

フライアッシュを混和したセメント硬化体の溶脱特性に関する研究

福留和人*・喜多達夫*

本研究では、セメント硬化体の溶脱特性に及ぼすフライアッシュ置換の効果を評価するために、浸せき試験を実施した。その結果、フライアッシュ置換率の増加とともに水酸化カルシウム量が低減し、 Ca^{2+} の溶脱量および溶脱深さが低減することが明らかとなった。また、フライアッシュを85%と多量置換したフライアッシュ硬化体は、 Ca^{2+} およびSiのいずれも溶脱量が少なく、水中において比較的安定した特性を有している可能性があることが明らかとなった。

キーワード：溶脱、耐久性、フライアッシュ、セメント硬化体、EPMA

1. はじめに

放射性廃棄物処分施設に用いられるセメント系人工バリア材料には、1,000年、10,000年オーダーと一般のコンクリートに比べて極めて長期の耐久性が要求される。その場合、長期にわたる地下水の作用によりコンクリート中の水和物が溶け出して劣化する、いわゆる溶脱作用による劣化の評価が重要な課題となる。セメント系人工バリア材料の溶脱特性に関する既往の研究において、フライアッシュの混和が Ca^{2+} 等の溶脱、溶脱に伴う組織の粗大化を低減する効果があることが報告されている¹⁾。

一方、通常的环境条件下にあるコンクリート構造物の場合、溶脱による劣化は、一般には致命的な劣化に至ることは少ないと考えられるが、地下構造物や水理構造物のように、供用中淡水に接する機会の多い構造物では、溶脱により劣化したと考えられる事例も報告されている²⁾。通常的环境条件下においても、今後、酸性雨の影響も含めて検討を加えていくことも必要になることが予想される³⁾。

著者らは、フライアッシュを多量に用いた硬化体（以下、フライアッシュ硬化体）を開発し⁴⁾、海底に人工的に山脈を構築して生産性の高い漁場を開発しようとする事業への展開を進めている⁴⁾。この事業の実用化を進める上で、構築した山脈の構造物としての長期的に安定性であることの評価およびフライアッシュに含まれる重金属等の微量成分の固定化能力の長期的な維持性能の評価等が必要である。そのためには、フライアッシュ硬化体の水中での溶脱特性の評価が必要である。

以上のような背景から、本研究では、フライアッシュの種類、置換率を変化させたセメント硬化体の浸せき試

験を実施し、溶脱特性に及ぼすフライアッシュの効果を調査した。

2. 試験概要

2.1 試験フロー

図-1に溶脱特性評価試験のフローを示す。溶脱特性は、ブロック状の試験体を浸せきする方法とし、浸せき

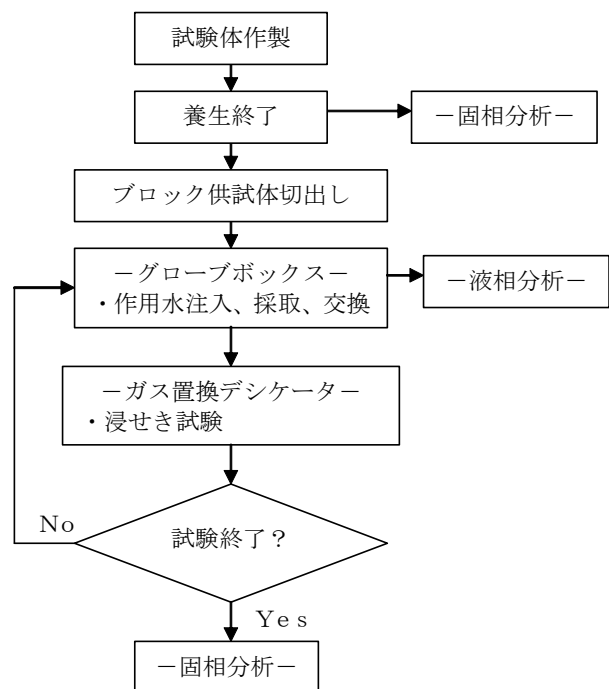


図-1 溶脱特性評価試験フロー

水の液相組成分析およびブロック供試体の固相分析を行うことによって評価した。すなわち、液交換を繰り返しながら、浸せき水の液相組成の分析を行なうとともに、浸せき開始前および所定期間の浸せき終了後、ブロック供試体の固相分析を行った。

