

論文 フライアッシュを混和した早強ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす蒸気養生の影響

入江 正明^{*1}・佐藤 正己^{*2}・梅村 靖弘^{*3}・小泉 公志郎^{*4}

要旨: 本研究は、プレキャストコンクリート製品を対象としたフライアッシュを混和した早強ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす蒸気養生履歴の影響について明らかにしたものである。特に、蒸気養生工程として一般的な蒸気養生と前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間を短縮した促進蒸気養生がセメントとフライアッシュ (FA) の水和反応に及ぼす影響について検証した。その結果、促進蒸気養生においても C_3S の反応率が初期材齢より高いことから FA のポゾラン反応率も高くなり、早強ポルトランドセメントをベースとしたフライアッシュセメントに促進蒸気養生を適用しても早期脱型に必要な初期圧縮強度が確保できることを明らかにした。

キーワード: プレキャストコンクリート, フライアッシュ, 蒸気養生, 水和反応, XRD/リートベルト法

1. はじめに

産業副産物の中でも石炭火力発電所から発生する石炭灰は、東日本大震災後の原子力発電所の稼働停止に伴い増加しており¹⁾、その処理が大きな課題となりつつある。フライアッシュセメントはグリーン購入法特定調達品目に指定され、フライアッシュの消費促進が図られているが、欧米のようにコンクリート用混和材としての有効利用がなされていない。最近では、プレキャストコンクリート製品 (PCa 製品) へ利用されつつあり、地方公共団体のリサイクル認定製品として優先利用されている事例がある²⁾。一般に PCa 製品は、図-1 に示すプログラムに従った一般蒸気養生が推奨されているが、実際の工場では、公共工事が年度末に集中し製造出荷量が増大する現状や製品単価を低くするために製造効率を上げ早期に脱型する必要があることから、一般蒸気養生と異なり、前置時間、昇温速度、最高温度継続時間を短縮し、最高温度から常温に取出し急激に冷却して全体の蒸気養生時間を短縮させた図-1 に示すような 1 日 2 サイクル工程の促進蒸気養生が経験則的に実施されている例がある³⁾。この蒸気養生工程に関しては、土木学会のコンクリート標準示方書の施工編では、特に厳密な規定はなされていない⁴⁾。また、蒸気養生プログラムの違いによる圧縮強度発現性の比較は普通ポルトランドセメント、高炉セメントについて検討が行われているが⁵⁾、フライアッシュを混和したセメントの蒸気養生プログラムに関する研究事例が特に少ないのが現状である。そこで、著者らは、普通ポルトランドセメントならびにフライアッシュを混和したセメントの水和反応に与える蒸気養生履歴の影響について水和反応の観点から明らかにしてきた⁶⁾。さらに、今回は、寒冷地域の工場において、冬期に脱型強度の低下を避けるため使用されている早強ポルトランドセメントについて検証を行ったものである。検証では、普

通ポルトランドセメントならびに普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合を比較対象として、早強ポルトランドセメントならびに早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合について行った。さらに、蒸気養生プログラムについては、1 日 1 サイクル工程 (一般蒸気養生) と 2 サイクル工程 (促進蒸気養生) の場合について比較検証した。セメントの水和反応解析は、セメントの主鉱物であるエーライト (C_3S)、ビーライト (C_2S) およびフライアッシュ (FA) の反応率とケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) の生成量について行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合条件

使用材料として、結合材は普通ポルトランドセメント (N: 密度 3.16g/cm^3 , ブレーン値 $3260\text{cm}^2/\text{g}$) および早強ポルトランドセメント (H: 密度 3.13g/cm^3 , ブレーン値 $4720\text{cm}^2/\text{g}$) をフライアッシュ II 種 (FA: 密度 2.21g/cm^3 , ブレーン値 $4030\text{cm}^2/\text{g}$, 非晶質量 39.4%) により質量比で内割 30% 置換したものとした。細骨材は (社) セメント協会のセメント強さ用標準砂 (S: 表乾密度 2.62g/cm^3 , 吸水率 0.42%) を用いた。今回の実験ではモルタルにおいて圧縮強度試験を行い、セメントペーストにおいて水和反応を検討した。モルタル配合を表-1 に示す。ペースト配合はモルタル配合から細骨材を除いたものとした。

