

論文 初期・暴露養生条件が分級フライアッシュコンクリートの強度発現性と微視的内部組織の形成過程に及ぼす影響

猪股 亮太*1・菊地 弘紀*2・参納 千夏男*3・鳥居 和之*4

要旨：北陸地方では、「地産地消の促進」と「環境負荷の低減」を目的として、フライアッシュをコンクリートに積極的に活用することが推奨されている。本研究では、北陸地方で供給されている分級フライアッシュを使用したコンクリートの強度発現と内部組織に及ぼす初期・暴露養生条件の影響を検討した。その結果、十分な水分供給下では、分級フライアッシュのポゾラン反応が進行し、骨材界面の組織が緻密になるとともに粗大な空隙が減少することによって強度が増進することが明らかとなった。

キーワード：フライアッシュ、強度発現性、初期・暴露養生条件、偏光顕微鏡観察、SEM-EDS

1. はじめに

北陸地方では、産学官連携による「北陸地方におけるコンクリートへのフライアッシュの有効利用促進検討委員会（委員長：金沢大学鳥居和之教授）」（平成23年1月設立）の研究成果の一環として、この地域に根ざした「地産地消の促進」と「環境負荷の低減」を目的とし、石炭火力発電所から産出されるフライアッシュをコンクリートに積極的に活用していくことが推奨されている¹⁾²⁾。このため、フライアッシュの品質確保の観点から、JIS A6201「コンクリート用フライアッシュ」に規定されているⅡ種に相当する原粉を分級し、ブレン比表面積を1,000cm²/g程度高くしたⅠ種に近い品質の分級フライアッシュの供給体制が整備されている。従来、フライアッシュを使用する場合の留意点として、初期強度発現性の不足が指摘されることがあったが、分級フライアッシュでは、粒径が細かいことによってポゾラン反応が比較的早期から進行し、強度発現性が良好であることが明らかとなっている³⁾⁴⁾⁵⁾。また、フライアッシュを使用したコンクリートの長期強度の発現に関しては、フライアッシュのポゾラン反応の進行による組織の緻密化が大きく関係しており、十分な水分供給がある環境下でフライアッシュを使用した場合には、フライアッシュのポゾラン反応の過程でフライアッシュ粒子周囲の粗大な空隙が減少することによって、長期強度が増大することが報告されている⁶⁾。一方、フライアッシュや高炉スラグなどの混

合セメントを使用した場合には、初期養生の影響が大きいことが指摘されており、コンクリート標準示方書においては、混合セメントを使用する場合には、普通セメントを使用した場合よりも、長く養生期間を設けることが規定されている⁷⁾。しかしながら、分級フライアッシュを使用した場合の初期・暴露養生条件と強度発現性や内部組織の緻密化との関係性に関しては、研究事例が少なく、分級フライアッシュを使用したコンクリートの実用化に際しては、データの蓄積が必要である。

そこで本研究では、初期・暴露養生条件を種々に変えた場合における、分級フライアッシュを使用したコンクリートの強度発現性とフライアッシュ粒子周囲の微視的内部組織の形成過程に着目し実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 分級フライアッシュコンクリートの使用材料と配合

コンクリートには普通ポルトランドセメント（T社製、密度：3.16g/cm³、等価アルカリ量：0.49%）と七尾大田火力発電所産の分級フライアッシュ（密度：2.33g/cm³、ブレン値：4380cm²/g）を使用した。今回使用した分級フライアッシュの物理的・鉱物的性質を表-1に示す。分級フライアッシュは平均粒径が7.61μm（原粉の1/3程度の粒径）で、かつ均一な球形の粒子の割合が多くなっているのが特徴である。また、石英やムライト等の結晶成分が少なく、非晶質相（シリカガラス）を多く含む特徴が

表-1 分級フライアッシュの物理的・鉱物的性質

物理的性質				鉱物組成(%)				
密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)	活性指数(%)		石英	ムライト	マグネタイト	ライム	非晶質相
		材齢28日	材齢91日					
2.33	4380	101	108	5.0	20.6	1.0	0.2	73.2

