

論文 廃棄碍子微粉末を混入したコンクリートの強度発現性

畑 治広^{*1}・中下 明文^{*2}・大村 剛^{*3}・伊藤 秀敏^{*4}

要旨：廃棄碍子を平均約 3 μm 程度まで微粉碎したもの（以下、碍子微粉末）を細骨材またはセメントの一部と置換して用いたコンクリートの強度発現性について細孔構造、水和生成物の観点から検討を行った。その結果、碍子微粉末はマイクロファイラー効果およびポズラン反応性を有することが確認され、細骨材の 30%置換することにより、無置換に比べ約 40%もの強度増加がみられた。

キーワード：碍子微粉末, 高強度コンクリート, 強度発現性, 細孔構造, 水和生成物

1. はじめに

送・配電線と鉄塔や電柱等の絶縁性を確保する碍子は、経年劣化や落雷等による亀裂の発生により絶縁性を失うと不良碍子と判断され、そのほとんどが産業廃棄物として処分されているのが現状である。ゼロエミッション化の観点から、廃棄碍子の有効利用方法の確立も急務となっている。

碍子は陶石と長石を原料とし、その多くが二酸化珪素 (SiO₂) で構成されているが、その製造過程において、1000℃以上で焼成し除冷するため、碍子に含まれる SiO₂ は結晶質なものであり、反応性はないと考えられる。しかし無機質な石英等を微粉碎することにより、表面が非晶質化するという報告もあることから¹⁾、この廃棄碍子も微粉碎によって結晶質の SiO₂ が非晶質化し、ポズラン反応性を有するようになることが期待され、新たなコンクリート混和材として

の有効利用が考えられる。

本研究では、粒径 3 μm 程度まで微粉碎した碍子微粉末をコンクリートの細骨材またはセメントの一部と置換した場合の強度発現性について、細孔構造、水和生成物の観点から考察した。

2. 使用材料

2.1 廃棄碍子の微粉碎

廃棄碍子の鉄心を取除き、クラッシャーで粗粉碎し、5 mm 以上と 5 mm 未満にふるい分ける。更に 5 mm 未満のものをアルミナボールミルにより 8 時間微粉碎した。

2.2 使用材料

表-1 に碍子微粉末とシリカフェームの物理的性質および化学組成を示す。碍子微粉末は 74%が SiO₂ であり、その他 Al₂O₃ が 18.5%含まれる。

次に、碍子のガラス量を表-2 に示す。ガラ

表-1 各微粉末の物理的性質および化学組成

試料	密度 (g/cm ³)	比表面積 上段: cm ² /g 下段: m ² /g	化学組成 (%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
碍子微粉末	2.50	7560	74.0	18.5	2.9	1.4	1.3	0.9	0.3	0.3
シリカフェーム	2.26	20.1	91.9	0.6	1.4	0.5	1.9	0.4	1.0	—

*1 中国電力 (株) 技術研究センター土木・構築 研究員 (正会員)

*2 中国電力 (株) 技術研究センター土木・構築 主幹研究員 工修 (正会員)

*3 中国電力 (株) 技術研究センター土木・構築 主席研究員 (正会員)

*4 広島工業大学 工学部建設工学科 助教授 工修 (正会員)

表-2 ガラス量の定量

碍子	含有率 (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	石英	ガラス量
微粉碎前	74.0	18.5	67.0	0
微粉碎後			35.7	31.0

表-3 試験項目および試験材齢

試験項目	試験材齢 (日)
圧縮強度試験	3, 7, 28, 91
細孔径分布測定	3, 91
熱重量測定	3, 91
X線回折分析	3, 91
顕微鏡観察	3, 91

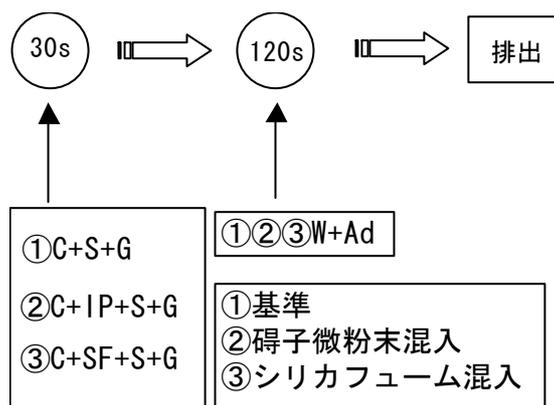


図-1 コンクリートの練混ぜ順序および時間

表-4 コンクリートの配合

置換方法	記号	W/C (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)							スランプ (cm)	空気量 (%)
					W	C	IP	SF	S	G	Ad		
基準	PL	30	—	40	170	567	—	—	651	994	4.82	20	4.2
細骨材置換	IPS10	30	—	40	170	567	65(10)	—	586	994	5.67	21	4.2
	IPS30	30	—	40	170	567	130(30)	—	521	994	6.52	21	3.5
セメント置換	IPC10	—	30	40	170	510	57(10)	—	646	983	5.10	20	4.0
	SFC10	—	30	40	170	510	—	57(10)	646	983	7.94	20	5.5

