

高炉スラグ微粉末の粉末度評価法に関する研究

A STUDY ON THE METHODS OF EVALUATING THE FINENESS
OF GROUND GRANULATED BLAST-FURNACE SLAG

近松 竜一*・山本 泰彦**

By Ryuichi CHIKAMATSU and Yasuhiko YAMAMOTO

Adequate methods for evaluating the fineness of ground slags were sought using various slag samples which were prepared by grinding three granulated slags by either a jet mill or ball mill to about 3000-8000 cm²/g Blaine surface. It was confirmed that the conventional Blaine air permeability method could be employed to evaluate the relative fineness of ground slags, provided that their raw materials and grinding mill were maintained the same. A proposal was made to select the amount of sample for the Blaine method in such a way that its sample bed could be formed with a force of 3-5 kgf. As an index for evaluating the fineness of all kinds of ground slags, the specific surface areas calculated from their particle size distributions, which were analyzed by a laser-beam method, were considered to be most appropriate.

Keywords: Blaine method, fineness, ground slag, laser-beam analysis, preparation of cement bed

1. 序

近年は、塩害やアルカリ骨材反応の抑制だけでなく、コンクリートのその他の品質の改善にも効果のある高炉スラグ微粉末(以下、スラグ微粉末と略称)をコンクリート用混和材として活用するための研究が活発に行われている。また、土木学会でも、スラグ微粉末の品質ならびに使用効果に関する広範囲な試験や調査を実施し、これらの成果や既往の研究結果に基づいて『コンクリート用高炉スラグ微粉末規格(案)』および『高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案)』が作成されている。

既往の試験や研究の結果を通覧すると、スラグ微粉末を用いたコンクリートの諸性質は、スラグ微粉末による置換率だけでなく、使用するスラグ微粉末の粉末度によって大きく相違することが示されている。そして、一般には、水和熱による発熱量の増加が特に問題となる場合を除き、粉末度の大きいスラグ微粉末を用いた場合はどスラグ微粉末の使用効果が大きくなる傾向にあること

が示されている。たとえば、上記の土木学会指針(案)の資料編¹⁾にまとめられている試験結果を参照すると、コンクリートの強度発現性状、水密性、化学抵抗性、耐凍害性、等は、粉末度が大きくなるにつれて改善され、ブレン比表面積が8000 cm²/g程度のものを用いた場合の効果は特に顕著になっている。また、ボールミルで粉砕したスラグ微粉末の場合は、その他の微粉末とは異なり、粉末度の大きいものを用いても、コンクリートの所要単位水量は増加せず、むしろ、減少する傾向にあることが多いのである^{2),3)}。粉末度の大きいスラグ微粉末が有するこれらの特性は、最近における高性能モルタルをはじめとする各種の新材料の開発に活用されており、水中不分離性コンクリートを用いた大型海洋構造物の建設にも利用されようとしている。

上記のようなスラグ微粉末の粉末度の影響を調べる場合には、一般にはブレン比表面積が用いられている。また、スラグ微粉末の品質に関する各国の規格も、セメントの比表面積測定に用いるブレン法に準じた方法を粉末度の評価方法として採用している。この主な理由は、その試験装置が安価で、測定が簡便であることに加え、セメントの細かさとの相対的な評価が可能になるためと考えられる。これらは他の微粉末の場合にも共通した事項であるので、フライアッシュや膨張材の細かさの測定

* 正会員 工修 (株)大林組技術研究所
(〒204 清瀬市下清戸 4-640)

** 正会員 工博 筑波大学助教授 構造工学系
(〒305 つくば市天王台 1-1-1)

にも一般にはブレン法が準用されている。しかしながら、後述するように、セメント以外の微粉末に対しては、ブレン法を準用する場合の試験方法、特に、試料ベッドの作成方法が具体的に明示されているとはいえないのであって、試験の精度に疑問を感じる事が多い。また、ブレン法は、その装置がセメントを対象として考案されたものであること⁴⁾、測定する試料の比表面積がセメント標準試料の比表面積を基準として算出されること、等の理由により、物性や細かさがセメントと著しく相違する各種の微粉末を対象とした場合には、その測定値の信頼性にも疑問が残るとの指摘もある⁵⁾。これらの疑問にもかかわらず、スラグ微粉末、フライアッシュ、膨張材、などの混和材に対するブレン法の適用性を詳細に検討した研究はほとんど見当たらない。したがって、スラグ微粉末が非常に細かく粉砕して用いられることが多くなってきている現状を考慮すると、少なくともスラグ微粉末の場合には、その比表面積測定にブレン法を適用する場合の試験方法や現行のブレン法で得られる値の信頼性について検討しておく必要があると考えられる。

本研究は、従来よりも細かいスラグ微粉末や粉砕方法が相違するスラグ微粉末を対象として、上記の諸点を基礎的に検討するとともに、試料ベッドの空隙率に依存しない方法によるブレン比表面積測定、レーザー光法による微粉末の粒径分布測定、電子顕微鏡による観察、なども行って、各種のスラグ微粉末の粉末度を正しく評価する方法について検討した結果をまとめたものである。

2. 微粉末試料

本研究で対象としたスラグ微粉末は、3種類の水砕スラグ (KO, KA および B) を粉砕機構の異なる2つの粉砕機 (ジェットミルおよびボールミル) でそれぞれ3~4段階の粉末度に粉砕した合計10種類である (表-1)。水砕スラグ KO および KA の粉砕にあたっては、まず、砂状のスラグを 5 kg/h の粉砕速度で一次粉砕した。次いで、一次粉砕した微粉末の一部を、さらに 3 kg/h あるいは 1 kg/h の粉砕速度で二次粉砕した。これらの各粉砕段階で得られたスラグ微粉末を、本文では、それぞれ KO5, KO3, KO1, KA5, KA3 および KA1 と呼称する。ここで、各呼称の末尾の数字は、最終の粉砕段階における粉砕速度 (kg/h) を表わしており、この数字が小さいものほど試料が細かく粉砕されていることを意味している。

一方、表-1 中の残りのスラグ微粉末 B3, B4, B5 および B8 は、水砕スラグ B をボールミルで、ブレン比表面積がそれぞれ約 3 300, 4 500, 5 500, 8 000 cm²/g となるように粉砕したものであり、前述した土木学会の指

