

論文 吹付け用フライアッシュ含有コンクリートの初期強度と細孔構造

寺本勝三*¹・五十嵐心一*²・川村満紀*³・渡辺暁央*⁴

要旨：フライアッシュを多量に使用した吹付け用コンクリートの初期強度の発現特性を、画像解析により明らかにされた毛細管空隙構造の形成過程の特徴と関連づけながら検討した。フライアッシュを多量に使用した場合、初期材齢において毛細管空隙率の低下と毛細管空隙構造の緻密化が認められ、圧縮強度は増大した。しかし、フライアッシュがセメントの水和反応を促進する効果は認められない。また、急結剤添加コンクリートでは、毛細管空隙率は低減し初期強度は増大するが、反応生成物が通常のコンクリートにおけるものとは相違するため、同程度の毛細管空隙率においては、圧縮強度は通常のコンクリートより著しく低い。

キーワード：フライアッシュ、吹付けコンクリート、画像解析、細孔構造、急結剤

1. 序論

発生量の急増が予測されるフライアッシュの有効利用方法の開発が急務であるとの見地から、コンクリート用混和材としての用途のさらなる拡大の方向が検討されている。この場合、初期強度が低下しない程度の量までフライアッシュを混入して、長期材齢におけるポゾラン反応性を期待するという考え方から、フライアッシュ混入にともなうコンクリートの性能改善効果を適切に評価して、より効果的な利用方法を開発するという点に主眼が置かれるようになっている¹⁾。このような積極的の適用例の一つとして挙げられるのが、フライアッシュの吹付け用コンクリートへの適用である。多量のフライアッシュの混入により、吹付けコンクリートのレオロジー特性が変化して適切な粘着性が付与され、リバウンドが減少すると同時に地山への付着性が増大して、施工効率の向上が期待できるようである²⁾。また硬化後においても、フライアッシュ無混入コンクリートと同程度またはそれ以上の強度が得られることが報告されている²⁾。しかし、一般に、吹付けコンクリートでは迅速

施工の必要性や、場合によっては緊急な強度発現を必要とするなどの条件を満たすために、急結剤を使用している。急結剤はセメントの水和反応過程に直接関与して凝結時間を制御することによって初期強度の発現性を確保しているが、吹付けコンクリートにおいて、フライアッシュの初期強度発現への寄与が考慮されることはないようである。

しかし、一般に、ポゾラン反応の開始を長期材齢に期待しているフライアッシュコンクリートにおいても、フライアッシュが多量に添加された場合には、比較的早期におけるフライアッシュの反応系への関与が無視できないようであり、フライアッシュ粒子のセメントの水和反応生成物析出場としての効果や細孔溶液の組成変化などにより、セメントの水和反応の促進効果を持つことも指摘されている³⁾。さらに、多量に粉体を混入した場合は、練混ぜ直後において既にフレッシュセメントペースト中のセメント粒子集合体構造が変化し、物理的な充填効果が初期強度発現に影響を及ぼすことも考えられる。

*1 西松建設(株) 技術部 (正会員)

*2 金沢大学助教授 工学部土木建設工学科 博(工) (正会員)

*3 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博 (正会員)

*4 金沢大学大学院 自然科学研究科

表-1 コンクリートの配合

| 種類/記号 | W/C | 単位量(kg/m ³) | | | | |
|---------------|------|-------------------------|------|---------|------|-----|
| | | 水 | セメント | フライアッシュ | 細骨材 | 粗骨材 |
| PC | 0.60 | 223 | 372 | 0 | 1001 | 650 |
| FA-II 10%(外割) | 0.60 | 223 | 372 | 37 | 974 | 649 |
| FA-II 30%(外割) | 0.60 | 216 | 360 | 108 | 941 | 627 |
| FA-原 10%(外割) | 0.60 | 223 | 372 | 37 | 975 | 650 |
| FA-原 30%(外割) | 0.60 | 216 | 360 | 108 | 943 | 629 |

