

論文 フライアッシュの塩素固定能力に関する基礎研究

三浦 正純^{*1}・一色 正広^{*2}・武知 隆男^{*3}・上田 隆雄^{*4}

要旨: 本研究ではフライアッシュのポゾラン反応生成物（あるいはセメントとの反応生成物）の化学的な塩素固定能力についての評価を目的として、ポゾラン反応を進行させた硬化体を微粉碎した試料に塩水を加えて再度練り混ぜ、一定期間後に塩素の固定状況を分析するという試験を行った。こうすることで、組織の緻密化などの物理的要因を排除し、化学的な固定のみが評価できる。試験結果から、フライアッシュおよびポゾラン反応生成物は、セメント硬化体と同程度の塩素固定能力を有していることがわかった。

キーワード: フライアッシュ, 塩素固定, ポゾラン反応, フリーデル氏塩, X線回折

1. はじめに

フライアッシュ(FA)を添加したコンクリートが塩化物イオン浸透に対して高い抵抗性を有していることは、数多くの報告^{例え1)}がある。一般に、コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性は、見かけの拡散係数によって評価されており、既往文献²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾で報告されているフライアッシュコンクリートの見かけの拡散係数は、**図-1**¹⁾に加筆に示すように、普通ポルトランドセメント(OPC)や高炉セメントB種(BS)を使用した場合のコンクリートの示方書予測式⁶⁾と比較すると、同等かそれより小さな値となっている。

沿岸部干満帯で5年間暴露したフライアッシュコンクリートおよび OPC コンクリートの塩化物イオンの浸透分布を**図-2**に示す。OPC では表面付近の塩化物イオン濃度は経年による変化はないが、表面から内部方向に浸透している様子が伺える。

一方、フライアッシュコンクリートでは、OPC に比べ内部への塩素浸透が少ないにもかかわらず、表面付近では逆に塩化物イオン濃度が高くなっている。また、経年に伴い表面付近の塩化物イオン濃度は明らかに増加してきている。このような現象は他の研究事例⁷⁾でも報告されている。

フライアッシュの添加が、コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性に与える影響としては以下のような2点が考えられる。

- ・ 組織構造が変化し、物理的な遮蔽効果の違いにより塩化物イオン移動速度が変化する。
- ・ フライアッシュおよびポゾラン反応生成物の塩素固定能力がセメント硬化体と異なる。

