

論文 混和材の外割混入率が硬化体の強度増進と発現時期に及ぼす影響

高巢 幸二^{*1}・小山田 英弘^{*2}・陶山 裕樹^{*3}

要旨: フライアッシュと石灰石微粉末それぞれの外割混入率を細かく設定することで粉体の混入率に対する強度増進の変化を確認し、強度発現時期の違いを力学試験と熱分析試験により検討した。明確な活性効果を示さない石灰石微粉末混合の圧縮強度は、材齢 91 日までにおいて無混合のものに対して混入率の増加に伴いほぼ比例して増大した。フライアッシュは材齢初期からポゾラン反応と思われる強度増進を示し、材齢 28～56 日までは 16%以上の混入率でポゾラン反応が顕著となり、圧縮強度への寄与率が増加する傾向が窺えた。材齢 91 日になると直線関係で示され、混入率によるポゾラン反応の進行の度合いに違いが現れなかった。

キーワード: フライアッシュ, 石灰石微粉末, 圧縮強度, 水酸化カルシウム含有量, ポゾラン反応

1. はじめに

現在、産業廃棄物として排出される副産物系粉体を、コンクリート用混和材として使用し、その有効利用を図る研究が盛んに行われている。特に、フライアッシュは、コンクリート用混和材として使用すると水和熱の低減や硬化体組織の緻密化等の優れた性質を持つことが知られており¹⁾、近年、積極利用の傾向を示し始めている。筆者らはこれまでにフライアッシュを細骨材代替として外割混合したコンクリートの強度発現性状を確認してきた²⁾。

また、小早川らは、フライアッシュのセメント置換量と養生温度がポゾラン反応の開始時期に影響し、養生温度 20℃の内割混合および 150kg/m³の外割混合において材齢 28 日以降にポゾラン反応が生起することを明らかにしている^{3,4)}。筆者らの外割大量混合による既往の実験では、材齢 7 日以降からフライアッシュによる強度増進の可能性を示唆する結果を示しているが、それがポゾラン反応の生起による強度増進かどうかまでは明確になっていない⁵⁾。さらに粉体の外割混入率の水準幅を大きくしていたため、外割混入率と強度寄与の関連性が曖昧であった。

本研究では、混和材としてポゾラン活性のあるフライアッシュと活性効果のない石灰石微粉末を使用し、それぞれの外割混入率を細かく設定することで粉体の混入率に対する強度増進の変化を確認し、水セメント比の違いの影響も併せて検討した。さらに、混和材の影響による強度発現時期を把握するため、混和材を混合したペーストの熱分析により自由水量、結合水量および水酸化カルシウム含有量を算出し、圧縮強度との関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配(調)合

表-1 に使用材料を示す。フライアッシュは JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」に規定される II 種に適合するものを用いた。表-2 に配(調)合を示す。配(調)合は、単位水量を 180kg/m³一定とし、W/C を 55%、65%の 2 水準とした。外割混合の混和材にはフライアッシュおよび石灰石微粉末の 2 種類を使用し、計 4 シリーズとした。表中記号の LP は石灰石微粉末、FA はフライアッシュを示し、それらを細骨材代替の外割混合として混入率をコンクリート容積の 0%から 20%まで 2%刻みで設定し、重複を除くと 42 通りとなった。

なお、圧縮強度試験用の供試体は、コンクリートの配

表-1 使用材料

項目	種類	物性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.15g/cm ³	C
水	上水道	-	W
細骨材	海砂 (北九州市岩屋沖産)	絶乾密度 2.56g/cm ³ 吸水率 1.36% 実積率 61.2% 粗粒率 2.4	S
混和材	フライアッシュ (JISII 種適合品)	密度 2.26g/cm ³ 強熱減量 2.26% 比表面積 3980cm ² /g	FA
	石灰石微粉末	密度 2.77g/cm ³ 比表面積 2980cm ² /g	LP
混和剤	高性能減水剤 標準形	ポリカルボン酸エーテル系 密度 1.06g/cm ³	AD

表-2 配(調)合

W/C	W/P	単位量[kg/m ³]				
		水	セメント	混和材	細骨材	粗骨材
55%	LP:20~55%	180	327	LP:0~554	862~342	(912)
	FA:23~55%			FA:0~449		
65%	LP:22~65%	180	277	LP:0~554	903~383	(912)
	FA:25~65%			FA:0~449		

