

[1008] 超微粉を用いた高強度セメントの硬化と破壊機構

正会員 ○芦田 公伸 (電気化学工業中央研究所)

正会員 養 巖 (電気化学工業中央研究所)

伏井 康人 (電気化学工業中央研究所)

正会員 坂井 悦郎 (電気化学工業中央研究所)

1. まえがき

超微粒子を用いた高強度セメントとして、Bache の研究 [1] は実用上興味あるものであり、D S P (Densified System containing homogeneously arranged ultra-fine Particles) 材料と総称されている。これは、多量な分散剤を組み合わせることにより、著しく小さな水粉体比で流動性の確保が可能となる。

このような低水粉体比における水硬性物質の水和については、既に報告した [2] が、超微粒子の種類や微細組織、さらには、それらの破壊機構等との関連においては不明な部分も多い。

本研究においては、各種超微粒子を用いて D S P 材料の物性を明らかにするとともに、シリカフュームを用いた D S P 硬化体の相組成や微細組織と硬化体の破壊機構との関連について検討を加えた。

2. D S P 材料における超微粒子の影響

フェロシリコン製造時に副生するシリカフューム (平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 程度)、さらには、粉碎と分級工程を組み合わせることにより製造したフライアッシュ、および高炉スラグの超微粒子を用いて、D S P 材料の諸性質におよぼす超微粒子の影響について検討を加えた。

2-1. 超微粒子の製造

粒子が衝突板へ超音速流とともに衝突する粉碎機 (超音速ジェットミル方式) と気流分級機を組み合わせた I D S - 2 型により、フライアッシュおよび高炉スラグの粉碎を実施した。なお、比較のため、粒子同志を衝突させ粉碎させる超音速粉碎機 P J M - 100 型によっても粉碎を行った。

所定時間粉碎後、得られた粉碎品についてレーザー光散乱法 (マイクロトラック法) により、粒度分布を測定し、重量で 50% に相当する d_{50} をもって平均粒径とした。

表-1 は上記方法によって得られた粉碎品の平均粒径である。これより、粒径を衝突板へ超音速流とともに衝突させるジェットミルと気

表-1 粉碎分級により得られた微粒子

サンプル名	粉碎分級法	平均粒径 $d_{50} (\mu\text{m})$
フライアッシュ	PJM-100	10.09
フライアッシュ	IDS-2	3.04
フライアッシュ	IDS-2	0.95
高炉スラグ	IDS-2	2.55

流分級機の組み合わせにより、高炉スラグやフライアッシュの超微粒子の製造が可能であることが明らかとなっている。しかし、粒子同志を衝突させる超音速粉碎機では、十分な粉碎を行なうことが出来なかった。このことは、実際の製造においては、粉碎機の種類と分級機の組み合わせが非常に重要であることを示している一例と言えよう。

2-2. 超微粒子の効果

上記、超微粒子とポルトランドセメントとの比率を 1 : 4 とし、骨材として珪砂を用いたモルタルにより、流動性と圧縮強度の検討を行なった。その際、骨材と粉体 (超微粒子とポルトランドセメント) との比率は 1 : 1 とした。また、 β -ナフタレンスルホン酸塩縮合物系の分散剤を

粉体に対して、2.0wt%添加した。

図-1は超微粒子の平均粒径とテーブルフローの関係を示したものである。粒径がザブミクロンの場合には、モルタルはThixotropicな性質を示し、かつ粒径の小さなほど流動性は向上する。しかし、数 μm の微粒子を組み合わせた場合には、テーブルフローは大きくなるものの、Dilatantな性質となり、充分な練り混ぜが行ないにくくなる。特に、水粉体比が小さくなると、この傾向が著しく、水粉体比0.24の場合には、2~3 μm 程度の微粒子を組み合わせた場合でも、Thixotropicな流動性を示しているが、0.21においては、1 μm 以下の超微粒子を組み合わせた場合でないと、Thixotropicな性質を示さなくなっている。

