

水酸化カルシウム量に基づくフライアッシュ混入セメントペーストの
ポゾラン反応度評価に関する一考察

金沢大学 工学部 村嶋 勇人
金沢大学 工学部 正会員 渡辺 暁央
金沢大学 大学院 正会員 五十嵐 心一

1. 序論

セメントの水和反応によって生成する水酸化カルシウムは、セメントペースト・骨材界面領域の密実さに影響を及ぼし、また、長期の水中養生による溶脱現象に関わるなど、コンクリートの特性を評価する上で重要な要因である。特に、フライアッシュ等の混和材を混入した場合に生じるポゾラン反応は、水酸化カルシウムを消費するため、セメント硬化体中の水酸化カルシウム量の測定によりポゾラン反応度を検討する試みが古くから行われている。一般に、フライアッシュを混入したセメントの反応機構を研究した例では、結合水量の測定と結びつけて考察を行っているため、セメントの水和反応の正確な定量評価は困難であり、反応のモデル化を行うことが非常に難しくなる。しかし、反射電子像の画像解析法を用いると混合セメントであっても未水和セメント粒子のみを定量評価できるため、セメントの水和反応過程が正確に評価できる。そのため、画像解析法を用いることは、ポゾラン反応過程の評価をより容易なものにすると考えられる。

本研究では、フライアッシュを混入したセメントペーストを作製し、画像解析法によるセメントの水和度の測定および示差走査熱量計(DSC)にて水酸化カルシウムの定量評価を行い、フライアッシュのポゾラン反応度を明らかにすることを目的としている。また、選択的溶解法により、フライアッシュ混入ペーストのポゾラン反応度を評価し、水酸化カルシウム量により求めたポゾラン反応度の妥当性について検討を行った。

2. 実験概要

(1)使用材料および配合 セメントは普通ポルトランドセメント(密度=3.15g/cm³、ブレン比表面積=3310 cm²/g)を使用した。また、混和材として

表-1 セメントペーストの配合

種類	水結合材比	混和材置換率
普通セメントペースト	0.4	0%
フライアッシュ混入ペースト		15%

として JIS 規格品のⅡ種に相当するフライアッシュ(密度=2.19g/cm³、比表面積=3450cm²/g)を使用した。水結合材比が 0.4 のセメントペーストを作製し、フライアッシュの置換率を 15%とした。セメントペーストの配合を表-1 に示す。JIS R 5201 および JSCE-F506 に従って直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を作製した。打設後 24 時間にて脱型し、その後 20℃の水中養生を行った。材齢 1, 7, 28, 91 日において実験を行った。

(2)反射電子像の画像解析による水和度の測定 (1)で作製した供試体の内部から所定材齢にて試料を切り出し、エタノールに浸漬して水和反応を停止させた。真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させ、硬化後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨し反射電子像観察用の試料とした。4 分割型反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡を使用して、倍率 500 倍にして無作為に 10 箇所の反射電子像を取得した。取得した反射電子像に対して 2 値化処理を行い、未水和セメントに相当する白色の画素数をカウントし、面積率を求めた。それを組織が等方性、均質、ランダムである場合、面積率は体積率に等しいとするステレオロジーの基本原理を利用して体積率に変換し、セメントペーストマトリックス単位体積当たりの未水和セメントの体積を計算し、初期のセメント量の差から水和度(α_{BEI})を算出した¹⁾。

(3)水酸化カルシウム量の測定 (1)で作製した供試体内部から、所定材齢にて試料を採取して粉碎し、エタノールに浸漬して水和反応を停止させた。その後、真空乾燥を行い粉末状にして、示差走査熱量計にて水酸化カルシウムの定量を行った。

(4)選択的溶解法によるポゾラン反応度の測定 (1)で作製した供試体から、所定材齢にて試料を採取し、JIS R 5202 に準じて不溶残分試験および強熱減量試験を行った。不溶残分と強熱減量の結果を使用して、未

反応フライアッシュ量を求め、初期のフライアッシュ量との差からポゾラン反応度を求めた¹⁾。

3. 結果および考察

図-1は、反射電子像の画像解析法による水和度の経時変化を示したものである。フライアッシュを混入したものは、材齢初期から高い水和度を示す。これはフライアッシュの微粒子が水和物析出の核となり、水和反応が促進されたことを示すものと考えられる。また、長期材齢においてもフライアッシュを混入したものは、普通セメントペーストより水和度が高いまま推移している。

図-2は、普通セメントペーストにおける水和度と水酸化カルシウム生成量の関係を示したものである。材齢1日から91日までの間では、水和の進行にともない、生成される水酸化カルシウム量が直線的に増大し、両者の間には良好な相関性が認められる。