*1 北九州市立大学 国際環境工学部建築デザイン学科 教授 工博 (正会員)

*2 北九州市立大学 国際環境工学部建築デザイン学科 准教授 工博 (正会員)

*3 北九州市立大学 国際環境工学部建築デザイン学科 講師 工博 (正会員)

(調)合から粗骨材を除いたモルタルとした。熱分析には混和材を混合したペーストを使用し、混和材混入率は4%毎とした計22通りの配(調)合で実験を行った。

2.2 供試体の作製方法

練混ぜはモルタルミキサーを用いて行い、モルタルは4～10分で練上がり時の空気量を $5.0 \pm 1.5\%$ の範囲で管理した。ペーストは3～9分の範囲で厚さ1cm程度の板状に形成できる状態になるまで練混ぜた。圧縮強度試験用の供試体は、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ のプラスチック製の円柱型枠を使用し、打設後、材齢2日で脱型した後、所定の材齢まで標準養生を実施した。

熱分析用の供試体は、打設後 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の状態ですかん養生とし、厚さ1cm程度の板状に形成した。また、ブリーディングの影響を防止するため、硬化が開始するまで1時間毎に供試体を裏返した。

2.3 測定項目及び測定方法

圧縮強度試験は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮試験方法」⁹⁾に準拠して行った。圧縮強度試験材齢は7日、28日、56日および91日とした。

熱分析では、供試体を所定の材齢で2.5～5.0mmの大きさとなるように砕き、その後、アセトンに2時間浸漬することにより水和反応を停止させた後、D乾燥を72時間行った。自由水量はD乾燥前とD乾燥後の質量変化から算出し、結合水量および水酸化カルシウム含有量の測定は熱分析装置(TG-TGA)を用い、共に日本コンクリート工学会の「コンクリートの試験・分析マニュアル」⁷⁾に準拠して行った。結合水量の測定は室温から 600°C までの減量値、水酸化カルシウム含有量の測定は 450°C 付近の減量値から算出した。なお、水酸化カルシウム含有量は配(調)合上の単位水量から各材齢の自由水量を差し引くことで単位水量を補正し、セメント100g中の含有量を算出した⁸⁾。測定材齢はそれぞれ材齢7日、28日、56日および91日とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 モルタルの力学特性と混和材混入率の関係

図-1にモルタルの圧縮強度と各混和材の混入率の関係を材齢ごとに示す。全ての配(調)合で、材齢経過に伴う強度増進が確認された。混和材を混合すると無混合の配(調)合より、明らかに高い強度を示した。これは、混和材を外割混合したことにより微粉末効果⁹⁾が生じ、モルタル内部組織が緻密になり強度が増進したためであると考えられる。

石灰石微粉末混合の混入率に着目すると、若干のばらつきが認められるが $W/C=55\%$ 、 65% 共に混入率の増加に伴って概ね直線的に強度増進を示すことが確認された。従って、外割混合の微粉末効果による強度増進への寄与

