

論文 フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化

小早川 真^{*1}・羽原 俊祐^{*2}

要旨：フライアッシュ混合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に伴う空隙・組織の変化を定量した。硬化体の BET 比表面積値はフライアッシュ単位量あたりに換算するとフライアッシュ反応率と負の相関がある。水銀圧入により計測したペースト硬化体の径 3 nm～10nm の空隙量はフライアッシュ反応率と正の相関が、また径 10nm～50nm の空隙量は負の相関がある。フライアッシュの反応に伴う硬化体の空隙・組織の変化はフライアッシュ反応率で表せ、セメントの水和により形成される空隙組織とポゾラン反応により形成される空隙組織を合算したモデルで表わす事ができる。

キーワード：フライアッシュ, ポゾラン反応, 反応率, 空隙, BET 比表面積

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に伴う水酸化カルシウム (以下 CH と記す) の消費量とポゾラン反応率の関係は明らかになっている¹⁾。また水和反応初期におけるフライアッシュが水和反応に及ぼす影響は詳細に研究されている²⁾。ポゾラン反応速度は、養生温度や配合要因に影響され変化するが、ポゾラン反応はほぼ一定の化学反応式で表せる事が判明している³⁾。しかし、硬化体の空隙構造や組織に及ぼすポゾラン反応の影響に関しては明らかにされていない^{4, 5)}。

本研究では、FA のポゾラン反応率を明らかにし硬化体に生じる空隙構造変化との関係を定量的に考察する。FA の反応開始や反応速度は、セメントの水和反応と同時期に反応する高炉スラグやシリカフェームに比べ著しく遅い。そのため FA の反応により生じる硬化体の微細構造の変化をセメントの反応による変化と分離し、検討する

ことが可能と仮定した。セメント硬化体の状態は一般には材齢変化に基づき評価される。本研究ではこれに代わり、FA 反応量に基づき、空隙構造・組織の変化を考察した。FA のポゾラン反応に伴う硬化体の物性変化を明らかにし、耐久性や強度発現に及ぼす影響因子を定量的に検討するための基礎情報を得ることを目的に研究を行った。これにより FA の様な反応性を有

表-1 使用材料

種類	比重	ブレン比表面積(cm ² /g)	ガラス化率(%)
普通ポルトランドセメント	3.14	3370	-
フライアッシュ	2.33	4000	65.8

表-2 セメントおよびフライアッシュの化学成分

化学成分(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	FCaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	L.O.I.
NPC	20.8	4.7	2.9	64.7	-	1.7	0.4	0.4	0.3	2.0	1.7
FA	54.4	31.1	4.6	4.4	0.1	0.8	0.6	0.8	1.4	0.4	1.4

表-3 セメントペースト調査表

水/粉体 %	水/セメント %	FA 置換率 %	重量割合 (%)		
			水	セメント	FA
50	50.0	0	33.3	66.7	0
	55.6	0.1	33.3	60.0	6.7
	62.5	0.2	33.3	53.3	13.3
	83.3	0.4	33.3	40.0	26.7
	125.0	0.6	33.3	26.7	40.0

*1 太平洋セメント (株) 中央研究所 (正会員)

*2 太平洋セメント (株) 中央研究所 工博 (正会員)

する材料を使用する際のコンクリートの要求性能に対応する調合決定を合理的に行うことが可能になる。

2. 試料および実験方法

2.1 使用材料

表-1 に使用材料の比重，ブレン比表面積および FA のガラス化率⁶⁾を示した。表-2 にセメントおよび FA の化学成分を示した。

2.2 パースト供試体の成型

実験に用いた FA 混合セメントパーストの調合を表-3 に示す。水粉体比 (W/P) 50% とし，FA は置換率に応じてセメントに対する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。養生は温度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^{-4} mmHg 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) 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⁷⁾。

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

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

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_i : FA の置換率

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 %

(3) 硬化体の BET 比表面積

硬化体の空隙構造の指標として BET 比表面積を1点法により窒素ガスを吸脱着させ脱着量から求めた。D-乾燥した試料の微細組織を残すためペースト試料は鉄鉢で粗粉碎し，フルイにより粒径0.6mmから1.0mmに調整した試料約1gを用いた。測定前に80℃で脱気した。

(4) 空隙径分布

空隙径分布は水銀圧入式ポロシメータにより測定した。D-乾燥した試料約4.5-7gを用いた。

(5) 電子顕微鏡観察

硬化体の破断面の2次電子像を電界放射形走査電子顕微鏡により観察した。D-乾燥した立方体試料をニッパにより割った面に白金パラジウムを蒸着し観察した。加速電圧は15kVとした。

