

論文 フライアッシュを内割・外割でセメントに混合したモルタル硬化体の空隙・組織構造

小早川 真*¹・黄 光律*²・羽原 俊祐*³・友澤 史紀*⁴

要旨：フライアッシュをセメントに外割混合したモルタル硬化体について、微細組織及び空隙構造の変化を明らかにすることを目的とし検討を行った。更に比較に無混合、内割混合及び高炉スラグ微粉末・珪石粉末を外割混合した硬化体について検討した。内割では、全空隙量及び50nm以上の粗大な毛細管空隙量は、材齢28日以降急激に減少し、無混合に近づく。外割では、粗大な空隙は少なく、30-200nmの空隙量の変化が内割に比べ著しい。強度は、50nm以上の毛細管空隙量と負の高い相関がある。ポゾラン反応の生起により、骨材とセメントペーストの界面に多く認められるこの空隙量は減少する。

キーワード：フライアッシュ, 内割混合, 外割混合, 空隙径分布, 水和組織, ポゾラン反応, 圧縮強度, モルタル

1. はじめに

日本におけるフライアッシュの発生量は、2000年には1000万トンを超えると予測されており、コンクリートへの大量使用について諸分野で検討されている。フライアッシュはコンクリートの混和材としてセメントに内割混合（単位セメントの一部をフライアッシュで置換）で使用する場合、初期強度の低下及び中性化速度の増加^{1) 2)}などの問題点が指摘されている。そこでフライアッシュをセメントに外割混合（単位セメント量を変えずに細骨材の一部としてフライアッシュを混合）したコンクリートでは前述の問題点が改善されるという報告は数多い^{3) 4) 5) 6)}。しかし、その硬化体のマトリックスに対する微細組織及び空隙構造に関しては、まだ明らかにされていない状況である。

本研究では、フライアッシュを外割混合したモルタル硬化体に対して、フライアッシュの外割混合効果及びポゾラン反応効果を中心とした微細組織及び空隙構造の変化等を明らかにする事を目的とし、圧縮強度、結合水量、Ca(OH)₂量、空隙容積量、背面反射電子像による組織等の検討を行った。またポゾラン反応性の無い珪石粉末を外割混合した硬化体についても検討を加えた。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料及び供試体の成型

セメントには普通ポルトランドセメントを、粉体材料には、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末及び珪石粉末を、細骨材にはISO標準砂を使用した。表-1にセメント及び粉体のキャラクターを示す。表-2にモルタルの調合を示す。モルタルは表-2に示すように、コンクリート調合より粗骨材を除いたモルタルで実験を行った。フライアッシュ無混合(PL)は水セメント比50mass%とし、砂セメント比2.53である。内割混合(IN)は単位セメント量の20mass%をフライアッシュで置換し、外割混合(EX)は単位セメント量を変えずに細骨材の一部を容積比で20vol.%置換した。外割混合の場合フライアッシュを粉体とみなせば、水粉体比(W/P)は30mass%となる。高炉スラグ微粉末(EX-B)及び珪石粉末(EX-S)を外割混合した調合は、EXのフライアッシュに替えて粒度の類似した同質量の粉体を用いた。供試体寸法は直径5cm

表-1 セメント及び粉体のキャラクター

使用材料	比重	ブレン比表面積 (cm ² /g)
普通セメント	3.16	3370
フライアッシュ	2.27	3890
高炉スラグ微粉末	2.90	3750
珪石粉末	2.61	3760

- | | | |
|-------------|-------------------|-------|
| *1 秩父小野田(株) | 中央研究所 開発第2グループ | (正会員) |
| *2 東京大学大学院 | 工学系研究科建築学専攻, 工修 | (正会員) |
| *3 秩父小野田(株) | 中央研究所 基礎第1グループ 工博 | (正会員) |
| *4 東京大学教授 | 工学系研究科建築学専攻, 工博 | (正会員) |

×高さ10cmの円柱に成型し、所定の材齢まで水中養生を行った。

2.2 実験方法

所定の材齢において、供試体をダイヤモンドカッターで一辺約5mmの立方体に切断し、アセトン浸漬により水和を停止し、D-乾燥（水蒸気圧 5×10^{-4} mmHg下）して調整した。毛細管空隙の測定は、水銀圧入法⁷⁾により、硬化体の背面反射電子像(BEI)観察はCMA/EPMAにより行った。結合水量は、1000℃の強熱減量法により、Ca(OH)₂はTG-DSC法⁸⁾により定量した。圧縮強度試験はJIS A 1108に準拠して行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 モルタル中の結合水量とCa(OH)₂量

