

論文 フライアッシュを使用したセメント硬化体のポゾラン反応および細孔構造に関する実験的研究

本田 悟^{*1}・古賀 一八^{*2}

要旨：フライアッシュを使用したセメント硬化体のポゾラン反応および細孔構造がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響について検討した。その結果、ポゾラン反応量の収束値はフライアッシュ置換率 40%以上ではほぼ一定となるが、水結合材比の増大に伴い増大傾向を示した。また、ポゾラン反応は養生温度の上昇に伴い活性化するため、高温環境下では 50nm 以上の粗大な細孔空隙がフライアッシュを置換した場合は全般に少なくなり、緻密な組織が形成される。このポゾラン反応の活性化が高温環境下で長期材齢での圧縮強度の増大に寄与する一要因であることが考えられる。

キーワード：フライアッシュ, ポゾラン反応, 細孔構造, 圧縮強度, 養生温度

1. はじめに

近年、電力の安定供給の観点から燃料の多様化が図られ、平成 27 年度実績で発電に使用された石炭使用量は 11,322 万トン、それに伴い発生する石炭灰発生量は 1,272 万トンに達し¹⁾、フライアッシュをコンクリート用混和材として大量に使用することが望まれている。

フライアッシュをセメントの内割りで混入したコンクリートはワーカビリティの改善、水和熱の低減、長期強度の増進、水密性の向上などの効果を示す。しかしその反面、初期強度の低下や中性化の促進などの問題点も多く、低温環境下やフライアッシュを大量に混入した場合はそれらの問題点が一層懸念される。

また、高温環境下で打込まれるコンクリートは材齢初期での水和反応が促進され、初期強度は増大するが、長期強度の増進は一般に低下する。しかし、フライアッシュを混入したコンクリートでは、ポゾラン反応は温度が高いほど活発となると考えられるため、高温環境下での強度増進の低下が緩和されると考えられる。

そこで本研究では、水結合材比を 35,45,55% の 3 水準、フライアッシュ置換率を 0,20,40,60% の 4 水準、養生温度を 10,20,30℃ の 3 水準設定し、フライアッシュを使用したセメント硬化体のポゾラン反応および細孔構造がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合条件

使用材料は表-1 に示すとおりで、フライアッシュ(表-2) は JIS の区分では II 種に相当するもので、モルタル用の細骨材は JIS R 5201 のセメント強さ試験用標準砂を用いた。

モルタルの調合は表-3 に示すとおりで、JIS R 5201 の圧縮強さ用モルタルと砂ペースト容積比を同一とし、

JIS R 5201 に準じフロー試験を実施し、高性能 A E 減水剤でフロー値が 200±10 となるように調整した。

また、ポゾラン反応率および細孔分布試験では骨材の影響を排除するために、表-3 のモルタルの調合から細骨材を除いたペーストとし、混和剤も使用していない。

表-1 使用材料

| | |
|---------|---|
| セメント | 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm ³) |
| フライアッシュ | II 種 (表-2 参照) |
| 細骨材 | JIS 標準砂 (密度: 2.58g/cm ³) |
| 混和剤 | 高性能 A E 減水剤 (ポリカルボン酸系) |

表-2 フライアッシュの品質

| 二酸化けい素 (%) | 湿分 (%) | 強熱減量 (%) | 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (cm ² /g) | フロー値比 (%) | 活性度指数 (%) | |
|------------|--------|----------|-------------------------|---------------------------|-----------|-----------|------|
| | | | | | | 28 日 | 91 日 |
| 58.4 | 0.1 | 1.2 | 2.30 | 4280 | 107 | 82 | 104 |

表-3 モルタルの調合

| 水結合材比 (%) | フライアッシュ置換率 [※] (%) | セメント (g) | フライアッシュ (g) | 水 (g) | 細骨材 (g) |
|-----------|-----------------------------|----------|-------------|-------|---------|
| 35 | 0 | 551 | 0 | 193 | 1350 |
| | 20 | 426 | 107 | 186 | |
| | 40 | 309 | 206 | 180 | |
| | 60 | 199 | 299 | 175 | |
| 45 | 0 | 480 | 0 | 216 | |
| | 20 | 372 | 93 | 209 | |
| | 40 | 271 | 181 | 203 | |
| | 60 | 176 | 264 | 198 | |
| 55 | 0 | 424 | 0 | 233 | |
| | 20 | 330 | 83 | 227 | |
| | 40 | 241 | 161 | 221 | |
| | 60 | 157 | 235 | 216 | |

