

# 高温養生下におけるフライアッシュコンクリートの力学特性

## MECHANICAL PROPERTIES OF CONCRETE WITH FLY ASH UNDER HIGH TEMPERATURE CURING

長瀧重義\*・大賀宏行\*\*・坂井悦郎\*\*\*

By Shigeyoshi NAGATAKI, Hiroyuki OHGA and Etsuro SAKAI

Compressive strength and creep behaviour of concrete with fly ash under steam and autoclave curing are evaluated with regard to the hydration between cement and fly ash. Concrete with 40% fly ash replacement shows almost the same compressive strength as concrete without fly ash under autoclave curing. Compressive strength can be increased by proper curing conditions in steam and autoclave curing. Reduction of water-binder ratio by use of a large amount of superplasticizer and use of fly ash classified by sieve under specified diameter are effective for improving compressive strength. Creep of concrete with 40% fly ash replacement is as same as that of concrete without fly ash during autoclave curing.

*Keywords*: fly ash, curing, compressive strength, creep, micro structure

### 1. ま え が き

コンクリート用混和剤としてフライアッシュを用いると、コンクリートの流動性の改善、水和熱の低減、長期強度の増大、アルカリ骨材反応の抑制等、数多くの利点を有しており、水理構造物等に広く利用されている。一方、フライアッシュ自体は反応性が低いため、初期における強度が低いこと、含有炭素がAE剤を吸着することから所要の空気量を連行するのに必要なAE剤量が増大すること等の問題点も指摘されている<sup>1)</sup>。現在、フライアッシュは全発生量の半分以上が廃棄されており<sup>2)</sup>、今後の発生量の増大に対応してフライアッシュの多量利用法の開発が望まれている。さらに、海外炭の利用が増大するものと予想されるが、海外炭は国内炭と化学成分が異なることから、副産されるフライアッシュの品質も国内炭とは異なっている<sup>3),4)</sup>。また、環境規制による炉内燃焼温度の制限などにより、フライアッシュの品質が変動する可能性もあることから、これらのフライ

アッシュの品質を把握し、コンクリート用混和材としての適用性、さらにはフライアッシュの多量利用法について検討を加える必要がある。

そこで本研究は、近年国内炭および海外炭から副産される多種のフライアッシュの物理化学的性質について検討を加えるとともに、フライアッシュとセメントの反応が高温において活発になることに着目し、フライアッシュを多量に混和したコンクリートの蒸気養生後およびオートクレーブ養生後の圧縮強度特性について、微細組織と関連させ検討を加えた。

### 2. 実験概要

#### (1) 使用材料

本研究では、普通ポルトランドセメントおよび試験用にサンプリングしたクラスFフライアッシュ(43種)を用いた。フライアッシュの物理化学的性質を表-1に示す。骨材は、川砂および砕石を用いた。ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物を主成分とする高性能減水剤を用いた。

#### (2) 配合

コンクリートの配合においては、単位結合材量を450 kg/m<sup>3</sup>、高性能減水剤の添加率を結合材量に対し固形分で0.5% (一部1.0%まで増大させた)一定とし、フ

\* 正会員 工博 東京工業大学教授 工学部土木工学科  
(〒152 目黒区大岡山 2-12-1)

\*\* 正会員 工修 東京工業大学助手 工学部土木工学科  
(同上)

\*\*\* 工博 電気化学工業(株)中央研究所  
(〒194 町田市旭町 3-5-1)

ライアッシュの置換率を0%から60%まで変化させ、スランプが8±1cm、空気量がnon AE、2.0および4.0%となるように単位水量およびAE剂量を変化させた。モルタルの場合、砂セメント比を2.0、高性能減水剤の添加率を結合材量に対し固形分で0.5%一定とし、フライアッシュの置換率を0%から50%まで変化させ、フローが200±5となるように水結合材比を決定した。

(3) 養生条件

コンクリートを打設し、4時間の前置きを行ったあと、蒸気養生を開始した。昇温速度を20°C/h一定とし、最高温度を65°Cおよび80°C、最高温度保持時間を3時間、4.5時間、5.89時間および6時間とした。蒸気養生後直ちにオートクレーブ養生を行った。昇温速度60°C/h、最高温度保持時間を5時間一定とし、最高温度を150、180、190および210°Cと変化させた。

(4) 圧縮強度

圧縮強度は、水中養生材令28日後、蒸気養生直後および蒸気養生に続いてオートクレーブ養生を行った直後(以下オートクレーブ養生直後とする)において実施した。

(5) 微細組織の検討

コンクリートと同一の水結合材比およびフライアッシュの置換率を有し、コンクリートと同一の養生条件を施したペーストを作成し、試料とした。粉末X線回折

法による水和生成物の同定、電子顕微鏡による微細組織の観察、水置換法による空隙量の測定、水銀圧入法による細孔径分布と細孔量の測定および窒素吸着法による比表面積の測定を行い、ペーストの微細組織およびフライアッシュの反応性について検討を加えた。水置換法による空隙量は次式を用いて算出した<sup>5)</sup>。

$$p = (W_h - W_d) / (W_h - W_w) \times 100 (\%)$$

ただし、 $W_h$ ：試料の表乾重量

$W_d$ ：105°Cで一定重量となるまで乾燥させた試料の重量

$W_w$ ：試料の水中重量

(6) フライアッシュの分級

ふるい目が25μm、42μm、82μmのふるいを用い、風ふるい機によりフライアッシュを各粒径範囲に分級した。

3. フライアッシュのキャラクタリゼーション

(1) フライアッシュの化学的性質

強熱減量はAE剤を吸着する炭素の量に比例するが、石炭の種類、石炭の粉碎の程度、炉内燃焼温度などに影響を受ける。今回用いたフライアッシュの強熱減量は1.4から、JISの規格値である5%を越えて11.3%まで広範囲にわたっている。コンクリートに用いた場合、所要の空気量を連行するのに必要なAE剂量もフライ

