

石炭灰を大量使用した硬化体の特性と有効利用に関する研究

Studies on Properties and Effective Use
of High Content Fly - Ash Mixture

2011年3月

坂本 守

石炭灰を大量使用した硬化体の特性と有効利用に関する研究
Studies on Properties and Effective Use of High Content Fly-Ash Mixture

— 目 次 —

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	2
第2章 既往の研究	4
2.1 概説	4
2.2 石炭灰を大量使用した硬化体の製造方法と諸特性	4
2.2.1 硬化促進剤を用いた石炭灰硬化体	4
2.2.2 石炭灰硬化体の最適含水比の存在とその予測方法	5
2.2.3 石炭灰硬化体のセメント添加率の選定方法	5
2.2.4 石炭灰硬化体のフレッシュ性状	6
2.2.5 石炭灰硬化体の強度、変形特性	7
2.3 製造方法が及ぼす粉体材料、およびその硬化体品質への効果	9
2.3.1 セメント粒子と水の混合による凝集状態	9
2.3.2 ダブルミキシングとその効果	9
2.3.3 フライアッシュのスラリー化による性状変化	11
2.3.4 フライアッシュを使用したモルタルの自己収縮	11
第3章 石炭灰を大量使用した硬化体の物理性状	13
3.1 概説	13
3.2 実験概要	13
3.2.1 使用材料	13
3.2.2 配合選定方法	15
3.2.3 流体化時間の定義	16
3.2.4 供試体製造方法	17
3.3 試験結果および考察	18
3.3.1 選定配合	18
3.3.2 流体化時間	19
3.3.3 凝結始発時間	20
3.3.4 圧縮強度	21
3.3.5 単位容積質量	22

3.3.6	細孔組織	23
3.3.7	細孔径分布の回帰分析と製造条件との関係	26
3.3.7.1	分布関数への回帰分析	26
3.3.7.2	各係数と製造条件の関係	28
3.4	練混ぜによる硬化体性状の変化原因	30
3.4.1	粒度分布	30
3.4.1.1	試験方法	30
3.4.1.2	粒度分布測定結果	30
3.4.2	活性度紙数	34
3.4.2.1	試験方法	34
3.4.2.2	活性度指数試験結果	34
3.4.3	示差熱分析による水和反応性	36
3.4.3.1	試験方法	36
3.4.3.2	示差熱分析試験結果	37
3.5	製造条件に応じた最適配合設計システムの提案	40
3.5.1	従来の配合選定フロー	40
3.5.2	各種パラメータの定式化	41
3.5.2.1	練混ぜ時間と流体化時間	41
3.5.2.2	水粉体比の増加と流体化時間	41
3.5.2.3	練混ぜ時間と圧縮強度	42
3.5.3	提案する配合選定システム	42
3.5.3.1	配合選定フロー	42
3.5.3.2	具体的な選定方法	44
3.5.3.3	配合選定の試算例	46
3.6	粒度分布による配合選定の可能性の検討	49
3.6.1	練混ぜによる粒度分布の変化	49
3.6.2	超音波の分散時間による粒度分布の変化	50
3.6.3	粒度分布の回帰式による各石炭灰の標準配合の水粉体比の予測	51
3.7	まとめ	53
第4章 硬化体の製造条件と体積変化特性の関係		54
4.1	概説	54
4.2	実験概要	54
4.2.1	使用材料	54
4.2.2	体積変化特性の測定方法	54
4.3	乾燥収縮試験結果および考察	56
4.3.1	乾燥収縮ひずみの経時変化	56

4.3.2	質量減少率との相関	57
4.3.3	細孔径分布と乾燥収縮	58
4.3.4	製造条件と乾燥収縮	60
4.3.5	水粉体比と乾燥収縮	60
4.4	自己収縮ひずみ	62
4.4.1	基本配合による自己収縮ひずみの経時変化	62
4.4.2	製造条件と自己収縮	62
4.4.3	水粉体比と自己収縮	63
4.5	温度応力解析によるブロック製作時のひび割れ発生	64
4.5.1	検討対象としたひび割れ事例	64
4.5.2	温度応力解析プログラム	64
4.5.3	解析設定条件と解析ケース	65
4.5.3.1	解析モデル	65
4.5.3.2	石炭灰硬化体の主要物性	65
4.5.3.3	型枠脱型までの拘束条件	68
4.5.3.4	比較ケース	68
4.5.4	解析結果	69
4.5.4.1	内部温度分布	69
4.5.4.2	主応力分布	69
4.5.4.3	ひび割れ指数分布と乾燥防止対策の効果	71
4.6	まとめ	72
第5章	塩分浸透特性と鉄筋腐食	73
5.1	概説	73
5.2	実験概要	73
5.2.1	使用材料	73
5.2.2	試験概要	74
5.3	試験結果および考察	77
5.3.1	圧縮強度	77
5.3.2	細孔構造	77
5.3.2.1	暴露試験開始時の細孔径分布	77
5.3.2.2	暴露試験開始後2年経過時の細孔径分布	78
5.3.2.3	細孔径範囲ごとの容積の経時変化	81
5.3.3	電気泳動試験	82
5.3.4	暴露試験結果	84
5.3.4.1	自然電位	84
5.3.4.2	中性化深さ	84

5.3.4.3	pH分布	86
5.3.4.4	塩化物イオン濃度分布	88
5.3.4.5	見かけの拡散係数	90
5.3.4.6	鉄筋腐食面積率と腐食減量	91
5.4	供用期間30年経過時の腐食量予測	95
5.4.1	内部鉄筋に対する塩害	95
5.4.2	鉄筋腐食試験結果からの試算	95
5.5	まとめ	96
第6章	生物付着特性	97
6.1	概説	97
6.2	実験概要	97
6.2.1	使用材料	97
6.2.2	試験概要	98
6.3	試験結果および考察	100
6.3.1	付着生物の湿重量	100
6.3.1.1	曝露期間による比較	100
6.3.1.2	曝露開始時期による比較	101
6.3.2	供試体の被度	102
6.3.3	曝露した季節と生物付着湿重量の推移	104
6.4	まとめ	105
第7章	結論	106
	謝辞	109

第1章

序論

1.1 本研究の背景と目的

エネルギー資源としての安定供給や経済性の観点から、今後も増加することが予想されている石炭火力発電に伴って副産する石炭灰は、セメント原料、コンクリート用混和材等に有効利用されている。しかし、依然として排出される石炭灰の実質2割程度は埋立処分されており、また全体の7割近い有効利用先であるセメントは1996年の1億トンをピークに2009年には5,800万トンとほぼ半減に近い急激な減産傾向にあるため、石炭灰の他用途への有効利用方法の拡大が重要な課題である。

そこで、石炭灰有効利用方法として石炭灰原粉を大量に用いた硬化体の製造方法を開発し¹⁾、これまで主に漁場開発を目的とした人工海底山脈用のブロックや藻場礁などの海洋構造物に適用してきた。この石炭灰硬化体は、セメントとフライアッシュ原粉を最適含水比に近い低水粉体比で練り混ぜるもので、練混ぜ直後は湿気のある粉体の状態であるが、振動を与えることによって流体状に性状が変化し(以下、流体化と呼ぶ)、締固めが可能になるという製造上の特徴を有している。この現象を利用すればフライアッシュを多量に使用した硬化体の製造において、単位水量、セメント量、および水粉体比を大幅に低減でき、経済的に品質の高い硬化体の製造が可能となる。また硬化促進剤として無機塩類を添加することにより、石炭灰使用時の弱点である若材令時の強度発現を飛躍的に高めることが可能である。

ただし、この製造方法では、余剰水を極めて少ない状態で水粉体混合物を密に締固めることから、わずかな余剰水量の変化でフレッシュ時の性状が変化する。一方、フライアッシュは一般に球形粒子といわれているものの、石炭の燃焼条件などにより不規則形状のものや粒子が凝集して多孔質な塊として存在する場合があることが知られている。したがって、このような粒子塊が水と接触した場合、一部の水が凝集粒子間に含有された状態となり、練混ぜによる粒子の分散度合いによって、流体化現象に寄与する余剰水量が変化することが予想される。実際のブロック製造工事では練混ぜ時間を3分とし、振動台によって1バッチあたり5～7分程度加振していたが、練混ぜ時間を延長することで流体化に必要な時間を短縮できれば製造サイクルを短縮できる可能性もある。しかし、実際に練混ぜ時間を延長することによる流体化所要時間の短縮や圧縮強度の増加の定量的な評価は出来ておらず、またこの練混ぜ時間の延長などの対応が硬化体の性状に及ぼす影響は十分に把握できていない。

例えば、セメントやスラグといった水硬性のある粉体を低水粉体比で多量に使用する際に発生する自己収縮ひずみはフライアッシュでは小さいという報告もあるが、通常セメント硬化体とは異なり、この石炭灰硬化体では早期の強度発現を得るためにNaClを硬化促進剤として添加しポズラン反応性を高めているため、自己収縮ひずみを増加させる可能性がある。また単位水量がコンクリートの2倍程度あり骨材を使用しないことから、乾燥収縮も大きいことが特徴であるが、この硬化体を適用した人工海底山脈用のブロックは1.6m角の比較的大きな形状であるため、海中に沈設するまでの養生期間中に生じ

る乾燥収縮ひずみがブロックの内部拘束効果によってひび割れ発生原因となる。

しかしながら、さらに石炭灰の有効利用を推進するためには、この硬化体の配合条件や製造方法による各種の品質特性の変化を十分に把握し、同時に施工条件に応じた最適な製造方法、製造サイクルの選定手法を整備することが必要である。また、海洋構造物に適用するにあたり、この硬化体が無機塩類を使用することから懸念される内部鉄筋の腐食に対する検証を行い、長期における鉄筋腐食抵抗性を評価しておくことも重要である。

また、従来の素材に代わって魚礁や藻場礁に適用する場合、その素材の適正を判断する材料として同じ海洋暴露条件化における藻類や岩礁性生物の増加量を用いることが多い。そのため、海洋構造物への適用促進を図るためには、従来のコンクリートや石材などの素材との比較によって生物付着特性を評価しておくことが、海洋構造物に対する適用機会の増加の一助ともなると考えられる。

1.2 本論文の構成

本論文では、まず、従来の製造方法を基本として練混ぜ時間の増減や水粉体比の変化による石炭灰硬化体の圧縮強度および体積変化特性を定量的に評価するとともに、施工条件に応じた硬化体の製造マニュアルを提案した。また暴露試験結果などにより石炭灰硬化体の塩分浸透特性を定量的に評価するとともに、内部鉄筋の腐食状況との関係から、海洋構造物に適用時の長期健全性について検証した。さらに海中での生物付着特性は、暴露試験による付着生物重量の定期的観察により、付着基質としての素材の有効性を評価した。

以下に本論文の構成を述べる。

「第1章 序論」では、社会情勢により副産量の増加と有効利用量の減少が顕著な課題となっている石炭灰を大量に有効利用することが緊急の課題であること背景を述べるとともに、石炭灰硬化体の基本特性と問題点を整理した上で、本研究の目的について概説した。

「第2章 既往の研究」では、石炭灰硬化体の特徴を改めて整理するとともに、粉体材料の取扱いに方法によって使用した材料の性状などが変化する事例を調査した内容を記した。

「第3章 石炭灰を大量使用した硬化体の物理性状」では、従来の配合設計や製造方法を基本とし、練混ぜ時間や水粉体比を変化させた場合のフレッシュ性状および硬化体の物理性状等への影響について検討した。またその効果の原因を調査するとともに、施工条件に応じて最適な配合を選定可能なマニュアルの提案を行った。

「第4章 硬化体の製造条件と体積変化特性の関係」では、第3章と同様に製造条件を変化させた場合に、乾燥収縮や自己収縮など硬化体の体積変化に与える影響を検討した。またその結果をもとに、体積変化特性を考慮した温度応力解析をブロック製作を対象に行い、実大ブロック製造におけるひび割れ発生の可能性について検討した結果を取りまとめた。

「第5章 塩分浸透特性と鉄筋腐食」では、配合上、もともと塩分を含む石炭灰硬化体の内部鉄筋が、海洋構造物として供用期間中健全と判断できることを検証する目的で、鉄筋を埋め込んだ供試体を海水による暴露環境下に設置し、暴露2年までの硬化体や鉄筋の変化を調査した。またその結果から海洋構

造物の供用期間における鉄筋の健全性について予測した。

「第6章 生物付着特性」では、検討対象の素材の種類をさらに増やし、各種素材への海洋生物の付着特性をより詳しく検討して岩礁性生態系形成に寄与する着生生物量の定量評価を行うことを目的として、海洋曝露による生物付着試験を実施した。また石炭灰硬化体は他の素材を混合できることも特徴であることから貝殻やシラスを混合した硬化体、また比較として石材を採用し、同条件での付着量の比較を行った。

「第7章 結論」は、結論として本研究の得られた成果を取り纏めた。

第1章の参考文献

1)福留和人, 長瀧重義, 坂本守, 鈴木達雄, 喜多達夫: 最適含水比近傍で練り混ぜたフライアッシュセメント混合物の振動締固め特性に関する研究, 土木学会論文集, No.627/V-44, pp.55-66, 1999.8

第2章

既往の研究

2.1 概説

本研究の対象である石炭灰硬化体は、石炭灰の有効利用促進・環境保全などの観点から、骨材を使用しないことを原則としている。また、経済的な強度発現や品質向上を目的として、最適含水比付近まで水粉体比を低減することを配合設計の基本としている材料である。

ここでは、石炭灰硬化体の開発に至るまでに検討された製造方法や硬化後の基本特性に関する研究について取りまとめるとともに、粉体材料の状態やその取扱い方法と水との混合後の性状変化に関する研究についても取りまとめた。

2.2 石炭灰を大量使用した硬化体の製造方法と諸特性

2.2.1 硬化促進剤を用いた石炭灰硬化体¹⁾

石炭灰硬化体はセメントの水和反応と石炭灰のポズラン反応が強度発現の基本であるが、硬化促進剤を使用することで、石炭灰の大量使用を可能としていることが特徴の一つである。硬化促進剤としてはアルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物が適用可能であることが明らかとなっている。このことは実用上、練混ぜ水に海水を使用できることで効果があることを示しており、経済的である。また特に NaCl や KCl による初期強度の改善効果が大きいことが明らかとなった。

材齢 28 日で 20N/mm² 程度の圧縮強度が得られるモルタルのセメント添加率は 20~30%、また 1 m³ あたりの石炭灰使用量は 1t 前後とかなり大きいものとなっている。

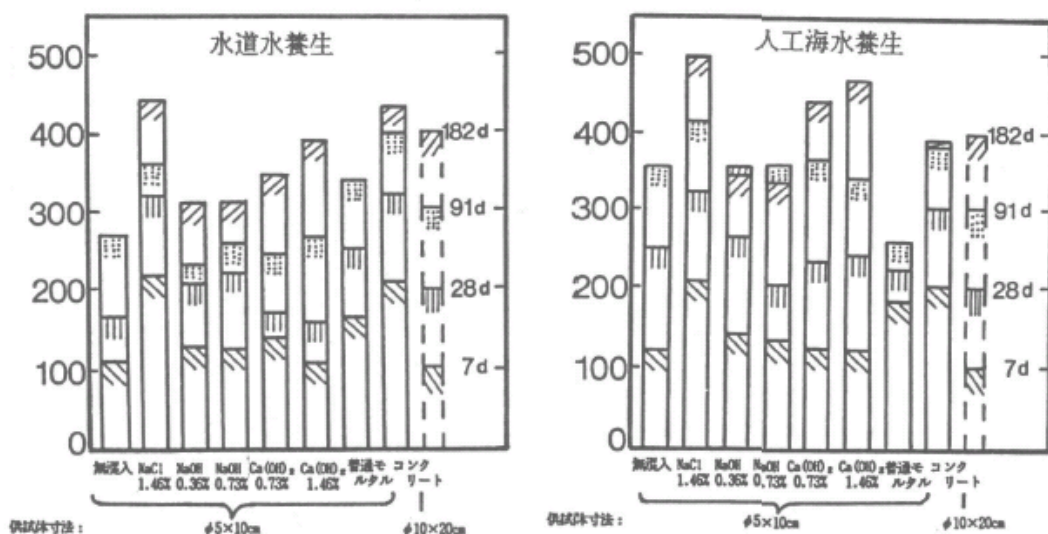


図-2.1 各硬化促進剤使用時の強度発現特性

2.2.2 石炭灰硬化体の最適水粉体比の存在とその予測方法²⁾

石炭灰ごとに調査した，一定の振動条件で締固めた供試体の水粉体比と圧縮強度の関係から，水粉体比が小さいほど高い圧縮強度が得られるとは限らず，圧縮強度が最も高くなる水粉体比（最適水粉体比）が存在する．また，石炭灰の流動特性を簡易に得ることができるとしてフロー試験（JIS R 5201）を実施し，最適水粉体比との関係を比較すると，フロー値が 140mm となる水粉体比と最適含水比の間に極めて良好な相関関係が見られた．このことから粉体の流動特性と最適含水比付近の締固め特性の間には高い相関性があり，フロー試験により容易に最適含水比を求めることが可能となった．

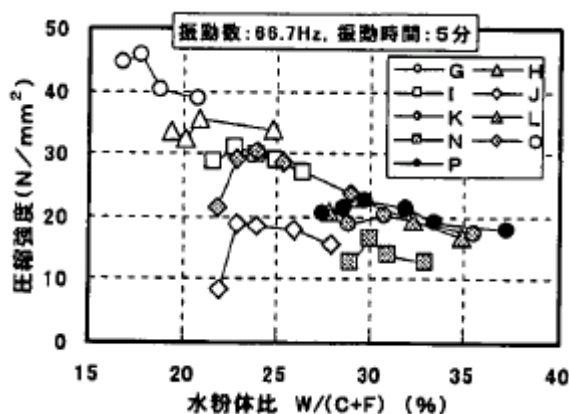


図-2.2 水粉体比と圧縮強度の関係

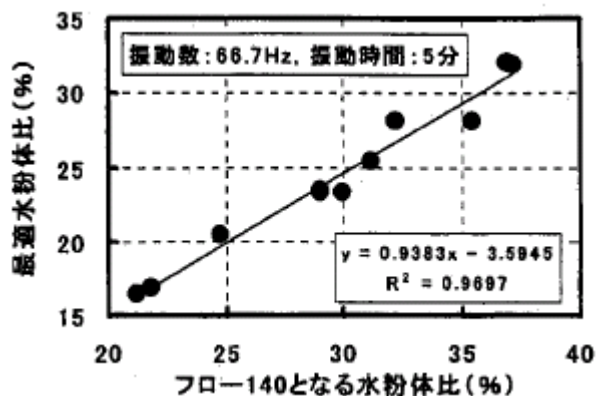


図-2.3 フロー140mm となる水粉体比と最適水粉体比

2.2.3 石炭灰硬化体のセメント添加率の選定方法²⁾

セメント添加率を一定としたときの粉体水比と圧縮強度の関係は，若干のばらつきが見られるが，ほぼ直線関係にあり，実用上は粉体水比によって圧縮強度の予測が可能である．またセメント添加率と圧縮強度の間にはほぼ直線関係があり，目標強度との差に応じてセメント添加率を補正することで，石炭灰の品質に応じた配合選定が可能である．

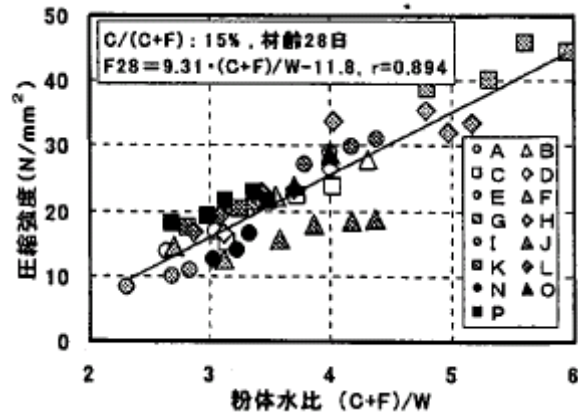


図-2.4 粉体水比と圧縮強度の関係

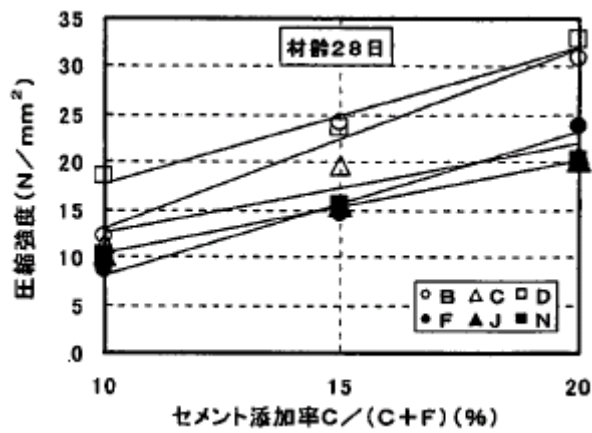


図-2.5 セメント添加率と圧縮強度の関係

2.2.4 石炭灰硬化体のフレッシュ性状³⁾

石炭灰硬化体の凝結時間は始発時間で4～8時間、終結時間で8～14時間であり、石炭灰の大量使用による凝結の遅延は見られない。また、全体的には水粉体比が小さいほど凝結時間は早くなる傾向にある。

断熱温度上昇特性は単位セメント量が $200 \sim 260 kg/m^3$ と比較的小さいにもかかわらず、断熱温度上昇量は圧縮強度とともに増加し、圧縮強度 $20 N/mm^2$ ではおよそ $48^\circ C$ 程度の断熱温度上昇量と大きな値となっている。

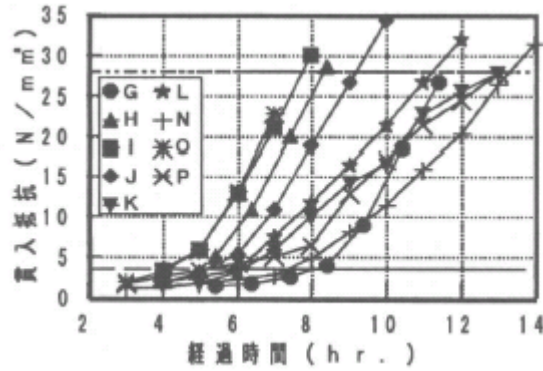


図-2.6 凝結試験結果

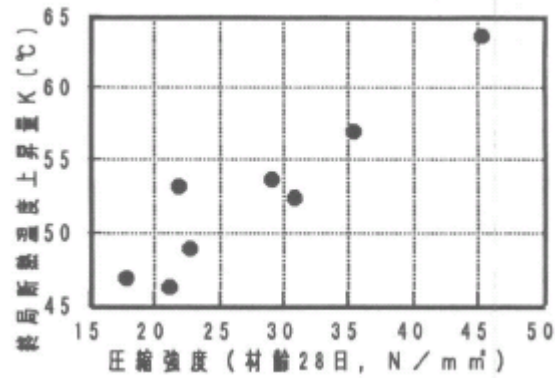


図-2.7 圧縮強度と断熱温度上昇量の関係

2.2.5 石炭灰硬化体の強度、変形特性³⁾

石炭灰を多量に使用していることからポズラン反応が長期にわたって進行するため材齢に伴う強度増進は大きく、長期的にはかなり高い強度が得られる。また圧縮強度と引張強度には高い相関関係があり、一般的なコンクリートと比較するために標準示方書の関係式と比較すると、低強度ではよく一致するが、高強度になると土木学会式よりも低くなっている。

石炭灰硬化体は骨材を使用していないため、静弾性係数は一般のコンクリートよりもかなり小さくなっている。

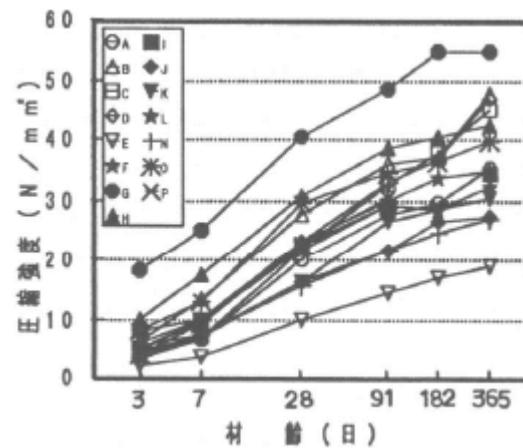


図-2.8 石炭灰硬化体の強度増進

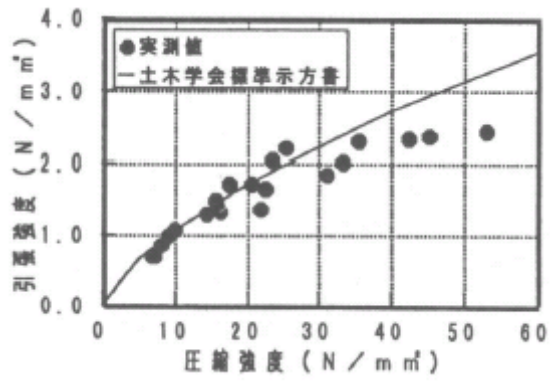


図-2.9 圧縮強度と引張強度の関係

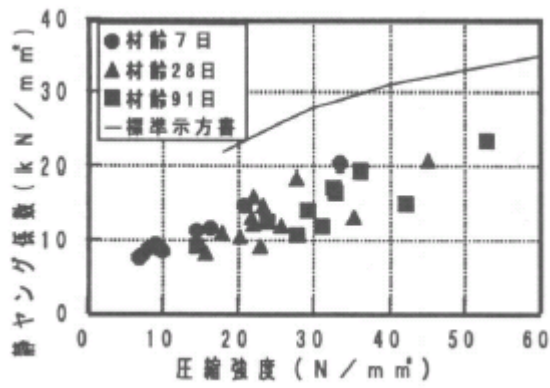


図-2.10 石炭灰硬化体の静弾性係数

2.3 製造方法が及ぼす粉体材料、およびその硬化体品質への効果

2.3.1 セメント粒子と水の混合による凝集状態

セメントを水で練り混ぜると、粒子と粒子の間に水が充填し、セメント粒子表面全体に水が付着している。いくつかの一次粒子が集まると、一次凝集構造をつくる。そして、いくつかの一次凝集が集まると二次凝集構造をつくる。

一次凝集構造は強い凝集構造であり、二次凝集構造は弱い凝集構造である。一次凝集は練混ぜ中に形成され、練混ぜ後からしばらくして二次凝集が形成される。したがって、一次凝集構造はセメントペーストの流動性に大きく影響を与え、セメント粒子がよく分散する場合には、一次凝集構造の粒子個数が少なく、セメントペーストの流動性が高くなる。

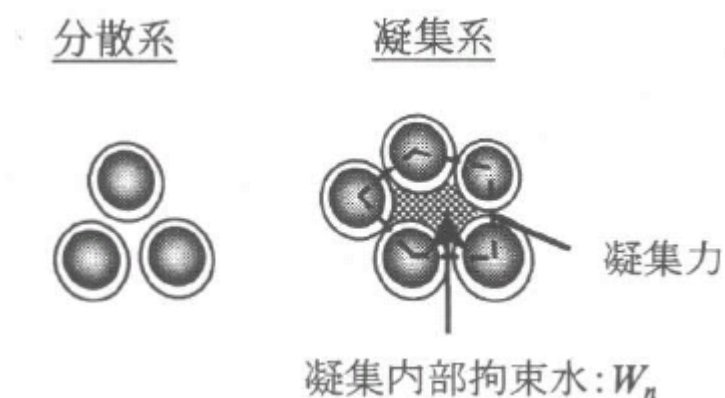


図-2.11 粒子の凝集構造の模式図⁴⁾

2.3.2 ダブルミキシングとその効果

セメントに混合する水の一部を加えて練混ぜた後、次に残りの水を加えて練混ぜることをダブルミキシングという。水量を分割して練り混ぜることによって、最終的な W/C によらずブリージングが最大、最小となる一次水セメント比 (W_1/C) が存在する。最適 W_1/C ではセメント粒子間の引力が最大となる保水塊を形成している状態であり、機械的にこれを破壊するため、攪拌トルクが最大となり、分散性が向上して密度が最大となる。

またセメント粉末度が大きくなると最適 W_1/C が大きくなる傾向があり、また一次練混ぜ時間を長くすると最適 W_1/C の効果はより顕著になることが明らかとなった。

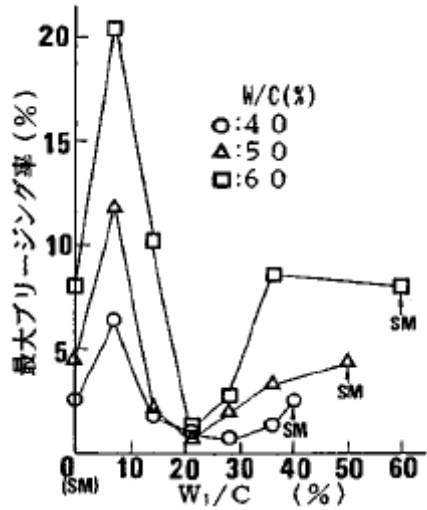


図-2.12 W₁/Cとブリージング率の関係⁵⁾

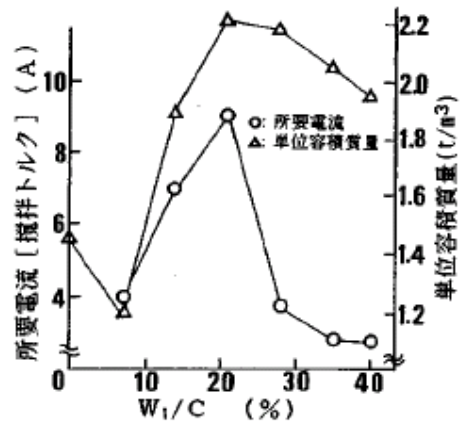


図-2.13 W₁/Cと攪拌トルク, 単位容積質量⁵⁾

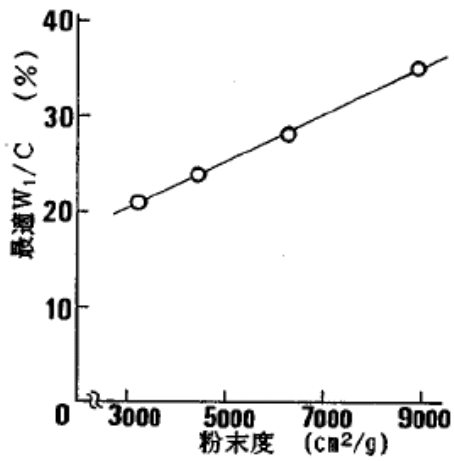


図-2.14 セメント粉末度と最適W₁/Cの関係⁵⁾

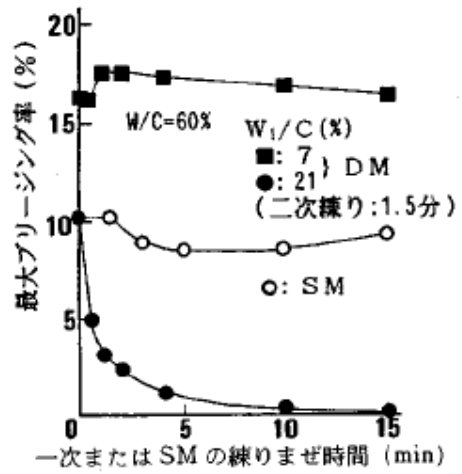


図-2.15 一次練混ぜ時間とブリージング率⁶⁾

2.3.3 フライアッシュのスラリー化による性状変化

フライアッシュを質量比 70~75%程度の水と攪拌、停止を繰り返した場合、6 種類中 4 種類で流動性が向上することが確認された。この理由としては高濃度で長時間攪拌することで粒子の衝突やこすれあい、また一部粒子の破碎による粒度分布の変化などが原因と考えられている。

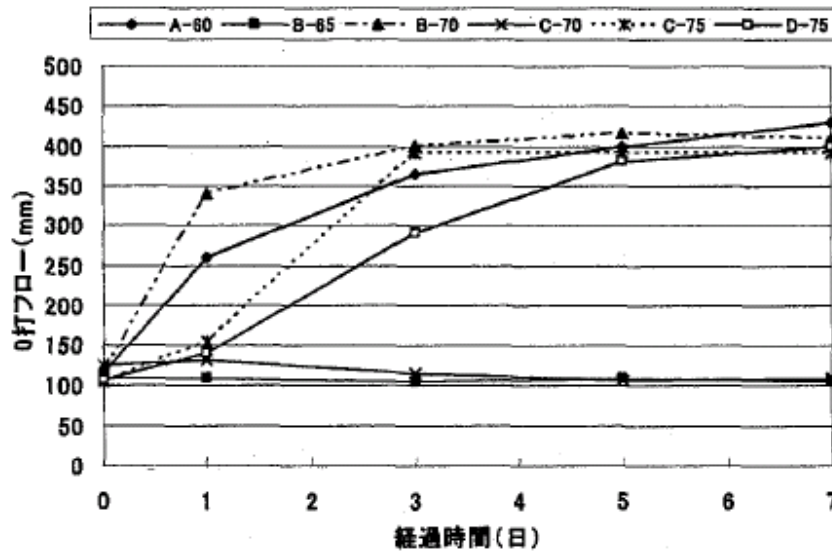


図-2.16 ペーストフローの経時変化⁷⁾

2.3.4 フライアッシュを使用したモルタルの自己収縮

水粉体比が低いセメント硬化体では自己収縮が発生することが知られているが、フライアッシュを混合した場合、自己収縮を低減させる傾向があることが報告されている。

フライアッシュを 60%まで置換したモルタルの自己収縮試験結果によると、フライアッシュの置換率が増加するに従い自己収縮は減少し、60%置換では 2 週間後の自己収縮量が 1/3~1/4 程度まで低減している。要因としては単位セメント量の減少に伴う水和反応の遅延と考えられている。

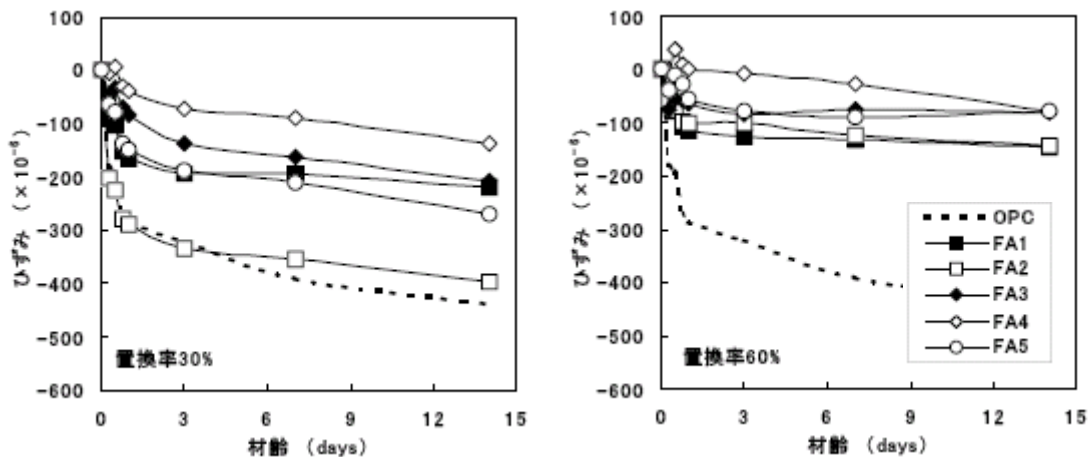


図-2.17 フライアッシュを混合したモルタルの自己収縮⁸⁾

第2章の参考文献

- 1) 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集, vol.9, No.1, pp.211-216, 1987
- 2) 福留和人, 長瀧重義, 坂本守, 鈴木達雄, 喜多達夫: フライアッシュを多量に用いた硬化体の配合設計および品質管理手法に関する研究, 土木学会論文集, No.669/V-50, pp.99-108, 2001.2
- 3) 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, 新潟大学博士論文, 2000.3
- 4) 太田顕, 名和豊春, 大沼博志: セメント粒子の凝集構造とセメントペーストの流動性の関係, コンクリート工学年次論文集, vol.23, No.2, pp.271-276, 2001
- 5) 田澤栄一, 松岡康訓, 金子誠二, 伊東靖郎: ダブルミキシングで作製したセメントペーストの諸性質について, コンクリート工学年次論文集, vol.4, pp.125-128, 1982
- 6) 田澤栄一, 丹義幸: ダブルミキシング効果に関する 2,3 の実験と考察, セメント技術年報, vol.37, pp.209-212, 1983
- 7) 矢ヶ部洋志, 小山智幸, 小山田英弘, 伊藤是清, 松藤泰典, 橋本英二: 無機粉体スラリーの流動性向上効果のメカニズムに関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.669-667, 2008.9
- 8) 堀田智明, 名和豊春: モルタル硬化体の自己収縮に及ぼすフライアッシュ品質の影響, コンクリート工学年次論文集, vol.24, No.4, pp.165-170, 2002

第3章

石炭灰を大量使用した硬化体の物理性状

3.1 概説

著者らは、石炭灰の有効利用方法として、石炭灰（フライアッシュ原粉）を多量に使用した硬化体を開発し¹⁾（以下、石炭灰硬化体と呼ぶ）、主に漁場開発を目的とした人工海底山脈用のブロックや藻場礁などの海洋構造物に適用してきた。この石炭灰硬化体は、セメントとフライアッシュ原粉を最適含水比に近い低水粉体比で練り混ぜるもので、練混ぜ直後は湿気のある粉体の状態であるが、振動を与えることによって流体状に性状が変化し（以下、流体化と呼ぶ）、締固めが可能になるという製造上の特徴を有している。この現象を利用すればフライアッシュを多量に使用した硬化体の製造において、単位水量、セメント量、および水粉体比を大幅に低減でき、経済的に品質の高い硬化体の製造が可能となる。ただし、この製造方法では、余剰水を極めて少ない状態で水粉体混合物を密に締固めることから、わずかな余剰水量の変化でフレッシュ時の性状が変化する。一方、フライアッシュは一般に球形粒子といわれているものの、石炭の燃焼条件などにより不規則形状のものや粒子が凝集して多孔質な塊として存在する場合があることが知られている。したがって、このような粒子塊が水と接触した場合、一部の水が凝集粒子間に含有された状態となり、練混ぜによる粒子の分散度合いによって、流体化現象に寄与する余剰水量が変化することが予想される。実際のブロック製造工事では練混ぜ時間を3分とし、振動台によって5~7分程度加振していたが、練混ぜ時間を延長することで流体化に必要な時間を短縮できれば製造サイクルを短縮できる可能性もある。

既往の研究において、実際に練混ぜ時間を延長することにより、流体化所要時間の短縮や圧縮強度の増加が認められたことを報告したが、この練混ぜ時間の延長などの対応が硬化体の性状に及ぼす影響は十分に把握できていない。

本研究では、石炭灰の品質とその効果の関係を調査するとともに、流体化時間を短縮する目的に対し、水粉体比を増加させた場合と練混ぜ時間を延長した場合の石炭灰硬化体の性状について比較検討したものである。

3.2 実験概要

3.2.1 使用材料

使用した13種類の石炭灰の品質を表-3.1に示す。これらの石炭灰は石炭火力発電所から採取された石炭灰原粉であり、これらのうちG1とG2、およびH1とH2については同時期に発生した石炭灰で、採取した集塵機の位置のみが異なるものであるため、化学成分はほぼ同等であった。

石炭灰の粒度分布を図-3.1, 3.2 に示す。概ね 10^4nm をピークに $10^2\sim 5\times 10^5\text{nm}$ 程度の範囲で粒径が分布している。また石炭灰の灰種としてみても全体がひとつの分布ではなく複数のピークを持つ複雑な粒度分布となっている石炭灰が多い傾向にある。

またセメントは普通ポルトランドセメントを使用し、NaCl は石炭灰硬化体の硬化促進を図るための混和剤であり、実施工で用いる海水に見立てて、NaCl を単位水量の 3.3% 添加した。

表-3.1 石炭灰の品質

石炭灰	比重	平均直径 ($\times 10^3\text{nm}$)	主要化学成分(%)				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
A	2.27	10.0	56.4	24.1	10.0	4.5	ND
B	2.21	9.6	55.2	28.4	6.6	4.6	ND
C	2.27	16.5	67.4	14.3	5.2	6.2	1.6
D	2.27	10.2	55.9	25.9	8.3	4.4	ND
E	2.23	15.2	59.2	20.7	10.5	4.1	0.3
F	2.16	18.4	61.6	21.4	7.8	4.3	ND
G1	2.32	19.8	53.7	22.4	13.4	3.1	0.7
G2	2.28	15.6	53.4	22.7	13.3	2.9	0.9
H1	2.26	25.7	55.7	19.2	10.7	7.4	1.7
H2	2.32	14.7	55.7	19.4	10.7	7.6	1.6
J	2.21	17.3	44.8	22.8	10.9	4.9	ND
K	2.21	15.1	49.5	20.8	9.8	1.8	ND
L	2.25	5.3	44.7	21.2	11.7	4.1	ND

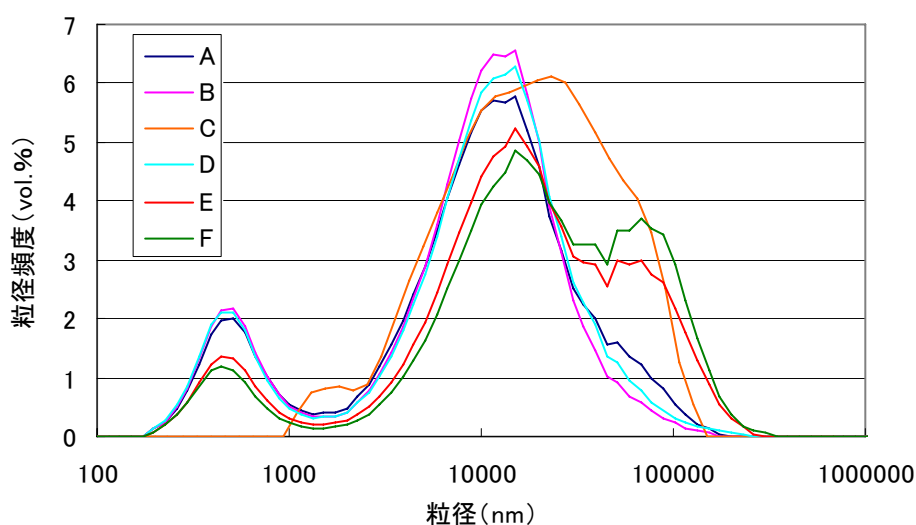


図-3.1 使用石炭灰の粒度分布 (石炭灰 A~F)

