

論文

[1020] 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

正会員 松藤 泰典 (九州大学工学部)

同 大久保孝昭 (九州大学工学部)

同 ○原田志津男 (九州大学工学部)

1. はじめに

コンクリート強度を高強度化する手段の一つとして、シリカフェームを普通ポルトランドセメントの一部に置換して用い、普通ポルトランドセメント単味使用の場合より、高強度を発現させる方法がある。シリカフェームを混和することによる高強度化への寄与は、シリカフェームが化学的に活性で、且つ超微粒子であることに因ると考えられるが、後者の粒子径が小さいことがどの程度高強度化に寄与しているかについては、シリカフェームが産業副産物であり、結果として、超微粒子状態になっているところから、その粒径を自由に变化させて寄与の程度を評価するに至っていない。

筆者等は、シリカフェームのような活性超微粒子を用いてコンクリートの物性を改善するには、超微粒子の粒径及び粒度分布の影響を定量的に明らかにすることが重要であると考え、本研究は、超微粒子領域の粒径の影響の定量的な把握を目的とするものであるが、シリカフェームの粒径が上述のように自由に調整できないところから、その点に関して自由度を有するフライアッシュ起源の超微粉末（以下、ネオフェーム、記号NFと略称する）を用いて解明しようとするものであり、その基礎的研究として、本報では、シリカフェームとほぼ同じ粒度に調整したネオフェームの強度発現性状について考察するものである。実験では、普通ポルトランドセメントの一部をネオフェーム及びシリカフェームで置換した低水結合材比30%のフレッシュペースト及び硬化ペーストの性状について比較検討を行った。

2. ネオフェームの物性

ネオフェームは、フライアッシュを原料とし、球形の形状を有する超微粉末であり、その製造過程での操作により、粉末度、化学組成を任意に調整できる。

試作した5種類のネオフェームと本実験で使用した市販のシリカフェーム（記号SF）及び普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学組成を表1に示す。

ネオフェームは66~82% SiO₂を含有し、未燃分は、ほとんど含んでいない。粉末度はブレン比表面積でシリカフェームと同程度の26m²/gから最大130m²/g程度まで变化させることができる。

表1. ネオフェームおよび使用材料の物理的性質及び化学組成

材 料	ネオフェーム (NF)					シリカ フェーム (SF)	セメント (OPC)
	サンプル M1	サンプル M2	サンプル M3	サンプル M4	サンプル M5		
真比重	2.34	2.70	2.70	2.39	2.50	2.34	3.16
比表面積 (m ² /g)	129	61	66	50	26	29	3180(cm ² /g)
SiO ₂ (%)	80.2	67.7	71.9	81.8	66.1	91.3	21.3
Al ₂ O ₃ (%)	6.2	16.8	6.2	4.7	20.5	1.0	5.1
Fe ₂ O ₃ (%)	3.9	5.3	8.0	4.5	4.2	0.2	2.8
CaO(%)	0.3	0.9	4.4	1.3	1.1	0.2	64.6
MgO(%)	0.6	0.9	0.7	1.0	1.1	0.1	1.7
SO ₃ (%)	0.8	0.6	2.1	0.3	0.4	0.1	2.1
未燃分(%)	0.0	0.2	0.19	0.06	0.1	2.0	-
水分 (%)	0.0	0.7	0.89	0.89	0.7	0.5	-

また、原料のフライアッシュ、ネオフェーム及びシリカフェームのX線回折試験結果を図1に示す。原料のフライアッシュには、結晶質物質が存在するため、ピークを認めることができる。一方、ネオフェームには、シリカフェーム同様鋭いピークは存在せず、ネオフェームの含有物質はすべて非晶質の傾向にあると考えられる。

以上のことより、ネオフェームは、フライアッシュとは全く異なり、活性度が非常に高いシリカ超微粉末である可能性が高い。

3. 実験概要

3-1 使用材料

普通ポルトランドセメントは3銘柄のものを等量混合したものをを使用した。

ネオフェームは、表1中のサンプル5、 SiO_2 含有量66.1%、比表面積 $26\text{m}^2/\text{g}$ のものをを使用した。比較用の市販シリカフェームは、ノルウェー産で、比表面積 $29\text{m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有量91.3%のものをを用いた。

