

論文

[1003] フライアッシュを多量混和した新硬化体の強度特性と耐海水性

正会員 長瀧重義 (東京工業大学)
 正会員 大賀宏行 (東京工業大学)
 正会員 ○ 谷口公一 (間組 海洋土木部)
 Abdul Jamaludin (東京工業大学)

1. まえがき

フライアッシュの有効利用の1方法として、フライアッシュを多量に用いた新硬化体の海洋構造物材料としての利用が筆者らによって提案されている¹⁾。これまでに、フライアッシュを多量に使用した硬化体において問題となる初期強度の低下が反応刺激剤 (NaCl) の混入により改善できること、およびこれら新硬化体が優れた耐海水性を示すことが報告されている²⁾。

本研究は新硬化体の圧縮強度に及ぼす各種反応刺激剤の影響を明らかにすることを目的として、国内炭および海外炭の2種類のフライアッシュを使用し、反応刺激剤として4種類の塩化物を混入した新硬化体の圧縮強度特性を調べるとともに、これら新硬化体の耐海水性を強度発現性状、体積変化特性および微細組織と関連させて検討したものである。

2. 実験方法

(1) 使用材料

使用した2種類のフライアッシュおよび普通ポルトランドセメントの物理的性質および化学成分を表1に示す。新硬化体においては、反応刺激剤としてNaCl、KCl、CaCl₂ およびMgCl₂ (すべて特級試薬) を使用した。また、細骨材として山砂 (千葉県万田野産) を使用した。

(2) 配合

新硬化体および普通モルタルの配合および混合直後の空気量を表2に示す。新硬化体の配合はセメントの重量混入率(C/F+C=25%) および砂の重量混入率(S/F+C=15%) を一定とした。水結合材比(W/F+C) はフローが190±20となるように、フライアッシュAの場合27%、フライアッシュBの場合37%とした。反応刺激剤の重量混入率 (Adm./F+C) は塩素イオンの重量混入率 (Cl⁻/F+C=0.89%) が一定となるように決定した。また、4種類の反応刺激剤の相互作用および海水練り混ぜの可能性を検討するために、表3に示す2種類の人工海水を作成し、練り混ぜ水として使用した。また、比較のために用いる普通モルタルの配合は、材令28日圧縮強度が250 kgf/cm²となるように、水セメント比(W/C) を63%とした。

(3) 圧縮強度試験および耐海水性試験

φ5×10cmの供試体を材令1日で脱型後、直ちに20℃の水道水および人工海水中で所定の材令まで養生して圧縮強度試験を行い、圧縮強度の比較により耐海水性を評価した。人工海水はASTM D 1141 に準じて作成し、その成分は表3に示したType-I と同一である。

表1 物理的性質および化学成分

	フライアッシュA (国内炭)	フライアッシュB (海外炭)	普通ポルトランドセメント
比重	2.18	2.13	3.15
粉末度(75- μ)(cm ² /g)	2710	2450	3220
単位水量比 (%)	99	102	—
圧縮強度比 (%)	材令7日	65	59
	材令28日	67	63
	材令91日	84	77
強熱減量 (%)	1.0	3.0	0.6
SiO ₂ (%)	51.1	62.1	21.8
Al ₂ O ₃ (%)	29.3	27.3	5.4
Fe ₂ O ₃ (%)	2.8	3.2	2.9
CaO (%)	9.6	0.8	64.0
SO ₃ (%)	0.4	0	2.1
MgO (%)	2.1	0.5	2.0

(4) 長さ変化試験

供試体は 4×4×16cmの角柱であり、材令1日で脱型後、直ちに20℃の水道水および人工海水中で養生した場合の長さ変化および重量変化を測定した。なお、いずれも脱型直後の供試体の測定値を基準とした。

(5) 微細組織の検討

圧縮強度試験終了後の供試体より試料を採取し、XRD分析およびSEM観察を行った。XRD分析では採取した試料をメノウ乳鉢にて200メッシュ程度に粉碎した粉末試料に重量で5%の酸化亜鉛を混入し、酸化亜鉛の回折強度を基準として反応生成物の半定量分析を行った。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度特性

フライアッシュAを使用した新硬化体の水道水養生における圧縮強度試験結果を図1に示す。反応刺激剤の混入による新硬化体の強度改善効果は反応刺激剤の種類により大きく異なり、材令7日においては1価の陽イオン(Na⁺、

