

論文 フライアッシュを高置換したコンクリートの強度発現に及ぼす NaCl の効果

福留 和人^{*1}・石川 嘉崇^{*2}・大即 信明^{*3}・西田 孝弘^{*4}

要旨：フライアッシュを 30～70%と高置換したコンクリートの練混ぜ水への海水の利用の可能性を検討するために、強度発現に及ぼす NaCl 添加の効果を調査した。フライアッシュ置換率 30%では、強度改善効果は見られないが、50, 70%と置換率が高くなるほど、強度改善効果が大きくなることが明らかとなった。また、NaCl の強度改善効果のメカニズムを検討するために、化学分析を実施した。NaCl を用いた場合に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が低減し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がフライアッシュのポゾラン反応の促進に消費された可能性が示唆され、さらに SEM 観察によりフライアッシュ粒子の反応が速く、これと関連して空隙が少なくなることを明らかにした。

キーワード：フライアッシュ, NaCl, 圧縮強度, 示差熱重量分析, X 線回折, 細孔径分布, SEM

1. はじめに

福留らは、石炭火力発電所から副産されるフライアッシュ原粉を多量に用いたフライアッシュ硬化体を開発し、人工漁礁、マウンド漁場造成等への適用を進めている^{1)~4)}。フライアッシュ硬化体の開発の過程において、フライアッシュの硬化を促進する混和剤の検討を進めてきた。その結果、無機塩 (NaCl , CaCl_2 等) がフライアッシュの硬化反応を促進する効果を有し、初期強度、長期強度とも大幅に改善できることを明らかとした^{1),2)}。さらに、超流体工法の適用により、人工漁礁、マウンド漁場の造成ブロックに必要な強度 20N/mm^2 程度を得るのに、総粉体に対するセメントの添加率を 10～20%程度にまで低減すること、すなわち、フライアッシュのセメントに対する置換率を 80～90%程度にまで大幅に高めることを可能とした³⁾。なお、フライアッシュ硬化体ブロックは、フライアッシュの搬入、ブロックの搬出の効率性・経済性の観点から、臨海部での製造が優位となる。そのため、実施工においては、フライアッシュの硬化促進効果のある成分が所要濃度（塩化物濃度 3 %程度）含まれる海水を練混ぜ水に使用している⁴⁾。

一方、水資源の有効利用の観点から、コンクリートの練混ぜ水への海水の利用の検討が進められている⁵⁾。これらの検討の結果、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等の混和材を混合セメントの B 種相当の量置換した場合、練混ぜ水に海水を使用することによって、材齢 28 日までの強度が改善されることが明らかにされている。

以上のように海水、あるいは、海水の成分である無機塩類によりフライアッシュの硬化が促進されていることは明らかであるが、その効果は、フライアッシュ置換

率が高い方が大きいようである。すなわち、練混ぜ水に海水を使用することによって同一圧縮強度を得るためのフライアッシュ置換率を高めることができる可能性は高い。

本研究では、フライアッシュを高置換したコンクリートの練混ぜ水への海水の適用性を検討する上での基本データを得ることを目的に、フライアッシュ置換率 30～70%のコンクリートの強度発現性に及ぼす NaCl の添加の影響を調査した。さらに、細孔構造の検討、化学分析を実施し、NaCl 添加がフライアッシュの硬化促進に及ぼす効果メカニズムの検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料の一覧を表-1 に、フライアッシュの品質を表-2 に示す。フライアッシュは、JIS A 6201 の II 種の品

表-1 使用材料

材料	種 類	仕 様
セメント C	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm^3
混和材 F	フライアッシュ	JIS A 6201 II 種
細骨材 S	川砂 静岡県大井川産	表乾密度 2.62g/cm^3 吸水率 1.80%, F.M.2.81
粗骨材 G	碎石 埼玉県秩父産	最大寸法 20mm 表乾密度 2.71g/cm^3 , 吸水率 0.77%, F.M.6.54
混和剤 Ad.	高性能 A E 減水剤	ポリカルボキシル酸エーテル系
	硬化促進剤(海水 練り混ぜ想定)	塩化ナトリウム 特級試薬