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科博士前期課程環境デザイン学専攻（学生会員）

*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類（学生会員）

*3 北陸電力（株）土木部 土木技術チーム 博（工）（正会員）

*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系 工博 教授（正会員）

あるので、通常のフライアッシュ（JIS II 種灰）よりもポズラン反応性やフロー値が大きく向上することが判明している¹⁾。このため、分級フライアッシュコンクリートの初期強度の発現性は、高炉セメント B 種よりも優れており、28 日材齢で普通ポルトランドセメントとほぼ同程度、91 日材齢でそれを上回る圧縮強度が得られている¹⁾。また、細骨材には 2 種類の陸砂（石川県手取川産と石川県高松産、それぞれの表乾密度：2.57g/cm³）を、粗骨材には陸砂利（石川県手取川産、表乾密度：2.61g/cm³）を使用した。これらの骨材は石川県の加賀地区での一般的なものである。本試験で使用した分級フライアッシュコンクリートの配合条件は、呼び強度：24、スランプ：12cm、空気量：4.5%、フライアッシュ置換率 15%（内割）とした。現在、北陸地方では、分級フライアッシュ置換率 15%（内割）が地域の塩害や ASR の抑制対策との関係から標準的な仕様として推奨されている。

2.2 試験体の種類と初期・暴露養生条件

コンクリート試験体は、直径 10cm×高さ 20cm の円柱試験体（強度試験用）である。すべての試験体は屋内に 24 時間静置した後に、(1) 水中浸漬養生（温度 20℃の水中浸漬養生、略号 W）、(2) 気中養生（温度 20℃、湿度 60%の屋内養生、略号 A）、(3) 1 週間の水中浸漬養生後に気中養生（略号 W7）、(4) 金沢大学構内での屋外暴露養生（略号 O）、のそれぞれの条件下において 1 年間の屋内および屋外での暴露を実施した。

2.3 測定項目と分析方法

測定項目は、圧縮強度、超音波パルス伝播速度、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔径分布の測定、DSC（示差走査熱量分析）および XRD（X 線回析分析）による水和生成物の同定、偏光顕微鏡および SEM-EDS による内部組織の観察である。DSC および XRD による分析では、試料の前処理として、強度試験に使用した試験体から採取したコンクリート片を真空乾燥で 1 日以上乾燥させた後、モルタル部分を 90μm 以下の大きさに粉碎し、粉碎した試料を真空乾燥で 1 日以上乾燥させた。細孔径分布

の測定は、材齢 1 年の試験体から厚さ約 10mm の円盤状片を切り出し、付着水を取り除くためにアセトンに浸漬し、5mm 程度の小片に切断し、その後凍結乾燥を行い、細孔径が 0.003μm～400μm の範囲で測定を行った。また、偏光顕微鏡による観察（クロスニコル）では、試験体の中央部よりコンクリートの小片を取り出し、15μm 程の厚さに研磨した薄片を作製し、骨材周囲の組織を観察した。さらに、SEM-EDS による観察では、試験体から採取したコンクリート片を横 10mm×縦 5mm×厚さ 2.5mm 程度に切り出し、蒸着処理の後に、フライアッシュ粒子の反応状況に着目して観察した。

3. 試験結果および考察

3.1 分級フライアッシュコンクリートの強度発現性

分級フライアッシュコンクリートの圧縮強度の材齢に伴う経時変化および各材齢期間の圧縮強度の増進率を図 1 および図 2 に示す。W の試験体は、初期強度（ σ_{28}/σ_7 ：121%）の発現が良好であるとともに、長期強度の伸び（ σ_{91}/σ_{28} ：122%、 σ_{365}/σ_{91} ：104%）も安定していたが、A の試験体は材齢 7 日以降の強度発現性（ σ_{28}/σ_7 ：111%、 σ_{91}/σ_{28} ：105%、 σ_{365}/σ_{91} ：91%）が最も小さかった。これは、比較的早期に試験体内部まで乾燥したために、セメントの水和反応およびそれに伴うフライアッシュのポズラン反応が十分に行われなかったためであると推察された。また、W7 の試験体は材齢 91 日以降、圧縮強度が低下（ σ_{365}/σ_{91} ：87%）した。これは、材齢 7 日以降、水分供給が遮断された環境下に養生したために、試験体内部の水分が不足し、フライアッシュによるポズラン反応が継続的に行われなかったためと考えられる。また、O の試験体は、打込み後 1 週間は気温 30℃以上の晴天が続いたため（金沢市の 8 月 12 日～19 日の期間内の降水量は 0mm：金沢地方気象台観測データ参照）に材齢 7 日の強度が抑制されたが、それ以降、降雨や降雪の影響でセメント粒子の水和反応が再開し、フライアッシュによるポズラン反応も進行したことで、

