

博士學位論文

論文題目

化合物組成をコントロールして製造した

焼成物系人工細骨材を使用した

モルタル・コンクリートの品質と環境性能の評価

Doctoral Thesis Title

Evaluation of quality and environmental performance of

mortar / concrete using calcined artificial fine aggregate

manufactured by controlling the compound composition

提出者

東北大学大学院工学研究科

土木工学専攻

氏名 林 建佑

Name Kensuke Hayashi

要 旨

我が国のセメント産業は、一般廃棄物や他産業から排出される産業廃棄物、震災ガレキなど処理が困難な廃棄物を受け入れセメントの中間製品であるセメントクリンカーの原燃料として活用するなど、静脈産業としての役割を担っており、最終処分場の延命など環境側面から SDGs の達成に向けた取り組みに貢献している。しかし、最終製品としてのセメントの品質上の観点から、セメントクリンカー1 tあたりの原料として使用できる廃棄物量は限界が近づいている。加えて、我が国のセメント業界における将来的な動向に目を向けると、少子高齢化に伴う公共事業の減少などの社会的な背景から、セメントの需要は今後減少傾向となることが予想されている。これらのことから、今後もセメント産業における廃棄物の受け入れ量を維持していくためには、①セメントの品質を低下させることなくセメントクリンカー中の廃棄物活用量を増加させるための技術開発、②セメントクリンカーをセメント以外で活用するための用途開発、③セメントクリンカー以外の材料の原料として多量の廃棄物を活用する技術開発、が必要である。現在のところ、我が国のセメント各社では、このうち①セメントの品質を低下させることなくセメントクリンカー中の廃棄物活用量を増加させるための技術開発を中心に種々の研究を行っている。一方、本研究では、②セメントクリンカーをセメント以外で活用する用途開発、③セメントクリンカー以外の材料の原料として多量の廃棄物を活用する技術開発に着目している。セメントクリンカーのセメント以外の用途としては、クリンカーが硬質な塊状物であるという特徴や、廃棄活用量を確保するという上述の目的を勘案すると多量の需要が見込まれるコンクリート用骨材への適応が最適であると考えられる。一方で、コンクリート用骨材の現状に目を向けると、採石法や森林法をはじめとする基準・規制に定められているような環境保護の観点から、河川砂利や海砂などの天然骨材および天然の岩石を破碎して製造される碎石・砕砂などの良質なコンクリート用骨材は、入手が困難になりつつあるとされており、セメントクリンカーをコンクリート用骨材として適用することができるのならば、廃棄物活用量の増加と天然資源の保護という両者の観点から環境への貢献が可能である。

セメントクリンカーを骨材に適用した場合、その水硬性によりモルタルやコンクリートに、強度や物質移動抵抗性の向上、自己修復性能の付与といった様々な性能を付与できる可能性があることが示されているものの、その研究事例は少なく、得られている結果も一貫してはいない。これは、セメントクリンカーが中間製品であるため、研究を実施できる機関が限定されることによるものと考えられる。更に、これらの研究例は、主にモルタルやコンクリートの性能向上を目的に、高 H.M. (≒高 CaO 含有量) のセメントクリンカーを使用している。一方、本研究では、上述のとおり、廃棄物活用を主眼に置いているため、普通ポルトランドセメントクリンカーやそれより低 H.M. のものを対象としている。このような組成の

クリンカーを対象にモルタルやコンクリートの物性を評価した例はほとんど見当たらないのが現状である。本研究では更に、原料に活用できる廃棄物量を増加し、なおかつセメントクリンカー焼成用のロータリーキルンで製造ができる新しい人工細骨材を提案している。

本研究では、普通ポルトランドセメントクリンカーを含む既存のクリンカーや新しい人工骨材を破碎や分級などにより細骨材として調整したものを総じて“焼成物系人工細骨材”と称しており、これらをコンクリート用細骨材として使用した場合の性能および特徴をモルタルやコンクリートの実験により評価することでその適用可否について検証した。

本論文は全9章で構成される。各章の概要は次のとおりである。

第1章「序論」:

本研究の背景として、セメント産業における現状の廃棄物や副産物の活用量と将来的な生産量予測を述べるとともに、セメント産業での廃棄物の活用に関する研究例、および、本研究の前提にあたるセメントの製造技術に関して概説した。また、本研究において使用した人工細骨材の種類とその定義を示したうえで、本論文の概要と構成を示した。

第2章「本研究に関係する既往の研究」:

廃棄物を原料に使用した焼成を伴う人工骨材の製造に関する研究を紹介するとともに、それらを使用したモルタルやコンクリートの物性について取りまとめた。また、本研究で人工細骨材の一つとして取り扱ったセメントクリンカーを用いたモルタルやコンクリートに関する先行技術として、既往の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研究例をまとめた。

第3章「廃棄物を多量活用した焼成物系人工細骨材の設計」:

電気炉実験によりロータリーキルンで焼成可能な人工細骨材の原料組成を設定し、テストキルンによる製造確認および人工細骨材の試製を行い、得られた人工細骨材の特性評価を行った。

- (1) 電気炉実験では、ロータリーキルンで焼成可能と考えられる塊状化温度幅を有する人工細骨材の原料組成を決定した。その結果、 $H.M. = 1.10$, $S.M. = 2.40$ 以下に原料組成を設定することで、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上という広い塊状化温度幅を得られることを示した。また、この時に得られる人工細骨材を構成する化合物はビーライトおよびゲーレンナイトが主成分であることを明らかにした。
- (2) この結果に基づき調合した粉体原料を用いて、実機キルンを模擬したテストロータリーキルンによる焼成実験を行ったところ、コンクリートに有害とされる $f.CaO$ を極めて低減でき、なおかつ砂状に造粒した人工細骨材を得られることを確認した。
- (3) テストキルン実験により得られた人工細骨材の品質評価を行ったところ、密度・吸

水率はともに砕砂の JIS 規格を満足すること、アルカリシリカ反応性を有さないこと、水硬性を有さないことなどを明らかにした。

- (4) モデル成分を用いた計算によると、新しい人工細骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーと比較し、原料の廃棄物活用量を 2.30 倍まで増加でき石灰石を 0.76 倍まで低下できることから、環境影響の観点から有利な骨材であることを示した。

第 4 章「各種焼成物系人工細骨材の使用がモルタルのフレッシュ性状ならびに硬化性状に与える影響」:

各種人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートの基本的な性状として、フレッシュ性状、強度性状および寸法安定性を汎用的な骨材を使用した場合と比較し評価した。

- (1) フレッシュ性状に関しては、本研究で用いた人工細骨材はその製造過程で粒度調整のためクラッシャーによる破碎のみを行ったため、粒形の悪化とそれに伴うモルタルの流動性の悪化が認められた。
- (2) 流動性が悪化した人工細骨材に関しては、細骨材の粒度を調整する工程の後に磨砕工程を追加することで改善できることを示した。すなわち、セメント製造用のボールミルを活用して細骨材を製造することで粒形を改善することができ、粒形改善された人工細骨材を使用したモルタルの流動性は天然砂と同等レベルまで向上できることを明らかにした。
- (3) 強度性状に関して、セメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは初期及び長期的な曲げ強度や圧縮強度の増進が確認された。また、第 3 章で設計した新しい人工細骨材は汎用的な細骨材と同等の強度性状が確認されたことから、汎用的に使用できる可能性を示した。
- (4) 寸法安定性に関して、普通ポルトランドセメントクリンカーやビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した細骨材を用いたモルタルでは、乾燥収縮ひずみを低減できることを明らかにした。また、そのメカニズムはセメントマトリクスの空隙小径化による水分逸散の低減である可能性について言及した。

第 5 章「各種焼成物系人工細骨材を使用したモルタルの物質移動抵抗性およびコンクリートの自己修復性能」:

各種人工細骨材を使用したモルタルの中性化抵抗性ならびに塩化物イオンの浸透抵抗性を評価するとともに、物質移動抵抗性を著しく低下させるひび割れに対する自己修復性能に関して実験的に検討した。

- (1) 中性化抵抗性に関して、普通ポルトランドセメントクリンカー、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーより製造した人工細骨材を使用したモルタルでは、中性化抵抗性が向上することを明らかにするとともに、そのメカニズムとして人工細骨材中の水硬性化合物が細骨材とセメントマトリクス付着を強化するとともに、遷移帯

の緻密化が生じたものと考えられた。また、人工細骨材からのアルカリ性成分の溶出も寄与している可能性があることに言及した。

- (2) 塩化物イオン浸透抵抗性に関しては、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは、塩化物イオン浸透抵抗性が大幅に向上することが認められ、特にエコセメントクリンカーを使用した場合の効果が大きいことを示した。塩化物イオン浸透抵抗性には、上述の緻密化効果に加えて、人工細骨材を形成する化合物から生成する水和物の違いも大きく影響していることを明らかにした。
- (3) 新しい人工細骨材を用いたモルタルでは、塩化物イオンの浸透深さが標準砂を用いたモルタルと同程度であった。第4章で得られた結果を勘案すると、新しい人工細骨材は、他の人工細骨材のような高機能性の付与は望めないものの性状を悪化させることもなく、汎用的に使用できる人工細骨材であることを明らかにした。
- (4) 自己修復性能に関しては、凍結融解作用により微細ひび割れを導入したコンクリートに対して、修復養生を行うことによる動弾性係数や強度の回復度合いにより評価を行った。普通ポルトランドセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレナイト系クリンカーの細骨材を用いたコンクリートでは、修復養生後に弾性係数や圧縮強度が微細ひび割れ導入前と同等レベルまで回復しており、ひび割れにはセメント系の水和物が充填していることが確認され、これらのクリンカーを人工細骨材として使用することで、高い自己修復性能が付与できることを明らかにした。

第6章「焼成物系人工細骨材とフライアッシュの併用により相互補完効果を期待したモルタルの諸特性」:

普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を対象として、フライアッシュと組み合わせた場合のモルタルの性能について検討した。

- (1) 普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材の使用によりモルタルの最高温度は上昇した。しかし、フライアッシュを併用することにより、人工細骨材を使用しない場合と同程度まで抑制することができる。一方、フライアッシュの使用量を増加させたモルタルでは凝結が遅延するものの、人工細骨材が共存することで、上述したセメントの反応促進効果により、両者の配合を最適化することで、基準モルタルと同程度の凝結時間を得ることができた。
- (2) 普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を細骨材の一部もしくは全量置換して、更にフライアッシュを結合材の一部として使用することにより、この両者の置換率を適切に設定することで、初期強度を確保しつつ温度を低減できる材料設計ができる可能性を見出した。
- (3) 普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材をアルカリシリカ

反応性骨材と併用した場合に、アルカリシリカ反応の抑制対策としてフライアッシュを混和することによるアルカリシリカ反応に起因する膨張の抑制効果が人工細骨材を使用しない場合と比較して小さくなる。この原因は、人工細骨材から継続的に溶出されるアルカリがフライアッシュ由来の C-S-H のアルカリ吸着能に対して過剰になるためと考えられた。

第7章「焼成物系人工細骨材を使用したプレキャストコンクリート製品の諸性能の評価」:

ビーライト-ゲーレンイト系クリンカーから製造した人工細骨材を用いたコンクリートを対象として、常圧蒸気養生を施した場合の強度や寸法安定性、劣化に対する耐久性を評価するとともに、実工場において試製したプレキャストコンクリート製品を用いて力学的性能を評価した。

- (1) 養生温度を 60 °C および 80 °C として蒸気養生を行った実験の結果、ビーライト-ゲーレンイト系クリンカーの主成分であるビーライトの水和活性が高温ほど高くなるため、高温養生を施した場合の人工細骨材を使用したコンクリートの強度発現の伸びは汎用的な砂の場合よりも大きくなる。
- (2) 人工細骨材を使用して蒸気養生を施したコンクリートの乾燥収縮は、川砂を細骨材として使用したコンクリートと比較して低減することができた。これは、第4章のモルタルと同じ傾向であった。
- (3) 蒸気養生を行ったコンクリートの凍結融解抵抗性を評価した結果、空気量を 4.5 % 確保しておくことで、川砂のみを細骨材に使用したコンクリートと同様に高い凍結融解抵抗性を保っていることが確認された。このことから、ビーライト-ゲーレンイト系クリンカーはコンクリートの凍結融解抵抗性に悪影響を及ぼす骨材ではないことが明らかとなった。
- (4) プレキャストコンクリート製品の実工場において試製したボックスカルバートおよび落ちふた式 U 形側溝の載荷試験の結果から、ビーライト-ゲーレンイト系クリンカーを細骨材に使用した場合にひび割れ発生荷重が増加した。これは、骨材とセメントマトリクスの付着が向上し、コンクリート自体の曲げ強度が向上したためと考えられた。また、ビーライト-ゲーレンイト系クリンカーから製造した人工細骨材は、常圧蒸気養生を行うようなプレキャストコンクリート製品用の細骨材として適していると判断された。

第8章「各種焼成物系人工細骨材を使用したコンクリートの環境への影響」:

各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境性能を、被害算定型環境影響評価 LIME3 により評価するとともに、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した際に期待できるリサイクル性についてモルタルにより実験的に評価した。

- (1) LIME3 を用いて、各種人工細骨材を使用した場合の材料としての廃棄物活用量、製

造時の CO₂ 排出量，天然資源使用量などを総合的に評価し，コンクリートと使用した場合の環境への影響を貨幣価値として数値化することにより，その環境性能を定量的に評価できた。

- (2) LIME3 による評価によると，骨材やセメントの原料として活用できる廃棄物の影響による環境貢献が非常に大きく評価されており，第 3 章で提案した新しい人工細骨材を使用したコンクリートでは，環境への貢献が非常に大きいものであると評価できた。
- (3) 普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した場合の，モルタルのリサイクル性について評価した結果，リサイクル後に製造されたセメントの品質はリサイクル前のセメントとほぼ同等の品質を有すことを明らかにした。これに加えて，リサイクル後のクリンカー製造時には低温焼成が可能であり，製造時のエネルギー低減も期待できる。

第 9 章 結論：

本研究で得られた知見と成果，ならびに残された課題をとりまとめた。

以上のように，本研究では，これまでコンクリート用の細骨材としてほとんど使用実績がない，セメントクリンカーをはじめとする廃棄物原料を多量使用し焼成を伴い製造した人工細骨材を対象に，モルタルやコンクリート用の細骨材として適用した際の，基礎物性や耐久性を評価するとともに，その環境性能を評価した。その結果，これらの人工細骨材の使用が，性能的にも環境影響的にも，セメント減産時の廃棄物活用手法の一つとして有用であることを示すことができた。特に，本研究で示したように各種人工細骨材の性能を勘案した上で，用途を最適化すると耐久性面や環境性能の観点からより効果的であることが示された。

Evaluation of quality and environmental performance of mortar / concrete
using calcined artificial fine aggregate manufactured by controlling the compound composition

ABSTRACT : The cement industry in Japan has been contributing to the extension of the service life of landfill sites by accepting domestic waste and industrial wastes from other industries and using them as alternative raw materials and fuels for cement clinker manufacturing , an intermediate product of cement. However, the amount of wastes that can be used as raw materials per ton of cement clinker without decreasing the quality of cement is now approaching its limit. In addition, the demand of cement in Japan is predicted to decrease in the future due to the decrease in public work projects. Therefore, in order to continue to accept waste in the cement industry in the future, it is unavoidable to develop new applications of cement clinker and to develop new materials that can use large amounts of waste as raw materials. This study suggests a new application of cement clinker and new materials in concrete fine aggregate, a civil engineering material for which much demand is expected. Cement clinker is considered a suitable concrete aggregate because it is a hard rock-like material.

Previous studies on the application of cement clinker to concrete aggregates have shown that its hydraulic properties have beneficial impact to mortar and concrete, such as improved strength, mass transfer resistance, and self-healing performance. However, there are few examples of such studies and the results obtained are not consistent. In addition, since these studies are mainly aimed at improving the functioning of mortars and concretes, cement clinkers with high hydraulic properties are required. Cement clinker with such high hydraulic properties requires raw materials containing a large amount of CaO. However, the amount of waste material that can be used as raw materials for clinker production is limited. On the other hand, since the objective of this study is to increase the use of waste in the cement industry, the commonly used ordinary Portland cement clinker and materials with higher waste use are targeted. At present, few studies have evaluated the performance of mortars and concretes using clinker of such composition as fine aggregate.

In this study, ordinary Portland cement clinker, eco-cement clinker, and belite- gehlenite clinker developed for alternative binder were studied. Raw waste materials are more used for both eco-cement clinker and belite-gehlenite clinker than ordinary Portland cement clinker. In this study, a new artificial aggregate was developed that can be used as a raw waste material. These clinkers and artificial aggregates were crushed and classified to produce fine aggregate, which was referred to as "calcined artificial fine aggregate" in this study. The quality and environmental performance of mortar and concrete using these four types of calcined artificial fine aggregates were evaluated.

Experiments on mortars and concretes using various types of artificial fine aggregates were conducted to compare their workability, strength, drying shrinkage, resistance to chloride ion penetration, resistance to neutralization, and self-healing performance with common fine aggregates. And for those whose performance decreased, a solution was suggested. When the performance was

improved, the mechanism was investigated.

The study revealed that the mortar with artificial fine aggregate has reduced flowability compared to the mortar with common sand. The results were explained by the deterioration of the grain shape during the process of producing fine aggregate. Therefore, an evaluation of mortar using artificial fine aggregate ground in a ball mill was carried out. The experiments showed that flowability can be improved when using ground artificial fine aggregates. However, in the case of mortars using artificial fine aggregates containing C_3A , such as those produced from ordinary Portland cement clinker or eco-cement clinker, the effect of their early hydration on flowability is observed.

It was also found that mortars and concretes using artificial fine aggregates with hydraulic properties can improve strength and reduce drying shrinkage, as well as improve neutralization resistance, chloride ion penetration resistance, and self-healing performance. The mechanism of strength improvement of mortar using these artificial fine aggregates was explained by the densification of the cement matrix with the reaction of the fine particles of the artificial fine aggregates and the strengthening of the interfacial transition zone by the reaction of the coarse particles. It was also suggested that the mechanism of improved neutralization resistance was influenced by alkaline components leached from the reaction of the artificial fine aggregate. The improvement of chloride ion penetration resistance was considered to be due to the densification of mortar pore structure and the formation of Friedel's salt produced by the hydration of C_3A and C_4AF among the compounds constituting the artificial fine aggregate.

The newly developed artificial fine aggregate, which was made from a large amount of waste material, was considered to have no or significantly low hydraulic properties. Therefore, the mortar with this artificial fine aggregate did not show any improvement in strength or mass transfer resistance. However, its performance was the same as that of the comparative fine aggregate, indicating that it could be used universally. The environmental performance of the concrete with the new artificial fine aggregate was evaluated using LIME3, and the results showed that the contribution to the environment was significant.

In conclusion, calcined artificial fine aggregate produced from ordinary Portland cement clinker, eco-cement clinker, and belite-gehlenite clinker with hydraulic properties can be expected to add value to concrete such as higher strength, improved mass transfer resistance and self-healing performance as "high performance type artificial fine aggregate". The new calcined artificial fine aggregate using a large amount of waste material is expected to make a particularly large environmental contribution as a "resource circulating artificial fine aggregate". In the future, calcined artificial fine aggregate is expected to be widely used as a material that can meet various needs in terms of its functionality and environmental performance.

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 セメント産業における廃棄物・副産物の活用の現況	2
1.1.2 セメントクリンカー原料への廃棄物活用技術	7
1.1.3 ロータリーキルンを用いたセメントクリンカーの製造工程	13
1.2 本研究で対象とする人工細骨材の定義	18
1.2.1 Ca-Si-Al系における廃棄物・副産物と本研究における人工細骨材の位置づけ	20
1.2.2 本研究における人工細骨材の化合物	23
1.3 本研究の目的と概要	24
1.3.1 本研究の目的	24
1.3.2 本研究の概要およびフロー	24
【第1章の参考文献】	26
第2章 本研究に関係する既往の研究	30
2.1 廃棄物・副産物のコンクリート用骨材としての活用	30
2.1.1 フライアッシュを原料とする人工骨材	30
2.1.2 溶融スラグ骨材	31
2.1.3 建設発生土と石炭灰を原料とした人工骨材	32
2.2 セメントクリンカーを骨材として使用したモルタルやコンクリートの諸性質	33
2.2.1 フレッシュ性状	34
2.2.2 硬化性状および寸法安定性	34
2.2.3 物質移動抵抗性および劣化に対する抵抗性	36
【第2章の参考文献】	38
第3章 廃棄物を多量活用した焼成物系人工細骨材の設計	41
3.1 はじめに	41
3.2 電気炉実験による新しい人工細骨材の組成設計	41
3.2.1 実験概要	41
3.2.2 電気炉実験結果	43
3.2.3 まとめ	46
3.3 テストロータリーキルンを用いた人工細骨材の試製と特性	47
3.3.1 テストロータリーキルンの概要	47
3.3.2 実験概要	50
3.3.3 実験結果	52
3.3.4 まとめ	56

3.4	新しい人工細骨材の廃棄物活用量の試算	57
3.5	まとめ	58
	【第3章の参考文献】	58
第4章	各種焼成物系人工細骨材の使用がモルタルのフレッシュ性状ならびに硬化性状に与える影響	60
4.1	はじめに	60
4.2	実験概要	61
4.2.1	フレッシュ特性に関わる実験の概要	62
4.2.2	強度特性に関わる実験の概要	67
4.2.3	乾燥収縮に関わる実験の概要	68
4.2.4	流動性の改善に関わる実験の概要	68
4.3	結果および考察	71
4.3.1	含有する化合物組成が異なる各種人工細骨材を使用したモルタルの流動性	71
4.3.2	人工細骨材の置換率が化学混和剤の添加量与える影響	73
4.3.3	人工細骨材が含有する化合物の違いが圧縮および曲げ強度に与える影響	74
4.3.4	人工細骨材の置換率が圧縮強度に与える影響	77
4.3.5	人工細骨材が含有する化合物の違いおよび人工細骨材の置換率が寸法安定性に与える影響	78
4.3.6	ボールミルを使用した人工細骨材の粒形の改善	81
4.3.7	粒形を改善した人工細骨材を用いたモルタルの流動性ならびに強度特性	82
4.4	まとめ	84
	【第4章の参考文献】	85
第5章	各種焼成物系人工細骨材を使用したモルタルの物質移動抵抗性およびコンクリートの自己修復性能	87
5.1	はじめに	87
5.2	実験概要	87
5.2.1	塩化物イオン浸透抵抗性に関する実験の概要	88
5.2.2	中性化抵抗性に関する実験の概要	94
5.2.3	自己修復性能に関する実験の概要	96
5.3	結果および考察	101
5.3.1	各種人工細骨材の使用がモルタルの塩化物イオン浸透抵抗性に与える影響	101
5.3.2	各種人工細骨材の使用がモルタルの中性化抵抗性に与える影響	116
5.3.3	各種人工細骨材の使用が自己修復性能に与える影響	120
5.4	まとめ	125
	【第5章の参考文献】	127
第6章	焼成物系人工細骨材とフライアッシュの併用により相互補完効果を期待したモルタル	

ルの諸特性	129
6.1 フライアッシュと焼成物系人工細骨材の併用に期待される効果	129
6.2 実験概要	130
6.2.1 硬化性状および発熱特性に関する実験の概要	130
6.2.2 アルカリシリカ反応に関する実験の概要	133
6.3 実験結果	136
6.3.1 凝結時間に与える影響	136
6.3.2 圧縮および曲げ強度に与える影響	138
6.3.3 発熱特性に与える影響	141
6.3.4 各種細骨材からのアルカリ溶出	143
6.3.5 反応性細骨材と人工細骨材の併用によるアルカリシリカ反応の発生	146
6.3.6 フライアッシュの添加によるアルカリシリカ反応の抑制効果	148
6.4 考察	150
6.4.1 人工細骨材とフライアッシュの併用がモルタルの硬化特性および発熱特性に与える影響	150
6.4.2 反応性骨材と人工細骨材の併用がアルカリシリ反応へ与える影響およびフライアッシュの添加によるアルカリシリカ反応の抑制効果	151
6.5 まとめ	154
【第 6 章の参考文献】	155
第 7 章 焼成物系人工細骨材を使用したプレキャストコンクリート製品の諸性能の評価	157
7.1 はじめに	157
7.2 蒸気養生が焼成物系人工細骨材を使用したコンクリートの強度特性, 乾燥収縮および凍結融解抵抗性に与える影響	157
7.2.1 実験概要	158
7.2.2 評価試験結果	160
7.2.3 まとめ	165
7.3 製品工場で作成したプレキャストコンクリート製品の力学的性質	166
7.3.1 実験概要	166
7.3.2 実験結果	169
7.3.3 まとめ	171
7.4 まとめ	172
【第 7 章の参考文献】	173
第 8 章 各種焼成物系人工細骨材を使用したコンクリートの環境への影響	174
8.1 はじめに	174
8.2 LIME3 を用いた各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響評価	175
8.2.1 評価方法	176

8.2.2 評価結果.....	181
8.2.3 まとめ.....	184
8.3 人工細骨材を使用したモルタルのリサイクル性の検討	185
8.3.1 実験概要.....	187
8.3.2 結果および考察.....	190
8.3.3 まとめ.....	193
8.4 まとめ.....	193
【第8章の参考文献】	194
第9章 結論	197
9.1 各章で得られた知見.....	197
9.2 本研究で対象とした焼成物系人工細骨材の種類とその特徴	201
9.3 本論文のまとめ.....	205

第1章 序論

1.1 本研究の背景

2015年9月に国連総会で採択された「我々の世界を改変する：持続可能な開発のための2030アジェンダ」において、国連加盟国193か国が2016年から2030年までに達成すべき目標として17の「持続可能な開発目標（SDGs：Sustainable Development Goals）」が掲げられ、それぞれの目標に対して合計169のターゲットが設定された^{1.1, 1.2}。SDGsは環境の保全、経済活動の発展および社会の向上を総合的に実現するための国際目標であり、現在はこれらの目標達成を見据えた産業活動が世界各国で求められている。

我が国のセメント産業においてもSDGsの達成に向けた活動がなされており、一般社団法人セメント協会のホームページ^{1.3}にその取り組み内容が示されている。SDGsの17の目標のうち、我が国のセメント業界と関連が深い項目は次に示す4つである。すなわち、目標9.「強靱（レジリエント）なインフラ構築、包摂的かつ持続可能な産業化の促進及びイノベーションの推進を図る」、目標11.「包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市および人間居住を実現する」、目標12.「持続可能な生産消費形態を確保する」、目標13.「気候変動及びその影響を軽減するための緊急対策を講じる」である。現在の我が国のセメント産業には、社会基盤を構築する建設材料であるセメントの安定的な供給と、他産業から排出される産業廃棄物・副産物や一般廃棄物の有効活用による資源循環型社会形成への貢献という2つの大きな使命がある。この2つの使命をSDGsに関連付けて考えると、セメントの供給という面では目標9および11の強靱なインフラ構築や持続可能な都市・人間居住の実現に貢献することができる。廃棄物の有効活用という面では、廃棄物の放出削減や天然資源の管理・効率的利用といった点で目標12の持続可能な生産消費形態の確保に貢献できる。目標13への貢献について考えると、気候変動による影響の軽減という観点においては、防災インフラ等の整備に向けたセメントの供給による貢献が可能である。一方で、気候変動そのものの軽減という観点からは、原料として石灰石（CaCO₃）を使用するセメント産業の宿命である温室効果ガスやCO₂の排出という面において、低減に向けた今後の取り組みが必須である。

ここで、セメント産業が環境に与える影響について着目すると、廃棄物・副産物の活用という面では環境に貢献しているものの、天然資源の利用や温室効果ガスの排出という面では環境に負荷を与えているという両側面を有していると言える。排出されたCO₂の利活用技術が確立していない現在においては、トレードオフの関係にあるこれらの環境影響を統合的に評価できる手法の一つとして日本版被害算定型影響評価手法(LIME：Life-cycle Impact Assessment Method)があり、近年ではこの手法を用いたセメントの環境影響評価がいくつかなされている^{1.4～1.7}。これらの結果から日本のセメント産業の現状について考えると、廃棄物の活用による環境貢献の影響が天然資源消費・温室効果ガスによる環境負荷を上回っており、廃棄物を活用しながらセメントを製造し続けることがいかに環

境に対して重要かということが分かる。ただし、現在の我が国の社会情勢を鑑みると、温室効果ガスの削減を目標とした「地球温暖化対策計画」^{1.8)}が2016年5月に閣議決定されるなど気候変動を軽減するための産業活動が求められており、原料由来のCO₂排出量が大部分を占めるセメント産業では非常に大きな課題となっていることも確かである。上述した通り、セメント産業は廃棄物活用によって大きく環境に貢献している。この環境貢献を将来的にも活用し続けるための継続した技術開発が必要であるが、SDGsの達成のためには並行して温室効果ガスの低減に関する技術開発も行う必要がある。

本研究は、SDGsに設定されたターゲットのうち、目標12の廃棄物放出の削減や天然資源の保護に焦点を置いた研究である。すなわち、セメント産業における廃棄物活用という使命を、将来的に予想される人口減少に伴うセメント需要の減少後も継続して果たしていくための技術を提案するためのものである。

1.1.1 セメント産業における廃棄物・副産物の活用の現況

従来ではセメントの原料として天然資源である石灰石、粘土、珪石および鉄原料が使用されてきた。混合成分としては石膏が、燃料には主に石炭が用いられてきた。現在は、これらのうち主に粘土や石炭の代替原燃料として種々の廃棄物・副産物を活用している^{1.9)}。図-1.1に我が国の物質フロー^{1.10)}を、表-1.1に近年セメント産業で活用された廃棄物・副産物の種類と数量^{1.11)}を示す。図-1.1の2017年度における物質フローに着目すると、資源循環使用量が約237百万tであるのに対し、セメント産業での廃棄物・副産物の受け入れ量はおよそ28百万tであり、国内の資源循環の約11.8%をセメント産業が占めていることが分かる。また、セメント産業で活用している廃棄物・副産物は表-1.1に示すように多種多様であり、中には他の方法で活用が困難な下水汚泥や肉骨粉といったものも含まれている。セメント産業で廃棄物の受け入れが出来なくなった場合、上述の多様な廃棄物・副産物は最終処分場に埋め立てられることになるが、日本は国土が狭いため最終処分場の新規開拓が困難な状況にある。図-1.2に国内の最終処分場の残余容量および残余年数^{1.10)}を示す。2017年度における最終処分場の残余年数と残余容量はそれぞれ16.3年および1.61億m³であり、残余年数に関しては3R(Reduce, Reuse, Recycle)の取り組みが奏功し増加傾向が認められるものの、残余容量は年々減少傾向にあることが分かる。セメント協会の試算^{1.12)}では、セメント産業の廃棄物受入処理による最終処分場の延命効果が11.5年であることが示されている。すなわち、セメント業界で廃棄物を受け入れなかった場合の最終処分場の残余年数は約5年であり、その貢献度が非常に大きいことが分かる。

セメント産業において種々の廃棄物・副産物を活用していることは上述の通りであるが、活用できる廃棄物・副産物の種類はセメントの製造工程によって異なる。図-1.3にセメントの製造工程および各工程で使用できる廃棄物の種類^{1.11)}を示す。セメントの製造は「原料工程」、「焼成工程」および「仕上工程」の3段階でなされる。原料工程で成分調整した原料を調合し、焼成工程でロータリーキルンを用いてその原料を焼成することで「セメントクリンカー」と称されるセメントの半製品が得られる。このセメントクリンカーを

仕上工程にて石こうや混合成分等と混合粉砕して得られるものがセメントである^{1.11)}。混合成分は、その性状によって粉砕後に添加する場合もある。このうち仕上工程で使用できる廃棄物・副産物は、副産物に分類される副産石膏、高炉スラグおよび石炭灰のみである。つまり、処理困難物である下水汚泥等の廃棄物は仕上工程で混合成分として使用することはできず、原料工程におけるセメントクリンカーの原料としての活用や焼成工程での燃料としての活用がなされる。なお、本論文では、以後、JIS A 6201 “コンクリート用フライアッシュ”の規格を満たし副産物として扱われる石炭灰を「フライアッシュ」、規格を満足せず廃棄物として扱われる石炭灰を「石炭灰」と分類することとする。

続いて、表-1.1 および図-1.4^{1.12)}のセメント 1t あたりの廃棄物・副産物の使用量に着目すると、1990 年度、2000 年度、2010 年と徐々に増加していることが分かる。この過程には、JIS R 5210 “普通ポルトランドセメント”の塩化物イオン量の規制値が緩和され受入可能な廃棄物が増加するなど、セメント産業における廃棄物活用を後押しする動きもあった^{1.9)}。一方で、2010 年以降においては、セメント 1t あたりの廃棄物・副産物の使用量にほとんど増減が認められない。このことは、セメントの品質や製造上の制約の観点から、セメントクリンカーの原燃料として廃棄物・副産物の使用量を増加させることが困難であることを示している。他方で、混合セメントの利用を推進し、フライアッシュや高炉スラグの混和材としての使用量を増加させることで、副産物の活用量を増加させることは可能であると考えられる。ただし、この方法はセメントクリンカーの使用量の減少につながり、セメント産業における処理困難廃棄物の活用量が減少することから、上述した観点からのセメント産業における環境貢献とは乖離を生じる。

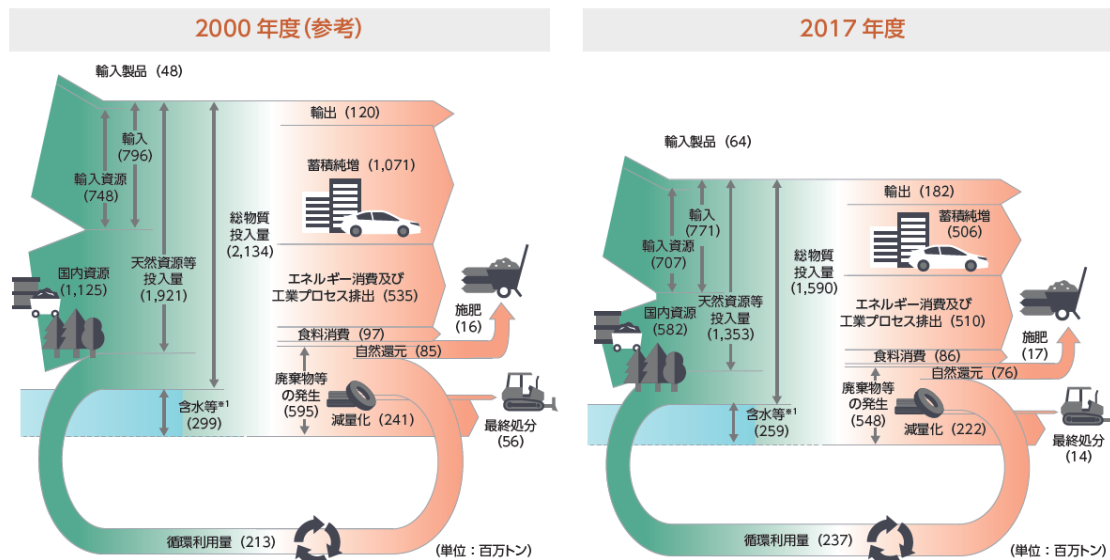
次に、図-1.5 にセメント需給の推移^{1.11)}を示す。上述した廃棄物の使用量増加が困難な現状に加えて、セメントの生産量は 1996 年を境に低下の一途をたどっている。さらに将来的には、2018 年度はセメント系固化材を含め 6023 万 t の生産量であったものが、2050 年では 3400 万 t ～ 4200 万 t に減少するものと予想されている^{1.13)}。一方、吉澤ら^{1.14)}が計算した廃棄物の発生予測によると、少子高齢化が進み人口減少が予想されている我が国においても、2050 年度は 2000 年度比で 1.64 倍の廃棄物が発生する（文献 1.14 の日本の廃棄物総排出量予測を元に算出）との予想もある。そのため、循環型社会の構築に向けてより多くの廃棄物を活用する技術の確立が必須となると考えられる。

以上のことから、セメント産業において今後も継続的に廃棄物や副産物、特に最終処分場での埋め立てが必要な処理困難廃棄物を活用していくためには、大きく分けて以下の 3 つの技術開発が必要であると考えられる。

- ① セメントの品質を低下させることなくセメントクリンカー中の廃棄物や副産物の原単位を増加させる技術
- ② セメントに限定しないセメントクリンカーの用途開発
- ③ セメントクリンカー以外の材料の原料として多量の廃棄物を活用する技術開発

本研究は、このうち②③のセメントに限定しないセメントクリンカーの用途開発に関連

するものであり、セメントクリンカーや多量の廃棄物を原料として製造した焼成物のコンクリート用細骨材としての適用性を検討するものである。以下からは、セメント業界における廃棄物活用に関する技術開発について既往の研究を概説する。

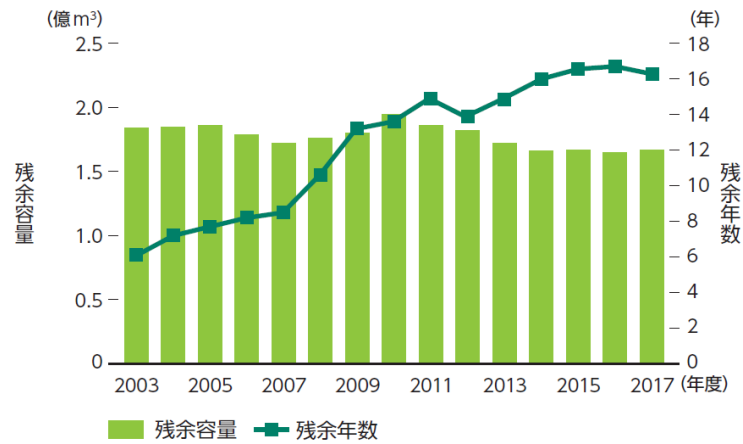


※1：含水等：廃棄物等の含水等（汚泥、家畜ふん尿、し尿、廃酸、廃アルカリ）及び経済活動に伴う土砂等の随伴投入（鉱業、建設業、上水道業の汚泥及び鉱業の鉱さい）。資料：環境省

図-1.1 我が国の物質フロー^{1.10)}

表-1.1 我が国のセメント産業で活用されている廃棄物・副産物の種類および量^{1.11)}

種類	主な用途	1990年度	2000年度	2010年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
石炭灰	原料、混合材	2,018	5,145	6,631	7,407	7,600	7,597	7,750	7,681	7,593
高炉スラグ	原料、混合材	12,213	12,162	7,408	8,065	7,301	7,434	7,398	7,852	7,430
汚泥、スラッジ	原料	319	1,906	2,627	2,970	2,933	3,052	3,255	3,267	3,091
副産石こう	原料(添加材)	2,300	2,643	2,037	2,320	2,225	2,149	2,179	2,229	2,091
燃えがら(石炭灰は除く)、ばいじん、ダスト	原料	480	734	1,307	1,441	1,442	1,534	1,524	1,530	1,554
建設発生土	原料	-	-	1,934	2,598	2,278	1,850	1,823	1,531	1,214
廃プラスチック	熱エネルギー	3	102	445	595	576	623	643	718	746
非鉄鉱滓等	原料	1,514	1,500	682	723	722	757	795	811	740
木くず	熱エネルギー	0	2	574	696	705	642	543	517	450
製鋼スラグ	原料	779	795	400	421	395	405	374	387	441
鑄物砂	原料	169	477	517	454	429	409	446	455	407
廃油	熱エネルギー	90	120	275	264	293	324	314	335	322
廃白土	原料、熱エネルギー	38	106	238	275	311	287	287	264	260
再生油	熱エネルギー	51	239	195	171	179	195	209	223	236
ガラスくず等	原料	2	151	111	157	129	141	130	152	165
廃タイヤ	原料、熱エネルギー	101	323	89	58	57	69	63	70	65
肉骨粉	原料、熱エネルギー	0	0	68	58	57	57	59	60	63
RDF、RPF	熱エネルギー	0	27	48	54	37	35	37	40	46
ボタ	原料、熱エネルギー	1,600	675	0	0	0	0	0	0	0
その他	-	86	253	408	485	382	438	502	459	506
合計	-	19,744	27,359	25,995	29,212	28,053	27,997	28,332	28,583	27,422
セメント1t当たりの使用量(kg/t)	-	227	332	465	479	475	474	471	476	473



資料：環境省「産業廃棄物行政組織等調査報告書」より環境省作成

図-1.2 我が国における産業廃棄物最終処分場の残容量および残余年数^{1.10)}

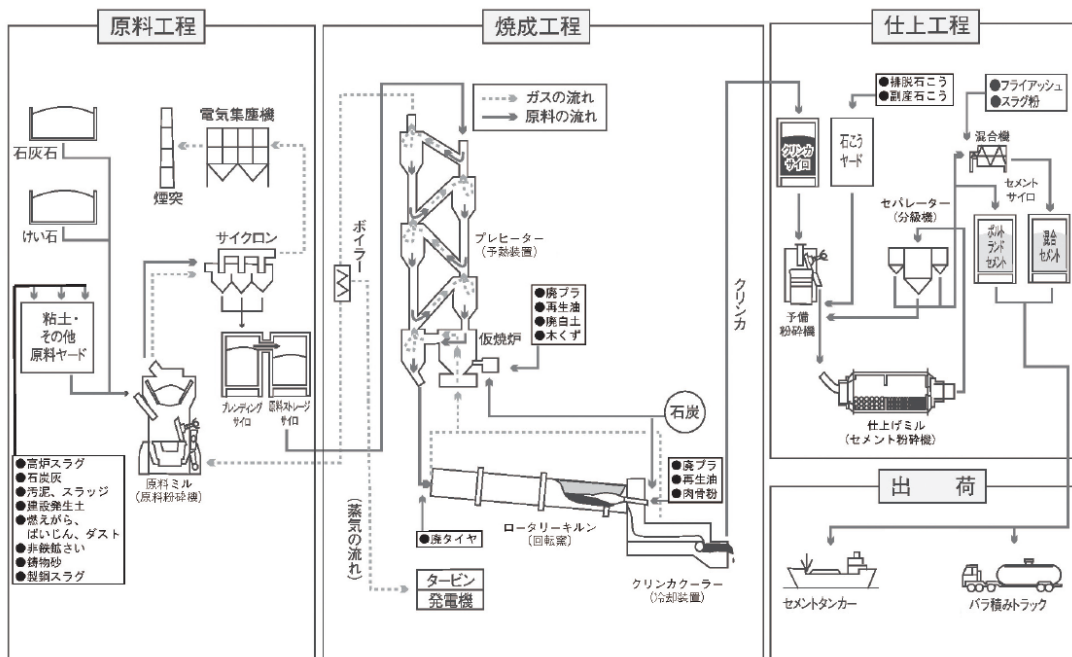


図-1.3 セメントの製造工程と廃棄物の利活用^{1.11)}

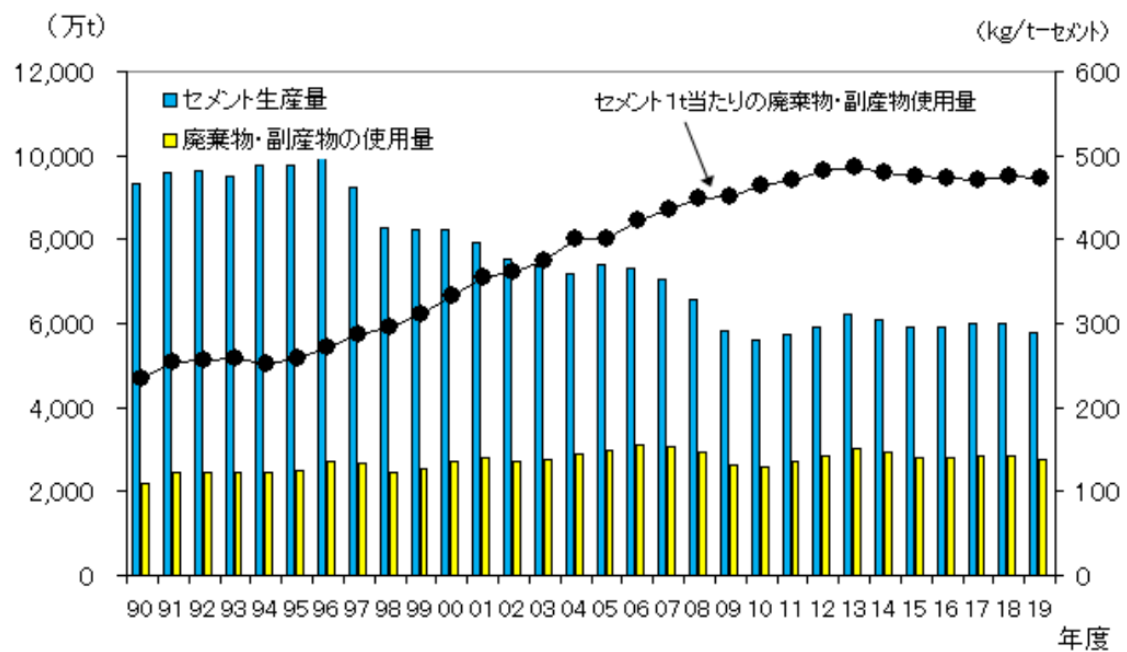


図-1.4 我が国におけるセメント生産量と廃棄物・副産物使用量・使用原単位の推移^{1.12)}

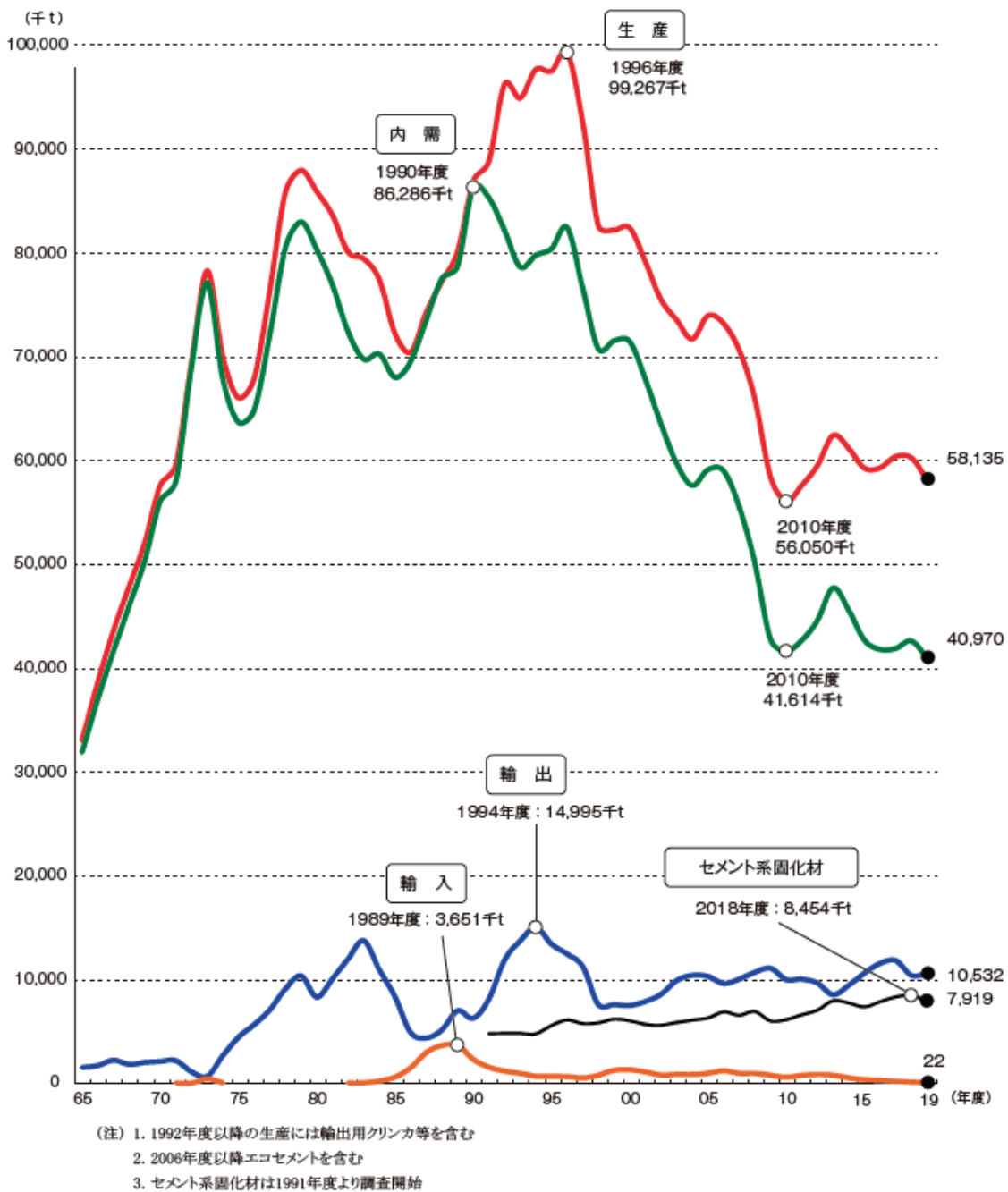


図-1.5 セメント需給の推移 (1.11)

1.1.2 セメントクリンカー原料への廃棄物活用技術

セメント産業において、フライアッシュや高炉スラグ等の副産物は混和材として、廃棄物は主にセメントクリンカーの原燃料として活用されている。本項では、廃棄物や副産物の化学成分に着目し、これらを活用するための課題と技術開発例について概説する。廃棄物・副産物をセメントクリンカーの原燃料として活用していく上で考慮すべき成分は主に Al, Na および Cl などであるが、その他の少量・微量成分も少なからずセメントの製

造や品質に影響することが知られている。そのため、これらの成分の影響を確実に評価し、許容できる範囲で使用する事が重要である。

表-1.2 に主な廃棄物原料の主要化学組成例^{1.12)}を示す。セメントの主要成分は CaO, SiO₂, Al₂O₃ および Fe₂O₃ であり、特に CaO の含有量が多いことが特徴である。この CaO 成分は主に原料の石灰石よりもたらされている。一方、廃棄物は SiO₂ や Al₂O₃ 成分に富み、特に下水汚泥などは Al₂O₃ の含有量が多いことが特徴として挙げられる。セメントクリンカー中の Al₂O₃ は主に間隙相として使用されるため、これらの廃棄物をセメントクリンカーの原料としてこれまで以上に活用した場合、セメント中の間隙相が増加し、セメントの化合物組成が大きく変化することになる。表-1.3 にセメントの主要な 4 つの化合物とその特性^{文献 1.15 を元に作成)}を示す。この中で Al₂O₃ を主に含む化合物は間隙相と称されるアルミネート相とフェライト相であり、特にアルミネート相はセメントの品質に大きく影響を及ぼす。表-1.3 より、アルミネート相は水和反応が非常に速く、水和熱が大きいという特性を有する。そのため、アルミネート相が増加した場合はコンクリートの流動性の低下、発熱量の増加につながる。したがって、廃棄物の使用量を増加させた場合、それに伴いアルミネート相が増加することで、セメントおよびコンクリートの品質にとって望ましくない変化を生じる^{1.16, 1.17)}。これまで我が国のセメント産業では、セメントの品質を低下させることなく廃棄物活用量を増加させる技術開発を行ってきた。しかし、今まで以上に廃棄物の活用量を増加させた場合、セメントクリンカー中の Al₂O₃ 含有量が増加することでセメント化合物の組成が変化し、それに伴ってセメントの品質の劣化を生じるという課題に直面している。したがって、今まで以上の廃棄物原単位の増加は困難となっている。現在、我が国のセメント産業における廃棄物受け入れの拡大を目的としたセメントの品質設計に関する研究は、この Al₂O₃ 増加に関するものが多い。以下には、セメント産業における廃棄物の利活用技術としてこれまでに研究開発されてきた例や、これらの課題に対して現在検討されている技術的な提案例をいくつか示す。

なお本論文では、化合物について記述する場合、特別に使い分けている場合を除き、セメント・コンクリート分野で一般的に使用されている以下の略記号を用いる。

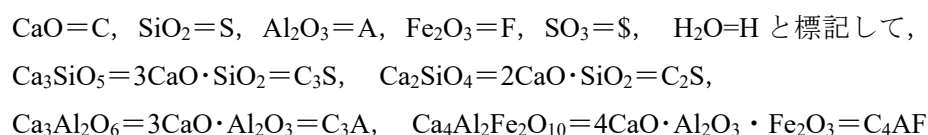


表-1.2 主な廃棄物の化学成分^{1.12)}

由来	品目	成分			
		酸化カルシウム (CaO)	二酸化けい素 (SiO ₂)	酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	酸化鉄 (Fe ₂ O ₃)
天然原料	粘土	～5%	40～80%	10～30%	3～10%
廃棄物	石炭灰	5～20%	40～65%	10～30%	3～10%
	焼却灰	20～30%	20～30%	10～20%	～10%
	下水汚泥	5～30%	20～30%	20～50%	5～10%

表-1.3 セメント中の主要な4つの化合物とその特性^{文献1.15を元に作成)}

化合物	略号	特性				
		水和反応 速度	強度	水和熱	収縮	化学抵抗性
エーライト	C ₃ S	比較的速い	28日以内の早期	中	中	中
ビーライト	C ₂ S	遅い	28日以後の長期	小	小	大
アルミネート相	C ₃ A	非常に速い	1日以内の早期	大	大	小
フェライト相	C ₄ AF	かなり速い	ほとんど寄与しない	小	小	中

1.1.2.1 高間隙相型のセメント

近年、廃棄物の活用方法の一つとして、セメントクリンカーの間隙相を増加させるという研究が積極的になされている^{1.18～1.31)}。上述したように、セメント化合物のうちの間隙相、特に C₃A の増加は、セメントの水和熱の上昇や流動性の悪化といった望ましくない変化をもたらす。しかし、混合材の種類や混合量を最適化することで、ある程度まで C₃A や間隙相の増加による影響を緩和できることが明らかになっている。

荻野ら^{1.18)}は、化学混和剤としてリグニンスルホン酸系分散材を添加した系で、間隙相を増加させたセメントの流動性を評価している。その結果、間隙相量ではなく C₃A 量の増加に伴い流動性が低下することや、石膏のうち溶解速度が異なる半水石膏と二水石膏といった種類や添加量が流動性の変化に影響することなどを報告している。また、野崎ら^{1.19)}は C₃A 量を増加させたセメントに対して石膏量を増加させる検討を行っており、C₃A 量を 8.5 % または 11 % としたセメントに対して石膏量を SO₃ 換算で 2.0, 3.5, 5.0 % になるよう添加し、さらに半水石膏と二水石膏の割合を 0, 50, 90 % に設定した系で流動性への影響を評価している。その結果、石膏量を現状の 2.0 % から 3.5 % 以上まで増加させるか、石膏の半水化率を向上させることにより流動性が改善することを報告している。このように、セメントクリンカー中の C₃A の増加によって流動性は低下するものの、石膏の種類や添加量を調整することで C₃A の反応を制御し、流動性を改善できることが明らかになっている。また丸屋ら^{1.20)}は、C₃A 量を現行品同等の 9 % から 12 % まで増加させたセメントに対して、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を合計で 15 % 置換し、セメントの流動性への影響を評価している。その結果、高炉スラグ微粉末のみを添加した場合は流動性

が低下するものの、石灰石微粉末を5%以上添加することで現行品と同等以上の流動性が得られることを報告している。加えて、このような系においても石膏量の増加の効果が大きいとしている。続いて神尾ら^{1.21)}は、C₃A量を12%まで増加させたセメントについて、フリーライム量を1%程度とした上で石灰石微粉末を5%添加した場合、C₃A量を現行品同等の9%としたセメントと同程度の流動性が得られることを報告している。その理由については、フリーライムと石灰石微粉末の添加によりC₃A表面に炭酸イオンを含むゲル状水和物被膜が生成され、C₃Aの水和反応を抑制したためであると述べている。

また、三隅ら^{1.22)}はC₃A量を増加させたセメントの水和発熱特性に着目した研究を行っている。これによると、C₃A量が10%から12%に増加した場合、JIS R 5203に準拠して算出したセメントの水和熱は38 J/g 高くなるものの、これらのセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇量には差が認められないとしており、この原因はC₃Aが増加することによりC₃Aの反応速度が低下したためとしている。更に、C₃Aを13%まで増加させた場合について、混合材として高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を合計で10%添加した高間隙相型混合セメントの水和発熱特性を評価しており、20℃一定の場合と断熱条件下では混合材の種類による影響が異なることに言及している。

三隅ら^{1.23)}は、これらの検討から、セメントクリンカー中のC₃A量を現状の約9.5%から約13%まで、C₄AF量を約9.5%から約11%まで高めるとともに、混合材を現状の5%以下から10%（高炉スラグ微粉末6%、石灰石微粉末4%）に増量した高間隙相型混合セメントについて、水セメント比を55%としたコンクリートの物性を評価している。その結果、流動性、乾燥収縮、促進中性化、凍結融解抵抗性および塩分浸透性は、混合材量および間隙相組成の影響を受けないことを報告している。一方で強度に関しては、混合材量を増加した方が材齢に関係なく向上しており、間隙相組成の影響は小さかったことを報告している。三隅ら^{1.23)}によると、このように設計されたセメントの廃棄物活用量と間隙相量の関係は図-1.5のとおりであり、セメントクリンカー1tあたりの廃棄物活用量が現状のセメントクリンカーと比較して60~110 kg 程度増加できる^{1.23)}ことについても言及している。

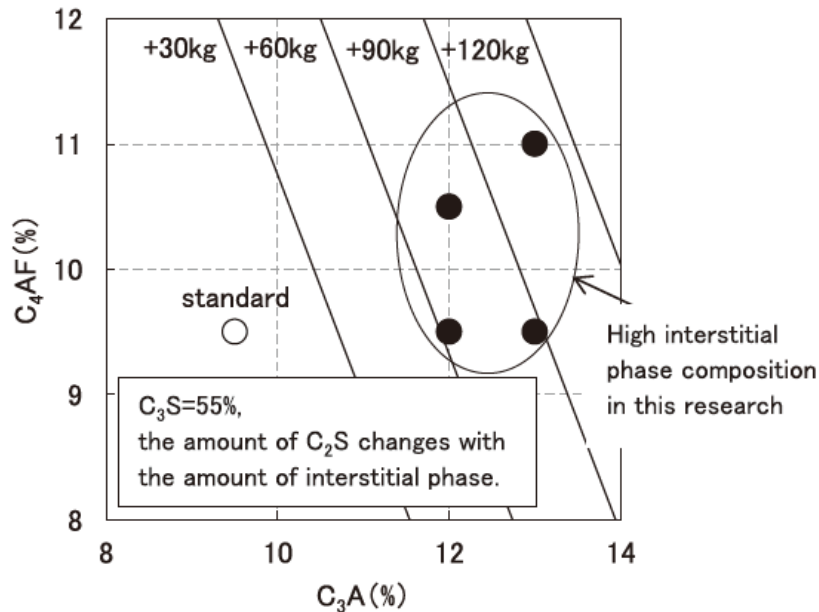


図-1.5 間隙相の組成とセメントクリンカー中の廃棄物原単位の関係^{1.23)}

1.1.2.2 エコセメント

エコセメントは一般ごみ焼却灰の有効活用技術の一つとして開発されたセメントである。1993年から経済産業省や新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）が中心となり開発が開始され、2002年にJIS R 5214 “エコセメント”として制定された^{1.9)}。規格の定義によれば、エコセメントは“都市部などで発生する廃棄物のうち主たる廃棄物である都市ごみを焼却したときに発生する灰を主とし、必要に応じて下水汚泥などの廃棄物を従としてエコセメントクリンカーの主原料に用い、製品 1t につきこれらの廃棄物を JIS A 1203 に規定される乾燥ベースで 500 kg 以上用いてつくられるセメント”というものであり、汎用的なポルトランドセメントの規格にはない廃棄物活用量が定義として明記されている。エコセメントが実用化されて以来、開発の開始当初は 14%程度^{1.32)}であった一般廃棄物のリサイクル率の向上に貢献している。エコセメントの原料である一般ごみ焼却灰には、主要成分として CaO、SiO₂、Al₂O₃ および Fe₂O₃ が含まれている一方で、ダイオキシン類、重金属類、Cl などコンクリートだけではなく人体への影響も懸念される忌避成分も含まれており、通常のポルトランドセメントを製造する工程とは異なる工程が用いられている^{1.32)}。なお、JIS R 5214 には普通エコセメントおよび速硬エコセメントの 2 種類が定義されている。このうち速硬エコセメントは、塩素含有量の多さから無筋コンクリートのみが使用対象とされていたが、使用用途が限定されることから 2020 年現在では製造されていない。速硬エコセメントは、ジェットセメントに含まれる速硬性化合物 C₁₁A₇・CaF₂ と類似の化合物である C₁₁A₇・CaCl₂ を安定させることで、Cl の多い廃棄物を使用可能にする技術であった^{1.32)}。以下では、普通エコセメントのことをエコセメントと

称する。

エコセメントの特徴としては、普通ポルトランドセメントと比較して C_3A や C_4AF など間隙相が多く、 C_2S が少ない設計となっている。そのため、普通ポルトランドセメントと同じような仕上げを行った場合は強度や流動性の面で劣る。この対策として粉末度の変更や石こう添加量の適切化などを行い、普通ポルトランドセメント同等に使用できるような技術開発が行われた^{1.33 ~ 1.35)}。

続いてエコセメントに関する近年の動きについて述べる。平成 28 年に“平成 12 年 5 月 31 日建設省告示第 1446 号：建築物の基礎，主要構造部等に使用する建築材料並びにこれらの建築材料が適合すべき日本工業規格又は日本農林規格及び品質に関する技術的基準を定める件”で定められた建築材料のコンクリートに関する記載によると，JIS A 5308 “レディーミクストコンクリート”（JIS R 5214 “エコセメント”に規定する普通エコセメントを使用するものを除く。）とされていたものが改正され，エコセメントを除くとする文言が削除された（平成 28 年 6 月 13 日国土交通省告示第 814 号）。これにより，エコセメントはより広い用途に利用できることとなった。この改正では，1.2 で述べる再生骨材 H の使用に関する制限も解除された。これらのことから，コンクリート分野における資源循環への貢献度を更に向上させることが期待されていることが分かる。

上述したように，セメントクリンカー中の C_3A の増加は流動性の悪化や水和熱の上昇といった影響を及ぼすが，これはあくまでセメントとして使用した場合の影響である。骨材として使用した場合はセメントと比較して粒形が大きいため， C_3A 量の増加に伴うモルタルやコンクリートの品質への影響が小さい可能性も考えられる。したがって本研究では，エコセメントクリンカーを細骨材として使用することで，普通ポルトランドセメントクリンカーと異なる化合物組成がどのような影響を与えるかについて評価した。

1.1.2.3 混和材としての活用

Kurokawa ら^{1.36)}は，廃棄物・副産物中の Al_2O_3 に関して，ポルトランドセメントに含有される化合物の間隙相（ C_3A および C_4AF ）とは別の化合物として固定する方法を提案している。これは上述したように，セメントクリンカー中の Al_2O_3 が C_3A として存在した場合，流動性の悪化や水和熱の上昇といったセメント品質の悪化につながるためである。Kurokawa ら^{1.36)}は，汎用的なセメントには含まれない化合物としてメリライトに着目し，ビーライト-メリライト系セメントクリンカーを設計した。メリライトは，ゲーレンナイト（ C_2AS ）とオケルマナイト（ C_2MS_2 ）を端成分とする固溶体であり，アルカリ玄武岩中などに天然の鉱物としても産出し，高炉スラグ中に認められることもある。ビーライト-メリライト系セメントクリンカーを粉砕して得られるビーライト-メリライト系セメントは，それ単体での使用ではなく，普通ポルトランドセメントに添加する混和材としての使用を目的として開発された。開発のコンセプトは，セメントの強度を確保しつつも流動性の低下を生じないことであり，ビーライトが水硬性を有し，メリライトは水硬性が無いもし

くは極めて低いことが特徴である。普通ポルトランドセメントに混合した場合には、ビーライトの水和により長期強度が向上し、 C_3A が増加しないことで流動性を悪化させないことを確認している。また、このビーライトの反応に関しては、微量成分のうち P_2O_5 がビーライトに固溶しており、活性が増加することでこのような設計が可能となった可能性についても言及している。また、ここで設計したビーライト-メリライト系セメントを国内のセメントに対して 30%置換することができれば、我が国における年間の最終処分量を 157 万 t 低減できる^{1.37)}としている（ただし、計算は 2011 年度の実績に基づく）。

本研究では、Kurokawa ら^{1.36)}により混和材用として開発されたビーライト-メリライトクリンカーの人工骨細材としての適用を試みた。

なおビーライト-メリライトクリンカーに関して、実際には固溶体の端成分である MgO を含むオケルマナイト (C_2MS_2) を考慮すべきであるが、本研究では 1.2 で示すように $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 3 成分系の取りまとめを行い、全てゲーレンナイト (C_2AS) として取り扱った。そのため、本節以降はビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーと称する。

1.1.3 ロータリーキルンを用いたセメントクリンカーの製造工程

本節では、国内でのロータリーキルンを用いたセメントクリンカーの製造技術について概説する。図-1.6 に国内のキルン様式別製造能力構成比の推移^{1.11)}を示す。図-1.6 より、現在のポルトランドセメントクリンカーの製造は全て乾式のサスペンションプレヒーター付ロータリーキルン方式によりなされている。続いて、表-1.4 にキルン様式別の焼成熱量、容積当たり製造量および最大能力の例^{1.38)}を示す。表-1.4 より、SP (サスペンションプレヒーター) キルンや NSP (ニューサスペンションプレヒーター) キルンでは、他のキルン様式と比較して焼成熱量および最大能力の点で大きく優れていることが分かる。この方式によるセメントクリンカーの製造は、現在において世界で最も熱効率や生産性に優れたものである。その他の製造方式としてはシャフトキルン(竪窯)方式、湿式方式などがあるが、図-1.6 に示したように、セメント製造の大規模化や高効率化が進むにつれて衰退した。セメント製造工程は、図-1.3 に示した通り「原料工程」、「製造工程」、「仕上工程」の 3 段階でなされている（図-1.3 の焼成工程は NSP キルンの例）。1.1.1 では図-1.3 を用いて各工程において使用されている廃棄物・副産物の種類について述べたが、ここではそれぞれの工程に関して概説する。

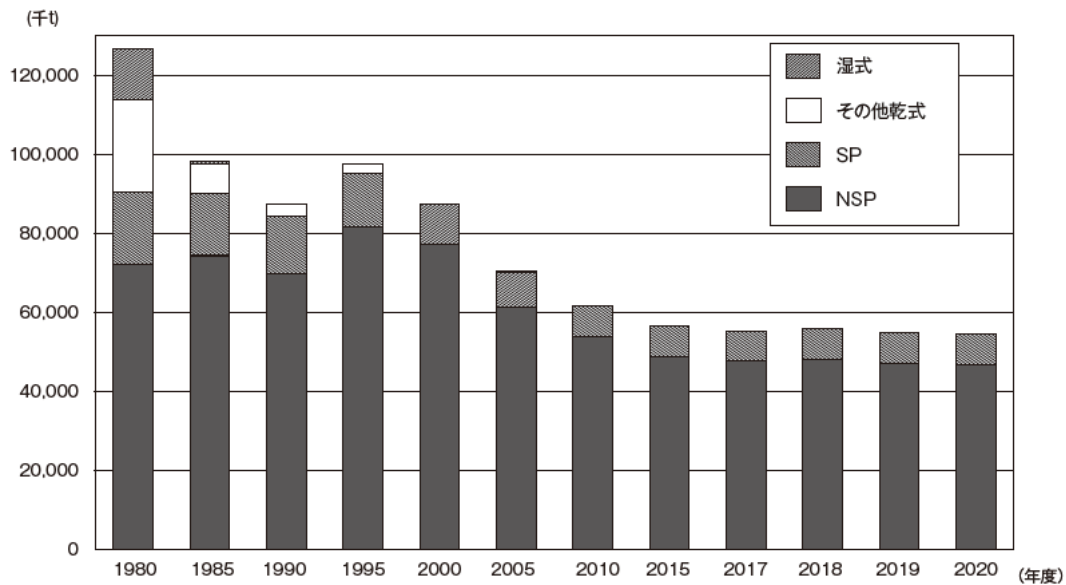


図-1.6 キルン様式別製造能力構成比の推移^{1.11)}

表-1.4 キルン様式別の焼成熱量，容積当たり製造量および最大能力例^{1.38)}

キルン様式		焼成熱量 kcal/kgcl'	容積当り能力 kg/m ³ -h	最大能力 t/D
乾式	ボイラ付(DB)	1,520	38.8	3,300
	レポール(L)	850	63	2,800
	シャフト(S)	890	125.4	260
	改良焼成法(NCB)	450	167.6	2,600
	サスペンションプレヒータ付(SP)	760	64.4	5,300
	新サスペンションプレヒータ付(NSP)	710	141	8,000
湿式	フィルタ・ボイラ付(WFB)	1,520	35.4	740
	フィルタ付(WF)	1,390	23.7	860
	ロング(W)	1,240	22.9	2,200
	レポール(WFL)	920	48.7	850

※NCB と他様式を比較するためには，石灰窯の熱量約 550kcal/kgcl'を加える必要がある。

1.1.3.1 原料工程

セメントクリンカーの原料は石灰石，粘土，珪石，鉄原料と種々の廃棄物・副産物である。これらを目的とする化学成分のセメントクリンカーが焼成後に得られるよう混合・粉砕する工程が「原料工程」である。キルンの大型化や高効率化に伴い，原料工程に関しても大型化や高効率化が進められてきた。粘土や廃棄物等のうち乾燥が必要な原料に関してはドライヤーによる乾燥が行われ，その他の原料と所定の割合で合流し，ローラーミルやボールミルなどの原料ミルにて所定の粒度になるまで混合粉砕される。原料ミルで混合・粉砕された原料はブレンディングサイロにて仮貯蔵された後，調合された原料どうしを再度混合して最終的な化学組成の調整を行ったものがストレージサイロに貯蔵される。この際の調合原

料のうち主要な4つの化学成分の比率管理には、「モジュラス」「諸率」もしくは「化学係数値」などと呼ばれる指標を使用する。本研究においては「モジュラス」を用いることとする。通常は表-1.5 に示すような指標を用い、製造しようとするセメントの品種や生産性を考慮して目標モジュラスを設定し、これを維持するように原料の化学成分を管理する。我が国のセメント産業においては、主に水硬率(H.M.: Hydraulic Modulus)、珪酸率(S.M.: Silica Modulus)および鉄率(I.M.: Iron Modulus)が用いられている。以下にその内容を示す。

(1) 水硬率 (H.M.: Hydraulic Modulus)

ポルトランドセメントクリンカー中の主要4成分のうちCaOは塩基性成分、SiO₂、Al₂O₃およびFe₂O₃は酸性成分であり、クリンカーの焼成は高温下における酸と塩基の塩形成反応である。H.M.はこの酸と塩基の量の比率を表し、セメントクリンカーのモジュラスの中で最も重要な指標である。一般的に、H.M.が高い原料では焼成に高い温度と十分な時間が必要になる。そのため焼成に多くのエネルギーを要し、焼成が不十分な場合は未反応の遊離石灰(f.CaO: free-lime)が残存しやすくなる。また、H.M.が高いセメントはC₃S含有量が高くなる。そのため、早期強度が高く水和熱も大きくなる傾向がある(表-1.3)。現在の我が国における普通ポルトランドセメントクリンカーのH.M.は2.0~2.3程度である。

(2) 珪酸率 (S.M.: Silica Modulus)

S.M.は酸性成分間の量的関係を表す比率の一つであり、クリンカーの易焼成性に影響を及ぼす液相の量と関係する。S.M.が高い場合は液相の量が減少するため、焼成温度の高温化を必要とし、キルン内に張られている煉瓦を損傷しやすくなる。しかし、間隙質相が少なくC₂Sに富むセメントクリンカーとなるため、発熱性が低く長期材齢の強さに優れたセメントが製造できる(表-1.3)。他方で、S.M.が低すぎる場合は液相量が増加するため、キルン内のコーティング量の増加を誘引し、原料の流れを阻害(コーティングトラブル)することが懸念される。現在の我が国における普通ポルトランドセメントクリンカーのS.M.は2.0~2.8である。1.1.2.1で述べた高間隙相セメントの技術は、原料調合の観点から考えるとS.M.を低下させる技術ということになる。また、1.1.2.2で述べたエコセメントのS.M.は2.0以下と低い値となっている。

(3) 鉄率 (Iron Modulus: IM)

I.M.はAl₂O₃とFe₂O₃の量的関係を表す比率である。I.M.が低い原料混合物は、低い焼成温度で容易にクリンカー化合物を生成できる。また、セメント中にはC₃Aが少なくC₄AFが多くなるため、初期強度は低いが水和熱が小さく、硫酸塩抵抗性が高くなる(表-1.3)。一方、I.M.が高い場合にはセメントクリンカー中のC₃Aが多くなる。そのため初期強度は高いが水和熱は大きくなり、硫酸塩抵抗性は低下する(表-1.3)。現在の我が国における普通ポルトランドセメントクリンカーのI.M.は1.5~2.1に調整されている。

また、セメントクリンカーの化合物組成をもとめる場合には、一般的にBogue式が使用

されている。これは、式[1.1]から[1.4]に示した計算によって化学組成から化合物組成を評価する方法であり、クリンカーの化学分析値をこれらの計算式に代入することで、そのクリンカーの化合物組成が算出できる。この計算式は、セメントの主要4成分であるCaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃が最終的に主要4化合物C₃S, C₂S, C₃A, C₄AFになることが前提であり、主要成分以外の少量・微量成分は無視している。加えて、焼成方法や冷却方法の違いによる化合物組成の変化は反映されない。そのため、セメントクリンカーを顕微鏡観察ポイントカウント法やXRDリートベルト法により解析して得られる化合物組成とは大きく乖離することもある。しかし、化学組成と化合物組成の大略の値の関係をj知るためには有用であり、現在でも広く使われている。また、JISなどの規格ではセメントの品質を担保するために、Bogue式により得られる特定のクリンカー化合物量を指標にして、上限や下限を規定している場合がある。そのため、上述したモジュラスとともに、原料組成の管理においてBogue式から求めた化合物組成を指標として用いる場合もある。

$$C_3S = (4.07 \times CaO) - (7.60 \times SiO_2) - (6.72 \times Al_2O_3) - (1.43 \times Fe_2O_3) \quad [1.1]$$

$$C_2S = (2.87 \times SiO_2) - (0.754 \times C_3S) \quad [1.2]$$

$$C_3A = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3) \quad [1.3]$$

$$C_4AF = (3.04 \times Fe_2O_3) \quad [1.4]$$

表-1.5 セメントクリンカー原料調合のためのモジュラス例と化学式^{1.38)}

モジュラスの名称		化学式
水硬率	H.M. = Hydraulic Modulus	$\frac{C}{S + A + F}$
珪酸率	S.M. = Silica Modulus	$\frac{S}{A + F}$
鉄率	I.M. = Iron Modulus	$\frac{A}{F}$
活動係数	A.I. = Activity Index	$\frac{S}{A}$
石灰飽和度	L.S.D. = Lime Saturation Degree	$\frac{C}{2.8 \times S + 1.2 \times A + 0.65 \times F}$

1.1.3.2 焼成工程

焼成工程は、上述の原料工程で調合された調合原料をキルンにて焼成し、セメントクリンカーを製造する工程である。SPキルンやNSPキルンの場合、調合原料はプレヒーターの最上段のサイクロン入り口に投入され、複数個のサイクロンを順次降下しながら排ガスによって予熱される(図-1.3)。サイクロンの最下段を通過した調合原料はロータリーキルンの窯尻に入り、引き込まれたバーナーによって焼成され、化学反応により表-1.3に示したような水硬性を有する化合物を生成しながらセメントクリンカーとなる。焼成されたセメント

クリンカーはクーラーの空気により強制冷却される。図-1.7 に焼成工程における化合物生成の概要^{1.39)}を、図-1.8 に焼成温度と主要な化学反応^{1.40)}を示す。図-1.7 から分かるように、プレヒーターでは、主に石灰石（図中では CaCO_3 ）の脱炭酸反応により CaO が生じる。ロータリーキルンの窯尻付近では、 CaO と珪石（図中では SiO_2 ）の反応により C_2S の生成が開始する。図-1.8 に示したように、この時の温度は $750 \sim 900^\circ\text{C}$ である。その後、窯前に近づくと徐々に C_2S が増加し、 CaO や珪石は減少する。温度が $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ に上昇した時点で、 C_2S と CaO の反応により C_3S が生成する。この段階では、粘土（図中では粘土鉱物）や鉄原料から出発した Al_2O_3 や Fe_2O_3 成分は液相として存在し、その後の冷却過程において 1200°C 程度になると C_3A や C_4AF を生成する。この液相の存在により造粒が進み、塊状のセメントクリンカーが得られる。焼成過程においては、 C_2S と CaO から C_3S を生じる反応を完結させ、余剰の CaO (f.CaO) を少なくすることを主眼において、バーナーの焚き量やフレーム形状、キルン滞留時間などの操作による管理が行われる。

