フライアッシュを事前混合したコンクリート用細骨材の有効利用に関する研究 －コンクリート強度に及ぼす影響－

STUDY ON UTILIZATION OF FLY ASH PRE-MIXED SAND AS FINE AGGREGATE FOR CONCRETE

－ Influence of fly ash pre-mixed sand on the strength of concrete －

財津 拓三*, 杉山 央**
Takumi ZAITSU and Hisashi SUGIYAMA

As one of the utilization of the fly ash, a method to mix fly ash as some fine aggregate at the time when it produces concrete is cited in crushed sand to supplement for fine grain. In this study, fresh property of concrete using fine aggregate which pre-mixed fly ash in concrete production and strength properties were examined.

In conclusion, workability and materials separation resistance of concrete were improved by using FAS in comparison with only using crushed sand. About compressive strength, concrete using pre-mixed sand was concrete using crushed sand and river sand and higher than same class.

Keywords : Fine aggregate, Fly ash, Compressive strength, X-ray diffraction analysis, Microstructure formation, Effect of strength improvement

細骨材, フライアッシュ, 圧縮強度, X線回折分析, 微細組織形状, 強度寄与効果

1. はじめに

コンクリートの製造に使用する細骨材については、環境保全の観点から地域によって川砂や海砂等の採取が規制されており、岩石を粉砕した砕砂を使用するケースが増加している。しかし、砕砂は粗粒率が大きいため、細骨材として砕砂のみを使用したコンクリートでは、所定のスランプ値を確保しにくい、材料分離を生じやすい等、良好なフレッシュ性状が得られない場合がある。

一方、近年の社会情勢により、我が国の電力事情に関しては火力発電の比率が高まっている。その中でも、資源の長期的な安定供給の点から石炭火力発電が今後も増加していくと予想されており、これに伴って石炭燃焼時に発生する灰であるフライアッシュ（以下、FAと略記）の排出量も増加傾向が続くと予想される。このため、環境に配慮しつつ、FAを有効利用する方策が必要となる。

上記2つの解決策の一つとして、砕砂に不足している微粒分を補うため、コンクリート練混ぜ時にFAを細骨材の一部として混合する方法が挙げられる。細骨材の一部としてFAを利用したコンクリートについては、これまでに多くの研究成果が報告され^{例えば 1)~4)}、指針⁵⁾等も示されている。

しかし、FAを細骨材の一部としてレディーミクストコンクリート工場等で利用する場合、FAの保管設備や計量設備等を増設する必要が生じるため、積極的に利用されていない現状である⁶⁾。そこで、レディーミクストコンクリート工場の設備等を追加・変更せずに、細骨材の品質改善およびFAの有効利用を図るため、あらかじめFAを砕砂に混合して粒度調整した細骨材（以下、FASと略記）が提案され、土木工事で使用するスランプ値10cmおよび12cmのコンクリートを対象とした研究が行われている^{7), 8)}。FASを専用工場で製造（事前混合）し、1つの細骨材としてレディーミクストコンクリート工場に納入すれば、新たな保管設備等を設置する必要はないため、実用化および普及が期待される。ただし、FAは反応性を有するため、フレッシュコンクリートの性状改善を目的として混合されるものの、硬化コンクリートの強度および耐久性にも影響を及ぼすと考えられる。すなわち、FAはセメントの水和反応により生成された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応（ポズラン反応）し、FAの混合条件や養生条件によって異なるが、コンクリートの長期強度の増進性^{9), 10)}や中性化に対する抵抗性に影響を及ぼすことが知られている。また、FAの微粉末としての充填効果がコンクリートの強度に影響を及ぼ

* 宇都宮大学大学院工学研究科 大学院生・修士(工学)
** 宇都宮大学大学院工学研究科 教授・工博

Graduate Student, Dept. of Architecture, Utsunomiya Univ., M. Eng.
Prof., Dept. of Architecture, Utsunomiya Univ., Dr. Eng.

すとの研究報告¹¹⁾もある。

そこで、本研究では、建築工事で使用される比較的軟らかい目標スランプ値 18cm 程度のコンクリートを対象として、FAS を使用した場合の強度特性について調査・検討した。具体的には、FAS を使用したコンクリートと FAS 以外の細骨材を使用したコンクリートの強度の比較、FAS を使用したコンクリートの養生条件と強度の関係、FAS 中に含まれる FA による強度寄与効果、FA を混合したセメントの水和反応およびポズラン反応の進行性ならびに微細組織形成状況等を実験により調査した。

2. コンクリート製造における FA 混合の考え方

最初に、FA をコンクリートに混合する際の基本的な考え方を整理する。コンクリート材料の使用割合を、図 1 では容積割合で、図 2 では質量割合でそれぞれ示す。なお、図中のセメントとはポルトランドセメントを示しており、以降、ポルトランドセメントを単にセメントと表記する。

FA を結合材の一部として利用する方法として、内割り混合と外割り混合がある。FA 内割り混合とは、FA をセメントの一部として代替混合する方法で、図 2 に示すように練混ぜ水と結合材（セメントおよび FA の合計）の質量比は、FA 無混合と同じである。FA とセメントでは、その反応・硬化によるコンクリート強度への寄与が異なるため、FA 内割り混合のコンクリートは、長期的な強度の増進が期待できるが、初期強度発現が遅い等の特徴がある。

FA 外割り混合とは、FA 無混合と同等のセメント量を確保した上で FA を混合する方法である。養生条件によって異なるが、FA 無混合のコンクリートと同等以上の初期強度が得られる上、長期的な強度増進が期待できる^{12), 13), 14)}。

