

報告 フライアッシュを混和したアルミナセメントコンクリートの長期特性

笹川幸男*1 佐藤正孝*2 白井健太郎*3 坂井悦郎*4

要旨：アルミナセメントコンクリートは水和物の結晶が転化して長期強度が低下する問題がある。本研究では材齢 35 年の試験体を用いてフライアッシュの混和効果を明らかにするとともに、さらに材齢 35 年の試験体を（50℃ - 水中）養生して水和物の形態および圧縮強度への影響を調査した。その結果、フライアッシュを混和することで水和物の結晶転化と強度低下を抑制できることが明らかとなった。

キーワード：アルミナセメント，フライアッシュ，圧縮強度，水和物，結晶転化，SEM

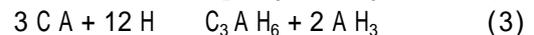
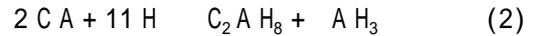
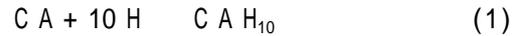
1. はじめに

アルミン酸カルシウムを主要鉱物とするアルミナセメントはポルトランドセメントに比べて、早強性、耐火性および化学抵抗性に優れた特長を持っている。我が国では 1960～1970 年代にかけて橋梁床版、道床、機械基礎や寒冷地工事等の早期使用を目的とした緊急工事用コンクリートを中心に利用されていた。しかしながらポルトランドセメントに比較して高価なことに加え、アルミナセメントの諸特性は施工条件や養生温度等の影響を受けやすく、セメント水和物の結晶が転化して強度が低下する問題が指摘され、土木・建築分野で利用されることは少なくなっている。現在、我が国でのアルミナセメントの主用途は耐火物分野（不定形耐火物）であり、僅かにポルトランドセメントの混和材料として利用されるに留まっている¹⁾。式(1)～(5)にアルミナセメントの代表的な鉱物である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応および結晶の転化を示した。養生温度が 20℃ 以下の場合、式(1)に従って水和反応し、25℃ を越えると式(2)の反応が主体となり、さらに温度が上がると式(3)の反応が主体となる。生成した準安定型結晶の CAH_{10} 、 C_2AH_8 は式(4)(5)に示す反応によって安定型結晶の C_3AH_6 へ転化する。この結晶転化が生じると結晶粒子

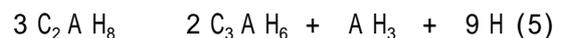
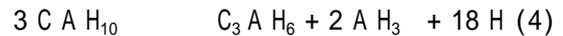
間の空隙が増加し硬化体が多孔質となって強度が低下することが知られている²⁾。このことが、アルミナセメントの土木・建築分野での利用拡大を妨げてきた大きな要因の一つである。

($\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$ と略記)

(水和反応式)



(水和物の結晶転化)



これまでアルミナセメントコンクリートの強度低下を抑制するため、単位水量の低減やフライアッシュ、シリカフュームおよびスラグ粉末といった混和材料の利用研究³⁾が行われてきたが、土木・建築分野での共用期間に相当する数十年単位の長期に渡る抑制効果についての知見は十分とはいえない⁴⁾。本研究では材齢 35 年のフライアッシュを混和したアルミナセメントコンクリートブロックから採取したコアを用い、長期材齢におけるフライアッシュの混和効果を明らかにするとともに、材齢 35 年の

*1 電気化学工業（株）研究開発部 課長（正会員）

*2 電気化学工業（株）大牟田工場 特殊セメント担当部長

*3 電気化学工業（株）青海工場 特殊混和材部 特殊混和材課（正会員）

*4 東京工業大学 助教授 大学院理工学研究科 工博（正会員）

試験体をさらに(50 - 水中)養生してフライアッシュの混和効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試験体

