

論文 乾燥スラッジ微粉末を使用したモルタルの耐久性に関する研究

荒木 萌*1・大川 憲*2・伊代田 岳史*3

要旨：処理時間の異なる乾燥スラッジ微粉末を使用したモルタルの耐久性を把握するとともに、耐久性に影響を及ぼす物質透過性の検証を行った。その結果、促進中性化深さは空隙率の増加に伴って大きくなった。しかし、塩分浸透深さは空隙率との相関は認められず、普通ポルトランドセメントを使用したモルタルと比較して小さな値を示した。その理由としてモルタル中にごく微小な空隙が多く存在し、液体の物質透過性が低くなっていることが考えられる。同時に、複雑な空隙ネットワークを構成している可能性が示唆された。

キーワード：乾燥スラッジ微粉末, 戻りコン, 中性化, 塩水浸漬, 細孔径分布

1. はじめに

近年、各業界では環境負荷低減に向けて様々な取り組みが行われている。生コンクリート業界においては、CO₂削減とともに、残コンクリート（以下、残コンと称す）や戻りコンクリート（以下、戻りコンと称す）の削減も大きな課題の一つである。残コンや戻りコンは、洗浄処理を行うことで回収骨材とスラッジ水、スラッジに分別している。回収骨材と上澄み水、スラッジ水は、JISの規格化により再利用が可能となっている。しかし、スラッジ水をろ過し、脱水を行ったのちに残るスラッジケーキは、有効利用先がなくそのほとんどを産業廃棄物として処理している。これらの処理には多額の費用がかかるだけでなく、環境に大きな負荷をかける。

そこで、スラッジケーキを乾燥させ、破碎処理して得られる乾燥スラッジ微粉末（以下、DSPと称す）をセメントの代替として利用する方法が研究^{1,2)}されている。図-1に乾燥スラッジ微粉末の生産過程を示す。既往の研究^{3,4)}により、DSPは生コンクリートの練混ぜから破碎・乾燥処理を行うまでの時間（以下、処理時間と称す）によって、密度や比表面積が異なることが報告されている。これは脱水・乾燥処理までの時間によって水和の進行度合いが異なるためである。加えてこのDSPのブレン比表面積は圧縮強度との相関性があることが報告されている。しかし、耐久性に関しては未だ研究が進んでいないのが現状である。

そこで本研究は、処理時間の異なるDSPを使用したモルタルの耐久性を把握するとともに、耐久性に影響を及ぼす物質透過性を検証した。使用するDSPの強度発現性を確認したのちに、耐久性試験として促進中性化試験と塩水浸漬試験を実施する。塩分抵抗性については、水和生成物を粉末X線解析を行うことで確認する。さらにこれらの耐久性試験の結果を物質透過性と関係づけ

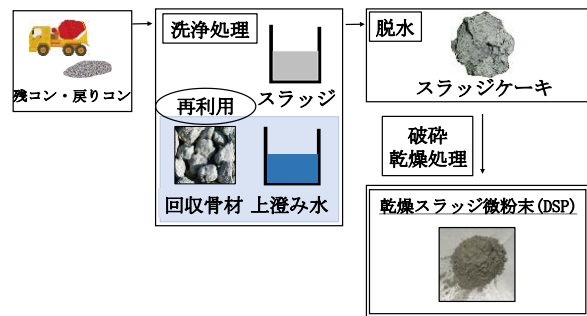


図-1 乾燥スラッジ微粉末生産過程

表-1 使用した DSP の詳細

	DSP-A	DSP-B	DSP-C	DSP-D
処理時間(h)	8	12	24	24
比表面積 (cm ² /g)	7410	8920	10590	11400
密度 (g/cm ³)	2.81	2.58	2.46	2.45

て考察するために透水試験を行い、水銀圧入試験を行うことで細孔径分布を得ることとする。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用した材料は、処理時間の異なる DSP4 種類（それぞれ DSP-A, DSP-B, DSP-C, DSP-D）と、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）である。本研究で使用した DSP の詳細を表-1に、使用したセメント、細骨材の詳細を表-2に示す。DSPは処理時間が短いものと長いものを使用し、異なる DSP 間での耐久性の比較を行うことができるようにした。