フライアッシュ添加により組織が緻密化することは、数多くの研究報告があり、物理的作用が塩化物イオン浸

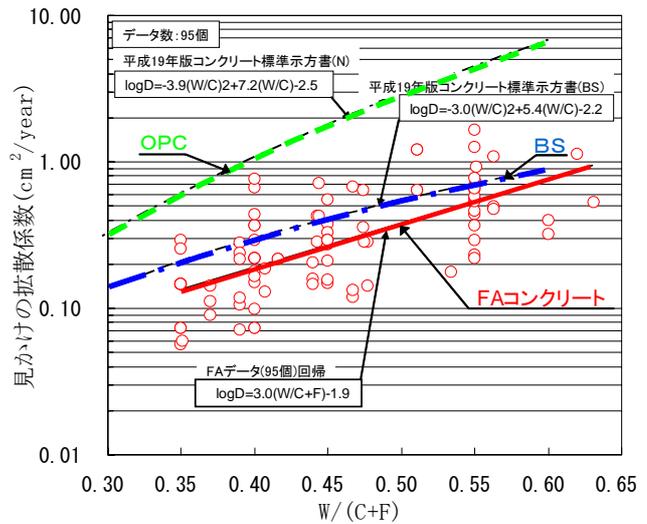


図-1 FA コンクリートの見かけの拡散係数¹⁾に加筆

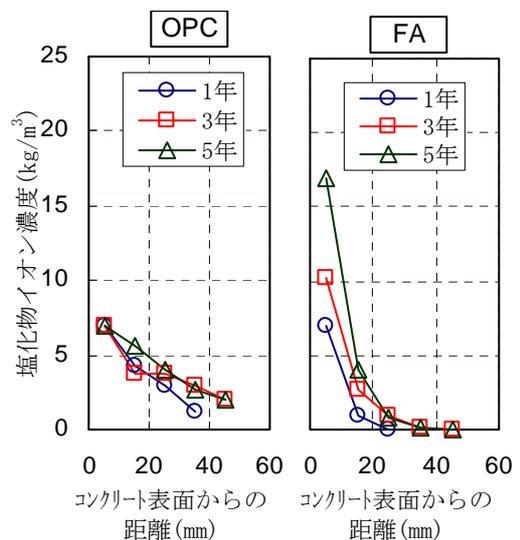


図-2 FA コンクリートと OPC の塩化物イオンの浸透分布²⁾に加筆

*1 (株) 四電技術コンサルタント 土木技術部 博士 (工学) (正会員)

*2 四国電力 (株) 土木建築部

*3 四国電力 (株) 土木建築部 (正会員)

*4 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授 博士 (工学) (正会員)

透抵抗性の向上に寄与することは間違いないが、図-2に示すような事象は緻密化だけでは説明できない。仮に塩素を固定する能力に違いがあるとすれば定性的には説明可能となる。固定能力が高い場合、浸入してきた塩素を高濃度で蓄えるため表面付近の塩素濃度は高くなるが、内部への浸入は抑制されることになる。一方、固定能力が低い場合は塩素を蓄えられないため、表面付近の濃度は低くても内部に浸入しやすくなると言える。

このように、図-2の事象を説明するには塩素固定能力についての評価が必要であるが、ポゾラン反応生成物やフライアッシュ自身が塩素を固定化する能力を有しているかどうかについての研究は少ない。

そこで、組織構造の影響を排除した条件での試験方法を考案し、フライアッシュおよびポゾラン反応生成物の塩素固定能力についての基礎検討を行うこととした。

2. 試験内容

2.1 試験の考え方

コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を評価するには、硬化した試験体を塩水中に浸漬し、浸入した塩素の分析を行うという方法が一般的である。しかし、塩化物イオン浸入という物理的事象と塩素固定という化学的事象を分離して考察することが難しいという欠点がある。また、コンクリートやモルタルでの試験では、本来不均質材料である骨材のばらつきの影響を受け、どうしても誤差が大きくなりやすい。従って、コンクリートやモルタルの構成要素としてはごく一部分であるフライアッシュなど混和材の性能を評価するには、できる限り実験系を単純化し、パラメータを少なくして実験することが望ましいと言える。

本研究ではフライアッシュのポゾラン反応生成物（あるいはセメントとの反応生成物）の化学的な塩素固定能力についての評価が目的であることから、骨材は用いず粉体のみの系で試験を行うこととし、ポゾラン反応による組織の緻密化などの物理的要因をできる限り排除するために、以下のような手順で試験を行った。試験イメージを図-3に示す。

セメントとフライアッシュを純水で練り混ぜ、ポゾラン反

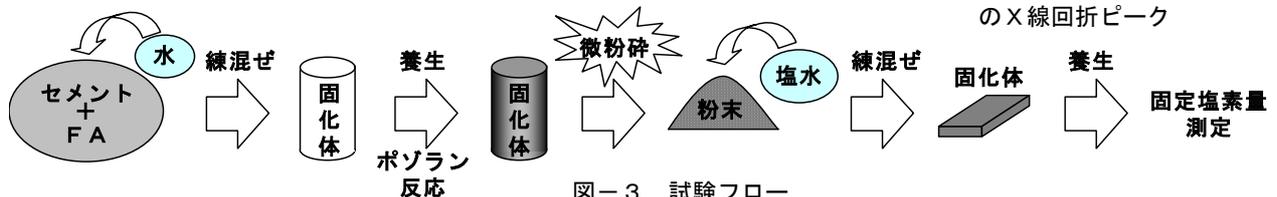


図-3 試験フロー

応を進行させる。一定期間養生後、硬化した試験体を微粉碎し、緻密化した組織を破壊する。微粉碎した試料に食塩水を添加、練り混ぜて再び固化体を作製する。一定期間養生し塩素の固定化反応を進行させた後、塩素分析およびX線回折分析を行う。

