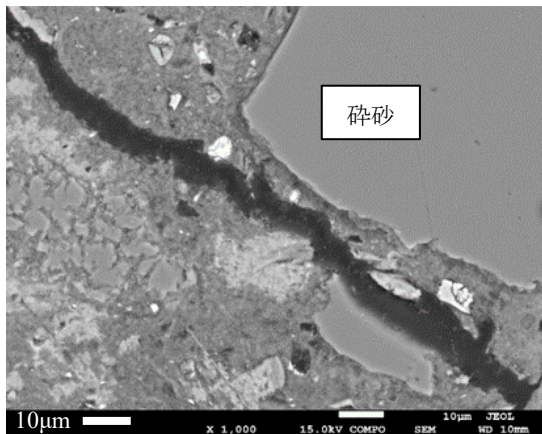


写真-1 GCL0%のひび割れ (1000倍)

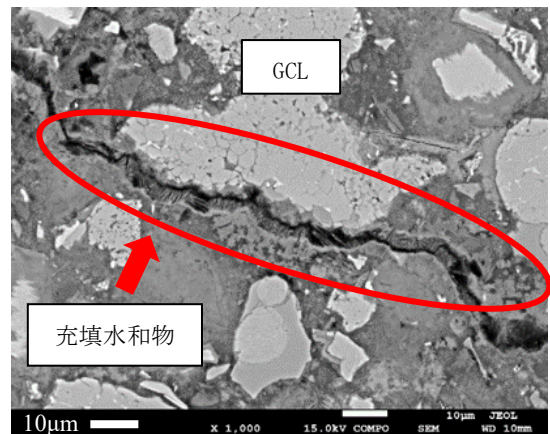


写真-2 GCL100%のひび割れ (1000倍)

用いた修復養生後の供試体を用いてひび割れの確認を行い、自己治癒メカニズムの裏づけとなるデータ取得を行った。

3.2 試験項目

(1) SEMによる観察

SEM-EDS を用いたひび割れを中心とした硬化体の観察を行った。レベルIIにおける修復養生8週後に圧縮強度試験を行った供試体をエポキシ樹脂で包埋し、樹脂硬化後に供試体の中心部分より30mm程度の厚さに切り出し、切断後40°Cで24時間乾燥させ、その後再度エポキシ樹脂を含浸させる。樹脂硬化後、20×20×30mm程度に切り出し、40°Cで乾燥させ、その後1インチリングに入れエポキシ樹脂で包埋し、樹脂硬化後表面を研磨する。研磨完了後、エタノールで洗浄し真空乾燥を24時間行い、試料にカーボン蒸着し観察・分析を行った。なお分析用の試料はGCL0%およびGCL100%のコンクリート供試体とした。

(2) MIPによる空隙系分布

水銀圧入式ポロシメータ(MIP)を用いた硬化体の空隙径分布を測定した。レベルIIにおける修復養生8週後に圧縮強度試験を行った供試体を粗砕し、粗骨材がなるべく入らないように注意し、5mm程度の試料粒子を採取する。試料粒子を真空乾燥3日後、D-乾燥を7日実施したのち、分析した。なお分析用の試料はGCL0%およびGCL100%のコンクリート供試体とした。

3.3 試験結果および考察

(1) SEMによる観察

修復養生8週後に圧縮強度試験を行ったGCL0%およびGCL100%のモルタル部分の反射電子像を写真-1および写真-2に示す。写真のように部分的にはあるものの幅5~10µm程度のひび割れは、水和物で充填していることが確認された。またEDS分析により充填物の組成を定性分析したところ、図-10に示すようにCa, Si, Al, SおよびO(Hは検出不可)で構成されて