2.2 蒸気養生方法

図-1 に示すように蒸気養生槽内の温度プログラムは、前置時間、昇温速度、最高温度継続時間、降温速度からなり、前置温度を室温と同じ 20°C 、最高温度は 65°C 一定とした。表-2 に示すように 1 日 1 サイクルの一般蒸気養生は、前置時間を 2h、昇温速度を 15°C/h 、最高温度継続時間を 4h、降温速度を 4.5°C/h の徐冷降下としたプログラ

*1 独立行政法人 原子力安全基盤機構 核燃料廃棄物安全部 調査役 (正会員)

*2 日本大学 理工学部土木工学科 助教 博士(工学)(正会員)

*3 日本大学 理工学部土木工学科 教授 博士(工学)(正会員)

*4 日本大学 理工学部一般教育学科化学教室 准教授 博士(工学)(正会員)

ムであり 1 日 2 サイクルの促進蒸気養生は、前置時間を 0.5h、昇温速度を 30°C/h、最高温度継続時間を 2h、降温速度を最高温度から常温 20°C の環境条件下に暴露した急冷降下(実測モルタル内中心温度 45°C/h)したプログラムである。

2.3 試験項目

(1) 圧縮強度試験

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて行った。蒸気養生パターンごとにφ50×100mmのモルタル供試体を缶モールドで作製し、蒸気養生終了後は試験材材齢まで20°C恒温室でアルミテープにより封緘養生とした。試験材材齢は1, 3, 7, 14, 28, 91日とした。試験結果を表-3に示す。

(2) 分析用試料調整

硬化したセメントペースト供試体をダイヤモンドカッターでカットし、2.5mm角に粉砕した試料をアセトンで1日浸漬させて水和停止を行い、40°C乾燥炉内に1日入れてアセトンを蒸発させた試料を分析用試料とした。

(3) 水酸化カルシウム(CH)の生成量の定量

分析用試料を材齢1, 3, 7, 14, 28, 91日において、熱重量示差熱分析(TG-DTA)によって、水酸化カルシウム存在量を測定した。本研究のCH量は、水和停止後のサンプル質量に対する測定値とした。

(4) フライアッシュ未反応量の測定

浅賀らの研究を参考に⁷⁾、分析用試料1gを20mlの希塩酸(2mol/l)に入れ30分間攪拌し溶解後、不溶残分に5%の炭酸ナトリウム溶液を30ml入れて溶解させ、残った溶液を105°Cで乾燥して不溶残分を測定した。これらの不溶残分は水和生成物の結合水量の補正を行う必要があるため、結合水量を補正した不溶残分を式(1)より求め、この結合水量を補正した不溶残分と普通ポルトランドセメントにフライアッシュ(FA)を内割で質量比30%置換した未反応原材料を同様に溶解させ処理した残分との差分から式(2)よりFAの反応率を算出した⁸⁾。

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

$$b_d = (a_0 - a_d) / (a_0 / 100) \quad (2)$$

b_d : 材齢 d 日の FA の反応率 (%)

a_0 : 未水和時の混合セメントの不溶残分 (%)

a_d : 結合水量を補正した不溶残分 (%)

a_d' : 材齢 d 日の試料の不溶残分 (%)

IG_d : 材齢 d 日の試料の強熱減量 (%)

(5) セメント鉱物および水和物の定量

XRD/リートベルにより TOPAS (Bruker AXS) を用いて、星野らの手法に従った⁹⁾。定量は、エーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、間隙質(C₃A、C₄AF)、酸化マグネシウム(MgO)、二水セッコウ(Gyp)、半水セッコウ(Bas)、水酸化カルシウム(CH)、エトリンガイト(Aft)、モノサルフェ