(1) コンクリートブロックの設置場所

コアを採取したコンクリートブロック(長さ160cm, 高さ90cm, 幅80cm, 1968年2月施工)は福岡県大牟田市新開町(電気化学工業(株)大牟田工場敷地内)にあり, ブロックの上面(打ち込み面)が外気に露出するように屋外土中に埋設して暴露してある。

(2) 使用材料およびコンクリート配合

使用した材料を表-1に示す。細骨材として天然砂(福岡県大川産, FM=3.00, 比重=2.51), 粗骨材は砕石(福岡県山鹿産, FM=7.86, 比重=2.80, 最大粗骨材径40mm)を用いた。工事用アルミナセメントとフライアッシュ(九州電力社)の品質を表-2に示す。表-3に示すコンクリート配合を用い, 工事用アルミナセメントは焼成法によって製造された市販品(電気化学工業社)を使用し, フライアッシュはアルミナセメントの内割20wt%で混和した。

(3) 試験体の採取

コア採取に先立ち試験ボーリングして最大骨材径を測定した結果, 25~30mmであったため, 100mmのビットでボーリングした。材齢35年のコア試験体は, 2001年11月~2002年2月にかけてコンクリートブロックの上面からボーリングによって採取し, 採取したコア試験体は外

気条件下で水中養生して保管した。さらにコア試験体を(50 - 水中)条件下で材齢28日まで養生して測定に使用した。

2.2 試験項目と試験方法

試験項目および試験方法を以下に示す。

(1) 圧縮強度: JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)に準じて測定した。

(2) 水和物分析: 圧縮強度試験体の中心部分から分取したモルタル部分を用い, 示差走査熱量測定(DSC)によって水和物の結晶形態及び示差走査熱量(H)を測定した。

(3) 細孔径分布: 圧縮強度試験体の中心部分から分取したモルタル部分を用い, 水銀圧入法で細孔径分布を測定した。

(4) 硬化体組織の分析: フライアッシュを混和した試験体について, 圧縮強度試験体の中心部分から分取したモルタル部分を用い, 硬化体中のフライアッシュ粒子を中心に走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線装置(SEM-EDX)によるSEM像の観察と組成分析(ZAF法⁵⁾)を行った。

表-1 使用材料

材料名	種類
アルミナセメント	電気化学工業社 工事用アルミナセメント, 比重=3.05
フライアッシュ (混和材)	九州電力社 セメント混和材用, 比重=2.17
細骨材	福岡県大川産天然砂, FM=3.00, 比重=2.51
粗骨材	福岡県山鹿産砕石, 最大粗骨材径40mm, FM=7.86, 比重=2.80

表-2 アルミナセメント及びフライアッシュの品質

	ブレン値 (cm ² /g)	化学分析値 (%)								
		lg. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	SO ₃	F-C
アルミナセメント	4760	0.3	5.1	51.5	6.8	33.1	2.7	0.6	-	-
フライアッシュ	3170	1.3	61.1	26.8	2.2	3.4	-	1.9	2.7	0.8

表-3 コンクリート配合表

種類	スランブ (cm)	W/C (%)	S/a (%)	単用量 (kg/m ³)				
				W	C	S	G	混和材
アルミナセメント単味	10±2.5	50	38	175	350	675	1130	-
フライアッシュ混和	10±2.5	50	38	175	280	675	1130	70

3. 試験結果

(1) 圧縮強度

図-1に打設後の材齢 28 日，材齢 1 年および材齢 35 年の圧縮強度を示した。アルミナセメント単味のコンクリートでは材齢経過に伴って強度低下が見られ，材齢 35 年の圧縮強度は材齢 28 日強度の 55%程度まで低下していた。アルミナセメント単味のコンクリートに対し，フライアッシュを混和したものは材齢 28 日での強度は低いものの，材齢経過に伴い圧縮強度が増進していた。打設後，材齢 1 年でアルミナセメント単味のコンクリートとほぼ同等の強度となり，材齢 35 年では強度が高くなっていった。このことからフライアッシュはアルミナセメントコンクリートの長期強度を増進させる効果があり⁶⁾，35 年間経過後もアルミナセメント単味で見られた強度低下は生じていないことが明らかとなった。さらに材齢 35 年のフライアッシュを混和した試験体を (50 - 水中) 養生した場合の圧縮強度を図-2 に示す。材齢 35 年で 45.0N/mm²であったものが，(50 - 水中) 養生による材齢 28 日では 67.3N/mm²まで強度が増加していた。このことはフライアッシュを混和することで，35 年以降も強度が増進する可能性を示している。