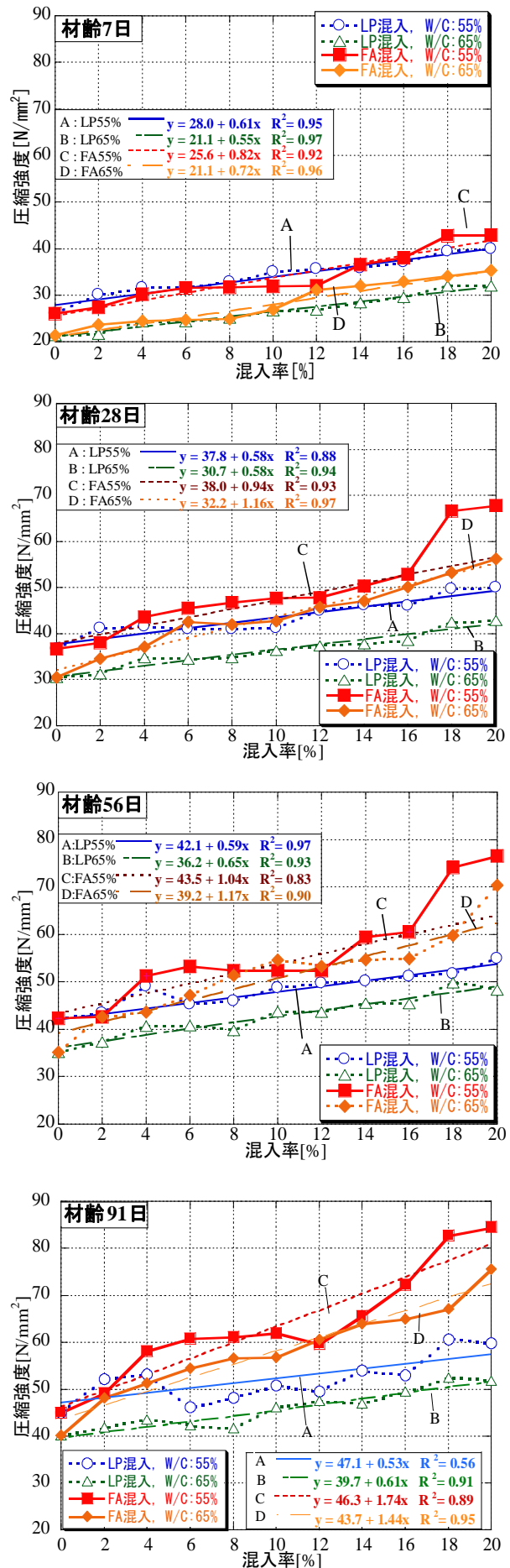


図-1 モルタル圧縮強度と混和材混入率の関係

は、無混合のモルタルに対して混入率の増加に伴い一定の強度増進をきたすと考えられる。

フライアッシュ混合において、材齢 7 日の時点では、石灰石微粉末混合と同様に混入率に伴い直線的に強度増進を示した。石灰石微粉末混合より若干圧縮強度が大きくなっているが、材齢 7 日時点ではフライアッシュの強度寄与は微粉末効果が支配的であると考えられる。

材齢 28 日において、フライアッシュを混入した強度が W/C に問わず、石灰石微粉末の強度より高くなる傾向を示した。これは、微粉末効果以外の、たとえば、フライアッシュの特徴のひとつであるポズラン反応の影響が材齢 28 日時点で圧縮強度の増進に寄与し始めていると考えられる。

材齢 56 日において、フライアッシュ混合の圧縮強度が、どの混入率においても W/C が同一の石灰石微粉末混合の圧縮強度を上回ったため、全ての混入率でポズラン反応による強度増進の寄与が得られたと考えられる。

ここで、材齢 28 日の W/C=55%の混入率 16%および材齢 56 日の W/C=65%の混入率 18%を超過した点から著しい強度増進を示した。この時の水粉体比は、W/C=55%で 23~26%，W/C=65%で 25~26%となっており、同じ水粉体比であっても著しい強度増進を示す材齢に違いがあったことから、水和反応による生成物量が強度発現に影響を与える可能性があると考えられる。しかし、材齢 91 日では、この二つの点では著しい強度増進が確認されず、混入率 20%まで直線的な強度増進を示した。これは、フライアッシュを大量に外割混合するとポズラン反応による強度発現時期が混入率によって変化することを示唆しているが、材齢 91 日になるとポズラン反応による強度寄与は混入率によらず一定になることを示していると考えられる。従って、フライアッシュを外割混合すると材齢 28 日以前においても混入率が多ければ、顕著なポズラン反応を示し強度増進に寄与し、混入率によってポズラン反応による強度発現時期が変化するが、材齢 91 日になるとポズラン反応による強度寄与は同程度になり、混入率によって強度増進を評価できると考えられる。

図-1 において混入率と強度増大の関係が認められたため一例として近似直線により比較・検討した。図-2 に混入率と圧縮強度の関係を仮に直線近似した場合の直線の傾きと材齢の関係を示す。石灰石微粉末混合において、各材齢の近似直線の傾きを比較すると、どの材齢においても同様の傾きを示し、各材齢の傾きの平均を求めると W/C=55%では 0.58 となり、W/C=65%では 0.60 となった。石灰石微粉末のような活性効果を有しない粉体を混合したモルタルの圧縮強度は、材齢と混入率の違いによる影響はほとんどなく、圧縮強度の増加量は概ね混