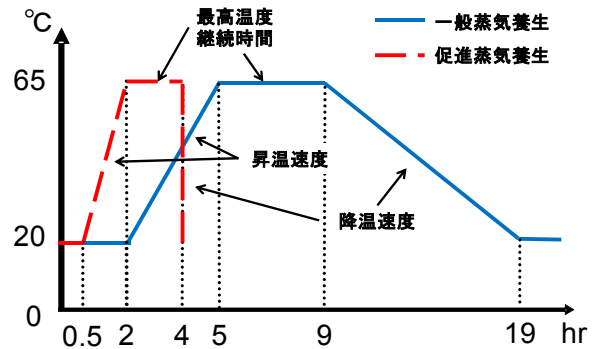


図-1 蒸気養生槽内の温度プログラム

表-1 モルタル配合

配合	W/B (%)	単位置量(kg/m ³)				
		W	B			S
			N	H	FA	
NPC	50	300	599	0	0	1348
NFC	50	292	410	0	175	1316
HPC	50	299	0	598	0	1346
HFC	50	293	0	410	176	1348

表-2 蒸気養生槽内温度プログラム

配合と蒸気養生条件	配合	蒸気養生条件			
		前置時間	昇温速度	最高温度継続時間	降温速度
		(h)	(°C/h)	(h)	(°C/h)
		A	B	C	D
NPC-L	NPC	2	15	4	4.5
NPC-S	NPC	0.5	30	2	45*
NFC-L	NFC	2	15	4	4.5
NFC-S	NFC	0.5	30	2	45*
HPC-L	HPC	2	15	4	4.5
HPC-S	HPC	0.5	30	2	45*
HFC-L	HFC	2	15	4	4.5
HFC-S	HFC	0.5	30	2	45*

*常温20°Cの環境条件下に暴露

表-3 圧縮強度測定結果 (単位: MPa)

配合と蒸気養生条件	材齢(日)					
	1	3	7	14	28	91
NPC-L	32.5	37.8	42.7	46.5	49.8	56.0
NPC-S	22.7	32.3	42.1	48.8	53.1	63.5
NFC-L	20.1	25.0	28.7	34.1	39.3	56.2
NFC-S	12.7	20.2	27.5	32.5	40.3	58.4
HPC-L	38.7	46.1	51.9	55.9	59.9	66.2
HPC-S	34.4	41.6	46.5	50.1	53.1	65.2
HFC-L	24.2	28.6	33.8	38.5	44.5	57.1
HFC-S	19.9	28.4	33.0	38.3	45.5	55.2

ート(AFm)、FAはピークの検出された鉱物(Mullite, Quartz, Magnetite)を対象とした。内部標準物質としてα-Al₂O₃(10mass%)を定量対象として、C-S-HおよびFAを含む非晶質を同時に定量した。さらに、その定量値と選択溶解法によるFA量、熱重量示差熱分析によるCH量から相組成を求めた。試験材材齢は1, 3, 7, 14, 28, 91日とした。

3. 実験結果と考察

3.1 圧縮強度発現性

普通ポルトランドセメントのみの配合 (NPC) および普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (NFC), さらに早強ポルトランドセメントのみの配合 (HPC) および早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (HFC) をそれぞれ一般蒸気養生 (L) および促進蒸気養生 (S) した場合の圧縮強度発現結果を 図-2 に示す。図-2(A) に示すように普通ポルトランドセメントの配合において促進蒸気養生した場合の圧縮強度は、一般蒸気養生した場合と比較して材齢 3 日までは約 15% 低下したが、7 日以降は大きくなり材齢の経過に伴い増加率が大きくなった。一方、図-2(C) に示すように早強ポルトランドセメントの配合において促進蒸気養生した場合は、一般蒸気養生した場合と比較して材齢 28 日までは各材齢で約 10% 低下し材齢 91 日で同等になった。また、一般蒸気養生の場合、早強ポルトランドセメントは、普通ポルトランドセメントと比較して、材齢の 91 日まで各材齢で約 15% 大きくなった。

次に、フライアッシュを混和した配合では、図-2(B) に示すように普通ポルトランドセメントをベースにフライアッシュを混和した配合では、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合と比較して初期材齢 1 日では約 40%, 3 日では 20% 低下したが、7 日以降は同等となった。図-2(D) に示すように早強ポルトランドセメントをベースにフライアッシュを混和した配合では、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合と比較して初期材齢 1 日では約 15% 低下したが 3 日以降は同等となった。

以上のことから、普通ポルトランドセメントの配合では、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生と比較して初期材齢では圧縮強度発現は低くなるが、長期材齢では強度増進率は大きくなり、一方、早強ポルトランドセメントでは、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生と比較して初期材齢から強度発現は低くなり、材齢 91 日で漸く同程度になることが分かった。また、フライアッシュを混和した配合では、ベースセメントが普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントともに促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合と比較して初期材齢 7 日程度までは圧縮強度発現は低下するが、その後は同等となり大きな強度差が生じないことが分かった。

