

## フライアッシュ用添加剤を使用したモルタルの強度 増進効果

宮川, 美穂  
九州大学大学院人間環境学府空間システム専攻博士後期課程

岩城, 圭介  
グレースケミカルズ (株)

西村, 正  
グレースケミカルズ (株)

<https://doi.org/10.15017/26783>

---

出版情報 : 都市・建築学研究. 22, pp.175-182, 2012-07-15. 九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門  
バージョン :  
権利関係 :

## フライアッシュ用添加剤を使用したモルタルの強度増進効果

Effect of flyash additives for mortar strength enhancement using flyash

宮川美穂\*, 岩城圭介\*\*, 西村 正\*\*

Miho MIYAKAWA, Keisuke IWAKI and Tadashi NISHIMURA

The enhancement of mortar strength using flyash with triisopropanolamine (mark A) and three types of alkanolamine (mark B,C and D) was studied. Tested for 1,3,7,28 and 91 days strength and used isothermal calorimetry to study the influence of three types of alkanolamine. All alkanolamine were higher strength ratio than blank. Mark C was highest strength ratio in all alkanolamine. The results of calorimetry, mark C was higher heat of hydration than mark A (triisopropanolamine). Mark C was a good flyash additive to increase mortar strength using flyash.

**Keywords:** FlyAsh, Strength, FlyAsh Additives, Heat of Hydration

フライアッシュ, 強度, フライアッシュ用添加剤, 水和熱

### 1. はじめに

環境負荷低減, 資源有効利用の観点から, コンクリートへのフライアッシュの有効利用に関する研究が多く行われている。

フライアッシュを混合することで, コンクリートの流動性改善や耐久性の向上が期待でき, 特にアルカリ骨材反応対策など, コンクリートの性状改善には効果的であるが, フライアッシュの使用量が増えることにより, 普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べると, 初期強度発現が遅れる傾向にある。特に, セメントの内割でフライアッシュを使用するフライアッシュセメントの場合は, その傾向が顕著である。フライアッシュセメントは, フライアッシュの分量によってA種, B種およびC種の3種類に分類されており, AおよびB種は使用実績も多いが, C種に関しては, セメントに対するフライアッシュの分量が多いため, 普通セメントと比較すると, 強度や耐久性の観点から, あまり使用されていないのが現状である。また, フライアッシュを使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説(日本建築学会)では, フライアッシュの置換率が20%を超える場合, 設計

基準強度を割り増しすることを規定しており, 初期強度に関する注意を喚起している。

一方, セメントを粉砕する際に使用されるセメント添加剤には, さまざまな種類があり, なかでもトリイソプロパノールアミンは強度増進に効果があることが知られており<sup>1)</sup>, 強度増進効果に関する研究が行われている<sup>2)</sup>。しかし, トリイソプロパノールアミンは, フェライト相の水和により発生される水酸化鉄の溶解度を高め, その結果水和を促進しているといわれているが, 本研究のようにセメントの内割でフライアッシュを置換した場合, 総粉体量に対するセメントの量が少なくなるため, セメントを単独で使用した場合と比較して, 強度増進効果が期待できないと考えられる。

コンクリートの強度に影響を及ぼす主要因として, セメントと水の水和反応が挙げられる。この反応によって水和熱が生じ強度が発現する。強度発現の早いセメントは水和熱も高いものが一般的である。セメントの種類によって水和熱量は大きく変化するものの, 一定の材料と一定の条件下では, 反応と水和熱は比例し, セメントの水和反応速度を, 水和発熱速度を測定することで推察できることが多いといわれている<sup>3)</sup>。

本研究では, 強熱減量と比表面積が異なる2種類のフライアッシュを使用して, それらをセメントの内割25%置換したモルタルの強度改善を目的とし, セメント添加

\* 空間システム専攻 博士後期課程

\*\* グレースケミカルズ(株)

剤として一般的に使用されているトリイソプロパノールアミンを含む4種類のアルカノールアミン類を添加し、初期材齢からポズラン活性が期待される91日までの強度発現性に関して検討を行った。また、強度増進効果が高かった添加剤については、水和発熱速度を測定することで、練上がりから硬化するまでの水和の過程で、添加剤が添加されたフライアッシュ調合モルタルの強度への影響について検討を行った。

## 2. 実験の概要

### 2. 1 使用材料

表-1に本研究に使用した材料を示す。セメントとしては、普通ポルトランドセメントの3銘柄を等量混合したものを使用した。

表-2にフライアッシュの物性を示す。本研究で使用したフライアッシュは、JIS A 6201（コンクリート用フライアッシュ）規格外のフライアッシュであり、製造された工場が異なるものを使用した。

添加剤は、添加剤Aとしてはトリイソプロパノールアミンを、添加剤Bとしてはイソプロパノールアミンの誘導体を、添加剤Cとしてはトリエタノールアミンを、添加剤Dとしては2種類のアミン類を混合したものを使用した。

