

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H02209

研究課題名（和文）廃棄物を有効利用したセメントクリンカー骨材の品質評価

研究課題名（英文）Quality Assessment of Cement Clinker Aggregate from Effective Use of Waste

研究代表者

久田 真 (Hisada, Makoto)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80238295

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではセメントクリンカーを細骨材として使用した際の強度発現性や物質移動抵抗性について検討した。また、セメントと比較して強度発現性が緩慢なフライアッシュを使用したときのセメントクリンカー細骨材の強度補完について検討し、さらには、セメントクリンカー細骨材を使用した時のアルカリシリカ反応（ASR）や遅延エトリンガイト生成（DEF）への効果についても検討した。その結果、セメントクリンカー細骨材の使用により強度発現性および物質移動抵抗性は向上することがわかり、さらには、セメントクリンカー細骨材の使用で通常以上のフライアッシュの使用が可能になることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セメントクリンカーはセメントの中間生成物であり、セメントクリンカー細骨材が普及することで耐久性の高いコンクリート構造物を製造できるだけでなく、セメントの使用量を増加させることができる。セメント自体は製造時に廃棄物を多量に使用できる一方で、二酸化炭素を排出するため、環境影響に対して正負どちらの影響も有している。ただし、現在ではセメント製造時に排出される二酸化炭素を回収する技術が検討されており、この技術が完成すれば、セメント使用量の増加は廃棄物問題の解決に大きく貢献することができるため、本研究で開発した技術は非常に重要と考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, the strength development and mass movement resistance of cement clinker fine aggregate when used as fine aggregate were investigated. The strength supplementation of cement clinker fine aggregate with fly ash, which has a slower strength development than cement, was also investigated, as well as the effect of cement clinker fine aggregate on alkali-silica reaction (ASR) and delayed ettringite formation (DEF). The results showed that the use of cement clinker fine aggregate improved strength development and mass movement resistance, and that the use of cement clinker fine aggregate allowed the use of more fly ash than usual.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：セメントクリンカー フライアッシュ 強度発現性 物質移動抵抗性 アルカリシリカ反応 遅延エトリンガイト生成

表-3 モルタルの示方配合

水準	W/B	S/B	W	B		S
				C	FA	
	(-)	(-)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)
SS	0.5	2	318	635	0	1271
N			318	635	0	1237
NCL			318	635	0	1203
ECCL			318	635	0	1338
BGCL			318	635	0	1386
N-FA30			318	445	141	1237
NCL-FA30			318	445	141	1203
BGCL-FA30			318	445	141	1386

1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素社会の構築に向け、セメントの一部や大部分を高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の混和材で大量に置換したコンクリートが注目されており、多くの研究が行われている。一方で、セメントは製造時に下水汚泥やスラッジ、石炭灰、都市ゴミ焼却灰など多様な副産物・廃棄物を原燃料として使用しており、その量は年間約2,800万tにも及ぶ。

しかしながら、セメントの生産量は1996年をピークに減少し続けており、対策を講じなければ将来的にもセメントの生産量は減少していく可能性がある。セメントの消費量を増加させるための

の方策に関しては、セメントの中間生成物であるセメントクリンカーの有効利用が考えられる。具体的には、セメントクリンカーを骨材として使用することで、セメントの消費量を増加させることができると考えられる。この点に着目して、申請者らは以前からセメントクリンカーを細骨材として使用した場合のモルタルの物性に関する検討を実施してきた。この一連の研究において、セメントクリンカーを細骨材として使用した場合の方が、一般的な細骨材を使用した場合と比較して圧縮強度や塩化物イオンの移動抵抗性に優れることが確認できた。これらの研究成果から、セメントクリンカーを細骨材としてモルタルに使用した際には、付加価値として耐久性の向上も期待することができるという利点も考えられる。