※ 結合材質量に対して内割り

*1 福岡大学 工学部建築学科講師 (正会員)

*2 福岡大学 工学部建築学科教授 (正会員)

2.2 練混ぜおよび養生方法

圧縮強度試験用のモルタルの練混ぜおよび試験体の作製は JIS A 6201 附属書 C に準じ、材齢 1 日で脱型した後、試験材齢まで恒温恒湿器内で封かん養生 (10, 20, 30°C) した。

ポゾラン反応率および細孔空隙試験用のペーストはモルタルミキサ (容量: 5ℓ) で 2 分間練混ぜ後、蓋で水分の蒸発を防ぎ、1 時間ごとに練り返しを行い、ブリーディングが終了した後に各養生温度および試験材齢ごとにポリエチレン容器に 100ml 程度充填し、試験材齢まで密封し、恒温恒湿器内で封かん養生 (10, 20, 30°C) した。

2.3 試験項目および試験方法

圧縮強度試験は JIS R 5201 に準じ、材齢 1, 2, 3, 7, 28, 91, 182, 365 日で実施した。

ポゾラン反応率試験は 105μm 全通とした試料を 24 時間アセトン浸せき後、真空乾燥器を用いて 40°C で 24 時間真空乾燥し、JSI R 5002 に準じて材齢 1, 3, 6ヶ月, 1, 2, 3 年での強熱減量および不溶残分を測定し、次式によりポゾラン反応率を算出した²⁾。

$$ba = (fr \cdot fi - ad / (1 - iga / 100)) / (fr \cdot fi / 100) \dots \dots (1)$$

ba: ポゾラン反応率 (%)

fr: フライアッシュの置換率 (%)

fi: 未水和フライアッシュの不溶残分 (%)

ad: 材齢 d 日の硬化体の不溶残分 (%)

iga: 材齢 d 日の硬化体の強熱減量 (%)

細孔空隙試験は全試料を 5mm 以下に粉碎し、2.5 ~ 5mm の試料を 24 時間アセトンに浸せき後、真空乾燥器を用いて 40°C で 24 時間真空乾燥した試料の中から任意の 1g を用いて、水銀圧入式ポロシメータにより材齢 1, 2, 3, 7, 28, 91, 182, 365 日での細孔容積分布を測定した。

3. 試験結果および考察

3.1 圧縮強度

材齢と圧縮強度の関係を図-1 に示す。

養生温度 10°C の場合の材齢 28 日での圧縮強度は、フライアッシュ置換率 20% 以下では養生温度 20°C の場合と比較して 91 ~ 98% と強度低下は小さいが、フライアッシュ置換率 40% 以上では養生温度 20°C の場合と比較して 73 ~ 95%

