

論文 寒中に打設したフライアッシュコンクリートの強度発現性と微細内部組織との関係に関する検討

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、フライアッシュコンクリートの利用が積極的に推奨されており、JIS 認証を取得している生コン工場の数がこの2,3年で急速に増加してきた。本研究では、北陸新幹線工事での採用を念頭に入れ、寒中環境下で打ち込んだフライアッシュコンクリートの強度発現性をフライアッシュのポゾラン反応より検討している。その結果、寒中環境下でも、配合及び養生条件を適切に選択することにより、材齢28日でも早強セメントと同程度の良好な強度発現が得られた。また、数 μm の微細なフライアッシュ粒子は材齢初期からポゾラン反応が進行し、セメント硬化体の内部組織の緻密化に寄与していることが確認できた。

キーワード: 分級フライアッシュ, ポゾラン反応性, 強度発現性, 寒中コンクリート, SEM

1. はじめに

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、石炭火力発電所から産出される高品質の分級フライアッシュ（分級装置により選別された細粉であり、以下、フライアッシュと称す）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⁾。現在、北陸新幹線敦賀延伸工事でのフライアッシュコンクリートの標準化が検討されており、JIS 認証を取得した生コン工場が全体の50%まで大きく増加している。この背景には、コンクリート構造物の耐久性の課題であるアルカリシリカ反応(ASR)や塩害対策としてのフライアッシュコンクリートによる抑制対策が念頭にあり²⁾、プレストレストコンクリートやプレキャスト製品への広範囲な用途の拡大が始まっている³⁾。その一方で、積雪寒冷地域である北陸地方では、フライアッシュコンクリートの寒中コンクリートとしての設計・施工の技術指針の整備が必要とされるが、現在フライアッシュコンクリートの寒中コンクリートでの施工実績は乏しい。平成27年2月末に戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)により金沢大学構内に大型構造物載荷試験装置の基礎コンクリート(写真-1参照)を打ち込む際に、寒中環境下でのフライアッシュコンクリートのフレッシュ状態と強度発現性を早強セメント単味のものと比較検討する機会が得られた^{4),5)}。

そこで本研究では、気温 10°C 以下の寒中環境下に打ち込んだフライアッシュコンクリートの強度発現性とセメント硬化体の微細内部組織の形成過程との関係について実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 フライアッシュコンクリートの使用材料と配合

フライアッシュコンクリートは、北陸地方において汎用品としての普及を目指しており、ASR抑制対策と強度発現性からフライアッシュ置換率(内割)を15%と一定にしている¹⁾。コンクリートには早強ポルトランドセメント(密度: $3.14\text{g}/\text{cm}^3$, 等価アルカリ量: 0.55%)と石川県七尾大田火力発電所産の分級処理済みのフライアッシュ(密度: $2.46\text{g}/\text{cm}^3$, ブレーン値: $4920\text{cm}^2/\text{g}$)を使用した。フライアッシュの物理的性質を表-1に示す。細骨材は2種類の陸砂(石川県手取川産と高松産, 表乾密度: $2.57\text{g}/\text{cm}^3$)を, 粗骨材は陸砂利(石川県手取川産, 表乾密度: $2.61\text{g}/\text{cm}^3$)を使用した。これらの使用骨材は石川県の加賀地区での標準的なものである。本試験では早強ポルトランドセメントのみを使用したコンクリート(以下, H試験体)と早強ポルトランドセメントにフライアッシュを15%混和したコンクリート(以下, F試験体)の2



写真-1 大型構造物載荷試験装置の基礎コンクリートの打ち込み状況

*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)

*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)

表-1 フライアッシュの物理的性質

物理的性質					
平均粒径 (μm)	密度 (g/cm^3)	ブレーン値 (cm^2/g)	フロー値比 (%)	活性度指数 (%)	
				材齢28日	材齢91日
7.61	2.46	4920	106	106	106