2.2 使用材料および配合

表-1に使用材料の一覧を示す。セメントは、混合材を含まない研究用のセメントとした。フライアッシュは、JIS A 6201 のⅡ種に相当する品質および分級して細粉化したⅠ種に相当する品質の2種類を使用した。表-2にセメントおよびフライアッシュの品質を、図-2にフライアッシュの粒度分布を示す。フライアッシュ硬化体（フライアッシュ置換率 85%）では、硬化促進剤として食塩（NaCl）を用いた⁴⁾。

表-3に試験ケースを示す。フライアッシュの置換率は、一般的なコンクリートの標準的な上限値（30%）、フライアッシュ硬化体の標準的な値（85%）、およびその中間的な値（50%）の3水準とした。置換率 30%では、フライアッシュの種類の影響を評価するために、JIS Ⅰ種のフライアッシュも使用した。フライアッシュ硬化体では、硬化促進剤を水量に対して海水の濃度に相当する量を添加した⁴⁾。

表-1 使用材料

使用材料	種類	仕様
セメント C	普通ポルトランドセメント (セメント協会研究用)	密度:3.17g/cm ³ 比表面積:3,090cm ² /g
フライアッシュ F	JISⅡ種 FA2	密度:2.34g/cm ³ 比表面積:4,040cm ² /g
	細粉 JISⅠ種 FA1	密度:2.52g/cm ³ 比表面積:9,170cm ² /g
混和剤	硬化促進剤	NaCl 特級試薬
水 W	イオン交換水	

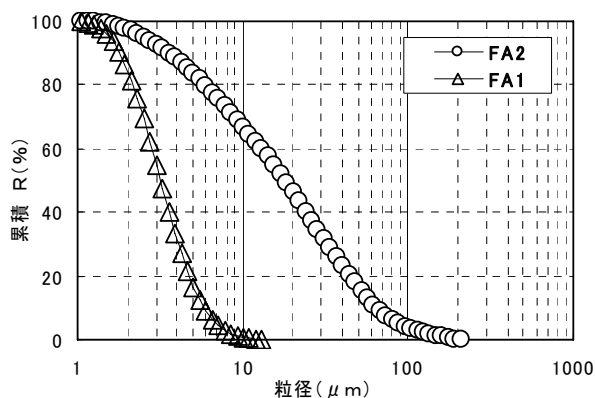


図-2 フライアッシュの粒度分布

2.3 試験体

試験体は、水結合材比 35%のペーストとし、JIS R 5210 のセメントの強さ試験に用いる供試体作製方法に準じ、40×40×160mmの角柱供試体を作製した。養生は、温度 50℃の封緘養生とし、養生期間は、水和がほぼ終了した後の試験開始となるように約2年間とした。封緘は、アルミテープにより密封することにより行った。所要の材齢経過後、角柱供試体の中心部からメチルアルコールを冷却溶媒として 20×20×20mm の試験体を切り出し、浸せき試験に供した。

2.4 浸せき条件

浸せき水にはイオン交換水を使用し、水量は 2,000ml（液固比 250）とした。浸せき容器には、容量 2,000ml で密封できる蓋付きのポリエチレン製のものを使用した。

浸せき期間は、52週とし、1, 5, 9, 13, 17, 21, 26週において、浸せき水の交換を行った。浸せき水の交換および浸せき容器の保管は、大気中の炭酸ガス等の影響を排除するために、それぞれ窒素ガスを充てんしたグローブボックスおよびデシケータ内で行った。

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。浸せき水の交換時に pH および液相組成の測定を行った。液相組成の測定は、イオンクロマト法（Ca²⁺）および吸光光度法（Si）によった。固相分析として浸せき開始前に、水酸化カルシウム量、水和物組成および細孔構造の測定を行った。測定は、それぞれ、細孔径分布測定（水銀圧入式ポロシメータ）、示差熱重量分析（DTA-TG）および粉末 X線回折（XRD）によった。浸せき試験終了後は、溶脱深さを評価するために、X線マイクロアナライザー（EPMA）による面分析により、Ca および Si の分布を測定した。