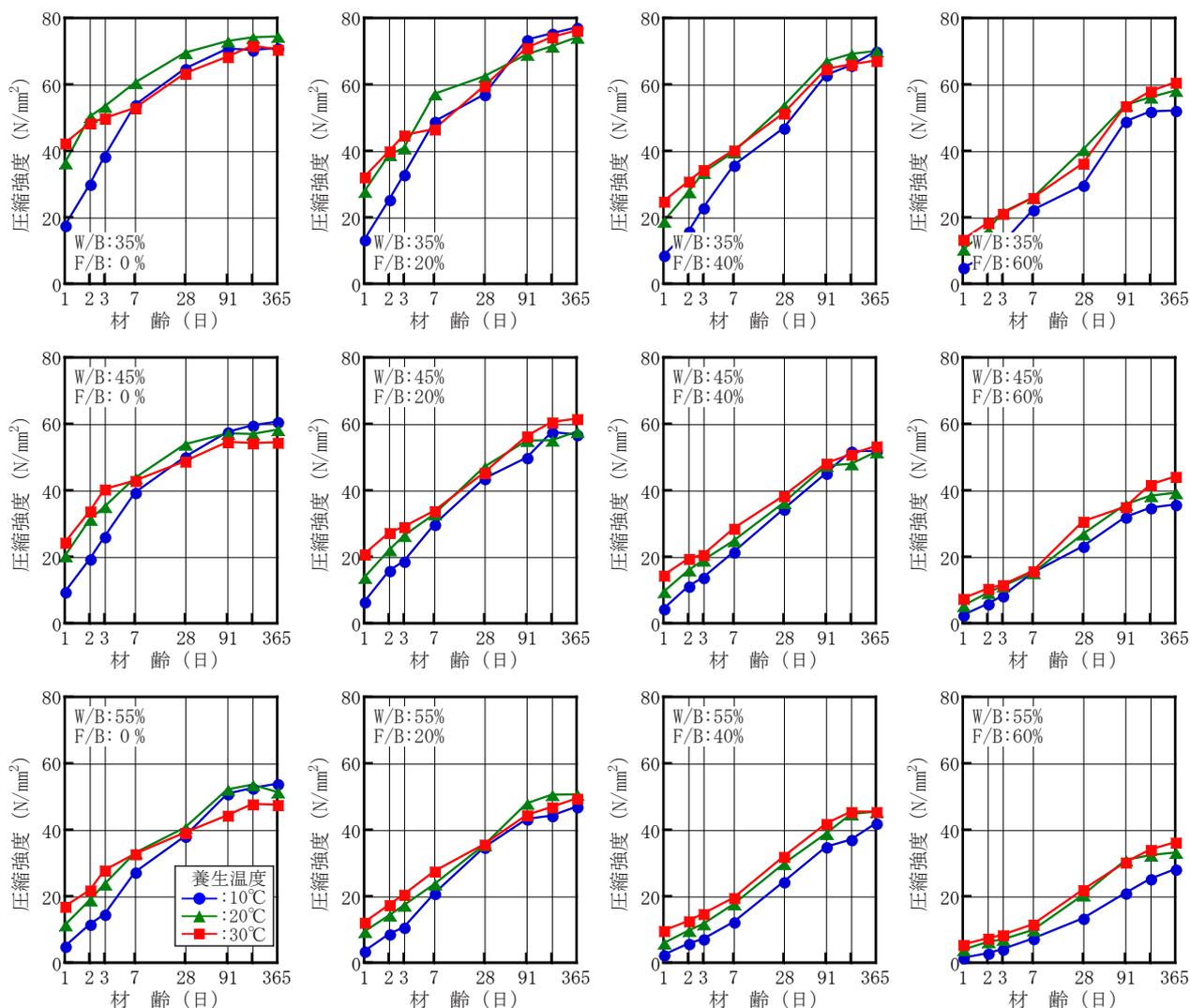


図-1 材齢と圧縮強度の関係

と強度低下が大きい。養生温度 10℃ の場合の材齢 365 日での圧縮強度は、フライアッシュ置換率 40% 以下では養生温度 20℃ の場合と比較して 93 ~ 105% と同等か強度低下は小さいが、フライアッシュ置換率 60% では養生温度 20℃ の場合と比較して 85 ~ 91% と強度低下が大きい。

一方、養生温度 30℃ の場合の材齢 28 日での圧縮強度は、水結合材比 35% およびフライアッシュ置換率 20% 以下では養生温度 20℃ の場合と比較して 90 ~ 100% と同等か強度低下が認められるが、水結合材比 45% 以上でフライアッシュ置換率 40% 以上では養生温度 20℃ の場合と比較して 106 ~ 114% と強度増大傾向を示した。養生温度 30℃ の場合の材齢 365 日での圧縮強度は、フライアッシュ置換率 0% では養生温度 20℃ の場合と比較して 93 ~ 95% と強度低下が認められるが、フライアッシュ置換率 20% 以上では養生温度 20℃ の場合と比較して 96

~ 113% と強度低下が小さくなり、強度が増大する傾向も認められた。

以上より、低温環境下では材齢 28 日ではフライアッシュ置換率 40% 以上で標準環境下に比べて強度低下傾向が認められ、材齢 365 日ではフライアッシュ置換率 60% で標準環境下に比べて強度低下傾向が認められた。一方、高温環境下ではフライアッシュ置換率 0% の場合は標準環境下に比べて材齢 28 日以降で強度低下傾向が認められるが、フライアッシュを置換した場合は材齢 28 日ではフライアッシュ置換率 40% 以上で標準環境下に比べて強度増大傾向が認められ、材齢 365 日ではフライアッシュ置換率 20% 以上の場合は標準環境下と同程度もしくは強度増大傾向を示した。

3.2 ポゾラン反応率

ポゾラン反応率に及ぼす要因は、フライアッシュの物理化学的性質、調合条件および養生条件などが考えられるが、本研究ではフライアッシュの調合条件および養生条件に着目し、小早川らが提案している積算温度を採用したポゾラン反応のモデル式²⁾を参考に、反応速度の回帰モデルとして式(2)、(3)を採用した。

$$FA = a(1 - \exp(-b \cdot M)) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$M = \theta \cdot T \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、FA : ポゾラン反応量 (フレッシュな状態でのペースト 100g 中に含まれるフライアッシュ量とポゾラン反応率の積 : g)

