論文 コンクリート用火山ガラス微粉末の粉末度に応じた分散と凝集がセメント混合ペーストの拘束水比と変形係数に与える影響

友寄 篤*1・野口 貴文*2・袖山 研一*3・東 和朗*4

要旨: 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火山ガラス微粉末について, 比表面積が流動性に及ぼす影響を実験的に検証した。その結果, 化学混和剤吸着量はシリカフュームや普通ポルトランドセメントに比べると少ないことが示された。また, ペーストによる実験では, 化学混和剤を使用すると BET 比表面積が 13m²/g の微粉ではマイクロフィラー効果が発揮され, 低水結合材比においては流動性が改善した。BET 比表面積が小さい場合にはその効果が小さいものの, 条件によってはセメント単味よりも流動性を改善させる結果が得られた。

キーワード:火山ガラス微粉末,流動性,拘束水比,変形係数,化学混和剤吸着,ペーストフロー

1. はじめに

ポルトランドセメントの代替に用いられる混和材として産業副産物が実用化されているが、フライアッシュ(以下、FA)を副産する石炭火力発電の先行きは不透明であり、高炉スラグ微粉末も世界的に見ればその量には限りがある。一方、天然ポゾランをポルトランドセメントに置換したコンクリートの耐久性が向上することは古くから知られるが、セメントクリンカー削減や石灰石資源保護の観点からも、国内に豊富に埋蔵する火山性堆積物をコンクリート用混和材として利用することは、資源循環型社会および低炭素社会の実現に貢献すると考えられる。しかしながら、世界的にも多くの研究が進められている天然ポゾランの混和材利用に向けた一般的課題としては、その「多様性や変動性」に加えて「流動性の低下(high water demand)」が指摘されているり。

既報では、南九州に堆積する火砕流堆積物である入戸シラスは堆積地域によって物性が変動するものの、含有される火山ガラスは広範囲で物性変動が少ないこと²⁾、またエアテーブルと呼ばれる選別装置の風量調整によって入戸シラス原鉱を、異なる物性を持つ4つの粒分(火山ガラス、軽石、結晶質、粘土質分)に分離できることを示した³⁾。廃棄物処理にも用いられるエアテーブルという工業的プロセスによって、メチレンブルー吸着量が極めて多くモルタルフローを低下させる粘土鉱物を含む粒分は微小粉塵として⁴⁾、吸水率の高い軽石は軽粒子および反応性が低く細骨材としての利用が適している結晶鉱物は重粒子として³⁾、それぞれ選別回収される。軽粉塵として選別された火山ガラスを粉砕して製造される火山ガラス微粉末は、1ヶ月間の連続製造において組成や

粒度など物性の変動が少なく安定している²⁾。さらに、任意に抽出したロットの火山ガラス微粉末の性能をモルタル実験により検証したところ、活性度指数に加えて流動性に及ぼす影響も安定した結果が得られている²⁾。粒子径および密度によって安定した物性をもつ火山ガラスを高純度に選別する方法は工学的に有効であり⁵⁾、多様性のある火山性堆積物から安定して火山ガラス微粉末が製造される可能性はあるものの、その流動特性に及ぼす影響については検討が進んでいない。

これまでのコンクリートにおける検討では、W/B=20%においてセメントに10%置換した場合に、BET 比表面積12m²/g以上の火山ガラス微粉末はシリカフューム(以下、SF)より少ない化学混和剤量で同等以上の流動性が得られることが示されているの。ただし、BET 比表面積が小さくなるに従い目標スランプフローを得るための化学混和剤量はさらに少なくなるものの、50cm 通過時間が長くなり粘性が高まることが示されている。その一方でW/B=50%においてセメントに25%置換した場合には、BET 比表面積が5m²/g以下程度ではFAのII種品と同一の化学混和剤量で目標スランプ18cmが得られるが、BET 比表面積が12m²/g以上では、より多くの高性能AE減水剤量が必要となり粘性が高くなることが示されているの。

JIS の制定に向けて 2017 年に新市場創造型標準化制度に採択された「コンクリート用火山ガラス微粉末」は近い将来に実用化されることが考えられる。そこで本研究では火山ガラス微粉末の粉末度が流動特性に及ぼす影響について基本的なペースト実験などにより明らかにし、流動特性の観点からコンクリートにおける実用化の可能性を考察することとした。

