

論文 普通ポルトランドセメントおよび微粉碎フライアッシュの混入によるエコセメントの長期強度改善

Park Kwangmin^{*1}・三島 直生^{*2}・畑中 重光^{*3}

要旨: エコセメントを用いたコンクリートは、長期材齢において強度の増進が小さいなどの問題が指摘されている。本研究では、エコセメントをより安定した材料とするため、普通ポルトランドセメントおよび微粉碎フライアッシュの混入による長期強度の改善を試みた。その結果、両者共に、長期強度の改善が見られ、さらに材齢の経過とともに細孔構造が緻密になる効果が得られた。その中でも、普通ポルトランドセメントに置換した方法が、初期強度の確保、圧縮強度の安定性、および扱いやすさの点で優れていると判断された。

キーワード: エコセメント, 普通ポルトランドセメント, フライアッシュ, 強度改善, 細孔構造

1. はじめに

環境保全への意識が高まる中、エコセメントは環境対応材料としての位置を固めつつある。これまでの研究報告によれば、エコセメントの各種品質は普通セメントとほぼ同様であるとされているが、エコセメントを用いたコンクリートは、同一 W/C において、普通セメントを用いたコンクリートより圧縮強度が若干小さく、長期強度の増進が少ないことなどの相違点もいくつか指摘されている¹⁾²⁾。このような相違点のうち、長期強度の増進が期待できないことが普及にあたって、第一の妨げになると考えられる。

エコセメントの長期強度特性に関しては、普通セメントと比べて強度増進が見られず¹⁾、一部の報告では長期強度の低下が生じると報告されている²⁾。筆者らは、これらの傾向は、高 W/C ほど顕著となり、水和物の溶出などの影響により細孔量が増大する現象に起因している可能性があるとして報告している³⁾。また、長期強度性状を改善することを目的として、混和材料を用いた研究がいくつか報告されている⁴⁾⁵⁾。

胡桃澤ら⁴⁾によれば、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混和材として使用した場合、長期材齢においても強度発現が見られ、材齢 1 年においてはエコセメント単体の圧縮強度よりも高い強度が得られている。また、その改善効果は、高炉スラグ微粉末を使用した場合に顕著であった。同様な傾向が佐藤ら⁵⁾の報告にも見られ、混和材の使用により長期材齢における圧縮強度の増進が期待できると考えられる。しかしながら、これらの研究結果を見ると、フライアッシュ混入の場合に、その効果は微小であり、強度管理材齢である材齢 28 日の圧縮強度は混和材無混入の約 60%程度しか確保できないとい

う結果も見られ、初期材齢における強度発現性に障害を及ぼす場合があるなどの新たな問題が指摘されている。

本研究では、エコセメントを用いたコンクリートの長期材齢における強度発現性状の改善を目的として、普通ポルトランドセメントおよび微粉碎したフライアッシュを混和材として使用した場合の強度改善効果について検討するとともに、強度特性と細孔構造の関係の把握を行った。ここで、フライアッシュはセメントの内割とし、初期材齢における強度発現を向上させることも目的とする。

2. 実験概要

2.1 要因および水準

(1) 普通ポルトランドセメント置換による改善

表-1 に要因および水準を示す。セメント種類は普通エコセメント (以下、EC と略記) を用い、市販されている普通ポルトランドセメント (以下、OPC と略記) を混和材と位置づけて用いた。既報³⁾で得られた EC の長期強度特性によると、高 W/C の調合で水中養生された場合に、長期強度発現性が最も悪くなる傾向が見られた。ここでは、この水準からの改善を図るために、供試体は水中養生 (平均水温: 20°C) を行い、W/C は 60% に設定した。

(2) フライアッシュ置換による改善

フライアッシュ (以下、FA と略記) は、JIS A6201 に規定された II 種 (以下、FA II と略記) と、FA の反応性を活性化するために、遊星型ボールミルを用いて物理的改変を加えたもの (以下、FA7000 と略記) と、それに、FA のポズラン反応を活性化するための刺激剤として NaOH および CaSO₄(2H₂O) を添加したものとした⁶⁾。モルタルバ

*1 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 修士(工学) (正会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻助教 博士(工学) (正会員)

*3 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻教授 工博 (正会員)

一による強度試験方法は、JIS A 6201 附属書 2「フライアッシュのモルタルによるフロー値比および活性度指数の試験方法」に準じるため W/C は 50% と設定した。

