論文 北海道に分布する火山灰の特性とポゾラン反応性

谷口 円^{*1}·高橋 徹^{*2}·垣原康之^{*3}·佐川孝広^{*4}

要旨:北海道内から採取した 25 種類の火山灰について,火山灰の特性とポゾラン反応性の関係について検討 した。採取した火山灰を乾燥,粉砕し,各種物理性状,水蒸気吸着測定,化学組成および XRD/Rietveld 解析 により非晶質量の測定を行い,セメントの一部を火山灰で置換したモルタルの圧縮強度,活性度指数および ペースト中の火山灰の反応率を測定した。その結果,モルタルの強度には火山灰の総細孔量が影響し,91 日 以降の長期材齢ではポゾラン反応の寄与が認められた。また,塩酸一炭酸ナトリウム溶解による不溶残分か ら火山灰の反応率を求め,火山灰中の非晶質相の構造から反応性が説明出来る可能性を示した。 キーワード:火山灰,ポゾラン反応,非晶質,XRD/Rietveld 解析,活性度指数,NBO/T

1. はじめに

ポゾランを使用したコンクリートは,長期強度の増進 や水和熱抑制による温度ひび割れの減少,アルカリ骨材 反応の抑制効果など耐久性の向上が認められ,長期耐久 性を考える上で有効である。

火山灰がポゾラン反応性を持つことは広く知られ,ポ ゾラン反応は主に反応性シリカを含む火山ガラスの存在 により生じる¹⁾。火山灰を用いたコンクリートは,我が 国では小樽の防波堤に使用され,長期耐久性の一助とな ったことが示されている²⁾。武若ら³⁾は、シラスを細骨 材としたシラスコンクリートを提案,実用化を図り,粒 径 0.15mm 以下の微粒分もそのまま混合することで,ポ ゾラン反応による長期強度の増進や耐硫酸塩性に優れる ことを示している。しかしながら,我が国でコンクリー ト材料として利用されているのはわずかであり,北海道 では、火山灰の埋蔵量が膨大であるにもかかわらず,近 年ではほとんど利用されていない。

北海道には鮮新世から第四紀以降の火山活動に伴う 火山ガラスを含む火山灰が大量に分布している。火山灰 は噴出イベントごと,さらに堆積後の風化変質作用の影 響により火山ガラスの特性が異なる⁴⁾。そのため,火山 灰のポゾラン反応性も異なることが予想される。変質の あるものでは強度低下を生じることが知られる⁵⁾。また, 火山灰のガラス部分の化学,鉱物組成を評価する標準的 な手法が確立されておらず,火山ガラスの特性とポゾラ ン反応性の関係が明らかでない⁶⁾。北海道の火山灰を新 たなポゾラン源として活用するため,ポゾランの評価手 法の確立が望まれる。

以上をふまえ、本研究では、北海道内に分布する火山 ガラスを含む火山灰 25 種について、火山灰の物理性状、 化学組成を測定し、火山ガラスの組成評価に X 線回折・ Rietveld 解析⁷⁾を適用し、反応性の指標としてモルタルに よる活性度指数および促進試験によるポゾラン反応性の 評価を行い、特性とポゾラン反応性について検討を実施 した。結果を以下に報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では以下の3点に留意し,北海道内の火山灰25 種類を選択・採取した。表-1に使用した火山灰の概要, 物性と化学組成を示す。

1)火山ガラスを多く含む火山灰層であること(反応性)
 2)火山灰層内における粒子構成(種類・粒径など)の変化が小さいこと(均質性)

3)火山灰層全体の体積が大きいこと(採算性)

また,JIS R5201 に規定される標準砂を微粉砕し,比較 用の未反応微粉末(以下,SSと表記)として使用した。

モルタル作製およびEN195-5による促進試験に使用したセメントは、国内産の普通ポルトランドセメントとした。表-2にセメントの物性および化学組成を示す。モルタルにはJIS R5201に規定される標準砂を使用した。

