

論文 石灰石微粉末を添加した超高強度ひずみ硬化型モルタルの材料特性の評価

梅田 靖司^{*1}・国枝 稔^{*2}・上田 尚史^{*3}・中村 光^{*4}

要旨：本研究では、石灰石微粉末を添加した超高強度ひずみ硬化型モルタル（UHP-SHCC）の材料特性の評価を目的として、石灰石微粉末とセメントとの比率を変化させた UHP-SHCC の力学特性ならびに水和特性を検討した。その結果、力学特性については、UHP-SHCC の圧縮強度および弾性係数の値は、置換率が大きくなるほど小さくなること、および材齢 91 日であれば、置換率 40%であっても置換率 0%と比較して 5%以内の低下に抑えられることを明らかにした。水和特性については、置換率の増加にともなって、未水和セメントの体積率が減少傾向を示すことを確認した。

キーワード：石灰石微粉末, UHP-SHCC, 力学特性, 水和特性

1. はじめに

近年、天然岩石を粉砕して造られる石灰石微粉末などの鉱物質微粉末が、コンクリートやモルタル用の混和材として使用されている。一般に石灰石微粉末をセメントと置換した場合、石灰石微粉末はコンクリート硬化体の内部で化学反応をほとんどしないため、置換率が増加するほど圧縮強度などの力学特性が低下する¹⁾。一方、石灰石微粉末にはセメントと置換することで、セメント製造における二酸化炭素排出量を削減し環境負荷を低減させるだけではなく、水和熱の減少、乾燥収縮や自己収縮による初期ひび割れの軽減などの利点がある。また、水セメント比が比較的低いコンクリート硬化体の内部では全てのセメントが水和せず、そのまま未水和セメントとして内部に残っているため、これら未水和セメントを石灰石微粉末で置換できるという提案がされている²⁾。

超高強度ひずみ硬化型モルタル（Ultra High Performance-Strain Hardening Cementitious Composites, UHP-SHCC）は、圧縮強度が100MPa程度、引張強度が7～8MPa程度と高強度・高靱性で、ひび割れ幅を抑制することができる補修材であり、かつ補修材に必要な緻密さを持っていることが特徴である³⁾。しかし、UHP-SHCC は一般的なコンクリートに使用されるセメント量の約4倍の量が必要であるという問題点がある。**写真-1**は走査型電子顕微鏡を用いて撮影された、UHP-SHCCの打設後407日目の反射電子像である。明るい部分が未水和セメントを表しており、UHP-SHCCに含まれているセメントの約50%が未水和セメントとして内部に残っていることが確認できる。

そこで本研究では、UHP-SHCCに使用するセメント量

を減少させるため、セメントを石灰石微粉末で置換した UHP-SHCC の力学特性や水和特性を評価し、石灰石微粉末の置換率の相違が力学特性や緻密さに与える影響を検討した。

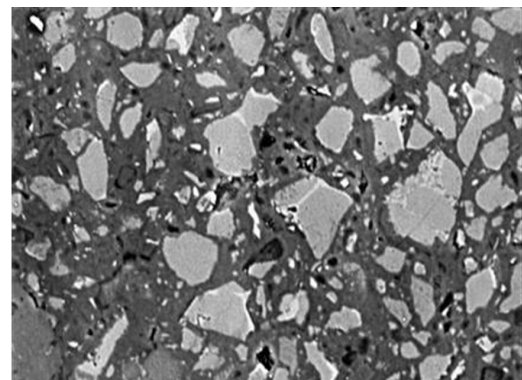


写真-1 UHP-SHCC の反射電子像
(打設後 407 日目, 白色部 : 未水和セメント)

