

論文 水比, 混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響

小早川 真^{*1}・黄 光律^{*2}・羽原 俊祐^{*3}・友澤 史紀^{*4}

要旨: 各種要因が, フライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響を, 水酸化カルシウム生成量, およびフライアッシュのポゾラン反応率から検討した。フライアッシュの反応率を不溶残分量, および溶出 Al_2O_3 量により精度良く定量することが可能である。フライアッシュの反応率は, 養生温度 $40^{\circ}C$, 水粉体比 50%, フライアッシュ置換率 40% では, 材齢 7 日において 12%, 材齢 1 年では 32% であった。反応率は養生温度が高い程大きく, 水粉体比が高い程大きい。また, ポゾラン反応開始時期は, 養生温度 $20^{\circ}C$ では, 材齢 28 日の反応率は 0% であり, それ以降であった。フライアッシュのポゾラン反応は温度依存性が高い。

キーワード: フライアッシュ, ポゾラン反応, 反応率, 水酸化カルシウム, 不溶残分, Al_2O_3

1. はじめに

フライアッシュの大量使用は, 時代の要請であり, フライアッシュコンクリートの強度などの物性発現の信頼性を高めるためにも, フライアッシュのポゾラン反応の詳細を明らかにする事は極めて重要である。フライアッシュコンクリートの強度発現に関する研究は多いが, フライアッシュのポゾラン反応の開始時期, および反応率を解析した報告^{1) 2)}は少ない。一方, ポゾラン反応が過度に進むと, ポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費され, 硬化体そのもののアルカリ性が低下する自己中性化と呼ばれる現象も懸念される。

筆者らのこれまでの研究の結果³⁾ 水粉体比, フライアッシュのセメントに対する置換量, 養生温度の違いにより, セメントの水和により副生する水酸化カルシウム量に変化し, またフライアッシュのポゾラン反応の開始時期や反応量が変化する事が明らかになった。ここでは, 新たに不溶残分, および溶出 Al_2O_3 量を用い, フライアッシュの反応率の定量方法を確立するとともに, さらに, これを用いてフライアッシュの反応率の材齢変化についても詳細に検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 使用材料

表-1 に示すように, 普通ポルトランドセメントを使用し, フライアッシュはブレン比表面積 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ の碧南火力発電所産を使用した。

表-2 にフライアッシュの化学成分を示す。

2.2 ペースト供試体の成型

実験に用いたフライアッシュ混合セメントペーストの調合を表-3 に示す。水粉体比を, 30% および 50% とし, フライアッシュの置換率に応じてセメントに対する相当重量を置換した。

練り混ぜは, $20^{\circ}C$ で行った。2 l ホバートミキサを使用し, 粉体と水を同時に投入し, 低速で 3 分間練り混ぜた。試料を 1 材齢毎に, 100ml のプラスチック容器中に充填し密封した。養生は温度

表-1 使用材料

種類	比重	ブレン比表面積(cm^2/g)
普通ポルトランドセメント	3.14	3370
フライアッシュ	2.33	4000

表-2 使用したフライアッシュの化学成分

化 学 成 分 (%)											ig loss
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	FCaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	C	(%)
54.4	31.1	4.6	4.4	0.1	0.8	0.6	0.8	1.4	0.4	1.3	1.4

*1 大太平洋セメント (株) 研究本部 佐倉研究所 コンクリート技術グループ (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 大太平洋セメント (株) 研究本部 佐倉研究所 セメント化学グループ 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)

20℃および40℃で行った。

ペースト供試体は、所定の材齢においてダイヤモンドカッターにより一辺7mm程度の立方体に切断し、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。

2.3 実験方法

(1) 強熱減量

D-乾燥試料を用い、950℃の強熱減量および結合水量を求めた。

(2) 水酸化カルシウム量

水酸化カルシウムの生成量は、D-乾燥試料を用いDSCにより求めた。生成量の表示は、結合水量の影響を除くため、セメントペーストの強熱減量後の値に対する水酸化カルシウムの生成量を示した。

(3) 不溶残分および Al_2O_3 溶出量

不溶残分の測定は、JIS R 5202 に準拠し、D-乾燥試料を用いて行った。また不溶残分測定時の、ろ液中に溶出した Al_2O_3 を、ICP 発光分析により定量した。

