

氏 名	寺 村 敏 史
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和63年12月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭 和 5 4 年 3 月 三重大学工学部工業化学科卒業
学 位 論 文 題 目	ケイ酸カルシウム系複合材料の開発・評価に関する 破壊力学的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 高橋 秀明 東北大学教授 前川 一郎 東北大学教授 関根 英樹 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 平井 和喜

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒 言

ケイ酸カルシウム材料は170～250℃の水熱条件で合成される軽量、耐火および断熱性に優れた無機材料であり、建築材料および保温材料として広く使用されているほか、耐熱材料としても有望な材料である。しかし他のセラミックス材料と同様に脆性である。一方ケイ酸カルシウム材料の力学的評価は圧縮、曲げ等の材料力学によって行われているため、靱性を的確に把握していないのが現状である。したがってケイ酸カルシウム材料の靱性を破壊力学的に評価し、材料の破壊機構を解明することは重要である。さらに材料組織の改質および複合化によって靱性を向上させる材料開発は最終目標となる。

ところでケイ酸カルシウム材料はコンクリート材料と同様にき裂の進展が複雑であり、き裂の先端を直接測定することは非常に困難である。そこでアコースティック・エミッション(AE)法によってき裂の初生および進展を検出した。またAE周波数解析またその発生特性から材料の破壊機構を解明することを試みた。さらに製造工程上で発生する割れをAE法によって検出し、管理することができる。

本研究ではケイ酸カルシウム材料の代表例として最も広く用いられているオートクレーブ養生した軽量気泡コンクリート(ALC)を取り上げ、靱性評価法の確立、破壊機構の解明および靱性向

上のために次の3つの方策を行った。第1の方策はケイ酸カルシウム材料の構成物質の改善であり、粒子分散型複合材としての検討を行うものである。第2の方策は繊維の3次元ランダム配置による複合補強の検討である。第3の方策は2番目の方策の結果をもとにさらに韌性を向上させるために積層化を検討した。また最後に複合材料組織、破壊因子および評価パラメータとの関係を提示するとともに複合材料の試作評価のための手順について論じた。

## 第2章 トバモライト系ケイ酸カルシウム材料の反応機構および試験方法

本章では本研究において必要な知識としてトバモライト系ケイ酸カルシウム材料の化学反応を紹介し、反応性その他種々のキャラクタリゼーションのための手法およびA E法を併用した切欠き三点曲げ破壊韌性試験方法について言及した。さらに破壊機構を解明のために使用したA E周波数解析の計測システムおよび処理システムについても述べた。

## 第3章 A E法による軽量気泡コンクリート（ALC）のオートクレーブ養生中の割れの検出

ALCの製造上で最も重要なオートクレーブ工程において発生するき裂をA E法により検出し原因を解明し、さらに割れ防止策をたて実証した。高温高压の蒸気雰囲気における検出のために導波棒を用いてオートクレーブ容器外で容易にA Eモニタリングできるようにした。オートクレーブ養生後に巨視的き裂が確認される場合には養生工程の昇温過程および降温過程でA Eが発生し、一方き裂が視察されなかった場合は降温工程でのみ発生した。したがってき裂は昇温過程で発生し、その原因は大きな熱膨張によるものであり、割れがオートクレーブ養生前のグリーンケーキの強度によって影響することを明らかにし、グリーンケーキの強度増加によってき裂発生が防止できると推測した。グリーンケーキの強度を増加させる、すなわちセメントの水和硬化を促進させるには80℃程度の雰囲気中で前養生する方法が挙げられる。この方法で試作した材料は昇温過程でA Eが発生せず、また養生後に巨視的き裂がないことを確認した。このき裂発生防止策は第5章から第7章の試作において有効に活用された。

なお降温過程で発生するA Eは熱収縮による微視的なき裂の発生と推論した。巨視的き裂が確認された場合の降温過程で検出したA E事象数がき裂が確認されなかった場合のそれに比して多いのは昇温過程ですでに形成されたき裂から熱収縮による応力解放が行われるからである。

## 第4章 オートクレーブ養生した軽量気泡コンクリート（ALC）の破壊韌性評価

2種類のALCのA E法を併用した切欠き三点曲げ破壊韌性試験を実施した。施工者等によって“欠けやすさ”として両者は感覚的に区別されているにもかかわらず、両者は圧縮強度、ヤング係数および曲げ強度においてほとんど差がない。しかし破壊韌性試験における荷重変位曲線、A E発生特性および簡便なパラメータとして提案する荷重降下時間によって明らかな違いが見出された。また本材料は荷重変位曲線より非線形挙動を呈することから非線形破壊力学のJ積分値を適用させ

