

## 論文 養生温度および置換率がフライアッシュの反応性に及ぼす影響

上野 敦\*1・國府勝郎\*2・宇治公隆\*3・小野聖久\*4

**要旨:** フライアッシュは良質なポゾランであることが知られているが、現状では一般の構造物に有効に活用されているとは言いがたい。本研究は、フライアッシュのコンクリートへの有効活用の観点から、モルタルの圧縮強度に基づくフライアッシュのセメント換算係数および水酸化カルシウムの消費量に着目し、フライアッシュのポゾラン反応に対する養生条件および置換率の影響を検討したものである。

**キーワード:** フライアッシュ, ポゾラン反応, 養生温度, 置換率, k 値, 水酸化カルシウム量

## 1. はじめに

石炭火力発電の比率増大によって、フライアッシュの生産量が増加している。わが国では、フライアッシュが良質のポゾランであることが知られているにも関わらず、マスコンクリート以外の一般の構造物に対してこれを適用した実績は少ない。天然資源の保全およびコンクリートの環境負荷低減の観点からは、フライアッシュをコンクリート用結合材料として積極的に活用することが必要である。このような背景から、1999年に改訂されたコンクリート用フライアッシュの日本工業規格では、粉末度、強熱減量、活性度などに基づいて、フライアッシュをI種からIV種に分類しており、使用目的に応じてフライアッシュを選定できるようになっている。

フライアッシュのポゾラン反応は、温度条件、配合条件などの影響を顕著に受けることが報告されている<sup>1,2)</sup>。すなわち、今後、フライアッシュを一般のコンクリートに有効に活用するためには、フライアッシュが持つ結合材としての性能を効果的に引き出すことが重要であり、このための温度等の養生条件や置換率などの配合条件を明確にすることが必要となる。このような観点から、著者らは、養生条件、フライアッシュの種類、置換率および練混ぜ温度がフライアッシュを用いたコン

クリートの強度発現および断熱温度上昇に及ぼす影響を検討してきた<sup>3,4,5)</sup>。これらの検討では、セメント換算係数(k値)によって、各種の要因がフライアッシュの結合材としての性能に及ぼす影響を定量的に評価できること、低置換率の場合フライアッシュの性能が効果的に発揮できる可能性があることが示唆されている。

本研究は、フライアッシュのポゾラン反応に対する、養生条件や置換率の影響をより明確にすることを目的として、モルタル供試体の圧縮強度に基づくフライアッシュのセメント換算係数および示差熱質量分析によるペースト中の水酸化カルシウム(以下、CH)量について検討したものである。

## 2. 実験方法

## 2.1 使用材料

フライアッシュは、JIS A 6201に適合するフライアッシュII種を使用した。フライアッシュの物理試験結果を表-1に示す。セメントは、クリンカーのみで混合材を含まない、密度 $3.16\text{g/cm}^3$ の研究用セメント(以下、普通セメント)を使用した。細骨材は、JIS R 5201の附属書2に規定の密度 $2.64\text{g/cm}^3$ の標準砂を使用した。

## 2.2 モルタルの配合

モルタルの配合は、表-2に示すとおり、結合

\*1 首都大学東京 都市環境学部 都市基盤環境コース 助手 工博(正会員)

\*2 首都大学東京 都市環境学部 都市基盤環境コース 教授 工博(正会員)

\*3 首都大学東京 都市環境学部 都市基盤環境コース 准教授 工博(正会員)

\*4 中日本高速道路(株) 中央研究所 道路研究部 橋梁研究室(正会員)

表-1 フライアッシュの物理試験結果

密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粉末度		フロー 値比 (%)	活性度指数 (%)		
	45 μm ふるい 残分 (%)	比表 面積 (cm <sup>2</sup> /g)		7日	28日	91日
	2.47	19		3540	106	—

