

論文 産業副産物をセメント代替として有効利用したコンクリートの基礎研究

橋本 紳一郎*¹・橋本 親典*²・堀井 克章*³ 渡辺 健*⁴

要旨: II種フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末および二水石膏からなる粉体をセメント代替とした高強度硬化体を用いたコンクリートの開発を目的として, 単位水量 170kg/m^3 , 水粉体比 25%で一定とし, 細骨材率を変化させ, 材齢 91 日で 35N/mm^2 程度の圧縮強度を有するコンクリートが得られた。さらに, 走査型電子顕微鏡を用いて, セメント硬化体と同様な結晶構造が存在することを確認した。また, 同一火力発電所で産出日の異なる II種フライアッシュを用いた場合, 十分な強度を得ることができなく, 硬化体の結晶構造も確認することができなかった。II種フライアッシュの品質と硬化体の水和反応の関係を検討する必要がある。

キーワード: II種フライアッシュ, 二水石膏, 高炉スラグ微粉末, 振動締固め, 電子顕微鏡

1. はじめに

現在, 我が国の石炭灰発生量は年間 720 万トンで, この内の 60%が有効利用されており, 残りの 40%が海域あるいは陸域で埋め立て処理されている。しかし, 環境対策および灰処理対策の確立が困難になりつつあり, 今後, 多量の石炭灰をリサイクル資源として有効利用することが望まれている。

これに対し, 石炭灰の有効利用開発の一環として, フライアッシュを多量に用いた硬化体の製造方法が開発され, 主として海洋構造物への適用を検討されてきた。特に, 寺石ら¹⁾は, II種フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末および二水石膏からなる粉体をセメント代替とした高強度硬化体の研究を行い, 材齢 91 日で 60N/mm^2 以上の圧縮強度を有する硬化体の製造の可能性を示した。

一方, 著者らは, これまでに硬化体としての収縮を抑制しかつフライアッシュの多量使用を目的として低水粉体比でのセメント硬化体の製造を可能にする締固め方法として, 振動の作用で流体化させて締固めを行うという技術を検討してきた。これは, 練り上がり直後は湿気を伴

う団塊状である, 水粉体比 25%前後の低水粉体比の混合物が, 振動数と振幅を最適に選定することによって短時間で液状化し混合物が型枠内を粘性流体として振る舞うようになり充てんし, 締固めするという技術である。

寺石ら¹⁾のセメントを用いない硬化体の製造に対して, この製造技術を利用すれば, フライアッシュを主材料とし, 鉄鋼副産物である高炉スラグ微粉末と火力発電所の脱硫石膏として排出される二水石膏と水を主成分とする硬化体に細・粗骨材を混入することにより, セメントを全く使用しない環境負荷の少ない夢のコンクリートの製造が可能となる。

本研究では, 単位水量, 水粉体比を一定とし, 細骨材率を変化させ, 材齢 91 日までの強度特性とそのコンクリートとしての硬化体の走査型電子顕微鏡(SEM)観察による検討を行い, セメントを用いないコンクリートの製造の可能性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で用いた各使用材料の物理的性質を以

*1 徳島大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

*2 徳島大学教授 工学部建設工学科 工博 (正会員)

*3 阿南工業高等専門学校校助教授 建設システム工学科 工博 (正会員)

*4 徳島大学助手 工学部建設工学科 工博 (正会員)

表-1 II種フライアッシュの物理的性質

	密度 (g/cm ³)	比表面積 (g/cm ²)	フロー 値比(%)	活性度指数(%)		二酸化 けい素 (%)	湿分 (%)	強熱減量 (%)
				28日	91日			
7/10採取	2.23	3,580	103	81	92	58.5	0.07	1.7
9/10採取	2.27	3,430	105	87	94	56.2	0.09	1.8
JIS A 6201規 定	1.95 以上	2,500 以上	95 以上	80 以上	90 以上	45.0 以上	1.0 以下	5.0 以下