*1 株式会社間組 技術研究所 主席研究員・コンクリートグループリーダー・博士（工学）（正会員）

*2 電源開発株式会社 茅ヶ崎研究所 上席研究員・博士（工学）（正会員）

*3 東京工業大学大学院 理工学研究科 教授・工博（正会員）

*4 東京工業大学大学院 理工学研究科 助教・博士（工学）（正会員）

質のものであり、フロー値比および活性度指数は、比較的高く、良好な品質のものと言える。

2.2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-3 に示す。フライアッシュの置換率は、0, 30, 50 および 70%とした。水結合材比は、フライアッシュを高置換したときの圧縮強度の低下を考慮して、一般的なコンクリートより若干低めとなる 40%で一定とした。NaCl の添加率は、海水の塩化物イオン濃度を考慮して、練混ぜ水に対して 3.0%とした。全ての配合で、単位水量および単位粗骨材量を一定とし、所要のスランブおよび空気量（21.0±2.0cm および 2.0±1.0%）が得られるように高性能 AE 減水剤添加率を調整した。

今回使用したフライアッシュのフロー値比は、118%と比較的高いことから、フライアッシュ置換率が高いほど同一スランブを得るための高性能 AE 減水剤添加率は、低下する傾向にあった。ここで、高性能 AE 減水剤添加率は、NaCl の有無によらず一定としたが、NaCl 添加が

スランブおよび空気量に及ぼす影響はない。

2.3 コンクリートの練混ぜ方法

コンクリートの練混ぜは、温度 20±3℃の恒温室で行い、練混ぜには、容量 60 リットルの 2 軸強制練りミキサーを使用した。練混ぜ時間は、材料一括投入後 120 秒間とした。NaCl は、練混ぜ水に事前に溶解させた。

2.4 コンクリートの養生方法

供試体作製後、材齢 2 日まで型枠内で露出面をシートで覆った状態で 20±3℃の恒温室で封緘養生を行い、脱枠後所定材齢まで水中養生（真水）を行った。養生温度は、20±2℃で一定とした。

2.5 試験項目および試験方法

表-4 に試験項目および試験方法を示す。化学分析には、粗骨材の混入の影響を排除するために 5mm ふるいによりウェットスクリーニングしたモルタル供試体（φ 50×100mm）を用いた。所定の材齢経過後、供試体全体を 2.5～5mm 程度に粉碎し、直ちにアセトン浸漬および D-dry 乾燥によって水和を停止させた。

表-2 フライアッシュの品質

項目		試験値	JIS 規格 (Ⅱ種)
強熱減量(%)		1.4	5.0 以下
湿 分(%)		0.5 以下	1.0 以下
化学 成分 (%)	SiO ₂	58.9	45.0 以上
	Al ₂ O ₃	23.9	—
	Fe ₂ O ₃	5.8	—
	CaO	3.6	—
物理 特性	密度(g/cm ³)	2.25	1.95 以上
	比表面積(cm ² /g)	3,520	2,500 以上
	45μm ふるい残分(%)	7.0	40 以下
	フロー値比(%)	118	95 以上
	活性度 指数(%)	28 日	84
		91 日	99

表-4 試験項目および試験方法

試験項目		試験方法
圧縮強度		JIS A 1108, φ 100×200mm 材齢 7, 28, 91 日
細孔構造		水銀圧入式ポロシメータによる 細孔径分布の測定 材齢 7, 91 日, F0,30,70
		走査型電子顕微鏡 (SEM) による 微細組織の観察 材齢 91 日, F70
化学 分析	Ca(OH) ₂ の消費	示差熱重量分析 (TG/DTA) 材齢 7, 28, 91 日
	水和生成物 等の評価	X 線回折 (XRD), 材齢 91 日

表-3 コンクリートの配合

記号	水結合材比 W/B (%)	フライアッシュ置換率 F/(C+F) (%)	細骨材率 s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					高性能 AE 減水剤 (%) ^{*1}	NaCl (%) ^{*2}
				水 W	セメント C	フライアッシュ F	細骨材 S	粗骨材 G		
F0	40	0	47.4	175	438	—	828	950	0.80	—
F0NaCl										3.0
F30		30	46.3		307	131	791		0.65	—
F30NaCl										3.0
F50		50	45.5		219	219	765		0.40	—
F50NaCl										3.0
F70		70	44.6		132	306	739		0.30	—
F70NaCl										3.0

