

論文 火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの鉄筋腐食因子の侵入抵抗性に関する考察

袖山 研一*1・友寄 篤*2・野口 貴文*3・楠元 宏治*4

要旨:高性能混和材として標準化が計画されている火山ガラス微粉末について、異なる方法で製造された BET 比表面積が約 11, 7, 3m²/g の 3 種類を用い、コンクリートとしての鉄筋腐食因子の侵入抵抗性に関する検討を行った。実験の結果、火山ガラス微粉末は BET 比表面積 3m²/g 程度でも高い塩化物イオン浸透抵抗性を示した。特に BET 比表面積 11m²/g では優れた抵抗性を発現し、塩化物の見掛けの拡散係数が置換率 5% で 2 割、置換率 10% で 1 割まで低下した。促進中性化試験の結果、火山ガラス微粉末の置換率 20% では、OPC と比べて中性化速度係数が 23~38% 大きくなったが、置換率 10% 以下では OPC と同程度の中性化抵抗性を示した。

キーワード: 火山ガラス、混和材、ポゾラン反応、塩化物イオン浸透抵抗性、中性化抵抗性、耐久性

1. はじめに

ポゾラン反応性を持つ産業副産物の混和材利用は環境負荷の低減やコンクリートの耐久性向上に重要であるが、超高強度コンクリートの製造に必須であるシリカフェーム(以下 SF と略称)は全量を輸入に頼っている。

筆者らは南九州に膨大な埋蔵量を誇る入戸シラスの全量活用に関する研究を進め、エアテーブルと呼ばれる乾式比重選別装置により選別した火山ガラス質を粉砕すると、SF の JIS の活性度指数の基準値を満たし、W/B=20% のコンクリートでは SF より少ない化学混和剤量で同等以上の強度とフローが得られることを示した¹⁾。耐久特性に関しては、BET 比表面積 16m²/g の火山ガラス微粉末は 10% 置換でも塩化物イオン浸透抵抗性の十分な改善効果が得られ、300 サイクルの耐凍結融解性試験で劣化が生じないことを確認している²⁾。

火山ガラス微粉末は 2017 年に経済産業省の新市場創造型標準化制度に採択され「コンクリート用火山ガラス微粉末」として JIS 化が計画されており、コンクリートの過酷な環境下での使用を想定しなければならない。これまで火山ガラス微粉末の基本的な粉体物性やモルタル、コンクリートの流動性、強度などの基本特性の研究を行ってきたが、鉄筋腐食因子の侵入抵抗性に関するデータは少ない。

そこで本研究では、BET 比表面積の異なる火山ガラス微粉末を用いて、セメント置換率と養生期間を変えた場合のコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性と中性化抵抗性を明らかにすることを目的とする。また、52 週養生のコンクリート供試体の強度試験を行った破砕面における粗骨材界面の遷移帯やセメントマトリックスの走査型顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型 X 線分析(EDX)による

微細構造と元素分布の解析を行い、火山ガラス微粉末のセメント置換の効果について考察する。

2. 実験概要

2.1 使用した火山ガラス微粉末の製造方法

本研究では鹿児島県鹿屋市串良町の採掘業者より取り寄せた前処理なしの入戸火砕流堆積物(シラス)原鉱を用いて、既報²⁾と同様にエアテーブルによる選別後、一次粉砕した微粉末(以下、VGR とする)と、VGR をサイクロン分級した微粉(RF)と粗粉(RC)の 3 種類の火山ガラス微粉末を用いた。製造方法の概要を図-1 に示す。一次粉砕品である VGR は、微粉と粗粉が混在しており、サイクロンを用いて微粉 RF と粗粉 RC に選別している。

火山ガラス微粉末 RF, VGR, RC の SEM 写真を図-2 に示す。火山ガラス微粉末は物理的な粉砕により製造されるため、SF やフライアッシュ(以下 FA と略称)と異なり、角張った形状をしている。粒度分布は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した。比表面