IP：碍子微粉末，SF：シリカフューム
括弧内は置換率を表す。

量の定量は、X線回折により結晶の石英とムライトを定量し、全SiO₂から石英とムライト中のSiO₂を差引いたものをガラス量として求めた。なお、含有Al₂O₃はすべてムライトと仮定した。

微粉碎前の碍子のガラス量は0%であったのに対し、微粉碎後のガラス量は31%であり、通常では活性を示さない碍子でも微粉碎することによりポズラン反応性を有すると考えられる。その他の使用材料として、普通ポルトランドセメント(密度:3.16g/cm³,比表面積:3240cm²/g),細骨材(広島県産砕砂,密度:2.64g/cm³,吸水率:1.57%),粗骨材(広島県産砕石,密度:2.73g/cm³,吸水率:0.3%),混和剤は高性能AE減水剤(ポリカルボン酸系),空気量はAE助剤により調整した。

2.3 試験項目

本研究で行った試験項目および試験材齢を表-3に示す。

2.4 コンクリートの配合

表-4にコンクリートの配合を示す。水セメント比および水結合材比は30%とし、碍子微粉末を細骨材の10%,30%,またはセメントを10%置換し、シリカフュームの場合はセメントの10%置換した。またスランプを20±1.5cm,空気量は4.5±1.5%となるように混和剤で調整した。

2.5 コンクリートの練混ぜおよび供試体の作製

コンクリートの練混ぜは、容量50lの2軸ミキサーを使用した。各材料の投入順序および練混ぜ時間は、図-1に示す通りに行った。供試体は、打込み後1日で脱枠し、温度20°Cの水中で所定の材齢まで養生した。また化学分析試験は、所定の材齢まで水中で養生し、粗砕した試

験片をアセトン中に浸漬し水和を停止させた後、真空乾燥させて試験に供した。

3. 試験結果および考察

3.1 圧縮強度試験結果

図-2に磚子微粉末を細骨材置換した場合の圧縮強度試験結果を示す。磚子微粉末を混入したものは、何れの材齢においても高い強度発現性を有しており、この傾向は置換率の増大とともに増加している。特に置換率30%では、材齢3日で70N/mm²に達し、無混入の約20%の強度増加がみられた。また28日以降も強度発現が進み、置換率30%では100N/mm²を超え、材齢91日で無置換に比べ約40%の強度増加がみられた。これらの強度発現は、磚子微粉末がセメント粒子間の空隙を充填するマイクロフィラー効果およびポズラン反応によると考えられる。

図-3にセメント置換における圧縮強度試験結果を示す。磚子微粉末でセメントの一部を置換したことにより、無混入のものに比べ初期強度は劣るものの、材齢28日以降の強度発現は高く、無混入の強度を上回っている。これは、細骨材置換の場合と同様に磚子微粉末によるポズラン反応が生じているものと考えられる。

今回の研究では、粗骨材に粘板岩系の碎石を使用したため、100N/mm²を超える供試体の破断面では、粗骨材が割れており、ペースト強度が粗骨材強度を上回っていると考えられる。その

ため、硬質砂岩等の高強度用骨材を使用することにより更なる高強度化が期待できる。

次にこの強度発現性を細孔構造の観点から考察する。

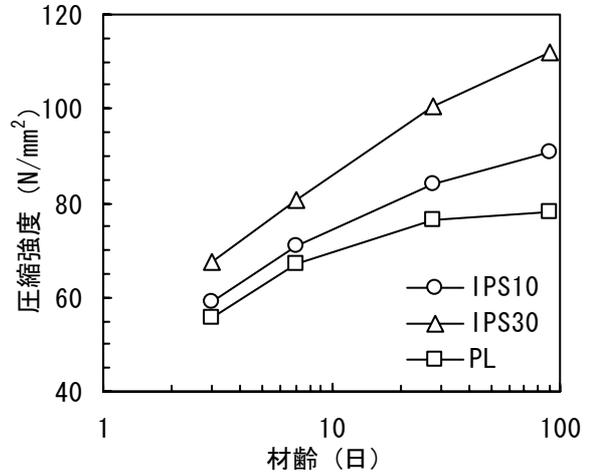


図-2 圧縮強度 (細骨材置換)

