

[1037] 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

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 (東京工業大学研究生)  
 染谷健司 (東京工業大学大学院)

1. まえがき

近年、海洋開発に対する関心が急速に高まり、多くの国によって開発・研究が進められており、わが国においても国の重要施策の一つとしてこれを強力に推進している。ところが、主要材料の一つであるコンクリートは海洋環境下において波力等による物理的劣化および海水の成分とセメント水和生成物との化学反応等による化学的劣化を受けるという問題がある。コンクリートの化学的劣化を改善する手段としてはポゾラン質の材料を混入することによりC<sub>3</sub>A量の低減を図ることの有効性が一般に報告されている<sup>(1)</sup>。しかし、ポゾラン質材料の一つであるフライアッシュを多量に使用した場合には初期強度の低下が問題となる。したがって、海洋開発の伸展に伴って海洋環境条件や海洋構造物の機能に適合した新材料の開発が活発に行なわれる必要がある。

一方、石炭専焼火力発電所より副生される石炭灰は年々増加の一途をたどっているが、石炭灰のうち有効利用されているのはごくわずかであり、大部分は廃棄処分されているのが現状である。

本研究は海洋構造物の機能に適合した新材料の開発を目的として、フライアッシュを多量に用いた新硬化体の材料特性を明らかにするとともに、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検討したものである。

2. 実験方法

(1) 使用材料

使用した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 (N社製食塩)、NaOH (K社製試薬特級) およびCa(OH)<sub>2</sub> (K社製無水・試薬1級) を使用し、細骨材として山砂 (千葉県万田野産) を使用した。また、比較のために用いる普通コンクリートにおいては粗骨材として最大寸法20mmの碎石 (西多摩産) を使用した。

(2) 配合

新硬化体、普通モルタルおよび普通コンクリートの配合および混合直後の特性を表2および表3に示す。新硬化体の配合は水結合材比(W/F+C=27%重量比) および砂結合材比(S/F+C=15%重量比) を一定とした。セメントの重量混入率(C/F+C) はNaCl混入の場合23%、25%および27%とし、NaOHおよびCa(OH)<sub>2</sub> 混入の場合25%とした。また、反応刺激剤の重量混入率(Adm./F+C) はNaClおよびCa(OH)<sub>2</sub> の場合0.73%および1.46%とし、NaOHの場合0.36%および0.73%とした。普通コンクリートの配合は材令28日圧縮強度が320kgf/cm<sup>2</sup>となるように、

表1 物理的性質および化学成分

	フライアッシュ	セメント
比重	2.18	3.15
粉末度(7- $\mu$ ) (cm <sup>2</sup> /g)	2710	3220
単位水量比 (%)	99	—
圧縮強度比 (%)	材令7日	65
	材令28日	67
	材令91日	84
強熱減量 (%)	1.0	0.6
湿分 (%)	0.1	—
SiO <sub>2</sub> (%)	51.1	21.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	29.3	5.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2.8	2.9
CaO (%)	9.6	64.0
SO <sub>3</sub> (%)	0.4	2.1
MgO (%)	2.1	2.0

単位セメント量を 290kg/m<sup>3</sup>、水セメント比(W/C)を63%、細骨材率(s/a)を43%とした。普通モルタルの配合は水セメント比を63%とし、所定のフロー値(210±10)が得られるように試験練りにより細骨材量を決定した。

(3) 圧縮強度試験用供試体の寸法および養生方法

表2に示す配合の供試体はφ5×10cm、表3に示す配合の供試体はφ10×20cmの円柱体を用いた。供試体は材令1日で脱型後直ちに養生水槽(温度:20±1℃)において所定の材令まで養生した。

(4) 耐海水性試験

(3)で作成したφ5×10cmの供試体を材令1日で脱型後直ちに水道水中および人工海水中(温度:20±1℃)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 1141-75に準じて作製し、その成分は表4に示すとおりである。さらに、NaCl(1.46%)を混入した硬化体においては3倍濃度人工海水中(温度:20±1℃)での圧縮強度変化も調べた。なお、人工海水の取替を2週毎に行なった。