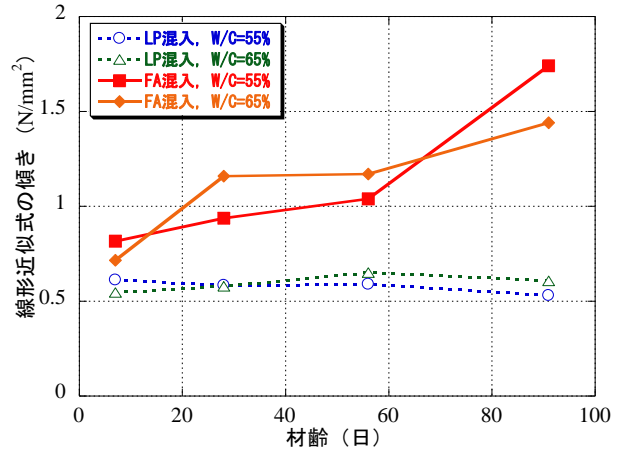


図-2 近似直線の傾きと材齢の関係

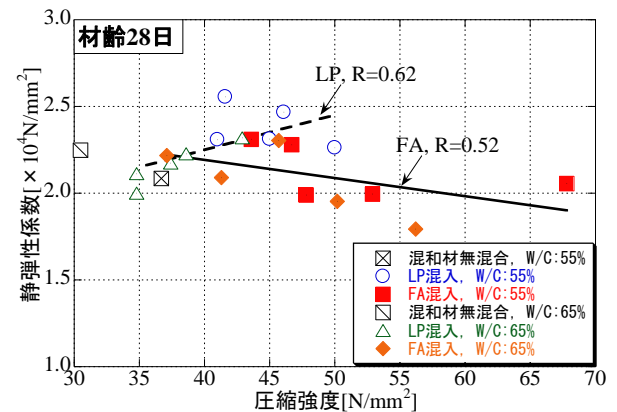


図-3 モルタルの静弾性係数と圧縮強度の関係

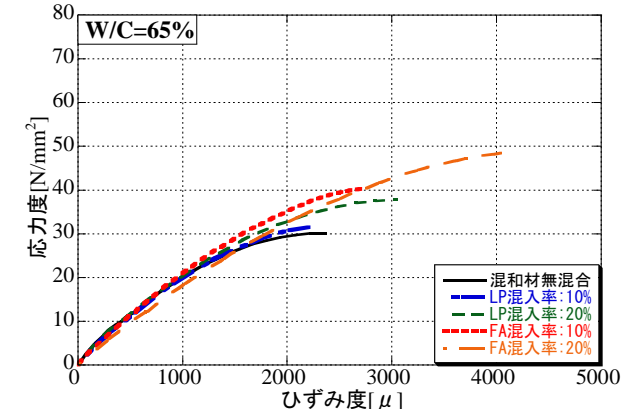
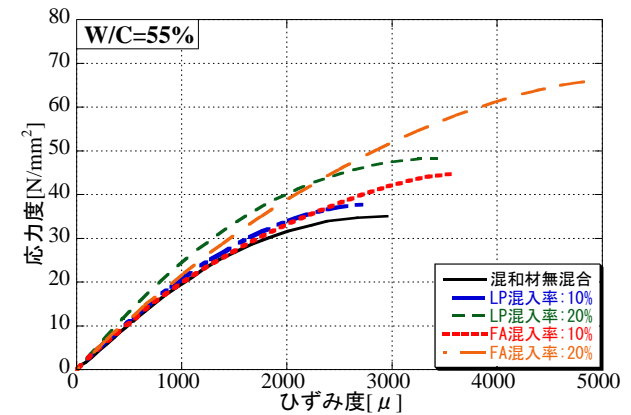


