

# 論文 置換率および養生条件がフライアッシュを用いたモルタルの品質に及ぼす影響

小川 由布子<sup>\*1</sup>・宇治 公隆<sup>\*2</sup>・上野 敦<sup>\*3</sup>

**要旨:** 環境への負荷が少ないとされるフライアッシュセメントを、汎用的に利用することが期待されている。本研究では、フライアッシュの結合材としての性能を定量的に評価することを目的とし、モルタルを対象として強度発現性状および中性化性状について基礎検討を行った。この結果、任意の条件における、フライアッシュ単位量の結合材としての特性を、ポルトランドセメントに対する割合で表すセメント換算係数を導入することで、フライアッシュの各特性への貢献度を定量的に評価できることを明らかにした。

**キーワード:** フライアッシュ, 置換率, 養生温度, 養生期間, セメント換算係数

## 1. はじめに

普通セメントと比較して、環境負荷の小さい材料とされるフライアッシュは、これまで主に水和熱低減を目的として、マスコンクリート構造物に使用されてきた。今後は、地球温暖化抑制の観点からも、セメントの一部を置換したフライアッシュセメントを、汎用的にコンクリートに使用することが社会的に要請されることとなると思われる。

フライアッシュは良質なボゾランであり、配合条件と養生条件が適切であれば、ポルトランドセメントの水和生成物との反応（ボゾラン反応）により組織が緻密化し、コンクリートの品質を向上させる効果がある。これまでの研究により、フライアッシュのボゾラン反応に温度依存性があること、練上がり温度による影響も顕著であることがわかっている<sup>1)</sup> また、低置換率でフライアッシュを用いた場合、ボゾラン反応が活性化される可能性が示されている<sup>2)</sup>。

本研究は、フライアッシュの置換率および養生条件を要因とし、フライアッシュがコンクリートの強度と組織の緻密化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、フライアッシュ混和モルタルの強度発現性状および中性化性状について基礎的に検討したものである。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

セメントは、密度  $3.16\text{g/cm}^3$  の研究用セメントを、フライアッシュは、密度  $2.24\text{g/cm}^3$  のフライアッシュ II 種を使用した。これらの物理試験結果を、表-1 および表-2 に示す。また、細骨材は、表乾密度  $2.63\text{g/cm}^3$  の砂岩砕砂を使用した。

表-1 研究用セメントの物理試験結果

| 密度<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | 比表面積<br>[cm <sup>2</sup> /g] | 凝結   |      |      | 安定性<br>(パット法) | 圧縮強度<br>[N/mm <sup>2</sup> ] |      |      |
|----------------------------|------------------------------|------|------|------|---------------|------------------------------|------|------|
|                            |                              | 水量   | 始発   | 終結   |               | 3日                           | 7日   | 28日  |
| 3.16                       | 3350                         | 28.8 | 2-00 | 3-12 | 良             | 27.0                         | 45.4 | 65.0 |

表-2 フライアッシュの物理試験結果

| 密度<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | 粉末度                                |                     | フロー値比<br>[%] | 活性度指数 |       |
|----------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------|-------|-------|
|                            | 45 $\mu\text{m}$ ふるい残分<br>(網ふるい方法) | ブレン値比表面積<br>(ブレン方法) |              | 材齢28日 | 材齢91日 |
| 2.24                       | 4                                  | 3830                | 109          | 87    | 97    |

表-3 モルタルの示方配合

| 水結合材比<br>W/(C+F)<br>[%] | 置換率<br>F/(C+F)<br>[%] | 単位量<br>[kg/m <sup>3</sup> ] |     |     |      |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-----|------|
|                         |                       | W                           | C   | F   | S    |
| 40                      | 0                     | 279                         | 698 | 0   | 1315 |
| 50                      | 0                     | 306                         | 612 | 0   | 1315 |
| 60                      | 0                     | 327                         | 546 | 0   | 1315 |
| 50                      | 15                    | 299                         | 508 | 90  | 1315 |
| 50                      | 25                    | 294                         | 442 | 147 | 1315 |
| 50                      | 35                    | 290                         | 377 | 203 | 1315 |

