

論文 材齢34年を経た中庸熱フライアッシュダムコンクリートの硬化体組織と物性

佐藤 道生^{*1}・小早川 真^{*2}・小津 博^{*3}

要旨：30%フライアッシュ混合中庸熱ポルトランドセメントを用いて施工された、材齢 34 年を経た池原ダムより採取したコンクリートの硬化体組織の解析および物性評価を行った。コンクリート中のフライアッシュ粒子の内部には $5\mu\text{m}$ 程度の反応層が形成され、ポゾラン反応の進行は著しかった。副生した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、ポゾラン反応によりほとんどが消費され、C-S-H の Ca/Si モル比は 1.2~1.6 であった。フライアッシュの反応率は約 70%と推定された。コンクリート中の全空隙量および 50nm 以上の空隙量は少なく、密実な硬化体を形成していた。施工時より噴霧養生した供試体の圧縮強度は長期材齢にわたり増進していた。

キーワード：長期材齢、フライアッシュ、ポゾラン反応、C-S-H、ダム、空隙径分布

1. はじめに

フライアッシュを混合したマスコンクリートは、断熱温度上昇の低減、長期強度の増進など優れた特性を有する。これまで、フライアッシュを混合したコンクリートの強度および耐久性に関する報告¹⁾²⁾³⁾は多いが、フライアッシュを混合したマスコンクリートの長期材齢における硬化体組織および物性との関係について議論した報告は少ない。

本研究は、長期材齢を経過したコンクリートにおけるセメントの水和反応、硬化体組織形成およびフライアッシュのポゾラン反応について、実構造物中での実体を明らかにする事を目的とし、34 年前にフライアッシュ混合中庸熱ポルトランドセメントを使用して打設された池原ダムより採取したコアに関して、圧縮強度および硬化体組織の解析を行った。また、同時期に作成され、養生温度 20°C において噴霧養生した供試体の強度変化についても述べた。1960 年代はフライアッシュコンクリートを大規模に使用したマスコンクリートの黎明期であり³⁾、34 年を経過した長期材齢の実構造物のコア試料よ

り得られるデータは極めて貴重なもので、フライアッシュを混合したコンクリートの耐久性を議論する上で極めて有用である。

2. 試料および実験方法

2.1 試料採取位置

池原ダムは奈良県東部に位置する堤長 460m × 堤高 111m、堤体積 $6.4 \times 10^5 \text{ m}^3$ のコンクリートアーチ式ダムであり、建設後 34 年が経過している。コア採取は、平成 10 年 3 月に図-1 に示すダム内部の監査廊より行った。コアの削孔径は 146mm であり、採取したコアは直径 120mm、長さ 3m であった。

2.2 使用材料およびコンクリート配合

使用材料を表-1 に、粗骨材の粒度分布を表-2 に示す。

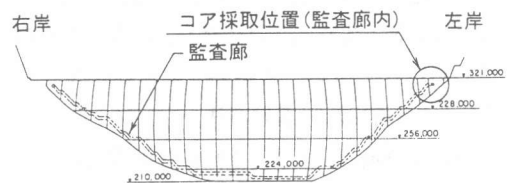


図-1 試料採取位置

*1 電源開発(株)総合技術試験所建設材料グループ 工修 (正会員)

*2 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)

*3 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 理修

表-1 使用材料の物性

使用材料	物性
中庸熱セメント	強熱減量:0.73%, 比重:3.20(g/cm ³), 比表面積:3160(cm ² /g)
フライアッシュ	強熱減量:1.79%, 比重:2.12(g/cm ³), 比表面積:3250(cm ² /g) 88μmふるい残:3.80%, 44μmふるい残:16.60%
細骨材	北山川産 川砂, 比重:2.56, 粗粒率:2.80
粗骨材	北山川産 川砂利, 比重:2.62
AE減水剤	リグニンスルホン酸系

表-2 粗骨材粒度分布

粒度区分 (mm)	Gmax	
	150mm (%)	80mm (%)
150~80	28.0	—
80~40	25.9	35
40~20	22.0	25
20~5	24.1	40
計	100	100

