

論文 エコセメントペーストの微細構造形成に及ぼす各種混和材料の影響

胡桃澤 清文^{*1}・蛭川 泰卓^{*2}・名和 豊春^{*3}

要旨：エコセメント（EC）に混和材（フライアッシュ FA，高炉スラグ微粉末 BFS）を混和した際の長期強度発現性に及ぼす微細構造の影響を明らかにするために，圧縮強度と微細構造を測定する方法として水銀圧入法，反射電子像による画像解析の適用を行った。その結果，FA と BFS を混和した試験体は長期材齢においても強度発現が見られ，材齢 1 年においては EC の強度よりも高い結果が得られた。また，水銀圧入の結果からも混和材を入れた試験体において総細孔量が減少し，緻密な微細構造が形成され EC とは異なる構造形成がなされ，FA 及び BFS の混和により EC の長期強度発現の伸びは改善されることが示された。

キーワード：エコセメント，フライアッシュ，高炉スラグ微粉末，微細構造

1. はじめに

近年環境保全への意識が高まる中，都市ごみや産業廃棄物などの資源化への取り組みが数多くなされている。その一つとして原料の約半分を都市ごみ焼却灰とするエコセメントが開発され 2002 年に JIS 規格が制定された。JIS 化されたエコセメントの更なる利用のためには，コンクリート構造物への適用が重要である。

しかし，エコセメントを使用したコンクリート強度は，普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートよりも早期に発現するが，その強度発現がどのような機構で起こるかはあまり多くの研究がなされていない。また，エコセメントを使用したコンクリートは長期強度発現の伸びが普通ポルトランドセメントを使用したものよりもよくないといわれているが^{1,2,3)}，その理由は明らかにされていない。そのために長期強度発現の改善方法として高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末等の各種微粉末を混合し強度発現性を改善しようとする試みがなされている^{4,5,6,7,8,9,10)}。また，初期の水和発熱や空隙量に関する研究¹¹⁾も行われているがそれと強度発現との関係については十分に検討はなされていない。

既往の研究の中で，Kwangmin ら¹²⁾は EC の細孔構造は，OPC と比べて 10nm 以上の部分が多く，高 W/C (0.6) の場合において材齢 28 日以降では，この領域の細孔量が減少しない点が OPC と大きく異なると報告している。

また，エコセメント中のセメント鉱物の反応率を測定する方法として X 線回折法やその結果を解析するリートベルト法又は反射電子像による微細構造観察が使用され，その反応機構を解明しようとする研究^{13,14,15)}も行われているが，これらの研究は混和材を使用していない硬化セメントペーストのみに適用しているものである。

そこで本研究では，フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末を混入したエコセメントペーストの強度発現に及ぼす微細構造の影響を明らかにすることを目的とする。そのための手法として，水銀圧入法，反射電子像測定，エネルギー分散型 X 線分析による元素マッピング，インデンテーション法¹⁶⁾を行い，力学的特性に及ぼす微細構造の影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 試料作製

*1 北海道大学大学院 工学研究科環境循環システム専攻 准教授 工博（正会員）

*2 北海道大学大学院 工学研究科環境循環システム専攻 修士課程

*3 北海道大学大学院 工学研究科環境循環システム専攻 教授 工博（正会員）

実験には、表 - 1 , 2 に示す物性及び化学組成である普通ポルトランドセメント (OPC) , 普通エコセメント (EC) , フライアッシュ (FA) 及び高炉スラグ微粉末 (BFS) を用いた。水結合材比は、質量比で 50% とし、練混ぜは、JIS R 5201 にしたがって行い、高さ 100mm , 直径 50mm の円柱試験体を作製し、所定の材齢 (1,3,7,28,91,365 日) まで封緘養生を行い、練混ぜ水は、純水を使用した。それぞれの混和材の置換率は重量比で BFS は 30,50,70% (以下、ES30,ES50,ES70) , FA は 10,20,30% (以下、EF10,EF20,EF30) とした。