### 2.2 配合条件

モルタルの示方配合は表-3 に示すとおりで、ペースト部の組成による影響を顕著とするため、ペーストと細骨材の体積比を1の一定とした。水結合材比は50%一定とし、フライアッシュの置換率は、フライアッシュセメント B 種(10~20%)、C 種(20~30%)の規格を考慮し、質量比で15, 25, 35%とした。

さらに、セメント換算係数を求めるため、結合材に普通ポルトランドセメントのみを使用したモルタル（置換率0%）について、水セメント比50%に加え、40%および60%についても試験した。

\*1 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市基盤環境工学専攻 工修 (正会員)

\*2 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市基盤環境工学専攻 教授 工博 (正会員)

\*3 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市基盤環境工学専攻 准教授 工博 (正会員)

### 3.強度発現性

#### 3.1 実験内容

フライアッシュの置換率を前述のとおり 3 水準とし、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$  の円柱供試体を作製し、打設後 24 時間以内に脱型して、水中養生を行った。養生温度は 10、20 および 30℃の 3 水準とした。

圧縮強度試験は、JSCE-G 505 に従った。試験材齢は、3、7、14、28、56 および 91 日とし、供試体 3 本を一組として試験した。さらに、モルタルの細孔径分布の傾向を検討するため、圧縮強度試験後の円柱供試体のうち、損傷の少ない比較的健全な部分を 2.5mm 以上 5.0mm 以下に粉碎した試料を用い、水銀圧入法（測定範囲は、直径 6nm～500  $\mu\text{m}$ ）により、細孔径分布試験を実施した。

#### 3.2 試験結果および考察

##### (1)細孔構造の変化

フライアッシュを混和したモルタル（以下、FA モルタル）の細孔径分布における最頻径を、ポルトランドセメントモルタル（以下、PC モルタル）の最頻径を基準とし、最頻径比として表すと図-1～3 のようになる。ここでの最頻径は、差分圧入量が最も多い細孔径である。図の点線は、最頻径比が 1、すなわち PC モルタルと同じ最頻径であることを示している。

図-1 の養生温度 10℃において、材齢に関わらず、FA モルタルと PC モルタルの差が、顕著とならない。これに対し、図-2 および 3 の養生温度 20℃および 30℃においては、FA モルタルの最頻径は、材齢初期では PC モルタルよりも大きく、材齢の進行とともに同等となり、長期材齢では PC モルタルよりも小さくなるのがわかる。このことは、フライアッシュの反応によって組織が緻密化していることを表していると考えられる。

##### (2)強度発現性状の近似

圧縮強度とセメント水比の直線近似において、実験誤差が大きく影響することと、さらにこれが後述のセメント換算係数に影響することを考慮し、モルタルの強度発現性状を定式化することとした。材齢にともなう強度発現性状を式(1)を用いて、双曲線近似した。

$$f'_c(t) = f'_{c\infty} \frac{at}{1+at} \quad (1)$$

$f'_c(t)$ : 材齢  $t$  日の圧縮強度 [ $\text{N/mm}^2$ ]

$f'_{c\infty}$ : 最終強度 [ $\text{N/mm}^2$ ]

$a$ : 実験定数

$t$ : 材齢 [日]

図-4 に例として、置換率 15%の強度発現性状の実測データと近似曲線を示した。表-4 に水結合材比 50%、置換率 0～35%における、実験定数  $a$ 、最終強度および決定係数（以下、 $R^2$  値）を示す。 $R^2$  値からもわかるように、圧縮強度は式(1)により良好に近似できており、試験誤差も