2.2 モルタルによる耐久性試験

(1) 試料作製方法

また、本研究で使用したモルタルの配合を表-3に示す。モルタルの配合は JIS R 5201 のセメント強さ試験を参考に 1:3 モルタルとした。モルタルの練り混ぜには容

*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科 (学生会員)

*2 三和石産(株) テスティング事業部 品質管理課長 (正会員)

*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科 教授 博士(工学) (正会員)

量 1L のモルタルミキサーを使用し、40×40×160mm のモルタルバー、および φ100×20mm の円柱供試体を作製した。打設翌日に脱型を行った後、恒温恒湿室(温度 20℃、湿度 60%)にて静置し、ラップを用いて 7 日間および 28 日間の封緘養生を行った。

(2) 曲げ・圧縮強さ試験

養生が終了した後に、JIS R 5201 に準拠しモルタルの曲げ・圧縮強さ試験を実施した。

(3) 促進中性化試験

モルタルバーを 28 日間養生終了後、モルタルバー試料を作製する際に打込みを行った面である打設面に直交する 2 面を除きアルミテープでシールした供試体を促進中性化試験装置(温度 20℃、湿度 60%、二酸化炭素濃度 5%)に静置した。促進中性化期間は 7, 14, 28 日間とした。促進中性化期間を終えたのちに割裂を行い、割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した。表面から赤紫色に変色した点までの深さを測定し、測定点は各側面で 4 点とり、計 8 点とした。この測定値の平均を中性化深さとした。

(4) 塩水浸漬試験

28 日間の養生終了後、打設面に対して側面 1 面を除きエポキシ樹脂で被覆した供試体を 10%濃度の塩水に浸漬させた。塩水浸漬期間は 7, 14, 28 日間とした。各浸漬期間を終えた後に割裂を行い、割裂面に硝酸銀水溶液を噴霧した。表面から白く呈色した点までの深さを測定し、測定する点数は 4 点とした。これらの測定値を平均し、塩分浸透深さとした。

(5) 空隙測定試験

前述した中性化深さと塩分浸透深さの空隙との関係性を考えるため、空隙測定試験を行った。圧縮試験を行ったあとの供試体から大きさ 40×40×30mm 程度の破片を採取し、アセトンで脱気をし、水和を停止させた。40℃の乾燥炉に質量減少が恒量となるまで静置し、絶対乾燥状態の質量を計測した後、真空状態で飽水させて飽水質量と水中質量を計測した。これらの値を使用して、式(1)を用いてアルキメデス法により空隙率を算出した。

$$\text{空隙率 (\%)} = \frac{\text{飽水質量} - \text{絶乾質量}}{\text{飽水質量} - \text{水中質量}} \times 100 \quad (1)$$

(6) 透水試験

物質透過性の評価のため、透水試験を実施した。これは、促進中性化は二酸化炭素ガスがモルタルに侵入することで進む劣化であるのに対し、塩水浸漬試験は塩分が水を媒体としてモルタルに侵入して起こる劣化であるため、液体の物質透過性を評価するためである。図-2 に透水試験機の外観を示す。供試体は φ100×50mm の 28 日

表-2 使用材料

	セメント	細骨材
名称	普通ポルトランドセメント	千葉県君津産山砂
密度 (g/cm ³)	3.16	2.62

表-3 モルタルバーおよび円柱供試体配合

	W/C(%)	W	C	S
OPC	50%	225	450	1350
DSP-A				
DSP-B				
DSP-C				
DSP-D				



図-2 透水試験機外観

(透水試験機スタンドパイプ、およびメジャー)

間封緘養生を行ったのちにアセトンで脱気し水和停止させ、質量減少が恒量となるまで 40℃の恒温炉中で静置した円柱供試体を使用した。すべての供試体の条件を同等にするために、アセトンで脱気する時間を一定にして水和停止を行った。一定量の水をメジャーのついたスタンドパイプ内にいれ、透水試験機のセルにセットした円柱供試体に一定の圧力をかけて減少した水の高さから実際に供試体に押し込まれた水量を算出した。メジャーの測定時間は 30 分毎とした。今回の試験では、載荷圧力を 20[N/cm²]、流出側圧力は 10[N/cm²]とした。