表-3 試験ケース

No	W/(C+F) (%)	フライアッシュ F		硬化促進剤
		種類	F/(C+F) (%)	
1	35	—	0	—
2		FA2	30	—
3			50	—
4			85	W×3.3%
5		FA1	30	—

表-2 セメントおよびフライアッシュの品質

材料	物理的特性		化学成分 (%)									
	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
セメント	3.17	3,090	0.53	30.0	5.28	2.63	64.6	2.11	2.00	0.25	0.55	
フライアッシュ	FA2	2.34	4,040	2.39	56.5	22.5	10.1	4.67	0.77	0.42	0.20	0.91
	FA1	2.52	9,170	4.25	51.3	29.7	4.69	4.52	1.08	0.65	0.60	0.61

表-4 測定項目および測定方法

区分	試験項目	試験方法
液相	Ca ²⁺ 濃度	イオンクロマトグラフィー
	Si濃度	吸光度法
	OH (pH)	pHメータ
固相	細孔構造	細孔径分布測定 水銀圧入式ポロシメータ
	水酸化カルシウム量	示差熱重量分析 (DTA-TG)
	水和物	粉末X線回折 (XRD)
	溶脱深さ (Ca, Si分布)	X線マイクロアナライザー (EPMA)

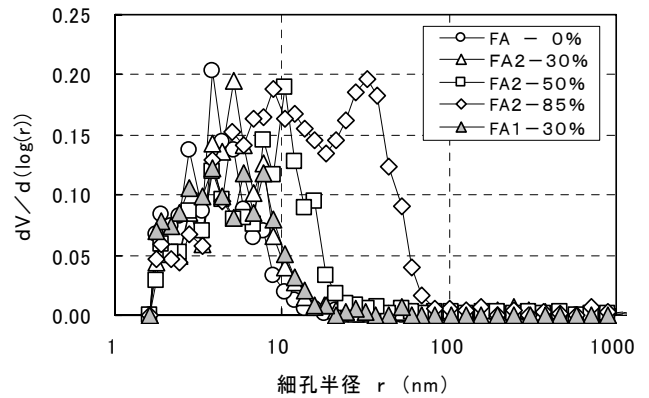


図-3 細孔径分布

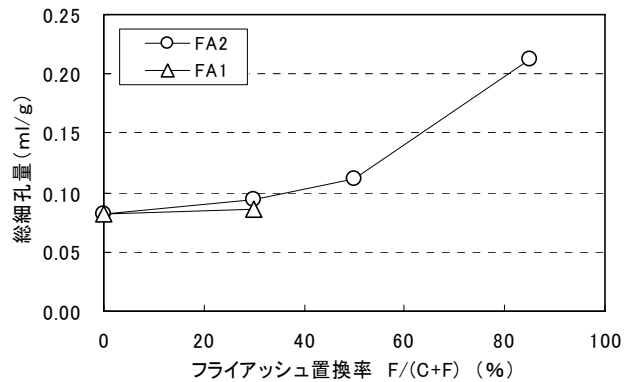


図-4 フライアッシュ置換率と総細孔量の関係

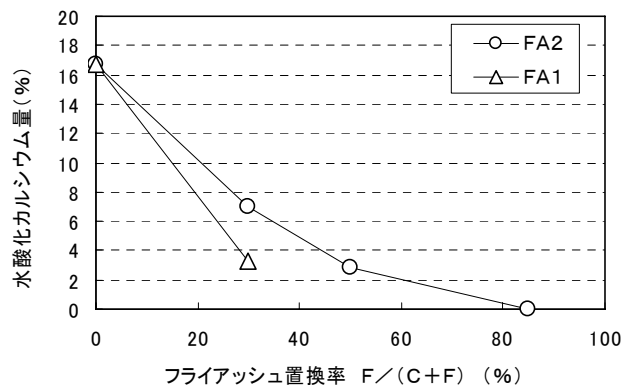


図-5 フライアッシュ置換率とCH量の関係

3. 試験結果

3.1 浸せき開始前の固相分析結果

(1) 細孔径分布

図-3に細孔径分布を、図-4にフライアッシュ置換率と総細孔量の関係を示す。フライアッシュ置換率30%までは、無置換と大きな差はないが、50%以上では、置換率の増加に伴って内部組織の粗大化が見られる。特に、置換率85%の場合は、他に比べて疎な組織となっている。一方、フライアッシュの種類の影響はさほど大きくない。