(5) 長さ変化試験

供試体は4×4×16cmの角柱であり、材令1日で脱型後直ちに水道水中および人工海水中(温度:20±1℃)で養生した場合の長さ変化および重量変化を測定した。長さ変化の測定はダイヤルゲージ方法により行ない、脱型直後の供試体の測定値を基準とした。

3. 実験結果

3.1 各種反応刺激剤を混入した新硬化体の特性

表2に示すように、NaClを混入することにより混合直後の新硬化体の流動性は改善されるが、NaOH(0.73%)およびCa(OH)<sub>2</sub>混入の場合硬化体の流動性は減少する。また、空気量とフロー値との間には相関が見られ、フロー値が210以下になると空気量は著しく増大する。

水道水養生における各種反応刺激剤を混入した新硬化体の圧縮強度を図1に示す。反応刺激剤の混入による硬化体の強度改善効果は刺激剤の種類により大きく異なり、NaCl混入の場合にはいずれの材令においても強度改善効果が著しい。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、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るが、NaCl混入による初期材令

表2 配合および混合直後の特性

	W/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	C/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	S/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	Adm.F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					フロー値 (mm)	空気量 (%)
					F	C	W	S	Adm.		
無混入	2.7	2.5	1.5	0	993	331	357	199	0	210	1.5
NaCl	2.7	2.5	1.5	0.73	982	328	354	197	9.6	216	1.3
NaCl	2.7	2.5	1.5	1.46	977	326	352	196	19.0	219	1.3
NaOH	2.7	2.5	1.5	0.36	980	327	353	196	4.8	216	1.1
NaOH	2.7	2.5	1.5	0.73	972	324	350	195	9.5	194	2.5
Ca(OH) <sub>2</sub>	2.7	2.5	1.5	0.73	967	322	348	194	9.4	201	2.6
Ca(OH) <sub>2</sub>	2.7	2.5	1.5	1.46	967	323	348	194	18.8	192	2.8
モルタル	6.3	—	—	0	0	434	273	1334	0	215	1.7

表3 配合および混合直後の特性

	W/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	C/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	S/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	NaCl/F <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						フロー値 (mm)	空気量 (%)	
					F	C	W	S	G	NaCl			
新 硬 化 体	1	2.7	2.3	1.5	0	1008	301	354	197	0	0	208	1.7
	2	2.7	2.3	1.5	0.73	1009	301	354	197	0	9.6	215	1.1
	3	2.7	2.3	1.5	1.46	1003	300	352	196	0	19.0	218	1.3
	4	2.7	2.5	1.5	0	993	331	357	199	0	0	210	1.5
	5	2.7	2.5	1.5	0.73	982	328	354	197	0	9.6	216	1.3
	6	2.7	2.5	1.5	1.46	977	326	352	196	0	19.0	219	1.3
	7	2.7	2.7	1.5	0	956	354	354	197	0	0	204	1.9
	8	2.7	2.7	1.5	0.73	961	356	356	197	0	9.6	211	1.1
	9	2.7	2.7	1.5	1.46	961	356	356	198	0	19.2	220	1.1
エグレット	6.3	—	—	0	0	290	182	785	1077	0	9.5*	1.2	

\* : スランプ (cm)

表4 人工海水の成分

成分	濃度 (g/L)
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.695
NaHCO <sub>3</sub>	0.201
KBr	0.101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.025
NaF	0.003

