

論文 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

入江 正明^{*1}・佐藤 正己^{*2}・梅村 靖弘^{*3}

要旨: 本研究は、プレキャストコンクリート製品用フライアッシュセメントを蒸気養生した場合の養生工程における前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間が水和反応とケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)に及ぼす影響について XRD/リートベルト法による水和反応解析、選択溶解法、トリメチルシリル誘導体化法(TMS 法)によるC-S-Hのケイ酸鎖の重合度を用いて検証した。その結果、C₃SおよびFAの反応率と比較してC₂Sの反応率は、最高温度継続時間と降温速度に大きく影響を受けることが明らかとなった。また、C-S-H生成量は各々の養生工程を短縮しても減少は認められず、最高温度継続時間と降温時間の短縮で材齢28日以降若干増加した。C-S-Hのケイ酸鎖長の重合は、最高温度継続時間と降温時間の短縮により材齢28日まで遅延しその後は同程度となった。

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

平成13年に循環型社会形成推進基本法ならびに資源有効利用促進法が施行され、各種の産業副産物をコンクリート混和材料として積極的に利用していくことが建設業界にも大きく求められている。産業副産物の中でも石炭火力発電所から発生するフライアッシュは年々増加しており、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¹⁾。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を行っているが、性能照査型となった土木学会のコンクリート標準示方書では、特に厳密な規定がなされていない²⁾。一方、実際の工場では、公共工事が年度末に集中することから製造出荷量を増加させる必要性が生じている現状や製造効率を上げ製品単価を低くするため早期に脱型する必要があることから、前置時間、昇温時間、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を行っている³⁾。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⁴⁾。しかし、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、本研究は、PCa製品へのフライアッシュの利用拡大を図るために、蒸気養生履歴がフライアッシュを用いたセメントの水和反応に与える影響を明らかにすることを目

的としたものである。セメントの水和反応解析では、セメントの主鉱物であるC₃S、C₂Sの水和反応およびフライアッシュのポゾラン反応とケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の生成量への蒸気養生プログラムの各工程の影響について常温養生と比較して検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合条件

使用材料は結合材を普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³, ブレーン値3260cm²/g)に対し、フライアッシュII種(密度2.21g/cm³, ブレーン値4030cm²/g, 非晶質量39.4%)を質量比で内割30%置換し、細骨材は(社)セメント協会のセメント強さ用標準砂(表乾密度2.62g/cm³, 吸水率0.42%)を用いた。今回の実験ではモルタルにより圧縮強度試験を行い、セメントペーストにより水和反応を検討した。モルタル配合を表-1に示す。セメント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に示す蒸気養生槽内の温度プログラムにおいて、前置時間、昇温速度、最高温度継続時間、降温速度を変化させたプログラムを表-2のように6パターン設定し、圧縮強度発現性と水和反応を比較検討した。本研究では、前置温度を室温と同じ20°C、最高温度は65°C一定とした。そして、前置時間を2hと0.5h、昇温速度を15°C/hと30°C/h、最高温度継続時間を4hと2h、降温速度を4.5°C/hの徐冷降下と最高温度から常温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)に変化させた。さらに、実工場における1日2サイクル工程の蒸気養生の検証として、全蒸気養生工程を短縮させた促進蒸気養生A05B30C2を設定した。蒸気養生終了後、20°C恒温室で封

*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 助手 工博 (正会員)

*3 日本大学 理工学部土木工学科 教授 工博 (正会員)

かん養生を行った。さらに、蒸気養生を行っていない場合と蒸気養生の比較をするため、練混ぜ直後に20℃恒温室で封かん養生した常温養生(Normal Curing)を行った。

2.3 試験項目

(1) 圧縮強度試験

JISA 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて行った。蒸気養生プログラムごとに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齢まで20℃恒温室でアルミテープにより封かん養生とした。試験材齢は1, 3, 7, 14, 28, 91日とした。試験結果を表-3に示す。

(2) 水和反応分析用試料調整

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角に粉碎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℃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