K⁺)を持つ反応刺激剤を混入した場合の強度改善効果が著しい。しかし、材令182日になると、反応刺激剤無混入の場合でも大きな強度増加を示し、反応刺激剤を混入した場合の約85%以上の圧縮強度を示す。また、図2に示すように人工海水養生においては、反応刺激剤無混入の場合でも水道水養生の場合と比較して大きな強度増加を示すため、反応刺激剤の混入による強度改善効果は水道水養生の場合と比較して小さくなり、材令182日になると、どの硬化体の圧縮強度もほぼ同じとなる。

フライアッシュBを使用した新硬化体の水道水養生における圧縮強度試験結果を図3に示す。材令7日においては、フライアッシュAの場合と同様な傾向を示し、1価の陽イオンを持つ反応刺激剤の強度改善効果は著しい。また、材令182日になると、いずれの反応刺激剤を混入した硬化体の圧縮強度もほぼ等しくなるが、反応刺激剤無混入の場合フライアッシュAの場合と異なり圧縮強度の増加が小さい。このことはフライアッシュ自身の反応性の違いおよび水結合材比の違いによるイオンの移動のし易さなどによるものと考えられる。また、図4に示す人工海水養生においては、反応刺激剤無混入の場合でも水道水養生の場合と比較して大きな強度増加を示し、すべての材令においてどの硬化体の圧縮強度もほぼ同じである。

新硬化体を水道水および人工海水中で養生した場合の重量変化を図5および図6に示す。フライアッシュAおよびBのいずれの場合も、水道水および人工海水中で養生すると養生期間1週において大きな重量増加を示し、その後徐々に増加して養生期間4週以後ほぼ一定値となる。新硬

表2 配合および混合直後の空気量

	W/F+C (%)	C/F+C (%)	S/F+C (%)	Adm./F+C (%)	Cl ⁻ /F+C (%)	単位量 (kg/m ³)					空気量 (%)		
						F	C	W	S	Adm.			
新 硬 化 体 A フライアッシュ	刺激剤無混入	2.7	—	—	0	0	972	324	350	195	—	2.5	
	NaCl						1.46	972	324	350	195	18.9	3.6
	KCl						1.86	974	325	351	195	24.2	3.1
	CaCl ₂						1.39	962	321	346	193	17.8	3.6
	MgCl ₂ ·6H ₂ O						2.54	960	320	345	192	32.5	2.5
	人工海水						—	0.54	971	324	350	195	—
新 硬 化 体 B フライアッシュ	刺激剤無混入	3.7	2.5	1.5	0	0	834	278	411	167	—	3.7	
	NaCl						1.46	830	277	410	166	16.2	4.0
	KCl						1.86	833	278	411	167	20.7	2.9
	CaCl ₂						1.39	831	277	410	167	15.4	4.0
	MgCl ₂ ·6H ₂ O						2.54	830	277	409	166	28.1	2.5
	人工海水						—	0.73	834	278	411	167	—
普通モルタル	6.3	—	—	0	0	0	434	273	1334	0	1.7		

表3 人工海水の成分

	Type-I (g/l)	Type-II (g/l)
NaCl	24.530	24.530
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11.110	11.110
Na ₂ SO ₄	4.090	—
CaCl ₂	1.160	1.160
KCl	0.695	0.695
NaHCO ₃	0.201	—
KBr	0.101	—
H ₃ BO ₃	0.027	—
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.042	—
NaF	0.003	—