表-2 フライアッシュコンクリート及び早強ポルトランドセメントコンクリートの配合

配合	W/B	s/a	単位量 (kg/m^3)						
			C	FA	W	S	G	Ad1 ^{※1}	Ad2 ^{※2}
H	48.3	45.5	325	-	157	812	987	2.28	2.60
F	42.9	44.4	305	54	154	779	989	2.69	11.49

※1 AE 減水剤標準形

※2 AE 剤

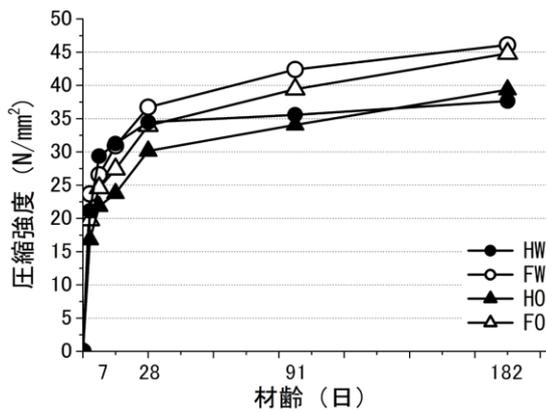


図-1 圧縮強度と材齢との関係

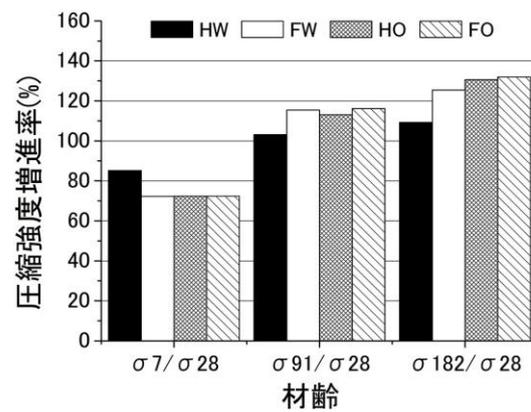


図-2 各材齢期間の圧縮強度の増進率

種類を同じ寒中環境条件下にて打ち込んだ。寒中仕様の基礎コンクリートの配合条件は、呼び強度：30，スランプ：12±2.5 cm，空気量：4.5±1.5%，フライアッシュ置換率15%（内割）とし，材齢5日目に強度を確認し，プレストレスを導入した。上記の条件を満たすように，屋内試験と実機試験にてコンクリートの配合を決定した。寒中仕様のフライアッシュコンクリートの配合を表-2に示す。また，F試験体の配合の空気量はAE剤の使用量をH試験体の4.5倍とすることで調整できた。なお，荷下ろし後に15分ごとにスランプと空気量の経時変化を調べた。その結果，H試験体とF試験体には大きな相違が見られず，60分の時点で両試験体ともにスランプロスは-1.5cmであり，空気量のロスも60分の時点で両試験体ともに-1.1%であり，いずれも規格の条件⁶⁾を満たし，過去の実験と同程度であった。

2.2 試験体の種類と養生条件

本試験で打ち込んだコンクリートは，金沢市内の生コン工場で製造され，約20分で金沢大学に搬送された。F試験体の打ち込み時の外気温は7℃，荷下ろし時のコンクリートの温度は12℃であり，H試験体の打ち込み時の外気温は2℃，荷下ろし時のコンクリート温度は13℃であった。作製した試験体は，乾燥収縮試験以外の全て

の試験で使用した直径10cm×高さ20cmの円柱試験体と乾燥収縮試験で使用した10cm×10cm×40cmの角柱試験体の2種類である。すべての円柱試験体は屋内に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:FW(HW)），(2)金沢大学構内での屋外暴露養生（略号:FO(HO)），のそれぞれの条件下において所定期間まで暴露した。なお，角柱試験体は，材齢7日目で水中浸漬養生を実施し，その後恒温恒湿室内（気温：20±2℃，湿度：60±5%）において乾燥収縮率を測定した。

