水熱ホットプレス法を用いた廃コンクリート固化体のフレッシュセメント添加による高強度化

中根裕司・橋田俊之・高橋秀明・山崎仲道*

東北大学工学部附属破壊力学応用研究施設, 980 仙台市青葉区荒巻字青葉
*高知大学理学部附属水熱化学実験所, 780 高知市曙町 2-5-1

Strengthening of Hydrothermal Hot-Pressed Concrete Wastes by the Addition of Fresh Cement

Yuji NAKANE, Toshiyuki HASHIDA, Hideaki TAKAHASHI and Nakamichi YAMASAKI*

Research Institute for Fracture Technology, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi 980

*Research Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Science, Kochi University, 2-5-1, Akebono-cho, Kochi-shi 780

[Received November 14, 1994; Accepted February 21, 1995]

In order to recycle concrete wastes, a new processing method for solidifying pulverized concrete wastes has been developed using a hydrothermal hot-pressing method. The effect of addition of fresh cement was examined to further increase the strength of solidified concrete wastes. Hydrothermal hot-pressing tests were carried out at 200–250°C with the water content of 10–30 mass% under the pressure of 20 MPa for 20 min. Fresh cement of 0–50 mass% was added to the mixture. It is shown that the formation of tobermorite improved the tensile strength. The tensile strength determined by a Brazilian test reached approximately 13 MPa under the conditions; the temperature: 230°C, fresh cement content: 50 mass%, and water content: 30 mass%.

Key-words: Hydrothermal hot-pressing, Concrete wastes, Solidification, Fresh cement, Strength, Tobermorite

1. 緒 言

コンクリート構造物の老朽化に伴い、コンクリート廃材の処理技術が環境管理の観点から社会的な課題となっている^{1),2)}。著者らは、水熱ホットプレス法を用いることにより、短時間でコンクリート廃材の粉末を固化しうることを報告し、コンクリート廃材の再利用技術として提案した³⁾。水熱ホットプレス法とは、水を添加した粉末をオートクレーブ内へ入れ、水熱条件下で加圧する方法であり、機械的圧搾と水熱反応の効果を同時に利用する固化技術である^{3)~5)}。前述のコンクリート廃材の固化条件は、反応温度120~250°C、加圧力20 MPaであり、反応時間は約20分程度であった。合成した固化体の引張強度の範囲は、1~5 MPaであった。

コンクリート廃材の固化技術が開発されれば、建築パネルなどの建築部材として再利用できることになる。加えて、高強度固化体を作製することができれば、従来主として金属材料で構成されてきた機械部品へ廃コンクリート固化体を適用しうる可能性も生じ、材料のリサイクリングを考慮した機械要素設計や部材の軽量化にも貢献できること

が期待される。

本研究では、水熱ホットプレス法により処理したコンクリート廃材の固化体の強度を更に向上させることを目的とし、フレッシュセメントの添加の影響を検討する。水熱ホットプレス法を利用した、新しいコンクリート廃材のリサイクリング法の開発を目指す。

2. 実験方法

2.1 水熱ホットプレス法

固化合成に用いた水熱ホットプレス用オートクレーブの模式図を図1に示す。本装置は文献³⁾で使用したものと同一である。オートクレーブ本体は内径30 mmのピストンシリンダー型構造であり、シリンダー内部に水を添加した試料粉末を充填した後、上下からピストンに圧力を加えることにより試料を一軸加圧することができる。ピストン

Fig. 1. Autoclave for hydrothermal hot-pressing.
1: Push rod, 2: Gland packing, 3: Cast rod, 4: Heater, 5: Thermocouple, 6: Sample, 7: Space for water retreat.

Table 1. X-Ray Fluorescence Analysis Value

(mass%)												
<div>Material \ Element</div>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	Balance
Concrete Waste	50.64	12.49	0.76	7.29	11.60	3.58	1.48	1.29	1.77	0.10	0.12	7.59
Fresh Cement	21.80	6.50	0.24	1.90	61.72	1.40	1.13	1.45	2.30	0.56	0.12	1.86

には試料から搾り出された高圧蒸気の逃げ空間があり、この空間によって試料中の水分量が調節される。更に、ピストンと押し棒の間には、テフロン製グランドパッキングが装着されており、上下からの圧力により変形して内部の高圧蒸気の漏洩を防ぎ、固化反応中の試料を所要の水熱状態に保つ働きをする。オートクレーブの加熱はシース型ヒーターで行い、その昇温速度は約 9 °C/min とした。試料への加圧は、100 kN 容量のインストロン万能試験機を用いた。

