

論文 フライアッシュセメント硬化体の圧縮強度推定に関する基礎的研究

梅木 翔太*1・丸山 一平*2

要旨：本研究では、普通ポルトランドセメントにフライアッシュを7%、14%で置換し、圧縮強度、選択溶解によるフライアッシュの反応率、粉末X線回折による相組成の測定を行い、フライアッシュの圧縮強度への影響に対して考察を行った。また、走査型電子顕微鏡でフライアッシュがセメント由来の水和物の析出サイトとなっていることが観察できた。このことと、ゲル/スペース比と圧縮強度の関係から、フライアッシュが未水和のセメントとは異なり、水和物と同じ役割をすることで、強度の増進に寄与していることが推測できた。

キーワード：フライアッシュ、圧縮強度、相組成、ゲル/スペース比、セメント硬化体

1. はじめに

フライアッシュは、セメントと置換することで、コンクリートの流動性や長期強度、水密性などを向上させる¹⁾。また、発熱量を抑制することができる²⁾ため、マスコンクリートなどの発熱量の大きくなる部材を含む建築物や重要建築物に広く採用されてきた。また環境負荷低減の面から考えても、火力発電所の石炭灰の再利用や、建築物の長期利用化によるフライアッシュの需要は大きくなっていくと考えられる。

既往の研究として、フライアッシュをセメントの一部と置換すると、ポゾラン反応による長期強度の増進、結合水量の増加、水酸化カルシウムの消費、直径3 nm~10 nmの空隙の増加、BET比表面積の低下などが確認されてきた³⁾。一方で、Richardsonら⁴⁾が述べているように、フライアッシュの表面が水和物の析出サイトとなることで、初期の水和反応を加速させるため、フライアッシュの置換率のみで目的のコンクリートの長期強度など、物性の評価は一概にはできない。また、実用に供する領域で、日本で生産されているフライアッシュの化学的知見、ならびに化学的情報と物性との関係のデータの整備が十分ではない。

そこで、フライアッシュを0%、7%、14%で置換した3パラメータのセメント硬化体で実験を行い、圧縮強度、セメント及びフライアッシュの反応率、相組成、ゲル/スペース比の関係を整理することで、フライアッシュの置換率とセメントの物性の関係についてさらなる知見を得ることを、本実験の目的としている。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び調合

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F)であり、それぞれの化学分析の試験結果を表-1、鉍物組成を表-2に示す。この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)、7%(記号7)、14%(記号14)、で置換し、W/B=0.55(記号55)とした3種類の調合のセメント硬化体を用いた。以後、それぞれの試験体をN55F0、N55F7、N55F14と表記する。いずれの調合も、練り混ぜは自転・公転ミキサによりW/B=0.40のセメントペーストを1000 rpmで2分間練り混ぜた後、容器内壁に付着した試料を掻き落とし、さらにそれぞれW/B=0.55となるよう水を追加し、1000 rpmで1分30秒間練混ぜを行った。練混ぜ後、ブリージングが収まるまで30分ごとに約6時間練り返しを行った。20×20×20 mmの立方体試験体型の型枠を用いて、気泡が入らないように打ち込みを行い、材齢3日で脱型した。脱型後、飽和水酸化カルシウム水を浸み込ませた濡れタオルと共にチャック付きのアルミ袋で二重に密閉することによって封緘し、20±1℃の恒温室で各材齢(3、7、14、28日)まで、封緘養生を行った。

2.2 水和停止

後述する熱重量分析(TG)、粉末X線回折(XRD)および選択溶解には、水和停止を行った試料を用いた。材齢3、7、14、28日において、ハンマーで20 mm以下の小片に粉砕した後、高速振動試料粉砕機を用いて微粉砕した。微粉砕した試料粉末を直ちにイソプロパノールに30分程度浸漬させ、吸引濾過により粉末試料とイソプロパノールを分離した。その後、再度イソプロパノールに6時間浸漬後、イソプロパノールの分離作業を行い、水和停止した後、11% RH 20℃環境下で、2週間乾燥を行った後、TG、XRD用の試料は90 μmふるいで、選択溶解用の試料は125 μmふるいで分級を行い、各分析に供するまで密閉容器に詰め、11% RHに保たれたデシケータ中

*1 名古屋大学 工学部環境土木・建築学科 (学生会員)

*2 名古屋大学 環境学研究科教授 博士(工学) (正会員)