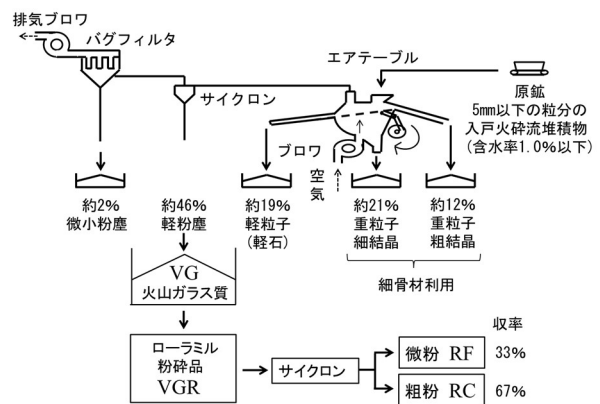


図-1 火山ガラス微粉末の製造方法

*1 鹿児島県工業技術センター 地域資源部シラス研究開発室長 工博 (正会員)

*2 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 (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻教授 工博 (フェロー会員)

*4 東京大学 工学部建築学科 (学生会員)

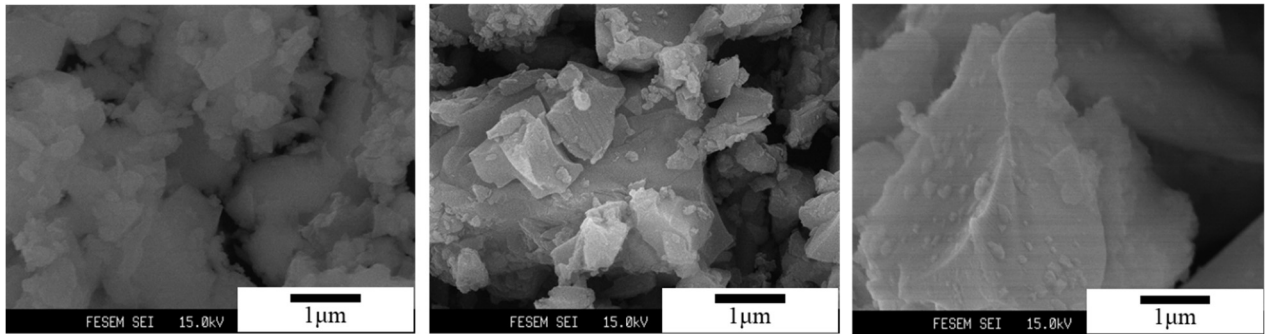


図-2 火山ガラス微粉末のSEM写真(倍率2万倍 RF(左), VGR(中), RC(右))

表-1 火山ガラス微粉末の化学組成及び粉体特性

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig. loss	比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μm)
RF	73.0	0.21	13.1	2.38	0.06	0.32	1.51	3.59	3.32	0.04	2.47	10.4~11.6	1.8~1.9
VGR	73.9	0.20	12.8	1.89	0.05	0.30	1.44	3.78	3.34	0.03	2.25	6.3~6.7	4.2~4.3
RC	74.3	0.19	12.6	1.78	0.05	0.28	1.39	3.75	3.35	0.03	2.25	2.7~3.5	5.6~5.8

積は、試料を真空中 300℃で 3 時間乾燥した後、窒素ガス吸着装置により測定した。

2.2 水結合材比 60%のコンクリート試験

シラス原鉱より製造した 3 種類の火山ガラス微粉末について実験を行った。練混ぜには強制二軸練りミキサーを用い、W/B=60%とした。試験練りは 2 回に分けて行い、12 月にシリーズ A でセメントの内割りの置換率で RF, VGR, RC の 20%置換で、4 月にシリーズ B として RF の 5%, 10%置換とし、いずれも OPC のみとの比較を行った。目標空気量は 4.5%±1.5%, 目標スランプは 18cm±2.5cm とし、それらの条件を満たすように化学混和剤量を調整し、フレッシュ性状としてスランプ、スランプフロー、空気量、コンクリート温度を測定した後に塩分試験用の供試体 (φ100×200mm 円柱) および促進中性化試験用の供試体(100×100×400mm 角柱)を作製した。20℃水中養生を材齢 1, 4, 8, 13, 26, 52 週で行った。使用した火山ガラス微粉末 RF, VGR, RC の化学組成を表-1 に、コンクリート試験の使用材料を表-2 に、調合条件

およびスランプ、空気量、コンクリート温度 (CT)、フローの値を表-3 示す。

2.3 浸漬法による塩化物イオン浸透抵抗性

塩化物イオン浸透抵抗性は「浸漬によるコンクリート柱の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)(JSCE-G572-2003)」に準拠した。混和材置換率 20%の RF, VGR, RC および比較の OPC については、脱型後材齢 4 週まで 20℃水中養生を行い、円柱供試体の両端 25mm をカットして、打設側の円形 1 面を残しエポキシ樹脂で被覆した供試体を温度 20℃、濃度 10%の塩化ナトリウム