本研究においては、単位セメント量を低減させることなくフライアッシュを多量に使用したフライアッシュコンクリートを、吹付け用として使用する場合に重要となる初期強度の発現特性に着目し、まず急結剤を用いない場合の初期材齢における細孔構造の形成過程を画像解析法により明らかにし、多量に混入されたフライアッシュがコンクリートの初期強度発現特性に及ぼす影響を、セメントの水和反応過程への影響との関連において検討することを目的としている。さらに、急結剤を使用したコンクリートの材齢初期における毛細管空隙分布を求め、急結剤の有無によるその相違を比較することにより、急結剤が細孔径分布に及ぼす影響と初期強度発現の関係について検討する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメントであり、骨材として石川県手取川産の川砂、川砂利を使用し、粗骨材の最大寸法は吹付け用コンクリートに使用することを考慮して 10mm とした。フライアッシュとしては JIS II 種相当品(活性度指数 86.3%)と分級を行っていない原粉(活性度指数 80.8%)の 2 種類を使用した。

コンクリートの水セメント比は 0.60 であり、フライアッシュの混入率は、セメント量に対して外割で質量百分率で 10% および 30% とした。コンクリートの目標スランプは 120mm であり、単位水量を変化させることによってスランプ値を

調整した。使用した急結剤は、粉体状のセメント鉱物系急結剤であり、その使用量はセメント量の 7% (質量百分率) とした。コンクリートの配合を表-1 に示す。

2.2 供試体作成および試験方法

(1) 圧縮強度試験

JIS R 5201 に従って直径 100mm、高さ 200mm の円柱供試体を作製した。供試体は打設後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20℃ の水中養生を行った。急結剤を使用する場合は、表-1 の配合から粗骨材を除いたモルタルの配合に相当するモルタル供試体(40×40×160mm)を JSCE-D102 に従って作製し、材齢 12 時間において、圧縮強度試験を行った。また、急結剤を使用していない標準モルタルの圧縮強度試験も実施した。

(2) ペーパーロール試験

トンネルにおける吹付けコンクリートの施工においては、初期強度の発現特性の把握が重要となる。本研究においては、テストハンマー試験の一種であり、低硬度に対応した重錘を衝突させたときの反発硬度から、簡便で精度よく低い圧縮強度(5MPa 以下)の推定が可能な電子式ペーパーロール硬さ試験⁴⁾により、初期強度の発現特性を評価した。

(1)と同様にして、10×10×40cm の角柱供試体を作製して、水中養生を行った。材齢 12 時間以後の所定材齢にて、供試体側面を複数回打撃して、反発硬度を求めた。

(3) 反射電子像の画像解析

(1)における方法と同様な作製および養生方

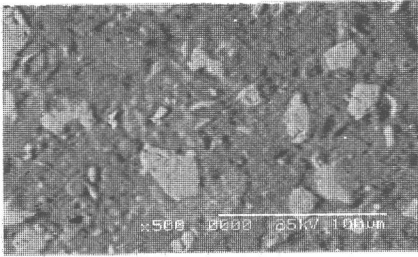


写真-1 フライアッシュコンクリートの反射電子像(Ⅱ種 10%, 材齢 3日)

法によって得られた供試体から所定材齢にて厚さ約 10mm, 直径 25mm 程度の円盤状試料を切り出した。円盤状試料をエタノールに 24 時間以上浸漬して水分との置換を行った後, エポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後, 表面を研磨し, 反射電子像観察試料とした。

倍率 500 倍の反射電子像 (1148×1000 画素) をコンピュータに取り込んだ。取り込んだ画像中の細孔部分を抽出するよう二値化した後, 細孔に相当する黒色の画素数をカウントし, 1 画素当たり面積を乗じてその細孔の面積を求めた。さらに, その観察画像に対して単位厚さの体積を考え, 細孔は厚さ方向に円筒状であると仮定して (ただし, ここで, 円筒は必ずしも供試体厚さ方向に貫通していることを意味しない), 面積割合を体積率に変換し, パースマトリックス単位体積当りの細孔体積として累積細孔径分布曲線を求めた⁵⁾。また, 白色の未水和セメント粒子の体積率も同様にして画像解析により求め, 初期の配合におけるセメントの体積率(計

算により求めたもの) との差より水和度を求めた⁶⁾。

写真-1 はフライアッシュを 10% 外割混入したコンクリートの反射電子像の例を示したものである。未水和セメント粒子 (白色) や中空の水和反応粒子, 比較的大きな毛細管空隙 (黒色) の他に, 一部球状のフライアッシュ粒子も識別できる。

(4) 強熱減量試験

圧縮強度試験終了後の供試体内部から試料を採取し, 直ちに炉乾燥 (100℃) を行った。その後, JIS A 6201 に従って強熱減量試験を行い, その結果から水和度を求めた³⁾。