2.3 測定項目と分析及び観察方法

測定項目は，圧縮強度，割裂引張強度，超音波パルス伝播速度，比抵抗，乾燥収縮率，水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布である。また，示差走査熱量分析（以下，DSC）及びX線回折分析（以下，XRD）による水和生成物の同定，走査型電子顕微鏡（以下，SEM）による微細組織の観察を行った。DSC及びXRDによる分析では，試料の前処理として，円柱試験体の中心部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に，モルタル部分を90μm以下の大きさに粉砕し，粉砕した試料を真空乾燥で1日以上乾燥させた。比抵抗の測定では，円柱試験体の中心部から採取したコア（厚さ：5cm）の側面にエポキシを塗布し，電極には10cm×10cm

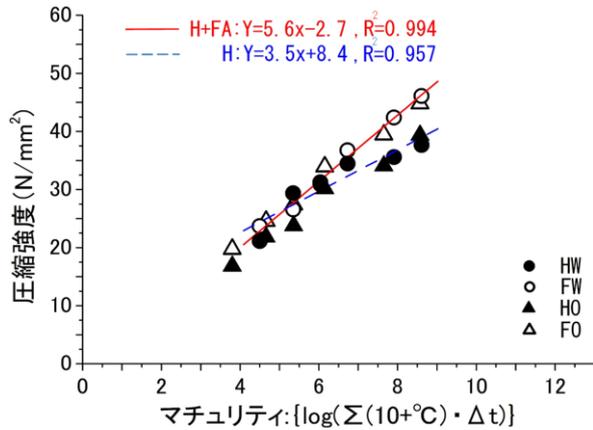


図-3 圧縮強度とマチュリティとの関係

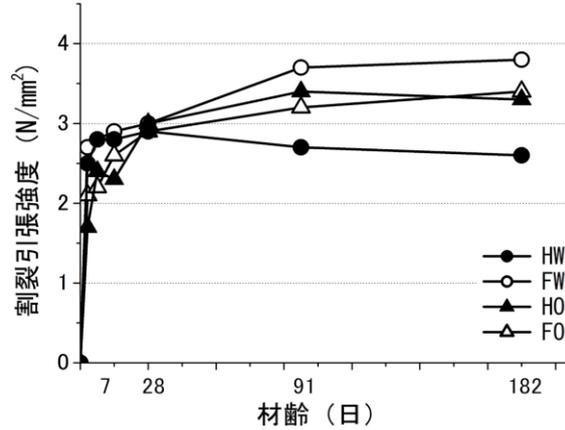


図-4 割裂引張強度と材齢との関係

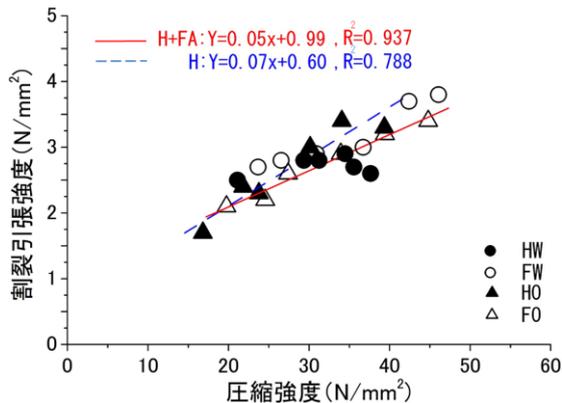


図-5 圧縮強度と割裂引張強度との関係

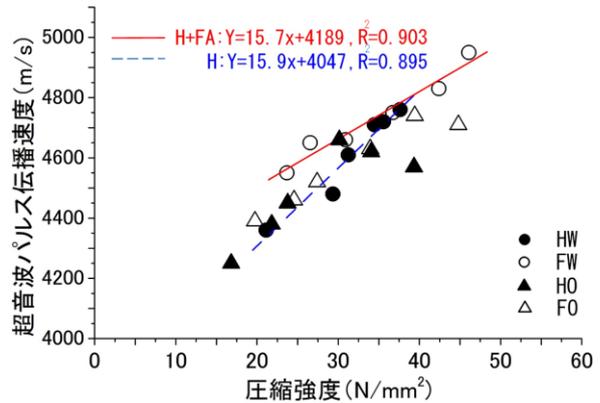


図-6 圧縮強度と超音波パルス伝播速度との関係

の銅板を用いた。機器には交流電気抵抗測定装置を使用して比抵抗を測定した。また、細孔径分布の測定では、材齢 28 日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 0.003 μ m~400 μ m の範囲で測定を行った。さらに、SEM による観察では、円柱試験体から採取したモルタル片 (10mm \times 5mm \times 2.5mm) を蒸着処理した後に、フライアッシュ粒子の反応状況と微細組織の形成過程に着目した観察を実施した。

3. 試験結果及び考察

