

論文 フライアッシュを外割混合使用したコンクリートの 中性化特性

黄光律*1 野口貴文*2 飛坂基夫*3 友澤史紀*4

要旨: フライアッシュを外割混合したコンクリートに関して、材齢 1 か月および材齢 6 か月を二酸化炭素雰囲気中への曝露開始時点とした場合の中性化特性について検討を行った。その結果、外割混合したコンクリートの中性化抵抗性は内割混合の場合に比べ改善され、前養生期間が長くなると外割混合・内割混合ともに中性化抵抗性が增大することがわかった。また、フライアッシュの充填効果・ポゾラン反応による組織の緻密化と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費による pH の低下が共に生じるため、その中性化抵抗性に関しては、前養生期間が短い場合には細孔空隙量の影響が卓越し、前養生期間が長い場合には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響が卓越する。

キーワード: フライアッシュ, 中性化, 外割混合, 内割混合, ポゾラン反応, 細孔空隙, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

1. はじめに

フライアッシュをセメントの内割で混合（単位セメント量の一部をフライアッシュで置換）したコンクリートは、初期強度の低下および中性化速度の増加などの問題点が指摘されている^{1), 2)}。その場合の中性化速度の増加は、フライアッシュの使用によってその組織がポーラスとなり^{3), 4)}二酸化炭素が通過しやすくなること、およびポゾラン反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されマトリックス自身の pH が低下する⁵⁾、いわゆる自己中性化が生じることに起因する。一方、筆者らは、フライアッシュをセメントの外割で混合（単位セメント量を変えずに、細骨材の一部としてフライアッシュを混合）した場合には、フライアッシュの充填効果等によって、フライアッシュ無混合の場合よりも初期強度等が増加することを確認したが⁶⁾、その中性化抵抗性に関しては、未だ確定的な情報は得られていない状況にある。

そこで本研究では、フライアッシュを外割混合したコンクリートに関して、フライアッシュ

のポゾラン反応があまり生じていない状態および十分にポゾラン反応が生じた状態における中性化特性について、細孔空隙量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の観点から、フライアッシュを混合しない場合および内割混合した場合と比較検討した。

2. 実験

2.1 使用材料

本実験で使用した材料とその物性を以下に示す。

- ①セメント－比重: 3.16, 比表面積: 3370(cm^2/g), 凝結: 始発=2-20, 終結=3-25(h-min), 安定性: 良
- ②フライアッシュ－強熱減量: 0.9%, 比重: 2.27, 比表面積(ブレン法): 3890(cm^2/g), Γ -値比: 110(%)
- ③細骨材－表乾比重: 2.63, 吸水率: 1.67, 実績率: 66.2, 粗粒率: 2.74, 産地: 大井川砂
- ④粗骨材－表乾比重: 2.66, 吸水率: 0.64, 実績率: 60.9, 粗粒率: 6.75, 産地: 青梅産硬質砂岩碎石
- ⑤混和剤－高性能 AE 減水剤(W/C=40%): ナツリ系, AE 減水剤(W/C=50, 60, 70%): リグニルスルホン酸系

2.2 調合

本研究で検討した調合を表-1に示す。調合

*1: 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 (正会員)

*2: 東京大学助教授 工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

*3: (財) 建材試験センター 工博 (正会員)

*4: 東京大学教授 工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

の種類を表す記号の最初の2文字は、フライアッシュの混合状態（PL：無混合，EX：外割混合，IN：内割混合）を示し、次の2数字は、PLおよびEXの場合には水セメント比を、INの場合には水結合材比を示している。また、最後の2数字は、フライアッシュの混合率を示している。

2.3 試験

圧縮強度測定用の供試体はφ10×20cmの円柱とし、中性化試験用供試体が促進試験に供されるまで標準養生を施し、JIS A 1108に準じて圧縮強度試験を行った。

中性化測定用の供試体は10×10×40cmの角柱とした。前養生1か月の供試体は20±2℃で1週間水中養生し、温度20±2℃、相対湿度60±5%の空气中で3週間乾燥させた。前養生6か月の供試体は20±2℃で23週間水中養生し、温度20±2℃、相対湿度60±5%の空气中で3週間乾燥させた。それぞれの供試体は、二酸化炭素雰