(4) 電子顕微鏡観察

硬化体の2次電子像(SEI)観察は、FE-SEMにより行った。背面反射電子像(BEI)観察は、EPMAにより行った。加速電圧は15kVとした。

3. 実験結果および考察

3.1 結合水量

結合水量の材齢変化を図-1に示す。水粉体比50%、養生温度20℃、フライアッシュ置換率0%では、材齢経過に伴い結合水量は増加した。増加率は、材齢28日以降は緩やかになった。材齢7日において、フライアッシュ置換率10%では、結合水量は置換率0%よりも増加したが、それ以降の材齢では、置換率0%に比べフライアッシュ置換率が増加すると、減少した。単位セメント量当たりの結合水量は、フライアッシュを置換すると増加した。材齢28日から材齢1年の間の結合水量の増加は、フライアッシュ置換率0%に比べ、60%の方が大きく、フライアッシュが反応した事を示している。

水粉体比30%、養生温度20℃では、材齢経過に伴い、結合水量は増加したが、水粉体比50%より

表-3 フライアッシュ混合セメントペースト調合表

水/粉体 %	水/セメント %	フライアッシュ置換率 %	重量割合 (%)		
			水	セメント	フライアッシュ
30	30.0	0	23.1	76.9	0
	33.3	10	23.1	69.2	7.7
	37.5	20	23.1	61.5	15.4
	50.0	40	23.1	46.2	30.8
	75.0	60	23.1	30.8	46.2
50	50.0	0	33.3	66.7	0
	55.6	10	33.3	60.0	6.7
	62.5	20	33.3	53.3	13.3
	83.3	40	33.3	40.0	26.7
	125.0	60	33.3	26.7	40.0

少ない。フライアッシュ置換率が20%までは、置換率0%と同様の变化をした。フライアッシュ置換率40%以上では結合水量が少ない。

養生温度40℃では、養生温度20℃の場合よりも若材齢では結合水量は多いが、その後の変化が少なく、材齢1年ではやや減少し、20℃の場合よりも小さな値となる。

3.2 水酸化カルシウム量

フライアッシュ各置換率における水酸化カルシウム生成量を養生温度、水粉体比および材齢ごとに図-2に示した。

養生温度、水粉体比によらず、フライアッシュ置換率0%の場合、水酸化カルシウムの生成量は材齢経過に伴い増加する。

図中に示す直線は、フライアッシュ置換率0%、

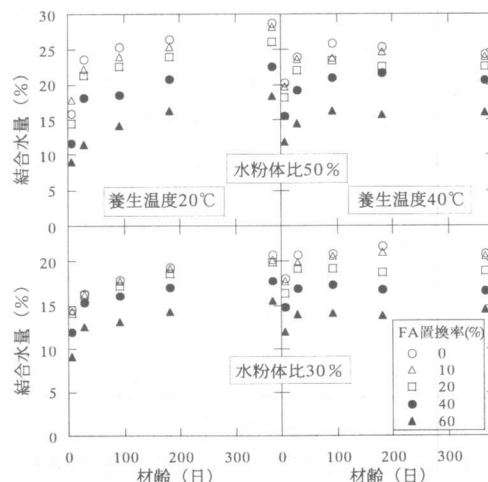


図-1 水粉体比、養生温度毎のフライアッシュ置換率が異なるペーストにおける結合水量の材齢変化

および 100%における水酸化カルシウム生成量を結び、フライアッシュの各置換率において、セメントの水和により副生する水酸化カルシウム量を示す。測定値が、直線上にある場合には、フライアッシュのポゾラン反応が進んでいない事を示し、直線から下方に乖離するに伴い、フライアッシュのポゾラン反応が進行している事を表す。

養生温度 20℃、水粉体比 50%、材齢 7 日では、フライアッシュを混合した場合の水酸化カルシウムの生成量は、この直線よりも多い。これは、ペースト中にフライアッシュが増加した事による水和物の析出サイトの増加、また実質水セメント比の増加によりセメントの水和が促進した結果である。材齢 28 日では、各フライアッシュの置換率ともセメントからの生成量に相当する直線上に位置し、ポゾラン反応の進行は低い。材齢 91 日以降はフライアッシュ置換率増加に伴い、水酸化カルシウムの生成量が減少し、また直線との乖離が大きくなりポゾラン反応が進行していた。

養生温度 20℃、水粉体比 30%では、水粉体比 50%に比べ、セメントからの水酸化カルシウム生成量が少なく、また材齢 91 日においてもポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費はわずかであった。しかし、材齢 1 年ではフライアッシュの置換率に応じて直線から下方への乖離が認められた。