3.1 圧縮強度と割裂引張強度

圧縮強度と材齢との関係を図-1に示す。F 試験体の初期強度の発現は良好であり、材齢 28 日で標準養生(FW)及び屋外暴露養生(FO)とも呼び強度 30N/mm²を超えていた。すなわち、打ち込み後 1 週間の気象条件 (日平均気温: 5.3 °C, 合計降雪 (雨) 量: 56mm, 金沢地方気象台観測データ参照) より、過酷な気象条件下での屋外暴露養生であったが、FO 試験体は材齢 7 日ですでに 25 N/mm²あり、FW 試験体とほぼ同程度の値が得られた。また、図-2に示すように、FW 及び FO 試験体の長期強度の伸び (σ_{182}/σ_{28} : 125%及び 131%) も安定してお

り、いずれも HW 及び HO 試験体の増進率 (σ_{182}/σ_{28} : 109% 及び 130%) と同等またはそれより大きい値となった。このように、寒中コンクリート仕様のフライアッシュコンクリートでも、水結合材比を 43%程度及びフライアッシュ置換率を 15%に設定すれば、初期・長期材齢において良好な強度発現性が得られることが確認できた。

圧縮強度とマチュリティ $\{\log(\Sigma(10+^{\circ}\text{C}) \cdot \Delta t)\}$ との関係を図-3に示す。すべての試験体の圧縮強度とマチュリティ $\{\log(\Sigma(10+^{\circ}\text{C}) \cdot \Delta t)\}$ との間に標準養生と屋外暴露養生とに関係なく、直線的な比例関係が認められた。その一方で、F 試験体は長期にわたる強度発現が良好であったことから回帰式の傾きは F 試験体の方が H 試験体よりも大きくなった。

割裂引張強度と材齢との関係を図-4に示す。F 試験体の FW の強度発現が最も良好であり、FO と HO の割裂引張強度の発現はほぼ同様であった。また、図-5に示すように、割裂引張強度は圧縮強度との間に直線的な比例関係があり、フライアッシュ添加や養生条件に関係なく、一般的に言われている圧縮強度の 1/10~1/13 程度となった⁷⁾。