このように、粉碎した固化体に食塩水を加えるという操作により、初期養生時のセメント硬化やポゾラン反応進行による組織状態の違いの影響を排除できるものと考えた。

2.2 使用材料と試験ケース

試験に使用した材料は、セメントは普通ポルトランドセメント（セメント協会製モルタルバー試験用）、フライアッシュは四国電力西条発電所産の JIS II 種灰を用いた。また、ポゾラン反応を起こさない比較材料として、けい砂（試薬 1 級）を 150 μm 以下に微粉碎したものを用いた。

試験は表-1 に示す 6 ケースについて行った。ケース名称の C はセメント、F はフライアッシュ、S はけい砂を意味する。

2.3 試験手順

(1) 試験体の作製

普通ポルトランドセメントにフライアッシュ（またはけい砂）を添加し、純水 (W/P=30%) を加えて練り混ぜ、φ50×100 mm のモールド型枠に詰め、ビニールで密封、20℃ の恒温環境で 12 週間型枠養生（湿潤養生）した。養生後の試料の水酸化カルシウムの回折線（図-4）を見ると、フライアッシュ（CF50）はけい砂（CS50）に比べ半分程度となっており、ポゾラン反応が進行していることが伺える。

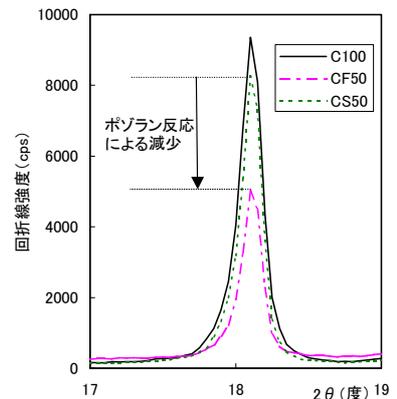


図-4 初期養生後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の X 線回折ピーク

表-1 試験ケース一覧

Case	普通ポルトランドセメント	フライアッシュ (JIS II 種)	けい砂 (試薬 1 級)
C100	100%	—	—
CF25	75%	25%	—
CF50	50%	50%	—
CF75	25%	75%	—
CS25	75%	—	25%
CS50	50%	—	50%

(2) 微粉碎

養生後の試験体を脱型、粗粉碎し、温度 20℃、湿度 60%の恒温槽にて一晚乾燥させた後、ステンレス乳鉢にて粉碎し、150 μm のふるいを全通する粒度まで調整し、粉体試料を作製した。

(3) 塩水練り混ぜ

粉体試料に 3%の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液 (粉体重量の 25%) を加え、練り混ぜた後、ビニール袋に詰め、空気の入らないように密封し、20℃の恒温環境で養生を行った。養生期間は 4 週間、12 週間、24 週間の 3 水準とした。

(4) 塩素分析

所定期間の養生経過後、試料をビニール袋から取り出し、温度 20℃、湿度 60%の恒温槽にて一晚乾燥させた後、ステンレス乳鉢にて粉碎し、150 μm のふるいを全通する粒度まで調整した試料について全塩素量分析、可溶性塩素量分析およびX線回折分析を行った。

2.4 分析方法

(1) 全塩素量分析

試料中の全塩素量の分析は、「JIS A 1154 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの分析」(電位差滴定法)に準拠した。

(2) 可溶性塩素量分析

コンクリート中の可溶性塩素量の分析方法としては、50℃の温水抽出法が一般的である。しかし、温度管理が容易ではなく、分析誤差が大きくなり易いと言える。また、一般的なコンクリートが置かれる塩害環境に比べて高い温度では、化学平衡状態が異なる可能性があることから、常温での抽出を選択し、抽出時間を長めにするこゝとした。具体的な試験方法を以下に示す。

分析試料 5g を精秤し、純水 100ml を加え、室温で 1 時間マグネティックスターラーにて攪拌した後、5B のろ紙にて固液分離を行い、ろ液を回収した。ろ液中の塩化物イオン量を電位差滴定法により分析し、試料中の可溶性塩素量を求めた。

(3) X線回折分析

分析試料 1.5g に内部標準としてシュウ酸カルシウム 0.5g を加え、均一になるように乳鉢でよく磨り潰した。その後、加圧錠剤成型機にて 200MPa で 1 分間加圧し、錠剤状に成型した試料の X線回折測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 塩素固定率