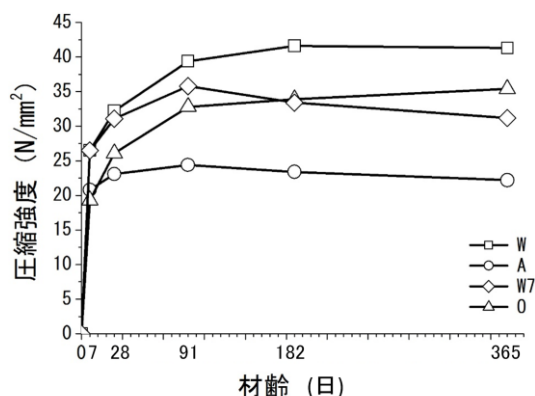


図 1 圧縮強度と材齢との関係

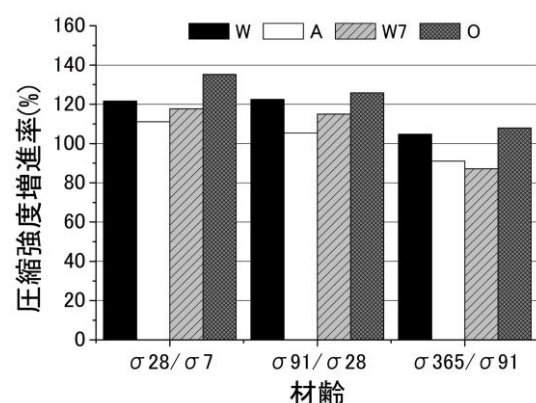
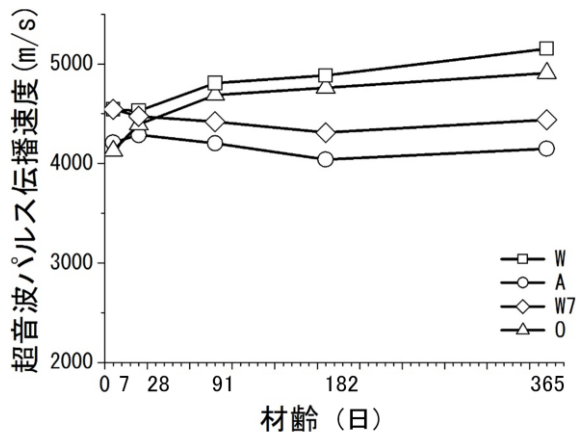
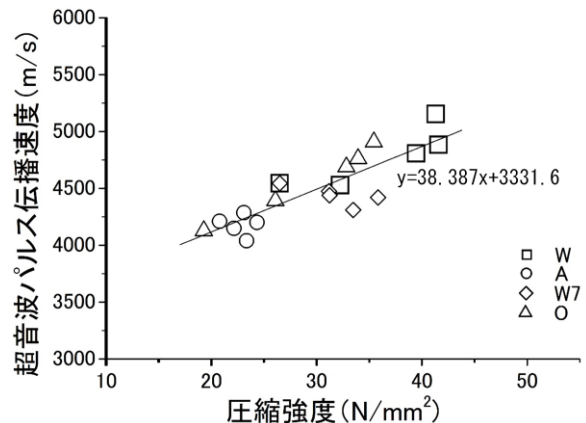