一般的にアルカノールアミン類は、セメントの製造時における粉砕効率の向上と、セメントの硬化促進を目的にセメント添加剤として用いられている<sup>4)</sup>。しかし、JIS A 6204（コンクリート用化学混和剤）に規定されている硬化促進剤（例えば、亜硝酸カルシウムやロダン酸カルシウム等）と比較すると、その効果はあまり高くない。また、セメント添加剤は、セメント中のアルミネート系鉱物の水和を促進しているといわれているが、実際の機構については明確にはなっていない<sup>5)</sup>。使用するアミンの種類によっては、コンクリートに添加して空気量が上がるものもあり、その空気を消泡する材料に関しても、選定と注意が必要である。

### 2. 2 調合

表-3にモルタルの調合を示す。JIS A 6201（コンクリート用フライアッシュ）に準じて、水粉体比50%一定とし、普通ポルトランドセメント単味の基準調合モルタルとセメント質量に対して25%をフライアッシュに内割置換したフライアッシュ調合モルタルの2種類で試験を行った。

添加剤は、粉体に対して有効成分で0.01および0.02（質量）%を練混ぜ水の一部として添加した。また、全ての調合において、消泡剤を一定量添加した。

### 2. 3 練混ぜ

練混ぜは、JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準じて、ホバートミキサにて、所定の時間モルタルを練混ぜた。

### 2. 4 強度用供試体の作製

JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に従って、表-3に示す調合条件でモルタルを練混ぜ、40×40×160mmの型枠に成型後、1日間湿空養生を行い、脱型して1, 3, 7, 28および91日まで水中養生を行った。

表-1 使用材料

材 料	記号	種 類	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
水	W	水道水	-
セメント	C	普通ポルトランドセメント	3.15
細骨材	S	掛川産陸砂	2.61
添加剤	A	トリイソプロパノールアミン	
	B	イソプロパノールアミンの誘導体	
	C	トリエタノールアミン	
	D	2種類のアミン類混合体	
消泡剤	-	一般市販品	

表-2 フライアッシュの物性

項 目	フライアッシュの種類	
	FA1	FA2
強熱減量 (%)	1.2	3.3
比表面積(cm <sup>2</sup> /g)	4100	3500
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.29	2.23

表-3 モルタル調合

調合	W/P (%)	単位量 (g)			
		W	C	FA	S
基準	50	225	450	0	1350
FA	50	225	337.5	112.5	1350

※一定量の消泡剤を添加

### 2. 5 水和熱の測定

写真-1に示すコンダクションカロリメータ(W.R.Grace & Co.製<sup>6)</sup>)を使用して、各調合の水和熱速度の測定を行った。なお、水和時の環境温度は20°C一定とした。

表-3に示す各調合にて、所定時間モルタルを練り混ぜた後、試料100g程度を採取し計量を行った後、ただちに測定を開始した。水和発熱速度の測定は、添加剤Aと強度増進効果が最も高かった添加剤Cの2種類を選定した。添加剤の添加率は、添加剤Aは、粉体に対して有効成分で0.02%、添加剤Cは、粉体に対して有効成分で0.01および0.02%とした。

水和熱の測定方法は、溶解熱の差から求める「間接法」

と、反応の進行とともに温度の上昇や伝導熱量を測定する「直接法」があるが、本研究では、初期の水和速度を測定するために有効とされている直接法により、練上がりから 25 時間まで測定を行った。

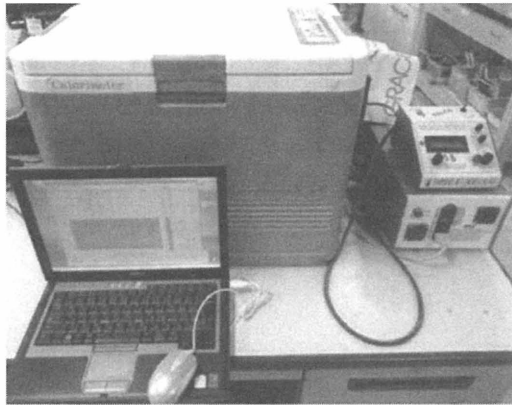


写真-1 コンダクションカロリメータ

図-1 に、カロリメータを使用して測定した、普通ポルトランドセメントの水和発熱速度の例を示す<sup>7)</sup>。一般的なセメントの水和発熱にはピークが二つある。第一ピークは、注水直後の数分間に現れる最も大きい発熱ピークであり(図中 I)、セメントの接触湿潤熱とセメント中のカルシウムアルミネート系鉱物 C<sub>3</sub>A および遊離石灰の水和によるものであるといわれている。この発熱ピークは、環境温度およびセメント成分の影響を受けにくく実験ごとに異なる値を示す。この第一ピークの後、水和反応そのものが 1~2 時間の誘導期あるいは潜伏期といわれる停滞する期間があり(図中 II)、その後、第二ピークが現れる(図中 III)。この第二ピークは、セメント中のエーライトを主反応とする水和によるもので、水和熱全体の中でも最も大きな割合を占めている。このピークは、セメントの種類にかかわらず、系の温度が高くなるほど水和発熱速度のピークは大きくなるとともに、ピークの発現時間が早くなり、強度発現性への影響が大きいと言われている<sup>8)</sup>。第二ピークをむかえた後、C<sub>3</sub>A の水和も活発になりモノサルフェートが生成し、さらにゆっくり反応が進行する(図中 IV)。本研究では、練上がりから 4 時間以降 16 時間以内までに出現する水和発熱速度の一番高い部分をピークとして、水和発熱速度とピークの発現時間について検討を行った。