表-2 コンクリートの配合

配合名	水粉対 体比 W/P(%)	細骨材 率 s/a (%)	単位水量(kg/m ³)					
			水	高炉スラ グ微粉末	II種フラ イアッシ	細骨 材	粗骨 材	高性能 AE減水剤
25-60-170(1%)	25	60	170	105	523	836	568	P×1%
25-50-170(1%)		50				697	710	P×1%
25-40-170(1%)		40				557	852	P×1%
25-40-170(0.5%)		40				557	852	P×0.5%

*配合名：25-40-170 (1%) は、振動締固めを行っていない

下に列記する。

フライアッシュは四国電力石炭火力発電所産II種フライアッシュ（物理的性質は表-1に示す。）、高炉スラグはN鉱業(株)製高炉スラグ微粉末（密度：2.86g/cm³、比表面積：4620 cm²/g）、ニ水石膏は四国電力石炭火力発電所産の脱硫石膏として副産されるニ水石膏（密度：2.29g/cm³）である。また、細骨材は徳島県小松島産川砂（密度：2.60g/cm³、F.M：2.42）、粗骨材は最大寸法25mmの徳島県那賀川産玉碎石（密度：2.65g/cm³、F.M：7.21）を用いた。混和剤にはポリカルボン酸系高性能AE減水剤を使用した。

2.2 コンクリートの配合

本研究で使用したコンクリートの配合を表-2に示す。既往の研究結果¹⁾より、II種フライアッシュと高炉スラグ微粉末とニ水石膏の質量比は、最も高強度が発生している質量比1:0.2:0.1を使用した。

水粉体比は、既往の研究結果²⁾より最適水粉体比25%を使用した。

単位水量と高性能AE減水剤の効果および使用量については、予備実験を行い決定した。単位水量は170kg/m³の一定とし、高性能AE減水

剤は粉体量（II種フライアッシュ+高炉スラグ微粉末+ニ水石膏）に対して使用した。配合表の配合名は、水粉体比-細骨材率-単位水量（混和材使用量）を意味する。

II種フライアッシュは、4配合に7月10日に試料採取したものを使用し、配合名：25-40-170(0.5%)のみ9月10日に試料採取したのもも使用した。

2.3 練混ぜ方法

コンクリートの練混ぜは、50リットル用の強制二軸練りミキサーを用いた。練り混ぜ時間は、粉体、細骨材を投入して30秒間、水と高性能AE減水剤を加え1分間、さらに粗骨材を投入して1分30秒間で計3分間練混ぜた。粉体は、あらかじめ5リットル用のモルタルミキサーを用いてかく拌を行った。

2.4 締固め方法

練混ぜ後に加振装置を使用し、加振を行って締固めた供試体と加振を行わないで突き棒のみにより締固めを行った供試体では、材齢28日以降の圧縮強度の強度発現に明確な違いが確認されている。本研究は、低水粉体比に有効な加振装置を使用して振動締固めを行うこととした。



写真-1 加振流動化現象



写真-2 練混ぜ直後のコンクリート

本論文では、加振によって対流し締め固まる現象を加振流動化現象と称する。加振流動化現象を写真-1 に示す。加振流動化現象とは、練混ぜ後の湿気のあるコンクリートの状態から、加振することで、まず、練玉表面に水のかかりが発生する。その後、流動化して表面が盛り上がり対流し、写真-1 の矢印方向に脱泡と巻き込みをを繰り返しながら円柱型枠内にコンクリートが充填していく現象である。

細骨材率 40%、高性能 AE 減水剤を粉体量に対して 1%使用した配合以外は、加振装置による締め固めを行った。加振条件は、振幅 1 mm、周波数 50Hz とした。振動時間は、目視により締め固めが終了と確認できる時間の目安が 3 分間であることから、3 分間で一定とした。なお、細骨材率 40%、高性能 AE 減水剤を粉体量に対して 1%使用した配合は、自己充てんコンクリートに近い流動性を呈したため、自然落下による締め固めを行った。

