

# 論文 多量の鉱物質粉末で細骨材の一部を置換したコンクリートの組織形成と物性発現

羽原 俊祐\*<sup>1</sup>, 平尾 宙\*<sup>2</sup>, 内川 浩\*<sup>3</sup>

要旨: コンクリート中の細骨材の一部を多量のフライアッシュ, スラグ粉末, 石灰石粉末, ケイ石粉末により置換したコンクリートの組織形成及び物性発現について検討した。鉱物質粉末の使用により、コンクリートの粘性は増加し、流動性は低下する。所定のスランプを得るに必要な混和剤量は増加する。鉱物質粉末はコンクリートのマトリックス部にはほぼ均一に分布し、空隙を充填し、材料分離を妨げ、水和生成物を小型化し、骨材周辺へのCa(OH)<sub>2</sub>の析出を抑制する。その結果、遷移帯部の直径50nm-1μmの大径の毛細管空隙量は減少する。スラグ粉末使用の場合は材齢初期から、フライアッシュ使用の場合は材齢28-91日の間でポゾラン反応が進行し、C-S-Hを析出して骨材周辺の空隙構造を密実化する。その結果コンクリートは、高強度を発現する。

キーワード: フライアッシュ, スラグ, 水和組織, 空隙径分布, 遷移帯, 強度

## 1. はじめに

環境への負荷の低減及び省資源の観点から、鉱物質微粉末を大量にコンクリートに混合使用する研究が進められている。CANMETが中心となって進めている、大量のフライアッシュを用いたHVFCの開発はその例[1]である。我が国においても、高流動コンクリートにポルトランドセメントの中のかなりの部分を大量の石灰石粉末で置き換えたセメントを用いたり、コンクリート中の細骨材の一部をフライアッシュで置き換える[2][3]等の試みがなされている。本研究では、単位水量及び単位セメント量を一定にし、細骨材の部分を、フライアッシュのほかスラグ、石灰石、ケイ石の粉末で置き換えた場合のコンクリートについて、これらの粉末材料が硬化コンクリートの組織・空隙構造及び物性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料及び供試体の作成

使用した普通ポルトランドセメント, フライアッシュ, スラグ粉末, ケイ石粉末及び石灰石粉末の組成, 比重及び混和剤の吸着量を表-1に示す。これら諸材料の粉末度はブレン比表面積3500cm<sup>2</sup>/gに調整した。コンクリートの配合は、表-2に示す通り、単位セメント量を300kg/m<sup>3</sup>、単位水量を176kg/m<sup>3</sup>一定とした。鉱物質粉末の使用量は、セメントを含む総粉体の単位体積量が200ℓ/m<sup>3</sup>になるように設定した。また、フライアッシュについては、使用量がセメント量の1/4に相当する75kg/m<sup>3</sup>の水準の実験を追加した。各配合における細骨材量及び粗骨材量は一定にした。フライアッシュ量が75kg/m<sup>3</sup>の場合(F75)は、粗骨材量を他の配合に合わせ、細骨材量は669kg/m<sup>3</sup>にした。細骨材には小笠産陸砂を、粗骨材には岩瀬産碎石を用いた。有機混和剤にはポリカルボン酸系の高性能AE減水剤及びAE助剤を用いた。目標スランプは18.0cm, 空気量は4.0%

\*1 秩父小野田(株) 中央研究所 内川研究室 主任研究員、工博(正会員)

\*2 秩父小野田(株) 中央研究所 内川研究室

\*3 秩父小野田(株) 常任顧問、長岡技術科学大学客員教授、工博(正会員)

この。供試体寸法は10cmφ×20cmで打設後24時間で脱型し、所定の材齢まで20℃水中で養生した。

表-1 鉱物質粉末の組成、比重と混和剤吸着量

	化学成分(%)								比重	混和剤吸着量(mg/g)*
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		
フライアッシュ	50.0	37.4	5.8	1.5	0.7	0.3	0.4	0.5	2.32	3.3
スラグ粉末	34.2	16.1	0.3	41.0	6.4	0.4	0.1	0.2	2.89	1.0
石灰石粉末	0.5	0.4	0.1	55.0	0.4	0.0	0.1	0.1	2.70	0.7
石英粉末	97.5	0.8	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.64	1.4
セメント	21.6	5.3	3.3	64.9	1.1	2.3	0.45	0.35	3.15	2.3

