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

李春鶴^{*1} 亀井健史^{*1} 長納央樹^{*1}

^{*1} 宮崎大学 工学部(〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1)

要旨：本研究は、産業廃棄物・副産物である高炉スラグ微粉末、フライアッシュおよび廃石膏ボードから再生した廃石膏を有効利用して、高性能コンクリートの開発を目的としている。具体的には本研究で対象とした複合リサイクル材料を細骨材の一部と置換したモルタルの供試体に対して、圧縮強度試験、曲げ強度試験を行い、その強度特性を検討した。また、同供試体に対して長さ変化測定試験を行い、その収縮膨張性能も解明した。さらに、複合リサイクル材料の添加に伴う内部構造の変化を SEM により観察した。その結果、本研究に用いた複合リサイクル材料の添加に伴い、強度増進、収縮緩和の効果を実証している。

キーワード：複合リサイクル材料、エトリンガイト、圧縮強度、曲げ強度、長さ変化率、乾燥収縮、SEM

1. はじめに

経済発展や自然災害などによる産業廃棄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が深刻な社会問題となっている。平成 25 年 12 月に発表された日本における平成 23 年度の廃棄物最終処分量は約 1,200 万トン¹⁾であり、産業廃棄物の更なるリサイクルを推し進める必要がある。

フライアッシュや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 2 成分混合でコンクリートに使用する実績が多く、これらの産業廃棄物・副産物がセメントとの化学反応によって、長期的に強度が増進、遮塩性が向上することが既往の研究^{2,3)}で明らかになっている。しかしながら、これらのコンクリートの性能は養生の影響を強く受けている。また、最近では廃石膏ボードを刺激材としたクリンカーフリーのコンクリートに関する研究⁴⁾も行われているが、高性能コンクリートとは言い難い。

Kamei et al. の研究⁵⁾においては、エトリンガイト生成反応式と産業副産物・副産物である高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石膏に着目した複合リサイクル材料を提案し、その効果を土壌汚染の問題となるフッ素の不溶化に効果的であり、その地盤改良材としての有効性を示唆している。しかしながら、上記の材料のコンクリート分野においての適用に関する研究は行われてはいない。

本研究は、産業廃棄物・副産物を用いて無収縮、高強度コンクリートの開発を念頭にして、上記の複合リサイクル材料を、細骨材の一部で置換したモルタルの強度特性、収縮膨張特性を検討し、その工学的有用性を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では、セメントは密度が 3.16g/cm^3 の普通ポルトランドセメント、細骨材は表乾密度が 2.60g/cm^3 、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ガイトの生成量が最大になるように、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 % であらかじめ配合されたもの⁵⁾を用いた。使用したフライアッシュと高炉スラグ微粉末の化学的性質を Table 1 と Table 2 にそれぞれ示す。使用した廃石膏は二水石膏が 100 % で、その密度は 2.20g/cm^3 であり、複合リサイクル材料の密度は 2.48g/cm^3 である。比較用として高炉スラグ微粉末と二水石膏のみを置換した供試体もそれぞれ作製した。使用した高炉スラグ微粉末の密度は 2.88g/cm^3 、二水石膏の密度は 2.30g/cm^3 である。

Table 3 にモルタルの配合を示す。供試体は普通ポルトランドセメント(以下 OPC と称する)のみ使用した供試体、複合リサイクル材料(以下 A と称する)を添加した供試体、高炉スラグ微粉末(以下 BS と称する)のみを添加した供試体、二水石膏(以下 GP と称する)を添加した供試体 4 種類である。全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 % である。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 %、20 % をそれぞれ内割として細骨材と置換し作製した。高炉スラグ微粉末を添加する供試体は、質量でセメントの 3.6 % (複合リサイクル材を 10 % 置換した場合の高炉スラグ微粉末の含有

Table 1 Chemical compositions for the used fly ash

Pattern	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ret.#325	LOI
Content, %	58.30	27.60	4.20	2.80	1.10	20	2.4

Table 2 Chemical compositions for the used ground granulated blast-furnace slag

Pattern	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO	MnO	LOI
Content, %	33.6	14.30	0.20	42.50	7.30	0.90	1.20	0.20	0.90

