

## V-519 フライアッシュを混和したセメントの水和反応モデルに関する基礎的研究

早稲田大学大学院 学生会員 スジョノ、A.S.  
早稲田大学理工学部 正会員 関 博

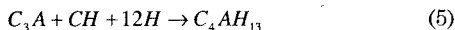
## 1. はじめに

省エネルギー、省資源及びセメントの諸特性の改善の観点から、多種多様の混合材がセメントに配合されるようになった。混合セメントの水和特性に及ぼす影響について実験結果も多く報告している。しかしながら、混合セメントの水和反応モデルに関する研究はより一層の研究が必要である。そこで本研究では、フライアッシュを混和したセメントの水和反応モデルを検討したものである。

## 2. セメント及びフライアッシュの水和反応モデル

## (1) 化学式のモデル

フライアッシュを混和したセメント中の生成水和物は普通ポルトランドセメントの場合とほとんど同じであるが、生成する C-S-H の  $Ca/Si$  比はポルトランドセメント、高炉スラグを混和したセメントの場合よりも低く、材齢やフライアッシュの置換率の増加に伴い生成する C-S-H の  $Ca/Si$  比が減少しており、一般に、フライアッシュを混和したセメント中に生成する C-S-H の  $Ca/Si$  比は 1.1~1.4 である<sup>1),2)</sup>。その他、フライアッシュを混和したセメント中にエトリンガイトやモノサルフェートも生じている。フライアッシュは、石英、ムライト、ヘマタイトなどの結晶相と非晶質相(ガラス相)からなり、通常フライアッシュのガラス相は  $SiO_2$ - $Al_2O_3$  系ガラスである。水酸化カルシウム、アルカリなどの存在によりフライアッシュの結晶相はほとんど反応しない<sup>3)</sup>。生成する C-S-H の  $Ca/Si$  比は 1.4 で、フライアッシュを混和したセメントの水和反応が完全に終了したときと仮定し、化学式は次を考える。



ここで、 $C = CaO$ ,  $S = SiO_2$ ,  $A = Al_2O_3$ ,  $F = Fe_2O_3$ ,  $H = H_2O$ ,  $\bar{S} = SO_3$

セッコウ ( $C\bar{S}H_2$ ) が存在すると、化学反応式(3)、(4)及び(7)は化学反応式(5)、(6)及び(8)より優位を占めるので、セッコウの存在が無くなってから化学反応(5)、(6)及び(8)が反応を開始する。各化学反応速度は(2)項のように定める。

## (2) 水和反応速度のモデル

本研究は、以下の Breugel が提案した水和反応速度式を基いてセメント中のエーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相の4種のクリンカー鉱物やフライアッシュ中の  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  のガラス相の反応速度を計算する<sup>3)</sup>。

$$\frac{\Delta\delta_{in;x,j+1}}{\Delta t_{j+1}} = K_0 \Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 \left[ \frac{\delta_{tr}}{\delta_{x,j}} \right]^\lambda \quad (10)$$

ここでは、 $\Delta t_{j+1}$ :  $j+1$ の時にステップ時間 (h),  $\Delta\delta_{in;x,j+1}$ :  $\Delta t_{j+1}$ の時に反応した内部の幅のセメント粒子  $x$  ( $\mu m$ ),  $\delta_{x,j}$ : 反応した内部と外部の幅 ( $\mu m$ ),  $\delta_{tr}$ : トランジションの幅 ( $\mu m$ ),  $\delta_{tr} \geq \delta_{x,j} \rightarrow \lambda = 0$ ,

キーワード: フライアッシュ、水和反応、水酸化カルシウム

連絡先: 〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1 早大理工 51-16-09 Tel 03-5286-3407 Fax 03-3208-8749

$\delta_{tr} < \delta_{s,j} \rightarrow \lambda \geq 1$ ,  $K_0$ : 基本反応速度 ( $\mu\text{m/h}$ ),  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_3$ : 粒度分布, 養生方法, 水セメント比による基本反応速度の修正パラメータ。

表1 フライアッシュの  $K_0$  及び  $\delta_{tr}$ 

| 置換率 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |               | $\text{SiO}_2$ |               |
|-----|-------------------------|---------------|----------------|---------------|
|     | $K_0$                   | $\delta_{tr}$ | $K_0$          | $\delta_{tr}$ |
| 0.3 | 0.050                   | 0.9           | 0.003          | 0.5           |
| 0.5 | 0.020                   | 0.3           | 0.003          | 0.3           |

セメントやフライアッシュの  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_3$  の定義は Breugel の研究と同じであり、セメントの各クリンカー鉱物の  $K_0$  及び  $\delta_{tr}$  は文献 4 が提案した値を使用し、フライアッシュの  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $K_0$  及び  $\delta_{tr}$  は表 1 に示す値を使用した。大門らの研究によると、水酸

