

# 報告 フライアッシュ高流動コンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究

成田 健<sup>\*1</sup>・大高 昌彦<sup>\*2</sup>・関野 一男<sup>\*3</sup>・片柳 学<sup>\*4</sup>

要旨：フライアッシュを多量に用いた高流動コンクリートの凍結融解抵抗性は、必ずしも良好ではない。そこで、本研究では、フライアッシュ高流動コンクリートの凍結融解抵抗性を改善することを目的に、種々の AE 剤を用いた場合について検討した。その結果、フライアッシュ置換率 30～60%の範囲のフライアッシュ高流動コンクリートにおいて、アルキルリン酸系化合物の AE 剤を用いた場合には、200 μm 以下の気泡間隔係数及び、その凍結融解作用における耐久性指数 60 以上が得られることを確認した。

キーワード：フライアッシュ、高流動コンクリート、凍結融解抵抗性、AE 剤、気泡間隔係数

## 1. はじめに

近年、石炭火力発電所から発生する石炭灰は、混合セメント用混和材のみならず、フライアッシュの有効利用の観点から流動性を付与するコンクリート混和材として使用されている。最近では、フライアッシュ多量使用の視点に立って高流動コンクリートの研究・開発や施工が行われている<sup>1)</sup>。しかしながら、フライアッシュを多量に混入した高流動コンクリート（以下、FA 高流動コンクリートと称す）では、フライアッシュ用 AE 剤を用いても、ACI の推奨値である 200 μm 以下の気泡間隔係数<sup>2)3)</sup>が得られず、その凍結融解抵抗性は必ずしも良好ではない<sup>4)</sup>。

そこで、本研究では、FA 高流動コンクリートの凍結融解抵抗性を改善することを目的に、種々の AE 剤から耐久性指数 60 以上が得られる AE 剤を選定し（Part1）、次に、フライアッシュ置換率 30～60%の範囲における FA 高流動コンクリートの凍結融解抵抗性について検討した（Part2）。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

コンクリートの使用材料を表 - 1 に示す。又、

セメント及びフライアッシュの物理的性質を表 - 2 に示す。

### 2.2 FA 高流動コンクリートの配合

コンクリートの配合条件は、自己充填性ランク 2 として所要のワーカビリティ（流動性、充填性及び材料分離抵抗性）及び、所要空気量（4.5 ± 1.5%）を満足するものとした。筆者らの配合設計法<sup>1)</sup>に従って、FA 高流動コンクリートの配合を求め、その配合を表 - 3 に示す。

### 2.3 試験方法

#### (1) 供試体の作製

表 - 3 の配合の供試コンクリートを、JIS A 1138-1998 に従って、強制練りミキサーを用いて練混ぜた後、凍結融解試験用は寸法 10 × 10 × 40cm、圧縮強度試験及び空隙測定用は寸法 10 × 20cm として成形した。次に、2 日間型枠中で湿空（20 °C, 80% R.H.）養生した後、凍結融解試験では 12 日間水中養生、圧縮強度試験及び空隙測定では各材齢まで水中養生（20 °C）を行い、供試体を作製した。

