

# 論文 焼成貝殻粉末により膨張を付与したモルタルの反射電子像の画像解析による内部組織評価

土門 寛幸\*1・渡辺 暁央\*2・近藤 崇\*3・廣川 一巳\*4

**要旨：**焼成ホッキ貝殻粉末および焼成ホタテ貝殻粉末をセメントに置換して作製したモルタルの内部組織評価を反射電子像の画像解析にて実施した。焼成貝殻粉末を混入したモルタルは、酸化カルシウムの水和により水酸化カルシウムが増大し、膨張により粗大毛細管空隙の割合が多くなる。このモルタルの膨張を JIS A6202 の拘束膨張試験器具により拘束すると、水酸化カルシウムの割合が増大し、粗大毛細管空隙の割合が減少する。焼成ホタテ貝殻より焼成ホッキ貝殻のモルタルの方が水酸化カルシウムの割合が大きく、拘束膨張試験による長さ変化の状況と対応する。

**キーワード：**焼成ホッキ貝殻, 焼成ホタテ貝殻, 膨張, 水酸化カルシウム, 反射電子像, 画像解析

## 1. はじめに

コンクリート用膨張材は、セメントの水和反応による収縮や乾燥収縮などによるひび割れの抑制を目的として使用されている。コンクリートに膨張を与える機構としては、酸化カルシウム（生石灰）が水和して水酸化カルシウムを生成、あるいはカルシウム・サルフォ・アルミネート鉱物が水和してエトリンガイトを生成する化学反応によるものである。著者らは、炭酸カルシウムである貝殻粉末を焼成した粉末（酸化カルシウム）をセメントに置換して作製したモルタルが膨張することを示しており<sup>1) 2)</sup>、コンクリートに膨張を付与するリサイクル材として適用できる可能性を考えている。

焼成貝殻粉末を混入したモルタルの膨張特性は貝殻の種類により異なり、一般的な膨張材の製造に使用される石灰石と同じカルサイト型炭酸カルシウムより、珊瑚や一部の貝殻等で確認されるアラゴナイト型炭酸カルシウムの方が大きな膨張能力を示す<sup>2)</sup>。X線回折により分析したところ、アラゴナイト型炭酸カルシウムに相当する貝殻は、ホッキ、アサリ、シジミ等であり、カルサイト型炭酸カルシウムの貝殻はホタテ、牡蠣等である。双方とも焼成すれば酸化カルシウムであるため、膨張性能の違いが生じる理由については解明されていない。これを解明するためには、膨張要因である焼成貝殻の主成分である酸化カルシウムと水が反応により生成する水酸化カルシウムの状況を解明する必要があるといえる。

しかし、セメント硬化体中の水酸化カルシウムの評価は、一般的にTG-DTAなどの熱分析に頼ることが多いが、大きな体積変化が発生する材料において質量ベースの分析を行っても、関係性を明確にすることが困難である。

著者らもTG-DTAによる分析を試みているが、アラゴナイト型およびカルサイト型の双方の焼成貝殻において、水酸化カルシウム生成量に大きな相違はなく、膨張との関係性は明瞭に説明ができていない。

そこで、セメント硬化体中の水酸化カルシウムの評価を体積ベースで実施する手法について検討することとした。セメント硬化体の内部組織を評価する手法の一つとして、反射電子像の画像解析法があり、水酸化カルシウムの評価が可能である<sup>3)</sup>。一方で、本手法は水酸化カルシウムの閾値の設定手法に議論があること、また水酸化カルシウム自体が不定形の相として存在するため、一般的なセメント硬化体において特性を把握することが難しいのも事実である。しかし、本研究で対象とするような水酸化カルシウムを意図的に増大させたセメント硬化体を評価した場合、新たな知見を得られる可能性がある。