表-1 スラグ微粉末の種類と呼称

水砕スラグ	粉砕機の種類	呼称
KO	ジェットミル	KO5
		KO3
		KO1
		KA5
		KA3
KA	ジェットミル	KA1
		B3 ^{*1}
B	ボールミル	B4 ^{*1}
		B5 ^{*1}
		B8 ^{*1}

*1 土木学会共通試験用試料

表-2 スラグ微粉末以外の試料

試料の種類	呼称	比重(ρ)
セメント	SS [*]	3.15
	C	3.16
フライアッシュ	F1	2.23
	F2	2.21
シリカフューム	SF	2.24

* セメント標準試料

針や規格を作成する際の試験で用いた共通試料である。これらのスラグ微粉末の呼称は、土木学会でのデータの整理に用いた記号と同じであり、末尾の数字は、それぞれのスラグ微粉末のブレン比表面積 (cm²/g) の値の千の位の数字を表わしている。なお、試験に用いたスラグ微粉末の比重は、すべて 2.90 であった。

試験には、スラグ微粉末のほかに、セメント標準試料、普通ポルトランドセメント、フライアッシュ2種類、およびシリカフュームも用いた。これらの試料の呼称および比重の値を表-2 に示す。

3. 試験方法

ブレン比表面積の測定には、JIS R 5201 に適合するブレン空気透過装置を用いた。また、ブレン比表面積の測定に用いる圧縮体の空隙率の値について詳細に検討した試験では、写真-1 に示すアクリル製の試料容器 (内径は、ブレン装置の試料用セルの内径と同じ) を作製し、これを図-1 に示した試験装置にセットして、軸方向圧縮力を加えた場合の圧縮体の空隙率と荷重との関係を調べた。圧縮体の空隙率は、試料の質量と比重、ダイヤルゲージ (最小目盛り 0.01 mm) で測定した⁶⁾

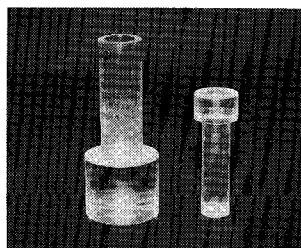


写真-1 空隙率測定用アクリル製容器

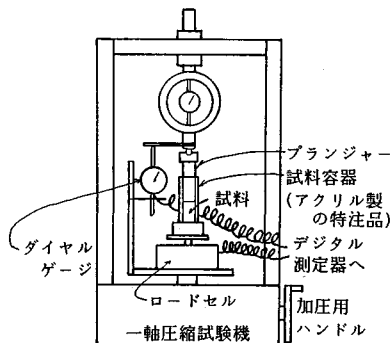


図-1 空隙率の検討に用いた試験装置

ランジャーの降下量および容器内部の断面積をもとに計算によって求め、荷重はロードセル（最小荷重 25 gf）で測定した。

試料の粒径分布の測定には、レーザー粒度分析計を用いた。この装置は、水中に分散懸濁させた試料に He-Ne レーザーを照射し、試料粒子によって光が回折する像を解析して粒径分布を測定するものである。なお、この装置による測定にあたっては、粒子の分散性を高めるために、装置の使用説明書に指定されている界面活性剤の代わりにオキシカルボン酸系の減水剤を使用した。また、微粉末中の各粒子の形状、粒径分布の状態、等を調べるために、走査型電子顕微鏡による観察も行った。

4. 一般のブレン比表面積測定法による評価

一般のブレン法は、粉末圧縮体中を空気が透過する際の通りやすさから粉末の比表面積を求める方法である。その測定手順は、式（1）で求まる量の試料を容積一定（ V_0 ）のベッド中に加圧成型し、成型した圧縮体の空隙中を一定量の空気が透過する時間（ T ）を測定する。各試料の比表面積（ S_e ）は、コゼニー・カーマン式に基づいた式（2）を基礎式として⁴⁾、比表面積既知の標準試料と各試料に対して求めた空気透過時間（ T_0 および T ）をもとに式（3）により算出される。

$$W = \rho V_0 (1 - e) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 W ：測定に用いる試料の質量（g）
 ρ ：試料の密度（g/cm³）
 V_0 ：試料圧縮体（またはベッド）の体積（cm³）
 e ：試料圧縮体の空隙率

$$S_e = K \frac{\sqrt{e^3 T}}{\rho (1 - e)} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 K ：装置の諸元および試験条件が同じであれば、一定となる定数

$$S_e = S_0 \frac{\rho_0}{\rho} \frac{1 - e_0}{1 - e} \cdot \sqrt{\frac{e^3}{e_0^3}} \cdot \sqrt{\frac{T}{T_0}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、添字 0 は標準試料の値を示す。

上記のブレン法を各種の微粉末の比表面積測定に適用する場合に問題となるのは、式（1）を用いて試料の量（ W ）を決定するにあたって、試料の圧縮体の空隙率（ e ）をどのくらいの値に設定するかということである。たとえば、この空隙率の値として過大な値を選定すると、ベッド中における試料粒子の詰まり方が不均一となり、測定値に大きな誤差を生じることが予想される。これに対し、 e の値として過小な値を用いると、試料の量が増えるため、圧縮体の成型が不可能となる。これらの点を配慮して、JIS R 5201 では、各種のセメントに対して、それぞれに適当な空隙率の値を与えていると考えられる。しかしながら、セメント以外の微粉末に対しては、この空隙率に関する数量的な規定がなく、たとえば、土木学会規準を参照すると、膨張材の場合には、「セメントの比表面積測定法による」と曖昧に記述されているだけである。また、フライアッシュやスラグ微粉末に対しては、やや具体的にはなっているが、「試料圧縮体がセメントの場合と同じくらいの圧力で成型できるような空隙率の値を用いる」と定めているにすぎない。すなわち、セメント以外の微粉末の比表面積は、試験者がそれぞれに適当と判断した空隙率の値を用いて試験しているのが現状である。しかし、このような感覚的な方法によって圧縮体を成型すると、同一微粉末の比表面積の値が試験者によって相当に異なることが予想される。また、従来の空隙率の決定方法は、その細かさがセメントと同程度の試料については比較的容易であるが、本研究で対象としているスラグ微粉末のように、細かさが互いに著しく相違する多くの試料を対象とした場合にはかなり煩雑になる。そこで、セメント以外の微粉末の比表面積の測定に用いられている従来のブレン法、特に試料圧縮体の成型方法を、スラグ微粉末を対象とした場合について基礎的に調べてみた。