ただし、長期的な供用を考えた場合、セメントクリンカーを細骨材として使用した場合、セメントクリンカーに含まれる free CaO (f-CaO: 遊離石灰) の影響が考えられる。現在、セメントの f-CaO 量は問題が生じないように規制されているが、セメントクリンカー内に f-CaO が偏在していた場合、供用中に f-CaO が反応して膨張破壊が生じる可能性も考えられるため、この点は正確に評価しなければならない。

2. 研究の目的

本研究ではセメントクリンカーを細骨材として使用した時の短期～長期の安定性を評価することを目的とした。具体的には、実験 part1 としてセメントクリンカーを細骨材として使用した時の安定性および劣化に対する抵抗性について総合的に評価した。さらには、実験 part2 として強度発現性が緩慢となるフライアッシュ (FA) を使用した際のクリンカー細骨材の使用による強度発現性の補完の可能性とクリンカー細骨材を使用した際のアルカリシリカ反応 (ASR) と遅延エトリングイト生成 (DEF) に対する抵抗性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 実験 part1

3.1.1 実験の使用材料

本研究では、結合材として普通ポルトランドセメント (以下、C) を、混和材としてフライアッシュ (以下、FA) を使用し、細骨材として普通ポルトランドセメントクリンカー (以下、NCL) とエコセメントクリンカー (以下、ECCL)、ビーライト・ゲーレナイトクリンカー (以下、BGCL)、さらには比較として JIS R 5201 の試験で使用する標準砂 (以下、SS) と山砂 (以下、N) をそれぞれ材料として使用した。表-1 に細骨材の絶乾密度と表乾密度、吸水率、表-2 に各種クリンカーの鉱物組成をそれぞれ示す。なお、各種クリンカー細骨材は粉碎・分級により SS と同等の体積割合となるよう粒度を調整した。

表-1 各種細骨材の絶乾密度、表乾密度、吸水率

種類	絶乾密度 (g/cm ³)	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
SS	2.64	2.65	0.42
N	2.57	2.6	1.46
NCL	2.49	2.50	0.54
ECCL	2.78	2.87	3.39
BGCL	2.88	2.92	1.35

表-2 各種クリンカーの鉱物組成

種類	含有率 (%)						
	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ AS	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	f.CaO
NCL	56.5	24.9	0.0	5.9	12.4	0.3	0.0
ECCL	55.6	16.5	0.0	11.8	15.0	0.8	0.3
BGCL	0.0	47.7	52.1	0.0	0.1	0.0	0.0

3.1.2 供試体の作製

本研究では、JIS R 5201 に準拠して表 3 に示した配合のモルタルを練り混ぜ、内寸法φ50 × 100 mm のプラスチック製使い捨て型枠と内寸法φ100 × 200 mm のプラスチック製使い捨て型

枠，内寸法 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠に適宜打ち込んだ。打ち込んだモルタルは水中養生を施す供試体については 24 ± 2 時間後に脱型，蒸気養生を施す供試体については以下に示す手順で蒸気養生を行ってから脱型した。

20 ± 2 °C の環境下で 4 時間前養生。

湿度 100 % の環境下，温度上昇速度 20 °C / h で 3 時間昇温。

温度 80 °C，湿度 100 % の環境下で 10 時間養生。

自然冷却を 7 時間。

脱型後 Ca(OH)₂ 飽和水溶液中で最大 182 日間の養生を施した。供試体について，SS，N，NCL，ECL，BGCL を使用したモルタルをそれぞれ SS-M，N-M，NCL-M，ECL-M，BGCL-M と表記し，FA を 30 % 置換した水準については FA30 を付記した。また，水中養生のみ施した供試体については W，蒸気養生を施した供試体については ST を付記した。

3.1.3 測定項目

最大材齢 182 日の供試体を用いて，圧縮強度試験と水分浸透速度係数試験，NaCl をトレーサーとした拡散セル試験を行った。圧縮強度試験による圧縮強度の算出は JIS R 5201:2015 に準拠した。水分浸透係数試験による水分浸透速度係数の算出は JSCE-G 582-20183) に準拠した。ただし，供試体はコンクリートではなくモルタルとした。拡散セル試験による Cl⁻実効拡散係数の算出は既報 1) と同様の条件で行った。また，供試体の基礎的な物性を把握する目的で示差熱