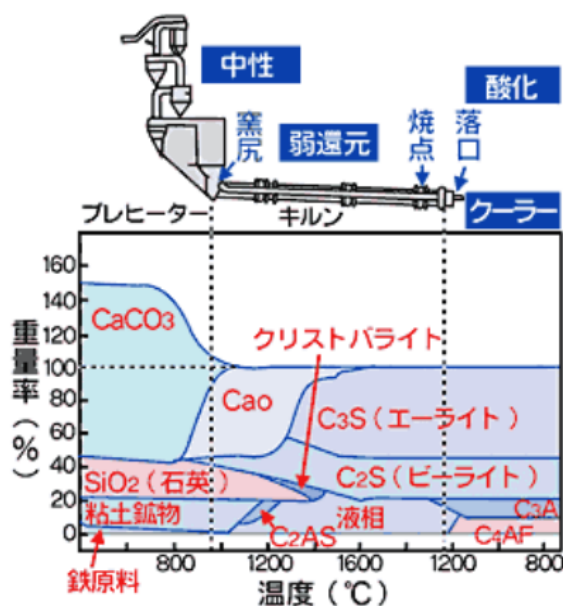


図-1.7 焼成工程における化合物の生成^{1.39)}

加熱温度(℃)	〔主要な化学変化〕
100~ 110	各原料の付着水の蒸発
110~ 700	粘土類の結晶水の脱水蒸発
700~ 750	MgCO ₃ の分解(MgO+CO ₂)
750~ 900	CaCO ₃ の分解(CaO+CO ₂) 2CaO・SiO ₂ の生成開始
950~1200	β・2CaO・SiO ₂ への転移
1200~1300	3CaO・Al ₂ O ₃ の生成、4CaO・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃ の生成
1350~1450	3CaO・SiO ₂ の生成(Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、Na ₂ O、K ₂ Oなどは溶けた状態になる。)
冷却	<p>冷却する過程で、1200℃付近になると一度溶けたAl₂O₃やFe₂O₃がふたたび3CaO・Al₂O₃や4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃などを生成する。最終的に生成するのは次の4化合物で、これらが混ざり合って黒い粒となる。この黒い粒を「クリンカー」という。</p> <p>〔最終生成物(クリンカーの中の構成化合物)〕</p> <p>3CaO・SiO₂ (エーライトC₃S) 2CaO・SiO₂ (ビーライトC₂S) 3CaO・Al₂O₃ (アルミネート相C₃A) 4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃ (フェライト相C₄AF)</p>

図-1.8 焼成工程における加熱温度と主要な化学変化^{1.40)}

1.1.3.3 仕上げ工程

仕上工程は、焼成工程を経て製造されたセメントクリンカーを、SO₃量が最適になるように添加された石膏とともに、目標とする粉末度になるよう粉砕することでセメントを得る工程である。ここで用いられる石膏は、我が国においては、表-1.1や図-1.3に示した副産石膏、特に排煙脱硫石膏が使用されていることが多い。粉砕に用いる設備は粉砕機(仕上げミル)と分級機(セパレーター)である。クリンカーと石膏は粉砕助剤とともに仕上げミルに入って粉砕され、次いでセパレーターに導入される。通常、クリンカーに対して数百 ppm の割合でジエチレングリコールなどを粉砕助剤として添加することで、粉砕効率が高められている。仕上げミルにはボールミルが使用される場合が多いが、一部の工場では粉砕効率が比較的高い壺型ミルが導入されている。セパレーターの中では回転翼が回転しており、空気流に乗った粗い粒子はこの回転翼により叩き落とされるが、微細粒子はここを通過することができる。回転翼の回転数を制御することにより、所定の粒度で粉砕物を分級できる。このようにして回収された微粉が最終製品のセメントである。粗粉は再び仕上げミル前段に戻され、再度粉砕されることになる。

1.2 本研究で対象とする人工細骨材の定義

本節では、本研究において対象とした人工細骨材の定義について述べる。コンクリート用骨材の種類は、図-1.9に示したように大別して天然骨材と人工骨材に分けられる^{1.41)}。天然骨材は山や海などから採取し、場合によっては洗浄等の操作を行った上でそのまま骨材として使用する。一方、人工骨材は何らかの人工的な工程を経て製造されるものである。人工骨材はその発生源や製造工程によってさらに分類できる。まず、砕砂・砕石に関しては、天

然の岩石を破碎・分級という工程を経て製造される骨材である。発生源が天然の岩石であるため、分類の仕方によっては天然骨材と分類しているものもある^{1.42)}。天然軽量骨材に関してもその軽量性という特徴を除けば、天然の岩石を加工して製造されるものであり同様に分類できるものと考えられる。スラグ骨材や副産軽量骨材は、鉄鋼メーカー等から得られる副産物である高炉スラグ等を破碎・分級等の工程を経ることで製造される人工骨材であり、副産骨材と称されることもある。再生骨材は、廃コンクリートから骨材を取り出し再度骨材として使用するものであり、破碎・分級等の工程を経て製造される。骨材とセメントマトリクスの分離に際しては加熱処理を行う場合もある^{1.43, 1.44)}。高強度フライアッシュ人工骨材や人工軽量骨材は、その原料の発生源は異なるものの焼成を行うことで得られる人工骨材である。溶融スラグ骨材は、廃棄物原料を加熱溶融によりスラグ化したものを破碎・分級して製造するものである。これらの人工骨材を発生源と焼成の有無により分類すると図-1.10のように整理することができる。この分類に基づくと、本研究で対象とした人工骨材は原料に廃棄物・副産物を使用した焼成物系の人工骨材である。

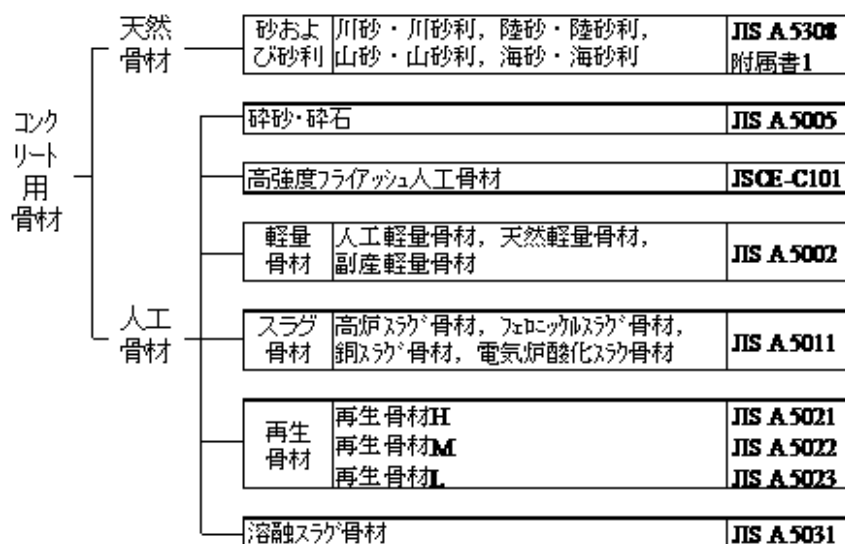


図-1.9 コンクリート用骨材の分類^{1.41)}

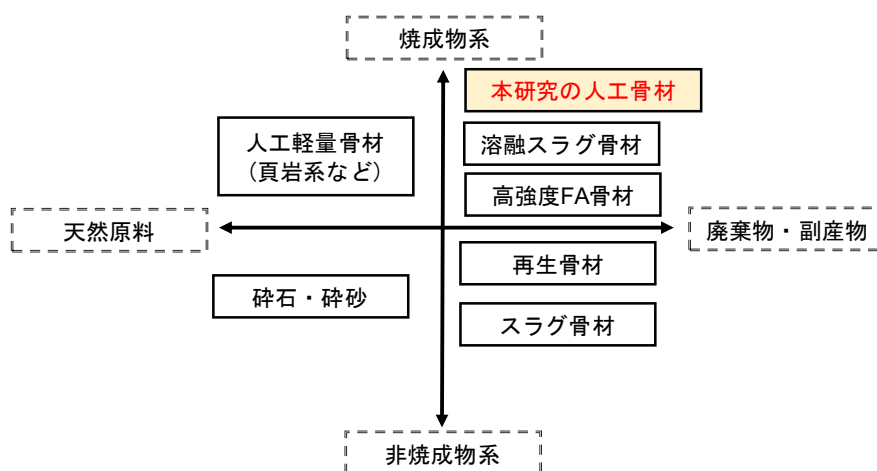


図-1.10 人工骨材の原料および焼成有無に基づく分類

1.2.1 Ca-Si-Al 系における廃棄物・副産物と本研究における人工細骨材の位置づけ

本研究では、廃棄物を多量に原料として使用しつつも、なおかつセメント産業の大きな特徴でもあるロータリーキルンでの焼成を伴い得られる人工骨材を対象としている。すなわち、副産物の種類が限定される高強度フライアッシュ骨材や各種スラグ骨材は研究の対象外としている。熔融スラグの技術は、JIS 規格上は使用できる廃棄物が限定されているものの、多様な廃棄物に適用できる可能性を有していると考えられる。ただし、熔融炉による製造が必須となる技術^{1.45)}であることから、上述したロータリーキルンでの製造には不適であり大量生産が困難な一面もある。

そこで、主な廃棄物の組成とその組成において焼成した際の生成する化合物の観点からに基づき、本研究における人工骨材と廃棄物や副産物との関係を、化学組成の観点から整理する。図-1.11 に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 成分系相平衡図^{1.46)}を、図-1.12 に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 成分系図にプロットしたセメントクリンカー原料に使用される廃棄物・副産物および普通ポルトランドセメントの化学組成^{1.47)}を示す。セメント化合物や主な廃棄物の主要な化学組成は、CaO, SiO₂, Al₂O₃ および Fe₂O₃ であることは 1.1.2 で述べた通りであるが、表-1.2 に示したとおり Fe₂O₃ の含有量は比較的少ない。そのため、CaO-SiO₂-Al₂O₃ の 3 成分系で整理できるものと考えた。図-1.11 と図-1.12 を比較することで、主な廃棄物の組成は CaO が低い方から①ムライト (A₃S₂) 系、②アノーサイト (CAS₂) 系、③ゲーレンナイト (C₂AS) 系、④ビーライト-ゲーレンナイト (C₂S-C₂AS) 系に分類されることが分かる。図-1.12 には一部ポルトランドセメント以上に CaO が高い組成にプロットされているものもあるが、SiO₂, Al₂O₃ が低いものの、3 成分以外の元素が高いものと考え除外した。ここで、④のビーライト-ゲーレンナイト系に関しては、1.1.2.3 で概説した混和材用に開発されたクリンカーがそれにあたる。そして、さらにこれよりも CaO を増加させた組成に位置するものが、⑤高間隙相クリンカーやエコセメントクリンカーであり、この領域の組成物は C₃S や C₃A が生成し C₂AS は生成しない。また、さらに珪石の添加により SiO₂ 成分を増加させたものがポルトランドセ

ントクリンカーである。つまり、現在のポルトランドセメント原料から石灰石量を減少させるとともに廃棄物使用量を増加させて製造できる範囲が、本研究で対象とする人工骨材の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における化学組成範囲ということである。図-1.13 に図-1.11 上に本研究で対象とした焼成物系人工骨材の範囲を示した図を示す。本研究の背景を勘案すれば、廃棄物使用量が最も増加できるのは、①ムライト系となり有利であると考えられる。ただし、図-1.12 に化学組成をプロットしたとおり、①ムライト系を可能とする廃棄物は CaO 含有量が少ない石炭灰のみである。石炭灰を使用した焼成物系人工骨材に関しては人工軽量骨材や高強度フライアッシュ骨材として既に多くの研究がなされており^{1.48, 1.49, 1.50, 1.51}、コンクリートに軽量性を付与するという観点から非常に有用な技術であると言える。一方、上述したとおり、このような極端な化学組成の人工骨材を他の廃棄物を用いて製造を試みた場合、純度の高い SiO_2 原料と Al_2O_3 原料を増加させる必要があり、逆に原料としての廃棄物量を減少させることとなることから、本研究の対象からは除外した。このような観点からは、②のアノーサイト系や③ゲーレンナイト系が最も廃棄物の多様化や利用量の最大化が可能な領域であると言える。ただし、このような化学組成を有する化合物は、非常に融点が低くスラグ化しやすいことが知られており^{1.51, 1.52, 1.53}ロータリーキルンで焼成可能か否かが課題となる。第3章では、これらの観点から新しい組成の焼成物系人工骨材の設計を試みている。

以上のことから、本研究で対象とした人工細骨材とは、既に実機ロータリーキルンにおける製造実績がある混和材用ビーライト-ゲーレンナイト系クリンカー、高間隙相セメントクリンカーの1種としてのエコセメントクリンカー、そして第3章にて設計を行う廃棄物の多量使用とロータリーキルンでの焼成を両立させる新規人工骨材、さらに、セメントとして使用される普通ポルトランドセメントクリンカーを加えた4種類であり、これらを破碎および篩い分けにより細骨材の粒度になるよう製造したものである。

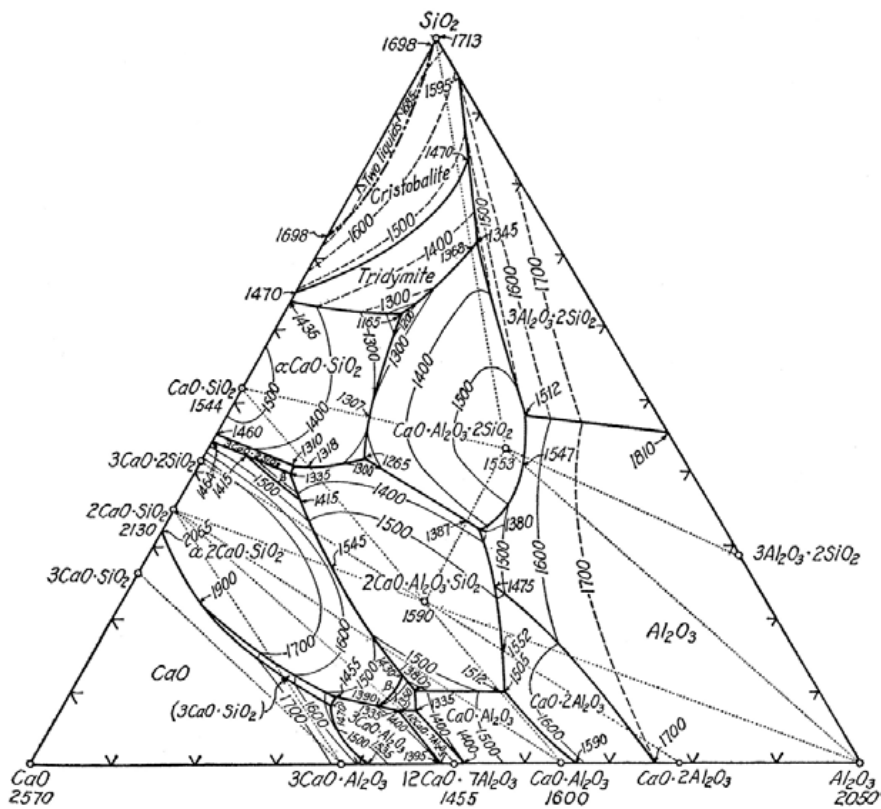


図-1.11 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3成分系相平衡図^{1.46)}

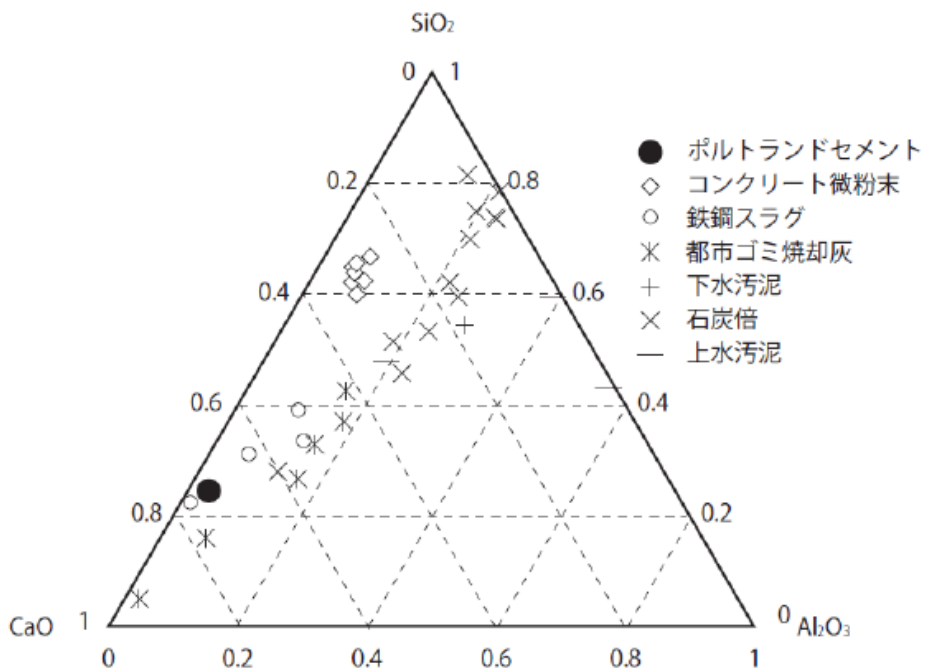


図-1.12 主な廃棄物の化学組成^{1.47)}

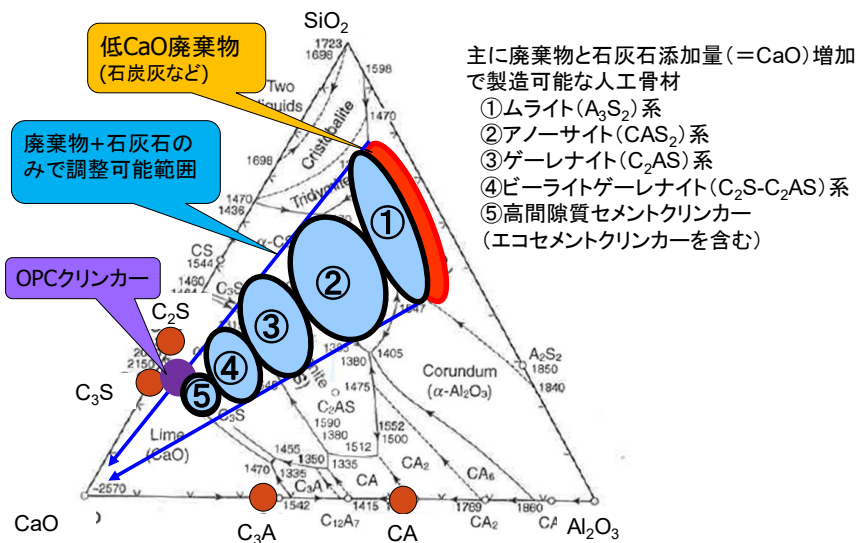


図-1.13 廃棄物を原料とした人工骨材として想定される組成範囲と化合物による分類

1.2.2 本研究における人工細骨材の化合物

本研究で対象とした焼成物系人工細骨材に生成すると考えられる化合物の種類を表-1.6に示す。表-1.6では、化合物を水硬性があるものと無いものに大別した。このうち、水硬性がある化合物に関しては、ポルトランドセメントクリンカーに含有される化合物であり、その特性は表-1.3に示した通りである。これらの水硬性を有する化合物は、基本的には天然には存在せず、セメントクリンカーの焼成等の人工的な反応により生成する化合物である。一方、水硬性のない化合物は天然にも存在するものであり、基本的には骨材として使用した場合にも反応はしないものと考えられる。しかしながら、例えばある種の SiO_2 鉱物はセメント中のアルカリとの反応によりアルカリシリカ反応を生じることなどが知られていることなど、高い pH の細孔溶液を有するセメント硬化体中においては、自然環境では水硬性のない化合物も反応する可能性が指摘されており^{1.54)}、その反応性を把握しておく必要がある。

表-1.6 人工骨材の種類と生成する化合物

人工骨材種類	水硬性有				水硬性なし					
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_2AS	CS	C_3S_2	CAS_2	A_3S_2	SiO_2
①ムライト系								○	○	○
②アノーサイト系					○	○		○		
③ゲーレナイト系					○	○	○			
④ビーライト-ゲーレナイト系		○		○	○					
⑤高間隙セメントクリンカー	○	○	○	○						
普通ポルトランドセメントクリンカー	○	○	○	○						

1.3 本研究の目的と概要

1.3.1 本研究の目的

本研究は、将来的に予想されているセメント減産時にもセメント産業における循環型社会への貢献を継続できるための技術を提案することを大目的として検討を開始した研究開発である。その目的を達成するためには、処理困難廃棄物を含む廃棄物・副産物を天然原燃料の代替として活用して製造できるセメントクリンカーを使いこなすことが必要であると考へ、その利用技術の一つとしてコンクリート用骨材への適用を提案した。また、セメントクリンカーより多量の廃棄物を活用するために開発された混和材用のクリンカーの骨材への活用、およびその設計思想を参考に更に廃棄物を多量活用できる人工骨材の組成を提案する。いずれの場合も、セメント産業の大きな特徴であるセメントクリンカー製造用のロータリーキルンで焼成できることを焦点に組成設計を行っている。一方で、コンクリート用骨材の現状に着目すると、現在までは天然砂利・砂や天然の岩石を砕いて製造する砕石・砕砂が主に使用されているものの、将来的には岩石学的な制約や法的な制約により良質な骨材の安定供給が危惧されている^{1,55)}。このうち、法的な制約とは森林の保護や天然資源の保護という観点から制約している意味合いもあることから、これら天然資源の代替として廃棄物を原料とした材料を使用することは、資源保護と廃棄物活用という両側面から社会への貢献が可能な提案であると考えている。

本研究では、これらのクリンカーや人工骨材をコンクリート用細骨材の粒径まで粗砕・分級して得られたものを、まとめて“化合物組成をコントロールした焼成物系人工細骨材”と定義し、コンクリート用細骨材へ適用した場合の基礎的な特性や耐久性に関わる特性をモルタルおよびコンクリートにて評価した。そして、汎用的な骨材と比較して悪化する性能に関してはその改善策の提案を、また特長的な性能に関してはその性能が生じる機構を追求することで、実用化する上での課題の抽出と課題解決に向けた材料設計を行った。

以上のように、本研究の目的は、1) 既存のセメントクリンカーや混合材用のクリンカーのコンクリート用骨材としての性能評価と改善、2) 既存のクリンカー以上に廃棄物を活用できなおかつロータリーキルンで焼成可能な汎用的な細骨材と同等以上の性能を有する人工細骨材の設計、という2点である。また、これらの基礎的な研究に加えて、実用化に向けた検討としてプレキャストコンクリート製品への適用性を評価するとともに、上述した環境への影響の定量化を既存のツールを用いて試みた。

1.3.2 本研究の概要およびフロー

本研究のフローは、図-1.14のような関係性となっており9章から成る。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景として、我が国における資源循環型社会の構築に向けた、セメント産業やコンクリート業界の役割や貢献のための、既往の、もしくは研究開発途上の技術を整理するとともに、本研究において対象とした人工細骨材の位置づけと研究の意義を述

べた。また、本論文の目的と概要を示した。

第 2 章では、本研究に関連する既往の研究として、焼成を伴う人工骨材の設計例やセメントクリンカーを骨材として使用したモルタルやコンクリートの性能を取りまとめた。

第 3 章では、既存のセメントクリンカーより多量の廃棄物を原料として使用できる人工細骨材の組成設計および試製造を行い、細骨材としての品質評価を行った。設計のコンセプトとしては、ロータリーキルンで焼成ができることおよび汎用的な細骨材と同様に使用できる人工細骨材の製造である。このコンセプトに基づき、電気炉実験による原料組成の決定、決定した組成物のテストキルンによる試製、そして試製した人工細骨材の品質評価を実施し、実機製造の可能性と品質上の特徴に言及するとともに原料として活用可能な廃棄物量を試算した。

第 4 章では、各種人工細骨材を使用した際の基礎的な特性として、モルタルのフレッシュ特性、強度特性および寸法安定性を評価し、汎用的な細骨材を使用したモルタルとの比較を行った。汎用的な細骨材と異なる性状を示した特性に関しては、そのメカニズムの検討を行った。また、人工細骨材を細骨材として調整する際の製造方法に関して、ボールミルを提案しその効果について評価した。

第 5 章では、各種人工細骨材を使用した際に、供用環境によっては要求されるコンクリートの性能として物質移動抵抗性に着目した。人工細骨材を使用したモルタルの中性化抵抗性および塩化物イオン浸透抵抗性を評価し、汎用的な細骨材を使用したものとの比較を行った。また、人工細骨材を構成する化合物組成に着目し、これらの反応が物質移動抵抗性に与える影響に関して検討を行った。更に、水硬性を有する焼成物系人工細骨材を用いることで、コンクリートの物質移動抵抗性を低下させるひび割れに対する自己修復効果を評価した。

第 6 章では、人工細骨材の中でも普通ポルトランドセメントを対象として、混和材のフライアッシュとの組み合わせによる、強度および熱特性に関する相互補完効果の検証を行った。また、アルカリシリカ反応性を有する骨材を併用した場合の、アルカリシリカ反応の発生リスクに関する検討ならびにフライアッシュの使用による抑制効果の評価を行い、これらのメカニズムに関して考察した。

第 7 章では、人工細骨材の実用化に向けた検討として、活用先の一つとしてプレキャストコンクリート製品用の細骨材に着目した評価を行った。人工細骨材としては、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーを対象とし、用途に合わせた養生として常圧蒸気養生を施した場合のコンクリートの強度特性および凍結融解抵抗性を評価し、水中養生を施した場合との比較を行った。また、プレキャストコンクリート製品実工場にて製品を試製し、その強度特性を、汎用的な細骨材を使用した場合と比較評価を行った。

第 8 章では、本研究で使用した全ての人工細骨材を対象として、これらを細骨材として使用したコンクリートの環境への影響を、被害算定型環境影響評価手法 (LIME3) を用いることで評価した。また、コンクリート構造物のライフサイクルイベントに対する環境影響評

価に関する既往の研究にて、解体廃棄時における環境負荷が最も大きいことが試算されていることから、人工細骨材として普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材として用いた場合の完全リサイクル性に着目した実験的検討を行った。

第9章では、各章で得られた結果を要約するとともに各焼成物系人工細骨材の特徴と用途提案、そして今後検討すべき課題について述べた。

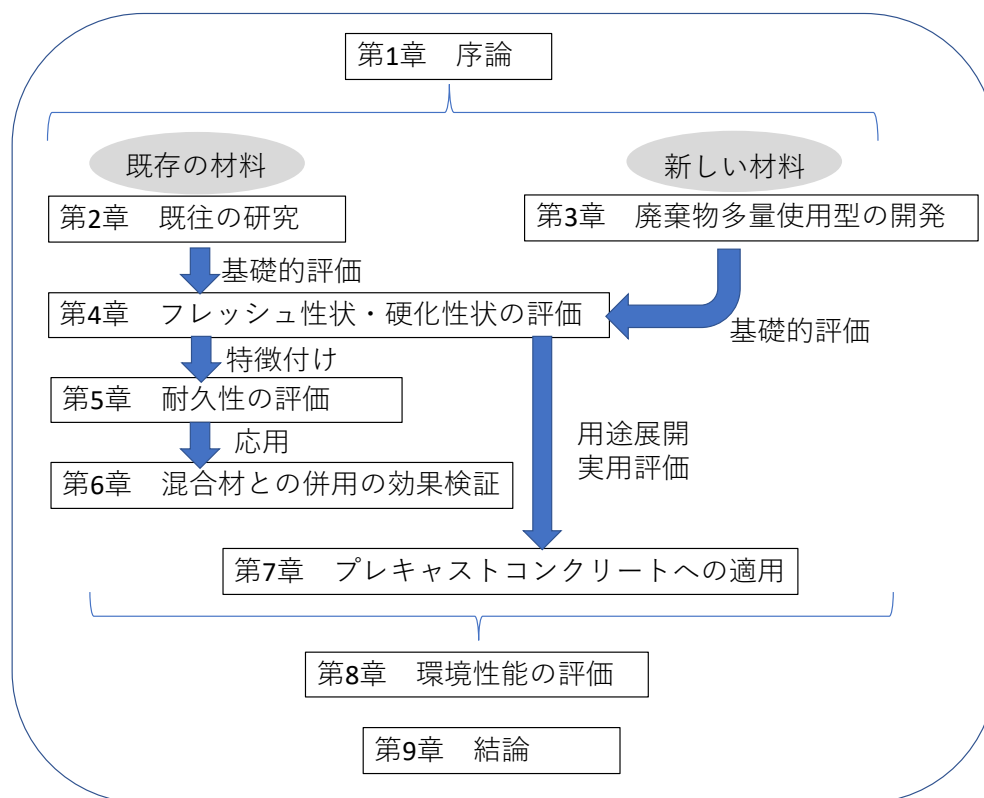


図-1.14 本研究のフロー

【第1章の参考文献】

- 1.1) SDGs Compass: <https://sdgcompass.org/download-guide/> (2020/12/14 閲覧)
- 1.2) 外務省: JAPAN SDGs Action Platform,
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/about/index.html> (2020/12/14 閲覧)
- 1.3) 一般社団法人セメント協会: 持続可能社会構築に向けた取り組み,
<http://www.jcassoc.or.jp/seisankankyo/index.html> (2020/12/14 閲覧)
- 1.4) 星野清一: セメントのリサイクル資源活用とその環境貢献評価, *Journal of the Society of Inorganic Materials Japan*, Vol.25, No.395, pp.239~247 (2018)
- 1.5) 桐野裕介, 新見龍男, 河合研至, 伊坪徳宏: 各国の製造方法および環境条件を考慮したセメントの環境影響評価, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.73, pp.401-406 (2019)

- 1.6) 柴崎悠吾, 室園環, 新見龍男, 河合研至: 廃棄物・副産物の環境影響を考慮した産業間の環境影響評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1756-1761 (2020)
- 1.7) 星野清一, 河合研至, 久保田修, 平尾宙: セメントの廃棄物・副産物の資源化を表す環境指標による各種セメントの評価, セメント・コンクリート論文集, Vol. 69, pp.679-686, (2015)
- 1.8) 環境省: 地球温暖化対策計画, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/keikaku/taisaku.html> (2020/12/14 閲覧)
- 1.9) 坂井悦郎, 大門正機編: 新・社会環境マテリアル セメント系材料の使命と持続可能な社会, 株式会社セメント新聞社, pp.6-11 (2017.3)
- 1.10) 環境省: 令和2年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書, pp.209-248 (2020.6)
- 1.11) 一般社団法人セメント協会: セメントハンドブック 2020 年度版, エクセルアート株式会社, p.32 (2020.7)
- 1.12) 一般社団法人セメント協会: 循環型社会構築に向けた取り組み, <http://www.jcassoc.or.jp/seisankankyo/seisan01/seisan01a.html> (2020/12/14 閲覧)
- 1.13) 一般社団法人セメント協会: 脱炭素社会を目指すセメント産業の長期ビジョン, <http://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/200326.html> (2020/12/14 閲覧)
- 1.14) 吉澤佐江子, 田中勝, Ashok V. Shekdar: 世界の廃棄物発生量の推定と将来予測に関する研究, www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y0310-04/ref02.pdf (2020/12/14 閲覧)
- 1.15) 公益社団法人日本コンクリート工学会: コンクリート技術の要点'15, p.6 (2015)
- 1.16) 奥田徹, 石原義巳, 田中弘文, 内田清彦: セメント原料としての石炭灰の利用開発研究 (その1 電気炉による高 C₃A セメントの試作), 電力中央研究所報告, 380024, pp.1-41 (1980)
- 1.17) 奥田徹, 石原義巳, 田中弘文, 内田清彦: セメント原料としての石炭灰の利用開発研究 (その2 テストキルン焼成による高 C₃A セメントの試作), 電力中央研究所報告, 381022, pp.1-58 (1981)
- 1.18) 荻野正貴, 新大軌, 坂井悦郎, 丸屋英二: 高間隙相型セメントペーストの流動性と水和特性, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.41-46 (2012)
- 1.19) 野崎隆人, 坂井悦郎, 一坪幸輝, 大門正機: アルミネート相を増大させたセメントの流動性における三酸化硫黄 (SO₃) 量の最適化, セメント・コンクリート論文集, No. 60, pp. 2-7 (2006)
- 1.20) 三隅英俊, 丸屋英二, 高橋俊之: 高 C₃A 型混合セメントのコンクリート物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.353-358 (2012)
- 1.21) 神尾哲治, 新大軌, 丸屋英二, 坂井悦郎: 廃棄物使用量を増大したセメントの酸化カルシウムによる流動性制御, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.14-19 (2011)
- 1.22) 三隅英俊, 伊藤貴康, 高橋俊之, 丸屋英二: C₃A 量と混合材を共に増量した高間隙相

- 型混合セメントの水和発熱特性, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.133-139 (2015)
- 1.23) 三隅英俊, 丸屋英二, 高橋俊之: 高間隙相型混合セメントのコンクリート物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.290-295 (2014)
- 1.24) 青柳祐司, 丸屋英二, 一瀬龍太郎, 坂井悦郎: 無水セッコウと石灰石微粉末を添加したアルミネート相高含有セメントの流動性と初期水和, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.9-15 (2009)
- 1.25) 三隅英俊, 丸屋英二, 高橋俊之: 高 C₃A セメントの断熱養生下での水和特性, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.190-195 (2011)
- 1.26) 坂井悦郎: アルミネート相量の異なるセメントの流動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. 61, pp. 8-13 (2007)
- 1.27) E. Maruya, E. Sakai and M. Daimon : Fluidity and Material Design of Cement Increased Interstitial Phase Content, The 8th HSC/HPC Symposium, Tokyo, pp. 135-140 (2008)
- 1.28) 茶林敬司, 新見龍男, 永田宏志, 加藤弘義: 低温焼成型クリンカーの実機キルン焼成試験結果および試製セメントの物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.124-130 (2016)
- 1.29) 安藝朋子, 新島瞬, 黒川大亮, 平尾宙: 省エネルギー型汎用セメントの開発, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.103-109 (2015)
- 1.30) 丸屋英二, 坂井悦郎, 大崎雅史, 加藤昌宏, 大門正機: 廃棄物使用量の増大と CO₂ 排出削減に向けたセメントの材料設計, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.20, No.1, pp.1-11 (2009)
- 1.31) 安藝朋子, 新島瞬, 黒川大亮, 吉光涼, 平尾宙: 高 C₃A 型省エネセメントの品質設計, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.23, No.382, pp.156-163 (2016)
- 1.32) 平尾宙: 一般廃棄物焼却灰を主原料としたセメントの初期水和と硬化特性に関する研究, 東京工業大学学位論文 (2004)
- 1.33) 平尾宙, 横山滋: エコセメントの流動性および強度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)
- 1.34) 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)
- 1.35) 横山滋, 平尾宙, 土田良明, 長野健一: 都市ごみ焼却灰を主原料としたセメントの石膏量および粉末度, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.172-177 (1999)
- 1.36) Daisuke Kurokawa, Kenichi Honma, Hiroshi Hirao, Koichiro Fukuda : Quality design of belite-melilite clinker, Cement and Concrete Research, No.54, pp.126-132 (2013)
- 1.37) 黒川大亮: 廃棄物由来のアルミナ成分を利用したビーライト-メリライト系セメントクリンカーの材料設計と開発, 名古屋工業大学学位論文 (2015)
- 1.38) 下田孝: セメント製造技術の系統化調査, 平成 27 年度技術の系統化調査報告共同研

- 究編, 国立科学博物館, p.114 (2016.3)
- 1.39) 太平洋セメント株式会社ホームページ：セメント・コンクリート用語辞典,
<https://www.taiheiyo-cement.co.jp/rd/archives/glossary/terms.html#ro20> (2020/12/14 閲覧)
 - 1.40) 一般社団法人セメント協会：セメントの常識, p.71 (2017)
 - 1.41) 社団法人コンクリート工学協会：骨材の品質と有効利用に関する研究委員会報告書,
pp.3-19 (2007.7)
 - 1.42) 阿部道彦：天然骨材の現状と課題, コンクリート工学, Vol.46, No.5, pp.4-10 (2008.5)
 - 1.43) 立屋敷久志, 岡本雅道, 島裕和, 古賀康男, 橋本光一：加熱すりもみ方式で製造した
構造用再生骨材, セメント・コンクリート, No.643, pp.34-39 (2000)
 - 1.44) 島 裕和, 鴻巣一己, 橋本光一, 古賀康男：加熱すりもみ法によるコンクリート塊から
の高品質骨材の回収技術の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.1093
- 1098 (2000)
 - 1.45) 川上勝弥：溶融スラグ骨材, コンクリート工学, Vol.46, No.5, pp.105-108 (2008.5)
 - 1.46) R.H.Bogue：The Chemistry of Portland Cement, Reinhold Publishing, p.793 (1955)
 - 1.47) 五十嵐秀明：セメントと廃棄物リサイクルに関する研究動向, セラミックス, Vol.34,
No.12, pp.1023-1026 (1999)
 - 1.48) 社団法人日本コンクリート工学協会：高性能軽量コンクリート研究委員会報告書,
p.164 (2000)
 - 1.49) 石川嘉崇, 早川光敬, 笹原厚, 加藤将裕, 安田正雪, 友澤史紀：石炭灰を主原料とし
た人工骨材を用いた高強度コンクリートへの適用に関する研究, 日本建築学会構造系
論文集, No.554, pp.1-8 (2003)
 - 1.50) 是石俊文, 畑埜晴義, 船本憲治：フライアッシュを利用した人工骨材の開発, セメン
ト・コンクリート, No.478, pp.18-27 (1986)
 - 1.51) 今井敏夫：フライアッシュを原料とする人工骨材の製造技術に関する研究, 東北大学
学位論文, p.207 (2000)
 - 1.52) 羽原俊祐, 廣瀬裕之, 小山田哲也, 藤原一成：廃コンクリートを主原料とした溶融ス
ラッグの製造と骨材評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1819-1824 (2009)
 - 1.53) 廣瀬裕之, 羽原俊祐, 小山田哲也, 藤原一成：廃コンクリートの溶融スラッグ化の検討,
コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.445-450 (2008)
 - 1.54) 常川晃輝, Jiri Rymes, 栗原諒, 丸山一平：長石類の C-S-H 生成反応に関する基礎的研
究, Vol.41, No.1, pp.59-64 (2019)
 - 1.55) 社団法人日本コンクリート工学協会：セメント系材料・骨材研究委員会報告書,
pp.42-49 (2005.9)

第 2 章 本研究に関係する既往の研究

2.1 廃棄物・副産物のコンクリート用骨材としての活用

1.1.2 では、セメント産業における廃棄物活用技術について述べた。本項では、コンクリート産業における廃棄物・副産物の活用技術、特に、骨材としての活用技術に関して既往の研究を整理する。コンクリート産業をはじめとして建設業は、その規模の大きさから、環境への負荷や貢献の両者において影響が大きい産業である。その中でも特に使用量の多い材料であるコンクリート用骨材の現状に着目すると、天然の河川や山地を掘り進めることで採取する砂利・砂や天然の岩石を砕いて製造する砕石・砕砂が汎用的に使用されており、過去には、我が国は山地に恵まれているため骨材資源は無尽蔵に供給できるものと考えられたこともあったものの、現在では、岩石学的な制約や法的な制約により実際に骨材として使用できる岩石を採取できる場所は限定されており、良質な骨材の安定供給が危惧されている^{2.1)}。このような天然資源を保護するためにも、廃棄物や副産物を骨材として活用する技術の確立が必要であるといえる。

本項では、国内外でコンクリート用骨材としての適用が試みられている種々の廃棄物・副産物系骨材のうち、本研究で対象としている焼成物系の人工骨材の使用がモルタルやコンクリートへ与える影響をまとめた。

2.1.1 フライアッシュを原料とする人工骨材

廃棄物や副産物を多量に使用しつつも特殊骨材として品質を設計することで特長を有している骨材の一つに、フライアッシュ（石炭灰）を原料に使用した人工骨材がある。JIS A 5002 “構造用軽量コンクリート骨材”では、人工軽量骨材の主原料としてフライアッシュが認められている。また、土木学会基準 JSCE-C 101-2018 “コンクリート用高強度フライアッシュ人工骨材の品質規格(案)”として制定されているなど、フライアッシュを原料とする人工骨材は我が国において確かな地位を確立した廃棄物・副産物を使用した焼成物系人工骨材であると言える。フライアッシュを原料とした人工骨材の製造は、主に、原料工程、造粒、焼成、篩い分けといった工程により行われる^{2.2)}。主原料として用いられるフライアッシュの化学組成や粒度、未燃カーボンの含有量により、適宜、ベントナイト、炭酸カルシウム粉末、頁岩粉末、発泡剤、増粘剤などを添加調整することで品質の変動を吸収している。このように調整された原料は、所定の粒径や形状となるように、パンペレタイザーや押し出し成型機などで造粒される。このように造粒された原料は、ロータリーキルンなどで 1100 ～ 1300℃ の温度で焼成される。この過程で、脱炭酸反応や鉱物生成反応が生じ骨材組織の発泡や緻密化が行われる。このようにして得られた焼成物は冷却した後、篩い分けられることにより人工骨材として出荷される。JIS A 5002 では、人工軽量骨材はその密度によって表-2.1 のように 3 区分に分類されている。石炭灰を原料とした人工軽量骨材 M を使用したコンクリートは、普通コンクリートと比較して 20 ～ 30 %ほど軽くなることから軽量パネルや軽量ブロックなどのコンクリート二次製品に使用された実績がある^{2.2)}。石炭灰を原料と

した人工軽量骨材 H は、人工軽量骨材 M や L が発泡させて製造するのに対して組織を緻密化するような原料調合や焼成を行っている。そのため、他の人工軽量骨材を使用したコンクリートと比較して強度特性や耐久性に優れることが知られている^{2.3)}。

また、今井^{2.4)}は、製造工程においてパンペレタイザーによる造粒を行った後、焼成した石炭灰系人工骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状に関して、そのボールベアリング効果によって流動性に優れることを述べている。また、それにより単位水量を低減できるため、砕石を用いたコンクリートより高強度化が望めることにも言及している。

曾根^{2.5)}は、同様に人工軽量骨材 H に分類される石炭灰系人工骨材 (図-2.1) を使用し、普通コンクリートおよび高強度コンクリートの特性を評価している。これによると、この骨材を使用した場合、ワーカビリティに優れるため単位水量を低減できること、ブリーディングを低減できることに言及している。また、このため砕石コンクリートと比較して軽量かつ高強度化が望めるとしている。さらに、乾燥収縮に関しては砕石コンクリートより低減できること、凍結融解抵抗性は砕石コンクリートと同等であるとしている。

表-2.1 人工軽量骨材の密度による区分

区分	絶乾密度 (g / cm ³)	
	細骨材	粗骨材
L	1.3未満	1.0未満
M	1.3以上 1.8未満	1.0以上 1.5未満
H	1.8以上 2.3未満	1.5以上 2.0未満



図-2.1 石炭灰を使用した人工軽量骨材の外観^{2.5)}

2.1.2 溶融スラグ骨材

溶融スラグ骨材に関しては、JIS A 5031 “一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化したコンクリート用溶融スラグ骨材”が制定されている。この JIS は、2006 年に制定されたものであり、その歴史は比較的新しいものと言える。他のスラグ系骨材と比較して、コンクリートに関する検証が十分でないことから、JIS A 5308 “レディーミクストコンクリ

ート”に適合する生コンクリート用の骨材には使用できず適用範囲が限定されている。溶融スラグ骨材は、都市ごみ等の一般廃棄物を原料としており、溶融固化施設において 1200℃以上の高温で溶融され冷却固化されたものであり、水砕スラグや空冷スラグなどがある。溶融スラグ骨材は、汎用的な骨材と比較して密度が高く吸水率が低いなどの特徴を有している^{2.6)}。溶融スラグ骨材の非常に大きな課題として、骨材中に含まれる金属アルミがコンクリート中の水酸化カルシウムおよび水と反応して水素ガスを生じることでモルタルやコンクリートに膨張劣化を引き起こす可能性が指摘されている^{2.6)}。溶融スラグ骨材を細骨材として使用したコンクリートのフレッシュ性状は、川砂や砕砂を使用したコンクリートと比較して、ブリーディングが増大すること、スランプが低下すること、凝結が遅延することなどが報告^{2.7)}されている。溶融スラグ骨材を使用したコンクリートの硬化性状は、溶融スラグ細骨材を川砂に 50%置換した場合、川砂単味の場合と比較して圧縮強度が 80～90%程度まで低下することが報告^{2.8)}されている。ただし、屋外自然曝露を行ったコンクリートでは、長期的に強度が増進することも報告^{2.9)}されている。

佐川ら^{2.10)}は、上述の流動性低下の対処のため、磨砕加工を適用した溶融スラグ骨材について検討しており、流動性は改善するものの強度が低下することなどについて報告している。また、溶融スラグ骨材を使用した際の強度低下の原因として、骨材表面の平滑化によるセメントマトリクスと骨材の付着の低下の可能性があることについて言及している。

2.1.3 建設発生土と石炭灰を原料とした人工骨材

守屋ら^{2.11,2.12,2.13)}は、セメント製造設備であるロータリーキルンを用いて、セメント製造以外での廃棄物・副産物の利用技術として焼成による人工骨材を開発したことを報告している。この焼成骨材は、セメントクリンカーと同じ工程により製造される。開発された人工骨材は高比重型と低比重型の 2 種類であり、廃棄物原料として建設発生土と石炭灰を使用し、石灰石の添加による成分調整により表-2.2 に示したような化学組成を有している。開発のコンセプトとしては、水硬性を有する化合物を含まないこととしており、図-1.11 に示した CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 成分系図に各人工骨材の組成をプロットすると、高比重型はゲーレンナイト系、低比重型はアノーサイトからムライト系の組成となる。両者のうちでも低比重型は特に原料廃棄物を多量に使用でき石灰石を低減できる人工骨材であるとしている。このような人工骨材は、微量成分や化学的性質を調査しており、土壌環境基準による溶出試験の結果、基準を満足しており環境に与える影響は問題ないことが示されている。人工骨材の絶乾密度は、高比重型で 2.66 g/cm³ 低比重型で 1.16 g/cm³ であり、骨材自体の強度試験の結果、JIS A 5003 “石材” の分類によると、高比重型は準硬石に分類されとしている^{2.11)}。人工骨材の使用用途の一つとして、堤防の強化工法であるドレーン工法への適用性を検討しており、堤体の強化が図れることや降雨の繰り返しに対しても安定的であることなどに言及している^{2.13)}。

このように、廃棄物を多量使用してなおかつセメント用のロータリーキルンで製造され

た人工骨材に関する報告は、現在のところ本報告が唯一であると思われる。一方、本報告の人工骨材のうち高比重型に関しては、コンクリート用骨材としても十分な物性を有していると考えられる。しかし、現在までに同骨材を用いたコンクリートやモルタルの物性等に関する報告はなされておらず、今後の検討が期待される。

表-2.2 建設発生土と石炭灰を原料とした人工骨材の化学組成およびモジュラス^{文献2.11に加筆}

人工骨材	化学組成				モジュラス		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	H.M.	S.M.	I.M.
高比重	31.4	11.2	4.1	48.3	1.03	2.05	2.73
低比重	59.6	19.4	6.2	5.2	0.06	2.33	3.13

2.2 セメントクリンカーを骨材として使用したモルタルやコンクリートの諸性質

セメントクリンカーを骨材に適用したモルタルやコンクリートに関する研究は、1960年代より開始されておりその歴史は長いと言える。1960～1970年代は、コンクリート分野において、高強度化に関する研究が多くなされていた時代である。コンクリートの強度を向上するための手法として、セメントマトリクスの強度改善、膨張材によるケミカルプレストレスの導入、繊維材料や樹脂材料による複合強化およびセメントマトリクスと骨材界面の付着強度の向上などが提案され、それぞれについて多くの研究がなされた。セメントクリンカーの骨材への適用は、このうちセメントマトリクスと骨材界面の付着強度改善を期待してのものである。

セメントクリンカーを骨材に使用したコンクリートに関する研究は、1963年に出版されたA.M.Neville著“Properties of Concrete”^{2.14)}のアルミナセメントの項で紹介されており、ポルトランドセメントクリンカーではなく、アルミナセメントクリンカーを骨材として使用している。これによると、アルミナセメントクリンカー骨材とアルミナセメントを組み合わせることで、水セメント比50%のコンクリートにおいて、材齢1日の時点で96.5 N/mm² (14000 psi)、材齢28日で124 N/mm² (18000 psi)の圧縮強度が得られるとしている^{2.14)}。その後には、A.J.Harrisにより紹介された、1966年にパリで開催されたFIP国際会議のUltra High Strength Concreteに関する記事^{2.15)}で取り上げられた2件がある。これによると、アメリカのKliegerは、ポルトランドセメントクリンカーを骨材として使用した水セメント比30%のコンクリートで、材齢90日の時点で117.6 N/mm² (1200 kg/cm²)の圧縮強度を達成できたことを報告している^{2.15)}。しかし、材齢1年では、107.8 N/mm² (1100 kg/cm²)に強度の低下が生じたことにも言及しており、この原因は調査中となっており、その後の報告は見当たらない。また、イギリスのRobsonは、アルミナセメントクリンカー骨材とアルミナセメントを組み合わせたコンクリートで、127.4 N/mm² (1300 kg/cm²)が得られたことを報告している^{2.15)}。この後、コンクリートの高強度化を目的に開始されたセメントクリンカーのコンクリート用骨材への適用に関する研究は、1970年代に入り体系的に取り組まれた。我

が国では、1970年代後半より諸外国と同様に高強度コンクリートに関する研究がなされており、その一環として、セメントクリンカーを骨材として使用した例がいくつかある^{2.16~2.21)}。一方で、大塩らの研究^{2.20,2.21)}によると、f.CaOが1.5%以上含まれている場合、コンクリートに有害な膨張を生じる可能性があることが言及されており、高CaO系の焼成物系人工骨材を用いる場合の共通の課題と言える。このような課題に加えて、これらの研究は、上述したようにコンクリートの高強度化を目的にした技術開発の一環として行われており、現在では、高性能減水剤の使用による水セメント比の低下やオートクレーブ養生などの研究がより進んでおり、コンクリートの高強度化として実用的な手法とされたため^{2.22)}、セメントクリンカーの骨材化に関しては実用化に至らなかった。1980~1990年代にかけては、セメントクリンカーを骨材として使用する検討には、川上ら^{2.23, 2.24, 2.25)}や田中ら^{2.26)}の研究があり高強度化に加えてリサイクル性に着目した研究が行われた。2000年~現在にかけては、廃棄物の活用技術の一環としてセメントクリンカーの骨材化や高強度化以外の高機能性の付与のためにクリンカーを骨材として使用する方法が研究されている。

以下では、種々のセメントクリンカーの骨材への適用がモルタルやコンクリートの諸特性に与える影響を述べる。

2.2.1 フレッシュ性状

山下らは^{2.27)}、低熱ポルトランドセメントクリンカーを細骨材に使用したモルタルの高強度化に関する研究において、流動性についても検討している。低熱ポルトランドセメントクリンカーには、ごく初期の水和が卓越したC₃Aの含有量が少ないことから、水和を伴う流動性の低下が生じ辛いことを推定している。モルタルのフレッシュ性状に関しては、水和の影響ではなく、クリンカーの細骨材製造に伴う実積率の低下のため、JIS標準砂と比較して大幅に低下すること、高性能AE減水剤を5%まで添加しても十分な流動性が得られなかったことを報告している。しかし、このようなモルタルに対しても、砂セメント比を低下させセメントペースト量を増加させることで調整できるとしている。

2.2.2 硬化性状および寸法安定性

Bergerら^{2.28)}の研究報告では、普通ポルトランドセメントクリンカーを、粗骨材や細骨材として使用される天然骨材に対して全量もしくは一部置換した際の、圧縮、曲げ、および引張強度といった硬化性状、水中膨張性および乾燥収縮などの寸法安定性そしてNon-AEコンクリートの凍結融解抵抗性を評価している。この結果、同一配合であれば、クリンカーを粗骨材、細骨材の全量に置換すると、無置換のコンクリートに対して圧縮強度が3日で3.2倍、28日で1.7倍程度向上することを示した。また、スランプが同一になるよう、砂セメント比や水セメント比を調整したコンクリートの場合、クリンカーを用いると水セメント比を高く設定する必要があるにも関わらず、高い強度が得られることについて言及している。一方で、1日吸水させたクリンカー粗骨材を使用した場合、無置換のコンクリートと比較して強

度が低下することにも言及している。寸法安定性に関しては、クリンカー骨材を使用することで、14日までの水中膨張量が3倍程度になること、乾燥収縮はわずかに大きくなることを報告している。

近藤ら^{2.16)}の研究では、早強ポルトランドセメント（HPC）クリンカーを、粗骨材および細骨材の一部に置換した水セメント比30～40%程度のコンクリートについて、高性能減水剤との組み合わせを検討しており、標準養生、気中養生、蒸気養生およびオートクレーブ養生を行い、強度や凍結融解抵抗性を評価している。この結果、クリンカー骨材を使用すると、標準養生や気中養生を行った場合、山砂や砕石を使用したコンクリートと比較して、強度や静弾性係数の向上が得られるものの、オートクレーブ養生を行った場合、強度が低下する傾向であった。

大塩ら^{2.21)}は、HPCクリンカーとOPCクリンカーを細骨材や粗骨材に使用したコンクリートについて研究しており、様々なキルンから採取したクリンカーの諸物性についても調査している。この調査結果によると、クリンカー骨材の吸水率は粒度にも左右されるがおおむね4～6%であり、注水後1分以内に90%程度含水すること、比重は2.6～2.8程度であることなどを示した。また、クリンカーのプレウェットの影響も評価しており、プレウェットすることで、骨材自体の強度が向上することを示した。これらのクリンカーを使用したコンクリートは、乾燥状態で使用した場合と比較し、強度が低下することについても言及している。

山下ら^{2.27)}は、低熱ポルトランドセメント（LPC）クリンカーを細骨材に使用し、水セメント比30、20および18%のシリカフェームを混和材として使用したモルタルについて高強度化の検討を行っている。山下らの研究の目的は、コンクリート用骨材の中でも特に良質な超高強度用コンクリートに適用可能な骨材の代替材料としてクリンカーを提案することであり、LPCクリンカー中に、OPCクリンカーと比較し多量に含まれるC₂Sの高い靱性と上述した付着の向上効果を期待している。また、いずれの水セメント比においても、クリンカー骨材を使用したモルタルの圧縮強度は、JIS標準砂と比較し高く、水セメント比20%の場合に、材齢28日で191 N/mm²、91日で223 N/mm²が得られている。また、LPCクリンカーモルタルの静弾性係数は、標準砂と比較して低下すること、乾燥収縮やクリープ係数が大きくなることを報告している。

細田ら^{2.29)}は、OPCクリンカーを細骨材として用いた水セメント比50%のモルタルの実験において、乾燥収縮に関して評価しており、乾燥収縮ひずみと逸散水量の関係を調べた結果（図-2.2）、実験に使用したOPCクリンカー細骨材の吸水率が6.39%と著しく大きいにもかかわらず、OPCクリンカー細骨材を使用したモルタルの逸散水量は、普通細骨材を使用した場合の約半分となっていること、逸散水量と収縮の関係では、逸散水量に対する収縮量が大きいこと、また、最終的な収縮量はクリンカー細骨材を使用したモルタルで小さくなることに言及している。

一方、庄司らは^{2.30)}、C₃S-C₂S-C₁₂A₇系のクリンカー骨材を用いて、強度や乾燥収縮につい

て検討している。その結果、強度に関しては、普通骨材を使用した場合と比較して1割ほど低下すること、乾燥収縮に関しては低減できることを報告している。ただし、逸散水量との関係は、細田ら^{2.29)}の研究とは異なっており、水分の減少は普通骨材と同程度であったとしており、低収縮化の原因として骨材自体の収縮が小さいこととしている。

以上のように、セメントクリンカーを骨材として使用したモルタルやコンクリートの圧縮強度や収縮の観点からは、研究者毎に異なる見解を示していることが現状である。これは、研究対象がセメントクリンカーというセメントの中間製品であることから、一般的には入手が困難であり、研究事例が少なく、実験条件も一定していないことが原因であると思われる。

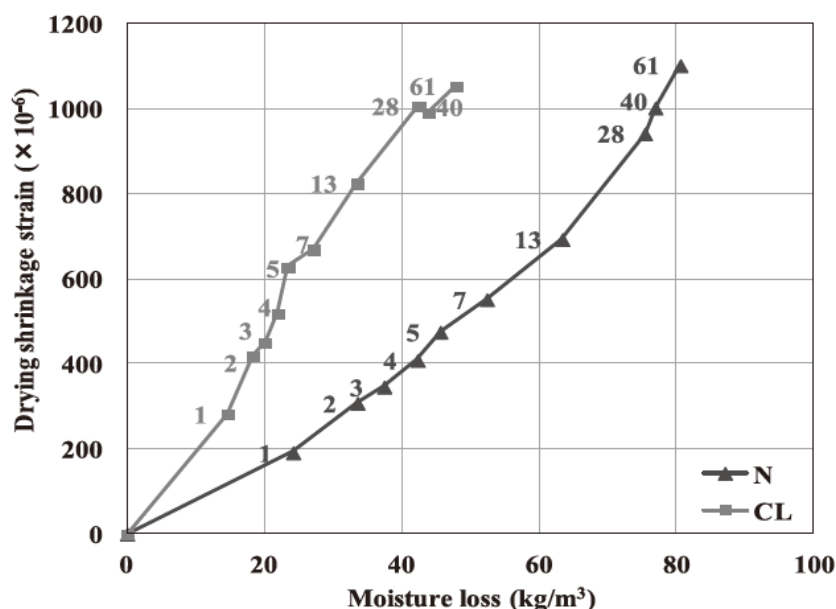


図-2.2 クリンカー骨材を使用したモルタルの収縮と逸散水量の関係^{2.29)}

2.2.3 物質移動抵抗性および劣化に対する抵抗性

前述の Berger ら^{2.28)}の研究では、クリンカー骨材を使用したコンクリートの凍結融解抵抗性についても検討している。凍結融解抵抗性に関しては、天然骨材であってもクリンカー骨材であっても同程度であるとしている。しかしながら、大きな課題として、クリンカーを粗骨材に使用した場合には、コンクリート表面にポップアウトが生じる可能性があることにも言及している。

前述の近藤ら^{2.16)}の研究においても、クリンカー骨材の使用は、凍結融解抵抗性に対して影響は無いものと判断されたことを報告している。

宮本ら^{2.31)}は、普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材として使用した水セメント比 50%のモルタルについて、塩化物イオン実効拡散係数を測定した。その結果、山砂に対

してセメントクリンカーを置換することで、塩化物イオン実効拡散係数が大幅に減少することを報告している。しかしながら、その置換率が大きいほど塩化物イオン実効拡散係数が小さくなるというわけではなく、汎用的な山砂に対して 0 ～ 0.15 mm の粒度のクリンカーを置換した供試体が、全置換した供試体に次いで塩化物イオン実効拡散係数が小さくなるということが確認されているなど、クリンカー骨材の粒度の違いによるモルタル中での役割の違いについても言及している。

前述の庄司ら^{2.30)}は、 $C_3S-C_2S-C_{12}A_7$ 系のクリンカー骨材のアルカリシリカ反応性を評価しており、クリンカー骨材にアルカリシリカ反応性が無いことを報告している。

大庭ら^{2.32)}は、高 C_3S のクリンカーから製造した骨材と高炉スラグ微粉末を併用したモルタルで、耐酸性を評価している。その結果、クリンカーから製造した骨材を使用することでモルタルに耐酸性を付与できることを報告している。

藏本ら^{2.33)}は、カルシウムアルミネート (CA) 系のクリンカーの骨材への適用を試みている。このクリンカーを骨材として使用した場合には、骨材表面に、 C_4AH_{13} や C_3AH_6 を生成することや、材齢 1 日の強度は汎用的な砂と同等以下であるが、7 日以降の強度は向上することなどを報告している。また、水中膨張は大きくなるが、封緘養生では収縮が大きくなるとしており、このメカニズムを水和した生成物の膨潤性のためと推察している。伊藤ら^{2.34)}は、上述した CA クリンカーを細骨材としたモルタルの塩水浸漬試験を実施し、CA クリンカー使用に起因する塩化物イオン浸透の抑制効果を確認している。このメカニズムに関しては、別途用意した CA クリンカー粉末と水酸化カルシウム粉末の反応と、その後の塩水浸漬試験により、 C_4AH_{13} の生成とフリーデル氏塩の生成を確認しており、通常の骨材であれば弱点となりうる骨材とセメントペーストの境界面に、このような骨材由来の水和化合物を生成し、塩化物イオンを取り込むことで、塩化物イオン浸透抑制に優れるものと考察している。第 1 章にて、廃棄物・副産物中に含有される Al_2O_3 が多く、そのためセメントクリンカー原料に多量に使用した場合、間隙相の増加につながりセメント品質に悪影響を及ぼすことを述べた。ただし、この研究で使用された CA クリンカーを製造するためには高純度の Al_2O_3 原料が必要となり、廃棄物・副産物は原料としてほとんど使用できない。その為、本研究の目的である廃棄物活用の観点からは、このような CA 系クリンカーは研究対象から除外した。

細田ら^{2.29)}は、普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材として用いたモルタルの実験において、モルタル硬化体の緻密化に与える影響と、微細ひび割れを導入した後の自己修復性能を検討している。実験には、水セメント比 50%， $S/C=3.0$ のモルタルを用いており短繊維を添加したモルタルに対して圧縮载荷を行い、多数の分散した微細ひび割れを導入したのち、吸水試験も活用して修復性能を検討している。その結果、圧縮载荷によってモルタルで吸水率が大幅に大きくなり、その後の養生によりクリンカー骨材を使用したモルタルで吸水抵抗性が大幅に回復しており、無損傷時の吸水抵抗性への回復率で比較すると、クリンカー細骨材の回復率は 90% 以上であり、高い自己修復性能が吸水抵抗性の観点からも

確認できたとしている。

以上のように、種々のクリンカーを使用したモルタルやコンクリートでは、高い物質移動抵抗性が付与できること、劣化に対する抵抗性は汎用的な骨材と変わらないこと、自己修復性能が付与できることなどが研究されている。このうち物質移動抵抗性に関しては、クリンカー骨材の高い水硬性が影響しているものと推察される。これらの研究では、普通ポルトランドセメントクリンカーより水硬性が高い高 C₃S クリンカーや早強ポルトランドセメントクリンカーなどが使用されていることもあり、これらの影響がより顕著に出ているものと考えられる。一方、本研究で研究対象としている人工骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーも含むがこれより水硬性が低いものが中心である。それは、本研究が廃棄物・副産物の活用を主眼に置いており、石灰石が少ない、すなわち CaO 成分が低いものを対象としているからである。このような組成の人工骨材のコンクリートやモルタルに関する研究は現在のところなされておらず、これらの人工骨材を使用した場合の強度や物質移動抵抗性などの特性は明らかになっていないのが現状である。

【第2章の参考文献】

- 2.1) 社団法人日本コンクリート工学協会：セメント系材料・骨材研究委員会報告書，pp.42-49 (2005.9)
- 2.2) 石川嘉崇：産業からの副産物を起源とした人工骨材の技術開発と現況，コンクリート工学，Vol.46，No.5，pp.109-112 (2008.5)
- 2.3) 石川嘉崇，早川光敬，笹原厚，加藤将裕，安田正雪，友澤史紀：石炭灰を主原料とした人工骨材を用いた高強度コンクリートへの適用に関する研究，日本建築学会構造系論文集，No.554，pp.1-8 (2003)
- 2.4) 今井敏夫：フライアッシュを原料とする人工骨材の製造技術に関する研究，東北大学学位論文，p.207 (2000)
- 2.5) 曾根徳明：石炭灰を主原料とした高強度人工骨材，コンクリート工学，Vol.36，No.12，pp.3-10 (1998.12)
- 2.6) 川上勝弥：溶融スラグ骨材，コンクリート工学，Vol.46，No.5，pp.105-108 (2008.5)
- 2.7) 財団法人建材試験センター：建設資材関連のリサイクルシステムに関する標準化調査成果報告書，平成12年経済産業省委託事業 (2001.3)
- 2.8) 財団法人建材試験センター：新発電システム等調査研究「コンクリート用溶融スラグ骨材の耐久性評価の標準化調査研究」成果報告書，平成16年度経済産業省委託事業 (2005.3)
- 2.9) 川上勝弥，依田彰彦，横室隆，鈴木澄江：溶融スラグ骨材コンクリートの長期性状（材齢6.5年），日本建築学会大会学術講演梗概集（九州），A-1，pp.1093-1094 (2007.8)
- 2.10) 佐川康貴，川端雄一郎，松下博通，三宅淳一，開進一：都市ごみ溶融スラグのコンクリート用細骨材としての適用性に関する研究，土木学会論文集，No.802，pp.171-180

(2005.11)

- 2.11) 守屋政彦：ロータリーキルンによる新しいリサイクル技術／焼成骨材の製造，コンクリートテクノ，Vol.28，No.8，pp.52-57（2009.8）
- 2.12) 守屋政彦，佐々木宏太，笹井剛，岸田隆夫，奥村樹郎：ロータリーキルンにより焼成・製造した人工骨材の諸特性，土木学会第60回年次学術講演会，5-333，pp.665-666（2005.9）
- 2.13) 守屋政彦，小川洋二，小橋秀俊，森啓年，齋藤由紀子：リサイクル骨材の河川堤防強化工法への適用性に関する実験，地盤工学研究発表会発表講演集 Vol.41，pp.637-638（2006.7）
- 2.14) Neville, A. M. : Properties of Concrete, John Wiley & Sons, p.76 (1963)
- 2.15) A.J.Harris: Ultra High Strength Concrete, PCI Journal, Vol.12, Issue1, pp.53-59 (1967.2)
- 2.16) 近藤時夫，小柳洽，近藤和巳：高強度コンクリートの諸特性と耐久性について，材料，Vol.24，No.260，pp.432-440（1975）
- 2.17) 近藤時夫：高強度コンクリートの諸性状に関する研究，土木学会論文報告集，No.263，pp.121-134（1977.7）
- 2.18) 鈴木鉦也，水上国男：骨材とセメントペーストの付着について，セメント技術年報，No.30，pp.351-354（1976）
- 2.19) 鈴木鉦也，水上国男：骨材とペーストの付着強度について，セメント技術年報，No.29，pp.139-142（1975）
- 2.20) 大塩明：セメントクリンカを骨材に用いた高強度コンクリート，コンクリート工学，Vol.14，No.3，pp.34-37（1976.3）
- 2.21) 大塩明：高強度コンクリートの製造とその緒特性に関する基礎的研究，京都大学学位論文，pp.57-88（1984）
- 2.22) 長瀧重義：高強度コンクリートに関する研究とその実用化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.10-1，pp.61-68（1988）
- 2.23) 川上正史：未水和セメントクリンカー粒子が硬化コンクリートの強度特性に及ぼす影響，名古屋大学学位論文（1989）
- 2.24) 鈴木研二，安部光史，川上正史：セメントクリンカーを粗骨材に用いたコンクリートの強度特性に関する一実験，土木学会第45回年次学術講演会，pp.420-421（1990）
- 2.25) 檜村欣哉，鈴木研二，川上正史：粗骨材としてのセメントクリンカーがコンクリートの圧縮靱性に及ぼす影響について，土木学会第45回年次学術講演会，pp.422-423（1990）
- 2.26) 田中勲，鈴木信雄：クリンカーを骨材に使用したリサイクルしやすいコンクリートに関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.1497-1498（1995）
- 2.27) 山下牧生，三浦春樹，田中久順，下坂健一：セメントクリンカーを細骨材としたモルタルの諸性状，宇部三菱セメント研究報告，No.5，pp.56-64（2004）
- 2.28) R. L.Berger: Properties of Concrete with Cement Clinker Aggregate, Cement and Concrete Research, Vol.4, No.1, pp.99-112 (1974)

- 2.29) 細田暁, 渡辺優樹, 樋口隆行, 盛岡実: クリンカ細骨材によるモルタルの緻密化と自己治癒機能, セメント・コンクリート論文集, No.67, pp.187-194 (2013)
- 2.30) 庄司慎, 樋口隆行, 盛岡実, 丸山一平: 産業副産物を原料としたクリンカ骨材の製造と諸特性, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.672-678 (2015)
- 2.31) 宮本慎太郎, 稲田晴香, 皆川浩, 久田真: 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, pp.169-175 (2015)
- 2.32) 大庭大, 細田暁, 江口政孝, 樋口隆行: 高炉スラグ微粉末と高エーライトセメントを用いたクリンカ細骨材モルタルの緻密性と侵食抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, p.411-416 (2015)
- 2.33) 藏本悠太, 原啓史, 盛岡実, 丸山一平: カルシウムアルミネート骨材を用いたモルタルの基礎性状と水和反応機構, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, pp.148-153 (2016)
- 2.34) 伊藤慎也, 盛岡実, 伊代田岳史, 丸山一平: カルシウムアルミネート系骨材による遷移帯の改質効果, 材料, Vol.65, No.11, pp.787-792 (2016.11)

第3章 廃棄物を多量活用した焼成物系人工細骨材の設計

3.1 はじめに

第1章で定義したとおり、本研究では焼成物系人工細骨材として、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカーおよび混和材としての使用を目的に開発されたビーライト-ゲーレナイト系クリンカーを対象としている。これらのクリンカーは、セメントや混和材として使用することを目的として製造されているため、高い水硬性を有する必要がある。そのため、CaO源を多量に要し原料として使用出来る廃棄物量は限定的である。また、人工細骨材がポルトランドセメントクリンカーのように高CaOの組成の場合f.CaOが残りやすく、第2章で述べたようなポップアウトや膨張劣化のリスクが増加する可能性がある^{3.1)}。更に、汎用的な骨材として使用することを考えた場合、普通ポルトランドセメントクリンカーのような高い水硬性はコンクリートに高機能性を付与するという観点からは有用であるとされているものの、必ずしも必要な性能ではないものと考えられる。これらのことから、水硬性を低下させたとしても廃棄物利用量を拡大でき、汎用的な骨材に適した品質の人工細骨材を開発する余地が残されていると言える。

そこで本章では、上述した既存のクリンカーよりも原料として使用できる廃棄物量を増加させた人工骨材の設計を試み、試製した人工骨材の細骨材としての品質評価を試みた。廃棄物を多量使用した人工骨材としては第2章で紹介した熔融スラグ骨材が代表的である。しかし、本研究では、セメント産業における廃棄物活用を目的としているため、熔融炉より多量の製造が可能なセメントクリンカーの製造で使用されるロータリーキルンを活用できる範囲で、廃棄物の活用量が最大化できる人工骨材を提案することを目的として検討を行った。

3.2 電気炉実験による新しい人工細骨材の組成設計

本項では、電気炉実験により廃棄物活用量が混和材用に開発されたビーライトゲーレナイト系クリンカー以上に廃棄物を活用できる人工骨材の提案を目的としている。本研究において、人工骨材の組成を考える上で最も重要な点は、ロータリーキルンで焼成できるか否かの判断である。既往の石炭灰を原料に使用した、人工軽量骨材の研究によると、石炭灰の化学組成や添加する石灰石量によって、塊状化する温度や熔融温度が大きく異なることが知られている^{3.2, 3.3)}。ロータリーキルンで焼成可能な人工骨材の組成は、塊状化する温度と熔融する温度の差（塊状化温度幅）が大きいほど良いものと考えられる。そこで、本項では塊状化温度幅に着目し、新しい人工骨材の組成を決定するための電気炉実験を行った。

3.2.1 実験概要

(1) 使用材料

本実験で原料調査に使用した材料の化学組成および強熱減量（LOI, Loss On Ignition）を表-3.1に示す。本研究では、廃棄物の代表として石炭灰を使用しCaCO₃、SiO₂、Al₂O₃および

Fe₂O₃ 試薬を添加し目標組成に調整した。

(2) 水準および調合

設定した調合原料は、**図-3.1** の SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三成分系図に白抜き丸 (○) で示した組成の 22 点に調整した。原料の廃棄物に対して、CaCO₃ 試薬を添加することにより CaO 量を調整し、SiO₂ 試薬および Al₂O₃ 試薬を用いて SiO₂ と Al₂O₃ の量のバランスを、更に Fe₂O₃ を用いることで Al₂O₃ と Fe₂O₃ の量のバランスを調整した。この際、調合した調合原料は、**第 1 章**で概要を説明したクリンカー焼成時と同様に水硬率 (H.M.)、珪酸率 (S.M.) および鉄率 (I.M.) といったモジュラスにより管理した。設定した水準のモジュラスおよび原料調合を**表-3.2**に示す。表のように、H.M.については、石炭灰単味の 0.03 から混和材用のビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーの組成である 1.40 までの範囲で調整し、H.M.を 0.70, 0.90, 1.10 および 1.30 の場合に、S.M.を調整する水準を設けた。なお、本実験で、I.M.は全て原料に使用した石炭灰の化学組成に従った。

(3) 電気炉による焼成

設定した組成に合わせて各 100 g の原料調合を行い、ディスクミルを用いて混合粉碎を行った。この際の粉碎時間は 30 秒とした。このようにして調整した調合原料から、油圧式ペレタイザーを用いてφ 20 × 10 mm のペレットを作製し、アルミナるつぼ内に 2 つ設置し、電気炉焼成に供した。電気炉焼成の温度履歴は、脱炭酸のために 1000 °C で 30 分間保持し、最高温度に到達するまで 20 分で昇温し、最高温度を 20 分保持した後、直ちに電気炉より取り出し、20 °C の大気中で空冷した。最高温度は 1100 °C ~ 1500 °C の間で 50 °C 刻みに設定した。

(4) 焼成度の確認

焼成度の確認は、目視によるペレットの状況変化により判断し、焼き締まり温度と熔融温度を決定した。また、得られた焼成ペレットを粉碎し、XRD リートベルト法により化合物組成を求めた。XRD 測定条件は、ターゲット：CuKα、管電圧：50 kV、管電流：350 mA、走査範囲：5~65 ° (2θ)、ステップ幅：0.0234 °、スキャンスピード：0.13 sec/step とした。リートベルト法による定量には解析ソフトウェア TOPAS (BrukerAXS 社製) を使用した。なお、定量対象とした、化合物相は、α-石英、クリストバライト、ムライト、f.CaO、C₃A、β-C₂S、γ-C₂S、ワラストナイト (CS)、ランキナイト (C₃S₂)、ゲーレンナイト (C₂AS) およびアノーサイト (CAS₂) とした。

表-3.1 電気炉実験に使用した原料の化学組成

	化学組成 (%)											LOI (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	
石炭灰	62.64	21.26	4.79	2.82	1.49	0.30	0.49	1.07	0.98	0.14	0.05	4.07
CaCO ₃ (試薬)	0.10	0.00	0.00	55.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	43.78
SiO ₂ (試薬)	99.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃ (試薬)	0.00	99.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃ (試薬)	0.02	0.00	99.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

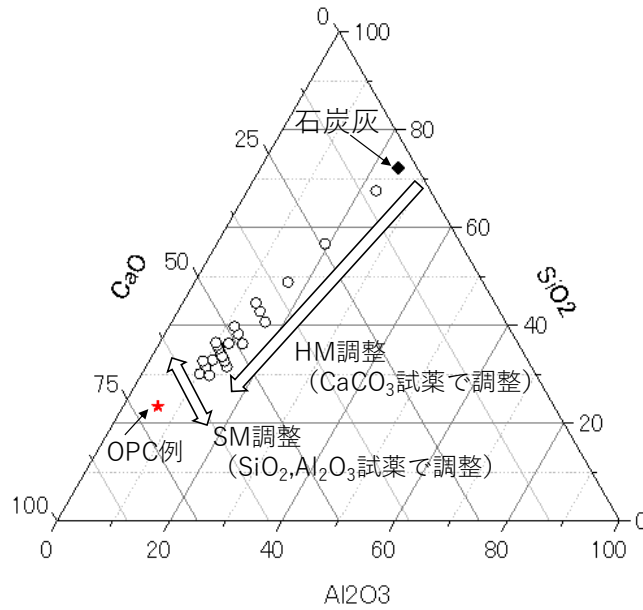


図-3.1 実験水準

表-3.2 各実験水準の調合比率

水準			調合比率(%)					
H.M.	S.M.	I.M.	石炭灰	CaCO ₃ 試薬	SiO ₂ 試薬	Al ₂ O ₃ 試薬	Fe ₂ O ₃ 試薬	
0.03	2.40	4.44	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
0.10	2.40		89.9	10.0	0.1	0.0	0.0	
0.30	2.40		69.9	30.0	0.1	0.0	0.0	
0.50	2.40		57.2	42.8	0.0	0.0	0.0	
0.70	2.00		45.7	51.8	0.0	0.0	2.0	0.4
	2.40		48.4	51.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.80		43.5	52.0	4.5	0.0	0.0	0.0
0.90	2.00		39.6	58.3	0.0	1.7	0.4	0.0
	2.40		41.9	58.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.80		37.7	58.5	3.9	0.0	0.0	0.0
1.00	2.40		39.3	60.7	0.0	0.0	0.0	0.0
1.10	1.80		33.7	63.3	0.0	2.4	0.5	0.0
	2.00		34.9	63.2	0.0	1.5	0.3	0.0
	2.20		36.0	63.1	0.0	0.7	0.2	0.0
	2.40		37.0	63.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	2.60		35.0	63.2	1.8	0.0	0.0	0.0
	2.80		33.2	63.4	3.4	0.0	0.0	0.0
3.00	31.6		63.5	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0
1.20	2.40		34.9	65.1	0.0	0.0	0.0	0.0
1.30	2.00		31.2	67.1	0.0	1.4	0.3	0.0
	2.40	33.1	66.9	0.0	0.0	0.0	0.0	
	2.80	29.7	67.2	3.0	0.0	0.0	0.0	
1.40	2.40	31.4	68.6	0.0	0.0	0.0	0.0	

