

論文 セメント硬化体中のフライアッシュのポゾラン反応率と各種要因の影響

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

要旨: フライアッシュを混合したセメントペースト硬化体中のフライアッシュのポゾラン反応率を硬化体の不溶残分量の材齢に伴う変化を利用して直接求めた。フライアッシュのポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費量は一定であり, 養生温度, 水粉体比, フライアッシュの置換率により変化しないことが明らかとなった。

ポゾラン反応量を, 積算温度, フライアッシュの調合量, 水粉体比を用いた回帰モデルで表した。反応量は, 水粉体比が高い程多く, 初期に反応速度が速いことが示された。また置換率が 40%以上では, 最大反応量の増加が少ないことが判明した。

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, 積算温度

1. はじめに

フライアッシュ (以下 FA と記す) を混合したセメント硬化体中におけるポゾラン反応の進行は, これまで多くの場合圧縮強度の変化により, またより具体的には硬化体中の水酸化カルシウム (以下 CH と記す) の生成量から間接的に推定してきた。その結果 FA のポゾラン反応は, 養生温度, 水粉体比, FA 置換率に影響を受けて変化していることが明らかにされている。FA のポゾラン反応のより直接的な定量方法として, FA を混合した硬化体の塩酸に対する不溶残分が材齢の進行に伴い減少する事を利用して FA の反応率を求める事が可能になった¹⁾。

本研究では, FA のポゾラン反応を反応に影響を与える各種要因を明らかにした上でモデル化することを目的とする。これにより FA の様な反応性を有する材料を使用する場合の要求性能に対応するコンクリートの調合や養生条件の決定を合理的に行うことが可能になる。またこのことにより, ポゾラン反応がコンクリートの圧縮強度や耐久性に関する特性に及ぼす影響のメカニズムをよりいっそう明確にすることが期

待できる。

2. 試料および実験方法

2.1 使用材料

普通ポルトランドセメントを使用し, FA は碧南火力発電所産を使用した。また, あわせて CH 試薬を用いたペーストも作成した。表-1 に使用材料の比重, プレーン比表面積を示した。表-2 に FA の化学成分を示した。

2.2 ペースト供試体の成型

実験に用いた FA 混合セメントペーストの調合を表-3 に示す。水粉体比 30%および 50%とし, FA は置換率に応じてセメントに対する

表-1 使用材料

種類	密度 g/cm ³	プレーン比表面積 (cm ² /g)
普通ポルトランドセメント	3.14	3370
水酸化カルシウム試薬	2.23	-
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 ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	FCaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	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 太平洋セメント (株) 研究本部佐倉研究所 (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科 工博 (正会員)

*3 太平洋セメント (株) 研究本部佐倉研究所 工博 (正会員)

*4 東京大学大学院教授 工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

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

表-4 フライアッシュ混合水酸化カルシウム
ペースト調合表

水/粉体 %	フライアッシュ置換率 %	重量割合 %		
		水	Ca(OH) ₂	フライアッシュ
50	60	33.3	26.7	40.0

相当重量を置換した。

練混ぜは、20℃で行った。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3水準とし温度20℃、40℃および蒸気養生を模して2日間65℃とした後20℃の養生を行った。

同様にFA混合CHペーストは、表-4に示した調合により作成した。調合は水粉体比を50%とし、FA置換率60%としCHに対する相当重量を置換した。養生は2水準とし温度20℃および40℃で行った。

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5×10⁻⁴mmHg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、JIS R 5202に準拠し950℃の強熱減量を求めた。

(2) 水酸化カルシウム量

CHの生成量または存在量は、D-乾燥試料を用いDSCにより求めた。生成量または存在量は、結合水量の材齢による変化の影響を除くため、ペーストの強熱減量後の値に対するCH量として示した。