表-2 コンクリートの使用材料

種類	密度	物性など	
OPC	3.15	普通ポルトランドセメント:	
S1	2.67	石灰岩	大分県津久見市上青江産
S2	2.62	硬質砂岩	鹿児島県日置市吹上町田尻産
G1	2.70	石灰岩 2005	大分県津久見市上青江産
G2	2.64	硬質砂岩 2005	鹿児島県日置市吹上町田尻産
HRWR	—	高性能 AE 減水剤	
MA	—	AE 剤	

表-3 コンクリートの調合条件とスランプ、空気量、コンクリート温度、フロー

シリーズ	記号	W/B %	OPC kg/m ³	混和材 kg/m ³	水 kg/m ³	S1 kg/m ³	S2 kg/m ³	G1 kg/m ³	G2 kg/m ³	HRWR kg/m ³	MA kg/m ³	スランプ cm	空気量 %	CT °C	フロー cm	
A	OPC	60	287	0	172	235	689	645	269	2.01	0.57	20.5	5.0	15	37.7	35.5
	RF20%	60	230	57	172	230	679	645	269	2.30	0.86	19.0	5.9	15	31.8	29.4
	VGR20%	60	230	57	172	230	679	645	269	1.87	0.57	19.0	5.9	15	30.5	31.2
	RC20%	60	230	57	172	230	679	645	269	1.87	0.00	20.0	5.4	15	29.2	28.4
B	OPC	60	287	0	172	235	689	645	269	1.87	0.00	18.5	5.8	21	31.3	29.0
	RF 5%	60	273	14	172	232	686	645	269	2.01	0.00	18.0	5.4	21	27.4	26.6
	RF10%	60	258	29	172	232	684	645	269	2.01	0.00	17.0	5.8	21	27.6	26.6

水溶液中に 21 週もしくは 42 週浸漬した。全塩化物イオン分布の測定は、開放面からの深さ中心が 5, 20, 35, 50, 65mm の位置となるように厚さ 10mm の円盤型試験片を切り出し、JISA 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠し、150 μ m 以下に粉碎した試料を、イオンクロマトグラフ法により塩化物イオンを定量した。混和材置換率 5%と 10%の RF および比較の OPC については、20 $^{\circ}$ C の水中養生 4 週もしくは 8 週を行った後、同様の手順で塩水浸漬と測定を行った。全塩化物イオン濃度分布から Fick の第 2 法則の解による式に当てはめ、塩化物イオンの見掛けの拡散係数を求めた。

2.4 促進中性化試験

促進中性化試験は JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠した。角柱供試体を用い、前養生は脱型後材齢 4 週まで 20 $^{\circ}$ C 水中養生、その後材齢 8 週まで 20 $^{\circ}$ C、60%RH の恒温恒湿室に静置した。炭酸ガス濃度 5%、20 $^{\circ}$ C、湿度 60%RH の中性化促進試験装置を用い、促進材齢 1, 4, 8, 13, 26 週にて中性化深さを測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 OPC 及び RF, VGR, RC 置換の塩分試験

シリーズ A の OPC 及び RF, VGR, RC で 20%置換した W/B=60%のコンクリートを 4 週間水中養生したものを 10%塩水に 42 週浸漬した結果を図-3 に示す。火山ガラス微粉末で置換したコンクリートは、いずれも表層部、内部の塩化物量が OPC に比べ大きく減衰した。RF もしくは VGR で置換した場合は、コンクリート深さ 20mm で塩化物の浸透を遮蔽しているだけでなく、表層部 10mm でも浸透が抑制されていた。最も比表面積の小さい RC でもコンクリート深さ 35mm までに浸透を遮蔽することが分かった。RC は、RF や VGR よりもやや効果が落ちるが、OPC と比べて塩化物イオン抵抗性を大きく向上させる。全塩化物イオンに対する見掛けの拡散係数は、OPC, RF, VGR, RC はそれぞれ 4.00, 0.16, 0.20, 0.60 $\text{cm}^2/\text{年}$ であった。火山ガラス微粉末は、比表面積が大きいものほど塩化物イオンの見掛けの拡散係数が小さい値を示した。火山ガラス微粉末の置換率 20%の場合、比表面積が約 3 m^2/g の RC でも見掛けの拡散係数が OPC の 2 割以下まで低下し、比表面積が約 7 m^2/g の VGR と約 11 m^2/g の RF では、同 1 割以下まで低下することが分かった。