図-2 は、図-1 に示した装置を用い、試料中の各粒子の体積の総和を一定（1.00 cm³）として圧縮体を成型した場合の荷重と圧縮体の空隙率（ e ）との関係を示したものである。この図によれば、試料粒子の体積の総和が同じであっても、一定の荷重で成型できる圧縮体の空隙率の値は、試料の種類や粉碎の程度により著しく相違することが認められる。また、KO および KA シリーズのスラグ微粉末をはじめとする多くの試料の場合に、セメント標準試料と同じ空隙率（0.500）の圧縮体を成型することがほとんど不可能であることも認められる。これらの結果は、各試料に対する空隙率の値を適切に定めないとブレン試験用圧縮体が成型できなくなる場合も多いことを明瞭に示すものであって、セメント以外の試料に対しては、「セメント標準試料の場合とほぼ同じ加圧力によって成型した圧縮体について試験を行う」という

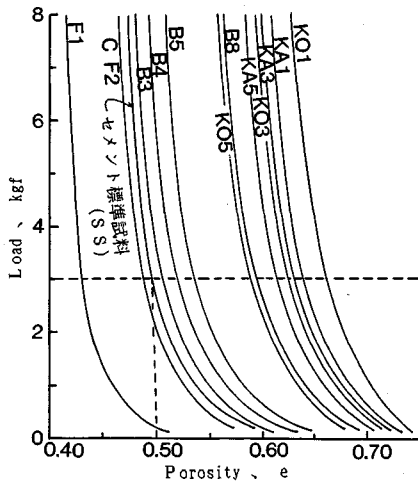


図-2 圧縮体の空隙率と荷重の関係

従来の方法は、標準的なブレン装置を用いる限りにおいてはやむを得ない措置であることを示すものと思われる。

図-2には、いずれの試料の場合にも、荷重が約2.5 kgfよりも大きい範囲で、荷重の変動に伴う圧縮体の空隙率の変化割合が急激に小さくなる傾向も認められる。これは、この範囲の加圧力で圧縮体を成型すれば、加圧力が若干相違しても、ほぼ一定の空隙率を有する圧縮体を成型することができ、ブレン装置による試験誤差を小さくできることを意味するものと考えられる。図-2において、セメント標準試料に対する試験結果を参照すると、JISに規定されている空隙率(0.500)に対応する荷重は約3 kgfであり、この値は上記の望ましい加圧力の範囲にある。したがって、スラグ微粉末などに対する現行のブレン比表面積測定法は、この加圧力の面からもほぼ妥当な方法であるといえると思われる。

ブレン法に用いる試料圧縮体は、試料用セルのプランジャーを指で加圧して成型する。このような加圧方法を定めたのは、試験の簡便さだけでなく、過度な加圧によって試料粒子(特に、角ばり)が破損されない配慮にもよるものと思われる。そこで、次に、これらの諸点と上記の結果を考慮して、セメント標準試料に対して得られた加圧力とほぼ等しい3.0 kgfを基準加圧力として設定し、この加圧力で圧縮体を成型した場合の各種試料の比表面積を測定してみることにした。この場合に用いる試料の量は、基準加圧力に対応する各試料の圧縮体の空隙率を図-2から求め、これを用いて式(1)で計算できるとも考えられる。しかし、図-2から求まる空隙率の値は、各試料中の粒子の実体積の総和が一定(1.00 cm³)となるようにして試験した場合の値であって、基準加圧力を加えた際に同じ体積の圧縮体ができるような

表-3 各試料の空隙率とブレン比表面積試験結果

試料記号	ρ	e_1	V/V_0	e	S_b (cm ² /g)	加圧力 (kgf)
S S	3.15	0.500	1.000	0.500	3270	3.15
C	3.16	0.490	1.010	0.495	3320	2.95
F 1	2.23	0.433	1.010	0.439	3290	3.625
F 2	2.21	0.499	1.005	0.501	5430	3.60
K O 5	2.90	0.590	1.015	0.596	5360	2.675
K O 3	2.90	0.627	1.015	0.633	8260	2.90
K O 1	2.90	0.664	0.975	0.655	9790	3.175
K A 5	2.90	0.614	1.015	0.620	6910	2.95
K A 3	2.90	0.631	0.985	0.625	8200	3.15
K A 1	2.90	0.641	1.005	0.643	9850	3.425
B 3	2.90	0.503	1.005	0.505	3610	2.875
B 4	2.90	0.517	1.015	0.524	4660	2.95
B 5	2.90	0.537	0.995	0.535	5910	2.85
B 8	2.90	0.596	1.000	0.596	7720	3.15

試料の量を使って求めたものではない。このため、図-2から求まる空隙率(e_1)を一応それぞれの試料の空隙率の値と考え、これを式(1)の e に代入した式(4)で計算される量の試料について前記と全く同じ試験を繰り返して、基準加圧力に対応する各試料圧縮体の実際の体積(V)が、 V_0 (試料ベッドの容積)に一致するかどうか調べた。

$$W = \rho V_0 (1 - e_1) \dots \dots \dots (4)$$

その結果、各試料の V/V_0 は、0.975~1.015の範囲にあり、ほぼ1に近い値となったが、試料によっては必ずしも良く一致しないものも認められた。そこで、後者の試験で求めた V の値を用い、 e_1 を式(5)により補正して、ブレン比表面積試験に用いる各試料の空隙率の値(e)を求めた。式(5)は、式(1)を e を求める式に変形し、これに式(4)を代入して得られる。

$$e = 1 - \frac{V_0}{V} (1 - e_1) \dots \dots \dots (5)$$

表-3に、上述の各値、式(5)で求まる e を用いてブレン比表面積を測定した場合の測定値(S_b)、試料ベッドの成型に実際に要した加圧力、などをまとめて示した。

図-3は、表-3中のブレン比表面積(S_b)を各微粉末の単位体積当たりのブレン比表面積(S_0)に換算し、それらを圧縮体の空隙率(e)との関係で示したものである。この図より、全般的にはブレン比表面積の値が大きい試料ほど、空隙率の値が大きくなる傾向にあることがわかる。しかしながら、両者の関係は、試料の種類によって相違しており、特に、KOおよびKAシリーズのスラグ微粉末とBシリーズのスラグ微粉末に対しては、それぞれに異なる直線関係のあることが認められる。この結果は、同種類の原材料をほぼ同程度の細かさに粉碎した微粉末であっても、粉碎方法や入手先が相違すれば、ブレン比表面積の測定に用いる圧縮体の空隙率の値が互いに相違する場合もあることを示すものと考えられ