2.2 使用材料、調合およびフレッシュ性状

表-2 に使用材料、表-3 に調合およびフレッシュ性状を示す。

2.3 測定項目および供試体概要

(1) フレッシュ時の測定項目

OPC 置換による方法の場合には、フレッシュ時の試験としてコンクリートでは空気量およびスランプ値を、モルタルでは空気量およびフロー値を測定した。

(2) 圧縮強度

OPC 置換による方法の場合には、圧縮強度用供試体は、コンクリートでは $\phi 100 \times 200\text{mm}$ 、モルタルでは $\phi 50 \times 100\text{mm}$ とし、所定の材齢 (7, 28, 91, 180, 360 日) まで水中養生を行った後に、JIS A 1108 に従って圧縮強度を測定した。

FA 置換による方法の場合には、 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$ のモルタルバーで行った。JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じ、練混ぜを行った後、テーブルパイププレートにより成形を行った。また、所定の材齢 (7, 28, 91, 180 日) まで標準水中養生を行った後、JIS R 5201 に従って圧縮強度を測定した。

(3) 細孔径分布

モルタルの圧縮強度試験後の破片から、直径 3mm 程度の粒子を約 2.0g (測定 1 回分) 採取し、3 日間真空乾燥の後に水銀圧入法により細孔径分布を測定した。測定回数は 1 試料につき 2 回とした。

表-1 要因および水準

要因	水準	
	OPC置換	FA置換
セメント種類	普通エコセメント(EC)	
試料	モルタル, コンクリート	モルタル
水セメント比 (%)	60	50
混和材	普通ポルトランドセメント(OPC) 「T社製」	フライアッシュII種(FAII) 微粉砕後の比表面積 7000cm ² /g(FA7000)
刺激剤種類	-	NaOH, CaSO ₄ ·2H ₂ O
内割置換率	0, 25, 50(vol.%)	25(wt.%)
養生方法	水中養生	
材齢(日)	7, 28, 91, 180, 360*1	7, 28, 91, 180

[注] *1: 材齢360日は、今後測定予定である。

表-2 使用材料

材料	記号	特性値
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm ³ , 比表面積: 3300cm ² /g)
	EC	普通エコセメント (密度: 3.15g/cm ³ , 比表面積: 4260cm ² /g)
混和材	FAII	フライアッシュII種 (密度: 2.26g/cm ² , 比表面積: 3475cm ² /g, 強熱減量: 2.6%)
	FA7000	微粉砕後 (密度: 2.59g/cm ² , 比表面積: 7000cm ² /g, 実測値: 6365cm ² /g)
刺激剤	NH	NaOH: 0.1mol水溶液
	CS	二水石膏 (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
細骨材	S	標準砂, 町屋川産川砂: 密度: 2.59 g/cm ³
粗骨材	G	志摩産砕石: 密度: 2.73 g/cm ³
混和剤	SP	高性能AE減水剤(ポリカルボン酸系)
	AE	AE剤

表-3 調合およびフレッシュ性状

(a) OPC 置換による改善

試料	結合材種類	W/C (%)	V _G /V _c	V _s /V _m	V _{OPC} /V _{EC} (vol.%)	単位量 (kg/m ³)					混和剤		フレッシュ性状			
						W	EC	OPC	S	G	SP/C (%)	AE/C (%)	SL (cm)	FL (mm)	Air (%)	
コンクリート	OPC	60	0.35	0.50	-	183	-	305	842	956	0.55	0.00	18.5	-	3.8	
	EC					183	305	-			0.55	0.00	20.0		3.5	
	EC+OPC					25	183	229			76	0.55	0.00		19.5	3.7
						50	183	153			153	0.55	0.00		19.0	3.6
モルタル	OPC	60	0.00	0.50	-	282	-	470	1295	-	0.00	0.02	-	217	6.0	
	EC					282	470	-			0.00	0.01		216	6.0	
	EC+OPC					25	282	352			117	0.00		0.01	216	4.5
						50	282	235			235	0.00		0.01	217	5.2