各配合での塩素固定能力は、塩素固定率 ((全塩素量 - 可溶性塩素量) / 全塩素量) で評価することとした。

試験ケース毎の塩水添加後の養生期間による塩素固

定率の変化を図-5に示した。養生期間 4 週から 12 週までは、全ケースにおいて塩素固定率が僅かに増加傾向にあるが、24 週では横ばい傾向であり全体として固定率の変化は少ない。添加した塩素の固定反応は比較的速いものと考えられる。

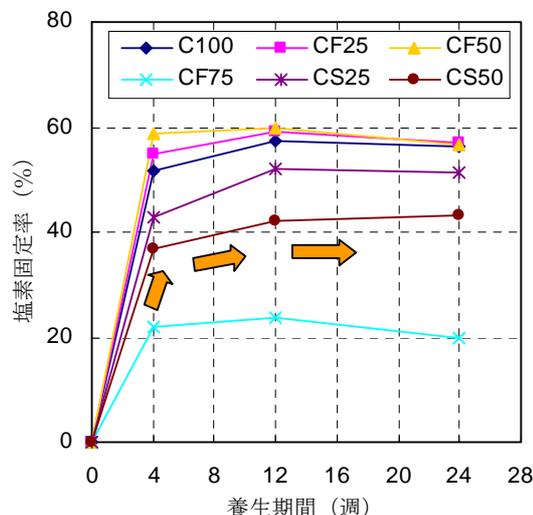


図-5 塩水添加後の塩素固定率の変化

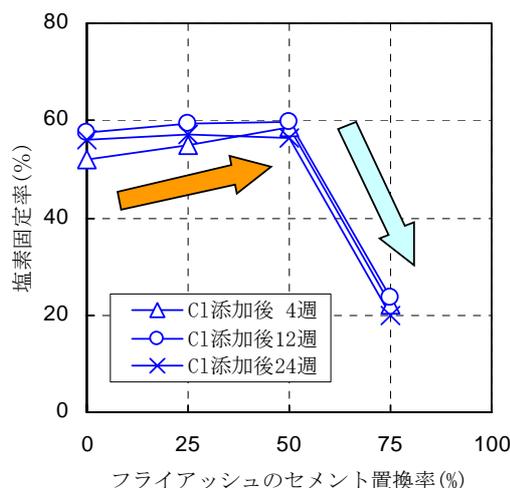


図-6 フライアッシュの置換率と塩素固定率

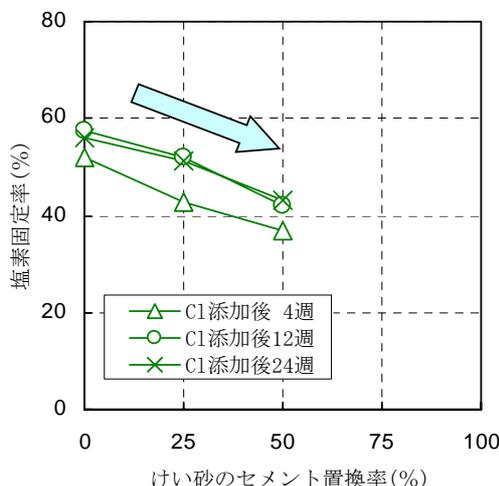


図-7 けい砂の置換率と塩素固定率

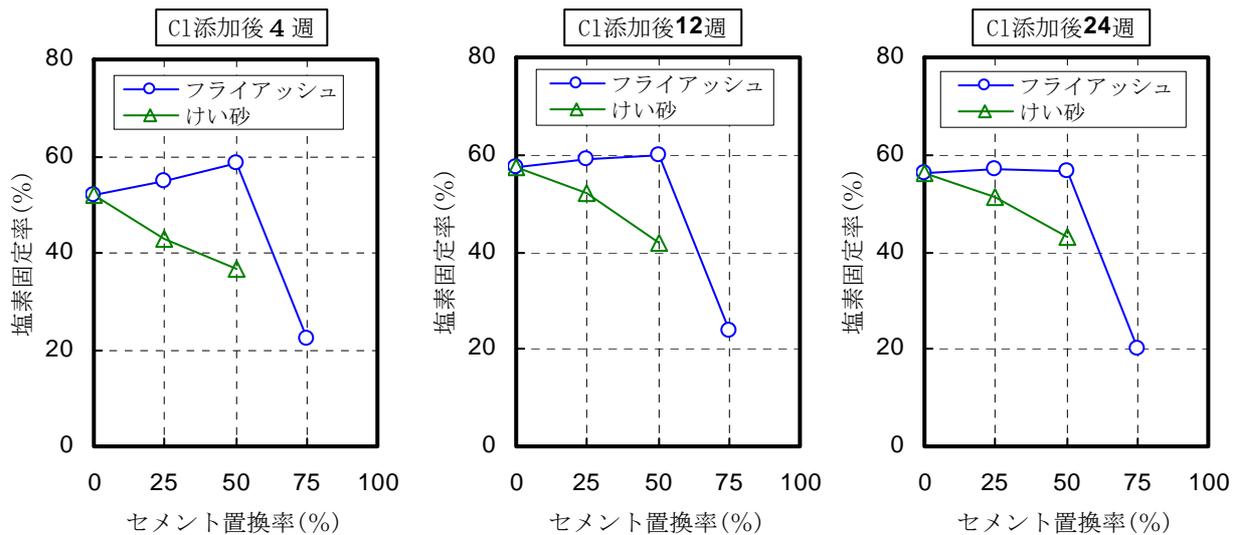


図-8 フライアッシュとけい砂の塩素固定率の比較

フライアッシュのセメント置換率と塩素固定率の関係を図-6に、けい砂のセメント置換率と塩素固定率の関係を図-7に示す。

けい砂の場合、置換率の増加に伴い塩素固定率が直線的に減少している。この傾向は、置換率の増加に伴いセメント量が減少し、セメント硬化体が固定した塩素量が減少したためと考えられる。

