

論文 微細構造分析によるフライアッシュの強度発現メカニズムに関する評価

梅木 翔太*1・神林 大輔*2・Hamza Samouh*3・丸山 一平*4*5

要旨：本検討では、普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 30%置換したセメント硬化体の水和発熱量測定と練混ぜ後 12, 24 時間後におけるマイクロスケールの観察を行った。水和発熱量測定ではフライアッシュの析出サイトの働きによる初期の水和発熱量の増大が確認された。微細構造観察ではフライアッシュは未水和セメントと同様に水和生成物との間に間隙があるが、水和生成物との接合部が存在し未反応セメントとは異なって水和生成物からの応力伝達を可能にしていることが示唆された。

キーワード：フライアッシュ, 水和熱, 析出サイト, SEM-EDS, ポゾラン反応

1. はじめに

コンクリートを構成する材料であるセメントは、CO₂排出量の削減やマスコンクリートの水和発熱量の削減を目的としてコンクリート混和材と一部置換される場合がある。日本で利用される混和材の一つにフライアッシュがある。フライアッシュは石炭火力発電所で得られる微粉灰であるため今後生産量は減少するが世界中には使用できる大量のフライアッシュが存在し、これまで原子力発電所を始めとする長期利用を目的とする多くの重要大規模建築物やインフラ等に利用されてきた。これらの安全性の確保や維持管理費の算出には長期的な性能評価が不可欠であり、フライアッシュを含むコンクリート物性の変化を長期的に予測することが必要となってくる。

これまでフライアッシュについては化学反応速度制御の観点や、コンクリートの力学的物性の観点からの研究が多いが、セメントの化学反応と物性との関係を結びつける研究は多くない。関連研究としては、ポゾラン反応によるセメント硬化体中の水酸化カルシウムと反応して生成した C-S-H の Ca/Si 比が低く、密度が低いことから空間充填率が高く強度に貢献すること¹⁾、またゲルスペース比理論において未反応フライアッシュは強度発現性の観点からはゲルとして評価することで若材齢の強度予測が適切に可能になること²⁾が挙げられる。後者の現象について直接的な証拠は得られていないが、Richardson ら³⁾が水和発熱量測定を用いて示したセメント初期の水和速度を増大する析出サイトとして果たす役割が重要な要因と考えられている。

化学的性質と物性の関係のデータを整理し、数値モデルなどを用いて物性発現機構を明らかにすることで、長期的な物性予測が可能となる。その基盤的データの拡充

の観点や微細構造解析の観点から、直接的に物性に関わる部分の構造を観察・理解することは、反応機構解明や更なる化学的性質の解明につながり、数値モデルの高度化の観点においても非常に重要である。

実際に SEM-EDS (走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分光法) を用いることで、フライアッシュのポゾラン反応の反応機構の解明⁴⁾⁵⁾や、未反応セメントにおいてはナノ~マイクロスケールのセメント粒子の水和初期段階を観察することで、未反応セメントの反応機構⁶⁾や内部のセメントが溶解しつつして周囲に水和物だけが生成するハドリー粒子の発見、インナー C-S-H と未反応セメント粒子の界面に間隙があること⁷⁾などが明らかになっている。

そこで本検討では普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 30%置換させたセメント硬化体の水和発熱量測定や SEM-EDS による微細構造の観察をすることで、フライアッシュセメント硬化体の強度発現のメカニズムについてゲル/スペース比理論⁸⁾の観点から考察した。

2. 既往の研究

2.1 ゲル/スペース比理論のフライアッシュへの応用

ゲル/スペース比理論は Powers によって提案された⁸⁾セメント硬化体の相組成と圧縮強度の関係を表すものであり、以下の式(1), (2)で示される。

$$g/s = \frac{V_{hyd}}{V_{hyd} + V_{pore}} \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0(g/s)^N \quad (2)$$

ここで、 g/s : ゲル/スペース比 (vol./vol.), V_{hyd} : 各水和生成物量の総和 (cm³), V_{pore} : 総空隙量 (cm³), σ : 強度 (MPa), σ_0 : $g/s=1$ のときの強度 (MPa), N : 材料定数

*1 名古屋大学大学院 環境学研究科 (学生会員)

*2 名古屋大学大学院 環境学研究科 (正会員)

