

論文 造粒かした廃石膏・高炉スラグ微粉末・フライアッシュを活用したモルタルの性能に関する2, 3の検討

李 春鶴*1・亀井 健史*2・蓬莱 秀人*3・郭 度連*4

要旨: 経済発展や自然災害などによる産業廃棄物・副産物の産出量は増加する傾向にあり, それらの最終処分場の残余容量の問題が深刻な社会問題となっている。本研究では, 産業廃棄物・副産物の反応によるエトリンタイトの生成反応およびモノサルフェートの生成に着目した研究である。廃石膏ボードから再生した二水石膏とフライアッシュ, 高炉スラグ微粉末を成分とする複合リサイクル材料の反応率を向上させるため, 予め造粒化した材料を細骨材の一部で置換して作製したモルタルの強度特性, 収縮膨張特性, 透気性, 中性化抵抗性, 細孔構造, 組成成分を評価することにより, その工学的有用性と問題点を確認した。

キーワード: 産業廃棄物・副産物, 複合リサイクル材料, 造粒化, エトリンタイト, 細孔構造, 組成成分

1. はじめに

経済発展や自然災害などによる産業廃棄物・副産物の産出量は増加する傾向にあり, それらの最終処分場の残余容量の問題が深刻な社会問題となっている。廃石膏ボードの年間排出量は2012年に100万tを越えて, 2032年に200万t, 2047年に300万tに増大し続けると推定されている¹⁾。また, フライアッシュの年間排出量は2014年度では1262万tであり, 今後も増加傾向が予測されている²⁾。従って, 持続可能な循環型社会を形成していくためには, 上記の産業廃棄物・副産物のさらなるリサイクルを推進していく必要がある。

廃石膏ボードやフライアッシュ, 高炉スラグ微粉末などの産業廃棄物・副産物のコンクリート分野への利用は, その単体あるいは多成分混合でコンクリートに使用する実績が多い^{3),4)}。例えば, 魚本らは⁵⁾, 高炉水砕スラグと石膏を配合することでセメント量を低減させた新型のセメントを提案しているが, その有効性は不十分である。最近, 廃石膏ボードを刺激材として, 高炉スラグ-フライアッシュ混合結合材を用いたコンクリートにおいても研究⁶⁾がなされているが, 強度や耐久性能など要求性能を満たす高性能コンクリートと評価するには疑念が残る。

Kamei et al.は⁷⁾, エトリンタイト生成の反応式を考慮し, 産業廃棄物・副産物としての高炉スラグ微粉末, フライアッシュ, 半水石膏を反応物とする最適配合比からあらかじめ配合した複合リサイクル材料を開発し, フッ素の不溶化の観点から本材料の有効性を実証している。

一方, 上記の複合リサイクル材料のコンクリート分野における有効性は, 李らによって検討されており⁸⁾, 複合リサイクル材料の添加率に伴いエトリンタイトの生成

が確認され, その効果は強度増進と収縮緩和と表れており, 廃石膏を単独で用いるより複合リサイクル材料としてコンクリートに添加することで性能が改善されることが報告されている。しかしながら, その供試体の分析結果によれば, エトリンタイトの生成量が少量であるため, 生成時期が遅いという問題点も明らかになった。これは複合リサイクル材料に含まれる少量の成分が多量のセメント中に分散することにより, 三成分の反応が不十分であった可能性が推定できる。

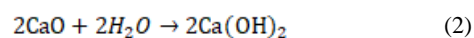
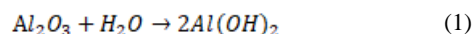
本研究では, 廃石膏ボードから再生した二水石膏とフライアッシュ, 高炉スラグ微粉末を成分とする複合リサイクル材料の反応率を向上させるため, あらかじめ造粒化した材料を細骨材の一部で置換して作製したモルタルの強度特性, 収縮膨張特性, 透気性, 中性化抵抗性, 細孔構造, 組成成分を評価することにより, その工学的有用性と問題点を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびモルタル配合

本研究では密度が3.16g/cm³の普通ポルトランドセメントを用い, 細骨材は表乾密度が2.60g/cm³, 吸水率が1.46%の宮崎県宮崎市田野町石久保産砂を用いた。

複合リサイクル材料はエトリンタイトが最大限生成されるように原材料を配合し, その混合割合は以下のように決めた。セメント中のアルカリ環境下において式(1), 式(2)のような反応が起きる。