3.2.2 電気炉実験結果

3.2.2.1 水硬率 (H.M.) が塊状化温度に及ぼす影響

電気炉実験において、焼成することにより変化するペレットの状態の例 (H.M. = 1.10,

S.M. = 2.40, I.M. = 4.44 の例) を図-3.2 に示す。図-3.2 示すような目視で確認できる状態の変化に基づいて、焼き締め温度や熔融温度を簡易的に決定した。このような状態の変化は、実機のキルンでの状態に置き換えると、①生焼けの状態は原料が造粒せず粉のままの状態でキルンを通過する状態、④完全熔融ではキルンコーチングが過多の状態と考えることができる。つまり、セメントクリンカーのような塊状物を得るためには、②焼き締めと③熔融の間の状態である必要があり、これらの状態が得られる温度の幅が広いほど、実機ロータリーキルンにて焼成が可能な原料組成であると考えられる。このような判断基準に基づいて決定した、H.M.を変化させた水準 (S.M. = 2.40, I.M. = 4.44 で一定とした場合) のそれぞれの温度と温度の差 (塊状化温度幅) を表-3.3 に示す。表-3.3 から分かるように、H.M.が 1.00 以下の場合には、石炭灰単味である H.M. = 0.03 を除いて焼き締め温度と熔融温度の差、つまり塊状化温度幅が 50°C 以下となっており非常に小さい。このような、組成の原料は内熱式のロータリーキルンで安定して焼成することは困難であり、人工骨材の組成としては不適であると考えられた。しかし、H.M.を 1.10 以上に設定することで、塊状化温度は 150°C 以上が得られる。本実験結果および本研究の目的である廃棄物・副産物活用の最大化を勘案すると、表-3.2 から分かるように H.M.はなるべく低いほど望ましいため、H.M. = 1.10 が最適な人工骨材の組成と考えられた。

図-3.3 に、H.M. = 1.10, S.M. = 2.40 の場合の各焼成温度における XRD リートベルト法により求めた化合物組成を示す。生焼けの状態であった 1100°C から 1200°C の範囲では、f.CaO や原料石炭灰由来と考えられる SiO₂ (α石英 + クリソトバライト) が残存していることが分かる。しかし、これらの原料由来の鉱物は 1250°C 以上で焼成することで認められなかった。また、1300 ~ 1450°C の焼成温度では C₂AS が 43 ± 1 wt%, C₂S が 56 ± 1 wt% でほぼ一定の化合物組成を有しており、他の鉱物相は検出されなかった。一方完全熔融した 1500°C では、C₂AS が熔融しガラス化していることが確認された。

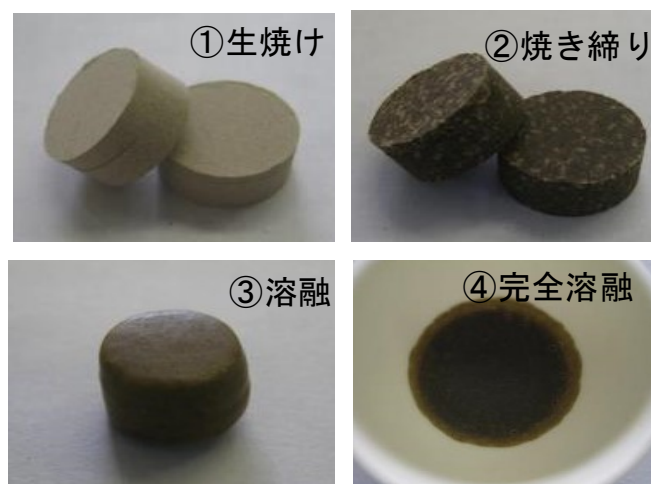


図-3.2 ペレットの状態例 (H.M. = 1.10, S.M. = 2.40, I.M. = 4.44 の例)

表-3.3 H.M.を変更させた水準の焼成温度確認

原料モジュール			温度(°C)		
HM	SM	IM	焼き締め	溶融	塊状化幅
0.03	2.40	4.44	1200	1300	100
0.10	2.40	4.44	1200	1250	50
0.30	2.40	4.44	1200	1200	0
0.50	2.40	4.44	1200	1250	50
0.70	2.40	4.44	1250	1300	50
0.90	2.40	4.44	1250	1300	50
1.00	2.40	4.44	1250	1300	50
1.10	2.40	4.44	1250	1400	150
1.20	2.40	4.44	1300	1450	150
1.30	2.40	4.44	1300	1450	150
1.40	2.40	4.44	1300	1450	150

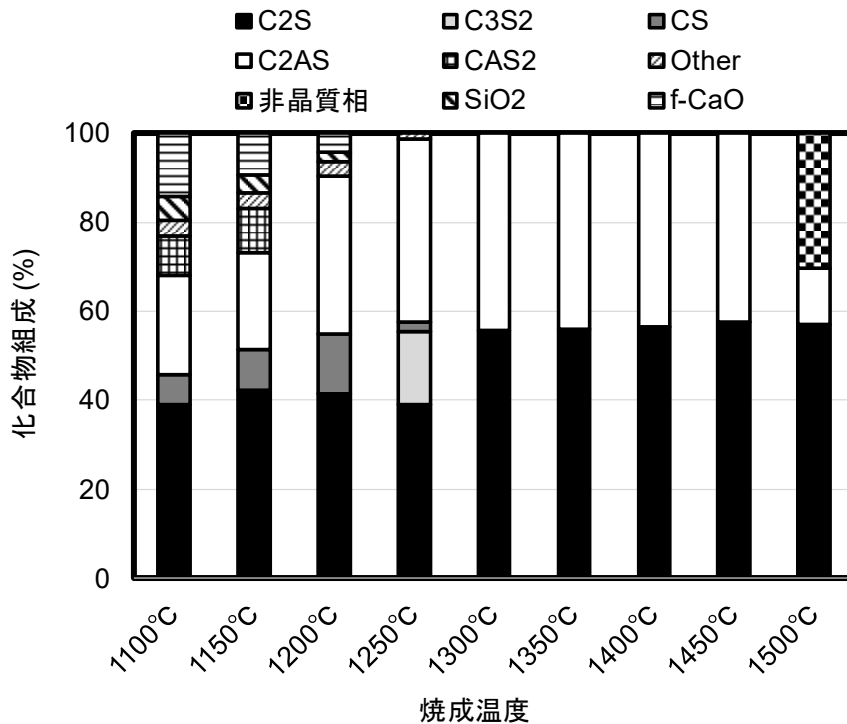


図- 3.3 H.M. = 1.10, S.M. = 2.40, I.M. = 4.44 の場合の化合物組成に与える焼成温度の影響

3.2.2.2 珪酸率 (SM) が塊状化温度に及ぼす影響

表-3.4 に H.M. を 0.70, 0.90, 1.10 および 1.30 とした場合にそれぞれ S.M. を変化させた場合の目視による焼成状態の結果および焼成温度幅を示す。表-3.4 から分かるように、H.M. 0.70 および 0.90 の場合には、S.M. を変化させたとしても、塊状化温度幅に変化は認められず、ロータリーキルンで焼成する場合には、H.M. を上げる必要があった。一方、H.M. を 1.10 および 1.30 に設定した場合には、S.M. を 2.40 から増加させるに伴い、塊状化温度幅は 150 °C から 100 °C に狭くなる傾向であった。逆に、SM を低下させた場合には、塊状化温度幅

は 200 °C まで広がっており，ロータリーキルンで焼成しやすい組成と考えられた。この結果より，本研究では，廃棄物の代表として S.M. = 2.40 の石炭灰を用いたものの廃棄物の組成によっては，H.M.以外の成分調整が必要であることが示唆された。

表-3.4 S.M.を変化させた水準の焼成温度

原料モジュラス			温度(°C)		
HM	SM	IM	焼き締め	溶融	塊状化幅
0.70	2.00	4.44	1250	1300	50
0.70	2.40	4.44	1250	1300	50
0.70	2.80	4.44	1250	1300	50
0.90	2.00	4.44	1250	1300	50
0.90	2.40	4.44	1250	1300	50
0.90	2.80	4.44	1250	1300	50
1.10	1.80	4.44	1250	1450	200
1.10	2.00	4.44	1250	1450	200
1.10	2.20	4.44	1250	1450	200
1.10	2.40	4.44	1250	1400	150
1.10	2.60	4.44	1250	1350	100
1.10	2.80	4.44	1250	1350	100
1.10	3.00	4.44	1250	1350	100
1.30	2.00	4.44	1250	1450	200
1.30	2.40	4.44	1300	1450	150
1.30	2.80	4.44	1300	1450	150

3.2.3 まとめ

本項では，混和材用に開発された既存のビーライト-ゲーレンナイト系クリンカー以上に廃棄物活用量を増加できる人工骨材の原料組成を決定するため，ロータリーキルンで焼成できるか否かに着目した電気炉実験を行った。電気炉実験では，セメントクリンカーの原料調合に用いるモジュラスにより管理した調合原料の組成設定を行い，ペレットの状態変化から塊状化する温度幅を簡易的に目視により決定した。本実験により得られた知見は，以下の通りである。

- (1) ロータリーキルン焼成を行う上で必須となる人工骨材のモジュラスは，H.M. = 1.10 以上，S.M. = 2.40 以下であった。このように原料を調合することで，150°C 以上の塊状化温度幅を得ることができた。H.M.をこれ以下，また S.M.をこれ以上に設定した場合には溶融温度が非常に低くなり，ロータリーキルン焼成においてクーティングトラブルになりやすいものと考えられる。また，廃棄物活用量を最大化するという目的からは，H.M.の設定は 1.10 程度が最適であると考えられた。
- (2) 最適化したモジュラスである H.M. = 1.10，S.M. = 2.40 の調合原料を焼成した場合の化合物組成は，1300 °C から 1450 °C の範囲では，C₂AS が 43 ± 1 wt%，C₂S が 56 ± 1 wt% で一定であり，有害な f.CaO を含め他の化合物は含有されない。一方，1500 °C のような高温で焼成した場合は，C₂AS がガラス化することが分かった。

3.3 テストロータリーキルンを用いた人工細骨材の試製と特性

3.2 の電気炉実験の結果に基づき決定した組成の原料を用いて、テストロータリーキルンによる焼成を行った。テストキルン実験は、2つの異なるキルンを用いてそれぞれ1回ずつ行った。このうち1回目の実験は粉原料を用いた実験であり、電気炉実験における塊状化温度幅の検証を行った。2回目の実験は、試製した人工骨材の骨材としての品質評価を行うためのモルタル実験に供する多量サンプルを確保するための焼成であり、造粒した原料を用いて実施した。また、造粒原料を用いて焼成した焼成塊を用いて、粗砕と篩分けにより人工細骨材を試製し、骨材としての性能評価を行った。

3.3.1 テストロータリーキルンの概要

(1) 5号テストキルン

表-3.5 に粉原料を用いた実験に使用した太平洋コンサルタント社西日本事業所保有の5号テストキルンの概要を示す。表-3.5 に示したように、キルン直径37 cm、長さ3.2 m程度の小型のキルンであり、時間あたりの原料量約30 kg程度、焼成物で約20 kg程度の少量の焼成が可能である^{3,4)}。実機キルンは、例えば、直径約5.5 m、長さ約100 mなどの大型のものが多く、時間あたり約100 t以上のセメントクリンカーが得られるため、本研究のような電気炉実験後の開発品の少量の試製には不適である。この5号テストキルンは、新しい種類のセメントクリンカーの試製を行う開発段階の実験に適しており、いくつかの実績がある^{3,5, 3,6)}。図-3.4 に5号テストキルンの概略図^{3,4)}を、図-3.5 に5号キルンの外観およびメインバーナーにより焼成されたキルン内の様子を示す。本実験では粉体原料を用いており、図-3.4の左下部の原料送入フィーダーおよび原料送入スクリュコンベア(SC)にて5号キルン内に送入した。この際、キルン内における反応に着目するため、反応塔および2次燃焼炉は使用しなかった。5号キルン内でメインバーナーによる内熱で焼成された原料は、約30分の焼成過程を経たのち、ロータリークーラーにて冷却される。

(2) 1号キルン

表-3.6 に造粒原料を用いた実験に使用した太平洋コンサルタント西日本事業所保有の1号テストキルンの概要^{3,4)}を示す。1号テストキルンは、キルン直径45 cm、長さ8.3 m程度のサイズのものであり、時間あたりの原料は約100 kg程度、焼成物で約70 kg程度の焼成が可能である。上記の5号キルンと比較して、多量の試料を得ることができるものの、原料送入システムの問題から粉焼成には不適であり、造粒原料のみ焼成が可能である。本実験においても、あらかじめ、パン型ペレタイザーを用いてφ約5～10 mm程度に造粒した原料を用いており、5号キルンの実験において、粉原料焼成が可能であると判断された水準の多量サンプルを得るための実験に用いた。図-3.6 に1号テストキルンの概略図^{3,4)}を、図-3.5 に1号テストキルンの外観を示す。造粒原料は、図-3.6の左下部の原料送入フィーダーおよびベルトコンベアによって1号テストキルン内に送入され、メインバーナーによる内熱で焼成されたのち、ロータリークーラーにて冷却される。

表-3.5 5号テストキルンの概要^{3.4)}

装置名称	内熱式5号テストキルン
キルン寸法	370mmφ × 3,200mmL
キルン傾斜	2° (固定)
バーナー	外部混合・高圧気流式スプレイヤ (中外炉工業製)
使用燃料	A重油
最高温度	1,500°C程度
焼成能力	セメント原料で30kg/h程度
キルンモーター動力	2.2kW
排気ファン	動力: 55kW、能力: 80m ³ /min、330mmAq
バグフィルター	濾過面積: 55m ² 、処理風量: 80m ³ /min

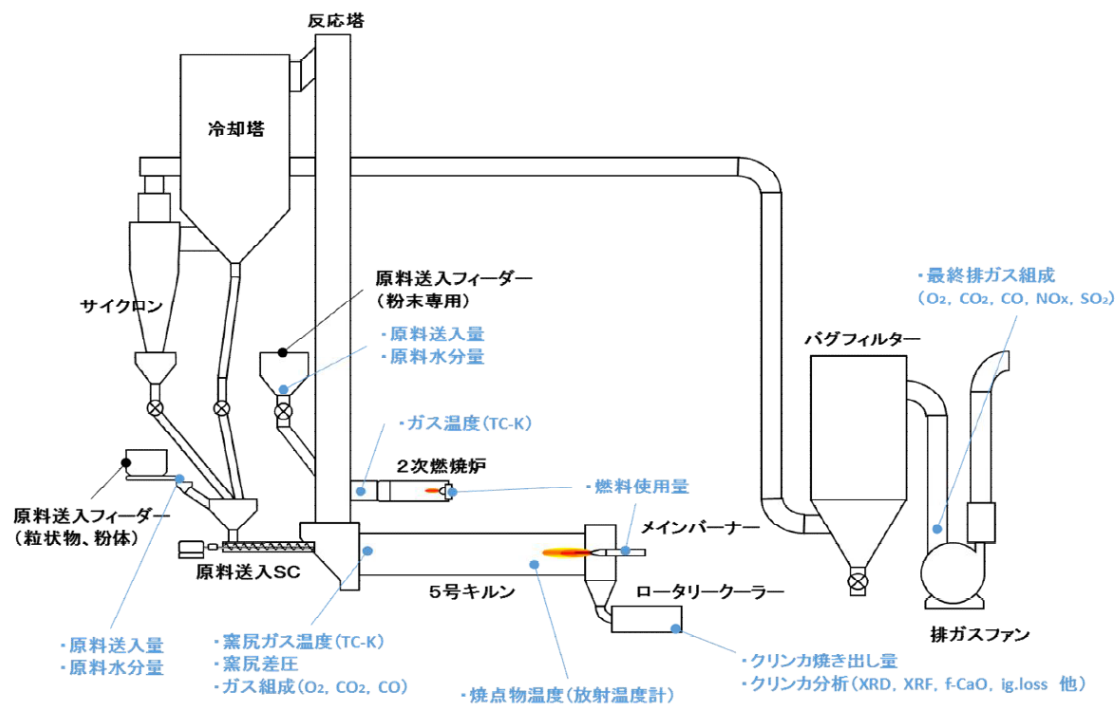


図-3.4 5号テストキルンの概略図^{3.4)}



図-3.5 5号キルンの外観およびキルン内の様子

表-3.6 1号テストキルンの概要^{3,4)}

装置名称	内熱式1号テストキルン
キルン寸法	450mmφ × 8,340mmL
キルン傾斜	5/100(固定)
バーナー	外部混合・高圧気流式スプレイヤ (中外炉工業製)
使用燃料	A重油
最高温度	1,500°C程度
焼成能力	セメント原料で100kg/h程度
排気ファン	動力: 55kW、能力: 80m ³ /min、330mmAq
バグフィルター	濾過面積: 55m ² 、処理風量: 80m ³ /min

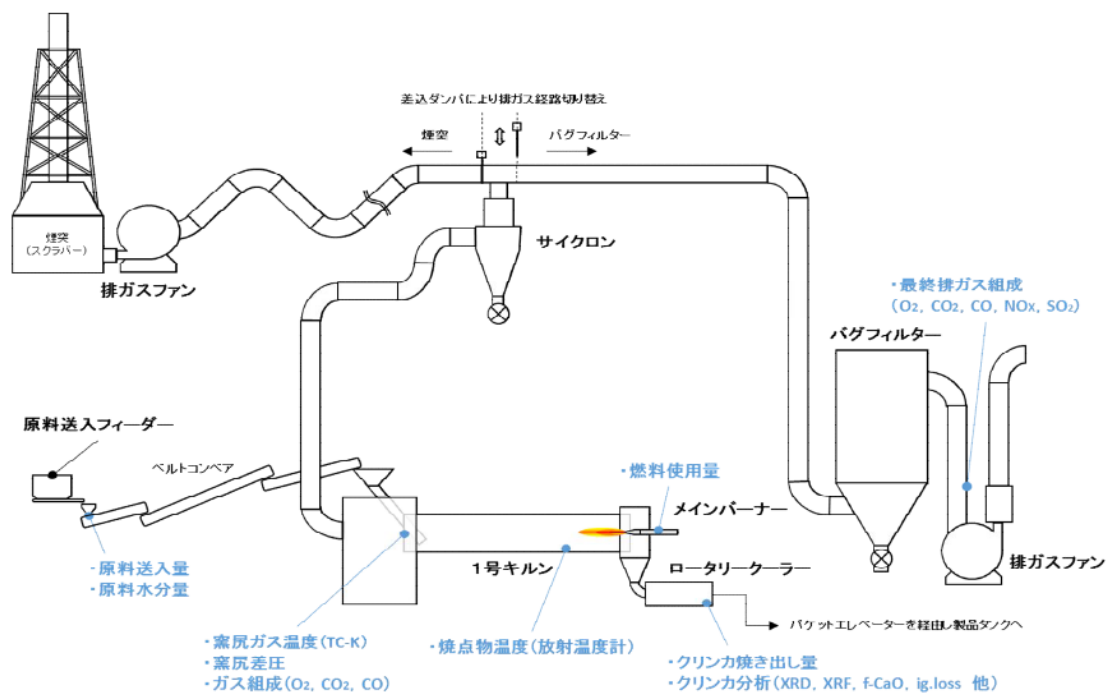


図-3.6 1号テストキルンの概略図^{3.4)}



図-3.7 1号キルンの外観

3.3.2 実験概要

3.3.2.1 テストキルン焼成実験

(1) 使用材料および原料調合

実験は、電気炉実験と同様に、廃棄物の代表として石炭灰を用いた。実験に使用した石炭灰および H.M.調整のために使用した石灰石の化学組成を表-3.7 に示す。なお、これらの原料は、5号テストキルンおよび1号テストキルンの両方の実験において同じものを使用した。

また、電気炉実験において、決定した原料のモジュラスは H.M. = 1.10, S.M. = 2.40 以下であった。本実験で使用した石炭灰の S.M. は 1.80 であり、充分焼成可能であると推定されたため、 Al_2O_3 原料の追加によるモジュラス調整は実施しなかった。

(2) 調合

表-3.7 に示した原料を使用して H.M. = 1.10 になるように原料を調合した。表-3.8 に調合原料のモジュラスおよび調合比率を示す。ここに示した調合比率に調整した原料は、ボールミルによる混合粉碎を行ったのち、5 号キルンに供する場合には粉の状態の混合原料を 800 kg 用意した。1 号キルンに供する場合にはバインダーとして水を粉原料に対して 15 % 程度混合した後、パン型ペレタイザーを用いて ϕ 約 5 ~ 10 mm 程度の球状に造粒した原料を 4000 kg 用意し焼成実験を行った。

(3) 焼成操作および分析

5 号キルンを用いた焼成では、塊状化温度や f.CaO が検出されなくなる温度を明らかにすることを目的として、焼成温度を 1150 °C から 2 時間毎に 25 °C ずつ昇温し、焼成物の性状やキルン内の状態を確認するとともに、ディスクミルで粉碎した粉状試料に対して、セメント協会法 JCAS1-01 “遊離酸化カルシウムの定量方法 (A 法)” により f.CaO を求めた。1 号キルンを用いた焼成では、主目的を骨材としての品質評価としているため焼成実験時には、f.CaO の確認のみを行った。得られた焼成物は、3.2.1 (4) に示した条件にて XRD リートベルト法により化合物組成を求めた。

3.3.2.2 人工細骨材の製造と特性評価

(1) 人工細骨材の製造

1 号キルンにより焼成した焼成物をジョークラッシャーによる粗砕と篩い分けにより、図-3.8 に示す粒度に調整することで人工細骨材とした。

(2) 密度および吸水率

上述の手順により粒度調整した人工細骨材は、JIS A 1109 “細骨材の密度および吸水率試験方法” に従い、密度および吸水率を測定した。

(3) アルカリシリカ反応性

人工細骨材を製造する過程で篩い分けた 150 ~ 300 μ m の細骨材粒子を使用して、JIS A 1145 “骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (化学法)” に準拠し、人工骨材のアルカリシリカ反応性を評価した。

(4) 人工骨材の水硬性

人工骨材粒子を水に浸漬した後の強熱減量により人工細骨材の水硬性を評価した。水硬性の評価手順は、1) 容量 40 ml の蓋付きガラス瓶に 0.3 ~ 0.6 mm に篩い分けた粒子を 10 g とイオン交換水 20 g を量り入れ、2) 蓋を閉めてミックスローターにて材齢 28 日まで攪拌し、3) 攪拌試験が終了した試料は、吸引濾過して骨材と溶液に分離し、4) 固体試料のみを採取し、5) 固体試料は、水和停止処理を施し、6) 相対湿度 11 % (11 % R.H.) に調湿したデシケーター内で 7 日間乾燥し、7) 150 μ m の篩を全通するように粉碎を行い、8) 強熱

減量を分析した。強熱減量の分析には、熱重量分析装置 (TG) を用い、105 °C から 1050 °C までの減量を測定した。分析用試料は約 20 mg とし、測定条件は、N₂ フロー環境下で、昇温速度 20 °C/min とした。また、混和材用に開発されたビーライト-ゲーレンナイト系クリンカー (BGCL) の粒子についても同一条件にて実験を行い、本章で開発した人工骨材との水硬性の比較評価を行った。

表-3.7 テストキルン焼成に用いた原料

	化学組成 (%)											LOI (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	
石炭灰	58.22	29.25	3.15	1.95	0.89	0.25	0.41	1.09	1.64	0.56	0.02	2.31
石灰石	0.02	0.06	0.04	55.38	0.33	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	43.86

表-3.8 テストキルン焼成に用いた調合原料

原料モジュラス			調合比率 (%)	
H.M.	S.M.	I.M.	石炭灰	CaCO ₃
1.10	1.80	9.29	36.1	63.9

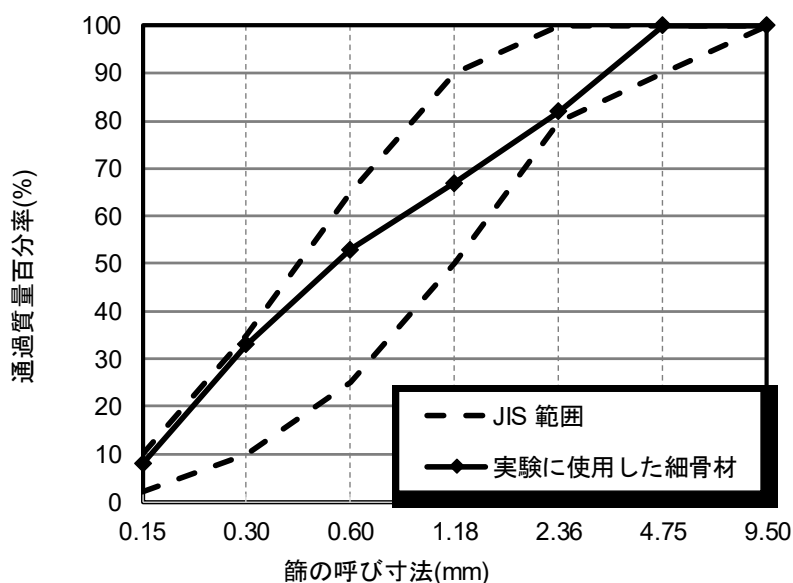


図-3.8 人工細骨材の粒度分布

3.3.3 実験結果

3.3.3.1 テストロータリーキルンにおける焼成温度幅の確認

5号テストキルンにおける焼成実験時の放射温度計により測定した焼点物温度 (図-3.4 参照) の履歴を図-3.9 示す。このように温度履歴を与えることで、焼成温度幅を確認した。そ

の結果、1300℃から1375℃で焼成することで図-3.10に示すような砂状の焼成物が安定して得ることが可能であった。しかし、1400℃に昇温した際には図-3.11に示したような大塊が生じておりコーティングトラブルが懸念されたため、1375℃まで降温（図-3.9中3:30付近の操作）し安定焼成を行った。図-3.12に焼成温度とf.CaOの関係を示す。本実験では、f.CaO含有量が滴定の過程において2.0%以上と判断された場合には、正確なf.CaO量の測定は行わず、全て2.0%以上と標記した。図-3.12から分かるように1275℃以下の場合には、f.CaOは焼成物中に2.0%以上含有されており人工骨材としては不適であった。しかし、1300℃では0.72%まで減少できており、さらに1325℃以上に昇温することで、f.CaO量は検出されないレベルまで低減できることが確認された。以上のことから、本実験で用いた廃棄物として石炭灰を用いてH.M. = 1.10に設定した原料は、ロータリーキルンで焼成することで塊状化でき、なおかつf.CaOを低減できることが分かった。1号テストキルンにおける焼成では、この実験結果を参考に焼成実験を行いf.CaOを有さない焼成物を得た。この焼成物の化合物組成を表-3.9に示す。表-3.9から分かるように、1号テストキルンの焼成で得られた焼成物は、 C_2S と C_2AS で構成されていることが確認された。このような焼成物を3.3.2.2(1)に示した手順で細骨材を作製したものを、本研究において新しく開発した人工骨材(NAA)と定義した。

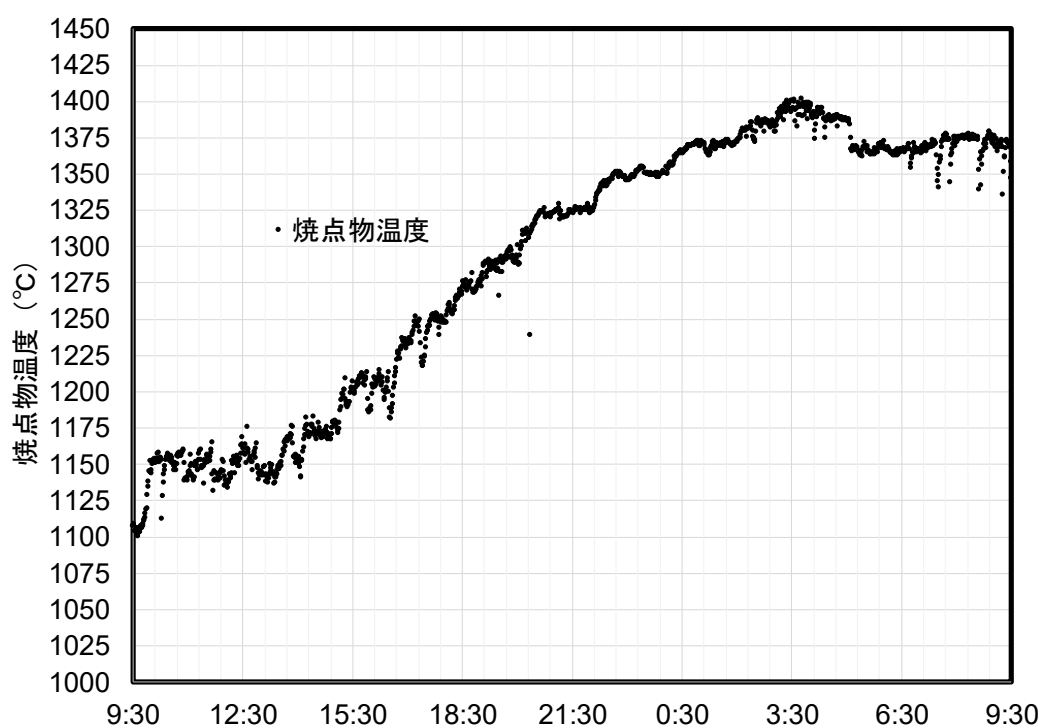


図-3.9 5号テストキルン焼成実験時の温度履歴



図-3.10 焼点物温度 1325℃ の焼成で得られた焼成物



図-3.11 焼点物温度 1400℃ の焼成で得られた焼成物

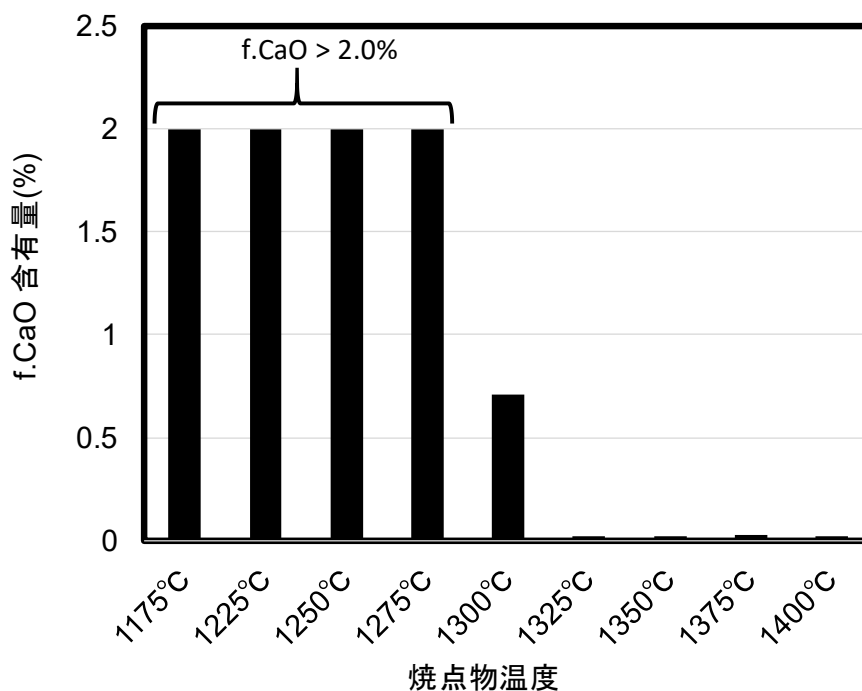


図-3.12 焼成物の f.CaO 含有量

表-3.9 1号テストキルンで得られた焼成物の化合物組成

化合物組成 (rv.%)			
C ₂ S	C ₄ AF	C ₂ AS	f.CaO
47.8	0.1	52.0	0.0

3.3.3.2 試製した人工骨材の特性

1号テストキルンにより得られた焼成物から製造したNAAの密度および吸水率を表-3.10に示す。NAAの絶乾密度は、2.89 g/cm³であった。汎用的な砂の密度が2.5~2.7 g/cm³程度^{3.7)}であることを勘案するとやや高密度のものであった。また、吸水率に関しては1.58%が得られており、JIS A 5005 “コンクリート用砕石及び砕砂”に定められている砕砂の規格値（絶乾密度：2.5 g/cm³以上、吸水率：3.0%以下）を充分満足するものであった。

表-3.11にアルカリシリカ反応性試験（化学法）の結果を示す。アルカリシリカ反応は、骨材中の反応性SiO₂がアルカリとの反応により溶解することに起因して生じる。化学法では、骨材中のSiO₂がアルカリと反応するか否かを評価するため、高温のアルカリ溶液に浸漬した場合の溶解シリカ量(Sc)と、反応に伴うアルカリ溶液中のアルカリ濃度減少量(Rc)を測定するものである。表-3.11から分かるように、NAAはScが全く検出されず、SiO₂の溶解現象は生じないものと考えられることからアルカリシリカ反応に対しては無害な骨材であると考えられた。

NAAおよびBGCLの水硬性評価試験の結果を表-3.12に示す。本実験では、強熱減量を

結合水量と仮定した。表のように、BGCL では 1.38 %の結合水が認められるのに対して、NAA では、28 日の浸漬期間中にほとんど水と反応しないことが認められなかった。これらのことから、本章にて開発した NAA は、水硬性を有さない、もしくは極めて低いことが分かった。このような水硬性が低い人工骨材は、第 2 章で紹介したポルトランドセメントより製造した人工骨材のような、高強度化等のモルタル・コンクリートへの機能性の付与は出来ないものと考えられる。しかし、水硬性が高い人工骨材は、実用に際して貯蔵時の反応による固結などが懸念されることから、貯蔵場所が限定されるという欠点もある。そういった観点からみれば、本章で開発した NAA では 28 日間の水中浸漬でも結合水がほとんど認められないことから貯蔵場所の制限が必要ないため、より汎用的に使用できるものと考えられた。

表-3.10 NAA の密度および吸水率

	表乾密度 (g/cm ³)	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
NAA	2.92	2.88	1.35

表-3.11 NAA のアルカリシリカ反応性

Sc (mmol/L)	Rc (mmol/L)
0	8

表-3.12 NAA の水硬性評価結果

試料	強熱減量
BGCL (0.3 - 0.6 mm)	1.38%
NAA (0.3 - 0.6 mm)	0.09%

3.3.4 まとめ

本項では、3.3.2 における電気炉実験で提案した新しい人工骨材の組成に基づき調合した原料を使用し、2 回のテストキルン実験を行った。また、テストキルン実験により得られた焼成物から人工細骨材を試製し、その特性の評価を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 粉体を原料とした 5 号テストキルンの実験において、1325 °C から 1375 °C で焼成した焼成物は、砂状に造粒しており f.CaO をほとんど有さなかった。普通ポルトランドセメントの焼成温度が 1450 °C 程度であることを勘案すると、新しい人工骨材は 100 °C 程度の低温焼成が可能であることが分かった。また、この結果より、電気炉

実験にて決定した、H.M.=1.10 および S.M.=2.40 以下という組成は、ロータリーキルンで焼成する原料の組成として妥当であると考えられた。

- (2) 造粒原料を使用し焼成した 1 号テストキルンの実験から得られた焼成物は、ビーライトとゲーレンナイトから構成されており、f.CaO を全く含まないものであった。この焼成物を粗砕・分級することで得られた人工細骨材は、密度・吸水率ともに JIS 規格を充分満足する品質であった。
- (3) このようにして得られた人工骨材は、アルカリシリカ反応性を有さないこと、また、水硬性が無いもしくは極めて低いことが明らかとなった。このような低い水硬性は、貯蔵の観点から有利であると考えられ、汎用的に使用できる可能性があるものと考えられた。

3.4 新しい人工細骨材の廃棄物活用量の試算

本研究では、廃棄物の代表として石炭灰を原料として使用した人工骨材を提案した。しかし、実際は、多様な廃棄物を対象とすべきである。本項では、第 1 章で技術を紹介した丸屋ら^{3,8)}が高間隙相もしくは高 C₃A セメントを設計した際の論文に示されている廃棄物原料の組成をモデル成分と考え、廃棄物活用量を、普通ポルトランドセメントクリンカー (NCL) や混合材用のビーライトゲーレンナイトクリンカー (BGCL) と比較した。丸屋らの論文より求めた原料および廃棄物モデル成分は表-3.13 のとおりである。

表-3.14 に、表-3.13 に示した原料から求めた各人工骨材の調合原料割合および普通ポルトランドセメントクリンカーに使用した原料を 1.00 とした場合の各人工骨材における使用割合を示す。表から分かるように、BGCL の場合、NCL に対して廃棄物活用量は 1.37 倍であったが、本項で提案する NAA では、2.30 倍まで増加させることが可能であることが示された。

表-3.13 人工細骨材の廃棄物使用量の計算に用いた成分文献 3.8 から算出

調合	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ig.loss
石灰石	1.6	0.4	0.2	54.0	43.0
珪石	90.9	3.8	1.2	0.5	1.3
鉄原料	22.1	1.7	71.1	0.6	4.0
廃棄物モデル成分	46.8	20.4	3.4	13.0	17.3

表-3.14 モデル成分を使用した際の各種人工細骨材の原料割合

人工骨材種類	モジュラス			割合 (%)				OPCに対する割合			
	HM	SM	IM	石灰石	珪石	鉄原料	廃棄物	石灰石	珪石	鉄原料	廃棄物
NCL	2.12	2.40	1.69	76.3	5.9	2.1	15.7	1.00	1.00	1.00	1.00
BGCL	1.47	2.53	1.93	67.8	8.4	2.3	21.5	0.89	1.41	1.11	1.37
NAA	1.10	2.40	4.39	57.8	5.6	0.5	36.1	0.76	0.95	0.25	2.30

3.5 まとめ

本研究では、既往の研究において混和材用として開発されたビーライト-ゲーレンナイト系クリンカー以上に原料として廃棄物を多量に活用でき、なおかつロータリーキルンで焼成可能である人工骨材の組成提案と骨材としての特性の評価を行った。得られた知見を以下に述べる。

- (1) ロータリーキルン焼成を行う上で、最適な人工骨材のモジュラスは $H.M. = 1.10$, $S.M. = 2.40$ 以下であった。 $H.M.$ をこれ以下、また $S.M.$ をこれ以上に設定した場合には、熔融温度が非常に低くなり、ロータリーキルン焼成においてキルンのコーティングトラブルになりやすいものと考えられる。
- (2) ロータリーキルンで試製した人工骨材の化合組成は、ビーライトとゲーレンナイトのみから成る。
- (3) 新しく提案した人工骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーと比較して低温焼成が可能である。また、 1350°C 程度と低温で焼成した人工骨材であっても、コンクリートの有害な膨張の原因となる影響を与えるとされる $f.CaO$ は検出されなかった。
- (4) 新しく提案した人工骨材にはビーライトが含まれているものの、浸漬試験後に熱分析を行った結果、水和反応性を有さないことが示唆された。このことから、第2章で示したような、水和反応性を有するセメントクリンカーのような人工骨材のように、コンクリートに機能性を付与は期待できないものの、汎用性を考えた場合、骨材貯蔵などの点で有利に働くものと考えられた。
- (5) モデル成分を用いた調合計算を行った結果、新しく提案した人工骨材では、普通ポルトランドセメントクリンカーと比較して、2.30倍の廃棄物活用量が見込まれるとともに、石灰石を0.76倍まで減少することが可能であり、環境影響を考慮すると有利な設計であると考えられた。

【第3章の参考文献】

- 3.1) 大塩明：セメントクリンカを骨材に用いた高強度コンクリート，コンクリート工学，Vol.14，No.3，pp.34-37（1976.3）
- 3.2) 深沢正一，谷口博，小林雅晴，山根清隆：石炭灰の溶融性に関する研究，北海道大学工学部研究報告，pp.96-113（1969）
- 3.3) 今井敏夫：フライアッシュを原料とする人工骨材の製造技術に関する研究，東北大学学位論文，p.207（2000）
- 3.4) 株式会社太平洋コンサルタント西日本事業所生産プロセスグループ：管理設備のご紹介（パンフレット），p.18
- 3.5) 安藝朋子，黒川大亮，平尾宙，吉光涼：小規模プラントによる省エネルギー型汎用セメントの試製造，セメント・コンクリート論文集，Vol.69，pp.131-138（2016）
- 3.6) 林建佑，山上晃一，小早川真，平尾宙：普通ポルトランドセメント代替を目指したビー

ライト-アウインセメントの開発, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.725-732
(2016)

3.7) 久田真, 皆川浩: 東北地方の骨材事情, コンクリート工学, Vol.46, No.5, pp.47-48 (2008.5)

3.8) 丸屋英二, 坂井悦郎, 大崎雅史, 加藤昌宏, 大門正機: 廃棄物使用量の増大と CO₂ 排出削減に向けたセメントの材料設計, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.20, No.1, pp.1-11
(2009)

第4章 各種焼成物系人工細骨材の使用がモルタルのフレッシュ性状ならびに硬化性状に与える影響

4.1 はじめに

本研究の目的はセメントクリンカーを含む各種人工骨材の細骨材として適用することであるが、新材料がコンクリート用細骨材としての適用が可能であるかを判断するための要求性能は多岐にわたる。ここで、現在使用されているコンクリート用細骨材はほとんどが天然骨材や砕砂で占められており、本研究のようなこれまで使用されていなかった新材料を使用する場合、骨材の品質の違いに起因してコンクリートの性能が低下することを防ぐことが望ましい。また、万が一性能が低下する場合においても、どの性能がどの程度低下するのかを事前に把握し、この性能低下がコンクリートの配合等の製造技術で補えるものであるのか、また、使用環境を限定することで使用できる可能性はあるのかなどを整理することはきわめて重要である。

ここで、コンクリートの性能に対する骨材品質の影響一覧^{4.1)}を表-4.1に示す。表-4.1に示したように、コンクリートの性能はフレッシュ特性、強度特性、変形特性、熱特性、耐久性およびその他の性能に分けられる。コンクリートのフレッシュ特性に影響する骨材の品質としては、骨材の最大寸法や骨材形状等が挙げられており、これらは天然の岩石を破碎して人工的に製造する骨材である砕石や砕砂では、その原料となる岩石そのものの品質ではなく、製造方法により操作可能な品質と言える。一方で、コンクリートの強度特性や変形特性に影響する骨材品質としては、骨材自身の強度や密度、吸水率などが挙げられる。これらの品質は、岩石そのものの固有特性であると言える。これを本研究で対象としている焼成物系人工骨材に置き換えて考えると、岩石そのものの特性は原料調合やキルンでの焼成により決定する特性に該当し、この特性がコンクリートの強度特性や変形特性に影響すると考えられる。他方で、その後の破碎や粒度調整などの骨材としての製造過程において操作される特性は、コンクリートのフレッシュ特性に影響するものと考えられる。

さらに、本研究で対象としている人工骨材は、セメント化合物を含有するものであり水硬性を有するものもある。この水硬性がコンクリートの性能に影響する可能性は無視できないものと考えられる。第2章で示した通り既往の研究によると、ポルトランドセメントクリンカーを骨材として使用したモルタルやコンクリートの性能に関しては、その水硬性の影響によりコンクリートの高強度化を期待できるなど、汎用的な細骨材とは異なる特性を示すことが分かっている。しかしながら、本研究で対象としたエコセメントクリンカーや混和材として開発されたビーライト-ゲーライト系クリンカー、そして、第3章で開発した新しい人工骨材に関しては、これらを骨材として使用した場合のコンクリート性能が明らかになっていない。これらを細骨材として使用したコンクリートもしくはモルタルの基礎的な性能として、フレッシュ特性、強度特性、変形特性および耐久性を把握しておくことは非常に重要である。

以上を踏まえて、本章ではフレッシュ特性、強度特性および変形特性を対象に、汎用的な砂や砕砂をこれらの人工細骨材で置き換えた場合の影響を評価し、これらの人工骨材のコンクリート用細骨材への適用性について考察した。

表-4.1 コンクリート性能に及ぼす骨材品質の影響^{4.1)}

骨材品質		粒子		強度・硬度			形状・粒度					不純物			その他												
		密度	吸水率	比表面積(内部連続空隙)	骨材強度	すりへり減量	破壊値	安定性	最大寸法	微粉分(水洗)相対質量	骨材形状	粒度分布	粒形判定率	実率	単位容積質量	密度(乾)	粘土塊量	軟石量	有機不純物量	塩化物量	有害成分(安定性)	シリカ含有量	有害気体(アルケル)	色			
コンクリート性能	根拠的指標	降伏値・塑性粘度							●	●	●	●	○	●													
		凝結									●								●	●					●		
		スラップ(スラッグフォー)								●	●	●	●	○	●												
		分離抵抗性	●							●	●	●	●														
		ポンプ圧送性		●						●	●	○		○													
		間隙通過性								●	●	●	●	●	○												
	ブリーディング	●						○	●	○	●	○	○					○									
強度特性	根拠的指標	圧縮強度		○		○																					
		引張強度		○		○																					
		曲げ強度		○		○																					
	性能	耐摩耗性	●			●	●		●	○				○	○												
		ヤング係数	●	●				●																			
変形特性	根拠的指標	クリープ係数	●	●		●	●	●																			
		自己収縮抵抗性	●	●		○																					
	性能	乾燥収縮抵抗性			●	○																					
熱特性	根拠的指標	熱伝導性																							●		
		温度ひび割れ抵抗性																							●		
	性能	耐火性																									
耐久性	性能	水密性(透水係)	●																								
		中性化抵抗性	●																								
		塩分移動抵抗性	●																								
		凍結融解抵抗性	●																								
		耐摩滅性																									
		硫酸塩反応抵抗性																							●	●	
		乾燥曝露し抵抗性																									
その他	根拠的指標	単位容積質量	●																								
		色									○	○													●		
	性能	遮音性																									
		放射線透過抵抗性	●	○											○												
	骨材に起因する不具合																								●		

●：顕著な影響を及ぼす，○：僅かな影響を及ぼす

4.2 実験概要

本章では、各種焼成物系人工細骨材を使用したモルタルの流動性、強度特性、乾燥収縮について評価を行うとともに流動性改善のための人工骨材製造方法の提案を行った。本章における実験は、本研究で対象とした全ての人工細骨材を用いて化合物組成に着目した「シリーズ1」、置換率に着目した「シリーズ2」および細骨材の製造手法に関わる「シリーズ3」

の3つのシリーズに分けて行った。各シリーズの概要および評価項目を表-4.2に示す。検討対象とした焼成物系人工細骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材 (NCL)、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材 (ECL)、ビーライト-ゲーラナイト系クリンカーから製造した人工細骨材 (BGCL) および第3章にて品質設計を行った新しい人工細骨材 (NAA) の4種類であり、硬化体の種別は全てモルタルである。「シリーズ1」の実験では、水セメント比 (W/C) = 0.50 で一定としており、全細骨材に対する各種人工細骨材の体積置換率を100%としている。評価項目は、流動性、圧縮強度および曲げ強度である。「シリーズ2」の実験では、W/C = 0.55 で一定としており人工細骨材の体積置換率は25, 50, 75 および100%とした。評価項目は、所定の流動性や空気量を得るための化学混和剤の添加量、圧縮強度および乾燥収縮である。「シリーズ3」の実験では、W/C = 0.50 で一定としており人工細骨材の置換率は100%とした。シリーズ3では細骨材の調整方法の違いによる流動性および圧縮強度への影響を評価した。

表-4.2 第4章で実施した実験のシリーズと評価項目

	人工骨材種類	種別	W/C	人工骨材体積置換率	フレッシュ特性		強度特性		変形特性
					流動性	空気量	圧縮強度	曲げ強度	乾燥収縮
シリーズ1	NCL,ECL,BGCL,NAA	モルタル	0.50	100	○		○	○	
シリーズ2	NCL,BGCL	モルタル	0.55	25	○	○	○		○
				50	○	○	○		○
				75	○	○	○		○
				100	○	○	○		○
シリーズ3	ボールミルで製造したNCL	モルタル	0.50	100	○		○		

4.2.1 フレッシュ特性に関わる実験の概要

各種人工骨材の細骨材としての適用がモルタルやコンクリートのフレッシュ特性に及ぼす影響について、主にモルタルの流動性や所定の流動性や空気量を確保するために必要となる化学混和剤の添加量の違いに着目して、汎用的に細骨材として使用されている山砂や砕砂と各種人工骨材を比較することで評価した。

4.2.1.1 使用材料

(1) 「シリーズ1」に使用した材料

「シリーズ1」の実験に使用した材料を表-4.3に示す。結合材として普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材については、本研究で対象とした全ての人工細骨材である普通ポルトランドセメントクリンカー (NCL) とエコセメントクリンカー (ECL)、ビーライト-ゲーラナイト系クリンカー (BGCL)、新規人工骨材 (NAA) を、さらにはこれらに加え、比較用の細骨材として JIS R 5201 “セメントの物理試験方法” に規定されている標準砂 (SS) とコンクリート用細骨材として汎用的に使用されている山砂 (S) を使用した。各細骨材の JIS A 1102 “骨材のふるい分け試験方法” に準拠して求めた粒度分布は図-4.1に示すとおりであり、

山砂の粒度と同等になるようクラッシャーによる破碎と篩分けを行って粒度を調整した。このような手順で調整した細骨材の JIS A 1109 “細骨材の密度及び吸水率試験方法” に準拠して求めた密度および吸水率, JIS A 1104 “骨材の単位容積質量及び実積率試験方法” に準拠して求めた実積率, JIS A 5005 “コンクリート用砕石及び砕砂” に準拠して求めた粒形判定実積率を表-4.4 に示す。なお, SS の密度および吸水率に関してはセメント協会のカタログデータにしたがった。また, 表-4.5 に XRD リートベルト法により求めた各種人工細骨材の化合物組成を示す。

(2) 「シリーズ 2」 に使用した材料

「シリーズ 2」の実験で使用した材料を表-4.6 に示す。結合材として普通ポルトランドセメントを使用し, 細骨材としては砕砂および 2 種類の人工細骨材を使用した。また, 練混ぜ水として水道水, 混和剤としてポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (SP) および消泡剤 (DF) を使用した。2 種類の人工細骨材には NCL ならびに BGCL を使用した。これらの人工骨材の化合物組成については XRD リートベルト法により求めた (表-4.7)。加えて, これらの人工骨材は, NCL に関しては「シリーズ 1」の実験で使用したのとは製造工場が異なるものであり, BGCL に関しては製造工場が同じであるものの製造ロットが異なるものを使用した。なお, 使用した人工細骨材は併用する砕砂の粒度分布と同様になるようにジョークラッシャーによる粗砕と篩分けを行って粒度を調整した。粒度調整した細骨材の JIS A 1102 “骨材のふるい分け試験”によりもとめた粒度分布は図-4.2 に示したとおりであり, 粗粒率 (F.M.) は全ての細骨材で 2.91 である。このような手順で粒度を調整した各細骨材の密度および吸水率を表-4.8 に示す。

4.2.1.2 配合および練混ぜ

(1) 「シリーズ 1」の配合および練混ぜ

モルタルの配合を表-4.5 に示す。モルタルの流動性には, 細骨材に対するセメントペースト量が非常に大きく影響するため⁴²⁾, セメントペースト量を一定として水セメント比 W/C = 50% のモルタルを作製した。ここで, 練混ぜには公称容量 5 L の練鉢を有するホバートミキサーを使用した。練混ぜ手順は JIS R 5201 に準拠した。

(2) 「シリーズ 2」の配合および練混ぜ

モルタルの配合を表-4.9 に示す。水セメント比 W/C = 55% で一定とし, 細骨材として砕砂 (S) のみを用いたモルタルを Blank とした。この Blank の細骨材全体に対して, NCL を 25, 50, 75 および 100% 体積置換したモルタルを, それぞれ NCL25, NCL50, NCL75, NCL100 とした。また, 同様に BGCL を 25, 50, 75, 100% 体積置換したモルタルを, それぞれ BGCL25, BGCL50, BGCL75, BGCL100 とした。モルタルの練混ぜには公称容量 10 L のオムニミキサーを使用した。練混ぜ手順については, セメントと細骨材を投入し空練りを 30 秒間行った後, あらかじめ SP を混合した練混ぜ水を投入し 2 分間練混ぜた。その後, DF を投入し 1 分間練混ぜたのち排出した。

4.2.1.3 評価方法

(1) 「シリーズ1」の評価方法

モルタルの流動性の評価方法としては、JIS R 5201 のセメントのフロー試験に準拠した 15 打フローを採用した。フロー試験は規格に準拠したフローテーブル上で行い、上述の通り練混ぜたモルタルを、フローテーブル上の中央に設置したフローコーンに 2 層詰めしたのち、フローコーンを鉛直に持ち上げた直後のモルタルの広がりを 0 打モルタルフローとした。その後、フローテーブルを 15 秒間に 15 回落下運動を与え、その際のモルタルの広がりを 15 打フローとした。

(2) 「シリーズ2」の評価方法

本試験では、モルタルのフレッシュ性状を評価する目的で流動性および空気量を測定した。流動性は JIS R 5201 に準拠した 15 打フロー試験により評価した。また、空気量測定は JIS A 1116 “フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法（質量方法）” に準拠した。目標フレッシュ性状は 15 打フローが 150 ± 30 mm、空気量が $2 \pm 1.5\%$ とし、これらの性状が得られるように SP ならびに DF の添加量を調整した。

表-4.3 「シリーズ1」の実験に使用した材料

材料		記号	密度 (g/cm ³)
結合材	普通ポルトランドセメント	C	3.15
水	水道水	W	1.00
細骨材	JIS標準砂	SS	2.64
	山砂（掛川産）	S	2.56
	普通ポルトランドセメントクリンカー	NCL	2.77
	エコセメントクリンカー	ECL	2.87
	ビーライトゲーレナイト系クリンカー	BGCL	3.01
	新規人工骨材	NAA	2.92

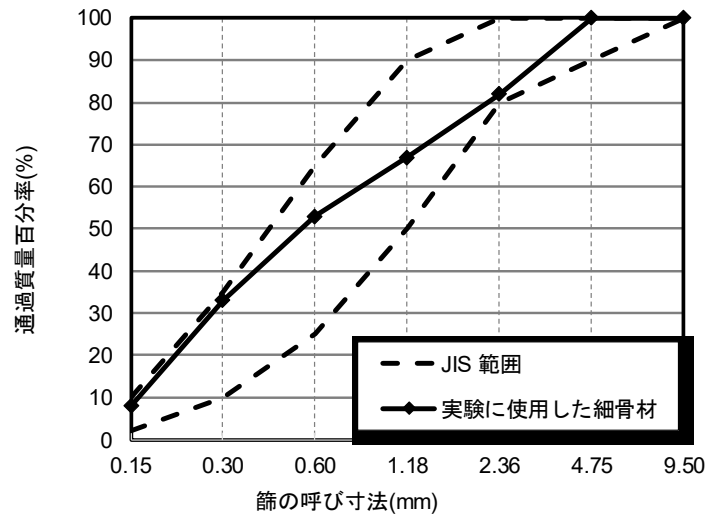


図-4.1 「シリーズ1」の実験に使用した細骨材の粒度分布

表-4.4 「シリーズ1」の実験に使用した各種人工細骨材物性

	表乾密度 (g/cm ³)	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	実積率 (%)	粒形判定 実積率(%)
SS	-	2.64	0.42	72	63
S	2.56	2.51	2.14	67	60
NCL	2.77	2.66	4.20	65	53
ECL	2.87	2.78	3.39	64	53
BGCL	3.01	2.94	2.38	66	51
NAA	2.92	2.88	1.35	64	52

表-4.5 「シリーズ1」の各種人工骨材の化合物組成

	化合物組成 (rv.%)					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₂ AS	f.CaO
NCL	54.7	24.9	9.1	11.0	—	0.0
ECL	56.2	16.3	11.6	14.8	—	0.3
BGCL	—	75.8	—	5.1	19.1	0.0
NAA	—	47.8	—	0.1	52.0	0.0

表-4.6 「シリーズ2」の実験に使用した材料

材料		記号	密度 (g/cm ³)
結合材	普通ポルトランドセメント	C	3.15
水	水道水	W	1.00
細骨材	砕砂 (笠間産)	S	2.58
	普通ポルトランドセメントクリンカー	NCL	2.66
	ビーライトゲーレナイト系クリンカー	BGCL	3.16
化学混和剤	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤	SP	1.05
	消泡剤	DF	1.01

表-4.7 「シリーズ2」の実験に使用した人工骨材の化合物組成

人工 細骨材	化合物組成 (rv.%)				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₂ AS
NCL	63.1	16.3	5.8	13.6	-
BGCL	-	74.2	2.5	4.0	18.0

表-4.8 「シリーズ2」の実験に使用した細骨材の密度および吸水率

細骨材	絶乾密度 (g/cm ³)	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
S	2.58	2.62	1.48
NCL	2.66	2.70	1.50
BGCL	3.16	3.21	1.10

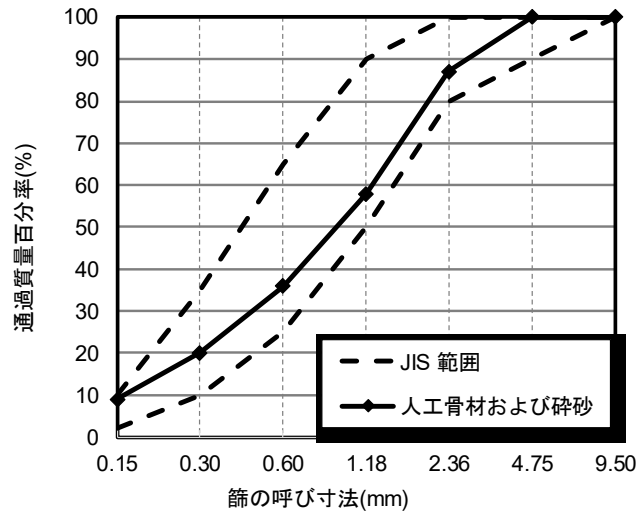


図-4.2 「シリーズ2」の実験に使用した細骨材の粒度分布

表-4.9 「シリーズ1」の実験で用いたモルタルの配合

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)							
		W	C	細骨材					
				SS	S	NCL	ECL	BGCL	NAA
SS-M	50	299	599	1348	0	0	0	0	0
S-M				0	1307	0	0	0	0
NCL-M				0	0	1414	0	0	0
ECL-M				0	0	0	1465	0	0
BGCL-M				0	0	0	0	1537	0
NAA-M				0	0	0	0	0	1491

表-4.10 「シリーズ2」の実験で用いたモルタルの配合

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	細骨材		
				S	NCL	BGCL
Blank	55	267	485	1464	0	0
NCL25				1102	377	0
NCL50				735	754	0
NCL75				367	1132	0
NCL100				0	1509	0
BGCL25				1098	0	442
BGCL50				732	0	883
BGCL75				366	0	1325
BGCL100				0	0	1766

4.2.2 強度特性に関わる実験の概要

本研究で対象とした全ての人工骨材を細骨材として使用して、硬化後のモルタルの代表的な基礎物性であるモルタルの圧縮強度および曲げ強度を評価することで、各種人工骨材を使用したモルタルの実用性を検討した。

4.2.2.1 使用材料

(1) 「シリーズ1」に使用した材料

本実験で使用した材料は、表-4.2 に示したものと同様のものを使用しており、細骨材としては、SS, S, NCL, ECL, BGCL, NAA を使用した。これらの粒度分布と骨材物性、化合物組成はそれぞれ図-4.1 と表-4.3, 表-4.4 に示した通りである。

(2) 「シリーズ2」に使用した材料

本実験で使用した材料は、表-4.6 に示したものと同様のものを使用しており、細骨材としては、NCL および BGCL を使用した。これらの粒度分布および化合物組成はそれぞれ図-4.5 と表-4.7 に示した通りである。

4.2.2.2 配合および練り混ぜ

(1) 「シリーズ1」の配合および練り混ぜ

本実験で使用したモルタルの配合は表-4.5 に示した通りであり、練り混ぜは 4.2.1.2 (1) と同様の方法で行った。

(2) 「シリーズ2」の配合および練り混ぜ

本実験で使用したモルタルの配合は、表-4.8 に示した通りであり、練り混ぜは、4.2.1.2 (2) と同様の方法で行った。

4.2.2.3 評価方法

(1) 「シリーズ1」の評価方法

圧縮強度および曲げ強度試験の方法は JIS R 5201 に準拠した。上述のように練り混ぜたモルタルを、40 × 40 × 160 mm の3連鋼製型枠に打ち込み、材齢1日まで湿気箱で静置した。材齢1日の時点で脱型し、強度試験を行う所定の材齢まで水中養生を行った。圧縮強度

および曲げ強度試験は、材齢 3, 7, 28 および 91 日の時点で実施した。曲げ強度の測定には 3 本の供試体を用い、圧縮強度の測定には曲げ強度試験により 2 分割された合計 6 つの供試体を用い、それぞれの平均値を各水準の圧縮強度および曲げ強度とした。

(2) 「シリーズ 2」の評価方法

本実験における圧縮強度試験方法は、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。練混ぜたモルタルは、直径 50 mm、高さ 100 mm のブリキ製の円柱型枠に打ち込み、材齢 1 日まで湿空養生を行った。その後、脱型し所定の材齢まで 20 °C 水中養生を行った。圧縮強度の測定は材齢 7 日と 28 日の時点で実施した。

4.2.3 乾燥収縮に関わる実験の概要

4.2.3.1 使用材料

乾燥収縮に関する評価実験には「シリーズ 2」のモルタルと同様に製造したものを使用した。本実験で使用した材料は表-4.6 に示したものと同様であり、人工細骨材としては NCL および BGCL を使用した。これらの粒度分布および化合物組成はそれぞれ図-4.2 と表-4.7 に示した通りである。

4.2.3.2 配合および練り混ぜ

本実験で使用したモルタルの配合は表-4.8 に示した通りであり、練混ぜは 4.2.1.2(2) と同様の方法で行った。

4.2.3.3 評価方法

本研究では、人工骨材を使用したモルタルの寸法安定性を乾燥に伴う長さ変化率（乾燥収縮）の測定により評価した。乾燥収縮の測定は、JIS A 1129-3 “モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法—第 3 部：ダイヤルゲージ方法” に準拠した。実験手順は、練混ぜたモルタルを 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠に打ち込み、20 °C の恒温室に静置したのち材齢 1 日で脱型した。この供試体を 20 °C で水中養生したのち、材齢 7 日に達した時点で水中から引き上げ、長さの測定を行い基長とした。また、同時に供試体質量の測定も行った。供試体は 20 °C、60 % R.H.の恒温恒湿室に静置し、乾燥開始から 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70 日までそれぞれ測定を行った。なお、この際の質量変化は乾燥によりモルタルから逸散した水量と定義した。

4.2.4 流動性の改善に関わる実験の概要

「シリーズ 3」の実験は、上述の「シリーズ 1」および「シリーズ 2」のフレッシュ性状に関する実験において人工細骨材を使用したモルタルで流動性が悪化する傾向が認められたため設定した実験である。この原因としては骨材の形状が悪いことと関係しているものと推定した。ロータリーキルンで製造されたセメントクリンカーを含む人工骨材は、その製造過程において転動による造粒される過程をへるため、キルン通過後には球形に近く骨材として好ましい形状を示す。しかしながら、焼成物系人工骨材を細骨材として使用する場合

には、工程上、破碎と篩分けによる骨材の調整が必要となる。本研究では、この工程を動歯と固定歯で圧縮破碎するいわゆるジョークラッシャー破碎機と網篩いによる篩分けにより行っているため、扁平し角が残った骨材となる。このような課題は天然の岩石を破碎して製造する砕石や砕砂でも同様であり、これらの製造工程には磨砕加工の工程が含まれていることが一般的である^{4.3)}。近年では、各種スラグ骨材がコンクリート用骨材として活用されつつあるが、スラグには高炉水砕スラグのようにガラス質のものも多く、凹凸を有している場合や角がある粒子が多く含まれていることも多い。そのため、高炉スラグ骨材などでは、磨砕処理機による整粒が必須となる^{4.4)}。本研究では、本章を含めてセメント化合物を含む人工細骨材という特殊な材料の化学的特徴を把握することを中心に研究を進めているため、上述した破碎工程のみを行ったものを使用している。しかしながら、実際の使用に際してはフレッシュ性状を向上されるための骨材の物理的な性質の改善は必須と考えられる。そこで「シリーズ3」の実験では、人工細骨材の代表としてNCLを用いて骨材形状に着目した細骨材製造工程における流動性の改善策について検討を行った。

4.2.4.1 骨材の調整

骨材の磨砕には種々の整粒機が提案されているが、本研究における骨材形状の改善にはボールミルを使用した。本来、ボールミルは粉碎機器であるが、**図-4.3**に示すように破碎効果と磨砕効果を有する。小川ら^{4.5)}は、この効果を利用して再生骨材を製造する際に骨材とセメントペースト部分の分離を試みており、ボールミルを用いることで**図-4.4**に示すようにクラッシャーのような粒の破碎効果と整粒機と同様の角部や脆弱部の選択的な破壊を得ることができるため、粒子が丸みを帯びることに着目した検討を行っている。これらの検討によると、ボールミルでは消費電力が多くなるものの得られる粒子の形状は良好で実積率が向上しており、製造を最適化した再生骨材を使用したモルタルの流動性も良好であることが示されている。また、本研究で対象としている人工骨材は全て実際のセメント工場での製造を想定している。セメントの製造工程が原料工程、焼成工程および仕上工程からなることは第1章で述べたとおりであるが、このうち焼成工程にて得られたセメントクリンカーを粉碎してセメントを製造する仕上工程にはボールミルを使用している工場が多い。つまり、各種人工骨材がボールミルにより整粒することで、良い性状の骨材が得られるのであれば、現在のセメント製造工程を大きく変化させることなく人工骨材を製造できる可能性を有している。これらのことから、本研究では、人工骨材の粒形改善にボールミルを使用することとした。

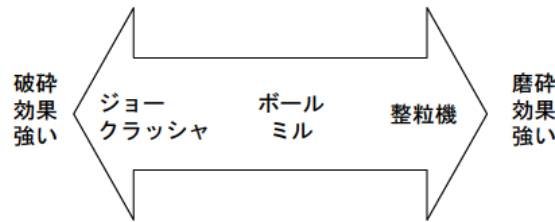


図-4.3 各粉砕機の破砕および磨砕作用の強さ^{4.5)}

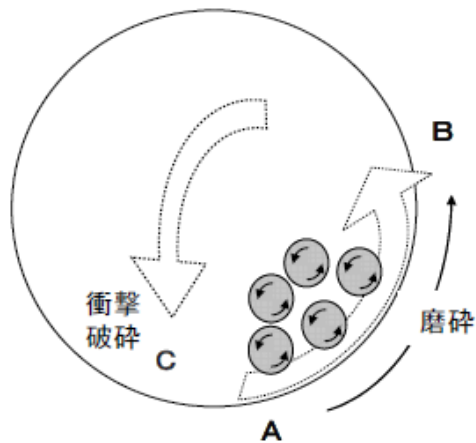


図-4.4 ボールミルの作用機構^{4.5)}

4.2.4.2 骨材の評価

本項で対象とした人工細骨材は普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材（NCL）である。磨砕を行うボールミルには直径 400 mm 幅 450 mm の試験用バッチ式ボールミルを使用した。本研究で使用したボールミルにはボールの掻き上げ板を有さないため、図-4.4 に示した B から C のよう衝撃破砕の動きは少なく、主に A から B にかけての磨砕効果が得られる。実験の変化要因はボールの有無および磨砕時間とし、ミルの回転速度は 44 rpm で一定とした。実験水準を表-4.11 に示す。ボールを使用する場合は、小川らの検討を参考に磨砕する人工骨材と直径 15 mm 鉄製ボールの質量比を 3 : 1 とし、人工骨材 5 kg に対して 15 kg の鉄製ボールを使用した。また、磨砕時間は、10 分、30 分、60 分、120 分とした。実験に使用した NCL は、「シリーズ 1」の実験で使用したのと同じものであり、ジョークラッシャーにより破砕し篩い分けることにより比較用の山砂と同じ粒度に調整したものである。このようにしてボールミルにて磨砕した細骨材は JIS A 5005“コンクリート用砕石及び砕砂”に規定されている砕砂の粒形判定実績率試験方法に準拠し、2.5~1.2 mm に篩分けた試料を用いて粒形判定実績率を求めた。

表-4.11 磨砕実験の水準

磨砕時間	ボール有	ボール無
10分	○	○
30分	○	○
60分	○	○
120分	○	○

4.2.4.3 モルタル流動性の評価

ボールミルによる磨砕処理を行った NCL を篩分け磨砕無しものと同様の粒度分布（山砂と同じ粒度分布）に調整した。調整した人工細骨材を用いて、モルタルの流動性ならびに圧縮強度を測定した。モルタルの流動性は JIS R 5201 “セメントの物理試験” に規定されているフロー試験に準拠し、フローコーンを引き抜いたあと 15 回の落下運動を加えた後のモルタルの広がり（15 打フロー）にて評価した。この際、モルタルの配合は、水セメント比 W/C = 0.5、細骨材セメント比 S/C = 2.25 とした。圧縮強度の測定も同様の配合とし手順は JIS R 5201 に準拠した。

4.3 結果および考察

4.3.1 含有する化合物組成が異なる各種人工細骨材を使用したモルタルの流動性

図-4.5 に「シリーズ 1」の各種細骨材を使用したモルタルの 15 打フローの結果を示す。図-4.5 から確認できるように、各種人工骨材を使用したモルタルでは、SS-M や S-M と比較して 15 打フローが小さくなる結果であり、各種人工骨材は標準砂や山砂と比較して流動性に劣る骨材であることがわかった。ここで、コンクリートのフレッシュ性状、特にスランプ（スランプフロー）に影響する骨材品質としては、表-4.1 に示したように骨材の最大寸法、微粒分量、骨材形状、粒度分布、実積率および粒形判定実積率が挙げられている。本研究では、骨材の最大寸法や粒度分布に関しては、SS を除いて、S と同様になるように調整している。したがって、ここでは実積率および粒形判定実積率に着目して、15 打フローとの関係性を評価することとした。

図-4.6 および図-4.7 に、モルタルの 15 打フローと各種細骨材の実積率および粒形判定実積率の関係をそれぞれ示す。図-4.6 から確認できるように、実積率が高い SS や S を用いた SS-M や S-M では 15 打フローが大きくなるという傾向が認められた。ただし、4 種類の人工骨材に着目すると、実積率と 15 打フローの関係は明確にはならなかった。次に、図-4.7 の粒形判定実積率に着目すると、実積率の場合と同様に粒形判定実積率が高い SS や S を用いた場合にはモルタルの 15 打フローも大きくなった。しかしながら、人工骨材の流動性と粒形判定実積率の関係は明確ではなかった。

ここで、人工骨材の水硬性に着目すると、第 3 章で示したように NAA は水硬性を有さないことがわかっている。一方で、混和材として開発された BGCL やセメントクリンカーから製造した NCL や ECL は水硬性を有することがわかっている。本研究で用いた人工骨材の

化合物組成は表-4.4 に示したとおりであり、この中でも、特に第 1 章で示したとおり、セメントの流動性を評価した場合、石膏の増加を伴わない C_3A の増加は流動性の低下に寄与することが知られている^{4,6)}。本研究で調整した細骨材の中には、図-4.1 に示したように $150\ \mu\text{m}$ 以下の粒子も 9%程度含まれており、これらの中でも細粒の粒子はセメントと同様に反応性が高いものと考えられる。また、各種人工細骨材の細粒中の C_3A の増加に伴う石膏の添加は行っていない。これを勘案した上で図-4.7 を確認すると、NAA に関しては、15 打フローと粒形判定実積率との関係が SS や S とほぼ同じ直線上に位置していることがわかる。一方で、水硬性を有する NCL, ECL および BGCL では、これらの関係には合致せず、より流動性が劣ることがわかった。これらの結果から、人工骨材を用いたモルタルの流動性が SS-M や S-M と比較して悪化する原因としては、SS や S と比較して粒形が悪いことに加え、細骨材の微粒分に含まれる C_3A の水和反応によるものと推定された。

このように、本研究では各種人工骨材の使用性を把握するための基礎的な実験として、粒度分布を汎用的に使用されている川砂 S と同様に調整して実験を行い、その結果、人工骨材を用いたモルタルの流動性が低下することが明らかになった。ただし、流動性に影響を及ぼす要因である粒度分布や粒形は細骨材の製造工程により調整すべき品質である。今後、人工骨材を汎用的な細骨材として使用していくためには流動性の改善は必須であると考えられる。以上をまとめると、人工骨材の使用を実現するためには、当該骨材の微粒分の低減や粒形の改善、また粒度分布の最適化を行う必要があると考えられた。

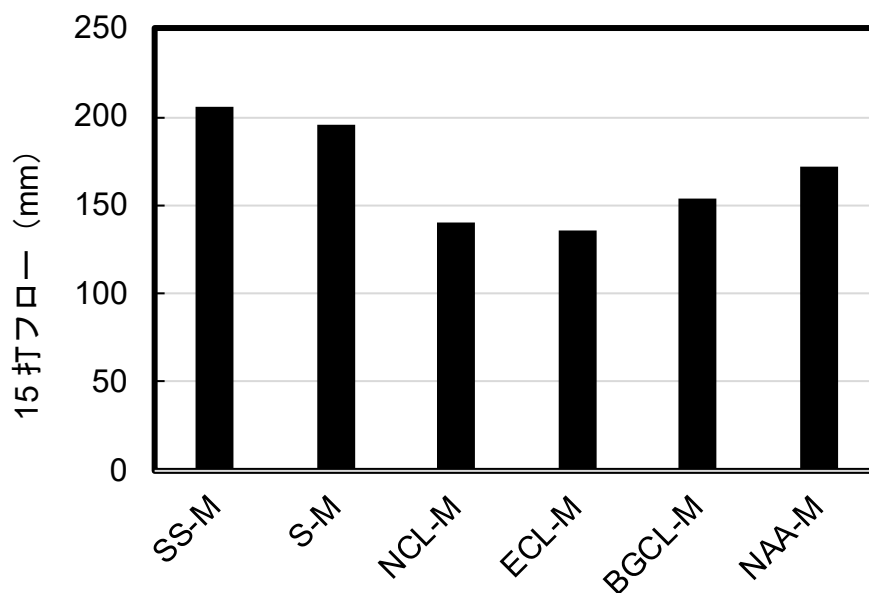


図-4.5 各種人工細骨材を使用したモルタルの 15 打フロー

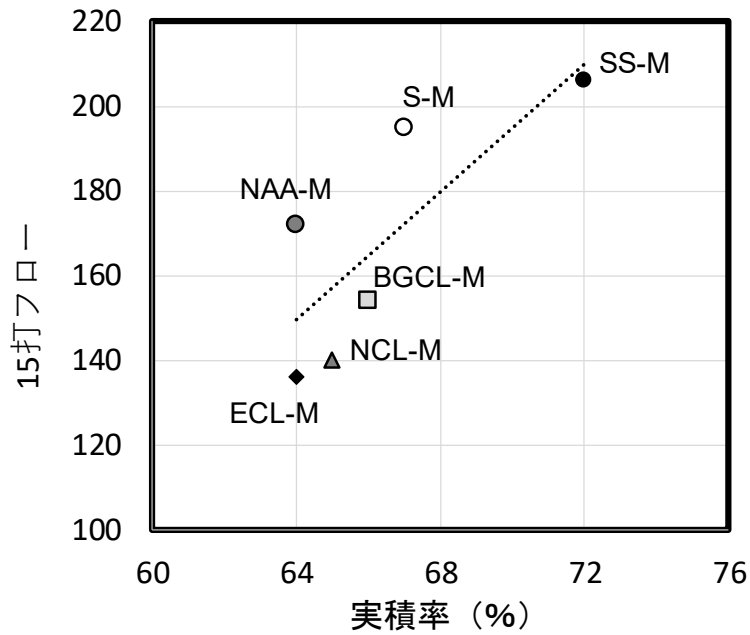


図-4.6 各種人工細骨材の実積率とモルタルの15打フローの関係

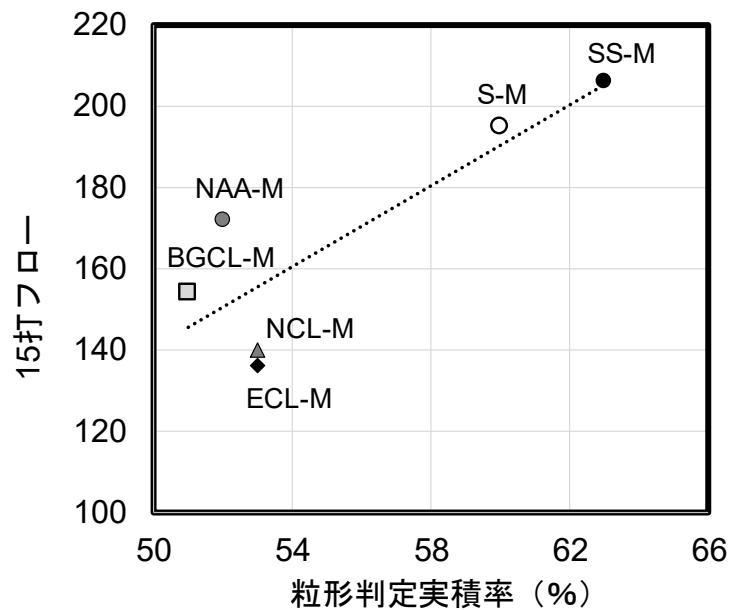


図-4.7 各種人工細骨材の粒形判定実積率とモルタルの15打フローの関係

4.3.2 人工細骨材の置換率が化学混和剤の添加量与える影響

「シリーズ 2」における実験のフレッシュ性状試験の結果を表-4.10 に示す。目標の 150 ± 30 mm となる 15 打フローの値を得るために必要となる SP 添加量は、BGCL 置換率の増加に伴い増加し、NCL 置換率の増加に伴い減少することがわかった。また、空気量が目標