*3 名古屋大学大学院 環境学研究科特任助教授 博士(工学)

*4 名古屋大学大学院 環境学研究科教授 博士(工学) (正会員)

*5 東京大学大学院 工学系研究科教授 博士(工学) (正会員)

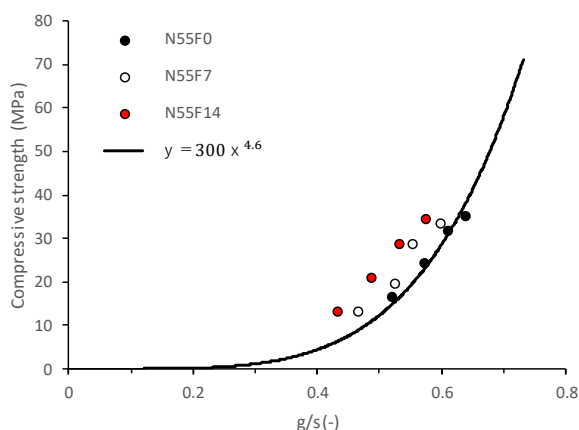


図-1 フライアッシュがゲルに含まれないときの
圧縮強度と g/s の関係²⁾

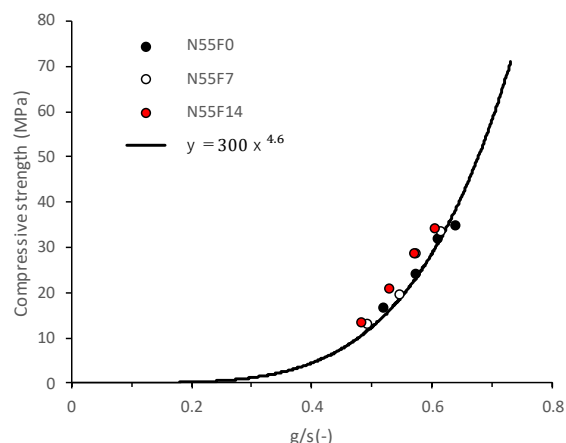


図-2 フライアッシュがゲルのときの
圧縮強度と修正 g/s の関係²⁾

普通ポルトランドセメント(N)にフライアッシュ(FA)を0, 7, 14%でそれぞれ置換し, 材齢3, 7, 14, 28 日における圧縮強度と g/s の関係をプロットしており, 近似曲線はN55F0 にフィッティングさせ σ と N の値を定めている。

表-1 セメント, フライアッシュの密度、ブレン値および化学成分

Type	Density	Blain Value	Ig.loss	Chemical composition [mass%]											
	[g/cm³]	[cm²/g]	[%]	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O	Cl⁻	TiO₃	MnO	P₂O₅
N	3.16	3500	1.88	20.35	5.22	2.78	64.71	1.16	2.62	0.26	0.31	0.014	0.00	0.00	0.00
FA	2.34	4720	3.16	64.57	20.60	4.47	2.39	1.12	0.05	0.53	1.53	0.00	1.05	0.04	0.41

表-2 リートベルト解析によるセメント, フライアッシュの鉱物組成

Type	Mineral composition [mass%]							
N	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	M	C $\bar{S}$ H ₂	C $\bar{S}$ H _{0.5}	C $\bar{C}$
	52.98±0.75	23.86±0.58	6.17±0.13	9.38±0.33	0.78±0.16	0.50±0.09	1.91±0.13	4.39±0.56
FA	Quartz		Mullite		Magnetite		Hematite	
	23.0±0.5		15.15±0.5		0.46±0.11		0.58±0.1	
							60.8±1.0	

ここで, C:CaO, S:SiO₂, A:Al₂O₃, F:Fe₂O₃, M:MgO, $\bar{S}$:SO₃, H:H₂O, $\bar{C}$:CO₃

表-3 SEM-EDX の試料の研磨方法

Step	Time	Force	Disk/Head speed	Rotation	Lubricant
	[s]	[N]	[rpm]	synchronization	
Silicon-carbide 1200	180	1.5	20/30	Counter	oil
Diamond suspensions 9 μ m	600	3.0			
Diamond suspensions 3 μ m	1200	4.0	20/30	Counter	oil
Diamond suspensions 1 μ m	3600	5.0			