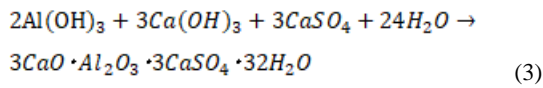
*1 宮崎大学 工学教育研究部准教授 博士(工学) (正会員)

*2 宮崎大学 工学教育研究部教授 工博

*3 日工株式会社 研究開発センター所長 博士(工学)

*4 ショーボンド建設株式会社 補修工学研究所 博士(工学) (正会員)

式(3)より，エトリンガイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)が生成される。



ここで， Al_2O_3 ， CaO ， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のモル比，質量，質量比は表-1 の様になる。また，表-2 にフライアッシュ・高炉スラグ微粉末・二水石膏の化学成分を示す。石灰灰，高炉スラグ微粉末，二水石膏の質量をそれぞれ X，Y，Z とする。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.276X + 0.143Y = 1.00 \quad (4)$$

$$\text{CaO} = 0.028X + 0.425Y = 1.65 \quad (5)$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = Z = 5.06 \quad (6)$$

式(4)，式(5)，式(6)より， $X=1.00$ ， $Y=2.26$ ， $Z=3.03$ が求められる。従って，セメント成分を考慮せずに，エトリンガイトの生成量が最大になるように理論的に求めて(表-3)，質量比でフライアッシュが 16%，高炉スラグ微粉末が 36%，二水石膏が 48% で，予め配合されたもの(写真-1)に対して水を 17.5% 加水し，TV-60 ミキサで粒径が 0.5~4mm の粒子を作製し実験に用いた(写真-2)。

2.2 供試体の作製

本研究で用いたモルタルの配合を表-4に示す。すべての供試体は水セメント比が50%で，セメントペーストの体積比率が50%とした。供試体は普通ポルトランドセメントのみ使用したもの(以下，PLと称する。)と，複合リサイクル材料を添加したものを作製した。複合リサイクル材料を添加する供試体は，質量でセメントの5%，10%，15%をそれぞれ外割として細骨材の一部と置換し作製した(以下，それぞれA5，A10，A15と称する)。

作製した供試体のフレッシュ性状はそれぞれ空気量が 1.7%~2.7% であり，スランプフローは 160~230mm×160~230mmである。

2.3 実験項目

本研究では，長さ変化試験，圧縮強度試験，曲げ強度試験，酸素拡散試験，促進中性化試験，水銀圧入試験，X線回折分析試験を行った。

(1)長さ変化試験

長さ変化試験は，JIS A 1129-3-2010に準じて行った。供試体の寸法は，40mm×40mm×160mmの角柱で，側面にゲージプラグを埋め込んだものを用いた。脱型後，供試体は材齢28日目までに室内水中養生をさせてから，温度が20℃，相対湿度が60%の室内曝露を行った。基長は，脱型した材齢2日目の長さを基長とした。

(2)強度試験

圧縮強度試験は，JSCE-G 505-2010に準じて行った。供

表-1 エトリンガイトの成分構成

種類	Al_2O_3	CaO	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
モル比	1	3	3
質量	102	56	172
質量比	1	1.65	5.06

表-2 フライアッシュ・高炉スラグ・二水石膏の割合

材料	構成割合(%)		
	Al_2O_3	CaO	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
フライアッシュ	27.6	2.8	0.0
高炉スラグ	14.3	42.5	0.0
二水石膏	0.0	0.0	100.0

表-3 複合リサイクル材料の最適質量比および百分率

材料	フライアッシュ	高炉スラグ微粉末	二水石膏
質量比	1.00	2.26	3.03
百分率	16	36	48



写真-1 造粒化前の複合リサイクル材料



写真-2 造粒化した複合リサイクル材料

表-4 モルタルの配合

記号	C (kg/m^3)	W (kg/m^3)	S (kg/m^3)	A (kg/m^3)
PL	612	306	1300	0
A5	612	306	1268	31
A10	612	306	1236	61
A15	612	306	1204	92

試体は直径が50mm，高さが100mmの円柱を用いた。材齢2日目に脱型し，所定の期間までに室内の水中養生を行

った。曲げ強度試験は、JIS R 5201-1997に準じて行った。供試体は40mm×40mm×160mmの角柱を用いた。材齢2日に脱型し、所定の期間まで室内の水中養生を行った。

