

天然ゼオライトの粒度がコンクリートの圧縮強度、耐凍害性に及ぼす影響

Effects of Grading of Natural Zeolite on Strength and Frost Resistance of Concrete

北見工業大学大学院 ○学生会員 永山 明 (Akira Nagayama)
 北見工業大学 フェロー 鮎田 耕一 (Koichi Ayuta)
 北見工業大学 正会員 猪狩 平三郎 (Heizaburoh Igari)

1. はじめに

わが国では18道県に天然ゼオライト岩の産地があり埋蔵量も豊富である¹⁾。また、自然界には40種類以上にも上る様々なゼオライトが発見されており、人工ゼオライトまでも含めると、多くの種類が知られている。これらのゼオライトを分類すると、①ホウフッ石群、②ホウソーダ石群、③リョウフッ石群、④ソーダフッ石群、⑤ジュウジフッ石群、⑥モルデンフッ石群となる²⁾。

ゼオライトをコンクリート用混和材として使用した場合に、ゼオライトの特性である吸着、イオン交換性によるアルカリ骨材反応の抑制効果や強度増進効果などがあると報告されている³⁾⁴⁾。

しかし、天然ゼオライトは、天然骨材と比較して強度が低い、空隙率が高く吸水率が大きい、密度が小さいなどの欠点があるためにコンクリート用骨材としては実用化には至っていない⁵⁾。

そこで著者らは、細骨材の一部を天然ゼオライトと置換したコンクリートの耐凍害性と圧縮強度について検討した結果、置換率が5%程度までであると圧縮強度が高くなることと、置換率が高くなると凍結融解作用による質量減少率が大きく、スケーリングに対する抵抗性が低くなることを明らかにしている⁶⁾。

本研究では、ゼオライトの特性を生かしてコンクリートの品質向上を図ることを目的として、粒度を調整した天然ゼオライトをそれぞれ細骨材の一部と置換したコンクリートの圧縮強度と耐凍害性について検討した。

2. 実験内容

2.1 使用材料及び配合

表1に使用材料を示す。表2に示すようにゼオライトは粒度調整をしていないもの(粗粒率:3.97)と、ふるいの呼び寸法 2.5mmと 1.2mmを通過するもの(それぞれの粗粒率: 3.46、2.77)を使用した。

表3に配合を示す。ゼオライトは単位細骨材量に対して、

粒度調整を行っていないものは5、10%置換(以後、5%、10%置換したコンクリート)し、粗粒率3.46及び2.77のものはそれぞれ5%置換(以後、2.5mm以下、1.2mm以下)している。AE剤、流動化剤の使用量は、フレッシュコンクリートの空気量が $4.5 \pm 0.5\%$ 、スランプが $8.0 \pm 2.0\text{cm}$ になるように定めた。

本研究で用いたゼオライトは北海道東部で産出される天然ゼオライトで、表4にゼオライトの成分を示す。ケイ酸、酸化アルミニウムを主成分とし、これに、カルシウム、カリ、酸化鉄、ナトリウム、マグネシウムをそれぞれ1～3%程度含有するゼオライトであるといえる。

図1はゼオライトの粉末X線回折結果である。モルデナイトの存在を示す位置にピークが見られることから、このゼオライトはモルデナイト系ゼオライトを主成分としたもの(モルデンフッ石群)といえる。この特徴としては、①シリカに富むため陽イオンが少ない、②一般的に塩基交換容量(CEC)はあまり大きくない、③水分子が比較的多く存在する、などである⁷⁾。また、6°近傍に粘土鉱物(スメクタイト)が検出されたことから、粘土分が多いという特徴がある。

2.2 練混ぜ及び打込み

コンクリートの練混ぜには、容量50リットルの強制練りミキサを用いた。練混ぜ方法は、ゼオライトを使用していない場合(以後、普通コンクリート)には、細骨材と粗骨材で空練りしセメント、練混ぜ水、AE剤を添加し150秒間練混ぜの手順で行い、ゼオライトを置換したコンクリートでは、細骨材と粗骨材で空練りしセメント、ゼオライト、練混ぜ水とAE剤を添加し120秒間練混ぜ後、ミキサを一時停止し流動化剤を添加し30秒間練混ぜの手順で行った。ミキサから排出後、円柱供試体($\phi 10 \times 20\text{ cm}$)は型枠に2層に分け打ち込み、各層を棒状パイプレーターを用いて締め固め、木づちで型枠の側面を軽く叩き仕上げた。角柱供試体($10 \times 10 \times 40\text{ cm}$)では1層で打ち込み、円柱供試体と同様に仕上げた。