2. 実験概要

2.1 配合および使用材料

本研究の使用材料の諸元を表-1 に示す。使用材料について、セメントは低熱ポルトランドセメント（密度：3.14g/cm³, 比表面積：3400cm²/g）を、混和材は石灰石微粉末（密度：2.7g/cm³, 比表面積：5000cm²/g）、シリカフューム（密度：2.2g/cm³, 比表面積：21.7m²/g）を、細骨材は7号硅砂（密度：2.68g/cm³）を使用した。また、繊維は高強度ポリエチレン繊維（密度：0.97g/cm³, 長さ：6mm, 直径：0.012mm）を、混和剤には高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸系）、抑泡剤を使用した。次いで、

*1 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 学生 (正会員)

*2 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 准教授 博士 (工) (正会員)

*3 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 助教 工修 (正会員)

*4 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 教授 博士 (工) (正会員)

表-1 使用材料

材料	種類	記号	物性または成分
セメント	低熱ポルトランドセメント	C	密度：3.14g/cm ³ ，比表面積：3400cm ² /g
混和材	石灰石微粉末	LP	密度：2.7g/cm ³ ，比表面積：5000cm ² /g
	シリカヒューム	SF	密度：2.2g/cm ³ ，比表面積：21.7m ² /g
細骨材	7号硅砂	S	密度：2.68g/cm ³
水	上水道水	W	-
混和剤	抑泡剤	Ar	-
	高性能 AE 減水剤	SP	ポリカルボン酸系
繊維	高強度ポリエチレン繊維	F	密度：0.97g/cm ³ ，長さ：6mm，直径：0.012mm

表-2 配合表

置換率	W/B	S/B	SF/B	LP/(C+LP) (%)	W/C (%)	単位量(kg/m³)								
						W	C	LP	SF	S	SP	Ar	F	
0%	0.22	0.1	0.15	0	26	347	1341	0	237	158	15.8	0.06	14.6	
20%				20	32	342	1057	264	233	156	15.5			
40%				40	43	337	782	521	230	153	15.3			
60%				60	65	333	514	771	227	151	15.1			

本研究の配合を表-2に示す。セメント質量の15%をシリカヒュームで置換し、繊維を単位体積当たり1.5%混入した。また、石灰石微粉末はセメント質量に対して内割りで置換し、水結合材比(W/B)を一定とした。試験体の種類はそれぞれ置換率を0%、20%、40%、60%と変化した計4種類である。また、WやSFが置換率の増加に伴って低下している理由は、石灰石微粉末の密度(密度：2.7g/cm³)がセメントの密度(密度：3.14g/cm³)より低く、結合材の質量が置換率の増加に伴って低下していくためである。

2.2 実験方法

試験項目は(1)モルタルフロー、(2)力学特性(圧縮強度、弾性係数、引張強度、引張強度時のひずみ)、(3)水和特性、(4)物質移動抵抗性の4項目について行った。

- (1) モルタルフロー試験については、フローテーブルを用いて15回の振動を与えてフローを計測した。
- (2) 力学特性については、圧縮試験にはφ50mm×100mmの円柱供試体を3体作製し、引張試験にはダンベル供試体を5体作製した。養生方法は脱型後それぞれ養生室(温度約20℃)で水中養生を行い、試験の約1日前に水中から取り出し試験を行った。試験体シリーズはそれぞれの置換率に対して材齢を7日、28日、91日と変化したものを対象にしている。なお、本研究に使用した試験結果について、圧縮試験体ではそれぞれの置換率に対して作製した3体による試験結果を、引張試験体ではそれぞれの置換率に対して作製した5体のうち1～2体がひずみ計