(3)酸素拡散試験

酸素拡散係数の測定には、白川らが提案する気体拡散係数測定方法⁹⁾を用いた。既往の研究結果より求まる拡散係数は供試体の厚さ、断面積、気体の流量に関わらず材料の固有値として評価できる。酸素拡散試験は、材齢2日に脱型し、材齢28日まで水中養生をさせた供試体を材齢28日において50mm高さに湿式で切断し、型枠側の断片を使用した。供試体は水分で満たしている状態であり、測定開始前には絶乾状態し、水分の影響をなくすために、105℃の環境下で24時間乾燥させてから、直ちに酸素拡散係数の計測を行った。

(4)中性化促進試験

供試体は材齢28日まで室内で水中養生させ、その後1週間20℃、相対湿度60%の環境下で乾燥させた。乾燥後、供試体の側面にアルミテープを貼付し、温度20±2℃、相対湿度が60±5%、二酸化炭素濃度が5±0.2%の環境下で促進させた。中性化促進期間は9週とし、規定の促進期間に達した供試体は圧縮試験機を用いて割裂しフェノールフタレイン溶液を割裂面に吹き付け、呈色した部分が安定した後に、コンクリート表面から赤色に呈色した部分までの距離を0.5mmまで読み取った。

(5)水銀圧入試験

水銀圧入試験に用いる試料は、供試体を5mm程度の破片にカットして作製した。カットした試料は24時間、105℃の環境下に保管し、絶乾状態とした。乾燥後、アセトンに24時間浸漬させ、その後再び48時間、40℃の真空乾燥炉の中で保管し測定を行った。水銀圧入試験では、加えた圧力と注入した水銀の量から細孔分布を導き出す事ができる。供試体の細孔分布を明らかにし、細孔構造の観点から透気性や耐久性への影響を評価した。

(6)粉体X線回折試験

粉体X線回折は、試料に含まれる物質の種類を同定するために用いられる方法である。本研究では、複合リサイクル材料の反応によるエトリンガイトの生成の有無を明らかにする為に行った。試料は、粗粉碎したもの10gを乳鉢に入れ、40μm程度にすり潰して作製した。測定結果のピークから、試料に含まれる物質を定性的に判断する事が出来る。

3. 実験結果および考察

3.1 長さ変化率と複合リサイクル材料の添加率の関係

複合リサイクル材料の添加率が長さ変化率に及ぼす影響を図-1に示す。複合リサイクル材料の添加率によって顕著な差はないものの、複合リサイクル材料を無添加の供試体に比べて若干増加する傾向を示し、材齢80日の時