材質量に対する標準砂の割合 (S/(C+F)) を3として、W/Bを0.5とした。この条件の下、フライアッシュによる普通セメントの置換率を質量比で0、15、30および45%に変化させた。また、フライアッシュのセメント換算係数 (k 値) を得るため、単位水量を前述の配合と同一として、普通セメントを用い、W/Cを0.4および0.6とした配合についても試験した。

### 2.3 供試体の作製および養生

モルタルの練混ぜは JIS R 5201 に準拠し、容量 20L のモルタルミキサを用いて行った。養生温度は10、20および30℃とし、練混ぜ時のモルタル温度も養生温度と同一となるように調整した。

圧縮試験用の供試体は、直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体とし、打込み直後に上面を蒸発防止用のラップで覆い、脱型時まで各練上り温度と同じ温度に調整した室内に保管した。供試体の脱型は、全て材齢 2 日に行い、それぞれの養生温度の水槽に入れて所定材齢まで養生した。

### 2.4 モルタルの圧縮強度とフライアッシュのk 値

モルタルの圧縮強度は、材齢 3、7、14、28、56 および 91 日で試験した。圧縮強度は、配合ごとに 1 材齢につき 3 本の供試体で試験し、これらの平均値で表した。

一般に、モルタルの圧縮強度は、結合材水比に比例する。通常、フライアッシュなどの混和材を用いた場合、結合材量は、普通セメントと混和材の総質量で表されるが、結合材としての性能（強度への貢献）に着目した場合、フライアッシュの性能は普通セメントと同じではない。そこで、prEN206 では、結合材水比における混和材の質量に k 値を導入して (C+kF) / W とし、混和材を用いた場合の強度と同じ強度となる普通セメントを用いた場合のセメント水比（等価セメント水比）と等値とすることによって k 値を算出し、この値によって混和材の性能を評価している。すなわち、k

表-2 モルタルの配合

配合条件			質量 (kg)			
置換率 r (%)	W/B	W/C	W	C	F	S
0	0.50	0.50	256	512	0	1536
15	0.50	0.59	256	435	77	1536
30	0.50	0.72	256	358	154	1536
45	0.50	0.91	256	282	230	1536
0	0.40	0.40	256	640	0	1435
0	0.60	0.60	256	427	0	1614

値が 1 であれば、普通セメントと同じ性能を発揮することを示すものであるため、フライアッシュの性能を普通セメントを基準として定量的に表すことができるものである。本研究では、養生条件および置換率が異なる場合の、フライアッシュの結合材料としての性能を、k 値によって評価することとした。セメント換算係数 (k 値) は、式 (1) によって算出した。

$$k = \left[ \frac{(C/W)_{eq}}{(C/W)} - 1 \right] \left[ \frac{1-r}{r} \right] \quad (1)$$

ここに、k: セメント換算係数、(C/W)<sub>eq</sub>: 等価セメント水比、(C/W): 混和材を用いたモルタル中の普通セメントのみによるセメント水比、r: 置換率

### 2.5 ペースト中の水酸化カルシウム量

フライアッシュのポズラン反応を検討するため、各養生温度の材齢 7、28、56 および 91 日におけるペースト中の CH 量を、示差熱質量分析によって測定した。モルタルの圧縮強度測定に用いた供試体を破碎し、5 ~ 2.5mm の粒子を採取し、これをアセトンに 24 時間浸せきした後、真空乾燥炉に保管した。そして、分析の直前に乳鉢を用いて微粉碎し、40 μm ふるい通過分を採取して測定用の試料とした。CH 量は 450 ~ 500℃ 付近における質量減量から、式 (2) によって計算した。

$$m_c = m_1 \times 4.11 \quad (2)$$

ここに、m<sub>c</sub>: ペースト 1g 中の CH 量 (mg)、m<sub>1</sub>: ペースト 1g の 450 ~ 500℃ 付近での質量減量 (mg)