熱量分析（以下，TG-DTA）を用いた強熱減量と水銀圧入式ポロシメータ（以下，MIP）による総空隙率および細孔径分布，電気抵抗率を測定し，これらに加えて走査型電子顕微鏡（以下，FE-SEM）を用いて骨材界面を観察した。また，各種クリンカー粗粒の塩水浸せき試験を行った。クリンカー粗粒の塩水浸せき試験では，各種類・粒径のクリンカー粗粒を Ca(OH)₂ 飽和水溶液中で 28 日間事前に攪拌浸せきして水和物を析出させ，その後 3 % の NaCl 溶液中で最大 56 日間攪拌浸せきした。ここで固液比は質量換算で 1:2 とした。浸せき終了後は粉末 X 線回折/リートベルト法（以下，XRD/R 法）を用いた主要水和物の定量を行った。

3.2 実験 part2

3.2.1 検討項目と使用材料および配合

本研究では，CL と FA を併用したモルタルの 1) 圧縮強度と 2) 水和発熱特性，3) FA の反応率，4) SEM/EDS を用いた骨材界面の観察，5) ASR や 6) DEF に起因した内部膨張の評価，の計 6 項目について検討した。

使用材料について，結合材はセメントとして普通ポルトランドセメント (OPC，密度: 3.15 g/cm³)，混和材として FA (密度: 2.37 g/cm³) を用いた。細骨材は CL (絶乾密度: 2.72 g/cm³) と比較対象として石灰石砕砂 (LS，絶乾密度: 2.58 g/cm³) を使用した。上記の細骨材に加え，4) および 5) の DEF に関する検討ではセメント強さ試験用標準砂 (SS，絶乾密度: 2.64 g/cm³) を使用し，5) の ASR に関する検討では ASR において反応性のある安山岩 (An，絶乾密度: 2.57 g/cm³) を使用した。CL，LS および An は JIS A 1146 に記載される粒度分布に調整した。各骨材は絶乾状態で使用し，吸水量分を練混ぜ水に加えて補正した。各検討項目におけるモルタルの配合を表-4 に示す。水準の表記は「細骨材種類-FA 置換率（無混和の場合は OPC と記載）」を意味する。

3.2.2 供試体の作製，測定項目

本研究では JIS R 5201 に準拠してモルタルを練り混ぜた。1)，3)，4) については，練混ぜ後のモルタルを内寸法 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠または内寸法φ 50 × 100 mm のプラスチック製使い捨て円柱型枠に打ち込み，24 ± 2 時間後に脱型し，20 °C の環境下で水中養生を最大 91 日間行った。その後，1) では JIS R 5201 に準拠して圧縮強度を算出した。3) では，アセトンを用いて供試体に付着した水を除去し，R.H. 11 % に調湿したデシケータ内で 7 日間以上乾燥させた。その後，メノウ乳鉢を用いてふるい幅 150 μm 以下に粉碎した試料を使用し，遠心分離法によって求めた未反応 FA 量から FA の反応率を算出した。4) では，3) 同様に水和停止処理を行った後，真空脱気装置アスピレーターによる減圧下で 10 日間以上静置して乾燥させたものを測定用試料とした。2) では，練混ぜ後のモルタルを内寸法 196 × 130 × 124 mm の発泡スチロール製簡易断熱容器に打ち込み，モルタル中心部に熱電対を埋設した後，温度 20 °C の環境で材齢 5 日

