

シラス利用混合セメントに関する研究

窯業部 中重 朗, 武若耕司*

Utilization of Shirasu (Volcanic Ash) for Blended Cement

Akira NAKASHIGE and Koji TAKEWAKA*

混合セメント用シリカ質混合材としてシラスの有用性を検討するために、火山ガラス質分と結晶質分の含有率が異なる4種類のシラスを選定し、シラスの粉末度と置換率を各々3段階に変えた混合セメントを調製し、JIS R 5201に準じてモルタル試験を行った。各試料は所定材令毎に熱分析、粉末X線回折、電子顕微鏡観察に供し、反応性の検討も行った。

シラスの種類によって多少の差はあるが、ブレン比表面積が大きくシラス置換率の多い試料で材令が長期になるに従い、セメント水和中に析出する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残存量は理論値の30~20%に減少した。しかも、シラスと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応しケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が生成していることがX線回折から推定できた。なお、この研究は鹿児島大学工学部海洋土木工学科との共同研究で、長期の材令については現在も試験継続中である。

1. 緒 言

セメントには、ポルトランドセメント(5種類)、混合セメント(3種類)、特殊セメントなどがあり、土木、建築、港湾、ダムなど、用途に応じて最適特性を有するセメントが使用されている。その中で混合セメントとしては、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントがJISに規格されている。

高炉セメントは、高炉スラグを粉砕して混合したセメントで、初期強度は低い長期になると普通ポルトランドセメント同等かそれ以上の強度になるがそれは、高炉スラグの水和反応が遅いためである。しかし、海水に対する抵抗性に優れ、水和反応によって出来た組織が緻密であるなどの性質があり、この特性を生かして土木工事によく使われる。

シリカセメントは、 SiO_2 を60%以上含んでいるポゾラン活性のある物質を混合したセメントで、高炉セメントと同様に強度発現に長期間を要するが耐薬品性に優れ緻密である。

フライアッシュセメントは、火力発電所のボイラー排ガス中から捕集した石炭灰の微粉を混合したもので、比較的少ない練り混ぜ水量で流動性が良く、乾燥収縮が小さいためダムの建造などに使われる。

本県に広く分布するシラスは、 SiO_2 を約70%含んでおりポゾラン活性もあるとされている。このシラスをセメントの粒子同等かそれ以下に微粉砕するとより活性化され、コンクリート水和中に析出する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とシラスの SiO_2

が反応しケイ酸カルシウム水和物を生成し、緻密で耐薬品性に優れたコンクリートに供する混合セメント用混合材としての用途が期待できる。

2. 実験方法

実験に用いたシラスは、新城シラス(鹿児島県垂水市新城一次シラス)、加久藤シラス(宮崎県えびの市二次シラス)の二地域でそれぞれ、A(研削材用)、B(シラスバルーン用)、D(タイル用)、として製品化されているものとC(シラスを精製する際の廃棄物 $75\mu\text{m}$ 以下)の4種類である。シラスの化学組成と鉱物組成を表1に示す。

表1 シラスの化学組成と鉱物組成

	A	B	D	C
Ig. loss	4.37	3.14	2.62	5.21
SiO_2	73.63	73.99	70.78	71.01
Al_2O_3	12.17	12.73	14.11	13.59
TiO_2	0.12	0.15	0.29	0.19
Fe_2O_3	1.48	1.48	2.95	1.85
MnO	0.05	0.05	0.08	0.05
MgO	0.09	0.18	0.56	0.20
CaO	1.08	1.35	2.37	1.25
Na_2O	3.43	3.35	3.34	3.19
K_2O	3.54	3.54	2.86	3.27
鉱物組成	非晶質	斜長石 石英	斜長石 石英 堇青石	斜長石 石英 沸石 堇青石
火山ガラス	98.74%	91.15%	66.18%	85.69%
結晶質	1.26%	8.85%	33.82%	14.31%

