

論文 フライアッシュを内割使用したモルタルの初期強度発現に寄与する添加剤の研究

宮川 美穂^{*1}・岩城 圭介^{*2}・小谷田 秀雄^{*3}・西村 正^{*4}

要旨: フライアッシュをセメントの一部として使用する場合、初期強度の発現が遅れる傾向にある。本研究では、フライアッシュセメント B 種および C 種を想定した配合で、普通ポルトランドセメント単独配合と同等の初期強度が得られるような添加剤の選定を行った。その結果、フライアッシュ内割置換率 15%では、普通ポルトランドセメント単独配合の圧縮強度と同等またはそれ以上の結果が得られた。また、フライアッシュ内割置換率 25%では、普通ポルトランドセメント単独配合との圧縮強度比が 95%になる結果が得られた。

キーワード: フライアッシュ, 添加剤, 初期強度, 水和熱, 強度増進

1. はじめに

東日本大震災以降、電力の安定供給を目的とした、石炭火力発電設備の増強が見込まれている。これにとまない、今後の石炭灰排出量の増加が予想され、新たな分野での使用が期待される。このような有効利用の観点から、新規分野でのフライアッシュ有効活用に関する研究が行われており、今後もその期待はますます高まるものと思われる。

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) で規格化されているが、燃料である石炭の産地や製造工場によって、同じ JIS 規格品であっても、コンクリートの性状に与える効果は異なる場合がある。

コンクリート配合の一部に良質なフライアッシュを使用することで、流動性改善のみならずアルカリ骨材反応対策など耐久性の向上が期待できる。しかし、フライアッシュの使用量が増えることにより、普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べると、初期の強度発現が遅れる傾向にある。特に、セメントの内割でフライアッシュを使用するフライアッシュセメントの場合は、その傾向が顕著である。

フライアッシュセメントは、フライアッシュの分量によって A 種 (5%を超え~10%以下)、B 種 (10%を超え~20%以下) および C 種 (20%を超え~30%以下) の 3 種類に分類されており、セメントに対するフライアッシュの分量が多くなるほど、普通ポルトランドセメント単独配合と比較して初期の強度発現性が低いことから、一般的な工事での使用が難しいと考えられる。

一方、セメント製造における粉砕工程で、セメント用添加剤が使われる場合がある。なかでもトリイソプロパノールアミンは、コンクリートの強度増進に効果があり¹⁾、様々な応用研究が進められている²⁾。強度増進作用が

ある混和剤は、一般に、セメントの水和発熱速度における誘導期の短縮と加速期の急激な立ち上がりおよびピーク到達時間が早くなることで、硬化までの時間を短縮し強度増進を可能としている。その中でも、トリイソプロパノールアミンは、フェライト相の水和により発生される水酸化鉄の溶解度を高め水和を促進するといわれている。しかし、フライアッシュセメントを使用した場合、総粉体量に対するセメント量が少なく、水和を促進する効果が普通ポルトランドセメント単独配合と比較して低下し、結果、強度増進効果は高くないと想定される。そこで、筆者らは、フライアッシュを内割使用したモルタルに添加剤を使用することで、初期の水和発熱速度に影響を及ぼすことを確認している³⁾。

本研究では、フライアッシュに適した添加剤の選定ならびに添加率調整を目的とし、フライアッシュを普通ポルトランドセメントの一部に内割置換したモルタルの水和発熱速度に着目し検討を行った。

2. 試験概要

2.1 使用材料

表-1 に、本研究に使用した材料を示し、表-2 にフライアッシュの物性を示す。セメントは、普通ポルトランドセメントを、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) の IV 種相当品 2 種類 (FA1, FA2) および II 種 1 種類 (FA3) の合計 3 種類、製造工場が異なるものを選定した。

添加剤の種類は、添加剤 A : トリイソプロパノールアミン、添加剤 B : アミン類、添加剤 C : アミン類と無機塩類・低分子特殊有機化合物の混合物の 3 種類を使用した。

*1 グレースケミカルズ株式会社 技術部 R&D エンジニア 工修 (正会員)

*2 グレースケミカルズ株式会社 技術部 技術部長 (正会員)

*3 グレースコンストラクション プロダクツ アジアパシフィック 上級研究員 工修 (正会員)

*4 グレースケミカルズ株式会社 技術部 技術顧問 工修 (正会員)