本研究では、高性能 AE 減水剤を粉体量に対して 1%使用した配合を除き、加振しなければ固まらなかった。また、練りあがり直後から長期放置した場合にも、振動を行わなければ硬化を確認することは出来なかった。

2.5 養生方法

養生方法は、コンクリート打設後、供試体の硬化を考慮して材齢 2 日で脱型し、脱型後は水中養生 (20±1℃) を行った。なお、試験材齢は 7, 14, 28, 91 日とした。



写真-3 加振終了後のコンクリート状態

2.6 試験方法及び試験項目

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、φ10×20 円柱供試体を材齢 7, 14, 28, 91 日で JIS A 1108 に準拠して行った。

(2) 空隙率の測定

空隙率は、以下の式 (1) で求めた。

$$A = \frac{T - W}{T} \times 100 \quad (1)$$

A : 空隙率(%)

T : 空気量が全くないものとして示方配合から計算したコンクリートの単位容積質量(g)

W : 硬化した供試体を実測した単位容積質量(g)

2.7 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

硬化のメカニズムの観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。観察試料は、圧縮強度試験に用いた供試体を細かく粉砕して使用した。試

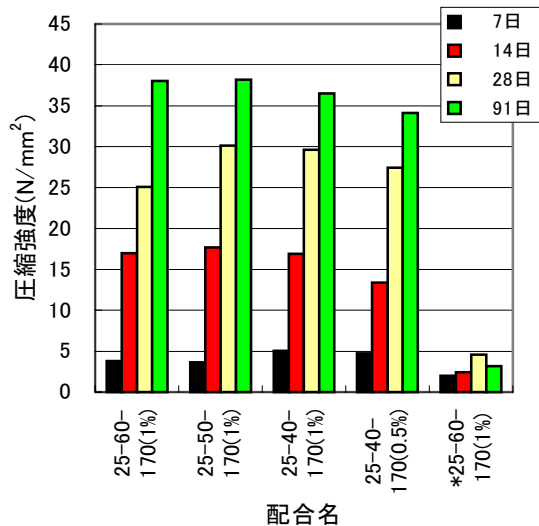


図-1 配合の種類と圧縮強度の関係

料は粉砕した後に乾燥させ、白金コーティングして観察した。また、粉体（Ⅱ種フライアッシュ、二水石膏、高炉スラグ微粉末）をすべてセメントで置き換えたものとの比較の観察も行った。

2.8 フライアッシュの生産日の影響

フライアッシュの生産日の影響を検討するために、配合名:25-40-170(0.5%)に関しては、同一火力発電所で生産日の異なるⅡ種フライアッシュ(7/10と9/10)を用いて硬化体を作製した。

3. 試験結果及び考察

3.1 加振流動化現象

写真-2、写真-3は、練混ぜ直後のコンクリートと加振終了後のコンクリート状態を示す。写真-2では、コンクリートというよりは、土粒子塊が個々に分散している様に見える。骨材の周りに湿気のある粉体成分が、かろうじて付着している状態である。写真-3は、加振流動化によって円柱型枠内にコンクリートが充てんされ、表面からはわずかなブリーディング水が出現している状態である。高性能AE減水剤を用いないと加振流動化現象が発生しにくく、締固めが非常に困難である。したがって高性能AE減水剤を粉体量の1%程度使用した。ただし、細骨材率40%、高性能AE減水剤を粉体量の1%