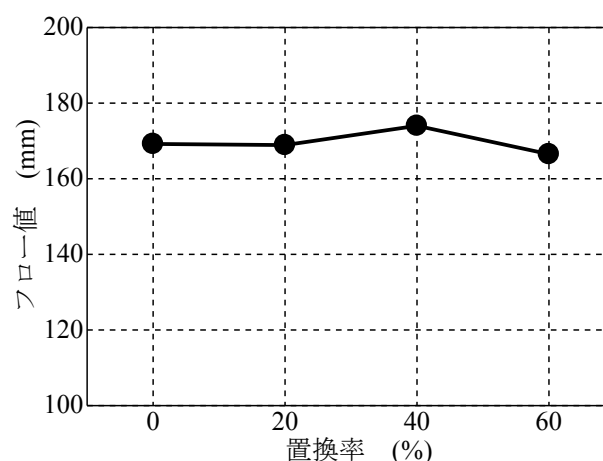


図-1 置換率とフロー値の関係

測の範囲外で損傷したため、それらを除いた計3～5体によって得られた試験結果を採用している。

- (3) 水和特性については、未水和セメントの測定方法は画像解析法によって算出した⁴⁾。養生方法や水中から取り出した時期は圧縮、引張試験体と同様であり、材齢についても7日、28日、91日を対象に測定した。
- (4) 物質移動特性については、材齢7日のみ透気係数⁵⁾を測定した。試験体は100×200×450mmの寸法のもをそれぞれの置換率に対して1体ずつ作製した。養生方法は脱型後それぞれ養生室(温度約20℃)で水中養生を行い、試験を行う3時間前に水中から取り出した。そして、1体の試験体に対して3ヵ所について計測を行った。

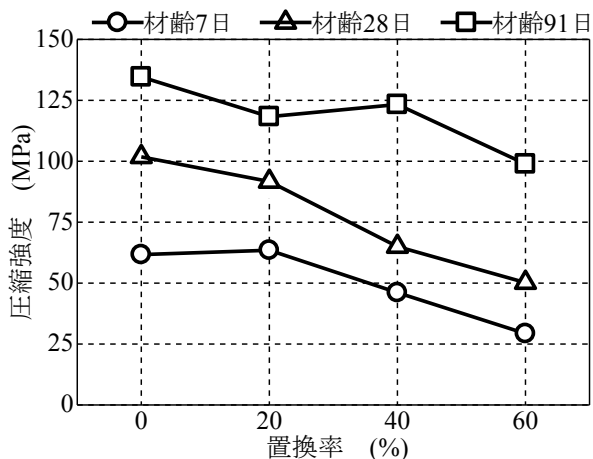


図-2 圧縮強度

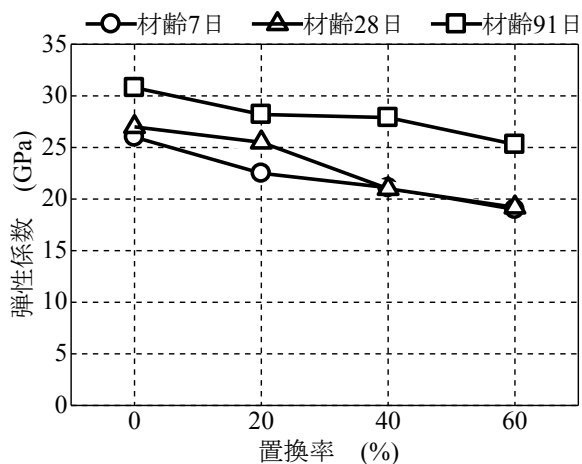


図-3 弾性係数

3. 流動性

石灰石微粉末の置換率の違いによるそれぞれのフロー値の変化を図-1に示す。石灰石微粉末の置換率を大きくしても特に顕著な変化は見られず、ほぼ 15 打点後で 170mm 程度であった。