2.2 反射電子像による測定

試料は所定の材齢において、試験体から 1 辺が 5 mm 角程度の立方体をダイヤモンドカッターにて切り出した。試験片は、アセトンに 3 時間程度浸漬し、セメントの水和反応を停止させた後に、40℃ 乾燥を 1 日間行い、その後低粘度のエポキシ樹脂で包埋した。樹脂の硬化後に、表面を耐水研磨紙 (240, 500, 1000 番) にて研磨し、最後にダイヤモンドペースト (0.25 μm) にて研磨を行った。SEM 観察の前に、電気伝導性を与えるために約 10nm のカーボンコーティングを試験体表面に施した。観察には反射電子検出器を付属している走査型電子顕微鏡を使用して、倍率 500 倍にて反射電子像の測定を行った。加速電圧は 15kV でワーキングディスタンスは 17 mm で行った。測定範囲は 200 $\times$ 150 μm の大きさであり、1 画像は 640 $\times$ 480 画素からなり、1 画素の大きさは約 0.32 μm である。既往の研究で行った手法を用いて BSE 係数の違いによって測定される反射電子像と EDX により測定された元素分布像を組み合わせ、それぞれの相の分布

表 - 1 材料の物性

Sample	Blaine surface area (cm ² /g)	Density (g/cm ³)	Ig.loss (%)
OPC	3450	3.16	0.83
EC	4310	3.17	1.02
FA	3530	2.27	1.6
BFS	6000	2.89	-

を決定した。BSE 係数とは、電子線を照射した際に、その物質の平均元素番号により放出される反射電子のエネルギーの違いを示すものである。本研究では、未水和セメント粒子 (UH) , 水酸化カルシウム (CH) , BFS , カルシウムシリケート水和物、FA 及び他の水和物、及び粗大空隙 (PORE : 反射電子像で測定可能である 0.32 μm 以上の空隙) の 5 つの相に分類を行った。

2.3 圧縮強度試験

セメントペーストの圧縮強度の測定は、材齢 1,3,7,28,182,365 日において 50 ϕ $\times$ 100mm の円柱供試体の上面を研磨し行った。

2.4 水銀圧入法による細孔構造測定

反射電子像測定と同じ試料を用いて、水銀圧入法 (MIP) による細孔構造の測定を行った。測定範囲は、細孔直径 6nm ~ 10 μm で行った。

2.5 インデンテーション法による押し込み弾性係数の測定

微小な領域での応力と押し込み深さを測定できる装置としてフィッシャースコープ H100C を使用し、その測定結果から試験体表面の微小な領域での押し込み弾性係数の測定を行った。今回の測定は、反射電子像測定と同様の試料 (材齢 28,365 日) を用い、最大荷重を 50mN とし、載荷速度は 2.5mN/s として最大荷重に達したところで 5 秒間最大荷重を維持し、その後負荷するときと同じ速度で徐荷を行った。測定点は顕微鏡により観察を行い、クリンカー鉱物や空隙部分を除く 25 点とし、押し込み弾性係数はその平均値を用いた。

3 . 実験結果

3.1 圧縮強度試験結果

OPC , EC , BFS 及び FA を混入したエコセメントペーストの圧縮試験結果を図 - 1 に示す。い

表 - 2 セメントの化学組成

	Chemical composition (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
OPC	20.93	5.16	2.97	64.16	2.48	2.11
EC	17.01	7.42	3.72	61.63	2.24	4.09

ずれの条件においても材齢の経過とともに強度は増進したが、EC 単体では材齢 28 日からそれほど大きな強度の増進は見られなかった。材齢 1 年においては、混和材を混入した試験体全てで EC のみよりも大きい強度を示したが、OPC よりは若干小さい結果であった。