図-1にモルタル中の結合水量を、図-2にモルタル中のCa(OH)₂量を示す。フライアッシュを内割混合したINの場合は、無混合PLと比べ、各材齢ともに結合水量は少ない。また、内割混合の特徴である単位セメント量の減少により結合水量は減少するが、材齢28日から材齢91日の結合水量の増加は顕著である。フライアッシュを外割混合したEX及び珪石粉末を外割混合したEX-Sは、PLと比べ、材齢3日では、結合水量が多い。これは微粉末を添加した事により、水和物の析出サイトが増加したためと考えられる。長期材齢では、わずかに結合水量は少ない。これは微粉末が混合されたことにより水粉体比が低下したことによる。高炉スラグ微粉末を外割混合したEX-Bでは、PLと比べ、材齢3日以降の結合水量が著しく増加している。高炉スラグ微粉末はセメント水和により供給されるCa(OH)₂とも反応するため、一種のポゾラン反応と言え、高炉スラグ微粉末のポゾラン反応が早期の材齢より開始していることがわかる。

PLでは材齢が経過するに伴い生成するCa(OH)₂の量も増加する。EX-Sでは、ポゾラン反応成分がなく、水粉体比が低い分、PLよりCa(OH)₂量がわずかに少ない。一方、EX-Bでは、Ca(OH)₂量は、材齢3日が最も多く、材齢の経過にともない減少する。これは高炉スラグ微粉末が生成した

表-2 モルタル調合

	調合	W/C %	W/P %	単位量 (kg/m ³)				
				水	セメント	フライアッシュ	細骨材	粗骨材*
無混合	PL	50	50	175	350	0	884	991
内割	IN	62.5	50	175	280	70	842	991
外割	EX	50	30	175	350	150	707	991
	EX-B	50	30	175	350	高炉スラグ 150	707	991
	EX-S	50	30	175	350	珪石粉末 150	707	991

*モルタルの調合は粗骨材を除いたもの

Ca(OH)₂をポゾラン反応により消費したためである。フライアッシュについては、内割INでは、単位セメント量が20%少ない分、どの材齢においても生成するCa(OH)₂量は少ない。また材齢28日から91日において、結合水量の増加は大きい。Ca(OH)₂量の増加はほとんど認められず、ポゾラン反応が生起していることがわかる。外割EXでは材齢28日から91日の間で結合水量は増加するが、Ca(OH)₂量は減少する。この減少は外割混合したモルタルの単位フライアッシュ量が内割に比べ多い事、また材齢28日以降からポゾラン反応速度が増加した事によると考えられる。