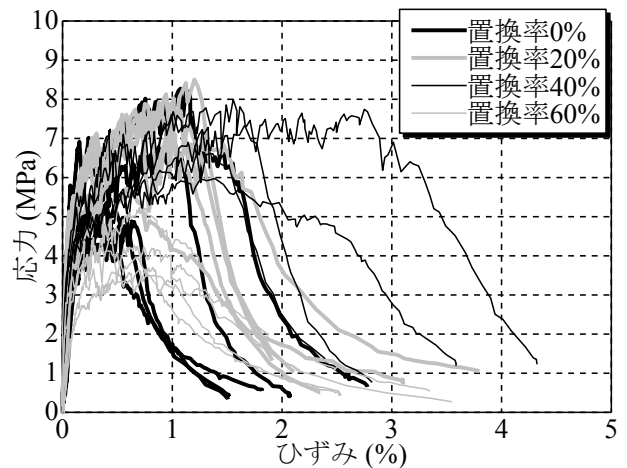
4. 力学特性

4.1 圧縮強度ならびに弾性係数

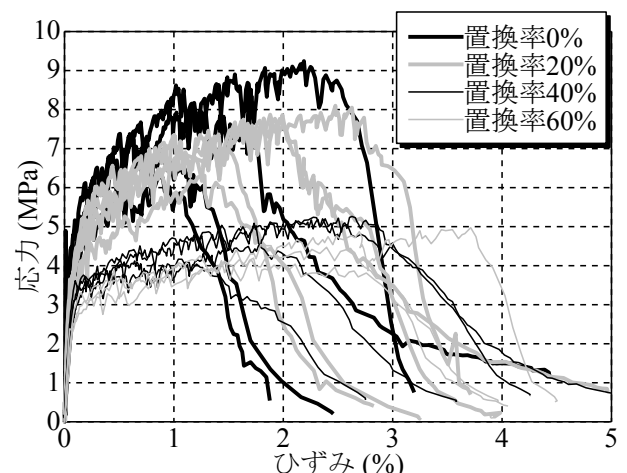
図-2 にそれぞれの材齢における圧縮強度と置換率の関係を、図-3 にそれぞれの材齢における弾性係数と置換率の関係を示す。図-2 より、置換率の増加にともなって圧縮強度は減少傾向を示した。これは、表-2 より、水結合材比は 0.22 と一定としているが、石灰石微粉末はセメントに対し内割りで置換しているため、水セメント比 (W/C) が石灰石微粉末の置換率にともなって増加したため圧縮強度が低下したと推察される。

また、図-3 より、弾性係数は石灰石微粉末の置換率の増加にともなってやや低下した。

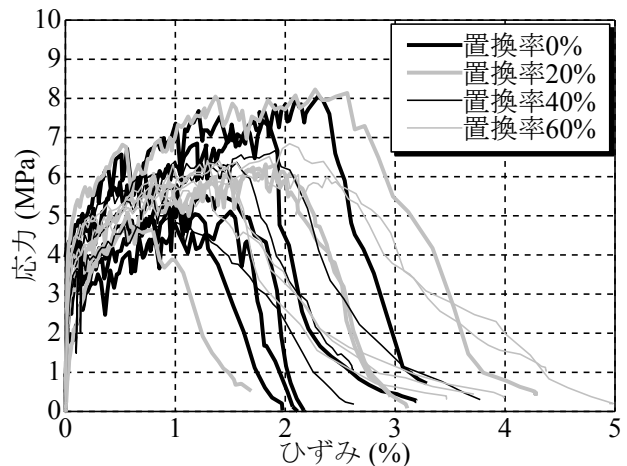
以上の結果から、圧縮強度および弾性係数について、置換率の増加にともなって減少傾向を示すが、材齢の違いによらず置換率 20%までは影響が少なく、材齢 91 日で