3.2 セメント硬化体の相組成

普通ポルトランドセメントのみの配合 (NPC) および普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (NFC), さらに早強ポルトランドセメントのみの配合 (HPC) および早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (HFC) をそれぞれ一般蒸気養生 (L) および促進蒸気養生 (S) した場合の XRD/リートベルト法により得られたセメント硬化体の相組成を 図-3 に示す。

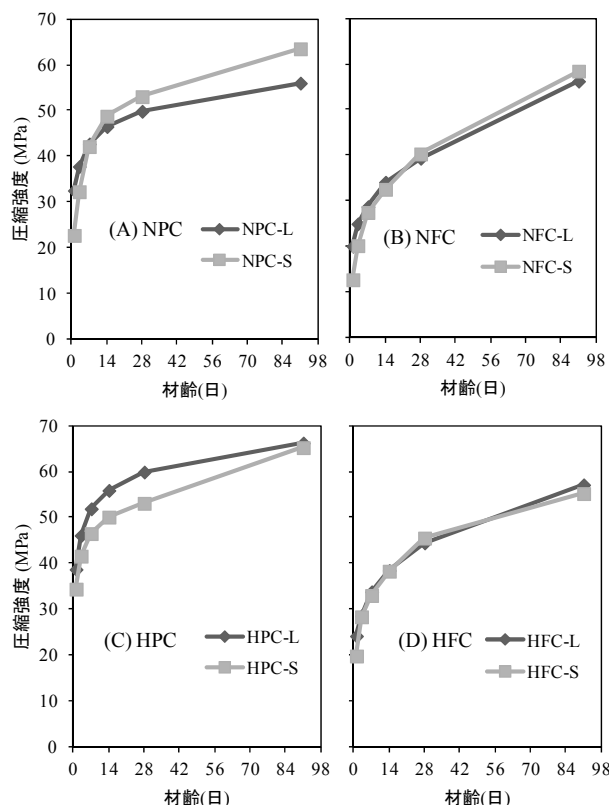


図-2 圧縮強度試験結果

普通ポルトランドセメントの配合において、促進蒸気養生した場合 (NPC-S) の C_3S , C_2S の反応率は、一般蒸気養生した場合 (NPC-L) と比較して、材齢 7 日までは大きく低下したが、その後は同程度となった。一方、早強ポルトランドセメントの配合においては、促進蒸気養生した場合 (HPC-S) の C_3S , C_2S の反応率は、一般蒸気養生した場合 (HPC-L) と比較して、材齢 1 日では低下したが、その後は同程度となった。普通ポルトランドセメントまたは早強ポルトランドセメントをベースセメントとしてフライアッシュを混和した配合における FA の反応率は、一般蒸気養生、促進蒸気養生ともに普通ポルトランドセメントベースにした場合 (NFC-L, NFC-S) は、早強ポルトランドセメントの場合 (HFC-L, HFC-S) と比較して半減した。図-4 に示すように、エトリンタイトの大きなピークは材齢 1 日から 91 日まで、すべての配合と蒸気養生プログラムで検出されなかった。また、エトリンタイトから転化するモノサルフェートの生成は、普通ポルトランドセメントの配合 (図-4(A), 図-4(B)) と比較して早強ポルトランドセメントの配合 (図-4(C), 図-4(D)) は少なくなるということが認められた。

3.3 エーライト (C_3S) の反応率への影響

普通ポルトランドセメントのみの配合 (NPC) および普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (NFC), さらに、早強ポルトランドセメントのみの配合 (HPC) および早強ポルトランドセメントにフライアッ