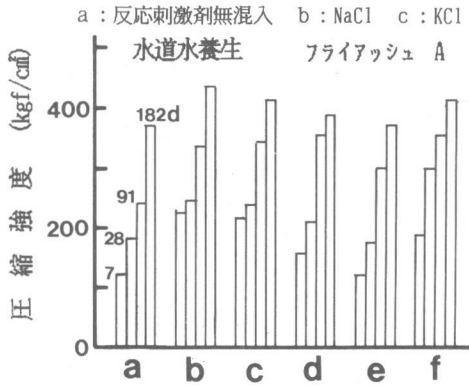


図1 圧縮強度

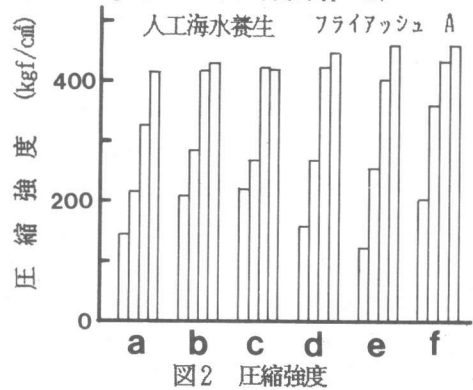


図2 圧縮強度

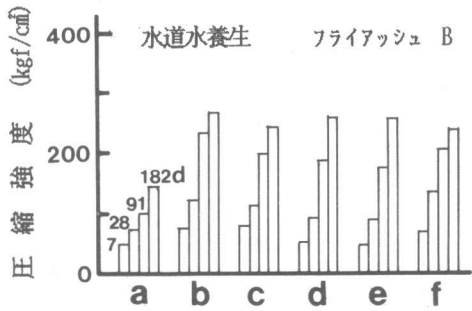


図3 圧縮強度

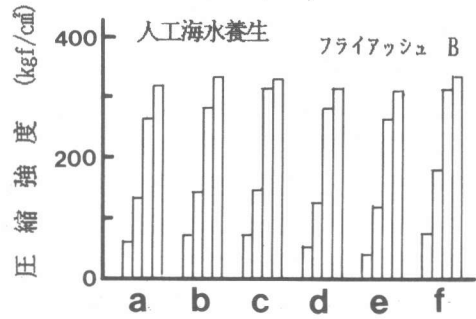


図4 圧縮強度

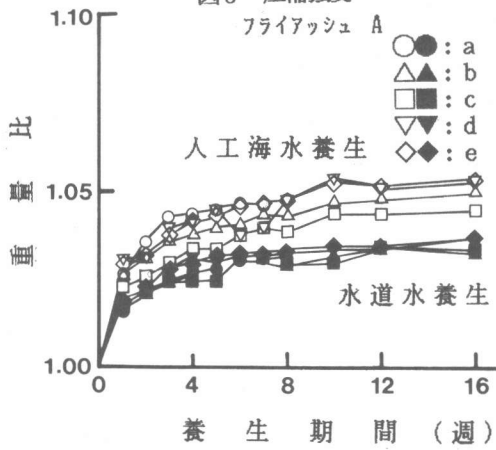


図5 重量変化

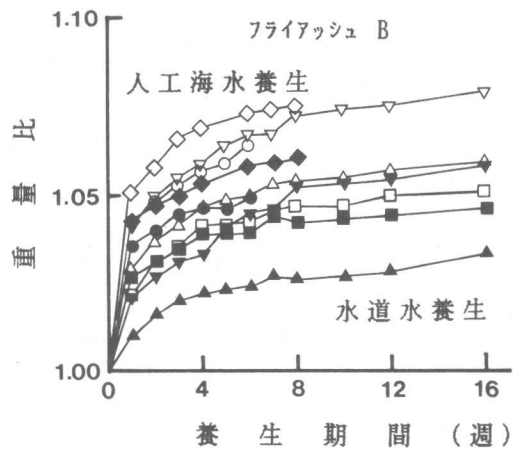


図6 重量変化

化体を人工海水養生するといずれの硬化体も水道水養生の場合より大きな重量増加を示している。

新硬化体および普通モルタルの水道水養生と人工海水養生における圧縮強度の関係を図7に示す。普通モルタルにおいては、人工海水養生すると材令とともに水道水養生の場合より圧縮強度の低下が認められるが、新硬化体においては反応刺激剤の有無および種類にかかわらず、人工海水養生の方が大きな圧縮強度を示している。

2種類の人工海水で練り混ぜた新硬化体の圧縮強度試験結果を図8に示す。フライアッシュAおよびBのいずれの場合も、人工海水で練り混ぜて水道水養生すると材令28日以降、水道水で練り混ぜた場合に比べ圧縮強度の増加が小さくなっている。しかし、水道水で練り混ぜて人工海水