## 3. 結果および考察

### 3.1 圧縮強度

#### (1) 強度発現性状

異なる置換率でフライアッシュを用いた場合のモルタルの強度発現を、養生温度ごとに示すと図

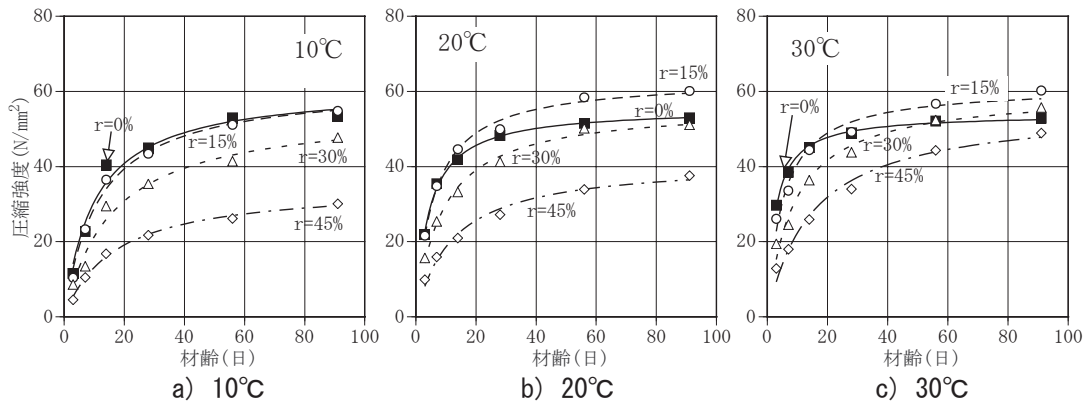


図-1 異なる養生温度下でのモルタルの強度発現

—1のとおりであった。普通セメントを用いた場合(図中■(r=0%)), 材齢28日以降の強度増加はほとんどないが, フライアッシュを用いた場合は, 置換率および温度に関わらず強度が増加している。これは, フライアッシュのポズラン反応によるものと考えられる。

置換率15%の場合, 養生温度が10°C(図-1a))でも普通セメントと同等の強度発現性を示し, 養生温度が20および30°C(図-1b), c))となると, 材齢14日以降で, 普通セメントを用いた場合と同等以上の強度となる。置換率30%の場合, 養生温度10°C(図-1a))では普通セメントを用いた場合と比較して低強度となるが, 養生温度20°C(図-1b))での長期の強度は普通セメントを用いた場合と同等となり, 温度が30°C(図-1c))となると, 材齢56日程度で普通セメントを用いた場合と同等の強度となる。置換率45%の場合, 養生温度30°C(図-1c))で材齢91日を経過すれば普通セメントと同等の強度となる。

置換率および養生温度の異なる条件下での各モルタルの最終的な強度を予測するため, 図-1で示した材齢の進行にともなう強度発現を, 式(3)の双曲線式で近似した。

$$f_t = f_\infty \cdot \frac{a \cdot t}{1 + a \cdot t} \quad (3)$$

ここに,  $f_t$ : 材齢  $t$  日における圧縮強度(N/mm<sup>2</sup>),  $f_\infty$ : 最終強度(N/mm<sup>2</sup>),  $a$ : 実験定数,  $t$ : 材齢(日)

養生温度と長期の養生下での最終強度( $f_\infty$ )の関係を図-2に示す。置換率15%の場合, いずれの養生温度でも, モルタルの最終強度は普通セメン

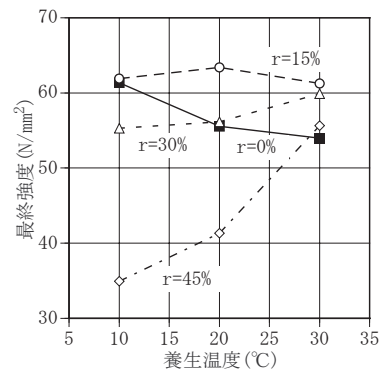


図-2 養生温度と最終強度

トを用いた場合より高くなることわかる。また, 置換率30%の場合, 養生温度10°Cでは, 普通セメントを用いた場合より最終強度が低い, 20°C以上の温度であれば, 同等以上となるとわかる。そして, 置換率45%の場合, 養生温度30°Cとしなければ普通セメントと同等以上の最終強度とならない。すなわち, フライアッシュのポズラン反応には, 養生温度と置換率の両方が顕著に影響していることがわかる。