化カルシウム、セッコウの存在によりフライアッシュの反応は早期材齢に速く反応が進み、その後はゆっくりになっている<sup>9)</sup>。表 1 に示す値は、ガラス相の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の反応は早期材齢に速く反応が進み、その後はゆっくりになっており、ガラス相の  $\text{SiO}_2$  の反応はゆっくり反応が進んでいると仮定している。

### 3. 解析結果及び考察

解析モデルを検算するために既往の実験データを用いた<sup>9)</sup>。1種のセメント及び3種のフライアッシュの化学成分を表 2 に示す。モルタルの配合は、水結合材比を 0.55 とし、フライアッシュのセメントに対する置換率を 0.3 及び 0.5 の 2 種とした。モルタル中の水酸化カルシウム量は、DSC により測定

しており、測定材齢は 1 日、7 日、28 日及び 29 日とした。フライアッシュの種類によってガラス相の化学組成が相当異なり、通常フライアッシュのガラス相の割合は 65~72% であり、その中に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の割合はそれぞれ 64~66%、20~22% である<sup>1)</sup>。表 2 に示すフライアッシュのガラス相の割合やガラス相の化学組成のデータがないので、各フライアッシュのガラス相は 70% で、その中に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の割合は 65%、20% であると仮定し、本解析の入力データとし、式 (1)~式 (9) を基いて水酸化カルシウム量を計算した。モルタル中の水酸化カルシウム量実験結果と解析結果の比較を図 1 に示す。図 1 より、解析値と実験値は比較的よく一致しており、水酸化カルシウム量の経時変化の傾向を捉えるには、式 (7)~式 (9) や  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の基本反応速度 ( $K_0$ ) 及びトランジションの幅 ( $\delta_{tr}$ ) の値は有効であると思われる。

### 4. まとめ

以上の結果から、フライアッシュを混和したセメントのポゾラン反応をモデル化するために、式 (7)~式 (9) は有効であると考えられる。

**参考文献:** [1] 内川浩ほか: セメント技術年報、No.39、pp.36-40、1985 [2] Taylor, H.F.W. ほか: JACS、Vol.68、pp.685-690、1985 [3] Breugel, K.: CCR、pp.319-331、1995 [4] スジヨノほか: コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、1999 [5] 大門正機ほか: セメント技術年報、No.36、pp.65-68、1982 [6] 佐伯竜彦ほか: セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.162-167、1997

表2 セメント及びフライアッシュの化学成分

|      | 比重   | 比表面積<br>( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) | 化学成分(%)        |                         |                         |      |     |               |
|------|------|------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|-----|---------------|
|      |      |                                    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO  | MgO | $\text{SO}_3$ |
| OPC  | 3.15 | 3260                               | 22.2           | 4.9                     | 3.0                     | 64.0 | 1.3 | 2.1           |
| FA-A | 2.26 | 2900                               | 49.6           | 25.9                    | 5.7                     | 11.6 | 2.3 | 0.4           |
| FA-B | 2.34 | 3130                               | 66.2           | 27.2                    | 2.5                     | 1.1  | 0.5 | 0.0           |
| FA-C | 2.16 | 2840                               | 51.2           | 25.5                    | 5.3                     | 10.6 | 2.2 | 0.5           |

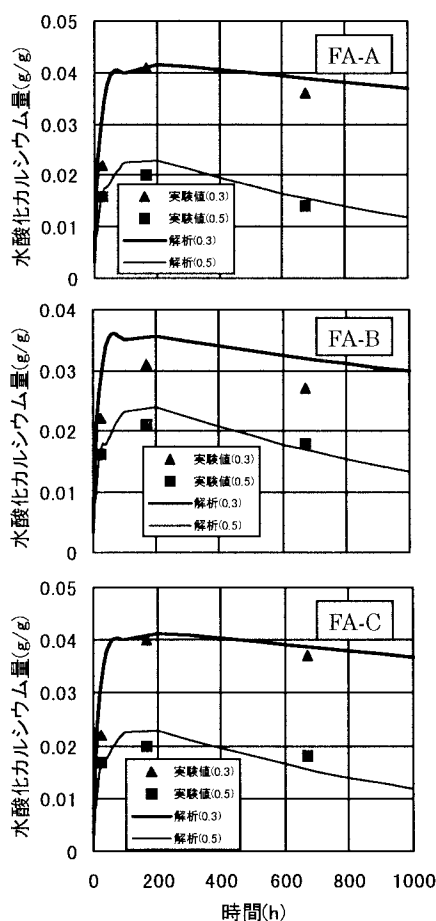


図1 実験結果と解析結果の比較