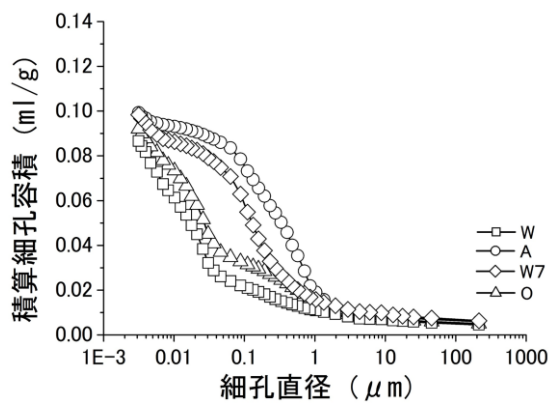
図 2 各材齢期間の圧縮強度の増進率



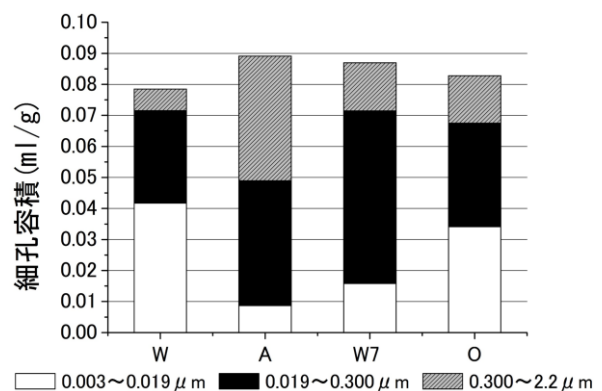
図－3 超音波パルス伝播速度と材齢との関係



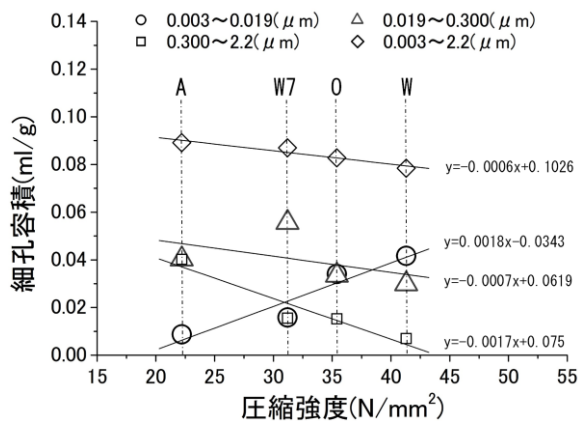
図－4 圧縮強度と超音波パルス伝播速度との関係



図－5 細孔径分布曲線(材齢1年)



図－6 積算細孔径分布(0.300～2.2 μmの範囲)と細孔容積の関係



図－7 圧縮強度と細孔容積の関係

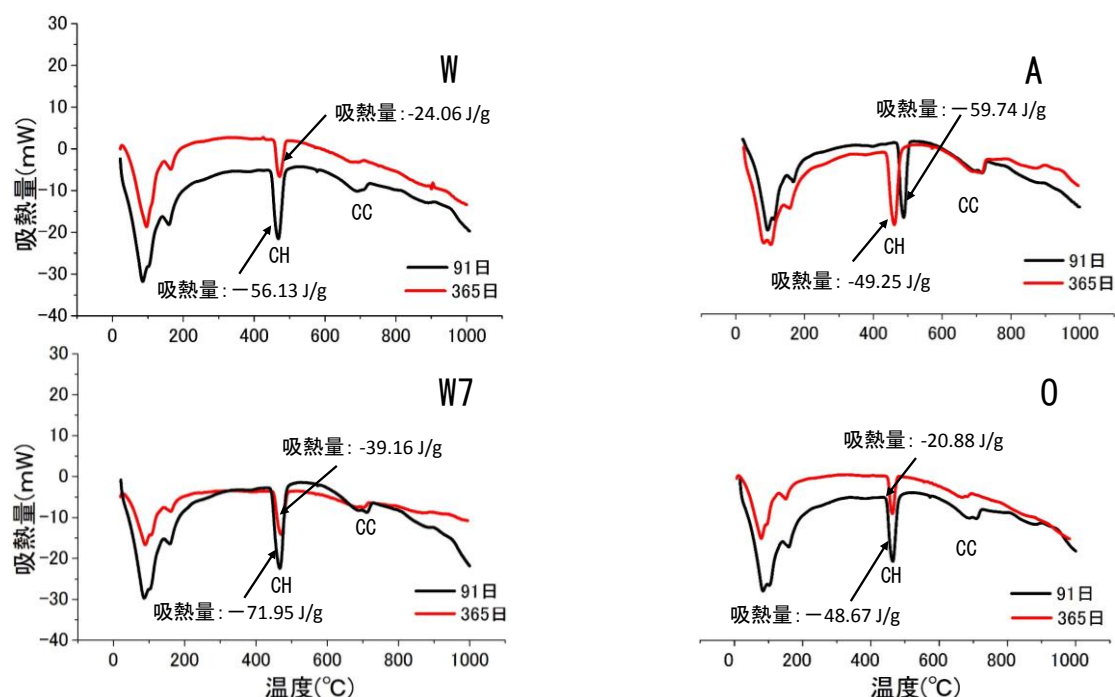
いずれの期間でも圧縮強度の増進率 (σ_{28}/σ_7 : 135%, σ_{91}/σ_{28} : 125%, σ_{365}/σ_{91} : 108%) が最も大きかった。材齢初期 (7 日) に十分な水分が供給されても、その後の水分供給が不足する場合 (屋内での養生を想定) には、強度増進が停滞すること、また屋外暴露のように、材齢初期 (7 日) までに十分な水分供給がなくてもその後の水分供給によって強度が大きく増進することが明らかとなった。