^{*1} 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 工修 (正会員)

^{*2} 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)

^{*3} 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)

^{*4 (}株) プリンシプル 代表取締役

2. 実験概要

2.1 使用した火山ガラス微粉末

本研究では既報 %と同様に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シラス原鉱を用いて、エアテーブルと一次粉砕・二次粉砕および二次分級により製造した火山ガラス微粉末を用いた。図ー1 に製造方法の概要と BET 比表面積を、表-1 に実験に使用した火山ガラス微粉末を含む材料の物性を示す。なお、火山ガラス微粉末の物性は、一次粉砕品 VGR の物性を示した。使用した粉体および一次粉砕品 VGR のレーザー回析・散乱式粒度分布測定装置により測定した結果を図ー2 に示す。なお、測定の前処理は装置付属の超音波(40W)を3分間照射し、溶媒は水とした。

一次粉砕品 VGR は 2 コブ型の粒度分布を示し、分級後の粗粉よりも最大粒子径が大きく、分級後の微粉より最小粒子径が小さい。鋼鉄製テーブルライナに押し付けられたローラが回転するローラミルの粉砕原理により凝集していた粒子が、気流分級機のエネルギーにより解砕された可能性を示している。分級後はいずれもピークが一つとなり、そのピークは微粉の方がシャープである。また、微粉にも 20μm 程度までの分布が僅かに観察されているが、測定の前処理である 40W の超音波を 3 分間照射しただけでは解けていない凝集体の可能性がある。

2.2 化学混和剂量吸着試験

普通ポルトランドセメントに関する化学混和剤の吸着量測定方法 かを参考にして、サンプルを化学混和剤水溶液中で撹拌して吸着させ、撹拌後溶液の全有機炭素量(TOC)を測定する事で吸着量の測定を行った。ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤 1%溶液と粉体サンプルを水粉体質量比 1.0 で混合し、モルタルミキサーで 10 分間攪拌して吸着させ、攪拌停止 2 分後に 3800rpm で 15 分間遠心分離を行い、採取した上澄み液を濾過して測定サンプルとした。水は全てイオン交換水を使用し、サンプル由来の有機炭素量を考慮するために、イオン交換水でも同様に試験を行ないブランク値とした。分散剤濃度と分離した液相の分散剤濃度の差より減少濃度を求め、粉体 1g 当たりの吸着量を算出した。使用したサンプルはRJF、RJX、OPC に加えて比較のための市販の SF (JIS 品)の 4 種類とした。

2.3 ペーストフロー試験

普通ポルトランドセメント単味と、これに火山ガラス 微粉末 RXF(BET 比表面積 $15.2\text{m}^2/\text{g}$)と RXC(BET 比表面積 $5.1\text{m}^2/\text{g}$)を置換した混合系に対してペースト実験を行った。 non-SP シリーズとして化学混和剤を用いないペースト、SP シリーズとしてポリカルボン酸系高性能AE 減水剤を用いたペーストを対象に実験を行った。セメントと火山ガラス微粉末の容積比(Vvg/Vc)を 0.3 で

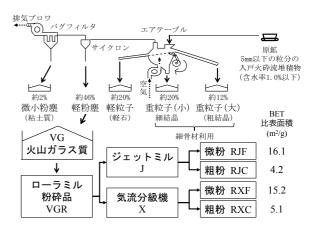


図-1 火山ガラス微粉末の製造方法

表-1 使用材料

我 1 使用的行						
		物性など	記号			
粉体	セメント	普通ポルトランドセメント 3.16g/cm³	OPC			
	火山ガラス微粉末	密度: 2.36g/cm ³ SiO ₂ : 73.9%, Al ₂ O ₃ : 12.8% 強熱減量: 2.25% 実験には二次粉砕分級品使用	VGR			
高性能 AE 減水剤		ポリカルボン酸系	SP			
水		水道水	W			

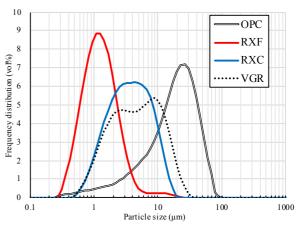


図-2 粉体の粒度分布

一定とし、また SP シリーズにおける高性能 AE 減水剤の添加量 (Wsp) は、一般的な配 (調)合に従い、結合材質量に対して重量比で1.0%とした。練混ぜは JIS R 5201 に規定されるミキサーを用い、練混ぜ時間は300秒として練混ぜ直後の0打ペーストフロー試験を行い、長径とその直角方向の平均値をペーストフローとした。なお、Vvg/Vc=0.3 一定という条件は、重量換算ではセメント内割で18%置換に相当する。

