

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14015

研究課題名（和文）アルカリ担持内部養生材を用いたポゾランの活用

研究課題名（英文）Application of pozzolan using an internal curing agent supplying alkalis

研究代表者

河合 研至（KAWAI, KENJI）

広島大学・工学研究院・教授

研究者番号：90224716

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、廃瓦粗骨材が内部養生材として活用されることに着目し、フライアッシュのポゾラン反応性を高めるためのアルカリ担持材としても廃瓦粗骨材を利用できないかを検討したものであり、一部の結果において、アルカリ担持がフライアッシュのポゾラン反応を促進していることが確認されたものの、コンクリートの圧縮強度などではアルカリ担持の有効性が確認されず、現時点では、アルカリ担持に伴うフライアッシュのポゾラン反応活性化の有効性が限定的な結果となった。

研究成果の概要（英文）：In this study, the effectiveness of porous ceramic waste coarse aggregate as an alkali supply agent to accelerate pozzolanic reactivity of fly ash was investigated based on the fact that porous ceramic waste coarse aggregate can be used as an internal curing agent. Some results showed that alkali supply through the porous ceramic waste coarse aggregate accelerates pozzolanic reaction of fly ash, however the compressive strength of concrete containing fly ash could not be improved by alkali supply. It can be said that acceleration of pozzolanic reaction of fly ash by alkali supplied from porous ceramic waste coarse aggregate can be confirmed to a limited extent.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：土木材料 フライアッシュ ポゾラン活性 アルカリ刺激

1. 研究開始当初の背景

フライアッシュは、古くからコンクリート用混和材としての利用がなされているものの、全体としてはセメント原料としての利用が7割程度を占め、混和材としての利用は決して多くはなく、フライアッシュの優れた特性を生かした有効利用が進んでいるとは言いがたい。一方で、廃瓦を内部養生材として骨材に利用した高強度コンクリートの研究が行われており、フライアッシュ置換率20%の場合に、無置換で廃瓦骨材を用いない場合と同等の圧縮強度を材齢7日で得られている。

ここで、廃瓦を内部からの水分供給源とするだけでなくアルカリ供給源として利用し、これを富配合なコンクリートに活用することができれば、フライアッシュの欠点である初期強度低下を克服し、なおかつ、アルカリ供給による中性化防止とポゾラン反応の持続的な進行を達成できるのではないかと、の着想に至った。

2. 研究の目的

廃瓦骨材のアルカリ担持材としての有効性を検討することを目的とした。理想的には、コンクリート細孔溶液中がアルカリ性である間は、廃瓦骨材中にアルカリは担持され続け、フライアッシュによるポゾラン反応の進行に伴って細孔溶液中のアルカリ性が減少し始めると、廃瓦骨材からアルカリが供給され始めることを目指すものである。

3. 研究の方法

研究内容は、(1)フレッシュ時における担持アルカリの保持性に関する検討、(2)担持アルカリによる継続的ポゾラン反応の進行に関する検討、(3)セメント硬化体とアルカリを担持させた廃瓦骨材界面の微細構造の把握、(4)アルカリ担持させた廃瓦骨材を用いた高強度コンクリートの特性に大別される。以下、それぞれの研究方法を概説する。

(1)セメントには早強ポルトランドセメントを使用し、水結合材比30%、フライアッシュ置換率40%で、アルカリ担持材として廃瓦粗骨材を使用して粗骨材の40%を容積置換したコンクリートを練り混ぜた。廃瓦粗骨材はあらかじめ絶乾状態で0.1mol/L NaOH溶液に浸せきしたものである。練混ぜ方法は、最初に結合材、混練水を投入し1分間混練、その後細骨材を投入し1分間混練、廃瓦粗骨材以外の粗骨材を投入し2分間混練後、最後にアルカリ担持させた廃瓦粗骨材を投入して1分間混練するものとした。練混ぜ後1時間後にコンクリートを5mmふるいでスクリーニングし、粗骨材のみを廃瓦粗骨材とそれ以外の粗骨材に分別回収し、乾燥ウェスを用いて付着モルタル分を速やかに除去した。その後、廃瓦粗骨材とそれ以外の粗骨材それぞれの代表試料100gを1.0Lのイオン交換水を入れたビーカーに投入しかく拌後、それぞれ