表-4 モルタルの配合

検討項目	水準	WB	S/B	単位量(kg/m ³)							検討項目	水準	WB	S/B	単位量(kg/m ³)						
				W	C	FA	S			NaOH					W	C	FA	S			
							LS	CL	An									LS	CL	SS	
1), 2)	LS-OPC	0.5	2.25	299	597	0	1320	0	0	0	3)	LS-FA30	0.5	2.25	299	418	135	1320	0	0	
	CL-FA40			299	358	180	0	1392	0	0		LS-FA60			299	239	270	1320	0	0	
	CL-FA50			299	299	225	0	1392	0	0		CL-FA30			299	418	135	0	1392	0	
	CL-FA60			299	239	270	0	1392	0	0		CL-FA60			299	239	270	0	1392	0	
	CL-FA70			299	179	315	0	1392	0	0		SS-OPC			257	513	0	0	0	1533	
	CL-FA80			299	119	360	0	1392	0	0		SS-FA30			257	359	116	0	0	1533	
5)	LS-OPC	0.5	2.25	171	597	0	1320	0	0	127	SS-FA60	0.5	2.25	257	205	232	0	0	1533		
	LS-An-OPC			171	597	0	924	0	394	127	LS-OPC			299	597	0	1320	0	0		
	LS-An-FA70			233	179	315	924	0	394	66	LS-FA30			299	418	135	1320	0	0		
	LS-An-FA80			242	119	360	924	0	394	57	LS-FA60			299	239	270	1320	0	0		
	CL-An-OPC			171	597	0	0	974	394	127	CL-OPC			299	597	0	0	1392	0		
	CL-An-FA70			233	179	315	0	974	394	66	CL-FA30			299	418	135	0	1392	0		
	CL-An-FA80			242	119	360	0	974	394	57	CL-FA60			299	239	270	0	1392	0		

程度まで温度履歴を計測した。5)では、JIS A 1146 に準拠し、練混ぜ後のモルタルを内寸法 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠に打ち込んだ後、24 ± 2 時間後に脱型した。その後、温度 40 °C で R.H.95 %以上の環境に静置し、最大で材齢 182 日のモルタルの長さ変化を測定した。6)では、練混ぜを行う際に DEF を促進する目的で FA 無混和時のセメントの質量に対して S03 換算で 3 % となるように硫酸カリウムを添加した。練混ぜ後のモルタルを内寸法 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠に打ち込んだ後、20 °C の環境下で前養生を 4 時間行った。前養生の終了後は昇温速度 20 °C/h で 3 時間昇温し、温度 80 °C・R.H.100 %において 10 時間養生を行い、その後、7 時間自然冷却させた。脱型後は 20 °C に設定した恒温室内で水中に静置し、最大で材齢 182 日のモルタルの長さ変化を測定した。