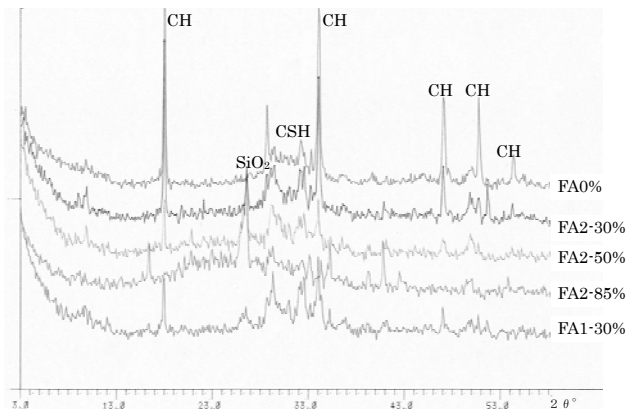


図-6 X線回折分析結果

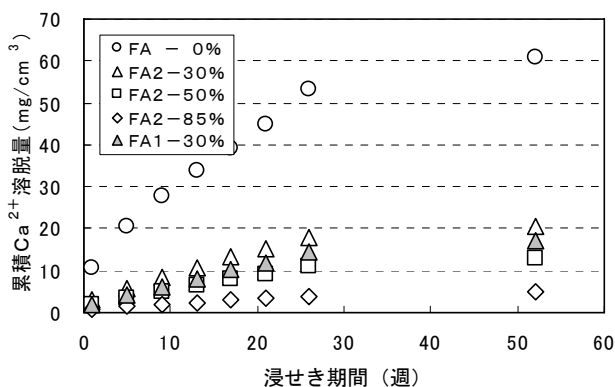


図-7 累積 Ca²⁺溶脱量の経時変化

図-5 に示差熱重量分析による水酸化カルシウム量 (以下, CH 量) の定量結果を示す。CH 量は, フライアッシュ置換率の増加に伴って減少し, 置換率 85% では, CH は, ほとんど存在しないことがわかった。図-6 に X線回折分析結果を示すが, 置換率 85% では, CH の存在は確認されなかった。C-S-H の回折ピークもフライアッシュの置換により差が見られている。これは, フライアッシュの置換により C-S-H の Ca/Si モル比が低下したことによると考えられる。なお, CH 量は, フライアッシュ置換率以上に低減しており, ポズラン反応により CH が消費されていることがわかる。一方, 細粉の FA1 の方が, CH 量は少なく, ポズラン反応性が高いことがわかる。

3.2 液相分析結果

図-7 に累積 Ca²⁺溶脱量の経時変化を示す。いずれの置換率においても, 26 週までの浸せき期間中ほぼ一定の割合で Ca²⁺の溶脱が進行している。また, Ca²⁺の溶脱量は, フライアッシュ置換率の増加に伴い低減する傾向が見られる。特にフライアッシュ硬化体では, フライアッシュ無混和に比べて, 大幅に低減している。なお, 浸せき期間 26 週から 52 週では, 液交換頻度を長くしたた

