

## 論文 再生微粉末の水和性と吸着特性

李 琮揆<sup>\*1</sup>・坂井悦郎<sup>\*2</sup>・大門正機<sup>\*3</sup>・長瀧重義<sup>\*4</sup>

要旨：ライフサイクルを考慮した建設材料の新しいリサイクルシステムの開発が注目されている。本研究ではコンクリートのリサイクルにおいて発生する微粉末の再利用をするための基礎的データの提供を目的にセメントの再水和性や高性能減水剤などの吸着挙動とペーストの流動特性について検討した。その結果、セメント系の再生微粉末の再水和性は乏しい。反応率の高い、すなわち、水セメント比が高い再生微粉末ほど高い粘度を示しており、ペースト粘度が最低になる減水剤の添加量も増加する傾向を示している。NS より PC を添加した場合が水和物量の流動性におよぼす影響は少ないと考えられる。

キーワード：再生微粉末, 反応率, 高性能減水剤, 吸着量, 流動性

### 1. はじめに

地球環境保全や資源の有効利用の観点から解体コンクリートからコンクリート用材料を再生するという省資源型リサイクル技術の確立が必要になってきている<sup>1)</sup>。このようなコンクリートのリサイクルに関する研究は種々行われているが、リサイクルを考慮した材料の提案はなされていない。筆者らは<sup>2, 3)</sup>、新たな建設材料のリサイクルシステムとしてコンクリートのカスケードリサイクルを提案している。ここで言うカスケードリサイクルとは、次に再利用し構築しようとする構造物で要求されているコンクリートの強度を想定し、一度目は予め、要求強度より高い強度を設定し構造物を構築し、それを再利用しようとするものである。すなわち、高強度コンクリートは中強度に、また、中強度コンクリートは低強度コンクリートに再利用するシステムである。このような再利用システムを考えると解体コンクリートからは原コンクリートに用いられていた骨材そのもの(原骨材)、

原骨材にモルタルが付着したもの、モルタルだけのものそして微粉部分が得られる。近年、この解体コンクリートから製造されるコンクリート用骨材(再生骨材)については多くの検討がなされているが、その際に発生するコンクリート微粉末の利用方法については確立されていない。実際コンクリートの粉砕過程で5mm以下の細骨材も含め、微粉部分は約50%ほど占めている。したがって、リサイクルという観点からもこの微粉の有効利用が重要となる。

本研究ではコンクリートのリサイクルにおいて発生する微粉末の再利用をするための基礎的データの提供を目的に、高強度、中強度、低強度を想定し、水セメント比を変化させ水和させたセメントペーストの再水和性や高性能減水剤の再生微粉末への吸着特性や流動特性について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

\*1 新潟大学 工学部建設学科 工博(正会員)

\*2 東京工業大学助教授 大学院理工学研究科 材料工学専攻 工博(正会員)

\*3 東京工業大学教授 大学院理工学研究科 材料工学専攻 工博(正会員)

\*4 新潟大学教授 工学部建設学科 工博(正会員)

普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比の異なる3種類(35, 45, 62.5%)のセメントペーストを練り混ぜ、成形後、所定の材齢まで20°C湿空養生した。所定の時間まで水和した試料をアセトンで水和停止後、アスピレーターを用いて常温で3時間乾燥した。乾燥した試料を振動millで2分間粉碎し測定試料とした。また、再水和性を検討するため、各条件で試料を水セメント比50%で再水和した。

## 2.2 反応率の測定

再生微粉末の性質を把握するため、セメント構成鉱物中一番多量に存在する、 $C_3S$ と長期まで反応が進行する $C_2S$ の反応率を粉末X回折法(線内部標準法)による定量分析を行った。内部標準物質としては $Al_2O_3(2\theta: 50-53^\circ)$ (特級試薬)を使用し、試料に10%(内割り)混合した。回折ピークの面積を最小二乗法により、XRDにより得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。XRD定量測定には、Cuターゲットを用い、ステップ幅0.02度、積算時間20秒で行った。 $C_3S$ および $C_2S$ の測定角度はそれぞれ $51-52.5^\circ$ および $45-46.5^\circ$ ( $2\theta$ ; Cu-K $\alpha$ )とした。また、水酸化カルシウム量はTGによる450°C付近の重量減少より求めた。