シリーズ B では、RF の置換率を下げた場合の水中養生期間の影響を調べた。RF で 0% (OPC), 5%, 10%置換した W/B=60%のコンクリートについて、4 週間水中養生したものを 10%塩水に 21 週浸漬した結果を図-4 に示す。シリーズ B における OPC の試験結果は、シリーズ A を 42 週間塩水浸漬した場合よりも表層の塩化物イオ

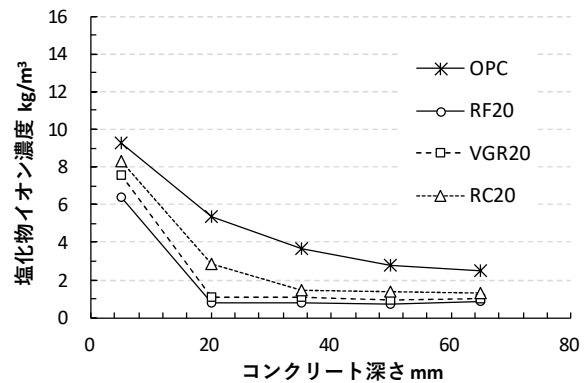


図-3 OPC 及び混和材置換率 20%の水中養生 4 週、塩水浸漬 42 週のコンクリートの塩化物イオン濃度

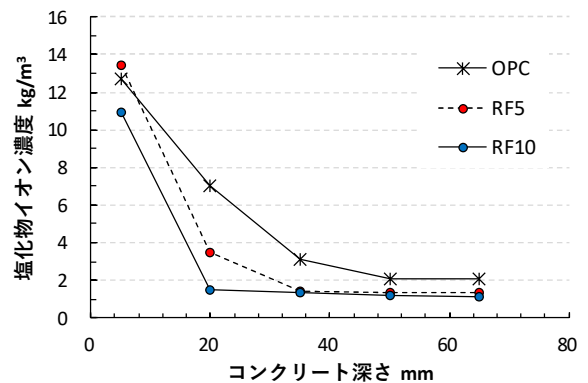


図-4 RF 置換率 0%, 5%, 10%, 水中養生 4 週、塩水浸漬 21 週のコンクリートの塩化物イオン濃度

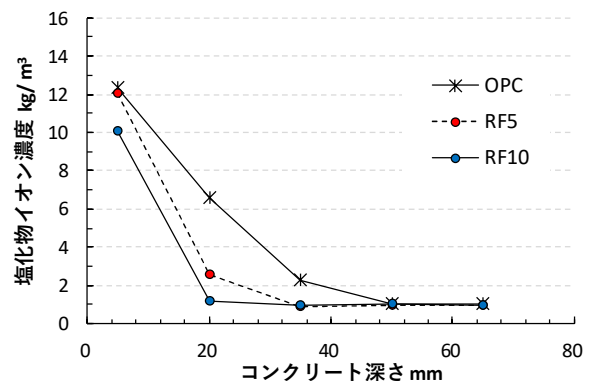


図-5 RF 置換率 0%, 5%, 10%, 水中養生 8 週、塩水浸漬 21 週のコンクリートの塩化物イオン濃度

ン濃度が高かった。これは表-3 で示しているようにシリーズ B は空気量が高く、浸透速度に影響を与えたと考えられる。RF の 10%置換では表層部、内部ともに 20%置換の場合と同様に塩化物の表層部及び内部への浸透も抑制していた。RF の 5%置換は表層部の塩化物量は OPC と同程度だが、内部への浸透が抑制されており、5%置換でも優れた塩化物抵抗性を示すことが分かった。塩化物の見掛けの拡散係数は、OPC, RF5%置換, RF10%置換でそれぞれ、4.60, 0.90, 0.34 $\text{cm}^2/\text{年}$ であり、RF の置換率 5%で OPC の 2 割に、置換率 10%で同 1 割以下に低下した。置換率 10%で前述の置換率 20%の場合と同等の優れ