表1 使用材料

セメント (C)	普通ポルトランドセメント 密度: 3.16g/cm^3 比表面積: $3360\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材 (S)	札内川産幕別町依田 川砂 表乾密度: 2.61g/cm^3 、吸水率: 1.64%、粗粒率: 2.65
粗骨材 (G)	札内川産幕別町依田 川砂利 表乾密度: 2.63g/cm^3 、吸水率: 1.61%、粗粒率: 6.93
ゼオライト (Z)	天然ゼオライト 密度: 2.43g/cm^3 、粗粒率: 3.97
AE 剤	天然樹脂酸塩
流動化剤	高縮合トリアジン系化合物

表 2 使用したゼオライトの粒度

ふるいの呼び 寸法(mm)	各ふるいにとどまる 量の累計 (%)	ふるいを通る量 (%)	各ふるいにとどまる 量の累計 (%)	ふるいを通る量 (%)	各ふるいにとどまる 量の累計 (%)	ふるいを通る量 (%)
10	0	100	0	100	0	100
5	0	100	0	100	0	100
2.5	34	66	0	100	0	100
1.2	70	30	56	44	0	100
0.6	95	5	93	7	85	15
0.3	99	1	98	2	95	5
0.15	99	1	99	1	97	3
受皿	100	0	100	0	100	0
粗粒率	3.97		3.46		2.77	
供試体名	5%、10%		2.5mm		1.2mm	

表 3 配合

供試体 記号	供試体 名*1	ゼオライト 置換率 (%)*2	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					AE 剤 (C×%)	流動化剤 (C×%)
					W	C	S	G	Z		
No. 1	普通	0	55	40	146	265	755	1143	0	0.029	0
No. 2	5%	5					720		35	0.050	2.6
No. 3	10%	10					684		71	0.060	4.0
No. 4*3	2.5mm	5					720		35	0.050	2.8
No. 5*4	1.2mm	5					720		35	0.050	2.9

*1:以後図中には、この供試体名を使用

*2:細骨材の一部を置換

*3:粗粒率 3.46 (ふるいの呼び寸法 2.5mm を通過)のものを 5%置換

*4:粗粒率 2.77 (ふるいの呼び寸法 1.2mm を通過)のものを 5%置換

表 4 ゼオライト成分

塩基交換容量(CEC)	水分	含有成分 (%)						
		ケイ酸	酸ジリン酸	カルシウム	カリ	酸化鉄	ナトリウム	マグネシウム
(130meq/100g)以上	7.0%	63.3	12.9	3.3	2.8	1.7	0.9	0.7

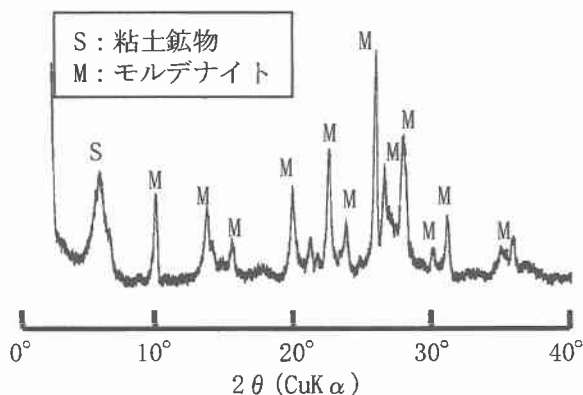


図 1 粉末X線回折パターン

2.3 養生

供試体は、型枠のまま恒温恒湿室(室温 20℃、相対湿度 90%)に約 24 時間置いた後に脱型し、所定の試験材齢まで標準養生(20℃水中)を行った。

2.4 実験項目

(1)フレッシュコンクリート

①空気量

JIS A 1128「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法(空気室圧力方法)」に準拠して、練上がり直後の空気量を測定した。