*鹿児島大学工学部海洋土木工学科

各々のシラスを、ブレン比表面積が 3000, 5000, 7000 cm^2/g の 3 種類になるように、振動ミルを用いて粉砕した。微粉砕したシラスを、セメントに重量比で 5, 15, 30% 配合して各々 3 種類の混合セメントを調製した。各混合セメントについて、JIS R 5201 に準じてモルタル供試体を作成し、所定材令毎 (7, 14, 28, 90, 180, 365, 550, 730 日) に、熱分析装置を用いて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解に伴う結晶水の脱水量と水和中に析出する結晶を X 線回折装置で測定し、併せてモルタルの強さ試験を行った。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は豊浦標準砂を使用した。また、比較のため、セメント単味とフライアッシュでセメントの一部を置換したものについても検討した。供試体の養生は 20 $^{\circ}\text{C}$ の水中で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 熱分析

ポルトランドセメントは完全水和すると約 20% の水酸化カルシウムを析出する。水酸化カルシウムは 455 $^{\circ}\text{C}$ 付近で分解し結晶水を放出する。水酸化カルシウムとシラス中の SiO_2 , Al_2O_3 が反応してケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) やアルミン酸カルシウム水和物等の結晶が生成すれば、当然水酸化カルシウムの残存量は少なくなると想定し、熱分析により 455 $^{\circ}\text{C}$ 付近の重量減を測定した。セメント単味と試料 A の 7000 cm^2/g で 30% 置換の材令 7 日と 1 年の熱天秤結果と 1 年の示差熱分析結果を図 1 に示す。

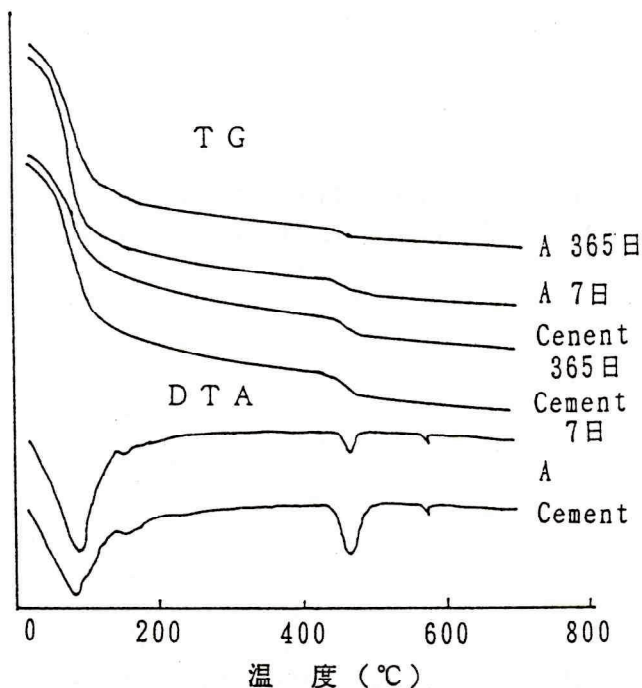


図1 セメントと試料AのTG-DTA

セメントとの置換率 5% では、水酸化カルシウムは理論析出量 (計算値) 5.2g に対し 4.1 ~ 4.4g 残存しており、水酸化カルシウムとシラスの種類やブレン比表面積の違いによる反応に大差は見られない。

置換率 15% では、火山ガラス質分含有量の少ない試料 D は、材令 180 日までは水酸化カルシウム量は 4.23 ~ 4.44g (理論析出量 4.66g) と多く、顕著な反応は認められないが、材令が 1 年になるとフライアッシュと同程度の 3.17g に減少している。試料 B, C ともフライアッシュと同様に材令が進むにつれ水酸化カルシウムの量が減少してくる。火山ガラス量の多い A の 7000 cm^2/g では、反応性が良く材令 1 年では理論量 50% 以下の 2.31g となり析出した水酸化カルシウムの 50% がシラスと反応している。