ここで、式(1)で求められるフレッシュペーストの相対フロー面積比とペーストの水粉体容積比は粉体の種類に関わらず切片を持った直線関係にあり、式(2)で示される基本式で表される 8^{9など}。切片が拘束水比、比例定数は変形係数と呼ばれ、各粉体固有の値となる。これは各粉体に固有な水の量が拘束され、さらに余剰な水分が存在する状況でフレッシュペーストの変形抵抗性が決定される

表一2	宝騒の調合	レペーマ	トフロー試験の結果
7 <u>5</u> — Z	天瀬サリカロロ	$\sim \sim$	トノロー試験の派表

Carriag	Morlea	V/V.	Viva/Va	Www.(a)	Wan (a)	Wa (a)	Wrig (g)	W/B	Wvg/Wvg+Wc	SP content	Paste flow
Series	Marks	Vw/Vp Vvg/	v vg/ v c	Ww (g)	Wsp (g)	Wc (g)	Wvg (g)	(wt%)	(%)	(B * wt%)	(mm)
non-SP	RXC	1.0	0.3	230.0	486.2 451.4 506.4 0 468.8 425.4 632.0 718.2	559.1	125.3	33.6	0.18	0	108.5
		1.2		240.0		486.2	108.9	40.3			154.5
		1.4		260.0		451.4	101.1	47.0			196.0
	RXF	1.2		250.0		506.4	113.5	40.3			108.0
		1.4		270.0		468.8	105.0	47.0			135.0
		1.6		280.0		425.4	95.3	53.7			175.5
	OPC	1.0		200.0		632.0	0	31.6			132.0
		1.1	0	0 <u>250.0</u> 250.0		718.2		34.8			158.5
		1.2				658.3		37.9			189.5
SP	RXC	0.70	0.3 181.9 192.5 212.7 181.5 191.4 192.5	181.9	8.07	659.7	147.8	23.5	0.18		253.5
		0.80		192.5	7.43	607.6	136.1	26.8			341.0
		0.90		212.7	7.27	594.1	133.1	30.2			367.0
	RXF	0.60		181.5	8.43	688.7	154.3	22.5			216.0
		0.70		191.4	8.50	694.5	155.6 23.5 1.0	1.0	225.5		
		0.80		192.5	7.43	607.6	136.1	26.8			293.0
	OPC	0.70		190.9	9.01	902.8	0	22.1	0		115.5
		0.80	0	230.5	9.48	948.0		25.3			263.5
		0.90			7.72	772.4		28.4			362.0

と解釈される。

Vw/Vp について 3 水準のペーストフロー試験を行い、 得られた結果から相対フロー面積比を求め、線形近似し た直線の切片と傾きをそれぞれ拘束水比と変形係数とし た。ペースト実験の調合及びペーストフロー試験の結果 を表-2に示す。なお、Ww、Wsp、Wc、Wvg はそれぞ れ水、化学混和剤、セメント、火山ガラス微粉末の重量 を表す。

$$\Gamma p = (Fp/100)^2 - 1$$
 (1)

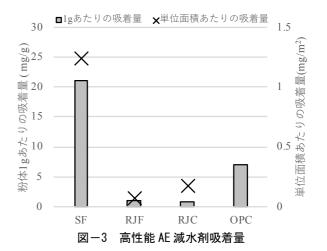
$$V_W / V_p = E_p / \Gamma_p + \beta_p$$
 (2)

ここに、 Γp :ペーストの相対フロー面積比、Fp:振動を与えない場合におけるペーストのフロー値(mm)、Vw:ペースト中に占める水容積比、Vp:ペースト中に占める粉体容積比、Ep:粉体の変形係数、 βp :粉体の拘束水比