表-1 セメント、フライアッシュの試験成績

セメント 種類	密度 (g/cm ³)	ブレン比表面積 (cm ² /g)	lg.loss (%)	化学成分 (mass%)											
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
N	3.16	3350	2.38	20.45	5.16	2.97	64.16	1.82	2.10	0.28	0.39	0.012	0.00	0.00	0.00
F	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

セメント種類	鉱物組成 (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}
	58.4±1.1	16.3±0.6	6.44±0.4	10.58±0.9	0.84±0.2	0.90±0.1	2.27±0.1	4.25±0.2
F	Quartz		Mullite		Magnetite	Hematite		Glass
	23.0±0.5		15.15±0.5		0.46±0.11	0.58±0.1		60.8±1.0

に保存した。

なお、各分析測定にはふるい下のみを用いた。これは、TG については、粒径の差異による減量速度のばらつきを抑制するため、XRD については、粗大結晶の混入による反射速度のばらつきを増大を抑制するため、選択溶解については、粒径の差異による溶解度のばらつきを抑制するためである。

また走査型電子顕微鏡 (SEM)の観察にも水和停止を行った試料片を用いた。材齢 28 日において、ハンマーで厚さを約 3 mm、断面を約 10×10 mm に粉砕した後、直ちにイソプロパノールに浸透させ、24 時間後にイソプロパノールを交換し、さらに 5 日間浸透させた。その後、真空脱気を約 24 時間行い、11%RH に調湿されたデシケータ中に保存した。

2.3 試験項目および方法

(1) 圧縮試験

全自動圧縮試験機を用いて圧縮強度を測定した。現行の JIS A 1108 に則り、載荷速度は 0.6 N/mm²/s に設定した。材齢ごとに 10 体の試験体を測定し、測定結果はその平均とした。また、載荷面が 20×20 mm となるよう治具を使用して載荷試験を行った。

(2) 選択溶解

フライアッシュの反応率は、選択溶解法により測定した。選択溶解の方法は遠心分離法を採用した。水和停止を行い、定温乾燥機で 105 °C、2 時間乾燥させた試料をガラス製遠心沈殿管(遠沈管)に 1.00±0.01 g 秤量し、2N 塩酸 30 ml をメスシリンダーで計量して試料に加え、60 °Cで時々攪拌しながら 15 分間保持した。次に、3000 rpm で 3 分間遠心分離を行い、上澄み液を捨てた。その後、約 90 °Cの熱水を加え、3000 rpm で 3 分間、遠心分離を行い、上澄み液を捨て、これを 3 回繰り返した。次に、5%炭酸ナトリウム水溶液 30 ml をメスシリンダーで計量し、静かに遠沈管に加え、80 °Cで時々攪拌しながら 20 分間保持した。次に、3000 rpm で 7 分間遠心分離を行

い、上澄み液を捨てた。その後、熱水を加え、3000 rpm で 3 分間、遠心分離を行い、上澄み液を捨てた。この熱水による遠心分離を 3 回繰り返した。その後、水を蒸発させるため、定温乾燥機で 105 °C、24 時間乾燥を行い、秤量した。遠沈管、試料の秤量の際は、定温乾燥機で乾燥後、デシケータ内で 30 分間放冷後、質量を測定した。秤量には 0.1 mg まで測定可能な電子天秤を用いた。フライアッシュの反応率は、3 体の平均値とした。以下にフライアッシュの反応率の計算式(1)、(2)を示す。

$$\alpha = \left(1 - \frac{R_b - DOH \cdot R_C}{R_{FC} - R_C}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$R = \frac{w_R}{w_s / (1 + CBW)} \quad (2)$$

ここで、 α :フライアッシュの反応率 (%), R :残基率 (-), DOH :セメント鉱物の反応率 (-), CBW :105 °C乾燥後の試料の結合水の質量比 (-), w_s :選択溶解前の試料の質量 (g) w_R :選択溶解後の試料の質量 (g), R_b :各材齢の時の試料での残基率 (-), R_C :未反応セメントでの残基率 (-), R_{FC} :未反応セメントにフライアッシュを各置換率で置換した試料での残基率 (-)