M : 積算温度 (℃・日) θ : 養生温度 (℃)

T : 材齢 (日) a, b : 実験係数

M は 0℃ を基準とした積算温度で、係数 a はポゾラン反応量の収束値、係数 b は反応速度を表す定数である。式(2)、(3)を用いた回帰分析結果の一例を図-2 に示す。相関係数は 0.942 であるが、養生温度 10℃ の場合は反応速度が 20℃ の場合に比べて遅いため、回帰曲線から逸脱しており、また、積算温度 10000℃・日程度で収束しており、それ以降の増大傾向に追随していない。そこで、5℃ を基準とした積算温度式(4)を用いて検討した。

$$M = (\theta - 5) \cdot T \quad \dots \dots \dots (4)$$

結果の一例を図-3 に示す。相関係数は 0.954 と式(3)を用いた場合より相関は良好で、養生温度 10℃ の場合も比較的追随しているが、積算温度 10000℃・日程度で収束しており、それ以降の増大傾向に追随していない。そこで、式(5)を用いて検討した。

$$M = ((\theta - 5) \cdot T)^{2/3} \quad \dots \dots \dots (5)$$

結果の一例を図-4 に示す。相関係数は 0.974 と相関は良好で、積算温度 1000 (℃・日)^{2/3} までの増大傾向に追随している。

式(2)、(5)を用いて水結合材比および置換率ごとに回帰分析を行った結果を図-5 および図-6 に示す。

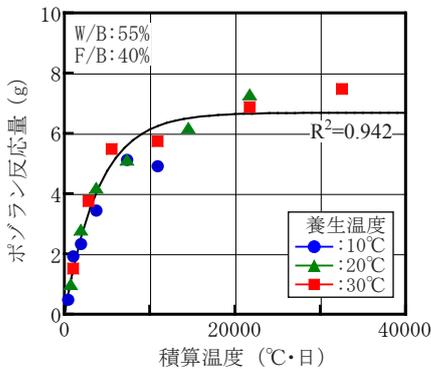


図-2 式(3)を用いた積算温度とポゾラン反応量の関係

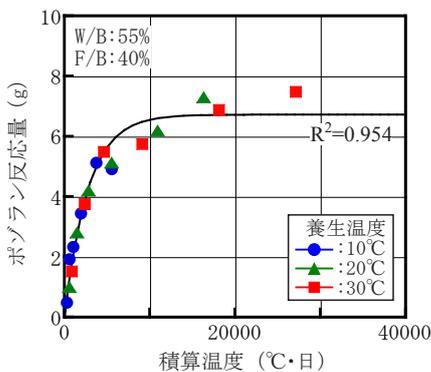


図-3 式(4)を用いた積算温度とポゾラン反応量の関係

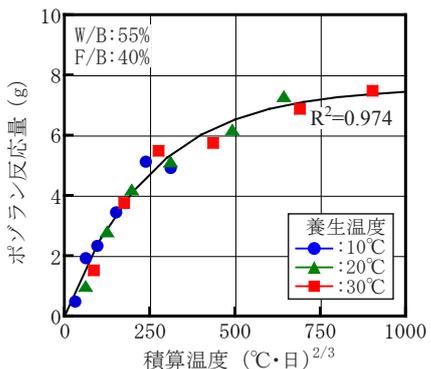


図-4 式(5)を用いた積算温度とポゾラン反応量の関係

反応量の収束値を表す係数 a は置換率 20%から 40%で
は増大傾向を示すものの、置換率 40%以上ではほぼ一定
となっている。このことは置換率 40%以上ではポゾラン
反応に必要な水酸化カルシウムが不足するためと考えら
れる。また、水結合材比の増大に伴い係数 a は増大傾向
を示した。そこで、式 (6) を用いて係数 a を置換率と水結
合材比の回帰式で表した。

$$a = c(F/B)^2 + d(F/B) + e(W/B) + f \quad \dots \dots (6)$$

ここに、 $c = -0.00292, d = 0.292, e = 0.0420, f = -2.27$

反応速度を表す係数 b は今回の実験では置換率および
水結合材比との明確な関係は認められなかったため、平
均值として

$$b = 0.005 \quad \dots \dots (7)$$

を採用した。

式 (2), (5), (6), (7) を用いて算出した分析結果を図-7 お
よび図-8 に示す。

養生温度 10℃では計算値 (実線) が実測値 (マーク)
を上回り、養生温度 30℃では計算値が実測値を下回る
傾向が認められたが、比較的相関は高く、ポゾラン反応
率を水結合材比、置換率、養生温度および材齢を用いて
モデル化することが可能である。