置換率 30% では、理論析出量 3.84g に対し、試料 B, C, D 共材令 180 日で 20 ~ 30% 減少し、材令 1 年で 50 ~ 55% 減少しているのに対し、火山ガラス量の多い A の 7000 cm^2/g では、材令 1 年で 61.8% の水酸化カルシウムと反応している。これらのことから、セメントの水和中に析出する水酸化カルシウムと火山ガラス中の非晶質のケイ酸やアルミナがゆっくりと反応し、ケイ酸カルシウム水和物やアルミン酸カルシウム水和物等が生成していると思われる。

ブレン比表面積の異なる試料 D 15% と試料 A 30% およびセメント、フライアッシュの材令毎の水酸化カルシウム量を図 2 及び図 3 に示す。

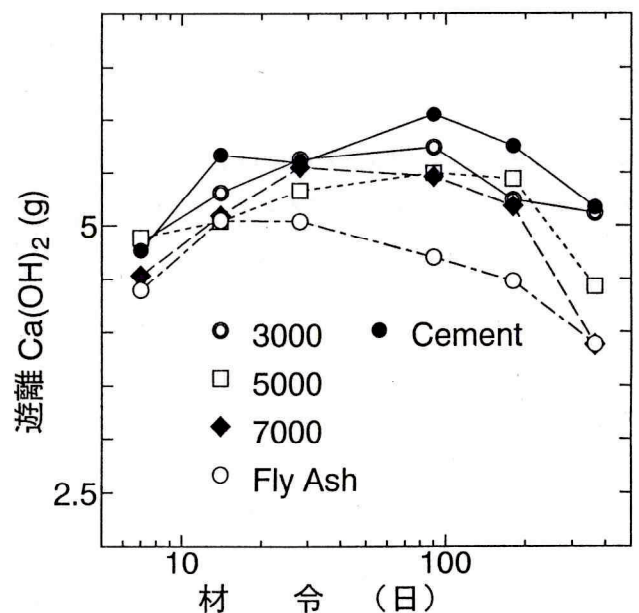


図2 シラス D -15% 置換の遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

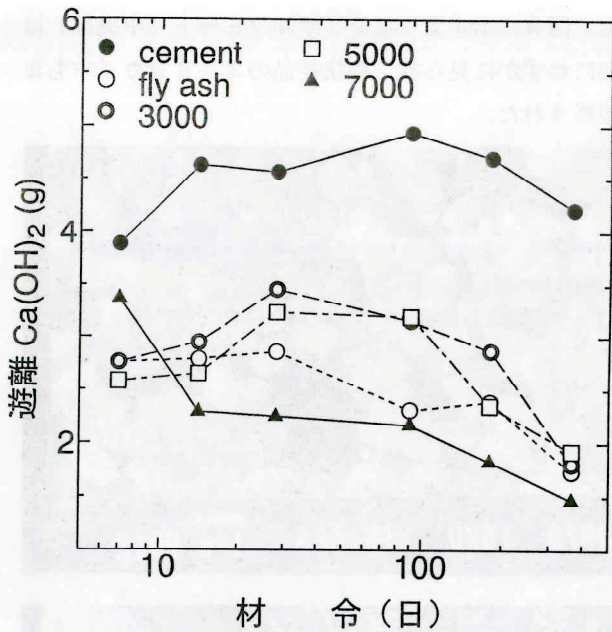
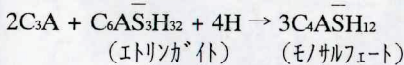
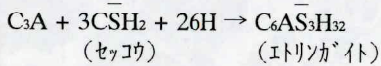
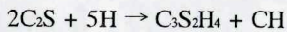
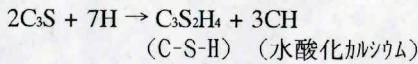