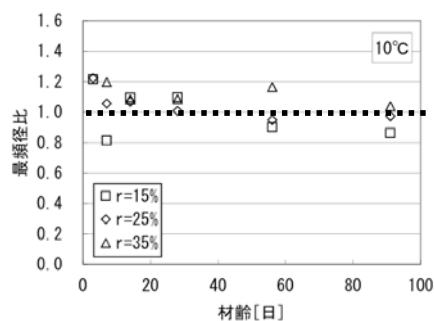


図-1 最頻径比の経時変化

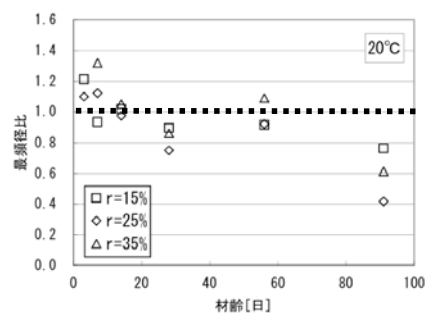


図-2 最頻径比の経時変化

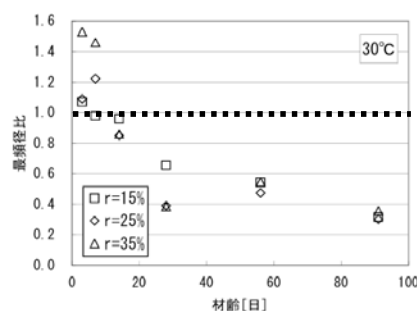


図-3 最頻径比の経時変化

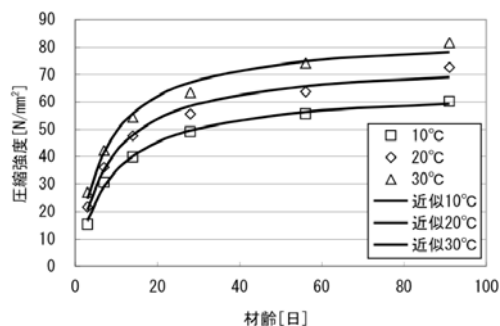


図-4 強度発現性状の近似例 (r=15%)

表-4 強度発現の双曲線近似における  
実験定数、最終強度および  $R^2$  値

| 養生温度    | 10℃      |                          |              |  | 20℃      |                          |              |  | 30℃      |                          |              |  |
|---------|----------|--------------------------|--------------|--|----------|--------------------------|--------------|--|----------|--------------------------|--------------|--|
| 置換率 [%] | 実験定数 $a$ | 最終強度 [ $\text{N/mm}^2$ ] | 決定係数 $R^2$ 値 |  | 実験定数 $a$ | 最終強度 [ $\text{N/mm}^2$ ] | 決定係数 $R^2$ 値 |  | 実験定数 $a$ | 最終強度 [ $\text{N/mm}^2$ ] | 決定係数 $R^2$ 値 |  |
| 0       | 0.1357   | 73.1                     | 0.996        |  | 0.1695   | 77.9                     | 0.999        |  | 0.2701   | 75.3                     | 0.992        |  |
| 15      | 0.1150   | 65.1                     | 0.996        |  | 0.1259   | 75.1                     | 0.840        |  | 0.1585   | 84.4                     | 0.985        |  |
| 25      | 0.1086   | 60.0                     | 0.998        |  | 0.0919   | 75.5                     | 0.974        |  | 0.1031   | 88.0                     | 0.985        |  |
| 35      | 0.0740   | 50.4                     | 0.992        |  | 0.0681   | 62.3                     | 0.985        |  | 0.0742   | 79.7                     | 0.995        |  |

