

物理分析による廃棄物由来のシリカ系固化材の硬化メカニズム

明石工業高等専門学校	(学)○岩本遼生
三信建設工業(株)	(正) 新坂孝志
土木地質(株)	(正) 橋本 亮
芝浦工業大学	(正) 稲積真哉
明石工業高等専門学校	(正) 江口忠臣

1. はじめに

近年、高度に工業化した産業社会を持続的に発展させるためには、省資源や省エネルギーに目を向け、廃棄物の削減・循環利用が必要不可欠である。過去の研究では廃ガラスやフライアッシュ等のシリカ成分を多量に含む無機系廃棄物と、アルカリ助剤として水酸化ナトリウムを混合し、熱処理した粉末状のシリカ系混和材が開発されている¹⁾。シリカ系混和材は高炉スラグと混合し、シリカ系固化材とすることが有効であると考えられ、図-1より、セメント系固化材と比較し、高い強度発現ならびに硬化時間の遅延効果が期待でき、地盤改良への適応が有効とされている¹⁾。本論文ではシリカ系固化材を用いた改良土を対象に SEM 観察, XRD 分析を行い、硬化メカニズムを検証するとともに、硬化時間を制御することを目的にシリカ系固化材の主材料である高炉スラグを高炉セメントに置換した混合固化材の強度特性の変化を考察する。

2. 試料土と混合条件

本実験に用いたシリカ系固化材 (M) はシリカ系混和材 (H) と高炉スラグ (SL) の混合物であり、配合比は SL/H=10 であり、水混和材比は 130 である。また用いた対象土 (S) は砂質土として含水比 10% の豊浦珪砂 ($\rho_s = 2.367 \text{ g/cm}^3$) と粘性土として含水比 40% のトチクレー ($\rho_s = 2.724 \text{ g/cm}^3$) を体積比 S/M=2.0 で混合した改良土を供試体として用い、供試体は $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ のモールド容器 ($V=196.35 \text{ cm}^3$) に充填した。また、シリカ系固化材中の高炉スラグを高炉セメント (BB) に置換した固化材に使用した高炉セメントには太平洋セメントの B 種を使用した。

3. シリカ系固化材の硬化メカニズム

(1) SEM 観察による微視的観察

SEM 観察による観察画像結果を図-2 に示す。また、材齢 14 日後 (図-2(a),(b)) において砂質土、粘性土ともに全体に及ぶ毛細管のような繊維状の生成物が確認でき、材齢 28 日後 (図-2(c),(d)) には綿状 (雲状) の物質が確認できた。図-1 より、物質の生成と圧縮強度発現の材齢が重なることから、生成物は強度発現に大きく寄与しているとされる生成物であると考えられる。また、生成物は経時的に繊維状から綿状に遷移したと考えられ、より緻密な水和物となり土粒子の間隙を充填し、長期的な強度の発現に寄与していると考えられる。

(2) XRD 分析による生成物の同定

図-3 より、生成物は CaSiO_3 のピーク値を含んでいることが確認できた。 CaSiO_3 は H_2O と化合することにより、分子式 $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とする C-S-H の一種となる。またピーク値を示す SiO_2 は水和物になることでシリカコロイドを形成し、さらに、 CaO , H_2O と並び C-S-H の主な結合材料である。したがって図-2 に示す、繊維状または綿状の生成物は C-S-H であり、時間の経過とともに緻密化し、土粒子の間隙を充填し凝結硬化すると考えられる。

(3) 総合的な観点における硬化メカニズムの考察

図-1 に示すように混合固化材は材齢 7 日後または 14 日後まで自立せず、硬化時間の遅延効果を有する。これはエトリンガイトのような早強性に寄与する水和物が生成されないことと、アルカリ性物質が非晶質のガラス質であるシリカ系混和材と非晶質構造の高炉スラグを活性化させ、C-S-H を生成する潜在水