\*:[6]記載の方法により測定

表-2 コンクリートの配合

使用は粉末の種類	記号	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					水/ 総粉体(セメント+粉体)重量比	スランブ (cm)	空気量 (%)
		水	セメント	粉体	砂	粗骨材			
プレーン	P	176	300	0	754	1024	-		
フライアッシュ	F	176	300	227	495	1024	5.53	0.59	16.5 4.3
スラグ粉末	S	176	300	304	495	1024	4.23	0.33	17.5 4.0
石灰石粉末	C	176	300	284	495	1024	3.50	0.29	15.0 3.2
石英粉末	Q	176	300	277	495	1024	4.62	0.30	20.0 4.9
フライアッシュ	F75	176	300	75	669	1024	0.75	0.31	19.5 4.9
								0.47	16.0 6.0

## 2. 2 実験方法

スランブの測定及び強度試験はJIS A 1101及びA 1108に準拠して行った。各種の測定用試料は、硬化コンクリート供試体をダイヤモンドカッターで約5mm角に切断したものを、アセトンに浸漬して水和を停止し、D-乾燥して調製した。毛細管空隙の測定は、水銀圧入法[4]により、硬化コンクリート組織の観察はCMA/EPMAにより行った。結合水は1000℃の強熱減量法により、Ca(OH)<sub>2</sub>はTG-DSC法[5]により定量した。鉱物質粉末への高性能AE減水剤の吸着量の定量は既報の方法[6]により実施した。

## 3. 実験結果

### 3. 1 粉末材料を用いたコンクリートのスランブと圧縮強度

所定のスランブを得るのに必要な高性能AE減水剤の量は、表-2に示すように、鉱物質粉末の使用により増加し、その増加幅は鉱物質粉末の種類により異なり、フライアッシュ使用の場合は、石灰石粉末の約1.5倍であった。混和剤の吸着量が多いものほど大きく、前報[6]の結果と一致する。この結果から、鉱物質粉末により細骨材を置換した場合のフレッシュコンクリートの粘性の増加と流動性の低下は、細骨材に欠陥していた微粒分の増加に起因するものと考えられ、フライアッシュ使用の場合の方が石灰石粉末使用の場合より流動性が低い事から、鉱物質粉末の粒形の影響はあまり大きくないものと推察される。

コンクリートの強度発現に及ぼす鉱物質粉末の影響を図-1に、コンクリート中のCa(OH)<sub>2</sub>量と結合水量に及ぼす鉱物質粉末の種類の影響を図-2に示す。プレーンコンクリートの強度は106kgf/cm<sup>2</sup>(3日), 170kgf/cm<sup>2</sup>(7日), 268kgf/cm<sup>2</sup>(28日), 324kgf/cm<sup>2</sup>(91日)で、鉱物質粉末を用いたコンクリートより低く、その差は一般に材齢の進行と共に増大する。スラグ粉末使用の場合、圧縮強度は材齢28日で、677kgf/cm<sup>2</sup>、材齢91日には800kgf/cm<sup>2</sup>に達する。その原因の一つは、図-2に示す硬化コンクリート中のCa(OH)<sub>2</sub>量及び結合水量の測定結果並びに背面反射電子像観察結果から考え、Ca(OH)<sub>2</sub>とスラグ粉末のポゾラン反応[7]によるものと想定される。石灰石粉末及びケイ石粉末使用の場合、材齢3日及び7日の強度がフライアッシュ使用の場合より高くなることは、図-2の硬化コンクリート中のCa(OH)<sub>2</sub>量や後述する空隙構造測定結果から考えて、これ

ら鉱物質粉末による空隙の充填が寄与しているものと思われる。フライアッシュ使用の場合の材齢91日以降の強度の伸びはポズラン反応により生成したC-S-Hによる組織の密実化によりもたらされたものである。

