

論文

[1066] フライアッシュフュームを用いた超高強度モルタルの細孔構造

原田志津男*¹・松藤泰典*²

1. はじめに

フライアッシュフュームは、フライアッシュを原料とし、製造段階で比表面積などの物性値を制御できる工業材料である。本研究はフライアッシュフュームを用い、微粉末の粒子径の大きさがセメント硬化体の細孔構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とするものである。すでに、筆者等は、これまでの研究で、フライアッシュフュームは、コンクリートの物性改善においてシリカフューム同様有効な活性超微粉末であること〔1〕、フライアッシュフュームをセメントの一部と置換したコンクリートの強度は使用するフライアッシュフュームの粉末度の違いにより異なる傾向を示すこと〔2〕等を明らかにした。これは、活性超微粉末の粒子径が、セメント硬化体の組織に大きく影響を及ぼしたためであると考える。本報では、粉末度が異なるフライアッシュフュームを用いたモルタルの細孔構造を比較することにより、活性超微粉末の粒子径がセメント硬化体の細孔構造に与える影響について検討するとともに、フライアッシュフュームがシリカフューム同様、硬化体組織を緻密化する有効な混和材料であることを明らかにするものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

セメントは、3銘柄の普通ポルトランドセメントを等量混合したものを用いた。細骨材は、相馬産硅砂と豊浦標準砂を1:0.8に混合したもの（混合砂の絶乾比重2.60、同粗粒率2.10）を使用した。活性超微粉末は、粉末度（BET法）が異なる3種類のフライアッシュフューム（記号FF）およびシリカフューム（記号SF）を使用した。各微粉末の物理的性質および化学組成を表1に示す。なお、表中の比表面積相当球半径は、各粉末が均一の球であると仮定し、比表面積と真比重の測定値から換算したものである。混和剤は、ポリカルボン酸塩エーテル系の複合物を主成分とする高性能AE減水剤とAE助剤（消泡剤）を使用した。

2. 2 試験に用いたモルタルの調合

試験に用いたモルタルの調合を表2に示す。水結合材比は25%一定とし、活性超微粉末の置換率は、SFおよびFF50については、重量内割で10%とした。他の粉末度を有するフライアッシュフュームの置換率は、FF50を置換したものと結合材中のフライアッシュフュームの体積

表1 活性超微粉末の物理的性質および化学組成

種類	真比重	比表面積 (m^2/g)	化学組成(%)				比表面積相当 球半径($\text{\AA}$)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	未燃分	
FF30	2.46	30	64.0	23.7	1.6	0.23	407
FF50	2.39	50	67.7	20.6	1.7	0.09	251
FF70	2.28	72	73.1	13.6	6.0	0.18	183
SF	2.26	26	97.9	0.4	0.3	1.85	511

*1国立都城高専講師，建築学科（正会員） *2九州大学教授，工学部建築学科，工博（正会員）

が一定となるように、比重の違いを考慮して容積比により決定した。

また、試験体の連行空気量は、同一結合材において、それぞれ3種類（約1.0～8.0%の範囲、多いものから順に記号A、B、Cとする）のものを作成した。

2. 3 各試験体の基本性状

表 2 - 1 調合

種類	水結合材比 (%)	結合材（重量内割）		細骨材（対結合材重量比）
		セメント	混和材	
NPC	25	1.000	—	0.8
SF		0.900	0.100	
FF50		0.900	0.100	
FF30		0.898	0.102	
FF70		0.904	0.096	

3に示す、活性超微粉末を用いたモルタルにおいては、試験体作成時に必要なフレッシュモルタルの施工性を確保するための高性能AE減水剤の使用量は、粉末度が大きい微粉末を用いるほど増加した。また、すべての試験体について打設後28日間標準養生を行い、強度試験を実施した。同一結合材のものでは連行空気量が多いものほど、圧縮強度の発現は低かった。

