

# 論文 高活性もみ殻灰の混和がコンクリートの強度特性に及ぼす影響

和田一朗\*<sup>1</sup>・河野俊夫\*<sup>2</sup>・川上洵\*<sup>3</sup>・前田直己\*<sup>4</sup>

**要旨:** 比表面積の異なる試製もみ殻灰について、その混和がモルタルおよびコンクリートの圧縮強度に与える影響を検討する。さらに、もみ殻灰のポゾラン反応性評価のため、モルタルの細孔径分布の測定ならびにセメント硬化体中の水酸化カルシウムの同定および定量を行う。もみ殻灰の混和により、モルタルの細孔径分布は細孔径の小さい分布に移行するとともに、硬化体中の水酸化カルシウム量は減少し、圧縮強度は増加する。比表面積の大きいもみ殻灰ほど強度増進効果が大きく、本研究で用いたもみ殻灰のポゾラン反応は、シリカフェームに比べて初期材齢から進行していることが分かった。

**キーワード:** もみ殻灰, 圧縮強度, ポゾラン反応, 細孔径分布, 水酸化カルシウム

## 1. はじめに

もみ殻灰は、高いポゾラン活性を有し、セメント代替材料としての利用が期待でき、これまで、国内外の研究機関により、もみ殻灰のコンクリート混和材としての利用に関する多くの研究がなされてきた<sup>1)</sup>。本研究では、もみ殻灰の混和がコンクリートの強度特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、比表面積の異なる試製もみ殻灰の混和がモルタルおよびコンクリートの圧縮強度に与える影響を検討する。さらに、もみ殻灰のポゾラン反応性評価のため、モルタルの細孔径分布の測定ならびにX線回折および示差走査熱分析によりセメント硬化体中の水酸化カルシウムの同定および定量を行い、シリカフェームとの比較も行う。

## 2. 試験概要

### 2.1 使用材料

セメント(C)としては、普通ポルトランドセメント(比重: 3.16)を使用した。

混和材として、かくはん焼成炉<sup>2)</sup>により焼成した、BET比表面積の異なる3種類の試製もみ殻灰(RHA-H, M, L)およびシリカフェーム(SF)を用いた。RHAは粒径に比してBET比表面積が大きい、これはRHAが多孔質で粒子内部のポロシチーが大きいためである。RHAは、SFに比べて比表面積が大きく、高いポゾラン反応性が期待できる。モルタルには、2種類のRHA(RHA-HおよびRHA-M)を、コンクリートおよびペーストには、RHA-Lと比較のためにSFを使用した。RHAおよびSFの物理的性質および化学組成を表-1に示す。

細骨材(S)および粗骨材(G)には岩手県米里産砕砂および砕石を使用した。それらの物理的性質を表-2に示す。

高性能減水剤は、モルタルにはポリカルボン酸系を、コンクリートおよびペーストにはナフタレンスルホン酸塩系のもを使用した。

### 2.2 配合

モルタルの配合を表-3に示す。モルタルの配合は、水結合材比を30%および40%、RHA

\*1 榊前田先端技術研究所 主任研究員 工修(正会員)

\*2 榊前田先端技術研究所 社長 工博(正会員)

\*3 秋田大学 工学資源学部 土木環境工学科 教授 工博(正会員)

\*4 前田製管(株) 社長

混和率はセメントの内割りで、水結合材比が30%のとき5~20%、水結合材比が40%のとき10~40%とし、フローが170±5となるように高性能減水剤でモルタルのコンシステンシーを調節した。

コンクリートの配合を表-4に示す。コンクリートの配合は、水結合材比を30%とし、混和材混和率をセメントの内割りで10%とした。RHAは、SFに比べて平均粒径が大きいものの比表面積も大きく、RHAコンクリートではシリカフェームコンクリートに比べて所定のコンシステンシーを確保するために必要な高性能減水剤量が多くなる。

ペーストの配合も、コンクリートと同様に、水結合材比を30%とし、混和材混和率をセメントの内割りで10%とした。ブレン、RHA、およびSFペーストの高性能減水剤添加率は、結合材量に対してそれぞれ0.25%、1.5%、および1.0%とした。