なお、 CBW は、TG によって測定した。

(3) TG-DTA

水酸化カルシウムおよび強熱減量の測定は、TG-DTA 2010 SA により、水和停止を行った 11%RH 乾燥状態の粉末試料を用いて、試料重量 20±2 mg、20 °Cから 1000 °Cまで昇温速度 10 °C/min、N₂ フロー環境下で測定を行った。水酸化カルシウム (CH) 生成量は TG 曲線における 415 °C~515 °C付近の減量分を CH による減量と仮定し、DTA 曲線から各試料の脱水範囲を特定して算出した。併せて、総強熱減量分(ig.loss)から、結合水量を算出した。

(4) XRD/Rietveld 分析

試料の各セメント鉱物および水和物の測定は、水和停止を行った 11%RH 乾燥状態の粉末試料を対象に、粉末

X線回折(XRD)により行った。XRDの装置にはD8 ADVANCEを用い、測定条件はX線源Cu-K α 、管電圧40 kV、管電流40 mA、走査範囲 $2\theta=5\sim 65^\circ$ 、ステップ幅 0.02° 、スキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ とした。解析には、ソフトウェアTOPAS ver.6.0を使用した。定量に際しては、C₃S(エーライト)、C₂S(ビーライト)、C₃A(アルミネート相)、C₄AF(フェライト相)、MgO(M、ペリクレス)、CaCO₃(C \bar{C} 、方解石)、CaSO₄·2H₂O(C \bar{S} H₂、二水石膏)、CaSO₄·1/2H₂O(C \bar{S} H_{0.5}、半水石膏)、Ca(OH)₂(CH、ポルタランダイト)、C₃A·3CaSO₄·32H₂O(AFt、エトリンガイト)、C₃A·CaSO₄·12H₂O(AFm、モノサルフェート)、C₃A·CaCO₃·11H₂O(AFm(C)、モノカーボネート(カルシウムアルミネートモノカーボネート水和物))、C₃A·1/2CaCO₃·1/2Ca(OH)₂·12H₂O(AFm(0.5C)、ヘミカーボネート(カルシウムアルミネートヘミカーボネート水和物))、C₃AH₆(Hg、ヒドロゲネット)の各セメント鉱物・水和生成物、Q(Quartz、石英)、S₂A₃(Mullite、ムライト)、Fe₃O₄(Magnetite、磁鉄鉱)、Fe₂O₃(Hematite、赤鉄鉱)の各フライアッシュ鉱物および内部標準試料として分析試料に混合した α -Al₂O₃(10wt%混合)を定量対象とした。フライアッシュのガラス相(Glass)は、均一と仮定し、選択溶解から求まるフライアッシュの反応率から定量した。非晶質物質量は内部標準 α -Al₂O₃の定量値から式(3)に従い算出した⁵⁾。

$$\bar{A} = \frac{\{100 \times (c_R - c)\}}{\{c_R \times ((100 - c) / 100)\}} \quad (3)$$

ここで、 \bar{A} ：非晶質(%)、 c ： α -Al₂O₃の混合率(%), c_R ： α -Al₂O₃の定量値(%)である。

また、水和物の密度については、五十嵐ら⁹⁾の値を採用した。

(5) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

水和停止を行った試料片をエポキシ樹脂で包埋し、試料を切断した。この時、切断には油性の切削液を使用した。その後、油性の研削液を用いて切断面の研磨を行い、24時間乾燥脱気を行った後、卓上電子顕微鏡を用いて、観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

圧縮試験によって得られた圧縮強度の経時変化を図-1に示す。図-1に示すように、材齢28日までN55F0の強度が大きかったものの、材齢28日にはN55F7、N55F14どちらも圧縮強度がN55F0とほぼ同じ値を示した。これは、セメント鉱物の水和によって生成した水酸化カルシウムとフライアッシュとのポズラン反応が生じたことによるものと考えられる。また、N55F7とN55F14との強度の差は小さかった。この原因として、後述する未反

