

博 士 論 文

コンクリート用火山ガラス微粉末の製造・性能・標準化・利用に関する研究

友 寄 篤

論文題目：

コンクリート用火山ガラス微粉末の製造・性能・標準化・利用に関する研究

論文目次

第 1 章：序論	...p.1
1.1 本研究の背景	
1.2 本研究の目的	
1.3 本研究の構成	
第 2 章：コンクリート用材料としての火山ガラスに関連する研究と現状	...p.9
2.1 背景と目的	
2.2 火山性堆積物の分類と資源としての火山ガラス	
2.2.1 火山の噴出様式と堆積原理	
2.2.2 資源としての火山性堆積物と火山ガラスの物性	
2.2.3 火山ガラスの風化	
2.3 コンクリート用混和材としての火山ガラス	
2.3.1 天然ポゾランの分類と組成	
2.3.2 混和材としての性能	
2.3.3 粘土鉱物・粘土の与える影響	
2.4 国内コンクリート分野における火山ガラス：利用・現状・課題	
2.6 結論と本研究の位置付け	
第 3 章：火山ガラス微粉末の製造と粉体特性	...p.31
3.1 概説	
3.2 背景と目的	
3.3 入戸シラス及び含有される火山ガラスの物性	
3.3.1 シラスの分類	
3.3.2 シラスの粒度別鉱物組成と化学組成の分析	
3.3.3 入戸シラスの分析	
3.3.4 入戸シラスに含まれる火山ガラスの分析	
3.4 多段気流分級装置による製造	
3.4.1 多段気流分級装置による選別	
3.4.2 粉碎と副産物の用途	

3.5 エアテーブルによる火山ガラス微粉末の製造

3.5.1 選別条件に応じた回収率および物性

3.5.2 火山ガラス微粉末の製造

3.5.3 副産物の用途

3.5.4 まとめ

3.6 火山ガラス微粉末と粘土質分の粉体特性

3.6.1 化学組成と強熱減量

3.6.2 定性分析 (XRD)

3.6.3 非晶質量／重液選鉱と Rietveld

3.6.4 顕微鏡観察 SEM

3.6.5 粒度分布

3.6.6 窒素吸着による BET 比表面積の前処理

3.6.7 熱重量分析

3.6.8 水蒸気吸着等温線

3.6.9 BET 比表面積

3.6.10 MB 吸着

3.6.11 化学混和剤吸着

3.6.12 まとめ

3.7 結論

第 4 章：流動特性に及ぼす火山ガラス微粉末の影響

...p.85

4.1 概説

4.2 背景と目的

4.3 粒度分布が充填率および粒子間距離と平均配位数に与える影響

4.3.1 火山ガラス微粉末の粒度分布

4.3.2 充填率・粒子間距離・平均配位数のシミュレーション

4.3.3 考察

4.4 粉末度に応じた分散と凝集が拘束水比と変形係数に与える影響

4.4.1 実験概要及び試験項目

4.4.2 実験結果と考察

4.5 比表面積と置換率がモルタルフローに与える影響

4.5.1 同一化学混和剤量のモルタルフローに与える置換率の影響

4.5.2 モルタルフローの再現性と安定性

4.6 粘土質の混入が化学混和剤量に与える影響

4.6.1 実験概要及び試験項目

4.6.2 実験結果と考察

4.7 結論

第5章：強度発現に及ぼす火山ガラス微粉末の影響

...p.109

5.1 概説

5.2 背景と目的

5.3 モルタルによる強度試験と活性度指数

5.3.1 実験概要：調合および試験項目

5.3.2 材齢と強度発現の関係

5.3.3 粉末度が強度発現に与える影響

5.3.4 置換率が強度発現に与える影響

5.4 粘土質の混入が活性度指数に与える影響

5.4.1 実験概要：調合および試験項目

5.4.2 実験結果と考察

5.5 強度発現の安定性と再現性の検証

5.5.1 実験概要：調合および試験項目

5.5.2 実験結果と考察

5.5.3 強度発現に伴う硬化体の物理的变化：水銀圧入による細孔構造

5.5.4 強度発現に伴う硬化体の物理的变化：XRD 定性分析

5.6 結論

第6章：コンクリートによる検証

...p.139

6.1 背景と目的

6.2 超高強度コンクリート

6.2.1 実験概要及び試験項目

6.2.2 練混ぜ性における粉末度

6.2.3 フレッシュ性状における粉末度の影響

6.2.4 強度発現に及ぼす粉末度の影響と材齢

6.2.5 粘土質の混入が与える影響

6.3 普通コンクリート

6.3.1 実験概要および試験項目

6.3.2 スランプ管理のフレッシュ性状に及ぼす粉末度と置換率の影響

6.3.3 強度発現特性に及ぼす粉末度の影響と材齢

6.3.4 粘土質の混入が与える影響

6.4 基本的な耐久特性

6.4.1 実験概要及び試験項目

6.4.2 促進中性化試験

6.4.3 浸漬法による塩化物イオン浸透抵抗性

6.4.4 凍結融解抵抗性

6.5 実用化を想定した調合の検討

6.5.1 流動特性を活かしたフロー管理の普通コンクリート

6.5.2 材齢 28 日における C/W~F 関係式

6.5.3 関係式に基づくセメント使用量削減効果

6.6 結論

第 7 章：火山ガラス微粉末の規格（案）

...p.171

7.1 背景と目的

7.2 試験方法

7.2.1 比表面積

7.2.2 附属書 C（規定）モルタルによる活性度指数の試験方法における練混ぜ

7.2.3 附属書 C（規定）モルタルによる活性度指数の試験方法における配合

7.3 品質

7.3.1 化学組成と強熱減量

7.3.2 フロー値比

7.3.3 活性度指数と BET 比表面積

7.5 結論／火山ガラス微粉末の規格（案）

第 8 章：結論

...p.187

第 1 章

序章

1.1 本研究の背景

1.2 本研究の目的

1.3 本研究の構成

1.1 本研究の背景

日本国内のレディミクストコンクリートは概ね 1m^3 当たり 1 万数千円、地域や時期によっては 1 万円以下で取引される。水と変わらない 1 リットルあたり 10 円程度という金額で、世界で水に次いで消費量が多い物質とされる[1.1]。Fig.1.1.1 に示す日本における 2013 年度の物質フローから、約 16.7 億トンの総物資投入量の内、約 30% が土木構造物や建築物の形で蓄積され、レディミクストコンクリートの同年度出荷量は 9885 万 m^3 (約 2.26 億トン) であり、過去最大であった 1990 年のピーク比 50% であるが [1.2]、国内総物資投入量の約 14% が投入されていることが分かる。近年その出荷量は減少傾向を示しているが、水の様に安いコンクリートは、今後もインフラ整備の基盤材料として利用されることが見込まれ、大量資源投資の状況は依然として継続していくと考えられる。

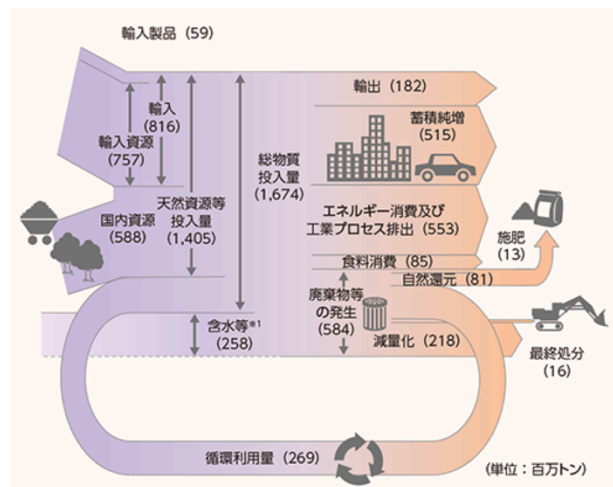


Fig.1.1.1

2015 年度の日本の物資フロー [1.3]

コンクリートの主要材料であるポルトランドセメントは、エネルギー消費および工業プロセス関連で日本国内の約 4% の二酸化炭素を排出している。コンクリート生産量やセメント消費量は GDP と正の相関があり [1.4]、世界的に見れば発展途上国の経済成長などを考慮すると、2050 年頃までの生産量拡大が予測されている (Fig.1.1.2) [1.5]。また、セメント・コンクリートに対して何も対策を取らなければ、生産が拡大する 2050 年には世界の二酸化炭素総排出量の 25% を占めるとする試算もある。 [1.6]。

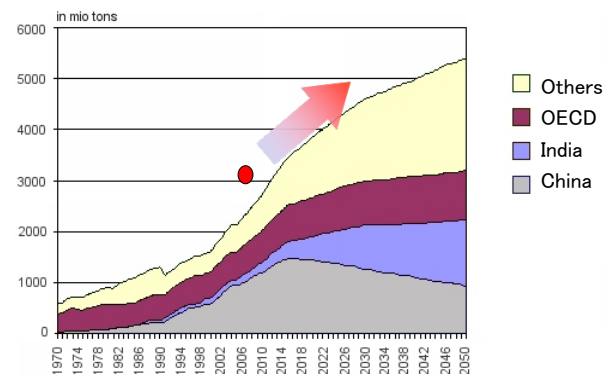


Fig.1.1.2

世界のセメント生産量予測 [1.5]

ポルトランドセメント使用量を削減するために、これに置換される反応性を持つ混和材が世界中で研究されているが、日本国内では高炉セメントの形で高炉スラグ微粉末が普及しており、世界的にもフライアッシュの実用化は進んでいる。しかしながら、2007 年時点においても、環境問題への対応から高炉スラグ微粉末や特にフライアッシュの副産量が減少していくことが指摘されている [1.7]。その後、2015 年 12 月にパリ協定が採択され世界各国が温室効果ガスの削減目標を作成・提出して対策を進める中で、指摘の通りに石炭火力発電の先行きは不透明な状況にある。

それら産業副産物に替わり天然資源の利用が今後は拡大していく可能性が指摘されているが、流動性やワーカビリティの低下、強度の発現の遅さなどが課題として指摘されている [1.8]。今では天然か人工かによらず全てポゾランと呼ばれるが、ローマ時代にコンクリート用材料として使われていた天然の火

山噴出物ポツォラーナがその語源となっている。火山噴出物や火山性堆積物はポゾラン反応性を示し、コンクリートの耐久性を向上させることは古くから知られていた。国内の火山灰コンクリートとしては、1908 年（明治 41 年）に完成した土木分野での小樽築港北防波堤が特に知られ、100 年耐久性試験とともにその耐久性の高さも認められている。天然ポゾランが豊富にある地域、イタリア、ギリシャ、ドイツなど広範に用いられていると報告されているものの[1.9]、明治期の火山灰は次第に産業副産物などの競合製品に取って代われ[1.10]、天然物を混合したシリカセメントも含めて、いまでは火山地帯であるにも関わらず日本国内ではほとんど利用されていない。

混和材としての性能が低いという点に加えて、天然由来であるため産業副産物に比べると組成や物理的物性が幅広く[1.9]、その変動も大きいとされている[1.11]。これらの天然ポゾランは反応性をもたらす非晶質アルミノケイ酸塩に加えて石英、長石などの不純物を含み、不純物を含んだまま粉碎や分級（多くの場合に $45\mu\text{m}$ 以下と指摘）といったプロセスを経て利用される[1.12]。工業製品ではなく物性も多様であるために規格が存在せず、各種規格を引用する建築に関連する法律の規定が存在する中で積極的に用いられている状況ではないが、北米においても仕様規定から性能規定への転換が求められ、今後は天然資源の利用が盛んになる可能性が高いと強調されている [1.13]。それらは、資源の有効活用や環境負荷低減という社会的要請により、性能は低いものの有害ではないので利用するという立場である。

天然ポゾランを工業製品であるコンクリートが受け入れるという立場であり、積極的に火山噴出物や火山性堆積物から、ポゾラン反応性をもたらす非晶質アルミノケイ酸塩を工業的なプロセスにより選別するという試みはほとんどなされていない。

コンクリートの消費量およびコスト面から、高純度な火山ガラスで既に工業利用されている天然資源を混和材として用いることは難しい。しかしながら火山地帯である日本には、災害の要因ともされる火山灰土壌や火山性堆積物が各地に未利用資源として堆積しており、これを焼成を伴わない低炭素型の工業プロセスを経て混和材として利用できるようになれば、環境負荷だけでなく、将来的には他産業の動向にも影響を受けないインフラの基盤材料としての地産地消コンクリートの製造に貢献すると考えられる。

1.2 本研究の目的

本研究の目的は、不純物を含む未利用資源である天然の火山性堆積物から工業プロセスにより純度を高めた火山ガラスを選別し、工業製品として高性能コンクリート用混和材の製造方法を確立し、製造された混和材の特性・性能を明らかにした上で、実用化のために調合および規格を提案することにある。

砂および砂利は工業製品ではなく天然物ではあるが、骨材として JIS A 5308 附属書においてその品質が規定されている。どのような砂や砂利を使っても良いということではなく、例えば海砂であれば塩分の除去などの工業的プロセスを経て利用されている。ただし、現状ではその品質を満たす天然骨材は枯渇し、工業製品である碎石砕砂が骨材として使われることが多い。骨材と同じ様に、火山性堆積物から工業的なプロセスにより不純物を取り除き、混和材として主要な反応成分である非晶質シリカを多く含む粒分を取り出し、これを粉砕することでコンクリート用混和材が製造することは可能であると思われる。

コンクリート分野には多くの天然資源や未利用資源に関する研究があるが、それらが普及するためには、品質が低いという課題だけでなく、各種法令や規格というハードルが存在する。日本工業規格 (JIS) によりその材料や品質および性能が規定され、工業製品として製造されるレディーミクストコンクリートが主流である。資源の有効活用という社会的要請もあり、仕様規定から性能規定への移行が求められている状況ではあるものの、不純物を多く含む火山性堆積物から工業製品である高性能混和材が製造され、その品質が規格で定められることには意義があると考えられる。

本研究では、原鉱となる火山性堆積物の性質、混和材の製造方法、混和材としての特性・性能を明らかにした上で、規格を提案する。

また、本研究では火山灰などに含まれる 1000°C を超える地下のマグマが噴出後に急冷された非晶質のアルミノけい酸塩を火山ガラスと呼ぶ。焼成の必要がなく環境負荷のない自然エネルギーとも言える地球の火山活動による産物である。さらにこの火山ガラスを含む火山噴出物から工業的な処理を経て純度を高めた火山ガラスを主成分とする微粉末を火山ガラス微粉末と呼ぶ。

1.3 本研究の構成

本研究の構成は以下の通りである。

第 2 章では「コンクリート用混和材としての火山ガラスに関連する既往の研究と現状」と題して、これまでにコンクリート分野で研究されてきた火山ガラスを含む天然ポゾランについてその特徴や分類を確認し、さらに工業資源としての火山ガラス、その風化、風化物がコンクリートに与える影響についても整理し、その利用に関する現状を述べ、本研究を位置づける。

第 3 章では「火山ガラス微粉末の製造と粉体特性」と題して南九州堆積する膨大な未利用資源である「シラス」を対象として、シラスの物性を確認した上で、2 種類の火山ガラス微粉末の製造方法を比較検討し、最適だと判断した方法で製造された火山ガラス微粉末の粉体特性を明らかにすることで、一般の火山性堆積物から製造するための知見を考察する。以下、4 章～6 章では主にその方法で製造された火山ガラス微粉末の混和材としての性能を実験的に明らかにする。

第 4 章では「流動特性に及ぼす火山ガラス微粉末の影響」として、粉末度や粒度分布、置換率や不純物が流動性に及ぼす影響をペーストやモルタル実験により明らかにし、第 5 章では「強度発現に及ぼす火山ガラス微粉末の影響」として同じく強度発現に及ぼす影響を明らかにする。それを踏まえて第 6 章では実用化に向けた「コンクリートによる検証」を実施し、超高強度コンクリートと普通コンクリートそれぞれに対する影響を試験練りにより検証し、基本的な耐久特性、C/W 関係式、フロー管理のための調合も確認する。

第 7 章では、3 章から 6 章までの結果を基にして、入戸シラスを原鉱として製造した火山ガラス微粉末の規格（案）を提案する。

第 8 章で本研究の結論を述べる。

研究の構成

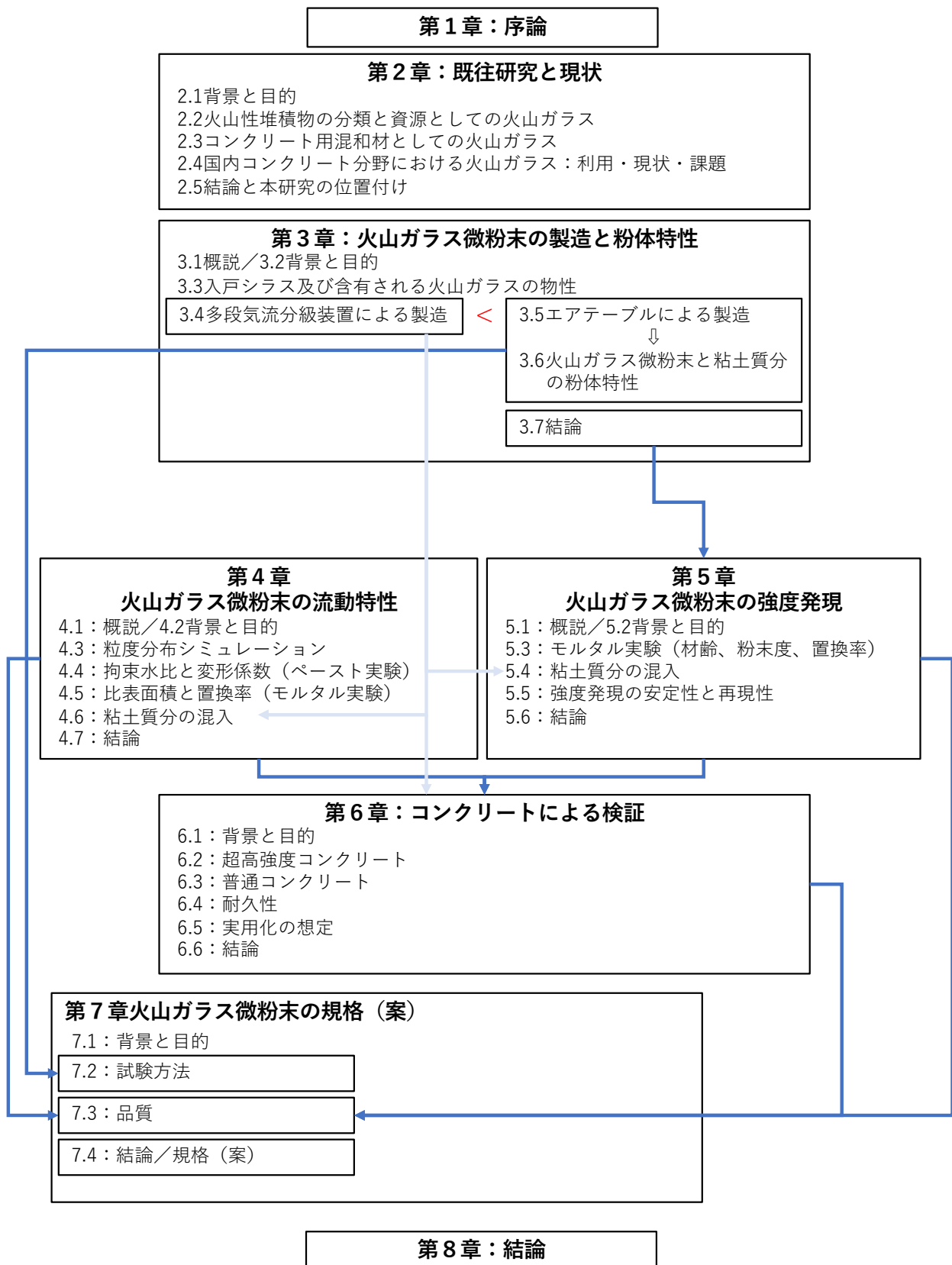


Fig.1.3.1 研究の構成

- [1.1] Jean-Louis Cohen and Gerard Martin Moeller : Liquid stone - New Architecture in Concrete, Princeton Architectural Press, 2006
- [1.2] 全国生コンクリート工業組合連合会:生コンクリートの年度別・都道府県別出荷実績
- [1.3] 環境省：平成 28 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書（pdf 版） p.169
- [1.4] 大内雅博：経済成長と建設需要との関係-日本および世界各国の国内総生産とセメント消費量との関係から、建設マネジメント研究論文集、Vol.11、pp.249-259、2004
- [1.5] International Energy Agency: Toward a Sustainable Cement Industry, Substudy 8, Climate Change, 2002
- [1.6] J.L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? Mater Struct (2014) 47 (1-2): 11-25.
- [1.7] K. L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick: Innovation in use and research on cementitious material, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.128-136, 2008
- [1.8] J. S. Damtoft et al.: Sustainable development and climate change initiatives, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.115-127, 2008
- [1.9] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary Cementitious Materials. Rev Mineral Geochem (2012) 74 (1): 211-278.
- [1.10] 長瀧重義監修：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、技法堂、1995
- [1.11] R. Snellings, Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials, RILEM Tech Lett (2016) 1 (1): 50-55
- [1.12] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro: CONCRETE Microstructure, properties, and Materials third edition, McGraw-Hill Companies, pp.295-315, 2006
- [1.13] R. D. Hooton, Bridging the gap between research and standard, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp247-258, 2008

第2章

コンクリート用材料としての火山ガラスに関連する研究と現状

2.1 背景と目的

2.2 火山性堆積物の分類と資源としての火山ガラス

2.3 資源としての火山ガラス及びその堆積原理と風化

2.4 コンクリート用混和材としての火山ガラス

2.5 国内のコンクリート分野における天然ポゾランの利用・現状・課題

2.6 結論と本研究の位置付け

2.1 背景と目的

本章ではコンクリート分野での天然ポゾランに関する先行研究に加えて、資源としての火山ガラスに関する資源工学の知見、岩石としての火山ガラスや風化した粘土鉱物に関する地質学、火山学、岩石学に関する知見を整理する。さらに各規格における風化した粘土鉱物の取り扱いやコンクリート材料として粘土鉱物の既往研究をまとめ、国内コンクリート分野における天然ポゾランの混和材利用に関する歴史を整理することで、本研究の位置付けをする。

2.2 資源としての火山ガラス及びその堆積原理と風化

2.2.1 火山噴出物の噴出及び堆積様式

火山が噴火した結果として火山性堆積物は存在する。噴火の際に、火口から噴出される火山ガスを除く火山物質の堆積形態は 1：降下火砕堆積物、2：火砕流堆積物、3：溶岩に分類される。本項では、まず火山学の知見[2.2.1]より代表的な 2 種類の大規模噴火様式について述べることで、降下火砕堆積物と火砕流堆積物の違いを明示する。

西暦 79 年のイタリア・ヴェスビオ火山などに代表される爆発的噴火はプリニアン噴火と呼ばれ、**Fig.2.2.1** に示す様な噴煙柱となる。何らかの外力を引き金として爆発的噴火が起こり、火口上にガスと粉々に粉碎されたマグマや岩片、鉱物の破片からなる噴煙の柱が数十分から数十時間形成される。周囲より高温になったために対流が起き（図中：b）、噴煙柱と周囲の密度が釣りあった付近が頂上部（図中：c）となり、水平に広がる。

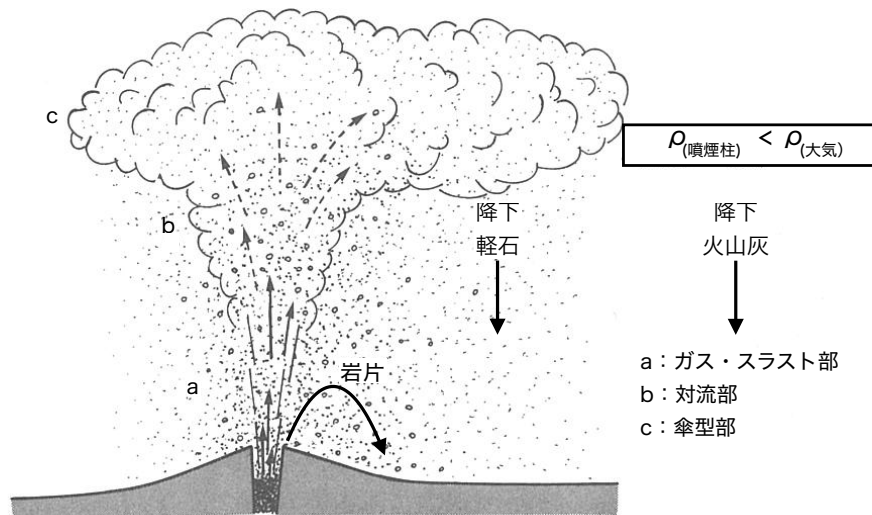


Fig.2.2.1 プリニー式噴火の模式図[2.2.1]を元に作成

火山灰や軽石などの密度の小さい粒子は b および c の領域から風によって水平方向に運ばれ、空気抵抗と重力がつり合う速度（終端速度、浮遊速度）に達すると落下し始める。小さい粒子ほど終端速度は小さく遠くまで運ばれるので、飛行中に分級作用を受ける。火口から近くに堆積するものを降下軽石とよび、粒子径が 2mm 以下となると降下火山灰（火山灰）と呼ばれる。重たい岩片は風の影響を受けず、放物線の弾道を描いて落下する。この噴煙柱の高さは爆発的噴火の重要な指標の一つで軽石、火山灰などの分布の広さと深く関係し、大規模なプリニアン噴火では最高 55km に達する。日本の様な中緯度偏西風地帯では、多くのプリニアン噴出物は強い西風に送られ、まったく非対称に火口の東側に分布する。日本の後期第四紀の場合、120 例中 84%がそのような分布域を持つ。分級作用については、1783 年の浅間山の噴火の際の降下軽石は火口から距離に応じて、**Table 2.2.1** の様な分布を示している[2.2.2]。粒径の大きな噴出物が火口の近くに厚く堆積し、離れるほど厚みも粒径も小さくなっていることが分かる。

Table 2.2.1 1783 年の浅間山噴火の堆積物[2.2.2]

火口からの距離 (km)	5	10	15	20	30	40	50
降下火砕物の厚さ (cm)	250	110	50	45	16	13	9
大礫の平均直径 (cm)	22	10	6	5	5	4	0.6

噴煙柱が崩壊すると火砕流と呼ばれるが、火砕流噴火のうち大規模なものは、**Fig.2.2.2** に示す様に噴煙柱が重力的に崩れることによって生じ、分級されない軽石、火山灰、岩片がガスとともに高速で流れ出る現象と考えられている。この様な現象は火口が極めて大きくなり、ガス量が少なく噴出率の高い場合に生じると考えられ、高さ数 km の噴煙中が崩壊すれば、火砕流は数 10km を走り比高数百 m の尾根を乗り越えることが理論計算から示されている。また、流動性が大きい斜面には留まらず、その分布は地形に左右され、風向きに影響されず火口より四方に流出していることが多い。また、分級作用が悪く粗粒物が細粒物中に埋没していることが多い。

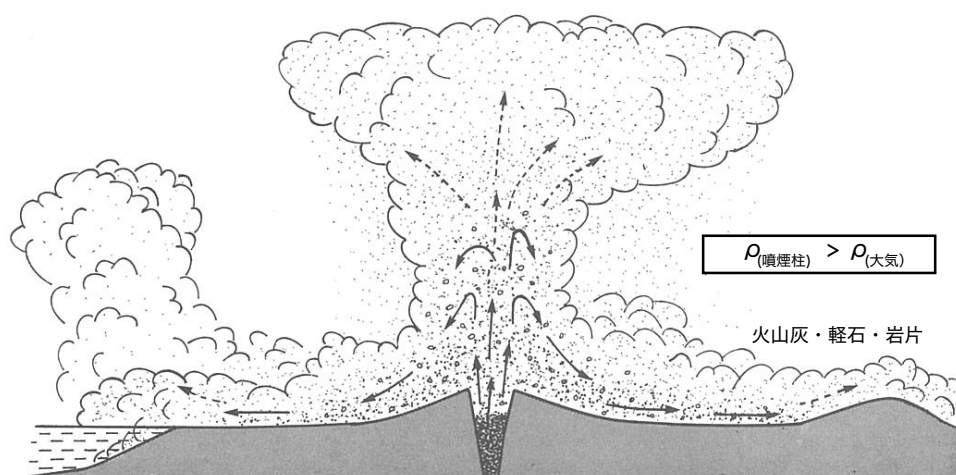


Fig.2.2.2 火砕流噴火の模式図[2.2.1]を元に作成

火山の噴火にはマグマの噴出速度や噴出量、揮発性成分量、周辺環境の影響もあるものの、玄武岩質マグマは粘性が小さく穏やかな活動をするのに対し、流紋岩質マグマはより激しい爆発的な噴火をするのが一般的であるとされる[2.2.3]。すなわち、火山岩の分類は SiO_2 含有量によるため、 SiO_2 が多いマグマの場合には爆発的噴火を起こすとされる。混和材としての利用を考慮すると、 SiO_2 含有量が高いマグマが爆発的噴火を引き起こすということは、資源量の観点では有利であると考えられる。ただし、テフラとも呼ばれるこれらの噴出物は本質的にマグマ起源ではあるものの、マグマ由来の「本質物」だけでなく、マグマ溜りや火道の周辺にあった古い火山体由来する「類質物」、それに基盤岩石のかけらである「異質物」も加わっている。それらの量比は噴火の規模や様式、噴出源からの距離によって異なる。また、堆積後の土壌化の諸過程で、堆積地の周囲から無関係の物質が加わることも普通に起こる。

2.2.2 資源としての火山性堆積物と火山ガラスの物性

(1) 輕量骨材

プリニー式噴火における分級作用を受けて堆積した軽石は火山礫などとも呼ばれるが、粒径および組成が安定し、天然のままほとんど加工することなく利用できるため、戦後しばらくは軽量骨材資源として重要視されていた。古い地質時代のところは風化が進み除外されるため、主に **Fig.2.2.3** に示す第四紀（260 万年前から現代まで）の火山噴出物の堆積地域に限られるが、北海道、東北、北関東、九州と幅広く分布していることが分かる。

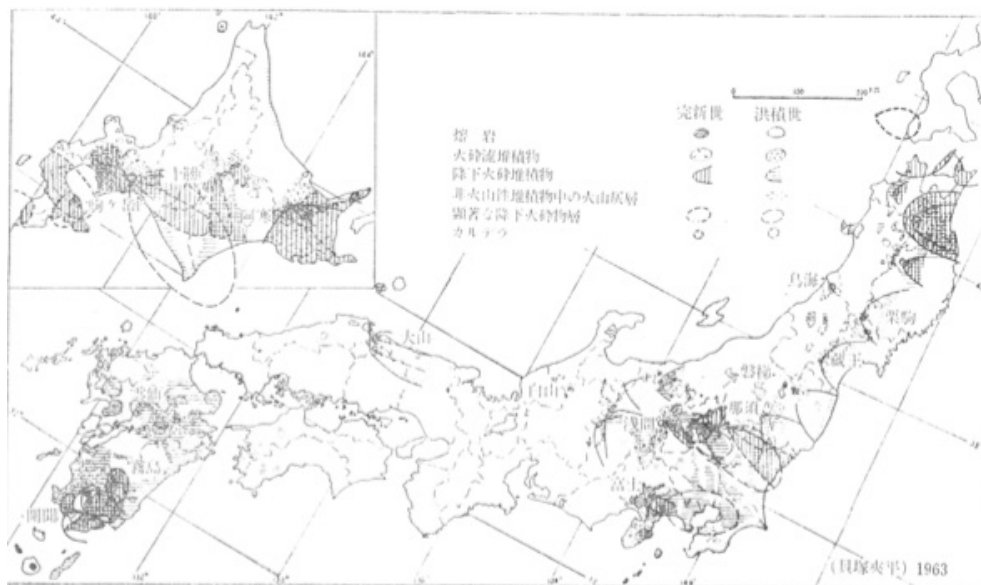


Fig.2.2.3 第四紀火山噴出物分布図[2.2.2]

1965 年の代表的な軽量骨材生産量と用途を **Table 2.2.2** に示す。構造物用骨材に加えてコンクリートブロック用にも重宝されていた。特に 1960 年代は建築物の高層化に伴い建築物重量の軽量化が図られるため粗骨材に火山礫・天然軽量骨材を用いる例が増えたが、今では JIS A 5308（レディーミクストコンクリート）に引用されていないため、使われることはない。この他にも北海道、十和田湖周辺、神奈川県真鶴町などで採掘され、軽石粉は研磨剤としても用いられていた。

	年間生産量		備考		
	構造用	ブロック用			
榛名（群馬県）	16.6 万 t	94 万 t	業者数	20 余	1963 年頃
浅間（長野県）	5 万 m ³	15 万 m ³	業者数	3	1964 年頃
大島（東京都）	25 万 m ³	1000 m ³	業者数	1	1963 年頃
古江（鹿児島県）	10～15 万 m ³		業者数	2	1964 年頃

(2) 加熱発泡体原料

ある種の火山ガラスは急熱すると膨張して多孔質な見かけの密度が小さいものになることは 1920 年代には知られ、1924 年のドイツでは黒曜石を熱して膨張させ研磨用に用いられていた。その後アメリカなどで商業化され焼成パーライトなどと呼ばれている。日本国内では戦後 1950 年代後半から商業ベースの製造が開始されているが、その原料は火山ガラスを主成分とする岩石である黒曜石、真珠岩、松脂岩から製造され、固結していない軽量骨材となる軽石は用いられない。**Fig.2.2.4** に主な産出地を示す通り軽量骨材の資源より古い第三紀中新世以降（約 2300 万年前から現代）のものに限られている。

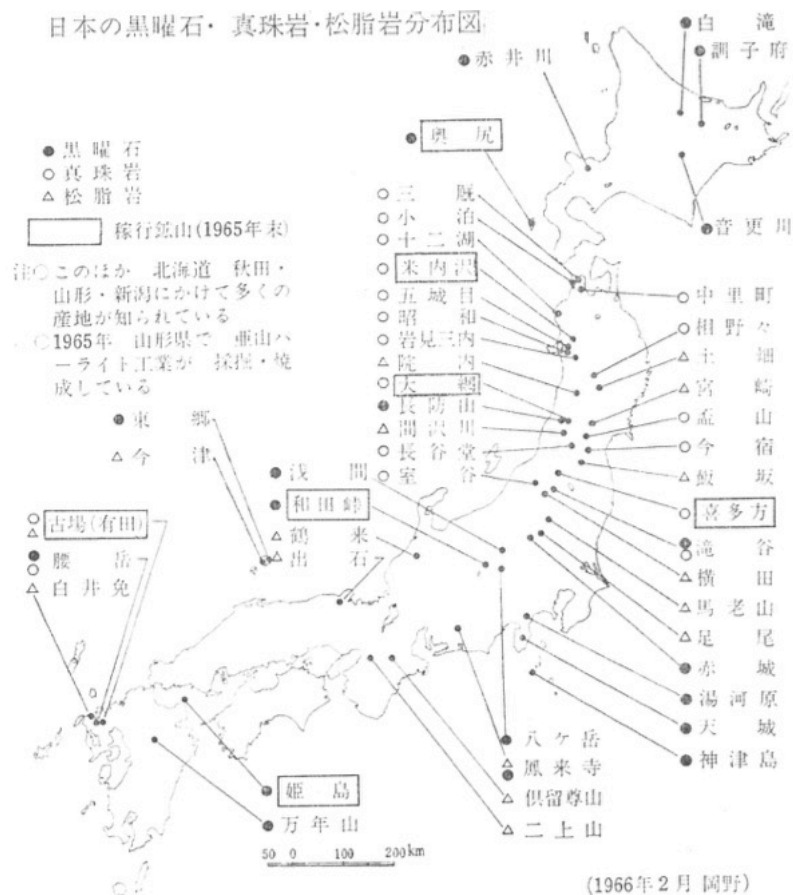


Fig.2.2.4 国内の黒曜石・真珠岩・松脂岩の分布[2.2.2]

焼成パーライトの製造工程は、採掘・破碎・水洗・篩分・焼成という段階を経る。篩い分けにより目的にあった製品粒径として製造可能になるため、人工軽量骨材も広義の意味では含まれる。その他モルタルやコンクリート、耐火などの建材用途、成形保温、保冷充填材、高級野菜などの農業、空気および水質洗浄などに用いられている。

北海道の美瑛白土や鹿児島県の吉田シラスなど、黒曜石や真珠岩に分類されない火山噴出物のうち、ガラス純度が高い二次堆積物を原料として加熱発泡体がシラスバルーンとして製造され、化粧品や研磨剤、塗料などに用いられている。

(3) 資源としての火山ガラスの物性

軽量骨材として粒径が整った軽石やパーライト原料として天然ガラスとも呼ばれる黒曜石などの岩石については、そのまま採掘して工業資源化することが可能であるが、不純物を多く含む堆積物については、何らかの手法で選別して資源化する必要がある。風化した粘土や噴火の際に巻き込まれた岩片などを含む火山性堆積物から火山ガラスを選別することを目的として、資源工学分野において火山ガラスの物性や選鉱について研究が重ねられてきた。

本研究でも対象とするシラスは不純物が多いため以前から工業資源化が試みられているが、結晶鉱物と火山ガラスの分離については、粉碎+水力分級や重液を用いた鉱物選鉱において、密度 2.4g/cm^3 を用いると完全に分離できることが明らかにされている[2.2.4]。この知見は北海道を始めとした全国の火山性堆積物と火山ガラスに展開されている[2.2.5]。それらの成果をまとめた研究内容として[2.2.6]、全国の火山性堆積物から密度 2.4 g/cm^3 以下の重液選鉱により火山ガラスのみを抽出すると **Fig.2.2.5** に示す通り、火山ガラスのみでは SiO_2 が約 3%増え平均 73%、 Al_2O_3 が約 1%減り約 13%で全国的に安定した傾向が報告されている。堆積の過程で混入した不純物や次項で述べる通り風化によるシリカ分の減少の影響が考えられる。また、同じサンプルの DTG 曲線を **Fig.2.2.6** に示す。火山ガラスはマグマ由来の水分を多く含み、 300°C 前後にピークを示す特徴がある。この火山ガラス特有のピークは粉碎すると低温側にシフトし[2.2.12]、XRD 回析図と比較すると風化した粘土鉱物を含む場合には、約 100°C および 500°C 近辺にもピークが確認される傾向があることも報告されている[2.2.6]。

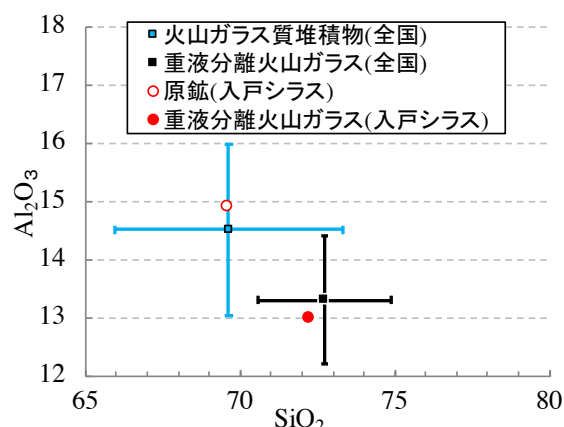


Fig.2.2.5 全国の火山性堆積物の組成[2.2.6]

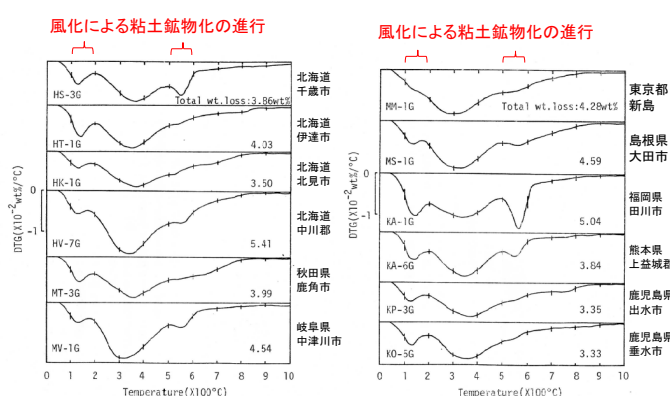


Fig. 9. DTG curves of samples(I).

Fig. 10. DTG curves of samples(II).

Fig.2.2.6 全国の火山性堆積物の DTG 曲線[2.2.6]

また、火山ガラスとその他の鉱物について北米のカスケード山脈からの火山噴出物において調査した結果によれば[2.2.7]、軽石の密度は $0.7\text{-}1.2\text{g/cm}^3$ 、火山ガラス片は $2.35\text{-}2.45\text{ g/cm}^3$ 、岩片は $2.7\text{-}3.2\text{ g/cm}^3$ 、結晶質や結晶鉱物は $2.6\text{-}5.2\text{ g/cm}^3$ とされている。日本国内の火山性堆積物を対象として 2.4 g/cm^3 以下で火山ガラスを完全に選別できるとした知見が、カスケード山脈からの火山噴出物に適用される可能性を示している。地上に噴出して急冷された火山ガラス、地下のマグマで析出した結晶や地上に存在した岩石、堆積後の風化などそれぞれのメカニズムを考えると、物理的な粒子密度は世界的に見ても一定の範囲に入ると考えられる。

2.2.3 火山ガラスの風化

地下のマグマが高温、高圧、無酸素の状態におかれたのに対し、それが火山噴火により急に地表に放出され、急激な冷却と圧力開放を経て火山噴出物として地表に堆積した時点から、これらの噴出物の存在する環境条件は一変する。地表では常温常圧下で酸素や二酸化炭素、水に接触し、さらに風や水流、温度変化等にさらされ、地表条件に対して安定な方向への風化変質が始まる[2.2.3]。

火山ガラスを含む地表付近の岩石は、粒径減少などの物理、的風化と化学組成を変化させる化学的風化を受け、湿潤気候の日本では後者が典型的に進みながら[2.2.8]、雨水や地下水への溶出作用と連動して物理的風化も受けながら粘土鉱物へと変質する。火山ガラスは空気中の二酸化炭素を溶かしているため中性もしくは弱酸性になっている天水によって溶解し、新しい鉱物相を析出する。この条件ではアルカリ、アルカリ土類金属元素が最も溶解度が高く、二酸化ケイ素も比較的溶けやすいが、酸化アルミニウムの溶解度は非常に低い。**Fig.2.2.7** に示す様に、火山ガラスの風化系列は水和作用による風化の進行に伴い、非晶質粘土アロフェン変質する。さらに化学的風化作用が進むとアロフェン中の酸素、水酸基、ケイ素、アルミニウムや水分子が層状に再配列され層状構造を持つハロイサイトという粘土鉱物へと変質する[2.2.9]。



Fig.2.2.7 火山ガラスの風化系列

アロフェンとハロイサイトのX線チャートの例を**Fig.2.2.8**に示す。非晶質粘土アロフェンは火山ガラスと同様に原子には規則的な配列がないためハローピークを示すのに対して、ハロイサイトは明確なハローピークは確認されず鉱物を示すピークが認められる。

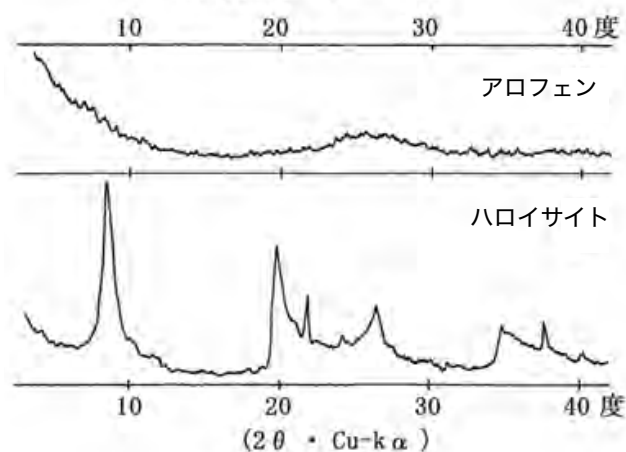


Fig.2.2.8 アロフェンとハロイサイトのX線回析図[2.2.10]

同じく TG 曲線と DTA 曲線を Fig.2.2.9、Fig.2.2.10 に示す。熱分析ではいずれも常温から減少し、水和したアロフェンでは高温まで継続して総減少量は 10%以上となる。一方のハロイサイトでは常温から 250℃まで及び 450℃から 650℃までの間に質量減少が特に生じている。DTA 曲線ではいずれも常温から 200℃以下に吸熱を示すピークがあるため、吸着水もしくは層間水の脱水のための吸熱である。ハロイサイトで見られる約 500℃の吸熱ピークは、水和が進んだ OH 基の脱水である。また 900℃付近ではいずれも新しい相の生成による発熱が見られる。

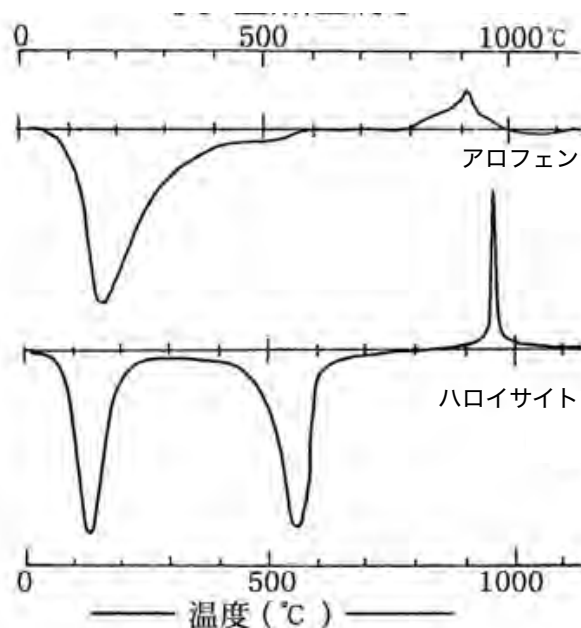
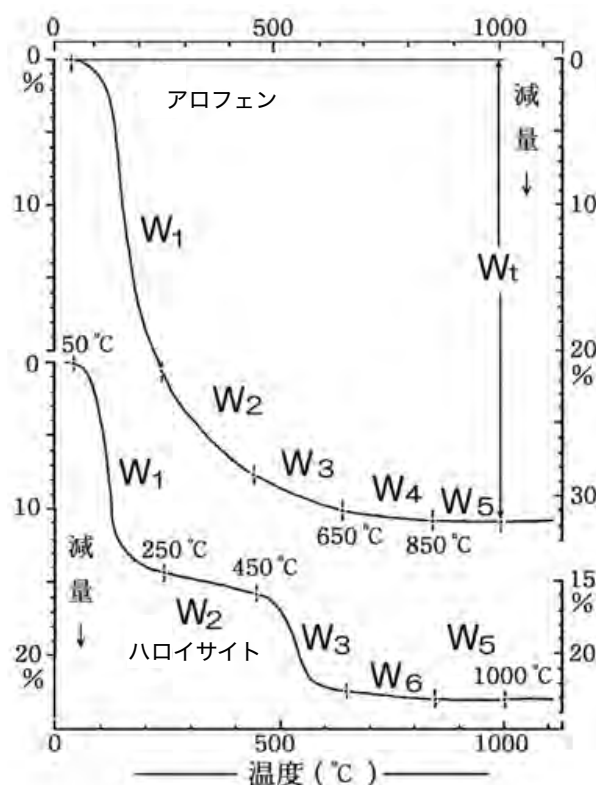


Fig.2.2.9 アロフェンとハロイサイトの TG 曲線
[2.2.10]

Fig.2.2.10 アロフェンとハロイサイトの DTA 曲線
[2.2.10]

Fig.2.2.9 に示す様に TG 曲線の温度区間とそれぞれの質量減少量から粘土化の過程を定量的に把握するための試みなど、多くの指標が提案されている。定量的に表現するための風化指標については、風化作用と同じく物理的観点と化学的観点の両方が研究されている。Fig.2.2.7 の火山ガラスの風化系列に示される様に、さまざまな風化段階にある各種岩石の分析によって、化学的風化を受ける際に母岩より溶出される元素が明らかにされている。この特性を考慮して、化学的風化指標は溶出しやすい成分とその他の成分の比較で風化の程度を示すものが多く、最も簡易な指標の一つとしてシリカアルミナ比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) がある [2.2.11]。マグマから生成した火山ガラスの化学組成は大きく変わらないため、シリカアルミナ比が風化の進行や風化物に関する指標となり、これは水和作用により SiO_2 は溶出し易く、 Al_2O_3 や H_2O に富む化学組成への変質する火山ガラスの特性を利用したものである。

- [2.2.1] 町田洋、新井房夫：火山灰アトラス-日本列島とその周辺、東京大学出版会、pp.3-44、1992
- [2.2.2] 岡野武雄：地下の科学シリーズ 軽量骨材資源、ラテイス、pp.75-129、1966
- [2.2.3] 谷口宏充：マグマ科学への招待、裳華房、pp.24-33、2001
- [2.2.4] 諫山幸男ほか：シラスの有効利用に関する選鉱学的研究（第 1 報）、九州工業技術試験所報告、[2]、pp.83-91(1969)
- [2.2.5] 木村邦夫ほか：北海道火山灰の加熱発泡体原料としての適性について、日本鉱業会誌、98 巻、1137 号、pp.1117-1122、1982
- [2.2.6] 木村邦夫：火山ガラス質堆積物による加熱発泡体の製造に関する研究、学位論文(東京工業大学)、1984
- [2.2.7] S. Shipley, A. M. Sama-Wojcicki, Maps Showing Distribution, Thickness, and Mass of Late Pleistocene and Holocene Tephra from Major Volcanoes in the Pacific Northwest of the United States; a Preliminary Assessment of Hazards from Volcanic Ejecta to Nuclear Reactors in the Pacific Northwest (1983), USGS, MF-1435
- [2.2.8] 歌田実：堆積岩の生成過程 風化作用とその生成物、岩波講座地球科学、第 5 巻、岩波書店、pp.10-22(1979)
- [2.2.9] 須藤談話会：土をみつめる、三共出版、p.72(1986)
- [2.2.10] 須藤定久：古いフィールドノートから（2）伊那カオリン、地質ニュース、No.650、pp.36-47、2008
- [2.2.11] 中村康夫：岩石材料の風化指標、応用地質、第 39 巻、第 2 号、pp.221-229(1998)
- [2.2.12] 立山ら：火山ガラスの風化による変化と加熱発泡性について、粘土科学、第 22 巻、第 1 号 pp.1-10(1982)

2.3 コンクリート用混和材としての火山ガラス

本研究で対象とする火山ガラスを含む軽石や火山灰は、天然ポゾランの一種であるが、大きくは混和材 (Supplementary Cementitious Materials, SCMs) に含まれ、セメントも含めるとコンクリート用材料としては結合材として位置付けられる。既往の研究の蓄積から、結合材の化学組成と分類については **Fig.2.3.1** に示す様に、反応メカニズムとの関係から三成分による重量組成として整理されている[2.3.1]。ポルトランドセメントは水和反応性を示し、高炉スラグ微粉末や CaO の多い一部のフライアッシュは潜在水硬性を示す。それ以外の結合材はポゾラン反応性を示す粉体である。図に示される様に一般的な火山岩の類は CaO が少なく潜在水硬性は持たないため、セメントに含まれる Ca との共存によりポゾラン反応性を示す。本節では混和材として利用されてきた天然ポゾランの知見について整理する。

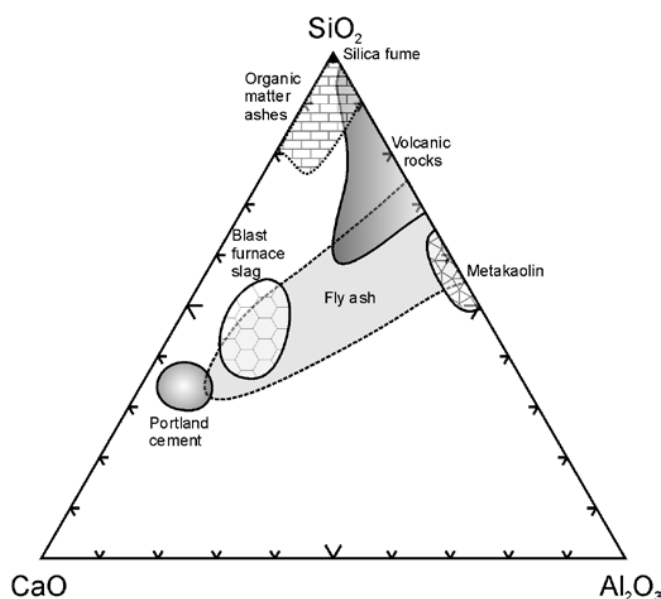


Figure 3. Ternary CaO-SiO₂-Al₂O₃ diagram (wt% based) situating the chemical constitution of the major SCM groups (modified after Glasser et al. 1987).

Fig.2.3.1 代表的な SCM の化学組成[2.3.1]

2.3.1 天然ポゾランの分類と組成

混和材としての天然ポゾランの起源による分類を **Fig.2.3.2** に示す。天然由来の混和材は火山起源と堆積起源に大別され、火山性堆積物と呼ばれるものは前者に含まれる。珪藻土や白土は堆積の過程で水熱作用などを受けているため堆積起源に分類されるが、火山起源にも変質を受けた Volcanic tuff などと呼ばれるゼオライト質凝灰岩が含まれる。噴出堆積後に続成作用を受けて結晶化した堆積岩であるが、ゼオライトは粉砕すると反応性を示す。珪藻土の系列を除けば全ての天然ポゾランは火山岩や火山性鉱物に由来している[2.3.2]。また、これらの天然ポゾランは反応性をもたらず火山ガラスに加えて石英、長石などの不純物を含むが、そのまま粉砕や分級（多くの場合に 45 μ m 以下と指摘）といったプロセスを経て利用されている[2.3.2]。本研究では、前節で述べた火山ガラスと不純物の密度差や粒径に着目し、工業的処理により高純度で火山ガラスを選別し、必要に応じてこれを粉砕し高性能混和材として利用することを検討する。

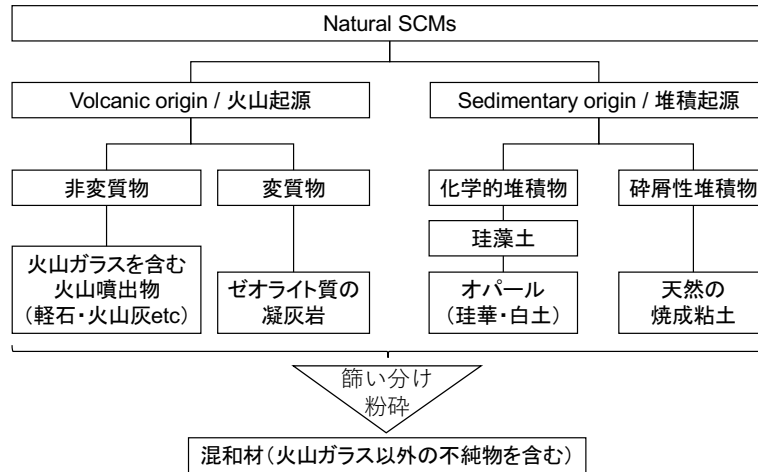


Fig.2.3.2 SCM の分類[2.3.1]を元に加筆修正

これまでにコンクリート分野の材料として研究対象となった火山起源 (Volcanic Origin) について、150 の非変質物 (火山灰・軽石) と 83 の変質物 (ゼオライト岩) の化学組成を Fig.2.2.4 に示す。図中には本研究で対象とした入戸シラスから選別した火山ガラス微粉末 (赤丸) と不純物である粘土質分 (青丸) も示した。玄武岩質である SiO_2 52wt%以下は全体の 15%以下であり、シリカが比較的多い火山起源の物質が使われている。2.2.1 で述べた SiO_2 含有量が多い流紋岩質マグマほど爆発的噴火を引き起すため、資源量の観点から有利であるという指摘と関連する可能性も考えられる。本研究第 3 章以降で扱った火山ガラス微粉末および不純物である粘土質分も含めて、ポゾランとして研究されている火山性堆積物の世界的な化学組成の範囲内となっている。

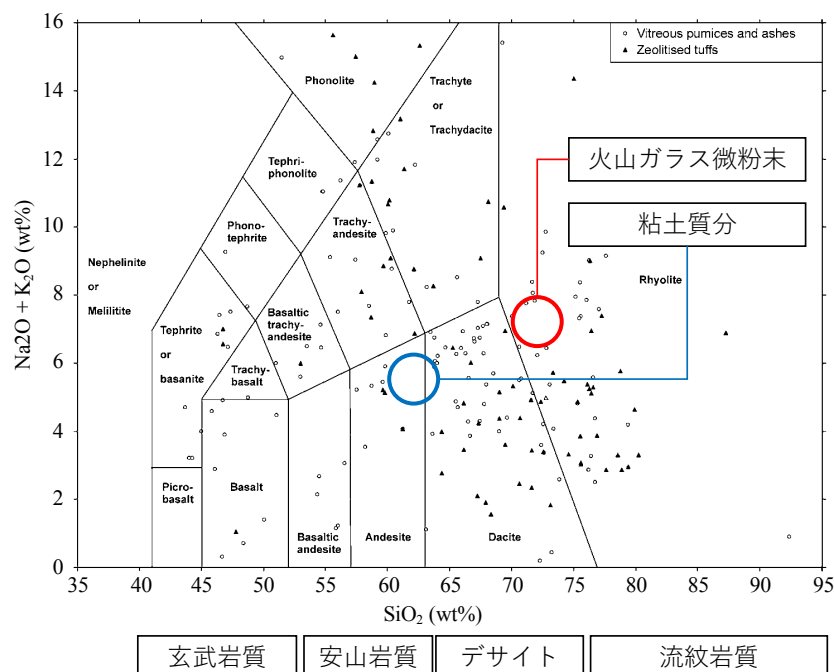


Fig.2.3.3 Volcanic origin の化学組成[2.3.1]を元に加筆修正

また、シリカ分の少ないサウジアラビア産の玄武岩質の岩石から、 $5\mu\text{m}$ まで粉砕して粘土などの不純物を除去した Volcanic ash は、セメントに 30%置換しても強度低下を起こさず、環境負荷低減効果が大きいことが近年報告されている[2.3.3]。変質したゼオライト質凝灰岩は中東地域では既に商業採掘され、セメント混合材として利用されている。

Fig.2.3.4 に示す通りゼオライト質凝灰岩まで含めると、これまでに研究された天然ポゾランは世界中各地に分布している（グレー塗り部分）。そのうち、ポゾラン反応性を示すとしてこれまでに研究報告があった事例は（黒丸）は、ほぼ新生代（約 6500 万年前から現代まで）の火山活動帯に分布している。



Figure 4. Global distribution of volcanic rocks (grey areas) and deposits of reported natural supplementary cementitious materials (black dots).

Fig.2.3.4 火山岩と SCM 分布[2.2.1]

2.3.2 火山ガラスの組成と性能

Fig.2.3.5 に火山起源のうち軽石や火山灰など非変質物の 150 サンプルのみの化学組成と本研究で対象とした火山ガラス微粉末（赤線）と粘土質分（青線）の化学組成を示す。ゼオライト質凝灰岩が含まれないことで、シリカ 60%前後、アルミナ 15%前後の組成となっている。強熱減量が 10%を超えるものは粘土鉱物やゼオライトが混合する可能性が指摘され[2.3.1]、それ以外の化学組成の変動については、母マグマや堆積後の混合・変質に影響を受けることも指摘されている。前節で述べた通り、火山性堆積物から火山ガラスを選別するとシリカ分が増えアルミナが減少するが、本研究で対象とした火山ガラス微粉末は、これまでの既往研事例と比較すると、火山ガラス純度が高まったことでシリカ分が増えた化学組成を示していると考えられる。また、除去した粘土質分もこれまでに研究されてきた非変質物の一般的な組成の範囲内となっている。

多様な組成を持つ火山ガラスを含む天然ポゾランであるが、その強度発現のメカニズムとしては、基本的にはセメントが水和したことで生成される水酸化カルシウムとの反応による C-S-H の生成が種であり、反応メカニズムの多様性は小さいことも指摘されている[2.3.1]。初期材齢での強度発現は緩やかであるものの、長期材齢における強度発現は良好で、非晶質が多いほど強度発現性が良いとされる。ポゾラン反応による細孔構造の緻密化、遷移帯改善により塩化物イオンや耐硫酸イオン抵抗性が向上するが、

セメント量が少ない調合となり、また水酸化カルシウムが消費されるため、一般的に中性化抵抗性は低下する。天然ポゾラン全般の中性化抵抗性に関する研究は余り多くないが、細孔構造の緻密化が中性化抵抗性の低下を防ぐことに寄与するという指摘もある[2.3.5]。フレッシュとしては流動性低下の要因となり、単位水量が増加した場合に乾燥収縮が大きくなるなどが一般的な課題とされる。

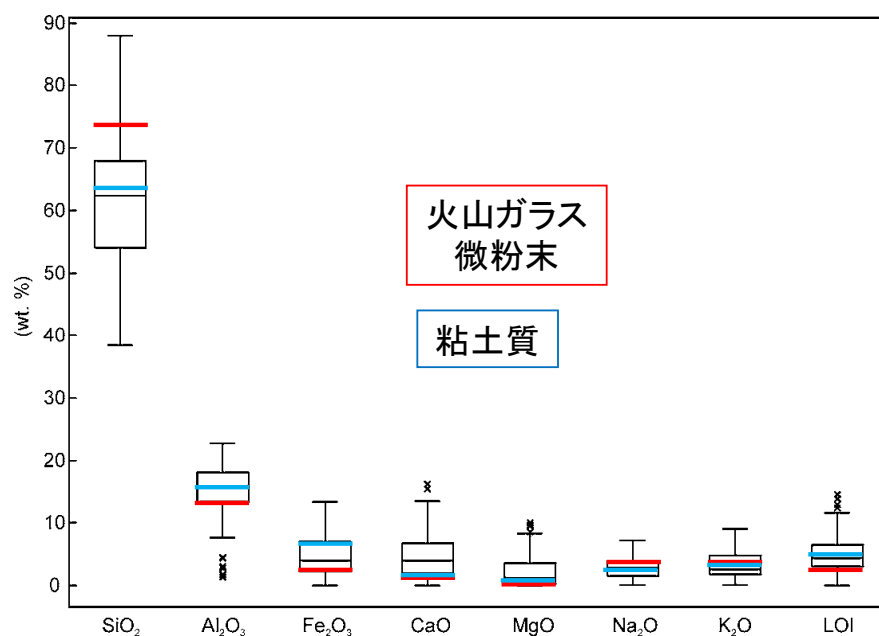


Fig.2.3.5 火山灰、軽石の化学組成[2.2.1]を元に加筆修正

2.3.3 粘土鉱物・粘土の与える影響

天然ポゾランは変動性や多様性および単位水量の増加が一般的に課題として指摘されるが、天然ポゾランに限らず骨材などコンクリート材料は天然の岩石に由来し、前節で示した通り岩石は物理的風化作用を受け粒径が減少し、化学的風化作用を受け粘土鉱物化する。一般に粘土と言われる場合には、物理的な粒子の小ささを総称しているが、コンクリート用材料としては骨材や混和材、セメント原料となる石灰石においても、粘土や粘土鉱物は不純物として扱われ、その混入が制限される。以下、その作用や含有量に関する知見を学協会による委員会報告などにより整理する[2.3.6-8]。

粉体系の高流動コンクリートとして石灰石微粉末を大量に用いたコンクリートが実用化されており、1998 年から JCI に設置された委員会で石灰石微粉末の品質規格(案)が作成された。**Table 2.4.1** に示す。また、欧州規格の EN 197-1:2000 ではセメント原料とする石灰石の品質を **Table 2.4.2** の様に規定している。

Table 2.4.1

品質	規定値
比表面積	2500cm ² /g 以上
CaCO ₃ %	90 以上
MgO %	5 以下
SO ₃ %	0.5 以下
Al ₂ O ₃ %	1.0 以下
湿分 %	1.0 以下
MB 吸着量 mg/g	1.0 以下

Table 2.4.2

項目	規定値	
	LL	L
CaCO ₃ %	75 以上	75 以上
MB 吸着量 g/100g	1.20 以下	1.20 以下
TOC	0.20 以下	0.50 以下

JCI の規格(案)では国内事情を反映して、有機物を試験する TOC の基準を設けていないが、不純物に対する試験として MB 吸着量を導入している点では共通している。MB 吸着量は国内ではセメント協会により JCAS I -61:2008 (フライアッシュのメチレンブルー吸着量試験方法)として AE 剤を吸着する未燃カーボン量を測定する目的に定められている。EN の基準値は単位が 100g 当たりとなっているが、こればセメント原料としての石灰石のための規格であり、JCI の品質規格と揃えると、12.0mg/g となる。

また、石灰石 CaCO₃ 純度が 90%以上、粘土などの不純物の混入を考慮して Al₂O₃ は 1.0%と規定されている。前項で示した通り、風化による溶出作用でアルミナに富んだ成分となるが、その含有量は 1%以下とかなり厳しい数値である。混和材として利用する際には不純物の混入が特に制限されと考えられるが、特に微粒分の中で、風化した粘土鉱物は流動性に悪影響を与えることが指摘され、モンモリロナイト族の粘土鉱物は優先的にポリカルボン酸系(楕形高分子系)分散剤に吸着し、サスペンション中に 1mass%以下の混入としても、その影響はかなり大きいと指摘されている[2.3.6]。モンモリロナイトに限

らず、雲母などの粘土鉱物は層状鉱物化しているため、吸水膨張、乾燥収縮などの耐久性の低下の原因ともなる。

骨材中に含まれる不純物として膨潤性を示す粘土塊は、コンクリート中に弱点をつくり強度や耐久性を低下させる。さらに JIS A 1103（骨材の微粒分量試験方法）によって泥分（シルト質、粘土）が選別されるが、その影響は単位水量の増加、ブリーディング量の減少、凝結速度の変化、などがある[2.3.9]。

コンクリートではないものの地盤改良の分野では、火山ガラスが風化した非晶質粘土であるアロフェンに富んだ（50%～60%含有）火山灰質粘性土壌に対してセメント系固化材により処理すると、他の粘性土を対象とした場合に比べて、強度発現が劣ることが多いとされる。その要因については水和過程で生成するカルシウムイオンが吸着され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸着量として評価することで説明できるとされる[2.3.10]。

火山ガラスを含む天然ポゾランを用いると耐久性が向上し、粉碎により粉末度を高めることにより強度発現が良好になるとされる研究は数多いため、それらの研究対象の中に有害な粘土や粘土鉱物が多量に入っていることは考えにくい。しかし 1%の混入で流動性に大きな影響を与えるモンモリロナイトや僅かなアロフェンなどの混入により、単位水量や初期強度発現が遅くなっている可能性はある。

- [2.3.1] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary Cementitious Materials. Rev Mineral Geochem (2012) 74 (1): 211-278.
- [2.3.2] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro: CONCRETE Microstructure, properties, and Materials third edition, McGraw-Hill Companies, pp.295-315, 2006
- [2.3.3] K. Kupwade-Patil, C. de Wolf, S. Chin, J. Ochsendorf, AE. Hajiah, A. Al-Mumin, O. Büyüköztürk, Impact of Embodied Energy on materials/buildings with partial replacement of ordinary Portland Cement (OPC) by natural Pozzolanitic Volcanic Ash, J Clean Prod (2018) 177: 547-554.
- [2.3.4] R. Snellings, Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials, RILEM Tech Lett (2016) 1 (1): 50-55
- [2.3.5] G. Cai, T. Noguchi, H. Degée, J. Zhao, R. Kitagaki, Volcano-related materials in concretes: a comprehensive review, Environ Sci Pollut Res (2016) 23 (8): 7720-7243
- [2.3.6] 大門正機ほか：「石灰石微粉末研究委員会」、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.1、pp.49-59、1998
- [2.3.7] セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告書、2001
- [2.3.8] セメント協会：流動性研究委員会報告書、2003
- [2.3.9] 日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点、2007
- [2.3.10] セメント協会セメント系固化材技術専門委員会：火山灰質粘性土のセメント改良体における強度発現に関する検討〈アロフェンの影響について〉、セメント・コンクリート、No.780、pp.3-8、2012

2.5 国内コンクリート分野における火山ガラスの利用・現状・課題

日本国内のコンクリートにおける火山ガラスを含有する（と思われる）火山灰の利用は 100 年以上前に遡る。1908 年（明治 41 年）に完成した土木分野での小樽築港北防波堤が特に知られるが、1923 年（大正 12 年）の建築工事標準仕様書（建築學會）にも、基礎工事に「せめんと火山灰コンクリート」の調合が示されている。「本邦産ニシテ、左記品質ヲ有スルモノ」として粉末度と水硬性試験の基準値が規定されているので、研究や実用化の実績があったことが推測される。小樽築港のコンクリートについてはこれまでも多くの報告がなされているが、まずは当時利用されていた火山灰に焦点を当てて廣井勇による工事報文[2.5.1]を中心に引用しながら振り返る。

工事報文に先立つ廣井による 1904 年の英文報告[2.5.2]でも “the tuff extracted from the bluff close to the blockyard” と記述されている様に、今では火山灰という呼び名で広く定着しているものの、凝灰岩（tuff）に分類される岩石が使われていた。北海道の凝灰岩は建設資材としては「軟石」とも呼ばれ、小樽の倉庫街に用いられている石材としても知られる。工事報文によればこの凝灰岩を「採掘後先ツ之ヲ乾燥シ粉末機ヲ以テ「セメント」ト同一程度ノ細末ヲ為ス」とあり、乾燥と粉碎によりコンクリート用混和材の火山灰として製造していた様である。また、当初は粉碎設備をコンクリートブロック工場に所有していなかったので長崎県五島から火山灰を購入していたこと、その耐久性試験の結果が想像より良く無かったこと、価格も低廉でないために小樽港近郊を探查・試験し、最終的に字厩にある築港工場内より採取製造したものが工事の大部分を占める結果となった、とも記述されている。**Photo2.5.1** に示す建設中の遠景から、右手に伸びる北防波堤、中程に工場、左手に見える現在の厩町栈橋背後のまさに敷地内の工場裏の崖から凝灰岩を採取（extracted from the bluff close to the blockyard）していたことが窺える。

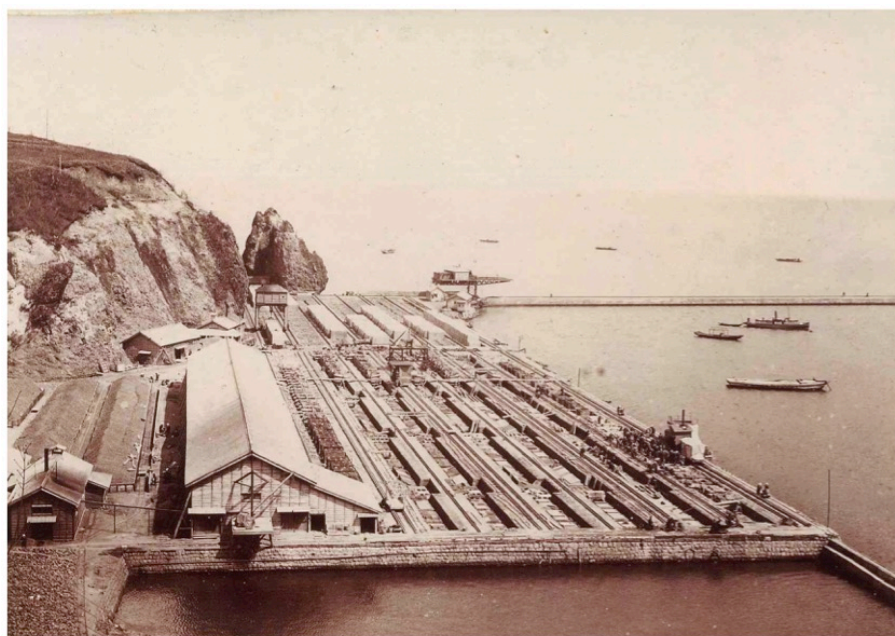


Photo2.5.1 北防波堤の工事（小樽市総合博物館所蔵）

この火山灰は「其耐久ノ性ヲ附興スルニ有効ナルノミナラス費用ヲ省減スルノ利アルコト」とあり、耐久性向上を目的として使用され始めたものの、最終的に費用面での効果も大きかった。五島火山灰は「一立坪五拾円以上ニ達シ」、その理由は述べられていないが、最終的な工期全体での火山灰の平均価格は「一立坪ニ付式拾九円四拾五銭」と6割以下に下がっているので輸送によるコスト増であったと考えられる。2年間の延長の末に工期は11年となり、その間に総工費の3割を占めたセメントが1樽6円93銭から3円80銭まで物価変動するような時代に、体積でセメントの8割とした配合でこの工場内製造火山灰を利用したことは、当初予算を超えることなく竣工した理由の一つと考えられる。コンクリート工場の隣で採掘した究極の地産地消混和材は、コスト面以外にも高耐久化、低炭素化といった本研究の目的に対しても多くの示唆を与える。