である。ただし, σ_0 と N は, フィッティングパラメータである。ゲル/スペース比とは, 式(1)に示されるように, 総空隙量と水和生成物量の和に対する水和生成物量の比である。ゲル (水和生成物) が, すべての空隙を埋めるような理想的状況のとき ($g/s=1.0$), (2)式において σ は, σ_0 となり最高到達強度となる。

これまで Powers⁸⁾や Maruyama ら⁹⁾などによって, この g/s と圧縮強度の曲線関係が材齢, 水セメント比, および調査に関わらず評価できることが確認されてきたが, 未反応フライアッシュを未反応セメントと同様に扱うと図-1 に示すようにフライアッシュの置換率が大きいほど g/s に対して強度を高く評価していることから, 未反応フ

ライアッシュのゲル/スペース比理論における扱いについては図-2 のようにゲルとして評価することで若材齢のフライアッシュセメント硬化体の強度予測が可能になる。また、このことはフライアッシュと水和生成物とが応力を伝達していることが原因と推測されている²⁾。

3. 実験概要

3.1 使用材料

本実験で使用した材料は、普通ポルトランドセメント（記号 N）、およびフライアッシュ（記号 FA）であり、それぞれの化学分析の試験結果を表-1、鉱物組成を表-2 に示す。表-1 に示すように既往の研究^{3),4)}と同じく、CaO が 5%以下の Ca 割合の低いフライアッシュを用いた。

3.2 試験項目および方法

(1) 水和発熱量測定

使用した水和発熱量測定には等温カロリーメーターを用いて測定した。測定した試料は普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 0%（記号 0）、30%（記号 30）で置換し、W/B=0.55 とした 2 種類の調合のものを用いた。2つのパラメータをそれぞれ FA0, FA30 と表記する。なお、フライアッシュを 30%置換したものは乳鉢で十分に混合した。

練混ぜ中も測定が可能なアンプルを用いて、粉体は 2.0 g、水は 1.1 g を使用し注水後 1 分間練混ぜを行い、20 °C 一定で水和発熱量を注水直後から測定した。

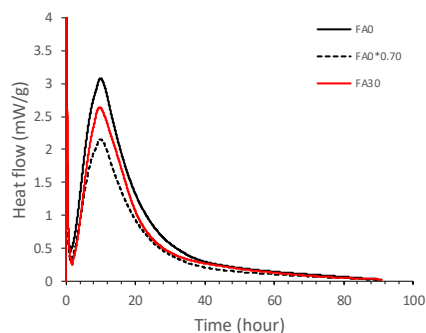


図-3 熱流量の経時変化

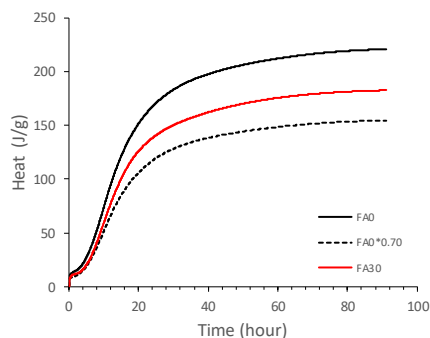


図-4 総発熱量の経時変化

(2) SEM-EDS

普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 30%置換させた W/B=0.55 の練混ぜ後 12、24 時間の材齢のセメント硬化体を SEM-EDS^{10),11)}で観察した。EDS 測定では画像分析を行い、各元素の画像分布を調べた。

試料の作成は、練混ぜを行ったセメントペーストをブリージングが収まるまで 30 分ごとに練返しを行った後、1 cm 角の立方体の形に打設した。その後、各材齢において形が崩れないように適切に脱型して 5 mm 角ほどに粉碎した後、50 倍以上の体積のイソプロパノールを用いて水と置換させ水和停止させた。このとき 24 時間後にイソプロパノールを入れ替えさらに 1 週間放置した。その後脱気して乾燥させた後、低粘性のエポキシ樹脂でセメント硬化体を固定した。この時粗大な空隙を樹脂が埋めるように高真空状態で硬化させ、樹脂が浸透していると思われるセメント硬化体のごく表層部分のみが露出するように試料を切断し、若材齢のフライアッシュセメント硬化体の断面が観察できるように表-3 に示す方法で研磨を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 水和発熱量測定