図3 シラスA -30% 置換の遊離 Ca(OH)₂ 量

3. 2 粉末X線回折

ポルトランドセメントを水と混練すると、次式で示されるような水和反応により凝結・硬化し、その際水和生成物としてケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H)、水酸化カルシウム Ca(OH)₂、エトリンガイト (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·30~32H₂O)、モノサルフェート (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O)、アルミン酸カルシウム水和物 (3CaO·Al₂O₃·6H₂O) 等を生成する。



注) セメント化学では、各酸化物成分 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, SO₃ をそれぞれ C, A, F, S, \bar{S} と表す。例えば 3CaO·SiO₂ は C₃S, 3CaO·Al₂O₃ は C₃A と表す。

クリンカーの主成分であるエーライト (C₃S) とビーライト (C₂S) が水和してケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) を生成する際に析出する水酸化カルシウム Ca(OH)₂ やセメントの凝結を制御するために加えるセッコウとの反応によるエトリンガイト (C₆AS₃H₃₂) とモノサルフェート (3C₄ASH₁₂) 等の結晶生成物を粉末X線回折法で同定した。

同定の結果、セメントとの置換率5%ではセメント単味と同様な回折パターンを示すが、15%、30%になるとシラスの種類やブレン比表面積の違いによって多少の差が認められる。

シラスの置換率が多い試料は、材令が長くなるに従い 29~30° (2θ) にケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) 特有のブロードなピークが鮮明になり水酸化カルシウムのピークは小さくなっている。この傾向はブレン比表面積が大きい程大きく現れる。結晶質の多いシラスC (沈殿微粉)、D (タイル用) では、材令が比較的短い7, 14, 28日では、エトリンガイト、アルミネート相の C₄AH_x, C₂AH₆, C₂AH₈ と、一部にフェライト相 C₄AF 等のピークが見られ、ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) のピークは鮮明でない、しかし、材令が1年と長くなるに従い C-S-H のピークは鮮明となってくる。このことは、セッコウの存在下で生成するエトリンガイトとセッコウ / C₃A モル比が小さくなると析出し易いアルミン酸カルシウム水和物が生成したものである。

結晶質が少なくガラス質の多いシラスA (研削材用)、B (シラスバルーン用) には、比較的短期の材令でも C-S-H の鮮明なピークが確認できる。熱分析の結果では、Ca(OH)₂ 量が減少しているが、これはケイ酸カルシウム水和物が生成したためである。