3.2 反射電子像測定結果

図 - 2 に材齢 1 年の反射電子像の観察結果を示す。いずれの試験体においても未水和のセメント粒子はほとんど観察されなかった。OPC では、粗大な空隙がほとんど観察されず密な組織になっているが、EC は空隙が観察でき、針状の CH やモノサルフェートの塊が存在し OPC と比較すると疎な組織が形成されている。

3.3 水銀圧入試験結果

図 - 3 に材齢 28 日及び 1 年の細孔量を測定した結果を示す。材齢 28 日においては BFS を混和した試料は EC 単体とほとんど変わらない細孔分布であるが、FA を混和した試験体は EC 単体よりも粗い構造であった。

材齢 1 年においては、EC 単体では細孔径 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の区間において多くの細孔が残存しているが、BFS 及び FA を混和した場合には EC 単体よりもその区間における細孔量が大きく減少していた。特に FA を混和した場合にはその置換率にかかわらず直径 $0.05 \mu\text{m}$ 以上の細孔がほとんど存在していない結果であった。

3.4 インデンテーション測定結果

図 - 4 に材齢 28、365 日の圧縮強度と押し込み弾性係数との関係を示す。押し込み弾性係数の増加に伴い圧縮強度も増加している傾向が見られるが、その傾向は明確ではなく、ほとんどの試料で押し込み弾性係数は $20 \sim 26 \text{GPa}$ 程度であった。

4. 考察

図 - 5 に材齢 28 日の圧縮強度に対する材齢 1 年の圧縮強度の比を示す。EF20 及び EF30 では 2 倍、OPC、EF10、ES30 及び ES50 では 1.5 倍程度の強度増進が見られたが、EC 及び ES70 では