(7) 水銀圧入試験

空隙構造は物質透過性に大きな影響を与えるため、細孔径分布を把握する目的で水銀圧入式ポロシメーターを用いて水銀圧入試験を実施した。水銀圧入式ポロシメーターは Quantachrome 社の Poremaster 33 を使用しており、0.0064μm~950μm の径の空隙を測定することが可能である。試料として、封緘 28 日後に圧縮試験を行ったモルタル片を採取し、アセトンで脱気をして水和を停止させたのちに、質量減少が恒量となるまで 40℃の乾燥炉に静置した。その後、既往の研究^{5),6)}を参考に、湿式モルタルカ

ッターを用いて 5×5×5mm 程度に切断し、2.5g 程度の供試体を作製した。このとき、切断後に即時水分を拭き取り 40°Cの乾燥炉に静置することにより、湿式カッターによる再水和の影響を小さくするようにした。試験を行ったモルタル片は OPC に加えて、DSP から処理時間に最も違いがある DSP-A と DSP-D とした。

2.3 セメントペースト試験

(1) 試料作製方法

セメントペーストは W/C を 50%にして練混ぜを行った。練混ぜ時間は 2 分間と一定とした。このとき、練り混ぜ水は濃度 10%の NaCl 水溶液を使用している。これは、強制的に塩分とセメントを反応させることにより、塩害抵抗性を化学的に分析することを目的としている。セメントペーストは 5×10×100mm のアクリル製型枠に打設し、3 日間型枠存置し、封緘養生を行った。脱型後、即座にアセトンに浸し真空脱気をすることで水和を停止させた。その後、供試体をハンマーで粗く粉碎したのちに、さらに乳鉢を用いて微粉碎をすることで、分析試料として用いた。

(2) 粉末 X 線回析

粉末 X 線回析は Bruker 社の D2 PHASER を用いて行った。試料に X 線を照射して分析を実施し、測定角は 2θ とした。使用したセメント種類は、OPC に加えて、DSP から処理時間に最も違いがある DSP-A と DSP-D を抜粋した。試料の作製は 2.2 (2)の方法で行った。DSP と OPC の塩分との反応生成物を観察するため、濃度 10%の NaCl 水溶液でセメントペーストを作製した。アセトンで水和停止をしたのちに微粉碎した試料を分析する。これにより、塩分とセメントの反応による生成物を定性的に測定でき、塩害抵抗性を化学的に評価する。

3. 実験結果および考察

3.1 モルタルの耐久試験

(1) 曲げ・圧縮強さ

DSP の強度発現性を確認するため強度試験を行った。図-3 に、養生 7 日および 28 日の曲げ強度を、図-4 に養生 7 日および 28 日の圧縮強度を示す。総じて DSP は OPC の強度には及んでいないことがわかる。既往の研究と同様に、処理時間の長い DSP は強度発現も低く、処理時間が短くなるほど DSP の強度発現性が高くなる。図-5 に、封緘養生 28 日後の圧縮強度と空隙率の関係を示した。DSP-C と DSP-D はほぼ同等の空隙率と圧縮強度を示した。また、空隙率が高いほど、圧縮強度は低下した。

(2) 促進中性化深さ

図-6 に促進中性化試験の結果を示す。なお、本試験は試験体であるモルタルバーの中性化抵抗性を評価するものとし、試験開始時 (0 日目) の中性化深さを 0mm と