本研究では、アラゴナイト型炭酸カルシウムであるホッキ貝殻およびカルサイト型炭酸カルシウムであるホタテ貝殻を焼成してセメントと置換したモルタルについて、反射電子像の画像解析により内部組織を評価することを目的とする。体積ベースで水酸化カルシウムを評価することにより、双方のモルタルの膨張特性との対応を検討する。また膨張性を有するモルタルであることから、膨張を拘束すると内部組織にどのような影響を与えるか考察する。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体の作製

#### (1) 使用材料および配合

本研究で使用するホッキ貝殻およびホタテ貝殻は、実

\*1 苫小牧工業高等専門学校 技術教育支援センター技術職員 (正会員)

\*2 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科都市・環境系准教授 博士(工学) (正会員)

\*3 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科都市・環境系准教授 博士(工学)

\*4 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科都市・環境系嘱託教授 (正会員)

験前に洗浄および乾燥後、粉碎し  $75\mu\text{m}$  ふるいを通したものを  $1000^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。なお、焼成した貝殻は焼成後に再度粉碎して、 $75\mu\text{m}$  ふるいせ通過粉末にし、セメントの一部と置換してモルタルを作製した。

普通ポルトランドセメント（密度： $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ ）および厚真産陸砂（表乾密度： $2.77\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率： $1.96\%$ ）を使用し、水：セメント：細骨材=0.5:1:2 の普通モルタル（以下、N と表記）、および焼成ホッキ貝殻粉末（密度： $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ ）および焼成ホタテ貝殻粉末（密度： $3.05\text{g}/\text{cm}^3$ ）をセメント質量に対して 10% 置換したモルタル（以下、HP10 および SP10 と表記）を作製した。使用材料の化学成分を表-1 に示す。

## (2) 供試体

供試体は、 $40\times 40\times 160\text{mm}$  の 3 連型枠を使用して通常の供試体を作製するとともに、2.4 節で示す JIS A 6202 のコンクリート用膨張材の規格に従い拘束器具を設置して焼成ホッキ貝殻混入モルタル（以下、拘束 HP10 および拘束 SP10 と表記）を打設した。打設後、材齢 1 日で脱型して、 $20^\circ\text{C}$  の水中養生を実施した。

## 2.2 反射電子像による内部組織観察

材齢 7 日の供試体から試料を切り出した。切り出した試料は、エタノールに浸漬した後、真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させた。表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨し、カーボン蒸着を行った。反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を使用し、倍率 500 倍で骨材を避けるようにセメントペーストマトリックスに対して反射電子像を観察し、画像をパーソナルコンピュータに取り込んだ(加速電圧： $15\text{kV}$ )。1 画像は  $1280\times 1024$  画素からなり、1 画素は約  $0.2\mu\text{m}$  に相当する。

## 2.3 反射電子像による内部組織観察<sup>4)</sup>

汎用画像処理ソフトを用いて、反射電子像の画像解析を行った。写真-1 は普通モルタル (N) の反射電子像であり、図-1 は反射電子像の濃度ヒストグラムおよび閾値の決定手法を示したものである。なお、画像解析を行うにあたり、反射電子像に写っている骨材を除いたセメントペーストマトリックスを画像解析の対象として抽出する手動による解析範囲指定の画像処理を行った。

反射電子像は、256 段階のグレーレベルで構成されており、白色の粒子の相が未水和セメント、明るい灰色の相が水酸化カルシウムであり、黒色の相が粗大毛細管空隙である。まず、未水和セメントおよび粗大毛細管空隙の閾値を決めて二値化処理により抽出した。

反射電子像の濃淡は、セメント硬化体の各相の平均原子番号に依存し、その値は粗大毛細管空隙が 0、

表-1 焼成貝殻の化学成分

	化学成分(%)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
ホッキ	0.05	0.03	0.19	98.0	0.08	0.24
ホタテ	0.10	0.04	0.00	98.0	0.53	0.43