高減水性混和剤は、 β ナフタリン酸ホルマリン縮合+活性持続ポリマーのものをを使用した。

3-2 フロー試験

ネオフェーム及びシリカフェームの置換率及び高減水性混和剤の添加量がフレッシュペーストの流動性に与える影響について検討を行った。

水結合材比は、30%一定とし、超微粉末の置換率は、結合材重量内割で、5、10、15、20、25、30%の6水準設定した。

高減水性混和剤は、結合材重量比で0~4.0%まで変化させ添加した。混練は恒温恒湿室(気温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $70 \pm 5\%$)で容量3Lのニーダーにより3分間行い、フロー試験はJIS R 5201に準じ行った。

3-3 硬化ペーストの強度性状

ネオフェーム及びシリカフェームの置換率が硬化ペーストの強度発現性状に与える影響について検討を行った。

水結合材比は30%一定とし、各微粉末の置換率は結合材重量内割で、0~30%の7水準設定した。また、高減水性混和剤は、各々の微粉末置換率で、目標フロー値 $180 \pm 5\text{mm}$ を満足するように適宜添加した。

練上り直後のフレッシュペーストについては、フロー値、空気量(重量法)、単位容積質量及

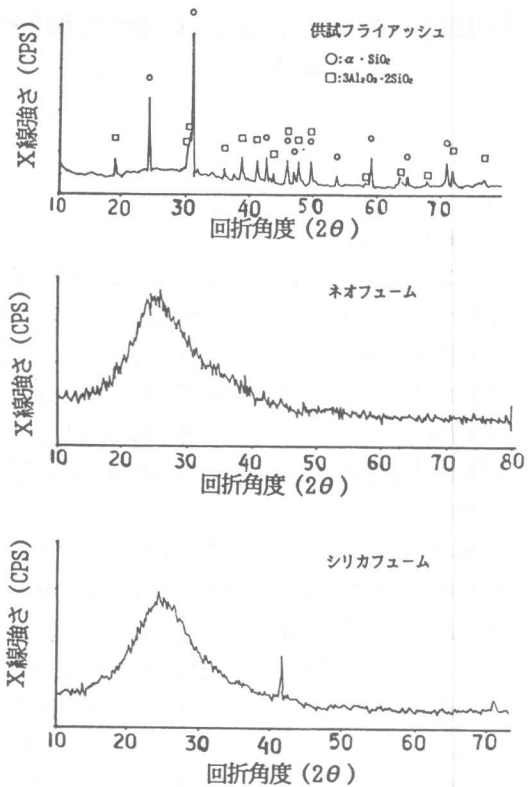


図1 X線回折試験結果

び練上り温度の測定を行った。

試験体形状は強度試験および動弾性係数測定用として $4 \times 4 \times 16$ cmの直方体試験体と静弾性係数測定用として、 $5\phi \times 10$ cm円柱試験体の2種類作製した。

脱型は、打設後24時間で行い、試験材令まで標準養生を行った。

強度試験および動弾性係数（共鳴振動法，縦振動法）の測定を材令3，7，28，91日に実施した。また，静弾性係数の測定を材令28日に実施した。

4. 実験結果及び考察

4-1 フロー試験結果

各微粉末の高減水性混和剤添加量とフロー値の関係を図2に示す。

超微粉末置換率 5~15%の低置換率の場合，シリカフュームにおいて，高減水性混和剤を増量することにより顕著なフロー値の改善が認められた。しかし，超微粉末置換率20~30%と多量置換した場合，シリカフュームにおける高減水性混和剤の増量効果は著しく低下する。一方，ネオフュームにおいてはいずれの置換率においても，高減水性混和剤の増量使用によるフローの改善率はほぼ同程度を示した。

このことについて，以下の理由が考えられる。超微粒子の粒径がサブミクロン領域の場合，高減水混和剤により，粉体を十分に分散できれば，その流動性は超微粒子の粒径が小さいほど向上すると云われている²⁾。既に述べたように，ネオフュームの形状はシリカフューム同様球形であるが，本実験で使用したネオフュームはシリカフュームよりその粒径は若干大きい。そのため，5~15%の低置換率では，高減水性混和剤の増量添加にともない，粒径が若干小さいシリカフュームの方がネオフュームより顕著な流動性の向上を示したものと判断される。

一方，シリカフュームはネオフュームと比較すると，未燃分を多量に含んでおり，シリカフュームを多量置換すると，未燃分量も増加する。そのため，シリカフュームを多量置換した場合，高減水性混和剤を増量添加しても，未燃分の影響を受け高減水性混和剤の効果を十分に発揮できなかった可能性が考えられる。