の 2.0 ± 1.5 %に調整するためには、SP の添加率の増減に応じて DF の添加率も増減させる必要があることがわかった。ここで、人工細骨材を使用することで SP の添加量が増減した理由としては、4.3.1 で述べたとおり骨材の形状が大きく影響しているものと考えられた。BGCL は Blank の細骨材である S と比較して角ばりや扁平が存在し粒形が悪いのに対して、本実験で使用した NCL は球形に近い形状であったことに起因する。この形状の違いは、細骨材として調整する前の人工骨材のサイズおよび細骨材の製造方法により生じたものと考えられる。すなわち、細骨材として調整する前の BGCL は S と比較して粒形が大きく、細骨材調整時にジョークラッシャーによる破砕が多く必要であったため、細骨材中に破壊された形状の悪い粒子が多くなったものと考えられた。一方で、本実験で使用した NCL は「シリーズ 1」で使用した NCL とは異なり、クリンカーサイズが小さく S に近い粒度を有していたため、破砕を必要とせず篩い分けのみで細骨材を調整できたものである。この理由により、NCL は普通ポルトランドセメントクリンカーそのものの粒形を保った球状に近い粒子が多かったためフローに対して有利に働いたものと考えられた。

ロータリーキルンで焼成した人工骨材は、キルン内で転動造粒されるため、その粒形は球形に近くなることが知られている^{4,7)}。すなわち、粒形の小さい人工骨材をロータリーキルン焼成の時点で製造することができれば、モルタルやコンクリートのフレッシュ性状にとっては良好な効果を有する細骨材を製造できることが大いに期待できる。しかしながら、現在のところ、このような焼成技術は確立できていないため、現時点ではその後の製造過程で粒形を改善する必要がある。

表-4.9 モルタルのフレッシュ性状および化学混和剤の添加量

配合	空気量 (%)	15打フロー (mm)	SP (C×%)	DF (C×%)
Blank	0.9	135	0.7	0.5
NCL25	0.6	155	0.4	0.3
NCL50	1.2	160	0.4	0.3
NCL75	0.8	170	0.3	0.3
NCL100	0.5	165	0.2	0.2
BGCL25	1.2	155	0.9	0.5
BGCL50	2.1	160	1.1	0.5
BGCL75	1.1	155	1.2	0.7
BGCL100	0.6	155	1.3	0.8

4.3.3 人工細骨材が含有する化合物の違いが圧縮および曲げ強度に与える影響

図-4.8 に各種人工骨材を使用したモルタルの圧縮強度試験結果を示す。図-4.8 から分かるように、各材齢において BGCL-M と NAA-M の圧縮強度は SS-M や S-M と同程度であった。一方で、NCL-M と ECL-M は圧縮強度が向上することが分かった。次に、図-4.9 に各種人工骨材を使用したモルタルの曲げ強度試験結果を示す。図-4.9 に示したように、NCL-M

および ECL-M では圧縮強度と同様に曲げ強度も向上することが分かった。また、圧縮強度の結果と傾向が大きく異なる結果を挙げると、圧縮強度が S-M と同程度であった BGCL-M においても曲げ強度については向上することがわかった。

次に、**図-4.10** に圧縮強度と曲げ強度の関係を示す。**図-4.10** より SS-M と S-M, NAA-M では圧縮強度と曲げ強度の関係がほぼ同様であるが、BGCL-M では圧縮強度に対する曲げ強度の値がやや高くなっており、NCL-M や ECL-M ではこの傾向は顕著であった。このように、圧縮強度に対して曲げ強度の値が向上する骨材としては石灰石骨材が知られており、石灰石の主成分である炭酸カルシウムとセメントマトリクスとの反応による付着の向上が影響しているとされている^{4.8,4.9)}。ここで、各人工細骨材の化合物に着目すると NCL と ECL にはセメントと同様の化合物が含まれており、**図-4.1** に示したように 0.15 mm 以下の粒子も含んでいる。これらの微細な粒子がセメントと同様に反応したと仮定すると、実質的な水セメント比は低下することになる。一方で、粗粒な粒子の反応に関しては、既往の研究^{4.10)}によると骨材中に含まれるセメント化合物の反応により骨材とセメントマトリクスの付着を強化することにより高強度化が得られるとされている。これらのことから、NCL-M と ECL-M に関しては、微粒部分の影響による水セメント比の低下効果と粗粒部分のセメントマトリクスとの付着効果により高強度化が得られたものと考えられた。BGCL-M に関しては、水硬性を有する化合物として C_2S および C_4AF を含有している。この微粒部分に関しては、主に C_2S の反応により長期的な強度増進は期待できる^{4.11)}とされているものの、本実験で検討した 91 日までの圧縮強度には寄与していない結果であった。一方で、粗粒部分に起因すると考えられる骨材とセメントマトリクスの付着は向上しているものと考えられた。また、NAA はセメントに含有される化合物として C_2S を含有しているものの、この C_2S の水硬性は第 3 章で評価した通り非常に低いものと推察され、圧縮強度および曲げ強度に影響しないものと考えられた。これらのメカニズムに関しては、第 5 章において耐久性評価を行ったモルタルの解析結果に基づき検証することとする。

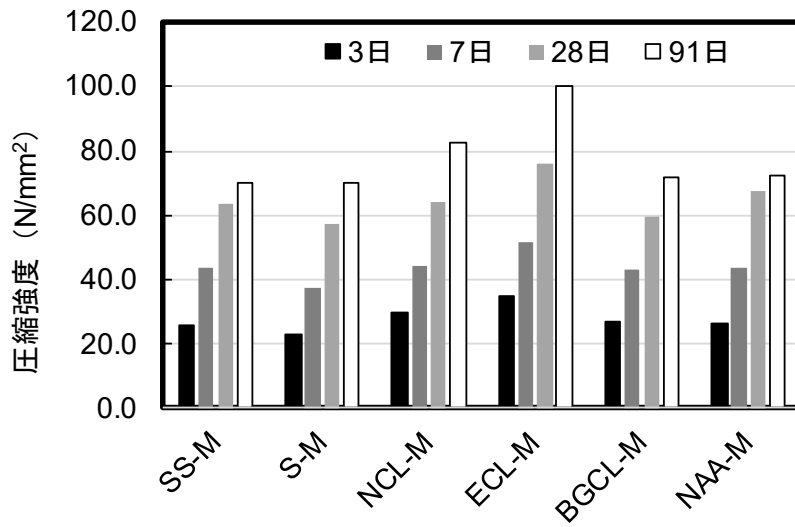


図-4.8 各種人工細骨材を使用したモルタルの圧縮強度

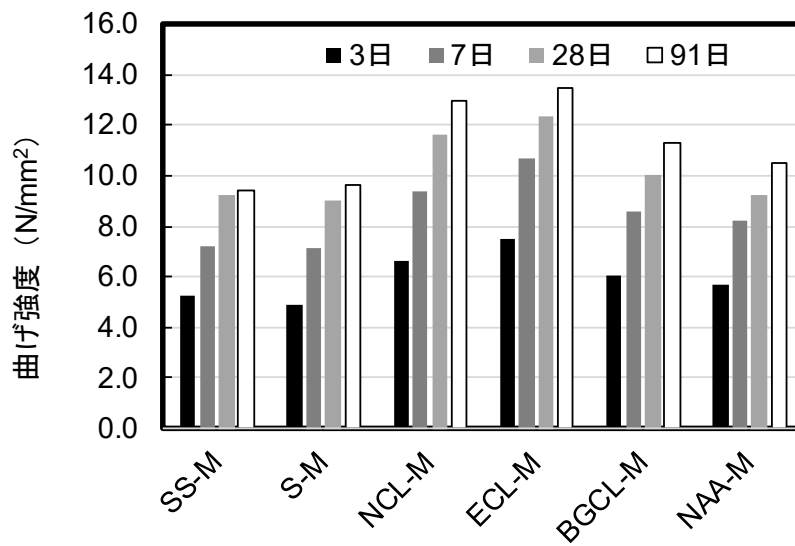


図-4.9 各種人工細骨材を使用したモルタルの曲げ強度

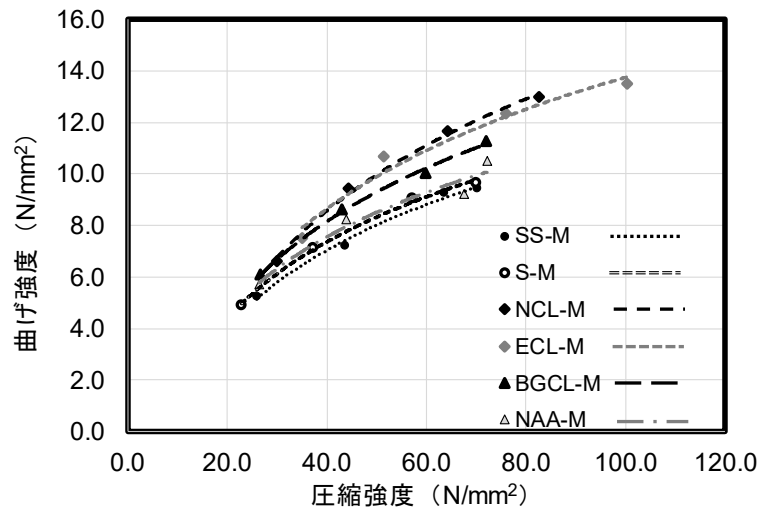


図-4.10 各種人工細骨材を使用したモルタルの曲げ強度と圧縮強度の関係

4.3.4 人工細骨材の置換率が圧縮強度に与える影響

NCL を細骨材に置換したモルタルの圧縮強度試験の結果を図-4.11 に、BGCL を使用したモルタルの結果を図-4.12 に示す。図-4.11 から分かるように、NCL を置換したモルタルでは全ての置換率において Blank と比較して圧縮強度が向上した。しかしながら、置換率と圧縮強度の関係は明確ではなかった。モルタルはセメントマトリクスと細骨材のみからなるため、モルタルの強度に影響するひび割れは、①セメントマトリクスに生じるひび割れ、②セメントマトリクスと細骨材の界面に生じるひび割れ、および、③細骨材内部に生じるひび割れが考えられる。このうち、③については、主に細骨材の強度がセメントマトリクスの強度より低い場合に生じるものと考えられるため、本実験のような強度領域では、骨材自体の強度はそれほど影響しないものと考えた。そのため、以下では、人工細骨材の使用が①セメントマトリクスに与える影響そして②セメントマトリクスと細骨材の界面に与える影響に関して考察する。4.3.3 で考察したとおり、NCL の微粒部分は水セメント比を低下させる作用によるセメントマトリクスの強化が期待でき、粗粒部分では骨材とセメントマトリクスの付着の強化が期待できるものと推察される。本実験における NCL を使用した場合の圧縮強度の向上は、同様にこれらの効果によるものと考えられた。この場合、NCL の置換率が向上するに伴って強度が向上する傾向が認められるものと推察される。しかしながら、本実験の結果はそれとは異なる結果であった。この原因に関しては、化学混和剤との相性や空気量との関係等が推察されるものの、詳細な理由は明確にはなっておらず今後の課題と言える。次に、図-4.12 の BGCL を使用したモルタルの結果に着目すると、いずれの置換率においても、Blank と比較して高い圧縮強度が認められた。また、置換率と強度の関係に着目すると、BGCL の置換率の増加に伴って圧縮強度が増加するという明らかな傾向が認められた。BGCL の反応性に関しては、4.3.3 に示したとおり NCL と比較して低いものと考えられ、4.3.3 の結果では、汎用的な砂を 100 %置換した場合にも曲げ強度は向上したものの圧

縮強度の向上は認められなかった。この実験と異なる点として、本実験で使用した BGCL には、表-4.7 に化合物組成を示したとおり C₃A を含んでいる。C₃A は高い水硬性を有する化合物であるため、微粒部分および粗粒部分における反応が期待できるものと考えられる。このことが、上記とは異なる結果を生じたものと考えられた。ただし、化合物組成と強度の関係に関しては、現在のところ精査できていない。人工細骨材を汎用的に使用するためには、4.3.1 や 4.3.2 で述べた粒形の違いがフレッシュ性状に及ぼす影響や本項で述べた化合物組成の違いが強度に及ぼす影響などを最小化するための方法を考案する必要があるものと考えられる。

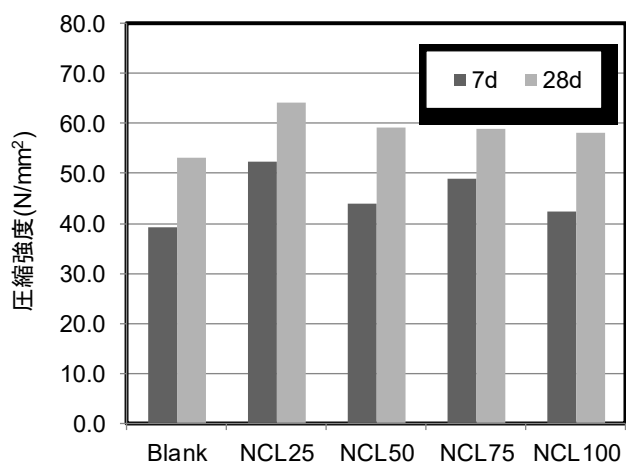


図-4.11 NCL を置換したモルタルの圧縮強度

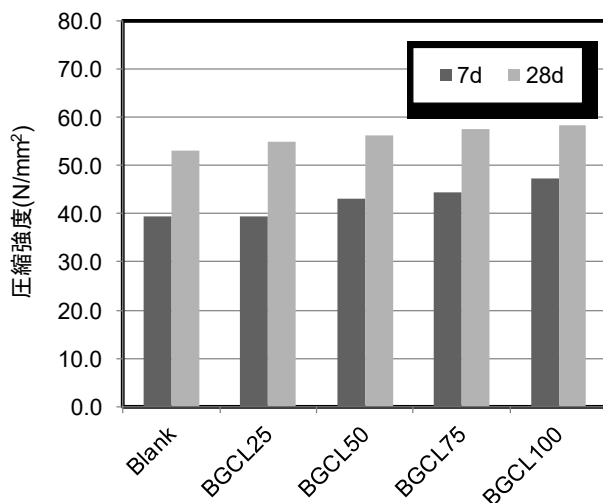


図-4.12 BGCL を置換したモルタルの圧縮強度

4.3.5 人工細骨材が含有する化合物の違いおよび人工細骨材の置換率が寸法安定性に与える影響

図-4.13 および図-4.14 に細骨材として NCL および BGCL を使用したモルタルの乾燥収縮

試験結果をそれぞれ示す。図-4.13 および図-4.14 より、NCL および BGCL を細骨材に使用することでモルタルの乾燥収縮ひずみが小さくなることが確認された。また、その効果は人工細骨材の置換率の増加に伴って大きくなる結果であった。人工細骨材の種類に着目すると、NCL を置換した場合には BGCL を置換した場合と比較して収縮量を低減できることが確認された。

次に、図-4.15 および図-4.16 に NCL および BGCL を置換したモルタルの逸散水量と乾燥収縮の関係を示す。図-4.15 および図-4.16 から、最終的な乾燥収縮ひずみが大きいものほど逸散水量が多いことが分かった。つまり、NCL および BGCL を置換する事で得られる乾燥収縮の低減効果は水分逸散の低減によるものが大きいことが示唆された。また、図-4.15 の結果を確認すると、逸散水量と乾燥収縮ひずみの関係は大別して 2 つのグループに分かれていることが分かった。この 2 つのグループとは、1 つ目は乾燥収縮ひずみが大きかった Blank および NCL25 のグループであり、2 つ目は乾燥収縮ひずみが小さかった NCL50, NCL75, NCL100 のグループである。このうち 1 つ目のグループに着目すると、乾燥材齢初期の段階で逸散水量が非常に多いものの収縮ひずみが小さい期間が存在し、逸散水量が 4.5 vol.%程度を超えたあたりから逸散水量に対する収縮ひずみが大きくなる傾向を示した。一方で、2 つ目のグループでは、逸散水量が 1.5 vol.%程度を超えたあたりから逸散水量に対する収縮ひずみが大きくなった。この段階における逸散水量に対する収縮ひずみの傾きは、グループ 1 と 2 でほぼ同等であった。

ここで水分逸散のメカニズムについて整理すると、モルタルからの水分の逸散はモルタルマトリクス中の粗大な空隙から開始する。しかしながら、この粗大な空隙からの水分逸散は、収縮の駆動力としては小さいとされており、その後のより細かい毛細管空隙から水分が逸散することによりモルタルの収縮は大きくなるとされている^{4.12)}。これらの理由から、NCL を置換することによる乾燥収縮の低減効果は、モルタルマトリクス中の粗大な空隙を低減することで水分逸散を抑制することに起因するものと考えられた。

次に、図-4.16 の BGCL を置換したモルタルの結果に着目すると、モルタルの逸散水量と乾燥収縮の関係について NCL の場合とほぼ同様の傾向が認められており、BGCL の置換により粗大な空隙を低減し水分逸散を低減しているものと考えられた。本実験で使用した NCL と BGCL は、4.3.4 で考察した通り水硬性を有する人工細骨材であることから、乾燥収縮低減のメカニズムは人工細骨材とペーストマトリクスとの付着が水和反応により改善したことと、加えて、人工細骨材の微粉はセメント粒子に相当するため、これが水と反応することで実質的な水セメント比が減少したこと、さらには、これに伴う粗大な空隙の減少が水分の逸散を抑制したためと推察された。

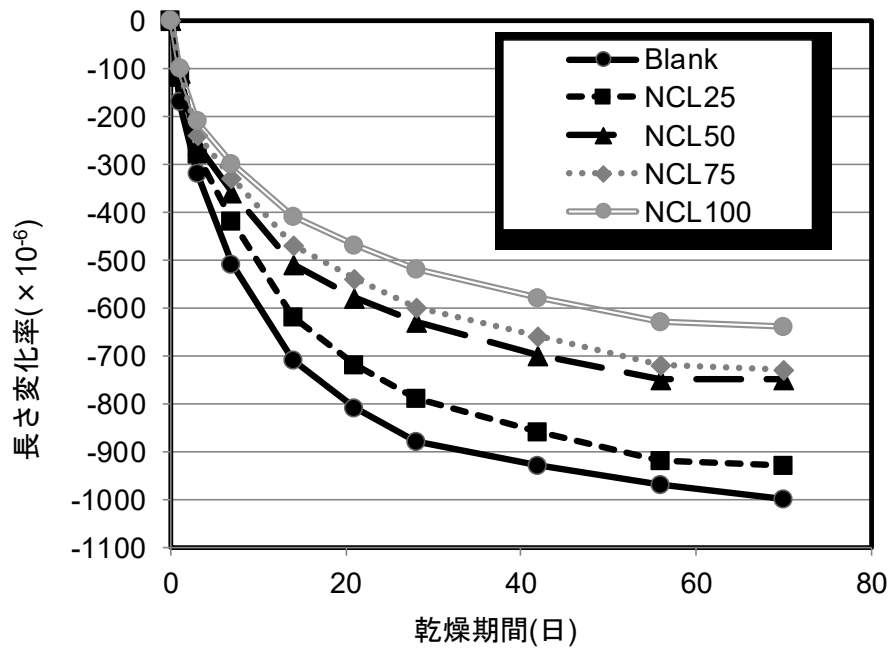


図-4.13 NCL を使用したモルタルの乾燥収縮

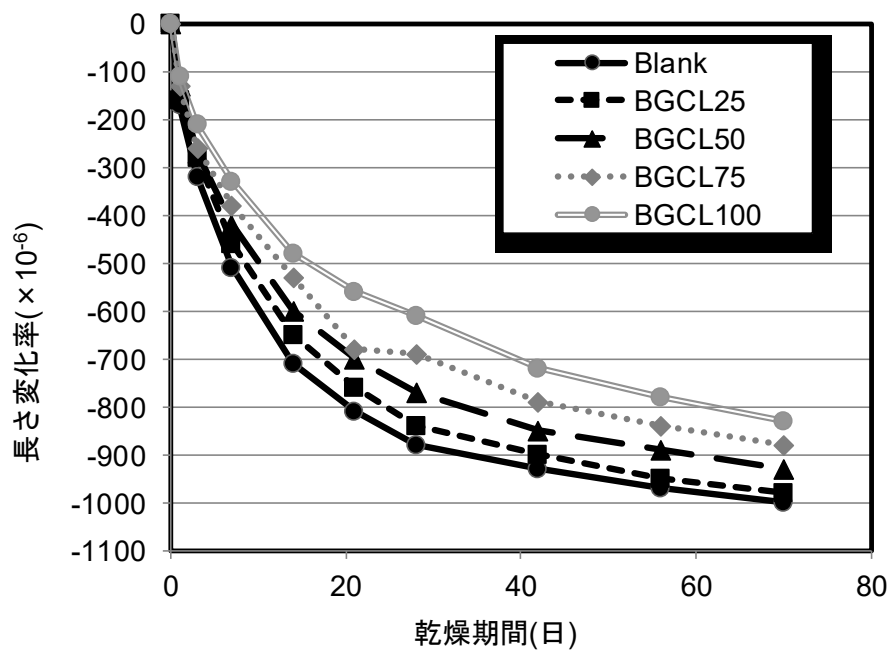


図-4.14 BGCL を使用したモルタルの乾燥収縮

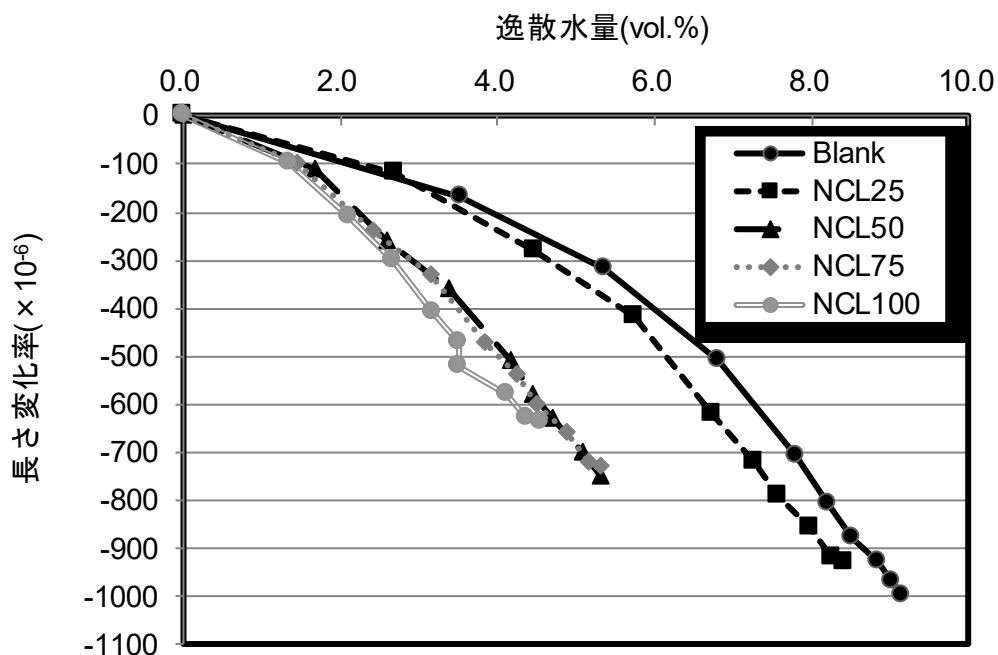


図-4.15 NCL を使用したモルタルの逸散水量と乾燥収縮の関係

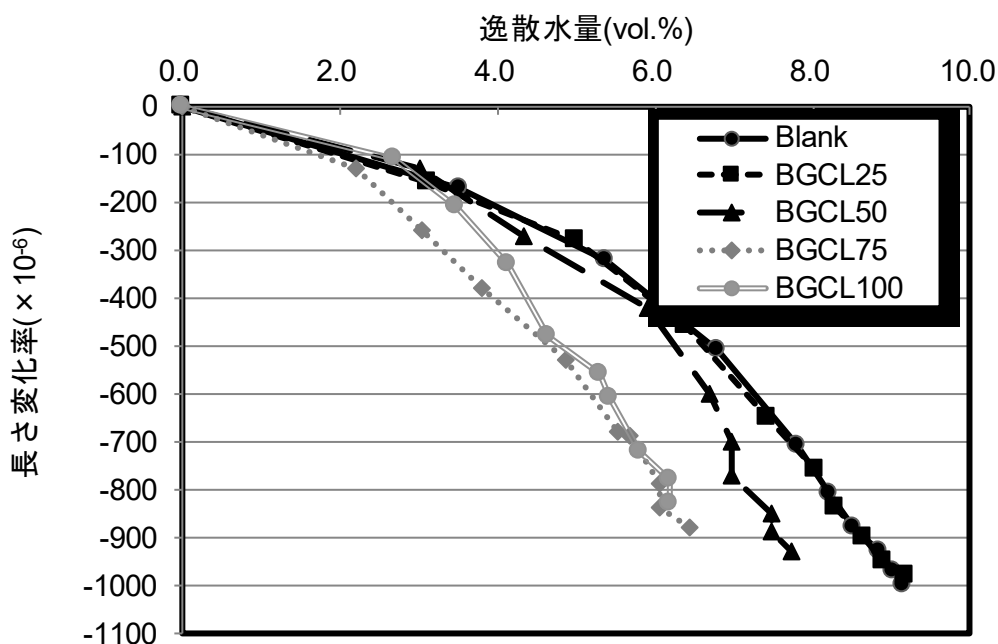


図-4.16 BGCL を使用したモルタルの逸散水量と乾燥収縮の関係

4.3.6 ボールミルを使用した人工細骨材の粒形の改善

ジョークラッシャーで破碎した際の試料を基準として、各磨砕処理を行った試料の粒径判定実積率の結果を図-4.17 に示す。図-4.17 に示すように、いずれの処理を施した場合にも

ブランクである磨砕無しの場合と比較して粒形判定実績率が向上する結果であった。この結果から、人工細骨材の粒形改善にボールミルを使用することは効果的であることが示された。次に、磨砕時間の影響を確認すると、磨砕時間が長くなるほど粒形が改善されていることが分かった。また、ボールの有無に着目すると、ボール有りのサンプルの方がボール無しのものと比較して明らかに磨砕効率が良いことが分かった。一方で、ボールが無い場合においても人工細骨材粒子同士の摩擦により粒形が改善されることが分かった。しかしながら、ボール無しで120分間磨砕処理を行った場合においても、ボール有りの10分間の磨砕処理を行ったものと同程度の粒形であり、時間的な効率は悪いものと考えられた。

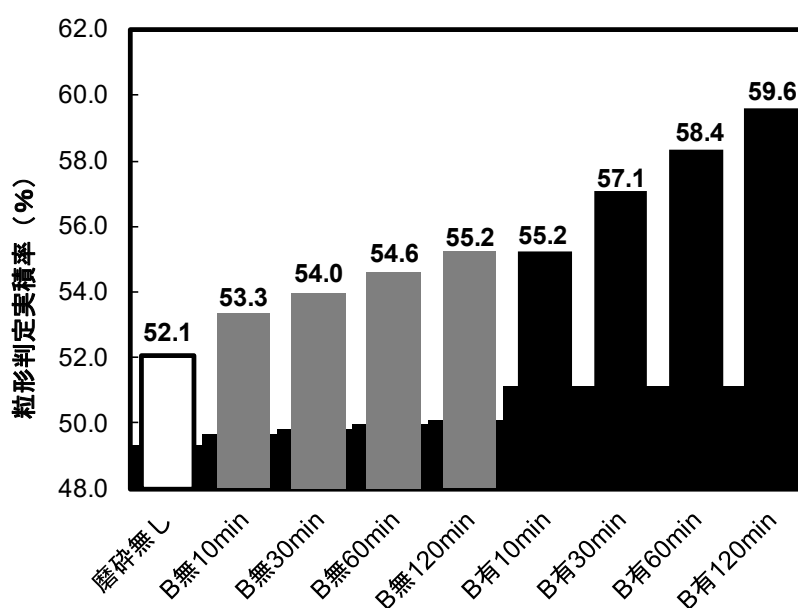


図-4.17 ボールミルで磨砕した人工細骨材の粒形判定実績率

4.3.7 粒形を改善した人工細骨材を用いたモルタルの流動性ならびに強度特性

磨砕処理を施した人工細骨材の流動性試験結果を図-4.18 に示す。図-4.18 より、ジョークラッシャーのみで粗砕したボールミル磨砕無しの人工細骨材は、比較のために用いた山砂より大幅な流動性の低下を生じることが分かった。一方で、磨砕を行ったものは、ボールの有無によらずモルタルの流動性が改善されることが分かった。特に、ボール有りの条件で60分以上磨砕した場合には、山砂と同等以上の流動性が得られることが分かった。

次に、モルタルの15打フローと人工細骨材の粒形判定実績率の関係を図-4.19 に示す。図-4.19 より、人工細骨材の粒形判定実績率が向上するほど流動性が改善されることが分かった。人工細骨材の中でも、普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材にした使用したモルタルやコンクリートの流動性低下には、 C_3A 等セメント化合物の水和による影響が懸念されるとの報告^{4.13)}もある。しかしながら、以上の結果より、本研究の範囲ではモルタル

やコンクリートの流動性の低下の主要原因は骨材の粒形が悪いことが原因であることが明らかになった。また、本研究において粒形改善のための手法としてボールミルを用いたが、これは、上述のように実際のセメント工場における製造を想定してのものである。ボールミルのような粉砕機はスケールアップの難しい機器であるとされているため、今後は実際の工程に即した条件で最適なボール径やボール量を決定していく必要がある。図-4.20 に、ボールミルによる粒形の改善を行った人工細骨材を用いたモルタルの圧縮強度試験結果を示す。図-4.20 から分かるように粒形を改善した場合であっても、山砂を使用した場合と比較すると高い圧縮強度が得られており、粒形を改善することによる強度への影響はほとんど認められないことが分かった。

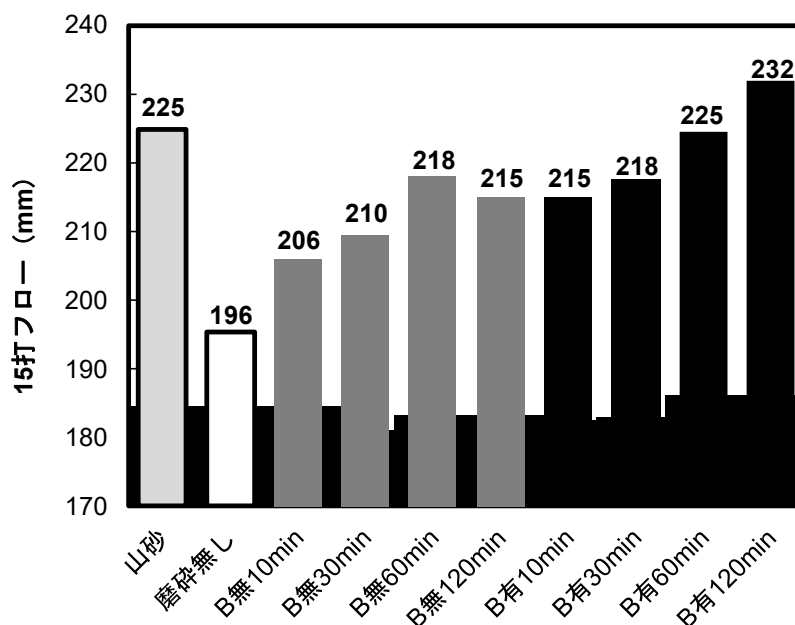


図-4.18 磨砕処理した人工細骨材を用いたモルタルの15打フロー

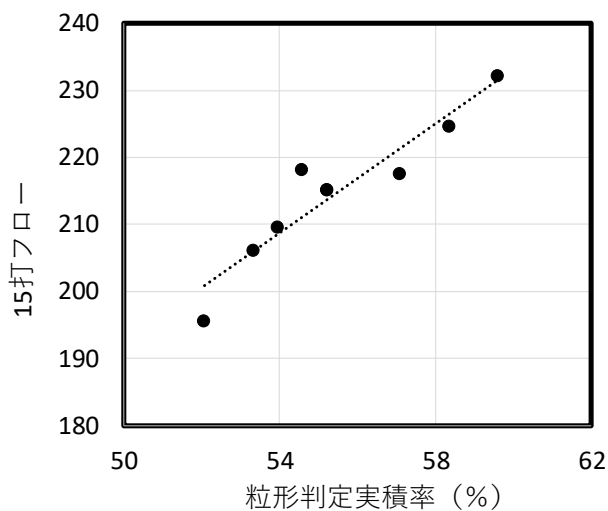


図-4.19 磨砕処理した NCL 使用モルタルの 15 打フローと粒形判定実積率の関係

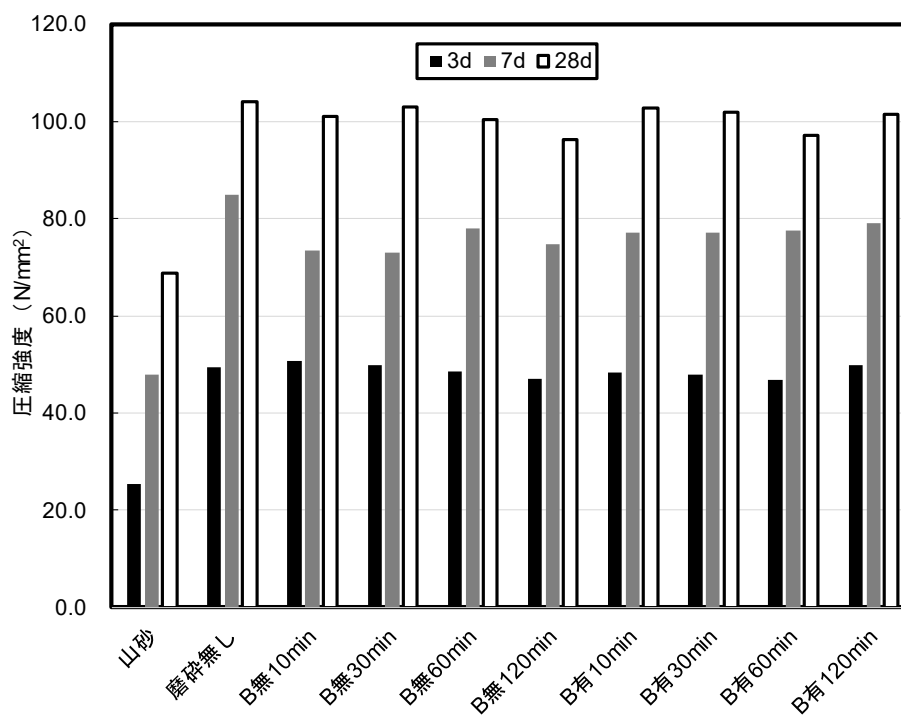


図-4.20 磨砕処理した NCL 使用モルタルの圧縮強度

4.4 まとめ

本章では、各種人工細骨材をコンクリート用細骨材として使用するための基礎的な検討として、人工細骨材を使用したモルタルのフレッシュ特性、硬化特性、寸法安定性を、汎用的な細骨材を使用した場合と比較することで評価した。また、その過程で挙げられた流動性の低下という課題に対して、実際の製造工程を勘案した解決方法を提案した。

各種人工細骨材の細骨材としての使用がモルタルのフレッシュ性状に与える影響を評価したところ、人工細骨材を使用した場合には、汎用的な山砂を使用したモルタルと比較し、流動性が低下する傾向が認められた。この原因としては、製造方法に起因する骨材形状の悪化が主要因であるものと考えられた。また、普通ポルトランドセメントクリンカーやエコセメントクリンカーから製造した細骨材をモルタルやコンクリートに使用する場合には、含有される化合物の反応に起因する流動性の低下も無視できないものと考えられた。この粒形の違いによる流動性への影響を裏付ける結果として、粒形が球形に近い普通ポルトランドセメントクリンカーが破碎をそれほど必要とせず細骨材として使用できる場合には、目標とするフレッシュ性状を得るための化学混和剤の添加量が汎用的に使用されている砕砂と比較して減少できることが示された。

普通ポルトランドセメントクリンカーやエコセメントクリンカーから製造した人工細骨材などの粉碎することでセメントになる細骨材を使用した場合、モルタルの圧縮強度や曲げ強度は向上した。このメカニズムとしては、微粒部分の反応による実質的な水セメント比の低下と骨材とセメントマトリクスとの付着の向上に起因するものと考えられた。一方で、混和材用として開発されたビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーをから製造した人工細骨材を使用した場合には、その製造ロットの違いによる含有化合物の違いによって、圧縮強度に与える影響が異なる結果であった。すなわち、 C_3A を含むビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材では汎用的な細骨材を用いたモルタルと比較し圧縮強度が向上し、含まない場合には同程度の圧縮強度であった。なお、第3章で開発した新しい人工細骨材は、圧縮強度、曲げ強度ともに汎用的な細骨材と同等であり、強度の観点からは汎用的に使用できる骨材であると判断された。

普通ポルトランドセメントクリンカーやビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した細骨材を使用したモルタルの乾燥収縮ひずみは汎用的な砕砂を使用した場合と比較し低減できることが分かった。このメカニズムとしては、モルタル組織の緻密化に伴う逸散水量の低下が支配的であるものと考えられた。

人工細骨材を使用したモルタルの流動性悪化という課題に関して、粒形の改善方法としてボールミルを使用する方法を適用した。その結果、ボールを使用し60分の磨砕を行うことで、汎用的な山砂と同程度の流動性を得られることが分かった。今後、使用するボール種類や回転数等の最適化により、効率的な粒形改善方法を最適化することが必要と考えられた。

【第4章の参考文献】

- 4.1) 社団法人日本コンクリート工学協会: 骨材の品質と有効利用に関する研究委員会報告書, p.178 (2007.7)
- 4.2) Charles T. Kennedy: The design of concrete mixes, Journal of ACI, Vol.36, No.2, pp.373-400 (1940.1)

- 4.3) 中村秀三, 佐藤芳樹: 採石業と砕石製造の要諦, コンクリート工学, Vol.44, No.8, pp.10-15 (2006.8)
- 4.4) 公益社団法人土木学会コンクリート委員会: コンクリートライブラリー155 高炉スラグ細骨材を用いたプレキャストコンクリート製品の設計・製造・施工指針 (案), 丸善出版株式会社, p.310 (2019)
- 4.5) 小川秀夫, 名和豊春, 大矢嘉津: 再生細骨材のキャラクターゼーション, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp.107-118 (2010)
- 4.6) 野崎隆人, 坂井悦郎, 一坪幸輝, 大門正機: アルミネート相を増大させたセメントの流動性における三酸化硫黄 (SO₃) 量の最適化, セメント・コンクリート論文集, No. 60, pp. 2-7 (2006)
- 4.7) 一般社団法人セメント協会: セメントの常識, p.71 (2017)
- 4.8) 小畠明, 鶴田昌宏, 中村秀三: 石灰石砕石を用いたコンクリートの強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.93-98 (2004)
- 4.9) 石灰石鉱業協会: 石灰石骨材とコンクリート, p.58 (2005)
- 4.10) 鈴木研二, 安部光史, 川上正史: セメントクリンカーを粗骨材に用いたコンクリートの強度特性に関する一実験, 土木学会第 45 回年次学術講演会, pp.420-421 (1990)
- 4.11) 黒川大亮: 廃棄物由来のアルミナ成分を利用したビーライト-メリライト系セメントクリンカーの材料設計と開発, 名古屋工業大学博士論文, p.94 (2015)
- 4.12) セメント・コンクリート委員会 水研究会: セメント・コンクリート中の水の挙動, TCR, pp.55-61 (1993.10)
- 4.13) 山下牧生, 三浦春樹, 田中久順, 下坂健一: セメントクリンカーを細骨材としたモルタルの諸性状, 宇部三菱セメント研究報告, No.5, pp.56-64 (2004)

第5章 各種焼成物系人工細骨材を使用したモルタルの物質移動抵抗性およびコンクリートの自己修復性能

5.1 はじめに

第4章では、各種人工細骨材を実用化するにあたって評価しておくべき必須の特性として、人工細骨材の使用がモルタルのフレッシュ特性、強度特性および寸法安定性にあたる影響を汎用的に使用されている細骨材との比較することで評価した。本章では、供用環境によっては要求される可能性がある特性として物質移動抵抗性に着目した検討を行った。ポルトランドセメント系の焼成物系人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートに関する既往の研究^{5.1,5.2,5.3)}では、中性化抵抗性や耐酸性に優れることなどが明らかとなっている。しかし、これらの研究においては反応性が高い早強ポルトランドセメントクリンカーや普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した細骨材を使用しており、第4章で言及したような、微粒部分による実質的な水セメント比の低下や粗粒部分の反応による骨材とセメントマトリクスとの付着の強化や遷移帯の緻密化などが影響しているものと考えられる。しかしながら、本研究で対象としている人工細骨材はこのような反応性が高いものばかりではなく、また、化合物組成に着目したメカニズムの整理は行われていない。本研究では、4種類の人工細骨材を使用しており、普通ポルトランドセメントクリンカーより水和反応性に劣る人工細骨材を対象としている。そのため、これらの人工細骨材が物質移動抵抗性に対してどのように影響するかを把握しておく必要がある。

5.2 実験概要

本章では、各種焼成物系人工細骨材を使用した硬化体の物質移動抵抗性の中でも、塩化物イオン抵抗性および中性化抵抗性に着目してモルタルを用いた評価を行った。また、ひび割れを生じたモルタルやコンクリートでは、物質移動抵抗性が大幅に低下することが知られている。ここで、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した細骨材を使用したモルタルでは、硬化体に生じたひび割れを自己修復する自己修復性能を強化できることが知られている^{5.4)}。そこで、本章では、物質移動抵抗性に影響するひび割れを修復する性能として、各種人工細骨材を使用したコンクリートの自己修復性能に関する実験を加えた。本章で実施した実験のシリーズと評価項目を表-5.1に示す。なお、ここで示した「シリーズ1」は第4章の「シリーズ1」と同様の人工細骨材を使用しているものの、その粒度分布や比較対象とした細骨材が異なるため別のシリーズとして設定した。一方、「シリーズ2」は、第4章の「シリーズ2」と同じモルタルであるが中性化抵抗性を評価するための実験の対象から人工細骨材の置換率25%と75%を除いている。「シリーズ4」は自己修復性能の評価のために特別に配合したコンクリートを使用したため新しいシリーズとして追加した。検討対象とした焼成物系人工細骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材(NCL)、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材(ECL)、ビーライト-ゲーレナ

イト系クリンカーから製造した人工細骨材 (BGCL) および第 3 章にて品質設計を行った新しい人工細骨材 (NAA) の 4 種類である。「シリーズ 1」の実験では、水セメント比 (W/C) = 0.50 で一定としたモルタルを使用しており、各種人工細骨材の化合物組成の影響を明確にするため全細骨材に対する各種人工細骨材の体積置換率を 100 %としている。評価項目は、塩化物イオン浸透抵抗性である。「シリーズ 2」の実験では、W/C = 0.55 で一定としたモルタルを使用しており、人工細骨材の体積置換率は 50 および 100 %である。評価項目は、中性化抵抗性である。「シリーズ 4」の実験では、W/C = 0.55 で一定としたコンクリートであり人工細骨材の置換率は 50 および 100 %とした。

表-5.1 第 5 章で実施した実験シリーズと評価項目

	人工骨材種類	種別	W/C	人工骨材体積置換率	中性化抵抗性	塩化物イオン浸透抵抗性	自己修復性能
シリーズ 1'	NCL,ECL, BGCL,NAA	モルタル	0.50	100		○	
シリーズ 2	NCL,BGCL	モルタル	0.55	50	○		
				100	○		
シリーズ 4	NCL,BGCL	コンクリート	0.55	50			○
				100			○

5.2.1 塩化物イオン浸透抵抗性に関する実験の概要

「シリーズ 1'」の塩化物イオン浸透抵抗性に関する実験には、人工細骨材として普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカー、混和材用ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーおよび第 3 章にて試製した新規人工細骨材を使用し、化合物組成の影響を評価した。

コンクリート構造物の代表的な劣化の一つに塩害がある。RC 構造物や PC 構造物のように、コンクリート中に鋼材が含まれている場合、この鋼材に腐食が生じると腐食生成物 (錆) の生成過程において体積膨張が生じ、それがコンクリートにひび割れや剥離を生じたり、鋼材自体の断面減少を生じ、構造物の性能を低下させる。このような鋼材の腐食を促進する要因の一つに塩化物イオンの存在が挙げられる。コンクリート中の塩化物イオンは、セメントや骨材等の材料から供給される内在の場合と、海水や凍結防止剤などにより外部より供給される場合がある。このうち、内在の場合に関しては、1986 年以降の新設構造物に使用されるコンクリートでは、原則としてコンクリート中の塩化物含有量が 0.3 kg/m^3 以下に規定されたことに伴って、材料からの供給を制限されたことにより、現在では問題ないものと考えられる。一方、外部からの供給に関しては、供用環境によっては抑制することが困難な場合もあり、その場合、コンクリート自体の塩化物イオン浸透抵抗性が重要となる。

第 2 章で示したとおり、近年、コンクリートに対して塩化物イオン浸透抵抗性を付与するための材料として、ポルトランドセメントクリンカーには含有されていないカルシウム

アルミネート系化合物を主成分とした人工細骨材などが提案^{5.5,5.6,5.7)}されており、カルシウムアルミネート系化合物の水和により生じた水和物に塩化物イオンを固定させるというメカニズムが報告されている。普通ポルトランドセメントクリンカーには、カルシウムアルミネート系化合物として C_3A が含有されていることから、緻密化や遷移帯改善に加えてカルシウムアルミネート系水和物への塩化物イオンの固定も期待できるものと考えられる。セメントの化合物組成と Cl 固定能に関する既往の研究^{5.8)}では、 C_3A 量と塩化物イオン固定能には良い関係性があることが言及されていることから、セメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した場合の塩化物イオン抵抗性に対する細骨材中の C_3A の反応の関係を評価しておく必要がある。エコセメントクリンカーには、 C_3A が普通ポルトランドセメントクリンカーより多量に含有されていることから、高い塩化物イオン固定能が期待される^{5.9)}。一方、ビーライトゲーレンイトクリンカーから製造した人工細骨材と新しい人工細骨材という 2 種類の人工細骨材に関しては、普通ポルトランドセメントクリンカーやエコクリンカーと比較し廃棄物原料を起源とする Al_2O_3 が多量に含有しているものの、その大部分がゲーレンイトとして使用されている。ゲーレンイトは、第 4 章で示したとおり反応性を有さないため、普通ポルトランドセメントクリンカーやエコセメントクリンカーに含まれる C_3A のように塩化物イオンの固定は期待できないものと予想される。ここでは、各種焼成物系人工細骨材の構成化合物の違いが塩化物イオン浸透抵抗性に与える影響を明らかにするため評価するため、モルタルの塩水浸漬試験を行った。

5.2.1.1 使用材料

「シリーズ 1」で実施する塩化物イオン浸透性の評価は、表-5.2 に示した材料を用いてモルタルにより行った。本項で対象とした人工細骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材 (NCL)、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材 (ECL)、混和材用ビーライト-ゲーレンイト系クリンカーから製造した人工細骨材 (BGCL) および第 3 章にて試製した新規人工細骨材 (NAA) である。また、結合材としては、普通ポルトランドセメントを、比較用の細骨材としては、JIS R 5201 “セメントの物理試験”に定められている標準砂 (SS) を用いた。表-5.3 に実験に使用した各種人工細骨材の XRD リートベルト法により求めた化合物組成を示す。これらの人工細骨材は、標準砂を粒径範囲 0.00 - 0.15 mm, 0.15 - 0.30 mm, 0.30 - 0.60 mm, 0.60 - 1.20 mm, 1.20 - 2.50 mm に分け、それぞれの体積割合を算出しその体積割合と同じになるような粒度となるようジョークラッシャーによる破碎と篩分けにより調整した。表-5.4 に使用した細骨材の粒度の割合を示す。

表-5.2 「シリーズ1'」の使用材料

材料		記号	密度 (g/cm ³)
結合材	普通ポルトランドセメント	C	3.15
水	水道水 仙台市	W	1.00
細骨材	JIS標準砂	SS	2.64
	普通ポルトランドセメントクリンカー	NCL	2.66
	エコセメントクリンカー	ECL	2.78
	ビーライトゲーレナイト系クリンカー	BGCL	2.94
	新規人工骨材	NAA	2.88

表-5.3 「シリーズ1'」の実験に使用した人工細骨材の化合物組成

	化合物組成(%)					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₂ AS	f.CaO
NCL	56.0	24.1	9.0	10.7	0.0	0.0
ECL	57.1	16.1	11.4	14.4	0.0	0.3
BGCL	0.0	75.9	0.0	5.1	19.0	0.0
NAA	0.0	47.7	0.0	0.2	52.1	0.0

表-5.4 「シリーズ1'」の実験に使用した骨材の粒度分布

粒径範囲 [mm]	割合 [%]
5.0-2.5	0.0
2.5-1.2	7.6
1.2-0.6	16.0
0.6-0.3	16.9
0.3-0.15	27.4
0.15-0.0	32.1

5.2.1.2 配合，練り混ぜおよび供試体作製

上述の材料を使用して，水セメント比 $W/C = 0.50$ ，細骨材セメント比 $S/C = 2.50$ のモルタル供試体を作製した。表-5.5 に各種骨材を使用したモルタル配合を示す。配合記号には，骨材種類の後にモルタルを表す M を加えた。モルタルは JIS R 5201 “セメントの物理試験” に準拠して練混ぜた。なお，材料温度を均一にするため，使用するセメント，各種細骨材は練混ぜの前日に計量し，ポリ袋に詰めて縛った状態で 12 時間以上， $20 \pm 2^\circ\text{C}$ で静置した。また，同様の目的で練混ぜ水は練混ぜの前日にバケツに汲みとり，12 時間以上，

20 ± 2 °C で静置した。練混ぜたフレッシュモルタルをブリーディングが収まるまで練り返し、その後、内寸法φ 50 × 100 mm のプラスチック製使い捨て型枠に打込んだ。そして、打込み後 24±2 時間で脱型した。脱型した各供試体は、20 ± 2 °C の水酸化カルシウム飽和溶液中で最大 91 日間の水中養生を施した。

表-5.5 モルタルの配合

配合記号	W/C	S/C	W	C	S
	[-]	[-]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
SS-M	0.5	2.5	284	567	1418
NCL-M			285	569	1423
ECL-M			291	583	1457
BGCL-M			300	600	1500
NAA-M			297	594	1484

5.2.1.3 評価方法

(1) 塩水浸せき試験

塩水浸せき用の供試体には、水中養生を 28 日間施したφ 50 × 100 mm の円柱供試体を用いた。1 面からの浸透深さを評価するため、円柱供試体の上面と底面を約 10 mm ずつ湿式のモルタルカッターを用いて切断し、切断面の 1 面以外をエポキシ樹脂で包埋した。包埋後の供試体は、イオン交換水に 24 時間浸せきさせ、塩水浸せきした際のモルタルの吸水に伴う水の移流の影響を防ぐこととした。これを浸せき試験用供試体とした。この浸せき試験用供試体を、3%の塩化ナトリウム溶液に固液比 1:20 の条件で、28 日間浸せきした。

(2) 塩化物イオン濃度分布の測定

塩化物イオン濃度分布の分析は、JSCE-G574-2013 “EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法” に準拠して行った。分析用試料は、上述の浸せき試験用供試体から湿式のモルタルカッターを用いて、暴露面を一片とする 40 × 40 × 10 mm の板状試料を切り出し、これに減圧水和停止処理を施した。この板状試料は、エポキシ樹脂に包埋し、分析面を、粒度 1000 番までの研磨材を用いて研磨した。研磨した分析試料は、真空乾燥機で 24 時間以上乾燥させ、分析面に導電性を持たせるため炭素蒸着を行った。このようにして作製した分析用試料を用いて、EPMA による塩化物イオン濃度分布の面分析を行った。面分析では、Cl の濃度分布を測定することが主目的であるが、塩化物イオンは、骨材ではなくセメントペーストのみに浸透することが想定されるため、骨材の影響を除去する指標を作成するため、Clに加えて Ca, Si および S の濃度を分析した。面分析の条件は、加速電圧 15 kV, 測定電流 200 nA, ビーム径 50 μm, 1 ピクセル辺りのサイズは 100 μm とし、測定範囲は浸透面を含む 40 × 40 mm とした。

(3) 塩化物イオン見かけの拡散係数の算出

EPMA により得られた塩化物イオン濃度分布に対して、JSCE-G572-2018 “浸漬によるコ

ンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法（案）”を参考に、Fickの第2法則に基づいた拡散方程式の解を適用し、供試体の各深さ位置での全塩化物イオン濃度を回帰分析することで、塩化物イオン見かけの拡散係数を算出した。

（４）空隙径分布

塩化物イオン浸透抵抗性のような物質移動抵抗性には、硬化体の空隙構造が非常に重要となる。そこで、各種人工細骨材を使用したモルタルの空隙径分布の評価を行った。空隙径分布の評価には、水銀圧入式ポロシメーター(MIP : Mercury Intrusion Porosimetry)を用いた。対象とする試料は、材齢1日時点と塩水浸せきを行う直前である水中養生材齢28日のモルタルとした。測定用試料には、湿式のモルタルカッターを用いて $\phi 50 \times 100$ mmの円柱供試体の中心部から5 mm角の立方体試料を切出し、減圧水和停止処理を施した後、11% R.H.に調湿したデシケータ内において1週間以上保管したものを使用した。

（５）モルタル微細組織の観察

電解放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope) を用いてモルタル硬化体の微細組織観察を行った。さらに、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS : Energy dispersive X-ray spectroscopy) を用いて、試料の元素濃度分布を測定した。試料については、(4) 空隙径分布に示した手順により作製した5 mm角の立方体の試料に減圧水和停止処理を施し、真空乾燥を10日間以上施したものをSEM用の観察試料とした。観察試料は、反射電子像およびEDSによる化学組成を入手するため、1インチリング内に樹脂包埋したのちに研磨材を用いて観察面に鏡面仕上げを施した。また、導電性を付与するため、観察面に炭素蒸着を行った。

（６）熱重量分析

上述の通り、各種人工細骨材を使用したモルタルの塩化物イオン浸透抵抗性のメカニズムを評価するためには、モルタルの空隙構造は重要な因子である。セメント系の硬化体において、空隙構造の形成はセメント系材料の水和反応とそれに伴い生成する水和物の影響が大きい。そこで、ここでは、人工細骨材の違いがセメントの水和反応や人工細骨材自体の反応に与える影響を評価するため、熱分析により水和物の結合水の評価を行った。熱分析には、熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA : Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer) を用いて、強熱減量の定量分析を行った。測定試料については、(1)空隙径分布を測定したと同じく材齢28日まで養生を施した $\phi 50 \times 100$ mmの円柱供試体から湿式のモルタルカッターを用いて5 mm角の立方体を切り出し、減圧水和停止処理を施した後、11% R.H.に調湿したデシケータ内において1週間以上保管した。その後、測定直前にメノウ乳鉢を用いて粉碎し、粒径150 μm 以下に調整したものを使用した。なお、強熱減量の測定範囲は105 ~ 1050 $^{\circ}\text{C}$ とした。

（７）骨材の塩水浸漬試験

塩化物イオン浸透抵抗性を考慮する上で、上述のように硬化体の空隙構造は重要であるものの、人工細骨材に含有される化合物もしくはその水和物への塩化物イオンの固定も重

要な因子の一つである。そのため、ここでは、各種人工細骨材を水和させたのち、塩水に浸漬することで各種人工細骨材が塩化物イオンを固定化する能力を評価した。実験は、粒径 0.3 ~ 0.6 mm および 2.5 ~ 5.0 mm に篩い分けた ECL および BGCL を対象とした。これらの篩い分けた各試料を 28 日間水酸化カルシウム飽和溶液中に、固液比 1 : 2 の割合で攪拌浸漬し、その後ろ過を行い、取り出した試料を 3.0 % 塩化ナトリウム溶液に固液比 1 : 2 の割合で 28 および 56 日間浸漬した。浸漬実験終了後の試料は水和停止を行い、微粉碎後 XRD リートベルト法により化合物相を測定した。なおこの際、非晶質相の定量を行う目的で、10 % のコランダムを混合した。定量対象とした化合物相は、 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 、 C_2AS といった未水和の化合物相に加えて、水和物相として上述の非晶質相 (Am)、水酸化カルシウム (CH)、Friedel 塩 (Fs) とした。また、CH は大気中の CO_2 と容易に反応し、炭酸カルシウム生成するため、炭酸カルシウム (Cc)、モノカーボネート (Mc)、ヘミカーボネート (Hc) も定量対象に加えた。

5.2.1.4 実験に使用したモルタルの圧縮強度特性

図-5.1 に、塩化物イオン浸透抵抗性を評価した各モルタルの材齢 7, 28 および 91 日までの圧縮強度試験結果を示す。塩化物イオン抵抗性を評価した材齢は、このうち材齢 28 日のものである。図-5.1 より、すべての水準で材齢の経過に伴い圧縮強度は増加した。JIS 標準砂を使用したモルタルである SS-M と各種人工細骨材を使用したモルタルの圧縮強度に着目すると、NCL-M および ECL-M の圧縮強度は SS-M と比較していずれの材齢においても高いことが認められた。特に材齢 91 日については、SS-M を大きく上回る圧縮強度が得られた。一方で、BGCL-M や NAA-M の圧縮強度は、SS-M と同程度もしくはやや高い結果となった。また、材齢 7 日における NCL-M、BGCL-M および NAA-M の圧縮強度は SS-M の 1.0 ~ 1.2 倍であるのに対し、ECL-M では 1.6 倍であった。

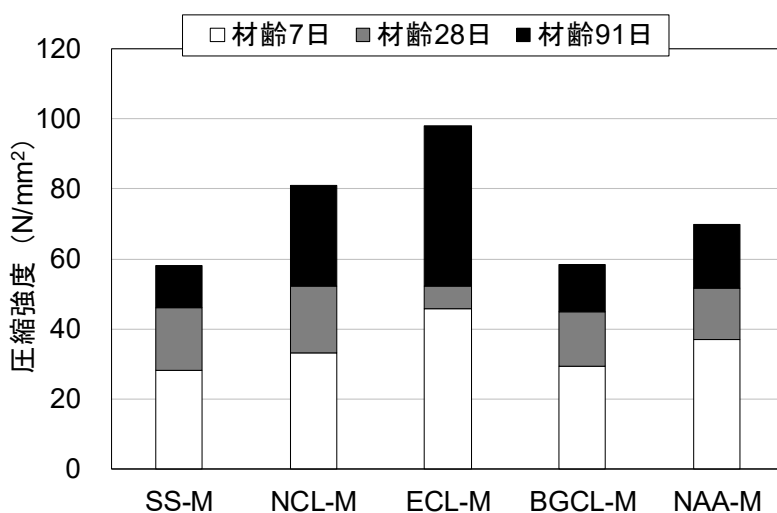


図-5.1 「シリーズ 1」の各種人工細骨材を使用したモルタルの圧縮強度

5.2.2 中性化抵抗性に関する実験の概要

5.2.2.1 使用材料

本研究における使用材料を表-5.6に示す。結合材として普通ポルトランドセメント、細骨材として砕砂および2種類の人工細骨材を用いた。また、練混ぜ水として水道水、混和剤としてポリカルボン酸系高性能AE減水剤（SP）および消泡剤（DF）を使用した。2種類の人工細骨材には、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材（NCL）ならびに混和材用に開発されたビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材（BGCL）を使用した。これらの人工細骨材の蛍光X線分析（XRF）検量線法により求めた化学組成を表-5.7に、粉末X線回折（XRD）リートベルト法により求めた化合物組成を表-5.8に示す。表-5.8に示したように、NCLは、 C_3S を主要な鉱物相として C_2S 、 C_3A および C_4AF を含む。一方、BGCLは C_3S を含まず、主に C_2S と C_2AS で構成されている。これらの人工細骨材は、併用する砕砂の粒度分布と同様になるよう、篩分けとジョークラッシュャーによる粗砕を組み合わせることで粒度調整を行った。粒度調整した細骨材のJISA1102“骨材のふるい分け試験”により求めた粒度分布は図-5.2に示した通りであり、粗粒率（F.M.）は2.91である。

表-5.6 使用材料

材料		記号	密度 (g/cm^3)
結合材	普通ポルトランドセメント	C	3.15
水	水道水	W	1.00
細骨材	砕砂（笠間産）	S	2.62
	普通ポルトランドセメントクリンカー	NCL	2.66
	ビーライトゲーレンナイト系クリンカー	BGCL	3.16
化学混和剤	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤	SP	1.05
	消泡剤	DF	1.01

表-5.7 人工細骨材の化学組成

人工細骨材 種類	化学組成 (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
NCL	21.9	5.5	3.3	66.0	1.4	0.4	0.3	0.5	0.3	0.3
BGCL	28.2	7.5	3.4	56.0	1.3	0.9	0.5	0.6	0.4	0.9

表-5.8 人工細骨材の化合物組成

人工細骨材 種類	化合物組成 (rv.%)				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₂ AS
NCL	63.1	16.3	5.8	13.6	-
BGCL	-	74.2	2.5	4.0	18.0

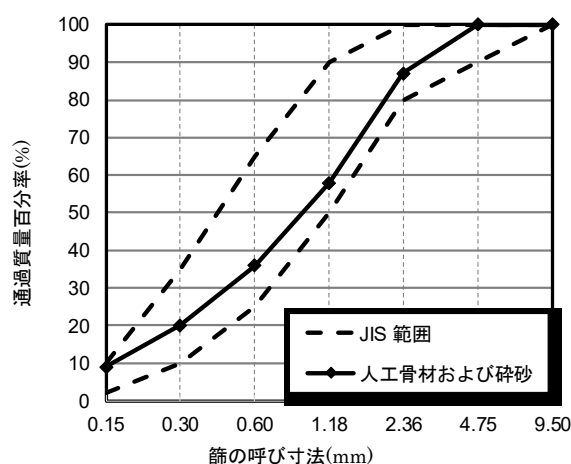


図-5.2 各種細骨材の粒度分布

5.2.2.2 配合および練り混ぜ

モルタルの配合を表-5.9に示す。水セメント比 $W/C = 0.55$ で一定とし、細骨材として砕砂 (S) のみを用いたモルタルを Blank とした。この Blank の細骨材全体に対して、NCL を 50 および 100 %体積置換したモルタルを、それぞれ NCL50 および NCL100 とした。また、同様に BGCL を 50 および 100 %体積置換したモルタルを BGCL50 および BGCL100 としている。モルタルの練混ぜには公称容量 10 L のオムニミキサーを使用した。練混ぜ手順は、セメントと細骨材を投入し空練りを 30 秒間行った後、あらかじめ SP を混合した練混ぜ水を投入し 2 分間練り混ぜた。その後、DF を投入し 1 分間練り混ぜ排出した。

表-5.9 モルタルの配合

配合名	W/C (%)	NCL/細骨材 (vol.%)	BGCL/細骨材 (vol.%)	単体量 (kg/m ³)				
				W	C	細骨材		
						S	NCL	BGCL
Blank	55	0	0	267	485	1464	0	0
NCL50		50	0			735	754	0
NCL100		100	0			0	1509	0
BGCL50		0	50			732	0	883
BGCL100		0	100			0	0	1766

5.2.2.3 評価方法

(1) 中性化評価方法

JIS A 1153 “コンクリートの促進中性化試験方法”に準拠し、中性化深さの測定を実施した。

(2) 細孔径分布

モルタル耐久性試験終了後の NCL50、BGCL50 および Blank の供試体を用いて、細孔径の分布を測定した。分析用の試料には、モルタルを乳鉢で粗砕し、5 ~ 8 mm に篩分けたし

た後 11 % R.H.に調湿したデシケータ内において 1 週間以上保管したものを使用した。細孔径分布の測定には、水銀圧入式ポロシメーター（MIP）を用いて実施した。

（3）遷移帯の化学組成

モルタル耐久性試験終了後の NCL50 ならびに BGCL50 の供試体を対象に、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）を用いて各種細骨材とセメントペーストの境界面にあたる遷移帯の評価を試みた。ここでは、反射電子像（BEI）の観察と元素組成面分析を行った。面分析の条件は、加速電圧 15 kV、測定電流 5×10^{-8} A、ビーム径 $0.0 \mu\text{m}$ 、1 ピクセル辺りのサイズは $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ とし、測定範囲を $150 \times 150 \mu\text{m}$ とした。分析対象の元素は、Si, Ca および S とした。

（4）BGCL の反応試験

BGCL 中の化合物の反応を確認するため、BGCL の研磨面の走査電子顕微鏡（SEM）観察を実施した。実験のイメージを図-5.3 に示す。試料は鏡面研磨片であり、5 mm 角程度に粗砕した BGCL を 1 インチのプラスチック製リングに樹脂にて包埋し、樹脂の硬化後、鏡面研磨を施した。この試料を、SEM を用いて BEI 観察したのち、水酸化カルシウムの飽和溶液に 28 日間浸漬し、その後、浸漬前と同じ視野を観察することで、BGCL 中の化合物の変化を調査した。

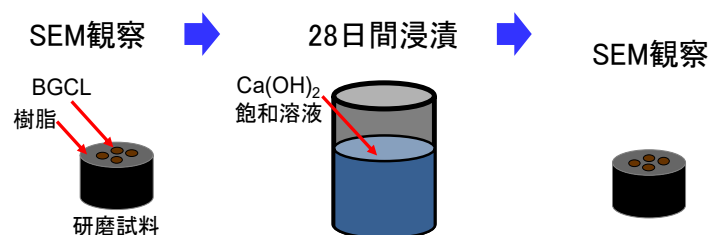


図-5.3 BGCL の反応性評価実験のイメージ

5.2.3 自己修復性能に関する実験の概要

本項では、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材（BGCL）および普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材（NCL）を対象として、これらの人工細骨材がコンクリートのひび割れ修復性能に与える影響を評価した。これらの人工細骨材は、前項までに示したとおり水硬性を有しており、その結果として物質移動抵抗性の向上や高強度化が得られている。しかし、物質移動抵抗性や強度は、ひび割れの発生とともに低下することは容易に想像できる。一方、セメント系硬化体には、ひび割れが生じた場合には、ある程度の自己修復機能を有することが知られている。これは、硬化体中の未水和セメントに起因するものであり、特別な材料選定を行う必要が無く、水の供給があれば未水和セメントが水和反応により、ひび割れを充填するというものである。コンクリートの自己修復機能を向上させる方法の一つとして、細田ら^{5.4)}は、普通ポルトランドセメントクリン

カーを細骨材として使用することを提案している。細田らの研究によると、普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材として使用したモルタルにおいて、圧縮載荷によりひび割れを発生させ、修復養生を行った前後の、吸水試験や電子気顕微鏡を用いたひび割れの観察により自己修復性能を検討している。試験体は無損傷のもの、損傷を与えたもの、損傷を与えた後に再養生を行って自己修復させたものを用意し、養生後ではひび割れが低下していることを視覚的に確認するとともに、ひび割れを生じることで、大幅に増加した吸水量がその後の修復養生により吸水抵抗性が回復すること、その修復率が無損傷のものと比較すると、90%以上であることを示している。

本研究では、上述したように、NCLに加えてBGCLのひび割れ修復機能を評価した。その評価方法には、藤原ら^{5.10,5.11}や村井ら^{5.12}のフライアッシュを用いたコンクリートの自己修復機能に関する研究を参考に、凍結融解作用により微細なひび割れを生じたコンクリートの自己修復性能について検討した。

5.2.3.1 使用材料

本研究における使用材料を表-5.10に示す。結合材として普通ポルトランドセメント、粗骨材として硬質砂岩砕石、細骨材として硬質砂岩砕砂および2種類の人工細骨材を用いた。また、練混ぜ水として水道水、混和剤としてポリカルボン酸系高性能AE減水剤(SP)および消泡剤(DF)を使用した。2種類の人工細骨材には、NCLならびにBGCLを使用した。これらの化学組成および化合物組成は、それぞれ表-5.6および表-5.7に示したとおりである。これらの人工細骨材は、併用する砕砂の粒度分布と同様になるよう、篩分けとジョークラッシャーによる粗砕を組み合わせることで粒度調整を行った。これらの粒度分布は、図-5.2に示したとおりである。

表-5.10 使用材料

材料		記号	密度 (g/cm ³)
結合材	普通ポルトランドセメント	C	3.15
水	水道水	W	1.00
粗骨材	砕石(笠間産)	G	2.64
細骨材	砕砂(笠間産)	S	2.63
	普通ポルトランドセメントクリンカー	NCL	2.66
	ビーライトゲーレナイト系クリンカー	BGCL	3.16
化学混和剤	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤	SP	1.05
	ポリアルキレングリコール系消泡剤	DF	1.01

5.2.3.2 配合および練り混ぜ

コンクリートの配合を表-5.11に示す。水セメント比 $W/C = 0.55$ で一定とし、細骨材として砕砂(S)のみを用いたコンクリートをBlankとした。このBlankの細骨材全体に対して、NCLを50および100%体積置換したコンクリートを、それぞれNCL50およびNCL100

とした。また、同様に BGCL を 50 および 100 %体積置換したモルタルを BGCL50 および BGCL100 としている。コンクリートの練混ぜには公称容量 55 L のパン形一軸強制練りミキサを使用した。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。本研究では、凍結融解作用により、ひび割れを導入したコンクリートを用いて、修復養生を行ったのちの性能を評価することを目的としている。そのため、凍結融解によりひび割れが導入しやすくなるよう、空気量が 1.0 %以下となるように DF を添加した。

表-5.11 自己修復性能評価実験のコンクリート配合

配合名	W/C (%)	単位量(kg/m ³)					
		W	C	S	NCL	BGCL	G
Blank	55	165	300	859	0	0	972
NCL50				429	434	0	
NCL100				0	869	0	
BGCL50				429	0	516	
BGCL100				0	0	1032	

5.2.3.3 評価方法

(1)フレッシュ性状試験

スランブ試験は JISA 1101 “コンクリートのスランブ試験方法” に準拠した。また、空気量試験は JIS A 1128 “フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法-空気室圧力方法” に準拠した。

(2)圧縮強度試験

JISA 1108 “コンクリートの圧縮強度試験方法” 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)ひび割れの導入と自己修復評価方法

JIS A 1132 の圧縮強度試験用供試体に準拠し $\phi 100 \times 200$ mm の円柱供試体を配合毎に 3 本作製し、材齢 28 日まで 20℃ 水中養生を行い、その後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。凍結融解作用による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。第 4 章の実験の結果が示している通り、人工細骨材の使用によるモルタル部分の高強度化のため、凍結融解作用によるダメージレベルが配合毎に異なることが予想される。そのため、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。

(1) 空隙径分布

自己修復養生後の NCL50, BGCL50 および Blank の供試体を用いて、細孔径の分布を測定した。分析用の試料には、コンクリートから粗骨材の箇所を極力除いたモルタル部分に対して乳鉢で粗砕し、5 ~ 8 mm に篩分けたものを使用した。この分析用試料は、減圧水和停止処理を施した後、11 % R.H.に調湿したデシケータ内において1週間以上保管した。細孔径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメーター (MIP : Mercury Intrusion Porosimetry) を用いて実施した。

(2) モルタル微細組織の観察

電解放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope) を用いて、モルタル組織のひび割れ観察を行った。ひび割れの充填物の組成を把握するため、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS : Energy dispersive X-ray spectroscopy) を用いて元素濃度を測定した。試料については、(1) 空隙径分布に示した手順により作製した 5 ~ 8 mm に篩い分けたモルタル部分の試料について、SEM 用の観察試料とした。観察試料は、反射電子像および EDS による化学組成を入手するため、1 インチリング内に樹脂包埋したのちに研磨材を用いて観察面に鏡面仕上げを施した。また、導電性を付与するため、観察面に炭素蒸着を行った。

5.2.3.4 実験に使用したコンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度特性

(1) 自己修復性能を評価したコンクリートのフレッシュ性状

フレッシュ試験結果を表-5.12 に示す。本試験では、凍結融解作用によりコンクリート組織に損傷を与えるため、耐凍害性に影響する空気量の設定が重要であるとした。空気量が多いと耐凍害性が向上し、凍結融解作用を受けてもダメージは少なくなるためその後の自己修復性能を判断することが困難となる。そこで、本試験では目標とする空気量を1%以下とすることで凍結融解作用によるダメージを受けやすくした。表-5.12 に示したように、すべての配合において SP および DF 添加率を調整することで目標とする空気量を得ることができた。しかし、スランプに関しては人工細骨材を使用した配合では、Blank 同等の値を得ることが出来なかった。試験練りにおいて SP および DF 添加率の調整によりスランプの調節を試みたものの、NCL100 や BGCL100 といった人工細骨材を細骨材の全量置換した配合では、SP の標準添加量の範囲の使用上限を大幅に超えても目標スランプの範囲に収めることが出来なかった。そのため、SP 添加率は推奨範囲の上限値である 3.0%までとし、その上で DF 添加率を調整することで目標空気量を得た。

表-5.12 コンクリートのフレッシュ性状ならびに化学混和剤添加量

配合名	空気量 (%)	スランプ (cm)	SP (C×%)	DF (C×%)
Blank	0.7	8.5	1.5	3.0
NCL50	0.7	7.0	2.0	3.0
NCL100	0.9	5.0	3.0	4.0
BGCL50	0.6	11.0	2.0	3.0
BGCL100	0.8	2.0	3.0	3.5

(2) 自己修復性能を評価したコンクリートの圧縮強度

凍結融解作用によるひび割れ導入前の圧縮強度試験の結果を図-5.4 に示す。図-5.4 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。このメカニズムに関しては、これまでのモルタルの検討で述べた通り、各種人工細骨材を使用した場合の微粒分や粗粒分の作用による組織の緻密化や骨材との付着が影響しているものと考えられた。ただし、コンクリートの場合、より弱点となるのは粗骨材の遷移帯であると考えられる。本研究で使用した粗骨材は汎用的な砂岩系の粗骨材であることから、人工細骨材のようなセメントマトリクスとの付着の向上や遷移帯の改善は期待できない。すなわち、コンクリートとしての弱点は残存したままであると考えられる。ここで、既往の研究^{5,13)}によると、コンクリートの強度には、骨材とモルタルマトリクスの弾性係数の差が影響するとされる。ここで、モルタルと骨材の弾性係数を比較すると、汎用的な硬質砂岩であれば、骨材の方が高いものと考えられる。一方、人工細骨材を使用した場合には、モルタルマトリクスを緻密化させることで強度が向上するとともに弾性係数も向上することが予想される。すなわち、本研究で用いた、NCL や BGCL を使用することで、モルタルの弾性係数を向上させ、粗骨材の弾性係数との差を小さくすることで、コンクリートの圧縮強度が向上する可能性が考えられた。

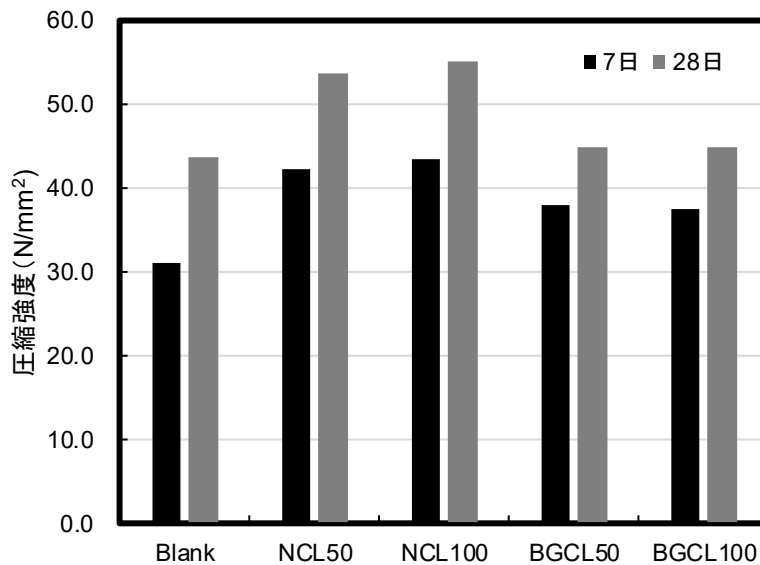


図-5.4 圧縮強度試験結果

5.3 結果および考察

5.3.1 各種人工細骨材の使用がモルタルの塩化物イオン浸透抵抗性に与える影響

(1) 塩化物イオン浸透抵抗性の評価結果

図-5.5から図-5.9に各種人工細骨材を使用した塩水浸せき28日におけるモルタル(左図)および骨材部分を除去して表示したセメントペースト部分(右図)のEPMAにより測定したClの面分析結果を示す。これらの図は、上面が浸せき面であり、セメントペースト部分(右図)のみの濃度分布の表示するため、骨材に対応する箇所を化学組成により除去した。骨材部分の除去には、CaO濃度およびSiO₂濃度を用いた。図-5.10および図-5.11には、それぞれSS-MとNCL-MのCaO分布およびSiO₂分布を例として示した。図-5.10および図-5.11より、構成化合物がほぼ石英であるSSは、セメントペースト部分と比較して、CaO濃度が非常に低くSiO₂濃度が非常に高い。一方で、NCLは、セメントペーストと比較して、CaO濃度、SiO₂濃度がともにやや高い。このように、この両成分に着目し閾値を設けることで、骨材とセメントペーストを分離した。セメントペースト部分の表示に用いた各モルタルのCaO濃度とSiO₂濃度の閾値は、以下のとおりである。