3. 実験結果と考察

3.1 化学混和剤吸着量

高性能 AE 減水剤吸着量と単位 BET 比表面積当たりの吸着量を図-3に示す。火山ガラス微粉末 1g 当たりの吸着量はセメントの2割以下、SFの1割以下となった。単位面積当たりの吸着量も SFに比べて RXFでは5%、RXCでは15%となり、この結果からは火山ガラス微粉末は化学混和剤吸着という観点から流動性低下に及ぼす影響は少ないと評価される。強熱減量が 4%を上回る風化した粘土質分は MB 吸着量が高いことが示されているが 50、実験に用いた火山ガラス微粉末の強熱減量は 4%以下であり、エアテーブルによりこれらの風化物が除去されたことで化学混和剤吸着量が少なくなったと考えられる。



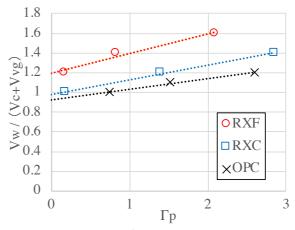


図-4 non-SP シリーズの相対フロー面積比と水粉体容積比の関係

3.2 相対フロー面積比と水粉体容積比の関係

non-SP シリーズで得られた相対フロー面積比と水粉体容積比の関係を図ー4に示す。火山ガラス微粉末を重量で18%普通ポルトランドセメントに置換すると、OPCに比べ近似直線が上方に移動し、微粉 RXF においてその

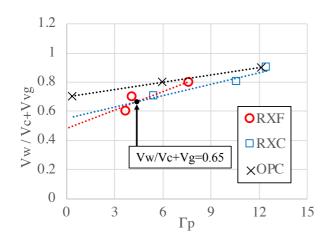


図-5 SP シリーズの相対フロー面積比と水粉体容積比の関係

影響が大きくなった。この結果は、同一のペーストフローを得るために、火山ガラス微粉末を用いた場合にはより多くの水を必要とすることを意味し、化学混和剤が無添加の場合には流動性にマイナスの影響を与え、微粉RXFでその影響が大きいと評価される。

SP シリーズで得られた相対フロー面積比と水粉体容積比の関係を図-5 に示す。RXF と RXC の近似直線は交差するため,条件によって流動性能が変化することを示している。高性能 AE 減水剤を用いると微粉 RXF,粗粉 RXC はともに実験の範囲では OPC の下方に位置するため,粉体に対する高性能 AE 減水剤添加率が同じであれば,セメント単味の方がより多くの水を必要とすることを意味する。言い換えると水結合材比 20%台の水準では,高性能 AE 減水剤添加率が同じであれば,微粉 RXFを重量で18%置換するとより大きなペーストフローが得られると言える。

また, RXF と RXC を比較すると水粉体容積比が 0.65 以下では RXF が最も大きなペーストフローが得られる ため, 水結合材比が 20%程度まで下がると RXF で最もペーストフローが大きくなると言える。

水で練混ぜた場合にはセメント粒子は凝集するため 粒度分布の特性,すなわち充填性がペーストの流動性に 反映されず,高性能 AE 減水剤を使用した場合に凝集が 解かれて充填性の影響が顕著に現れる %。また,液相中 の粉体は van der Waals 力などの粒子間に作用する引力 によって凝集体を形成するとされているため 10),測定さ れた粒度分布からセメントより粒子が小さいと考えられ る火山ガラス微粉末はより凝集し易い。non-SP シリーズ では,特に微粉 RXF において凝集の影響が大きく OPC より流動性が低下し,SP シリーズでは高性能 AE 減水剤 の効果により粒子が分散することで充填性が向上し,流 動性改善効果が得られたと考えられる。 これまでに粒度分布情報を用いたシミュレーションにより、BET 比表面積 15m²/g の火山ガラス微粉末をセメントに置換した場合に置換率15%が最密充填状態となり、30%置換まで充填性改善効果が認められているが、BET 比表面積 4 m²/g 程度では充填性改善効果が小さいことが示されている50。水結合材比20%以下という水準でRXCに比べてRXF18%置換のペーストフローが最も大きくなるのは、図-3より単位重量当たりの高性能AE減水剤量は同等とみなせるので、セメント粒間を充填するマイクロフィラー効果により流動に寄与する自由水が増えたためと考えられる。