(2) 水和物分析

図-3 に材齢 35 年の試験体による水和物の分析結果を示す。アルミナセメント単味コンクリートの水和物は安定型の C₃AH₆，AH₃であるのに対し，フライアッシュを混和したものは AH₃のほか CAH₁₀，C₂AH₈(C₂ASH₈)といった準安定型の水和物が存在し，安定型水和物である C₃AH₆はほとんど見られなかった。このことはフライアッシュを混和することでアルミナセメント水和物の結晶転化が長期に渡って抑制されていることを示している。

さらに材齢 35 年のフライアッシュを混和した試験体を (50 - 水中) 養生した場合の水和物の変化を図-4 に示す。28 日間養生を行った場合，AH₃が多くなる傾向にあるが主要な水和物は

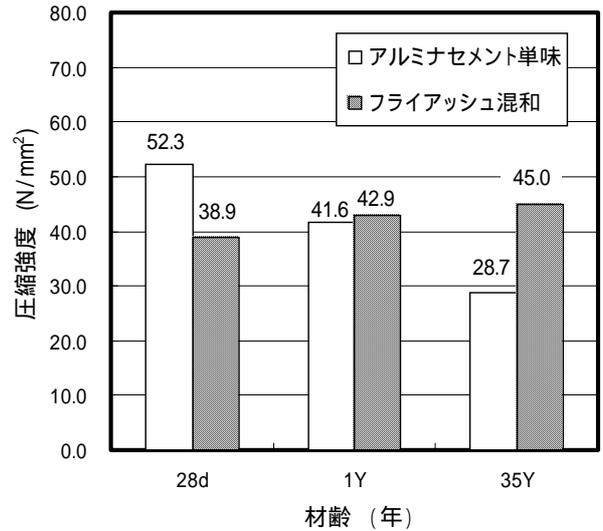


図 - 1 圧縮強度の推移

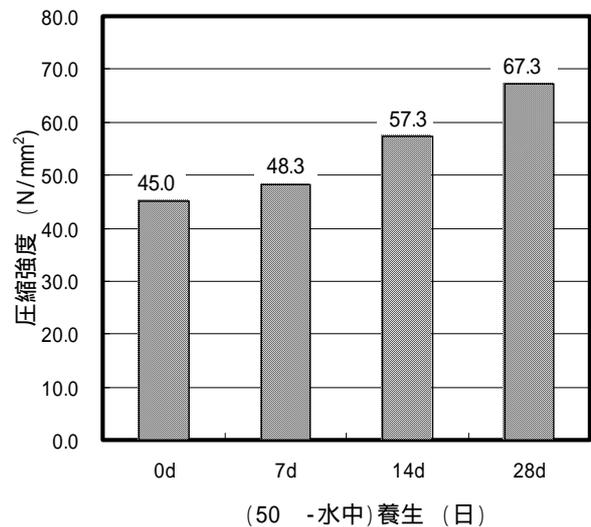


図 - 2 材齢35年のフライアッシュ混和コンクリートの(50 - 水中) 養生による圧縮強度の変化

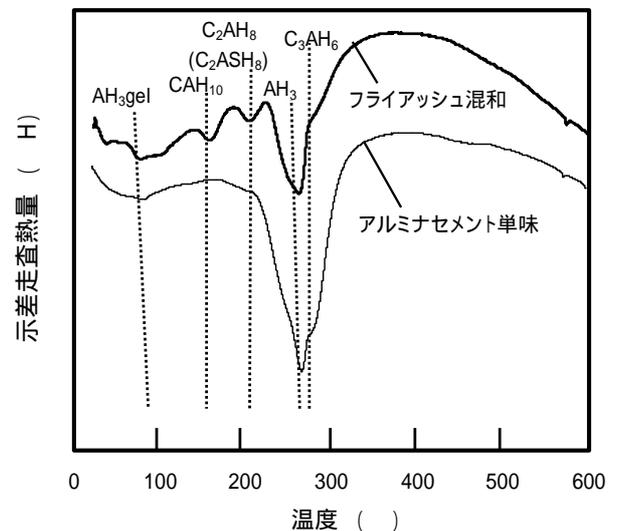


図 - 3 材齢35年の試験体の水和物分析結果

準安定型水和物である CAH_{10} , C_2AH_8 (C_2ASH_8) であり, 安定型水和物である C_3AH_6 への結晶転化は見られなかった⁷⁾。このことからフライアッシュは水和物の結晶転化に対して抑制効果があり, 材齢 35 年以降も結晶転化を抑制できるものと推定される。

(3) 細孔径分布