表 2 - 2 混和材添加量

種類		混和剤（対結合材重量比(%)）	
		減水剤	消泡剤
NPC	A	1.5	0.002
	B	1.5	0.004
	C	1.5	0.006
SF	A	2.0	0.001
	B	2.0	0.005
	C	2.0	0.010
FF50	A	1.5	0.002
	B	2.0	0.005
	C	2.0	0.015
FF30	A	2.0	0.005
	B	2.0	0.008
	C	2.0	0.010
FF70	A	3.0	0.002
	B	3.5	0.008
	C	3.5	0.014

2. 4 細孔量の測定

各試験体は水銀圧入式ポロシメータにより、半径 $37.5\text{Å} \sim 7.5 \times 10^5\text{Å}$ の範囲の細孔量を測定した。試験材齢は、普通ポルトランドセメント単味（記号NPC）、FF50およびSFのC調合のものは、1日、7日および28日、その他の試験体については、28日とした。細孔量測定用の試料としては、試験体を $2.5 \sim 5\text{mm}$ に粉碎し、24時間アセトン処理を行い、48時間の脱気乾燥を行ったものを用いた。

表 3 各試験体の性状

種類		フロー値	空気量 (%)	圧縮強度 (MPa)
NPC	A	177	5.3	86.3
	B	181	3.0	95.1
	C	178	1.8	97.0
SF	A	210	7.2	90.7
	B	198	3.2	101
	C	210	1.2	117
FF50	A	138	5.4	86.6
	B	168	4.3	97.3
	C	166	1.5	96.2
FF30	A	173	7.2	85.3
	B	178	3.4	97.8
	C	167	2.2	93.7
FF70	A	153	7.8	85.8
	B	161	2.9	102
	C	141	2.2	100

3. 実験結果および考察

3. 1 細孔量の経時変化

各試験体の細孔量は、各結

合材の比重が異なることを考慮し、すべて単位体積当たりの細孔量 (cc/cc) により評価した。図1 および図2 に各材齢におけるNPC, SFおよびFF50の累積細孔量曲線と細孔量分布を示す。材齢1日では、いずれの微粉末を置換したものも、200Åまでの細孔量はセメント単味のものより減少している。しかし、37.5Åまでの累積細孔量は、いずれの試料もほぼ同量であり、結合材の違いによる顕著な差は認められない。一方、材齢7日以降では、微粉末を用いたものの細孔量は、NPCと比較して減少している。これは、微粉末のボゾラン反応による影響が考えられる。また、細孔分布については、NPCの細孔は材齢1日では、比較的広範囲にわたって分布している。