[注] W/C: 水セメント比, V_G/V_c: 粗骨材容積比, V_s/V_m: モルタル中の細骨材容積比

V_{OPC}/V_{EC}: ECに対するOPCの容積置換率, SL: スランプ値, FL: フロー値, Air: 空気量

(b) FA 置換による改善

供試体記号	W/C (%)	V _{FA} /V _{EC} (wt.%)	混和材	刺激剤			単位量 (g)							
				種類	W _{ST} /W _{FA} (wt.%)	FA	EC	S	CS	水溶液				
											W	NaOH (mol)	NaOH 水溶液	
EC	50	0	-	-	-	-	450	1350	-	225	-	-	-	
E+FAII		25	FAII	-	-	-	112.5				337.5	-	-	-
E+FA7000			FA7000	-	-	-						-	-	
E+FA7000NH				NaOH	0.8	-						-	0.1	225
E+FA7000CS				CaSO ₄ ·2H ₂ O	20	-						-	22.5	225

[注] FA7000NH: FA7000にNaOH添加, FA7000CS: FA7000にCaSO₄·2H₂O添加

V_{FA}/V_{EC}: ECに対するFAの質量置換率, W_{ST}/W_{FA}: FAに対する刺激剤の質量比

3. OPC 置換に関する実験結果

3.1 圧縮強度試験

図-1に OPC 置換によるコンクリートおよびモルタルの圧縮強度と材齢の関係を示す。図中の凡例で、E+Oは EC を OPC に一部置換したもの、括弧の数字は置換率を表す。既報³⁾の結果と同様に、材齢に関わらず、EC は OPC より圧縮強度が小さく、長期強度の増進が少ないという傾向があった。

強度管理材齢である材齢 28 日の強度を見ると、EC を OPC に一部置換することにより、当然ながら置換率に比例して圧縮強度は OPC に近づく傾向がある。コンクリートの場合、E+O(25)および E+O(50)は、EC 単体に比べ、それぞれ 1N/mm²、4N/mm²ほど高い圧縮強度が得られた。即ち、OPC 置換により材齢 28 日の強度の向上は可能であると言える。また、モルタルにおいても同様な傾向が見られた。

さらに、材齢 28 日以降の長期材齢においても、OPC に一部置換することにより圧縮強度の発現性が向上する傾向が確認された。EC の場合、材齢 91 日以降において強度発現が停滞する傾向があり、既報³⁾の結果と同様に長期強度の増進が OPC より小さいことが確認された。

一方、OPC に一部置換することにより長期強度の増進が見られ、強度の停滞という現象を防ぐことが可能であると言える。なお、改善度は OPC の置換率が高いほど顕著であった。しかしながら、本実験で使用した OPC の鉱物組成は測定しておらず、OPC の鉱物組成が EC の水和反応に及ぼす影響について、今後、検討を進める必要がある。

3.2 細孔径分布

(1) 細孔容積分布

図-2 にモルタルの細孔容積と細孔径の関係を示す。ここで、細孔径は表-4により区分した。ただし、500nm以上の気泡においては、材齢の経過に伴う容積分布の変化が微小であったため、本論文では、3.5~500nmの領域を示す。

EC の場合、材齢が経過しても、いずれの細孔径においても変化が少ないことが確認できた。一方、E+O(25)

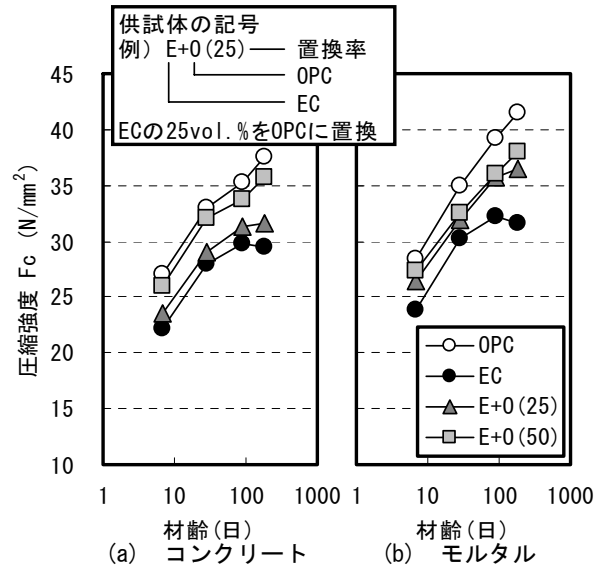


図-1 OPC 置換による圧縮強度と材齢の関係
表-4 細孔径の区分

名称	記号	細孔径
ゲル細孔 (Gel Pore)	GP	3.5-10nm
小径毛管細孔 (Small Capillary Pore)	SCP	10-50nm
大径毛管細孔 (Large Capillary Pore)	LCP	50-500nm
気泡 (Air Void)	AV	500nm-168 μm