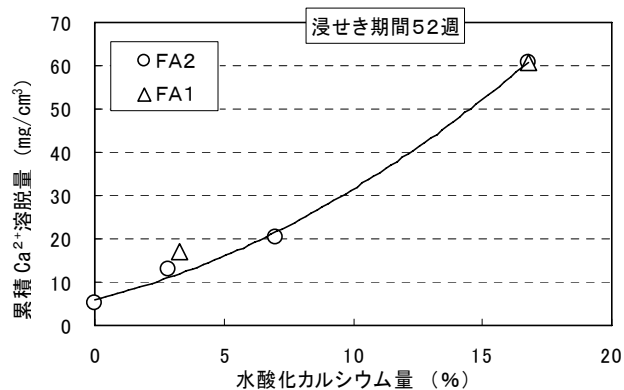


図-8 水酸化カルシウム量と Ca²⁺溶脱量の関係

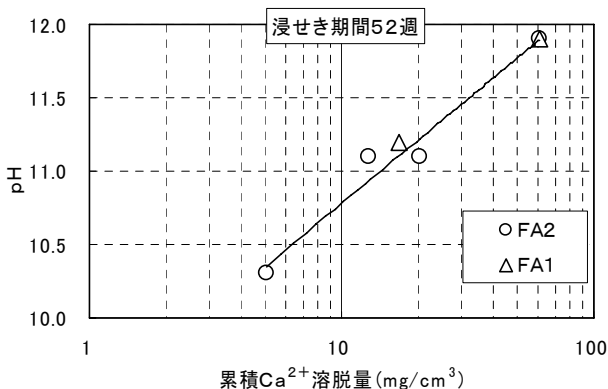


図-9 累積 Ca²⁺溶脱量と pH の関係

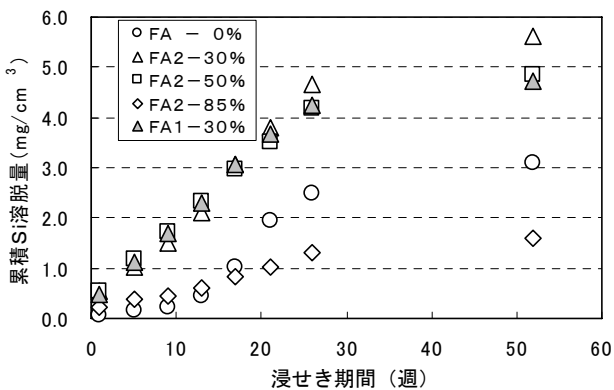


図-10 累積 Si 溶脱量の経時変化

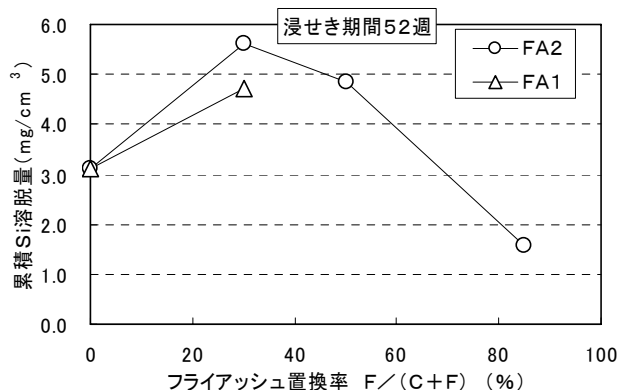
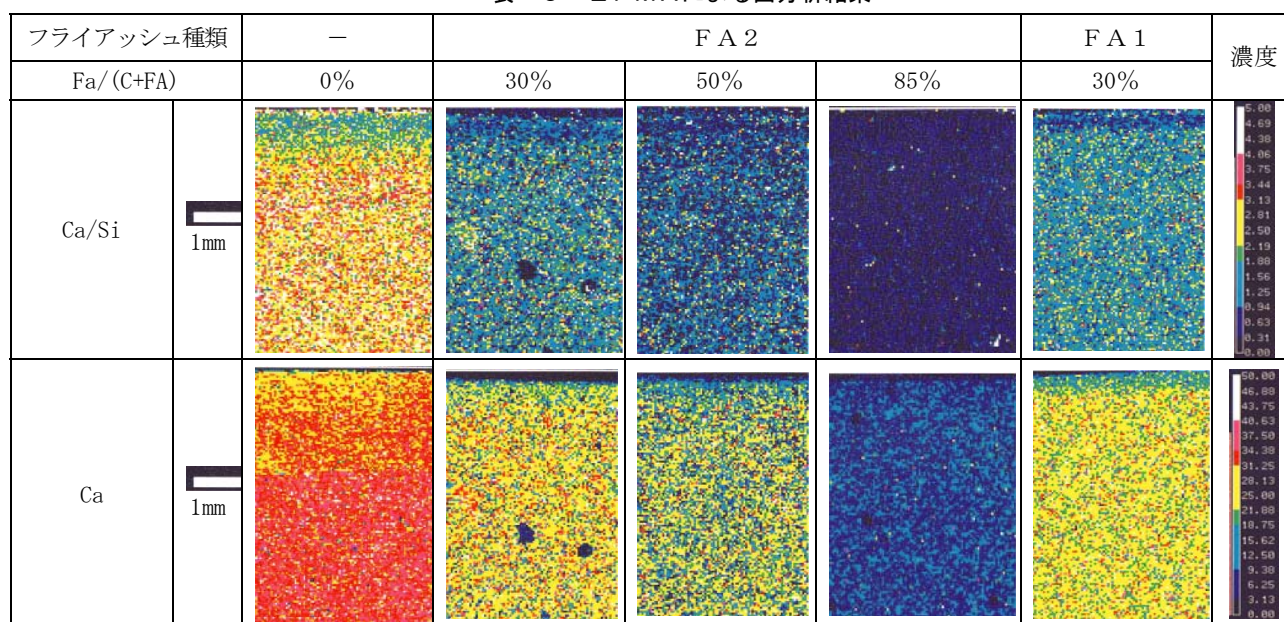