表一 フライアッシュの物理化学的性質

種 類	石炭の産地	強熱減量(CO)	SiO <sub>2</sub> (CO)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CO)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CO)	CaO(CO)	全ガラス量(CO)	比重	密かさ(比)	比表面積(c㎡/g)	単位水量比(CO)	圧縮強度比(CO)	28日	91日
フライアッシュ1	日本	1.5	51.6	27.6	5.3	8.8	63.9	2.17	1.37	2900	96	77.2	88.0	
フライアッシュ2	日本	8.2	54.2	24.5	5.2	5.4	35.9	2.10	1.26	3000	100	73.3	76.2	
フライアッシュ3	日本	1.4	61.4	24.2	4.8	2.3	37.1	2.10	1.23	3420	97	77.5	92.6	
フライアッシュ4	日本	4.4	51.6	26.2	5.7	6.3	63.3	2.22	1.42	2910	97	74.9	87.3	
フライアッシュ5	日本	2.4	35.3	28.2	5.2	5.3	62.6	2.18	1.44	3240	97	83.7	---	
フライアッシュ6	日本	6.8	54.3	28.1	6.3	5.8	63.3	2.14	1.29	2720	99	69.5	---	
フライアッシュ7	日本	2.7	53.7	25.9	5.0	7.5	63.3	2.17	1.36	3240	---	---	---	
フライアッシュ8	日本	1.6	52.6	26.4	5.0	7.4	63.2	2.22	1.38	3170	95	---	---	
フライアッシュ9	日本	4.7	52.5	26.4	5.0	7.4	62.5	2.25	1.40	3700	97	---	---	
フライアッシュ10	日本	4.6	50.1	25.5	6.2	6.3	64.8	2.25	1.34	3150	99	---	---	
フライアッシュ11	日本	4.5	49.2	25.0	6.0	6.5	66.9	2.20	1.22	2780	97	---	---	
フライアッシュ12	日本	8.8	48.2	23.8	6.2	6.8	50.4	2.17	1.19	3190	99	---	---	
フライアッシュ13	日本	2.5	53.7	25.9	5.0	7.5	---	2.17	---	---	---	---	---	
フライアッシュ14	日本	2.5	55.3	28.2	5.2	5.3	---	2.18	1.47	3950	97	83.7	102.3	
フライアッシュ15	日本	4.6	57.0	27.2	5.5	4.3	---	2.23	1.38	4110	98	86.0	105.3	
フライアッシュ16	---	7.0	54.3	28.1	6.3	5.8	---	2.14	1.37	3310	99	69.5	98.5	
フライアッシュ17	香州①	4.6	58.1	34.1	2.3	0.5	47.3	2.17	1.04	5000	101	75.8	79.4	
フライアッシュ18	香州②	11.3	57.5	34.4	1.4	0.3	35.0	2.08	0.94	5180	102	77.2	77.9	
フライアッシュ19	香州③	7.2	74.4	18.5	2.1	0.7	63.0	2.09	0.98	4160	102	72.4	75.8	
フライアッシュ20	香州④	2.0	67.0	21.0	3.4	2.9	49.5	2.09	0.96	4470	102	74.2	84.9	
フライアッシュ21	香州⑤	2.5	68.7	20.4	3.9	2.3	59.7	2.07	0.96	3880	102	69.1	76.9	
フライアッシュ22	香州⑥	4.2	64.9	20.5	3.9	2.9	53.2	2.02	1.05	3370	102	68.9	72.4	
フライアッシュ23	香州⑦	6.2	63.6	20.3	3.7	2.9	57.2	2.04	1.02	3550	101	66.1	71.0	
フライアッシュ24	香州⑧	7.3	62.9	19.4	4.0	2.9	55.7	2.04	1.05	3840	101	64.0	68.1	
フライアッシュ25	香州⑨	3.4	64.9	27.8	1.9	0.5	44.0	2.05	1.13	3160	100	68.2	75.8	
フライアッシュ26	南ア①	2.0	43.5	34.6	5.8	9.9	34.9	2.31	1.00	4790	102	73.1	77.3	
フライアッシュ27	南ア②	5.4	42.3	33.8	5.5	10.0	37.3	2.25	1.22	3530	101	68.7	71.4	
フライアッシュ28	南ア③	6.6	41.4	34.1	4.1	9.8	45.0	2.18	1.10	4510	102	65.7	71.7	
フライアッシュ29	南ア④	9.8	39.8	32.0	5.2	10.0	35.8	2.19	1.07	4220	102	62.2	67.8	
フライアッシュ30	南ア⑤	3.2	46.1	32.3	5.9	7.1	45.0	2.27	1.06	4580	101	68.0	76.7	
フライアッシュ31	南ア⑥	4.5	45.8	32.1	5.3	7.9	40.8	2.25	1.00	5510	103	68.9	91.0	
フライアッシュ32	南ア⑦	6.6	44.0	30.9	5.8	8.5	42.4	2.20	1.08	3980	101	68.2	72.4	
フライアッシュ33	南ア⑧	7.9	43.0	30.8	5.6	8.3	39.0	2.21	1.10	4350	101	66.8	75.0	
フライアッシュ34	中国	2.7	49.8	21.4	16.6	5.2	41.8	2.46	1.24	4540	101	75.4	73.0	
フライアッシュ35	中国	3.1	50.0	21.2	17.2	5.1	42.0	2.44	1.25	4510	102	75.2	78.1	
フライアッシュ36	中国	6.8	47.8	20.1	17.1	4.5	47.5	2.40	1.26	4260	101	66.6	74.4	
フライアッシュ37	中国	7.8	47.0	20.4	16.7	4.6	41.4	2.39	1.21	4700	101	70.5	75.1	
フライアッシュ38	①+②+③	3.1	60.0	24.1	5.6	2.4	60.0	2.28	1.04	4340	99	77.7	89.4	
フライアッシュ39	南ア①+中	4.0	43.3	31.2	7.8	8.8	38.6	2.31	1.08	4950	101	71.7	83.2	
フライアッシュ40	南ア②+中	6.1	45.9	27.8	10.4	6.8	43.4	2.26	1.22	3480	100	63.8	70.8	
フライアッシュ41	南ア③+中	8.2	44.6	28.0	9.3	7.1	43.1	2.33	1.14	4650	100	74.2	74.4	
フライアッシュ42	南ア④+中	7.5	46.8	25.1	11.3	5.8	35.6	2.26	1.15	4010	102	65.4	72.2	
フライアッシュ43	南ア⑤+中	9.4	45.1	24.7	11.4	5.7	39.3	2.27	1.11	4530	102	68.0	71.8	