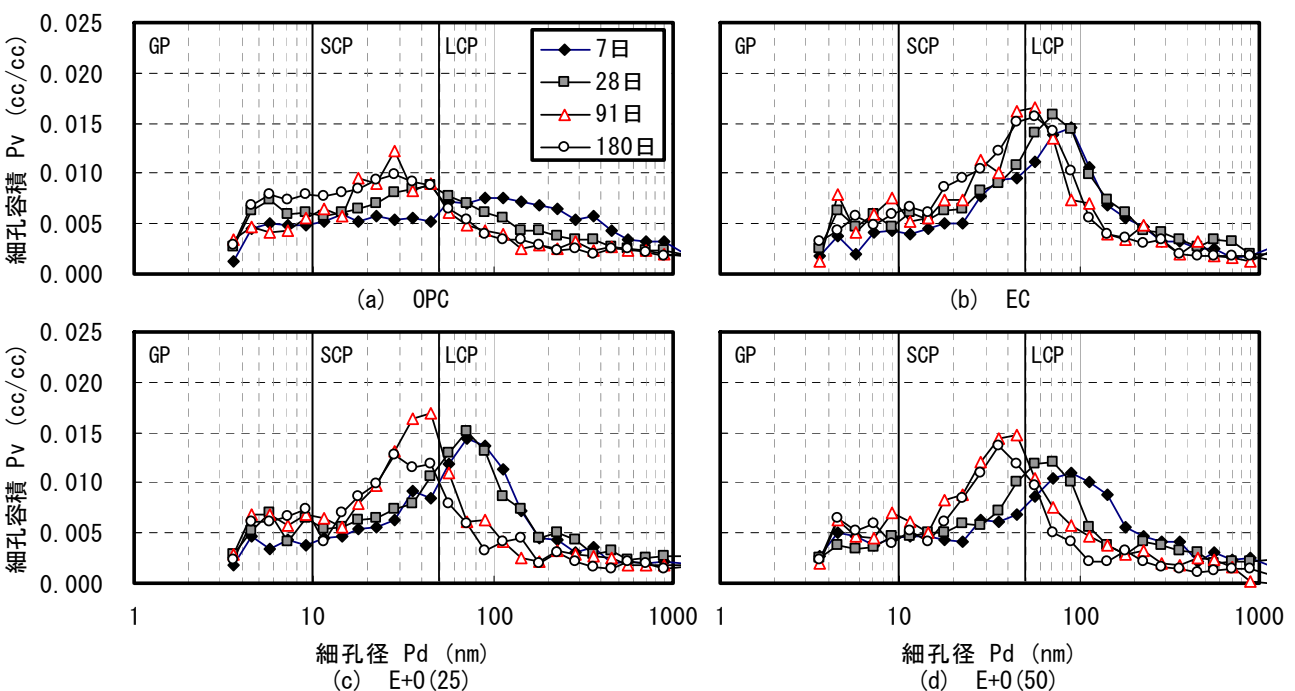


図-2 OPC 置換が細孔容積分布に及ぼす影響

および E+O(50)では、OPC と同様に大径毛管細孔である 50~500nm の細孔量が少なくなる傾向が見られた。さらに、グラフのピークが左にシフトする傾向が見られた。これは、大径毛管細孔が時間の経過とともに緻密化し、小径毛管細孔となったことを示す。これらの現象により、EC を OPC に一部置換した場合には、長期強度の増進が確保できたと考えられる。

(2) 総細孔量

図-3 にモルタル中の細孔径分布を示す。EC の総細孔量および 10nm 以上の細孔量は OPC より若干多く、材齢が経過しても、細孔量の減少は OPC に比べ、極めて少ない傾向があった。

一方、E+O(25)および E+O(50)では、安定した細孔量の減少が確認された。即ち、OPC に一部置換することにより、細孔量は OPC と同様に減少し、この点が、圧縮強度の増進の原因であると考えられる。特に、50~500nm の領域で減少が著しく、OPC の置換率が多いほど顕著であった。これらの原因は現時点では不明であるが、EC の水和反応によって生成される水和物が OPC の水和反応によって生成される水和物に覆われ、EC の水和物が溶出されるのを抑制すると想定される。