3.2 超音波パルス速度と比抵抗

超音波パルス伝播速度と比抵抗の圧縮強度との関係を図-6及び図-7に示す。両測定では、試験の前処理と

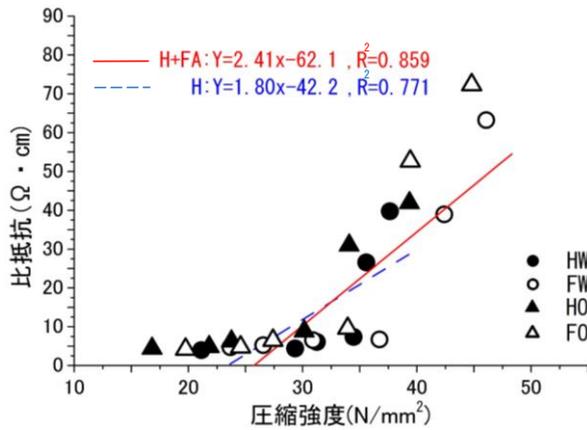


図-7 圧縮強度と比抵抗との関係

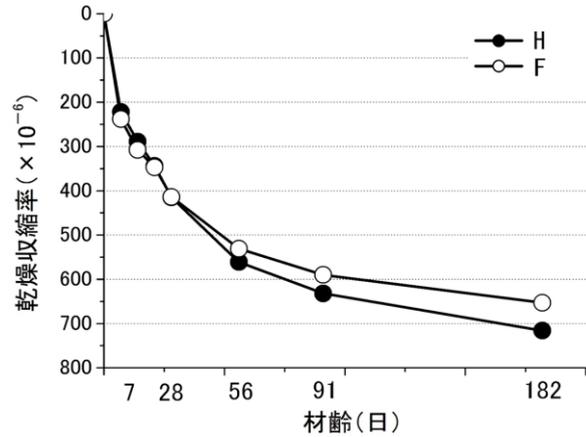


図-8 乾燥収縮率と材齢との関係

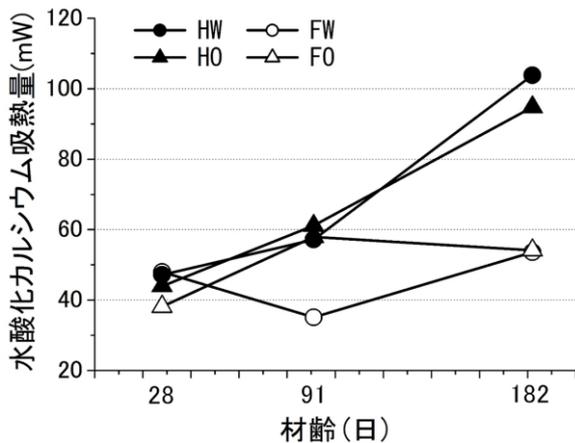


図-9 水酸化カルシウムの吸熱量と材齢との関係

して、標準養生及び屋外暴露養生ともに恒温恒湿室内(気温: $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 湿度: $60 \pm 5\%$)にて1日間静置した。超音波パルス速度では試験体の内部組織の緻密性と均質性(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進行による粗大な空隙量の減少)が、比抵抗ではそれらの効果に加えて、内部組織の飽水度と細孔溶液の化学組成(フライアッシュのポゾラン反応過程でのイオン強度の減少)が測定値に大きく反映されている⁸⁾。超音波パルス伝播速度の測定では、含水状態に起因するばらつきが多少存在するが、H試験体及びF試験体ともに材齢にともなう増加が顕著となり、かつ圧縮強度との間に一定の比例関係が認められた。また、比抵抗の測定において材齢初期では試験体内部に多くの空隙を有することから圧縮強度との間に明確な関係は認められなかったが、材齢28日以降の圧縮強度との間に一定の比例関係が認められた。従って、両測定法は、コンクリートの非破壊試験として、フライアッシュコンクリートの長期の品質管理にも適用が可能であると考えられた。

3.3 乾燥収縮性状

乾燥収縮率の測定結果を図-8に示す。基長測定は材齢7日から開始した。フライアッシュコンクリートは、

フライアッシュによる単位水量の減少効果により普通コンクリートと比較して乾燥収縮率を低減できることが知られている⁹⁾。図-8に示すように、H試験体とF試験体は暴露期間4週まではほぼ同様な乾燥収縮率であったが、それ以後、F試験体の乾燥収縮率がH試験体よりも下回り、暴露期間6ヶ月の乾燥収縮率は約10%低減されていた。この結果には、水結合材比の相違及びフライアッシュの有無による両試験体の空隙構造の相違が関係していると推察された。