②スランプ

JIS A 1101「コンクリートのスランプ試験方法」に準拠して、練上がり直後(0分)、5、10、15、30、45、60分後のスランプを測定した。

(2)硬化コンクリート

①耐凍害性

角柱供試体を用い、試験開始材齢 14 日まで 20℃水中養生した後、土木学会規程「コンクリートの凍結融解試験方法」に準拠し、水中における急速凍結融解試験を行い 300 サイクル終了後の質量減少率を求めた。また、ASTM C 666「Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing」に準じて凍結融解 300 サイクル終了後の耐久性指数(DF)を求めた。

②圧縮強度

供試体の作製は、JIS A 1132「コンクリートの強度試験

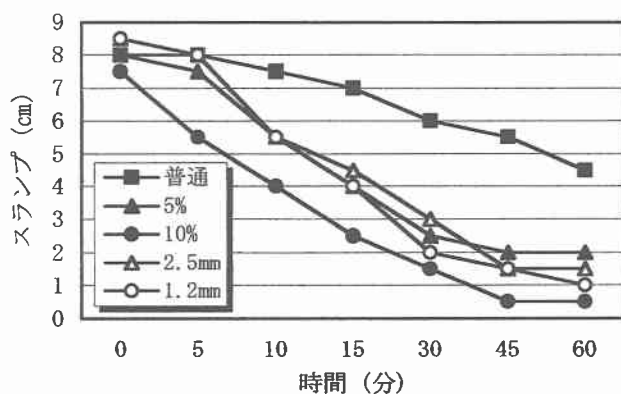


図2 コンクリート種類とスランプの経時変化

用供試体の作り方」に準拠した。

圧縮強度は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、円柱供試体を用い、試験材齢まで20℃水中養生を行い、材齢14、28日に試験した。

3. 実験結果及び考察

表5に実験結果を示す。

3.1 スランプロス

図2に普通コンクリート(図中:普通)、粒度調整をしていない天然ゼオライトを5%、10%置換したコンクリート(図中:5%、10%)と、2.5mm、1.2mm以下のゼオライトをそれぞれ5%置換したコンクリート(図中:2.5mm、1.2mm)のスランプの経時変化を示す。普通コンクリートの測定開始60分後におけるスランプロスが3.5cmであるのに対し、5%置換(2.5mm、1.2mmを含む)したものは測定開始から15分、10%置換したものは10分でスランプロスが約4.0cmとなった。また、同じ置換率でも粒度の違いにより比表面積が異なるため、多少の差が見られた。これは、ゼオライトの構造が多孔質であるため、吸水作用が大きく影響していると考えられる。

これらのことから、天然ゼオライトを細骨材の一部として用いると、置換率や粒度に関わらずスランプロスが大きくなる。

3.2 圧縮強度

図3に材齢14日、28日の圧縮強度に及ぼすゼオライトの置換率と粒度の影響を示す。粒度調整をしていないゼオライトを5%、10%置換したコンクリートの圧縮強度は、普通コンクリートと比べて高い値を示した。特に5%置換したコンクリートの材齢14日、28日の圧縮強度は、普通コンクリートのそれぞれ1.31倍、1.22倍であった。これは、ゼオライトに含まれる SiO_2 がセメントの水和反応によって生じる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応しケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)を生成し、コンクリート強度の向上に寄与したためと考えられる⁴⁾。しかし、10%置換してもそれ以上の強度増進が見られず、むしろ減少した。これは、ゼオライトは一般にコンクリート骨材に比較して強度が低いことと、本研究で用いている天然ゼオライトは粘土鉱物を多く含む軟質であるため、置換率が増すと圧縮強度の発現が停滞すると考えられる。