(3) 10nm 以上の細孔量減少率

図-4 にモルタルの長期材齢における 10nm 以上の細孔量の減少率を示す。ここで、材齢 28 日から 180 日までを長期とし、式(1)により細孔量の減少率を導いた。

$$\text{細孔量の減少率} = (Pv_{28} - Pv_{180}) / Pv_{28} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 Pv_{28} : 材齢 28 日の細孔量(cc/cc)

Pv_{180} : 材齢 180 日の細孔量(cc/cc)

EC 単体の場合、長期材齢における 10nm 以上の細孔量の減少率が、約 1%となり、このサイズの細孔量を保ったまま材齢が経過している。一方、OPC に一部置換した場合には、細孔量の減少率が高くなり、材齢の経過とともに、組織が緻密化したと言える。

3.3 細孔量と圧縮強度の関係

図-5 に全材齢のモルタルの圧縮強度と細孔量の関係を示す。ここでは、一般に圧縮強度との相関がない 10nm 以下の Gel Pore を除いて分析を行った。いずれの水準でも、圧縮強度は細孔量の減少とともに増加する傾向にあるが、既報³⁾に比べて近似曲線の相関関係は低くなる傾向であった。そのため、今後、OPC 置換が細孔構造に及ぼす影響を明確に分析する必要があると考えられる。

4. FA 置換に関する実験結果

4.1 圧縮強度試験

図-6 に圧縮強度と材齢の関係を示す。ここで、図-6 (a)には、既報⁹⁾の結果から、本研究と同一混和材および

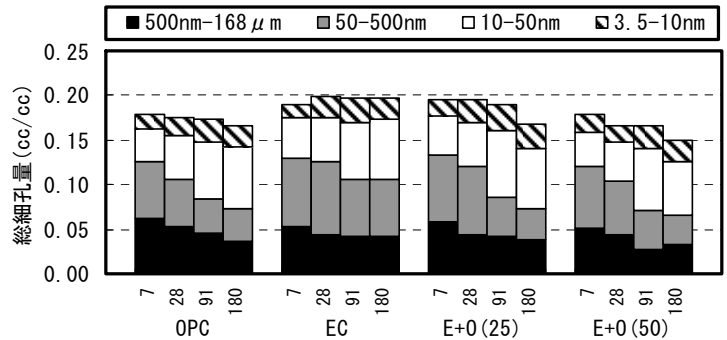


図-3 OPC 置換が細孔量に及ぼす影響

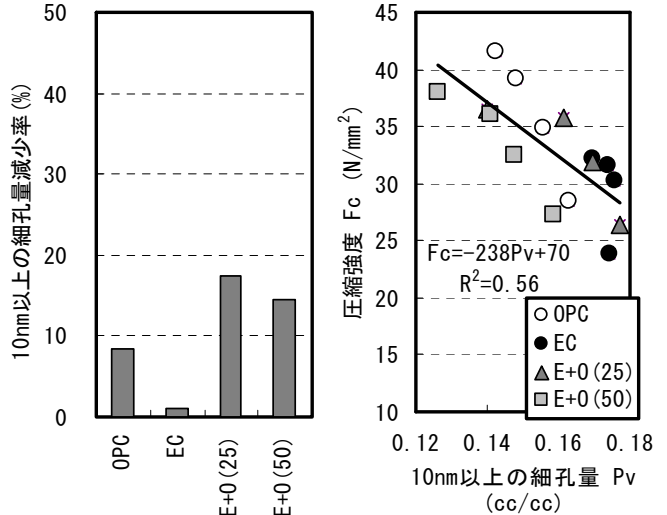


図-4 OPC 置換による細孔量減少率

図-5 OPC 置換による細孔量と圧縮強度の関係

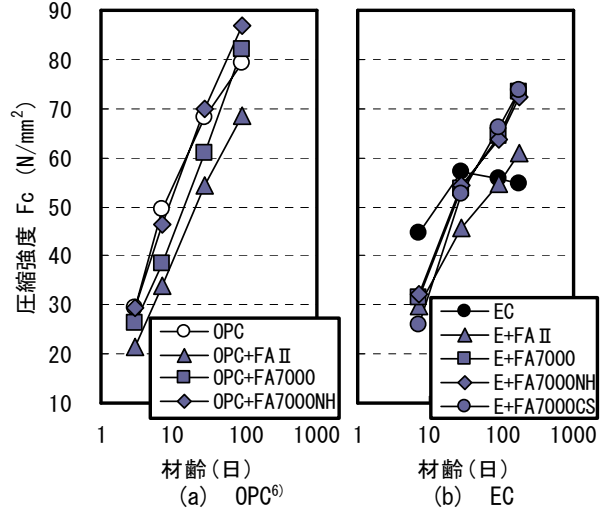


図-6 FA 置換による圧縮強度と材齢の関係

刺激材を使用した試料の結果を示す。図-6 (b)によると、EC は、モルタルバーにおいても、材齢 28 日以降の強度増進は見られず、材齢の経過とともに若干低下する傾向が見られ、既報³⁾の結果と一致した。

