

フライアッシュのポゾラン反応に及ぼす養生温度履歴の影響

(独) 鉄道建設・運輸施設整備機構 正会員 ○神越 俊基

日本大学理工学部 正会員 佐藤 正己

日本大学理工学部 正会員 小泉 公志郎

日本大学理工学部 正会員 梅村 靖弘

1. はじめに

石炭火力発電所から発生する産業副産物であるフライアッシュ(FA)は、混和材としてダムなどのマスコンクリートや蒸気養生を施すプレキャストコンクリートに利用された場合、60～80℃程度の養生温度履歴が加わることになる。FA をセメントに添加した際、セメントの水和物である水酸化カルシウム(CH)と FA の非晶質相から溶出した SiO_2 や Al_2O_3 が反応し、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)やアルミン酸カルシウム水和物(C-A-H)を生成するポゾラン反応が生じる。しかし、60～80℃程度の養生温度履歴が FA のポゾラン反応に及ぼす影響については明らかにされていない。本研究では、ポゾラン反応の基本反応である FA と CH の水和反応実験により、ポゾラン反応の反応率やその反応によって生成される水和物に及ぼす養生温度履歴の影響について検討した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および試料作製方法

本研究で使用した FA(JIS II 種灰、密度：2.28(g/cm³), ブレーン比表面積：4320(cm²/g))の化学組成を表-1に示す。また、CH は市販の試薬、練混ぜ水は蒸留水を使用した。FA と CH の等量混合粉末(結合材)に対して水結合材比が 50%となるように水を加え、ペーストを練混ぜた。練混ぜた後、このペーストを封かんし、恒温室内で 20, 40, 60 および 80℃で所定の材齢まで養生を行った。実験材齢は練混ぜから 1, 3, 7, 28, 91, 182 日として、各材齢に達した硬化ペースト試料は粉碎しアセトンを用いて水和停止を行い実験試料とした。

2. 2 実験項目

硬化したペーストの相組成を後述する(1)～(5)項の実験結果から求めた。本研究では相組成を算出する際、ポゾラン反応で生成する水和物は大半が非晶質水和物である C-S-H、C-A-H と結晶質水和物であるカトアイト(Katoite： $\text{C}_3\text{A}_2\text{SH}_6$)¹⁾とした。なお、C-A-H は C_3AH_6 と仮定し、(5)項で定量した Al 量から $\text{C}_3\text{A}_2\text{SH}_6$ に含有する Al 量を差し引いた値から C_3AH_6 内の Al 量を基準にして C_3AH_6 量を換算したものを C-A-H 生成量とした。C-S-H 生成量は(4)項で求めた非晶質水和物量から C-A-H 生成量を差し引いた際の残分として算出した。

(1) TG-DTA による CH 残存量の測定：CH 残存量は TG-DTA を用いて 400～450℃付近の吸熱ピーク、質量

表-1 FA の化学組成

	化学組成 (%)						
	ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
FA	2.87	54.89	29.13	4.30	2.26	0.85	0.42

減少量から求めた。水和停止を行った際、試料の一部に炭酸化が生じたため、 CaCO_3 量を 600℃付近の吸熱ピーク、質量減少量から求め、CH 量の補正を行なった。

(2)選択溶解法による FA 反応率の測定：浅賀らの選択溶解法²⁾を参考にして、FA の不溶残分量から未反応 FA 量を算出し、FA の反応率を求めた。

(3)間隙水量の測定：間隙水量は水和停止前の試料を用いて 105℃の乾燥炉に入れた際の質量減少量とした。

(4)粉末 X 線回折法を用いた水和反応測定：解析ソフト TOPAS(Bruker AXS)を用いた XRD/リートベルト法と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内部標準物質として添加した内部標準法により、FA の結晶質相の各鉱物(ムライト、マグネタイト、石英)、結晶質水和物である Katoite、FA の非晶質相および非晶質水和物(C-S-H と C-A-H の合計量)の質量定量を行った。

(5)FA の非晶質相から溶出した Si および Al 量：水和停止を行った試料を 2M・希塩酸溶液に浸漬し水和生成物を溶解した。その希塩酸溶液の上澄み水に含まれている SiO_2 量を JIS K 0555、 Al_2O_3 量を JIS K 0400-58-10 を参考に吸光光度法で測定した。測定結果から FA の非晶質相から溶出した Si, Al 量を算出した。

キーワード フライアッシュ、ポゾラン反応、養生温度、相組成、C-S-H、C/S 比

連絡先 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14 理工学部土木工学科 TEL/FAX 03-3259-0682

2. 3 C-S-H の CaO/SiO_2 モル比の算出

ポゾラン反応により消費した CH に含有する Ca 量から CaCO_3 , C-A-H および Katoite に含有する Ca 量を差し引くことにより C-S-H に含有する Ca 量を求めた。また, 2.2 の(5)項で測定した Si 量から Katoite に含有する Si 量を差し引き C-S-H に含有する Si 量を求め, CaO/SiO_2 モル比(C/S 比)を算出した。

3. 結果および考察

3. 1 フライアッシュの反応率

図-1 に FA 反応率を示す。材齢 28 日までは養生温度が高くなるほど FA 反応率は増加した。しかし, 材齢 28 日以降における 40, 60℃ の FA 反応率の増進は緩慢となった。80℃ は材齢 28 日以降も増進が続き, 182 日では FA 反応率が約 50% となった。このことから, 長期材齢において高温養生を施した FA のポゾラン反応は 60~80℃ 間の温度を境に著しく活性化することが推察される。

