脱炭素化社会への貢献を目指したセメントを使用しない結合材に関する基礎的研究

東北大学　学生会員　○安田　遼介　　正会員　宮本　慎太郎　皆川　浩　久田　真

1. はじめに

セメント産業における CO_2 排出量の大部分はセメント製造時の焼成工程において高温で焼成するために化石燃料を多量に使用することと原料である石灰石の脱炭酸反応に起因する．地球温暖化への危機意識の高まりから，当該分野では脱炭素社会に寄与する目的でセメントの使用量を減じる方策の検討が進められている．

セメントの使用量を減らした結合材として，高炉スラグ微粉末（以下，GGBS）をセメントに置換した高炉セメントが広く使用されている．ただし，GGBS のセメントに対する置換率は 40 %程度のものが多く，それ以上の置換率に関する検討や GGBS を主材とするアルカリ活性材料に関する検討は途上である．他方で，メタカオリン（以下，MK）の使用例について，MK に炭酸カルシウム（以下，$CaCO_3$）を併用することでセメントの使用量を減ずることが可能であることが既往の研究 [1] により報告されている．

本研究では，上記の研究を参考にしてセメントを一切使用せず GGBS と MK，二水セッコウ（以下，Gyp），$CaCO_3$ を結合材とした硬化体を作製し，圧縮試験と粉末 X 線回折（以下，XRD）による相組成の同定を行うことで，硬化体の圧縮強度の発現性と相組成の変化の関係性を評価した．

2. 実験の概要

2.1 供試体の作製

本研究では，JIS R 5201 に記載されているセメントペーストの練混ぜ方法に準拠して供試体を作製した．結合材については，GGBS を主材料に，MK，Gyp，$CaCO_3$ を混合したものであり，これらの混合比率については K. Scrivener らが開発した LC3 [2] の化学組成の比率を参考にしていくつかの水準を設けた．なお，W/B はそれぞれ 53 %とした．また，本結合材の溶解にはアルカリによる刺激が必要であるため刺激剤として水酸化ナトリウムを練混ぜ水に溶解させ，pH を 13 程度となるよう調整した．各供試体の配合率及び成分割合を**表-1**，**表-2** に示す．練り混ぜた供試体は寸法 40 × 40 × 160 mm の鋼製型枠に打ち込み，約 2 時間後に脱型し，ラップをして湿気箱の中で 20℃に設定した恒温室にて封緘養生を施した．作製した供試体は材齢 1，3，7，14，28 日の圧縮強度を測定し，圧縮強度を測定した供試体はそのまま粉砕して XRD に供した．

表-1　供試体の配合率（mass %）

配合名	GGBS	MK	Gyp	$CaCO_3$
MK-0.5	89.0	0.5	3.0	7.5
MK-2.0	85.0	2.0	6.0	7.0
MK-3.5	84.0	3.5	5.0	7.5
Gyp-Cal-6	90.0	4.0	2.0	4.0

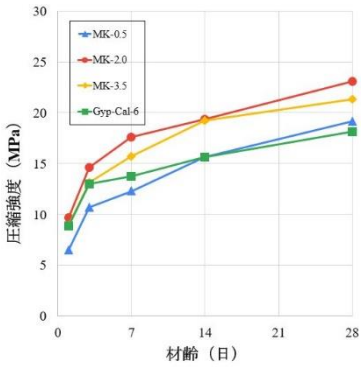
表-2　本研究の供試体及び LC3[2]の成分割合（mass %）

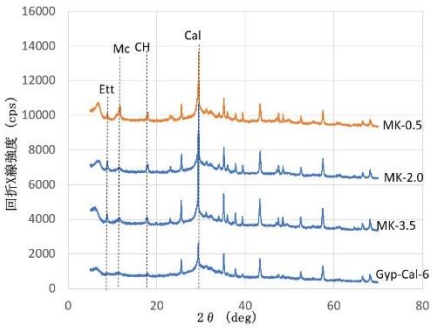
配合名	SiO_2	AlO_3	CaO	MgO	$CaSO_4$	$CaCO_3$
MK-0.5	30.0	13.0	39.0	6.0	3.0	7.5
MK-2	30.0	13.0	37.0	5.5	5.6	8.0
MK-3.5	31.0	14.0	37.0	5.5	5.0	7.8
Gyp-Cal-6	33.0	15.0	39.0	5.9	2.5	3.9
LC3	27.0	15.0	33.0	0.5	5.0	15.0