## 2.3 水和発熱測定およびSEM観察

各水セメント比での水和発熱はコンダクションカロリメーターにより外練りで測定した。また、再生微粉末の反応性を調べるために28日間水和させた試料を再粉碎し、発熱測定および微細組織を観察した。

## 2.4 ゼータ電位測定

ゼータ電位は、セメント(再生微粉末)0.2gを100mlの所定の濃度とした高性能減水剤希釈溶液にいれ、1分間超音波による分散を行った後、PEN KEM社のLASER ZEE MODEL 501を用いて測定した。高性能減水剤はその主成分が $\beta$ -ナフトレンスルホン酸系(以下NSと略す)とポリカルボン酸系(以下PCと略す)を用い

た。

## 2.5 吸着量測定

所定の分散剤を添加したW/C=50%のセメントペースト(再生微粉末ペースト)を10分間練混ぜて吸着させた。この混合溶液を遠心分離で固相と液相に分離した。最初の分散剤濃度と遠心分離した液相の分散剤濃度をT.O.C(全有機炭素分析計, ANATOC Organic Carbon Analyzer; SGE International Pty.Ltd製)により求め、両者の差より粉体1g当たりの吸着量を算出した。

## 2.6 粘度測定

所定量の高性能減水剤を添加し、水セメント比を50%とした再生微粉末ペーストを10分間練り混ぜ、粘度を測定した。粘度計は回転制御式回転粘度計(HAAKE社製)を用いて、ずり速度 $0s^{-1} \rightarrow 1000s^{-1} \rightarrow 0s^{-1}$ (1サイクル:6min)の粘度測定を行い、ずり速度 $1000s^{-1}$ における見かけ粘度を評価した。なお測定温度は20°Cとした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 再生微粉末の反応性

今回サイクル用に準備した試料での時間による変化が問題になる可能性があり、いつの時点で供試体を作製したかを明確にしておく必要がある。まず、セメント構成鉱物中一番多量に存在する $C_3S$ の水和時間による反応率をFig.1に示した。高強度、中強度、低強度を想定し水セメント比を35%, 45%, 62.5%に変化した。水セメント比62.5%の場合は水和28日で $C_3S$ の反応率は88%程度を示し、材齢6ヶ月では97%の反応率を示している。これに対して35%の場合には、材齢28日での反応率は約81%、材齢6ヶ月では約87%になり、他の場合より水和率が低く長期に渡り反応が進行している。再生微粉末の反応性を検討するため、各水セメント比で28日水和させた試料水和停止後、水セメント比50%で再水和した。その結果をFig.2に示した。再水和7日でもかなり反応が進行し、再水和28日ではいずれ

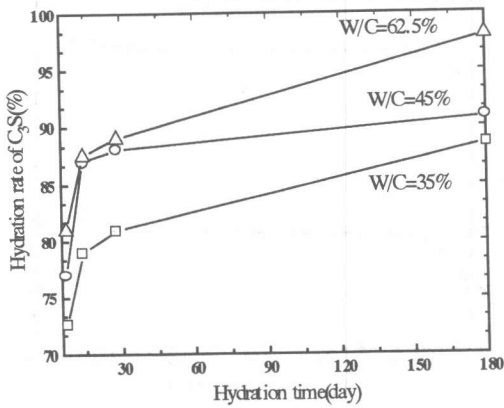


Fig.1 Hydration rate of C<sub>3</sub>S for different W/C ratio with hydration time.