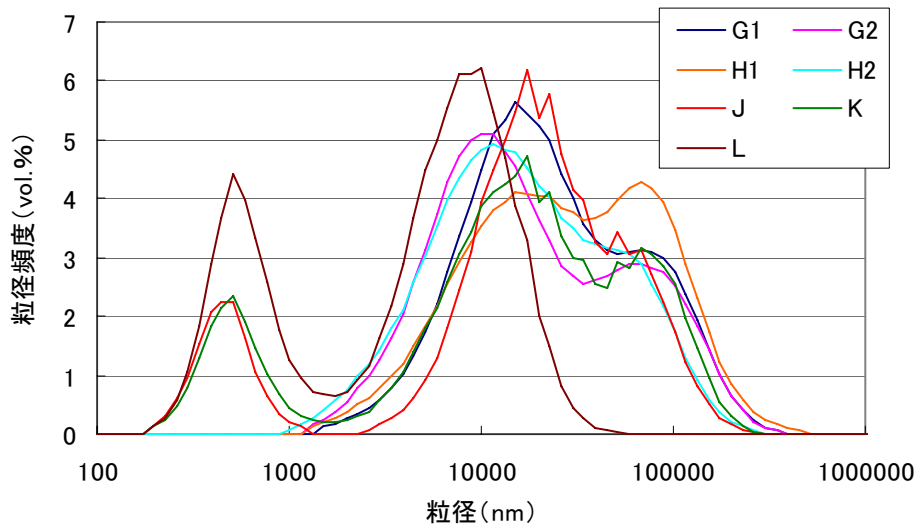


図-3.2 使用石炭灰の粒度分布（石炭灰 G1~L）

3.2.2 配合選定方法

本研究では石炭灰のみのフロー試験を行い、同じフロー値 140mm を得るための水粉体比（以下 WF140）を種類の異なる 13 種類の石炭灰について調査した。（写真-3.1）

これらの石炭灰を使用し、いずれの灰を使用した場合もセメント置換率を 15% に固定した上で最適含水比付近から徐々に水粉体比を増加させて練り混ぜ、各灰における水粉体比と流体化時間の関係を調査し、流体化時間が 2 分程度となるように基本配合を選定した。ここで練混ぜは、一次練混ぜとして低速（160rpm）で 1 分間練混ぜた後、手早く内部の掻き落としを行い、二次練混ぜとして中速（216rpm）で 2 分間実施した。

本試験で選定した示方配合を表-3.2 に示す。ここでそれぞれの配合記号は、（灰種）-（練混ぜ時間）-（設定流体化時間）の順で表記している。練混ぜ時間を 1 分、5 分あるいは 10 分と変化させるケースの配合は、この 2 分混練で流体化時間が 120 秒となる配合で実施したため、表-3.2 中では設定流体化時間は 120 秒のまま表記しているが、実際には練混ぜ時間によって流体化時間は異なる。また B, E, F を除く 7 種類の石炭灰を使用するケースでは、同様の手順で流体化時間が 60 秒、20 秒となるように水粉体比を増加させて選定した配合も選定し、その性状についても併せて検討した。いずれの配合も 22~32% 程度と極めて低い水粉体比であった。



写真-3.1 フロー試験状況

表-3.2 選定した石炭灰の示方配合

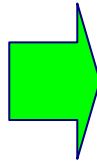
石炭灰	配合記号	練混ぜ 時間 (min)	設定流体化 時間 (sec)	水粉体比 W/(C+F) (%)	単位量(kg/m ³)			
					W	C	F	NaCl
A	A-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	24.7	358	217	1231	11.8
	A-2-60	2	60	25.0	361	217	1227	11.9
	A-2-20	2	20	25.4	365	215	1220	12.0
B	B-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	25.9	364	211	1194	12.0
C	C-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	26.3	372	213	1204	12.3
	C-2-60	2	60	26.7	376	211	1198	12.4
	C-2-20	2	20	27.3	381	209	1185	12.6
D	D-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	26.6	375	212	1199	12.4
	D-2-60	2	60	27.2	380	210	1188	12.5
	D-2-20	2	20	28.1	388	207	1173	12.8
E	E-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	28.3	386	205	1159	12.7
F	F-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	31.1	401	193	1095	13.2
G1	G1-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	22.0	336	229	1300	11.1
	G1-2-60	2	60	22.8	345	227	1286	11.4
	G1-2-20	2	20	24.1	357	222	1258	11.8
G2	G2-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	23.5	348	222	1256	11.5
	G2-2-60	2	60	24.0	353	220	1248	11.6
	G2-2-20	2	20	24.8	360	218	1232	11.9
H1	H1-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	30.3	404	200	1134	13.3
	H1-2-60	2	60	30.8	409	199	1128	13.5
	H1-2-20	2	20	31.7	415	197	1113	13.7
H2	H2-1,2,5,10-120	1,2,5,10	120	25.7	372	217	1230	12.3
	H2-2-60	2	60	26.3	377	215	1218	12.4
	H2-2-20	2	20	27.1	384	212	1204	12.7
J	J-2,5,10-120	2,5,10	120	23.4	341	219	1238	11.3
K	K-2,5,10-120	2,5,10	120	23.6	343	218	1235	11.3
L	L-2,5,10-120	2,5,10	120	21.6	327	227	1287	10.8

3.2.3 流体化時間の定義

本試験における流体化時間とは、モルタルミキサにより練り混ぜた試料をミキサボウルのまま振動台（振動数 60Hz, 両振幅 1.0mm, 最大加速度 71.1m/s²）上で加振することにより試料中の水分が 3 次元的に連続した状態になり、目視によって試料全体が光沢のあるプリン状に締固まるまでの加振時間と定義した。なお、既往の研究において振動数を変化させた場合、流体化する時間におおきな差はなかったことから振動数は本試験においては固定して実施した。



加振前の状態



流体化完了時の状態

写真-3.2 流体化判定時の状況

3.2.4 供試体製造方法

本試験での練混ぜは、配合選定時と同様に、全試料をモルタルミキサに投入後、低速（160rpm）で1分間混練した後、手早く内部の掻き落としを行い、中速（216rpm）で2分間混練した。練混ぜ時間の変更は、この中速での時間を1、5、10分とするもので、練混ぜ終了後に振動台を用いて締固め、練混ぜ時間変更後の流体化時間の測定および供試体の作製を行った。圧縮強度試験用供試体は $\phi 5 \times 10\text{cm}$ とし、養生方法は、打設後の型枠を材齢7日までポリエチレンフィルムで密封し、その後脱型して標準水中養生を開始した。

3.3 試験結果および考察

3.3.1 選定配合

表-3.2 に示す本試験で選定した配合において，設定流体化時間を 120 秒とした標準配合に対し，流体化時間を 60 秒，20 秒と水粉体比を増加させた配合を選定したが，石炭灰ごとに流体化時間 120 秒に対する水粉体比の差で整理したものが図-3.3，また標準配合での水粉体比と流体化時間 20 秒に調整するために必要な水粉体比の関係を示したものが図-3.4 である。

これらの図から，流体化時間を調整するために必要な水粉体比は石炭灰によって異なり，120 秒から 20 秒に変化させる場合で 0.7%~2.1%と大きな差があり，またその差は標準配合での水粉体比には全く関係ないことがわかる。よって，実際に流体化時間の設定を変更する場合には，その都度試験により水粉体比との相関を事前に調査する必要がある。

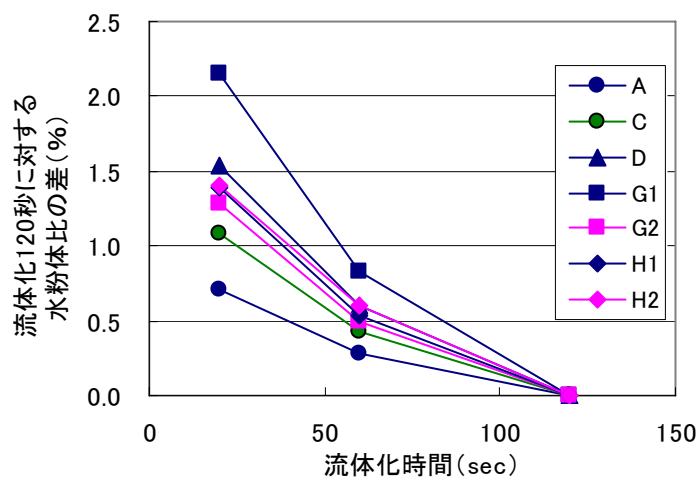


図-3.3 流体化時間を調整するのに必要な水粉体比の差

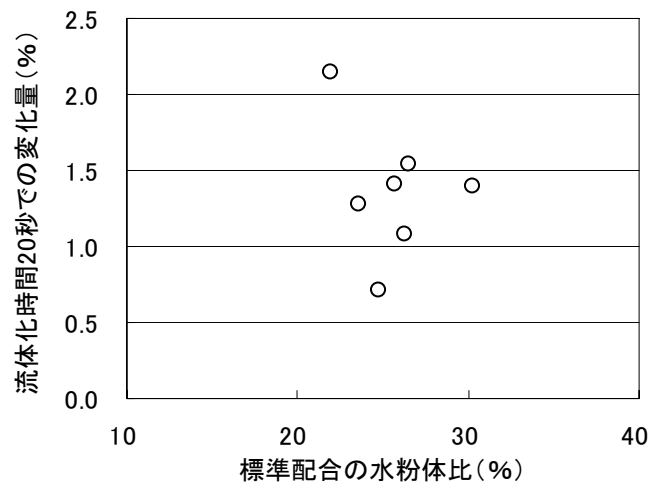


図-3.4 標準配合の水粉体比と流体化時間 20 秒への調整に必要な水粉体比の差

3.3.2 流体化時間

練混ぜ時間を変化させた場合の流体化時間の変化を図-3.5 に示す。練混ぜ時間を 1 分にした場合はバラツキが大きいものの標準の 2 分混練よりも増加傾向にあり、中には約 1.9 倍となるケースもあった。また、練混ぜ時間を延長するに従って流体化時間は減少する傾向にあり、実測時間の平均値は 2 分混練で 122 秒に対し、5 分混練で 58 秒、10 分混練で 35 秒へと短縮した。これは、石炭灰などの凝集粒子間に存在した水分が、粒子の分散とともに自由水として流体化に寄与するようになったことによると考えられる。

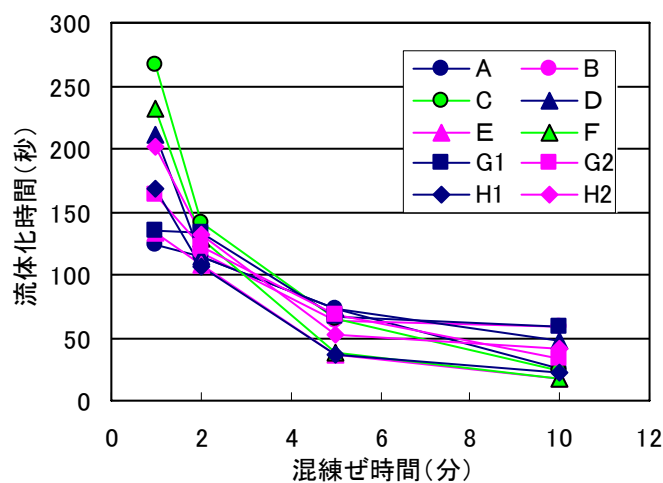


図-3.5 練混ぜ時間による流体化時間の変化

3.3.3 凝結始発時間

凝結始発時間の測定結果を図-3.6, 3.7 に示す。練混ぜ時間を変化させたケースではばらつきはあるものの、10分程度まで延長すると、始発時間は若干減少する傾向が伺えた。逆に設定流体化時間を水粉体比の増加によって短縮したケースでは、流体化時間の短縮に伴い15分から70分程度始発時間が遅延する結果となった。練混ぜ時間10分のケースは前述のように平均流体化時間が35秒であり、水粉体比の増加によって流体化時間を20秒に短縮したケースと実際の流体化時間に大きな差はなかったが、凝結時間に関しては相反する傾向となった。これは、練混ぜ時間を延長することにより流体化時間を短くさせた場合には、セメントを含む石炭灰粒子の分散が促進され、反応が促進されたためであると考えられる。

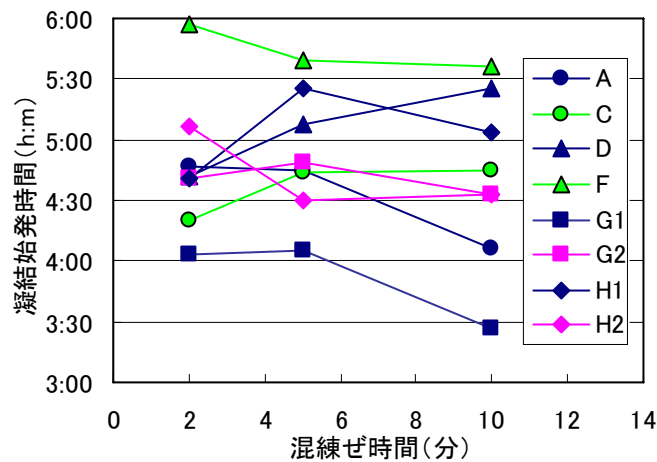


図-3.6 練混ぜ時間による凝結始発時間の変化

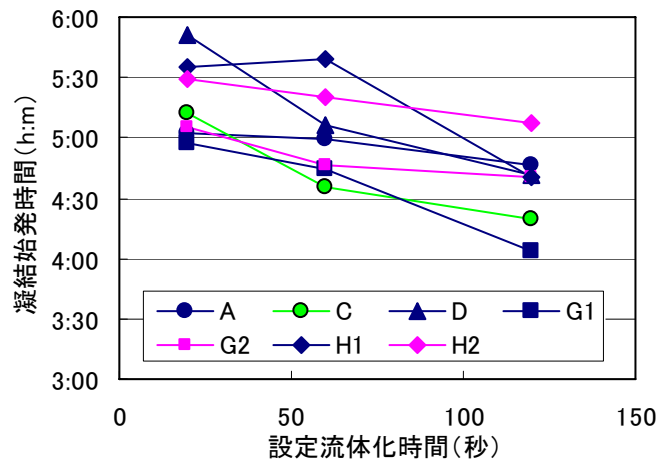


図-3.7 設定流体化時間における凝結始発時間の変化

3.3.4 圧縮強度

図-3.8～3.10 に材齢 7, 28, 91 日の圧縮強度を練混ぜ時間 2 分の圧縮強度に対する増減率と練混ぜ時間との関係を示す。練混ぜ時間 1 分ではばらつきがあり明確な傾向はなかったが、標準練混ぜ時間以上に練混ぜ時間を延長するのに伴い、圧縮強度は全体的に増加する傾向にあった。特に練混ぜ時間を 2 分から 10 分にした場合、通常の管理材齢である材齢 28 日では、圧縮強度が 1.1～1.7 倍程度と非常に大きく増加する配合が多かった。ただし、配合によっては 5 分混練時に既に 1.4 倍程度の高い強度増加を示すものや、ほとんど強度増加が見られないものもあった。

これらの強度増加は凝結等と同様に、練混ぜ時間の延長による石炭灰やセメントの粒子の分散が主原因であり、その凝集状態や量によってその強度増加の程度が異なるものと推測される。

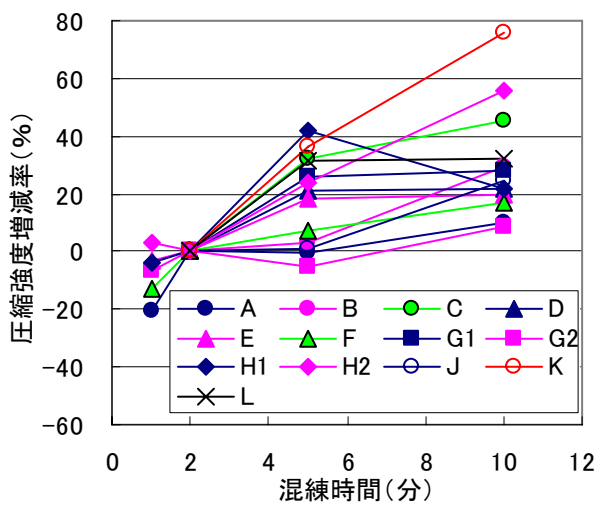


図-3.8 練混ぜ時間による圧縮強度の増加率
(材齢 7 日)

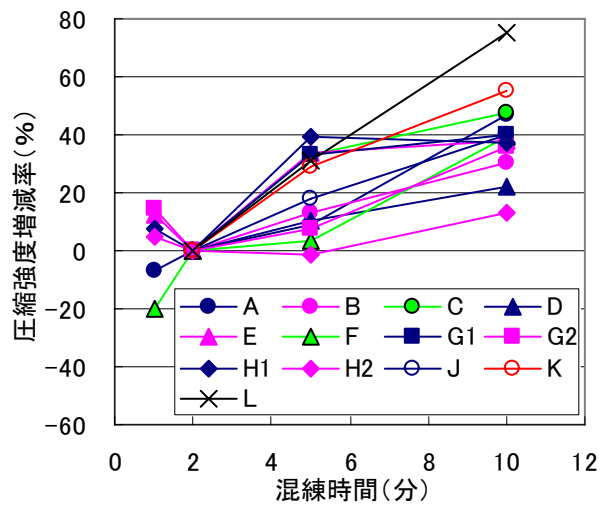


図-3.9 練混ぜ時間による圧縮強度の増加率
(材齢 28 日)

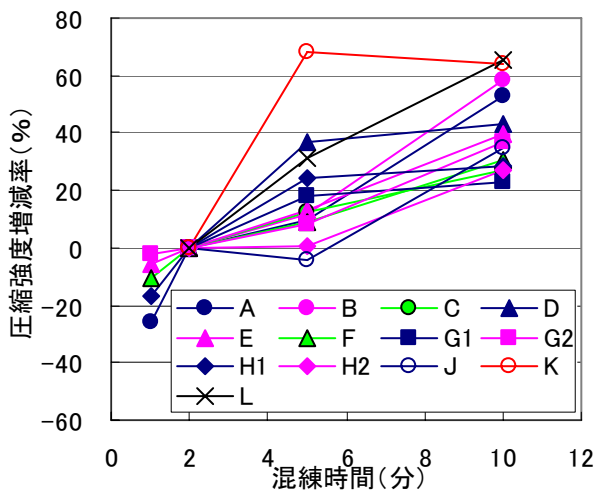


図-3.10 練混ぜ時間による圧縮強度の増加率
(材齢 91 日)

3.3.5 単位体積質量

図-3.11～3.13は練混ぜ時間を変化させた場合の、練混ぜ2分の単位体積質量に対する増減率の関係である。一部大きく変動した供試体もあったが、圧縮強度の場合のような全体的な増加傾向は認められず、特に練混ぜ5分程度まではばらついている。5分以降では大きな変動はなく、全体的には若干ながら単位体積質量は増加する傾向にあるといえる。また特に材齢による変化も認められない。

これは流体化時間が練混ぜ時間とともに短縮することによって試料の流動性が向上し、試料中へ残留する気泡の巻き込み量が安定することで得られた傾向であると考えられる。

また単位体積質量が減少しているにもかかわらず、圧縮強度は増加していることから、図-3.6～3.8で示した圧縮強度の増加は単位体積質量に現れるような充填性が主要因ではないと思われる。

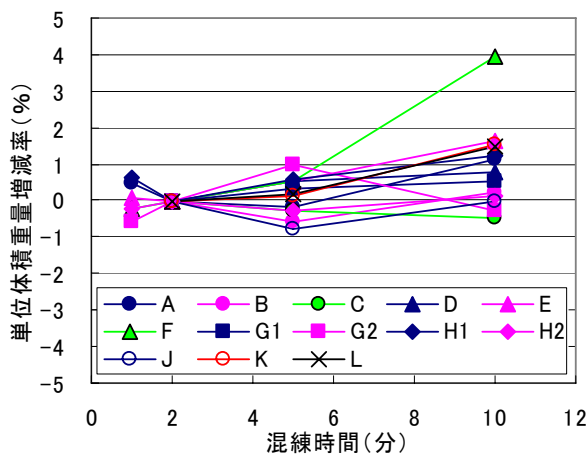


図-3.11 練混ぜ時間と単位体積質量の増加率
(材齢7日)

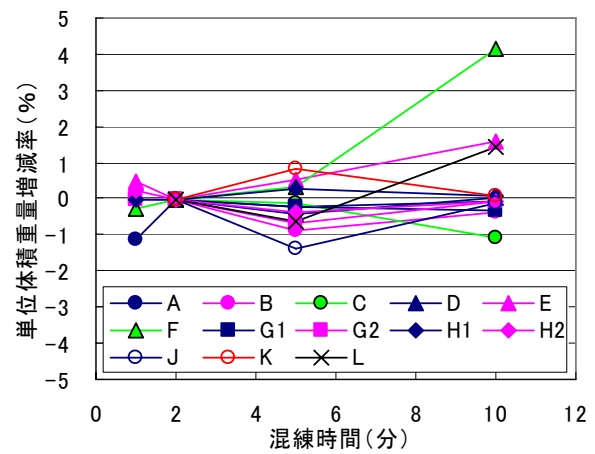


図-3.12 練混ぜ時間と単位体積質量の増加率
(材齢28日)

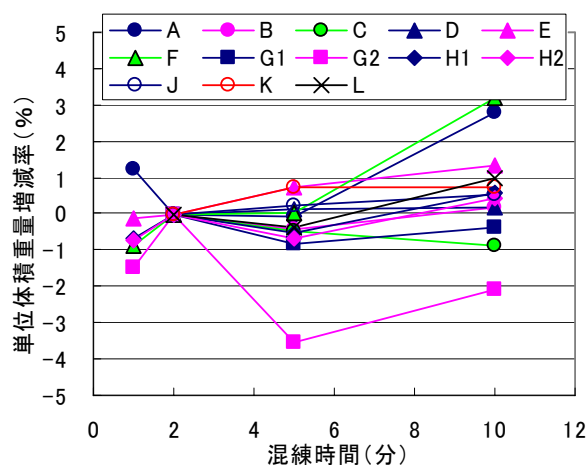


図-3.13 練混ぜ時間と単位体積質量の増加率 (材齢91日)

3.3.6 細孔組織

材齢 7 日および 28 日における石炭灰硬化体の細孔径分布を図-3.14, 3.15 に示す。

石炭灰硬化体の細孔径分布は、種類によって 1,000nm 前後に若干の空隙を有するものがあるが、基本的には 200nm 以下の細孔直径の空隙が全空隙の 80~90%を占め、20~30nm にピークを持つ分布をしていることが特徴である。また骨材を使用せず単位水量が大きな配合であることから全細孔容積も通常のコンクリートやモルタルに比べ 2,3 倍と大きな値となっている。

材齢 28 日での細孔径分布測定結果のうち、全細孔容積と平均細孔直径を標準硬化体（混練 2 分、流体化 120 秒）に対する増減率で表し、硬化体の作製条件ごとに比較したものが図-3.16, 3.17 である。硬化体によってばらつきはあるが、練混ぜ時間の延長によって全細孔容積、平均直径ともに概ね減少傾向にあり、混練 10 分の時点での 7 種類の平均値は細孔容積で 4.3%、細孔直径で 6.8%減少していた。これは、練混ぜ時間の延長により粒子の分散性が向上したことで、空隙もより小径に分割されたことによると考えられる。一方、水粉体比によって流体化時間を短縮したケースでは一様な傾向にはなっていないが、流体化時間を 20 秒まで短縮したケースでの平均値は細孔容積で 3.1%、細孔直径で 4.6%増加していた。これについては、水粉体比の増加によって余剰水量が増加するため、これに比例して空隙も増加したものと思われる。

条件の異なる硬化体における細孔径分布の比較の一例として、石炭灰 D のピーク周辺の分布形状を図-3.18 に示す。標準硬化体（D-2-120）から見ると、練混ぜ時間を延長した D-5-120 や D-10-120 の分布は細孔径が小さくなる方向にシフトしているのに対して、水粉体比を増加した D-2-60 や D-2-20 は逆に大径へとシフトしていることが認められる。以上のことから、見掛けの流体化時間がほぼ同様であっても、練混ぜ時間を延長することによって作製した硬化体は、より緻密で均質な組織となると判断される。

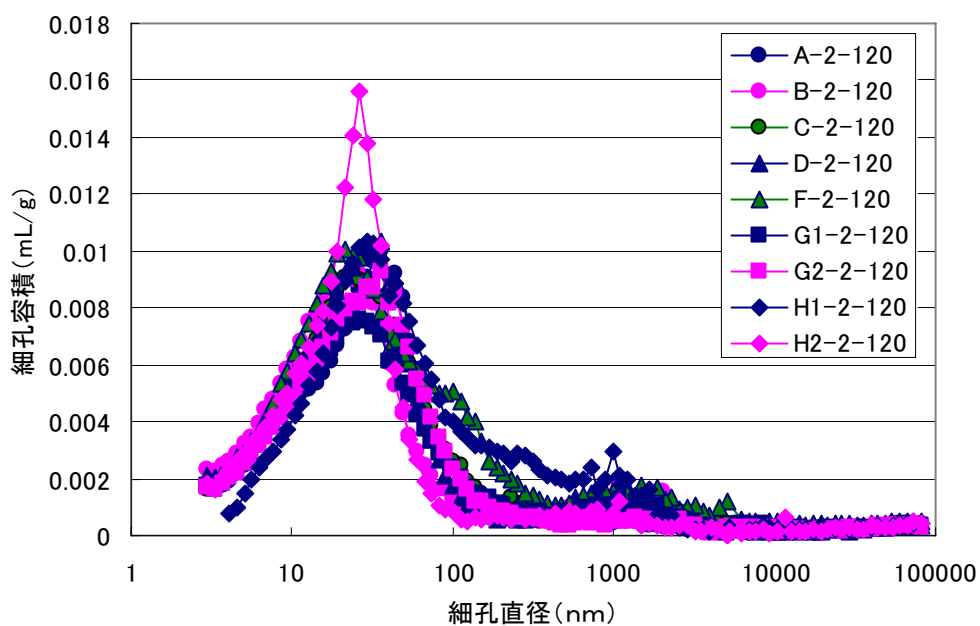


図-3.14 標準配合の細孔径分布（材齢 7 日）

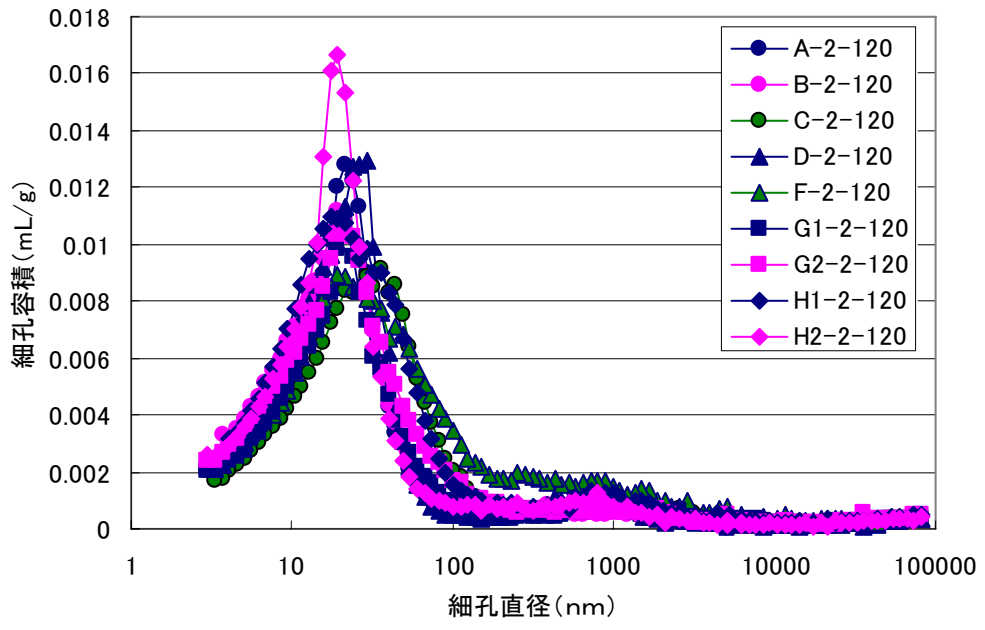


図-3.15 標準配合の細孔径分布 (材齢 28 日)

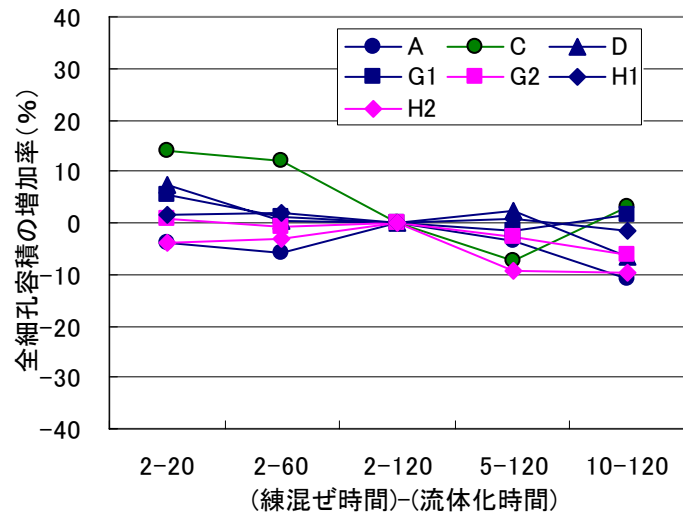


図-3.16 製造条件による全細孔容積の増減

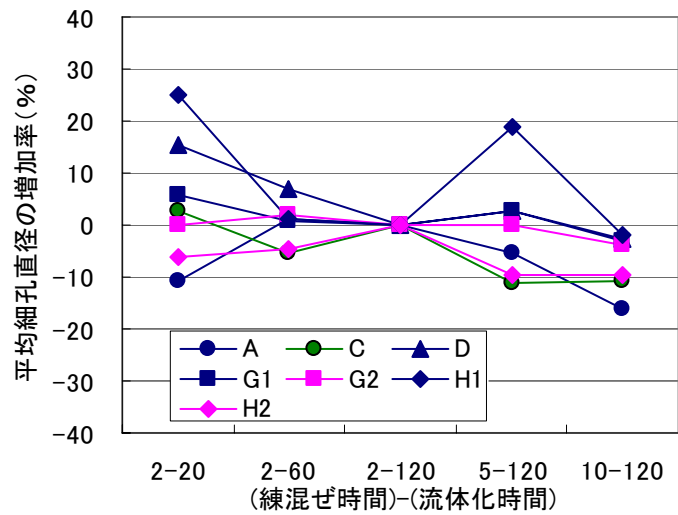


図-3.17 製造条件による平均細孔直径の増減

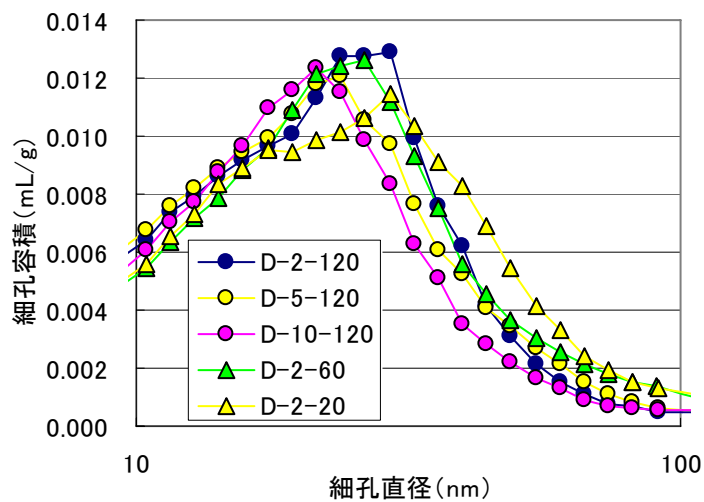


図-3.18 製造条件による細孔径分布の変化例 (石炭灰D)

3.3.7 細孔径分布の回帰分析と製造条件の関係

3.3.7.1 分布関数への回帰分析

細孔径分布を表現する関数はいくつか報告されているが、図-3.14, 15 で示した分布形状から、細孔をそれぞれ粒子とみなし、粉碎物や粉塵の粒度分布を表す関数として使用されている Rosin-Rammler 分布を元に回帰式を設定した。

Rosin-Rammler 分布は積算ふるい上質量による累積質量分布関数であり、下記のように示される。

$$R(Dp) = 100 \exp(-bDp^n)$$

ここに、 $R(Dp)$: 積算ふるい上質量 (%)

Dp : 粒径 (nm)

b, n : 定数

この関数をもとに、細孔容積の関数とするため、下記のように変形した。

$$R(Dp) = a \times \exp(-bDp^n) + c \times Dp$$

ここに、 a : ピーク部分の細孔容積 (mL/g)

c : ピーク部分より大径の細孔容積をあらわす係数

回帰式による計算値と実測値の比較例を図-3.19, 20 に、またその係数を表-3.3 に示す。この回帰式により、ほぼ細孔径分布は再現できているとみなすことが出来る。

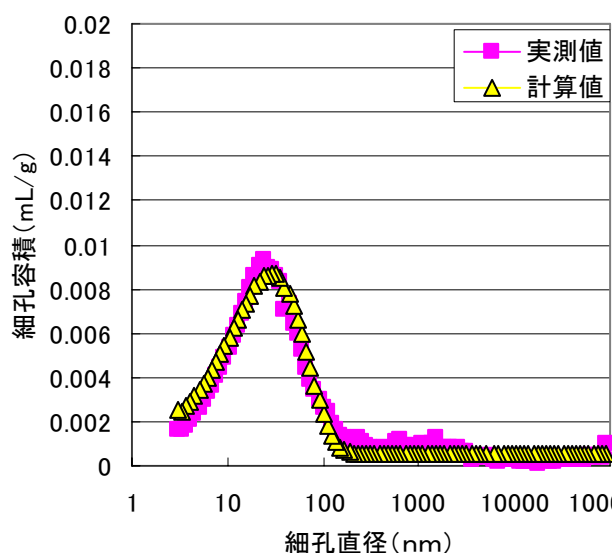


図-3.19 計算値と実測値の比較例 (石炭灰 C)

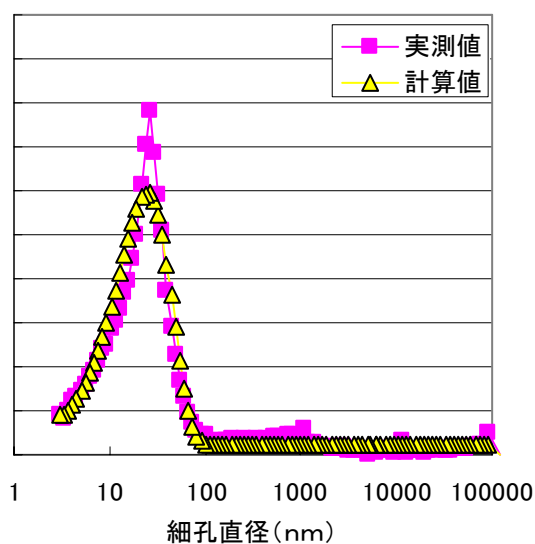


図-3.20 計算値と実測値の比較例 (石炭灰 H2)

表-3.3 回帰結果における係数一覧

	灰種	2分				5分				10分				60秒				20秒			
		a	b	n	c	a	b	n	c	a	b	n	c	a	b	n	c	a	b	n	c
材 齢 7 日	A	0.191	0.0149	1.181	0.00035	0.171	0.0030	1.821	0.00050	0.172	0.0034	1.816	0.00038	0.195	0.0092	1.434	0.00040	0.193	0.0083	1.441	0.00056
	B	0.185	0.0268	1.151	0.00060	0.173	0.0198	1.296	0.00081	0.172	0.0133	1.439	0.00039								
	C	0.199	0.0245	1.085	0.00053	0.186	0.0091	1.417	0.00032	0.203	0.0190	1.171	0.00044	0.198	0.0167	1.175	0.00039	0.215	0.0225	1.051	0.00050
	D	0.203	0.0153	1.228	0.00059	0.207	0.0153	1.234	0.00050	0.195	0.0093	1.409	0.00049	0.222	0.0088	1.355	0.00048	0.222	0.0119	1.272	0.00054
	F	0.213	0.0410	0.928	0.00086	0.241	0.0334	0.965	0.00033	0.229	0.0372	0.961	0.00037								
	G1	0.171	0.0258	1.072	0.00054	0.172	0.0165	1.178	0.00044	0.169	0.0250	1.054	0.00046	0.184	0.0284	1.012	0.00050	0.188	0.0213	1.091	0.00043
	G2	0.191	0.0184	1.140	0.00036	0.194	0.0189	1.138	0.00046	0.184	0.0144	1.254	0.00045	0.196	0.0130	1.286	0.00039	0.203	0.0111	1.254	0.00038
	H1	0.224	0.0258	0.992	0.00076	0.227	0.0272	0.971	0.00078	0.231	0.0327	0.916	0.00065	0.231	0.0364	0.880	0.00070	0.221	0.0235	1.005	0.00075
	H2	0.198	0.0067	1.532	0.00042	0.201	0.0055	1.581	0.00038	0.182	0.0032	1.798	0.00032	0.193	0.0023	1.793	0.00051	0.205	0.0019	1.793	0.00045
材 齢 28 日	A	0.180	0.0108	1.479	0.00038	0.167	0.0054	1.783	0.00044	0.164	0.0059	1.791	0.00027	0.163	0.0036	1.812	0.00042	0.177	0.0047	1.821	0.00029
	B	0.186	0.0160	1.369	0.00039	0.185	0.0148	1.403	0.00039	0.190	0.0119	1.512	0.00036								
	C	0.186	0.0159	1.184	0.00042	0.176	0.0089	1.411	0.00030	0.184	0.0106	1.399	0.00051	0.200	0.0117	1.294	0.00054	0.202	0.0130	1.235	0.00061
	D	0.188	0.0056	1.626	0.00040	0.183	0.0067	1.594	0.00056	0.169	0.0052	1.708	0.00047	0.180	0.0041	1.703	0.00051	0.188	0.0058	1.543	0.00064
	F	0.196	0.0304	1.013	0.00086	0.228	0.0170	1.179	0.00043	0.225	0.0162	1.227	0.00029								
	G1	0.160	0.0138	1.373	0.00039	0.153	0.0119	1.420	0.00044	0.164	0.0125	1.420	0.00036	0.161	0.0078	1.571	0.00041	0.158	0.0094	1.487	0.00058
	G2	0.195	0.0242	1.183	0.00043	0.190	0.0063	1.600	0.00038	0.183	0.0071	1.601	0.00036	0.194	0.0162	1.293	0.00041	0.197	0.0088	1.492	0.00040
	H1	0.225	0.0232	1.170	0.00061	0.217	0.0202	1.204	0.00074	0.231	0.0207	1.202	0.00046	0.235	0.0192	1.217	0.00053	0.226	0.0215	1.173	0.00062
	H2	0.202	0.0028	1.925	0.00047	0.193	0.0006	2.543	0.00025	0.192	0.0006	2.527	0.00027	0.203	0.0007	2.422	0.00034	0.207	0.0007	2.441	0.00024

3.3.7.2 各係数と製造条件の関係

材齢 28 日における各係数と製造条件の関係を図-3.21~23 に示す。このうち係数 n は分布の範囲を示しており、練混ぜ時間の増加とともに若干増加する傾向にあった。また 5 分から 10 分への間ではほとんど変化はなかった。係数 b も同様に 5 分以上の練混ぜ時間では変化しなかったことから、細孔径分布としては 5 分以上の練混ぜで安定した組織を得ることが出来ると判断できる。また水粉体比の増加により流体化時間を増加させた場合には、標準の 120 秒から 60 秒に短縮することで n が大きくなり、細孔径が集中するように若干急な分布形状になることがわかる。またさらに 20 秒まで短縮させた場合はあまり変化は認められなかった。

これは、練混ぜ時間の増加だけでなく水粉体比の増加によっても同様な傾向が認められることから、流体化時間が短縮することで得られる振動締め時の流動性の向上によって、硬化体における粒子充填の均一性が高まったことによると推測される。

係数 c はより大径の毛細管空隙の量を示す係数であるが、練混ぜ時間の増加とともに概ね減少する傾向にあり、緻密な組織へと変化していくことがこの回帰式からも確認することが出来た。また流体化時間を短縮させた場合には、係数が減少するものと増加するものに分かれており、一律の傾向は確認できなかった。