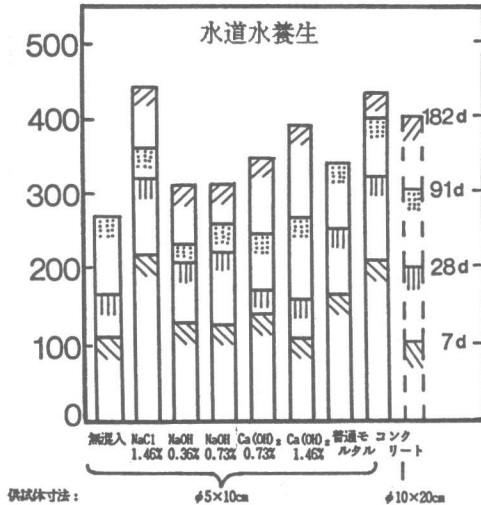


図1 圧縮強度特性

の強度改善効果は著しい。

新硬化体、普通モルタルおよび普通コンクリートの各材令における水道水養生に対する人工海水養生の場合の圧縮強度比を表5に示す。普通モルタルおよび普通コンクリートにおいては材令28日以後人工海水養生の場合は水道水養生の場合と比較して圧縮強度の低下が見られるが、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、いずれの材令においても人工海水養生の方が大きな圧縮強度を示し、新硬化体は耐海水性に優れていると言える。次に、反応刺激剤の種類について比較すると、NaCl混入の場合人工海水養生による強度改善効果の材令の経過に伴う増加割合は他の硬化体と比較して著しく小さいが、図1および図2に示されるようにNaClの場合は他のものに比較して絶対値が高いためであり、また長期材令においても人工海水養生による強度改善効果の減少が認められない。さらに、図3に示すようにNaCl混入の場合人工海水の濃度を3倍と高めても圧縮強度の減少は認められない。

### 3.2 NaClを混入した新硬化体の特性

3.1において良好な混入改善効果を示したNaClについて、NaClおよびセメントの混入量が硬化体の特性に及ぼす影響について検討した。表3に示すように、いずれのセメント混入率においてもNaClの混入により新硬化体の流動性が改善され、同時に空気量の減少が見られる。また、新硬化体の単位容積重量は1.86~1.89t/m³

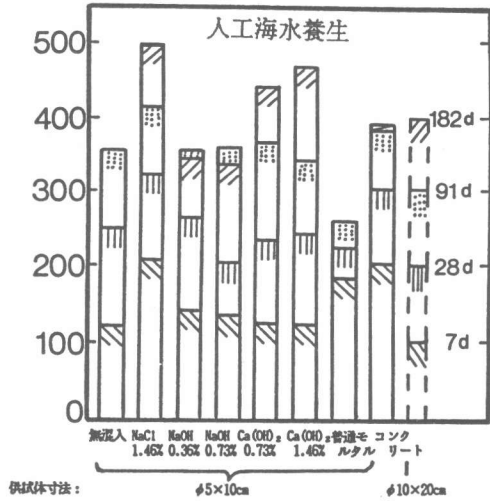


図2 圧縮強度特性

表5 圧縮強度比 (人工海水/水道水)

反応剤の種類	材 令			
	7日	28日	91日	182日
反応剤無混入	112	153	132	—
NaCl 1.46%	96	101	114	112
NaOH 0.36%	112	129	171	109
NaOH 0.73%	111	109	141	107
Ca(OH) <sub>2</sub> 0.73%	118	173	152	114
Ca(OH) <sub>2</sub> 1.46%	115	154	131	119
普通モルタル	113	90	76	—
普通コンクリート	99	95	96	89

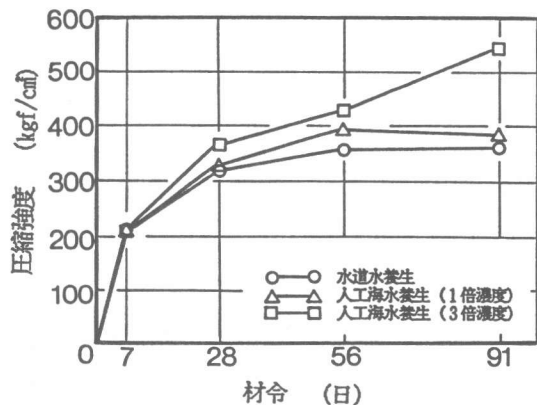


図3 圧縮強度特性 (φ5×10cm)

である。

新硬化体および普通モルタルのブリージング率を図4に示す。硬化体のブリージング終了時間は普通モルタルと比較して長くなるが、NaClを混入することによりブリージング率は普通モルタルよりも小さくなる。