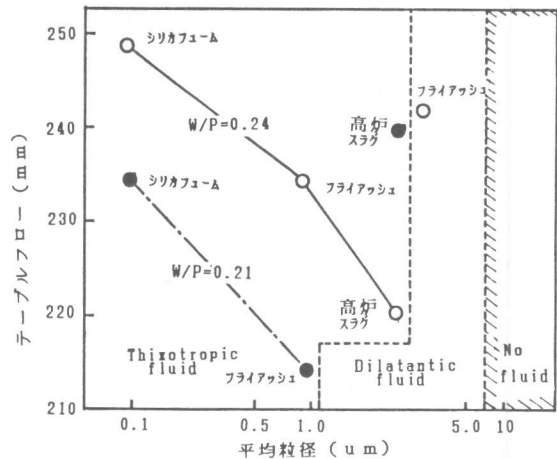


図-1 超微粒子の組み合わせによる流動性

また、練り混ぜが困難となる微粒子の粒径は、水粉体比0.24においては、10 μm 程度以上であるが、水粉体比0.21においては3 μm 程度以上と変化している。これは、微粒子の粒径が小さいほど分散されやすく、セメント粒子間において、ローラーのような役割をするためと考えることができる。

図-2は、モルタルの初期強度と微粒子の粒径の関係を示している。微粒子の粒径が小さくなるほど初期強度が大きくなる傾向を示していると言える。

DSP材料においては、セメントの水和に伴ない放出された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と微粒子のポズラン反応(但し、スラグの場合は潜在水硬性)が強度発現に重要な役割を演じており、その反応性の影響が表われている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と微粒子の反応は、微粒子の粒径のみならず、非晶質度等にも影響されている。

粉末X線回析や化学分析によると、シリカフュームはほとんどが非晶質 SiO_2 であり(SiO_2 含有量は90.7%)、極く少量の α -石英と Fe_2O_3 系化合物含んでいる。高炉スラグも非晶質物質であるが、この場合の SiO_2 含有量は34.2%と低い。また、フライアッシュの場合、 SiO_2 含有量は59.0%であるが、他の2つに比べ非晶質度は著しく低くなっている。よって、粒径の大きさに加えて、そのものの持っている非結晶性や化学組成も、大きな影響を与えていると考えられる。

なお、この反応性というのは、特に反応速度に対する影響であり、オートクレープ養生や長期材令時などにおいては、ほぼ同一の圧縮強度を得ることができた。

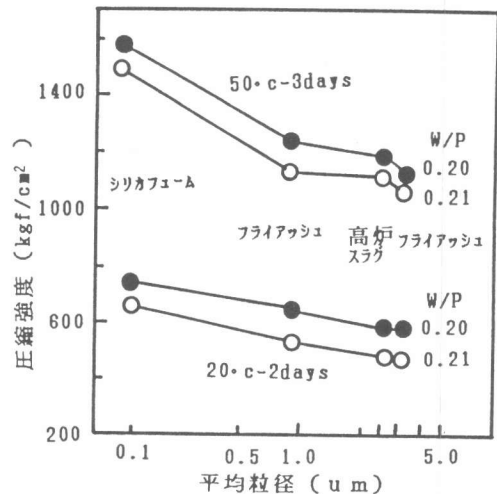


図-2 初期強度と微粒子の粒径の関係

3. シリカフェームを超微粒子として用いたDSP硬化体の相組成と微細組織

DSP材料において、水粉体比0.16および0.20とし、比較のため、セメントのみにおいて、水粉体比（水セメント比）0.3および0.4とし、硬化体の相組成や微細組織について、検討を加えた。

シリカフェームを用いたDSP材料においては、セメントから放出される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とシリカフェームの反応が非常に重要であり、セメント粒子は未反応粒子として存在し、インナーフイラーとして作用していることを既に報告[2]したが、ここでは以下のような方法に基いて、硬化体の相組成について検討を加えた。

図-3は初期水和による強熱減量の変化である。注水後2時間までにおける強熱減量はカルシウムアルミネート相の水和によるエトリンガイト(AFm)の生成に起因すると仮定する。その後強熱減量は増加するが、これは水酸化カルシウムとカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の生成によると仮定する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はDSPにより定量し、残りがカルシウムシリケート水和物であるとし、それぞれの占める容積を計算した。その際、水和物の比重としては、エトリンガイト=1.76, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ =2.24, カルシウムシリケート水和物としては、 $1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ =2.1を用いた。

図-4は、上記のような仮定と方法により求めた20℃における材令による相組成の変化を表わした図である。

DSP硬化体においては、他の場合に比べて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が少なく、空隙も著しく小さくなり、反面、未反応粒子が多量に残存していることが明らかとなった。

