

学位論文題名

乾式粒子表面改質によるセメントの高性能化に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、建造物の高層化・大型化や長寿命化、およびコンクリート工事の省力化に伴い、構造材料であるコンクリートの作業性、強度および耐久性の向上が強く望まれている。

これらの向上方法として、①高性能減水剤(セメント分散剤)の利用、②粉体素材の添加、③骨材の選定、④練り混ぜ方法の改良、⑤セメントの改良等が行われている。このうち、①～④の各方法により、コンクリートの作業性・強度・耐久性の向上は達成されるものの、性能発現の不均一性や煩雑な品質の管理等、いくつかの課題や問題点がある。それゆえ、コンクリート性能の飛躍的向上のためには、セメント自体の改良が最も確実でかつ重要と考えられる。

セメントの改良として、鉱物組成の調整や粒度分布および粒子形状の調整などが行われている。著者は、凹凸のあるセメント粒子の表面を滑らかにし、形状を球状に改質することが、コンクリートやモルタルの高流動性、高強度、高耐久性化に極めて有効な手段と考えた。その理由は次の2点である。

- I) 粒子を丸くすることによって粒子自体を転がりやすくし、さらに、粒子同士のベアリング効果によって、コンクリートやモルタルの流動性を向上させることができる。
- II) 球状化したセメント粒子は、普通セメントの不定形粒子に比べて一般に充填性が高いことから、水和した硬化体の組織を緻密にすることができ、コンクリートの強度と耐久性を向上させることができる。

セメント粒子の球状化に関しては、これまで基礎研究や概念的なアプローチは試みられているが、実用的な検討は実施されていない。具体的な方法として、①セメント粒子表面を1000℃以上の高温で熔融する方法、②粒子表面の凸部を摩砕して滑らかにする方法が提案されている。しかし、①の方法では、形状は真球に近くなるものの、セメントとしての水硬性が失われる。②の方法では、摩砕によって生じた3 μ m以下の微粒子が逆に流動性を低下させること、さらに、これを避けるためには微粒子を分級して除去する作業が必要であり、また、セメントとしての化学組成が変化して硬化後の物性が低下する可能性もある。したがって、セメント粒子の球状化を実現する際の必須条件は、セメントの水和反応性と化学組成の維持にある。すなわち、乾式かつ常温付近で球状化処理を行い、分級などの後処理を行わないことが必要である。

このための方法として、近年、開発されている乾式での微粒子表面改質技術が有効と考えられた。この種の方法の特徴は、微粒子の表面複合化にある。すなわち、乾式・常温付近で、セメント粒子の凸部を摩砕するとともに、生じた微粒子を再度付着・固定化するという“微粒子の被覆”によって球状に改質することが可能と予想した。

本研究では、「高速気流中衝撃法」という乾式での微粒子複合化技術をセメントにはじめて適用し、セメント粒子の形状を球形に調整することを検討した。そこで、その諸物性を明らかにす

ることにより、球状粒子の生成機構および流動性向上のメカニズムを推定した。さらに、モルタルやコンクリートの流動性・強度・耐久性を調べ、球状セメントの実用性を明らかにした。

本論文は、以上の研究結果をまとめたものであり、その結論は次のようになる。

1) 高速気流中衝撃法をセメント粒子に適用することによって、球状セメントの調製が可能である。

2) 球状セメントは、原料の普通セメントに比較して、球形度の増加、比表面積の減少、粒度分布幅の減少、充填性の向上などの特性を示し、水和初期の発熱量が低減する。これらの特性は、コンクリートの作業性の向上や強度の増大、耐久性の向上を示唆する。

3) 球状セメントの粒子表面には、セメントを構成する鉱物の中で粉碎されやすい成分（三アルミン酸カルシウムや石膏）が偏在する。これにより、ゼータ電位が変化する。さらに、石膏と減水剤との競争吸着現象が生じるため、球状セメント粒子表面に吸着する高性能減水剤の量が普通セメントに比べて少なくなり、減水剤の効果を有効に発現する。