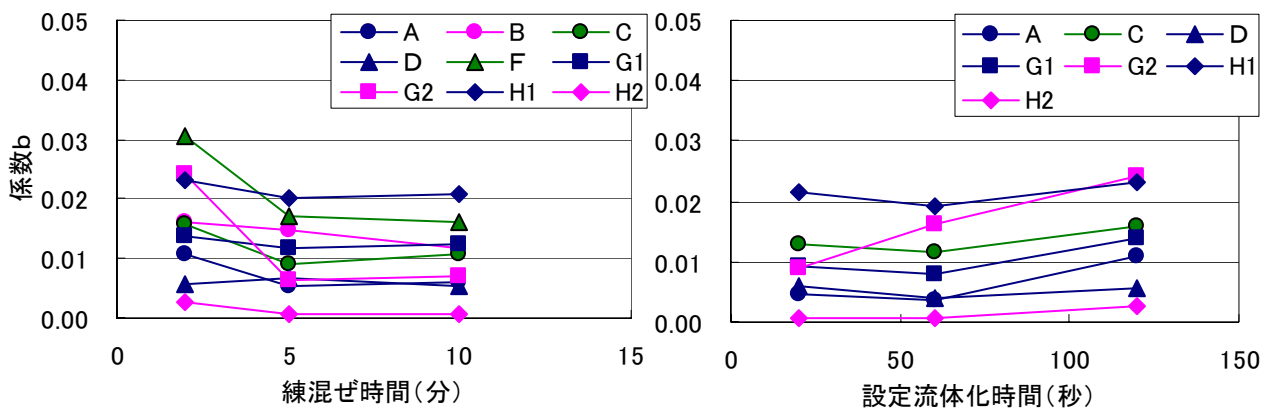


図-3.21 製造条件と係数 b の関係

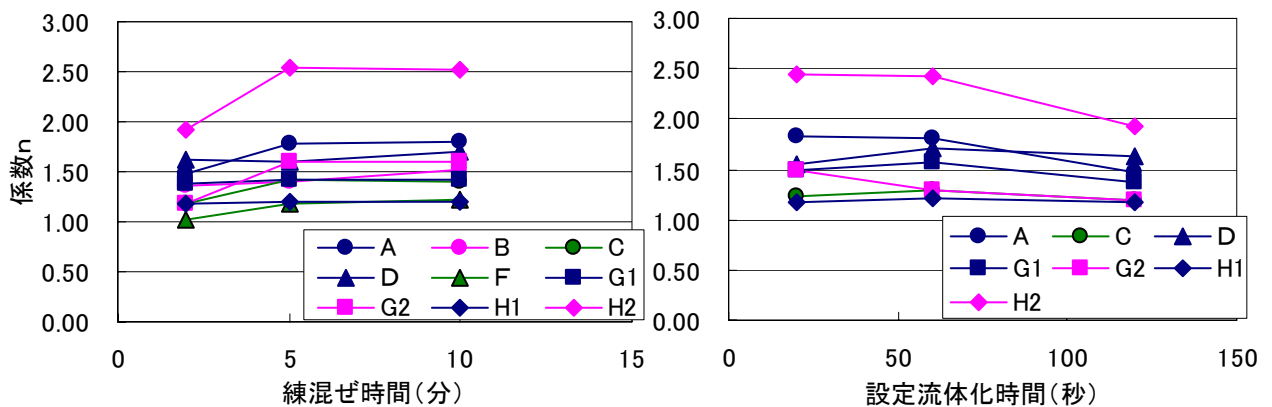


図-3.22 製造条件と係数 n の関係

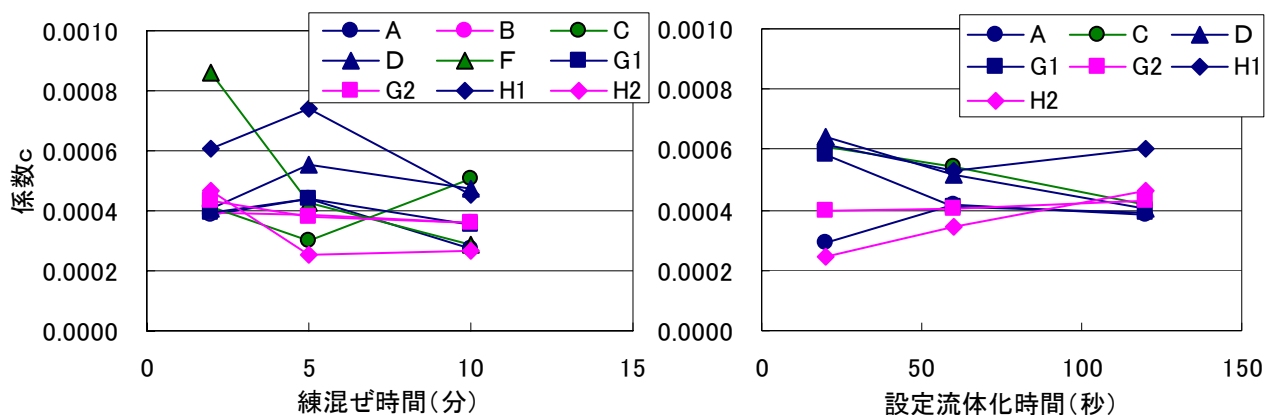


図-3.23 製造条件と係数cの関係

またこの回帰式では $(1/b)^{1/n}$ が片対数グラフにおける粒度分布のピーク位置を示している。その径と製造条件の関係を図-3.24 に示す。練混ぜ時間の延長に伴い、ピーク位置はより小さい径に移動し、緻密な組織へと変化していくことがわかる。また流体化時間の増加によつては 60 秒まではほとんど変化はなく、それ以後 20 秒まで短縮するとばらつきが多くなる傾向にあった。このことから水セメント比が増加することで組織の均一性が若干劣る傾向になることが伺える。

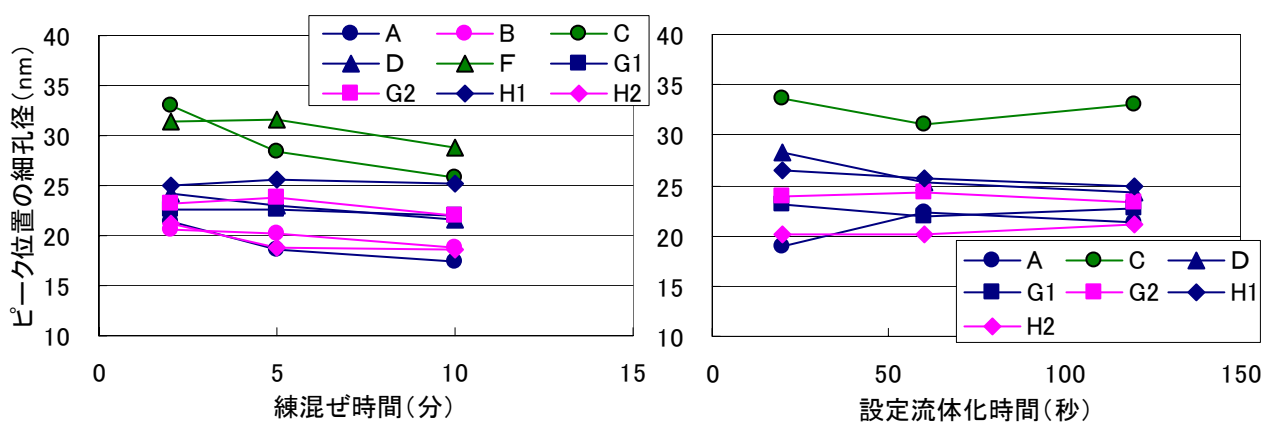


図-3.24 製造条件とピーク位置の関係

3.4 練混ぜによる硬化体性状の変化原因

前節までに述べた練混ぜ時間による石炭灰硬化体の性状変化が発生する原因を調査する目的で、練混ぜによって変化と思われる以下の項目について実験的に評価した。

3.4.1 粒度分布

圧縮強度の増加が石炭灰粒子の分散などにより反応性が向上するために発生するのであれば、練混ぜ前後で石炭灰の粒度分布に変化が見られると推測した。これを検証するために練混ぜ時間を変化させた場合の粒度分布を測定し比較した。

3.4.1.1 試験方法

石炭灰硬化体を製造する場合を模擬して、石炭灰と水のみで練混ぜを行い、それぞれ 2, 5, 10 分の練混ぜ後に試料を採取した。その試料に与えるエネルギーが実際に硬化体を作製する場合と同等になるよう流体化まで一旦行ってから、レーザ回折式粒度分布測定装置 (HORIBA 社製 LA-920) により粒度分布を測定した。

石炭灰は C,D,G1,J,K,L の 6 種類について比較検討を行った。

3.4.1.2 粒度分布測定結果

標準の練混ぜ時間である 2 分間練混ぜた後の粒度分布と、その後 5 分, 10 分と練混ぜ時間を延長した場合の粒度分布を図-3.25, 練混ぜ時間の変化による各粒子径での増減量を図-3.26 に示す。練混ぜ時間の延長によって粒度分布が大きく変化することはないが、6 種類の石炭灰全体の傾向を俯瞰するとやや径が大きい粒子が減少する傾向が伺える。

この傾向を定量的に評価するため、下記のように分布頻度の変化量 (%) と粒子径 (μm) の積を総和した数値を指標 M として算出した。この計算によって、より大径の粒子量が減少して小径粒子となった場合には M が負の値となる。

この指標 M と圧縮強度の増加率との関係を示したものが図-3.27, 3.28 であるが、指標 M との間に相関性は認められなかった。この原因としては水と混合することで当初の粉体状態での凝集状態は解かれても、きわめて少ない水量であるためにダブルミキシングで得られるような新たな凝集状態を形成していることが考えられる。

$$M = \sum (\Delta IPV \times PD)$$

ここに、 ΔIPV : 各粒度における分布頻度の変化量 (%)

PD : 粒子径 (nm)

また比表面積の増減を図-3.29 に示す。練混ぜ時間を延長することで、例外はあるものの比表面積が増加するケースが多いことがわかった。

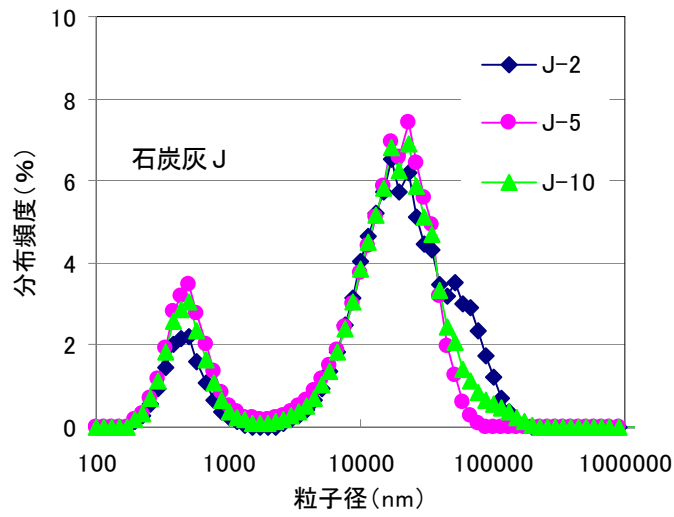
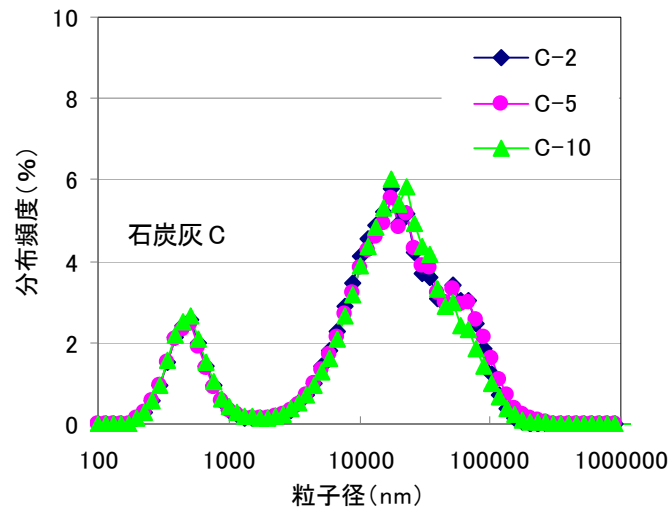


図-3.25 練混ぜ時間による粒度分布の変化例

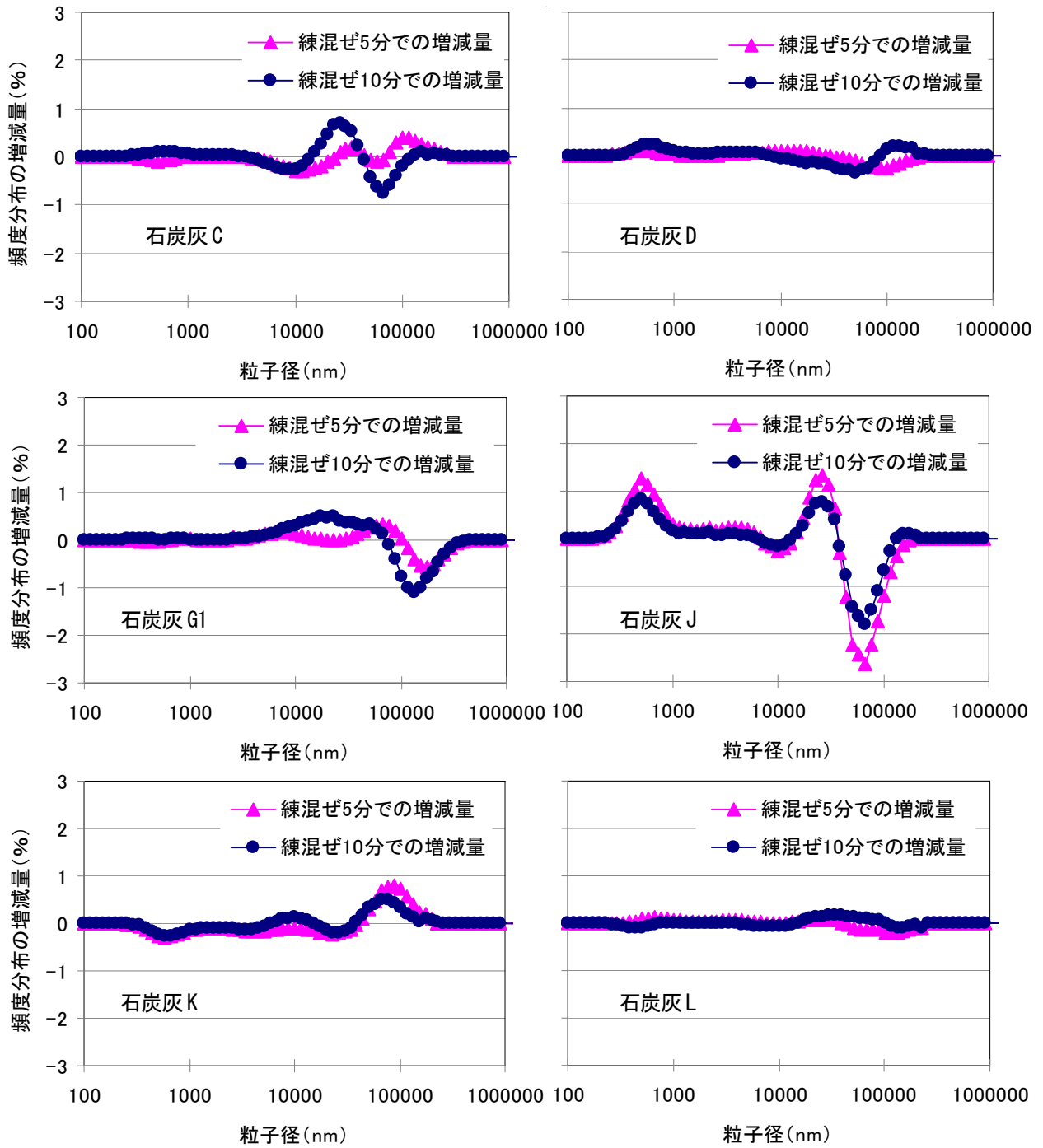


図-3.26 練混ぜ時間による粒子径ごとの増減量

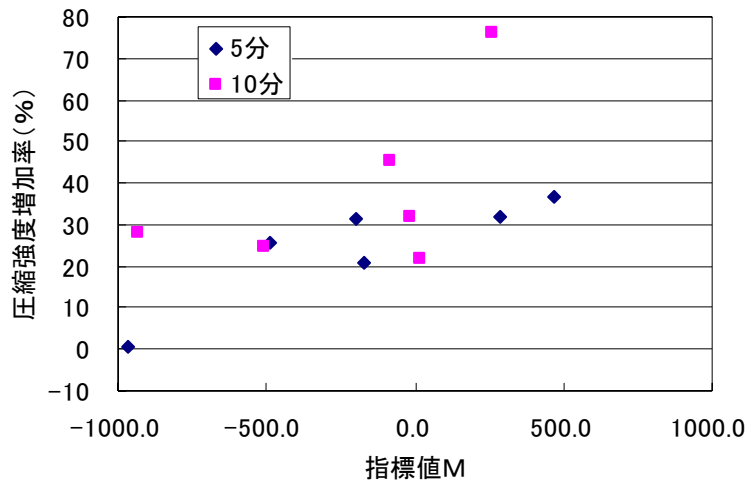


図-3.27 指標値Mとの相関性 (材齢7日)

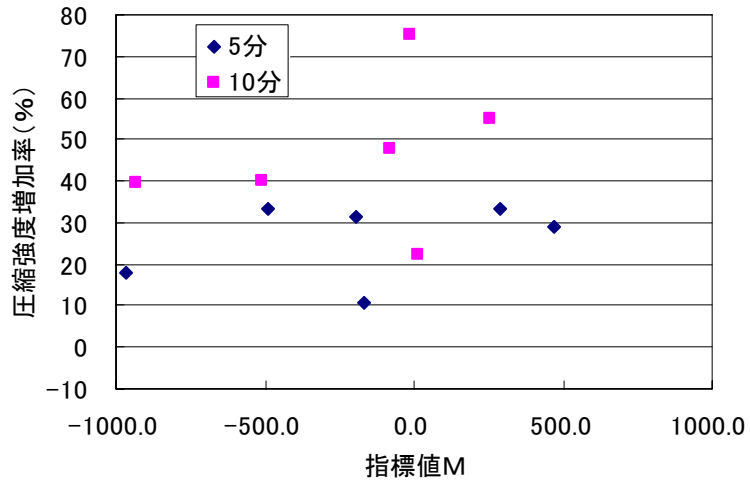


図-3.28 指標値Mとの相関性 (材齢28日)

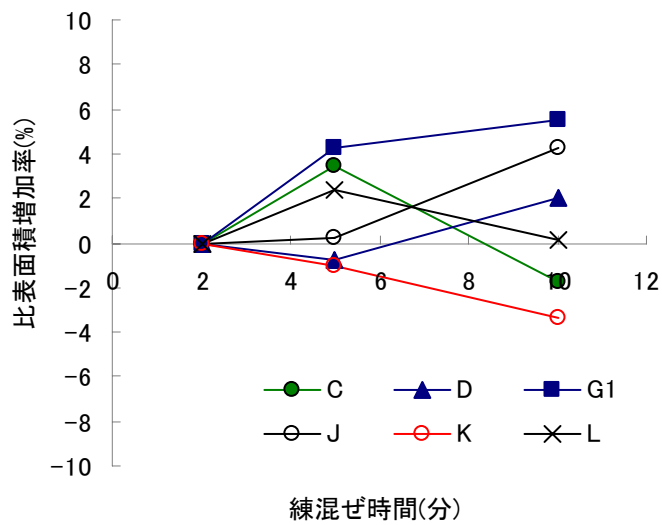


図-3.29 練混ぜ時間による比表面積の変化

3.4.2 活性度指数

フライアッシュはポゾラン反応性を有する材料であり、その反応性を評価するために用いられる指標が活性度指数である。練混ぜが石炭灰の反応性を分散など物理的に高める効果があれば、この活性度指数によってその傾向を把握する可能性がある。よって、あらかじめ所定の時間の練混ぜを行った石炭灰を試料として活性度指数を調査した。

3.4.2.1 試験方法

粒度分布測定用の試料と同様に、石炭灰硬化体を製造する場合を模擬して、石炭灰と水のみで練混ぜを行い、それぞれ2、5、10分の練混ぜ後に試料を採取した。試験はJIS A 6201 付属書2「フライアッシュのモルタルによるフロー値比及び活性度指数の試験方法」の規定する方法に準拠した。石炭灰はC,D,G1,Lの4種類について比較検討を行った。

3.4.2.2 活性度指数試験結果

活性度指数の試験結果を図-3.30に示す。石炭灰種類によって傾向は異なるが、練混ぜ時間の延長に伴い活性度指数が増加する傾向にあった。この結果は一部の石炭灰によるものであるが、練混ぜ時間を延長することで石炭灰の活性を向上する効果があると推測することができ、圧縮強度の増加の一因であると考えられる。

石炭灰の主要な3成分含有量と練混ぜ時間の増加による活性度指数の増加量との関係を調べたものが図-3.31である。特に10分まで練混ぜることによって、 SiO_2 の含有量が少ないほど、また Al_2O_3 と Fe_2O_3 が多いほど活性度指数を増加させる効果があることが推測される。この相関性についてはサンプル数が少ないことや、アモルファスのような石炭灰の結晶状態による反応性の相違を確認していないため、さらなる検討が必要である。

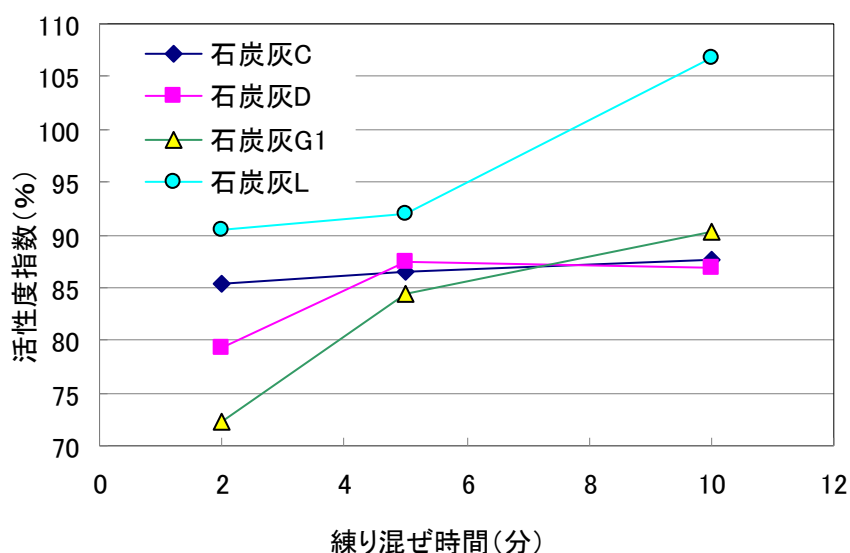


図-3.30 練混ぜ時間と活性度指数の関係 (材齢 28 日)

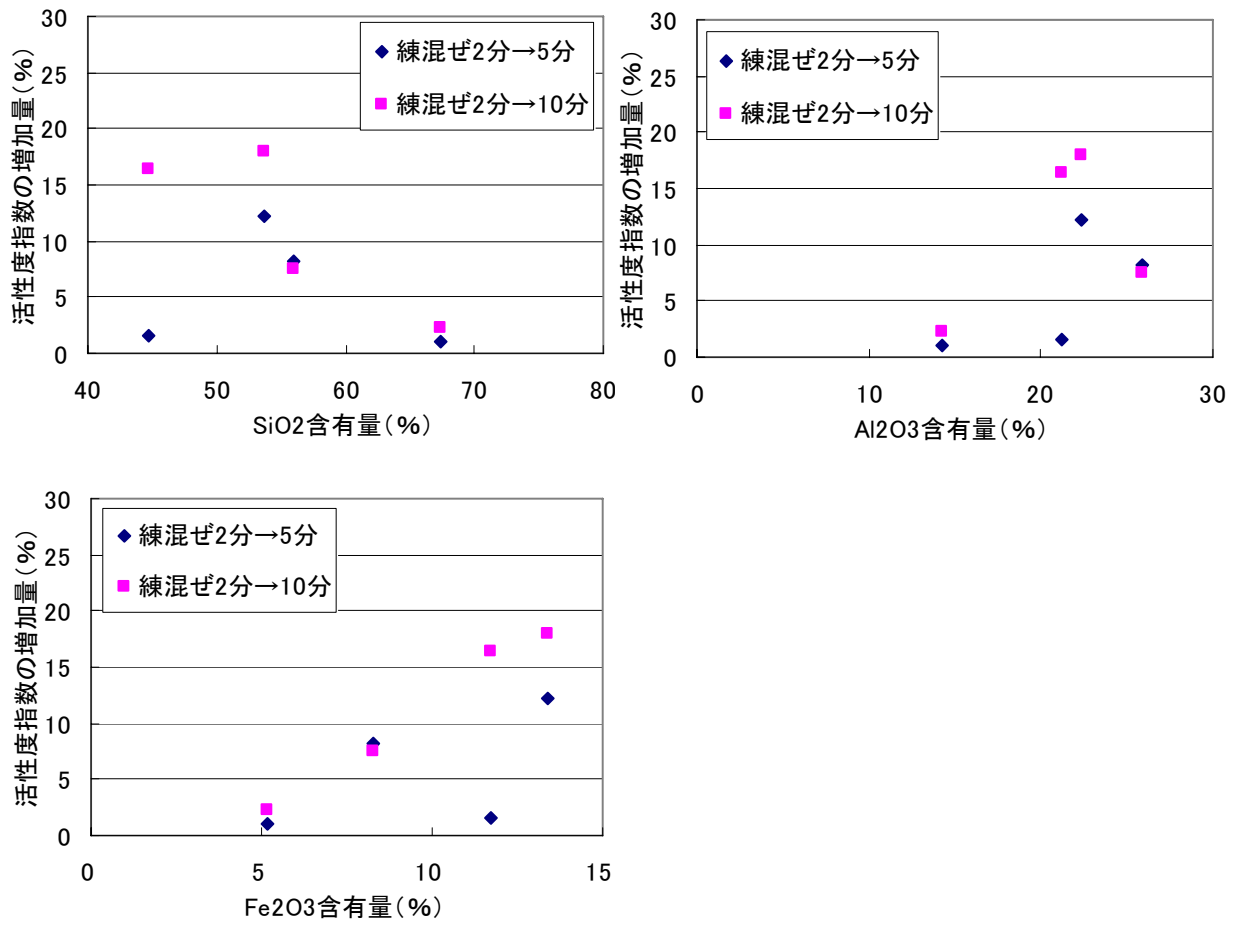


図-3.31 石炭灰の主要成分含有量と活性度指数の増加量の関係 (材齢 28 日)

3.4.3 示差熱分析による水和反応性

活性度指数と同様に、圧縮強度の増加が締固めによる充填性の向上によるもの以外に、水和生成物の増加など化学的な効果が観察されることが予測できる。このため、練混ぜ時間により各材齢で水和生成物量の差を確認するために、示差熱分析を行った。

3.4.3.1 試験方法

使用する石炭灰は C, D, G1, L の 4 種類で、各標準配合における練混ぜ時間を 2, 5, 10 分と変化させた供試体を作成し、TG/DTA 同時測定装置（島津製作所製 DTG-60H）を使用して材齢 7, 28, 91 日における示差熱分析試験を行った。昇温速度は $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、常温から $1,000^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ、その間の重量変化を調査した。

定量測定の対象生成物は、C-S-H ゲル, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 とした。ここで石炭灰硬化体の主反応であるポズラン反応によって生成された C-S-H ゲルは、Aft ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ エトリンガイト), AFm ($\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ モノサルフェート) 等の他の水和物の脱水時のピークと重なってしまうため、C-S-H ゲル単体での定量が非常に困難である。そこで C-S-H ゲル, AFt, AFm, これらの水和物の合計の生成量を練り混ぜ時間との関係で評価した。



写真-3.3 TG/DTA 同時測定装置

3.4.3.2 示差熱分析試験結果

(1) C-S-H ゲル等の水和物生成量

各材齢において C-S-H ゲル等の水和物の割合と練混ぜ時間ごとのその増加率を図-3.32 に示す。C-S-H ゲル等の水和物は各材齢で練混ぜ時間に比例して増加する傾向を示している。また材齢 7 日では石炭灰 L の生成量および練混ぜ時間との相関性が顕著であったが、材齢 28 日以降では相関性が低くなり、石炭灰 C や D の生成量や相関性が顕著になった。

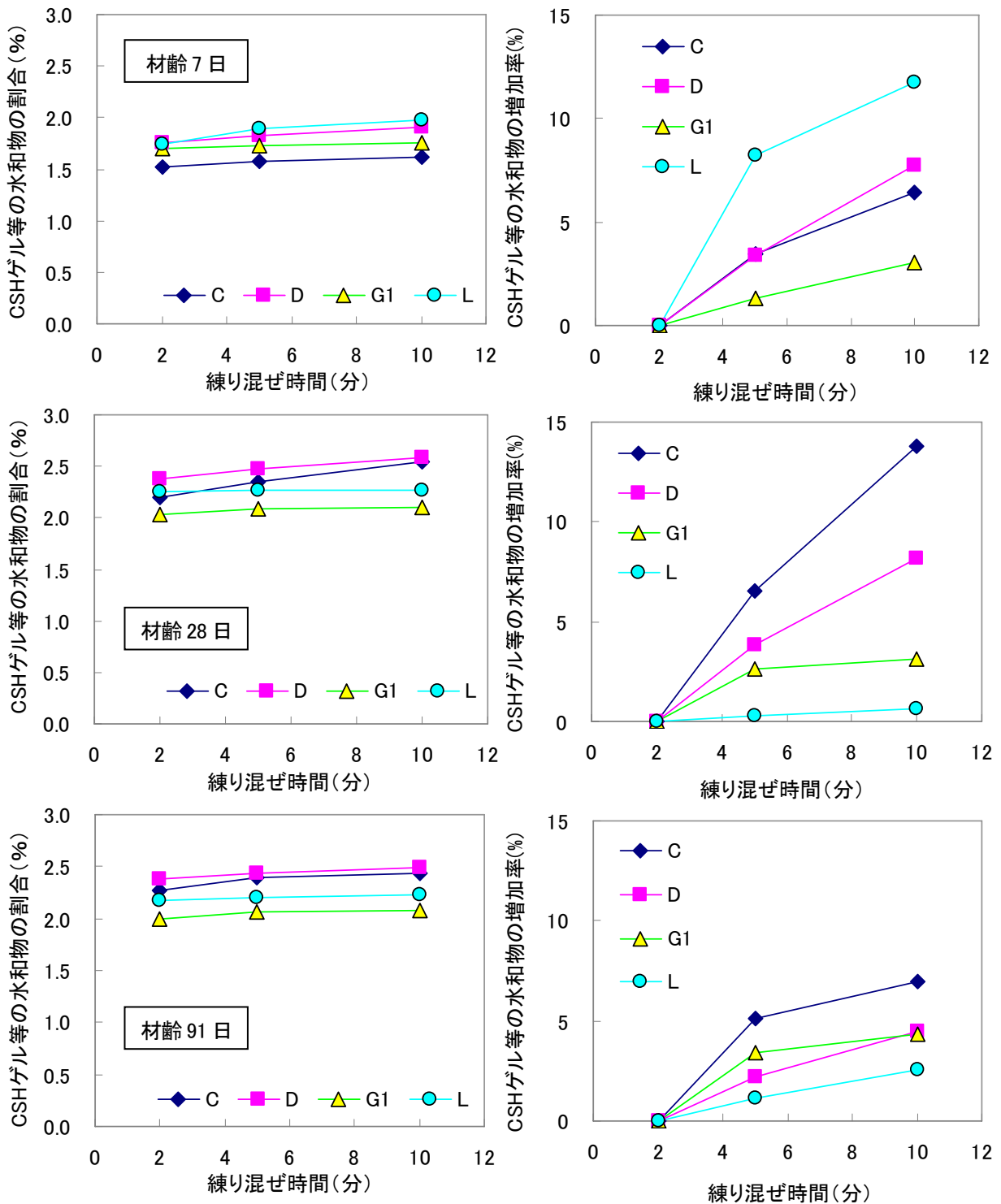


図-3.32 練混ぜ時間と C-S-H ゲル等の水和物生成量の関係

石炭灰はポズラン物質であり、C-S-H ゲル等は強度寄与による主要な反応生成物であることから、圧縮強度との関係を示したものが図-3.33 である。石炭灰の種類や材齢に係わらず C-S-H ゲル等の水和物生成量によって圧縮強度が大きく変化していることが認められる。

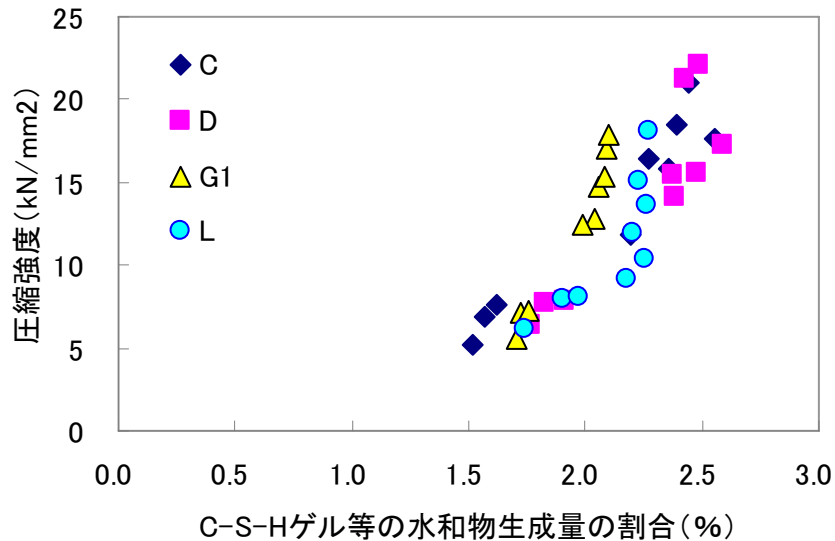


図-3.33 C-S-H ゲル等の水和物生成量と圧縮強度の関係 (材齢 28 日)

(2) Ca(OH)_2 , CaCO_3 の生成量

図-3.34 は材齢 28 日における水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量および練混ぜ 2 分に対する増加率を、練混ぜ時間との関係で示したものである。

C-S-H ゲル等のように練混ぜ時間との間に一定の相関性はなく、練混ぜ時間とともに顕著に増加する石炭灰とほとんど変化のない石炭灰に分かれる結果となった。しかしながら Ca(OH)_2 はポズラン反応の構成成分であるため、C-S-H ゲル等生成物との関係を調べたものが図-3.35 である。

両者の間にはほぼ比例関係があるように認められ、練混ぜ時間によって Ca(OH)_2 の生成量が増加する石炭灰は反応の結果として C-S-H ゲル等の水和物を生成し、その結果として圧縮強度の増加をもたらすものと考えられる。石炭灰種類による練混ぜ時間とこれらの連鎖反応の関係については、さらなる多種の石炭灰による体系的な検討が必要と考えられる。

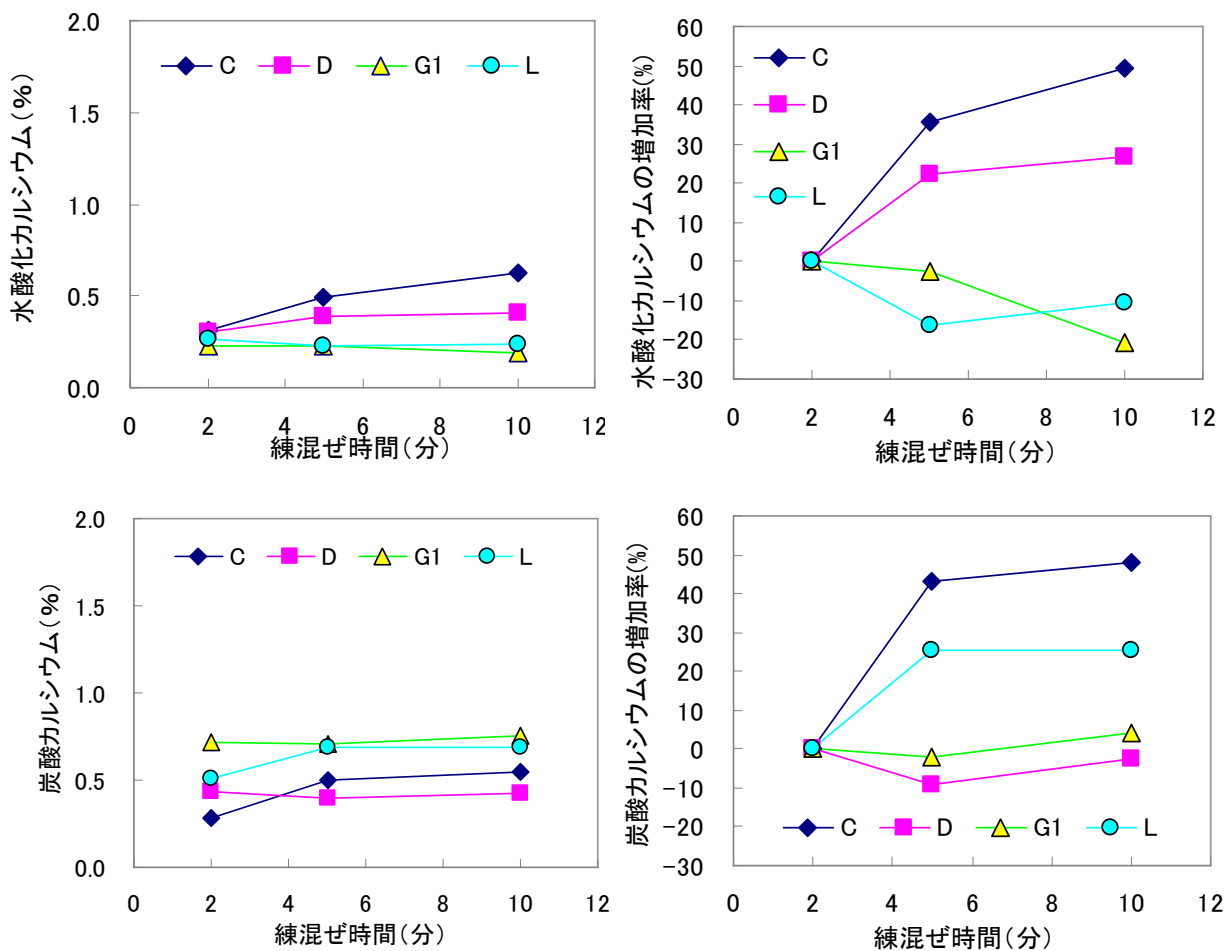


図-3.34 練混ぜ時間と $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 の生成量の関係 (材齢 28 日)

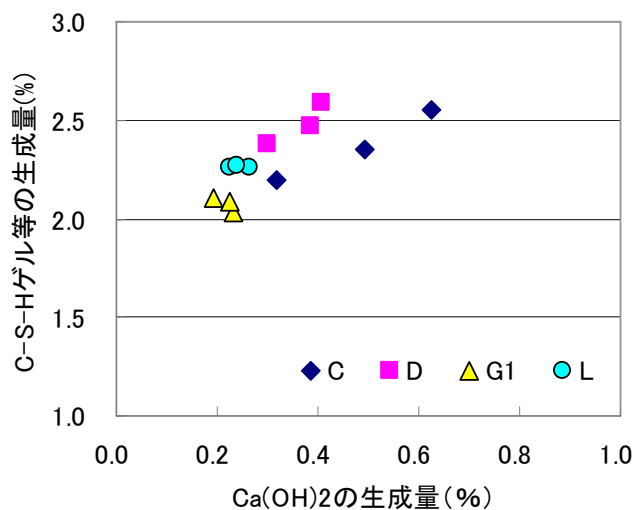


図-3.35 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H ゲル等の生成量の関係 (材齢 28 日)

3.5 製造条件に応じた最適配合設計システムの提案

3.5.1 従来の配合選定フロー

図-3.36 に石炭灰硬化体の従来の配合設計フローを示す。通常のコンクリートと異なる点は、石炭灰が所定の流動性（フロー値 140mm）を得るために必要な水粉体比（WF140）を求め、その値をもとに過去の蓄積データから最適水粉体比（ W_{opt} ）、セメント添加率を設定し、単位量を選定することが特徴である。なお、このフローにおいて練混ぜ時間の取り扱いは、十分に練混ぜられることのみが必要条件であり、練混ぜ時間を配合設計上のパラメータとしてはいない。

前節までの結果から、練混ぜ時間を変化させることによって、流体化時間の短縮および圧縮強度の向上が期待されることから、「練混ぜ時間」を配合設計のパラメータに取り入れ、より効率的で経済的は配合設計システムを提案する。

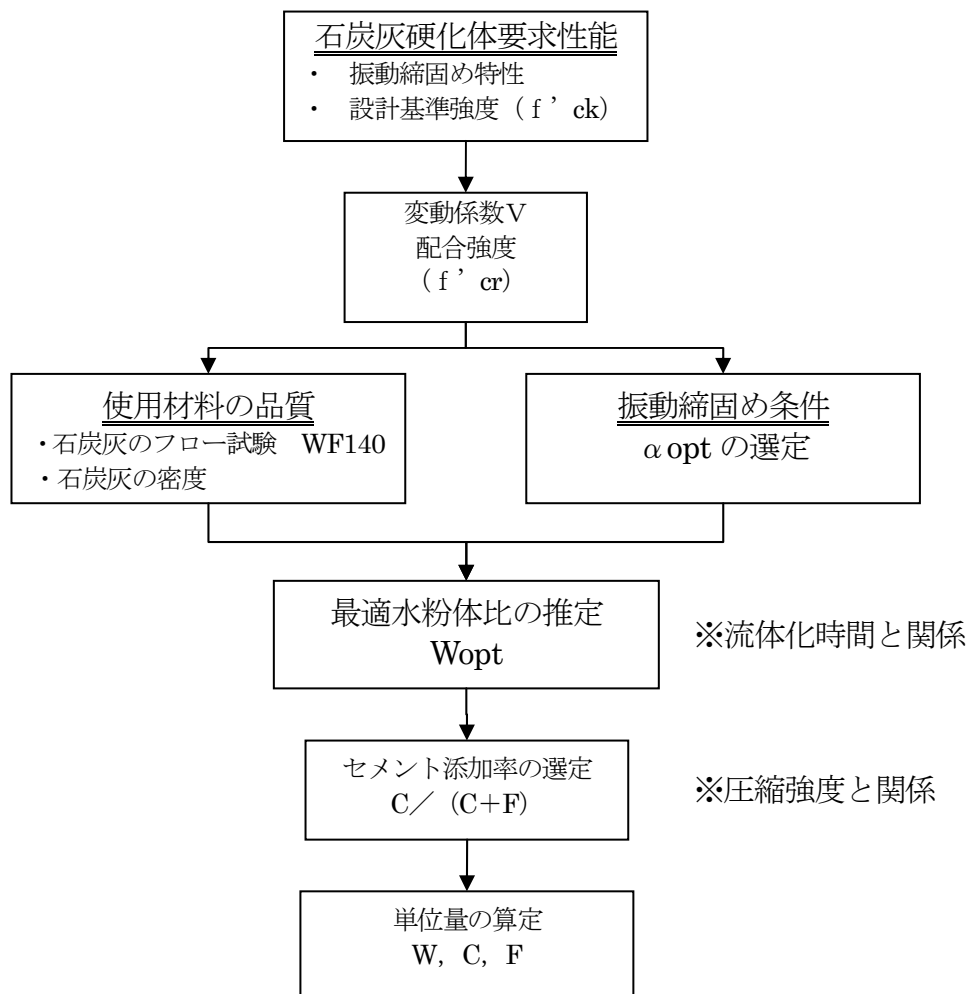


図-3.36 従来の石炭灰硬化体配合選定フロー

3.5.2 各種パラメータの定式化

3.5.2.1 練混ぜ時間と流体化時間

図-3.3 で示したように、練混ぜ時間を 1 分に短縮した場合は、流体化時間が長くなる度合いもばらつき、さらに圧縮強度への効果も一定ではなかったことから、練混ぜ時間を 2 分以下に短縮することは対象からケースから除外することとした。そのため、練混ぜ時間 2 分から 10 分までの流体化時間の関係を図-3.37、累乗関数で回帰した相関式を式-3.1 に示す。

