

博士（工 学） ピパット トゥーンカチヨーンキット

学位論文題名

STUDY ON HYDRATION, MICROSTRUCTURE AND PERFORMANCE OF FLY ASH-CEMENT PASTES

(フライッシュセメント硬化体の水和、微細構造が
物性に及ぼす影響に関する研究)

学位論文内容の要旨

Fly ash is a residue of pulverized coal after ignition in a coal-fired electrical power plant. It has been often used in concrete since it enhanced many properties of concrete such as increasing rheology, reducing heat due to hydration reaction, increasing long-term strength and increasing durability. However, properties of fly ash extremely vary due to properties of raw material and burning condition. In order to promote the use of fly ash, we need to understand effects of fly ash on performance of concrete in micro level. The objective of this study is to investigate the effect of fly ash on performance of fly ash-cement paste in both fresh and hardening stage. We need to control and/or predict the rheology of fly ash cement in fresh stage since the rheology is a result from dispersion status of particles. The dispersion status of particles will affect to the degree of hydration and further affect to the microstructure. Furthermore, microstructure is a keyword to explain mechanical properties and durability of concrete.

In this thesis, the author try to explain the experiment result of fly ash cement paste by fundamental approach based on the physical and chemical point of view. The scientific knowledge is applied in the way that it is compatible with engineering application. The enormous amount of data is used.

In fresh stage, the rheology of fly ash-cement paste is explained by interaction between particles and physical properties of particles; bulk specific volume. In the fly ash-cement paste without superplasticizer, the change of rheology of fly ash-cement paste was mainly influenced by the physical property of fly ash namely the bulk solid volume. In the fly ash-cement paste superplasticizer, the bulk solid volume of fly ash also affected the change in flow ability; but the flow ability of paste is mainly governed by the potential energy barrier between particles. After that, the prediction model is proposed. The rheology of the fly ash-cement paste can be predicted by the sedimental bulk specific density.

In hardening stage, the method for determination hydration degree and amount of each compound in fly ash cement paste are proposed and verified. This method is the combination between selective dissolution and Rietveld analysis. After that, the effect of mixed proportions and curing condition on the hydration processes are explained. The results show that as in cement compounds, C_2S is affected by water condition rather than other compound. In contrast, the hydration of fly ash still increases even without water

supply from further curing. Moreover, by applied our proposed method, we can estimate the composition of hydrated gel. The results show that the C/S ratio of fly ash cement paste tend to decrease as the age increase. We could observe the amount of bonding water in hydrated gel; the amount of bonding water in hydrated gel per unit weight increase with time. This phenomenon is considered and used to modify gel/ space model.

In the final part, two prediction models are proposed. First model; modified gel/space ratio model is used to predict compressive strength of fly ash cement paste. This model is expressed as a function of hydration of cement and fly ash and amount of free water left. The second model is used to predict hydration of cement and fly ash. This model is derived from overall kinetic point of view. By applying these two models, the compressive strength of fly ash cement paste can be estimated if we know mixed proportions.

学位論文審査の要旨

主査 教授 名和 豊春

副査 教授 恒川 昌美

副査 教授 上田 多門

副査 助教授 石田 哲也 (東京大学大学院工学系

研究科)

学位論文題名

STUDY ON HYDRATION, MICROSTRUCTURE AND PERFORMANCE OF FLY ASH-CEMENT PASTES

(フライアッシュセメント硬化体の水和、微細構造が
物性に及ぼす影響に関する研究)

石炭は石油や天然ガスに比べ CO_2 排出量が多く環境負荷が比較的大きいが、埋蔵量が多く安定供給が可能という特徴を有している。このため、原子力と並ぶ石油代替エネルギーとして位置付けられおり、石炭火力発電所の増設に伴い石炭灰（フライアッシュ）の排出量が急増すると考えられている。現状ではフライアッシュの多くはセメント原料に受け入れられているが、今後はより大量使用が可能な建築分野や土木分野で利用が進むことが期待されている。フライアッシュを大量に用いたコンクリートは普通コンクリートに比べ、施工性の向上や長期強度の増大など優れた特性を有する。しかし、炭種や焼成条件によってフライアッシュの水和活性が大きく変化し、それに伴いコンクリートの物性も大きく変動するため、その用途は限定されているのが現状である。したがって、フライアッシュの有効利用の拡大のためには、フライアッシュとセメントの水和反応や硬化体の微細構造が、長期強度発現などの物性に及ぼす影響を定量的に把握することが非常に重要である。