解消されるため、以降の検討における強度は、この近似値を用いることとした。

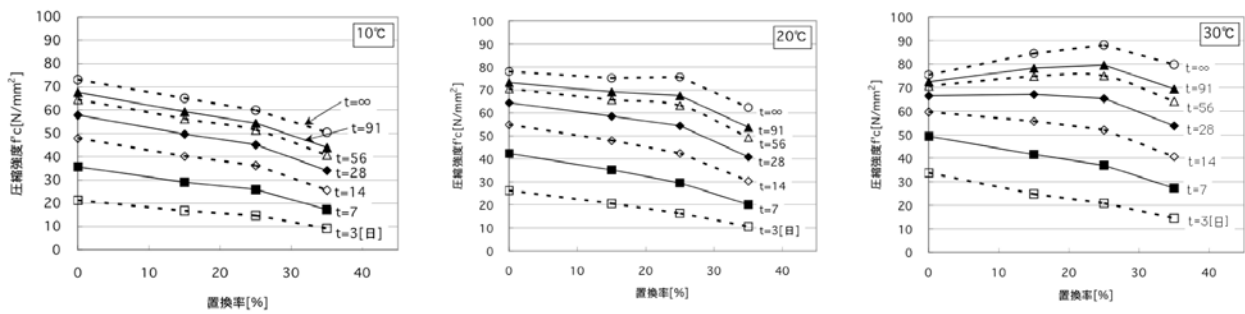


図-5 強度発現に及ぼす置換率の影響

### (3)置換率および養生温度の影響

モルタルの強度発現に及ぼすフライアッシュの置換率の影響を養生温度別に示すと図-5 のようになる。養生温度 10℃では、材齢に関わらず、置換率の増加とともに、強度が低下する。養生温度 20℃の場合、材齢 3 日では置換率の増加にともない、強度が直線的に低下するが、材齢の進行にともない、置換率 15%および 25%の強度が増大し、 $t=\infty$ の最終強度で置換率 0%の強度と同等となる。養生温度 30℃では、10℃および 20℃の場合と比べ、FA モルタルの強度が、材齢の進行にともなって顕著に増加する。そして、置換率 15%および 25%では、材齢 28 日以降で置換率 0%よりも高い強度を示している。一方、置換率 35%の強度発現は、最終強度 ( $t=\infty$ ) で、置換率 0%と同等となるに留まっている。

これらのことを総合的に解釈すると、フライアッシュは、養生温度が高く、置換率 15%および 25%の場合、より強度に貢献するといえる。

### (4)セメント水比と圧縮強度の関係

FA モルタル中のポルトランドセメントのみによるセメント水比を、置換率と結合材水比の関係で表すと式(2)のとおりとなる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{水結合材比} : \frac{B}{W} = \frac{(C+F)}{W} \\ \text{置換率} : r = \frac{F}{C+F} \end{array} \right\} \frac{C}{W} = \frac{B}{W} \times (1-r) \quad (2)$$

B,W,C,F:結合材,水,セメント,フライアッシュの  
単位量[kg/m³]

r:置換率

このセメント水比と実験から求めた圧縮強度の関係を整理すると、図-6 および 7 のとおりとなる。養生温度 10℃の場合は、材齢に関係なく、実線で示した FA モルタルの直線が、破線の PC モルタルの直線の延長線上にあり、フライアッシュがほとんどモルタルの強度に貢献していないことがわかる。一方、養生温度 20℃および 30℃の場合は、セメント水比としては小さいが、長期材齢の強度が大きくなっていることがわかる。すなわち、

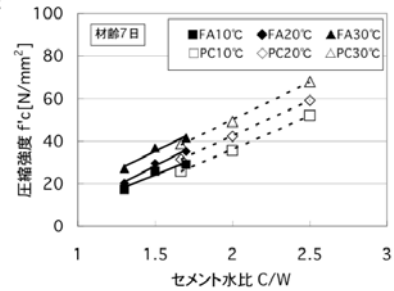


図-6 セメント水比と圧縮強度の関係（材齢 7 日）

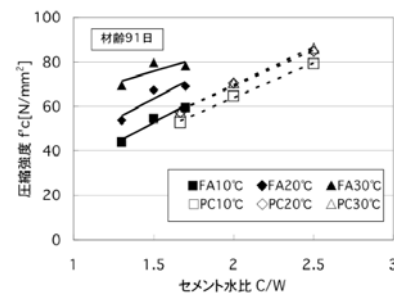


図-7 セメント水比と圧縮強度の関係（材齢 91 日）

材齢の進行にともない、フライアッシュがモルタルの強度増大に貢献していることがわかる。また、材齢の進行にともなって、PC モルタルの直線（破線）は、養生温度 20℃と 30℃の場合の差がほとんどなくなっているが、実線の FA モルタルの場合は、養生温度による差が顕著となる。このことから、養生温度が高いほど、材齢が長いほど、フライアッシュの強度に対する貢献度が高いことがわかる。また、逆に養生温度 10℃ではほとんど強度貢献しない可能性があることもわかる。