## (2) 置換率および養生温度の影響

フライアッシュを用いたモルタルの材齢ごとの強度発現に対する置換率の影響を養生温度ごとに示すと, 図-3のとおりとなる。養生温度が低いほど, また, 材齢が若いほど, 置換率の増加に比例して, 強度が低下する傾向が認められる。若材齢時の傾向が材齢14日以降と異なるのは, 材齢3および7日ではフライアッシュのポズラン反応が進行していないためと推察される。

置換率が15%の場合, 養生温度が10°C(図-3a))でも, 材齢28日以降の強度は普通セメントを用いた場合とほぼ同等となり, 養生温度が20および30°C(図-3b), c))となると, 材齢14~28日以降

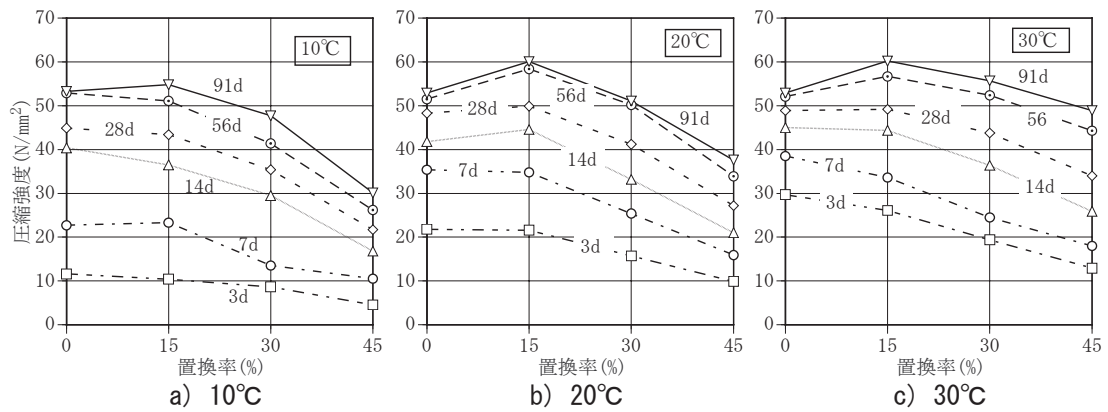


図-3 異なる養生温度下での置換率と強度

の強度は置換率0%の場合（普通セメント）より大きくなる事が明確になっている。このことは、置換率が15%の場合にフライアッシュを用いたコンクリートの終局温度上昇量が、普通セメントを用いた場合より高くなる結果<sup>4)</sup>と整合している。置換率が15%を超える範囲では、置換率の増加にともなって、強度が逆比例的に低下する傾向となるが、強度低下の割合は、養生温度が高いほど小さくなっている。

### (3) フライアッシュのセメント換算係数k

普通セメントを用い、W/Cを0.4, 0.5および0.6とした場合の、C/Wと圧縮強度の関係は、養生温度が20°Cの場合を例に示すと、図-4のとおりである。図-4の直線近似式と双曲線近似式によるフライアッシュを用いたモルタルの各材齢における強度から、材齢14日以降のフライアッシュのk値を計算した。材齢3および7日は、フライアッシュのポゾラン反応が進行していないと考えられるため、k値の検討から除外した。

材齢とフライアッシュのk値の関係は、図-5に示すとおりである。一般に、材齢91日の範囲では、材齢の進行にともなって、k値は直線的に増加することがわかる。そして、置換率が小さいほど、また、養生温度が高いほどk値が大きくなる傾向が認められる。

置換率が15%（図-5a）で、養生温度が20°C以上であれば、本研究で使用したフライアッシュII種は、材齢14~28日程度でk値が1を超え、普通セメントと同等の結合材としての性能を発揮することがわかる。置換率が15%でも、養生温度10°C