(a) 材齢 7 日



(b) 材齢 28 日



(c) 材齢 91 日

図-4 引張応力-ひずみ関係

は置換率を 40%まで大きくしても、0%の場合と比較して 5%以内の低下に抑えることができることを明らかにした。

4.2 引張応力-ひずみ関係

図-4 にそれぞれの材齢における引張応力とひずみの関係を、図-5 にそれぞれの材齢における引張強度と置換

率の関係を、図-6 にそれぞれの材齢における引張強度時のひずみと置換率の関係を示す。図-4 より、材齢 91 日の場合のみばらつきがあるものの、材齢 7 日、28 日は比較的ばらつきが少ない。次いで図-5 より、置換率の増加により引張強度は低下傾向であるが、材齢 91 日のみ全ての試験体において同程度の値となった。引張強度時のひずみについては、初期時のひずみでは多少ばらつきはあるが、材齢 28 日では置換率の増加にともなひずみも増加した。これは、マトリクス強度が材齢にともない増加したためと推察される。また、材齢 91 日では引張強度の挙動と同様にほぼ一定となった。特に、置換率 60% の場合に、材齢の変化に伴うひずみの値の変化が大きいことが分かる。これは、ひび割れ分散性に依存した引張強度時のひずみは、繊維とマトリクスの付着が十分であれば、ひび割れ発生強度が低いほど（マトリクス強度が小さいほど）ひずみの値は大きくなる。一方、材齢 91 日の場合など、ひび割れ発生強度が大きくなると、その他の領域にひび割れが発生し難くなり、ひび割れ分散性が低下するため、結果として引張強度時のひずみが小さくなったものと推察される。写真-2 に材齢 91 日のそれぞれの置換率における引張試験体の試験終了後のひび割れ状況を示す。写真-2 より、UHP-SHCC の特徴であるひび割れ分散性が石灰石微粉末を添加した試験体にも確認することができ、石灰石微粉末がひび割れ分散性に与える影響は少ないといえる。

以上の結果から材齢 7 日、28 日では置換率の増加にともなひ引張強度はやや低下するが、材齢 91 日では置換率の影響は少ないものと判断できる。

5. 未水和セメントの計測

未水和セメントの測定方法は画像解析法によって算出した⁴⁾。測定方法について、材齢7日、28日、91日のそれぞれの圧縮試験体の中央部から一辺約10mm 四方の試料を切り出した。これをアセトンに浸漬して水和停止した後、真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、表面を研磨し、金-パラジウム蒸着を施し、反射電子像観察用試料を作製した。作製した供試体を走査型電子顕微鏡で観察倍率500倍にて撮影を行い、撮影された画像をスキャナーによってコンピュータに取り込み、その画像に対して未水和セメントを抽出する2 値化処理を行った。その後、未水和セメント面積率を求めた。

その走査型電子顕微鏡を用いて撮影した、それぞれの材齢における置換率0%、20%、40%、60%の反射電子像を写真-3に示す。写真-3より、置換率が0%、20%の時は未水和セメントが多く残っているが、40%、60%の時は未水和セメントが少なくなっており、これらのことも未