J- $\Sigma_{AE}$ 線図によっても評価できることを示した。両材料のAE法による巨視き裂開始点におけるJ積分値、 $J_{IAB}$ はほぼ同じであるが、その後の非線形挙動が異なり、J- $\Sigma_{AE}$ 線図の傾きおよび荷重降下時間からき裂の進展抵抗に大きな差があることが明らかになった。

加えて、発生したAEは周波数解析から特定周波数帯の相対的なエネルギー量によって二種類に分類できた。ひとつのスペクトラムは比較的低エネルギーで発生しており未反応珪石界面での剥離、剥離から進展した微小き裂等の微視的破壊に起因し、もう一方は微小き裂同士の合体および巨視き裂の進展に起因すると考えられた。さらに個々のスペクトラムをその発生エネルギーも考慮してみると、材料の組織にも対応することがわかった。すなわち、両材料の組織で最も違いが現れたのはマトリックス中に存在する未反応珪石の形態であることが明らかになったが、この未反応珪石の大きさおよび未反応珪石粒子間距離によって変化する破壊の大きさを各タイプのAEの発生エネルギーは反映しており、両者の微細組織の違いによる破壊過程の差がAEスペクトラムによって明らかになった。

## 第5章 ケイ酸カルシウム系材料の破壊靱性に及ぼす珪石材料および未反応珪石の影響

本章では、ケイ酸カルシウム材料の構成物質の改質・改良による靱性向上を目的とした試作評価を行った。すなわち、第4章で見られた未反応珪石の形態の顕著な差に注目し、原料珪石の種類（銘柄あるいは結晶粒径）および粉末度とケイ酸カルシウム硬化体の破壊靱性との関係について調査した。石膏／ガラス系モデル材を用いて分散粒子とマトリックスとの付着力を一定にした状態で分散粒子の粒径および形状の破壊靱性に及ぼす影響もあわせて調査し、さらに珪石の水熱反応に伴う形態の変化を調査する実験も実施した。モデル材による靱性評価から、一定量の分散粒子が存在する場合、その分散粒子が球状より角張った形状で、ある範囲（モデル材では $100\mu\sim 1\text{mm}$ ）の粒径が存在する場合、その材料の靱性は著しく向上することが明らかになった。一方ケイ酸カルシウム硬化体においてもモデル材と同程度の大粒径の未反応珪石が存在するとき裂進展抵抗が増加することが明らかになった。その機構は、偏向した微小き裂の発生による破壊エネルギーの増大、およびき裂のマトリックスと未反応珪石との界面へのまわりこみによる表面エネルギーの増大であると推論した。さらに分散粒子による靱性向上のために使用する原料珪石は珪石自身が反応の一素材である点と熱水アルカリ雰囲気によって形態が変化することを考慮しなければならないことを論じ、分散粒子として寄与する珪石は、大粒径でかつ単一の結晶粒子あるいは結晶粒子の破片でなければならないことを示した。

## 第6章 繊維強化ケイ酸カルシウム複合材料の破壊靱性評価

実用的な繊維複合ALCを開発するにあたって使用する繊維は力学的性能が向上するものであると同時に安価で軽量であり、しかもオートクレーブ養生に耐えうるものでなければならない。そこでまず繊維のオートクレーブ養生による劣化調査を行い、試作のための繊維を選択した。その結果からパルプ繊維および耐アルカリガラス繊維を用いて発泡させた繊維強化ケイ酸カルシウム複合材

料を試作し、破壊靱性評価を実施した。同一添加量の場合、木質繊維強化複合材のほうが耐アルカリガラス繊維強化複合材に比して（耐アルカリガラス繊維の繊維長がパルプ繊維のその約3倍あるにもかかわらず）J積分値および荷重降下時間等が高いことが明らかになった。それはパルプ繊維の場合には添加した繊維すべてが気泡内を貫通することなくマトリックス中に存在しているが、耐アルカリガラス繊維では気泡内に突出しているものがあり添加した繊維の一部が補強作用していない点と、パルプ繊維は反応生成物との付着性に優れており繊維とマトリックスとの界面ではがれおよびすべり抵抗を大きくしているが、耐アルカリガラス繊維はパルプ繊維ほど反応生成物との付着力はない点が理由として挙げられた。