表一2 分級したフライアッシュの物理化学的性質

種 類	粒径の範囲	強熱減量 CO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	全ガラス量 CO	比重	密かさ 比	単位水量 比 CO
フライアッシュ1	未分級	1.5	51.6	27.6	5.3	8.8	63.9	2.17	1.37	97.5
	80μm以上	3.6	54.2	26.6	4.3	6.7	57.1	1.95	0.90	120.1
	42-80μm	1.6	54.0	26.5	4.6	8.0	58.3	2.02	1.01	103.6
	25-42μm	1.1	50.4	26.1	5.2	8.8	59.6	2.16	1.18	96.2
	80μm以下	1.4	49.2	25.5	5.9	8.8	62.1	2.26	1.43	92.9
フライアッシュ28	未分級	9.5	41.4	34.1	4.1	9.8	45.0	2.18	1.09	105.0
	80μm以上	8.6	43.4	21.1	8.3	14.2	23.4	2.22	1.03	—
	42-80μm	9.8	37.5	25.2	6.6	15.5	39.0	2.19	0.95	110.9
	25-42μm	10.3	38.2	25.4	5.9	13.5	35.7	2.18	1.00	108.0
	80μm以下	6.7	38.4	31.2	4.1	10.0	34.6	2.21	1.22	100.0
フライアッシュ25	未分級	3.5	64.9	27.8	1.9	0.5	44.0	2.05	1.13	—
	80μm以下	3.4	63.1	25.8	2.1	0.4	37.7	2.07	1.19	—
	42μm以下	3.4	62.9	26.4	1.7	0.4	45.9	2.13	1.18	—
	25μm以下	3.0	63.4	26.8	1.5	0.4	52.4	2.15	1.18	—
	未分級	11.4	59.1	34.1	2.3	0.5	35.3	2.08	1.04	—
フライアッシュ17	未分級	12.1	53.2	29.6	1.8	0.3	33.8	2.06	1.01	—
	80μm以下	6.5	55.5	32.6	1.6	0.3	44.5	2.14	1.07	—
	42μm以下	6.3	55.3	34.3	1.7	0.4	45.1	2.17	1.07	—
	25μm以下	8.3	54.2	24.5	5.2	5.4	55.9	2.10	1.26	103.6
	未分級	7.2	50.9	22.9	6.0	5.6	49.8	2.15	1.28	96.2
フライアッシュ2	80μm以下	6.6	51.2	23.9	6.0	5.6	58.3	2.05	1.28	96.6

アッシュの種類により大きく異なり、ほぼ強熱減量に比例している。

化学成分に関しては、石炭の種類によって各成分の含有割合が異なる傾向を示している。たとえば、オーストラリア産の石炭から産するフライアッシュは、SiO<sub>2</sub>量が多く、CaO量が少ない。南アフリカ産の石炭から産するフライアッシュは比較的SiO<sub>2</sub>量が少なく、CaO量が多く、中国産のものはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が多くなっている。全ガラス量（ガラス質のSiO<sub>2</sub>量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量の和）は国内炭のものが最も多く含まれているが、化学成分と同様にオーストラリア産の石炭から産するフライアッシュも他に比べて多く含まれている。

表一2に分級したフライアッシュの物理化学的性質を示す。強熱減量の粒径による差異について検討を加えると、既往の研究<sup>6)</sup>と同様に粒径が小さいほど強熱減量が小さな値を示している。したがって、ふるいにより比較的粒径の大きいものを除去することにより、強熱減量を低減することが可能である。また、粒径の小さなフライアッシュほど、冷却速度が速いため<sup>7)</sup>、全ガラス量も強熱減量と同様に粒径の小さなフライアッシュほど多く含まれている。

(2) フライアッシュの物理的性質

比重は、南アフリカおよび中国産の石炭から産するフライアッシュが日本およびオーストラリア産のものに比べ比較的大きな値を示している。

電子顕微鏡による観察によると、粒子の形状はフライアッシュの種類により大きく異なっているが、モルタルの単位水量比は95~103%程度の範囲にあり、大きな差は生じていない。これは、モルタルの水セメント比が大きいこと、フライアッシュの置換率が小さいことおよび単位水量比を求める際に比重の影響を考慮したために単位水量比に大きな差が生じなかったものと考えられる。実際に、コンクリートにフライアッシュを混和した

場合には、4. で述べるようにフライアッシュの種類により単位水量は大きく異なる結果となった。

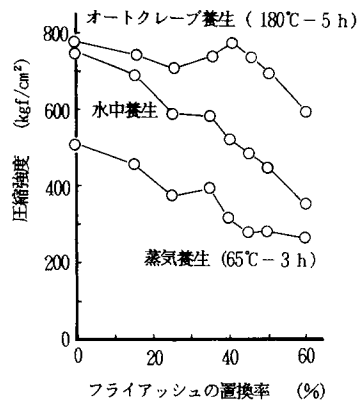
電子顕微鏡による観察によれば粒子形状も粒径により異なり、粒径が小さいほど球形粒子の割合が多くなり、特に25μm以下の粒子はほとんどが球形であった。したがって、単位水量比も粒径が小さいほど小さくなり、たとえばフライアッシュ28の単位水量比は未分級で105%であるのに対し、25μm以下では95.6%と減水効果を示し、モルタルの圧縮強度も著しく増大した。

4. 高温養生下におけるフライアッシュの反応性

(1) コンクリートの強度特性

3. において、フライアッシュは種類によりその物理化学的性質が異なることが明らかとなった。本節ではフライアッシュの反応性に高温養生が有効であることに着目し、蒸気養生およびオートクレーブ養生後の強度特性について検討を加えた。