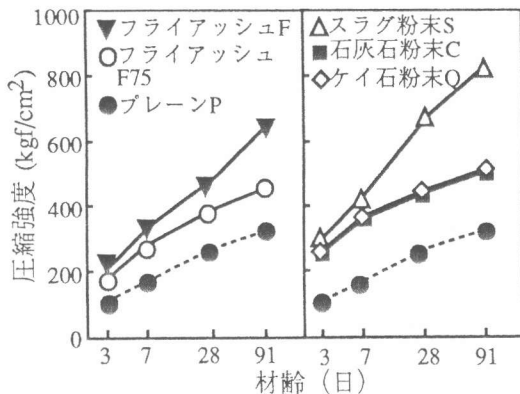


図-1 各種鉱物質粉末を使用したコンクリートの強度

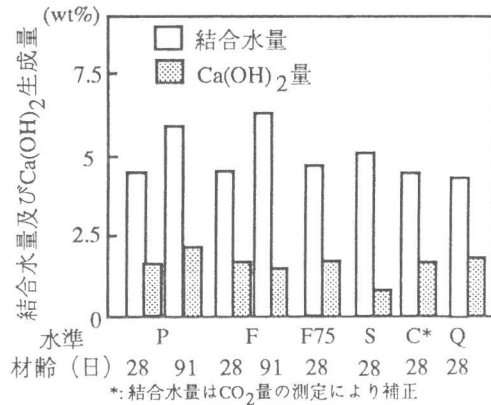


図-2 コンクリート中のCa(OH)₂量と結合水量

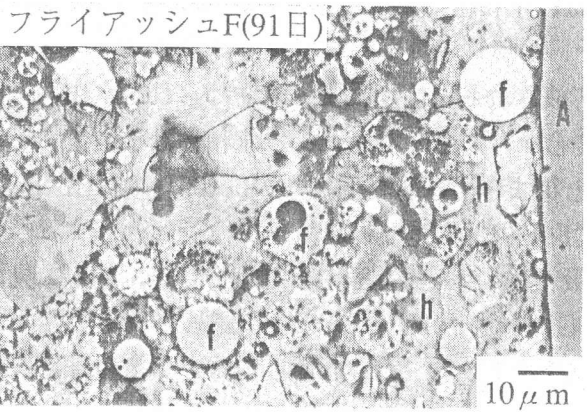
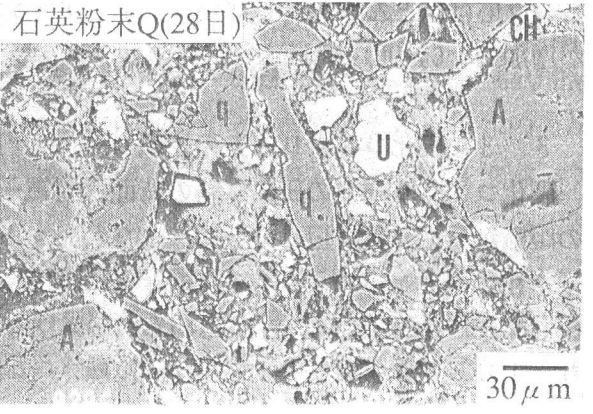
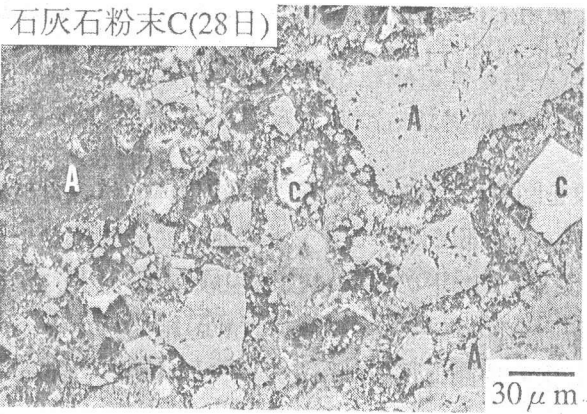
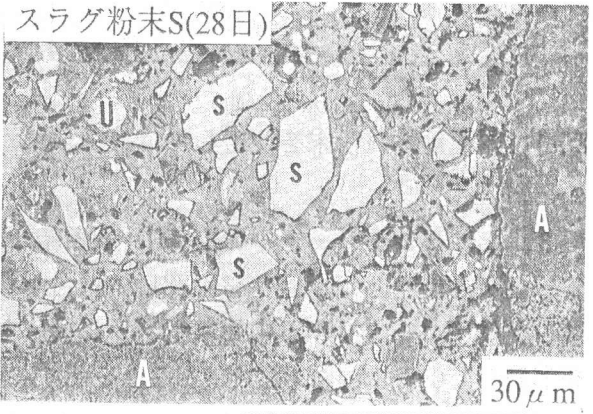
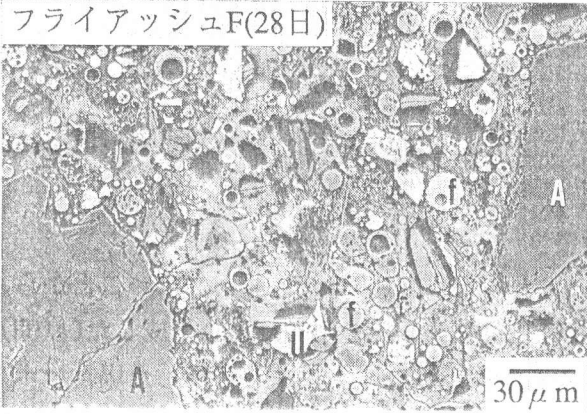