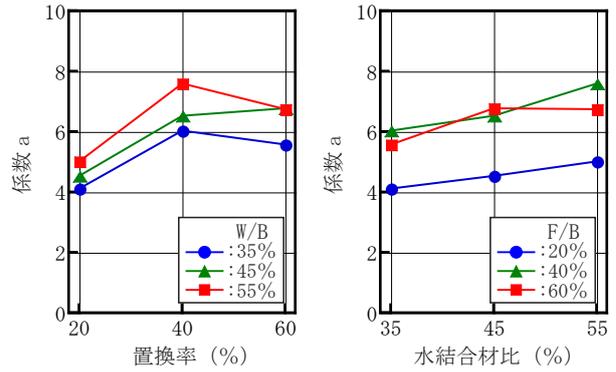


図-5 置換率および水結合材比と係数 a の関係

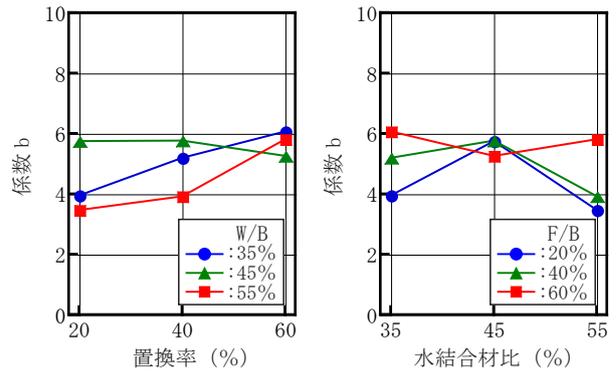


図-6 置換率および水結合材比と係数 b の関係

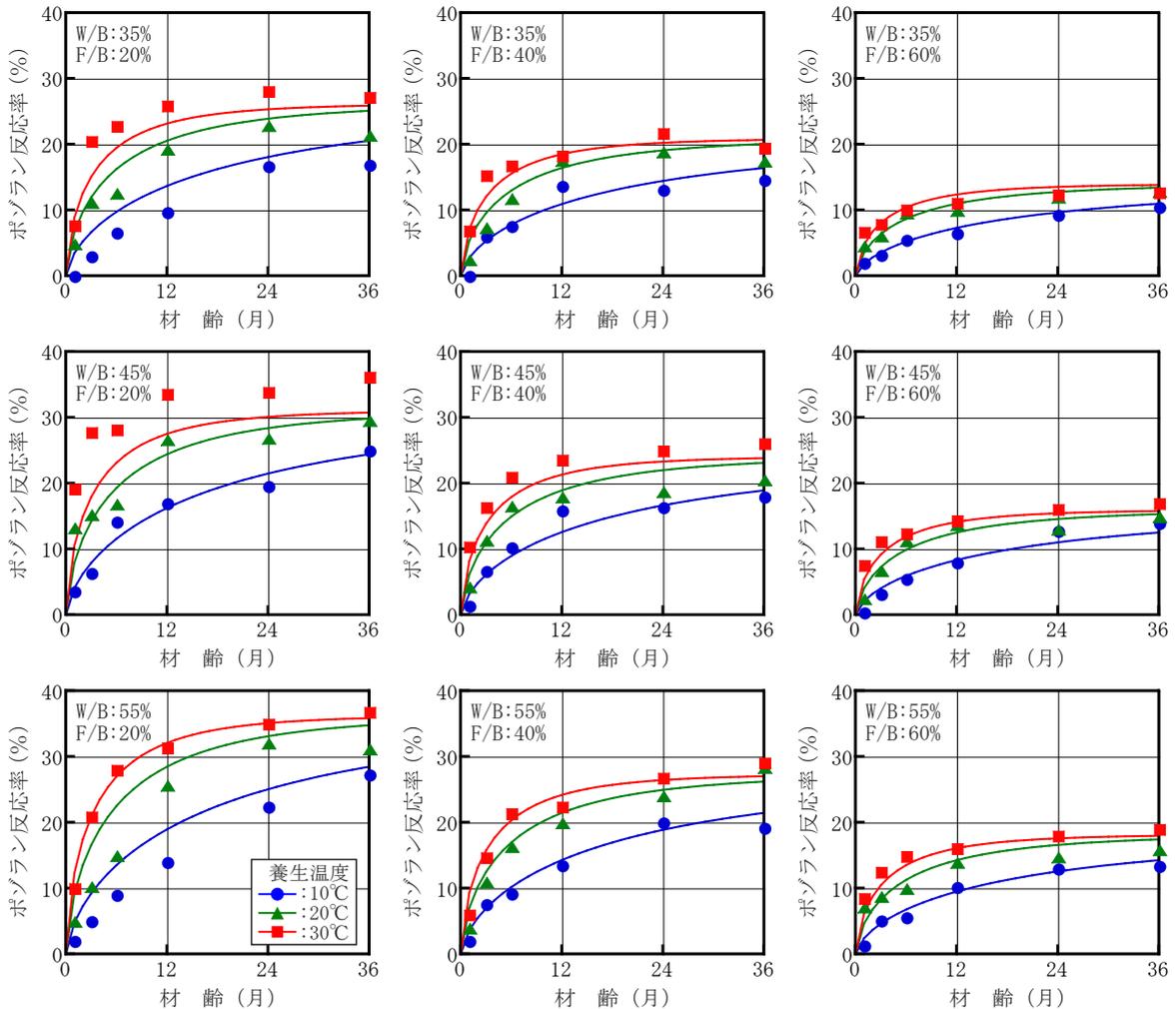


図-7 材齢とフライアッシュの反応率の関係

以上の結果より、ポズラン反応量の収束値は置換率 20%から 40%では増大傾向を示すものの、置換率 40%以上ではほぼ一定となる。しかし、ポズラン反応量は水結合材比の増大に伴い増大傾向を示した。また、ポズラン反応量は積算温度の関数で表せることから、ポズラン反応は養生温度の上昇に伴い活性化し、このポズラン反応の活性化が高温環境下で長期材齢での強度増大傾向を示した一要因と考えられる。

3.3 細孔構造

50nm 以上の細孔容積と圧縮強度の関係を図-8 に示す。両者の関係は養生温度、水結合材比、フライアッシュ置換率および材齢の相違に関わらず一定の相関が認められたため、50nm 以上の細孔容積に着目して検討した。

細孔容積分布の一例を図-9 および図-10 に示す。

フライアッシュ無混入の場合（図-9）は、養生温度 10℃ の場合は水和反応の遅延に起因して累積細孔容積は 20℃ の場合より多くなっているが、50nm 以上の細孔容積は材齢 28 日以降では 20℃ の場合と変わらない。しかし、養生温度 30℃ の場合は累積細孔容積および 50nm 以上の細孔容積ともに 20℃ の場合と比較して増加している。

一方、フライアッシュ置換率 40% の場合（図-10）は、養生温度 10℃ の場合は累積細孔容積および 50nm 以上の

細孔容積は 20℃ の場合と比較して増加している。しかし、養生温度 30℃ の場合は累積細孔容積は 20℃ の場合より多くなっているが、50nm 以上の細孔空隙はほとんど存在しない。

次に、材齢と 50nm 以上の細孔容積の関係を図-11 に示す。

養生温度 10℃ の場合は 50nm 以上の細孔容積はフライアッシュ置換率および水結合材比の増大に伴い増大傾向を示し、フライアッシュ置換率 40% で水結合材比 55% およびフライアッシュ置換率 60% では材齢 365 日においても多量の粗大な細孔空隙が存在し、これにより圧縮強度

