

シラスを比重選別したガラス質シリカ粉砕物のポゾラン反応に関する研究

A study on pozzolanic reaction of amorphous silica-based fine powder from Shirasu produced by gravity concentration and crushing

東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 学術支援専門職員 友寄 篤

(研究計画ないし研究手法の概略)

新市場創造型標準化制度によりJIS化されることが決定した「コンクリート用火山ガラス微粉末」(以下、VGP)について、比表面積の差による反応性を実験的に検証した。

表 1

	BET比表面積	分級機	収率	分級前の基本物性
RAF	15.2 m ² /g	気流分級機	19%	密度 (g/cm ³) 2.36
RAC	5.1 m ² /g		81%	ガラス率 (%) 88.6
RGF	12.0 m ² /g	サイクロン	33%	SiO ₂ (%) 73.7
RGC	3.6 m ² /g		67%	Al ₂ O ₃ (%) 12.4

表 2

本 報 の 研 究 に 用 いた 材 質	セメント	普通ポルトランドセメント	N
	(C)	低熱ポルトランドセメント	L
混和材	火山ガラス微粉末6種、SF、FA	SCM	
石灰砕砂	大分県津久見産、密度2.67g/cm ³	S1	
硬質砂岩砕砂	鹿児島県日置市産、密度2.62g/cm ³	S2	
石灰碎石	大分県津久見市産、密度2.70g/cm ³	G1	
硬質砂岩碎石	鹿児島県日置市産、密度2.64g/cm ³	G2	
高性能	超高強度用、ポリカルボン酸系	SP1	
AE減水剤	ポリカルボン酸系	SP2	
AE剤	アルキルエーテル系	AF	
シリカフェーム	JIS品、活性度指数97%(7d)、109%(28d)	SF	
フライアッシュ	II種品、活性度指数82%(28d)、97%(91d)	FA	

実験概要

粉砕した後に気流分級機とサイクロンで分級した微粉と粗粉の合計4種類のVGPを用いた(表1)。比表面積の小さな粗粉も対象とするため実験には2水準のW/Bを設定した。コンクリートの強度と練混ぜ時間を2水準としたモルタル活性度指数を比較し、ミキサー形式の異なる両者において、練混ぜ時間と粉体の分散状態および強度発現に関する考察を行った。

表 3

W/B (%)	C	W (kg/m ³)	細骨材重量比	使用混和材	化学混和剤	目標Air (%)	目標スランプ(cm)
20	L	160	S1=4 S2=6	RXF, RF, SF	SP1	2.0 ±1.0	フロー 65±10
50	N	167	S1=2.5 S2=7.5	RXC, RC, FA	SP2 AE	5.0 ±1.0	スランプ 18±2.5

モルタル実験

JIS A 6207附属書Cコンクリート用シリカフェームのモルタルによる活性度指数の試験方法に準拠してW/B=30%、VGPはRAF、RGFを置換率10%とした。試験モルタルの練混ぜ

容量を附属書の4倍とし、パドル式ミキサーも約4倍の容量20Lのものを使用した。練混ぜ時間以外の要因を排除するために、附属書通りに注水後5分練り混ぜて圧縮強度供試体を速やかに作製した後に、残ったモルタルをもう5分低速で練混ぜて供試体を作製した。基準モルタルについては、練混ぜ容量を2倍とし、注水後5分のみで供試体を作成した。細骨材には石灰砕砂(鳥形山産)を用い、基準モルタルにおいてモルタルフロー260mm±10mm、空気量2.0%以下となる化学混和剤量を定め、試験モルタルでも同一量とした。また、JIS A 6201附属書Cフライアッシュのモルタルによるフロー値比および活性度指数の試験方法に準拠してW/B=50%、VGPはRAC、RGCを置換率25%とした。基準モルタル、試験モルタルともに練混ぜ容量を附属書の5倍、パドル式ミキサーは約4倍の容量20Lのものを使用した。附属書通りに注水後4分で供試体を作製し、残りを3分練り混ぜて供試体を作製した。細骨材には陸砂(大井川産)を用いた。