養生温度 40℃では 20℃に比べセメントからの水酸化カルシウムの生成量が多い。水粉体比 50%では、材齢 7 日においてもフライアッシュ置換率増加に応じて直線からの乖離が大きくなり、フライアッシュのポゾラン反応が材齢 7 日以前に開始していた。フライアッシュ置換率 60%では、材齢 28 日の水酸化カルシウム量が 1.6%まで消費されていた。さらに、材齢 91 日以降では、フライアッシュ置換率 60%になると、直線からの乖離

が、フライアッシュ置換率と比例しくなり、ポゾラン反応を進行させるには水酸化カルシウムが不足していると判断できる

水粉体比 30%では水粉体比 50%に比べ、直線からの乖離が小さく、ポゾラン反応の進行が緩やかであった。

フライアッシュのポゾラン反応開始時期は、養生温度が高い程早い。水粉体比が高い場合、また養生温度が高い場合に反応量が大きく、温度依存性が高い。

フライアッシュ置換率 60%になると、水酸化カルシウムが不足した状態となり、自己中性化が懸念される。そのため置換率は 40%迄が望ましい。

3.3 フライアッシュのポゾラン反応率

フライアッシュの反応率を測定するために、養生温度 40℃、水粉体比 50%、フライアッシュ置換率 0%および 40%のペースト硬化体の不溶残分、および溶出 Al_2O_3 量を測定した。また未水和時における、フライアッシュおよびフライアッシュを 40%置換したセメントについても測定した。

D-乾燥試料 1g 当たりの不溶残分および溶出

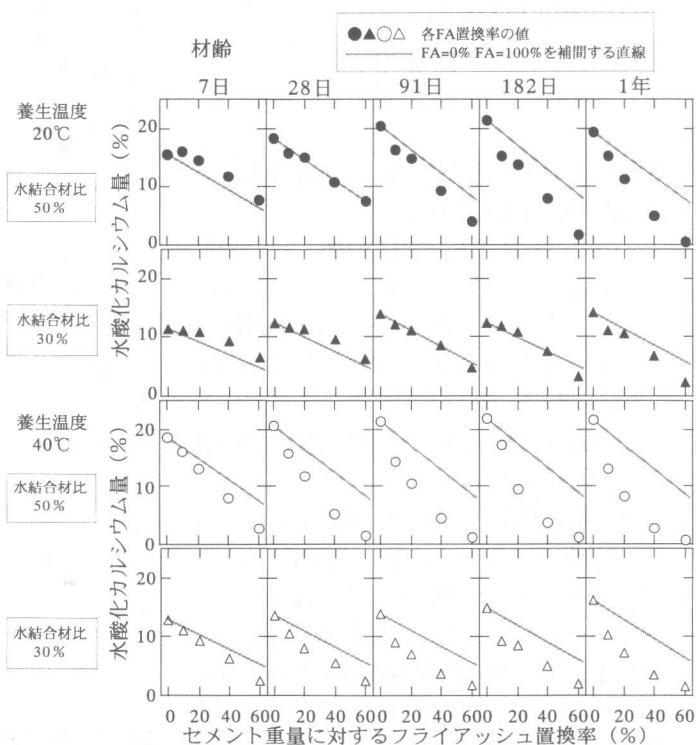


図-2 強熱減量残に対する水酸化カルシウム生成量

Al₂O₃の値を表-4に示す。フライアッシュ置換率0%では、不溶残分の材齢経過による変化は無いが、フライアッシュ置換率40%では、材齢経過に伴い不溶残分が減少する。またAl₂O₃の溶出量は、置換率0%では材齢経過に伴う変化は無いが、置換率40%では溶出量が増加する。未水和時の各試料における測定値を表-5に示した。

フライアッシュを混合した場合の材齢経過に伴う不溶残分の減少、および溶出Al₂O₃量の増加は、ポゾラン反応に伴いフライアッシュのガラス相の強固なネットワークがしだいに切断され、溶出量が増加した事を示している。