3. 結果

3.1 フライアッシュコンクリートの圧縮強度

図-1 はフライアッシュコンクリートの圧縮強度の経時変化を示したものである。いずれの配合のコンクリートにおいても材齢の進行にともなう強度の増大傾向は同様であるが, 材齢 24 時間において配合間の強度差が大きくなり, フライアッシュを 30% 添加したものが, 他のものに比べて高い強度を示し, この傾向が長期にわたって継続している。また, Ⅱ種と原粉のフライアッシュコンクリート間の強度差はかなり小さい。図-2 はパロテスターによる反発硬度と圧縮強度の関係を示したものである。反発硬度は

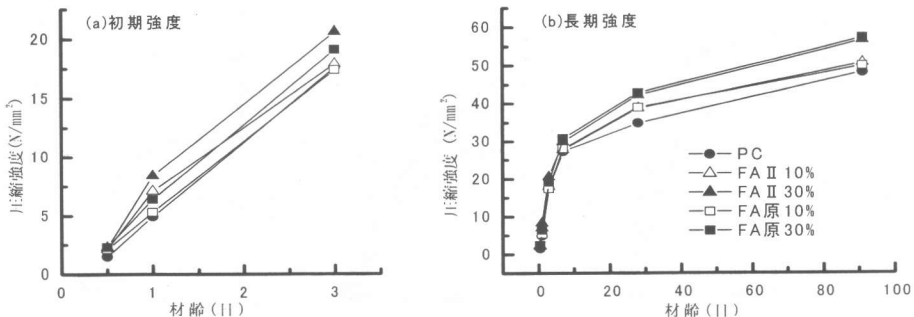


図-1 フライアッシュコンクリートの圧縮強度の経時変化

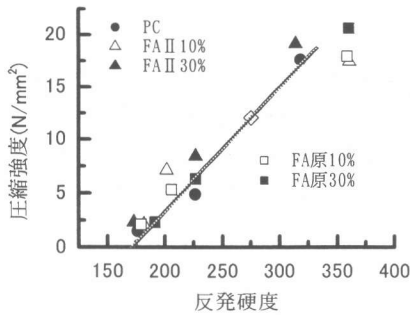


図-2 圧縮強度とパロテスター反発硬度の関係

材齢 1 日までの低圧縮強度の差異を敏感に反映し、強度推定方法としては十分に有効であることが確認できる⁴⁾。また、2.2(1)にて述べたように、本実験においては急結剤有無による強度についての実験は、モルタル供試体を使用して実施した。その結果を表-2に示す。この表より、急結剤を添加すると、材齢 12 時間におけるモルタルの圧縮強度は約 4 倍に増大することがわかる。しかし、フライアッシュの有無による強度差はほとんど認められない。

3.2 急結剤を使用しないフライアッシュコンクリートの細孔径分布

図-3 は材齢 3 日までの直径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の粗大な毛細管空隙の細孔径分布を示したものである。本水セメント比 (0.60) においては、材齢 12 時間のフライアッシュ無添加コンクリートでは、 $10\mu\text{m}$ を越えるような粗大な径の細孔も多量に存在し、全体として $5\mu\text{m}$ 以上の細孔の割

表-2 モルタルの圧縮強度 (N/mm^2) (材齢 12 時間)

| | 急結剤無し | 急結剤有り |
|----------|-------|-------|
| PC | 0.98 | 3.97 |
| FA 原 30% | 1.25 | 4.10 |

合が大きくなっている。しかし、フライアッシュを添加することにより、最大細孔径が小さくなる側へと細孔径分布が移行しており、特に、30%外割添加したコンクリートにおける最大細孔径の低下が著しい。また、フライアッシュ添加量の多いものほど累積細孔容積も小さくなっている。材齢 1 日および 3 日では、累積細孔容積がさらに低下すると同時に最大細孔径が小さい側へと移行し、配合間の細孔径分布曲線の相違は小さくなる。しかし、フライアッシュ添加量 30%のものが、他のものに比べて累積細孔容積は小さくなる傾向が認められるが、II種と原粉間の曲線の相違は認められない。

図-4 は圧縮強度と画像解析により求めた累積細孔容積の関係を示したものである。圧縮強度と累積細孔容積の間には良好な相関性が認められる。累積細孔容積の減少とともに強度の増加割合が累積細孔容積の減少とともに大きくなっていくことがわかる。すなわち、材齢が進行して水和生成物による細孔の充填、細分化が行われるにともない、圧縮強度は比較的粗大な径の毛細管空隙量により大きく支配される。

