

論文 フライアッシュを大量に使用した UHP-FRCC の力学特性

鈴木 慶汰*1・Sukmin Kwon*2・西脇 智哉*3・五十嵐 豪*4

要旨: 本研究では、フライアッシュ（以下、FA）を大量使用した超高強度高靱性繊維補強セメント系複合材料（以下、UHP-FRCC）を、セメントに対する FA 置換率、湿潤養生期間およびナノシリカ混入の有無をパラメータとして試験体を作製し、その圧縮・引張性能および結合材の結合水率を実験的に取得した。その結果、FA 置換率 20% では結合材の結合水率が大きく、FA 無置換のものと比較して同等の力学性能を示すことが確認された。一方で、FA 置換率 50% を超えると力学性能は大きく低下することから、ナノシリカの併用による補助が効果的であることが確認された。

キーワード: UHP-FRCC, フライアッシュ, ナノシリカ, 一軸引張試験, 結合水率

1. はじめに

現在、地球温暖化を抑制するという観点から、セメント製造時の CO₂ 発生量の削減が大きな課題となっている。この CO₂ 排出量削減をひとつの背景として、コンクリートへの産業副産物の利用が行われている。産業副産物の利用のメリットには、環境負荷低減効果だけでなく、コンクリートの水和熱低減効果、長期強度発現性、耐久性向上などの性能向上が期待される¹⁾。本邦においては、特に、フライアッシュ（以降 FA）について、コンクリート混和材としての品質規格が他国と比較して詳細に設定され、積極的な利用が促進されている²⁾。このことから、セメントに対して FA を大量に置換したコンクリートの実用化に向けて研究が行われている。しかし、FA を 50% 置換したコンクリートの材齢 56 日における圧縮強度は約 40% ほど低下するように³⁾、FA の大量置換は、大きな力学性能の低下を引き起こす。

著者らはこれまでに、圧縮強度が 150 N/mm² 以上、引張強度が 5 N/mm² 以上の力学的性能を保有する繊維補強セメント系複合材料である超高強度高靱性繊維補強セメント系複合材料（Ultra High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composite, 以下 UHP-FRCC）⁴⁾ について、繊維の適切な形状・サイズ・混入率⁵⁾や、混入繊維の配向⁶⁾など、力学性能の向上を目的とした研究に取り組んできた。一方で、UHP-FRCC の実用化を考えた際には、コンクリートの単位体積あたりの使用セメント量が極めて大きくなる（およそ 1200 kg/m³）ことから、普通強度コンクリート（およそ 350 kg/m³）と比較して、コンクリートの単位体積あたりの環境負荷は大きくなるため、セメントを産業副産物由来の混和材と置換することが有効であ

ると考えられる。以上の背景から、本研究では UHP-FRCC についてセメントを FA で大量置換し、その力学性能を評価することで、高い力学性能を保持したまま環境負荷に配慮した UHP-FRCC を開発することを目的として、以下の三つの項目について力学性能の検討を行った。

セメントに対する FA 置換率が力学性能に与える影響を調べるため、1) 異なる置換率（FA 無置換、FA20、50、70% 置換）を設定し圧縮・引張試験を行った。また既往の研究では蒸気養生後の湿潤養生期間による影響を検討した研究は少ないため、2) 48 時間蒸気養生後、二種類の材齢（打設日から 1 週間・4 週間養生）を設定し、圧縮・一軸引張試験を実施した。

Shaikh ら⁷⁾によれば、FA の大量置換を行ったモルタルの圧縮強度は、FA 無置換と比較してそれぞれ大きく低下したが、シリカフュームよりも粒径の細かい二酸化珪素微粒子であるナノシリカ（平均粒径 80nm）を加えることで強度が補償される傾向にあると報告している。そこで、3) FA 置換率の大きいものについてナノシリカを添加し、同様に圧縮・引張試験を行った。

FA を大量置換させたモルタルの初期材齢における力学性能は無混入の場合と比較して大きく低下し、未反応の FA も多く存在することが予想される。そこで、初期材齢（1 週間・4 週間湿潤養生）において結合水率を測定し、蒸気養生後の FA 置換率と湿潤養生期間の違いが FA を含む結合材の反応に及ぼす影響を検討した。最後に、結合水率と力学性能値を比較し、結合材の反応が力学性能に与える影響の検討を行った。