囲気中に曝露される1週間前に、側面4面をエポキシ樹脂でシールした。促進中性化試験は、温度20±2℃、相対湿度60±5%、炭酸ガス濃度5±0.2%の雰囲気下で実施した。中性化深さの測定はフェノールフタレイン1%溶液の噴霧により行い、赤く発色しない部分を中性化域とした。

細孔空隙量およびCa(OH)₂量の測定に関しては、温度20±2℃の水中で1か月間および6か月間養生したコンクリート供試体を破碎した後、アセトンに沈積して水和を停止させ、D乾燥を実施して試料を調製した。細孔空隙は水銀圧入法により測定し、Ca(OH)₂量はTG-DSC法により測定した後、insol法によって骨材量を補正して求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 中性化深さ

図-1および図-2にそれぞれ前養生を1か月間および6か月間行った供試体の中性化深さに及ぼすフライアッシュの混合率の影響を示す。図-1および図-2に示した中性化深さはそれぞれ曝露材齢13週で測定した値である。

前養生1か月では、フライアッシュを内割混合した場合（IN50）の中性化深さは、フライアッシュの混合率の増加に比例して顕著に増加した。しかし、フライアッシュを外割混合した場合（EX50）の中性化深さは、フライアッシュ無混合（以下、プレーンコンクリート）と同程度以下であり、フライアッシュの混合率の増加にも関わらずほとんど変化しなかった。特に、W/C=60%、70%の場合（EX60、EX70）の中性化深さは、フライアッシュ混合率の増加に伴い若干減少する傾向が見られた。また、W/C=40%の場合（EX40）には、フライアッシュの混合の有無に関わらず中性化は生じなかった。

前養生6か月では、フライアッシュを内割混合した場合（IN50）の中性化深さは、前養生1か月と同様にフライアッシュの混合率の増加に伴い顕著に増加した。しかしながら、外割混合

表-1 調合表

	W/C (%)	s/a (%)	W (kg)	単位容積 (l/m ³)				スラブ厚 (cm)	空気量 (%)	
				C	S	FA	G			
PL40-00	40	45.0	175	139	312	0	374	228	36	
EX40-10		42.4			281	312		218	16	
EX40-20		39.6			250	624		21.1	19	
EX40-30		36.4			218	936		19.7	15	
PL50-00	50	47.1	175	111	340	0	374	195	33	
EX50-10		44.5			306	340		180	23	
EX50-20		41.6			272	680		18.1	23	
EX50-30		38.0			238	102		11.5	23	
IN50-10	56.6	46.8	175	100	335	160	374	19.5	27	
IN50-20	62.5	45.9			89	330		320	19.0	26
IN50-30	71.4	46.0			78	325		480	20.0	36
PL60-00	60	48.0	175	92	359	0	374	18.1	23	
EX60-10		45.8			323	359		20.5	17	
EX60-20		42.5			287	71.7		18.5	16	
EX60-30		39.7			287	108		11.6	20	
PL70-00	70	48.9	175	79	372	0	374	18.1	30	
EX70-10		46.7			334	372		19.5	15	
EX70-20		43.3			297	74.3		19.8	22	
EX70-30		40.6			260	112		18.7	16	

※ W/C：水セメント比，s/a：細骨材率，W：水，C：セメント，S：細骨材，FA：フライアッシュ，G：粗骨材

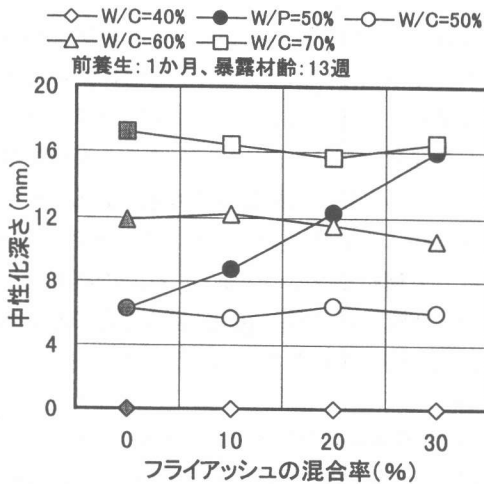


図-1 中性化深さに及ぼすフライアッシュの混合率の影響 (前養生1か月)