3.3 急結剤使用モルタルの細孔径分布

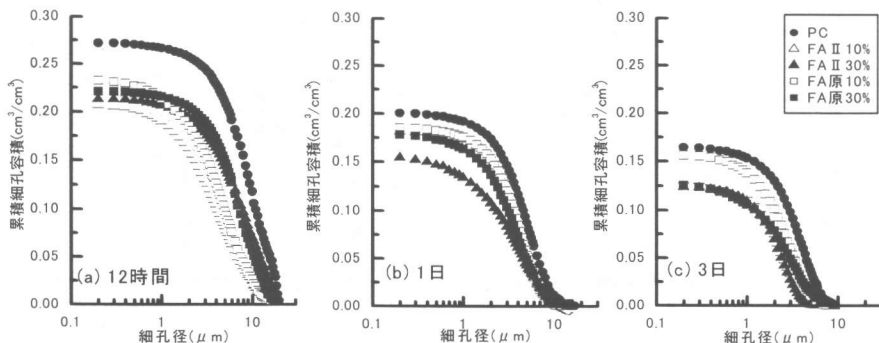


図-3 急結剤を使用していないコンクリートの若材齢における細孔径分布

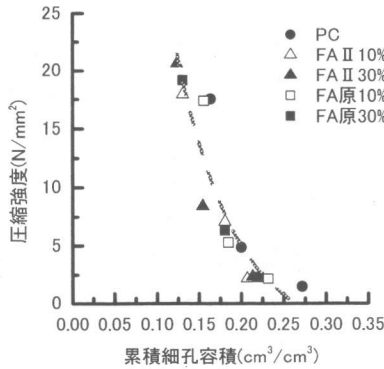


図-4 圧縮強度と累積細孔容積の関係

図-5 は急結剤を使用したモルタルの材齢 12 時間における細孔径分布を示したものである。フライアッシュ無添加と原粉 30%使用の間に細孔径分布の相違は認められない。図-3 に示した急結剤無添加の細孔径分布と比較すると、累積細孔容積が大きく減少していることは明らかである。急結剤使用により累積細孔容積は約 1/2 にまで減少し、また、直径 10 μm 以上の粗大な毛細管空隙も完全に消失する。すなわち、材齢 12 時間において急結剤添加コンクリートでは、通常のコンクリートに比べてはるかに緻密な毛細管空隙構造が形成されることがわかる。

4. 考察

4.1 フライアッシュコンクリートの初期強度発現機構

トンネルにおける吹付けコンクリートにおい

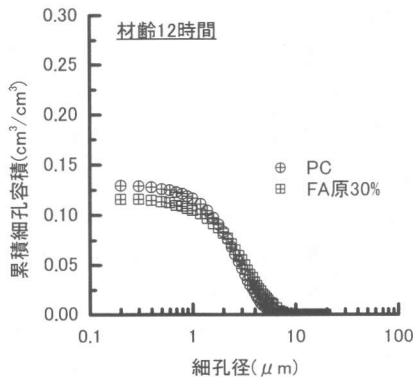


図-5 急結剤使用モルタルの細孔径分布

ては、材齢 1 日程度までの強度発現が重要であり、この期間はセメントの活発な水和反応の進行過程に相当する。しかし、このセメントの水和反応過程はフライアッシュの存在に影響を受けるようであり、フライアッシュがセメントの水和反応生成物の析出を促すことによる促進効果³⁾とフライアッシュからのアルミナやシリカイオンの溶出による遅延効果⁷⁾を持つことが指摘されている。表-3 は材齢 1 日における各配合の強熱減量(W_n (%))と、それをもとにして求めた水和度(α_{wn} (%))、および画像解析により未水和セメントの残存量から求めた水和度(α_{BSE} (%))を示したものである。各コンクリート間で水和物量の指標と考えられる強熱減量に差は認められない。また、両測定方法間で水和度には大きな差が生じた。この原因の説明については今後の課題であるが、いずれの場合も水和度はフライアッシュを混入したコンクリートの方が低くなっている。したがって、図-3 に示したように、フライアッシュコンクリートの累積細孔容積が普通コンクリートよりも小さいのは、セメントの水和の促進よりも、フライアッシュ粒子の添加による充填効果によるものと推察される。また、フライアッシュを多量に添加した場合、セメントの水和反応が十分に進行していない段階においては、フライアッシュ粒子間やフライアッシュ-骨材間の界面領域の不十分な付着特性により強度低下を生じることが指摘されている⁷⁾。しかし、本配合のコンクリートにおいては、材齢 12 時間においてもフライアッシュ添加による強度低下は全く認められない。したが