2.2 試料の調整および作製

(1) 火山灰およびケイ砂粉末

火山灰 25 試料は、105℃で恒量まで乾燥後、5mm ふる いを通過したものを使用した。20±3℃、相対湿度 60± 5%の恒温恒湿室で恒量となるまで保管し、ボールミルに て粉砕した後、75um ふるいを通過したものを使用した。

SSは,標準砂をボールミルで 75um ふるいを通過する まで粉砕し,使用した。

*1 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 建築研究本部北方建築総合研究所 環境科学部 博士(工学) (正会員) *2 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 産業技術研究本部工業試験場 環境エネルギー部 博士(工学)(会員外) *3 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部地質研究所 資源環境部 博士(理学) (会員外) *4 日鉄住金セメント(株) 製品開発部 博士(工学)(正会員)

				強熱 減量	密度	比表面積													
試料 番号	地層	変質	粘土 鉱物			ブレーン 方法	BET	総細孔量	化学組成(%)										
				%	g/cm ³	cm²/g	m²/g	mm ³ /g	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P_2O_5	SO_3	TiO ₂	MnO
1	十勝火砕流堆積物		有	2.3	2.08	2840	2.9	4.2	3.0	0.3	13.8	74.3	1.4	1.4	5.6	0.0	0.0	0.2	0.1
2	矢矧層		無	6.0	2.06	2630	5.3	4.9	2.5	0.1	13.4	73.7	2.6	1.2	6.3	0.0	0.0	0.2	0.1
3	熊牛層		有	2.2	2.16	4250	4.8	5.9	3.2	0.3	13.7	73.6	1.8	1.9	5.1	0.1	0.0	0.2	0.1
4	屈斜路軽石流 I		無	2.9	2.15	4250	8.7	8.7	3.8	0.5	15.0	69.5	3.9	4.1	2.3	0.1	0.0	0.6	0.1
5	屈斜路軽石流Ⅳ		無	4.1	2.16	4570	11.8	9.0	3.6	0.5	13.4	72.9	3.2	3.1	2.6	0.1	0.0	0.5	0.1
6	俵真布層		無	5.6	2.09	3970	9.5	8.9	2.4	0.3	13.9	74.2	2.0	1.8	5.0	0.0	0.0	0.2	0.1
7	十勝火砕流堆積物		無	3.7	2.00	1800	9.9	9.7	3.1	0.1	13.3	73.4	2.5	1.4	5.8	0.0	0.0	0.2	0.1
8	東藻琴層		無	2.8	2.22	4490	9.1	9.9	3.7	0.6	15.8	67.7	3.9	5.1	2.2	0.2	0.0	0.6	0.1
9	支笏火砕流堆積物		無	3.0	2.18	4430	14.2	14.3	3.4	0.8	13.9	71.9	3.8	2.7	2.9	0.1	0.1	0.3	0.1
10	大和層		無	5.4	2.01	3120	14.7	16.3	2.6	0.4	13.7	74.3	2.1	1.1	5.6	0.0	0.0	0.1	0.1
11	富里層		無	4.0	2.02	3980	12.1	17.5	3.9	0.4	14.2	72.2	3.6	2.5	2.2	0.1	0.1	0.6	0.2
12	館層	弱変質	無	5.5	2.02	3360	16.7	16.8	2.7	0.6	13.9	73.8	1.5	1.3	5.8	0.0	0.0	0.2	0.2
13	摩周軽石流堆積物?	変質	有	4.9	2.20	6110	19.2	22.5	3.1	0.6	18.7	65.7	4.9	3.8	2.0	0.2	0.1	0.8	0.2
14	本別層	変質	無	3.8	2.12	3180	30.2	23.2	3.7	0.5	14.5	70.8	3.8	1.9	4.3	0.0	0.0	0.3	0.1
15	上多和層	変質?	有	3.1	2.03	4280	27.5	23.3	3.4	0.8	14.9	68.8	4.7	4.9	1.5	0.1	0.0	0.6	0.2
16	北湯沢層	弱変質	無	2.1	2.07	3910	26.2	23.9	2.9	0.9	13.9	71.0	4.0	4.3	2.3	0.1	0.1	0.4	0.1
17	チャンベツローム層	変質·風化	無	1.4	2.17	3650	22.0	23.7	3.4	1.0	17.7	63.0	6.0	7.1	0.7	0.2	0.0	0.7	0.2
18	森野層	弱変質	有	4.6	2.13	4470	29.3	25.0	3.5	0.8	15.9	71.1	3.9	1.2	3.1	0.0	0.1	0.3	0.1
19	館層	弱変質	有	5.3	2.08	3330	25.6	25.2	2.5	0.4	16.6	71.9	1.9	1.3	4.9	0.0	0.1	0.2	0.1
20	摩周軽石層	変質	有	2.1	2.09	3220	32.5	25.8	3.6	1.2	16.4	64.2	5.7	5.7	1.9	0.2	0.0	0.8	0.1
21	足寄層	変質	有	4.1	2.07	2920	35.8	31.8	2.8	0.4	13.9	73.7	2.3	2.8	3.8	0.0	0.0	0.1	0.0
22	下愛冠溶結凝灰岩層	変質	有	2.9	1.98	2670	35.6	32.4	3.1	0.6	14.4	72.9	2.6	2.2	3.9	0.0	0.0	0.2	0.1
23	輪厚砂礫層		無	3.6	2.02	6060	23.1	35.4	3.2	0.6	15.6	71.7	3.4	2.0	2.9	0.0	0.1	0.3	0.1
24	俱多楽火山噴出物層	風化	有	4.6	2.10	4230	47.0	37.6	3.3	0.5	17.9	69.3	3.6	2.1	2.6	0.1	0.2	0.3	0.1
25	大和層	変質	有	6.1	1.96	3120	43.5	46.0	2.3	1.0	14.2	73.8	2.0	1.2	5.2	0.0	0.1	0.1	0.1
SS	標準砂を粉砕	やしたもの	0.9	2.67	2150	1.2	1.5	0.0	0.0	0.1	99.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	