図-3 に注水直後から 96 時間までの熱流量の経時変化、図-4 に総発熱量の経時変化を示す。FA0 の 70% (FA0 × 0.7) と FA30 の熱流量を比べると、30 時間以降の熱流量がやや FA30 の方が大きくなっている。これは Richardson ら³⁾が述べているようにフライアッシュが水和生成物の析出サイトとなることで、セメントの水和が加速しポルトランドイトや C-S-H の生成量が増加したためである。

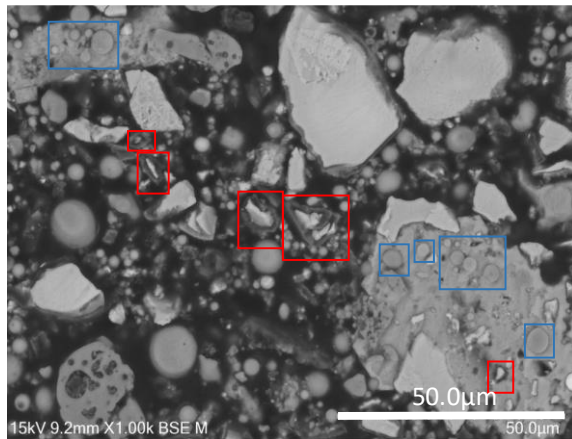
なお、10 時間後頃のピークの位置での熱流量が Richardson ら³⁾の報告とは異なり、熱流量が抑えられることなく FA0 × 0.7 よりも明らかに大きい。図-5(a), (b)の練混ぜ後 12 時間後の SEM による BSE 画像で見られるようにすでに C-S-H の析出サイトとして利用されていることから、10 時間後頃に C-S-H の生成がフライアッシュの析出サイトを利用することで熱流量を増加させたと思われる。

また、30 時間後の熱流量において FA0 × 0.7 と F30 とはほぼ同じ値を示した。

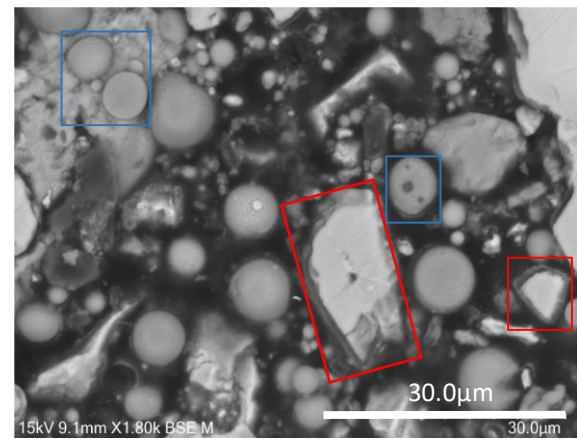
4.2 SEM による観察

図-5(a), (b)に練混ぜ後 12 時間、図-5(c), (d)に練混ぜ後 24 時間の普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 30%置換させたセメント硬化体の SEM による BSE 画像を示す。

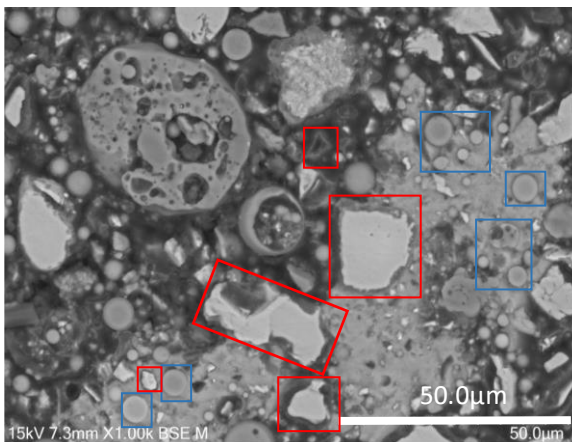
図-5(a)~(d)を見ると、周りを C-S-H で囲まれているフライアッシュ（図中の青線で囲まれた部分）が多数存