SS-M : 15.0% ≤ CaO, 8.0 ≤ SiO₂ ≤ 25.0%

NCL-M, ECL-M : 15.0 ≤ CaO ≤ 55.0%, 8.0 ≤ SiO₂ ≤ 25.0%

BGCL-M, NAA-M : 15.0 ≤ CaO ≤ 55.0%, 8.0 ≤ SiO₂ ≤ 22.0%

図-5.12に28日間浸せきしたモルタルのうち、上述の閾値に基づき定めたセメントペースト部分の浸透深さ方向のCl濃度分布曲線を示す。Cl濃度分布曲線は、浸透面を基点とし、

深さ 0.1 mm (= 100 μm , 1 ピクセル分) ごとに、面分析画像の横方向に並ぶ 400 個のピクセルのうちセメントペースト部分に該当するピクセルの Cl 濃度の平均値を求め、これらの値を、表面からの深さに対してプロットすることにより作成した。なお、面分析は深さ方向に 40 mm まで行ったが、浸透深さを明確にするため、**図-5.12** は 15 mm までの Cl 濃度分布曲線を示した。**図-5.12** から分かるように塩化物イオン浸透深さは、骨材の種類によって異なる結果であった。基準の SS-M と比較すると、NAA-M では同程度の塩化物イオン浸透深さであり、NCL-M, ECL-M および BGCL-M では大幅に塩化物イオン浸透深さを低減出来ていることが確認された。**図-5.13** に塩化物イオン見かけの拡散係数を示す。**図-5.13** に示したように、使用した細骨材の違いがモルタルの塩化物イオンの見かけの拡散係数の関係を確認すると、見かけの拡散係数は、ECL, NCL, BGCL の順に小さく、標準砂 SS と新規人工細骨材 NAA はほぼ同程度となった。このことから、**第 3 章** で開発した新規人工細骨材 NAA はモルタルに塩化物イオン浸透抵抗性を付与する効果は無いものの、逆に悪影響を与えるようなこともなく、汎用的な砂と同等に使用できることが分かった。また、この結果は、骨材自体が水硬性を有するか否かによって、塩化物イオン浸透抵抗性に対する影響を二分する結果であった。すなわち、本研究で使用した、化合物組成が異なる人工細骨材の化合物種類に着目すると、粉碎することでセメントとして使用される NCL や ECL では、反応性が高い C_3S や C_3A を含有しており、これらの化合物の影響で、モルタルの塩化物イオン浸透抵抗性を向上させるものと考えられた。また、混和材として開発された BGCL は、 C_3S や C_3A は含まないものの、反応性を有する C_2S および C_4AF を含有しており、これらの化合物がモルタル中における反応については、後述の中性化抵抗性の検討においても検証する。このように、人工細骨材の反応性が塩化物イオン浸透抵抗性にも寄与することが示された。一方、NAA の主要な構成鉱物は、BGCL と同じ C_2S とゲーレンナイトであるが C_4AF はほとんど含有していない。NAA 中の C_2S が反応しないことは**第 3 章** で述べたとおりであり、そのため塩化物イオン浸透抵抗性の向上にも寄与しないものと考えられた。

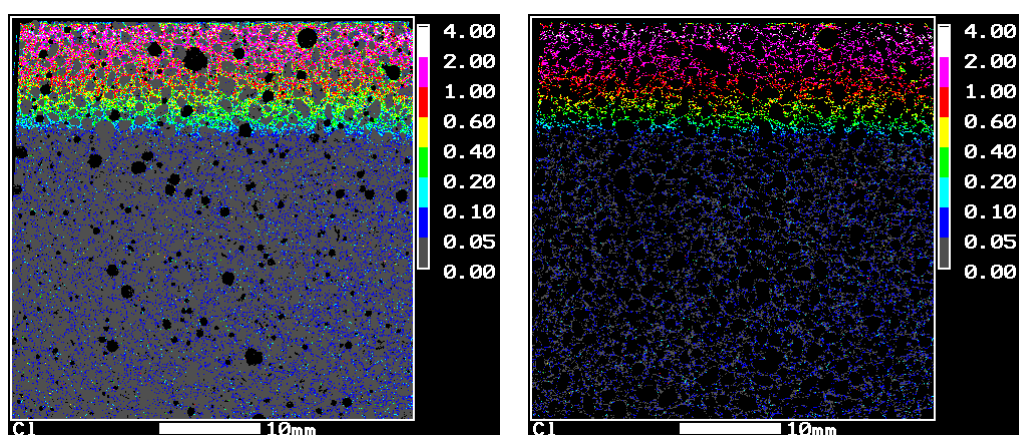


図-5.5 SS-M の Cl 面分析結果

(左：モルタル全体，右：セメントペースト部分)

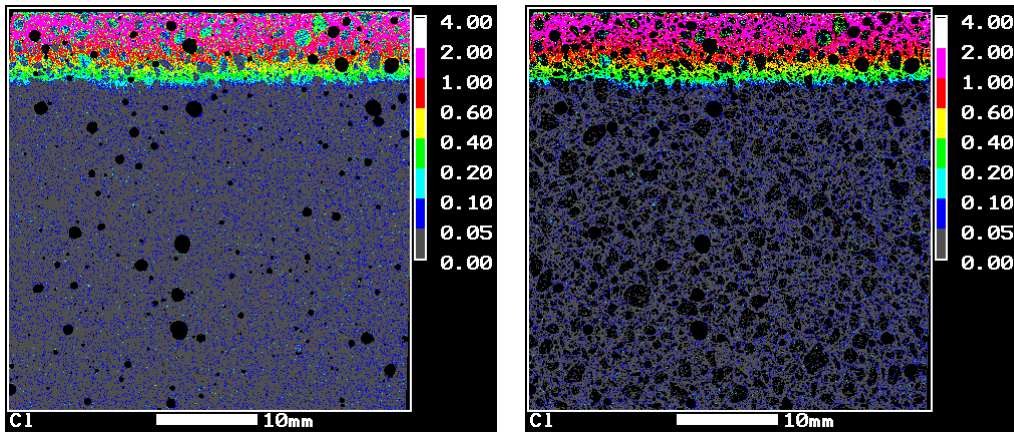


図-5.6 NCL-M の CI 面分析結果
 (左：モルタル全体，右：セメントペースト部分)

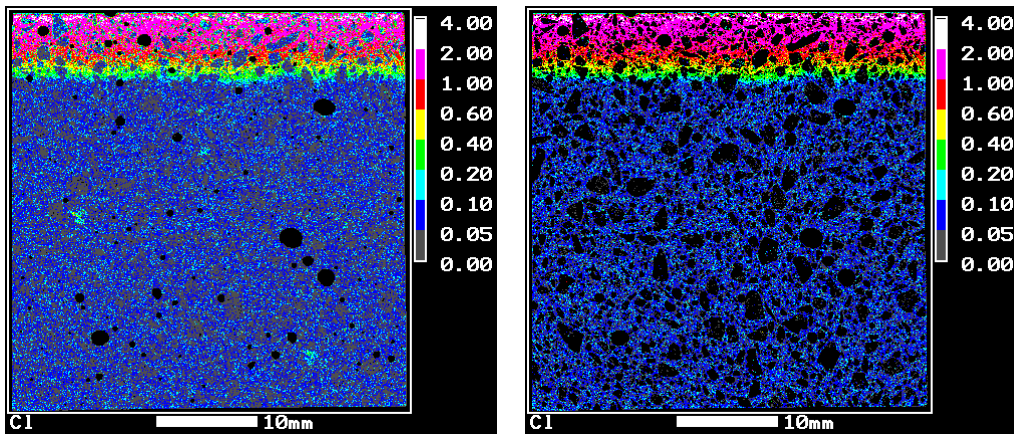


図-5.7 ECL-M の CI 面分析結果
 (左：モルタル全体，右：セメントペースト部分)

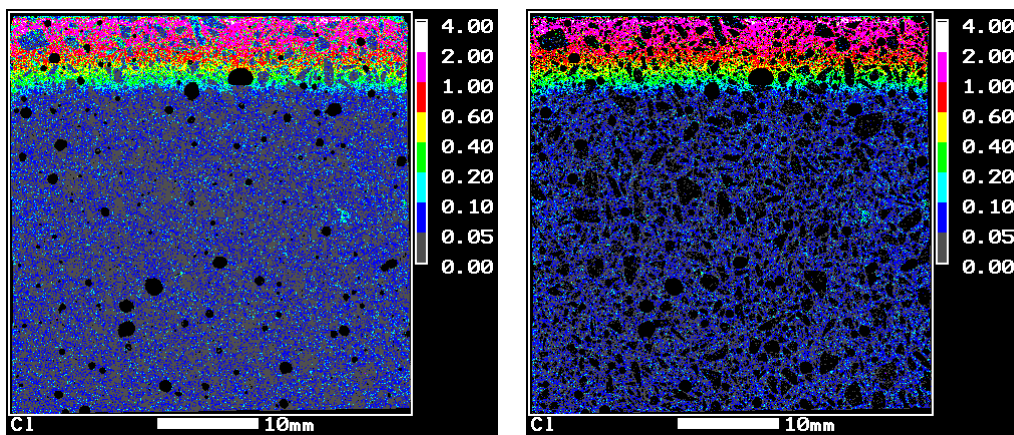


図-5.8 BGCL-M の CI 面分析結果
 (左：モルタル全体，右：セメントペースト部分)

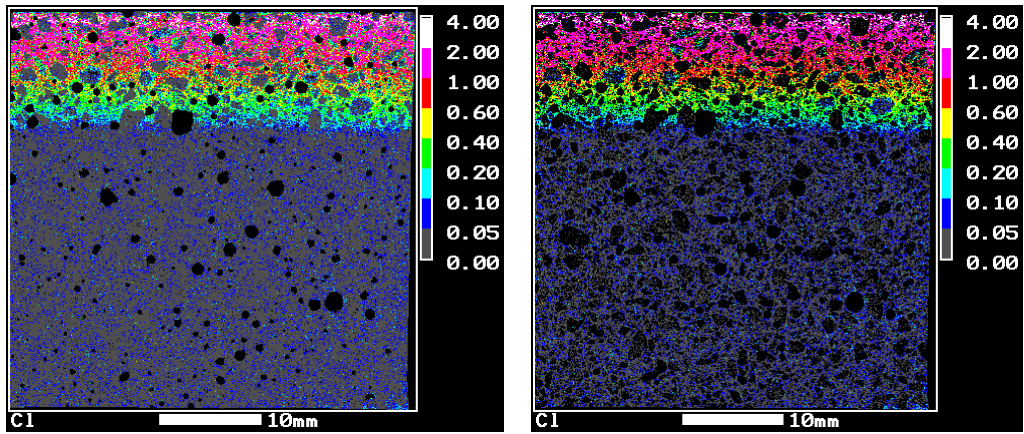


図-5.9 NAA-M の CI 面分析結果
 (左：モルタル全体，右：セメントペースト部分)

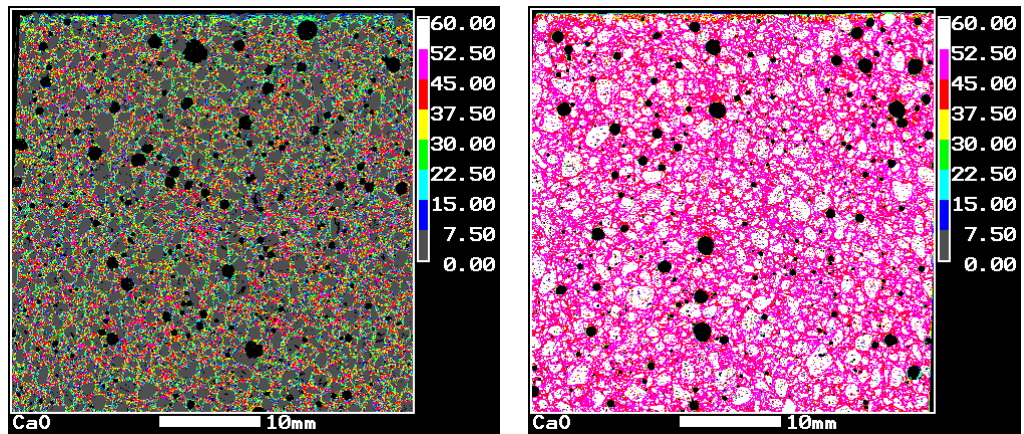


図-5.10 EPMA 面分析により求めたモルタル全体の CaO の分布
 (左：SS-M，右：NCL-M)

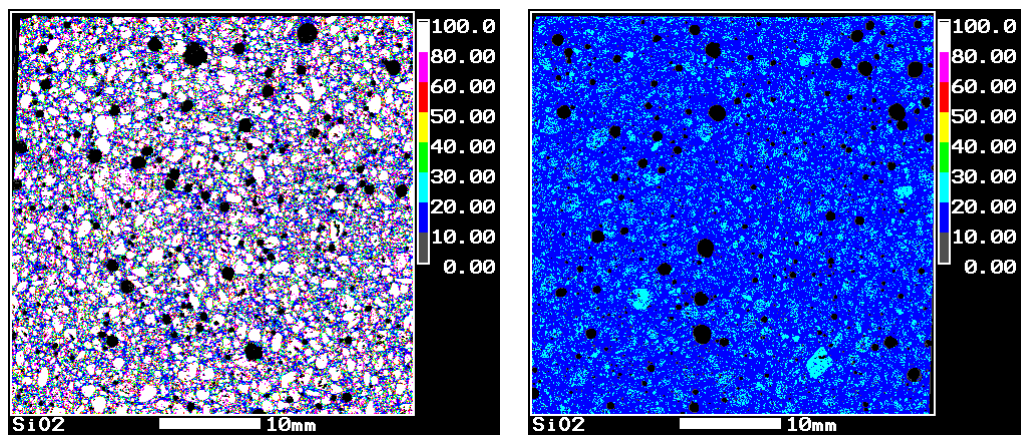


図-5.11 EPMA 面分析により求めたモルタル全体の SiO₂ の分布
 (左：SS-M，右：NCL-M)

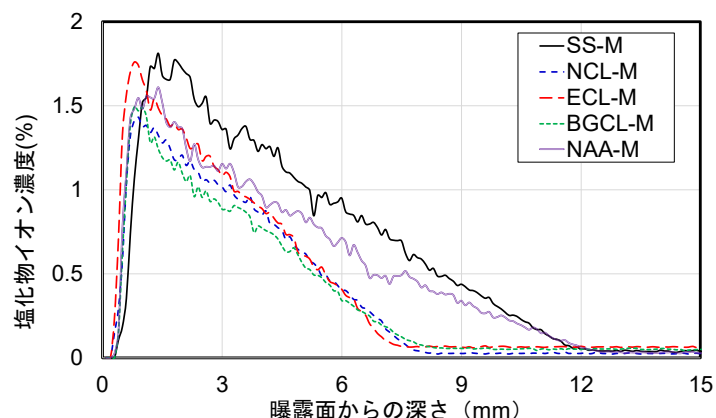


図-5.12 各種人工細骨材を用いたモルタルの塩水浸漬 28 日における塩化物イオン濃度分布曲線

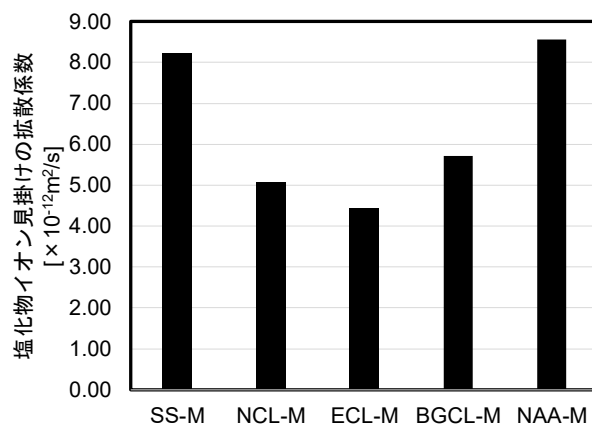


図-5.13 各種人工細骨材を使用したモルタルの塩化物イオン見掛けの拡散係数

(2) 空隙構造の評価結果

図-5.14 および図-5.15 に MIP により求めた各種人工細骨材を使用したモルタルの材齢 1 日および 28 日における空隙径分布を示す。また、図-5.16 に材齢 1 日から材齢 28 にかけての空隙率の変化を示す。図-5.16 中において、数値がマイナスの場合には、材齢 1 日から 28 日にかけて増加した空隙、数値がプラスの場合には、減少した空隙を示している。本研究でこのような空隙の差を確認したのは、セメントや人工細骨材の水和によるモルタル全体の空隙の変化を確認することに加えて、モルタルの空隙から骨材の空隙の影響を差し引くためである。これらを勘案した上で、図-5.16 を確認すると、全てのモルタルにおいて、3 - 5 nm の空隙はわずかに増加、5 - 50 nm の空隙は増加する一方で、50 nm - 2 μm の空隙は大幅に減少した。また、2 μm 以上の空隙にはほとんど変化は認められなかった。これらの空隙の変化は、セメント系硬化体の特徴であり、毛細管空隙と呼ばれる空隙には、徐々に水和物が充填し分断されることでより微細な空隙が増加するとともに粗大な空隙が減少する。一

方で、エントラップドエアのようなより粗大な空隙は、水和物が充填できずに硬化後も残存する。本実験結果は、このようなセメント系硬化体の空隙構造の変化を表した結果であると言える。ここで、骨材の種類による空隙変化に着目すると、遷移帯を含む空隙径である 50 nm - 2 μm の材齢 1 日から 28 日における減少幅は、ECL, NCL, NAA, BGCL そして SS の順で大きくなった。これは、上述した材齢 28 日の強度と同じ傾向であり、これらの空隙が強度と密接に関係していることが明らかとなった。すなわち、人工細骨材を使用した場合、これらの空隙が減少することで、強度が向上することが再確認された。しかし、これらの空隙の減少は、ECL や NCL では塩化物イオン浸透抵抗性と関連していることが認められたものの、BGCL や NAA では異なる結果であった。これらの人工細骨材を使用した際の塩化物イオン浸透抵抗性への影響は、他の解析結果に基づき考察することとする。また、5 nm 以下のようなゲル空隙と言われる空隙は、C-S-H など水和物の凝集や C-S-H 自体の層間に生じる空隙であるとされており、C-S-H 等の水和物量が多くなるに伴い増加することが知られている。実際のこれらのゲル空隙は MIP では測定できない 3 nm 以下に多く存在するため、本実験結果から、水和物量の増加について言及することは困難であるが、水和反応性が高い人工細骨材を用いた NCL-M や ECL-M で他のモルタルと比較し、3 - 5 nm の空隙が増加していることは、これらのモルタルで水和物がより多く生成していることを示唆している結果であると考えられた。

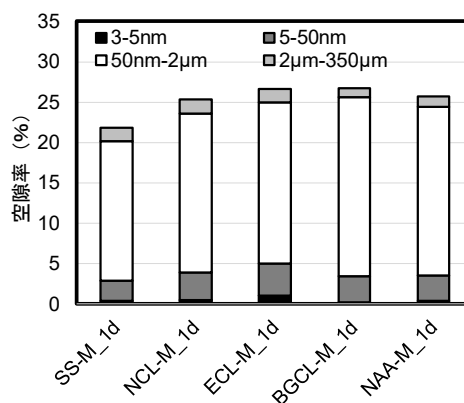


図-5.14 各種人工細骨材を使用したモルタルの材齢 1 日における空隙径分布

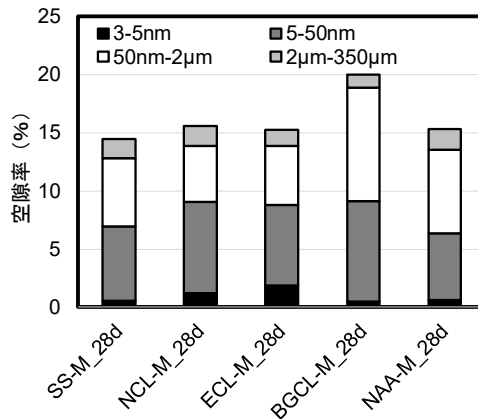


図-5.15 各種人工細骨材を使用したモルタルの材齢 28 日における空隙径分布

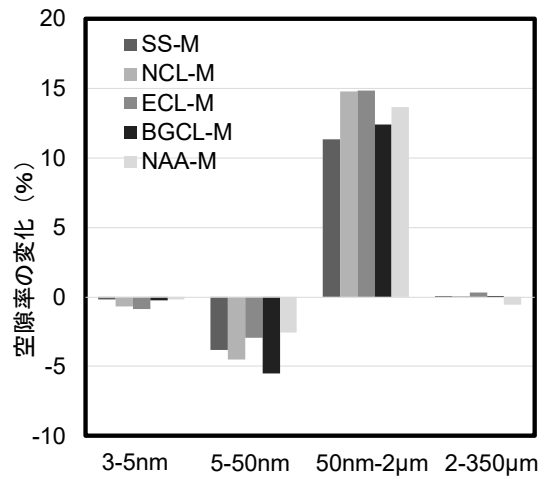


図-5.16 材齢 1 日から 28 日にかけての空隙の変化

(3) モルタル微細組織の観察

SEM を用いて、各種人工細骨材を使用したモルタルの微細組織観察を行った。観察は、特に骨材の周囲に着目して行った。図-5.17 から図-5.26 は、各種人工細骨材を使用したモルタルの材齢 28 日における反射電子像 (BEI) および EDS 分析結果を示しており、奇数番号の図が前者であり偶数番号の図が後者である。また、BEI はいずれの図でも左が 100 倍、右が 500 倍の図であり、500 倍像は 100 倍像の中心位置を拡大したものであり 500 倍像を観察する際に図の上部が骨材、下部がセメントマトリクスとなるように分析位置を選定している。

図-5.17 は材齢 28 日における SS-M の観察結果である。左図の 100 倍像中、灰色の丸みを帯びた粒子が SS (図-5.17 に SS と示した部分) であり、これらの間を充填している箇所がセメントマトリクスである。セメントマトリクス中や SS 中に認められる最も輝度の低い黒

い部分は空隙（**図-5.17**にVと示した部分）であり、セメントマトリクス中で最も輝度が高い灰白色の部分は未水和のセメント粒子である。右図の500倍像中では、セメントマトリクスを形成する水和物の中でも輝度の違いがあることや形状の違いが確認できる。ここで、SSの周囲を確認すると、水和物の中でも最も輝度が高い水和物がSSに付着するように生成していることが確認された（**図-5.17**の矢印と矢印の間の箇所）。EDSによりこの水和物の構成元素を分析した結果を**図-5.18**に示している。EDS分析の結果から、OやCを除くとCaのX線強度が著しく強いことから、この水和物は水酸化カルシウム（CH）であると特定できた。これは、一般にモルタルやコンクリートの弱点と考えられている遷移帯の特徴と一致した結果であった。さらにCHのような強度への寄与が小さい水和物が骨材周囲に形成していることは、細骨材とセメントマトリクスとの付着力は、それほど高くないものと考えられた。

次に、NCL-Mの観察結果である**図-5.19**に着目する。NCL（**図-5.17**にNCLと示した部分）は、未水和セメントと同じ組成を有する粒子であるため、BEIで観察すると輝度が高い。NCLの周囲を確認すると、SS-Mで認められたようなCHの集合体が部分的に認められるものの、骨材粒子を覆うように、CHよりもやや輝度が低い水和物が存在（**図-5.19**の矢印と矢印の間の箇所）していることが分かる。**図-5.20**に示したEDS分析の結果、この水和物はCaとSiが著しく高いことからC-S-Hと考えられた。また、ここで生成しているC-S-HはNCL由来の反応相として生成したものと考えられ、骨材から連続してセメントマトリクスを形成しているため、NCLを細骨材として使用した場合には、骨材とセメントマトリクスの付着は良いものと考えられる。さらに、骨材から100 μm 以内の一般的に遷移帯の厚さとされている箇所の空隙に着目すると、NCL-MではSS-Mと比較し、粗大な空隙（**図-5.19**にVと示した部分）が少ないことが分かる。遷移帯は、モルタルやコンクリート練り混ぜ後に発生するブリーディングなどにより骨材周辺の水セメント比が高くなることで形成されるとされる。しかし、NCLはセメントと同様に反応するため上述した骨材内部の反応相の形成に加えて、液相中にCa、Si、Alなどを溶出する。これらは、外部反応相として、空隙を充填することが予想されるため、これにより、NCL-MではSS-Mで形成された空隙に富む遷移帯が認められないものと考えられた。ECL-Mの結果である**図-5.21**および**図-5.22**を確認すると、NCL-Mの場合とほぼ同様の傾向が認められた。すなわち、SSで認められたような骨材周辺のCHは認められず、骨材由来のC-S-Hが認められ、さらに骨材周囲の空隙は少ない結果であった。

図-5.23および**図-5.24**は、BGCL-MのBEIおよびEDS分析結果を示した。BGCL-Mでは、SS-Mのように骨材周囲を充填するようなCHの集合体は認められなかったものの、NCL-MやECL-Mのような骨材内部の反応相も認められなかった。骨材周囲の水和物のEDSの結果から、BGCL周辺にはC-S-Hが生成していることが確認されたが、これはS（SO₃）がやや高く、セメントマトリクス由来のものであると考えられた。一方、骨材周囲の遷移帯領域に着目すると、空隙が多いことが確認された。これらのことから、BGCLは、SSと比

較してモルタルマトリクスと骨材の付着は良い可能性があるものの、遷移帯の空隙は多いことが分かった。次に NAA-M の結果に着目すると、**図-5.25** および**図-5.26** から分かるように、SS-M と同じ傾向が認められた。すなわち、NAA 周囲には CH の集合体が確認されることからセメントマトリクスとの付着は悪く、遷移帯の空隙も多い結果であった。

空隙量の定量的な結果に関しては、(1) 空隙構造で述べた通りであるが、ここで実施した SEM 観察ではこれらの空隙が骨材の違いに関連するものであるかどうかを確認した。この評価により、NCL-M や ECL-M で SS-M と比較して強度が向上した強度や塩化物イオン浸透抵抗性が向上したことは、骨材周囲に存在する遷移帯空隙量の減少に加えて骨材とセメントマトリクスの付着が向上したことが一因であることが確認された。また、BGCL-M は SS-M と比較し、強度は同等、塩化物イオン浸透抵抗性は高く、NAA-M は、強度がやや高く塩化物イオン浸透抵抗性は同等であった。強度に関する傾向は、上述したとおり 50 nm-2 μm の空隙減少量と一致したため、空隙と強度の関係で整理できる。一方、塩化物イオン浸透抵抗性に関する傾向は、空隙では整理できなかった。ここで行った SEM 観察によれば、SS-M や NAA-M と比較し塩化物イオン浸透抵抗性が高かった BGCL-M では、遷移帯の緻密化は認められないものの、セメントマトリクスとの付着は比較的良い可能性が示唆された。ただし、このことが塩化物イオン浸透抵抗性と直接関係するか否かは明確にはならなかった。

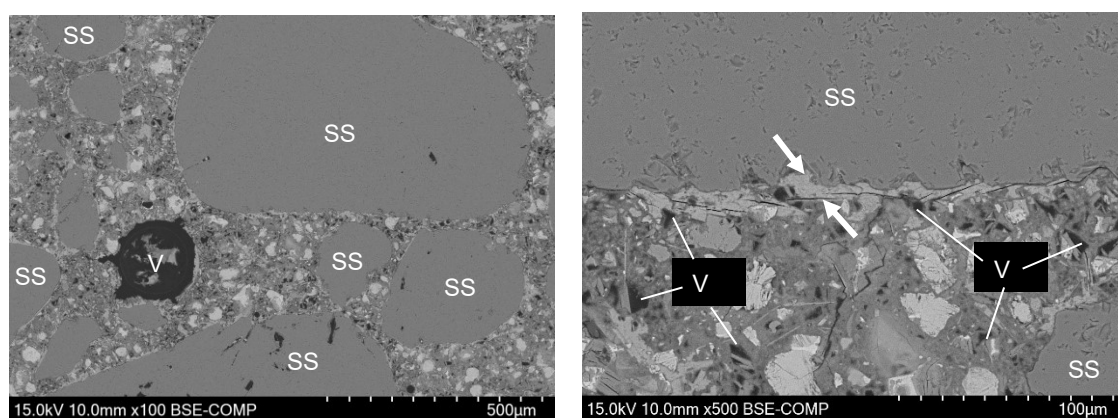


図-5.17 SS-M 28d の反射電子像 (左 100 倍, 右 500 倍)

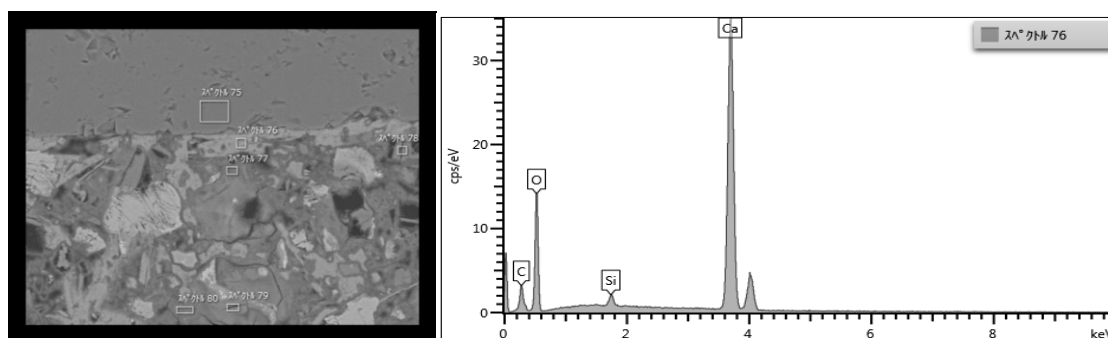


図-5.18 SS-M 28d の遷移帯に含まれる CH の EDS 分析結果 (左 BEI のスペクトル 76)

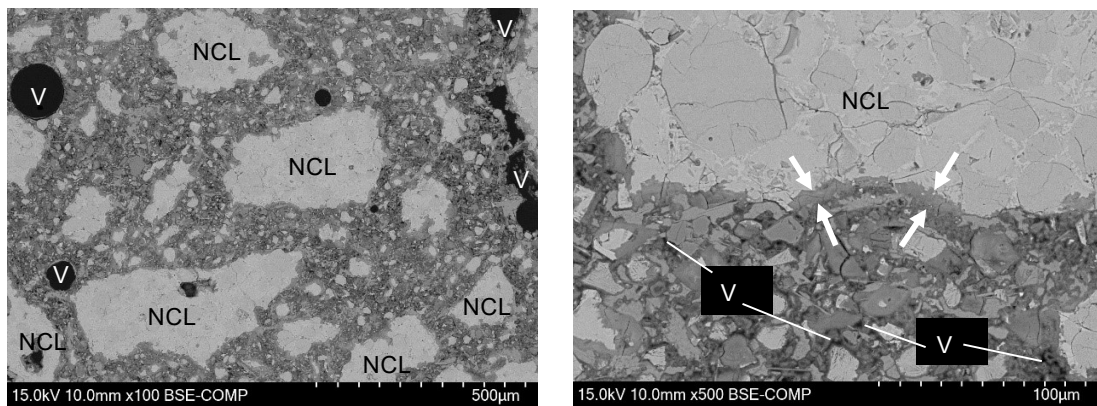


図-5.19 NCL-M 28d の反射電子像 (左 100 倍, 右 500 倍)

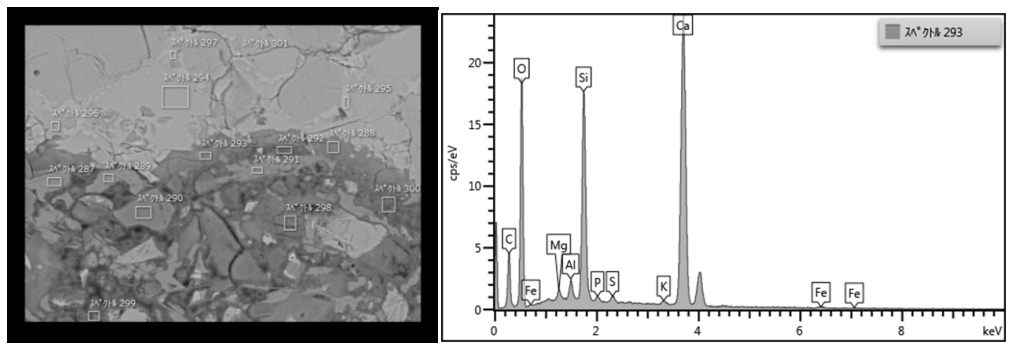


図-5.20 NCL-M 28d の骨材界面の C-S-H の EDS 分析結果 (左 BEI のスペクトル 293)

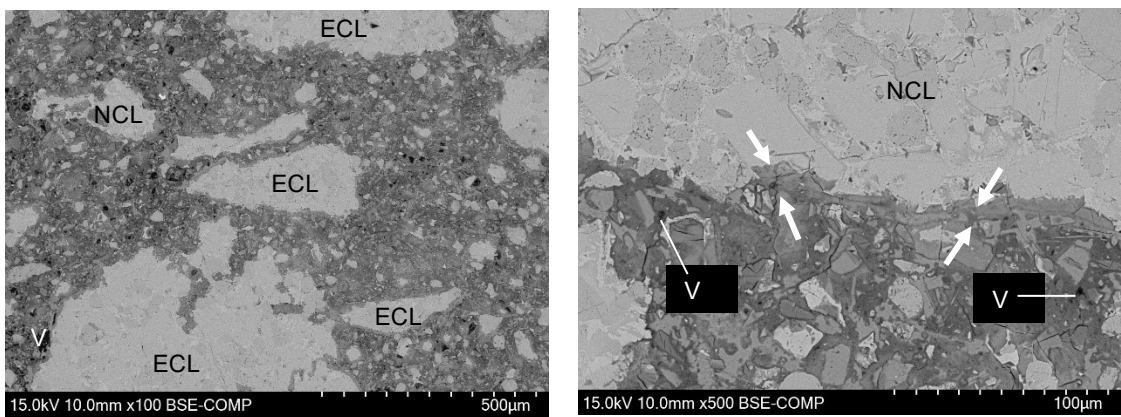


図-5.21 ECL-M 28d の反射電子像 (左 100 倍, 右 500 倍)

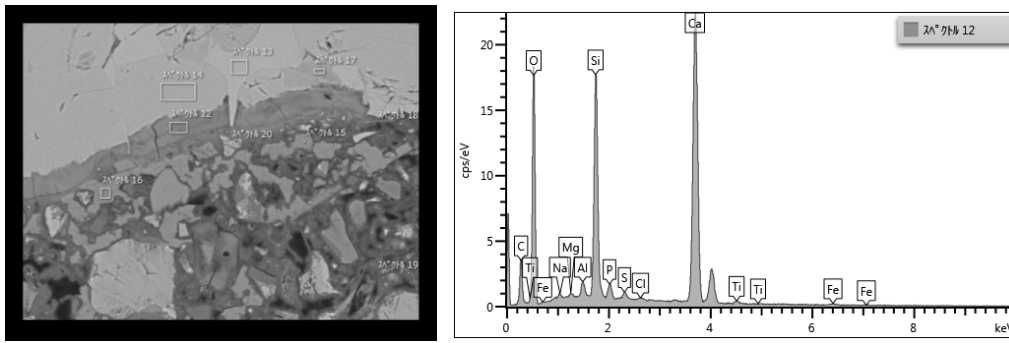


図-5.22 ECL-M 28d の骨材界面 C-S-H の EDS 分析結果 (左 BEI のスペクトル 12)

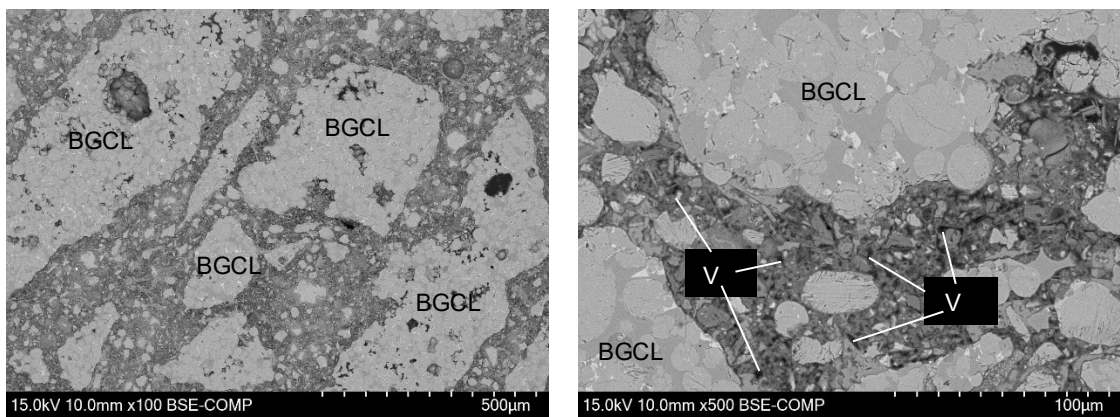


図-5.23 BGCL-M 28d の反射電子像 (左 100 倍, 右 500 倍)

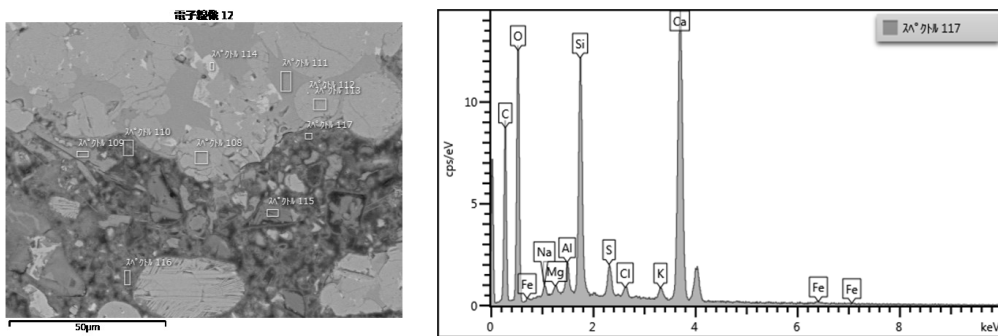


図-5.24 BGCL-M 28d の骨材界面の C-S-H (左 BEI のスペクトル 117)

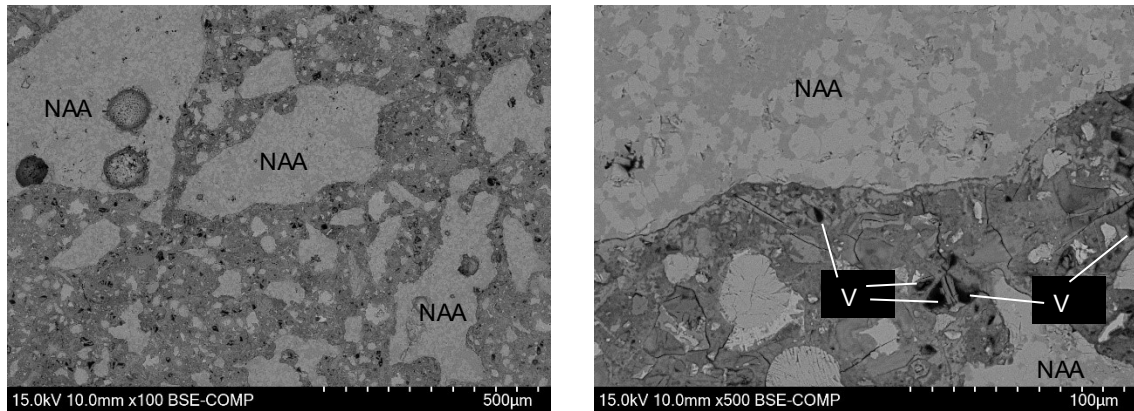


図-5.25 NAA-M 28d の反射電子像 (左 100 倍, 右 500 倍)

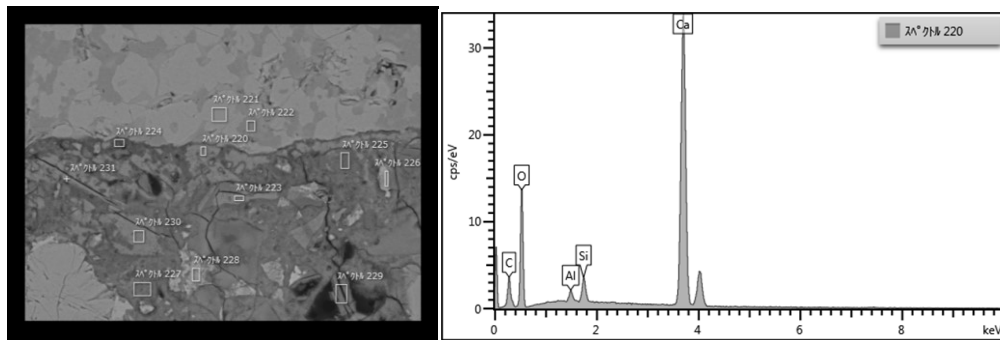


図-5.26 NAA-M 28d の遷移帯に含まれる CH の EDS 分析結果 (左 BEI のスペクトル 76)

(4) 熱重量分析結果

各人工細骨材を使用した材齢 28 日におけるモルタルの熱重量分析結果を図-5.27 に示す。また、この結果をもとにして、105 °C から 1050 °C にかけての強熱減量と強熱減量から 600 °C から 800 °C 付近にかけての炭酸カルシウムの脱炭酸量を引くことで求めた結合水率を図-5.28 に示す。図-5.28 から分かるように、結合水率は骨材種類によって大きく異なり、ECL-M, NCL-M, BGCL-M, NAA-M そして SS-M の順で高くなった。この結果は、モルタルの塩化物イオン見かけの拡散係数と関係した傾向であることが分かった。すなわち、モルタルの結合水量が多いほど、見かけの拡散係数は低下する傾向であった。一般的に、セメントの水和反応の進行程度を比較する場合、結合水量の増加はセメントの水和率の向上を意味するため、結合水量の増加に伴い、硬化体組織は緻密化し強度も向上するものと考えられる。空隙構造の箇所でも述べた通り、NCL-M と ECL-M に関しては、この緻密化により塩化物イオン浸透抵抗性が向上したと捉えることもできる。しかし、BGCL-M と NAA-M では傾向が異なっており、SS-M や NAA-M と比較して BGCL-M は結合水量が多いにもかかわらず緻密化は進んでおらず強度発現性も低かった。それに関わらず、BGCL-M は SS-M や NAA-M よりも明らかに高い塩化物イオン浸透抵抗性を示した。この結果に関して、以下に考察する。

本研究のような化合物組成が異なる人工細骨材を使用したモルタルの比較評価を行った場合、これらの結合水量と硬化体組織の緻密化は必ずしも一致しない。式[5.1] ～ [5.8]に各種セメント化合物の一般的な反応式を示す。

- C₃S の水和反応

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \quad [5.1]$$
- C₂S の水和反応

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad [5.2]$$
- C₃A の水和反応（石膏共存時）

$$C_3A + 3C\$H_2 + 26H \rightarrow C_6A\$_3H_{32} \quad [5.3]$$
- C₃A の水和反応（石膏消費後）

$$2C_3A + C_6A\$_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4A\$H_{12} \quad [5.4]$$
- C₃A の水和反応（石膏共存無）

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad [5.5]$$
- C₄AF の水和反応（石膏共存時）

$$3C_4AF + 2C_6(A, F)\$_3H_{32} + 14H \rightarrow 6C_4(A, F)\$H_{12} + 2(A, F)H_3 \quad [5.6]$$
- C₄AF の水和反応（石膏消費時）

$$3C_4AF + 12C\$H_2 + 110H \rightarrow 4C_6(A, F)\$_3H_{32} + 2(A, F)H_3 \quad [5.7]$$
- C₄AF の水和反応（石膏共存無）

$$C_4AF + 16H \rightarrow C_4(A, F)H_{13} + (A, F)H_3 \quad [5.8]$$

これらの式から分かるように、C₃S や C₂S の水和と比較して、C₃A や C₄AF の水和では、より多くの水を必要とし、生成する水和物の結合水も多くなる。そのため、これらの間隙相を多く含有するセメントを使用した場合には、間隙相が少ないセメントと比較して、セメントの水和率が同じであれば結合水率が高くなる。これは、本研究で使用した各種人工細骨材の化合物でも同様のことが言える。各種人工細骨材の化合物組成は、表-5.3 に示したとおりであり、NCL や ECL では、C₃S、C₂S、C₃A および C₄AF を含んでおり、BGCL、NAA では、このうち C₃S や C₃A を含有していない代わりに C₂AS を含有している。このうち、NCL と ECL を比較すると、C₃S 量は 1% 程度の差であるものの、C₃A および C₄AF はそれぞれ 2.4% および 3.7% 程度 ECL の方が多く含有している。そのため、生成する水和物の結合水も NCL-M より ECL-M の方が増加したものと考えられた。次に、表-5.3 で BGCL と NAA の化合物組成を確認すると C₄AF の含有量が大きく異なり、BGCL で 4.9% 程度含有量が多いことが分かる。この BGCL に含有される C₄AF は、後述の BGCL の反応性に関する観察結果（図-5.33）から分かるように、水和開始から 28 日の時点で大部分の反応が認められる。このような反応は、本実験のモルタル中でも生じていると考えられることから、BGCL では C₄AF の水和により生成した水和物に起因する結合水の増加が多くなったものと考えた。

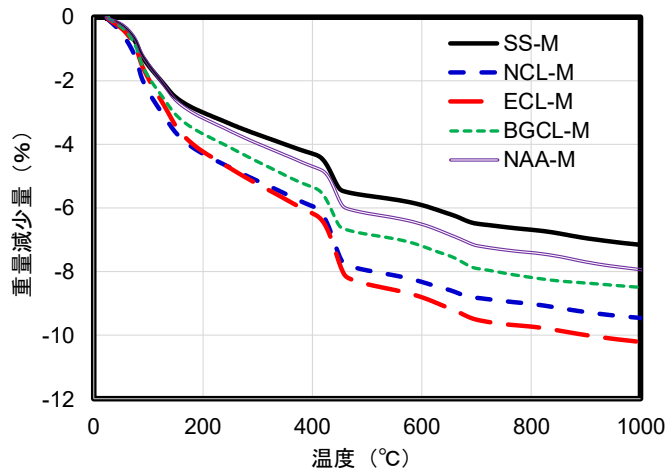


図-5.27 各種人工細骨材を使用したモルタルの材齢 28 日における熱重量分析結果

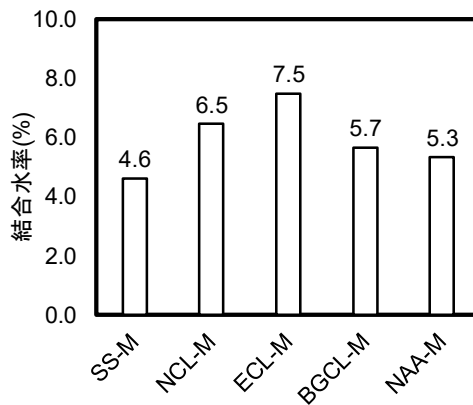


図-5.28 各種人工細骨材を使用したモルタルの材齢 28 日における結合水率

(5) 骨材の塩水浸漬試験

図-5.29 に、28 日間 CH 飽和溶液に浸漬した後、56 日間 3.0%の濃度の NaCl 溶液に浸漬した人工細骨材の構成化合物の XRD リートベルト法により求めた構成割合を示す。対象とした人工細骨材は、塩化物イオン浸透抵抗性が最も高かった ECL および強度は SS と同等であるものの塩化物イオン浸透抵抗性が高かった BGCL とした。それぞれ粒径の違いによる Cl 固定能の違いを評価する目的で、0.3-0.6mm および 2.5-5.0mm に篩い分けたものを対象にした。図-5.29 から分かるとおり、ECL (0.3-0.6) および ECL (2.5-5.0) を比較すると、粒径が小さい ECL (0.3-0.6) では、 C_3S の反応とそれに伴う、CH の増加および C-S-H と考えられる非晶質相 (Am) の増加が顕著であった。また、 C_3A や C_4AF に着目すると、特に粒径の小さい ECL (0.3-0.6) で C_3A がより反応していることが分かった。塩化物イオンを取り込んだ水和物相としては、Friedel 塩および Kuzel 塩が知られている^{5.14)}ものの、本実

験で浸漬実験に 3.0 % NaCl 溶液を使用しており、セメント硬化体ではこのような高濃度の NaCl 溶液に浸漬した場合、Kuzel 塩より Friedel 塩が卓越することが知られている^{5.15)}。そのため、本研究では、塩化物イオンを含有した水和物のうち Friedel 塩 (Fs) のみを定量対象とした。図-5.29 の Fs 量に着目すると、ECL (0.3-0.6) で最も生成量が多いものの、ECL (2.5-5.0) にも多量に生成していることが認められる。このことから、ECL は小径の粒子だけでなく、大径の粒子でも高い Cl 固定能を有していることが示された。一方、BGCL の Fs 量に着目すると、ECL のような粒径との関係、すなわち小径のものほど Cl 固定能が高いという傾向は認められなかったものの、少量の Fs が生成していることが分かった。(4) 熱分析の結果において、本実験で使用した BGCL には C₃A は含まないものの反応性が高い C₄AF を含有しており、これにより、結合水が多くなることに言及した。既往の研究によると C₄AF の水和によって生じる AFm 相の塩化物イオンの固定化能力は、C₃A の水和によって生じるものと同等であることが示されている^{5.16)}。これらのことから、ここで得られた BGCL でも Fs の生成が認められたという結果は、これらの C₄AF を起源とする水和物が塩化物イオンを Fs として固定した結果であると考えられた。更に、宮原らの研究^{5.15)}によると、セメントの塩化物イオンの固定化と SO₃ の関係についても言及されており、CaSO₄/C₃A が低いほど、塩化物イオンの固定能が高くなることを示している。これは、C₄AF も C₃A と同様に Fs を生じることで塩化物イオンを固定することを勘案すると、CaSO₄/(C₃A+C₄AF) と考えるべきであると考えられる。本実験では、人工細骨材の化合物組成が塩化物イオンの固定能に与える影響を評価する目的で、石膏無添加の系で実験を行ったため、通常セメントの水和により生じるエトリンサイトやモノサルフェートが生成することなく、高い塩化物イオン固定の結果が得られたものと考えられる。これとは逆に、塩化物イオン浸透抵抗性の実験では、セメント由来の石膏が存在する系である。150 μm 以下のような細粒の NCL、ECL および BGCL に含まれる C₃A および C₄AF は、セメントと同様に石膏と反応することが容易に予想される。本研究では、これらの細粒の人工細骨材粒子の増加分に対して、更なる石膏の添加は行っていない。つまり、NCL-M、ECL-M および BGCL-M における、セメントマトリクスの CaSO₄/(C₃A + C₄AF) は、SS-M や NAA-M と比較し低くなっていることが予想され、これによりセメントマトリクスの塩化物イオン固定能が向上している可能性が考えられる。このようなセメントとの関係性も、これらの人工細骨材を使用したモルタルにおいて高い塩化物イオン浸透抵抗性を示した一因であると考えられた。

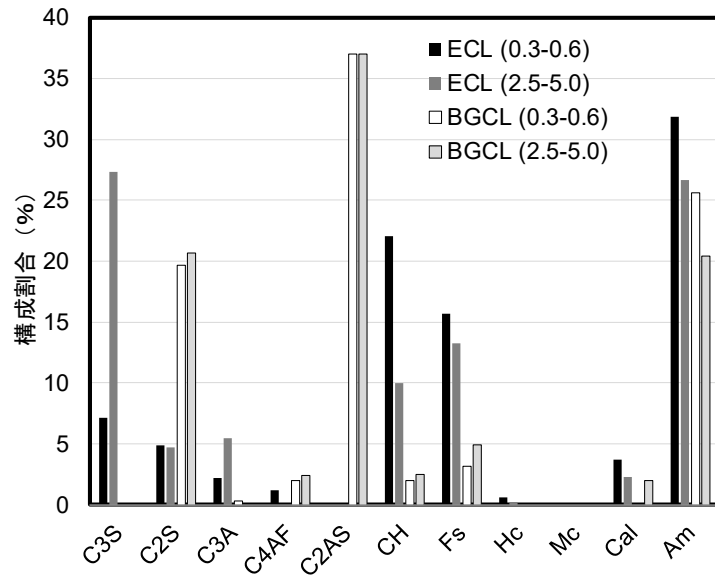


図-5.29 塩水浸漬試験後の人工細骨材の化合物組成

5.3.2 各種人工細骨材の使用がモルタルの中性化抵抗性に与える影響

(1) 中性化抵抗性の評価結果

図-5.30 に促進中性化試験の結果を示す。図-5.30 より NCL, BGCL のいずれの骨材を使用しても中性化が抑制されることがわかる。また, その抑制効果は NCL で非常に大きく, いずれの骨材も置換量が増加するに従って抑制効果が大きくなることがわかった。これは, 4.3.4 の圧縮強度の結果からもわかるように, 組織が緻密化したことにより CO₂ の進入を抑制できたことによるものと推察された。また, NCL で中性化抑制効果が大きくなった原因としては, 第 6 章で示すように, NCL に含まれるアルカリが溶出し, モルタルの細孔溶液中の pH を維持させたことも中性化抵抗性に寄与しているものと推察される。

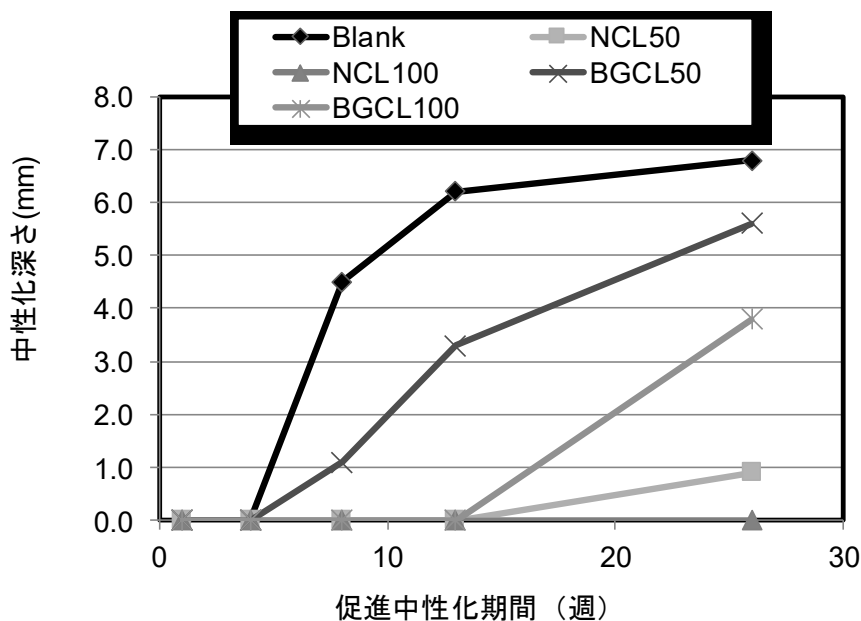


図-5.30 モルタルの促進中性化深さ

(2) 空隙径構造の評価

水硬性を有する人工細骨材を使用した場合の強度向上や耐久性向上には、二つのメカニズムが考えられる。一つ目は、人工細骨材の微粒分が結合材と同様に反応し実質的な水結合材比を低下させているというもので、二つ目は粗粒な人工細骨材の反応による遷移帯の緻密化や細骨材とセメントマトリクスの付着の改善である。以下では主に遷移帯の改善に着目した解析を行った。図-5.31 に水銀圧入式ポロシメーターにより求めた空隙径区分ごとの空隙量を示す。総空隙量は、Blank で最も多く、BGCL50, NCL50 の順に減少していた。この結果は図-4.11 および図-4.12 の圧縮強度の結果と整合しており、空隙が少ないものほど強度が高い。空隙区分に着目すると、人工細骨材使用時には、50 nm - 2 μm の空隙が減少している一方で、50 nm 以下の空隙は増加していることがわかる。このことは、4.3.5 で議論した人工細骨材を使用したモルタルの乾燥収縮の低減メカニズムを裏付ける結果であった。また、5.3.1 でも議論したように 50 nm - 2 μm の空隙は遷移帯に対応するとされており^{5.17}、NCL や BGCL のような水硬性を有する人工細骨材を使用した場合には、骨材とセメントマトリクスの付着が強化されることにより遷移帯に対応する空隙が減少し緻密化する可能性が示唆された。

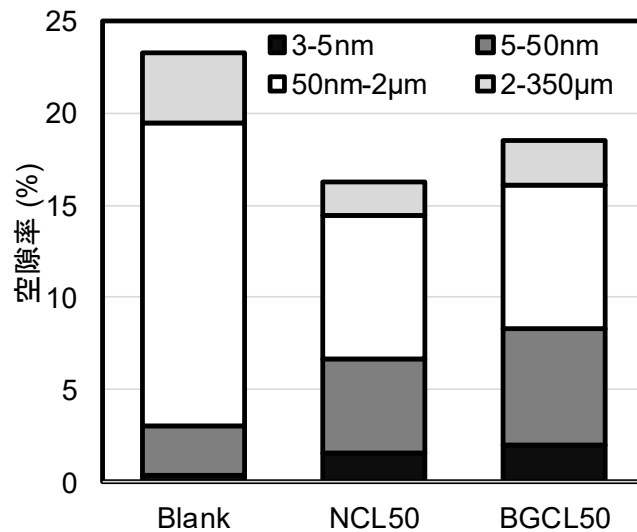


図-5.31 人工細骨材を用いたモルタルの空隙率

(3) 遷移帯の化学組成に着目した分析結果

図-5.32 に EPMA を用いた分析結果として、NCL50 と BGCL50 のモルタルの砕砂 (S) および人工細骨材が両者とも視野に含まれている箇所分析結果を示す。図-5.32 は上から、反射電子像 (BEI)、元素マッピング分析により得られた Ca と Si の濃度から計算された CaO/SiO₂モル比 (C/S) の分布、そして、硫黄 (SO₃) の分布を示す。一般に、遷移帯にはセメント水和物のうち最も緻密な組織の形成に寄与するとされる C-S-H が少なく、水酸化カルシウム (CH)、エトリンガイトおよびモノサルフェートなどに富むとされる^{5.18)}。反応性を有する骨材を使用することによる遷移帯の改善に関する既往の研究によると、例えば石灰石骨材の周囲にはカルシウムカーボアルミネート鉱物が^{5.19)}、カルシウムアルミネート系骨材周囲には第 2 章で紹介したとおりハイドロカルマイト^{5.6)}が生成することで緻密化するとされる。一方で、庄司らは C₃S-C₁₂A₇系のクリンカーを骨材に使用した際に、クリンカー周囲に C-S-H が生成することを生成物の C/S から議論している^{5.20)}。本研究で使用した人工細骨材は NCL では C₃S が BGCL では C₂S が主要な反応相であると考えられ、骨材周囲の生成物は C-S-H 等のカルシウムシリケート水和物と想定される。そのため、庄司らを参考に C/S による評価を加えた。図-5.32 から分かるように砕砂 S 周囲には、C/S が非常に高く SO₃ をほとんど含まない箇所、つまり CH が多量に存在していることがわかった。これは、一般的な骨材周囲に認められる遷移帯と同等のものであるものと考えられた。一方、NCL であっても BGCL であっても、人工細骨材の周囲には、CH の集合体やエトリンガイトなどの集合体は認められず、C-S-H が生成していることが分かった。特に、NCL 周囲には、S 周囲では認められないペースト部分と同等の C/S を有し SO₃ 含有量が低い層が形成されていることがわかる。これは、石膏を含むセメントによるものとは異なり、SO₃ 含有量が低い NCL の反応により生成した水和物の層であると考えられた。このように、NCL では、骨材周囲に

セメント化合物の水和により形成する反応層を生じ遷移帯が緻密化するとともに、周囲のセメントマトリクスと同化するように骨材内部に向けて反応が進むため、より強固な付着が得られるものと推察された。一方、BGCL 周囲には、上述したように CH の集合体などの一般的な遷移帯の特徴は認められないものの、NCL のような明らかな反応層は確認できなかった。

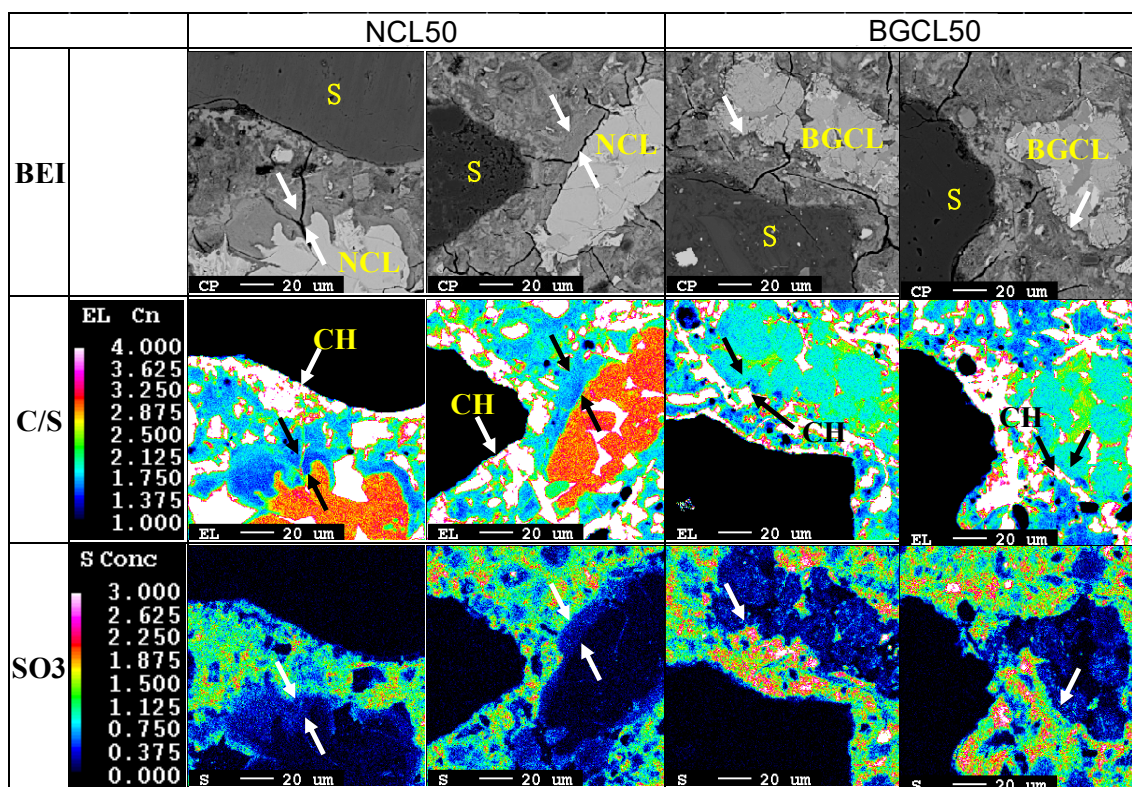


図-5.32 モルタルの EPMA 面分析結果

(4) BGCL の反応性に関する評価

BGCL は、NCL と異なり、高い反応性を有する C_3S を含んでいないため、上述したような明らかな反応層が確認できなかったものと考えられる。また、BGCL を構成する化合物である C_2AS は反応性を有さないと考えられるため、NCL のような骨材粒子全体がセメントマトリクスと一体化するような反応形態は示さないものと考えられる。そこで、直接 BGCL 粒子の反応を観察することで、その効果の有無を評価した。図-5.33 は、BGCL を CH 飽和溶液に浸漬する前後の研磨面の同一箇所を観察した結果である。図-5.33 からわかるように、浸漬後の観察結果からは、 C_2AS は浸漬前と同様のきれいな研磨面が残っているものの、 C_2S や C_4AF は溶解した組織を呈していた。このことから、BGCL 中のこれらの化合物は、モルタル硬化体中でも同様に反応しているものと推察された。以上の結果を総合すると、水硬性を有する人工細骨材を使用したモルタルでは、骨材の表面とセメントマトリクスで反応を

生じることで、遷移帯の組織が緻密化していることがわかった。また、その効果は、 C_3S のような反応性が高い化合物を含む NCL で大きいものの反応性に劣る C_2S が主な構成化合物である BGCL であっても遷移帯を緻密化し骨材とセメントマトリクスの付着の強化に寄与することが明らかとなった。

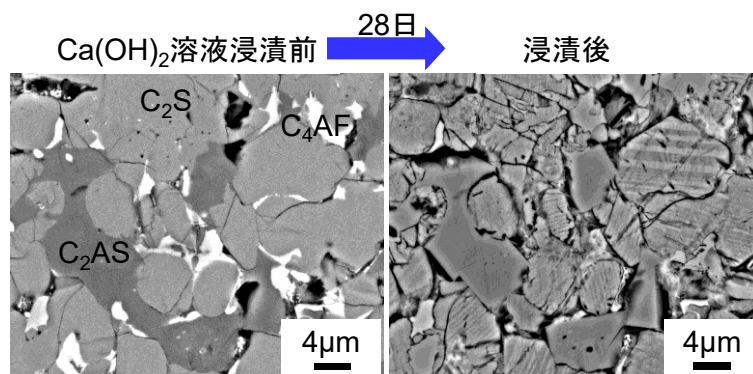


図-5.33 BGCL の CH 溶液浸漬試験

5.3.3 各種人工細骨材の使用が自己修復性能に与える影響

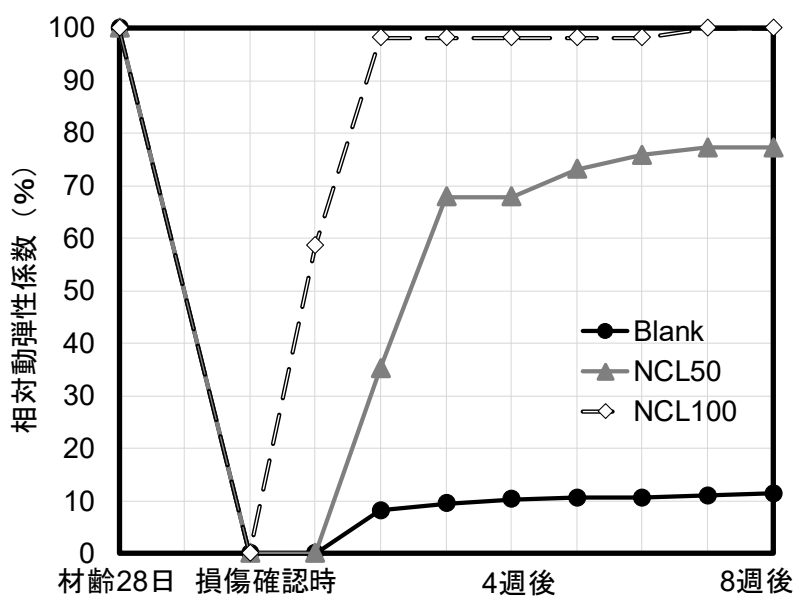
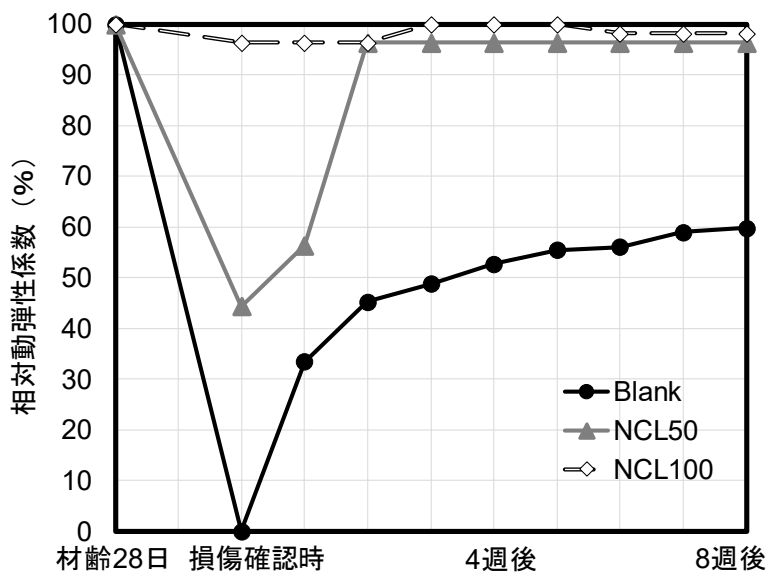
(1) 修復養生後のコンクリートの相対動弾性係数

NCL および BGCL を細骨材に使用したコンクリートの自己修復性能試験の結果を図-5.34 および図-5.35 に示す。図-5.34 および図-5.35 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えた日から 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。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。BGCL 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。この差は、強度の違いに起因するものと考えられた。NCL および BGCL と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、ひび割れを充填した結果であると考えられる。次に、レベル I と II において NCL および BGCL 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測される。

(2) 修復養生後のコンクリートの圧縮強度

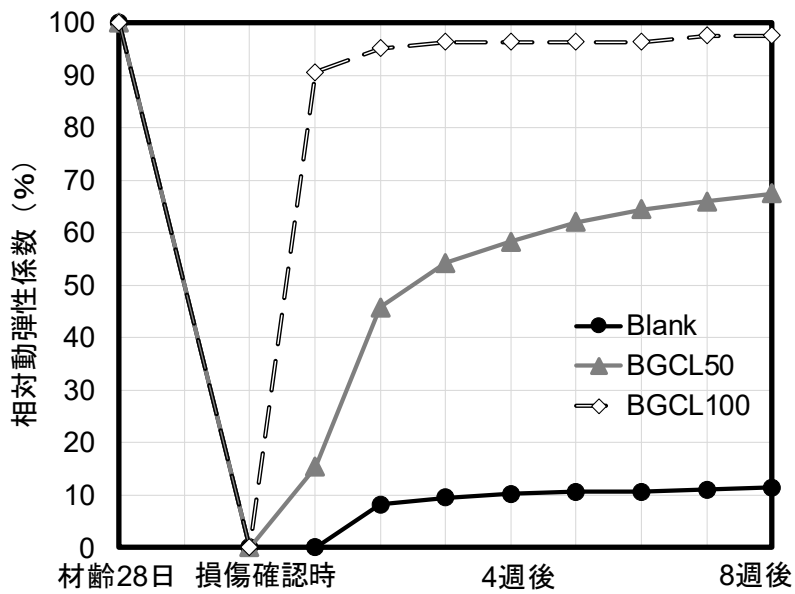
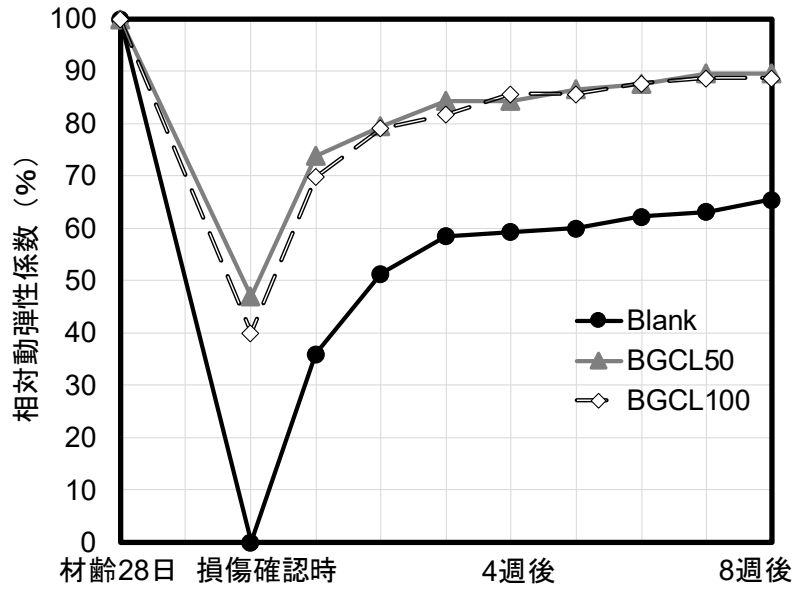
修復養生 8 週後の圧縮強度試験の結果を図-5.36 に示す。修復養生後の圧縮強度試験ではレベル I において、NCL50% では基準の材齢 28 日圧縮強度と同程度まで回復した。また NCL100% では基準値よりも修復養生後の圧縮強度が高くなった。これは、凍結融解作用によ

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を上回ったためと考えられる。また、GCL100 ではレベル I および II ともに修復養生 8 週目に相対動弾性係数が 90 % 程度回復しているものの、修復養生後の圧縮強度試験結果では、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。この結果は、相対動弾性係数は回復しているものの、強度発現まで至っていないことを示しており今後この原因に関しては確認が必要である。



注) 相対動弾性係数 0 %とは一次共鳴振動数が測定できなかったことを意味する

図-5.34 NCLの自己修復性能評価実験の結果(上:レベルI, 下:レベルII)



注) 相対動弾性係数 0 %とは一次共鳴振動数が測定できなかったことを意味する

図-5.35 BGCLの自己修復性能評価実験の結果(上:レベルI, 下:レベルII)

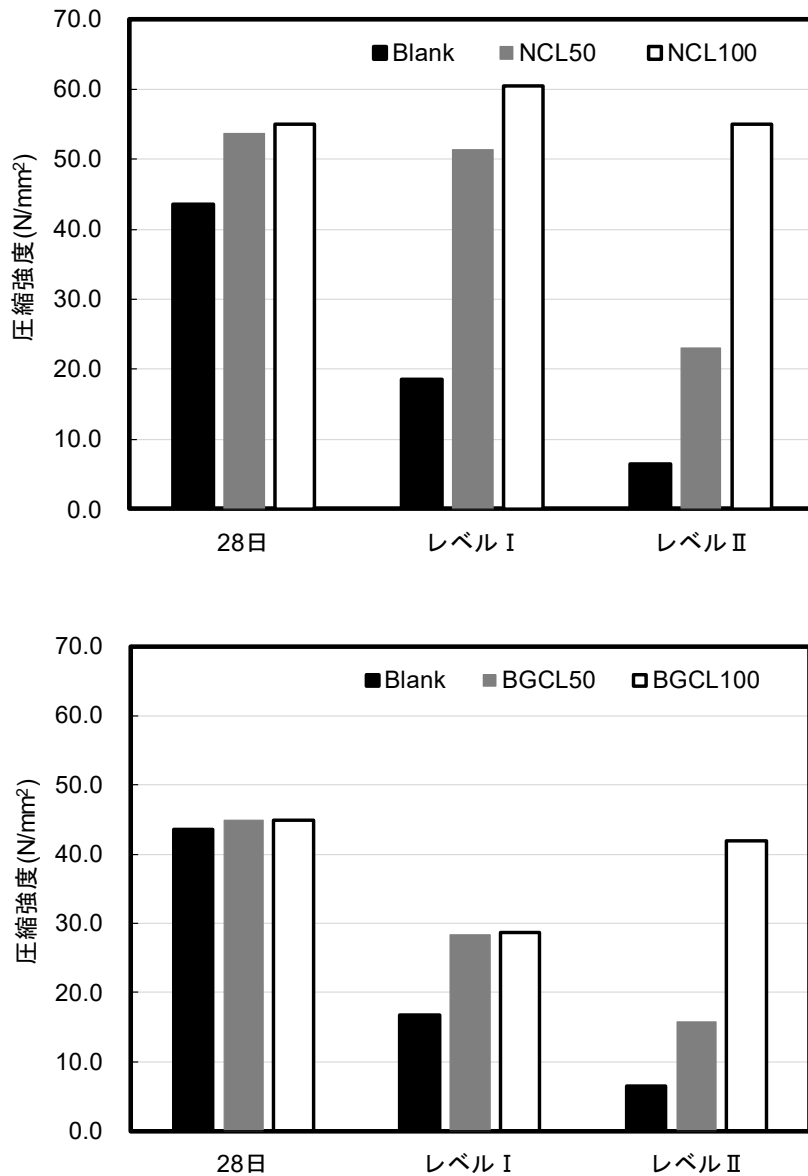


図-5.36 自己修復養生後のコンクリートの圧縮強度（上：NCL，下：BGCL）

(3) 修復養生後のひび割れに着目した硬化体の分析

修復養生 8 週後に圧縮強度試験を行った Blank および BGCL100 のモルタル部分の、SEM を用いた BEI を図-5.37 および図-5.38 に示す。図-5.37 に示したように、Blank に生じた幅 5 ~ 10 μm 程度のひび割れには、水和物がほとんど確認されなかったものの、図-5.38 の BGCL100 ではひび割れを充填する水和物が確認された。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-5.39 に示すように Ca, Si, Al, S および O (H は検出不可) で構成されており、セメントマトリクスと同じような組成を有するものと考えられた。

図-5.40 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

Blank および BGCL100 試料片の空隙径分布を示す。BGCL 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 50 nm ~ 2 μm の細孔は BGCL100 で少ないことが再確認された。一方、図中の 1000 nm 以上の大きな空隙径に着目すると Blank 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、BGCL100 ではひび割れが減少していることが明らかとなった。