## 2.3 試験方法

### (1) 供試体の作製

モルタルおよびコンクリートは、セメント、混和材および骨材を投入し1分間空練りし、その後練混ぜ水および高性能減水剤を加えて4分間練り混ぜて調製した。

モルタルは、調製した後、寸法φ5×10cmに成形し、1日湿空養生(20℃、85%R.H.)後、27

表-1 混和材の物理的性質および化学組成

混和材の種類	RHA-H	RHA-M	RHA-L	SF
物理的性質				
比重	2.15	2.15	2.12	2.20
平均粒径 (μm)	5.85	7.80	8.40	0.15
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)*	112.1	53.0	42.1	18.9
化学組成 (%)				
SiO <sub>2</sub>	94.2	97.7	91.8	88.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.03	2.07	0.93
CaO	0.32	0.32	0.53	0.45
MgO	0.16	0.13	0.21	1.97
K <sub>2</sub> O	1.53	1.45	1.07	1.67
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.08	0.39	0.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.24	0.18	0.09
強熱減量	1.46	1.76	2.93	3.50

注；\*：BET法による

表-2 骨材の物理的性質

骨材の種類	最大寸法 (mm)	粗粒率	表乾比重	吸水率 (%)
細骨材	5.0	2.79	2.78	1.37
粗骨材	20.0	6.79	2.80	0.46

表-3 モルタルの配合

配合名	水結合材比 (%)	RHAの種類	RHA混和率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				高性能減水剤添加率 (%)	フロー
				W	C	RHA	S		
30-0	30	-	0	240	801	0	1351	0.87	170
30-H-5		RHA-H	5	238	752	40		1.30	168
30-H-10			10	235	704	78		1.73	175
30-H-15			15	232	657	116		2.30	168
30-H-20			20	229	612	153		2.55	171
30-M-5			RHA-M	5	238	752		40	1.28
30-M-10		10		235	704	78		1.66	168
30-M-15		15		232	657	116		2.22	172
30-M-20		20		229	612	153		2.49	168
40-0		40		-	0	276		690	0
40-H-10	RHA-H		10	270	608	68	0.59	170	
40-H-20			20	265	530	132	1.13	170	
40-H-30			30	260	454	195	1.80	170	
40-H-40			40	255	382	255	2.53	174	
40-M-10			RHA-M	10	270	608	68	0.56	172
40-M-20	20			265	530	132	1.06	166	
40-M-30	30			260	454	195	1.65	170	
40-M-40	40			255	382	255	2.42	174	

表-4 コンクリートの配合

配合名	水結合材比 (%)	混和材混和率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				高性能減水剤添加率 (%)	スランプ (cm)		
			W	C	RHA	SF				
Plain	30	0	165	550	0	0	734	1040	2.36	19.0
RHA		10	164	491	55	0	728	1031	3.52	19.0
SF		10	164	491	0	55	728	1032	2.01	16.0

日間水中養生(20℃)を行い、供試体とした。

コンクリートは、調製した後、寸法φ7.5×15cmに成形し、2日湿空養生(20℃, 85%R.H.)後、所定の材齢まで水中養生(20℃)または蒸気養生(80℃-4h保持, 昇温20℃/h)を行い、供試体とした。

ペーストは、練り混ぜた後、寸法φ5×10cmに成形し、1日湿空養生(20℃, 85%R.H.)後、所定の材齢まで水中養生(20℃)または蒸気養生(80℃-4h保持, 昇温20℃/h)を行い、供試体とした。

### (2) 圧縮強度試験

モルタルは材齢28日において、コンクリートは所定の材齢において、供試体の圧縮強度試験をJIS A 1108に準じて行った。

### (3) 細孔容積の測定

材齢28日において、モルタル供試体を約3mm角に切断し、アセトンに浸せきした後、3週間D-乾燥処理を行って試料とし、水銀圧入式ポロシメータにより、細孔直径約0.006~160μmの範囲で細孔径分布を測定した。測定用のセルは15cm<sup>3</sup>、サンプル量は5~10g、水銀の接触角は130°とし、測定は1試料につき2回行い、両者の和より細孔容積を求めた。

