

# 論文 細骨材代替でフライアッシュを混和したモルタル中の細孔溶液組成と鉄筋腐食の関係

田中 慎吾<sup>\*1</sup>・上田 隆雄<sup>\*2</sup>・七澤 章<sup>\*3</sup>・水口 裕之<sup>\*4</sup>

**要旨**：天然骨材の枯渇化に伴い、フライアッシュを細骨材代替で用いる検討が進められているものの、このようなコンクリートの耐久性評価に必要な基礎的データは不足している。本研究では、フライアッシュの種類および置換率を変化させたフライアッシュ混和モルタルを作製し、抽出された細孔溶液の化学分析により、 $\text{Cl}^-$ 固定化性状の評価を試みるとともに、モルタル中の鉄筋腐食挙動を検討した。この結果、IV種フライアッシュを混和した場合はII種フライアッシュの場合よりも $\text{Cl}^-$ 固定化割合が小さかった。また、このような傾向はフライアッシュ置換率が大きい場合に顕著に認められた。

**キーワード**：塩害, フライアッシュ, 細骨材代替, 細孔溶液,  $\text{Cl}^-$ の固定化

## 1. はじめに

石炭火力発電所から副産されるフライアッシュはコンクリート用混和材として積極的に利用されており、フレッシュコンクリートの流動性改善, コンクリート硬化時の水和熱低減, ポズラン反応による長期強度の増進, 水密性の向上, アルカリ骨材反応による膨張抑制など, 多くの利点を確認されてきた<sup>1)</sup>。フライアッシュはこれまでは一般的にセメント代替で混和されてきたが, 近年は, 天然骨材の枯渇化や環境保全の観点から骨材資源の採取規制が強まっていることから, 細骨材代替材料としてもフライアッシュの利用が検討されている<sup>2)</sup>。

一方, フライアッシュを混和したコンクリートの耐久性を評価する場合に, 特に塩害に着目すると, 細孔溶液中のイオン組成を定量的に把握しておくことは重要である。著者らの過去の検討結果<sup>3)</sup>によると, フライアッシュを細骨材代替で混和することで,  $\text{Cl}^-$ の固定化割合は上昇しそうであるが, フライアッシュの種類や置換率が変化したときの影響を把握しておく必要があ

ろう。また, フライアッシュを混和した場合には, ポズラン反応によりコンクリート中のpHが低下することから, 鉄筋腐食環境の指標である $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ モル比が増大する状況も考えられる。

そこで本研究では, フライアッシュの種類(II種またはIV種)および置換率を変化させたフライアッシュ混和モルタルを作製し, 抽出された細孔溶液の化学分析により, 鉄筋腐食環境の評価を試みるとともに, モルタル中の鉄筋腐食挙動を検討した。さらに, ポズラン反応促進を目的としたアルカリ刺激材の効果についても併せて検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 モルタルの配合条件

本実験で用いたモルタルの示方配合を表-1に示す。水セメント比(W/C)が60%の普通モルタルを基準配合とし, これに対して, 細骨材代替でフライアッシュを混和した。フライアッシュの置換割合は, 単位細骨材量に対する容積比で10%または30%とした。また, 塩害による劣

\*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部知的力学システム工学専攻 (正会員)

\*2 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門助教授 工博(正会員)

\*3 電気化学工業(株) 青海工場 無機材料研究センター (正会員)

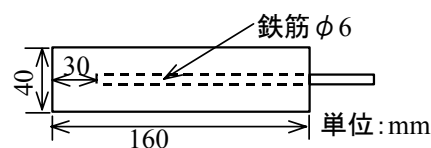
\*4 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授 工博 (正会員)

表－1 モルタルの示方配合

配合 記号	W/B	Cl <sup>-</sup> 量 (kg/m <sup>3</sup> )	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )							
			C	W	S	FAⅡ	FAⅣ	Ca(OH) <sub>2</sub>	LiOH・H <sub>2</sub> O	NaCl
NPC	60	6.0	476	285	1330	—	—	—	—	9.9
L2	60	6.0	476	285	1197	116	—	—	—	9.9
L4	60	6.0	476	285	1197	—	112	—	—	9.9
H2	60	6.0	476	285	931	348	—	—	—	9.9
H4	60	6.0	476	285	931	—	336	—	—	9.9
H4A	60	6.0	476	285	756	—	336	33.6	11.9	9.9