コンクリート実験

練混ぜには強制二軸練りミキサーを用い、W/Bは20%と50%とした。練混ぜ時間はそれぞれ、注水後210秒、240秒とした(静置除く)。活性度指数の試験方法を参考に置換率は10%と25%とし、比較のためにSFとフライアッシュも使用した。使用材料を表2に、調合条件と目標フレッシュ性状を表3に示す。化学混和剤量を調整し、フレッシュ試験をした後に圧縮強度試験体を作製した。

(実験調査によって得られた新しい知見)

モルタル実験の結果

W/B=30%モルタル結果を表4に示す。練混ぜ時間を10分とした場合に、モルタルフローも大きくなり、28日の活性度指数が10%程度高くなる傾向が確認された。注水後30秒程度でペースト化していたため目視では練混ぜが不十分とは確認できなかったが、練混ぜを延長し、火山ガラス微粉末の粒子が分散した（凝集が解けた）ことでフローが大きくなり、材齢28日でのポズラン反応の進行具合に影響を与えた可能性が考えられる。

W/B=50%の結果を表5に示す。全モルタルで練混ぜ時間の延長に伴い10打フローは小さくなり、火山ガラス微粉末を用いたモルタルでは活性度指数が数%大きくなる傾向が認められた。この結果は粒子の分散が与えた影響だけでは説明が難しく、長期材齢や化学混和剤を用いた場合などの検討を今後の課題とする。また、基準モルタルでは活性度指数は同等であり、4分以上の練混ぜは強度に与える影響が少ない事を示す結果と言える。

コンクリート実験の結果

2水準の圧縮強度試験の結果を図2に示す。W/B=20%で2種類の微粉はSFと同等以上の強度を示し、W/B=50%では2種類の粗粉はFAと同等の強度を示した。また、いずれの水準でも同一化学混和剤量、同一練混ぜ時間で目標フレッシュ性状を満たしたため、コンクリートの練混ぜにおいては、VGPはSFやFAと同程度の条件による練混ぜで製造が可能であることを示す結果と言える。

比較考察

実験で得られた活性度指数と比較混和材の活性度指数の比、コンクリート試験で得られた強度比（VGP/SF or FA）、それらのモルタル/コンクリート強度比（Mor/Con）として算出し、材齢28日の結果を表6に示す。比較混和材の活性度指数は表2に示す成績表の数値を採用した。いずれのW/Bでも練混ぜ時間を長くした方は、コンクリートにおける比較混和材比の強度に近い概ね100%を示し、W/B=20%では練混ぜ時間5分では約10%も下回る結果となった。今回の実験条件に限定すると、粉体の分散に必要な練混ぜ時間は長くした方がコンクリート中における分散と差は少なく、それが強度発現に影響を与えたと考えられる。モルタルではコンクリートと同程度の分散状態とするためには、粗骨材のせん断効果やミキサー形式の違いから、より長い時間が必要となり、その時間は粒度分布などの粉体特性によって異なると考えられる。そのため、粉体の強度発現性能を評価する活性度指数試験における練混ぜ時間は、粉体によってそれぞれ検討する必要があることを示唆

表4 W/B=30%のモルタルの結果

	モルタルフロー (mm)	活性度指数 (%)	
		7日	28日
基準モルタル	257.5	-	-
RAF-5分	245.5	100.6	100.8
RAF-10分	276.0	98.32	114.1
RGF-5分	240.0	101.7	103.1
RGF-10分	258.0	101.9	111.1

表5 W/B=50%のモルタルの結果

	10打フロー (mm)	フロー値比 (%)	活性度指数 (%)	
			7日	28日
基準-4分	156.5	-	-	-
基準-7分	142.0	90.7	101.6	100.6
RAC-4分	125.0	79.9	68.6	78.7
RAC-7分	122.5	78.3	72.5	83.5
RGC-4分	133.0	85.0	65.4	72.6
RGC-7分	126.5	80.8	67.8	75.9

