

# Hydration kinetics of fly ash-Portland cement paste with low water to cementitious powder ratio

(低水粉体比フライアッシュセメントの水和反応解析)

## 学位論文内容の要旨

Fly ash is widely used in high performance concrete due to its benefits in improving concrete properties and in promoting eco-friendly construction. The enhancements of concrete properties such as improvement of workability of fresh concrete, enhancement of compressive strength in the later age and reduction in permeability of hardened concrete are attributed to the pozzolanic reaction of fly ash. In the past decade, numerous investigations have been carried out to elucidate the interaction between the hydration reaction of Portland cement and the pozzolanic reaction of fly ash. However, the real mechanisms of this interaction are still complicated to fully understand. In particular for modern high-performance concretes with low w/b, the effect of fly ash on the cement hydration may be different from traditional concrete. In addition, the effect of curing temperature on the kinetics of fly ash-Portland cement hydration has not been well established.

This research aims to quantify the effect of fly ash replacement ratio and curing temperature on the hydration kinetics of Portland cement and the kinetics of pozzolanic reaction of fly ash in fly ash-cement pastes with a low water to binder (w/b) ratio at different curing temperatures by using the XRD-Rietveld method and the selective dissolution method.

The major findings of this research are summarized as follows.

Chapter 1 provides a general introduction and objectives of this research.

Chapter 2 focuses on quantifying the effect of curing temperature on hydration of OPC. The results show that hydration of OPC in the early stage is accelerated by an increased curing temperature. However, at high fly ash replacement, hydration of the OPC in later stage is retarded. This finding is the important evidence that explains why fly ash concrete cured at high temperature has a relatively high strength at early age and a relatively low strength at later age, as compared with Portland cement concrete. This is because strength of concrete is governed by the hydration of OPC and fly ash. It was also found that temperature sensitivity of hydration of OPC obeys the Arrhenius law. The apparent activation energy ( $E_a$ ) of Portland cement decreases with increasing fly ash replacement. In addition, the hydration of Portland cement at later age is improved in the presence of fly ash. This is basically due to an increase in effective water to cement ratio. However, the degree of improvement of hydration at later age decreases with increasing curing temperature.

In Chapter 3, the degree of pozzolanic reaction of fly ash has been measured by using the selective dissolution method. It was found that the start of the main pozzolanic reaction of fly ash is strongly accelerated by increasing temperature. After that the higher the curing temperature and the lower the fly ash replacement ratio, the higher is the degree of pozzolanic reaction of fly ash. However, high curing temperature retards the reaction rate at later age. Moreover, the kinetic analysis reveals that the

pozzolanic reaction of fly ash in fly ash-cement pastes with low w/b ratio, which is the case of this study, progresses through 3 processes: 1) a slow diffusion through the dense glass wall of the fresh fly ash particles, 2) a diffusion through porous product layer, 3) diffusion through a dense product layer. No dissolution process has been observed.

In Chapter 4, to quantify the effect of fly ash on the hydration kinetics of Portland cement, the shrinking-core model was modified by introducing a new concept of densification of C-S-H gel due to deposition of C-S-H particles in the gel pores. Results show that the modified model used in this study can better simulate the hydration curves of the cement, particularly at later age. The results show that the effect of fly ash on hydration of the cement is dependent on the curing temperature and the fly ash replacement ratio. At normal curing temperature (not higher than 35 oC), the presence of fly ash at all replacement ratios accelerates hydration of the cement due to the cement dilution effect. However, at curing temperatures (50 oC) and high fly ash replacement ratio, the pozzolanic reaction of fly ash becomes important because it competes with the cement hydration in consuming water and producing large amount of reaction product, and this can compensate the dilution effect. As a result, hydration of the cement is impeded. It was also found that when fly ash is added, the effective diffusion coefficient of C-S-H around cement particles increases. This facilitates water diffusion through the C-S-H layer, and consequently contributes to acceleration of the cement hydration at later aging time.

In Chapter 5, a single kinetic equation consisting of three reaction resistances from nucleation and growth, chemical interaction, and diffusion, was built. This equation takes the dilution effect and the pozzolanic reaction of fly ash into account through the initial water content and the total water consumption, and this equation was used in quantifying the constants of reaction rates in various processes. It was found that increased curing temperature shows a general acceleration effect on hydration kinetics of all cement components in all hydration mechanisms; including nucleation and growth, chemical interaction, and diffusion. For C3S, C2S and C4AF, the acceleration effect of curing temperature becomes decreases with increasing fly ash replacement ratios. Furthermore, the fly ash generally retards the hydration kinetics of all cement components in early periods during nucleation and growth process and chemical interaction process. At later period, the hydrations are accelerated in the presence of fly ash due to the increase in diffusion rate coefficients.