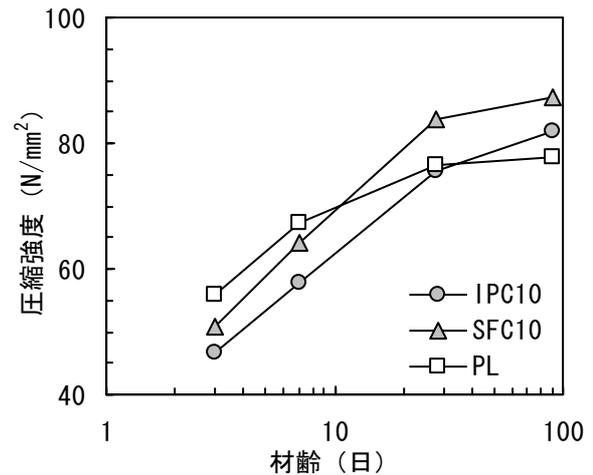


図-3 圧縮強度 (セメント置換)

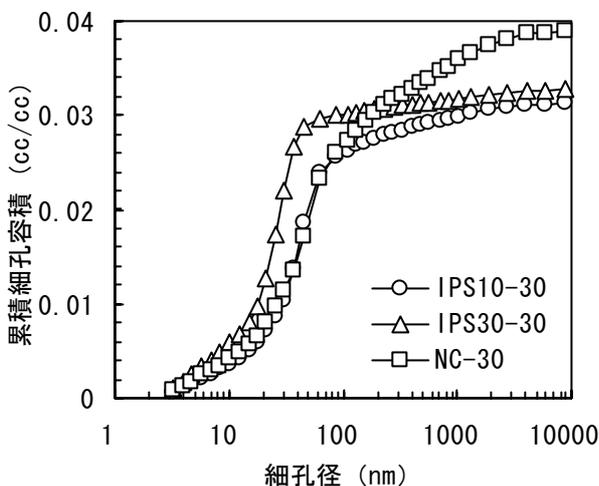


図-4 細骨材置換の場合の細孔量 (材齢3日)

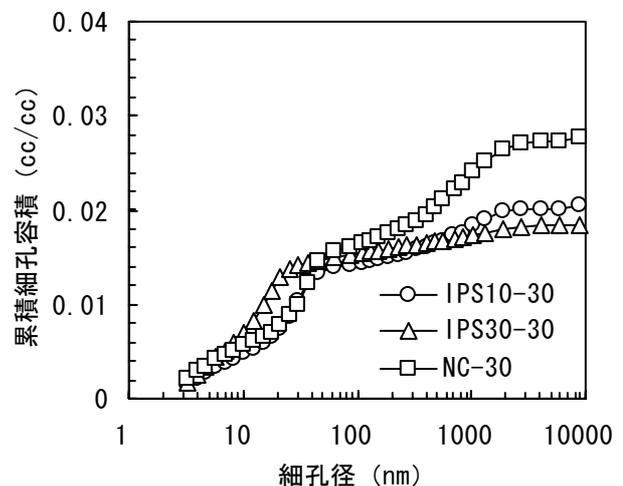


図-5 細骨材置換の場合の細孔量 (材齢91日)

3.2 細孔構造

図-4, 5に材齢3日, 91日における細骨材置換での累積細孔容積測定結果を示す。罫子微粉末を混入することにより, 材齢3日より細孔径が細かい方向へシフトしている。このことから, 罫子微粉末がセメント粒子間を充填し, コンクリートの細孔構造が緻密化していることがわかる。材齢91日ではさらに細孔構造の緻密化が進み, 30%置換の場合は30nm以上の細孔径が著しく減少している。

図-6, 7は, 罫子微粉末およびシリカフェームをセメント置換した場合の累積細孔容積を示したものである。この図より, 材齢3日では, 罫子微粉末を混入すると100nm以上の細孔径が他の2配合に比べて少なくなる以外には顕著な差異は認められなかった。