図-5 に材齢 35 年の試験体による積算細孔量を示す。アルミナセメント単味のコンクリートに比べてフライアッシュを混和したものは細孔量が少なく硬化体組織が緻密化している。図-3 に示す水和物の分析結果からアルミナセメント単味コンクリートの水和物が C_3AH_6 , AH_3 であるのに対し, フライアッシュを混和したものは CAH_{10} , C_2AH_8 (C_2ASH_8) および AH_3 であり, この水和物形態の相違によって硬化体の細孔量に差が生じたものと考えられる⁸⁾。さらに材齢 35 年のフライアッシュを混和した試験体を (50 - 水中) 養生した場合の細孔量の変化を図-6 に示す。材齢の経過に伴い細孔量が減少する傾向が見られ硬化体組織が緻密化する傾向を示した。このことからフライアッシュの混和によって材齢 35 年以降も水和が進行して硬化体組織の緻密化が進むものと推定される。

(4) 硬化体組織の分析

フライアッシュを混和した材齢 35 年の試験体について走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線装置 (SEM-EDX) により撮影した SEM 像を図-7 に示す。図中の粒子 a, b, c に見られるように硬化体中のフライアッシュ粒子毎にその表面の凹凸度合いが異なっており, 角柱状の結晶が見られるもの (粒子 a) や表面の凹凸がほとんど見られないもの (粒子 c) が観察された。これはフライアッシュ粒子毎の品質によってアルミナセメントまたはその水和物との反応性が異なっており⁹⁾, 粒子 a および粒子 b はフライアッシュ粒子の中に結晶相として存在する $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Mullite) や石英 (Quartz) が, ガラス相の長期的な水和の進行とともに露出したものと推察される¹⁰⁾。