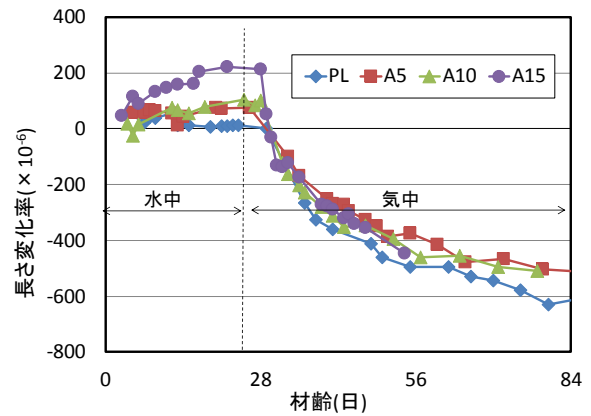


図-1 添加率が長さ変化率に及ぼす影響

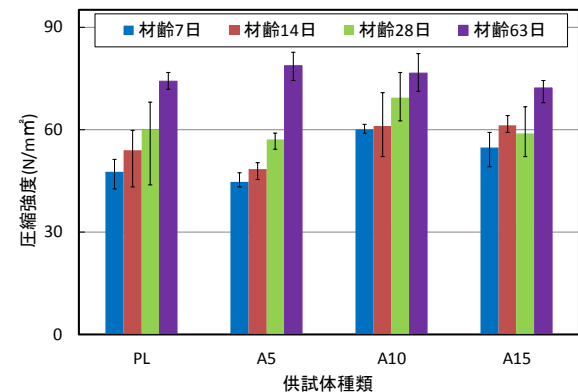


図-2 添加率が圧縮強度に及ぼす影響

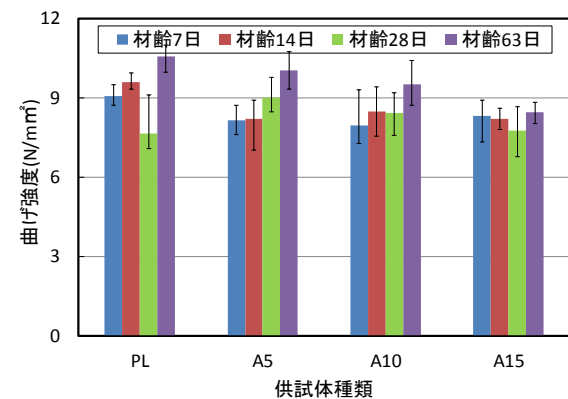


図-3 添加率が曲げ強度に及ぼす影響

点で100μ程度の差が開いている。これは既往の研究結果と一致しており⁸⁾、この理由としては、複合リサイクル材料の添加によりエトリンガイトの生成量が増加し、収縮が低減されていることが考えられる。

3.2 圧縮強度および曲げ強と添加率関係

図-2は、複合リサイクル材料の添加率が圧縮強度に及ぼす影響を示す。図より、材齢28日においてその添加率が5%の場合では無添加の場合と比較しても圧縮強度が僅かに低下し、この強度低下の理由としては水酸化カルシウムの消費によるものと考えられる。一方で、複合リサイクル材料添加率が10%の場合では添加していない場

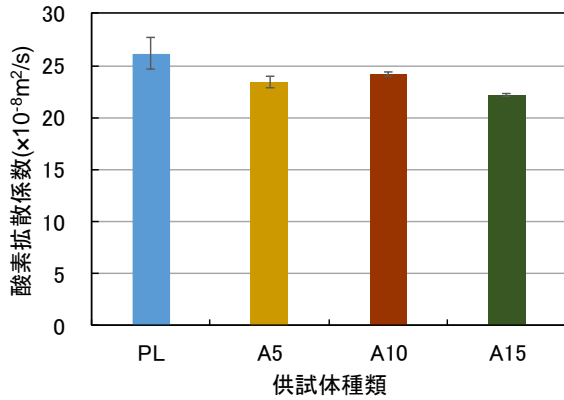


図-4 酸素拡散係数に及ぼす供試体種類の影響

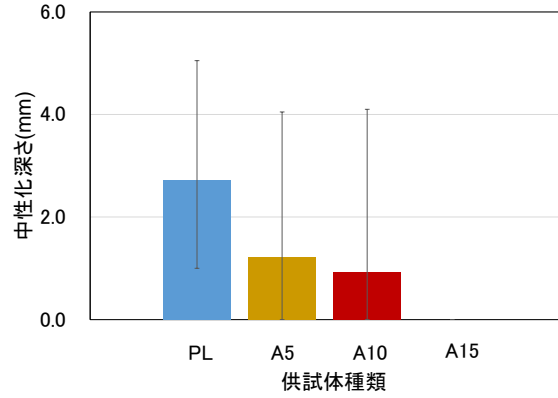


図-5 中性化深さに及ぼす供試体種類の影響

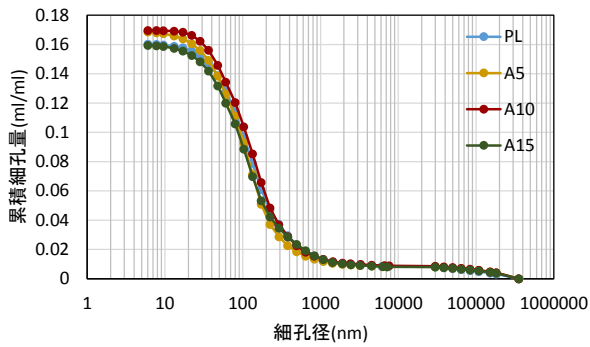


図-6 累積細孔量 (材齢 7 日)

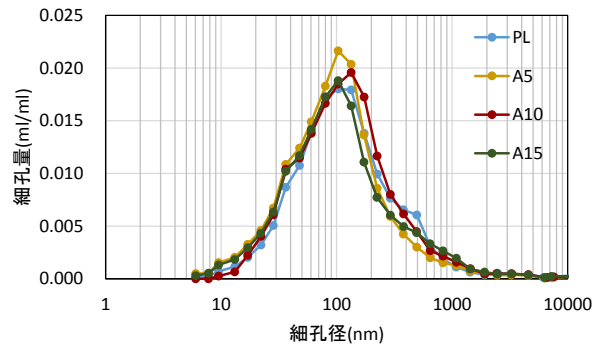


図-9 細孔分布 (材齢 7 日)