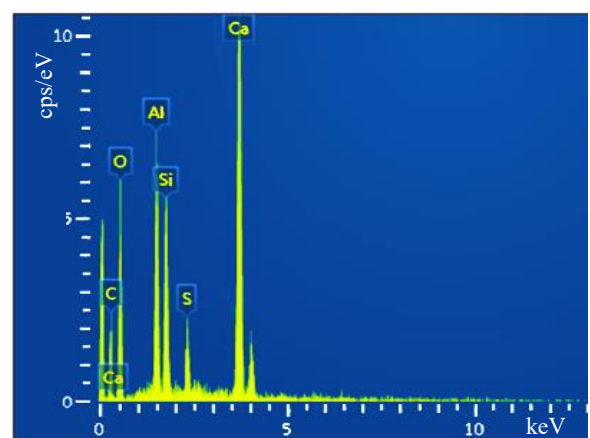


図-10 ひび割れを充填した水和物のEDSスペクトル

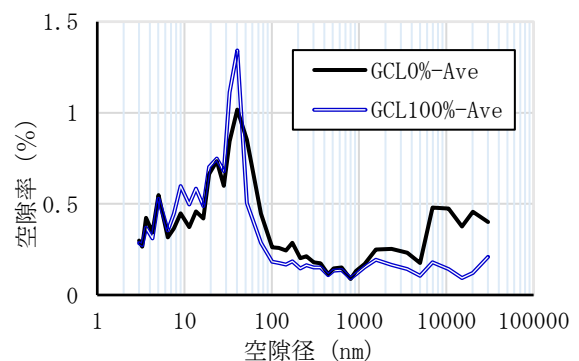


図-11 空隙径分布

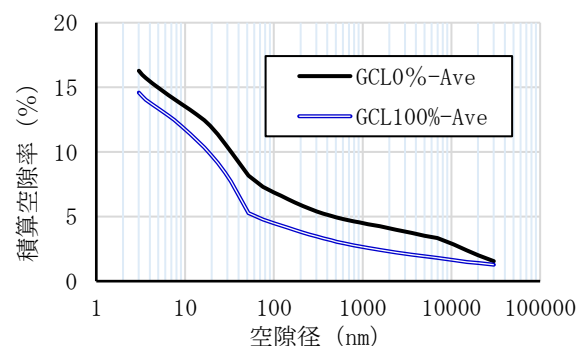


図-12 積算空隙径分布図

おり、セメントペースト部分と同じような組成を有するものと考えられる。一方で、GCL0%のモルタル部分のひび割れでは、水和物の充填は認められなかった。

(2) MIPによる空隙系分布

図-11にMIPにより求めた、レベルⅡにおける修復養生8週後に圧縮強度試験を行ったGCL0%およびGCL100%試料片の空隙径分布を示す。図-12に積算空隙径分布図を示す。図-11よりGCLを使用した場合には、骨材とペースト部分の遷移帯が緻密化するため、遷移帯に対応する50nm～1000nmの細孔はGCL100%で少ないことが再確認された。一方、図中の1000nm以上の大きな空隙径に着目するとGCL0%で粗大な空隙が多いことが分かる。SEM観察結果をあわせて考えると、この箇所の空隙がひび割れに対応する空隙と考えられ、GCL100%ではひび割れが減少していることが明らかとなった。また図-12からもGCL100%において空隙が少ないことがわかる。しかし、分析するのに用いた試料は修復養生8週後に圧縮強度試験を行ったものなので、圧縮強度試験によるひび割れが含まれている可能性がある。そのため分析する対象は今後の検討が必要である。

4. まとめ

自己治癒性能については縦振動の1次共鳴振動数を計測し、相対動弾性係数を用いることで評価が可能であった。またクリンカーを細骨材として用いることで自己治癒性能が向上することが確認できた。これは修復養生により凍結融解作用によりダメージを受けた硬化体組織内に水が浸入し未水和の部分が反応した結果だと考えられる。

またGCL混和コンクリートにおいてダメージレベルⅡにおける修復養生8週後に圧縮強度試験を行った供試体から、粗骨材が極力含まれないよう注意し採取したモルタル部分をSEM-EDSおよび水銀圧入式ポロシメータ(MIP)を用いて測定した結果、ひび割れは水和物で充填されていることが確認できた。さらにGCLを使用した場合には、骨材とペースト部分の遷移帯が緻

密化するため、遷移帯に対応する細孔はGCL100%で少ないことが再確認された。

謝辞

本研究は、平成26年度科学研究費補助金基盤研究(C)(課題番号：26420435)の一部として実施したものである。

実験および論文執筆を行うに当たり、川戸陸也氏(当時：宇都宮大学院)、大和田瑞樹氏に尽力いただきました。末筆ながら厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 一般社団法人セメント協会 HP :
<http://www.jcassoc.or.jp/cement/ljpn/jc5.html>
- 2) 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書:第2部 各分野の施策等に関する報告, p.173
- 3) D. Kurokawa, K. Honma, H. Hirao, and K.Fukuda, Quality design of belite-melilite clinker, Cement and Concrete Research, Vol.54, pp.126-132, 2013
- 4) 一般社団法人セメント協会 HP :
<http://www.jcassoc.or.jp/cement/ljpn/jd3.html>
- 5) 川戸陸也,藤原浩巳,丸岡正知,林建佑: ビーライトゲーレンナイト系クリンカーを用いたモルタルの各種性状とコンクリートの自己治癒性能に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.40, No.1, pp.87-92, 2018
- 6) 川戸陸也,藤原浩巳,丸岡正知,林建佑: ビーライトゲーレンナイト系クリンカーを骨材として用いたモルタルおよびコンクリートの基本性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.39, No.1, pp.55-60, 2017
- 7) 宮本慎太郎ほか: 細骨材として使用したセメントクリンカーがモルタルの物性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, No.1, pp.169-175, 2015