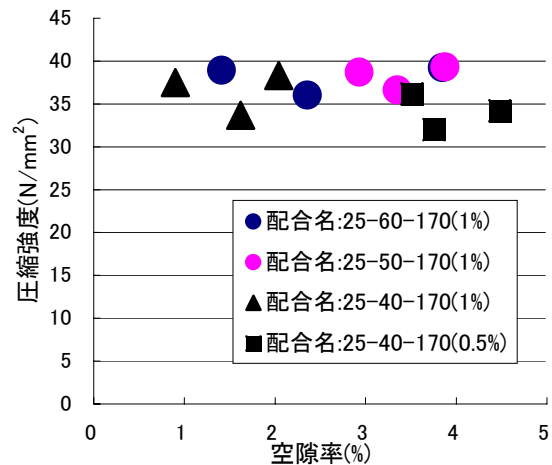


図-2 圧縮強度と空隙率の関係

使用した配合では、減水効果が大きすぎ、ペーストの粘性が増大する。そのため、ミキサのブレードやハンドスコップにコンクリートが付着し、水中分離性コンクリートのような性状になりハンドリングが非常に低下した。高性能AE減水剤の使用量を0.5%に減少させることによって、加振流動化による締固めが可能になった。よって、細骨材率を小さくすると高性能AE減水剤の量は少なくなる。

3.2 強度特性

図-1は、細骨材率の違いによる圧縮強度の経時変化を示す。*印を除いた4配合は、いずれも材齢28日で30N/mm²程度の強度が得られた。また、材齢91日で35N/mm²程度まで強度の伸びがみられた。細骨材率40%の配合は、実コンクリートに近い状態にしたもので、十分な強度が得られたといえる。

また、*印は同一火力発電所で生産日の異なるⅡ種フライアッシュを用いて作製した供試体の圧縮強度試験結果である。供試体は硬化したが、材齢7日から材齢91日で圧縮強度の伸びは全く見られなかった。この硬化体のpH値に着目し、地盤工学会基準「土懸濁液のpH試験方法」(JGS 0211)に基づき7/10と9/10に採取されたフライアッシュを用いた硬化体についてpH測定を行った。しかし、7/10と9/10に採取されたフライアッシュを用いた硬化体のいずれ

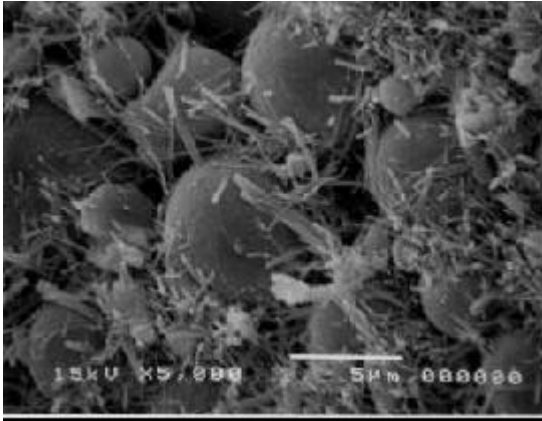


写真-4 材齢7日の結晶構造 (5,000倍)

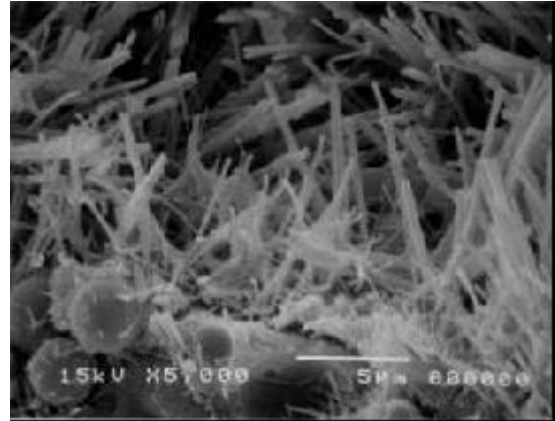


写真-5 材齢28日の結晶構造 (5,000倍)