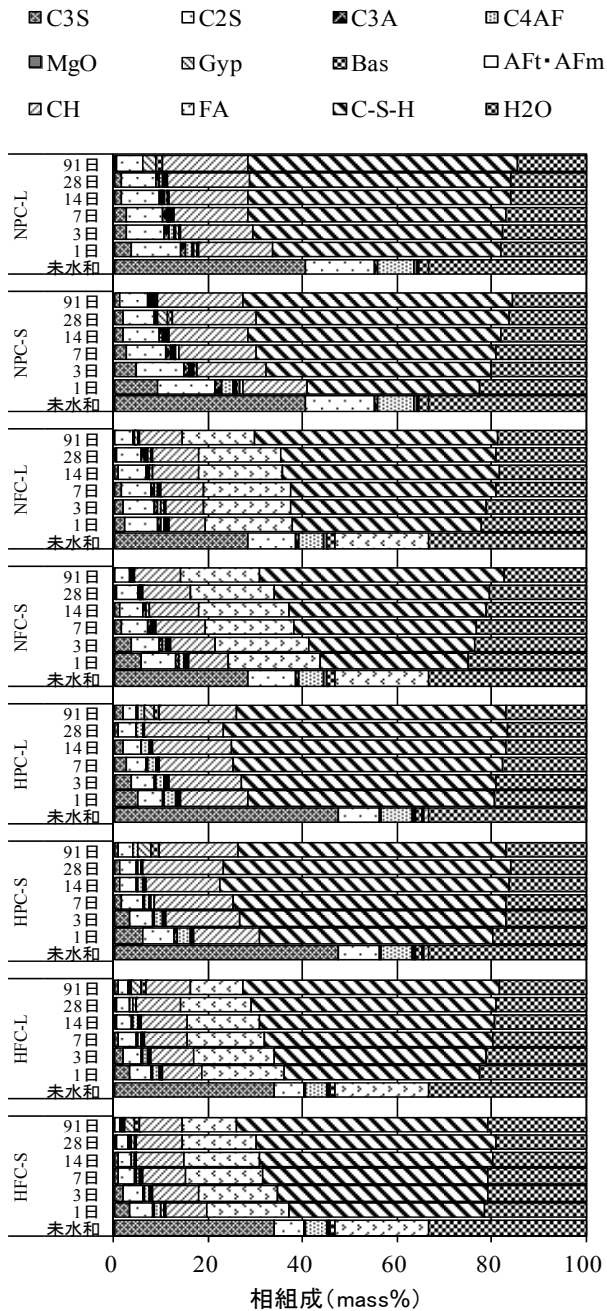


図-3 相組成

シュを混和した配合 (HFC) をそれぞれ一般蒸気養生 (L) および促進蒸気養生 (S) した場合のセメント鉱物の内、エーライト (C_3S) の反応率を図-5 に示す。図-5(A), 図-5 (B) に示すように、普通ポルトランドセメントおよび普通ポルトランドセメントをベースにフライアッシュを混和した配合において促進蒸気養生した場合の C_3S の反応率は、一般蒸気養生した場合と比較して材齢3日までは低下したが、7日以降は同程度となった。一方、図-5(C), 図-5(D)に示すように早強ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメントをベースにフライアッシュを混和した配合において促進蒸気養生した場合の C_3S の反