の場合のフライアッシュの混合率と中性化深さの関係は、水セメント比によって異なる傾向を示した。すなわち、W/C=70%の場合 (EX70) には、フライアッシュの混合によって中性化深さは著しく増大したが、W/C=60%の場合 (EX60) には、フライアッシュの混合率の増加に伴い中性化深さは増大するものの、その割合はわずかであった。一方、W/C=50%の場合 (EX50) には、プレーンコンクリートにおいて 2mm 程度まで中性化が進行したにも関わらず、フライアッシュを混合した場合には中性化は全く生じなかった。W/C=40%の場合 (EX40) には、フライアッシュの混合の有無に関わらず中性化は生じなかった。このように、フライア

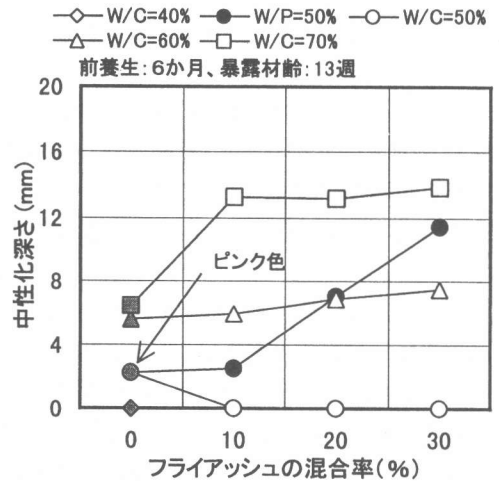


図-2 中性化深さに及ぼすフライアッシュの混合率の影響 (前養生6か月)

ッシュを外割混合したコンクリートでは、W/C=60%前後を境としてフライアッシュの混合率の増加に伴う中性化抵抗性の傾向は逆転するようである。

前養生6か月のいずれの場合も、前養生1か月の場合に比べて中性化深さは減少した。その減少割合は、プレーンコンクリートの場合には、水セメント比に関わらずほぼ一定であったが、フライアッシュを混合した場合には、水セメント比が低いほど前養生期間の増加に伴う中性化深さの減少は大きかった。

3.2 水セメント比と中性化深さの関係

図-3および図-4にそれぞれ前養生1か月

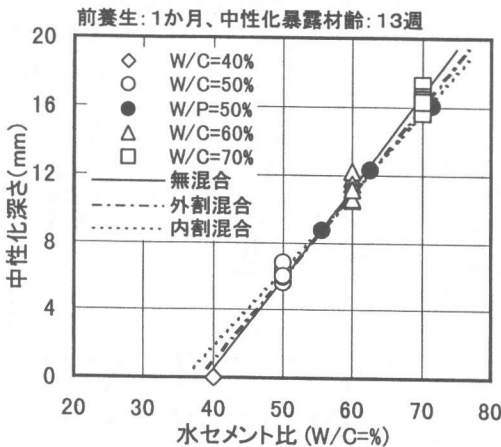


図-3 水セメント比と中性化深さの関係

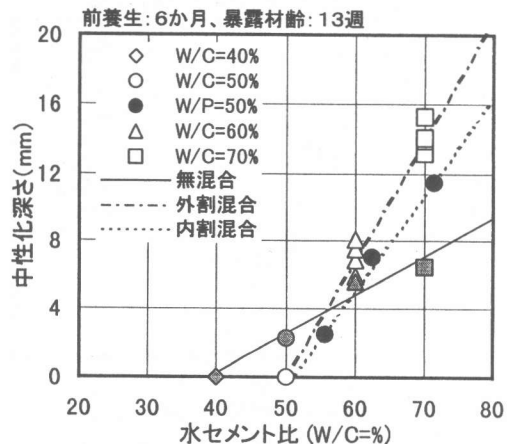


図-4 水セメント比と中性化深さの関係

の場合および前養生6か月の場合の水セメント比と中性化深さの関係を示す。

水セメント比と前養生1か月の場合の中性化深さの関係は、プレーン、外割混合、内割混合ともに相関性が高く、フライアッシュの混合の有無に関わらず、ほぼ同一直線で示されることがわかる。

しかしながら、水セメント比と前養生6か月の場合の中性化深さの関係は、フライアッシュの混合の有無およびフライアッシュの混合方法（内割か外割か）によって異なる傾向を示しており、水セメント比50~60%を境にフライアッシュの混合が中性化抵抗性に及ぼす影響の傾向は逆転することがわかる。