表-1 火山灰の概要,物性と化学組成

表-2 セメントの物性および化学組成

1壬 4万	密度	ブレーン				化	;学組成(9	%)			
悝頖	(g/cm ³)	(cm ² /g)	SiO ₂	Al_2O_3	$\rm Fe_2O_3$	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	CI
Ν	3.17	3360	21.72	5.60	2.85	65.08	1.52	2.12	0.27	0.45	0.015

(2) モルタル

モルタル試料の作製は,JIS A6201-2008 付属書 2(規定)フライアッシュのモルタルによるフロー値比及び活性度指数の試験方法に準じて行った。基準用のモルタルは水セメント比 50%,セメント砂比 1:3 である。火山灰はセメントの 25%mass を置換した。SS をセメントの25%mass 置換し,比較用とした。また,セメント量を基準の75%とした水セメント比 67%のモルタルも作製した。

2.3 測定項目

(1)火山灰の特性

火山灰の密度は、JIS A6207-2006 付属書 3 全量フラス コを用いたシリカフュームの密度試験方法に準じ、水を 使用して測定を行った。火山灰の強熱減量は、105℃乾燥 試料を 1000℃で強熱した際の質量変化から算出した。 火山灰の粉末度は、JIS A6201-2008 8.5.2 比表面積(ブ レーン方法)に準じて試験を行い、比表面積を求めた。

火山灰の水蒸気等温吸着線の測定を行った。日本ベル 製の Belsorp18⁺を使用し,25℃での等温吸着線を得,BET 比表面積と総細孔量(相対圧0.95での吸着量)を求めた。

火山灰の化学組成は, 蛍光 X 線分析法 (FP 法) によ り測定した。表-1 に火山灰の地層, 変質有無, 粘土の 有無, 密度, 強熱減量, 比表面積 (ブレーン方法), BET 比表面積, 総細孔量および化学組成を示す。