図-4 モルタルの応力度とひずみ度の関係

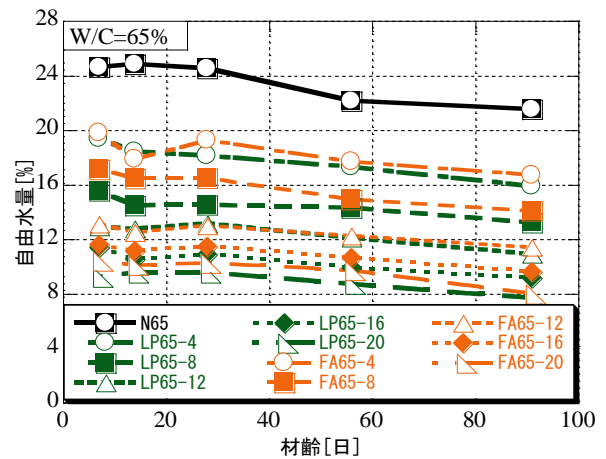
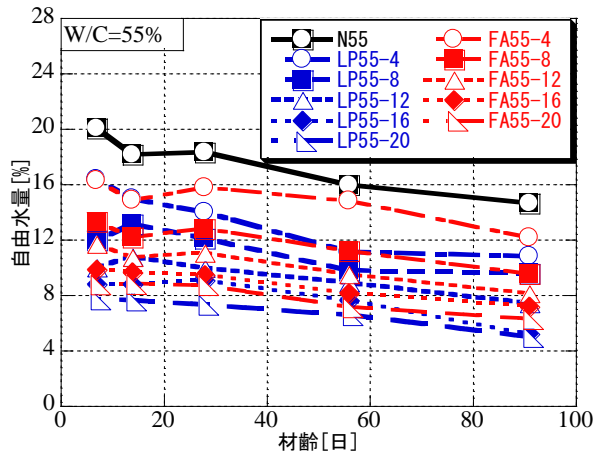


図-5 自由水量の経時変化

入率の0.6倍程度であることが明らかになった。

フライアッシュ混合の各材齢、各W/Cの近似直線の傾きを比較すると、材齢経過に伴い増加傾向を示し、W/C=55%と65%の傾きは概ね同程度の値を示した。ただし、明らかに強度増進に不連続性が現れたフライアッシュ混合における材齢28日、56日のW/C=55%の16%超過、材齢56日のW/C=65%の18%超過部分を直線近似の範囲から除外している。材齢91日では材齢28日、56日で直線近似の範囲から外した部分を加えても、高い決定係数を示している。材齢7日から91日までにおいてフライアッシュを混合した近似直線の傾きは石灰石微粉末より大きな値を示しており、初期材齢からフライアッシュの微粉末効果とポズラン反応が強度に寄与していると考えられる。材齢91日に着目すると、近似直線の傾きが最も大きくなり、石灰石微粉末における傾きの2倍以上を示しており、ポズラン反応による強度寄与は微粉末効果よりかなり大きくなることが窺えた。

図-3に材齢28日における静弾性係数と圧縮強度の関係を示す。フライアッシュ混合のものにおいて、混入率の増加に伴い圧縮強度が増加すると静弾性係数が減少する傾向を示した。一般的にコンクリートの場合、単位容積質量の増加に伴い静弾性係数は増加するとされている¹⁰⁾。従って、フライアッシュの密度が細骨材より小さいため、細骨材代替として置換したことで、モルタルの単位容積質量が低下し、静弾性係数の低下につながったと考えられる。石灰石微粉末においては、先に述べたように、混入率の増加に伴い単位容積質量が増加するので、静弾性係数が増加する傾向を示した。

図-4に材齢28日における最大応力時までの応力度とひずみ度の関係を示す。なお、図中に示した配(調)合は、各シリーズの混和材混入率0%、10%、20%のものである。どちらのW/Cにおいても、石灰石微粉末混合の混入率10%のものは混和材無混合のものと最大応力時のひずみ度が同等であった。また、どちらのW/Cの混和

材混合のものについても、混入率が10%のものに対して混入率20%のものは総じて最大応力時のひずみ度が向上した。特にフライアッシュ混入率20%のものは、最大応力時のひずみ度の向上が顕著であった。従って、本実験で使用した2種類の混和材においては、混入率が大きくなるほど、モルタル供試体の変形能力は向上し、フライアッシュを混合すると石灰石微粉末より変形能力が向上すると考えられる。