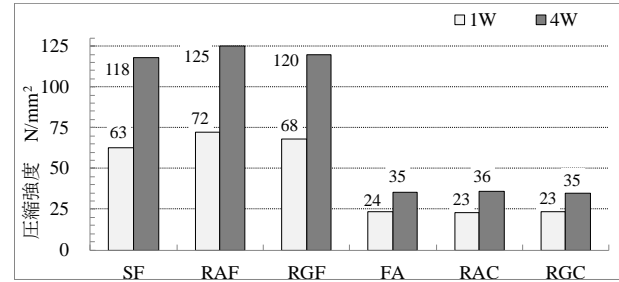


表6 モルタル/コンクリート強度比

	活性度指数比 VGP/SF (%)	コンクリート強度比 VGP/SF (%)	Mor/Con (%)
RAF-5分	93.3	105.9	88.1
RAF-10分	105.7		99.8
RGF-5分	95.4	101.6	89.8
RGF-10分	102.9		98.5
	VGP/FA (%)	VGP/FA (%)	
RAC-4分	95.9	101.2	94.8
RAC-7分	101.7		100.5
RGC-4分	88.5	98.0	90.3
RGC-7分	92.5		94.4

する結果となった。

コンクリート実験におけるフレッシュ性状と強度に関する考察

W/B=20%のフレッシュ性状と化学混和剤添加率を表7に示す。いずれの火山ガラス微粉末においてもSFより少ない添加率で同等以上のスランプフローが得られた。入戸シラスに含まれる風化した粘土質の微粉は、モルタルフローを著しく低下させることが明らかになっているが、これが除去されている結果と言える。微粉3種類はSFに比べると50cm通過時間は長いものの、十分に実用的なコンシステンシーを得られ、SFの規格値であるBET比表面積15.0m²/gを下回る微粉のRGFもRJFとRAFと同等のフレッシュ性状を示している。サイクロン分級されたRGFのBET比表面積は小さいが、セメント粒子間の空隙を埋める微粒子が十分に含まれているために、結合材充填率を高め同等のフレッシュ性状を得られたと推測される。

粗粉3種類では50cm通過時間が微粉より長くなり、セメントスコップではかなりの抵抗を感じる程の粘りとダイラタンシーを示した。粗骨材を投入する前のモルタルにおける練混ぜに必要な時間も微粉とSFに比べると2倍以上の時間が必要であった。今回の結果からW/B=20%程度のフレッシュコンクリートでは、BET比表面積12 m²/g以上の微粉では流動性改善効果があり、BET比表面積5 m²/g以下の粗粉では流動性改善効果は低いと判断される。

W/B=50%のフレッシュ性状と化学混和剤添加率を表7に示す。全ての火山ガラス微粉末で同一の練混ぜ時間であった。微粉では目標スランプを得るための高性能AE減水剤添加率はFAより多く、粗粉では同一化学混和剤添加率で目標スランプと空気量が得られた。また火山ガラス微粉末を用いるとスランプフローは15%ほど小さく、降伏値の高いフレッシュコンクリートとなった。粒子が球状をしているFAに比べ、粉砕物である火山ガラス微粉末の粒子は角張っている影響が考えられる。しかし、BET比表面積5 m²/g以下の粗粉ではFA同等の十分に実用的な粘性を示し、今回の結果からはW/B=50%程度のフレッシュコンクリートではフロー値比111%のFAⅡ種品と同等の化学混和剤量で目標スランプと目標空気量を得られる結果と言える。

本研究の範囲ではW/B=50%程度の流動に十分な水がある調合では、BET比表面積12 m²/g以上の微粉は置換率10%以上の範囲では置換するほどに目標スランプを得るための高性能AE減水剤量は増える傾向を示した。実測したBET比表面積からFAと粗粉に比べると、微粉の粒子は小さく平均粒径1.0μm程度と推測され、粒子の凝集による拘束水量も多くなり、高性能AE減水剤添加率が増えたと推測される。平均粒径0.1μm程度とされるSFを用いたW/B=35~50%、18cm±1.0cmを目標スランプとしたコンクリート実験を行なった研究では、置換率0%、4%、8%の範囲で4%の場合に0%と8%より高性能AE減水剤量が少なくなる傾向を示している。W/B=50%程度の流動性改善という観点