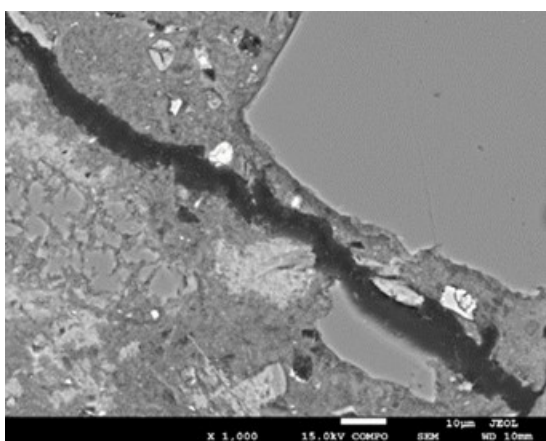


図-5.37 修復養生後の Blank のひび割れ

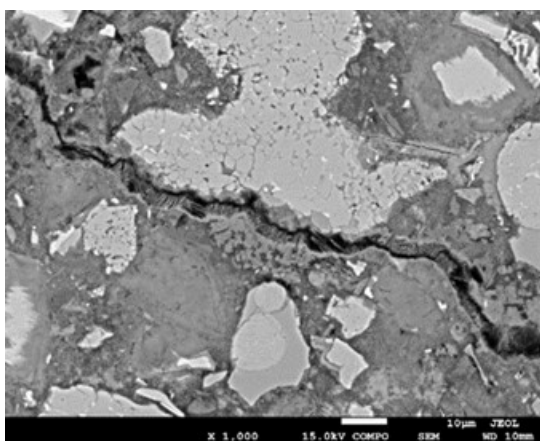


図-5.38 修復養生後の BGCL100 のひび割れ

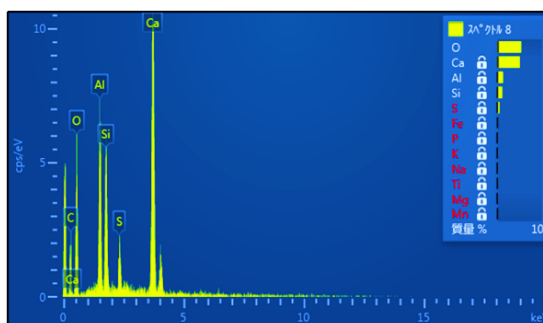


図-5.39 BGCL100 のひび割れを充填する物質の化学組成

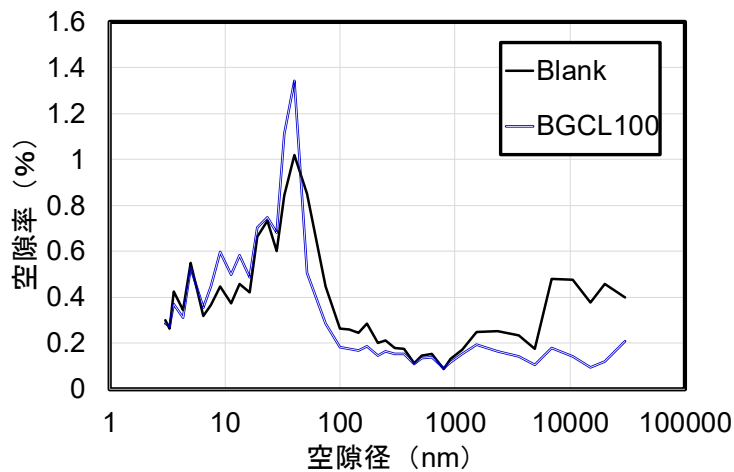


図-5.40 Blank および BGCL100 の修復養生後の空隙径分布

5.4 まとめ

本章では、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカー、ビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材および新規人工細骨材という4種類の人工細骨材を使用したモルタルの塩化物イオン浸透抵抗性を、普通ポルトランドセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルおよびコンクリートについて中性化抵抗性および自己修復性能を評価した。その結果は、以下の通りである。

- 高い水硬性を有する普通ポルトランドセメントクリンカーおよびエコセメントクリンカーから製造した人工細骨材を用いたモルタルでは、標準砂を用いたモルタルと比較して、高い強度が得られるとともに、塩化物イオン浸透抵抗性が向上することが分かった。一方で、この両者と比較して水硬性が低いビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工骨材を使用したモルタルでは、強度は標準砂を用いたモルタルと同等であったものの塩化物イオン浸透抵抗性は向上した。水硬性を有さない新規人工細骨材を使用したモルタルでは、標準砂を用いたモルタルと比較し、強度はやや向上し塩化物イオン浸透抵抗性は同等であった。
- 供試体の空隙構造の解析結果から、普通ポルトランドセメントクリンカーおよびエコセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは、強度への影響が大きいとされる50 nmから2 μmの空隙が減少しており、この結果として強度の向上が得られたものと考えられた。SEM観察の結果から、これらの人工細骨材を使用した場合には、骨材とセメントマトリクスが一体化するように骨材内部への反応が進み、その結果、良好な付着が得られたものと推察した。また、このような反応とともに遷移帯に対応する箇所の空隙も減少し緻密化していることが確認され、これが上記の強度発現に寄与しているものと考えられた。一方、ビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した

人工骨材を使用したモルタルでは、骨材とセメントマトリクスの付着は標準砂を使用したモルタルと比較し良いものと考えられたものの、遷移帯の空隙は多く、このため、強度向上が得られなかったものと考えられた。新規人工細骨材を使用したモルタルでは、骨材とセメントマトリクスの付着や遷移帯に対応する空隙は、標準砂と同等であった。それにもかかわらず標準砂と比較して高強度がえられたのは、微粉末効果によるセメントの水和促進が関係しているものと考えられた。

- 各種人工細骨材を使用したモルタルでは、熱分析により得られた結合水量が増加するほど、塩化物イオン浸透抵抗性が増加する結果が得られた。この結果と、人工細骨材の塩水浸漬試験の結果から、 C_3A や C_4AF の水和により生じた水和物相が塩化物イオンを固定し Friedel 塩を形成するという塩化物イオン浸透抵抗性向上メカニズムも確認された。普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を用いたモルタルと比較し、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材を用いたモルタルの方が、塩化物イオン浸透抵抗性に優れる結果であった。これは、化合物組成の観点から、エコセメントクリンカーは普通ポルトランドセメントクリンカーより C_3A や C_4AF を多く含有しており、これらの水和により生成した水和物相が、塩化物イオンを固定化したためであると考えられた。このような固定能は、細粒部分で大きいものの、粗粒の細骨材粒子であっても十分期待できるものと考えられた。また、ビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材には新規人工細骨材にはほとんど含まれない C_4AF を含んでおり、この C_4AF の水和生成物相が塩化物イオン固定能を有することで、普通ポルトランドセメントクリンカーやエコセメントクリンカーから製造した人工細骨材に次ぐ塩化物イオン浸透抵抗性の向上が得られたものと考えられた。
- 塩化物イオン浸透抵抗性の向上メカニズムを考察する上で、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用することで、その微粒部分の影響により、セメントマトリクス中の $CaSO_4/(C_3A+C_4AF)$ の低下による塩化物イオン固定能の向上も寄与している可能性が考えられた。ただし、本研究の範囲では、この現象に関する解析はできておらず、今後の検討課題と言える。
- 普通ポルトランドセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは中性化抵抗性が向上した。これは、人工細骨材を使用した場合には、遷移帯の緻密化効果および細骨材とセメントマトリクスの付着の向上によるもの推察された。また、その効果は普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を用いたモルタルで大きいものの、ビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材でも充分期待できるものと考えられた。普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した際の中性化抵抗性の著しい向上は、上述の緻密化のみの効果ではなく、骨材自身から供給されるアルカリ性成分も影響しているものと考えられた。

- ・ 普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材に使用した場合には、細骨材がセメントマトリクスと一体化するように反応するため、骨材とセメントマトリクス間にギャップが認められなくなる。また、このように骨材自体の内部に生成する生成物層はセメントマトリクスと同程度の Ca/Si モル比を有する C-S-H が中心であると考えられるものの、セメントマトリクスとは SO₃ 濃度が異なる。これは、セメントに添加される石膏から供給される SO₃ は、細骨材の内部層が形成されるより以前に、セメントマトリクスの形成に消費されるからであると考えられた。
- ・ 普通ポルトランドセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したコンクリートでは、凍結融解作用によって導入されたひび割れの自己修復性能を向上させることができる。そのメカニズムは、微細なひび割れにこれら人工細骨材の水和に伴う水和物を生成させる能力を強化させることによるひび割れの充填であると考えられた。

【第 5 章の参考文献】

- 5.1) 宮本慎太郎, 稲田晴香, 皆川 浩, 久田 真: 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, pp.169-175 (2015)
- 5.2) 大庭大, 細田暁, 江口政孝, 樋口隆行: 高炉スラグ微粉末と高エーライトセメントを用いたクリンカ細骨材モルタルの緻密性と侵食抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.411-416 (2015)
- 5.3) 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酸化抑制方法に関する研究, 土木学会第 56 回年次学術講演会要旨, pp.388-389 (2001)
- 5.4) 細田暁, 渡辺優樹, 樋口隆行, 盛岡実: クリンカ細骨材によるモルタルの緻密化と自己治癒機能, セメント・コンクリート論文集, No.67, pp.187-194 (2013)
- 5.5) 藏本悠太, 原啓史, 盛岡実, 丸山一平: カルシウムアルミネート骨材を用いたモルタルの基礎性状と水和反応機構, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, pp.148-153 (2016)
- 5.6) 伊藤慎也, 盛岡実, 伊代田岳史, 丸山一平: カルシウムアルミネート系骨材による遷移帯の改質効果, 材料, Vol.65, No.11, pp.787-792 (2016.11)
- 5.7) 伊藤慎也, 前田拓海, 盛岡 実, 伊代田岳史. CaO・Al₂O₃ 骨材の反応メカニズムに関する考察. 第 70 回セメント技術大会講演要旨, pp.248-249 (2016)
- 5.8) 平尾宙, Hassan ZIBARA, 高橋晴香, 山田一夫: 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp. 855-860 (2004)
- 5.9) 平尾宙, 横山滋: 都市ゴミ焼却灰を主原料としたエコセメントの硬化体における塩化物イオンの挙動, コンクリート工学論文集, Vol.13, No.2, pp.129-138 (2002.5)
- 5.10) 藤原佑美, 濱幸雄, 山城洋一, 齋藤敏樹: フライアッシュを用いたモルタルの自己修

- 復効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.303-308 (2007)
- 5.11) 藤原佑美, 濱幸雄, 山城洋一, 齋藤敏樹: フライアッシュを用いたコンクリートの耐凍害性と自己修復効果の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.873-877 (2008)
- 5.12) 村井洋公, 濱幸雄, 谷口円, 桂修: フライアッシュを混入した AE コンクリートの自己修復効果の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1195-1200 (2009)
- 5.13) 渡邊悟士, 陣内浩: 超高強度コンクリートに注目した天然骨材選定例, コンクリート工学, Vol.46, No.5, pp.30-33 (2008.5)
- 5.14) F. P. Glasser et al. : Stability and solubility relationships in AFm phases, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp. 861-866 (1999)
- 5.15) 宮原茂禎, 丸屋剛, 石田哲也: セメントおよび混和材の種類が塩素の固定に与える影響, 大成建設技術センター報, Vol.39, No.24, pp.1-9 (2006)
- 5.16) 太田亨, 新大軌, 大宅淳一, 坂井悦郎: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaCl}_2$ 系の水和生成物, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.104-109 (2015)
- 5.17) 内川浩: セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.33, pp.5-17 (1995)
- 5.18) セメント協会: C&C エンサイクロペディア 骨材—セメントペーストの界面, pp.113-115 (1996)
- 5.19) 石灰石鉱業協会: 石灰石骨材とコンクリート, p.28 (2005)
- 5.20) 庄司 慎, 樋口隆行, 盛岡 実, 丸山一平: 産業副産物を原料としたクリンカ骨材の製造と諸特性, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.672- 678 (2015)

第6章 焼成物系人工細骨材とフライアッシュの併用により相互補完効果を期待したモルタルの諸特性

6.1 フライアッシュと焼成物系人工細骨材の併用に期待される効果

本章では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を対象として混合材としてフライアッシュを組合わせた場合のモルタルの物性を評価した。第4章および第5章で示したように、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用することで、圧縮強度の増進、中性化抵抗性の向上、塩化物イオン浸透抵抗性の向上、自己修復性能の向上など、モルタルやコンクリートの高性能化が期待できる。また、これらの性能が得られるメカニズムは、人工細骨材自身の水和反応によるものであることが示された。しかしながら、骨材が水和反応することは、コンクリートにとって良い影響を及ぼすものばかりではなく悪影響を及ぼす可能性もある。その一つが第4章で言及したようなC₃Aの初期水和に伴う流動性の悪化であるが、ここで想定している影響とはコンクリートの発熱量の増加とアルカリシリカ反応による膨張劣化の促進を考えている。上述した水和反応は、化学反応であるので何らかの熱的特性に影響を与えることが考えられる。セメントクリンカーから製造される人工細骨材を構成する化合物はセメントと同じであるので反応には水和発熱を伴う。このような粒子が細骨材として使用された場合、コンクリートやモルタルの温度上昇量は大きくなるが予想されるため、大断面を有する部材への使用を考えた場合、温度ひび割れを生じさせるリスクが向上する可能性を有している。一方で、コンクリートやモルタルの温度の向上は例えば冬季施工時の凝結遅延の抑制や、蒸気養生を施すプレキャストコンクリート製品の養生温度の低下を可能にするなど良い方向に作用する可能性もある。このように、人工細骨材を使用したコンクリートやモルタルでは、反応性を有さない汎用的な細骨材を使用した場合とは発熱特性が異なることが考えられる。そのため、人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートの特徴的な性能として、発熱特性を把握しておく必要がある。次に懸念される影響は、アルカリシリカ反応による膨張劣化の促進である。アルカリシリカ反応は、骨材として使用される岩石中の反応性シリカ鉱物（クリストバライト、トリディマイト、カルセドニー、オパールおよび隠微晶質・微晶質石英）および火山ガラスが、セメントなどから供給されるアルカリ（Na⁺やK⁺）と反応しアルカリシリカゲルを生成する化学反応と、生成したアルカリシリカゲルの吸水膨張により生じるコンクリートの劣化現象である^{6.1)}。セメントから供給されるアルカリは、セメントクリンカー中に存在する硫酸アルカリ（Na₂SO₄やK₂SO₄）などの水溶性アルカリとセメント化合物中に含まれる固定アルカリがある。このうち、水溶性アルカリは注水後から練り混ぜ水に溶解し、固定アルカリはセメント化合物の水和に伴い空隙水中に放出される。セメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した場合は、アルカリが空隙水中に放出される速度は微粉碎されたセメントと比較し緩慢になるものと考えられるが、同様に空隙水中にアルカリを供給することが考えられ

る。そのため、第 2 章で示したとおりセメントクリンカーから製造した人工細骨材そのものはアルカリシリカ反応を生じないと考えられるものの、アルカリシリカ反応性を有する細骨材と人工細骨材を混合した場合、アルカリシリカ反応による膨張劣化を助長することが懸念される。特にアルカリシリカ反応に特徴的な現象としてペシマム現象がある^{6.1)}。ペシマム現象とは、反応性骨材に非反応性骨材を混合すると、反応性骨材を 100% 使用した場合より膨張が増加するという現象である。このペシマム現象は、反応性骨材の存在量と空隙水中のアルカリ濃度の交互作用により生じるとされており、空隙水中のアルカリ濃度に寄与する可能性がある人工細骨材の使用は、アルカリシリカ反応による膨張に大きく影響する可能性がある。

このようなセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したコンクリートで懸念される物性を改善する目的で着目した材料がフライアッシュ混和材である。フライアッシュを使用したコンクリートでは、流動性の改善、水和熱の低減、物質移動抵抗性の向上、アルカリシリカ反応の抑制などの効果が得られることが知られている^{6.2)}。このうち、水和熱の低減効果とアルカリシリカ反応の抑制効果は、人工細骨材を使用したコンクリートでも期待できると考えられる。一方、フライアッシュは、上記のとおり優れた面を有しているものの、凝結の遅延や初期の強度発現性の低下という課題についても言及されている。凝結の遅延は、必ずしもコンクリートやモルタルにとって悪影響を与えるものではないが、この遅延が著しい場合、ブリーディングの増加や脱型時期の遅延にもつながり、工期の延長などを生じる場合もある。この課題については、上述したとおり、人工細骨材を使用した場合に、改善しうる物性であると考えられる。

このように、人工細骨材とフライアッシュ混和材を組み合わせることで、フライアッシュの弱点である初期強度の低下や凝結の遅延に関しては、人工細骨材の反応により補完し、発熱の上昇やアルカリシリカ反応といった人工細骨材を使用した場合に懸念される物性に関しては、フライアッシュにより補完するといった相互補完効果が期待される材料設計ができる可能性を有している。

そこで本章では、細骨材として普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を、混和材としてフライアッシュを使用したモルタルの凝結や初期強度といった硬化性状や水和発熱特性を評価するとともに、更にアルカリシリカ反応性を有する細骨材を組み合わせた場合のアルカリシリカ反応による膨張の抑制効果について評価した。

6.2 実験概要

6.2.1 硬化性状および発熱特性に関する実験の概要

本実験では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を対象とし、結合材の一部にフライアッシュを使用した際のモルタルの凝結、強度および水和熱について評価した。

6.2.1.1 使用材料

実験に使用した材料の概要を表-6.1に示す。結合材のうちセメントには、JIS R 5210 “ポルトランドセメント”に適合する普通ポルトランドセメント (OPC) を、フライアッシュ (FA) には、JIS A 6210 “コンクリート用フライアッシュ” のII種に適合するものを用いた。これらの結合材のXRF検量線法により求めた化学組成は表-6.2に示すとおりである。細骨材としては、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材 (CL) およびその比較対象として石灰石砕砂 (LS) を使用した。CLは、セメント工場実機で製造したものであり、その中でもフリーライムが少ないものを選定した。これは、セメントクリンカーを骨材として使用した既往の研究によると、第2章でセメントクリンカーを骨材として使用した際の課題として示したとおり、フリーライムが膨張劣化の原因となることが指摘されており、この膨張と6.3で検討するアルカリシリカ反応による膨張との混同を避けるためである。LSは篩分けにより、CLはクラッシャーによる粗砕と篩分けにより表-6.3に示す粒度分布に調整した。

表-6.1 モルタル実験の使用材料

使用材料		記号	備考
結合材	普通ポルトランドセメント	OPC	太平洋セメント(株)製 密度: 3.15 g/cm ³ ブレン比表面積: 3130 cm ² /g
	フライアッシュ	FA	JIS A 6201 II種適合品 密度: 2.37 g/cm ³ ブレン比表面積: 5190 cm ² /g
細骨材	石灰石砕砂	LS	絶乾密度: 2.58 g/cm ³ 吸水率: 0.54%
	普通ポルトランドセメントクリンカー	CL	絶乾密度: 2.49 g/cm ³ 吸水率: 1.95% フリーライム含有量: 0.04%
練り混ぜ水		W	仙台市上水道水

表-6.2 結合材の化学組成

結合材	化学組成 (%)											ig.loss (mass %)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	
OPC	20.56	5.27	3.07	64.16	0.92	1.90	0.33	0.32	0.32	0.49	0.08	2.30
FA	65.81	25.60	2.07	0.74	0.43	0.04	0.31	0.95	1.30	0.26	0.01	1.52

表-6.3 細骨材の粒度分布

ふるいの公称目開き		細骨材 質量分率 (%)
通過	残留	
4.75 mm	2.36 mm	10
2.36 mm	1.18 mm	25
1.18 mm	600 μm	25
600 μm	300 μm	25
300 μm	150 μm	15

6.2.1.2 水準および配合

実験の水準は、細骨材について、LS のみの水準（以下 LS シリーズ）、CL を 50 %体積置換した水準（以下 LSCL シリーズ）、CL を 100 %体積置換した水準（以下 CL シリーズ）の 3 シリーズを設けた。また、結合材については、それぞれのシリーズにおいて OPC のみの水準と FA を OPC に対して 15 および 30 %体積置換する 3 水準を設けた。表-7.4 に各水準におけるモルタル供試体の配合を示す。配合記号は、細骨材種類-結合材種類の順に示している。ここでは、LS-OPC、つまり細骨材として LS のみを、結合材として OPC のみを使用したモルタルを基準のモルタルとして設定し、基準モルタルの水結合材比 (W/B) を 0.5、細骨材セメント比 (S/B) を 2.21 とした。他の水準に関しては、この基準モルタル LS-OPC の、OPC および LS に対して、それぞれ FA および CL を体積置換しており、各モルタルの W/B および S/B は表-6.4 に示すとおりである。モルタルの練り混ぜは JIS R 5201 “セメントの物理試験方法” に準拠して行った。なお、材料温度を均一にするために、使用する結合材および各細骨材は練混ぜの前日に計量し、ポリ袋に詰めて縛った状態で 12 時間以上 20 °C に設定した恒温室内で保管した。また、同様の目的で練混ぜ水についても他の材料と同様に前日から保管した。このようにして練り混ぜたモルタルを以下に示す方法で、それぞれの物性を評価した。

表-6.4 モルタル供試体の配合

配合	W / B [-]	S / B [-]	W [kg / m ³]	C [kg / m ³]	FA [kg / m ³]	S(LS) [kg / m ³]	S(CL) [kg / m ³]
LS-OPC	0.50	2.21	299	598	0	1319	0
LS-FA15	0.52	2.29	299	508	67	1319	0
LS-FA30	0.54	2.39	299	418	135	1319	0
LSCL-OPC	0.50	2.17	299	598	0	660	637
LSCL-FA15	0.52	2.26	299	508	67	660	637
LSCL-FA30	0.54	2.35	299	418	135	660	637
CL-OPC	0.50	2.13	299	598	0	0	1273
CL-FA15	0.52	2.21	299	508	67	0	1273
CL-FA30	0.54	2.30	299	418	135	0	1273

6.2.1.3 評価項目

(1) 凝結

凝結実験では、練り混ぜ後のモルタルは、内寸法 $\phi 150 \times 150 \text{ mm}$ の金属製容器に打ち込んだ。凝結時間の測定は、JISA 1147 “コンクリートの凝結試験方法” に準拠し、貫入針を用いたモルタルの貫入抵抗値により、凝結の始発時間は貫入抵抗値が 3.5 N/mm^2 を超えた時間とし、終結時間は 28.0 N/mm^2 を超えた時間とした。なお、試料表面にブリーディング水がある場合には、ピペットでブリーディング水を除去した後に貫入抵抗値を測定した。

(2) 曲げおよび圧縮強度

強度実験では、練り混ぜたモルタルを内寸法 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ の鋼製型枠に打ち込んだ。打ち込み後にモルタルは表面の成形を行い、湿気箱内に 24 ± 2 時間保管した後に脱型した。脱型したモルタルは 20°C に設定した恒温室内で水中養生を施した。なお、養生期間は最大 28 日間であり、打込みから 1 日、3 日、7 日、28 日後のモルタルを曲げ強度試験および圧縮強度試験に供した。曲げ強度および圧縮強度の測定は、JIS R 5201 に準拠して行った。ここで、サンプル間のばらつきを考慮して、1 つの水準につき曲げ強度試験は 3 試料を測定し、これらの平均値をその水準の曲げ強度とした。圧縮試験は、曲げ強度試験後の 3 本の供試体の破断した両片を用いて 6 試料を測定し、これらの平均値をその水準の圧縮強度とした。

(3) 水和熱

水和熱実験では、練り混ぜ後のモルタルを図-6.1 に示した内寸 $196 \times 130 \times 124 \text{ mm}$ の発泡スチロール製の簡易断熱容器に打ち込んだ。打ち込んだモルタルの中心部に熱電対を埋設して温度履歴を計測した。材齢 7 日程度まで計測し、モルタル中心部の温度変化が十分に終息したことを確認して計測を終了した。

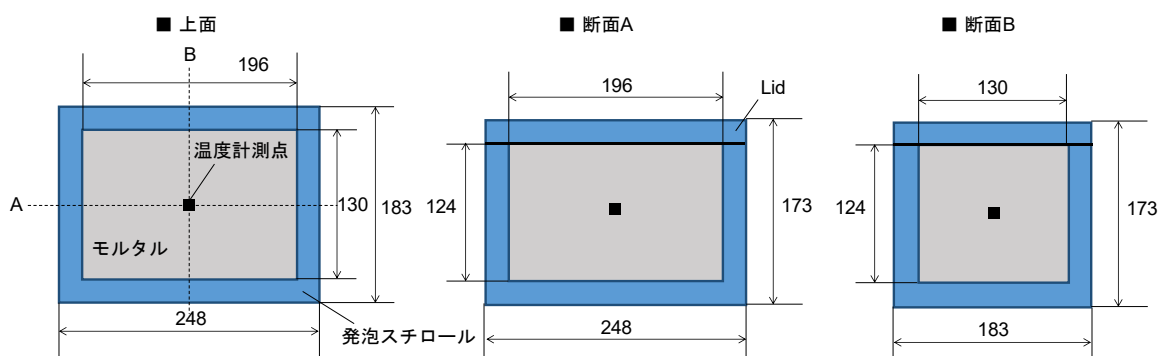


図-6.1 水和熱実験のための簡易断熱容器の概要

6.2.2 アルカリシリカ反応に関する実験の概要

本項では、まず、CL からのアルカリ溶出性状について確認した。また、CL をアルカリシリカ反応性骨材と混合使用した場合の、アルカリシリカ反応による膨張への影響と、結合

材としてフライアッシュを使用した際のアルカリシリカ反応の抑制効果を評価した。

6.2.2.1 使用材料

実験に使用した材料の概要を表-6.6に示す。結合材のセメントおよびフライアッシュは、6.2.1で使用したものと同一のものを用いた。また、細骨材のCLとLSも同一のものである。アルカリシリカ反応性を有する反応性骨材には、JISA1145“骨材のアルカリシリカ反応”により“無害でない”と判定される安山岩(An)を使用した。これら3種類の細骨材は、粗砕と篩分けにより、150～300 μm としたものをアルカリ溶出試験に供し、表-6.3に示したものと同様の粒度となるよう調整したものをモルタル膨張試験に供した。

表-6.6 モルタルの膨張実験に使用した材料

使用材料	記号	備考
結合材	普通ポルトランドセメント	OPC 太平洋セメント(株)製 密度: 3.15 g/cm ³ ブレン比表面積: 3130 cm ² /g
	フライアッシュ	FA JIS A 6201 II種適合品 密度: 2.37 g/cm ³ ブレン比表面積: 5190 cm ² /g
細骨材	石灰石砕砂	LS 絶乾密度: 2.58 g/cm ³ 吸水率: 0.54 %
	普通ポルトランドセメントクリンカー	CL 絶乾密度: 2.49 g/cm ³ 吸水率: 1.95 % フリーライム含有量: 0.04 %
	反応性骨材	An 安山岩 絶乾密度: 2.66 g/cm ³ 吸水率: 1.32 % 化学法結果: 無害でない (Sc= 545 mmol/L Rc= 124 mmol/L)
練り混ぜ水	W	仙台市上水道水

6.2.2.2 骨材からのアルカリ溶出試験

各種骨材からのアルカリ溶出を検証するため、骨材のアルカリ溶液への浸漬実験を行った。骨材からアルカリ溶出量を評価する浸漬実験は、いくつか提案されているが、本研究では、水酸化カルシウム(CH)飽和溶液、1 mol/LのNaOHおよびKOHへの浸漬を試みた。各種溶液100 mLに対して150～300 μm の絶乾状態のCL、LSおよびAnを25 g添加して最大182日間60 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温水槽内で静置保管して、溶液中の経時的なNa⁺量とK⁺量、OH⁻量の変化を測定した。浸漬する溶液がCH飽和溶液の場合にはNa⁺、K⁺、OH⁻を全て測定対象とし、NaOHの場合にはK⁺およびOH⁻を、KOHの場合にはNa⁺およびOH⁻を対象とした。測定には、各種骨材を浸漬した各種アルカリ溶液から2 mLを分取した溶液試料を用いた。Na⁺量とK⁺量は原子吸光光度計により測定し、OH⁻量はフェノールフタレイン指示薬を用いて、塩酸標準液で滴定した。なお、溶液の分取後は各種浸漬溶液を加えて固液比を一定に保った。

6.2.2.3 モルタル膨張実験の水準および配合

本試験における水準を表-6.7 に示す。細骨材は LS と An を組み合わせた水準、CL と An の組み合わせた水準を設けた。この際、An の混合量は、ペシマム現象による影響が評価できるよう 10, 30, 60 および 100 %とした。それぞれの水準に対し結合材が OPC のみ、FA を 15 vol %置換した水準を用意した。また、An を 30, 100 vol %置換した水準については、FA を 30 vol %置換した水準を加えた。表-6.8 に各水準におけるモルタル供試体の配合を示す。配合は JIS A 1146 “骨材のアルカリシリカ反応性試験方法” を参考にし、基準モルタルの LS の水結合材比 (W/B) を 0.50, 細骨材結合材比 (S/B) を 2.21 に設定した。なお、この基準モルタルに対して、細骨材の LS を CL や An で、そして結合材の OPC を FA で体積置換しているため、それぞれの W/B および S/B は表に示したとおりとなっている。また、アルカリ量が結合材に対して $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ で 1.2%となるように 1 mol/L の NaOH 水溶液を用いて調整を行った。この際、計算に使用した結合材の化学組成は表-6.2 のとおりであり、 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ は式 [6.1]により求めた。

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O} \quad [6.1]$$

ここに、 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$: 結合材中の全アルカリ量 (%), Na_2O : 結合材中の Na_2O 量 (%), K_2O : 結合材中の K_2O 量 (%) である。

表-6.7 モルタル膨張実験の水準

細骨材	反応性骨材(An)	FA
LS	-	-
	10, 30, 60, 100 vol %	-
	10, 30, 60, 100 vol %	15 vol %
	30, 100 vol %	30 vol %
CL	-	-
	10, 30, 60, 100 vol %	-
	10, 30, 60, 100 vol %	15 vol %
	30, 100 vol %	30 vol %

表-6.8 モルタル膨張実験の配合

配合記号	W/B [-]	S/B [-]	W [kg/m ³]	C [kg/m ³]	FA [kg/m ³]	S(LS) [kg/m ³]	S(CL) [kg/m ³]	S(An) [kg/m ³]	NaOH [kg/m ³]
LS	0.50	2.21	172	598	0	1319	0	0	127
LS-An10	0.50	2.21	172	598	0	1187	0	136	127
LS-An30	0.50	2.23	172	598	0	923	0	408	127
LS-An60	0.50	2.25	172	598	0	528	0	816	127
LS-An10-FA15	0.52	2.30	165	508	67	1187	0	136	134
LS-An30-FA15	0.52	2.31	165	508	67	923	0	408	134
LS-An60-FA15	0.52	2.34	165	508	67	528	0	816	134
LS-An30-FA30	0.54	2.41	158	418	135	923	0	408	141
CL	0.50	2.13	172	598	0	0	1273	0	127
CL-An10	0.50	2.14	172	598	0	0	1146	136	127
CL-An30	0.50	2.17	172	598	0	0	891	408	127
CL-An60	0.50	2.22	172	598	0	0	509	816	127
CL-An10-FA15	0.52	2.23	165	508	67	0	1146	136	134
CL-An30-FA15	0.52	2.26	165	508	67	0	891	408	134
CL-An60-FA15	0.52	2.30	165	508	67	0	509	816	134
CL-An30-FA30	0.54	2.35	158	418	135	0	891	408	141
An100	0.50	2.27	172	598	0	0	0	1360	127
An100-FA15	0.52	2.37	165	508	67	0	0	1360	134
An100-FA30	0.54	2.46	158	418	135	0	0	1360	141

6.2.2.4 実験方法

モルタルは、6.2.1の実験と同様に JIS R 5201 を参考にして練り混ぜ、内寸法 40×40×160 mm の鋼製型枠にモルタルを打ち込んだ。打込みは2層に分けて行い、その後に表面の成形を行って 24±2 時間後に脱型した。脱型後の供試体は、密閉した容器に入れて相対湿度 95% 以上の状態を保ち、40℃ の恒温槽内で最大 3 ヶ月間保管した。なお、相対湿度が 95% 以上の状態を維持するため、供試体の保管に使用する容器の底面に水を張り、供試体が直接水と接しないようにすのこを敷いた状態にした。このように養生したモルタルは、材齢 1 日の時点で基長の測定を行い、2, 4, 8, 13 週において膨張量の測定を行った。熱による膨張の影響を除去するため、各材齢の前日に供試体の入った容器を 20±2℃ の恒温室に移動させて 16 時間以上静置した後、マイクロメータを用いて膨張率を測定した。なお、1 つの供試体につき向きを変えて 4 回測定を行い、その平均を測定値とした。

6.3 実験結果

6.3.1 凝結時間に与える影響

各モルタルの針貫入抵抗値の経時変化を図-6.2 に示す。細骨材の種類に着目すると、CL シリーズのモルタルは LS シリーズのモルタルよりも総じて貫入抵抗値の増加する速度が早く、LSCL はその間に位置した。これは、CL の使用がモルタルの凝結を促進していること

を意味している。一般に、モルタルの凝結は、セメントの種類や石膏量、水セメント比、反応温度、塩分や有機物の量などに影響される。CLの使用による凝結促進効果は、これらの様々な要因が複合的に作用しているものと考えられる。すなわち、第4章の流動性や強度に関する議論でも述べたとおり、CLの微粒部分は実質的にはセメント粒子とほぼ同等のものとなし、水セメント比の低下やセメントに対する石膏量の低下を生じることに加えて、後述するとおりモルタルの温度上昇を生じることによるセメントの水和促進効果も考えられる。これらは全て凝結を促進させる因子である。次に、FAの置換率に着目すると、いずれの骨材を使用したモルタルにおいてもFAの置換率の増加に伴い、貫入抵抗値の増加は緩慢になっており、凝結の終結時間は遅延する傾向が認められた。FAを結合材の一部としてセメントに内割置換したコンクリートの課題の一つに、凝結時間、特に終結時間が遅延することが報告されており、ここで得られた結果もそれと同様であった。このように、貫入抵抗値の増加速度からは、CLを使用することによる凝結の促進効果を確認するとともに、FAを使用することによる凝結遅延効果が確認できた。

次に、CLとFAの組み合わせの効果について確認する。貫入抵抗値より読み取った凝結の始発時間および終結時間を図-6.3に示す。図-6.3に示すように、基準モルタルであるLS-OPCの終結時間は注水後の経過時間490分であり、OPCに対してFAを15%および30%体積置換することで、それぞれ45分および140分の終結時間が遅延した。凝結遅延を改善する効果という観点からCLの置換率を確認すると、FA15%の場合にはLS-FA15で535分であった終結時間が、細骨材をCLに置き換えていくことで、LSCL-FA15の場合の終結時間が465分、CL-FA15の場合は415分であり、それぞれ70分、120分の凝結促進効果が見込まれる。FA30%の場合には、LS-FA30で630分であった終結時間が、LSCL-FA30では515分、CL-FA30では470分となった。これらの結果からわかるように、FA15%の場合には、CLを細骨材の半分を置き換えることでも基準モルタルと同等よりも短い凝結時間となり、FA30%の場合には、細骨材全量をCL置き換えることで、FAを結合材の内割置換した場合の凝結遅延を抑制できることが分かった。

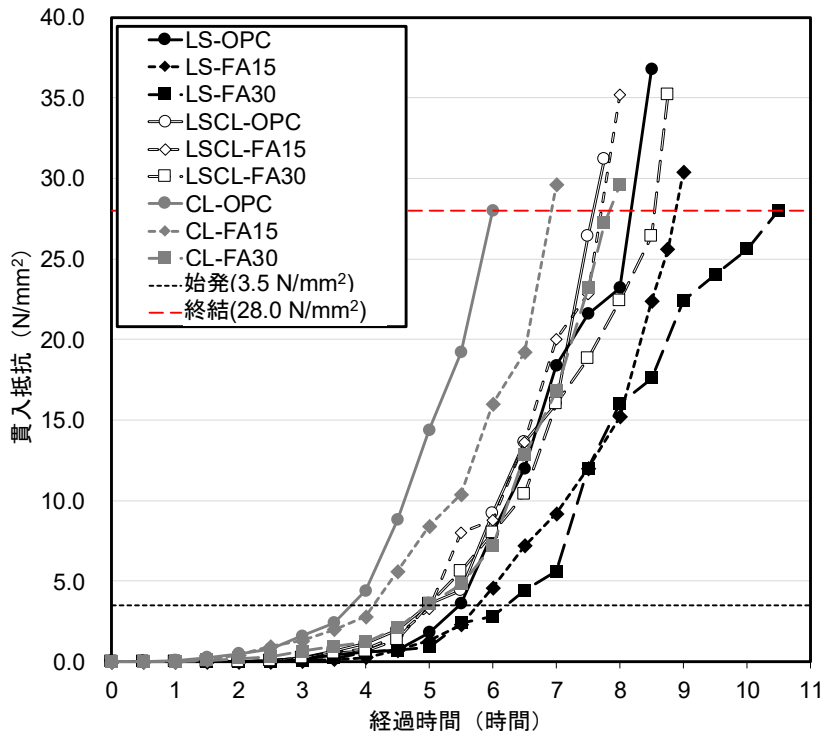


図-6.2 各モルタルの貫入抵抗値の経時変化

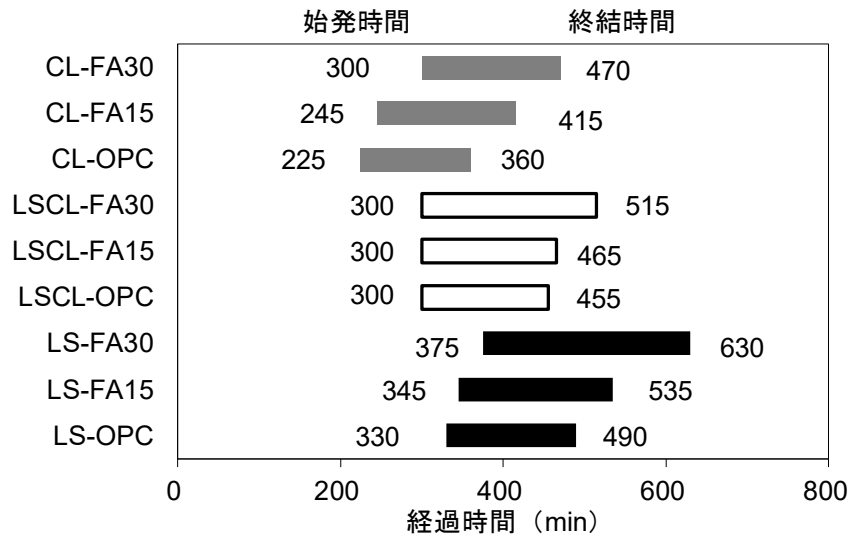


図-6.3 各モルタルの凝結始発・終結時間

6.3.2 圧縮および曲げ強度に与える影響

各硬化モルタルの圧縮強度試験結果および曲げ強度試験結果を図-6.4 および図-6.5 に示す。骨材の違いに着目すると、CL シリーズの方が LS シリーズと比較して総じて曲げ強度と圧縮強度ともに大きくなった。また、LSCL シリーズはその中間に位置する。この結果は、

第5章で得られた結果と整合していた。一方、FAの置換率に着目すると、いずれの細骨材を使用した場合にもFAの置換率の増加に応じて曲げ強度、圧縮強度ともに小さくなる傾向が認められた。FAをOPCに内割置換した場合、OPC単味の場合よりも、初期強度が低下することが知られており、この結果はそれと整合するものであった。図-6.6に、本実験で得られた全ての水準、材齢をまとめた圧縮強度と曲げ強度の関係を示す。図から分かるように、曲げ強度は、圧縮強度が増加に伴い同様に増加していることから、細骨材へのCLの置換や結合材へのFAの置換が強度に与える影響は、曲げであっても圧縮であっても同様であることが分かった。そのため、以下では、圧縮強度のデータを元に議論する。

FAの置換率が異なる場合に、CLの置換が強度に与える影響を評価するため、各FA置換率におけるLSシリーズの圧縮強度を100とした場合のCL置換の影響をLSシリーズに対する圧縮強度比として表したものを図-6.7に示す。図-6.7の材齢28日に着目すると、結合材がOPC単味の場合、骨材がLSCLの場合はLSに対して1.22倍、CLの場合1.60倍となった。それに対してFA15%の場合は、骨材をLSCLにすることで1.57倍、CLにすることで2.04倍が、FA30%の場合は、LSCLにすることで1.73倍、CLにすることで2.32倍となった。このように、OPCに対するFAの置換率が増加するほど、CLを使用した際の曲げ強度の増加率が大きくなる傾向が認められた。

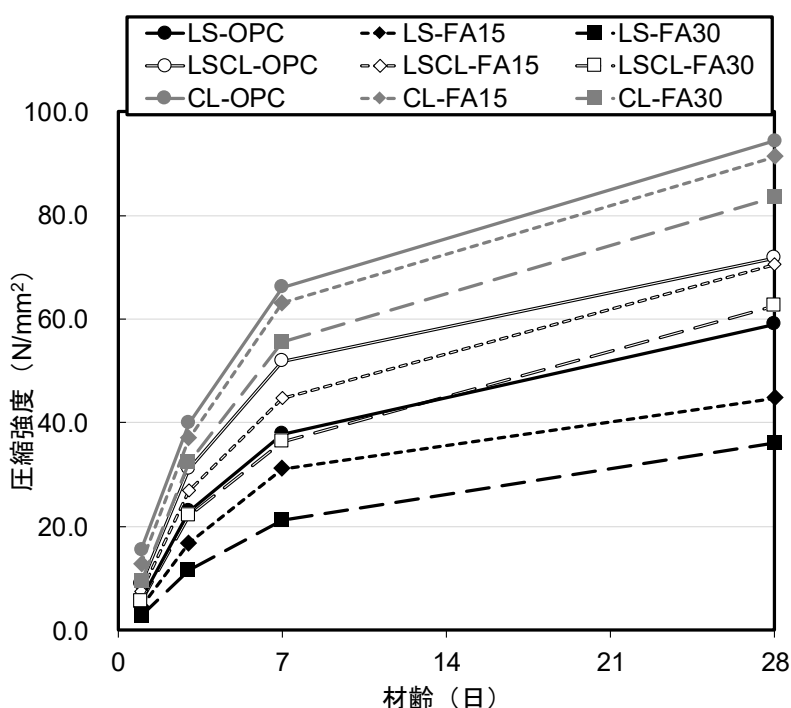


図-6.4 各モルタル硬化体の圧縮強度

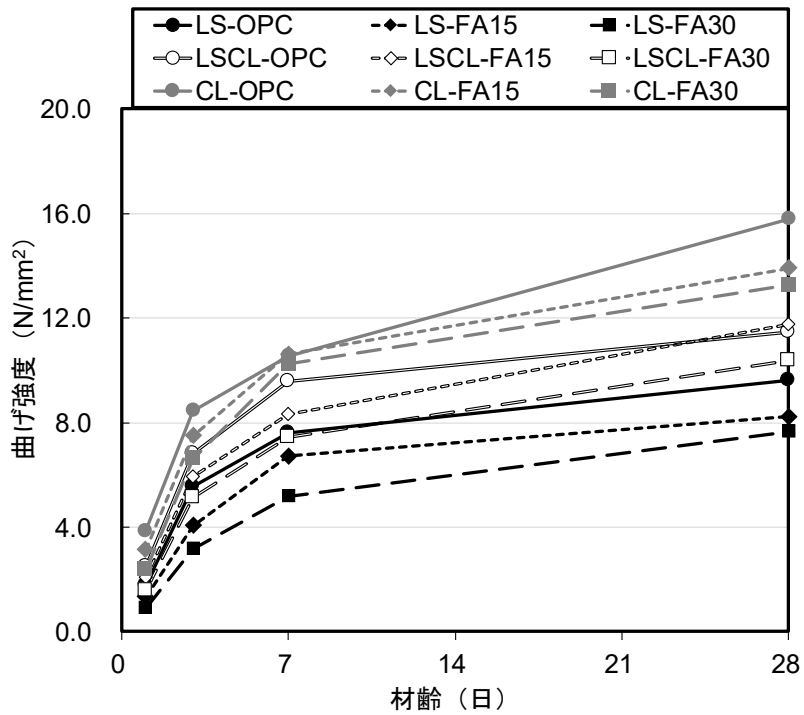


図-6.5 各モルタル硬化体の曲げ強度

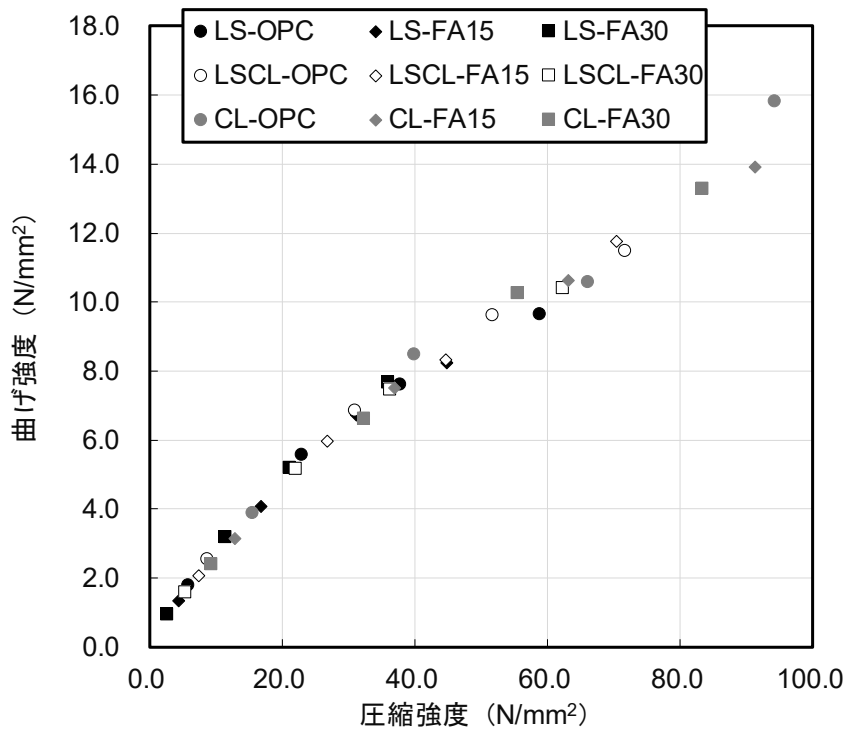


図-6.6 モルタル硬化体の曲げ強度と圧縮強度の関係

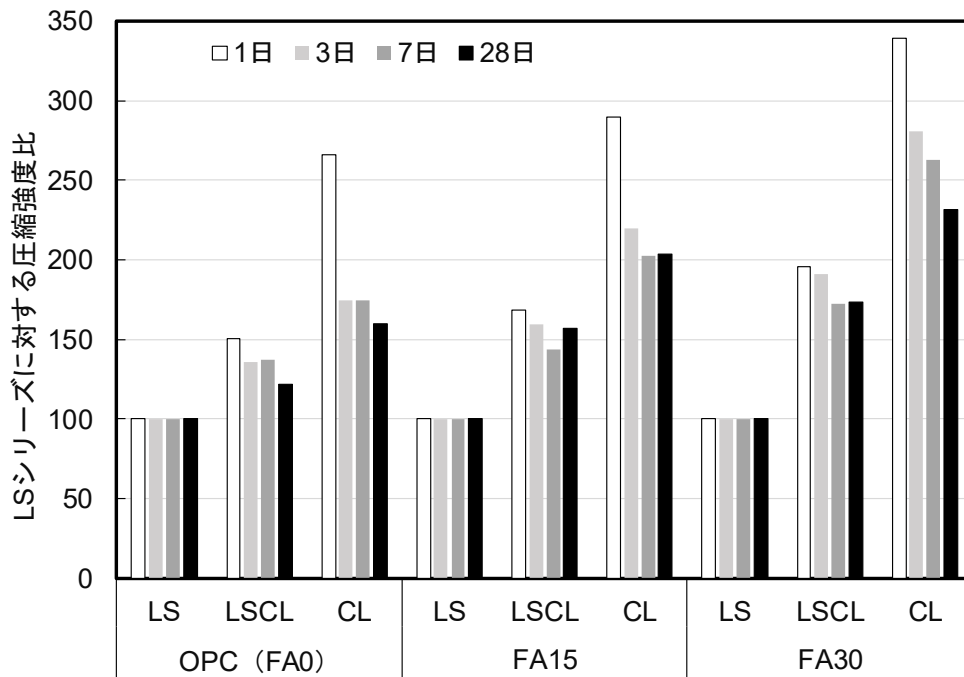


図-6.7 FA 置換率と骨材種類の関係

6.3.3 発熱特性に与える影響

各モルタルの温度の経時変化を図-6.8 に示す。LSCL-FA15 に関しては、測定上のトラブルにより温度測定ができなかったため、図-6.8 には 8 水準のデータのみを示す。図-6.8 の水和発熱量のピークに着目すると、CL シリーズでは LS シリーズのモルタルよりも総じて水和発熱量のピークが大きくなる傾向が認められた。また、LSCL シリーズのモルタルは、針貫入抵抗値や強度と同様に両者の中間的な挙動を示した。いずれのシリーズにおいても FA の置換率の増加に応じて水和発熱量のピークが小さくなる傾向が認められた。表-6.9 に、各モルタルのピーク温度 (T_{max})、ピーク温度に達するまでの時間 (t) および式[6.2]により簡易的に求めた温度上昇速度 (R) を示す。

$$R = T_{max} / t \quad [6.2]$$

ここに、 R :本研究で定義した温度上昇速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、 T_{max} :モルタルのピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$) および t :モルタルの練り混ぜ直後からモルタルがピーク温度に達するまでの時間 (min) である。この指標を定義した意味は、6.4.1 にて後述する。

表-6.9 より、基準モルタルである LS-OPC のピーク温度は 40.5°C であるのに対して、LSCL-OPC および CL-OPC では、それぞれ 47.4°C および 51.1°C となっており、人工細骨材の置換率を増加させることで、最大 9.6°C のモルタル温度が上昇することが分かる。これは

上述のように、人工細骨材を使用したモルタルもしくはコンクリートを大断面の部材等に使用する場合、温度ひび割れの原因となることが懸念された。一方、人工細骨材を使用した場合のFA置換の影響を見ると、CL-FA30ではピーク温度が41.1℃となっており、LS-OPCとほぼ同等レベルまで温度を制御できていることが分かった。

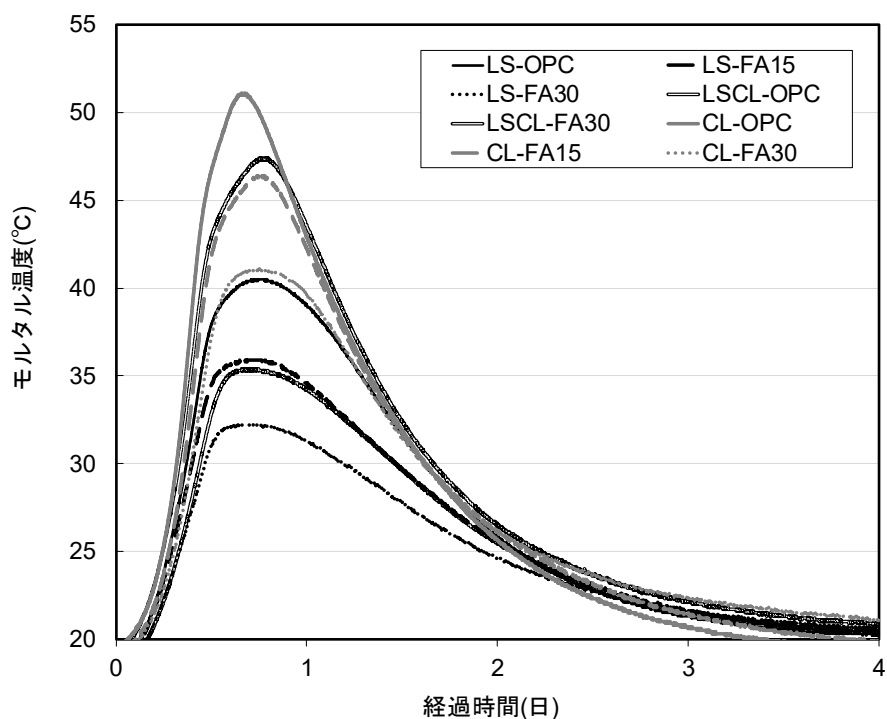


図-6.8 各モルタルの中心温度の経時変化

表-6.9 各モルタルの水和発熱に関する指標

水準	ピーク温度 (T_{max}) [°C]	T_{max} 到達時間 (t) [min]	温度上昇速度 (R) [°C/min]
LS-OPC	40.5	1019	0.0397
LS-FA15	35.9	959	0.0374
LS-FA30	32.3	1035	0.0312
LSCL-OPC	47.4	1080	0.0439
LSCL-FA15	—	—	—
LSCL-FA30	35.4	949	0.0373
CL-OPC	51.1	943	0.0542
CL-FA15	46.4	1064	0.0436
CL-FA30	41.1	1024	0.0401

6.3.4 各種細骨材からのアルカリ溶出

各種骨材を CH 溶液に浸漬した際の溶液中の Na^+ , K^+ の経時変化を図-6.9 に示す。図-6.9 より LS や An からのアルカリ溶出はほとんど認められないが、CL からは Na^+ と K^+ が溶出していることが確認された。経時変化に着目すると、CL からの Na^+ と K^+ の溶出は、初期における溶出量が大きく、その後の変化はわずかであった。これは、CL からのアルカリ溶出速度が非常に速いことを示している。このような結果となった原因として、本実験における試料が、 $150\sim 300\ \mu\text{m}$ と小径であったこと、CL 自身の初期水和により人工細骨材の表面が緻密になりアルカリの溶出が抑制されたためと考えた。実際に使用する人工細骨材は、細骨材サイズ ($\sim 5\ \text{mm}$) であることから、溶出速度はこれより緩慢になると考えられるものの、CL を使用することでモルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度は高くなるものと考えられた。図-6.10 に NaOH および KOH に浸漬した際の溶液中の Na^+ , K^+ の経時変化を示す。図の凡例に浸漬した溶液の種類を、NaOH の場合には (Na) と KOH の場合には (K) と示した。図-6.10 より、各種骨材の中で CL からのアルカリ溶出が卓越していることが確認できた。また、浸漬溶液間の比較のため、図-6.9 と図-6.10 を比較したところその傾向は同様であり、初期のアルカリ溶出量が多くその後の変化は僅かであった。特筆すべきは、CL のアルカリ溶出量は図-6.9 と図-6.10 でほぼ同じレベルであったことである。このことから、CL からのアルカリ溶出は pH に依存せず一定であることが分かった。一方、LS および An に着目すると、LS からは、CH 飽和溶液に浸漬した場合と同様にアルカリの溶出は認められないものの、An では NaOH や KOH に浸漬した際にはアルカリが溶出することが確認された。このようなアルカリ溶出は、CH 飽和溶液では認められなかったことから、pH に依存した溶出であると考えられた。骨材からのアルカリ溶出に関しては、いくつかの検討例があり、これらによると天然の岩石の構成鉱物である長石や粘土そしてガラスなどからアルカリが溶出することが言及されている^{6.3~6.8})。ただし、これらの骨材から溶出したアルカリがアルカリシリカ反応の膨張を助長するか否かについては議論が残されている。それは、これらの造岩鉱物からのアルカリ溶出は、OH⁻濃度の低下を生じるからである^{6.9})。アルカリシリカ反応はシリカ鉱物の溶解により生じ、シリカ鉱物の溶解は液相中の OH⁻濃度が高いほど進行するため、OH⁻が低下する場合にはアルカリシリカ反応のリスクは低下するとも考えられる。以下では、これらを勘案した上で OH⁻の挙動に着目する。図-6.11 および図-6.12 に各種骨材を CH 飽和溶液および KOH に浸漬した際の溶液中の OH⁻濃度を示す。図-6.12 に着目すると、ばらつきはあるものの、CL と LS の浸漬は KOH 溶液中の OH⁻濃度を低下させないものの、An の浸漬では OH⁻濃度が低下する傾向が認められた。アルカリシリカ反応性が高い骨材は、骨材中やアルカリシリカゲルの生成とともにアルカリを固定することが知られており^{6.11})、これが、アルカリシリカ反応においてペシマム現象が生じる原因とされている。この結果から、本研究で使用した反応性骨材 An もペシマム現象を生じるペシマム配合を有する可能性が示唆された。また、An は上述した通り、KOH や NaOH に浸漬した場合それぞれ Na^+ や K^+ を溶出する。しかし、溶液中の OH⁻は低下するため、An からのアルカリ溶出は、

アルカリシリカ反応のリスクを向上させる原因とはならないものと考えられた。一方、図-6.12 より、CH 飽和溶液中の OH⁻濃度はいずれの骨材を浸漬した場合にも、浸漬期間 28 日までに低下する傾向が認められその低下幅は、An, LS, CL の順で大きかった。An の影響については、上述の通り骨材自身のアルカリ固定能が影響しているものと考えられる。一方、CL と LS の OH⁻の減少量に着目すると、LS の場合、浸漬後 1 週間の段階で、初期濃度の半分程度まで低下し、その後、緩やかに低下を継続する。一方で、CL の場合は、LS と比較して OH⁻の低下は僅かであった。

以上のように、CL からは、Na⁺や K⁺が液相中に溶出すること、そして液相中の OH⁻の低下が僅かであることから、An と CL 併用した場合、セメントマトリクス中のアルカリ濃度が高いまま保たれる可能性あり、An と LS とを併用した場合と比較して、アルカリシリカ反応のリスクが大きくなることが示唆された。

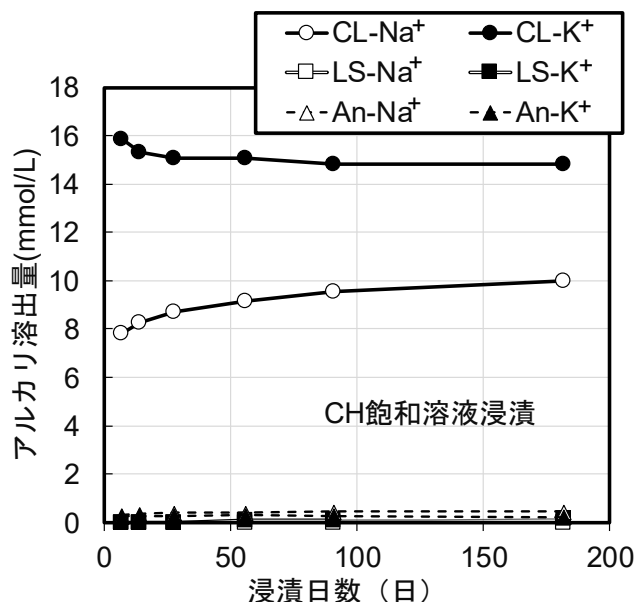


図-6.9 アルカリ溶出量の経時変化 (CH 飽和溶液浸漬)

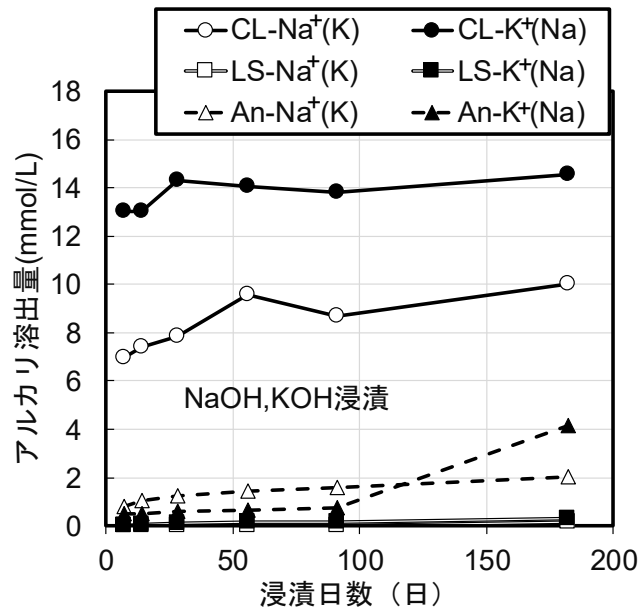


図-6.10 アルカリ溶出量の経時変化 (NaOH, KOH 浸漬)

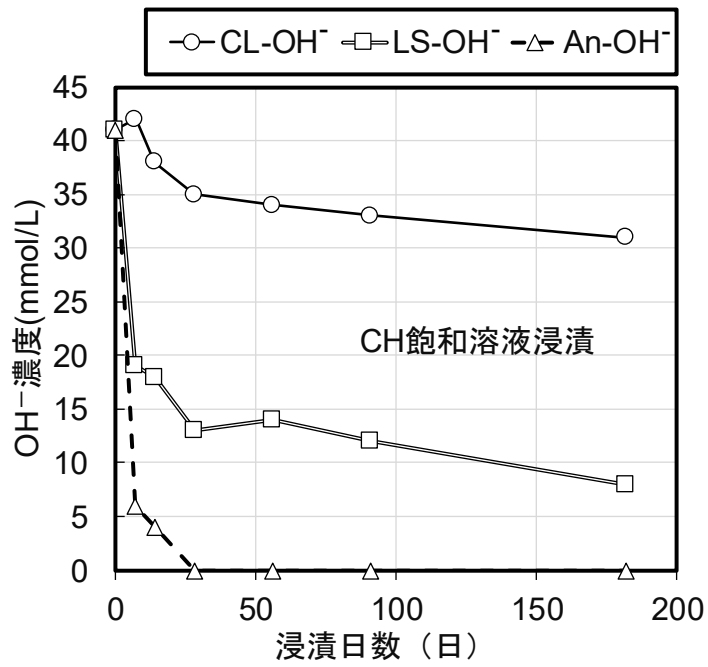


図-6.11 OH⁻濃度の経時変化 (CH 飽和溶液浸漬)

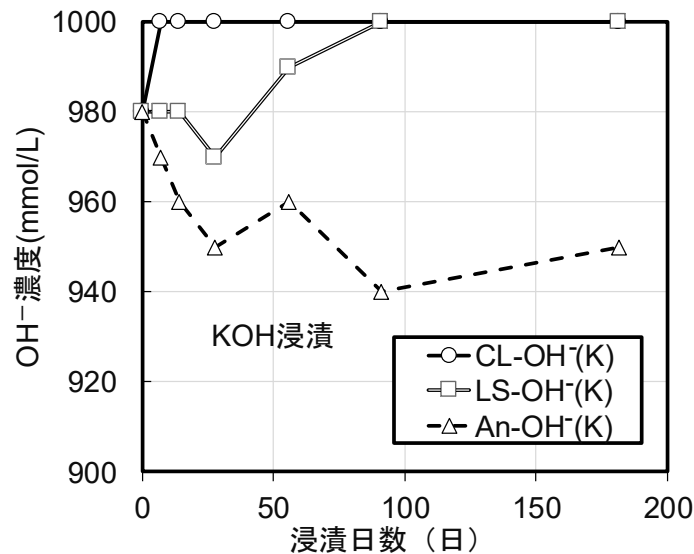


図-6.12 OH⁻濃度の経時変化 (KOH 飽和溶液浸漬)

6.3.5 反応性細骨材と人工細骨材の併用によるアルカリシリカ反応の発生

表-6.8 に示した水準のうち、FA を使用せず石灰石 LS と反応性骨材 An を組合わせた水準を LS-An シリーズ、人工細骨材 CL と反応性骨材 An を組合わせた水準を CL-An シリーズと称する。LS-An シリーズと CL-An シリーズおよび An100 の膨張試験の結果を図-6.13 に示す。図-6.13 より、LS および CL をそれぞれ単味で使用した場合には膨張は認められず、An を混合した場合にのみ膨張が認められたことから、本実験におけるモルタルの膨張は全てアルカリシリカ反応に起因するものであり、既往の研究で言及されている骨材として使用したセメントクリンカー中の f.CaO の水和による膨張は無いものと考えられた。An の置換率が等しくシリーズが異なる水準に着目すると、材齢 14 日においては CL-An シリーズの膨張率が LS-An シリーズの膨張率と比較して同程度もしくはわずかに大きいことが確認された。一方で、材齢 28 日以降においては、CL-An シリーズの膨張率が LS-An シリーズの膨張率と比較して小さくなった。この中でも、CL-An10 は反応性骨材を混合している他の水準と比較して、特に膨張率が小さいという結果が得られた。また、CL-An10 を除いた全ての LS-An シリーズおよび CL-An シリーズにおいて、An100 より膨張率が大きくなるペシマム現象が生じた。図-6.14 に An の混合率と促進養生 182 日におけるモルタルの膨張率の関係を示す。図-6.14 より、LS-An シリーズの場合には、An の置換率が 30% の場合に膨張率が最大となる明らかなペシマム配合が認められたものの、CL-An の場合には An の置換率 30% および 60% の膨張率は An100 とほぼ同等であり、明確なペシマム配合は認められなかった。

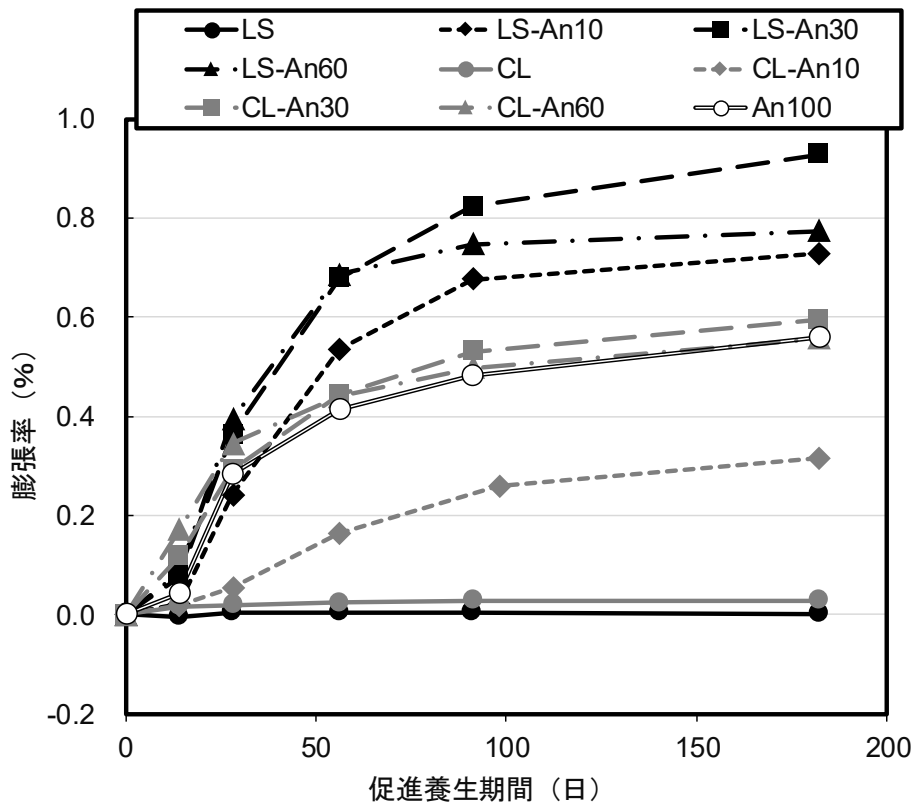


図-6.13 LS-An シリーズおよび CL-An シリーズの膨張試験結果

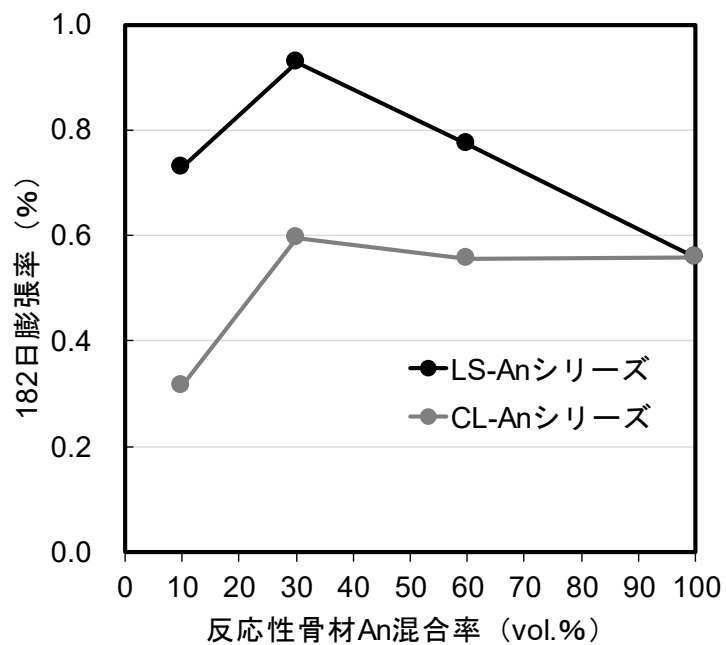


図-6.14 反応性骨材の混合率と 182 日膨張率の関係

6.3.6 フライアッシュの添加によるアルカリシリカ反応の抑制効果

図-6.15に結合材としてOPCに対してFAを15%体積置換したモルタルの膨張率を示す。図-6.13と図-6.15の膨張率を比較することで、FAを15%体積置換することは、アルカリシリカ反応の抑制対策としては十分ではないものの、膨張量を低減できる効果があることが確認された。また、6.3.5で結果を示した結合材としてFAを使用しなかった水準と同様に、FAを15%置換した水準においても、Anの置換率が同じ場合には、CLを使用した水準の方がLSを使用した水準と比較して総じて膨張率が小さくなる傾向が認められた。また、FAを15%置換した場合には、An100の膨張率が最も低減できた。次に、ペシマム配合と考えられるAnを30%置換した場合の、FAによるアルカリシリカ反応膨張の低減効果を検証した。反応性骨材Anの体積置換率を30%に固定し、FAの置換率を0、15および30%と変化させた場合のモルタルの膨張率を図-6.16に示す。図-6.16から明らかのように、LS、CLいずれの骨材を使用した場合にも、FAの置換率が増加するに伴って、アルカリシリカ反応による膨張を低減できていることが分かる。ただし、その効果は、LSの場合とCLの場合とで大きく異なる傾向であった。すなわち、LS-An30の場合、FA無混和（OPC単味）のモルタルの182日膨張率は0.92%、FA15%では0.56%、FA30%では0.21%であったのに対し、CL-An30の場合、それぞれ0.59%、0.46%、0.36%となっており、明らかに、CL-An30の方が、FAによるアルカリシリカ反応膨張の抑制効果が小さいことが分かる。特に、結合材としてOPC単味とFA15%置換の場合には、上述したようにCLを使用したモルタルの方がアルカリシリカ反応による膨張を低減できたものの、FA30%置換の場合には、LSを使用したモルタルの方がCLを使用したモルタルよりアルカリシリカ反応による膨張が低減する結果となった。これらの結果から、FAをOPCに対して多量に置換した場合、CLを使用したものではFAによるアルカリシリカ反応膨張の抑制効果が低減される可能性が示唆された。

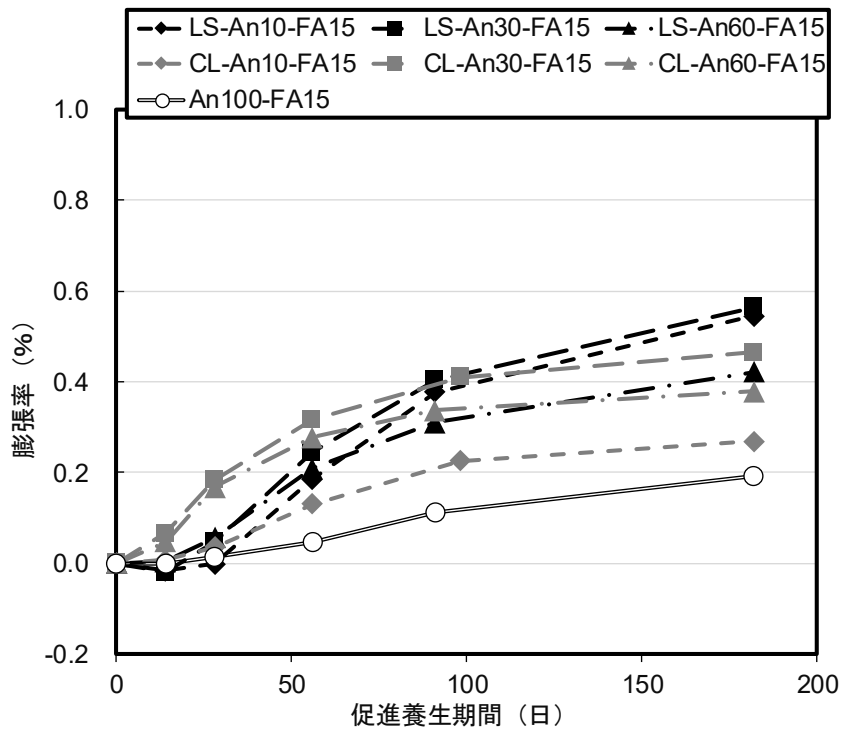


図-6.15 FA15%の場合のモルタルの膨張率

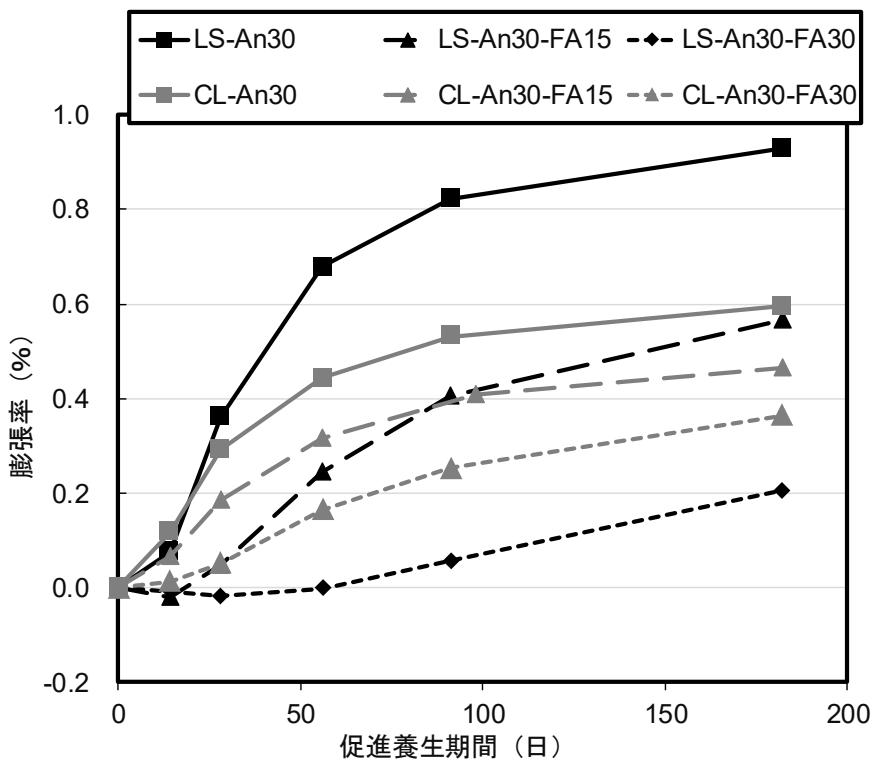


図-6.16 An30 に FA を置換したモルタルの膨張率

6.4 考察

6.4.1 人工細骨材とフライアッシュの併用がモルタルの硬化特性および発熱特性に与える影響

細骨材への CL の置換，結合材への FA の置換，またその併用が，凝結性状，初期強度発現性および発熱特性に及ぼす影響について実験的に評価した。その結果，基準モルタル LS-OPC と比較した場合，細骨材に CL を置換した場合，凝結を促進し，初期強度は曲げ圧縮ともに向上するというメリットが得られた一方で，水和熱は上昇するというデメリットも認められた。一方，結合材に FA を置換した場合には，その逆に，凝結は遅延し，初期強度は曲げ圧縮ともに低下するというデメリットが得られたものの，水和熱は低下するというメリットも認められた。ただし，これらを併用した場合，水和熱と凝結に関しては，1対1の関係が認められるものの，強度性状は異なる結果であった。この傾向について，考察する。

まず，本研究において定義した温度上昇速度 R と終結時間の関係を図-6.17 に示す。この水和発熱速度は，既往の研究^{6.10)}において，コンダクションカロリメータを用いてセメントの水和発熱速度を測定した際に， C_3S の水和に伴い生じる第2発熱ピーク高さと同様に達するまでの時間から，エーライトの活性を示す指標として使用したものであり，この値を用いることで凝結遅延効果がある成分や C_3S の活性を低下させる成分などを整理するために用いている。この値は，セメントの終結時間と良い関係があることが報告されている^{6.11)}。既往の研究では，セメントと水のみの反応から C_3S の活性を評価したため， C_3S 量で除しているが，本研究では骨材の影響も同時に評価するためのより簡易的な指標として，モルタルの温度上昇速度 R を用いた。図-6.17 に示したように，温度上昇速度 R と終結時間は良い線形関係が得られた。このことから，人工細骨材の使用は，セメントの水和反応を促進することで，発熱量を増加し凝結を促進するものと考えられた。一方，同様に，FA の添加量が増加するとセメントの反応が緩慢になり，水和熱の低下および凝結の遅延を生じることが再確認された。フライアッシュと人工細骨材の併用は，このようにセメントの水和に対する真逆の性質により，凝結や水和熱といった互いのデメリットを補完する効果が得られるものと考えられた。