4. 研究成果

4.1 実験 part1 の成果

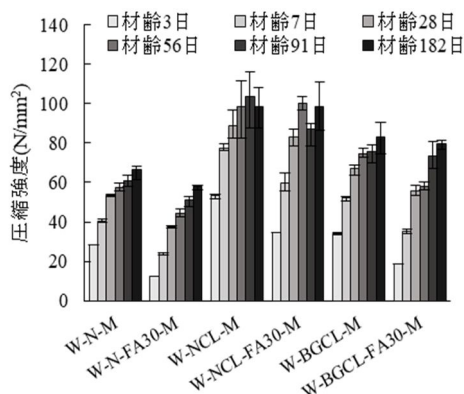


図-1 圧縮強度の経時変化

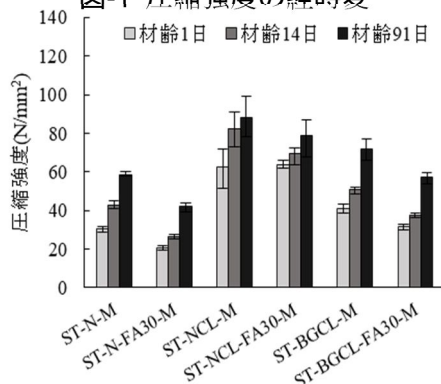


図-2 圧縮強度の経時変化

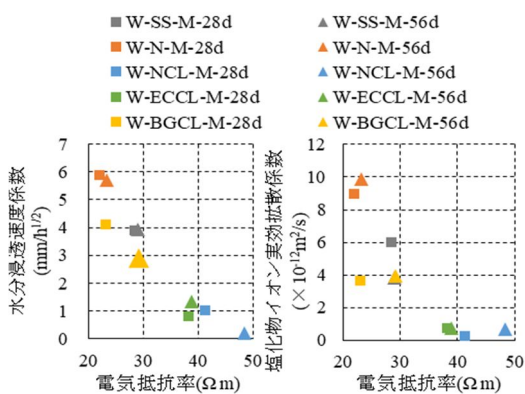
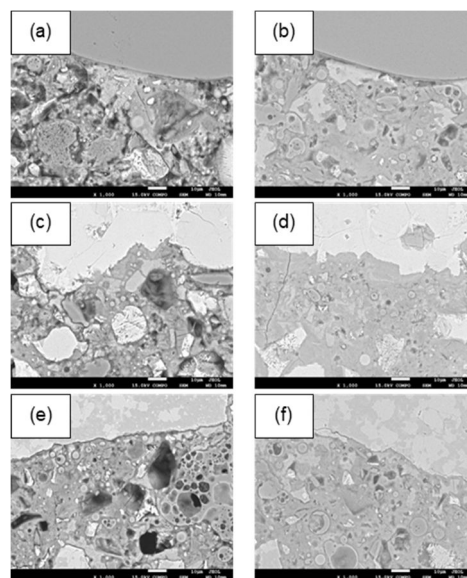


図-5 水分浸透速度係数と電気抵抗率の関係(左)と Cl⁻実効拡散係数と電気抵抗率の関係(右)



W-N-FA30-M 材齢(a)7日, (b)91日
W-NCL-FA30-M 材齢(c)7日, (d)91日
W-BGCL-FA30-M 材齢(e)7日, (f)91日

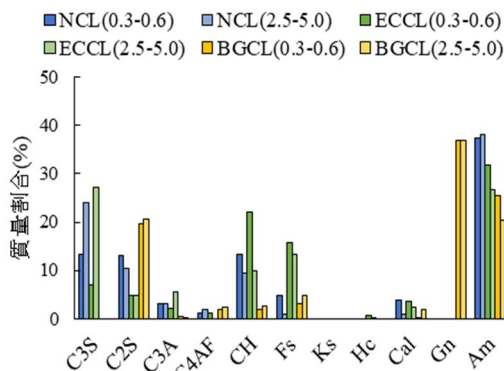


図-6 56日間塩水攪拌浸せき後の各種クリンカー粗粒のセメント鉱物とセメント水和物の質量割合

図-1および図-2に各種クリンカー細骨材を使用した時の圧縮強度の経時変化を示す。FAを使用したモルタルの圧縮強度は、NCLを使用したことで初期～長期にわたり強度発現性が向上した。これは骨材自身の反応に加えFAの反応により強熱減量が増加し遷移帯が緻密化したためであると考えられた。BGCLを使用した場合においても長期強度が増加したが、これも材齢が経過することで遷移帯が緻密化したことが理由と推察した。また、どちらのクリンカーを使用した場合においても蒸気養生の方が水中養生よりも初期強度が増加したが長期にわたる強度の増進は小さかった。

次に、図 - 3、図 - 4 に圧縮強度の増加量と強熱減量の増加量の関係を、写真 - 1 にセメント組織とクリンカー細骨材の界面の反射電子像を、図-5 に水分浸透速度係数と電気抵抗率の関係(左)と Cl-実効拡散係数と電気抵抗率の関係(右)を、図 - 6 にクリンカー細骨材を塩水中で撈拌した時のセメント鉱物とセメント水和物の質量割合を示す。2) NCL, ECCL を使用することで水分浸透速度係数および Cl-実効拡散係数が大きく低下したが、N に対する NCL, ECCL を使用した場合の係数の低下割合は Cl-実効拡散係数の方が大きかった。これは骨材自身の反応により空隙が緻密化したことに加え、骨材自身の反応に伴う Friedel 氏塩の生成により Cl-が固定化されたためであると考えられた。また、BGCL を使用した場合、N を使用した場合と比較して水分浸透速度係数が同程度であったが、Cl-実効拡散係数が小さかったため、水和反応性のあるクリンカーを使用した場合と同様に Cl-の固定化が起こったことが考えられた。