火山灰の反応については「成分中可解珪酸ハ火山灰ヲシテ有効ナラシムヘキ主要成分ナリト雖モ火山灰ノ良否ハ必スシモ其多寡ノミヲ以テ判ス可カラサルコト」とされ、可解珪酸=アルカリに溶出する非晶質シリカと読み取れば、これが水酸化カルシウムと反応する現在のポゾラン反応に対する解釈に通じる記述が見られる。竣工から15年ほど経過した1920年に[2.6.3]、廣井は3種の火山灰の組成とモルタル強度試験を比較した結果から「シリカの可溶性成分が最も反応性の高いことに疑いの余地はないものの、最も不溶シリカの多い小樽火山灰の強度が最も高く、シリカの総量も考慮する必要がある」と指摘している（筆者和要約）。不純物量を確認する当時のセメント不溶残分試験に影響されたのか、Table 2.5.1の最下行に示される通り、火山灰の溶出成分試験も塩酸で行なったことが示されているため、アルカリ溶液へ溶出させる現在のポゾラン反応性試験とは異なる結果が得られてしまったと考えられるが、火山灰中における反応に有効な火山ガラスが明確に意識されていたことが分かる。強熱減量から判断すれば、小樽の火山灰が最も少ないために風化が進んでいない、もしくは風化分が少ないと考えられるため、余市や五島の火山灰より反応性が高かった可能性がある。

Table 2.5.1 築港工事で検討された火山灰の物性

	小樽	余市	五島
Loss by ignition	0.39	5.30	3.13
Soluble silica	6.09	8.21	10.74
Iron-oxide + Alumina	3.37	5.72	13.17
Lime	0.84	7.60	2.07
Magnesia	0.07	0.30	3.30
Alkali	0.06	0.20	0.17
Insol. in HCl.	89.18	72.67	67.42

小樽築港に続き1912年（明治45年）に竣工した日本銀行小樽支店（辰野金吾設計）の基礎コンクリートやモルタルにも、廣井により試験が行われた小樽近郊の余市火山灰が用いられた[2.6.4]。さらに、1924年に竣工した築港二期工事（南防波堤）の工事報文[2.6.5]によれば、当初は元第一工場の跡地で採取・乾燥・粉砕したものを使用していたが、すぐに第二期工場背後の崖に採掘地を改めて製造するようになった。「以來各接水工事ニ盛ニ火山灰ノ需要ヲ来タシ民間ニ於テ此レヲ製造供給スルニ到リシヲ以テ直営生産以外ノ所用ハ概ネ購買ニ據レリ」と直営製造方式から購買方式になり、採取地は小樽区若竹町25番地とすることや粉末度などが購買仕様として定められていた。Photo2.5.2に示す二期工事の埋立て工事の様子からは、海側はパイプラインによる水搬工法のような施工風景が見て取れ、山側は散水により掘削している様で、周辺は柔らかい地盤であったと考えられる。同じ凝灰岩でも固結の度合いは様々であ

り、築港前期工事も含めて産地を細かく指定していたのは、混和材としての性能に加えて石材には向かない固結の弱い堆積箇所を意図的に選択し、粉碎を容易にする目的があった可能性も考えられる。



Photo2.5.2 鉄道院小樽第二期埋築第一区工事堀内組水力士工之図（小樽市総合博物館所蔵）

また、北海道以外においても、火山ガラスを含むと思われる火山灰や火山性土壌を混和材として利用するための試験は続けられていた。1928 年の内務省大阪土木出張所の報告によれば[2.5.6]、1898 年（明治 31 年）に開始した国産セメントと輸入セメントの 8 年試験の次に、6 種の火山灰を浅野セメントと小野田セメントと配合した 15 年試験を実施した結果が示されている。セメントの試験では海水に対する耐久性がなく、短期試験の結果では「浮石其他所謂火山灰ナルモノ」の効果が良かったため、1906 年（明治 39 年）に火山灰応用試験を開始したとされる。1908 年に廣井による小樽築港が竣工しているので、廣井の火山灰試験の開始後に始められた可能性が高い。使われた 6 種の火山灰は以下の通りに概要が記されている。

- ・九州唐津火山灰：1906 年（明治 39 年）に採掘を開始した者がおり、至る所から掘り出せるので、農家の副業となった。現在の佐賀県馬渡島は全島随所にこれを産出し原料が豊富である。湿気を含み易いが乾くと粉碎が容易である。ただ下層（粒子の芯？火山灰層の下層？）は硬質である。
- ・五島火山灰：我が国で最初に発見されたポゾランである。採取は用意であるも、粉碎は唐津火山灰の比ではない。重量はセメントほどに重い。
- ・筑後櫛野火山灰：三池郡の三池炭礦所有の土地に産出する。
- ・薩摩国喜入白砂：浮石質にして、大塊を含み砂礫が混入する。粉碎が容易でなく五島火山灰の次に重たい。
- ・安徳火山灰：筑前国に産出し櫛野火山灰に近い性状を持つ。砂礫を含まず稀に浮石がある程度。粉碎すると軽く黒ボクに類し、微粉末とするのが容易である。
- ・原良土：薩摩大隅で産出し漆喰原料として 200 年ほど使用実績がある。

粉碎や採取の容易さについて記述されているため、そのままではなく粉末度を高めたと思われる。試験結果に対しては、以下の様な概説としてまとめられており、遊離石灰を CH、可溶性珪酸を非晶質シリカと読み取り、それがポゾラン反応であるとすれば、本研究で取り扱う内容と概ね変わらない内容が既に指摘されている。

- 1、火山灰はセメントの遊離石灰を吸収するために海水への耐久性が上がる
- 2、火山灰の可溶性珪酸がセメントの遊離石灰と化合し、強度が増す
- 3、セメントの性質により火山灰の強度は異なり、遊離石灰の多少による
- 4、火山灰の効果は粉末程度により変わり、微細であれば可溶成分は化学的に、他は空隙充填に効く
- 5、火山灰とセメントの配合は、遊離石灰との化合が飽和状態に最も近い量がよい
- 6、火山灰の選択は、可溶性珪酸が豊富かつ粉末が微細であるほうがよい

九州や北海道において、民間で販売されるほど利用された火山灰はその後、大正末期から昭和初期にはほぼ使われることがなくなった [2.5.7]。理由として、①市販される火山灰が、その品質（可溶性シリカおよび可溶性アルミナ、ならびに粉末度）において、同じ天然由来の堆積起源に分類される酸性白土や珪藻土などの競合製品に敗れたこと、②小樽築港のような大規模工事とは異なる一般の工事で火山灰を採取・運搬し、それを乾燥粉碎することが設備投資やランニングコストの面で不利となったこと、③1913年には高炉セメントが、1924年には花崗岩等を約 1000℃で 2 時間くらい焼成したものをポルトランドセメントクリンカーに 30%程度混合して粉碎したポゾランセメントが製造される様になり、火山灰コンクリートより品質がコントロールしやすかったこと、が挙げられている。

戦後は 1956 年にシリカセメントの JIS が制定され、その時期には様々な天然ポゾランが混合材として検討されたが、その物理的・化学的性質によってシリカセメントにも非常に大きな差が生じると指摘され、白土の性能が優れていると指摘されている [2.5.8]。また一般的な性質として、同一スランプを得るための単位水量の増加、初期強度の低下、長期強度増進、侵食抵抗性の向上などが述べられ、別府白土の品質が良いとされている [2.5.8]、[2.5.9] など。

そのシリカセメントの製造量についても、1950 年 9 月には月間セメント生産量 41 万トンのうち、2.5%（1.1 万トン）で 2.4%（1.0 万トン）を占めた高炉セメントと同程度であったが、1960 年 10 月には月間セメント生産量 205 万トンのうち、0.9%（1.8 万トン）となる一方で、高炉セメントは 7.1%（14.6 万トン）であった。セメント全体の生産量が伸びる中で、そのシェアは戦後の早い段階で少なくなっていたことが分かる。

火山ガラスを含む火山灰や軽石は、コストや品質がその他の天然ポゾランの競合製品に劣ることで戦前にはほとんど利用されなくなり、戦後にはセメント混合材としての白土などの天然ポゾランも使われなくなったが、耐久性が向上することは変わらず指摘され続けているものの、単位水量の増加や初期強度の低下については現代のコンクリートにとっては大きな課題である。

2.6 結論と本研究の位置付け

現状・課題を整理した。以下に内容を整理する。

①天然ポゾランの反応性は非晶質シリカが水酸化カルシウムと反応することにより生じる。これまでに研究対象となった天然ポゾランの化学組成は世界的にも火山帯に広く分布し、母マグマが異なるなどの理由からシリカ分 30%-80%程度まで多様性が大きい。それらの分類としては起源による手法が一般的で、天然ポゾランは Volcanic origin と Sedimental origin に分類される。多様性に加えて一般的に変動も大きく、さらには high water demand が利用に当たっての課題とされる。反応性も遅いため、その改質を目的としてふるい分けや粉碎などの手段がしばしば用いられるが、耐久性を高めることも知られている。

②自然状態の火山噴出物には様々な鉱物・岩石が含まれた状態で堆積していることが多い。北米および日本国内の火山ガラスは概ね密度 2.4 g/cm^3 以下、結晶鉱物や岩片は 2.5 g/cm^3 以上とされ、国内では 2.4 g/cm^3 による重液選鉱で、火山ガラス粒子を選別できることが示されている。日本国内 12 箇所の火山堆積物から重液選鉱により選別した火山ガラスは、いずれも SiO_2 が約 70%であり、その化学組成は極めて安定している。大規模な爆発を伴う火砕流噴火では、プリニー式噴火と異なり、風力による分級作用が働かず粒径や鉱物組成が混在した状態で堆積する傾向がある。

③岩石の中で火山ガラスは最も風化しやすい。気候が温暖な日本では、雨水による金属イオンの溶出に伴う化学的風化が顕著に進行し、シリカ分の減少、強熱減量の増加などの化学的変化を伴い、徐々に非晶質粘土アロフェン、粘土鉱物ハロイサイトという風化系列をたどる。

④モンモリロナイトなどの層状鉱物（粘土鉱物）は楕円系高分子（ポリカルボン酸系分散剤）を選択的に吸着し、サスペンション中に 1%程度混入しても、流動性に極めて大きな影響を与える。また、非晶質粘土アロフェンは含有量が多いとセメント系固化材を用いた場合に、強度低下を引き起こす。国内海外の各種規格において粘土や粘土鉱物の混入は制限され、流動性、強度発現性、耐久性に悪影響を及ぼす。

⑤国内では明治期の小樽築港で凝灰岩を粉碎して火山灰コンクリートとして用いられ、西日本においてもその利用は検討された。戦前の建築学会による標準仕様書には基礎の項目に火山灰コンクリートに関する記述があるものの、戦後は珪藻土を用いたシリカセメントに置きかわり、60 年代にはこれもあまり使われなくなった。

以上を踏まえ、本研究の位置付けは以下の通りとなる。

火山灰や軽石などの火山噴出物に含まれる火山ガラスは混和材として有効な成分であるものの、結晶質や粘土など様々な不純物とともに堆積し、特に大規模火砕流噴火でそれは顕著である。これまで、できるだけ不純物の少ない原鉱から粉碎などの方法によって混和材として利用してきた。本研究は、密度や粒子の物理的特性が異なることを利用し、それら不純物を工業的処理によって除去し、火山ガラス含有率の高い火山ガラス微粉末の製造方法およびその性能を明らかにするものである。**Fig.2.6.1** に示す様に、これまでとは異なる方法で不純物を含む天然未利用資源の利用を試みるものである。

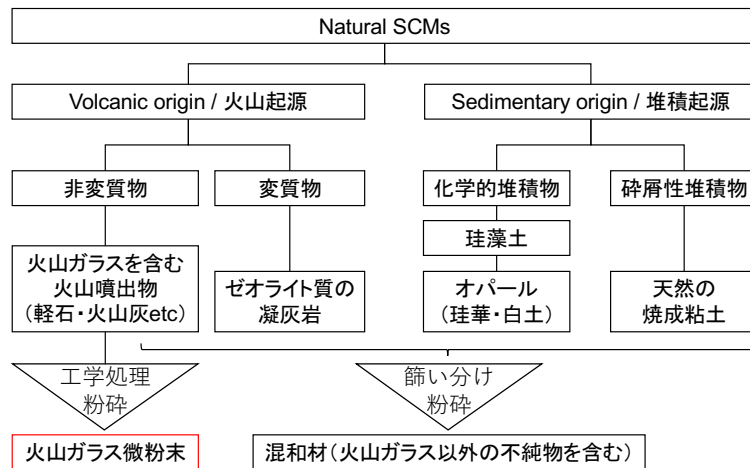


Fig.2.6.1 火山ガラス微粉末の位置付け[2.3.1]を元に加筆修正

- [2.5.1] 廣井勇：小樽築港工事報文（前編），1908
- [2.5.2] I. Hiroi, The Preparation and Use of concrete Blocks for Harbour Works, Transactions, ASCE (1904) LIV. Part A (10): 211-220
- [2.5.3] Hiroi I.: on Long-Time Tests of Portland Cement, Hydraulic Lime, and Volcanic Ashes, 東京帝国大学工学部紀要、第十冊、第七号、1920
- [2.5.4] 駒木定正：日本銀行小樽支店（明治 45 年）の主要構造と仕様，日本建築学会計画系論文集，No. 471, pp.139-146, 1995
- [2.5.5] 伊藤長右衛門：小樽築港工事報文（後編），1924
- [2.5.6] 内務省大阪土木出張所：ぽるとらんど、せめんと長期試験成績報告、大石堂、1928
- [2.5.7] 長瀧重義監修：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、技法堂、1995
- [2.5.8] 吉井豊藤丸：シリカセメント、窯業協会誌、64 巻、720 号、pp.C79-C83、1956
- [2.5.9] 山内俊吉：各種セメントの使用法 シリカ、高炉その他セメント適正な使い方、セメントコンクリート、No.86、pp.36-39

第 3 章

火山ガラス微粉末の製造と粉体特性

3.1 概説

3.2 背景と目的

3.3 入戸シラス及び含有される火山ガラスの物性

3.4 多段気流分級装置による製造

3.5 乾式比重選別による製造

3.6 火山ガラス微粉末と粘土質分の粉体特性

3.7 結論

3.1 概説

コンクリート製造分野でのコストを考えると、火山噴出物から重液選鉱や水を用いた湿式選別により火山ガラスを分離することは実用化の観点から現実的とは言えない。本章では、乾式選別に限定し、膨大な量の未利用資源を原鉱の対象として、火山ガラス微粉末の製造方法を確立することを目的とする。具体的には南九州に堆積するシラスと呼ばれる火砕流堆積物から、排熱を利用した多段気流分級装置と簡易な動力を用いた乾式比重選別装置の2種類の乾式選別方法を比較評価した。

約60%の火山ガラス含有率である原鉱の入戸シラスから、多段気流分級では含有率78%の粒分、乾式比重選別では同88%の粒分が選別された。さらにエアテーブルと呼ばれる乾式比重選別装置で選別した火山ガラスを含む5粒分の物性を分析すると、全ての粒分それぞれに用途が見出された。火山ガラス純度に加えて副産物利用という観点からも、製造方法としてエアテーブルによる全量活用が適切であることが示された。そこで、エアテーブルによる火山ガラス微粉末の製造安定性という観点からの連続粉碎試験、量産化を想定した製造・粉碎分級試験を行い、いずれも問題ない結果が得られた。

選別される軽粉塵のうちサイクロンで回収される細粒（平均粒径 $80\mu\text{m}$ ）と集塵機で回収される微粒（同 $4\mu\text{m}$ ）の2粒分について詳細な粉体特性の分析を行った結果、乾式選別された微粒は風化が進んだ兆候を示した。これを粉碎して集塵機に回収される微粉は、サイクロン回収の粗粉に比べるとさらに風化が進んだ物性を示したため、微粒の表面層から風化が進み粘土鉱物化が進んでいる可能性が示唆された。この風化した微粒（粘土質分と呼ぶ）を除去せずに粉碎すると、集塵機に回収される微粉には、コンクリート用材料として有害であると考えられる表面風化層が凝縮する。これらの結果から、エアテーブルにより微粒を除去してから粉碎する製造方法が火山ガラス微粉末の高性能化が計られる可能性が高いと結論付けた。

3.2 背景と目的

火山灰や軽石などの火山ガラスを含む火山噴出物は、篩い分け（分級）や粉碎という改質処理をされて、混和材として使われることがほとんどとされる。しかしながら、その様な性能改善処理によっても変動性や多様性、単位水量の増加、反応が遅いなどの課題が多いとされる。天然状態で堆積する火山噴出物には、噴出されたマグマが急冷された火山ガラスだけでなく、噴出や堆積の過程で結晶鉱物や多孔質で吸水率の高い軽石、風化した粘土鉱物、岩片などが含まれた状態として存在する。国内および海外での調査から、火山ガラスは概ね密度 2.4g/cm^3 以下、結晶鉱物や岩片はそれ以上であることは共通している。また、粘土はその定義からも風化作用を受けた粒径の小さい微粒子である。火山ガラスとその他の成分はこの様に密度や粒径など物理的物性が異なるため、その特性を利用して何らかの簡易な方法で火山性堆積物から火山ガラスを選別することができれば、高温焼成が必要なく、環境負荷の少ない混和材が製造可能であると考えられる。

本章の目的は、火山堆積物から高純度な火山ガラスを選別し、これを用いて変動が少なく安定して混和材を製造する方法を確立することにある。具体的には南九州に堆積する入戸シラスを対象に、2種類の選別方法を比較検討し、より優れたと判断されたエアテーブルを用いた方法により製造した火山ガラス微粉末の粉体特性を明らかにすることで、入戸シラス以外の火山噴出物にも適用する際にも指標となる様な火山性堆積物に含まれる粒子特性を示す。

3.3 入戸シラス及び含有される火山ガラスの物性

調査が不十分であった 1960 年代から、地質学においても「シラスとは地質時代・成因・噴出源などに関係なく単に白色砂質堆積物を指す地方的な俗語」で、学術上の定義がなく混乱するので学術論文では用いない方が良いと指摘されていた[3.3.1]。現在も「シラスとは一般に、南九州に多量に存在する火砕流堆積物の総称であり、地質学的には火砕流堆積物の非溶結部のことを指す」とされるが[3.3.2]、堆積メカニズムや場所によって性質が著しく異なる[3.3.3]。そのため、資源としては、最も埋蔵量の多い 2.5 万年前の入戸火砕流を起源とする堆積物に限定する場合も多いが、この入戸火砕流起源シラスは火山ガラス含有率が高くなく、粒子サイズが幅広く様々なサイズの軽石も含まれるため、製品化するのが難しいとされてきた[3.3.3]。本節では、まずはシラスと呼ばれる南九州の火砕流堆積物について、粒径・火山ガラス含有率などの物理的・化学的特徴に着目して分類・整理する。

その上で、最も埋蔵量の多い入戸火砕流起源シラスを中心に、比重選別・分級された特徴を活かした上で、コンクリート分野における材料としての特徴を評価する。入戸シラスは **Fig.3.3.0** に示す様に約 2.9 万年前の始良カルデラからの巨大噴火による火砕流堆積物であるが、噴煙柱が崩れる前にプリニー式噴火の状態以降下軽石も伴った噴出様式を持つと考えられている[3.3.3-1]。

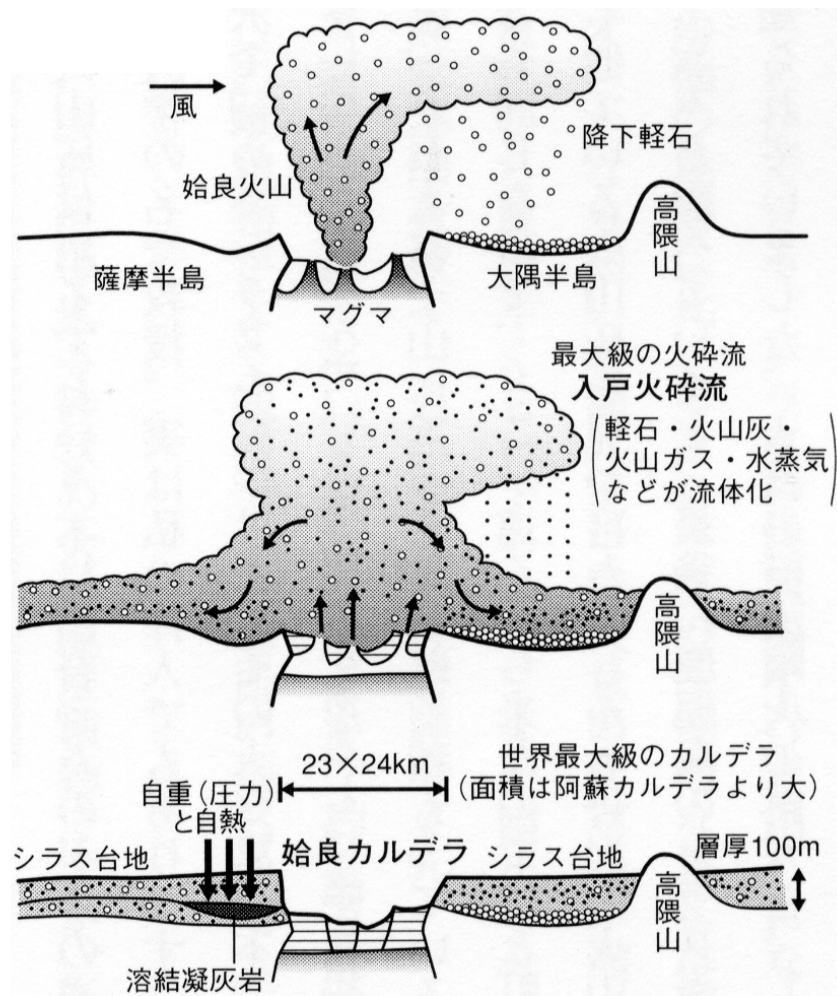


Fig 3.3.0 入戸シラスの噴出と堆積[3.3.3-1]

3.3.1 シラスの分類

工業利用的観点からのシラスは堆積形態や利用しやすさから **Fig.3.3.1** に示すに示すように便宜的に「淘汰されたシラス」、「大隅降下軽石」、「普通シラス」に分けられ、それぞれの工業利用が進んでいる[3.3.4]。

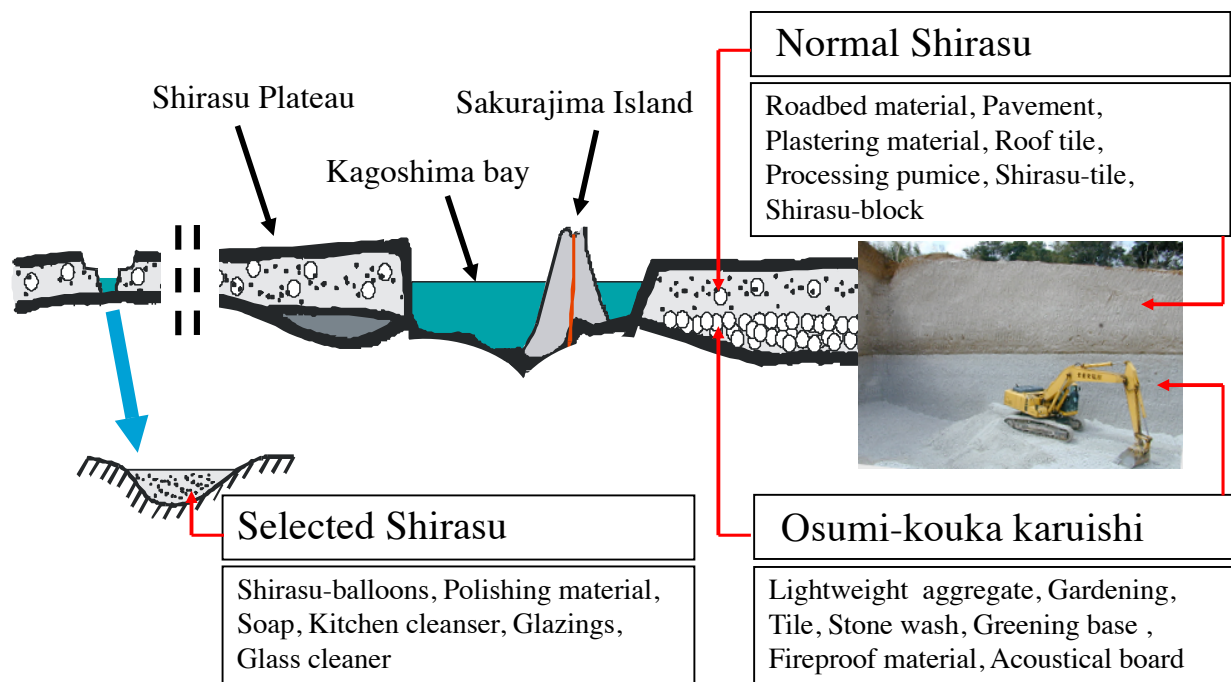


Fig 3.3.1 シラスの分類と工業資源としての現状

(1) 普通シラス

シラスの中で最も埋蔵量が多く、その量は 750 億 m³ とも推定される入戸火砕流堆積物（A-Ito）を指し、以下本研究では入戸シラスと呼ぶ。細骨材として僅かに実用化されているが、これを 5 ミリ以下にふるい分けしたものに限定され、特徴はシリカ含有量が約 7 割、火山ガラスが 6 割近くと報告されている[3.3.5]。細骨材としては課題である吸水率の高さを利用して、加圧成形により製造されたシラスブロックや左官壁の原料として使われている。

(2) 淘汰されたシラス

自然水の作用で淘汰を受けた粒子が揃ったシラスで、埋蔵量は多くなく火山ガラス含有率が高いという特徴がある。加久藤盆地に広がっていた湖に入戸火砕流が堆積したものが加久藤シラスと呼ばれ、起源や堆積メカニズムが不明な約 40 万年前の海に堆積した麓凝灰岩が吉田シラスと呼ばれている[3.3.5]。この加久藤シラスを粉砕した粉体が混和材として研究された例があるものの[3.3.6]、ガラス質シリカとして研磨材やガラス製品などの産業用途が確立している。

(3) 大隅降下軽石 (A-Os)

入戸火砕流堆積物と同じく始良カルデラを起源とする同時期の一連の噴火による堆積物で[3.3.7]、入戸シラスの下層部の主に軽石礫の堆積物である。1950年代から軽量骨材として使われており、今は園芸用途や耐火材料、緑化基盤材としての用途が確立されている。

3.3.2 シラスの粒度別鉱物組成と化学組成の分析

入戸シラス、淘汰されたシラス、大隅降下軽石の前処理無し原鉱をシラス採掘業者より取り寄せ、全体の化学組成と粒度ごとの鉱物組成を分析した。**Fig.3.3.2** に採掘場所の所在地を示す。

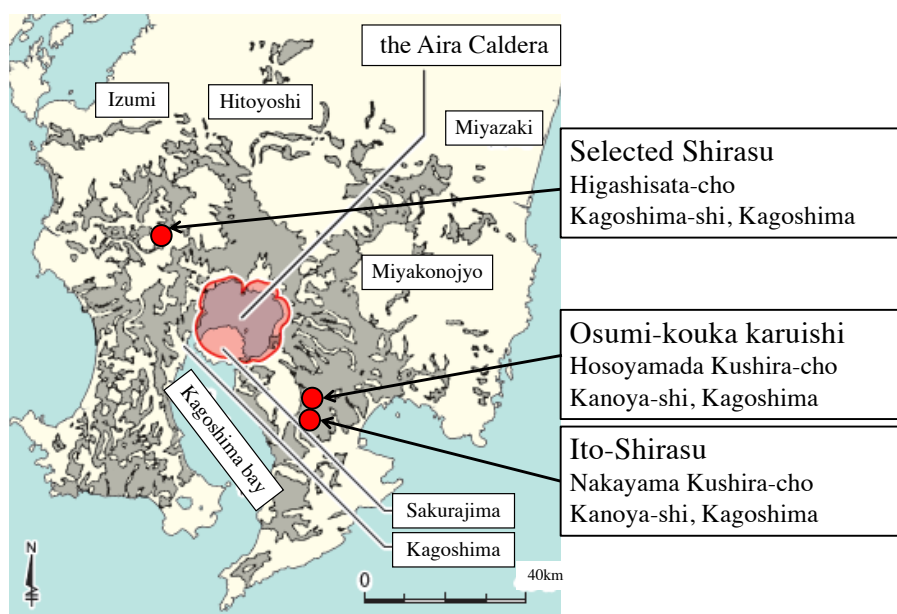


Fig 3.3.2 シラスの分布とサンプル採取地

重液を用いたシラスの鉱物選鉱については諫山らにより[3.3.8]、密度 2.4g/cm^3 以上を結晶鉱物、それ以下を火山ガラスとして分離できることが明らかにされており、本研究ではさらに、JISA5002 の軽量骨材の区分「M」に相当する絶対密度 1.8 以下 (4.75mm 以上) と絶対密度 1.5 以下 (4.75mm 以下) の火山ガラスを軽石としている。篩い分けした後のそれぞれの粒分を、密度 2.4g/cm^3 、 1.5g/cm^3 の重液を用いて遠心分離器により選鉱し、それぞれの重量割合で鉱物組成とした。

(1) 普通シラス

Fig.3.3.3 に粒度別鉱物組成と化学組成を示す。これまでも指摘されてきた様に、入戸シラス全体としては、0.15mm 以下の微粒分が 30%以上あり、シリカ含有量は 70%である。火山ガラス含有率は粒度によって異なり、0.15mm 以下の微粒分の火山ガラス含有率は 83%で、より純度の高いガラス質シリカであることが分かる。

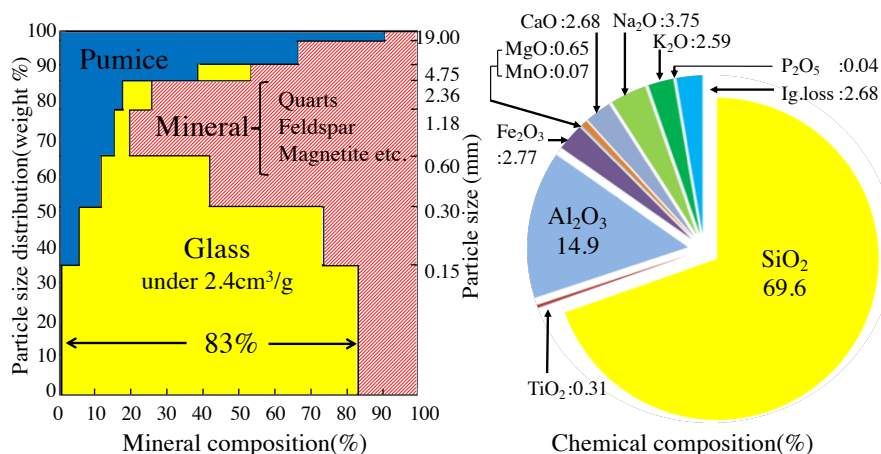


Fig 3.3.3 入戸シラスの粒度別鉱物組成と化学組成

Fig.3.3.5 に入戸シラス原鉱とその 5mm 以下及び重液で鉱物選鉱した火山ガラスと結晶鉱物の粒度分布を示す。5mm 以下の入戸シラスは 0.15mm 以下の微粒分を 30%以上含むので、これまで JIS 細骨材に不適合とされてきたが、小さな粒分に偏在する火山ガラスを取り除き、結晶鉱物だけを選別すると、JIS A 5308 附属書 A の粒度範囲に殆ど収まる。一方で 0.15mm 以下の微粒分は、SiO₂ 含有率が高い火山ガラス質からなり、非晶質のケイ酸塩として混和材利用の期待できる成分という特徴を持つ。

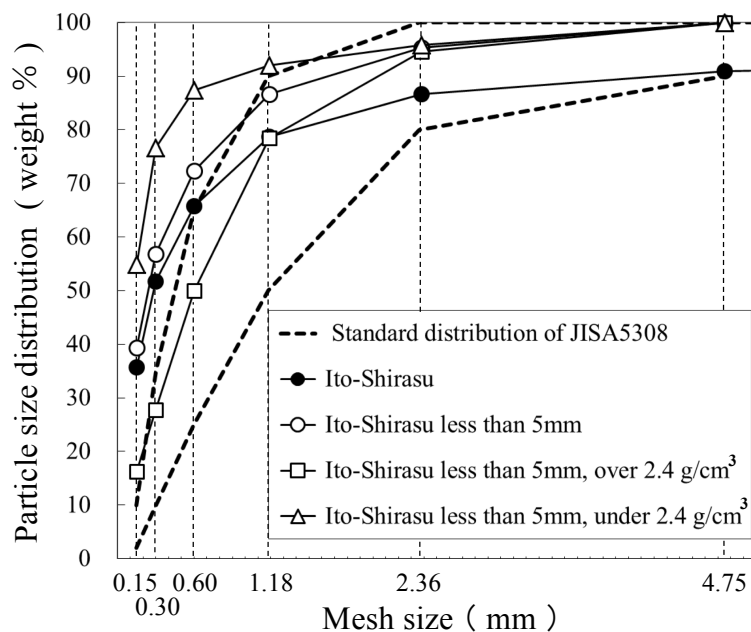


Fig 3.3.4 入戸シラス原鉱、5mm 以下、重液選鉱した火山ガラスと結晶鉱物の粒度分布

(2) 淘汰されたシラスと大隅降下軽石 (A-Os)

淘汰されたシラスの1つである吉田シラスと大隅降下軽石について、**Fig.3.3.6** に粒度別鉱物組成、**Fig.3.3.7** に化学組成をそれぞれ示す。化学組成については、入戸シラスと同じくシリカ含有量が約7割であるが、粒度や鉱物組成は異なる。吉田シラスは粒度の揃った高純度な火山ガラス微粉であることが分かり、その特徴を活かした利用が進んでいると言える。その一方で大隅降下軽石は、0.15mm以下の微粒分は5%以下であり、粒径の大きな軽石と小さな結晶質が混在していることが分かる。

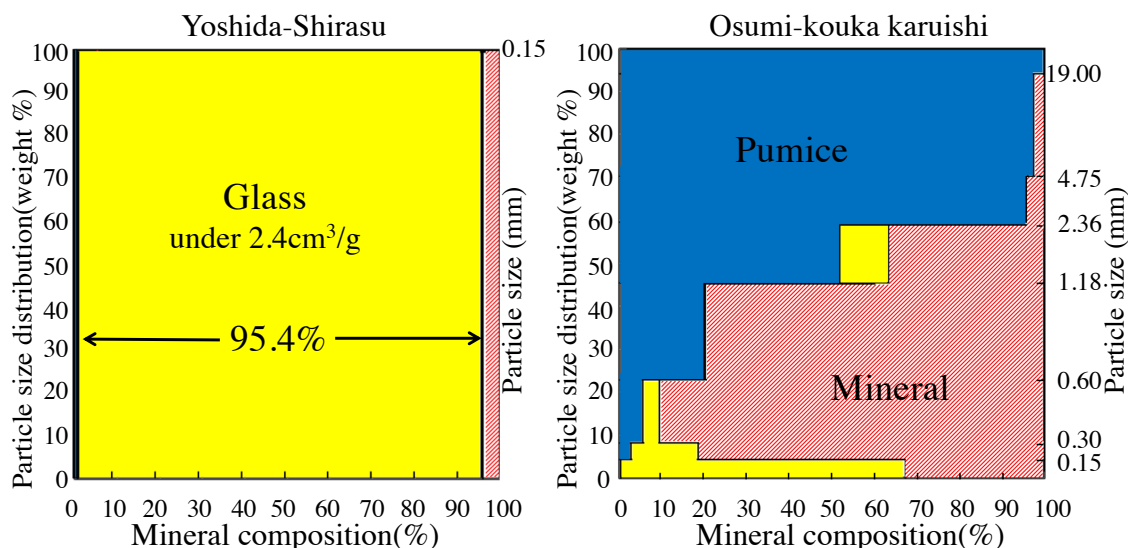


Fig 3.3.6 淘汰されたシラスと大隅降下軽石の粒度別鉱物組成

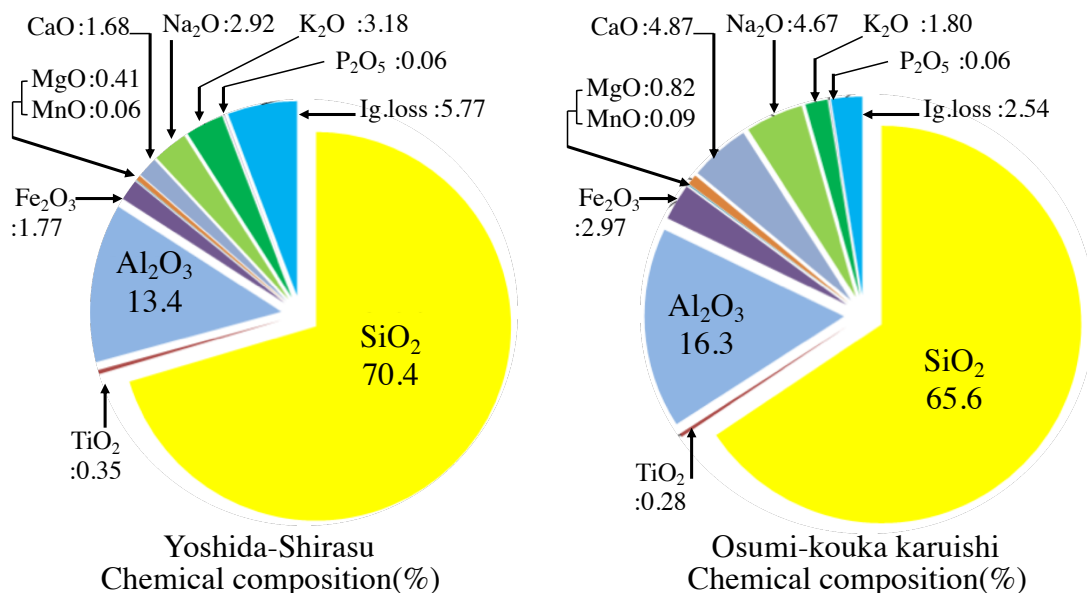


Fig 3.3.7 淘汰されたシラスと大隅降下軽石の化学組成

3.3.3 入戸シラスの分析

(1) 入戸シラスの物性変動-既往の調査結果

工業資源としての利用の観点から様々なシラスに関する調査が行われ、それらを整理した 1975 年の報告では、鹿児島県内 18 箇所のシラスの調査から広範囲に調査をしても化学組成に大きな差はないと指摘されている[3.3.9]。その調査結果の平均と標準偏差、範囲をまとめたものを **Table 3.3.1** に示す。Fe₂O₃ のみ 14 箇所の結果を示す。

Table 3.3.1 Result of research about Ito-Shirasu from various area

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O-
Min.	68.60	0.20	13.16	0.28	1.40	0.02	0.32	1.88	3.06	2.28	0.01	2.42	0.36
Max.	71.86	0.43	15.08	1.57	2.46	0.08	0.99	3.93	3.72	3.48	0.10	3.99	1.04
μ	70.72	0.26	13.89	0.88	1.71	0.06	0.55	2.35	3.37	2.65	0.05	3.11	0.60
σ	1.04	0.06	0.45	0.28	0.30	0.02	0.14	0.50	0.20	0.31	0.03	0.41	0.22

SiO₂ が約 70%、Al₂O₃ が約 13%、Fe₂O₃ と FeO が約 2.6%、合計で約 86%という化学組成で、ASTM C618 Class N に規定される天然ポゾランの 70%以上という規定を満たし、これはかなり広範囲に調査をしても安定していると報告されている。鉱物組成については、ガラス質が全体の 60%～70%、所によっては 60%以下であり、結晶質が混在する自然状態のものであるとされているが、湿式選別による工業資源化を想定した分析では、ガラス質部のみ取り出すと SiO₂ が 2～3%増え、Al₂O₃ が減るとされる。自然状態のものと同じく火山ガラスだけを選別しても広範囲に安定していると述べられている。ただし、この火山ガラス含有率については、近年では 5mm 以下では約 6 割とする研究もある[3.3.5]。

また、鹿児島県内 33 市町村から採取した入戸シラスについて、細骨材としての物理的な物性調査が行われている[3.3.2]。呼び寸法 5mm のふるいを通す粒分の密度、吸水率、粗粒率、実積率および微粒分量の試験が実施されている。各地の結果をまとめた平均と標準偏差、範囲を **Table 3.3.2** に示す。

Table 3.3.2 Result of research about Ito-Shirasu from various area for fine aggregate

	Min.	Max	μ	σ
Absolute dry density(g/cm ³)	1.85	2.19	2.11	0.07
Water absorption (%)	2.5	9.2	4.97	1.61
Fineness modulus	1.1	1.9	1.46	0.21
Solid content (%)	49	63	55.1	3.36
Amount of particle less than 75 μm (%)	17	35	23.8	4.27

実積率の標準偏差 3.36%は最小値と最大値の差（範囲）14%から考えると大きく、同じく微粒分量の標準偏差 4.27%も範囲 18%に対して大きく、形状や粒度分布のばらつきが大きいと推測され、75 μm 以下の微粒分量のばらつきも大きいことが示されている。一方で粒度分布の概要を示す粗粒率について、1.46 という平均値と標準偏差 0.21、範囲から全ての地域で平均粒径が 0.3mm 以下であることを示しており、一般的な細骨材と比較するとかなり細目として分類されることを示している。絶乾密度の標準偏差は 0.07 g/cm³ と小さいが、2.11g/cm³ という平均値は、JIS A 5308 附属書 A の絶乾密度 2.5g/cm³ 以上という砂の基準を下回り、範囲からも 2.0 g/cm³ を下回る地域もあることが分かる。密度と一般に相関が認められる吸水率も平均で 4.97%と高く、同じく砂の基準 3.5%以下を満たしていない。また標準偏差

1.61%と範囲から、吸水率が高い方にばらつきがあることが分かる。

入戸シラス全体としては、地域によって物理的な変動やばらつきが大きい材料である。密度と吸水率は入戸火砕流の発生源である始良カルデラを中心として同心円状に同じ様な値となる傾向が認められ、粗粒率と実積率にもややその傾向が認められると指摘されている[3.3.2]。火砕流堆積物ではプリニー式噴火より分級作用は弱いとされているが、多少の影響があったと考えられる。その一方で化学組成や鉱物組成については、今回対象とした入戸シラスも含めて広範囲安定した性質を持っていると考えられる。

(2) 入戸シラスの化学組成と粒度別鉱物調査

入戸シラスの化学組成と粒度別鉱物組成、平均粒径、密度について、前項で対象とした鹿屋市串良町を含む離れた地域の4箇所の入戸シラス採掘業者から前処理無し原鉱を取り寄せ分析した。**Fig.3.3.8**に採掘場所の所在地、**Fig.3.3.9**～**Fig.3.3.12**に結果を示す。

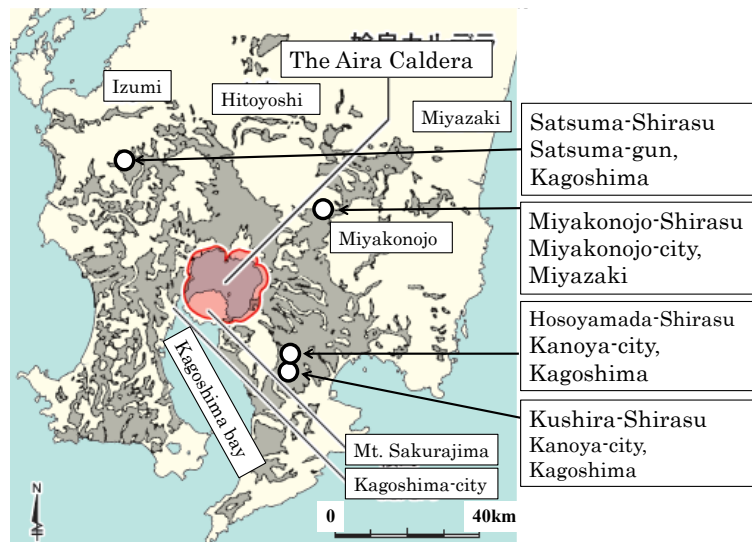


Fig 3.3.8 分析した入戸シラスの採取地

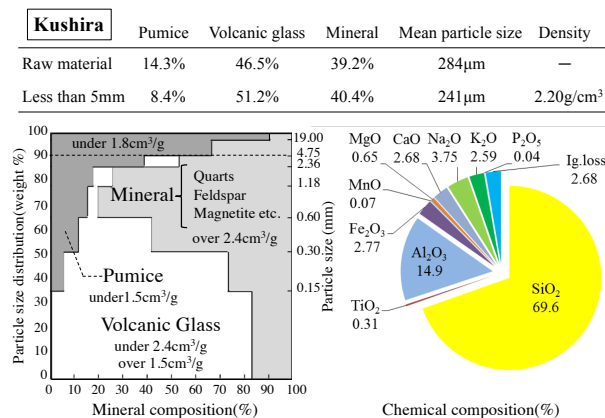


Fig 3.3.9 串良産入戸シラスの物性

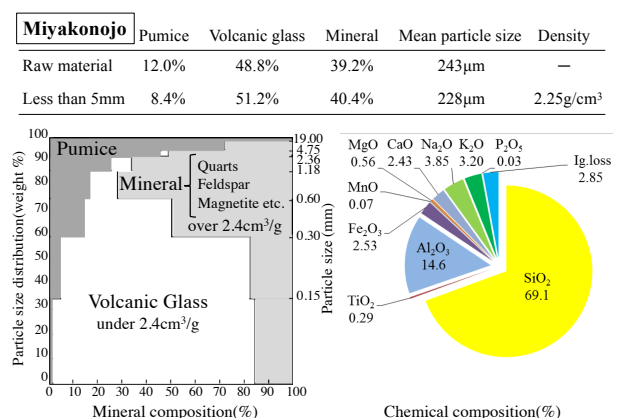


Fig 3.3.10 都城産入戸シラスの物性

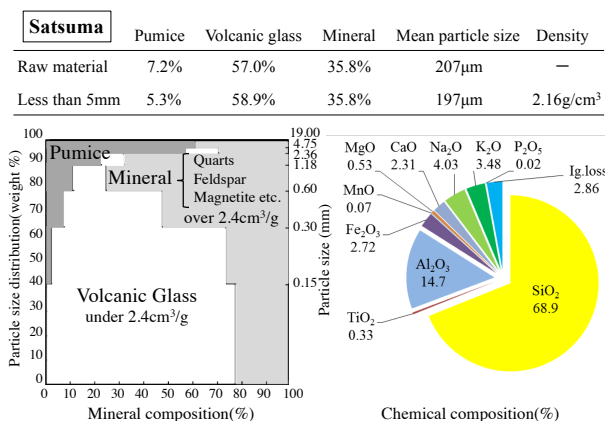


Fig 3.3.11 薩摩産入戸シラスの物性

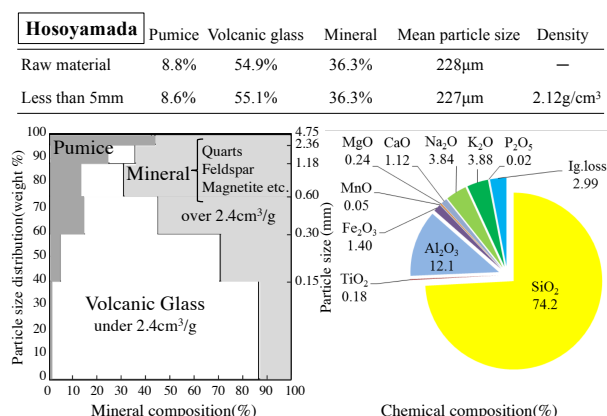


Fig 3.3.12 細山田産入戸シラスの物性

結果は、SiO₂が約70%、Al₂O₃が約13%、Fe₂O₃とFeOが約2.6%という1975年に報告された化学組成にほぼ合致し、軽石も含めた火山ガラス含有率については5mm以下で約6割であった。原鉱は5mm以上の軽石を含むものの、0.3mm以下が50%を超えるという粒度分布の傾向も過去の粗粒率の調査結果と合致している。今回調査した4箇所の入戸シラスは、過去の多くの調査によって示された地域差のない代表的なシラスの物性を満たしている。

粒径の大きな部分に軽石、小さい部分に火山ガラスが偏在するという粒度別鉱物組成の傾向も確認されるが、本研究で区別した密度の異なる3つの成分の割合は少しずつ異なる。5mm以下全体としての密度は細骨材として見れば大きな変動ではないものの、軽石を最も多く含む細山田産のシラスの密度が最も小さくなっている。このような各成分の含有割合が吸水率の変動などに影響を与えている可能性も考えられる。

3.3.4 入戸シラスに含まれる火山ガラスの分析

Fig.3.3.4 に入戸シラスを重液で鉱物選鉱した火山ガラスと結晶鉱物の化学組成を示す。シリカ含有量は密度2.4g/cm³以下の火山ガラスの方が高く72%、密度2.4 g/cm³超の結晶鉱物で64%と差がある。

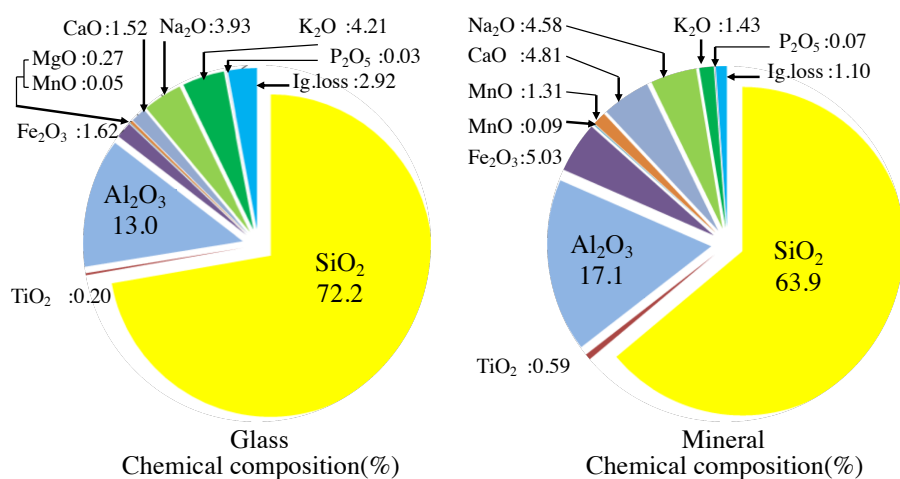


Fig 3.3.4 重液選鉱した火山ガラスと結晶鉱物の化学組成

入戸シラスは、2.9 万年前の始良カルデラから噴出した巨大火砕流の堆積物である。その噴火に伴う火山灰は、日本列島や日本海全域、朝鮮半島まで広く分布し、火砕流堆積物を含む広域テフラ（始良 Tn テフラ）として 1976 年に認定されて以降、最終氷期の広域指標層として多方面からの研究が進められた [3.3.7]。この始良 Tn テフラの火山ガラスは、屈折率が $n=1.498\sim 1.501$ で、きわめて狭い範囲を占め、 SiO_2 含有率が高く化学組成は安定している。また、大きなガラス泡が破裂したバブル型の平板状が主体をなすことから、均質な巨大マグマが一気に噴出したことを示している。

長い年月の間に部分的に風化物が含まれる可能性もあるが、火山ガラス成分としては、均質な巨大マグマのマトリックスを反映しており、化学組成など物性が安定していることが示されている。そのため、噴出源である始良カルデラからの距離によって物理的性質の変動に傾向が見られるという調査結果があるが、その物理的な変動要因となる軽石や結晶質を分離して、火山ガラスを選別できれば、混和材の原料としても、それを粉砕した微粉末の混和材としての性能も十分に安定する可能性があると言える。

前章で示した全国 12 箇所の火山ガラス質堆積物および重液分離した火山ガラスと入戸シラス原鉱および重液分離した火山ガラスの SiO_2 と Al_2O_3 を含有量を Fig.3.3.13、Fig.3.3.14 に示す。

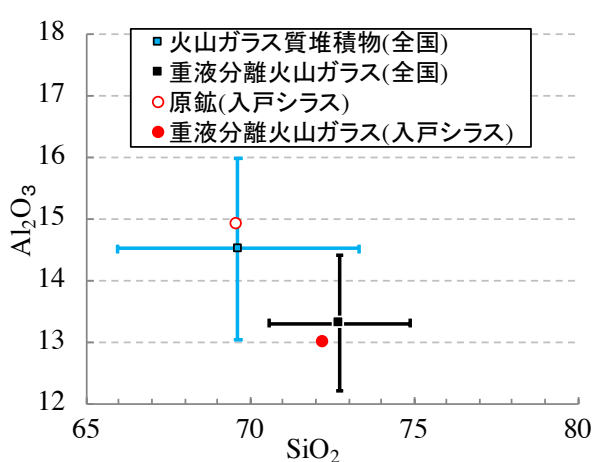


Fig 3.3.13 全国の火山ガラス質堆積物と火山ガラス

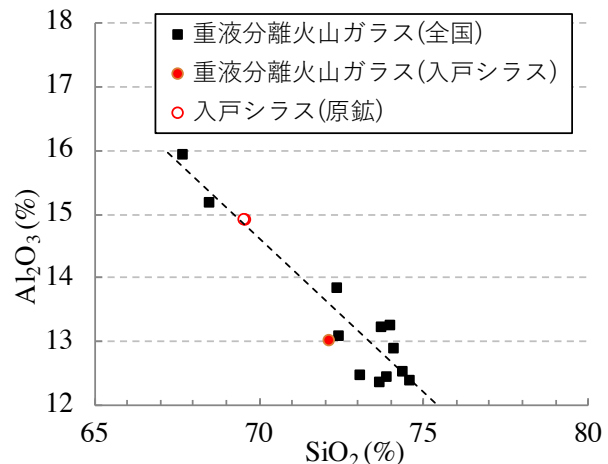


Fig 3.3.14 全国の火山ガラスと入戸シラス

入戸シラス原鉱及び含まれる火山ガラスの化学組成は広範囲に安定していることは示した通りであるが、含有される火山ガラスの組成が、原鉱よりシリカ分が増えアルミナ分が減少するという全国的な傾向と合致している。火山ガラス含有率が高くなく、火砕流噴火は分級作用が弱いために粒子サイズが幅広く様々なサイズの軽石も含まれるため、製品化するのが難しいとされてきた入戸シラスから、火山ガラス微粉末を製造する方法が確立されれば、入戸シラス以外の火山性堆積物からも同様に製造できる可能性が考えられるため、次節以降でその製造方法を検討する。

[3.3.1] 太田良平：シラス研究序説、地球科学、第 72 号、pp.1-10(1964)

[3.3.2] 鹿児島県土木部：【2005 年制定】シラスを細骨材として用いるコンクリートの設計施工マニュアル（案）、鹿児島県建設技術センター(2006)

- [3.3.3] 大木公彦：シラスを知り・活かす、Nature of Kagoshima、37、pp.153-159(2011)
- [3.3.3-1] 袖山研一監修：二十一世紀の民家をつくる シラス物語、農山漁村協会、pp.116-124、2005
- [3.3.4] 鹿児島県：かごしま シラス産業おこし 企業ガイドブック～チャレンジかごしま～、鹿児島県工業技術センター(2011)
- [3.3.5] 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)
- [3.3.6] 中重朗ほか：シラス利用混合セメントに関する研究、鹿児島県工業技術センター研究報告、第8号、pp.41-45(1994)
- [3.3.7] 町田洋ほか：火山灰アトラス [日本列島とその周辺]、東京大学出版会、p.60(1992)
- [3.3.8] 諫山幸男ほか：シラスの有効利用に関する選鉱学的研究（第1報）、九州工業技術試験所報告、[2]、pp.83-91(1969)
- [3.3.9] 黒岩忠春：酸性火山灰類の工業材料資源としての可能性、日本鉱業会誌、Vol.91、No.1052、pp.625-635(1975)
- [3.3.10] 袖山研一：シラス開発が開く未来 火山噴出物の工業資源化による産業振興の取り組み、産学官連携ジャーナル、Vol.5、No.12、pp.38-39(2011)

3.4 多段気流分級装置による火山ガラス微粉末の製造

入戸シラスは、主成分の火山ガラスが約 6 割と高くなく、多種類の結晶鉱物から成る。産地や種類が違っても化学組成はほぼ一定の範囲に入るが[3.3.8]、粒子径が幅広く軽石も含まれるため工業利用が難しいとされ[3.3.3]、選別コストや性能面での課題解決に至っていない。しかしながら産官学による研究の結果、その課題が克服されつつあり、2009 年には低コストで粒度の異なるシラスに選別し、火山ガラス含有率の高い粒分から付加価値の高いシラスバルーンを製造する技術が開発された[3.3.10]。この整粒シラスを無駄なく資源として利用するために、化粧品や各種充填材への利用も検討されているが、コンクリート分野においても、その活用が期待されている。本節では、この乾式多段気流分級装置による整粒シラスを用いた火山ガラス微粉末の製造について検討する。

3.4.1 多段氣流分級裝置

多段気流分級装置の概要を **Fig.3.4.1** に示す。サイクロンを正・逆方向に連結した多段気流分級装置を用いて、入戸シラスから整粒シラスに選別する装置である。図に示す第4サイクロンに回収される回収分 D が付加価値の高いシラスバルーン原料となるため、バルーン製造装置を組み合わせることで排熱を用いる循環型の選別装置であり、原料を乾燥する手間が省略される。入戸シラスの粒度別鉱物組成で示した通り、火山ガラスは比較的小さい粒度に偏在するため、バグフィルターに回収される E の粒分を用いて火山ガラス微粉末を製造する。回収率は吸気量で調整できるが、バルーン原料の回収率を最大化すると、E の回収率は1%程度となる。

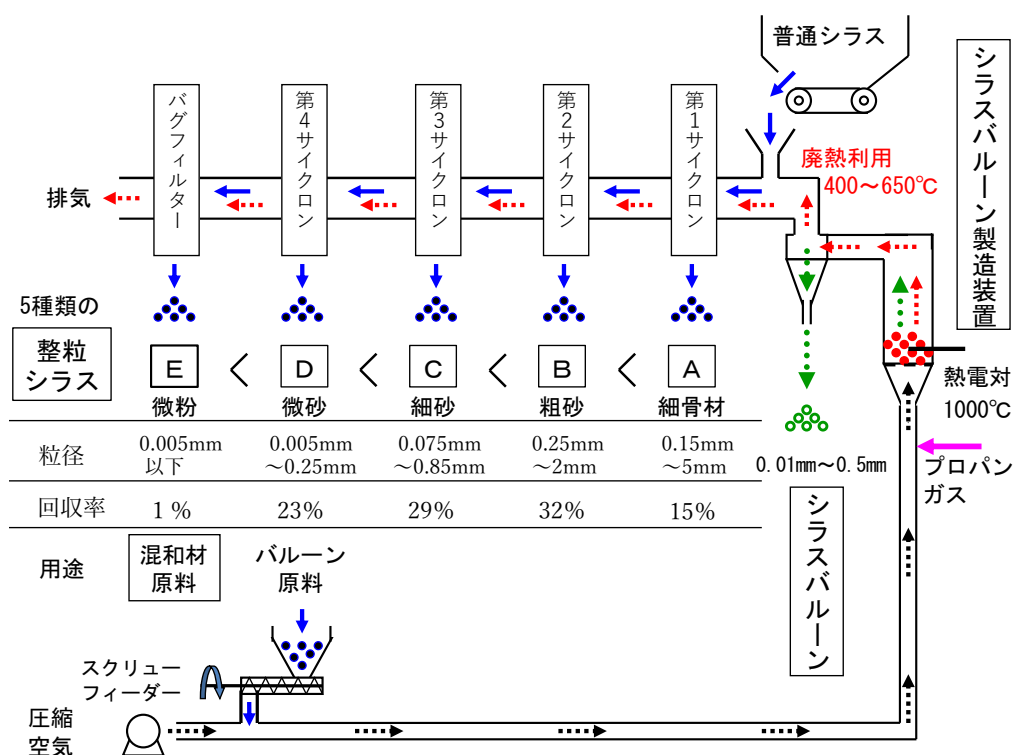


Fig 3.4.1 多段気流分級装置の概要

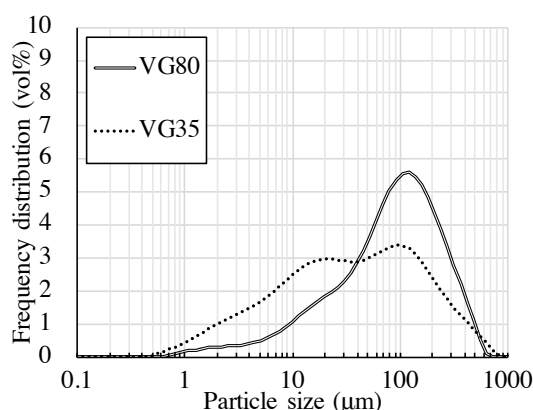


Fig 3.4.2 選別成分の粒度分布

回収分 E の収率が 10%程度となるように吸気量を調整して回収された E および次節で示すエアテーブルによる回収分 (VG80) の粒度分布を Fig.3.4.2 に示す。多段気流分級装置による回収分の平均粒径は 35 μm (VG35) であり、1mm 程度までの幅広い粒度分布を持っている。Fig.3.4.3 に示す化学組成から、原料とした串良産の入戸シラスより SiO₂ 量が 1.5%ほど多くなり、火山ガラス純度が高まった粒分である可能性が示されている。

SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)
71.1	0.25	14.0	2.38	0.06	0.30	1.47	3.71	3.31	0.03	3.36

Fig 3.4.3 選別成分の粒度分布

3.4.2 粉砕と副産物の用途

回収分 E をジェットミルで粉砕した集塵機回収分の粒度分布を Fig.3.4.4 に示す。平均粒径 1 μm の微粉末が製造され、重液選鉱法による測定では火山ガラス含有率 78%であった。入戸シラス原鉱の約 6 割からガラス純度が約 20%高くなったものの、原鉱の 0.15mm 以下では 83%だったガラス率よりはやや低い。0.15mm 以上の粒分も回収されるため、その中に結晶質などが含まれていたと考えられる。

原鉱の入戸シラスの粒度分布、A、B、C を混合した粒分、D と E の粒度分布を Fig.3.4.5 に示す。粒分 A、B、C は個別でも、混合しても密度が 2.4 を下回るが、軽量骨材の密度は満たす。A、B、C を混合した粒分の粒度分布は JIS A 5002 の軽量細骨材の粒度分布を満たす。その他 JIS 適合性試験の結果を Table 3.4.1 に示す。

Table 3.4.1 整流シラス A+B+C の JISA5002 適合性試験結果

種類	天然軽量骨材 細骨材	火山れき及び その加工品	強熱減量	1.4%	5%以下
			三酸化硫黄	0.3%	0.5%以下
区分	絶乾密度	2.27g/cm ³ ：区分 H	塩化物	検出せず	0.01%以下
	実積率	90.7%：区分 A	有機不純物	淡い OK	標準色液より
	圧縮強度	27.4Mpa：区分 2	安定性	4.2%	20%以下
	単位容積質量	1858kg/m ³ ：区分 19	粘土塊量	1.1%	2%以下

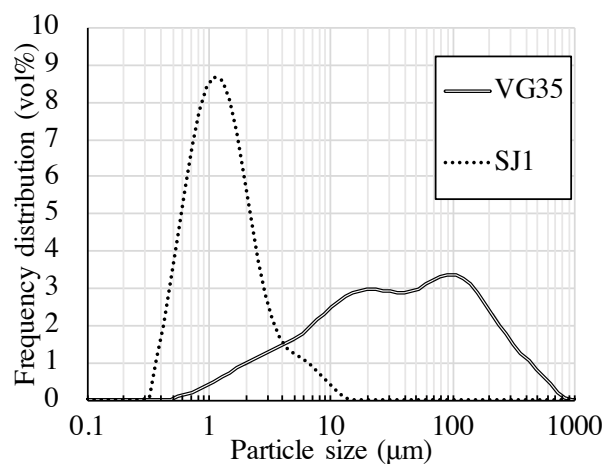


Fig 3.4.4 粉碎した微粉末の粒度分布

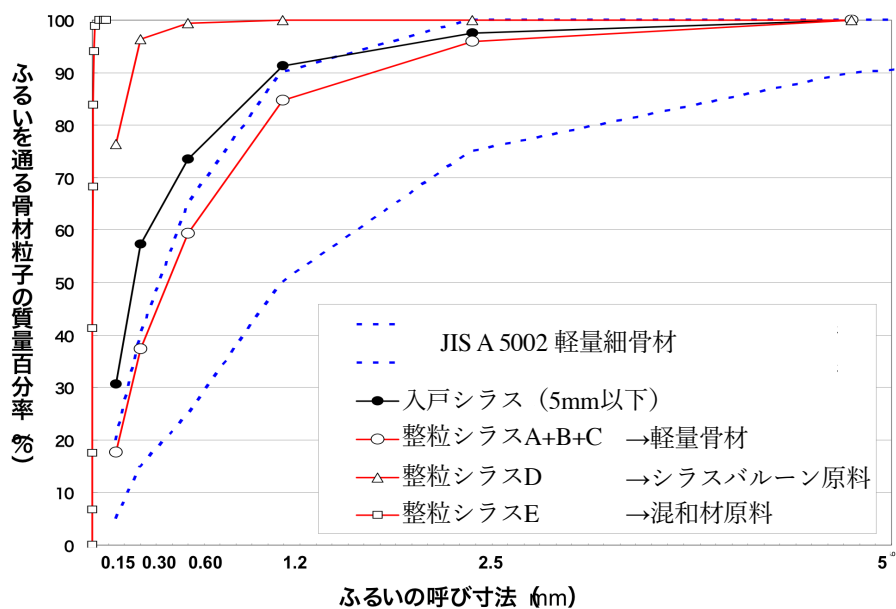


Fig 3.4.5 選別された各成分の粒度分布

A+B+C の整粒シラスは軽量骨材に適合することが示されたが、現在のコンクリート製造においては天然軽量骨材の需要はほとんどない。付加価値をもった成分としては混和材原料となる E とシラスバルーン原料となる D とみなされる。ただし、0.15mm 以下の篩い分けにより火山ガラス含有率 83%の粒分が回収可能であることを考えると、火山ガラス純度の観点では課題が残ると考えられる。

3.5 エアテーブルによる火山ガラス微粉末の製造

入戸シラスに含まれる結晶質と火山ガラスは、粒度分布が重なっているために篩のみでは選別できない。また、密度差はあるが粒度分布が広いために粒子固有の浮遊速度の差だけでの選別は困難である。そこで粒子の密度や形状、表面状態などを係数とする物体固有の浮遊速度差と振動流動層での比重分離作用を併用したエアテーブルと呼ばれる乾式比重選別機で火山ガラスと結晶質の選別を行った。産業廃棄物の選別などにも活用される風力選別機と比重選別機を組み合わせたエアテーブルの原理を **Fig.3.5.1** に示す。鋸刃状の多孔板に偏心クラックによる回転振動を与え、そこに下から脈流の少ない気流を通し選別する仕組みである。多孔板の直径 1mm 程度の無数の孔に向けて、下からシロッコファン等で発生させた脈流の少ない気流を通す。上面から原料が供給されると、1mm 以上の重たい粒子（図中の黒丸印）は、多孔板の上面の鋸刃状の底面に位置する凹凸に引っ掛かりつつ、振動により多孔板の上手に移動して回収される。1mm 以下の重比重の粒（図中の黒角印）は、孔の上昇気流に逆らって落下して回収される。軽比重の粒（図中の白丸印）は、振動と多孔板の孔から噴出する気流による浮力で、重比重の粒からなる層の上側に移動し、斜めに傾斜した多孔板の下手に回収される。上昇気流により舞い上がった軽比重の粉塵は、集塵機で回収される。本節では串良産の入戸シラスを対象に火山ガラス微粉末の製造方法を記述する。原鉱は前処理なしのものを掘削業者より取り寄せた。

なお、本研究では密度に加えて形状や表面状態を係数とする浮遊速度差による風力選別と振動流動層を組み合わせ、密度と粒径を主要因とした選別であるため、回収される粒分を絶対的な密度ではなく「重比重」「軽比重」と呼び、2 種類の粒径を「粒子」「粉塵」とする。これを組み合わせそれぞれの回収粒分を「重粒子」、「重粉塵」、「軽粒子」、「軽粉塵」と呼ぶ。

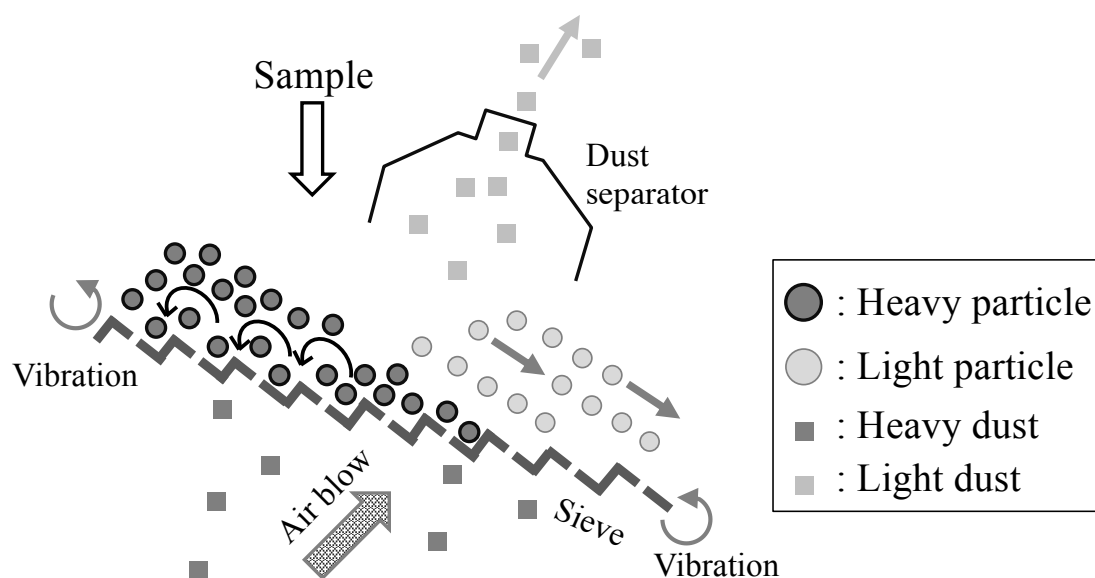


Fig. 3.5.1 エアテーブルの原理

3.5.1 選別条件に応じた回収率および物性

使用したエアテーブルの詳細を Fig.3.5.2 に示す。本装置は、入戸シラスの性状に合わせて、ベルトフィーダー式の定量供給装置と 5 成分の自動排出機構を有する集塵機及びサイクロンを付設している。シラスには風化の進んだ微粉が僅かに存在するので、それを集塵機で分離回収する。各回収成分は、1mm 以上の重粒子、1mm 以下の重粉塵、軽粒子、軽粉塵のサイクロン回収分を火山ガラス（以下、VG とする）、軽粉塵の集塵機回収分を粘土質分（以下、Clay fraction, CF とする）である。結晶鉱物は、重粒子と重粉塵として回収され、軽石が軽粒子として回収される。火山ガラスの細粒は VG に、サイクロンで分離回収できなかった微粉は、集塵機に CF として回収される。比重選別条件としては、原料供給量、多孔板の孔径、凹凸形状、傾斜角度、回転振動数、振動の振幅及び空気量等がある。本方式のエアテーブルは、比重選別理論が構築されておらず、粒度分布が広く比重の異なる多種類の鉱物からなる火山噴出物の鉱物選鉱に関する報告例は無い。