図一1はフライアッシュ13を用いたコンクリート(non AE)の水中28日養生後、蒸気養生直後およびオートクレーブ養生直後の圧縮強度とフライアッシュの置換率との関係を示す。水中養生28日程度ではポズラン反応があまり進んでいないため、コンクリートの圧縮強度はフライアッシュの置換率の増加とともに減少している。また、蒸気養生直後では水中養生28日後の場合に比べ置換率の増加に伴う圧縮強度の低下量は少ないものの、やはりコンクリートの圧縮強度はフライアッシュの置換率の増加とともに減少している。一方、蒸気養生後にオートクレーブ養生を行った供試体の圧縮強度は、フライアッシュの置換率が25%までは置換率の増加とともに減少するが、その後増大し置換率が40%で極大値を示し、再び減少する傾向を示した。この傾向は、オートクレーブ養生下においてコンクリートの組織が結合材



図一1 フライアッシュの置換率と各種養生下における圧縮強度

のカルシウムとシリカのマール比 (CaO/SiO<sub>2</sub>) に影響を受けるため<sup>8)</sup>、セメントの一部をフライアッシュで置き換えたことによるセメント量の減少と、高温高压下におけるセメントとフライアッシュの反応性などによりフライアッシュの置換率によってコンクリートの圧縮強度が変化したものと考えられるが、詳細な検討は次節で行う。

フライアッシュ 14, 15, 16 を用いたコンクリートの圧縮強度とフライアッシュの置換率との関係を図-2 に示す。この場合にも、図-1 と同様な傾向を示し、どのフライアッシュを用いても置換率が 40 % 程度の際にオートクレーブ養生直後の圧縮強度は極大値を示した。

しかし、表-1 に示したようにおのおののフライアッシュの SiO<sub>2</sub> 量が若干ではあるが異なるため、極大値を示すフライアッシュの置換率も若干異なる結果となった。コンクリートの単位水量とフライアッシュの置換率の関係を図-3 に示す。フライアッシュ 14 および 15 を用いるとコンクリートの単位水量は置換率の増大とともに減少する傾向を示すが、フライアッシュ 16 の場合にはコンクリートの単位水量はほとんど変化しない傾向を示した。図-2 に示したオートクレーブ養生後のコンクリートの圧縮強度の極大値自体もフライアッシュの種類により異なり、図-3 の単位水量の大小と傾向が一致していることから、オートクレーブ養生後の圧縮強度はコンクリートの水結合材比にも大きく影響を受けるものと考えられる。そこで、各種フライアッシュを用い、置換率を 40 % 一定としたコンクリートのオートクレーブ養生直後の圧縮強度と水結合材比との関係を図-4 に示す。用いたセメントおよび空気量が異なるため、それぞれの系列で異なる曲線となるものの、各系列ごとに水結合材比の増加とともにほぼ圧縮強度は低下する傾向を示していることから、オートクレーブ養生後のコンクリートの圧縮強度も水結合材比に影響を受けることが明らかとなった。しかし、フライアッシュによっては、他とは異なった傾向を示すものもあることから、水結合材比のみならずフライアッシュの化学成分等もコンクリートの圧縮強度に影響を及ぼすものと考えられる。

(2) 微細組織による検討

コンクリートの圧縮強度に影響を及ぼす要因は配合条件、養生条件等数多くあるが、本節においては、硬化後の微細組織の観察を行い、図-1 に示したフライアッシュ 13 を用いたコンクリートのオートクレーブ養生後の圧縮強度に及ぼすフライアッシュの影響について検討を加えた。

微細組織の面から、コンクリートの圧縮強度を考えた場合、コンクリート中のペースト部分自体の強度、すなわち、水和生成物の形態と空隙量に圧縮強度は影響を受ける。そこで、コンクリートと同一配合、同一養生のセ

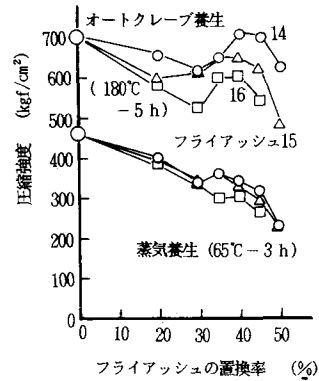


図-2 コンクリートの圧縮強度に及ぼすフライアッシュの種類の影響

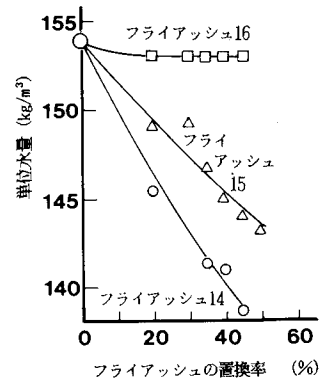


図-3 フライアッシュの置換率とコンクリートの単位水量

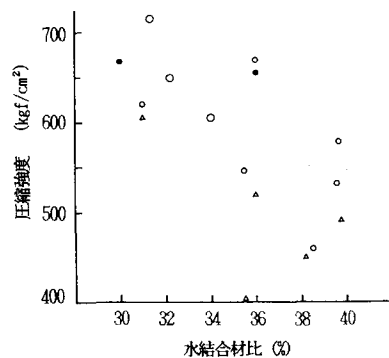


図-4 水結合材比とコンクリートの圧縮強度

メントペーストの細孔径量と細孔径分布および水和生成物について検討した。

ペースト中の細孔に関しては、水置換法による空隙量 (見掛け気孔率)、水銀圧入法による細孔量および細孔径分布、窒素吸着法による比表面積を測定した。これらの試験から得られる値は、試験方法により細孔径の範囲が限られている。水置換法により得られた空隙量を全空