分級フライアッシュコンクリートの超音波パルス伝播速度の材齢に伴う経時変化および圧縮強度と超音波パ

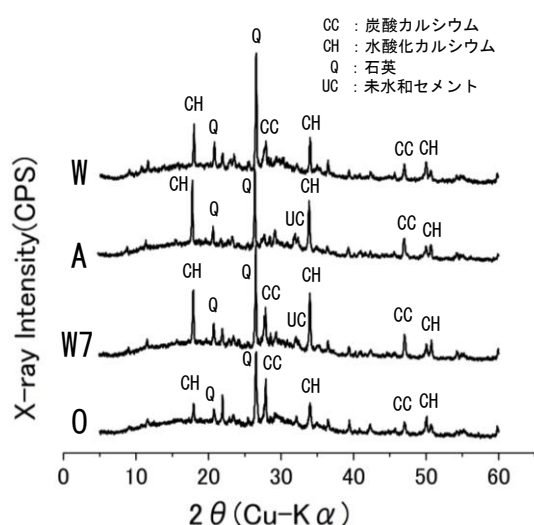
ルス伝播速度との関係を図－3および図－4に示す。圧縮強度の発現が良好であった W および O の試験体は、継続的に速度が増進しており、セメントの水和反応とそれに伴うフライアッシュのポズラン反応により、内部組織が次第に緻密になっていることが推察された。また、分級フライアッシュコンクリートの圧縮強度と超音波パルス伝播速度との間には直線的な比例関係が認められた。

3.2 分級フライアッシュコンクリートの細孔径分布

分級フライアッシュコンクリートの細孔径分布 (0.003～400μm) を水銀圧入式ポロシメーターにより測定した結果 (1 年材齢) を図－5～図－7に示す。セメント硬化体の毛細管空隙の範囲は 0.003μm～2μm の範囲とされていることから⁸⁾、各試験体の毛細管空隙の範囲内に存在する細孔容積を比較した結果を図－6に示す。0.003～0.019μm の微細な空隙量はフライアッシュのポズラン反応により生成された CSH による内部組織の微細化によって増加すると考えられている⁹⁾。W および O の試験体では、0.003～0.019μm における細孔容積の割合が多く、図－7より 0.003～0.019μm の細孔容積は圧縮強度と正の相関があり、これらの微細な空隙が分級フライアッシュコンクリートの強度発現性に大きく寄与していること



図－８ DSC 曲線(材齢 3 ヶ月と 1 年の比較)



図－９ 各試験体の XRD 図の比較(材齢 1 年)