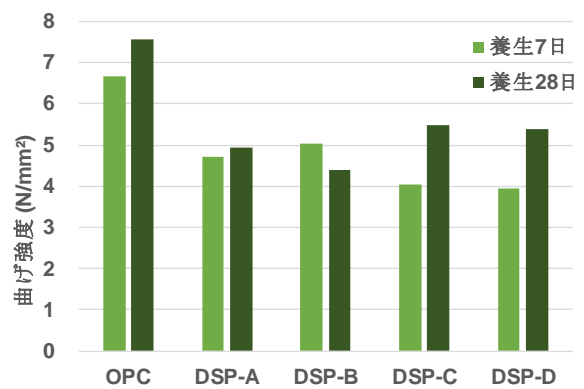


図-3 養生 7 日および 28 日の曲げ強度

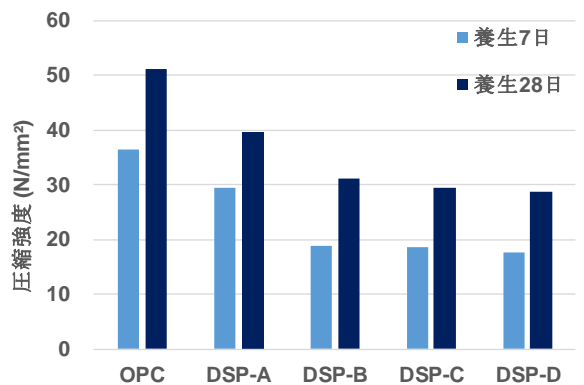


図-4 養生 7 日および 28 日の圧縮強度

仮定している。OPC は中性化がほとんど進行していないにも関わらず、DSP は中性化深さが大きくなる結果となった。さらに、DSP-A および DSP-B と、DSP-C および DSP-D はどの材齢においても中性化深さはほぼ同等の値を示している。図-7 に空隙率と促進中性化期間 28 日の中性化深さの関係を示す。なお、DSP-C と DSP-D はほぼ同等の中性化深さを示している。これより、空隙率が上昇するにつれて、中性化深さが増加する相関がみられる。これは空隙率の増加に伴って気体の物質透過性が上昇したため、中性化に対する抵抗性が減少したものと考えられる。

(3) 塩分浸透深さ

図-8 に塩水浸漬試験の結果を示す。DSP-A, DSP-B の塩分浸透深さは、どの材齢においても OPC よりも小さくなった。一方で、DSP-C, D は OPC と同等の値を示した。図-9 に空隙率と塩水浸漬期間 28 日の塩分浸透深さの関係を示す。OPC と比較して、DSP は総じて空隙率が高いにも関わらず、塩分浸透深さが小さいことがわかる。これより、空隙率と塩分浸透深さには関係性が認められなかった。