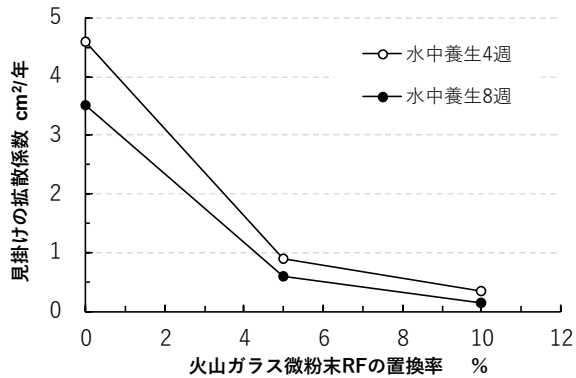


図-6 RF置換率0%, 5%, 10%, 塩水浸漬21週のコングリートの塩化物イオンの見掛けの拡散係数

た塩化物イオン抵抗性を発現することが分かった。

更に、RFで5%と10%置換した前述と同じコングリートの水中養生を8週間にした場合について、10%塩水に21週浸漬した結果を図-5に示す。水中養生4週と比べると8週の方がコングリート深さに対する塩化物量が全体的に下がっている。これは、2倍の水中養生期間を経たことで、水和反応による緻密化が進行したために塩分浸透が抑制されたものと考えられる。

次に、シリーズBのRFの置換率0%, 5%, 10%でのシリーズIIの水中養生期間が4週と8週で異なるコングリート(W/B=60%)における10%塩水に21週浸漬した場合の塩化物の見掛けの拡散係数を図-6に示す。水中養生期間が長くなると見掛けの拡散係数が低下しており、RFは水中養生期間に応じて高い塩化物イオン抵抗性を示し、置換率5%でもOPC比で1割以下の塩化物イオンの見掛けの拡散係数を安定して発現することが分かった。

既報³⁾によると、SFを混和材に用いたW/B=30~50%の4週間水中養生したものを2年間塩分浸漬した実験では、水結合比ごとに若干のばらつきはあるものの、塩化物イオンの見掛けの拡散係数は置換率4%で4割、置換率8%では2割程度まで低下したと報告されている。

本研究と比較すると、W/Bと塩水浸漬期間が異なり条件が異なるものの、火山ガラス微粉末RFがSFと同様な高い塩化物イオン抵抗性を発現することが推察される。

3.2 OPC及びRF, VGR, RC置換の促進中性化試験

促進中性化試験の結果について、既報⁴⁾ではW/B=60%のコングリートにおいてセメントをFAII種品で置換した場合、試験日数の平方根あたりの中性化深さで示される中性化速度係数は、図中読みでFA無置換、15%置換、25%置換でそれぞれ約1.0, 1.6, 2.2であり、FA無置換と比較してFA15%置換では約60%, FA25%置換では約120%高くなったと報告されている。

シリーズAのOPCと置換率20%のコングリートの促進中性化試験の結果を図-7に示す。促進材齢の平方根

と中性化深さは、ほぼ線形であることを確認した。線形近似の式から20%置換したRF, VGR, RCの中性化速度係数は、OPC, RF20, VGR20, RC20でそれぞれ約1.8, 2.2, 2.2, 2.5であり、OPCと比べてそれぞれ、23%, 23%, 38%高くなった。比表面積が最小のRCが最も高く、それより比表面積の大きいRFとVGRは同等の値を示した。本研究と既報⁴⁾では置換率など条件が異なるが、混和材置換による中性化速度係数の増加率はFAII種15%置換よりも火山ガラス微粉末20%置換のほうが小さい。比表面積約3~11m²/gの火山ガラス微粉末は、FAII種よりも優れた中性化抵抗性を示すものと推察される。