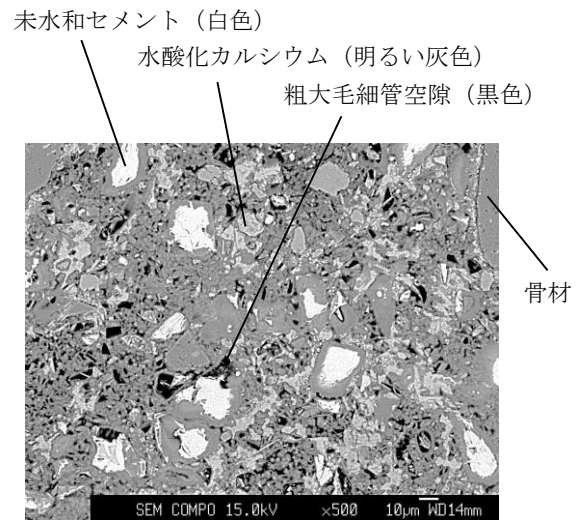


写真-1 反射電子像の例  
(普通モルタル：N、W/C=0.5、材齢 7 日)

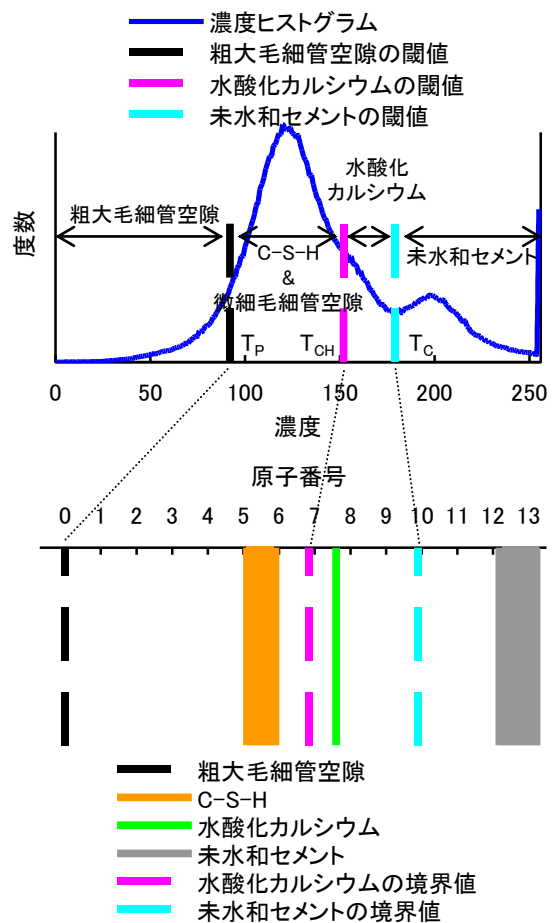
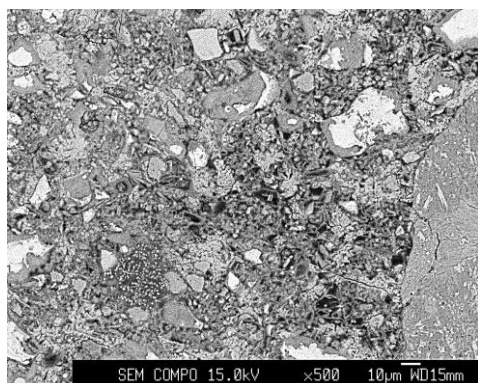
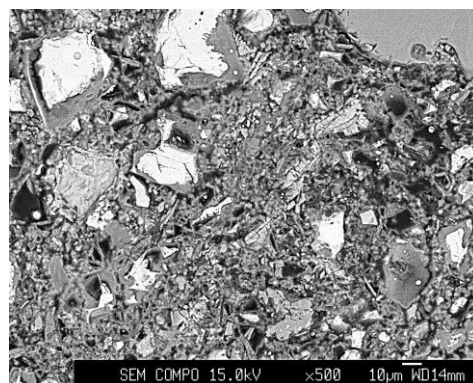