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、分析用試料中の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⁵⁾、分析用試料1gを20cc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30cc入れて溶解させ、残った溶液を105℃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(2)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(1)よりFAの反応率を算出した⁶⁾。

$$b_d = (a_0 - a_d) / (a_0 / 100) \quad (1)$$

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

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/リートベルト法によりTOPAS(Bruker AXS)を用い星野らの手法に従った⁷⁾。定量は、エーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、間隙質(C₃A, C₄AF)、ペリクレース(Periclase)、石こう(二水、半水)、水酸化カルシウム(CH)、エトリンガイトの各セメント鉱物、水和物と内部標準物質としてα-Al₂O₃を定量対象としC-S-HおよびFAを含む非晶質量を

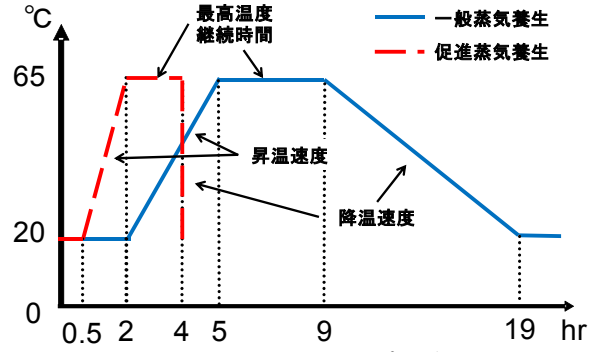


図-1 蒸気養生槽内の温度プログラム

表-1 モルタル配合

W/B (%)	S/B	単用量(kg/m ³)			
		W	B		S
			C	FA	
50	2.25	292	410	175	1316

表-2 蒸気養生槽内温度プログラム

蒸気養生パターン	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
A20B15C4D	2	15	4	4.5
A05B15C4D	0.5	15	4	4.5
A20B30C4D	2	30	4	4.5
A20B15C2D	2	15	2	4.5
A20B15C4	2	15	4	45 [*]
A05B30C2	0.5	30	2	45 [*]

^{*}常温20℃の環境条件下に暴露

表-3 圧縮強度測定結果

単位(N/mm²)

蒸気養生パターン	材齢(日)					
	1	3	7	14	28	91
A20B15C4D	20.1	25.0	28.7	34.1	39.3	56.2
A05B15C4D	19.5	25.5	29.9	35.1	42.8	56.2
A20B30C4D	20.2	24.4	30.4	35.4	40.2	58.9
A20B15C2D	19.5	24.2	28.3	33.8	42.0	55.4
A20B15C4	17.8	23.9	30.1	35.2	42.1	60.4
A05B30C2	12.7	20.2	27.5	32.5	40.3	58.4
Normal curing	6.2	19.1	29.3	37.2	45.0	64.4

同時に測定した。その定量値と間隙水量(H)、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。試験材齢は1, 3, 7, 14, 28, 91日とした。

(6) ケイ酸カルシウム水和物のケイ酸鎖長の測定

本研究では、熱養生による水和反応の進行に伴ってC-S-Hのケイ酸の重合度が、変化する傾向を知るために、ケイ酸鎖の鎖長分布を測定した。ケイ酸鎖の鎖長分布の測定は、著者ら⁸⁾のTMS誘導体化法(TMS法)に準じ、ペースト試料にTMS誘導化を行い、得られたTMS誘導体をガスクロマトグラフィーにより分析し、単量体~6量体までのケイ酸イオンの構成比(ケイ酸鎖の重合度)を測定した。また、ケイ酸鎖はシリケート相(C₃S, C₂S)およびC-S-Hのシリケート成分の内訳に相当すると考えられるが、相組成の質量比とケイ酸鎖の鎖長分布のモル分率を単純に比較することはできない。また、セメント鉱物であるC₃SやC₂S中にはケイ酸イオンが単量体の状態で存在し、これら