一方、FA を細骨材の一部として混合するものは、FA に期待する役割は異なるものの、練混ぜ後のコンクリート中での FA の位置付けについては FA 外割り混合と同じである。特に、コンクリート製造時に、FA を混和材料または細骨材の一部として、他の材料と同時に混合（以下、同時混合と略記）する場合は、FA によるコンクリート強度への影響に差異はないと考えられる。

しかし、FAS は事前に FA を砕砂に混合（以下、事前混合と略記）することで一体的な細骨材を製造し、数日後に他の材料と混合してコンクリートを製造するという点で FA を同時混合したコンクリートとは異なる。すなわち、事前混合した FA によるコンクリート強度への影響については不明な点が多い。図 3 に、FAS の外観写真を示す。SEM 写真では、砕砂の表面に FA が付着している様子がわかる。なお、SEM による観察の条件は 3.4.3 に示すものと同じである。

3. 実験概要

3.1 実験シリーズの概要

本実験はシリーズ I、II および III から構成されている。シリーズ I では、FAS をコンクリート用細骨材として使用したコンクリートのフレッシュ性状について検討した。シリーズ II では、FAS を使用したコンクリートの圧縮強度について検討した。シリーズ III では、FA を混合したセメントペーストの水和反応およびポズラン反応を X 線回折分析（以下、XRD 分析と略記）により調査するとともに、走査型電子顕微鏡（以下、SEM と略記）を用いて微細組織形状を

図 1 FA の混合方法（容積割合）

図 2 FA の混合方法（質量割合）

図 3 FAS の外観（左：製造直後の状態 右：SEM 写真）

表 1 コンクリートの使用材料および物性

材 料		仕 様
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³ 比表面積:3310cm ² /g
フライアッシュ	FA	JIS A 6201 II 種 舞鶴発電所産
練混ぜ水	W	栃木県小山市水道水
細骨材	S1	硬質砂岩砕砂(栃木県鹿沼産) 表乾密度:2.61g/cm ³ 、吸水率:1.18%、F.M.:2.99
	S2	川砂(栃木県鬼怒川産) 表乾密度:2.59g/cm ³ 、吸水率:2.51%、F.M.:2.41
	FAS	S1+FA (S1 : FA=9 : 1(質量比)の割合で混合) 表乾密度:2.57g/cm ³ 、吸水率:1.06%、F.M.:2.74
粗骨材	G	硬質砂岩砕石(栃木県鹿沼産) 表乾密度:2.65g/cm ³ 、吸水率:0.72%、実積率:61%
化学混和剤	Ad1	高性能 AE 減水剤:ポリカルボン酸エーテル系
	Ad2	高機能タイプ AE 減水剤: リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合型
	Ad3	AE 剤 1: 高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との複合型
	Ad4	AE 剤 2(低水セメント比用): 高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との複合型

調査した。

3.2 使用材料

表 1 および表 2 に、コンクリートの使用材料の種類および物性を示す。シリーズ I では、細骨材として砕砂 S1 および FAS を使用した。シリーズ II では、細骨材として、砕砂 S1 と川砂 S2 を混合した

もの（以下、混合砂と略記）および FAS の 2 種類を使用した。

混合砂については、F.M. 2.99 の砕砂と F.M. 2.41 の川砂を質量比で砕砂 55%、川砂 45% の割合で混合したものであり、混合後の F.M. は 2.73 である。FAS については、既往の研究^{7), 8)}を参考に、容量 100ℓ パン型ミキサで砕砂とフライアッシュを 30 秒間カラ練りし、その後、水を注水して 2 分 30 秒間練り混ぜた。FAS の製造からコンクリート練混ぜまでの保管期間は 7 日間とし、長期保管がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響も検討するため、90 日間保管した FAS も実験に供した。なお、FAS 製造時に注水したのは、FAS 保管時に FA の飛散防止を目的としたものであり、本実験における表面水率は 5% を目標とした。コンクリート練混ぜ時には JIS A 1111 による表面水率試験を行い、単位水量を調整した。

一方、粗骨材については、硬質砂岩砕石 5 号および 6 号を等量混合（質量比）して用いた。最大粒径は 20mm であり、表 1 に示す値は混合後の物性値である。

3.3 コンクリートおよびセメントペーストの調合

シリーズ I および II におけるコンクリートの調合を表 3 に示す。表 3 中の FA 混合率については、FAS を念頭に細骨材中の内割りで表した FA 混合率と、混和材料を念頭にセメントに対する外割りで表した FA 混合率の 2 種類の表記としている。なお、各水セメント比において、FAS の記号を付した調合と FA**（**には FA のセメントに対する外割り混合率(%)の数値が入る）の記号を付した調合では、コンクリート中に占める FA の割合が同一である。

フレッシュ時の目標空気を 4.5%、目標スランプを 18cm に設定し、化学混和剤の添加量により調整した。ただし、シリーズ II においては圧縮強度の調査を主目的としているため、それに及ぼす影響がより大きな空気を目標値の許容範囲内に収めることを優先させた。単位水量は 175kg/m³、粗骨材のかさ容積は 0.59m³/m³とし、

