

H1-19

フライアッシュのポゾラン反応における温度依存性に関する基礎的研究

Fundamental studies of the temperature dependence of the fly ash pozzolanic reaction

○神越俊基¹, 佐藤正己², 小泉公志郎³, 梅村靖弘²*Toshiki Kamikoshi¹, Masaki Sato², Koshiro Koizumi³, Yasuhiro Umemura²

Abstract: In this study, the authors examined the temperature dependence of the pozzolanic reaction of fly ash. In particular, as basic research on the pozzolanic reaction, it was examined the effect of temperature on the reaction of fly ash and calcium hydroxide. As a result, the pozzolanic reaction was found to activate the curing temperature increases. Also, an amorphous hydrate C-S-H generated with the progress of the reaction is increased, CaO/SiO₂ molar ratio of the C-S-H decreased. Moreover, in the curing temperature 60 °C or more, an amorphous hydrate C-A-H generated by the pozzolanic reaction is changed to a crystalline hydrate C-A-S-H.

1. はじめに

近年, 石炭火力発電所からの産業副産物であるフライアッシュ (FA) がコンクリート混和材としての積極的利用が求められている. FA は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シリカ (SiO₂) やアルミニウム (Al₂O₃) 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. 一方, マスコンクリートや放射性核廃棄物処分施設用人工バリアで用いられるコンクリートは, 60 ~ 80°C の持続温度が作用する. しかし, このような温度履歴がポゾラン反応に及ぼす影響は明らかでない. 本研究では, ポゾラン反応の温度依存性を明らかにするため, 加熱養生を施した際のポゾラン反応で生成される水和物量を検討した. また, CaO/SiO₂ モル比 (C/S 比) の変化を求め, C-S-H の組成変化について検討した.

2. 試験概要

Table1. Chemical composition of FA

	Chemical composition (%)						
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
FA	2.87	54.89	29.13	4.3	2.26	0.85	0.42

本研究で使用した FA (JIS II 種灰, 密度: 2.28 (g/cm³), ブレーン値: 4320 (cm²/g)) の化学組成を Table1 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 の等量混合粉末に対して水粉体比 0.5 となるようなフライ

アッシュペーストを作製した. 作製後, 20, 40, 60 および 80°C で所定の材齢まで乾燥機で封かん養生を行った. 材齢は注水から 1, 3, 7, 28 日とし, 材齢に達した各試料は粉碎しアセトンを用いて水和停止を行った. 今回の実験において, ポゾラン反応により生成した非晶質水和物は C-S-H, C-A-H (C₃AH₆) であると仮定し, 各水和物の生成量は後述する FA の非晶質相から溶出した SiO₂ および Al₂O₃ の定量値を用いて算出した. CH 残存量は TG-DTA を用いて 400~450°C 付近の吸熱ピーク, 質量減少量から求めた. また, 水和停止を行った際に試料の一部に炭酸化が生じた. そのため CaCO₃ 量を 600°C 付近の吸熱ピーク, 質量減少量から求めた. FA 反応率は浅賀らの選択溶解法^[1]を参考に FA の不溶残分量から未反応 FA 量を算出し, 反応率を求めた. 間隙水量は水和停止前の試料を用いて 105°C の乾燥炉に入れた際の質量減少量とした. 著書らの手法^[2]をもとに, XRD/リートベルト法により解析ソフト TOPAS (Bruker AXS) を用いて, FA の各鉱物, 結晶質水和物 C-A-S-H (カトアイト (KA), C₃ASH₄)^[3]を測定した. さらに, α-Al₂O₃ を内部標準物質として添加し, 非晶質水和物 (C-S-H, C-A-H) と FA の非晶質相の質量定量を行った. その定量値と CH 残存量, CaCO₃ 量, 未反応 FA 量, 間隙水量から相組成を求めた. また, 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, その希塩酸溶液の上澄み水に含まれている SiO₂ 量を JIS K 0555, Al₂O₃ 量を JIS K 0400-58-10 を用いて測定した. それらを FA の非晶質相から溶出した SiO₂, Al₂O₃ 量とした. さらに, C-S-H の C/S 比を算出するため, ポゾラン反応により消費した CH に含有する CaO 量から CaCO₃, C-A-H および KA に含有する CaO 量を差し引くことにより C-S-H に含有する CaO 量を求めた. 非晶質相から溶出した SiO₂ 量から KA に含有する SiO₂ 量を差し引き C-S-H に含有する SiO₂ 量を求め, C/S 比を算出した.