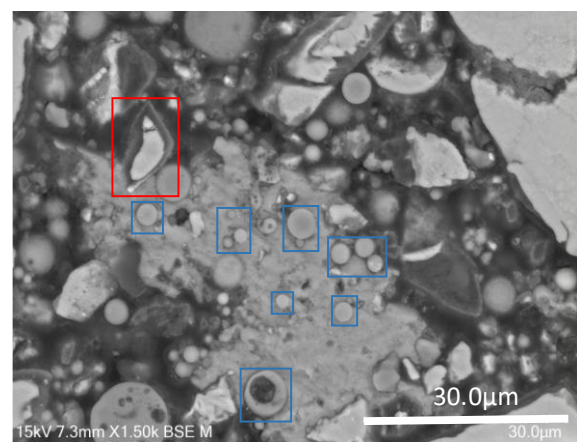
(a)※1



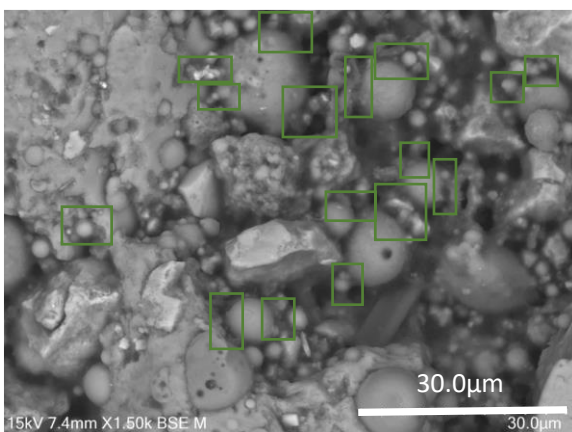
(b)※1



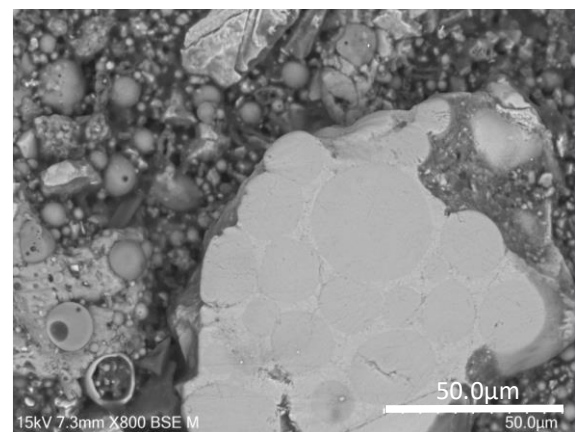
(c)※1



(d)※1



(e)※2



(f)

図-5 SEMによるFA30%セメント硬化体のBSE画像

(a),(b)は練混ぜ後 12 時間, (c),(d),(e),(f)は練混ぜ後 24 時間における画像

※1 析出サイトとして利用されている未反応フライアッシュを青線で, 水和生成物と間隙が見られるセメント鉱物を赤線で囲んでいる。※2 水和生成物と未反応フライアッシュの接合部分を緑線で囲んでいる。

在していることが分かる。これらのC-S-Hはフライアッシュの表面を析出サイトとして利用して析出した水和生成物である。

また未反応セメントと水和生成物との間の間隙(図中の赤線で囲まれた部分)を確認することができ, 同じようにフライアッシュにも水和生成物との間に間隙がある

ことが分かる。

フライアッシュと水和生成物との間に間隙ができるのはC-S-Hが析出する際, フライアッシュの表面から距離が近い程水分の十分な供給を妨げられるため, 間隙をつくることでC-S-Hの析出を可能にしていると考えられる。また, 未水和セメントはC-S-Hの析出の際に鉱物の表面

が溶解するためさらに間隙が広がるが、フライアッシュは反応がゆっくりで若材齢時はほとんど溶解していないため未水和セメント以上に間隙が大きくなると考えられる。

しかし、フライアッシュと水和生成物との間に間隙があるのであれば水和生成物からの応力が伝達されないため、ゲル/スペース比理論においてフライアッシュをゲルとして扱うことに矛盾する。

そこで研磨面ではない部分の練混ぜ後 24 時間の SEM 画像である図-5(e)に着目するとフライアッシュの表面と水和生成物の間に部分的な接合部（図中の緑線で囲まれた部分）が観察できた。断面ではないためこの接合部がフライアッシュと水和物との結合の直接的な確認にはならないが、図-5(a)~(d)での断面画像においてフライアッシュの外側に水和物の生成層は見受けられないため、この接合部は直接フライアッシュの表面に結合していると考えられ、水和生成物からの応力伝達を可能にしていることが示唆される。