表 2 フライアッシュの品質

項 目			試験値
物 性	密度 (g/cm ³)		2.25
	比表面積 (cm ² /g)		3616
	45 m ふるい残分 (%)		4.2
	フロー値比 (%)		109
	活性度指数 (%)	28 日	86
		91 日	98
	強熱減量 (%)		2.1
	湿分 (%)		0.1
化学成分 (%)	pH		9.7
	SiO ₂		61.8
	Al ₂ O ₃		25.9
	Fe ₂ O ₃		4.3
	CaO		1.7
	MgO		0.5

すべての調合で統一した。

また、シリーズ III におけるセメントペーストの調合を表 4 に示す。FA 混合率は、セメントの質量に対する外割りで 25% とした。

3.4 実験方法

3.4.1 シリーズ I

コンクリートの練混ぜは、容量 55ℓ のパン型ミキサを用い、細骨材、セメントおよび FA（同時混合の場合）を投入して 15 秒間のカラ練りをした。その後、水を入れて 60 秒間練り混ぜ、さらに粗骨材を投入して 60 秒間練り混ぜた。なお、化学混和剤は事前に練混ぜ水に投与した。その後、JIS A 1101 に準拠しスランプ試験を行った。スランプ試験後のコンクリートの状態を目視により観察し、細骨材として砕砂のみを使用したコンクリートと、FAS を使用したコンクリートの比較をした。

表 3 シリーズ I および II におけるコンクリートの調合とフレッシュ性状

シリーズ	調合記号	FA 混合率 (%)		W/C (%)	s/a (%)	単位質量(kg/m ³)							化学混和剤添加量(kg/m ³)				フレッシュ試験結果	
		細骨材中	対セメント			W	C	FA	S1	S2	FAS	G	Ad1	Ad2	Ad3	Ad4	SL 値 (cm)	Air (%)
I	F 40PL	—	—	40	44	175	438	—	741	—	—	948	—	3.9	3.1	—	18.5	5.0
	F 40FAS	10	(17)					(73)	(657)	—	730		—	5.1	17.9	—	18.5	5.6
	F 50PL	—	—	50	47	175	350	—	814	—	—	948	—	3.2	2.5	—	17.0	4.5
	F 50FAS	10	(23)					(80)	(721)	—	801		—	3.0	17.2	—	19.0	5.2
	F 60PL	—	—	60	48	175	292	—	862	—	—	948	—	2.6	2.0	—	17.5	4.1
	F 60FAS	10	(29)					(85)	(763)	—	848		—	2.3	15.1	—	19.5	4.2
II	30PL	—	—	30	40	175	583	—	340	278	—	948	4.1	—	—	2.3	23.5	5.0
	40PL	—	—	40	44	175	438	—	406	332	—	948	—	3.5	2.6	—	22.5	5.9
	40FAS	10	(17)		44			(73)	(657)	—	730		—	3.1	10.9	—	16.0	3.4
	40FA17	—	17		41			73	657	—	—		—	3.6	15.3	—	14.5	3.4
	50PL	—	—	50	47	175	350	—	446	365	—	948	—	2.5	2.1	—	19.5	4.2
	50FAS	10	(23)		47			(80)	(721)	—	801		—	2.3	7.0	—	18.5	5.5
	50FAS-90	10	(23)		47			(80)	(721)	—	801		—	2.3	7.0	—	16.5	3.4
	50FA23	—	23		44			80	721	—	—		—	2.6	12.9	—	20.0	3.2
	60PL	—	—	60	48	175	292	—	472	386	—	948	—	5.3	3.5	—	21.0	4.6
	60FAS	10	(29)		48			(85)	(763)	—	848		—	1.5	8.8	—	17.0	3.1
	60FA29	—	29		46			85	763	—	—		—	1.9	9.4	—	17.0	3.5
	70PL	—	—	70	49	175	250	—	491	402	—	948	—	2.5	1.0	—	19.0	3.8

※表 3 に示す Ad3 および Ad4 については、100 倍に希釈したものの添加量を示している。

※調合記号の 50FAS-90 とは、製造してから 90 日間保管した FAS を使用したことを表している。

3.4.2 シリーズⅡ

表5にシリーズⅡにおける実験水準を示す。なお、コンクリートの練混ぜ方法はシリーズⅠと同様とし、練混ぜ後のコンクリートを簡易鋼製型枠（φ100×200mm）に打込み、上面をポリ塩化ビニリデン製ラップで包んで封かん状態（湿潤状態）とした。この状態での湿潤養生期間は、建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事¹⁵⁾に記載されているフライアッシュセメント B 種を用いたコンクリートの計画供用期間の級が短期および標準の場合の7日間を基準とした。湿潤養生終了後（脱型後）は、温度 20℃、湿度 60%RH の環境において気中養生を行った。さらに 50PL および 50FAS については、湿潤養生期間3日間および10日間も計画した。これらは、所定期間の湿潤養生後は気中養生としたため、以降、気中養生と表記する。比較のため、標準養生（20℃水中）も計画した。また、圧縮強度試験は、材齢 28 日および 91 日において JIS A 1108 に準拠して行った。

3.4.3 シリーズⅢ

セメントペーストの練混ぜは、JIS R 5201 と同様な方法で行った。その後、1時間ごとに練返しを行い、ブリーディングが収まったところで簡易鋼製型枠（φ50×100mm）に打込んだ。湿潤養生および気中養生をシリーズⅡと同様に行った。なお、湿潤養生期間は、P50PL では7日間、P50FA25 では3日間、7日間および10日間とした。材齢 1、3、7、28 および 91 日において円柱供試体をハンマーで5mmのふるいを通して2.5mmのふるいに留まる大きさの小片に破碎し、これをアセトンに浸漬して水和反応を停止させた後、凍結真空乾燥機を用いて温度 - 50℃、真空度 7.0Pa 以下の条件で乾燥させた。この試料を SEM 観察に用いた。さらに遊星型ボールミルで粉碎して粉末状とし、XRD 分析に用いた。