また,調整後の一部の試料については,Au 蒸着を行い, 走査型電子顕微鏡による表面観察も行った。

火山灰の鉱物相の把握と非晶質量を推定するために X 線回折(以下 XRD)の測定を実施した。XRDの測定は、 内部標準物質として平均粒径 $3 \mu m$ のコランダム(α -Al₂O₃)を内割 20%添加して行った。XRD の測定条件は, ターゲット CuK α , 管電圧 40kV, 管電流 30mA, 走査範 囲 5~63deg. 2 θ , ステップ幅 0.02deg.とした。

リートベルト解析は、SIROQUANT Ver.3 を用い,定 量対象鉱物の粒径を直径 10 μ m として microabsorption を補正した。解析の対象とした鉱物は,事前の定性結果 に基づき,解析ソフトのデータベースから適宜選択した。 基本となる解析対象は Quartz, albite, Andesine, Labradorite, Bytownite, Anorthite, Augite, Biotite, Hornblende, α -Al2O3 (内部標準) であり, Cristobalite, Kaolin や Montmorillonite などはピークが認められた場合 に対象相とした。それぞれの鉱物の結晶構造データが複 数ある場合は、すべて含めたサーチマッチを実施し、対 象鉱物を選択した。対象相の選択後、精密化を行い、鉱 物相の定量値を得た。各鉱物の化学組成を仮定し、鉱物 組成の定量値から化学組成を逆算し、火山灰試料全体の 組成から差し引くことで非晶質相の化学組成を求めた。

非晶質量は内部標準の混合率と定量値から,以下の式(1)^のにより算定した。

$$A = \frac{(C - C_0)}{\left(\frac{C(100 - C_0)}{100}\right)} \times 100$$
(1)
ここに, A: 非晶質量(%), C₀: 内部標準の混合率(%),

C: Rietveld 解析による α -Al₂O₃の定量値(%)

(2)強度および活性度指数

試験方法は,JIS A6201-2008 付属書2に準じて行い, 圧縮強度の測定材齢は,7,28,91,182 日とした。



写真-1 SS,火山灰粒子の走査型電子顕微鏡写真

活性度指数は以下の式(2)に基づき算定した。

$$SAI = \frac{F_{pn}}{F_{r}} \times 100 \tag{2}$$

ここに、SAI:活性度指数(%)、 F_n :基準モルタル(普 通ポルトランドセメントのみのモルタル)の強度試験結 果の平均値、 F_{pn} :セメントの一部をポゾラン(ここでは 火山灰)で置換したモルタルの強度試験結果の平均値

(3)ポゾラン反応性

火山灰の反応性を EN196-5-2005 Methods of tenting cement-Part5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement に準 じ,評価した。普通ポルトランドセメント 15g,火山灰 5gを水 100gと混合し,40℃恒温状態で15,60 日経過し た後ろ過し,ろ液中の水酸化物イオンとカルシウムイオ ンを ICP 発光分光分析法により測定した。ここでのろ過 残分は,40℃で 15,60 日と養生した火山灰混合セメント ペーストである。そこで,ろ過残分を乾燥,粉砕し,試 料として,大沢ら⁸⁾の既報において,フライアッシュ混 合セメントペースト中の未反応フライアッシュを定量す る手法として示された 2mol/1 塩酸-5%炭酸ナトリウム 溶解法を適用し,不溶残分を測定した。なお,火山灰単 体について同様の試験を実施し,未反応の火山灰の大部 分が酸に溶解しないことを確認した。不溶残分試験は 1g の試料で実施し、火山灰単体とセメントペーストでの反応後の不溶残分から以下の式(3)により反応率を算定した。なお、今回使用したポルトランドセメントおよび水和物の不溶残分は1%未満であることを確認し、セメント由来の残分の補正は実施していない。

$$\alpha(t) = \frac{P_0 - \frac{R_t}{B}}{P_0} \times 100 \tag{3}$$

ここに, *a*(*t*): 材齢 *t* での火山灰の反応率(%), *P*₀: 火山灰単体の不溶残分(g), *R*_t: セメントペーストの 反応後試料の不溶残分(g), *B*: 火山灰の置換率 (ここで は 0.25)