4) 球状セメントは粒子の表面複合化により生成する。すなわち、その生成プロセスは、①大粒子の粉碎と粒子凸部の摩砕による微粒子の発生、②ファンデルワールスカおよび静電引力による大粒子表面への $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子の再付着と凝集、③混合・攪拌操作の結果引き起こされる粒子表面への衝撃力や圧縮せん断力による微粒子の固定化である。また、微粒子の付着・固定化には石膏成分がバインダーの様に作用し、そのプロセスを促進する。

5) 球状化はセメント粒子の「自己複合化」によって行われる。ここでいう「自己複合化」とは、特殊な添加材料を必要とせず、いくつかのセメント成分自体が、外部からのエネルギーを利用して、最適なタイミングで適切な変化をしながら球状化のための粒子複合化プロセスを推進していく現象である。

6) 球状セメントの流動性（ここでの流動性は、セメントと水と骨材（砂、砂利）との練り混ぜ状態における流動性を意味する）は、球形度、かさ密度、比表面積、微粉量、粒度分布の幅と良い相関性がある。また、粒子の表面自体も水や減水剤水溶液に濡れやすく高流動性の発現に寄与する。これは、粒子表面のスポンジ状構造によると推察される。すなわち、球状セメントは粉体特性と界面化学的特性の両方によって高い流動性を発現する。

7) 球状セメントは、流動性が極めて高く、作業性に優れている。したがって、普通セメントのコンクリートと同程度の作業性ならば、練り合わせる際の水量を最大 30%程度削減することが可能である。このことから、硬化組織が緻密になり、強度が 50%増大する。圧縮強度と曲げ強度およびヤング係数との関係や、セメント水比（セメントに対する水の重量比）と圧縮強度の関係は、普通セメントと同じであり、構造計算上、特殊な配慮は不要である。

8) 今後、要求が高まると予想される高強度コンクリートへの適用を想定して調合条件を検討した。球状セメントの有する高い流動性を活用することによって、高強度化、減水剤の低減化や低発熱化の目的に応じて、単位セメント量（モルタルやコンクリート 1m^3 中におけるセメントの重量）・水量・減水剤添加量のバランスを種々に変化させた多様な調合設計が可能になる。

9) 乾燥収縮性、凍結融解抵抗性および中性化抵抗性の観点から耐久性を調べた結果、球状セメントによるコンクリートは普通セメントのコンクリートに比べ、同等以上の高い耐久性能を示す。

以上のように、球状セメントは、球状粒子の有する高い流動性によって、コンクリートの作業性および強度、耐久性の向上を可能にする。このことから、建築土木分野での利用が大いに期待される。

以上

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 篠 原 邦 夫
副 査 教 授 井 口 学
副 査 教 授 荒 井 正 彦
副 査 教 授 増 田 隆 夫
副 査 教 授 小 石 眞 純 (東京理科大学総合研究所)

学 位 論 文 題 名

乾式粒子表面改質によるセメントの高性能化に関する研究

最近、構造材料の高品質化、高付加価値化に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くは材料の高機能化と小型化を目指しており、建造物のような大型化・耐久化・工事の省力化に対応する、実用的な素材開発に結びつく基礎的かつ工学的研究は未開拓の分野で、今後の展開が求められている。本研究では、このような現状にある微粒子系構造材の高度な調製法として、セメントの高性能化に関して機械的粒子表面改質を行い、微粒子工学的、および界面化学的に研究し、調製の操作条件と、作用原理および実用性を微視的かつ系統的に検討して、以下の成果と評価が得られた。

本論文は、第一章では、高性能・省力化セメントの必要性の背景およびその高度処理法の現状を述べ、第六章では、微視的作用機構に基づき得られた球状セメントの高機能性と実用性に関する成果の総括を述べている他、本論は4章からなり、それぞれ工学的解析と実用的検証を結びつけている。