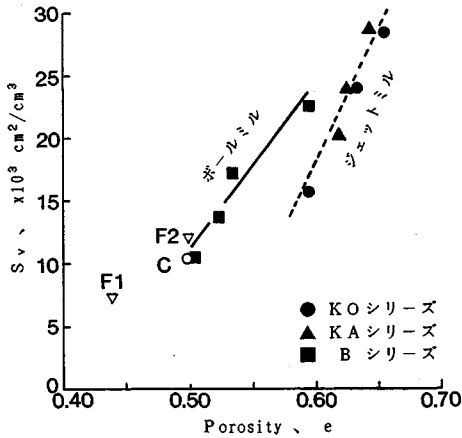


図-3 空隙率とブレン比表面積の関係

る。このような相違が生じる理由に関しては、本研究で用いたスラグ微粉末の場合には、ベッドへの試料の充填性を大きく左右すると考えられる粒子形状や粒径分布などが粉碎方法によって異なっていたことを後述するが、これらの差異の影響が主因であると思われる。

次に、表-3中に示されている加圧力の大きさに着目すると、実際に要した加圧力の値は、約2.7~3.6 kgfの範囲に変動し、目標とした加圧力(3.0 kgf)と比べ最大約20%の差が生じている。このような差が生じた原因の1つとしては、空隙率の決定の試験に用いたアクリル製容器とブレン装置用試料容器の材質の相違による影響が考えられる。しかしながら、いずれの原因にせよ、この程度の加圧力の相違がブレン比表面積の測定結果に及ぼす影響は、無視できる程度のものであることが次に述べる試験で明らかになった。

表-4は、上述の試験で用いた標準試料と異なった時期に入手した2種類のセメント標準試料(ⅡおよびⅢ)を基準となる標準試料とし、前記と全く同じ試験を繰り返して求めた各スラグ微粉末の比表面積の測定結果を示したものである。また、比較のために、これまでの試験

表-4 入手時期の異なる標準試料を用いた場合の各試料のブレン比表面積 (cm²/g)

標準試料 (基準加圧力)	I* (3.1 kgf)	Ⅱ (4.6 kgf)	Ⅲ (1.9 kgf)
C	3320	3310	3300
試	K O 5	5360	5390
	K O 3	8260	8100
	K O 1	9790	9850
	K A 5	6910	7020
	K A 3	8200	8370
料	K A 1	9850	10240
	B 3	3610	3690
	B 4	4660	4680
	B 5	5910	6080
	B 8	7720	7690
			3410
			4410
			5710
		7250	

* 表-3に示した結果を併記した。

で用いてきた標準試料をⅠと表示し、表-3のS_vの値も併記した。この表において特に注目すべき点は、各標準試料を用いて空隙率が0.500となる圧縮体を成型するのに要した基準加圧力が1.9~4.6 kgfの範囲に大幅に相違していることである。この原因の1つとしては、古い時期に入手した標準試料ⅡおよびⅢが風化していた可能性も考えられる。しかしながら、標準試料ⅡおよびⅢは、25 mlの蓋付きスチロール製棒びんの中に入れ、さらに蓋と棒びんの境をビニールテープで密閉して保存しておいたもので、使用時には風化の兆候は全く認められなかった。また、標準試料はⅢ、Ⅱ、Ⅰの順序で入手したにもかかわらず、この入手順序と基準加圧力の大きさの間には一貫性が全くない(表-4参照)。これらの事実を考えると、上記の基準加圧力の大きな相違は、標準試料の風化の影響によって生じたとは考えにくいのであって、従来のブレン法を適用する場合に、単に「標準試料の成型に要した力と同程度」といっても、実際に加えられている力には、基準とする標準試料によって2倍以上の差がある場合もあることを示すものと思われる。このように基準加圧力に著しい差があったにもかかわらず、それぞれの標準試料の比表面積や空気透過時間をもとに求めた各試料のブレン比表面積の値にはあまり大きな差が認められない。したがって、前述したように、表-3の試験で認められた20%程度の加圧力の相違の影響は無視できる程度のもと考えられるのである。しかしながら、基準加圧力が1.9 kgfに過ぎなかった標準試料Ⅲを用いた場合には、全般的にスラグ微粉末の比表面積が他の標準試料を用いた場合より小さくなる傾向にあり、この傾向は細かい試料に対して顕著になっている。これらの諸点を考慮すると、現行のブレン法で微粉末の比表面積を測定する場合には、基準となる標準試料の場合も含めて、3~5 kgf程度の加圧力で成型した圧縮体を用いるのが適当と考えられる。

なお、表-4の試験では、標準試料の加圧力を基準加圧力としたため、セメント試料(C)の圧縮体の空隙率は、JISで規定されている0.500ではなく、0.495~0.535の範囲にかなり大きく変動した。この事実にもかかわらず、セメント試料(C)の比表面積の値はほとんど一致していることが認められる。この結果から判断すると、各種セメントに対する空隙率の値を0.005の精度で厳しく規定している現行JISの規定は、合理的な根拠に基づいているとは考えにくく、その見直しが必要であると思われる。

5. 空隙率に依存しないブレン比表面積測定法による評価

ブレン比表面積の基礎式である式(2)には、圧縮

体中を透過する空気が層流であること、圧縮体中の空隙は円形断面のチューブ状であること、などいくつかの仮定が含まれている⁴⁾。このため、式(2)をもとに算出した比表面積の値は、任意の空隙率に対して必ずしも一定とはならないといわれている⁵⁾。また、一般には、空隙率が大きくなるほど比表面積の測定値が小さくなる傾向にあり、著しく微細な試料の場合には、その減少の程度が特に顕著になると指摘されている⁶⁾。本間ら⁷⁾は、これらの原因が、式(2)中の空隙率の関数 $\sqrt{e^3}/(1-e)$ が適切でないことにあると考えられていることを紹介すると同時に、この関数を修正した式に基づいた「空隙率に依存しない比表面積測定法」がASTMの「セメント粉末度委員会」によって提案されていることも紹介している。そこで、本章では、この「空隙率に依存しない方法」によって各試料の比表面積を求め、前述のブレン比表面積と比較することにした。このASTMの空隙率に依存しない比表面積測定法は、圧縮体の空隙率が変化しても一定の比表面積を示すような修正係数(x)を用いて、式(2)を修正した式(6)により比表面積(S_x)を算出する方法である。

$$S_x = K \frac{x}{x-e} \frac{\sqrt{e^3 T}}{\rho} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 S_x ：空隙率に依存しない比表面積 (cm²/g)

x：修正係数

この測定法の概略を示す次のようである。まず、比表面積既知のセメント標準試料を用いて、一般のブレン法により空気透過時間を測定し、式(2)によりK値を求める。次に各試料について圧縮体の空隙率(e)を数種類に変化させて同様に空気透過時間(T)を測定する。これらの結果をもとに、それぞれの空隙率の場合に対して、 $\sqrt{e^3 T}$ を計算し、この値をeの値に対してグラフ上にプロットする。両者は、理論的には直線関係にあるので、この関係を最小二乗法で近似してe軸との交点を求める。この交点の値が修正係数(x)であって、この値を式(6)に代入して S_x を算出するのである。