化が進行した環境を想定して、塩化物イオン（以下Cl<sup>-</sup>とする）量で6.0 kg/m<sup>3</sup>（単位セメント量に対して1.26 wt.%）のNaClをあらかじめ練混ぜ水に溶解する形で混入した。なお、これ以降の実験結果等は表－1に示した配合記号を用いて示すこととする。すなわち、フライアッシュ無混和の場合をNPC、置換率10%で混和した場合はL、30%の場合はHとし、この後に混和したフライアッシュがⅡ種かⅣ種かの区別をするために2または4を付けることとする。また、アルカリ刺激材を混入した配合は最後尾にAを付けた。

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3280 cm<sup>2</sup>/g）を用い、フライアッシュはJIS A 6201で規定されたⅡ種フライアッシュ（密度：2.28 g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3510 cm<sup>2</sup>/g，SiO<sub>2</sub>：54.8%，強熱減量：1.7%），または、Ⅳ種フライアッシュ（密度：2.20 g/cm<sup>3</sup>，比表面積：1980 cm<sup>2</sup>/g，SiO<sub>2</sub>：58.4%，強熱減量：1.1%）を用いた。細骨材は徳島県那賀川産川砂（表乾密度：2.61 g/cm<sup>3</sup>，F.M.：2.79）を用いた。アルカリ刺激材として、フライアッシュの質量に対して10%のCa(OH)<sub>2</sub>を外割添加するとともに、練混ぜ水が1.0 mol/lのLiOH水溶液となるようにLiOH・H<sub>2</sub>Oを添加した。フライアッシュ用のアルカリ刺激剤としては、KOHやNaOHが報告されている<sup>4)</sup>が、ASR促進効果のあるこれらのアルカリを避けるとともに、ASR抑制効果も期待できるLiOHを用いた。添加量は、ASR抑制に必要な条件を考慮してモルタル中のLi/Naモル比が約1.5となるように決定した。



図－1 鉄筋モルタル供試体

## 2.2 供試体の作製および養生

供試体はφ50×100 mmの円柱供試体と40×40×160 mm角柱供試体の2種類とし、角柱については断面中央に丸鋼φ6 SR235を1本配したものと（図－1参照）と、強度試験用無筋供試体の2種類作製した。モルタル打設翌日に脱型し、20℃の恒温室内で封緘養生を行った。一つの要因で同一試験を行う供試体は2体ずつ作製した。

## 2.3 測定項目

円柱供試体については、28日、または、120日の封緘養生が終了した時点で直ちに、高圧抽出法により5 ml以上の細孔溶液抽出を行った。抽出された細孔溶液に対して、直ちにCl<sup>-</sup>濃度をイオンクロマトグラフ法により、OH<sup>-</sup>濃度を0.01 N塩酸による直接滴定法により求めた。また、別の円柱供試体を用いて硬化モルタル中のCl<sup>-</sup>濃度測定を行った。各供試体のモルタルを全量粉碎し、0.15 mmのふるいを全通させた。この試料を100℃の乾燥器で約3時間乾燥させたものを分析試料として全塩分量および可溶性塩分量をJCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて測定した。

角柱の鉄筋入り供試体は、28日の封緘養生が終了した時点で、20℃の恒温室内において湿空

10日と乾燥4日の合計2週間を1サイクルとして繰返す乾湿繰返し環境に保管し、各サイクルの湿空保管が終了した時点で自然電位、分極抵抗、および、液抵抗を測定した。照合電極としては飽和銀塩化銀電極 (Ag/AgCl)、対極には円筒状のチタンメッシュを用い、供試体とともに水道水を満たしたポリ容器に入れて測定を行った。分極抵抗は矩形波電流分極法で印加電流10  $\mu$  A、周波数800 Hzと0.1 Hzのインピーダンス値の差から求め、液抵抗は高周波数側 (800 Hz) のインピーダンス値として求めた。なお、これらの測定を行う前に供試体表面を湿布で約3時間覆うことにより、測定のための湿潤状態を確保した。角柱の無筋供試体は、28日、または、120日の封緘養生が終了した時点で圧縮強度試験に供した。