養生した新硬化体は、材令28日以後も材令とともに大きな強度増加を示す。これは、硬化体中と養生水中のイオンの出入りによるものと考えられる。すなわち、人工海水で練り混ぜて水道水養生する場合、イオンの濃度勾配により硬化体中から人工海水の成分が溶出するが、水道水で練り混ぜて人工海水養生する場合、硬化体中へ人工海水の成分が侵入するものと考えられる。また、練り混ぜ水としての2種類の人工海水を比較すると、いずれの材令においてもType-Iで練り混ぜた硬化体の圧縮強度はType-IIの場合よりも大きいことから、人工海水中の Cl^- 以外の SO_4^{2-} 等も硬化体の圧縮強度に及ぼす影響は大きいと考えられる。

3.2 長さ変化特性

長さ変化について検討を加えると、反応刺激剤無混入の場合養生期間の増加とともに膨張しているが、他の硬化体では4週以降においてはほぼ一定値となっている。フライアッシュAを使用した新硬化体の養生期間14週における膨張量を図9に示す。反応刺激剤を混入した硬化体の膨張量は無混入の場合より大きくなる傾向を示すが、前述のように、圧縮強度の低下が認められないことより有害でないと考えられる。NaClを混入した新硬化体と普通モルタルの長さ変化を図10に示す。新硬化体を水道水および人工海水中で養生すると徐々に膨張するが、養生期間1ヵ月以後ほぼ一定値となる。また人工海水養生すると水道水養生の場合より膨張量は小さくなる。しかし、普通モルタルにおいては人工海水養生すると養生期間18ヵ月においても膨張が停止することなく徐々に膨張し、しかも新硬化体と比較して膨張量も大きくなっている。さらに、単位ペースト量当りの膨張を考慮すると人工海水養生した場合、養生期間18ヵ月において新硬化体の膨張は普通モルタルの場合の約33%となる。以上のことより、普通モルタルの場合と異なり、新硬化体を人工海水養生しても長期間にわたって膨張量が一定であり、耐海水

人工海水養生

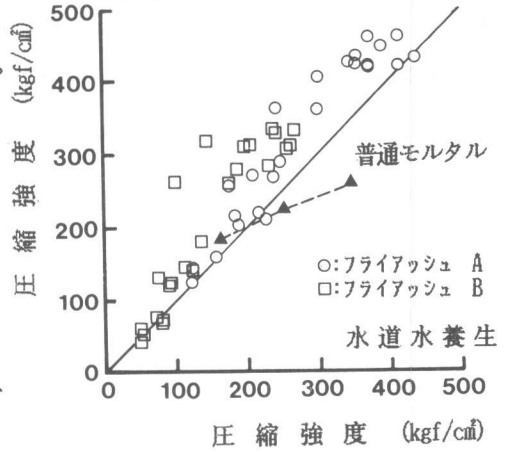


図7 圧縮強度

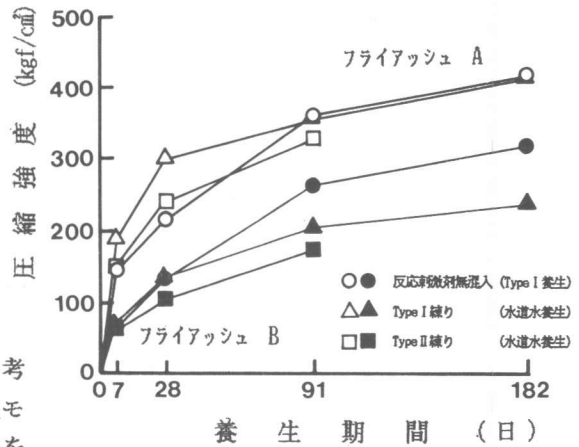


図8 圧縮強度

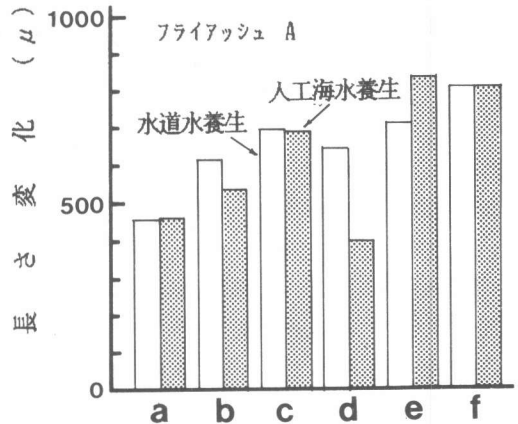


図9 長さ変化

性に優れていると判断できる。重量変化を図11に示すが、普通モルタルの場合、長さ変化と同様な傾向を示すのに対し、新硬化体の場合は、長さ変化の傾向とは異なり、人工海水養生の方が水道水養生の場合より重量増加は大きくなっている。