XRD 分析では、試料ホルダへの粉末試料の詰め具合などが測定結果に影響を及ぼすため、これを補正する目的で内部標準物質として MgO を内割りで 20mass% 加え、遊星型ボールミルで微粉砕および混合して分析に用いた。分析条件は、ターゲット: Cu、管電圧: 40kV、管電流: 40mA、測定範囲: $2\theta = 5 \sim 60^\circ$ 、ステップ角度: 0.02° 、計数時間: 1 秒である。SEM では、試料を白金でコーティングし、作動距離 15mm の条件で微細組織形状を調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 FAS を使用したコンクリートのフレッシュ性状（シリーズⅠ）

既出の表3に、シリーズⅠおよびⅡのコンクリートのフレッシュ試験結果を示す。シリーズⅠにおける AE 減水剤の添加量に着目する。W/C40%の調合において F40FAS と F40PL を比較すると、F40FAS のほうが AE 減水剤の添加量が多い。これは、F40FAS の単位粉体量（ここでは、FAS に含まれる FA を含む）が 511kg/m^3 であり、流動性改善の観点から FA を細骨材に混合する最適粉体量領域（ $257 \sim 430\text{kg/m}^3$ ）^⑨を大幅に超えているため、コンクリートの粘性が FA のボールベアリング効果より優位に作用したとことによるものと考えられる。一方で、W/C50%および60%の調合においては、F50FAS および F60FAS の方が、F50PL および F60PL と比較して AE 減水剤の添加量が少ない。これは、FA によるボールベアリング効果が粘性増加より優位に作用したためと考えられる。既往の研究¹⁶⁾においても同様の傾向が示されている。また、所定の空気

表4 シリーズⅢにおけるセメントペーストの調合

調合記号	FA 混合率(%) (対セメント)	W/C (%)	W/B (%)	質量比		
				W	C	FA
P50PL	0	50	50	0.50	1.00	—
P50FA25	25		40	0.50	1.00	0.25

表5 シリーズⅡにおける実験水準

調合記号	FA 混合条件	使用 細骨材	FAS 保管期間(日)	湿潤養生 期間(日)
30PL	—	混合砂	—	7
40PL	—	混合砂	—	7
40FAS	事前混合	FAS	7	
40FA17	同時混合	砕砂	—	
50PL	—	混合砂	—	3 7 10
50FAS	事前混合	FAS	7	3 7 10
50FAS-90	事前混合	FAS	90	7
50FA23	同時混合	砕砂	—	7
60PL	—	混合砂	—	7
60FAS	事前混合	FAS	7	
60FA28	同時混合	砕砂	—	
70PL	—	混合砂	—	7

図4 スランプ試験後のコンクリート形状（シリーズⅠ）

量を得るために添加した AE 剤については、いずれの調合においても FA が混合されることによって、多量に必要となった。これは、FA に含まれる未燃焼炭が多孔質なため、その吸着作用によるものと考えられる¹⁷⁾。

図4に、スランプ試験後のコンクリート形状を示す。W/C40%において、F40PL では一部にスランプの崩壊が認められたが、F40FAS

図5 FA無混合とFA事前混合コンクリートの圧縮強度の関係

図6 FA同時混合とFA事前混合コンクリートの圧縮強度の関係

では適度な粘性があり、スランプ後の形状は良好であった。なお、W/C40%では単位粉体量が 400kg/m^3 以上であり、F40FAS および F40PL とともに材料分離は認められなかった。一方、W/C50%と60%では、F50PL および F60PL でスランプ試験後の形状が崩壊するとともに粗骨材が分離する傾向が認められた。F50FAS および F60FAS では、一部分でスランプの崩壊が認められたものの、FA による粉体量の増加により材料分離は確認されなかった。

従って、W/C40%のように単位セメント量が多い場合では、砕砂のみを使用した場合でもある程度のワーカビリティおよび材料分離抵抗性が確保された。すなわち、FAS を使用することによる効果は少ない。しかし、W/C50%および60%の単位粉体量が少ない調査では、FAS に含まれるFAによりコンクリートのフレッシュ性における効果が確認できた。

4.2 FAS を使用したコンクリートの強度特性（シリーズⅡ）

4.2.1 混合砂を細骨材に使用したコンクリートとの比較

図5に混合砂を細骨材に使用したコンクリート（以下、FA無混合と略記）とFASを細骨材に使用したコンクリート（以下、FA事前混合と略記）の圧縮強度の関係を示す。標準養生においては、材齢28日および91日に共通して、FAS事前混合の方がFA無混合と比較して大きな圧縮強度を示した。FA事前混合の特徴として、材齢28日時点でFAのポズラン反応による圧縮強度への寄与効果が確認され、特に材齢91日での著しい寄与効果となった。水分が十分な標準養生では、セメントの水和反応も活性化されて、ポズラン反応に必要な Ca(OH)_2 の生成も活発になると考えられる。これが長期強度の増加傾向に繋がったと考えられる。

気中養生においても標準養生と同様に、FA事前混合は、FA無混合と比べて同等以上の圧縮強度を示した。しかし、標準養生の様に

図7 50PL および 50FAS における湿潤期間と圧縮強度の関係

FA事前混合では、著しい長期強度増進を示す傾向は認められなかった。これは、セメントの水和反応およびFAのポズラン反応に必要な水分が十分でなかったためと考えられる。