3. 試験結果と考察

3. 1 FA 反応率

FA 反応率の結果を Fig.1 に示す. 材齢の経過および養生温度が高くなるほど FA 反応率は増加した. 特に養生温度 80°C では FA 反応率が材齢 1 日で約 16%, 28 日では約 30% に達した. 今回設定した全ての養生温度で, 材齢 28 日以内にお

いて FA の反応が継続することが明らかとなった。

3. 2 非晶質水和物および結晶質水和物の生成量

FA のポズラン反応により生成した非晶質である C-S-H 生成量を Fig.2, 非晶質である C-A-H 生成量を Fig.3 に示す。養生温度が高くなるほど C-S-H 生成量は増加した。C-A-H 生成量は FA の反応が著しかった養生温度 80℃において全ての材齢で約 3%であった。また、養生温度 60℃, 材齢 3 日以降における 40℃の C-A-H 生成量は 80℃よりも多かった。さらに、材齢 7 日以降において養生温度 40℃の C-A-H 生成量は 60℃を上回った。一方、養生温度 80℃, 材齢 3 日以降の 60℃では結晶質水和物である KA を生成した (Fig.4)。フライアッシュペーストを 80℃で 1 日, 60℃で 3~7 日以上加熱し続けることで一部の非晶質水和物が KA に変化した。その結果、養生温度 80, 60℃の C-A-H 生成量が低下したと推察される。

3. 3 C-S-H の C/S 比と養生温度及び FA 反応率との関係

Fig.5 に FA のポズラン反応により生成した非晶質である C-S-H の C/S 比と FA 反応率の関係を示す。FA 反応率が約 10%以下では FA からのシリカ溶出量が少なく、一般的な C/S 比の上限値 2.5 以上となった。養生温度 40, 60, 80℃において C/S 比は FA 反応率の増加に伴い低下し、1.3 程度の値となった。一方、坂井らはセメントの水和反応で生成する C-S-H の C/S 比が材齢 28 日で 1.7~1.8 程度と報告している^[4]。以上のことから、40℃以上の持続養生温度を施した条件において FA のポズラン反応で生成する C-S-H の C/S 比の値は、20℃の養生温度におけるセメントの水和反応で生成する C-S-H のそれよりも小さくなることが推察された。

4. まとめ

本研究において養生温度が高くなるほど FA 反応率は増加した。また、反応の進行に伴い非晶質である 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℃では結晶質水和物である KA を生成し、非晶質である C-A-H 生成量が低下した。

5. 参考文献

- [1]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)
- [2]佐藤正己ほか：シリカフェームを添加した低熱ポルトランドセメントの水和およびケイ酸構造への水結合材比の影響，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.456-463 (2011)
- [3]山本武志ほか：ゾ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)
- [4]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)

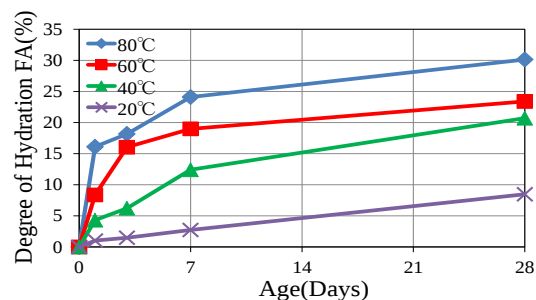


Fig.1. Degree of Hydration FA

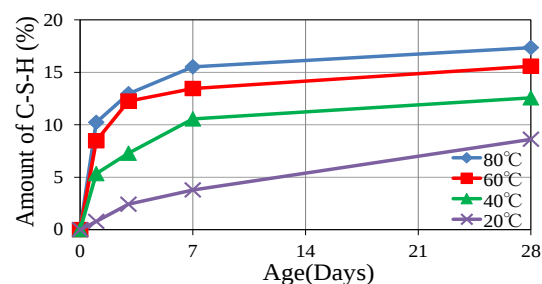


Fig.2. Amount of Amorphous Hydrate C-S-H

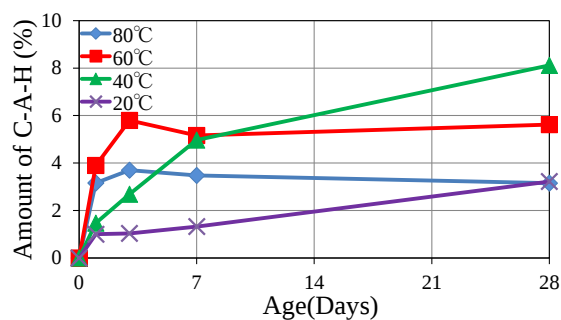


Fig.3. Amount of Amorphous Hydrate C-A-H

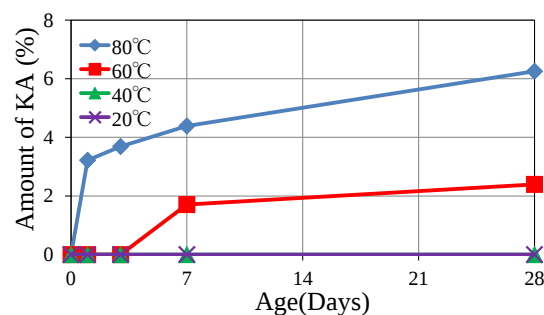


Fig.4. Amount of Crystalline Hydrate in KA

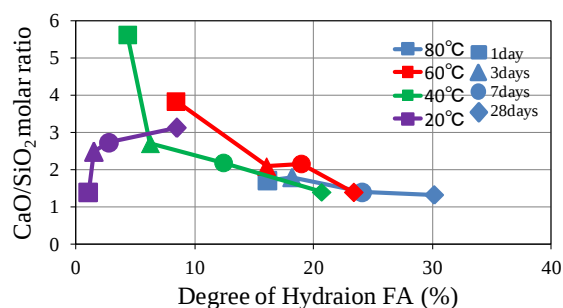


Fig.5. CaO / SiO₂ molar ratio of C-S-H and Degree of FA