新硬化体の圧縮強度を図5～図7に示す。いずれの配合も、材令の経過に伴い顕著な強度増加を示す。NaClの混入においては初期材令における強度増加が著しく、NaCl混入率1.46%の場合材令28日で無混入の場合の約2倍の圧縮強度が得られる。さらに、二元配置分散分析(乱塊法3回繰り返し)結果より、NaClの圧縮強度に対する寄与率は材令28日で93%であった。

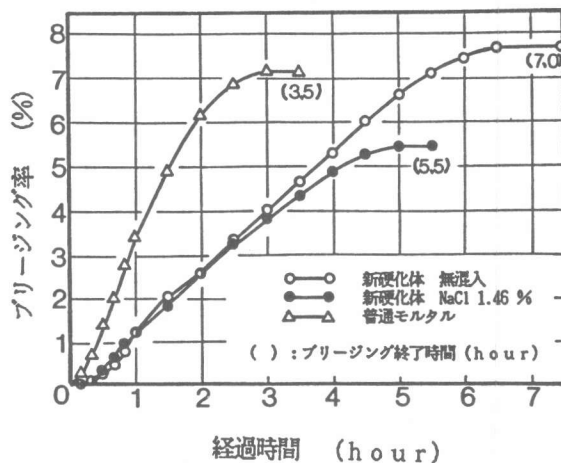


図4 ブリージング特性

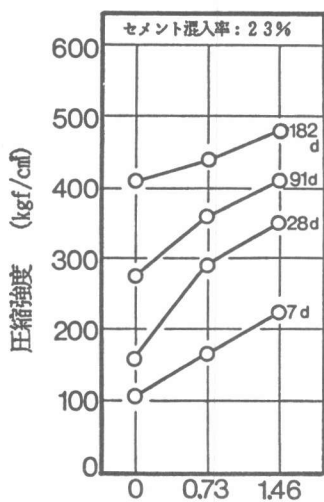


図5 圧縮強度特性  
( $\phi 10 \times 20$ cm)

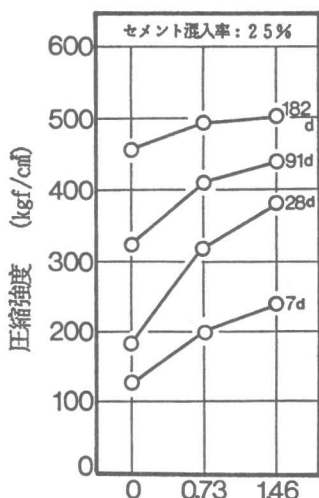


図6 圧縮強度特性  
( $\phi 10 \times 20$ cm)

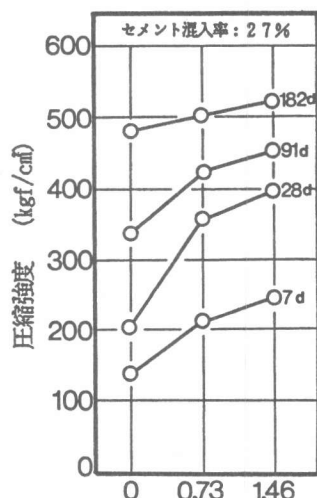


図7 圧縮強度特性  
( $\phi 10 \times 20$ cm)

新硬化体および普通モルタルの長さ変化を図8に示す。新硬化体を水道水中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4週以後はほぼ一定値となる。また人工海水で養生した場合の最大膨張ひずみは水道水養生の場合より約10%小さく、養生期間24週までの最大膨張ひずみは808 $\mu$ であった。一方、普通モルタルにおいては新硬化体の場合とは異なり、水道水養生ではほとんど膨張しないが人工海水養生では大きな膨張を示し、養生期間24週において水道水養生の場合の約4倍の膨張ひずみを示し最大膨張ひずみは920 $\mu$ であった。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で養生した場合、養生期間24週において新硬化体の膨張は普通モルタルの場合の約44%となる。次に、図9に示すように重量変化については普通モルタルの場