保管期間を90日間としたFASを使用したコンクリートは、7日間保管したFASを使用したコンクリートよりも、標準養生において 5N/mm^2 ほど大きな圧縮強度を示した。この強度差の発生原因は不明であるが、少なくともFASを長期間保管することによる圧縮強度への悪影響は認められなかった。なお、既往の研究¹⁸⁾で確認されているように、本研究においてもFASを90日間保管しても固結等は認められなかった。

図6にFAをコンクリート練混ぜ時に混和材料として同時混合したコンクリート（以下、FA同時混合と略記）とFA事前混合したコンクリートの圧縮強度の関係を示す。両者にコンクリート 1m^3 中のFA量に差異はないが、FA事前混合の場合は、砕砂とFAを混合してから7日間が経過していることが大きな違いである。標準養生に

おける圧縮強度においては、材齢 28 日では、多少の強度差は認められるものの、概ね同等の結果となった。材齢 91 日においても同様の結果となった。気中養生においては、W/C40%では材齢 28 日強度に差が生じたが、材齢 91 日では同程度の強度となった。従って、FA 事前混合と、FA 同時混合の強度特性について、顕著な差は認められなかった。

4.2.2 湿潤養生期間が圧縮強度に及ぼす影響

図 7 に 50PL および 50FAS における湿潤養生期間と圧縮強度の関係を示す。湿潤養生期間が短くなると、セメントの水和反応に必要な水分が不足するため、水和反応が停滞する。そこで、湿潤養生期間を変化させた場合の強度特性について、50PL の材齢 28 日強度を比較すると、3 日間のほうが 7 日間よりも圧縮強度が小さい結果となった。早期材齢の脱型によりセメントの水和反応に必要な水分が蒸発し、強度発現に影響が現れたと考えられる。しかし、湿潤養生期間 7 日間と 10 日間では圧縮強度に顕著な差は生じなかった。また、材齢 91 日強度についても、材齢 28 日強度と同様の傾向であった。50FAS の材齢 28 日強度は、湿潤養生期間が長くなるほど大きくなった。材齢 91 日強度では、湿潤養生期間 3 日間と 7 日間に差が生じたが、7 日間と 10 日間は同程度の強度となった。また、材齢 28 日から 91 日までの長期強度増進に関しては、10 日以内の湿潤養生では、標準養生で認められた材齢 28 日から 91 日にかけての顕著な強度増進は認められなかった。

4.3 セメントペースト試料の XRD 分析（シリーズⅢ）

図 8 に XRD 分析結果の一例として、湿潤養生期間を 7 日間としたセメントペースト試料の水和反応前および材齢 28 日の XRD 回折パターンを示す。なお、水和反応前とは、セメントおよび FA を質量比において 10 : 2.5 で混合したものをよくかき混ぜ、水を加えていない試料の分析結果である。また、図中の縦軸に用いた回折強度比とは、内部標準物質として加えた MgO の回折強度 $I(\text{MgO})$ を基準とした回折強度比 $I/I(\text{MgO})$ である。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) の代表的なピークは、 $2\theta = 29.3^\circ$ 、 51.6° および 56.3° である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の代表的なピークは、 $2\theta = 18.0^\circ$ 、 28.6° 、 34.1° および 47.1° である。なかでも、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶は六方晶に属し、特に(0001)面の発達した六角板状結晶であるため、この面の反射による $2\theta = 18.0^\circ$ のピークが強く現れる¹⁹⁾。しかし、この面のピークは選択配向しやすいため、X 線回折分析における定量化では選択配向し難い $2\theta = 34.1^\circ$ に現れる(0101)面の反射が多く用いられることが知られている²⁰⁾。そこで、 $2\theta = 34.1^\circ$ のピークを取り上げることとし、さらに単独ピークだけでは測定におけるバラツキの影響が懸念されるため $2\theta = 28.6^\circ$ 、 34.1° および 47.1° の平均値により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の経時変化を検討した。

図 9 に、湿潤養生期間を 7 日間とした P50PL および P50FA25 の C_3S の回折強度比 $I/I(\text{MgO})$ から算出した水和反応率を示す。ここで水和反応率とは、水和反応前の試料を基準とし、測定材齢ごとに減少する C_3S の回折強度比を百分率で表したものである。P50PL における C_3S の反応率は材齢 1 日で 67%、3 日で 71%、7 日で 84%、28 日で 88%、91 日で 84% になった。一方、P50FA25 における C_3S の反応率は、材齢 1 日で 52%、3 日で 79%、7 日で 81%、28 日で 88%、91 日で 90% になり、FA の混合に関係なく水和反応は順調に進行していることが確認され、既往の研究²¹⁾と同様の結果となった。

図 8 セメントペースト試料における XRD 回折パターン

図 9 C_3S の水和反応率（湿潤養生期間 7 日）

図 10 P50FA25 における湿潤養生期間と C_3S の水和反応率

図 11 各材齢における P50PL に対する P50FA25 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率（湿潤養生 7 日間）

なお、P50PL では材齢 28 日から 91 日にかけて C_3S の反応率が 4% 低下したが、材齢 28 日以降では C_3S の反応がほぼ停止したものと推察される。