フライアッシュ置換率40%における不溶残分、および溶出Al₂O₃より、次の方法によってフライアッシュ単位量当たりの反応率を求めた。

不溶残分よりフライアッシュの反応率を以下の式(1)により求めた。

$$b_d = (a_0 - a_d) / (f_r \times f_i / 100) \quad (1)$$

b_d : 不溶残分より求めた反応率 % (材齢d日)

a_0 : 未水和時の混合セメント不溶残分 (33.2%)

a_d : 材齢d日の不溶残分 / $(1 - IG_d / 100)$ %

IG_d : 材齢d日の強熱減量 %

f_r : フライアッシュ置換率 (0.4)

f_i : 未水和フライアッシュの不溶残分 (83.9%)

溶出Al₂O₃よりフライアッシュの反応率を以下の式(2)(3)により求めた。

$$z_d = ((y_d - y_0) / (F_{al} - y_0)) \times 100 \quad (2)$$

$$y_d = (x_d - C_{al} \times (1 - f_r)) / f_r \quad (3)$$

z_d : Al₂O₃より求まる反応率 % (材齢d日)

y_0 : 未水和フライアッシュ単位量当たりの溶出Al₂O₃量 3.4%

y_d : 材齢d日の単位フライアッシュ量当たりの溶出Al₂O₃量 %

x_d : 材齢d日のフライアッシュ混合セメントからの溶出Al₂O₃量 Al₂O₃ / $(1 - IG_d / 100)$ %

C_{al} : セメントからの溶出Al₂O₃量 (5.1%)

F_{al} : フライアッシュ中のAl₂O₃量 (31.1%)

養生温度および水粉体比が異なる場合の不溶残分より求めた反応率を図-3に示す。

養生温度40℃、水粉体比50%におけるフライアッシュの反応率は、材齢7日では12%であり、材

表-4 フライアッシュ置換率の異なるペースト硬化体の不溶残分、および溶出Al₂O₃の測定値の材齢変化 (試料1gに対する重量%, 養生温度40℃ 水粉体比50%)

材齢 (日)	不溶残分		溶出Al ₂ O ₃	
	FA=0%	FA=40%	FA=0%	FA=40%
7	0.1	25.3	4.1	5.0
28	1.0	21.5	4.0	5.6
91	0.1	20.3	3.9	5.8
182	0.2	19.3	3.9	5.8
365	0.2	18.6	3.9	6.1

表-5 未水和時の不溶残分および溶出Al₂O₃の測定値 (試料1gに対する重量%)

	不溶残分	溶出Al ₂ O ₃
混合セメント (FA=40%)	33.2	4.4
フライアッシュ	83.9	3.4
セメント	0	5.1

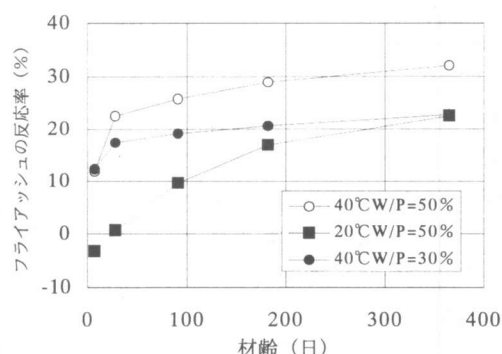


図-3 不溶残分から求めたフライアッシュの反応率 (フライアッシュ置換率40%)

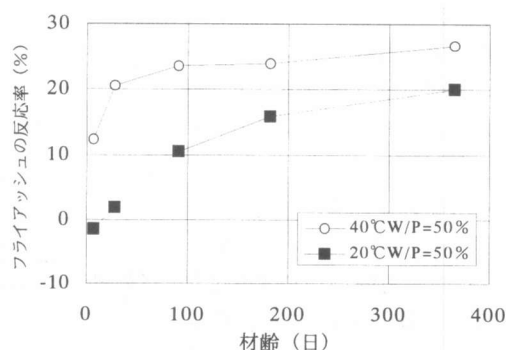


図-4 Al₂O₃の溶出量から求めたフライアッシュの反応率 (フライアッシュ置換率40%)

齢28日では、23%と倍増する。それ以降は、穏やかに反応率が増加し材齢1年では32%となった。水粉体比50%に比べ30%と小さい場合、材齢7日では反応率が同じであるが、材齢経過に伴う反応率の増加が小さい。養生温度40℃に比べ、20℃と低い場合の反応率は小さく、特に若材齢の反応率は小さい。養生温度20℃では、フライアッシュのポゾラン反応は材齢28日から91日にかけて進み、強度増進として表れる時期と一致している。