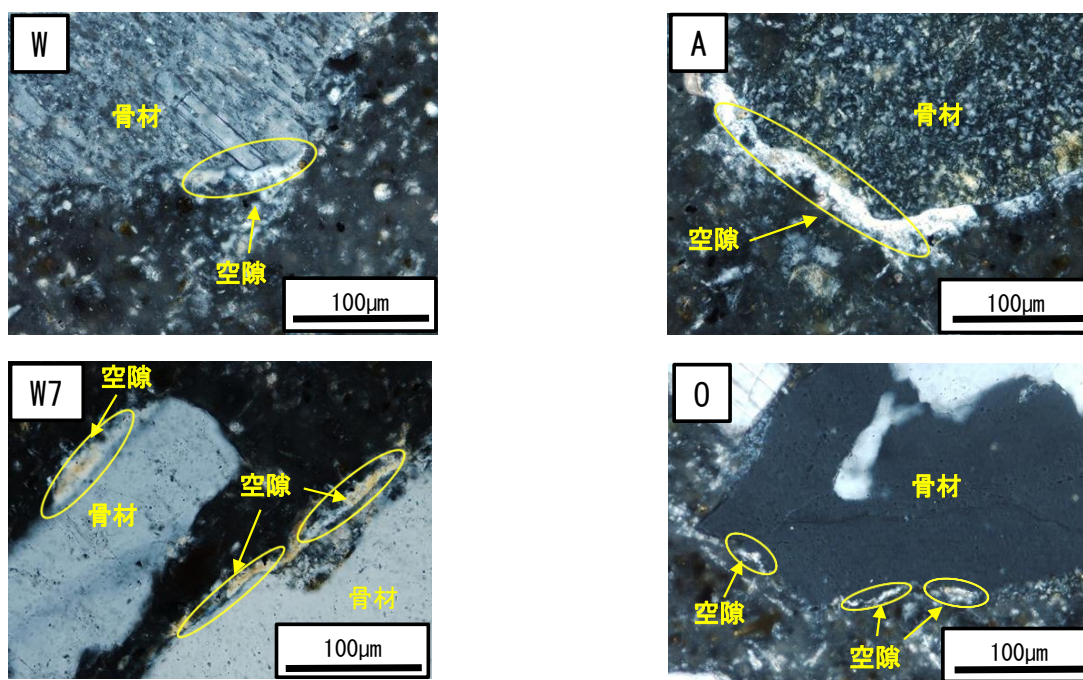
が推察された。それに対して、A および W7 の試験体では、粗大な毛細管空隙 (0.019～0.300 μm および 0.300～2.2 μm) の細孔容積が非常に多かった。これらの細孔容積は圧縮強度と負の相関関係を示しており、両試験体の強度低下の要因として、これらの粗大な空隙の残存が寄与していることが推察された。また、W7 の試験体では、打設後 7 日間、水分を継続的に供給することで、A の試験体と比較して 0.300～2.2 μm の毛細管空隙を 50%以上減らせることが確認できた。

これらの結果より、水分供給が多くなるほど 0.003～0.019 μm の微細な空隙が増加し、0.019～2.2 μm の粗大な空隙が減少したことが確認できた。

3.3 分級フライアッシュコンクリートのセメントおよびフライアッシュの反応状況

分級フライアッシュコンクリートの DSC および XRD の分析の結果を図－8 および図－9 に示す。水酸化カルシウム (CH) の生成量は、セメントの水和反応とフライアッシュのポゾラン反応の両者の進行度により決まるが、W の試験体の DSC 曲線は材齢の経過に伴い、水酸化カルシウムの吸熱量 (460～480 $^{\circ}\text{C}$) が減少していることから、フライアッシュによるポゾラン反応が順調に進行しているのが確認できた。また、O および W7 の試験体でもほぼ同様の傾向が認められた。それに対して、A の試験体では水酸化カルシウムの吸熱量の減少量が小さく、試験体内部が早期に乾燥したためにポゾラン反応が十分に行われていないと推察された。

また、W および O の試験体の XRD の分析結果 (材齢 1 年) では、未水和のセメント粒子 (C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A) のピーク (31～33 $^{\circ}\text{C}$) が消失しており、セメントの水和反応が十分に進行している痕跡が認められた。なお、O の試験体では、炭酸カルシウム (CC) の大きいピークが存在した。これは、乾湿の繰り返し環境下にて、水分を介して、空気中の炭酸ガスが侵入し、水酸化カルシウムと反応したために炭酸カルシウムの生成量が大きくなったと推察される。それに対して、A の試験体では、未水和のセメント粒子のピークが存在し、水酸化カルシウムのピークも大きいため、セメントの水和反応とそれに伴うフライアッシュのポゾラン反応がほとんど進行しなかったものと推察された。W7 の試験体でも全体の傾向は