表-3 コンクリートの配合

種類	Gmax (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)	F/(C+F) (%)	W/(C+F) (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
								セメント	フライアッシュ	水	細骨材	粗骨材	減水剤
ダム本体	150	3~4	1~2	30.4	39.0	56	24	160	70	90	507	1633	0.46
岩着部	80	4~5	1~2	28.6	39.3	55	28	200	80	110	575	1480	0.46

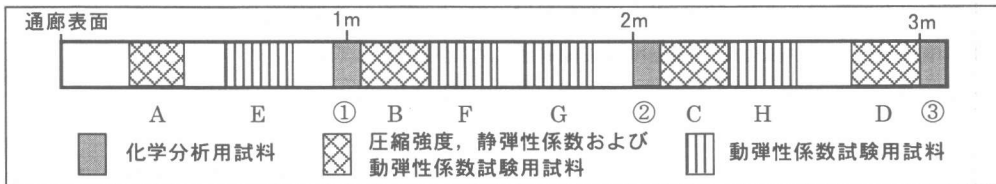


図-2 コア試料における化学分析、圧縮強度および動弾性係数試験用試料の位置

コンクリート配合を表-3に示す。採取されたコアは岩着部コンクリートであり、ダム本体コンクリートの骨材最大寸法150mmに比べて80mmと小さな骨材を使用し、細骨材率は28%と大きい。目標スランプもやや大きく4~5cmである。

2.3 採取したコアの分析位置

採取したコア試料は、図-2に示すように、圧縮強度および弾性係数試験用試料として廊下表面よりA, B, C, Dの4箇所を用いた。また、動弾性係数試験をE, F, G, Hについて行った。分析用試料は①, ②, ③の3箇所を用いた。

2.4 コア試料の強度試験

コア試料の圧縮強度試験はJIS A 1107に従い行った。静弾性係数はJSCE-G502-1988に従い、単調増加荷重により求めた。動弾性係数は、JIS A 1127に従い、縦振動により求めた。

2.5 分析試料の調整方法

分析用試料は、一辺約8mmの立方体に切断し、アセトン中に浸漬し水和停止後、D-乾燥（水蒸気圧 5×10^{-4} mmHg）にて調整を行った。必要に応じて粉碎を行った。

2.6 分析試料の実験方法

結合水量は粉碎試料を用いて1000℃におけ

る強熱減量を測定し求めた。

Ca(OH)₂量は粉碎試料をDSCにより測定し、結合水量を補正し、強熱減量残に対する値を示した。

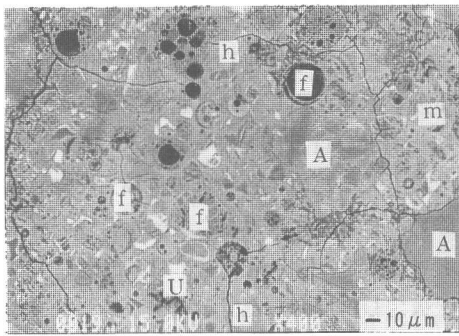
水和組織の観察および水和物の同定は、塊状試料破断面の2次電子像、および研磨面の反射電子像観察により行った。

C-S-Hの組成定量分析はEPMAにより行った。

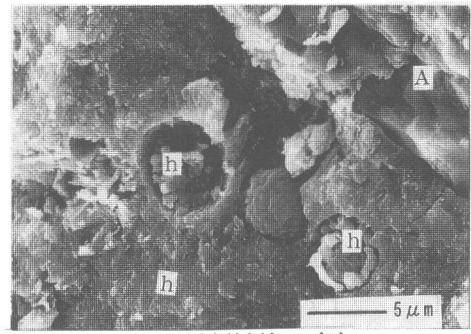
空隙径分布の測定は塊状試料を用い、水銀圧入式ポロシメータにより測定した。骨材の最大寸法が80mmと大きいため、測定を6回（全試料量90g）行い、平均した。