3.2 自由水量の経時変化

図-5にW/C 55%、65%のペーストにおける自由水量の材齢7日から91日までの経時変化を示す。W/C 55%では、混和材無混合のものが最も高い自由水量を示しており、フライアッシュ、石灰石微粉末ともに混入率が増加すると低い自由水量を示した。全配(調)合の経時変化において、材齢7日から28日の間ではほとんど変化は見られなかった。混和材の種類に着目すると石灰石微粉末よりもフライアッシュの方が若干高い自由水量を示し、余剰水量が高いと考えられる。W/C 65%では、W/C 55%の場合と同様の傾向が見られたが、全体的にW/C 55%よりも高い自由水量を示し、混和材混合と無混合の間の差が大きかった。

3.3 結合水量の経時変化

図-6にセメント100g中の結合水量の経時変化をW/C毎に示す。混和材無混合であるN55及びN65に着目すると、材齢の経過とともに結合水量が増加し、ペースト内部での水和反応の進行が窺えた。次に、FA55シリーズとFA65シリーズのフライアッシュ混合に着目すると初期材齢ではフライアッシュを混合すると混和材無混合に比べ、結合水量が増加した。このとき、無混合と同様にフライアッシュ混合でもW/Cの違いによる結合水量の変化はなく同様の値を示している。このことから、フライアッシュを混合することで微粉末効果によりペースト内部でセメント粒子を均一に分散させセメントの水和活性を無混合よりも増進されたと考えられる。W/Cが

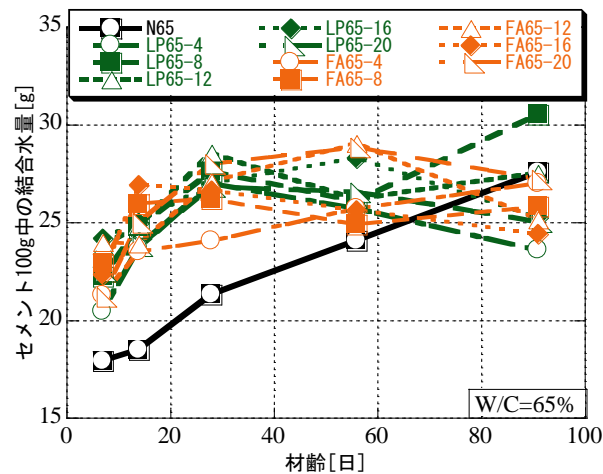
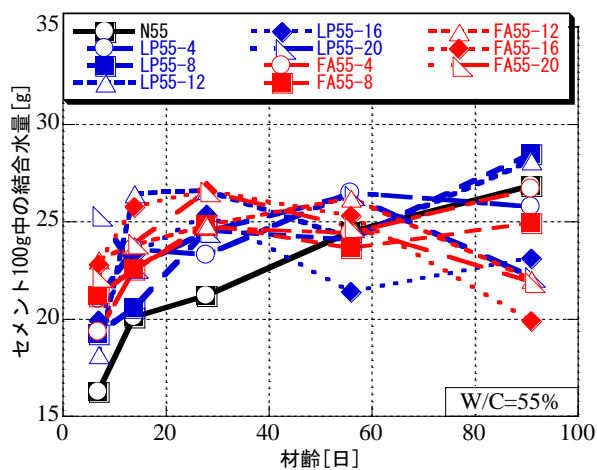