また周波数解析から繊維補強材のAEスペクトラムは3種類に識別でき、type Iのスペクトラムは低エネルギーで、荷重初期から発生しており、マトリックスの微小き裂発生に起因するものであり、type IIのエネルギーは広範囲にわたり微小き裂同士の合体およびき裂の進展に起因するものと考えられる。type IIIのスペクトラムは繊維強化ケイ酸カルシウム複合材料に活性なAEであり、繊維-マトリックス界面あるいは繊維近傍のマトリックスに生じる剥離およびすべりによるものと推測された。

## 第7章 ケイ酸カルシウム系積層複合材料の試作および破壊靱性評価

第6章で得られた結果をもとにさらに靱性を高めるため、繊維複合化したケイ酸カルシウムを和紙にて積層化した材料を異なる積層間距離で試作し、アレスターおよびデバイダー方向の曲げ試験およびデバイダー方向の切欠き三点曲げ破壊靱性試験を行い積層補強効果を調査するとともに、AE法を用いた補強効果の新しい評価方法を提案した。異方性による強度の差は著しく、和紙層内の繊維同士のすべりがアレスター方向の強度を低下させるが、デバイダー方向の曲げ強度は補強効果によって増加することが明らかになった。破壊靱性からはデバイダー方向の最大荷重点におけるJ積分値 $J_{pmax}$ は無積層材の約30倍であった。またマトリックス層の破壊開始点でのJ積分値( $J_{a1}$ )は無積層材の $J_{IAE}$ にほぼ等しく、また和紙層の破壊開始点でのJ積分値( $J_{a2}$ )は積層間距離によらずほぼ一定であった。一方除荷コンプライアンス法より得られたき裂進展抵抗は積層間距離の減少とともに増加した。発生したAEのうち高エネルギーのもの多くは和紙層の繊維の引抜けおよび破断によるものと考えられ、この考えにもとづいて提案した高エネルギーAE発生割合 $R_N$ (=高エネルギーAE事象総数/AE事象総数)は複合補強効果を判定するための簡便でかつ有効なパラメータであることを示した。

また、本研究で扱ったケイ酸カルシウム材料複合化（粒子分散型、単繊維三次元ランダム配置型、積層型）について微視破壊機構と材料組織との関係をまとめ、最後に複合材料の開発・評価のフローを提案した。

## 第8章 結 言

本章は、各章で得られた結果を要約した。

## 審査結果の要旨

石灰とシリカを主原料とし、170℃～250℃の水蒸気雰囲気中で化学反応後得られる材料はケイ酸カルシウムであり、化学的安定性及び耐熱性能の優れたセラミックス材料の1つに分類され、建材をはじめ保温材などにも広く用いられている。本論文はケイ酸カルシウム系構造材料の最大の欠点であるもろさを改善する上で不可欠の破壊靱性評価法の開発に関するもので、全編8章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章はケイ酸カルシウム系構造材料の製造方法ならびにA E法を応用した材料の破壊強度試験法の概要を述べている。

第3章ではトバモライト系ケイ酸カルシウム材料の典型的な製造法であるオートクレープ養生中に発生する割れ過程についてアコースティック・エミッション(A E)法を応用した例を紹介している。昇温ならびに降温中の割れを適確に検知することに成功し、オートクレープ養生時の割れ防止対策を考案するなど注目すべき知見を得ている。

第4章は建築構造材料として広く用いられている軽量発泡コンクリート(ALC)の破壊靱性試験に関するものでA E周波数解析法を応用することにより、ALCの微視破壊機構と組織構造との関係を明らかにしている。ここで原料鉱物の微細組織の破壊靱性への影響を定量化するなどの成果をあげており、これは製品の靱性改善のための原料品質管理上重要な知見と言える。

第5章ではケイ酸カルシウム系材料の破壊靱性の微視の様相を明らかにするために石膏とガラス骨材を用いたモデル材を試作し、A Eの活性度などを用いた靱性向上の指針を提案している。さらに蒸気雰囲気養生中の熱水アルカリ反応についても検討している。

第6章では靱性向上方法として注目されている繊維補強ケイ酸カルシウム材料についてA Eを応用した新しい評価法を検討している。本質繊維がガラス繊維などに比し、極めてすぐれた補強効果を有すること、またその補強効果を母相と繊維界面強度の観点から説明し、材料開発評価の上で有用な提案をしている。

第7章は積層複合材の試作例について前述と同様の評価を実施、A E法をもちいた統一的な材料の靱性評価基準を作成している。これは実用上重要な成果である。

第8章は結言である。

以上要するに本論文は、ケイ酸カルシウム系構造材料の靱性向上のための材料開発・評価工程にA E法を巧みに組み込み、かつ高靱性・高強度材料の開発に成功した例をとりまとめたもので、機械工学、特に材料強度学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。