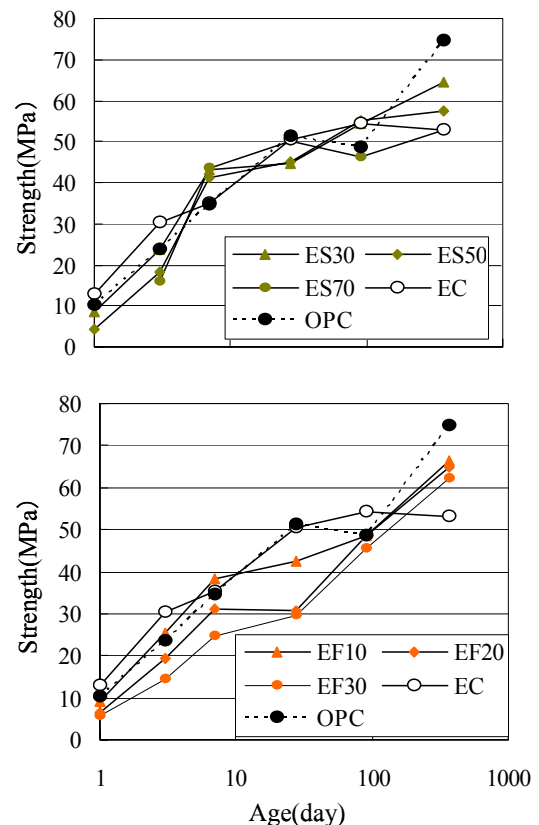


図 - 1 圧縮強度試験結果

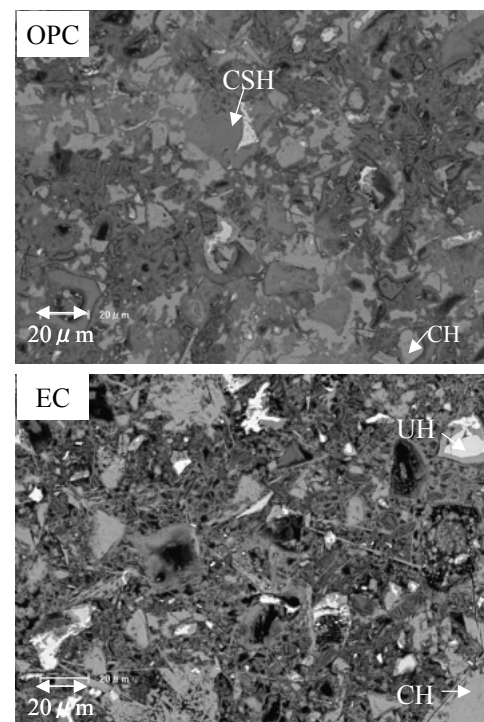


図 - 2 反射電子像測定結果

28 日強度と材齢 1 年の強度はほぼ同程度であった。つまり、適切な量の混和材を内割り置換すると 28 日強度は EC 単体よりも低い、それ以

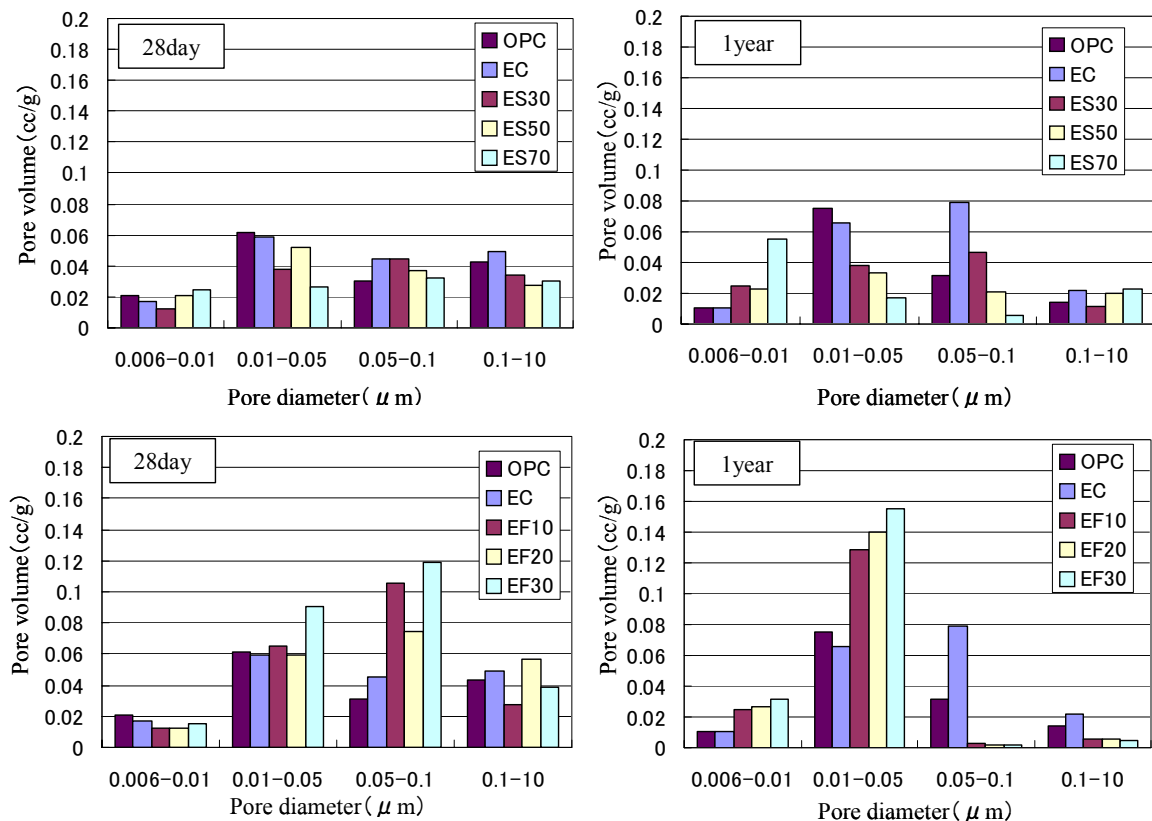


図 - 3 細孔量測定結果(材齢 28 日, 1 年)

