

EFFECT OF CURING CONDITIONS ON HYDRATION REACTION, AND COMPRESSIVE STRENGTH DEVELOPMENT OF FLY ASH-CEMENT PASTES

(フライアッシュセメントの水和反応と硬化ペーストの
強度発現に及ぼす養生条件の影響)

学位論文内容の要旨

Fly ash is one of the pozzolanic materials which has been widely used to effectively improve the various properties of concrete. The reaction between pozzolan and calcium hydroxide is referred to as the pozzolanic reaction. The product of the pozzolanic reaction, calcium silicate hydrates (C-S-H), is highly efficient in filling up large capillary spaces due to its lower density which is lower than that of C-S-H produced from the reaction of Portland cement and water. Thus, it improves the strength and impermeability of cement-based materials.

The term for curing of concrete stands for procedures devoted to hydration reaction of cement and pozzolanic reaction of the fly ash, consisting of control of time, temperature, and humidity conditions. Several studies have undergone to understand the influence of curing on the compressive strength of the fly ash concrete. In addition, it has been reported that the fly ash concrete is more sensitive to curing conditions and requires a longer curing period than that required by OPC concrete. However, the mechanism on the effect of curing conditions on the strength development is yet to be ascertained. Due to their hydration characteristic, both pozzolanic reaction and the reaction of Portland cement require water to complete their reaction. The prevention of rapid and excessive loss of water occurring during the evaporation process in the early age is necessary for the adequacy of water for the slower pozzolanic process.

The objective of this research is threefold: Firstly, the existing prediction model of strength development is applied to hardened pastes cured at different temperature and relative humidity curing conditions. Next, the effect of curing conditions on individual hydration degree of cement and fly ash in the fly ash-cement paste is quantified by the X-ray diffraction-Rietveld analysis and selective dissolution analysis, respectively. The prediction model that characterizes the temperature and relative humidity influences on hydration of both Portland cement and fly ash is developed based on the Arrhenius equation. Finally, the modified gel/space ratio theory was proposed to enhance the prediction model of strength development and verified by taking into account the difference in the density of C-S-H with fly ash addition, curing temperature, and curing relative humidity.

The major findings of this thesis are summarized as follows.

Chapter 1 provides the general introduction and objectives of the research.

Chapter 2 describes the effect of curing temperatures on compressive strength development of the fly ash cement pastes. Experimental results show that the fly ash replacement decreases the early age strength, but increases the long-term compressive strength. Furthermore, in the case of OPC paste, an elevation of the curing temperature improves the early age strength development; however it reduces the long-term compressive strength compared to the reference pastes cured at 20 °C. In contrast, fly ash has no detrimental effect on the long-term compressive

strength of pastes cured at high temperatures. The existing strength development model is applied to mathematically quantify the effect of the curing temperature on the compressive strength of the fly ash-cement paste. The analysis result reveals that the prediction model based on Arrhenius law can properly estimate the compressive strength. The apparent activation energy increases with a replacement ratio of fly ash.

Chapter 3 describes the effect of curing conditions on compressive strength development of the fly ash cement paste. The replacement of fly ash has no significant differences on the strength development of specimens cured in water, in sealed curing and in moist curing at a relative humidity of 95%. In contrast, for the sealed curing, the compressive strength of the cement paste did not yet reach the maximum at the age of 28 days and progressively approaches that cured in water at 56 days. Moreover, when the pastes are exposed to a relative humidity below 80%, regardless of the replacement ratio of fly ash, the compressive strength of paste slowly develops, in particular pastes exposed to a relative humidity of 60% is barely increased after 7 days. The previous proposed strength development model is also applied to quantify the effect of relative humidity on the compressive strength of the fly ash-cement paste. The results show that the model can forecast the effect of temperature on the compressive strength development properly, but insufficiently estimates the compressive strength of paste cured at low relative humidity.

Chapter 4 describes the effect of curing temperatures on the hydration reaction of fly ash cement pastes with different fly ash replacement ratios and curing temperatures. An addition of fly ash accelerates the degree of hydration of Portland cement and the apparent activation energy is a function of a replacement ratio of fly ash. It is confirmed that the prediction model based on the Arrhenius equation can characterize the temperature sensitivity of the hydration for both Portland cement and fly ash.

Chapter 5 describes the influence of different curing methods such as water curing, sealing and moist curing in which the temperature is the same while ambient and internal relative humidity changed on the hydration of cement, and pozzolanic reaction of fly ash. The results obtained from pastes cured at 20 °C show that there are no significant differences in the degree of hydration of Portland cement in pastes cured at ambient relative humidity above 95%. However, the degree of hydration of cement is seen to decrease with a reduction in ambient relative humidity when the pastes are exposed to ambient relative humidity levels below 80%. The same tendency can be seen in the pastes both with and without fly ash. A reduction of ambient relative humidity significantly prevents the hydration reaction of Portland cement, particularly C2S and C4AF. On the other hand, a variation of ambient relative humidity has a small influence on the hydration reaction of C3S and C3A. The results show that the degree of hydrations of cement and fly ash are linearly decreased with a reduction in the internal relative humidity. Therefore, the prediction model was proposed by taking into account this effect and properly used to predict both the degree of hydration of cement and that of fly ash.