一方、FA に一部置換した場合には、FA のポズラン反応により、材齢 28 日以降の強度増進が顕著であった。さらに、FA II に一部置換したものに比べ、FA7000 に一部置換したもので、圧縮強度の改善効果は顕著であった。材齢 180 日においては、EC 単体より約 19N/mm²ほど高い強度が得られ、FA による長期強度の増進に対して、

FA7000 が効果的であると言える。ただし、本実験の範囲では、刺激剤が圧縮強度に及ぼす影響は確認されなかった。

また、材齢 28 日の圧縮強度を見ると、FA II に一部置換した場合には、EC 単体より、圧縮強度は約 11N/mm^2 ほど小さい結果となり、既往^{4),5)}の研究で見られた問題、即ち、FA 置換によって初期強度が低下する問題が再度確認された。一方、FA7000 を一部置換した場合には、EC 単体に比べ、圧縮強度は約 $2\sim 3\text{N/mm}^2$ だけ小さいという結果であり、FA7000 による置換は、初期強度の低下抑制にも効果があると考えられる。

しかしながら、図-6(a)に示すように、既報⁹⁾の FA の活性化改善に関する研究では、微粉砕と刺激剤を併用（特に、OPC+FA7000NH）した場合には、材齢 7 日から FA 無混入のモルタルと同等の圧縮強度が得られたのに対して、本研究では、材齢 7 日の圧縮強度が EC 単体より 12N/mm^2 ほど小さい結果となり、期待した水準までには至らなかった。これらの理由は現時点では不明であるが、火力発電所で使われる石炭の種類が 60 種類もあり、その燃焼温度も不安定であることを考慮すると、収集される FA の品質も一定ではなく、微粉砕および刺激剤の効果も異なる可能性が考えられる。そのため、これらの詳細なメカニズムに関しては、今後さらに検討を進める必要がある。

4.2 細孔径分布

(1) 細孔容積分布

図-7 に $3.5\sim 500\text{nm}$ の領域の細孔容積分布と細孔径の関係を示す。EC の場合には、いずれの細孔径においても減少傾向が少なく、材齢 91 日以降では、グラフのピークが大径の細孔径へとシフトする現象が見られた。一方、FA に一部置換した場合には、グラフのピークが左に大きくシフトする傾向が見られた。これは、大径毛管細孔が時間の経過とともに、小径毛管細孔へと緻密化したことを示す。さらに、大径毛管細孔である $50\sim 500\text{nm}$ の細孔量が著しく減少する傾向が見られた。これらの現象により、FA に一部置換した場合には、長期強度の増進が確保できたと考えられる。なお、FA 置換の特徴としては、 $10\text{nm}\sim 20\text{nm}$ の細孔量が著しく多い傾向があったが、この領域の細孔量も材齢の経過とともに、緻密化する傾向があった。

(2) 総細孔量

図-8 にモルタル中の細孔径分布を示す。材齢 28 日における細孔径分布を見ると、FA 置換により総細孔量および 10nm 以上の細孔量が増大する傾向があった。一方、FA7000 に一部置換した場合には、FA II 置換に比べ総細孔量および 50nm 以上の細孔量が少ない傾向であった。特に、 50nm 以上の細孔量は EC 単体と同等の細孔量を示