養生温度が異なる場合の溶出 Al_2O_3 から求めた反応率を図-4に示す。

養生温度40℃、水粉体比50%におけるフライアッシュの反応率は、材齢7日では12%、材齢28日では21%、材齢1年では27%となった。

養生温度20℃では40℃と比べ、反応率が小さく、養生温度40℃、材齢7日の反応率12%と同等になるのは材齢91日であり、養生温度40℃、材齢28日の反応率21%と同等になるのは材齢1年である。

不溶残分および溶出 Al_2O_3 から求めた反応率は、材齢91日までは概ね一致した。

各種要因が、フライアッシュのポゾラン反応速度に与える影響は、材齢182日まで大きく表れ、養生温度が高い程速く、また水粉体比が高い程速い。

3.4 水和組織およびポゾラン反応

養生温度40℃、フライアッシュ置換率40%、水粉体比50%、材齢7日および91日のペースト硬化体の2次電子像写真を図-5に示す。

材齢7日では、フライアッシュ表面の反応はわずかである。フライアッシュの周囲

には放射状に水和物が生成している。材齢91日では、粒径5 μm 程度のフライアッシュが、写真に示すように、完全に反応して水和物に置き換わっているものもある。粒径が大きなフライアッシュは、多くの場合あまり反応していない。

フライアッシュ置換率40%、材齢1年における養生温度、水粉体比が異なるペースト硬化体の2次電子像写真を図-6に示す。養生温度40℃では、フライアッシュが水和物に置き換わっているものが多く見られる。養生温度20℃では、40℃に比べ、ポゾラン反応の進行が遅い。フライアッシュ粒子毎に反応の様子は大きく異なる。水粉体比に

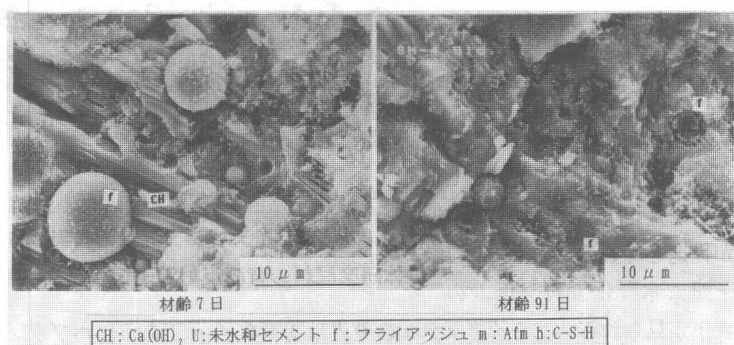


図-5 材齢7日および91日のフライアッシュの反応状況
(養生温度40℃、水粉体比50%、フライアッシュ置換率40%)

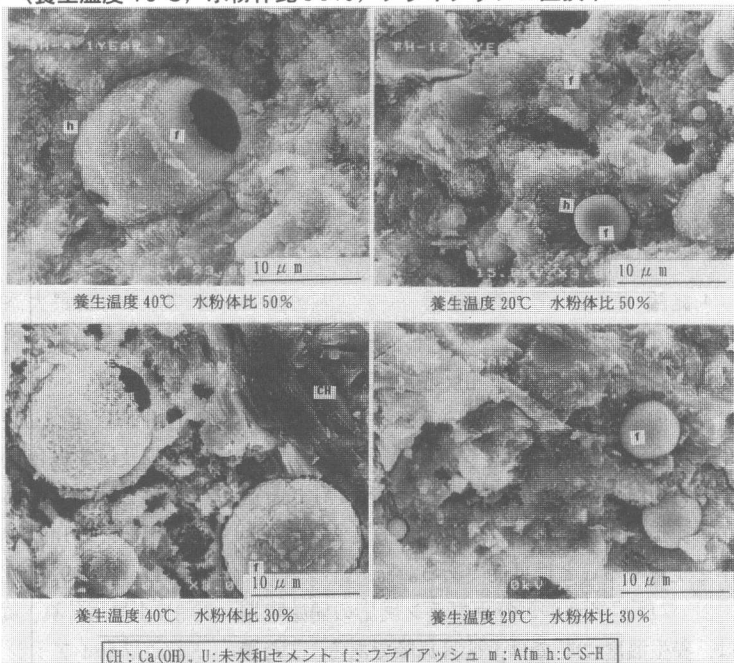


図-6 養生温度、水粉体比が異なる材齢1年のペースト硬化体破断面の2次電子像

よる違いは2次電子像の観察では明確にできなかった。

養生温度 40℃, 水粉体比 50%, フライアッシュ置換率 0%および 40%のペースト硬化体の, 材齢7日および1年の背面反射電子像を図-7に示す。

フライアッシュ置換率 0%, 材齢7日では未水和セメントが多く見られ, セメント周囲の反応層は $3\mu\text{m}$ 程度である。材齢1年では, 未水和セメントが少なくなり, 空隙も小さく緻密になっている。