降において強度増進が望めることが示唆された。なお、強度の大きさに関しては図 - 1 に示したように材齢 1 年において OPC よりも若干低い値であるが、EC 単体よりも混和材を入れた試験体の方が高い値を示しており、混和材の効果により長期強度増進が大きいことが示された。

図 - 6 に材齢 28 日と材齢 1 年の区間細孔量の差を示す。OPC や混和材を入れた試験体は、細孔直径 $0.05 \mu\text{m}$ から大きな細孔区間においてその量の減少が見られ、 $0.05 \mu\text{m}$ よりも小さい細孔量が増加する傾向が見られた。しかし、EC 単体では $0.1 \mu\text{m}$ 以上の区間においてその細孔量は減少しているが、 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の区間においては大きく増加しておりこの区間の細孔量が減少しないために強度増進が小さいと考えられる。

特に FA を混和した試料は、細孔直径 $0.05 \mu\text{m}$ 以上の細孔量が材齢 28 日に比べ大きく減少するとともに図 - 1 に示したように圧縮強度の伸びが見られ、既往の研究においても報告されている $0.05 \mu\text{m}$ 以上の細孔量の減少が大きく強度発

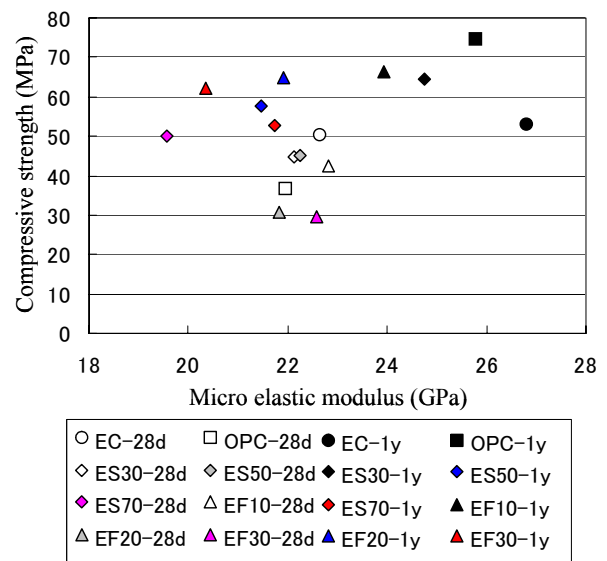


図 - 4 押し込み弾性係数と圧縮強度の関係

現に寄与していることが示された。

図 - 7 に圧縮強度に及ぼす総細孔量の影響を示す。総細孔量が少ないほど圧縮強度が高い傾向が見られたが、セメントや混和した材料によってその傾きは異なる結果であった。また、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上の細孔量と圧縮強度の関係についても同様の傾向が見られ、前述した相対的な強度の

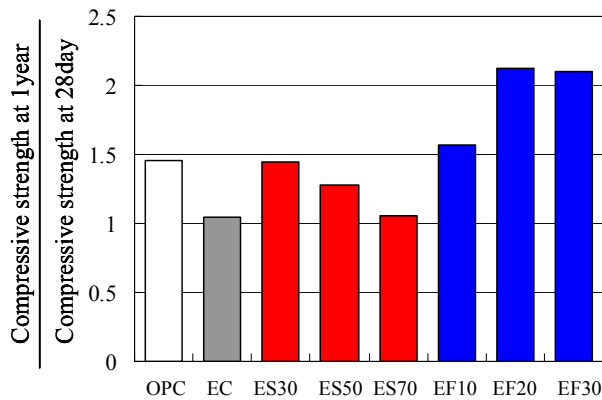


図 - 5 材齢 28 日から 1 年における強度の伸び

伸びを細孔量の違いにより説明することは可能であると考えられる。しかし、セメント又は混和材の種類の違いにより圧縮強度と細孔量の関係は異なるためその違いを細孔量のみで説明することは困難であると考えられる。