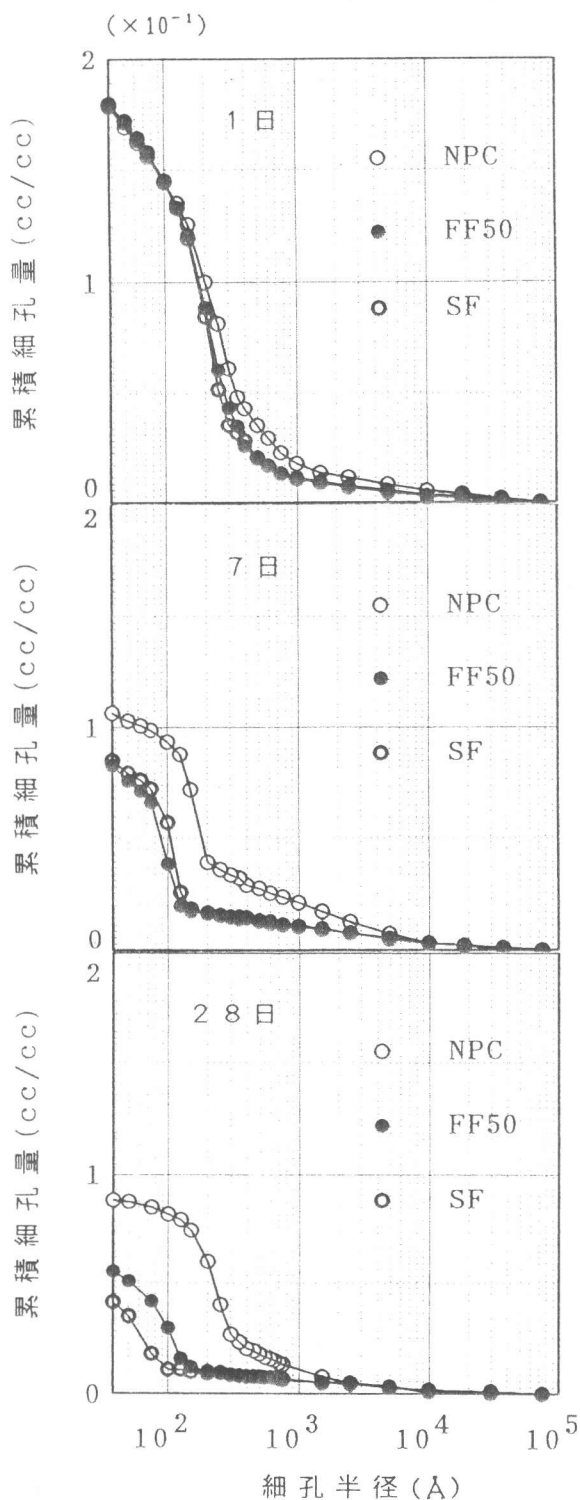


図1 累積細孔量曲線

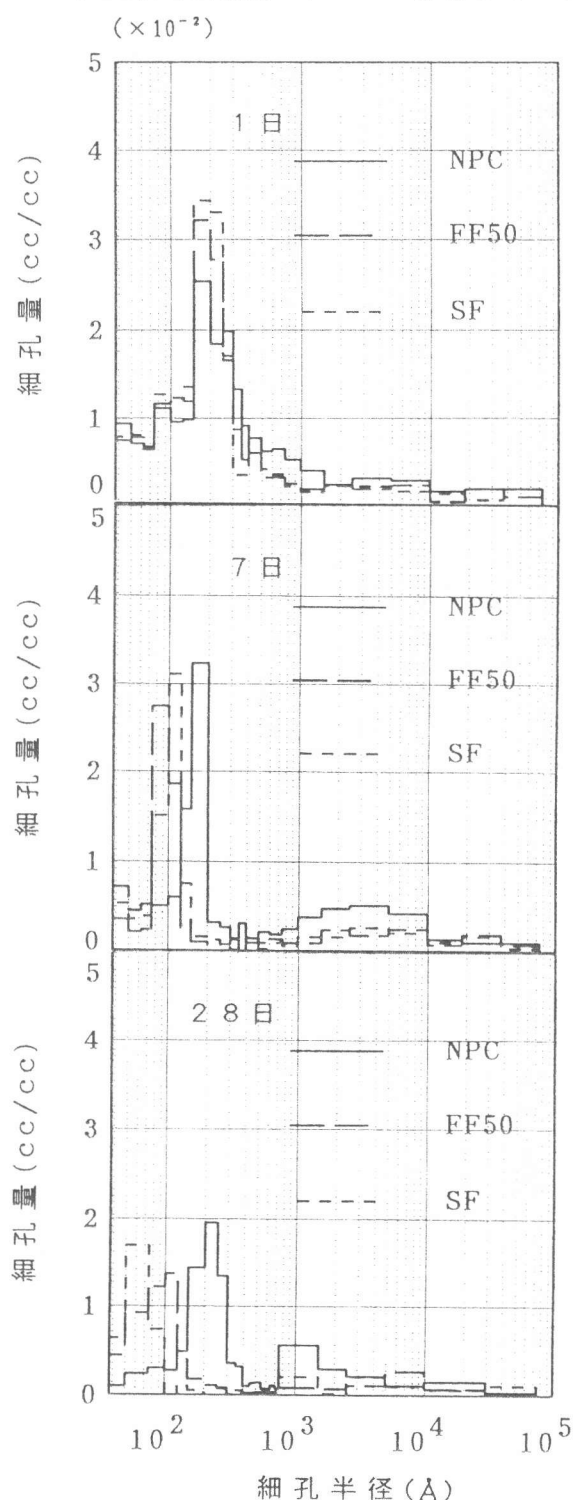


図2 細孔量分布

しかし、いずれの材齢でも200Å前後の細孔が最も多く存在するが、材齢とともに微細な細孔および粗大な細孔が減少し細孔径の分布幅は狭くなる傾向を示した。一方、微粉末を置換したSFおよびFF50は、材齢1日では、NPC同様、半径200Å前後の細孔が最も多いが、材齢の進行とともに、最大頻度の細孔径は小さな方へ移行し、材齢28日では、いずれの微粉末を置換したのも100Å前後になっている。微粉末を置換すると、NPCと比べて、細孔量が減少するばかりでなく、最大頻度の細孔径も小さくなる。

3. 2 毛細管空隙量

各試料の練り混ぜ時の連行空気量(X)と材齢28日における累積細孔量の測定値(Y)の関係を図3に示す。いずれの結合材の測定値も、ほぼ傾き1の直線($Y = X + C$)にのっている。空気量として測定されるエントレインドエア、エンラップドエアは、水銀圧入計の測定範囲外の大径の空隙であるが、本実験では、細孔量の測定値は連行空気も累加して測定されていることが分かる。これは、毛細管空隙と連行空気泡が連続して存在する試料中では、連行空気泡にも毛細管空隙を通して水銀が圧入される可能性があるためと考える。各結合材の真の総細孔量(毛細管空隙量)を、連行空気量0%, すな