### 3.3 セメント換算係数

#### (1)セメント換算係数の算出

セメント換算係数  $k_c$  は、置換率や養生温度などの任意の条件における、フライアッシュ単位量の結合材としての強度発現性能を、ポルトランドセメントの性能に対する比率で表わしたもの<sup>3)</sup>で、以下のように算出することができる。

圧縮強度がセメント水比に支配されることから、FA モルタルの水結合材比  $(C+F)/W$  を  $(C+k_c F)/W$  とおき、以下の手順で  $k_c$  を算出する。はじめに、式(3)のように、

この $(C+k_cF)/W$  と同等の強度を有する PC モルタルのセメント水比(以下,  $(C/W)_{eq}$ )を等価とする。

$$\frac{C+k_cF}{W} = \left( \frac{C}{W} \right)_{eq} \quad (3)$$

$W, C, F$  : 水, セメント, フライアッシュの単位量

この $(C/W)_{eq}$  は, PC モルタルのセメント水比と圧縮強度の関係を一次直線式により定式化し, FA モルタルの圧縮強度を代入することで求めることができる (図-8 参照)。求まった $(C/W)_{eq}$  と置換率  $r$  を表わす式(4)を用いて  $k_c$  を求めると, 式(5)のとおりとなる。

$$r = \frac{F}{C+F} \quad (4)$$

$$k_c = \left\{ \frac{\left( \frac{C}{W} \right)_{eq}}{\left( \frac{C}{W} \right)} - 1 \right\} \times \left( \frac{1-r}{r} \right) \quad (5)$$

フライアッシュの強度発現に対する性能は,  $k_c$  を用いることにより,  $k_c < 1$  でポルトランドセメントより劣り,  $k_c = 1$  で同等,  $k_c > 1$  でポルトランドセメントを上回ることが示される。この評価により, 任意の養生および配合条件における, フライアッシュが持つ強度発現に対する性能を, 定量的に表すことができる。

#### (2) 養生温度と材齢による $k_c$ の変化

セメント換算係数  $k_c$  の材齢にともなう変化を養生温度ごとに, 図-9～11 に示す。いずれの図においても, フライアッシュがポルトランドセメントと同等の性能を示している  $k_c=1$  を太線で表示している。

養生温度 10℃では, 材齢および置換率に関わらず,  $k_c$  は 0 付近で変化が見られない。すなわち, 養生温度 10℃では, フライアッシュは強度発現に貢献していないことがわかる。養生温度 20℃では, 置換率 15%および 25%の場合, 材齢 91 日で  $k_c$  が 1 に近づいている。養生温度 30℃では, 置換率 15%および 25%の場合において, 材齢 28 日で  $k_c$  が 1 を超え, 材齢 91 日で  $k_c$  は 1.5 に達している。置換率 35%の場合は, 材齢 91 日でセメントと同等の性能を発揮するが, 置換率 15%および 25%の場合と同等の効果は発揮できない。これは, 未水とフライアッシュに対する, 水酸化カルシウムの供給量が少ないためと考えられる。すなわち,  $k_c$  による評価で, フライアッシュは, 高い養生温度, かつ置換率が 15%または 25%であるとき, ポルトランドセメント以上の性能を発揮することが明らかになる。

## 4. 中性化性状

### 4.1 実験内容

モルタル打込み後 24 時間で脱型し, 湿潤養生を開始した。養生温度は 20 または 30℃, 養生期間を 14 または

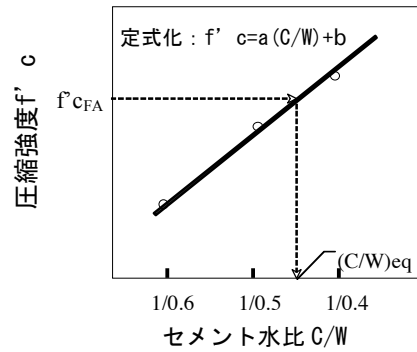


図-8 セメント換算係数  $k_c$  の算出

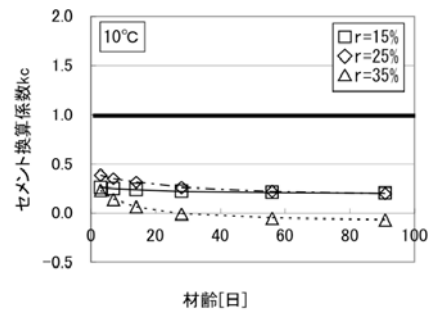


図-9 セメント換算係数  $k_c$  の経時変化 (10℃)