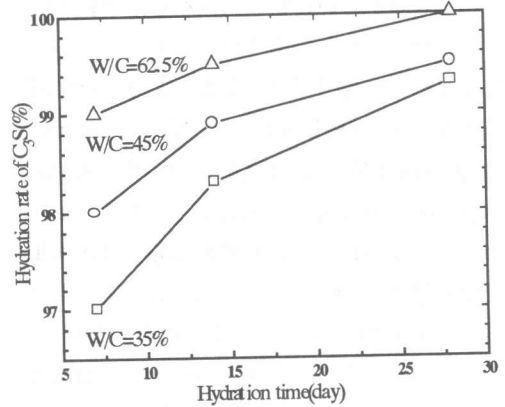


Fig.2 Rehydration rate of C<sub>3</sub>S with hydration time. (W/C=0.5)

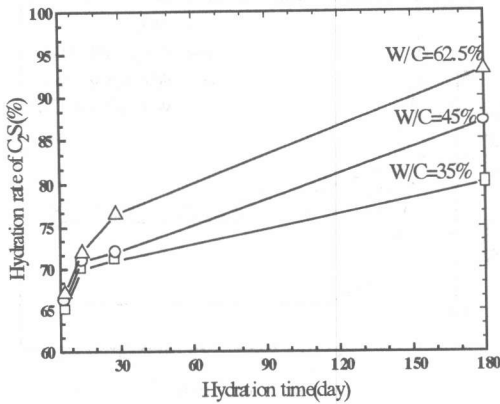


Fig.3 Hydration rate of C<sub>2</sub>S for different W/C ratio with hydration time.

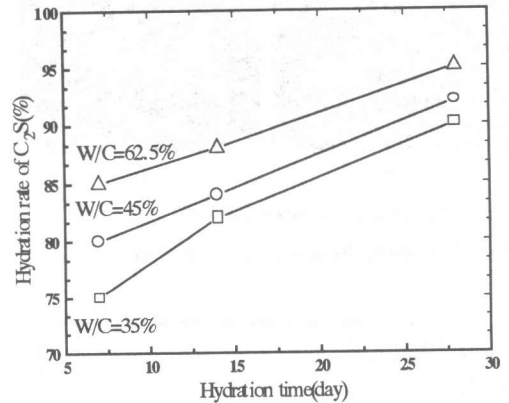


Fig.4 Rehydration rate of C<sub>2</sub>S with hydration time. (W/C=0.5)

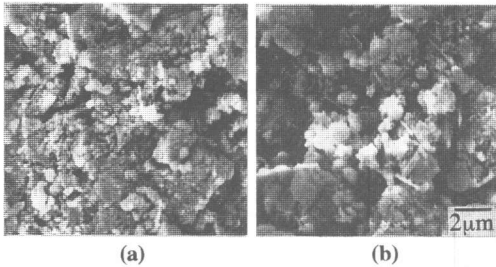
の水セメント比でもほぼ100%反応している。

Fig.3にセメント構成鉱物中でもっとも反応が遅いC<sub>2</sub>Sの反応率を示した。水セメント比62.5%の場合は水和28日でC<sub>2</sub>Sの反応率は77%程度を示し、材齢6ヶ月では93%の反応率を示している。これに対して35%の場合には、材齢28日での反応率は約71%、材齢6ヶ月では約78%になり、C<sub>2</sub>Sの場合も水セメント比が大きいほど反応率は高くなっているが、C<sub>3</sub>Sに比べ長期的に反応が進行している。Fig.4に各水セメント比で28日水和させた試料水和と停止後、再び水セメント比50%で再水和した時のC<sub>2</sub>Sの反応率を

示した。再水和28日で水セメント比35%、45%、62.5%でのC<sub>2</sub>Sの反応率はそれぞれ89%、92%、95%になりC<sub>3</sub>Sに比べ長期に反応している。したがって、研究としてコンクリートのリサイクルの実験を行う場合には時間による変化が問題となる可能性があり、いつの時点で供試体を作成したかを明確にしておく必要がある。

なお、再生微粉末の反応性を検討するため、反応率が一番低かった水セメント比35%の試料を28日水和したものを粉碎した試料と同じ試料を水セメント比50%で28日間再水和した試料の電子顕微鏡写真をFig.5に示した。ほぼ同