硬化体研摩面の背面反射電子像は電子線アナリス (EPMA) により観察した。カーボンを蒸着し，加速電圧は15kVとした。

3. 実験結果および考察

3.1 フライアッシュのポゾラン反応率

養生温度40℃におけるセメントペースト中の FA のポゾラン反応率を図-1 に示す。FA

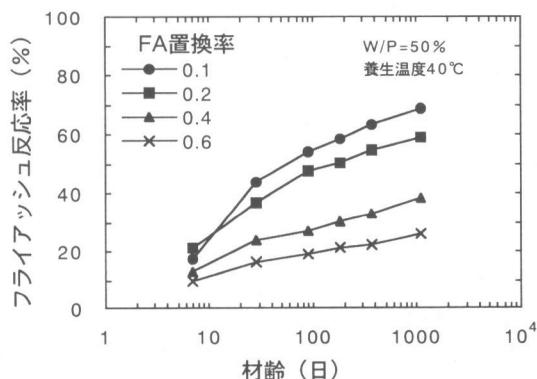


図-1 フライアッシュ置換率異なるセメントペースト硬化体中のフライアッシュの反応率

反応率は置換率が高くなるほど小さな値となる。これは水酸化カルシウム量や組織の緻密さと関連がある³⁾。材齢の経過と共に反応率は増加し材齢3年のFA置換率が低い場合ではFAのガラス化率とほぼ等しい68%に達している。

3.2 硬化体の BET 比表面積

硬化体の空隙に関する指標として窒素ガスにより BET 比表面積⁸⁾を測定した。BET 比表面積の材齢変化を図-2に示す。材齢7日ではFAを置換することでBET比表面積は増加する。材齢に伴い置換率0では増加傾向があるが、FAを置換すると減少傾向となる。しかし材齢1年以降はいずれも増加する。

3.3 硬化体の BET 比表面積とポゾラン反応

FAのポゾラン反応はセメントの水和に比べて速度が遅いため、ポゾラン反応によって形成される水和組織はセメント水和による組織に合算されたものと仮定できる。FAを置換することがセメントの水和に影響するが²⁾、ここでは考慮していない。

FA置換率0.4のBET比表面積は、置換率0の値の60%とFAおよびポゾラン反応による空隙組織からなると仮定して、式(3)によりFA単位量あたりのFAに起因するBET比表面積差に換算した値とFA反応率の関係を図-3に示す。

$$Sf_d = (Sr_d - S0_d \times (1 - f_r)) / f_r \quad (3)$$

Sf_d : 材齢d日のFA単位量あたりのFAに起因するBET比表面積差

f_r : FA置換率

$S0_d$: 材齢d日のFA置換率0のBET比表面積

Sr_d : 材齢d日のFA置換率 f_r のBET比表面積

Sf はFAを置換することでFA反応率が低い

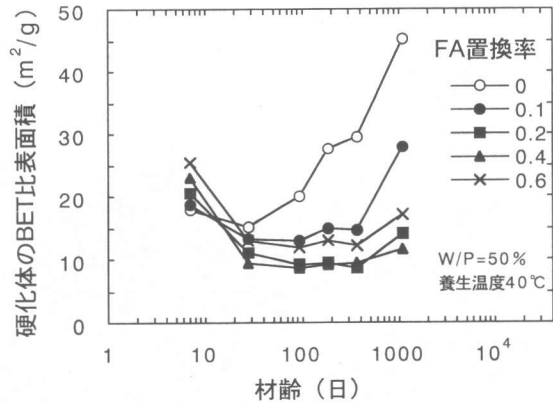


図-2 フライアッシュを混合したセメントペースト硬化体の BET 比表面積

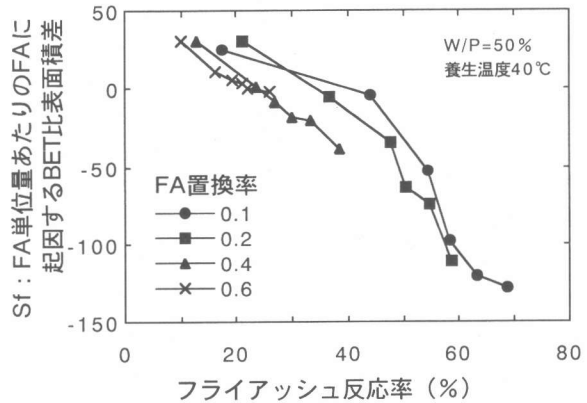


図-3 フライアッシュの反応率とフライアッシュ単位量あたりに換算したフライアッシュが BET 比表面積に与える影響の関係

内は正の値となるが、反応率の増加により減少する。 Sf はフライアッシュの反応率と負の相関がある。ポゾラン反応により窒素ガスが入ることができない緻密な組織が生じている。