の溶液のOH濃度を塩酸滴定にて定量した。それぞれの溶液で定量されたOH濃度の差分を、廃瓦粗骨材により担持されたアルカリ量と見なした。

(2)水結合材比30%、フライアッシュ置換率0、20、40%で、セメントには早強ポルトランドセメントを使用したセメントペースト供試体を寸法40×40×40mmで作製し、所定の材齢まで封緘養生を行った。このとき、針先端部が供試体中心に位置するよう1mLのシリンジをあらかじめ供試体に挿入した。ただし、シリンジ部から供試体の乾燥や中性化が進行するのを防ぐため、養生期間中はシリンジからプランジャーを抜き取り、フィルムで覆い密封した。養生開始後1ヶ月または3ヶ月の時点で、シリンジへアルカリ溶液を投入し、シリンジの針先端部から供試体内部にアルカリが供給される状態とすることで、アルカリ担持材からセメント硬化体へのアルカリ供給を模擬した。なお、使用したアルカリ溶液は0.1mol/L NaOH溶液、飽和Ca(OH)₂溶液であり、比較用として純水も使用した。養生開始後2、4、6、8、10、12ヶ月で供試体の一部をそれぞれ回収し、示差熱重量分析により、供試体に挿入した針先端部から供試体表面部までのCa(OH)₂生成量を定量するとともに、選択溶解法によりフライアッシュ反応率の定量、水銀圧入法により硬化体の細孔径分布の測定を実施した。

(3)(2)と同一配合、同一寸法のセメントペースト供試体を作製し、封緘養生開始前に、アルカリ溶液を担持させた廃瓦粗骨材1個を供試体中心部へ埋め込んだ。用いたアルカリ溶液の種類は、(2)と同じである。養生開始後1日、1、6ヶ月で供試体の一部をそれぞれ回収し、供試体中央部を厚さ約5mmで切断して、廃瓦粗骨材の切断面周辺の硬化体部分について、微小硬度計により硬度測定を行った。

(4)(1)と同一配合で寸法100×200mmのコンクリート円柱供試体を作製し、所定の材齢まで封緘養生を行った。廃瓦粗骨材に担持させたアルカリ溶液の種類は、(2)と同じである。材齢7、28、56、91、182、364日で供試体の一部をそれぞれ回収し、圧縮強度試験、ヤング率の測定に供した。

4. 研究成果

(1)本実験に関しては、研究成果を得ることができなかった。スクリーニング後における粗骨材付着モルタルの除去を十分に行うことができず、その結果としてOH濃度の定量結果に付着モルタルのアルカリ分が大きく影響を与え、測定誤差が大きく再現性のある実験結果を得ることができなかった。再三、実験方法の改善を試みたが、良好な結果とはならなかった。

(2)結果の一例として、養生開始後 1 ヶ月でアルカリ溶液を投入した供試体における、投入後 1 ヶ月時点での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量をそれぞれ図 1、図 2 に示す。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量は以下の式を用いて算出した。

$$\text{CH}_{\text{cons}} = \text{CH}_{\text{FA0}} \cdot \{c/(c+f)\} - \text{CH}_{\text{FA20 or FA40}}$$

ただし、 CH_{cons} ： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量、 CH_{FA0} ：フライアッシュ無置換の供試体における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量、 $\text{CH}_{\text{FA20 or FA40}}$ ：フライアッシュ 20%あるいは 40%置換の供試体における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量、 $c/(c+f)$ ：結合材中のセメント質量比（フライアッシュ 20%置換で 0.80，フライアッシュ 40%置換で 0.60）である。

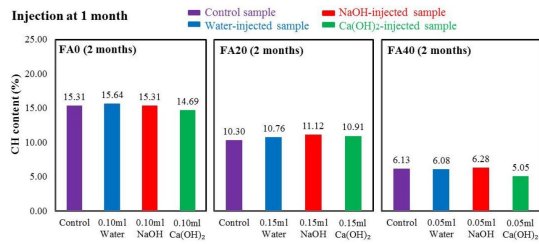


図 1 アルカリ溶液を養生開始後 1 ヶ月で投入した供試体における投入後 1 ヶ月時点での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (FA0：フライアッシュ無置換，FA20：フライアッシュ 20%置換，FA40：フライアッシュ 40%置換，投入した溶液の上の数値は、溶液の減少量を示す)