が水和することでC-S-Hを生成する過程において、ケイ酸イオンは鎖状に重合し多量体にシフトするとされているが、未反応のC₃S、C₂S由来のケイ酸鎖とセメント鉱物の水和およびFAのポズラン反応により生成してできたC-S-H由来のケイ酸鎖の区別は不可能である。そこで、著者らの既往の研究に準じ⁸⁾、容積比に換算した。容積比への換算は、式(3)のとおりTMS誘導体化法により求めたケイ酸鎖のモル分率に鎖長数(m=1~6)とリートベルト法により求めたC₃S、C₂S、C-S-Hの総シリケート相の容積を乗じることにより行った。その際、容積比へ正確に換算するには各鎖長のC-S-Hの分子量と密度を用いて各鎖長の容積比を求める必要があるが、CaとSiの結合割合(C/Si)、密度共に明確にされていないため、その鎖長(ケイ素(Si)数)に比例すると仮定し算出した。

$$F_{mn} = m \times M_{mn} \times V_n \quad (3)$$

材齢n日のm量体構成比率: F_{mn} (m=1~6) (vol.%)

材齢n日のm量体モル分率: M_{mn} (m=1~6) (mol%)

材齢n日の総シリケート総容積: V_n (vol.%)

また、3量体以上のケイ酸鎖は構成比率が小さく重合の進行を適切に評価するのは難しい。そこで、便宜的に求めた2~6量体の構成比率から式(4)を用いて平均重合度構成比を求め、さらに、式(5)より、練混ぜ前の未水和セメントの平均重合度構成比(DP₀)に対する各材齢の平均重合度構成比(DP_n)の変化率(R_n)を求めケイ酸鎖の重合の進行の指標とした。

$$DP_n = \sum_{m=2}^6 F_{mn} \quad (4)$$

材齢n日の2~6量体の平均重合度構成比: DP_n

$$R_n = DP_n / DP_0 \quad (5)$$

材齢n日の平均重合度構成比の変化率: R_n

未水和セメント2~6量体の平均重合度構成比: DP₀

材齢n日の2~6量体の平均重合度構成比: DP_n

3. 実験結果と考察

3.1 蒸気養生履歴が及ぼす圧縮強度発現性への影響

一般蒸気養生であるA20B15C4Dを基準として、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間を短縮させた場合と全蒸気養生工程を短縮させたA05B30C2および常温養生における各々の圧縮強度との比較を図-2に示す。

図-2(A)、図-2(B)、図-2(C)より、前置時間を2hから0.5hに短くした場合、昇温速度を15°C/hから30°C/hに早めた場合、最高温度継続時間を4hから2hに短くした場合は、初期材齢1日から材齢91日まで顕著な圧縮強度の減少は認められなかった。図-2(D)より、降温速度を4.5°C/hの徐冷降下から45°C/hの急冷降下に変化させた場合、初期材齢