2.7 噴霧養生供試体成型および試験方法

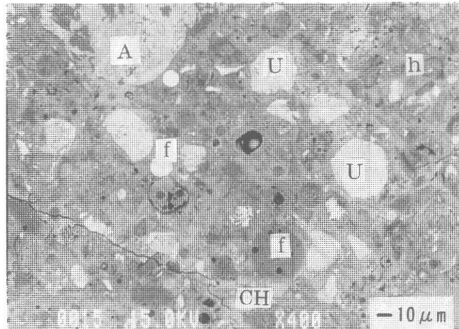
池原ダムでは噴霧養生供試体による100年間にわたる強度試験を実施しており、現在材齢30年まで試験を終了している。供試体作成はダム施工時に行った。配合はダム本体コンクリートと同配合とし、目開き40mmふるいでウェットスクリーニングした後成型した。供試体の寸法は直径15cm×高さ30cmの円柱供試体である。養生は温度20℃、湿度100%の噴霧養生を行った。圧縮強度試験は、JIS A 1108に従い行った。圧縮強度および静弾性係数試験は数年ごとに継続して行っている。



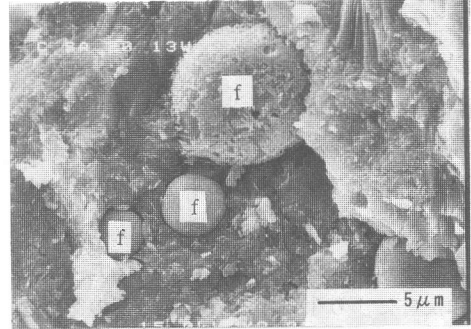
コア試料(材齢 34 年)



コア試料(材齢 34 年)



材齢 91 日養生温度 20℃



材齢 91 日養生温度 20℃

図-3 コア試料と材齢 91 日
コンクリートの反射電子像

f	フライアッシュ
h	C-S-H
CH	Ca(OH) ₂
U	未水和セメント
m	AFm
A	骨材

図-4 コア試料と材齢 91 日
コンクリートの 2 次電子像

3. 実験結果

3.1 セメントの水和反応および水和生成物

コア試料の強熱減量は平均 4.7%であった。コア試料中の骨材の強熱減量(1.9%)を補正し、単位セメント量あたりに換算した結合水量は 30%以上であった。この値は材齢 91 日の中庸熱ポルトランドセメントペーストの結合水量 24%⁴⁾ に比べて大きく、セメントの水和が十分進んでいること、さらにフライアッシュのポゾラン反応の進行により結合水量が増加したことによると思われる。

コア試料中の Ca(OH)_2 量は、単位ペーストあたりの換算値で 0.8%以下であった。養生温度 20℃、材齢 91 日、普通ポルトランドセメントを使用し、水粉比 40%、フライアッシュ置換率 30%におけるペースト中の Ca(OH)_2 生成量は、11%⁵⁾ であり、コア試料の値はこの値に比べて小さく、フライアッシュのポゾラン反応により、セメントの水和反応により副生した

Ca(OH)_2 がほとんど消費されていた。

図-3 に示す反射電子像および図-4 に示す 2 次電子像により、モノサルフェート水和物 (AFm)、C-S-H、 Ca(OH)_2 の水和生成物が確認された。また、未水和セメントも観察され、ほとんどが交差板状を示す C_2S であった。

3.2 水和組織

コア試料および養生温度 20℃、材齢 91 日の同配合コンクリートの反射電子像を図-3 に示す。コア試料は材齢 91 日に比べて未水和セメント粒子が少なく、セメントの水和反応がよく進行している。水和物は自由水が存在したマトリックス空間を全体的によく充填し、硬化体は緻密であった。

3.3 フライアッシュのポゾラン反応

コア試料および材齢 91 日の 2 次電子像を図-4 に示す。コア試料では、フライアッシュと周囲の水和物は連続的で一体化している。さらに、図-4(上)の写真に示すように 10 μm 以下

のフライアッシュの多くは完全に反応し、内部まで水和物で充填されており、粒子の内部に向かって約 $5\mu\text{m}$ 反応している。材齢 91 日ではフライアッシュの周囲に反応層は認められないが、コア試料には認められ、ポゾラン反応が進行している。