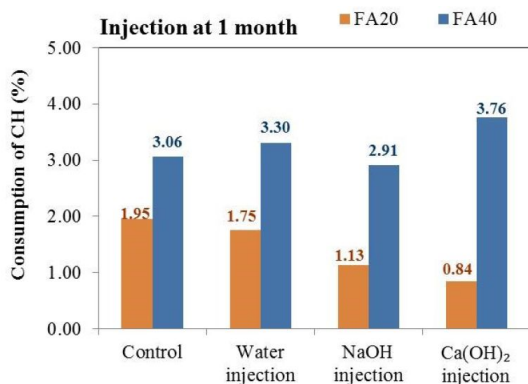


図 2 アルカリ溶液を養生開始後 1 ヶ月で投入した供試体における投入後 1 ヶ月時点での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量 (FA20：フライアッシュ 20%置換，FA40：フライアッシュ 40%置換)

図 1、図 2 より、アルカリ溶液の供給により、フライアッシュ置換率 20%の場合には硬化セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量のわずかな増加ならびに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量の減少となるが、フライアッシュ置換率 40%の場合には硬化セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の減少ならびに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量の増加が飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用いた場合において確認することができた。しかし、図 3 には選択溶解法を用いたフライアッシュ反応率の測定結果を示すが、フライアッシュ置換率 40%で飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用いた場合では、アルカリ溶液投入後 1 ヶ月のフライアッシュ反応率が

溶液無投入のものより低い結果となった。その一方で、0.1mol/L NaOH 溶液を用いた場合、純水を用いた場合では、溶液投入後 1 ヶ月のフライアッシュ反応率が溶液無投入のものより高い結果となっている。図 2 の結果は、式を記述のとおり、フライアッシュ 20%置換、40%置換であっても、セメントの水和反応はフライアッシュ無置換の場合と同様に進行しているとの仮定に基づくものであるため、その部分で図 2 の結果と図 3 の結果に相違が生じている可能性が考えられる。

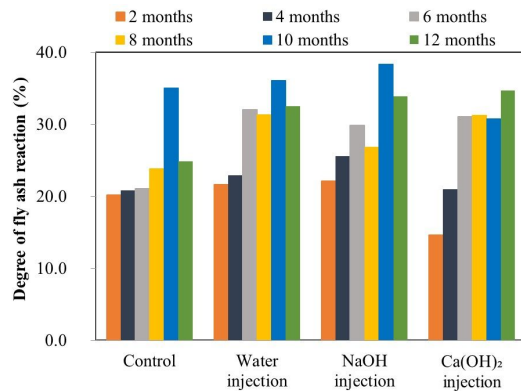


図 3 選択溶解法を用いたフライアッシュ反応率の測定結果 (アルカリ溶液を養生開始後 1 ヶ月で投入したフライアッシュ置換率 40%の供試体，凡例の期間は養生開始時からの期間であり，アルカリ溶液の投入期間は 1 ヶ月を引いた期間となる)

また、図 3 では、アルカリ溶液投入後 11 ヶ月時点までの長期にわたる結果を示しているが、図から明らかなように、アルカリ溶液の投入は長期にわたりフライアッシュの反応を促進させている。ただし、純水を投入した場合においても同様な効果が得られていることから、このフライアッシュの反応促進が、アルカリの刺激に伴うものであるのか、内部養生効果によってセメントの水和反応を促進したことによるものであるのかは、さらに詳細に検討を必要とする。