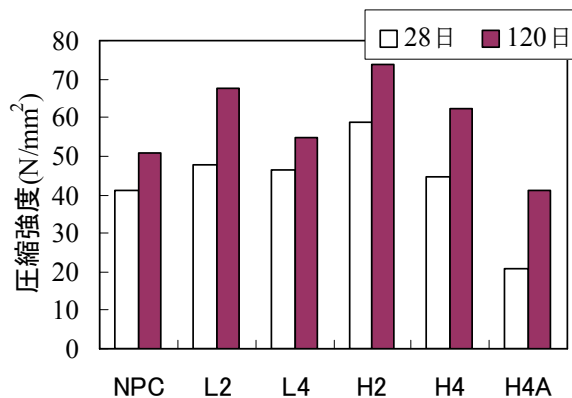


図-2 モルタルの圧縮強度

表-2 圧縮強度の増加率

NPC	L2	L4	H2	H4	H4A
23.0%	41.2%	18.6%	24.8%	39.6%	99.2%

### 3. モルタル圧縮強度

材齢 28 日、および、120 日の時点まで封緘養生したモルタルの圧縮強度試験結果を図-2 に、材齢 28 日から材齢 120 日までの間の強度増加率 ((120 日強度-28 日強度)/28 日強度×100(%)) を表-2 に示す。

図-2 および表-2 より、フライアッシュを混和した場合には、アルカリ刺激剤を添加した場合を除いて、NPC と同等以上の圧縮強度を確保しており、特にⅡ種フライアッシュを混和した場合には、置換率の増大に伴って圧縮強度も増加しており、NPC と比較して顕著な強度増加を示している。これは、Ⅱ種フライアッシュは比表面積が大きい微粉末であり、フィラー効果が期待できるとともにポズラン反応の活性度も比較的大きいことが原因と考えられる。

これに対して、Ⅳ種フライアッシュを混和した場合には、全体的にⅡ種フライアッシュを混和した場合よりも強度が小さくなっている。これは、Ⅳ種フライアッシュは粒子径が大きく、Ⅱ種の場合ほどモルタル細孔構造の緻密化に貢献できなかったことが原因と考えられる。ただし、30%置換した場合 (H4) には、40%程度の

大きな強度増加率を示すとともに、NPC と同等以上の強度を確保できていることから、単位セメント量を減少させず、細骨材代替材として混和する場合には、Ⅳ種フライアッシュも十分利用可能であるものと考えられる。ただし、アルカリ刺激剤を添加した場合 (H4A) は、28 日強度が著しく低下した。これは、練混ぜ水を LiOH 水溶液としたために、セメントの水和反応が阻害されたものと推察される。

### 4. 硬化モルタル中の Cl<sup>-</sup>

材齢 28 日、および、120 日の時点まで封緘養生した硬化モルタル中の全塩分濃度に対する可溶性塩分濃度の割合を図-3 に示す。これによると、全塩分濃度に対する可溶性塩分濃度の割合は、Ⅱ種フライアッシュを混和した場合が、無混和の場合よりも小さく、Ⅳ種フライアッシュを混和した場合が、無混和の場合と同程度かそれ以上となっている。また、Ⅱ種フライアッシュを混和した場合には、置換率が大きい場合 (H2) の方が、小さい場合 (L2) より小さな値となっている。

Ⅱ種フライアッシュを混和した場合には、粉末度が高く、活性度も大きいことからポズラン

反応の進行に伴って細孔組織が緻密化し、ポズラン反応生成物に取り込まれる  $\text{Cl}^-$  量や、モルタルの細孔壁に吸着される  $\text{Cl}^-$  量が増大して、モルタルとしての  $\text{Cl}^-$  固定化能力が向上したと思われる。一方、IV種フライアッシュを混和した場合には、II種フライアッシュほどの  $\text{Cl}^-$  固定化能力は認められないが、単位セメント量は一定であることから無混和の場合と同程度の  $\text{Cl}^-$  固定化能力は確保されたものと考えられる。ただし、アルカリ刺激剤を添加した場合（H4A）については、可溶性塩分の割合が大幅に上昇している。これは、前述したように、セメントの水和反応が阻害されたことで、セメント水和物への固定化が減少したことで、細孔溶液の  $\text{OH}^-$  濃度が上昇したことが原因と考えられる<sup>5)</sup>。

### 5. 細孔溶液の化学分析

材齢 28 日、および、120 日の時点まで封緘養生した硬化モルタルから高圧抽出した細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度、 $\text{Cl}^-$  濃度、および、 $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  モル比をそれぞれ、図-4、図-5、および、図-6に示す。