*1 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 博士課程前期（学生会員）

*2 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 日本学術振興会 特別研究員 兼

University of Michigan, Advanced Civil Engineering – Materials Research Lab Research Scholar 博士（工学）（正会員）

*3 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 准教授 博士（工学）（正会員）

*4 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 助教 博士（工学）（正会員）

2. 試験概要

2.1 使用材料

本研究で用いた使用材料を表-1に示す。結合材は低熱ポルトランドセメント、シリカフェーム、FA、ナノシリカを用いた。細骨材には6号珪砂、混和剤には高性能減水剤と消泡剤を使用した。増粘剤はワーカビリティ調整の目的で使用した。また、著者らのこれまでの成果⁵⁾に基づき、繊維状の鉱物であるワラストナイトをマイクロレベルのひび割れを架橋する目的で使用した。メゾ、マクロレベルの補強鋼繊維として、表-2に示す2種類の鋼繊維を加えた。

2.2 調合・養生条件

本研究ではセメントのFA置換率を0, 20, 50, 70%の4パターン設定し、FA置換率について検討を行った。図-1に試験体の養生条件と材齢の関係を示す。養生期間は、材齢1週間・4週間の2種類について検討した。打込み後48時間養生室(95%RH, 温度20°C)にて湿潤養生後脱型を行い、蒸気養生後に湿潤養生の期間を変更した。蒸気養生の条件は、温度上昇速度を15°C/hとして90°Cまで上昇させ、最高温度90°Cで48時間保持とした。その後は自然放冷によって室温まで低下後、再び、養生室にて材齢1週間、4週間まで湿潤養生を行った後、各種試験に供した。また、Shaikh⁷⁾らの検討を参考に、FA置換率50%, 70%といったFAを大量置換させたものについては、ナノシリカを結合材の質量比で2%内割置換した試験体を作製した。これら3つのパラメータをもとに、表-3に示すように調合および試験体シリーズを決定した。調合表について、メゾ鋼繊維及びマクロ鋼繊維の混入率は、Kwonら⁸⁾によって最適化された調合(全練り混ぜ量に対する体積混入率でメゾ鋼繊維1%, マクロ鋼繊維1.5%混入)を参考にした。練り混ぜは5Lオムニミキサーを使用した。結合材、骨材及びワラストナイトを1分間空練り後、水と混和剤を入れ本練りを行った。練り混ぜ時にFAを大量混入した場合、打設に適切なワーカビリティに達するまで時間がかかるため、本練り時

表-1 使用材料

材料名称	略号	備考
セメント	C	低熱ポルトランドセメント (密度 3.24g/cm ³ , 比表面積 3780cm ² /g)
フライアッシュ	FA	II種, 密度 2.33g/cm ³
シリカフェーム	SF	密度 2.2g/cm ³ , 平均粒径 0.1μm
珪砂	S	珪砂 6号 (最大粒径 0.12mm, 表乾密度 2.61g/cm ³)
減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物 (密度 1.05g/cm ³)
消泡剤	D	ポリエーテル系 (密度 1.05g/cm ³)
増粘剤	V	セルロース系, 高粘性タイプ (密度 1.25g/cm ³)
ワラストナイト	Wo	密度 2.9g/cm ³ , 繊維長 50~2000μm, アスペクト比 3~20
ナノシリカ	NS	密度 2.2~2.6g/cm ³ , 平均粒径 80nm

表-2 繊維物性

繊維名称	密度 g/cm ³	長さ mm	直径 mm	引張強度 MPa	アスペクト比
メゾ繊維	7.85	6	0.16	2000	37.5
マクロ繊維	7.85	30	0.38	3000	78.9

間は目視で調整した。その後メゾ繊維を混入し1分30秒、更にマクロ繊維を混入して3分30秒練り混ぜた。

2.3 圧縮試験概要

圧縮試験は、φ50×100mm 円柱試験体で行った。載荷には1000kN 万能試験機を用い、載荷速度は毎秒0.6±0.4N/mm²とした。ひずみ計測については検長区間を50mmとしたコンプレッソメーターにより試験体左右の縦ひずみの平均により求め、圧縮ヤング係数を算出した。