2.2 配合

表-3 に、モルタルの配合を示す。JIS A 6201（コンクリート用フライアッシュ）に準じて、水粉体比 50%一定で、普通ポルトランドセメント単独配合（以下 FA-0%配合）とフライアッシュ配合の比較試験を行った。フライアッシュ配合は、フライアッシュセメント B 種を想定したセメント質量の内割置換率 15%（以下 FA-15%配合）と、フライアッシュセメント C 種を想定したセメント質量の内割置換率 25%（以下 FA-25%配合）の 2 種類を使用した。

表-1 使用材料

材 料	記号	種 類	密度 (g/cm ³)
水	W	水道水	—
セメント	C	普通ポルトランドセメント	3.15
フライアッシュ	FA	表-2 参照	—
細骨材	S	掛川産陸砂	2.61
添加剤	A	トリイソプロパノールアミン	
	B	アミン類	
	C	アミン類と無機塩類・低分子特殊有機化合物の混合体	
消泡剤	—	一般市販品	

表-2 JIS A 6201（コンクリート用フライアッシュ）規定値およびフライアッシュの物性

項 目	JIS A 6201 規定値		フライアッシュ種類			
	II種	IV種	FA1	FA2	FA3	
二酸化ケイ素(%)	45.0 以上	45.0 以上	-	-	57.4	
湿分 (%)	1.0 以下	1.0 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	
強熱減量 (%)	5.0 以下	5.0 以下	1.2	3.3	1.7	
比表面積(cm ² /g)	2,500 以上	1,500 以上	4,100	3,500	3,500	
密 度 (g/cm ³)	1.95 以上	1.95 以上	2.29	2.23	2.27	
フロー値比 (%)	95 以上	95 以上	108	108	107	
活性度 指数 (%)	材齢 28 日	80 以上	60 以上	80	75	93
	材齢 91 日	90 以上	70 以上	79	81	106

添加剤 A、添加剤 B および添加剤 C のアミン類は、総粉体量に対する有効成分の質量比で添加した。添加剤 C の無機塩類・低分子特殊有機化合物の添加率は、添加しているアミン類と一定の比率で添加した。なお、添加剤 C 添加率の表記はアミン類のみとしている。全ての配合において、空気量の影響を考慮し、消泡剤を粉体に対して 0.001% 添加し、その他の化学混和剤は使用していない。

2.3 モルタル試験

各配合におけるモルタルの練混ぜは、JIS R 5201（セメ

ントの物理試験方法）に準じ、ホバートミキサにて所定の時間練り混ぜた。練り混ぜ後、モルタルのフロー値を JIS R 5201（セメントの物理試験方法）のフロー試験に従って測定し、各配合のフロー値比を算出した。また、JIS A 1116（フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法（質量法））に準じて、空気量の測定を行った。以上の測定が終了した後、圧縮試験用供試体を 40×40×160mm の型枠に成型した。1 日間湿空養生を行った後、所定の材齢まで水中養生を行った。試験室温度は 20℃±2℃、モルタルの練上がり温度も試験室と同様 20℃±2℃であった。

なお、本試験で示す圧縮強度比は、全て FA-0% 配合との圧縮強度比で示した。

2.4 水和熱の測定

表-3 に示す各配合で、モルタルを練り混ぜた後、試料を採取・計量し、ただちに水和熱の測定を開始した。測定は、練上りから 3 分以内に開始し、その後 25 時間まで実施した。水和熱の測定は、コンダクションカロリメータを使用して、水和時の環境温度は 20℃ 一定とした。

表-3 モルタル配合

配合 種類	W/P (%)	単位量 (g)			
		W	C	FA	S
FA-0%	50	225	450	0	1350
FA-15%	50	225	382.5	67.5	1350
FA-25%	50	225	337.5	112.5	1350