材齢91日は罫子微粉末を混入すると細孔構造の緻密化が進み, 無混入に比べ約20%細孔容積が少なくなっている。また, 全細孔容積はシリカフェームを混入した場合とほぼ同等であるが, 細孔径分布は, シリカフェーム混入の場合では20nm~100nmの範囲の細孔容積が少なく, 20nm以下が多いのに対し, 罫子微粉末混入は, 20nm~100nmの範囲の細孔容積が多く, 20nm以下は少ないのが特徴的であった。

次に強度に影響を及ぼすとされている50nmから2 μ mの細孔量と圧縮強度の関係を図-8に示す²⁾。材齢3日の罫子微粉末およびシリカ

フェームを混入したものは, 直線回帰式より大きく外れている。これは, それらの微粉末によるマイクロファイラー効果によって, あらかじめこの範囲の空隙が充填され, 水和反応およびポゾラン反応で本来充填されるべき空隙が少なく

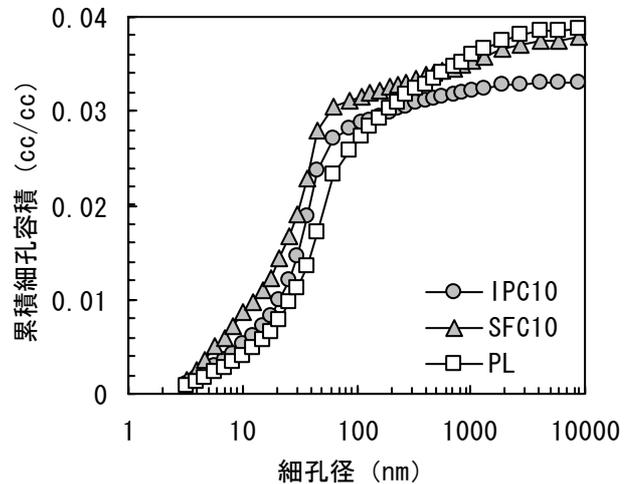


図-6 セメント置換の場合の細孔量 (材齢3日)

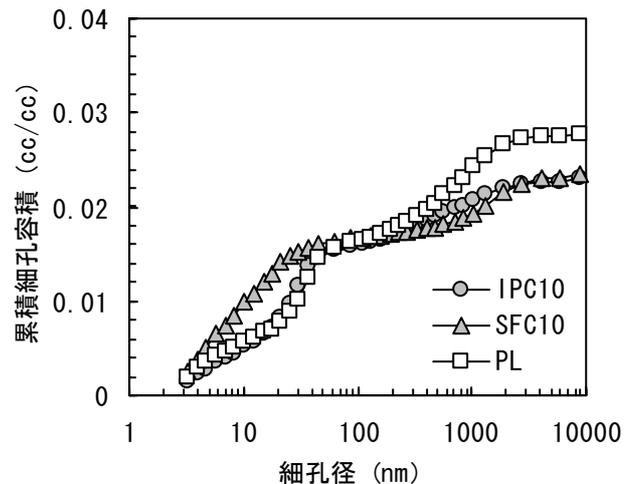


図-7 セメント置換の場合の細孔量 (材齢91日)