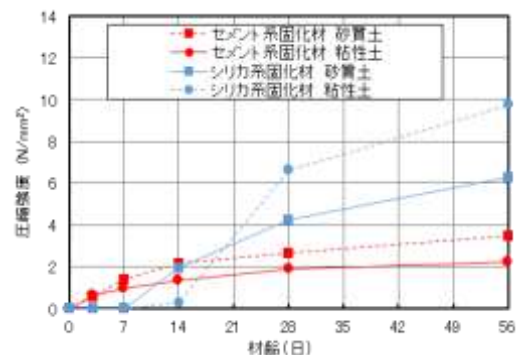
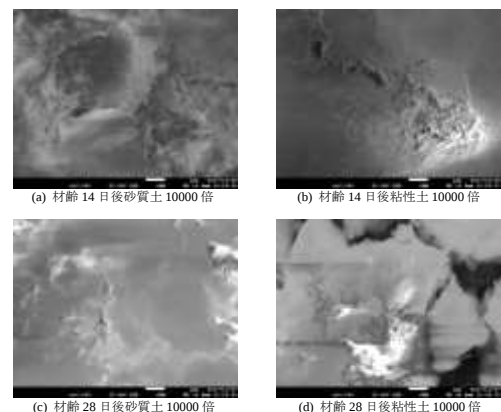
図-1 固化材別の圧縮強度の経時変化¹⁾

図-2 SEMによる観察画像結果

キーワード：シリカ系固化材, 高炉スラグ, 高炉セメント, 潜在水硬性, ポズラン反応, 遅延効果

連絡先：〒674-8501 兵庫県明石市魚住町西岡 679-3 国立明石工業高等専門学校 都市システム工学科 Tel & Fax : 078-946-6172

硬性が促進され、 SiO_2 が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、水和物を生成することで硬化の遅延および長期強度が生ずると考えられる。さらに、シリカ系混和材から溶出される溶解度と拡散性の高い水酸化ナトリウムは、活性化された土粒子表面にナノメートル単位の超微粒なシリカコロイドが土粒子に対して付着効果を及ぼしポズラン反応により硬化する。また、C-S-H を生成し、C-S-H が時間の経過とともに繊維状から綿状に遷移し、緻密化していくことで土粒子間隙を充填し、凝結硬化することで長期にわたる強度の増加に寄与している。高炉スラグの硬化促進のためには、粒子の接触点数を増加させることと、高炉スラグからのイオン溶出を促進させて間隙水中のケイ酸等のイオン濃度を長期間高い状態で維持することが有効と考えられる²⁾。この作用によって土粒子同士の接触点が多く、土粒子の表面積の大きい粘性土においてポズラン反応が促進され、砂質土よりも長期強度が発現すると考えられる。

4. 高炉セメントを用いたシリカ系固化材の強度特性

高炉セメント (BB) とは高炉スラグを普通セメントに配合した混合セメントのことである。図-4 の強度試験の結果からシリカ系混和材(H)と高炉セメント (BB) の混合固化材は従来のシリカ系固化材 (シリカ系混和材と高炉スラグからなるシリカ系固化材) と比べ初期強度の発現が早く、早強性の付与が期待できることが明らかになった。これは高炉セメントに配合された普通セメントによる水和反応によって初期強度が増大したと考えられる。さらにシリカ系混和材から反応初期に水酸化ナトリウム (NaOH) が溶出し高炉セメントを刺激することで水和反応に誘導期間が現れず、注水後すぐに水和反応が加速的に起こり始め³⁾、セメント系固化材に比べても初期強度の発現が早くなったと考えられる。しかし、多量に Ca を溶出する高炉スラグを高炉セメント (B 種) に完全置換したことで Ca の溶出量が減少し水酸化カルシウムの生成量が減少することで、固化材の潜在水硬性によるポズラン反応および C-S-H の生成が抑制され、材齢 28 日後を境に圧縮強度発現が頭打ちとなり、長期強度は従来のシリカ系固化材より小さくなる結果となったと考えられる。