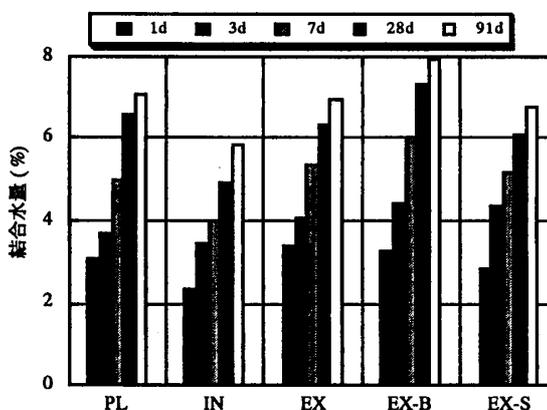


図-1 モルタル中の結合水量

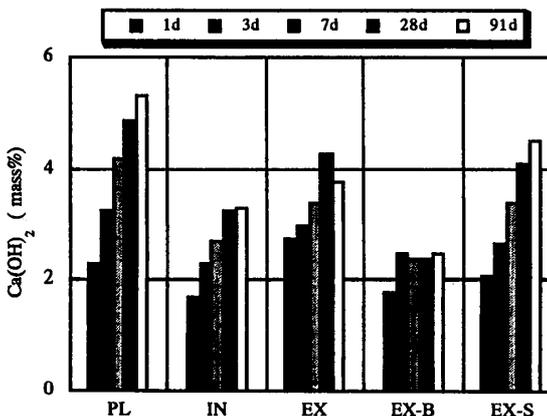


図-2 モルタル中のCa(OH)₂量

3.2 モルタルの空隙径分布

空隙径分布の測定結果より空隙径を3nm~6nm, 6nm~50nm, 50nm~100nm, 100nm~1μm, 1μm~10μmの5区分の空隙に分けて累積表示した各モルタルの空隙径分布を図-3に示す。一般には3nm~6nmの範囲の空隙は、C-S-H水和物の層間に生成するゲル空隙に、6nm~50nmは、セメントペーストマトリックスに生成する微細な毛細管空隙に、50nm~1μmは、骨材とセメントペースト界面、またはセメントが十分水和していない間隙に認められる粗大な毛細管空隙に相当し、1μm以上の空隙は、気泡、亀裂、大きな水隙に相当するとされる。