図-4によると、無混和の場合の  $\text{OH}^-$  濃度は材齢が長くなると、セメントの水和反応が進むことによって若干大きくなっている。これに対して、フライアッシュを混和した場合には、アルカリ刺激剤を添加した場合（H4A）を除いていずれの場合でも材齢が長くなるとポズラン反応の進行に伴って  $\text{OH}^-$  濃度は低下している。ポズラン反応の活性度が大きいII種の方がIV種フライアッシュよりも  $\text{OH}^-$  濃度は小さく、フライアッシュの種類が同じであれば、置換率が大きい方が  $\text{OH}^-$  濃度は小さくなっている。また、アルカリ刺激剤を添加した場合は、IV種フライアッシュを 30%混和しているにも関わらず、無混和の場合よりも高い  $\text{OH}^-$  濃度を示しており、材齢に伴う  $\text{OH}^-$  濃度の低下も認められない。

図-5によると、細孔溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度の傾向は、図-3に示した硬化モルタル中の全塩分濃度に対する可溶性塩分濃度の割合の傾向とほぼ

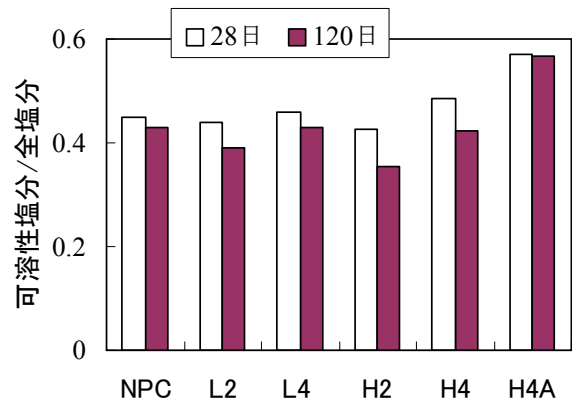


図-3 硬化モルタル中の全塩分濃度に対する可溶性塩分濃度の割合

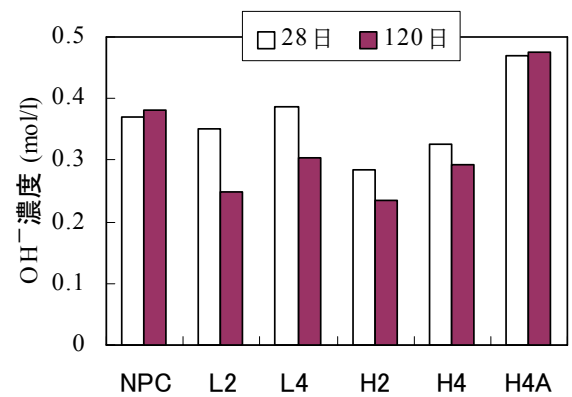


図-4 細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度

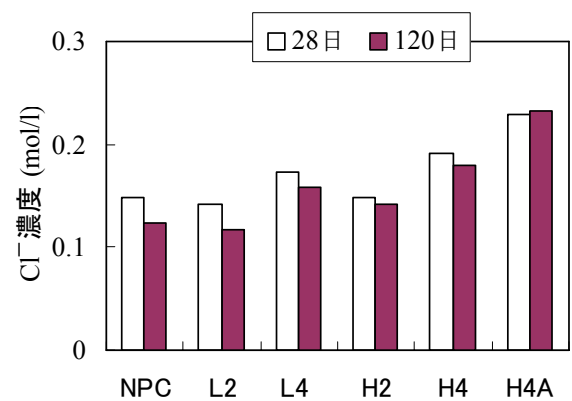


図-5 細孔溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度

等しい関係にある。これにより、硬化モルタル中の可溶性塩分濃度の傾向から細孔溶液中における  $\text{Cl}^-$  濃度の傾向を推定できる可能性がある。ただし、硬化モルタル中の可溶性塩分割合は、フライアッシュの置換率が大きいほど小さい傾向にあったが、細孔溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度は、フライ