3.4 フライアッシュのポゾラン反応及びセメント粒子の水和反応の進行状況

DSCによる水酸化カルシウム(CH)の材齢による変化を図-9に示す。H試験体では、セメントの水和反応により生成するCHが材齢とともに増加しており、十分な水分が供給される標準養生にてCHの生成量が最大になった。それに対して、F試験体では、長期材齢でのCHの吸熱ピークが大きく減少しており、標準養生及び屋外暴露養生ともにフライアッシュのポゾラン反応が材齢とともに順調に進行しているのが推察できた。同様なフライアッシュのポゾラン反応過程は、図-10に示すXRD(材齢6ヶ月)の結果からも水酸化カルシウムの回折ピーク($2\theta^\circ$: 34.1, 18.1)の減少として確認された。

3.5 細孔径分布と微細内部組織の観察

細孔径分布(0.003~400 μm)を水銀圧入式ポロシメーターにより測定した結果(材齢28日)を図-11に示す。また、SEM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28日及び材齢6ヶ月)を写真-2及び写真-3に示す。積算細孔径分布の結果より、F試験体はH試験体と比較して全細孔量が小さかった。特にF試験体では、0.300~2.2 μm の細孔量がH試験体より少なくなっていることが確認できた。これは、水結合材比の低いF試験体ではセメント粒子の水和反応の進行が促進されたとともに、フライアッシュのポゾラン反応生成