#### (2) 凍結融解試験

土木学会規準 JSCE-G501-1986 に従って、供試体の一次共鳴振動数及び質量を測定し、相対動

\*1 東北電力（株） 研究開発センター 電源技術グループ 主幹研究員（正会員）

\*2 東北電力（株） 研究開発センター 電源技術グループ 研究員 工修

\*3（株）太平洋コンサルタント 研究センター グループリーダー 工博（正会員）

\*4（株）太平洋コンサルタント 研究センター

表 - 1 使用材料

使用材料	記号	備 考
セメント	C	普通ポルトランドセメント
フライアッシュ	F	A火力発電所産 JIS 種
細骨材	S	福島県高郷村産川砂 Part1 表乾密度:2.58g/cm <sup>3</sup> , F.M.:3.18 Part2 表乾密度:2.54g/cm <sup>3</sup> , F.M.:2.59
粗骨材	G	福島県高郷村産川砂利(最大寸法:25mm) Part1 表乾密度:2.54g/cm <sup>3</sup> , F.M.:6.50 Part2 表乾密度:2.55g/cm <sup>3</sup> , F.M.:6.84
高性能AE減水剤	SP	主成分:末期スルホン酸基を有するポリカルボン酸含有ポリマー
AE剤	L1	主成分:高級脂肪酸塩(アニオン系)
	L2	主成分:L1と高級アルコール系エトキシカルフェート塩(E0低価付加体)の混合系(アニオン系)
	L3	主成分:L1と高級アルコール系エトキシカルフェート塩(E0高価付加体)の混合系(アニオン系)
	L4	主成分:L1とポリリン酸系エトキシカルフェートの混合系(アニオン系とアニオン系)
	T1	主成分:アルキルリン酸化合物(アニオン系)
抑泡剤	DA	主成分:ポリシリル系非イオン界面活性剤

表 2 セメント及びフライアッシュの物理的性質

項 目	Part1		Part2	
	C1	F1	C2	F2
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.14	2.32	3.14	2.35
比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	3140	3560	3180	3640
強熱減量 (%)		1.5		1.2
70-値比 (%)	100	108	100	109
活性度指数(%)	7日	80		82
	28日	103		105
メレンブル吸着量 (mg/g)		0.18		0.16
アルカリ量(%)	Na <sub>2</sub> O	1.21		1.24
	K <sub>2</sub> O	1.01		1.02
	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0.40	1.87	0.40

弾性係数及び質量減少率を求めた。又、ASTM C-457 に規定されたリニアトラバース法に従って、養生 14 日において気泡数及び気泡間隔係数を測定した。

表 - 3 FA 高流動コンクリートの配合

実 験	配合名	フライアッシュ置換率, FA/P (wt.%)	水セメント比, W/C (wt.%)	水結合材比 (wt.%)	水粉体容積比 (vol.%)	AE剤の種類	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					混和剤 (kg/m <sup>3</sup> )			スラング70- (mm)	空気量 (%)	V0-ト 流下時間 (s)	充てん高さ (mm)
							W	C	FA	S	G	SP	AE	DA				
Part1	FA30-L1	30	44.1	31.0	88.0	L1	166	374	162	748	787	10.6	0.561	0.0212	628	4.2	8.9	321
	L2					9.92						0.486	0.0198	642	4.0	8.0	317	
	L3					9.06						0.374	0.0181	680	4.8	8.2	320	
	L4					8.84						0.120	0.0177	645	4.8	8.2	310	
	T1					8.31						0.161	0.0166	675	4.8	9.1	312	
Part2	Fa30-T1		45.0	31.4	90.0	T1	174	387	167	704	800	11.08	0.830	0.0222	645	4.5	8.4	317
	Fa50-T1	50	63.1	31.5	85.0		169	268	268	704	800	12.33	1.233	0.0247	645	4.5	8.0	314
	Fa60-T1	60	79.1	31.7	83.0		167	211	315	704	800	12.62	1.578	0.0252	685	4.6	8.4	325

注) 単位粗骨材絶対容積(m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>): 0.31 (全配合)

### (3) 圧縮強度試験

JIS A 1108-1999 に従って、材齢 3, 7, 14 及び 28 日に圧縮強度試験を行った。

### (4) 空隙量の測定

材齢 14, 28 及び 91 日において、供試体の内部から採取したコンクリート塊を粒径約 3mm に破碎して試料とした。試料をアセトンに浸せきして水和を停止した後、D-dry 処理を行い、水銀圧入式ポロシメータを用いて、径 3~4000nm の範囲で空隙量を測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 各種 AE 剤を用いた FA 高流動コンクリートの凍結融解抵抗性 (Part1)

各種 AE 剤を用いたフライアッシュ置換率 30% の FA 高流動コンクリートの凍結融解サイクル数と相対動弾性係数及び質量減少率を図 - 1 及び図 - 2 に示す。又、その耐久性指数を表 - 4 に、その気泡数を図 - 3 に示す。