様な傾向を示しているが、再水和した試料のほうが針状の結晶が若干多く見られる。しかし、同じく材齢 28 日で反応率もっとも低い(C<sub>3</sub>S の反応率、82%)水セメント比 35%の試料とこれを 28 日間経過した試料を粉碎して、水セメント比 50%で再水和させる時のコンダクションカロリメーターによる水和発熱曲線では再水和させても第 2 の発熱ピークはまったく現れない。実際の構造物のリサイクルでは少なくとも 10 年以上は経過したものであるから再生微粉末は不活性な粉体と考えても良いと思われる。



(a) W/C=35%, hydrated for 28d  
(b) Rehydrate beside sample for 28d

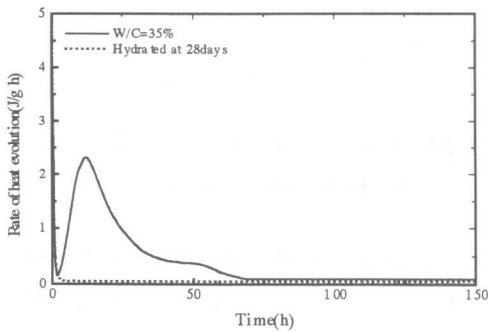


Fig.5 SEM photograph and calorimeter curve for hydrated sample.

### 3. 2 ゼータ電位

Fig.6 に水セメント比 35%の試料の水和時間によるゼータ電位の変化を示した。高性能減水剤はポリカルボン酸塩系(PC)とβ-ナフタレンスルホン酸系(NS)を使用し、粉体当たりそれぞれ 0.5mass%添加した。いずれの場合も従来からセメントの分散機構として NS について

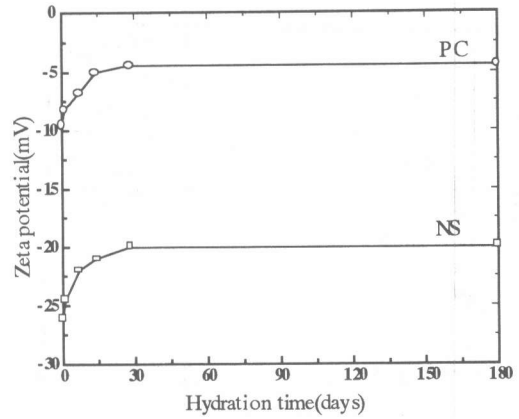


Fig.6 Relationship between hydration time and zeta potential.(0.5mass%)

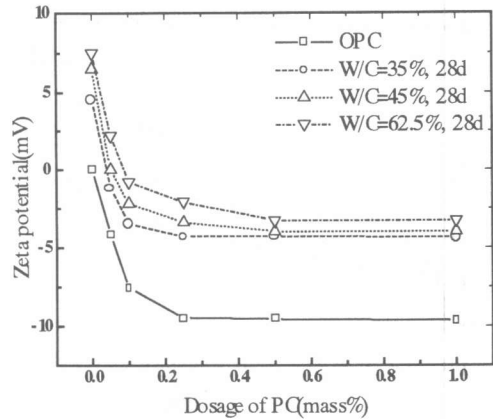


Fig.7 Relationship between dosage of PC and Zeta potential.

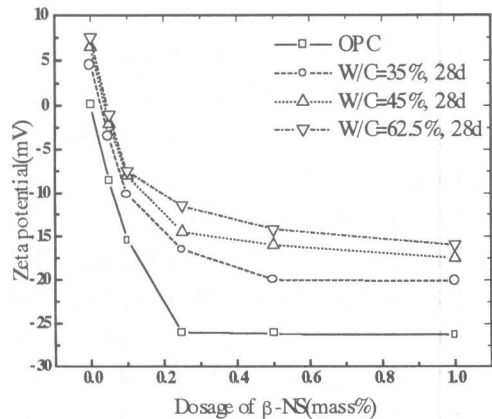


Fig.8 Relationship between dosage of NS and Zeta potential.