式(2)で示される線形関係に関連する研究は、その粉体としてはシリカフュームなどの超微粒粉体を対象外としている®。また、JIS A 6207 (コンクリート用シリカフューム)は 2011 年の改正によって、その性能評価のためのモルタル試験の水準を化学混和剤なしの W/B=50%から化学混和剤を使用した W/B=30%に変更されている。SFの評価に関しては、変更前の試験方法では実際に使われるコンクリートで発揮される性能と条件が異なるため適切な評価がされていないことが指摘されている 110。平均粒径が 0.1 μm 程度とされる SF に比べると、RXF は 1 μm、RXC は 3 μm と約 10 倍大きいが、化学混和剤を用いない場合には SF 同様の凝集挙動を示し、流動性能にも影響する可能性が高いと考えられる。

3.3 拘束水比と変形係数

近似直線から求めた拘束水比と変形係数を図-6 および図-7 に示す。変形係数および拘束水比ともに SP シリーズでは絶対値が小さくなり、高性能 AE 減水剤の分散作用によりペーストの流動性が向上したことを示している。ただし、同一シリーズ内における 3 粉体間での値の大小関係に関して、拘束水比では non-SP シリーズと SP シリーズで大小が逆転し、高性能 AE 減水剤を用いると拘束水比は RXF が最も小さくなったが、変形係数は両シリーズともに RXF が最も大きくなった。

液相中の凝集体内部の粒子間には水が拘束されるが、 凝集体の大きさは粉体の種類や調合条件、練混ぜ条件に より変化する。ペーストフロー試験により実験的に求め られる拘束水比 β p は、充填性、初期水和特性、分散・ 凝集挙動の影響下で、流動性に寄与できない水の量を評価したとみなすことができる 12 。前節で述べた通り、セ メントに混合した際にはRXCよりRXFの充填性が向上 し、マイクロフィラー効果により自由水が増えると考え られる。本研究の結果からは、高性能 AE 減水剤を標準 的な使用量の範囲で用いれば、BET 比表面積 13 m²/g 程 度の火山ガラス微粉末は完全ではないものの十分に分散 し、マイクロフィラー効果により粒子間隙を埋めること で拘束水量が少なく、また BET 比表面積が 4 m²/g 程度で

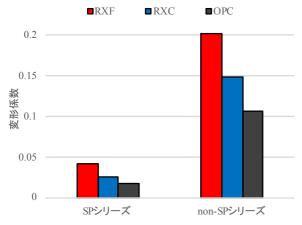


図-6 近似直線から求めた変形係数

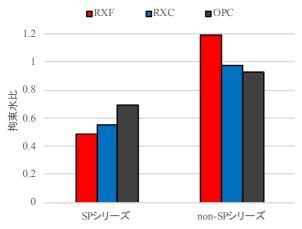


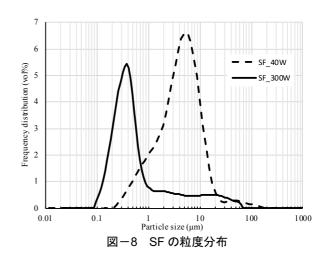
図-7 近似直線から求めた拘束水比

はその効果が小さいことが実験的に示されたと言える。

また、変形係数 Ep は粒径指数と形状係数の積に比例し表面の滑らかさにも影響されることが明らかにされている ¹³⁾。粒径指数は粒子径が小さくなるほど大きくなる係数であり、形状係数は粒子形状や水和反応の影響を取り入れた係数である。初期水和特性の影響は比表面積に比べると小さいことも明らかにされているため ¹⁴⁾、両シリーズでの傾向は変わらず、また微粉 RXF を置換した場合に変形係数が大きい結果になったのは、比表面積が大きくなった影響と考えられる。

3.4 ペースト実験のコンクリート評価への適用性に関す る考察

既報 6 の W/B=20%のコンクリート試験練りでは、BET 比表面積 $^{12\text{m}^2/\text{g}}$ 以上の火山ガラス微粉末は SF より少ない化学混和剤量で同等以上の流動が得られ、BET 比表面積が小さくなるに従い目標スランプフローを得るための化学混和剤量はさらに少なくなった。 $\mathbf{Z} - \mathbf{z}$ で示した条件($^{40\text{W}}$ 分),及び別の超音波照射装置($^{300\text{W}}$)にて 5 分間照射してから測定した粒度分布の比較を示す。装置内臓の超音波装置では、平均粒径が $^{9\text{µm}}$ ほどになり、凝集体が解けてないと考えられる結果となっ