3. 実験結果および考察

3.1 火山灰の特性

ASTM C618 で classN ポゾランは,SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ が 70%以上,SO₃が 4.0%以下,強熱減量は 10%以下とさ れている⁹⁾。表-1 に示した化学組成から 25 種類の火山 灰は ASTM C618 に classN に適合する組成であった。

写真-1 に SS,火山灰粒子の走査型電子顕微鏡写真を 抜粋して示す。図中に示した BET 比表面積値の大きいも のは、粒子表面に多くの凹凸を有する多孔質な粒子が確 認できた。一方、SS は、粒子表面の凹凸の少ない形状で

表-3 火山灰の非晶質量と鉱物量および非晶質相の化学組成

	非晶質	ialoss		鉱物割合(%)											非晶質相の化学組成(%)										
NO.	量 (%)	(%)	Q ^{*1}	Al ^{*2}	And ^{*3}	Lb ^{*4}	Ano ^{*5}	Aug ^{*6}	Hor ^{*7}	Bio ^{*8}	Mag ^{*9}	Kao ^{*10}	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO3	TiO ₂	MnO		
1	75.6	2.3	7.8			14.3				0.3			2.8	0.3	12.4	75.2	1.8	0.0	7.1	0.0	0.0	0.2	0.1		
2	91.5	6.0	0.3	0.1		2.1							2.4	0.1	13.1	74.0	2.7	1.0	6.4	0.0	0.0	0.2	0.1		
3	75.1	2.2	5.6		3.0	13.7				0.5			3.0	0.4	11.4	75.7	2.4	0.1	6.5	0.1	0.0	0.3	0.1		
4	58.4	2.9	0.8	16.5		21.4							1.6	0.9	8.5	75.4	6.3	2.1	3.7	0.2	0.1	0.9	0.2		
5	73.9	4.1	0.7			21.3							3.2	0.6	9.4	77.5	4.0	1.0	3.3	0.1	0.0	0.6	0.1		
6	93.6	5.6	0.2	0.6									2.3	0.3	13.9	74.2	2.1	1.8	5.1	0.0	0.0	0.2	0.1		
7	90.1	3.7	0.7			5.5							3.0	0.1	12.6	74.3	2.7	0.8	6.2	0.0	0.0	0.2	0.1		
8	63.3	2.8	0.6			33.4							2.9	0.9	9.4	73.9	5.9	2.2	3.3	0.3	0.1	1.0	0.2		
9	70.1	3.0	7.8	4.5	6.3	7.6					0.7		2.8	1.2	11.0	73.6	5.4	0.9	4.3	0.1	0.1	0.5	0.2		
10	88.6	5.4	2.1		1.8	2.2	L						2.5	0.4	13.4	74.5	2.2	0.8	5.9	0.0	0.0	0.2	0.1		
11	87.1	4.0	0.6	2.1		6.3							3.7	0.5	13.1	73.4	4.0	2.0	2.4	0.1	0.1	0.7	0.2		
12	84.3	5.5	2.9		4.4	2.6				0.3			2.6	0.7	13.3	74.3	1.7	0.6	6.5	0.0	0.0	0.2	0.2		
13	72.8	4.9	0.7	4.8		16.7							2.1	0.8	16.7	67.5	6.3	2.5	2.6	0.2	0.1	1.1	0.2		
14	71.7	3.8	2.7		2.4	19.5	L						3.4	0.7	11.0	74.3	5.0	0.0	5.6	0.0	0.0	0.4	0.1		
15	50.7	3.1	6.2			40.0							2.2	1.6	6.3	75.5	8.7	1.1	2.7	0.2	0.1	1.2	0.3		
16	46.6	2.1	13.3		ļ	34.9			3.2				1.9	0.8	7.6	76.1	7.2	0.4	4.6	0.1	0.1	0.9	0.2		
17	51.1	1.4	6.0			41.5							2.2	1.9	11.1	65.1	11.4	5.0	1.3	0.4	0.1	1.3	0.3		
18	74.6	4.6	6.7	14.1	ļ								2.7	1.0	16.1	69.7	4.9	1.0	3.9	0.1	0.1	0.4	0.2		
19	68.1	5.3	5.1	5.4		14.4				0.5		1.2	1.5	0.6	14.6	74.0	2.6	0.0	6.7	0.0	0.1	0.2	0.2		
20	51.3	2.1	3.8	ļ	ļ	42.8	L					L	2.4	2.3	7.8	69.1	10.7	2.0	3.5	0.4	0.1	1.5	0.3		
21	60.5	4.1	10.3			25.1							2.3	0.7	10.3	76.7	3.6	0.1	5.9	0.0	0.0	0.2	0.1		
22	68.6	2.9	8.0		L	20.5							2.8	0.9	11.9	75.0	3.7	0.0	5.5	0.0	0.0	0.3	0.1		
23	88.4	3.6	3.3	2.3			1.9	0.3		0.2			3.2	0.6	15.6	71.6	3.6	1.6	3.2	0.0	0.1	0.4	0.1		
24	84.5	4.6	3.8	1.3	L	5.9							3.2	0.6	17.9	69.1	4.0	1.6	2.9	0.1	0.2	0.4	0.1		
25	90.1	6.1	1.5		1.1	1.2							2.2	1.1	14.1	73.8	2.1	1.0	5.4	0.0	0.1	0.1	0.1		