土木学会では、凍害に対して一般のコンクリート構造物の性能を満足するための相対動弾性係数の最小限界値、つまり、耐久性指数を 60 としている。本研究では、アルキルリン酸化合物を主成分とする AE 剤 T1 のみが耐久性指数 60 以上が得られている。

通常、フライアッシュを混入したコンクリートでは、フライアッシュの未燃カーボンに AE 剤が吸着して空気量を減少させ、その耐久性指数は低下すると言われている<sup>5)</sup>。そのため、親油性の大きい高級脂肪酸を主成分とするノニオン系

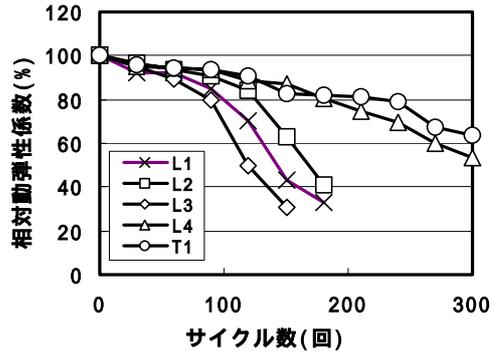


図 - 1 FA 高流動コンクリートの相対動弾性係数

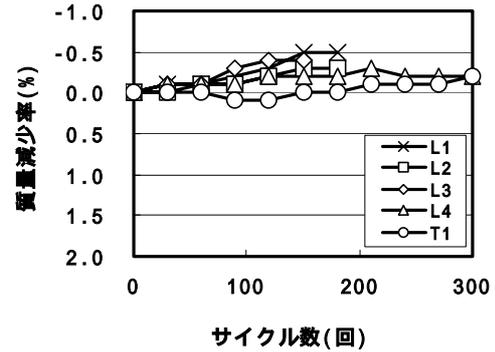


図 2 FA 高流動コンクリートの質量減少率

表 - 4 FA 高流動コンクリートの耐久性指数

配合名	FA/P (%)	AE剤の種類	耐久性指数
FA30-L1	30	L1	22
FA30-L2		L2	25
FA30-L3		L3	22
FA30-L4		L4	54
FA30-T1		T1	64

界面活性剤や、分子量を大きくした界面活性剤によってフライアッシュの未燃カーボンに対する被吸着性が高くなる、フライアッシュ混和用とした AE 剤が開発されている<sup>6)7)</sup>。

高級脂肪酸を主成分とする L1 に高級アルコール系エトキシサルフェート塩を混合した AE 剤 (L2, L3) では、エチレンオキサイドモル付加モル数、つまり分子量の増加に伴って、0~49 μm の気泡数が L1 単味を用いた場合よりも顕著に増加するものの、それらの AE 剤は耐久性指数の向上には寄与していない。又、カーボンに対し吸着量の少ない<sup>8)</sup>高分子のポリオキシアルキルエーテルを L1 に混合した AE 剤 (L4) では、L1 単味を用いた場合よりも、0~49 μm 及び 50~149 μm の気泡数は格段と増加して耐久性指数は高くなる。

一方、親油性の高いアルキル基を有するアルキルリン酸系化合物の AE 剤は、Ca 塩に不溶なこと<sup>9)</sup>から、それにより生成された気泡は強固な Ca 塩の被膜に覆われた安定したものと推察される。