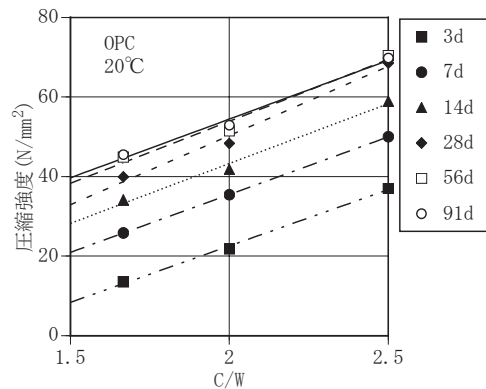


図-4 C/Wとモルタルの圧縮強度

では、91日以上材齢とならなければ、普通セメントと同等の性能とならない。置換率が30%の場合（図-5b）、養生温度が30°Cであれば70日程度で、また、養生温度が20°Cであれば100日以上材齢でk値が1程度となる。置換率が45%の場合（図-5c）、養生温度が30°C程度でなければ、長期養生を行っても、フライアッシュの性能は発揮されにくく、また、養生温度が10°Cとなると、材齢が長くなっても、k値は0または負の値を示し、結合材としてほとんど機能しないことがわかる。k値は単位量のフライアッシュの結合材としての性能を、普通セメントを基準として示すものである。したがって、フライアッシュの強度発現効果は、養生温度の影響を受けるだけではなく、置換率の増大によって低下することがわかる。

### 3.2 ポゾラン反応によるCHの消費

本節では、フライアッシュのセメント換算係数(k値)に対する養生温度および置換率の影響をCH量の変化から検討する。材齢とペースト1g中のCH量の関係を図-6に示す。普通セメントを用いた場合(図中■ (r=0%)), いずれの養生温度の場合で

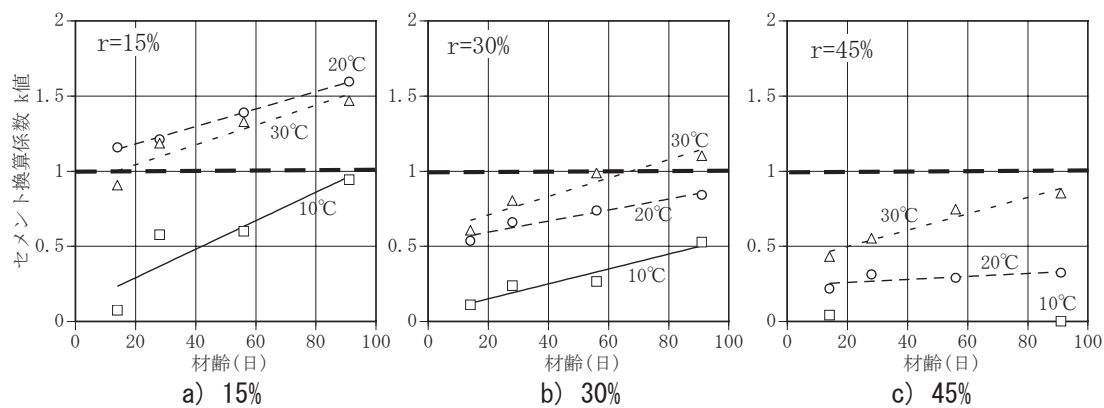


図-5 材齢とフライアッシュのセメント換算係数(k 値)