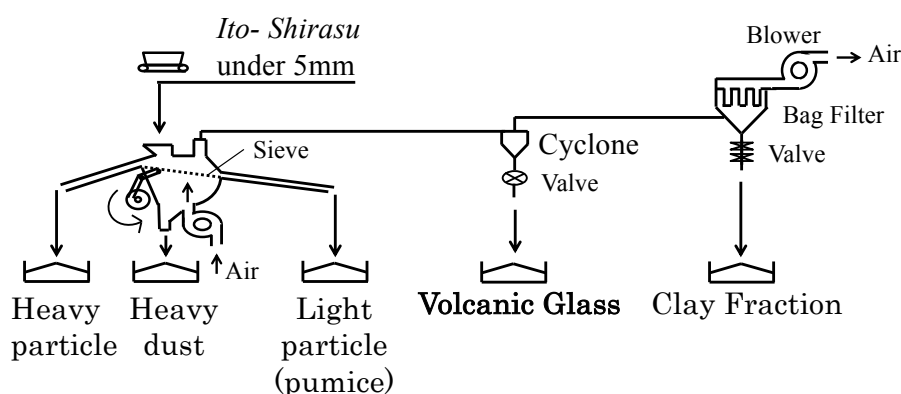


Fig. 3.5.2 実験に使用したエアテーブル

(1) 重比重粒分の回収率を高めた選別

Table 3.5.1 はエアテーブルにおいて孔径 1mm の多孔板（テーブル面積 0.54m²）を用いて、傾斜角度 12.6°，回転振動運動 304rpm，振動の振幅±5mm，多孔板上面の空気流速 3.0 m/s の条件で、5mm 以下の入戸シラスを 93.4kg/h で供給して比重選別した 5 成分における回収率，密度，火山ガラス含有率，平均粒径を示す。多孔板は，1mm 前後の試料の選別に用いられる孔径 1mm，凹凸差 10mm の鋸型を採用した。多孔板の振動の振幅は±5mm に固定した。微粉の多い入戸シラスのエアテーブルによる分離は，表面水の影響を受け易いので，分離を容易にするために，含水率を 1%以下に調整したシラスを用いた。

Table 3.5.1 エアテーブルによる選別の結果

Substances from Ito-Shirasu	Heavy particle	Heavy dust	Light particle	VG	CF
Recovery (weight %)	11.9	20.9	19.2	46.2	1.8
Density (g/cm ³)	2.62	2.52	1.54	2.35	2.37
Glass content (weight %) under 2.4g/cm ³	3.0	23.5	90.0	87.7	62.2
Mean particle size (μm)	1137	330	742	83.5	4.3

まず、火山ガラス質（VG）に軽石が殆ど混入しないように注意しながら、3.2 節で示した入戸シラスの各成分の回収率に近づけるように多孔板の傾斜角度、回転振動数及び原料供給量空気量を調整し、各 5 成分の評価を行い、最適条件を導出した。その条件で重比重粒分のいずれも密度 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上となり、回収率が最も高くなった。**Fig.3.5.3** に、5mm 以下の入戸シラスと比重選別した 5 成分の粒度を示す。それぞれ異なる粒度分布をしているが、粒度は重複しており粒子径と密度により選別されたことが分かる。

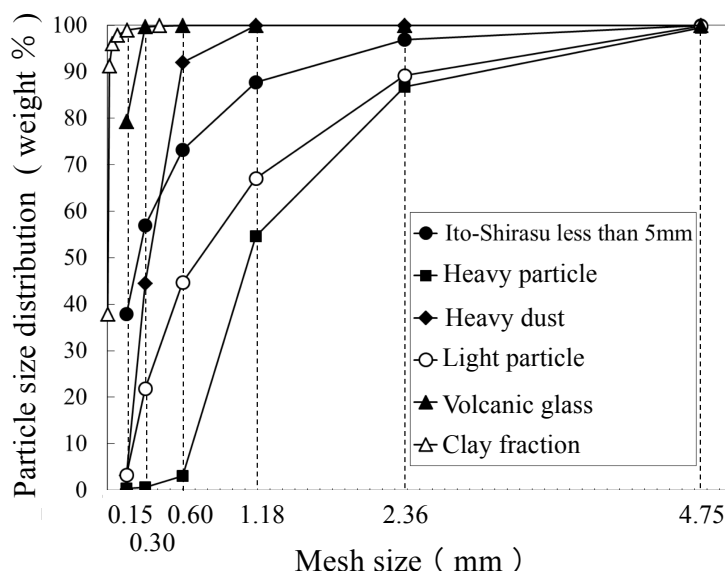


Fig. 3.5.3 選別された各成分の粒度分布

Fig.3.5.4 に重粒子と重粉塵を混合した粒度を示す。混合した粒分は、JISA5308 附属書 A の規定に収まり、密度 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率 2.54% も JISA5308 附属書 A の規定に適合した。回収率は 32.8% となり、重液分離による結晶鉱物含有割合 40.4% より小さな値となっており、約 8% 分の結晶鉱物が火山ガラスや軽粒子に紛れて選別されたことが分かる。

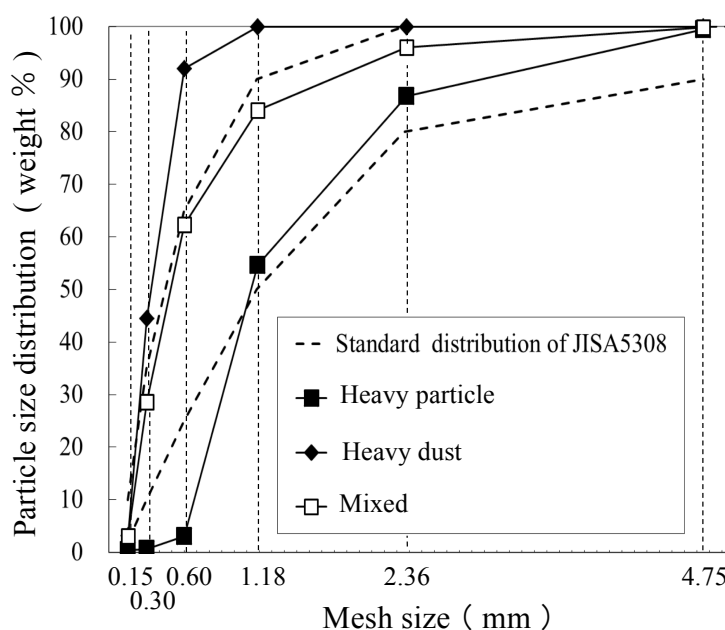


Fig. 3.5.4 混合した重比重粒分の粒度分布

Fig.3.5.5 に示す軽粒子の粒度分布は JISA5002 の天然軽量細骨材（5mm 以下）の範囲内に収まった。また、同 JIS の試験方法により、密度 1.53g/cm^3 （区分 M： $1.3\sim 1.8\text{g/cm}^3$ ）実積率 78.6%（区分 A：50.0%以上）、コンクリートの圧縮強度 29.8N/mm^2 （区分 2： $20\sim 30\text{N/mm}^2$ ）、フレッシュコンクリートの単位容積重量 1774kg/m^3 （区分 17： $1600\sim 1800\text{kg/m}^3$ ）となり、天然軽量細骨材 MA-2-17 に区分されることが分かった。軽粒子の回収率 19.2%は、重液分離による 8.4%より大きな値となっており、上述した結晶鉱物が軽粒子に移行して回収されていると予想される。

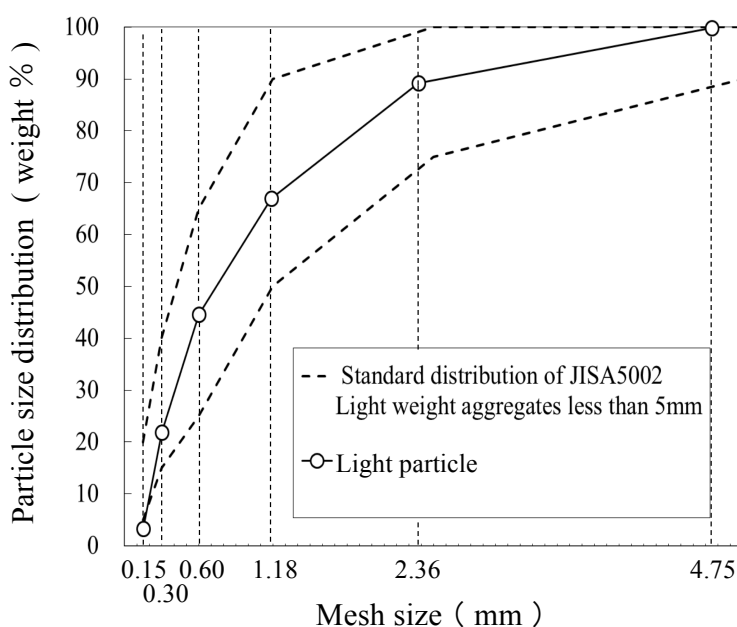


Fig. 3.5.5 軽比重粒分の粒度分布

(2) 重比重粒分の密度を高めた比重選別

Table 3.5.2 はエアテーブルの条件設定において、多孔板上面の空気流速 3.6 m/s に変更して回収された 5 粒分の同様の結果を示す。結晶質の重粒子は、火山ガラス含有率が下がり密度は大きくなったが、回収率は 22%と少なくなった。軽粒子は、火山ガラス含有率が下がり密度が 1.81 g/cm^3 と大きくなり、回収率が 36%と多くなった。これは、空気量を上げたことで、1mm 以下の結晶質の粒分の一部が軽粒子として回収され、火山ガラスも軽粒子が多量に流れ落ちる際に気流選別される前に一部がそれらに巻き込まれて多孔板上を流れ落ちて混入したと考えられる。再調査した重比重粒分は、JISA5308 附属書 A の規定に収まり、密度 2.65g/cm^3 、吸水率 1.52%も JISA5308 附属書 A の規定に適合した。軽粒子は JIS A 5002 の天然軽量細骨材（5mm 以下）の範囲内に収まった。また同 JIS の試験方法により、密度 1.81 g/cm^3 （区分 H： $1.8\sim 2.3\text{ g/cm}^3$ ）、実積率 75.5%（区分 A：50.0%以上）、コンクリートの圧縮強度 37.8N/mm^2 （区分 3： $30\sim 40\text{N/mm}^2$ ）、フレッシュコンクリートの単位容積重量 1891kg/m^3 （区分 19： $1800\sim 2000\text{kg/m}^3$ ）となり、天然軽量細骨材 HA-3-19 に区分されることが分かった。

Table 3.5.2 風力を変えたエアテーブルによる選別の結果

Substances from Ito-Shirasu	Heavy particle	Heavy dust	Light particle	VG	CF
Recovery (weight %)	10.5	11.2	35.7	40.6	2.0
Density (g/cm ³)	2.63	2.66	1.81	2.36	2.37
Glass content (weight %) under 2.4g/cm ³	1.0	7.0	58.7	87.4	61.9
Mean particle size (μm)	1251	445	470	80.3	4.5

(3) 火山ガラス質と粘土質分の基礎物性

3.5.1(1)の条件により選別された火山ガラス VG と粘土質分 CF について、Fig.3.5.6 に粒度分布、Fig.3.5.7 に SEM 写真を示す。VG の平均粒径は、 $83.5\mu\text{m}$ 、CF は $4.3\mu\text{m}$ と大きく差があり、いずれも角張った粒子形状をしている。

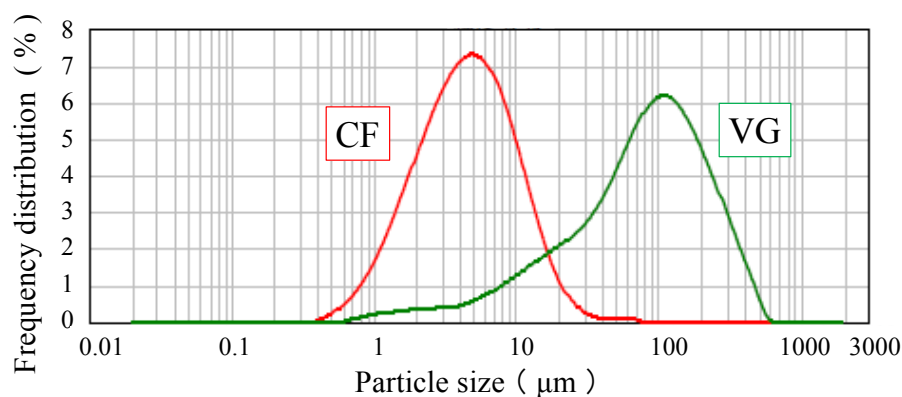


Fig. 3.5.6 選別された火山ガラス質と粘土質分の粒度分布

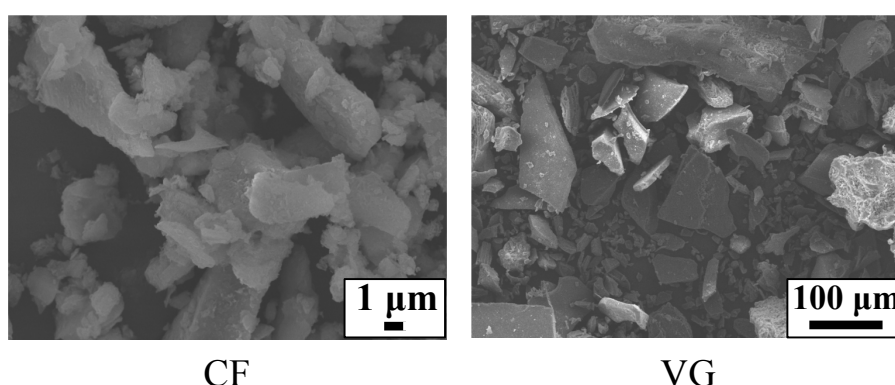


Fig. 3.5.7 選別された火山ガラス質と粘土質分の SEM 画像

Fig.3.5.8 に化学組成、Fig.3.5.9 に X 線回折図を示す。VG は、X 線回折図でガラス特有のハローピークが認められ、主成分の火山ガラス以外に石英、長石が含まれ、比重選別前の 69% に比べて SiO_2 含有率が 73% と高く、重液分離した火山ガラスと同様な化学組成を示した。CF は、石英と長石が認められる

が、含有率が高くなった Fe_2O_3 の構造を現す磁鉄鉱が認められる。また、ガラス特有のハローピークの形が崩れ、 SiO_2 含有率は 66% と低くなり、強熱減量が高くなったことから、風化の進んだ微粉が存在すると考えられる。VG は、火山ガラス含有率が 87.7% と CF より高く、ポズラン反応性が期待できる。

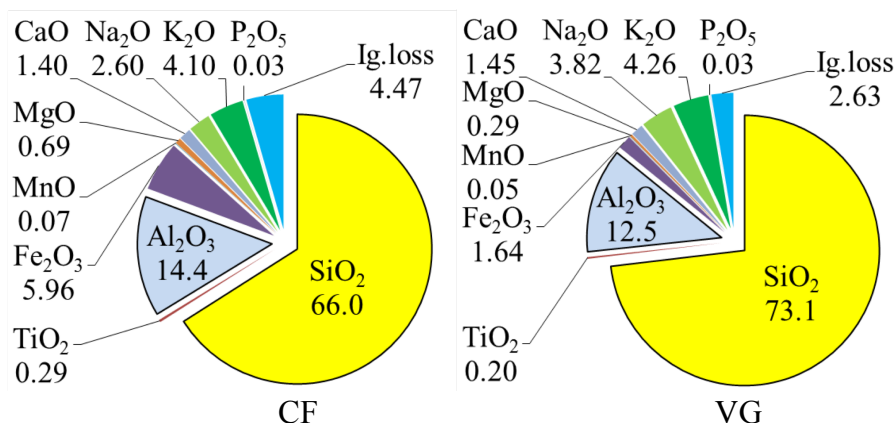


Fig. 3.5.8 選別された火山ガラス質と粘土質分の化学組成

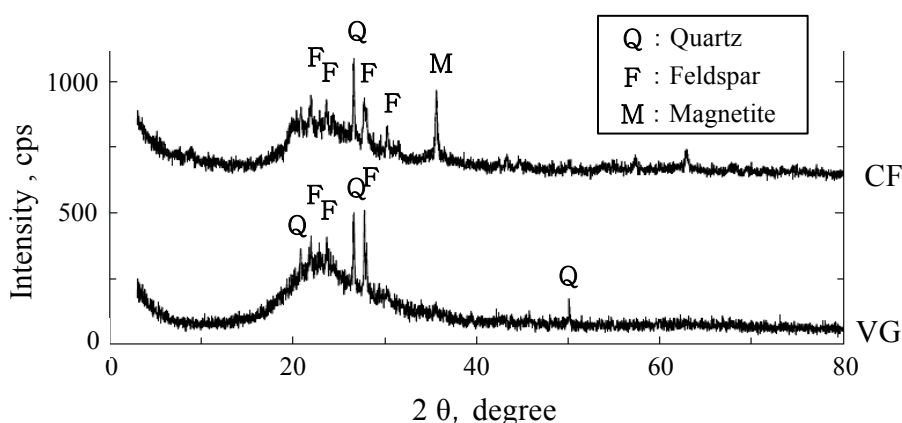


Fig. 3.5.9 選別された火山ガラス質と粘土質分の X 線回析図

(4) まとめ

Fig.3.5.10 にエアテーブルの多孔板上面の空気流速を調整した上記 2 条件で比重選別した 5 成分の密度と回収率との関係を示す。火山ガラス質 (VG) は、密度 $2.35 \sim 2.36 \text{ g/cm}^3$ でガラス含有率 87% 以上の細粒が回収率 40% 以上で安定して選別された。多段気流分級装置よりガラス含有率が 10% 以上高い高純度な火山ガラスが選別されている。細骨材としての重比重粒分と軽量細骨材としての軽粒子の密度と回収率は、エアテーブルの条件設定で制御可能であり、JIS を満足する骨材として選別された。JIS A 5308 附属書 A によると、砂と砕砂からなる混合砂を利用する場合は、混合前の粒度の規定がないので、シラスから比重選別した重比重粒分は、海砂を代替した混合砂としての利用が考えられる。今後、九州及び西日本での骨材需給状況を見ながら最適な設定を検証する必要がある。入戸シラスから火山ガラスおよび骨材を湿式よりも低コストで選別回収できることから、エアテーブルの有効性が示された。

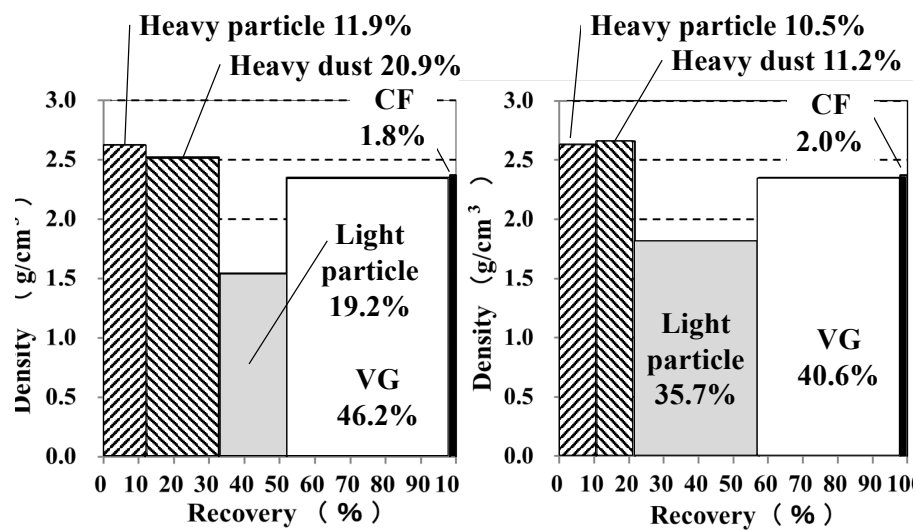


Fig. 3.5.10 選別条件による回収率と密度の変化

3.5.2 火山ガラス微粉末の製造

(1) 粉砕方法

Fig.3.5.11 に比重選別された火山ガラス質の細粒 VG を用いた粉砕工程を示す。VG をローラミルで全粉砕した微粉末を VGR (Volcanic Glass-Roller mill) と称する。VGR を更に微粉砕するために、ジェットミルで粉砕した。そのサイクロンに回収される粗粉を RJC (Roller mill-Jet mill-Coarse powder), バグフィルターに回収される微粉を RJF (Roller mill-Jet mill-Fine powder) と称する。

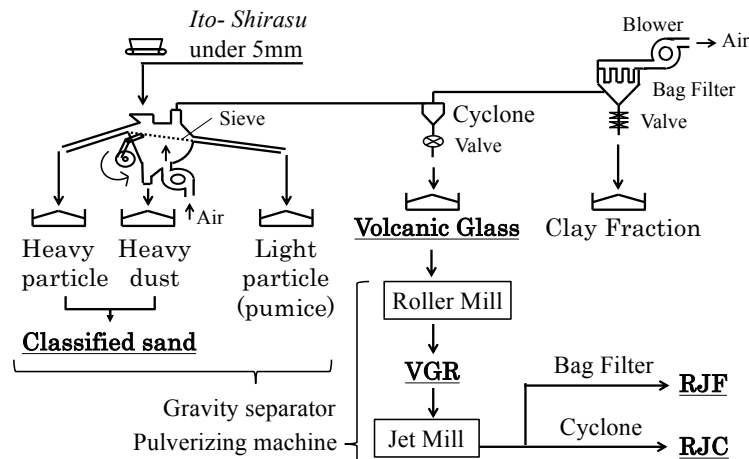


Fig. 3.5.11 粉砕工程

Fig.3.5.12 に使用したローラミルの構造を示す。直径 150mm の鋼鉄製のローラ 2 個を有し、モーター直結の減速機により回転する鋼鉄製テーブルライナに油圧と直動ベアリングで押しつけられたローラが回転し、その隙間に原料を投入して粉砕する装置である。粉砕室内で噴き上った粉砕物は、高速回転式のエアセパレータで微粒分が選別され集塵機に回収され、自動開閉弁で VGR として排出される。粗粒分は、落下してローラ部分に戻される。本実験では、最も粉砕効果の高かった原料供給量 5kg/h, ローラ加圧 5.5MPa, テーブルライナ 85rpm, エアセパレータ 1200rpm の条件で粉砕を行った。

Fig.3.5.13 に使用したジェットミルの構造を示す。配管内に定量供給された原料は、旋回気流を利用した特殊な構造のセパレータで下部に分離され、高圧空気のベンチュリー効果でジェット気流に引き込まれて、アルミナ衝突版に衝突して粉砕される。粗粒分は、細くなるまで粉砕室と配管内を循環しながら粉砕される。粉砕された微粒子は、セパレータからサイクロンに送られ遠心力で分離される。サイクロンで分離しきれなかった超微粒子は、集塵機で回収される。VG のローラミル粉砕品である VGR をジェットミルに 5kg/h で供給し、7.5MPa の高圧空気で粉砕し、サイクロンに RJC として 77.5%回収し、集塵機に RJF として 22.5%回収した。

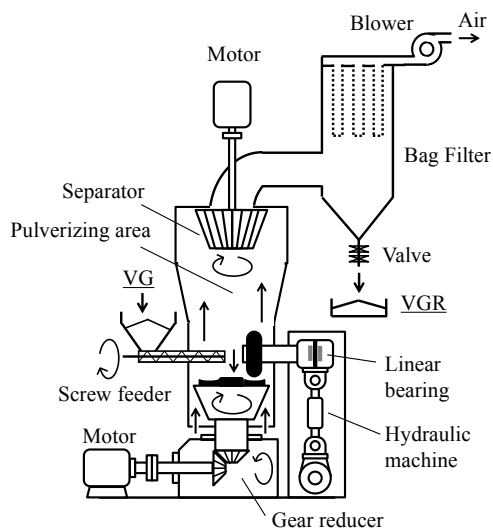


Fig. 3.5.12 粉砕に使用したローラーミル

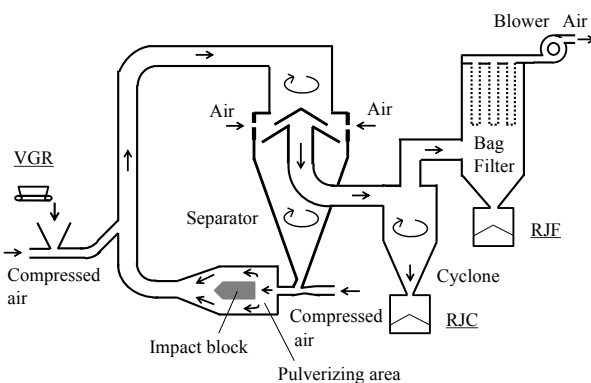


Fig. 3.5.13 粉砕に使用したジェットミル

Table 3.5.3 に火山ガラス微粉末 RJC, RJC, VGR の密度, 火山ガラス含有率, 平均粒径を示す。それらの粒度分布を Fig.3.5.14 に示す。VGR は, 粒度幅が広く 2 コブ型の粒度分布を示し, RJC と RJC は粒度幅が狭くシャープな山型の分布を示した。

Table 3.5.3 火山ガラス微粉末の基本物性

Volcanic glass powder	RJC	RJC	VGR
Density (g/cm ³)	2.35	2.38	2.36
Glass content (weight %) under 2.4g/cm ³	88.6	87.4	85.7
Mean particle size (μm)	1.3	3.2	5.1

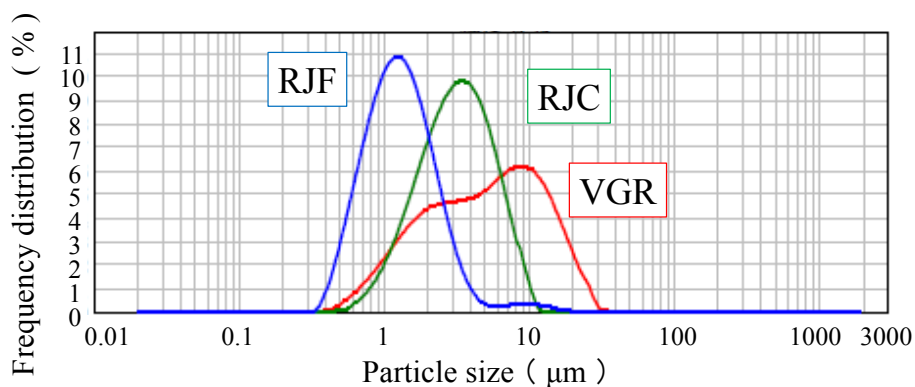


Fig. 3.5.14 3 種類の火山ガラス微粉末の粒度分布

(2) 火山ガラス微粉末製造の安定性

採掘業者から 1 ヶ月以上間隔の空いた異なる日付で原鉱を取り寄せ（ロット 1 と 2）、呼び寸法 5mm のふるいを通したものを原料とした。表面水量によって粒子の浮遊速度が変わるため、含水率 1%以下に調整して、3.5.1 節で示した空気流速のみ異なる条件 A と B（3.0m/s と 3.6m/s）で選別した。ともに重比重粒分の密度が JIS A 5308 附属書の砂を満たす条件である。選別条件やロットを変えた場合を想定した組合せにおいて、安定性や同一条件／同一ロットでの再現性を確認するための 1 ヶ月間連続の製造フローを Table 3.5.4 に示す。3 週目の回収率と各基本物性を Table 3.5.5 に示す。

Table 3.5.4 製造フロー

Manufacturing term	1 month			
Week	1	2	3	4
Lot of raw material	1	2	2	2
Setting condition of classification machine	A	A	B	B
Mean particle size of classified VG (μm)	84.2	89.8	80.3	

Table 3.5.5 3 週目の回収率と基本物性

Element	Heavy particle	Heavy dust	Light particle	VG	CF
Recovery (wt %)	10.5	11.2	35.7	40.6	2.0
Density (g/cm^3)	2.63	2.66	1.81	2.36	2.37
Mean particle size (μm)	1251	445	470	80.3	4.5
Glass content (%)	1.0	7.0	58.7	87.4	61.9

3.5.1 の結果と同様に連続製造における比重選別の結果においても、VG の回収率はいずれも約 40% であり、原鉱のロットや比重選別条件によらず平均粒径 $80\mu\text{m}$ 程度の火山ガラスが回収されている。3.3 で示した重液により測定した鉱物組成では原料とした 5mm 以下の軽石は 8.4% であり、軽粒子として回収された 35% の部分に、軽石に加え結晶質や火山ガラスも紛れ込んで回収されたと考えられる。しかし VG のガラス含有率は 87.4% と原鉱より高くなり、粘土質分は同 61.9% と、火山ガラスと粘土質分が安定的に選別されていることが分かる。

選別された VG を 4 週間に渡り、連続粉碎した。二次粉碎後の RJF の累積 10% 粒子径、累積 50% 粒子径＝平均粒径、累積 90% 粒子径（それぞれ d10、d50、d90 とする）の変動、平均と標準偏差（ μ と σ とする）を Fig.3.5.15 に示す。原鉱ロット及び比重選別条件は異なるものの、最終的な火山ガラス微粉末は平均粒径 $1.03\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.06\mu\text{m}$ となっており、粉碎という観点からは物性変動が小さいことがわかる。

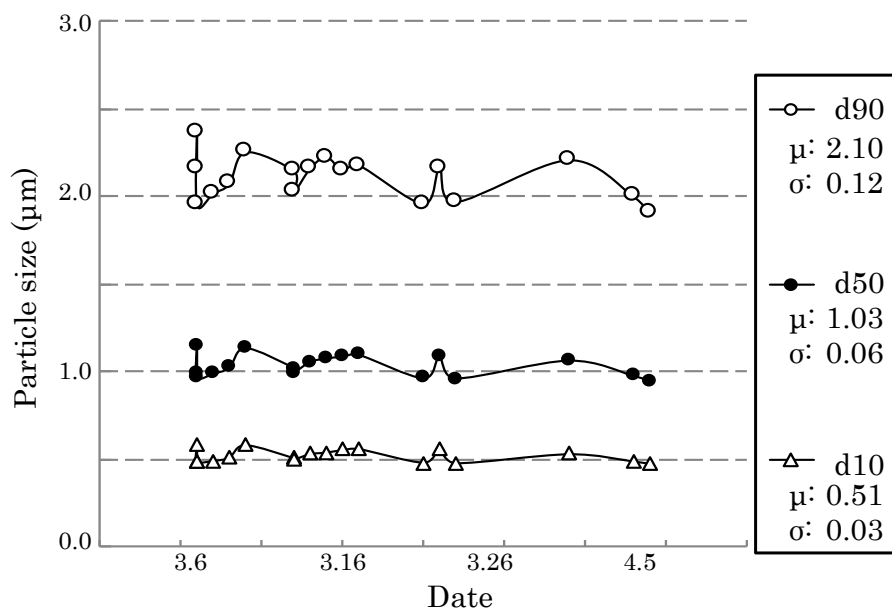


Fig. 3.5.15 火山ガラス微粉末の粒径の変動

4週間で製造された火山ガラス微粉末から、無作為に各週から1ロット、合計4ロットを抽出し、化学組成と火山ガラス含有率、密度を分析した。また粉体比表面積測定装置により恒圧式空気透過法で計測し、セメント協会の標準試料(3300cm²/g)で補正して求めた。4ロットの粒度分布を重ねたものおよび平均粒径を Fig.3.5.16 に、その他の結果を Table 3.5.6 に示す。製造月日をそのまま製造ロット番号として示している。

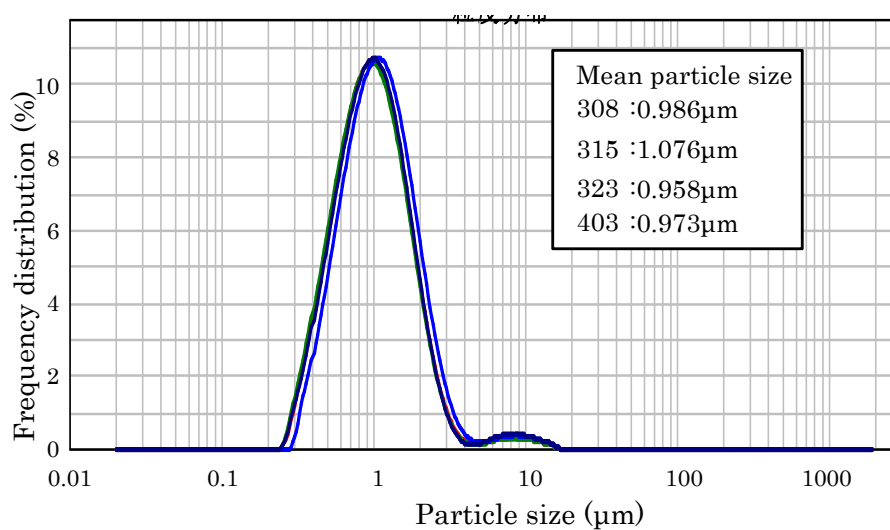


Fig. 3.5.16 火山ガラス微粉末の粒径の変動

Table 3.5.6 Chemical composition and glass content

Lot.	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	Glass content	Density (g/cm ³)	Blaine value (cm ² /g)
308	71.0	0.24	13.2	2.29	0.06	0.41	1.65	3.55	3.77	0.04	3.85	89.1%	2.34	43,720
315	72.6	0.21	12.6	1.93	0.05	0.32	1.52	3.62	3.98	0.04	3.19	88.8%	2.36	40,070
323	71.7	0.23	13.0	2.14	0.06	0.38	1.62	3.66	3.85	0.04	3.31	87.4%	2.36	43,490
403	71.4	0.23	13.1	2.20	0.06	0.39	1.64	3.53	3.82	0.04	3.60	89.1%	2.35	44,260
μ	71.6	0.23	12.9	2.14	0.06	0.38	1.61	3.59	3.86	0.04	3.49	88.6%	2.35	42,885

5mm以下の原料では火山ガラス含有率が51%だったが、4ロット平均で88.6%、SiO₂は69.6%から平均で71.6%となり、純度の高いシリカ質の火山ガラス微粉末が製造されているといえる。また、粒度分布については4ロット分ほぼ全て重なり、1ロットだけが僅かにずれが確認できる程度である。いずれも1μm付近にシャープなピークが確認できるが、10μm近辺にも緩やかなピークがあり、粉体粒子が凝集している可能性も考えられる。平均粒径はほぼ重なっているが、比表面積では1ロットのみ1割程度小さい。これが反応や流動性などの混和材としての性能にどのような影響を与えるかは第4章と第5章で検証を行う。

(3) 量産化を想定した製造方法

乾式粉碎は湿式粉碎に比べると粉碎限界が粗いとされ、3ミクロンの壁と言われる様に、それ以下に粉碎するのが難しいとされるが、湿式粉碎のデメリットは粉碎後の固液分離、乾燥後の凝集、輸送費の増加などが挙げられる[3.5.1]。二次粉碎機に用いたジェットミルの分級回収により1ミクロンを達成しているが、事業化を想定すると消費電力が大きく処理量が少ない。そこで、実用化も想定した複数の方法で製造された粉末度の比較を行った。6種類の火山ガラス微粉末の製造プロセスと回収率をFig.3.5.17に示す。

ローラミルにより粉碎した微粉末(VGR)をジェットミルで二次粉碎しバグフィルタに回収される微粉(RJF)、サイクロンに回収される粗粉(RJC)を使用した。以下、バグフィルタ回収品を微粉、サイクロン回収品を粗粉とする。また、VGRを気流分級機により分級した微粉(RXF)と粗粉(RXC)、VGRを汎用サイクロンにより分級した微粉(RF)と粗粉(RC)を製造した。これらの微粉3種類と粗粉3種類の火山ガラス微粉末の粒度分布をFig.3.5.18、Fig.3.5.19に示す。Table 3.5.7に累積粒径を示す。

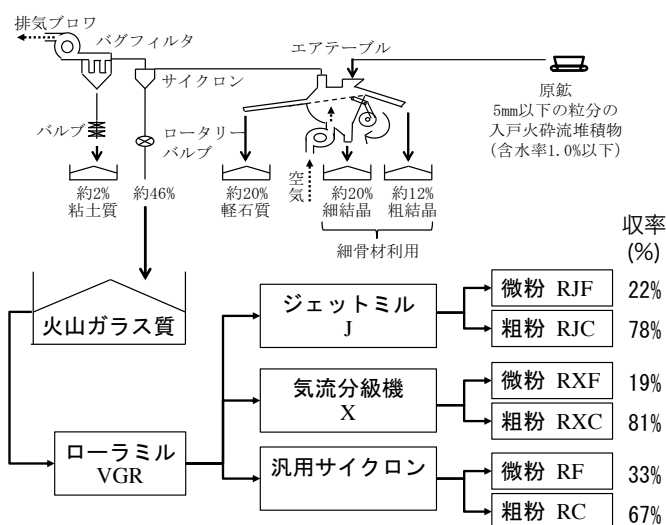


Fig. 3.5.17 火山ガラス微粉末の製造方法

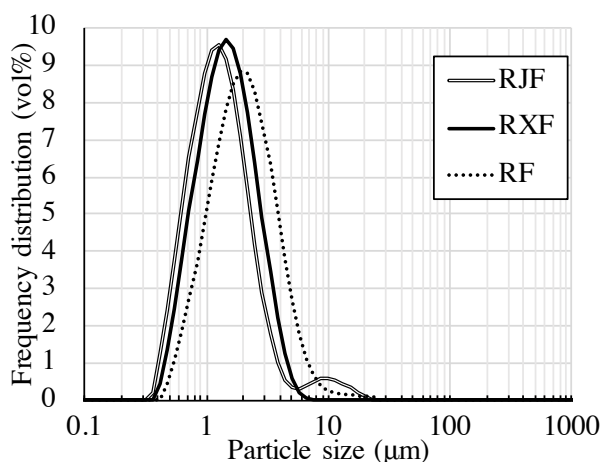


Fig 3.5.18 微粉 3 種類の粒度分布

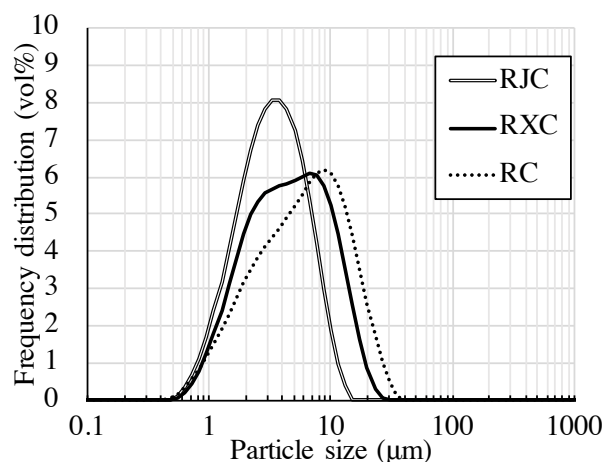


Fig 3.5.19 粗粉 3 種類の粒度分布

ジェットミルによる粉碎分級が微粉も粗粉も最も粒径が小さいが、気流分級機やサイクロンでも微粉の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 台の粒子が回収された。サイクロンにおける微粉回収率が10%ほど大きいことから、ジェットミルや気流分級機に比べると、粗粉が紛れ込んだ可能性が考えられる。また、RJF のみ $10\mu\text{m}$ 程度にコブが見られ、粒子が凝集している可能性がある。

微粉に比べると粗粉では、平均粒径、90%径ともに 3 種類の差が大きい。また最大径も異なりジェットミルでは大きい粒子が粉碎されたことによる効果が認められる。気流分級機でも粒径が小さくなったことは、粉碎の効果も否定できないが、ローラミル粉碎による凝集が解かれた可能性もある。

ここで、乾式粉碎における微粉碎の限界については、粒子が碎けて新しくできた表面の活性が高く、付着力が大きいため、粉碎室の壁面が微粉でコーティングされ、クッションング効果により衝撃力が吸収され、エネルギーが有効に粒子に伝搬されなくなるとされる[3.5.1]。RJF にのみ凝集を示唆する $10\mu\text{m}$ 付近のコブが見られるのも、表面付着力の大きさが影響を与えたと考えられる。投入したエネルギーが大きいほど、回収される微粉・粗粉ともに粒径が小さくなる傾向が確認できたが、実用化の観点からもジェットミルによる微粉碎が必要かどうかは検討する必要がある。

Table 3.5.7 3 週目の回収率と基本物性

	累積10%径 (μm)	累積50%径 (μm)	累積90%径 (μm)
RJF	0.58	1.17	2.57
RXF	0.69	1.34	2.69
RF	0.83	1.83	4.00
RJC	1.28	3.06	6.75
RXC	1.43	4.21	11.10
RC	1.53	5.62	14.88

3.5.3 副産物の用途

(1) 重粒子と重粉塵の細骨材としての用途

5mmのふるいを通過する入戸シラスの粒分を細骨材として用いた普通コンクリートの試験練りの結果は、重量で65%を砕砂に置換すると、s/aを50%から44%に下げ、高性能AE減水剤量を4割増やしても、スランプが21cmから16.5cmに低下し、フレッシュにおける課題が認められた[3.5.2]。そこで、密度および吸水率がJIS A 5308 (レディーミクストコンクリート)附属書Aの砂を満たした重比重粒分を混合した粒分(以下、選別砂とする)について、コンクリート試験練りを行い、フレッシュ特性を確認した。

3.5.1(1)の条件による選別砂を使用し、水セメント比は50%、単位水量180kg/m³とした。砕砂を2種類(大分県産、鹿児島県産)混合した基準コンクリートと、鹿児島県産の砕砂と選別砂を混合し、選別砂を重量比で50%、75%、100%とした。使用材料をTable 3.5.8に、調合をTable 3.5.9に示す。目標スランプ18cm±2.5cm、空気量4.5%±1.5%とした。

Table 3.5.8 使用材料

Marks	Density (g/cm ³)	property
C	3.15	普通ポルトランドセメント
S1	2.67	石灰砕砂(大分県産)
S2	2.62	砕砂(鹿児島県産)
CS	2.67	選別砂(大分県産)
G1	2.64	碎石(鹿児島県産)
G2	2.70	石灰碎石
SP	—	高性能AE減水剤
NonAE	—	消泡剤

Table 3.5.9 調合

Symbol	C	W	S1	S2	CS	G1	G2	SP	Non AE	s/a %
Plain	361	180	219	639	0	618	270	2.30		49.1
CS50	360	180	0	409	410	644	284	2.29		46.9
CS75	360	180	0	204	615	644	284	2.29		46.9
CS100	360	180	0	0	821	644	284	2.29		46.9
CS100+	360	180	0	0	821	644	284	2.29	0.72	46.9

スランプをFig.3.5.20に、スランプフローをFig.3.5.21に、空気量をFig.3.5.22に示す。選別砂を用いると、空気量が多くなる傾向が見られたが、2種類の砕砂を混合したコンクリートと同水準のスランプと

スランプフローが得られた。JISにも適合し、十分に実用的な結果を示したと言える。

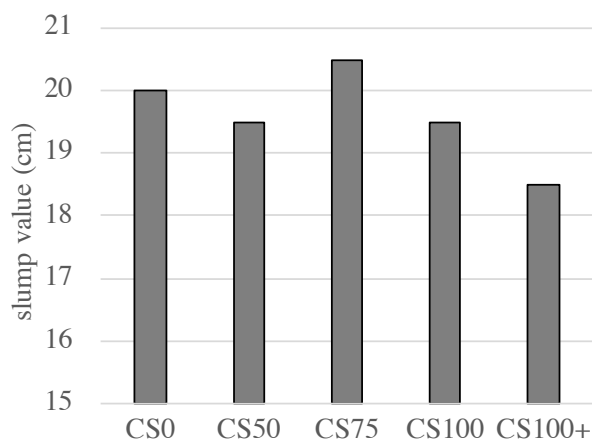


Fig 3.5.20 スランプ試験の結果

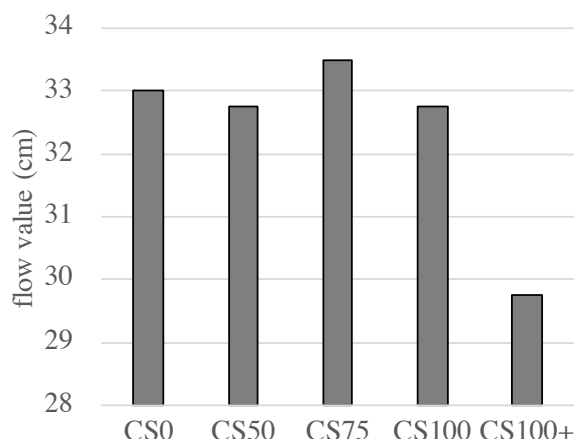


Fig 3.5.21 スランプフロー試験の結果

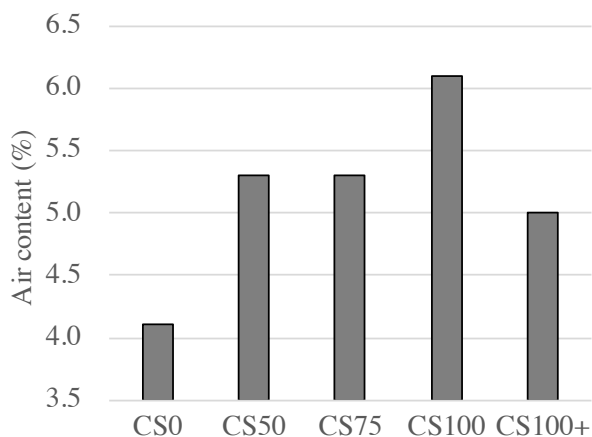


Fig 3.5.22 空気量の結果

(2) 軽粒子のブロック材料としての用途および粘土質分の陶器原料としての用途

3.3.1(1)で述べた通り、大隅降下軽石は、その多孔質で吸水率が高い特性を活かして緑化基盤としての用途が確立されている。含水率が高いため、その含水分をセメントの硬化反応に利用したゼロスランプ加圧成形法により製造されるブロックである。加圧原理を Fig.3.5.23 に示す。軽量で透水性および保水性が高いため、緑化基盤として鹿児島市内を走る市電の軌道敷で全面採用され、県立高校の屋上緑化や、民間建築物での採用実績もある。また、その他粒度調整した軽石は園芸用、ストーンウォッシュ用などの用途も確立されている。選別された軽粒子を用いてゼロスランプ工法によりブロックが製造可能であることを確認した。また粘土質分は、回収率は2%程度であるものの、その特徴を活かして吸着材や陶器原料としての用途が期待される (Fig.3.5.24)。

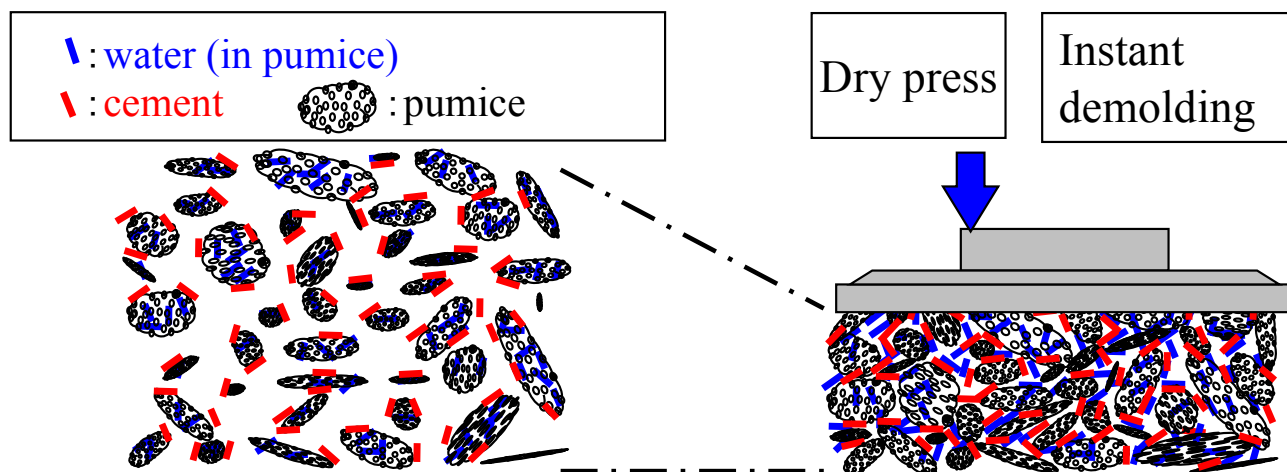


Fig. 3.5.23 ゼンロスランプ工法の原理



Fig. 3.5.24 粘土質分を用いた陶器と軽石を用いた緑化基盤

3.5.4 まとめ

本節の検討より、エアテーブルを用いることで入戸シラス原鉱から火山ガラス含有率が約 90%、シリカ分が約 72%の粒分が選別され、これをローラミルとジェットミルによる二次粉碎をした場合に平均粒径 $1\mu\text{m}$ の火山ガラス微粉末が安定的に製造されることが明らかになった。乾式粉碎の限界および量産化に向けた課題も一次粉碎+分級で同程度の粉末度として回収される可能性を示し、エアテーブルの空気流速の調整により比重選別における回収粒分の物性が調整可能で、粉碎においても空気流速を調整することで回収される微粉の粉末度と回収率の調整が可能である。また、同時に回収される重比重粒分は、JIS A 5308 (レディーミクストコンクリート) 附属書 A の砂の規定を満たし、細骨材としての流動特性も十分に実用的な性能を示した。天然骨材資源が不足している状況で、砕砂に含まれる微粉が増え、長距離輸送も問題となっている現状に対して、副産物である選別砂も十分に付加価値が高いと言える。

前節の多段気流分級装置を用いた場合にはガラス含有率が 80%を下回り、同時に製造されるシラスバールン製造には高温焼成が伴い、副産物が軽量骨材のみとなる。

副産物の用途や環境負荷、火山ガラス純度の観点からは、エアテーブルにより入戸シラスから火山ガラス微粉末を製造することが、多段気流分級装置を用いるより有利であることが示された。

[3.5.1] 山本英夫、谷口十一：特別講演抄録 粉碎、神鋼パンテック技法、Vol.33、No.3、pp.1-6、1989

[3.5.2] 崔亨吉ほか：建築分野へのシラス混合コンクリートの適用に関する実験的研究、日本コンクリート工学年次論文集、Vol. 37、No. 1、pp. 424-429、2015

3.6 火山ガラス微粉末と粘土質分の粉体特性

シラスには表層部を除くとほとんど粘土鉱物が含まれていないとされるが[3.6.1]、前節で示した通り、入戸シラスから乾式選別で除去された平均粒径 4μ の微粒分は、ガラス含有率が高くない、シリカ分が少ない、ハローピークが崩れるなど、風化が進んだ傾向を示した。そこで、本節では入戸シラスから製造される火山ガラス微粉末と製造工程で除去される微粒分の物性を比較し、火山ガラス微粉末の粉体特性と除去された粒子の特性を明らかにすることを目的とする。得られた結果を地域差の少ない風化作用という観点から考察し、地質総体ではなくコンクリートの材料として粒子単体として扱い、入戸シラス以外の多様性のある火山噴出物から、火山ガラス微粉末を製造するための粒子特性や粒子の表面風化層に関する概念を示す

エアテーブルにより選別された火山ガラス質 VG と粘土質分 CF を **Fig.3.6.1** に示す通り粉砕・分級して得られる全 10 種類の微粉末を分析の対象とした。VG をローラミルで一次粉砕した粉末を VGR とし、それを 3 種類の装置で粉砕・分級した。この回収過程で集塵機に回収される粒分 (RJF、RXF、RF) を微粉とし、サイクロンに回収される粒分 (RJC、RXC、RC) を粗粉とする。分級していない一次粉砕品の VGR も含めて粉砕方法や粉末度を限定せずに、火山ガラス微粉末と呼ぶ。また、粘土質分 CF とその粉砕物をまとめて粘土微粉末と呼ぶ。

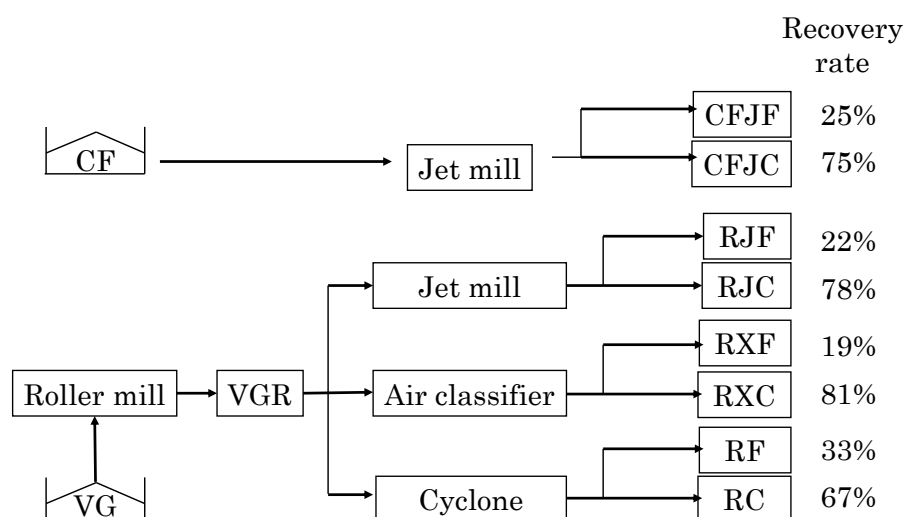


Fig. 3.6.1 実験に用いた火山ガラス微粉末と粘土微粉末の製造方法

3.6.1 化学組成と強熱減量

火山ガラス微粉末及び粘土微粉末について、四ほう酸リチウムを融剤として用いたガラスビード法で標準鉱物を用いて検量線を作成し XRF により化学組成を測定した。また、強熱減量は、標準鉱物と同じく 105°C で 12 時間以上乾燥したサンプルを 1000°C で 1 時間強熱した後の減量から算出した。

結果を **Table 3.6.1** に示す。火山ガラス微粉末と粘土微粉末ともに **Fig.3.6.2** に示す様に SiO_2 と強熱減量に負の相関が見られた。火山ガラス微粉末では SiO_2 が 72% 以上、強熱減量が 3% 以下であるものの、一次粉砕品 VGR を粉砕・分級すると僅かに微粉では SiO_2 が少なく、粗粉では増える傾向があり、その

差は2%程度となっている。粘土質分ではSiO₂が65%、強熱減量が4.5%であるが、これを粉碎して回収された微粉と粗粉では火山ガラス微粉末と同じ傾向を示し、SiO₂で約10%、強熱減量で約3%の差があった。

Table 3.6.1 火山ガラス微粉末と粘土微粉末の化学組成と強熱減量

Marks	VGR	RJF	RJC	RXF	RXC	RF	RC	CF	CFJF	CFJC
SiO ₂	73.9	72.4	74.3	72.6	74.2	73.0	74.3	64.4	60.5	69.2
TiO ₂	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.30	0.33	0.24
Al ₂ O ₃	12.8	13.3	12.6	13.2	12.7	13.1	12.6	16.0	16.9	13.7
Fe ₂ O ₃	1.89	2.33	1.76	2.26	1.83	2.38	1.78	7.03	8.26	5.07
MnO	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	0.08	0.06
MgO	0.30	0.37	0.26	0.34	0.29	0.32	0.28	0.75	1.09	0.52
CaO	1.44	1.56	1.40	1.55	1.42	1.51	1.39	1.47	1.62	1.45
Na ₂ O	3.78	3.57	3.91	3.60	3.71	3.59	3.75	2.22	1.75	2.59
K ₂ O	3.34	3.36	3.38	3.30	3.37	3.32	3.35	3.21	3.05	3.76
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03
LOI	2.25	2.81	2.02	2.84	2.14	2.47	2.25	4.47	6.37	3.44

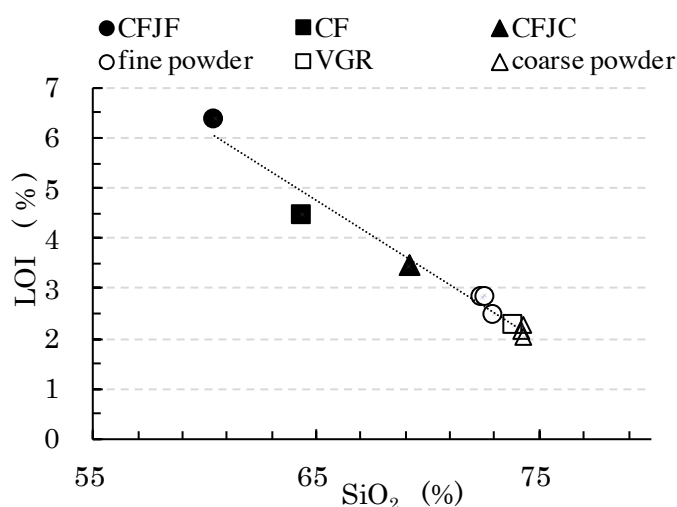


Fig. 3.6.2 火山ガラス微粉末と粘土微粉末のSiO₂と強熱減量の関係

火山ガラスは2.2.3で述べた通り、水の働きによる水和・溶脱という風化作用を受け、粘土鉱物（ハロイサイト）へと変質する。SiO₂は溶脱し易く、H₂OやAl₂O₃に富む組成へと化学変化をするため、化学組成からは粘土微粉末は火山ガラス微粉末に比べると風化が進んでいるとみなせる。また、どちらも微粉は粗粉に比べると風化が進んだ組成を示したが、火山ガラス微粉末における差よりも、粘土質分を粉碎分級して回収された微粉と粗粉の差が大きくなった。

各種岩石の化学的風化指標としては様々なものが提案されているが、風化過程においてシリカ分が失われ、アルミナ分が残留することに着目してSiO₂とAl₂O₃の比であるシリカ-アルミナ比が風化度を表す最も簡便な指標としてことが提案されている[3.6.2]。Fig.3.6.3に示すシリカアルミナ比と強熱減量の関

係からも、風化に関する同様の傾向が確認された。

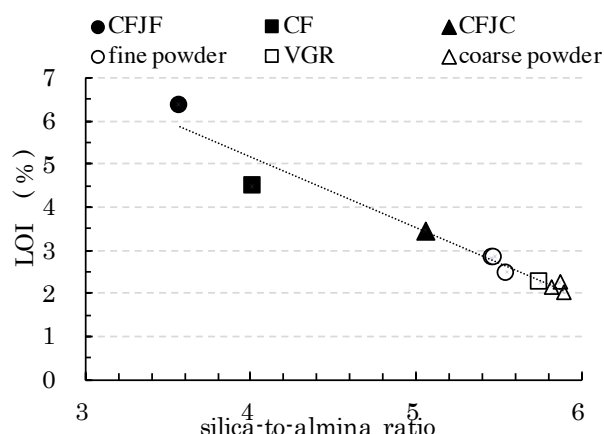


Fig. 3.6.3 火山ガラス微粉末と粘土微粉末のシリカアルミナ比と強熱減量の関係

3.6.2 定性分析 (XRD)

X線回折による定性分析の結果を Fig.3.6.4、Fig.3.6.5 に示す。前節でも示した通り、粘土微粉末ではいずれも磁鉄鉱が含まれることは変わらないが、粗粉 CFJC の方がハローピークの乱れは小さい。また、火山ガラスが風化した粘土鉱物は、回折角 2θ で $8\sim 12^\circ$ にかけてピークを示すことが知られているが [3.6.3]、CFJF には、その付近にブロードなショルダーが認められるので、火山ガラス、石英、長石、磁鉄鉱以外の成分として風化した粘土鉱物が含まれている可能性がある。

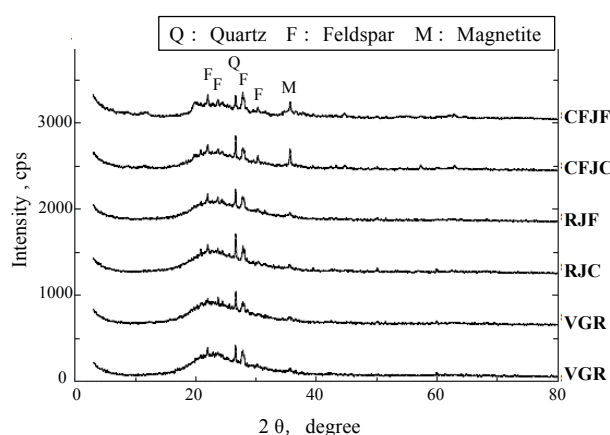


Fig 3.6.4 粉砕物の X 線回折図

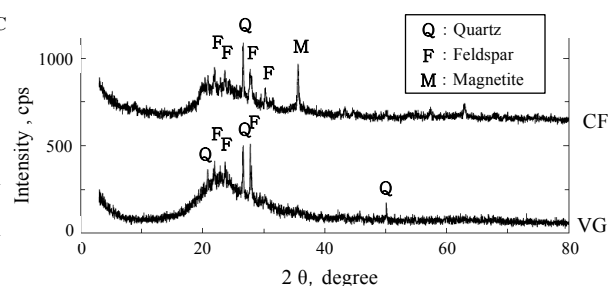


Fig 3.6.5 粉砕前の X 線回折図

また、フライアッシュに含有されるカルシウムなどの修飾酸化物量が異なる場合にはハローピークの位置が異なることが明らかにされているが [3.6.18]、火山ガラス微粉末のハローピークは製造方法によらず一定であることが示されている。

3.6.3 非晶質量／重液選鉱と Rietveld

重液選鉱法[3.6.4]によるガラス率を **Table 3.6.2** に示す。火山ガラス微粉末は 85%以上 90%以下を示す一方で、粘土質分を粉碎して得られる微粉 CFJF はガラス含有率がさらに低下し、粗粉ではやや高くなる。前項の X 線回析パターンでも確認された通り、粘土質分を粉碎して回収される微粉には粘土鉱物が含まれている可能性がある。

Table 3.6.2 重液選鉱法によるガラス率

Marks	VGR	RJF	RJC	CF	CFJF	CFJC
Glass content (%)	85.7	88.6	87.4	62.2	32.6	72.0

ここで、重液選鉱法は、密度 2.4g/cm^3 の重液を遠心分離によって定量する方法であるが、鉱物相の把握と非晶質量の推定をするために X 線回析の測定を行った。XRD の測定は内部標準物質として平均 $3\mu\text{m}$ のコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を内割 20%添加して行った。リートベルト解析は定量対象の粒径を $5\mu\text{m}$ として microabsorption を補正した。対象とした鉱物は Quartz や albite など原料に含まれていたものとした。対象相の選択後、精密化を行い、鉱物相の定量値を得た。測定に用いたサンプルは VGR と粘土質分 CF をそれぞれ密度 2.4g/cm^3 の重液で 10000rpm の条件で遠心分離し、メンブレンフィルタでろ過し繰り返し洗浄したものを用いた。

X 線回析パターンを **Fig.3.6.6**、**Fig.3.6.7** に、鉱物相の定量結果とそれぞれの含有量から計算した重液分離前の含有量を **Table 3.6.3** に示す。密度 2.4g/cm^3 以下の VGR では、ハローピークの崩れもなく、非晶質量が 98.7%という結果が得られ、高純度な火山ガラスであることを示している。一方で、 2.4g/cm^3 以上の VGR でも結晶のピークは確認されるもののベースはブロードなピークとなり、非晶質量は 73%と推定され、石英などの結晶鉱物が含まれている。また粘土質分 CF はずれもブロードなピークが崩れているが、非晶質量は密度 2.4g/cm^3 も以上でも 78%と推定され、全体でも 86%となった。非晶質量の推定では高い結果となっているが、アンチゴライト、白雲母などの層状鉱物（粘土鉱物）が含まれている。

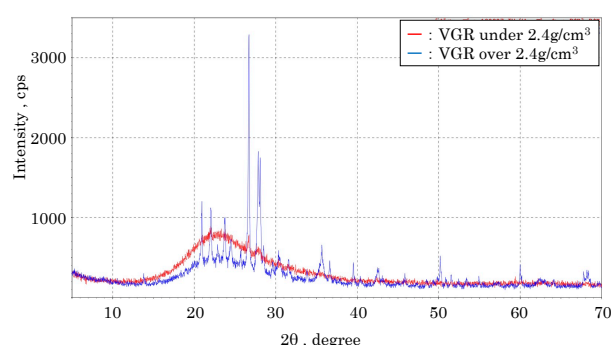


Fig 3.6.6 VGR の X 線回析パターン

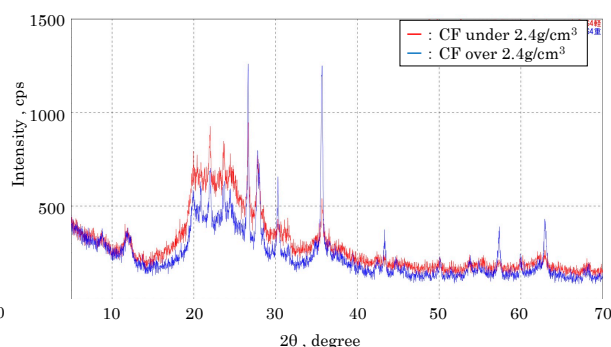


Fig 3.6.7 CF の X 線回析図

Table 3.6.3 Rietveld による非晶質量と鉱物相

	VGR			clay fraction		
	under 2.4	over 2.4	total	under 2.4	over 2.4	total
Content(%)	88.6	11.4	100	62.2	37.8	100
Amorp.	98.7	73.5	95.83	91.9	78.8	86.95
Quartz		7.5	0.86	1.2	2.7	1.77
Magnetite	0.1	1.1	0.21	1.1	5.5	2.76
Muscovite			0.00		2.0	0.76
Albite(high)	1.2	17.9	3.10	4.0	8.9	5.85
Antigoraite			0.00	1.8	2.2	1.95

重液選鉱された $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の粒分にも非晶質が含まれる結果となっているが、工学的には非晶質量を安全側に確認していると考えられ、エアテーブルにより $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の粒子を選別しながら微粒分である粘土質分を除去することが有効であることを示す結果となった。

3.6.4 顕微鏡観察

エアテーブルで選別された火山ガラス質 VG と粘土質分 CF の SEM 画像を **Fig.3.6.8** に示す。いずれも粒子形状は角張り、粘土質分 CF には微粒子が特に多く回収されていることが分かる。粒子の表面はいずれも超微粒子が観察されるが、粘土質分の表面には鱗片状の層が多く形成されていることが分かる。これらを粉砕した火山ガラス微粉末と粘土微粉末の SEM 画像を **Fig.3.6.9** に示す。火山ガラス微粉末と粘土微粉末はともに分級により粒子サイズごとに分けられ、分級前の VGR には様々な大きさの粒子が混在しているが、いずれも粒子形状は角張っている。倍率を上げた RJF、RJC、CFJF、CFJC の表面状態の分かる SEM 画像を **Fig.3.6.10** に示す。

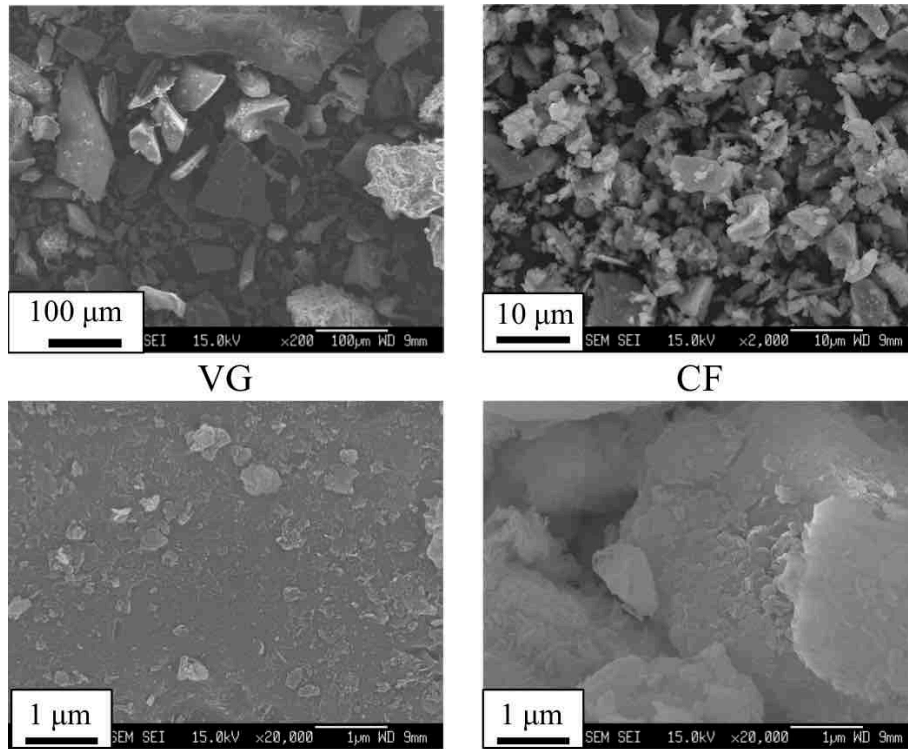


Fig. 3.6.8 粉碎前の火山ガラス質と粘土質分の SEM 画像

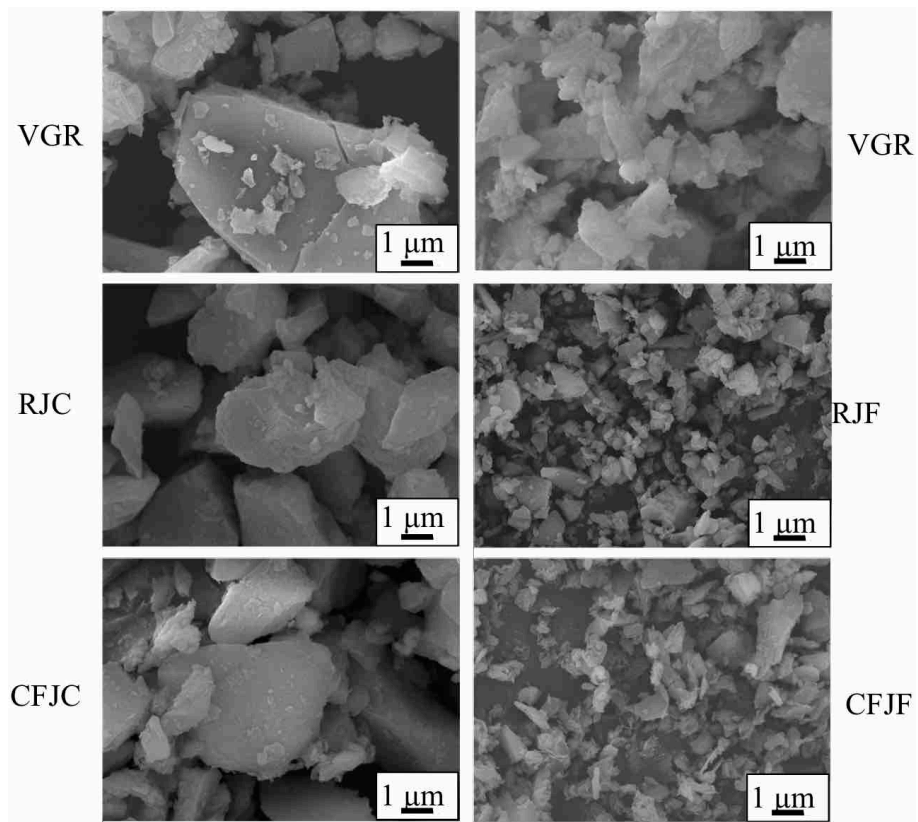


Fig. 3.6.9 火山ガラス微粉末と粘土微粉末の SEM 画像

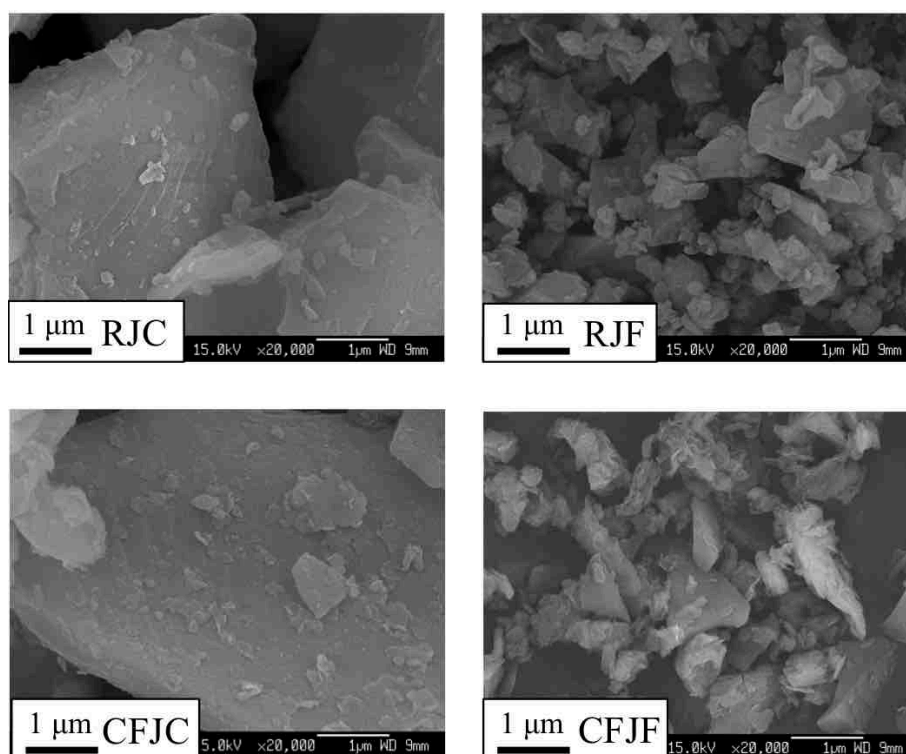


Fig. 3.6.10 火山ガラス微粉末と粘土微粉末の SEM 画像

同程度の粒度であるものの、RJF は $1\mu\text{m}$ 内外の大きさの塊状の粒子で構成されている。一方、CFJF は $1\mu\text{m}$ 以下の薄片状態の超微粒子が観察でき、大きめの粒子は、比較的滑らかな表面をしているものがある。粉碎前の SEM で観察された層状の表面が集まっているとも考えられる。また、CFJC も RJC 粒子表面は比較的滑らかに見えるが、RJC には筋状の凹凸模様の集まりや微細なクラックが確認され、ハックルマークと呼ばれるガラスの破壊に伴う粒子破面の模様[3.6.5]が観察された。