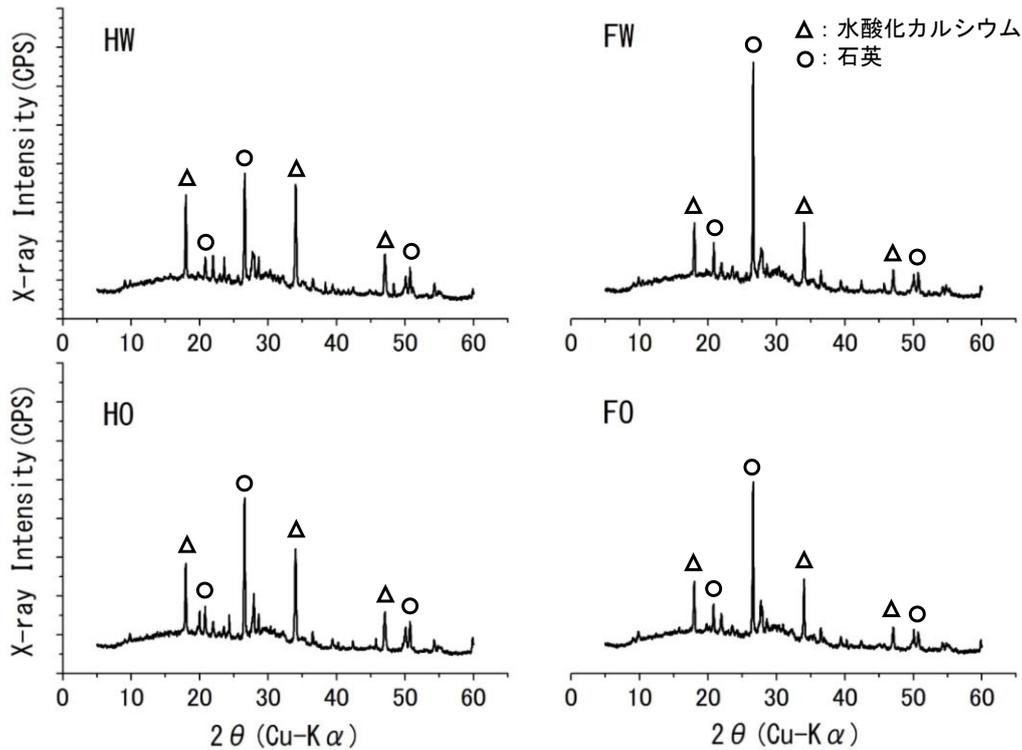


図-10 フライアッシュコンクリート（材齢6ヶ月）のXRDの結果

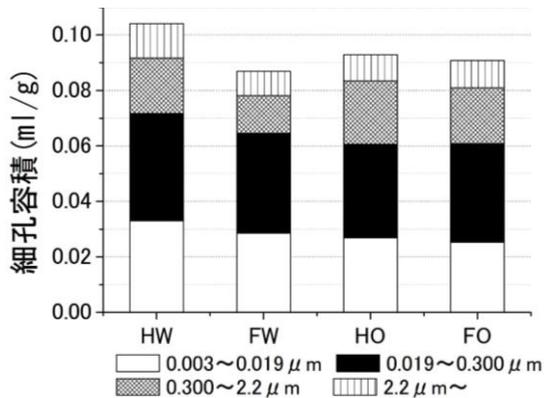


図-11 積算細孔径分布(0.003~400μm)

物が空隙を充填したことによるものであると推察された。すなわち、粒径が3~4μmのフライアッシュ粒子は、材齢初期(7日)では、粒子表面が平滑であった(写真-2:FW①参照)が、材齢28日では粒径の大きさに関わらず、粒子表面にポズラン反応の進行に伴い形成されたと考えられるCSHから成る水和生成物が生成され始めていた(写真-2:FW②, FO参照)ことから、フライアッシュ粒子のポズラン反応の進行が細孔組織の緻密化に影響していることが考えられる。一方、材齢6ヶ月になると、粒径が10μm程の粒子でもポズラン反応が進行していることが観察され(写真-3:FW①参照)、フライアッシュ粒子の周囲に厚さ1μm程度のポズラン反応相が形成され、フライアッシュ粒子を核としてセメント硬化体の内部組織が緻密かつ連続的になっていることが

観察された。また、ポズラン反応が進行する過程でフライアッシュ粒子からシリカ(Si)やアルミナ(Al)が溶け出し、粒子とポズラン反応相との間隙に形成されたと考えられる空隙が観察された(写真-3:FW②, FO参照)。この空隙には、低Ca/Si比かつ高Al/Ca比であり、多孔質な反応相がさらに形成されると報告されている¹⁰⁾。

これらの観察結果より、粒径が3~4μmのフライアッシュ粒子は材齢初期からポズラン反応が進行し、フライアッシュ粒子周囲に生成される水和生成物(CSH)によりセメント硬化体の内部組織を緻密にしていることが示唆された。

4. まとめ

本研究は、寒中環境下に打ち込んだ分級フライアッシュコンクリートの強度発現性と内部組織の形成過程との関係を実験的に検討した。

- (1) フライアッシュコンクリートは、寒中に施工した場合でも、適切な配合条件下では材齢初期から早強セメント単味のコンクリートと同程度またはそれ以上の強度発現が得られた。
- (2) 超音波パルス伝播速度及び比抵抗の測定結果より、フライアッシュコンクリートの両測定値と圧縮強度との間に比例関係が認められた。両測定方法はフライアッシュコンクリートの品質管理への適用が可能であると考えられた。
- (3) 乾燥収縮試験の結果より、適切な配合条件下においてフライアッシュを混入することにより、材齢6ヶ月