(4) 粉末 X 線回析での化学分析

ここで、DSP と OPC の塩分との反応生成物を観察するため、セメントペーストを用いて実施した粉末 X 線回

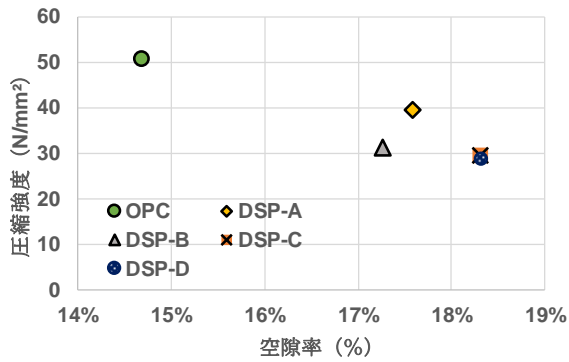


図-5 圧縮強度と空隙率の関係性

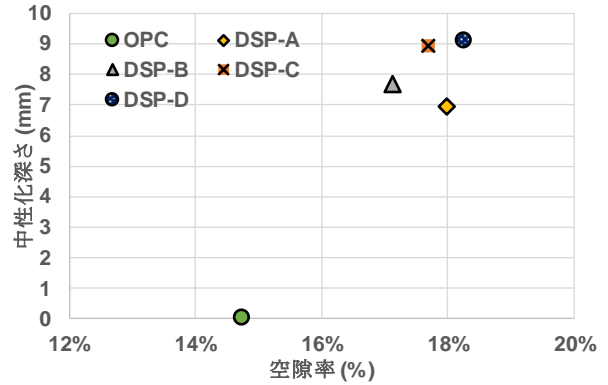


図-7 促進中性化期間 28 日の中性化深さと空隙率

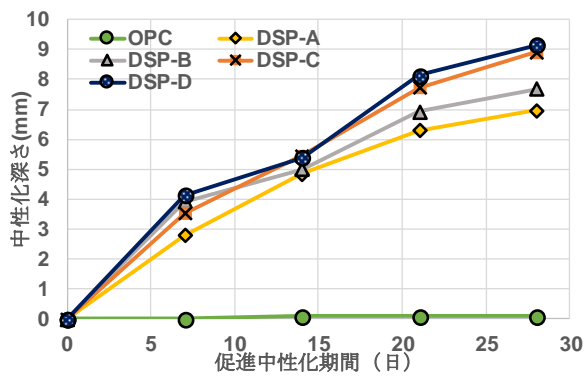


図-6 中性化深さ

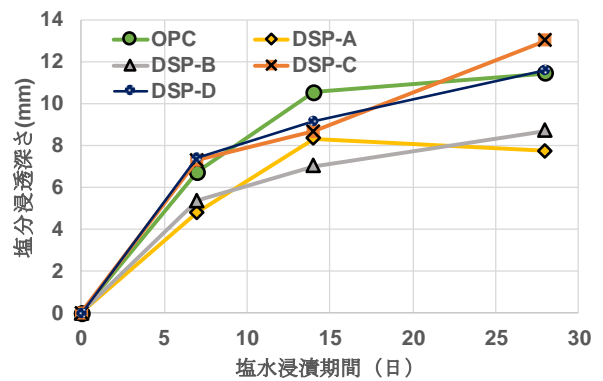


図-8 塩分浸透深さ

析の結果を図-10に示す。

式(2)及び式(3)に、セメントの水和反応の理論式の一部を示す。セメントの水和反応のうち最も早く反応するのが式(2)に示すアルミネート相と石こうである。この反応により、エトリンガイドが生成される。エトリンガイドは式(3)に示すようにアルミネート相と反応し、モノサルフェートを生成する。このモノサルフェートは塩分と反応することにより、フリーデル氏塩(3Ca・Al₂O₃・CaCl₂・10H₂O) (図-10 中ではF塩と記載)を生成し、塩分を移動しない固定塩化物化する。固定塩化物化することにより、硬化体中に侵入することを抑止することができるため、フリーデル氏塩が生成されているかを評価することが必要となる。このとき、図-10を見ると、OPCとDSP両者にフリーデル氏塩が生成されていることがわかる。また他の生成物においてもOPCとDSPの間に違いが見られなかった。このため、DSPとOPCの塩害抵抗性には化学的な差異はないものと考えられる。

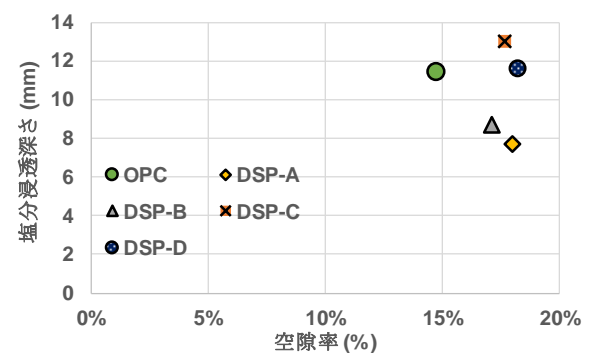
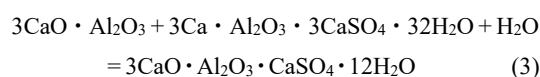
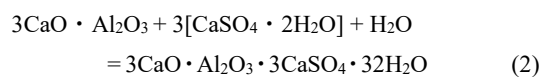