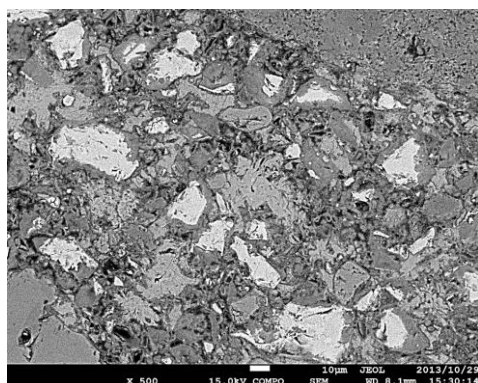
図-1 反射電子像の濃度ヒストグラムと平均原子番号の対応<sup>4)</sup>



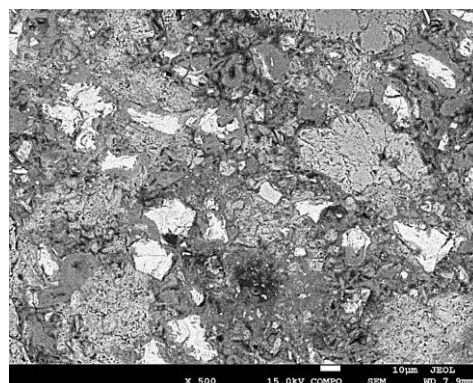
写真－２ HP10 の反射電子像の例



写真－３ SP10 の反射電子像の例



写真－４ 拘束 HP10 の反射電子像の例



写真－５ 拘束 SP10 の反射電子像の例

C-S-H が 5.1～5.9（固体分のみは 7.1～8.2 であり、ゲル空隙を 28%と仮定して換算）、水酸化カルシウムが 7.6、未水和セメントが 12.2～13.2 である<sup>5)</sup>。したがって各相の平均原子番号の境界値は、それぞれの相の平均原子番号の間であると仮定して、C-S-H と水酸化カルシウムの境界値は 6.8、水酸化カルシウムと未水和セメントのそれを 9.9 と設定した。未水和セメントおよび空隙の閾値を用いて式(1)より閾値を計算して、二値化処理を行った。

$$T_{CH} = T_P + (T_C - T_P) \times \frac{6.8}{9.9} \quad (1)$$

ここで、 $T_{CH}$  は水酸化カルシウムの閾値、 $T_P$  は粗大毛細管空隙の閾値、 $T_C$  は未水和セメントの閾値である。

なお、未水和セメント、粗大毛細管空隙、水酸化カルシウムの 2 値画像の面積率を求めた。ランダム構造を有する組織の構成相を切断したときに現れる断面の面積率はその組織構成相の体積率に等しいというステレオロジーの原則<sup>6)</sup>に従って、面積率を体積率に変換することで内部組織の構成量を計算した。

#### 2.4 拘束膨張試験

膨張量の定量評価を行うため、JIS A 6202 の拘束膨張試験を行った。測長を行った全長約 158mm（モルタル部分、約 135mm）の拘束器具を型枠に設置し、モルタルを

流し込んだ。拘束器具を設置する際には、振動台の振動による拘束器具の浮き上がりおよびゲージの先端へのモルタル付着を防止するために、型枠と拘束器具のすきまにパッキンを挟みこんだ。材齢 1 日で脱型し、測長後、20℃の水槽に入れて養生し、材齢 7 日まで測長を行い、膨張率を求めた。供試体本数はそれぞれの配合に対して 3 本ずつ測定した。

#### 2.5 示差熱重量分析

材齢 7 日の HP10 および SP10 供試体から分析用試料を採取して粉碎し、エタノールに浸漬して水和反応を停止させた。その後真空乾燥を行い、示差熱重量分析（以下、TG-DTA）を行った。測定条件は、25ml/min 空気流中、昇温速度 10℃/min、標準物質はアルミナを用いて行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 反射電子像の特徴

写真－2～5 は、HP10、SP10、拘束 HP10 および拘束 SP10 の材齢 7 日における反射電子像の例である。反射電子像の各色において、最も分かりやすいものが白色の未水和セメント（未反応の酸化カルシウムを含む）である。未水和セメントについて写真－1 の N と比較すると、