本研究で対象とした試料の場合には、その種類や粉碎の程度により試料容器中への充填性が著しく異なっており(図-2参照)、変化させる空隙率の範囲をすべての試料に対して一定にすることは困難であった。そこで、本章の試験に用いる空隙率の値の選定にあたっては、各試料ごとに、前章で求めた空隙率(e)の値の近傍に0.025刻みに5点の空隙率の値を選んだ。また、指圧による圧縮体の成型が困難な場合には、プランジャーを挿入したまま試料セルを約1cmの高さから自由落下させて成型した。

試験によって求めた $\sqrt{e^3 T}$ とeの関係を図-4に示し、これらの関係から求めるxを式(6)に代入して

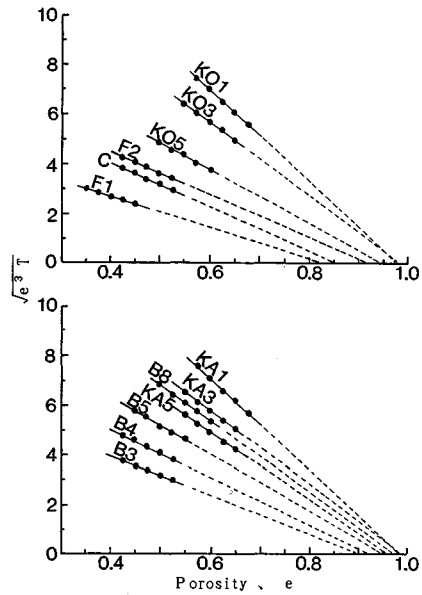


図-4 eと $\sqrt{e^3 T}$ の関係

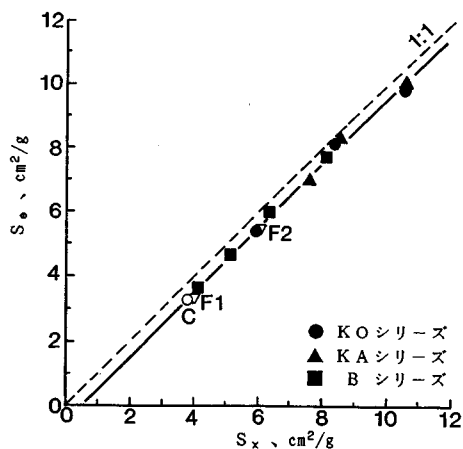
表-5 空隙率に依存しないブレン比表面積(S_x)測定結果

試料記号	変化させた空隙率の範囲	修正係数 x	S_x (cm ² /g)	偏差 (± cm ² /g)
C 1	0.425 ~ 0.525	0.856	4040	20
F 1	0.350 ~ 0.450	0.823	3910	50
F 2	0.425 ~ 0.525	0.913	6070	60
K O 5	0.500 ~ 0.600	0.945	5930	50
K O 3	0.550 ~ 0.650	0.982	8390	20
K O 1	0.575 ~ 0.675	0.970	10530	60
K A 5	0.550 ~ 0.650	0.957	7620	40
K A 3	0.550 ~ 0.650	0.986	8540	60
K A 1	0.575 ~ 0.675	0.978	10560	80
B 3	0.425 ~ 0.525	0.898	4150	20
B 4	0.425 ~ 0.525	0.922	5130	50
B 5	0.450 ~ 0.550	0.947	6360	40
B 8	0.500 ~ 0.600	0.971	8110	40

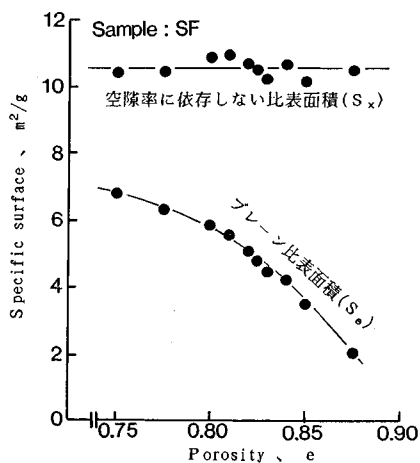
計算した空隙率に依存しない比表面積(S_x)の値を表-5に示した。図-5は、この S_x とブレン比表面積(S_e)の関係を示したものである。この図によれば、両者の関係は、試料の種類や粉碎方法に関係なく、1本の直線で表わすことができることが認められる。また、いずれの試料の場合も、 S_x の値の方が S_e の値より若干大きく、その差は、約600 cm²/gとなっている。これらの結果は、ブレン比表面積が約10000 cm²/g以下のスラグ微粉末を対象とした場合には、各試料の細かさに関する相対的な評価は、一般のブレン法によっても、空隙率に依存しない比表面積測定法による評価と同じ結果が得られることを示すものと考えられる。

なお、参考までに、平均粒径が約0.1 μm程度ときわめて細かい微粒子からなるシリカフュームを対象とし、その空隙率の値を、0.750~0.875の範囲で10種類に変化させて、式(2)および(6)により比表面積を求め

てみた。図—6は、これらの結果を圧縮体の空隙率と比表面積の関係で示したものである。この図によれば、式(2)によるブレン比表面積の値(S_e)は、対象試料



図—5 S_x と S_e の関係



図—6 空隙率と比表面積の関係

が同一であるにもかかわらず、設定した空隙率の値によって約2~7 m²/gの広範に変化していることが認められる。これに対し、式(6)によって求めた空隙率に依存しない比表面積の値(S_x)は、10.5±0.5 m²/gの範囲にあってほぼ一定の値を示している。これらの結果はシリカフェームのようなきわめて微細な粉末を対象とした場合には、式(2)と式(6)による値の間には図—5に認められたような相関はなく、空隙率に依存しない比表面積測定の方が合理的な値が得られることを示すものと考えられる。しかし、窒素ガス吸着法によるシリカフェームのB.E.T.比表面積の値は、約23.2±2 m²/gであり、この値と比較すると、上記の S_x の値は、半分以上に過ぎない。したがって、ブレン装置による比表面積測定法には、従来より指摘されているように⁴⁾、その適用に限界があり、シリカフェームのようなきわめて細かい試料の場合には、その粉末度が実際より過小に評価されると考えるのが適当と思われる。