図-9 塩水浸漬期間 28 日の塩分浸透深さと空隙率

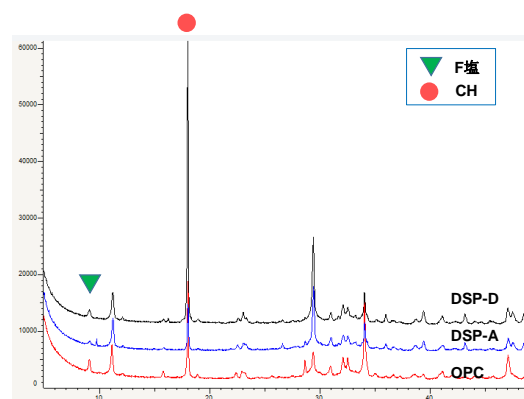


図-10 セメントペーストの粉末 X線回折

表-4 透気試験および透水試験で使用した
供試体の空隙率

	空隙率
OPC	17.15%
DSP-A	17.16%
DSP-D	19.09%

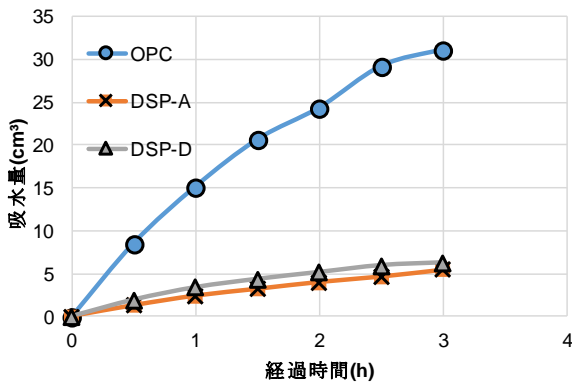


図-11 透水試験での吸水量

(5) 物質透過性

透水試験の結果を図-11に示した。また、透水試験を行った供試体の空隙率をアルキメデス法によって算出しており、結果を表-4に示す。

透水試験での吸水量はOPCが大きく上回った。この結果より、DSPを使用したモルタルは水を通しにくい傾向があることがわかる。物質透過性の観点から、気体であるガスは空隙率に比例して物質透過性が向上するが、液体である水は気体に比べて、分子間距離が小さく表面張力を持つため、空隙率に比例しない場合があることが考えられる。

3.2 水銀圧入試験

物質透過性には空隙構造が大きく影響するため、それを考慮するために細孔径分布を把握する必要があることから、細孔径分布の測定が可能な水銀圧入試験を実施した。

図-12にOPC, DSP-A, DSP-Dを使用したモルタルの累積容積侵入量を、図-13に各細孔径での容積侵入量を示す。DSP-AとDSP-Dでは傾向がほぼ一致しており、OPCとは異なる空隙構造を持つことがわかる。特に、0.1μm以下の微小径細孔量の違いが顕著に表れており、DSPはOPCと比べて小さい径の空隙が多いということがわかる。