2.4 引張試験概要

引張載荷試験は、図-2に示す厚さ30mmのダンベル型試験体を作製し、図-3に示す治具を用い、最大容量30kNの一軸引張試験装置を用いた。荷重が十分に伝達す

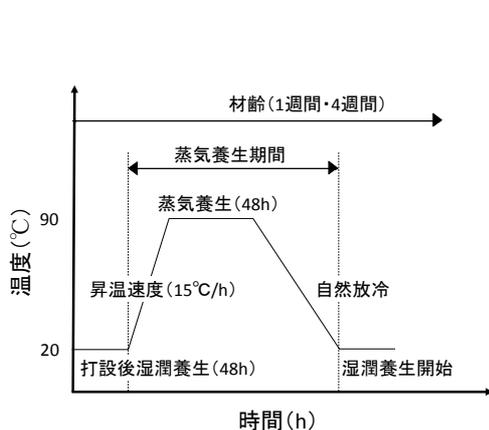


図-1 養生条件

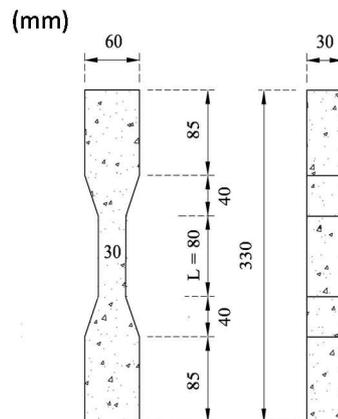


図-2 引張試験体

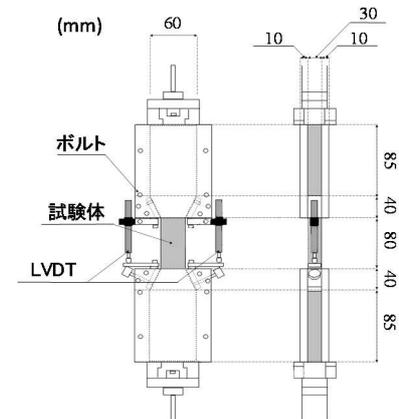


図-3 引張試験用治具

表-3 調査表・試験体名称（表中の値は単位結合材あたりの質量百分率，単位：wt.％）

Series	結合材(B)				S/B	Wo/B	W/B	SP/B	V/(W+SP)	D/B	材齢			
	C/B	FA/B	SF/B	NS/B										
C-1w	82	0	18	0	35	13	13.8	2.2	0	0.02	1週間			
FA20-1w	65.6	16.4							0.05					
FA50-1w	41	41							0.1					
FA70-1w	24.6	57.4							0.1					
NSFA50-1w	41	41	16	2			13.4	2.6	0					
NSFA70-1w	24.6	57.4							0					
C-4w	82	0	18	0			35	13	13.8		2.2	0	0.02	4週間
FA20-4w	65.6	16.4										0.05		
FA50-4w	41	41			0.1									
FA70-4w	24.6	57.4			0.1									

備考：メゾ鋼繊維 1 vol.％，マクロ鋼繊維 1.5 vol.％ B：結合材 W：水

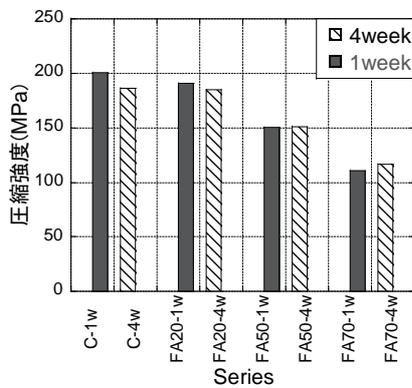


図-4 圧縮強度
(FA 置換率，養生期間)

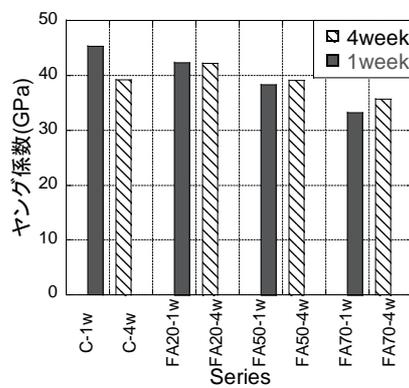


図-5 圧縮ヤング係数
(FA 置換率，養生期間)