フライアッシュの反応率は反応厚さを $5\mu\text{m}$ と仮定し、フライアッシュ粒子の各径における反応割合を累積していくことで求まる。フライアッシュの粒度分布を $88\mu\text{m}$ および $44\mu\text{m}$ ふるい残から図-5 のように仮定した。その結果、フライアッシュの反応率は 73% となった。電子顕微鏡観察では粒径の大きなフライアッシュは小径のものより反応厚さが小さい傾向があり、実際の反応率はこの値より小さいと予想される。

硬化体中に多く存在する C-S-H は、セメントの水和反応により生成する $1\mu\text{m}$ 以下の微細な結晶性の低い鉱物である。コア試料中の C-S-H の Si/Ca モル比と Al/Ca モル比の関係を図-6 に示す。EPMA による測定では、多種の微細な水和物が入り組んだ集合体を測定しており、測定結果にばらつきが生じるため、多くの測定点より適切な測定値を選定した。

普通ポルトランドセメントペースト中の C-S-H の Ca/Si モル比は 1.7~2.0 の範囲である⁶⁾。一方、コア試料中の C-S-H の Ca/Si モル比は 1.2~1.6 に集中し、小さな値を示した。フライアッシュ周囲の C-S-H は Ca/Si モル比が 1.0 以下の値を示す場合があった。また、Al/Ca モル比は 0.16 程度であり、普通ポルトランドセメントペースト中の値 0.06⁶⁾ より大きな値を示した。コア試料の C-S-H の組成は普通ポルトランドセメントペースト中の C-S-H の組成およびフライアッシュの組成を補間する位置にあった。これは Si および Al がフライアッシュのポゾラン反応の過程において溶脱し、C-S-H に取り込まれたことを示唆している。

表-4 に示すセメントおよびフライアッシュの組成から、生成する C-S-H の

Ca/Si モル比を求め、コア試料中のフライアッシュの反応率を推定した。セメントペーストが十分に水和反応した時に生成する各物質の体積比⁷⁾および重量比を表-5 に示した。粉体ペーストで考えるために各物質の体積比を結合水量を除いた重量比に換算した。また、ペースト中における C_2S の残存量を電子顕微鏡観察より 10% と仮定し、混合したフライアッシュを未反応とした重量比を示した。フライアッシュが未反応の場合および反応した場合の C-S-H の Ca/Si モル比を表-6 に示す。セメントが十分に水和反

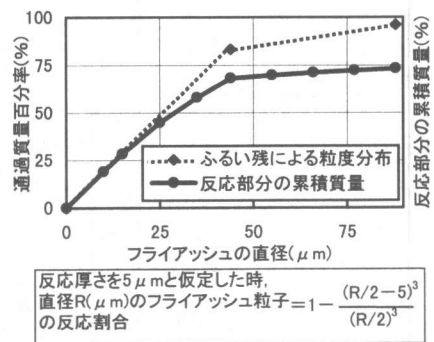


図-5 フライアッシュの反応厚さから推定されるフライアッシュの反応率

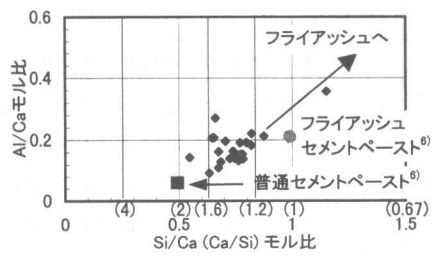


図-6 C-S-Hの元素モル比

表-4 使用セメントおよびフライアッシュの化学組成

材料	化学成分(%)						
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
セメント	0.73	23.5	4.2	4.0	64.3	1.39	1.41
フライアッシュ	1.79	58.5	26.4	5.7	3.6	1.25	0.62

表-5 セメントの水和反応が十分に進行した場合の各水和物の重量比およびコア試料のモデル

物質	体積比 ⁷⁾ (%)	重量比(%)	結合水量を除いた重量比(%)	残存 C_2S および FA 量を考慮した重量比(%)
C-S-H	50	69	72	44
Ca(OH) ₂	12	16	15	9
AFm	13	15	13	8
空隙	25	0	0	0
C_2S	-	-	-	10
FA	-	-	-	29