Chapter 6 describes the modified gel/space ratio for predicting the strength development of pastes by means of hydration progress. By taking into account the difference in the density of C-S-H, the model based on gel/space ratio theory shows a promising application in expressing the progress of hydration as a function of both with curing temperatures and fly ash additions. Since the C-S-H gel shrinks by the drying, the modified gel/space ratio model with high accuracy is proposed as a prediction model for the compressive strength development and experimentally verified.

Finally, the significant findings in this research are summarized in Chapter 7, along with recommendations for future research. The modified gel/space ratio model is enhanced analytically and verified experimentally. As of the future plan, it is necessary to extend this model to predict the compressive strength of pastes cured at any ambient environment such as a combination of temperature and relative humidity. Since the properties of aggregate and interface between aggregate and paste also influence the strength development of concrete as well as paste matrix, characteristics of aggregates and interfacial zone should take into consideration.

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 松 藤 敏 彦
副 査 准教授 胡桃澤 清 文

学 位 論 文 題 名

EFFECT OF CURING CONDITIONS ON HYDRATION REACTION, AND COMPRESSIVE STRENGTH DEVELOPMENT OF FLY ASH-CEMENT PASTES

(フライアッシュセメントの水和反応と硬化ペーストの
強度発現に及ぼす養生条件の影響)

近年、省資源化や CO₂ 排出量低減などの環境負荷低減の面から様々な産業廃棄物がセメント原料や混和材料として積極的に活用されてきている。本研究で取り上げた火力発電所で副生されるフライアッシュは、適切に使用するならば、流動性の改善、水和熱の低減および長期強度の増進など多くのコンクリート品質の向上が可能であり、その普及が大いに期待されている。しかし、フライアッシュの水和反応はセメントに比べ遅いため、フライアッシュによるコンクリートの品質向上のためには十分な湿潤養生が必要となる。なお、必要な養生期間は、構造物と同じ状態で養生したコンクリートの圧縮強度の結果から判断することになっており、任意の養生条件下での強度発現を予測できる数理モデルの構築が強く望まれている。

本論文は反応速度理論に基づいて水和反応に対する温度および湿度の影響を定量化するとともに、水和生成物による空隙充填効果に基づいてフライアッシュセメント系ペースト硬化体の強度発現に関する数理モデルを構築することにより、任意の養生条件下での強度発現を予測することを目的としたものであり、全7章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べるとともに既往の研究を概観し、本論文の構成について概説している。

第2章では、フライアッシュセメント系ペーストの強度発現に及ぼす養生温度の影響について検討し、フライアッシュの混和により大きな温度依存性が発現することを明らかにすると共に、アレニウス則に立脚した数理モデルを用いてフライアッシュセメント系ペーストの強度発現の温度依存性を予測できることを示した。

第3章では、埋込み式セラミックスセンサによる内部相対湿度の測定手法を確立し、その手法を

用いて養生温度 20℃で環境湿度を 100～60% に変化させた時のフライアッシュ-セメント系ペーストの強度発現について検討がなされている。その結果、内部相対湿度 95% までは強度発現は変化しないが、内部相対湿度がそれ以下となると湿度の減少に比例して強度が低下することを明らかにしている。また、最終到達強度は内部相対湿度とフライアッシュ置換率で変化するが、前章で提案した強度発現モデルで環境湿度を変えたフライアッシュ-セメント系ペーストの強度発現を推定できることを示した。

第 4 章では、従来定量解析が困難であったフライアッシュおよびセメントの 2 成分系の水和反応量を、X 線回折リットベルト解析と選択溶解法を用いて定量化することに成功するとともに、水和反応速度に及ぼす温度の影響をアレニウス則に基づいて定量化している。また、セメントおよびフライアッシュの水和反応における見かけの活性化エネルギーが、フライアッシュの置換率により変化することを初めて明らかにし、フライアッシュ-セメント系の水和反応の一般的な水和反応速度式を明らかにした。

第 5 章では、フライアッシュおよびセメントの水和反応速度に及ぼす相対湿度の影響について検討し、内部相対湿度 95% までセメントの水和反応速度は水中養生とほとんど変わらないが、内部相対湿度がそれ以下となると低下することを明らかにし、強度発現に及ぼす相対湿度の影響との比較から、水和生成物の析出による強度発現機構の妥当性を確認している。一方、フライアッシュの反応速度は相対湿度 80% 程度までは相対湿度の影響を余り受けず、セメントとは異なる挙動を示すことが判明した。なお、これらの水和反応速度は、相対湿度の 1 次関数の補正項を加えたアレニウス則に基づく数理モデルで定量化できることが示され、これより温度、湿度、時間が連成した水和反応モデルを確立している。

第 6 章は、CSH ゲルの生成量が強度発現に及ぼす影響について検討しており、フライアッシュおよびセメント由来の CSH ゲルの体積膨張率が異なることを明らかにしている。また、乾燥による CSH ゲルの収縮効果を考慮するならば、環境湿度および温度の強度発現に及ぼす影響をゲル/空隙比を指標として定式化でき、任意の養生条件での強度発現を予測できる温度、湿度、時間の連成数理モデルの構築が可能であることを示している。

第 7 章は結論であり、本研究で得られた結果を総括するとともに今後の課題について述べている。

これを要するに、著者はペースト硬化体中の内部相対湿度を測定できる方法を確立するとともに、その測定方法を用いて環境湿度と温度を変えたときのフライアッシュ-セメント硬化ペーストの水和反応と強度発現について検討し、任意の養生条件での強度発現を予測できる温度、湿度、時間が連成した数理モデルを構築している。これらの成果は、資源工学およびコンクリート工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。