

論文 高炭素フェロクロムスラグモルタルの力学的性質と 微視的破壊特性

五十嵐心一^{*1}・荒野憲之^{*2}・川村満紀^{*3}・川口外秋^{*4}

要旨: 高炭素フェロクロムスラグを細骨材として用いたモルタルの強度および靱性は川砂を使用した普通モルタルよりも大きく、特に長期材齢にて両者間の差は顕著であった。蛍光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察により、スラグ骨材の表面から離れたマトリックス中におけるひび割れの迂回、およびスラグ骨材粒子の粗い表面の凹部のセメントペーストマトリックスによる充填が観察された。よって、高炭素フェロクロムスラグモルタルのすぐれた力学的性質は、スラグ中のガラス相とセメントペースト間の反応と粒子表面の機械的な噛み合わせによる付着強度の増大のためと考えられる。

キーワード: 高炭素フェロクロムスラグ, 界面領域, 剥離, アルカリ反応性,

1. まえがき

一般に製鋼過程においては様々なスラグが排出されるが、一般にそれらのスラグは硬質で緻密な組織を有しその物理的性質は天然骨材に匹敵する。また、スラグの種類およびその冷却条件によっては水硬性やポゾラン反応性が期待でき、コンクリート用骨材として有用な材料となっている。高炭素フェロクロムの製造過程にて排出される高炭素フェロクロムスラグもコンクリート用骨材として十分な強度を有し、かつスラグ粒子中に含まれるガラス相はセメントペーストマトリックスとの反応性を有することが確認されている[1]。したがってそれらの長が適切に生かされるならば、高炭素フェロクロムスラグはコンクリート用骨材として有望な材料であると期待され、近年の排出量の増大を考えるとその有効利用法の確立は急務である。

本研究においては、高炭素フェロクロムスラグを細骨材として用いたモルタルの力学的特性を普通骨材を使用したモルタルと比較し、コンクリート用骨材としての有用性を明らかにする。また、両者のモルタルの性能の相違をそれぞれの骨材粒子の周囲のセメントマトリックスの微視的構造の破壊の特徴と関連づけながら論ずる。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびモルタルの配合

使用したセメントは普通ポルトランドセメントである。使用した細骨材は高炭素フェロクロムスラグ(密度 3.09g/cm^3 , 吸水率 0.7% , $F.M.=3.36$) および富山県早月川産川砂(密度 2.64g/cm^3 , 吸水率 0.9% , $F.M.=2.49$) である。高炭素フェロクロムスラグの化学成分および鉱物組成を表-1 に示す。表-1 に示すように、高炭素フェロクロムスラグはガラスマトリックス中にスピネルおよびフォル

^{*1} 金沢大学助教授 工学部土木建設工学科, 博(工)(正会員)

^{*2} 電気化学工業(株) セメント特殊混和材研究所, リーダー, 工修

^{*3} 金沢大学教授 大学院自然科学研究科, 工博(正会員)

^{*4} NKK富山製造所, 品質保証室長

表-1 高炭素フェロクロムスラグの化学成分と鉱物相

構成相	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	others	(wt%)
スピネル	—	3.9	11.4	1.4	—	16.7
フォーステライト	11.8	17.2	—	0.8	4.3	34.1
ガラス質	22.9	5.5	13.3	2.3	5.2	49.2
Total	34.7	26.6	24.7	4.5	9.5	100.0

表-2 モルタルの配合

水セメント比(%)	セメント：細骨材	骨材の種類
35	1：2	川砂
35	1：2	高炭素フェロクロムスラグ
55	1：2	川砂
55	1：2	高炭素フェロクロムスラグ

ステライトの2つの鉱物相が分散した MgO-Al₂O₃-SiO₂ 3 成分系の組成となっている。また化学成分として CaO をほとんど含まないことから骨材としての安定性に関しては問題はないと判断される。一方、ASTM C 289 化学法により求めた Rc および Sc はそれぞれ 37mmol/l および 73mmol/l であり「無害でない」と判定されるが、これを骨材として用いてもアルカリシリカ反応による有害な膨張は生じないことが確認されている[1]。