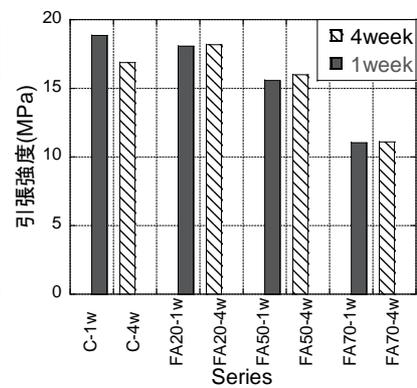


図-6 引張強度
(FA 置換率，養生期間)

るように，試験体面の内，図-3 に示すようにくびれ箇所以外の面を厚さ 10mm の鉄板で挟みこみ，ボルトで締め付けた。試験体の両端部は固定支持とした。載荷時の変位は，試験体の材軸と平行になる様に，高感度変位計 LVDT（感度： 1000×10^{-6} ひずみ/mm）を 2 箇所に対称に設置して計測を行った。検長区間はくびれ部の全長の 80mm としてクロスヘッドの変位速度で 0.5mm/min で載荷した。

2.5 結合水量試験概要

結合水量の測定に用いた試料は，事前に水和停止および減圧乾燥を行った。所定の材齢において引張試験を行った後の試験体を 2cm 角程度に切断し，アセトンに 24 時間浸漬させた後，試料を室温において 2 週間以上，アスピレータで減圧したデシケータ内で乾燥させた。結合水量の取得については，前述の水和停止および減圧乾燥後の試料をハンマーで粉砕し，1.00g をアルミナるつばに量りとり，電気炉にて 1 時間 1000°C を保持したあと，自然放冷によって炉内の温度が室温にまで達したところで試料を取り出し，質量の測定を再度行った。結合水率の評価は式(1)，(2)から結合材あたりの値として行った。このとき，試料中の細骨材およびワラストナイトは練り

混ぜ前から変化しないものとみなした。

$$W_b = \frac{A_0 - A_b}{B} \times 100 \quad (1)$$

$$B = A_b \times \frac{M_b}{M_b + M_s + M_{wo}} \quad (2)$$

ここで， W_b ：結合水率（％）

A_0 ：加熱前の試料の質量（g）

A_b ：加熱後の試料の質量（g）

B ：加熱後の試料中の結合材料（g）

M_b ：結合材の調合の割合（％）

M_s ：細骨材の調合の割合（％）

M_{wo} ：ワラストナイトの調合の割合（％）である。

3. 圧縮・引張試験結果

図-4，図-5にFA置換率・材齢ごとの圧縮強度，圧縮ヤング係数の結果を示す。凡例の1week，4weekは，材齢1週間，材齢4週を示す。湿潤養生期間で比較を行うと，圧縮強度・圧縮ヤング係数ともに，1週から4週にかけてC，FA20シリーズで少々低下がみられ，FA50，FA70シリーズで性能の向上がややみられるという結果になった。これらの結果は，置換率にかかわらず蒸気養生後の湿潤養生期間の違いによる顕著な差は見られないものと判断

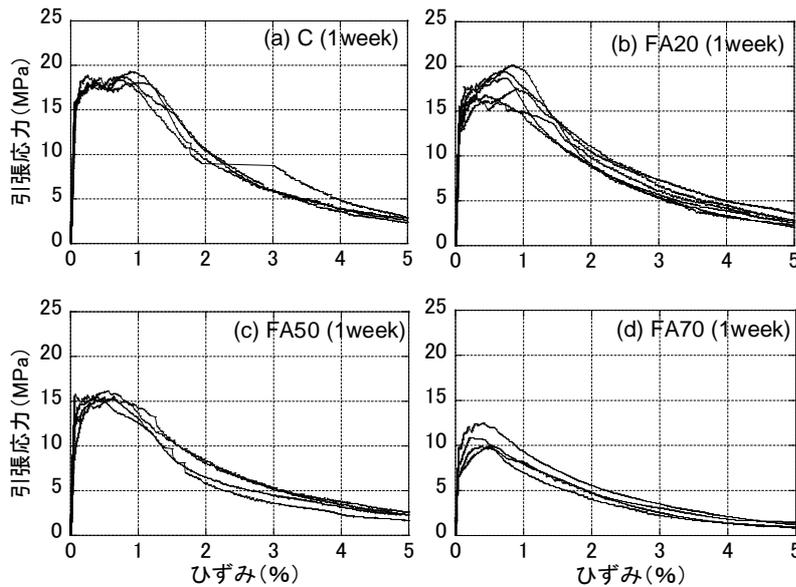


図-7 引張応力-ひずみ曲線 (材齢 1 週間)