全空隙量は、INでは材齢1日で22%であり、材齢が経過するに従い、減少し、材齢91日では、約1/2の12%に減少する。一方、3-6nmのゲル空隙及

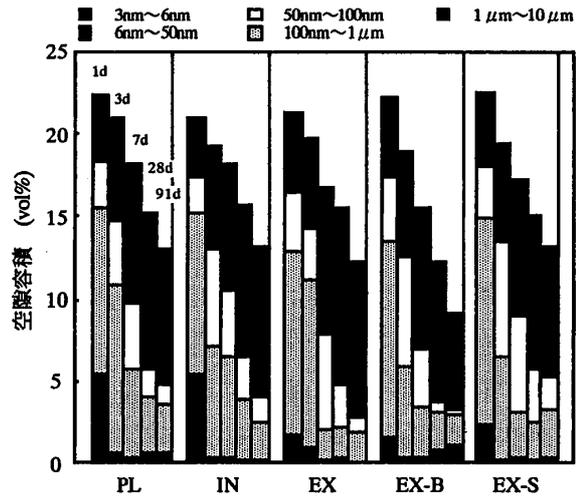


図-3 モルタルの区分空隙径分布

び6-50nmの微細な毛細管空隙は材齢とともに水和物の生成や微細な組織の形成が発達することにより、増加する。材齢1日で、1-10μmの大径の空隙

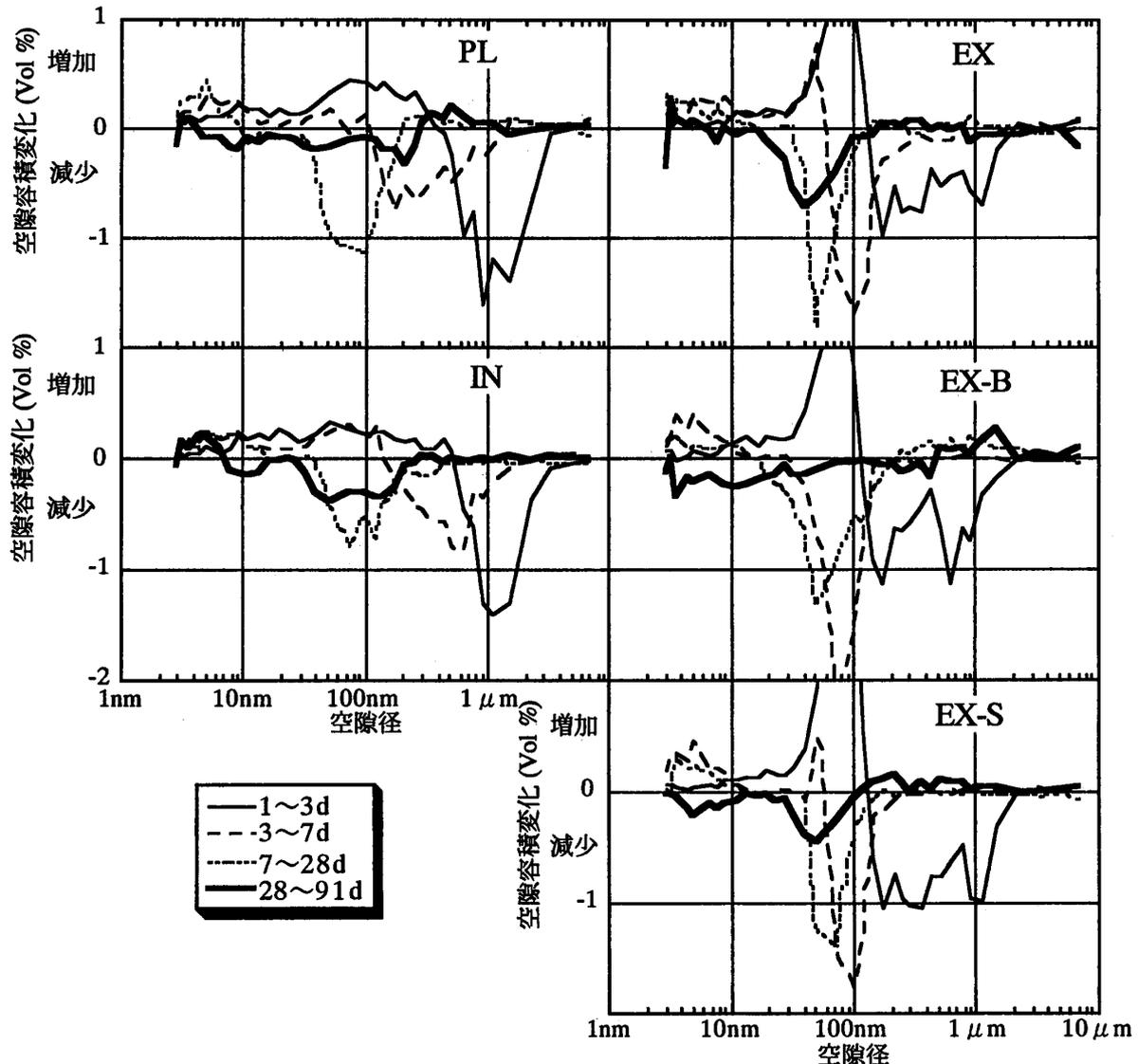


図-4 モルタルの材齢間に生ずる空隙径分布の変化

が認められる。PLの場合もINと同様である。しかし、EX、EX-B、EX-Sでは、微粉末の充填効果により材齢1日でも、1-10 μ mの空隙量は少なくなる。50nm以上の粗大な毛細管空隙は、材齢1日では約80%をしめるが、材齢の経過にともない減少し、材齢91日では、30%にまで低下する。EXは、材齢28日までは、INに類似するが、材齢28日から91日の間に、INに比べ、全空隙量及び50nm以上の粗大な毛細管空隙量は大幅に低下する。EX-Bは、材齢による空隙量の減少が最も大きい。EX-Sは、材齢28日から91日の空隙の減少割合が小さい。このように、ポゾラン反応が生起する時期と、50nm以上の粗大な毛細管空隙が減少する時期と一致する。

材齢による空隙径分布の相違変動を明らかにする目的で、同一モルタルの後材齢から前材齢の空隙を各空隙径毎に差し引きした結果を、図-4に表

示した。空隙量の増加した場合には正に、減少した場合に負に表れる。

無混合PLでは、材齢1-3日の間で、400nm~3 μ mの範囲の空隙径の空隙は減少し、400nm以下の空隙は増加する。材齢3-7日の間では100nm~1 μ mの空隙が減少し、100nm以下の空隙は増加する。材齢7-28日及び28-91日の間では30-200nmの空隙が減少する。

内割INでは、材齢1-3日の間で500nm~3 μ mの空隙が減少し、500nm以下の空隙が増加する。材齢3-7日の間では200nm~2 μ mの空隙が減少し、材齢7-28日及び材齢28-91日の間では30nm~300nmの空隙が減少する。この傾向はほぼ無混合PLと類似する。

