

フライアッシュの塩分固定能力に関する基礎研究（第2報）

四電技術コンサルタント 正会員○三浦正純

非会員 朝倉光司

四国電力

非会員 一色正広

徳島大学大学院

正会員 上田隆雄

1. はじめに

フライアッシュ（以下 FA）添加により組織が緻密化することは良く知られており、この物理的作用が FA コンクリートの耐塩性能の向上に寄与することは間違いないと言える。しかし、ポズラン反応生成物や FA 自身が塩分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するため、粉末状の試料を用いてポズラン反応生成物の塩分固定能力についての基礎試験を行ってきた。前報では FA 添加により塩素固定率が上昇することを報告した¹⁾。本報では X 線回折分析結果、ならびに、塩分固定の pH 依存性について報告する。

2. 試験方法

本研究では骨材は用いず粉体のみの系で試験を行うこととし、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、混合粉体に水を加えて作製した固化体を微粉碎した後に塩水で再度練り混ぜ、一定期間後に塩分分析および X 線回折分析を行った。試験フローを図-1 に、試験ケースを表-1 に示す。ここで塩素固定能力は、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。なお、本報では、初期養生 12 週、塩水添加後の再養生 24 週の結果のみを示す。

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%

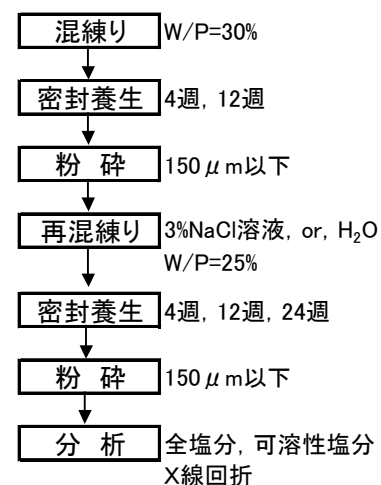


図-1 試験フロー

3. 試験結果

3.1 塩素固定率

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。一方、FA 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。FA とけい砂の塩素固定率を比較すると、図-2 に示すように明らかに差がある。この差は、FA あるいはセメントと FA の反応生成物が塩素を固定したためと考えられる。

3.2 X 線回折

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 F 氏塩(以下 F 氏塩)のみが確認された。この F 氏塩の回折線強度と置換率の関係を図-3 に、Ca(OH)₂ の回折線強度と置換率の関係を図-4 に示す。

FA50%置換までは F 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、FA あるいはセメントとの反応生成物が F 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 F 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。

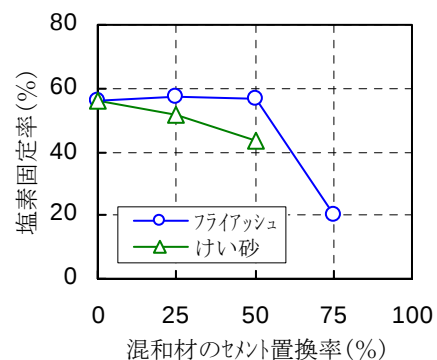


図-2 塩素固定率と置換率

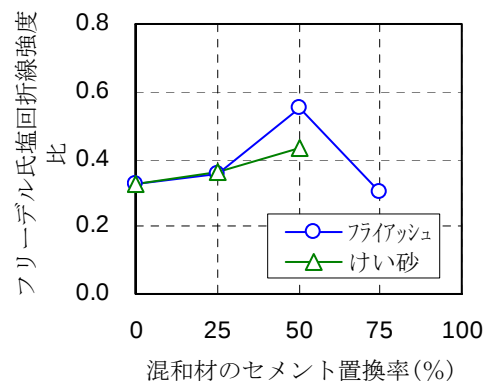


図-3 F 氏塩回折線強度と置換率

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が減少したためと言える。FA 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。この大幅な減少はポズラン反応進行によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されたためと言える。

FA50% 置換での F 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。塩素固定化に占める F 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は判断できない。

3.3 可溶性塩素抽出時の pH

コンクリートの中性化が進行した領域では F 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、FA 置換では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少が著しく、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-5 に示す。

FA 置換率 50% 以上となると pH が低下している。これはポズラン反応進行により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されたことによるものであり、X 線回折の結果と一致している。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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は少なくなっているが、50% 置換でも 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。

3.4 水酸化カルシウム飽和溶液での塩素抽出

細孔溶液の pH は低下していないが、抽出操作時の pH が低下するような場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液で抽出することで、本来の細孔溶液中の可溶性塩素量が推定できると考えられる。塩水添加後 24 週の試料について、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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-6 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液抽出で塩素固定率に差は認められない。FA 置換 50% 以上では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液で抽出することで固定率は水抽出に比べ上昇し、置換率 50% の固定率が最大となっている。これは F 氏塩の回折線強度比の傾向と一致している。このことから、FA のポズラン反応生成物は、F 氏塩として塩素を固定する能力を有しているが、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、本試験結果の範囲では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液の pH 値と考えられる。従って、FA 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でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

参考文献

1) 三浦正純, 武知隆男, 荒畑利一, 上田隆雄: フライアッシュの塩分固定能力に関する基礎研究, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.65, V-176, pp.351-352, 2010.9

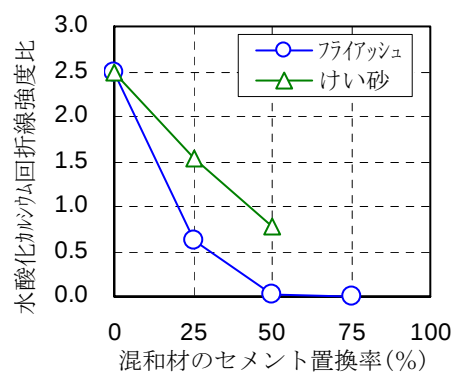


図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 回折線強度と置換率

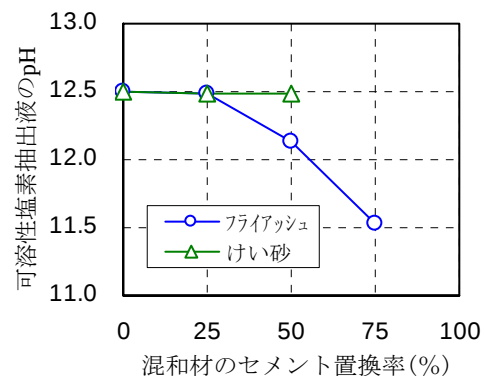


図-5 可溶性塩素抽出液の pH

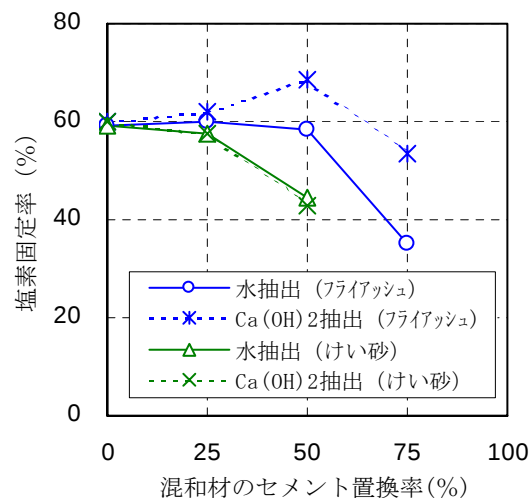


図-6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液抽出での塩素固定率