フライアッシュ置換率 40%では材齢7日の未水和セメント量が少なく, 水和反応が促進している。セメント粒子間に水酸化カルシウムの析出が見られる。フライアッシュの粒界は明瞭な物が多い。また置換率 0%に比べてモノサルフェートが多く観察された。これはフライアッシュの反応により Al_2O_3 が供給されるためと考えられ, 不溶残分試験のろ液中の Al_2O_3 量変化と一致している。材齢1年では未水和セメントがほとんどなく, フライアッシュの粒界が不明瞭になり, 粒子内部まで反応している物がある。フライアッシュの反応は粒子毎に異なっている。

4. 結論

フライアッシュ混合セメントペースト硬化体を用いて, セメントの水和反応, およびフライアッシュのポズラン反応について検討し, 以下の結果を得た。

1) 硬化体の不溶残分量, および溶出 Al_2O_3 量を用い, 提案する算式により, フライアッシュ反応率を定量することは可能である。

2) フライアッシュのポズラン反応の開始時期は, 養生温度 20℃では, 28日以降である。また養生温度 40℃では, フライアッシュのポズラン反応は材齢7日で, 既に開始しており, 反応率は 12%

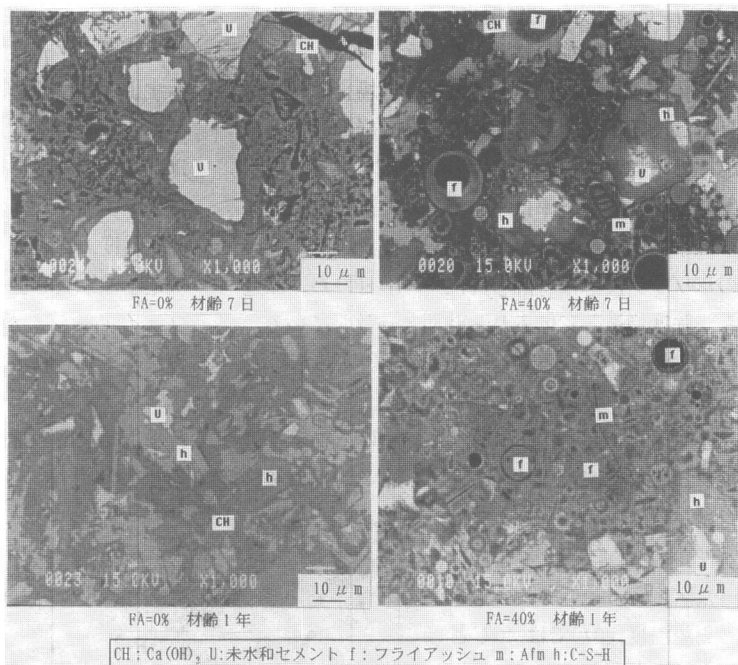


図-7 フライアッシュ混合の有無, および材齢の異なるペースト硬化体研摩試料の背面反射電子像 (養生温度 40℃, 水粉体比 50%)

である。ポズラン反応は, 温度依存性が高い。

3) 材齢1年におけるフライアッシュの反応率は, 養生温度 40℃, 水粉体比 50%で約 30%であった。水粉体比 30%では約 20%で, 養生温度 20℃, 水粉体比 50%の値と同じである。

4) 各種要因が, フライアッシュのポズラン反応速度に与える影響は, 材齢 182 日まで大きく, 養生温度が高い程速い, また水粉体比が高い程速い。フライアッシュの置換率 60%では, 自己中性化が懸念される。ポズラン反応から見た, フライアッシュの最大添加量は約 40%である。

参考文献

- 1) 内川 浩: 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 2>, セメント・コンクリート, pp.81-93, No.484, 1987
- 2) H.F.W.Taylor: Cement chemistry, Thomas Telford, 99.272-280, 1997
- 3) 小早川 真, 黄 光律, 羽原 俊祐, 友澤 史紀: フライアッシュのポズラン反応に及ぼす各種要因の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.633-634, 1998.9