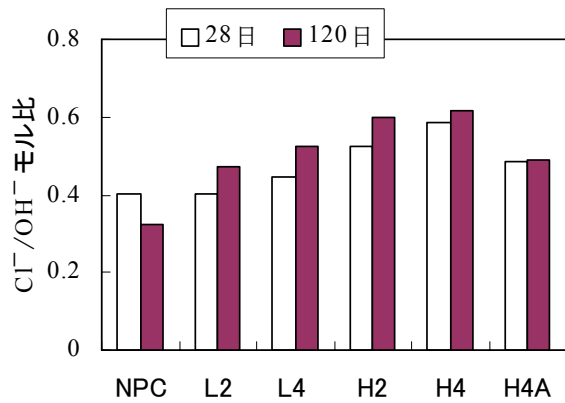


図-6 細孔溶液中の Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> モル比

アッシュの置換率が大きいほど大きくなっている。この原因として、細孔溶液中における Cl<sup>-</sup> の濃縮が考えられる。すなわち、図-5 に示した値は、細孔溶液の単位体積あたりの Cl<sup>-</sup> 量であるが、モルタル単位体積あたりの自由な Cl<sup>-</sup> 量が同じでも、細孔組織が緻密化し、細孔容積が減少すれば細孔溶液中の Cl<sup>-</sup> 濃度は上昇することになる。これにより、本実験結果からフライアッシュ置換率が大きいほど Cl<sup>-</sup> 固定化能力が低下するとは言えない。

図-6によると、フライアッシュを混和した場合には、無混和の場合よりも大きな Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> モル比を示しており、この値は材齢に伴って大きくなっている。また、II種よりもIV種の方が、置換率は大きい方が Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> モル比が大きくなっている。一般に、コンクリート中の鉄筋腐食環境は Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> モル比が大きいほど厳しく、腐食が進行しやすい環境であることから、図-6の結果のみで判断すれば、フライアッシュの混和は鉄筋腐食の観点から望ましくないことになる。この点については、鉄筋腐食傾向の測定結果を扱う次章6.で考察する。

## 6. モルタル中铁筋の電気化学的指標

28 日間の封緘養生後に乾湿繰返し環境で保管した鉄筋入り角柱供試体に関して、鉄筋の自然電位と分極抵抗の経時変化を図-7と図-8に、モルタル液抵抗の経時変化を図-9に示す。

図-7によると、各配合供試体の電位は経時

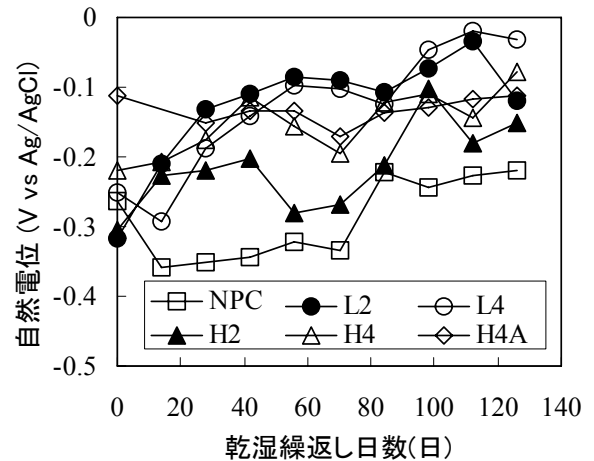


図-7 自然電位の経時変化

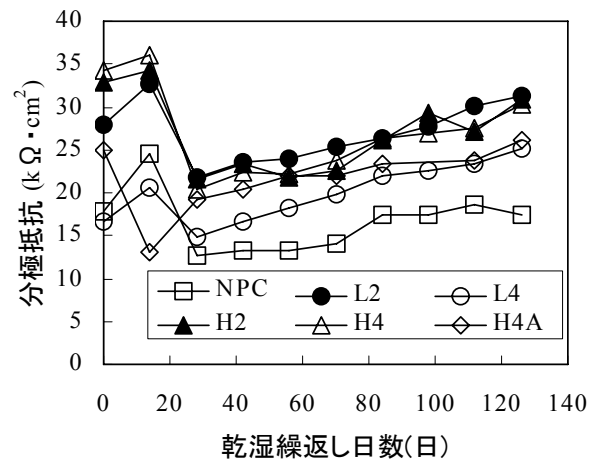


図-8 分極抵抗の経時変化

的に変動しているが、フライアッシュを混和した場合は、無混和の場合よりも貴な電位を示しており、乾湿繰返しの経過に伴って徐々に貴変している。図-6に示したように、細孔溶液中の Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> モル比はフライアッシュの混和によって増大するが、3.で示した圧縮強度の増加率から推定される細孔構造の緻密化に伴って酸素や水分の供給が抑制されたことが一因として考えられる。また図-6によると、Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> モル比は今回の実験では大きい場合でも 0.6 前後であることがわかる。今回はモルタル供試体としたが、単位セメント量 300 kg/m<sup>3</sup> のコンクリートに換算して考えると、Cl<sup>-</sup> 量は 3.78 kg/m<sup>3</sup> となり、鉄筋腐食を著しく促進するレベルとは言えない。以