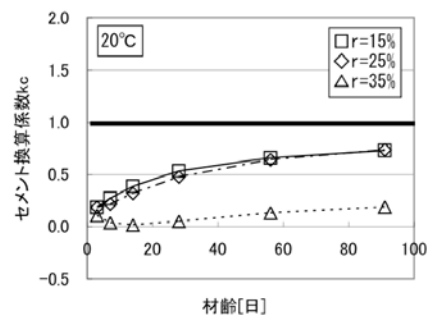


図-10 セメント換算係数  $k_c$  の経時変化 (20℃)

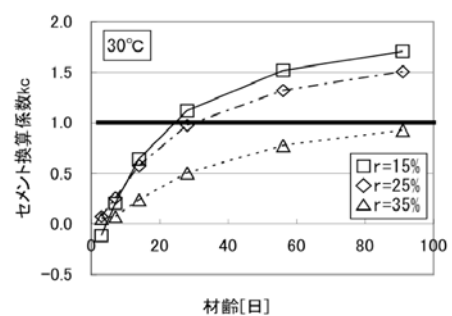


図-11 セメント換算係数  $k_c$  の経時変化 (30℃)

28 日とし, 標準的な養生(20℃, 28 日)と養生温度 30℃の場合, およびそれぞれの温度における初期材齢の場合を比較した。各供試体は, 湿潤養生後, 気中保存(温度 20℃, 相対湿度 65%)し, 図-12 に示すとおり, 打設後からの材齢 35 日で, 中性化促進槽(温度 20℃, 相対湿度 60%,  $CO_2$  5.0%)に暴露した。

促進中性化試験では, JIS A 1153 に準拠し, 100×100×400mm の供試体を各条件につき 2 本ずつ用意した。打

込み面に対する1側面のみを暴露面とし、その他の面をエポキシ樹脂でシールした。中性化深さは、JIS A 1152に準拠し、暴露期間1,4,8,13,26週で、供試体を暴露面に直交する断面で割裂し、フェノールフタレイン法により測定した。供試体断面における中性化深さを10ヶ所計測し、この平均値を算出した。

また、細孔径分布試験を、上記と同じ養生を行った円柱供試体の比較的健全と考えられる部分を2.5mm以上5.0mm以下に破砕した試料を用いて、中性化槽暴露時と同一材齢(35日)で行った。さらに、このとき、示差熱質量分析試験を行い、単位結合材中の水酸化カルシウム量(以下、CH量)を求めた。

#### 4.2 試験結果および考察

##### (1) 中性化深さと中性化速度係数

中性化深さの経時変化を養生温度ごとに整理すると、養生温度30℃の場合、図-13のようになる。養生温度および養生期間によって多少の違いはあるが、一般に、フライアッシュの置換率が大きくなると中性化深さも大きくなることからわかる。これは養生温度20℃の場合も同様の傾向である。

中性化深さが暴露期間の1/2乗に比例すること( $\sqrt{t}$ 側)にしたがい、式(6)により両者の関係を直線近似し、中性化速度係数 $\alpha$ を求めた。

$$y = \alpha \sqrt{t} \quad (6)$$

ここで、y: 中性化深さ[mm]

t: 暴露期間[週]

$\alpha$ : 中性化速度係数[mm/ $\sqrt{\text{週}}$ ]