*1:Quartz,*2:Albite,*3:Andesine,*4:Labradorite,*5:Anorthite,*6:Augite,*7:Hornblende,*8:Biotite,*9:Magnetite,*10:Kaolin

あった。表-1 は総細孔量の昇順で記載しているが,変 質,風化の認められる火山灰は,総細孔量,比表面積が 大きい傾向にあることがわかった。

表-3 に Rietveld 解析により求めた非晶質量と鉱物相 の定量結果を示す。非晶質量は 93.6~46.6%の範囲, 平 均で 73.2%であった。また, 表-1 では粘土鉱物有とな ったが, 表-3 に粘土鉱物が含まれないものがあった。 定性判断では, ピークが認められれば粘土鉱物有とした が, Rietveld 解析では定量値が得られない場合があった。 微量鉱物, 粘土鉱物の取り扱いは今後の課題と考える。

また, Rietveld 解析により求めた非晶質量の妥当性は, 火山灰の非晶質量の真値を知ることができないため,検 証が難しい。Goswamiら¹⁰⁾は,非晶質の回折データに表 れるガラスのハロー高さは非晶質量に関係があり,ハロ ー高さ/バックグランド比と非晶質量の関係を検量線と してスラグ量を推定できると報告している。そこで,図 -1 に Rietveld 解析により得られた非晶質割合とハロー 高さ/バックグランド比の関係を示す。なお,比の算出に は,鉱物のピークが重ならない17°(バックグランド), 21.2°(ハロー高さ)での計測値を使用した。

非晶質量が0となるのは,SSの結果である。ばらつき が認められるが,Rietveld 解析による非晶質量とハロー 高さ/バックグランド比は対応し,非晶質量は概ね妥当な ものであると判断した。Rietveld 解析結果を元に算出し た非晶質の化学組成を表-3に示す。

3.2 火山灰特性と強度

図-2 に材齢と圧縮強度の関係を示す。実線, 点線で 示したものは基準, 比較用, W/C67%の結果であり, 火 山灰を混合したものは〇で示した。SS では7から28日 まで材齢とともに強度が増進したが,材齢28日以降の強 度ののびが小さかった。火山灰を混合したものは, 7, 28 日で,大半が比較用モルタルより低く,水セメント比67% のモルタルよりも低いものが認められた。91, 182日に なると比較用モルタル以上の強度のものが増加し, 大半 は水セメント比67%よりも高い強度となった。