ている。SFでより多くの化学混和剤量が必要となったコンクリート試験の結果は、粒子が小さいために高くなった凝集力を分散させるためであり、火山ガラス微粉末においても比表面積が小さい方が凝集力は小さく、化学混和剤量が少なくなると考えられる。

一方で目標スランプフロー65cm±10cm を満たした W/B=20%のコンクリートにおいて,50cm 通過時間は比表面積が小さい方が長く,粘性が高いことが示されている %。これは,化学混和剤を用いたペースト中において,粒子間隙を充填するマイクロフィラー効果が,拘束水比に示された通り BET 比表面積が大きいほど高いためと考えられる。

W/B=50%のコンクリートにおいて,目標スランプ18cm程度を満たすためにBET比表面積が大きい火山ガラス微粉末ほど高性能AE減水剤が必要になるのは,低水結合材比と同様に,凝集の影響と考えられる。

ペーストの流動特性とモルタル, さらにコンクリートの流動特性は異なることが指摘されており, 細骨材も含めた充填率や s/a などの調合の影響を受ける %。そのため,本節の結果のみで火山ガラス微粉末が及ぼす影響を実用的なコンクリートに拡張して評価することはできないと言える。しかしながら本報の実験範囲では化学混和剤や練混ぜにより凝集が解かれ,コンクリートの流動性を向上させる可能性がある結果が得られた。ただし,使用する化学混和剤量や置換率を 1 水準とした実験結果のため,更なる検討が課題である。

4. まとめ

本研究で得られた火山ガラス微粉末を混合したセメントペーストの流動性に関する知見を以下に示す。

(1) 性能評価について

BET 比表面積 4m²/g 程度以上の火山ガラス微粉末をセメントに置換した化学混和剤を用いないペーストでは、 凝集の影響によりその流動性能は低いと評価され、実用 的なコンクリートにおける流動性能を評価できない可能 性が高い。

(2) 粉体の凝集と化学混和剤について

超音波照射によって分散させた粒度分布およびペーストフロー試験の結果から、火山ガラス微粉末は SF に比べて凝集力が弱く、一般的な化学混和剤量の使用範囲でペースト中の凝集が十分に解かれると考えられる。また、BET 比表面積が大きいほど分散した粒子によるマイクロフィラー効果が高く、低水結合材比における流動性改善効果が得られる。

参考文献

- Snellings, R.: Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials, RILEM technical letters, Vol.1, pp50-55, Aug. 2016
- 2) 友寄篤,野口貴文,袖山研一,東和朗:シラスを乾式比重選別・粉砕した火山ガラス微粉末の混和材としての安定性,セメント・コンクリート論文集, Vol.71,pp.674-681,2018.3
- 3) 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
- 4) 友寄篤,野口貴文,増永卓朗,袖山研一,東和朗: 火山ガラス微粉末の粉体特性と製造工程で除去される粘土質分の粉体特性(その3 粘土質分の粉体 特性),日本建築学会大会学術講演梗概集(東北), pp.185-186,2018.8
- 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

- 6) 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
- 7) 内川浩ほか: フレッシュセメントペーストの流動性 に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響, コン クリート工学論文集, Vol.5, No.2, pp.11-19, 1994
- 8) 松枝良展,下川浩児,岡村甫:粉体の特性とペーストのフロー値との関係,土木学会論文集,No.544, V-32, pp.65-75, 1996
- 9) セメント協会:流動性研究委員会報告書,2003
- 10) 谷川恭雄監修: フレッシュコンクリートの流動特性 とその予測, セメントジャーナル社, pp.35-62, 2004
- 11) 渡邊智士,保利彰宏,鳴瀬浩康,長瀧重義:シリカフュームが高強度コンクリートの物性に及ぼす影響の評価に関する研究,セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.419-426, 2008
- 12) 内川浩, 宇賀田俊一郎, 岡村隆吉:まだ固まらないセメントペースト, モルタル, 及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.42-47, 1999.12
- 13) 吉野公, 西林新蔵, 井上正一, 黒田保: 結合材の性質がペーストの塑性粘土に及ぼす影響, 材料, Vol.43, No.491, pp.930-935, 1994.8
- 14) 岡村隆吉,武広実,宇治田俊一郎,内川浩,大門正機:フレッシュセメントペーストおよびモルタルの流動性に及ぼすセメントの充填性と初期水和の影響,無機マテリアル, Vol.6, pp.22-32, 1999