##### (2) 中性化速度係数とフライアッシュの置換率

フライアッシュの置換率と中性化速度係数の関係を図-14に示す。前項でも述べたとおり、 $\alpha$ に対する湿潤養生期間および養生温度の影響は顕著とはならず、置換率が大きくなるにつれて中性化速度係数も比例的に大きくなっている。

これらの結果を総合すると、FAモルタルの中性化性状は、フライアッシュの反応による組織の緻密化よりも、ポルトランドセメントをフライアッシュで置換することによる、CH量の減少に大きく影響を受けていると推察される。

##### (3) 中性化速度係数とCH量

単位結合材ペースト中のCH量と中性化速度係数の関係を図-15に示す。一般に、ペースト中のCH量は、フライアッシュ置換率の増大によって低下する。また、CH量が減少するとともに、中性化速度係数は大きくなることからわかる。すなわち、ポルトランドセメントをフライアッシュで置換することにより、水酸化カルシウムの生成量が減少し、中性化の進行が促進されることがわかる。



図-12 促進中性化試験における養生条件

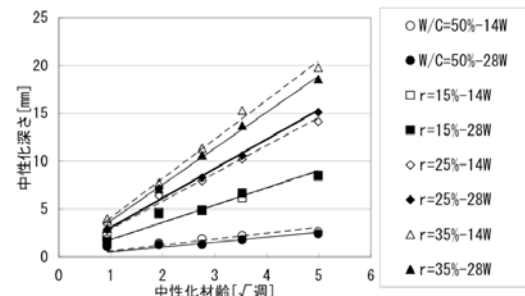


図-13 中性化深さ(養生温度30℃)

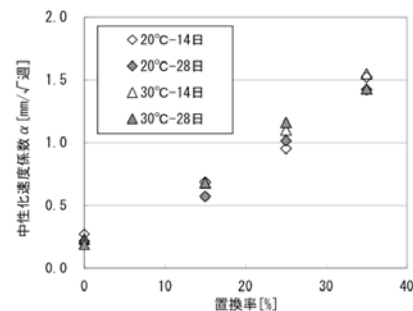


図-14 置換率と中性化速度係数の関係

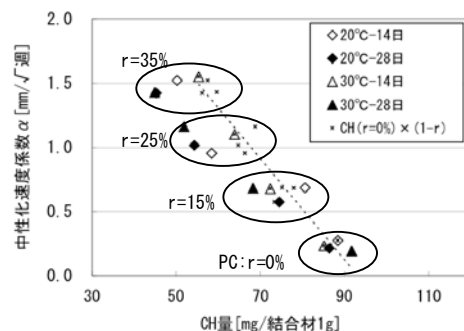


図-15 中性化速度係数とCa(OH)<sub>2</sub>の関係

フライアッシュのセメント置換によって、比例して減少すると仮定した場合のCH量を×印で示した。

$$CH' = (CH)_{r=0\%} \times (1-r) \quad (7)$$

CH': ある置換率において生成されると推測されるCH量

(CH)<sub>r=0%</sub>: 置換率が0%におけるCH量

r: 置換率

図-15に置換率が0%の場合のCH量が、式(7)のとおり、図-15中の×印を近似的に結んだ破線と比較して、FAモルタル中のCH量は小さいことがわかる。これは、フライアッシュがボゾラン反応によりCHを消費しているた

めと考えられる。また、置換率が大きくなるにつれて、両者の差は増大し、CH 消費量が大きくなることからわかる。なお、この CH 消費量を結合材 1g 中のフライアッシュ量で除して、単位量のフライアッシュが消費する CH 量を試算した。この結果、FA1g の CH 消費量は、最も反応が進むと考えられる 30℃、28 日の場合において、置換率 15、25 および 35%で、それぞれ 97、102 および 63mg となり、置換率 35%に比べ、低置換率である 15 および 25%の方が CH を消費しており、フライアッシュの反応がより進行していることがわかる。なお、この結果は、前述の強度発現性状の結果と対応するものである。