わち、傾きを1とした直線($Y = X + C$)のY切片(C)に相当するものと仮定して、各結合材の毛細管空隙量を推定すると、NPC 0.07cc/cc, SF 0.03cc/cc, FF 0.04cc/ccとなる。すなわち、シリカフュームおよびフライアッシュフュームを10%置換することにより、毛細管空隙が50%前後減少する。以上のことより、フライアッシュフュームは、シリカフューム同様、セメント硬化体組織を緻密化する有効な混和材料であることが明らかである。

3. 3 粉末度が細孔分布に及ぼす影響

各粉末度のフライアッシュフュームを用いた試料の材齢28日における累積細孔分布率を図4に示す。粉末度が大きいものほど、半径が大きい細孔の分布を少なくする傾向を示した。特に、粉末度が30~50m²/gの間でその傾向は顕著にあらわれている。FF30とFF50では、50Åから10000Åの範囲で顕著な差が認められる。また、FF70は、125Åから1000Åの範囲の細孔量がFF50のものより、若干少なくなる傾向を示している。表4に、各試料の総細孔量の50%に対応する細孔半径(D_{50})と細孔の最大分布半径を示す。粉末度を30m²/gから50m²/gに増加させると細孔の D_{50} および最大分布半径は小さくなり、 D_{50} はおおよそ1/1.5になった。毛細管空隙量に関しては、粉末度の影響はほとんど認められなかったが、粉末度30~50m²/gの範囲では、粒子径を