この接合部が研磨面で見られなかったのは、この接合部が研磨による摩擦によって外れたと思われる。また、フライアッシュは球体のため水和物と結合している可能性のある部分は常に断面の裏側に存在することになる。そのため裏側を視認できない断面画像では接合部の確認は難しいと思われる。

4.3 SEM-EDS によるポゾラン反応の観察

練混ぜ後 24 時間の普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 30%置換させたセメント硬化体の SEM による BSE 画像を図-5(f)に、SEM-EDS 分析による各元素の割合を表-4 に、EDS 分析画像（Ca, Si, Al のみ）を図-6 に示す。なお、表-4 の合計値が 100%にならないのは画像分析で空隙部分が含まれているからである。

図-5(f)を見ると、C-S-H と思われる生成物中にフライアッシュらしき円形の断面が確認でき、さらに図-6 を

見ると Ca, Si, Al が広範囲に存在していることから、この水和生成物はポゾラン反応によってフライアッシュが反応して生成された C-S-H (C-A-S-H) である。すなわち円形の断面はフライアッシュのポゾラン反応後と推測できる。また緻密で空隙が無いことが確認でき、これはポゾラン反応により Ca/Si 比が低く、密度が低い C-S-H や C-A-S-H が生成され空間充填率が高くなることとも一致する。

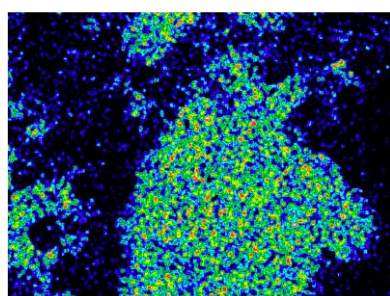
このポゾラン反応生成物はフライアッシュの析出サイト上でポルトランダイトが析出した後、ポゾラン反応したものと考えられ、ポゾラン反応時にフライアッシュに含まれていたと考えられる Al イオンが溶解して広がり、一方でポルトランダイトに含まれていた Ca イオンがヒドロキシ基と共に溶解してフライアッシュの内側に侵入し、ポゾラン反応を起こしている。Al イオンが溶解しているのに対して Si イオンがフライアッシュの外側に溶解していないのは、Yin ら⁴⁾が示すように Al-O-Si 結合が Si-O-Si 結合に比べて比較的弱いこと¹²⁾により Al イオンが先に溶け出したためと考えられる。

さらに Yin ら⁴⁾は、ポゾラン反応初期時にフライアッシュの表面に溶けだしたアルミン酸塩とケイ酸塩が重縮反応をおこした後にゲルを生成して層を形成し、これがフライアッシュ内部に浸透するアルカリ溶液を阻害することを述べている。この析出物がフライアッシュの円形の内部と外部とで生成物の組成が違う原因にあたると思われる。

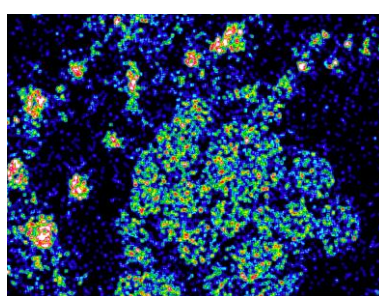
山本ら⁵⁾はフライアッシュとポゾラン反応外縁部に存在する低 Ca/Si 比の C-S-H 相の間に、約 15 nm の厚さの板状結晶が絡まるように 10~100 nm の孔状空隙を伴ってポゾラン反応相を生成していることを SEM 画像で示しており、本検討で観察されたポゾラン反応もフライアッシュの表面にポゾラン反応生成物が析出する以前に Al イオンがフライアッシュ外部に溶解してポゾラン反応外

表-4 SEM-EDX 分析による各元素の割合

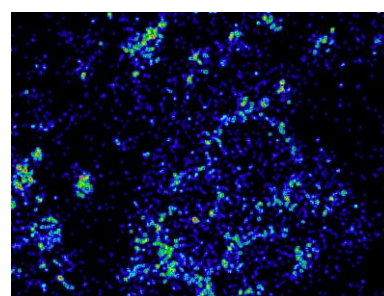
Atom	O	Ca	Si	Al	Fe	Mg	S	Na	K	SUM
Atomic %	56.2	25.6	11.0	3.9	1.4	0.7	0.6	0.4	0.3	76.4