フライアッシュ置換率 30%における FA 高流動コンクリートの気泡数と耐久性指数の関係を図 - 4 に、その気泡間隔係数と耐久性指数の関

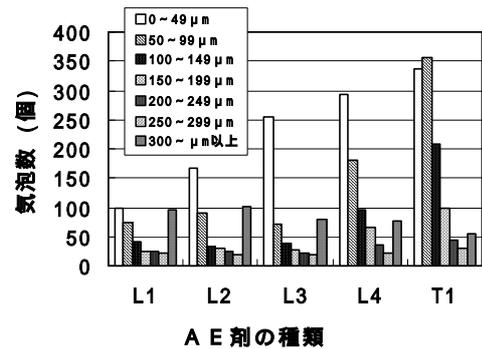


図 3 FA 高流動コンクリートの気泡数

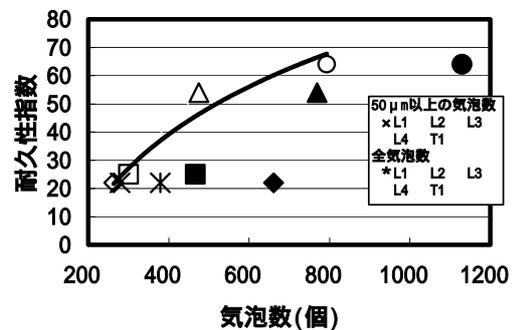


図 4 FA 高流動コンクリートの気泡数と耐久性指数の関係

係を図 - 5 に示す。

FA 高流動コンクリートにおいて、50 μm 以上の気泡数の増加に伴い耐久性指数が増加する傾向がある。既往の研究では、気泡数の増加に伴い凍結融解抵抗性が良好となると報告されている<sup>10)</sup>。しかし、前述、0~49 μm の気泡数を含めた全気泡数と耐久性指数とは相関性はない。本研究の範囲では、凍結融解抵抗性は 49 μm 以下を除いた 50 μm 以上のエントレインドエア<sup>11)</sup>に影響されるものと推察される。

FA 高流動コンクリートの気泡間隔係数の増加

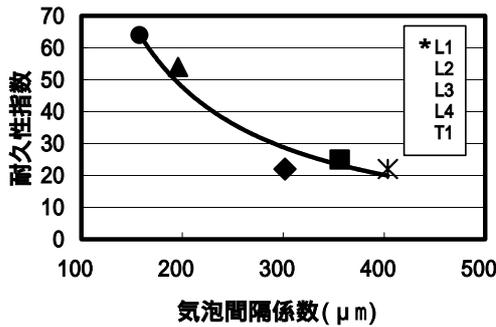


図 5 FA 高流動コンクリートの気泡間隔係数と耐久性指数の関係

に伴い耐久性指数は反比例で低減する。一般に、凍結融解抵抗性は、漏出境界の位置（水が圧力を解放されるまでの移動距離）、硬化体の組織構造（空隙径、空隙量）、凍結可能水量、冷却速度、硬化体が破壊する引張強度などの要因の相互作用により支配されると言われている<sup>11)</sup>。本節の研究のように、同一な硬化体と試験条件（冷却速度）の場合には、漏出境界の位置、つまり気泡間隔係数により FA 高流動コンクリートの凍結融解抵抗性は影響されるものとする。

### 3.2 フライアッシュ置換率 30～60%の範囲における FA 高流動コンクリートの凍結融解抵抗性 (Part2)

#### (1) 圧縮強度及び空隙量

フライアッシュ置換率 30～60%の範囲における FA 高流動コンクリートの圧縮強度を図 - 6 に、その硬化体における空隙量を図 - 7 に、材齢 14 日における毛細管空隙量（100nm～1 μm、10～90 μm 及び 6～20nm）範囲の空隙量を図 - 8 に示す。

FA 高流動コンクリートの圧縮強度は、フライアッシュ置換率にかかわらず、材齢の経過にしたがって増加している。又、その強度は、いずれの材齢においても、フライアッシュ置換率の増加に伴い低下している。一方、硬化体の全空隙量は、各材齢ともフライアッシュ置換率の増加に伴い増加している。