写真－１ 偏光顕微鏡による骨材界面の空隙状態の観察結果（クロスニコル：材齢３ヶ月）

A の試験体と類似していた。以上の結果より、水分供給が多い W および O の試験体は、セメント粒子の水和反応およびフライアッシュ粒子によるポゾラン反応の進行度が良好であることが確認された。

3.4 偏光顕微鏡による分級フライアッシュコンクリートの骨材界面の観察

偏光顕微鏡による薄片の観察結果（クロスニコル：材齢３ヶ月）を写真－１に示す。セメントペーストと骨材との境界面（ITZ）を観察した結果より、W の試験体はセメントペーストと骨材がよく密着していたが、骨材界面に沿ってわずかな空隙があった。今回使用した分級フライアッシュは平均粒径が $7\mu\text{m}$ と微細なために、骨材とセメントペーストとの界面に入り込み、その領域（ITZ）で微細なフライアッシュ粒子のポゾラン反応が進行することで、W の試験体では、界面組織が緻密かつ均質に変化したと推察された⁴⁾。それに対して、特に A の試験体には骨材の上・下面に関わらず、骨材界面にブリーディングによる $15\sim 20\mu\text{m}$ の厚さの空隙が残存していた。これらの観察結果から、十分な水分供給下でフライアッシュのポゾラン反応が進行することで、骨材界面の組織が緻密化していると推察された。

3.5 走査型電子顕微鏡による分級フライアッシュコンクリートのフライアッシュ粒子の観察

走査型電子顕微鏡（SEM-EDS）によるフライアッシュ粒子の観察結果（コンクリート破断面、材齢１年）を写真－２に示す。観察結果から、同程度の粒径のもので比較した場合、W および O の試験体では、繊維状または顆粒状の微細な水和物（CSH）がフライアッシュ粒子の周

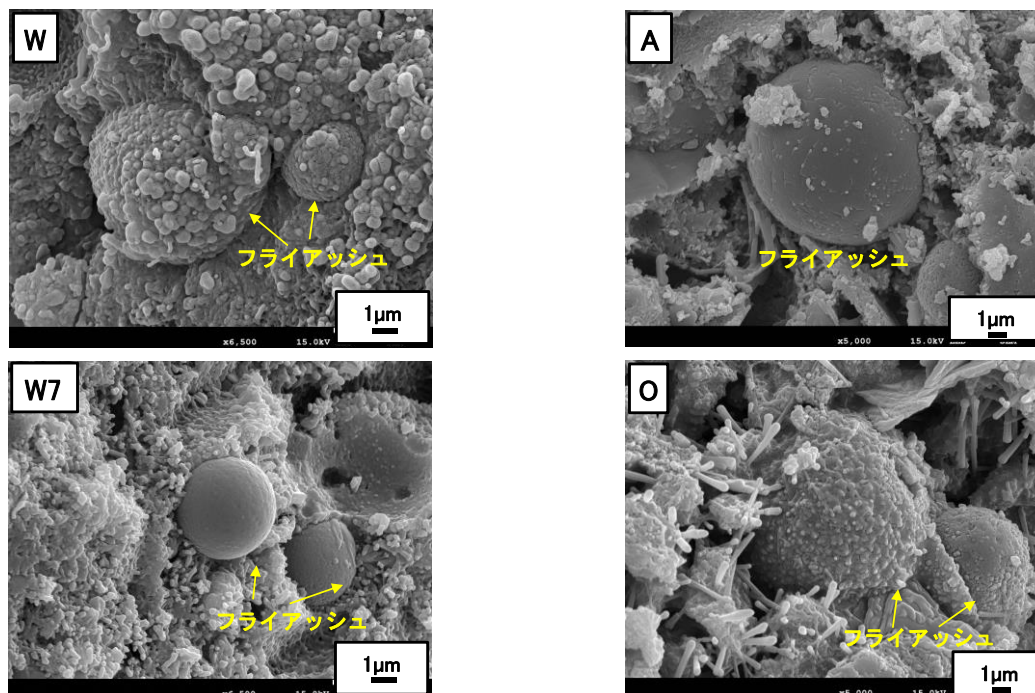
りに多数生成しており、このフライアッシュ粒子を核にして、セメント硬化体の内部組織全体が緻密かつ連続的になっていることが示唆された。また、粒径が小さい粒子ほどポゾラン反応が活発に進行している傾向があり、分級処理によるフライアッシュのポゾラン反応性の改善効果が示唆された。それに対して、A および W7 の試験体では、フライアッシュ粒子の多くはポゾラン反応が進行しておらず、粒子表面が平滑のままであった。