(3) フライアッシュの反応率

D-乾燥した試料を用い、JIS R 5202に準拠し不溶残分を求めた。

不溶残分より式(1)および式(2)を用いてFAのポゾラン反応率を求めた。

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

$$a_d = a_d / (1 - IG_d / 100) \quad (2)$$

b_d : 不溶残分より求めたFA1gあたりのポゾラン反応率 % (材齢d日)

a_d : 材齢d日の硬化体の結合水量を補正した不溶残分 %

a_d : 材齢d日の硬化体の不溶残分 %

f_r : FAの置換率 (例置換率40%時 0.4)

f_i : 未水和FAの不溶残分 %

IG_d : 材齢d日の硬化体の強熱減量 %

表-5に反応率の計算に必要な値の例を示した。

3. 実験結果および考察

3.1 水酸化カルシウムの消費とポゾラン反応

FAを混合したセメントペースト中に生成するCH量は、セメントの水和により生成する量と、FAのポゾラン反応により消費された量との差である。ポゾラン反応により消費された量を明らかにするためには、セメントの水和により生成した量を求める必要がある。この生成量は、FAの置換により単純に希釈されたと仮定すると図-1の直線の様に示される。図-1の

表-5 フライアッシュのポゾラン反応率の計算に必要な値の例
(養生温度40℃、水粉体比50%、フライアッシュ置換率40%、材齢1年)

	不溶残分 %	強熱減量 %	結合水量を補正した 不溶残分 %
未水和フライアッシュ	$f_i=83.9$	—	—
水和試料 (材齢d日)	a_d :	IG_d :	$a_d = a_d / (1 - IG_d / 100)$:
	$a_{365} = 18.60$	$IG_{365} = 17.09$	$a_{365} = 22.43$
フライアッシュ置換率: f_r	$f_r = \text{FA重量} / (\text{セメント重量} + \text{FA重量}) = 0.4$		
フライアッシュ反応率: b_d	$b_{365} = (f_r \times f_i - a_{365}) / (f_r \times f_i / 100) = 33.2$ (%)		

曲線は温度 40℃において養生した材齢 1 年のセメントペースト中における CH 存在量を試料の強熱減量後の残量に対して示している。FA のポゾラン反応による CH の消費量は、この CH 存在量と先の直線との差として示される。これによると FA のポゾラン反応による CH の消費量は FA の置換率および水粉体比により変化している。

FA の置換率が 40% の場合の硬化体の塩酸に対する不溶残分より求めた FA のポゾラン反応率を図-2 に示す。材齢 7 日における FA の反応率は、養生温度 20℃では 0%、養生温度 40℃では 13%程度となり、初期の反応率に大きな差が生じている。材齢 1 年における反応率は、養生温度が高い程大きく、水粉体比が高い程大きい。

FA の置換率の影響を図-3 に示す。養生温度 40℃、水粉体比 50% の時、FA 1g あたりの反応率は、置換率が高くなる程低下する。ポゾラン反応が活発なのは、材齢 91 日まででその後は緩慢となっている。この反応率の違いは FA と CH の量比に関連していると考えられる。

セメントペースト中、および CH ペースト中の FA の反応率と材齢の関係は、養生温度

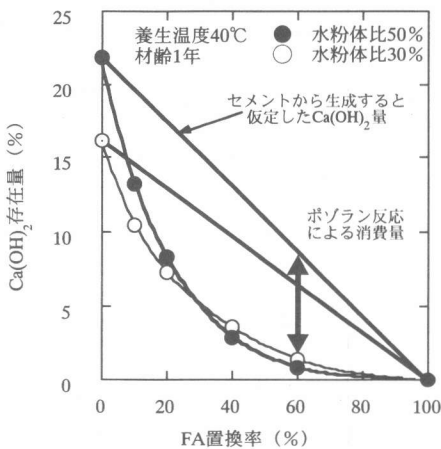


図-1 フライアッシュの置換率とポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費量

40℃, FA 置換率 60%, 水粉体比 50% の場合, 図-4 の様になった。セメントペースト中では初期の反応が早く開始している。これはアルカリ金属イオンの存在により pH が高いため FA 中のガラス部分が分解しやすく、反応が早く開始していると考えられる^{2), 3)}。反応開始は CH ペースト中では、遅れているが、材齢 1 年の反応率は大きい。これはセメントペースト中では CH 量が不足しているため反応が抑えられたと考えられる。

ポゾラン反応による CH の消費量を図-1 の様にして求め FA 1g あたりの消費量に換算した値と、不溶残分から求めた FA の反応率の関係は、図-5 に示すように相関が高い。セメントペースト中では FA の置換率や、水粉体比、養生温度、材齢に関係無く 1g の FA を置換することにより実質水セメント比の増加等により