2.5mm、1.2mm以下のゼオライトをそれぞれ5%置換したコンクリートの圧縮強度は、粒度調整していないゼオライ

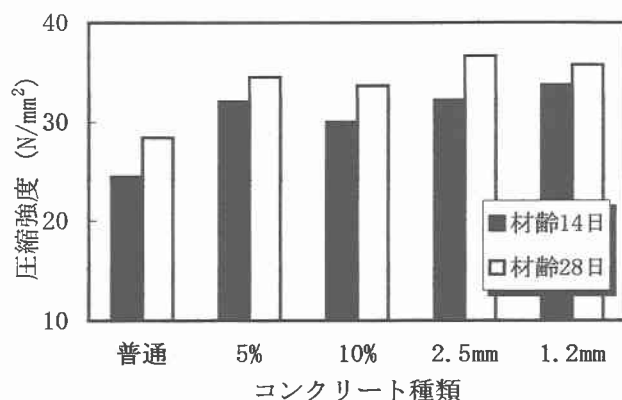


図3 材齢14日、28日の圧縮強度

トを5%置換したものよりさらに高い強度を示した。供試体名2.5mmと1.2mmではあまり差は見られないが、いずれも材齢14日、28日の圧縮強度は、普通コンクリートの1.3倍程度である。これは、ゼオライトの粒径が小さくなることにより比表面積が大きくなり、セメントの水和反応によって生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応しやすくなり、より多くのC-S-H相が形成されたためと考えられる。

3.3 耐凍害性

図4にコンクリート種類と質量減少率の関係を示す。粒度調整をしていないゼオライトを用いたコンクリート(図中:5%、10%)の質量減少率は、ともに2%を超えているのに対し、2.5mm、1.2mm以下のゼオライトを用いた場合には、普通コンクリートと同等の質量減少率となった。これは、ゼオライトの平均粒径が小さくなったことにより、多くのC-S-H相が形成され硬化体の組織が密となりコンクリート強度が向上し、スケリングに対する抵抗性が増したためと考えられる。

図5に普通コンクリートと粒度調整をしていないゼオライトを5%、10%置換したコンクリートの凍結融解回数と相対動弾性係数の関係を、図6に粒度の異なるゼオライトをそれぞれ5%置換したコンクリートの凍結融解回数と相対動弾性係数の関係を示す。

図5から、普通コンクリートとゼオライトを5%置換したコンクリートの凍結融解回数300回における相対動弾性係数は80%以上であるのに対し、ゼオライトを10%置換したコンクリートは凍結融解回数180回で60%以下となった。