HP10は少なく、拘束HP10は多い印象を受ける。しかし、未水和セメントは観察範囲に対して粒子径が比較的大きいため、1枚の画像からではなく、3.2節で述べる10枚の反射電子像の画像解析による統計データで判断することが重要である。

次に黒色の相で示される粗大毛細管空隙について比較すると、Nはセメントペーストマトリックス全体に数 $\mu\text{m}$ の孤立した空隙が均等に存在しているのに対して、HP10ではNよりも微細な空隙が細かく全体に広がっており、おそらく空隙率も大きいように見受けられる。SP10はNと同様の比較的大きい空隙とHP10で確認できる微細な空隙が混在しており、明らかにNおよびHP10より空隙の量が多い。一方、拘束HP10および拘束SP10は、HP10およびSP10と比較して空隙量が少ないことがわかる。特に拘束HP10はHP10で確認される微細な空隙が少なくなっているとともに、Nで確認される数 $\mu\text{m}$ の孤立した空隙も少なくなっている。拘束SP10も拘束HP10と類似しているが、部分的に比較的空隙の多い組織（写真-5の写真中央の上端および下側）が確認される。

明るい灰色の相である水酸化カルシウムに着目すると、NはC-S-H等の水和物である暗い灰色の相の中に10~20 $\mu\text{m}$ の結晶が点在して明瞭に現れている。一方、HP10およびSP10は液相全体に細かい水酸化カルシウムが多量に生成されたようであり、明るい灰色と暗い灰色の相が混在して、複合的な相を構成している。またHP10とSP10を比較すると、HP10の方が水酸化カルシウムの量が多いことがわかる。拘束HP10および拘束SP10は数十 $\mu\text{m}$ の大きな水酸化カルシウムの結晶として相をなしており、水酸化カルシウムの量がN、HP10およびSP10と比較しても明らかに多いことがわかる。

ただし、本節で述べたものは、事例として示した1枚の反射電子像の特徴から観察される内容であり、必ずしもモルタル組織の平均的な特徴であるとはいえない。そこで、次節ではランダムに取得した10枚の反射電子像を画像解析して構成相割合の平均値を算出することにより、組織の特徴について考察する。

### 3.2 内部組織構成

図-2は、画像解析によりセメントペーストマトリックスの構成割合を求めたものである。未水和セメント(未反応の水酸化カルシウムを含む)はいずれのモルタルでも大きな相違は認められない。一方で、水酸化カルシウムおよび粗大毛細管空隙については大きな相違が認められる。

無拘束のモルタルについて着目すると、水酸化カルシウムの割合が、HP10はNの約2.2倍、SP10はNの1.3倍であり、ホタテ貝殻よりホッキ貝殻を焼成した方が水との反応性が大きいと考えられる。粗大毛細管空隙は、