外割EXでは、材齢1-3日の間で、100nm~2 μ mの空隙が減少し、10nm~100nmの空隙が著しく増

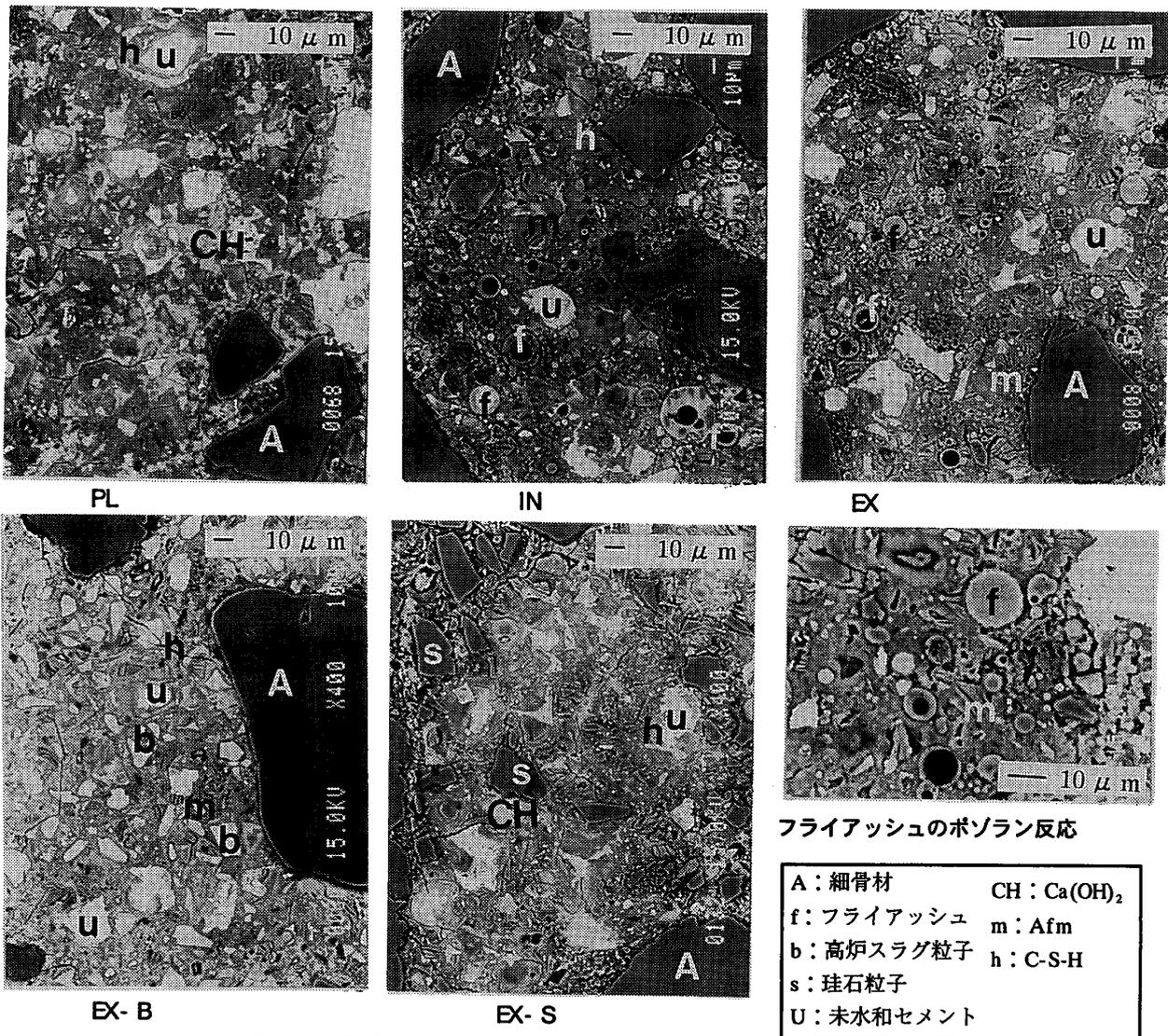


図-5 硬化モルタル研磨試料の背面反射電子像 (材齢91日)

加する。材齢3-7日の間で、60nm~400nmの空隙が減少し、材齢7-28日及び材齢28-91日の間では20nm-100nmの空隙量は減少する。

外割混合EX-B, EX-Sの場合は、粉体の種類によらず類似した傾向を示す。外割の場合、内割と比較すると、材齢1-3日の間で30nm~200nmの空隙に著しい増加が見られる特徴がある。これは微粉末の混合により、水粉体比が低下し、粒子間の間隔が小さくなり、その空間に水和物が析出し、より小さな空隙が増加したことによると考えられる。この特徴は材齢3日までの水和率が低い時期に認められる。また、その後の材齢3-7日、7-28日において、30-200nmの同じ範囲の空隙の著しい減少が認められる。これは、その後の水和反応により、集中してこの空隙が充填されたためであると考えられる。