一般的に、水和反応の過程では 2 つの大きな発熱のピークが存在する。その後第一ピークは、注水直後の数時間に現れ、環境温度およびセメント成分の影響を受けにくく、実験ごとに異なる値を示すといわれている⁴⁾。この第一ピークの後、水和反応そのものが潜伏期といわれる数時間の停滞期間に入り、その後、第二ピークが現れる。第二ピークは、セメント中のエーライトを主反応とする水和によるもので、水和熱全体の中で最も大きな割合を占めており、強度発現性への影響が大きいといわれている⁴⁾。一般的に、エーライトの水和が促進されると、水和発熱速度の潜伏期が短縮され、水和が加速し急激な立ち上がりをみせる。その結果、ピークに到達する時間が早くなり、保護膜である初期水和生成物が 2 次生成物へ移行し水和反応が促進され、凝結が早まり初期強度も発現するといわれている⁵⁾。本研究では、練上りから 4 時間以降 25 時間までに出現する水和発熱速度の最大値と最大値に達した時間に着目し、材齢 1 日圧縮強度との関係性について検討を行った。また、材齢 25 時間までの総水和発熱量についても検討を行った。

3. 試験結果および考察

3.1 添加剤無添加

表-4 に各配合の添加剤無添加のフロー値比および空気量を示す。各配合の添加剤無添加のフロー値比は、全て 100% 以上であり、フライアッシュによる流動性改善効果が示される結果であった。空気量は、全ての配合に消泡剤を添加したが、FA1 は低い傾向にあり、それ以外は同等であった。

表-4 各配合におけるモルタル性状

配合種類	フロー値比 (%)	空気量 (%)
FA-0%	100	4.0
FA3-15%	109	3.9
FA1-25%	109	1.9
FA2-25%	108	2.8
FA3-25%	114	4.2

図-1 に各材齢における圧縮強度比を示す。各材齢の圧縮強度比は、FA-15%配合の場合、材齢 3 日で 70% 程度、材齢 91 日で 85% 程度であった。FA-25%配合の場合、FA1 および FA3 は、FA2 よりも材齢 1 日強度比が低い結果であったが、材齢 91 日強度比は、FA1、FA2 および FA3 で同等であった。本研究では、添加剤を添加することによる初期からの強度改善を目的としていることから、初期材齢の圧縮強度比が低い FA3 を使用することとした。

図-2 に、FA3 を使用したモルタルの材齢 25 時間までの水和発熱速度を示す。FA-15%配合および FA-25%配合では、10 時間程度で FA-0%配合を超えるピークを示したが、それ以外は全般的に低い水和発熱速度であった。

図-3 に、FA3 を使用した材齢 1 日から 91 日までの圧縮強度試験結果を示す。フライアッシュを内割置換することで、FA-0%配合と比較して、初期から圧縮強度は低く、材齢 91 日までその傾向は変わらなかった。

3.2 添加剤を使用した場合

(1) フレッシュ性状試験結果

表-5 に、FA3 を使用したモルタルで、添加剤添加率を変化させた場合の普通ポルトランドセメント単独配合とのフロー値比および空気量を示す。フロー値比は、各配合において、添加剤の種類および添加率で大きく変化することはなかった。また、空気量も、一定量の消泡剤を添加しているため、大きな差はなかった。

(2) 水和熱測定結果

添加剤 A を添加した場合には、FA-15%配合ならびに FA-25%配合における添加剤無添加の場合と最大水和発熱速度およびその時間が同様の傾向であった。よって、本研究で使用したフライアッシュでは、添加剤 A の水和への影響は認められなかったと考えられる。

図-4 および図-5 に、添加剤 B を使用した FA-15%配合および FA-25%配合のモルタルにおける練上がりから 25 時間までの水和発熱速度を示す。フライアッシュ内割置換率にかかわらず、どちらの配合でも添加剤添加率が高くなると、ピーク値は高くなる傾向にあったが、ピーク到達時間は同等であった。添加剤 B は、添加剤 A とは異なるアミン類であり、本研究の添加率の範囲では、添加剤 A と異なる機構で水和を促進したものと考えられる。