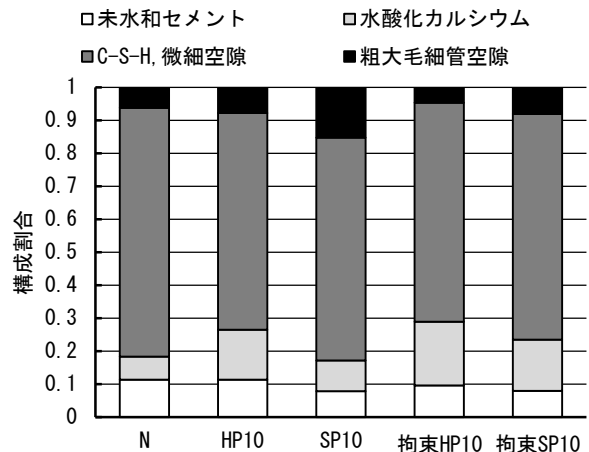


図-2 画像解析によるセメント硬化体の構成割合

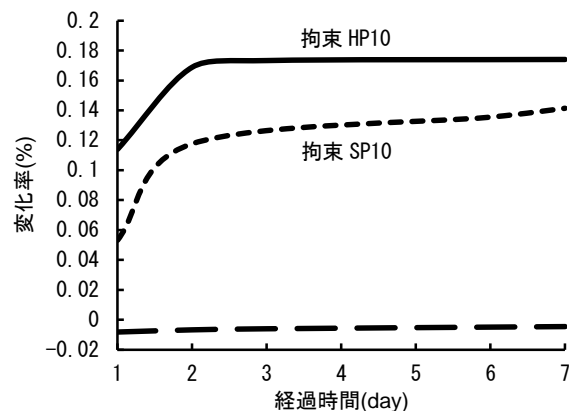


図-3 拘束膨張試験の結果

焼成貝殻粉末を混入すると増大しており、膨張により組織が粗になったと推察される。特にSP10はHP10と比較して粗大毛細管空隙の割合が大きいが、この理由は水酸化カルシウムの生成量の違いと関連しているようであり、粗大毛細管空隙は水酸化カルシウム生成により充填されたと考えられる。

拘束モルタルについて着目すると、無拘束と比較して水酸化カルシウムの割合が大きくなっている。これは、拘束により水酸化カルシウムの生成量が変化したのではなく、体積変化の有無が単位体積あたりの水酸化カルシウム割合の評価に影響を与えたと考えられる。すなわち、無拘束の場合に水酸化カルシウムの生成に起因する体積膨張で空隙が広げられ、単位体積あたりの水酸化カルシウム割合が少なく評価されたのに対して、拘束すると空隙を埋める形で水酸化カルシウムが生成され、単位体積あたりの水酸化カルシウムの割合が多く評価されたと考えられる。このことは、拘束モルタルの粗大毛細管空隙の割合が無拘束と比較して少ないことにも反映されていると考えられる。なお、粗大毛細管空隙について、拘束



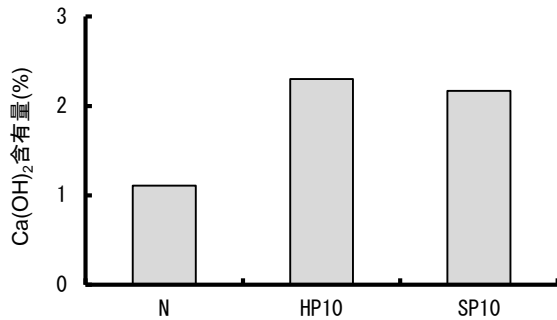


図-4 TG-DTAによる水酸化カルシウムの含有量  
(質量ベースによる評価)

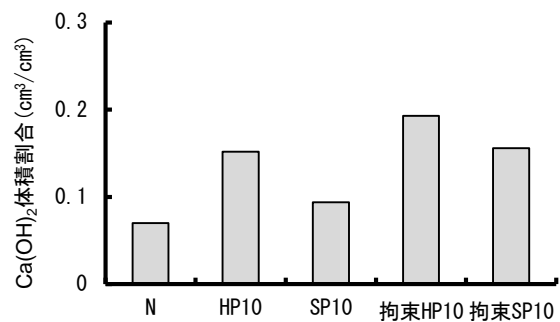


図-5 画像解析による水酸化カルシウムの割合  
(体積ベースによる評価)

HP10はNより少ないものの、拘束SP10はNより大きい、この理由については現状の実験結果のみでは不明であり、今後の検討が必要である。

### 3.3 膨張量と水酸化カルシウム生成量の関係

図-3は、拘束膨張試験による長さ変化率の経時変化を示したものである。変化量は打設前の拘束器具をダイヤルゲージで測長したものを基準としている。打設直後から材齢1日までの長さ変化率は、拘束HP10が約0.12%で大きく、拘束SP10は約0.06%であり半分程度である。その後、水中養生を行うと拘束HP10は材齢2日経過するまでに0.17%まで膨張を示し、それ以降はほとんど長さ変化が見られない。一方、拘束SP10は材齢2~3日経過するまでに0.1~0.12%の膨張を示し、それ以降も若干の膨張の継続し、材齢7日で0.14%に達している。なお、拘束Nは脱型までに若干収縮を示すが、その後ほとんど長さ変化が見られなかった。