3.3 水和組織

材齢91日のモルタル硬化体の研磨面の背面反射電子像を図-5に示す。無混合のPLでは、未水和セメント粒子の量が比較的少なく、またセメント粒子内部の中心にわずかに未水和部分が認められる程度であり、Ca(OH)₂の大きな析出相がセメント粒子間の空間に多く認められる。INでは、未水和セメントの割合は更に少なくなり、Ca(OH)₂の大型結晶の析出も少なくなる。フライアッシュのポゾラン反応は、低倍率では確認できないが、高倍率の観察では、フライアッシュ粒子の表面が浸食されているのが確認される。EXでは、水粉体比が低くなった分、自由水によって占められる水和物析出空間がフライアッシュで充填され、PL及びINより小さくなるため、水和物は小さくなる。また、未水和セメントの量は増加し、フライアッシュの存在量も多くなり、Ca(OH)₂が激減し、C-S-H水和物がマトリックスを充填する主体となると考えられる。また、モノサルフェート水和物(AFM)がPLよりも多く認められ、これはフライアッシュの反応によりAl₂O₃分が供給されるためと考えられる。フライアッシュの表面にも、反応相が認められる。高炉スラグ微粉末を外割混合したEX-Bでは、5μm以下の粒径の小さい高炉スラグ微粉末ほど反応しており、Ca(OH)₂の大きな生成相はほとんど確認

できない。高炉スラグ微粉末はAl₂O₃量が多い分、AFM相が多くマトリックス相に認められる。珪石粉末を外割混合したEX-Sでは、Ca(OH)₂は、小さな析出相として認められる。

3.4 強度発現

各モルタルの圧縮強度を図-6に示す。PLの強度と比較して、フライアッシュを内割混合したINは、どの材齢においてもPLを下回るが、材齢7日から材齢28日及び材齢28日から材齢91日の強度の伸びが、PLより大きく、ポゾラン反応が活発になる後期材齢で強度発現が良好になる。外割混合したEXでは、材齢1日より、水粉体比が低くなった分、微粉末の充填効果により高い強度が得られる。この効果はEX-B, EX-Sにおいても見られ、材齢3日までは、三者の相違は小さい。フライアッシュのポゾラン反応により強度増進が現れるのは、材齢28日及び材齢91日であり、特に材齢91日での強度の増進はEX-Bと比較しても著しいことがわかる。高炉スラグ微粉末を外割混合したEX-Bでは、高炉スラグ微粉末のポゾラン反応が早期に開始するため、材齢7日で強度は著しく増加し、材齢28日に

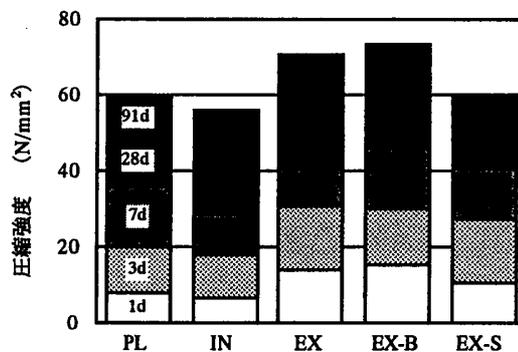


図-6 モルタルの圧縮強度

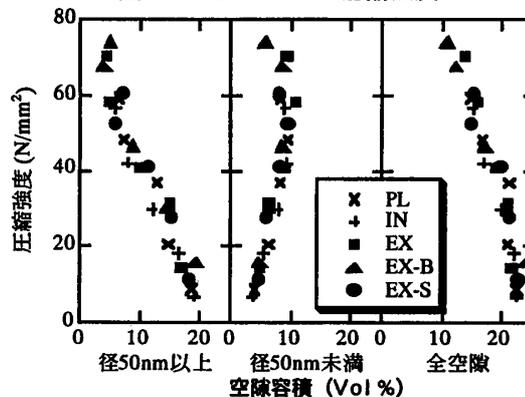


図-7 モルタル中の50nm以上の毛細管空隙容積、50nm未満の空隙容積、及び全空隙容積と圧縮強度との関係

においても高い強度を発現する。高炉スラグ微粉末のポズラン反応は材齢28日以降で緩慢になるため、材齢91日での強度増進は比較的小さい。反応性の無い珪石粉末を用いた場合、微粉末の充填効果により、PLに比べ、材齢3日までは明らかな高強度を発現するが、材齢7日ではその差が小さくなり、材齢28日から材齢91日の伸びは小さい。