図 10 は、湿潤養生期間を 3 日間、7 日間および 10 日間における P50FA25 の C_3S の水和反応率を示す。湿潤養生期間が 3 日間では、材齢 7 日から 91 日にかけて C_3S の反応率が低下している。これには XRD 分析におけるバラツキが介入しているが、早期脱型による水分の蒸発によって C_3S の水和反応が停滞しているものと推測される。他方、湿潤養生期間 7 日間および 10 日間の場合は、材齢の経

フライアッシュ（未反応）

材齢 1 日

材齢 28 日

材齢 91 日

※写真中の記号は CH : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H : C-S-H ゲルをそれぞれ示す。

図 12 P50FA25 セメントペースト試料の SEM 写真（湿潤養生期間 7 日）

過とともに C_3S の水和反応率が増加している。

図 11 に、湿潤養生期間を 7 日間とした場合の P50PL に対する P50FA25 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率を示す。ここでの残存率とは各材齢における P50FA25 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折強度比を P50PL の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折強度比で除した値を百分率で表したものである。なお、P50PL と P50FA25 では、単位セメント量が異なるため、セメントの水和反応の過程で生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が異なる。そこで、単位セメント量の差異に応じて、P50FA25 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折強度比を補正した。材齢 7 日では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率が 100%であるため、P50PL と P50FA25 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成割合は同程度である。しかし、材齢 28 日では 94%、材齢 91 日では 85%となり、材齢 7 日以降は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 残存率が減少した。この要因の一つとして、FA のポゾラン反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されたことが考えられる。

4.4 セメントペースト試料の SEM 観察（シリーズⅢ）

図 12 に、P50FA25 のセメントペースト試料の SEM 写真を示す。材齢 1 日では、FA の表面にセメント水和生成物が付着しているが、両者が強固に結合するには至っていない。すなわち、強度への寄与効果は少ないものと推測される。材齢 28 日では、FA の表面にポゾラン反応生成物が認められる。なお、材齢 28 日の SEM 写真では、試料作製過程で FA の表面からポゾラン反応生成物が一部剥がれた部位を撮影したものである。FA とセメント水和生成物が結合して

図 13 FA の強度寄与率 α と圧縮強度の関係モデル

図 14 FA 無混合コンクリートの C/W と圧縮強度の関係

いる様子が確認できる。さらに、材齢 91 日では、FA 表面のポズラン反応生成物とセメント水和生成物が強固に結合し一体化している様子が確認できる。従って、ポズラン反応が活性化され、圧縮強度への寄与効果が顕著になるとされる材齢 91 日以降の長期材齢だけでなく、材齢 28 日においても FA のポズラン反応と推測される組織の緻密化が確認された。よって、FA によるコンクリートの長期強度増進のメカニズムが SEM 観察から明らかになった。

5. FAS に含まれる FA が圧縮強度へ及ぼす影響

5.1 FAS に含まれる FA の強度寄与効果

FAS に含まれる FA は、細骨材の粒度調整を目的として混合されており、特に圧縮強度へ寄与効果は期待されていない。しかし、4.2 の結果から FA の強度への寄与効果が確認された。そこで、図 13 に示すように FA を結合材の一部、すなわち内割り混合の考え方に従って FA の強度寄与効果を検討した。図中の直線は、FA 無混合コンクリートの各水セメント比 (30、40、50、60 および 70%) の強度データより求めたセメント水比と強度の関係で、式 (1) のように表せる。

$$f_0 = A \left(\frac{C}{W} \right) + B \quad (1)$$

ここで、 f_0 : FA 無混合コンクリートの圧縮強度 (N/mm^2)、 C : 単位セメント量 (kg/m^3)、 W : 単位水量 (kg/m^3)、 A, B : 実験定数とする。

FA の強度寄与率を α とすると、図 13 に示した位置に FAS を使用したコンクリートの圧縮強度 f_f (N/mm^2) が示される。

$$f_f = A \left(\frac{C + \alpha FA}{W} \right) + B \quad (2)$$

ここで、FA : 単位 FA 量 (kg/m^3) とする。

また、FA の強度寄与率 $\alpha = 1$ とした場合の圧縮強度 f_c (N/mm^2) については、実験結果が無いため、図 14 に示す FA 無混合コンクリートの実験データから実験定数 A を求め、式 (3) により推定した。

$$f_c = A \left(\frac{C + FA}{W} - \frac{C}{W} \right) + f_0 \quad (3)$$

従って、FA の強度寄与率 α は、式 (4) のように表すことができる。

$$\alpha = \frac{(f_f - f_0)}{(f_c - f_0)} \quad (4)$$

表 6 に、FA の強度寄与率 α を示す。標準養生では、材齢 28 日における強度寄与率が 0.27 以上であった。材齢 91 日では、0.85 以上と FA による長期強度増進効果が確認された。一方、気中養生 (湿潤 7 日) では、材齢 28 日では 0.17 以下であり、材齢 91 日では 0.30 以下であった。従って、FAS を使用したことにより長期強度の増進効果を期待する場合、養生条件によって強度寄与効果が異なる。このため、今後、FAS を使用したコンクリートの調合設計等で考慮する必要がある。

5.2 FA の強度寄与率とセメント量の関係

呉ら²²⁾は、FA の強度寄与効果をポズラン反応によるものとする、セメントの水和反応で生成される Ca(OH)_2 量と密接な関係があるとしている。なかでも、水分が十分である標準養生においては、単位セメント量が多いほど Ca(OH)_2 の生成が多くなり、ポズラン反