Ca



Si



Al

図-6 図-5(f)の EDS 分析画像

縁部に C-A-S-H を生成し、すでに浸透していた Ca イオンを含む溶液とフライアッシュがポゾラン反応を引き起こしてフライアッシュ内部をポゾラン反応生成物で埋めつくしたと考えることができる⁴⁾。

本検討で得られた画像で観察できるポゾラン反応生成物においては、空間が緻密に充填されていた場所が確認された。さらに山本ら⁵⁾が観察したようにフライアッシュからの反応生成物が外部の低 Ca/Si 比の C-S-H と接続していることを考慮すれば、未水和セメントのようなハドリー粒子⁷⁾のようなものが生まれないことを意味し、このポゾラン反応機構もフライアッシュがゲル/スペース比理論において未反応セメントと違い、ゲルとしての扱いを受ける理由の一つと考えられる。

5. 結論

本検討では普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 30%置換させたセメント硬化体の水和発熱量測定と SEM-EDS を行い、以下の知見が得られた。

- 1) 水和発熱量測定の結果から、フライアッシュの析出サイトの働きによると考えられる熱流量の増大を確認することができ、それは練混ぜ後 30 時間以降だけでなく、10 時間頃の熱流量のピークの部分においても確認できた。
- 2) SEM による観察から析出サイトとして利用された未反応フライアッシュは未水和セメントと同様に水和生成物との間に間隙があるが、水和生成物との接合部が存在し未反応セメントとは異なって水和生成物からの応力伝達を可能にしていることが示唆された。
- 3) SEM-EDS による観察からポゾラン反応したフライアッシュを確認することができた。ポゾラン反応生成物には空間が充填された緻密な構造をしており、反応中もポゾラン反応相とフライアッシュを繋ぐ反応相が存在していることを考慮すれば、このポゾラン反応機構自体もフライアッシュがゲル/スペース比理論においてゲルとして扱われる理由の一つと考えられる。

謝辞

本研究は、資源エネルギー庁・受託研究・令和 2 年度原子力安全性向上に資する技術開発事業の支援を受けた。

参考文献

- 1) Kunther, W., Ferreira, S. and Skibsted, J.: Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate, Journal of Materials Chemistry

A, Vol.5 No.33, pp.17401-17412, 2017

- 2) Umeki, S. and Maruyama, I : Fundamental study on compressive strength of hardened cement paste containing fly ash, Journal of Japan Concrete Institute, Vol.42, No.1, 2020 (in Japanese)
- 3) Richardson, I.G. et al: Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash, Cement Concrete Research, Vol.83, pp.1-18, 2016
- 4) Yin, B. et al: Analysis of Active Ion-Leaching Behavior and the Reaction Mechanism During Alkali Activation of Low-Calcium Fly Ash, International Journal of Concrete Structure and Materials, Vol.12, No.50, 2018
- 5) Yamamoto, T and Kanazu, T : EXPERIMENTAL EXPLANATION OF EFFECT ON HYDRATION PHASES AND STRENGTH DEVELOPMENT MECHANISM DERIVED FROM POZZOLANIC REACTION, Journal of Japan Society of Civil Engineers, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007 (in Japanese)
- 6) Scrivener, K.L.: The development of microstructure during the hydration of Portland cement, Doctoral Dissertation Imperial College, University of London, 1984
- 7) Kjellsen, K. and Justnes, H.: Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate – a comparison to Portland cement, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.8, pp.947-956, 2004
- 8) Powers, T.C.: Structure and physical properties of hardened Portland cement, Journal of the American Ceramic Society, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 9) Maruyama, I., Igarashi, G.: Cement Reaction and Resultant Physical Properties of Cement Paste, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.12, pp.200-213, June.2014
- 10) Scrivener, K.L. et al: Electron microscopy, In: K.L.Scrivener, R. Selling and B.Löthenbach Eds, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, Boca Raton: CRC Press, pp.351-417, 2016
- 11) Rossen, J.E. and Scrivener, K.L.: Optimization of SEM-EDS to determine the C-A-S-H composition in matured cement paste sample, Materials Characterization, Vol.123, 293-306, 2017
- 12) Xiao, Y., Lasage, A.C.: Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH – catalysis, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.60, pp.2283-2295, 1996