通常、硬化コンクリート中の空隙は、3～6nm の主として C-S-H 生成物の層間に形成されるゲル空隙、6～50nm の水和物内に形成される微細

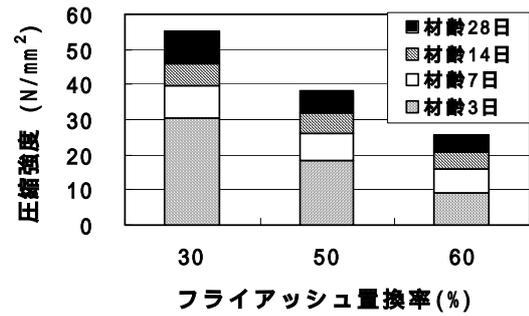


図 6 FA 高流動コンクリートの圧縮強度

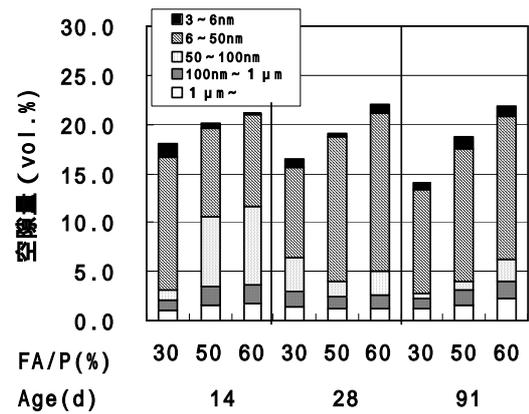


図 7 FA 高流動コンクリートの空隙量 (1)

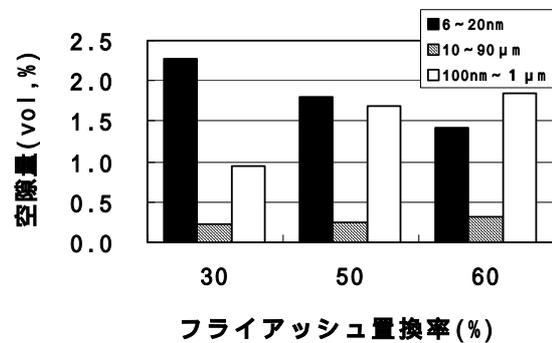


図 8 FA 高流動コンクリートの空隙量 (2)

な毛細管空隙、50nm～1 μm の遷移帯を構成する粗大な毛細管空隙、1 μm 以上の気泡等の大きな空隙に区分されている<sup>12)</sup>。

材齢 14 日から 91 日までのフライアッシュ置換率の増加に伴う FA 高流動コンクリートの空隙量の変化を見ると、3～6nm の範囲の空隙量は、材齢 14 日で低下し、材齢 28 日以降僅かに増加している。一方、6nm～1 μm の範囲の毛細管空隙量は、置換率にかかわらず、材齢の経過に伴い低下する傾向にある。特に、50～100nm の範囲の粗大な毛細管空隙量は顕著に低減している。

これは、セメントの水和反応とフライアッシュのポゾラン反応から生成した水和物の増加により空隙を充てんしたものと考えられる。

凍結融解作用に対する硬化体の抵抗性は、それに侵入した水の膨張応力に耐える組織及び構造、特に、毛細管空隙の径と量に影響されると報告されている<sup>13)14)</sup>。通常、毛細管空隙に存在する水の凍結膨張により硬化体組織を破壊させる空隙径には 100nm~1 $\mu$ m、組織劣化を低減させる空隙径には 10~90 $\mu$ m 及び 6~20nm であり、10~90 $\mu$ m の範囲の空隙は水の凍結膨張による応力を吸収して組織の破壊を抑制し、6~20nm の範囲の空隙にある水は -43 $^{\circ}$ C まで凍結しないとされている<sup>15)</sup>。

材齢 14 日の硬化体において、その 10~90 $\mu$ m の範囲の毛細管空隙量は、フライアッシュ置換率にかかわらず、ほぼ同程度である。又、その毛細管空隙量は、フライアッシュ置換率の増加に伴って、6~20nm の範囲では低減し、100nm~1 $\mu$ m の範囲では増加する傾向にある。つまり、材齢 14 日におけるフライアッシュ置換率 30~60% の範囲の硬化体では、置換率の増加に伴って、凍結融解作用により組織劣化を低減させる空隙量が低下し、組織を破壊させる欠陥空隙量は増加する傾向となることから、その硬化体は置換率の増加により凍結融解作用に対する抵抗性を阻害する組織になるものと考えられる。