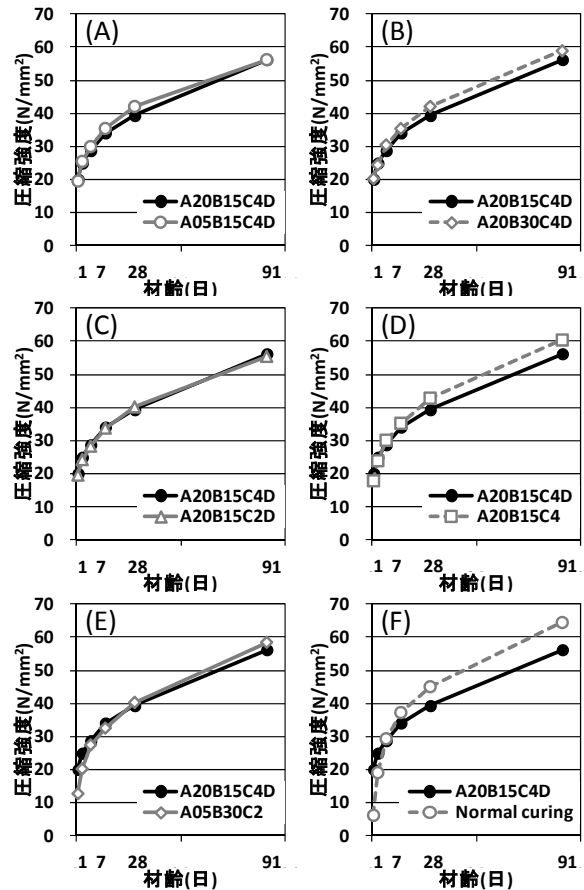


図-2 蒸気養生履歴が及ぼす圧縮強度への影響

1日に約10%低下し、材齢7日で同等となり材齢28日以降5%程度増加した。図-2(E)より、促進蒸気養生のA05B30C2においては、一般蒸気養生のA20B15C4Dと比較し、初期材齢1日に約35%、材齢3日で約20%低下し、材齢28日以降は同等となった。図-2(F)より、一般蒸気養生のA20B15C4Dは常温養生と比較し、材齢1日に約70%、材齢3日に約25%高くなったが、材齢7日に同等となり、材齢14日以降は10%以上低下した。

3.2 蒸気養生履歴が硬化体の相組成へ与える影響

図-3に、一般蒸気養生であるA20B15C4Dを基準として、前置時間を短縮させた場合のA05B15C4Dと全蒸気養生工程を短縮させたA05B30C2のXRD/リートベルト法により得られたセメント硬化体のXRDパターンをそれぞれ示す。

前置時間の短縮は凝結始発時間前に温度上昇させることで、間隙質の水和反応促進によって偽凝結を起こしセメントからのカルシウムの溶出を抑制して、C₃SとC₂Sの水和反応の進行を阻害することが考えられたが、水和反応の遅延は認められなかった。さらに、膨張性があるエトリンガイトの異常生成は認められず、エトリンガイトから転化されるモノサルフェートの生成も認められなかった。

3.3 蒸気養生履歴が及ぼすC₃S反応率への影響

一般蒸気養生であるA20B15C4Dを基準として、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間を短縮させた

場合と全蒸気養生工程を短縮させた A05B30C2 および常温養生における各々の C₃S の反応率との比較を図-4 に示す。

図-4 (A), 図-4 (B), 図-4 (C), 図-4 (D) より, 前置時間, 昇温時間, 最高温度継続時間, 降温時間を短縮しても初期から長期材齢まで C₃S の反応率への影響は認められなかった。図-4 (E) より, 促進蒸気養生の A05B30C2 においては, 一般蒸気養生の A20B15C4D と比較し, 初期材齢 1 日に約 15% 低下したが, 材齢 7 日以降は同等となった。

図-4 (F) より, 一般蒸気養生の A20B15C4D は, 蒸気養生を行わない常温養生と比較して, 材齢 1 日に約 30%, 材齢 3 日に約 15% 高くなったが, 材齢 7 日以降は同等となった。

3.4 蒸気養生履歴が及ぼす C₂S 反応率への影響

一般蒸気養生である A20B15C4D を基準として, 前置時間, 昇温時間, 最高温度継続時間, 降温時間を短縮させた場合と全蒸気養生工程を短縮させた A05B30C2 および常温養生における各々の C₂S の反応率との比較を図-5 に示す。

図-5 (A) より, 前置時間を短縮した場合, 材齢 1 日に約 5% 低下したが, 材齢 3 日以降同等となり, 材齢 28 日以降に約 5% 以上高くなった。図-5 (B) より, 昇温時間を短縮した場合, 材齢 7 日までは同等となったが, 材齢 14 日, 28 日にそれぞれ約 3%, 10% 高くなり, 材齢 91 日に 5% 以上の低下が認められた。図-5 (C) より, 最高温度継続時間を短縮した場合, 材齢 3 日まで同等となり, 材齢 7 日以降に約 5% 以上高くなった。図-5 (D) より, 降温時間を短縮した場合, 材齢 1 日は約 10% 低下したが, 材齢 3 日で同等となり, 材齢 7 日以降は約 3% 以上高くなった。図-5 (E) より, 促進蒸気養生の A05B30C2 は, 一般蒸気養生の A20B15C4D と比較し, 材齢 1 日は同等となり, 材齢 3 日以降に 5% 以上高くなった。図-5 (F) より, 一般蒸気養生の A20B15C4D は蒸気養生を行わない常温養生と比較し, 材齢 7 日まではほぼ同等となり, 材齢 14 日以降に 10% 近く高くなった。