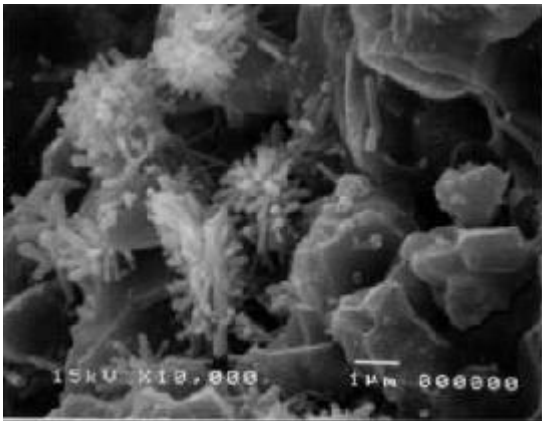
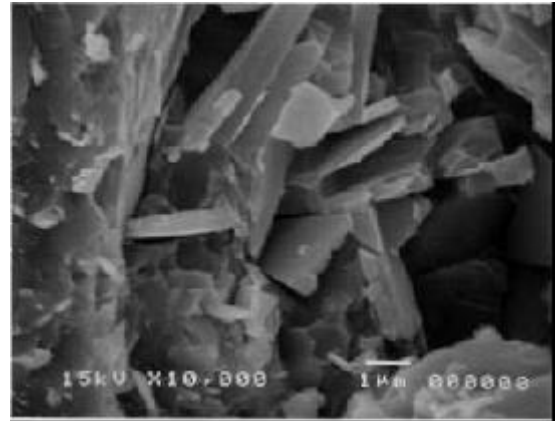


写真-6 粉体をセメントで置き換えたものの結晶構造 (10,000倍)



のpH値もpH=10前後で大差はなかった。また、表-1に示すフライアッシュの物理的性質および化学成分はほとんど同じであり、今後、このことについて検討していく必要がある。

3.3 振動締固めの評価

図-2は、各配合における材齢91日の圧縮強度と空隙率の関係を示したものである。空隙率は、締固め度合いを評価するため求めた。空隙率は1~4%と非常に少なく、締固めは十分であった。また、他の材齢についても同様の空隙率の結果が得られた。この試験結果の空隙率の範囲では、圧縮強度にはほとんど影響しないことが明らかとなった。

3.4 走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果

写真-4と写真-5は、配合名：25-60-170(1%)の材齢7日(倍率：5,000倍)と材齢28日(倍率：5,000倍)の走査型電子顕微鏡写真である。写真-6は、粉体(Ⅱ種フライアッシュ、二水石膏、高炉スラグ微粉末)をセメント

に置き換えた走査型電子顕微鏡写真である。粉体をセメントに置き換えたため、水セメント比が低く非常に緻密な構造となり多くの結晶はみうけられなかったが、エトリンガイト等は確認できた。

写真-4の球状の物体は、フライアッシュ粒子である。写真-4と写真-5のいずれも粉体をセメントで置き換えた写真と同様にフライアッシュ粒子の表面にエトリンガイトと推定される針状結晶が確認された。材齢7日と材齢28日の走査型電子顕微鏡写真を比較した場合、材齢28日の針状結晶が太く成長していることから、材齢の経過とともに針状結晶の成長が確認できる。また、材齢の経過とともにフライアッシュ粒子の周辺の隙間が少なくなっているが、フライアッシュ粒子は確認できた。

一方、写真-7と写真-8は同一火力発電所で生産日の異なるⅡ種フライアッシュを用いて、十分な強度を得ることが出来なかった*配合

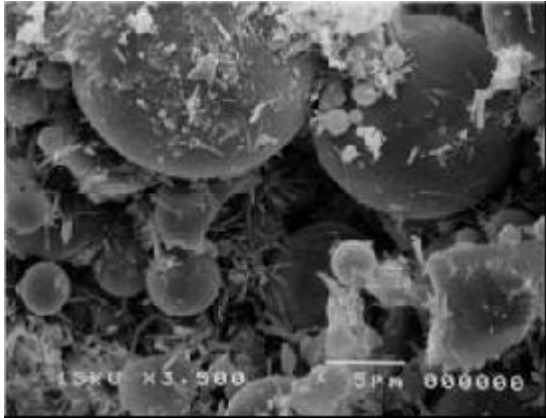


写真-7 材齢 7 日の結晶構造 (3,500 倍)