3. 2 フライアッシュのポゾラン反応で生成した水和物の生成量

図-2 に C-S-H, 図-3 に C-A-H の生成量を示す。養生温度が高いほど C-S-H 生成量は増加した。C-A-H 生成量は 80℃ において全ての材齢で約 2% 以下であった。さらに, 材齢 7 日以降での 60℃ の C-A-H 生成量は停滞し, 20, 40℃ よりも低くなった。一方, 80℃, 材齢 7 日以降の 60℃ のみで結晶質水和物であるカトアイト(Katoite)の生成が認められた(図-4)。FA を 80℃ で 1 日, 60℃ で 7 日以上加熱し続けることで一部の非晶質水和物が Katoite に変化し, その結果, 80, 60℃ の C-A-H 生成量が停滞したと推察される。Katoite は高温高圧蒸気養生を施した FA セメントで生成することが報告されているが¹⁾, 本研究により常圧状態でも FA を 60℃ 以上で加熱することによって, C-A-H が結晶質水和物の Katoite に変化することを確認した。

3. 3 C-S-H の CaO/SiO_2 モル比と FA 反応率の関係

図-5 に C-S-H の C/S 比と FA 反応率の関係を示す。全ての養生温度で FA 反応率の増加に伴い C/S 比は低下した。FA 反応率が約 30% での C/S 比は 20℃ で約 1.6 であり, 40, 60, 80℃ で 0.8~1.3 程度であった。このことから, 常温養生におけるセメントの水和反応で生成する C-S-H の C/S 比(1.7~1.8)³⁾と比較すると, 加熱養生を施した FA のポゾラン反応で生成する C-S-H の C/S 比は低い結果となった。

4. まとめ

80℃ で養生することにより FA 反応率は著しく増加した。また, 反応の進行に伴い C-S-H 生成量は増加し, C-S-H の C/S 比は低下した。さらに養生温度 80, 60℃ では結晶質水和物の Katoite を生成し, 非晶質水和物の C-A-H 量が低下した。

【参考文献】

- 1) 山本武志, 廣永道彦: ゴノトライト高含有型耐熱コンクリート製造技術の開発, 電力中央研究所報告, N06003, 2006
- 2) 浅賀喜与志ほか: セメント-石英系水熱における未反応石英の定量, 窯業協会誌, Vol.90, pp.397-400, 1982
- 3) 坂井悦郎ほか: セメント水和の組成モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, pp.101-106, 1998

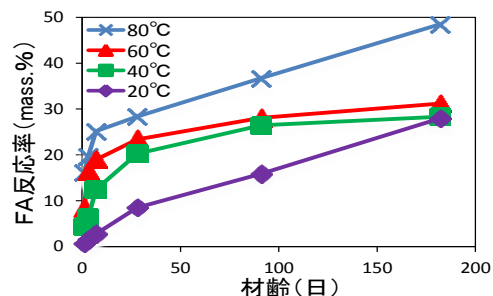


図-1 フライアッシュの反応率

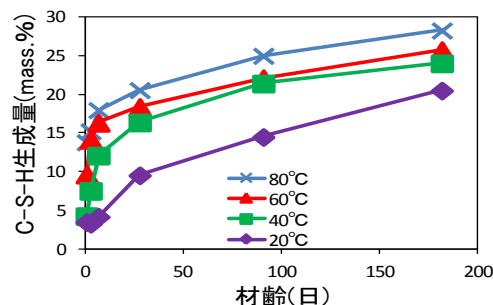


図-2 ケイ酸カルシウム水和物の生成量

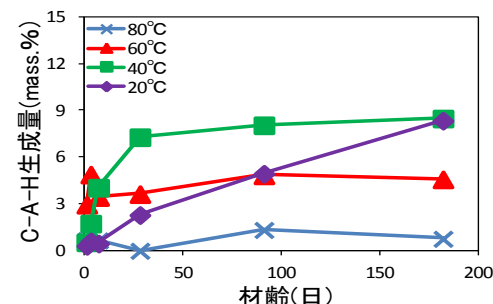


図-3 アルミン酸カルシウム水和物の生成量

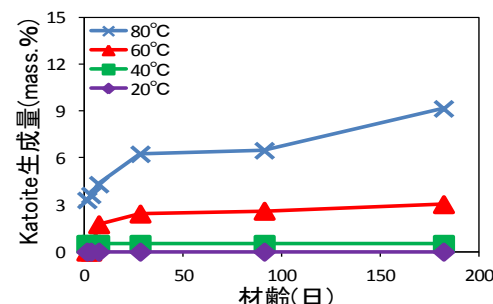


図-4 カトアイトの生成量

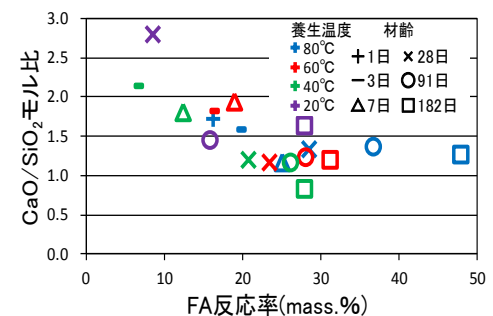


図-5 CaO/SiO_2 モル比と FA 反応