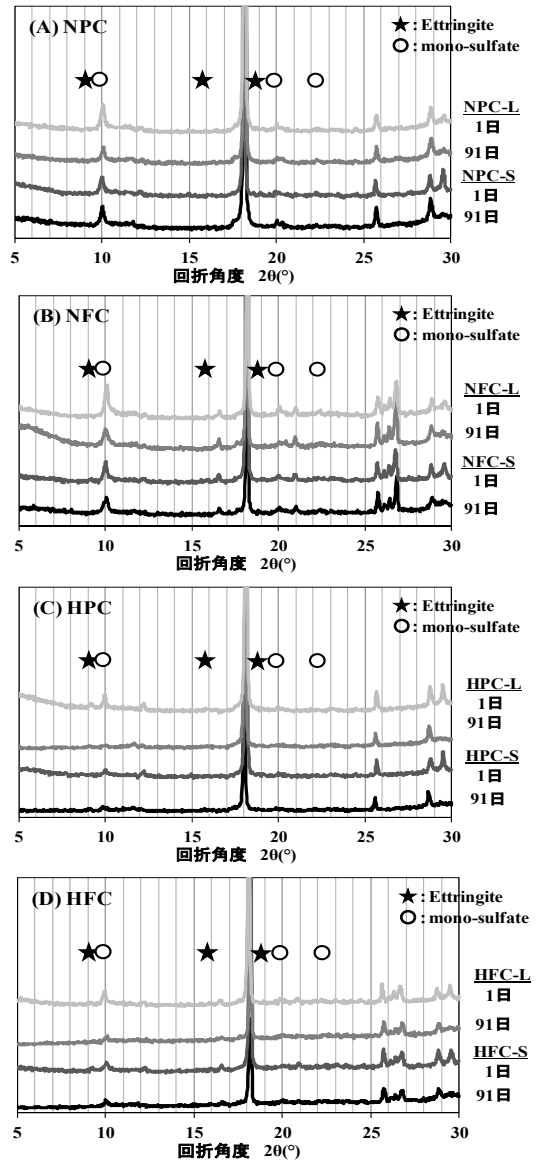


図-4 XRDパターン

応率は、一般蒸気養生した場合と比較して大きな違いが生じなかった。また、普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントの配合ならびに普通ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメントをベースにフライアッシュを混和した配合は、蒸気養生条件に関わらず、材齢14日以降の C_3S の反応率は95%以上となり材齢91日には98%に達しほぼすべてが反応した。

3.4 ビーライト (C_2S) の反応率への影響

普通ポルトランドセメントのみの配合 (NPC) および普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (NFC)、さらに早強ポルトランドセメントのみの配合 (HPC) および早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (HFC) をそれぞれ一般蒸気養生 (L) および促進蒸気養生 (S) した場合のセメント鉱物の内、ビーライト (C_2S) の反応率を図-6 に示す。図-6(A) に示すように、普通ポルトランドセメントの配合において促

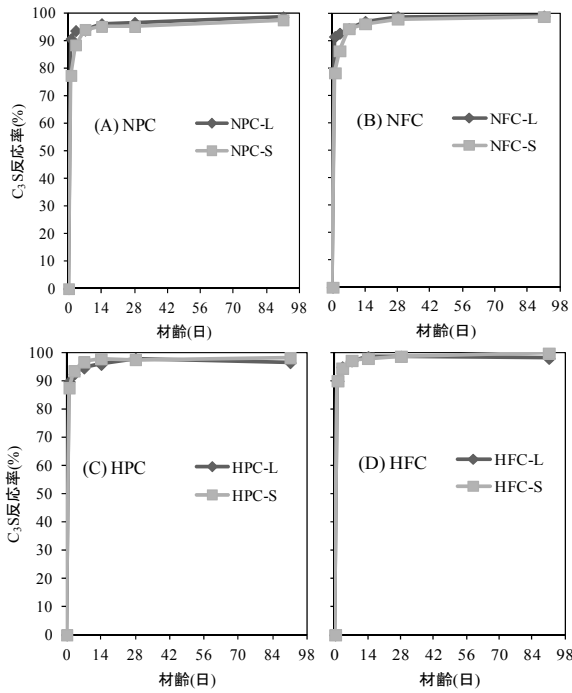


図-5 C₃S 反応率

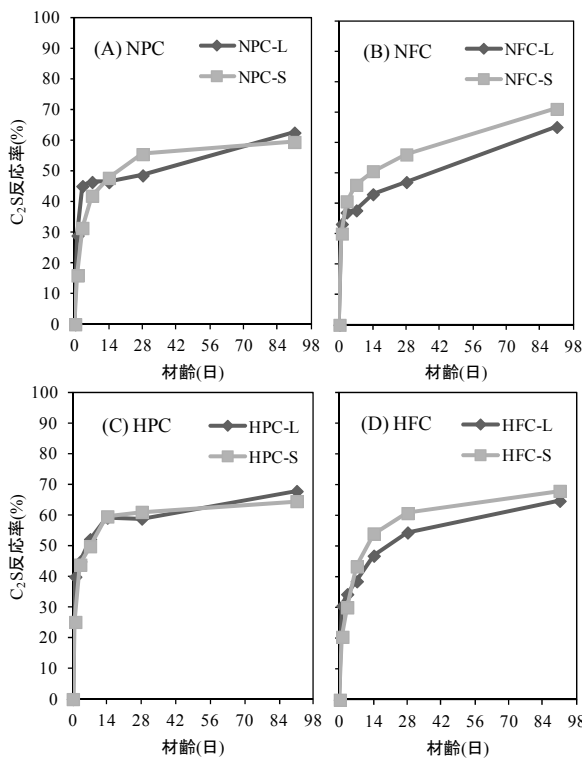


図-6 C₂S 反応率

進蒸気養生した場合のセメント鉱物の反応率は、一般蒸気養生した場合と比較して材齢 1 日では約 45% 低下、材齢 3 日では約 30%、材齢 7 日では約 10% したが、その後は同程度となった。一方、図-6 (C) に示すように早強ポルトランドセメントの配合においては材齢 1 日では約 35% 低下したが、その後は同程度となった。