図-5は、長期間（1年間）養生した水粉体化0.16におけるDSP硬化体の透過電子顕微鏡（TEM）写真である。密に充填したセメント粒

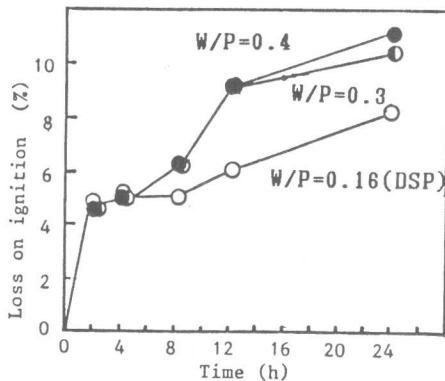


図-3 強熱減量の変化

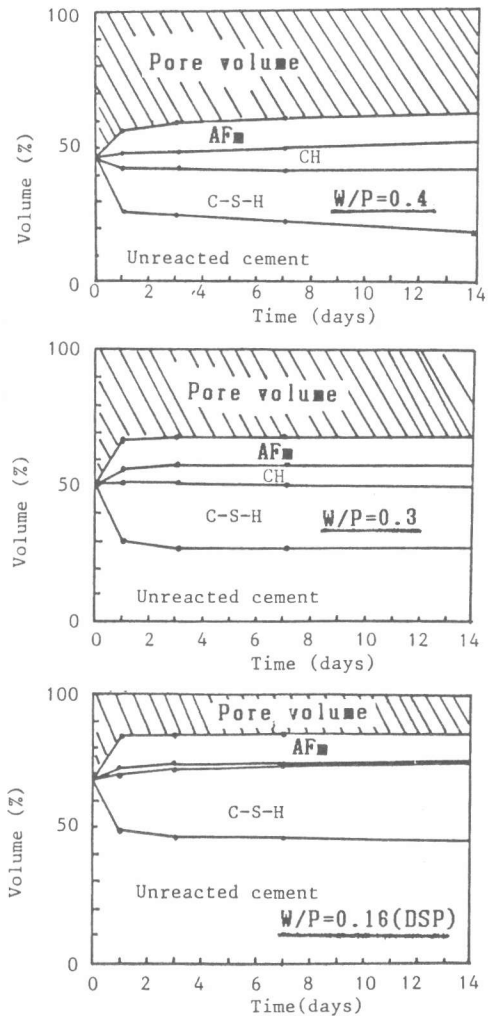


図-4 セメントの相組成

子の間に非常に緻密な水和物が生成している。なお分析電顕(EDS)により、元素分析を行なうと、未反応部分と水和物部分の CaO/SiO_2 組成比は、未反応部分で3.0, 水和物部分で0.6~1.0という結果になった。

また、セメント、 C_3S および C_2S の水和によって生成する $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ の CaO/SiO_2 比は約1.5とされている[3][4]が、Regourdらは、EPMAによってシリカフェームの添加により、水和物の CaO/SiO_2 比は1.6から、13

%添加で1.3に、28%添加で0.9にそれぞれ減少すると報告している[5]。従って、本研究のDSP硬化体において得られた CaO/SiO_2 比も、妥当な値であると考えられ、DSP硬化体において、Regourdらの求めた通常の水粉体比に比して、さらに CaO/SiO_2 比が低くなる傾向にある。これは、低水粉体比であるため、カルシウムイオンの拡散がしにくいことに影響されているためと思われる。なお、詳細な組成比については、さらに未反応 SiO_2 量等の定量から決定する必要がある。

さらに、水銀圧入法(MICオートポア)により測定した細孔径分布の一例を図-6に示したが全細孔量の減少に加えて、非常に小さな細孔へと移行している。さらに、脱着側において求めた細孔径分布においては、特に小さな穴は水銀の脱着が実施されずに、見掛け上細孔が存在しないこととなる。今、これを閉気孔と考えると、その割合は表-2のごとくなり、DSP硬化体においては、閉気孔の割合が著しく増加している。これは、通常のセメントに比べて、水和物が小さいことや、セメントから放出された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とシリカフェームの反応によって、水和物を生成することが主体であると考えられる。また、これゆえ、イオンの拡散等を阻害する

表-2 閉気孔の割合

る効果をも有するものと思われる。

種 類	閉気孔/開気孔
普通ペースト	4.7%
DSP ペースト	7.9%

4. DSPセメント硬化体の破壊

DSPセメント硬化体の破壊に対する抵抗性を強度以外の面で調べる目的で、破壊靱性 K_{Ic} を求めてみた。

破壊靱性を求める方法として、試験の簡便さから、図-7に示すSENB法(Single Edge Notched Beam)の4点曲げ試験を行なった。試験に用いたセメント硬化体は、DSP硬化体、普通セメント硬化体ともに、ペーストおよびモルタル(骨材は珪砂)としたが、特にDSP硬化体