## 2. 6 試験項目および試験方法

所定の時間、各調合のモルタルを練り混ぜた後、モルタルのフロー値を JIS R5201 (セメントの物理試験方法)のフロー試験に従って測定し、各調合のフロー値比を算出した。また、JIS A 1116 (フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法(質量法))に準じて、空気量の測定を行った。フローお

よび空気量試験が終了した後、強度用供試体の作製を行った。

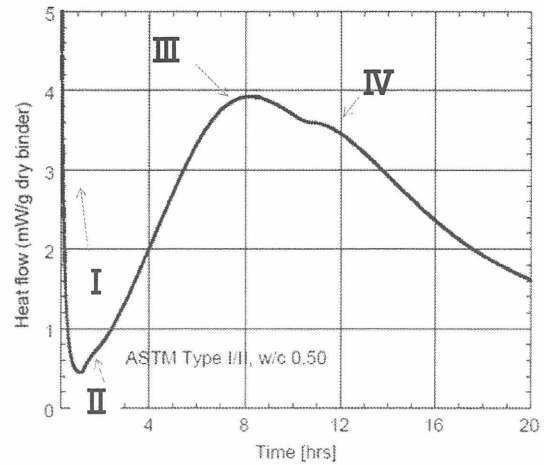


図-1 水和発熱速度測定例  
(普通ポルトランドセメント使用)

## 3. 試験結果および考察

### 3. 1 フレッシュ性状

表-4 に、各種添加剤を添加した基準調合ならびにフライアッシュ調合のフロー値比を示す。無添加の欄には、JIS A 6201 (コンクリート用フライアッシュ) のフライアッシュの品質におけるフロー値比(基準調合に対するフライアッシュ調合のフロー値比)を示し、添加剤 A, B, C および D に関しては、各調合の添加剤無添加を基準としたフロー値比を示す。フライアッシュのフロー値比としては、JIS A 6201 II 種の性能を満足している。また、全ての調合においてモルタルのフロー値は 200~230mm であった。各種添加剤を添加しても、フロー値比は同等であり、添加剤の種類および添加率による差異は認められなかった。

空気量は、消泡剤を一定量添加しているため、全ての調合において 1.0±0.5% の範囲内であり、添加剤の有無、添加剤の種類および添加率による差は認められず、消泡剤での調整が可能であった。

表-4 モルタルのフロー値比

添加剤の種類	添加率 (C×%)	調合の種類		
		基準	FA1	FA2
無添加	-	100	109	108
各調合の無添加を100%とした場合のフロー値比				
A	0.01	100	101	102
	0.02	101	101	100
B	0.01	102	100	99
	0.02	101	102	98
C	0.01	101	101	99
	0.02	102	98	101
D	0.01	100	97	98
	0.02	101	100	101