表 6 養生別実験定数の値

養生方法	調査記号	C/FA	標準養生			気中養生 (湿潤 7 日)		
			A	f_c	α	A	f_c	α
材齢 28 日	40FAS	6.0	23.8	63.7	0.38	21.7	59.7	0.17
	50FAS	4.4		51.2	0.42		48.6	0.09
	60FAS	3.4		49.8	0.27		47.3	0.02
材齢 91 日	40FAS	6.0	22.6	73.8	0.85	23.0	63.6	0.02
	50FAS	4.4		57.4	1.16		50.5	0.30
	60FAS	3.4		55.4	0.92		48.1	0.09

図 15 C/FA と強度寄与率の関係 (左 : 標準養生 右 : 気中養生)

応が活発化され、長期強度の増進効果が大きくなると報告している。そこで、単位 FA 量に対する単位セメント量の質量比 (C/FA) と強度寄与率について検討する。

図 15 に、C/FA と強度寄与率の関係を示す。標準養生における強度寄与率について、材齢 28 日では、0.3 から 0.4 程度であった。材齢 91 日では 1.0 程度であり、セメントと同程度の強度寄与効果であることが示された。いずれの材齢においても C/FA との関連性は認められなかった。気中養生では、C/FA が大きくなるほど、材齢 28 日の強度寄与率が小さくなった。さらに、材齢 91 日では C/FA と強度寄与率に明確な関連性は認められなかった。気中養生の場合、FA による長期強度の増進効果はあまり期待できない結果となった。呉らの研究で示された C/FA が大きくなるほど FA の強度寄与効果は大きくなる傾向は、本研究では認められなかった。

6. 今後の課題

FA 事前混合コンクリートは、標準養生および気中養生において、FA 無混合コンクリートと同等以上の圧縮強度を有することが確認できた。しかし、FA を混合したコンクリートでは、FA のポズラン反応が進行する過程でセメントの水和反応で生成された Ca(OH)_2 を消費する。よって、FA 無混合コンクリートと比較して耐久性の低下が危惧される。FA 事前混合コンクリートの耐久性 (特に中性化に対する抵抗性) については不明な点が多いため、今後、詳細に検討する必要がある。

また、本研究で使用した FA は、同一プラントより生産された 1 種類の FA であり、生産プラントや FA の種類が異なればコンクリートに及ぼす影響も異なることが予想される。今後、他の種類の FA を用いた実験を行い、データの蓄積を図る必要がある。さらに、本研究では、FA と砕砂を混合した後、90 日間保管しても固結等は認められなかったが、他の種類の FA を使用した場合についても確認する必要がある。

7. まとめ

本研究では、FA を事前混合した細骨材 (FAS) を用いたコンクリートの強度特性について検討し、以下の結論を得た。

- 1) FAS を使用したコンクリートは、同じ水セメント比の混合砂 (砕砂+川砂) を使用したコンクリートと同等以上の圧縮強度を示した。また、FA 同時混合のコンクリートと比較して、圧縮強度に顕著な差は認められなかった。この傾向はスランブ値 10cm および 12cm のコンクリートを対象とした既往の研究^{7),8)}で明らかにされているが、スランブ値 18cm 程度のコンクリートについても同様の傾向であることを確認した。
- 2) FAS を使用したコンクリートおよび FA 同時混合のコンクリートは、標準養生した場合は FA のボゾラン反応により、混合砂を使用したコンクリート (FA 無混合) よりも著しい長期強度増進を示した。一方、気中養生 (材齢 7 日までは湿潤養生) した場合は、混合砂を使用したコンクリート (FA 無混合) と大差ない強度発現を示し、両者に共通して材齢 28 日以降の強度増進が停滞した。
- 3) セメントペーストの XRD 分析において、 C_3S の水和反応は FA の混合の有無にかかわらず順調に進行することが確認できた。また、FA を混合したセメントペーストでは、材齢 7 日以降、FA のボゾラン反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費される傾向が認められた。SEM により微細組織を観察したところ、材齢 28 日以降では FA の周囲にボゾラン反応生成物が形成されている様子が確認できた。
- 4) FAS に混合した FA によるコンクリートの強度寄与効果について検討したところ、標準養生では材齢 91 日においてセメントに対して 0.8 以上の強度寄与率を示した。一方、気中養生 (材齢 7 日までは湿潤養生) における FA の強度寄与率はセメントに対して 0.3 以下であった。

謝辞

本研究を実施するにあたり、技術協力および材料提供をくださった、鈴木光君 (当時、宇都宮大学 学部生)、(株)安藤・間 坂本守氏、(株)関電パワーテック 和田正吾氏ならびに BASF ジャパン(株) 土谷正氏、馬場勇介氏に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 渡辺建治, 他 3 名: 細骨材を粗粉フライアッシュで置換したコンクリートの基礎物性, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.258-263, 2000
- 2) 伊藤智章, 他 3 名: フライアッシュを細骨材の一部に用いたコンクリートの強度および耐久性, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.217-222, 2000
- 3) 板井知明, 他 3 名: フライアッシュを細骨材の一部と置換したコンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.109-114, 2001
- 4) 松家武樹, 他 3 名: 細骨材として砕砂とフライアッシュ IV 種を用いたコンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.57-62, 2002
- 5) 土木学会四国支部: FA を細骨材補充混和材量として用いたコンクリートの施工指針 (案), 2003
- 6) 船本憲治: 実構造物におけるフライアッシュコンクリートの調合の現状と今後の展望, 混和材を積極的に使用するコンクリートに関するシンポジウム論文集, (社)日本コンクリート工学会, pp.21-28, 2011.12
- 7) 福留和人, 他 3 名: フライアッシュを事前混合した砕砂を用いたコンクリートの基本特性および環境性能評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.235-240, 2009