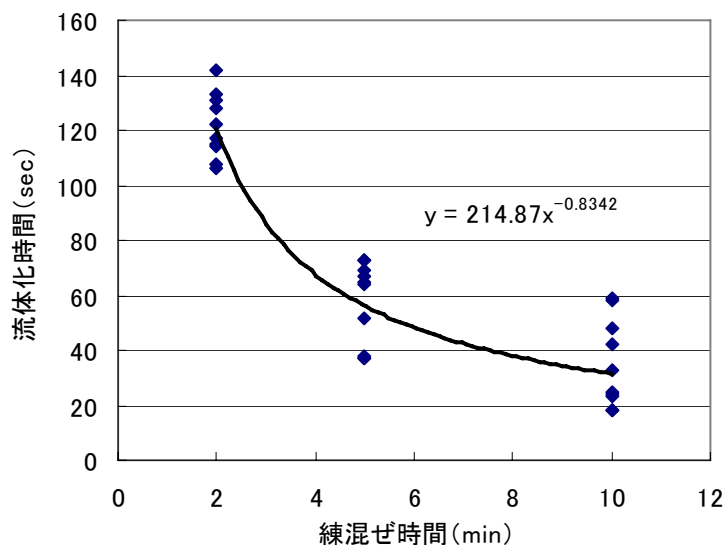


図-3.37 練混ぜ時間と流体化時間の関係

$$TF = 214.87 \times TM^{-0.8342} \quad \dots \quad (\text{式-3.1})$$

ここで、TF : 流体化時間 (sec)

TM : 練混ぜ時間 (min)

3.5.2.2 水粉体比の増加と流体化時間

本試験では流体化時間の調整のために水粉体比を増減させた配合も選定している。ここで、水粉体比と流体化時間の関係を整理しておく。

各石炭灰硬化体の水粉体比は石炭灰の種類によって大きく変動するため、流体化時間が 120 秒である標準配合の水粉体比に対して、流体化時間を 60 秒、20 秒とするために必要な水粉体比の増加分と、その流体化時間との関係を図-3.38、その関係式を式-3.2 に示す。水粉体比と流体化時間との関係は、実際に練混ぜる際に確認することが必要である。ここではデータ数が少ないものの、その傾向をつかむ目的で全体の平均傾向として回帰式を作成した。

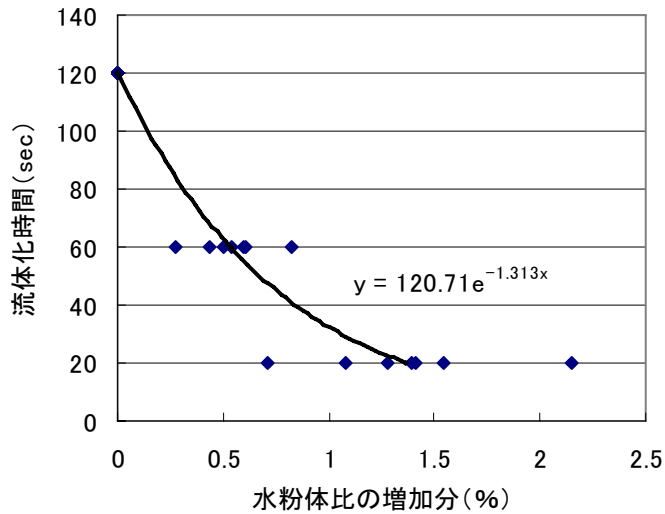


図-3.38 練混ぜ時間と流体化時間の関係

$$TF = 120.71e^{-1.313\Delta WR} \quad \dots \quad (\text{式-3.2})$$

ここで、 TF : 流体化時間 (sec)

ΔWR : 水粉体比の増加分 (%)

3.5.2.3 練混ぜ時間と圧縮強度

圧縮強度の増加率は図-3.6 で示したように、石炭灰の種類によって練混ぜ時間 5 分で高い値を示すものがあったが、他のデータに比べて高すぎるデータを使用すると、練混ぜ時間の効果を過剰に期待することになるため、図-3.6 中の練混ぜ 5 分のデータのうち 2 点を除外して回帰式を作成することとした。回帰式を式-3.3 に示す。

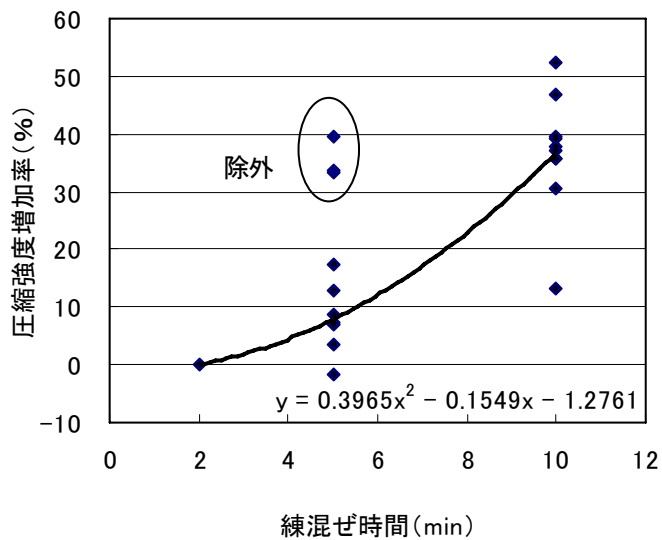


図-3.39 練混ぜ時間と圧縮強度増加率の関係

$$\Delta SR = 0.3965 \times (TM - 0.1953)^2 - 1.2610 \quad \dots \quad (\text{式}-3.3)$$

ここで, TM : 練混ぜ時間 (min)

ΔSR : 圧縮強度増加率 (%)

3.5.3 提案する配合選定システム

3.5.3.1 配合選定フロー

本研究において得た結果を元に, 新たに提案する配合選定フローを図-3.40 に示す.

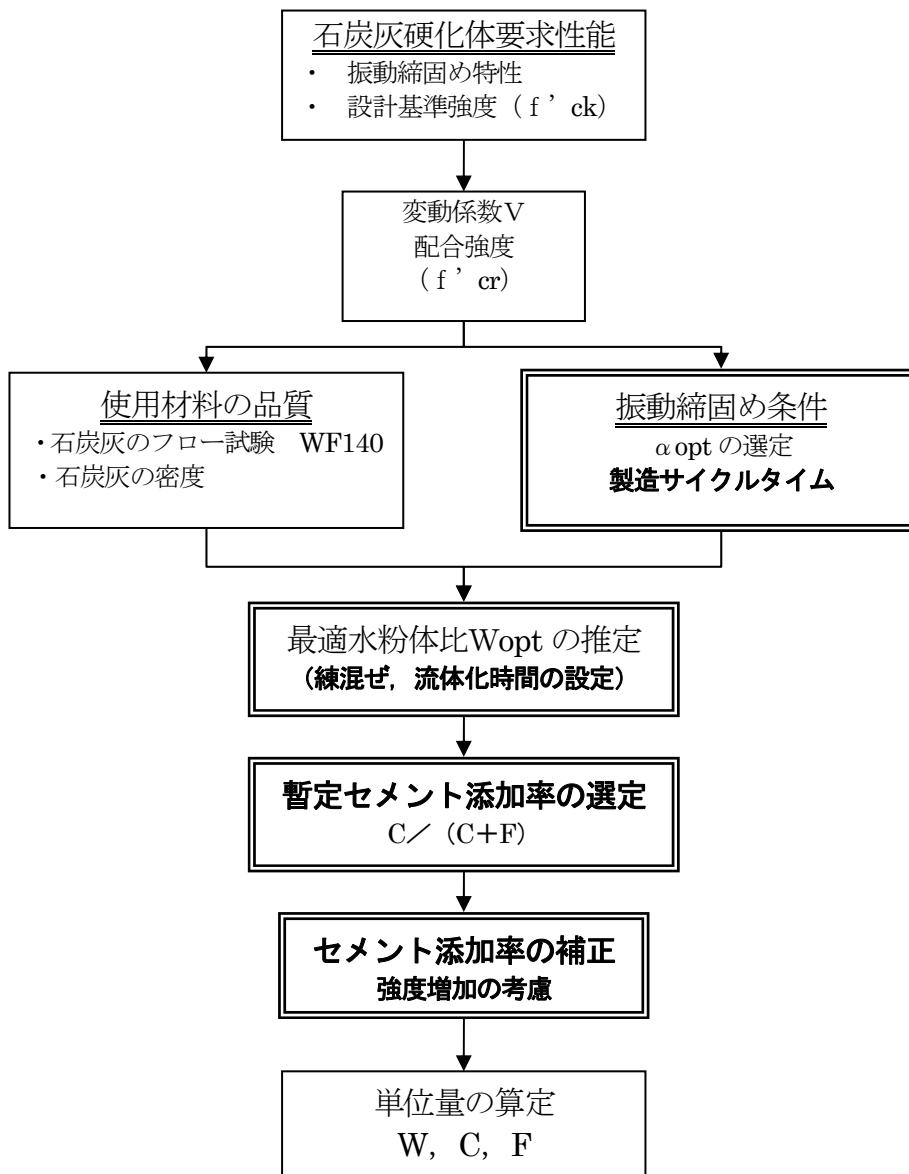


図-3.40 提案する石炭灰硬化体配合選定フロー

3.5.3.2 具体的な選定方法

(1) 製造サイクルタイムによる練混ぜ時間、流体化時間の設定

施工条件から許容される製造サイクルタイム (CT) によって練混ぜ時間 (TM)、および締固め作業時間 (TC) を設定する。

ここで、CT には材料投入、排出に要する時間が含まれること、また TC には型枠の移動あるいは設置に要する時間が含まれていることに留意しておく必要がある。

(2) 仮セメント添加率の算定方法

石炭灰単味のフロー試験結果である Wf140 から仮セメント添加率 CR' を算定し、その CR' における Wf140, Wlim を従来法により算定する。

$$CR' = 0.673 \times Wf140 - 7.8 \quad \dots \quad (\text{式-3.4})$$

$$Wf140(CR') = CR' \times Wf140(C = 100) + (1 - CR') \times Wf140 \quad \dots \quad (\text{式-3.5})$$

$$W \lim(CR') = 0.903 \times Wf140(CR') - 4.1 \quad \dots \quad (\text{式-3.6})$$

ここに、Wf140 : 石炭灰単味 (セメント無添加) のフロー140mm となる水粉体比 (%)

Wf140(C=100) : セメント単味のフロー140mm となる水粉体比 (%)

Wf140(CR') : 仮セメント添加率 CR' におけるフロー140mm となる水粉体比 (%)

Wlim(CR') : 仮セメント添加率 CR' における流体化限界水粉体比 (%)

(3) 最適水粉体比 Wopt の算定方法

セメント添加率 CR' における Wf140 (CR'), Wlim (CR') および α_{opt} から下式により最適水粉体比 Wopt を算定する。ここで α は式-3.4~3.6 など過去のデータベースから得られた算定式に対し、実際の製造現場におけるミキサ性能や寸法効果などの補正のために水粉体比を調整する係数で、 $\alpha = 0$ とおけば、流体化限界水粉体比 Wlim に、 $\alpha = 1$ とおけば、フロー値 140 となる水粉体比 Wf140 となる。その中で、標準の練混ぜ時間によって適度な流体化時間を与えることが出来るものを α_{opt} とする。

$$Wopt = W \lim(CR') + \alpha_{opt} \times [Wf140(CR') - W \lim(CR')] \quad \dots \quad (\text{式-3.7})$$

ここに、 α_{opt} : 流体化限界水粉体比とフロー140mmとなる水粉体比の間で、最適な水粉体比を与える係数

次に、設定した練混ぜ時間 TM に変更した場合の流体化時間 TF を式-3.1 より算定する。

$$TF = 214.87 \times TM^{-0.8342} \quad \dots \quad (\text{式-3.1})$$

ここで、同時に締固め作業時間 TC 以下であることを確認し、TC に対して TF が十分に余裕がある場合には、算定した TF から式-3.2 により流体化時間を延長するために必要な水粉体比を算定する。この目的は、最終的な配合を施工サイクル上許容される範囲で、より経済的にすることである。つまり、練

混ぜ時間 TM を延長すると、流体化時間 TF は短縮する。この TF を許容される範囲まで水粉体比を低減すると、結果的にセメント置換率を低減することになるためである。

$$TF = 120.71e^{-1.313\Delta WR} \quad \dots \quad (\text{式-3.2})$$

(4) セメント添加率の選定方法

通常のコングリートと同様に、石炭灰硬化体においても強度式（結合材水比と圧縮強度の関係）から配合強度が得られるように結合材水比を選定するという手順によっている。ただし、石炭灰硬化体の場合、石炭灰を多量に使用しているため、セメントと石炭灰の強度発現への寄与の違いを考慮することが必要である。このことから、石炭灰の結合材としての寄与率 k （セメント有効係数）を導入した強度式を提案している。

$$f = A \times (C + k \times F) \div W + B \quad \dots \quad (\text{式-3.8})$$

なお、係数 A , B , k は、厳密には石炭灰の品質によって異なると考えられるが、評価が困難であることから、石炭灰の品質に影響されないものとし、過去のデータから $A=46.2$, $B=-15.4$, $k=0.0825$ とする。

ここで、式-3.3 で求めた TM と圧縮強度増加率 ΔSR の関係式により、先に設定した TM から ΔSR を算定する。従来の強度基本式にこの値を乗じた新たな強度基本式を式-3.9 とする。

$$\Delta SR = 0.3965 \times (TM - 0.1953)^2 - 1.2610 \quad \dots \quad (\text{式-3.3})$$

$$f = [A \times (C + k \times F) \div W + B] \times (100 + \Delta SR) / 100 \quad \dots \quad (\text{式-3.9})$$

$Wf140$ および振動条件から最適水粉体比 ($Wopt$) が推定されれば、上記強度式を用いて、配合強度が得られるようにセメント添加率を算定することができる。

$Wopt = W / (C + F)$ から

$$C + F = W / Wopt \quad \dots \quad (\text{式-3.10})$$

強度式で $f = f' cr$ (配合強度) とおけば、

$$C + k \times F = [f' cr \times \{ 100 / (100 + \Delta SR) \} - B] \times W / A \quad \dots \quad (\text{式-3.11})$$

セメント添加率を $CR = C / (C + F)$ とおけば、

$$C + F = C / CR \quad \dots \quad (\text{式-3.12})$$

式-3.10, 3.12 から

$$C / CR = W / Wopt \quad \dots \quad (\text{式-3.13})$$

式-3.11 を変形して

$$\{1+k \times (1-CR) / CR\} \times C = [f'cr \times \{100 / (100 + \Delta SR) - B\} \times W / A] \quad \dots \quad (\text{式}-3.14)$$

式-3.13, 3.14 からセメント添加率は, 下式で算定される.

$$CR = [\{f'cr \times (100 / (100 + \Delta SR)) - B\} / A \times W_{opt} - k] / (1 - k) \quad \dots \quad (\text{式}-3.15)$$

3.5.3.3 配合選定の試算例

人工海底山脈造成用のブロックの製造例で試算を行う.

(1) 製造サイクルタイムによる練混ぜ時間 TM, 流体化時間 TF の設定

表-3.4 に示す条件で検討する.

ブロック 1 個あたりの製造時間は,

$$7 \text{ 時間} \div 18 \text{ 個} = 23 \text{ 分} / \text{個}$$

ブロックの振動台上からの撤去, 設置を考慮すると,

$$23 \text{ 分} / \text{個} - 2 \text{ 分} / \text{個} = 21 \text{ 分} / \text{個}$$

ブロック 1 個は 3 バッチによって打設可能であるので,

1 バッチあたりの許容サイクル時間は,

$$21 \text{ 分} / \text{個} \div 3 \text{ バッチ} = 7 \text{ 分} / \text{バッチ}$$

ミキサへの材料投入, 排出にそれぞれ 1 分要すると,

練混ぜに許容できる時間は,

$$7 \text{ 分} / \text{バッチ} - (1+1) \text{ 分} / \text{バッチ} = 5 \text{ 分} / \text{バッチ}$$

よって, 練混ぜ時間 TM は 5 分とする.

TM を 5 分とした場合, その流体化時間 TF は式-3.1 から次のように算出される.

$$TF = 214.87 \times TM^{-0.8342} \quad \dots \quad (\text{式}-3.1)$$

$$TF = 214.87 \times (5)^{-0.8342}$$

$$= 56.1 \quad (\text{sec})$$

なお, 許容サイクルタイムでは標準の流体化時間で製造することも可能であるので, 流体化時間を 120 秒に戻すために低減することができる水粉体比 ΔWR は, 式-3.2 から以下のように算出する.

$$TF = 120.71e^{-1.313\Delta WR} \quad \dots \quad (\text{式}-3.2)$$

TF=120-56.1=53.9 (sec) のとき,

$$\Delta WR = 0.61\%$$

となり, 0.61% を標準の水粉体比から低減することが可能である.

表-3.4 製造条件

項目	条件
日製造個数	ブロック 18 個
ブロック容積	3.35m ³
1 バッチ練混ぜ量	1.15m ³
日作業時間	7 時間
締固め方法	振動台による
型枠設置時間	2 分/個
ミキサ材料投入時間	1 分/バッチ
ミキサ排出時間	1 分/バッチ
配合強度	20N/mm ²
Wf140	30%
Wf140(C=100)	25%
標準時 α_{opt}	0.40

(2) 配合選定

Wf140=30%より,

$$CR' = 0.673 \times Wf140 - 7.8 \quad \dots \quad (\text{式}-3.4)$$

$$CR' = 0.673 \times 30 - 7.8 = 12.39$$

$$Wf140(CR') = CR' \times Wf140(C = 100) + (1 - CR') \times Wf140 \quad \dots \quad (\text{式}-3.5)$$

$$Wf140(CR') = 0.1239 \times 25 + (1 - 0.1239) \times 30 = 29.38 \quad \%$$

$$W \lim(CR') = 0.903 \times Wf140(CR') - 4.1 \quad \dots \quad (\text{式}-3.6)$$

$$W \lim(CR') = 0.903 \times 29.38 - 4.1 = 22.43 \quad \%$$

よって, 最適水粉体比は

$$W_{opt} = W \lim(CR') + \alpha_{opt} \times [Wf140(CR') - W \lim(CR')] \quad \dots \quad (\text{式}-3.7)$$

$$W_{opt} = 22.43 + 0.40 \times (29.38 - 22.43) = 25.21 \quad \%$$

となるが, (1) において算出した水粉体比の低減分があるので,

$$W_{opt} = 25.21 - 0.61 = 24.60 \quad \%$$

となる.

また, TM より圧縮強度増加率 ΔSR は,

$$\Delta SR = 0.3965 \times (TM - 0.1953)^2 - 1.2610 \quad \dots \quad (\text{式}-3.3)$$

$$\Delta SR = 0.3965 \times (5 - 0.1953)^2 - 1.2610 = 7.89 \quad \%$$

となるため, セメント添加率 CR は, 以下のようになる.

$$CR = \left[\{f'_{cr} \times (100 / (100 + \Delta SR)) - B\} / A \times W_{opt} - k \right] / (1 - k) \quad \dots \quad (\text{式}-3.15)$$

$$CR = \{ (20 / 1.0789 + 15.4) / 46.2 \times 0.246 - 0.0825 \} / (1 - 0.0825)$$

$$= 10.70 \quad \%$$

以上の結果から求めた各単位量を, 従来法による算出結果と比較して表-3.5 に示す. 本試験の検討結果に基づき, 新たに提案した製造方法と配合選定手法によって, 石炭灰の有効利用量が数%増加し, かつセメント量は10%程度低減できると推測される.

表-3.5 示方配合の比較

配合	水粉体比 W/(C+F) (%)	セメント 添加率 C/(C+F) (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)		
				水/海水 W/W'	セメント C	石炭灰 F
新	24.6	10.7	3.0	348	151	1,264
				359		
従来	25.2	12.1	3.0	354	170	1,235
				366		

3.6 粒度分布による配合選定の可能性の検討

3.6.1 練混ぜによる粒度分布の変化

3.4.1において、練混ぜ時間を延長しても粒度分布の変化には一定の傾向は現れないことを示した。この検討では練混ぜ時間2分を基準にして比較したものであるが、練混ぜ後の粒度分布は図-3.1, 3.2に示したような分布とは異なっていた。練混ぜ前の石炭灰と練混ぜ2分後の粒度分布を比較したものを図-3.41に示す。石炭灰Jのように変化の小さいものもあるが、いずれの石炭灰も練混ぜによって分布形状が変化していた。

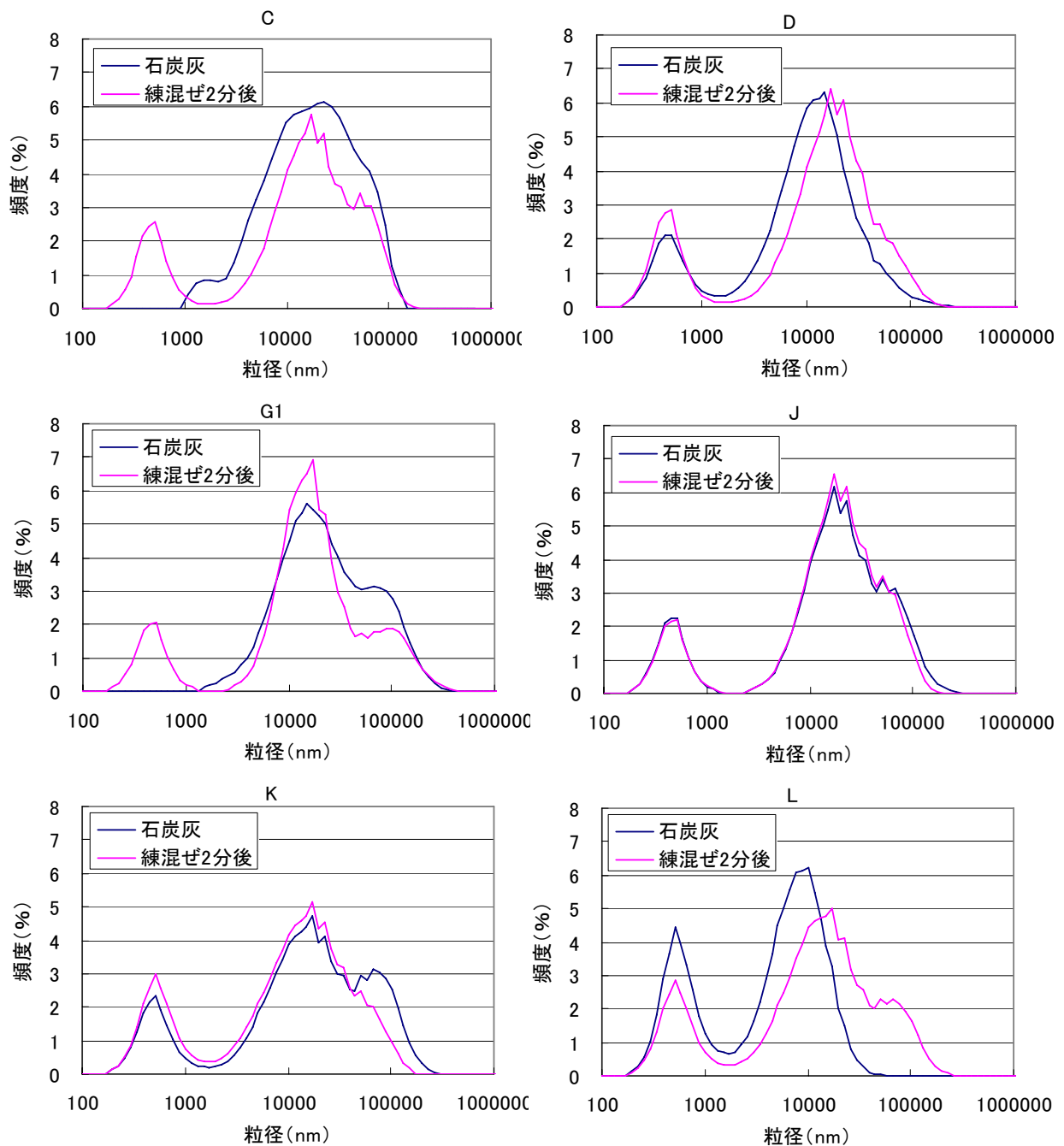


図-3.41 練混ぜ2分前後の粒度分布の変化

3.6.2 超音波の分散時間による粒度分布の変化

練混ぜによって粒度分布が変化し、その状態で流体化するため、練混ぜ後の粒度分布を事前に測定できれば配合設計のパラメータとして採用することが可能になると考えた。そこで、粒度分布測定時の超音波による分散時間を延長することで、練混ぜ後と同様な粒度分布を得ることを目的として、通常1分である処理時間を10分として粒度分布を測定した。その結果を図-3.42、43に示す。

結果として似通った分布形状となった石炭灰も多いが、分散処理が1分の場合と比較すると、いずれも数百 nm 付近に一つのピークを持つ分布形状となったことが大きな特徴である。これは分散処理によって凝集状態から離れた小粒子と推測される。

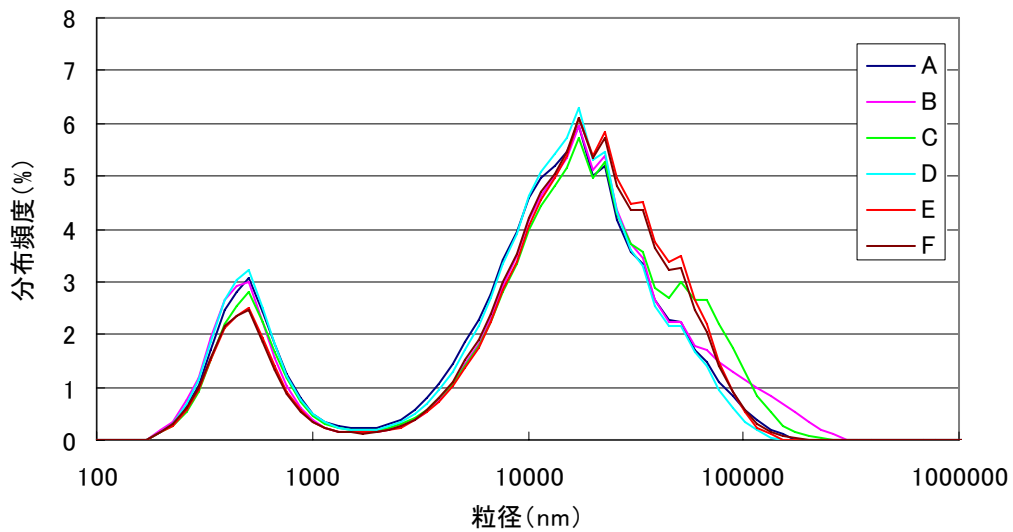


図-3.42 超音波 10 分処理後の粒度分布 (A~F)

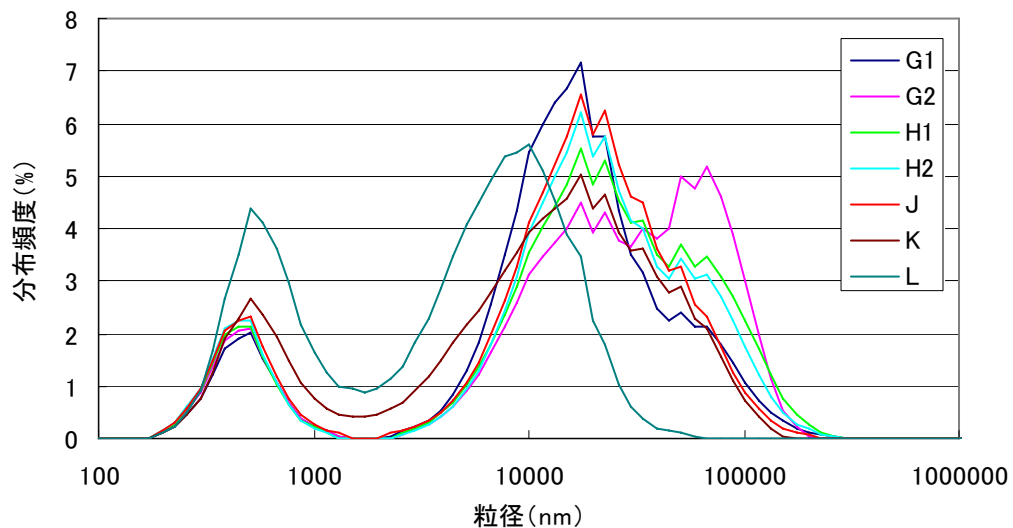


図-3.43 超音波 10 分処理後の粒度分布 (G1~L)

3.6.3 粒度分布の回帰式による各石炭灰の標準配合の水粉体比の予測

得られた粒度分布を 3.3.7 で採用した Rosin-Rammler 分布関数を用いて回帰式を求めた。ここでいずれもピークを2つ持つ分布であるため、回帰式は下記のように修正した。

$$R(Dp) = A \times \exp(-b1Dp^{n1}) + (100 - A) \times \exp(-b2Dp^{n2})$$

ここに、R (D p) : 粒子の累積頻度 (%)

D p : 粒径 (nm)

A : 小粒径側のピークの累積頻度 (%)

b1, b2, n1, n2 : 定数

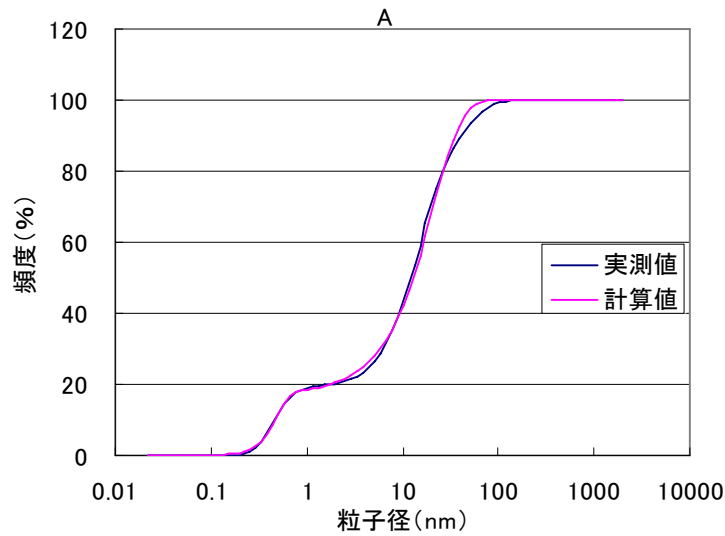


図-3.44 実測値と回帰式による計算値の比較例 (石炭灰A)

表-3.6 示方配合の比較

	A	b1	n1	b2	n2
B	15.89	9.73	3.465	0.0144	1.297
G	13.33	13.76	3.582	0.0141	1.341
H	15.28	10.44	3.469	0.0092	1.458
I	17.26	13.38	3.583	0.0132	1.352
J	17.39	11.70	3.592	0.0140	1.405
K	18.23	13.38	3.689	0.0114	1.482
L	10.06	18.35	3.783	0.0103	1.465
M	11.42	14.39	3.649	0.0108	1.222
N	11.53	19.64	3.776	0.0144	1.202
O	12.55	19.02	3.758	0.0077	1.427
P	12.02	14.71	3.673	0.0090	1.438
Q	16.43	6.40	3.331	0.0219	1.232
R	27.48	5.34	3.315	0.0291	1.564

この回帰式に最小二乗法で求めた各係数を表-3.6, また実測値と回帰式の比較例を図-3.44 に示す. この係数と各標準配合の水粉体比の関係を重回帰分析により求めた式を下記に示す. またこの式により予測した水粉体比と配合試験により選定した水粉体比を比較したものが図-3.45 である.

比較的一致するものもあるが, 全体の相関係数は 0.623 であり, 水粉体比の差が 5%以上ある石炭灰もあり, 今回の粒度分布による水粉体比の予測は実用段階には至らなかった. これは図-3.41 で示したように練混ぜにより必ずしも全ての石炭灰が分散方向にシフトするとは限らないことによると思われる. 少量の水により練混ぜることによって溶出した化学成分により粒子の電氣的な吸着を促すことも想定されるため, この現象を解明することでより精度の高い予測方法に到達する可能性もあり, 今後の検討が必要である.

粒度分布からの水粉体比予測式

$$W/P = 0.587 \times A + 1.262 \times b1 - 30.325n1 - 395.3b2 - 13.92n2 + 133.57$$

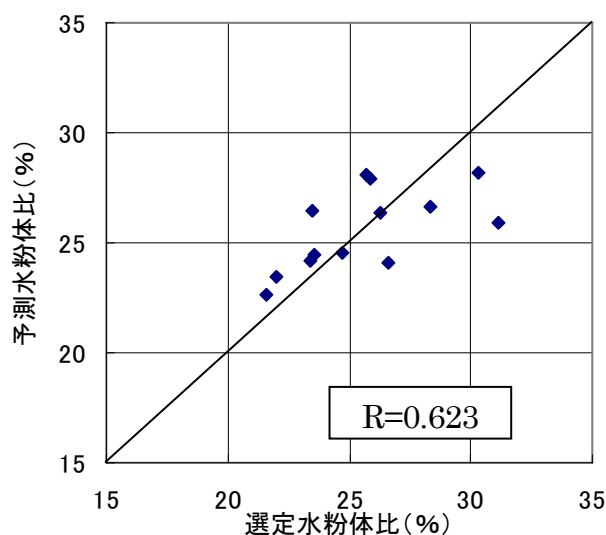


図-3.45 実測値と回帰式による計算値の比較例 (石炭灰A)

3.7 まとめ

石炭灰硬化体の施工条件を考慮した上で、新たに硬化体製造時の練混ぜ時間や水粉体比を変化させた場合の硬化前のフレッシュ性状および硬化後の物理的特性への影響について検討を行った結果、以下のような知見を得た。

①練混ぜ時間の延長により流体化時間は減少し、単位体積重量や始発時間がほとんど変化しないにも係わらず圧縮強度は増加傾向を示し、より緻密な細孔組織を有する硬化体となる。

②水粉体比を増加させて流体化時間を短縮した場合は、始発時間が遅れ細孔組織も若干粗な状態となる。

③練混ぜ時間の延長による石炭灰硬化体への影響原因のうち、直接的な粒度分布の変化という現象は明らかにできなかったが、活性度指数の向上および示差熱分析による水和生成物量の増加が観察され、練混ぜ時間の延長が石炭灰の反応性を向上させる効果があることが示唆された。

また、施工条件に応じた最適な配合選定フローを提案し、その構成と手順について報告した。その手法により試算した結果、石炭灰の有効利用が若干促進されること、および使用するセメント量が大きく低減でき、より経済的な素材となる可能性があることがわかった。

第3章の参考文献

1) 福留和人, 長瀧重義, 坂本守, 鈴木達雄, 喜多達夫: 最適含水比近傍で練り混ぜたフライアッシュセメント混合物の振動締固め特性に関する研究, 土木学会論文集, No.627/V-44, pp.55-66, 1999.8

第4章

硬化体の製造条件と体積変化特性の関係

4.1 概説

セメントやスラグといった水硬性のある粉体を低水粉体比で多量に使用する際に発生する自己収縮ひずみはフライアッシュでは小さいという報告もあるが、通常のセメント硬化体とは異なり、この石炭灰硬化体では早期の強度発現を得るために NaCl を硬化促進剤として添加しポズラン反応性を高めているため、自己収縮ひずみを増加させる可能性がある。また単位水量がコンクリートの2倍程度あり骨材を使用しないことから、乾燥収縮も大きいことが特徴であるが、この硬化体を適用した人工海底山脈用のブロックは1.6m角の比較的大きな形状であるため、海中に沈設するまでの養生期間中に生じる乾燥収縮ひずみがブロックの内部拘束効果によってひび割れ発生原因となる。

本研究では、石炭灰の品質とその効果の関係を調査するとともに、流体化時間を短縮する目的に対し、水粉体比を増加させた場合と練混ぜ時間を延長した場合の石炭灰硬化体の性状について比較検討したものである。

4.2 実験概要

4.2.1 使用材料

石炭灰をはじめ使用した材料は、第3章で使用したものと同一である。

なお、自己収縮試験の比較用として普通セメント単身、石炭灰の代用として高炉スラグ微粉末を使用した供試体の配合も併せて表記した。

表-4.1 自己収縮の比較用素材の示方配合

石炭灰	配合記号	練混ぜ時間 (min)	設定流体化時間 (sec)	水粉体比 W/(C+F) (%)	単位量(kg/m ³)			
					W	C	Slag	NaCl
OPC	OPC-2-120	2	120	18.6	359	1930	-	-
Slag	SL-2-120	2	120	21.2	372	263	1491	-

4.2.2 体積変化特性の測定方法

乾燥収縮による長さ変化測定用供試体は JIS A 1129-3 に準じ、4×4×16cm の寸法で作製した。また乾燥開始材齢は二次製品を想定して材齢2日とし、それまではポリエチレンフィルムで型枠ごと密封し、その後脱型して恒温恒湿室(20℃, 60%R.H.)にて暴露を開始した。

硬化体の水粉体比が極めて小さいことから、自己収縮の増大が懸念されたため、他の供試体と併せて自己収縮測定用供試体を作製した。供試体には $\phi 5 \times 10 \text{cm}$ の型枠内にポリエステルフィルムを配置し、ひずみゲージをシリコンでコーティングした自己収縮測定用の埋込型ゲージを供試体中心に設置し、振動台上で打設後フィルムを密閉して作製した。同時に試料の凝結始発時間を測定し、作製した供試体の始発後からのひずみ変化を 20°C の恒温室内にて計測した。また測定期間は魚礁などの2次製品を想定し、始発後から4日までの若材令時とした。なお、自己収縮は練混ぜ時間を延長したケースはB、Eを除く8種類、水粉体比を増加させたケースはB、E、Fを除く7種類の石炭灰について計測した。

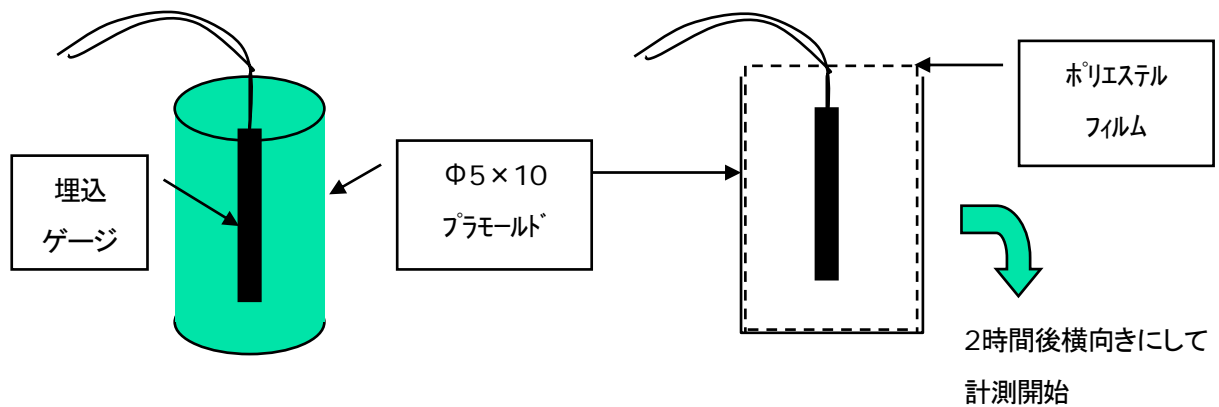


図-4.1 自己収縮測定用供試体と測定方法

4.3 乾燥収縮試験結果および考察

4.3.1 乾燥収縮ひずみの経時変化

7種類の石炭灰について、その標準硬化体の乾燥材齢28日までのひずみの変化を図-4.2に示す。石炭灰硬化体は低水粉体比であるが、骨材を含まないペーストであるため単位水量が大きい。そのため、乾燥収縮は暴露開始後から急激に増加し2,000~3,000 μ と大きな値となっている。またその収縮速度は速く、乾燥材齢14日までに大きなひずみが現れており、材齢28日ではほぼ収束している。

また、練混ぜ時間を10分にした場合を図-4.3、水粉体比の増加により流体化時間を20秒にした場合を図-4.4に示す。練混ぜ時間を延長した場合は半数以上の石炭灰ではほとんど変化はなかったが、Cと特にDでは乾燥収縮が大幅に増加した。また流体化時間を20秒にした場合は、ひずみが増加した石炭灰が3種類、ほぼ変化がない石炭灰が2種類であったが、逆にひずみが減少した石炭灰も1例あり、総じて水粉体比の増加により乾燥収縮は増加する傾向にあるが、例外もあるという結果となった。