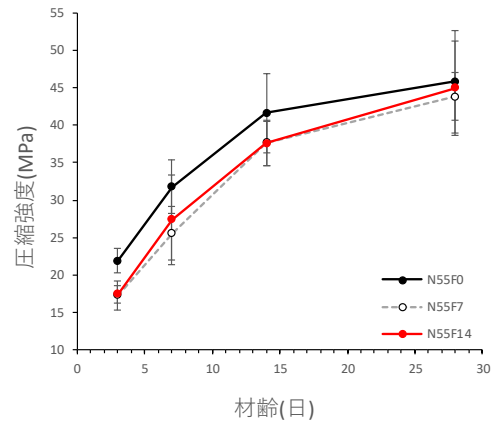


図-1 圧縮強度の経時変化

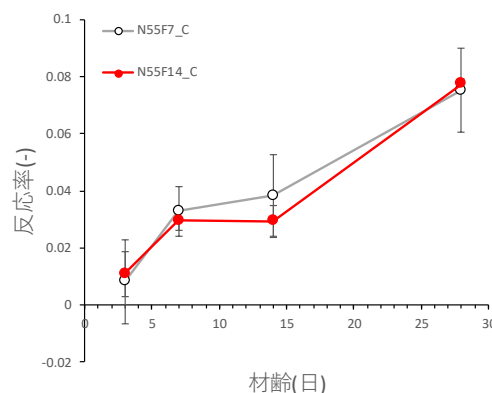


図-2 フライアッシュの反応率の経時変化

応フライアッシュの応力負担が挙げられ、N55F14の未反応フライアッシュの割合が大きかったことに由来すると考えられる。また、フライアッシュの置換率に比例せず圧縮強度の低下が見られたのは、N55F7のセメント反応率の低さが考えられるが、この原因としては今後の課題としたい。

3.2 フライアッシュの反応率

選択溶解によって得られたフライアッシュの反応率を図-2に示す。図-2に示すように、フライアッシュの置換率によって、反応率に変化はそれほど見られなかった。また材齢7~14日にかけてわずかに反応は見られるものの、材齢14日以降からポズラン反応が活性化しているのが、確認された。

3.3 セメントの水和率と相組成の関係

XRD/Rietvelt, TGによって得られた、セメント鉱物とその平均の反応率の経時変化を図-3に、封緘状態の相組成の体積率を図-4に示す。セメント鉱物の反応率は、C₄AF以外は、フライアッシュの置換率に依らず大きくは変化していない。C₄AFは、フライアッシュの置換率が

大きいほど、反応率が小さくなるものの材齢 28 日には追いついた。C₃S、C₂S は、材齢 3 日の反応率からの反応率の伸びが少なかった。相組成においても C-S-H や CH