図-11 フライアッシュ置換率と累積 Si 溶脱量の関係

表-5 EPMAによる面分析結果



め、この期間の溶脱速度は、小さくなる傾向が見られる。

図-8にCH量と浸せき52週までの累積Ca²⁺溶脱量の関係を示す。CH量とCa²⁺溶脱量の関係は、若干下に凸の傾向が見られるが、ほぼ線形に近く、フライアッシュ置換によるCH量の低減に伴って、Ca²⁺の溶脱量が低減している。一方、フライアッシュ硬化体では、CHは、ほとんど存在しないという分析結果であったが、Ca²⁺の溶脱が若干見られた。これは、CH以外のC-S-H等の水和物の溶脱も進行しているためと考えられる。図-9に累積Ca²⁺溶脱量とpHの関係を示すが、pHはCa²⁺の溶脱量にほぼ対応している。

図-10に累積Si溶脱量の経時変化を示す。Siの溶脱量は、Ca²⁺の1/10程度であるが、浸せき開始直後から一定の割合でSiの溶脱が開始している。図-11にフライアッシュ置換率と累積Si溶脱量の関係を示す。Siの溶脱量は、フライアッシュ置換率との関係が一定でなく、置換率30、50%で増加し、85%では、無置換より低下している。

以上のように、置換率85%ではCa²⁺およびSiのいずれも溶脱量が少なく、水中において安定した特性を有している可能性があるといえる。

3.3 固相分析結果

表-5にEPMAによる面分析結果(CaおよびCa/Si、上面溶脱面)を示す。

フライアッシュ無添加の場合には、Ca²⁺の溶脱が進行しており、溶脱部分の境界、いわゆる変質フロント¹⁾は、2mm程度に達している。フライアッシュ置換率の増加に伴い、変質フロント深さは、大幅に小さくなっており、フライアッシュを置換することによりCa²⁺の溶脱量が

抑制されたことと対応する結果となっている。フライアッシュ硬化体では、変質フロントが確認できないほどに小さくなっている。液相分析結果においてもフライアッシュ硬化体では、Ca²⁺およびSiの溶脱量はいずれも小さくなっている。面分析結果と合わせて考えると、フライアッシュ硬化体は、水中において安定した特性を有していると考えられる。ポゾラン反応によってCa²⁺が消費され、CHがほとんど存在しないことが大きな理由と考えられるが、疎な微細構造で拡散係数は無置換に比べてかなり大きくなっていると考えられること、およびSiの溶脱量も低減していることを考え合わせると、フライアッシュ硬化体の水和生成物の差異も影響している可能性がある。この点については、今回な検討は加えていないが、今後、詳細な検討を加えることも必要である。