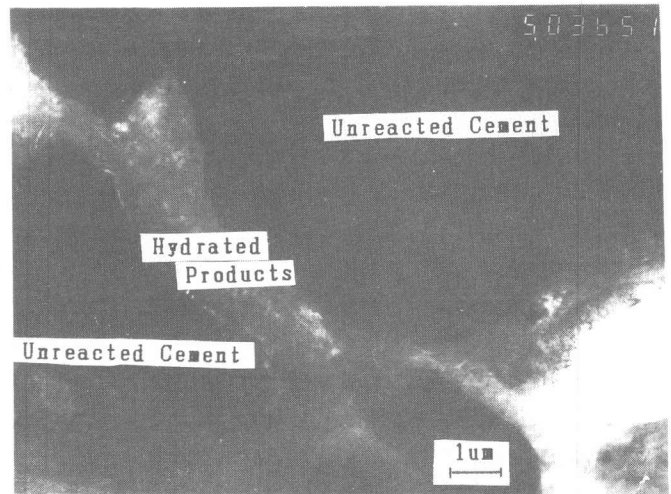


図-5 DSP硬化体のTEM写真

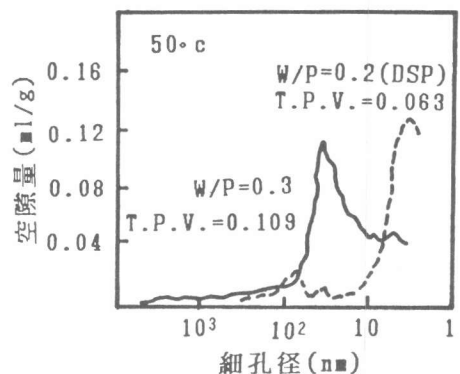


図-6

はより強いモルタルとして、焼結アルミナを骨材としたモルタルも加えた。試験に用いたセメント硬化体の配合を表-3に示す。尚、試験に用いた供試体は、型枠脱型後直ちに $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 水中養生を行ない、材令21日でダイヤモンド砥石(厚み1mm)を用いて、慎重に所定深さ a のノッチを作り、再び水中養生にもどした。材令28日に取り出し、試験を行なった。

一般に、破壊靱性 K_{1c} は次式の様に定義される。

$$K_{1c} = \frac{3P(L_1 - L_2)}{2BD^2} \cdot \sqrt{a} \cdot Y$$

但し、 Y は試験体形状で決まる無次元の定数であり、 $Y = A_0 - A_1(a/D) + A_2(a/D)^2 - A_3(a/D)^3 + A_4(a/D)^4$ となり、 $A_0 = 1.99$, $A_1 = 2.47$, $A_2 = 12.97$, $A_3 = 23.17$, $A_4 = 24.80$, となる[6]。

SENB法により、ノッチ深さ $a = 1.6\text{cm}$ ($a/D = 0.4$) における破壊靱性 K_{1c} を求めた。また、その時の $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ 角断面の圧縮強度も求めた。結果を表-4に示す。

この結果より、DSPセメント硬化体は、普通セメント硬化体よりも、破壊靱性 K_{1c} においても、大きくなっており、2~3倍の値を示す。

このことは、同じカルシウムシリケート系の水和物であるが、DSPセメント硬化体には、セメント粒子の未反応部分が多く残り、インナーフィラーとして作用していること、かつ水化した部分が非常に緻密であることから、欠陥部から発達してきたひびわれが、インナーフィラーや緻密な水和組織によって、進行を妨げられ、ミクロ的な領域では屈折しながら進むものと思われる。よって、実際の破壊断面積はDSPセメント硬化体の方がはるかに大きくなり、これゆえ、見掛け上、破壊靱性値 K_{1c} が増大すると思われる。

次に、ノッチ深さの供試体の厚みに対する比(a/D)による破壊靱性 K_{1c} の値の変化について調べた。供試体の寸法・試験方法は、図-7と同じであり、配合は、表-

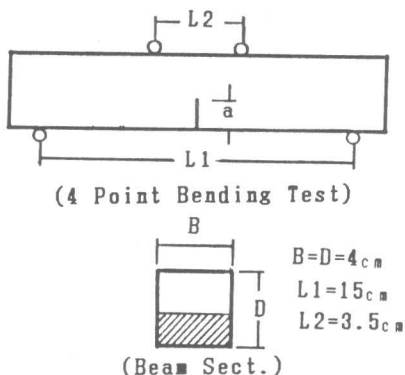


図-7

表-3 セメント硬化体の配合

配合比		
普通セメント	ペースト	C : W = 1 : 0.45
	モルタル	C : S ₁ : W = 1 : 1.5 : 0.5
DSPセメント	ペースト	C + SF : W = 1 : 0.15
	モルタル1	C + SF : S ₁ : W = 1 : 1.5 : 0.22
	モルタル2	C + SF : S ₂ : W = 1 : 2.0 : 0.23