一方、フライアッシュでは、置換率 50%までは塩素固定率がやや増加傾向にあり、置換率 75%では、急激に減少している。セメント硬化体の塩素固定だけであれば、けい砂の場合と同様に置換率の増加に伴い固定率は減少するはずであるが、フライアッシュ置換率 50%までは、塩素固定率にやや増加の傾向が見られる。

塩水添加後の養生期間毎にフライアッシュとけい砂の塩素固定率を比較すると、図-8に示すように大きな差があることがわかる。この差は、フライアッシュあるいはセメントとフライアッシュの反応生成物が塩素を固定したためと考えられる。

フライアッシュのセメント置換率 75%での塩素固定率の急激な減少は、セメント硬化体が固定する塩素が少ないことに加え、フライアッシュに対してセメント量が少なく、結果としてポゾラン反応生成物が少なかったことも考えられるが、以降で新たな考察を加える。

3.2 X線回折分析

塩水添加後の固化試料のX線回折分析結果では、塩素を含む化合物としてはフリーデル氏塩のみが確認された。このフリーデル氏塩の回折線 ($d=7.92\text{\AA}$) 強度と置換率の関係を図-9および図-10に示す。また、水酸化カルシウムの回折線 ($d=4.90\text{\AA}$) 強度と置換率の関係を図-11、図-12に示す。図の縦軸は、フリーデル氏塩(あ