使用したモルタルの配合を表-2 に示す。

2.2 実験方法

(1) 曲げ強度および圧縮強度試験

JIS R 5201 にしたがって 40×40×160mm 角柱供試体を作成し、20℃の水中で養生を行った。所定材齢において JIS R 5201 にしたがって曲げ強度試験および圧縮強度試験を行った。

(2) くさび押し込み式コンパクトテンション

(CT) 試験

図-1 に示すような CT 試験片を作成し水中養生(20℃)を行った。なお、CT 試験用モルタルにおいては、骨材粒度分布の影響を除くために、フェロクロムスラグ細骨材の粒度分布と川砂のそれが同じになるように粒度調整を行ってから使用した。所定材齢においてくさびの押し込みによる荷重を行い、荷重-COD 曲線を測定した。コンプライアンス曲線から求めた有効きれつ長さ l と形状係数 k を用いて、式(1)および(2)により破壊靱性値および R-曲線を求めた。なお、結果は試験片 6 個の平均値である。

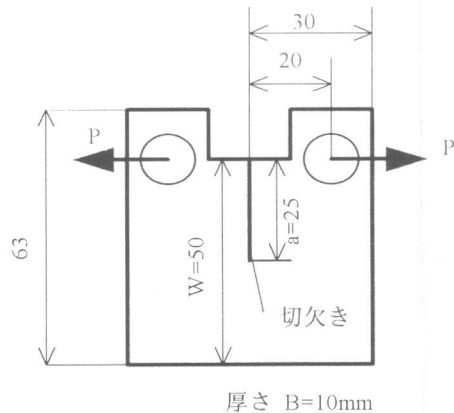


図-1 コンパクトテンション供試体

$$K_{eff} = \frac{P}{B\sqrt{W}} Y\left(\frac{a}{W}\right) \quad (1)$$

$$Y\left(\frac{a}{W}\right) = \left\{ \frac{1}{2} \frac{d(BE'C)}{d\left(\frac{a}{W}\right)} \right\} \quad (2)$$

ここに、 E' : 弾性係数, C : コンプライアンス

(3) 蛍光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察

コンパクトテンション試験のくさびの押し込みによって所定の COD に達するまでひび割れを進展させた供試体をエタノールに 24 時間浸漬した。浸漬終了後の供試体を真空デシケータ中に静置して排気を行った後、蛍光染料含有エポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、低速精密ダイヤモンドカッターを用いて供試体の厚さが約 1/2 になるように切断し、2 分された供試体片に対して再び蛍光染料含有エポキシ樹脂の含浸を行った。エポキシ樹脂硬化後、表面を SiC 研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨して蛍光顕微鏡および電子顕微鏡用試料とした。

3. 結果および考察

図-2 に高炭素フェロクロムスラグモルタル（以下スラグモルタルと称す）と普通モルタルの圧縮強度の材齢にともなう変化を示す。スラグモルタルはいずれの材齢においても普通モルタルよりも大きな圧縮強度を示す。また、普通モルタルの場合は長期材齢における強度の増大は大きくはないのに対して、スラグモルタルは材齢 28 日以降にも比較的大きな強度の増大を示す。

図-3 にスラグモルタルと普通モルタルの曲げ強度の比較を示す。曲げ強度に関しても、スラグモルタルの方が普通モルタルよりも大きな値を示すが、曲げ強度における両者間の差は水セメント比が 0.35 の場合は初期材齢より顕著であるが、水セメント比が 0.55 の場合は初期材齢ではほとんど強度の差が認められない。また、いずれの水セメント比の場合も材齢 90 日以降における曲げ強度の変化はほとんど認められない。