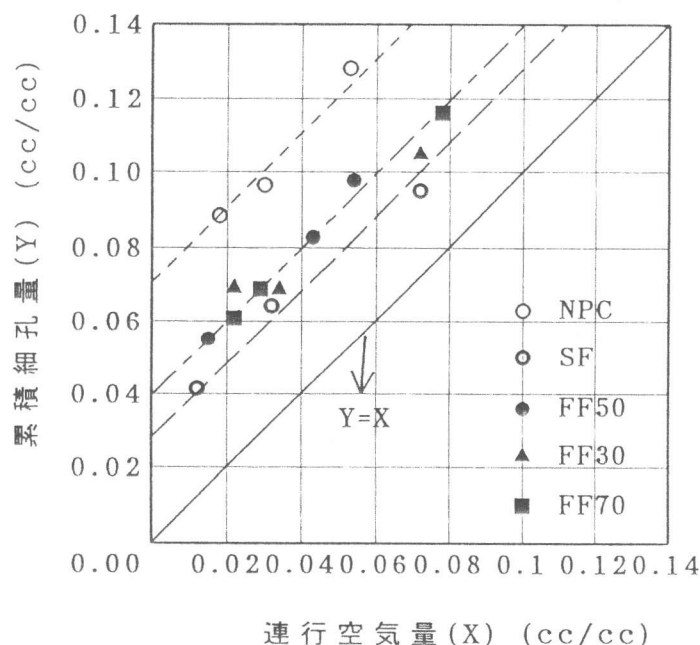


図3 連行空気量と累積細孔量の関係

小さくすることにより、硬化体中の細孔半径は、小さな方へ移行することが分かる。一方、 $50\text{m}^2/\text{g}$ のものと $70\text{m}^2/\text{g}$ のものを比較すると、細孔の最大分布半径および D_{50} はほぼ同じである。粉末度が $50\text{m}^2/\text{g}$ を越えると、微粉末を十分に分散させることが困難となるため、粒子径が小さくなる影響が、細孔構造にはあらわれにくくなった可能性がある。

3. 4 粉末度が圧縮強度に及ぼす影響

脆性多孔質材料の強度と空隙率の関係について、既往の実験提案式を用いて粉末度が圧縮強度に及ぼす影響について検討する。Duckworthは式(1)を提案している。

表4 フライアッシュフュームモルタルの細孔量測定結果

比表面積 (m^2/g)	種類	累積細孔量 (cc/cc)	D_{50} ($\text{\AA}$)	最大分布細孔半径 ($\text{\AA}$)
30	A	0.105	175	125~150
	B	0.069	145	100~125
	C	0.069	160	150~200
50	A	0.098	105	75~100
	B	0.083	100	75~100
	C	0.055	105	100~125
72	A	0.116	115	75~100
	B	0.069	110	100~125
	C	0.061	95	75~100

$$\sigma = k \exp(-bP) \quad (1)$$

ここに、 σ ：強度、 P ：空隙率、 k 、 b ：実験定数、 P として各試験体の累積細孔量の測定値を用い、フライアッシュフュームを用いたものに式(1)を適用し、回帰分析を行った結果、 $k=116$ 、 $b=2.72$ となった。また、式(1)による計算値と実測値における、重相関係数は0.854であった。

一方、Knudsenは、種々のセラミックス焼結体の圧縮強度が粒径の影響も強く受けることから、粒径を考慮した実験式として、式(2)を提案している。

$$\sigma = k G^{-a} \exp(-bP) \quad (2)$$

ここに、 G ：平均粒径、 a ：実験定数。さらに、焼結体を構成する個々の粒の粒度が大となると、粒間に残された空隙の径が大となることに対応することから、コンクリートの強度推定式として、