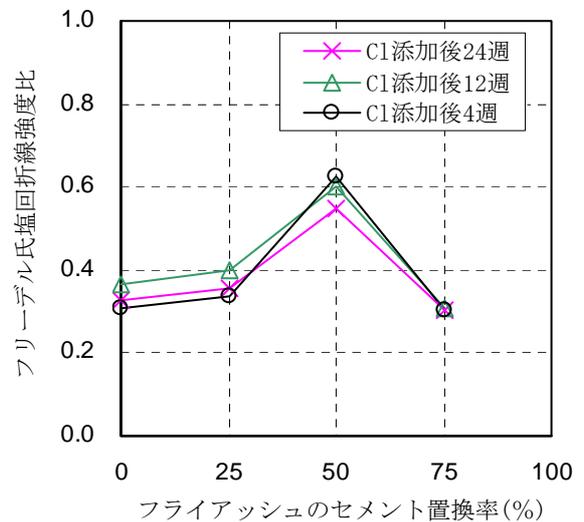


図-9 フライアッシュ置換率とフリーデル氏塩の回折線強度比の関係

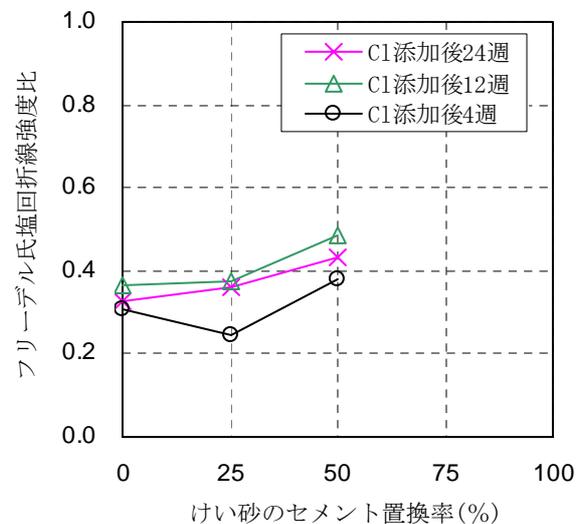


図-10 けい砂置換率とフリーデル氏塩の回折線強度比の関係

るいは水酸化カルシウム)の回折線強度を測定時に内部標準として添加したシュウ酸カルシウムの回折線 ($d=5.93\text{\AA}$)強度で除した値(回折線強度比)で表現した。

フライアッシュ 50%置換まではフリーデル氏塩の回折線強度比は大きくなるが、75%となると逆に低下している。この傾向は程度の差はあるものの塩素固定率と同じであり、フライアッシュあるいはセメントとの反応生成物がフリーデル氏塩としての塩素固定能力を有していることを示している。一方、けい砂のセメント置換に伴うフリーデル氏塩の回折線強度比は僅かに増加の傾向が認められ、塩素固定率の低下傾向と一致していない。この理由については不明であり、今後検討が必要である。

水酸化カルシウムの回折線強度比は、けい砂では置換率の増加に伴い直線的に減少している。この傾向は塩素固定率の傾向と一致しており、セメント量に応じて水和生成物である水酸化カルシウム量が減少したためと言える。フライアッシュ置換では、置換率の増加に伴い、けい砂の場合よりも大きく減少しており、置換率 50%ではほぼゼロとなっている。このフライアッシュとけい砂の差分が、ポゾラン反応進行に伴い消費された水酸化カルシウムと考えられる。

フライアッシュ 50%置換でのフリーデル氏塩の回折線強度比は、セメント 100% (置換率 0%) の場合の倍近い値であるのに対し、塩素固定率の値は 1 割程度の差しか認められない。検量線を作成していないため回折線強度比が倍でも、濃度も倍であるとは言い切れないが、1 割に比べると十分に大きな差があると言える。塩素固定化に占めるフリーデル氏塩の寄与率が小さいと解釈すれば、このような結果を説明することはできるが、本試験のデータだけからでは判断できない。

3.3 可溶性塩素抽出時の pH

本試験では、全塩素量から可溶性塩素量を差し引くことで塩素固定量を求めている。可溶性塩素測定では、硬化体重量の 20 倍量の水を加えて攪拌するという操作を行っており、本来の硬化体中の細孔溶液に比べて低 pH になる恐れがある。コンクリートの中性化が進行した領域ではフリーデル氏塩が分解し、塩素量が低下することは良く知られている。X線回折分析の結果から、フライアッシュ置換では水酸化カルシウムの減少が著しく、50%置換でほとんど消失している。このため、可溶性塩素抽出時の溶液 pH が低下していることが考えられる。そこで、塩水添加後 24 週の試料を用いて可溶性塩素抽出液の pH 測定を行った。その結果を図-13 に示す。