一方で，強度性状は上記の2つのモルタル物性とは異なる挙動を示した。それは，例えば LS-OPC と CL-FA30 は上述したとおり，同程度の温度のピーク値と終結時間であったものの，材齢 28 日における曲げ強度と圧縮強度は人工細骨材を使用した CL-FA30 の方が約 1.4 倍大きい。つまり，モルタル温度が同程度かつ同程度の凝結時間であっても，普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用することでモルタルの初期強度発現性を改善できる可能性があるという事である。この理由については，人工細骨材を使用することによるセメントの水和促進に加えて，第 5 章で示したとおり，人工細骨材を使用することで骨材と結合材の界面に形成される遷移帯が緻密化されることが大きな要因と考えられた。

次に，図-6.7 に示したとおり，結合材中の FA の置換率が増加するほど CL 使用時の強度

増加の効果が大きかった。この原因としては、FA のポゾラン反応率が影響しているものと考えられた。結合材中の FA の置換率が増加するほど、セメント量が低下するため、セメントマトリックスの pH は低下し、ポゾラン反応に必要な水酸化カルシウム量も減少する。セメントマトリックスの pH が低下すれば FA のポゾラン反応が遅延してしまう可能性がある。ポゾラン反応の遅延は強度発現性に直接影響を及ぼすため、OPC に対する FA の置換率が増加するほど強度発現性が低下する理由はこれが原因であると言える。一方で、CL を使用した場合には、細骨材粒子からのアルカリの供給が期待できる。すなわち、人工細骨材を使用した場合の方が石灰石骨材を使用した場合と比較してセメントマトリックスの pH は高い状態に保たれると考えられる。そのため、人工細骨材を使用した場合のフライアッシュのポゾラン反応率は、人工細骨材を使用しない場合と比較すると高くなるものと考えられる。このようなメカニズムにより、OPC に対して FA を置換するほど、人工細骨材を使用したモルタルの強度への影響が大きいものと考えられた。

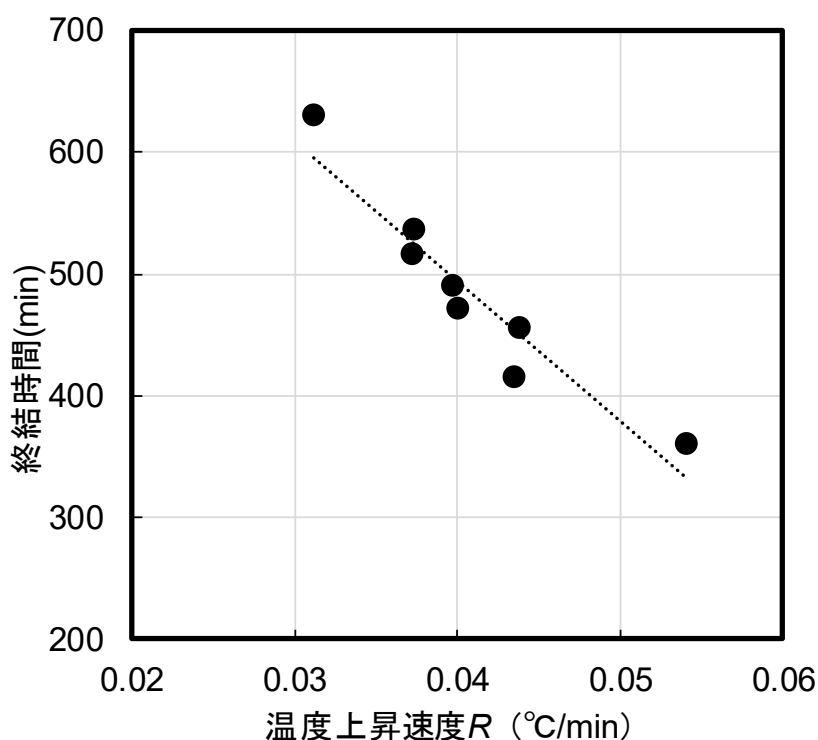


図-6.17 モルタルの凝結終結時間と温度上昇速度 R の関係

6.4.2 反応性骨材と人工細骨材の併用がアルカリシリ反応へ与える影響およびフライアッシュの添加によるアルカリシリカ反応の抑制効果

アルカリ溶出試験の結果、人工細骨材からは Na^+ や K^+ が溶出することに加えて、 OH^- の低下が僅かであることから、セメントマトリックス中のアルカリ濃度が高いまま保持する可能

性が高いものと考えられた。このことから、人工細骨材を反応性骨材と混合して使用した場合には、アルカリシリカ反応による膨張の促進が懸念された。しかし、モルタル膨張試験の結果では、FA を使用しない場合は、石灰石骨材と反応性骨材を混合した LS-An シリーズの方が、人工細骨材と反応性骨材を混合した CL-An シリーズと比較して膨張率が大きくなる結果であった。この原因は、第 5 章で述べた、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した際に細骨材とセメントマトリクスとの境界面が緻密化され付着が強化されることによる物質移動抵抗性が影響しているものと推察された。アルカリシリカ反応の発生と膨張のメカニズムを考えた場合、アルカリと反応性鉱物の反応によるアルカリシリカゲルの生成と、アルカリシリカゲルの吸水が必要である^{6.1)}。反応性骨材は、ゲルの生成とともにアルカリを吸着固定するので、その位置のアルカリ濃度は低下する。このようにして液相中のアルカリの濃度勾配ができた場合、別の位置からアルカリの移動が必要となるが、物質移動抵抗性が高い場合にはアルカリの移動が抑制される。また、モルタル組織の緻密化はアルカリシリカゲルが吸収するはずの水の移動も抑制する。このような効果が人工細骨材からのアルカリ溶出によるアルカリシリカ反応の促進効果を卓越したため、人工細骨材使用時のアルカリシリカ反応による膨張は抑制されたものと考えられた。これを裏付ける結果が、CL-An シリーズで反応性骨材を 10 % 使用した CL-An10 の膨張率が LS-An10 と比較して著しく小さかったこと、そして CL-An シリーズで LS-An シリーズのような顕著なペシマム配合が認められず LS-An30 および LS-An60 でほぼ同等の膨張率になったことの 2 つである。すなわち、人工細骨材の置換率が増加するほどアルカリシリカ反応による膨張を抑制しているということである。人工細骨材からアルカリが溶出することは上述の通りであり、その置換率が増加するほど溶出量が多くなると考えられるが、人工細骨材の置換率の増加はモルタル組織の緻密化も強化することになる。この緻密化による物質移動抵抗性の向上効果が卓越した結果が、この LS-An10 と比較し CL-An10 で膨張率が著しく低減されるという結果につながっているものと考えられた。また、人工細骨材の置換率が少ない CL-An60 ではこの緻密化効果は低減し、一方で、人工細骨材からアルカリは減少するものの溶出するため、これらのバランスにより明確なペシマム配合が認められなかったものと推察する。

一方で、FA を置換した場合には、人工細骨材を使用することにより、FA によるアルカリシリカ反応の抑制効果を低減するような膨張試験の結果が認められた。図-6.18 に FA を置換していない各モルタルに対する、FA を置換したモルタルの材齢 182 日における膨張率の比を示す。図-6.18 から分かるように、FA を置換することによるアルカリシリカ反応膨張の抑制効果は、人工細骨材を使用した場合には、石灰石の場合と比較し低減させることが分かった。上述したように、人工細骨材を使用したモルタルでは、アルカリシリカ反応による膨張を抑制する効果があり、そのメカニズムは骨材界面の緻密化によるアルカリの移動や水分の移動を抑制するものであると考えられる。一方、FA のアルカリシリカ反応抑制効果は基本的にはセメントマトリクスに含まれるアルカリ量を低減し pH を低下させること^{6.12)}

6.13)にあり、両者のアルカリシリカ反応膨張の抑制メカニズムは本質的に異なる。この両者のアルカリシリカ反応抑制効果を定量的に比較することは困難であるものの、FAの添加量の増加に伴い明らかな膨張抑制効果が認められることから、FAによるアルカリ低減効果の方が大きいものと考えられる。ここで、FAのアルカリ量低減メカニズムに着目すると、FAのポズラン反応により生じた、低Ca/Si比のC-(A)-S-Hにアルカリを吸着することで細孔溶液中のpHを低下させることが支配的であるとされている。このことから、FAの反応率が向上するのに伴い、アルカリシリカ反応の抑制効果は向上するものと考えられる。6.3.2の強度に関する議論で示したように、人工細骨材とFAを併用した場合、人工細骨材から溶出するアルカリによりFAの反応性が向上することが示唆された。このことは、上記のアルカリ低減メカニズムにとって優位に働く可能性もある。ただし、このアルカリシリカ反応の検討においては、アルカリシリカ反応によるモルタルの膨張を促進するため、あらかじめ十分なNaOH溶液を内部添加している。そのため、石灰石骨材とFAの組み合わせであっても、FAの反応は十分に進行しているものと考えられる。このような系においては、人工細骨材を使用するとセメントマトリックス内に過剰なアルカリを供給してしまうことになるため、FAのポズラン反応によって生成した低Ca/Si比のC-(A)-S-Hに吸着できるアルカリを超過してしまうことで、アルカリシリカ反応抑制効果を低減させてしまうことになる。これが人工細骨材を使用した際にFAの有するアルカリシリカ反応抑制効果が低減されたメカニズムであると考察した。

本研究では、アルカリシリカ反応抑制効果を検討する実験にアルカリを内添するJIS A 1146の方法を選んだ。その結果、上述したように人工細骨材から溶出するアルカリがFAのアルカリシリカ反応抑制効果を低減する結果となった。しかしながら、人工細骨材自身にもアルカリの移動を抑制することによるアルカリシリカ反応抑制効果が見込まれる。現在のアルカリシリカ反応の課題の一つに、凍結防止剤の散布や海水といった外部からのアルカリ供給によるアルカリシリカ反応膨張の長期化がある。このような外来アルカリに対しては、人工細骨材使用時の物質移動抵抗性の向上は優位に働く可能性も考えられた。今後検証が必要である。

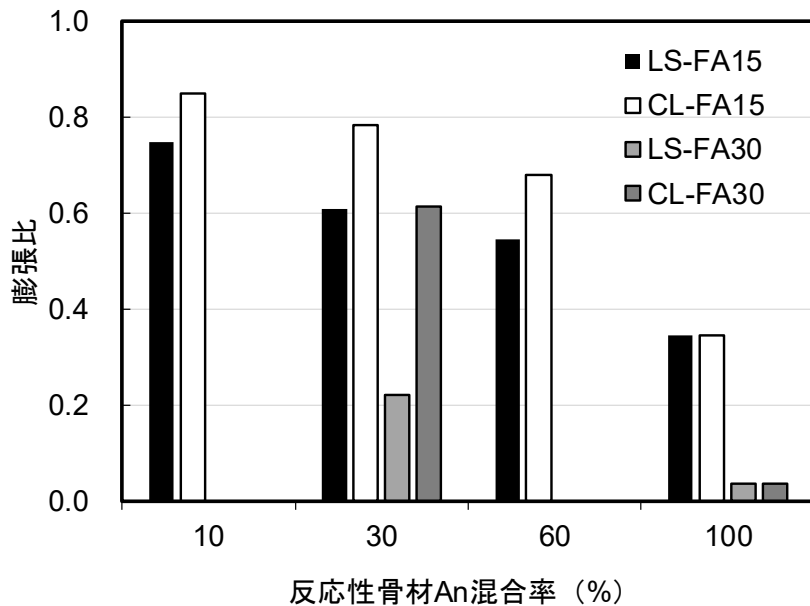


図-6.18 FA 無混和に対する FA 混和モルタルの材齢 182 日における膨張比

6.5 まとめ

本章では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用し、フライアッシュを併用したときの相互補完効果について検討した。得られた知見を以下に示す。

- 人工細骨材の置換率増加に伴い、凝結の促進やモルタル温度の向上が確認された。この原因について、セメントと同様の化合物組成を有する人工細骨材を使用した際、これらに含有される化合物が反応することによる水和熱の増加と、それに伴いセメントの反応性を向上させたためであると推察した。また、このセメントの反応性が促進された結果、モルタルの凝結が促進する。
- 人工細骨材の使用に伴うモルタル温度の上昇は、フライアッシュと併用することにより、人工細骨材を使用しない場合と同程度まで抑制することができる。この要因は、人工細骨材の使用による水和熱上昇の効果が、結合材にフライアッシュを置換することによるセメント量の希釈効果によって低減されたものと推察した。また、フライアッシュの使用量を増加させると凝結は遅延するものの、人工細骨材が共存することで、上述したセメントの反応促進効果により、両者の配合を適切にすることで、基準モルタルと同程度の凝結時間を得ることができた。
- 人工細骨材の置換率の増加に伴い、材齢 28 日までの圧縮強度および曲げ強度が向上した。一方、フライアッシュの置換率を増加させることで、材齢 28 日までの圧縮強度および曲げ強度は低下する。フライアッシュを使用したことによる強度の低下は、人工細骨材を細骨材の一部として適切に置換することで補うことができた。この結果から、フライアッシュの使用による初期強度低下というデメリットを、人工細骨材を使用するこ

とにより補完することが可能であることが分かった。特に、このフライアッシュの置換率が大きいほど、人工細骨材を置換したことによる強度増進割合が大きかった。このことから、人工細骨材を起源とするアルカリに刺激されることで、フライアッシュの反応率が向上する可能性が示唆された。

- ・ 人工細骨材を細骨材の一部もしくは全量置換して、更にフライアッシュを結合材の一部として使用することにより、この両者の置換率を適切に設定することで、初期強度を確保しつつ、温度を低減できる材料設計ができる可能性を見出した。
- ・ 人工細骨材とアルカリシリカ反応性を有する細骨材とを併用した場合、石灰石砕砂とアルカリシリカ反応性を有する細骨材とを併用した場合と比較してアルカリシリカ反応に起因する膨張率が低減された。特に、全細骨材中の人工細骨材の割合が多くなるほど、膨張率の低減効果は大きくなった。この原因は、人工細骨材を使用したことにより、モルタル組織の緻密化が生じることで物質移動抵抗性が向上し、細孔溶液中のアルカリの移動が抑制されることや水分供給が抑制されたことによるものと推察された。
- ・ 人工細骨材とアルカリシリカ反応性を有する骨材とを併用した場合に、アルカリシリカ反応の抑制対策としてフライアッシュを混和することによるアルカリシリカ反応に起因する膨張の抑制効果が、人工細骨材を使用しない場合と比較して小さくなることが分かった。この原因として、フライアッシュのアルカリシリカ反応の抑制効果が、低 Ca/Si 比の C-(A)-S-H を形成しその中にアルカリを固定することによる細孔溶液中のアルカリ低減によるものであるのに対して、人工細骨材からは継続的にアルカリが溶出され、その溶出量が C-(A)-S-H のアルカリ固定能に対して過剰になることが考えられた。

【第 6 章の参考文献】

- 6.1) 鳥居和之監修，山田一夫編集：コンクリート診断 ASR の的確な診断/抑制対策/岩石学的評価，森北出版株式会社，p.484 (2017.4)
- 6.2) 土木学会コンクリート委員会：コンクリートライブラリー94 フライアッシュを用いたコンクリートの施工指針（案），p.214 (1999)
- 6.3) Daniel Constantiner, Sidney Diamond: Alkali release from feldspars into pore solution, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.549-554 (2003)
- 6.4) Marc-André Bérubé, J. Duchesne, J.F Dorion and M. Rivest: Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, pp.1215-1227 (2002)
- 6.5) J. H. P. van Aardt and S.Visser : Calcium hydroxide attack on feldspars and clays: Possible relevance to cement-aggregate reactions, *Cement and Concrete Research*, Vol.7, pp.643-648 (1977)
- 6.6) 野村昌弘，渡辺暁央，鳥居和之：砂のアルカリ溶出性状と構造物における骨材からのアルカリ溶出の検証，*コンクリート工学年次論文集*，Vol.29, No.1, pp.153-158 (2007)

- 6.7) Wang Yujiang, Deng Min and Tang Mingshu: Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion, *Materials and Structure*, Vol.41, pp.159-171 (2008)
- 6.8) M. A. Bérubé and B. Fournier: Alkalis releasable by aggregates in concrete-significance and test methods, *Proceedings of 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, pp.17-30 (2004)
- 6.9) 池田隆徳, 濱田秀則, 佐川康貴, 山田一夫: 骨材からのアルカリ溶出性状と ASR による膨張に対する影響の評価, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.32, No.1, pp.917-922 (2010)
- 6.10) Kensuke HAYASHI, Ryota SOGA, Shunichiro UCHIDA, The Effect of minor / trace elements on early hydration of C₃S in high interstitial phase cement, *Proceedings of The 9th International Symposium on Cement and Concrete*, p.196 (2017)
- 6.11) 溝渕裕美, 大野麻衣子, 細川佳史, 内田俊一郎: 高ビーライトセメントの凝結に及ぼすエーライトの固溶成分の影響, *セメント技術大会講演要旨*, Vol.71, pp.46-47 (2017)
- 6.12) Y. Kawabata and K. Yamada: The mechanism of limited inhibition by fly ash on expansion due to alkali-silica reaction at the pessimum proportion, *Cement and Concrete Research*, Vol.92, pp.1-15 (2017)
- 6.13) M. Thomas: The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp.1224-1231 (2011)

第7章 焼成物系人工細骨材を使用したプレキャストコンクリート製品の諸性能の評価

7.1 はじめに

本研究では、将来的にセメント化合物を含有する人工細骨材をコンクリート用細骨材として適用するために種々の検討を行っている。現在のところ、我が国ではコンクリートは生コンクリートとして使用されるものが主流であるものの、近年、少子高齢化社会における人出不足により生産性向上を目的として工場で製造されるプレキャストコンクリート製品の使用が推進されている^{7.1)}。本章では、本研究で対象としている焼成物系人工細骨材のプレキャストコンクリート製品用への適用性を検討した。別の視点で考えると、レディーミクストコンクリートでは JIS 認定を得る生コンクリート工場から出荷され、その後硬化過程を経ることによって構造物として供用されることから、出荷された段階では最終製品とは言えない。このような背景から、レディーミクストコンクリート用の材料は全て JIS により規格化された材料のみを使用することが特徴として挙げられる。一方、プレキャストコンクリート製品は、構造部材としての性能を満たせば、使用材料にはある程度の自由度がある。したがって、多くの JIS 規格外のリサイクル材料がプレキャストコンクリート製品用の材料として、その適用性が検討されている^{7.2)}。ここで、本研究で対象としている人工細骨材は、現在のところコンクリート用細骨材として規格された材料ではない。このため、実用の早期化に向けてはプレキャストコンクリート製品用の細骨材としての適用性を検討しておく必要があると考えられる。

本論文の第4章および第5章では、各種人工細骨材を使用したモルタルおよびコンクリートの基本的な性状を把握するための研究として、水中養生や封緘養生を行った硬化体の様々な物性を評価した。ただし、多くのプレキャストコンクリート製品は生産性の向上のために常圧蒸気養生（以下、蒸気養生）を施して初期強度を確保して生産スピードを向上させることが一般的である^{7.2)}。ここで、養生方法の違いによってコンクリートの性能は大きく変化することが知られている^{7.3)}。蒸気養生を行ったコンクリートの特徴として、初期強度は向上するものの長期強度は低下するといったことや標準養生を行ったものと比較して凍結融解抵抗性が低下するといったことが報告されている。このような理由から、人工細骨材を使用したコンクリートにおいても、蒸気養生を施した場合には第4章や第5章で検討した結果とは異なる性能が得られる可能性があるため、詳細に評価しておく必要があると考えた。

7.2 蒸気養生が焼成物系人工細骨材を使用したコンクリートの強度特性、乾燥収縮および凍結融解抵抗性に与える影響

前述の通り、蒸気養生を行ったモルタルやコンクリートは、第4章から第5章で性能を明らかにした水中養生や封緘養生を施したモルタルやコンクリートとは性能が大きく異なる

る可能性がある。したがって、焼成物系人工細骨材を使用した場合における蒸気養生の影響を正確に評価しておく必要があると考えた。以上の理由に基づいて、本項では、まずビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を用いたコンクリートに、蒸気養生を施した場合の各種品質に与える影響について検討した。

7.2.1 実験概要

7.2.1.1 使用材料

本項で用いた使用材料を表-7.1 に示す。細骨材としてビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材 (BGCL) および 川砂 (S) を用いた。化学混和剤には高性能 AE 減水剤(SP)と AE 剤 (AE) を用いた。なお、BGCL はジョークラシャーによる粗砕とふるいを用いた分級により S と同じ粒度分布となるよう調整した。

表-7.1 蒸気養生特性評価実験のコンクリートの使用材料

種別	記号	使用材料	密度 (g/cm ³)
結合材	C	普通ポルトランドセメント	3.15
細骨材	S	鬼怒川産川砂	2.58
	BGCL	ビーライト・ゲーレナイト系クリンカー	3.16
粗骨材	G	笠間産碎石2005	2.64
混和剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系高性能AE減水剤	1.05
	AE	AE剤 (高アルキルカルボン酸系イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の複合体)	1.05
水	W	上水道水	1.00

7.2.1.2 配合および練混ぜ

作製したコンクリートの水準と配合を表-7.2 に示す。細骨材として S のみの水準と BGCL を S に対して体積割合で 50 %置換した 2 水準を設定した。この検討では、S のみの場合を Blank として、Blank と BGCL を 50 %体積置換した場合 (BGCL50) とを比較することで蒸気養生が BGCL を使用したコンクリートに及ぼす影響を評価した。目標フレッシュ性状は、スランプ 8 ± 2.5 cm, 空気量 4.5 ± 1.5 %とし、各性状がこの範囲に収まるように SP および AE の添加量を調整した。また、コンクリートの練混ぜには公称容量 55 L の一軸強制練りパン形ミキサを使用した。練混ぜ手順は、結合材と細骨材、粗骨材を投入して空練りを 30 秒間行った後、あらかじめ高性能 AE 減水剤と AE 剤を混和した練混ぜ水を投入し 90 秒間練り混ぜた。

表-7.2 蒸気養生特性評価実験に使用したコンクリートの配合

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	S	GCL	G
Blank	43.2	170	394	744	0	990
BGCL50				372	448	

7.2.1.3 養生方法

養生方法は蒸気養生のほか、比較のために環境温度が 20℃ の条件での水中養生も実施した。蒸気養生の場合は、後述する供試体サイズの型枠に打ち込んだコンクリートを温度プログラムにて温度の制御が可能な蒸気養生槽内に静置し、蒸気養生を施した後に脱型し温度 20℃、相対湿度 60% (60% R.H.) の恒温室にて封かん養生を行った。蒸気養生パターンを図-7.1 に示す。蒸気養生パターンは最高温度を 60℃ で最高温度保持時間を 3 時間行う水準 (60℃3h) を基本の水準として、保持時間の影響を評価する目的で、最高温度 60℃ 保持時間 6 時間とする水準 (60℃6h)、そして最高温度の影響を評価する目的で、最高温度 80℃ 保持時間 3 時間とする水準 (80℃3h) の計 3 水準を設定した。

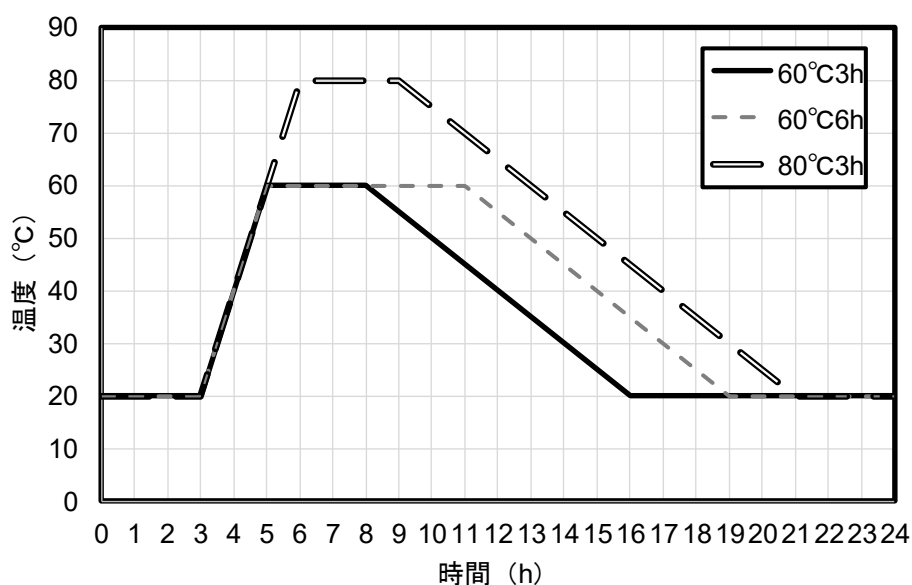


図-7.1 蒸気養生パターン

7.2.1.3 評価項目

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状はスランブ試験と空気量試験により評価した。スランブ試験は JIS A 1101 「コンクリートのスランブ試験方法」に準拠し、空気量試験は JIS A 1128 「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法 (空気室圧力方法)」に準拠した。

(2) 圧縮強度

圧縮強度試験は直径 100 mm, 高さ 200 mm の円柱供試体を用いて, JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。圧縮強度試験に供した水準は, 20℃ 水中養生の水準および図-7.1 に示した蒸気養生 3 水準とした。水中養生の場合は材齢 7 日および 28 日の供試体に対して圧縮強度試験を行い, 蒸気養生の場合は材齢 7 日および 14 日の供試体を用いて圧縮強度試験を行った。

(3) 乾燥収縮抵抗性

乾燥収縮試験は「JIS A 1129-3 モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法-第 3 部ダイヤルゲージ方法」に準拠した。手順は, 練り上がったコンクリートを 100 × 100 × 400 mm の型枠に打ち込み, 蒸気養生をした後脱型し, 封かん養生を 20℃, 60% R.H.の恒温恒湿室に静置して行った。蒸気パターンは図-7.1 の 60℃3h とした。材齢 7 日に達した時点で第 1 回目の測定を行い基長とし, また, 質量を測定した。供試体は 20℃, 60% R.H.の恒温恒湿室に静置し, 乾燥開始から 0, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 42, 56, 70 および 91 日までそれぞれ測定した。なお, この際の質量変化は乾燥によりコンクリートから逸散した水量と定義した。

(4) 凍結融解抵抗性

凍結融解試験は, JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験」に準拠した。各配合に対して 100 × 100 × 400 mm の角柱供試体を 3 本ずつ作製して蒸気養生をした後, 脱型して封かん養生を材齢 14 日まで行い, 封かん養生が終了した後に凍結融解試験を開始した。蒸気養生パターンは図-7.1 の 60℃3h の水準とした。また, 試験方法の種類は水中凍結融解試験方法 (A 法) とした。供試体の中心部温度が 5℃ から -18℃ に下がり, その後, -18℃ から 5℃ に上がるまでを凍結融解の 1 サイクルとし, 1 サイクルに要する時間を 4 時間に設定した。測定は 30 サイクルごとにたわみ振動の一次共鳴振動数および質量を測定し, 相対動弾性係数と耐久性指数, 質量減少率を上記規格に基づき求めた。試験の終了は 300 サイクルとし, それまでに相対動弾性係数が 60%以下になったものは, その時点で終了とした。

7.2.2 評価試験結果

(1) フレッシュ性状

スランプおよび空気量の試験結果を表-7.3 に示す。混和剤を調整することですべての配合で目標値であるスランプ 8.0 ± 2.5 cm および空気量 4.5 ± 1.5 %を達成することができた。BGCL を細骨材の 50%体積置換した BGCL50 では, Blank と比較してわずかに SP 添加量が増加した。これは, 第 4 章で述べた通り, BGCL の試料調整時の粒形に起因するものと考えられた。

表-7.3 コンクリートのフレッシュ性状と混和剤使用量

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)	SP (C×%)	AE (C×%)
Blank	8.0	4.5	0.3	0.3
BGCL50	9.5	5.0	0.4	0.2

(2) 圧縮強度

圧縮強度試験結果を図-7.2 に示す。水中養生を施したコンクリートの場合、7日および28日ともに、Blankに対するBGCL50の圧縮強度はほぼ同等であった。また、蒸気養生を行ったコンクリートに着目してBlankとBGCL50を比較すると60°C3hの場合にはBlankとBGCL50の14日圧縮強度の差は認められなかったものの、60°C6hや80°C3hの場合にはBGCL50の方がBlankと比較して圧縮強度が増加する傾向にあった。また、各配合のコンクリートにおいて強度発現の傾向は同様であり、水中養生28日で最も強度が高く蒸気養生14日強度は、最高温度の保持時間が長いほど、また、養生温度が高いほど、強度が向上する傾向が認められた。ただし、強度の向上幅はBlankとBGCL50で異なった。図-7.3に各養生を行った場合の、Blankに対するBGCL50の圧縮強度比を示す。図-7.3から分かるように、蒸気養生パターンにおける最高温度保持時間を長くすることや最高温度を高くすることによって、Blankに対するBGCL50の圧縮強度比は向上する。これは、BGCLの反応による強度向上と考えられる。ここで、BGCLの構成化合物に着目するとC₂Sが70%以上を占める。C₂Sの水和反応はC₃AやC₃Sと比較すると緩やかであることが知られているが、養生温度の向上とともに反応性が向上することも知られており^{7.4,7.5}、超高強度繊維補強コンクリートなどでは、C₂S系のセメントを使用し、例えば、90°C48h養生を行うことにより150N/mm²を超えるような非常に高い強度を得ている^{7.6}。このように、BGCLを使用した場合においても養生温度の向上や高温保持時間を長くすることでC₂Sの反応性が高まり、コンクリート組織の緻密化が生じたと考えられた。

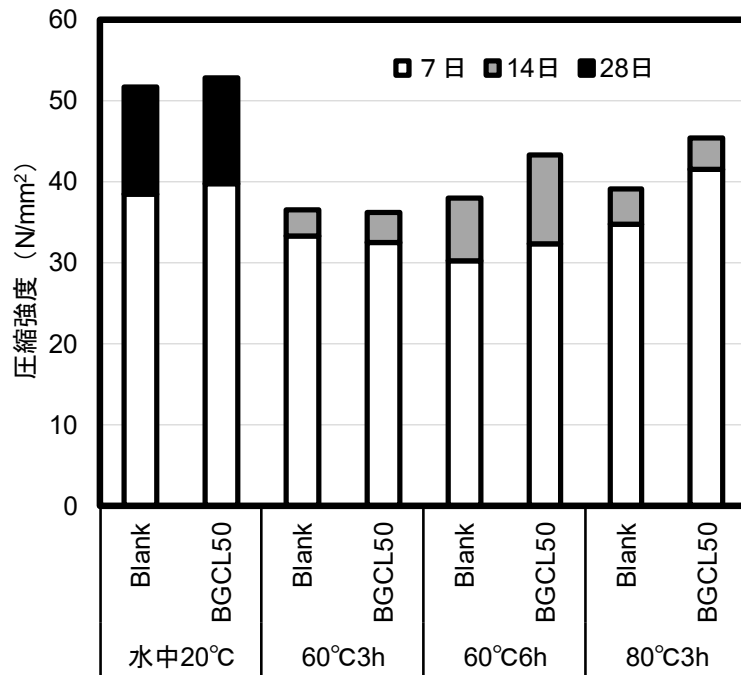


図-7.2 圧縮強度試験結果

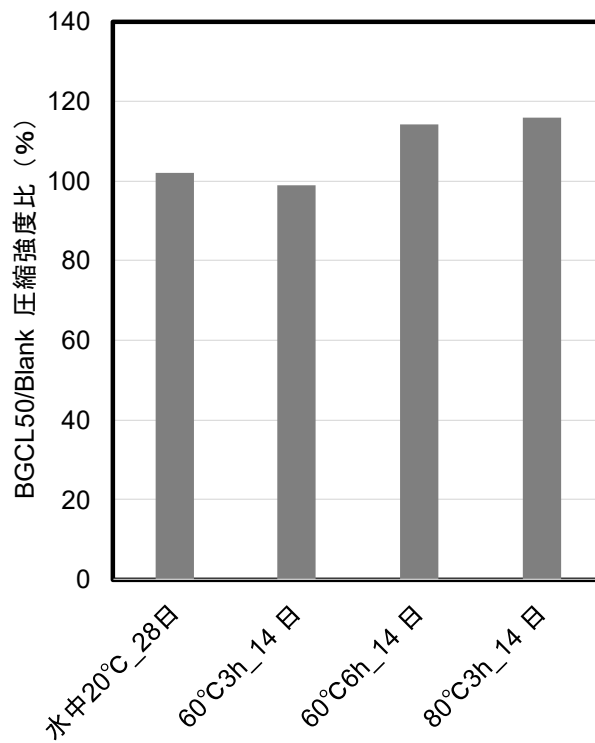


図-7.3 各養生を施した BGCL50 の Blank に対する圧縮強度比

(3) 乾燥収縮抵抗性

乾燥収縮試験における長さ変化率の経時変化を図-7.4 に示す。図-7.4 から分かるように、BGCL50 では Blank と比較し乾燥収縮を低減できており、第 4 章で示した水中養生を行った場合と同様の結果が得られた。このことから、人工細骨材である BGCL を細骨材に使用したコンクリートでは、蒸気養生を施した場合にも高い寸法安定性を保てることが分かった。

次に、図-7.5 に長さ変化率と逸散水量の関係を示す。図-7.5 から分かるように、Blank と比較すると BGCL50 では逸散水量が少ない。特に、乾燥開始から逸散水量と長さ変化率の変曲点が認められる 7 日まで（図-7.5 中）に逸散する水量が BGCL50 では少ないことが分かる。本項の実験において乾燥材齢 7 日の時点で認められた変曲点までの水の逸散は比較的粗大な毛細管空隙からのものであり、その後の水の逸散はより微細な空隙からのものであると考えられる。すなわち、BGCL50 では水の移動が容易な粗大な空隙が Blank と比較して少ないことにより逸散水量が減少でき、その結果として乾燥による収縮が小さくなったものと推察された。

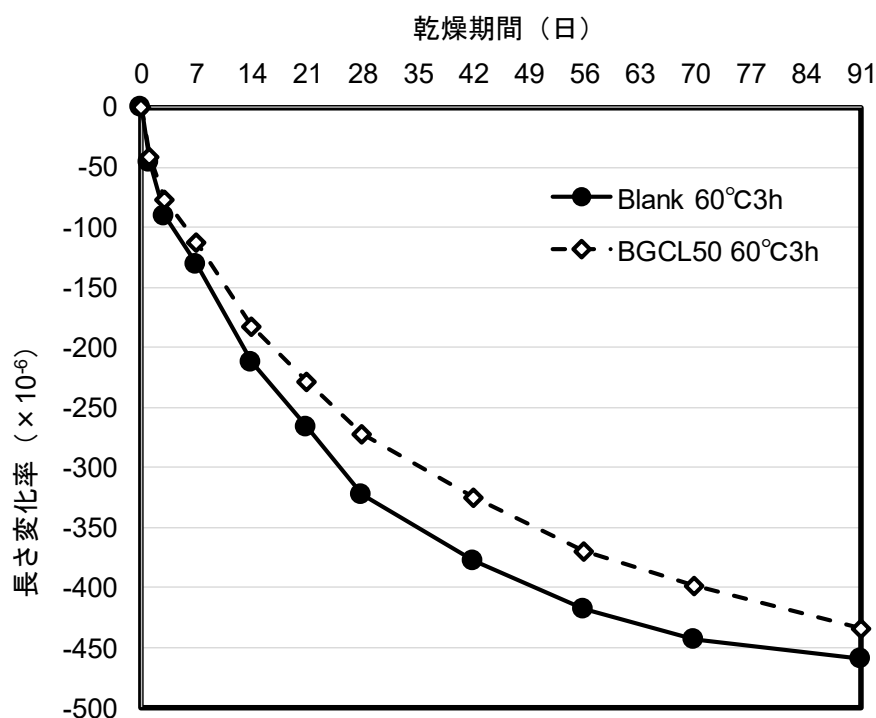


図-7.4 蒸気養生 60°C3h を施したコンクリートの乾燥条件における長さ変化

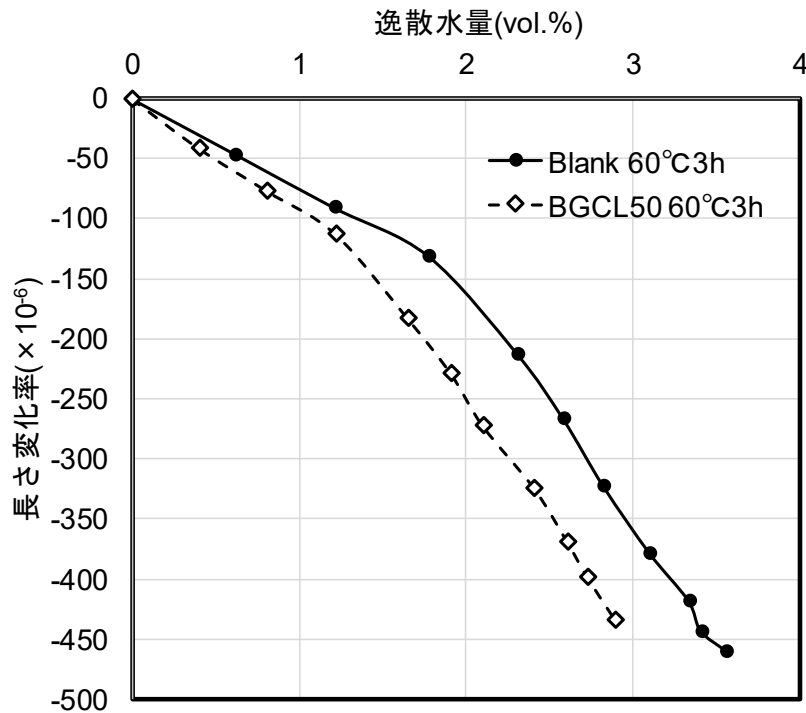


図-7.5 乾燥条件下における長さ変化率と逸散水量の関係

(4) 凍結融解抵抗性

図-7.6 および図-7.7 に、20°C 水中養生および蒸気養生 60°C3h を施した各種コンクリートの凍結融解試験の結果をそれぞれ示す。既往の研究^{7.7)}によると、水中養生を行った場合には高い凍結融解抵抗性を期待できる AE 配合のコンクリートであっても、蒸気養生を行った場合には凍結融解抵抗性が低下する可能性があることが報告されている。図-7.6 から分かるように、20°C 水中養生を施した Blank と BGCL50 はともに、凍結融解作用を 300 サイクル 繰り返しても 90 %以上の高い相対動弾性係数を有しており凍結融解抵抗性は十分に確保できているものと考えられた。次に、図-7.7 の蒸気養生 60°C3h を施した各種コンクリートの凍結融解試験の結果に着目すると、水中養生の場合と同様に Blank と BGCL50 の相対動弾性係数は凍結融解 300 サイクル後にも 90 %以上の相対動弾性係数を保っており、高い凍結融解抵抗性を有していることが確認された。一般的に、コンクリートの凍結融解抵抗性には骨材の品質の影響が大きいことが指摘されており^{7.8)}、例えば、人工軽量骨材を使用したコンクリートでは凍結融解抵抗性に悪影響を与えること^{7.9)}や、高炉スラグ骨材を使用すると凍結融解抵抗性を向上させること^{7.7)}などが知られている。本研究で得られた結果より、BGCL をコンクリート用細骨材として用いたコンクリートでは、空気量 4.5 %以上を確保した場合、水中養生および蒸気養生のいずれの養生を行った場合においても凍結融解抵抗性に悪影響を及ぼさないことが明らかとなった。

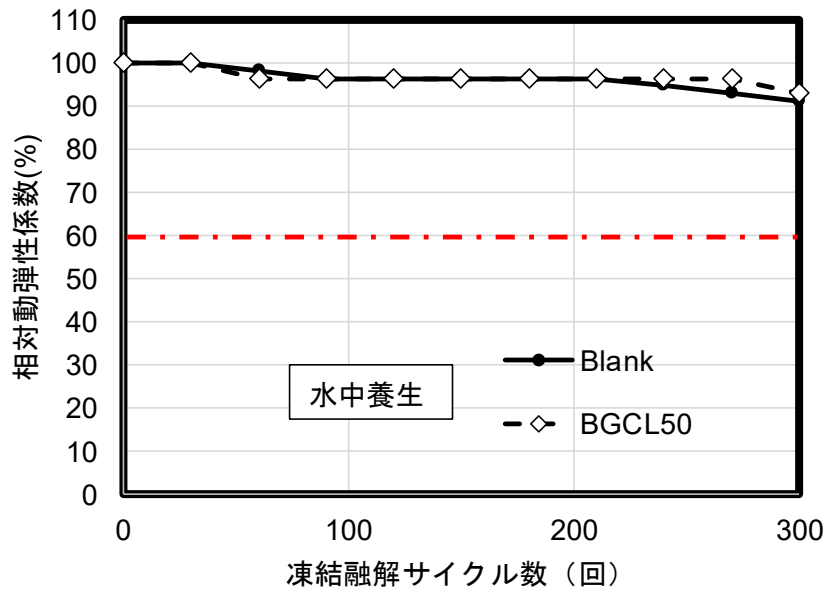


図-7.6 20°C 水中養生を施した各種コンクリートの凍結融解試験結果

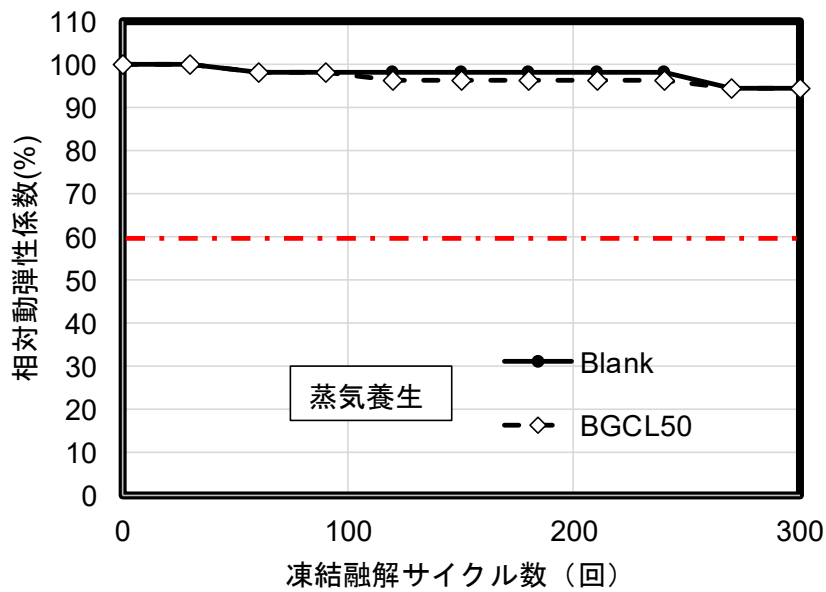


図-7.7 蒸気養生 60°C3h を施した各種コンクリートの凍結融解試験結果

7.2.3 まとめ

本項では、ビーライト-ゲーラナイト系リンカーから製造した人工細骨材を使用したコンクリートに蒸気養生を施した場合の品質に与える影響を評価した。得られた知見は以下

のとおりである。

- (1) 細骨材として川砂を使用した汎用的なコンクリートに蒸気養生を施した場合、養生温度が高いほど、また、最高温度の保持時間が長くなるほど圧縮強度が向上するが、人工細骨材を使用した際にはその傾向は顕著であった。これは、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーの主要な構成化合物である C_2S の水和反応が、養生温度の向上に伴い促進されることに起因するものと考えられた。
- (2) 人工細骨材を使用したコンクリートでは、蒸気養生を施した場合においても乾燥収縮を低減できることが確認された。また、このメカニズムについては、人工細骨材を使用したコンクリートでは、 C_2S の反応が促進されることでセメントマトリクスの空隙が緻密化し、これにより水分の逸散が抑制されて収縮の駆動力なる水の移動を抑制されたためと考えられた。
- (3) 人工細骨材を使用したコンクリートでは、蒸気養生を施した場合にも、空気量を 4.5% 確保した条件であれば十分な凍結融解抵抗性を有していることがわかった。一般に、凍結融解抵抗性に対する骨材の影響は大きいものとされているが、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材は、その使用によりコンクリートの凍結融解抵抗性を低下させるような品質のものではないことを確認することができた。

以上の結果より、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーより製造した人工細骨材は、蒸気養生を施すようなプレキャストコンクリート製品用の細骨材として充分適用できる可能性を有した材料であると判断した。

7.3 製品工場で作製したプレキャストコンクリート製品の力学的性質

本項では、プレキャストコンクリート製品を実際に製造している実工場設備を用いて、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したプレキャストコンクリート製品を作製し、その力学的性能について評価を行った。

7.3.1 実験概要

7.3.1.1 使用材料

本項で用いたコンクリートの使用材料を表-7.5 に示す。細骨材としてビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材 (BGCL) と川砂 (S) を用いた。化学混和剤には高性能 AE 減水剤 (SP) を用いた。BGCL 以外の材料に関しては、実験を行ったプレキャストコンクリート製品の実工場にて通常の製品製造に使用している材料を使用した。BGCL はジョークラシヤーによる粗砕とふるいを用いた分級により S と同じ粒度分布となるよう調整した。

表-7.5 プレキャストコンクリート製品実験の使用材料

種別	記号	使用材料	密度 (g/cm ³)
結合材	C	普通ポルトランドセメント	3.15
細骨材	S	鬼怒川産川砂	2.58
	BGCL	ビーライト・ゲーレナイト系クリンカー	3.16
粗骨材	G	笠間産碎石2005	2.64
混和剤	SP	高性能AE減水剤 標準型 I種	1.05
水	W	地下水	1.00

7.3.1.2 配合および練り混ぜ

本実験で用いたコンクリートの配合を表-7.6 および表-7.7 に示す。本実験では、2種類の製品を対象に力学的性能の評価を行った。表-7.6 はボックスカルバートの実験に使用したコンクリートの配合であり、表-7.7 は落ちふた式 U 形側溝の実験に使用したコンクリートの配合である。いずれの場合も細骨材に川砂のみを使用したコンクリートを Blank とし、BGCL 細骨材を川砂に対して 50%置換したものを BGCL50 とした。目標フレッシュ性状はスランプ 8 ± 2.5 cm, 空気量 4.5 ± 1.5 %とした。コンクリートの練り混ぜには公称容量 500 L の二軸強制練りミキサを使用した。練り混ぜ後のコンクリートはそれぞれの型枠に打ち込み蒸気養生に供した。各プレキャストコンクリート製品の概要を図-7.8 および図-7.9 に示す。

表-7.6 ボックスカルバート用コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	S	GCL	G
Blank	43.2	170	394	744	0	990
BGCL50				372	448	

表-7.7 落ちふた式 U 形側溝用コンクリートの配合

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	S	GCL	G
Blank	43.2	160	370	782	0	986
BGCL50				391	479	

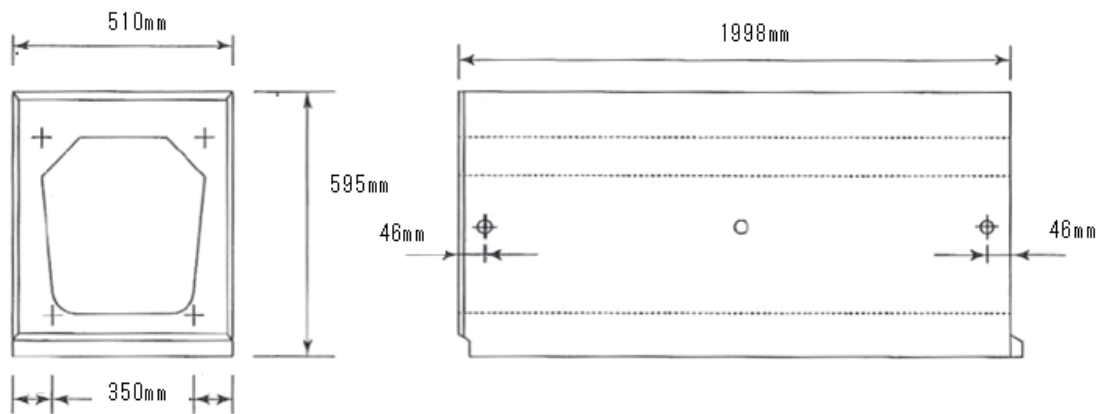


図-7.8 ボックスカルバートの概要

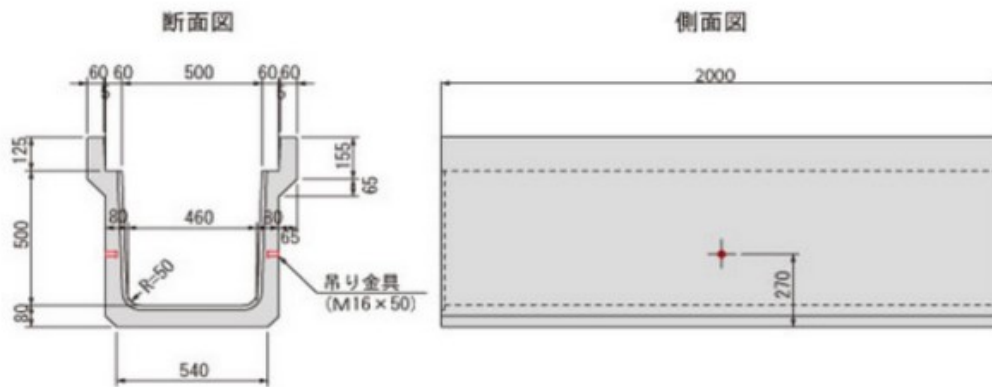


図-7.9 落ちふた式 U 形側溝の寸法

7.3.1.3 養生方法および性能評価試験

各種プレキャストコンクリート製品の養生方法は、実工場におけるプレキャストコンクリート製品の実機による蒸気養生パターンにしたがった（図-7.10）。蒸気養生後のコンクリートは、脱型後、材齢 14 日まで散水養生を行い性能評価試験に供した。性能評価試験は、JIS A 5363 “プレキャストコンクリート製品—性能試験方法通則” に準拠し、単純はり形式の荷重によりひび割れ発生荷重を測定した。なお、各製品は試験前に長さ 1 m に切断し試験に用いた。図-7.11 にボックスカルバートの荷重試験時の状況を示す。

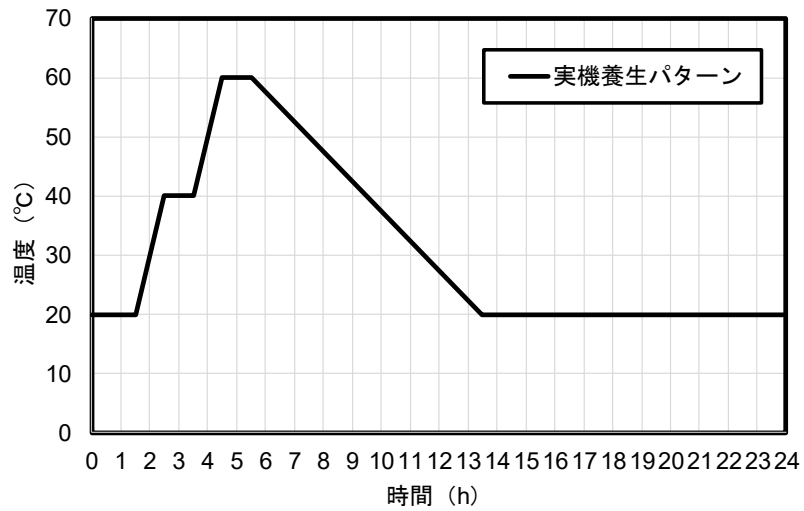


図-7.10 実工場におけるコンクリートの蒸気養生パターン



図-7.11 ボックスカルバートの載荷試験状況

7.3.2 実験結果

(1) フレッシュ性状

各コンクリートのフレッシュ性状試験の結果を表-7.8 および表-7.9 に示す。表のように、いずれのコンクリートも目標であるスランプ 8 ± 2.5 cm、空気量 4.5 ± 1.5 %を達成することができた。

表-7.8 ボックスカルバート用コンクリートのフレッシュ性状

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)
Blank	10.0	4.3
BGCL50	10.0	5.3

表-7.9 U型側溝用コンクリートのフレッシュ性状

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)
Blank	7.5	3.3
BGCL50	6.0	3.3

(2) 載荷試験結果

ボックスカルバートの載荷試験結果を表-7.10 に、U型側溝の結果を表-7.11 に示す。図-7.11 に示した単純はり形式載荷を行った結果、BGCL50 では Blank と比較して、両製品ともにひび割れ発生荷重が増大しており、ボックスカルバートの場合は約 1.4 倍、U型側溝の場合は約 1.2 倍のひび割れ発生荷重がそれぞれ得られた。ここで、7.2 で検討した蒸気養生後の圧縮強度との関係を確認する。蒸気養生方法に着目すると、図-7.10 に示した実工場における蒸気養生パターンは、図-7.1 に示した 60°C3h の場合と比較して最高温度は同程度であるものの最高温度保持時間は短い。60°C3h 養生の場合、図-7.3 に示したとおり圧縮強度は Blank と比較してほぼ同等であった。BGCL50 では、養生温度が高く最高温度保持時間が長いほど Blank と比較して圧縮強度が高くなるという結果を勘案すると、実工場の蒸気養生パターンで BGCL50 を養生した場合、Blank と比較してひび割れ発生強度が向上するという結果は矛盾しているようにも考えられる。ただし、第 4 章で示した BGCL を使用したモルタルの実験によると、BGCL の圧縮強度は汎用的な非反応性の砂と比較して同程度であったのに対して曲げ強度は上回っており、これは骨材とモルタルマトリクスとの付着が良好であるためとメカニズムを推察した。本実験で評価した単純はり形式載荷では、コンクリートに対して曲げを与えた時のひび割れ発生時の応力を評価している。そのため、圧縮強度が同程度のコンクリートであれば、コンクリート製品のひび割れ発生荷重が増加するものと考えられた。また、脱型後の養生に着目すると、7.2 で検討した供試体の実験では蒸気養生後に封緘養生を行ったのに対して、実工場の試験では散水養生を行っている。一般的に、蒸気養生を行い初期に強度発現をさせたコンクリートであっても、その後の養生方法によってコンクリートの性能は大きく異なる^{7.10)}。特に、本研究で用いた BGCL のような水硬性を有する骨材を用いた場合には、特に養生時の水分の供給が重要であると考えられた。このことは、BGCL のような水硬性を有する人工細骨材を実用化していく上で非常に重要な知見であると考えられる。なぜならば、蒸気養生後に十分な水分供給を行う場合に限り、BGCL を使用

したことによる硬化体組織の緻密化効果を発揮することが予想されるためである。すなわち、これらの効果を期待して BGCL を使用する場合には、上述の蒸気養生温度や保持時間に加えて脱型後の養生にて十分な水分供給が必須であることを使用者に対して理解を求め必要があるものと考えられた。ただし、現段階では十分なデータが出そろっているとは言えず、今後、脱型後の養生方法に関して定量的な検討を実施しておく必要がある。本検討で示したように、BGCL の水硬性が発揮できた場合には、汎用的な細骨材を使用した場合と比較して、ひび割れ発生時の荷重を向上させることができるものと考えられ、上述したように養生方法に関しては検討すべき課題が残っているものの、BGCL はプレキャストコンクリート製品用の細骨材として充分使用できるものと考えられた。

表-7.10 ボックスカルバート製品の載荷試験結果

配合名	破壊荷重(kN)
Blank	114
BGCL50	160

表-7.11 落ちふた式 U 形側溝製品の載荷試験結果

配合名	破壊荷重(kN)
Blank	33.0
BGCL50	40.2

7.3.3 まとめ

本項では、実際のプレキャストコンクリート製品を製造している工場の設備を用いて、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を体積置換率で 50 % 使用したプレキャストコンクリート製品を 2 種類製造し、力学的性能の観点からその適用性について検討した。

- (1) ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を用いたコンクリートでは、汎用的な川砂に対して 50 % 体積置換することで、ひび割れ発生荷重が増加した。これは、人工細骨材を使用することで、細骨材とセメントマトリクスの付着が向上することにより硬化体の曲げ強度が向上することに起因するものと考えられた。
- (2) 本項の結果と 7.2 の結果とを勘案すると、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材は水硬性を有するため、蒸気養生時の温度に加えて脱型後の養生における水分供給が非常に重要であるものと考えられた。その理由は、十分な水分供給があった場合にのみ、人工細骨材として使用することによる緻密化効果等の優位な性能が得られるものと考えられたためである。なお、この脱型後養生時における水分供給と人工細骨材の反応性の関係については、今後も検討を継続し最適な養生方法を明

らかにする必要がある。

7.4 まとめ

本章では、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を用いたコンクリートの蒸気養生を施した場合の強度特性と寸法安定性、凍結融解抵抗性を評価するとともに、プレキャストコンクリート製品実工場の設備で 2 種類のコンクリート製品を試製し、その力学的性能について評価した。得られた知見を以下に示す。

- ・ 蒸気養生パターンとコンクリートの圧縮強度について検討した結果、人工細骨材の使用の有無にかかわらず、蒸気養生時の最高温度が高いほど、また最高温度保持時間が長いほど、コンクリートの 14 日圧縮強度は向上する傾向が認められた。人工細骨材を使用した場合、上記の養生条件の変更を行うことによるコンクリートの圧縮強度の向上効果は、川砂のみを細骨材に使用した場合と比較して高かった。これは、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーの主要構成化合物である C_2S が養生温度に敏感であり、高温時における反応性が向上するためであると考えられた。
- ・ ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用し $60^\circ C3h$ の条件で蒸気養生を行ったコンクリートの乾燥収縮を評価した結果、川砂のみを細骨材として使用したコンクリートと比較して乾燥収縮を低減することができた。これは、水中養生を行った場合と同じ結果であった。逸散水量と長さ変化率の関係から、人工細骨材を使用したコンクリートでは粗大な空隙からの水分逸散が減少しており、コンクリートから水分が逸散しづらい硬化体組織を形成しているためと推察された。
- ・ 人工細骨材を使用し、 $60^\circ C3h$ の条件で蒸気養生を行ったコンクリートの凍結融解抵抗性を評価した結果、空気量を 4.5 % 確保しておくことで、川砂のみを細骨材に使用したコンクリートと同様に高い凍結融解性を保っていることが確認された。このことから、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材はコンクリートの凍結融解抵抗性に悪影響を及ぼす細骨材ではないことが明らかとなった。
- ・ プレキャストコンクリート製品の実工場において試製したボックスカルバートおよび落ちふた式 U 形側溝の載荷試験の結果から、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用した場合ひび割れ発生荷重が増加した。これは、蒸気養生を行ったことにより C_2S の水和反応性が向上したことに加えて脱型後の養生において十分な水分供給があったため、細骨材とセメントマトリクスの付着が向上し、コンクリート自体の曲げ強度が向上したためと考えられた。

以上の結果より、ビーライト - ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材は、常圧蒸気養生を行うようなプレキャストコンクリート製品用の細骨材として適用できる可能性があると判断された。

【第7章の参考文献】

- 7.1) 国土交通省：i-Construction ～建設現場の生産性向上の取り組みについて～
https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/constplan/sosei_constplan_tk_000031.html (2020/12/14
閲覧)
- 7.2) 社団法人日本コンクリート工学協会：「プレキャストコンクリート製品の設計と利用研究委員会」報告書，pp.235-315 (2009.8)
- 7.3) 公益社団法人土木学会：コンクリート技術シリーズ 122 コンクリート構造物の養生効果の定量評価と各種養生技術に関する研究小委員会 (356 委員会) 成果報告書およびシンポジウム論文集，p.244 (2019)
- 7.4) 田中敏嗣，丸岡正知，竹内良，富田六郎：ビーライトセメントを用いた高強度コンクリートの強度発現に及ぼす温度履歴の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.237-242 (1996)
- 7.5) 坂部大，名和豊春，大久保正弘：高ビーライト系セメントを用いたモルタルの蒸気養生における強度発現性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.469-474 (1995)
- 7.6) 三井健郎，井上孝之，米澤敏男，小島正朗：シリカフェームと低熱セメントを用いた高強度高流動コンクリートの基礎的性質に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.279-284 (1996)
- 7.7) 綾野克紀，藤井隆史：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究，土木学会論文集 E2，Vol.70，No.4，pp.417-427 (2014)
- 7.8) 独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループ基礎材料チーム：骨材がコンクリートの凍結融解抵抗性と乾燥収縮に与える影響と評価試験法に関する研究，土木研究所資料 第 4199 号，p.61 (2011)
- 7.9) 國分正胤：軽量骨材を用いるコンクリートの問題点，構造用軽量骨材シンポジウム，コンクリートライブラリー第 10 号，pp.1-13 (1964.5)
- 7.10) 公益社団法人土木学会コンクリート委員会：コンクリートライブラリー155 高炉スラグ細骨材を用いたプレキャストコンクリート製品の設計・製造・施工指針 (案)，丸善出版株式会社，p.310 (2019)

第8章 各種焼成物系人工細骨材を使用したコンクリートの環境への影響

8.1 はじめに

本研究では、セメント産業の立場から SDGs の達成への貢献を目的に、セメントクリンカーや混合材として開発されたクリンカー、そしてそれ以上に廃棄物・副産物を活用できる人工細骨材を提案し、コンクリート用細骨材として活用するため第3章から第7章までの評価を行った。そして、これらの人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートの強度や流動性といった性能を明らかにするとともに、耐久性への影響を評価した。また、これらの実験を行う上で想定される課題やその対策方法の提案を行った。このような人工細骨材の使用は、廃棄物活用による最終処分場の延命化や天然資源の保護という観点から環境に貢献していることは、第1章で述べた通りであるが、一方で、これらの技術は、製造段階において焼成を伴うものであり、なおかつ原料の石灰石由来の CO₂ 排出を伴う技術でもある。現在、コンクリートの環境影響は、環境の負荷、特に CO₂ 排出のみを考慮して評価される場合が多く、コンクリート分野における技術開発も CO₂ 低減のみを目的として、セメントクリンカーの削減に向けた研究が増加している。しかし、CO₂ の排出と廃棄物の最小化や最終処分場の延命化は、カテゴリーが違うため統一化が難しく、日本コンクリート工学会などでも、セメントやコンクリートの環境影響を評価する際には、これら両者を含め環境に対するプラス面とマイナス面を統合的に評価する重要性は提言されている^{8.1,8.2,8.3}ものの一般的とはなっていない。現在、電力業界や鉄鋼産業とともにセメント産業でも CO₂ 低減に向けて、排ガスからの CO₂ 分離吸収技術やカーボンリサイクル技術の開発に着手している^{8.4,8.5}ものの、実現には至っていない。すなわち、現状においては、キルンでの焼成を伴う廃棄物の活用と CO₂ 排出はトレードオフの関係にあると言える。このような関係は、例えば再生骨材でも認められ、コンクリート廃材から骨材を分離する際にエネルギーを要するため、天然資源の保護には寄与するものの、CO₂ 排出量の増加は避けられず、評価が CO₂ 排出量やエネルギー消費に重きをおいた場合、環境負荷が大きい技術とされてしまうことが指摘されている^{8.6}。

このような背景のもと、コンクリート構造物や材料をライフサイクルの観点から評価するため、種々の環境影響評価手法が適用、もしくは開発されている。これらを適用するにあたっては、どのような項目が対象になっているか、それぞれの重みづけがどのようになっているか、というようなことを適切に判断した上での環境影響の統合化を行う必要がある。表-8.1 に木元ら^{8.7}がまとめた国内外における代表的な統合化手法と評価対象を示す。重みづけの方法は、表に示したように、被害算定型、問題比較型および代理指標型に分類される。このうち、従来は、問題比較型による評価が中心であったものの、透明性や信頼性が欠落しているという課題が指摘されている。また、表に示したように手法ごとに、対象が異なる。すなわち、CO₂ や NO_x、SO_x といった大気排出物質については、全ての手法で評価対象となっているものの、廃棄物や資源消費に関しては、対象としている評価手法は限定される。例

えば新技術の開発がなされ、その環境影響評価を行う場合には、これらの異なる評価手法を用いることで結果が異なることに留意する必要がある。

本研究は、上述したように、現在のところ CO₂ 排出を伴ってはいるものの、廃棄物を活用することで最終処分場の延命に貢献しつつ天然資源の消費を抑制する技術の提案を主目的とする。そのため、評価対象には、大気排出物質、資源消費、廃棄物および土地利用が最低限含まれていることが望ましい。そのため、ここでは各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響評価手法として、LCA 国家プロジェクトによって開発された「日本版被害算定型影響評価手法(LIME: Life cycle Impact assessment Method based on Endpoint modeling)」を用いた。LIME に関する詳細は後述するが、近年、上述した再生骨材を用いたコンクリート^{8.6)}、超高強度繊維補強コンクリート^{8.7)}、ジオポリマー^{8.8)}、そして各種セメント^{8.9)}の評価などにも使用されている手法であり、CO₂に重きを置いた環境影響評価手法とは異なる結果となっている。

表-8.1 環境影響評価手法と評価対象項目^{8.7)}

		大気排出物質	資源消費	廃棄物	土地利用	水質	土壌	騒音	振動
被害算定型	LIME	○	○	○	○	○	○	×	×
	LIME2	○	○	○	○	○	○	○	×
	EPS2000	○	○	×	○	○	○	○	○
問題比較型	Eco-indicator99	○	○ ^{※1}	×	×	○	○	×	×
	ELP	○	○ ^{※1}	○	×	○	○	×	×
代理指標型	Ecological Scarcity	○	○ ^{※2}	○	○	○	○	○	×
	JEPIX	○	×	○	×	○	○	○	×

※1 非金属資源は含まない ※2 鉱物資源は含まない

8.2 LIME3 を用いた各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響評価

環境影響評価の代表的な手法の一つとして、経済産業省ライフサイクルアセスメント(LCA) 国家プロジェクトによって開発された LIME^{8.10)}は、被害算定型の多くの環境被害を考慮するとともに、国内の環境事情や社会条件のもと、それぞれの環境被害の評価やそれらの統合化までを行うことができることを特徴とする。例えば、CO₂のように世界中のどの場所で排出されても同一の被害を与える環境影響がある一方で、廃棄物の埋立による被害や、人体への健康被害を与える大気汚染物質等のように、地域における処分場の残余年数やその地域の生物多様性・一次生産、人口の密集度合いなどにより変動しうる環境影響もある。そのため、地域の特色を反映させた環境影響を評価する場合、その領域を対象とした評価手法を用いることが重要となる。LIME のように環境影響評価における統合化は、多様な環境問題間の比較を行った上で単一の指標化を図るものである。そのため、上述したような環境影響間のトレードオフが発生した場合でも、それらを同一の評価軸で比較できることから、多様な環境影響を考慮する必要がある本研究で提案する人工細骨材の評価に適している

考えた。本研究では、LIME の最新版である LIME3^{8.11)}を用いて各種人工細骨材を用いたコンクリートの環境影響評価を行った。

LIME3 における、環境影響評価手法の概念図を図-8.1 に示す。LIME3 では、複数の環境負荷原因が、人間健康、社会資産、生物多様性および一次生産という 4 つの保護対象にあたる影響に変換することで比較評価が可能となる。例えば、図-8.1 に示した環境負荷原因のうち、CO₂ の排出と岩石の消費は直接比較することはできないものの、CO₂ の排出が気候変動をもたらす、それが生物多様性に与えるリスクと、岩石の消費により土地の改変を生じ、それが生物多様性に与えるリスクとすることで比較が可能となる。LIME ではさらに、保護対象への被害評価に重みづけを行うことで貨幣価値等に換算し、異なる種類の被害を単一指標に統合することが可能である。本研究では、経済価値評価すなわち貨幣換算された重み付け係数を用いた統合化方法を採用した。なお、LIME や LIME2 では日本国内のみの環境影響を評価対象としていたため貨幣単価は円 (YEN) であったが、LIME3 では、日本だけでなく各国の環境影響評価にも対応しているため貨幣単位は US \$ である。

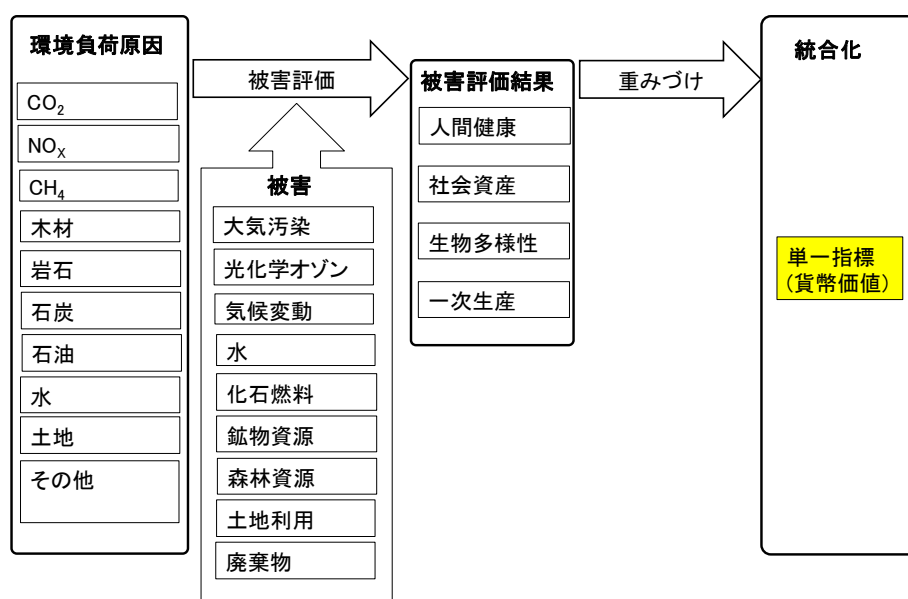


図-8.1 LIME3 における概念図文献 8.11 を元に作成

8.2.1 評価方法

8.2.1.1 環境影響評価の範囲

コンクリート構造物の環境影響を考える場合、実際は、材料、製造方法、輸送、施工、供用、解体および処分もしくはリサイクルといったライフサイクルイベントを考慮する必要がある。しかし、本研究で対象とした人工細骨材は、現在のところ材料設計を行っている段階であり、製造方法より後段における工程の環境影響評価は非常に困難である。例えば、第 5 章では、各種人工細骨材を使用した場合の物質移動抵抗性等を評価しており、人工細骨材

の種類によっては、物質移動抵抗性が向上することや自己修復性能が付与できることが明らかとなった。このことは、コンクリート構造物の耐久性を向上させることにつながるため、供用や解体時における環境負荷の低減につながると考えられる。ただし、人工細骨材を使用した場合には、中性化抵抗性が向上するという結果も得られており、これは耐久性の向上という面では環境負荷低減につながるものの、従来のコンクリートで吸収できていたはずのCO₂が吸収できなくなったという側面から考えると、コンクリートの環境貢献を低下させることになる。更に、第6章では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した細骨材を使用したモルタルでは、水和熱が上昇することが明らかとなっており、これは、大断面の部材などでは温度ひび割れの発生につながるためデメリットとなり得るものの、蒸気養生等の加熱養生を要するPCa製品に適用した場合、養生温度の低下につながる可能性もあることに言及した。つまり、コンクリート製造時のエネルギーを低減できる可能性もある。しかし、本研究の範囲では、これらの効果は定量的に示すまでに至っておらず、環境への影響を考慮するためのインベントリデータも整備されていないため、コンクリートの製造以降に関わるライフサイクル項目は全て評価の対象外とした。つまり、本研究では環境影響評価の対象をコンクリートの材料のみとし、各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響を天然の岩石からなる骨材を使用したコンクリートと比較評価した。

以上のように、本研究における、人工細骨材を用いたコンクリートの環境影響評価は、図-8.3に示したコンクリート構造物の主なライフサイクルのうち、材料に関わる項目をシステムの境界とした。また、評価のための機能単位はコンクリート1m³あたりの環境影響とした。廃棄物や副産物の取り扱いに関しては、桐野ら^{8.12)}に従った。すなわち、廃棄物のうち、セメントクリンカーや本研究で研究対象とした人工細骨材の原料となるものに関しては、本来埋立て処分されることによって発生したはずの環境負荷を代替原料として受け入れることによって回避したものとみなし、マイナスの環境負荷すなわち削減貢献として評価した。また、廃棄物のうち、燃料代替となるものに関しては、本来セメント工場の外で焼却処分されることによって発生したはずのCO₂をセメント工場を受け入れることによって回避したものとみなし、公表されている算定方法^{8.13)}に従い、当該分のCO₂排出をセメント製造時のCO₂排出から差し引いた。次に、副産物に分類される品目である副産鉄原料、高炉スラグ、フライアッシュおよび副産石こうについては、もともと廃棄されるはずのものではなく、有価製品として国内市場や海外市場に流通することが前提であることから、埋立て回避による削減貢献は考慮しなかった。副産物に関する、主製品の環境負荷を配分する方法に関しては、ISO14044“Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines”に定められている。しかし、配分方法による環境負荷の差がセメント・コンクリート分野では非常に大きいこと^{8.14, 8.15)}が知られており、ここでは配分を行わず、環境負荷は無いものと仮定した。なお、副産物の活用による環境影響は、各々の材料への置換によるインベントリデータの低減により間接的に反映されることになる。

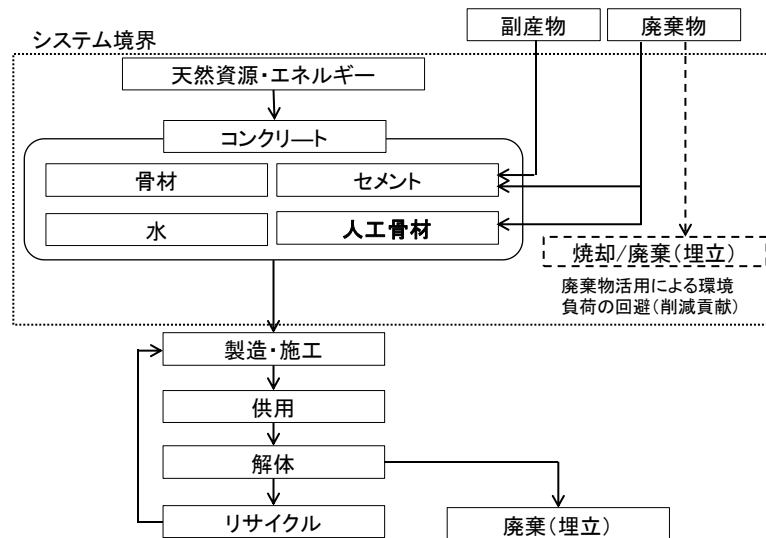


図-8.3 コンクリートの主なライフサイクルイベントと環境影響の評価範囲（点線）

8.2.1.2 環境影響評価に使用したデータ

主要なセメントのインベントリデータは表-8.2 に示したセメント協会より公表されている値^{8.16)}を用いた。また、これらの値を使用し、混合材の項目を差し引くことでポルトランドセメントクリンカーのインベントリデータを作成した。混和材用ビーライトゲーレンイト系クリンカーおよび第3章で開発した人工細骨材のインベントリデータは、ポルトランドセメントクリンカーのデータに第3章の表-3.14 で示した各種人工細骨材を構成する原料の倍率を乗じることで求めた。これらのデータを廃棄物や副産物といった観点から分類分けしまとめたデータを表-8.3 に示す。なお、エネルギーや大気汚染物質に関する項目は、実際は人工細骨材の種類によって異なることが考えられるものの、ここでは全て普通ポルトランドセメントクリンカーと同値とした。これは、例えば、新しく開発した人工細骨材は、第3章で示したとおり普通ポルトランドセメントクリンカーを焼成する 1450 °C より低温の 1400 °C 以下でできるため、焼成にかかるエネルギーは低減できる可能性があるものの、実機ロータリーキルンで焼成したクリンカーと直接的に比較することは困難なためである。また、セメント以外のコンクリート構成材料のインベントリデータは、土木学会の値^{8.17)}を使用しており表-8.4 に示した。なお、LIME3 では水も対象としているため表-8.3 には水を加えた。評価対象としたコンクリートは、第7章での PCa 製品の評価で用いた、表-7.6 に配合を示したコンクリートとし、細骨材中の人工細骨材の体積置換率は 50 %および 100 % とした。これらの単位量と表-8.2~8.4 に示した各材料のデータを用いてコンクリート 1 m³ あたりの環境影響評価を行った。

表-8.2 セメント品種別インベントリデータ一覧 8.16)

2018年度				ポルトランド	フライアッシュ B種	高炉B種	
エネルギー	天然	焼成用	石炭	g/kg	77.87	44.21	66.98
			石油コークス	g/kg	10	5.73	3.32
			C重油	ml/kg	10.09	0.17	0.26
			その他	ml/kg	0.3	0.01	0.02
		乾燥用ほか	石炭	g/kg	0	0	0
			石油コークス	g/kg	0	0	0
			C重油	ml/kg	0	0.14	0
			その他	ml/kg	0	0.2	0
		自家発電用	石炭	g/kg	16.98	12.52	14.23
			石油コークス	g/kg	2	1.47	1.67
			C重油	ml/kg	0.18	0.14	0.15
			その他	ml/kg	0.15	0.11	0.12
	リサイクル	化石起源	副産物	g/kg	9.79	5.6	8.41
			廃棄物	g/kg	15.65	8.9	13.46
バイオマス		副産物	g/kg	5.46	3.58	4.64	
		廃棄物	g/kg	7.8	4.44	6.71	
購入電力				Wh/kg	31.36	23.13	26.28
原料	天然	石灰石		g/kg	1,105.01	627.44	950.6
		粘土		g/kg	2.24	1.27	1.93
		珪石		g/kg	60.59	34.4	52.12
		その他		g/kg	0.03	0.02	0.03
	リサイクル	鉄原料	副産物	g/kg	14.18	8.05	12.2
			廃棄物	g/kg	5.05	2.87	4.34
		副産物		g/kg	7.35	4.17	6.32
廃棄物		g/kg	225.4	127.98	193.9		
添加材	せっこう	天然		g/kg	0.74	1.34	0.39
		副産物		g/kg	34.46	34.3	28.82
	混合材	高炉スラグ		g/kg	3.19	314.11	1.69
		高炉スラグ微粉末		g/kg	0.61	103.17	0.33
		フライアッシュ		g/kg	0	0	151.96
		石灰石		g/kg	33.39	19.64	17.74
環境負荷物質	大気	CO ₂	石灰石脱炭酸起源	g/kg	480	272.6	412.9
			化石エネルギー起源	g/kg	285.5	170.8	226.9
			(化石起源) 廃棄物等燃焼起源	g/kg	60.8	34.5	52.3
			焼却不要による削減	g/kg	-60.8	-34.5	-52.3
		CH ₄	g/kg	0.036	0.02	0.028	
		N ₂ O	g/kg	0.032	0.023	0.027	
		SO _x	g/kg	0.077	0.049	0.066	
		NO _x	g/kg	1.455	0.839	1.25	
		ばいじん	g/kg	0.027	0.016	0.023	
2018年度生産量構成比率				千t	42228	11644	84