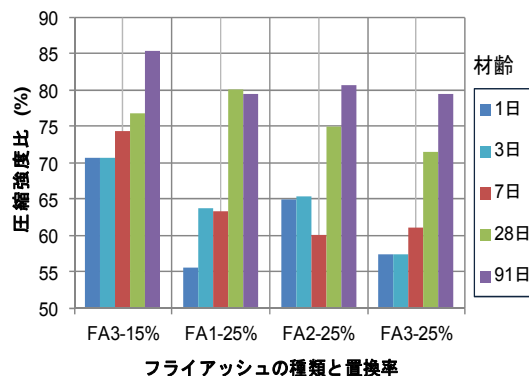


図-1 FA3 配合の各材齢における圧縮強度比

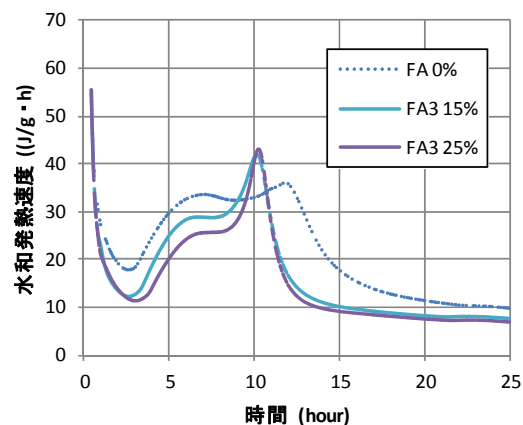


図-2 FA 配合の水和発熱速度

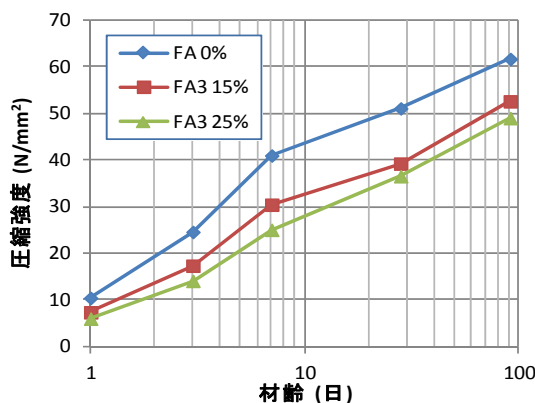


図-3 FA3 配合の圧縮強度

表-5 フレッシュ性状試験結果

配合種類	添加剤		フロー値比 (%)	空気量 (%)
	種類	(C+FA)×%		
FA 0%	—	—	100	4.0
FA3-15%	—	0	109	3.9
	A	0.01	109	3.9
		0.02	109	4.0
	B	0.01	108	3.6
		0.02	110	4.4
		0.04	107	4.0
	C	0.06	108	4.1
		0.02	111	3.8
		0.04	109	3.8
	FA3-25%	—	0	114
A		0.02	109	3.6
B		0.02	110	4.4
		0.04	113	4.2
		0.06	114	4.3
C		0.08	114	4.3
		0.04	114	4.0
		0.06	111	4.1
0.10	118	3.9		
0.15	113	4.0		

図-6および図-7に、添加剤Cを使用したFA-15%配合およびFA-25%配合のモルタルにおける練上りから25時間までの水和発熱速度を示す。フライアッシュの内割置換率にかかわらず、添加剤Cの添加率増加に伴い、ピーク値は高くなり、ピーク到達時間も早くなる傾向にあった。また、FA-25%配合よりもFA-15%配合の方が、添加剤添加率の増加にともなうピーク到達時間は早くなる傾向にあった。

一般に、アミン類の硬化促進機構は、アルミネート相と石こうの反応によるエトリンガイトの生成を促進し、生成したエトリンガイトのモノサルフェート相への移行を促進するといわれていることから⁶⁾、本研究で使用したアミン類も、アルミネート相の水和を促進し、最大水和発熱速度が高くなったのではないかと考えられる。

また、水和発熱速度のピーク以外の部分では、フライアッシュを内割置換しているため、FA-0%配合と比較して低い傾向にあった。この傾向は、フライアッシュ置換率にかかわらず、添加剤の種類を変えても同様であった。

図-8に、FA-15%配合およびFA-25%配合における添加剤添加率と最大水和発熱速度を示す。添加剤Aは、フライアッシュ置換率にかかわらず、添加剤添加率を増加させても、最大水和発熱速度に大きな差は見られなかった。

これに対し添加剤Bは、添加率が増加するに従って最大水和発熱速度が高くなる傾向にあった。FA-15%配合の

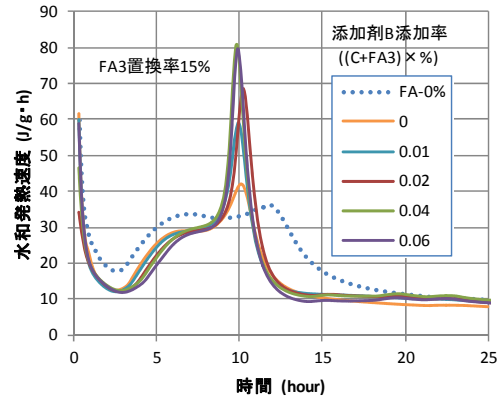


図-4 添加剤B・水和発熱速度 (FA3-15%)