図-4は、材齢7日におけるN、HP10およびSP10のTG-DTAによる水酸化カルシウムの定量評価の結果である。Nは約1%の水酸化カルシウムが含まれているのに対して、HP10およびSP10は約2.0%である。モルタルの膨張原因は、焼成貝殻粉末の主成分である酸化カルシウムの水和により水酸化カルシウムが生成されることに起因している。そのため、膨張量が多いモルタルは水酸化カルシウムの含有量が多くなっていると推察される。しかし、TG-DTAのように質量ベースで含有量を測定した場合は反応による生成量を評価しているのであり、膨張による空隙構造の変化を評価できない。そのため、材齢7日における水酸化カルシウムの生成量が同じであっても、反応特性の相違によるモルタル組織の形成過程が異なれば、膨張特性も変化すると考えられ、水酸化カルシウムの生成量と膨張特性が相関しなかったものと推察される。

一方で、図-5は図-2に示す画像解析による構成割

合から水酸化カルシウムの割合のみを抽出したものであるが、HP10とSP10あるいは拘束HP10と拘束SP10の水酸化カルシウムの割合が明らかに違っている。HP10はSP10の1.6倍、拘束HP10は拘束SP10の1.2倍の水酸化カルシウムの割合となっており、ホタテよりホッキ貝殻を焼成したものの方が良い反応性を示すといえる。この結果と図-3の拘束膨張試験の材齢7日の長さ変化率を比較すると、拘束HP10は拘束SP10の1.2倍の差であり、水酸化カルシウムの体積割合と対応していることがわかる。このように膨張量と画像解析結果が整合した理由としては、本研究で用いた焼成貝殻による膨張挙動が水酸化カルシウムの生成に起因した空隙構造の変化によるものであるためと考えられる。そのため、膨張挙動を検討するには、空隙構造を無視した水酸化カルシウム生成量ではなく、空隙を含めた単位体積あたりの組織構成の方が有効な評価ができたものと考えられる。

### 4. まとめ

本研究では焼成ホッキ貝殻および焼成ホタテ貝殻をセメントに置換したモルタルについて、反射電子像の画像解析法によりセメントペーストマトリックスの内部組織を評価した。得られた主な結果は次のとおりである。

- (1) 焼成貝殻を混入したモルタルは、多くの水酸化カルシウムが生成される。
- (2) 酸化カルシウムと水の反応により膨張が発生し、拘束されない環境下ではモルタルの体積が増大するため、粗大毛細管空隙が多くなる。
- (3) 拘束モルタルは、無拘束と比較して、水酸化カルシウムの割合が多くなり、粗大毛細管空隙の割合が減少する。
- (4) 反射電子像の画像解析で得られる水酸化カルシウムの割合は拘束膨張試験の結果と対応し、焼成ホッキ貝殻は焼成ホタテ貝殻より水酸化カルシウムを多く生成し、膨張量が大きくなる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)，研究課題番号：16K06452，研究者代表：廣川一巳）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 上村清志，廣川一巳，渡辺暁央：焼成ホッキ貝殻粉末を混入したモルタルの初期膨張特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.556-561，2012.7
- 2) 石井允都，廣川一巳，渡辺暁央：焼成ホッキ貝殻粉末および焼成ホタテ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性の相違について，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.1567-1572，2013.7
- 3) 小池祐輝，五十嵐心一：混和材の混入が水酸化カルシウムの空間分布に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.581-586，2011.7
- 4) 渡辺暁央，内藤大輔，五十嵐心一：相対的閾値設定法を用いた画像解析による水酸化カルシウムの定量評価，土木学会第63回年次学術講演会，pp.755-756，2008.9
- 5) Scrivener, K.L. and Pratt, P.L.: Back-scattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, Proceeding 6th International Conference on Cement Microscopy, New Mexico, pp.145-155, 1984
- 6) Russ, J. C. and Dehoff, R. T.: Practical Stereology – Second Edition, Kluwer academic/ Plenum publishers, 2001