アルカリ溶液を養生開始後 1 ヶ月で投入したフライアッシュ置換率 40%の供試体における細孔径分布の測定結果を図 4 に示す。アルカリ溶液の供給により、いずれの期間でも総細孔量が減少しているのみならず、特にアルカリ溶液投入後 3 ヶ月時点の結果では、20 ~ 330nm の比較的粗な細孔が減少し、3 ~ 20nm の比較的密な細孔が増加している。この傾向は、純水を供給した場合よりも 0.1mol/L NaOH 溶液あるいは飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を供給した場合に顕著に表れている。この傾向はアルカリ溶液投入後 9 ヶ月を経過した時点でもなお認められるものの、アルカリ溶液投入後 11 ヶ月を経過した時点では認められなくなっている。このことから、アルカリ溶液供給の効果は、比較的早い時期に細孔充填といった形では現れていると考えるこ

とができる。

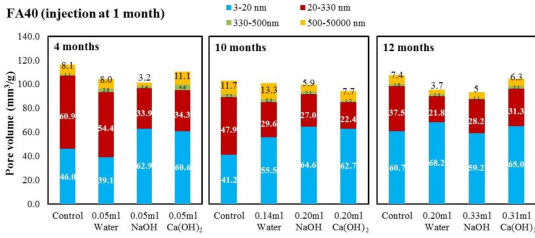


図4 アルカリ溶液を養生開始後1ヶ月で投入したフライアッシュ置換率40%の供試体の細孔径分布測定結果(図左上の期間は養生開始時からの期間であり,アルカリ溶液の投入期間は1ヶ月を引いた期間となる)

写真1には,養生開始後3ヶ月で飽和Ca(OH)₂溶液を投入した供試体における,投入後3ヶ月時点での破断面のSEM観察像を,溶液投入を行っていない供試体との比較で示している.溶液投入を行っていない供試体では,フライアッシュ粒子の輪郭が明瞭であるのに対して,飽和Ca(OH)₂溶液を投入した供試体では,フライアッシュ粒子の輪郭が不鮮明で表面の反応が進行している様子がうかがえる.

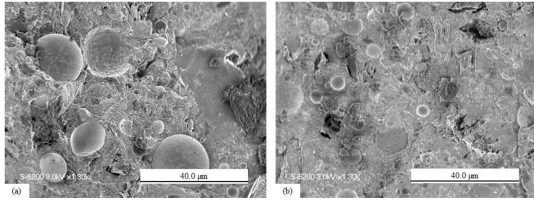


写真1 アルカリ溶液を養生開始後3ヶ月で投入した供試体における投入後3ヶ月時点での破断面のSEM写真(a)溶液投入なし,(b)飽和Ca(OH)₂溶液投入)

(3)結果の一例として,養生開始後6ヶ月における廃瓦粗骨材近傍の硬化体部分の微小硬度測定結果を図5に示す.フライアッシュ無置換,40%置換のいずれにおいても,骨材表面から200μm以遠では,微小硬度がほぼ一定であった.このことから,いずれの場合も,厚さ約200μmの遷移帯を形成しているものと考えられる.なお,養生開始後1日,1ヶ月の測定結果においても,遷移帯厚さは約200μmとなり,硬化初期からほとんど変化がないことが示された.また,担持させた溶液の種類による微小硬度の相違は,ほとんど見られなかった.図5の下図に見られるとおり,0.1mol/L NaOH溶液,飽和Ca(OH)₂溶液を担持した場合と比較して純水を担持した場合の方が,若干微小硬度が低くなっている.アルカリ担持によりフライアッシュの反応性を高めることにより,内部養生効果以上に硬化体を密実としている可能性はあるものの,有意な差と見なせるかは疑わしく,さらなる検討が必要である.

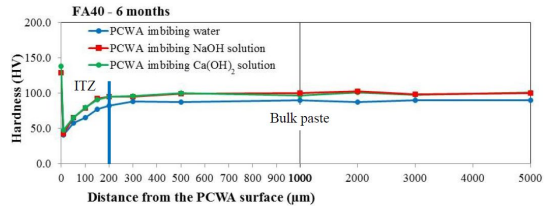
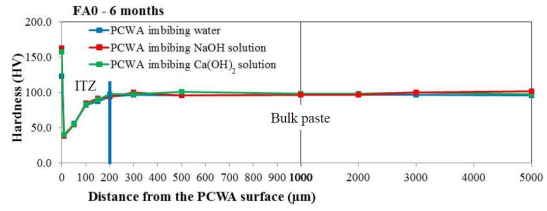