3.5 蒸気養生履歴が及ぼす FA 反応率への影響

一般蒸気養生である A20B15C4D を基準として, 前置時間, 昇温時間, 最高温度継続時間, 降温時間を短縮させた場合と全蒸気養生工程を短縮させた A05B30C2 および常温養生における各々の FA の反応率との比較を図-6 に示す。

図-6 (A), 図-6 (B), 図-6 (C), 図-6 (D) より, 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場合, 初期材齢から長期材齢までほぼ同等となった。図-6 (E) より, 促進蒸気養生の A05B30C2 は, 一般蒸気養生の A20B15C4D と比較し, 全材齢で 5%~10% の低下が認められた。図-6 (F) より, 一般蒸気養生の A20B15C4D は蒸気養生を行わない常温養生と比較し, 材齢 28 日までは約 10% 以上低下したが, 材齢 91 日に同等となった。

3.6 蒸気養生履歴が及ぼす C-S-H 生成量への影響

一般蒸気養生である A20B15C4D を基準として, 前置時間, 昇温時間, 最高温度継続時間, 降温時間を短縮させた

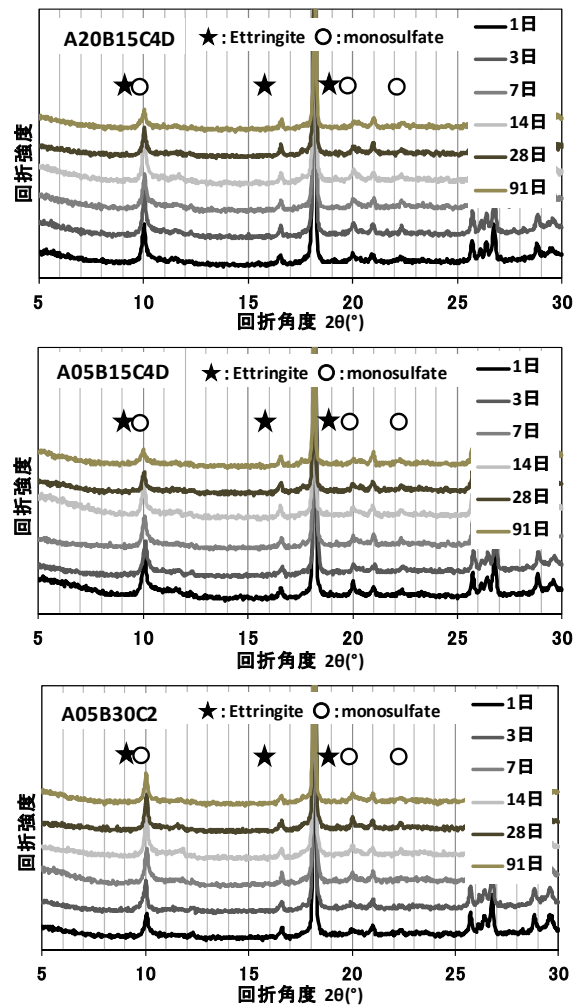


図-3 XRD パターン

場合と全蒸気養生工程を短縮させた A05B30C2 および常温養生における各々の C-S-H 生成量との比較を図-7 に示す。

図-7 (A), 図-7 (B), 図-7 (C), 図-7 (D) より前置時間, 昇温時間, 最高温度継続時間, 降温時間を短縮した場合, 全材齢でほぼ同等の生成量となった。図-7 (E) より, 促進蒸気養生の A05B30C2 は, 一般蒸気養生の A20B15C4D と比較し, 材齢 1 日で約 10%, 材齢 14 日まで 5% 以上少なくなった。しかし, 材齢 28 日以降同等の生成量となった。図-7 (F) より, 一般蒸気養生の A20B15C4D は蒸気養生を行わない常温養生と比較し, 材齢 3 日まで 10% 以上多くなったが, 材齢 14 日以降同等となった。この結果は, 著者らの既往の研究において, 普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストに対して蒸気養生を行った場合の C-S-H 生成量と比較して, FA 反応率が増進することにより材齢 28 日以降の C-S-H 生成量の増進が大きい結果となった⁹⁾。