図-6 セメント 100g 中の結合水量の経時変化

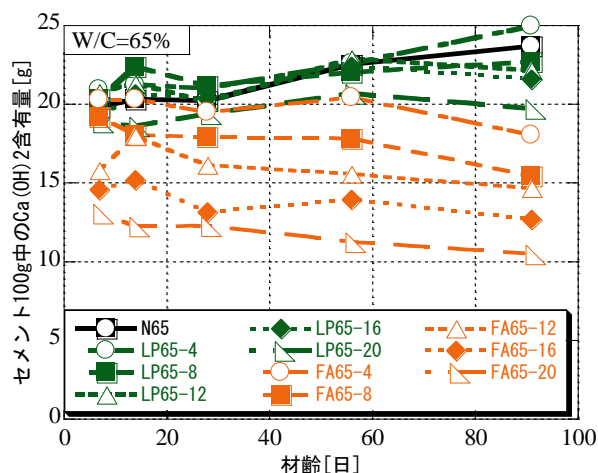
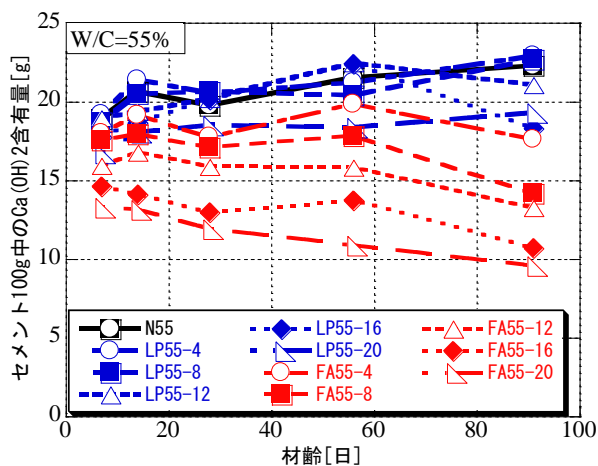


図-7 セメント 100g 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の経時変化

異なっても微粉末効果の結合水量に対する影響は同等であると考えられる。また、長期材齢において、フライアッシュ混合では結合水量の更なる増加は抑えられ、減少傾向を示した。これは、材齢経過に伴って、セメント成分と反応して結合水が水和物として生成されるが、生成された水和物がポズラン反応によって消費されたためであると考えられる。

3.4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の経時変化

図-7 にペーストにおけるセメント 100g 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の経時変化を示す。石灰石微粉末混合に着目すると無混合と同様に材齢経過による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量への大きな変化が見られなかった。混入率が 20% と比較的大量に混合した場合、初期材齢において圧縮強度が無混合に比べ高くなっており、結合水量も無混合よりも高い値を示すことから水和反応が促進されていると考えられる。しかし、水和反応での生成物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は無混合よりも低い値を示している。これは、微粉末効果によりペースト組織が緻密になり $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が阻害されるが、石灰石微粉末はセメント鉱物中のカルシウムシリケートの水和促進及びカルシウムアルミネートモノカーボネート水和物の生成¹¹⁾などが原因で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が減

少しても強度増進、結合水量の増加が引き起こされていると考えられる。

次に、フライアッシュ混合は材齢 7 日、14 日の時点で、混入率が増加することで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が減少していることから、材齢 28 日以前の比較的初期の段階でポズラン反応が生起していると考えられる。また、各配 (調) 合の経時変化に着目すると、混和材無混合は材齢経過に伴って $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が增大するのに対して、フライアッシュを混合したものは長期材齢になると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が減少する傾向が窺えた。これは、前節で述べた通りポズラン反応によって、セメント中の水和物が消費されるため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量も同様に減少したと考えられる。

図-8 に FA55 シリーズと混和材無混合の W/C=55% におけるセメント 100g 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の差の経時変化を示す。混入率が低い場合、初期材齢では無混合と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の差は小さいが、長期材齢になると差が大きくなった。また、材齢 7 日において、フライアッシュの混入率が高い FA55-16, FA55-20 では無混合に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の差が大きく表れた。従って、W/C=55% においてフライアッシュ混入率 16% 以上になると 16% 未満の場合における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費機構との間

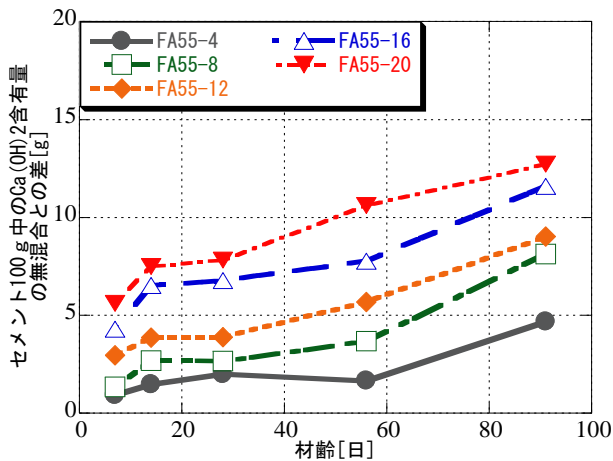


図-8 セメント 100 g 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の差の経時変化

に違いが生じる可能性がある。フライアッシュ混合において本来であれば長期材齢で活性化するポズラン反応が、大量混合することで初期材齢にあっても生起し、ケイ酸カルシウム水和物等を形成することによって、 $\text{W/C}=55\%$ 時の混入率 16%から 18%間のような急激な強度増進につながったと考えられる。ただし、熱分析用供試体と強度供試体は、それぞれ封かん養生と標準養生で養生条件が異なっているので、今後、養生条件を統一しての検証が必要である。