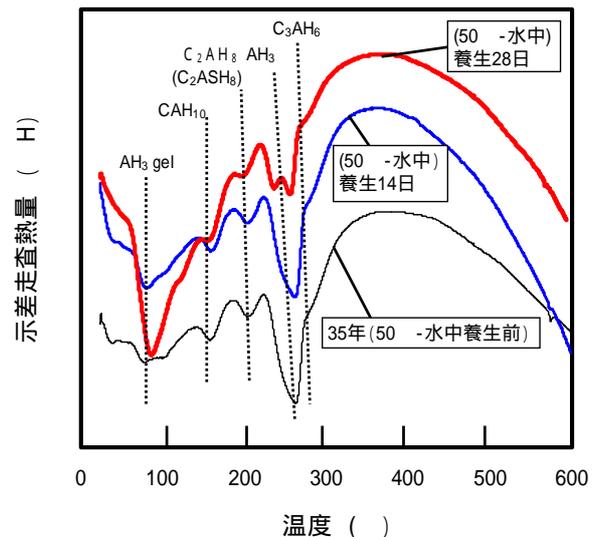


図-4 材齢35年のフライアッシュ混和コンクリートの (50 - 水中) 養生による水和物の変化

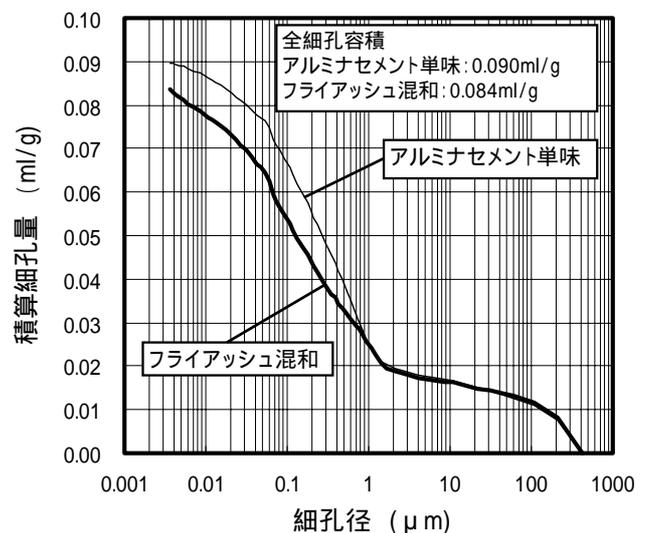


図-5 材齢35年の試験体の積算細孔量

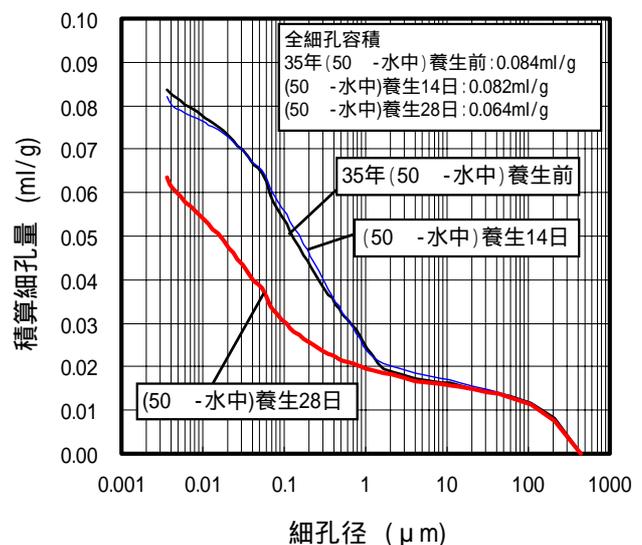


図-6 材齢35年のフライアッシュ混和コンクリートの (50 - 水中) 養生による積算細孔量の変化

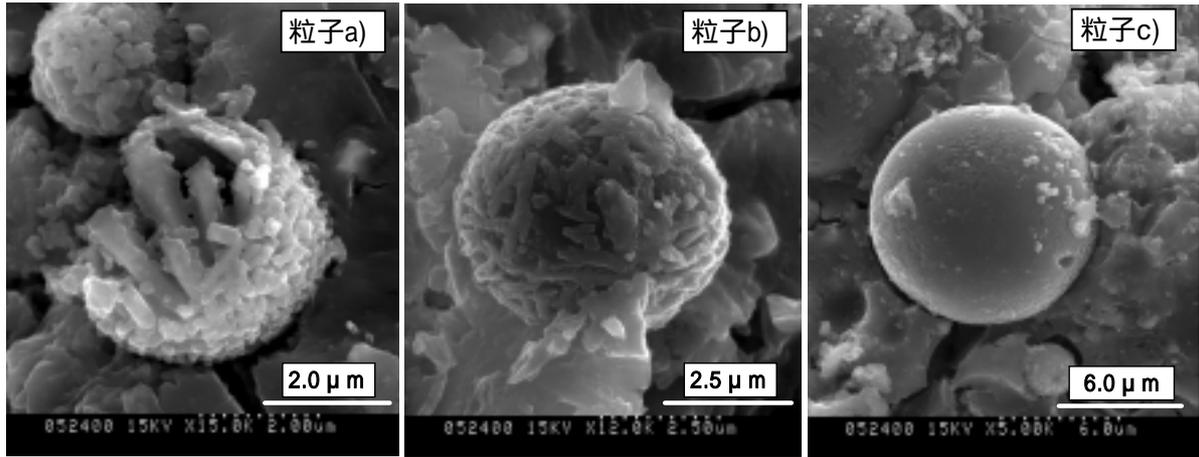


図 - 7 材齢35年のフライアッシュ混和コンクリート中のフライアッシュ粒子のSEM像

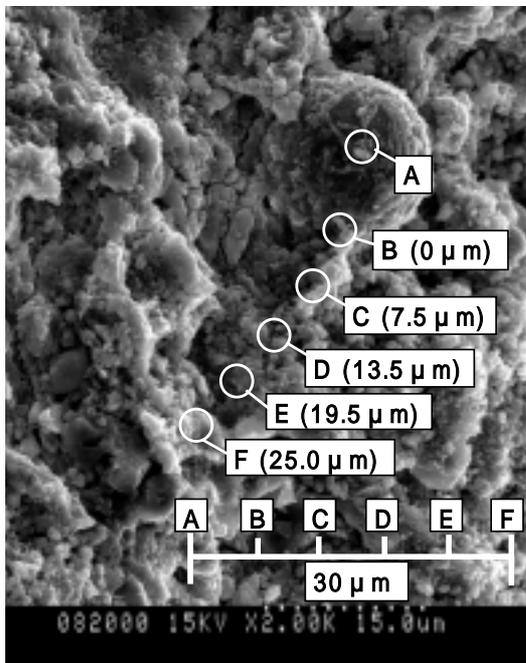


図 - 8 SEM - EDXによる分析エリア

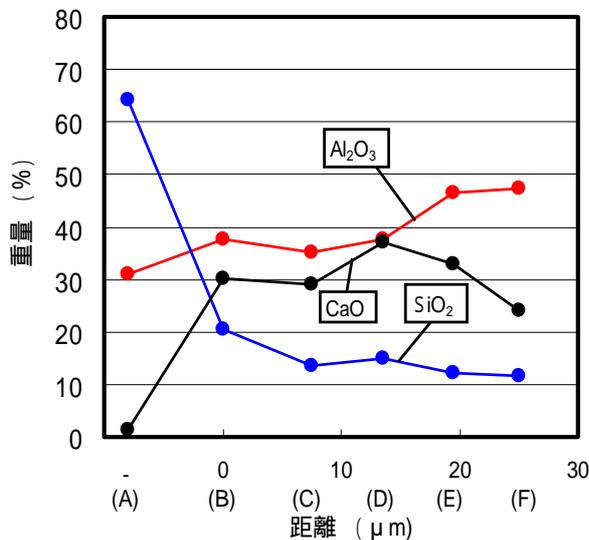


図 - 9 SEM - EDXによる組成分析の結果

表 - 4 フライアッシュ粒子近傍の元素比(モル比)

	測定点					
	A	B	C	D	E	F
距離 (μm)	-	0	7.5	13.5	19.5	25.0
CaO	0.02	0.04	1.75	1.93	1.89	2.56
Al ₂ O ₃	0.48	1.76	4.13	4.63	6.19	6.03
SiO ₂	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

さらに、図-8に示す代表的な表面形状を持った硬化体中のフライアッシュ粒子の周辺領域A～Fについて組成分析した結果を表-4および図-9に示す。フライアッシュ粒子近傍で $Al_2O_3/SiO_2=0.5\sim 1.8$ 程度であるがフライアッシュ粒子から離れるに従って Al_2O_3/SiO_2 比が大きくなり、 CaO/SiO_2 比も大きくなる傾向を示した。このことからフライアッシュ粒子中の反応性 SiO_2 （ガラス相）が粒子周辺部のC-A-H水和物と反応し、固溶することで結晶転化を抑制しているものと推察される¹¹⁾。