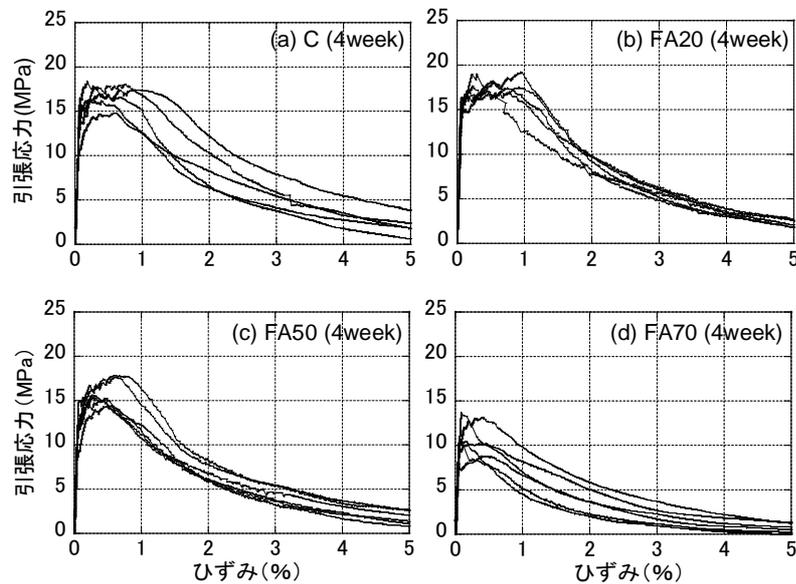


図-8 引張応力-ひずみ曲線 (材齢 4 週間)

できる。これは48時間蒸気養生による強度発現がその後の湿潤養生期間よりも支配的であったためだと推察される。また養生期間別に評価すると、圧縮ヤング係数は置換率の増加とともに低下傾向を示している。圧縮強度の低下はC、FA20シリーズと比較して、FA50、FA70シリーズにおいてより顕著な傾向を示した。FA無置換のCシリーズと比較して1週、4週ともに圧縮強度が40%以上も小さく、セメントの水和反応と比較してFAのポズラン反応速度が一般に遅く、4週材齢では50、70%置換では未反応のFAも多く存在したためだと考えられる。4週材齢はFAのポズラン反応が進行するには十分な材齢ではないと考えられるため、より長期材齢における検討が必要である。

図-6にFA置換率・材齢ごとの引張強度の関係、図-7、8に材齢別の引張応力-ひずみ曲線を示す。図-6より引張強度の比較を行うと、FA20、FA50シリーズで材齢

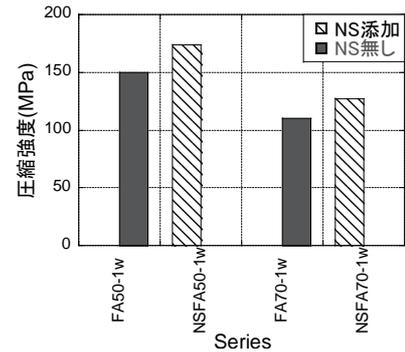


図-9 圧縮強度 (NS 添加)

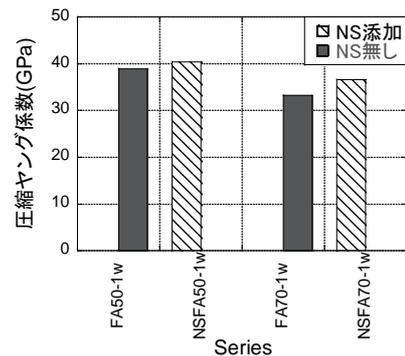


図-10 圧縮ヤング係数 (NS 添加)