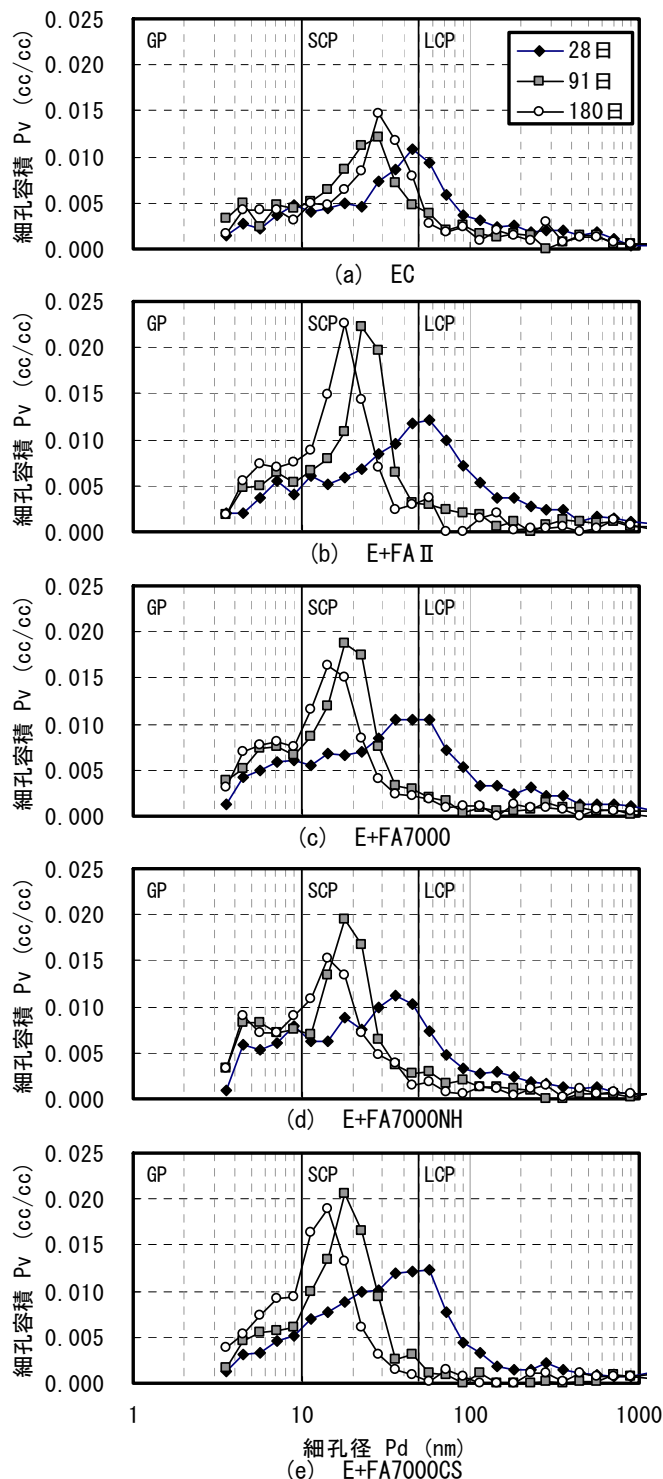


図-7 FA 置換が細孔容積分布に及ぼす影響

し、FA7000 に置換した場合には EC 単体より少ない細孔量を示した。即ち、FA7000 に一部置換することにより、粗雑な細孔が減少すると考えられる。また、材齢 28 日以降の細孔径分布を見ると、FA に一部置換した水準で $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の細孔量の減少が著しく、また、 50nm 以上の細孔量においては、FA7000 を用いた場合には、EC 単体より少なくなる傾向があった。この点が、FA 置換により、長期強度が改善された原因の一つであると言える。

(3) 10nm 以上の細孔量減少率

図-9 にモルタルの長期材齢における 10nm 以上の細

孔量の減少率を示す。ここで、材齢 28 日から 180 日までを長期とし、式(1)により細孔量の減少率を導いた。

EC 単体の場合には、材齢 28 日以降では、10nm 以上の細孔量の減少率が負となり、細孔量が増加する傾向が見られる。一方、FA に一部置換した場合には、全ての試料において、10nm 以上の細孔量の減少率が極めて高い傾向であり、FA 置換により長期強度の増進が顕著となると言える。