## (2) 凍結融解抵抗性

フライアッシュ置換率 30~60% の範囲における FA 高流動コンクリートの凍結融解サイクル数と相対動弾性係数及び質量減少率を図 - 9 及び図 - 10 に示す。又、FA 高流動コンクリートの耐久性指数、気泡間隔係数及び気泡数を表 - 5 に示す。

フライアッシュ置換率 30~60% の範囲における FA 高流動コンクリートの耐久性指数は、置換率にかかわらず、60 以上得られている。フライアッシュの置換率の増加に伴い気泡数の増加や気泡間隔係数の低下の傾向はあるものの、耐久性指数は置換率 50% で最も高くなり、置換率

表 5 FA 高流動コンクリートの耐久性指数、気泡間隔係数及び気泡数

配合名	FA/P (%)	AE剤の種類	耐久性指数	気泡間隔係数 ( $\mu$ m)	50 $\mu$ m以上の気(個)	全気泡数(個)
Fa30-T1	30	T1	60	174.8	387	820
Fa50-T1	50		74	142.6	534	1163
Fa60-T1	60		60	102.5	770	1560

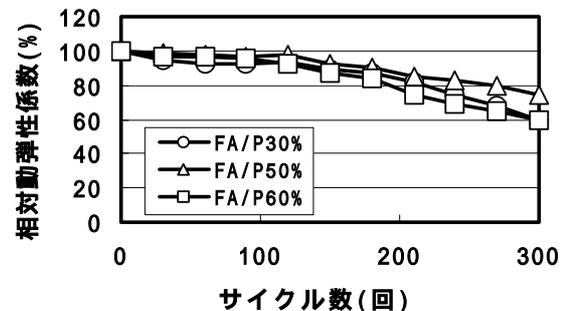


図 9 フライアッシュ置換率 30~60%における FA 高流動コンクリートの相対動弾性係数

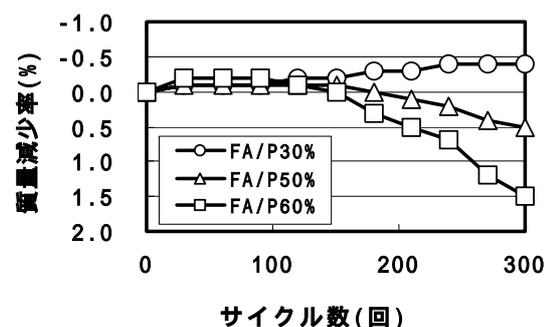


図 - 10 フライアッシュ置換率 30~60%における FA 高流動コンクリートの質量減少率

60%で小さくなる。又、フライアッシュ置換率 30, 50 及び 60% で、質量減少率はそれぞれ -0.4, 0.5 及び 1.5% となっている。これらは、フライアッシュ置換率を増加させた FA 高流動コンクリートでは、置換率の増加に伴う透水性の増加でコンクリート内の凍結可能水量の増加や、強度の低下、前述、凍結融解作用に対する抵抗性に寄与しない硬化体組織の形成による要因が相互に作用したためと考えられる。

フライアッシュ置換率 60%を除いた置換率 30, 50%の範囲における FA 高流動コンクリート (PartI を含む) の気泡間隔係数と耐久性指数の関係を図 - 11 に示す。

AE 剤の種類及びフライアッシュ置換率にかかわらず、FA 高流動コンクリートの気泡間隔係

表 6 回帰係数及び相関係数

回帰係数		相関係数
a	b	
139.25	-0.005	0.96

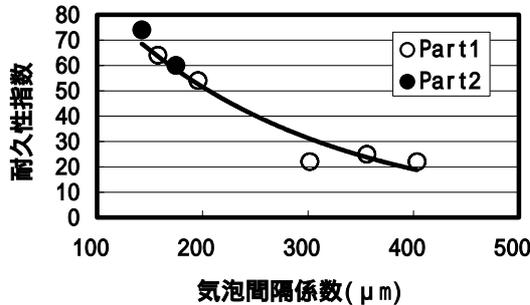


図 11 フライアッシュ置換率 30, 50%における FA 高流動コンクリートの耐久性指数

数の増加に伴い耐久性指数は低減する傾向にある。このことから、FA 高流動コンクリートの凍結融解作用における耐久性指数と気泡間隔係数の関係式を式(1)のように提案する。