4.2 実験 part2 の成果

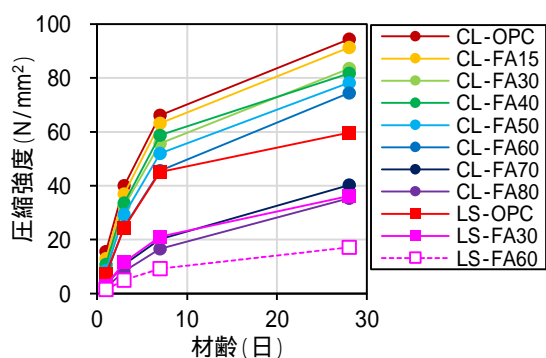


図-1 モルタルの圧縮強度の推移

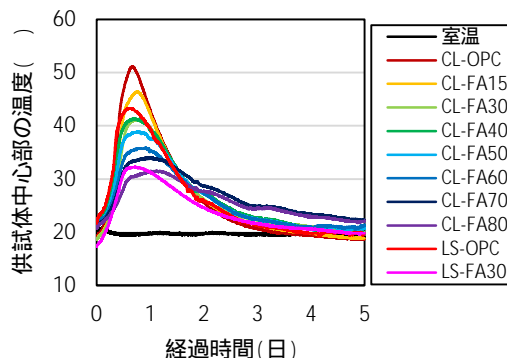


図-2 モルタル中心部の温度履歴

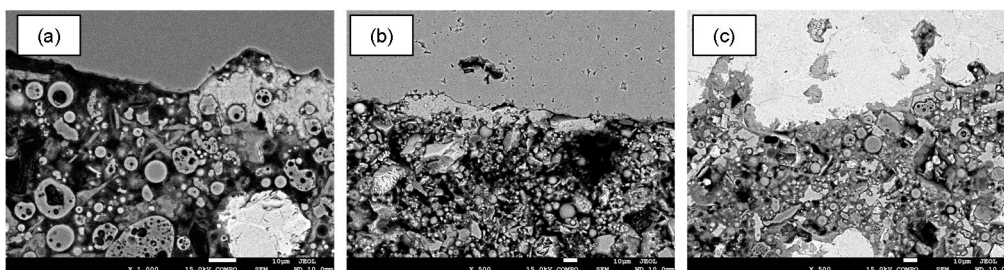


写真-1 材齢 28 日におけるモルタルの反射電子像 (500 倍)