2.2 供試材及び試験方法

試験に供したコンクリート廃材は、コンクリート工場に約 1 年間放置されていたものであり、骨材が混入されている状態のままボールミルにより平均粒径 35 μm に粉砕したものを出発原料とした。また、添加したフレッシュセメント粉末は一般のポルトランドセメント（平均粒径 4.9 μm ）である。両者の蛍光 X 線定量分析結果を表 1 に示す。

コンクリート廃材に、フレッシュセメント粉末を重量比で 0, 10, 20, 30, 50 mass% 配合したものを対象に水熱ホットプレス法により固化した。加えた蒸留水の量は 10, 20, 30 mass% である。また、反応温度は 200, 230, 250 °C である。上下方向からピストンに加える圧力は 20 MPa とした。上述の所定の反応温度に達してからの保持時間はすべて 20 min とした。

水熱ホットプレス法で得られた固化体との比較のために、水中養生した試験片を作製した。上述と同一のコンクリート廃材粉末に、所定の量のフレッシュセメントと水分量を 30 mass% 添加し、水熱ホットプレス法で作製した固化体と同型の試験片にキャストした後、28 日間の水中養生を行ったものを試験に供した（以降これを水中養生モルタルと呼ぶこととする）。得られた円盤状固化体はエメリー紙 #600 にて研磨を行った。

強度評価は、圧裂試験により実施した。水熱ホットプレス法で得られた固化体については、10 日間室内保管を行ったものを強度評価試験に用いた。測定した破断荷重（最大荷重）を次式に代入して引張強度、 σ_f を算出した。

$$\sigma_f = 2P_{\max} / \pi dt$$

ここで、 $P_{\max}$ は最大荷重、 d は試験片直径、 t は試験片板厚である。試験時のクロスヘッドスピードは 0.2 mm/min とした。圧裂試験の後、固化体の破面の様子を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。粉末 X 線回折による分析も併せて行った。

3. 試験結果及び考察

セメントを配合したコンクリート廃材の固化体のかさ比重は 1900~2100 kg/m³ の範囲内にあり、セメントの配合比が大きくなるほど、また水分量が多くなるほど比重は大きくなった。

まず、適切な温度条件を選択するために、水分量が 10 mass% の固化体の試験結果について記述する。図 2 に、水分量 10 mass% の条件で合成した固化体の引張強度とセメント配合比との関係を各反応温度について示す。図中には比較のため作製した水中養生モルタルの引張強度も示してある。反応温度が高くなるほど、引張強度が上昇することが分かる。反応温度 200 °C では、水中養生モルタルと引張強度に大きな差はないものの、230, 250 °C で固化されたものは水中養生モルタルの 1.5 倍以上になり、6 MPa 程度の値に達している。図 3 には、セメント配合比 50 mass%、反応温度 200, 230, 250 °C で合成された固化体と、水中養生モルタルの圧裂試験後の破面の SEM 写真を示す。水中養生モルタル（図 3 (a)）には、微細な繊維状物質が析出している。水熱ホットプレス法で合成された試験片には、板状の結晶が成長している様子が分かる。反応温度が増大するにつれて板状結晶の寸法は大きくなっている。この板状結晶は他のフレッシュセメント配合比についても観察され、配合比が増大するほど結晶の寸法が大きくなる。

Fig. 2. Relationship of tensile strength vs. cement content. (Water content : 10 mass%)

Fig. 3. SEM photographs of fracture surfaces.

Reaction conditions are cement content 50 mass%, water content 10 mass%, (a) water curing for 28 d, (b) 200°C, (c) 230°C, (d) 250°C

なることも観察されている。図4に、図3で示した固化体と出発材料の粉末X線回折結果を示す。水中養生モルタルには、セメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やC-S-Hの存在を確認できる。SEMにより観察された結晶は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やC-S-H等のセメント水和物であると考えてよい。また、水熱ホットプレス法による固化体では、

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは顕著には現れていない。しかしながら、反応温度が230°C以上になると1.1 nm トバモライト($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)のピークが明瞭に観察されるようになる。このトバモライトのピークはX線図上では、回折角度 $2\theta = 7.8^\circ, 29.0^\circ$ (格子面間距離=1.13 nm, 0.308 nm)にあたる。したがって、図3の水熱ホットプレス法による固化体で観察された板状結晶はトバモライトであると判断される。トバモライトが析出し、それらが複雑に絡み合うことにより機械的強度が上昇することが知られている^{3),6),7)}。したがって図2で、反応温度230, 250°Cで引張強度の上昇が得られたのは、トバモライトが生成されたためであると判断される。この結果に基づき、反応温度230°Cの条件で水分量の固化体強度に及ぼす影響を検討した。

図5に、水分量の固化体引張強度に及ぼす影響を示す。水分量を増加させると、固化体の引張強度が上昇している

Fig. 4. X-ray diffraction profiles.