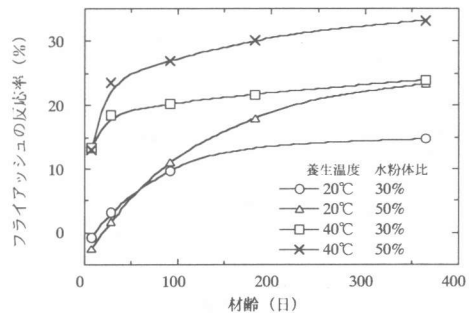


図-2 不溶残分より求めたフライアッシュの反応率の材齢変化 (フライアッシュ置換率 40%)

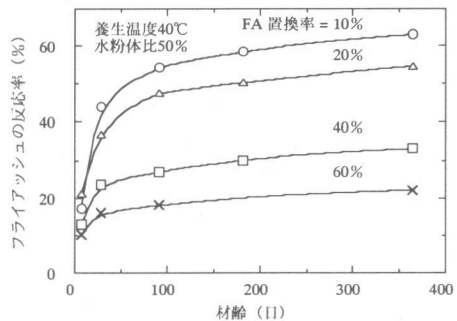


図-3 フライアッシュ置換率異なる場合のフライアッシュの反応率の材齢変化

CH が 0.051g 多く生成し、FA の反応率 1% あたり 8.04mg の CH が消費されている。

このことから、FA のポゾラン反応により生成する C-S-H の Ca/Si モル比が常に一定であることが推定される。

CH ペーストにおいても傾きの近い直線となる。FA 反応率 0% におけるセメントペーストと CH ペーストの CH の消費量の違いは主に試料の練混ぜ時、および試料作成時における CH ペーストの炭酸化により生じたと考えられる。

3.2 フライアッシュ反応率の決定要因

ポゾラン反応が緩慢になった、材齢 1 年における FA の反応率は、CH の存在量と関連が高いと予想される。図-1 に直線で示したセメントの水和による CH の生成仮定量（ペースト 100g 中 CH 量：g）と FA の調合量（ペースト

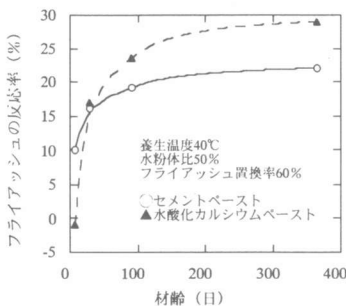


図-4 セメントおよび水酸化カルシウムペースト中におけるフライアッシュの反応率の相違

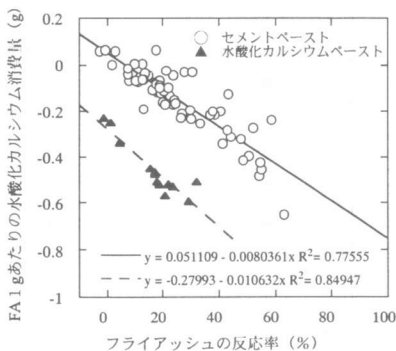


図-5 フライアッシュの反応率とフライアッシュのポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費量の関係

100g 中の FA 量：g) の比（以下 CH/FA 比）と、FA の反応率との関係を図-6 に示した。図-5 で求めたポゾラン反応による CH の消費量の関係は、図-6 中の直線の様に表される。CH/FA 比が 0.3 以下では、CH の不足により FA の反応率が決定されている。CH が豊富にある状態では、反応率を決定する要因は他にあると考えられる。

FA 置換率が 60% の場合、養生温度 40℃、水セメント比 50% ではセメントの水和により生成する CH はいずれの材齢でもポゾラン反応により常に消費されている¹⁾。図-6 は長期材齢の安定した状態で検討した場合であるが、FA のポゾラン反応開始後の初期材齢でも同様のことが考えられる。初期材齢では、水和反応の進行により CH 量が増加するため CH/FA 比が常に変化する。各材齢毎のセメントの水和反応により新たに生成した CH 量（ペースト 100g 中 CH 量：g）と、未反応の FA 量（ペースト 100g 中の未反応 FA 量：g) の比（以下 CH 残量/FA 残量比）を元に FA の最大反応率を図-7 の様に求めた。材齢毎に繰返し求めた FA の反応率を積算したものが FA の反応率に相当する。ここで求めた FA の反応率と実際に不溶残分より求めた反応率を図-8 に比較した。両者は良く一致しており、FA の反応率は CH が極端に不