図-3 に火山灰の総細孔量と圧縮強度の関係を材齢ご とに示す。総細孔量は、等温吸着線の相対圧 0.95 での吸 着量とした。比較用 SS の結果も同時に示した。

総細孔量と強度には相関が認められ、細孔が多くなる と強度が低くなった。材齢28日までは、比較用のSSを 含め、総細孔量と強度の関係を1本の直線で表すことが できた。材齢28日以降では、SSはほとんど強度の増進 が認められず、総細孔量と強度の関係は火山灰を混合し たものと異なる傾向を示した。このことは、SSはポゾラ ン反応性を有せず、火山灰のポゾラン反応は材齢28日ま ではほとんど進行しないことを示すと考えられる。

火山灰モルタルの近似直線の傾きをみると 91 日まで



図-4 非晶質量と圧縮強度の関係

は材齢の進行ともに急になり,182日で若干緩やかになった。初期材齢(7,28日)では、ポゾラン反応がほとんど進行していない。91日で急となるのは、火山灰の総細孔量の小さいものでポゾラン反応により強度が大きく増進したことを示す。182日では火山灰全体でポゾラン反応の強度への寄与が認められたと考えられる。

図-4 に非晶質量と強度の関係を示す。7 日と 182 日 の結果を示した。非晶質量と強度には明確な関係は認め

られなかった。

3.3 火山灰特性と活性度指数および反応率

図-5に EN196-5-2005 Methods of tenting cement-Part5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement による反応性の評 価を示す。これは材齢 15日の結果である。セメント+火 山灰+水試料を 40℃で反応を促進させた後ろ過し,ろ液 に存在する水酸化物イオンとカルシウムイオンを実測す る。その結果をプロットし,40℃での水酸化イオンの関 数として示されるカルシウムイオン飽和曲線の上部にあ ればポゾラン反応性なし,下部であれば反応性ありと判 断される。図中の実線が飽和曲線であり,本検討での試 料は、すべて反応性ありと判断された。

図-6 に火山灰の活性度指数を示す。活性度指数は長期材齢で高くなるものが多かった。また、図中試料番号 11 より左に位置するのは変質のない火山灰で、28 日で 60%、91 日で70%以上とコンクリート用フライアッシュ のIV種灰相当の活性度指数を示していた。

図-7に40℃養生15,60日でのろ過残分を用いた不 溶残分測定結果を示す。不溶残分は、火山灰あたりの割 合で示した。火山灰単体の不溶残分は90%以上であった。 セメント中での火山灰は、材齢の進行に伴い不溶残分が 減少し、60日では未反応の半分程度以下となった。火山 灰でも、酸に不溶な部分がセメント硬化体中で反応し、 酸に溶解する物質に変化したと考えられる。これより、 酸-炭酸ナトリウム溶解法で火山灰の反応率が測定でき ると考えた。

図-8に60日反応率と材齢ごとの活性度指数の関係を 示す。図は割愛したが、15日反応率と活性度指数には明 確な関係が認められなかった。60日反応率では、材齢182 日の活性度指数との間に弱い相関が認められた。圧縮強 度は他の要因の影響を受けるため、生じているポゾラン 反応を評価できない場合があると考えられる。

次に非晶質の組成と火山灰の反応性について検討す る。圧縮強度はポゾラン反応以外の影響を受けていると 判断されたため, EN196-5 試験のろ過残分を用いた反応 率で検討した。

大塚ら¹¹⁾はガラス相量・粉末度が同等なフライアッシュのポゾラン反応性は,ガラス相の組成から修飾酸化物 を考慮した以下のM値が指標になるとしている。

$$M = \frac{CaO + MgO + R_2O}{SiO_2} \tag{4}$$

ここに, *CaO*, *MgO*, *R*₂*O*, *SiO*₂: ガラス相中の酸化 物それぞれの割合(%)

図-9に火山灰の非晶質組成から算出した M と 15 日, 60日での反応率との関係を示す。いずれの材齢も, M と 反応率の間に関係性は見いだせなかった。火山灰の非晶 質量・粉末度が広範囲であったためと考えられる。