表-3 セメントペーストの微細組織

フライアッシュの置換率 (%)	全空隙 (%)	細孔量* (cm <sup>3</sup> /g)	細孔量** (cm <sup>3</sup> /g)	平均細孔径 (Å)	比表面積*** (m <sup>2</sup> /g)
0	34.3	0.096	0.0215	189	18.3
25	41.7	0.124	0.0534	388	17.1
40	42.7	0.121	0.0219	204	15.1
60	43.0	0.106	0.0239	158	6.06

\* : 水銀圧入法による細孔量  
 \*\* : 水銀圧入法による細孔量 (430 Å以上)  
 \*\*\* : 窒素吸着法による

隙量と仮定し、水銀圧入法によって得られる細孔径は 75 Å~75 000 Å の範囲にある。表-3 にこれらの試験によって得られた試験値を示す。ただし、平均細孔径とは、水銀圧入法により得られた細孔量の累積曲線において容積が 50 % の場合に相当する細孔径を表わす。

表-3 より、全空隙はフライアッシュを混和することにより若干ではあるが増大している。平均細孔径を比較すると、セメントの 25 % をフライアッシュで置き換えた場合に平均細孔径が増大するが、置換率の増加とともに平均細孔径は減少している。また、Mindess<sup>9)</sup>、Bentur<sup>10)</sup> によると、カルシウムシリケート水和物の強度は細孔径が 300 Å から 500 Å 程度以上の細孔量に特に影響を受けることから、水銀圧入法により得られた細孔量のうち細孔径が 430 Å 以上の細孔量について検討を加えたが、置換率が 25 % においてこれらの細孔量が著しく増大しているのが認められた。一方、窒素吸着法による比表面積は、置換率が 60 % の場合著しく小さな値を示したことから、セメントの 60 % をフライアッシュで置き換えたことにより水和生成物量が著しく減少したことを示している。

粉末 X 線回折によって水和物を同定した結果、すべての置換率において水酸化カルシウム、カルシウムシリケート水和物およびハイドロガーネットが同定されるものの、置換率が 25 % の場合、強度の低い α-C<sub>2</sub>SH (強度が 2~3 kgf/cm<sup>2</sup>) が同定された。また、置換率が 40 % および 60 % において強度の高いトベルモライトが同定されたが、置換率が 40 % の方がピークが鋭く大きくなっている。さらに、置換率が 60 % の場合には未反応のフライアッシュ量が多くなっている。

以上のことより、置換率が 25 % の場合には平均の細孔径が大きくなり、径の大きな細孔量も増加していること、さらには強度が 2~3 kgf/cm<sup>2</sup> 程度の α-C<sub>2</sub>SH が同定されていることから、圧縮強度が減少したものと考えられる。また、電子顕微鏡による観察によれば、置換率が 25 % では空隙中に水和物が生成していない場合が多いのに対し、置換率が 40 % の場合空隙中に多量のトベルモライトが生成している。一方、置換率が 60 % となると、平均細孔径は小さくなるものの、水和生成物量が

著しく少なくなるため圧縮強度が低下するものと考えられる。置換率が 40 % の場合には、平均細孔径の低減、径の大きな細孔量の減少および強固な水和物の生成により圧縮強度が極大値を示したものと考えられる。

### 5. フライアッシュを混和したコンクリートの高強度化

#### (1) 養生条件による強度の改善

フライアッシュは高温養生が有効であることが明らかであるが、コンクリートの強度改善を目的として、蒸気養生およびオートクレーブ養生の養生条件を変化させ圧縮強度について検討を加えた。

図-5 は、フライアッシュ無混和のコンクリートと図-1 で無混和と同等な圧縮強度を示したフライアッシュ 13 を 40 % 混和したコンクリートの圧縮強度に及ぼす蒸気養生後までのマチュリティー (0°C 以上の積算温度) の影響を示す。蒸気養生における最高温度 65°C、保持時間 3 時間を基本にし (基本養生)、最高温度を 80°C に上昇させ、保持時間を 3 時間とした場合 (養生 I) と、最高温度を 65°C とし、養生 I と同じマチュリティーとなるように保持時間を 5.89 時間とした場合 (養生 II) のコンクリートの圧縮強度について検討を加えた。なお、オートクレーブ養生はすべて最高温度 180°C、保持時間 5 時間一定とした。

図-5 より、蒸気養生直後の圧縮強度はマチュリティーを増大させることにより、養生 I、養生 II とも圧縮強度は増大し、同じ値を示している。特に、フライアッシュを混和したコンクリートは圧縮強度の増加量が無混和に比べて大きいことから、高温養生はフライアッシュの反応性に対して有効である。しかし、最高温度を高くした養生 I の場合、オートクレーブ養生直後の圧縮強度は、フライアッシュ無混和のコンクリートでは、基本養

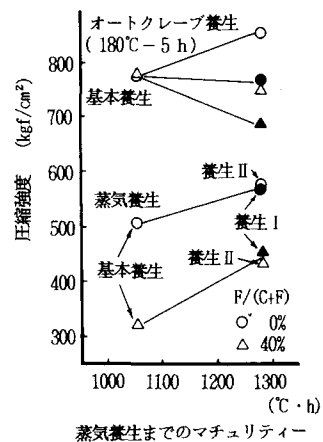


図-5 蒸気養生条件がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響

生とはほぼ同じ値を示したが、フライアッシュを混和したコンクリートは、基本養生のコンクリートに比べ小さな値を示した。養生Ⅰの場合、水銀圧入法によって得られた細孔径分布は基本養生のものとは異なり、430 Å以上の比較的大きな径の細孔量が増加している。したがって、蒸気養生の最高温度を高くしてマチュリティーを増大させた場合には、その後のフライアッシュの水熱反応は悪影響を受けていると考えられる。それに対し、保持時間を長くしてマチュリティーを増大させた養生Ⅱの場合には、オートクレーブ養生後の圧縮強度はフライアッシュを混和しても低下しない。したがって、蒸気養生後の圧縮強度を増大させる方法として、養生時間を長くしてマチュリティーを増大させることは、1つの有効な方法である。

