

焼成貝殻粉末を混入したモルタルの水酸化カルシウム の反射電子像観察

An observational analysis of calcium hydroxide in mortar containing burnt clam powder by SEM backscattered electron image

苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科

苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科

苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科

苫小牧工業高等専門学校 専攻科 環境システム工学専攻

○学生員 佐藤隼可(Junka Sato)

正 員 廣川一巳(Kazumi Hirokawa)

正 員 渡辺暁央(Akio Watanabe)

学生員 石井允都(Masato Isii)

1. はじめに

現在水産系廃棄物の有効利用のシステムの確立が遅れており、その理由として処理コスト、最終処分場の不足、法律の整備の遅れなどの問題があげられる。水産系廃棄物の約半数が貝殻となっており、その研究が行われている。著者らは貝殻の中でも有効利用の遅れているホッキ貝殻をコンクリート材料へ用いることができないか検討している。既往の研究において焼成したホッキ貝殻をセメントの一部と置換したモルタルを作製すると膨張現象が認められた。これはホッキ貝殻を 1000℃で焼成する際に貝殻の CaCO_3 が CaO に変化し、水と化学反応を起こすことで Ca(OH)_2 を生成するためと考えている¹⁾。写真-1 は普通モルタルと焼成ホッキ貝殻をセメントに対して 10%置換したモルタルを比較した写真であり、焼成ホッキ貝殻を混入したモルタルに異常膨張が認められている。一方でホタテ貝殻を使用して同様の実験を行ったところ置換率 10%においてホッキ貝殻と同様の目視でわかるほどの大きな膨張は認められなかった。また、示差熱重量分析装置(TG-DTA)を用いてモルタル内部の Ca(OH)_2 の定量評価を行った結果はホッキ貝殻とホタテ貝殻を混入したモルタルの Ca(OH)_2 の生成量に大きな差はなく Ca(OH)_2 の生成と膨張量の関係性は不明だった。そこで、本研究では、 Ca(OH)_2 の評価の手法の 1 つである走査型電子顕微鏡による反射電子像観察を行い、 Ca(OH)_2 の生成状況を視覚的に把握することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 焼成貝殻粉末の製造方法

本研究で使用するホッキ貝殻およびホタテ貝殻は、実験前に洗浄および乾燥後、粉碎し 75 μm ふるいを通過したものをホッキ貝殻粉末(以下、HP)およびホタテ貝殻粉末(以下、SP)とした。これを 1000℃で焼成したものを再度粉末化した。

2.2 供試体作製

普通ポルトランドセメント(密度: 3.14g/cm³)(以下、N)および厚真産普通砂(表乾密度: 2.77g/cm³、吸水率: 1.96%)を使用し、JIS R 5201 に準じて、40×40×160mm の角柱供試体を作製した。この配合をベースとして、焼成 SP(密度: 3.05g/cm³)、焼成 HP(密度: 2.95g/cm³)をセメントに対して 10%置換しモルタルを作製した(以下、SP10、HP10)。打設直後 20℃の恒温室で



写真-1 膨張した供試体(40×40×160 mm)¹⁾

表-1 配合表

	W/C (%)	水 (g)	セメント (g)	置換量 (g)	細骨材 (g)
N	50	218	436	0	1113
SP10			392	44	
HP10					

24 時間静置し、脱型後 20℃の水中養生を行った。配合を表-1 に示す。

2.3 TG-DTA および XRD

材齢 7 日の供試体を破碎して粉末化し、プロパノールで水和反応を停止させ、真空乾燥させた試料を作製した。この試料について示差熱重量分析装置(TG-DTA)および粉末 X 線回折(XRD)を用いて Ca(OH)_2 の定量評価を行った。

2.4 反射電子像観察

材齢 7 日セメントモルタル供試体にて供試体中央部から 10mm² 程度に試料片を切り出し、プロパノールに浸漬して水和反応を停止させた。真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂が硬化したら試料を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて観察面に対して注意深く研磨をし、その表面にプラチナによる蒸着処理を施し、反射電子像観察試料とした。

4 分割型反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を用いて、観察倍率 500 倍でセメントペースト部分の反射電子像の撮影を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 示差熱重量分析 (TG-DTA)²⁾

図-1 は材齢 7 日の TG-DTA による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量評価の結果である。普通モルタルには約 1% の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれており SP10、HP10 には約 2% の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれている。SP10 と HP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量に大きな差は見られなかった。