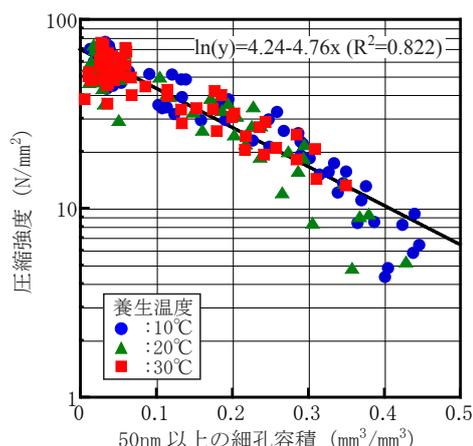


図-8 50nm 以上の細孔容積と圧縮強度の関係

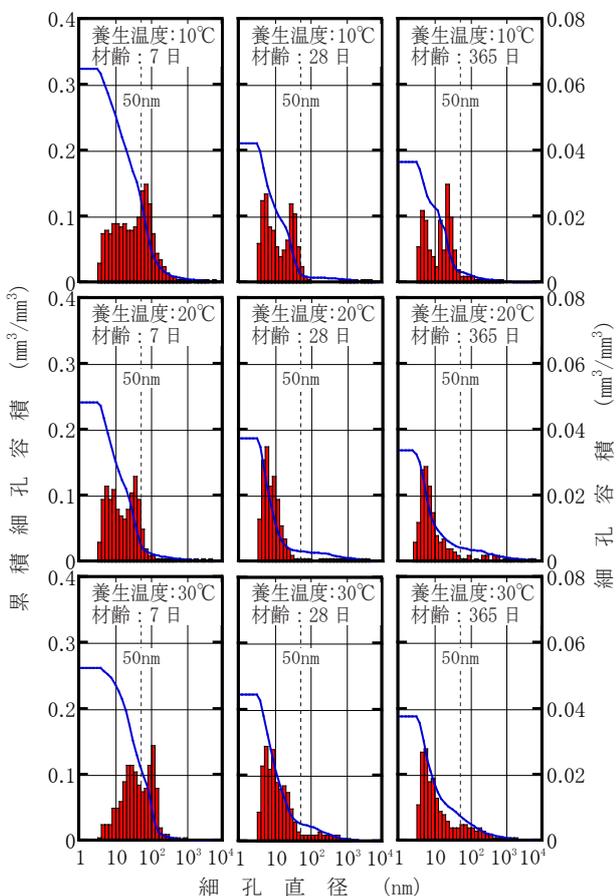


図-9 細孔容積分布 (W/B:45%, F/B:0%)

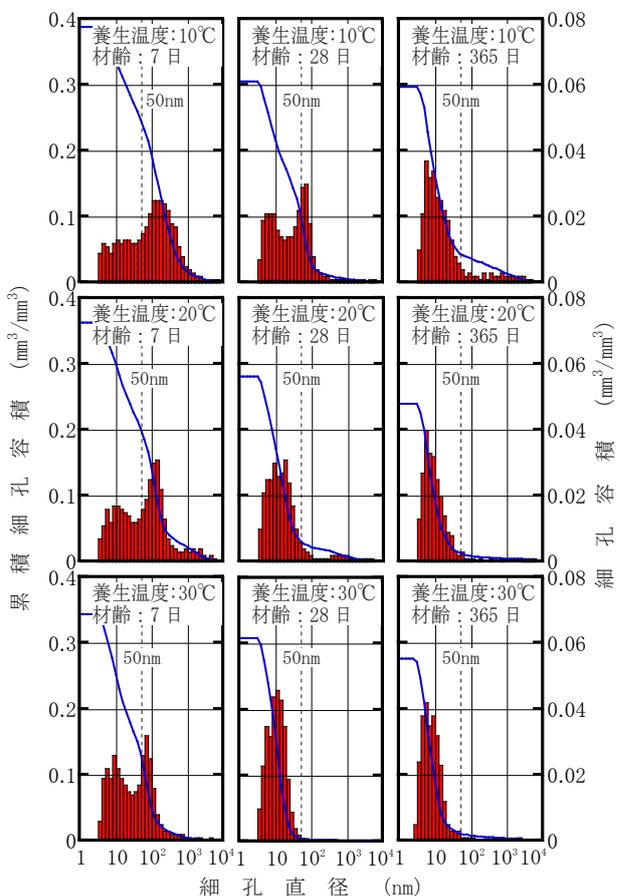


図-10 細孔容積分布 (W/B:45%, F/B:40%)