3.3 圧縮強度と中性化深さの関係

図-5および図-6にそれぞれ材齢1か月の圧縮強度と前養生1か月の中性化深さの関係および材齢6か月の圧縮強度と前養生6か月の中性化深さの関係を示す。図-5および図-6に示した圧縮強度は、供試体を二酸化炭素雰囲気中に曝露する時点の強度という意味を持っている。材齢1か月の圧縮強度と前養生1か月の中性化深さの関係は、フライアッシュの混合に関わらずそれほど大きな差異は認められないが、材齢6か月の圧縮強度と前養生6か月の中性化深さの関係は、フライアッシュの混合率によって大

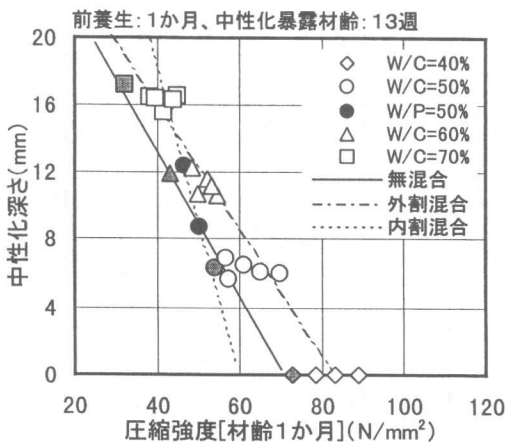


図-5 圧縮強度と中性化深さの関係(材齢1か月)

きく異なる傾向を示している。この材齢6か月における傾向は、コンクリートの圧縮強度は組織の緻密性に深く関わっているが、フライアッシュを混合したコンクリートの中性化抵抗性はポゾラン反応による組織の緻密化と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費に伴う pH の減少の両者に深く関係していることを伺わせるものであり、材齢の経過に伴う細孔空隙量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の推移を基に中性化抵抗性を論じる必要があるといえる。

3.4 細孔空隙量と中性化深さの関係

図-7および図-8にそれぞれ材齢1か月の供試体から採取した試料の径50nm~10 μm の細孔空隙量と前養生1か月の中性化深さの関係および材齢6か月の供試体から採取した試料の径50nm~10 μm の細孔空隙量と前養生6か月の中性化深さの関係を示す。図-7および図-8に示した細孔空隙量は中性化試験用の供試体を二酸化炭素雰囲気中に曝露する時点での測定値である。両図より、材齢1か月では、径50nm~10 μm の空隙量と中性化深さの間には相関が認められ、空隙量の増加に伴い中性化深さが増大することがわかる。しかしながら、材齢6か月では、プレーンコンクリート、内割混合、外割混合いずれの場合も、空隙量は材齢1か月より減少しているものの、空隙量と中性化深さの間には相関性は見出せない。

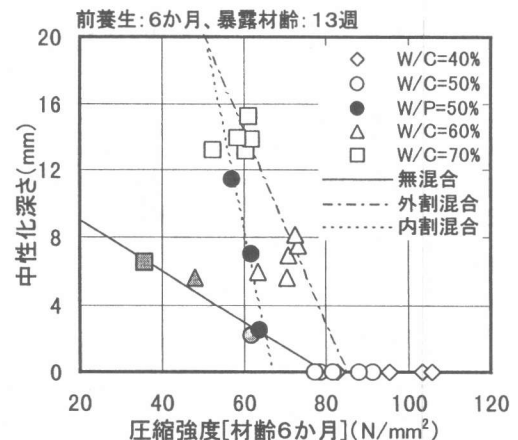


図-6 圧縮強度と中性化深さの関係(材齢6か月)

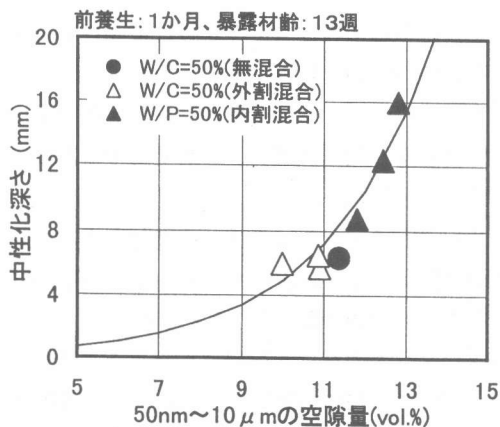


図-7 細孔空隙量と中性化深さの関係(材齢1か月)