フライアッシュ置換率 50%以上となると pH が低下している。これはポゾラン反応進行により水酸化カルシウムが消費されたことによるものであり、X線回折の結果

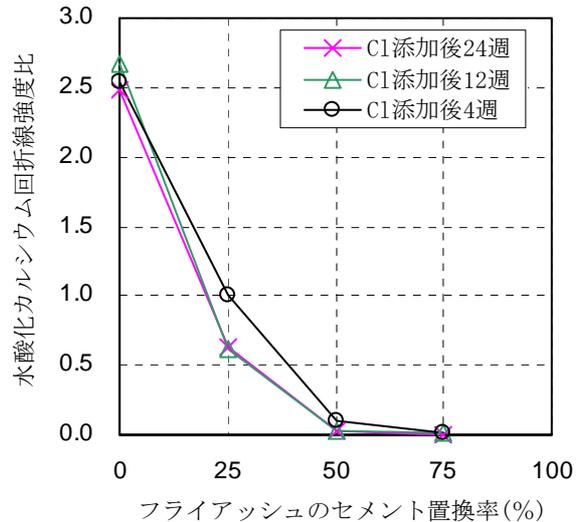


図-11 フライアッシュ置換率と水酸化カルシウム回折線強度比の関係

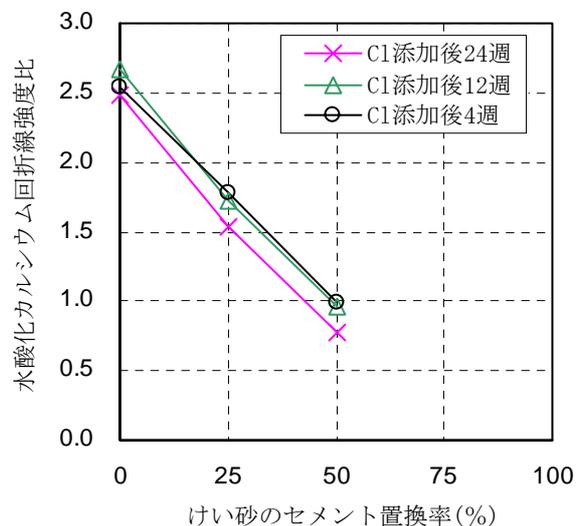


図-12 けい砂置換率と水酸化カルシウム回折線強度比の関係

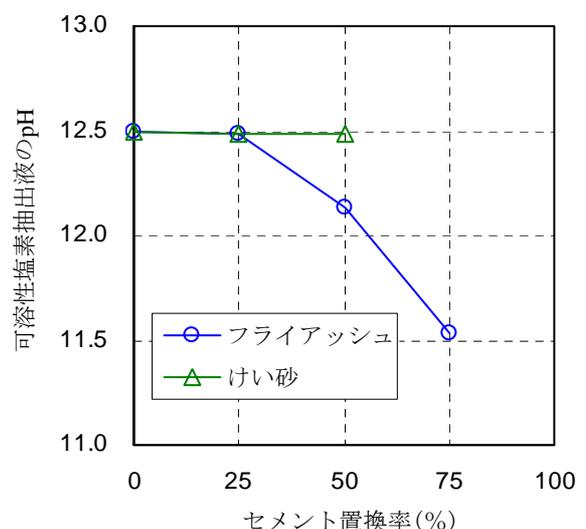


図-13 可溶性塩素抽出液の pH

と一致している。けい砂置換ではpHは低下していない。けい砂の置換に伴いセメント量が減少するため、水和反応により生成する水酸化カルシウム量は少なくなっているが、フライアッシュの場合とは異なり、50%置換でも回折線強度比で1/3程度残存している。このため、抽出液のpHが低下しなかったものと言える。

細孔溶液のpHは低下していないが、抽出操作においてそのpHが低下するような場合、水酸化カルシウム飽和溶液を用いて抽出することで、本来の細孔溶液のpHにおける可溶性塩素量が推定できると思われる。そこで、塩水添加後24週の試料について、水酸化カルシウム飽和溶液での可溶性塩素の抽出を行い、塩素固定率を求めた結果を図-14に示す。図中には比較のために水抽出での結果も示した。