### (4) X線回折によるCa(OH)<sub>2</sub>の同定

細孔容積の測定に供したものと同一D-乾燥後のモルタルを粉碎して試料とし、2θ=10°~20°の範囲のX線回折を測定した。

### (5) 示差走査熱分析によるCa(OH)<sub>2</sub>の定量

所定の材齢において、アセトンに浸せきしたした後、D-乾燥処理を行ったペースト供試体を粉碎して試料とし、示差走査熱分析(DSC)によりCa(OH)<sub>2</sub>の定量を行った。測定は、窒素ガス雰囲気下で、測定温度300℃-580℃、昇温速度10℃/minの条件で行い、所定の温度域における試料の吸熱量と、Ca(OH)<sub>2</sub>試薬の吸熱量から試料中のCa(OH)<sub>2</sub>量を算出した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 高性能減水剤添加率とフレッシュモル

### タルの性状

図-1には、モルタルのフローが170±5となる時の高性能減水剤添加率を示す。いずれの水結合材比においても、RHA混和率の増加に伴い高性能減水剤添加率が増加する傾向にある。これは、RHAの比表面積が大きく、RHAの保水能力が高いためであると考えられる。高性能減水剤添加率に及ぼすRHAの種類の影響はそれほど大きくないが、比表面積の大きいRHA-Hを用いたときの方が若干高性能減水剤添加率が高い。水結合材比にかかわらず、RHA混和率の増加に伴い、モルタルの粘性は高くなる傾向が認められる。また、いずれの配合のRHAモルタルでも、ブリーディングはほとんど確認されない。

### 3.2 圧縮強度性状

材齢28日まで水中養生したモルタルの圧縮強度を図-2に示す。水結合材比およびRHA混和率にかかわらず、比表面積の大きいRHA-Hを混和したモルタルは、RHA-Mを混和したものに比べて高い圧縮強度を示す。水結合材比が30%のときのモルタルの圧縮強度は、RHA混和率の増加に伴ってほぼ直線的に高くなる。水結合材比が30%でRHA-HおよびRHA-Mを20%混和したモルタルの圧縮強度は、それぞれ111.0N/mm<sup>2</sup>および103.1N/mm<sup>2</sup>であり、プレー

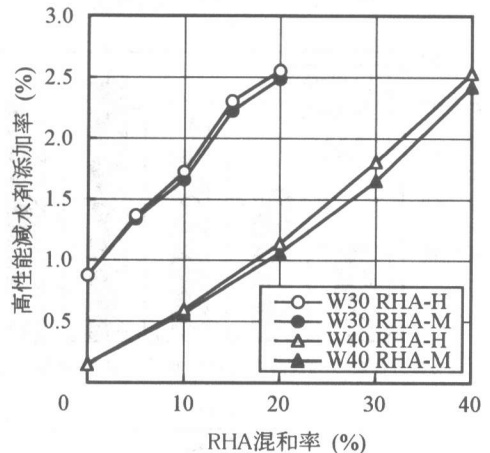


図-1 モルタルの高性能減水剤添加率

ンモルタルの約27%および18%高い値を示す。水結合材比が40%のときは、RHA-Hを混和したモルタルの圧縮強度は、RHA混和率の増加に伴って増大し、RHA混和率40%のときに最も高い圧縮強度90.0N/mm<sup>2</sup>を示す。この値は、同じ水結合材比のプレーンモルタルに比べて約45%高く、水結合材比が30%のプレーンモルタルとほぼ同等である。

図-3には、コンクリートの圧縮強度を示す。養生条件にかかわらず、RHAコンクリートの圧縮強度はプレーンコンクリートよりも高く、2日湿空+5日水中養生したRHAコンクリートの圧縮強度は、プレーンコンクリートに比べて約25%高い。本研究で用いたRHAは、シリカフェームに比べて、常温の水中養生で