3.4 硬化体の空隙径分布

コンクリート硬化体で骨材とペースト界面に起因し普遍である径 50nm~10 μ m またそれ以上の空隙はペースト硬化体にはほとんど存在しない。コンクリートではFAを置換するとこの遷移帯部分が減少し緻密化される⁹⁾。FAを置換したペースト硬化体においては図-4に示す様に、FAを置換すると10nm~50nmが増加する。材齢経過に伴い10nm~50nmが減少し、

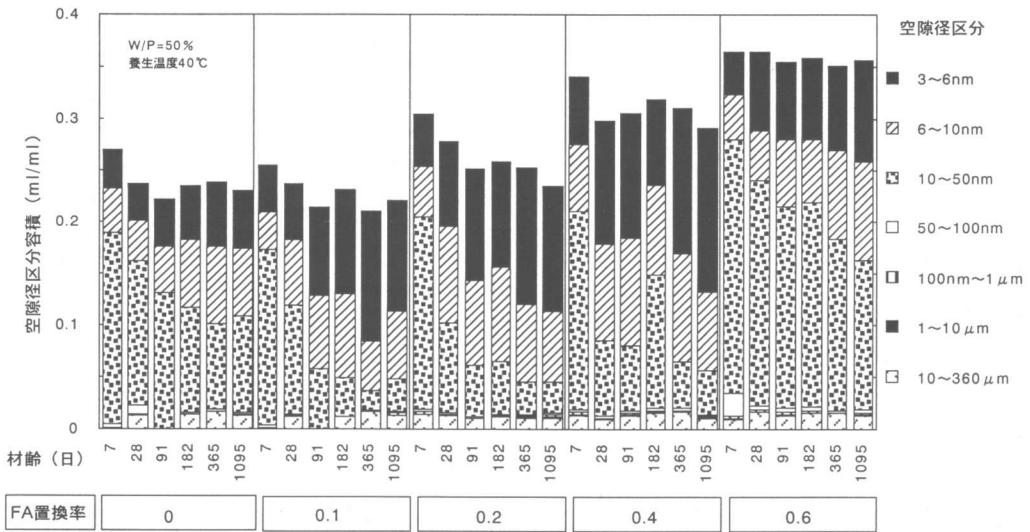


図-4 フライアッシュ置換率の異なるセメントペースト硬化体の空隙径区分容積の材齢変化

3nm~10nm が増加する。FA 置換率が 0.6 では空隙総容積はあまり減少しない

3.5 硬化体の空隙とポゾラン反応

BET 比表面積と同様に、各空隙径区分について FA 置換率 0 と各置換率における空隙量差を、式 (4) により FA 単位量あたりの空隙量差に換算し、FA 反応率との関係を図-5 に示す。

$$Pf_d = (Pr_d - P0_d \times (1 - f_r)) / f_r \quad (4)$$

Pf_d : 材齢 d 日の FA 単位量あたりの FA に起因する空隙量差

f_r : FA 置換率

$P0_d$: 材齢 d 日の FA 置換率 0 の空隙量

Pr_d : 材齢 d 日の FA 置換率 f_r の空隙量

Pf のうち空隙径 3nm ~ 10nm は FA の反応率と正の相関がある。C-S-H の緻密な組織の増加に由来すると予想される。FA 反応率 0% では無混合の場合と差が

なく、この空隙径区分は若材齢においても FA を置換したことによる影響がない。一方、空隙径 10nm~50nm では、FA の反応率と負の相関があり、FA のポゾラン反応の進行に伴い減少し、硬化体を緻密化している。しかし FA 反応率 0%、すなわち若材齢では、FA の置換により置換率 0 に比べこの空隙径区分が増加する。