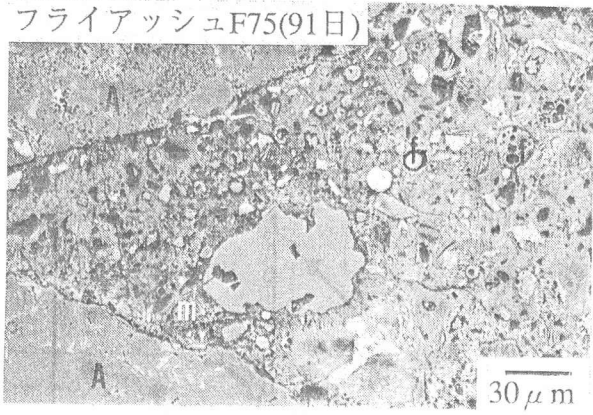
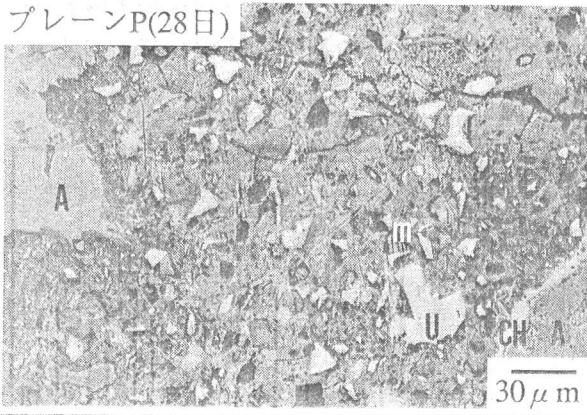
### 3. 2 コンクリート中のCa(OH)₂量と結合水量

スラグを使用した場合、材齢28日の結合水量は最も多く、Ca(OH)₂量は最も少ないことから、スラグ使用コンクリート中ではポズラン反応が進行し、セメントの水和により生成したCa(OH)₂を消費してC-S-Hを生成していることを示す。石灰石粉末及びケイ石粉末を使用した場合はポズラン反応はほとんど進行しない。フライアッシュ使用では材齢91日でプレーンに比べ、結合水量が増加し、Ca(OH)₂量が減少しており、ポズラン反応が進行していることを示す。