合長さ変化と同様な傾向を示すが、新硬化体の場合長さ変化の場合とは異なり、人工海水養生の方が水道水養生の場合より膨張は小さいが重量増加は大きい。

### 3.3 反応過程および微視的構造

X線回折分析より得られた新硬化体の反応生成物を表7に示す。水道水養生において無混入、NaOH混入およびCa(OH)<sub>2</sub>混入の場合、消石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)の回折ピークの材令の経過に伴う減少とモノサルフェート(C<sub>3</sub>A · CaSO<sub>4</sub> · 13H<sub>2</sub>O)の回折ピーク(d=8.9 Å)およびエトリンガイト(C<sub>3</sub>A · 3CaSO<sub>4</sub> · 31H<sub>2</sub>O)の回折ピーク(d=9.7 Å)が認められ、無混入の場合、材令91日より加水ゲーレンナイト(C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>)の回折ピーク(d=12.5 Å)が認められる。一方、NaCl混入の場合には他の硬化体とは異なり材令7日より消石灰の回折ピークは既に小さく材令の経過に伴う増減はない。さらに、材令7日よりフリーデル氏塩(C<sub>3</sub>A · CaCl<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O)の回折ピーク(d=7.8 Å)が認められ、材令の経過に伴って回折ピークが明瞭になっている。次に、人工海水養生においてはNaOHを混入した硬化体を除いてすべてエトリンガイトおよびフリーデル氏塩の回折ピークが認められ、材令の経過に伴うフリーデル氏塩の回折ピークの増大が認められる。さらに、2年間実海域に沈設した供試体(NaCl混入)より採取したコアサンプルにおいてフリーデル氏塩の回折ピークは認められるが、他の反応生成物の回折ピークは認められなかった。一般に、海水によるコンクリートの劣化はエトリンガイトおよびフリーデル氏塩生成の際の体積増加によって引き起こされる。しかし、本研究において、人工海水養生をした場合、従来報告されてい

るようなエトリンガイトおよびフリーデル氏塩の生成による劣化は認められない。これは、人工海水中の塩化物の存在によりエトリンガイトが溶出して過度の膨張が抑止され<sup>(2)</sup>、さらにフリーデル氏塩生成による空隙充填効果<sup>(3)</sup>とC<sub>3</sub>Aの固定によるためと考えられる。

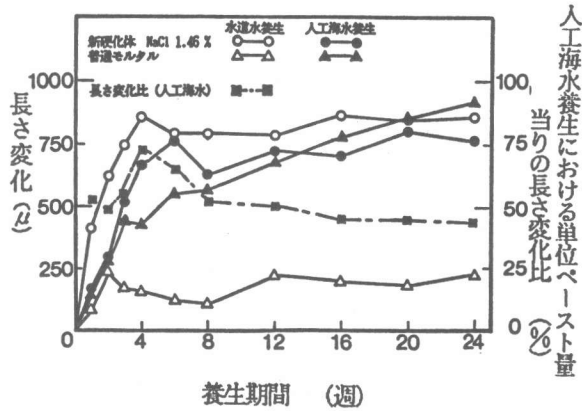


図8 長さ変化特性

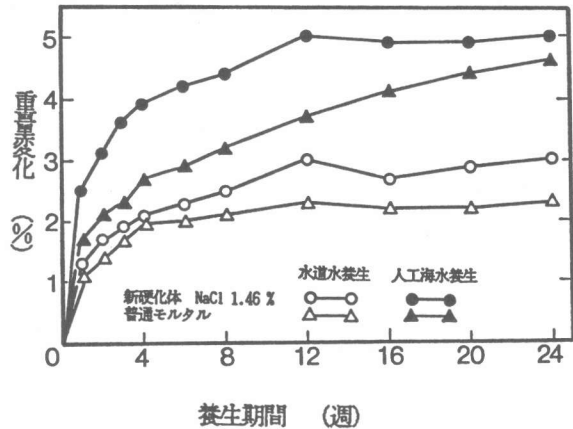


図9 重量変化特性

表7 反応生成物

	水道水養生	人工海水養生
無混入	M, E, G,	E, F
NaCl (1.46%)	E, F	E, F
NaOH (0.73%)	M, E,	E
Ca(OH) <sub>2</sub> (1.46%)	M, E,	E, F