4. まとめ

- (1) 石灰石微粉末混合の圧縮強度は、材齢 91 日までにおいて無混合のものに対して混入率の増加に伴い概ね直線的な増加を示した。フライアッシュを混合すると材齢 28~56 日までは圧縮強度と混入率の関係が 1 本の直線で近似することができず、混入率 16%以上で圧縮強度が増加する傾向が窺えたが、材齢 91 日では混入率と圧縮強度は直線関係を示した。
- (2) 自由水量は W/C の大きな 65%の方が 55%よりも高い値を示し、石灰石微粉末とフライアッシュの混入率が大きいほど低い値を示した。また、石灰石微粉末はフライアッシュよりも低い自由水量を示す傾向があった。
- (3) 結合水量はすべての配(調)合において初期材齢において混和材無混合より多くなり、その後、材齢 57 日でピークに達し減少に転じる傾向を示した。フライアッシュを混合した方がポズラン反応により結合水を多く消費するため、石灰石微粉末より長期材齢の結合水量の減少が顕著に表れた。
- (4) フライアッシュ混合のペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は、材齢 7 日で無混合よりも低い値を示し、材齢の経過と共に減少しており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の経時変化からも、フライアッシュを外割混合すると材齢初期の段階でポズラン反応が生起することが確認された。

謝辞

本研究の一部は、平成 21~25 年科学技術振興機構研究開発成果最適展開支援事業「改質フライアッシュコンクリートの製造システム」課題番号 AS2113037B の支援を受けて行った。実験に際して本学 EA・三倉英史氏、三浦和侑氏、修論生・真子大樹君(現:日鐵住金建材㈱)、永田洋一君、卒論生・向江美有君(現:阿久根建設㈱)から協力を得た。末尾に記して謝意を示す。

参考文献

- 1) 例えば日本建築学会:フライアッシュを使用するコンクリートの調査設計・施工指針・同解説,丸善,2007.10
- 2) 高巢幸二,松藤泰典:16.40℃気中環境下におけるフライアッシュ外割混合コンクリートの強度性状,コンクリート工学年次論文集, No.30, No.1, pp.201-206, 2008
- 3) 小早川真,黄光律,羽原俊祐,友澤史紀:フライアッシュを内割・外割でセメントに混合したモルタル硬化体の空隙・組織構造,コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.739-744, 1998
- 4) 小早川真,黄光律,羽原俊祐,友澤史紀:水比,混合率および養生温度がフライアッシュのポズラン反応に及ぼす影響,コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, pp.121-126, 1999
- 5) 真子大樹,高巢幸二,松藤泰典,今井宏宣:副産物系粉体を外割混合したコンクリートの強度発現に関する研究 その1 混和材の違いによる力学性状の検討,日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, pp.665-666, 2011
- 6) 日本規格協会:JIS ハンドブック 生コンクリート 2014
- 7) 日本コンクリート工学協会:コンクリートの試験・分析マニュアル, 2000.5
- 8) 呉富栄,榊田佳寛,杉山央:フライアッシュを添加したセメントペーストおよびモルタルのポズラン反応と強度発現,日本建築学会構造系論文集, 第 590 号, pp.17-23, 2005.4
- 9) 山崎寛司:鉍物質微粉末がコンクリートの強度におよぼす効果に関する基礎研究,土木学会論文集, 第 85 号, pp.15-46, 1962.9
- 10) 三反田俊彦,風間美男,市川和彦,香取恒雄,勝山正彦:骨材種類および配合がコンクリートの静弾性係数に及ぼす影響,第 16 回生コン技術大会研究論文集, 研-1, pp.1-6, 2011
- 11) 日本コンクリート工学協会:石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム, pp.6-11, 1998.5