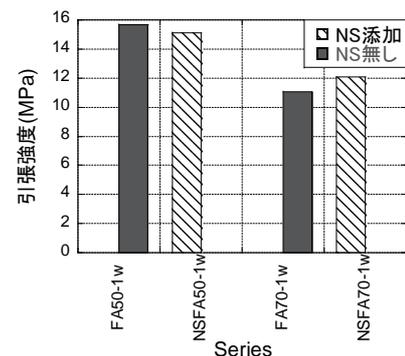


図-11 引張強度 (NS 添加)

の進展に伴う引張強度の向上が僅かにみられたものの、大きな違いは見られなかった。また置換率による影響は、圧縮強度とは異なり、FA置換率20%から50%にかけての強度低下は約12~14%と、比較的小さかった。しかし一方で、FA50シリーズからFA70シリーズにかけて引張強度は約30%低下しており、大きな強度低下となっている。C-4wシリーズにおいてのみ4週時点で圧縮・引張性能が低下したのは、練り混ぜのバッチが異なったことによって、蒸気養生または湿潤養生における水和・ポズラン反応の進行にばらつきが生じたと考えられ、この点については後述の結合水率で言及する。図-4、図-6を比較すると、材齢一週間における、セメントをFAで50%置換することによる圧縮強度の低下率は25%であり、一方で引張強度は17%の低下率であるように、無置換から置換率増加による引張強度の減少率は圧縮強度と比較して

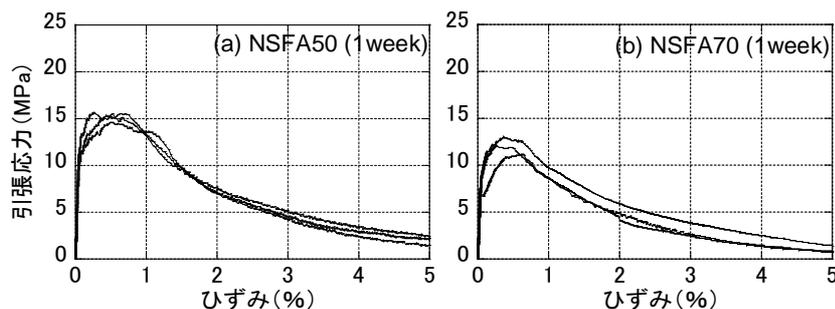


図-12 引張応力-ひずみ曲線 (NS 添加)

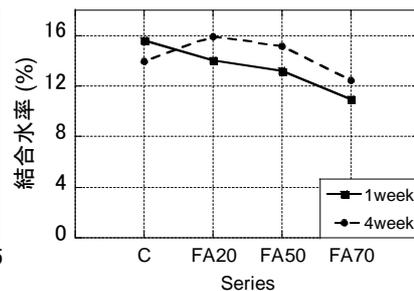


図-13 FA 置換率ごとの結合水率

比較的小さいことが分かる。これは、図-7, 8 に示すように、UFP-FRCC の引張強度はひび割れ発生後の擬似ひずみ硬化領域で得られるものであり、モルタルマトリックスの強度に加えて、繊維の補強効果によって決定する。このことから、FA の大量置換を行った UHP-FRCC の引張強度は、モルタルマトリックスの強度は低下した一方で繊維の補強効果が維持されることから、圧縮強度と比較して低下率が小さくなったものと考えられる。図-9, 10, 11 に FA50, FA70 シリーズにナノシリカ (NS) を結合材の質量比で 2% 内割置換した圧縮強度、圧縮ヤング係数、引張強度の比較、図-12 に引張応力-ひずみ曲線を示す。圧縮強度、圧縮ヤング係数はナノシリカの添加によって向上することを確認した。圧縮強度は FA50 シリーズで約 17% 向上し、FA70 シリーズでは約 18% 向上した。引張強度は NSFA50-1 シリーズでは FA50-1w と比較してわずかに強度低下が確認できるものの、NSFA70-1w ではナノシリカの使用によって約 10% 強度が増加した。このような、ナノシリカの添加による圧縮強度、圧縮ヤング係数、引張強度の向上傾向は、平均粒径 $20\mu\text{m}$ である FA に対し、 80nm であるナノシリカ微粒子混入によるマトリックスの緻密化が考えられる。Shaikh らによる XRD による構成成分の同定によれば、ナノシリカの混入により水酸化カルシウムが消費されていることから、FA のポズラン反応をナノシリカが促進したとしている⁷⁾。