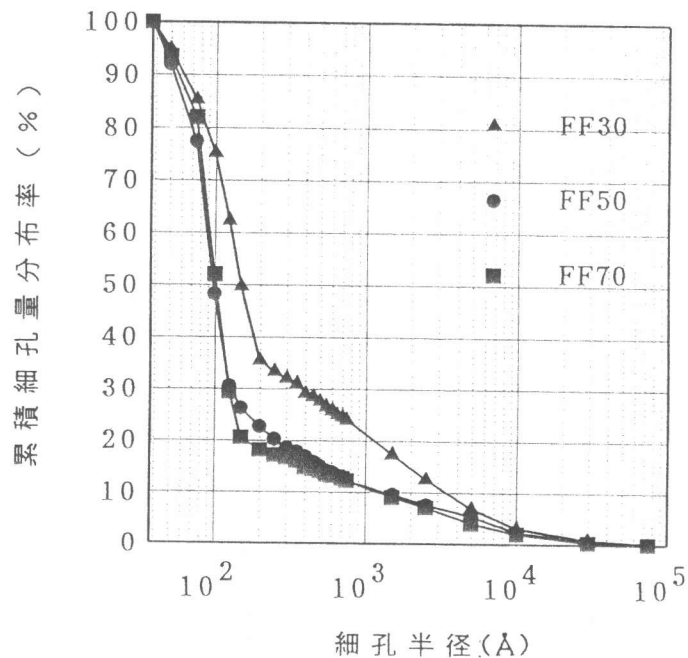


図4 フライアッシュモルタルの細孔量分布率

式(2)の粒径 G を空隙径と読みかえたKnudsenタイプの式が提案されている[3]。本実験結果においても、 G を各試験体の D_{50} (Å)に読みかえて適用すると、 $k=170$ 、 $a=0.083$ 、 $b=2.48$ となる。Knudsenタイプの式を用いた計算結果と実測値の関係を図5に示す。重相関係数は0.900であり、本実験結果を比較的良好に表している。いずれも、使用する微粉末の粒子径の大きさにより変化する硬化体の細孔分布が、強度に影響を及ぼしていることが明らかである。細孔量が同量の場合、細孔の平均半径が1/1.5となると、圧縮強度が4%増加することになる。

4. まとめ

フライアッシュフュームを用いた高強度モルタルの細孔構造に関する実験結果を要約すると、以下のようになる。

(1) シリカフュームおよびフライアッシュフュームを用いると、硬化体中の毛細管空隙が減少し、さらに、最大頻度の細孔半径も小さくなる。

(2) $30\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ の粉末度の範囲では、微粉末の粒子径の大きさは、材齢28日における硬化体の毛細管空隙量にはほとんど影響しない。

(3) 微粉末の粒子径の大きさは、細孔分布に影響を及ぼし、粒子径が小さいものを用いるほど、硬化体中に存在する細孔の平均半径は小さくなる。しかし、粉末度が $50\text{m}^2/\text{g}$ を越えると、この効果は減少する。

(4) フライアッシュフュームを用いたモルタル強度は細孔量だけでなく、細孔の平均半径にも依存しており、平均半径が小さくなるほど、強度は増加する。

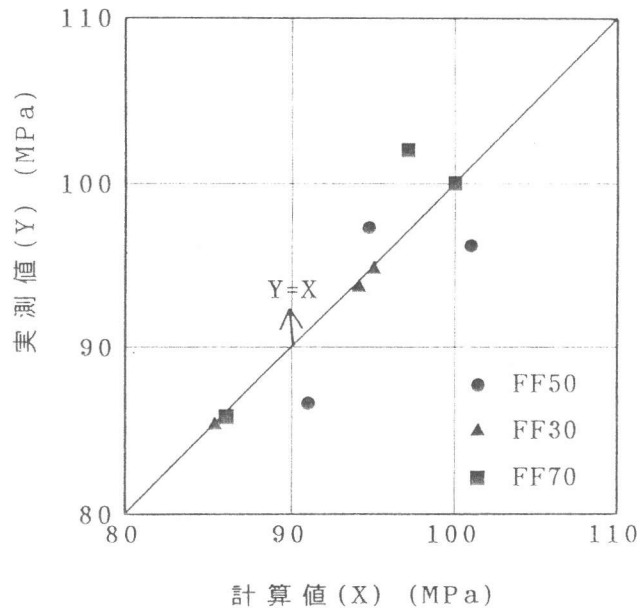


図5 圧縮強度の推定値と実測値の関係

謝辞

本研究では、(株)三菱重工ならびに(株)エヌ・エヌ・ビーに材料の提供をいただいた。また、本研究の遂行にあたっては、九州大学大学院生 小島正朗氏（現在(株)竹中工務店技術研究所勤務）に多大な協力を得た。記して謝意を表す。

参考文献

- [1] 松藤泰典, 大久保孝昭, 原田志津男: フライアッシュ起源超微粉末を混入したセメントペーストの基礎物性, コンクリート工学年次論文報告集, 12巻, 1号, pp.129~134, 1990年
- [2] 松藤泰典, 大久保孝昭, 原田志津男, 光畑英哉, 寺本尚夫: フライアッシュ起源活性超微粉末を用いた高強度コンクリートに関する研究, 九州大学工学集報, 第64巻, 第5号, pp.453~461, 1991年10月
- [3] 吉野利幸, 鎌田英治, 田畑雅幸, 柳敏幸: 空隙構造依存性に基づくコンクリートの強度推定法に関する研究 第一報 圧縮強度と空隙構造の関係, 日本建築学会論文報告集, 第312号, pp.10~16, 1978年2月