### 3. 3 硬化コンクリートの組織

硬化コンクリートの研磨試料の背面反射電子像を図-3に示す。プレーンの硬化体では、骨材間の距離が長く、骨材以外の部分、すなわちマトリックス部には、セメントの水和生成物及び一部未水和のセメント粒子が存在する。骨材周辺には、セメントの水和により生成したCa(OH)₂が析出して形成した遷移帯[8]が認められる。大型のモノサルフェート水和物(AFm)結晶はポーラスなマトリックス部に析出し、未水和のエーライト相の周囲には、C-S-Hが生成し、その内部水和物と外部水和物の境界は比較的明瞭である。また、水和組織の繰り返し単位の大きさは、約200 μmと大きい。

鉱物質粉末使用の場合は、凝結、硬化過程で形成される自由水によって占められる水和物析出空間が鉱物質粉末粒子で充填され、プレーンの場合より小さくなるため、水和物は小型化すると共に、量も減少する。ポズラン反応による消費と相まって、骨材周辺へのCa(OH)₂の析出は抑制される傾向にある。F75の場合の硬化体組織はプレーンと大差ない。スラグ粒子はセメントペースト中で良く分散し、材齢28日で5 μm以下の微粉末はほとんどが水和している(黒色に見える)。10 μm以上の粒子には、その周辺部が反応した層を形成しているのが認められる。ポズラン反応の進行程度は骨材周辺の粒子ほど高い。フライアッシュは、材齢28日においては顕著な反応相が認められないが、材齢91日では、粒子の表面に反応相が認められる。石灰石粒子は尖った角のある形状を示し、ケイ石粒子は楔状を示し、何れもポズラン反応は認められない。石灰石粉末及びケイ石粉末使用の場合はこれら粒子はマトリックス部にほぼ均一に分布する。また、同一種の水和生成物から成るクラスター状の組織を形成するが、その大きさはフライアッシュを用いた場合より小さい。



A: 骨材	s: スラグ粒子
CH: Ca(OH) <sub>2</sub>	q: 石英粒子
U: 未水和セメン粒子	m: AFm
f: フライアッシュ	h: C-S-H
c: 石灰石粒子	

図-3 硬化コンクリート研磨試料の背面反射電子像  
( ) 内は材齢

### 3. 4 硬化コンクリートの空隙構造

鉱物質粉末を用いた硬化コンクリートの空隙径分布を図-4に示す。鉱物質粉末使用の場合は、プレーンの場合と比較して、直径50nm-1μmの大径の毛細管空隙量が少ない。全空隙量はスラグ粉末使用の場合大幅に減少するが、フライアッシュ、石灰石粉末及びケイ石粉末を用いた場合は

大差なく、体積率で約14%である。スラグを用いた場合、ポゾラン反応の進行により、10-80nmの範囲の空隙量が著しく減少していることが認められる。空隙径分布はフライアッシュ、石灰石ケイ石間では大差なく30-100nmの範囲の毛細管空隙量が多い。

硬化コンクリート中のマトリックス中の空隙を分類し、気泡以外の空隙について直径6nm以下を主としてC-S-Hにより形成されるゲル空隙、6-50nmを水和物によって形成される微細な毛細管空隙、50nm以上を主として遷移帯を構成する粗大な毛細管空隙[8][9]と考えることが出来る。このように区分した空隙径分布を図-5に示す。プレーンでは全空隙量は多く、特に50nm以上の毛細管空隙が鉍物質粉末使用の場合に比べ著しく高い。スラグ以外の粉末を使用した場合は、全空隙量はプレーンと大差ないが、その充填効果により大型のCa(OH)<sub>2</sub>結晶の析出を抑制し、マトリックス部の空隙構造、特に遷移帯のそれを変化させ、粗大な空隙を小さくし50-100nmの範囲の空隙に変化させているものと考えられる。スラグを用いた場合に見られる全空隙量及び50nm以上の粗大毛細管空隙量の顕著な減少と、6-3nmのゲル空隙量の顕著な増加は、ポゾラン反応の進行によるC-S-Hの生成とこれによる空隙の充填を示すものと考えられる。