表-8.3 各種人工細骨材のインベントリデータ

		NCL	BGCL	NAA
原料	天然原料(kg/t)	1258.77	1150.75	963.86
	廃棄物(kg/t)	271.59	372.56	582.17
熱エネルギー	石炭(kg/t)	94.71	94.71	94.71
	代替燃料(kg/t)	27.43	27.43	27.43
	バイオマス燃料(kg/t)	14.42	14.42	14.42
環境負荷物質	CO ₂ (kg/t)	770.43	712.84	644.79
	NO _x (g/t)	1.57	1.57	1.57
	SO _x (g/t)	0.08	0.08	0.08
	ばいじん(g/t)	0.03	0.03	0.03

表-8.4 コンクリート構成材料（セメント・人工細骨材を除く）のインベントリデータ^{文献 8.17 に加筆}

	水	碎石	砕砂
天然原料(kg/t)	0.0	1000.0	1000.0
水 (kg/t)	1000.0	0.0	0.0
石油(kg/t)	0.0	0.4	0.4
CO ₂ (kg/t)	0.0	2.8	3.4
NO _x (g/t)	0.0	4.2	5.9
SO _x (g/t)	0.0	6.1	4.2
ばいじん(g/t)	0.0	1.4	2.0

8.2.1.3 LIME3 による環境影響評価の方法

本研究では、環境影響評価を行うにあたって、環境に負荷を及ぼす負の環境影響を負の値、環境負荷物質の削減に貢献する環境貢献を正の値として算出した。統合化は式[8.1]により経済価値の評価を行った^{8.12)}。

$$I = \sum_n \sum_X (E(X) \times F^n(X)) \quad [8.1]$$

ここに、

I : 経済価値評価に基づく統合化結果 (US\$)

$E(X)$: インベントリ項目 X の排出量 (kg)

$F(X)$: インベントリ項目 X の影響領域 n に関する統合化係数 (US\$/kg)

である。

式[8.1]の統合化係数は LIME3 に準じているが、いくつかの条件を設定する必要がある。まず LIME3 では、人間健康や生物多様性といった保護対象毎に重みづけを行っているが、環境意識は、先進国や新興国、もしくは資源輸出国や輸入国といった国ごとに異なるため、保護対象によっては重みづけが異なる。本研究では、G20 平均の重みづけに基づいた統合化係数を用いた。また、社会資産の被害係数には、その算定に際して割引率を設定することになるが、ここでは割引率 3% を設定した。これらの条件での統合化係数を表-8.5 に示す。

表-8.5 統合化係数

統合化係数 (US\$/kg)	石灰石	岩石	石炭	石油	水	廃棄物	CO ₂	NO _x	SO ₂	BCOC
G20平均, 割引率3%, 日本	0.0003	0.0002	0.0190	0.0718	0.0002	0.2006	0.0171	1.2650	1.5813	12.0038

8.2.2 評価結果

細骨材として砕砂および各種焼成物系人工細骨材を用いたコンクリートの、LIME3 による統合化評価結果を図-8.4 に示す。図-8.4 の作図にあたっては、表-8.2 ~ 8.4 に示した各材料のインベントリデータにおいて、セメント原料の石灰石・珪石および天然原料(岩石)を鉱物資源、石油および石炭を化石資源、NO_x、SO_xおよびばいじん(BCOC)を大気汚染物質、にそれぞれ集約した。図-8.4 の縦軸において、0 US\$ を基準としてプラス側が環境貢献であり、マイナス側が負の環境影響つまり環境負荷である。図-8.4 から分かるように統合化された環境影響を合計した評価結果(図-8.4 中の◆および数値)は、比較評価するための基準とした砕砂を使ったものも含めいずれのコンクリートにおいても正の値となった。これは、環境影響の評価範囲を材料のみに設定した場合、現状のコンクリートは環境貢献に寄与する材料であることを示している。まずは、この砕砂を使った基準コンクリートのみについて考える。環境影響因子ごとに見た場合、廃棄物の影響が最も大きく、次いで CO₂、大気汚染物質、化石資源、鉱物資源、水の順に大きくなった。この中でも影響が大きい廃棄物、CO₂、大気汚染物質に関しては、表-8.2 と表-8.4 を比較すれば分かる通り砕砂を使用したコンクリートの構成材料の中では、セメントの影響が大部分を占めていることが分かる。そのため、ここでは既往の研究におけるセメントの LIME2 や LIME3 を用いた環境影響評価の

結果を考慮しつつ考察する。廃棄物に関しては、表-8.5 から分かるように、大気汚染物質について統合化係数が大きい。これは、日本において、廃棄物処分におけるユーザーコストが大きいことに起因する。廃棄物処分におけるユーザーコストとは、廃棄物処分場を枯渇性資源とみなした場合の社会資産の損失にあたる。日本における、産業廃棄物最終処分場の残余年数は第 1 章で示したとおり 16 年程度^{8.18)}であり、これは、石油の可採年数が 50 年程度^{8.19)}とされていることを考えると、非常に貴重な保護すべき社会資産と見なせる。図-8.4 に示したように、環境影響の統合化影響評価の結果において、細骨材として砕砂を使用したコンクリートであっても、廃棄物の項目で貢献側に数字が非常に大きくなっている。砕砂を使用したコンクリートにおいて廃棄物の項目で貢献できる材料は、廃棄物を原燃料として活用しているセメントのみであることからセメントの環境影響が非常に大きいことを意味している。星野ら^{8.9)}は、普通ポルトランドセメント、高炉セメント B 種およびフライアッシュセメント B 種の環境影響を LIME2 により比較評価しており、セメントクリンカー量が多いほど環境貢献が大きいことを示している。これらのことから、セメント産業におけるセメントクリンカー原燃料への廃棄物の活用により、最終処分場での埋め立てを回避する削減貢献が非常に大きいことが貨幣価値として定量的に示された。次に CO₂ の排出による環境への影響は、廃棄物に次いで大きく、環境負荷の大部分を占めている。直接的に人間健康に影響を与える大気汚染物質と比較すると、表-8.5 に示した統合化係数は小さいものの、CO₂ はセメント原料起源や各種材料製造のためのエネルギー起源として排出されるためその絶対量が多く、統合化評価を行うと環境負荷が非常に大きいことになる。大気汚染物質に関しては、肺がん発症率の増加など人間健康への影響が非常に大きいことから、統合化係数は非常に大きな値となる。しかしながら、発生量自体が非常に少ないため、CO₂ 排出による環境負荷より統合化評価の結果は小さな値となる。化石燃料に関しては石炭と石油が対象となり、統合化係数は石油の方が大きな値となる。これは、上述の社会資産の損失の考え方と同様であり可採年数の影響が大きい。ただし、インベントリデータの中ではセメントクリンカー焼成用の石炭の割合が大きいことから、環境負荷は比較的小さな値となった。桐野ら^{8.20)}は、LIME3 を用いて、コンクリートのライフサイクルイベントを図-8.3 に示す廃棄までを含んだ環境影響評価を行っており、石油を使用する施工・解体工程では、化石資源の消費による環境負荷が大きいことを報告しているが、本研究の環境影響評価ではコンクリート材料に評価にとどまるため、化石燃料の消費の環境影響は小さくなる結果であった。鉱物資源に関しては、セメントと骨材の両方で消費が多いものの、評価の結果は、環境影響が非常に小さいという結果であった。一方で、良質な骨材資源は枯渇に近づいていることが言及されている^{8.21)}。これらは、整合していない結果と言える。これは、鉱物資源では、石灰石のような特徴的な資源には表-8.5 のような統合化係数が与えられているものの、骨材は、骨材として利用できる岩石という分類では無くただの岩石とされてしまう。そうすると、資源としての重みは小さくなり、その結果、骨材である岩石の消費による環境影響は小さくなる。

星野ら^{8.22)}は、LIME3 を用いて、1970 年から 2016 年度までのポルトランドセメントの環

環境影響の変遷を評価している。この統合化評価結果によると、2000年ごろまでの普通ポルトランドセメントでは、環境貢献が環境負荷より小さいため環境負荷材料と言えた。しかし、2000年以降は、**図-1.4**に示したようにセメント1tあたりの廃棄物・副産物の使用量が増加するに従って、徐々に環境貢献の値を高めていったことで、現在に至っては環境貢献できる材料であると統合的に評価できるわけである。セメント産業における、2000年前後の廃棄物・副産物の活用量はセメント1tあたり約330kg程度であった。このうち、セメント業界の受け入れにより最終処分場での埋め立てを回避したとみなせるのは、廃棄物のみで約180kg/t程度と見込まれる。つまり、CO₂排出、大気汚染物質および資源消費による環境負荷が避けられないセメント産業において、ポルトランドセメントという材料が環境に貢献できる材料であるためには、セメント1tあたり少なくとも約180kg以上の廃棄物を使う必要がある。

これらを考慮した上で、**図-8.4**に示した各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響結果に着目すると、上述のように砕砂を使用したコンクリートの環境影響は大部分がセメントの影響であり、骨材の環境影響は非常に小さいものと考えられた。本研究では、廃棄物活用量の維持もしくは増加を主目的としているが、天然細骨材を人工細骨材に置き換えることで、天然資源の保護による環境貢献も一つの目的であった。しかしながら、環境影響評価の結果、天然細骨材を人工細骨材に置換することによる鉱物資源の保護という環境負荷の低減効果はほとんど認められず、廃棄物活用による環境貢献とCO₂排出による環境負荷が大きく変動した。細骨材を砕砂から普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材NCLに置換した場合、体積置換率を50%、100%と増加させていくことで、統合化評価結果の合計は、環境貢献側に大きくシフトすることが確認された。次に、人工細骨材の種類をNCLから、BGCLそしてNAAに変えた場合に注目すると、統合化評価結果は大幅に貢献側にシフトする。更に内訳を確認すると、廃棄物活用による環境貢献が大幅に増加するとともに、CO₂排出による環境負荷もわずかに減少した。本研究で提案したNAAは、**第3章**で示したように、NCLと比較して廃棄物が2.30倍活用でき、なおかつCO₂排出の要因の過半数を占める石灰石の使用量は0.76倍であった。コンクリートの材料構成を考えた場合、セメントと比較し骨材の使用量は非常に多い。本項において計算に使用した配合では、細骨材セメント比S/C=2.17を基準としているため、セメントを変更した場合より2倍以上の効果があることは明らかである。この細骨材の部分を**第3章**で提案したような廃棄物多量使用型の人工細骨材に置換することは、コンクリートの環境影響に対して非常に大きな効果をもたらす。その結果が、今回のLIME3による環境影響評価結果において、砕砂を使用したコンクリートと比較し、各種人工細骨材を置換したコンクリートで大きく環境貢献側にシフトした要因である。

これらのことから、本研究で対象とした人工細骨材は、いずれの種類を選択としたとしても砕砂コンクリートと比較し環境貢献できることが示された。また、本研究で開発したNAAでは特に、その廃棄物活用量の増加に加えて、NCLと比較するとCO₂環境負荷物質の排出

量も少ないことから、非常に大きな環境貢献を可能とする細骨材であると判断された。

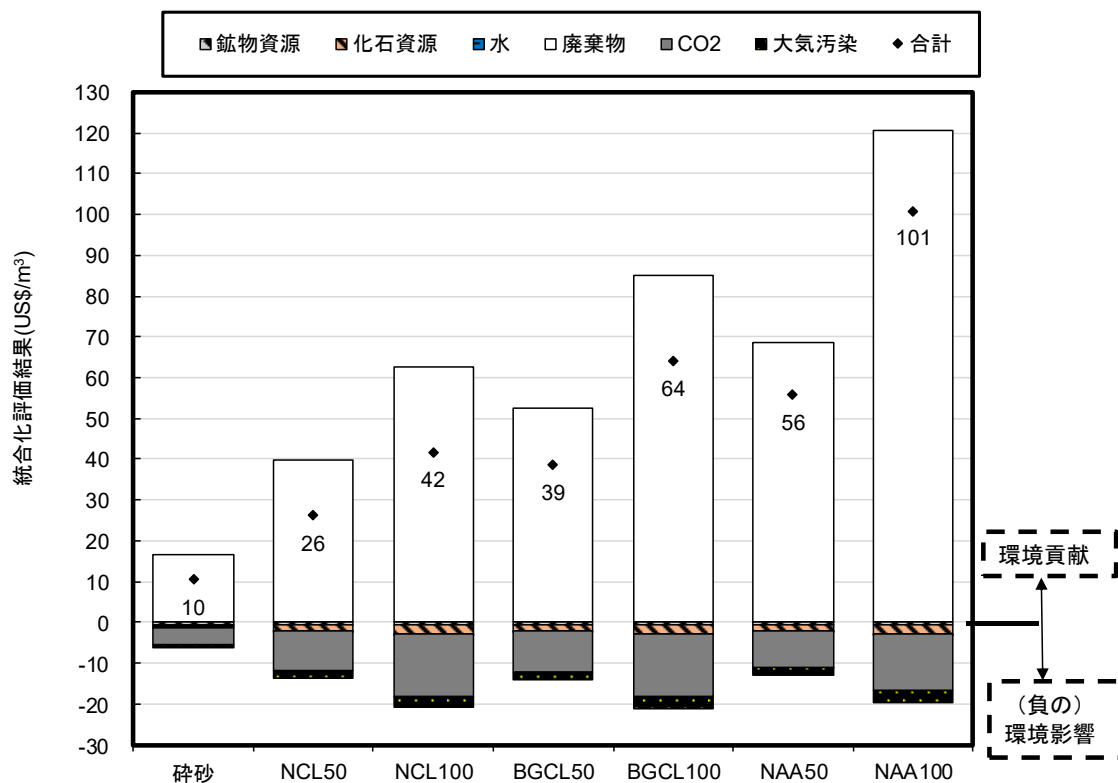


図-8.4 各種人工細骨材を使用したコンクリートのLIME3による環境影響評価結果

8.2.3 まとめ

各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響評価を、LIME3を用いて実施した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 砕砂を使用したコンクリートであっても、セメントの環境貢献が大きいため、統合化評価結果は環境貢献側と評価される。
- (2) NCL, BGCL, NAAは、いずれの人工細骨材を使用した際にも、砕砂を用いたコンクリートと比較し環境貢献側に大きくシフトする。そのシフト幅はNAAで最も大きくNCLが最も小さい。BGCLはそのほぼ中間値をとる。その効果は、細骨材の半分を置換しただけでも十分な効果が得られる。
- (3) 砕砂を人工細骨材に置き換えることによる天然の鉱物資源の保護という環境負荷低減効果に関しては、ほとんど認められない。これは、コンクリート用骨材として使用できる岩石の枯渇が統合化係数に反映されていないためであると考えられた。

8.3 人工細骨材を使用したモルタルのリサイクル性の検討

本項では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材に着目して、これを使用した際のリサイクル性について検討した。図-8.5 に桐野ら^{8.12)}が LIME3 を用いて評価した、セメント製造、コンクリートの施工・解体および廃棄・リサイクルを対象とした各国における環境影響評価の結果を示す。この評価結果によると、上述したとおり、我が国では、廃棄物処分に関わるユーザーコストが諸外国と比較して高い水準にあるにも関わらず廃棄・リサイクル工程における環境負荷は諸外国と比較し著しく低いものであることが示された。これは、我が国における廃コンクリートのリサイクル率が諸外国と比較し著しく高いことに起因する^{8.12)}。ここで、我が国における、廃コンクリートのリサイクル率に着目すると、実に 99 % を超えており、非常に高い水準にあると言える。ただし、現状の廃コンクリートの活用先としては路盤材が中心であり、今後の道路需要の伸びが鈍化していくことを勘案すると、限界に達することが想定されている^{8.23)}。このような、背景のもと、開発が進められているのが第 1 章で示した再生骨材である。再生骨材は、廃コンクリートに破砕・磨砕などの処理を行い骨材のみを抽出し、それを新たなコンクリート用の骨材として使用するものであり、天然資源の保護という観点から非常に有用な技術と考えられている。種々の研究の成果に基づき 2005 年には JIS A 5021 “コンクリート用再生骨材 H” も制定されており、使用するための環境整備が進んでいる。しかし、実際は、製造にかかるコスト面や、天然材料と比較して品質に劣るといった需要者側の認識より積極的な採用はされていないようである。これに加えて、再生骨材製造時に発生する微粒分、いわゆる再生微粉の用途に関する課題もある。再生微粉の用途としては、種々の検討がなされている。セメント協会の建設副産物利用促進専門委員会報告コンクリート塊から発生する微粉末の有効利用^{8.24)}では、再生微粉の用途として、セメント混合材への利用、コンクリート用細骨材の一部代替、セメント系地盤改良固化材への利用、セメントクリンカー原料への利用などが提案されており、それぞれの用途に関して評価したうえで課題を抽出している。また、現在では、セメント硬化体の高い CO₂ 吸収能に着目し、廃コンクリートを CO₂ 吸収材として活用する研究開発も進められているものの実用には至っていない。このうち、セメントクリンカーの原料に、廃コンクリートを使用することは、再生微粉中の CaO 成分をセメントの CaO として活用する技術であり、石灰石の低減技術、つまり原料由来の CO₂ 低減技術として着目されている。しかし、実際の再生微粉のセメントクリンカー原料への適用に関する課題に着目すると、これらの再生微粉には、骨材である岩石由来のアルカリが多量に含まれていること、コンクリートの供用環境によっては塩素が含まれることがあること、骨材由来の Al₂O₃ が多量に含まれておりこれらをセメントクリンカー原料に使用した場合、セメント産業で現在受け入れている廃棄物量が減少することなどが挙げられる。このうち、アルカリと Al₂O₃ の課題については、骨材由来の成分が多量に再生微粉に含まれることが課題の主要因であり、このことは、廃コンクリート中の CaO 成分が不十分なほど低く石灰石代替にはなり得ないことを意味している。現在、再生骨材を製造する上で最も分離技術に優れているとされる加

熱すりもみによる処理をした場合にも、再生微粉中には 30 %程度の骨材由来成分が含まれているとされており、セメントクリンカーの CaO 原料として使用するためには十分ではない。

そこで、本項では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルのリサイクル性に着目し研究を行った。すなわち、上述の再生微粉中に含まれる骨材成分がセメントと同様の成分を有する場合、上記再生微粉を使用する上での課題のうち、アルカリや Al_2O_3 といった岩石由来の成分の増加に対する懸念を有さない。また、CaO 濃度はセメントと同じレベルであるため、石灰石の代替となりうる。このような背景から、本研究は、今後、路盤材としての活用量が限界に達することで増加する可能性がある廃コンクリートの廃棄物化を抑制すること、そして、天然資源としての石灰石を保護するという観点から、検討を行ったものである。ここで、石灰石資源について着目すると、石灰石は、セメントの主要原料であり、そのほとんどは日本国内で産出され、その鉱床は全国各地に存在する。国内での石灰石の埋蔵鉱量は 2007 年時点の調査^{8.25)}によると確定埋蔵鉱量で 112 億 t であり、残年数は約 66 年分と見込まれていた。現在のところ、セメントのカルシウム源のほとんどが石灰石であり、今後使用を続けていくことによる石灰石資源の枯渇が懸念される。そこで、ここではカルシウム源としてセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した廃コンクリートの使用を提案する。廃コンクリートをセメント原料として再利用した検討はいくつかあるものの、種々の課題がある。田村ら^{8.26)}の検討によると、コンクリートより作製再生セメントを作製しその評価を行っているものの、クリンカー成分の差異による強さ低下の課題を挙げている。また、友澤ら^{8.27)}は、石灰石を骨材に使用したコンクリートに着目した完全リサイクルコンクリートを提唱しているが、これは、本検討の目的の一つである廃コンクリートが廃棄物化することを抑制するという点では一致しているものの、再生を繰り返すたびに石灰石骨材を必要とするため石灰石資源の保護には繋がらない。

一方、セメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用する場合、初期の石灰石量はセメントクリンカー使用量の増加に伴い増加するものの、再生の段階、つまり次世代のコンクリートを作製する際には石灰石を必要としないため、リサイクルを繰り返すことで将来的な石灰石資源の保護が可能となる。また、セメントクリンカーはその製造段階において、成分調整を行うため、天然の骨材を使用した時のような成分の影響を受けず、同品質のセメント製造が可能であると考えられる。しかしながら、セメントクリンカーを骨材として使用した場合の、再生セメントの品質を含めたリサイクル性を評価した例はほとんど認められない。そこで普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルについてセメントクリンカー原料化を行い、再生されたセメントクリンカーおよびセメントの品質を評価することでリサイクル性を確認した。

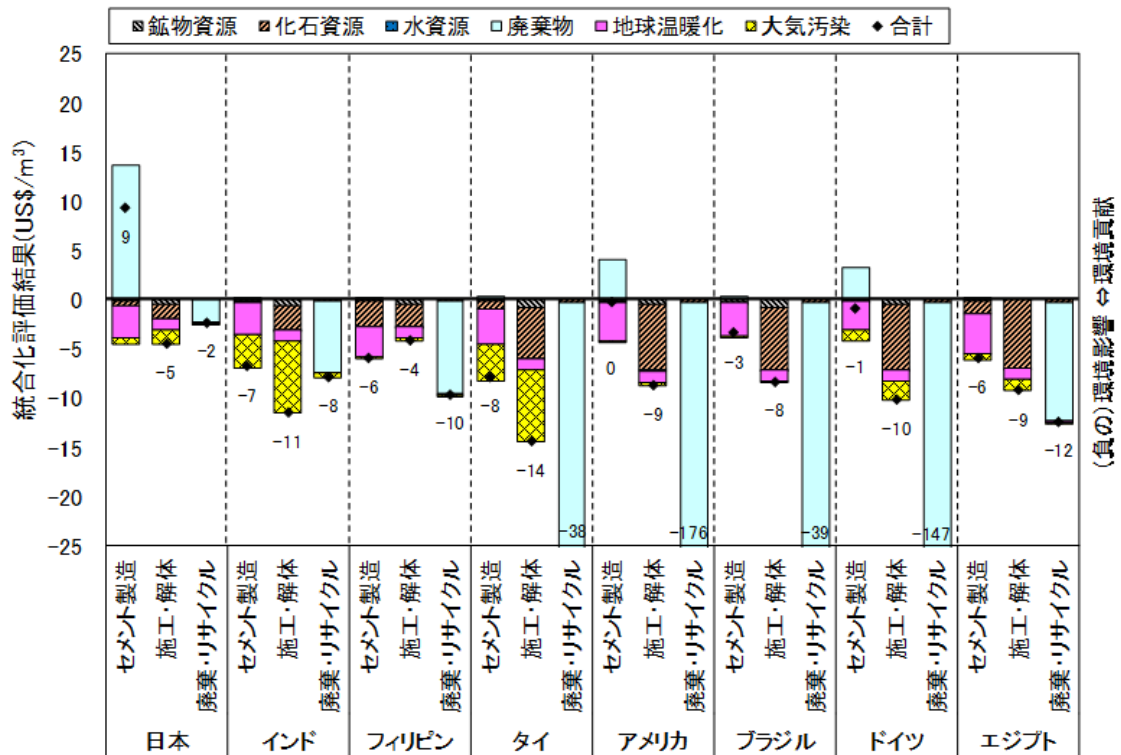


図-8.5 コンクリートのライフサイクルにおける各工程の環境影響評価結果^{8.12)}

8.3.1 実験概要

本実験では、普通ポルトランドセメントと普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材からなるモルタルを作製し、養生後、破碎しセメントクリンカー原料として使用した。破碎したモルタルを電気炉にて再焼成し、得られたセメントクリンカーを再度粉砕し、セメントを作製し評価に供した。リサイクル性の評価は、モルタル製造前の普通ポルトランドセメントと品質の比較を行うことで実施した。

8.3.1.1 再生セメントの作製および品質評価

(1) 再生セメントの作製

本実験では、セメントとして、実工場で製造した普通ポルトランドセメントクリンカー (Raw CL) に、二水石膏を添加し、ブレーン比表面積が $3300 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるまでボールミルで粉砕したものを用いた。また、人工細骨材には、上記の実工場製普通ポルトランドセメントクリンカーを粗砕・分級し、汎用的な細骨材である山砂と同等となるように粒度調整したものを使用した。これらの材料を、水セメント比 0.5、細骨材セメント比 2.0 となるように配合したモルタルを作製し、内寸法 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ のブリキ製型枠に打ち込んだ後、蒸気養生を実施し硬化モルタルを得た。この際の蒸気養生条件は図-8.6 に示す通りであり、前置養生を 20°C 、3 時間行った後、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 、最高温度 60°C で 6 時間保持した後、降温速度 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。

上記手順で養生した硬化モルタルを材齢 1 日の時点で脱型し、クラッシャーにて 5 mm 以

下となるまで粗砕した後、105℃に設定した乾燥炉にて一晩乾燥し、振動型ディスクミルにて粉砕しφ20mmの円柱型にペレットを成形した。このように成型したペレットを箱型電気炉にて図-8.7に示したように、1000℃、30分の条件で仮焼し、1450℃まで10℃/minで昇温し、1450℃で30分間保持した後、直ちに取出し大気中で冷却して得られたものを再生クリンカー（Recycle CL）とした。Recycle CLを5mm以下となるまで粗砕し、二水石膏をSO₃換算で1.2%添加し、ブレン比表面積が3300 ± 100 cm²/gとなるまでボールミルで粉砕することで再生セメントを作製した。このような手順を1サイクルとし、リサイクル性を評価するため、1サイクル目の再生セメントを用いてさらにモルタルを作製し、同様の手順で2サイクル目の再生クリンカー（Recycle2 CL）まで評価を行った。

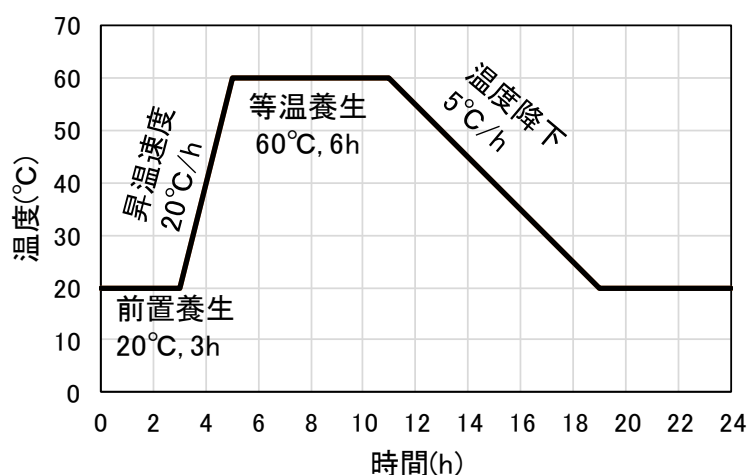


図-8.6 蒸気養生条件

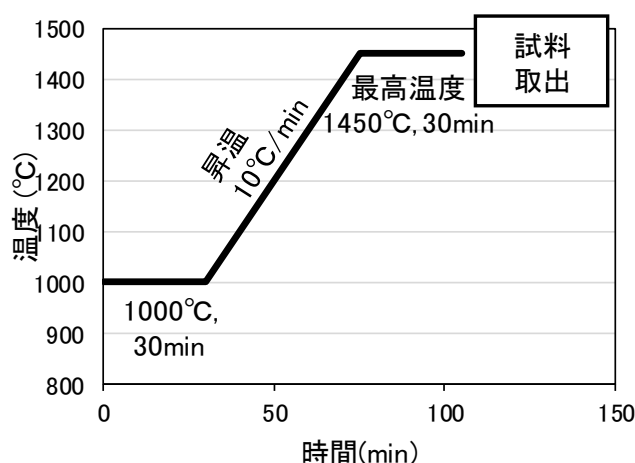


図-8.7 電気炉焼成条件

(2) 再生セメントクリンカーのキャラクタリゼーション

粉末 X 線回折 (XRD) / リートベルト解析により、セメントクリンカーの鉱物組成を測定し (XRD 測定には、Bruker axs 社製 D8 ADVANCE を、プロファイルのフィッティングには同社製リートベルト解析ソフト TOPAS ver.2 を使用)、蛍光 X 線分析 (XRF, Rigaku 社製 ZSX PRIMUS II) 検量線法にて化学成分を、セメント協会 CAS I-01 “遊離酸化カルシウムの定量法” A 法にて f.CaO を測定した。

(3) セメントの圧縮強さ

JIS R 5201 “セメントの物理試験” のセメントの強さ試験方法に準拠し、Raw CL より作製したセメントおよび Recycle CL, Recycle2 CL より作製したセメントについて材齢 3 日, 7 日, 28 日の圧縮強さを測定した。

8.3.1.2 低温焼成の可能性の確認試験

井川ら^{8.28)}は、C-S-H を出発原料として C₂S の低温焼成を行っており、高 Ca/Si 比の合成 C-S-H を 810 °C という従来のセメントクリンカーより大幅な低温で焼成した際にも高い活性を有する C₂S が生成することを報告している。本実験においても既に水和が進行し、C-S-H を有するモルタルを原料として再生セメントクリンカーを作製しているため、焼成温度を低減できる可能性が期待される。そのため、蒸気養生後のモルタルを再焼成することにより再生後のセメントクリンカー化合物の確認を実施した。8.3.1.1 の (1) にて作製したモルタルを破碎した後、箱型電気炉にて図-8.8 に示すように 1000 °C, 30 分間仮焼した後、1200 °C ~ 1400 °C の温度領域を 50 °C 刻みで 30 分間本焼成を行った。得られた再生セメントクリンカーについて、8.3.1.1 (2) と同様に化合物組成および化学成分、f.CaO 量を評価し、これらが Raw CL と同等と考えられた最低温度の水準については、セメントを作製し、8.3.1.1 (3) に示した手順でセメントの圧縮強さ試験を行った。

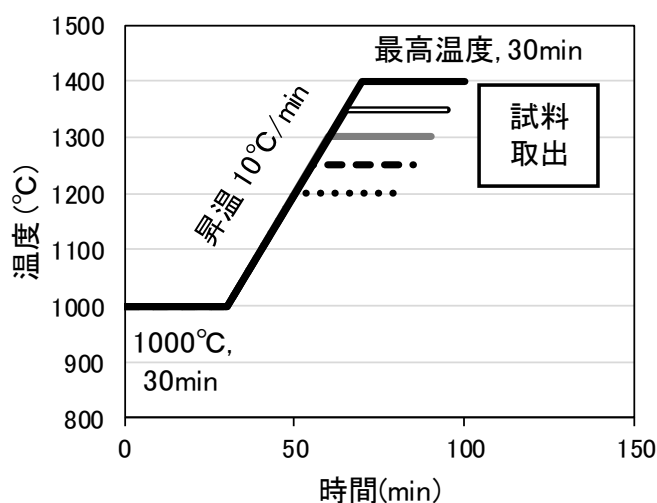


図-8.8 低温焼成確認実験の電気炉焼成条件

8.3.2 結果および考察

8.3.2.1 再生セメントの品質

表-8.6 に原料としたセメントクリンカーRaw CL, 再生セメントクリンカーRecycle CL および Recycle2 CL の化合物組成, f.CaO 含有量および化学成分の中で唯一変動した SO₃ 含有量を示す。再焼成後の主要化合物およびフリーライムは原料としたセメントクリンカーと同等であり, 普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは, 成分調整をしなくても同様の化合物組成を有するセメントクリンカーが得られることが判明した。一方, 化学成分については, 表-8.6 に示す通り, SO₃ の増加が認められた。これは, セメントの添加材として使用される石膏に起因する SO₃ 濃度の増加であり, 再生後には約 2 倍程度まで増大した。このことは, セメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートを原料として製造したセメントクリンカーの課題の一つと考えられ, 再生回数を繰り返すことでセメントクリンカー中の SO₃ は更に増大することが予想される。SO₃ 量の増加は, アルカリ量とも関連しセメントクリンカー中の硫酸アルカリの増加につながることに加えて, 主要化合物組成の変化, すなわち, C₂S を増加させ, C₃S を減少させることが知られている^{8.29)}。また, 硫酸アルカリの増加は, シリケート相の水和を促進し初期強度の増進をする一方で, 長期強度を低下させることが知られている^{8.30)}。図-8.9 に圧縮強さ試験の結果を示す。初期材齢において Recycle CL の強さがやや低下しているものの, 長期材齢では原料としたセメントクリンカーから製造したセメントと同等以上の強度発現性を有することが分かった。このことから, SO₃ 増加の影響は限定的であるものと考えられた。ただし, 上述した通り, リサイクル回数を増加させることで, SO₃ 量はこれ以上に増加するものと考えられるため, 今後, 実用化を考慮した場合, SO₃ 量の上限值を把握しておく必要がある。

表-8.6 リサイクルクリンカーの鉱物組成, f.CaO および SO₃ 含有量

試料名	鉱物組成 (%)				f.CaO (%)	SO ₃ (%)
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF		
Raw CL	56.8	24.8	5.8	12.3	0.04	0.44
Recycle CL	56.6	23.9	4.7	14.7	0.05	0.83
Recycle2 CL	55.1	25.9	4.5	14.3	0.31	0.84

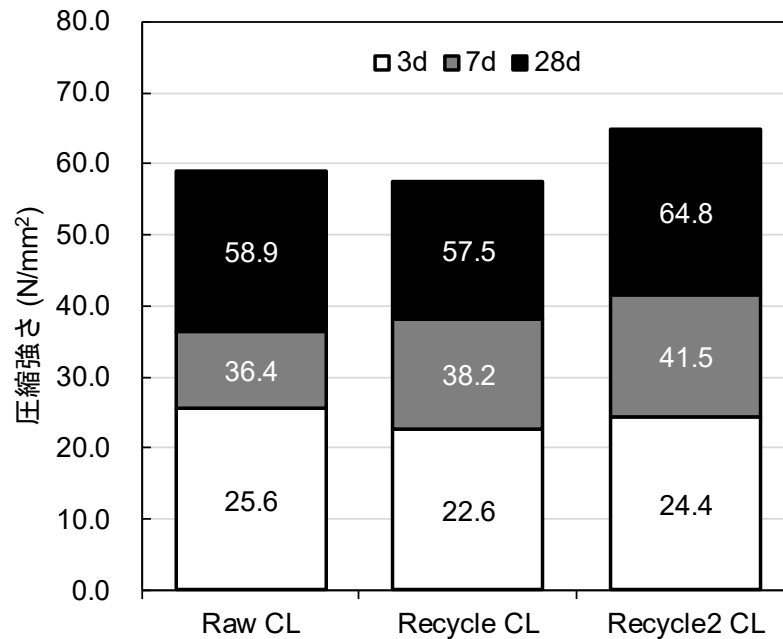


図-8.9 再生セメントモルタルの圧縮強さ

8.3.2.2 低温焼成の可能性の確認試験

低温焼成の可能性を確認するため、各温度で焼成した再生セメントクリンカーの化合物組成を評価した。図-8.10 に焼成温度とカルシウムシリケート相および f.CaO の関係を示す。図-8.10 から分かるように、1300 °C 以下の温度領域では原料クリンカーと比較して C₃S が減少し、C₂S および f.CaO が増加したことから、1300 °C 以下の温度では、焼成が不十分であると考えられる。一方、1350 °C から 1450 °C の温度領域では再生セメントクリンカーの C₃S、C₂S は共に原料セメントクリンカーと同等であり、f.CaO 量も 0.1% 以下となったことから焼結していることが示唆された。井川ら^{8.28)}の報告にもある通り、C-S-H 等の水和物を出発原料とした場合、C₂S の低温合成が可能であり、本実験における普通ポルトランドセメントクリンカーをから製造した人工細骨材を用いたモルタルを原料とした場合も同様の結果であると考えられた。また、図-8.11 に焼成温度と間隙相の関係を示す。間隙相については、原料セメントクリンカーと比較して C₃A が減少し、C₄AF が増加するという傾向が認められたもののその変化幅は限定的であり、品質への影響は小さいと考えられた。以上の結果より、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルの再焼成によるセメントクリンカー製造は、化合物組成の観点からは、焼成温度を 100 °C 程度低減できる可能性が示された。図-8.12 に、1350 °C で焼成した再生セメントの圧縮強さを示す。この結果から分かるように、低温で焼成された場合にも、強さのレベルは原料セメントクリンカーから製造したセメントと同等以上であることが判明した。

以上のことから、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルを再焼成して得られた再生セメントクリンカーは、原料としたセメントクリ

ンカーと同等の化合物組成を得ることができ、なおかつ通常の 1450℃ 以上という温度から 100℃ 程度低温である 1350℃ での焼成が可能であることが示された。

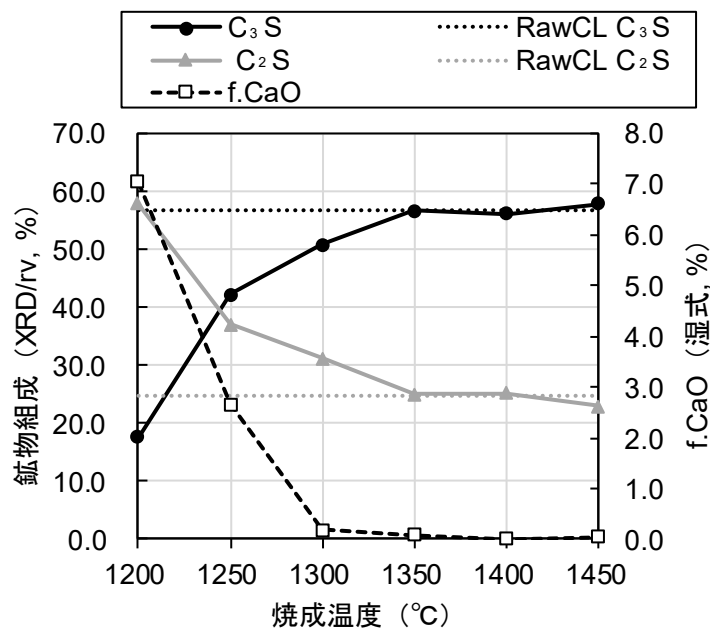


図-8.10 焼成温度とカルシウムシリケート相の関係

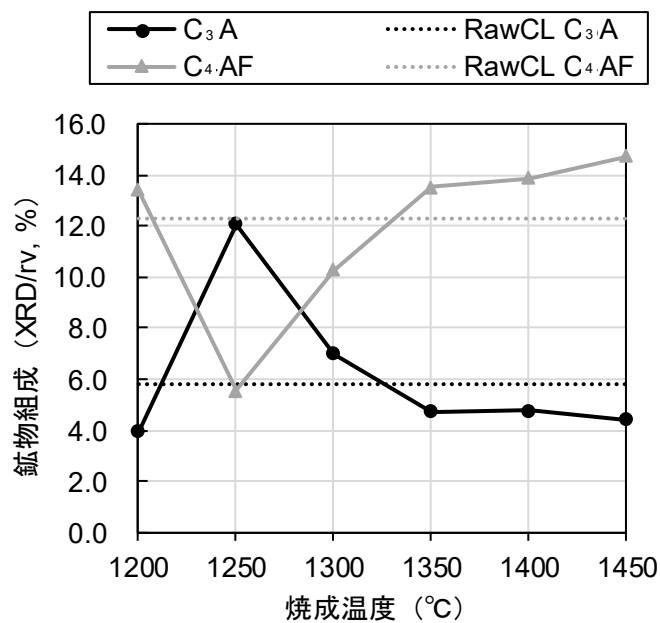


図-8.11 焼成温度と間隙相の関係

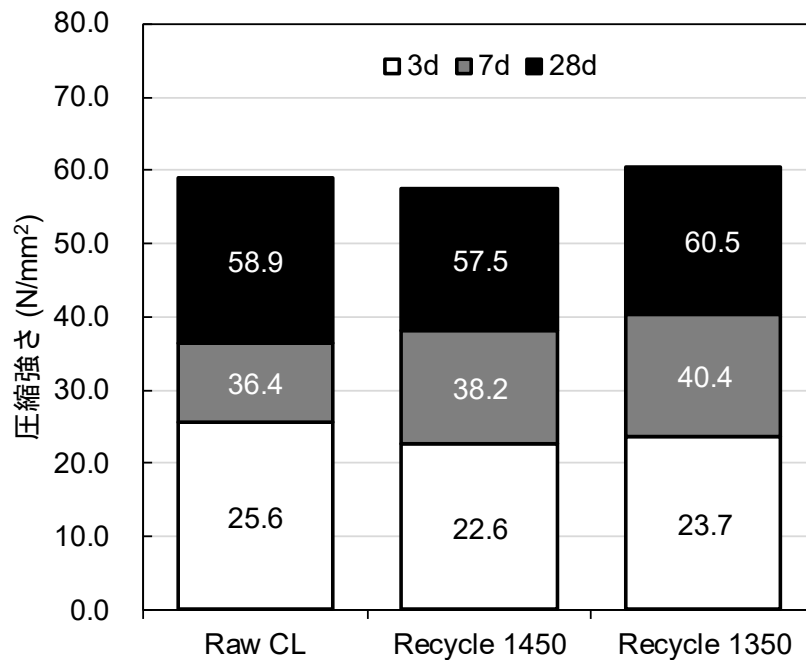


図-8.12 焼成温度が圧縮強度に与える影響

8.3.3 まとめ

本検討では普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルを、再焼成して得られた再生セメントクリンカーの化合物組成や、それを粉砕して製造した再生セメントの品質評価から、リサイクル性および低温焼成の可能性について検討した。再生セメントクリンカーの評価については、再生セメントクリンカーの SO_3 濃度が増大したものの、焼成前と同一組成が得られ、セメントとした際の強さに及ぼす影響が小さいことが確認された。また、低温焼成の可能性の確認試験については、原料としたセメントクリンカーと同一組成のセメントクリンカーが得られる焼成温度は、 100°C 程度低減可能であった。以上より、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルのセメントクリンカー原料としての使用は、将来的に懸念される廃コンクリートの廃棄物化を抑制できるとともに石灰石を保護できる可能性を有した技術であり、それに加えて、焼成エネルギーを低減できる可能性が見出された。

8.4 まとめ

本章では、本研究で使用した各種人工細骨材を用いたコンクリートの環境影響評価を、LIME3 を用いて行った。LIME3 による統合化評価の結果によると、細骨材を砕砂に用いたコンクリートであっても、材料のみの評価に限定した場合、環境に貢献するという結果であった。これは、材料の中でもセメントの影響が非常に大きく、セメント産業における廃棄物活用による環境負荷の削減貢献が大きく評価される結果であった。次に、細骨材を砕砂から

各種人工細骨材に置換することで、更に大きな環境貢献が得られる結果となった。これは、コンクリート材料の中で、セメント以上の質量を占める細骨材に、廃棄物活用による貢献が大きい人工細骨材を使用したことによる結果である。また、人工細骨材の種類に着目した場合、本研究で提案した新しい人工細骨材、混和材用のビーライト-ゲーレナイト系クリンカー細骨材、普通ポルトランドセメントクリンカー細骨材の順で環境貢献が大きくなる結果であった。これは、廃棄物活用量の増加による最終処分量の削減貢献が支配的であるものの、それに加えて、CO₂排出量の低下が評価されたものと考えられた。ただし、一方で、本研究で期待した、細骨材を人工骨材に置き換えることによる天然資源の保護という環境影響は、ほとんど評価されない結果であった。これは、コンクリート用骨材として使用できる岩石という、枯渇資源が LIME3 の統合化においては、十分に分類できておらず、ただの岩石として計算したためであると考えられた。

また、コンクリートのライフサイクルを考慮した上で、最も環境負荷が大きくなるとされる廃棄・リサイクルに関する項目に関して、普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材に使用したモルタルを用いて、廃コンクリートのセメントクリンカー化に関する基礎的な検討を行った。その結果、普通ポルトランドセメントクリンカーを使用したモルタルを再焼成して得られたクリンカーから試製したセメントは、リサイクル前のセメントと同等の品質を有することが分かった。また、このようにして製造した再生セメントクリンカーの焼成は、従来のセメントクリンカーより 100 °C 程度の低温焼成が可能であることが分かった。

【第 8 章の参考文献】

- 8.1) 公益社団法人日本コンクリート工学会サステナビリティ委員会：コンクリートサステナビリティフォーラム報告書（2017 年度改訂），p.145（2018.3）
- 8.2) 土木学会：コンクリート技術シリーズ 96 環境調和型コンクリート材料学の創造に関する研究委員会成果報告書，p.153（2011）
- 8.3) 社団法人日本コンクリート工学協会，環境対応型コンクリートの環境影響評価手法の構築研究委員会，p.199（2007.7）
- 8.4) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）：ニュースリリース「炭酸塩やコンクリートへ CO₂ を固定化し，有効利用する技術開発 5 テーマに着手」
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101332.html（2020/12/14 閲覧）
- 8.5) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）：ニュースリリース「セメント工場の CO₂ を再資源化（カーボンリサイクル）する技術開発に着手」
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101319.html（2020/12/14 閲覧）
- 8.6) 李柱国，大久保孝昭：コンクリートの環境影響の評価方法に関する研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.81, No.720, pp.199-209，（2016）
- 8.7) 木元明日子，大脇 英司，宮原 茂禎：ライフサイクルにおける土木構造物の環境負荷評価，大成建設技術センター報，Vol.43, No.60, pp. 1-7（2010）

- 8.8) 李柱国：ジオポリマーコンクリートの環境影響に関する定量的考察，公益社団法人日本コンクリート工学会「建設分野におけるジオポリマー技術の現状と課題」に関するシンポジウム委員会報告・論文集，pp.43-50（2016.6）
- 8.9) 星野清一，河合研至，久保田修，平尾宙：セメントの廃棄物・副産物の資源化を表す環境指標による各種セメントの評価，セメント・コンクリート論文集，Vol. 69，pp.679-686（2015）
- 8.10) 伊坪徳宏，稲葉敦編著：ライフサイクル環境影響評価手法，社団法人産業環境管理協会（2005）
- 8.11) 伊坪徳宏，稲葉敦編：LIME3 グローバルスケールの LCA を実現する環境影響評価手法，社団法人産業環境管理協会（2018）
- 8.12) 桐野裕介，新見龍男，河合研至，伊坪徳宏：多様な影響領域を考慮した各国のコンクリートの環境影響評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.42, No.1, pp.1744-1749（2020）
- 8.13) WBCSD-CSI：CO₂ and energy accounting and reporting standard for the cement industry version 3，（2011）
- 8.14) 天野耕二，伊藤昌隆，柳沢幸雄：廃棄・副産物の経済価値を考慮した環境負荷量の評価-セメント産業を事例として-，土木学会論文集，No.636 / VII-13，pp.15-21，1999
- 8.15) 柴崎悠吾，室園環，新見龍男，河合研至：廃棄物・副産物の環境影響を考慮した産業間の環境影響評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.42, No.1, pp.1756-1761(2020)
- 8.16) 一般社団法人セメント協会：セメントの LCI データの概要 2020 年 3 月 12 日版
<http://www.jcassoc.or.jp/seisankankyo/seisan02/seisan02c.html>（2020/12/14 閲覧）
- 8.17) 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），2004
- 8.18) 環境省：令和 2 年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書，p.209-248（2020.6）
- 8.19) 経済産業省資源エネルギー庁：エネルギー白書平成 29 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2018）HTML 版 第 2 部エネルギー動向 第 2 章国際エネルギー動向 第 2 節一次エネルギーの動向
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2018html/2-2-2.html>（2020/12/14 閲覧）
- 8.20) 桐野裕介，新見龍男，河合研至，伊坪徳宏：各国の製造方法および環境条件を考慮したセメントの環境影響評価，セメント・コンクリート論文集，Vol.73, pp.401-406（2019）
- 8.21) 社団法人日本コンクリート工学協会：セメント系材料・骨材研究委員会報告書，pp.42-49（2005.9）
- 8.22) 星野清一：《企業の LIME3 活用事例 2：太平洋セメント》セメントの環境影響評価，LIME3 出版記念セミナー配布資料（2018.12.6）
- 8.23) 社団法人日本コンクリート工学協会：コンクリートセクターにおける地球温暖化物質・廃棄物の最小化に関する研究委員会報告書，p.301（2010.7）

- 8.24) 社団法人セメント協会：建設副産物利用促進専門員会報告書 コンクリート塊から発生する微粉末の有効利用（その2）， p.59（1998.3）
- 8.25) 杉田隆：石灰石鉱業の現状と課題， *Journal of the Society of Inorganic Materials*, No.14, pp.226-231（2007）
- 8.26) 田村雅紀，友澤史紀，野口貴文，五十畑達夫：成分調整不要型完全リサイクルコンクリート開発への一考察，セメント・コンクリート論文集，No.52, pp.1024-1029（1998）
- 8.27) 友澤史紀，野口貴文：完全リサイクルコンクリート，コンクリート工学，Vol.35, No.7, pp.57-60（1997）
- 8.28) 井川義貴，斎藤豪，細川佳史，佐伯竜彦：高 C/S の C-S-H 焼成により生成した C₂S の水和反応解析，セメント・コンクリート論文集，Vol.72, pp.18-24（2018）
- 8.29) 福田延衛：硫酸石膏を加えて焼成したポルトランドセメントクリンカーの組成について，セメント技術年報，No.15, pp.26-31（1961）
- 8.30) H.F.W Taylor：Cement Chemistry second edition, Thomas Telford, pp.218-225（1997）

第9章 結論

9.1 各章で得られた知見

本研究では、セメント産業の立場から SDGs の達成に貢献するため、我が国におけるセメント産業の使命である「資源循環型社会への貢献」を、将来的な人口減少に伴いセメント需要が減少した後も、継続して担っていくための方策の提案を大目的としている。その為の方策として、廃棄物を多量使用した人工細骨材の品質設計や既存のセメントクリンカーおよび混和材用クリンカーを人工細骨材として使用できる土壌を整備することが必要と考え、それに向けた種々の評価を行うとともに各種人工細骨材の基礎的な物理特性の評価、およびコンクリート用細骨材として使用した際の特徴といえる耐久性の評価を行った。更に、各種人工細骨材を用いたコンクリートの環境性能評価を行うことで、本研究における提案の環境側面における有効性を定量的に示した。本研究で得られた各章の知見は以下のとおりである。

第1章「序論」では、本研究の背景として、セメント産業における現状の廃棄物や副産物の活用量と将来的な生産量予測を述べるとともに、セメント産業での廃棄物の活用に関する研究例、および、本研究の前提にあたるセメントの製造技術に関して概説した。また、本研究において使用した人工細骨材の種類とその定義を示したうえで、本研究を行う意義および本論文の概要と構成を示した。

第2章「本研究に関係する既往の研究」では、廃棄物を原料に使用した焼成を伴う人工骨材の製造に関する研究を紹介するとともに、それらを使用したモルタルやコンクリートの物性について取りまとめた。また、本研究で人工細骨材の一つとして取り扱ったセメントクリンカーを用いたモルタルやコンクリートに関する先行技術として、既往の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際の基礎的な物性や耐久性に関する研究例をまとめた。

第3章「廃棄物を多量活用した焼成物系人工細骨材の設計」では、電気炉実験によりロータリーキルンで焼成可能な人工細骨材の原料組成を設定し、テストキルンによる製造確認および人工細骨材の試製を行い、得られた人工細骨材の特性評価を行った。

電気炉実験では廃棄物原料の代表として石炭灰を主原料として使用し、H.M., S.M.およびIM.といったセメントクリンカー製造時に用いられるモジュラスに基づき化学組成を調整し、ロータリーキルンで焼成可能と考えられる塊状化温度幅を有する人工細骨材の原料組成を決定した。その結果、H.M. = 1.10, S.M. = 2.40 以下に原料組成を設定することで、150°C 以上という広い塊状化温度幅を得られることを示した。また、この時に得られる人工細骨材を構成する化合物はビーライトおよびゲーレンナイトが主成分であることを明らかにした。

この結果に基づき調合した粉体原料を用いて、実機キルンを模擬したテストロータリーキルンによる焼成実験を行ったところ、コンクリートに有害とされる $f.CaO$ を極めて低減でき、なおかつ砂状に造粒した人工細骨材を得られることを確認した。

造粒原料を用いたテストロータリーキルン実験により得られた人工骨材を粗砕・分級することにより製造した人工細骨材の品質評価を行ったところ、この新しい人工細骨材は、密度・吸水率はともに砕砂の JIS 規格を満足すること、アルカリシリカ反応性を有さないこと、セメントに含有される化合物であるビーライトを含んでいるにも関わらず水硬性を有さないことなどを明らかにした。

また、モデル成分を用いた計算によると、新しい人工細骨材は普通ポルトランドセメントクリンカーと比較し、原料の廃棄物活用量を 2.3 倍まで増加でき石灰石を 0.76 倍まで低下できることから、環境性能の観点から有利な人工細骨材であることを示した。

第 4 章「各種焼成物系人工細骨材の使用がモルタルやコンクリートのフレッシュ性状ならびに硬化性状に与える影響」では、各種人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートの基本的な性状として、フレッシュ性状、強度性状および寸法安定性を汎用的な細骨材を使用した場合と比較し評価した。

フレッシュ性状に関しては、本研究で用いた人工細骨材はその製造過程で粒度調整のためクラッシャーによる破砕のみを行ったため、粒形の悪化とそれに伴うモルタルの流動性の悪化が認められた。一方、破砕をそれほど必要としない人工細骨材を使用したモルタルでは、砕砂と比較して流動性が向上する傾向であった。これらのことから、流動性の低下はセメント化合物の水硬性より物理的な形状によるものと製造上で制御可能な特性と考えられた。流動性が悪化した人工細骨材に関しては、セメント製造に使用するボールミルを活用して細骨材を製造することで、粒形を改善することができ、粒形改善された人工細骨材を使用したモルタルの流動性は汎用的な細骨材と同等レベルまで向上できることが分かった。

強度性状に関して、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは初期及び長期的な曲げ強度や圧縮強度の増進が確認された。また、**第 3 章**で設計した新しい人工細骨材は汎用的な細骨材と同等の強度性状が確認されたことから、汎用的に使用できる可能性を示した。ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材では、圧縮強度は汎用的な細骨材と同等であったものの、曲げ強度が向上しており、付着性状が向上している可能性が示された。

寸法安定性に関して、普通ポルトランドセメントクリンカーやビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した細骨材を用いたモルタルでは、乾燥収縮ひずみを低減できることを明らかにした。また、そのメカニズムはセメントマトリクス空隙小径化による水分逸散の低減である可能性について言及した。

第 5 章「各種焼成物系人工細骨材を使用したモルタルの物質移動抵抗性およびコンクリー

トの自己修復性能」では、各種人工細骨材を使用したモルタルの中性化抵抗性ならびに塩化物イオンの浸透抵抗性を評価するとともに、物質移動抵抗性を著しく低下させるひび割れに対する自己修復性能に関して実験的に検討した。

中性化抵抗性の評価に関しては、普通ポルトランドセメントクリンカーやビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーより製造した人工細骨材を使用したモルタルでは、中性化抵抗性が向上することを明らかにするとともに、そのメカニズムとして人工細骨材中の水硬性化合物が細骨材とセメントマトリクス付着を強化しするとともに、遷移帯の緻密化が生じたものと考えられた。また、人工細骨材からのアルカリ性成分の溶出も寄与している可能性があることに言及した。

塩化物イオン浸透抵抗性に関しては、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したモルタルでは、塩化物イオン浸透抵抗性が大幅に向上することが認められ、特にエコセメントクリンカーを使用した場合の効果が大きいことを示した。このメカニズムとして、エコセメントクリンカーでは、塩化物イオン固定能が高い水和物を生成する C_3A や C_4AF を多く含有していることから、骨材由来の水和物に塩化物イオンが固定化された可能性を示した。ことから、塩化物イオン浸透抵抗性には、上述の緻密化効果に加えて、人工細骨材を形成する化合物の違いも大きく影響していることを明らかにした。一方、新しい人工細骨材を用いたモルタルでは、塩化物イオンの浸透深さが標準砂を用いたモルタルと同程度であった。第4章で得られた結果を勘案すると、新しい人工細骨材は、他の焼成物系人工細骨材のような高機能性の付与は望めないものの性状を悪化させることもなく、汎用的に使用できる人工細骨材であることを明らかにした。

自己修復性能に関しては、凍結融解作用により微細ひび割れを導入したコンクリートに対して、修復養生を行うことによる動弾性係数や強度の回復度合いにより評価を行った。普通ポルトランドセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレンナイト系クリンカーから製造した細骨材を用いたコンクリートでは、修復養生後に弾性係数や圧縮強度が微細ひび割れ導入前と同等レベルまで回復しており、ひび割れにはセメント系の水和物が充填していることが確認され、これらの人工細骨材を使用することで、コンクリートに高い自己修復性能が付与できることを明らかにした。

第6章「焼成物系人工細骨材とフライアッシュの併用により相互補完効果を期待したモルタルの諸特性」では、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を対象として、フライアッシュと組み合わせた場合のモルタルの性能について検討した。

温度特性や凝結に関しては、人工細骨材の使用によりモルタル温度は上昇した。しかし、フライアッシュを併用することにより、人工細骨材を使用しない場合と同程度まで抑制することができる。一方、フライアッシュの使用量を増加させたモルタルでは凝結が遅延するものの、人工細骨材が共存することで、上述したセメントの反応促進効果により、両者の配

合を最適化することで、基準モルタルと同程度の凝結時間を得ることができた。

強度特性に関しては、人工細骨材を細骨材の一部もしくは全量置換して、更にフライアッシュを結合材の一部として使用することにより、この両者の置換率を適切に設定することで、初期強度を確保しつつ、温度を低減できる材料設計ができる可能性を見出した。

人工細骨材をアルカリシリカ反応性骨材と併用した場合に、アルカリシリカ反応の抑制対策としてフライアッシュを混和することによるアルカリシリカ反応に起因する膨張の抑制効果が、人工細骨材を使用しない場合と比較して小さくなる。この原因は、人工細骨材からは継続的に溶出されるアルカリがフライアッシュ由来の C-S-H のアルカリ吸着能に対して過剰になるためと考えられた。

第 7 章「焼成物系人工細骨材を使用したプレキャストコンクリート製品の諸性能の評価」

では、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を用いたコンクリートを対象として、常圧蒸気養生を施した場合の強度や寸法安定性、劣化に対する抵抗性を評価するとともに、実工場において試製したプレキャストコンクリート製品を対象に力学的性能を評価した。

温度が異なる蒸気養生を行ったコンクリートでは、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーの主成分であるビーライトの水和活性が高温ほど高くなるため、高温養生を施した場合の人工細骨材を使用したコンクリートの強度発現の伸びは、汎用的な細骨材を使用した場合よりも大きい。

蒸気養生を施した人工細骨材コンクリートの乾燥収縮は、川砂を細骨材として使用したコンクリートと比較して低減することができた。これは、第 4 章のモルタルと同じ傾向であり、養生方法が異なっても優位な特性であることが示された。

水中養生および蒸気養生を行ったコンクリートの凍結融解抵抗性を評価した結果、空気量を 4.5%確保しておくことで、川砂のみを細骨材に使用したコンクリートと同様に高い凍結融解抵抗性を保っていることが確認された。このことから、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した細骨材はコンクリートの凍結融解抵抗性に悪影響を及ぼす細骨材ではないことが明らかとなった。

プレキャストコンクリート製品の実工場において試製したボックスカルバートおよび落ちふた式 U 形側溝の載荷試験の結果から、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーを細骨材に使用した場合にひび割れ発生荷重が増加した。これは、細骨材とセメントマトリクスとの付着が向上し、コンクリート自体の曲げ強度が向上したためと考えられた。

第 8 章「各種焼成物系人工細骨材を使用したコンクリートの環境への影響」では、各種人工細骨材を使用したコンクリートの環境影響を、被害算定型環境影響評価 LIME3 により評価するとともに、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した細骨材を使用した際の大きな特徴であるリサイクル性についてモルタルにより実験的に評価した。

LIME3 を用いて各種人工細骨材を使用した場合の材料としての、廃棄物活用量、製造時のCO₂排出量、天然資源使用量などを総合的に評価し、コンクリートと使用した場合の環境への影響を貨幣価値として数値化することにより、その環境影響が定量的に評価できた。LIME3 を用いた評価によると、人工細骨材やセメントの原料として活用できる廃棄物の影響による環境貢献が非常に大きく評価されており、第3章で提案した新しい人工細骨材を使用したコンクリートでは、環境への貢献が非常に大きいものであると評価できた。

普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を用いたモルタルのリサイクル性について評価した結果、リサイクル後に製造されたセメントの品質は、リサイクル前のセメントとほぼ同等の品質を有することを明らかにした。これに加えて、リサイクル後のクリンカー製造時には低温焼成が可能であり製造時のエネルギー低減も期待できる。

9.2 本研究で対象とした焼成物系人工細骨材の種類とその特徴

以上のように本研究では、普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカー、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーおよび第3章で品質設計を行った人工細骨材の4種類から製造した細骨材を焼成物系人工細骨材と定義して評価研究の対象とした。得られた結果を一覧にすると表-9.1のとおりである。表-9.1は定性的ではあるが、各種人工細骨材の特徴の把握のために用いた。表-9.1に基づきそれぞれの人工細骨材の特徴および適していると考えられるアプリケーションについて以下に述べる。また、最後に焼成物系人工細骨材の事業化に向けて残されている課題について整理した。

表-9.1 本研究により得られた結果一覧

人工細骨材種類	本研究により得られた知見															LIME3により評価した環境性能			
	4章			5章				6章		7章				8章					
	流動性			強度特性				乾燥収縮抵抗性	塩化物イオン浸透抵抗性	中性化抵抗性	自己修復性能	供試体内部温度	凝結速度	蒸気養生を行った場合の強度特性	蒸気養生を行った場合の乾燥収縮抵抗性		水中養生を行った場合の凍結融解抵抗性	蒸気養生を行った場合の凍結融解抵抗性	プレキャストコンクリート製品のひび割れ発生率
シリーズ1	シリーズ2	シリーズ3	シリーズ1	シリーズ2	シリーズ4	シリーズ2	シリーズ1	シリーズ2	シリーズ4										
NCL	↓	↑	⇔	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	上昇	促進	-	-	-	-	-	-	良
ECL	↓	-	-	↑	-	-	-	↑	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
BGCL	↓	↓	-	⇔	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	⇔	⇔	↑		
NAA	↓	-	-	⇔	-	-	-	⇔	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	優

※比較対象とした細骨材に対する性能，↑：向上，↓：低下，⇔：同等，—：未評価
 黒字：使用条件により向上/低下が異なる。矢印の大きさを定性的に表した。

(1) 普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材

普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材の使用は、モルタルやコンクリートに対して初期および長期的な強度の向上および乾燥収縮の低減という性能の向上を付与することができる。これらのメカニズムは主に、人工細骨材の微粒部分がセメントの粗粒として作用することで実質的な水セメント比の低下をもたらし、人工細骨材の粗粒部分がセメントマトリクスとの付着を向上するとともに遷移帯を緻密化することによる。また、中性化抵抗性や塩化物イオン浸透抵抗性などの物質移動抵抗性を向上させる。これらのメカニズムは、上述した付着や緻密化に加えて、前者では人工細骨材から供給されるアルカリや水酸化カルシウムの影響が、後者では人工細骨材に含まれる化合物の水和により生成した水和物への塩化物イオンの固定が影響しているものと考えられた。さらに、自己修復性能を強化することができる。従来から、未水和セメントがコンクリートに自己修復性能を付与することは知られているが、普通ポルトランドセメントクリンカーを骨材として使用した場合、粗粒のセメント粒子が混入する効果があるため硬化体中の未水和セメントが増加し、それが修復養生中に反応することでひび割れを充填し、自己修復性能を強化しているものと推定した。一方で、流動性を低下させるというデメリットを生じる可能性もある。これは、形状が悪いことが主な原因と推定されたものの、人工細骨材に含有される化合物の反応も一因として挙げられる。本研究では、ボールミルを使用した人工細骨材の製造を提案し、その破碎効果と磨砕効果により形状が改善した人工細骨材を得ることができたものの、今後はその最適化が必要である。また、モルタルやコンクリートの凝結を促進し温度を向上させるという特徴も有する。これらの特徴は、フレッシュコンクリートの可使時間短縮や大断面部材の温度ひび割れの原因となるという観点からはデメリットと捉えられるものの、一方で、プレキャストコンクリート製品の製造においては、養生期間の短縮や蒸気養生に要するエネルギーの低減というメリットともなり得る特徴である。この特徴をデメリットとして捉えた場合の対応策の一つとして、本研究ではフライアッシュの併用を提案した。普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材とフライアッシュを併用しその配合量を最適化することで、初期強度を確保しつつも温度低減が可能なモルタルやコンクリートが製造できる可能性を見出した。これらに加えて、普通ポルトランドセメントクリンカーを細骨材として使用することで、廃コンクリートからセメントを製造するというリサイクル性が期待できる。

普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したコンクリートは、上述のとおり乾燥収縮を低減できるという性能や中性化抵抗性に優れるという点、非常に高い自己修復性能を有することなどを勘案すると、かぶりを厚くできない構造物、例えば建築構造物等への適用が適していると考えられる。環境性能の観点からは、普通ポルトランドセメントクリンカーは、その原料に廃棄物や副産物を使用しているため、汎用的に使用されている天然細骨材の代替とした場合、コンクリートの環境貢献は非常に大きくなる。

(2) エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材

エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材の使用は、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材の場合と同様に、モルタルやコンクリートに強度の向上をもたらす。エコセメントクリンカーに含有される化合物の種類は、普通ポルトランドセメントクリンカーと同様であるがその含有量が異なり間隙相が多く含まれる。そのため、水セメント比低下におよぼす影響は、普通ポルトランドセメントクリンカーより大きいものと考えられ、強度の向上幅も大きくなる。また、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用した場合、塩化物イオン浸透抵抗性は普通ポルトランドセメントクリンカーの場合より優れる。これは、上述した間隙相の反応により生成した水和物による塩化物イオンの固定が普通ポルトランドセメントより多いためと推定した。

この優れた塩化物イオン浸透抵抗性を勘案すると、エコセメントクリンカーから製造した人工細骨材を使用したコンクリートは、海洋構造物等の塩分供給が多量となる箇所への適用が期待される。また、エコセメントクリンカーはその原料に、処理困難廃棄物である一般ごみ焼却灰を多量に使用して製造されるため、骨材として使用した場合の環境貢献は普通ポルトランドセメントクリンカーと比較し非常に大きいものと推定される。

(3) ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材

混和材用に開発されたビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材は、モルタルやコンクリートに圧縮強度の向上はもたらさないものの、曲げ強度の向上や乾燥収縮の低減をもたらす。このメカニズムとしては、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーに含有される C_4AF の水和に伴う骨材とセメントマトリクスの付着の強化が主である。また、普通ポルトランドセメントクリンカーと比較すると劣るものの、中性化抵抗性や塩化物イオン浸透抵抗性の向上が期待できる。これは上述の付着の強化や C_4AF に起因する水和生成物の塩化物イオン固定能が寄与しているものと考えられた。さらに、普通ポルトランドセメントクリンカーと同様に自己修復性能を強化できることも確認された。また、養生温度の向上に伴い C_2S の反応性が向上することにより、高温養生を行う場合に強度向上が得られる。そのため、常圧蒸気養生を施すプレキャストコンクリート用の骨材として適しているものと考えられる。

ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーは、普通ポルトランドセメントクリンカーより原料として多量の廃棄物を使用できるため環境性能に優れる。

(4) 新しい人工細骨材

本研究において、廃棄物の多量活用を目的として開発した新しい焼成物系人工細骨材は、 C_2S を含有しているものの水硬性を有さない。そのため、新しい人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートでは、他の人工細骨材で認められたような強度の向上や物質移動抵抗性の付与等のメリットは得られない。一方で、悪影響も及ぼさず汎用的な細骨材と同様に使

用できる品質のものである。水硬性を有さないため、貯蔵時における水分管理を必要とせずこの点において、他の 3 種類の人工細骨材と比較して有利であるものと考えられる。ただし、この新しい人工細骨材の製造は他の 3 種類とは異なりテストロータリーキルンの段階までしか行っていない。そのため、今後は実機キルンにおける製造可否の検証が必要である。

新しい人工細骨材は、普通ポルトランドセメントクリンカーなどと比較し原料に多量の廃棄物が活用でき、なおかつ石灰石を減少できる設計となっており、本研究で対象とした人工細骨材の中でも特に環境性能に優れる。

(5) 今後検討すべき課題

課題 1：製造方法の確立と品質安定化に関して

本研究において、普通ポルトランドセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した細骨材に関しては、第 4 章で言及したように製造工場や製造ロット毎に密度・吸水率や化合物組成が異なりこれに起因するフレッシュモルタルの流動性や硬化モルタルの強度発現性のばらつきが認められた。また、本研究では、各種人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートの性能を汎用的な細骨材を使用したものと比較するため、粒度分布を比較対象の細骨材に合わせて実験を行った。しかしながら、水和反応性を有する人工細骨材を使用する場合、汎用的な細骨材と同等の粒度での使用が適切ではない可能性もある。現在これらのクリンカーは、骨材としての使用を目的とした製造は行われていないため、本研究では既に製造されているものを使用した、ということが実情である。しかし、将来的な焼成物系人工細骨材の事業化に向けては、f.CaO の残存量や間隙相の化合物組成といった原料・焼成工程や破碎・磨砕・分級といった仕上げ（細骨材調整）工程における品質安定化と許容できるばらつきを精度よく把握するための調査や研究が必要である。特に、新しい人工細骨材に関しては、第 3 章で述べたように廃棄物使用量を現在のセメントクリンカーの 2 倍以上に増加できるが、例えば高アルカリ含有廃棄物などセメントクリンカーの原料としては使用することが困難な廃棄物を活用できる可能性があることなど、セメント産業で受け入れることができる廃棄物の多様化に貢献できる可能性も有している。本研究では、廃棄物原料の代表として石炭灰を原料に使用した新しい人工細骨材を試製しその品質評価を行った結果、汎用的な細骨材と同様に使用できることを示したが、廃棄物組成が大きく異なることで焼成に与える影響や人工細骨材の品質に与える影響は大きいものと考えられることから、多様な廃棄物を想定した実験を行いその影響を評価しておくことは極めて重要である。

課題 2：使用条件に関して

本研究では、各種人工細骨材を使用したモルタルやコンクリートの一般的な性能を評価するため、水中養生を行ったものを中心に検討を実施している。しかしながら、ビーライト-ゲーレナイト系クリンカーから製造した人工細骨材を使用したプレキャストコンクリートに関する研究を取り扱った第 7 章において言及したように、人工細骨材自身が水和するこ

とにより自己乾燥するため、汎用的な骨材と比較して養生条件によるコンクリートの性能の変化が大きくなる可能性を有している。今後は、使用用途を勘案した上で養生条件の影響を明確にするための研究が必要である。

また、第 6 章で示したとおり本研究では人工細骨材と混和材のフライアッシュを組み合わせたモルタルを実験的に検討し、それぞれの材料のデメリットとも考えられる物性の相互補間効果が得られることを示したものの、我が国におけるコンクリート用混和材の代表である高炉スラグ微粉末をはじめとした他の混和材との組み合わせは検討していない。現在、CO₂排出量削減の観点から結合材の混合セメント化など混和材の使用量増加や多様化に向けた研究が多数なされている。そのため、汎用的な使用を考えた場合、フライアッシュ以外の混和材と組み合わせて人工細骨材を使用した場合の評価を行う必要がある。

課題 3：規格・基準類の整備に関して

本研究で対象としたような人工細骨材に関する規格・基準類は、現時点では整備されておらず使用するための土壌整備は完全にはできていない。そのため、現時点で適用できる範囲は、例えばプレミックス製品など材料に関する規定が無いものに限定される。本研究で示したように、廃棄物を原料に使用した人工細骨材の使用は環境性能に優れるものでありより広範囲での使用が望ましいと考えられる。そのため今後は規格・基準類の整備に向けた技術資料作成等の働きが必要である。

9.3 本論文のまとめ

以上のように課題は残されているものの、本研究では将来的に想定されているセメント需要の減少時においても、セメント産業が我が国の最終処分場事情を圧迫させることなく効率的に廃棄物を活用することで資源循環型社会に貢献できる技術として、普通ポルトランドセメントクリンカーから製造した人工細骨材をはじめそれ以上に廃棄物を活用できる組成のクリンカー等から人工細骨材を製造することを提案し、モルタルやコンクリートの細骨材として使用することでそれぞれの実験により評価した特徴から適用できる環境を提案することができた。

水硬性を有する普通ポルトランドセメントクリンカー、エコセメントクリンカーおよびビーライト-ゲーナイト系クリンカーから製造した焼成物系人工細骨材は、種類によって効果が異なるものの「高機能型人工細骨材」として高強度化、物質移動抵抗性向上や自己修復性能向上といった付加価値が期待でき、廃棄物を多量に使用した新しい人工細骨材は「資源循環型人工細骨材」として特に高い環境性能が期待できる。環境性能という観点から考えると、コンクリートに使用される材料の割合としてはセメントよりも細骨材が占める割合が大きいため、廃棄物を原料に使用した材料をコンクリートに使用する場合の環境貢献効果は大きい。

今後は、その機能性や環境性能の観点からも様々なニーズに応えることができる材料として広く活用されることが期待される。

謝辞

本研究は、セメント産業における循環型社会への貢献を目的に行ったものであり、平成27年から令和2年にかけて太平洋セメントと(株)中央研究所において、平成30年から令和2年にかけて東北大学工学研究科土木工学専攻において、平成29年から令和2年にかけて宇都宮大学地域デザイン科学部で行った研究成果をとりまとめたものです。

東北大学工学研究科土木工学専攻 久田真教授、皆川浩准教授には、本論文の審査を引き受けていただくとともに、研究の実施から論文作成に至るまで、ご多忙の中、終始詳細なご指導と厚意あるご助言を賜りました。心より感謝いたします。東北大学工学研究科の風間基樹教授、運上茂樹教授には、ご多忙の中、本論文の審査を引き受けていただきました。また、審査会におきまして貴重なご意見を賜りました。深く感謝いたします。東北大学工学研究科の宮本慎太郎助教には、研究指導をご担当していただき、研究の進行や論文作成に至るまで、多大なるご指導やご助言をいただきました。心より感謝いたします。また、建設材料学研究室の皆様には、論文作成に当たって多くのご協力をいただきました。厚く御礼申し上げます。

宇都宮大学 藤原浩巳教授、丸岡正知准教授には、本研究を進める上で貴重なご意見を賜りました。深く感謝いたします。

太平洋セメント(株)常務執行役員 岡村隆吉博士、中央研究所長 高野博幸博士には、本研究をまとめる貴重な機会を与えていただきました。中央研究所副所長 上野直樹氏、第1研究部長 平尾宙博士、セメント技術チームリーダー 内田俊一郎氏、セメント化学チームリーダー 細川佳史博士には、多くのご指導をいただきました。また、業務を行う上でも様々な便宜を図っていただきました。皆様に深く感謝いたします。

第3章のテストキルン焼成実験を行う上で、(株)太平洋コンサルタント 西日本事業所の山田和則氏、末岡忠士氏、二宮浩行氏、村岡義正氏には多大なるご協力いただきました。第4章、第5章、第7章の実験を行うにあたり、宇都宮大学(実験当時)の根本雅俊氏、川戸陸也氏、伊藤駿之介氏、大和田瑞樹氏には多大なるご協力をいただきました。パスキン工業(株)コンクリート製造部の大谷勉氏、長瀬正陽氏をはじめとし同社の皆様には、第7章で実施したプレキャストコンクリート製品の製造および評価にご協力いただきました。

第5章、第6章の実験を行うにあたり東北大学の石川原光太郎氏、成瀬大樹氏には多大なるご協力をいただきました。第8章の環境性能評価を実施するにあたり、太平洋セメント(株)の桐野裕介博士には様々なご助言をいただきました。また、ギソンセメントの曾我亮太氏、太平洋セメント(株)の、中居直人氏、溝渕裕美氏、高野美育氏、豊清工業(株)の堀和也氏、吉山大介氏、小泉伸洋氏、其田輪希也氏、鎌田利江子氏には太平洋セメント(株)で実施した全ての実験においてご協力いただきました。皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、論文作成中における、妻 真実と家族の協力を感謝します。

本研究は、社内外の多くの方々のご指導、ご協力の結果として達成されたものであります。心からの感謝の意を表して、謝辞といたします。