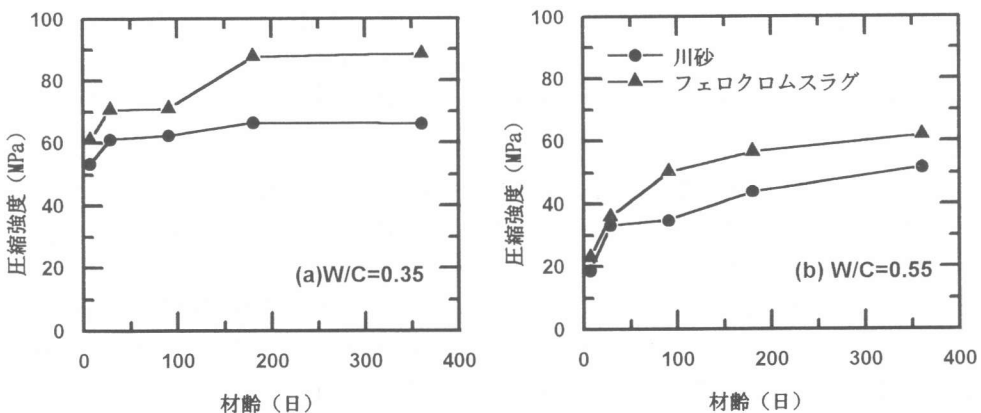


図-2 モルタルの圧縮強度

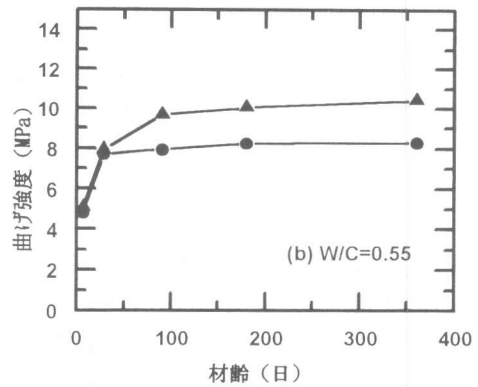
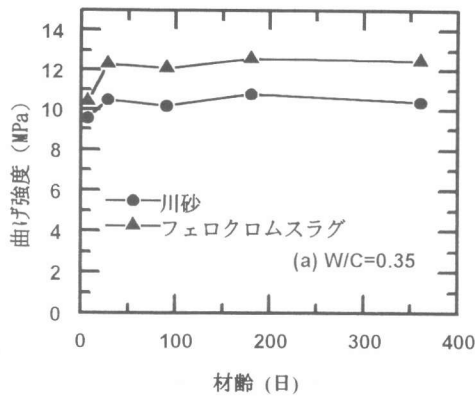


図-3 モルタルの曲げ強度

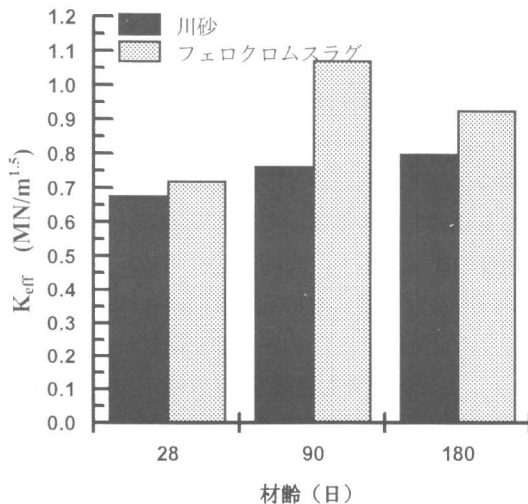


図 4 モルタルの破壊靱性

図-4 にスラグモルタルおよび普通モルタルの破壊靱性値の材齢の進行にともなう変化を示す。材齢 28 日においては両モルタル間の破壊靱性値の差はほとんど認められないが、長期材齢においてその差は明確であり、特に材齢 90 日においてスラグモルタルは普通モルタルよりもかなり大きな破壊靱性値を示している。図-2, 3 および 4 より、高炭素フェロクロムスラグを細骨材として用いたスラグモルタルは普通モルタルよりもすぐれた力学的特性を示すことは明らかである。特に、スラグモルタルは長期材齢において比較的大きな強度や靱性の増加を生ずることが特徴的である。

図-5 は高炭素フェロクロムスラグ粒子の近傍を進展するひび割れを示したものである。スラグ粒子に向かって進展していたひび割れがスラグ粒子の表面に到達する前に進行方向を変え、そのひび割れはスラグ粒子とセメントペーストマトリックス間の実界面から離れたペースト部分をスラグ粒子を迂回するように進展しているのがわかる。また、骨材表面にセメントペーストが付着していることから、ひび割れの接近過程において主ひび割れ先端前方での骨材のセメントペーストからの剥離はなかったと考えられる。