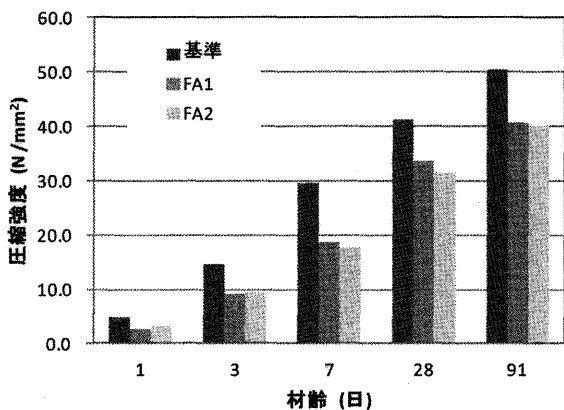


図-2 添加剤無添加のモルタル強度

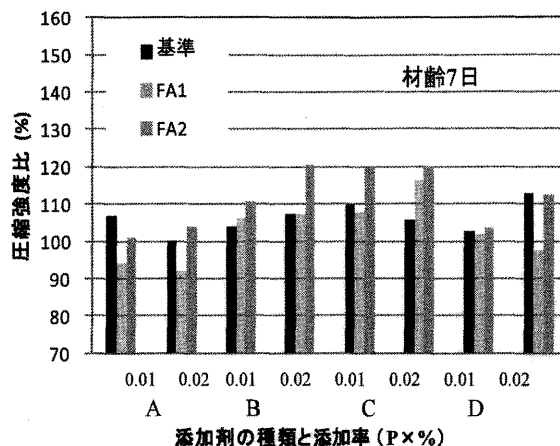


図-5 材齢7日の圧縮強度比

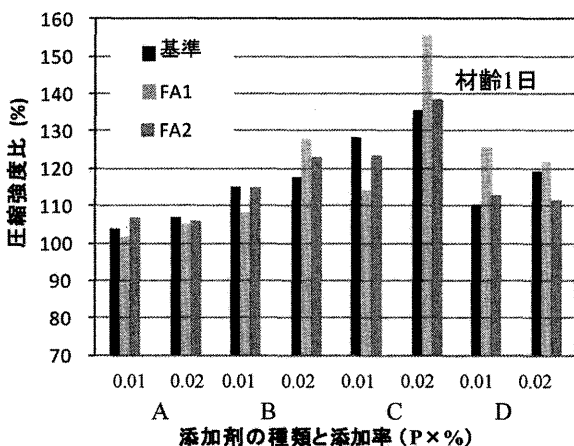


図-3 材齢1日の圧縮強度比

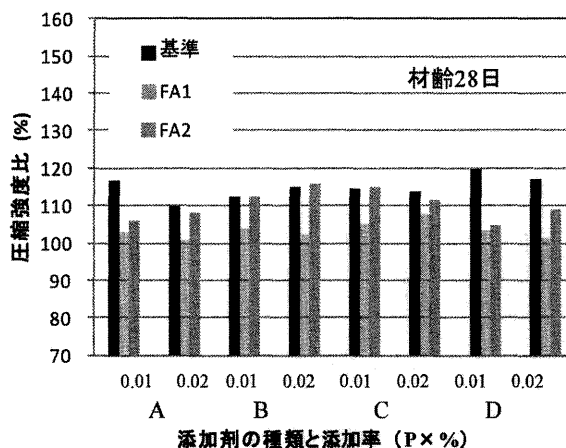


図-6 材齢28日の圧縮強度比

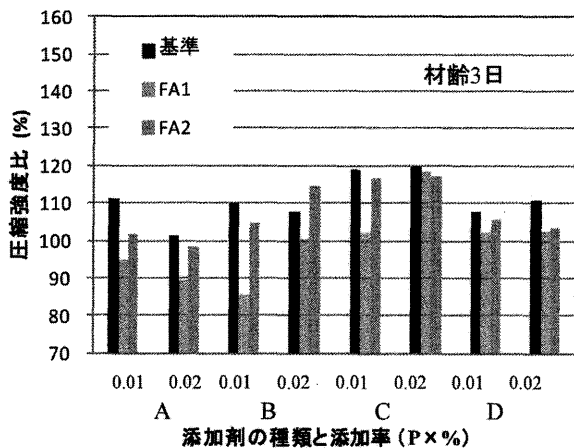


図-4 材齢3日の圧縮強度比

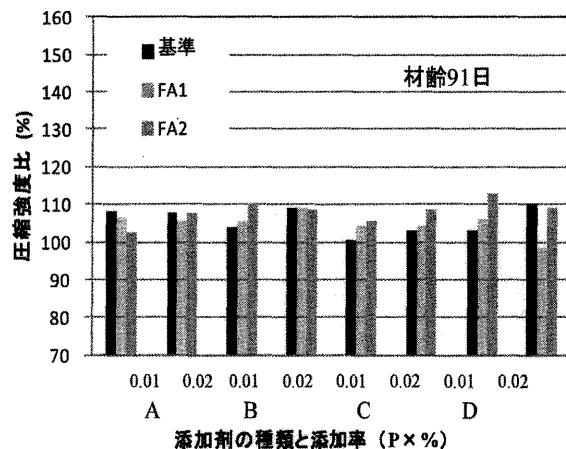


図-7 材齢91日の圧縮強度比

### 3. 2 圧縮強度

図-2 に、各調合の添加剤無添加の圧縮強度を示す。基準調合と比較して、フライアッシュ調合はフライアッシュをセメントの内割で置換しているため強度が低い。これは、材齢1日から91日まで同様の傾向であった。また、その傾向は、フライアッシュの種類が異なっても同等で

あり、強熱減量および比表面積の差による影響は認められなかった。

図-3 から図-7 に、各材齢における各種添加剤の強度比を示す。ここで示す強度比は、各調合の添加剤無添加との比である。

材齢1日では、添加剤を添加することで、いずれの調

合も添加剤無添加に対する強度増進がみられ、添加剤の添加率を上げると強度比は高くなる傾向にあった。最も強度増進効果が高かったのは、FA1 調合の添加剤 C トリエタノールアミンであった。添加剤無添加の場合は、フライアッシュの差による強度差はみられなかったが、添加剤を添加したものは、フライアッシュの種類による強度比の差が認められた。しかし、材齢3日では、強度比が100%を下回る結果もあり、材齢1日に比べて強度比が全体的に低くなる傾向にあった。