* 1 : 高性能 AE 減水剤は、結合材(C+F)に対する質量%, * 2 : NaCl は、単位水量 W に対する質量%

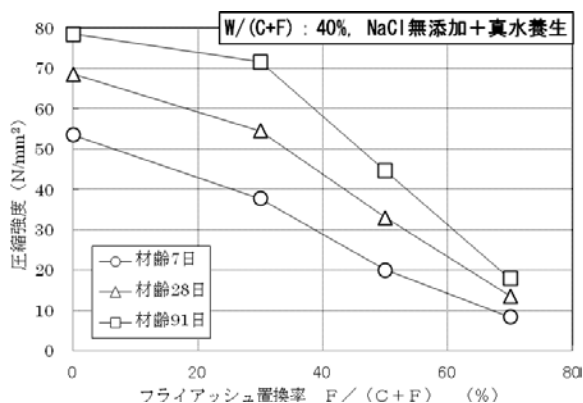


図-1 フライアッシュ置換率と圧縮強度の関係

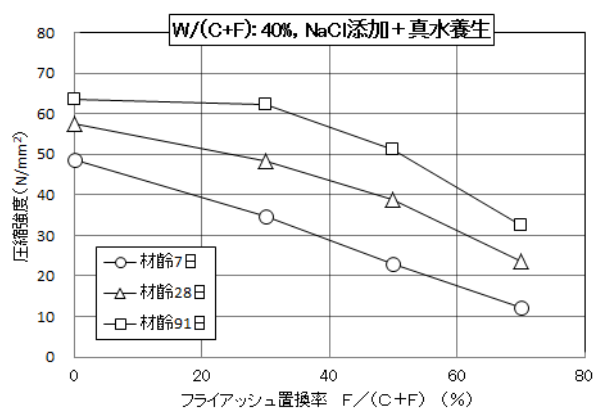


図-2 フライアッシュ置換率と圧縮強度の関係

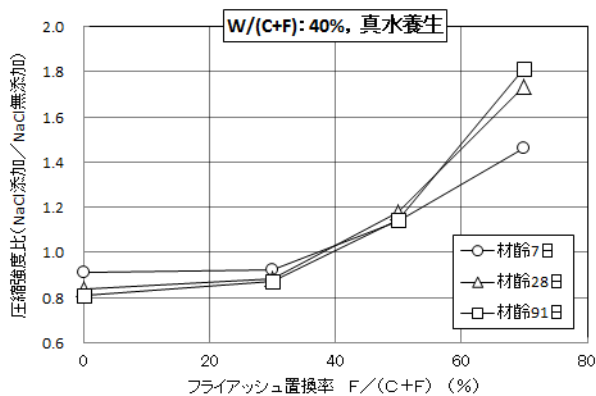


図-3 フライアッシュ置換率と圧縮強度比の関係

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度試験結果

図-1, 図-2 にフライアッシュ置換率と圧縮強度の関係を示す。

NaCl 無添加の場合, 材齢 7 日では, フライアッシュ置換率の増大に伴い圧縮強度は, 直線的に低下している。材齢の経過とともに, 置換率 30%までは, フライアッシュ置換に伴う圧縮強度の低下は, 小さくなる傾向は見

られるが, 置換率 30%以上では, 材齢 91 日においても, 置換率とともに直線的に低下している。

NaCl 添加の場合, フライアッシュ置換率に伴う圧縮強度の低下が小さくなる傾向が見られ, 置換率 50~70%においても比較的高い圧縮強度が得られている。ただし, フライアッシュ置換率 30%以下では, NaCl 添加の方がやや圧縮強度が低くなっている。

図-3 は, フライアッシュ置換率と NaCl 添加と無添加の圧縮強度の比の関係を示したものである。

フライアッシュ置換率 30%までは, 圧縮強度比は, 0.8~0.9 であり, NaCl 添加による改善効果は見られない。フライアッシュ置換率の増加と共に圧縮強度比は, 大きくなる傾向が見られる。特に, フライアッシュ置換率 70%では, 材齢の経過とともに NaCl 添加の効果が大きくなり, 材齢 28~91 日では, 圧縮強度比 1.7~1.8 と顕著な圧縮強度改善効果が見られている。

なお, フライアッシュ置換率 80~90%のフライアッシュ硬化体では, 圧縮強度比は 2~3 程度となることが明らかとなっており^{1),4)}, ほぼ, 図-3 の延長上にあると言える。