注) M:モノサルフェート G:加水ゲーレンナイト  
E:エトリンガイト F:フリーデル氏塩

写真1～写真3に示すように、材令7日においてはフライアッシュ粒子表面は滑らかで反応の形跡があまり認められないが、材令91日になるとフライアッシュ粒子表面に立方体状の反応生成物が多数析出しておりEPMA分析によると $Al^{3+}$ を多く含むC-A-H系生成物であった。NaClを混入した新硬化体ではフライアッシュ粒子表面に付着した $Cl^{-}$ イオンの刺激によりフライアッシュ粒子からの $Al^{3+}$ イオンの溶出が促進されたものと考えられる。さらに、実海域に2年間沈設した供試体においてはフライアッシュ粒子表面は反応生成物で厚く覆われておりフライアッシュ粒子同士が互いに結合され、連続した緻密な硬化体組織が形成されている。

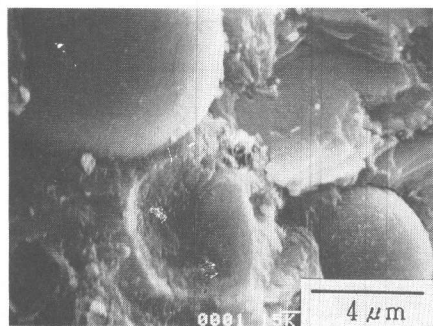


写真1 新硬化体のSEM像  
(NaCl 1.46%)  
材令7日(水道水養生)  
倍率: 7500

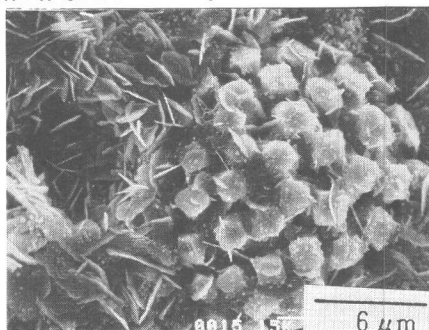


写真2 新硬化体のSEM像  
(NaCl 1.46%)  
材令91日(水道水養生)  
倍率: 5000

#### 4. まとめ

本研究により得られた結果を以下に示す。

- (1) 各種反応刺激剤を混入した新硬化体の混合直後の特性および強度特性において、NaClの混入改善効果はNaOHおよび $Ca(OH)_2$ の場合と比較して顕著である。
- (2) NaClを混入した新硬化体は初期強度が大きく、材令の経過に伴う顕著な強度増加を示す。
- (3) NaClを混入した新硬化体の耐海水性は強度特性および体積変化の2点より判断して良好であり、海洋構造物材料として十分適用できるものと考えられる。
- (4) NaClを混入した新硬化体の顕著な強度増加はフリーデル氏塩の生成およびポゾラン反応により硬化体組織が緻密化したことによるものと考えられる。

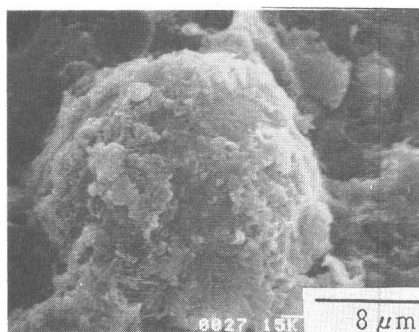


写真3 新硬化体のSEM像  
(NaCl 1.46%)  
材令2年(実海域)  
倍率: 3800

最後に、本研究は機関組からの研究委託により実施したものであり、関係各位に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- (1) Gjorv, O.E.: Long-Time Durability of Concrete in Seawater, ACI Journal, NO.68-10, 1971.
- (2) Lea, F.M.: The Chemistry of Cement and Concrete, Chemical Publishing Company, 1971.
- (3) Conjeaud, M.L.: Mechanism of Sea Water Attack on Cement Mortar, ACI SP-65, 1980.