6. 粒径分布測定法(レーザー光法)による評価

ブレン空気透過装置を用いる比表面積測定法は、試料圧縮体を透過する空気透過速度で試料の相対的な細かさを判定する方法であるので、試料を構成する粒子の形や粒度分布が相違すれば、相対的な比表面積の値に関し誤った評価を与える可能性があると考えられる。そこで、次に、各試料の粒径分布の測定を行い、この結果に基づいた比表面積の値について検討してみることにした。

表—6に、レーザー粒度分析計によって求めた各試料の粒径分布測定結果を示した。図—7は、これらの結果をもとに、KAおよびBシリーズのスラグ微粉末に対して求めた累積粒度分布を体積比率で表わしたものである。この図によれば、各試料の粒度分布には、粉碎方法

表—6 体積比率(%)で表わした各試料の粒径分布

粒径の範囲 (μm)	セメント		フライアッシュ		高 炉 ス ラ グ 微 粉 末											
	SS	C1	F1	F2	K05	K03	K01	KA5	KA3	KA1	B3	B4	B5	B8		
0 ~ 1.0	1.7	2.4	1.2	4.3	4.5	8.1	9.3	6.4	8.1	10.2	6.1	6.6	11.1	13.3		
1.0 ~ 1.5	2.3	2.6	2.9	4.6	5.8	9.0	10.9	7.5	9.0	10.8	4.6	5.6	8.6	10.8		
1.5 ~ 2.0	3.9	4.2	4.9	7.4	10.2	15.4	19.3	13.1	15.7	18.6	6.8	8.7	12.2	16.9		
2.0 ~ 3.0	4.5	4.8	4.8	8.5	11.4	17.4	22.0	14.9	17.7	21.4	8.1	9.5	12.7	19.1		
3.0 ~ 4.0	4.8	4.4	4.7	7.7	10.1	14.1	16.4	12.7	14.3	16.0	5.9	7.4	8.2	12.6		
4.0 ~ 6.0	7.2	6.6	6.2	10.6	13.3	16.9	15.3	16.0	16.3	15.5	7.8	9.5	9.8	13.8		
6.0 ~ 8.0	8.0	7.4	6.4	10.4	12.1	10.0	5.2	11.4	9.6	5.9	7.7	8.8	8.5	7.8		
8.0 ~ 12	12.7	11.3	8.9	14.0	14.3	7.2	1.6	10.7	7.1	1.6	9.8	11.3	9.1	4.5		
12 ~ 16	12.3	11.6	8.4	11.2	8.6	1.9	0	4.8	2.2	0	9.0	9.4	6.5	1.2		
16 ~ 24	18.6	18.2	13.7	14.1	8.6	0	0	2.5	0	0	14.0	13.0	8.2	0		
24 ~ 32	11.7	11.9	9.5	6.2	1.1	0	0	0	0	0	9.0	6.4	2.3	0		
32 ~ 48	12.0	13.0	15.3	1.0	0	0	0	0	0	0	11.2	3.8	0	0		
48 ~ 64	0.3	1.6	5.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
64 ~ 96	0	0	6.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3	0		
96 ~ 128	0	0	1.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0		
平均粒径(μm)	13.6	14.2	16.9	7.3	5.2	3.0	2.5	3.6	3.0	2.5	9.2	6.6	3.7	2.5		

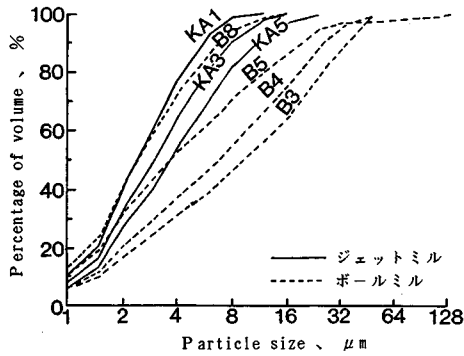


図-7 KAおよびBシリーズの累積粒度分布

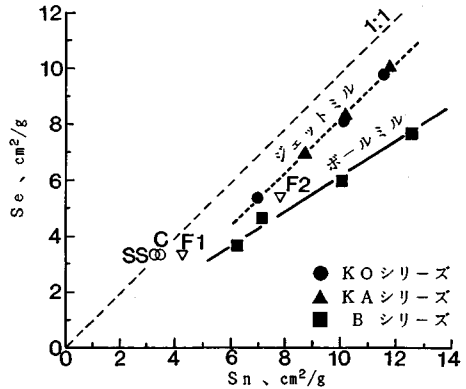


図-9 S_n と S_o の関係

による差異が生じていることが認められる。すなわち、ジェットミルで粉砕したKAシリーズの試料は、比較的粒径が揃っており、単粒径に近い分布となっているのに対し、ボールミルで粉砕したBシリーズの試料の場合には、全般的に分布曲線の傾きが緩やかで、大きさの異なる粒子が広範囲にわたって存在しているといえる。また、図-8は、各シリーズの中で最も細かく粉砕したスラグ微粉末の区間粒度分布を体積比率で表わしたものであるが、この図からも、ボールミルで粉砕したB8には、ジェットミル粉砕のKO1やKA1と同様に数ミクロン程度のきわめて微細な粒子が多数含まれている反面、8ミクロン以上の比較的粒径の大きな粒子も相当量存在していることが認められる。以上のようなスラグの種類による粒度分布の傾向の差異は、主として、粉砕機構の相違によって生じたものと思われる。すなわち、ジェットミルの場合は、圧縮空気をエアノズルを介してミル容器中に吐き出したジェット気流中において、粒子どうしあるいは粒子と器壁との衝突により粉砕する機構であるため、運動量の大きい粒径の大きな粒子ほど破碎されやすく、粉砕の程度が増大とともに粒径の大きな粒子の存在する確率が小さくなると考えられる。これに対し、ボールミルの場合には、粉砕媒体として鋼製のボールを用い、