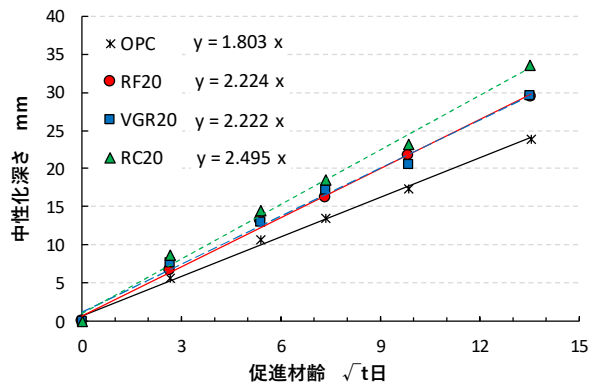


図-7 OPC及び混和材置換率20%のコングリートの促進中性化試験

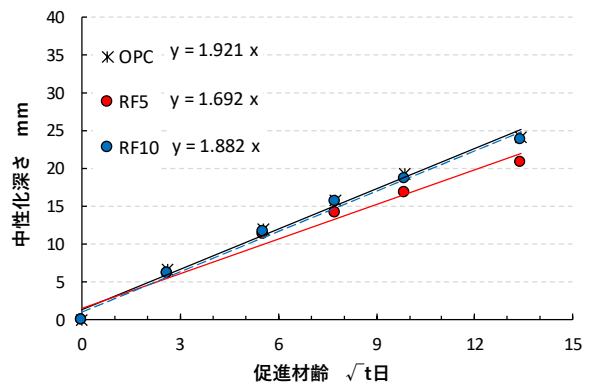


図-8 RF置換率0%, 5%, 10%の水中養生4週のコングリートの促進中性化試験

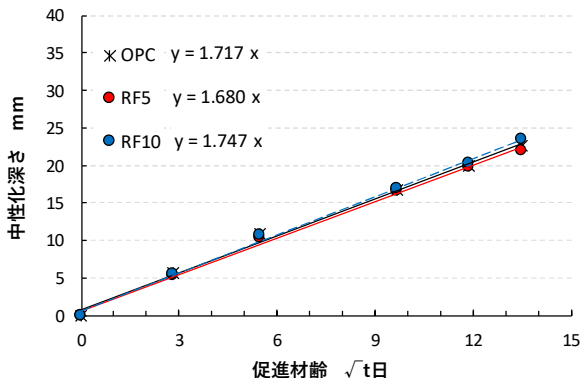


図-9 RF置換率0%, 5%, 10%の水中養生8週のコングリートの促進中性化試験

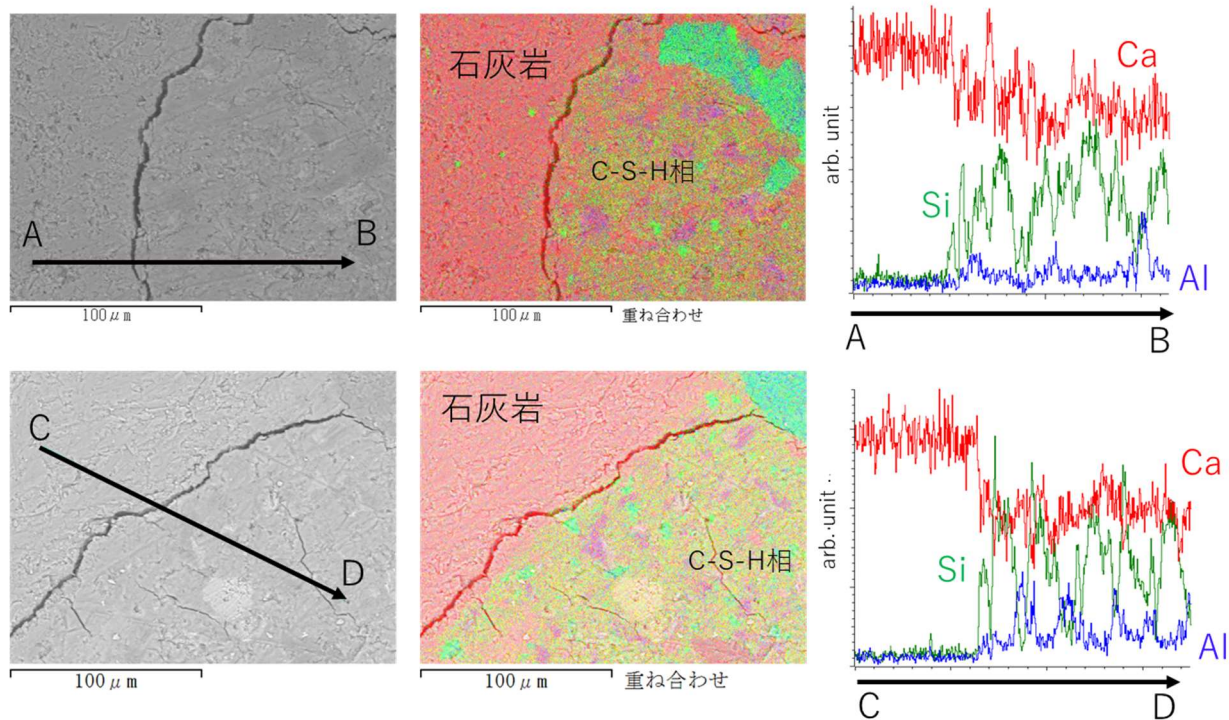


図-10 OPCとRC20%置換したコンクリートの52週水中養生後の圧縮強度試験した粗骨材界面部分のSEM写真(左)とEDXによる面元素分布(中)および線元素分布(右) 上段: OPC, 下段: RC20%置換