図6から、粒度が異なってもあまり大きな差は見られず似た傾向を示しているが、2.5mm以下のゼオライトを5%

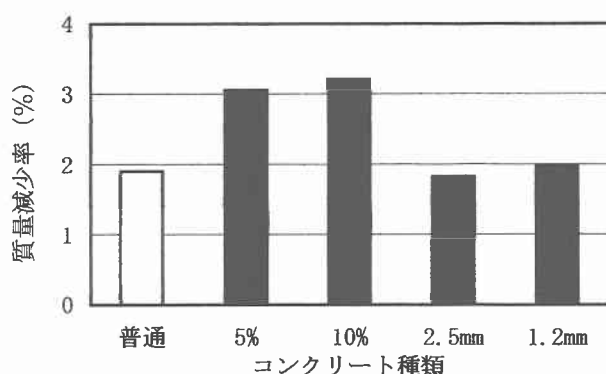


図4 コンクリート種類と質量減少率

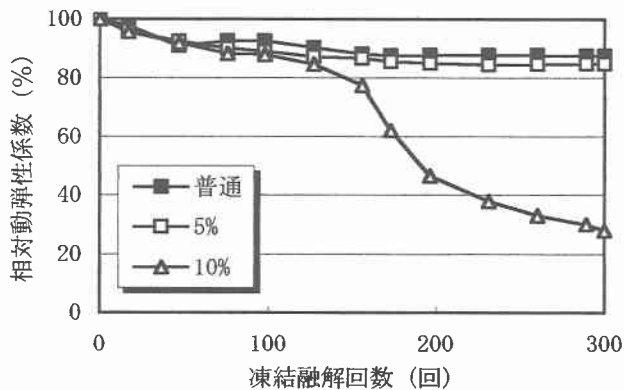


図5 置換率と相対動弾性係数

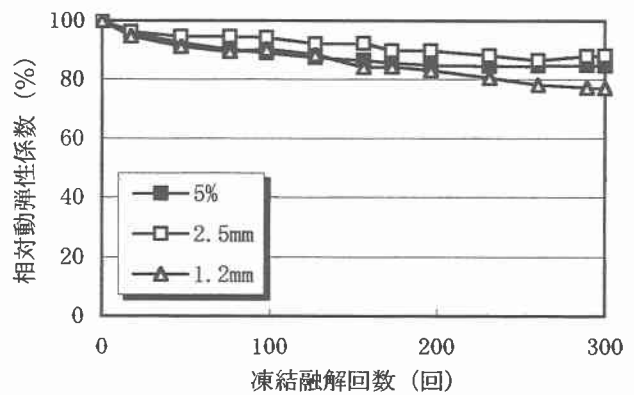


図6 粒度と相対動弾性係数

置換したコンクリート(図中:2.5mm)は、粒度調整をしていないゼオライトを使用したコンクリート(図中:5%)よりやや高い相対動弾性係数を示した。

本研究で用いている天然ゼオライトは、粘土鉱物を多く含み軟質であるため、水に触れると崩れ比表面積が増す特徴がある。しかし、その中で崩れずに粒状で残存するゼオライトがあり、これが凍結融解作用により膨張しコンクリート表層部から劣化するものと考えられる。このことから、ゼオライトの置換率が高い場合には膨張量が多くなり、耐凍害性が低下したと考えられる。

4. 結論

粒度の異なる天然ゼオライトを細骨材の一部と置換し、コンクリートの圧縮強度、耐凍害性に及ぼす影響について検討した結果、本研究の範囲で以下のことが明らかとなった。

- (1)天然ゼオライトを用いたコンクリートは、粒度に関わらずスランプロスが大きくなった。
- (2)粒度調整を行っていない天然ゼオライトを 5、10%置換したコンクリートの材齢 28 日の圧縮強度は、普通コンクリートの 1.2 倍となった。
- (3)粒度調整を行っていない天然ゼオライトを 5%置換したコンクリートの耐久性指数は普通コンクリートと同程度であったが、質量減少率は高くなった。10%置換したコンクリートの耐凍害性は低かった。
- (4)粒度を 2.5mm、1.2mm 以下に調整した天然ゼオライトを 5%置換したコンクリートは、材齢 28 日の圧縮強度が増進し普通コンクリートの 1.3 倍程度となった。
- (5)粒度を 2.5mm、1.2mm 以下に調整した天然ゼオライトを 5%置換したコンクリートの耐凍害性は普通コンクリートと同程度であり、粒度調整を行っていない場合に比べて質量減少率が低くスケリング抵抗性が向上した。

【 謝辞 】

本研究を進めるにあたり、共成レンテム(株)に天然ゼオライトを提供していただきました。また、天然ゼオライトのX線回折による分析に際し、北見工業大学土木地質学研究室の前田寛之助教授にご協力を得ました。ここに記し謝意を表します。

【 参考文献 】

- 1)王 宗玉 他;天然ゼオライトを用いたコンクリートの強度特性に関する研究,セメント・コンクリート論文集, No. 44, pp. 210~215 (1990)
- 2)逸見 彰男, 坂上 越朗;人工ゼオライトが地球を救う, The Japan Times (1999)
- 3)王 宗玉 他;天然ゼオライトのアルカリ骨材反応抑制効果に関する研究,セメント・コンクリート論文集, No. 44, pp. 470~475 (1990)
- 4)馮 乃謙 他;コンクリートの強度増進材としてのゼオライトの有効性に関する研究,日本建築学会構造系論文報告集, No. 388, pp. 9~17 (1988)
- 5)高橋 徹 他;天然ゼオライトによるコンクリートのアルカリ骨材反応抑制技術,コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 16, No. 1, pp. 1099~1104 (1994)
- 6)永山 明, 鮎田 耕一, 猪狩 平三郎;天然ゼオライトを細骨材として用いたコンクリートの耐凍害性と圧縮強度,寒地技術論文・報告集, Vol. 16, pp. 251~254 (2000)
- 7)逸見 彰男, 坂上 越朗;灰から生まれる宝物のはなし, 健友館 (1998)