の体積率が材齢 3 日からの変化は小さく、フライアッシュの置換率が大きいほど、全体の化学収縮は小さい傾向にある。

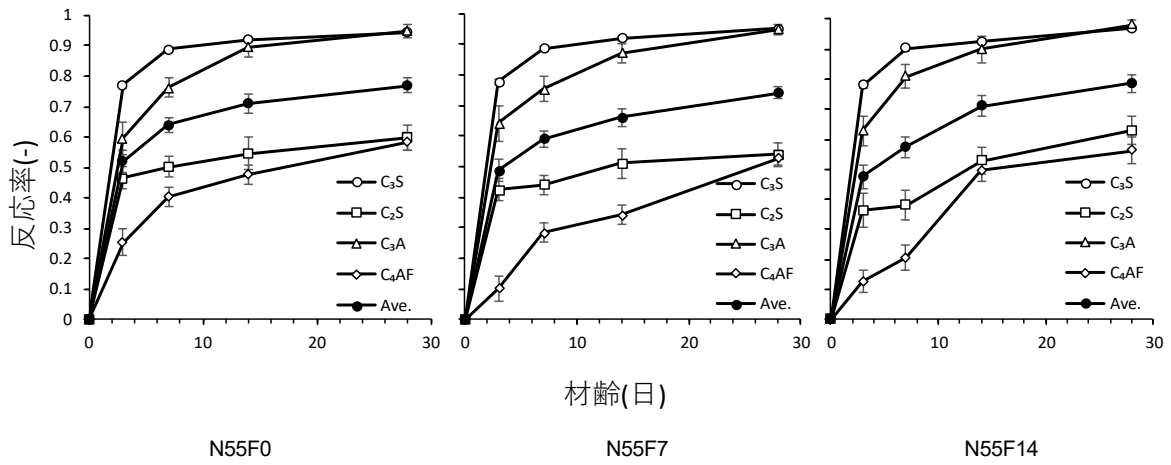


図-3 セメント鉱物とその平均の反応率の経時変化

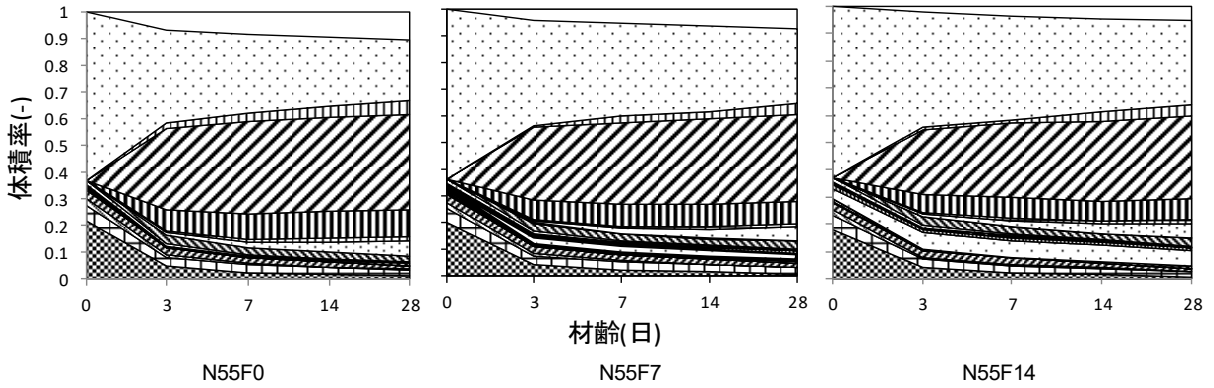


図-4 相組成の経時変化

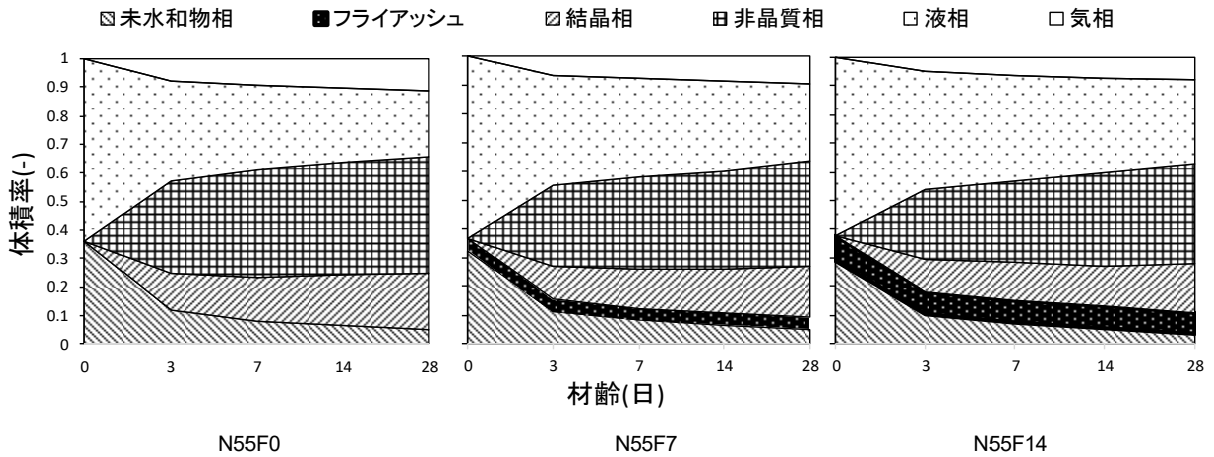


図-5 各相の経時変化

3.4 ゲル/スペース比(g/s)と圧縮強度の関係

図-4の相組成から、気相(化学収縮による)、液相(H)、非晶質相(C-S-H, C-F-H)、結晶相(AFt, AFm, AFm(C), AFm(0.5C), Hg, CH)、フライアッシュ(Quartz, Mullite, Magnetite, Hematite, Glass)、未水和物相(C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, C₂C, M, C₂SH₂, C₂SH_{0.5})に分け、相組成を図-5に示した。

ここで、式(5)で示される Powers のゲル/スペース比理論を用いて、圧縮強度を考察する^{6),7)}。

$$g/s = \frac{V_{hyd}}{V_{hyd} + V_{pore}} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_0(g/s)^N \quad (5)$$