ここで、インデンテーション法により求められた押し込み弾性係数と $0.05 \mu\text{m}$ 以上の細孔量を説明変数として圧縮強度の回帰分析を行うと相関係数が 0.94 であり、図 - 7 に示した総細孔量と圧縮強度との間の相関係数 0.4 を大きく上回り、これら 2 つの要因で強度発現を十分に説明できると考えられる。つまり、OPC は材齢 28 日から 1 年の間の細孔の減少量は大きくないが押し込み弾性係数が材齢 1 年において大きく増加しており、圧縮強度の大きな増進を説明できる。また、EC の場合には弾性係数が材齢 1 年において増加しているが、上述した粗大な細孔が多く残存しているため圧縮強度の増進が見られなかったと考えられる。また、FA 及び BFS を混入した試験体の場合には、弾性係数の伸びはそれほど大きくないが細孔の減少により強度増進が行われたと考えられる。

5. まとめ

EC に FA 及び BFS を混入し、その強度発現に及ぼす微細構造の影響を検討した結果を以下にまとめて示す。

(1) FA 及び BFS を混入した結果、長期強度発現の伸びは EC 単体のセメントペーストよりも

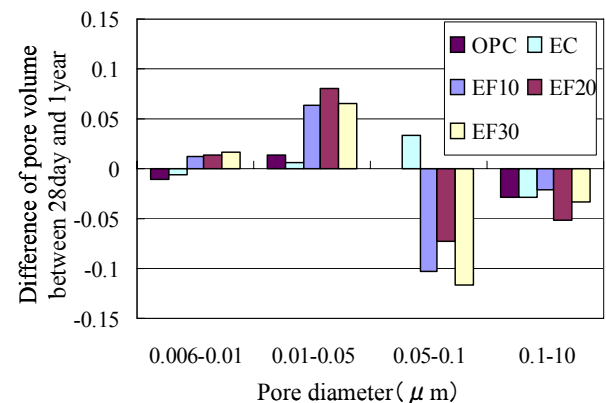
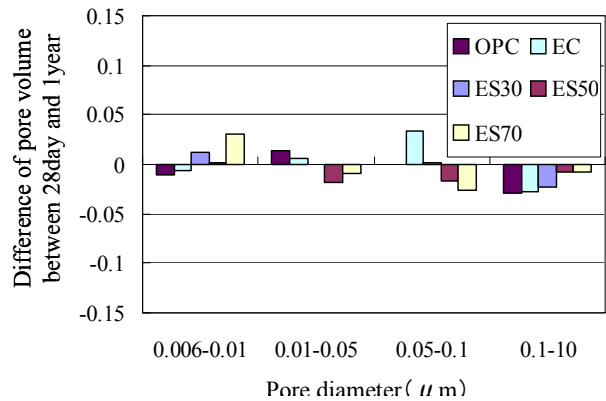


図 - 6 材齢 28 日と 1 年の区間細孔量の変化

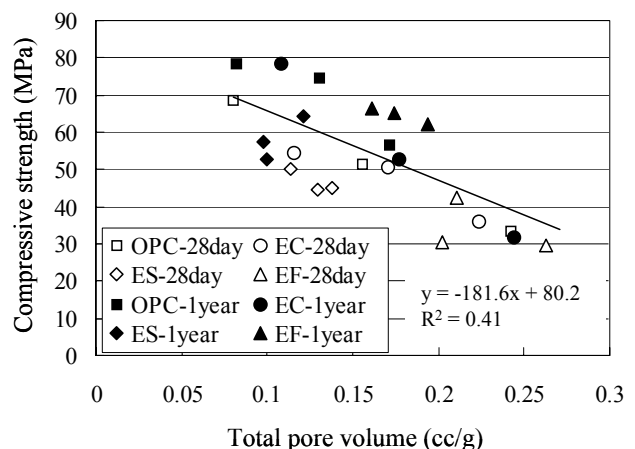


図 - 7 圧縮強度に及ぼす総細孔量の影響

大きい結果であり、その強度は EC のみより大きかった。つまり、長期に強度を発現する混和材の EC への使用は有効であることが示された。

(2) EC 単体では材齢 1 年において埋めることのできない細孔 (細孔直径 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$) を、FA 及び BFS を混入することにより、それらが反応し生成された反応物が細孔を充填するために混和材を入れた EC の長期強度の伸びが大きくなったことが示された。