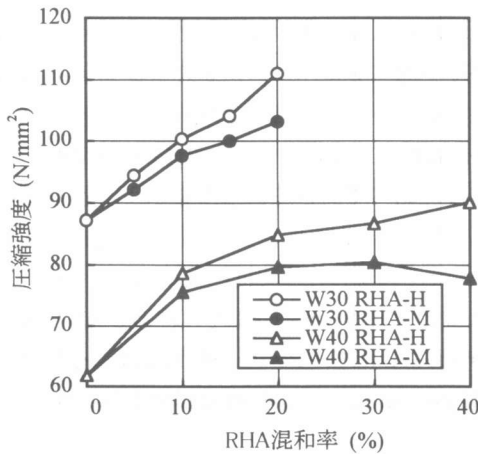


図-2 モルタルの圧縮強度

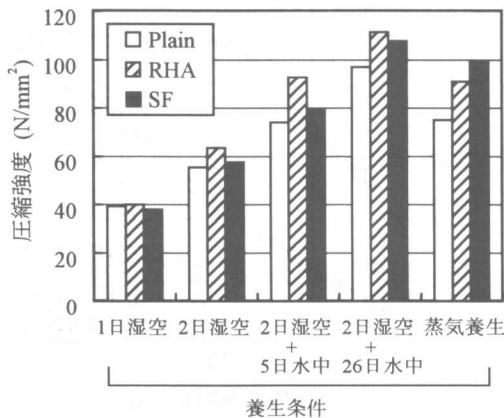


図-3 コンクリートの圧縮強度

あっても初期材齢からコンクリートの強度発現に寄与し、高いポズラン反応性を有するといえる。一方、蒸気養生を行った場合は、シリカフェームコンクリートの圧縮強度が最も高い。