2.2 試験方法

各材齢の供試体を用いて圧縮強度試験を行い，各水準 6 回の測定結果の平均値をその配合の圧縮強度とした．圧縮強度試験は JIS R 5201 に記載されている方法に準拠して行った．圧縮強度試験後，各供試体の破片を粗砕し，その粗砕試料を真空ポンプ使用した減圧下にてアセトンに 15 分間浸漬して付着水を除去する処理を二回行った．そしてその粗砕試料をデシケーター内にて 7 日間乾燥させた後ボールミルを用いて粉砕し，その試料を XRD に供した．なお，XRD に供した試料には内部標準試料として α-Al_2O_3 を 10 mass%内割りで置換した．

キーワード　高炉スラグ微粉末，メタカオリン，圧縮強度，XRD
連絡先　〒980-8579　宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06　TEL　022-795-7427





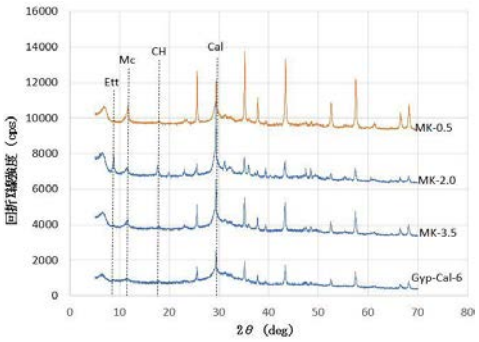


図-1 圧縮強度試験の結果　　**図-2** 材齢 1 日の XRD チャート　　**図-3** 材齢 28 日の XRD チャート

3. 実験結果と考察

3.1 圧縮強度試験の結果

圧縮強度試験の結果を**図-1** に示す．材齢 28 日においては，Gyp と $CaCO_3$ の合計の含有量が最も少ない Gyp-Cal-6 が最も低い圧縮強度を示し，逆に合計の含有率が 13 %程度となる MK-2 と MK-3.5 は他の 2 配合と比較して圧縮強度の発現性は良好であった．

3.2 XRD 分析の結果

XRD による分析結果を**図-2**，**図-3** に示す．まず，最も低い圧縮強度を示した Gyp-Cal-6 に関しては，他配合と比較して Ett や Mc，CH などの水和物のピークがほとんど認められなかった．この結果より，Gyp-Cal-6 では系内の Gyp と $CaCO_3$ の含有量が他と比較して少なく，析出している水和物のピークも小さいことから，水和反応が他と比較して進行せず，圧縮強度が増進しなかったと考えられた．

また，MK-2 と MK-0.5，MK-3.5 の 3 つの配合では材齢初期の時点では Ett が生成していた．ただし，材齢 28 日の結果に着目すると，MK-0.5 と MK-3.5 については Ett のピークは小さくなり，その代わりに Mc のピークが成長していた．この理由については，水和反応の初期の段階では Gyp の溶解により液相中の SO_4^{2-} 濃度が高くなったため Ett が生成したが，その後，水和反応の進行とともに calcite が溶解して CO_3^{2-} 濃度が高くなり Ett よりも Mc が安定して生成したためと考えられた．ここで，Mc は Ett と比較してモル体積が小さいため，Ett の溶解と Mc の生成が進行した場合，空隙構造が粗になることが考えられ，これが原因で MK-2 と比較して MK-0.5 と MK-3.5 の圧縮強度の増進が材齢 3 日目以降で停滞したと考えられた．他方で，系内に最も SO_4^{2-} を含有する MK-2 は材齢 28 日においても Ett が安定して存在していたため，空隙構造は粗にならず全水準の中で最も圧縮強度が高かったと考えられた．ただし，MK-2 と MK-3.5 の圧縮強度の差はわずかであり，本研究で行った範囲では Gyp と $CaCO_3$ 含有量が多いほど圧縮強度の発現性は良好であった．

4. 結論

本研究では高炉スラグ微粉末とメタカオリン，二水セッコウ，炭酸カルシウムを結合材としたペースト硬化体を作製し，圧縮強度試験と粉末 X 線回折による相組成の同定を行うことで，ペースト硬化体の圧縮強度の発現性と相組成の変化の関係性を評価した．その結果，ポルトランドセメントを使用せずとも 20 ℃・封緘養生の条件下で材齢 28 日において 20 MPa 程度の圧縮強度を得ることができた．加えて，結合材として用いた二水セッコウや炭酸カルシウムも水和物の生成に寄与しており，これらの混合量が圧縮強度発現性に関与していることが確認できた．

参考文献

1) M. Antoni et al.: Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, Cement and Concrete Research, Vol. 42, pp. 1579-1589, 2012.
2) Karen Scrivner et al.: Calcined clay limestone cements (LC3), Cement and Concrete Research, Vol. 114, pp. 49-56, 2018.