今回, 水結合材比 40%で一定としたが, フライアッシュ置換率に応じて水結合材比を適切に選定することにより最適な配合選定が可能となると考えられる。また, 表-3 に示すように, セメント量は, フライアッシュ置換率 50~70%では, 一般的なコンクリートと比較して大幅に低減されており, フライアッシュを高置換した海水練りコンクリートは, 環境負荷低減の上でも有効と言える。

3.2 細孔径分布測定結果

図-4, 図-5 に材齢 7 日および 91 日の細孔径分布の測定結果を示す。

フライアッシュ置換率 70%の場合, NaCl 無添加では, 材齢 7 日および 91 日いずれも細孔径分布は, 粗大径側に分布しており, 疎な細孔構造となっている。それに対し, NaCl 添加により, 細孔径分布の微細径側への顕著なシフトが見られており, 細孔構造が緻密化していることが明らかである。フライアッシュ置換率 30%では, NaCl 添加による圧縮強度の改善効果は, ほとんど見られなかったが, 細孔径分布は, NaCl 添加により微細径側にシフトしており, 組織の緻密化が見られている。

次に, NaCl 添加による細孔構造の緻密化が圧縮強度の改善に及ぼす影響を評価するために, 細孔径分布から総細孔容積, 細孔直径 10nm および 50nm 以上の細孔容積を算定し, 圧縮強度との関係を調べた。図-6 に細孔容積と圧縮強度の関係を示す。

細孔容積と圧縮強度の関係は, 材齢によって若干異なっているが, いずれも高い相関が見られる。

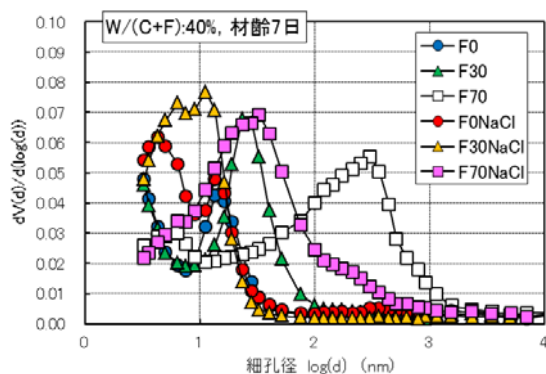


図-4 細孔径分布 (材齢7日)

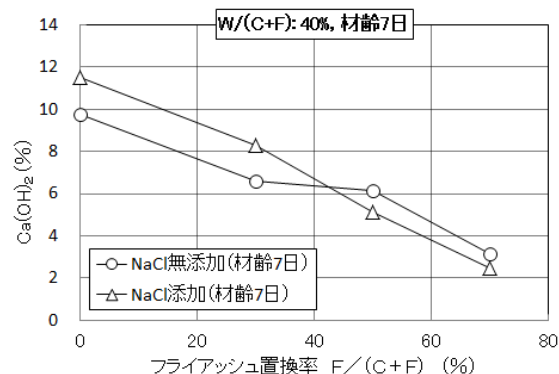


図-7 フライアッシュ置換率と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

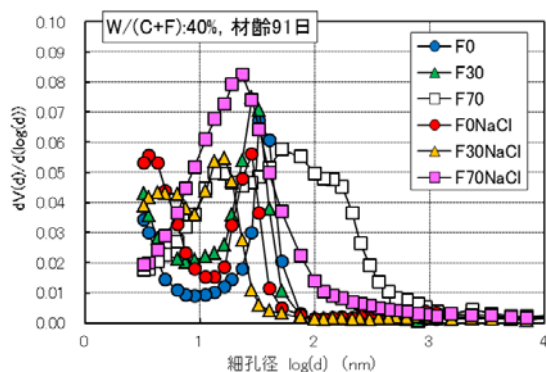


図-5 細孔径分布 (材齢91日)