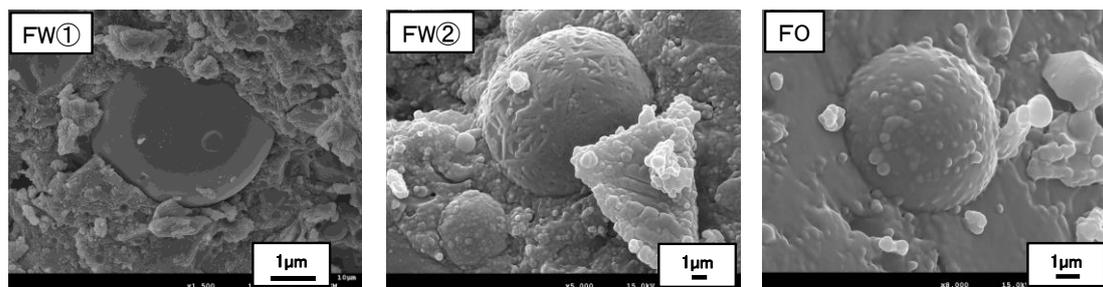


写真-2 フライアッシュ粒子の反応状況とセメント水和物の観察（材齢7日及び材齢28日）

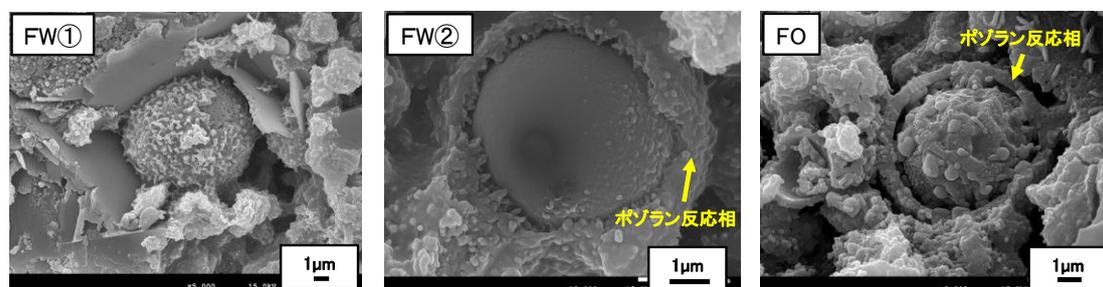


写真-3 フライアッシュ粒子の反応状況とセメント水和物の観察（材齢6ヶ月）

月で早強セメント単味のコンクリートよりも収縮率が約10%低減されていた。

- (4) DSC と XRD の結果より、フライアッシュコンクリートは標準養生及び屋外暴露養生ともに材齢の経過にともない水酸化カルシウムが減少しており、フライアッシュのボゾラン反応の順調な進行が確認できた。
- (5) 細孔径分布の測定及び SEM による観察より、フライアッシュ細粉は材齢初期からボゾラン反応が順調に進行しており、分級処理によるフライアッシュのボゾラン反応の促進効果が確認された。また、フライアッシュの周囲に 1 μ m 程の CSH から成る反応相が周囲に形成され、セメント硬化体の内部組織の緻密化に貢献していた。

謝辞：

本試験の実施にあたり、金沢大学理工学類山戸博晃技術員並びに学部4年山口大輔氏より協力いただきました。また、コンクリートの配合設計と現場施工では、北川物産（株）に協力いただきました。本研究は、金沢大学 SIP の研究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) 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

- 3) 吉田匠吾，板坂匠，Irfan PRASETIA，鳥居和之：PC 桁・PCa 製品の ASR 抑制対策としての分級フライアッシュの効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.985-990，2013
- 4) 伊藤始，仕入裕也，深田宰史，参納千夏男：フライアッシュを添加した PC スラブの初期応力挙動に関する検討，プレストレストコンクリート工学会シンポジウム論文集，Vol.24，pp.297-302，2015
- 5) 角本周，鳥居和之，深田宰史，田中勇：分級フライアッシュ混和コンクリートを用いた大型構造物載荷試験装置の施工，プレストレストコンクリート工学会シンポジウム論文集，Vol.24，pp.319-322，2015
- 6) (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.74-82，2007
- 7) 技術書院：コンクリート総覧，pp.386-387，1998
- 8) 濱田秀則，福手勤，石井光裕：混和材として分級フライアッシュを用いたコンクリートの基礎物性及び海洋環境下における耐久性，土木学会論文集，No.571，Vol.36，pp.69-78，1997
- 9) 浮田和明，石井光裕，重松和男，野尻陽一：分級フライアッシュを混入したコンクリートの基礎物性，コンクリート工学年次論文報告集，第10巻，第2号，pp.1-6，1998
- 10) 山本武志，金津努：フライアッシュのボ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