Finally, general conclusions and recommendations for future research are summarized in Chapter 6. The degree of hydration of Portland cement and the degree of pozzolanic reaction of fly ash in low w/b fly ash-cement pastes can be quantified separately by XRD-Rietveld method and selective dissolution method, respectively. The effect of curing temperature on the kinetics of hydration of Portland cement and pozzolanic reaction of fly ash can be described by Arrhenius principle. The shrinking-core model can predict the hydration kinetics of OPC and its components in low w/b fly ash-OPC paste at different curing temperatures. In future research, the shrinking-core model will be applied to calculate the pozzolanic reaction of fly ash, in parallel with the hydration of cement. Furthermore, this hydration model will be applied to predict strength development, shrinkage, and durability of concrete.

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	名和豊春
副査	教授	廣吉直樹
副査	教授	佐藤 努
副査	准教授	胡桃澤 清文

## 学位論文題名

### Hydration kinetics of fly ash-Portland cement paste with low water to cementitious powder ratio

(低水粉体比フライアッシュセメントの水和反応解析)

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、またセメント代替としての省資源化や CO<sub>2</sub> 排出量低減などの環境負荷低減にも寄与する。このため、セメントを多く使用する高強度コンクリート等の高性能コンクリートへの使用が熱望されてきた。しかし、フライアッシュセメントの水和反応については、フライアッシュの品質のばらつきや反応速度が遅いなどの理由により、ポルトランドセメントのような精緻なレベルまで研究がなされていないのが現状である。また、高強度コンクリートのような結合材が多い場合には、水和に有効な水量が少ない、コンクリート温度は 50℃ の高温に達するなど、通常強度のコンクリートとはかなり異なる条件下で反応が進むため、これらの影響要因を考慮した水和反応の把握が重要となるが、現時点では検討した例は数例しかなく、基礎的データの蓄積が喫緊の問題となっている。

本博士論文は、高強度コンクリートへのフライアッシュの適用を目的に、低水結合材比におけるフライアッシュセメント中の普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュの水和反応に及ぼす温度およびフライアッシュ置換率の影響を定量的に測定し、さらに速度論的水和モデルの提案に成功したものである。主たる成果は以下に列挙される。

第一の成果として、フライアッシュセメント中の普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュの水和率を精度よく測定した点が挙げられる。近年、XRD リートベルト解析による水和反応率の測定がなされているが、セメント中の非晶質相の取り扱いが不明であった。本研究では普通ポルトランドセメント中の 4 種類の構成化合物への非晶質相の帰属を明確にし、水和反応率の測定精度の向上を図ることに成功している。未水和フライアッシュの定量は、HCl および NaCO<sub>3</sub> 溶液を用いた選択溶解法によって行い、これらの水和率の同定法の構築により、フライアッシュセメントの水和反応に及ぼす養生温度およびフライアッシュ置換率の影響を定量的に評価することが可能となった。その成果として、フライアッシュ添加により普通ポルトランドセメントの水和反応速度の温度依存性を緩和できることを明らかにし、高温履歴を受けた高強度コンクリートの強度発現がフライアッシュ添加により改善されるという既知の事実を水和反応の面から説明することに成功しており、学術的および工学的な貢献が大きい。

第二の成果は、測定した水和反応データの速度論的考察から、フライアッシュの反応はポルトランドセメントに類似しているが、後者では自触媒作用に起因する急激な水和反応過程があるのに対し、フライアッシュでは全水和反応過程が拡散律速であることを明らかにした点である。この発見は、フライアッシュの水和反応が遅い理由を反応機構から説明することに成功しており、学術的に貴重な貢献をしている。

第三の成果は、フライアッシュセメント中の普通ポルトランドセメントの水和反応の速度論的モ

デルを提案し、実証したことである。はじめに、材齢が 100 日以下の普通ポルトランドセメントの水和反応はエーライト相の水和反応に大きく依存し、基本的には境界層中の物質移動律速、化学反応律速および拡散律速の 3 つの反応からなる未反応核モデルで近似できることを示している。次に、反応生成物のカルシウムシリケート水和物の密度がフライアッシュ置換率で異なるため、拡散律速における拡散係数がフライアッシュ置換率の影響を大きく受けることを定量的なデータに基づいて理論的に明らかにし、さらに水和で消費された自由水量や水和物の析出場も考慮して修正した未反応核モデルを提案している。その有効性についても、既往の研究データを用いて実証することに成功している。また、従来は液相反応と考えられていたアルミネート相の反応が境界層の主成分が異なる 2 つあるいは 3 つの未反応核モデルの重ね合わせによりモデル化できることを明らかにし、アルミネート相の新しい水和反応機構を提案している。本研究で得られたこれらの成果は、使用する材料、配合および環境条件に応じたフライアッシュ置換率やポルトランドセメント種類の変更などフライアッシュセメントを用いたコンクリートの材料設計に反映されることが期待され、実用的な価値が高いと評価される。

これを要するに、著者は産業廃棄物であるフライアッシュを高強度コンクリート等の高性能コンクリートへ有効利用することを促進するため、低水結合材比でのフライアッシュセメントの水和反応に及ぼす温度とフライアッシュ置換率の影響を予測できる速度論的モデルを構築したものであり、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。