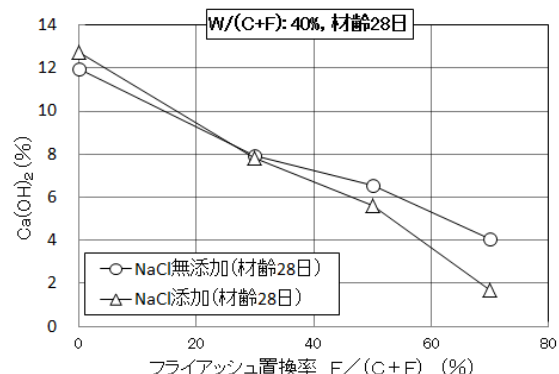


図-8 フライアッシュ置換率と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

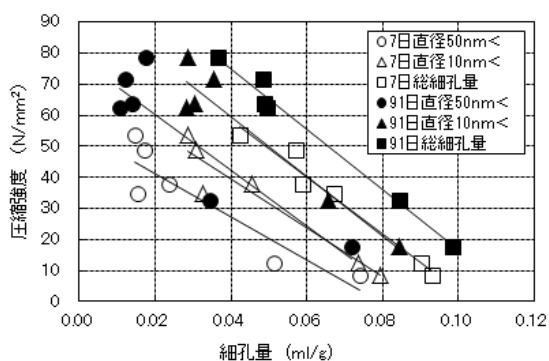


図-6 細孔量と圧縮強度の関係

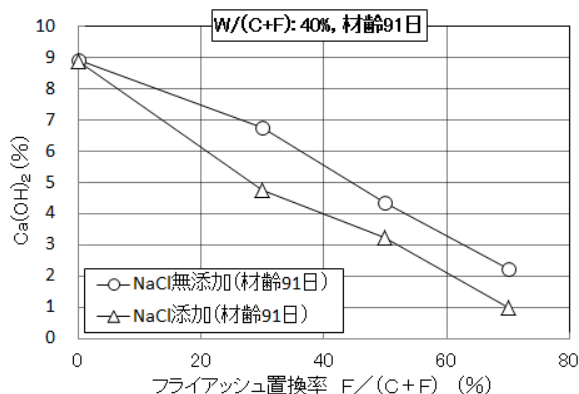


図-9 フライアッシュ置換率と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

以上のような NaCl 添加による細孔構造の緻密化は、水和生成物容積の増加によるものであり、NaCl 添加によってフライアッシュのポズラン反応、あるいは、セメントの水和が促進されていることを示していると考えられる。ただし、フライアッシュ置換率 30% では、ポズラン反応あるいはセメントの水和の促進による水和生成物の増加が圧縮強度の増進に必ずしも直接には結びついていない。水和物の強度への NaCl 添加の影響と相殺されていること等の要因が想定されるが、現時点では不明であり、今後の検討課題としたい。

3.3 示差熱重量分析結果

示差熱重量分析 (TG/DTA) 結果の 450°C 付近の重量減少量から、水酸化カルシウム (以下、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 量の

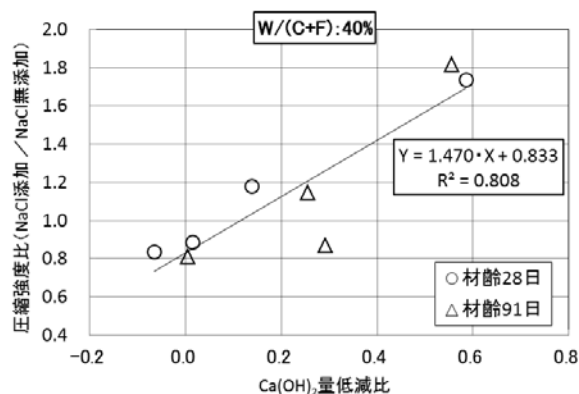


図-10 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量低減比と圧縮強度比の関係

定量化を行った。図-7～図-9 にフライアッシュ置換率と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係を示す。ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、モルタル質量に対する質量パーセント濃度を示している。

材齢 7 日では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、フライアッシュ置換率の増加と共に直線的に低下している。材齢 7 日では、フライアッシュのポゾラン反応はほとんど進行していないため、フライアッシュ置換率に応じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量となっているものと考えられる。フライアッシュ置換率 30% 以下では、NaCl 添加の影響がやや見られ、NaCl 添加の方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多くなっており、NaCl 添加がセメントの水和反応を促進している可能性を示している。これは、3.2 の細孔径分布の測定結果において、フライアッシュ置換率 30% で NaCl 添加による細孔径分布の緻密化が見られたことと対応している。フライアッシュ置換率 50% 以上では、NaCl 添加の方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、やや小さくなっているが、その差は小さく、影響はほとんどないものと推察される。