成分が同等であるG1とG2、H1とH2は、水粉体比が異なるもののほぼ同様な収縮傾向を示していた。

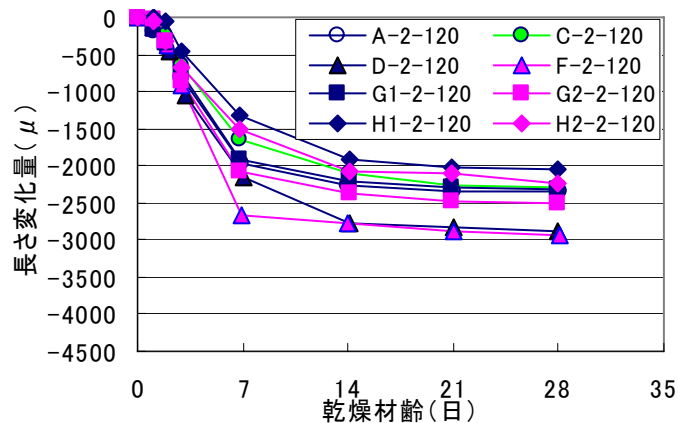


図-4.2 乾燥収縮ひずみの経時変化（練混ぜ2分，流体化時間120秒）

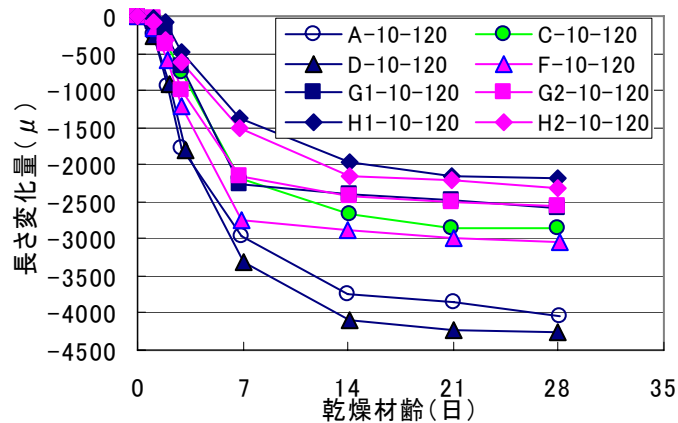


図-4.3 乾燥収縮ひずみの経時変化（練混ぜ10分）

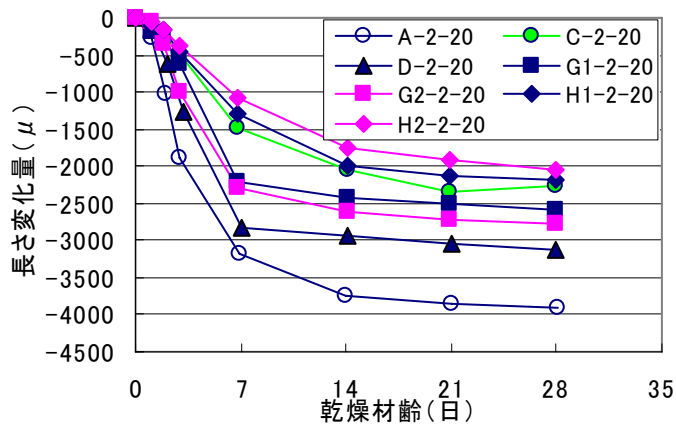


図-4.4 乾燥収縮ひずみの経時変化（流体化時間 20 秒）

4.3.2 質量減少率との相関

図-4.5～4.7 は重量減少率の変化を乾燥収縮ひずみとの関係で示したものである。乾燥収縮量が 500 μ 程度を境に、重量減少率に対する収縮ひずみの発生割合が増大している。この 500 μ 程度のひずみには乾燥材齢 3 日で到達しており、初期の重量減少率がかなり大きいことを示している。また本試験での供試体寸法では収縮ひずみが乾燥材齢 14 日で収束していることから、この乾燥材齢 3 日から 14 日で乾燥する水分が、収縮に大きく影響する毛細管空隙に存在しているものと思われる。

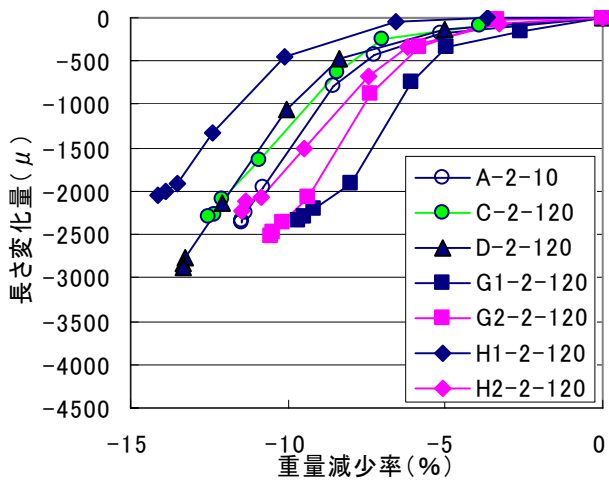


図-4.5 重量減少と収縮ひずみ（標準配合）

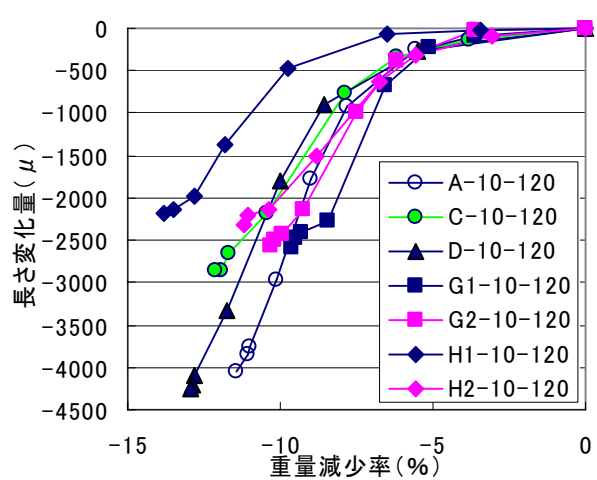


図-4.6 重量減少と収縮ひずみ（練混ぜ 10 分）

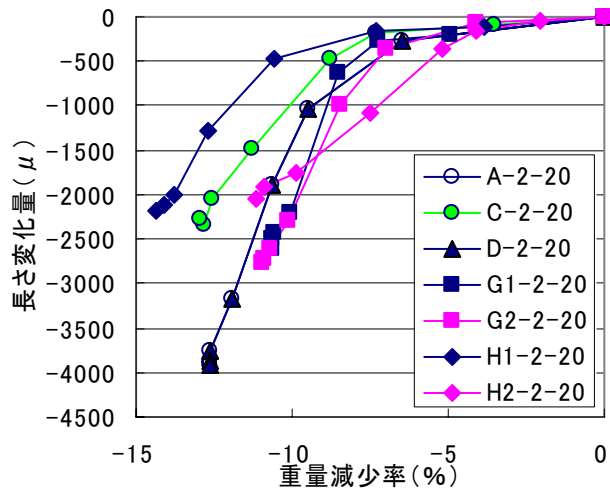


図-4.7 重量減少と収縮ひずみ (流体化 20 秒)

4.3.3 細孔径分布と乾燥収縮

重量減少率の測定結果および材齢 7 日で測定した細孔径分布のデータから、供試体 1g あたりの乾燥水量を算出し、その容積分が細孔直径の大きな径から乾燥が進んだという前提で計算した、内部が乾燥した細孔の内の最小径を各材齢ごとに調べたものが表-4.2 である。この値と乾燥収縮ひずみとの関係をプロットしたものが図-4.8 である。

収縮量が増大するのは約 $60\mu\text{m}$ 以下の細孔径が乾燥することによって始まるということが明確に示されている。第 3 章において練混ぜ時間の延長によって緻密な組織となることが示唆されたが、この傾向は乾燥収縮にとっては好ましいものではない。よって、練混ぜ時間を延長する際には、初期から十分な給水などの対策により養生することが不可欠である。

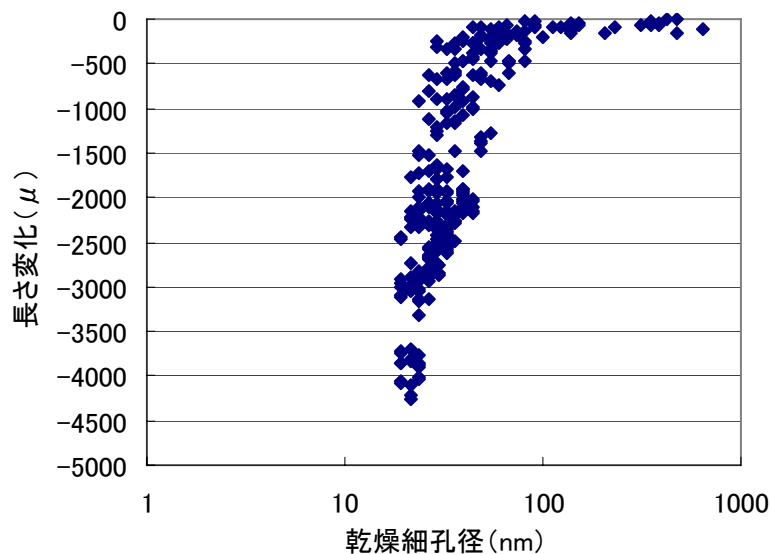


図-4.7 乾燥した細孔の最小径と収縮ひずみ

表-4.2 各供試体が各材齢において乾燥した細孔径の下限

	1	2	3	7	14	21	28
A-2-120	60.00	44.05	39.78	29.21	29.21	29.21	29.21
A-5-120	32.38	26.35	23.77	21.43	19.33	19.33	19.33
A-10-120	29.21	23.77	21.43	19.33	19.33	19.33	19.33
A-2-60	39.80	29.21	26.35	23.76	21.43	21.43	21.43
A-2-20	44.08	32.38	29.21	23.76	23.76	23.76	23.76
C-2-120	123.71	54.16	44.06	29.21	26.35	26.35	26.35
C-5-120	48.84	35.89	29.20	23.76	21.43	19.32	19.32
C-10-120	81.77	48.86	39.82	29.22	26.35	23.77	23.77
C-2-60	90.75	44.07	35.90	29.21	23.77	23.77	23.77
C-2-20	229.83	73.82	54.18	35.90	32.37	29.22	29.22
D-2-120	73.88	39.82	32.38	29.76	29.76	29.76	29.76
D-5-120	54.14	35.91	32.38	26.34	23.76	23.76	23.76
D-10-120	44.06	32.38	29.19	23.76	21.43	21.43	21.43
D-2-60	54.17	35.90	32.38	26.35	26.35	26.35	26.35
D-2-20	48.83	32.39	29.20	23.76	23.76	23.76	23.76
F-2-120	137.04	54.16	39.81	26.35	26.35	26.35	26.35
F-5-120	48.84	26.34	23.76	19.32	19.32	19.32	19.32
F-10-120	73.78	35.90	29.22	21.43	21.43	21.43	21.43
G1-2-120	474.17	81.84	60.05	39.80	32.38	32.38	32.38
G1-5-120	207.15	73.75	54.16	39.77	32.38	32.38	32.38
G1-10-120	111.49	66.56	48.84	35.90	32.38	32.38	32.38
G1-2-60	81.84	48.84	44.07	35.89	32.38	32.38	32.38
G1-2-20	100.55	60.05	48.85	35.90	32.38	32.38	29.31
G2-2-120	90.79	54.15	44.07	32.39	32.39	29.20	29.20
G2-5-120	313.98	81.80	54.15	39.80	35.88	32.39	32.39
G2-10-120	81.80	44.06	35.88	32.38	29.20	29.20	29.20
G2-2-60	60.04	39.80	35.91	29.21	26.34	26.34	26.34
G2-2-20	90.70	54.18	44.06	35.88	32.38	29.20	29.20
H1-2-120	474.55	152.11	66.57	48.84	39.80	39.80	39.80
H1-5-120	427.80	152.11	66.57	48.84	39.80	39.80	39.80
H1-10-120	347.29	137.02	66.57	48.84	39.78	35.91	35.91
H1-2-60	385.94	136.96	66.57	48.84	44.07	44.07	39.80
H1-2-20	649.76	207.25	81.83	54.18	44.08	44.08	44.08
H2-2-120	66.53	35.89	32.37	26.34	26.34	23.77	23.77
H2-5-120	137.10	39.80	35.91	29.21	26.35	23.77	23.77
H2-10-120	44.07	29.21	26.35	23.77	21.43	21.43	21.43
H2-2-60	347.98	60.04	44.06	35.90	29.20	26.35	26.35
H2-2-20	386.62	66.56	54.16	39.80	32.38	29.20	29.20

4.3.4 製造条件と乾燥収縮

図-4.8, 4.9 は材齢 7 日, 28 日時点の収縮量について, 混練 2 分の硬化体の収縮量に対する混練 10 分, あるいは水粉体比を変えて流体化時間を 20 秒とした場合の差をまとめたものである. これらの図から, 石炭灰の種類に関係なく, 水粉体比によって流体化時間を変化させたときは重量減少率とともに長さも線形に変化しているが, 練混ぜ時間を変化させた場合は重量減少と長さ変化に相関性は認められない. これは混練によって粒子が分散され, 硬化体中の固相と液相の分布が均一な状態になり, 初期の乾燥に伴う自由水の蒸発の後, 毛細管張力による収縮が顕著に現れたためと推測される. 結果として, 混練 10 分の場合の重量減少率は混練 2 分よりも僅かに少ない程度であるのに対して, ひずみ差は 1400 μ 近くものあるケースもあった.

また水粉体比によって流体化時間を変えた場合, 標準配合との差は材齢 7 日では大きかった重量減少率が材齢 28 日では大幅に減少し, 同時に収縮量の差も小さくなっている. これは配合上多い水量が材齢とともに乾燥により逸散していき, 収縮量が遅れて追いついてきたためである. 練混ぜ時間の違いによる差において, 材齢による変化はほとんど認められなかった.

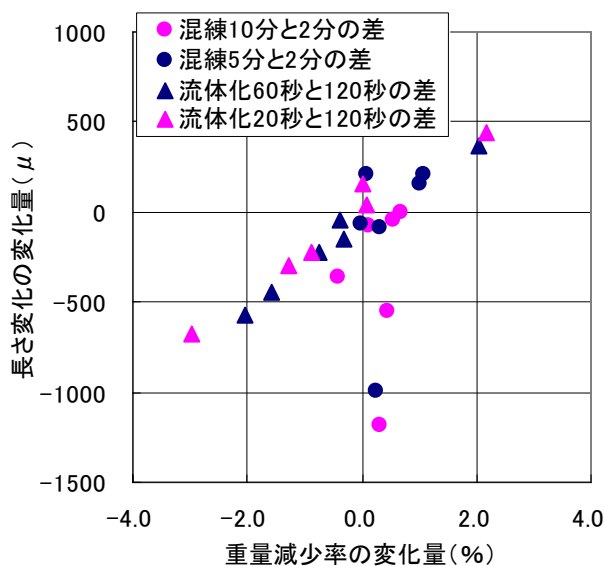


図-4.8 配合間の変化量の差 (材齢 7 日)

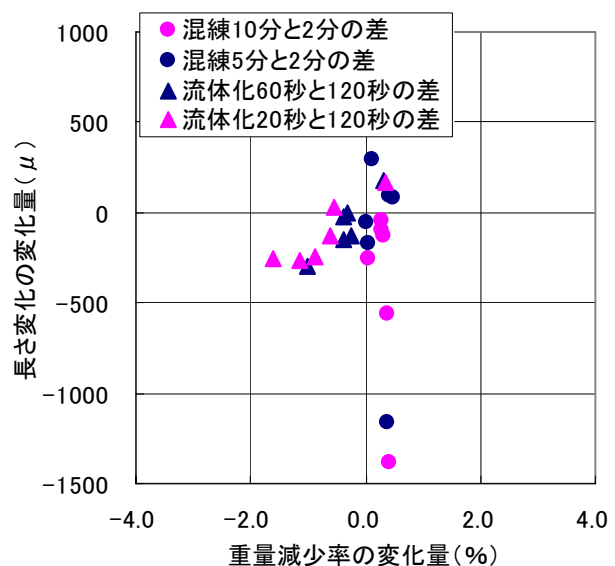


図-4.9 配合間の変化量の差 (材齢 28 日)

4.3.5 水粉体比と乾燥収縮

重量減少率から乾燥によって逸散した水量の粉体に対する比, また硬化体内に残存している水量を配合上から求め, 材齢 28 日での拘束水量およびその粉体との比率を試算し, 乾燥収縮量との関係を示したものが図-4.10, 4.11 である. この関係から, 乾燥した水量とひずみの間に明確な相関性はなく, 供試体内に残存し, 水和反応に消費されたものを含む粉体によって拘束された水量比率にほぼ比例して, 乾燥収縮ひずみが増加していることがわかる. これは石炭灰そのものの品質が通常のコンクリート材料に比べ大幅に変動し, 単位水量も大きく変化するためであり, どの硬化体についても毛細管空隙に存在する水の乾燥が始まる時点で収縮が顕著に進行することが要因であると考えられる. なお, 石炭灰 D に

ついでのみこの傾向から外れていたが、その原因についてはこれまでのところ明確ではなく再検討中である。

表-4.2 材齢 28 日での拘束水量とその粉体比

石炭灰	流体化時間 (sec)	重量減少率 (%)	拘束水量 (kg/m ³)	拘束水粉体比 (%)
C	120	-12.54	146.2	10.3
	60	-12.93	143.7	10.2
	20	-13.08	147.1	10.6
D	120	-13.34	135.1	9.6
	60	-13.67	135.2	9.7
	20	-14.97	121.5	8.8
G1	120	-9.65	154.9	10.1
	60	-10.67	145.6	9.6
	20	-10.81	157.2	10.6
G2	120	-10.56	154.0	10.4
	60	-10.95	152.3	10.4
	20	-11.43	151.8	10.5
H1	120	-14.13	156.5	11.7
	60	-14.38	157.4	11.9
	20	-14.73	158.9	12.1
H2	120	-11.47	161.9	11.2
	60	-11.17	173.4	12.1
	20	-11.13	182.2	12.9

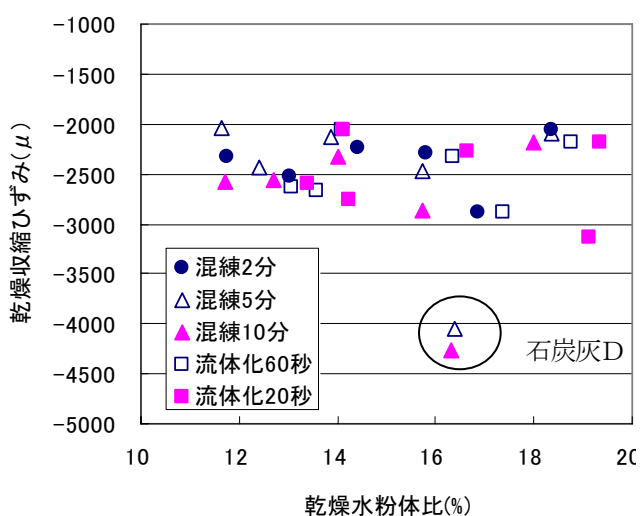


図-4.10 乾燥水量/粉体比と収縮ひずみ

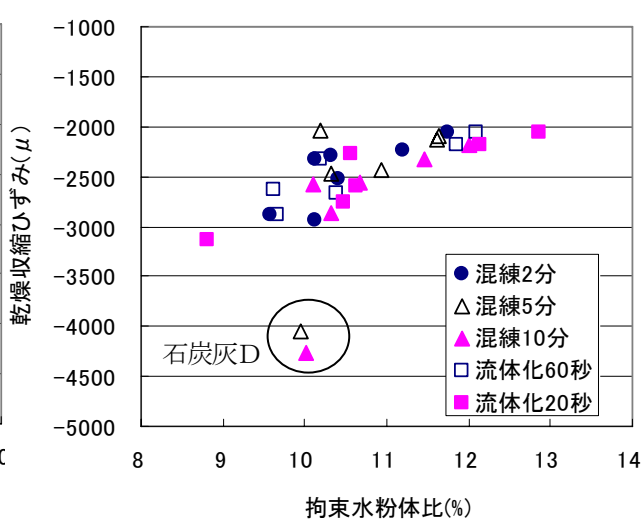


図-4.11 拘束水量/粉体比と収縮ひずみ

4.4 自己収縮ひずみ

4.4.1 基本配合による自己収縮ひずみの経時変化

一般に水粉体比が小さいセメント硬化体は自己収縮が大きくなるといわれており、本試験の対象である石炭灰硬化体も極めて低い水粉体比であることが特徴である。一方、堀田らはモルタルの自己収縮について、フライアッシュ置換率が10～60%の範囲では、置換率の増大が自己収縮ひずみを低減する効果があることを示している¹⁾。本試験の石炭灰置換率は85%であるが、極めて低い水粉体比であることに加え、NaClの硬化促進効果により収縮量が増大する可能性もあるため、始発から100時間後までの若材齢時の自己収縮について測定した。その結果を図-4.12に示す。また比較した普通セメントと高炉スラグの測定結果とともに図-4.13に示す。

100時間経過後に普通ポルトランドセメントが 960μ 、高炉スラグ微粉末が 730μ と大きな収縮ひずみを示したのに対し、石炭灰硬化体では主に石炭灰の成分やその鉱物組成の違いによると思われる若干の収縮挙動が始発後10時間まで見られるが、その後はほとんどの配合で時間の経過とともにひずみは徐々に増加する傾向にあった。100時間程度経過した時点で若干の収縮傾向を示した石炭灰はA、D、Fの3種類の石炭灰のみであり、CaO含有量が多い石炭灰のうちf-CaO含有量が多かったと考えられるH1は始発後から膨張を続け、100時間経過時には 215μ に達していた。

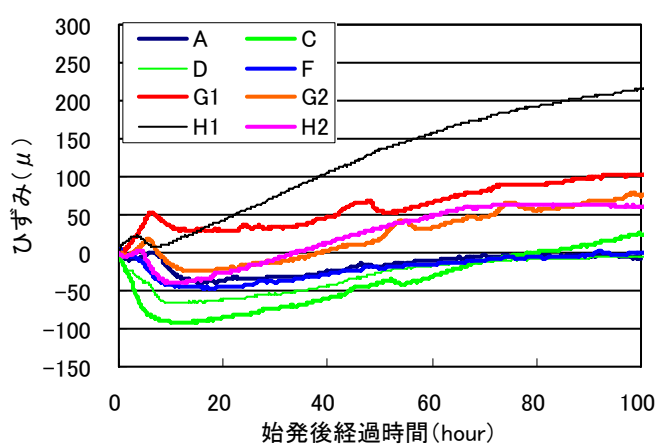


図-4.12 石炭灰硬化体の自己収縮

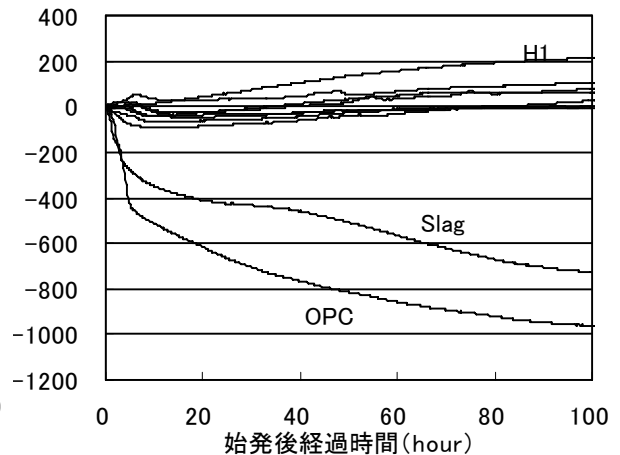


図-4.13 他素材との比較

4.4.2 製造条件と自己収縮

図-4.14は練混ぜ時間や水粉体比の影響が自己収縮に及ぼす影響を100時間経過後のひずみで集計したものである。石炭灰種類によって傾向が異なる結果となったが、本試験の範囲内では練混ぜ時間を延長しても、その硬化体の自己収縮の増加は僅かであった。よって、石炭灰硬化体においては、通常の2次製品の製作過程で特に有害と思われる自己収縮は発生しないと推測される。また、H1のように比較的大きな膨張ひずみを発生させるものがあるため、使用前にその膨張量を確認する必要がある。

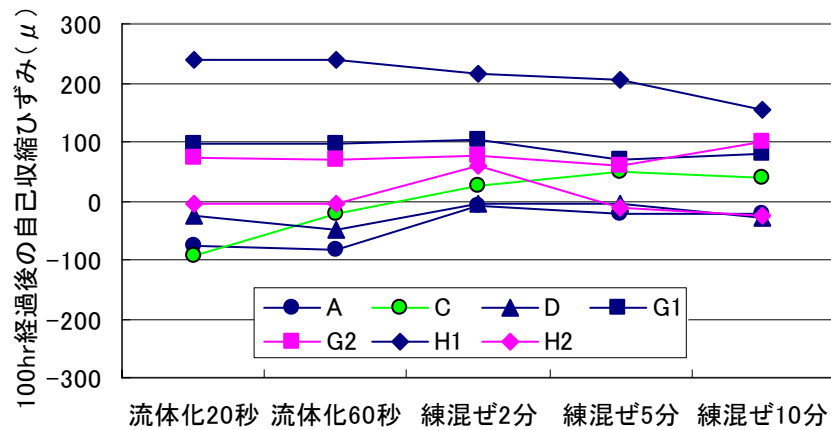


図-4.14 製造条件と 100hr 後のひずみ

4.4.3 水粉体比と自己収縮

図-4.15 は 100 時間後の自己収縮ひずみを水粉体比との関係で整理したものである。膨張性が観察された石炭灰 H1 を除けば、本試験の範囲内では水粉体比が小さくなるとかえって膨張傾向になるという通常とは異なる傾向となった。この原因については密実な組織に加えて効果促進剤を使用していることで、初期の水和生成物の急激な増加が膨張要因として影響していることも考えられるが、今後更なる検討が必要である。

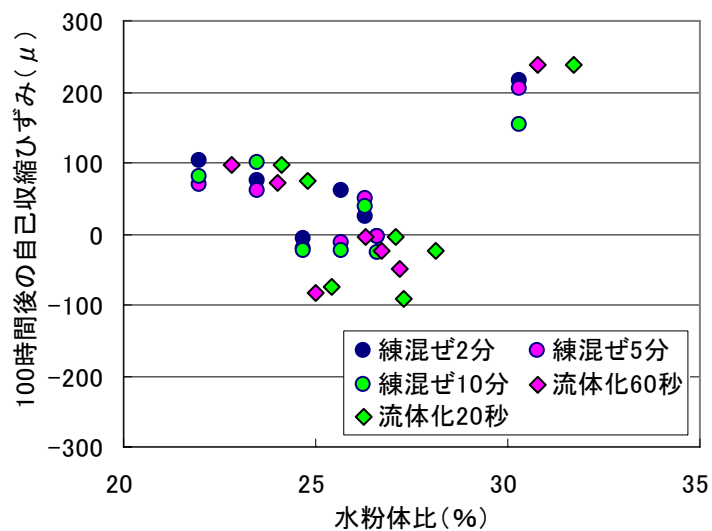


図-4.15 水粉体比と 100hr 後のひずみ

4.5 温度応力解析によるブロック製作時のひび割れ発生

本節では、第3章および第4章で得られた硬化体の特性をもとに温度応力解析を行い、有害なひび割れ発生の有無などを確認することを目的とする。

4.5.1 検討対象としたひび割れ事例

人工海底山脈事業の造成材料であるブロック製作において、夏期に製作したブロックの5%弱に隅角部にひび割れが発生する事例が確認された（写真-4.1）。型枠脱型時に発生が確認され、主にブロック上部の中段隅角部からブロック天端中央に向かう方向に発生し、気温の低下とともに発生しなくなった。当初はこの石炭灰が低水粉体比であることから、夏期の高温下で自己収縮が大きく型枠の拘束で脱型時に発生すると予測された。しかしながら本章の自己収縮試験により、有害な自己収縮は発生しないことが確認されたことから、若材令時から大きなひずみを生じさせる乾燥収縮が主要因であるとして検討を行うこととした。本節では、乾燥収縮によるひび割れ発生の可能性を確認するとともに、乾燥防止による発生抑制策が有効であることを確認することが目的である。

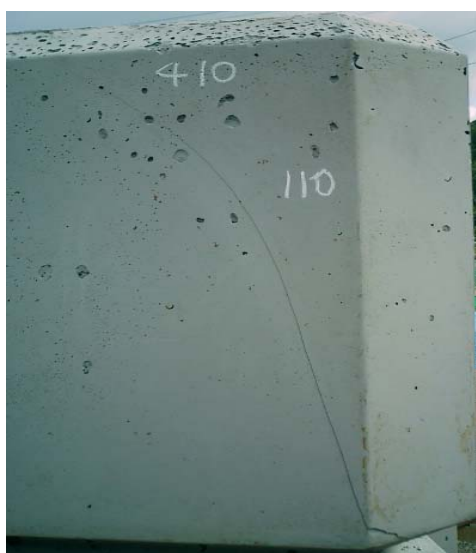


写真-4.1 発生ひび割れ事例

4.5.2 温度応力解析プログラム

コンクリート非線形熱応力解析プログラム「ASTEAMACS」（株計算力学研究センター社製）を使用し、実際に人工海底山脈事業で採用されているブロック（1.6m角）をもとに、その1/8モデルを対象とした3次元温度応力解析を行った。なお、プログラムの設定上、使用する単位はCGS単位系を使用している。

4.5.3 解析設定条件と解析ケース

4.5.3.1 解析モデル

解析に使用したモデルは図-4.16 に示すように、実大ブロックの1/8を対象とした形状である。

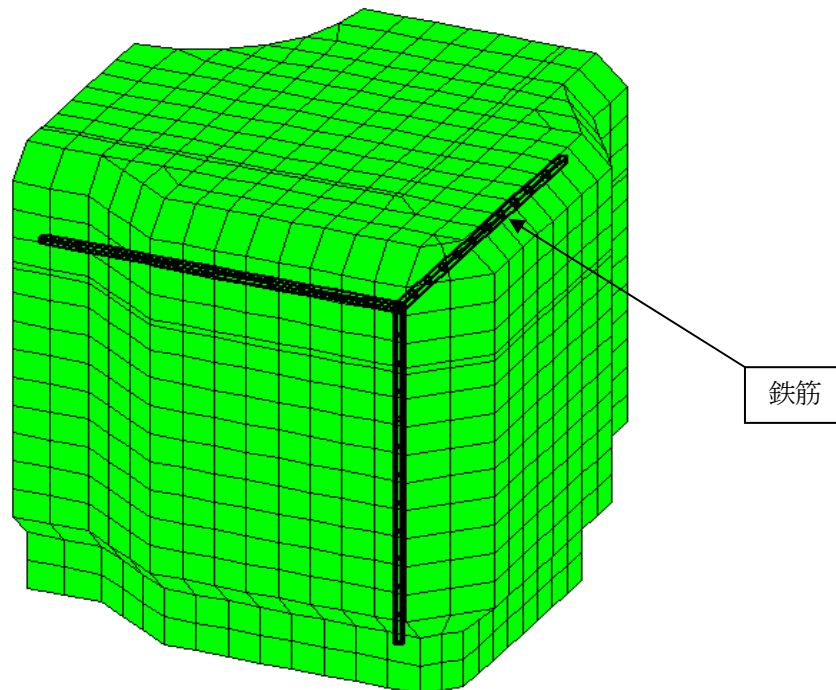


図-4.16 解析用1/8モデル

4.5.3.2 石炭灰硬化体の主要物性

①圧縮強度

間組技術資料の若材令強度試験結果を基に、図-4.17のように積算温度と強度の関係式を導き、それ以下での積算温度では0点からの直線関係で仮定した。

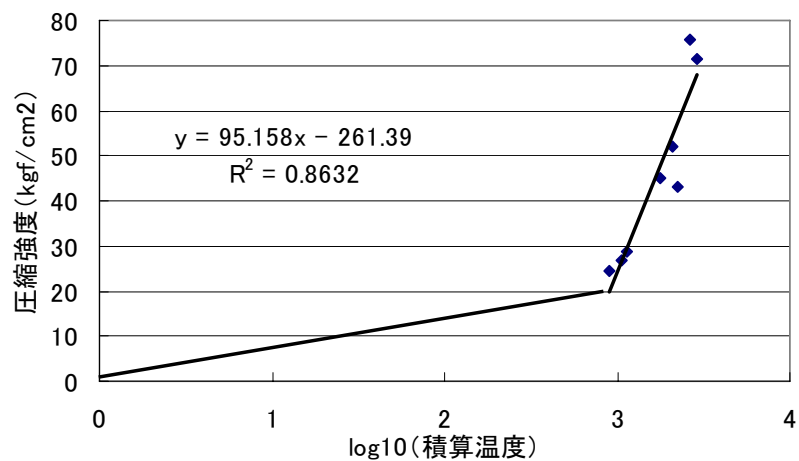


図-4.17 積算温度と圧縮強度の相関

②静弾性係数，ポアソン比

間組技術資料の若材令での実績データより，図-4.18 の関係式を採用した．ポアソン比は0.2とした．

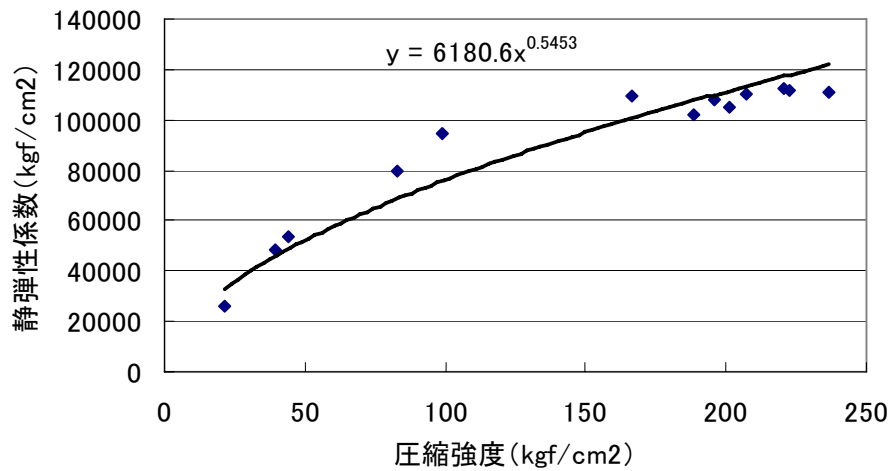


図-4.18 圧縮強度と静弾性係数の相関

③引張強度

石炭灰硬化体の試験結果より図-4.19 の関係式を採用した．

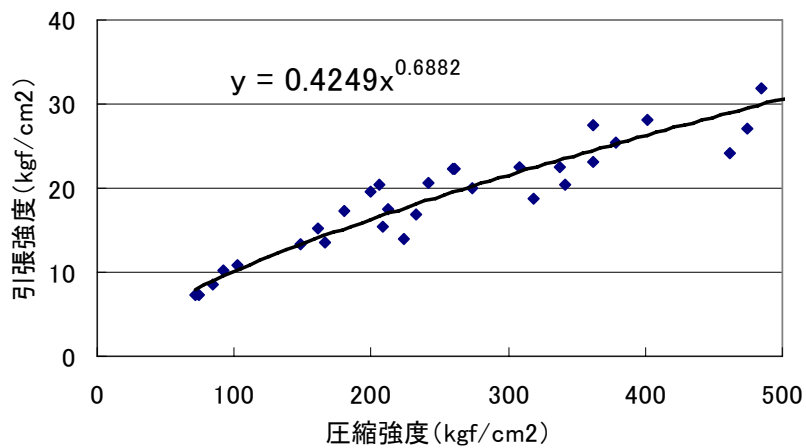


図-4.19 圧縮強度と静弾性係数の相関

④乾燥収縮

実際の乾燥収縮はブロック温度や雰囲気湿度により異なるが，ここでは乾燥収縮試験結果から，材齢2日での乾燥収縮ひずみの平均値 310μ とし，脱型する材齢2日まで経過時間に比例して増加するよう設定した．乾燥収縮条件を与える要素はブロック天端の表層のみとした．

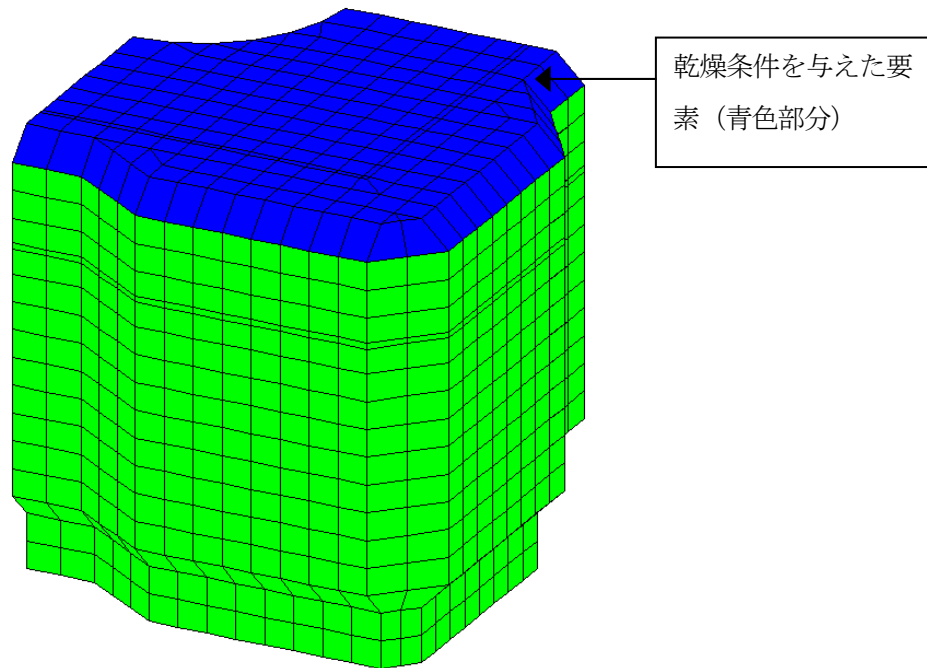


図-4.20 乾燥収縮条件を設定した要素位置

⑤その他物性

線膨張係数は $20 \mu / ^\circ\text{C}$ ，また断熱温度上昇式は石炭灰硬化体の試験結果²⁾より 28 日圧縮強度を $20\text{N} / \text{mm}^2$ として算出して，下記のとおり設定した。

$$T = 48.0 * (1 - \exp(-2.37 * (t - 0.05)^{1.7}))$$

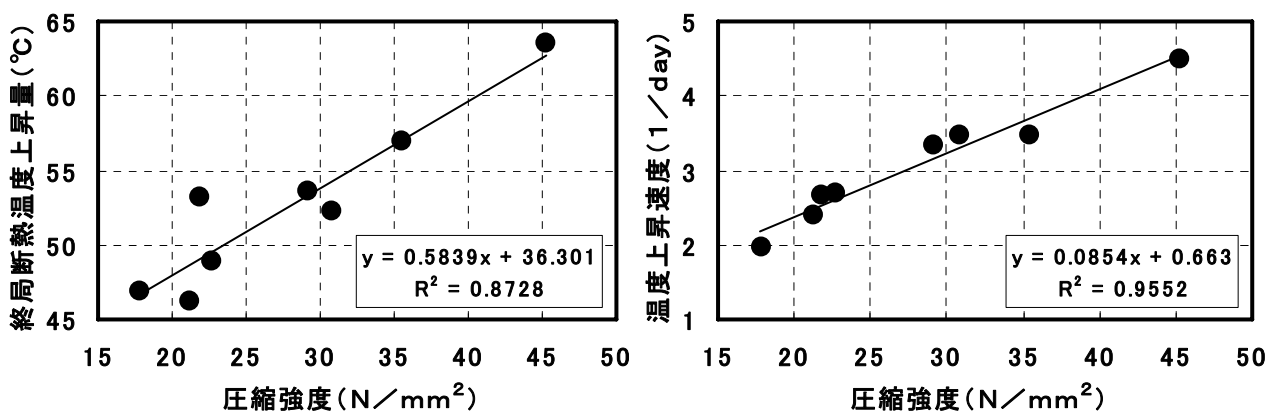


図-4.21 圧縮強度と断熱温度上昇式の特性値の相関

4.5.3.3 型枠脱型までの拘束条件

型枠に接する部分は型枠にその形状を拘束されるため、図-4.22のように型枠の形状変化点に拘束条件を設定した。この解析において拘束条件は重要な要素であり、本来は型枠の形状を精密に要素化して行うことがより精度は向上すると考えられるが、型枠の種類により補剛材（リブ）位置が異なるケースがあり、また相対的に効果のある対策を確認することが主目的であったことから、下図のような拘束条件により型枠の拘束を再現して解析を行った。

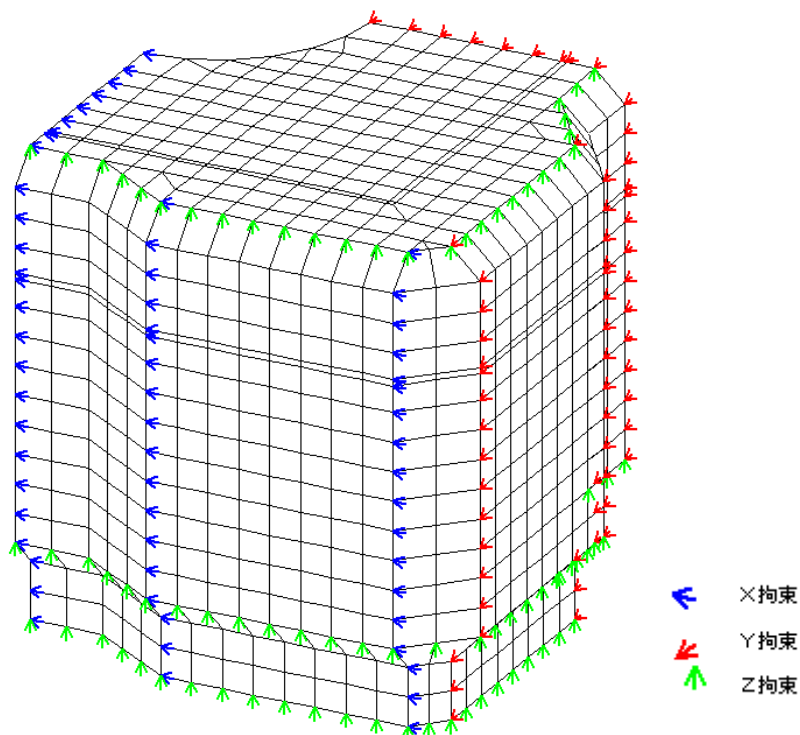


図-4.22 ブロックの拘束条件設定状況

4.5.3.4 比較ケース

特に夏期に製造したブロックにひび割れが発生した事例を考慮し、表-4.3に示すように夏期および標準時に特に対策を実施しないケース、および乾燥防止対策としてブロック天端にマット養生することを想定したケースで比較を行った。