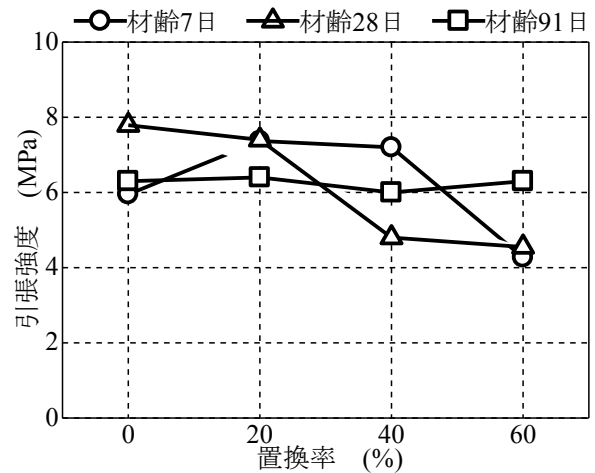


図-5 引張強度

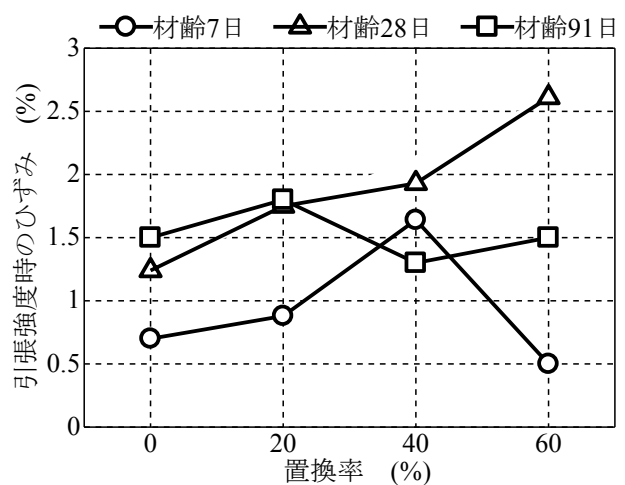


図-6 引張強度時のひずみ

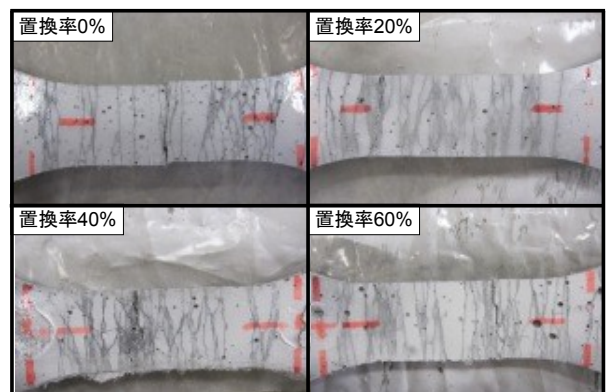
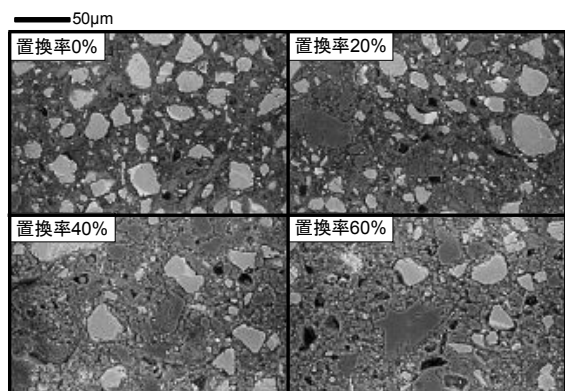


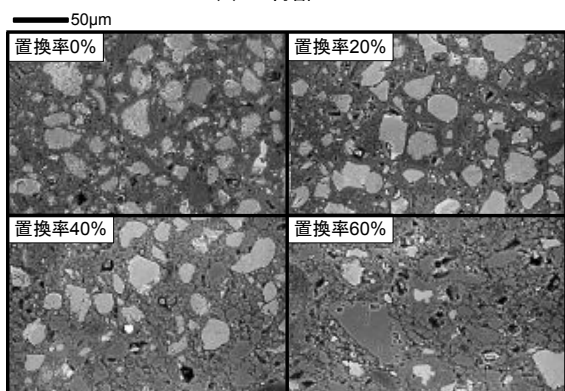
写真-2 終局時のひび割れ状況

水和セメントを石灰石微粉末で置換することが可能であることを確認できる。

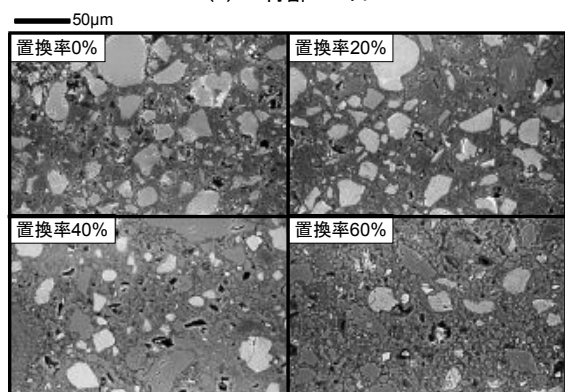
図-7にそれぞれの置換率における未水和セメント面積率と材齢の関係を示す。図-7より、材齢の増加にともなひ未水和セメントがやや減少傾向を示した。また、置換率の増加にともなひ未水和セメント面積率が減少傾向を示しており、未水和セメントを石灰石微粉末で置換することができたと確認できる。