3.6.5 粒度分布

原料 VG、その供給量を 2 水準としたローラミル粉碎品 VGR、ジェットミルによる RJF、RJC について、レーザー回析式粒度分布装置で測定した粒度分布を Fig.3.6.11 に示す。ローラミルは供給量を減らすと粉碎効率が上がり粒度分布は小さくなったが、いずれもブロードな分布を示し、一つのピークとショルダーという形状も同様であった。これに比較するとジェットミルによる粉碎・分級後の RJF、RJC では比較的粒度分布がシャープになり、RJF では $10\mu\text{m}$ 近辺に凝集を示唆するコブが確認された。

粘土微粉末の粒度分布を Fig.3.6.12 に示す。火山ガラス微粉末と同じく、シャープな粒度分布になり、集塵機に回収された CFJF は、10 マイクロ程度まで凝集の可能性が考えらえる裾を示した。累積 10%径、50%径、90%径の結果から、ジェットミルによる粉碎で、粘土質微粉末と火山ガラス微粉末の粒度分布には大きな差がないことが示され、粒子の硬度は同程度と考えられる。

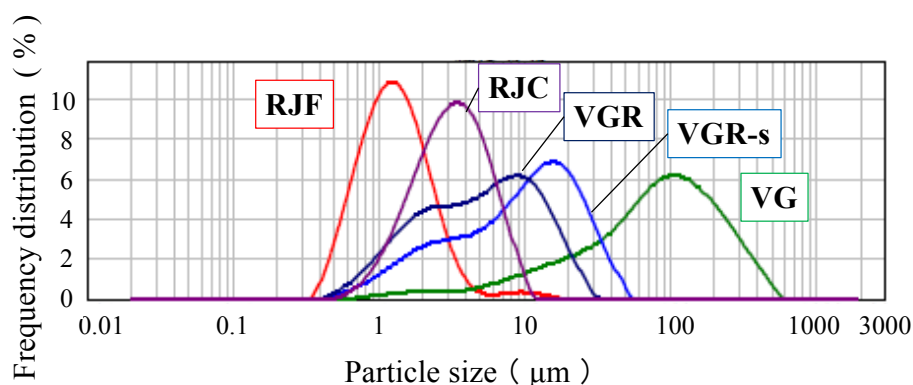


Fig. 3.6.11 火山ガラス微粉末の粒度分布

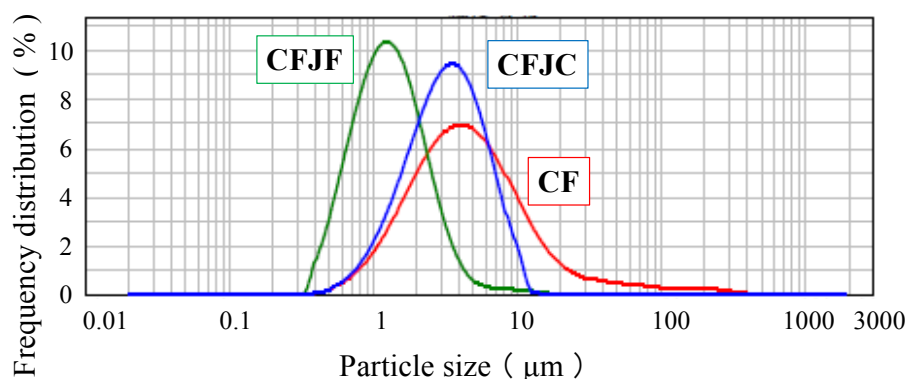


Fig. 3.6.12 粘土微粉末の粒度分布

3.6.6 窒素吸着による BET 比表面積測定の前処理

0.1 μm 程度の微粒子とされるシリカフェュームの粉末度は JIS R 1626（ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法）で規定され、その前処理について「物理吸着した不純物、化学吸着した水、酸素、炭酸ガスを脱離させる条件、すなわち前処理温度、処理時間、雰囲気などは試料によって異なるので、あらかじめ十分な調査を行い、試料に最適な前処理条件を決定する必要がある」とされている。ミクロンオーダーの粒子からなる火山ガラス微粉末は SF 同様にブレン法には適さない粒度のものが多く、粉末度については BET 法を適用することが適当であると思われる。本項では JIS R 1626 に記述される通り、前処理条件について調査を行った。

窒素ガス吸着等温線を -196°C において測定し、BET 法を用いて比表面積を求めた。シリーズ I として RJF、SF（ノルウェー産、JIS 品）、フライアッシュ（II 種品、以下 FA）を対象とし、真空引きしながら 20°C 18 時間、 105°C 3 時間、 300°C 3 時間の 3 水準の前処理条件を設定した。シリーズ II として、前処理およびその前段階での吸着状態の影響を確認するための測定を行なった。前処理としては大気中 105°C の乾燥器内で 3 時間と 15 時間、真空引きしながら 105°C 3 時間と 300°C 3 時間の 4 水準とした。前段階の吸着として、シリカゲル入りデシケータと室内環境、 25°C RH75% の恒温恒湿槽の 3 水準とし、3 日間以上保管した。対象を RF とし、3 水準の吸着後に 4 水準の前処理をして比表面積を測定した。

シリーズ I の窒素ガス吸着測定による比表面積を Fig.3.6.13 に示す。火山ガラス微粉末のみ前処理が高温になると大きくなった。シリーズ II の前吸着 3 水準および前処理 4 水準とした RF の BET 比表面積

を Fig.3.6.14 に示す。前吸着により差はほぼ見られなかったが、前処理の違いでは比表面積に 10%ほどの差が見られた。マグマ由来の火山ガラスには強熱減量と等量の水分が含まれているため[3.6.6]、その脱離による影響と考えられる。

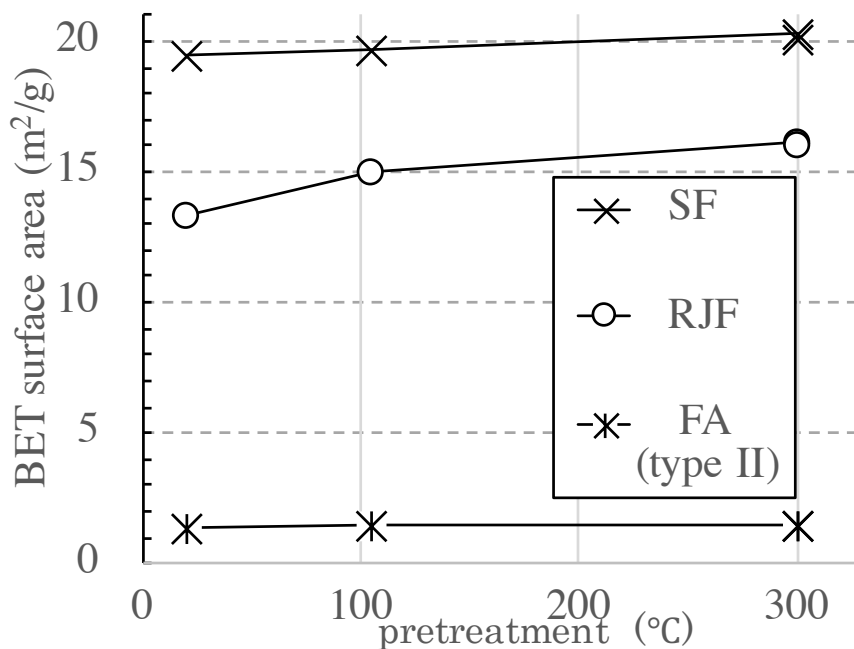


Fig. 3.6.13 前処理の差が BET 比表面積に与える影響 (シリーズ 1)

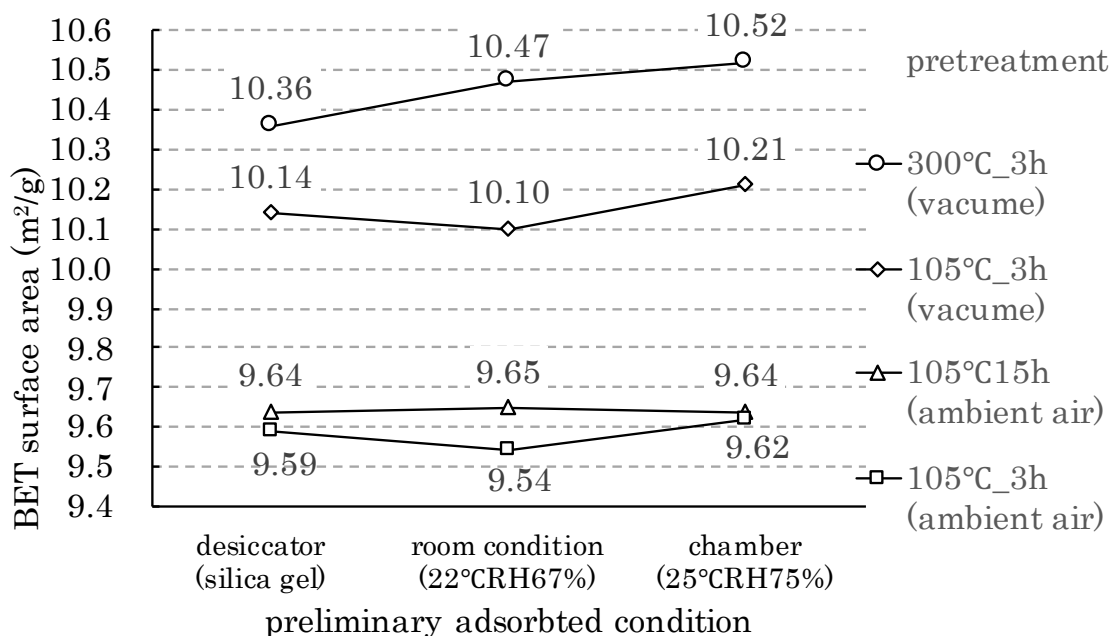


Fig. 3.6.14 前処理の差が BET 比表面積に与える影響 (シリーズ 2)

3.6.7 熱重量分析

火山ガラス微粉末 RJF と比較のための SF(JIS 品)、FA (Ⅱ種品) について、室温で 12 時間以上真空乾燥した試料について、10°C/min の加熱速度で室温 (約 20°C) から 1100°C まで、サンプリングは 30 秒間隔、試料は 20mg~30mg として測定した TG 曲線を Fig.3.6.15 に示す。105 度における重量減はそれぞれ 0.88%、0.35%、0.11% であり、RJF は SF に比べて重量減少が 2 倍以上となった。蒸気吸着測定では試料表面に吸着水が存在すると、窒素が試料表面に吸着できるサイトが減少して比表面積が小さくなる。前項の前処理条件を高温にするほど SF や FA に比べて比表面積が大きくなる RJF の結果は、物理吸着や化学吸着による水が影響していたと考えられる。

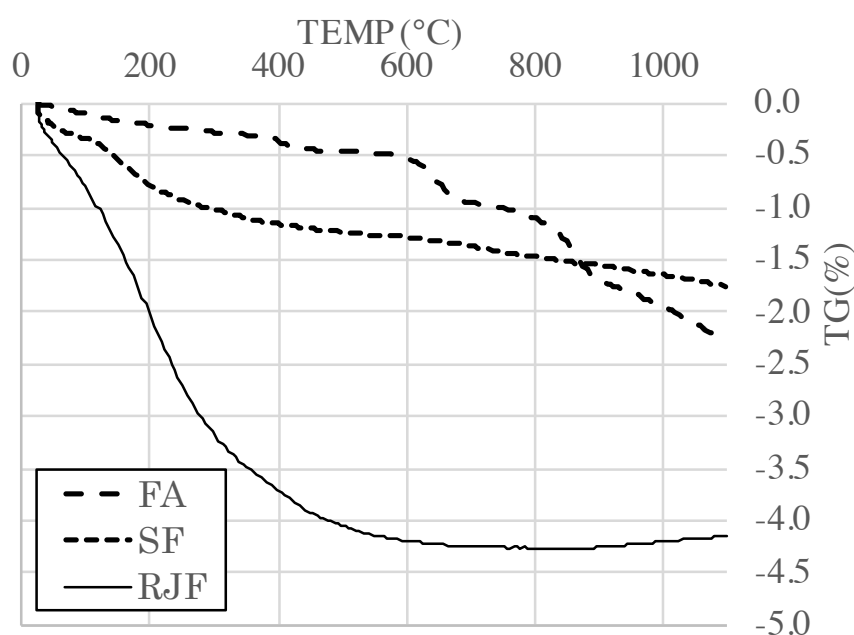


Fig. 3.6.15 火山ガラス微粉末 RJF と SF、FA の熱重量曲線

粘土微粉末 CF、CFJF、CFJC3 種類と火山ガラス微粉末 RJF、RJC、VGR3 種類の熱重量曲線を Fig.3.6.16 に示す。質量減少は CFJF で 8%以上、CF で 6%以上と大きく、CFJC と RJF が同程度の約 4%となった。強熱減量では RJF は 2.8%、CFJC は 3.4%と差があったが、両者の低温部の TG 曲線に差が見られる様に、強熱減量の前処理である 105°C乾燥での質量減少は RJF の方が多かったためと考えられる。RJC と VGR はともに 3%を下回り、強熱減量の結果と同じ傾向を示した。(Table 3.6.4)

Table 3.6.4 強熱減量と TG の結果

Marks	VGR	RJF	RJC	CF	CFJF	CFJC
TG-1000°C (%)	2.67	4.19	2.78	6.34	8.53	4.10
TG-105°C (%)	0.22	0.83	0.19	1.38	1.59	0.49
LOI (%)	2.25	2.81	2.02	4.47	6.37	3.44

マグマ由来の火山ガラスには強熱減量と等量の水分が含まれている[3.6.6]とされるため、TG 曲線の減少量は全て水分による減量と考えられるが、**Fig.3.6.17**、**Fig.3.6.18** に示す熱重量微分曲線から脱水ピーク温度の傾向が異なっている。火山ガラス微粉末のピークは図に示さないものも含めて 250°C 付近に一つ見られるが、これは典型的な火山ガラス特有のピークであり、このピーク温度は粉碎するほど低温へシフトする[3.6.8]が、粉碎によるピークのシフトも確認された。一方の粘土微粉末ではピークおよびショルダーが 100°C 以下、約 250°C、約 450°C が確認される。

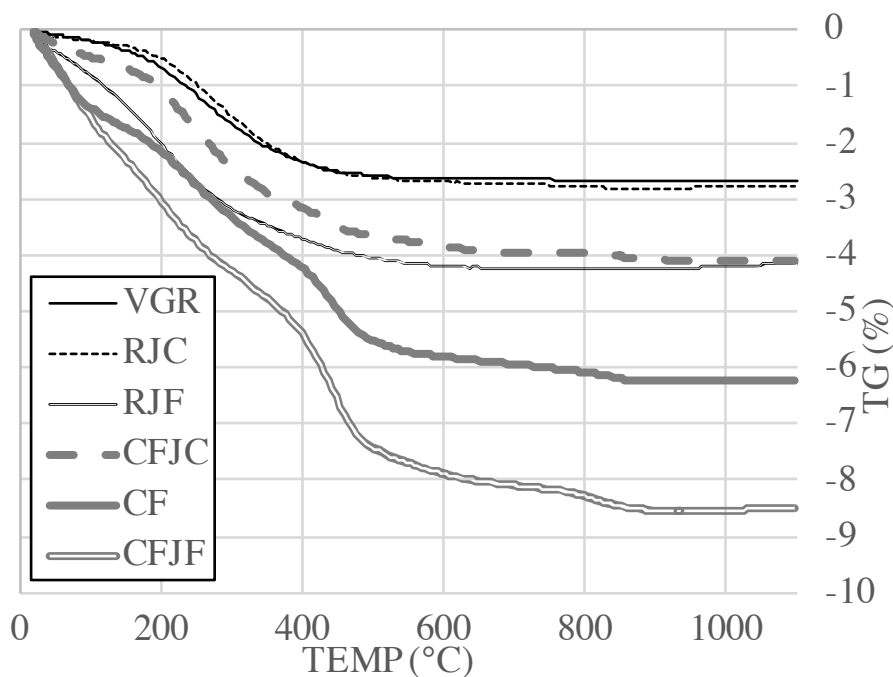


Fig. 3.6.16 火山ガラス微粉末と粘土微粉末の TG 曲線

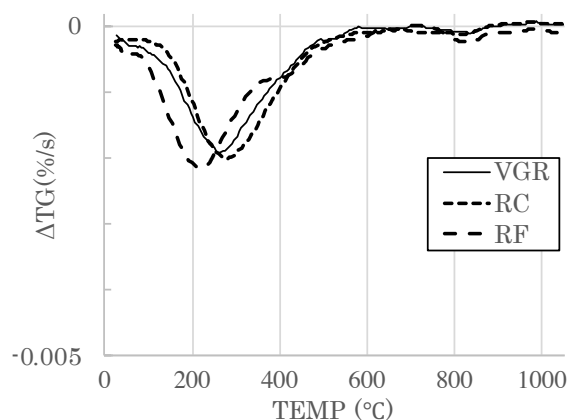


Fig 3.6.17 火山ガラス微粉末の DTG 曲線

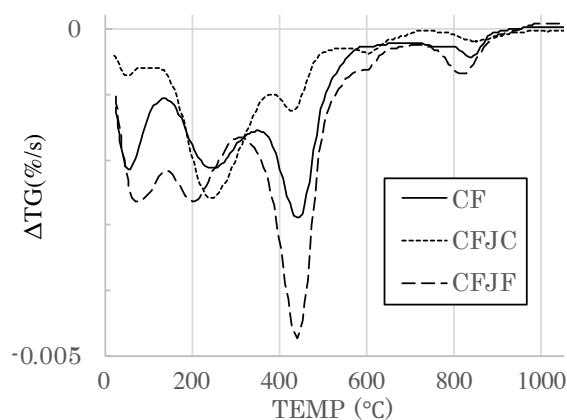


Fig 3.6.18 粘土微粉末の DTG 曲線

この 100 度以下のピークに関連して、参考として測定した市販の園芸用鹿沼土の測定結果を **Fig.3.6.19** に示す。TG の減少は約 23% と大きく、100°C 以下の DTG の大きなピークも顕著に見られる。鹿沼土は火山ガラスが風化した非晶質粘土アロフェンを主成分としており[3.6.7]、風化による水和作用で測定の

前処理である真空乾燥では脱水しない物理的な吸着水もしくは層間水の存在を示しており、CF や CFJF にも同様の水が存在することが分かる。不純物を取り除き高純度アロフェン化した鹿沼土は吸着脱臭剤として販売されているが、混和材としては望ましくない物性と考えられる。

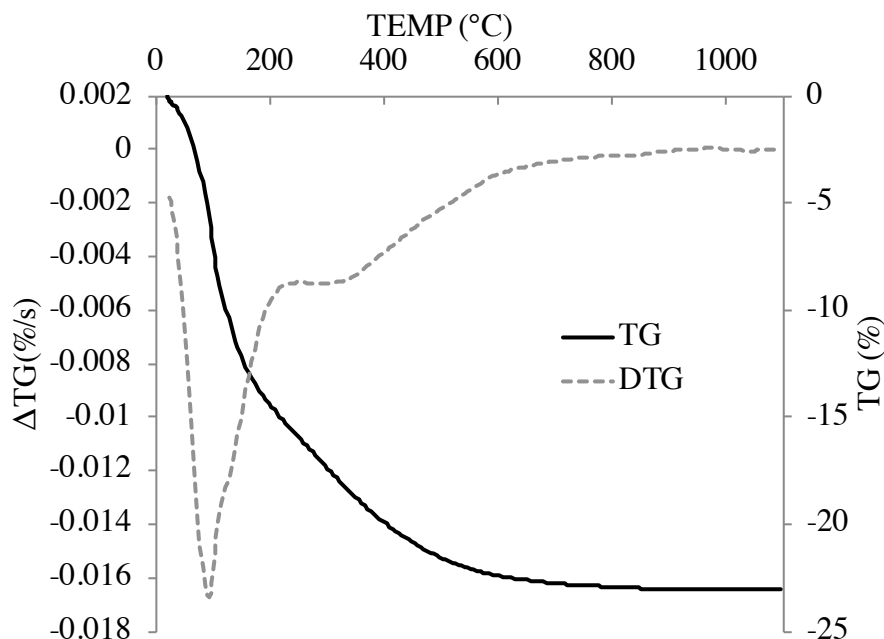


Fig. 3.6.19 鹿沼土の TG と DTG 曲線

また、DTG の 450°C のピークについては、いずれの粘土微粉末でも DTA にも僅かな吸熱ショルダーが観察されたことから、水和作用がさらに進行した結合水もしくは構造水（水酸基）の脱水と考えられ、粘土鉱物化している兆候と考えられる [3.6.7]。これらの 100°C および 450°C の DTG ピークはいずれも CFJF が最も大きく、次いで CF が大きい。化学組成や強熱減量と同じく粘土質分を粉碎した微粉が最も風化の兆候を示した。

3.6.8 水蒸気吸着等温線

蒸気吸着において、水は粉体表面の親水性サイトに優先的に吸着する吸着質である [3.6.9]。粉体表面の親水性サイトの評価、すなわち親水性の度合いを評価できる。アルミノケイ酸塩ガラスを主成分とする火山ガラス微粉末とフライアッシュは、高純度シリカからなるシリカフェームとは粒子の表面状態が異なると考えられる。そこで RJF と SF、FA について 105°C の前処理条件で水を吸着質として用いた蒸気吸着測定を測定温度 25°C の条件で行った。Fig.3.6.20 に水蒸気等温吸着線を示す。SF のみⅢ型もしくは H1 型のヒステリシスを示し、水蒸気との相互作用が弱く、大きさの揃った球状粒子の凝集体に見られ、細孔が存在しない、もしくは存在する場合には 50nm とされる。水蒸気相対圧 1 付近では SF の吸着量が最も多く、RJF、FA の順に大きい。この領域は凝集により水の多分子層が形成されているが、3.6.6 に示した窒素吸着による BET 比表面積と同じ順番を示した。相対圧 0.9 以下では RJF が最も水を吸着し

た。水蒸気相対圧 0.35 以下は単分子吸着層の特性を示すとされ、0.05-0.35 の範囲で比表面積の計算を行った。3.6.6 に示した前処理 105°C による窒素吸着による BET 比表面積も含めて Table 3.6.5 に示す。

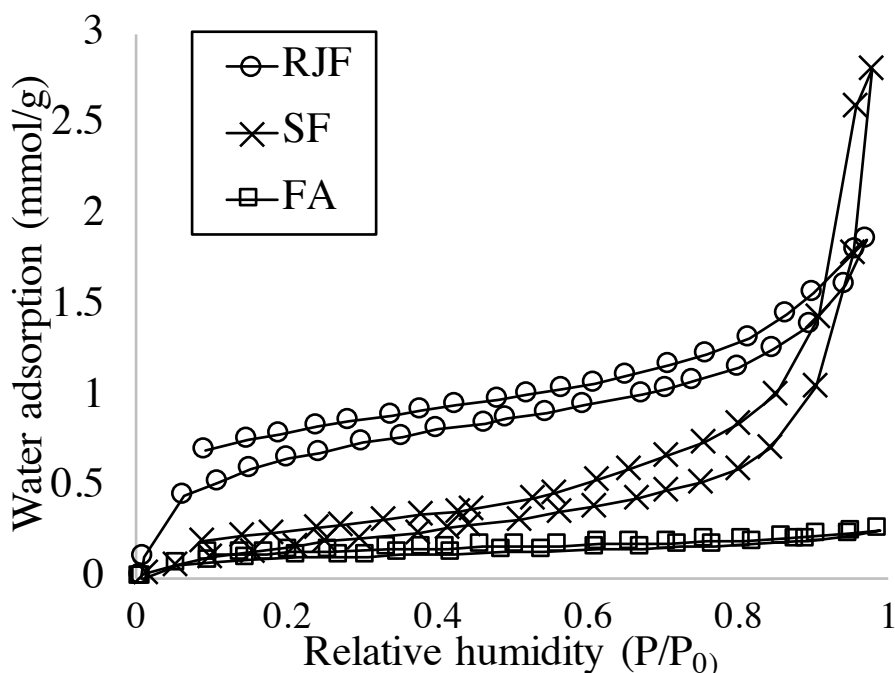


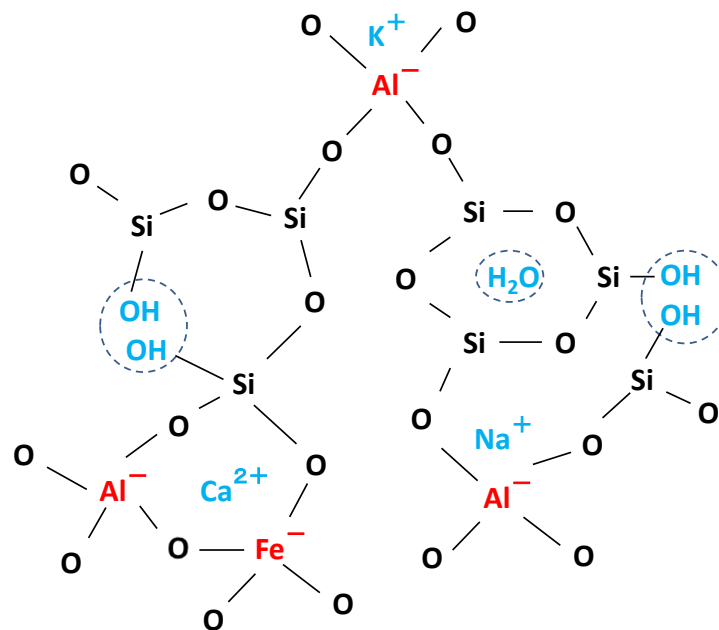
Fig. 3.6.20 火山ガラス微粉末 RJF と SF と FA の水蒸気等温吸着線

Table 3.6.5 窒素と水蒸気による BET 比表面積

Marks	BET surface area (m ² /g)	
	Water absorption	N ₂ absorption
RJF	41.92	15.00
SF	14.35	19.74
FA	7.13	1.44

火山ガラス微粉末 RJF とフライアッシュでは、水蒸気を用いることにより 2 倍以上の比表面積が得られた。FA は Al、Fe などの中間酸化物や Na、K、Ca などの修飾酸化物を含み、ガラス相中の SiO₂ に対する修飾酸化物の量が多い場合、ガラスの網目構造は切断され、反応性が高くなると推測されている [3.6.10]。Table 3.6.1 の化学組成に示される様に、RJF はこれらの金属酸化物を含んでいる。火山ガラス微粉末に含まれる中間酸化物 (Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂) や修飾酸化物 (Na₂O、K₂O、CaO、MgO) の存在により、Fig.3.6.21 に示す様なイオン結合性の強いガラス網目構造が形成され親水性サイトが多く、破断面由来の凹凸模様やクラックにより、SF より大きな水吸着量を示したと考えられる。また、吸着と脱離の等温曲線にズレが見られるが、微細なクラックやインクボトル型の細孔が存在する可能性がある。

イオン結合性 > 共有結合性



(AlO_4 四面体) $^-$, (FeO_4 四面体) $^-$ のマイナス電荷を
 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の近接により、電気的中性化

Fig. 3.6.21 火山ガラスの構造 [3.6.11] [3.6.12]

火山ガラス微粉末 RJF、RJC、VGR 及び粘土質分 CF の水蒸気等温吸着線を Fig.3.6.22 に示す。RJC と VGR には大きな差は見られないが RJF は吸着線と脱離線に差があり、IUPAC の分類によればスリット型細孔やマイクロポアの存在を示唆する II 型もしくは H4 型に近いヒステリシスを示した。CF では吸脱着の差がさらに大きく、低压部では吸着量が少ないものの、一度吸着すると脱離しにくい傾向を示した。前処理を真空乾燥とした TG 曲線でも CF は $100^\circ C$ 以下に ΔTG の脱水ピークが確認されるため、常温低压では脱水しない吸着水量が多いと言え、燥吸着剤利用されているアロフェンの特性に近いと考えられる。

また、BET による比表面積の計算は、IUPAC 分類における I 型、II 型、IV 型の吸着曲線に適用され、相対圧 0.05 から 0.35 で計算する。CF では水蒸気吸着の低相対圧部分の吸着が弱く、相対圧 0.1 ほどから吸着が始まっているため BET プロットの直線性が得られず計算が出来なかった。そのため CF と火山ガラス微粉末の親水性を水蒸気吸着による BET 比表面積から比較することはできない。ここで疎水性の表面を持つ試料は、試料表面と吸着ガスの相互作用より吸着ガス同士の相互作用のほうが大きい間は吸着が少なく、圧力増加で試料表面－吸着ガス側にバランスが変化すると試料に吸着するようになる。そのため IUPAC の III 型、V 型の曲線を示す。このことを考慮すると CF の低相対圧での吸着量が小さいことから、火山ガラスより表面の親水性が低い可能性が考えられる。

ただし、親水性が低いことと水蒸気が吸着しないことは対応関係にないことが、最終的な吸着量に示されている。CF は他の試料に比べて吸脱着曲線に開きが大きく、粘土化して鱗状になった表面部分が細孔（メソ孔：2～50nm）として働いた可能性が示唆される。

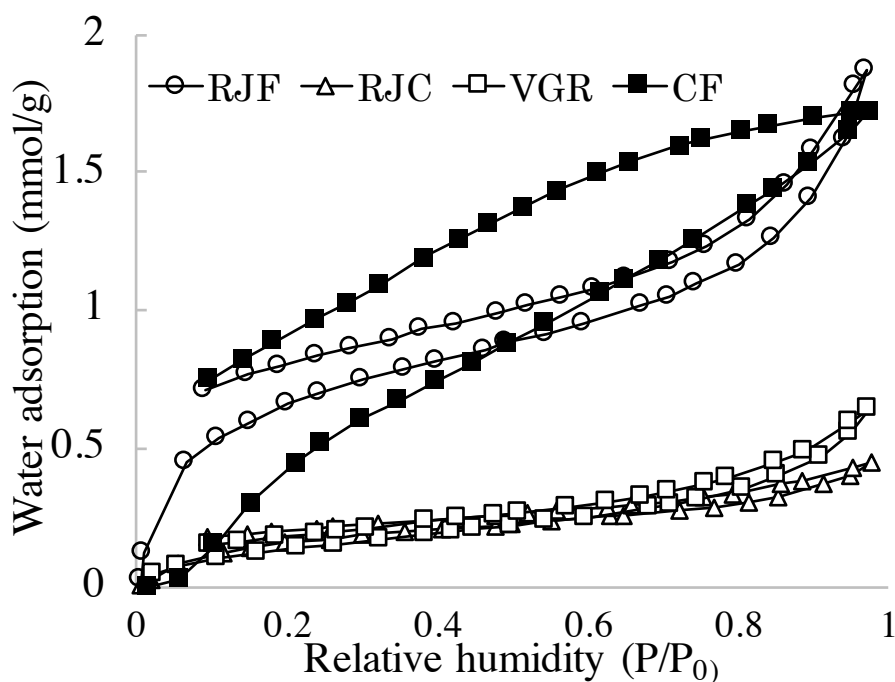


Fig. 3.6.22 火山ガラス微粉末 3 種類と CF の水蒸気急吸着等温線

3.6.9 BET 比表面積

火山ガラス微粉末の比表面積は前処理温度 105℃よりも 300℃が大きく、前項までの結果からマイクロクラックの中に物理吸着した水、親水性サイトに化学吸着した水を脱離した測定であるとして、本研究では、以下、前処理を 300℃とした数値を用いる。ジェットミル、気流分級、サイクロン分級、ローラミル粉砕の火山ガラス微粉末と粘土微粉末の平均粒径と BET 比表面積の関係を Fig.3.6.23 に示す。火山ガラス微粉末の BET 比表面積は、平均粒径が小さくなるほど大きくなった。一方の粘土湿分 CF では平均粒径と BET 比表面積には傾向は確認されず、特に CF と CFJF では同程度の平均粒径の火山ガラス微粉末より 2 倍以上大きくなっており、粒子表面の状態が異なる可能性が考えられる。水蒸気吸着にも影響を与えた可能性が高い。

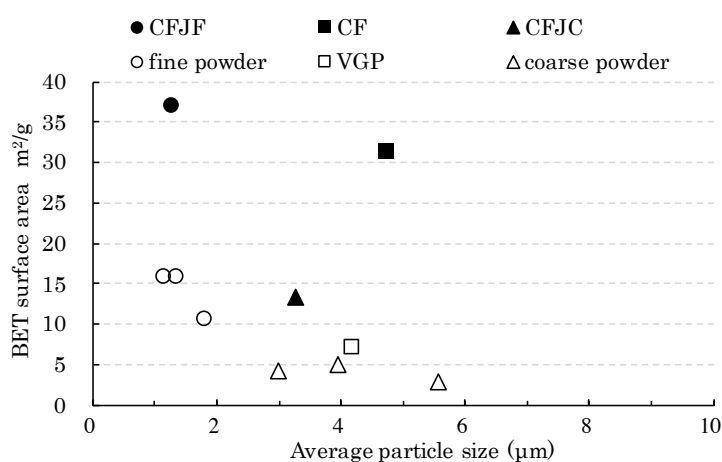


Fig. 3.6.23 火山ガラス微粉末 7 種類と CF の平均粒径と BET 比表面積

また、前節の製造方法の各ロットに加えて、乾式ビーズミルによる粉碎や分級も含めた火山ガラス微粉末の比表面積と平均粒径の関係を **Fig.3.6.24** に示す。二次分級しない全粉碎の製造方法では処理量を落としても、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 台、BET 比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ が粉碎限界と考えられ、同程度の平均粒径であれば、全粉碎品は分級粗粉より BET 比表面積が大きい傾向を示した。また、最もエネルギーの少ないサイクロン分級では平均粒径 $1\mu\text{m}$ 台は可能であるものの、BET 比表面積は $12\text{m}^2/\text{g}$ 程度が限界と考えられる。乾式での粉碎は平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上、BET 比表面積 $18\text{m}^2/\text{g}$ 以下の微粉末として、任意の粉末度として製造可能であることが分かる。また、次章以降の実験に用いた火山ガラス微粉末を **Table 3.6.6** に示す。

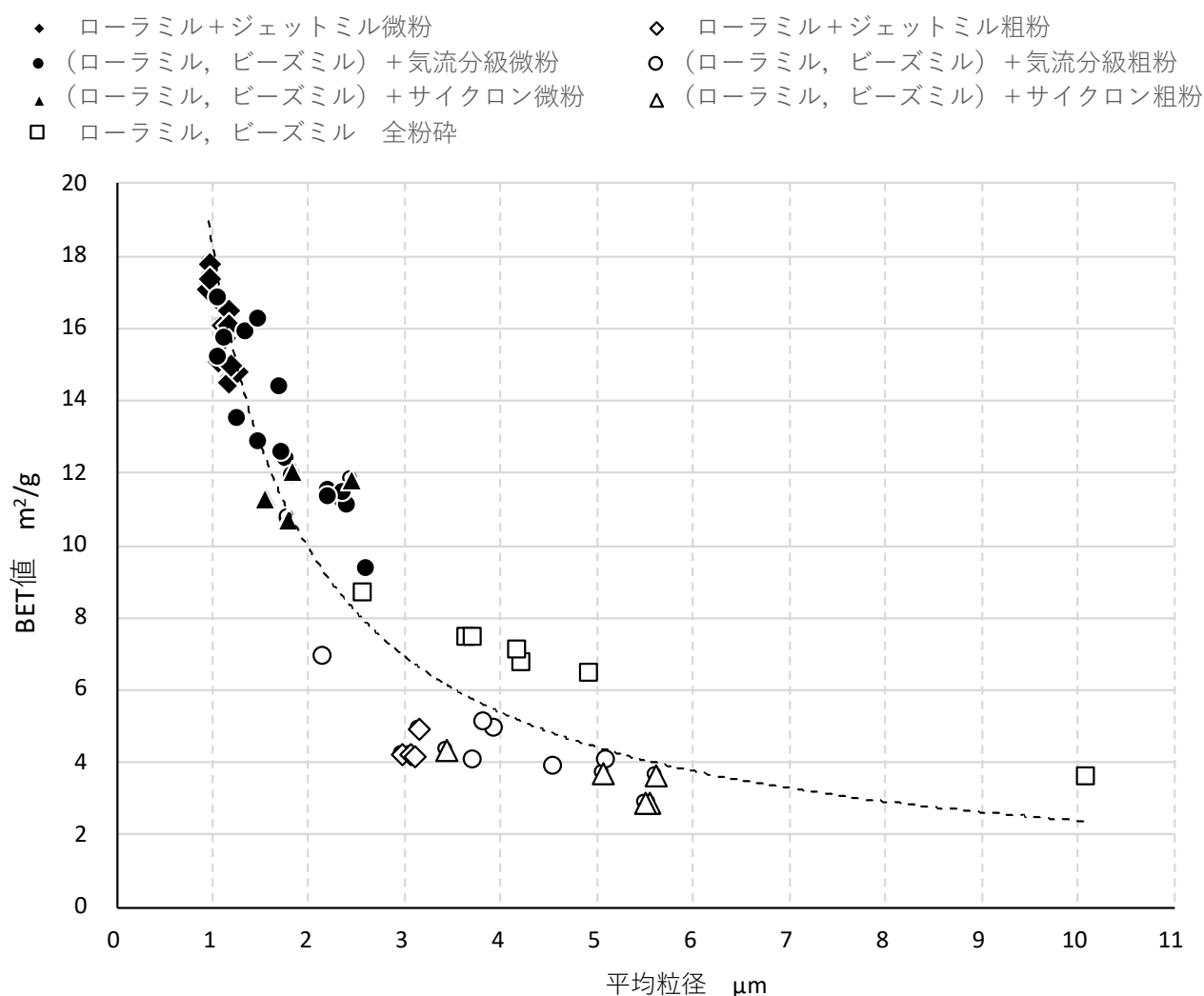


Fig. 3.6.24 火山ガラス微粉末の平均粒径と BET 比表面積

Table 3.6.6 本研究で用いた火山ガラス微粉末の BET 比表面積

Marks	RJF	RXF	RF	VGR	RJC	RXC	RC
BET surface area (m^2/g)	17.0 16.1 15.0	15.2	12.0 10.7	7.1 6.4	4.2 4.1	5.1 4.9	3.6 2.9

3.6.10 MB 吸着量

JCAS I -61:2008（フライアッシュのメチレンブルー吸着量試験方法）に準拠し、予備実験結果から 0.05g～0.10g 秤量した試料に MB 溶液を加え吸引ろ過方法により吸光度を測定し、ブランク試験による吸光度から検量線を作成し試料の MB 吸着量を計算した。使用材料は RJC を除く火山ガラス微粉末 6 種類と粘土微粉末 3 種類を用いた。

BET 比表面積と MB 吸着量の結果を **Fig.3.6.25** に示す。火山ガラス微粉末では BET 比表面積と MB 吸着量は高い相関関係を示した。MB 吸着量を 1.0mg/g 以下と定めている JCI による石灰石微粉末の品質規格（案）を満たさず、EN 197-1:2000 で規定されているセメント成分としての石灰石の 12.0mg/g（原文では 1.20g/100g）以下という基準を満たした。一方で粘土微粉末は EN の基準値をも上回る結果を示し、火山ガラス微粉末の近似直線からも吸着量が大きくなる傾向も見られた。

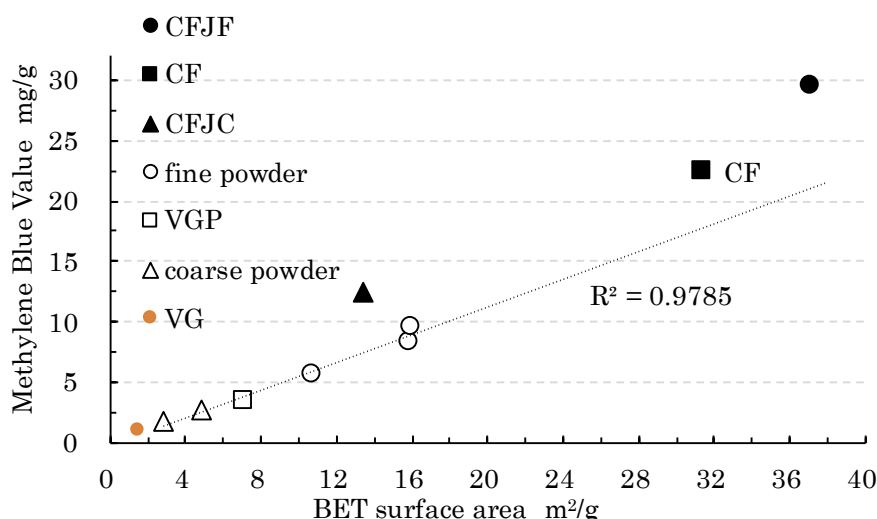


Fig. 3.6.25 MB 吸着量と BET 比表面積の関係

風化度をよく表す最も簡便な指標として提案されているシリカアルミナ比[3.6.2]と単位 BET 比表面積当たりの MB 吸着量を **Fig.3.6.26** に示す。シリカアルミナ比から、CFJF と CF の風化度が粘土の中でも特に高い化学組成を示し、単位面積当たりの MB 吸着量も火山ガラス微粉末に比べると 3 割程度多くなっている。それに比べると CFJC の風化度は火山ガラスに近いが、吸着量は約 2 倍近く多い。また、火山ガラス微粉末では粗粉より微粉の方が化学組成としては風化度が僅かに高い傾向を示しているが、MB 吸着量の結果は微粉と粗粉それぞれの平均値と標準偏差から同水準とみなすことができる。同一種の粉体、すなわち組成が同じであれば、単位面積当たりの分散剤吸着量はほぼ一定とされているため[3.6.13]、これをメチレンブルーにも適用できるとすれば、微粉と粗粉は分散剤吸着の観点からは同一種の粉体とみなせるが、粘土微粉末は同一種ではないと考えられる。また CFJC の風化度は CF と CFJF ほど高くないものの、単位吸着量は最も多くなった。

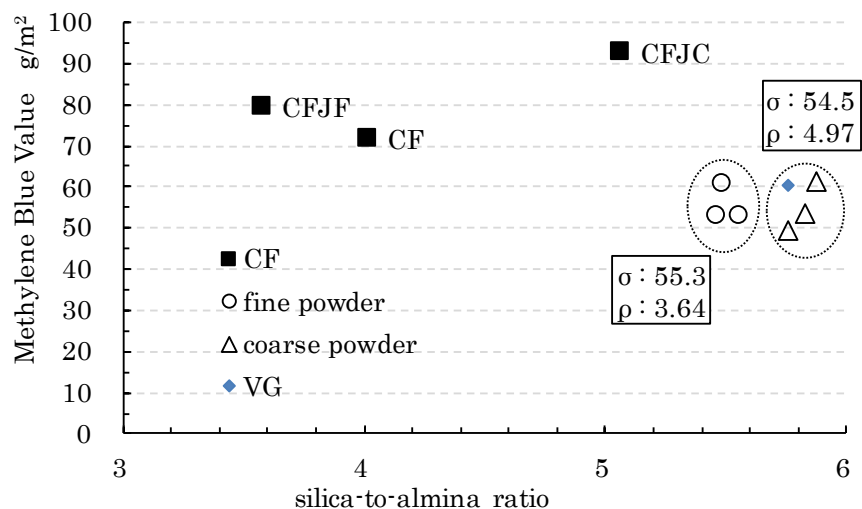


Fig. 3.6.26 単位面積当たりの MB 吸着量と風化度の関係

3.6.11 化学混和剤吸着量

普通ポルトランドセメントに関する吸着量測定方法[3.6.14]を参考にして、サンプルを化学混和剤水溶液中で攪拌して吸着させ、攪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、CF、CFJF、CFJC、市販の 3 社混合セメントの 5 種類とした。

化学混和剤吸着量と単位面積当たりの吸着量を Fig.3.6.27 に示す。粘土微粉末の単位面積当たりの吸着量は火山ガラス微粉末の概ね 10 倍以上となった。単位面積当たりの吸着量は MB 吸着量と異なる結果を示したが、重量当たりの吸着量は CFJF が最も大きく CF がこれに続き、MB 吸着量の結果と同じ傾向となった。

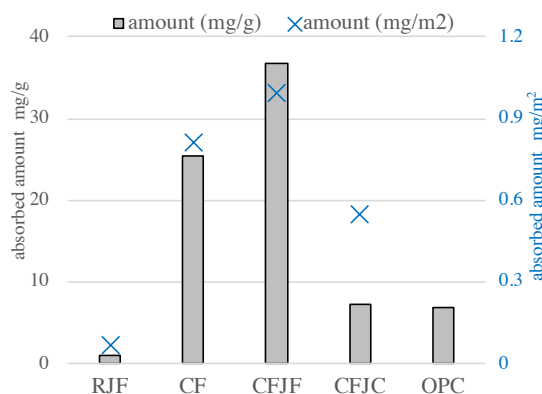


Fig. 3.6.27 化学混和剤吸着量

3.6.12 まとめ

自然災害科学の分野では、火山ガラスの屈折率は水和の影響で上昇するため、それが崖の風化の進行を示す指標として用いられている[3.6.15]。また、火山ガラス粒子を粉碎すると低屈折率側にレンジが広がるために、各ガラス片の粒子構造は加水化を受けていないコア層（non-hydrated core）を加水層（hydrated rim）が取り囲む構造によって説明されている[3.6.16]。火山ガラスは最も風化しやすく、粒子が小さいほどその風化作用も進みやすく、化学的風化作用を受け異なる軟らかい物質へ変質する[3.6.17]。これらの知見と本研究で得られた実験結果を踏まえた火山ガラス微粉末と粘土微粉末の粒子特性と粉碎・分級工程を Fig.3.6.28 に示す。

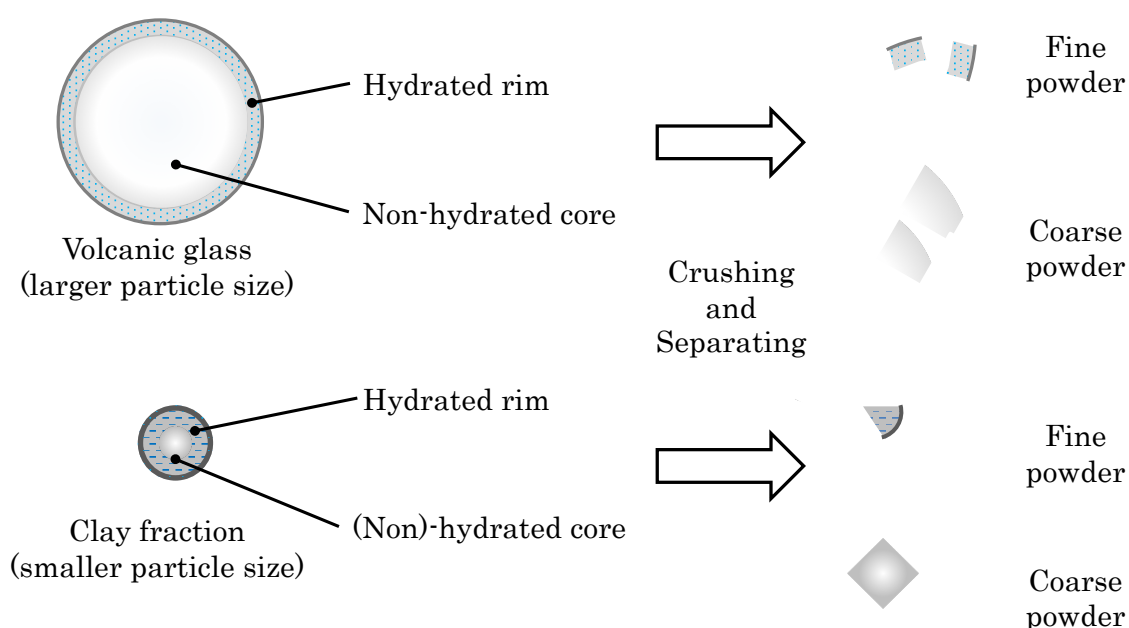


Fig. 3.6.28 火山ガラス微粉末と粘土微粉末の粉碎

VG および CF とともに表面に加水層をもった構造をしており、この表面層ほど軟らかくなっているため、粉碎過程で微粒子化しやすく、集塵機に回収される傾向が高くなると考えられるが、これは微粉と粗粉で化学組成や強熱減量に差が生じる結果などと合致する。CFJC の単位比面積 MB 吸着量や熱分析の結果から CF は粒子径が小さくコア層まで水和が進むほどの表面風化層を持ち、特に CF JF は風化が進んだ表面層が濃縮していると考えられるため、火山ガラス微粉末の製造においてこれを除去することは、混和材の性能を確保するために重要であると考えられる。

[3.6.1] 須藤談話会：土をみつめる、三共出版、p. 72(1986)

[3.6.2] 中村康夫：岩石材料の風化指標、応用地質、第 39 巻、第 2 号、pp.221-229(1998)

[3.6.3] 立山博，木村邦夫，陣内和彦，恒松絹江：火山ガラスの風化による変化と加熱発泡性について，粘土科学，第 22 巻，第 1 号，pp. 1-10，1982. 3

- [3.6.4] 諫山幸男, 陣内和彦, 古賀義明: シラスの有効利用に関する選鉱学的研究 (第 1 報), 九州工業技術試験所報告, NO.2, pp.83-91, 1969.9
- [3.6.5] 岸井貫: ガラスの破面解析, the glass, No.9, pp.17-22, 1998
- [3.6.6] 谷口宏充: 火山ガラス中の Si^{4+} イオン、 Al^{3+} イオン及び $\text{H}_2\text{O}(+)$ の赤外分光器等による研究、岩石鉱物鉱床学会誌、Vol.67、No.9、pp.291-300(1972)
- [3.6.7] 岩生周一ほか編著: 粘土の辞典、朝倉書店、pp.504(1985)
- [3.6.8] 立山ら: 火山ガラスの風化による変化と加熱発泡性について、粘土科学、第 22 巻、第 1 号 pp.1-10(1982)
- [3.6.9] 直野博光: 、粉体工学学会誌、No.28、pp.34-29(1991)
- [3.6.10] 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)
- [3.6.11] 谷口宏充: マグマ科学への招待、裳華堂、2001
- [3.6.12] VSI 研究会編: 新時代を築く火山噴出物 その性状と手引き、p13、リアライズ社、1995
- [3.6.13] 太田晃、魚本健人: 微粉末粒子に対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.2、pp131-140(1999)
- [3.6.14] 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)
- [3.6.15] 井村隆介ほか: 火山ガラスの屈折率変化から見たシラス斜面の風化について、自然災害西部地区部会報・論文集、26 号、pp.13-16(2002)
- [3.6.16] 山下透、檀原 徹: 非常に若い火山ガラスの屈折率測定の問題点-薄い hydration layer の影響について、日本地質学会学術大会講演要旨、第 102 年学術大会、p.112(1995)
- [3.6.17] 塚本齊、水谷伸次郎: 風化粘土の生成と変遷、応用地質、第 29 巻、3 号、pp.25-35(1988)
- [3.6.18] Sidney Diamond et al: On the glass present in low-calcium and in high-calcium flyashes, CCR, Vol.13, pp.459-464, 1983

3.7 結論

火山ガラス微粉末の製造と粉体特性について、本章の分析と考察から、火山ガラス含有率約 60%、粒子サイズが幅広く様々なサイズの軽石も含まれる入戸シラスを原鉱として、エアテーブルと呼ばれる乾式比重選別と粉碎・分級を用いて、ガラス含有率 88%の火山ガラス微粉末が安定製造されることを示し、**Fig.3.7.1** の様な全量活用が可能であることを示した。その他の得られた結論は以下の通り

- ・入戸シラス原鉱のロットによらず、エアテーブルの条件設定の調整により安定してガラス含有率約 88%、 SiO_2 約 70% という鉱物化学組成を持ち、粉碎と分級により平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上、最大 BET 比表面積 $18\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の任意の粉末度の火山ガラス微粉末が製造可能であることを示した。
- ・副産物である結晶質と軽石はそれぞれ細骨材および軽量骨材としての適合性を確認し、副産物利用やエネルギー消費、火山ガラス純度の観点から多段気流分級装置よりエアテーブルが優れていた。
- ・エアテーブルを通じて製造される火山ガラス微粉末（回収率約 45%）と、その工程で除去される粘土質分（回収率約 2%）の物性分析から、粘土質分は表面から風化が進んだ粒子であることを明らかにした。製造工程でこれを除去しないで粉碎・分級した場合には、粘土鉱物が含まれる可能性も示し、回収率 2%ではあるものの、この風化層がさらに濃縮した微粉が混入するため、エアテーブルにサイクロンと集塵機を組み合わせたことによる粘土質分の除去が有効であることを示した。
- ・シラスと呼ばれる南九州の火砕流堆積物について、粒径・火山ガラス含有率などの物理的・化学的特徴に着目して分類・整理し、最も埋蔵量の多い入戸火砕流起源シラスの火山ガラスは地域によらず小さな粒度に偏在することを示した。また入戸シラスに含まれる火山ガラスは広域的に安定し化学組成を持ち、全国の火山堆積物中の火山ガラスも同じ傾向を持つことを示した。噴火・堆積・風化の工程を考慮すると、エアテーブルの条件調整をすることで全国の火山性堆積物を原鉱とした火山ガラス微粉末の製造に適用できる可能性もあるが、その検証については今後の課題とする。

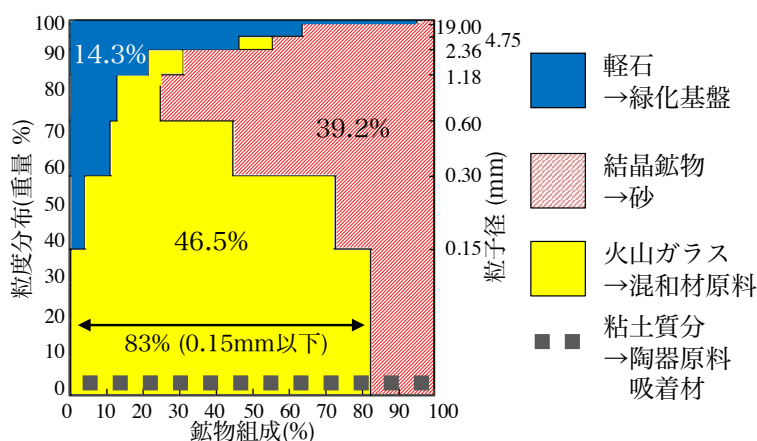


Fig. 3.7.1 エアテーブルによる入戸シラスの全量活用

第 4 章

流動性に及ぼす火山ガラス微粉末の影響

4.1 概説

4.2 背景と目的

4.3 粒度分布が充填率および粒子間距離と平均配位数に与える影響

4.4 粉末度に応じた分散と凝集が拘束水比と変形係数に与える影響

4.5 比表面積と置換率がモルタルフローに与える影響

4.6 粘土質の混入が与える影響

4.7 結論

4.1 概説

本章では以下に示す 3 種類の方法を用いて火山ガラス微粉末の粉末度及び置換率、不純物である粘土質分の混入が流動特性に及ぼす影響を考察した。

- 1：粒度分布データを用いた充填率シミュレーションによる粉末度と置換率に関する考察
- 2：ペーストフロー試験による拘束水比と変形係数から粉末度と凝集に関する考察
- 3：モルタルフロー試験による比表面積と置換率に関する考察

それぞれの結果を整理することで、製造方法および比表面積に応じた 3 種類の火山ガラス微粉末に区分し、マイクロファイラー効果が発揮される超低水結合材比とそれ以上の 2 水準における流動性に及ぼす影響、および不純物の混入に関する影響も明らかにした。

4.2 背景と目的

超低水結合材比におけるマイクロファイラー効果は、化学混和剤だけでは満たせない流動特性を混和材の利用により達成することができるため、混和材が流動性に及ぼす影響の中では、最も大きいとも言える。セメント粒子の間隙をシリカフュームなどの超微粒子が埋めることで流動に寄与する水量を増やし、 $W/B=20\%$ 程度以下の水準でのコンクリートの製造を可能にする。

ペースト、モルタル、コンクリートの区分は流動性の観点からは便宜的かつ工学的なものであると考えられるが、いずれも固相と液相（分散相と分散媒）として固液2相モデルで捉えることが可能である。水結合材比を下げることによる超高強度化の目的もあるため、 $W/B=20\%$ 以下の水準では粉体結合材の粒子と水の2相として、まずは粉体の最密充填状態に近づけることを目指して2成分系や3成分系などの調査設計に関する研究開発が進められている。

粉体と水を混合したペーストの水粉体容積比と相対フロー面積比が、粉体の種類に関わらず線形関係になることが明らかにされており、その直線の切片が拘束水比、比例定数は変形係数とそれぞれ定義されている。それぞれペースト固有（粉体固有）の値となり、ペーストの流動特性、変形抵抗性を表している。粉体粒子と水を液相として捉えたペーストに固相として細骨材を加えたモルタルにこの関係が拡張され、さらに施工不良の防止を目的として自己充填性を最大限に高めたハイパフォーマンスコンクリートとして開発されている。マイクロファイラー効果が発揮される $W/B=20\%$ 以下よりは汎用的な水結合材比の水準であり、シリカフュームなどの微粒子は対象外となっているが、この概念を利用すれば流動性の観点からの最適配（調）合を容易にする指標が実験により得られる。

現在のコンクリート製造ではほぼ全ての水準で化学混和剤が使用されるため、まずは液相に水を用いたペーストで基本的な評価を行い、さらに分散剤を用いたペーストに対する評価をすることで、より実用的な指標が得られると考えられる。

火山ガラス微粉末は前章で示した通り化学組成はほぼ一定であり、不純物も除去されていれば単位面積当たりの吸着量は一定の範囲となる。粉碎物であるために角張った形状をしているので、流動性に与える影響は粒度分布（粉末度）や置換率が支配的になると考えられる。そのため、実際のコンクリート中の液相ともみなせる化学混和剤を用いたモルタルにより、火山ガラス微粉末のそれらの要因が流動性に及ぼす影響を検証することも必要となる。

本章では、火山ガラス微粉末とセメントの最密充填をシミュレーションにより検討し、セメントおよび水と混合した系でのペースト試験により拘束水比と変形係数を評価し、さらに化学混和剤を用いた場合の変化について考察する。また、化学混和剤を用いたモルタルの流動性を実験で検討することで、火山ガラス微粉末の粉末度と置換率が流動性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

4.3 粒度分布が充填率および粒子間距離と平均配位数に与える影響

第3章で示した通り、火山ガラス微粉末は平均粒径 $80\mu\text{m}$ の火山ガラス質から一次粉碎+二次粉碎分級というプロセスで製造される。副産物として回収される混和材とは異なり、粒度分布や粉末度はある範囲の中で製造者がコントロールすることが可能である。本節では火山ガラス微粉末の基本的な物理的特性である粒度分布から、シミュレーションにより充填率、粒子間距離を求め、超低結合材比として $W/B=20\%$ におけるマイクロファイラー効果や塑性粘度について考察する。

4.3.1 火山ガラス微粉末の粒度分布

分級前の一次粉碎品 VGR と二次粉碎分級後の微粉 RJF と粗粉 RJC の3種類の火山ガラス微粉末を対象とする。使用した RJF、RJC、VGR、および市販の低熱セメント（以下、LPC とする）のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による測定結果を **Fig.4.3.1** に示す。前処理として装置内蔵超音波 40W を3分間照射し、測定溶媒は水とした。一次粉碎品 VGR は2コブ型の粒度分布を示し、二次粉碎分級後の粗粉 RJC よりも最大粒子径が大きく、分級後の微粉 RJF より最小粒子径が小さい。この傾向は気流分級でも確認されたので、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碎原理により凝集していた粒子が、ジェットミルのエネルギーにより粉碎・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、そのピークは粗粉の方がシャープである。RJF で $5\mu\text{m}$ 程度に僅かに凝集を示すコブが見られるが、ほぼ完全分散していると考えられる。ローラミルによる一次粉碎品 VGR はピークとショルダーをもつ粒度分布であるが、RJF と RJC はいれもシャープなピークが認められ、ジェットミルによる二次粉碎と分級の効果が現れている。粒度分布の基本データを **Table 4.3.1** に示す。3種類の火山ガラス微粉末ともに低熱セメントより粒子は小さいと考えられるが、個数平均径では、低熱セメントとの差が小さくなっている。レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置による測定は、その原理から体積分布として一次的な測定結果が得られるが、体積の大きな粒子は個数としては少なくなることが影響している。

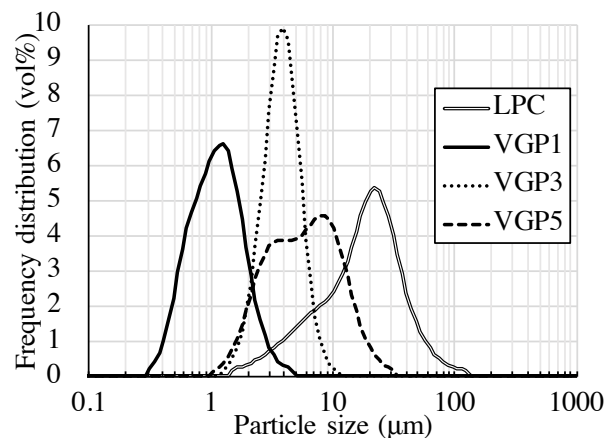


Fig 4.3.1 火山ガラス微粉末と低熱セメントの粒度分布（体積）

Table 4.3.1 Properties of VGP

	累積 10%径 (μm)	累積 50%径 (μm)	累積 90%径 (μm)	標準偏差 (μm)	体積平均径 (μm)	面積平均径 (μm)	個数平均径 (μm)
LPC	4.94	17.79	39.49	13.05	20.98	10.95	3.00
RJF	0.61	1.28	2.44	0.55	1.18	0.92	0.61
RJC	2.44	3.61	5.59	1.27	3.80	3.35	2.57
VGR	2.19	5.56	12.84	4.16	6.75	4.33	2.19

体積から個数に変換した粒度分布および充填シミュレーションプログラム[4.3.1]を用いて計算した充填率を Fig.4.3.2 に示す。充填率 70.74%である LPC 単味に比べ、火山ガラス単味の充填率は小さく最も高い VGR が 67.08%、RJF が 64.47%、RJC で 63.01%となった。サイクロンで分級された RJC はある一定の浮遊速度をもつ粒子が選択的に回収されているために粒度分布がシャープになり、集塵機回収分の微粉 RJF はサイクロンに回収されなかった粒子の集合である。一般に粒度分布が広い方が充填率も高く、低熱セメントの粒度分布が最もブロードであり、火山ガラス微粉末も粒度分布がブロードな順に充填率が高いことが、粒度分布と充填率の結果からも示された。

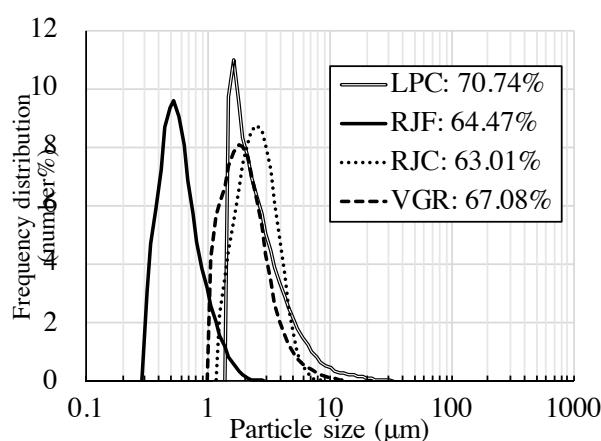


Fig 4.3.2 火山ガラス微粉末と低熱セメントの個数粒度分布と充填率

4.3.2 充填率・粒子間距離・平均配位数のシミュレーション

前項の粒度分布を用いて低熱セメントに火山ガラス微粉末を混合した充填率シミュレーションを Fig.4.3.3 に示す。低熱セメントに火山ガラス微粉末を 10%混入した場合には、いずれも充填率は高くなるものの、RJC、VGR では 71%台と影響は小さい。VGR の体積粒度分布はブロードであり、セメントに比べると小さい粒子を含むものの、個数分布におけるピークはセメントと同程度の粒径である。RJC も同じ傾向で個数分布のピークはセメントより大きい。一方の RJF では 10%置換により 80.56%まで充填率が高くなり 30%置換でも 79.43%と計算され、最密充填状態は 15%置換した 81.08%となった。個数分布では $2\mu\text{m}$ 近辺で粒度分布が僅かに重なっているものの、RJF と LPC の粒度分布はほとんど重複していないため、セメント粒子の間隙を RJF が埋めるマイクロフィラー効果と呼べる最密充填効果は、シミュレーション結果の範囲では RJF で特に期待されると予測される。

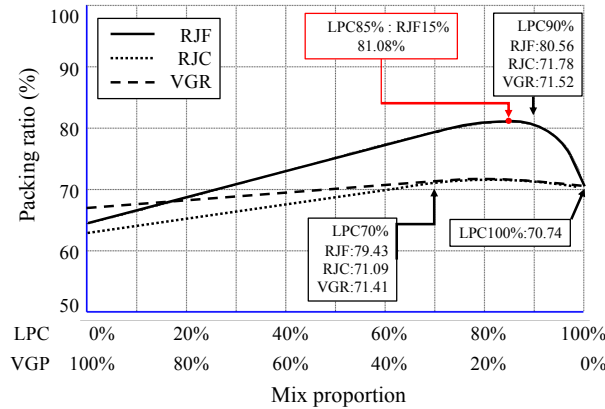


Fig 4.3.3 充填率シミュレーションの結果

前項と同じシミュレーションプログラムにより W/B=20%における、セメント単味および火山ガラス微粉末を 10%置換した粒子間距離の分布を計算した結果を Fig.4.3.4 に示す。平均粒子間距離は RJC で $0.33\mu\text{m}$ と最も大きく、セメント単味で $0.26\mu\text{m}$ 、RJC と VGR で $0.24\mu\text{m}$ の同水準となった。

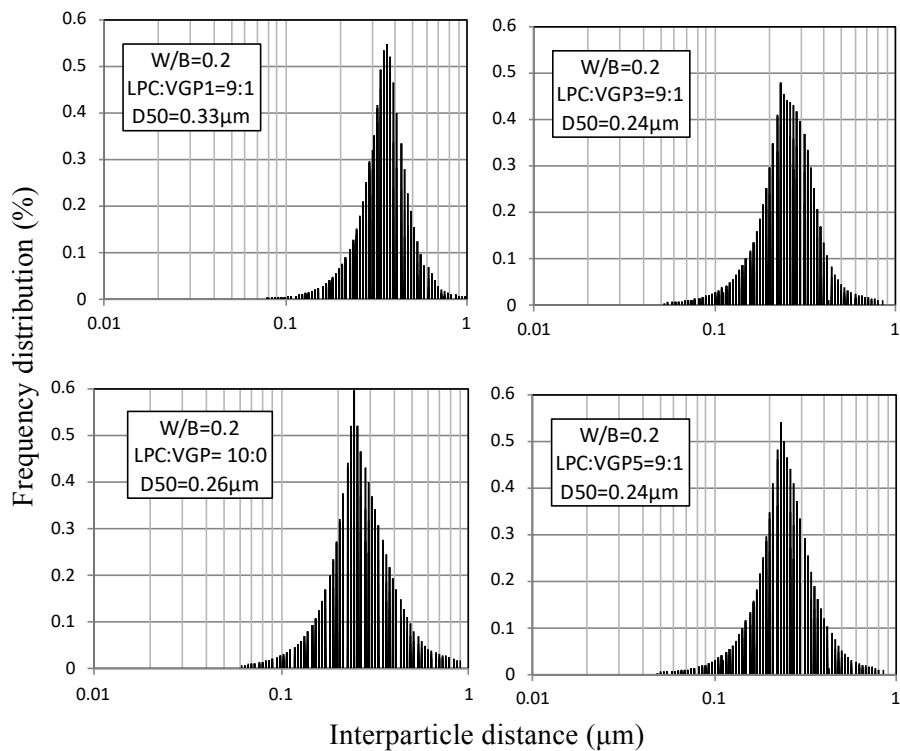


Fig 4.3.4 粒子間距離シミュレーションの結果 (W/B=20%、置換率 10%)