表-4.3 比較ケースの設定温度

ケース	打設時試料温度 (°C)	日平均気温 (°C)	乾燥条件の設定	天端温度 (°C)
I-1	30	25	あり	25
II	20	15	あり	15
III	10	5	あり	5
I-2	30	25	なし	25

4.5.4 解析結果

4.5.4.1 内部温度分布

図-4.23 にケース I-1 での内部温度の分布を、最高温度到達時および脱型時（打設後 48 時間後）について示す。内部温度の分布は隅角部とブロック中央の中抜き孔を結ぶ断面で示している。

夏期のブロックの最高温度は約 66℃と約 36 度の温度上昇となった。また脱型時には放熱により 42℃程度まで内部温度が低下していた。

なお、ケース II, III では打設時の温度差がそのままピーク温度差となりそれぞれ 10℃ずつ最高温度が低下する結果となった。

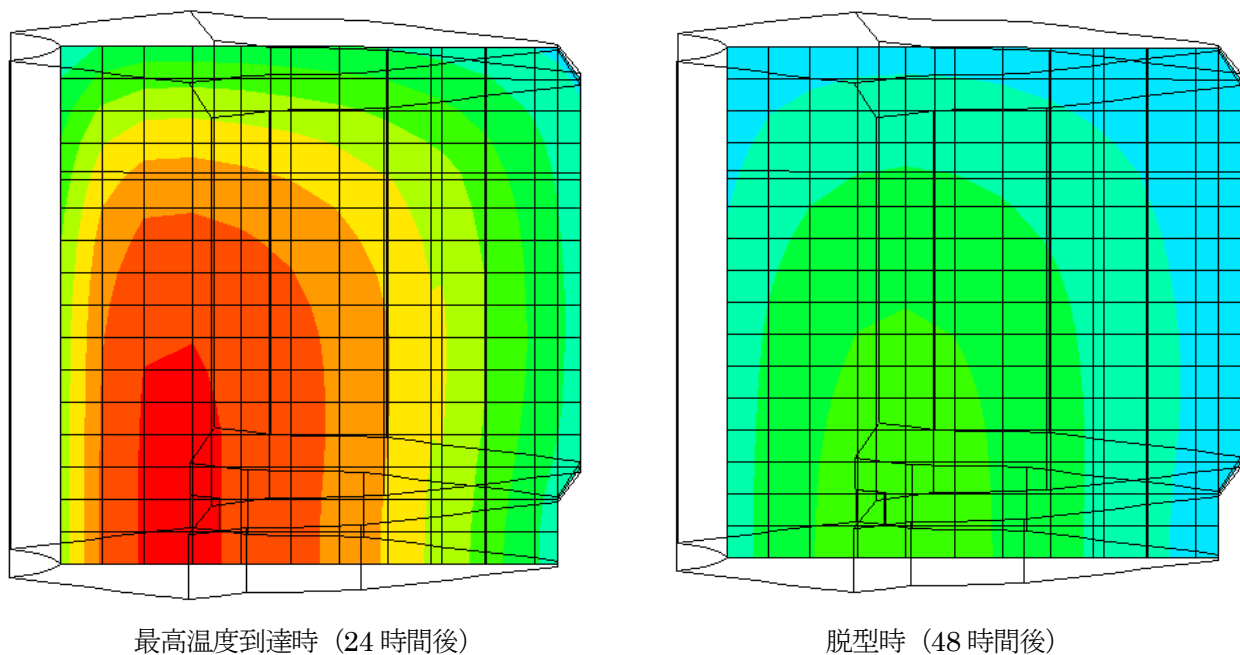


図-4.23 ブロックの内部温度分布（ケース I）

4.5.4.2 主応力分布

図-4.24～26 に各ケースの脱型時の主応力分布を示している。左側の図は温度分布と同様に側面から透視したもので、右側の図はブロック上部から平面的な分布図を示している。また図中の赤い線は引っ張り応力で長さその大きさを示している。

主応力から見て、隅角部において夏期打設（ケース I）の方が型枠によって引っ張られる方向に大きく発生し、ケース III では小さな応力しか発生していないことがわかる。

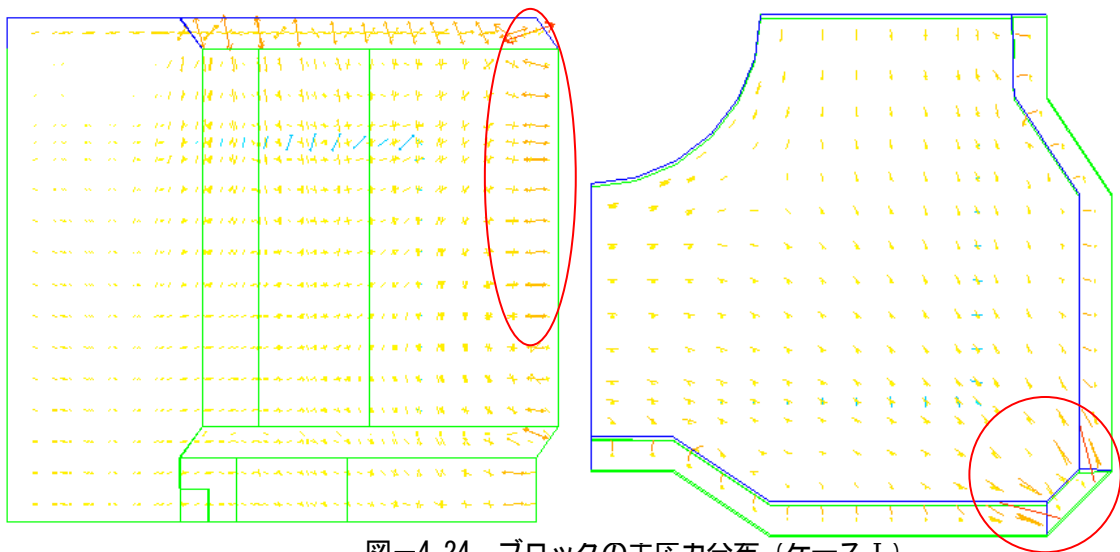


図-4.24 ブロックの主応力分布（ケースⅠ）

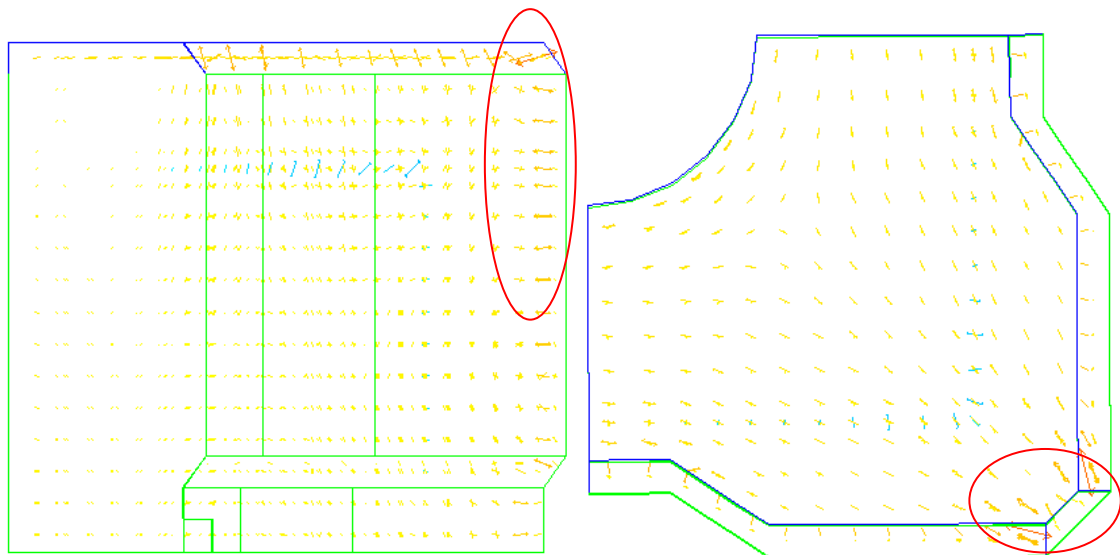


図-4.25 ブロックの主応力分布（ケースⅡ）

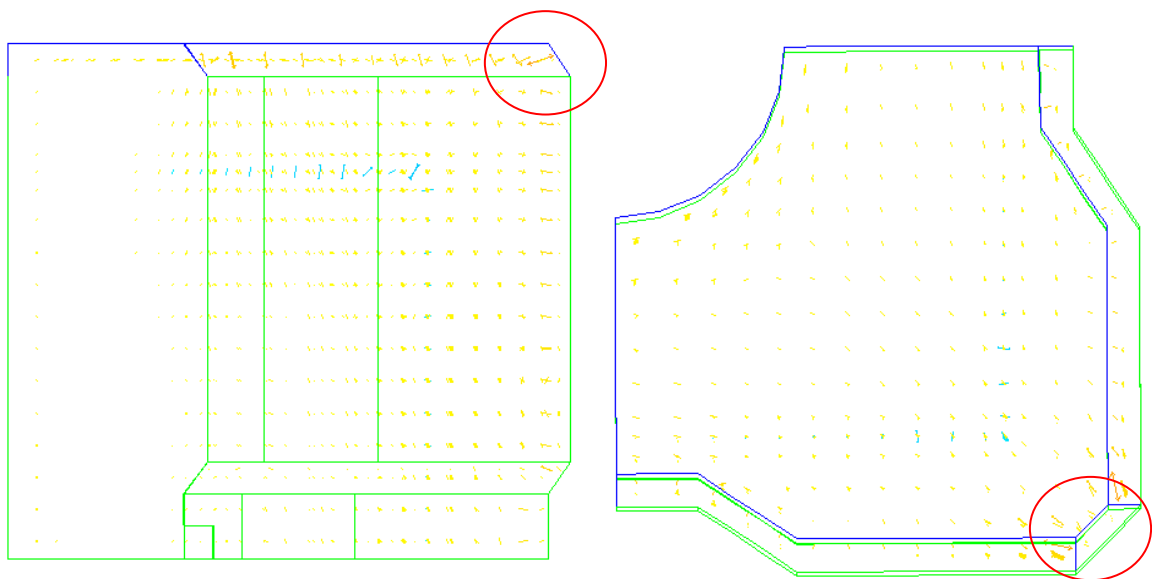


図-4.25 ブロックの主応力分布（ケースⅢ）

4.5.4.3 ひび割れ指数分布と乾燥防止対策の効果

各ケースのひび割れ指数（0～2）分布を図-4.26に示す。ブロック内部の鉄筋周辺は鉄筋の補強効果によりひび割れ指数の低下は見られないが、夏期打設のケースⅠ-1がもっとも指数の低いエリアが大きく、またブロック中段部と天端付近に指数の低いエリアが存在する。

乾燥防止対策を施したケースⅠ-2では天端部分のひび割れ指数が大きく改善され、ブロック内部のひび割れ発生確率も低下することがこの分布図からも確認できる。

以上から、脱型までの乾燥防止対策を行うことで、下記のブロック製作においてもひび割れ発生を抑制する効果があると確認できた。

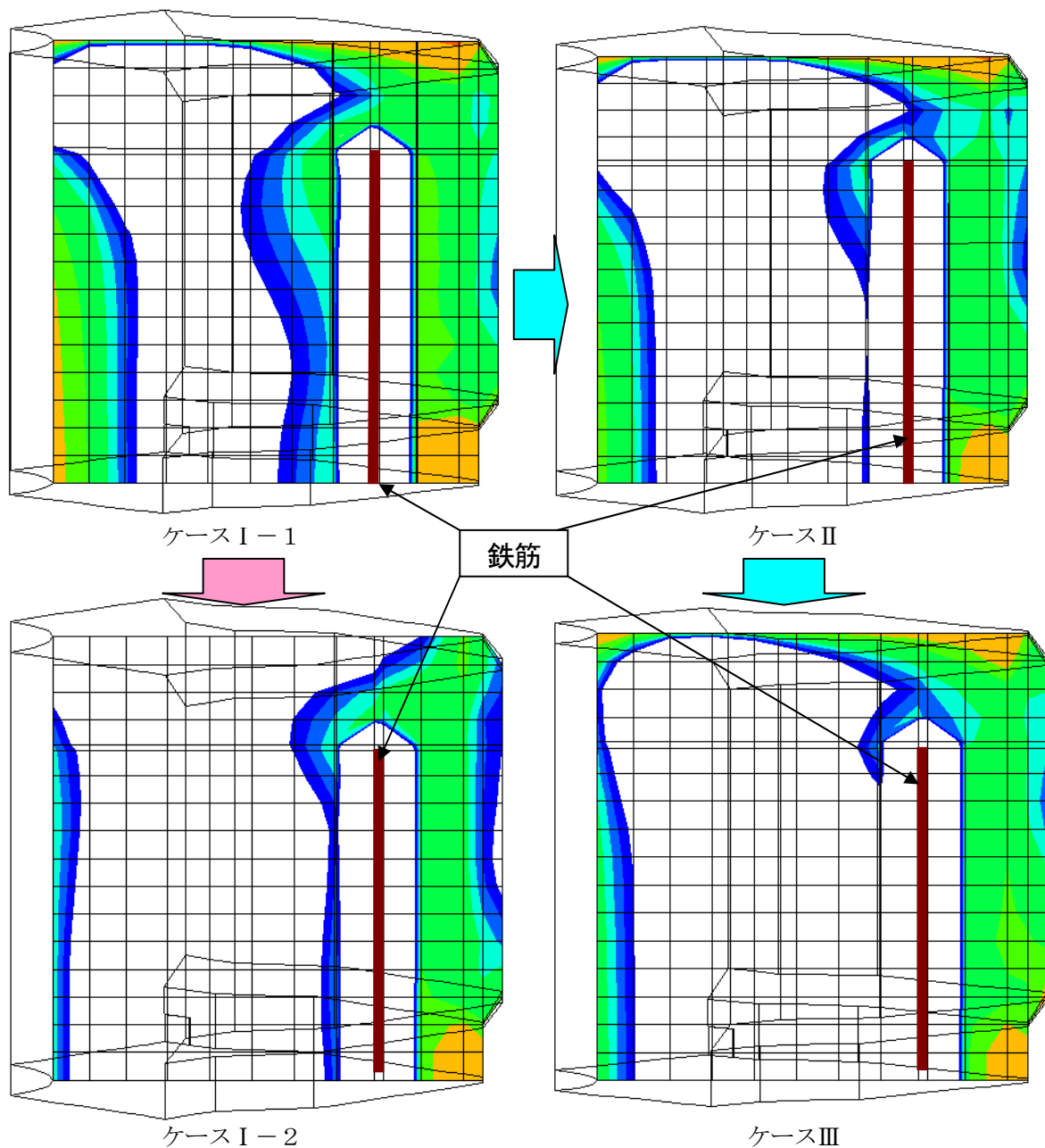


図-4.26 ブロックのひび割れ指数分布

4.6 まとめ

第3章と同様の製造条件の変化が、乾燥収縮や自己収縮などの体積変化特性に及ぼす影響を実験的に検討した結果を取りまとめた。また、実際の漁礁ブロックを対象として、実験結果から得られた体積変化特性を考慮した温度応力解析を行い、ブロック製造におけるひび割れ発生の可能性について検討した結果についても示した。これらの検討から、以下のことを明らかにした。

- ① 石炭灰硬化体は乾燥材齢3日で500 μ 程度まで収縮し、その後重量減少に対するひずみ発生速度が増加し、乾燥材齢14日で2000~3000 μ のひずみに達する。
- ② 硬化体の水粉体比を変化させた場合、その水粉体比が増加するに従って乾燥収縮ひずみ量も増加する。一方、練混ぜ時間の影響については、練混ぜ時間を変化させても乾燥による重量減少率は大きく変化しないにも係わらず、一部の石炭灰硬化体ではひずみ量が增大するケースが確認された。
- ③ 石炭灰硬化体は水粉体比が極めて低く、また、硬化促進剤を使用しているにも係わらず、凝結の始発後から100hrまでの間で自己収縮はほとんど発生しない。また100hr後のひずみは水粉体比が小さいほど膨張傾向になる傾向となった。
- ④ 体積変化に関する試験結果をもとに、実大ブロックの温度応力解析を実施した結果、乾燥防止対策を実施することで、夏期のブロック製作においてもひび割れを抑制することが可能であることが確認できた。

以上の結果を踏まえ、ブロック製作においては第3章の配合設計の改善とともに、特に夏期には脱型までの養生時に養生マット等により乾燥防止対策を図ることを条件とする必要がある。

第4章の参考文献

- 1) 堀田 智明, 名和 豊春: モルタル硬化体の自己収縮に及ぼすフライアッシュ品質の影響, コンクリート工学年次論文集, vol.24, No.1, 2002.7
- 2) 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, 新潟大学博士論文, 2000.3

第5章

塩分浸透特性と鉄筋腐食

5.1 概説

石炭灰硬化体は、初期強度発現を得るために海水を使用するなど練混ぜ時に塩化物を混入する必要がある。一方、実際の魚礁などでは内部に鉄筋を埋設しているため、その腐食が懸念されるが、硬化体組織が緻密で、なおかつ常時水中に設置される硬化体では腐食に必要な酸素の供給量が格段に少ないことから腐食の進行速度は極めて小さいと推測されたが、実際に鉄筋の腐食状況を確認した事例は無い。

そこで、本研究では、水粉体比の異なる石炭灰硬化体の塩分浸透特性とその内部に設置した鉄筋の腐食状況について調査を行い、海水曝露2年までに得られた結果について評価するとともに、海洋構造物の供用期間における鉄筋腐食抵抗性について検討するものである。

5.2 実験概要

5.2.1 使用材料と配合

本試験で使用する石炭灰硬化体は、その配合選定において、セメントのフロー試験 (JIS R 5201-1997) に準じて石炭灰と水のみフロー試験を実施し、そのフロー値が 140mm となる水石炭灰比 (Wf140) をもとに配合を決定するものであり、本試験では表-5.1 に示す石炭灰 3 種類を使用し、設計基準強度を 18N/mm² として表-5.2 に示す配合で硬化体を作製した。セメントには普通ポルトランドセメントを使用し、石炭灰硬化体の硬化促進を図るために実施工で用いる海水に見立てて、NaCl を単位水量の 3.3% 添加した。また、比較用として普通モルタル N 供試体も作製した。なお、一定のフロー値となる水粉体比を配合条件としているため、石炭灰硬化体の水粉体比は石炭灰の種類によって幾分異なり、硬化体 A>硬化体 B>硬化体 C の順になっている。さらに、粉体の最適含水比付近で配合選定しているため、絶対値としても極めて小さい水粉体比であることが、この硬化体の特徴でもある。なお、本章で使用した石炭灰 A~C は第3、4章の A~C とは異なる石炭灰である。

表-5.1 使用する石炭灰の品質

石炭灰		A	B	C
比 重		2.21	2.29	2.27
平均粒径 (×10 ³ nm)		20.64	16.52	13.80
Wf140 (%)		35.5	32.5	27.7
化 学 成 分 (%)	強熱減量	2.4	1.7	1.4
	SiO ₂	55.0	67.4	57.9
	Al ₂ O ₃	28.7	14.3	23.5
	Fe ₂ O ₃	5.0	5.2	5.6
	CaO	4.8	6.2	5.3
	MgO	1.8	1.6	1.3

表-5.2 各供試体の配合

供試体名と記号	水粉体比 W/P (%)	石炭灰置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)				
			水 W	セメント C	石炭灰 F	細骨材 S	NaCl
石炭灰硬化体A	30.1	81.1	402	253	1,083	—	13.27
石炭灰硬化体B " B気	27.8	83.2	388	235	1,161	—	12.80
石炭灰硬化体C	24.0	86.7	351	195	1,268	—	11.58
普通モルタルN	50.0	—	285	570	—	1415	—
普通モルタルN塩	50.0	—	285	570	—	1415	12.80

5.2.2 試験概要

曝露試験に用いた供試体は、図-5.1に示すような10×10×40cmの角柱体で、断面中心位置にD16の鉄筋を埋設したものである。初期養生中の内部の塩分濃度分布の変化を避ける目的で、いずれの供試体も湿布養生を行い、石炭灰硬化体Bについてのみ、湿布養生の他に、実施工での状況を想定した気中養生の場合(B気)についても検討した。供試体は、28日間の湿布または気中養生後、端部をエポキシ樹脂で被覆した後、

① 海洋環境の常時海中部を模擬した鹿児島湾の海水を使用した海水浸漬水槽内

② 鹿児島市谷山港にある海洋曝露試験場の干満帯(写真-5.1)

の2箇所に設置し曝露試験を実施した。

試験ケースは表-5.3に示すように、海水浸漬水槽では硬化体種類と養生条件の比較、干満帯では石炭灰硬化体Bのほかに普通モルタルにNaClを添加した供試体やエポキシ鉄筋を使用した供試体の比較を行った。

曝露中は内部鉄筋の自然電位を定期的に測定するとともに、脱型直後、初期養生終了後、曝露直前、ならびに所定の曝露期間終了後に供試体を解体し、中性化深さ、全塩化物イオン濃度分布、見掛けの拡散係数、鉄筋腐食面積率等について調査した。表-5.4 に主な試験方法を示す。ここで中性化深さは鉄筋に沿った断面で曝露供試体を解体し、図-5.2 に示すように 5cm ごとの位置で供試体表面から赤紫色に呈色した部分までの距離を測定し、それらの平均値を中性化深さとした。また鉄筋腐食面積率は、解体後に取り出した鉄筋に巻きつけたフィルムに腐食範囲を写し取り、スキャナーで取り込んだ画像を解析し、全面積に対する腐食面積比 (%) で表した。

一方、硬化体の塩化物イオン拡散係数を推定し、内部鉄筋の腐食状況の予測に資することを目的として、曝露供試体中の塩化物イオン量の分布を測定するとともに、曝露供試体作製時に同時に作製した $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ の円柱体から切り出した $\Phi 10 \times 5\text{cm}$ の供試体を用いて、電気泳動試験も行った。なお、この試験にあたっては、曝露を行っている間の水和反応やポズラン反応などによる硬化体の緻密化も考慮し、供試体を 28 日間の湿布または気中での初期養生後直ちに試験を開始する場合とともに、海水曝露期間が 3 ヶ月、6 ヶ月、1 年、2 年となった時点でも試験を行った。図-5.3 に電気泳動試験の概要図を示す。試験は、土木学会規準に準拠して実施した。また、硬化体の細孔径分布も水銀圧入法により、曝露開始時、曝露後 3 ヶ月と 2 年経過時に測定した。



写真-5.1 谷山港内海洋曝露場と供試体の設置状況

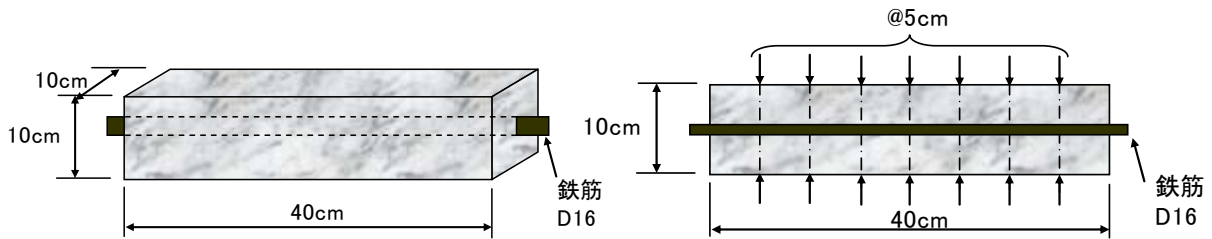


図-5.1 曝露供試体形状

図-5.2 中性化深さ測定位置

表-5.3 曝露場所と設置供試体ケース

設置場所	海水浸漬水槽	谷山港曝露場干満帯
供試体種類	石炭灰硬化体 A, B, C, B 気 普通モルタル N	石炭灰硬化体 B 石炭灰硬化体 B エポ (エポキシ鉄筋使用) 普通モルタル N 普通モルタル N 塩 (NaCl 混入)

表-5.4 試験項目とその試験方法

試験項目	試験方法
中性化深さ	JISA 1152 「コンクリートの中性化深さの測定方法」
全塩化物イオン濃度, 見かけの拡散係数	JSCE-G573-2007 「実構造物におけるコンクリート中の塩化物イオン分布の測定方法 (案)」
実効拡散係数	JSCE-G571-2007 「電気泳動によるコンクリート中の 塩化物イオンの実効拡散係数試験方法 (案)」

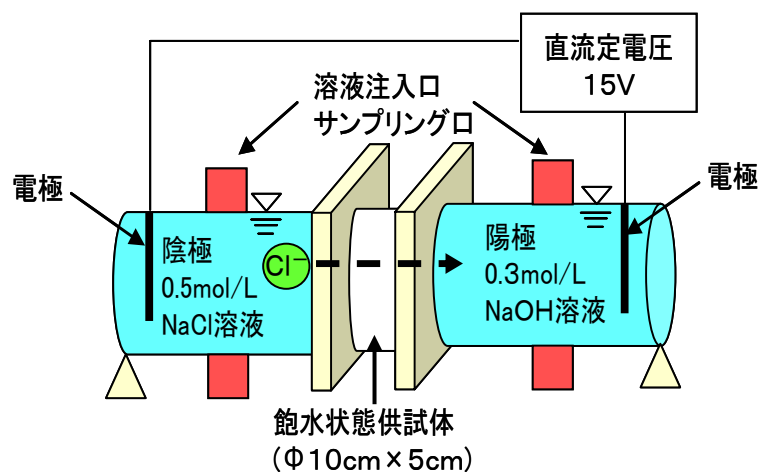


図-5.3 電気泳動試験概要

5.3 試験結果および考察

5.3.1 圧縮強度

各配合の圧縮強度の経時変化を図-5.4, 使用した石炭灰の材齢 91 日での活性度指数を表-5.4 に示す. この強度試験は材齢 28 日までは水中養生, それ以降については所定材齢まで海水曝露を行った供試体での結果である. ここで, 活性度指数とは JIS A 6201 付属書 2 に準拠して別途実施した試験結果で, 石炭灰を用いない場合のモルタルに対する用いた場合のモルタルの圧縮強度の比率である. 使用した石炭灰の活性度指数はすべて 90%以上であり, このため, 今回の硬化体においても, 図-5.4 に示すように, 普通モルタルに比べると強度は劣るものの, 材齢 28 日以降も若干の強度増加が認められた.

表-5.4 石炭灰の活性度指数

	活性度指数 (材齢 91 日)
石炭灰 A	94.9
石炭灰 B	93.0
石炭灰 C	91.3

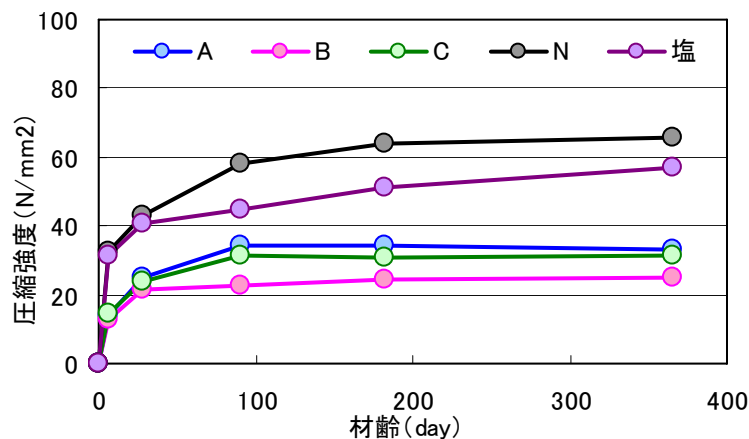


図-5.4 圧縮強度試験結果

5.3.2 細孔構造

5.3.2.1 曝露試験開始時の細孔径分布

材齢 28 日での各配合の細孔径分布を図-5.5, 全細孔容積と平均細孔直径を表-5.5 に示す. 硬化体 A, B の分布に大きな差は無いが, 硬化体 C は微小径の細孔量が他の硬化体に比べ多くなっているため, 平均細孔直径も小さい密な組織となっていることがわかる. また気中養生した B 気では十分な養生が行われなかった影響から 10^3nm 弱の径の細孔量が多く分布し, 20nm 付近の細孔量が低下しており, その結果, 15nm 以上の細孔容積は水中養生の場合より 2 割程度多く, 平均細孔直径は 2 倍以上となった.

また標準養生の石炭灰硬化体の 15nm 以上の細孔容積は概ね $0.09\sim 0.12\text{mL/g}$ であるのに対し, 普通モルタル N は 0.044mL/g と石炭灰硬化体の 4 割程度の細孔量であった. これは石炭灰硬化体が骨材を含まないペースト状の硬化体であることによって, 低水粉体比ではあるものの単位水量が大きいことに起因している. また, 普通モルタルの平均細孔直径は硬化体 C に近い値であった.

表-5.5 細孔径分布測定結果

供試体	15nm 以上の細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)
A	0.1203	22.8
B	0.1281	24.4
C	0.0928	14.8
B 気	0.1535	59.0
N	0.0441	13.9

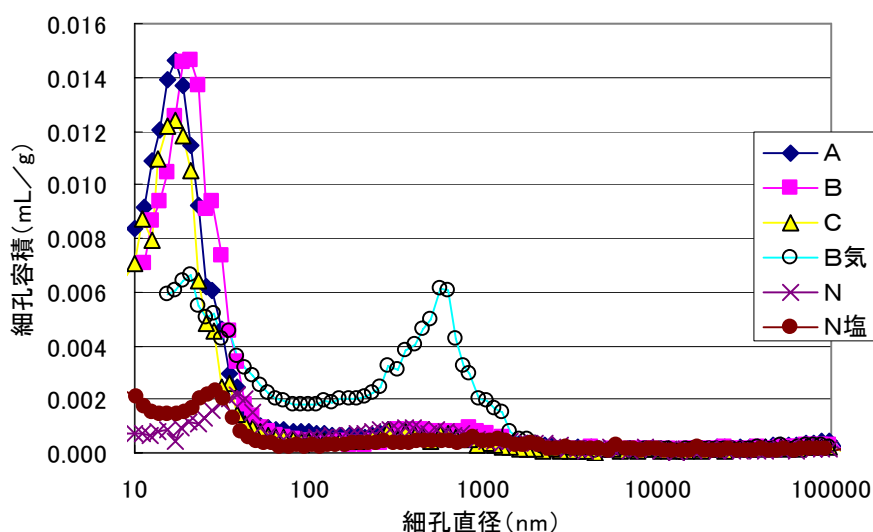


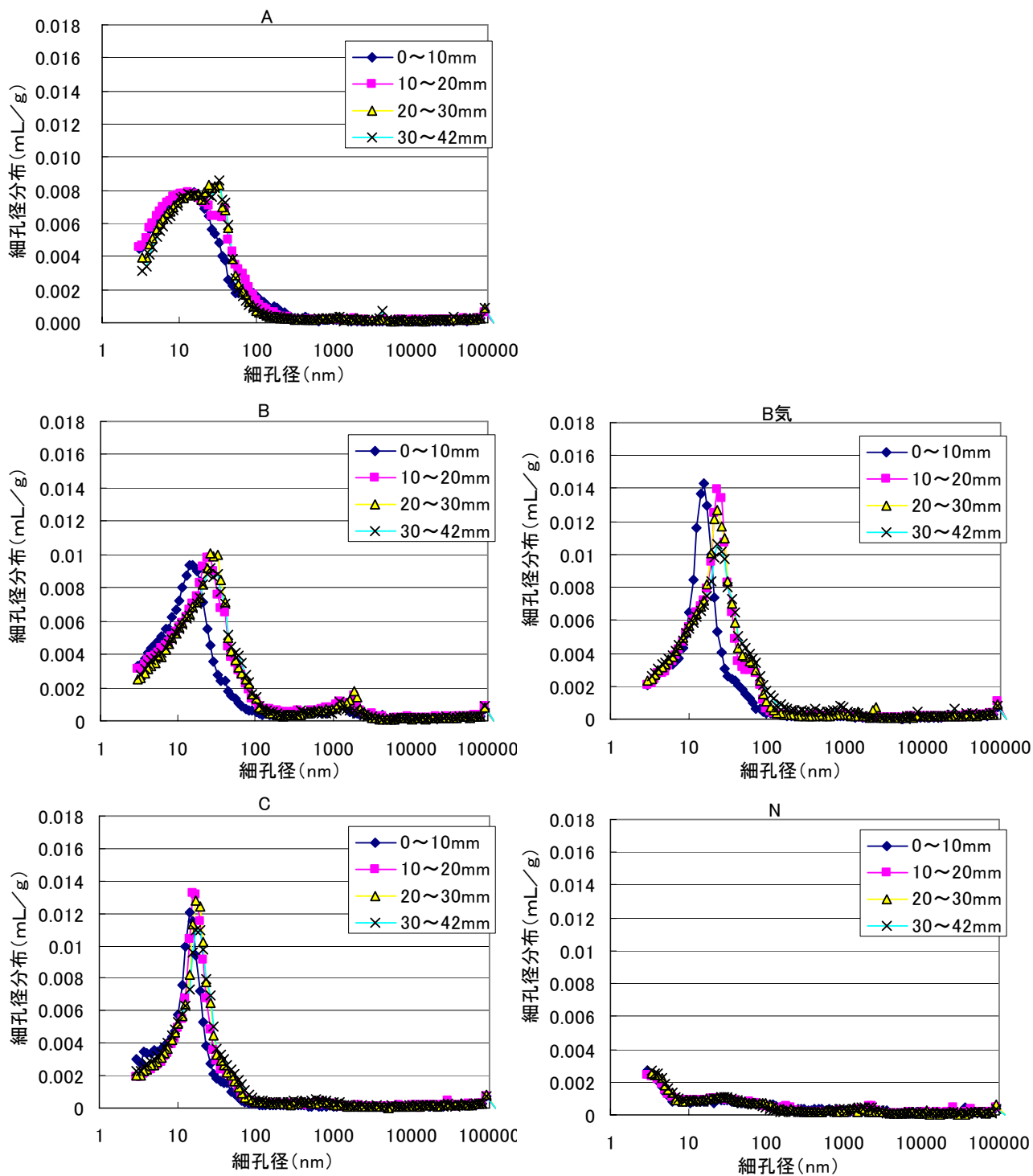
図-5.5 各供試体の細孔径分布比較（曝露開始時）

5.3.2.2 曝露試験開始後2年経過時の細孔径分布

図-5.6, 5.7 に水槽内および干満帯で2年曝露した後の細孔径分布を示す。2年経過後は供試体の表面からほぼ10mmごとに試料を区分して採取し、深さ方向の差がわかるように測定した。

水槽内での供試体では、AからCへと水粉体比が小さくなるに従い、細孔径がある直径で集中するような分布となっていた。B気も湿潤養生のBよりもピーク部分が高くなり、Cに似た分布形状となっており、曝露開始時にみられた気乾養生の影響による100~1000nm付近の空隙も長期の養生効果によりほぼ消滅している。

また石炭灰硬化体に共通する傾向として、表層部(0-10mm)の細孔径分布が小径方向にシフトし、全細孔容積でも図-5.8で明らかなように表層部の細孔容積が減少している。これは後述する中性化の影響によって、表層部では炭酸カルシウムが生成し、緻密な細孔組織となったと考えられる。



図—5.6 各供試体の細孔径分布比較 (曝露2年経過後：海水浸漬水槽)

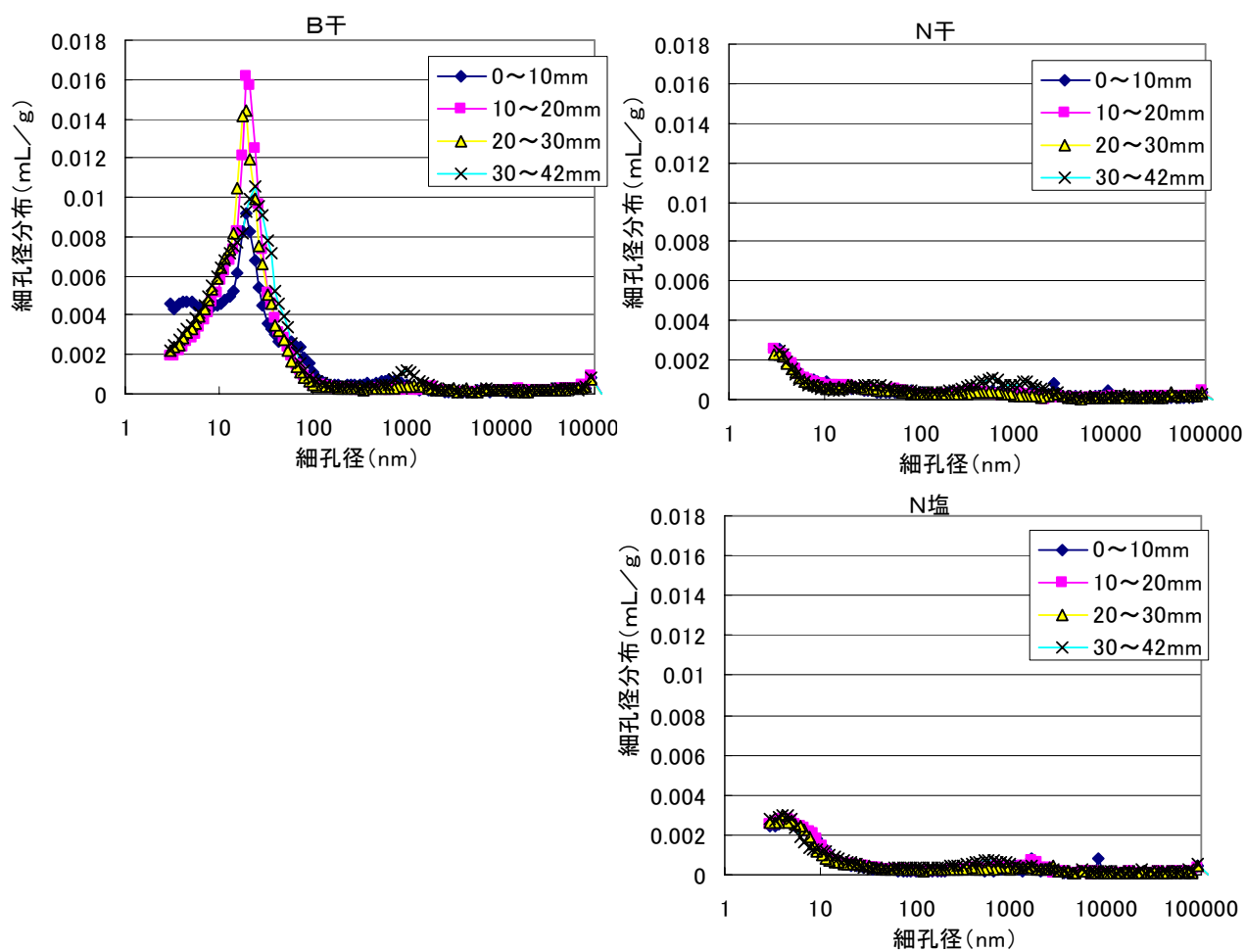


図-5.7 各供試体の細孔径分布比較（曝露2年経過後：干満帯）

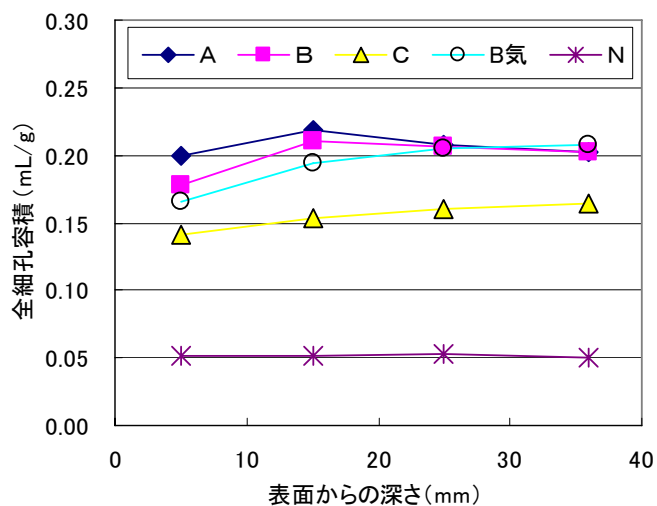


図-5.8 石炭灰硬化体の深さごとの全細孔径容積（曝露2年経過後：水槽内）

5.3.2.3 細孔径範囲ごとの容積の経時変化

図-5.9に細孔径範囲ごとの容積の経時変化を示す。ここで曝露後2年のデータは20・30mmの区分を採用している。2年材齢91日までは顕著な変化はないが、その後2年に至るまでの間にポズラン反応などの進行と思われる緻密化が進行し、特に30～100nmの細孔容積の比率が増加している。またB気では100～1000nmの容積が大きく減少していることが特徴である。また曝露開始時と比較すると30nm以下の細孔容積も湿潤養生した石炭灰硬化体A～Cについては減少傾向にある。