オートクレーブ養生温度と圧縮強度との関係を図-6に示す。この場合、蒸気養生条件は最高温度 65°C、保持時間 3 時間一定とした。フライアッシュ無混和の場合、190°C までは養生温度の増加とともに圧縮強度は増大するが、210°C では 190°C に比べ圧縮強度は低下している。粉末 X 線回折によると、各養生温度において水酸化カルシウム、カルシウムシリケート水和物およびハイドラゲネットが同定され、養生温度が 190°C の場合には強度の高いトベルモライトが、210°C の場合には強度の低い  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH が同定されている。養生温度が 210°C の場合には水銀圧入法によって得られた全細孔のみならず、430 Å 以上の比較的大きな径の細孔量も増大していることから、圧縮強度が低下したものと考えられる。

フライアッシュを 40% 置換した場合、養生温度を 150°C とすると、無混和に比べ 100 kgf/cm<sup>2</sup> 以上も圧縮強度は低下しているが、210°C まで養生温度の増加とともに圧縮強度は増加している。粉末 X 線回折によると、養生温度が 150°C の場合においてもトベルモライトは同定されているが、養生温度の増加とともにトベルモライトのピークが大きく、鋭くなっていることより、フライアッシュの水熱反応が活発になっていることが認められた。電子顕微鏡を用いた空隙中に生成した水和生成物を観察したが、150°C ではほとんど水和生成物が観察されず、180°C 以上ではタンザク状の水和生成物が観察された。このようにフライアッシュを混和したコンクリートの圧縮強度に及ぼすオートクレーブ養生時の養生温度の影響が大きいことが明らかとなった。

さらに、形状が悪いため圧縮強度の低下が認められたフライアッシュ 16 を用いたコンクリートの圧縮強度の改善方法を目的として、同様の検討を加えた。

図-7 にコンクリートの圧縮強度に及ぼす各養生条件の影響を示す。フライアッシュ 16 の場合には、図-5 で示したフライアッシュ 13 と同様に蒸気養生時の保持

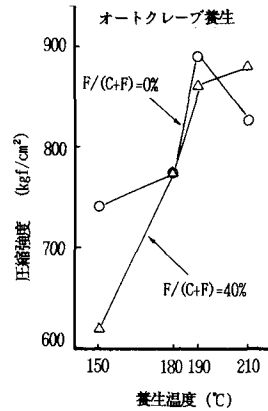


図-6 オートクレーブ養生温度の影響

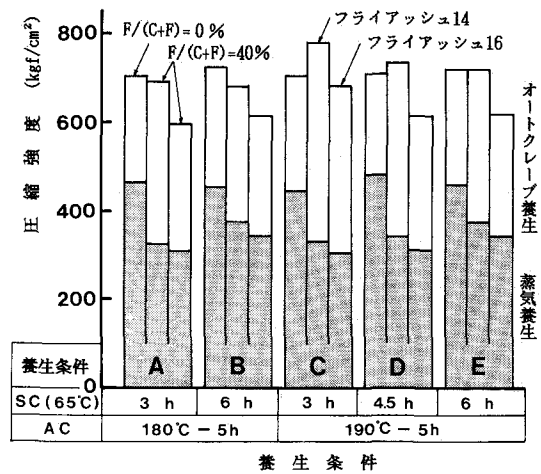
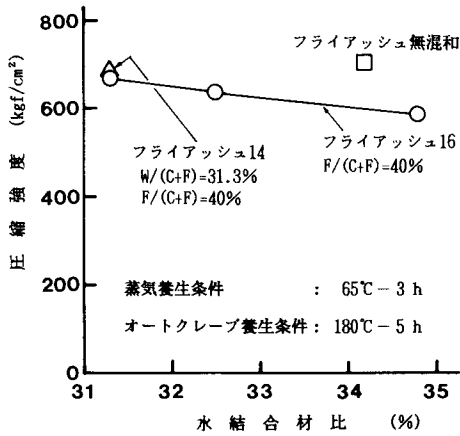


図-7 養生条件とコンクリートの圧縮強度

時間を増大させることにより（養生 B）、蒸気養生直後の圧縮強度は増大するものの、オートクレーブ養生直後の圧縮強度は基本養生（養生 A）とほぼ同じ値を示した。一方、蒸気養生の最高温度を 65°C、保持時間を 3 時間とし、オートクレーブ養生時の養生温度を 190°C と増大させる（養生 C）と、オートクレーブ養生直後の圧縮強度は著しく増大し、フライアッシュ 16 を用いてもフライアッシュ無混和とほぼ同じ値を示した。特にフライアッシュ 14 のように減水効果を示すフライアッシュを用いた場合には、フライアッシュ無混和よりも大きな圧縮強度を示した。

しかし、蒸気養生直後の圧縮強度の増大を目的とし、蒸気養生時の養生時間を長くすること（養生 D および養生 E）はオートクレーブ養生直後の圧縮強度の増加にはつながらず、オートクレーブ養生時の最高温度を 190°C に上昇させても、コンクリートの圧縮強度は基本養生（養生 A）とほぼ同じ値を示した。すなわち、オー



図—8 水結合材比とコンクリートの圧縮強度

トクレーブ養生直後の圧縮強度の増大を目的とし、オートクレーブ養生の最高温度を増加させる場合には、蒸気養生条件としては最高温度 65°C、保持時間 3 時間程度が適当である。

このように、フライアッシュ 16 のように減水効果の少ないフライアッシュを用いた場合にも、養生条件を適切に選定することにより、フライアッシュ無混和とほぼ同じ圧縮強度を示すことが明らかとなった。

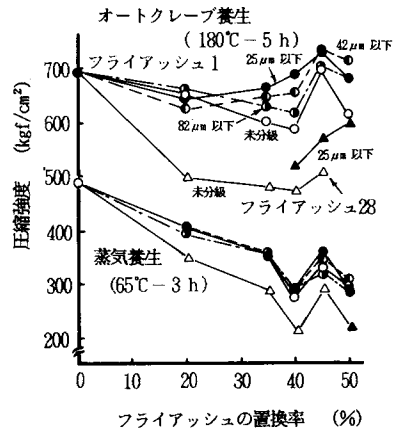
(2) 水結合材比の低減効果

4. においてコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響として水結合材比の影響が大きいことを述べた。そこで、フライアッシュ 16 を用いて、水結合材比の低減によるコンクリートの高強度化について検討を加えた。