以上の結果と透水試験での結果を併せて考えると、DSPを使用したモルタルはごく微小な径の空隙を多く

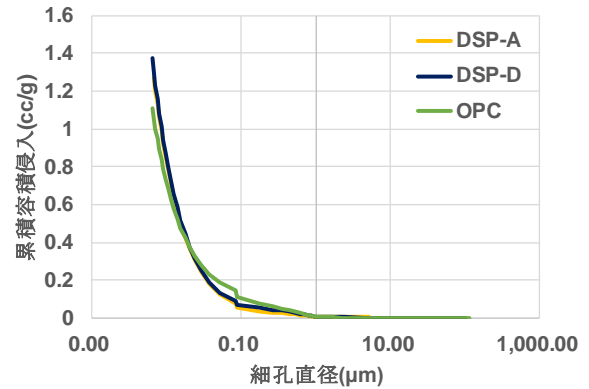


図-12 累積容積侵入量

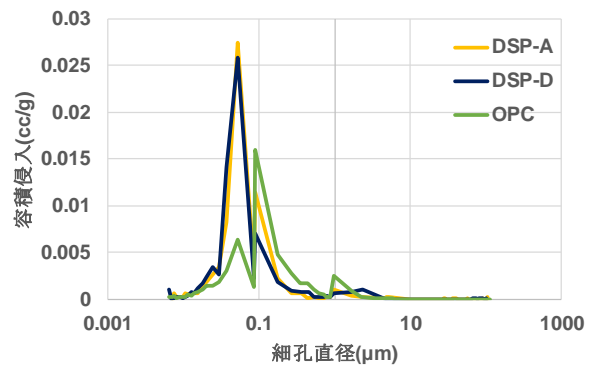


図-13 容積侵入量

持つために液体やイオンの物質透過を抑制し、モルタルに液体が侵入しにくくなったのではないかと考察できる。また、塩水を用いた実験の場合、塩化物イオンは液体を媒介としてモルタル内に侵入するため、液体の物質透過性が小さいことで、塩化物イオンの浸透も小さくなったと推測される。このような現象を説明するために、空隙構造の複雑化について検討を加える必要があると考える。例えば、物質透過に影響を及ぼす理由として、ごく微小な空隙を多くもつために、モルタル中の空隙ネットワークが複雑化していることなどを考え、今後その立証する方法を検討する予定である。一つの方法として、既往の文献では、径の入り口が小さく、奥側に大きな空隙を残存するインクボトル効果が生成されている場合には、水銀圧入試験でごく微小な径の空隙が多く測定されることがあるとされる⁹⁾。そこで、DSPを使用したモルタルにインクボトル効果を持つ空隙量について、水銀漸次繰返し圧入法⁷⁾を利用して測定することも考える。以上で述べた、DSPを使用したモルタルの空隙構造に関しては、さらなる実験と検討が必要である。

4. まとめ

処理時間の異なる乾燥スラッジ微粉末を使用して作製したモルタルの耐久性を把握すると共に耐久性に影響

を及ぼす物質透過性の検証を行い、以下の結果を得た。

- (1) DSP を使用したモルタルにおいて、促進環境における中性化深さは空隙率と相関がある。
- (2) DSP を使用したモルタルにおいて、塩水浸透深さは OPC と比較して小さくなり、空隙との相関は見られなかった。
- (3) OPC と DSP の塩分抵抗性を粉末 X 線回析により化学分析した結果、塩分を吸着してできる生成物は両者に確認できたため、化学的生成物による影響はないと考えられる。
- (4) 透水試験を実施した結果、DSP を使用して作られたモルタルは OPC を使用して作られたモルタルよりも透水性が低い結果となった。
- (5) 水銀圧入試験を実施した結果、DSP を使用して作られたモルタルに多くの微小な空隙が確認できた。微小な空隙を多く持つために、モルタルの液体の物質透過性が低くなり、水を媒体とする塩化物イオンがモルタルに侵入しにくいと考えられる。
- (6) 今後その立証する方法を検討する検討の余地として、ごく微小な空隙を多くもつために、モルタル中の空隙ネットワークが複雑化していることなどが挙げられる。一つの方法として、既往の文献では、径の入り口が小さく、奥側に大きな空隙を残存するインクボトル効果が生成されている場合では、水銀圧入試験でごく微小な径の空隙が多く測定されることがあるとされる。そこで、DSP を使用したモルタルにインクボトル効果を持つ空隙量について、水銀漸次繰返し圧入法を利用して測定することも考える。以上で述べた、DSP を使用したモルタルの空隙構造に関しては、さらなる実験と検討が必要である。

参考文献

- 1) 大川憲, 川名正嗣, 笠井哲郎: 生コンスラッジ乾燥微粉末の諸特性, 第 36 回土木学会関東支部, V-27 2009
- 2) 大川憲, 青木真一, 百瀬晴基, 閑田徹志, 笠井哲郎: 乾燥スラッジ微粉末と産業副産物混和材を併用したクリンカーフリーコンクリートに関する実験研究, 日本建築学会構造系論文集, 2015, 巻 80, pp. 539-549, 2015
- 3) 水野博貴, 吉成健吾, 大川憲, 伊代田岳史: 水和反応に着目した乾燥スラッジ微粉末の強度発現性に関する検討, 土木学会平成 29 年度全国大会第 72 回年次学術講演会, V-523
- 4) 田籠混貴, 伊代田岳史, 大川憲, 吉成健吾: 比表面積の異なる乾燥スラッジ微粉末の水和反応が強度に与える影響, 第 71 回セメント技術大会, 2017
- 5) 内海秀幸: セメント系材料の水銀圧入試験における圧入過程の定式化と微細構造特性の評価, 土木学会論文集 E, Vol.63 No. 4, pp. 656-666, 2017
- 6) 魚本健人: コンクリート構造物のマテリアルデザイン, pp. 66-67, 2007
- 7) 吉田亮, 水野浩平, 岸利治, 梅原秀哲: 水銀漸次繰返し圧入法で抽出するモルタル硬化体のインクボトル空隙および連続空隙に関する一考察, 69 巻 1 号, pp. 235-242, 2015