(a) 材齢 7 日



(b) 材齢 28 日



(c) 材齢 91 日

写真-3 反射電子像例

また、図-8にそれぞれの置換率における空隙面積率と材齢の関係を示す。空隙面積率の算出方法は、未水和セメント面積率を算出した際と同様に、空隙を抽出する2値化処理を行って算出した。図-8より、置換率20%に比べて40%において空隙率が増加しており、石灰石微粉末の置換率が最適な置換率をこの区間で超えてしまったためと推察される。このことは図-2において、置換率40%、60%の圧縮強度がやや低下したことに影響していると考えられる。なお、ここでの最適な置換率とは、空隙が最も少なく、かつ未水和セメントを石灰石微粉末で置換することができる最大の置換率のことである。

最適な置換率については、BentzらがPowers' modelを元に提案した式⁶⁾から算出する。

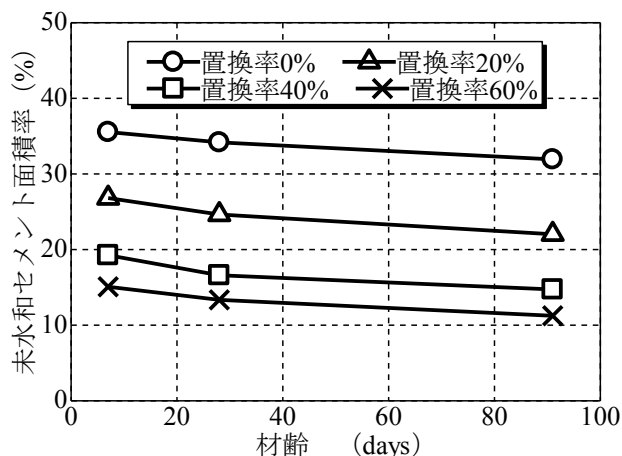


図-7 未水和セメント面積率

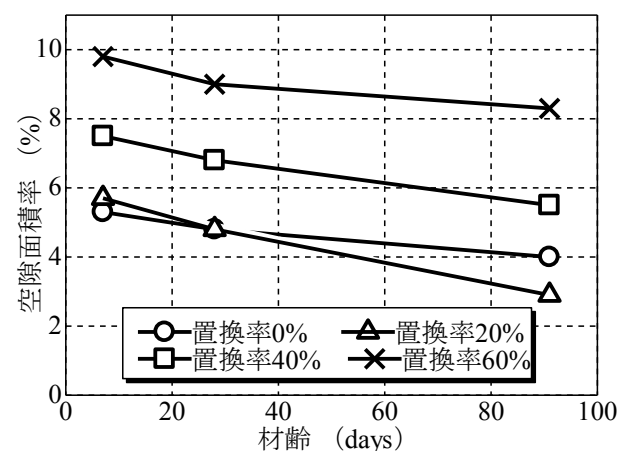


図-8 空隙面積率

BentzらがPowers' modelを元に提案した式⁶⁾を以下に示す。

$$W/CM = 0.356 \times (1 - M_{LF}) \quad (1)$$

W : 単位水量

C : 単位セメント量

M : 石灰石微粉末の単位量

CM : C+M

M_{LF} : 置換率

この式は、最適な石灰石微粉末の置換率 (M_{LF}) を求める式であり、この式を用いて置換率 (M_{LF}) を算出した結果、置換率 (M_{LF}) は約27%となる。なお、ここで示したPowers' modelを元に提案した式は、対象が一般的なコンクリートであることに留意されたい。

以上の結果から、未水和セメントを石灰石微粉末で置換することができるが、最適な置換率を超えると空隙率に影響を与える。また、図-8のそれぞれの置換率による空隙率や、Powers' modelを元に提案した式から算出した値が約27%となることから、置換率20%~40%の範囲において最適な置換率が存在している可能性があること