は、その静電反発力による DLVO 理論で説明されており、再生微粉末の場合にも同様の効果が期待される。これに対して、PC 系のゼータ電位の絶対値は低く、この場合には高分子吸着による立体障害によると考えることができる。NS 添加では負の電荷で絶対値は大きな値を示している。また、いずれの減水剤でも水和時間の経過と共にゼータ電位の絶対値は低くなるが、水和 28 日以降の試料ではほぼ同じ値を示している。

Fig.7,8 に PC 系および NS 系の高性能減水剤の添加量とゼータ電位の関係を示す。いずれの分散剤でも添加量の増加に伴いゼータ電位の絶対値は増加するが、水セメント比が高いほど、すなわち、反応率が高いほどゼータ電位の絶対値は低い値を示し、ゼータ電位が一定になる添加量も増加する。また、PC より NS 系の分散剤を添加すると、ゼータ電位が一定になる添加量が多くなっている。

### 3. 3 吸着特性

Fig.9 と 10 にポリカルボン酸系(PC)とβ-ナフタレンスルホン酸系(NS)分散剤の添加量による吸着量の関係を示した。PC と NS どちらの場合も添加量の増加とともに吸着量は増加し、ある濃度で吸着量は飽和している。また、未水和セメント粉末より再生微粉末への高性能減水剤の吸着量は約 2 倍になっている。さらに、水セメント比が高いほど、すなわち、反応率が高いほど、吸着量は多くなる傾向を示し、飽和吸着量も大きな値を示している。NS 系の分散剤を添加した際の飽和吸着量は PC 系分散剤より 4 倍程度の値を示している。

Fig.11 に BET 比表面積と高性能 AE 減水剤の吸着量の関係を示した。比表面積が大きいほど高性能減水剤の吸着量は大きな値を示している。水和したセメント粒子の比表面積が大きいほど、すなわち、セメントの水和が進行するほど高性能減水剤の吸着量が増大している。以上より、再生微粉末への高性能減水剤の飽和吸着量は原

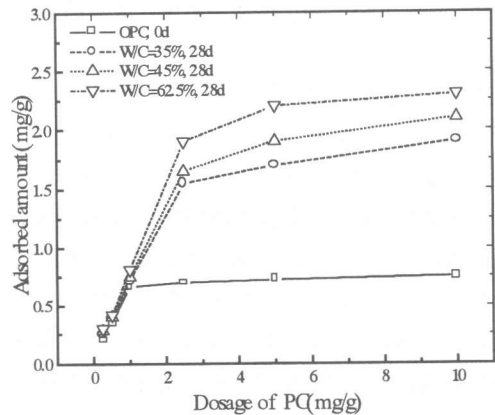


Fig.9 Relationship between the dosage and adsorbed amount of PC.

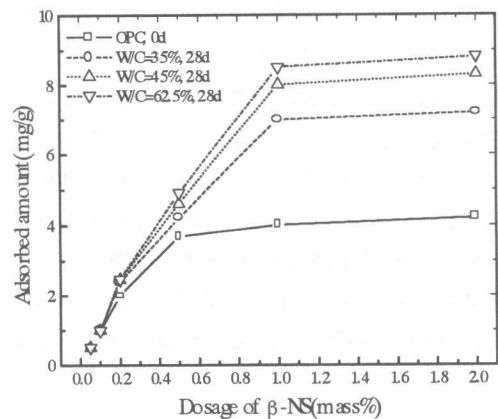


Fig.10 Relationship between the dosage and adsorbed amount of NS.

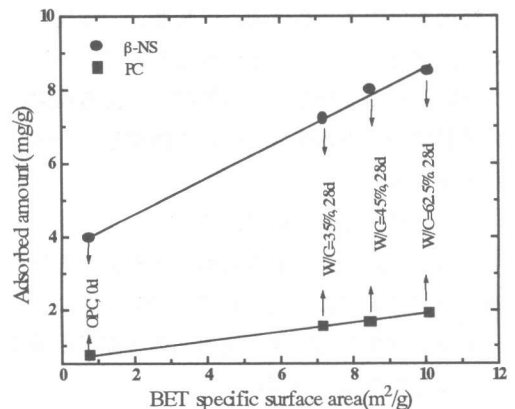


Fig.11 Relationship between specific surface area and adsorbed amount of SP.