これらの観察結果より、ポゾラン反応の進行により、フライアッシュ粒子周囲に生成する水和物（CSH）が分級フライアッシュコンクリートの強度発現に大きく寄与することが推察された。

4. まとめ

本研究は、初期・暴露養生条件を変えた場合の分級フライアッシュを使用したコンクリートの強度発現性と微視的内部組織の形成過程との関係を実験的に検討した。

- (1) 分級フライアッシュコンクリートは、通常よりも早期に強度が発現することが既往の研究では言われており、屋外暴露のように十分な水分供給の条件が確保できれば水中浸漬養生のものと同様に初期および長期にわたり良好な強度発現性が得られた。
- (2) 水銀圧入式ポロシメーターによるモルタル部の細孔径分布の結果より、初期・暴露養生条件における水分供給が十分な試験体ほど微細な空隙が多く、粗大な空隙が減少していた。このような細孔径分布の微細な空隙への変化が強度発現性に関与していた。
- (3) 示差走査熱量分析（DSC）と X 線回析分析（XRD）



写真ー２ SEMによるフライアッシュ粒子の反応状況と空隙の観察(材齢１年)

の結果より、セメント粒子の水和反応およびフライアッシュ粒子によるポゾラン反応の進行度は、水分供給が多い水中浸漬養生および屋外暴露養生の試験体ほど活発に進行していた。

- (4) 偏光顕微鏡によるセメントペーストと骨材との界面（ITZ）の観察より、水分供給が十分な場合、分級フライアッシュが骨材界面に入り込み、ポゾラン反応が進行することにより、骨材界面が緻密化されていると推察された。
- (5) 走査型電子顕微鏡の観察より、水分が十分に供給される条件下では、セメント粒子と分級フライアッシュがともに良く反応することにより、繊維状または顆粒状の微細な CSH がフライアッシュ粒子の周囲に多数生成し、セメント硬化体の内部組織全体を緻密化していることが示唆された。

謝辞：

本研究の実施にあたり、北川物産（株）の田中勇氏並びに川端充氏よりご協力を頂きました。また、本研究は、産学官連携による「北陸地方におけるコンクリートへのフライアッシュの有効利用促進検討委員会」の普及活動の一環として実施したものであり、関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 北陸地方におけるコンクリートへのフライアッシュの有効利用促進検討委員会：北陸地方におけるコ

ンクリートへのフライアッシュの有効利用促進検討委員会報告書(富山・石川・福井版)，2013

- 2) 鳥居和之：フライアッシュの活用によるコンクリートの高耐久化ー北陸地方の ASR 問題への取り組みと情報発信，電力土木，No.357，pp.11-15，2012
- 3) 橋本徹，参納千夏男，江田明孝，鳥居和之：北陸産分級フライアッシュを用いたコンクリートの配合と強度，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.133-138，2013
- 4) 橋本徹，白根勇二，高橋晴香，鳥居和之：分級フライアッシュと石灰石骨材によるコンクリートの強度改善メカニズムに関する一考察，材料，Vol.63，No.10，pp.694-701，2014
- 5) 広野真一，鳥居和之：フライアッシュと高炉スラグ微粉末による ASR 抑制効果の比較，セメント・コンクリート論文集，No.67，pp.441-448，2013
- 6) 山本武志，金津努：フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現性のメカニズムの実験的考察，土木学会論文集，Vol.63，No.1，pp.52-65，2007.1
- 7) （社）土木学会コンクリート委員会：コンクリート標準示方書（施工編），pp.125-126，2007
- 8) （社）セメント協会：エンサイクロペディア，pp.169-172，1996.7
- 9) 小早川真，羽原俊祐：フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.97-102，2001