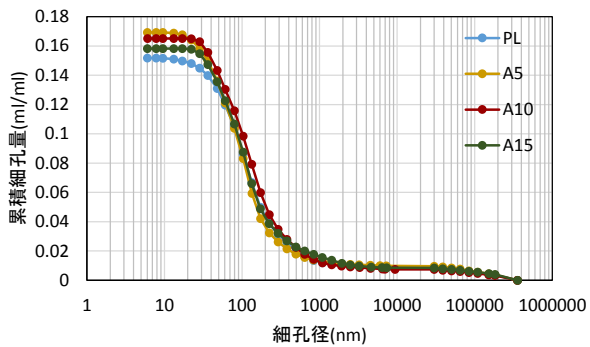


図-7 累積細孔量 (材齢 14 日)

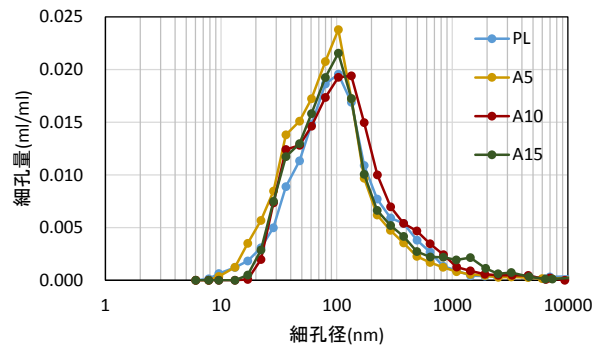


図-10 細孔分布 (材齢 14 日)

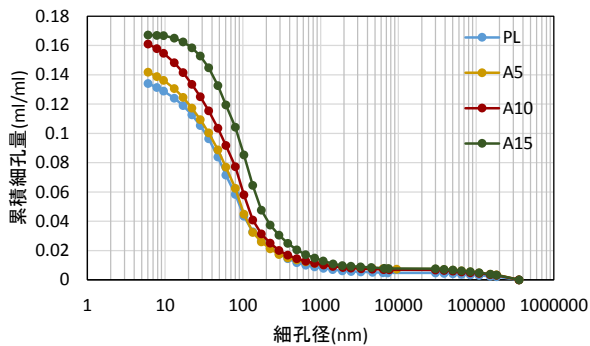


図-8 累積細孔量 (材齢 28 日)

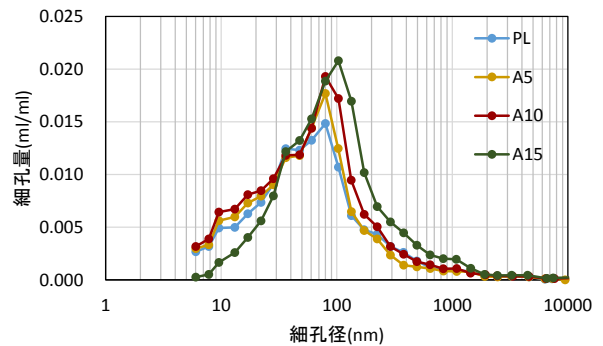


図-11 細孔分布 (材齢 28 日)

合より圧縮強度が顕著に増加していることが確認できる。この主要因としてはエトリンガイトの生成量の増加が推測される。また、造粒化していない既往の研究結果⁸⁾と

比較しても増加（複合リサイクル添加率が 10% の場合、1.05 倍→1.26 倍（材令 28 日））しており、造粒化することで、複合リサイクル材料の構成成分の分散が少なく、

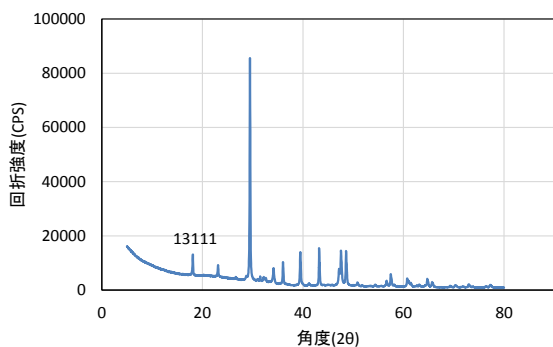


図-12 PLの回折パターン(材齢7日)