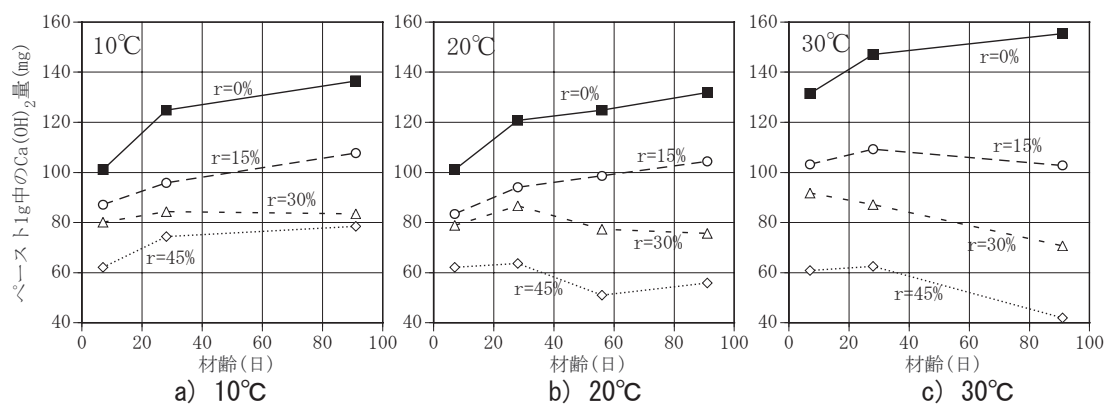


図-6 材齢とペースト1g中のCa(OH)<sub>2</sub>量

も、ペースト中のCH量は材齢および養生温度の増大にともなって増加する。一方、フライアッシュを用いた場合のCH量は、置換率の増大によって普通セメント量が減少するため減少する。そして、養生温度が20℃以上の場合(図-6b), c)で、置換率が30%以上の場合、フライアッシュを用いたペースト中のCH量は、材齢の進行にともなって減少する傾向を示す。このことはフライアッシュのポズラン反応によってCHが消費されていることを示唆しているものと考えられる。

フライアッシュを混合した結合材中のCHは、普通セメントの量に比例して供給されるものと仮定し、フライアッシュのポズラン反応によって消費されるCH量を式(4)によって求めた。

$$A = \frac{[CH_C \cdot (1-r) - CH_F]}{r} \quad (4)$$

ここに、A:フライアッシュ1gが消費するCH量(mg),  $CH_C$ :セメント1gが生成するCH量(mg),  $r$ :置換率,  $CH_F$ :置換率 $r$ のペースト1g中のCH量(mg)

材齢とフライアッシュ1gあたりのCH消費量の関係は、図-7に示すとおりとなる。測定値のば

らつきや計算の仮定などの影響で、養生温度が10℃の置換率45%の場合(図-7a), 若材齢の場合などには、CH消費量が負の値を示している部分もあるが、全般的には材齢の進行と養生温度の増大によって、フライアッシュのCH消費量は増加する傾向にある。養生温度が30℃の場合(図-7c), ポズラン反応に対する養生温度の効果が顕著となり、フライアッシュのCH消費量が大きくなっている。そして、置換率が15%の場合、フライアッシュのCH消費量は、養生温度が低い場合でも、また、若材齢時においても大きくなっている。すなわち、フライアッシュのポズラン反応は、養生温度ばかりでなく置換率によっても影響を受けていることが明らかになっており、小早川らの知見<sup>2)</sup>と同様に、未水和フライアッシュ量に対するCHの供給量に顕著な影響を受けているものと考えられる。なお、置換率45%の場合、養生温度が10℃ではポズラン反応がほとんど進行しないことも推察される。