3.5 硬化モルタルの空隙構造と強度の関係

モルタル・コンクリートの強度は、主として骨材とセメントペーストの界面である遷移帯に偏在する50nm以上の毛細管空隙と高い相関があることが知られている⁹⁾。硬化モルタルの50nm以上、未満及び全空隙量と圧縮強度との関係を図-7に示す。50nm以上はやや帯状に広がるが、内割、外割、無混合などの違い、微粉末の種類及び材齢にかかわらず、強度はこの毛細管空隙量によく対応する。全空隙量も同様の傾向を示すが、各径で区分した場合50nmを境に顕著に、空隙容積と強度の関係は逆転する。圧縮強度は主として遷移帯に相当する空隙が緻密になる事により増加し、50nm未満の空隙は小径にシフトした事により増加する。

4. 結論

フライアッシュをセメントの内割及び外割で混合したモルタル硬化体におけるセメントの水和反応、形成される微細構造及び圧縮強度との関係について解析検討し、以下の結果を得た。

- (1) 結合水量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量より、フライアッシュを内割、外割で混合した場合、フライアッシュのポズラン反応が生起するのは材齢28日以降である。高炉スラグ微粉末を外割で混合した場合には、材齢3日以降にポズラン反応が活発化する。
 - (2) 内割混合した場合、無混合に比べ、全空隙量及び50nm以上の粗大な毛細管空隙量は、材齢28日までの減少割合は小さいが、それ以降はフライアッシュのポズラン反応により減少割合は大きくなる。外割混合した場合、材齢1日で見られる1-10 μm の粗大な空隙はほとんど認められず、高炉スラグ微粉末を添加した場合、材齢
- 3日より急激に全空隙量及び粗大な毛細管空隙量は減少する。また、外割混合の場合、全ての粉体において材齢1-3日の間に30-200nmの空隙が内割に比べ、著しく増加し、3-7日、7-28日の間において、この特定域の空隙が著しく減少する特徴がある。
 - (3) 強度は、内割、外割、無混合などの違い、微粉末の種類及び材齢にかかわらず、50nm以上の毛細管空隙量と負の高い相関がある。ポズラン反応の生起により、骨材とセメントペーストの界面に多く認められるこの空隙量は減少する。

参考文献

- 1) 岸谷 孝一, 西澤 紀昭 ほか編: コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化, 技法堂出版, pp. 21-40, 1986
- 2) 長瀧 重義, 大賀 宏行, 金 銀兼: フライアッシュを混和したコンクリートの中性化に関する研究, セメント技術年報, No. 40, pp. 419-422, 1986
- 3) 友澤 史紀, 野口 貴文, 黄 光律, 飛坂 基夫, 柳啓: フライアッシュを細骨材の一部として使用したコンクリートに関する研究(その1 研究の概要), 日本建築学会大会学術公演概要集, pp. 77-78, 1997. 9
- 4) 黄 光律, 友澤 史紀, 野口 貴文, 飛坂 基夫, 柳啓: フライアッシュを細骨材の一部として使用したコンクリートに関する研究(その2 フレッシュ性状および圧縮強度・ヤング係数), 日本建築学会大会学術公演概要集, pp. 79-80, 1997. 9
- 5) Sivasundaram, V., Carette, G. G. and Malhotra, V. M.: Properties of concrete incorporating high volume of ASTM Class F fly ash, ACI Material Journal, Vol.86, No.5, pp. 504-514, 1989
- 6) 曾根 徳明, 谷川 公一, 小谷中 昭裕, 加藤 将裕: 石炭灰を多量に混用したコンクリートの強度特性に関する検討, セメント・コンクリート論文誌, No. 48, pp. 370-375, 1994
- 7) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S.: Measuring method of pore structure in hardened cement paste, mortar and concrete, il cemento, Vol. 88, pp. 67-90, 1990
- 8) 笠井 芳夫, 池田 尚治編: コンクリートの試験方法(下), 技術書院, pp. 7-23, 1993
- 7) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S.: Measuring method of pore structure in hardened cement paste, mortar and concrete, il cemento, Vol. 88, pp. 67-90, 1990
- 8) 笠井 芳夫, 池田 尚治編: コンクリートの試験方法(下), 技術書院, pp. 7-23, 1993
- 9) Uchikawa, H.: Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoint of composition and structure, 'Advances in cement manufacture and use' edited by Garthner, E, EFC, pp. 271-294, 1989