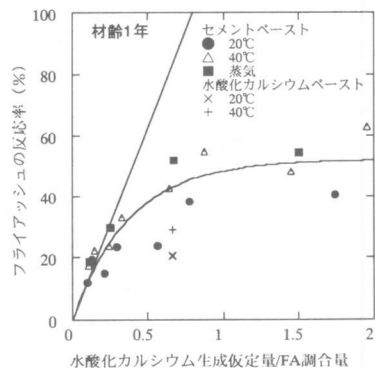


図-6 セメントの水和により生成する水酸化カルシウム量とフライアッシュ量比がフライアッシュの反応率に与える影響

足する場合 CH 残量/FA 残量比で決定されている。CH が豊富にある場合は、FA の反応率がこのモデルの値より小さく示され、反応率を決定する要因が他にあることを示している

3.3 フライアッシュ反応率の回帰モデル

FA の反応開始は養生温度によって異なる。FA の反応率を養生温度の違いを消去するために積算温度を用いて図-9 に表した。積算温度の基準として 0℃を用いた場合、初期材齢の養生温度が高い水準では、一旦反応が開始した後は同様な反応率であるが、養生温度 20℃では反応の開始が遅く異なる。このことは耐久性等

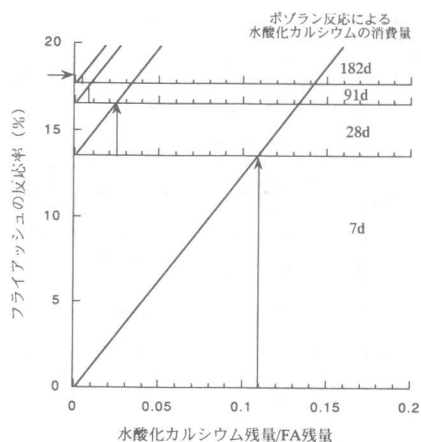


図-7 水酸化カルシウムが不足している場合のフライアッシュの反応率モデル

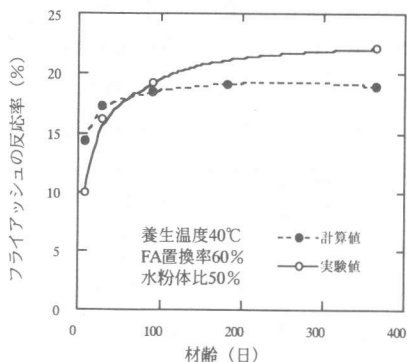


図-8 フライアッシュ反応モデルの結果と実測値の比較

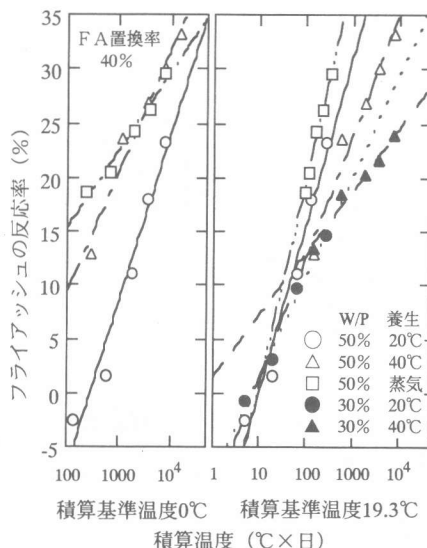


図-9 フライアッシュの反応率と積算温度の関係

の評価において促進養生などを行う際、FA 反応率とその効果を考察する上で重要となる。この FA の場合、積算温度の基準として 19.3℃を用いると反応の開始時期がほぼ一致する。蒸気養生後 20℃で養生したものは 20℃で養生した場合と同様な値を示している。水粉体比 30%では積算温度が大きくなると反応速度が著しく低下している。この原因として水セメント比が低い場合は、硬化体組織が緻密となり FA 周囲に供給される CH が不足するためと考えられる。またこの FA の反応は 19.3℃以下では開始しないことを示唆していると考えられ、今後検証したい。

FA の反応量と基準温度を 19.3℃とした積算温度の関係を FA 調合量毎に図-10.1 に示した。回帰式として式 (3) を用いると回帰係数 a および b は図-10.2 の様に FA 調合量の関数として水粉体比毎に示される。