コンクリート中の骨材周囲にはブリーディングやセメント粒子の充填の影響により bulk セメントペーストとは微視的構造の異なる強度の低い界面領域が形成され、これが構造上の欠陥部になったり骨材への応力伝達を妨げたりする。しかし、一般には、骨材粒子とセメントマトリックス間に化学的な反応を生じないならば、骨材粒子-マトリックス間の実界面が内部構造上の最弱点部であり、マトリックスを進展してきたひび割れは多孔質な界面領域にて捕捉されることなく実界面に到

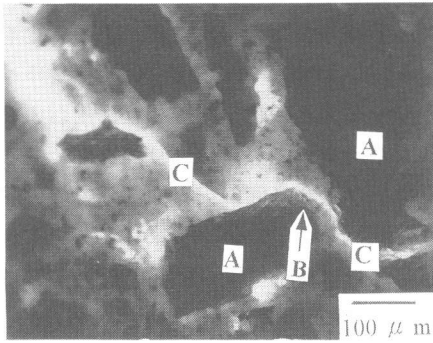


図-5 高炭素フェロクロムスラグ粒子を迂回するひび割れ (A:骨材, B:骨材表面, C:ひび割れ)

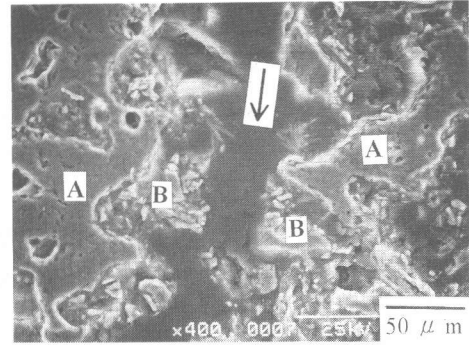


図-6 粗い粒子表面の充填による機械的噛み合い (A: 骨材, B: セメントペースト, ↓: ひび割れ経路)

達することが可能であり、骨材の剥離ひび割れの発生やモルタルひび割れとの連結も実界面にて生ずる[2]。一方、骨材とマトリクス間に化学反応を生じ両者間に強い結合が形成され、付着強度が増大すると、ひび割れは多孔質な界面領域にて進行方向が変化させられたり迂回したりする擬剥離の状態が観察されるようになる[2]。すなわち、図-5 に示したひび割れ経路の特徴は骨材-マトリクス間に強い付着が形成されて骨材の剥離が界面領域にて発生していることを示す。前述のように高炭素フェロクロムスラグはセメントマトリクスとの反応性を有し、その反応はスラグ中のコーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)類似のガラス質相の存在に起因すると考えられる[1]。したがって、高炭素フェロクロムスラグを骨材として用いるとこのガラス質相のポゾラン反応により骨材粒子とセメントペーストマトリクス間の付着が増大し、その結果、圧縮強度や曲げ強度も大きくなったと考えられる。

図-6 は高炭素フェロクロムスラグ粒子近傍のひび割れの進展の様子を示した SEM 像である。ひび割れには樹脂が含浸されているため、写真中央に暗灰色の帯状部分がひび割れである。この図よりひび割れはやはり粒子表面から離れたところを進展すること、およびスラグ粒子は凹凸の大きな粗い表面を持ち、その凹凸部は完全にセメントペーストにより充填されていることがわかる。このような粗い表面によってスラグ粒子とセメントペーストマトリクス間に機械的な噛み合せを生じることになり、付着強度は増大すると考えられる。一方、このような粗い表面による付着強度の増大の影響は圧縮強度よりも引張強度や曲げ強度に敏感に現れるので、材齢初期におけるスラグモルタルの高い曲げ強度はそのような噛み合せによる付着力の増大の寄与も受けていると考えられる。しかし、水セメント比が 0.55 の場合は、材齢初期においてはそのような凹部への充填が緻密ではなく付着強度に大きな増大を生じないために、スラグモルタルと普通モルタル間に強度差を生じなかったと考えられる。一方、図-6 に示すように、材齢 90 日においてはスラグ粒子表面の凹部は完全に充填され、その凹部内の領域の組織と bulk セメントペーストマトリクスとの組織の相違は区別できない。このような緻密な充填によってフェロクロムスラグ粒子は補強材粒子としての機能を十分に発揮することになり、スラグモルタルの曲げ強度が普通モルタルよりも大きくなったと考えられる。