表-4 コンクリートのC-S-H相のSEM・EDXによるCa/Si比とAl/Ca比 (平均値±標準偏差, 各分析データ数は5)

	OPC	RF20%置換	VGR20%置換	RC20%置換
Ca/Si比	2.19±0.10	1.39±0.06	1.43±0.11	1.66±0.15
Al/Ca比	0.08±0.03	0.15±0.01	0.22±0.07	0.15±0.02

水中養生4週のコンクリートにおける促進中性化試験の結果を図-8に示す。水中養生4週での中性化速度係数は、RF20%置換の場合と異なり、RF10%置換でOPCと同等の値を示し、RF5%置換ではOPCよりも小さい値を示した。続いて、水中養生を8週間にした場合の促進中性化試験結果を図-9に示す。水中養生4週の場合よりも中性化速度係数は小さくなり、RF5%、10%置換はいずれもOPCと同等の値を示した。水中養生期間に係わらずRF置換率5%、10%での中性化速度係数はOPCと同等以下の値が得られた。20%置換で同等の中性化抵抗性を示したRFとVGRのうちRFが10%以下の置換で中性化抵抗性がOPCと同等になったことから、火山ガラス微粉末は比表面積が約7~11m²/gの場合、セメント置換率を10%程度にすることで、OPCと同等の中性化抵抗性を保ちつつ、高い塩化物抵抗性を発現することが推察された。

3.3 微細構造観察および元素分析

シリーズAと同じ、OPC及びRF、VGR、RCで20%置換したW/B=60%のコンクリートの52週水中養生し強度試験を行った供試体の中央部を切り出して1cm以下に破碎し、アセトンに24時間以上浸漬後、真空乾燥させた

試験片について、研磨面をSEM・EDXにて面分析、線分析を行い、破面をFE-SEMにて高倍率観察した。OPCとRC20%置換したコンクリートの粗骨材の境界部分のSEM写真と元素分布および半定量分析の結果を図-10に示す。面分析ではCaを赤、Siを緑、Alを青として重ねて表示した。元素分布は亀裂を境にCaのみの領域とCa、Si、Alが混ざったマトリックス領域とで分かれており、それぞれ石灰岩とケイ酸カルシウム水和物C-S-H相と考えられる。石灰岩とセメントペースト界面の亀裂は、強度試験により生じたひび割れである。

図-10右図に示すSEM像に表示した矢印の線分析の結果(縦軸はX線強度)のRCでは、亀裂面を境にして急にCaピークが下がっており、C-S-H相の化学組成が上段のOPCと異なることが分かった。そこで、SEM-EDXにより約10μm角の面分析をC-S-H相についてそれぞれ5カ所ずつ行い、Ca/Si比とAl/Ca比を算出した結果を表-4に示す。RFとVGRも同様に行った。OPCのC-S-H中のCa/Si比の平均値は2.19と高かったが、RF、VGR、RCを20%置換した場合は、それぞれ1.39、1.43、1.66と低い値を示した。

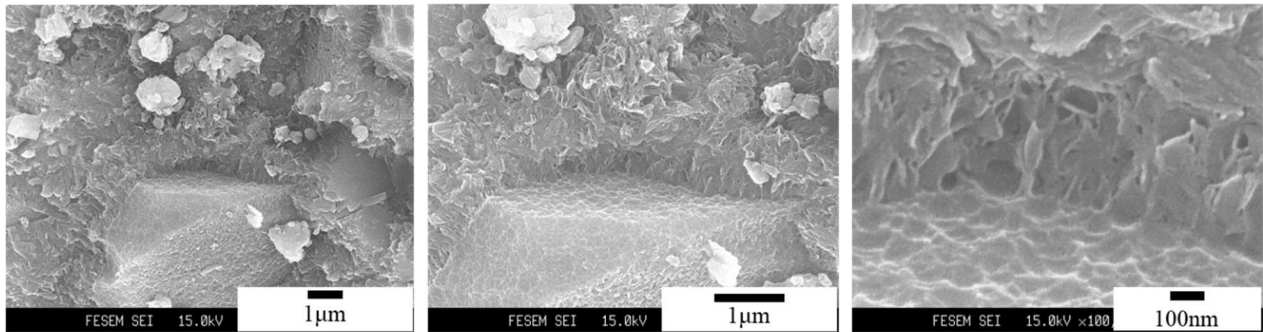


図-11 52週水中養生を行ったRC20%置換のコンクリートの破断面のC-S-H相のSEM写真
(左：倍率1万倍。中：倍率2万倍。右：倍率10万倍 各写真の下部が火山ガラス微粉末の粒子と推定)