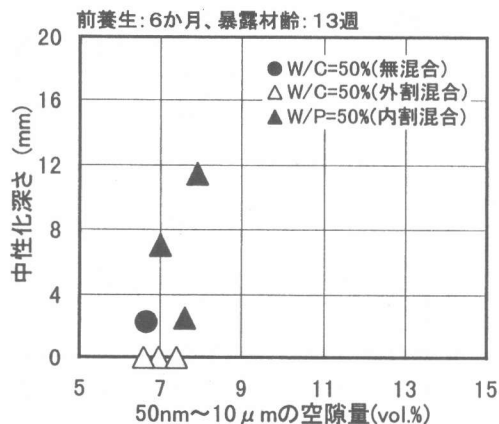


図-8 細孔空隙量と中性化深さの関係(材齢6か月)

3.5 未中性化部および中性化部の細孔空隙径の相違

図-9に前養生1か月の供試体における未中性化部分と中性化部分の空隙容積の相違を示す。縦軸の+側は空隙の増加、-側は空隙の減少を意味している。図-9より、中性化によって細孔径3~8nm(ゲル空隙およびC-S-H層間の結晶内空隙に相当)および10~100nm(毛細管空隙に相当)の範囲の空隙が減少していることがわかる。また、元々空隙量の多いIN50-20の方が空隙量の少ないEX50-20より空隙量の減少は激しかった。このように中性化によって空隙量が減少することは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は CO_2 と反応して $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ となるが、1モル当たりの容積が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では33.0mlであり、 CaCO_3 では36.9mlであることから説明できる。

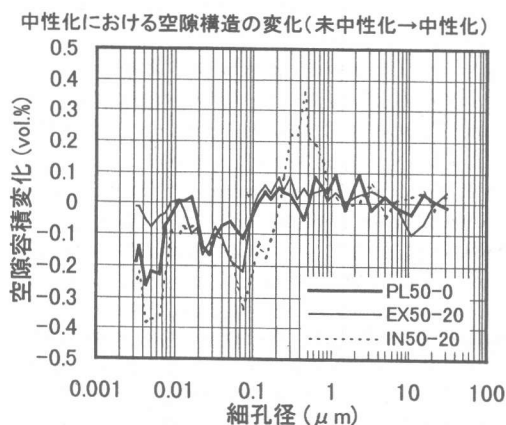


図-9 中性化における空隙構造の変化

3.6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と中性化深さの関係

図-10および図-11にそれぞれ前養生1か月および6か月の場合における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と中性化深さの関係を示す。

前養生1か月の場合には、水セメント比およびフライアッシュの混合方法・混合量に関係なく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は7~9%の範囲にあり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と中性化深さの相関は認められない。しかしながら、前養生6か月では、水セメント比の高い場合には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多くなるほど中性化深さが減少する傾向にあることがわかる。

フライアッシュを外割混合したコンクリートは、1か月程度までの短期材齢では、フライアッシュの充填効果によってその組織が緻密となるため、フライアッシュ無混合のコンクリートと比較して圧縮強度が増加するとともに、二酸化炭素の通過抵抗性が增大する。しかし、材齢が長期になると、フライアッシュのポゾラン反応によってその組織が緻密化される一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されるためpHが低下してしまう。このように、フライアッシュを外割混合したコンクリートの中性化抵抗性は、図12に示すように組織の緻密化および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の変化の両者を基に論じられるべきであり、耐久性を考慮してコンクリートの調合計画を立てる上では、細孔空隙量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を定量的に予測できる手法を開発することが今後の課題であると考えられる。