3.7 蒸気養生履歴が及ぼす C-S-H のケイ酸鎖長の重合度への影響

一般蒸気養生である A20B15C4D を基準として, 前置時間, 昇温時間, 最高温度継続時間, 降温時間を短縮させた場合と全蒸気養生工程を短縮させた A05B30C2 および常温養生における各々の C-S-H のケイ酸鎖長の比較を図-8 に

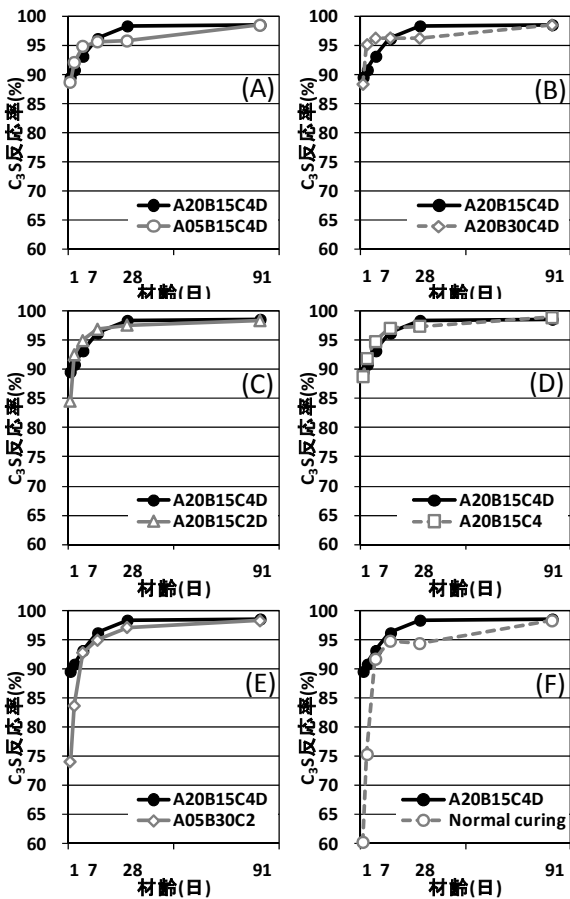


図-4 蒸気養生履歴が及ぼす C₃S 反応率の影響

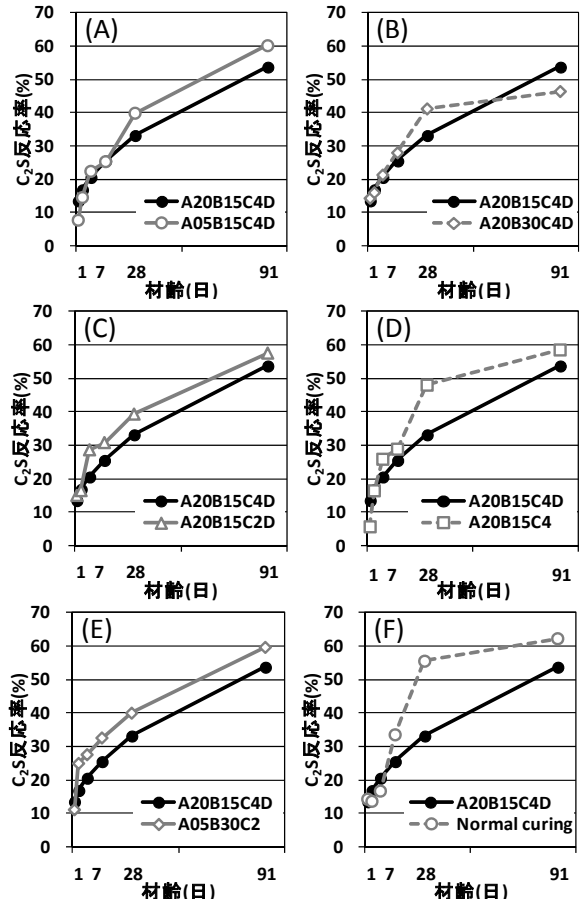


図-5 蒸気養生履歴が及ぼす C₂S 反応率の影響

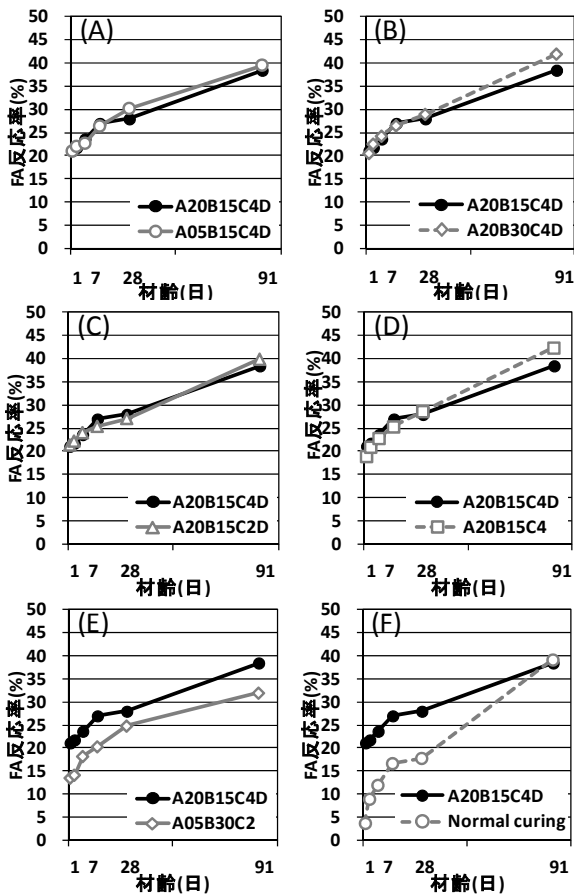


図-6 蒸気養生履歴が及ぼす FA 反応率の影響

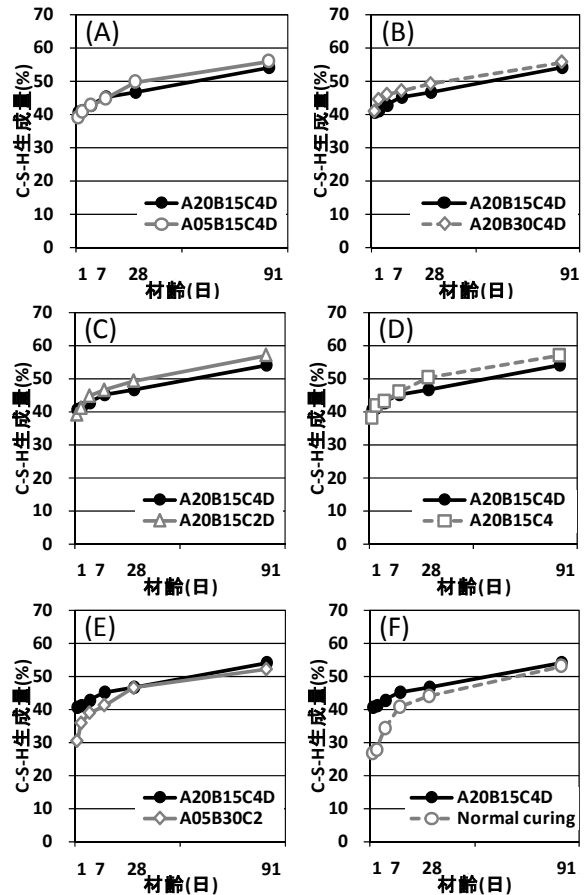


図-7 蒸気養生履歴が及ぼす C-S-H 生成量の影響

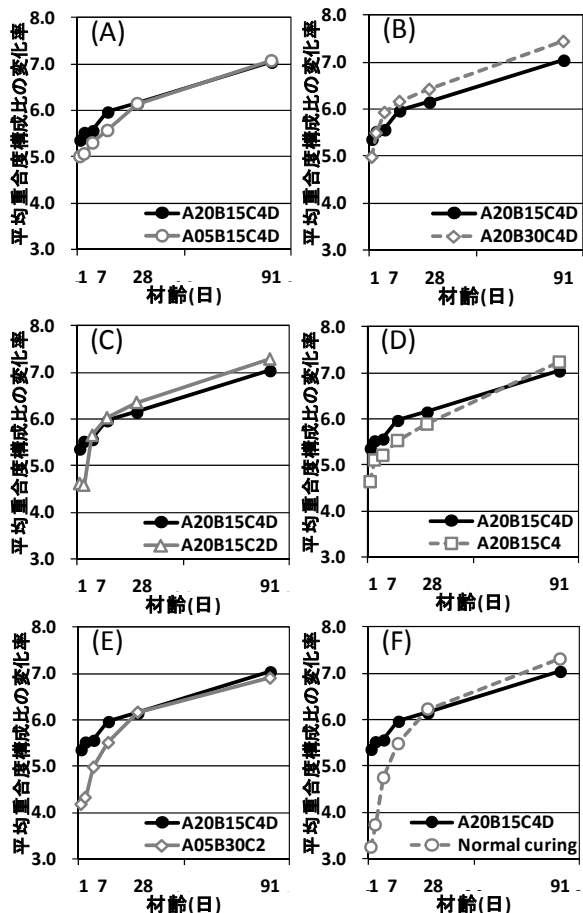


図-8 蒸気養生履歴が及ぼす平均重合度構成比の変化率

示す。

図-8 (A) より前置時間の短縮には影響を受けず、図-8 (B) より昇温時間の短縮で、材齢 7 日以降に重合度の増加傾向が認められた。図-8 (C) より最高温度継続時間の短縮で初期材齢では重合度が低下し、材齢 28 日以降は同程度となった。図-8 (D) より降温時間の短縮で初期材齢から材齢 28 日まで重合度は低下したが、その後増進して材齢 91 日で同程度となった。図-8 (E) より、促進蒸気養生の A05B30C2 は、一般蒸気養生の A20B15C4D と比較し、初期材齢では減少し 28 日以降は同程度になった。図-8 (F) より、一般蒸気養生は常温養生と比較して、材齢 28 日まででは約 10%以上増加したが、材齢 91 日に若干下回った。