$$DF = a \cdot e^{bL} \quad (1)$$

ここに、DF：耐久性指数

L：気泡間隔係数(μm)

a 及び b：回帰係数

FA 高流動コンクリートの耐久性指数を目的変数に、式(1)の L を説明変数として単回帰分析を行い、得られた回帰係数 a, b 及び相関係数を表 6 に示す。耐久性指数と気泡間隔係数の間には高い相関性が認められる。したがって、フライアッシュ置換率 30～50%の範囲における FA 高流動コンクリートの耐久性指数は気泡間隔係数に左右されると考える。

#### 4. まとめ

フライアッシュ置換率 30～60%の範囲のフライアッシュを多量に使用した高流動コンクリートにおいて、アルキルリン酸系化合物の AE 剤を用いた場合には、ACI 規準の推奨値である 200 μm 以下の気泡間隔係数及び、その凍結融解抵抗性における耐久性指数 60 以上が得られている。今後、フライアッシュを多量に使用した場合に

においても、凍結融解抵抗性に良好な高流動コンクリートとして、一般のコンクリート構造物への適用が期待される。

#### 参考文献

- 1) 成田 健, 関野一男: フライアッシュを多量に使用した高流動コンクリートの配合設計法と性状に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.14, No.1, pp.17-22, 2003.1
- 2) 成田 健, 大高昌彦, 成澤謙伸: フライアッシュ高流動コンクリートの耐凍害性の検討, 土木学会 第 57 回年次学術講演会, pp.1389- 1390, 2002
- 3) ACI Committee 212: Admixtures for Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.60, No.11, pp.1481-1524, Oct.1963
- 4) ACI Committee 212: Guide to Durable Concrete, Proceedings American Concrete Institute, Vol.74, No.12, pp.573-609, Dec.1977
- 5) 高野俊介, 森 茂二郎, 柳川晃夫, 縄田敏男: フライアッシュコンクリート用特殊 AE 剤の試験, 小野田研究報告, No.28, pp.113-21, 1956.
- 6) 内川 浩, 宇知田 俊一郎, 小川賢治: フライアッシュセメントペーストの流動性に及ぼすフライアッシュのキャラクターの影響, 小野田研究報告, Vol.34, No.107, pp.7-18, 1982
- 7) 島 健太郎: 最新・コンクリート混和剤の技術と応用, シーエムシー, pp.31-43, 2001
- 8) 湯浅 晶, 李 富生, 松井 佳彦: 活性炭の非イオン系界面活性剤の吸着除去性に関する研究, 土木学会 第 54 回年次学術講演会, pp.346-347, 2001
- 9) 小田良平, 寺村一広: 界面活性剤の合成と其應用, 槇書店, pp.96-98, 1963.5
- 10) Woods, H.: Durability of Concrete, American Concrete Institute Monograph 4, p.20, 1968
- 11) 田澤栄一: コンクリート工学(微視構造と材料特性), 技報堂, pp.129-140, 1998
- 12) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S.: Research on the composition and structure of hardened cement paste, mortar and concrete related to their performance, 2nd International symposium on cement and concrete (Beijing- China), Vol.1, pp.314- 330, 1989
- 13) 鎌田英治: セメント硬化体の微細構造とコンクリートの凍害, コンクリート工学, Vol.19, No.11, pp.36-42, 1981.11
- 14) 岡本修一, 魚本健人: コンクリートの凍結融解性状に関する基礎研究(2), 生産研究, Vol.48, No.12, pp.593-595, 1996.12
- 15) 宇智田 俊一郎: セメントのキャラクターと水和反応に関する基礎的研究, 博士論文, pp.229-276, 1991