4.3.3 考察

シミュレーション結果の充填率、平均粒子間距離、平均配位数と第 3 章で示した BET 比表面積、第 6 章 6.2.3 で示す W/B=20%置換率 10%のコンクリート試験の 50cm 通過時間を Table 4.3.2 に示す。RJC では充填率が高まり、平均粒子間距離が大きく、平均配位数も少ない。第 6 章で示すシリカフェームと

同等の粘性が得られたコンクリート試験と矛盾しない結果が得られている。一方で RJC と VGR は充填率と平均粒子間距離が同等ではあるものの、平均配位数は僅かに RJC の方が僅かに多いが、50cm 通過時間は短いというコンクリート試験の結果が得られている。

Table 4.3.2 平均配位数と BET 比表面積

	充填率 (%)	平均粒子間距離 (μm)	W/B=20%置換率 10% における平均配位数	BET 比表面積 (m^2/g)	50cm 通過時間 (秒)
RJF	80.56	0.33	7.40	15.00	7.8
RJC	71.78	0.24	8.12	4.17	9.8
VGR	71.41	0.24	7.88	6.49	21

比表面積が大きな結合材を用いると、水との接触面が増加し、結合材粒子数も増加しているため、粒子間距離が小さくなり、その分粒子間の衝突回数や摩擦点が増加するために塑性粘度は大きくなるとされる[4.3.2.]。粒子間の衝突回数や摩擦点の観点では VGR を用いた方が RJC より粘性が低下すると考えられるが、水との接触面を考慮すると、VGR の比表面積が大きいいため、粘性が増加すると考えられる。ここで、VGR と RJC の SEM 画像を **Fig.4.3.5** に示す。いずれも粉砕物であり粒子の形状はともに角張っている。分級された RJC は比較的粒子寸法が均質に見えるが、粉砕品である VGR は粒子サイズが幅広く、個数分布にも現れている様に RJC には含まれない微粒子が含まれている。第 3 章で述べた様に火山ガラスの表面から水和作用が進み、サイクロンにはコア部分の粗粉が回収されるため、RJC の表面状態は比較的滑らかであるが、VGR では表面が鱗片状の粒子も観察される。第 6 章で示す W/B=20%のコンクリート 試験練りで VGR が RJC より高い粘性を示したのは、比表面積とこの表面状態が配位数の影響を上回った可能性がある。

本節におけるシミュレーションは超音波分散によりほぼ完全分散したと考えられる粒度分布を基に計算を進めているため、フレッシュコンクリート中における火山ガラス微粉末の分散状態と異なる可能性が考えられる。粒度分布データを用いたシミュレーションによって火山ガラス微粉末がコンクリートのフレッシュ性状に及ぼす影響を説明できる側面があるものの、更なる検討が必要な部分もあり次節以降で考察を進める。

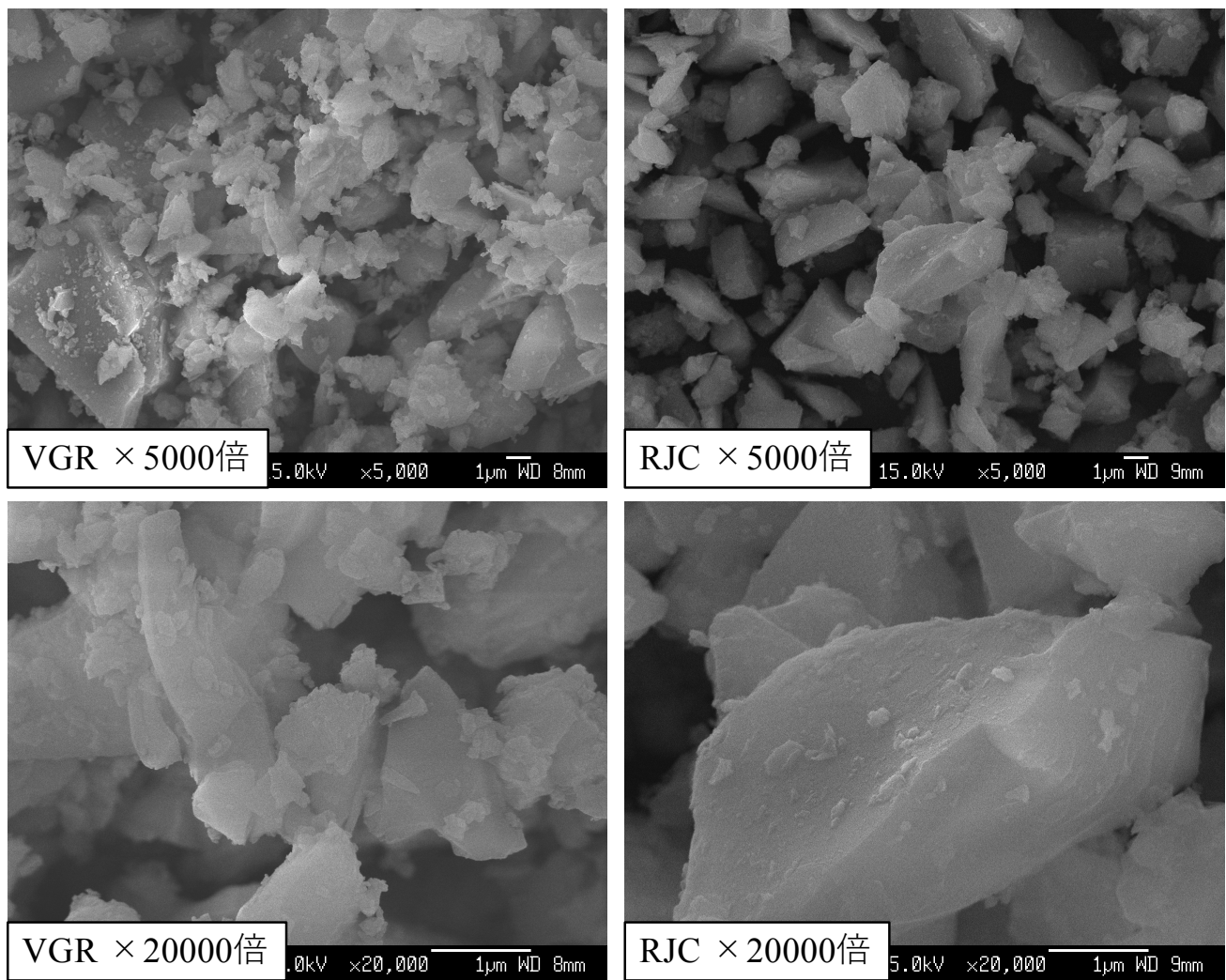


Fig 4.3.5 RJC と VGR の SEM 画像

[4.3.1] Y. Aikawa, M. Inoue, E. Sakai, Fundamental Theory of Void Fraction of Cohesive Spheres with Size Distribution and Its Application to Multi Component Mixture System, J Cer Soc Jpn (2012) 120 (1397): 21-24

[4.3.2] 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度に及ぼす影響、「材料」、Vol.43、No.491、pp.930-935、1994

4.4 粉末度に応じた分散と凝集が拘束水比と変形係数に与える影響

前節では粒度分布という物理的特性からシミュレーションにより火山ガラス微粉末が流動性に及ぼす影響に間接的に検討した。フレッシュコンクリートの流動性は粒度分布だけでなく粉体の分散・凝集挙動や粒子形状の影響を受ける。それらを個々に記述するパラメータを用いればそれぞれの影響を検討することは可能であるが、本節ではそれらを総合的に評価可能なペーストによる実験で直接的に評価する。

4.4.1 実験概要及び試験項目

Fig.4.4.1 に示される直線は式(4.1)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との関係を示したものである。粉体の種類に関わらず切片を持った線形関係にあり、式(4.2)に示されるような基本式で表される[4.4.1][4.4.2]。切片は拘束水比、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と解釈される。

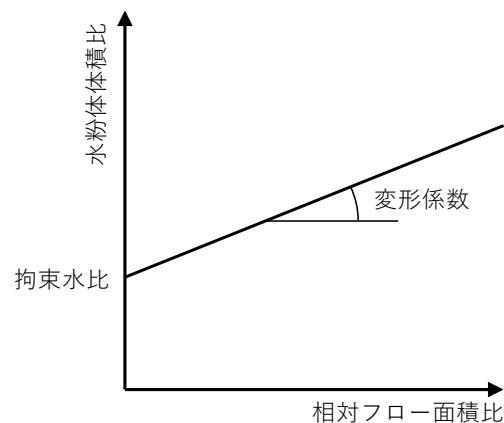


Fig 4.4.1 ペーストの水粉体容積比と相対フロー面積比の関係

$$\Gamma_p = (F_p/100)^2 - 1 \quad (4.1)$$

$$V_w/V_p = E_p \times \Gamma_p + \beta_p \quad (4.2)$$

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

本節ではセメントと、これに火山ガラス微粉末を加えた混合系に対してペースト実験を行い、火山ガラス微粉末が流動性に及ぼす影響を明らかにする。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なった。実験にはローラミル一次粉碎品を気流分級した量産型の火山ガラス微粉末 RXF、RXC の 2 種類と普通ポ

ルトランドセメントを用いた。それぞれの粒度分布を **Fig.4.4.2** に、粒度分布情報と BET 比表面積を **Table 4.4.1** に示す。前節のジェットミル品に比べると、サイクロン回収の RXC の粒度分布のピークがブロードになっている。粉碎機であるジェットミルに比べ、気流分級機はエネルギーが少ないために、ローラミル粉碎による 2 ショルダー型の粒度分布が粉碎されず、粗粉の部分が回収された可能性が考えられるが、平均粒径には差があまり見られない。

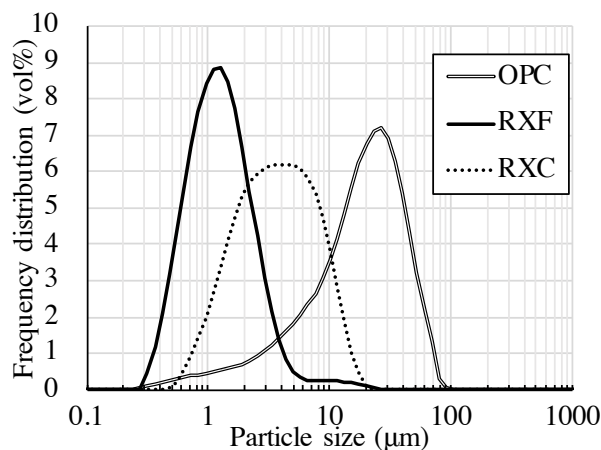


Fig 4.4.2 火山ガラス微粉末と普通ポルトランドセメントの粒度分布（体積）

Table 4.4.1 Properties of VGP

	累積 10%径 (μm)	累積 50%径 (μm)	累積 90%径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
OPC	3.42	17.80	41.51	-
RXF	0.53	1.12	2.35	13.1
RXC	1.20	3.36	8.75	3.7

実験はセメントと火山ガラス微粉末の容積比 V_c/V_v を 0.3 として (内割重量比 $W_v/(W_c+W_v)$ は 0.18)、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 秒とした。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。水粉体容積比を 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。シリーズ II における高性能 AE 減水剤の添加量は、一般の配 (調) 合に従い、粉体質量に対する重量比として、これを 1.0% とした。non-SP シリーズの調合を **Table 4.4.2** に、SP シリーズの調合を **Table 4.4.3** に示す。シリーズ I の水結合材比 (重量) は概ね 30% から 50% の水準で実験を実施しており、ハイパフォーマンスコンクリートが目的とした水準である。

Table 4.4.2 Mix proportion

	V_w/V_p	V_v/V_c	W_w (g)	W_c (g)	W_v (g)	W/B (wt%)
RXC	1.0	0.3	230	559.1	125.3	33.6
	1.2		240	486.2	108.9	40.3
	1.4		260	451.4	101.1	47.0
RXF	1.2		250	506.4	113.5	40.3
	1.4		270	468.8	105.0	47.0
	1.6		280	425.4	95.3	53.7
OPC	1.0	0	200	632.0	0	31.6
	1.1		250	718.2	0	34.8
	1.2		250	658.3	0	37.9

Table 4.4.3 Mix proportion

	Vw/Vp	Vv/Vc	Ww (g)	Wc (g)	Wv (g)	Wsp (g)	W/B (wt%)
RXC	0.7	0.3	181.9	659.7	147.8	8.07	23.5
	0.8		192.5	607.6	136.1	7.43	26.8
	0.9		212.7	594.1	133.1	7.27	30.2
RXF	0.6		181.5	688.7	154.3	8.43	22.5
	0.7		191.4	694.5	155.6	8.50	23.5
	0.8		192.5	607.6	136.1	7.43	26.8
OPC	0.7	0	190.9	902.8	0	9.02	22.1
	0.8		230.51	948.0	0	9.48	25.3
	0.9		212.2	772.4	0	7.72	28.4

4.4.2 実験結果と考察

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と近似直線から求めた拘束水比と線形係数を Fig.4.4.3 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、拘束水比と変形係数がともに大きくなる傾向を示し、微粉においてその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は、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、流動性にはマイナスの影響を与えると評価される。

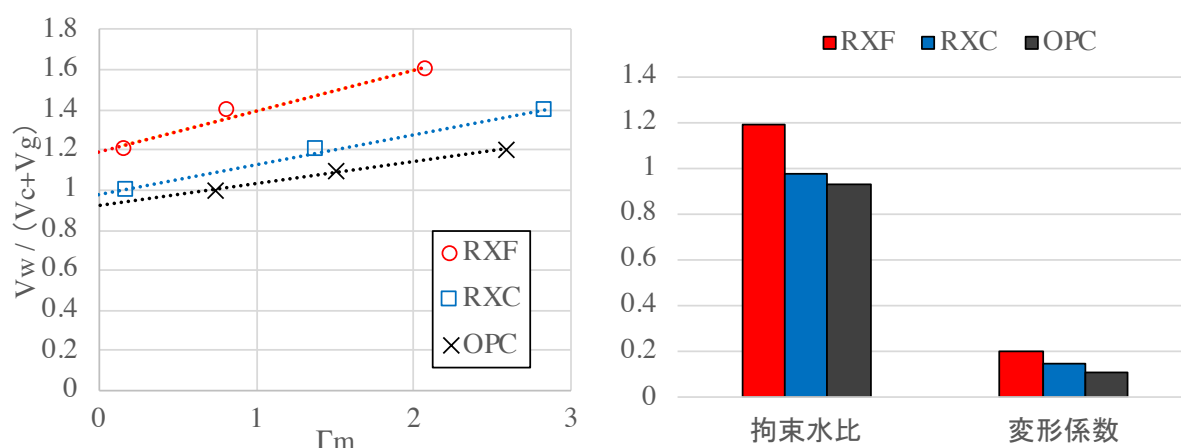


Fig 4.4.3 ペーストの水粉体容積比と相対フロー面積比の関係（左）、拘束水比と変形係数（右）

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と近似直線から求めた拘束水比と線形係数を Fig.4.4.4 に示す。高性能 AE 減水剤を用いると、微粉 RXF では相対フロー面積比 8.3 までは水粉体容積比は小さい。これはペーストフロー値が 300mm までであれば、同一フローを得るために、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。言い換えると水セメント比 26% 以下の水準では、化学混和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評価される。粗粉 RXC では OPC 単味より近似直線が下方にあり、水セメント比 30% 以下では同一化学混和剤添加率 1% でより大きなペーストフローが得られることを示している。

変形係数は non-SP シリーズと同じく火山ガラス微粉末を置換すると大きくなり微粉 RXF の方がその影響は大きい、拘束水比は SP シリーズでは OPC より小さくなり、微粉でより小さくなる結果が得られた。

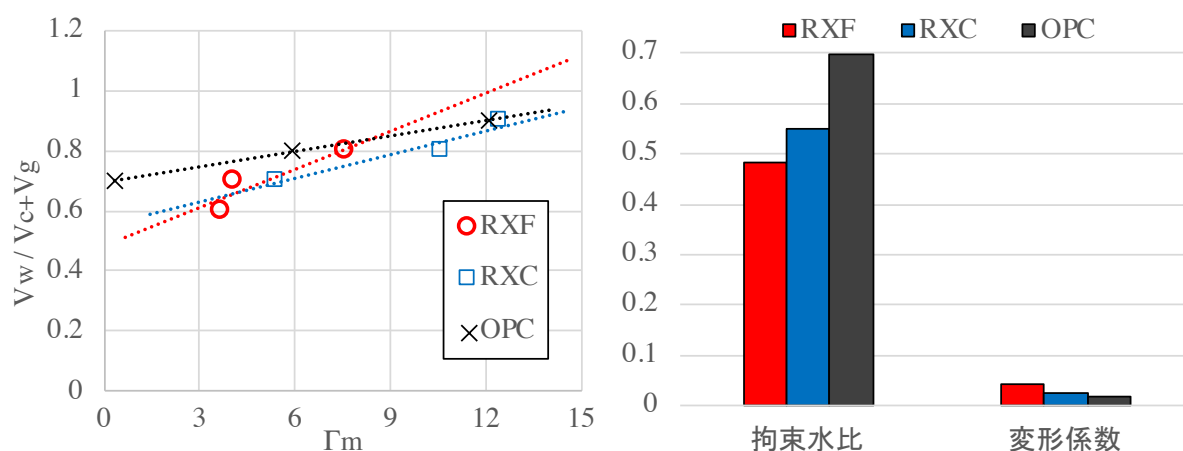


Fig 4.4.4 ペーストの水粉体容積比と相対フロー面積比の関係（左）、拘束水比と変形係数（右）

シリーズごとに比較した拘束水比と変形係数を Fig.4.4.5 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るため、高性能 AE 減水剤の分散作用により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 RXF が最も小さい結果となっているものの、変形係数では変わっていない。

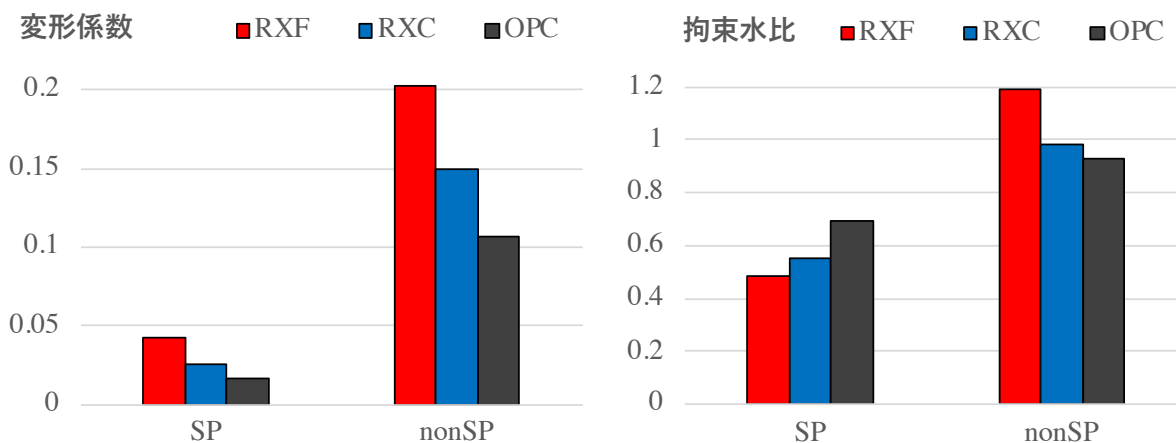


Fig 4.4.5 シリーズによる変形係数（左）と拘束水比（右）の変化

フレッシュコンクリートの変形抵抗性は、充填性や比表面積に加えて粉体の分散・凝集挙動の影響を大きく受け、液相の粉体は 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ことが説明されている [4.4.3]。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[4.4.4]。その上で前節のシミュレーション結果に加え本節の結果からは、高性能 AE 減水剤を標準的な使用量の範囲で用いれば火山ガラス微粉末は十分に分散し、セメントに 10%～20%の範囲で置換した場合、BET 比表面積 $13\text{m}^2/\text{g}$ 程度の粉末度でマイクロフィラー効果により粒子間隙を埋めるため拘束水量が少なくなり、BET 比表面積が $4\text{m}^2/\text{g}$ 程度ではその効果が小さいことが実験的に示されたと考えられる。前節の結果を踏まえると、本節の粒度分布情報からはセメントに混合した際には RXC より RXF の充填性が向上すると考えられ、RXF 置換率 30%程度までは同じ様な効果が得られると考えられる。

また、変形係数 E_p 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[4.4.5]。粒径指数は粒子径が小さくなるほど大きくなり、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[4.4.6]、両シリーズで変わらず微粉 RXF を置換した場合に変形係数が大きい結果は、比表面積が大きくなった影響と考えられる。

第 6 章 6.2.3 のシリーズⅢの実験結果で示す $W/B=20\%$ 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性が得られ、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。**Fig.4.4.6** に火山ガラス微粉末と同じ条件（内蔵超音波 40W/3 分）で測定した SF、および別の超音波照射装置（300W）にて 5 分間分散させて測定した粒度分布の比較を示す。装置内蔵の超音波装置では、平均粒径が $9\mu\text{m}$ 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 を用いた場合に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。

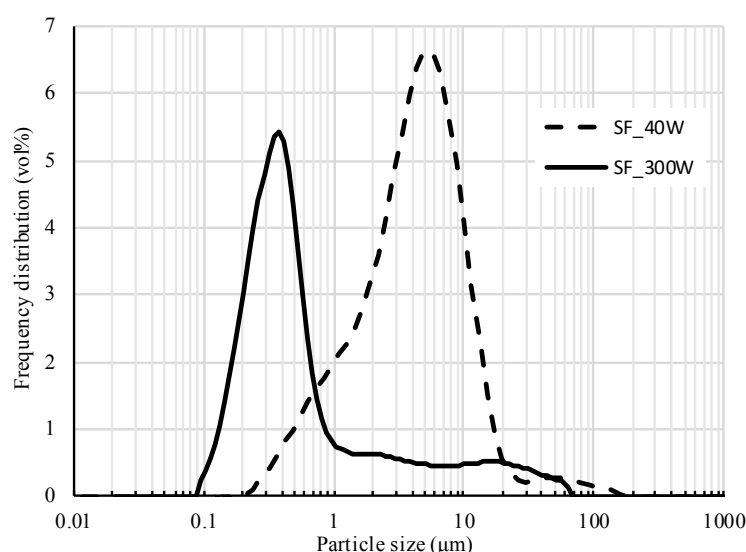


Fig 4.4.5 異なる超音波照射による SF の粒度分布の差

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、化学混和剤は少ないものの 50cm 通過時間は比表面積が小さい方が長く、粘性が高くなることも示されている。特に BET 比表面積 12m²/g 以上の火山ガラス微粉末は SF と同等の 50cm 通過時間と粘性を示した。化学混和剤量を調整し同等のスランプフローを得ているため SF の凝集もある程度までは解かれ、マイクロファイバー効果が得られたと考えられる。形状係数は球形をしたシリカフェームが良く、粉砕物である火山ガラス微粉末は悪いと考えられるため、同等の粘性が得られた結果は、形状の悪さと充填性のバランスによりもたらされたと推測されるが、練混ぜ中の凝集についての定量的な評価などは今後の課題である。

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[4.4.7]。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モルタルやコンクリートに拡張して評価することはできないが、化学混和剤や練混ぜにより凝集が解かれ、適切な調合がなされれば流動性が向上することを示す結果が得られた。

[4.4.1]岡村甫、前川宏一、小澤一雅：ハイパフォーマンスコンクリート、技法堂出版、1993

[4.4.2]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

[4.4.3]梅屋薫：懸濁系硬軟化のレオロジー、セメント技術年報、Vol.30、pp.19-29、1976

[4.4.4] 谷川恭雄ほか：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.52-62、2004

[4.4.5]内川浩、宇智田俊一郎、岡村隆吉：まだ固まらないセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度および粒子組成の影響、セメント・コンクリート論文集、No.43、pp.42-47、1989

[4.4.6]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度に及ぼす影響、「材料」Vol.43、No.491、pp.930-935、1994

[4.4.7]流動性研究委員会報告書、セメント協会、2003

4.5 比表面積と置換率がモルタルフローに与える影響

4.5.1 同一化学混和剤量のモルタルフローに与える置換率の影響

(1) 実験概要：調合および試験項目

JIS A 6207 コンクリート用シリカフューム 附属書 C（規定）シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」を参考に、セメントの内割で置換率を 5% 間隔に設定した。使用した火山ガラス微粉末を **Table 4.5.1** に、**Table 4.5.2** に実験の要因と水準、**Table 4.5.3** に使用材料、**Table 4.5.4** に調合を示す。調合は細骨材容積を一定とし、化学混和剤の量は基準モルタルにおける練混ぜ直後のモルタルフローが $260 \pm 10 \text{ mm}$ になる様に定め、各試験モルタルでも一定の化学混和剤量とし、練混ぜ直後のモルタルフローを確認した。練混ぜは JIS の規定に準拠した量の 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。

Table 4.5.1 Properties of VGP

Element	VGR	RJC	RJF
Density (g/cm^3)	2.36	2.38	2.35
Glass content (weight %)	85.7	87.4	88.6
Particle size $d=50$ (μm)	5.1	3.2	1.3
BET surface area (m^2/g)	6.49	4.17	15.00

Table 4.5.2 Factors and levels of experiment

Factors	Levels
VGP(M.ad)	VGR, RJC, RJF
Replacement ratio (%)	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30
W/B (%)	30

Table 4.5.3 Material used

Material	Marks	Properties
Cement	C	Ordinary portland cement, Density: 3.16 g/cm^3
Fine aggregate	S	Crushed lime (Kochi), Density: 2.66 g/cm^3
Chemical admixture	SP	Air-entraining and high-range water-reducing admixture

Table 4.5.4 Mix proportion

W/B (%)	Replacement ratio (%)	C (g)	M.ad (g)	S (g)	W+SP (g)	SP (B*wt%)
30	0	964.0	0	1350	289.0	0.83
	5	907.5	47.8	1350	286.6	
	10	852.2	94.7	1350	284.1	
	15	798.0	140.8	1350	281.6	
	20	744.6	186.1	1350	279.2	
	25	692.1	230.7	1350	276.9	
	30	640.6	274.5	1350	274.5	

(2) 実験結果と考察

実験結果を **Fig.4.5.1** に示す。RJC では 30% 置換まで同一化学混和剤量におけるモルタルフローが大きくなる傾向を示し、RJF では 10% まで、VGR では 15% まで同等以上の水準であるが、それ以上の置換率ではモルタルフローは小さくなる傾向を示した。前節の SP シリーズの実験結果では、BET 比表面積

15.8m²/g の RXF を重量で 18%置換すると、W/C=26%以上では同一化学混和剤量であればセメント単味よりペーストフローは小さくなるという結果であった。BET 比表面積 15.0 m²/g の RJF は 15%以上の置換率でモルタルフローが小さくなる傾向を示しており、ペーストとモルタルで同じ傾向が確認された。水結合材比が 30%程度で同一化学混和剤量の場合には、置換率を概ね 10%以内とすれば、充填性の効果により流動性が改善すると考えられる。

一方、前節の SP シリーズの結果では BET 比表面積 4.9 m²/g の RXC を重量で 18%置換すると、W/C=30%以下では同一化学混和剤量で基準ペーストよりフローが大きくなるという結果が導かれているので、置換率 15%、20%でモルタルフローが基準モルタルより大きくなっている結果はこれと矛盾せず、BET 比表面積 4.1 m²/g の RJC では W/C=30%以下であれば、同一化学混和剤量 30%程度までの置換で流動性が向上すると考えられる。

平均粒径では 3μm の RJC より VGR は 5μm と大きい、BET 比表面積では RJC=4.17m²/g に対して VGR は 6.49 m²/g と大きく、分級により微粉が除去された影響が考えられる。30%置換までは充填率が同程度であった RJC と VGR でモルタルフローの結果に差が見られたのは、この比表面積の差が影響を与えたため、VGR では RJF と同様の傾向が見られたと考えることができる。ただし、置換率が高い水準では凝集が影響した可能性も考えられ、化学混和剤量を増やした場合に充填効果の高い RJF のモルタルフローが大きくなることも考えられる。

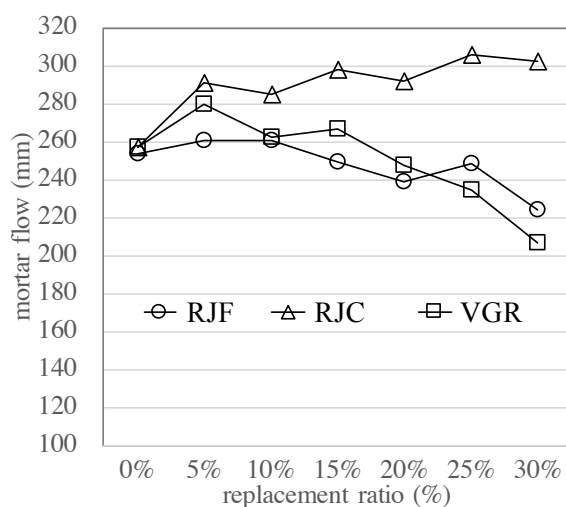


Fig 4.5.1 モルタルフローの結果

前節のペースト試験では高性能 AE 減水剤添加率は粉体の 1.0%に設定し、本節の実験は基準モルタルのフロー値から定めた 0.83%とした。高性能 AE 減水剤はそれぞれ標準使用量範囲が定められており、使用量が少ない領域では分散効果が少なく、多過ぎるとそれ以上の効果が得られないとされている [4.5.1]。ペーストとモルタルの 2 つの実験の水結合材比は 20%から 30%の水準であり、その使用量はメーカーの標準使用量の範囲に入っている。これらのことから、2 種類の実験結果が矛盾していないため、細骨材との組合せによる影響も少ないとみなせば、標準使用量範囲内の化学混和剤量を用いた系における、火山ガラス微粉末が流動性に及ぼす影響を評価したと考えられる。

前々節で示した充填率シミュレーションから、RJF は 30%置換まで充填効果が高いという結果が得られているが、本節のモルタルフローでは小さくなる傾向を示した。最密充填効果よりも前節の変形係数の項目で述べた通り、微粉では粉末度が高くなることや凝集の影響が大きいと考えられる。そのため実験の範囲から BET 比表面積 $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の RJF は、置換率 18%であれば水セメント比 26%以下の水準での流動性改善効果が認められ、又は水セメント比が 26%以上の水準では、置換率を小さくする必要があるという結論が得られる。実験の範囲外ではあるものの、W/B=20%以下の超低水結合材比の水準では、火山ガラス微粉末 RJF は置換率 15%の時に最密充填状態となり流動性に及ぼす影響は最も高く、それより高い水結合材比では置換率を小さくしていく必要があると考えられる。

また、BET 比表面積 $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の RJC の充填率シミュレーションの結果では RJF ほど最密充填効果は高くないが、30%置換まではセメント単味と同等以上の充填性が得られる。前節の実験の範囲からは 18%置換では W/C=30%以下ではペーストフローにおける流動性改善効果が確認され、W/B=30%では置換率 30%までのモルタルフローで改善効果があることが確認された。微粉に比べると凝集や化学混和剤吸着などの影響も少ないため、30%程度まで置換したハイパフォーマンスコンクリートの製造に適した粉体であると考えられる。

BET 比表面積 $6.49 \text{ m}^2/\text{g}$ の VGR では充填性を高める効果は低く、比表面積も大きく粘性が高くなると考えられるため、流動性に及ぼす影響としては、RJF と RJC の中間的な、マイナスの評価が与えられる。しかし、近年では生産性向上を目的として、普通コンクリートにおいて増粘剤を用い分離抵抗性を付与したフロー管理に関する研究開発も進められており、粉体を用いたフロー管理という用途の可能性も考えられる。

4.5.2 モルタルフローの再現性と安定性

(1) 実験概要：調合および試験項目

JIS A 6207 (コンクリート用シリカフューム) 附属書 C (規定)「シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」に準拠し、第 3 章 3.5.2(2)で 1 ヶ月連続製造における安定性を分析した 4 ロットの RJF の試験を行った。Table 4.5.6 に示す使用した 4 ロットの平均粒径と BET 比表面積から、ロット 315 のみ僅かに粉末度が小さいことが分かる。調合は細骨材容積を一定とし、セメント内割で置換率を 0%、10%、20%、30%に設定した。Table 4.5.7 に使用材料を、Table 4.5.8 に調合を示す。シリーズ I として、置換率 0%の基準モルタルにおける練混ぜ直後のモルタルフローが $260 \pm 10 \text{ mm}$ 、空気量が 2.0%以下なる様に予備試験により定めた化学混和剤量を、各試験モルタルでも一定とした。シリーズ II はシリーズ I の結果からモルタルフローが低下した置換率 20%と 30%において高性能 AE 減水剤量を調整した。Table 4.5.9 に高性能 AE 減水剤量を示す。練混ぜは JIS の規定に準拠した量の 2 倍とし、パドル式ミキサーは約 4 倍の容量 20L のものを使用した。各シリーズともに練混ぜ直後のフローを確認した。また、試験は合計 4 日間で行い、1 日ごとに基準モルタルの試験も行った。

Table 4.5.6 Properties of VGP

Lot.	Mean particle size (μ m)	BET (cm^2/g)
308	0.986	17.40
315	1.076	15.10
323	0.985	17.10
403	0.973	17.80
μ	1.005	16.85

Table 4.5.8 Mix proportion

W/B	Replacement ratio (%)	C (g)	M. Ad (g)	S (g)	W (g)
30%	0	964.0	0	1350	289
	10	867.5	96.4	1350	289
	20	771.2	192.8	1350	289
	30	641.6	274.9	1350	289

Table 4.5.7 Materials used

Material	Marks	Properties
Cement	C	OPC : Density:3.16g/cm ³
Fine aggregate	S	Crushed lime (Kochi) Density:2.66g/cm ³
Water	W	Tap water
Chemical admixture	SP	Air-entraining and high-range water-reducing agent
	Non AE	Antifoaming agent
Mineral admixture	M. Ad	Volcanic glass powder (4 lot : 308, 315, 323, 403)

Table 4.5.9 Additive rate of superplasticizer

Series	Replacement ratio (%)	Lot of M. Ad	SP/B (wt%)
I	0,10,20,30	308,315,323,403	0.83
	20	308,315,323,403	1.20
II	30	315	2.00
	30	308, 323, 403	2.20

(2) 実験結果と考察

練混ぜ直後のモルタルフローを Fig.4.5.2 に、空気量を Fig.4.5.3 に示す。シリーズ I では、置換率の増加に伴い全体としてはフローが低下し、空気量が増加する傾向が見られたが、いずれの置換率でも比表面積の小さなロット 315 のフローが大きい結果となった。化学混和剤量を $B \times 0.83\%$ から 1.20% に増やして統一したシリーズ II の置換率 20% においても同じ傾向となり、置換率 30% では 1 割少ない化学混和剤量でその他 3 ロットと同等のフローという結果となった。前項までに考察した $W/B=30\%$ では充填性の効果より比表面積が大きいほどその影響から流動性が低下するという傾向を示した。

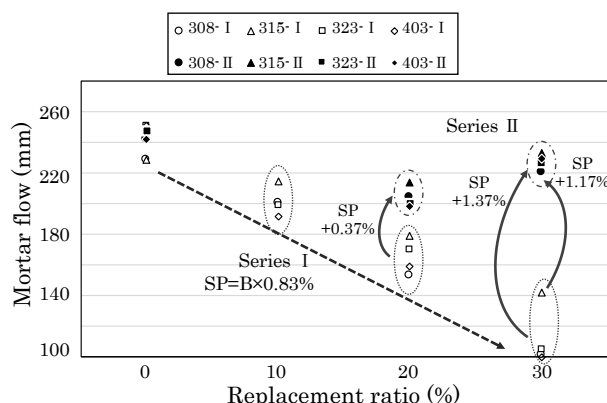


Fig 4.5.2 モルタルフローの結果

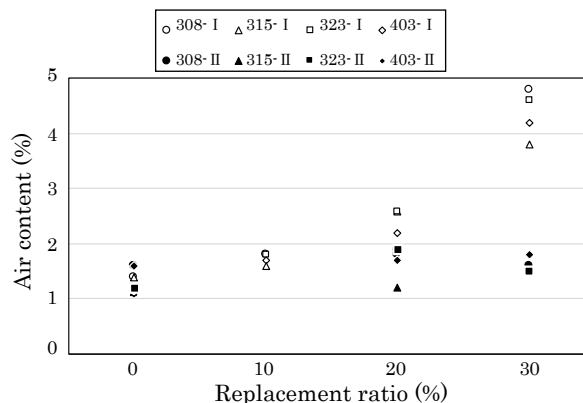


Fig 4.5.3 空気量の結果

30%置換では、シリーズ II の高性能 AE 減水剤量が異なり、シリーズ I はスランプしてないので、それ以外のモルタルフローの変動係数を Fig.4.5.4 に示す。モルタルフローが小さくなった 20%-I で変動係数はやや大きいものの、それ以外は概ね 0%置換と同水準であり、火山ガラス微粉末がモルタルフローの変動に及ぼす影響は少ないとみなせる結果が得られた。

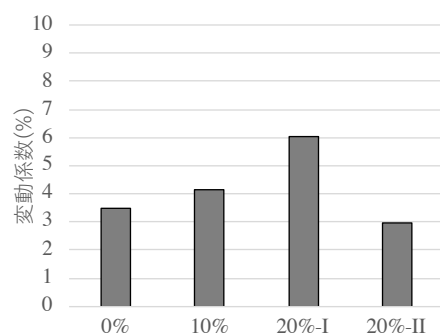


Fig 4.5.4 スランプフローの変動係数

ここで、前項の試験では RJF を 30%置換した場合でもモルタルフローが 220mm であったことに比べると、本項のシリーズ I の結果は RJF の置換に伴いモルタルフローがより小さくなる結果が得られている。同一の材料を用いて、化学混和剤量も 0.83%と同じである。JIS に規定される約 4 倍の 20L のミキサーに対して、異なるのは練混ぜ量が前項は JIS の 4 倍、本項は 2 倍という要因である。本項の基準モルタルでもモルタルフローが 230mm になっているバッチもあることから、ミキサー容量に対してモルタル量が少なくパドルによる練混ぜエネルギーが伝わっていない可能性が考えられる。超低水結合材比でのペーストの練混ぜは、時間の経過に伴い粉体の凝集が解かれていくことが示されているが[4.5.2]、火山ガラス微粉末 RJF を置換するほどにモルタルフローが小さくなる本項の結果は、前項で指摘した凝集体に拘束される水量が多くなっているとして説明される。

[4.5.1]流動性研究委員会報告書、セメント協会、2003

[4.5.2] 野村博史、野口貴文：低水結合材比ペーストの練混ぜによる粒子の凝集・分散状態評価、セメント・コンクリート論文集、Vol.69、pp.573-579 (2015)

4.6 粘土質の混入が与える影響

本節では、第3章で示した火山ガラス微粉末の製造過程で除去される粘土質分が流動性に及ぼす影響をモルタル実験により検討する。シリーズⅠとして、選別された粘土質分とその粉碎物2種類の合計3種類の粉体（以下、粘土質微粉末とする）に対して前節と同じ実験条件でモルタル試験を行った。不純物のみの試験をすることで、僅かに混入する不純物が流動性に与える潜在的な影響を強調することを目的とした。シリーズⅡでは、エアテーブルによる粘土質分除去の効果を確認するために、火山ガラスに粘土質分を混入させてモルタルフローに与える影響を確認した。それぞれの結果を火山ガラス微粉末や他の混和材と比較することで、粘土質分混入の影響を考察する。

4.6.1 実験概要及び試験項目

(1) シリーズⅠ

4.5.1 と同一の実験条件とした。JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム） 附属書 C（規定）「シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」を参考に、セメントの内割で置換率を5%間隔に設定した。使用した粉末を **Table 4.6.1** に示す。粘土微粉末に比較対象として選別しただけの火山ガラス質と粗粉碎した SR10 を用いた。実験の要因と水準を **Table 4.6.2** に示す。使用材料と調合は前節の **Table 4.5.7** と **Table 4.5.8** と同一とした。調合は細骨材容積を一定とし、化学混和剤の量は基準モルタルにおける練混ぜ直後のモルタルフローが $260 \pm 10 \text{ mm}$ になる様に定め、各試験モルタルでも一定の化学混和剤量とし、練混ぜ直後のフローを確認した。練混ぜは JIS の規定に準拠した量の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。

Table 4.6.1 Properties of CFP

Element	CF	CFJC	CFJF
Density (g/cm^3)	2.37	2.25	2.17
Glass content (weight %)	62.2	72.0	32.6
Particle size $d=50$ (μm)	4.3	3.3	1.3
BET surface area (m^2/g)	31.4	13.4	37.0
SiO ₂ (%)	66.0	69.7	60.4
TiO ₂ (%)	0.29	0.26	0.35
Al ₂ O ₃	14.4	12.8	16.7
Fe ₂ O ₃	5.96	4.23	7.73
MnO	0.07	0.05	0.09
MgO	0.69	0.45	1.16
CaO	1.40	1.43	1.70
Na ₂ O	2.60	2.98	1.88
K ₂ O	4.10	4.65	3.52
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.05
Ig.loss(%)	4.47	3.44	6.37

Table 4.6.2 Factors and levels of experiment

Factors	Levels
VGP(M.ad)	VG80, SR10,CF,CFJF,CFJC
Replacement ratio (%)	0, 5, 10, 15, 20
W/B (%)	30

(2) シリーズ II

JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム）附属書 C に準拠して W/B=30%、混和材置換率 10% でモルタル実験を行なった。基準モルタルにおけるモルタルフローを $260 \pm 10 \text{ mm}$ となる様に化学混和剤量を定め、各試験モルタルでも同一とした。試験試料は火山ガラス微粉末 RF に粘土質分 CF を複数水準で混合した。OPC は市販 2 種類を混合、細骨材は標準砂とした。調合を Table 4.6.3 に示す。

Table 4.6.3 Mix proportion

Marks	OPC (g)	RF (g)	CF (g)	標準砂 (g)	水+化学混和剤
OPC	964	0	0	1350	289
RF	868	96.0	0		ポリカルボン酸系 高性能 AE 減水剤 (B×1.09%) + 消泡剤
CF 5		91.2	4.8		
CF 10		86.4	9.6		
CF 20		76.8	19.2		
CF 30		67.2	28.8		
CF 50		48.0	48.0		
CF_100		0	96.0		

4.6.2 実験結果

(1) シリーズ I

モルタルフローの実験結果を Fig.4.6.1 に示す。CFJF で著しい流動性の低下が見られ、CF でも流動性が大幅に低下した。第 3 章の 3.6.10、3.6.11 で示した通り、これらの粘土微粉末は火山ガラス微粉末に比べて MB 吸着量や化学混和剤吸着量が多く、モルタルフローでもその影響が現れたと考えられる結果が得られた。ポリカルボン酸系分散剤に優先的に吸着し、サスペンション中に 1% の混入でも大きな影響を与えるモンモリロナイト族の粘土鉱物ほどの悪影響はないものの [4.6.1]、風化が進んだ粘土質分は化学混和剤を吸着し、流動性に悪影響を及ぼす粒分である結果が得られた。一方で粘土質分を粉砕した粗粉回収分である CFJC は置換率 15% までは流動性が改善した。こちらも第 3 章で分析した粉体特性から、水和作用は表面から進むため、粉砕によって風化度の低い粘土質コアの部分がサイクロンに選択回収されたと結論付けていたが、本節のモルタルフローによる実験でも裏付けられた。

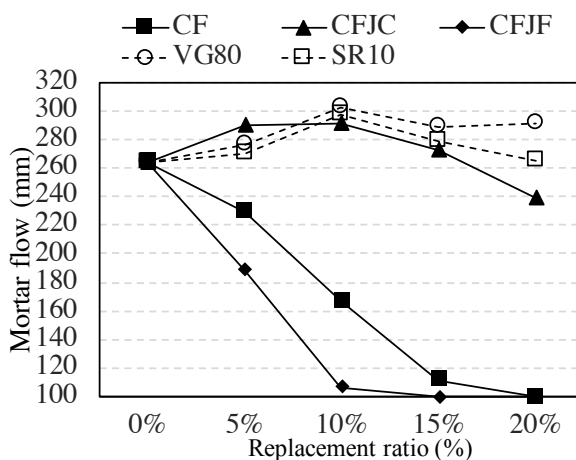


Fig 4.6.1 モルタルフローの結果

(2) シリーズⅡ

モルタルフローの実験結果を **Fig.4.6.2** に示す。同一化学混和剤量では、火山ガラス微粉末 RF (BET 比表面積 $11\text{m}^2/\text{g}$) を用いると基準モルタルよりフローが大きくなる結果が得られた。RJF より小さな比表面積であるため影響が小さいが、充填性による改善効果があると考えられる。一方で粘土質分 CF の混和率の増加に伴い直線的ではないものの、フローが小さくなる傾向を示した。RF と CF では平均粒径が異なるため、粉体の充填率や拘束水量にも差があると考えられるが、RF より粒子の大きな CF の 5%置換でも 20mm 以上モルタルフローが小さくなる結果は、BET 比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ を超えてるとはいえ、拘束水だけでの説明は難しく、流動性低下を与える粉体特性である化学混和剤の吸着が影響を与えたことを示唆する結果と言える。

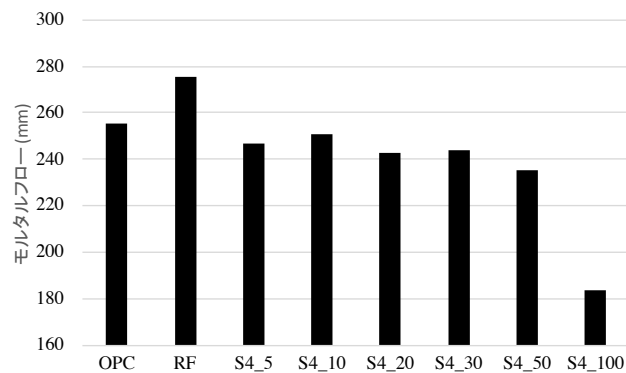


Fig 4.6.2 スランプフローの結果

[4.6.1]セメント協会：流動性研究委員会報告書、2003

4.7 結論

火山ガラス微粉末が流動性に及ぼす影響について、粉体のシミュレーション、ペースト実験、モルタル実験から得られた結論は以下の通り。

- ・火山ガラス微粉末は、化学混和剤を用いない場合には凝集や比表面積の影響により、その流動性能は低いと評価されるが、化学混和剤を標準使用量の範囲で用いた場合には、流動性改善効果を得ることができる。ただし、水結合材比に応じた比表面積・置換率などの要因が影響を与える。
- ・火山ガラス微粉末が流動性の変動に及ぼす影響はセメントと同程度であり、比表面積や粒度分布に応じた影響を与える。エアテーブルで除去された粘土質分は化学混和剤を吸着し比表面積も大きいため流動性に悪影響を及ぼし、これを粉碎して回収される表面風化層としての微粉はさらにその影響が大きくなる。

比表面積ごとに流動性に及ぼす影響を整理すると以下の通り。

- ・ BET 比表面積 $11\sim15\text{m}^2/\text{g}$ 程度の分級した微粉は、セメントと混合した際に 30%置換までの範囲で充填効果が高くマイクロフィラー効果が期待され、 $W/B=20\%$ 以下などの超低水結合材比の水準では最密充填状態となる置換率約 15%で粘性低減が特に発揮されると考えられる。水結合材比が 30%に近い水準に大きくなるに従い、凝集や比表面積の影響から置換率 15%では流動性が低下すると考えられ、置換率を下げることでその影響を小さくすることができる。
- ・ BET 比表面積 $3\sim5\text{m}^2/\text{g}$ 程度の分級した粗粉は、 $W/B=20\%$ 以下などの超低水結合材比におけるマイクロフィラー効果は高くないと考えられるが、水結合材比がより高い水準であれば、充填性が高まり凝集や化学混和材吸着の影響も少なく拘束水を減らし、置換率 30%程度までの範囲では流動性を向上させる。 $W/B=30\%$ 以上の高水結合材比を含めたハイパフォーマンスコンクリートの製造に適した粉体であると考えられる。
- ・ BET 比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ 程度の未分級の微粉末は微粉と粗粉の中間的な性質を持ち、超低水結合材比におけるマイクロフィラー効果は高くないと考えられ、それ以上の水結合材比の水準では比表面積の影響から粘性が高まり、置換率 30%では流動性が低下すると考えられる。
- ・ ただし、BET 比表面積 $3\sim5\text{m}^2/\text{g}$ 程度の分級した粗粉と BET 比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ 程度の未分級の微粉末のシミュレーション結果では、 $W/B=20\%$ のコンクリート試験の結果と合わない点があり、比表面積、表面状態など更なる検討を必要とする。

第 5 章

強度発現に及ぼす火山ガラス微粉末の影響

5.1 概説

5.2 背景と目的

5.3 モルタルによる強度試験と活性度指数

5.4 粘土質の混入が活性度指数に与える影響

5.5 強度発現の安定性と再現性の検証

5.6 結論

5.1 概説

本章では「JIS A 6207 (コンクリート用シリカフューム) 附属書 C (規定) シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」を参考として、水結合材比 30% のモルタル実験により火山ガラス微粉末の粉末度及び置換率が強度発現に及ぼす影響を実験的に明らかにした。

ポゾラン反応による硬化体の物理的および化学的変化の観察、および強度発現の安定性を確認した上で、BET 比表面積と置換率に応じた強度発現に及ぼす影響と不純物の混入が与える影響を明らかにした。

5.2 背景と目的

混和材を使用する効果として、二酸化炭素排出量の削減など環境性能だけでなく耐久性能も向上する。それらは多くの場合に同一水結合材比や同一呼び強度のセメントコンクリートと比較した場合にその性能が評価される様に、強度発現は混和材の最も基本的な性能である。一般的にフライアッシュなどの混和材を用いるとセメント単味の場合に比べて強度発現が緩やかになり、長期材齢における強度増進が活発になる。

高炉スラグ微粉末は JIS 規格によって、3000,4000,6000,8000 の 4 種類にクラス分けがされている。このクラス分けの呼称はブレン比表面積に対応しており、粉末度が高いクラスほど活性度指数も高く設定される。活性度指数の判定材齢も 8000 では 7 日と 28 日であるのに対し、6000 以下では 28 日と 91 日と長期材齢での判定になる。JIS 規格に限らず、一般に化学組成などが同じであれば混和材の粉末度が高まるほど反応性が高くなり、強度発現が早くなることが知られている。4 種類にクラス分けされるフライアッシュは、粉末度についてブレン比表面積で 5000 以上、2500 以上、1500 以上の 3 種類の閾値が設定され、試験材齢は全て 28 日と 91 日であるものの、高炉スラグ微粉末と同じく粉末度が高いほど活性度指数の閾値も高い。

ここで、活性度指数という同一の指標で強度発現性能が評価されているが、高炉スラグ微粉末とフライアッシュでは、水結合材比は同じ 50% のモルタルによる試験であるが、試料置換率は前者では 50%、後者では 25% と異なる。またシリカフュームの活性度指数試験は、かつてはフライアッシュと同じ試験方法であったが、2011 年の改定で水結合材比は 50% から 30% へ、試料置換率は 25% から 10% に変更され、練混ぜ時間や材料の投入順序、化学混和剤を使用することなどの試験条件も変更された。JISA6207:2010 の解説によれば、従来の評価方法では、主に高強度コンクリートに使われるシリカフュームの強度発現特性が適切に評価されていないことが理由として挙げられている。これらのことは混和材の種類によって置換率が強度発現に与える影響が異なることを示している。

また、混和材には原料や製造の過程でコンクリート用材料として不適切な不純物が混入する場合があります、フライアッシュに含まれる未燃カーボンはコンクリートの品質を低下させるため強熱減量などの規格値でその混入量が制限されている。

天然ポゾランの強度発現は、他の混和材と同じく緩やかであると指摘されるものの、火山灰や軽石はふるい分けや粉碎により反応性を高めて使われることが多い。火山ガラス微粉末は、反応成分である火山ガラス純度を高め、さらに反応性は高くなっていると考えられる。本章では、火山ガラス微粉末が強度発現に及ぼす影響として、材齢、粉末度、置換率がそれぞれ与える影響をモルタル実験により明らかにし、不純物であると考えられる風化した粘土質分が与える影響も検証する。また、変動が多いとされる天然ポゾランの変動・安定性を確認し、ポゾラン反応に伴う硬化体の基本的な変化を確認することで、火山ガラス微粉末が強度発現に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

5.3 モルタルによる強度試験と活性度指数

5.3.1 実験概要：調合及び試験項目

JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム） 附属書 C（規定）「シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」を参考に、セメントの内割で置換率を 5% 間隔に設定した。使用した火山ガラス微粉末を **Table 5.3.1** に、**Table 5.3.2** に実験の要因と水準、**Table 5.3.3** に使用材料、**Table 5.3.4** に調合を示す。調合は細骨材容積を一定とし、化学混和剤の量は基準モルタルにおける練混ぜ直後のモルタルフローが $260 \pm 10 \text{ mm}$ になる様に定め、各試験モルタルでも一定の化学混和剤量とし、練混ぜ直後のフローを確認した。強度試験用の練混ぜは供試体数の関係から、JIS の規定に準拠した量の 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。フローが $260 \pm 10 \text{ mm}$ に入らなかった調合については、セメントの分散状態に差が出る可能性を考慮し、フロー値が大きい場合には材料分離を起こさない範囲、小さい場合には成形上問題無いと思われる範囲であれば、供試体を作成した。**Fig.5.3.1** に示す様に、全ての調合のモルタルフローで 200mm 以上となり成形上の問題は見られない結果であった。標準養生材齢 7, 28, 91 日に圧縮強度を測定し、活性度指数を算出した。

Table 5.3.1 Properties of VGP

Element	VG	VGR-b	VGR-a	RJC	RJF
Density (g/cm^3)	2.35	2.39	2.36	2.38	2.35
Glass content (weight %)	87.7	82.4	85.7	87.4	88.6
Particle size $d=50$ (μm)	83.5	10.1	5.1	3.2	1.3
BET surface area (m^2/g)	1.5	3.60	6.49	4.17	15.0
SiO_2 (%)	73.1	73.5	73.6	73.7	71.4
TiO_2 (%)	0.20	0.20	0.19	0.21	0.22
Al_2O_3	12.50	12.20	12.30	12.20	12.9
Fe_2O_3	1.64	1.48	1.49	1.57	2.12
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
MgO	0.29	0.29	0.25	0.28	0.37
CaO	1.45	1.45	1.35	1.44	1.56
Na_2O	3.82	3.82	3.73	3.64	3.70
K_2O	4.26	4.26	4.37	4.38	4.17
P_2O_5	0.03	0.03	0.03	0.44	0.04
Ig.loss (%)	2.63	2.64	2.68	2.49	3.42

Table 5.3.2 Factors and levels of experiment

Factors	Levels
VGP(M.ad)	VG, VGR-b, VGR-a, RJC, RJF
Replacement ratio (%)	0, 5, 10, 15, 20 (VG, VGR-b) 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 (except above)
W/B (%)	30

Table 5.3.3 Material used

Material	Marks	Properties
Cement	C	Ordinary portland cement, Density: 3.16 g/cm^3
Fine aggregate	S	Crushed lime (Kochi), Density: 2.66 g/cm^3
Chemical admixture	SP	Air-entraining and high-range water- reducing admixture

Table 5.3.4 Mix proportion

W/B (%)	W/C (%)	Replacement ratio (%)	C (g)	VGP (g)	S (g)	W+SP (g)	SP (B*wt%)
30	29.99	0	964.0	0	1350	289.0	0.83
	31.5	5	907.5	47.8	1350	286.6	
	33.3	10	852.2	94.7	1350	284.1	
	35.2	15	798.0	140.8	1350	281.6	
	37.4	20	744.6	186.1	1350	279.2	
	40.0	25	692.1	230.7	1350	276.9	
	42.8	30	640.6	274.5	1350	274.5	

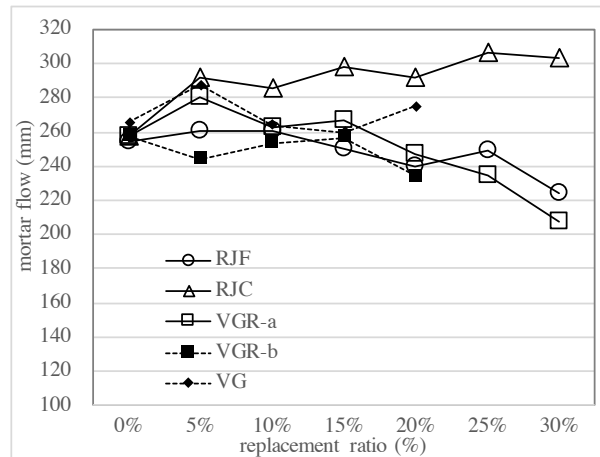


Fig 5.3.1 Mortar flow

5.3.2 材齢と強度発現の関係

(1) RJF (BET 比表面積 15.0m²/g)

材齢と圧縮強度試験および活性度指数の結果を Fig.5.3.2 に示す。材齢 7 日における圧縮強度はいずれの置換率でも基準モルタルと同等以上となり、材齢 28 日、91 日と経過するほどに基準モルタルよりさらに強度増進が進む傾向が全体として確認された。シリカフェーム活性度指数の基準値は 7 日で 95%以上、28 日で 105%以上であるが、10%置換の条件で比較すると、RJF の結果はこれを満たし、より高置換でさらに強度発現性能を発揮している。

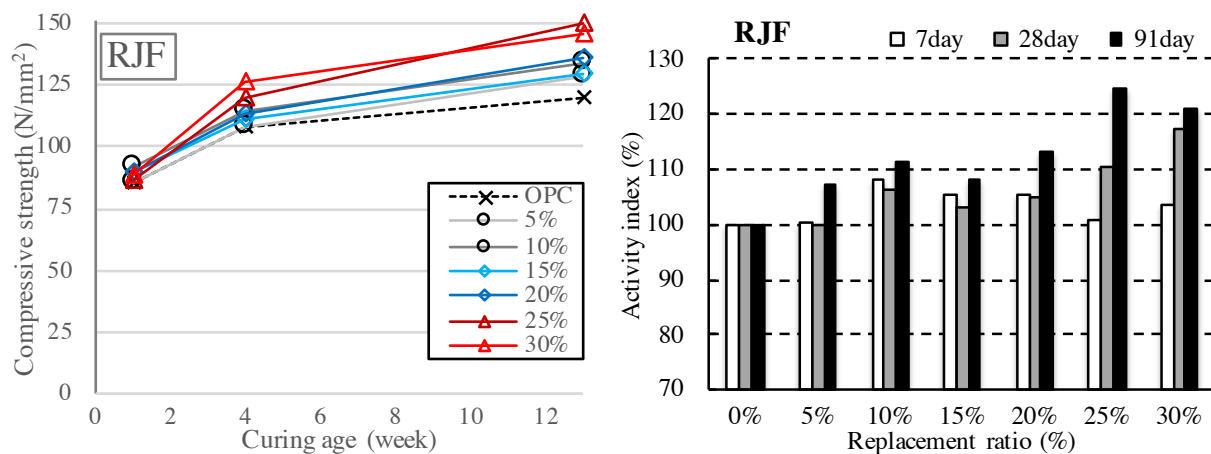


Fig.5.3.2 RJF の圧縮強度 (左) と活性度指数 (右)

(2) RJC (BET 比表面積 4.1m²/g)

材齢と圧縮強度試験および活性度指数の結果を Fig.5.3.3 に示す。材齢 7 日と 28 日における強度は基準モルタル同等以下で置換率が上がるほど強度が低下する傾向があるが、活性度指数からも置換率が高い水準では 91 日にかけての強度増進が大きいことが分かる。10%置換では材齢 7 日ではシリカフューム基準値 95%以上を満たすものの、28 日の 105%以上という結果は満たさず、7 日から 28 日にかけての強度増進は一般的なシリカフュームより小さいと考えられる。水結合材比が異なるものの、25%置換で試験されるフライアッシュの活性度指数の基準値としては、I 種の 28 日で 90%以上、91 日 100%以上を満たした。

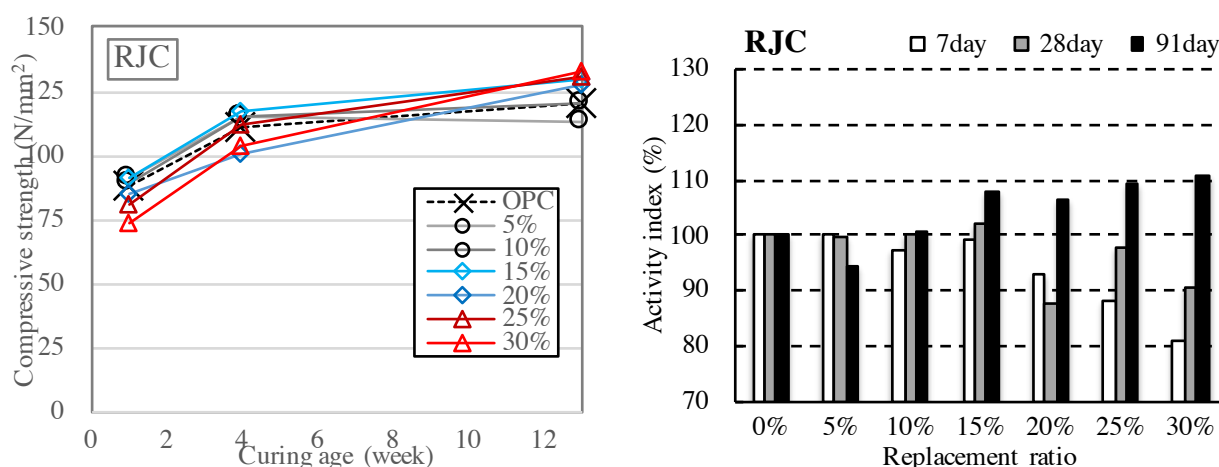


Fig.5.3.3 RJC の圧縮強度（左）と活性度指数（右）

(3) VGR-a (BET 比表面積 6.49m²/g)

材齢と圧縮強度試験および活性度指数の結果を Fig.5.3.4 に示す。材齢 28 日までは置換率の上昇につれ圧縮強度が低下する傾向が見て取れるものの、91 日では置換率 20%、25%で強度発現が高く概ね同等以上となった。10%置換では材齢 7 日でシリカフュームの活性度指数の基準値 95%を満たすが、28 日 105%は満たさない。25%置換のフライアッシュ活性度指数の基準値としては、材齢 28 日で II 種を満たし材齢 91 日では I 種の基準値を満たす。FA I 種よりは 28 日から 91 日での強度増進が大きいと考えられる。

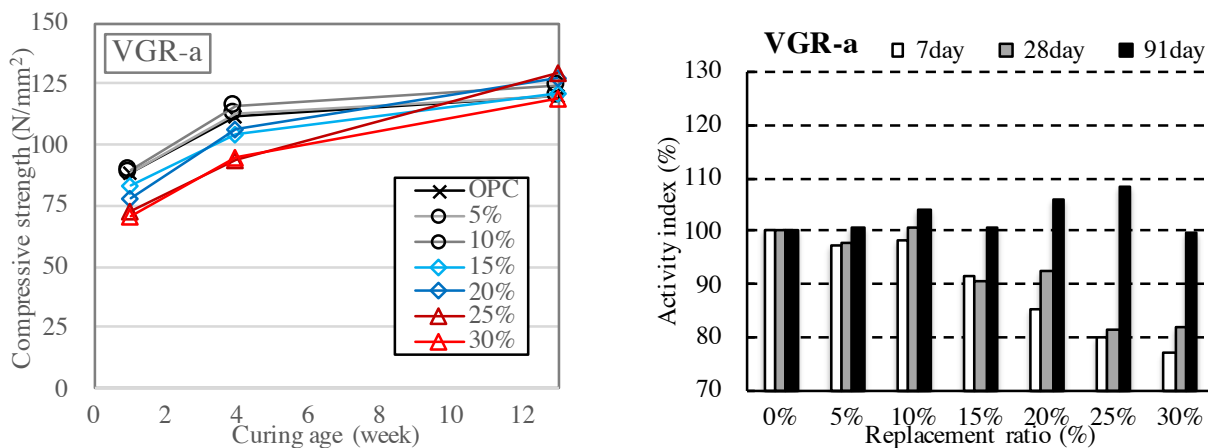


Fig.5.3.4 VGR-a の圧縮強度（左）と活性度指数（右）

(4) VGR-b (BET 比表面積 3.60m²/g)

材齢と圧縮強度試験および活性度指数の結果を Fig.5.3.5 に示す。材齢 7 日および 28 日では置換率の上昇につれ活性度指数が低下する傾向が見て取れるものの、91 日では基準モルタルより強度増進する傾向が確認され、10%置換では活性度指数は 100%を超えた。いずれの材齢においても 10%置換ではシリカフォームの活性度指数の基準値を満たさない。参考までに 20%置換での活性度指数をフライアッシュの基準値と比較すると、材齢 28 日でⅡ種を僅かに下回り、材齢 91 日ではⅡ種の基準値を満たす。

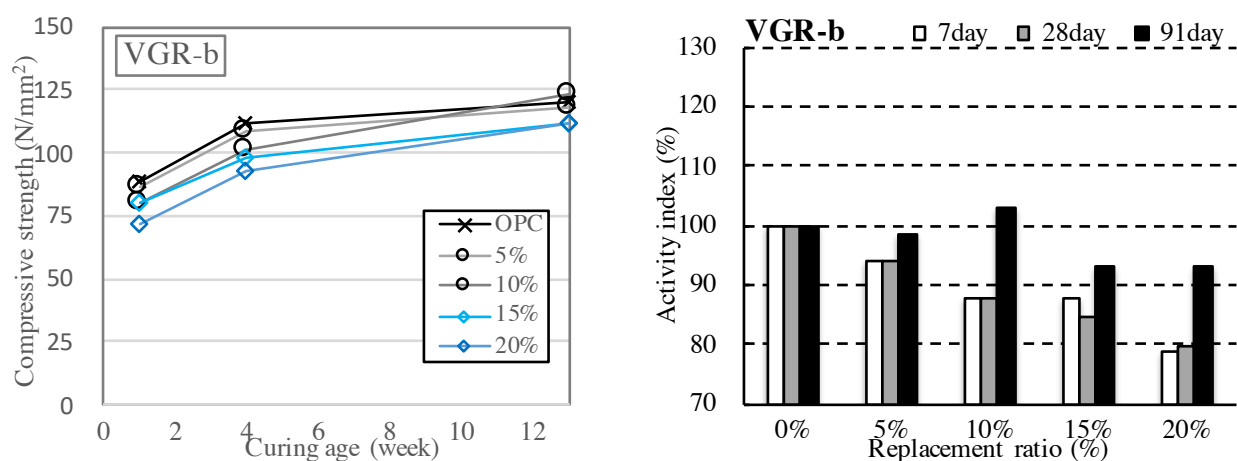


Fig.5.3.5 VGR-b の圧縮強度（左）と活性度指数（右）

(5) VG (BET 比表面積 1.5m²/g)

材齢と圧縮強度試験および活性度指数の結果を Fig.5.3.6 に示す。全ての材齢で置換率の上昇につれ圧縮強度が低下する傾向が見て取れるものの、91 日では基準モルタルより強度増進する傾向が確認される。いずれの材齢においても 10%置換ではシリカフォームの活性度指数の基準値を満たさない。20%置換の活性度指数をフライアッシュの基準値と比較すると、材齢 28 日及び 91 日でⅡ種を僅かに下回り、Ⅳ種の基準値は十分に満たす。(28d:60%、91d:70%)

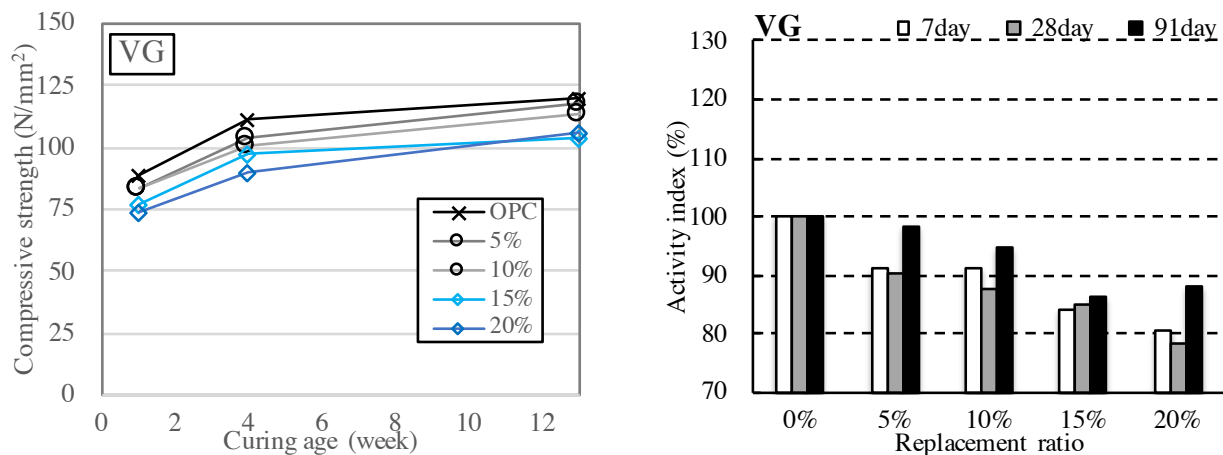


Fig.5.3.6 VG の圧縮強度（左）と活性度指数（右）

(6) 火山ガラス微粉末の活性度指数とその他混和材の規格値との比較

Table 5.3.5 に示す活性度指数試験の結果がシリカフューム、フライアッシュの各材齢の規格値に対する適合判定によれば、全体として原料とする VG から粉末度が高くなるほど反応性が高くなり、粉砕により強度発現性能が増進していることが読み取れる。ただし、RJC ではシリカフュームの 7 日の活性度指数を満たすが、28 日では満たさず、材齢 7 日から 28 日での強度増進が JIS に合格するシリカフュームより小さいことが示された。VGR-a ではフライアッシュ I 種、VGR-b ではフライアッシュ II 種の基準値を、それぞれ 28 日で満たさず 91 日で満たした。それぞれ JIS に規定されるフライアッシュより材齢 28 日から 91 日にかけての強度増進が高いことが示されている。未粉砕の VG では材齢 91 日までに僅かに反応性を示す強度試験結果が出ている。火山ガラス微粉末の強度増進の傾向はシリカフュームやフライアッシュと異なり、また粉末度や置換率に応じてその反応性は変化することが示された。

Table 5.3.5 Results of Activity Index

種類		シリカフューム		フライアッシュ I 種		フライアッシュ II 種	
置換率		10%		25%		25%	
材齢		7days	28days	28days	91days	28days	91days
規格値		95%	105%	90%	100%	100%	90%
RJF	15.0m ² /g	○	○	○	○	○	○
RJC	4.1m ² /g	○	→×	○	○	○	○
VGR-a	6.4m ² /g	×	×	×	→○	○	○
VGR-b	3.6m ² /g	×	×	×※	×※	×※	→○※
VG80	1.5m ² /g	×	×	×※	×※	×※	×※

※置換率 20%の試験結果

(7) 材齢に伴う強度増進

材齢 28 日の材齢 7 日に対する強度比を C(28to7)、同じく 91 日の 28 日に対する比を C(91to28)として、火山ガラス微粉末を用いた試験モルタルの強度比を基準モルタルの強度比で除した対セメント強度増進比を Fig.5.3.7 に示す。セメント単味と比較した強度の伸びを示し、これが 1.0 の場合はセメントと同じ強度増進率が得られたことを意味するが、強度の絶対値を含まないため材齢 7 日で強度発現が得られないケースや材齢 28 日で強度発現が得られない結果も、等しくその後の強度増進を評価する比である。