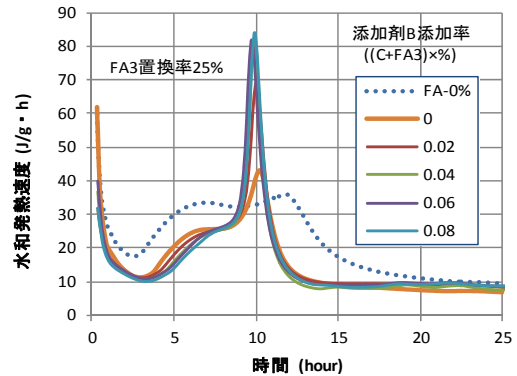


図-5 添加剤B・水和発熱速度 (FA3-25%)

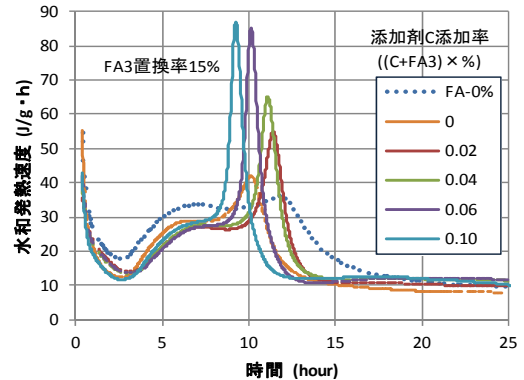


図-6 添加剤C・水和発熱速度 (FA3-15%)

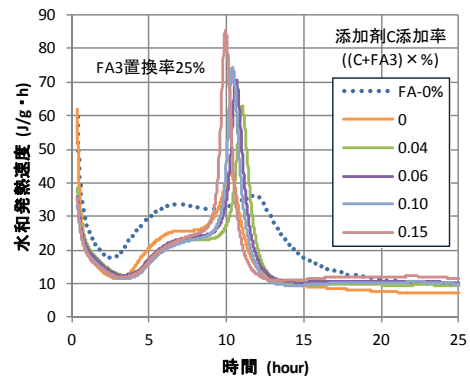


図-7 添加剤C・水和発熱速度 (FA3-25%)

場合、添加率が0.04%でほぼ最大となり、FA-25%配合の場合は、0.08%で最大となるため、FA-15%配合よりもFA-25%配合の方がやや添加率は高くなった。

また、添加剤Cは、添加剤Bと同様に添加率が増加するに従って最大水和発熱速度が高くなる傾向にあり、FA-15%配合の場合、添加率が0.06%でほぼ最大となり、FA-25%配合の場合、0.15%まで増加傾向にあった。添加剤Bは、ある一定量から水和発熱速度は増加しなかったが、添加剤Cでは、添加率が増加するに従い、水和発熱速度は上昇する傾向にあった。

(3) 圧縮試験結果

図-9および図-10に、FA-15%配合およびFA-25%配合における各種添加剤を使用したモルタルの材齢1日圧縮強度比を示す。今回使用した材料では、添加剤Aの強度増進効果を確認することはできなかった。添加剤Bおよび添加剤Cでは、圧縮強度比を増加させる効果が認められた。

FA-15%配合の材齢1日圧縮強度比は、添加剤Bでは0.02%が最大値を示し、0.02%を超えると添加率増加にともなう圧縮強度比の低下傾向が認められた。一方、添加剤Cでは、添加率0.02%でFA-0%配合と同等の圧縮強度であり、0.06%まで増加傾向を示した。FA-15%配合では、添加剤Cを添加することで、100%を超える圧縮強度比であり、FA-0%配合と同等またはそれ以上の材齢1日強度を得ることができた。

FA-25%配合の材齢1日圧縮強度比は、添加剤Bでは、添加率0.04%が最も高く、それ以上添加しても強度は低下する傾向にあった。添加剤Cは、添加率0.06%が最も高く、それ以降は添加剤Bと同様に強度増進は見られなかった。FA-0%配合との圧縮強度比は、添加剤Cを添加した場合、最大で95%となり、FA-0%配合の強度比に近い値を得ることができた。