セメントへの約4倍、飽和吸着量になる添加量は約2倍となった。

### 3. 4 流動特性

Fig.12 と 13 にポリカルボン酸系(PC)とβ-ナフタレンスルホン酸系(NS)減水剤の添加量とペーストの見かけ粘度の関係を示した。添加量の増加とともに粘度は減少し、PC の場合には見粘度が最低になる添加量が存在している。反応率の高い、すなわち、水セメント比が高い再生微粉末ほど高い粘度を示しており、ペースト粘度が最低になる減水剤の添加量も増加する傾向を示している。NS の場合は、粘度の低下は PC の場合より小さく、流動性は改善されていない。特に、再生微粉末の水和率の高いものほど流動性が著しく低下している。以上より、比表面積の大きな粉体である再生微粉末を用いる場合には、原セメントより PC による効果がより大きくなっている。このことから、NS の吸着量はセメントの水和生成物が増加すると多くなる。PC を添加した場合は水和物への取り込まれる量が NS に比べ、非常に少ないため、水和物量が流動性におよぼす影響は少ないと考えられる。

### 4. まとめ

セメントの微粉部分の再利用や基礎的データの提供を目的に、高強度、中強度、低強度を想定し、水セメント比を変化させたセメントペーストの再水和性や高性能分散材と再生微粉末との吸着特性や流動特性について検討し、次のような結果を得た。

- 1) 再生微粉末の水和性は乏しい。
- 2) 反応率の高い、すなわち、水セメント比が高い再生微粉末ほど高い粘度を示しており、ペースト粘度が最低になる減水剤の添加量も増加する傾向を示している。
- 3) NS より PC を添加した場合は水和物への取り込まれる量が非常に少ないため、水和物量が流動性におよぼす影響は少ないと考えられる。

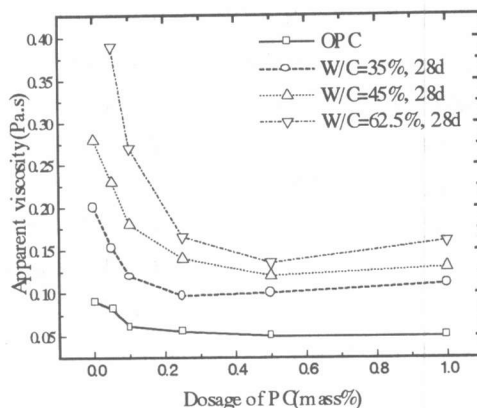


Fig.12 Relationship between dosage of PC and apparent viscosity

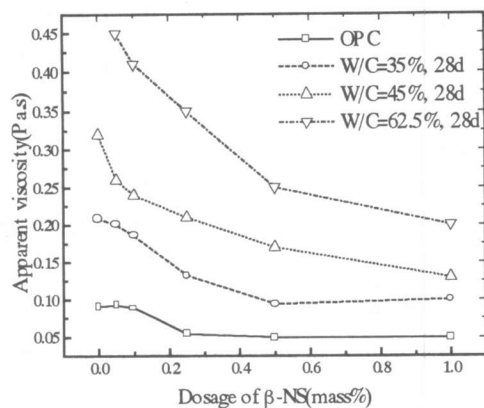


Fig.13 Relationship between dosage of NS and apparent viscosity.

本実験は、未来開拓学術研究推進事業「ライフサイクルを考慮した建設材料の新しいリサイクル方法の開発」(代表長瀧重義)の一環として実施したものである。

### 参考文献

- 1) 長瀧重義ほか，“再生粗骨材を用いたコンクリートの諸特性”，第52回セメント技術大会講演要旨，pp.400-401(1998)。
- 2) Jong-Kyu Lee ほか“セメント系材料のカスケードリサイクルに関する基礎的研究”，第11回秋季シンポジウム，267(1998)。
- 3) 坂井悦郎ほか，高強度セメントコンクリートのカスケードリサイクル，第11回秋季シンポジウム，266(1998)。