材齢 28 日では、フライアッシュ置換率が高くなるほど NaCl 添加により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が低下する傾向が見られる。NaCl 添加の場合、フライアッシュ置換率に応じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量以上の低減が見られ、フライアッシュのポゾラン反応が促進され $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されていることを示していると考えられる。材齢 91 日になるとフライアッシュ置換率の増加に伴う $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の低下がさらに大きくなり、NaCl 添加によってポゾラン反応が促進されていることが顕著に現れている。

次に、NaCl 添加によるフライアッシュのポゾラン反応の促進効果を評価するために、NaCl 添加による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の低下傾向が見られた材齢 28 および 91 日において、NaCl 添加による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の低減と圧縮強度との関係を調べた。図-10 に NaCl 無添加における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 低減量の比と NaCl 添加と無添加の圧縮強度比の関係を示す。

ややばらつきは見られるものの、材齢 28, 91 日では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量低減比が高くなるほど圧縮強度比は、大きくなる傾向が見られる。すなわち、NaCl 添加によってフライアッシュのポゾラン反応が促進され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費が大きくなっていることを示していると考えられる。

3.4 X線回折結果

図-11、図-12 に X 線回折結果を、表-5 に X 線回折結果のまとめを示す。

NaCl 添加による影響は、フライアッシュ置換率 70% で見られており、NaCl 添加では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折ピークがほとんど見られなくなり、フライアッシュのポゾラン反応による消費が大きくなることを示している。これは、示差熱重量分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量結果と同様の傾向である。当然であるが、NaCl 添加では、フリーデル氏塩

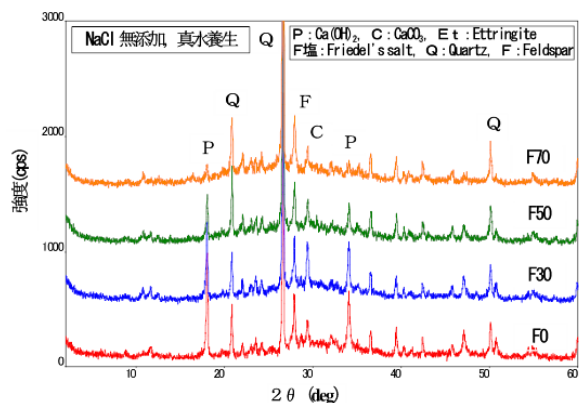


図-11 X線回折結果（材齢 91 日、NaCl 無添加）

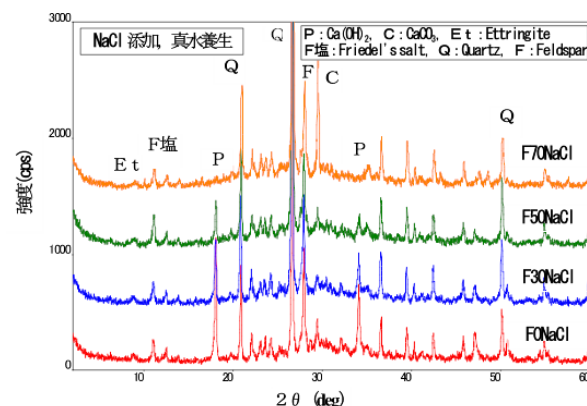


図-12 X線回折結果（材齢 91 日、NaCl 添加）

表-5 X線回折結果のまとめ

記号	鉱物			
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	エトリン カイト	フリーデ ル氏塩
F0	◎	○	×	×
F30	○	○	×	×
F50	○	○	×	×
F70	△	○	×	×
F0NaCl	◎	○	×	△
F30NaCl	○	○	△	△
F50NaCl	○	○	△	△
F70NaCl	×	○	×	△

◎：多（強度 1000～），○：小（強度 100～500）

△：微量（強度 100 以下），×：無し（検出下限以下）

の回折ピークが現れている。ただし、フライアッシュ置換率による差異は、ほとんど見られない。

3.5 SEM観察結果

NaCl 添加の効果が最も大きく見られたフライアッシュ置換率 70% の材齢 91 日における SEM 観察結果を写真-1、写真-2 に示す。NaCl 無添加では、フライアッシュ置換率 70% と高いこともあり、表面が滑らかなフライアッシュ粒子が多く、また、水和物間に空隙が多く存在