Table 3 Mix proportion of mortar

Materials	Type	C (kg/m ³)	W (kg/m ³)	S (kg/m ³)	A (kg/m ³)	BS (kg/m ³)	GP (kg/m ³)
Ordinary portland cement	PL	612	306	1,300	0	0	0
Composite recycled materials	A5	612	306	1,268	31	0	0
	A10	612	306	1,236	61	0	0
	A15	612	306	1,204	92	0	0
	A20	612	306	1,172	122	0	0
Ground granulated blast-furnace slag	BS3.6	612	306	1,280	0	22	0
	BS10	612	306	1,245	0	61	0
Gypsum	GP4.8	612	306	1,267	0	0	29
	GP10	612	306	1,230	0	0	61

量)、10 %で置換し、二水石膏を添加する供試体は、質量でセメントの4.8 % (複合リサイクル材を10 %置換した場合の二水石膏の含有量)、10 %で置換した。

モルタルの練混ぜはオムニキサーで行い、それぞれの型枠に打ち込んで、供試体の上面をラップで覆い、水分の逸散を防げた。また、全ての配合のフロー値は200×200mm程度で、空気量は1~2 %程度に調整した。

2.2 実験項目および供試体作製

本研究では、圧縮強度試験はJSCE-G 505-2010⁶⁾に準拠し、曲げ強度試験はJIS R 5201-1997⁷⁾に準拠し、長さ変化測定はJIS A 1129-3-2010⁸⁾に準拠して計測を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による微視的観察も行い、エトリンガイトの生成の確認を行った。

圧縮強度試験用供試体は直径が50mm、高さが100mmの円柱である。曲げ強度試験用供試体、長さ変化測定用供試体は40mm×40mm×160mmの角柱で、その内、長さ変化測定用供試体は側面にゲージプラグを埋め込んだ。SEM観察用供試体は、曲げ強度試験を行った供試体から試料を採取して試験に供した。

供試体は打設してから材齢2日目に脱型をする。その後、圧縮強度試験用供試体と曲げ強度試験用供試体は、所定の期間までに20℃の水中養生をさせる。所定の期間は、材齢7日、28日、63日、91日である。供試体はそれぞれ4~5体の試験を行い、その平均値を計算して強度とした。

長さ変化率試験用供試体は、脱型後、自己収縮を計測するため一部分の供試体にはアルミテープを巻き、温度が20℃の室内環境で保管した。残りの一部分の供試体

は材齢28日までに温度が20℃の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。長さ変化測定は、材齢7日までは1日間隔で行い、その後は3、4日間隔で行った。それぞれの計測においては3体ずつ供試体を用いて、式[1]にその平均値を長さ変化とした。

$$\varepsilon = \frac{(X_{01} - X_{02}) - (X_{i1} - X_{i2})}{L_0} \quad [1]$$

ここに、 ε ：長さ変化率(×10⁻⁶又は%)

L_0 ：基長(mm)

X_{01} (mm)、 X_{02} (mm)：それぞれ基準とした時点における標準尺及び供試体の測定値

X_{i1} (mm)、 X_{i2} (mm)：それぞれ時点における標準尺及び供試体の測定値

乾燥収縮ひずみは、材齢28日からの長さの計測値から算出した長さ変化率と自己収縮ひずみ差で表す。長さ変化率および自己収縮の基長はそれぞれ材齢28日の供試体の長さとした。

SEM観察用試料は粉碎後、24時間105℃に乾燥させてから、金蒸着して試験に供した。計測は20KV、2万倍の画像を観察した。測定材齢は7日、28日、63日、91日である。

Fig. 1 Relationships between the ratio of ground granulated blast-furnace slag/cement and compressive strength

Fig. 2 Relationships between the ratio of gypsum /cement and compressive strength

Fig. 3 Relationships between the ratio of admixture /cement and compressive strength

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度および曲げ強度試験結果

高炉スラグ微粉末の添加率と圧縮強度の関係を Fig. 1、二水石膏の添加率と圧縮強度の関係を Fig. 2 にそれぞれ示す。図より圧縮強度は、高炉スラグ微粉末の添加率の影響をほとんど受けていないことが明らかになった。これは高炉スラグ微粉末の潜在水硬性による強度発現が発生しなかったことによるものと考えられる。一方 Fig. 2 に示すように、二水石膏を添加した供試体は、二水石膏の添加率の増加に伴って強度が低下している。この原因としては、二水石膏がセメントの水和反応を抑制するとともに、急激な膨張が生じたと考えられる。これは既往の研究⁹⁾と同様な結果を示す。