図-3は、普通セメントペーストおよびフライアッシュを混入したセメントペーストの水酸化カルシウム量の経時変化を示したものである。また、図-2において求めた普通セメントペーストの水和度と水酸化カルシウム量を用いて、フライアッシュ混入ペーストの水和度から求めたセメントの水和により生成したと推定される水酸化カルシウム量も示す。フライアッシュ混入ペーストは、質量比で15%のフライアッシュをセメントと置換しているが、普通セメントペーストより水和度が高いため、生成されたと推定される水酸化カルシウム量は、普通セメントペーストより若干少ない程度である。このセメントの水和度から推定した水酸化カルシウム量と実際に測定された量との差が、ポゾラン反応により消費された量であると考えられる。

ポゾラン反応はYoung & Hansen²⁾により、式(1)のように提唱されている。



この式により、1gの SiO_2 (ポゾラン材)がポゾラン反応によって消費されると1.85gの水酸化カルシウムが消費される。この反応式を用いて、図-3において求めた水酸化カルシウムの消費量からフライアッシュの消費量を算出した。図-4は、水酸化カルシウム消費量より推定したポゾラン反応度を示したものである。ポゾラン反応度の測定方法として信頼性の高い選択的溶解法によるポゾラン反応度も示したが、両手法のポゾラン反応度はほぼ一致する。これらの結果より、水酸化カルシウム量に基づくポゾラン反応度の評価では、セメントの水和度を正確に評価することが重要であると考えられる。

4. 結論

画像解析による水和度と熱分析による水酸化カルシウム量の測定の組合せは、比較的容易にポゾラン反応度を評価することが可能であり、選択的溶解法から得られるポゾラン反応度とほぼ一致する。

参考文献：1) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀: 土木学会論文集, No.781, V-66, pp.145-155, 2005

2) Young, J.F. and Hansen, W.: *MRS Symposium Proceedings*, Vol.85, pp.313-332, 1987

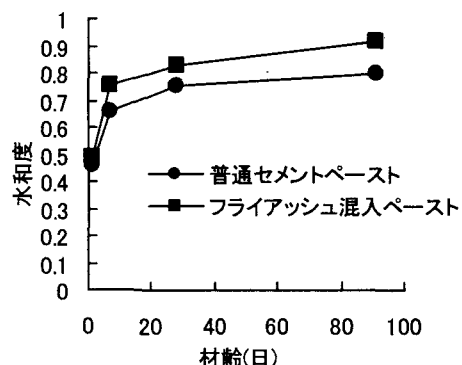


図-1 水和度の経時変化

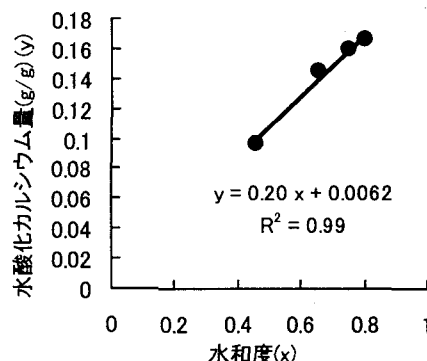


図-2 水酸化カルシウム量と水和度の関係

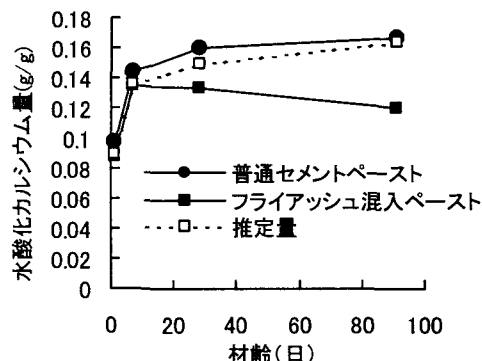


図-3 水酸化カルシウム量の経時変化

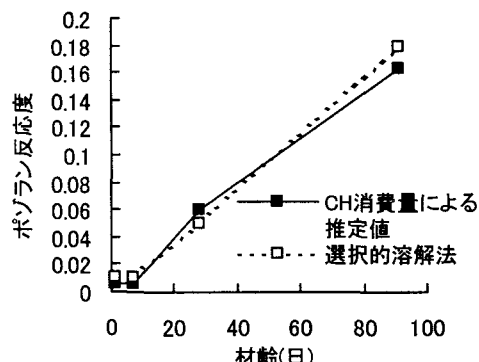


図-4 ポゾラン反応度の経時変化