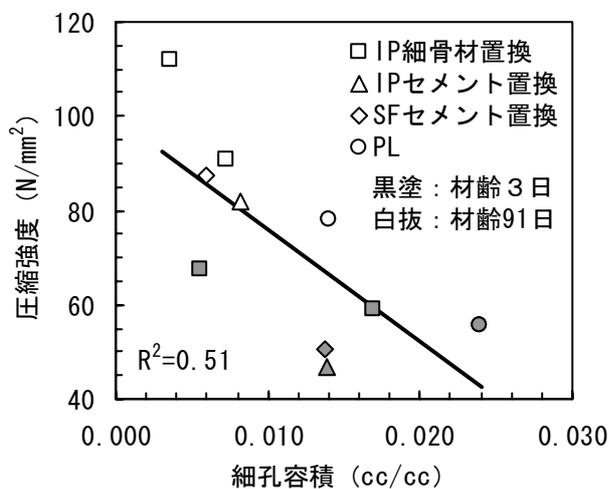


図-8 50-2000nm 細孔容積と圧縮強度の関係

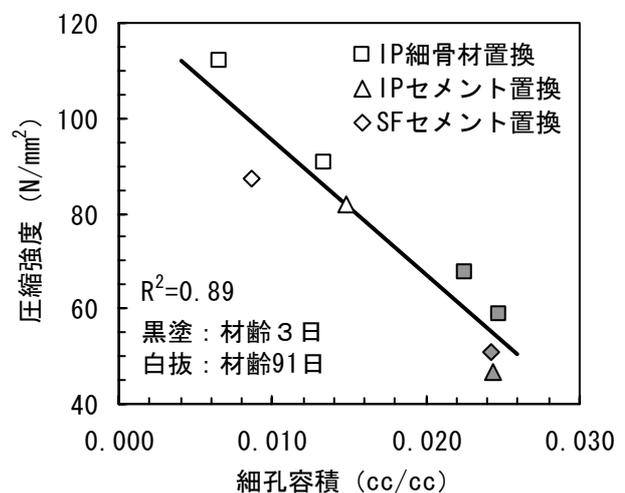


図-9 20-2000nm 細孔容積と圧縮強度の関係

なったためと考えられる。そのため、水和反応およびポズラン反応は、50nm より小さな範囲の毛細管空隙においても生じていると推察される。このことは、図-9 に示すように 20nm~2 μ m の細孔量³⁾が材齢に拘らず良い相関関係を示していることからいえる。以上のことから、この種のコンクリートの細孔径分布による強度は、20nm~2 μ m における領域の細孔量を考慮して評価する必要があるものと考えられる。

以下に圧縮強度と細孔構造の緻密化に密接に関連するポズラン反応について、水酸化カルシウム水和物 (Ca(OH)₂) 生成と消費の関係を熱重量分析と X 線回折分析から示す。

3.3 水酸化カルシウムの生成と消費

表-5 は材齢 3 日と 91 日の熱重量分析結果を示したものである。この表より、罫子微粉末を細骨材置換した場合は、無置換の配合と単位セメント量および単位水量が同量であるから、生成される Ca(OH)₂ の量はほぼ同等であると考えられる。しかし、罫子微粉末を混入したものは Ca(OH)₂ の含有量は少ないことから水和反応が阻害されているとも考えられるが、罫子微粉末を混入したものは初期材齢から強度発現性が高いことから、罫子微粉末によるマイクロファイラー効果で水和反応が促進され、罫子微粉末中の非晶質の SiO₂ とのポズラン反応に Ca(OH)₂ が消費されたと考えられる。

また、セメント置換においても、材齢 91 日では、無置換に比べて罫子微粉末の置換率以上の Ca(OH)₂ が消費されているので、細骨材置換の場合と同様にポズラン反応が生じているものと思われる。また、シリカフェーム混入との比較では、Ca(OH)₂ の含有量は罫子微粉末混入が多くなっている。これは、シリカフェームに含まれる SiO₂ のほとんどがガラス質であり、罫子微粉末はシリカフェームに比べてガラス量が少ないことから、ポズラン反応性が低いことを示しているといえる。このようなことがシリカフェーム混入の強度発現性が罫子微粉末混入の場合より優位であった理由の一つと考えられる。

表-5 熱重量分析による Ca(OH)₂ の含有量の比較

配合名	450°C減量値 (%)		Ca(OH) ₂ 含有量 (%)	
	3日	91日	3日	91日
IPS10	1.8	1.8	7.2	7.4
IPS30	1.2	1.3	4.9	5.4
IPC10	1.8	1.8	7.4	7.3
SFC10	1.3	1.1	5.5	4.6
PL	2.0	2.2	8.1	9.0