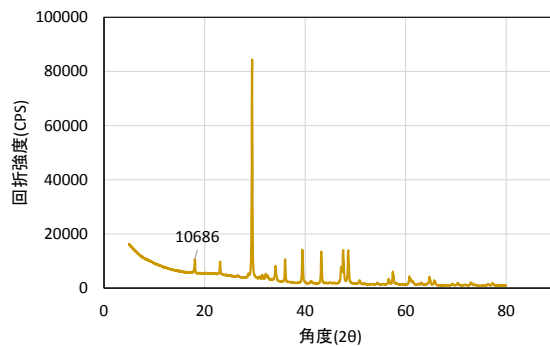


図-13 A5の回折パターン(材齢7日)

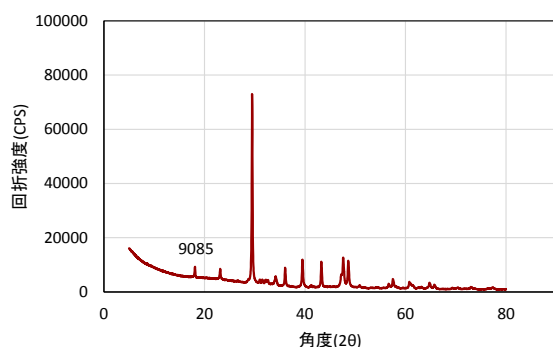


図-14 A10の回折パターン(材齢7日)

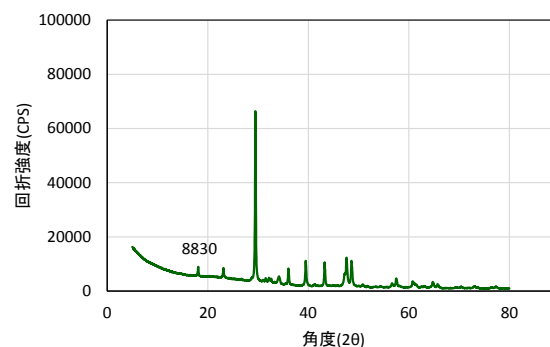


図-15 A15の回折パターン(材齢7日)

エトリンガイトの生成反応率が増加する造粒化の効果が推察される。

添加率が15%では圧縮強度が若干低下する傾向になっている。これは、図-1で示したように複合リサイクル材料の添加率が15%の場合では初期に急激な膨張が発生して、その結果強度が低下したものと考えられる。

複合リサイクル材料の添加率と曲げ強度の関係を図-3に示す。すべての材料および材齢において大きな変化は認められなかったが曲げ強度は若干小さくなる傾向である。これは、エトリンガイトの生成により供試体表面水分の逸散が大きくなり、曲げ強度が小さくなったと考えられる。

3.3 酸素拡散試験結果

図-4に酸素拡散試験の結果を示す。図より、酸素拡散係数は複合リサイクル材料の添加率の増加に伴ってオーダー的には同様なものの、緩やかな減少傾向にあることが確認できる。この要因としては、複合リサイクル材料の三成分が効率よく反応し、エトリンガイトの生成量が増加し、供試体内部が緻密化していることが推定できる。

3.4 中性化促進試験結果

図-5に中性化促進材齢9週目の中性化深さを示す。中性化深さはばらつきがあるものの、複合リサイクル材料の添加率の増加に伴って中性化抵抗性が向上していることが確認できた。後述の3.6節で示すように、添加率が大きくなることにより、水酸化カルシウムの消費は大き

くなるにも関わらず、中性化抵抗性が向上するのは、組織の緻密化によると考えられる。

3.5 水銀圧入試験結果

図-6から図-11に水銀圧入試験の結果を示す。測定試料は材齢7、14、28日のものである。材齢7、14日までには累積細孔量、細孔分布に大きな変化は見られない。しかし材齢28日時点では、累積細孔量および細孔分布に変化が見られる。図-8の累積細孔量では各種類に差が表れ、特にA15の累積細孔量が最も大きな値を示した。一方で、図-9～図-11の細孔分布を見ると、PL、A5、A10の細孔径10nm前後の空隙が増加しているが、A15ではほとんど増加していない。これは細孔径の小さい細孔がエトリンガイトで充填された為だと考えられる。同時に複合リサイクル材料添加率の高い順に細孔径100nmから200nmの細孔が多い。この理由として、エトリンガイトの生成によって膨張圧が生じ、細孔が粗大化したためと考えられる。ただ、セメントペーストマトリックスがすでに生成された上に、エトリンガイトの後生成により膨張・充填することで、大きな径の細孔量が増える一方で、細孔の連続性が低下すると推測される。従って、複合リサイクル材料の添加率が増加することに伴い、酸素拡散係数、中性化深さが小さくなる実験データとの粗大な細孔量が増えることの整合性については相反の結果になったと考えられる。