表-3 強熱減量と水和度(%) (材齢 1 日)

| | PC | FA II 10% | FA II 30% | FA原 10% | FA原 30% |
|----------------|------|--------------|--------------|------------|------------|
| W_n | 5.33 | 5.22 | 5.20 | 4.86 | 4.77 |
| α_{wn} | 16.2 | 12.6 | 12.5 | 10.8 | 10.4 |
| α_{BSE} | 42.8 | 35.0 | 20.2 | 38.5 | 23.2 |

って、吹付けコンクリートのように比較的高い水セメント比のコンクリートにおいても、フライアッシュは有効な混和材としての機能を果たしていたものと考えられる⁸⁾。

4.2 急結剤の影響

急結剤の使用は明らかに初期強度の発現に有効であるが、図-3 と図-5 を比較すると、材齢12時間において急結剤を使用したモルタルの毛細管空隙率は急結剤を使用しないコンクリートの材齢3日におけるそれとほぼ等しいことがわかる。しかし、両者の圧縮強度は大きく異なり、材齢12時間における前者の強度は後者の材齢3日における強度の約1/4~1/5程度に過ぎない。一般のコンクリートでは、画像解析により求めた0.2 μ m以上の径の毛細管空隙率と圧縮強度の間には良好な相関性が認められる⁹⁾。したがって、本実験において材齢12時間の急結剤添加モルタルの強度が、毛細管空隙率より推定される強度より非常に低いのは、水和生成物に起因すると考えられる。使用した急結剤がセメント鉱物系であり、急結剤自身の水硬性により、セメントの水和反応によるCSH以外の、主にCAH系の反応生成物により空隙の充填が進行したためと考えられる。

5. 結論

- (1) フライアッシュ高含有コンクリートは、普通コンクリートに比べて初期強度の発現性にすぐれる。
- (2) 本研究の範囲においては、フライアッシュⅡ種と原粉では、それらを用いたコンクリートの性能に大きな差異は認められない。
- (3) フライアッシュ高含有コンクリートの初期強度の増大は、フライアッシュの充填効果による実質的なポロシティの低減に起因する。しかし、フライアッシュのセメントの水和反応促進効果は認められない。
- (4) 急結剤の添加は、材齢初期においてモルタル中の粗大な径の毛細管空隙率を低減させる。しかし、この場合、空隙を充填する水

和生成物としてCSH以外のものも考えられ、その結果、同一毛細管空隙率におけるモルタル強度が大きく低下したものと推察される。

参考文献

- 1) 金津努, 伊藤金通, 高橋守男: フライアッシュ JIS 改正の取り組みと品質の現状, 電力土木, No. 274, pp. 50-55, 1998
- 2) Pigeon, M. et al: Properties of dry-mix shotcrete containing supplementary cementitious materials, Concrete Intl., Vol.22, No.10, pp.51-57, 2000
- 3) Maltais, Y. and Marchand, J: Influence of curing temperature on cement hydration and mechanical strength development of fly ash mortars, Cem. Concr. Res., Vol.27, No.7, pp.1009-1020, 1997
- 4) 寺本勝三, 松井健一, 佐藤幸三: 吹付けコンクリートの若材齢時強度の推定に関する新しい試験方法, コンクリート工学論文集, Vol. 7, No. 2, pp. 1-7, 1996
- 5) Diamond, S. and Leeman, M.E.: Pore size distributions in hardened cement paste by SEM image analysis, MRS Symp. Proc., Vol.370, pp.217-226, 1995
- 6) Scrivener, K.L. and Pratt, P.L.: Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscope, Proc. 6th Intl. Conf. Cement Microscopy, New Mexico, USA, pp.145-155, 1984
- 7) Xu, A., Sarkar, S.L. and Nilsson, L.O.: Effect of flyash on the microstructure of cement mortar, Materials and Structures, No.26, pp.414-424, 1993
- 8) Zhang, M.H.: Microstructure, crack propagation, and mechanical properties of cement pastes containing high volumes of fly ashes, Cem. Concr. Res., Vol.25, No.6, pp.1165-78, 1995
- 9) 五十嵐心一, 川村満紀, 渡辺暁央: 画像解析によるモルタルの細孔径分布の測定, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 22, No. 2, pp. 697-702, 2000