図5 養生開始後6ヶ月でのアルカリ担持材(廃瓦粗骨材)近傍の硬化体の微小硬度(上図:フライアッシュ無置換,下図:フライアッシュ40%置換)

(4)フライアッシュを0%,40%置換し,0.1mol/L NaOH溶液,飽和Ca(OH)₂溶液ならびに比較用として純水を担持させた廃瓦粗骨材を粗骨材容積に対して0%,40%置換したコンクリートにおける圧縮強度の経時変化を図6に示す.フライアッシュ無置換において,飽和Ca(OH)₂溶液を担持させた場合に他の供試体よりも高めの強度が得られているが,これはこの供試体のみ空気量が若干低かったことが影響しているのではないかと考察している.概して,いずれの種類も供試体についても圧縮強度は同等であり,アルカリ担持による顕著な強度発現は認められなかった.

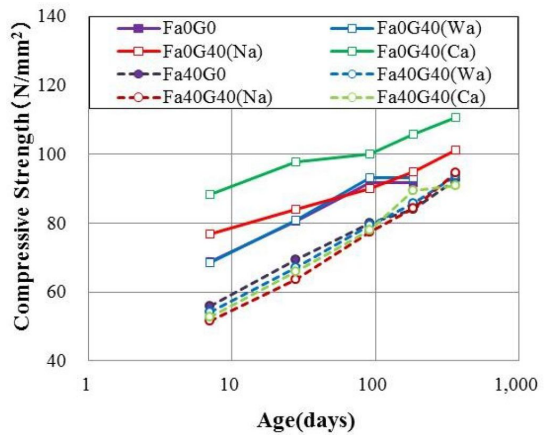


図6 コンクリート供試体の圧縮強度の経時変化(Fa0,Fa40はフライアッシュ置換率がそれぞれ0%,40%であることを表す,G0,G40は粗骨材に対するアルカリ担持材(廃瓦粗骨材)の容積置換がそれぞれ0%,40%であることを表す,またカッコ内は担持させた溶液の種類を示す(Wa:純水,Na:0.1mol/L NaOH溶液,Ca:飽和Ca(OH)₂溶液))

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Phuong Trinh Bui, Yuko Ogawa, Kenichiro Nakarai, and Kenji Kawai, Effect of Internal Alkali Activation on Pozzolanic Reaction of Low-Calcium Fly Ash Cement Paste, Materials and Structures, 査読有, 49(8), 2016, 3039-3053, 10.1617/s11527-015-0703-6.

Phuong Trinh Bui, Yuko Ogawa, Kenichiro Nakarai, and Kenji Kawai, A Study on Pozzolanic Reaction of Fly Ash Cement Paste Activated by an Injection of Alkali Solution, Construction and Building Materials, 査読有, 94, 2015, 28-34, 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.046.

Phuong Trinh Bui, Yuko Ogawa, Kenichiro Nakarai, and Kenji Kawai, Pozzolanic Reaction of Fly Ash Cement Paste in the Presence of Alkali Activator, コンクリート工学年次論文集, 査読有, 37(1), 2015, 157-162.

〔学会発表〕(計 4件)

Phuong Trinh Bui, Effects of Internal Curing with High-Volume Roof Tile Waste on Compressive Strength and Porosity of Fly Ash Concrete, 7th International Conference of Asian Concrete Federation, 2016/11/1, Hanoi (Vietnam).

Phuong Trinh Bui, Effect of Injection of NaOH Solution on Pozzolanic and Hydration Reactions in Low-Calcium Fly Ash, 4th International Conference in Sustainable Construction Materials and Technologies, 2016/8/8, Las Vegas (U.S.A.).

Phuong Trinh Bui, Effect of Internal Alkali Activation on Long-Term Pozzolanic Reaction of Fly Ash in Cement Paste, Second International Conference on Concrete Sustainability, 2016/6/15, Madrid (Spain).

Phuong Trinh Bui, Effect of Internal Activation on Pozzolanic Reaction in Fly Ash Cement Paste by Using Sodium Hydroxide Solution, 14th East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, 2016/1/6, Ho Chi Minh (Vietnam).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

河合 研至 (KAWAI KENJI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 9 0 2 2 4 7 1 6