このように FA をセメントに置換した硬化体

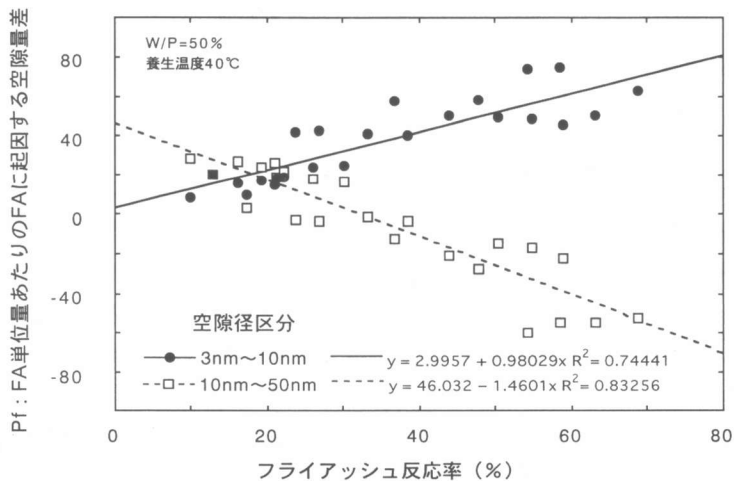


図-5 各材齢および置換率における単位フライアッシュが空隙量に及ぼす影響とフライアッシュ反応率の関係

の空隙組織・構造は、セメントの水和により形成される空隙・組織に FA のポゾラン反応により形成される組織を合せた空隙・組織であると結論できる。また FA のポゾラン反応により生じる空隙・組織の変化は、FA の反応量と比例しており、材齢の違いにより反応速度は変化するが、反応により生じる現象自体は変化していないことが推定できる。

3.6 硬化体の微細組織の観察

材齢 1 年の硬化体の研磨面の背面反射電子像を図-6 に示す。FA 置換率 0.4 では FA を置換したことにより CH の大きな結晶が析出する空間が置換率 0 よりも減少している。FA の形態は粒子毎に異なり中空の物、気泡や細粒の FA を含有する物また密実な物がある。研磨面に見られる空隙部分は明らかに FA 置換率 0.4 の方

が多い。しかし、ポロシメータで測定した空隙量は図-6 において視認できる $1\mu\text{m}$ 程度以上の空隙径区分では違いがない。また空隙量の材齢変化は滑らかであり、中空 FA の含有気泡は空隙量には反映されていないと考えられる。

材齢 3 年の硬化体の二次電子像を図-7 に示す。FA 置換率 0.4 では FA 自身またその近傍は緻密な水和物になっている。しかしそれ以外の部分は置換率 0 と類似している。図-7 の FA のポゾラン反応は一例であり粒子毎に種々の反応程度、反応形態が観察される。

図-8 に置換率 0.1 の二次電子像を示す。置換率 0.1 の反応率は 68% であり、置換率 0.4 に比べて明らかに FA の反応が進み、粒径 $20\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子までが反応しているのが観察される。

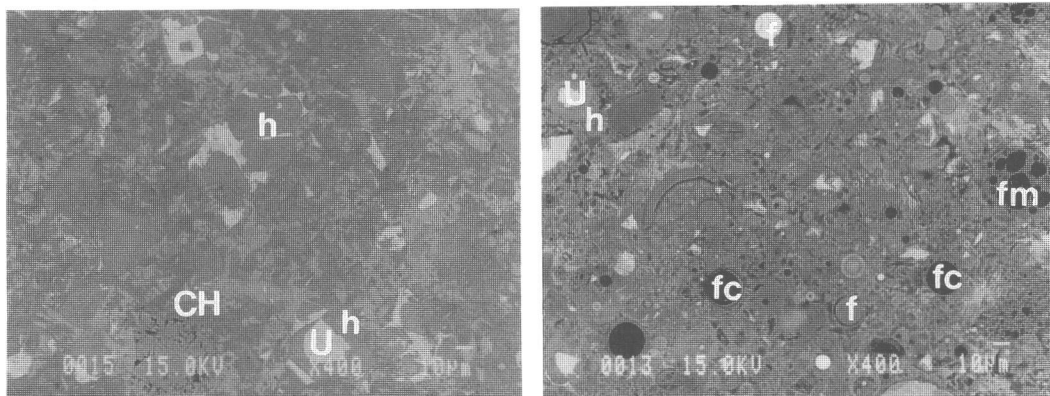


図-6 研磨面の背面反射電子像 材齢 1 年 (FA 置換率: 左 0, 右 0.4)

【h: C-S-H, CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, f: FA, fc: 中空 FA, fm: 多孔 FA, U: 未水和セメント】以下同じ