4.3 細孔量と圧縮強度の関係

図-10 に全材齢のモルタルの圧縮強度と細孔量の関係を示す。EC および FA 置換共に圧縮強度は、細孔量の減少とともに増加する傾向がある。EC を除き、FA に一部置換した供試体の圧縮強度と細孔量の関係は材齢、FA の微粉碎および刺激剤に関わらず、ほぼ 1 本の直線で近似できた。しかしながら、EC 単体を含んだ全試料での圧縮強度と細孔量の相関関係は悪くなる傾向があった。これは、FA II、微粉碎および刺激剤を併用した FA に一部置換する場合、その硬化体の水和物の強度が EC 単体の水和物とは異なることが考えられ、その結果として、圧縮強度と細孔量の関係が EC 単体を用いた場合と異なると考えられる⁷⁾。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 材齢 28 日における EC の圧縮強度は、同一 W/C の OPC より約 10%程度小さくなった。これは、EC に 10nm 以上の比較的大きな細孔が多いことに起因していると考えられる。
- 2) EC の一部を OPC で置換することにより、材齢 28 日の圧縮強度および長期強度の増進率が OPC の置換率に比例して改善される。
- 3) EC の一部を FA で置換することにより、長期強度が確保できる。さらに、FA7000 で置換することにより、初期強度の低下抑制にも効果的である。
- 4) EC の一部を OPC および FA で置換することにより、OPC と同様に、長期にわたり細孔構造が緻密化する。

謝辞

本研究に際して、太平洋セメント株式会社よりエコセメントを提供して頂いた。また、犬飼利嗣氏（東海コンクリート工業）、湯浅幸久氏（三重県科学技術振興センター）より多大な御助力を頂いた。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 濱崎仁ほか：環境負荷低減型セメントを用いたコンクリートの強度発現および実機での製造に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，

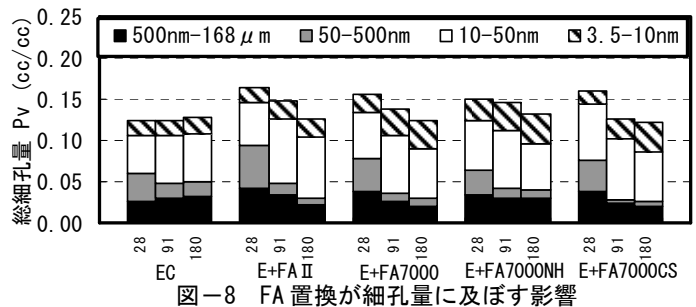


図-8 FA置換が細孔量に及ぼす影響

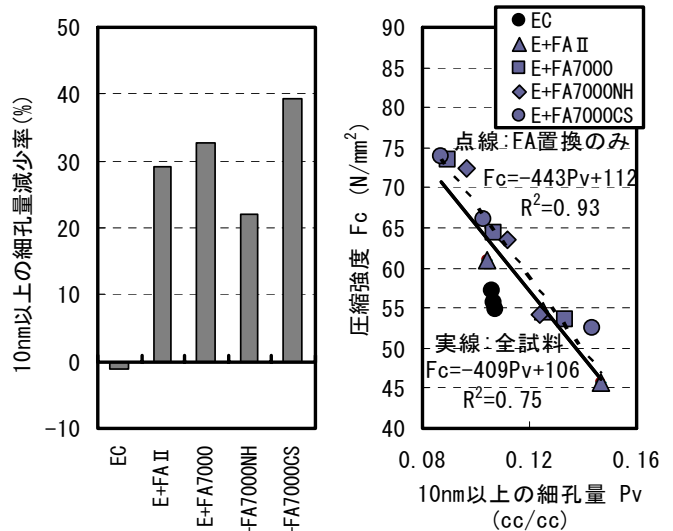


図-9 FA置換による細孔量減少率

図-10 FA置換による細孔量と圧縮強度の関係

pp.1179-1184, 2002.7

- 2) 石田征男ほか：環境負荷低減型セメントを使用したコンクリートの基本性能に関する実験的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.189-190, 2001.9
- 3) Park Kwangmin, 坂本英輔, 三島直生, 畑中重光：エコセメントを用いたコンクリートの長期強度特性に及ぼす養生湿度の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.1, pp.69-74, 2007
- 4) 胡桃澤清文ほか：エコセメントペーストの微細構造形成に及ぼす各種混和材料の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.1, pp.63-68, 2007
- 5) 佐藤幸恵ほか：エコセメントを用いるコンクリートの強度発現と混和材による長期強度の改善，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.47-52, 2006
- 6) Park Kwangmin, 犬飼利嗣, 湯浅幸久, 三島直生, 畑中重光：フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究（その1～その3），日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1 分冊，pp.399-404, 2007.9
- 7) 三島直生, Thanudkij Charcerat, 湯浅幸久, 畑中重光：セメントペーストの圧縮強度および弾性係数に及ぼす細孔構造の影響に関する基礎的研究，第 56 回セメント技術大会講演要旨，Vol.20, No.2, pp.36-37, 2002.5