上より、今回の実験条件であれば、フライアッシュの混和により、鉄筋腐食抑制効果が期待できるものと考えられる。

図-8より、全体的な傾向としては、乾湿繰返しの初期で測定値の変動が大きくなっているが、30日程度経過後は分極抵抗の値が徐々に増大している。このような漸増傾向はフライアッシュを混和した場合に強く、ポズラン反応の進展に伴って、鉄筋腐食速度が抑制されているものと推測される。また、IV種フライアッシュを用いたL4とH4Aは、他のフライアッシュ混和配合よりも若干小さな分極抵抗を示している。

図-9より、全体的な傾向としてフライアッシュを混和した場合には無混和の場合よりも大きな液抵抗値を示している。フライアッシュの種類はIV種よりもII種の場合の方が、また、フライアッシュ置換率は大きい方が大きな液抵抗値を示している。また、経時的な増加も認められるが、これは、ポズラン反応の進行に伴うモルタル細孔組織の緻密化の進行を示しているものと推定される。

## 7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 本実験条件の範囲では、フライアッシュを混和したモルタルの圧縮強度は無混和の場合と同程度以上であった。ただし、アルカリ刺激剤を添加した場合には圧縮強度の低下が見られた。
- (2) II種フライアッシュを混和した場合、無混和の場合よりも $Cl^-$ 固定化割合が増加したが、細孔溶液中の $Cl^-/OH^-$ モル比は無混和の場合より大きくなった。IV種フライアッシュを混和した場合、II種の場合より $Cl^-$ 固定化割合が低下し、特にアルカリ刺激剤を添加した場合に顕著な低下を示した。
- (3) モルタル中の鉄筋腐食状況を電気化学的指標から推定した結果、本実験条件の範囲では、フライアッシュの混和により鉄筋腐食抑制効果が期待できることが分かった。ただし、

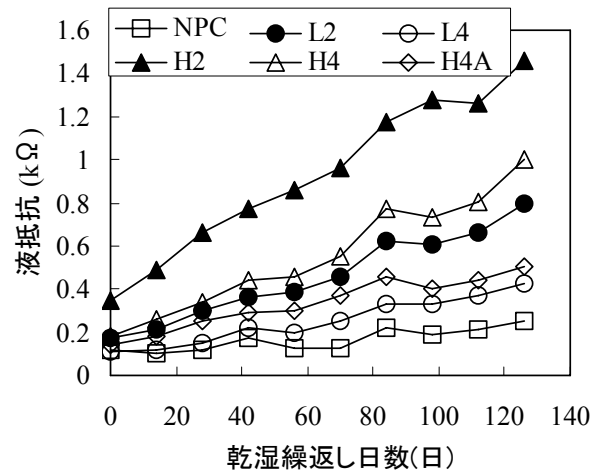


図-9 液抵抗の経時変化

実際の鉄筋腐食状況については、モルタル中の鉄筋腐食減量を確認する必要がある。

## 謝辞

本研究に用いたフライアッシュは四国電力㈱からご提供いただきました。ここに記して謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 土木学会：フライアッシュを用いたコンクリートの施工指針（案），コンクリートライブラリー94，1999.4
- 2) 土木学会四国支部：フライアッシュを細骨材補充混和材として用いたコンクリートの施工指針(案)，2003.3
- 3) 上田隆雄，橘 健太，七澤 章：フライアッシュの混和がモルタルの $Cl^-$ 固定化に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp. 889-894，2005.6
- 4) 山本 誠，PAWEENA Jariyathitipong，河合研至，土田 茂：アルカリ刺激剤によるフライアッシュ多量使用コンクリートの耐久性改善，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp. 193-198，2005.6
- 5) 平尾 宙：セメントによる塩化物イオンの固定に関する研究，コンクリート工学，Vol.42，No.11，pp.55-61，2004.11