(注) C : 普通ポルトランドセメント
SF : シリカフューム (SF = C x 20 wt%)
S₁ : 珪砂 (G_{max} = 1mm)
S₂ : 焼結アルミナ (G_{max} = 1mm)

表-4 試験結果

		破壊靱性 K_{1c} (MN/m ^{3/2})	圧縮強度 (kgf/cm ²)
普通セメント	ペースト	0.4	410
	モルタル	0.6	505
DSPセメント	ペースト	1.0	1210
	モルタル1	1.3	1450
	モルタル2	1.5	1860

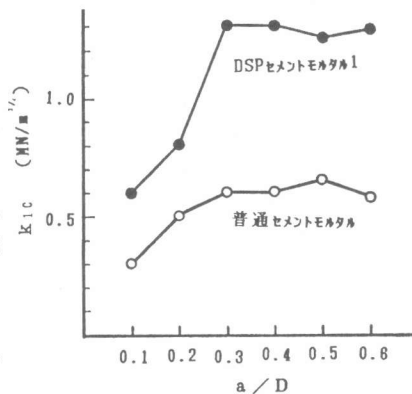


図-8

3の普通セメントモルタル、およびDSPセメントモルタルとした。ノッチ深さは $a = 4, 8, 12, 16, 20, 24$ mmの6種類とした。試験結果を図-8に示す。この結果より、DSPセメントモルタル1は、 a/D が0.3以上ではほぼ一定の値を示すが、それ以下では、低下する。普通セメントモルタルも、DSPモルタル1とほぼ同じ傾向を示している。

5. 結論

以上の本研究により明らかになった知見は次の通りある。

(1) 超微粒子の効果としては、粒径が細かい程、モルタルのフローが向上し、Thixotropicな流動を示す。超微粒子の粒径は、数 μm 以下が好ましい。

(2) 超微粒子としてのシリカフューム、フライアッシュ粉碎品、高炉スラグ粉碎品のうち、シリカフュームを用いたものが、初期強度が最も大きい。これは、シリカフュームの粒径(約 $0.1\mu\text{m}$)による影響だけでなく、その非晶質シリカの含有量(90.7%)の多さにも影響を受けている。

(3) シリカフュームを超微粉として用いたDSP硬化体の相組成には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が少なく、空隙は少ない。さらに、水和1年を経過したものでも、セメント粒子は表面層のみ反応し、粒子中央部にまで反応は進んでいない。従って、セメント粒子の大部分はインナーフィラーとして残存している。

(4) DSP硬化体は、トータル細孔量が少なくなり、より細かい細孔の方向へ動く。また、トータル細孔量の中で、閉気孔の割合が増加してゐる。

(5) DSP硬化体の破壊靱性 K_{1c} は、普通セメントのそれより、2~3倍大きな値を示す。これは、セメント粒子の未反応部分がインナーフィラーとして残存していることと、かつ、水和した部分が非常に緻密であることによるとと思われる。

(6) ノッチ深さの供試体の厚みに対する比(a/D)は、DSP硬化体でも普通セメントと同様に、 K_{1c} の値に影響を及ぼす。ただし、 $a/D \geq 0.3$ の範囲では、 K_{1c} の値は、DSP硬化体でも普通セメントでも、ほぼ一定の値を示す。

(参考文献)

- [1] H.H.Bache: Presented at the Second International Conference on Superplasticizer in Concrete, Ottawa, Canada (1982)
- [2] 養 蔵, 坂井悦郎, 海崎和弘: 低水粉体比における水硬性物質の水和、セメント技術年報40、P.39(1986)
- [3] H.F.W.Taylor and D.E.Newbury: Cement Concrete Research 14, P.93(1984)
- [4] H.F.W.Taylor and D.E.Newbury: ibid 14, P.559(1984)
- [5] M.Regourd, B.Hourtux and E.Gautier: 5th International Symposium on Use of Pozzolanes, Monterrey, Mexico, P.1(1981)
- [6] W.F.M.Brown and J.E.Srawley: ASTM Special Technical Publications 410, 13(1967)