応し、フライアッシュの 65% が反応して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を全て消費し、C-S-H を生成したと仮定すると、C-S-H の Ca/Si モル比は約 1.6 となった。コア試料中の C-S-H の Ca/Si モル比は 1.6 より小さい値であることから、フライアッシュの反応率は 65% 以上と予測できる。フライアッシュの反応厚さから推定された反応率とあわせると、フライアッシュの反応率は約 70% と推定される。

3.4 硬化体の空隙構造

一般に、3nm~6nm の空隙は C-S-H の層間に生成するゲル空隙であり、水和反応が進行するほど増加する。6nm~50nm の空隙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であり、50nm~1 μm の空隙は骨材とペースト界面に存在する遷移帯に認められる粗大な毛細管空隙である。また、1 μm 以上の空隙は気泡や亀裂に起因するものとされる。

コア試料および材齢 91 日における区分空隙径分布を図-7 に示す。材齢 91 日の全空隙量は 9.7% である。一方、コア試料は 6.5% と減少していた。また、コア試料の 10nm~50nm および 50nm~100nm の空隙量は材齢 91 日に比べて大きく減少している。3nm~10nm の空隙量の全空隙容積に占める割合は約 50% までに増加していた。このような粗大な毛細管空隙の減少および空隙径の小径へのシフトは、セメントの水和反応に加え、フライアッシュのポゾラン反応により進行したと考えられる⁸⁾。

3.5 コンクリートの物性

コア試料の圧縮強度試験、静弾性係数および動弾性係数測定結果を図-8 に示す。圧縮強度は図-2 に示す位置 A では 52.5N/mm²、位置 D では 57.4 N/mm² であり、通廊表面より内部に行くほど高い値を示した。これは施工および外気温等の影響によるものと思われる。

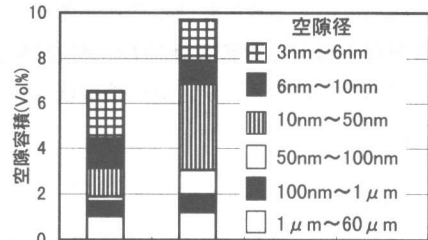
圧縮強度は骨材界面の遷移帯に多く分布する

表-6 フライアッシュ (FA) の反応率と C-S-H の Ca/Si モル比の関係

状態	物質	重量比 (%)	CaO 量 (%)	SiO ₂ 量 (%)	Ca/Si モル比 ^{※※}
未水和 (材料)	セメント	71	46.0	16.8	—
	FA	29	1.1	17.3	—
	合計	100	47.1	34.1	—
セメントが十分に水和反応した場合 (FA 未反応と仮定)	C-S-H [※]	44	26.1	13.3	2.10
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	9	9.0	0	—
	AFm	8	4.4	0	—
	C ₂ S	10	6.5	3.5	—
	FA	29	1.1	17.3	—
セメントが十分に水和反応し、さらに FA の 65% が反応したと仮定	C-S-H [※]	72	35.8	24.6	1.56
	AFm	8	4.4	0	—
	C ₂ S	10	6.5	3.5	—
	FA	10	0.4	6.0	—

※C-S-H の CaO 量 = 材料の CaO 量
- 各物質の CaO 量
C-S-H の SiO₂ 量 = 材料の SiO₂ 量
- 各物質の SiO₂ 量

※※Ca/Si モル比
= $\frac{\text{CaO 量}/56.1}{\text{SiO}_2 \text{ 量}/60.1}$



コア試料 材齢91日養生温度20℃

図-7 コア試料と材齢91日コンクリートを比較した区分空隙径分布

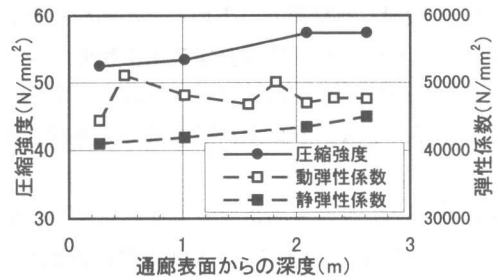


図-8 コア試料の圧縮強度、動弾性係数および静弾性係数

粗大な毛細管空隙量と強い相関があり、次の強度推定式が示されている。

$$\sigma = 67.6 - 1.69V_{50\text{nm}-2\mu\text{m}} \quad (1)$$

σ : コンクリートの圧縮強度 (N/mm²)