係数 a は最大反応量を意味し、置換率 40%以上では反応に寄与する FA 量があまり増加しないこと、水粉体比が高い程反応量は多くなることを示している。

係数 b は、反応速度の傾向を示し、水粉体比が高い程、また FA の置換率が多い程初期の反

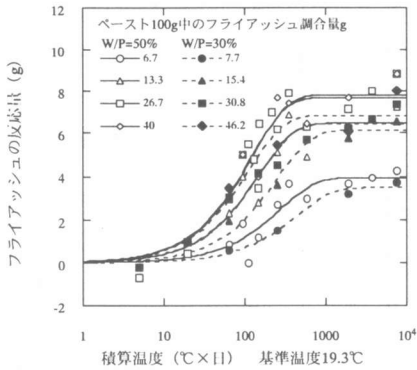


図-10.1 フライアッシュの反応量と積算温度の関係

応量が多いことを示している。

$$\begin{aligned} \text{FA 反応量 (ペースト 100g 中の反応量 : g)} \\ = a \times (1 - \exp(-b \times \text{積算温度})) \quad (3) \end{aligned}$$

式(3)の回帰係数：

$$a = c \times (1 - \exp(-d \times \text{FA})) \quad (4)$$

$$b = e \times (1 - \exp(-f \times \text{FA})) \quad (5)$$

式(4)の回帰係数：

$$c = 5.2121 + 0.05687 \times \text{W/P} \quad (6)$$

$$d = 0.10224 + 0.0001645 \times \text{W/P} \quad (7)$$

式(5)の回帰係数：

$$e = -0.094955 + 0.0036076 \times \text{W/P} \quad (8)$$

$$f = -1.4096 + 0.047745 \times \text{W/P} \quad (9)$$

FA：ペースト 100g 中の FA 調合量 g

W/P：水粉体比 %

FA の反応量は FA の反応率と FA 調合量の積である。FA の反応率は、水粉体比、ペースト 100g 中の FA 調合量および積算温度を用いて表すことができる。

4. 結論

本研究に用いたフライアッシュのポゾラン反応率をセメント硬化体中の水酸化カルシウムの生成量および不溶残分により定量した結果以下のことが明らかとなった。

1) フライアッシュのポゾラン反応による水酸化カルシウムの反応率あたりの消費量は一定で

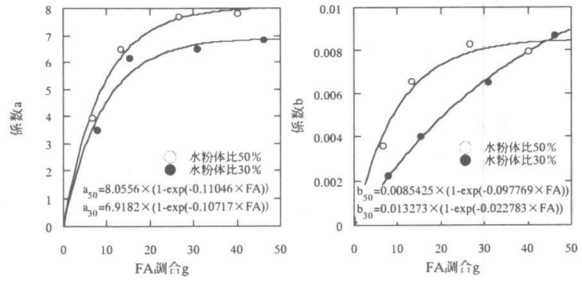


図-10.2 回帰係数とフライアッシュ量の関係

あり、養生温度、水粉体比、FA の置換率に関わらず一定の Ca/Si モル比の C-S-H が生成すると予想される。

2) フライアッシュ置換率 60%，養生温度 40°C の反応は、水酸化カルシウムが不足した状態になるため、フライアッシュの反応率は水酸化カルシウムの生成量により決定される。

3) 実験に用いたフライアッシュの場合、積算温度の基準として 19.3°C を用いることにより、養生温度により異なるポゾラン反応の開始時期を、同じ積算温度で表すことができる。

4) フライアッシュの反応率を水粉体比、フライアッシュ調合量、積算温度を用いたモデル式により表すことができた。

参考文献

- 1) 小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 21，No. 2，pp. 121-126，1999. 7
- 2) 小早川真，小津博，羽原俊祐：硬化フライアッシュセメントモルタルの空隙水中の溶存イオン濃度の経時変化，第53回セメント技術大会講演要旨，pp. 68-69，1999.5
- 3) 反応モデル解析研究委員会報告書 (I)：セメントコンクリートの反応モデル解析の現状と今後の展望，日本コンクリート工学会，pp. 61-81，1996. 5
- 4) Taylor，H. F. W.：Cement chemistry 2nd edition，Thomas Telford，pp. 272-280，1997