3.3 反応過程および微細構造

フライアッシュAを使用した新硬化体のX線回折分析結果を表4に示す。水道水養生において、反応刺激剤無混入の場合、材令の経過に伴う水酸化カルシウムの回折強度の減少とモノサルフェートおよびエトリンガイトの回折強度の増大が認められる。一方、反応刺激剤を混入した硬化体においては、材令7日において水酸化カルシウムの回折強度は反応刺激剤無混入に比べて小さく、既にエトリンガイトの回折ピークおよびフリーデル氏塩の回折ピークが認められる。人工海水養生においては、反応刺激剤無混入の場合、モノサルフェートの回折ピークは認められず、フリーデル氏塩の回折ピークが認められる。さらに、水酸化カルシウムの回折強度が減少していることから水和反応の進行が認められる。また、反応刺激剤を混入した場合、いずれの硬化体においても水道水養生の場合と比較してフリーデル氏塩の回折強度の増大が認められることから人工海水中のCl⁻が硬化体中へ侵入したものと考えられる。

人工海水中で養生した新硬化体の表面付近(5mm以内)と中心部(25mm)について比較すると、表5に示すようにいずれの硬化体でも材令7日においては表面付近は中心部と比較してエトリンガイトの回折強度の増大が認められ、さらに、反応刺激剤無混入の場合、表面付近ではC-S-Hの回折ピークが認められる。材令182日になると、反応刺激剤無混入の硬化体では表面付近と中心部とあまり差が見られないが、NaClを混入した硬化体では、表面付近において水酸

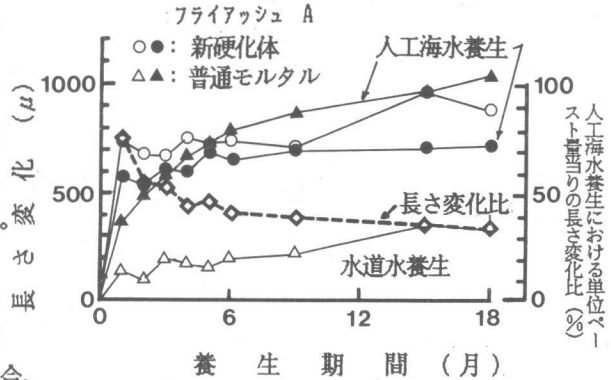


図10 長さ変化

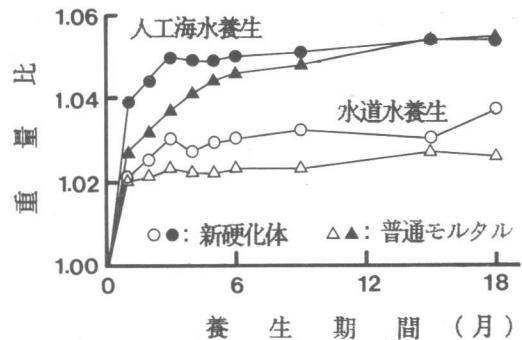


図11 重量変化

表4 回折強度比

材令	養生	水道水養生				人工海水養生			
		M	F	E	CH	M	F	E	CH
7日	無混入	7	0	8	111	0	14	9	38
	NaCl	0	19	7	38	0	26	8	30
	KCl	0	16	6	26	0	36	12	31
	CaCl ₂	0	29	13	43	0	30	11	14
	MgCl ₂	0	20	12	57	0	30	10	10
182日	無混入	27	0	9	7	0	69	13	3
	NaCl	0	24	11	24	0	23	9	23
	KCl	0	17	8	17	0	30	12	21
	CaCl ₂	0	15	8	3	0	53	10	0
	MgCl ₂	0	14	12	5	0	46	10	0

M:モノサルフェート(d=8.9Å) F:フリーデル氏塩(d=7.8Å)
E:エトリンガイト(d=9.7Å) CH:水酸化カルシウム(d=4.9Å)