以上のことより，超微粉末を多量置換したフレッシュペーストの流動性に関しては，未燃分をほとんど含まずに製造できるネオフュームの方がシリカフュームより，高減水性混和剤による流動性改善が容易であると予想される。

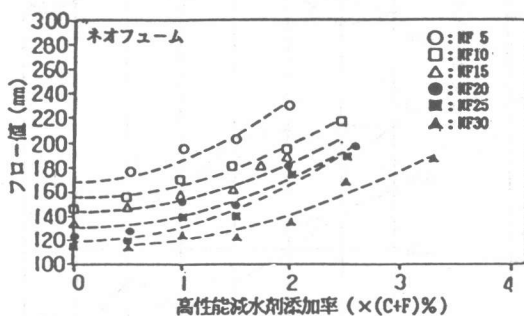


図2 a 高減水性混和剤添加量とフロー値の関係

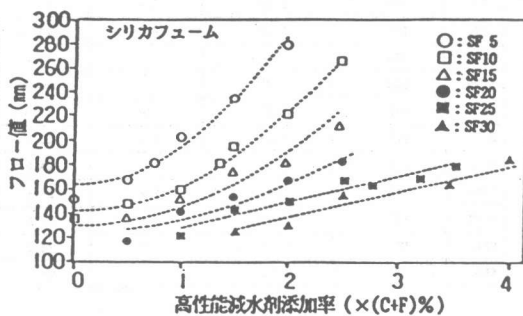


図2 b 高減水性混和剤添加量とフロー値の関係

4-2 その他のフレッシュペーストの性状

強度試験用試験体のフレッシュペーストの性状を表2に示す。

単位容積質量 (kg/l) は、普通ポルトランドセメント単味2.11に対して、シリカフューム2.06~1.93, ネオフューム2.08~2.00の範囲で置換率の増加に従って低下する。空気量は、普通ポルトランドセメント単味 1.0%に対し、シリカフュームで最高 2.6%, ネオフュームで最高 1.5%と超微粉末を置換したものはやや空気連行性が高い。20°C恒温室で練り混ぜた場合の練上り温度は、普通ポルトランドセメント単味の場合、26.5°Cに達するのにに対し、シリカフュームでは、23.5~24.0°C, ネオフュームでは、24.0~25.5°Cと若干低下する。以上、ネオフュームで置換したフレッシュペーストの単位容積質量、空気量及び練上り温度は、シリカフュームの場合とほぼ同様の傾向を示した。

4-3 硬化ペーストの強度性状

1) 圧縮強度

置換率と圧縮強度の関係を図3に示す。

強度発現性状は材令によって異なる。いずれの超微粉末においても、3日、7日の若材令では、置換率の増加に従って、強度は低下する。また、いずれの超微粉末においても、普通ポルトランドセメント単味の試験体強度より劣っており、ネオフュームとシリカフュームにおいて顕著な強度差は認められない。ただし、これは、超微粉末の置換率増大に伴い高減水性混和剤の使用量を増加したため、凝結遅延による影響も加味されたものと考えられる。しかし、材令28日以降では、両者の超微粉末とも、普通ポルトランドセメント単味の強度を上回る傾向を示した。

本実験では、両超微粉末のポゾラン反応性を調べるため、材令28日において、圧縮試験に供した試験体を用い、示差熱分析により硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を推定した。なお、本実験で使用したセメントでは、その C_2S と C_3S の量から、水和セメント 100に対し重量比で31.6の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成されると考えられる。

表2 各試験体のフレッシュペーストの性状

記号	フロー値 (mm)	単位容積質量 (kg/l)	空気量 (%)	練上り温度 (°C)
OPC	174	2.11	1.0	26.5
SF 5	195	2.06	1.1	23.5
SF10	189	2.03	1.7	23.5
SF15	181	2.00	2.0	24.0
SF20	173	1.98	2.1	24.0
SF25	152	1.98	1.1	26.0
SF30	145	1.93	2.6	24.0
NF 5	175	2.08	1.5	25.5
NF10	180	2.07	1.0	24.0
NF15	173	2.05	1.4	24.5
NF20	180	2.03	1.2	24.0
NF25	183	2.02	1.1	24.0
NF30	177	2.00	1.2	24.0