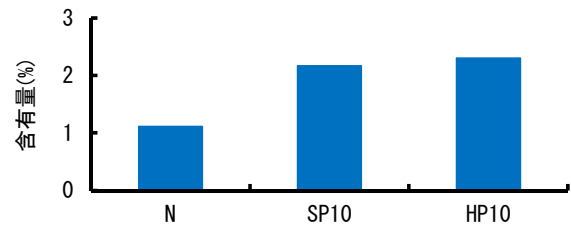


図-1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量

3.2 粉末 X 線回折 (XRD)²⁾

図-2 は材齢 7 日の XRD の結果である。SP10 は普通モルタルと同程度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークであったが HP10 の 18 度付近のピークが非常に大きくなっていることがわかる。TG-DTA の結果から HP10、SP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量に大きな差はなかったが HP10 の供試体は目視で確認できるほどの膨張が発生しており 18 度付近のピークの差が膨張と何らかの関係性がある可能性があると考えられる。

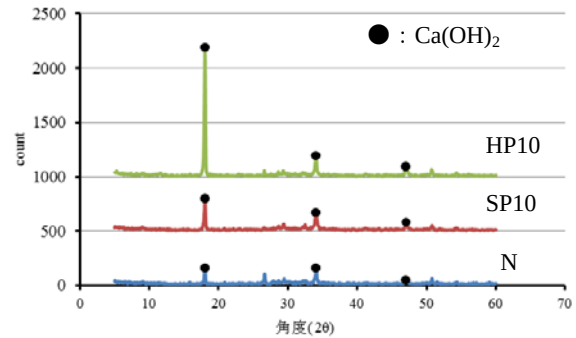


図-2 XRD 分析結果

3.3 反射電子像観察 (SEM-BEI)

写真-2~4 は N、SP10 および HP10 の反射電子像の例である。白色の粒子の相が未水和セメントの相、明るい灰色の相が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の相であり、黒色の相は粗大毛細管空隙である。N はセメント粒子程度の大きさの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が見られた。SP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は N より多く、小さな結晶が集まって形成されている。HP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量も N より多く、SP10 と量的な差はないようである。HP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成状況は N と同様にセメント粒子程度の大きさの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が確認できたが、きめが粗いようであり小さな結晶が緻密に集まっているように感じられる。SP10 と HP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成の違いは小さい結晶の密集度が異なっていると考えられ、HP10 の供試体が SP10 より膨張しているのは結晶の密集度の違いで膨張量の違いにつながるからと推察される。

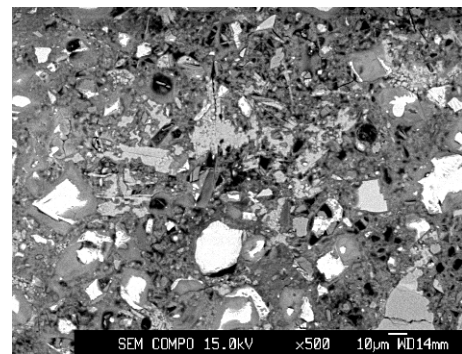


写真-2 N

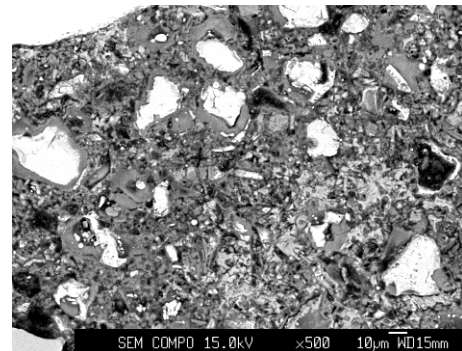


写真-3 SP10

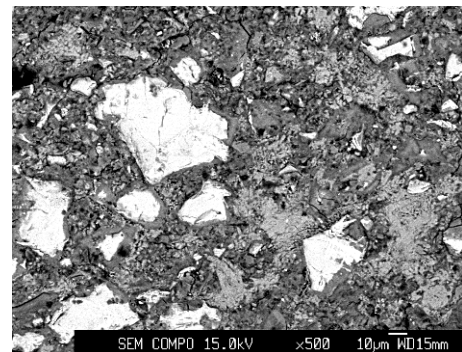


写真-4 HP10

4. まとめ

本研究ではモルタル内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成状況の把握をするために反射電子像による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の観察を行った。結果をまとめると以下ようになる。

- (1) HP10 は全体にまともって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成するのに対し SP10 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は散らばって生成されている。
- (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成の仕方がモルタルの膨張量に大きな影響を与えると推測できた。

参考文献

- 1) 上村清志、渡辺暁央、廣川一巳：焼成ホッキ貝殻を使用したモルタルの膨張特性について、プレストレストコンクリート技術協会 第 20 回シンポジウム論文集、pp.519-522,2011
- 2) 石井允都、渡辺暁央、廣川一巳：焼成貝殻粉末を称したモルタルの膨張特性について、プレストレストコンクリート工学会 第 21 回シンポジウム論文集、pp.541-544、2012