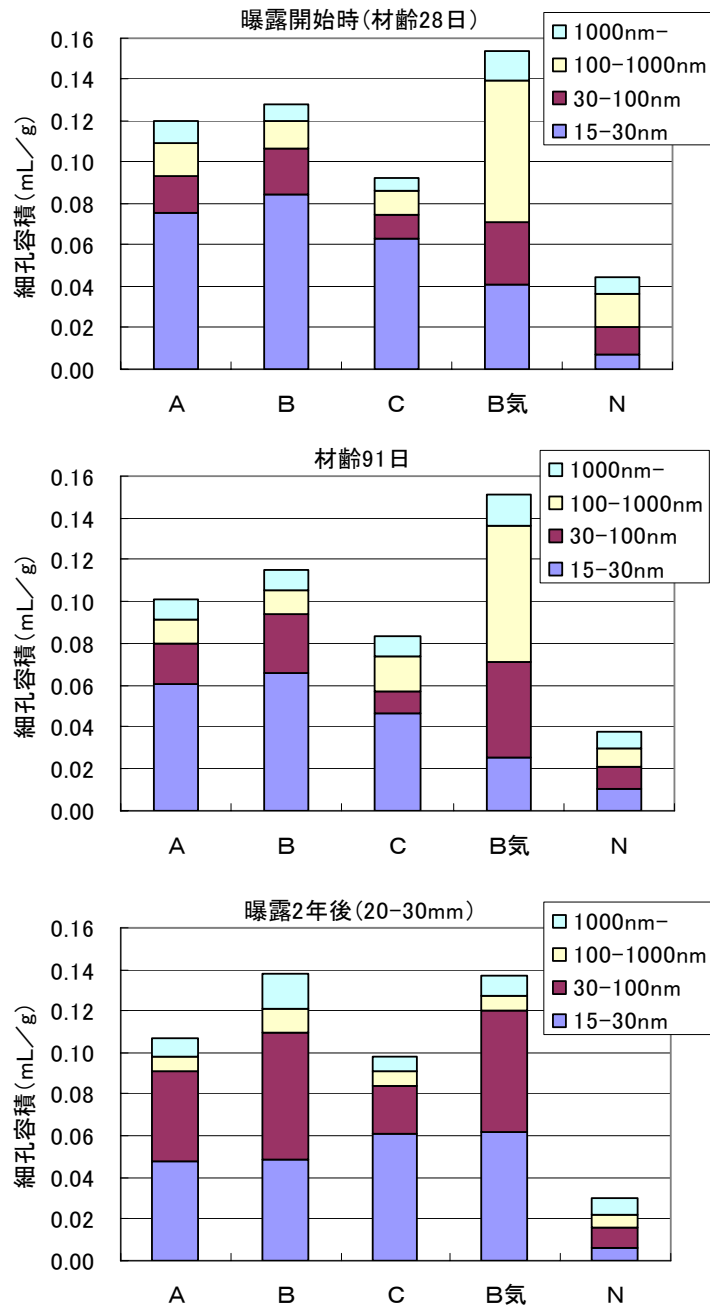


図-5.9 細孔径範囲ごとの容積の経時変化

5.3.3 電気泳動試験

電気泳動試験により得られた各供試体の実効拡散係数を図-5.10に示す。初期に湿布養生した石炭灰硬化体については、水粉体比の大きいAが曝露開始時に若干高い値にはなっているが、普通モルタルに比べると1/10程度と極めて小さい値であった。また、硬化体の中には曝露期間中に実効拡散係数が幾分減少傾向を示すものもあるが、6ヶ月以降は、何れも大きな変化はないとみなせた。一方、気中養生を行った硬化体B気の実効拡散係数は、普通モルタルよりは小さいものの、湿布養生した硬化体に比べ約5倍となることが確認された。ただし、この硬化体B気では、曝露6ヶ月までは実効拡散係数が若干増加するが、1年以降は減少に転じ、2年後には曝露開始時の約1/2となった。初期に湿布養生した硬化体Bに比べると拡散係数自体は依然として3倍程度であるが、細孔径分布と同様に2年程度海水中にあることでポゾラン反応が徐々に進行し緻密な組織となったものと思われる。

普通モルタルは総細孔容積は少ないものの曝露開始時から実効拡散係数は大きく、曝露期間の経過ともに減少して2年後には開始時の約1/2程度まで低下するものの、それでも、湿布養生石炭灰硬化体よりも5~9倍程度の値であった。

また曝露期間の経過とともに、概ねすべての供試体で実効拡散係数が減少傾向にあり、特にB気や普通モルタルなどでは拡散係数が大きく低下した。B気の曝露2年後の値は28日時点に比べると約半分であるが、Bと比較するとまだ3倍程度の差がある。図-5.9で示したように曝露2年後の細孔径分布はBとB気がほぼ同等となっていたにもかかわらず、実行拡散係数に差がある原因は今後の検討が必要である。

図-5.11に全材齢での各細孔容積と実効拡散係数の関係を示すが、B気のような例外もあるが全体傾向としては小径の細孔容積、特に30nm以下の細孔容積が増加することで実効拡散係数が低下する傾向にあることが認められる。

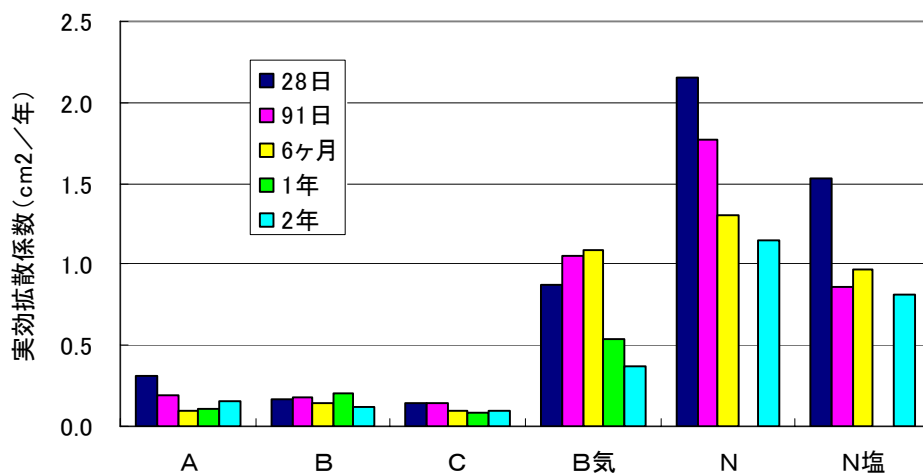


図-5.10 各供試体の実効拡散係数

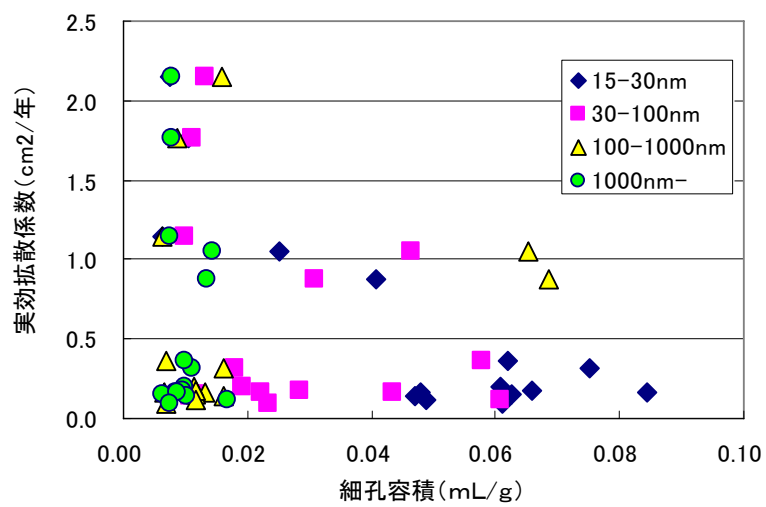


図-5.11 各細孔容積と実効拡散係数の関係

5.3.4 曝露試験結果

5.3.4.1 自然電位

図-5.12 に海水曝露期間に定期的に測定した各供試体の平均自然電位を示す。石炭灰硬化体は曝露開始後3日程度で $-800\sim-900\text{mV}$ (vs. CSE 基準, 以下同じ) まで低下した後, 徐々に上昇し曝露4ヶ月の時点で $-720\sim-750\text{mV}$ となり, 以後曝露2年まで大きな変動はなかった。気中養生した供試体も曝露期間中の自然電位は湿布養生供試体と大差は無く, 同等の腐食状態であることが推測された。また普通モルタルは数値のばらつきがあるものの曝露期間中に -400 から -270mV へと若干上昇しているが, 曝露期間が1年半を超えると電位が -600mV へ低下し, その後上昇しており, 腐食状況に変化があったと推測される。

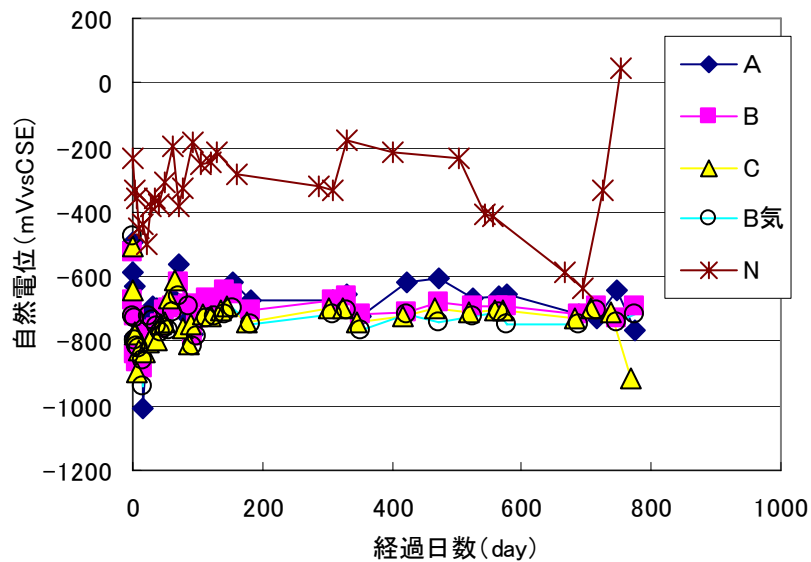


図-5.12 曝露2年後までの自然電位

5.3.4.2 中性化深さ

図-5.13, 14 に各試験段階で測定した中性化深さの推移を示す。湿布養生供試体ではいずれも, 養生中には中性化は見られないが, 曝露開始後については, 石炭灰硬化体の場合, 曝露を海水中に行っているにもかかわらず, 曝露4ヶ月で $1\sim 3\text{mm}$ 程度, 曝露1.5年では $2\sim 5\text{mm}$ 程度の中性化が見られた。また気中養生したB気は曝露前の養生時に, すでに 3mm 程度の中性化が進行していたが, 曝露開始後にその進行は見られず1年以上経過すると湿潤養生した硬化体Bと同じ中性化深さとなる。これは曝露開始によって海水中に浸漬されることにより内部の水酸化カルシウムが浸透するためと思われる。

石炭灰を多量に使用した硬化体中の水酸カルシウム量については2年程度の養生中に, ほぼすべての水酸化カルシウムがポズラン反応によって消費され, また水中浸漬によりカルシウムイオンも浸漬水に若干溶脱することが報告されている¹⁾。本試験における中性化の結果は, 養生時のポズラン反応によって供試体全体の水酸イオンがある程度消費されたことに加えて, 硬化体表層部では残った水酸イオンも

海水曝露により溶脱してしまったことが原因と考えられる。

また硬化体 B や C に比べ硬化体 A において比較的中性化の進行が緩やかであったが、この理由は、石炭灰 A には、ポゾラン反応成分である SiO_2 の含有量が他に比べて少ないことや、水粉体比が高いため強度調整する目的でセメント添加率を増加させたことにより Ca(OH)_2 が他の硬化体に比べ多かったことが理由として考えられるが、今後の確認が必要である。普通モルタルの供試体では、中性化は観察されなかった。

この結果から、中性化予測式を下記のとおりとして中性化速度係数を求めた結果を表-5.6 に示す。この結果、硬化体 A は硬化体 B, C に比べ水粉体比が大きいにも関わらず、中性化速度は他の硬化体の 1/2 以下であった。このことから、石炭灰硬化体の中性化速度は水粉体比とは必ずしも相関はなく、その他の要因により支配されると考えられた。また設計供用期間 30 年後の中性化深さをこの式より算出すると、本試験の範囲では大きいもので 18mm 程度に到達することが予測された。このため、通常のかぶりを確保しておくことにより、過度の腐食進行を防止することができると考えられる。

$$y = b\sqrt{t}$$

ここに、 y : 中性化深さ (mm)

b : 中性化速度係数 (mm/ $\sqrt{\text{年}}$)

t : 時間 (年)

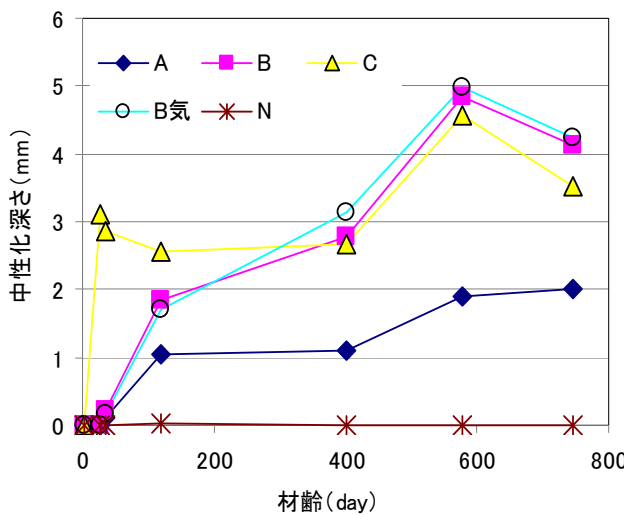


図-5.13 中性化深さの推移 (水槽内曝露)

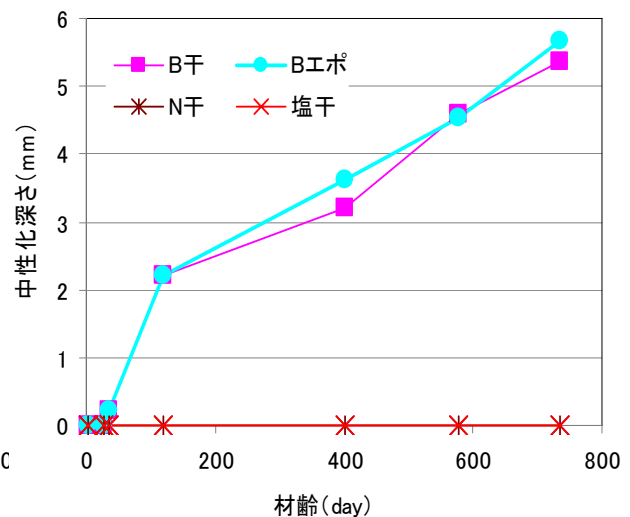


図-5.14 中性化深さの推移 (干満帯曝露)

表-5.6 中性化速度係数と30年後の予測値

供試体	中性化速度係数 (mm/√年)	30年後の中性化深さ (mm)
A	1.500	8.2
B	3.246	17.8
C	3.416	18.7
B気	3.102	17.0

5.3.4.3 pH分布

塩化物濃度を測定した試料を用いて、石炭灰硬化体供試体内部のpH分布を測定した。pHは試料0.3gに蒸留水を30g混合し、24時間攪拌した後、溶液のpHを測定した。その結果を図-5.15～5.17に示す。この結果は必ずしも硬化体中の細孔溶液のpHを正確に示しているわけではないが、フェノールフタレインを用いた調査結果から中性化の進行が遅かった硬化体Aも含めて、いずれの石炭灰硬化体においても表面付近で中性化の影響によりpHが低下する状況が確認できる。特に干潮時に気中に出る干満帯曝露供試体のほうが表面付近のpH低下度が大きい傾向にあった。

さらに、いずれの石炭灰硬化体においても、中性化や鉄筋腐食の影響のない硬化体内部のpHは、石炭灰の種類に関わらず飽和水酸化カルシウム溶液のpHである12.5よりも低い値を示した。このことは中性化の進行原因で推測した硬化体内部のポゾラン反応による水酸イオンの消費を裏付ける結果である。

また、鉄筋周辺でもすべての硬化体ともpHが低下する傾向にあったが、これについては、養生段階の鉄筋腐食で生じる塩化鉄(I)の加水分解などで鉄筋周辺に酸が生成されていた可能性も考えられる。ただし、曝露2年経過時には鉄筋周辺のpHがほぼ回復していたことから、この時点では鉄筋腐食がほとんど進行していない状態にあることが示唆される。

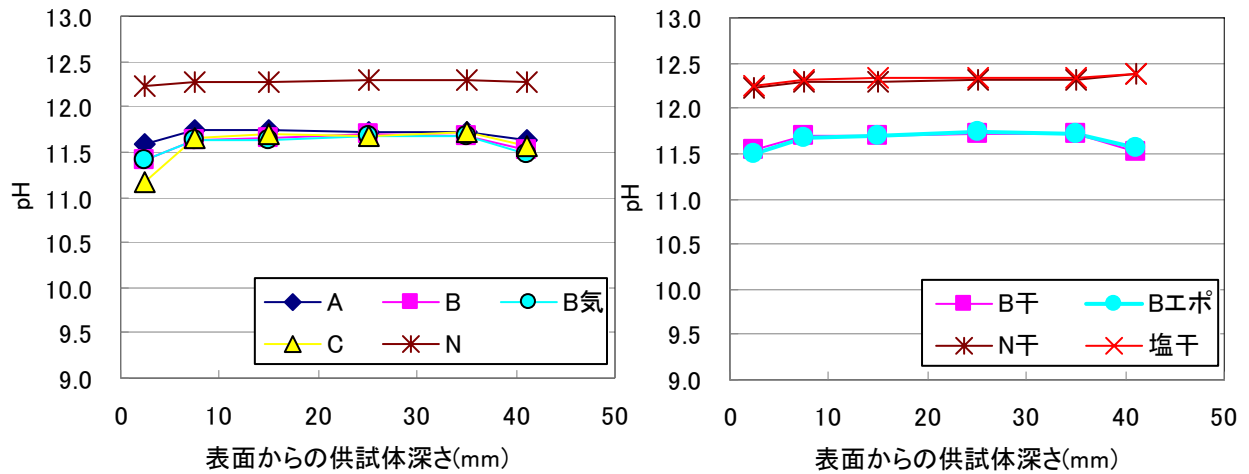


図-5.15 曝露4ヵ月後のpH分布

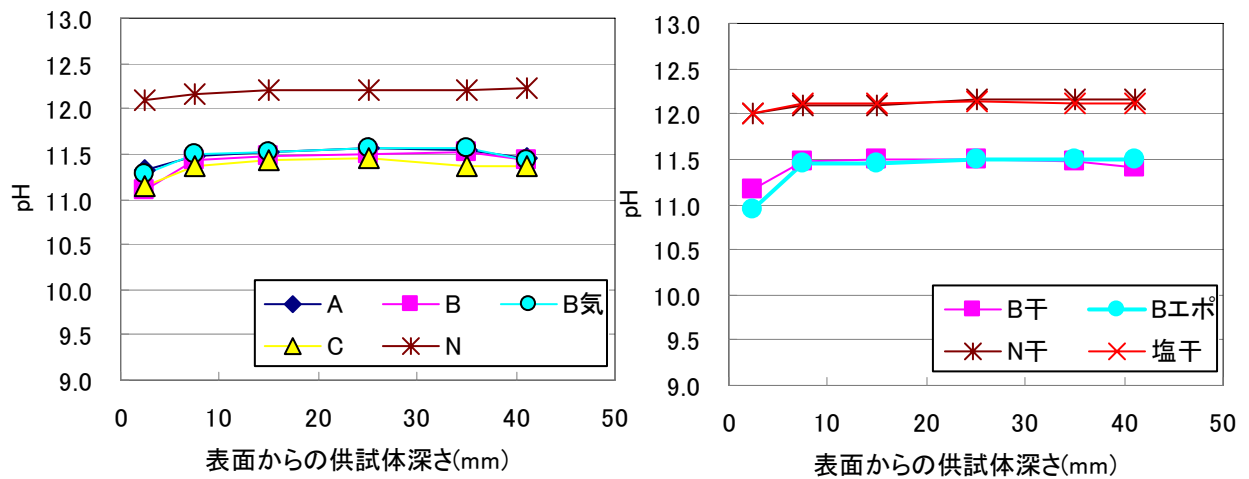


図-5.16 曝露1年後のpH分布

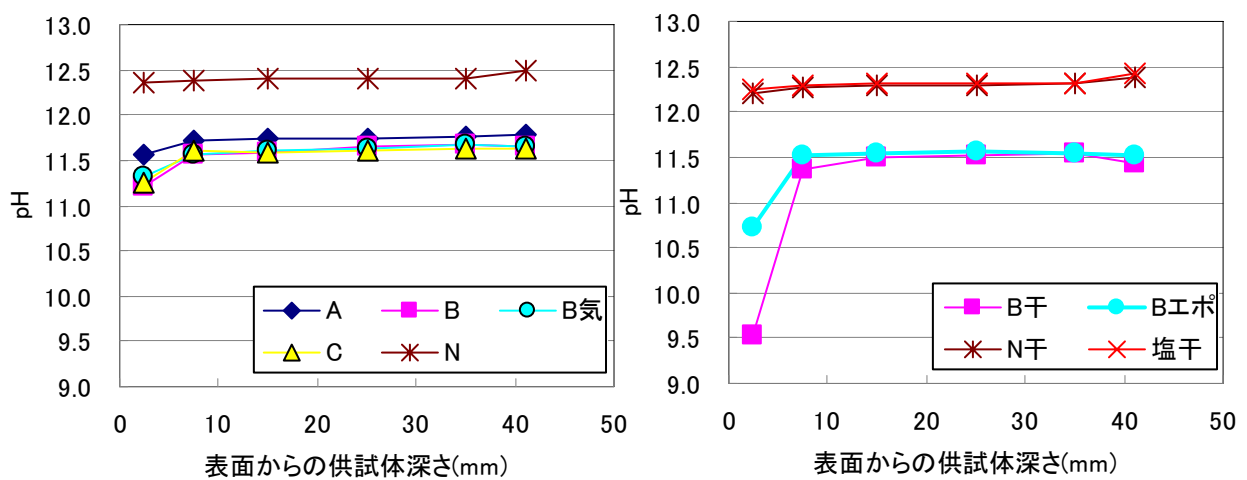


図-5.17 曝露2年後のpH分布

5.3.4.4 塩化物イオン濃度分布

曝露 4 ヶ月, 1 年, 2 年後の各供試体の塩化物イオン濃度分布を図-5.18~5.20 に示す.

石炭灰硬化体は練混ぜ時に 7~8kg/m³ 程度の塩化物イオン量を添加していたが, 海水曝露によりさらに曝露 4 ヶ月で表面から深さ 1cm 程度, 曝露 1 年で 3cm 程度と外部からの塩化物イオンの浸入が認められた. これは練り混ぜ時に添加した塩化物イオンがフリーデル氏塩などとして固定化されたため, 可溶性塩化物イオン濃度としては海水よりも低い濃度となっていたためであると考えられる.

また, 比較的中性化の進行が早かった硬化体 B, C では表面部の濃度が低下し, 0.5~1.0cm の範囲に濃度のピークが現れていた. これは初期水和時に塩化物イオンを固定化していたフリーデル氏塩が中性化の進行とともに塩化物イオンを遊離し, 濃度拡散現象により内部に侵入したことによって発生したと考えられた.

一方, 普通モルタルでは曝露 4 ヶ月後には 2cm までの範囲まで腐食発生限界濃度の目安とされる 1.2kg/ m³ を超える塩化物イオンが浸透し, さらに微量ながら 4cm の位置まで塩化物イオンの浸透が見られた. さらに曝露 1 年後には鉄筋付近でも 1.2kg/ m³ 程度の塩化物量となり, 2 年後には 2.0kg/ m³ 程度まで上昇した.

干満帯での浸透量は石炭灰硬化体では水槽内とほとんど傾向は変わらないが, 当初から B と同量の塩分を添加したモルタル N 塩にも N に近い浸透量があることが認められた. これは石炭灰硬化体よりも拡散係数が大きいとともに, セメント量が大きいため固定化する塩分量も比例して大きくなり, モルタル中の可溶性塩分濃度が比較的低いことが要因であると考えられる.

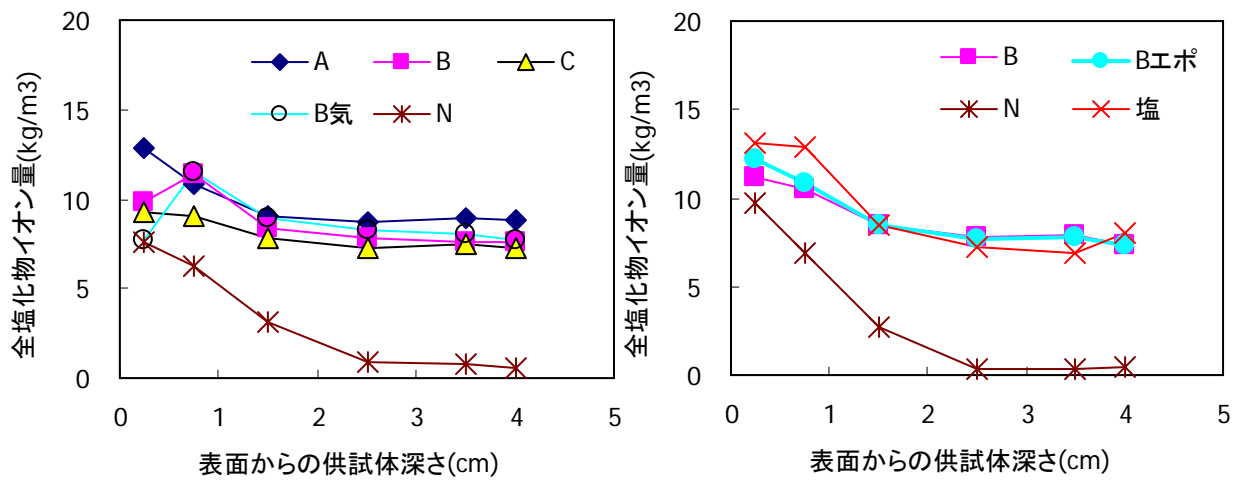


図-5.18 曝露4ヵ月後の塩化物イオン濃度分布

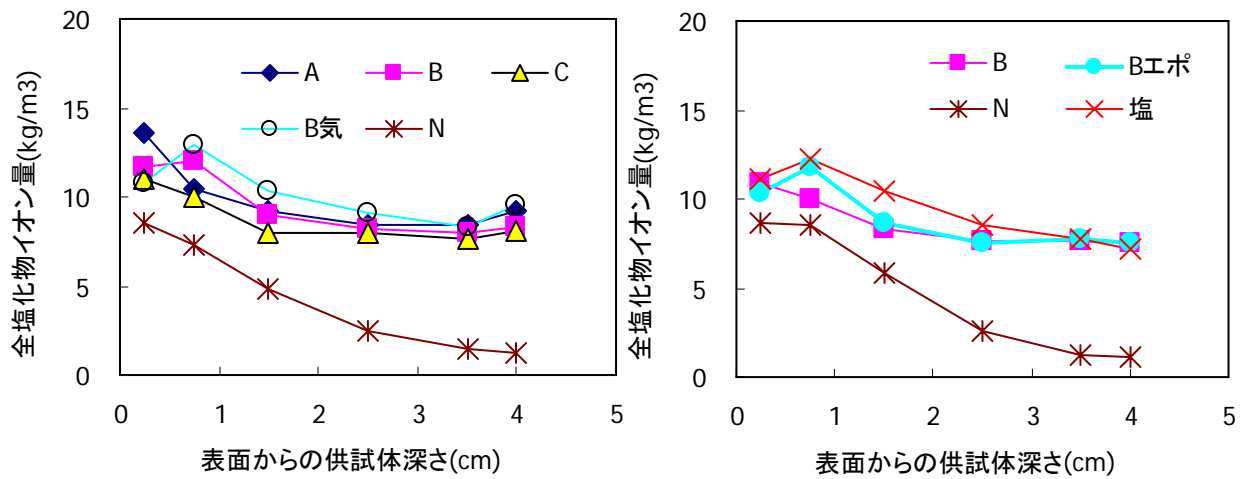


図-5.19 曝露1年後の塩化物イオン濃度分布

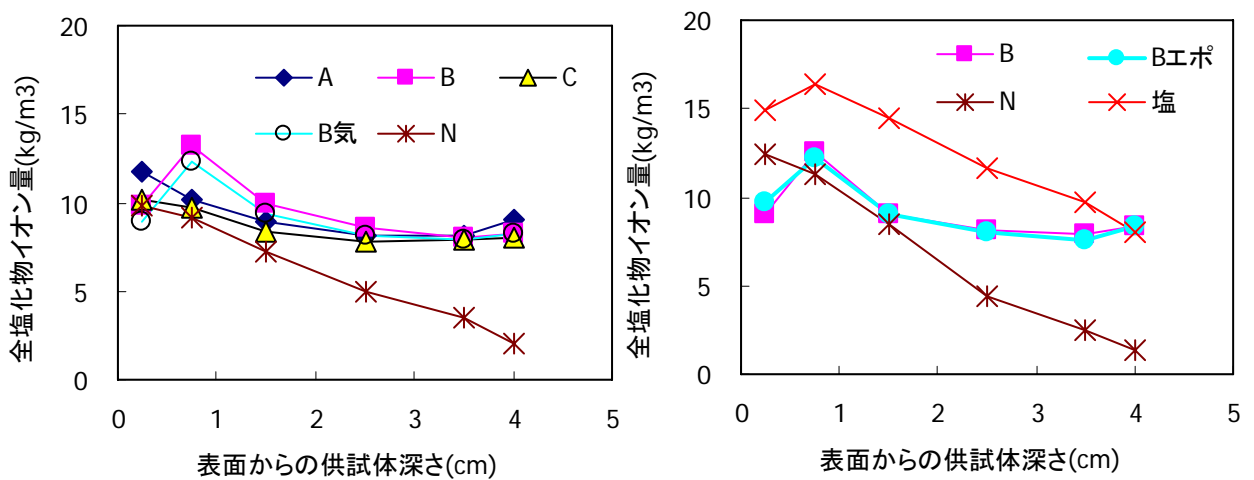


図-5.20 曝露2年後の塩化物イオン濃度分布

5.3.4.5 見かけの拡散係数

塩化物イオン濃度分布の測定結果から求めた見掛けの拡散係数を図-5.21（海水浸漬水槽）、5.22（干満帯）に示す。

海水浸漬水槽で曝露した湿布養生した石炭灰硬化体はいずれも普通モルタルに比べ4ヶ月時点で $1/2 \sim 1/5$ 、2年後では $1/3 \sim 1/10$ と小さく、塩分浸透に対して高い抑制効果があることが確認された。また、石炭灰硬化体の中では、水粉体比の最も大きい硬化体Aの拡散係数が曝露4ヶ月では最も高かったが、その後曝露期間に伴い減少し、逆に曝露期間中に大きな変化を示さなかった硬化体Cの拡散係数が曝露2年後には最も高くなる結果となった。

一方、曝露開始前に気中養生した石炭灰硬化体B気の見掛けの拡散係数は、曝露初期では普通モルタルとほぼ同程度の大きな値を示したが、曝露2年後には湿布養生の石炭灰硬化体とほぼ同等の拡散係数となった。これは、海水中での養生効果によって細孔組織が湿布養生の硬化体Bと同程度に緻密化したことによると考えられる。また普通モルタルは材齢1年までは係数が低下したが、その後の低下は見られなかった。

干満帯曝露での拡散係数は水槽内での拡散係数よりも曝露初期から小さく、特に普通モルタルは約半分程度の拡散係数であった。また、干満帯においても石炭灰硬化体の拡散係数は曝露期間とともに減少していくが、普通モルタルでは初期塩分の有無に係わらず必ずしも拡散係数は減少しなかった。

なお、以上のような石炭灰硬化体の見かけの塩化物イオン拡散係数の傾向は、前述の電気泳動試験による実効拡散係数の結果とは異なっていた。これについては、見掛けの塩化物イオン拡散係数には塩化物イオンの固定化が考慮されるが、その状況が使用する石炭灰によって異なることが一因となっていると考えられた。

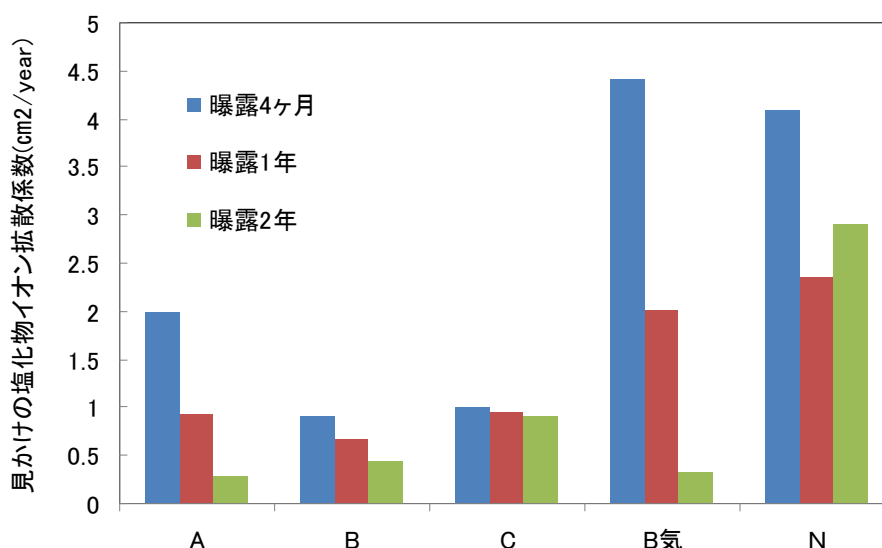


図-5.21 見かけの拡散係数の推移（水槽内曝露）

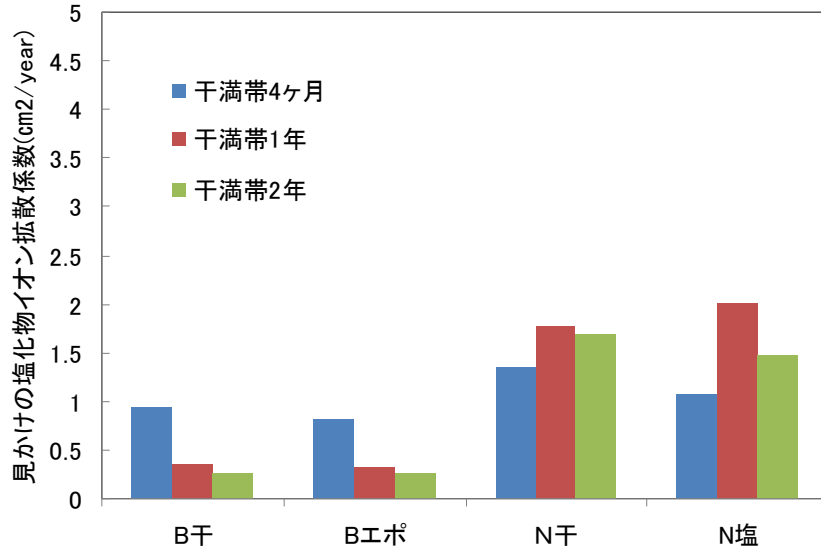


図-5.22 見かけの拡散係数の推移 (干満帯曝露)

5.3.4.6 鉄筋腐食面積率と腐食減量

各試験段階における鉄筋腐食面積率を図-5.23, 5.24 に示す。石炭灰硬化体には練り混ぜ時に NaCl を添加したことで腐食発生限界濃度の目安とされる 1.2kg/m^3 を十分に超える $7\sim 8\text{kg/m}^3$ 程度の塩化物イオン量が初期段階から含まれているため、いずれの石炭灰硬化体も脱型直後には既に点錆が認められ、初期湿布養生中に腐食が進行し、28日間の曝露前の養生終了後、端部のエポキシ樹脂を被覆するまでの1週間程度気中に保管していた期間にさらに腐食が進行していた。しかしその後は、曝露期間が長くなっても、供試体間の差は若干あるものの腐食の進行が明らかに遅く、腐食面積率は実質的にほとんど増加していないと判断される状況にあった。また気中養生した供試体B気についても湿布養生硬化体との間に腐食面積の差がなく、ほぼ同様な腐食状況を示した。

これは、曝露開始までの鉄筋腐食によって供試体内に存在した酸素が消費され、その一方で、硬化体の組織が極めて緻密なため海水の硬化体内への浸透が抑制され、海水中の溶存酸素の鉄筋への供給が滞り、結果的に腐食進行が抑制されたことによると考えられる。また、塩化物イオンの拡散係数が極めて小さいことも考え合わせると、今後の石炭灰硬化体中の鉄筋の腐食進行速度はかなり遅くなることが推測される。

なお、普通モルタルでは初期段階では腐食は全く認められなかったが、曝露4ヵ月後においてわずかではあるが点錆が観察され、浸透による塩分が腐食発生限界濃度に到達した曝露1年後に0.75%、2年後で9%程度の腐食が観察された。

一方、干満帯では曝露1年後のB干が供試体誤差と考えられる数値低下を示しているが、概ね初期の腐食が曝露後はほとんど進行していないと考えられる。普通モルタルNでは腐食発生限界濃度の 1.2kg/m^3 に到達した曝露1年以降に発錆し、材齢2年では9%程度の腐食が観察された。またN塩は石炭灰硬化体と同様に曝露開始時から発錆しており、2年後には石炭灰硬化体と同等の腐食面積率となった。このことは普通モルタルが石炭灰硬化体よりも酸素の浸透量が比較的大きく、曝露期間中の酸素供給量

に比例して腐食が進行したことを示唆している。そのため、今後曝露期間の経過とともに、その腐食量は石炭灰硬化体よりも大きくなる可能性がある

ここで腐食面積あたりの腐食程度を比較するため、曝露 2 年後の供試体の鉄筋を 10%クエン酸 2 アンモニウム溶液に浸漬させ、腐食部分を溶解させて、鉄筋の腐食量を測定した。その値を腐食面積あたりの断面欠損率で整理したものが、図-5.25 である。この結果によると、石炭灰硬化体中の鉄筋では、曝露当初から比較的高い腐食面積率で推移していたが、腐食部の減量自体はそれほど大きなものではなく、腐食が表面的なものであることが明らかとなった。また気中養生した石炭灰硬化体 B 気も湿布養生した供試体と腐食状況に差異はなく、養生方法がその後の腐食程度に影響はしないことが確認できた。また、普通モルタル N では、曝露 2 年後の腐食面積は 10%にも満たないが、発錆面積あたりの腐食量は石炭灰硬化体の約 4 倍と大きな値となった。

写真-5.2 に石炭灰硬化体と普通モルタルの腐食量測定後の鉄筋表面の状態を示す。この写真からも、普通モルタル中の鉄筋では孔食のような比較的深い腐食の発生を確認できる。

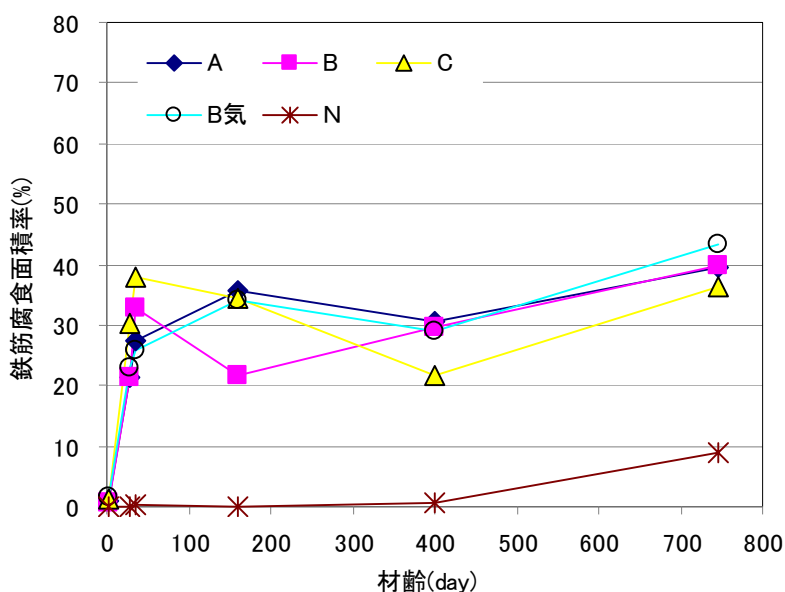


図-5.23 曝露 2 年後までの鉄筋腐食面積率の推移 (水槽内)