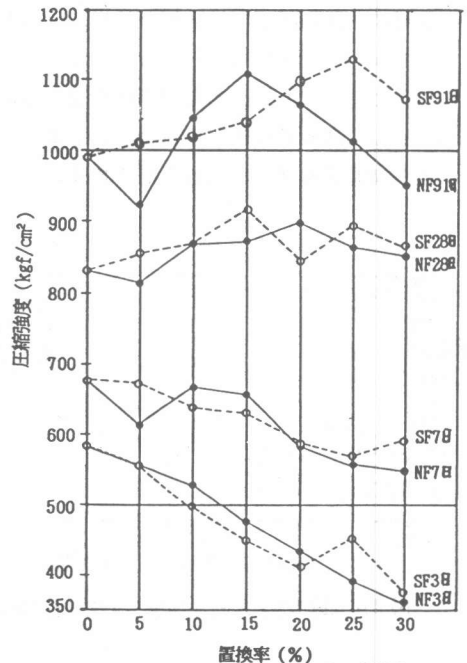


図3 置換率と圧縮強度の関係

図4に硬化体中の超微粉末のSiO₂とセメントの(C₂S+C₃S)の重量比とCa(OH)₂含有量の関係を示す。

ネオフュームは、シリカフュームと同程度に、SiO₂/(C₂S+C₃S)が大きくなるに従って、硬化体中のCa(OH)₂含有量は減少している。このことは、ネオフュームは置換率増大に伴い硬化体中のCa(OH)₂消費量は多く、ネオフュームとCa(OH)₂との反応速度はシリカフュームと同程度であることを示していると考えられる。即ち、ネオフュームは、シリカフューム同様、活性度が高く、早期にセメントから生成されるCa(OH)₂と反応するシリカ超微粉末であるといえる。

したがって、材令28日以降では、ネオフュームにおいても、シリカフューム同様、ポゾラン反応により、大きな強度発現を得ることができたものと判断される。

2) 動弾性係数

各微粉末の置換率と動弾性係数の関係を図5に示す。

動弾性係数はいずれの材令においても、普通ポルトランドセメント単味の場合より低下している。置換率が大きいものほど、動弾性係数は低い傾向にあり、ネオフュームとシリカフュームの動弾性係数に関する顕著な差は認められなかった。

3) 静弾性係数

各微粉末の置換率と材令28日における1/3割線弾性係数の関係を図6に示す。

静弾性係数は動弾性係数同様、いずれの超微粉末においても、普通ポルトランドセメント単味のものと比較して低く、置換率の増大にしたがって、静弾性係数は低下する傾向にある。また、ネオフュームとシリカフュームを比較した場合、ネオフュームの方がシリカフュームより静弾性係数は低い傾向にある。

図7に普通ポルトランドセメント単味(記号OPC)、ネオフューム及びシリカフュームで置換したペーストの応力-歪曲線の一例を示す。

いずれのセメント硬化体においても、破壊直前の歪はほぼ4500μ前後である。しかし、普通ポルトランドセメント単味の硬化体は破壊点近傍での曲線の勾配はしだいに低下するが、ネオフュー