- 8) 坂本守, 他 4 名: フライアッシュを事前混合した砕砂の実用化, 混和材を積極的に使用するコンクリートに関するシンポジウム論文集, (社)日本コンクリート工学会, pp.5-12, 2011.12
- 9) 黄光律, 野口貴文, 友澤史紀: フライアッシュを大量使用したコンクリートの微細組織と圧縮強度, 日本建築学会構造系論文集, 第 517 号, pp.11-16, 1999.3
- 10) 呉富栄, 榊田佳寛, 杉山央: フライアッシュを添加したセメントペーストおよびモルタルのボゾラン反応と強度発現, 日本建築学会構造系論文集, 第 590 号, pp.17-23, 2005.4
- 11) 宮川美穂, 他 3 名: 空隙構造モデルによる石炭灰外割コンクリートの強度発現メカニズムに関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 材料施工, pp.205-206, 2001.9
- 12) 松藤泰典, 小山智幸: フライアッシュを外割大量使用する場合の調合則に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.150-155, 1997
- 13) 古賀善雄, 船本憲治, 藤本浩: フライアッシュを外割り使用したコンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1643-1648, 2006
- 14) 芦田広喜, 古賀善雄, 藤本浩: フライアッシュを外割り使用したコンクリートの諸特性 (2), コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp.511-516, 2007
- 15) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事, 2009
- 16) 船本憲治, 古賀善雄, 藤本浩: フライアッシュをセメント外割使用するコンクリートの基礎物性, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.524-530, 2005
- 17) 笠井芳夫, 小林正凡: セメント・コンクリート用混和材, 技術書院, pp.91-93, 1986.3
- 18) 福留和人, 他 3 名: フライアッシュを事前混合した砕砂の実用化に関する研究, コンクリート工学, Vol.46, No.10, pp.19-26, 2008.10
- 19) 荒井康夫: セメントの材料化学, 大日本図書, pp.139-140, 1984
- 20) 笠井芳夫, 池田尚治: コンクリートの試験方法 (下), 技術書院, p.15, 1993
- 21) 呉富栄, 榊田佳寛, 杉山央: フライアッシュを使用したセメントペーストの水和反応率およびモルタルの強度発現, 日本建築学会構造系論文集, 第 632 号, pp.1699-1706, 2008.10
- 22) 呉富栄, 榊田佳寛, 中村成春: 高強度コンクリートにおけるフライアッシュの強度寄与効果, 日本建築学会構造系論文集, 第 587 号, pp.1-6, 2005.1

STUDY ON UTILIZATION OF FLY ASH PRE-MIXED SAND AS FINE AGGREGATE FOR CONCRETE

– Influence of fly ash pre-mixed sand on the strength of concrete –

Takumi ZAITSU and Hisashi SUGIYAMA***

* Graduate Student, Dept. of Architecture, Utsunomiya Univ., M. Eng.

** Prof., Dept. of Architecture, Utsunomiya Univ., Dr. Eng.

It is regulated to gather fine aggregate such as sand of a river and the sea sand to use for production of concrete from the viewpoint of environmental conservation. Therefore, crushed sand is used, but crushed sand has a problem that it has a large fineness modulus. On the other hand, by recent social conditions, the ratio of the thermal power generation rises about the electricity circumstances of our country. It is expected that coal thermal power generation will increase from a point of the long-term steady supply of resources in future, and the discharge of fly ash is expected when an increase tendency continues.

Therefore, a policy to use fly ash effectively is necessary while considering environment. As one of the solutions of two above, a method to mix fly ash as some fine aggregate at the time when it produces concrete is cited in crushed sand to supplement for fine grain. In this study, fresh property of concrete using fine aggregate which mixed fly ash in concrete production beforehand (abbrev, FAS) and strength properties were examined.

About the fresh property examination of the concrete, figure of concrete was observed after the slump examination by viewing and compared concrete using FAS with concrete only using crushed sand as fine aggregate. About the strength properties, it was compared about concrete using FAS for fine aggregate, concrete using fine aggregate which mixed crushed sand and river sand (abbrev, mixed sand) and concrete which fly ash was mixed at the time of production of concrete.

In addition, specimens were cured at sealed condition for seven days. Then, specimens were cured in the laboratory room at the temperature of 20°C, at relative humidity 60%. In addition, the specimens cured in water at 20°C were also made. About the properties of fresh workability using FAS and strength, the following results were obtained.

- 1) Workability and materials separation resistance of concrete were improved by using FAS in comparison with only using crushed sand. The effect of FAS on improvement of workability was remarkable in the case of high W/C.
- 2) Concrete using FAS showed the same and higher than that using the mixed sand, compared at the same W/C. In addition, the remarkable difference was not confirmed in compressive strength in comparison with concrete of the mixture at the fly ash same time.
- 3) When specimen was cured in water at 20°C, concrete using FAS for fine aggregate and concrete which fly ash was mixed at the time of production of concrete showed strength development by a pozzolan reaction of fly ash for the long term than concrete using the Mixed sand. On the other hand, when specimen was cured in a laboratory room which was at the temperature of 20°C, at relative humidity 60%, specimen was shown the strength development that there was no clear like concrete using the mixed sand and strength development on after 28th was delayed.

(2014年 6 月10日原稿受理, 2014年 9 月26日採用決定)