Fig. 3 は複合リサイクル材料の添加率と圧縮強度の関係を示す。図より、異なる材齢にも関わらず複合リサイクル材料添加率が 10 % までは強度低下があまり認められない場合と僅かに増加している場合があるが、複合リサイクル材料の添加率が 10 % を超えると、添加率の増加に伴って圧縮強度は低下する傾向になっている。高炉スラグの潜在水硬性が発現していないこと (Fig. 1)、二水石膏の添加率の増加に伴って圧縮強度が低下した

(Fig. 2) にも関わらず、同じ量の二水石膏が含まれる複合リサイクル材料添加率が 10 % では強度がほとんど低下していない。この原因としては、複合リサイクル材料によってエトリンガイトの生成が、二水石膏の水和抑制および急激な膨張による強度低下を補ったことが考えられる。すなわち複合リサイクル材料の添加率が 10 % を超えると、エトリンガイトの生成による強度増加の効果と比較して、二水石膏による強度低下が卓越しているものと推測できる。

高炉スラグ微粉末の添加率と曲げ強度の関係を Fig. 4、二水石膏の添加率と曲げ強度の関係を Fig. 5、複合リサイクル材料の添加率と曲げ強度の関係を Fig. 6 にそれぞれ示す。圧縮強度試験結果と同様、曲げ強度は高炉スラグ微粉末添加率の影響をほとんど受けていないこと、二水石膏を添加した供試体は、二水石膏の添加率の増加に伴って強度が低下している。また、複合リサイクル材料の添加率に伴う曲げ強度の変化も圧縮強度試験結果と同様な傾向を示し、その原因としても先述したように圧縮強度試験結果と同様であると考えられる。

3.2 長さ変化および乾燥収縮の測定結果

高炉スラグ微粉末の添加率と長さ変化率の関係を Fig. 7、二水石膏の添加率と長さ変化率の関係を Fig. 8、複合リサイクル材料の添加率と長さ変化率の関係を Fig. 9 にそれぞれ示す。図より異なる試験条件の長さ変化率は、高炉スラグ微粉末の添加率に関わらず、すべての供試体が材齢 28 日まではあまり膨張せず、その後は収縮する傾向を示した。二水石膏を添加した供試体は、材齢 28 日までは添加率の増加に伴い膨張量が大きくなり、その後は収縮した。複合リサイクル材料を添加した供試体は、すべての供試体において大きな差は確認できないが、添加率の増加に伴って長さ変化率は小さくなり、材齢 84 日の時点ではその差が 300 μ 程度にも達した。この原因としては、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、その結果、長さ変化率が小さくなって表れていると推測できる。

次に高炉スラグ微粉末を添加した供試体の乾燥収縮ひ

Fig. 4 Relationships between the ratio of ground granulated blast-furnace slag/cement and flexural strength

Fig. 5 Relationships between the ratio of gypsum /cement and flexural strength

Fig. 6 Relationships between the ratio of admixture /cement and flexural strength

Fig. 7 Relationships between the ratio of ground granulated blast-furnace slag/cement and length change

Fig. 8 Relationships between the ratio of gypsum /cement and length change

Fig. 9 Relationships between the ratio of admixture /cement and length change

ずみを Fig. 10、二水石膏を添加した供試体の乾燥収縮ひずみを Fig. 11 にそれぞれ示す。図より乾燥収縮は、高炉スラグ微粉末の添加率が 0 % と 10 % の供試体においてはあまり差が確認できてないが、添加率が 3.6 % の供試体は、他の供試体と比べると収縮が大きくなっている。二水石膏を添加した供試体は、二水石膏の添加

率 0 % と 4.8 % の供試体(複合リサイクル材料としては 10% の供試体)においてはあまり差が確認できてないが、添加率が 10 % の供試体は収縮が大きくなっている。これは、今回の複合リサイクル材料を用いた供試体の範囲内では、高炉スラグ微粉末と二水石膏のセメントとの単独での反応においては、収縮緩和効果が生じないと推測

Fig. 10 Relationships between the ratio of ground granulated blast-furnace slag/cement and drying shrinkage

Fig. 11 Relationships between the ratio of gypsum /cement and drying shrinkage

できる。

複合リサイクル材料の添加率と乾燥収縮の関係を Fig. 12 に示す。図により複合リサイクル材料を添加した供試体の乾燥収縮は、緩和されていることが確認できた。これは、複合リサイクル材料を添加することによりエトリンガイトが生成し、そのエトリンガイトの収縮緩和効果によって収縮が低減したと推測できる。

