

# 焼成ホッキ貝殻粉末を混入したセメントペーストの 内部組織の定量評価について

Observation of the microstructure of cement paste mixing burnt surf clam shell powder by SEM image analysis

苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科 ○学生員 塚田佳樹 (Yoshiki Tsukada)  
 苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科 正員 渡辺暁央 (Akio Watanabe)  
 苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科 正員 廣川一巳 (Kazumi Hirokawa)

## 1. はじめに

ホッキ貝殻の有効利用として、膨張特性を活かしたコンクリート用膨張材としての適用性を検討している<sup>1)</sup>。その膨張量の定量評価を目的とした研究が行われており、詳細な膨張メカニズムを解明する必要がある。

ホッキ貝殻を 1000℃で焼成すると、炭酸カルシウムから酸化カルシウムになり、水との反応によって水酸化カルシウムになる。焼成ホッキ貝殻粉末（以下、焼成 HP）を添加したモルタルが膨張したが、この膨張の原因は水酸化カルシウムの生成によるものであると考えられている。

既往の研究では、焼成ホッキ貝殻粉末（以下、焼成 HP）を添加したモルタルを用いて膨張を拘束し、膨張の原因であるとされる  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の生成形態を走査型電子顕微鏡(以下、SEM)により観察を行った<sup>2)</sup>。この反射電子像(以下、SEM 画像)を使用して、画像解析による内部組織の定量評価を行うことを検討したが、モルタル内部の細骨材が及ぼす解析精度に影響を与える可能性が考えられる。また、目視判断のみによる  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の抽出は容易ではないため、二値化処理精度を上げる評価手法を用いる必要がある。

本研究ではこれらの課題を改善し、より詳しい膨張原因を解明するため、セメントペーストに焼成 HP を添加し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の抽出方法に相対的閾値設定法を用いて、より妥当性のある画像解析を行うこととし、内部構造の定量評価により検討していくことを目的とする。

## 2. 実験概要

焼成ホッキ貝殻粉末、(以下、HP10)を添加、および無添加(以下、N)のセメントペーストを拘束器具が設置された型枠に打設した。この供試体の断面の内部組織を SEM により撮影して得られた反射電子像を画像解析して比較を行った。

### 2.1. セメントペースト試料の作製

焼成ホッキ貝殻粉末は 75  $\mu\text{m}$ ふるいを通過したものをを用いる。普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比  $W/C=50\%$ として、無添加セメントペースト供試体および焼成 HP をセメント質量に対して 10%置換したセメントペースト供試体を作製した(以下、HP10 および拘束器具のある供試体を拘束 HP10)。

供試体を 7 日間水中養生した後、切り出した試料をエ

タノールに浸漬し水和を停止した。形成モールドに供試体片を入れてエポキシ樹脂を含浸、硬化した後、表面を耐水研磨紙 (#1200→2400→4000) およびダイヤモンドスラリー (3  $\mu\text{m}$ →1  $\mu\text{m}$ →1/4  $\mu\text{m}$ ) で研磨した。

### 2.2. SEM による観察

試料表面を蒸着して反射電子像観察試料とした。SEM では試料に電子線を当て、表面から反射した電子のエネルギー分布を表した反射電子像を撮影した。加速電圧 15kV、倍率 500 倍にて、反射電子像の画像をランダムに 10 箇所程度取り込んだ。

### 2.3. 画像解析

汎用画像処理ソフトを用いて、SEM 画像の画像解析を行った。図-1 はセメントペーストの SEM 画像の濃度ヒストグラム例であり、未水和セメント、空隙の閾値を決めて二値化処理により抽出した。

相対的閾値設定法<sup>4)</sup>では、SEM 画像の 256 段階のグレーレベルが各相の平均原子番号に対応していることから、各相の平均原子番号の境界線はそれぞれの相の平均原子番号の間であると仮定し、未水和セメントおよび空隙の閾値を用いて式(1)より閾値を計算して、二値化処理を行った。

$$T_{\text{CH}} = T_p + (T_c - T_p) \times 6.8/9.9 \quad (1)$$

二値化により抽出した各相の画像から面積率を算出し、内部組織の構成を比較した。

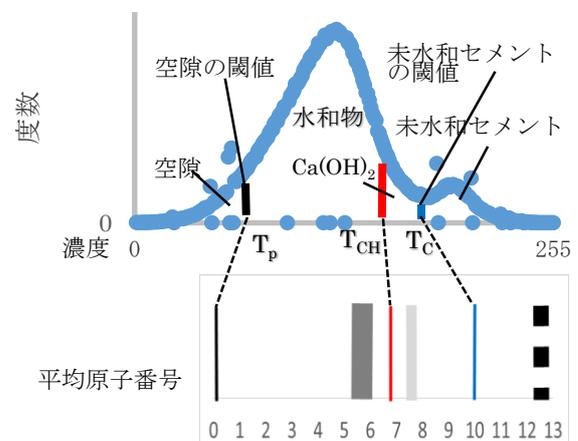


図-1 SEM 画像の濃度ヒストグラム例

### 3. 実験結果および考察

写真-1～3は各供試体におけるSEM画像の例である。目視による観察から以下のような結果が得られた。

- (1) 写真-1のNはCa(OH)<sub>2</sub>は内部で分散して分布しているのに比べて、写真-2のHP10はCa(OH)<sub>2</sub>が密になっている部分が観察できた。
- (2) 写真-3の拘束HP10は写真-2よりもさらに空隙の割合が減り、Ca(OH)<sub>2</sub>も密になっている。