ミル容器に回転あるいは振動を与えて粉砕する機構であるため、ボールによる破碎作用に加え、すり減り作用が卓越してくる。このため、粉砕の程度が増大に伴い、粒子の角ばりが欠けて生じる微粉量は増加するが、角ばりの少ない粒は粒径が大きくても比較的粉砕されにくいと考えられるのである。前述したブレン比表面積試験において、粉砕方法の異なる試料の圧縮体の充填性に相違が認められたが(図-2参照)、この主な理由は、各スラグ微粉末の組成粒子の粒度と粒形に上記のような差が実際に生じていたためと考えられる。

粒子の形状を球と仮定すると、粒子の粒径(R)と比表面積(S)の間には式(7)のような関係がある。

$$S(\text{cm}^2/\text{g}) = \frac{6}{\rho R} \dots\dots\dots (7)$$

そこで、次に、表-6に示した粒子径分布の測定結果をもとに、各試料の比表面積を式(8)により算出した。

$$S_n = \sum S_i V_i = \frac{6}{\rho} \sum \frac{V_i}{R_{mi}} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 S_n ：粒度分布より算出した比表面積 (cm^2/g)

S_i ：粒径が R_{mi} の球の比表面積 (cm^2/g)

V_i ：各粒径区分に存在する粒子の体積比率

R_{mi} ：各粒径区分の平均粒径 (cm)

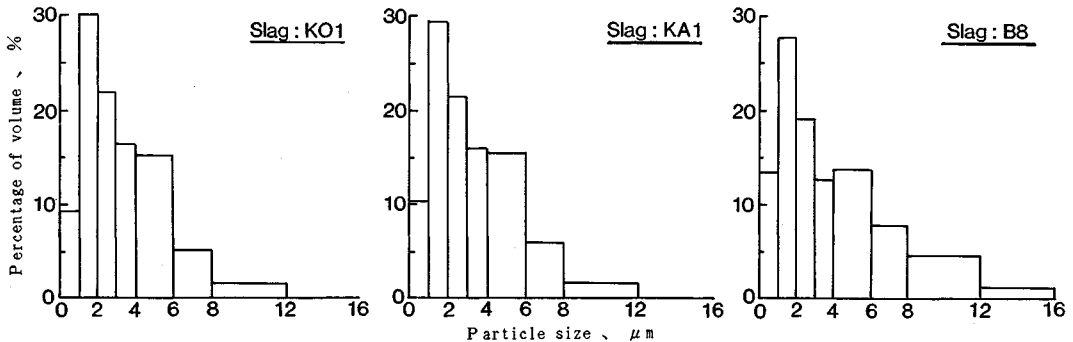


図-8 各シリーズの最も細かい試料の粒径分布

ρ : 試料の密度 (g/cm³)

図-9は、以上のようにして求めた比表面積 (S_n) とブレン比表面積 (S_b) の関係を示したものである。この図によれば、両者の関係は、試料の種類によって異なるだけでなく、スラグ微粉末の場合には、粉碎方法によってもそれぞれ互いに異なる直線関係で表わされることが認められる。また、両者の測定値に関しては、セメント (SSおよびC) の場合には、ほぼ一致した値となっているが、残りの試料については、粒径分布より求めた比

表面積 (S_n) の方が相当に大きな値となっており、ボールミルで粉碎したBシリーズのスラグ微粉末の場合には、その差が特に顕著になっている。これらの結果は、種類や粉碎方法が異なる試料間の粉末度の相対的な関係は測定法の違いにより異なった結果となり、試料の細かさに対する評価が正反対になる場合もあることを示すものと考えられる。このような場合、どの測定方法が比表面積の正しい評価基準となり得るかが問題となる。この点を検討するために、各試料中に存在する実際の粒子の

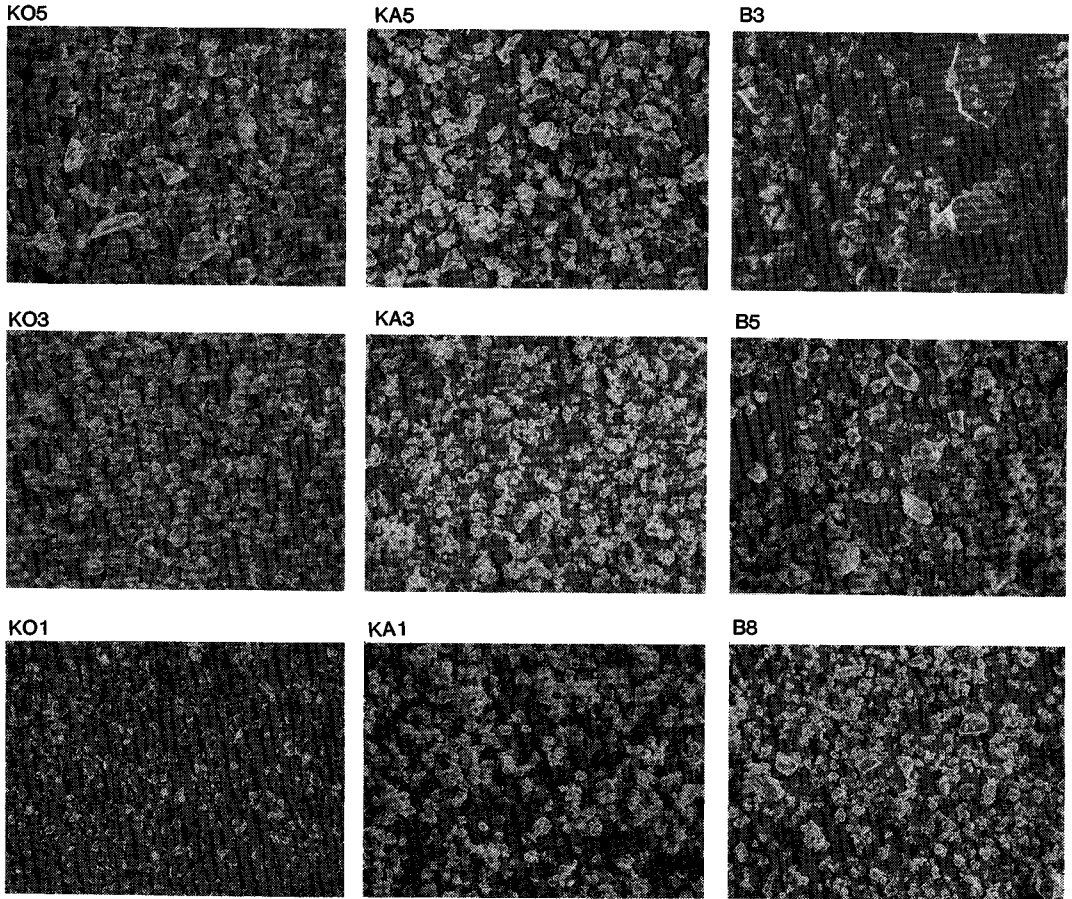


写真-2 各スラグ微粉末の電子顕微鏡写真 (倍率 375 倍)