セメント、シラスA、の材令毎のX線回折曲線を図4、図5に、セメント、フライアッシュ、シラスA、B、C、D材令1年のX線回折曲線を図6に示す。

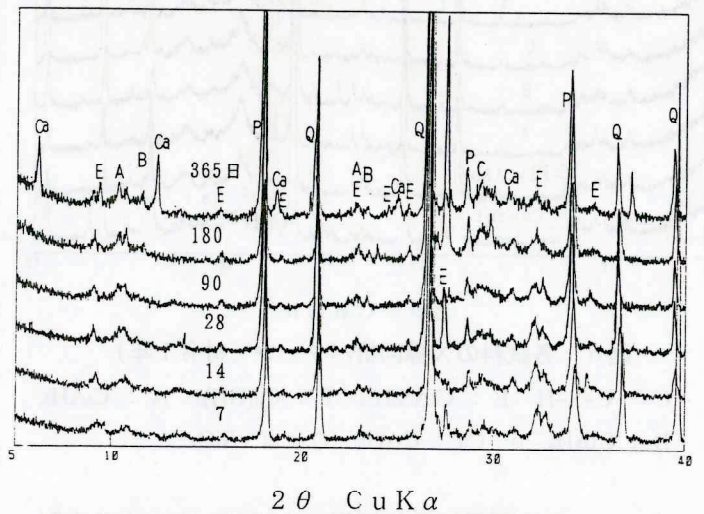


図4 セメントの材令毎のX線回折パターン

C : C-S-H E : C₆AS₃H₃₂ P : Ca(OH)₂ A : C₄AH_x
 B : C₃AH₈₋₁₂ Ca : CAH₁₀ Q : α-SiO₂

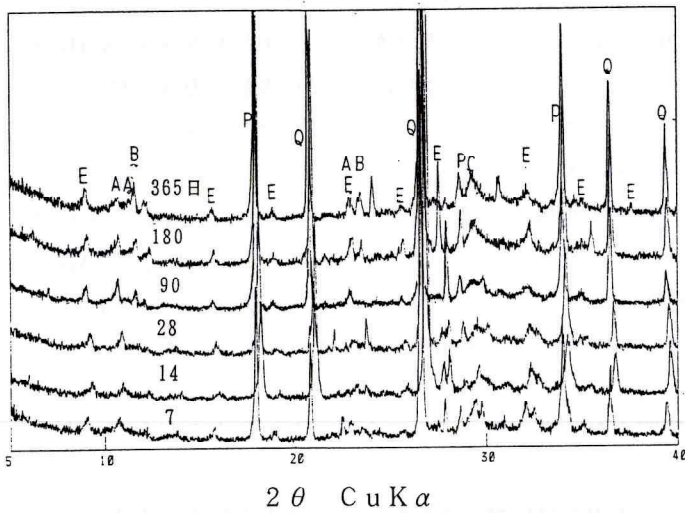


図5 シラスA 7000cm²/g 30% 置換の材令毎のX線回折パターン

C : C-S-H E : C₆AS₃H₃₂ P : Ca(OH)₂ A : C₄AH_x
 B : C₃AH₈₋₁₂ Ca : CAH₁₀ Q : α-SiO₂

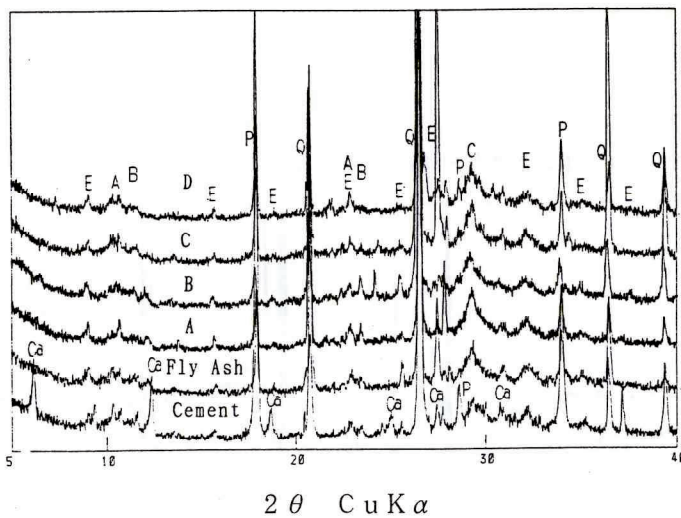


図6 各試料のX線回折パターン (材令1年)

C : C-S-H E : C₆AS₃H₃₂ P : Ca(OH)₂ A : C₄AH_x
 B : C₃AH₈₋₁₂ Ca : CAH₁₀ Q : α-SiO₂

3. 3 走査電子顕微鏡観察およびEPMAによる水和生成物の同定

材令1年の試料を、厚さ1mm以下に切断し100℃で乾燥後、走査電子顕微鏡で観察した。また、代表的な結晶についてEPMAで元素分析を行い、水和生成物のケイ酸カルシウム水和物やエトリンガイト、モノサルフェート等の結晶を同定した。

観察の結果、シラスの種類や置換率による差は確認できず、図7、図8に示すような小さな結晶が集合した米粒状の物と細長い結晶が放射状に成長したC-S-H III、IVと思われる結晶が多く見られた。これらの結晶をEPMAで元素分析した結果、SiとCaが主でAl、Sがわずかに検出