図-7 はスラグモルタルおよび普通モルタルの代表的な R-曲線を示したものである。R 曲線の初期値はスラグモルタルの方が大きく、進展を開始する以前のひび割れ前方におけるプロセスゾーン

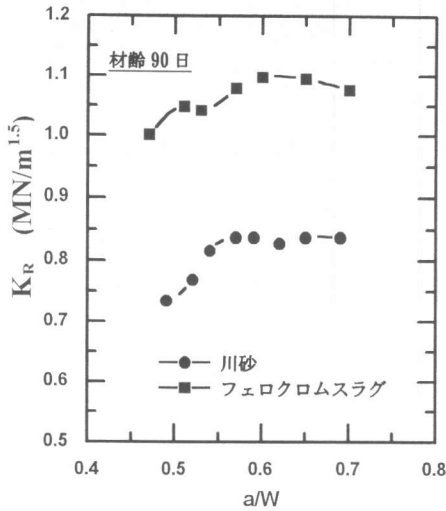


図-7 モルタルのR-曲線

の形成による高靱性化の程度に差があることを示唆している。すなわち、スラグ粒子はセメントペーストマトリックスとの化学的な相互作用および機械的なインターロッキングにより弱点部である骨材表面-マトリックス間の実界面部分での付着ひび割れの発生が少なくなること、および大きな付着強度を有した骨材粒子により強い架橋力がプロセスゾーン内にて作用することになる。このため、ひび割れの進展が強く拘束され、結果として測定される見かけのひび割れ荷重の増大として現れたものと考えられる。一方、ひび割れの進展開始後のR曲線の上昇の程度に関してはスラグモルタルも普通モルタルも同程度となっている。一般に、R曲線の上昇量はひび割れの迂回の程度と関係し構成粒子の寸法の影響を受ける。しかし、前述のようにス

ラグ骨材の最大粒子径および粒度分布を普通骨材と同等になるように調整したため、ひび割れの迂回進行の程度が同等になりほぼ同等の上昇量になったと考えられる。また、ひび割れの進展開始後の靱性増大の程度がほぼ同等であるということは、たとえ粗い粒子表面を有していてもひとたび剥離を生じた後は架橋粒子の摩擦による架橋力は骨材表面の凹凸の影響をあまり受けないことを示唆するものと思われる。

4. 結論

高炭素フェロクロムスラグモルタルは普通モルタルよりもすぐれた力学的特性を示し、コンクリート用骨材として有望な材料である。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 高炭素フェロクロムスラグモルタルの曲げ強度、圧縮強度および破壊靱性は普通モルタルよりも大きく、長期材齢における強度発現が顕著である。
- (2) 蛍光顕微鏡観察により、一部のスラグ粒子の剥離ひび割れや迂回ひび割れが骨材-マトリックス間の実界面ではなく実界面から離れたマトリックス中にて発生、進行している様子が観察された。これはスラグ粒子のポゾラン反応により強い付着が形成され、ひび割れ経路が弱い界面領域へと移行したためと思われる。
- (3) 高炭素フェロクロムスラグ粒子は粗い粒子表面を有し、セメントペーストマトリックスとの機械的な噛み合せ効果による付着強度の増大も期待でき、これが曲げ強度や圧縮強度を増大させる。
- (4) 高炭素フェロクロムスラグ粒子の大きな付着強度によって骨材粒子によるひび割れ架橋力が増大するので、モルタルの破壊靱性は普通モルタルよりも大きくなる。

参考文献

- [1] Igarashi, S., Kawamura, M., Arano, N. and Kawaguchi, S., Alkali reactivity of high carbon ferrochromium slag and its applicability as an aggregate for concrete, submitted to the 10th Intl. Conf. on Chemistry of Cement, 1997.
- [2] Bentur, A., Microstructure, interfacial effects and micromechanics of cementitious composites, Advances in Cementitious Materials (ed. S. Mindess), Am. Ceram. Soc., Vol.16, pp.523-550, 1990.