本論文は、フライアッシュの建設業界での有効利用を促進することを目的とし、従来解析が不可能と考えられていたフライアッシュ+セメント系のような2成分系の水和反応を定量分析できる方法を見出し、水和反応によって形成される微細構造に基づいたフライアッシュセメント硬化体物性の予測モデルの構築を行い、フライアッシュの混和が硬化体の物性に及ぼす影響について解明している。本論文は以下の6章から構成されている。

第1章では、フライアッシュの有効利用上の問題点に関する既往の研究をレビューするとともに、フライアッシュ+セメント系の水和反応と微細構造を研究する意義について述べている。

第2章では、フライアッシュセメントペースト中の粒子の凝集性状について静電反発力、立

体反発力およびファンデルワールス引力などの粒子間相互作用力の影響を考慮して検討している。その結果、高性能減水剤を添加しない系ではフライアッシュとセメントの異符号の表面電位による静電引力が凝集を促進するが、高性能減水剤を添加した系では表面電位の同符号化による静電反発力や吸着高分子による立体反発力により分散されることを明らかにしている。また、フライアッシュおよびセメント粒子の凝集とペーストの流動性の間には密接な関係があり、流動性を同一とすることにより、打込み時の粒子の凝集性状が硬化体の微細構造に及ぼす影響度合を一定にできることを明らかにしている。

第3章では、フライアッシュセメント硬化体中のセメントおよびフライアッシュの水和反応率を定量的に評価する手法として、X線回折データを用いたリートベルト解析と塩酸と炭酸ナトリウム溶液を用いた選択溶解法を組み合わせた方法を提案し、その有効性についてEPMAや熱分析を用いて確認している。さらに、置換率や養生条件の異なるフライアッシュセメント硬化体中のセメントおよびフライアッシュの水和反応率を調べている。その結果、セメントの水和反応はフライアッシュの共存によって促進されることを明らかにするとともに、フライアッシュはガラス質部分が選択的に水和することを示している。また、相対湿度60%の気中でもフライアッシュは水和反応が進行するという現象（自己養生作用）を新たに見出している。

第4章では、フライアッシュセメント硬化体中の微細構造組織の定量的な解析を行っている。ここでは先ず、微細構造の空隙量を水和反応率から定量的に推定できることを明らかにしている。さらに、リートベルト解析による結晶性水和物の定量結果と質量保存の法則から、非結晶質も含めた微細構造中の水和生成物組成の定量化も実施している。その結果、セメントのみの硬化体中のカルシウムシリケート水和物のCa/Si比は長期でも変化しないが、フライアッシュを含む硬化体では材齢とともにCa/Si比が減少し組成が変化するとともに、結合水量が増大することを明らかにしている。また、フライアッシュセメント硬化体の自己養生作用にカルシウムシリケート水和物中の結合水量が関連することを解明している。

第5章では、フライアッシュセメント硬化体の強度発現についてセメントのみの硬化体と比較しながら調べ、さらに水和反応率や微細構造との関連性について検討を行っている。その結果、カルシウムシリケート水和物の組成変化は水和物の密度に多大な影響を及ぼすことを明らかにし、この密度変化を考慮するとフライアッシュの添加の有無にかかわらずゲル空隙比と強度の関係が一つの曲線で表されることを見出している。さらに、この結果に基づき微視的な水和反応の実測データから巨視的な物性である強度発現を推定できる数理モデルを構築している。

第6章は本論文の結論で、本研究で得られた新知見を総括し今後の課題を明らかにしている。

これを要するに、著者は、フライアッシュ+セメント系のような2成分系での硬化体中の非晶質を含む組成化合物の水和反応の進行を定量化する新たな分析手法を確立するとともに、その手法を用いて水和反応と微細構造との関連性を検討し、自己養生作用を含めた微視的な微細構造と巨視的な物性の関係を明らかにしており、コンクリート工学および資源工学の発展に寄与するところ大である。よって、著者は、北海道大学（工学）の学位を授与される資格のあるものと認める。