を示唆しており、詳細な検討が今後必要である。

5.2 透気試験によるモニタリング

透気試験は打設後7日目に水中から取り出した試験体を約3時間、気中に放置後、3ヵ所で透気係数を計測した。この試験は、石灰石微粉末を添加したことで透気係数による物質移動抵抗性が増加するかどうかを検討することを目的として実施した。図-9に3ヵ所で計測した透気係数の平均を示す。図-9より全ての試験体においてほぼ同様な値となり、図-8に示された空隙率の増加と対応していない。これは、写真に写っている空隙のほとんどが大きさ30 μm 以下と非常に小さいためであり、これらの空隙が透気係数に与える影響が小さいことを示している。

6. まとめ

本研究では、石灰石微粉末を添加した超高強度ひずみ硬化型モルタル（UHP-SHCC）の材料特性の評価を目的として、石灰石微粉末とセメントとの比率を変化させたUHP-SHCCの流動性・力学特性ならびに水和特性を検討するための試験を通して、以下の知見を得た。

- (1) 石灰石微粉末の置換率を変化させてもフロー値は大きく変化しなかった。
- (2) 力学特性について、UHP-SHCCの圧縮強度および弾性係数の値は、置換率が大きくなるほど小さくなること、および材齢91日であれば、置換率40%であっても置換率0%と比較して5%以内の低下に抑えられることを明らかにした。また、引張強度については材齢91日の場合のみ置換率による影響が少ないことがわかった。
- (3) 水和特性について、材齢の増加にともなって未水和セメントが減少傾向を示し、また、置換率の増加にともなって未水和セメントの面積率が減少傾向を示しており、未水和セメントを石灰石微粉末で置換することができることを確認した。
- (4) 本研究の範囲内では、石灰石微粉末の添加が物質移動抵抗性に与える影響は小さいことが明らかとなった。

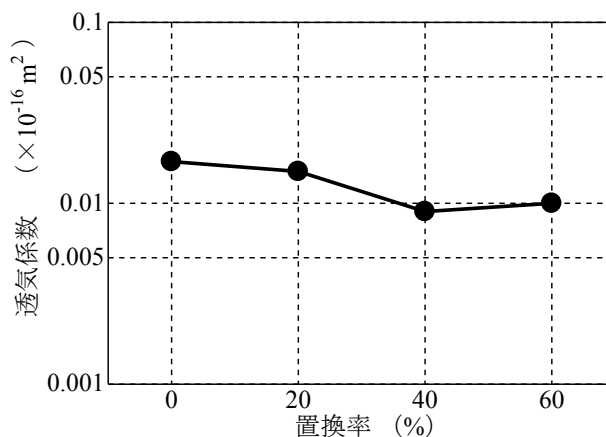


図-9 透気係数

謝辞

反射電子像による計測にあたり金沢大学大学院五十嵐心一教授にご指導をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- (1) 例えば、岩城一郎，日向哲郎，三浦尚：石灰石微粉末を添加したコンクリートの強度発現性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19，No.1，pp.265-270，1997
- (2) Bonavetti, V., Donza, H., Menéndez, G., Cabrera, O. and Irassar, E.F.: Limestone Filler Cement in Low W/C Concrete: A Rational Use of Energy, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.6, pp.865-871, 2003
- (3) 国枝稔，Kamal, A., 中村光，Brühwiler, E.: 超高強度ひずみ硬化型セメント系材料の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.315-320，2007
- (4) 井上豪，五十嵐心一：2，3 の手法により求めたセメントの水和度の比較，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.541-546，2005
- (5) Torrent, R.: A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site, Materials and Structures, 25, pp.358-365, 1992
- (6) Bentz, D.P., Irassar, E.F., Bucher, B.E. and Weiss, W.J.: Limestone Fillers Conserve Cement; Part 1: An analysis based on Powers' mode, Concrete International, Vol.31, No.11, pp.41-46, 2009