5. まとめ

本研究の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の増大とともに水酸化カルシウム量は、低減する。フライアッシュ置換率を85%としたフライアッシュ硬化体では、水酸化カルシウムの存在は確認されなかった。
- (2) 総細孔量は、フライアッシュ置換率30%程度までは、無置換と大きな差は見られないが、置換率50%以上では、置換率の増大に伴って増大し、疎な内部構造となる傾向が見られた。
- (3) フライアッシュ置換率の増加とともにCa²⁺の溶脱量は、低減する。
- (4) フライアッシュ置換率50%程度までは、置換率の増加とともにSi溶脱量は増加するが、置換率85%の

フライアッシュの硬化体では、無置換より Si の溶脱量は低減する。

- (5) EPMA による面分析の結果、溶脱部分の境界を示す変質フロント深さは、フライアッシュの置換率の増加とともに大幅に低下する。
- (6) フライアッシュ硬化体では、Ca²⁺および Si の溶脱量も小さく、また、変質フロントが確認できないほど小さいことから、水中において安定した特性を有していると考えられる。

6. あとがき

本研究では、フライアッシュの混和がセメント硬化体の溶脱特性に及ぼす影響を評価するために、フライアッシュの種類および置換率を変化させたセメント硬化体を用いて浸せき試験を実施した。その結果、フライアッシュの置換率とともに Ca の溶脱量が低減されること、また、溶脱深さ、いわゆる変質フロントの深さも低減されることが明らかとなった。さらに、フライアッシュを85%と多量に用いたフライアッシュ硬化体では、Ca および Si のいずれも溶脱量が低減され、水中において良好な安定性を有している可能性があることも明らかとなった。

以上のように、フライアッシュの混和によるセメント硬化体の溶脱抑制効果は高く、溶脱による劣化が問題となるような構造物への適用は有効と言える。また、フライアッシュ硬化体は、水中における安定性は高く、漁場開発を目的とした人工海底の構築材料として適した材料であることが確認された。今後、水和物の差異による影響も含めた詳細な検討を進めていくことが必要と考えられる。

本研究を実施するに当たり、財団法人電力中央研究所 広永上席研究員および山本主任研究員には、貴重なご助言を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 山本武志, 広永道彦, 関口陽, 熊野由美子, 庭瀬一仁: 各種セメント系材料の溶脱特性の比較「その1」, 「その2」, 土木学会第 59 回年次学術講演会, CSI-34, 35, pp. 65-68, 2004. 9
- 2) 土木学会: コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状, コンクリート技術シリーズ 53, pp. 26-33, 2003. 6
- 3) 河野広隆, 渡辺博志, 堤博文: コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響に関する研究, 土木技術資料, Vol. 35, No. 11, p p. 63-68, 1993. 11
- 4) 福留和人: フライアッシュ硬化体の製造方法に関する研究, 間組特定研究報告 第 32 号, 2000. 3
- 5) 福留和人, 坂本守, 鈴木達雄, 長瀧重義名: フライアッシュ硬化体のマウンド漁場造成への適用, コンクリート工学, Vol. 38, No. 12, pp. 17-22, 200. 12
- 6) 福留和人, 喜多達夫, 小川潔: フライアッシュを混和したセメント硬化体の溶脱特性に関する研究, 土木学会第 60 回年次学術講演会, V-2006. 9
- 7) 鈴木一孝, 西川直宏, 林知延: 低カルシウム C-S-H のキャラクタリゼーション, セメント技術年報 42, pp. 36-39, 1988. 12

Study on the Leaching Properties of Hardened Cement Paste Containing Fly-Ash

Kazuto FUKUDOME, Tatuso KITA

In this study, in order to evaluate the effect of the fly-ash on the leaching properties of the hardened cement paste, the leaching tests were conducted. As a result, it has been understood that the amount of the hydroxide calcium decreases with an increase in the fly-ash replacement ratio. And leaching of Ca²⁺ and the leaching depth of Ca²⁺ were decreased. Moreover, both Ca²⁺ and Si leaching of the fly-ash stiffening body that substituted a large amount of fly-ash for 85% were lower. So it is possible that the fly-ash stiffening body has comparatively stable performance in the water.