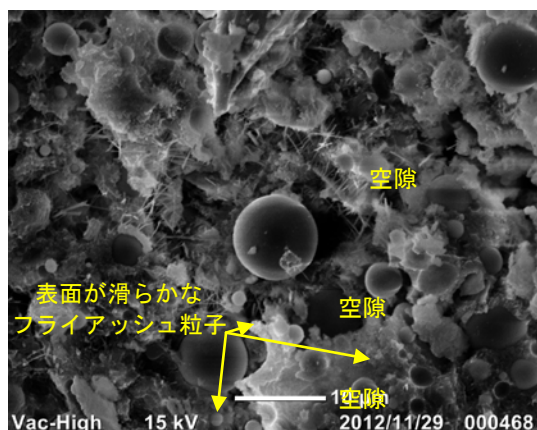


写真-1 SEM 観察結果(材齢 91 日, F70, NaCl 無)

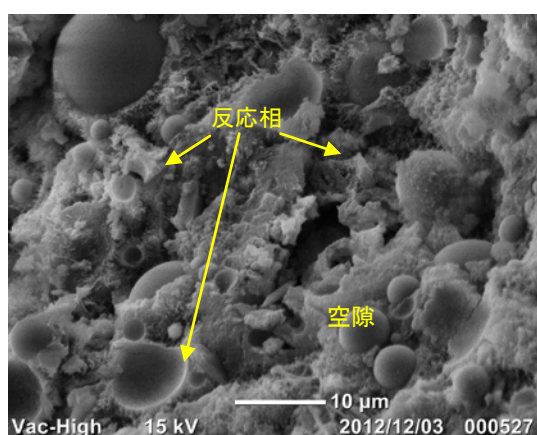


写真-2 SEM 観察結果(材齢 91 日, F70, NaCl 添加)

し、疎な組織となっている。それに対し、NaCl 添加では、水和物間の空隙が少なく、フライアッシュ粒子の周りの反応相が多く形成されている様子が伺える。今回、一部の結果の簡単な観察結果のみ示したが、今後、フライアッシュ置換率の影響、詳細な水和物の差異等の調査を行い、NaCl 添加による強度改善メカニズムの検討を進める予定である。

4. まとめ

本研究では、フライアッシュを高置換したコンクリートの練混ぜ水への海水の適用性を検討することを目的にフライアッシュ置換率 30～70%のコンクリートの強度発現性に及ぼす NaCl の添加の影響を調査した。さらに、細孔構造の検討、化学分析を実施し、NaCl 添加が

フライアッシュの硬化促進に及ぼすメカニズムの検討を行った。

得られた結果をまとめると以下ようになる。

- (1) フライアッシュ置換率 30%以下では、NaCl 添加による圧縮強度の改善効果は見られない。
- (2) フライアッシュ置換率の増加と共に NaCl 添加による圧縮強度の改善が見られた。特に、フライアッシュ置換率 70%では、材齢の経過とともに NaCl 添加の効果が大きくなり、無添加に対する圧縮強度比は、1.7～1.8 と顕著な圧縮強度改善効果が見られた。
- (3) 細孔径分布の測定の結果、NaCl 添加により細孔径分布の微細径側への顕著なシフトが見られ、細孔構造が緻密化していることが確認された。
- (4) 示差熱重量分析およびX線回折の結果、材齢の経過とともに、NaCl 添加により水酸化カルシウム量が低下する傾向が見られ、フライアッシュのポズラン反応が促進されている可能性が示唆された。
- (5) SEM 観察の結果、NaCl 添加により、フライアッシュ置換率 70%において、フライアッシュの反応相の増加および水和物間の空隙量の低下が確認された。

参考文献

- 1) 鈴木達雄, 門馬尚義, 谷口公一: 石炭灰混合体の人工魚礁としての適用性(1987), 間組研究年報, pp.333-344, 1987.12
- 2) 長瀧重義, 大賀宏行, 谷口公一, 染谷健司: 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, pp.211-216, 1987.6
- 3) 福留和人, 坂本守, 鈴木達雄, 長瀧重義: 石炭灰を多量に用いた新しい硬化体製造方法, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.223-228, 1997.12
- 4) 福留和人, 鈴木達雄, 齋藤栄一, 長瀧重義: フライアッシュ硬化体のマウンド漁場への適用, コンクリート工学, Vol.38, No.12, pp.17-22, 2000.12
- 5) 竹田宣典, 石関嘉一, 青木茂, 入矢桂史郎: 海水および海砂を使用したコンクリート(人工岩塩層)の開発, コンクリート工学, Vol.49, No.12, pp.17～22, 2011.12