された。図9に示すようなモノサルフェート(中央部)は空隙部にわずかに見られ、柱状結晶のエトリンガイトもまれに観察された。

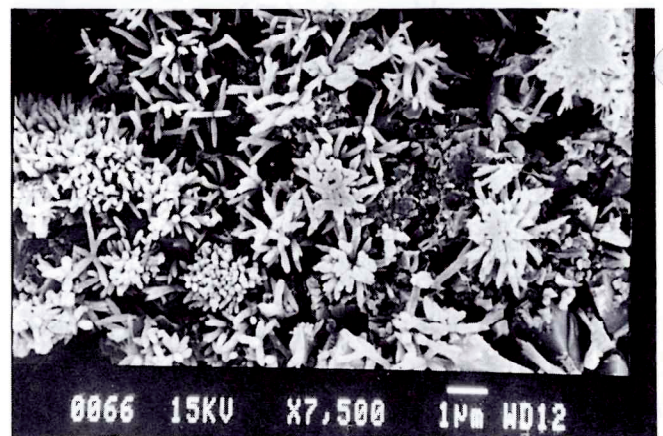
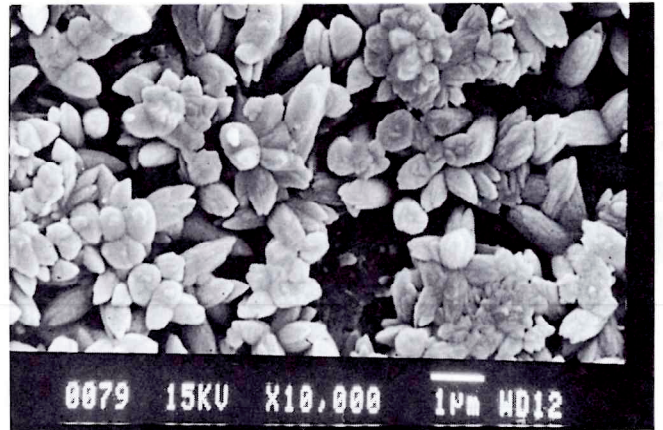


図7、図8 C-S-Hの走査電子顕微鏡写真

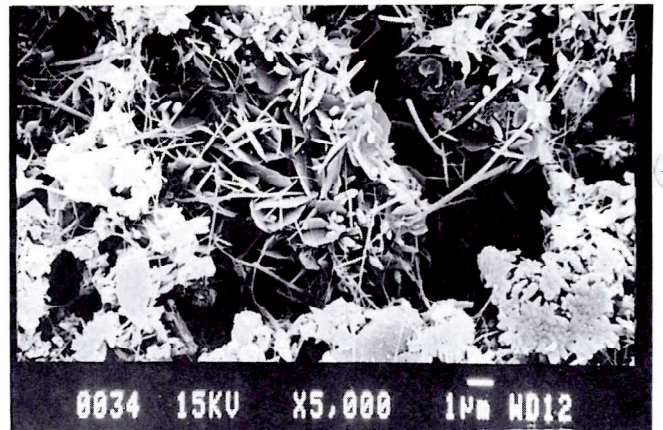


図9 モノサルフェートの走査電子顕微鏡写真

3. 4 強さ試験

JIS R 5201セメントの物理試験法に準じて、セメント単味、フライアッシュ、シラス4種類の3000、5000、7000cm²/gそれぞれについて材令毎に圧縮強さ試験を行った。

その結果をセメント単味の圧縮強さの経時変化と比較すると、5%置換ではシラスの種類やブレン比表面積の違いによる影響はなく、セメント単味と同等の強さを示した。

置換率 15%, 30% になるとシラスの種類およびブレーン比表面積による違いが現れ、ブレーン比表面積が大きいほどセメントとの伸び率の差が大きくなる。また、シラスの種類では、A, B, D, C の順に差が大きくなる。しかも、シラス A は材令 1 年でセメントと同等の強さになりまだ伸びる傾向にある。