4. まとめ

圧縮強度は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間の各々を短縮しても低下は認められなかった。この圧縮強度結果を水和反応から見ると C_3S と FA の反応率は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間の各々を短縮しても低下は認められなかった。一方、 C_2S 反応率は、前置時間、昇温時間を短縮しても低下は認められず、最高温度継続時間、降温時間を短縮すると材齢 7 日以降に増進することが認められた。したがって、C-S-H 生成量は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間

の各々を短縮しても減少は認められず最高温度継続時間と降温時間の短縮で材齢 28 日以降、若干の増加が認められた。C-S-H のケイ酸鎖長の重合は、昇温時間の短縮（昇温速度の増加）で進行することが認められた。最高温度継続時間と降温時間の短縮で C-S-H の生成量は減少しないが、材齢 28 日までケイ酸鎖の重合は遅延することが認められた。一般蒸気養生と比較して、促進蒸気養生は、 C_3S の反応率は初期材齢で大きく低下したが、7 日以降は同程度となり、FA の反応率は全材齢で約 10%程度低下したが、それに反して C_2S 反応率は材齢 7 日以降、約 10%高くなった。それに連関して C-S-H 量とそのケイ酸鎖の重合度も材齢 28 日以降は同程度になった。その結果、圧縮強度は、初期材齢で低下したが材齢 14 日以降は同等になった。

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)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
- 2)土木学会：コンクリート標準示方書[施工編], pp.420-435, 2007.3
- 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) 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
- 5)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
- 6)小早川真, 坂井悦郎, 大門正機, 佐藤道生：フライアッシュのボゾ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
- 7)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
- 8)佐藤正己, 梅村靖弘, 小泉公志郎：シリカフェームと高性能減水剤を用いた超高強度セメント硬化体の水和反応, セメント・コンクリート論文集, vol.64, pp.442-449, 2011.2
- 9)尾畑展宏, 鏡健太, 梅村靖弘：普通ポルトランドセメントの圧縮強度発現性と水和反応に及ぼす蒸気養生履歴の影響, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.67, V-433, pp.865-866, 2012.8