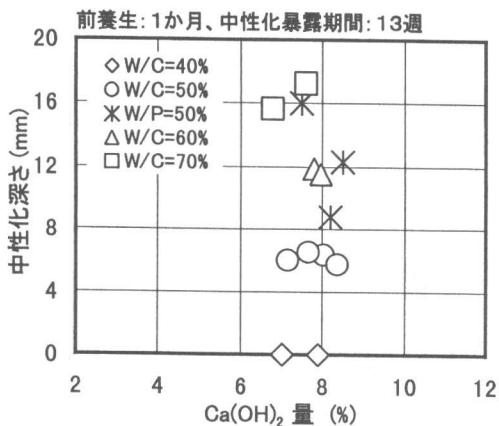


図-10 Ca(OH)₂量と中性化深さの関係

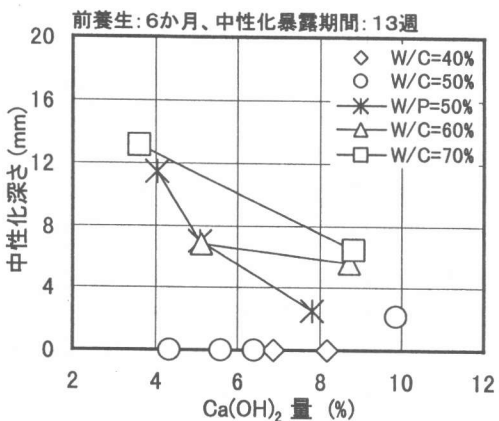


図-11 Ca(OH)₂量と中性化深さの関係

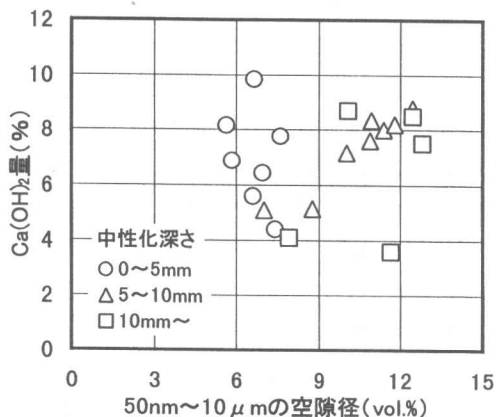


図-12 Ca(OH)₂量と空隙量に対する中性化深さ

4. まとめ

フライアッシュをセメントの外割で混合したコンクリートについて、フライアッシュのポゾラン反応があまり生じていない状態および十分

に生じた状態における中性化特性について検討した結果、以下のような知見を得た。

(1) フライアッシュを外割で混合したコンクリートの中性化抵抗性は、内割で混合した場合に比べ改善される。

(2) フライアッシュの混合の有無および混合方法に関わらず、促進中性化前の養生期間が長くなると、中性化抵抗性は増大する。

(3) フライアッシュを混合したコンクリートの中性化抵抗性は、促進中性化前の養生期間が短い場合には、空隙径 50nm~10μm の細孔空隙量との相関が高いが、前養生期間が長くなると、中性化抵抗性と細孔空隙量との相関性は薄れ、Ca(OH)₂量との相関が高くなる。

(4) フライアッシュを外割で混合したコンクリートの中性化抵抗性は、細孔空隙量およびCa(OH)₂量の両者を基に評価される必要がある。

謝辞: 本研究を実施するにあたり、御協力頂いた(財)建材試験センターの柳啓氏、(株)秩父小野田セメント中央研究所の羽原俊介、小早川真氏に謝意を表します。

参考文献

- 笠井芳夫, 青木敏雄, 根本男: フライアッシュ(F) — 普通ポルトランドセメント(C) ペーストの初期強度発現に関する研究(その2), 日本建築学会大会学術梗概集(関東), pp.679~680, 1988, 10
- 長滝重義, 大賀宏行, 佐伯竜彦: コンクリートの中性化深さの予測, セメント技術情報, 4 1, pp.343~346, 1987.
- 内川浩, 羽原俊介, 沢木大介: 各種セメントモルタルおよびコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメントコンクリート論文集, No.44, pp.330~335, 1990
- P. K. Mehta, D. Manmohan, 7th Int. Cong. Chem. Cement (Paris), Vol. III, pp. VII-1~VII-5, 1980
- 内川浩: 混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合剤の効果<その2>, セメント・コンクリート, pp81~93, No.484, June, 1987.
- 黄光律, 友澤史紀, 野口貴文, 飛坂基夫, 柳啓: フライアッシュを細骨材の一部と使用したコンクリートに関する研究(その1, 2), 日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), pp.77~80, 1997. 9