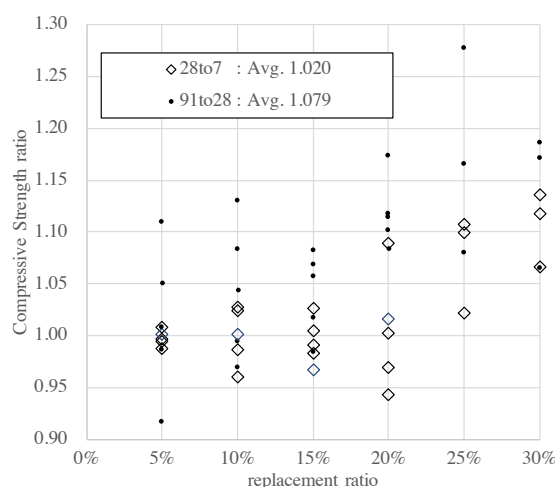


Fig.5.3.7 対セメント強度増進比

置換率 5%ではセメント量に対して混和材量が少なく材齢 28 日までの影響は小さいと考えられるが、置換率が 10%以上になると、火山ガラス微粉末の影響が出ている。全体の傾向としては、置換率 25%以上で 1.0 を超える傾向があり材齢 7 日以降ではセメント単味より強度増進が進み、置換率 20%以下では材齢 7 日から 28 日での強度増進がセメント同等以下となり、28 日から 91 日での増進が同等以上となる傾向が確認される。

全ての粉末度および置換率で平均すると、図に示す様に 28 日／7 日比が 102%、91 日／28 日比が 107% となっており、火山ガラス微粉末を用いた場合、セメント単味の強度増進に比べると、材齢 7 日から 28 日までは概ね同程度の強度増進が生じ、91 日までに強度増進が活性化していく傾向があると考えられる。ただし、粉末度も影響を与えることが明らかなので、次項では粉末度を与える影響について考察する。

5.3.3 粉末度が強度発現に与える影響

前項の結果について、BET 比表面積と活性度指数の関係を置換率ごとに **Fig.5.3.8** に示す。いずれの結果も BET 比表面積が大きくなるほど活性度指数は大きくなっているのが、粉碎により反応性が高まっていることが分かる。また、置換率 5%～20%までは材齢 7 日と 28 日の近似直線が概ね重なっており、91 日では活性度指数がこれに比べて高くなっている。前項で示した対セメント増進比の平均は 7 日から 28 日では 102%、28 日から 91 日では 107%あり、置換率 20%まではいずれの粉末度でも 28 日から 91 日での強度増進が基準モルタル以上となる傾向が示された。

置換率 25%以上では材齢 28 日の活性度指数は 7 日より高くなっているため、7 日から 28 日で基準モルタルより強度が増進していることを示している。しかし、BET 比表面積が小さい領域では置換率 30% で明らかに材齢 7 日の活性度指数が低下しており、28 日までに増進したというよりは、7 日の強度発現が低いとみなせる。材齢に伴う強度増進は粉末度に加えて、置換率の影響を受けることが示された。

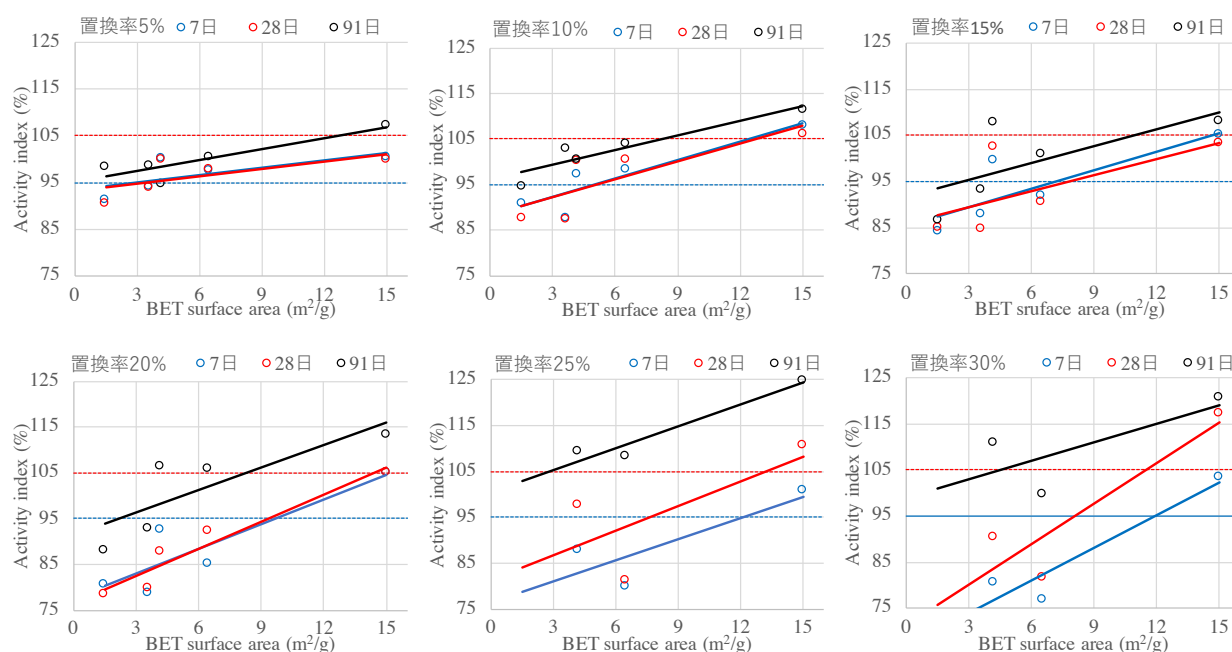


Fig.5.3.8 置換率ごとの BET 比表面積と活性度指数の関係

各材齢および各置換率における BET 比表面積と活性度指数の相関係数を Fig.5.3.9 に示す。一部相関係数が 0.7 を下回っているが、材齢や置換率での傾向は確認されず、全体として BET 比表面積と活性度指数に強い相関があるとみなせる試験結果が得られている。

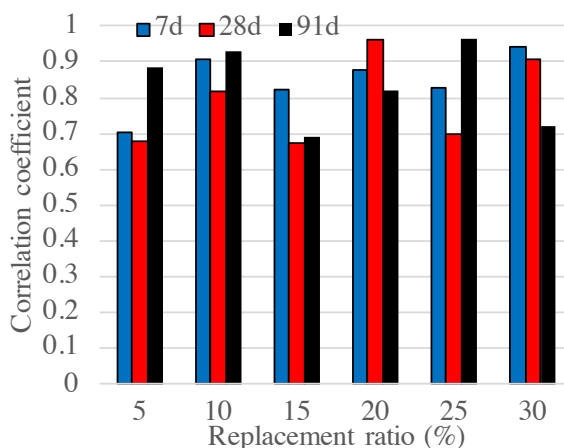


Fig.5.3.9 BET 比表面積と活性度指数の相関係数

BET 比表面積と活性度指数の近似曲線の傾きを Fig.5.3.10 に示す。材齢 91 日では置換率 20%を越えると傾きが微減に転じているが、これは Fig.5.3.8 の材齢 91 日の近似直線では、置換率 25%と 30%のみ BET 比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 程度でも活性度指数 105%を上回ることに対応している。また、近似直線の傾きは置換率 5%ではいずれの材齢でも比較的小さいため粉末度の影響が小さいことを示し、10%以上では相対的に傾きが大きく、置換率が大きくなるほど粉末度に応じた反応性が強度発現に影響を与えている。

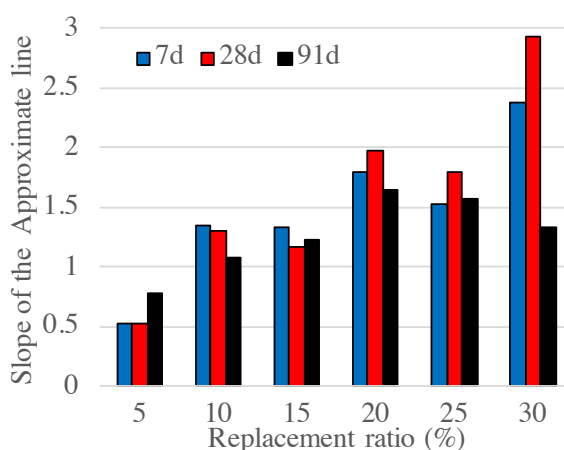


Fig.5.3.10 BET 比表面積と活性度指数の近似直線の傾き

シリカフュームの試験方法である置換率 10%の近似直線から判断すると、7 日の基準値である活性度指数 95%以上は BET 比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上程度でこれを満たす。これは、初期材齢では JIS に規定されるシリカリユームの比表面積より小さくてもシリカフュームと同等の強度が得られることを意味する。

同じく置換率 10%の 28 日の活性度指数 105%以上という基準値は BET 比表面積 $12\text{m}^2/\text{g}$ 程度以上でこれを満たす。BET 比表面積が $12\text{m}^2/\text{g}$ 以下の火山ガラス微粉末では、材齢 28 日ではいずれの置換率でも SF の活性度指数の基準値を満たす結果は得られていないが、近似直線から算出した材齢 28 日で活性度指数 100%以上、材齢 91 日で活性度指数 105%以上となる BET 比表面積を **Table 5.3.6** に示す。

Table 5.3.6 近似直線から求めた活性度指数と比表面積の関係

置換率(%)	10	20	25	30
28 日で 100%を超える BET 比表面積 (m^2/g)	8.8	11.8	10.4	9.7
91 日で 105%を超える BET 比表面積 (m^2/g)	8.2	8.3	2.7	4.4

BET 比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 程度以下の火山ガラス微粉末は、材齢 28 日において、置換率 10%、25%、30%で活性度指数が 100%を超える結果となり、シリカフュームほどではないものの、材齢 28 日でセメント同等の強度が得られ、91 日ではセメント以上の強度が得られる傾向を示している。また、BET 比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 程度以下の火山ガラス微粉末においても、置換率が大きい場合には、材齢 91 日の活性度指数が 105%を超える傾向を示した。

ここで研究用ポルトランドセメントを用いた水セメント比 30%、40%、50%のペーストにおける反応率と CH 量を測定した坂井らの研究[5.3.1]によれば、**Table 5.3.7** に示す様に本研究と同じ 30%の水準では、材齢 7 日以降での CH の生成は微量であるとみなすことができる結果であり、空間が制限されるために低水セメント比の CH 生成量が少ない可能性を指摘している。また、水セメント比 22%の低熱ポルトランドセメントを用いたペースト実験では、材齢 7 日の時点で材齢 56 日の 8 割の CH 生成量であったことが報告され、低水結合材比では水和が抑制されるため混和材を置換するとさらに残存 CH 量が少ないことが示されている[5.3.2]。C₂S の多い低熱セメントにおいても、セメントの水和による CH の生成は材齢 7 日までにかかなりの部分で進んでいると考えられる。

Table 5.3.7 材齢と水セメント比による CH 生成量

W/C	1d	3d	7d	28d
50	7.3	10.0	12.7	14.9
40	7.9	10.9	12.8	13.4
30	6.2	7.1	9.1	9.3

Table 5.3.4 に示した通り、普通ポルトランドセメントを用いた本実験における W/B=30%は、置換率 30%では W/C=42%の水準であるため、W/C にのみ着目すれば材齢 7 日時点での CH 生成量は置換率 30%の方が 4 割ほど多い計算になる。ただし、単位セメント量の低下によっても CH 生成量は減少するが、置換率 30%においても CH 量は材齢 7 日までには反応に必要な量が十分に生成されていると仮定する。セメントの水和反応によって生成する水酸化カルシウムと、ポゾラン材料より溶出するシリカ成分が反応することによりケイ酸カルシウム水和物が生成するため[5.3.3]、火山ガラス微粉末の粉末度と反応による強度発現は以下の通りに推測される。

比表面積が大きいほど火山ガラス微粉末の反応が進行し CH が消費される。置換率 30%において生成される CH 量に対しては、BET 比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の火山ガラス微粉末の反応性であれば、材齢 28 日までにセメント同等の強度を得るのに十分であるが、BET 比表面積がそれより小さいと反応性が低く強度発現が得られないと考えられる。ただし、BET 比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ 程度ではその後も反応が進み、材齢 91 日の時点では活性度指数 105%程度の強度発現が得られると考えられる。選択溶解法による反応率の測定や TG による CH 量測定などにより検証可能であるため、この実証については今後の検討課題とする。

火山ガラス微粉末の粉末度が強度発現に及ぼす影響として、以下の 3 点にまとめる。

- ・ 材齢および置換率によらず活性度指数と BET 比表面積には強い相関が認められる。
- ・ BET 比表面積 $12\text{m}^2/\text{g}$ 程度以上でシリカフュームの活性度指数の基準値を満たす
- ・ BET 比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ 程度では材齢 91 日、置換率 20%以上で活性度指数が 105%を超える

5.3.4 置換率が強度発現に与える影響

材齢 7 日の結果について、BET 比表面積ごとの置換率と活性度指数の関係を **Fig.5.3.11** に示す。BET 比表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ の微粉 RJF では、置換率による傾向はあまり見られず概ね活性度指数 100%以上程度を示す。10%置換で最も高い活性度指数を示していることからセメントの水和を促進させるなどの鉱物質微粉末効果の影響も考えられる。一方で BET 比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粗粉では、置換率の増加に伴い、20%まで活性度指数が 100%以下に低下する傾向を示し、その低下の数値は概ね置換率と同程度となっている。BET 比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下では置換率によらず、材齢 7 日では反応が進まず置換した分だけ強度が低下したと考えられる。BET 比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}\sim 7\text{ m}^2/\text{g}$ では置換率が 10%から 15%まで活性度指数が 100%程度となり、材齢 7 日でも僅かに反応が進んでいることが示唆されているが、それ以上の置換率では低下傾向にあるため置換率が多過ぎると水和するセメント量も少なく、火山ガラス微粉末の反応性も低いと考えられる。

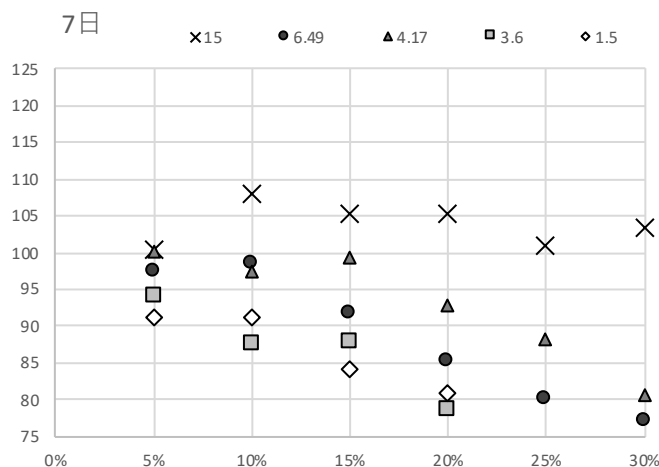


Fig.5.3.11 材齢 7 日における置換率と活性度指数の関係

材齢 28 日の関係を **Fig.5.3.12** に示す。BET 比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粉 RJF では、置換率 30%に至るまでの増加に伴い活性度指数が増加する傾向にあり、いずれも 100%を超える水準となる。置換率 30%で水和するセメントが少ないにも関わらず、材齢 28 日までには十分なポゾラン反応が進み強度増進していくと考えられる。一方で BET 比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粗粉では、材齢 7 日と変わらず置換率の増加に伴い、20%まで活性度指数が 100%以下で低下していく傾向を示し、その低下は概ね置換率と同程度となっている。材齢 28 日でも粉末度が小さく反応が進んでいないと考えられる。BET 比表面積 $4 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ では置換率が 10%から 15%まで活性度指数が 100%を僅かに超える水準もあり、反応が進んでいることが示唆されているが、それ以上の置換率では低下傾向にある。

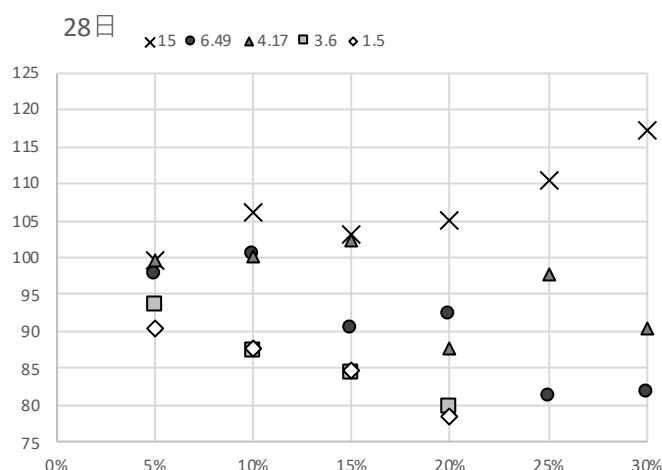


Fig.5.3.12 材齢 28 日における置換率と活性度指数の関係

材齢 91 日の関係を **Fig.5.3.13** に示す。BET 比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粉 RJF では、置換率 30%に至るまでの増加に伴い活性度指数が増加する傾向が継続している。28 日までは低下した BET 比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の粗粉では、粉碎した $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の粗粉で 10%置換までは反応が進んだことを示しているが、それ以外の未粉碎品も含めては変わらず置換率の増加に伴い、活性度指数が低下する。BET 比表面積 $4 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ では置換率 25%までの増加に伴い、活性度指数も 100%以上 110%以下の範囲で増加しており、28 日から 91 日で反応が進んだことを示している。30%置換では傾向が分かれたものの、いずれも 100%以上を示した。

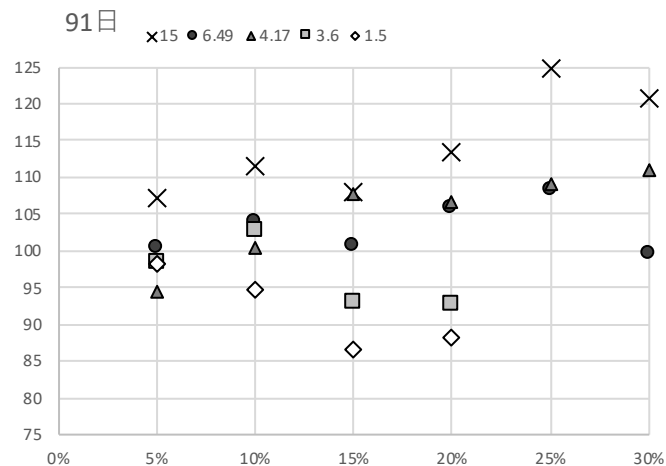


Fig.5.3.13 材齢 91 日における置換率と活性度指数の関係

BET 比表面積 15 m²/g 程度の火山ガラス微粉末は、材齢 7 日では生成された CH 量を消費しきれずにいずれの置換率でもセメントを 10%上回る程度の強度発現であるが、材齢 28 日までは置換率 30%でも反応に十分な残存 CH 量があるため、置換率が上がるほどに強度発現が得られ、91 日以降でも継続して残存 CH との反応が進み活性度指数 120%を超える。

BET 比表面積 4 m²/g～7 m²/g の粗粉では、材齢 7 日では置換率 10%-15%程度とした場合にポゾラン反応が進み活性度指数が 100%程度となるが、置換率がそれより大きくなると、比表面積が持つ反応性に対して水和するセメント量が少なくなり、強度が低下する。材齢 28 日では同じ置換率でセメント以上の強度が得られるほどの反応が進行し、材齢 91 日では置換率 30%としても十分に反応が進みセメント同等以上の強度が得られるが、BET15 m²/g ほどに反応は進まず、91 日以降も継続して反応が進むと考えられる。

未粉碎もしくは BET 比表面積 3 m²/g 以下では、反応性を持っているものの、材齢 28 日までに強度発現に与える影響はほぼ確認できず、材齢 91 日で僅かに反応が進む程度である。

[5.3.1] 坂井悦郎、加藤昌宏、浅賀喜与志、大門正機：セメント水和の相組成モデル、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.1、pp.354-361、1998

[5.3.2] 小泉公志郎、佐藤正巳、梅村靖弘、露木尚光：シリカユームを用いたセメント硬化体の水和におけるケイ酸構造の影響、セメント・コンクリート論文集、No.64、pp.9-15、2010

[5.3.2] 小泉公志郎、梅村靖弘、露木尚光：フライアッシュのポゾラン反応におけるケイ酸構造の影響、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.40-45、2011

5.4 粘土質の混入が活性度指数に与える影響

本節では、第3章で示した火山ガラス微粉末の製造過程で除去される粘土質分や結晶質が強度発現に及ぼす影響をモルタル実験により検討する。シリーズⅠとして、選別された粘土質分とその粉碎物2種類の合計3種類の粉体（以下、粘土質微粉末とする）に対して前節と同じ実験条件で活性度指数試験を行った。不純物のみの試験をすることで、僅かに混入する不純物が強度に与える潜在的な影響を強調することを目的とした。シリーズⅡとしては、エアテーブルによる粘土質分除去の効果を確認するために、未処理の5mm以下の入戸シラスを粉碎した粉体、第3章で示した多段気流分級装置により分級回収された微粒分を平均粒径 $1\mu\text{m}$ に粉碎した粉体に対して活性度指数試験を行った。それぞれの結果を火山ガラス微粉末や他の混和材と比較することで、粘土質分混入の影響を考察する。

5.4.1 実験概要：調合及び試験項目

(1) シリーズⅠ

前節と同一の実験条件とした。JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム）附属書C（規定）「シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」を参考に、セメントの内割で置換率を5%間隔に設定した。使用した粘土質微粉末をTable 5.4.1に、実験の要因と水準をTable 5.4.2に示す。使用材料と調合は前節のTable 5.3.3とTable 5.3.4と同一とした。調合は細骨材容積を一定とし、化学混和剤の量は基準モルタルにおける練混ぜ直後のモルタルフローが $260\pm 10\text{mm}$ になる様に定め、各試験モルタルでも一定の化学混和剤量とし、練混ぜ直後のフローを確認した。練混ぜは供試体数の関係から、JISの規定に準拠した量の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。フローが $260\pm 10\text{mm}$ に入らなかった調合については、セメントの分散状態に差が出る可能性を考慮し、フロー値が小さい場合には成形上問題無いと思われる範囲であれば、供試体を作成した。CFの置換率15%と20%、及びCFJFの全ての水準で調整した結果をTable 5.4.3に示す。CFの15%は10%と近いフロー値に定め、それ以外はメーカーの指定する化学混和剤の限界使用量を超える置換率もあったため、概ね $250\text{mm}\pm 10\text{mm}$ とした。標準養生材齢7, 28, 91日に圧縮強度を測定し、活性度指数を算出した。

Table 5.4.1 Properties of CFP

Element	CF	CFJC	CFJF
Density (g/cm^3)	2.37	2.25	2.17
Glass content (weight %)	62.2	72.0	32.6
Particle size $d=50$ (μm)	4.3	3.3	1.3
BET surface area (m^2/g)	31.4	13.4	37.0
SiO_2 (%)	66.0	69.7	60.4
TiO_2 (%)	0.29	0.26	0.35
Al_2O_3	14.4	12.8	16.7
Fe_2O_3	5.96	4.23	7.73
MnO	0.07	0.05	0.09
MgO	0.69	0.45	1.16
CaO	1.40	1.43	1.70
Na_2O	2.60	2.98	1.88
K_2O	4.10	4.65	3.52
P_2O_5	0.03	0.03	0.05
Ig.loss (%)	4.47	3.44	6.37

Table 5.4.2 Factors and levels of experiment

Factors	Levels
CFP	CF, CFJF, CFJC
Replacement ratio (%)	0, 5, 10, 15, 20
W/B (%)	30

Table 5.4.3 Result of mortar flow change

M.ad	Replacement ratio	Origin (B*%)	Flow (mm)	After (B*%)	Flow (mm)
CF	15%	0.83	111.5	1.09	165.0
CF	20%	0.83	Unmeasurable	1.64	239.0
CFJF	5%	0.83	188.5	1.26	258.5
CFJF	10%	0.83	106.5	1.69	248.0
CFJF	15%	0.83	Unmeasurable	2.56	252.0
CFJF	20%	0.83	Unmeasurable	3.44	239.0

(2) シリーズ II

シリーズ I の試験の条件と同じく、JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム） 附属書 C（規定）「シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」を参考に、セメントの内割で置換率を 5%間隔に設定した。実験の要因と水準を **Table 5.4.4** に、使用材料を **Table 5.4.5** に、シラスを原料とした粉体試料を **Table 5.4.6** に示す。A と B については 5 ミリの網ふるいを通過する入戸シラスをローラミルで粉碎したもので、火山ガラス含有率は原鉱と同程度の 60%台である。C は **3.4** で検討した多段気流分級装置による整粒入戸シラスのうち、最小の平均粒径 $35\mu\text{m}$ 以下に分級された粒分 E をジェットミルで粉碎したもので、入戸シラスに含まれる微粒分を原料としたことで、火山ガラス含有率は 78%に上がっている。調合を **Table 5.4.7** に示す。細骨材重量を一定とし、モルタルフローが $260\pm 10\text{mm}$ になる様に化学混和剤量を定めた。練混ぜは供試体数の関係から、JIS の規定に準拠した量の 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、比較のためシリカフュームの試験も行なった。

Table 5.4.4 Factors and levels of experiment

Factor	Levels
Mineral admixture (M.Ad)	Shirasu fine powder Silicafume
Replacement ratio (%)	0, 5, 10, 15, 20
W/B	30%

Table 5.4.5 Materials used

Material	Marks	Properties
Cement	C	Ordinary portland cement
Fine aggregate	S	Crushed lime (Kochi)
Chemical admixture	SP	Air-entraining and high-range water- reducing admixture
Silica fume	SF	Specific surface area: $15\text{m}^2/\text{g}$

Table 5.4.6 Property of Shirasu powder

	A	B	C
Raw material size	Under 5mm	Under 5mm	$35\mu\text{m}$
Crushed Powder size	$8.9\mu\text{m}$	$4.9\mu\text{m}$	$1.1\mu\text{m}$
Glass content	65.5%	62.8%	78.0%

Table 5.4.7 Mix proportion

W/B	Replacement ratio	C (g)	M.Ad (g)	S (g)	W (g)
30%	0%	964	0	1350	289
	5%	915.8	48.2	1350	289
	10%	867.5	96.4	1350	289
	15%	819.4	144.6	1350	289
	20%	771.2	192.8	1350	289

5.4.2 実験結果

(1) シリーズ I

活性度指数の結果を Fig.5.4.1、Fig.5.4.2、Fig.5.4.3 に示す。CFJF では材齢 7 日で置換率が上がるほど活性度指数は低下した。材齢 91 日で活性度指数が 100%を超える水準になっているものの、RJF の様に置換率が高いほど活性度指数が高いという傾向は確認されず、反応性は認められるものの、異なる傾向があると言える。CF においても材齢 91 日で置換率が高い水準で活性度指数が大きくなる傾向が見られるため、前節で示した BET 比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ 程度の火山ガラス微粉末と同程度の反応性は有していると考えられる。しかしながら、CFJF と CF は BET 比表面積 $30\text{m}^2/\text{g}$ を超えているため、比表面積を含めて考えると火山ガラス微粉末の強度発現とは全く異なる傾向を示している。BET 比表面積 $13\text{m}^2/\text{g}$ の CFJC は 10%置換で材齢 28 日の活性度指数が 90%を下回っている。第 3 章で示した通り、風化の水和作用が到達していない粒子のコア部分と考えられ、流動性には悪影響を及ぼさなかったものの、ガラス含有率が 72%であるため高純度な火山ガラスとは異なると結論付けられる。風化したアロフェンはセメント系材料の強度発現を低下させることが明らかにされているために、いずれの粘土微粉末もガラス純度が低いことに加えて風化したアロフェン質が強度に影響を及ぼしている可能性も考えられる。

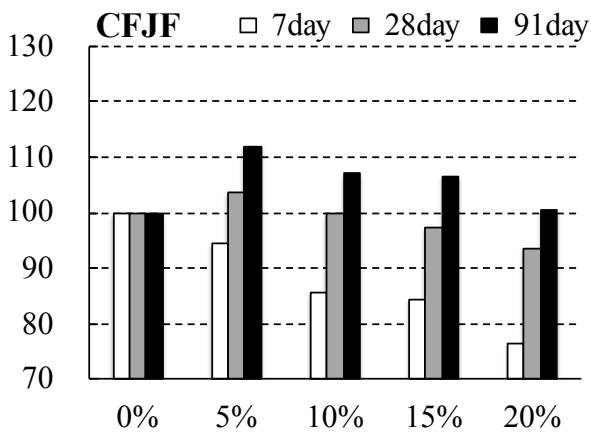


Fig.5.4.1 CFJF の活性度指数

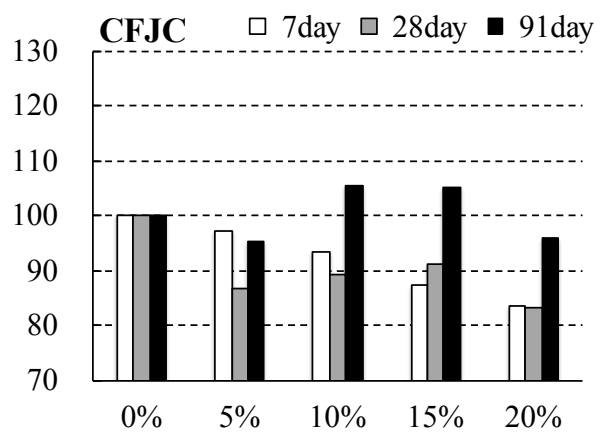


Fig.5.4.2 CFJC の活性度指数

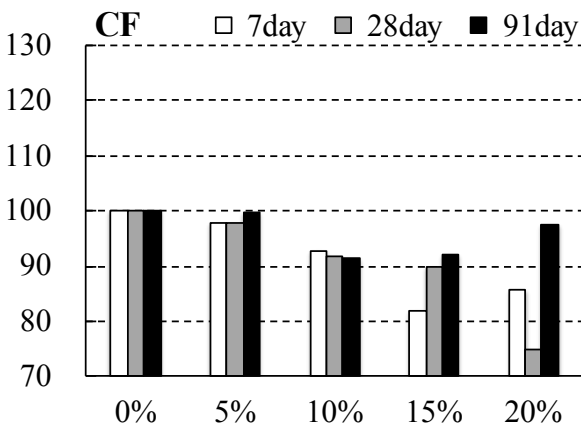


Fig.5.4.3 CF の活性度指数

(2) シリーズⅡ

材齢 7 日と 28 日、91 日の活性度指数の結果を Fig.5.4.4、Fig.5.4.5、Fig.5.4.6 に示す。全粉碎したシラス微粉末 A、B は材齢 7 日では置換率が高くなるにつれ、活性度指数は低下し、ガラス含有率 7 割以下のため、ほぼ反応による強度発現は期待できない結果となった。一方のガラス率 78% の多段気流分級微粉 C は材齢 7 日で SF と同程度の活性度指数を示している。しかし、材齢 28 日への強度の伸びがシリカフュームより低く、28 日から反応をしている兆候は示しているものの、材齢 91 日で RJF と比較すると活性度指数は低下している。材齢 28 日から 91 日で強度増進する火山ガラス微粉末とは逆に強度増進が低下し、シリカフュームの 90% 弱の活性度指数となっている。シリーズⅠの結果と同じくガラス純度に加えて、アロフェンが影響した可能性がある。

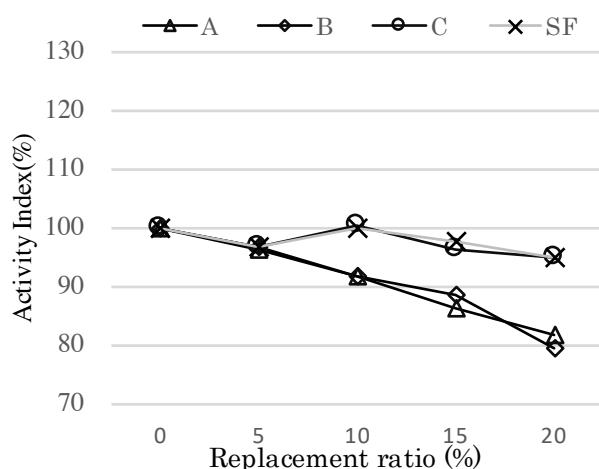


Fig.5.4.4 材齢 7 日の活性度指数

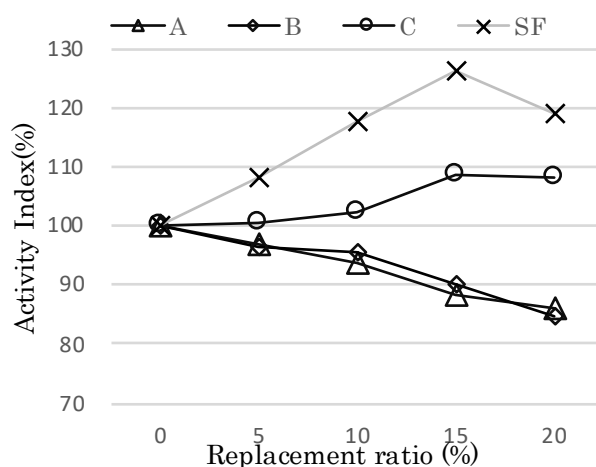


Fig.5.4.5 材齢 28 日の活性度指数

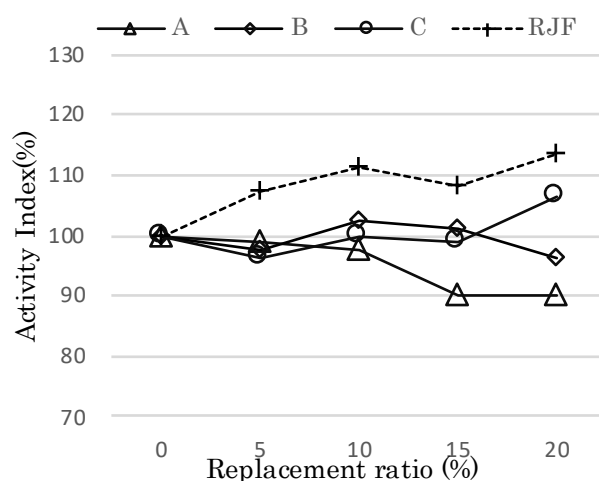


Fig.5.4.6 材齢 91 日の活性度指数

[5.4.1] セメント協会セメント系固化材技術専門委員会：火山灰質粘性土のセメント改良体における強度発現に関する検討〈アロフェンの影響について〉、セメント・コンクリート、No.780、pp.3-8、2012

5.5 強度発現の安定性と再現性の検証

混和材としての天然ポゾランは一般的に変動性や多様性が課題として指摘される。第2章では、天然状態の火山噴出物は、結晶鉱物や粘土鉱物などの不純物が混入した状態で堆積しているものの、火山ガラス自体の化学組成は広域的に安定していることを示した。さらに第3章では乾式比重選別および粉碎に関する安定性を示し、火山ガラス微粉末の製造面における安定性を示した。本節では原料ロットおよび比重選別条件が異なる火山ガラス微粉末の強度発現の変動についてモルタル実験により検証する。

変動が大きいとされる天然ポゾランに対して、本節では火山ガラス微粉末の強度発現が安定しているのか、どの程度変動するのかを実験的に明らかにすることを目的とする。第3章で製造方法の安定性を示した RJF は前章で流動性も一定の安定性を示したので、同じモルタル実験で圧縮強度試験および活性度指数を算出した。

5.5.1 実験概要：調査及び試験項目

「JIS A 6207 コンクリート用シリカフューム 附属書 C（規定）シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」に準拠し、第3章で分析した4ロットの試験を行う。**Table 5.5.1** に使用した4ロットの基本物性を示す。調査は細骨材容積を一定とし、セメント内割で置換率を0%、10%、20%、30%に設定した。**Table 5.5.2** に使用材料を、**Table 5.5.3** に調査を示す。シリーズ I として、置換率0%の基準モルタルにおける練混ぜ直後のモルタルフローが 260 ± 10 mm、空気量が2.0%以下なる様に予備試験により定めた化学混和剤量を、各試験モルタルでも一定とした。シリーズ II はシリーズ I の結果からモルタルフローが低下する置換率20%と30%において高性能 AE 減水剤量を調整した。**Table 5.5.4** に高性能 AE 減水剤量を示す。練混ぜは供試体数の関係から、JIS の規定に準拠した量の2倍とし、各シリーズともに練混ぜ直後のフローを確認した。また、試験は合計4日間で行い、日程ごとに基準モルタルの試験も行った。標準養生材齢7、28日に圧縮強度を測定し、活性度指数を算出した。

Table 5.5.1 Chemical composition and glass content

Lot.	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	Glass content	Density (g/cm ³)	BET (cm ² /g)
308	71.0	0.24	13.2	2.29	0.06	0.41	1.65	3.55	3.77	0.04	3.85	89.1%	2.34	17.40
315	72.6	0.21	12.6	1.93	0.05	0.32	1.52	3.62	3.98	0.04	3.19	88.8%	2.36	15.10
323	71.7	0.23	13.0	2.14	0.06	0.38	1.62	3.66	3.85	0.04	3.31	87.4%	2.36	17.10
403	71.4	0.23	13.1	2.20	0.06	0.39	1.64	3.53	3.82	0.04	3.60	89.1%	2.35	17.80
μ	71.6	0.23	12.9	2.14	0.06	0.38	1.61	3.59	3.86	0.04	3.49	88.6%	2.35	16.85

Table 5.5.2 Materials used

Material	Marks	Properties
Cement	C	OPC : Density:3.16g/cm ³
Fine aggregate	S	Crushed lime (Kochi) Density:2.66g/cm ³
Water	W	Tap water
Chemical admixture	SP	Air-entraining and high-range water- reducing agent
	Non AE	Antifoaming agent
Mineral admixture	VGP	Volcanic silicate powder (4 lot : 308, 315, 323, 403)

Table 5.5.3 Mix proportion

W/B	Replacement ratio (%)	C (g)	VGP (g)	S (g)	W (g)
30%	0	964.0	0	1350	289
	10	867.5	96.4	1350	289
	20	771.2	192.8	1350	289
	30	641.6	274.9	1350	289

Table 5.5.4 Additive rate of superplasticizer

Series	Replacement ratio (%)	Lot of M. Ad	SP/B (wt%)
I	0,10,20,30	308,315,323,403	0.83
II	20	308,315,323,403	1.20
	30	315	2.00
	30	308, 323, 403	2.20

5.5.2 実験結果と考察

材齢 7 日の圧縮強度とロット間の変動係数を **Fig.5.5.1** に示す。実験はロットごとではなく、シリーズ I で 2 日間、シリーズ II で 2 日間の試験を行ったため、4 日間の基準モルタルについては、ロットと対応していないため、散布図としてプロットした。

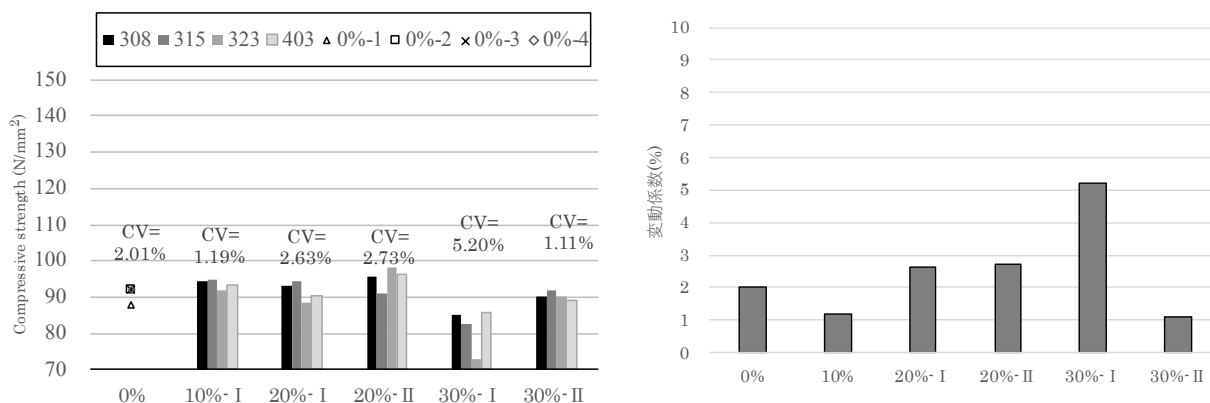


Fig.5.5.1 材齢 7 日の圧縮強度（左）と変動係数（右）

4 バッチの基準モルタルにおける圧縮強度の変動係数が材齢 7 日で 2.01% という結果となった。調合設計上の圧縮強度に設定されている変動係数に比べると小さく、実験としては十分に安定した結果を得られていると考えられる。一方の火山ガラス微粉末を用いた場合には、全体としては、ほぼ基準モルタルと同程度の強度発現を示し、置換率が大きくなるほど変動係数も大きくなるという傾向は見られず、30%-II では基準モルタルより小さい 1.1% という結果が得られた。変動係数が 5% を超えた 30%-I については、ロット 323 の強度が極端に小さいことが影響を与えている。前章で示した通りモルタルフローが 100mm というフレッシュ性状であったため、火山ガラス微粉末の強度発現性能の変動よりは、スランプしないほどの粒子の分散状態が強度発現に影響を与えたと考えられる。

材齢 28 日の圧縮強度とロット間の変動係数を **Fig.5.5.2** に示す。30% 置換のシリーズ間における圧縮強度差が 10% 程度となった。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、前章より 30%-I はいずれも練混ぜ直後の空気量が 30%-II より 2% 以上多いため、強度差はほぼ空気量による影響であると考えられ、火山ガラス微粉末の強度発現性能の変動は小さいと推測される。

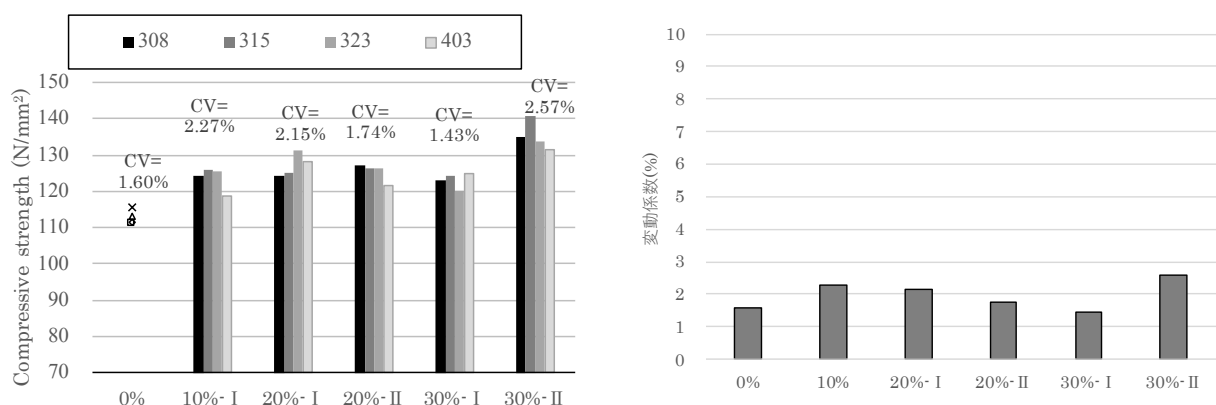


Fig.5.5.2 材齢 28 日の圧縮強度（左）と変動係数（右）

4 バッチの基準モルタルにおける圧縮強度の変動係数は材齢 7 日の 2.01%より小さく、1.60%という結果となった。材齢 7 日と同様に、28 日の結果も火山ガラス微粉末を用いた場合には、置換率が大きくなるほど変動係数も大きくなるという傾向は見られず、基準モルタルより小さい 1.1%という条件もある。

ここで材齢 28 日圧縮強度の材齢 7 日に対する強度比と変動係数を Fig.5.5.3 に示す。圧縮強度と同じく強度増進に関しても、シリーズ I では変動が大きくモルタルフローが 100 程度となる粉体の分散状態が初期強度に影響を与えたと考えられる。しかしシリーズ II で比較すると、基準モルタルに比べて置換率が増えるほど変動係数が大きくなるという傾向は確認されず、30%置換では基準モルタルより小さくなる結果となった。

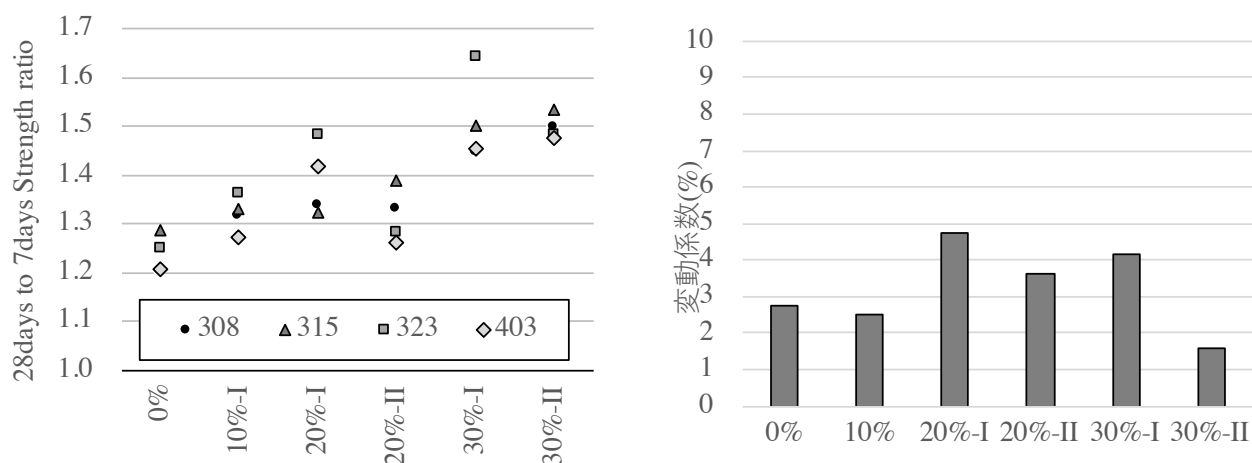


Fig.5.5.3 28d/7d の強度比(左)と変動係数（右）

シリーズ I では置換率 20%以上で強度発現に流動性が影響を与えていると考えられるので、10%置換はシリーズ I、20%と 30%はシリーズ II とした活性度指数の結果を Fig.5.5.4 に示す。基準モルタルは同一の練混ぜ日の圧縮強度をそれぞれ採用した。シリカフェームの活性度指数の基準値は、置換率 10%における材齢 7 日で 95%以上、28 日で 105%以上であるが、この数値と比較すると全ての置換率でいずれ

の材齢でも満たした。前節で示した通り材齢 7 日では置換率による影響が余り見られず概ね活性度指数は 100%前後となり、材齢 28 日では置換率が高い方が活性度指数も高くなる傾向を示した。前章のモルタルフローでは差が認められたロット 315 についても、活性度指数は他ロットと同様の傾向を示し、比表面積の差は強度発現においては大きな影響がない範囲であると考えられる。**Table 5.5.5** に示す活性度指数の平均と標準偏差、変動係数から、高い水準で安定した強度発現が得られることを示している。

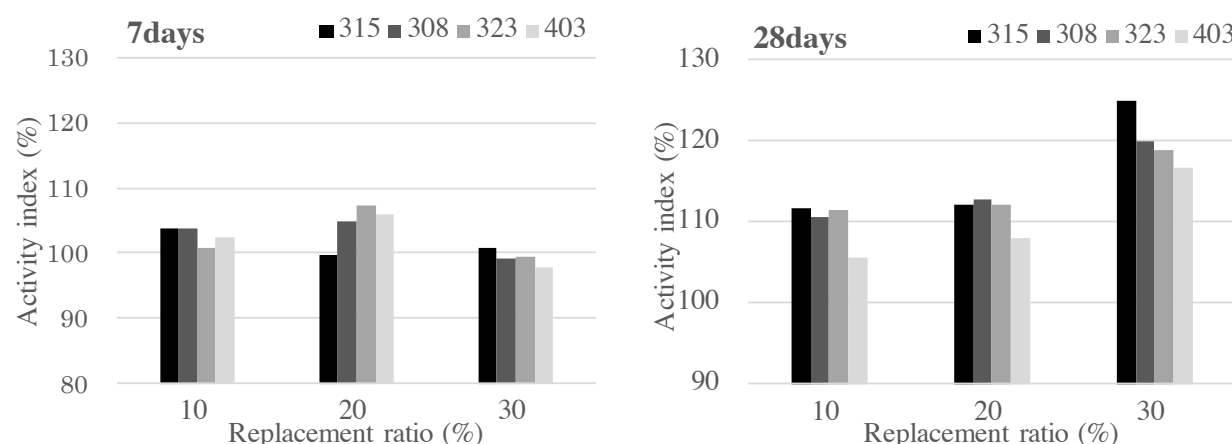


Fig.5.5.4 活性度指数、材齢 7 日(左)と材齢 28 日 (右)

Table 5.5.5 Variety of Activity index

	材齢 7 日			材齢 28 日		
	平均	標準偏差	変動係数	平均	標準偏差	変動係数
10%	102.78	1.222	1.19	109.80	2.497	2.27
20%	104.49	2.848	2.73	111.25	1.940	1.74
30%	99.28	1.105	1.11	120.16	3.089	2.57

5.5.3 強度発現に伴う硬化体の物理的变化／水銀圧入による細孔構造の分析

本項では普通ポルトランドセメントに火山ガラス微粉末を混合したモルタル硬化体中の細孔構造を水銀圧入ポロシメータにより観察した。

(1) 試験方法

JIS A 6207 コンクリート用シリカフェーム 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じ、練混ぜ時間を 5 分とした活性度指数試験を 1 水準とし、これを延長した活性度指数試験を 2 水準行った。3 水準の練混ぜ時間は 5 分、7 分、8 分とした。

使用材料は、火山ガラス微粉末は RF (BET 比表面積 10.37m²/g)、細骨材は標準砂、水は水道水、セメントは二つの異なる生産者の普通ポルトランドセメントを等量ずつ混合して用いた。練混ぜには JIS R 5201 9.2.3 の機械練り用練混ぜ機を用いた。練混ぜ手順を以下に示す。

- 1：練り鉢に規定量のセメント（試験試料）と標準砂を入れ、低速で 30 秒間練混ぜ
- 2：練混ぜ機を停止し、水と化学混和剤を加える

その後は設定した練混ぜ時間に応じて以下の通りとした。

3（5分）：2分（低速）→20秒（かき落とし）→2分40秒（低速）＝合計5分

3（7分）：3分（低速）→20秒（かき落とし）→3分40秒（低速）＝合計7分

3（8分）：3分（低速）→20秒（かき落とし）→4分40秒（低速）＝合計8分

4：練り終わったらさじで10回かき混ぜる

フローと空気量を測定した後に、直径50mm、高さ100mmの円柱供試体を5個、25mm角のシリコンモールドにより供試体を2個作製した。材齢7日の圧縮強度は2個の供試体の平均値とし、材齢28日の圧縮強度は3個の供試体の平均値とした。

練混ぜ5分においては高性能AE減水剤及び消泡剤を260mm±10mmとなる様に調整し、7分と8分では5分の基準モルタルと同一量とした。高性能AE減水剤添加率、フロー、空気量、各材齢の強度、活性度指数の結果をTable 5.5.6に示す。BET比表面積10.37m²/gのRFも、前節で示したBET比表面積15m²/gのRJFと同様の傾向を示し、シリカフュームの活性度指数の基準値を満たした。

Table 5.5.6

	フロー	SP量		材齢7日				材齢28日			
	mm	B*%	空気量 %	強度 N/mm ²	平均 N/mm ²	活性度 指数 (%)	活性度 指数 B* (%)	強度 N/mm ²	平均 N/mm ²	活性度 指数 (%)	活性度 指数 B* (%)
基準 5分	255.5	1.09	1.9	96.2	95.5	-	-	115.0	115.1	-	-
				94.9				115.1			
								115.3			
RF 5分	264.0	1.04	1.8	97.3	98.2	102.8	102.8	123.6	121.6	105.6	105.6
				99.1				121.1			
								120.1			
基準 7分	248.5	1.09	2.2	100.2	97.6	-	102.2	114.4	114.2	-	99.2
				95.0				110.1			
								118.1			
RF 7分	264.0	1.09	1.4	95.6	94.7	97.1	99.2	125.5	123.5	108.2	107.3
				93.8				121.8			
								123.2			
基準 8分	246.0	1.09	2.3	99.9	99.0	-	103.7	114.0	114.8	-	99.7
				98.1				114.4			
								116.0			
RF 8分	278.5	1.09	2.4	93.5	96.9	97.8	101.4	118.9	120.0	104.5	104.2
				100.3				118.9			
								122.2			

作製した 25mm 角の供試体を材齢 7 日、28 日でハンマーにより 8mm 程度以下に粗粉碎し、アセトンに 24 時間浸漬、その後 0.1Pa 以下の減圧環境下で 24 時間乾燥させ、シリカゲルデシケータで保存したものを試料とした。水銀圧入式細孔分布測定装置により各試料の細孔分布を測定した。

(2) 試験結果と考察

測定された細孔を 5nm 以下、10nm 以下、20nm 以下、300nm 以下、300μm 以下の 5 区分とした区分細孔容積率として結果を Fig.5.5.5 に示す。各材齢の全細孔容積率の平均、標準偏差、変動係数を Table 5.5.7 に示す。全空隙率は材齢 7 日から同 28 日の材齢経過による反応進行に伴い、空隙率が減少する傾向が確認された。

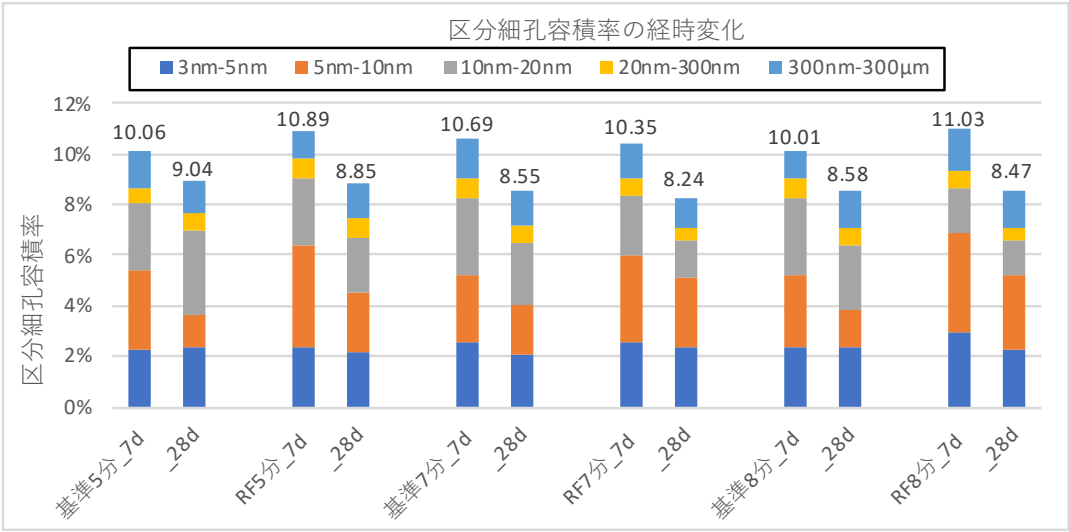


Fig.5.5.5 区分細孔容積率の経時変化

Table 5.5.7 全容積率

Marks	平均	標準偏差	変動係数
OPC_7 日	10.287	0.266	2.588
RF_7 日	10.796	0.272	2.517
OPC_28 日	8.691	0.197	2.270
RF_28 日	8.545	0.232	2.712

フライアッシュのポゾラン反応に伴う細孔構造の変化については、3nm-10nm の細孔量は反応率と正の相関があり、10nm-50nm の細孔量は負の相関があるとされる[5.3.3]。また、フライアッシュやシリカフュームなどの混和材は、ポゾラン反応やマイクロフィラー効果により空隙構造が緻密化され強度や塩化物イオンの拡散に影響を与えるとされ[5.5.1]、[5.5.2]、いずれも 10nm より大きな空隙が減少し、より小さな微細空隙が増加することが指摘されている。材齢 7 日および 28 日における 10nm を境界とした区分細孔容積を Fig.5.5.6 に示す。材齢 7 日、28 日ともに火山ガラス微粉末を用いた場合に 10nm 以下の細孔量は OPC より多いことが分かるが、Fig.5.5.7 に示す 10nm 以下の微細空隙量の変化を見ると、セメント単味でも火山ガラス微粉末を用いても微細空隙量はいずれも材齢の経過にともない減少している。10%置換した W/B=22%のペーストのシリカフュームの反応率は材齢 7 日で大きく増加し以降はゆるや

かになるとされているため[5.5.4]、材齢7日においてRFの10nm以下の細孔がOPCより多いことは、既に反応による緻密化が始まっている可能性が考えられる。**Fig.5.5.8**に示す10nm以上の細孔の経時変化では、RFの7分と8分で材齢7日から28日にかけて、細孔量が減少する傾向が見られる。第7章で検証する様に、練混ぜ5分の活性度指数試験方法では、火山ガラス微粉末がモルタル中で分散するのに十分な時間ではなく、7分と8分に比べて細孔量の減少が少なくなった可能性が考えられる。

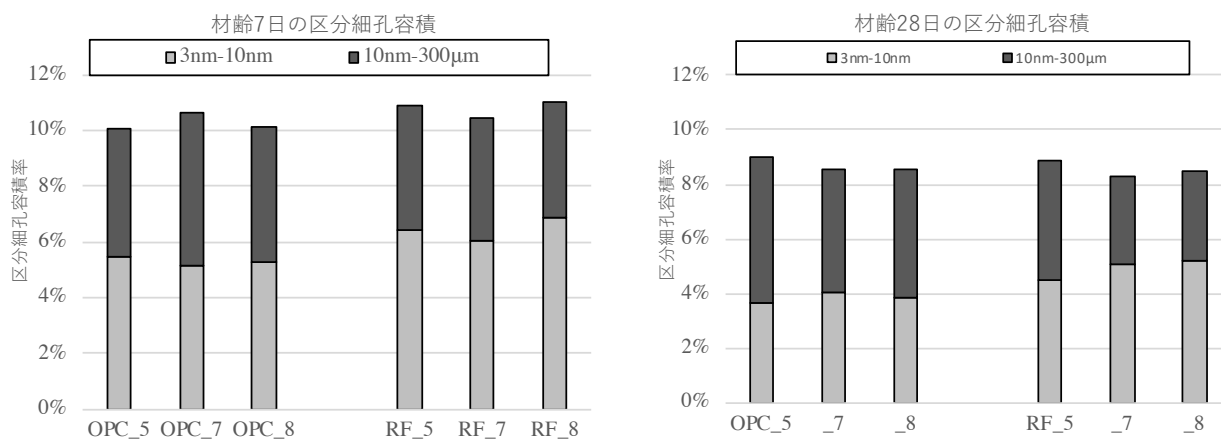


Fig.5.5.6 材齢ごとの区分細孔容積率 7日（左）、28日（右）

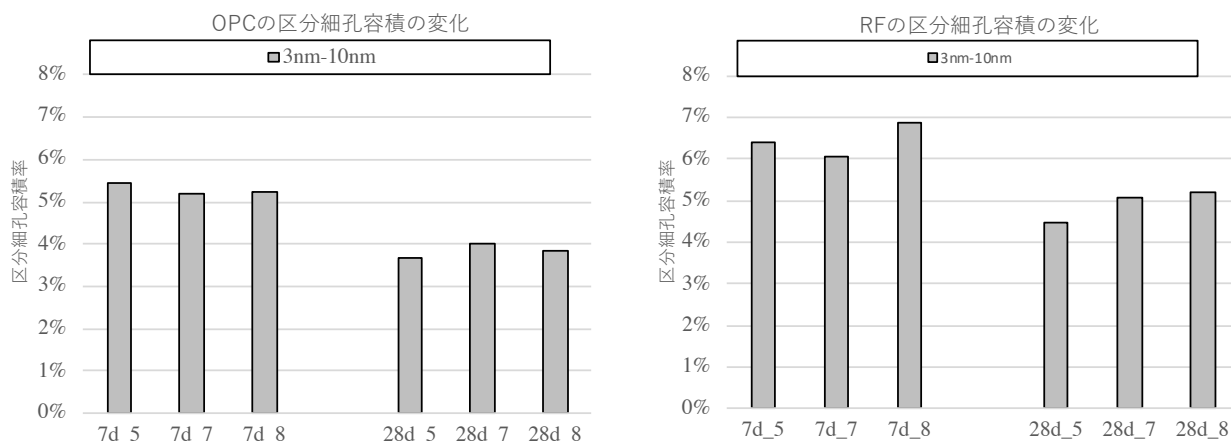


Fig.5.5.7 10nm以下の細孔率の変化 OPC（左）、RF（右）

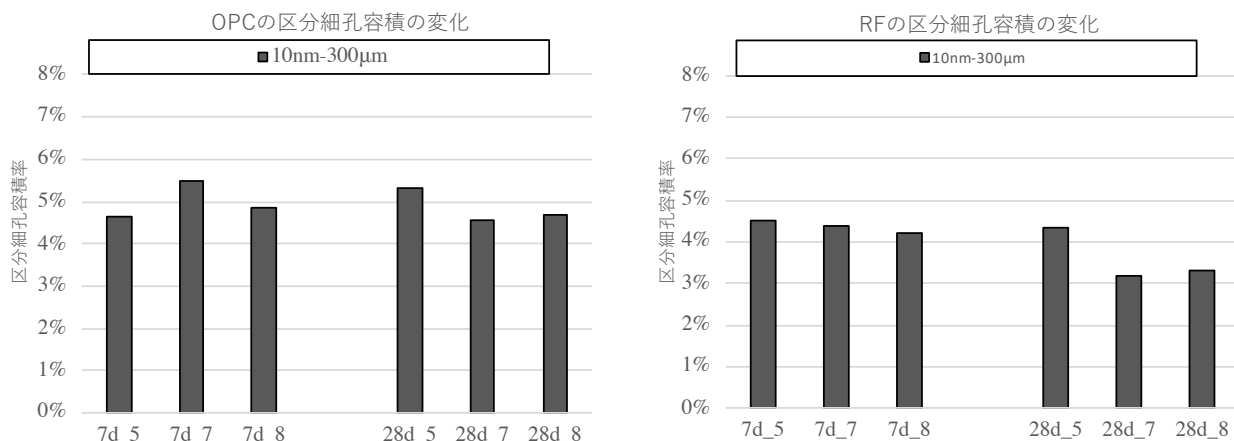


Fig.5.5.8 10nm 以上の細孔率の変化 OPC (左)、RF (右)

いずれの結果においても、5nm 以下の細孔では傾向が見られず、材齢の経過に伴い 10nm 以下の細孔が減少している。引用した既往研究に比べて低い水結合材比となっているため、元々の空隙分布が微細であるため、水銀圧入法で測定できる下限である 3nm 以下の細孔構造で変化が観察される可能性も考えられる。BET 比表面積 10m²/g 程度の火山ガラス微粉末を用いると、セメント単味に比べて材齢 28 日までに 10nm 以上の細孔が減少し材齢 7 日からセメント単味より 10nm 以下の細孔量が多くなることが示された。

5.5.4 強度発現に伴う硬化体の化学的変化：XRD 定性分析と元素分析

(1) 試験方法

第 6 章 6.5.2 で示すコンクリート試験練りで作成した供試体において化学的変化を確認した。Table 5.5.7 に示す火山ガラス微粉末 RF と RC を用いた。調査は単位水量 172kg/m³ 程度、水結合材比 60%、混和材置換率を 0% と 20% とした。目標空気量は 5.0% ± 1.5%、目標スランプは 18cm ± 2.5cm とした。使用材料と調査条件を Table 5.5.8, Table 5.5.9 に示す。強制二軸練りミキサーを用い、スランプ、スランプフロー、空気量、コンクリート温度を試験した後に圧縮強度試験 φ100 × 200mm の円柱を作製し、標準養生材齢 1 週、4 週、13 週、52 週で圧縮強度試験を実施した。圧縮試験を行った供試体の中央部を切り出して 1cm 以下に粉碎しアセトンに 24 時間以上浸漬後、真空乾燥させた試験片の研磨面を SEM-EDX にて面分析した。また、骨材として用いた石灰岩の影響を最小限にするため、粗粉碎した際に発生した微粉を篩い分けした 105 μm 以下の粒分について X 線回析装置を用いて鉱物相の定性分析を行った。

Table 5.5.7 使用した火山ガラス微粉末

	BET 比表面積 (m ² /g)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Ig.loss (%)
RF	10.4	73.0	0.21	13.1	2.38	0.06	0.32	1.51	3.32	3.59	0.04	2.47
RC	2.7	74.3	0.19	12.6	1.78	0.05	0.28	1.39	3.35	3.75	0.03	2.25

Table 5.5.8 使用材料

	物性など	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	N
混和材	火山ガラス微粉末 RF	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 2.62 g/cm ³	S2
硬質砂岩砕石	鹿児島県日置市産，密度 2.64 g/cm ³	G1
石灰砕石	大分県津久見市産，密度 2.70 g/cm ³	G2
高性能 AE 減水剤	ポリカルボン酸系	SP
AE 剤	アルキルエーテル系	AE

Table 5.5.9 調査条件

W/B (%)	W (kg/m ³)	SCM/B (%)	細骨材 重量比	化学 混和剤	目標 Air (%)	目標 スランプ (cm)
60	172	0 20	S1=2.5 S2=7.5	SP + AE	5.0 ± 1.5	スランプ 18 ± 2.5

(2) 結果と考察

圧縮強度試験の結果を Fig.5.5.9 に示す。試験結果より材齢 1 週から RF20%置換で最も強度が高く反応が進んでいると考えられ、測定した材齢 52W（赤丸の供試体）では RC もセメント単味を上回っており、十分に反応が進んでいると考えられる。定性分析の結果を Fig.5.5.10 に示す。 $2\theta = 18^\circ$ 、 34° に見られる水酸化カルシウムのピークが OPC では明確に検出されるものの、RF を 20%置換するとかなり弱くなっているため、ポズラン反応により消費されたと考えられる結果となっている。

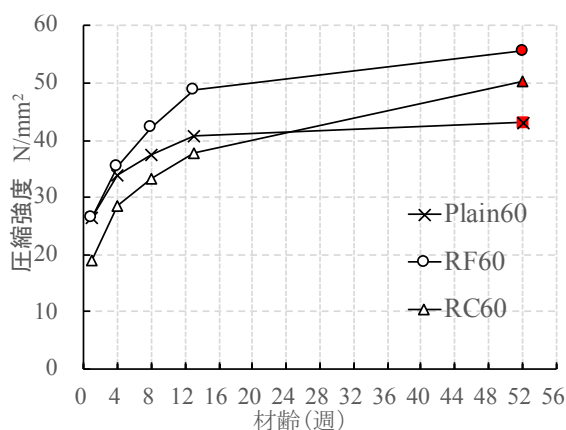


Fig.5.5.9 圧縮強度の試験結果

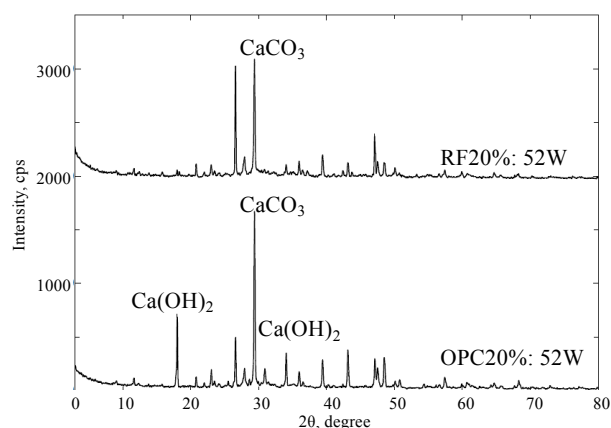
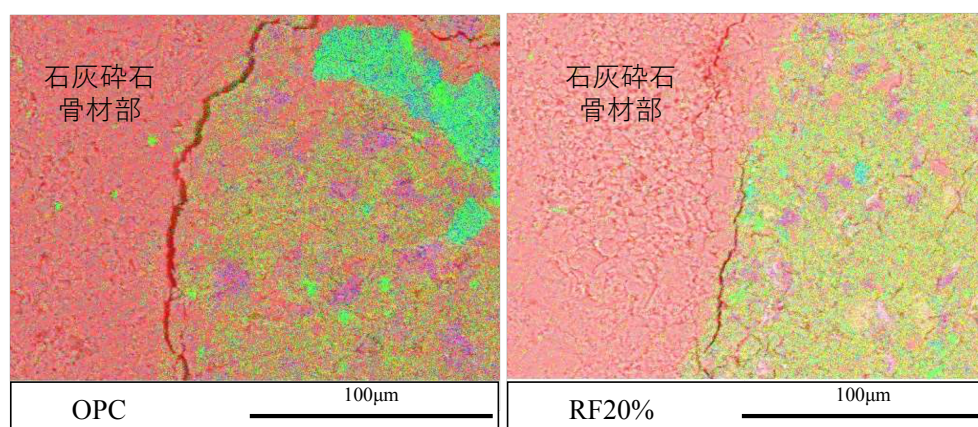


Fig.5.5.10 材齢 52 週の X 線回析図

また、Fig.5.5.11 に SEM-EDX による骨材界面の遷移帯と思われる部分の分析画像を示す。圧縮試験後の供試体を用いているために、ひび割れが確認されるが、ひび割れ左側の赤い部分がカルシウムの多い石灰碎石であると考えられる。水セメント比 50%程度のコングリートでは遷移帯厚さが $30\mu\text{m}$ ほどとされ、水セメント比が大きいほど厚くなる。

Ca と Si の存在により黄色く見える領域が C-S-H 相と考えられるが、赤色を示す骨材との界面および $30\mu\text{m}$ ほどの領域では、RF を用いた方が境界は明瞭になっており、OPC ではやや不明瞭であり、赤いカルシウムが点在している。これは遷移帯を構成する Ca(OH)_2 結晶と推測され、火山ガラス微粉末 RF を置換したことによる遷移帯の改善効果により強度発現性能にも現れたと考えられる。



Ca : 赤、Si : 緑、Al : 青

Fig.5.5.11 材齢 52 週の原子数濃マッピング

- [5.5.1] 川原真一、嶋毅、須田裕哉、佐伯竜彦：シリカフュームコンクリートの塩化物イオン拡散性状および固定化特性、セメント・コンクリート論文集、No.64、pp.354-361、2010
- [5.5.2] 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
- [5.5.3] 小早川真、羽原俊祐：フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.97-102、2001
- [5.5.4] 佐藤正己、梅村靖弘、小泉公志郎：シリカフュームを添加した低熱ポルトランドセメントの水和およびケイ酸構造への水結合材比の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.65、pp.456-463、2011.3
- [5.5.5] 内川浩：セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響、コンクリート工学、Vol.33、No.9、pp.5-17、1995

5.6 結論

火山ガラス微粉末を用いた W/B=30%のモルタル実験を中心に検証した結果、粉末度と強度発現には強い相関が見られ、粉末度によっては材齢 7 日からセメント単味以上の強度発現性能を示す。強度発現には置換率も影響を与えるが、圧縮強度や材齢に伴う強度増進における変動に及ぼす影響はセメントと同程度であり安定した結果が得られた。また、粘土質分などの不純物が混入しガラス含有率が低下すると強度発現性能が低下する。