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 : 材料定数である。ただし、 σ_0 と N は、N55F0の結果にフィッティングさせた。ゲル/スペース比とは、式(4)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において($g/s=1.0$), (5)式において σ は、 σ_0 となり、最高到達強度となる。また、 N は、 g/s に対する強度の依存性を示す。この理論で、未水和セメント相を考慮せずに強度を評価する理由は、近年の微細構造分析で明らかになってきたように、ハドリー粒子のように内部のセメントが溶解しつくして周囲に水和物だけが生成する場合があることや、インナーC-S-Hと未反応セメントの界面においても、溶解析出反応でC-S-Hが生成される影響で、C-S-Hと未反応セメントの結合が強固ではなく、必ずしも未反応セメントが圧縮荷時の応力パスに含まれないことも要因と考えられる。

これまで Powers⁷⁾ や Maruyama ら⁸⁾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、および調合に関わらず評価できることが確認されてきたが、本検討では、セメントをフライアッシュで置換した場合も同様に適用できるかどうかを試みた。ここで、フライアッシュは未反応セメントと同様と仮定し、未水和物相に属するものとする。また σ_0 は、五十嵐らが円柱試験体の際に用いた $\sigma_0 = 300(\text{MPa})$ を採用した。そのため、立方体試験体の圧縮強度から補正するため、圧縮強度を0.764倍(別実験で別途導出した実験係数である⁹⁾)している。

未水和フライアッシュを未水和物相として算出した g/s と圧縮強度の関係を図-6に示す。ここで、図-6上の曲線($y=300x^{4.6}$)は、N55F0のデータに合わせ、 $N=4.6$ とした。図に示すように、いずれの場合も、本研究の範囲では、 g/s と圧縮強度には線形の関係が見られているが、いずれもフライアッシュの置換によって同じ曲線関係に乗っていないことが確認される。ここでフライアッシュ

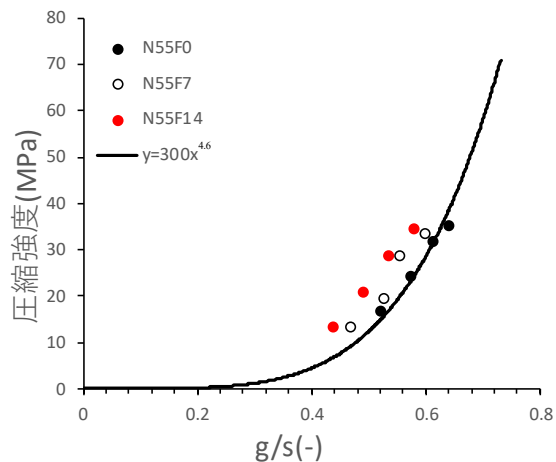


図-6 フライアッシュが未水和相のときの圧縮強度と g/s の関係

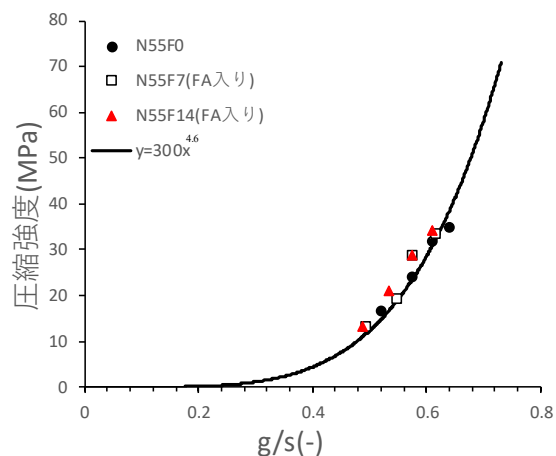


図-7 フライアッシュが水和物相のときの圧縮強度と修正 g/s の関係

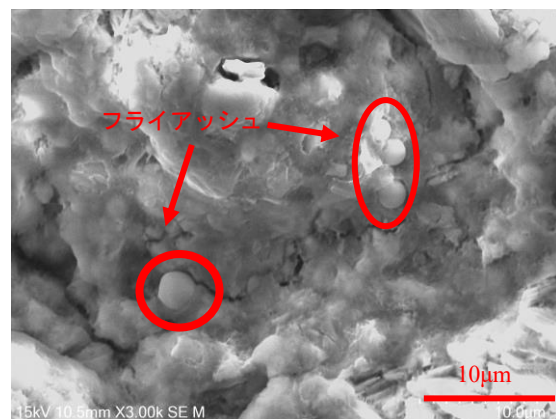


図-8 フライアッシュが析出サイトとなり、フライアッシュの周りに水和物ができている様子

の反応により C/S 比が低下し、水和物の密度が圧縮強度に影響することが考えられるが、フライアッシュの反応率がそれほど高くないため影響は少ないと考えられ、ま

た、これは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に矛盾する。このことは、空間を充填する水和物の強度への影響が、フライアッシュの有無で異なっていることを示しており、ゲルススペース比理論をフライアッシュセメントペーストに適用する場合の前提が適切でないことを示唆している。