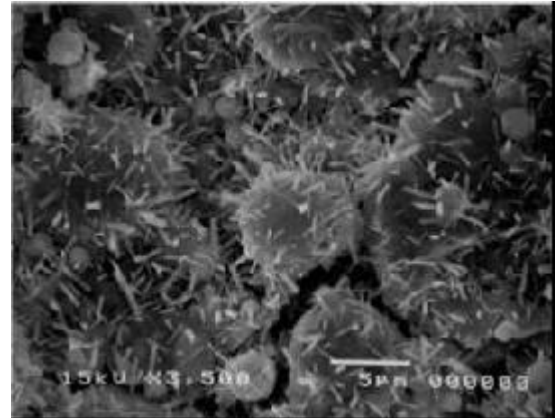


写真-8 材齢 28 日の結晶構造 (3,500 倍)

名:25-60-170 (1%) の材齢 7 日 (倍率:3,500 倍) と材齢 28 日 (倍率:3,500 倍) の走査型電子顕微鏡写真である。球状の物体は、フライアッシュ粒子である。フライアッシュ粒子の周辺には、針状結晶はほとんど見られなかった。また、材齢 28 日以降も針状結晶の成長は見られなかった。

以上から、本研究の硬化体は、フライアッシュの粉体量が最も多いことからフライアッシュの反応に着目し、フライアッシュ粒子の周辺で生成した針状結晶が結合材として硬化に影響を与えたと考えられる。

4. まとめ

セメントを全く使用せずに、Ⅱ種フライアッシュ、二水石膏、高炉スラグ微粉末からなる粉体を用いて、単位水量 170kg/m^3 、水粉体比 25%、細骨材率 40% で材齢 28 日圧縮強度が、 30N/mm^2 のコンクリートが得られた。また、材齢 91 日圧縮強度では、 35N/mm^2 まで強度の伸びが得られた。粉体量に対して高性能 AE 減水材を使用し、振動締固めを行うことで、低水粉対体比のコンクリートの製造に有効である。

本研究の硬化体は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果よりフライアッシュ粒子表面のエトリングサイトと推定される針状結晶が、結合材の働きをしたことにより硬化したと考えられる。

また、本研究で開発したコンクリートは、セ

メントを用いた超固練りコンクリートとは異なり、加振しなければ固まらないため、残コンクリートは建設残土として自然放置しても問題ないという利点がある。

参考文献

- 1) 寺石 弘:セメントを使わない高強度石炭灰固化体の研究, 四国電力(株)・(株)四国総合研究所第 37 回(2000 年)研究発表会予稿集, pp111~112, 2000.7
- 2) 渡辺 健, 橋本親典, 石丸啓輔, 寺石 弘:セメントを全く使用しない FA 硬化体の製造方法に関する基礎研究, 土木学会四国支部第七回技術研究発表会講演概要集, pp.362-363, 2001.5
- 3) 橋本紳一郎, 橋本親典, 渡辺 健, 栗田工:産業副産物をセメント代替として用いたコンクリートの基礎研究, 日本コンクリート工学協会中国四国支部「廃棄資源のコンクリート材料への有効活用に関するシンポジウム」論文集, pp.116-121, 2001.11
- 4) 小林修二, 石井光裕, 岩原廣彦, 加地 貴:セメントを使わない高強度石炭灰固化体の開発ー全材料が産業副産物からなるコンクリートと同等強度の固化体ー, 日本コンクリート工学協会中国四国支部「廃棄資源のコンクリート材料への有効活用に関するシンポジウム」論文集, pp.255-265, 2001.11