第二章では、高速気流中衝撃法を用いて、無機物であるセメント粒子に衝撃とせん断力を作用して粒子表面での破砕を起こし、生じた微粒子を更に母粒子表面に固定することにより、粒子の球状化が進むことを初めて見出した。これは、単に母粒子の球状化を進めるだけでなく、生成した微粒子を再付着・固定化により減少させ、ともに流動性を高めることとなる優れた被覆現象である。

その結果、球状化は、処理時間と共に増大し、かさ密度や見かけ密度も増加し、同じ水セメント比でモルタルフロー値が高くなる利点を生じた。また、球状化の過程で、セメント粒子内の鉱物組成や化学成分に変化が無く、水硬性に変化が無いため、処理の不都合の無いことが機能面からも確認された。

第三章では、調製した球状セメントの粉体物性と界面化学的物性を分析し、その特性を明らかにした。その結果、表面改質粒子は、球形度が上がり、粒度が多少下がり分布が狭まり、

比表面積が減少して充填密度が増大すること、また、初期水和発熱量と第二次発熱量が低く、高流動性を発現し、強度発現の抑制は長期間ではほとんど差が無いことや、粉碎されやすい鉱物成分が粒子の外周部に偏在する結果、減水剤の吸着量が少なくなったことがわかった。

さらに、コアのクリンカー粒子が+で微粒子の石膏が-の電荷を有することから付着し、その上に微粉化したクリンカー微粒子が付着し多層化されているため、石膏がバインダーの役割をして自己複合化が起きていることが分かった。これは、珍しい副次効果であり、今後の被覆粒子の設計指針を与える新規で有用な複合機構である。

第四章では、球状セメントの高流動性の発現機構に関して、前述の粉体特性および界面化学的效果に加えて、濡れ性による考察を行った。球状セメントでは、粒子表面が水や減水剤に対して濡れ性が良く、スポンジ状構造になっているため浸透速度が高く、流動性が良くなるが、一方、3ミクロン以下の石膏粒子の水和反応による膨潤で浸透空隙を埋めるため、石膏量が多いとセメントの見掛けの濡れ性は逆に低下し流動性が下がることを見出している。このように流動性が極大値を示すことで、異なる作用機構が重畳されて起きていることを見出している。これは、微視的な考察とそれを裏付ける綿密な測定に裏付けられており、工学的アプローチとして評価できる。

第五章では、球状セメントの高流動性に基づく施工性、水和発熱性状、強度、耐久性などについて、実用化の観点から従来の普通セメントと比較して、その優位性を示している。すなわち、同一の水セメント比で高いスランプ値を示すことにより流動性が高く、作業性に優れており、練り合わせに要する水量を削減できた。断熱温度上昇に関しては、初期の水和反応は緩やかで後では7%ほど高くなるため、ひび割れを防ぎ強度発現と耐久性を高めることが分かった。圧縮強度としては、50%増大し超高強度が得られ、曲げ強度とヤング率もほぼ対応している。これは、水セメント比の低減と球形化による充填性の向上によって起こるペースト硬化体組織の緻密化（細孔容量の低下）、および骨材とペースト境界面の水酸化カルシウムに富む脆弱層の減少による付着強度の増加・界面の緻密化によることが分かった。さらに、高強度コンクリートへの適用のための調合条件を検討し、減水剤添加量とスランプ値による施工性、強度および断熱温度上昇、ブリージング率、凝結時間に加えて、耐久性（乾燥収縮量、凍結融解抵抗性、中性化速度試験）を検討し、普通セメントに比較し同等以上の高い性能が得られた。これらは、基礎的研究が実用化に結びつくことを実証したモデルケースとして、高い評価が得られた。

これを要するに、著者は、セメントの高性能化について微粒子化学工学的観点から大型建造物への実用化に迫る高度で系統的な新知見を得たものであり、化学工学および微粒子工学の新展開に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。