以上より、FA を 20% 使用すると圧縮・引張強度の低下は FA 無置換のものから比較して 5% 以内となり、性能は同等であるとみなせるが、50% 以上使用すると FA 無置換或いは 20% 置換のものから 15% 以上圧縮・引張強度が低い。またナノシリカを結合材の質量比で 2% 内割置換することによって、FA で 70% 置換を行うことによる圧縮強度、圧縮ヤング係数、引張強度の低下率を、少なくとも 9% 改善することができたといえる。またセルロース系増粘剤添加量の違いについて、宮川ら⁹⁾によれば、セルロース系増粘剤添加量の違いが高流動コンクリートの材齢 1 週間での圧縮強度に及ぼす影響は小さいと報告している。本研究では増粘剤添加量を $0\text{kg/m}^3 \sim 0.22\text{kg/m}^3$ としているが、結合材との付着による水和への影響が強

度に与える影響は小さいとした。

4. 結合水量試験結果

図-13 に結合水率の試験結果を示す。凡例の 1week, 4week は、材齢 1 週間、材齢 4 週間を示す。FA 置換率の観点から、C-4w シリーズを除いて、FA 置換率が大きくなるほど (C シリーズから FA70 シリーズに近づくほど) 結合水率が低下する傾向にあった。また粒径の小さい SF では FA よりもポズラン反応の進展が早いことが確認されていることから¹⁰⁾、蒸気養生中の FA のポズラン反応速度はセメントの水和反応や SF のポズラン反応よりも小さいことが推察される。次に材齢の違いに着目すると、FA 混入シリーズでは、1 週間養生のものに比べて 4 週間養生のもので結合水率が 2% ほど高くなっているため、蒸気養生後の室温における湿潤養生においてセメントの水和反応または FA, SF のポズラン反応が進行したことが考えられる。

図-13 より示された結合水率と図-4, 5, 6 に示す力学性能値の関係から、図-14, 15, 16 に結合水率と圧縮強度、圧縮ヤング係数、引張強度の関係を示す。図中の回帰直線は、材齢 1 週間と 4 週間を含めた全データを最小二乗法により回帰して求めた。結合水率が高いほど力学性能が向上する傾向が現れており、セメントの水和反応およびシリカフェーム、FA のポズラン反応が力学性能向上に寄与していることが確認できる。

図-13 に示すように湿潤養生期間でセメントの水和反応または FA, SF のポズラン反応が進行した一方で、図-4, 5, 6 に示すように蒸気養生後の湿潤養生期間において大きな力学性能が得られなかった原因や C シリーズの材齢 4 週間の場合に力学性能の低下については、材料特性と考えるよりも、異なるバッチによる練り混ぜ、養生の人為的なばらつきであることが原因であると考えられ、同一バッチでの試験体作製や、骨材、繊維を除いた水和分析用の試料を作製する必要がある。

5. まとめ

本研究では、フライアッシュを大量置換した UHP-FRCC を作製し、FA の置換率、材齢、ナノシリカの有無が力学性能に与える影響について、結合材の結合水率から考察を行った結果、以下の知見が得られた。