図-11および図-12に、添加剤Bおよび添加剤Cを添加した場合の最大水和発熱速度と材齢1日強度の関係を示す。最大水和発熱速度が高くても、材齢1日強度が増進しない場合があり、材齢1日圧縮強度は、最大水和発熱速度との相関関係で説明できないといえる。

図-13に、各種添加剤を使用したモルタルの材齢25時間までの総水和発熱量を示す。本研究では、フライアッシュをセメントの内割で置換しているため、FA-0%配合よりも低い値を示したが、フライアッシュを使用した配合では、添加剤無添加よりも高い傾向にあった。しかし、最大水和発熱速度は、FA-0%配合よりも高く、FA-25%配合よりもFA-15%配合の方が高い結果となった。

通常、セメントの水和初期は、主にエーライトとフェライト相の水和が活発であり、接水直後はエーライトが急激に溶解しC-S-Hの水和物を生成する。

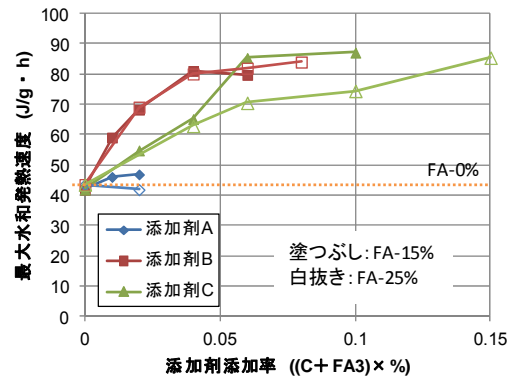


図-8 最大水和発熱速度

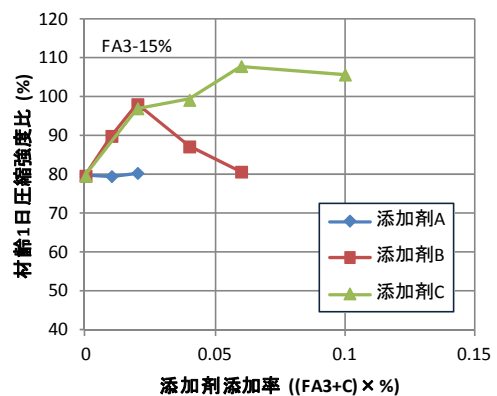


図-9 FA3-15%における材齢1日強度比

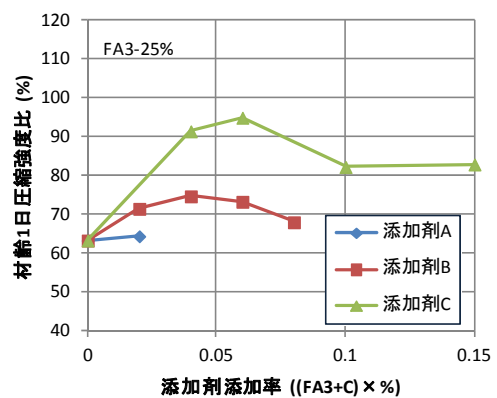


図-10 FA3-25%における材齢1日強度比

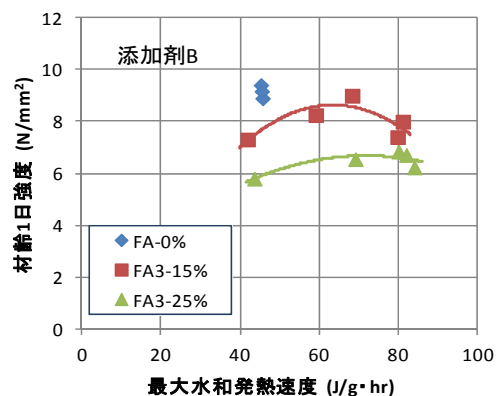


図-11 材齢1日強度と最大水和発熱速度

本研究では、フライアッシュを内割で使用しており、総粉体に対するセメントの量が少なく、セメント単独配合と比較して水和反応するセメント量が少ない。添加剤 A (トリスプロパノールアミン) は、エーライトの水和は遅延させるがフェライト相の水和を促進し、エトリンガイトの生成を促進するといわれているが⁷⁾、本研究のようにセメントが少ない場合は、水和発熱速度の上昇は見られず、強度は増進しなかった。しかし、添加剤 B ならびに添加剤 C は、FA-0%配合よりも最大水和発熱速度が高い。最大水和発熱速度のピークに到達している時間では、アルミネート起源のエトリンガイトがモノサルフェートに転化し、水和を促進していると考えられる。しかしこの反応は、長期にわたるものではなく、練り上がり約 10 時間後から数時間で終了したため、25 時間以内の総水和発熱量には影響を及ぼさなかったのではないかと思われる。