火山ガラス質の少ないシラス D でも $7000\text{cm}^2/\text{g}$ 30% 置換で 93% の強度を示している。このことは、シラスを微粉砕すると混合材として十分に利用できることを示唆するものである。

置換率 30% のフライアッシュ、シラス A, B, C, D の材令 7 日圧縮強さに対する強さ比とセメント単味の圧縮強さに対する強さ比を図 10 に示す。

4. 結 言

シラスは、微粉砕すると反応性が良くなり、非晶質の火山ガラスがセメントが水和する際に析出する水酸化カルシウムと反応して、C-S-H 系水和物を生成することが判明した。

混合セメント用のフライアッシュは、良質な物が少なく近年は輸入炭を多く使用するために品質にバラツキも多い。シリカセメント用のシリカヒュームやケイ石も不足気味である。その点、シラスなどの火山ガラスは、鹿児島県、北海道、福島県など日本各地に分布しており賦存量も多い。本研究結果は、これら火山ガラスが、地域により化学成分に多少の差はあるが、フライアッシュやシリカヒュームと同様にセメント混合材として使用できることを示唆するものである。

この研究は、平成 7 年度まで継続しており、本報は中間（材令 1 年）の結果が出たところまでをまとめたものである。なお、モルタルの配合および強さ試験は鹿児島大学海洋土木工学科で行った。

参 考 文 献

- 1) 大門正機 : "セメントの科学", 内田老鶴圃 (1989)p.72 p.79
- 2) "セメントの常識", (社)セメント協会 (1992)p.20
- 3) 藤井鉄二郎, 高橋茂 : "クリンカーの鉱物組成の計算セメント・コンクリート", NO.536, p.33-34(1991)
- 4) 原 尚道 : "ケイ酸カルシウム水和物の合成と性状に関する研究" p.11-p.20 p.39-p.42(1985)

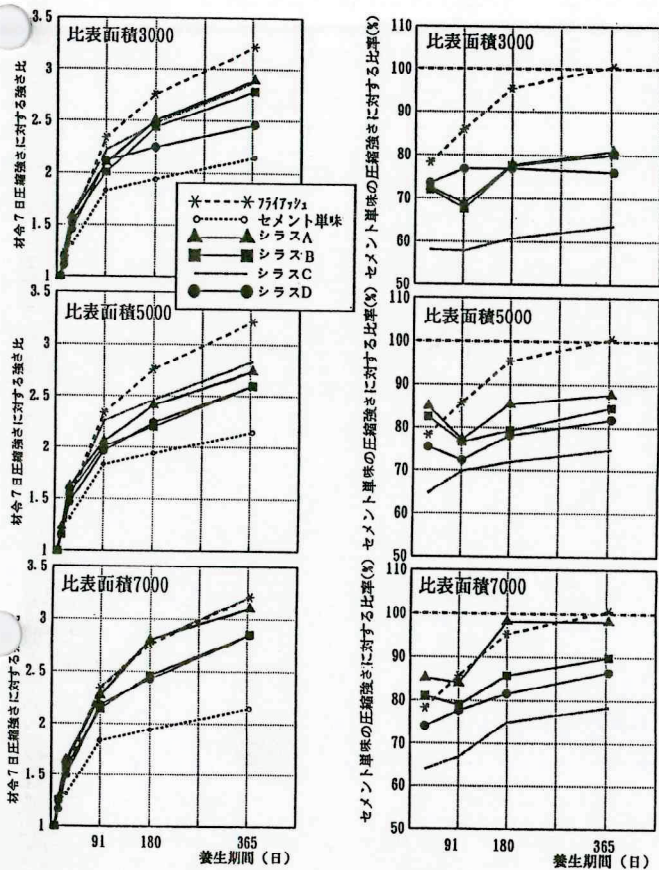


図 10 置換率 30% の供試体についての圧縮強さ比較