けい砂置換では、水抽出と水酸化カルシウム飽和溶液抽出で塩素固定率に差は認められない。フライアッシュ置換の場合、水抽出と水酸化カルシウム飽和溶液抽出で固定率に明らかな差が認められている。水抽出でpHが低下していたフライアッシュ置換50%以上では、水酸化カルシウム飽和溶液で抽出することで固定率は上昇し、置換率50%の固定率が最大となっている。この水酸化カルシウム飽和溶液抽出での塩素固定率はフリーデル氏塩の回折線強度比の傾向(図-9)と一致している。X線回折分析は固体試料を対象としたものであり、抽出操作を行う前の段階では粉体試料中のフリーデル氏塩からの塩素解離が起こっていない、あるいは、少ないものと考えられる。このことから、フライアッシュのポズラン反応生成物は、フリーデル氏塩として塩素を固定する能力を有しているが、水酸化カルシウムが消費され細孔溶液のpHがある許容値以下にまで低下すると、固定した塩素を解離し始めるものと考えられる。この許容値は、

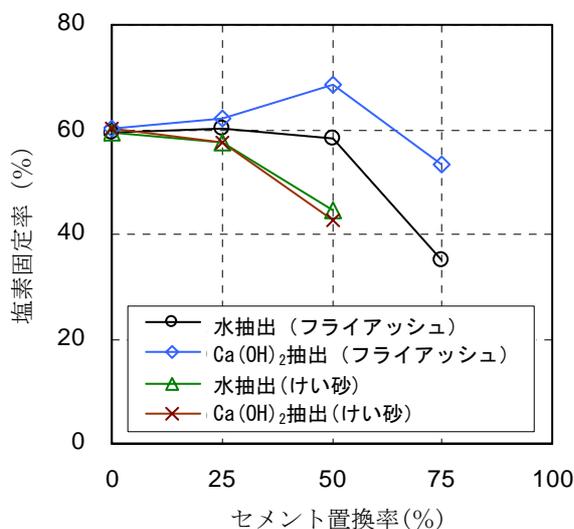


図-14 水酸化カルシウム飽和溶液抽出による塩素固定率 (水抽出も表示)

本試験結果の範囲では水酸化カルシウム飽和溶液のpH値と考えられる。従って、フライアッシュの塩素固定能力を有効に活用するには、ポズラン反応が終了した後も水酸化カルシウムが十分に残存するように、セメントに対する置換率を大きくしすぎない(例えば50%を超えない)よう留意することが必要と言える。

4. まとめ

フライアッシュのポズラン反応生成物の化学的な塩素固定能力についての評価を目的として、ポズラン反応を進行させた硬化体を微粉砕した試料に塩水を加えて再度練り混ぜ、一定期間後に塩素の固定状況を分析するという試験を行った。このように、粉砕した固化体に塩素を加えるという操作により、組織状態の違いの影響を排除できるものと考えた。

試験結果から、フライアッシュのポズラン反応生成物は塩素固定能力を有しており、少なくともセメントと同等以上であることがわかった。その一部はフリーデル氏塩として塩素を固定しているが、水酸化カルシウムが消費され細孔溶液のpHがある許容値以下にまで低下すると、一旦固定した塩素は解離し始めると推定される。

参考文献

- 1) 井口敬一郎, 武知隆男, 石井光裕, 横田優, 杉山隆文: フライアッシュを用いたコンクリートの塩化物イオン浸透抑制性能について, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.64, V-301, pp.599-600, 2009.9
- 2) 武知隆男, 高橋利昌, 竹中佳, 石井光裕: フライアッシュを細骨材補充混和材として用いたコンクリートの強度および遮塩性(5年間屋外暴露試験結果), コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.229-234, 2009
- 3) 岡田浩司, 堤知明, ミスラ・スディール, 本橋賢一: 海洋環境に暴露したコンクリート供試体中への塩化物の浸透-暴露2年の調査-, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.49, pp.V-221, 1994.9
- 4) 高柴保明, 太田利隆, 大橋猛: コンクリートの海岸暴露試験-20年経過したRCげたと各種補修材料について-, 開発土木研究所月報No.422, pp.1-10, 1988
- 5) 長嶺健吾: コンクリート中への塩化物イオン浸透特性に関する研究, 琉球大学 修士論文, 平成15年度
- 6) (社)土木学会:2007 制定コンクリート標準示方書[維持管理編], pp.111-113
- 7) 鈴木健太, 杉山隆文, 川北昌宏, 志村和紀: フライアッシュコンクリートの塩分浸透性に関する実験的考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.849-854, 200