次に、フライアッシュを水和生成物相に属するものと仮定した修正ゲルススペース比と圧縮強度の関係を図-7に示す。この手法であれば、フライアッシュの置換率に依らず、同様の曲線関係で示している。

図-8に N55F14の材齢28日のSEMの画像を示す。どのフライアッシュ粒子も水和物に埋設されて発見され、空間に孤立したフライアッシュ粒子は存在しないことが確認される。フライアッシュは、Richardsonら⁴⁾が述べているように、セメント由来の水和物の析出サイトとなることから、図-8中のフライアッシュ周囲の水和物はポゾラン反応由来かフライアッシュが析出サイトとして働いたことに由来すると考えられる。一方で、フライアッシュの反応率の小ささから、フライアッシュの周囲の水和物全てをポゾラン反応によるものとは考えにくく、セメント由来の水和物の析出サイトとして働きが大きいと推察される。フライアッシュが析出サイトに利用されたことを考えれば、フライアッシュの未反応粒子も、圧縮載荷時に生ずる応力を負担すると考えられる。さらに、小早川ら³⁾は、材齢初期には、フライアッシュを置換した系では、1~10 μmの粗大な空隙が減少し、空隙構造が緻密になることをBET比表面積から確認している。圧縮強度は大きい空隙による応力集中が生ずる弱い部分に支配されると考えられ、析出サイトとなったフライアッシュがこのような粗大な空隙の抑制に寄与し、強度が母材セメントの水和率に対して相対的に増加したものと考えられる。

4. 結論

普通ポルトランドセメントを用いて作成したW/B=0.55のフライアッシュを0%、7%、14%で置換したセメント硬化体について、圧縮強度と水和反応解析、選択溶解から得られた相組成との関係について検討を行い、以下の知見が得られた。

- 1) 圧縮試験の結果から、セメントをフライアッシュに一部置換することで、材齢28日まで強度が小さく、材齢28日ごろに強度が追い付いた。フライアッシュの置換率が7%と14%では、強度に差が見られなかった。
- 2) 選択溶解の結果から、20℃一定の場合、材齢14日以降からポゾラン反応が活性化することが確認さ

れ、置換率7%と14%では、フライアッシュの反応率に差が見られなかった。

- 3) ゲルススペース比と圧縮強度の関係から、フライアッシュは未水和セメントとは違い、水和物中で水和物と同じ役割を果たし、強度の増進に貢献していると考えられ、強度予測に有用となる修正ゲルススペース比を提案した。

謝辞

本研究は、資源エネルギー庁・高経年化対策に資するコンクリート照射劣化に関する研究の支援を受けた。

参考文献

- 1) 浮田和明, 石井光裕, 重光和夫, 野尻洋一: 分級フライアッシュを混入したコンクリートの基礎物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.10, No.2, 1-6, 1988
- 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4》, セメント・コンクリート, No.488, pp.33-48, 1987.10
- 3) 小早川真, 小津博, 佐藤道生, 鍵本広之: 中庸熟セメント硬化体におけるフライアッシュのポゾラン反応, Cement Science and Concrete Technology, No.54, 2000
- 4) I.G.Richardson 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
- 5) R.C.jones, C.J.Babcock, W.B.Knowlton: Estimation of the Total amorphous content of Hawaii soils by Rietveld method, Soil Science Society of America Journal, Vol.64, pp.1100-1108, 2000
- 6) 五十嵐豪, 丸山一平, 高松伸之, 山田一夫: 高温履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランドセメントの水和反応と硬化体の物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.715-720, 2009
- 7) T.C.Powers: Structure and physical properties of hardened Portland cement, Journal of the American Ceramic Society, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 8) Ippei Maruyama, Go igarashi: Cement Reaction and Resultant Physical Properties of Cement Paste, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.12, pp.200-213, June.2014
- 9) 梅木翔太, 常川昇輝, 丸山一平: 縮小立方体試験体の材料評価手法の妥当性, 日本建築学会東海支部研究報告集, Vol.58, pp.49-52, 2020