(a) SS-FA60 (b) LS-FA60 (c) CL-FA60

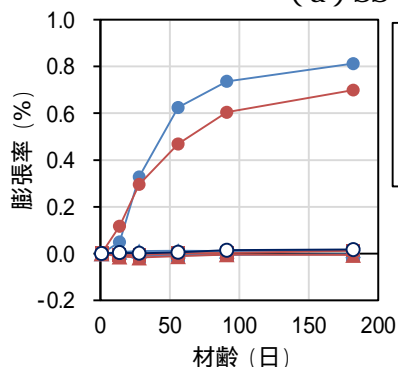


図-4 ASR 膨張率の推移

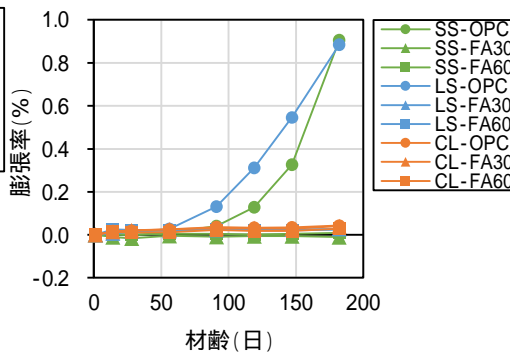


図-5 DEF 膨張率の推移

図 - 1 にモルタルの圧縮強度の推移を、図 - 2 にモルタル中心部の温度履歴を、写真 - 1 に材齢 28 日におけるセメント組織と骨材の界面の反射電子像をそれぞれ示す。CL と FA を併用したモルタルは、FA を 60 % の高い置換率とした場合でも材齢初期の強度発現性が良好であり、水和発熱に伴う温度上昇は CL を使用しない場合よりも低減された。また、FA を 70 % や 80 % という非常に高い置換率で使用した場合でも、使用可能な程度の初期強度を発現した。強度発現が良好となった理由については、骨材界面に水和物が析出することで遷移帯が緻密化し、この影響が強度発現に大きく寄与したと考えられた。

図 - 4、図 - 5 に ASR および DEF による膨張率の推移をそれぞれ示す。2) CL と反応性骨材を使用する場合、ASR 膨張に対する FA が有する膨張の抑制効果は小さくなるが、FA を 70 % や 80 % の置換率で使用した場合には顕著な当該膨張が生じなかった。また、CL を使用した場合、FA の置換の有無や置換率によらず DEF に起因する膨張が抑制された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shintaro Miyamoto, Kensuke Hayashi, Daiki Naruse, Yoshifumi Hosokawa, Hiroshi Minagawa and Makoto Hisada	4. 巻 24
2. 論文標題 Verification of the Mutually Complementary Effect of Fly Ash and Clinker Aggregate on the Strength, Heat of Hydration and Alkali Silica Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Material Cycles and Waste Management	6. 最初と最後の頁 1396-1406
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10163-022-01437-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shintaro Miyamoto, Daiki Naruse, Kensuke Hayashi, Hiroshi Minagawa, Makoto Hisada	4. 巻 25
2. 論文標題 Evaluating the strength development of mortar using clinker fine aggregate and its inhibitory effects on alkali silica reaction and delayed ettringite formation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Material Cycles and Waste Management	6. 最初と最後の頁 816-825
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10163-022-01562-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kotaro Ishikawara, Shintaro Miyamoto, Kensuke Hayashi, Hiroshi Minagawa, Makoto Hisada	4. 巻 1
2. 論文標題 Compressive strength and chloride ion permeation resistance of mortar containing clinker with different mineral composition as an aggregate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceeding of International RILEM Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kotaro Ishikawara, Shintaro Miyamoto, Kensuke Hayashi, Hiroshi Minagawa, Makoto Hisada	4. 巻 1
2. 論文標題 COMPRESSIVE STRENGTH AND CHLORIDE ION PERMEATION RESISTANCE OF MORTAR CONTAINING CLINKER WITH DIFFERENT MINERAL COMPOSITION AS AN AGGREGATE	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of Microdurability2020 conference	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山崎萌々子, 川守田祥吾, 宮本慎太郎, 皆川 浩, 久田 真, 林 建佑
2. 発表標題 クリンカー細骨材の使用が硬化モルタルのEttringite遅延生成に及ぼす影響
3. 学会等名 令和4年度 土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 成瀬 大樹, 宮本 慎太郎, 皆川 浩, 久田 真, 林 建佑, 細川 佳史
2. 発表標題 フライアッシュとクリンカー細骨材の相互補完効果を期待したモルタルの諸物性の評価
3. 学会等名 令和2年度土木学会全国大会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 組成物およびその製造方法ならびにセメントの製造方法	発明者 林建佑, 兵頭彦次, 久田真, 皆川浩, 宮 本慎太郎	権利者 太平洋セメント
産業財産権の種類、番号 特許、2023-053289	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 コンクリート組成物	発明者 林建佑, 細川佳史, 久田真, 皆川浩, 宮 本慎太郎	権利者 太平洋セメント 株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、2020-49172	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	皆川 浩 (Minagawa Hiroshi) (10431537)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	宮本 慎太郎 (Miyamoto Shintaro) (60709723)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関