フライアッシュの種類に関しては、一部例外はあるものの、FA1 調合の強度比がFA2 調合に比べて小さくなる傾向にあった。この傾向は、材齢7日以降でも同様であった。また、材齢28日では、フライアッシュの違いによる強度比は、材齢7日ほど差はなく、材齢91日になると、その差はさらに小さくなり、全ての添加剤で強度比が110%以下になった。特に、添加剤 A のトリスプロパノールアミンは、フライアッシュに対する強度増進効果が他の添加剤より低い傾向にあった。これは、冒頭にも述べたが、トリスプロパノールアミンは、水酸化鉄の溶解度を高めることにより水和を促進する機構であるといわれており、鉄分の少ない白色セメントでは強度増進効果が得られないことが確認されている<sup>9)</sup>。しかし、JIS A 6201 に規定されているフライアッシュII種の $Fe_2O_3$ 含有量は2-8%程度<sup>9)</sup>、普通ポルトランドセメントの $Fe_2O_3$ 含有量は約4%とフライアッシュの $Fe_2O_3$ 含有量は、普通ポルトランドセメントと比較して少なくない。本研究で使用したフライアッシュ調合は、普通セメント単味である基準調合よりもセメント量が少ないためトリスプロパノールアミンの十分な強度増進効果が得られなかったことに加えて、フライアッシュ中の鉄分が固定化されて溶出されなかったため、強度増進効果が得られなかったのではないかと考えられる。しかし、他のアルカノールアミン類は、フライアッシュを使用した調合でも強度増進が見られたことから、トリスプロパノールアミンとは異なる機構で強度増進しているのではないかと考えられる。

図-8 に、各調合における圧縮強度を、添加剤無添加(図中 Blank) と添加剤添加率を粉体に対して有効成分で0.02%添加した場合を示す。基準調合とFA2 調合では、材齢7日以降でも、添加剤無添加と比較して、各種添加剤を添加したモルタルの強度は高い傾向にあるが、FA1 調合は、図-3 から、材齢1日の強度比は高い傾向にあったが、材齢7日以降の強度増進効果は小さくなる傾向にあった。この傾向は、添加剤の添加率を下げたものでも同様であった。

### (3) 水和熱

図-9 に、基準調合ならびにフライアッシュ調合の添加剤無添加のモルタル水和発熱速度を示す。基準調合と比

較して、フライアッシュ調合はFA1 およびFA2 両方とも水和発熱が低い。これはフライアッシュをセメントの内割置換しているためであり、フライアッシュの種類による差は認められず同等であった。