フライアッシュ1gあたりのCH消費量と3.1(3)で求めたk値の関係を、両データが測定されている材齢28日以降について整理すると図-8のよう

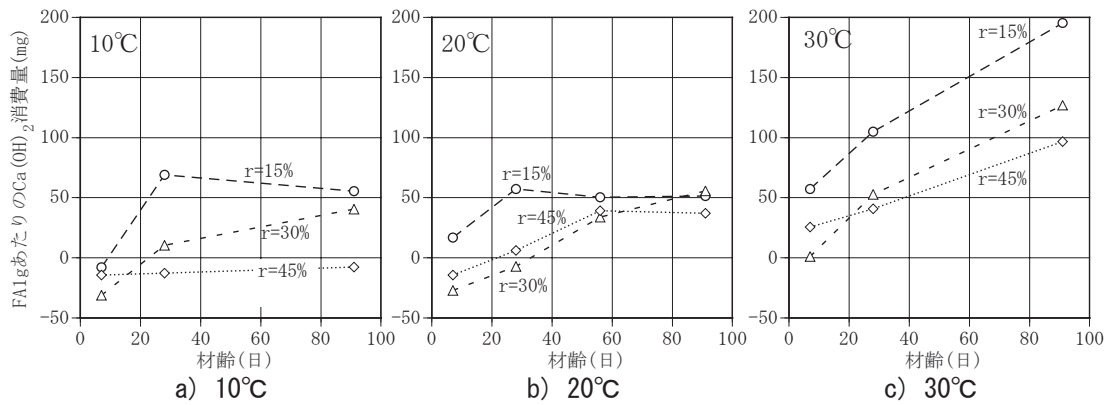


図-7 材齢とフライアッシュ 1g あたりの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  消費量

になる。全体的には、CH消費量が多いほどk値も大きくなる傾向にある。すなわち、フライアッシュのセメント換算係数k値は、ポズラン反応によるフライアッシュの結合材としての性能を適切に反映したもとなっていることが検証された。

#### 4. まとめ

- (1) 養生温度を10～30℃の範囲で変化させた水セメント比 50%の普通セメントモルタルの最終強度は、養生温度が高いほど低下した。一方、フライアッシュII種を用いた場合、最終強度は置換率と養生温度の影響を顕著に受け、置換率15%で養生温度10℃の場合の最終強度は、普通セメントの場合と同等となり、養生温度が20および30℃の最終強度は、普通セメントを用いた場合より顕著に大きくなった。また、置換率が30%以上では、置換率の増加による最終強度の低下が認められるが、養生温度による強度増進の傾向は顕著となった。
- (2) フライアッシュII種の結合材としての性能をセメント換算係数(k値)で表した場合、置換率15%では養生温度20および30℃ともに材齢14日程度以降で普通セメント以上の性能を発揮した。しかし、30%以上の置換率では養生温度が高くてもk値は小さく、置換率によってフライアッシュの強度発現性能に差が生じていることが明らかになった。
- (3) 結合材ペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の検討から、k値はポズラン反応を良好に反映した指標であることが検証された。すなわち、置換率が增大すると、ポズラン反応が十分に進行しない傾向がある。

#### 謝辞

本研究の実験は、東京都立大学大学院修士、堀

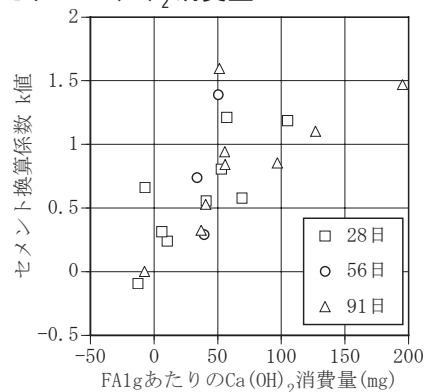


図-8 フライアッシュのCH消費量とk値

部奈央氏が行ったものであり、ここに記して感謝する。

#### 参考文献

- 1) 小早川真ほか: 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
- 2) 小早川真ほか: セメント硬化体中のフライアッシュのポズラン反応率と各種要因の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 22, No. 2, pp. 67-72, 2000
- 3) 國府勝郎ほか: フライアッシュの強度発現に関する養生温度および材齢効果の定量的評価, コンクリート工学年次論文集, Vol. 22, No. 2, pp. 79-84, 2000
- 4) 國府勝郎ほか: フライアッシュを用いたコンクリートの断熱温度上昇, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 2, pp. 103-108, 2001
- 5) 原田奈央ほか: フライアッシュの断熱温度上昇と強度発現性状に及ぼす練上り温度の影響, 土木学会第57回年次学術講演会講演概要集, 第V部, V-743, 2002