(3) 押し込み弾性係数と圧縮強度との関係は

明確に示されなかったが、OPC の強度発現には弾性係数が大きく影響を与えていることが示された。ただし、混和材を入れた EC ペーストにおいては、圧縮強度に及ぼす弾性係数の影響は小さかった。

謝辞

本研究を進める上で、社団法人セメント協会より研究助成を受けた。実験に使用したエコセメントは、太平洋セメント株式会社より提供していただいた。また、北海道立工業試験場 金野克美氏、松嶋景一郎氏より多大な協力を得た。ここに深く謝意を示す。

参考文献

- 1) 棚野博之ら他 3 名：環境負荷低減型セメントを使用したコンクリートの調合に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.13-18 (2001)
- 2) 笛木進ほか：エコセメントを使用したコンクリートの基本性能評価に関する実験的研究，日本建築学会大会学術講演概要集（近畿），材料施工，pp.79-80 (2005)
- 3) 長塩靖祐ほか：普通エコセメントを用いたコンクリートの長期強度性状，第 58 回セメント技術大会講演要旨，pp.102-103 (2004)
- 4) 多田克彦，天野重治，鶴澤正美：普通エコセメントを用いたコンクリートの高性能化と長期強度改善に関する研究，日本建築学会大会学術講演概要集（近畿），材料施工，pp.81-82 (2005)
- 5) 多田克彦，鶴澤正美：普通エコセメントを用いたコンクリートの高性能化と長期強度改善に関する実験的研究，セメント・コンクリート論文集，No.59，pp.537-544 (2005)
- 6) 平尾宙，山田一夫：エコセメントの流動性及び強度発現性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp.97-104 (2003)
- 7) 平尾宙，横山滋：エコセメントの流動性及び強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響，セメント・コンクリート論文集，No.55，pp.97-102 (2001)
- 8) 戸室裕介，榊田佳寛，佐藤幸恵：エコセメントを使用したコンクリートの強度発現に及ぼす混和材の影響，日本建築学会大会学術講演概要集（近畿），材料施工，pp.85-86 (2005)
- 9) 戸室裕介ら他 4 名：高炉スラグ微粉末によるエコセメントを使用したコンクリートの長期強度発現の改善に関する研究，日本建築学会大会学術講演概要集（関東），材料施工，pp.229-230 (2006)
- 10) 佐藤幸恵，榊田佳寛：エコセメントを用いるコンクリートの強度発現と混和材による長期強度の改善，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.47-52 (2006)
- 11) 松下哲郎ほか：エコセメントの初期水和性状に関する基礎的研究，日本建築学会大会学術講演概要集（近畿），材料施工，pp.83-84 (2005)
- 12) Kwangmin Park ら他 3 名：エコセメントを用いたコンクリートの長期強度特性に関する実験的研究 長期強度特性と細孔構造の関係，日本建築学会大会学術講演概要集（関東），材料施工，pp.259-260 (2006)
- 13) 松下哲郎ら他 3 名：エコセメントの水和反応及び強度発現性に及ぼす水セメント比の影響，第 60 回セメント技術大会講演要旨，pp.70-71 (2006)
- 14) 蛭川泰卓，名和豊春，胡桃澤清文：XRD リートベルト法によるエコセメントの水和解析，第 60 回セメント技術大会講演要旨，pp.68-69 (2006)
- 15) 胡桃澤清文，名和豊春，蛭川泰卓：エコセメントを使用したセメントペーストの微細構造と強度発現，第 60 回セメント技術大会講演要旨，pp.72-73 (2006)
- 16) W.C.Oliver, G.M.Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research., Vol.7, No.6, pp.1564-1583 (1992)