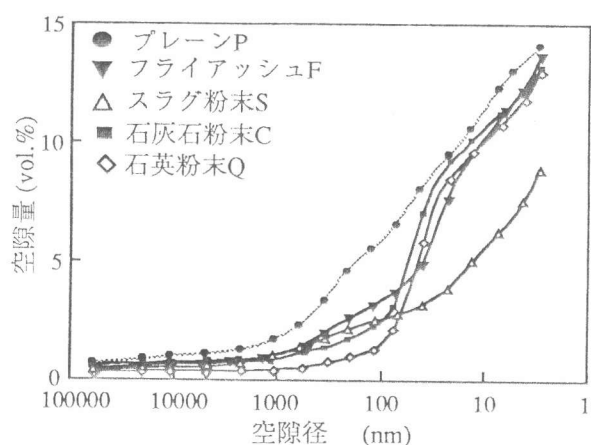


図-4 鉍物質微粉末を用いたコンクリートの空隙径分布(材齢28日)

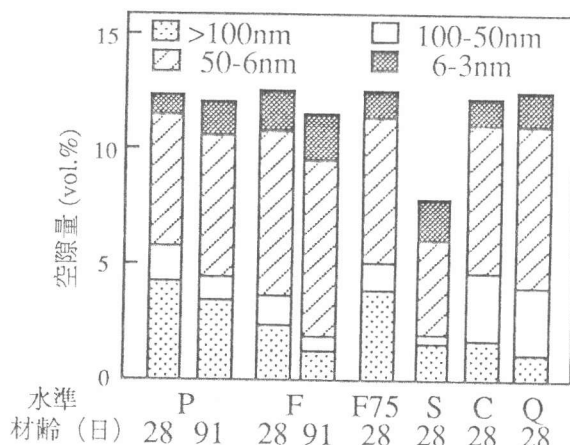


図-5 コンクリートの区分空隙径分布

コンクリートの強度は主として遷移帯に起因する50nm以上の毛細管空隙の量と高い相関関係があることが既に知られている[8]。各種鉍物質粉末を使用した種々の材齢のコンクリートについて、その50nm以上の毛細管空隙量と圧縮強度との関係を求めた結果を図-6に示す。鉍物質粉末の種類、材齢に係わらず、強度はこの毛細管空隙量によく対応する。このことは鉍物質粉末は主としてコンクリートの遷移帯組織を緻密化することにより、その強度発現に寄与している。

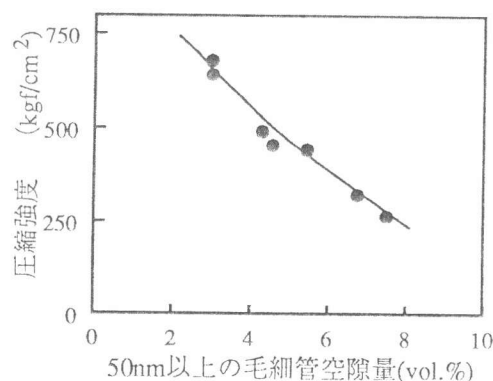


図-6 コンクリート中の50nm以上の毛細管空隙量と圧縮強度との関係

以上の結果を総合すると、細骨材の一部を鉍物質粉末で代替したコンクリートの水和反応、水和生成物、硬化組織及び構造は、フライアッシュ及びスラグ粉末使用の場合は混合材混合率の高いフライアッシュセメント及び高炉セメントを使用したコンクリートと、また石灰石粉末、ケイ石粉末使用の場合は粉末度が同程度の非反応性無機粉末を混合したセメントを用いた従来のコンクリートと本質的な違いはないものと結論される。

#### 4. 結論

コンクリート中の細骨材の一部230-300kg/m<sup>3</sup>を各種の鉱物質粉末により置換したコンクリートの組織形成及び物性発現について検討した。結果を以下に示す。