図-6 (B) に示すように普通ポルトランドセメントをベ

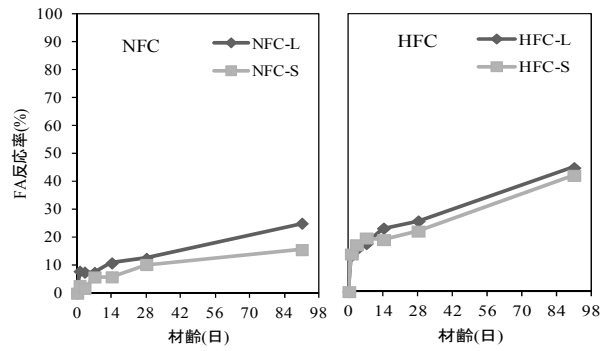


図-7 FA 反応率

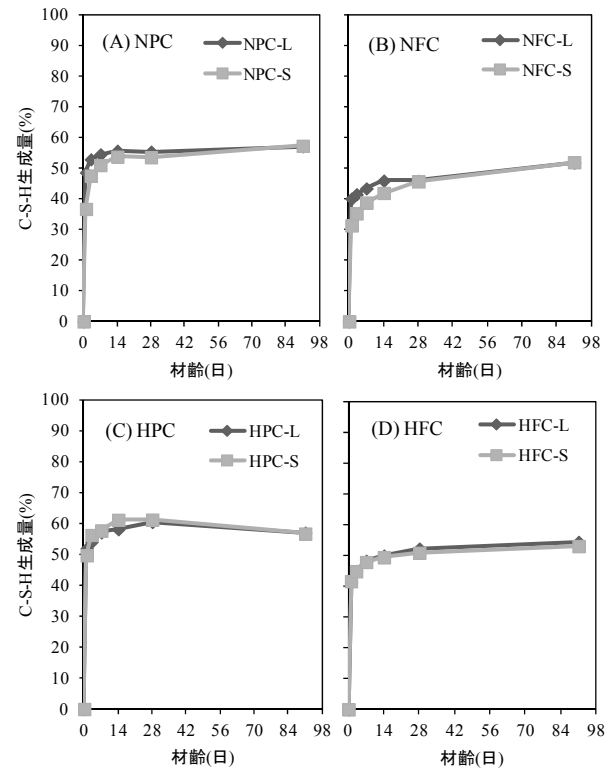


図-8 C-S-H 生成量

スにフライアッシュを混和した配合では、促進蒸気養生の場合は一般蒸気養生した場合と比較して初期材齢 1 日では約 15% 低下したが、3 日では約 15% 増加し、その後は約 20% 上回った。図-6 (D) に示すように早強ポルトランドセメントをベースしてフライアッシュを混和した配合は、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合と比較して初期材齢 1 日では約 35%、材齢 3 日では約 15% 低下したが、それ以降は 10~15% 程度上回った。

3.5 フライアッシュ (FA) 反応率への影響

普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (NFC) および早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (HFC) をそれぞれ一般蒸気養生 (L) および促進蒸気養生 (S) した場合のフライアッシュ (FA) の反応率を図-7 に示す。普通ポルトランドセメントをベースにした場合の FA 反応率は、早強ポルトラ

ルトランドセメントをベースした場合と比較して低く材齢 91 日でも約 50%低くなった。また、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合よりもさらに反応率は低くなった。