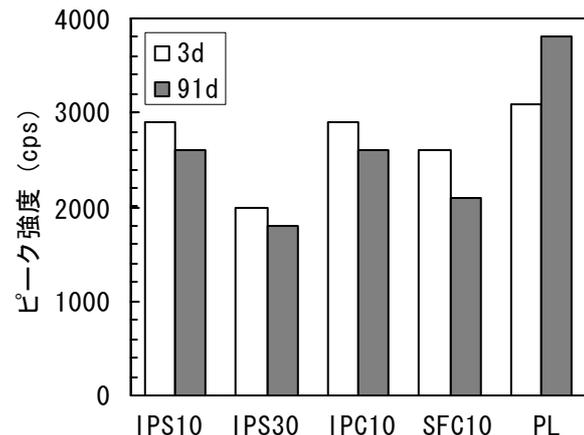


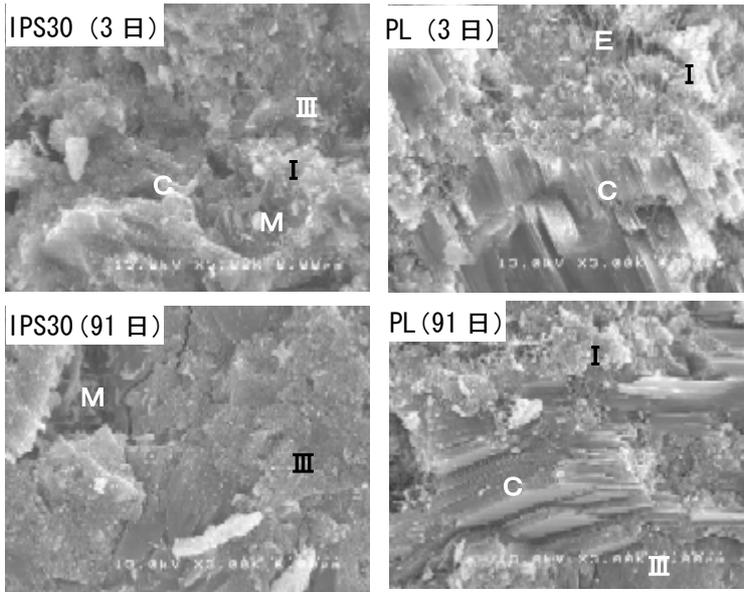
図-10 X 線回折による Ca(OH)₂ ピーク強度の比較

図-10 に材齢 3 日, 91 日における X 線回折分析による Ca(OH)₂ のピーク強度の比較を示す。無混入のものは、材齢 3 日に比べ 91 日のピーク強度が大きくなっているが、罫子微粉末を混入したものは、置換方法にかかわらずピーク強度は低くなっていたことから、Ca(OH)₂ がポズラン反応に消費されたと考えられる。また、罫子微粉末のセメント置換とシリカフェームとの比較においては、ピーク強度減少率から見るとシリカフェームの方が減少率は高く、ポズラン反応性が高いことを示している。この結果は、圧縮強度、細孔構造、熱重量分析と一致するものである。以下に罫子微粉末の混入による水和物の生成状況の違いを顕微鏡観察により示す。

3.4 顕微鏡観察

写真-1 に細骨材置換率 30% と無混入における材齢 3 日, 91 日での罫子微粉末の混入による水和物の生成状況の違いを顕微鏡により観察した。

材齢 3 日では、無混入には水和物としての結晶はあまり見られず、エトリンタイトの針状結



C : Ca(OH)₂, M : モノサルフェート, E : エトリンガイト
 I : C-S-H (Type I), III : C-S-H (Type III)

写真-1 材齢 3, 91 日における水和生成物の顕微鏡写真

晶は確認されなかった。これは、罫子微粉末混入によって、マイクロファイラー効果およびポズラン反応により C-S-H が多く生成され、細孔構造が緻密になったため、形状が比較的大きなエトリンガイトが生成しにくい環境となったと考えられる。また生成される C-S-H の種類を比較すると、無混入においてはその形状から区別されている針状の type I が多くみられたが、罫子微粉末を混入したものは、Type I はあまりみられず、塊状の Type III が多くみられた。

材齢 91 日では、罫子を混入したのものには Ca(OH)₂ はほとんどみられず、ポズラン反応に消費された様子がわかる。また顕微鏡観察において罫子微粉末の存在は確認できず、水和の核⁴⁾となっていることが考えられる。

4. まとめ

罫子微粉末を細骨材およびセメントの一部と置換したコンクリートの強度特性の実験的検討を行った結果以下の知見を得た。

- (1) 罫子を微粉砕することにより、わずかに非結晶化する。
- (2) 罫子微粉末細骨材置換すると、マイクロフィ

ラー効果およびポズラン反応により大幅な強度増加が期待できる。

- (3) 罫子微粉末はシリカフェーム程高いポズラン反応性を有さない。
- (4) 罫子微粉末を混入することで細孔構造は緻密になる。
- (5) 生成される C-S-H は、初期材齢から Type III のものがみられ緻密な組織を形成している。

参考文献

- 1) 横山 滋他: シリカフェーム及び各種微粉末を混合したセメントの高強度発現機構と流動特性, セメント・コンクリート論文集 No.47, pp.88-93, 1993
- 2) 内川 浩: 組成と構造の観点から見た硬化セメントペースト, モルタルおよびコンクリートの類似点と相違点, セメント・コンクリート No.507, pp.43, 1989.5
- 3) 渡辺 宏他: コンクリートの強度・発熱に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.363-368, 1996
- 4) 久我比呂氏他: ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす無機質微粉末の影響, セメント・コンクリート論文集 No.50, pp62-67, 1996