表5 回折強度比

人工海水養生	養生	中心部 (25mm)					表面付近 (5mm)				
		M	F	E	CH	CS	M	F	E	CH	CS
7日	無混入	0	14	9	38	0	0	17	14	39	18
	NaCl	0	26	8	30	0	0	29	15	25	0
182日	無混入	0	69	13	3	0	0	37	13	0	4
	NaCl	0	23	9	23	0	0	40	17	0	0

M:モノサルフェート F:フリーデル氏塩 E:エトリンガイト
CH:水酸化カルシウム CS:C-S-H(d=3.1Å)

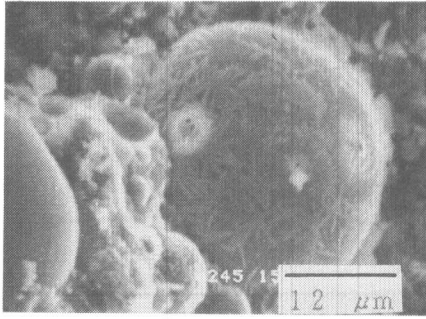


写真1 反応刺激剤無混入、水道水養生
材令 182日、フライアッシュA

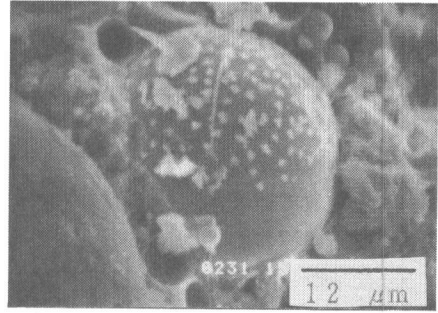


写真2 MgCl₂ 混入、水道水養生
材令 182日、フライアッシュA

化カルシウムの回折ピークの消失、フリーデル氏塩およびエトリンガイトの回折強度の増大が認められる。

以上のことより、反応刺激剤無混入の場合、人工海水中で養生した硬化体が大きな圧縮強度を示すのは、人工海水中のCl⁻ が硬化体中に侵入し、セメント水和反応生成物であるモノサルフェートと反応して生成するフリーデル氏塩および人工海水中のSO₄²⁻ の侵入により生成するエトリンガイトにより硬化体の空隙を充填することとC-S-Hが生成することによると考えられる。また、反応刺激剤を混入した硬化体においても、フリーデル氏塩およびエトリンガイトの生成は認められるが、従来報告されているような人工海水養生による強度低下は認められない。さらに、圧縮強度試験結果において述べたCl⁻ の硬化体への侵入が確認された。

SEM観察によると、材令7日においては、NaClを混入した場合でもフライアッシュ粒子表面は滑らかで反応の形跡が認められないが、材令 182日になると、写真1および写真2に示すように、反応刺激剤の有無にかかわらず、フライアッシュ粒子が反応しているのが認められる。新硬化体の強度発現は、初期材令においてはセメントの反応によりもたらされ、長期材令になるとフライアッシュの反応が付加されるものと考えられる。

4. まとめ

本研究により得られた結果を以下に示す。

- (1) 1価の陽イオンを持つ反応刺激剤 (NaCl, KCl) の初期材令における強度改善効果は著しい。
- (2) フライアッシュを多量に混和した硬化体では、海水による練り混ぜも十分可能である。
- (3) 反応性の低いフライアッシュを使用した場合でも、適切な反応刺激剤を使用すること、あるいは人工海水養生を行うことにより、大きな強度増加を示す硬化体が得られる。
- (4) 人工海水養生における硬化体の大きな強度増加は、人工海水中のCl⁻ とSO₄²⁻ が硬化体中に侵入して生成されるフリーデル氏塩とエトリンガイトの空隙充填効果によるものと考えられる。
- (5) 適切な反応刺激剤を用いれば、新硬化体の耐海水性は強度特性、体積変化および微細組織より判断して良好である。

参考文献

- 1) S.Nagataki et al.: Application of High Fly Ash Concrete to Large Artificial Fish Reefs, Proc. of 8th International Ash Utilization, Vol.2, 1987, pp.41-1~41-15
- 2) 長瀧重義 他: フライアッシュを用いた新硬化体の海洋構造物への適用性、第9回コンクリート工学年次講演会論文集、1987、pp.211~216