図-2は、N、HP10および拘束HP10の内部構造の内訳を画像解析により得られた面積率でグラフ化したものである。HP10および拘束HP10はNと比較して、以下のような結果が得られた。

- (1) HP10はNと比較すると、Ca(OH)<sub>2</sub>の面積率の割合が増え、空隙面積率が減少した。
- (2) 拘束HP10はHP10と比較して、Ca(OH)<sub>2</sub>の面積率がHP10では7.32%、拘束HP10では6.64%と変化は見られなかったが、さらに空隙の面積率が減少し、拘束による内部組織の変化が観察された。

これらの結果より、焼成HPを混入することで、空隙の面積をCa(OH)<sub>2</sub>が埋めたため、Ca(OH)<sub>2</sub>の面積率の増加と空隙面積率の減少が起き、セメントペーストの内部組織のち密化が起きていると考えられる。

### 4. まとめ

本研究では焼成HPを混入したセメントペーストの内部構造をSEM画像の画像解析により、検討を行った。結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 焼成HPをセメントペーストに添加した場合Ca(OH)<sub>2</sub>が密になった状態で存在し、空隙が埋められた。
- (2) 焼成HPをセメントペーストに添加した場合は、膨張原因とされるCa(OH)<sub>2</sub>の生成量の割合が無添加の供試体と比較して増加し、空隙が占める割合が減り、内部組織のち密化が起きていると考えられる。

### 参考文献

- 1) 石井允都、渡辺暁央、廣川一巳：焼成貝殻粉末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工学会 第21回シンポジウム論文集、pp.541-544、2012
- 2) 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
- 3) 佐藤隼可、廣川一巳、渡辺暁央、石井充都：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、土木学会北海道支部論文報告集第69号、E-12、2012
- 4) 渡辺暁央、内藤大輔、五十嵐心一：相対的閾値設定法を用いた画像解析による水酸化カルシウムの定量評価、土木学会第63回年次学術講演会、pp.755-756、2008

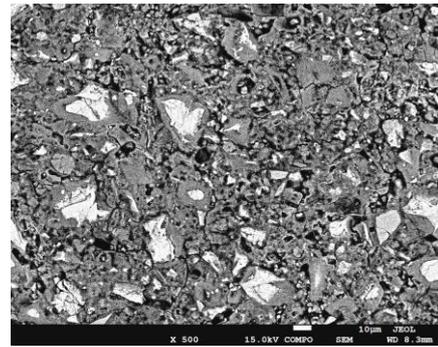


写真-1 N(無添加)のSEM画像

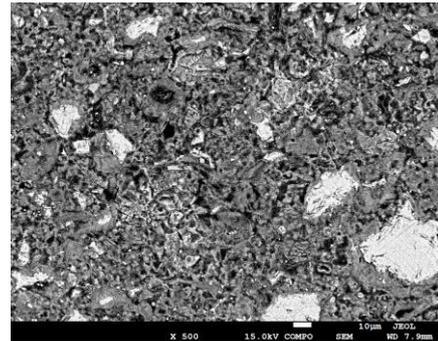


写真-2 HP10のSEM画像

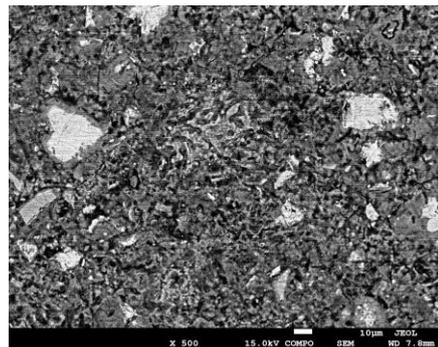


写真-3 拘束HP10のSEM画像

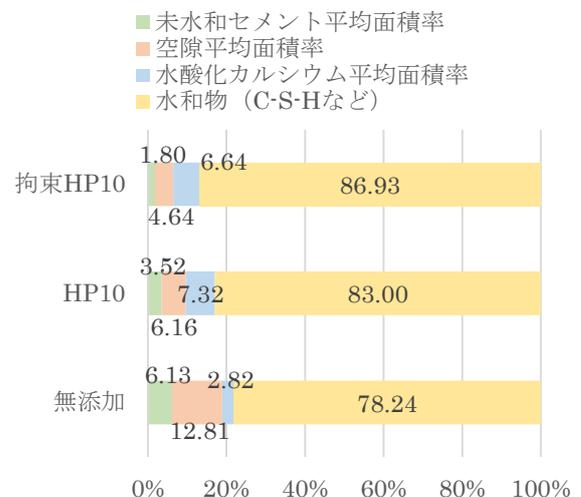


図-2 内部構成の面積率の割合