4. まとめ

材齢35年のフライアッシュを混和したアルミナセメントコンクリートブロックから採取したコアを用いてフライアッシュの混和効果を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1)35年間経過後、フライアッシュを混和したアルミナセメントコンクリートは長期強度が増加しており、フライアッシュを混和することでアルミナセメントの欠点である長期強度の低下を抑制できる。

(2)35年間経過後，フライアッシュを混和したアルミナセメントコンクリートの主要な水和物は AH_3 および準安定型水和物 (CAH_{10} , C_2AH_8 , (C_2ASH_8)) であり，フライアッシュを混和することで，35年間程度はアルミナセメント水和物の結晶転化を抑制できる。

(3)フライアッシュを混和した材齢35年の試験体をさらに(50 - 水中)養生した場合，圧縮強度が増加し，主要な水和物は AH_3 および CAH_{10} , C_2AH_8 (C_2ASH_8) であった。このことから材齢35年経過以降もフライアッシュを混和したアルミナセメントコンクリートは強度増進と水和物の結晶転化を抑制できるものと推察される。

(4)材齢35年試験体の硬化体組織を(SEM-EDX)で組成分析した結果，フライアッシュ粒子の近傍には SiO_2 が多く，フライアッシュ粒子から離れるに従って Al_2O_3 および CaO が多くなる傾向を示した。さらに硬化体組織のSEM像からフライアッシュがアルミナセメントまたはその水和物と反応し，フライアッシュ粒子毎にその反応状態が異なっていることが明らかとなった。

以上このことから，35年間程度はフライアッシュの混和によってアルミナセメントの強度低下や水和物の結晶転化を抑制できることが明らかとなり，材齢35年以降も強度低下や水和物の結晶転化を防止できる可能性が得られた。

謝辞：

本研究に当たって，(社)土木学会コンクリート委員会(アルミナセメント小委員会)委員の御指導により施工したアルミナセメントコンクリートブロックの一部を利用させて頂いた。また，実験に当たり，愛知工業大学 長瀧重義教授(東京工業大学名誉教授)より助言を頂いた。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 笹川幸男：アルミナセメント，セメント・コンクリート，No.653，pp.62-64，2001
- 2) 長瀧重義，米山紘一，井伊信光：アルミナセメントの使用方法に関する基礎研究，セメント技術年報，No.12，pp.428-432，1968
- 3) M.Collepari，S.Monosi，P.Piccoli：The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement，Cement and Concrete Research，Vol.25，No.5，pp.961-968，1995
- 4) 依田彰彦，横室隆，多井良典，三島清敬：アルミナセメントを用いたコンクリートの30年までの性質について，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.7-12，2000
- 5) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス，日刊工業新聞社，pp.360-381，1993
- 6) 小林正几，木下旭：フライアッシュの混和がアルミナセメントコンクリートの諸性質におよぼす影響について，セメント技術年報，No.13，pp.441-445，1969
- 7) 国分正胤，小林正几，木下旭：アルミナセメントコンクリートの長期強度に関する2,3の考察，セメント技術年報，No.14，pp.331-335，1970
- 8) 小出重明，三島清敬：アルミナセメントの基礎性質，セラミックス，Vol.4 No.5 pp.376-383，1969
- 9) 斉藤伸明，山本泰彦：各種フライアッシュの活性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.159-164，2002
- 10) 大沢栄也，坂井悦郎，大門正機：フライアッシュ-セメント系水和におけるフライアッシュの反応率，Cement Science and Concrete Technology，No.53，pp.96-100，1999
- 11) 笹川幸男，佐藤正孝，白井健太郎，坂井悦郎：アルミナセメントコンクリートの長期耐久性，Cement Science and Concrete Technology，No.56，pp.232-239，2002