10 μ m

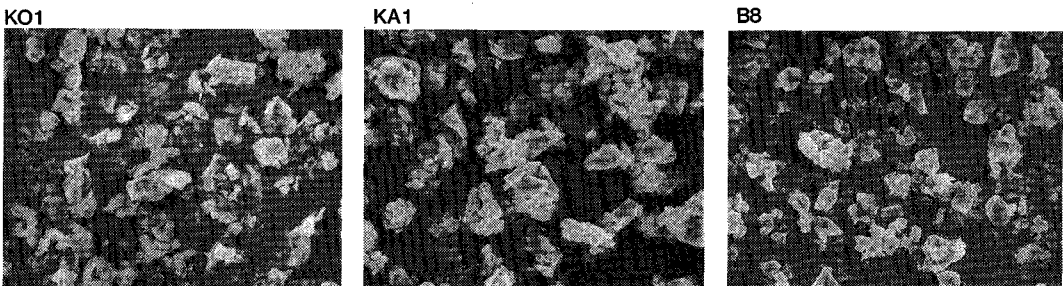


写真-3 各シリーズの最も細かい試料の電子顕微鏡写真 (倍率 1 500 倍)

5 μ m

粒径分布を電子顕微鏡により調べてみた。

写真—2は、各試料の電子顕微鏡写真を示したものである。これらを先のレーザー光による粒径分布の測定結果(表—5参照)と対比して通覧すると、写真に示された各試料の粒子の分布状況は、レーザー光による測定結果と比較的良好一致していることが認められる。たとえば、Bシリーズのスラグ微粉末の粒径が広い範囲に分布していることは写真—2にも認められる。また、各シリーズの最も細かく粉砕したスラグ微粉末について写真—2または写真—3を参照すると、比表面積の値を著しく増大させる微細な粒子の割合はKO1やKA1と比べてB8に多く含まれており、B8の比表面積の値の方が大きいと考えられるが、このような結果を示した測定法はレーザー光法のみである。これらの結果から判断すると、レーザー光法によって求まる粒径分布より算出した比表面積の値の方が、実際に近い比表面積の値を与えているものと考えられる。ただし、各シリーズごとの S_e と S_a の関係が一次式で表わされることを考慮すると、同種の材料を同じ方法で粉砕した微粉末の場合には、通常ブレーン法によっても相対的には正しい比表面積の評価を行うことが可能であると考えられる。

7. 結 論

本研究の実験の範囲内で次のことがいえると思われる。

(1) ブレーン比表面積試験に用いる試料圧縮体の空隙率の値は、同種類の原材料をほぼ同じ細かさに粉砕したものであっても、粉砕方法等が相違すれば、異なった値となる。これは、微粉末に含まれる粒子の粒形や粒度が互いに相違するためである。

(2) ブレーン比表面積試験用圧縮体の成型に要する加圧力が2 kgf 以下の場合には、特に細かい微粉末の比表面積が過小評価される傾向にある。一方、加圧力が5 kgf を超えると指の力による圧縮体の成型が困難になる。したがって、スラグ微粉末などの比表面積をブレーン法によって求める場合には、基準となるセメント標準試料の場合も含めて、圧縮体の成型に要する加圧力が3~5 kgf 程度になるような量の試料を用いるのが適当である。

(3) ブレーン法について規定している現行のJISでは、各種のセメントに対する圧縮体の空隙率の値を与え、その許容限度を0.005の精度で設定している。しかし、このような厳しい許容限度は全く意味がなく、これを見直す必要がある。また、セメントだけを対象とした場合も、試料の量を上記(2)のように決定するのが望

ましい。

(4) ブレーン比表面積が約10000 cm²/g以下の範囲では、通常ブレーン法による比表面積(S_e)と空隙率に依存しない比表面積測定法による値(S_x)の間には、微粉末の種類や粉砕方法などに関係なく、次の関係があり、微粉末の相対的な細かさに関しては両者とも同じ評価を与える。

$$S_e(\text{cm}^2/\text{g}) = S_x(\text{cm}^2/\text{g}) - 600$$

(5) レーザー光法による粒度測定結果は実際の粒度分布と良く一致している。したがって、種類や粉砕方法が相違する微粉末の比表面積を比較・評価する場合には、この粒度測定結果から計算によって求まる比表面積を用いるのが適当である。

(6) 原材料や粉砕方法が同じであれば、レーザー光法による粒度分布から求まる比表面積とブレーン比表面積の間には直線関係があり、微粉末の粉末度の相対的な大小関係はブレーン法によっても正しく評価できる。

謝 辞：本研究を実施するにあたり、住友金属工業(株)より助成金を賜り、その大半を近松の学資の一部として使わせて頂いた。また、試料の粉砕およびレーザー光による粒度分布の測定は、(株)セイシン企業の方々のご好意により行うことができた。試験装置の組立にあたっては、筑波大学構造工学系技官 飯高 稔氏のご援助を頂いた。ここに付記し、厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案)、資料編、コンクリートライブラリー、第63号、土木学会、pp.55~106、1988。
- 2) 山本泰彦・近松竜一：高炉スラグ微粉末の水硬性と減水作用に関する考察、第43回年次学術講演会講演概要集、第5部、土木学会、pp.146~147、1988。
- 3) 遠藤裕悦ほか：高炉スラグ微粉末がコンクリートの配合と強度に及ぼす影響について、高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集、土木学会、pp.73~80、1987。
- 4) 荒川正文：粉体の粒度・比表面積、粉体—理論と応用(改訂二版)、丸善、pp.530~540、1979。
- 5) 津村宗治：空気透過法による粉体の真の比表面積測定法について、セメント技術年報、XI、pp.106~112、1957。
- 6) 堀 素夫：空気透過法による各種粉体の比表面積測定と空げき率の影響について、セメント技術年報、X、pp.132~139、1956。
- 7) 本間栄五郎・磯野直員：ブレーン装置によるポロシチーに依存しない比表面積の一測定方法、セメント技術年報、XX、pp.135~138、1966。

(1989.8.29・受付)