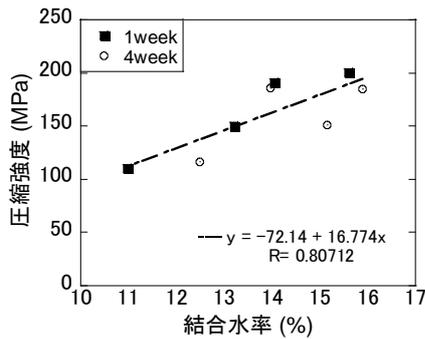


図-14 結合水率と圧縮強度

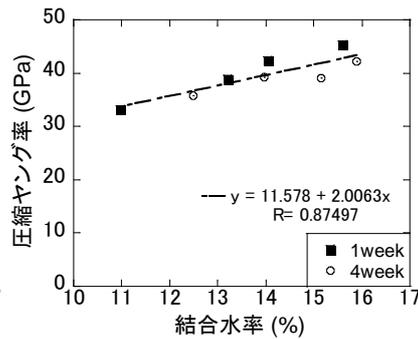


図-15 結合水率と圧縮ヤング係数

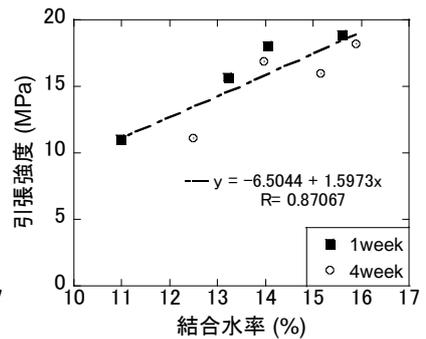


図-16 結合水率と引張強度

- (1) セメントに対して、FA を 20%置換することで、無置換と比べて同等の圧縮・引張性能を発揮した。しかし置換率が 50%を超えると、圧縮強度は大きく低下した。一方で、FA50%置換における引張強度の強度低下は、あまり見られなかった。
- (2) ナノシリカを結合材の質量比で 2%内割置換することによって、無添加の場合と比較すると力学性能が向上し、FA の大量使用 (FA50%, 70%置換) に伴う圧縮強度、圧縮ヤング係数、引張強度の低下を補償することができる。
- (3) FA 置換率が高いほど結合水率は低下する傾向にあることから、FA のポゾラン反応の反応速度は、セメントや SF の反応速度よりも小さいことが推察された。また蒸気養生後の湿潤養生期間で、セメントの水和反応または FA, SF のポゾラン反応が進行していることが確認された。
- (4) 結合水率と力学性能値の比較から、結合水率が高くなりセメントの水和反応または FA, SF のポゾラン反応が進むにつれて、力学性能が向上する傾向が確認された。
- (5) 本実験の範囲においては、バッチ間誤差、供試体間誤差が生じる可能性が明らかとなったため、可能な限り同一バッチでの試験体作製や、骨材、繊維を除いた水和分析用の試料を作製し、セメントの水和や SF, FA のポゾラン反応の観点から材齢の影響について検討を行う予定である。また、材料の単位容積に対する環境負荷ではなく、部材設計において実際のセメント使用量や強度比を検討した構造物としての総合的な環境負荷低減評価についても、今後の検討項目とする。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費・挑戦的萌芽研究 25630228 (代表: 西脇智哉), 特別研究員奨励費 26・7167 (代表: Kwon Sukmin) の助成を受けた研究成果の一部である。ここに記して深く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 混和材積極利用によるコンクリート性能への影響評価と施工に関する研究委員会, 日本コンクリート工学会, pp.1-5, 2013.8
- 2) 日本コンクリート工学会, 混和材を大量使用したコンクリートのアジア地域における有効利用に関する研究委員会報告書, pp.11-24, 2015.10
- 3) Sahmaran, M. and Yaman, I.O.: Hybrid fiber reinforced self-compacting concrete with a high-volume coarse fly ash, *Construction and Building Materials*, Vol.21, pp.150-156, 2007.1
- 4) 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案), 土木学会, pp.1, 2004
- 5) Kwon, S., Nishiwaki, T., Choi, H., Mihashi, H.: Effect of Wollastonite Microfiber on Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Cement-based Composites based on Application of Multi-scale Fiber-Reinforcement System, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.13, pp.332-344, 2015
- 6) 鈴木慶汰, Sukmin Kwon, 西脇智哉, 武田三弘: 繊維配向性が超高強度高靱性繊維補強セメント複合材料の引張性能に与える影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.37, No.1, pp.1129-1134, 2015.7
- 7) Shaikh, F.U.A., Supit, S.W.M. and Sarker, P.K.: A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes, *Materials and Design*, Vol.60, pp.433-442, 2014
- 8) Kwon, S., Nishiwaki, T., Kikuta, T., Mihashi, H.: Development of Ultra-High-Performance Hybrid Fiber-Reinforced Cement-Based Composites, *ACI Materials Journal*, Vol.11, No.3, pp309-318, 2014.1
- 9) 宮川美穂, 西村正, 渡邊清, 三塚雅彦: 新規な増粘剤を使用した高流動コンクリートの性状, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.26, No.1, pp.1263-1268, 2004.7
- 10) Mehta, P.K. and Gjörv, O. E.: Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, No.5, pp.587-595, 1982.9