粉末度と置換率が及ぼす影響を整理すると

- ・ BET 比表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 程度では材齢 7 日において置換率 30%までいずれも活性度指数が概ね 100%をやや上回る強度発現性能を示し、材齢 28 日以降では置換率が高くなるほど得られる強度も高くなり、材齢 91 日の置換率 25%以上では活性度指数が 120%を超える。また、シリカフュームの基準値である BET 比表面積 $15\text{ m}^2/\text{g}$ を下回る $11\text{ m}^2/\text{g}$ でも同様の傾向を示し、10%置換ではシリカフュームの活性度指数の基準値を満たした。
- ・ BET 比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}\sim 7\text{ m}^2/\text{g}$ では、材齢 7 日において置換率 10%-15%程度とした場合に活性度指数が概ね 100%前後となるが、置換率がさらに大きくなると水和するセメント量が減少し、反応性も $15\text{ m}^2/\text{g}$ に比べると低いために活性度指数は低下する。材齢 28 日では同じく置換率 15%程度までは活性度指数が 100%以上となり反応が進行していると考えられ、材齢 91 日では置換率 30%まで活性度指数 100%以上となりさらに反応が進み強度が得られるが、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ ほど反応は進んでいないと考えられ、以降の材齢でも継続して反応が進むと考えられる。
- ・ 未粉碎もしくは BET 比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下では、反応性を持っているものの、材齢 28 日までに強度発現に与える影響はほぼ確認できず、材齢 91 日で僅かに反応が進む程度である。
- ・ 火山ガラス微粉末をセメントに置換した効果として、物理的には材齢の進行に伴う 10nm 以下の空隙増加および 10nm 以上の空隙減少がモルタル実験で確認され、化学的には材齢 1 年のコンクリートではポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費および遷移帯の改善効果が推測される分析結果が得られたが、置換率や比表面積に応じた鉱物質微粉末効果を含む反応メカニズムやその進行について、より詳細な分析が必要である。

第 6 章

コンクリートによる検証

- 6.1 背景と目的
- 6.2 超高強度コンクリート
- 6.3 普通コンクリート
- 6.4 基本的な耐久特性
- 6.5 実用化を想定した調合の検討
- 6.6 結論

6.1 背景と目的

前節までに火山ガラス微粉末の製造方法と粉体特性、流動特性に及ぼす影響、強度発現に及ぼす影響について各種分析やペーストおよびモルタルによる実験結果を考察することで明らかにした。ペースト、モルタル、コンクリートでは材料の構成や練混ぜ条件が変わるため、流動特性に関する傾向が異なることも指摘されている。

本節では、火山ガラス微粉末の実用化を想定した第 3 章で示した量産化を想定した方法によって製造された火山ガラス微粉末も含めて、実際のコンクリート製造に向けてコンクリートにおいて発揮される性能を検証し、その利用方法を確認することを目的とする。

具体的には対象とするコンクリートを超高強度コンクリートと普通コンクリートに区分し、強度・フレッシュ特性をシリカフュームやフライアッシュと実験により比較し、粉末度や置換率、粘土質分が与える影響も検証し、さらに中性化および浸漬法による塩化物イオン浸透抵抗性、凍結融解抵抗性の基本的な耐久特性を検証する。また、実出荷のために必要となる火山ガラス微粉末を用いた場合の材齢 28 日における C/W～F 関係式を算出し、最適な流動性を得るための置換率や化学混和剤について検証する。

6.2 超高強度コンクリート

本節では、超高強度域のコンクリートに火山ガラス微粉末が及ぼす影響を検証するためにコンクリートによるシリカフュームとの比較実験を行い、練混ぜ性、流動特性、強度発現について考察を行い、粘土質分が混入することによる影響も検証した。

6.2.1 実験概要及び試験項目

超高強度域のコンクリートに火山ガラス微粉末が及ぼす影響を検証するために、W/B=20%、置換率10%としてコンクリートで3シリーズの実験を行った。シリーズⅠではローラミル粉碎品VGR、ジェットミル品RJF、RJCの3種類の火山ガラス微粉末と比較のためのシリカリウムを用いた。SFで目標スランプフロー65cm±10cm、空気量2.0%±1.0%を満たした化学混和剤量と同一量で火山ガラス微粉末の試験練りを実施した。シリーズⅡでは化学混和剤量を調整し、目標スランプフロー65cm±10cm、空気量2.0%±1.0%とした。シリーズⅢでは量産型も想定したジェットミル品、気流分級品、サイクロン分級品の微粉3種と粗粉3種の火山ガラス微粉末6種類(RJF、RJC、RXF、RXC、RF、RC)とシリカフュームで実施した。実験全体の要因と水準をTable 6.2.1に示す。使用材料をTable 6.2.2に、調合をTable 6.2.3に示す。

Table 6.2.1 3シリーズの実験要因と水準

Series	火山ガラス微粉末	SP量	試験時間	W/B	置換率	比較混和材
I	ジェットミル品 ローラミル粉碎品 (RJF、RJC、VGR)	一定	0, 30, 60 (分)	20%	10%	SF
II		調整				
III	量産化も想定した分級品6種類 RJF、RXF、RF、RJC、RXC、RC	調整	0			

Table 6.2.2 使用材料

Materials	Mark	Contents
Cement	LC	Low-heat portland cement, density 3.24 g/cm ³
Fine aggregate1	S1	Crushed lime stone sand from Ōita Tsukumi, Density 2.67 g/cm ³
Fine aggregate2	S2	Crushed hard sand from Kagoshima Hioki-shi, Density 2.62 g/cm ³
Coarse aggregate	G	Crushed hard sandstone from Kagoshima Hioki-shi, Density 2.64 g/cm ³
Chemical admixture	SP	High-range water-reducing admixture Density 1.02~1.12 g/cm ³ Master Glenium SP8HU
Silicafume	SF	Specific surface area : 17.7 m ² /g, Density 2.25 g/cm ³ , SiO ₂ : 95.29 %
Volcanic Glass powders	VGP	7type: VGR, RJF, RJC, RXF, RXC, RF, RC BET surface area : 3 m ² /g - 17 m ² /g Density 2.35 g/cm ³ , SiO ₂ : 72 %-73%

Table 6.2.3 調合

Symbol	Unit weight (kg/m ³)						s/a
	LC	W	S1	S2	G	SCM	
SF	720	160	270	398	816	80	45.0%
VGP	720	160	272	401	816	80	

6.2.2 練混ぜ性に及ぼす粉末度の影響

シリーズ I のシリカフュームの練混ぜ条件を Fig.6.2.1 に示す。セメントと混和材、細骨材を投入後から練り 15 秒を行い、水+化学混和剤を投入して 90 秒練混ぜた。RJF も同じ練混ぜ条件で 90 秒より早くモルタルとなり粗骨材を投入したが、RJC と VGR は 90 秒で造粒した段階であった。Photo6.2.1 から Photo6.2.4 に注水後 90 秒の様子を示す。目視により練混ぜが不足していたため、RJC と VGR はモルタル練混ぜ時間を延長した。

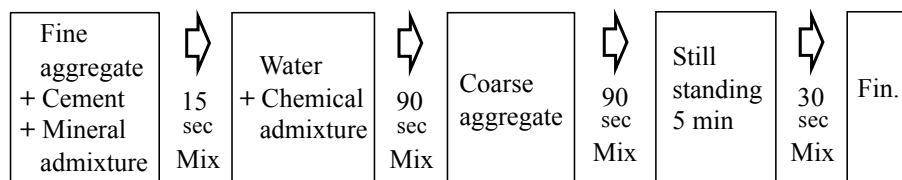


Fig.6.2.1 シリーズ I の練混ぜ条件



Photo6.2.1 SF のモルタル練混ぜ開始 90 秒後



Photo6.2.2 RJF のモルタル練混ぜ開始 90 秒後



Photo6.2.3 RJC のモルタル練混ぜ開始 90 秒後



Photo6.2.4 VGR のモルタル練混ぜ開始 90 秒後

シリーズⅢの練混ぜ条件を Fig.6.2.2 に示す。微粉 3 種類とシリカフュームではモルタル練混ぜ時間は 120 秒、RJC と RJC では 240 秒、RC では 300 秒という結果であった。

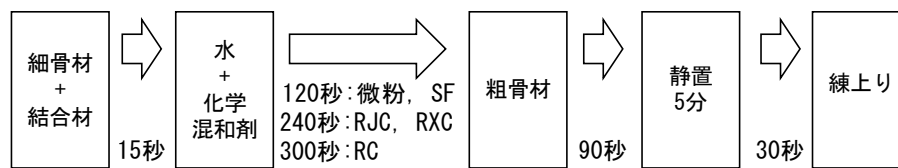


Fig.6.2.2 シリーズⅢの練混ぜ条件

低水結合材比のペーストおよびコンクリートの練混ぜ性を比較した研究によれば、結合材が粉体状を呈する段階から表面水分が増加し、造粒し易い結合材ほど練混ぜ時間は短く、充填性が高いものほど表面水を確保しやすいため、練混ぜ性に優れる傾向があるとされる [6.2.1]、[6.2.2]。BET 比表面積 $12\text{m}^3/\text{g}$ の火山ガラス微粉末および $17\text{m}^3/\text{g}$ のシリカフュームでモルタルの練混ぜ時間が短くなったのは、4.3 節 Fig.4.3.3 で示した充填率の高さが関連していると考えられる。一方で BET 比表面積 $7\text{m}^3/\text{g}$ 以下の火山ガラス微粉末では、練混ぜに伴い分散が進行しても充填性が高くないために練混ぜの時間が長くなったと考えられる。造粒のし易さを含めたシリカフュームとの比較については本研究では明らかになっていないものの、分級して得られる BET 比表面積 $12\text{m}^3/\text{g}$ 同等の練混ぜ性を持つことは示された。

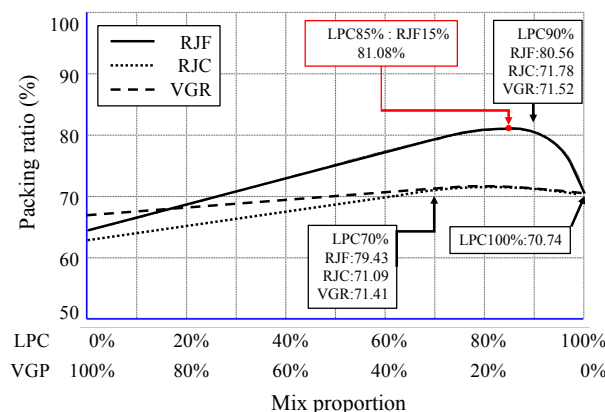


Fig 4.3.3 充填率シミュレーションの結果（再掲）

6.2.3 フレッシュ特性に及ぼす粉末度の影響

(1) シリーズⅠ

シリーズⅠでは目標空気量は $2.0\% \pm 1.0\%$ 、目標スランプフローは $65\text{cm} \pm 10\text{cm}$ として、これを満たしたシリカフュームの高性能減水剤と同一化学混和剤量である粉体 $\times 1.6\text{wt}\%$ を火山ガラス微粉末にも用いた。試験項目はスランプフロー、空気量、コンクリート温度、50cm 通過時間とフロー停止時間とし、練混ぜ直後、経時 30 分、60 分に試験を行った。スランプフロー、50cm 通過時間、フロー停止時間、空気量の結果をそれぞれ、Fig.6.2.3、Fig.6.2.4、Fig.6.2.5、Fig.6.2.6 に示す。

いずれの火山ガラス微粉末でもシリカフュームと同一化学混和剤量で目標スランプフローを超えるほどの大きなスランプフローが得られた。50cm 通過時間では VGR でその他より大きくなりフロー停止時間はシリカリウムで最も短くなった。スランプフロー値が大きく異なるので、評価は難しいものの、VGR の粘性は高かった。また、空気量はシリカフュームが多くなった。化学混和剤の吸着や巻き込み空気の影響と考えられる。いずれの試験結果の経時変化においても、火山ガラス微粉末を用いた場合にシリカフュームと極端に異なる傾向は確認されなかった。また、材料分離の傾向が認められたため、強度試験用の試料採取は行わなかった。

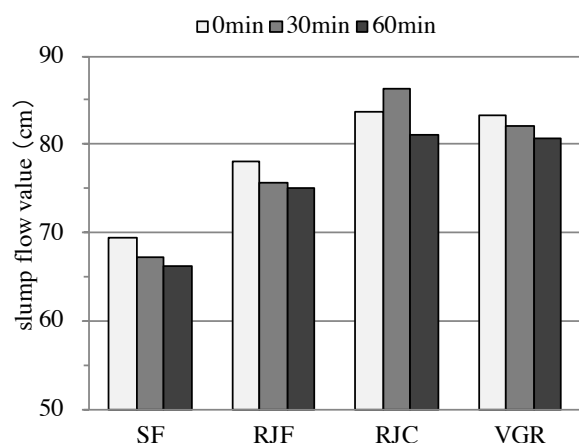


Fig.6.2.3 スランプフローの経時変化

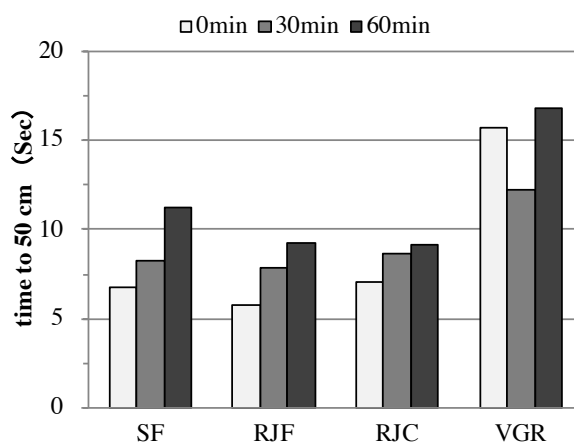


Fig.6.2.4 50cm 通過時間の経時変化

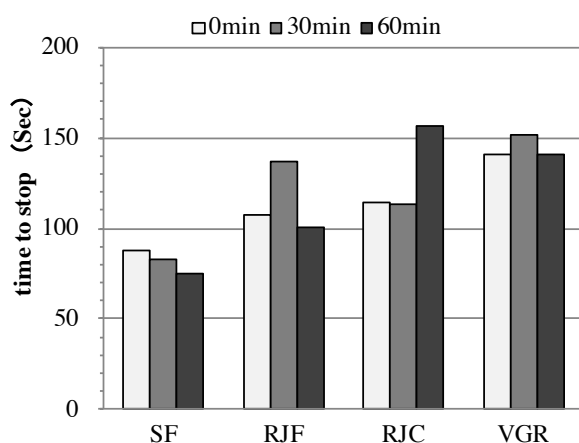


Fig.6.2.5 フロー停止時間の経時変化

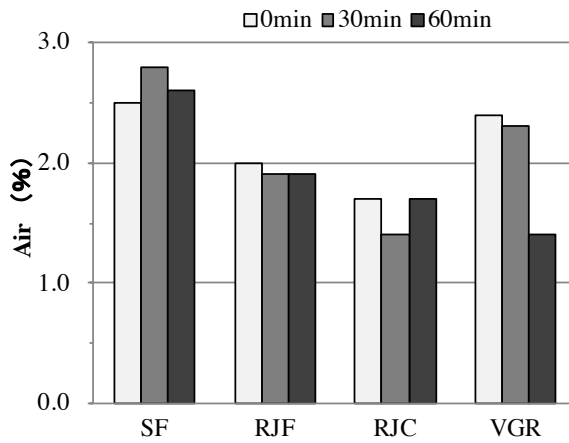


Fig.6.2.6 空気量の経時変化

(2) シリーズ II

シリーズ II では目標空気量は $2.0\% \pm 1.0\%$ 、目標スランプフローは $65\text{cm} \pm 10\text{cm}$ として、これを満たす様に化学混和剤量を調整した。試験項目はスランプフロー、空気量、コンクリート温度、50cm 通過時間とフロー停止時間とし、練混ぜ直後、経時 30 分、60 分に試験を行った。スランプフロー、50cm 通過時間、フロー停止時間、空気量の経時変化をそれぞれ、Fig.6.2.7、Fig.6.2.8、Fig.6.2.9、Fig.6.2.10 に、使用した高性能減水剤量と練混ぜ直後の試験結果を Table 6.2.4 に示す。

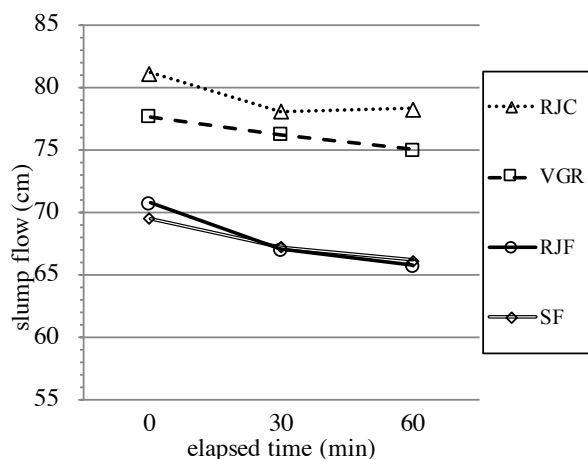


Fig.6.2.7 スランプフローの経時変化

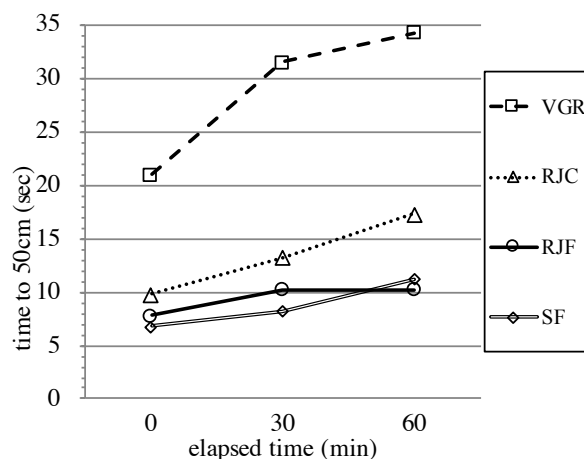


Fig.6.2.8 50cm 通過時間の経時変化

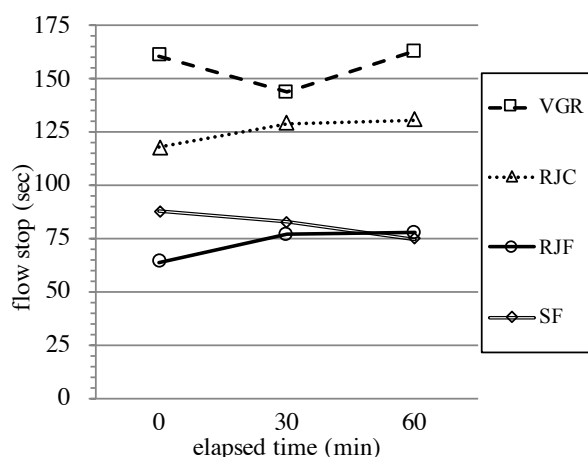


Fig.6.2.9 フロー停止時間の経時変化

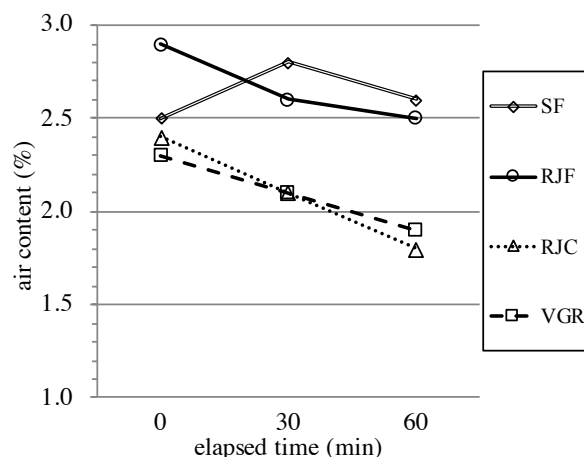


Fig.6.2.10 空気量の経時変化

Table 6.2.4 化学混和剤量と練混ぜ直後のフレッシュ試験の結果

Marks	BET (m ² /g)	SP (B×wt%)	slump flow (cm)	Air (%)	CT (°C)	50cm (sec)	stop (sec)
SF	17.7	1.6	69.5×69.5	2.5	26	6.8	88
RJF	15.0	1.4	70.0×71.5	2.9	25	7.8	64
VGR	6.4	1.3	76.1×79.3	2.3	25	21	161
RJC	4.1	1.3	81.3×81.0	2.4	25	9.8	118

シリーズ II ではいずれの火山ガラス微粉末においても、シリカフュームより少ない化学混和剤量で目標スランプフローが得られた。RJC はスランプフローロスにより経時 60 分で目標範囲になることを想定したが、これを満たさず目標を上回る結果となった。50cm 通過時間に示される通り、VGR では極めて粘性が高く実用的とは言えず、RJC でも同様の傾向が認められたが、RJF はシリカフュームと同等の実用的な粘性を示した。また、空気量についてはシリーズ I とは異なりいずれの火山ガラスを用いた場合にもシリカフュームと同程度となり、経時変化にも極端な傾向は確認されなかった。

(3) シリーズⅢ

使用高性能減水剤量と練混ぜ直後の試験結果を **Table 6.2.5** に示す。いずれの火山ガラス微粉末でもシリカフュームより少ない高性能減水剤量で目標スランプフローが得られた。BET 比表面積 $12\text{m}^2/\text{g}$ 以上の分級された微粉では、粘性が低下しシリカフューム同程度の実用性を示した。その一方で分級された BET 比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下の粗粉では、微粉よりも少ない化学混和剤量で目標スランプフローが得られるものの、50cm 通過時間に示される様に、やや粘性が高い傾向を示した。BET 比表面積が最も小さい $3.6\text{m}^2/\text{g}$ の RC で最も 50cm 通過時間が長く 8.3 秒であるが、シリーズⅡの VGR(BET 比表面積 $6.4\text{m}^2/\text{g}$) の 21 秒よりは短い。

Table 6.2.5 化学混和剤量と練混ぜ直後のフレッシュ試験の結果

Marks	BET (m^2/g)	SP ($\text{B} \times \text{wt}\%$)	slump flow (cm)	Air (%)	CT ($^{\circ}\text{C}$)	50cm (sec)	stop (sec)
SF	17.7	1.6	69.0×68.0	2.9	26	4.3	79
RJF	16.1	1.4	74.0×74.8	2.1	26	5.3	97
RXF	15.2	1.4	73.2×75.0	2.1	27	5.8	118
RF	12.0	1.4	73.8×72.2	1.8	26	5.5	92
RJC	4.2	1.3	74.0×73.8	1.8	27	6.3	102
RXC	5.1	1.2	72.4×71.1	1.9	27	6.8	103
RC	3.6	1.2	69.8×68.2	1.9	27	8.3	103

第4章で示した通り、化学混和剤を用いない場合には粉体の凝集が影響するため、BET 比表面積が大きい火山ガラス微粉末の方が凝集し易く拘束水量は大きい。化学混和剤を用いると凝集が解かれ、BET 比表面積が大きいほど、拘束水が少なくなることを示す実験結果が得られている。**Fig.6.2.11** にシリーズⅡの VGR も加えた BET 比表面積と高性能減水剤量の関係を示す。BET 比表面積が小さい粉体の方が目標フローを得るための化学混和剤量が少ない傾向があり、これは粉体の凝集のし易さに影響を受けていると考え、目標フローを得る程度に凝集を解くための化学混和剤量を意味する。シリカフュームは化学組成が異なるため同列には論じられないものの、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の粒子径でより強力な超音波でも完全分散しないほどの凝集力を持った粉体であるため、その凝集力が影響したと推測される。

50cm 通過時間と BET 比表面積の結果を **Fig.6.2.12** に示す。第4章で充填性が高いほど塑性粘度が低いことを示したが、分級された BET 比表面積 $12\text{m}^2/\text{g}$ 以上の微粉ではいずれも 50cm 通過時間が短く、充填性の高さによるマイクロフィルター効果が発揮されたと考えられる。一方で VGR と RJC では粒子間距離シミュレーションの結果では平均粒子間距離は同程度であり、接触確率に関連する平均配位数は VGR の方が少ない結果であった。それにも関わらず VGR の 50cm 通過時間が特に大きいことは、比表面積の影響に加えて、分級していないことによる水和作用を受けた火山ガラスの表面状態の影響を受けた可能性が考えられる。

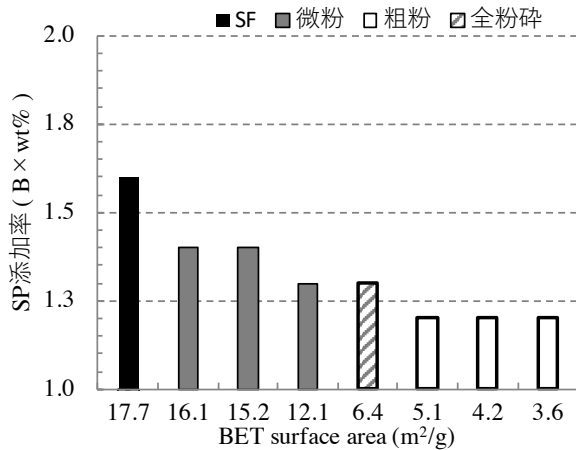


Fig 6.2.11 SP 添加率と BET 比表面積

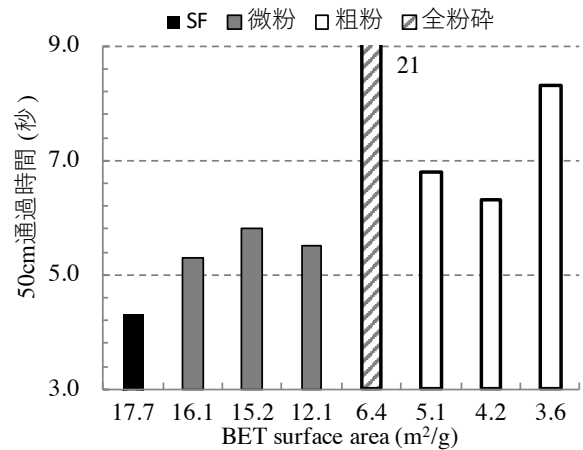


Fig 6.2.12 50cm 通過時間と BET 比表面積

6.2.4 強度発現に及ぼす粉末度の影響と材齢

(1) シリーズ II

シリーズ II の圧縮強度試験結果を Fig.6.2.13 に示す。使用したシリカフュームの成績表による活性度指数は材齢 7 日で 97%、材齢 28 日で 109%であった。RJF は材齢 13 週までシリカフューム同等もしくはそれ以上の強度が得られ、RJC および VGR では概ね 95%以上もしくは同程度の強度発現が得られた。RJC と VGR はフレッシュにおける粘性に課題が認められるため、実用的ではないものの、強度発現としては初期材齢からセメント同程度には強度に寄与すると考えられる結果を示した。

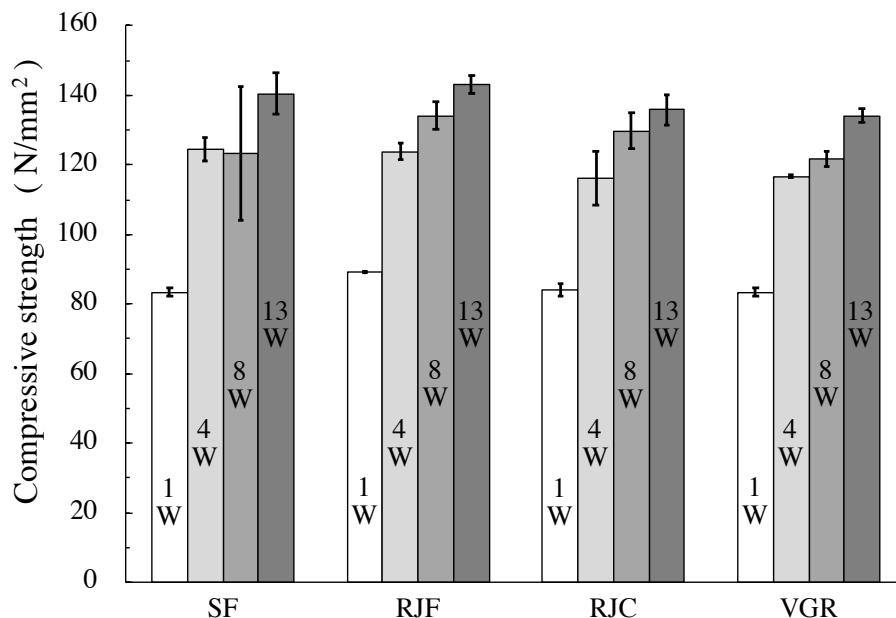


Fig.6.2.13 シリーズ II の圧縮強度試験結果

(2) シリーズⅢ

シリーズⅢの圧縮強度試験結果を Fig.6.2.14 に示す。材齢 1 年の試験結果において、3 本の供試体の圧縮強度のうち、1 本の強度低下により標準偏差が 10 を超えるも水準があったため、その試験体を除いた 2 本の平均を取った試験結果について、材齢との関係を Fig.6.2.15 に示す

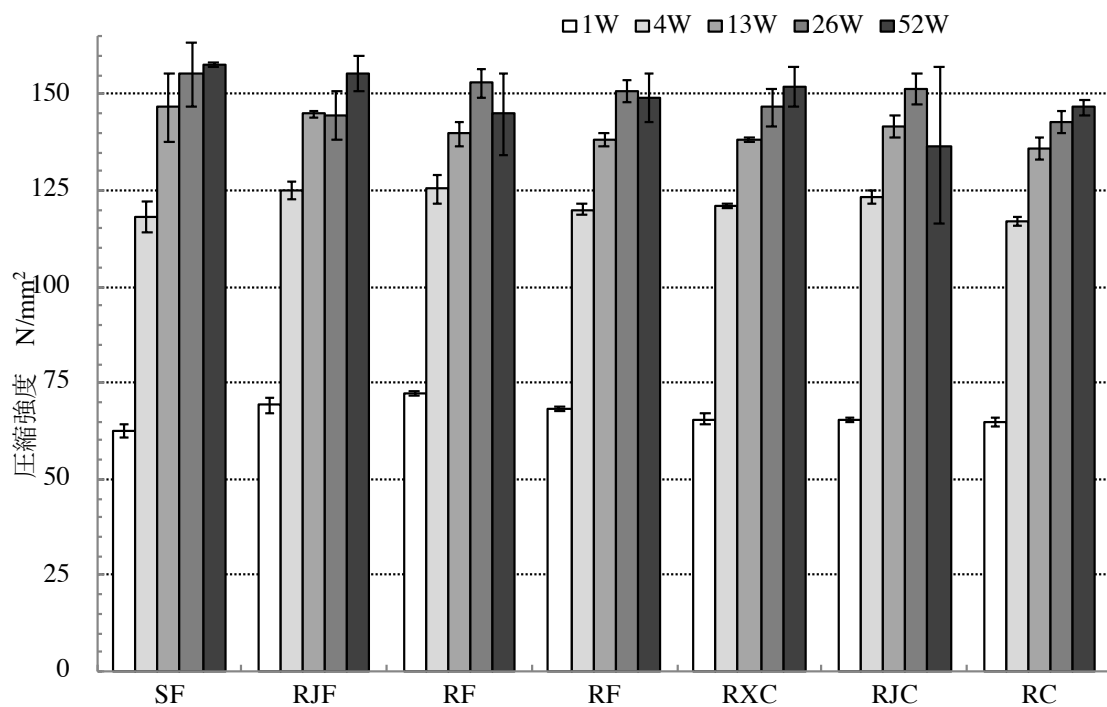


Fig.6.2.14 シリーズⅢの圧縮強度試験結果

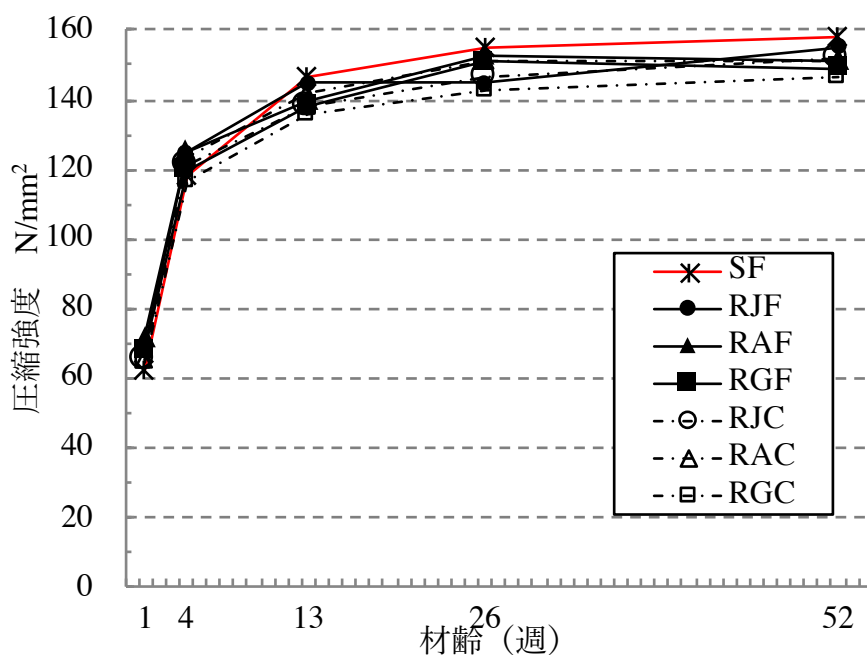


Fig.6.2.15 シリーズⅢの圧縮強度試験と材齢

シリカフュームも含めて、材齢 4 週までに活発な強度発現を示しそれ以降は比較的ゆるやかな強度増進となる。材齢 4 週までは火山ガラス微粉末はシリカフュームより強度が高く、材齢 13 週でシリカフュームが上回る傾向が確認される。ただし、シリーズⅢでの空気量は Fig.6.2.16 に示す通りシリカフュームで 1%前後高い水準にある。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%減少するとされるため[6.2.3]、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。超高強度域のフレッシュに混和材が与える影響として、空気量が少なくなることは長所であると言えるが、本実験においては強度に差が生じる可能性という点では短所となった。また、シリーズⅡにおける RJF は SF より空気量が 0.4%多いにも関わらず材齢 1 週から SF 同等以上の強度が得られ、VGR と RJC では同等空気量で概ね同等から同等以下の強度が得られる結果となっているため、以下では SF の空気量が少なかったことによる強度低下は影響が無かったとして議論を進める。

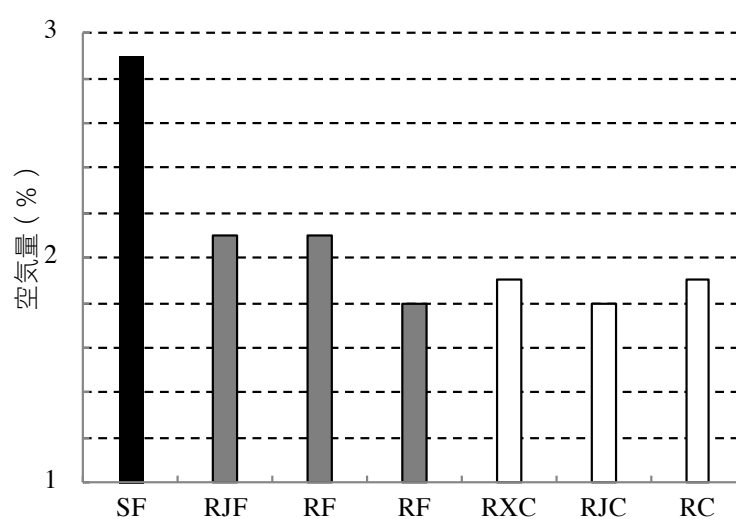


Fig.6.2.16 シリーズⅢの空気量

シリカフュームとの強度比と BET 比表面積の関係を Fig.6.2.17 に示す。図中に示す近似直線では、材齢 1 週で BET 比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ の火山ガラス微粉末でもシリカフュームの強度を上回り、比表面積が大きくなるほどに強度も大きくなる。材齢 4 週では同様に BET 比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ の火山ガラス微粉末でもシリカフュームの強度を上回っているが、その差は小さくなり比表面積の影響も小さくなっている。その後材齢 13 週以降の近似直線はほぼ重なり、シリカフュームを下回っている。第 5 章でも示した通り、低熱セメントを用いた W/C=22%のペースト実験では材齢 7 日時点で材齢 56 日の 8 割の CH が生成され、これにシリカフュームを 10%混和した場合には、CH 量が材齢 7 日から少なくなり反応により消費されたことが示唆されている [6.2.3]。また、同じく低熱セメントによる W/B=22%、SF 置換率 10%においては、材齢 7 日までにシリカフュームの反応率が大きく増加し、4 週でやや緩やかになり、それ以降 13 週まではさらに緩やかになることが示されている[6.2.4]。シリカフュームと化学組成が異なるため、反応性などは検証する必要があるものの、SF との相対強度比が材齢 1 週で最も比表面積の影響を受けたことは、火山ガラス微粉末においても材齢 7 日までに比表面積に応じて活発に反応が進み CH が消費された可能性を考えることができる。ただし、その仮定のもとでも、CH 消費量は比表面積が小さい方が少ない、すなわち反応が遅いと考えられるので、BET 比表面積が小さな火山ガラス微粉末では材齢 7 日以

降でも残存 CH 量があり、91 日までに遅れて緩やかに反応が進行し、相対的に比表面積が大きな火山ガラス微粉末の強度追いつくと考えられる。

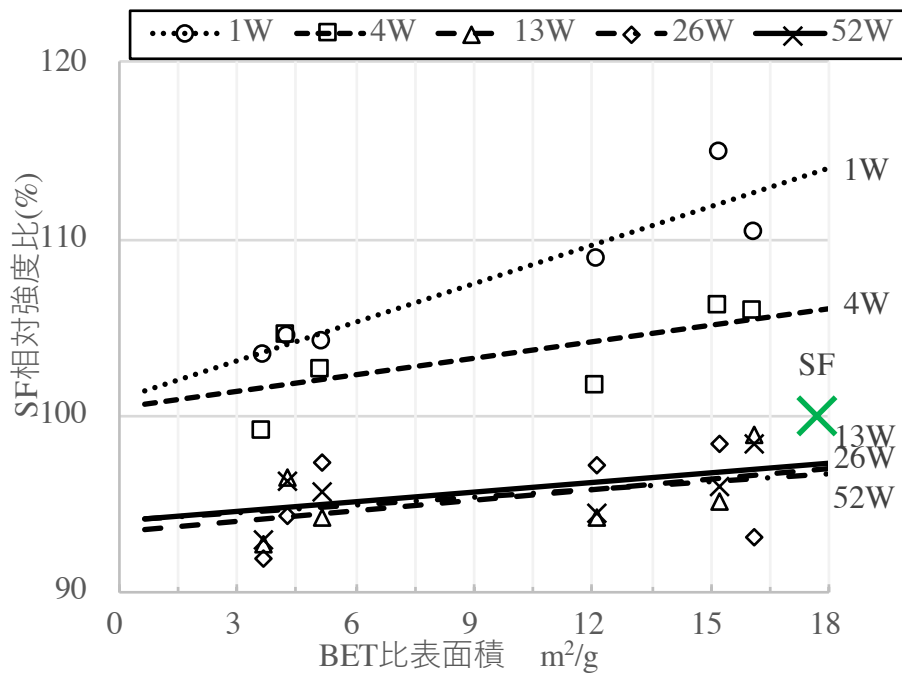


Fig.6.2.17 SF 相対強度比と BET 比表面積の関係

BET 比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 程度の火山ガラス微粉末が、BET 比表面積 $17\text{m}^2/\text{g}$ のシリカフューム以上に材齢 7 日から反応することは、比表面積の観点では説明ができないため、化学組成の違いに着目する。化学組成の異なるフライアッシュに対して実施した研究によれば[6.2.5]、ガラス相量と粉末度がほぼ同等なフライアッシュでは、ガラス相中の修飾酸化物量が反応性の評価指標になることが示されている。その理由として、ガラス相中の SiO_2 に対する修飾酸化物の量が多い場合、ガラスの網目構造は切断され、反応性が高くなると推測されている。火山ガラス微粉末はシリカフュームに比べて、Al、Fe などの中間酸化物や Na、K、Ca などの修飾酸化物を含むため、網目構造は切断される量が多く、第 3 章で実施した水蒸気吸着の結果から SF よりも親水性が高くアルカリ溶液への溶出も早い可能性が高い。BET 比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ の火山ガラス微粉末でも材齢 7 日からシリカフューム同等以上の強度を示した要因である可能性がある。ただし、13 週以降でシリカフュームより強度が低下していることについては、さらなる検討が必要である。

6.2.5 粘土質の混入が与える影響

(1) 実験概要および試験項目

3.4 節で製造方法を示した多段気流分級装置により選別された平均粒径 $35\mu\text{m}$ の粒分をジェットミルにより粉砕して集塵機に回収された微粉末を使用した。平均粒径は $1\mu\text{m}$ と火山ガラス微粉末と同程度、重液選鉱法による測定では、ガラス率が 78.0%となり、エアテーブルを用いた場合に比べると約 10%低

い。この微粉末とシリカフェュームを対象にコンクリート室内試験によって強度特性とフレッシュ性状を比較した。実験概要及び使用材料を **Table 6.2.6**、**Table 6.2.7** に示す。コンクリートの目標値はスランプフロー65cm、空気量は1.5%として、目標値を満たしたシリカフェュームの調合及び練り混ぜ条件を、粗骨材量を一定としてそのままシラス微粉に置き換えて比較した。フレッシュ性状として、空気量、スランプフロー、50cm 通過時間、フロー停止時間、コンクリート温度を測定し、コンクリートの状態を目視した。圧縮強度はコンクリートを材齢1日で脱型した後に水中養生(20°C)を行い、材齢7日、28日で行った。調合を **Table 6.2.8** に、練り混ぜ条件を **Fig.6.2.18** に示す。

Table 6.2.6 実験の要因と水準

Factor	Levels
Mineral admixture	Shirasu fine powder Silica fume
Replacement ratio	10%
W/B	20%

Table 6.2.7 使用材料

Materials	Marks	Contents
Cement	L	Low-heat portland cement , Density : 3.16g/cm ³
Fine aggregate 1	S1	Mountain sand from Chiba Futtsu-shi, Density (Saturated surface-dry) : 2.61g/cm ³
Fine aggregate 2	S2	Lime stone sand from Kochi Torikatayama, Density (Saturated surface-dry) : 2.66g/cm ³
Coarse aggregate	G	Crushed hard sandstone from Ibaraki Sakuragawa-shi, Density (Saturated surface-dry) : 2.63g/cm ³
Chemical admixture	AE	Air-entraining and high-range water- reducing admixture
Silica fume (slurry)	SF	Specific surface area: 15m ² /g, from Norway
Shirasu fine powder	M.ad	Crushed from classified Ito-Shirasu , Particle size : 1.1μm ,

Table 6.2.8 調合

Symbol	Unit weight (kg/m ³)						s/a
	L	W	S1	S2	G	SCM	
SF	720	160	398	271	827	80	50.0%
M.ad	720	160	403	274	827	80	

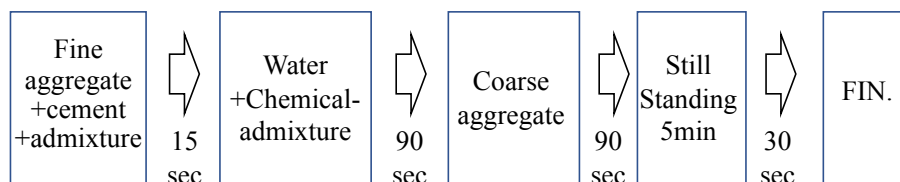


Fig.6.2.18 練混ぜ条件

フレッシュ性状及び圧縮強度の結果を **Table 6.2.9** に示す。同一化学混和剤量のシリカフェュームと比較するとフローは小さく、停止時間も約1.5倍に長くなり、流動性が落ちた粘性の高いコンクリートになった。

ている。BET 比表面積 $12\text{m}^2/\text{g}$ 以上の火山ガラス微粉末では、少ない化学混和剤量で同等以上のスランプフローが得られたことと比較すると、粘土質分による高性能減水剤や水を吸着した可能性がある。また、Fig.6.2.19 に示す通り、凝集を示唆する $10\mu\text{m}$ 前後で僅かに差が見られるものの、RJF と粒度分布の傾向は変わらず同等の充填率改善効果により、粘性は低下すると考えられる。しかしながら RJF では 50cm 通過時間が 2 割長くなる程度であったものが、5 割ほど長くなり、表面状態や比表面積、化学混和剤の吸着などの影響により、RJF よりは粘性が高くなったと考えられる。

圧縮強度については材齢 28 日ではシリカフュームの約 87%、材齢 7 日では 94%という結果となり、5.4 節で示したモルタル試験によるシリカフュームの約 9 割の活性度指数という結果と同程度の反応性と考えられる。反応性が全くないとまではいかないものの、ガラス含有率が 10%ほど低くなったことが、シリカフューム同等の強度を材齢初期から発現していた RJF などの火山ガラス微粉末と異なる結果になったと考えられる。前章までの結果と同様に、エアテーブルにより純度の高い火山ガラスを粉砕することで、より良い性能の混和材が得られたことを示す結果となった。

Table 6.2.9 実験結果

	Flow (cm)	Time of 50cm flow (sec)	Time of flow stop (sec)	Air content (%)	Compressive strength (N/mm^2)	
					7day	28day
SF	62.7×60.2	6.1	37.0	1.2	88.5	126.0
M.ad	59.4×58.8	9.8	39.5	1.4	83.7	110.0

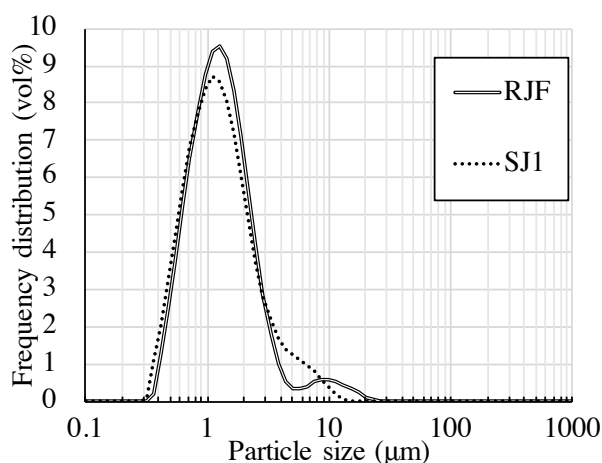


Fig.6.2.19 RJF と気流分級微粉末の粒度分布

[6.2.1] 野村博史、野口貴文：低水結合材比ペーストの練混ぜによる粒子の凝集・分散状態評価、セメント・コンクリート論文集、Vol.69、pp.573-579(2015)

[6.2.2] 野村博史、野口貴文、相川豊、武藤貴彦：粉体粒子の分散性および充填性が程水結合材比ペーストの練混ぜ性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.70、pp.458-464 (2016)

- [6.2.3] 小泉公志郎、佐藤正巳、梅村靖弘、露木尚光：シリカフュームを用いたセメント硬化体の水和におけるケイ酸塩構造の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.64、pp.9-15 (2010)
- [6.2.4] 佐藤正巳、梅村靖弘、小泉公志郎：シリカフュームを添加した低熱ポルトランドセメントの水和およびケイ酸構造への水結合材比の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.65、pp.456-463、2011.3
- [6.2.5] 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)

6.3 普通コンクリート

本節では、普通コンクリートに火山ガラス微粉末が及ぼす影響を検証するために W/B=50%置換率 25%におけるコンクリートによるフライアッシュとの比較実験を行い、その結果を 6.3.1～6.3.3 で述べる。また、粘土質分に関する影響を検証するために、W/B=40%置換率 30%におけるコンクリートによる比較実験を実施し、その結果を 6.3.4 で述べる。

6.3.1 実験概要及び試験項目

量産型も想定したジェットミル品、気流分級品、サイクロン分級品の微粉 3 種と粗粉 3 種の火山ガラス微粉末 6 種類 (RJF、RJC、RXF、RXC、RF、RC) とフライアッシュ II 種品で実施し、化学混和剤量を調整し、目標スランプ $18\text{cm} \pm 2.5\text{cm}$ 、空気量 $4.5\% \pm 1.5\%$ とした。使用材料を Table 6.3.1 に、火山ガラス 6 種類の基本物性を Table 6.3.2 に、調合を Table 6.3.3 に示す。

Table 6.3.1 使用材料

		物性など	記号
結合材(B)	セメント	普通ポルトランドセメント	N
	混和材	火山ガラス微粉末6種, FA (Ⅱ種品)	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 2.62 g/cm^3	S2
硬質砂岩碎石		鹿児島県日置市産, 密度 2.64 g/cm^3	G1
石灰碎石		大分県津久見市産, 密度 2.70 g/cm^3	G2
高性能AE減水剤		ポリカルボン酸系	SP2
AE剤		アルキルエーテル系	AE

Table 6.3.3 調合

Symbol	Unit weight (kg/m^3)					
	N	W	S1	S2	G	SCM
FA	250	167	222	650	923	84
VGP	250	167	222	652	923	84

Table 6.3.2 火山ガラス微粉末の基本物性

基本物性 (分級前)		基本物性 (分級後)	
密度(g/cm ³)	2.36	BET比表面積 (m ² /g)	
ガラス率 (%)	88.6		
SiO ₂ (%)	73.7		
Al ₂ O ₃ (%)	12.4	RJF	16.1
Fe ₂ O ₃ (%)	1.75	RJC	4.2
MgO (%)	0.35	RXF	15.2
K ₂ O (%)	3.86	RXC	5.1
Na ₂ O ₃ (%)	3.86	RF	12.0
Ig.loss (%)	2.25	RC	3.6

6.3.2 スランプ管理のフレッシュ性状に及ぼす影響

W/B=50%のフレッシュ性状と化学混和剤添加率を Table 6.3.4 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。Fig.6.3.1 に示す通り、BET 比表面積 12m²/g 以上の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。

Table 6.3.4 化学混和剤量とフレッシュ試験の結果

VGPの種類/ BET比表面積 (m ² /g)	スランプ (cm)	スランプ フロー (cm)	空気量 (%)	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

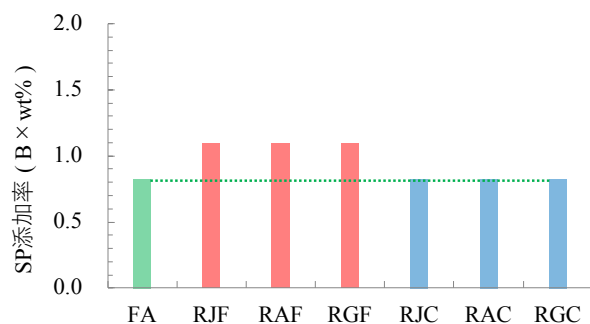


Fig 6.3.1 高性能 AE 減水剤添加率

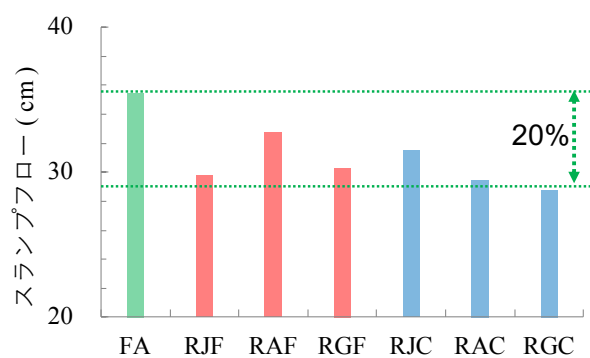


Fig 6.3.2 スランプフロー

Fig.6.3.2 に示す通り BET 比表面積によらず火山ガラス微粉末を用いるとスランプフローは 15%から 20%ほどフライアッシュより小さく、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、粉碎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 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 FA II 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。

6.3.3 強度発現に及ぼす粉末度の影響と材齢

$W/B=50\%$ の材齢と圧縮強度を Fig.6.3.3 に、FA との強度比を Fig.6.3.4 に示す。BET $12\text{m}^2/\text{g}$ 以上の微粉では、フライアッシュに比べると材齢 4 週までに強度増進が進み、それ以降は緩やかになる傾向が認められる。一方で BET $4.2\text{m}^2/\text{g}$ の RJC ではいずれの材齢でも FA をやや上回る強度増進を示し、RXC (BET $5.1\text{m}^2/\text{g}$)、RC (BET $3.6\text{m}^2/\text{g}$) では FA をやや下回る強度増進の傾向を示した。比表面積が大きい火山ガラス微粉末では、反応性が高いため、セメントの水和による水酸化カルシウムと速やかにポズロン反応が進むが、比表面積が小さい粗粉では緩やかに進む傾向が示された。

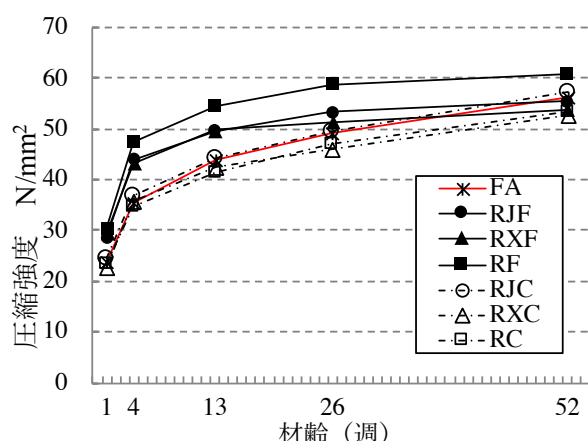


Fig 6.3.3 材齢と圧縮強度の関係

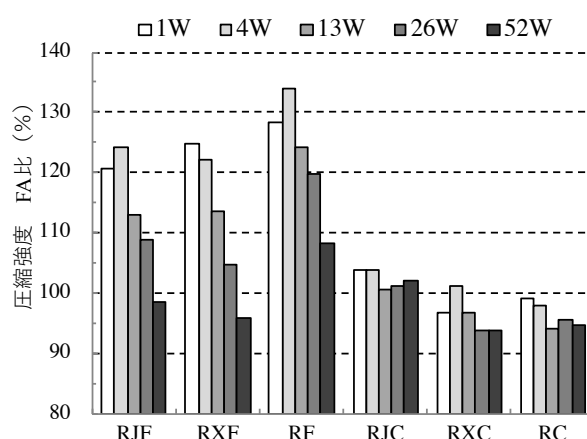


Fig 6.3.4 FA との相対強度比

Fig.6.3.5 に BET 比表面積と FA との相対強度比の関係を示す。材齢ごとの近似直線から、材齢 4 週までは BET 比表面積と FA 強度比との間に良い相関が見られるが、以降の材齢では徐々に低下し、52 週では比表面積に関わらずほぼ FA と同等強度を示す 100 になることが分かる。 $W/B=40\%$ で 20%置換したペーストにおける既往研究[6.3.1]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 比表面積に応じて水酸化カルシウムとの反応により強度発現したと考えられる。また、フライアッシュは材齢 1 年以降も反応が進み強度増進することも想定されるが、フライアッシュの反応は極めて緩やかであるため、BET 比表面積の高い火山ガラス微粉末の方が先に終局強度に到達したと考えられる。

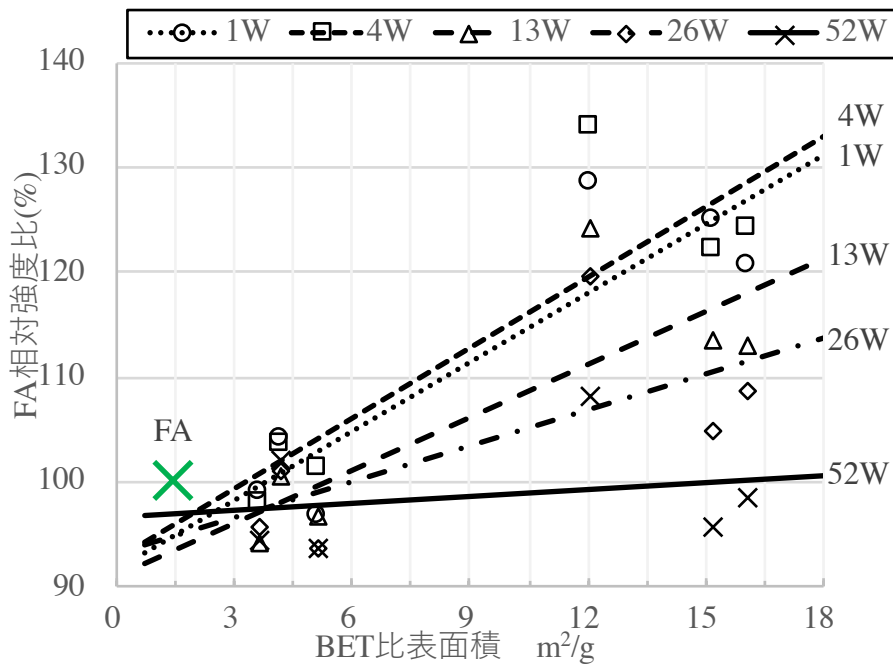


Fig.6.3.5 BET 比表面積と FA 相対強度比の関係

6.3.4 粘土質分が及ぼす影響

普通コンクリートに火山ガラス微粉末と粘土質分が及ぼす影響を検証するために、W/B=40%、置換率30%としてコンクリートで実験を行った。Fig.6.3.6 に示すエアテーブルにより選別された火山ガラス質VGと粘土質分CF、火山ガラス微粉末RJF、RJC（ジェットミル品）、ローラミル粉碎品VGRを2種類、粘土質分CFをジェットミルで粉碎したCFJF、CFJCの粘土微粉末3種類の粉体を対象に、目標スランプ $18\text{cm} \pm 2.5\text{cm}$ 、空気量 $4.5\% \pm 1.5\%$ とした。使用材料をTable 6.3.5に、調合をTable 6.3.6に示す。セメント単味のコンクリートで目標フレッシュを満たした化学混和剤量を、用いてフレッシュ試験を行い、満たさない場合には後添加や練直しにより化学混和剤量を調整し、目標フレッシュを満たした後に強度試験用の供試体を作成した。ただし、CFJFについては、第4章のモルタル試験の結果から、セメント単味と同一化学混和剤量での試験は実施せずに、化学混和剤量を増量して試験を開始した。

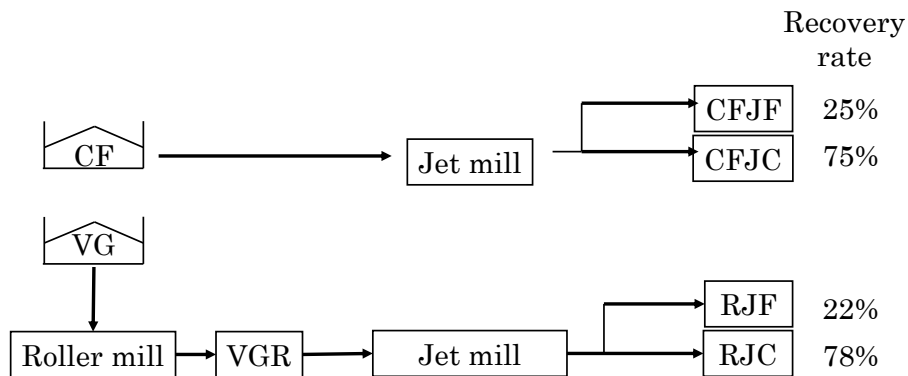


Fig.6.3.6 実験に使用した火山ガラス微粉末と粘土微粉末

Table 6.3.5 使用材料

		物性など	記号
結合材(B)	セメント	普通ポルトランドセメント	N
	混和材	火山ガラス微粉末, 粘土微粉末	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2.62 g/cm ³	S2
硬質砂岩碎石		鹿児島県日置市産, 密度2.64 g/cm ³	G1
石灰碎石		大分県津久見市産, 密度2.70 g/cm ³	G2
高性能AE減水剤		ポリカルボン酸系	SP2
AE剤		アルキルエーテル系	AE

Table 6.3.6 調合

Symbol	N	SCM	W	S1	S2	G 1	G2	W/B	SCM/B
OPC	450	0	180	187	550	649	286	40%	30%
VGP/CFP	315	135	180	179	521	649	286		

全フレッシュ試験の結果を **Table 6.3.7** に示す。また、練直しを除き強度試験用の供試体を作成した練混ぜについて、初期高性能 AE 減水剤量と後添加量を **Fig.6.3.7** に示す。粘土微粉末 3 種類はいずれも目標スランプ 18cm±2.5cm を満たさなかったが、強度試験に影響は少ないと判断して供試体を作成した。

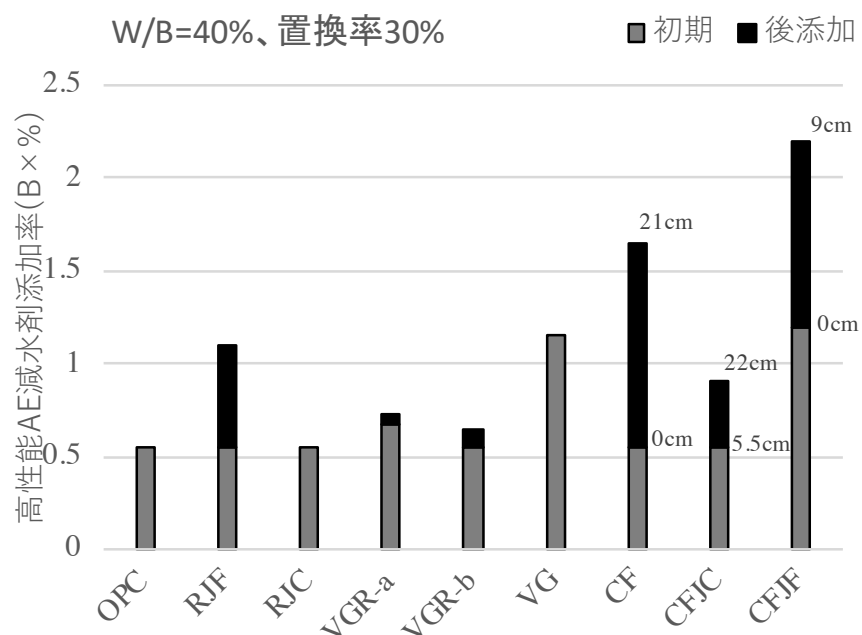


Fig.6.3.7 供試体を作成した高性能 AE 減水剤添加率

Table 6.3.7 フレッシュ試験の結果

Symbol	スランブ (cm)	スランブ フロー (cm)	Air (%)	CT (°C)	SP 添加率 (B×wt%)	AE 添加率 (B×wt%)
OPC	18.5	29.0×29.5	4.8	16	0.55	0.20
RJF	2.0	-	-	-	0.55	0.42
RJF (後添加)	17.0	28.0×27.0	5.8	21	1.00	0.84
RJC	19.0	31.0×30.0	7.6	16	0.55	0.49
RJC	18.5	29.0×30.0	5.0	16	0.55	0.35
VGR-a	10.0	-	3.6	16	0.55	0.35
VGR-a	14.0	25.0×24.0	4.2	16	0.68	0.21
VGR-a (後添加)	16.0	26.0×27.0	5.8	16	0.73	0.21
VGR-b	12.0	23.0×23.0	4.6	17	0.55	0.35
VGR-b (後添加)	15.5	26.0×26.0	6.0	18	0.65	0.35
VG	9.0	-	6.8	18	0.55	0.35
VG	20.5	33.0×32.0	1.6	18	1.15	0.00
VG (後添加)	18.5	28.0×27.0	2.0	18	1.15	0.42
CF	0.0	-	-	-	0.55	0.35
CF (後添加)	21.0	34.0×33.0	3.9	18	1.65	0.35
CFJC	5.5	-	2.4	21	0.55	0.35
CFJC (後添加)	22.0	38.0×37.0	5.3	21	0.90	0.35
CFJF	0.0	-	-	-	1.20	0.35
CFJF (後添加)	9.0	-	4.3	22	2.20	0.35

CF と CFJF で特に化学混和剤量が著しく増加する結果が得られた。第 3 章の化学混和剤吸着試験、第 4 章のモルタル試験の結果と同じく、吸着による流動性低下が要因と考えられる。一方で RJF も化学混和剤量がセメント単味の 2 倍となっているが、前節までの結果から、凝集および比表面積の影響と考えられる。またモルタル試験では置換率 20%まで流動性が改善した CFJC は RJF と同程度の化学混和剤量となった。吸着量が余り多くなく、風化の進んでいないコア部分と考えられるものの、置換率を 30%としたために、比表面積の大きさが影響を与えた可能性がある。

材齢 1 年までの圧縮強度試験の結果を Fig.6.3.8 に示す。選別されただけの CF や粉碎微粉の CFJF は材齢 13 週でセメント単味を上回る結果となり、モルタル試験の結果と同様に反応性が全くないとは言えない結果を示したが、火山ガラス微粉末 RJF と比較すると、同等以上の BET 比表面積を持ちながら反応性は低いと判断される。流動性の結果と合わせて考えると、風化度が高くコンクリートの品質を低下させると考えられる。

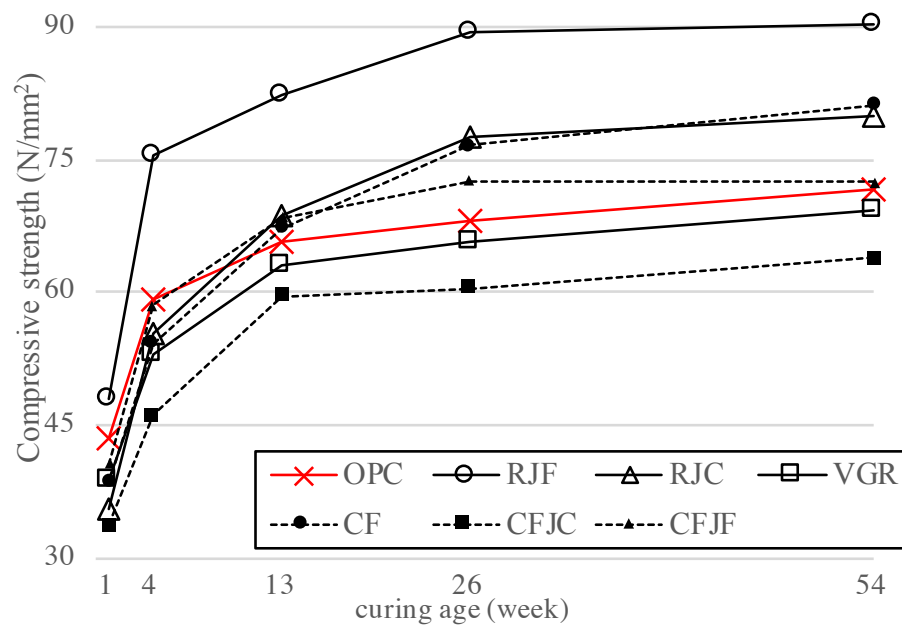


Fig.6.3.8 供試体を作成した高性能 AE 減水剤添加率

[6.3.1] 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, Vol.63, pp.16-21, 2009.3

6.4 基本的な耐久特性

6.4.1 実験概要及び試験項目

火山ガラス微粉末が耐久性に与える影響を検討するために前節とは異なるロットの原鉱から製造した **Table 6.4.1** に示す RJF を用いた。調合は単位水量 $185\text{kg}/\text{m}^3$ 程度、単位セメント量 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 以下とし、水結合材比約 60% となる様に定め、混和材置換率を 0%, 10%, 20% とした。目標空気量は $5.0\% \pm 1.5\%$ 、目標スランプは $18\text{cm} \pm 2.5\text{cm}$ とした。使用材料と調合を **Table 6.4.2**, **Table 6.4.3** に示す。強制二軸練りミキサーを用い、スランプ、スランプフロー、空気量、コンクリート温度を試験した後に圧縮強度試験および浸漬法による塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験用の $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱、促進中性化試験および凍結融解抵抗性試験用の $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ の角柱供試体を作製した。円柱供試体にて標準養生材齢 1 週、4 週、13 週で圧縮強度試験を実施した。

Table 6.4.1 実験に使用した火山ガラス微粉末 RJF

BET 比表面積 (m^2/g)	ガラス率 (%)	密度 (g/cm^3)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)
15.1	88.8	2.36	72.6	0.21	12.6	1.93	0.05	0.32	1.52	3.98	3.62	0.04	3.19

Table 6.4.2 使用材料

		物性など	記号
結合材(B)	セメント	普通ポルトランドセメント	N
	混和材	火山ガラス微粉末RJF	SCM
石灰砕砂		大分県津久見産、密度 $2.67\text{g}/\text{cm}^3$	S1
硬質砂岩砕砂		鹿児島県日置市産、密度 $2.62\text{ g}/\text{cm}^3$	S2
硬質砂岩碎石		鹿児島県日置市産、密度 $2.64\text{ g}/\text{cm}^3$	G1
石灰碎石		大分県津久見市産、密度 $2.70\text{ g}/\text{cm}^3$	G2
AE減水剤		ポリカルボン酸系（高機能タイプ）	SP
AE剤		アルキルエーテル系	AE

Table 6.4.3 調合

Symbol	Unit weight (kg/m^3)							W/B
	N	RJF	W	S1	S2	G1	G2	
OPC	299	0	183	230	676	615	270	61.9%
10%	269	10	183	227	661	615	270	
20%	239	20	183	224	663	615	270	

フレッシュの結果を **Table 6.4.4** に示す。20%置換では目標スランプを満たさなかったが、耐久性試験を主目的としたため、AE 減水剤を後添加してスランプを調整した。セメント単味のコンクリートと同等のスランプを得るために RJF 置換率の増加に伴い高性能 AE 減水剤添加率は増え、スランプフローも小さくなった。これまでの結果および考察から凝集により拘束水が増え、比表面積が大きくなったことにより粘性が高まったためと考えられる。

Table 6.4.4 フレッシュの結果

Symbol	スランプ (cm)	スランプ フロー (cm)	Air (%)	CT (°C)	SP 添加率 (B×wt%)	AE 添加率 (B×wt%)
OPC	18.0	31.0×30.5	5.3	21	0.85	0.40
10%	17.0	28.0×29.0	5.8	21	1.03	0.36
20%	13.0	-	4.9	21	1.20	0.40
20%(SP後添加)	17.5	28.5×29.0	5.1	21	1.48 (合計)	0.40

圧縮強度試験の結果を **Fig.6.4.1** に示す。材齢 7 日からセメント単味の強度を上回り、置換率の大きいほど強度が高くなった。これまでの結果から、高置換でさらに性能が発揮されると考えられる。

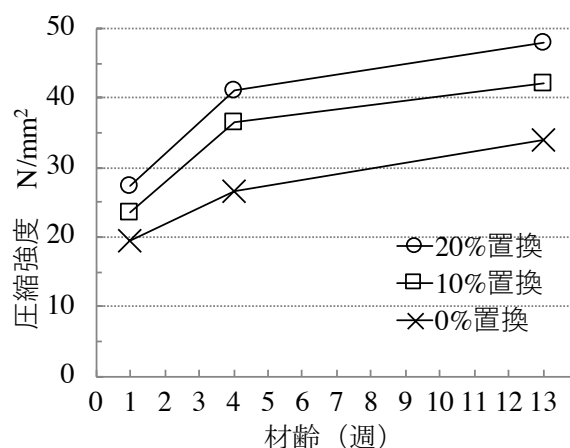


Fig.6.4.1 材齢 13 週までの圧縮強度

6.4.2 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。角柱試験体を用い、前養生は脱型後材齢 4 週まで 20°C 水中養生、その後材齢 8 週まで 20°C60%RH の恒温恒湿室に静置した。炭酸ガス濃度 5%、20°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。

促進材齢 13 週の中性化深さを **Fig.6.4.2** に示す。促進材齢の平方根と中性化深さはほぼ線形にあることが確認され、**Fig.6.4.3** に示す線形近似した直線の式から、中性化速度係数はセメント単味より 10%置換で僅かに小さく、20%置換では 8%大きくなり、ほぼ同程度の結果を示した。強度試験の結果から考えると、ポゾラン反応により水酸化カルシウムは消費されていると考えられる。それは中性化抵抗性を低