図—8 は、水結合材比とフライアッシュを混和したコンクリートの圧縮強度との関係を示す。水結合材比は高性能減水剤の添加量を増大することにより低減した。ただし、高性能減水剤を多量に添加した場合、セメントの凝結が遅延されるため、蒸気養生までの前置き時間を 12 時間とした。

図—3 および図—8 より、フライアッシュ 16 を用いると減水効果がほとんどなく、高性能減水剤を無混和と同量用いた場合には、圧縮強度も無混和と比べ低下している。しかし、高性能減水剤を多量に添加し、水結合材比を低減することにより、圧縮強度は増大しており、フライアッシュ 14 を用いたコンクリートと同じ水結合材比 (31.3%) にした場合には、フライアッシュ 14 の場合とほぼ同じ圧縮強度を示し、かつフライアッシュ無混和とほぼ同じ圧縮強度を示した。

このように、水結合材比を低減することにより、圧縮強度は増大し、水結合材比が同じであれば圧縮強度はほぼ同じ値を示すことから、減水効果の小さいフライアッシュでも高性能減水剤の多量添加により、減水効果の大



図—9 フライアッシュの置換率とモルタルの圧縮強度

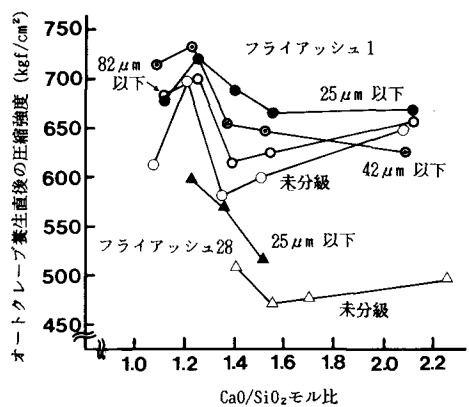
きなフライアッシュと同等の水結合材比が得られ、所要の強度が得られることが明らかとなった。

(3) 分級したフライアッシュの利用

3. においてある粒径以下に分級したフライアッシュは、粒子形状、化学成分の改善等の利点を有しているため、これらの分級したフライアッシュを混和したモルタルの高温養生下における圧縮強度特性について検討を加えた。用いたフライアッシュはフライアッシュ 1 および 28 であり、ふるいにより粒径 25 μm, 42 μm, 82 μm 以下に分級したフライアッシュを用いた。

各ふるい目以下に分級したフライアッシュを混和すると、モルタルの単位水量は若干ではあるが未分級のフライアッシュを用いた場合に比べ減少している。これは、3. で述べたように、分級することにより球形粒子の割合が多くなることから減水効果が増大したものと考えられるが、分級したフライアッシュの粒径による単位水量の差はほとんど認められない。

図—9 に、各フライアッシュを用いたモルタルの圧縮強度と置換率との関係を示す。4. で用いたコンクリー



図—10 CaO/SiO<sub>2</sub> モル比とコンクリートの圧縮強度

トの場合と同様に、どのフライアッシュを用いた場合にも置換率が20%前後で圧縮強度がいったん低下するが、45%程度で極大値を示し、その後減少する傾向を示した。ある粒径以下に分級したフライアッシュは未分級のフライアッシュに比べモルタルの圧縮強度は増大する傾向を示し、粒径が小さいほど若干ではあるが圧縮強度は大きくなっている。オートクレーブ養生直後の圧縮強度はCaO/SiO<sub>2</sub>モル比に大きく影響を受けることから、両者の関係について検討を加えると、図-10に示すように分級してもSiO<sub>2</sub>、CaOともに大きな差は生じないため、分級、未分級にかかわらずCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が1.2~1.3の範囲で圧縮強度はピークを示している。粉末X線回折により水和生成物を同定したが、分級した場合にはトベルモライトのピークが若干鋭く大きくなっている。このように、ある粒径以下に分級したフライアッシュは、減水効果と化学成分の改善を有することからコンクリート用混和材としての適用性に優れている。

6. 高温養生下におけるクリープ特性

前述のように、セメントの40%程度を減水効果の大きい良質のフライアッシュで置き換えたコンクリートは、オートクレーブ養生を行うことによりフライアッシュ無混和とほぼ同じ圧縮強度を示すことが明らかとなった。しかし、蒸気養生直後の圧縮強度は無混和に比べ低下するため、オートクレーブ養生を行うPCパイプ等への適用を考えた場合、オートクレーブ養生中のクリープ特性について検討を加える必要がある。

フライアッシュ14を用いたコンクリートのオートクレーブ養生中のクリープひずみを圧縮強度とともに図-11に示す。オートクレーブ養生前後のひずみ変化はコンタクトゲージを用いて測定した。φ10×20cmの円筒形供試体を用い、蒸気養生後PC鋼棒によりコンクリートに80 kgf/cm<sup>2</sup>のプレストレスを導入し、オートクレーブ養生を行った。

フライアッシュを混和することにより、蒸気養生直後の圧縮強度は置換率の増加とともに減少するものの、オートクレーブ養生直後の圧縮強度は5.で述べたのと同様に40%で極大値を示している。オートクレーブ養生中のクリープもオートクレーブ養生直後の圧縮強度に対応し、蒸気養生直後の圧縮強度の低下にもかかわらず、置換率40%で極小値を示し、フライアッシュ無混和とほぼ同じ値を示した。このことから、クリープひずみはオートクレーブ養生直後の圧縮強度に大きく影響を受けていると推察される。したがって、セメントの40%をフライアッシュで置き換え、オートクレーブ養生を行ったコンクリートは、圧縮強度だけでなく体積変化の低減