同じ置換率で比較すると、湿潤日数の長い方が、結合材 1g 中の CH 量は減少する傾向にある。また、この減少量は、養生温度 30℃の方が大きい。これは、フライアッシュのポゾラン反応によって、CH が消費されることを表しているものと考えられる。しかし、同じ置換率内での CH 量の減少による中性化速度係数の増大は明瞭ではない。これは、フライアッシュのポゾラン反応により組織が緻密になり、CO<sub>2</sub>の拡散が抑制されるためと考えられる。

#### 4.3 中性化に関するセメント換算係数

##### (1)セメント換算係数の算出

中性化速度係数が水セメント比に支配されることから、中性化速度に関するセメント換算係数  $k_n$  を強度発現の場合と同様に、水セメント比に着目して算出した。

##### (2)セメント換算係数 $k_n$ と湿潤養生日数の関係

湿潤養生日数とセメント換算係数  $k_n$  の関係を図-16 に示す。置換率が低く、湿潤養生日数が長いほど、セメント換算係数が小さくなり、特に、養生温度が 30℃の場合、顕著に小さくなっている。この変化は、低置換率で、養生温度が高いほど、フライアッシュの反応が進行し強度発現に貢献することと対応している。

フライアッシュの反応の中性化に対する影響には、中性化を抑制する方向の組織の緻密化による CO<sub>2</sub> 拡散抑制効果と、中性化を促進する水酸化カルシウムの消費という、相反する効果が含まれる。 $k_n$  は、フライアッシュ単位量の貢献度の評価であり、本実験では低い置換率において、より小さな値をとり、すべて負の値をとった。すなわち、単位量のフライアッシュを対象とした評価としては、組織の緻密化による中性化抑制効果よりも、中性化速度を大きくする影響が卓越することを示している。既往の研究<sup>4)</sup>によると、このセメント換算係数は正の小さな値となっている。すなわち、使用するフライアッシュの反応性によって、セメント換算係数  $k_n$  は変化するものと考えられる。

しかし、実際のモルタルの中性化深さは、配合中のフライアッシュ量に顕著に影響されるので、置換率の増大にともない大きくなることを考慮しておく必要がある。

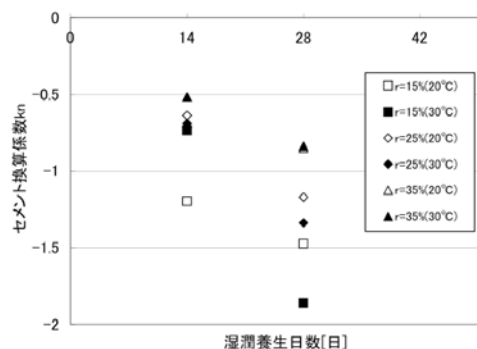


図-16 湿潤養生日数とセメント換算係数

#### 5. まとめ

- (1)セメント換算係数  $k_c$  および  $k_n$  を導入することで、任意の条件における、フライアッシュ単位量の強度発現への貢献度および中性化への影響を定量的に評価できる。
- (2) フライアッシュは、養生温度 20℃および 30℃において、置換率 35%に比べ、低置換率の 25 および 15%の方が、強度発現が良好であり、長期材齢において普通セメント以上の性能を発揮する。
- (3)養生温度 10℃においては、 $k_c$  値が、材齢に関わらず 0 に近いことから、フライアッシュは強度発現に貢献しないことがわかる。
- (4)フライアッシュの置換率が大きいほど、モルタルの中性化深さは大きく傾向がある。
- (5)フライアッシュの反応による中性化の抑制作用よりも、セメントのフライアッシュ置換およびポゾラン反応による消費により、水酸化カルシウムが減少し中性化を促進する作用の方が卓越し、 $k_n$  値が負の値を示す可能性もある。

#### 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ゾ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) 原田奈央，國府勝郎，上野敦，宇治公隆：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影響，土木学会第 57 回年次学術講演会講演概要集，第 V 部，CD-ROM，V-743，2002
- 3) Hassaballah, A and WENZEL, H : A Strength Definition for the Water to Cementitious Materials Ratio, Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-153, Vol.1, pp.417-437, 1995
- 4) 佐伯竜彦・長瀧重義：散水促進中性化試験による中性化深さの予測，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.15，No.1，pp.801-806，1993