- (1) 細骨材の一部を鉱物質粉末で代替したコンクリートの水和反応、水和生成物、硬化組織及び構造は、フライアッシュ及びスラグ使用の場合は混合材混合率の高いフライアッシュセメント及び高炉セメントを使用したコンクリートと、また石灰石及びケイ石粉末使用の場合は粉末度が同程度の非反応性無機粉末を混合したセメントを用いた通常のコンクリートと本質的な違いはない。
- (2) 鉱物質粉末はコンクリートのマトリックス部にほぼ均一に分布し、空隙を充填し、材料分離を妨げ、水和生成物を小型化し、骨材周辺へのCa(OH)<sub>2</sub>の析出を抑制する。その結果、遷移帯部の直径50nm-1μmの大径の毛細管空隙量は減少する。
- (3) スラグ粉末では材齢初期からセメントの水和によって生成するCa(OH)<sub>2</sub>と反応し、C-S-Hを析出して、骨材周辺の遷移帯の空隙構造を密実化する。フライアッシュは材齢28日までは、石灰石粉末やケイ石粉末と同様であるが、材齢91日では、ポゾラン反応が認められる。
- (4) 鉱物質粉末により細骨材を置換すると、フレッシュコンクリートの粘性が増加し、流動性は低下する。その結果、所定のスランプを得るのに必要な混和剤の量は増加する。その増加幅は鉱物質粉末の種類により異なり、混和剤の吸着量が多いものほど大きい。フライアッシュ使用の場合は、石灰石粉末の約1.5倍であった。
- (5) 鉱物質粉末を細骨材代替として使用したコンクリートの強度は、代替しない場合に比べ増加し、特にスラグを用いた場合顕著であった。フライアッシュ使用の場合は、石灰石粉末及びケイ石粉末使用の場合と比べ91日強度は100kgf/cm<sup>2</sup>高い値を示した。この傾向は、高炉セメント及びフライアッシュセメントを用いた通常のコンクリートにも見られる強度発現の傾向と同じである。
- (6) 強度の増大は主として鉱物質粉末により、コンクリートの空隙が充填されたこと、骨材周辺へのCa(OH)<sub>2</sub>析出が妨げられたこと、ポゾラン反応性を持つスラグ粉末及びフライアッシュ粉末の場合はC-S-H量が増大し組織の密実化が進行したこと、によるものと考えられる。

[謝辞] コンクリートの強度試験については、曾根徳明、谷川公一両氏らの協力を得た。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- [1] Sivasundarm, V., Carette, G. G. and Malhotra, V. M.: Properties of concrete incorporating high volume of ASTM Class F fly ash, *ACI Material Journal*, Vol. 86, No. 5, pp. 504-514, 1989
- [2] Uchikawa, H.: Management strategy of cement industry in technology toward the next century, *Proceeding of an Engineering Foundation Conference (EFC) of 'Advances in cement and concrete'* edited by M. W. Grutzeck and S. L. Sarkar, American Society of Civil Engineers, pp. 524-561, 1993. 7, *World Cement*, Vol. 25, No. 11, pp. 47-54, 1994
- [3] 曾根 徳明, 谷川 公一, 小谷中 昭裕, 加藤 将裕: 石灰石を多量に混用したコンクリートの強度特性に関する検討, *セメント・コンクリート論文誌*, No. 48, pp. 370-375, 1994
- [4] Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S.: Measuring method of pore structure in hardened cement paste, mortar and concrete, *il cemento*, Vol. 88, pp. 67-90, 1990
- [5] 笠井芳夫, 池田尚治編: 内川 浩, *コンクリートの試験方法 (下)*, 技術書院, pp. 7-231, 1993
- [6] 内川 浩, 羽原 俊祐, 沢木 大介, 白坂 徳彦: 初期材齢におけるセメントと有機混和剤の相互作用, *コンクリート工学論文集*, Vol. 4, No. 1, pp. 91-102, 1993. 1
- [7] 内川 浩, 羽原 俊祐, 沢木 大介: 混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, *セメント・コンクリート論文誌*, No. 44, pp. 330-335, 1990
- [8] Uchikawa, H.: Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoint of composition and structure, *'Advances in cement manufacture and use'* edited by Gartner, E., EFC, pp. 271-294, 1989
- [9] Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S.: Research on the composition and structure of hardened cement paste, mortar and concrete related to their performance, 2nd International symposium on cement and concrete (Beijing-China), Vol. 1, pp. 314-330, 1989