同様に、C-S-H相中のAl/Ca比の平均値は、OPCの0.08に対して、RF、VGR、RCはそれぞれ、0.15、0.22、0.15と高い値を示した。この傾向は、既報²⁾と比較するとFA混合モルタルのC-S-H相中の低Ca/Si比と高Al/Ca比の傾向が一致しており、水和反応により遊離したCHと火山ガラスとのポゾラン反応を強く示唆するものである。

図-11に上記と同じ52週水中養生したRC20%置換したコンクリートの破断面のC-S-H相のSEM写真を示す。写真下部のRCと思われる火山ガラス粒子の周辺の緻密化の様子が観察された。また、図-2のRC粒子表面と比べて凹凸状に変化している。これは、既報²⁾で報告されたFA粒子界面から放射状に成長したポゾラン反応相と極めて似た性状であり、火山ガラスと同じアルミノケイ酸塩ガラスからなるFAの場合と同様なポゾラン反応が生じていると考えられる。また、SFの混和による塩化物イオンの見掛けの拡散係数の低下は、直径10nm以上の空隙量の減少が要因の一つと報告³⁾されている。

これまでに、BET比表面積15m²/gの火山ガラス微粉末が、混和により10nm以上の空隙量を減少させる効果を確認し、この緻密化を生じさせる物理的特性がSFと同等以上の強度と性能を発現することを明らかにしている⁶⁾。本研究では、BET比表面積約3~11m²/gの火山ガラス微粉末でもこの様なポゾラン反応が起こり緻密化したことにより塩化物の浸透を阻害し、高い塩化物イオン抵抗性を発現したと考えられる。中性化抵抗性は、比表面積約11m²/gの火山ガラス微粉末の置換率10%以下ではOPCと同等であったが、置換率20%では、比表面積が小さいほど中性化速度係数が大きくなる傾向を示した。これは、ポゾラン反応によるCHの消費量と上記のC-S-H相の緻密化の差が影響していると考えられる。

4. まとめ

BET比表面積約3~11m²/gの3種類の火山ガラス微粉末を混和材として用いたコンクリートの塩化物イオン抵抗性と中性化抵抗性についての知見を以下に示す。

(1)セメントの20%を火山ガラス微粉末で置換した場合、比表面積が大きいものほど、塩化物イオン抵抗性が向上した。また、BET比表面積約11m²/gのものを用いた実験において、塩化物イオンの見掛けの拡散係数は5%置換で2割低下し、10%置換で1割まで低下した。

(2)火山ガラス微粉末の置換率20%の場合、OPCと比べて中性化速度係数が大きくなったが、10%程度の置換率の場合は、OPCと同等の中性化抵抗性を発現した。

(3)火山ガラス微粉末による塩化物イオン抵抗性の向上は、C-S-H相を低Ca/Si比と高Al/Ca比に変化させるポゾラン反応による緻密化が要因の一つと考えられる。

参考文献

- 1) 袖山研一、友寄篤、野口貴文、東和朗：乾式比重選別と粉砕によるシラスの建設材料への全量活用、「材料」、Vol.66, No.8, pp.574-581, 2017.8
- 2) 友寄篤、野口貴文、袖山研一、東和朗：コンクリート用火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの基本特性、コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.255-260, 2018.3
- 3) 川原真一、佐伯竜彦、嶋毅、吉沢啓典：シリカフェームコンクリートの塩分抵抗性および鋼材腐食に関する基礎的研究、セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.360-367, 2011
- 4) 親本俊憲ほか：混合セメントを用いたコンクリートの耐久性能(その4 促進中性化試験結果)、日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), pp.713-714, 2015.9
- 5) 山本武志、金津努：フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察、土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007.1
- 6) Tomoyose, A. et al.: Utilization of volcanic ejecta as a high-performance supplementary cementitious material by gravity classification and pulverization, RILEM technical letters, Vol.3, pp.66-74, 2018.12