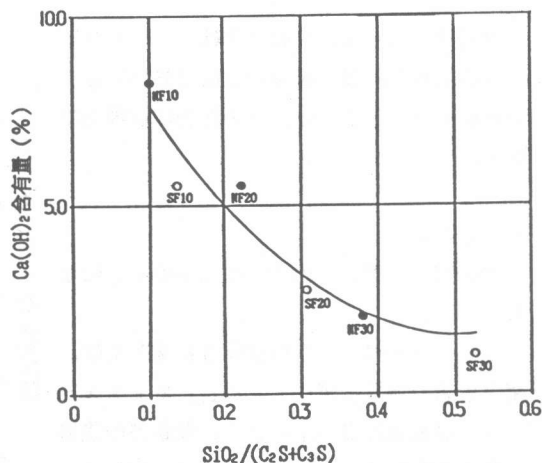


図4 硬化体中のCa(OH)₂含有量

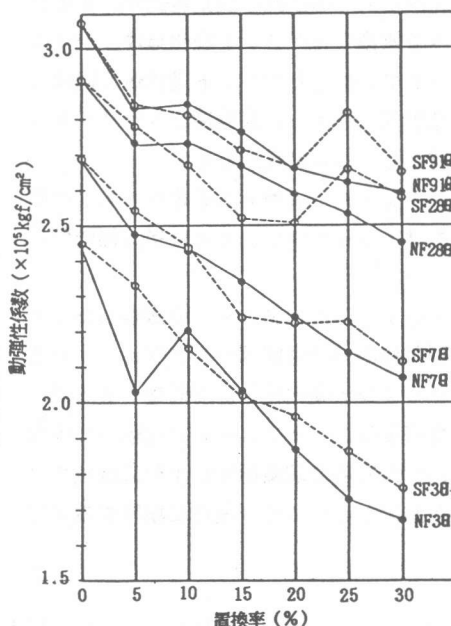


図5 置換率と動弾性係数の関係

ムで置換したセメント硬化体は、シリカフェュームの場合と同様、破壊点近傍においても、勾配はほぼ一定で、応力-歪関係は直線的である。

5. まとめ

本研究の結果を要約すれば以下のようなる。

1) フレッシュペーストの流動性に関しては、超微粉末を多量に置換した場合、ネオフェュームは、高減水性混和剤による、流動性の改善に関して市販のシリカフェュームと比較して、容易である。

2) 硬化ペーストの圧縮強度試験結果、ネオフェュームで置換したセメント硬化体は、シリカフェュームで置換したセメント硬化体と同様の強度発現性状を示し、高強度コンクリート用混和材としての可能性がある。

3) ネオフェュームで置換した硬化ペーストの弾性係数は、シリカフェュームとほぼ同様の傾向を示した。

4) 以上のようにネオフェュームで置換したセメント硬化体の力学性状はシリカフェュームで置換したセメント硬化体とほぼ同様であるが、 SiO_2 含有量はシリカフェュームと比較して少なく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末が十分に分散されていたか否かについて今後更に検討する必要がある。

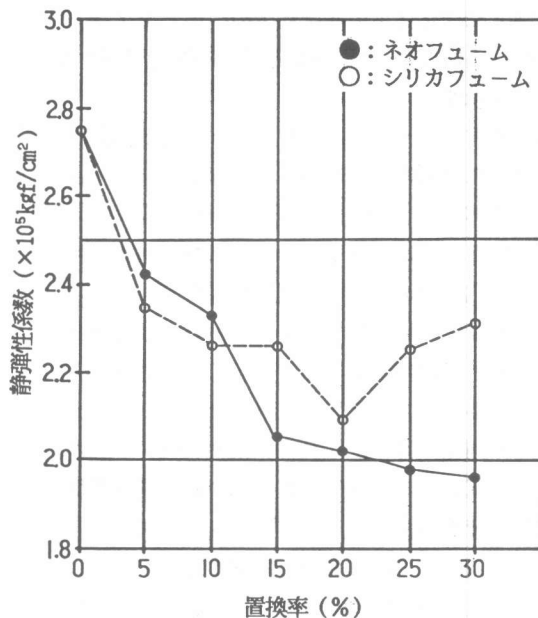


図6 置換率と静弾性係数の関係

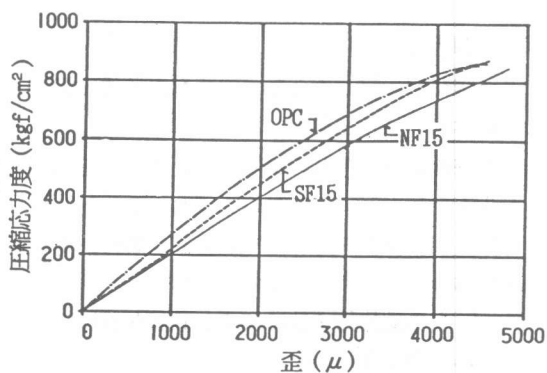


図7 応力-歪曲線

なお、ネオフェュームは前述したように、粉末度、化学組成に関し、比較的容易に調整可能な工業材料であるため、今後、種々の目的に応じ、シリカフェューム同様有効なコンクリート用混和材となる可能性を有するものと考えられる。

〈参考文献〉

- 1) 米倉亜州夫：シリカフェューム，小特集最近のコンクリート用混和材，コンクリート工学，Vo 1.26, No.4, April 1988, pp19~24
- 2) 芦田公伸，養 廠，伏井康人，坂井悦朗：超微粉末を用いた高強度セメントの硬化と破壊機構，コンクリート工学年次論文報告集，9-1, 1987, pp39~44
- 3) W.フェルン：建設技術者のためのセメント・コンクリート化学，株式会社技報堂，1979