図-10 に、基準調合のモルタル水和発熱速度を示す。

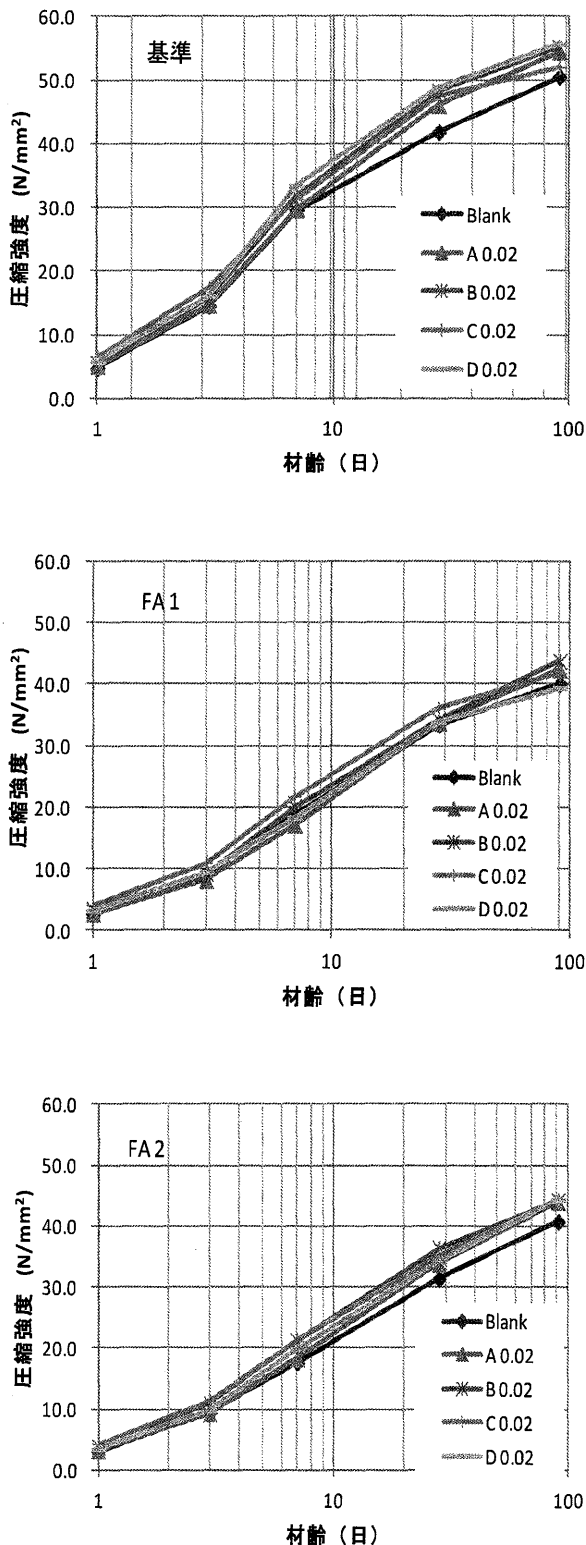


図-8 各材齢における圧縮強度

添加剤無添加と比較すると、添加剤 A のトリイソプロパノールアミンは水和発熱速度が低く、基準調合でも十分に強度増進効果が得られなかった可能性があると思われる。しかし、添加剤 C トリエタノールアミンでは高くなる傾向にあった。

図-11 および図-12 に、フライアッシュ調合に添加剤 A および添加剤 C を添加した場合の水和発熱速度を示す。添加剤 A トリイソプロパノールアミンを添加した場合の水和発熱速度は、添加剤無添加と同様な傾向だったが、添加剤 C トリエタノールアミンを添加した場合は、水和発熱速度が、添加剤無添加ならびに添加剤 A よりも大きくなっており、添加剤の添加率を上げると、水和発熱速度が大きくなる傾向であった。添加剤 A よりも添加剤 C を添加した方が水和発熱速度は大きいことから、フライアッシュを添加したモルタルの強度が高くなった要因のひとつであったと推察される。

基準調合およびフライアッシュ調合において、添加剤を添加することにより、水和発熱速度がピークに到達した時間は、基準調合ならびに FA1 調合は同等で、FA2 調

合では若干遅れる傾向にあった。このピークは、図-1 の図中IVの部分で、今回使用した添加剤が添加剤 A トリイソプロパノールアミンのようにフェライト相の水和に伴う水酸化鉄の溶解度を高めるのではなく、 $C_3A$  の水和を促進し、エトリンガイトの生成を促進することで、結果強度増進したものと思われる。

図-13 に各調合における、練り上がりから 25 時間までの水和量と材齢 1 日のモルタル圧縮強度の関係を示す。本研究の範囲では、25 時間までの水和量は、材齢 1 日強度との相関は認められなかった。

図-14 に、各調合の添加剤無添加、添加剤 A および添加剤 C における水和発熱速度がピークに到達した時間と材齢 1 日強度の関係を示す。一般的な促進作用のメカニズムは、主に  $C_3S$  の水和を促進することで、つまり、誘導期の短縮、加速期の急激な立ち上がりおよびピークに到達する時間が早くなることである。しかし、本研究で使用した各種添加剤には、強い促進作用はないため、初期からの急激な立ち上がりは見られず、ピークに到達する時間は、添加剤無添加よりも遅い傾向があり、基準調