Reaction conditions are cement content 50 mass%, water content 10 mass%. Symbols ○ Quartz, ● Feldspar, □ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, ■ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, △ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ▲ C-S-H, T: Tobermorite.

Fig. 5. Relationship of tensile strength vs. cement content. (Reaction temperature: 230°C)

ことが分かる．また，セメントの配合比が30 mass%までは，いずれの水分量で合成した固化体も引張強度が上昇する．配合比が50 mass%に増加すると，水分量10, 20 mass%のものは若干強度の低下が見られるものの，水分量30 mass%については強度は更に改善されている．配合

Fig. 6. SEM photographs of fracture surfaces. Reaction conditions are reaction temperature 230°C, cement content 50 mass%, water content (a) 20 mass%, (b) 30 mass%.

Fig. 7. X-ray diffraction profiles. Reaction conditions are reaction temperature 230°C, cement content 50 mass%. Symbols ○ Quartz, ● Feldspar, □ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ■ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, T: Tobermorite.

比50 mass%，水分量30 mass%で合成された固化体の引張強度は約13 MPaであり，セメントを配合していない固化体の2倍程度の引張強度が得られた．また，水中養生モルタルと比較すると3～4倍の引張強度となる．図6には，セメント配合比50 mass%，水分量20, 30 mass%で合成された固化体の圧裂試験後の破面のSEM写真を示す．水分量10 mass%（図3(c)）では5 μm程度の板状のトバモライトの結晶が析出していたが，水分量が増大するにつれ板状のトバモライトの結晶は観察されなくなる傾向にあり，特に水分量が30 mass%（図6(b)）になると，1～2 μm程度の大きさの針状物質が，粒子同士の間を埋めるように緻密に析出し，網目状に連結している様子がうかがわれる．図7に，図6に示した固化体の粉末X線回折結果を示す．水分量を増した場合においても，回折角度 $2\theta = 7.8^\circ$ （格子面間距離1.13 nm）のトバモライトのピークは認められる．したがって，図6に観察される緻密な組織への変化は，板状のトバモライトから針状のトバモライトの生成へと変化したためと推察される．図5に示されている水分量30 mass%の試験片で特に強度が上昇したのは，上述の針状物質が生成し緻密化が促進されたことによるものと考えられる．

本研究では，コンクリート工場に約1年放置された材料をコンクリート廃材のモデル材として使用した．今後，長年経過した実際のコンクリート廃材を用いた本法の適用性に関する検討が重要となろう．

4. 結 言

水熱ホットプレス法により処理したコンクリート廃材の固化体の強度を更に向上させることを目的とし，フレッシュセメントの添加の影響を検討することにより以下の知見を得た．

セメント粉末をコンクリート廃材に配合することにより，コンクリート廃材のみで合成した固化体よりも引張強度の高い固化体が合成できた．セメント配合比50 mass%，水分量30 mass%，反応温度230°C，反応時間20分で合成された固化体の引張強度は最大値を示し，約13 MPaであった．この強度は，水中養生した通常モルタルの3～4倍程度のものである．

文 献

- 1) 西岡 守，山崎仲道，ウェストリソース，24, 7-11 (1991).
- 2) 吉兼 亨，コンクリート工学，129, No. 7, 96-101 (1991).
- 3) 中根裕司，佐藤一志，高橋秀明，山崎仲道，橋田俊之，*J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 405-07 (1994).
- 4) 山崎仲道，柳沢和道，西岡 守，ニューセラミックス，No. 10, 81-86 (1989).
- 5) 山崎仲道，柳沢和道，西岡 守，ニューセラミックス，No. 12, 67-71 (1989).
- 6) 鈴木一孝，浅川邦治，土田幸宏，伊藤祐敏，福尾券一，窯協，85, 440-47 (1977).
- 7) 井須紀文，寺村敏史，佐々木 香，石田秀輝，光田 武，セラミックス協会1993年年会講演予稿集 (1993) pp. 504-05.