3.6 粉体X線回折試験結果

図-12～図-15にX線回折の測定結果を示す。通常、

エトリンサイトが生成されている場合、 $2\theta=9.09^\circ$ 、 15.7° 付近にピークが現れるが、本実験では確認されなかった。測定資料の水和停止の際に 105°C の24時間乾燥を行っており、エトリンサイトの結晶が変化した可能性がある。測定結果にピークが確認されるには、試料中に約10%程度、対象とする物質が含有されていなければならない。

また、いずれの供試体においても $2\theta=18^\circ$ 付近のピークは水酸化カルシウムである。水酸化カルシウムの回折強度は複合リサイクル材料添加率の増加に伴い、低下傾向にある。エトリンサイトの生成には水酸化カルシウムが消耗されることから、エトリンサイトが生成していると考えられる。

以上のことから、複合リサイクル材料の添加によりエトリンサイトが生成されていると考えられる。なお、 $2\theta=23^\circ$ 付近のピークはモノサルフェートである。これは、生成されたエトリンサイトはセメントと反応してモノサルフェートに転化した可能性があると考えられる。

4. まとめ

造粒化した複合リサイクル材料を添加した供試体の長さ変化率試験、圧縮強度試験、曲げ強度試験、酸素拡散試験、中性化促進試験、細孔構造試験、X線回折分析試験を行った。その結果、造粒化した材料を用いることで10%添加した場合では、粉末状態の材料を用いた既往の研究結果よりも圧縮強度が大きく増加し、コンクリートの物質透過性にも影響を及ぼさないことが実験的に確認できた。従って、産業廃棄物・副産物を最適な配合のもとで造粒化し、複合リサイクル材料として使用することがコンクリートの性能を改善できる可能性を示唆した。今後は、配合の最適化および最適な造粒化方法の検討、長期的な材料の安定性等を検証する必要がある。

謝辞：

本研究は、公益社団法人コンクリート工学会 2016 年度研究助成金の助成を受けて実施した研究である。ここで深くお礼申し上げます。また、当時研究室所属の伊達周

平氏（現八千代エンジニアリング株式会社）、内田翔太氏（現熊本市役所）、宮崎大学工学部教育研究支援技術センターの安井賢太郎氏のご協力をいただいた。ここで深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 石膏ボード工業会：「石膏ボードハンドブック 環境編」, pp.199-212, 2014（閲覧日：2018年1月14日）
- 2) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：「石炭灰全国実態調査報告書（平成 26 年度実績）」
http://www.jcoal.or.jp/ashdb/ashstatistics/H27_ashstatistics_r1.pdf（閲覧日：2018年1月14日）
- 3) 長尾之彦：高炉スラグと製鋼スラグ, C3 クリップボード [セメント化学編], pp.113-114, 2008
- 4) 弘実信博：石炭灰, C3 クリップボード [セメント化学編], pp.109-110, 2008
- 5) 魚本健人, 小林一輔：高炉水砕スラグ・排煙脱硫石こう系セメントを用いたコンクリートの圧縮強度, 土木学会論文報告集, 第 302 号, pp.125-138, 1980.10
- 6) 齋藤賢, 藤原浩巳, 丸岡正和, 小倉恵里香：クリンカーフリーコンクリートの基礎性状に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.497-502, 2010.7
- 7) Takeshi Kamei, Aly Ahmed, Hideto Horai, Keizo Ugai : A novel solidification technique for fluorinecontaminated bassanite using waste materials in ground improvement applications, Journal of Material Cycles and Waste Management , DOI10.1007/s10163-014-0251-02014, Vol.17, No.2, pp.380-390, 2015
- 8) 李春鶴, 亀井健史, 長納央樹：複合リサイクル材料を有効利用したモルタルの性能評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.228-234, 2016.2
- 9) 白川敏夫ほか：セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係, 日本建築学会構造系論文集, 第 524 号, pp.7-12, 1999