表7 W/B=20%のコンクリートのフレッシュ性状

SCMの種類 / BET比表面積 (m ² /g)	スランプ フロー (cm)	Air (%))	CT (°C)	50cm 通過 (秒)	停止 時間 (秒)	SP1 添加率 (B×wt%)
RJF/16.1	74.0×74.8	2.1	26	5.3	97	1.40
RAF/15.2	73.2×75.0	2.1	27	5.8	118	1.40
RGF/12.0	73.8×72.2	1.8	26	5.5	92	1.40
RJC/4.2	74.0×73.8	1.8	27	6.3	95	1.30
RAC/5.1	72.4×71.1	1.9	27	6.8	102	1.20
RGC/3.6	69.8×68.2	1.9	27	8.3	103	1.20
SF/17.7	69.0×68.0	2.9	26	4.3	79	1.60

表8 W/B=50%のコンクリートのフレッシュ性状

SCMの種類/ BET比表面積 (m ² /g)	スラ ン プ フ ロー (cm)	スランプ フロー (cm)	Air (%)	CT (°C)	SP2 添加率 (B×wt%)	AE 添加率 (B×wt%)
RJF/16.1	18.5	30.0×29.5	5.8	24	1.10	0.40
RAF/15.2	19.5	32.5×33.0	5.8	24	1.10	0.40
RGF/12.0	19.0	30.5×30.0	5.6	24	1.10	0.40
RJC/4.2	19.5	31.0×32.0	5.8	23	0.83	0.40
RAC/5.1	19.0	30.0×29.0	5.7	23	0.83	0.40
RGC/3.6	18.0	29.0×28.5	5.5	23	0.83	0.40
FA/1.4	20.0	36.0×35.0	5.9	24	0.83	0.40

からは、微粉での置換率10%以下での検討を今後の課題とする。

W/B=20%の圧縮強度を図2に示す。材齢4週までは火山ガラス微粉末でSF同等以上、材齢13週では同等以下の強度となった。W/Cが一定であれば空気量1%の増加によって強度は4~6%減少するとされるが、SFのフレッシュ性状では火山ガラス微粉末に比べると空気量が1%ほど多く、強度減少を5%としても、材齢4週までは概ね同等の強度と言える。W/B=50%の圧縮強度を図3に示す。いずれの材齢でも微粉ではFAより2割ほど大きくなり、粗粉ではFA同等という結果であった。

13週までの材齢と強度の関係を図4に示す。W/B=20%の材齢4週から13週におけるSFの強度増進はいずれの火山ガラス微粉末より大きくなる結果であるが、材齢7日から28日では同程度の傾きを示し、W/B=50%ではFAと火山ガラス微粉末の材齢経過に伴う強度発現性には同様の傾向が認められた。図5にW/B=20%における火山ガラス微粉末のBET比表面積とSFとの相対強度比を示す。材齢1週で最もBET比表面積と良い相関があり3 m²/g程度でもSF同等の強度、12m²/g以上ではSF同等以上の強度となるが、材齢経過につれ近似直線の傾きと相関係数はいずれも小さくなり、材齢4週ではいずれの比表面積でもSFと同等の強度、材齢13週では15 m²/g以上でもSF同等以下の強度となった。10%置換したW/B=22%のペーストのシリカフェームの反応率は材齢7日で大きく増加し以降はゆるやかになる。SFとはガラス率や化学組成が異なり強度発現メカニズムが異なる可能性もあるが、火山ガラス微粉末の比表面積に相関した材齢1週での強度試験結果は、反応に関係する比表面積に応じた強度発現を初期材齢では示し、材齢の進行に合わせて小さな比表面積では遅れて反応が進行した可能性が考えられる。しかしSFとの強度比は4週までは100%以上で、13週では下回った結果は、反応だけでなく空隙率などを含めた要因が考えられ、材齢と強度発現メカニズム解明