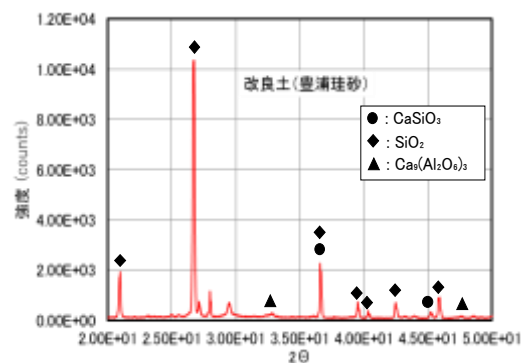
5. おわりに

得られた結果を以下に示す。

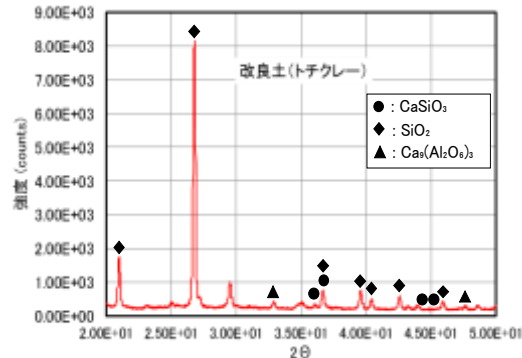
- (1) SEM 観察で確認された生成物は XRD 分析より、 CaSiO_3 が水和反応によって形成されたケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) の一種であるメタケイ酸カルシウム水和物 ($\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) であることを示す。
- (2) 溶解度と拡散性の高い水酸化ナトリウムによって超微粒のシリカコロイドを土粒子表面に付着させ、ポズラン反応により硬化。SEM 観察結果より生成された C-S-H が経時的に緻密化することで土粒子間隙を充填し、土粒子同士に接着効果を及ぼすことを確認した。以上のことから土粒子の接触点および表面積の大きい粘性土の長期強度が砂質土よりも増大する。
- (3) シリカ系固化材の主材料である高炉スラグを高炉セメントに置換したことで初期強度の発現が確認できたことから、材料の添加により硬化時間の制御が可能であるといえる。

【参考文献】

- 1) 中瀬悠也・稲積真哉・新坂孝志・山崎淳一・橋本 亮・納庄一希：無機系廃棄物から製造したシリカ系混和材と高炉スラグ微粉末からなる混合固化材の開発と攪拌系地盤改良工法への適用性，第 12 回地盤改良シンポジウム論文集，pp.381-386，2016。
- 2) 篠崎晴彦，松田博，坂井悦郎，小野幸一郎，鈴木操，中川雅夫：高炉水砕スラグの硬化特性と地盤改良工法への適用，土木学会論文集 C，Vol.62，No.4，pp.858-869，2006。
- 3) 安齋剛史，西川真，池尾楊作，坂井悦郎：高炉スラグ高含有セメントの水和反応解析，Cement Science and Concrete Technology，No.63，pp22-27，2009。

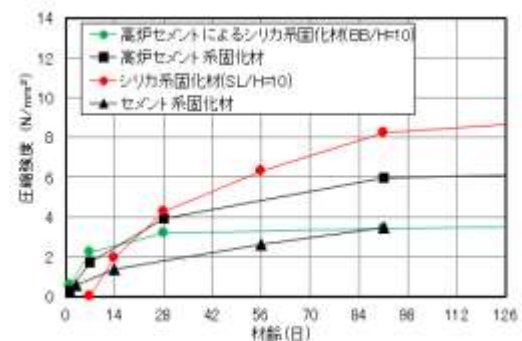


(a)砂質土改良土

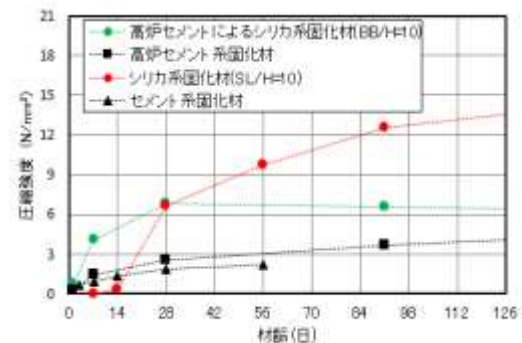


(b)粘性土改良土

図-3 XRD 分析結果



(a)砂質土改良土の圧縮強度



(b)粘性土改良土の圧縮強度

図-4 高炉セメントを用いたシリカ系固化材の圧縮強度の経時変化の比較