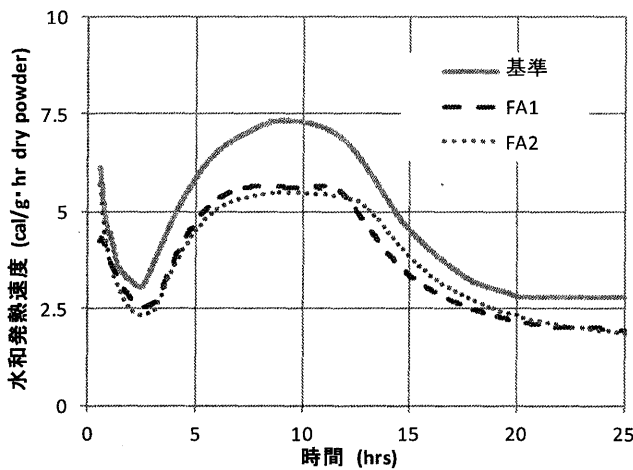


図-9 添加剤無添加のモルタル水和発熱速度

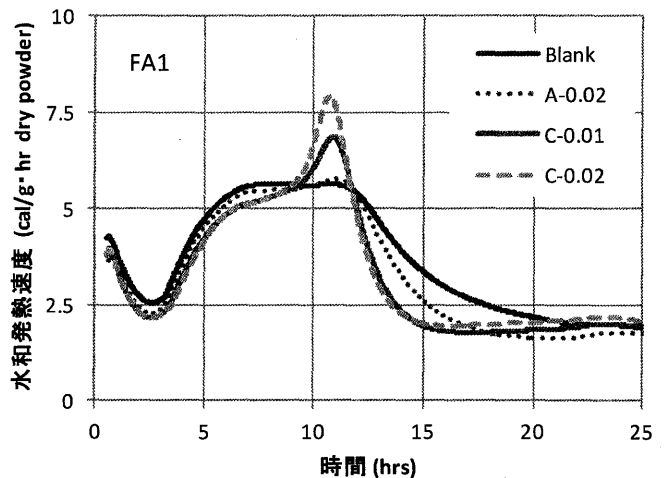


図-11 FA1 調合の水和発熱速度

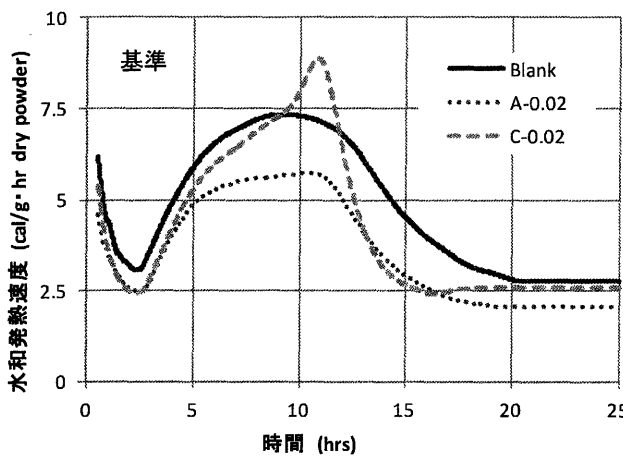


図-10 基準調合のモルタル水和発熱速度

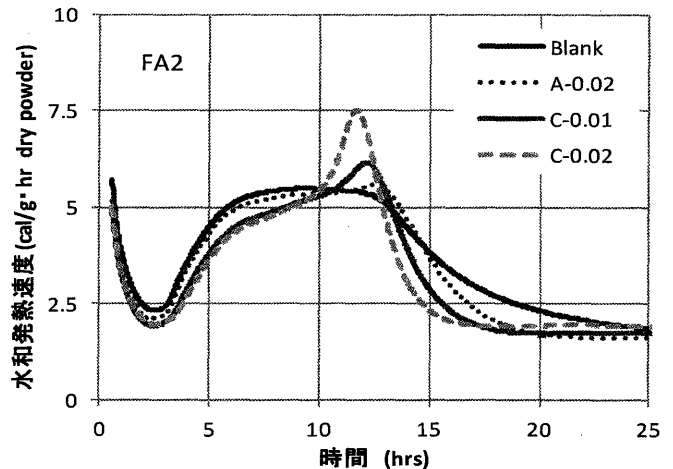


図-12 FA2 調合の水和発熱速度

合よりもフライアッシュ調合の方が遅くなる傾向にあった。これは、主反応である  $C_3S$  の水和を促進するよりも  $C_3A$  の水和を促進しているため、基準調合よりもピークの時間が遅くなったのではないかと考えられる。