Wei¹²⁾は,高炉スラグの反応性を表す指標として NBO/T を用いている。NBO/T は非晶質相の構造(重合 度)を表し,非晶質相の化学組成(モル割合)から以下 の式(5)~(7)により算出される。

$$NBO / T = y_{NB} / (y_S + 2y_A + 2y_F + y_T + 2y_P)$$
(5)

$$y_{NB} = y_{NB}^{(1)} - y_A - f_e \cdot y_F$$
(6)

 $y_{NB}^{(1)} = 2(y_{C} + y_{M} + y_{M_{n}O} + y_{N} + y_{K}) + 6(1 - f_{e})y_{F}$ (7) $\Xi \subset U_{C}, y_{s}: SiO_{2}, y_{A}: Al_{2}O_{3}, y_{F}: Fe_{2}O_{3}, y_{T}: TiO_{2},$

 $y_P: P_2O_5, y_c: CaO, y_M: MgO, y_{MnO}: MnO, y_N: Na_2O, y_K: K_2O のモル割合(%), <math>f_e: 4$ 配位の Fe^{3+} の比率(ここでは 0 とした)

図-10にNBO/Tと15,60日での反応率との関係を示 す。15日反応率では、点線で囲んだ4種を除くと、NBO/T と反応率に高い相関が認められた。60日反応率では、 NBO/Tにかかわらず反応率が60~70%程度で横並びと なるものが多かった。反応率は火山灰単体の不溶残分に



対し算出したが、不溶残分には反応に寄与しない鉱物相 が含有され、概ね数%~50%程度をしめる。横並びとな ったものでは、大半の非晶質が反応したと考えられる。

以上から,反応途中である 15 日での反応率は NBO/T でよく表すことができ,火山灰の非晶質の構造が反応速 さに与える影響を評価できる可能性がある。ただし,異 なる傾向を示すものもあり,今後その要因について検討 を加える予定である。

火山灰の長期に渡るポゾラン反応は長期耐久性に寄 与すると考えられるが、モルタル強度のみでは評価しに くい場合が多い。火山灰の反応評価にも塩酸-アルカリ溶 解法は有効であると考えられ、特性評価や耐久性改善へ の効果とあわせて検討し、データを蓄積することでポゾ ラン源として火山灰を有効活用できると考える。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 火山灰を使用したモルタルの圧縮強度は、水蒸気吸着 により測定された火山灰の細孔量と相関があった。
- 2)火山灰の反応率は,酸-炭酸ナトリウム溶解法により求 めることができ,材齢の進行とともに増加した。
- 3)火山灰の反応性を、組成から推定される非晶質の構造 から表すことができる可能性を示した。

参考文献

- A. M. Neville: Properties of Concrete (Forth Edition), Longman Limited, p. 83, 1995
- 長瀧重義:コンクリートの長期耐久性(小樽港百年 耐久性試験に学ぶ),技報堂出版,1995
- 武若耕司:シラスコンクリートの特徴とその実用化の現状、コンクリート工学、Vol.42、No.3、pp.38-47、 2004
- 八幡正弘,垣原康之:北海道における火山ガラス質 資源の特性,北海道立地質研究所報告,第 77 号, pp. 77-82,2006
- F. Massazaa, U. Costa : Aspect of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cement, il cement, pp.3-18, 1979
- ACI 232.1R-00 (Reapproved 2006), Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete, Reported by ACI Committee 232
- 7) 星野清一,平尾宙,山田一夫:非晶質混和材を含む セメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベ ルト法の適用,セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2005
- 大沢栄也,坂井悦郎,大門正機:フライアッシュー セメント系水和におけるフライアッシュの反応率, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.96-100, 1999
- ASTM C618-08a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete
- G. Goswami, P. K. Panigrahy, J. D. Panda: Estimation of blastfurnace slag in blended cement by X-ray diffractometry, Advances in Cement Research, No.30, pp. 67-71, 1996
- 大塚拓,森慎一郎,石川元樹,坂井悦郎:フライア ッシュの鉱物組成とポゾラン反応性,セメント・コ ンクリート論文集, No.63, pp.16-21, 2009
- Wei Chen: Hydration of Slag Cement, Theory, Modeling and Application, PhD. Thesis, University of Twente, 2006