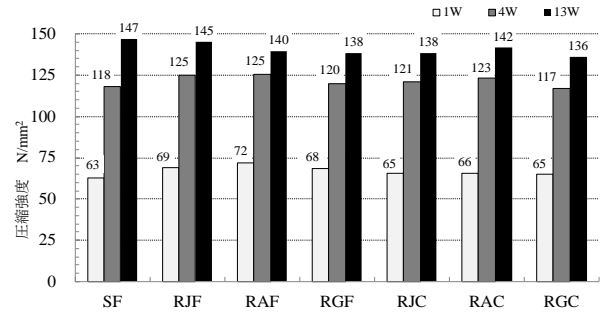


図2 W/B=20%の圧縮強度

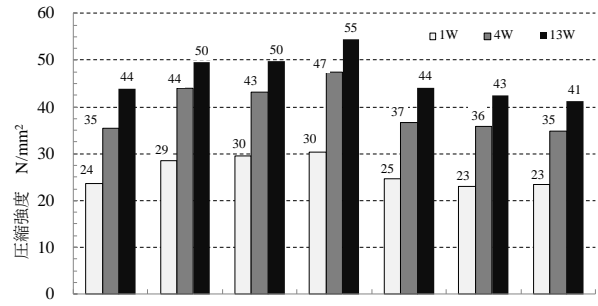


図3 W/B=50%の圧縮強度

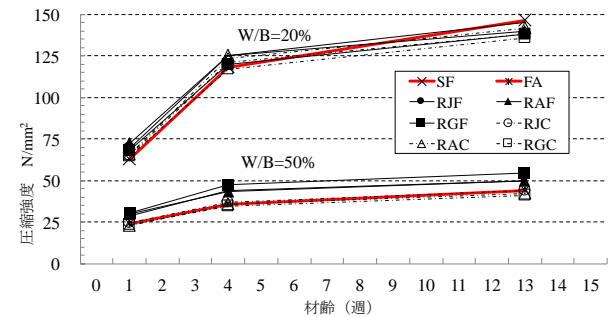


図4 材齢と圧縮強度の関係

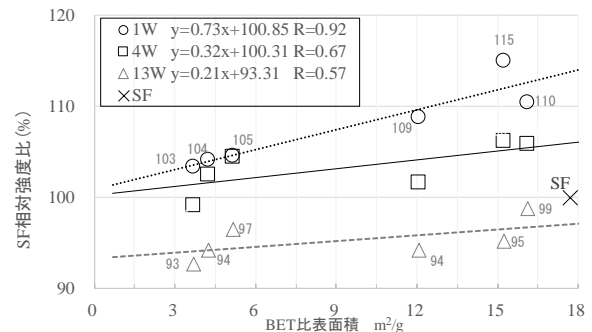


図5 SFとの相対強度比

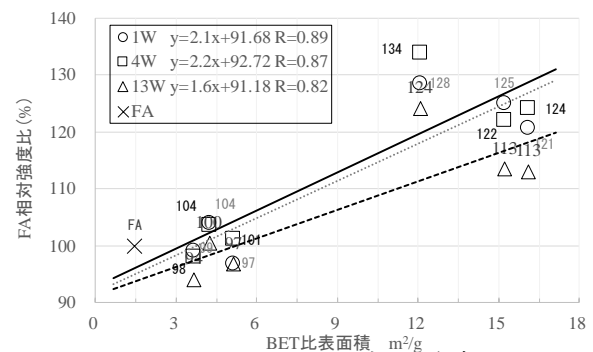


図6 FAとの相対強度比

については今後の課題とする。

図6にW/B=50%におけるFAとの相対強度比を示す。W/B=20%と比較すると、材齢13週で若干のばらつきがあるものの火山ガラス微粉末のBET比表面積とFA強度比との間に良い相関が見られる。W/B=40%で20%置換したペーストにおける既往研究では、フライアッシュⅡ種品の反応率は材齢7日で10%程度、その後材齢555日では42%~53%となるとされ、ガラス相量やその化学組成、粉末度が影響することが明らかになっている。6種類の火山ガラス微粉末では粉末度以外に大きな差はないため、粉末度と関係が高いBET比表面積に応じた強度発現が得られたと考えられるが、材齢13週のFA強度比がやや低下する傾向を示したことから、今後の長期材齢における観察を続け、強度発現メカニズムについても今後の課題とする。

(発 表 論 文)

今後投稿予定