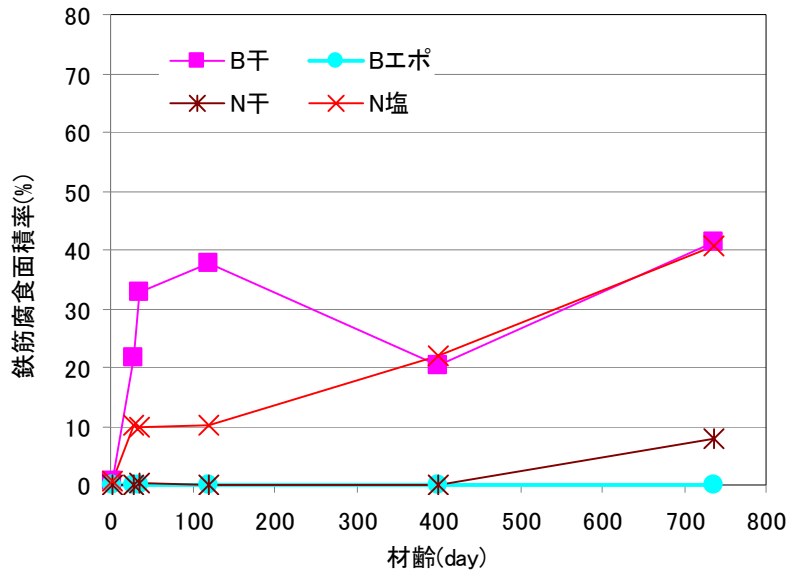


図-5.24 曝露2年後までの鉄筋腐食面積率の推移（干満帯）

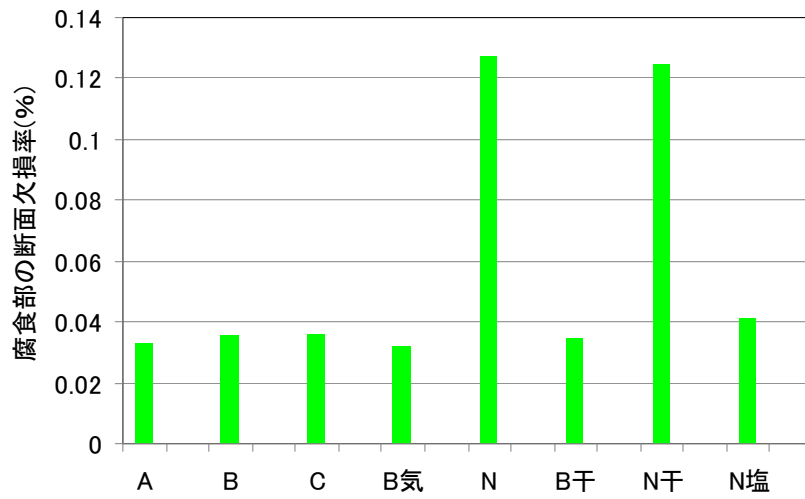


図-5.25 腐食部分の断面欠損率

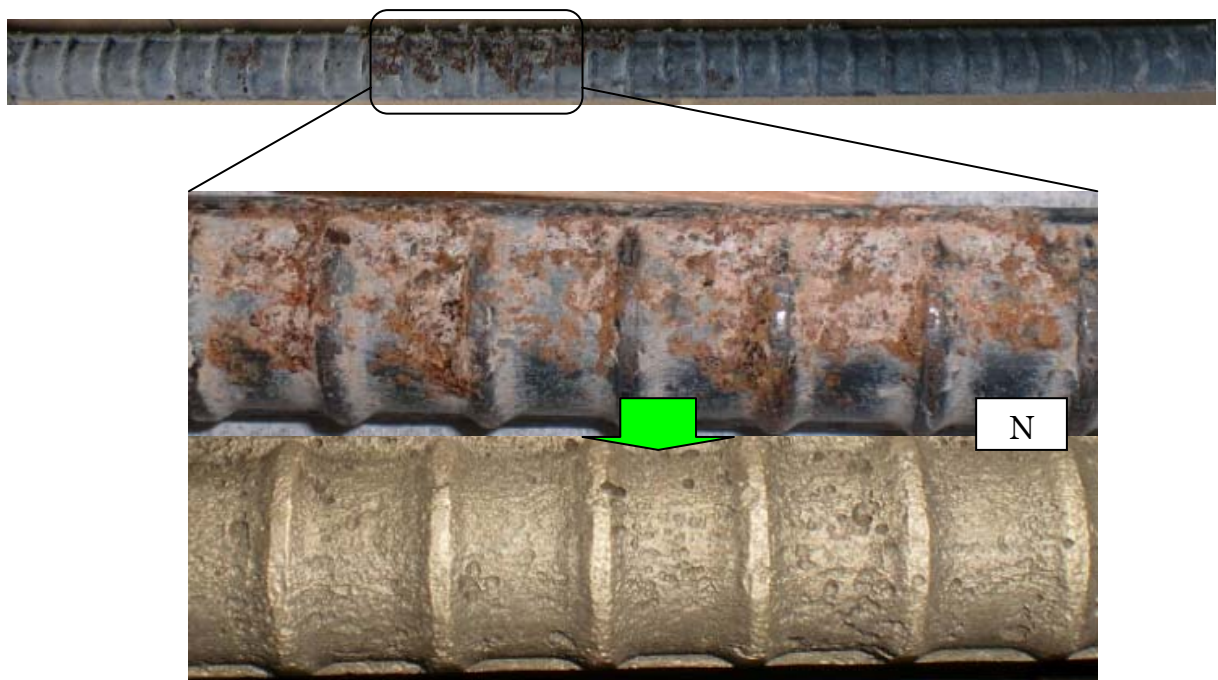
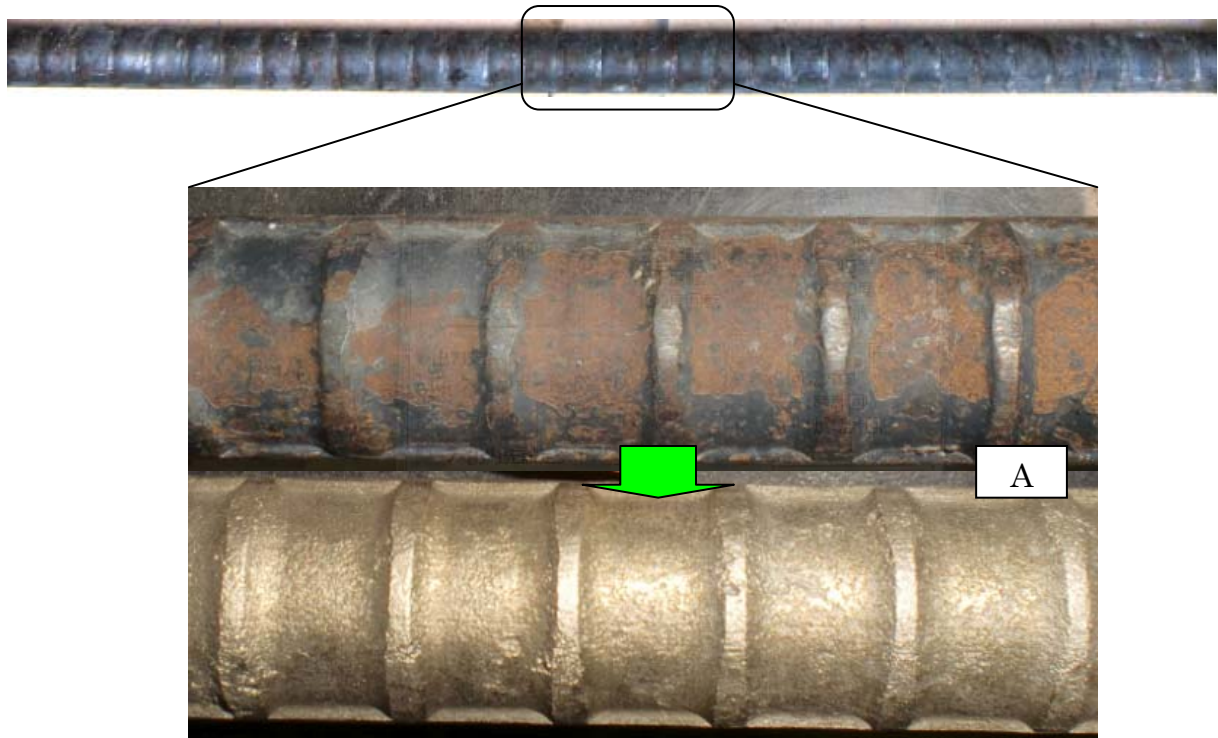
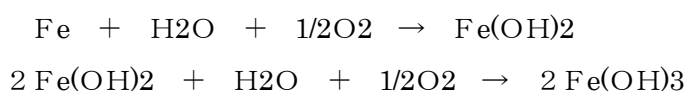


写真-5.2 発錆状況と鉄筋の欠損状況

5.4 供用期間 30 年経過時の腐食量予測

5.4.1 内部鉄筋に対する塩害

鉄筋腐食のメカニズムは、海水などから塩化物の供給を受け、塩化物イオン濃度が一定値を越えると、鉄筋表面の不動態皮膜が部分的に破壊され、鋼材表面の電位が不均一になり、アノード（陽極）とカソード（陰極）が形成されて腐食電流が流れるために進行していくことである。この腐食反応は次に示す反応式で表されるように、水と酸素、両方の供給が必要条件である。そのため、一般にコンクリートでは海水飛沫や飛来塩分が多い沿岸部での腐食がもっとも早くなるが、常時海中にある部材では塩化物イオン濃度は高いが酸素の供給量が少ないため、腐食の進行は遅くなる。つまり塩化物イオンの存在下においても、酸素の供給がなければ腐食反応は進行しない。



5.4.2 鉄筋腐食試験結果からの予測

図-5.18 で示した海水浸漬水槽内での鉄筋腐食面積率の測定結果から、各供試体の腐食速度を表-5.6 にまとめた数値を用いて試算する。

石炭灰硬化体の腐食速度を安全側に 0.040 %/2 年とすると、30 年後の推定腐食量は、

$$0.040\% / 2 \text{年} \times 30 \text{年} = 0.60\%$$

となり、常時海水中にある石炭灰硬化体ブロックの鉄筋は 30 年後もほぼ健全な状態を維持できると判断できる。

この腐食速度は、曝露 2 年までの腐食量を一定速度として仮定した。しかしながら、石炭灰硬化体は曝露開始時から発錆した後、曝露半年以降ほとんど進行していないようにみられるため、常時水中にある場合にはこの試算結果より腐食量は小さくなる可能性も高いと考えられる。

表-5.6 鉄筋腐食速度

供試体	腐食速度 (%/2 年)
A	0.0326
B	0.0354
C	0.0364
B 気	0.0322
N	0.1280

5.5 まとめ

硬化促進効果を期待して硬化体に塩化物が混入されていることならびに、特に海洋環境においてこの硬化体の有効利用が期待されることから、鉄筋補強硬化体中の内部鋼材の腐食性について、実海洋環境下を含む各種環境条件での曝露実験により検討を行った結果を取りまとめた。曝露2年までの結果から、以下のことを明らかにした。

- ① 石炭灰硬化体の塩化物イオン拡散係数は、一般に使用されるセメントモルタルに比べ $1/2\sim 1/5$ と著しく小さく、材齢とともにさらに小さくなる。これは、水粉体比が小さく組織が極めて緻密になることによると考えられた。なお、製造初期段階で気中養生した場合には、曝露開始初期の段階での拡散係数は湿潤養生された場合の5倍近くにもなるが、海水中に1年程度曝露されると湿潤養生したものと差はなくなる。
- ② 硬化体内の水酸化カルシウム絶対量が少なく、石炭灰との反応による消費や海水中への溶脱による影響から、硬化体の中性化の速度は普通モルタルに比べ早く、内部のpHの低下は大きい。しかし、中性化速度から予測する30年後の中性化深さは本試験で18mm程度であることから、通常のかぶりを確保することで過度に腐食を促進させることは防止できると判断される。
- ③ 当初から塩分を含むため材齢28日ですでに鉄筋表面の30～40%程度の面積に腐食が見られたが、その後顕著な進行はなく、曝露2年後においても40%前後の腐食面積率に止まっていた。また、単位面積あたりの腐食量は普通モルタルに比べおよそ $1/4$ 程度であり、腐食は、極表面的な発錆であることが確認された。
- ④ 鉄筋腐食速度から試算した30年後の腐食量は約0.6%で、供用期間中はほぼ健全な状態が維持すると推測される。

以上から、本試験の範囲では通常の供用期間では十分な鉄筋腐食抵抗性を有していると考えられるが、今後採用する石炭灰の品質が変化し水粉体比が大きくなる場合には、重金属等の溶出安全性とともに腐食抵抗性についても十分な注意が必要である。

第5章の参考文献

- 1) 福留和人, 喜多達夫, 小川潔: 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, 土木学会年次学術講演会講演概要集, vol.62, 2002.7, pp.478-479

第6章

生物付着特性

6.1 概説

本研究では、海洋環境下に設置する魚礁等の構成材料として石炭灰を主材料とした硬化体を使用した場合の岩礁性生態系形成に寄与する着生生物量評価を目的として、曝露試験により、各種素材の着生基質として性能比較を行った。

6.2 実験概要

6.2.1 使用材料

本実験で検討対象とした素材は、多量の石炭灰を使用した石炭灰硬化体に加え、石炭灰の50%を南九州で多量に存在する火砕流堆積物であるシラス（粒径5mm以下に分級したもの）あるいは水産副産物の貝殻（ホタテ殻）粉末（10mm以下に粉碎したもの）と置換した硬化体、W/C60%の普通モルタルおよび細骨材にシラスを使用したシラスモルタル、W/C50%の普通モルタル、ならびに石材（花崗岩）の全7種類である。本実験に供した使用材料、各種石炭灰硬化体ならびにモルタル供試体の配合をそれぞれ、表-6.1~6.3に示す。

表-6.1 使用材料

材料	種類	仕様
セメント	普通ポルトランドセメント	密度:3.15g/cm ³
石炭灰	石炭火力発電所(原粉)	密度:2.20g/cm ³
川砂	富士川産川砂	密度:2.64g/cm ³ , 吸水率:1.76%
シラス	鹿児島県横川産シラス	密度:2.20g/cm ³ , 吸水率:6.54%
貝殻	青森県産ホタテ貝殻	10mm以下粉碎物
石材	花崗岩	一般市販品
硬化促進剤	NaCl	W×3.3%

表-6.2 石炭灰系硬化体配合

	供試体名	単位量(kg/m ³)					
		W	C	石炭灰	シラス	貝殻	NaCl(g)
石炭灰硬化体	AC	385	234	1126	-	-	12.7
シラス・石炭灰硬化体	SC	330	246	617	617	-	10.9
貝殻・石炭灰硬化体	KC	288	190	684	-	684	9.50

表-6.3 モルタル系供試体配合

	供試体名	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			
				W	C	細骨材	シラス
普通モルタル 50%	50	50	1.62	350	700	1134	-
普通モルタル 60%	NM	60	2.52	321	535	1350	-
シラスモルタル 60%	SM	60	1.34	393	655	-	878

6.2.2 試験概要

供試体寸法は 15×30×3cm（石材のみ 15×30×1.2cm）とし、石炭灰硬化体およびモルタル供試体については 28 日の水中養生終了後、両端に穴を開け、図-6.1 に示すように鉄製フレームに固定し、鹿児島県錦江湾谷山港内の海洋曝露場の海中部に 2007 年 11 月から最長 1 年間の予定で曝露実験を開始した。表-6.3 に曝露開始時期、および曝露期間を示す。付着生物の量的評価は湿重量、および被度について行い、観察範囲はフレーム設置部の影響を考慮して両端 5cm を除いた 15×20cm の範囲とした。なお、被度の算出方法は次の通りである。すなわち、(1)供試体両面を写真撮影し、(2)観察範囲に図-6.2 に示すように 5mm メッシュに分割し、(3)各マス内の付着生物を藻類、フジツボ類、ゴカイ類、貝類の 4 種類に大別したうえで、最も優勢な生物をそのマス内で特定された生物と見なし、(4)最後に供試体観察面に占める各生物の面積割合を求め、被度とした。

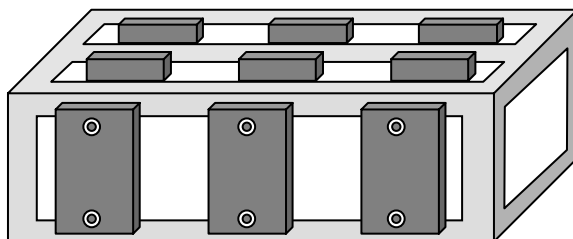


図-6.1 供試体の設置概要

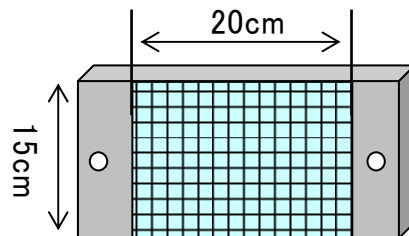


図-6.2 被度の観察方法

表-6.4 各ケースの曝露開始時期と曝露期間

ケース	2007		2008												2009								
	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	
I-1		■	■	■																			
I-2		■	■	■	■	■	■																
I-3		■	■	■	■	■	■	■	■	■													
I-4		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■									
II				■	■	■	■																
III								■	■	■	■												
IV-1											■	■	■										
IV-2											■	■	■	■	■	■							
IV-3											■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

6.3 試験結果および考察

6.3.1 付着生物の湿重量

6.3.1.1 曝露期間による比較

曝露終了直後に付着していた生物の湿重量を曝露期間の異なるケースで比較し、2007年11月に曝露試験を開始したケースIを図-6.3、2008年9月に開始したケースIVを図-6.4示す。なお、それぞれの結果は各種素材の打設面と型枠面の付着量を平均し、さらに3体の平均値として求めたものである。また、図中では石炭灰硬化体はAC、シラス・石炭灰硬化体はSC、貝殻・石炭灰硬化体はKC、普通モルタル(W/C60%)はNM、シラスモルタルはSM、W/C50%の普通モルタルは50と表記している。

ケースIでは曝露期間の長さ按比例して湿重量が増加するような傾向はなく、開始直後に比較的湿重量が大きいものの、その後減少し、再び湿重量が増加する傾向にあった。これは、海藻類にも季節により繁茂、衰退の周期があるため、その影響によるものである。また、いずれの曝露期間においても、一部普通モルタル50%で湿重量が大きい時期があったがものの、石炭灰系の硬化体が石材や各種モルタル供試体に比べて、相対的に湿重量が多い傾向が得られた。

一方、翌年に実施したケースIVでは、後述するフジツボ等の動物系の湿重量が格段に増加したため初年度よりも傾向が異なっており、曝露期間に伴い湿重量が増加している。動物系の付着生物に対しても素材としては石炭灰系の素材が比較的早い時期から安定して湿重量が大きく、特にシラスを混合したSCの湿重量が大きい。

以上から、曝露期間には明確に比例してはいないが、石材やモルタル系の素材よりも石炭灰系の硬化体の方が比較的付着湿重量が大きい傾向にあることが確認された。

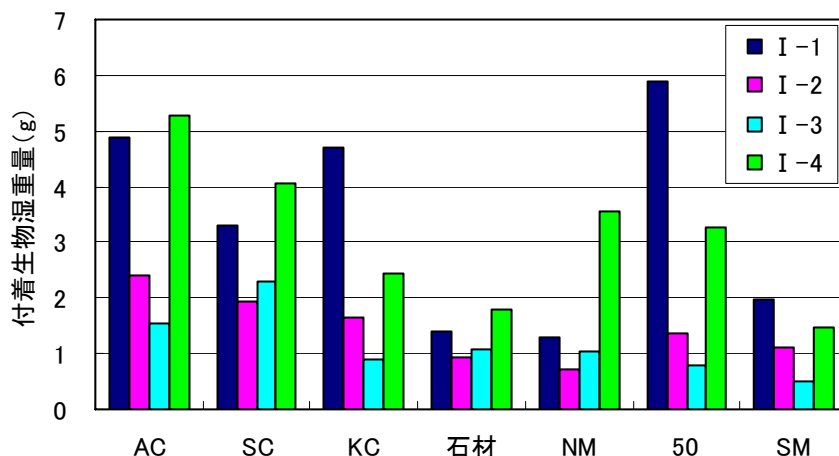


図-6.3 曝露期間の違いによる付着生物湿重量 (ケースI)

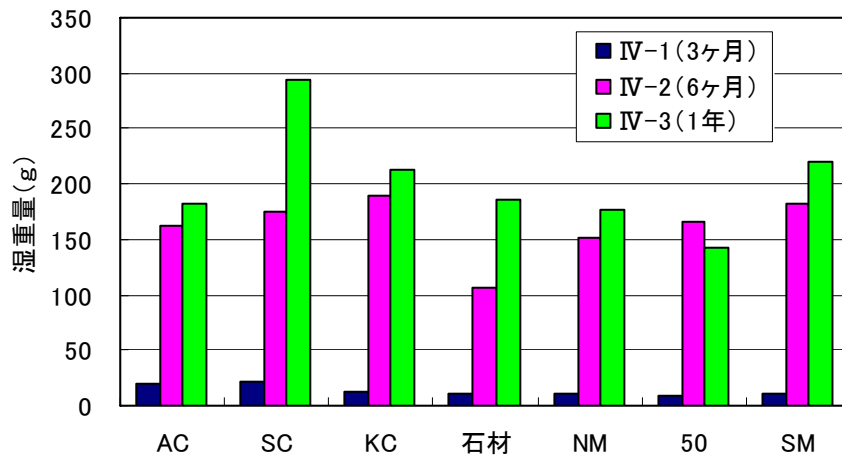


図-6.4 曝露期間の違いによる付着生物湿重量 (ケースIV)

6.3.1.2 曝露開始時期による比較

前項で触れたように、海藻類の繁茂には季節による影響が大きく、秋から冬にかけて繁茂する海藻類が多い。そのため秋冬に曝露したケースI-1とケースIV-1が比較的湿重量が大きい。素材の比較では曝露期間と同様に石炭灰系の硬化体に変動はあるものの、他の素材に比べ安定的な付着特性を有していることが観測された。

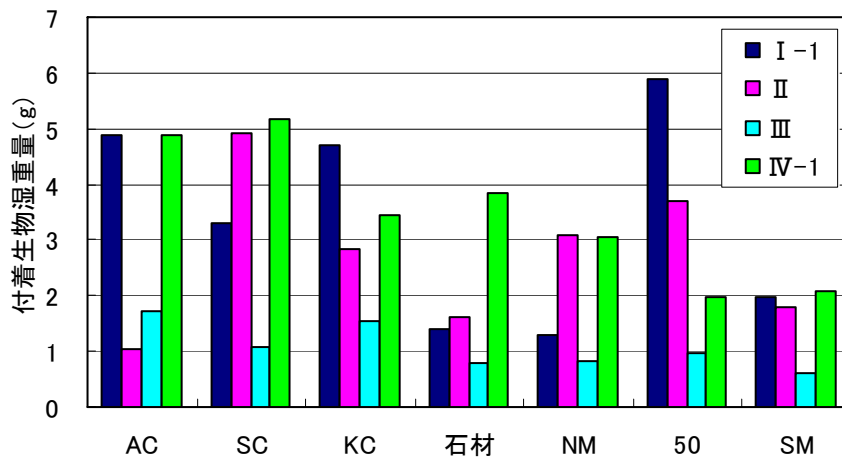


図-6.5 曝露開始時期の違いによる付着生物湿重量

6.3.2 供試体の被度

供試体への被度の確認は供試体の写真に 5mm メッシュのマスを重ね、それぞれのマス内の優勢な生物を目視で判定し分類して求めた。その写真の一例を写真-6.1, 6.2 に示す。それぞれ、海藻類, フジツボが優勢な事例である。

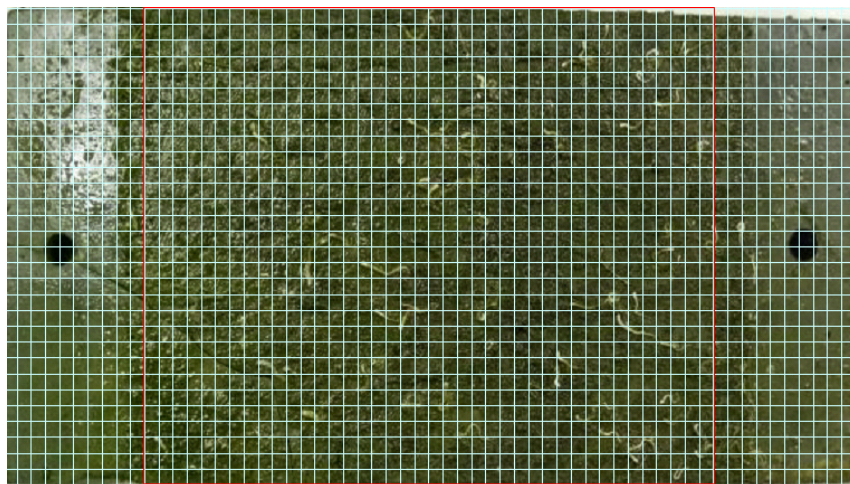


写真-6.1 被度測定状況 (ケース I-1 AC)

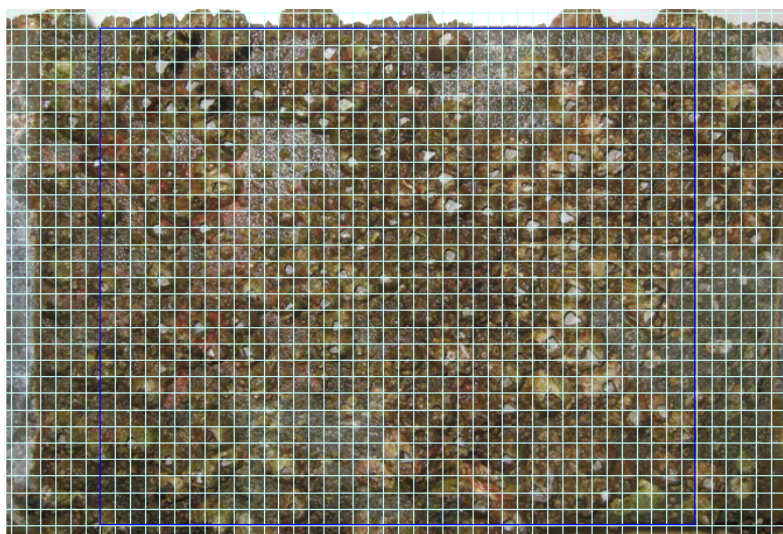


写真-6.2 被度測定状況 (ケース IV-3 SC)

図-6.6, 6.7 に 6 ヶ月間曝露したケース I-2 と IV-2 の付着生物の被度を示す。曝露試験を実施した年度や時期により優勢な生物分類は大きく異なり、湿重量が大きく変化した原因ともなっている。

ケース I-2 ではモルタル系素材は比較的海藻類の被度が高いのに比べ、石炭灰系硬化体ではゴカイの被度が高い傾向がある。また被度の合計では若干モルタル系が高いがほぼ同等であった。

ケース IV-2 では被度の合計はすべて 100%であるが、全体にフジツボの被度が増加しており、特にシラスや貝殻を混合した石炭灰硬化体へのフジツボ付着面積が高いことがわかる。

2つのケースで海藻類、動物系がそれぞれ優勢な事例を確認することが出来たが、両者に共通して各種石炭灰硬化体は、石材や各種モルタル供試体と比較して、多様な生物が付着する傾向にあることも認められる。

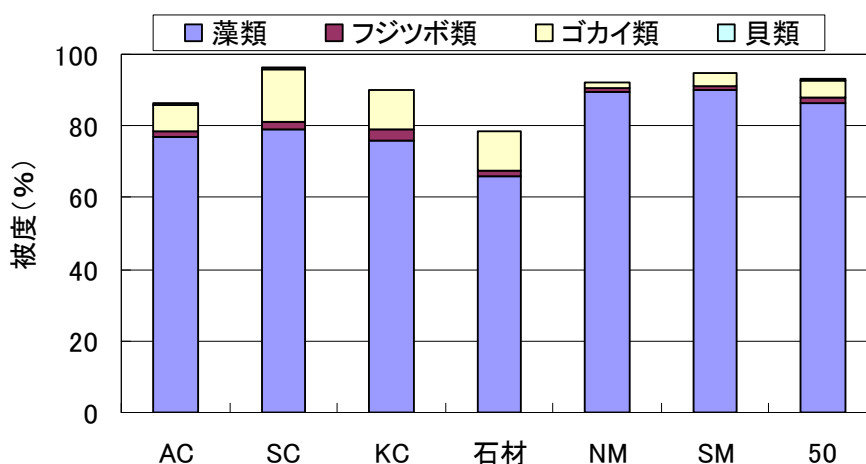


図-6.6 付着生物の被度 (2007.11~2008.5)

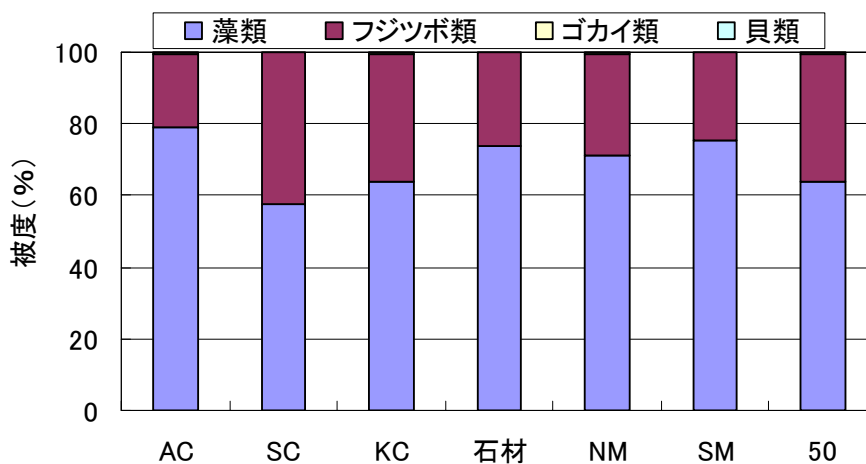


図-6.7 付着生物の被度 (2008.8~2009.2)

6.3.3 曝露した季節と生物付着湿重量の推移

図-6.8は、2007年11月に一斉に曝露を開始した供試体における湿重量の経時変化を示したものである。一方、図-6.9は、2007年11月～2008年2月、2月～5月、5月～8月、8月～11月の4季に分けて、それぞれ3ヶ月間の着生生物湿重量を時系列的に示したものである。両図はほぼ同様の傾向を示し、このことから、海洋環境で岩礁や人工物に付着する生物の量は、必ずしも時間とともに蓄積していくものではなく、どちらかという環境の変化に依存すると考えられた。

曝露期間の長短に関わらず、季節変動によって湿重量が増減し、特に、海水温が高くなる夏季に湿重量の減少が顕著となる傾向にある。なお、図-6.8および6.9のいずれにおいても、各種石炭灰硬化体では、着生生物が増加段階での増加速度が石材や各種モルタル供試体に比べて明らかに大きくなる傾向が認められ、このことは、この材料が生態系を早期に形成しやすいことを示しているといえる。

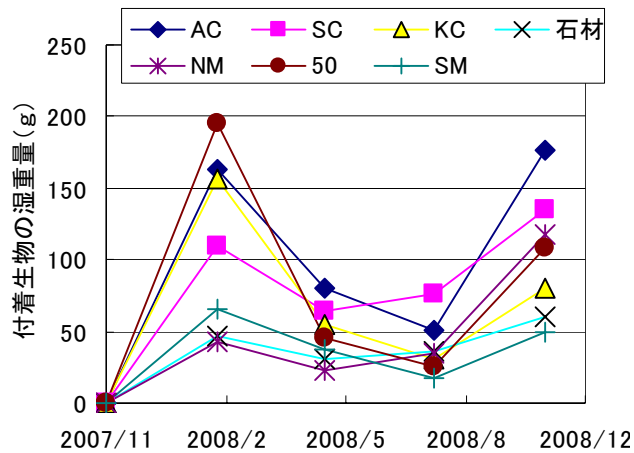


図-6.8 2008/11月より曝露した
各曝露期間の湿重量の推移

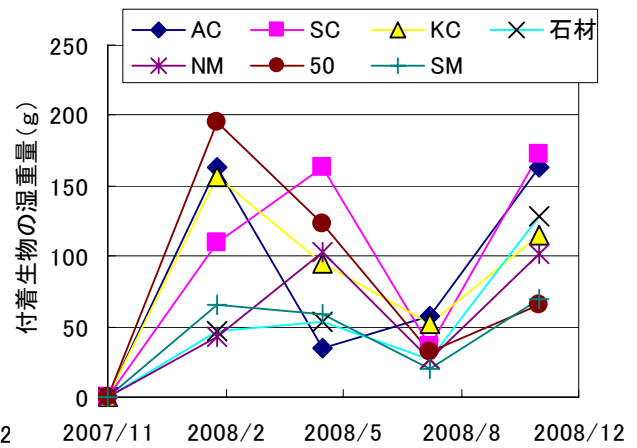


図-6.9 3ヶ月間曝露した
各季節での湿重量の推移

6.4 まとめ

各種素材への海洋生物の付着特性をより詳しく検討し、岩礁性生態系形成に寄与する着生生物量の定量評価を行うことを目的として実施した海洋曝露による生物付着試験結果について示した。なお、この検討では、石炭灰硬化体は他の素材を混合できることも特徴であることから貝殻やシラスを混合した硬化体についても検討を行い、これら硬化体の生物付着特性を石材や普通セメントモルタルの場合と比較することで、以下の知見を得た。

- ① 曝露期間の時期や長さに係わらず、モルタルや石材に比べ石炭灰硬化体の付着生物量が多く、また着生期における増加速度が大きく、早期に岩礁生態系を形成する素材であると考えられた。
- ② 石炭灰硬化体の素材にさらにシラスを混合した硬化体において全ての曝露期間での安定した生物付着を示し、特にフジツボ等の動物系の付着量が多くなる結果となった。このことから石炭灰硬化体は多様な生物が共存しやすい硬化体であると言える。

第7章

結 論

最近では失われた 20 年とも言われる長期間の不況下にあり、疲弊したデフレ経済の下では、素材選定もコストが最優先されている。一方、石炭灰はフライアッシュの JIS 規格の拡大によって有効利用可能な比率が高まり、また品質的には有効な材料であるにもかかわらず、依然として有効利用率の改善には至っていない。このような状況の中で、石炭灰原粉のまま有効利用することが出来る画期的な有効利用手段として石炭灰が開発され、実用化されている。しかしながら、さらなる有効利用を進めるにはコストを含めた合理的な製造方法を検討する必要があるが、そのためには製造方法による石炭灰硬化体の品質変化など、不明な点は多い。

そこで本論文では、製造方法の変化による品質特性を把握し、施工条件に応じた製造、配合条件の選定手法を提案した。また配合上添加している塩分による鉄筋腐食抵抗性や、生物付着特性など、石炭灰硬化体の課題に対してその性能確認を行った。

本章では、各章での検討内容と得られた成果について総括した。

「第1章 序論」では、社会情勢により副産量の増加と有効利用量の減少が顕著な課題となっている石炭灰を大量に有効利用することが緊急の課題であることの背景を述べるとともに、石炭灰硬化体の基本特性と問題点を整理した上で、本研究の目的について概説した。

「第2章 既往の研究」では、本研究の対象である石炭灰硬化体の特徴を改めて整理するとともに、粉体材料の取扱いに方法によって使用した材料の性状などが変化する事例を調査した内容を記した。

「第3章 石炭灰を大量使用した硬化体の物理性状」では、従来の配合設計や製造方法を基本とし、練混ぜ時間や水粉体比を変化させた場合のフレッシュ性状および硬化体の物理性状等への影響について検討した。その結果、練混ぜ時間の延長により流体化時間は減少し、単位体積重量や始発時間がほとんど変化しないにも係わらず圧縮強度は増加傾向を示し、より緻密な細孔組織を有する硬化体となることが明らかとなった。流体化時間の減少は締固め作業時間の短縮につながり、また圧縮強度の増加はセメント量の低減につながる効果がある現象である。また水粉体比を増加させて流体化時間を短縮した場合は、始発時間が遅れ細孔組織も粗な状態となる。

これらの結果が生じた原因について考察を行った上で、明らかとなった現象の定式化を行い、施工条件に応じた最適な配合選定フローを提案し、その構成と手順について報告した。その手法により試算した結果、石炭灰の有効利用が若干促進されること、および使用するセメント量が大きく低減でき、より経済的な素材となる可能性があることがわかった。

「第4章 硬化体の製造条件と体積変化特性の関係」では、第3章と同様に製造条件を変化させた場合に、乾燥収縮や自己収縮など硬化体の体積変化に与える影響を検討した。またその結果をもとに、体積変化特性を考慮した温度応力解析をブロック製作を対象に行い、夏期の実大ブロック製造におけるひび割れ発生の可能性について検討した結果を取りまとめた。

その結果、石炭灰硬化体は乾燥材齢3日で 500μ 程度まで収縮し、その後重量減少に対するひずみ発生速度が増加し、乾燥材齢14日で $2000\sim 3000\mu$ のひずみに達する。このひずみは乾燥する細孔径によって左右される。また硬化体の水粉体比を変化させた場合、その水粉体比が増加するに従って乾燥収縮ひずみ量も増加する。一方、練混ぜ時間の影響については、練混ぜ時間を変化させても乾燥による重量減少率は大きく変化しないにも係わらず、一部の石炭灰硬化体ではひずみ量が増大するケースが確認された。なお、石炭灰硬化体は水粉体比が極めて低く、また、硬化促進剤を使用しているにも係わらず、凝結の始発後から100hrまでの間で自己収縮はほとんど発生しないことが明らかとなった。また温度応力解析により、脱型までブロック表面をマット等で乾燥防止対策を施すことにより、その発生確率を低減できることを確認した。

「第5章 塩分浸透特性と鉄筋腐食」では、配合上、もともと塩分を含む石炭灰硬化体の内部鉄筋が、海洋構造物として供用期間中健全と判断できることを検証する目的で、鉄筋を埋め込んだ供試体を海水による曝露環境下に設置し、曝露2年までの硬化体や鉄筋の変化を調査した。その結果、石炭灰硬化体の塩化物イオン拡散係数は、一般に使用されるセメントモルタルに比べ $1/2\sim 1/5$ と著しく小さく、材齢とともにさらに小さくなる。これは、水粉体比が小さく組織が極めて緻密になることによると考えられた。なお、実際のブロックを想定し製造初期段階で気中養生した場合には、曝露開始初期の段階での拡散係数は湿潤養生された場合の5倍近くにもなるが、海水中に1年程度曝露されると湿潤養生したものと差はなくなる。中性化に関しては、硬化体内の水酸化カルシウム絶対量が少なく、二酸化炭素との反応や海水中への溶脱による影響が大きいことから、硬化体の中性化速度は普通モルタルに比べ早く、内部のpHの低下は大きい。また、当初から塩分を含むため材齢28日ですでに鉄筋表面の30~40%程度の面積に腐食が見られたが、その後顕著な進行はなく、曝露2年後においても40%前後の腐食面積率に止まっていた。また、単位面積あたりの腐食量は普通モルタルに比べおよそ $1/4$ 程度であり、腐食は、極表面的な発錆であることが確認された。この結果を元に試算した30年後の腐食量は約0.6%で、供用期間中はほぼ健全な状態が維持すると推測された。

「第6章 生物付着特性」では、検討対象の素材の種類をさらに増やし、各種素材への海洋生物の付着特性をより詳しく検討して岩礁性生態系形成に寄与する着生生物量の定量評価を行うことを目的として、海洋曝露による生物付着試験を実施した。また石炭灰硬化体は他の素材を混合できることも特徴であることから貝殻やシラスを混合した硬化体、また比較として石材を採用し、同条件での付着量の比較を行った。その結果、曝露期間の時期や長さに係わらず、モルタルや石材に比べ石炭灰硬化体の付着生物量が多く、また着生期における増加速度が大きく、早期に岩礁生態系を形成する素材であると考えら

れた。また、石炭灰硬化体の素材にさらにシラスを混合した硬化体において全ての曝露期間での安定した生物付着を示し、特にフジツボ等の動物系の付着量が多くなる結果となった。

「第7章 結論」である本章は、結論として本研究の得られた成果を取り纏めた。

最後に、副産物をリサイクルするには法的な制約もあり、克服すべき課題も多い。しかしながら社会全体で意思を持ってリサイクルすることに取り組むことで、必ず廃棄する量は減少することが出来ると信じている。本研究の成果が、石炭灰の有効利用の一助になれば幸いである。

謝辞

本論分は、筆者が2008年度から2010年度の期間に、鹿児島大学大学院理工学研究科物質生産工学専攻機能材料工学講座コンクリート研究室および株式会社間組技術・環境本部在籍時に実施した研究成果を取りまとめたものであります。

本論文の主旨導教員として、終始暖かいご指導をとご鞭撻を賜りました鹿児島大学工学部海洋土木工学科教授 武若耕司先生に深甚なる感謝の意を表します。

先生には2004年の共同研究実施以来、熱心にご指導いただき、また博士課程への入学を最初に勧めていただくことによって、こうしてチャレンジすることができたのも武若先生のお蔭でした。研究においても私の力量不足から大変な負荷をかけてしまいましたが、ここにより論文をまとめることができました。先生からいただいた言葉を心に留めて今後の業務に当たりたいと思います。改めて心より御礼申し上げます。

鹿児島大学工学部海洋土木工学科教授 北村良介先生には、指導教員として、土質分野の視点から多くの提言をいただきました。粒子を扱うという観点において非常に参考になりました。またお会いするたびに声を掛けていただくとともに、いつも暖かく見守っていただいたことに御礼申し上げます。

鹿児島大学工学部海洋土木工学科准教授 山口明伸先生には、指導教員として研究全般の子細にわたる多くのご指導、助言をいただきました。またご多忙にも関わらず、私の初歩的な質問や相談にも丁寧に答えていただきありがとうございます。先生のお蔭で研究生活を順調に過ごせることができました。今後ともよろしく願い申し上げます。

鹿児島大学名誉教授 松本進先生には、退官後も含め、お会いするたびに研究に対するアドバイスに限らず趣味などたくさんのお話を聞かせていただきました。どれも新鮮で刺激的な内容で、私も将来そんな話ができるような人生を過ごしたいと感じています。今後ともよろしく願いいたします。

大成建設株式会社 松元淳一君、福岡大学工学部 櫛原弘貴君には、博士後期課程の先輩として、実験方法や単位取得の助言をいただきました。鹿児島に常駐していない私にとっては、とても助かりました。また鹿児島では何度もお酒を酌み交わしながら何度も話をしました。二人の羨ましいほどのエネルギーには今後の活躍がとても楽しみです。今後ともよろしく願いいたします。

この研究では一緒に研究に携わってくれたパートナーの方々の努力があればこそまとめることができました。建設技術コンサルタント 用皆大介君、株式会社間組 日野陽子さん、前田建設工業 井手内俊憲君、株式会社銭高組 濱田朋宏君、鹿児島大学工学部4年 小池賢太郎君には、研究実施に当たり

大変お世話になりました。なかなか一緒に実験できる時間も少なく、電話やメールだけでの説明で、とても苦労したと思います。皆さんの今後のご活躍を心よりお祈り申し上げます。

また、技術主任の前村政博様には実験実施に当たり、様々な面でお世話になりました。また鹿児島大学大学院博士前期課程2年江口康平君を初めとして、研究室に在籍した皆様には、実験の指導や援助を頂き、心から感謝の意を表します。

本論文は、筆者が勤務する株式会社間組の理解があればこそまとめ上げることができました。株式会社間組 前技術・環境本部長 吉見憲一博士，同技術・環境本部長 世一英俊取締役，同副本部長吉村和彦氏，同環境部長 弘末文紀氏，同技術研究第一部長 塩崎功氏，同技術企画部グループ長 谷口裕史氏には鹿児島大学での研究実施に当たり多大なご理解とご支援を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

また、本研究の遂行に当たっては、多くの方々に研究へのご意見，ご助言を頂きました。株式会社間組技術・環境本部福留和人氏，同齊藤栄一氏，同松家武樹氏，同宮崎保明氏，株式会社間組大阪支店部長 大前延夫氏（現関電パワーテック技術部長）にはアドバイスとともに私の業務支援など，大変ご迷惑をお掛けしました。また本研究の試験実施，計測に関しアドバイスを頂いた株式会社計測企画代表取締役社長 小川潔氏に，心から感謝申し上げます。

最後に、いつも休日を犠牲にしても、愚痴もこぼさず研究や業務に専念させてくれた家族は私の宝物です。ここに厚く感謝いたします。おそらくこれからも似たような生活になるでしょうが、これからもよろしくお願ひします。

本論文は、ここに書き尽くせないほどの方々のご支援とご協力の下で作成することができました。皆様との議論の中で得た視点や考え方はこの研究成果だけでなく、今後の私にとって本研究で得た知見よりも深く影響するものになったと思っています。この経験を活かし、今後一層の努力によって活躍することが最高の恩返しと信じて、これからも精進していく所存です。ありがとうございました。

2011年3月