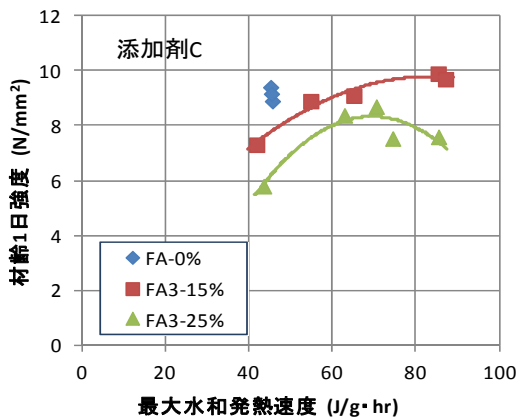


図-12 材齢 1 日強度と最大水和発熱速度

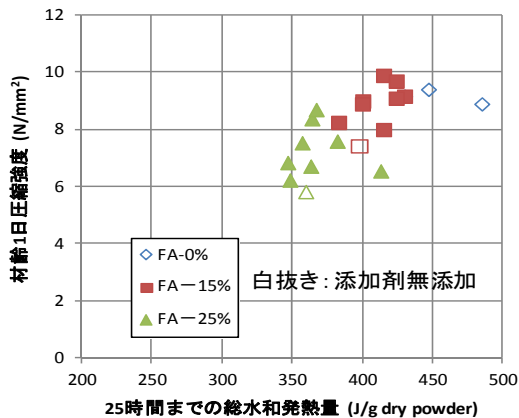


図-13 材齢 25 時間までの総水和発熱量

4. まとめ

以下の結果が得られた。

- (1) 材齢 3 日までの強度増進性が低いフライアッシュを使用したフライアッシュセメント B 種および C 種想定配合にて添加剤を添加して材齢 1 日強度増進を試みた。添加剤は、トリスプロパノールアミン、アミン系添加剤、アミン系添加剤+無機塩類と低分子特殊有機化合物の混合体の 3 種類を使用したところ、トリスプロパノールアミン以外の 2 種類で、水和発熱速度が添加剤添加率によって上昇することがわかった。
- (2) フライアッシュを内割置換率した配合で、アミン系添加剤を添加することで水和発熱速度は上昇したが、内割置換率 15% の場合は、粉体に対して 0.02% 以上、内割置換率 25% の場合は、粉体に対して 0.04% 以上添加すると、材齢 1 日圧縮強度比は低下する傾向にあった。
- (3) フライアッシュセメント B 種想定配合では、普通ポルトランドセメント単独配合と同等もしくはそれ以上の材齢 1 日圧縮強度が得られた。また、フライアッシュセメント C 種想定配合では、普通ポルトランドセメント単独配合と同等の強度は得られなかったが、強度比で 95% の強度発現性が得られた。
- (4) 添加剤をフライアッシュ内割配合に添加することで、添加剤無添加のフライアッシュ配合よりは 25 時間までの水和発熱量は高くなるが、普通ポルトランドセメント単独配合よりは低くなった。

参考文献

- 1) E.Gartner and D.Myers: Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration, J.Am.Ceram.Soc 76, pp.1521-1529, 1993
- 2) 波多野眞司, 三谷敏博, 小西勝介, 赤塚久修: 石炭灰の微粉碎化によるセメント混和材の開発, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.42-51, 2007.1
- 3) 宮川美穂, 西村正, 岩城圭介: フライアッシュ用添加剤による初期強度増進に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海), pp.553-554, 2012
- 4) JCI-C39, セメント・コンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.15-17, 1996.5
- 5) コンクリート混和材料ハンドブック, (社) 日本材料学会編, pp.69-77, 2004.4
- 6) 田麦典房: VII.凝結・硬化調節剤: コンクリート混和剤の開発と最新技術, シーエムシー, pp.94-107, 1995.