下させるものの、一般に緻密化することはそれを打ち消す方向に働く指摘されている通り[6.4.1]，反応による緻密化の影響が大きいと推測される。天然ポゾランや火山ガラスを用いた中性化抵抗性に関する研究報告は少なく、古い構造物における調査の報告例がある程度であるが[6.4.2]、W/B=60%においてフライアッシュⅡ種品を 15%および 25%置換した促進中性化試験では、中性化速度係数は 15%置換では 50%以上、25%置換では 100%以上それぞれ大きくなると報告されている[6.4.3]。僅かに W/B が異なり置換率も同一ではないが、火山ガラス微粉末 RJF は FA に比べると中性化抵抗性がかなり高い水準にあると見なせる。

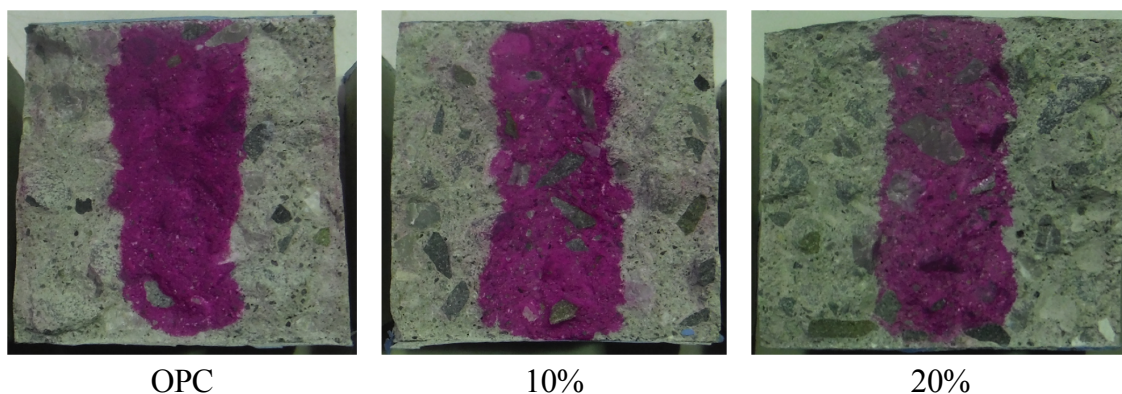


Fig.6.4.2 促進材齢 13 週の中性化深さ試験

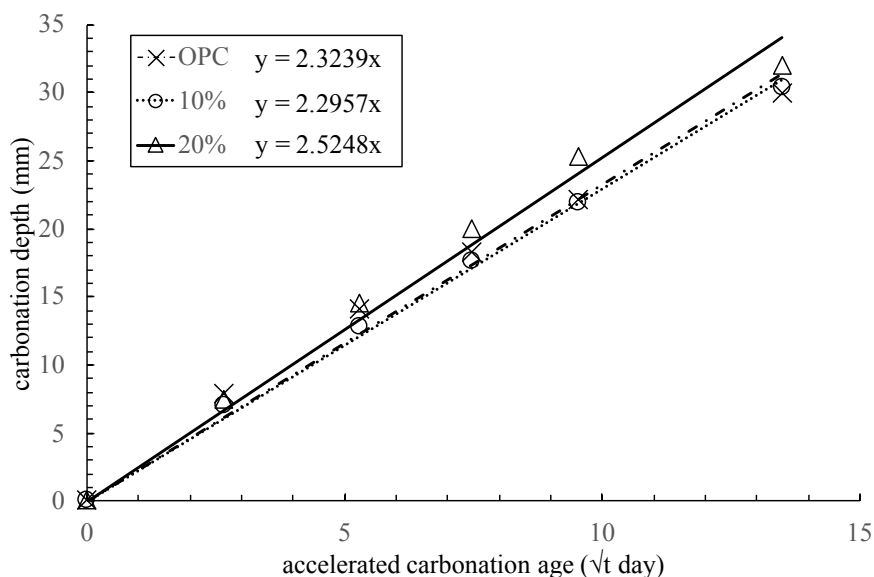


Fig.6.4.3 中性化深さと \sqrt{t} の関係

6.4.3 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中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。円柱供試体の上下 25mm をカットして、脱型後材齢 4 週まで

20℃水中養生を行い、打ち込み側の円形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%の塩化ナトリウム水溶液中に 202 日間浸漬した。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, 50mm の位置となるように厚さ 10mm の円盤型試験片を切り出し、JIS A 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。

コンクリート中の全塩化物イオン濃度分布の結果を Fig.6.4.4 に示す。10%置換では表面の濃度は 0% に比べ僅かに高くなり、コンクリート内部へ塩化物イオンが浸透しにくくなったことで表層部に蓄積されたと考えられるが、20%置換では表層部への浸透も抑制するほどの結果となった。見掛けの拡散係数は 10%置換では約 1.5 割、20%置換では約 1 割に低下し、火山ガラス微粉末 RJF を混和することで、優れた塩分浸透抵抗性が得られることが分かった。シリカリウムを用いた W/B=35~50%, 置換率 0%, 4%, 8%の同様の浸せき期間 2 年の実験では、水結合材比ごとに若干のばらつきはあるものの見掛けの拡散係数は置換率 4%で 4 割程度、置換率 8%では 2 割程度まで低下したと報告されている。またシリカフュームの混和によるコンクリート中への塩化物イオンの浸透が抑制された原因については、水銀圧入法による細孔分布との比較から、全空隙率や 50nm 以上、100nm 以上ではなく、直径 10nm 以上の空隙率と見掛けの拡散係数に良い相関が見られたことが示されている。ただし、ポゾラン反応やマイクロファイラー効果による直径 10nm 以上の空隙量の減少だけでなく、屈曲度が影響を及ぼす可能性も指摘されている。[6.4.4]

実験により得られた火山ガラス微粉末と OPC の見掛けの拡散係数に、この既往研究で示された割合で OPC から減少した SF の結果を Fig.6.4.5 に示す。マイクロファイラー効果や屈曲度などの検討は必要であるものの、火山ガラス微粉末 RJF でも 10%より低い置換率でも SF と同様の抑制効果が期待される。

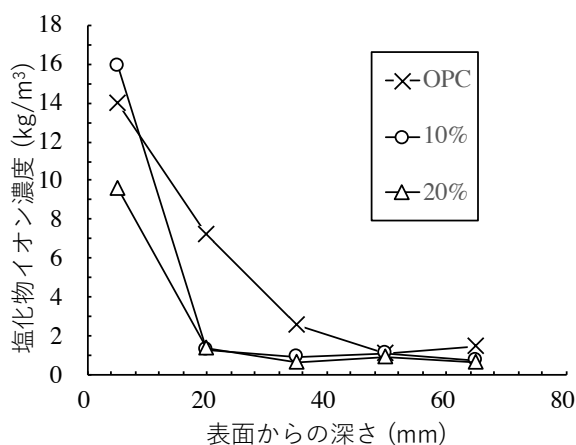


Fig. 6.4.4 塩化物イオン濃度分布

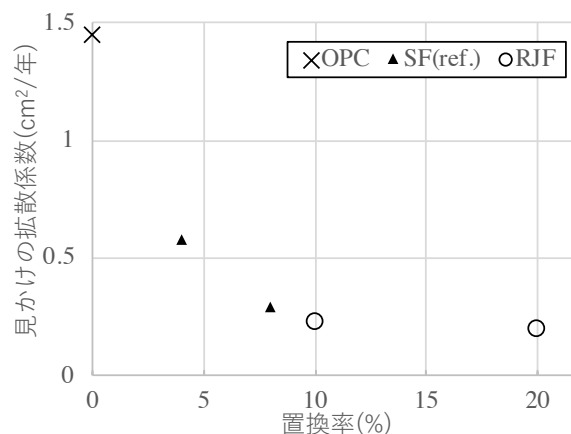


Fig. 6.4.5 見掛けの塩化物イオン拡散係数と置換率

6.4.4 凍結融解抵抗性

耐凍結融解特性の試験方法および測定方法は JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法」に準拠した。角柱試験体を用い、前養生は型枠を取り外し材齢 4 週まで 20℃水中養生とした。試験方法は B 法とし、凍結温度を -18℃、融解温度を 5℃とした。1 サイクルを 4 時間とし、36 サイクルを超えない間隔

で 300 サイクルまで 13 回測定した。測定項目は緒方らの方法[6.4.5]を参考に超音波非破壊試験機を用いて超音波伝搬時間を測定した。

超音波伝搬速度の結果を **Fig.6.4.6** に示す。火山ガラス微粉末を置換したコンクリートでは超音波伝播速度が 5%ほど大きいという結果であり、動弾性係数も大きいと考えられる。いずれの置換率でも 300 サイクルまで特に低下は認められなかった。空気量を十分に確保すれば、火山ガラス微粉末を混和しても普通コンクリートと同様に凍結融解による劣化は生じないと考えられる。

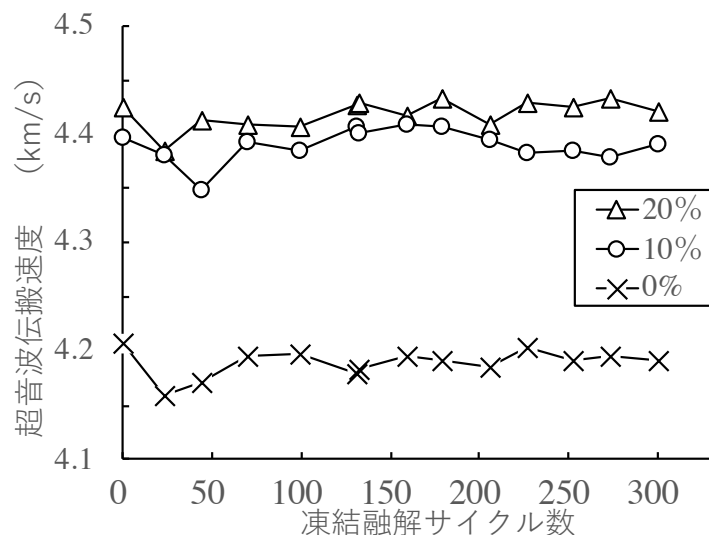


Fig. 6.4.6 超音波伝搬速度

- [6.4.1] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary Cementitious Materials. Rev Mineral Geochem (2012) 74 (1): 211-278
- [6.4.2] G. Cai, T. Noguchi, H. Degée, J. Zhao, R. Kitagaki, Volcano-related materials in concretes: a comprehensive review, Environ Sci Pollut Res (2016) 23 (8): 7720-7243
- [6.4.3] 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公園梗概集（関東），pp.713-714，2015.9
- [6.4.4] 川原真一、佐伯竜彦、嶋穀、吉澤啓典：シリカフュームコンクリートの塩分浸透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
- [6.4.5] 緒方英彦，服部九二雄，高田龍一，野中資博：超音波法によるコンクリートの耐凍結融解特性の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.1563-1568，2002

6.5 実用化を想定した調合の検討

本節では、火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの実用化を想定した調合の検討をする。使用する火山ガラス微粉末は最も低コストになることが見込まれるサイクロンによる分級品2種類（RF：BET比表面積11m²/g程度、RC：BET比表面積3m²/g程度）、および一次粉碎品1種類（VGR：BET比表面積7m²/g程度）の3種類とする。さらに強度発現や耐久性の特徴も考慮して3水準の試験練りによりC/W～F関係式を算出し、その関係式からセメント使用量の削減効果を確認した。

6.5.1 流動特性を活かしたフロー管理の普通コンクリート

パブリックコメントが既に募集されたJIS A5308（レディーミクストコンクリート）の2019年改正案によれば、増粘剤含有タイプ高性能AE減水剤を使用した普通強度のコンクリートが普及しつつあるため、普通コンクリートにスランプフローで管理するコンクリートが追加される。技能労働者不足などを含めた建築現場の生産性向上を目的とした、社会的な要請によるものである。

第4章および本章前節までの考察から、粒子の凝集による拘束水量が増加するためにRJFやRFを用いると普通コンクリートでは、目標スランプを得るための化学混和剤量は置換率が高くなるほど増え、比表面積や角張った形状の影響で粘性も高くなる。粘性が高まることはスランプ管理においてはデメリットとなるが、フロー管理においては分離抵抗性を意味する。基本的な耐久特性についてはBET比表面積15m²/gのRJFを10%置換しても十分な性能改善効果が認められ、充填率も5%置換で高くなる結果が出ているため、増粘剤含有タイプを用いずに一般的な高性能AE減水剤使用量の範囲で目標スランプフローが60cm程度となる調合をRFの置換率も含めて検討した。また、VGRについてはRJFやRFに比べると拘束水量が少なくなり、化学混和剤使用量が少なくなる傾向が出ているため、強度発現性能も発揮される20%以上の置換率で調合を検討した。RCについては、第4章の検討から既にハイパフォーマンスコンクリートに適した特性を示しているため検討から除外した。実験に使用した材料をTable 6.5.1に示す。

Table 6.5.1 使用材料

		物性など	記号
結合材(B)	セメント	普通ポルトランドセメント	N
	混和材	火山ガラス微粉末	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2.62 g/cm ³	S2
硬質砂岩碎石		鹿児島県日置市産，密度2.64 g/cm ³	G1
石灰碎石		大分県津久見市産，密度2.70 g/cm ³	G2
高性能AE減水剤		ポリカルボン酸系	SP
AE剤		アルキルエーテル系	AE

スランプフロー65cm±10cm が達成された調合条件を **Table 6.5.2** に示す。W/B=55%において、RF 置換率が 5%と 10%で一般的な高性能 AE 減水剤使用量である 2.0%でほぼ 60cm のスランプフローが得られた。5%置換ではフローテーブルを加振しても分離の傾向は認められなかったが、分離抵抗性は置換率 10%の方が高かった。RF 置換率を 20%とした場合には単位水量を 185kg まで増やせばスランプフロー 60cm を得ることが出来たが、やや粘性が高く、シリカリウムと同様にこの水準で置換率 20%を混和するメリットは少ないと考えられる。W/B=35%では粉体量が多いため、SP 添加率を 1.7%まで減らしても RF-10%置換でスランプフロー65cm が得られた。比表面積が小さく拘束水が少ない VGR は 30%置換までスランプフローが 75cm となった。高性能 AE 減水剤量を調整することで任意のスランプフローが得られると推測される。

Table 6.5.2 スランプフロー65cm±10cm が得られた調合

置換率	W/B (%)	W (kg/m ³)	SP量 (B×wt%)	スランプフロー (cm)	空気量 (%)	s/a	嵩容積 (L/m ³)	実積率 (%)
RF-5%	55	175	2.0	58.5×56.5	3.8	55.7	500	59.9
RF-10%	55	175	2.0	57.0×58.0	4.3	55.6	500	
RF-10%	35	175	1.7	65.0×64.5	3.4	49.5	520	
R-30%	35	175	2.0	75.0×75.9	1.7	48.7	520	
R-20%	35	175	2.0	76.0×75.0	1.8	49.1	520	

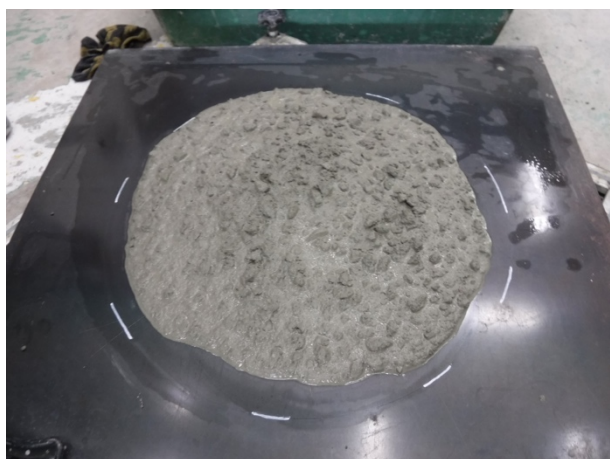


Photo6.5.1 RF-5%-W/B55%のフレッシュ試験

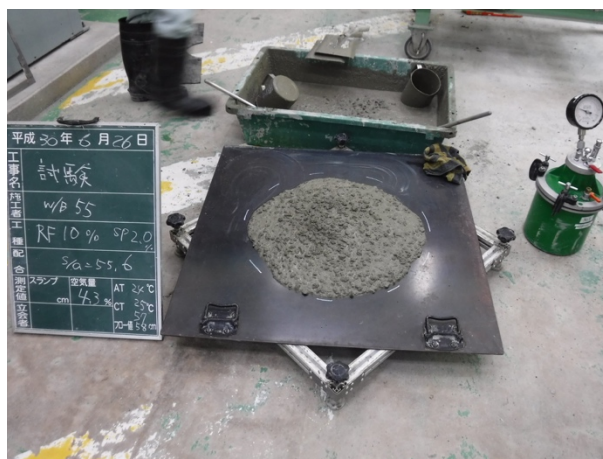


Photo6.5.2 RF-10%-W/B55%のフレッシュ試験

6.5.2 材齢 28 日における C/W～F 関係式

セメント水比と強度の関係式を得るために、RF、RC、VGR に対して置換率を固定した 3 水準の水結合材比で試験練りを行った。実験の水準、調合要因、フレッシュ試験の結果を **Table 6.5.3** に示す。置換率は強度発現性能が発揮される 20%置換で RF、R、RC の 3 種類を行い、RF については流動性や耐久

性、コストを考慮して置換率 5%と 10%も実施した。いずれも目標スランプ 18cm±3cm、目標空気量 4.5%±1.5%とし、標準養生材齢 28 日で圧縮強度試験を行なった。

Table 6.5.3 調合条件とフレッシュ試験の結果

粉体-置換率	W/B (%)	W (kg/m ³)	SP量 (B × wt%)	AE量 (B × wt%)	スランプ (cm)	スランプフロー (cm)		Air (%)
RF-20%	60	172	0.80	0.3	19.0	31.8	29.4	5.9
	50	170	0.90	0.0	19.0	31.5	29.8	5.7
	35	174	0.90	0.0	19.0	31.8	29.4	5.9
VGR-20%	60	172	0.65	0.2	19.0	30.5	31.2	5.9
	50	170	0.65	0.1	19.0	30.5	30.0	4.6
	35	174	0.80	0.0	20.0	30.5	30.7	3.4
RC-20%	60	172	0.65	0.0	20.0	29.2	28.4	5.4
	50	170	0.60	0.1	20.0	33.0	30.9	4.9
	35	174	0.95	0.1	20.0	34.0	32.1	3.7
RF-5%	60	172	0.70	0.0	18.5	30.0	30.5	5.8
	50	170	0.90	0.0	20.5	37.3	37.0	4.8
	40	172	0.70	0.0	19.0	30.1	30.0	3.5
RF-10%	60	172	0.70	0.0	18.0	28.0	28.0	5.2
	50	170	0.90	0.0	20.0	34.0	33.0	5.4
	40	172	0.85	0.0	21.0	34.6	34.8	4.0

圧縮強度の試験結果から算出した近似直線とその C/W～F 関係式を Fig.6.5.1 に示す。なお、図中には同一材料を用いて実出荷しているレディーミクストコンクリート工場が採用している関係式を OPC として記載した。

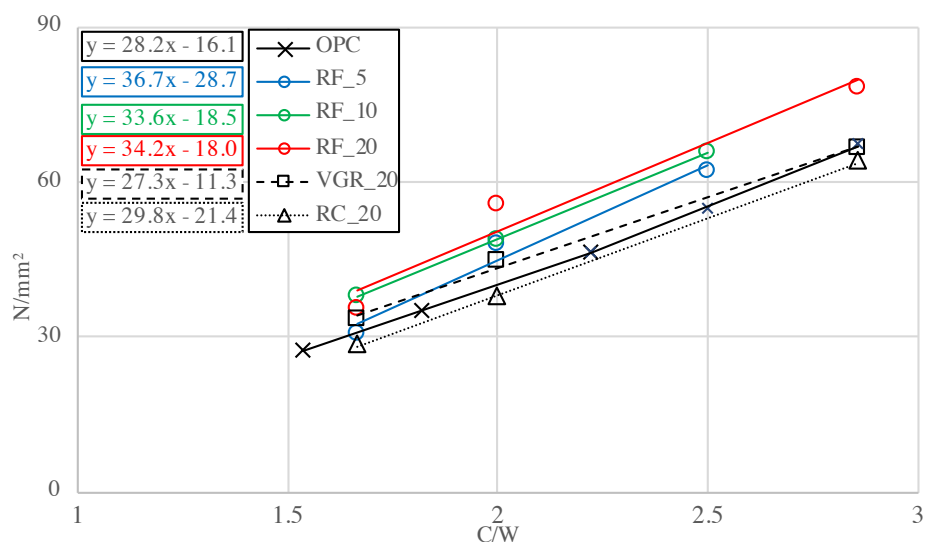


Fig. 6.5.1 C/W～F 関係式

3 水準の試験練りを回数 $n=1$ で近似しているため、 $n=4$ で近似している OPC より RF_20%置換ではやや結果に変動がある。BET 比表面積 $11\text{m}^2/\text{g}$ の RF は同一 C/W において OPC と比較すると、置換率 5%でも強度発現し、置換率 20%までその効果がある結果が示され、モルタルによる実験や前節までのコンクリート実験と同様に良好な強度発現を示した。

BET 比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ の VGR は OPC よりわずかに強度発現が良くなった。以下に再掲する第 5 章で示した W/B=30%のモルタル試験結果から考えると、BET 比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ の火山ガラス微粉末を 20%置換しても材齢 28 日で OPC と同等にはならないという結果であったため、コンクリートにおける強度発現は良好となっている。BET 比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ の RC は OPC を僅かに下回る結果となった。6.3 の W/B=50%、置換率 25%でフライアッシュと同等の強度発現を示しているため、この結果もその他の実験と同様の傾向を示し材齢 91 日では強度増進が期待される。

Table 5.3.6 Results of Activity Index

置換率(%)	5	10	15	20	25	30
28 日で 100%を超える BET 比表面積 (m^2/g)	13.0	8.8	12.0	11.8	10.4	9.7
91 日で 105%を超える BET 比表面積 (m^2/g)	12.8	8.2	10.8	8.3	2.7	4.4

6.5.3 関係式に基づくセメント使用量削減効果

圧縮強度 30、40、50N/mm²を得るための調合を関係式より算出し、そこから求めた単位セメント削減量を Fig.6.5.2 に示す。一般的なスランプ管理の OPC 調合における単位水量を $180\text{kg}/\text{m}^3$ 、火山ガラス微粉末を用いたフロー管理における単位水量を $170\text{kg}/\text{m}^3$ とした。調合管理強度を 50N/mm²とすると、中性化速度係数が小さくなった 10%置換でも単位セメント量が 100kg 以上削減され、20%置換では 150kg の削減につながる結果が得られた。また、C/W-F 関係式はセメントを下回る RC でも置換率を 20%としたため、同じ強度を得るために必要なセメント量は少なくなり、いずれの強度においても 50kg 以上の削減に繋がる結果が得られた。

750 億 m^3 と推定される入戸シラス埋蔵量のうち、10%を資源化すると仮定すれば、75 億 m^3 の原鉱から回収率 45%として火山ガラス微粉末（かさ密度 1.07）は 33.75 億 $\text{m}^3=36.1$ 億トン、副産物である砂は回収率 32.8%（密度 2.5）として 24.6 億 $\text{m}^3=61.5$ 億トンがそれぞれ製造できる。2016 年度の近畿以西の生コン出荷量が 4000 万 m^3 なので、単位セメント量を $300\text{kg}/\text{m}^3$ 、単位細骨材量を $800\text{kg}/\text{m}^3$ とすれば、近畿以西のコンクリートに対して、混和材としての火山ガラス微粉末は全セメント量を 3 割置換するための 100 年分、砂は全細骨材量の 192 年分に相当する。

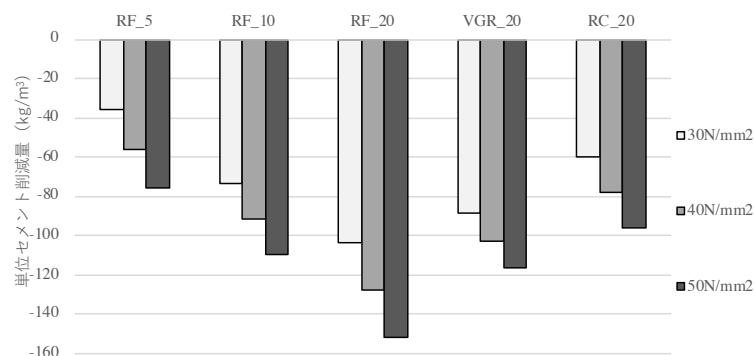


Fig. 6.5.2 火山ガラス微粉末の置換による単位セメント削減量

6.6 結論

火山ガラス微粉末の性能をコンクリート実験により検証した。得られた結論は以下の通り

- ・ BET 比表面積 $11\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 程度の分級微粉の超高強度コンクリートにおける性能をシリカフュームと比較すると、練混ぜ性は同程度となり、より少ない化学混和剤量で目標スランプフローが得られ、初期材齢における強度発現は上回り、材齢 4 週以降は同等の強度が得られる。普通コンクリートにおいては、20%までは置換率が上がるほどセメント単味を上回る材齢 28 日の C/W～F 関係式が得られ、10%置換でも優れた塩化物イオン浸透抵抗性が得られ、中性化抵抗性は OPC 同程度となる。普通コンクリートにおいては、スランプ管理の場合には化学混和剤使用量が増え粘性が高まるが、置換率 10%程度までの水準で一般的な化学混和剤使用量の範囲で分離抵抗性を有するスランプフロー60cm が得られる。角張った粒子形状にも関わらず、超高強度コンクリートにおいてシリカフュームと同程度の結果が得られた点については、粒度分布や粒子径が影響していると考えられるが、詳細な検討が必要である。
- ・ BET 比表面積 $3\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 程度の分級粗粉は超高強度コンクリートにおける練混ぜ性改善や流動性改善性能は低い。普通コンクリートにおいては、置換率 20%でセメント単味をやや下回る材齢 28 日の C/W～F 関係式が得られ、フライアッシュ II 種品と同程度の強度発現性能となり、置換率 30%までの水準で一般的な化学混和剤使用量の範囲で分離抵抗性を有するスランプフロー70cm が得られると考えられる。
- ・ BET 比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ 程度の一時粉砕品は、超高強度コンクリートにおける練混ぜ性改善や流動性改善性能は低い。普通コンクリートにおいては、置換率 20%でセメント単味を上回る材齢 28 日の C/W～F 関係式が得られ、置換率 30%までの水準で一般的な化学混和剤使用量の範囲で分離抵抗性を有するスランプフロー70cm が得られる。
- ・ エアテーブルで選別された粘土質分は、超高強度コンクリートおよび普通コンクリートにおいて、火山ガラス微粉末に混入すると、コンクリートの性能と品質を低下させる。

第 7 章

火山ガラス微粉末の規格（案）

7.1 背景と目的

7.2 試験方法

7.3 品質

7.4 結論／火山ガラス微粉末の規格（案）

7.1 背景と目的

第3章でコンクリート用混和材としての火山ガラス微粉末の製造方法や粉体特性、除去すべき不純物の特性を明らかにした。第4章から第6章で粉末度や置換率が流動特性や強度発現に及ぼす影響を明らかにし、コンクリート試験によりその影響が現れることを検証し、実出荷に向けて強度発現や流動特性を活かした調合も提案した。任意の粉末度で製造されるコンクリート用火山ガラス微粉末は、超高強度コンクリートにおけるシリカフューム程度から普通コンクリートにおけるフライアッシュⅡ種程度まで、比表面積などに応じて発揮される性能が変化する。

しかし、コンクリート用混和材として既に JIS 規格が存在するフライアッシュ、シリカフューム、高炉スラグ微粉末とは基本的な物性や性能が異なるため、それらの規格を用いることができない。よって本章では火山ガラス微粉末の規格（案）を提案することを目的とする。対象とするのは本研究で用いた入戸シラスを原鉱として製造された火山ガラス微粉末とし、その他の火山性堆積物から製造されたものについては、今後の課題とする。

規格（案）を提案するに当たり、JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム）に規定される粉末度や活性度指数の項目と品質が参考となるため、以下にシリカフュームの品質を示す。

表 1—コンクリート用シリカリュームの品質

項目		品質
二酸化けい素	%	85.0 以上
酸化マグネシウム	%	5.0 以下
三酸化硫黄	%	3.0 以下
遊離酸化カルシウム	%	1.0 以下
遊離けい素	%	0.4 以下
塩化物イオン ^{a)}	%	0.10 以下
強熱減量	%	4.0 以下
湿分 ^{b)}	%	3.0 以下
比表面積（BET 法）	m ² /g	15 以上
活性度指数 ^{b)}	材齢 7 日	95 以上
	材齢 28 日	105 以上
注 ^{a)} 購入者の承認を得た場合は 0.30 %以下とすることができる。 ^{b)} 粉体シリカリューム及び粒体シリカフュームに適用する。 ^{b)} 基準モルタル及び試験モルタルの空気量については、製造業者又は供給業者の測定値を試験報告書に記載する。		

火山ガラス微粉末に含まれる二酸化けい素は風化に伴い減少し、強熱減量は増加するため、強度発現や流動性に影響を及ぼす。遊離けい素は、製造プロセスを考慮すると火山ガラス微粉末に含有される可能性はない。それ以外の組成については、高炉スラグ微粉末（JIS A 6206）やセメント（JIS R 5201）でも規定されるコンクリートに有害な影響を与える項目であり、火山ガラス微粉末の組成から、シリカフュームの品質を準用して問題ないと考えられる。BET 比表面積および活性度指数については、第3章、第5章、第6章で検証した内容である。次節以降でそれぞれの内容を基に検討する。

7.2 試験方法

規格（案）を提案するに当たり、その品質を求めるための試験方法を定める必要がある。粉体の種類に応じて適切な試験方法は異なるため、本節ではこれまでの成果より、比表面積に関する試験方法、活性度指数試験における練混ぜ時間と配合について考察する。

7.2.1 比表面積

シリカフュームの比表面積は 7 試験方法、7.9 比表面積に「比表面積の試験は、JIS R 1626 による。吸着質としては窒素を用いる。」と記述されているのみである。3.6.6 で引用した様に、JIS R 1626（ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法）では、その前処理について「物理吸着した不純物、化学吸着した水、酸素、炭酸ガスを脱離させる条件、すなわち前処理温度、処理時間、雰囲気などは試料によって異なるので、あらかじめ十分な調査を行い、試料に最適な前処理条件を決定する必要がある」とされているのみで、シリカフュームの前処理に関する具体的な記述はない。Fig.3.6.13 に示した通り、シリカフュームでは前処理が BET 比表面積に与える影響は大きくないが、火山ガラス微粉末では影響を受ける。また、Fig.3.6.14 に示した通り、前処理の違いにより約 1 割の差が生じる。

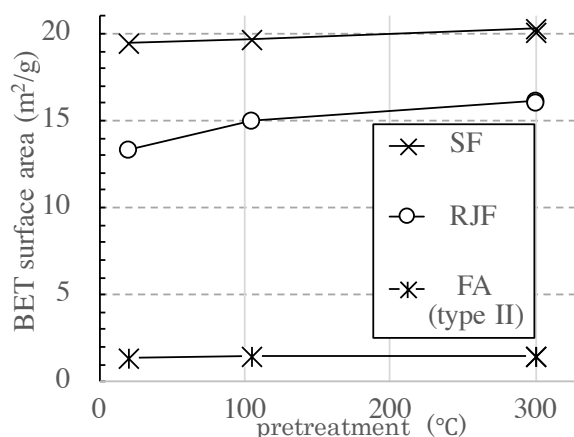


Fig. 3.6.13 前処理の差が与える影響（再掲）

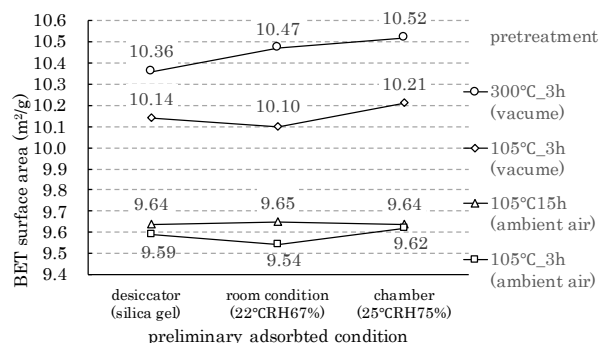


Fig. 3.6.14 前処理の差が与える影響（再掲）

水蒸気吸着の結果や SEM 観察による結果、および火山ガラスには強熱減量と等量の水が含まれているという知見から、マイクロクラックの中に物理吸着した水、親水性サイトに化学吸着した水を脱離した測定であるとして、本研究では真空引きしながら 300°C 3 時間の前処理による数値を BET 比表面積として用いてきた。設備の問題もあるので測定方法として前処理を規定することは実用的ではないものの、品質の再現性という観点では言及することが望ましいと考えられる。

そのため、以下の通りに修正する。

7 試験方法

7.9 比表面積

比表面積の試験は、JIS R 1626 による。吸着質としては窒素を用いる。ただし、物理吸着した不純物、化学吸着した水を脱離させる条件には十分注意しなければならない。

7.2.2 附属書 C（規定）モルタルによる活性度指数の試験方法における練混ぜ

超高強度コンクリートで用いられるシリカフュームも、2011 年以前は W/B=50%の化学混和剤を用いないモルタルで活性度指数試験が実施されていた。しかし、実際のコンクリートにおける強度発現性能を評価できないとして、2011 年の改定で W/B=30%の水準となり化学混和剤を用いた試験方法となった。火山ガラス微粉末も超高強度域で利用できる性能を持つために水結合材比の水準と化学混和剤の使用は同様であると考えられる。

第 5 章のモルタルによる活性度指数試験と第 6 章のコンクリートにける強度試験結果を比較について 6.5.2 で記述した通り、同一置換率でも火山ガラス微粉末を用いた場合には、モルタルでの活性度指数よりコンクリートにおける強度発現の方が良好である傾向が見られた。また、5.5.3 で実施したシリカフュームのモルタルによる活性度指数試験方法に準拠した練混ぜ時間 5 分では、それを延長した場合に比べると 10nm 以下の細孔が少なく、10nm 以上が多いという結果が得られている。5.1 でも述べた通り、混和材により最適な活性度指数の試験方法は異なるため、練混ぜ時間の検討を行なった。

(1) 実験概要

実用化を想定し気流分級機とサイクロンにより分級した微粉と粗粉の合計 4 種類の Table 7.2.1 に示す火山ガラス微粉末を用いた。第 6 章でコンクリート試験を実施した火山ガラス微粉末と同種である。前章の C/W-F 関係式などの検討で FA II 種品と同程度の性能を示した比表面積の小さな粗粉も対象とするため、実験にはシリカフュームとフライアッシュの活性度指数試験に従い 2 水準の W/B を設定した。前章のコンクリート圧縮強度試験結果と練混ぜ時間を 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、練混ぜ時間と強度発現性能評価について検討した。

Table 7.2.1 実験に用いた火山ガラス微粉末

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

JIS A 6207 附属書 C（コンクリート用シリカフュ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 RXF、RF 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260±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 RXC、RC 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供試体を速やかに作製、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。

(2) 結果と考察

W/B=30%の結果を Table 7.2.2 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 Table 7.2.3 に示す。全ての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、基準モルタルでの強度発現は同等であり、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。

Table 7.2.2 W/B=30%の結果

	Mortar flow (mm)	活性度指数 (%)	
		7 日	28 日
基準	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

Table 7.2.3 W/B=50%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

本実験で得られた活性度指数と第 6 章で用いた比較混和材の活性度指数の比、第 6 章のコンクリート試験で得られた比較混和材との強度比（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 Table 7.2.4 に示す。比較混和材の活性度指数はメーカーの納品された成績表の数値、シリカフェーム：97%(7d)、109% (28d)、フライアッシュ：82%(28d)、97%(91d) を用いた。

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、火山ガラス微粉末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、シリカフュームの試験方法より延長する必要があることを示唆する結果となった。

Table 7.2.4 モルタルとコンクリートの強度比

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

粗粉については練混ぜ時間を延長すれば、W/B=50%、化学混和剤を使用しないモルタルでも強度発現性能は評価できる結果を示している。ただし、第 4 章で示した化学混和剤を用いないペーストフロー試験と同様に、モルタルにおいてもフロー値比は低い水準にあり、その流動性能は適切に評価されていない。また、材齢 28 日における活性度指数も 80%を下回る結果にもなり、火山ガラス微粉末が持っている強度発現性適切に評価していないと考えられる。そのため、全ての粉末度の火山ガラス微粉末について、比較をすると化学混和剤を用いた W/B=30%の水準で練混ぜ時間を延長した評価方法が適切であると考えられる。

5.5.3 で実施した水銀圧入試験の結果では、7 分と 8 分で細孔構造に大きな差は見られなかったため、以下の通りに練混ぜを修正する。

C.5 試験方法

C.5.2 練混ぜ

モルタルの練混ぜは、JIS R 5201 の 9.2.3（機械練り用練混ぜ機）の機械練りによる方法の装置・器具を用いて、次のように行う。ただし、試験モルタルの場合には、表 C.1 に示す量のセメントと試験試料とをあらかじめ十分混合したものを入れる。

なお、セメント、試験試料、標準砂及び水は、室温と等しくなるようにあらかじめ試験室内に準備しておく。

練り鉢に規定量のセメント（試験試料）と標準砂を入れ、JIS R 5201 の 9.2.3a) に示す低速（自転速度：毎分 140±5 回転、公転速度：毎分 62±5 回転）で 30 秒間練り混ぜる。練混ぜ機を停止し、水と化学混和剤とを混ぜたものを加えて低速で **3 分間**（~~2 分間~~）練り混ぜた後、20 秒間休止する。その間に、さじで練り鉢及びパドルに付着したモルタルをかき落とすとともに、練り鉢の底のモルタルをかきあげるようにして 2～3 回かき混ぜる。

その後再び低速で、**3 分 40 秒間**（~~2 分 40 秒間~~）練り混ぜる。練混ぜが終わったら練り鉢を練混ぜ機から取り外し、さじで 10 回かき混ぜる。

7.2.3 附属書 C（規定）モルタルによる活性度指数の試験方法における配合

シリカフュームの試験方法では、モルタルフロー $260\pm 10\text{mm}$ 、空気量 2.0%以下となる様に化学混和剤量を調整する。ここで、粘土質の混入が与える影響として **5.4.2** で示した活性度指数試験における、化学混和剤量比を **Fig.7.2.1** に示す。基準モルタルでモルタルフロー $260\text{mm}\pm 10\text{mm}$ を得るために使用した高性能 AE 減水剤量に対する試験モルタルで目標フローを得るために必要となった高性能 AE 減水剤量である。シリカフュームでは置換率 10%で約 1.7 倍、多段気流分級装置で製造した微粉末で 1.6 倍の高性能 AE 減水剤を用いた。SF は凝集の影響で化学混和剤が必要となり、後者では粘土質分を粉砕した表面風化層の濃縮の影響と考えられる。一方の火山ガラス微粉末では **Fig.4.5.1** で示した通り 10%置換では粉末度に関わらず同程度以上のフローが得られ、活性度指数への影響も見られなかった。

JIS A 6201（コンクリート用フライアッシュ）では、その品質として試験モルタルのフロー値を基準モルタルのフロー値で除したフロー値比が規定されている。この考え方を応用し、風化物が混入した場合には化学混和剤吸着の特性からモルタルフローが低下することを利用する。基準モルタルと試験モルタルを同一高性能 AE 減水剤量で練混ぜを行い、そのフロー値比を導入すれば風化物の混入を防ぐことが可能となる。ただし、圧縮強度試験への影響を与えない様に空気量は 2.0%以下とする必要がある。

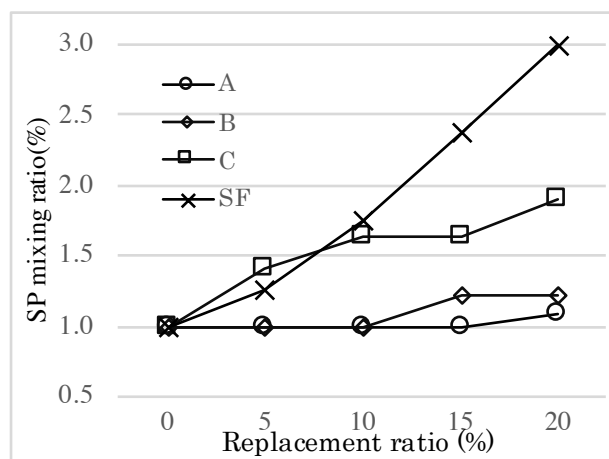


Fig 7.2.1 使用した化学混和剤量

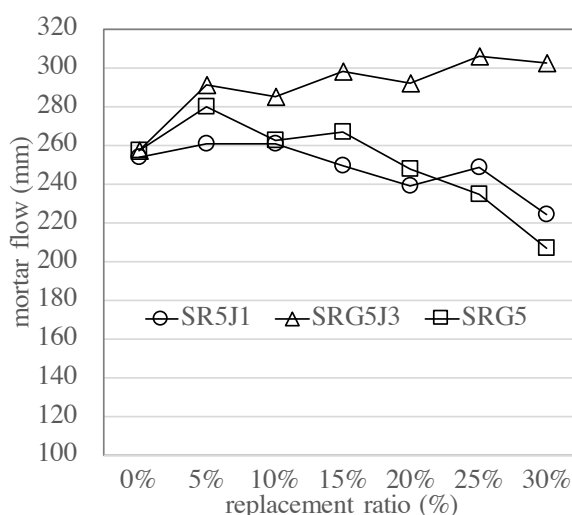


Fig 4.5.1 モルタルフローの結果（再掲）

Fig.7.2.1 に示す結晶質も含めて粉砕した微粉末 A,B は同一化学混和剤量で目標フローが得られているが、強度発現が得られなかったために、活性度指数で不合格となる。置換率は 15%以上に大きくすると BET 比表面積が大きな火山ガラス微粉末でもフローは小さくなる傾向があるため、10%が最適であると考えられる。

以下の通りにモルタルの配合を修正する。

C.5 試験方法

C.5.1 モルタルの配合

モルタルの配合は、質量比でセメント 1、標準砂 1.4、水と化学混和剤との合量 0.3 とする。フロー並びに空気量の測定及び圧縮強度試験のために 1 回に練り混ぜる材料の量は、表 C.1 とする。

なお、高性能 AE 減水剤（化学混和剤）の量は、試験モルタルの練混ぜ後のフローが $260 \pm 10\text{mm}$ になるように定めた量を試験モルタルでも用い、~~（練混ぜ後のフローが $260 \pm 10\text{mm}$ に、）~~ 空気量が 2.0%以下になるように定める。

7.3 品質

7.3.1 化学組成と強熱減量

第 3 章で示した火山ガラス微粉末と粘土微粉末の化学組成について、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を算出した結果を Table 7.3.1、Table 7.3.2 に、多段気流分級装置により得られる粒分 E の組成を Table 7.2.3 に示す。

Table 7.3.1 火山ガラス微粉末と粘土微粉末の化学組成と強熱減量

Marks	VGR	RJF	RJC	RAF	RAC	RCF	RCC	CF	CFJF	CFJC
SiO_2	73.9	72.4	74.3	72.6	74.2	73.0	74.3	64.4	60.5	69.2
TiO_2	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.30	0.33	0.24
Al_2O_3	12.8	13.3	12.6	13.2	12.7	13.1	12.6	16.0	16.9	13.7
Fe_2O_3	1.89	2.33	1.76	2.26	1.83	2.38	1.78	7.03	8.26	5.07
MnO	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	0.08	0.06
MgO	0.30	0.37	0.26	0.34	0.29	0.32	0.28	0.75	1.09	0.52
CaO	1.44	1.56	1.40	1.55	1.42	1.51	1.39	1.47	1.62	1.45
Na_2O	3.78	3.57	3.91	3.60	3.71	3.59	3.75	2.22	1.75	2.59
K_2O	3.34	3.36	3.38	3.30	3.37	3.32	3.35	3.21	3.05	3.76
P_2O_5	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03
LOI	2.25	2.81	2.02	2.84	2.14	2.47	2.25	4.47	6.37	3.44
SiO_2 + Al_2O_3	86.7	85.7	86.9	85.8	86.9	86.1	87.4	80.4	77.4	82.9

Table 7.2.2 Chemical composition

Lot.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Ig. loss	BET (m^2/g)	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
308	71.0	0.24	13.2	2.29	0.06	0.41	1.65	3.55	3.77	0.04	3.85	17.4	84.2
315	72.6	0.21	12.6	1.93	0.05	0.32	1.52	3.62	3.98	0.04	3.19	15.1	85.2
323	71.7	0.23	13.0	2.14	0.06	0.38	1.62	3.66	3.85	0.04	3.31	17.1	84.7
403	71.4	0.23	13.1	2.20	0.06	0.39	1.64	3.53	3.82	0.04	3.60	16.8	84.5

Table 7.3.3 多段気流分級により回収される微粉の化学組成

SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	P_2O_5 (%)	LOI (%)
71.1	0.25	14.0	2.38	0.06	0.30	1.47	3.71	3.31	0.03	3.36

第 3 章で示した通り、風化により SiO_2 が減少し強熱減量が多くなる傾向がある。また製造の安定性で示した 4 ロットの BET 比表面積が $17\text{m}^2/\text{g}$ 程度は、乾式粉碎による製造限界と考えられ、火山ガラスの表面水和層がかなり濃縮された微粉末と考えられる。そのため、ロット 308 では強熱原料が 4% 近くとなり、粘土質分コア層である CFJC の強熱減量を上回っている。強熱減量と SiO_2 の関係、強熱減量と $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の関係を Fig.7.3.1、Fig.7.3.2 に示す。

CFJC も含まれるものの、強熱減量の品質は 4.0%以下とすれば、CF や CFJF が混入することを防ぐことができる。 SiO_2 は 70%以上とすれば CFJC はこれを満たさない。ここで、ASTM C618 Class N に規定される天然ポゾランに習えば $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ として 83%もしくは 84%以上とすれば今回の測定データからは火山ガラス微粉末と粘土質分を判別することが可能で、 SiO_2 単独の組成比よりその差は大きくなる。ただし、風化に伴いシリカが減少しアルミナが増えるという傾向からは、合計値のみでの判別も難しい。試験機関による測定誤差なども考慮すると組成のみで閾値を定めるのは難しいため、活性度指数などを用いて総合的に火山ガラス微粉末の品質を判定する必要がある。

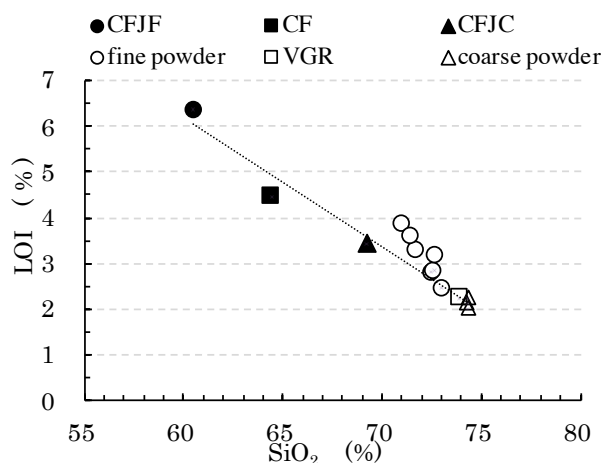


Fig 7.3.1 SiO_2 と強熱減量の関係

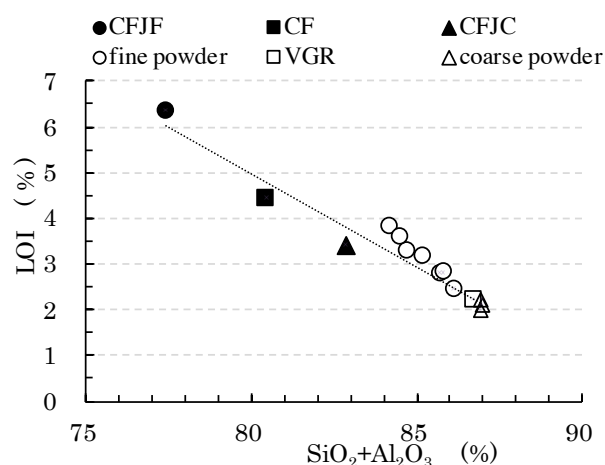


Fig 7.3.2 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ と強熱減量の関係

今後の課題であるその他の噴出物への適用については、Fig.3.3.13 に示した通り、全国に堆積する火山噴出物から火山ガラスのみ重液選鉱で選別すると SiO_2 は平均 $72.7 \pm 2.2\%$ 、 Al_2O_3 は $13.3 \pm 1.1\%$ である。 SiO_2 と強熱減量の関係は Fig.7.3.3 に示す通り SiO_2 は 70%を下回り強熱減量が 4%を上回るデータもある。仮にこれらの火山ガラスが、風化による影響ではなく母マグマの僅かな違いによりもたらされた化学組成で、入戸シラス原鉱から製造した火山ガラス微粉末と同等の性能が得られた場合には、 SiO_2 70%以上、強熱原料 4%以下という規格値を満たさないことになる。Fig.7.3.4 に示す通り $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の合計を見るといずれも 83%を上回っている。全国の火山噴出物を原料とした火山ガラス微粉末を想定した場合、 SiO_2 を 65%とした上で $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を 83%とするような規格値として品質を定めた方が有効な可能性もある。ただし、 SiO_2 70%を下回り Al_2O_3 が多く、かつ強熱減量が 4%を上回る火山ガラスを粉砕して混和材として利用した際に、どのような性能を示すかは未検討であるため、本研究の範囲では SiO_2 は 70%単独とし、強熱減量 4%以下とする。

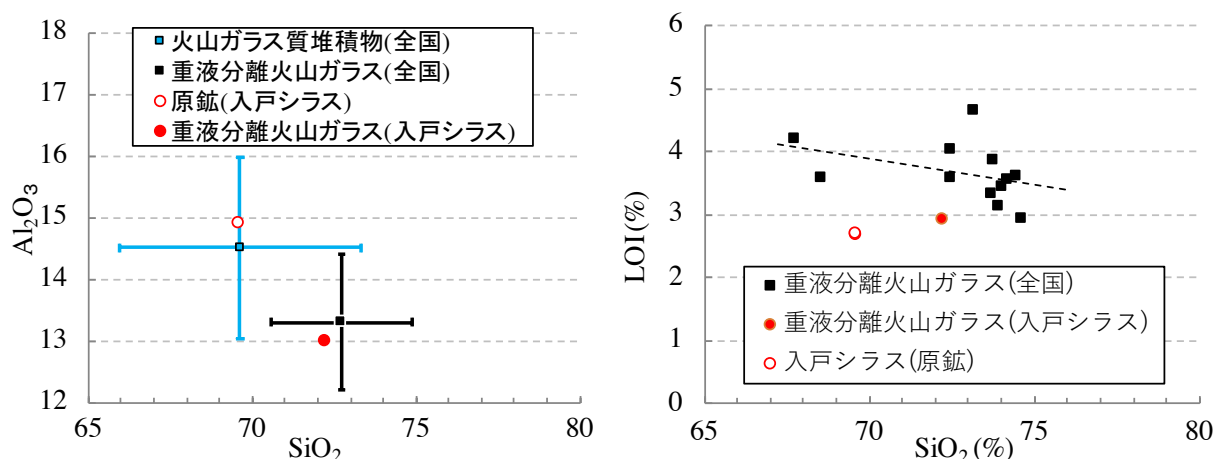


Fig 3.3.13 全国の火山ガラス質堆積物と火山ガラス Fig 7.3.3 全国の火山ガラスの SiO_2 と LOI

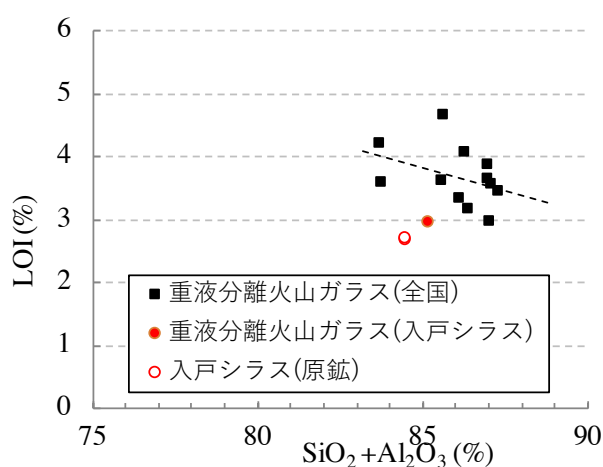


Fig. 7.3.4 全国の火山ガラスの $SiO_2 + Al_2O_3$ と強熱減量の関係

7.3.2 フロー値比

7.2.3 にてその導入目的を考察したフロー値比に関して、5.3.3 に示した JIS A 6207 附属書 C に準拠した活性度指数試験におけるフレッシュの結果を Table 7.3.4 に示す。標準砂を用いて JIS 規格通りのミキサー、練混ぜ容量で実施した実験において、基準モルタルは練混ぜ時間を 5 分から 7 分とした場合に同一化学混和剤量 ($B \times 1.09\%$) でモルタルフローが 255.5mm から 248.5mm となり、目標とする $260 \pm 10\text{mm}$ を満たさなかった。前節の試験方法で、火山ガラス微粉末の圧縮強度を評価するために、練混ぜ時間は 7 分が適切であるとしたため、この実験結果から判断すれば、基準モルタルに用いる高性能 AE 減水剤量はやや増やす必要がある。化学混和剤量は基準モルタルと試験モルタルで同一とするため、試験モルタルのモルタルフローは 264mm よりもさらに大きくなると考えられる。

また、4.6.2 で示した同じく JIS に準拠した練混ぜ時間を 5 分とした実験では、Fig.4.6.2 に示す通り、BET 比表面積 $11\text{m}^2/\text{g}$ の RF を用いるとモルタルフローは基準モルタルより大きくなるものの、CF を混和するとフローは基準モルタルを下回る結果を示している。本研究で実施したこれらの結果から判断すれば、練混ぜ時間を 7 分として同一高性能 AE 減水剤量で行う試験では、フロー値比を 100 以上とすれ

ば、火山ガラス微粉末へ粘土質分や不純物が混和することを防ぐことが可能であると考えられる。ただし、その他の火山性堆積物を原鉱とした場合の課題は前項同様である。

Table 7.3.4

	フロー	SP 量
	mm	B*%
基準 5 分	255.5	1.09
RF5 分	264.0	1.04
基準 7 分	248.5	1.09
RF7 分	264.0	1.09
基準 8 分	246.0	1.09
RF8 分	278.5	1.09

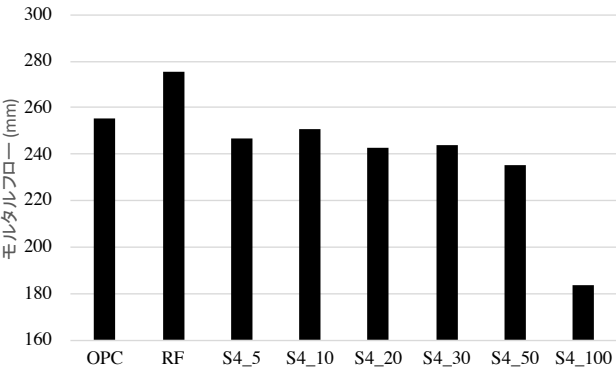


Fig 4.6.2 スランプフローの結果

7.3.3 活性度指数と BET 比表面積

(1) クラス分け

Fig.3.5.17 に示した量産化も想定した火山ガラス微粉末の製造方法において、エアテーブルにより選別された火山ガラス質 VG を粉砕すると、Fig.3.6.24 に示した様に VGR として BET 比表面積 9m²/g 以下の微粉末が製造可能である。これを分級することにより BET 比表面積 10m²/g 以上の微粉と BET 比表面積 5m²/g 以下の粗粉が得られることを Table 3.6.6 に示した。それぞれ流動性や強度発現に及ぼす影響に特徴はあるが、超高強度コンクリートにも利用できる微粉、普通コンクリートでフロー60cm を得ることが可能で 20%置換してもセメント以上に強度発現する一次粉砕品、流動性改善効果が高く強度発現はやや緩やかな粗粉の 3 種類に分類することができる。粗粉を再粉砕するなどの製造の非効率化は費用対効果や環境性能の面でも好ましくないために、火山ガラス微粉末は活性度指数と比表面積に応じて 3 種類にクラス分けをすることが適当であると考えられる。

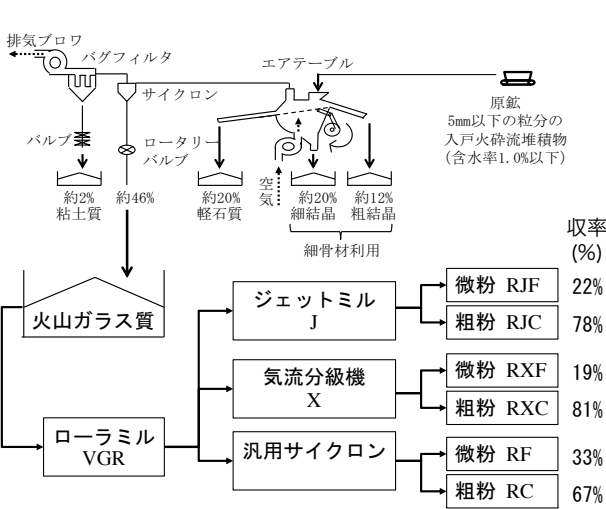


Fig. 3.5.17 火山ガラス微粉末の製造方法（再掲）

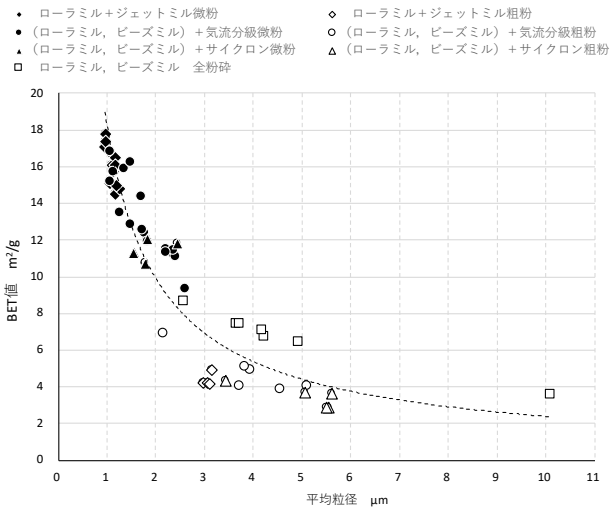


Fig. 3.6.24 平均粒径と BET 比表面積（再掲）

Table 3.6.6 本研究で用いた火山ガラス微粉末

Marks	BET surface area (m ² /g)
RJF	17.0、16.1、15.0
RXF	15.2
RF	12.0、10.7
VGR	7.1、6.4
RJC	4.2、4.1
RXC	5.1、4.9
RC	3.6、2.9

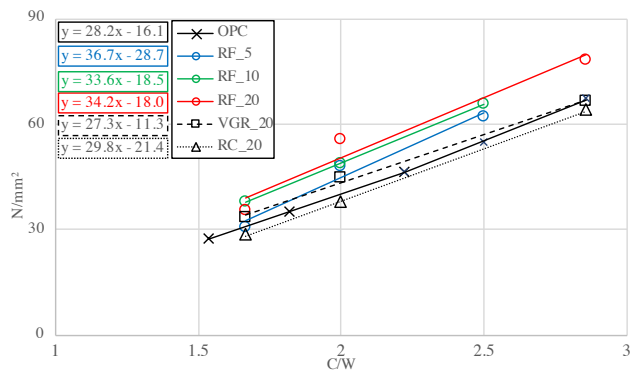


Fig. 6.5.1 C/W ~ F 関係式

(2) 品質

本研究の範囲では、前節の試験方法で規定した練混ぜ時間を延長した活性度指数試験の結果が少ないため、その他の実験結果より考察して活性度指数と BET 比表面積の品質を規定する。6.2 節で実施した W/B=20%、置換率 10% で実施したコンクリート試験練りの結果からは、BET 比表面積が 2m²/g 以上の火山ガラス微粉末で、材齢 7 日から活性度指数 97% を示す SF 以上の強度発現が得られる。修飾酸化物が多い火山ガラス微粉末の特徴を示していると考えられるため、練混ぜ時間を 7 分に延長した活性度指数試験においても、BET 比表面積によらず材齢 7 日での活性度指数はシリカフュームと同じ 95% 以上とする。

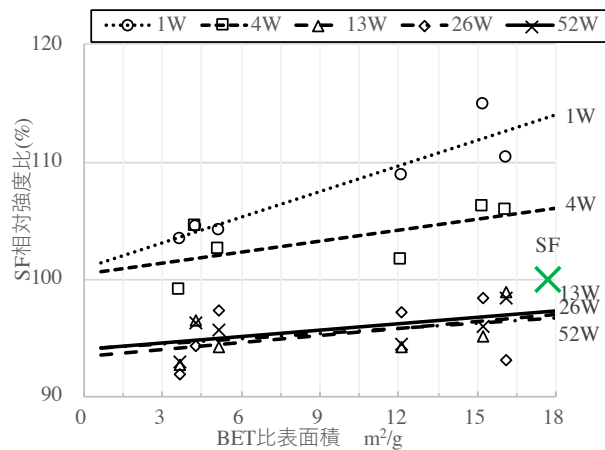


Fig. 6.2.17 SF 相対強度比と BET 比表面積 (再掲)

Table 7.3.5

	活性度指数(%)	
	材齢 7 日	材齢 28 日
RF7 分	97%	108%

I 種品としてシリカフューム同等の性能を持つ RF (BET 比表面積 10.3m²/g) を練混ぜ 7 分で行なった活性度指数試験の結果は、Table 7.3.5 の通り材齢 28 日で 108% という結果が得られているため、I 種品はシリカフュームと同等の性能を持つとして BET 比表面積 10m²/g 以上、材齢 28 日で活性度指数 105% 以上とする。5.3 節で検討した BET 比表面積と活性度指数の近似直線の関係から、Table 5.3.6 で示した通り 10% 置換では BET 比表面積 8.8m²/g 以上で活性度指数が 100% を超える結果となったが練混

ぜ時間の延長により、活性度指数は大きくなる結果が得られると考えられる。**Fig.5.3.4** に示した一次粉砕品 VGR の結果からも、II 種品は BET 比表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、材齢 28 日における活性度指数が 100% 以上とする。

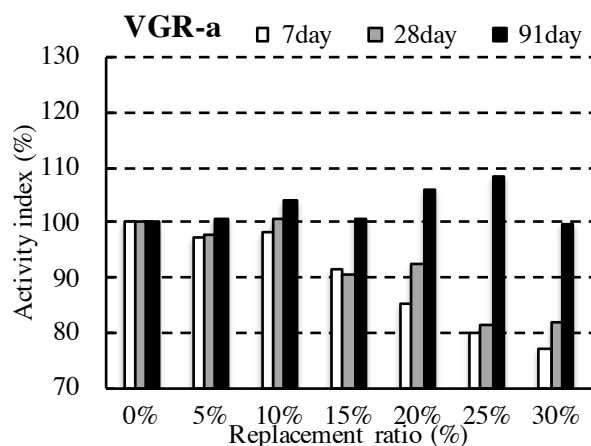


Table 5.3.6

置換率(%)	10	20	25	30
28 日で 100% を超える BET 比表面積 (m^2/g)	8.8	11.8	10.4	9.7
91 日で 105% を超える BET 比表面積 (m^2/g)	8.2	8.3	2.7	4.4

Fig.5.3.4 BET 比表面積 6.4 の VGR の活性度指数 (再掲)

BET 比表面積 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粗粉は、**Fig.5.3.3** に示した通り、置換率が 15% 以上の水準では材齢 91 日で 105% を超える可能性があるが、置換率が 10% 以下の水準では 100% 程度の結果であった。また、**6.3** 節の $W/B=50\%$ のコンクリートの圧縮強度試験では、フライアッシュ II 種品と同程度の結果が得られていたため、長期材齢における評価が望ましいと考えられる。本研究の実験結果からは試験方法を置換率 10% と定めているため、材齢 91 日で評価すると活性度指数 100% 以上とする必要があるものの、粉末度に応じた火山ガラス微粉末の評価について、共通する適切な置換率の設定については、流動特性と合わせて更なる検討が必要である。

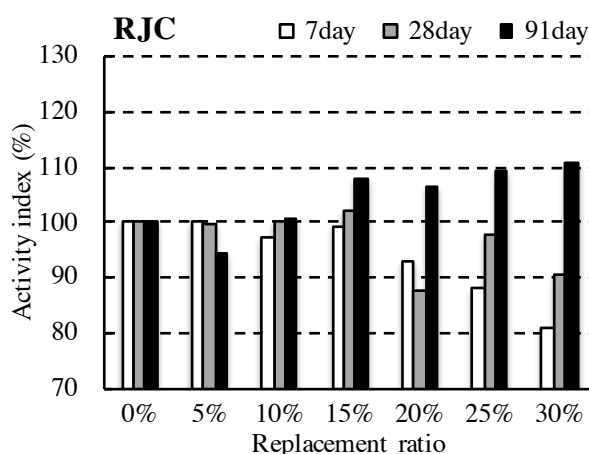


Fig.5.3.3 BET 比表面積 4.1 の RJC の活性度指数 (再掲)

7.5 結論／火山ガラス微粉末の規格（案）

前節までの検討結果を踏まえて、「コンクリート用火山ガラス微粉末」の品質（案）を **Table 7.5.4** に示す。火山ガラス微粉末の強度発現や流動性に及ぼす変動は少ないことを示しているが、試験機関による変動などは考慮しておらず、また入戸シラス以外の原鉱を用いて製造した場合などは今後の検討課題である。また、試験方法については、JIS A 6207（コンクリート用シリカフューム）の内容を前節までに記述した修正を加えたものである。

Table 7.5.1ーコンクリート用火山ガラス微粉末の品質

項目		火山ガラス微粉末 Ⅰ種	火山ガラス微粉末 Ⅱ種	火山ガラス微粉末 Ⅲ種
二酸化けい素	%	70 以上		
酸化マグネシウム	%	5 以下		
三酸化硫黄	%	3 以下		
遊離酸化カルシウム	%	1 以下		
塩化物イオン ^{a)}	%	0.1 以下		
強熱減量	%	4 以下		
湿分	%	3 以下		
比表面積（BET 法）	m ² /g	10 以上	6 以上	2 以上
フロー値比	%	100 以上		
活性度指数 ^{b)}	材齢 7 日	95 以上		
	材齢 28 日	105 以上	100 以上	—
	材齢 91 日	—	—	100 以上
注 ^{a)} 購入者の承認を得た場合は 0.30 %以下とすることができる。 ^{b)} 基準モルタル及び試験モルタルの空気量については、製造業者又は供給業者の測定値を試験報告書に記載する。				

第 8 章

結論

これまでコンクリート用混和材として利用されてきた火山性堆積物は、不純物を含んだまま粉碎という処理で利用されてきたため、性能が低く変動するという課題が指摘されてきた。堆積物中の火山ガラスやその他の粒子の物理的特性に着目し、エアテーブルにより火山ガラスのみを選別し、風化した微小粒子である粘土質分や結晶鉱物を除去する工業処理を経ることで、これらの課題が解決された。

本研究で得られた結論を以下に示す。

- 1) ガラス含有率約 6 割は小さい粒度に偏在し、結晶鉱物や大小の軽石、風化した微小粒子である粘土質分を含む火砕流堆積物である入戸シラス原鉱から、エアテーブルにより回収率約 45%で選別されるガラス含有率約 90%の火山ガラス質を、乾式粉碎により平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上、BET 表面積 $18\text{m}^2/\text{g}$ 以下の任意の粉末度でコンクリート用混和材として火山ガラス微粉末が製造可能であることを示した。また、副産物である選別された重粒子は JIS A 5308 附属書の砂の規定を満たし、細骨材として実用的な流動性能を示し、副産物として除去される微粒分は風化が進んだ微粒子であることを明らかにした。

それぞれの粉末度の火山ガラスに対して、シミュレーション、ペースト、モルタル、コンクリートによる検討を行い、流動性および強度発現に及ぼす影響を明らかにした。以下にその内容を示す。

- 2) BET 比表面積 $11\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 程度の微粉の超高強度コンクリートにおける性能をシリカフェームと比較すると、練混ぜ性は同程度には改善し、より少ない化学混和剤量で目標スランプフローが得られ、初期材齢における強度発現は上回り、材齢 4 週以降は同等の強度が得られる。普通コンクリートにおいては、20%までは置換率が上がるほどセメント単味を上回る材齢 28 日の C/W~F 関係式が得られ、10%置換でも優れた塩化物イオン浸透抵抗性が得られ、中性化抵抗性は OPC 同程度となる。普通コンクリートにおいては、スランプ管理の場合には化学混和剤使用量が増え粘性が高まるが、置換率 10%程度までの水準で一般的な化学混和剤使用量の範囲で分離抵抗性を有するスランプフロー 60cm が得られる。
- 3) BET 比表面積 $3\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 程度の粗粉は超高強度コンクリートにおける練混ぜ性改善や流動性改善性能は低い。普通コンクリートにおいては、置換率 20%でセメント単味をやや下回る材齢 28 日の C/W~F 関係式が得られ、フライアッシュ II 種品と同程度の強度発現性能となり、置換率 30%までの水準で一般的な化学混和剤使用量の範囲で分離抵抗性を有するスランプフロー 70cm が得られると考えられる。
- 4) BET 比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ 程度の未分級の微粉末は、超高強度コンクリートにおける練混ぜ性改善や流動性改善性能は低い。普通コンクリートにおいては、置換率 20%でセメント単味を上回る材齢 28 日の C/W~F 関係式が得られ、置換率 30%までの水準で一般的な化学混和剤使用量の範囲で分離抵抗性を有するスランプフロー 70cm が得られる。

以上の結果を踏まえ、以下の様に規格（案）を提案した

- 5) 製造工程および性能を考慮し、BET 比表面積および活性度指数の品質により 3 種類のクラス分けとし、試験方法についても、火山ガラス微粉末の特性に合わせた内容とした。

今後の研究課題として、入戸シラスを原鉱とした火山ガラス微粉末については、角張った形状であるにも関わらず、超高強度域でのフレッシュコンクリートにおいて球状であるシリカフェームと同程度の流動性改善効果が得られること。さらに粉末度や置換率に応じた反応メカニズムやその進行に関する詳細な検討が挙げられる。

また、入戸シラスは最も不純物が多い火砕流噴火による堆積物であるが、その他の火山性堆積物にこの手法が適用可能であるか、また適用した場合に同じような性能が得られるかという点について本研究では全く検証をしていない。火山ガラスとその他の不純物の密度差や風化に伴う粒径現象は一定の範囲で共通した調査結果が報告されており、国内の火山性堆積物中の火山ガラスの化学組成も入戸シラス中に含まれる火山ガラスに近いとされているので、十分に可能性はあると考えられる。他産業の動向を受けず環境負荷も低いインフラの基盤材料としての地産地消コンクリートの実現に向けては、これらの検証が欠かせない。

謝辞

東京大学大学院工学系研究科建築学専攻材料研究室において学術支援専門職員として勤務した4年間、材料を専門としていなかった門外漢である私に、材料工学の初歩的なことから研究とは何かに到るまで、ご指導頂きました野口貴文教授に感謝致します。

また、この論文を書き上げるに至っては、この4年間に限らずそれ以前の建築設計における経験や、学生時代も含めた経験や知見も多くの影響を与えていると感じています。これまでに多くの人との関わりがあったことで本研究をまとめることができました。

充実した研究活動に対して、家族の存在が欠かせなかったことは論を待ちません。ありがとう。

2019年2月

友寄 篤