図-15 に、各調合における最大水和発熱速度と材齢 1

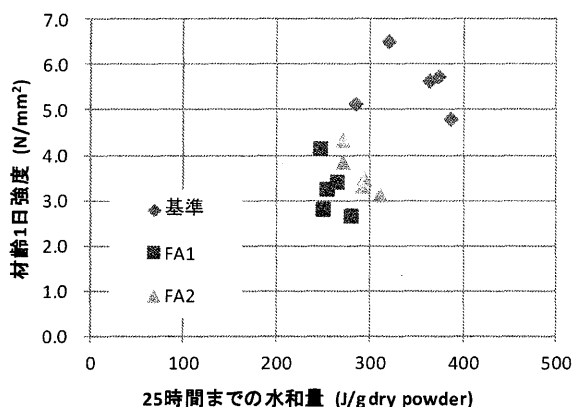


図-13 25時間までの水和量と材齢1日強度

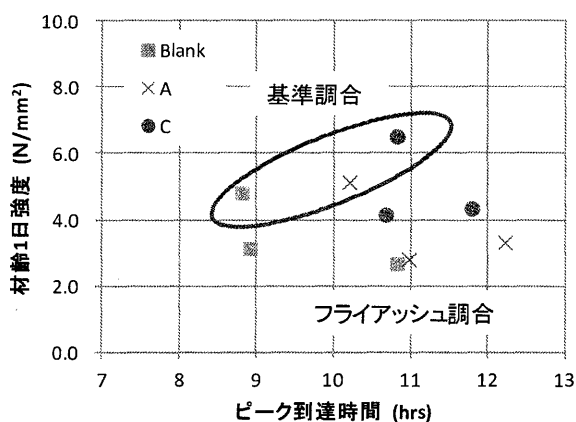


図-14 ピーク到達時間と材齢1日強度

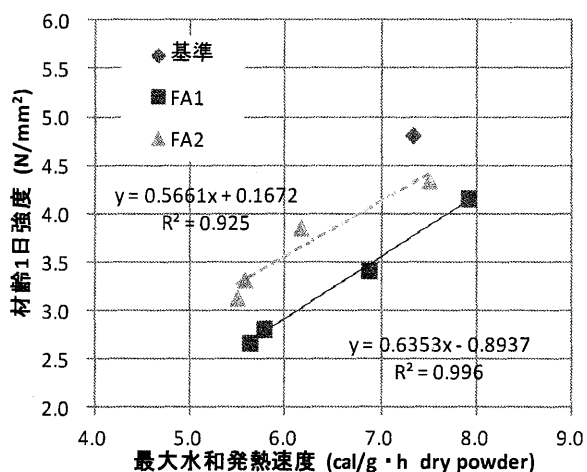


図-15 各調合の最大水和発熱速度と材齢1日強度

日の圧縮強度の関係を示す。本研究では、フライアッシュ調合で、基準調合の添加剤無添加と同等またはそれ以上の強度を目標としていることから、基準調合は、添加剤無添加の点のみを示す。図-12 では、25 時間までの水和量と材齢1日強度との間には相関は認められなかったが、最大水和発熱速度と材齢1日強度の間には、相関関係が認められ、最大水和発熱速度が大きいほど材齢1日強度が高い傾向であり、その関係は2種類のフライアッシュで同様に認められた。また、FA1 調合よりもFA2 調合の方が強度は高く、強熱減量が高いフライアッシュの方が、添加剤を添加した際の効果が高い傾向にあった。また、一般的に使用されているセメント添加剤A トリイソプロパノールアミンに比べて、今回使用した添加剤は、どの調合においても強度増進効果が高い結果が示された。

#### 4. まとめ

(1) 本研究で使用した4種類のアミン類(トリイソプロパノールアミン、イソプロパノールアミンの誘導体、トリエタノールアミンおよび2種類のアミン類混合体)を添加したモルタルのフロー値ならびに空気量は、添加剤無添加とほぼ同程度であり、大きな差異は認められなかった。

(2) イソプロパノールアミンの誘導体、トリエタノールアミンおよび2種類のアミン類混合体のモルタル強度は、一般的にセメントの強度増進効果があるといわれているトリイソプロパノールアミンよりも、初期材齢で高い増進効果が得られた。なかでもトリエタノールアミンの強度増進効果が高く、フライアッシュ用の添加剤として使用が可能である。

(3) フライアッシュの種類に応じて添加剤の種類、添加率を適切に選定することで、フライアッシュの強度発現性を改善できる可能性が見いだされた。しかし、初期材齢のみの増進に留まるものもあり、今後、フライアッシュの成分ならびに種類に応じた添加剤の選定方法を検討する必要がある。

(4) 初期の強度増進効果が最も高かったトリエタノールアミンを添加したモルタルの水和発熱速度を、コンダクションカロリメータで測定した結果、各調合において、添加剤無添加と比較して、水和発熱速度が高いことがわかった。この傾向は、フライアッシュの種類が変わっても同様であった。

(5) トリイソプロパノールアミンの強度増進効果は、フェライト相の水和により発生する水酸化鉄の溶解度を高めていると言われているが、本研究で使用したアミン類は、トリイソプロパノールアミンとは異なる機構で強度増進していることがわかった。中でも最も強度増進効果があったトリエタノールアミンは、水和発熱速度とその速度がピークに到達する時間から、アルミネート相の



水和を促進し、エトリンガイトの生成を促進して強度増進したものと考えられるが、その詳細に関しては、今後、検討を行う。

(6) 練上がりから4時間以降16時間以内までに出現する水和発熱速度の一番高いピークに到達する時間と材齢1日強度は、基準調合よりもフライアッシュ調合の方が遅く、添加剤無添加よりも、添加剤を添加したもののの方が遅くなる傾向にあった。

(7) 普通ポルトランドセメント単味の基準調合およびフライアッシュ調合における練上がりから材齢25時間における最大水和発熱速度と、材齢1日強度の間には、高い相関がみられた。フライアッシュの種類では、強熱減量が高い方が初期材齢から強度が高く、添加剤の効果が大きい傾向にあった。

#### 【参考文献】

- 1) E.Gartner and D.Myers: Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration, J.Am.Ceram.Soc 76, pp.1521-1529, 1993
- 2) 市川牧彦, 佐野奨, 小向雄人: セメントのキャラクターとトリイソプロパノールアミンによる強度増進効果の関連性, 第50回セメント技術大会講演要旨, pp.44-45, 1996年
- 3) C&C エンサイクロペディア[セメント・コンクリート化学の基礎解説], 社団法人セメント協会, pp.17-18, 1999年
- 4) 安藤哲也: 仕事がひろがるコンクリートの話, セメントジャーナル社, pp.55-58, 2008年10月
- 5) Ellis Gartner: CBA Processing additions for ordinary and blended Portland cements a technology update, Washington Research center July (1996)
- 6) Paul sandberg: Use of Calorimetry to study cement-flyash hydration. ACI Spring Convention 2009
- 7) Paul J. Sandberg and Lawrence R. Roberts, Cement-Admixture Interactions Related to Aluminate Control, Journal of ASTM International, Vol. 2, No. 6, June, 2005
- 8) JCI-C39, セメント・コンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム 論文集 pp.15-17, 1996年5月
- 9) 石川嘉崇, 高田進治, 嵩英雄: フライアッシュ JIS II 種品の品質分布に関する調査, 日本建築学会技術報告集, 第24号, pp.1-4, 2006

(受理: 平成24年6月7日)