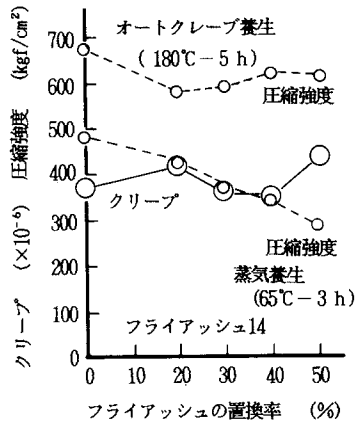


図-11 オートクレーブ養生中のクリープひずみ

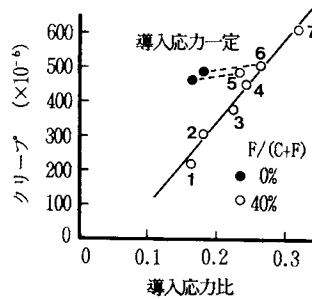


図-12 導入応力比とクリープ

に関する有効であることが明らかとなった。

プレストレス導入応力比（蒸気養生直後の圧縮強度に対する導入応力の比）とフライアッシュを40%混和したコンクリートのオートクレーブ養生中のクリープひずみとの関係を図-12に示す。この場合、フライアッシュの種類（フライアッシュ14 [図中の記号1~6] および16 [同7]）および蒸気養生条件の違いによる応力導入時の圧縮強度の変化と導入応力の変化によって導入応力比を変化させるとともにオートクレーブ養生条件も変化させた。フライアッシュを40%混和したコンクリートにおいても導入応力比の増加とともにクリープひずみは直線的に増加しており、図-11で示したように、同一応力を導入した場合、導入時の圧縮強度が低いにもかかわらずクリープひずみが無混和とほぼ同じことから、同一導入応力比でクリープひずみを比較した場合、フライアッシュを40%混和したコンクリートの方がクリープひずみが小さな値を示した。さらに、図中点線で結んである点は、導入応力を同一にした供試体を表わすが、上述のようにフライアッシュを混和すると蒸気養生直後の圧縮強度は減少するが、その後オートクレーブ養生を行うことにより圧縮強度は無混和とほぼ同程度となることから、導入応力を同一にした場合、オートクレーブ養生



中のクリープひずみは無混和に比べ若干大きくなる程度であった。

オートクレーブ養生における養生温度の影響についても検討を加えたが、オートクレーブ養生の養生温度を180°Cから190°Cに上昇させても、養生中のクリープひずみは若干大きくなる程度であった。

## 7. 結 論

本研究は、高温養生下においてフライアッシュコンクリートの力学特性について検討を加えるため、近年日本において産出した多種のフライアッシュの物理化学的性質について検討を加えるとともに、数種のフライアッシュを用い高温養生を行ったコンクリートの圧縮強度およびクリープ特性に及ぼすフライアッシュの影響について、蒸気養生およびオートクレーブ養生における養生条件を変化させ、コンクリートの微細組織と関連させ検討を加えた。

本研究により得られた結論を要約すると以下のようになる。

(1) フライアッシュの物理化学的性質は石炭の種類により異なっている。特に所要の空気量を連行するのに必要なAE剂量に影響を及ぼす強熱減量は種類によって大きく異なる。

(2) フライアッシュの物理化学的性質はフライアッシュの粒径によって異なり、粒径が小さいほど物理化学的性質が優れており、コンクリート用混和材として適している。

(3) セメントの約40%を減水効果の大きい良質のフライアッシュで置き換えオートクレーブ養生を行ったコンクリートは、フライアッシュの高温養生下における反応性により組織が緻密になり、さらには強固な水和物が生成するため、フライアッシュを混和しないコンクリートの圧縮強度とほぼ同じ値を示す。

(4) フライアッシュを混和しオートクレーブ養生を行ったコンクリートの圧縮強度改善方法としては、蒸気養生およびオートクレーブ養生における適切な養生条件の選択、高性能減水剤の多量添加による水結合材比の低減、ふるいによりある粒径以下に分級したフライアッシュの使用が有効である。

(5) セメントの約40%を減水効果の大きい良質のフライアッシュで置き換えたコンクリートのオートクレーブ養生中のクリープは、フライアッシュ無混和とほぼ同等である。

謝 辞：本研究を行うにあたり、太齋宗一氏、東京工業大学の研究生であった竹内徹氏（藤沢薬品工業）、越智康介氏（株式会社花王）、矢島典明氏（電発フライアッシュ）、東京工業大学学生であった中村武夫氏（道路公団）、三宅且仁氏（建設省）、和田雅行氏（三菱重工）、嶋田久俊氏（北海道開発局）、久保尚亮氏（福岡県）の方々にお世話になった。ここに深く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) たとえば Berry, E. E. and Malhotra, V. M. : Fly Ash in Concrete, CANMET SP-85-3, 1986.
- 2) 資源エネルギー庁：コールノート，資源産業新聞社，1986.
- 3) 長瀧・大賀・越智・中村：フライアッシュの品質とその評価に関する研究，第7回コンクリート工学年次講演会論文集，pp.197～200，1985.
- 4) 長瀧・大賀・嶋田・矢島：各種フライアッシュの品質とコンクリートの流動性，セメント・コンクリート，No.472，pp.13～19，1986.
- 5) 大門・後藤・近藤：細孔容積と比表面積，多孔材料，pp.31～33，1973.
- 6) たとえば Berry, E. E., Hemmings, R. T. and Burns, J. S. : Beneficiation of Fly Ash : An Overview of a Resource, Presentation at the 2nd Int. Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 1986.
- 7) 内川：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果（その1），セメント・コンクリート，No.483，pp.15～23，1987.
- 8) 須藤：オートクレーブ養生の高強度発生機構，コンクリート工学，Vol.14，No.3，pp.20～24，1976.
- 9) Mindess, S. : The Strength and Microstructure of Autoclaved Calcium Silicates, Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Vol.17, No.4, pp.356～358, 1970.
- 10) Bentur, A. : Effect of Curing Temperature on the Pore Structure of Tricalcium Silicate Pastes, J. of Colloid and Interface Science, Vol.74, No.2, pp.549～560, 1980.

(1987.6.29・受付)