3.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による微視的観察

材齢 91 日における複合リサイクル材料の添加率とエトリンガイトの生成量の SEM 画像を Photo. 1、複合リサイクル材料の添加率が 20 % の供試体における材齢とエトリンガイトの生成量の SEM 画像を Photo. 2 にそれぞれ示す。写真より複合リサイクル材料を添加した供試

Fig. 12 Relationships between the ratio of admixture /cement and drying shrinkage

Photo. 1 SEM images for samples treated with different percentages of admixture/cement ratios (Age=91d)

Photo. 2 SEM images for samples treated with different age (A/C=20 %)

体では、針状の六角形の結晶が生成しているのが確認できる。また、複合リサイクル材料の添加率の増加に伴い、また、材齢の経過に伴って、この生成量は増加している。このことから、強度変化、収縮緩和は、エトリンサイト生成による効果がその主要因であると考えられる。

4. まとめ

本研究では複合リサイクル材料を添加した供試体の強度試験、長さ変化測定試験を行い、また、走査型電子顕微鏡(SEM)により内部変化を実証した。その結果、複合リサイクル材料によるエトリンサイトの生成が確認でき、強度増進と収縮緩和効果があることが明らかになった。したがって、廃石膏をコンクリートに単独で用いることにより、複合リサイクル材料として有効利用することによりコンクリートの性能が改善される可能性を指摘した。

謝辞：

本研究の一部は、平成 26 年度公益信託奥村組建設環境技術助成基金の助成を受けて実施したものです。関係者各位に深くお礼申しあげます。本研究の SEM 観察において、宮崎大学機器分析支援部門の境健太郎准教授に貴重な御助言御指導を頂きました。ここに感謝を申し上げます。

参考文献：

1) 環境省：産業廃棄物の排出及び処理状況等について

http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=17554

- 2) 伏田洋一：混和材（フライアッシュの作用）、セメント・コンクリート、No. 661、pp. 64-65 (2002)
- 3) 長尾之彦：混合材（高炉スラグと製鋼スラグ）、セメント・コンクリート、No. 687、pp. 54-55 (2004)
- 4) 齋藤賢ほか：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)
- 5) Kamei et al. : A novel solidification technique for fluorine-contaminated bassanite using waste materials in ground improvement applications, Journal of Material Cycles and Waste Management, DOI 10.1007/s10163-014-0251-0 (2014)
- 6) JSCE-G 505-2010：円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法、コンクリート標準示方書規準編（土木学会規準および関連規準）、pp. 287-288 (2010)
- 7) JIS R 5201-1997 セメントの物理試験方法、コンクリート標準示方書規準編（JIS 規格集）、pp. 51-89 (2010)
- 8) JIS A 1129-3-2010 モルタルおよびコンクリートの長さ変化測定方法、コンクリート標準示方書規準編（JIS 規格集）、pp. 502-505 (2010)
- 9) 沢木大介：凝結硬化過程に及ぼすセメント中の石こうの作用、セメント・コンクリート、No. 568、pp. 49-51 (1994)

PERFORMANCE EVALUATION OF MORTAR USING COMPOSITE RECYCLED MATERIALS

Chun-He LI^{*1}, Takeshi KAMEI^{*1} and Teruki NAGANO^{*1}

^{*1} UNIVERSITY OF MIYAZAKI, Department of Civil and Environmental Engineering (1-1,
Gakuen Kibanadai Nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-2192, Japan)

ABSTRACT : The growth of waste and recycled materials in Japan is one of the largest challenges nowadays. It has many economic and environmental benefits for our society. This paper investigates the development of high performance concrete, based on the formation of ettringite, using waste and recycled materials. For this purpose, wants to replace the fine aggregate of part with waste and recycled materials. Cement mixed with ground granulated blast-furnace slag, fly ash, gypsum wastes in varying proportions to obtain the optimal production for ettringite based on their chemical response. Compressive and flexure strength tests are performed on the different admixtures to measure the compressive and flexure strength. Measurement for length change of mortar tests are performed on the different admixtures to measure the length change and drying shrinkage. Scan electron microscope (SEM) are conducted on the samples to explore the formation and intensity of ettringite. The test results show that the admixture of using waste and recycled materials has a significant effect on the strength, length change and drying shrinkage improvement of mortar.

KEY WORDS : Composite recycled materials, Ettringite, Compressive strength, Flexural strength, Length change, Drying shrinkage, SEM