### 3.3 細孔径分布

図-4には、材齢28日まで水中養生したモ

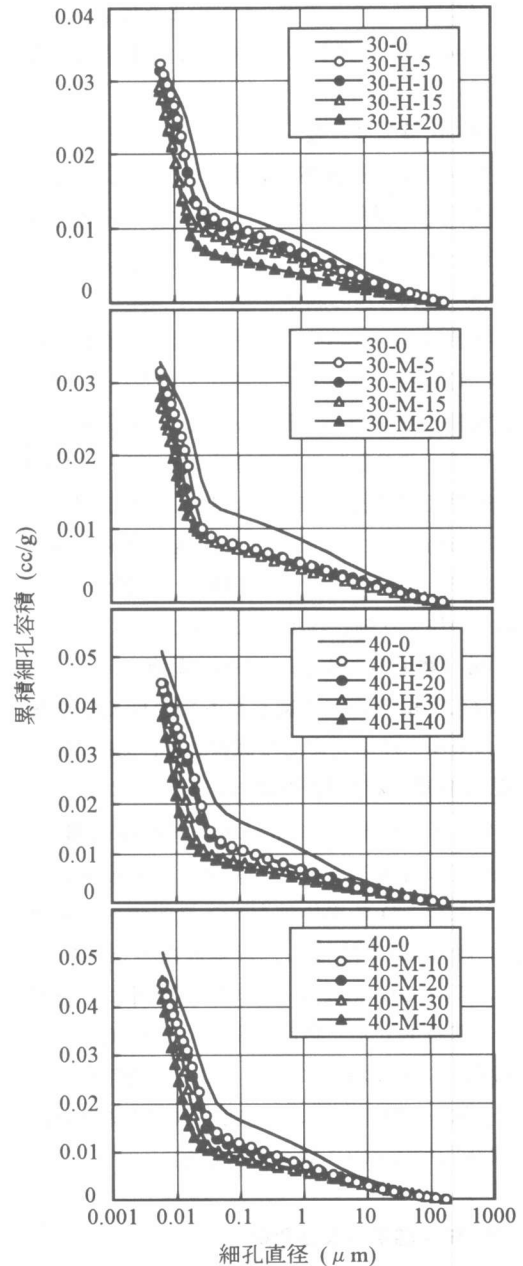


図-4 モルタルの細孔径分布

ルタルの細孔径分布を示す。水結合材比およびRHA混和率にかかわらず、RHAモルタルの細孔径分布はプレーンモルタルに比べて細孔径の小さい分布へ移行する。水結合材比が30%のとき、配合の違いによる全細孔容積の差異はほとんどないが、プレーンモルタルの細孔径分布は細孔径 $0.04\ \mu\text{m}$ を境にして、それ以下の径の細孔容積が急激に増加するのに対して、RHAモルタルでは、 $0.02\sim 0.03\ \mu\text{m}$ 以下の径の細孔容積が増加している。水結合材比が40%のときにも同様の傾向が認められる。水結合材比、RHAの種類および混和率にかかわらず、細孔径 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下の細孔を除けば、すべての範囲の細孔径においてRHAモルタルの細孔容積は、プレーンモルタルに比べて少なく、RHAの混和による硬化体組織の密化が確認できる。これは、ポズラン反応によるケイ酸カルシウム水和物の生成に加えて、RHAモルタルではブリーディングが少なく、骨材-ペースト界面に粗な組織ができにくいことが影響しているものと思われる。

図-5は、RHA混和率20%以下のモルタルの圧縮強度と細孔容積の測定によって得られた特定の細孔径以上の空げき率との関係を示す。図から明らかなように、空げき率が小さいほど圧縮強度が高い傾向にある。セメントコンクリートおよびモルタルの圧縮強度は、特定の細孔径以上の空げき率と相関性が高いことが指摘されている<sup>3)</sup>。本研究においても、全空げき率と圧縮強度の間の相関性は低く( $R^2=0.804$ )、細孔径 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上のモルタルの空げき率と圧縮強度の間(図中の●)に特に良好な相関性が認められる( $R^2=0.944$ )。

しかし、RHA混和率30%以上のモルタルでは、空げき率が低下するものの圧縮強度も低くなる傾向が認められる。本研究では空気量の測定は行っていないが、RHA混和率の増加に伴い、モルタルのエントラップトエアが増加しているものと考えられる。全配合のモルタルの細孔直径 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上の空げき率と圧縮強度

の相関性はやや低下する( $R^2=0.652$ )。

### 3.4 硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

図-6には、モルタルの材齢28日におけるX線回折図を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の代表的なX線ピーク $2\theta=18.0^\circ$ (図中の↓)の減衰状態をみると、RHA混和率の増加に伴い、そのピーク強度は縮少する傾向にある。さらに、RHAの種類に関係なく、水結合材比が40%でRHA混和率が30%以上のモルタルではほとんど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは確認できない。化合物の含有量とその回折線の強度は比例するので、RHA混和率の増加に伴いモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は減少していると判断できる。