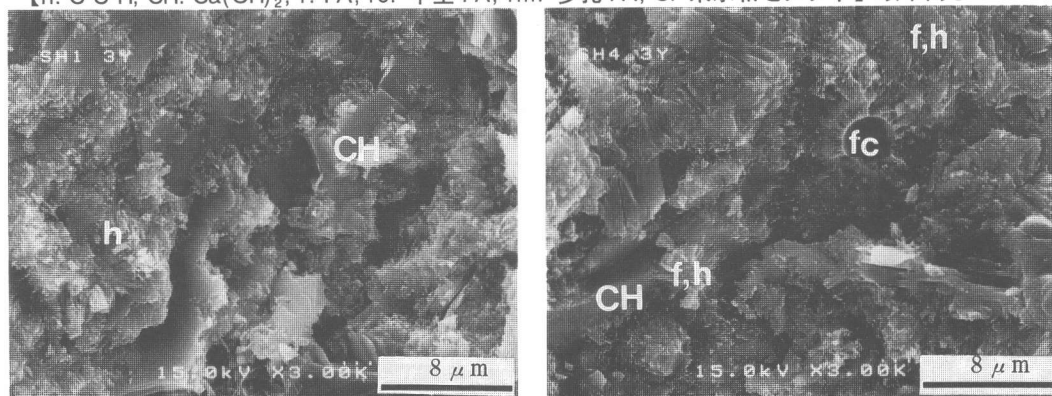


図-7 破断面の二次電子像 材齢 3 年 (FA 置換率: 左 0, 右 0.4)

図-7, 図-8 において視認できる空隙は数百 nm 以上であり, BET 比表面積で測定している値はさらに微細な表面積である。

4. 結論

セメントペースト硬化体中のポゾラン反応とセメントの水和反応は活性化する時期が異なるため硬化体の空隙・組織構造の経時変化におよぼす各々の影響は分離できると仮定し検証した。ポゾラン反応率を明らかにし空隙・組織構造との関係を考察し以下のことが明らかとなった。

- 1) フライアッシュ置換率および材齢の異なるセメントペースト硬化体について, フライアッシュのポゾラン反応率を指標とすれば硬化体に生じる空隙・BET 比表面積の変化を定量的に表すことが可能である。
- 2) フライアッシュのポゾラン反応により硬化体に生じる空隙・組織の変化はセメントの水和により形成される空隙・組織と合せたモデルで表す事ができる。
- 3) 窒素ガスにより測定した硬化体の BET 比表面積は, フライアッシュ置換率 0 の場合は材齢経過により増加する。フライアッシュを置換するとポゾラン反応量に比例して BET 比表面積が減少し, 緻密化していることが明かとなった。
- 4) 若材齢の空隙・組織に関して, 径 3nm~10nm の空隙はフライアッシュを置換した影響を受けないが, 径 10nm~50nm の空隙はフライアッシュ置換によって増加する。
- 5) フライアッシュの反応率とフライアッシュを混合したセメントペースト硬化体の径 3nm~10nm に相当する空隙量とは正の相関があり, 径 10nm~50nm の空隙量は負の相関がある。

参考文献

- 1) 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ゾ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報

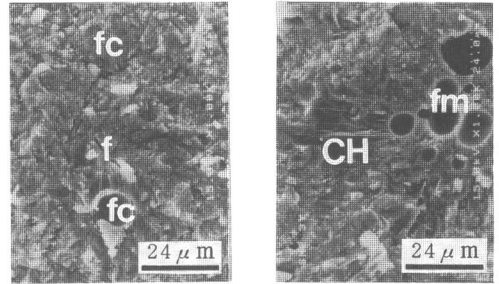


図-8 ポゾラン反応の進行した硬化体破断面の二次電子像 材齢 3年 (FA 置換率 0.1)

告集, Vol. 22, No. 2, pp. 67-72, 2000. 6

- 2) 内川浩: 混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果《その2》, セメント・コンクリート, No. 484, pp. 81-93, 1987. 6
- 3) 小早川真, 小津博, 羽原俊祐, 黄光律, 友澤史紀: 配合, 養生温度がフライアッシュのポゾラン反応率に及ぼす影響, 太平洋セメント研究報告, 第139号, pp. 14-27, 2000. 12
- 4) 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
- 5) 小早川真, 小津博, 佐藤道生, 鍵本広之: 中熱セメント硬化体中におけるフライアッシュのポゾラン反応, 第54回セメント技術大会講演要旨, pp. 122-123, 2000. 5
- 6) 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, セメント・コンクリート論文集, No. 53, pp. 96-101, 1999
- 7) 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
- 8) 近藤連一編: 多孔材料, 技報堂, pp. 300-339, 1973
- 9) 小早川真, 黄光律, 羽原俊祐, 友澤史紀: フライアッシュを内割・外割でセメントに混合したモルタル硬化体の空隙・組織構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 2, pp. 739-744, 1988. 7
- 10) Taylor, H. F. W.: Cement chemistry 2nd edition, Thomas Telford, pp. 272-280, 1997