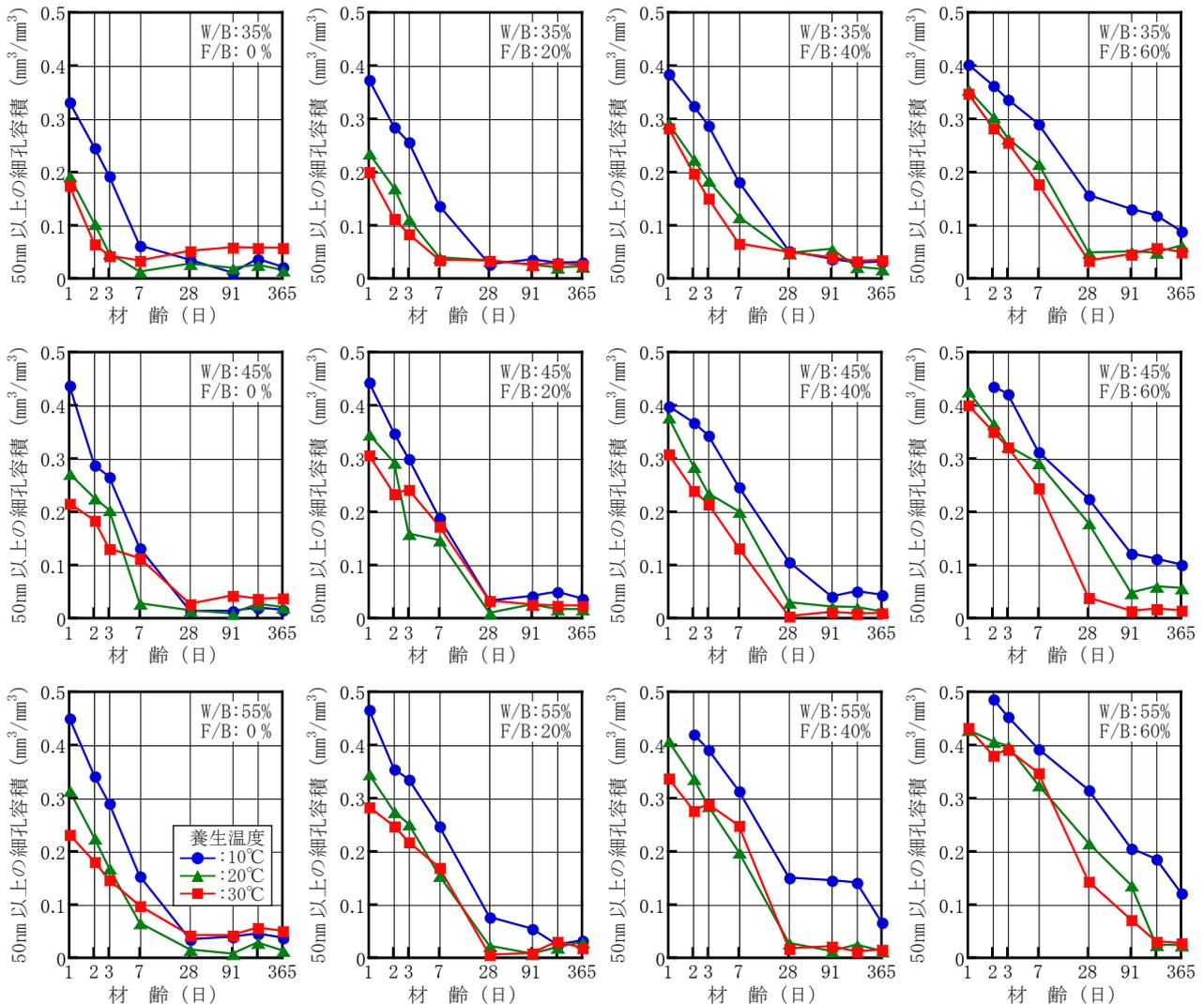


図-11 材齢と50nm以上の細孔容積の関係

も低下傾向を示したものと考えられる。

養生温度30℃の場合はフライアッシュ無混入の場合は50nm以上の細孔容積は材齢28日以降では20℃の場合を上回っている。このことは材齢初期の急激な水和により、不均一で貧弱な構造の水和生成物が形成されたためと考えられ、これにより圧縮強度も低下傾向を示したものと考えられる。しかし、フライアッシュを置換した場合は養生温度20℃の場合と比較して50nm以上の細孔容積は全般に少ない。このことは、ポズラン反応が活性化し、空隙が少ない緻密な組織が形成され、高温環境下での強度低下の緩和につながると考えられる。

4. まとめ

フライアッシュを使用したセメント硬化体のポズラン反応および細孔構造がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響を検討した結果、本実験範囲内で以下の知見が得られた。

- 1) 圧縮強度は材齢365日では低温環境下ではフライアッシュ置換率60%で標準環境下に比べて低下傾向が認められるが、高温環境下ではフライアッシュ置換率

20%以上では標準環境下と同程度もしくは増大傾向が認められた。

- 2) ポズラン反応量の収束値はフライアッシュ置換率40%以上ではほぼ一定となるが、水結合材比の増大に伴い増大傾向を示す。また、養生温度の上昇に伴い活性化し、このポズラン反応の活性化が高温環境下で長期材齢での強度増大傾向を示した一要因と考えられる。
- 3) 50nm以上の細孔容積は高温環境下ではフライアッシュを置換した場合は全般に少なく、高温環境下ではポズラン反応が活性化し、緻密な組織が形成されると考えられる。

参考文献

- 1) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：石炭灰全国実態調査報告書（平成27年度実績），2017.2
- 2) 小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：セメント硬化体中のフライアッシュのポズラン反応率と各種要因の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.67-72，2000.6