$V_{50\text{nm}-2\mu\text{m}}$: 50nm から 2 μm の空隙量 (単位ペーストあたりに換算)²⁾

コア試料の空隙径分布の測定結果を用いて、式

(1)より推定された圧縮強度は 60N/mm² であり、

空隙径分布の面から検討した強度レベルは実測値とほぼ一致する。

噴霧養生供試体の圧縮強度および静弾性係数の材齢変化を図-9に示す。圧縮強度は材齢3年までは、大きな強度発現を示し、水和反応およびポゾラン反応が活発であった事を示している。材齢3年以降は緩やかな強度増進を示し、材齢30年においても微増傾向を示し、材齢91日の圧縮強度に対する強度の伸びは約1.3倍であった。これは主にフライアッシュのポゾラン反応によりコンクリート中の粗大な毛細管空隙が減少したためと推定される。噴霧養生供試体に対するコア試料の圧縮強度は約8割であるが、配合の相違およびコア直径が粗骨材最大寸法の3倍に満たないこと等の要因によると考えられる。噴霧養生供試体の静弾性係数は材齢5年から10年にかけて減少したが、その後はほぼ一定である。

4. まとめ

池原ダムに使用され材齢 34 年を経たフライアッシュを混合し、中庸熱ポルトランドセメントを使用したダムコンクリートの硬化体物性について検討した結果、以下のことが判明した。

- (1) コンクリート中に残存する未水和セメントは少量であり、コンクリートの結合水量も多く、セメントの水和反応は十分進行していた。
- (2) フライアッシュのポゾラン反応により溶脱した Si および Al は、C-S-H に取り込まれ、C-S-H の Ca/Si モル比は減少、Al/Ca モル比は増加していた。フライアッシュのポゾラン反応はコンクリート中の Ca(OH)_2 をほとんど消費するまで進行していた。フライアッシュの反応率は約 70% と推定される。
- (3) セメントの水和反応およびポゾラン反応が長期にわたり進行したことにより、コンクリート中の全空隙量および 50nm 以上の粗大な空隙が減少し、10nm 以下の微細な空隙が増加していた。50nm 以上の空隙の減少は

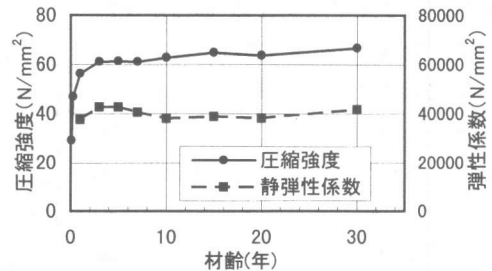


図-9 噴霧養生供試体の圧縮強度および静弾性係数の材齢変化

強度を向上させたと推定される。

- (4) ダムコンクリートの圧縮強度は 34 年の長期にわたり強度が増進している。

参考文献

- 1) 山口温朗・自閑茂治・解良一夫：フライアッシュを混入したダムコンクリートの長期強度に関する実験的考察，ダム技術，No. 25，pp. 33-37，1988
- 2) わかりやすいセメント科学，セメント協会，pp. 78-103，1993
- 3) 吉越盛次・穂積豊：ダムコンクリートの品質—電源開発(株)が過去 10 年間に建設したダムについて—，セメントコンクリート，No. 215，pp. 3-10，1965
- 4) 内川浩・羽原俊祐・沢木大介・野村幸治：高ビーライトセメントの水和反応，硬化体構造と物理的性状，セメントコンクリート論文集，No. 45，pp. 52-57，1991
- 5) 小早川真・黄光律・羽原俊祐・友澤史紀：フライアッシュのポゾ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 A-1，pp. 633-634，1998
- 6) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果<その 4・完>，セメントコンクリート，No. 488，pp. 33-48，Oct. 1987
- 7) Structure and Performance of Cements，APPLIED SCIENCE PUBLISHERS，pp. 237-317，1983
- 8) 黄光律・友澤史紀・野口貴文・羽原俊祐：フライアッシュを外割混合したコンクリートの空隙構造特性，第 52 回セメント技術大会講演要旨，pp. 86-87，1998