図-7は、ペースト硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を

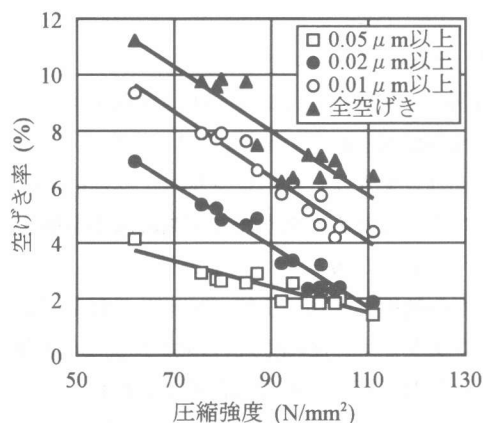


図-5 モルタルの圧縮強度と空げき率の関係

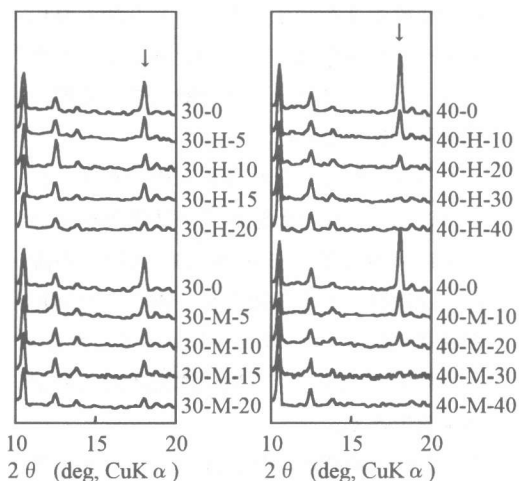


図-6 モルタルのX線回折図

示す。RHAおよびSFペーストのセメント量はプレーンペーストに比べて10%少ない。いずれの材齢においても、RHAまたはSFペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、図中点線の参考値(プレーンペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 $\times 0.9$ )よりもなお少なく、プレーンペーストと水和度が同じと仮定すれば、ポズラン反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されていることが推察できる。SFペーストと相対的に比較して、RHAペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は材齢1日および7日で少なく、初期材齢からポズラン反応が進行しているものと考えられる。一方、蒸気養生を行った場合は、SFペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が最も少なく、この傾向は、コンクリートの圧縮強度試験結果ともよく対応している。

#### 4. 結論

本研究の結果を以下に要約し、結論とする。

- (1) もみ殻灰混和率の増加に伴い、モルタルおよびコンクリートのコンシステンシーを一定とするための高性能減水剤添加率は増加する傾向にある。
- (2) もみ殻灰の混和により、モルタルおよびコンクリートの圧縮強度は増加する。水結合材比およびもみ殻灰混和率にかかわらず、比表面積の大きいRHA-Hを混和したモルタルは、RHA-Mを混和したものに比べて高い圧縮強度を示す。また、もみ殻灰混和コンクリートでは、プレーンおよびシリカフェュームコンクリートと比較して、初期の強度発現性に優れる。
- (3) もみ殻灰混和モルタルの細孔径分布は、プレーンモルタルと比較して細孔径の小さい分布に移行する。細孔径 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下の細孔を除けば、もみ殻灰混和モルタルの細孔容積は、プレーンモルタルに比べて少なく、もみ殻灰の混和による硬化体組織のち密化が確認できる。
- (4) もみ殻灰混和率の増加に伴い、モルタル中の水酸化カルシウム量が減少する傾向が認

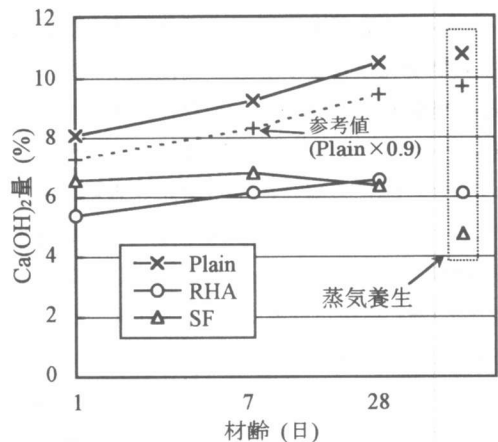


図-7 ペースト硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

められ、もみ殻灰混和率が30%以上のモルタルではほとんど水酸化カルシウムは確認されない。もみ殻灰は、シリカフェュームと比較して、初期材齢からポズラン反応が進行しているものと考えられる。

- (5) 本研究で用いたもみ殻灰は、シリカフェュームに比べてポズラン活性度が高く、これまでのポズランと異なり、初期材齢からコンクリートの強度特性を向上させる新規なポズランとして、セメント代替材料としての利用が期待できる。

#### 参考文献

- 1) Mehta, P.K.: Rice Husk Ash -- A Unique Supplementary Cementing Material, *Advances in Concrete Technology* (2nd Edition, Editor: V.M.Malhotra), CANMET, pp.419-443, 1994
- 2) 和田一朗・伊藤亨・川上洵: 高活性もみ殻灰の製造に関する研究, 平成10年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集, pp.664-665, 1999.3
- 3) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S.: Researches on the Composition and Structure of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete Related to their Performance, *Proc. 2nd Int. Symp. on Cement and Concrete, Beijing, Vol.1*, pp.314-330, Sept.1989