3.6 ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) 生成量への影響

普通ポルトランドセメントのみの配合 (NPC) および普通ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (NFC)、さらに、早強ポルトランドセメントのみの配合 (HPC) および早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和した配合 (HFC) をそれぞれ一般蒸気養生 (L) および促進蒸気養生 (S) した場合のケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) の反応率を図-8 に示す。図-8(A) に示すように、普通ポルトランドセメントの配合において促進蒸気養生した場合の C-S-H の生成量は、一般蒸気養生した場合と比較して材齢 1 日では約 25%、材齢 3 日では約 15%、材齢 7 日では約 10%低下したが、その後は同程度となった。一方、図-8(C) に示すように、早強ポルトランドセメントの配合においては材齢 1 日では約 5%低下したが、その後は同程度となった。

図-8 (B) に示すように普通ポルトランドセメントをベースにフライアッシュを混和した配合では、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合と比較して初期材齢 1 日では約 25%、3 日から 14 日まで 10~15%低下したが、その後は同程度となった。図-8(D)に示すように早強ポルトランドセメントをベースしてフライアッシュを混和した配合は、促進蒸気養生した場合は一般蒸気養生した場合と比較して大きな差異は生じなかった。

4. まとめ

圧縮強度発現は、ベースセメントである普通ポルトランドセメントまたは早強ポルトランドセメントのみの配合のそれぞれで促進蒸気養生と一般蒸気養生を行った場合、蒸気養生方法の違いで圧縮強度発現に大きな違いが生じた。一方、普通ポルトランドセメントまたは早強ポルトランドセメントにフライアッシュを混和したフライアッシュセメントの配合では、促進蒸気養生を行った場合、一般蒸気養生と比較して初期材齢で若干低くなったが、それ以降の材齢で大きな差異は生じず同等となった。また、ベースセメントが早強ポルトランドセメントの場合は普通ポルトランドセメントと比較して、材齢 1 日で約 55%、3 日で約 40%の強度増進となった。この圧縮強度の結果を水和反応からみると、早強ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントよりも促進蒸気養生においても C_3S の反応率は大きく影響を受けず材齢 1 日より高い反応率を示しており、さらに、早強ポルトランドセメントは、普通ポルトランドセメントよりも C_3S の成分が多いことから十分なカルシウム (Ca^{2+}) が溶出したことが推察される。その結果、フライアッシュ (FA) のポズラン反応が活性化し早強ポルトランドセメントの場合の FA の反応率が普通ポ

ルトランドセメントよりも高くなったものと考えられる。

以上のことから、フライアッシュセメントを使用したプレキャストコンクリート製品の製造において、冬期の脱型強度の低下とそれに伴う製造効率の低下を避ける方法として、ベースセメントを普通ポルトランドセメントから早強ポルトランドセメントに切り替え、一般蒸気養生から前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間を短縮した促進蒸気養生を適用する方法が有効であることが示唆された。

謝辞：本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金 (基盤研究 (C)、課題番号 23560555、研究代表者：梅村靖弘) の助成により実施いたしました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 財団法人石炭エネルギーセンター：石炭灰発生量データ (平成 7 年~平成 21 年), pp.1-2, 2011
- 2) 日本コンクリート工学会：「プレキャストコンクリート製品の課題と展望」に関するシンポジウム報告書, pp.13-18, 2008.3
- 3) 日本コンクリート工学会：プレキャストコンクリート製品の設計と利用研究委員会報告書, p.57-115, 2009.8
- 4) 土木学会：コンクリート標準示方書[施工編], pp.420-435, 2010.11
- 5) 社団法人セメント協会：コンクリート専門委員会報告 F-53「蒸気養生条件がコンクリートの強度発現に及ぼす影響」, pp.2-9, 2006.3
- 6) 入江正明, 佐藤正己, 梅村靖弘：フライアッシュセメントの水和反応とケイ酸カルシウム水和物に及ぼす蒸気養生の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.127-132, 2013.7
- 7) 浅賀喜与志ほか：セメント - 石英系水熱反応における未反応石英の定量, 窯業協会誌 No.90, pp.397-400, 1982.7
- 8) 小早川真, 坂井悦郎, 大門正機, 佐藤道生：フライアッシュのポズラン反応がコンクリートの圧縮強度発現に及ぼす影響, 無機マテリアル学会, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 15(334), pp.137-145, 2008.5
- 9) 星野清一, 山田一夫, 平尾宙, 山下弘樹：石灰石微粉末を添加したセメントの X 線回折/リートベルト法による水和反応解析と強度発現機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.47-54, 2006.2