

論文 フライアッシュを外割混合したモルタルの中性化特性

黄光律*1・野口貴文*2・羽原俊祐*3・友澤史紀*4

要旨：フライアッシュを内割混和したコンクリートは中性化速度が速いなどの不利な点が指摘されている。この点を改善し、フライアッシュ混和コンクリートの建築構造材料としての利用を促進することを目的とし、フライアッシュおよび比較用の種々の微粉末を外割混和したモルタルの中性化特性について検討した。フライアッシュおよび種々の微粉末を外割混和したモルタルの中性化速度は、無混和・内割混和に比べ改善された。フライアッシュなどポゾラン物質を混和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および水酸化カルシウムの消費量などの関数であることが認められた。

キーワード：フライアッシュ, 微粉末, 圧縮強度, 中性化, 細孔空隙量, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

1. はじめに

フライアッシュをセメントに内割混和（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)}。その中性化速度の増加は、フライアッシュの置換によってマトリックスの組織がポーラスになるため^{3, 4)}二酸化炭素が拡散しやすくなること、およびポゾラン反応によって水酸化カルシウムが消費され、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、フライアッシュをセメントに外割混和（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和）したコンクリートのマトリックスは、初期材齢では、フライアッシュの粒子が水隙を充填し緻密になり、長期材齢では、フライアッシュのポゾラン反応が生じさらに緻密になるが、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムが次第に消費されることからマトリックス自体の pH の低下が起こる自己中性化現象が懸念される⁶⁾。

したがって本研究では、フライアッシュを外

割混和したモルタルの中性化特性について検討する。中性化速度に及ぼすフライアッシュのポゾラン反応および外割混和の影響を明らかにするためには、前養生を 28 日および 6 か月間施した供試体において実験を行い、さらにポゾラン反応性のない珪石微粉末および反応性の速い高炉スラグ微粉末の影響について検討する。

2. 研究方法

(1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、微粉末はフライアッシュ、高炉スラグおよび珪石微粉末を使用した。その特性を表-1 に示す。また、細骨材は ISO 標準砂を使用し、練混ぜ水は水道水を使用した。

(2) 実験因子および水準

実験因子はフライアッシュの混和方法、ブレーション比表面積、強熱減量、微粉末の種類である。微粉末の混和率は、フライアッシュの場合は内割・外割混和では 10%、20%、30%であり、比表面積・強熱減量の相違を把握するための調合の

*1 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 博士（工学）（正会員）

*2 東京大学助教授 工学系研究科建築学専攻 博士（工学）（正会員）

*3 太平洋セメント（株）佐倉研究所セメント化学 G 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）

表-1 セメントおよび微粉末の特性

使用材料	比重	ブレン比表面積 (cm ² /g)	強熱減量 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃
普通セメント	3.16	3370	0.6	-	-
フライアッシュ	2.32	5000	1.1	63.4	17.4
	2.18	4600	3.7	72.3	19.7
	2.22	4600	9.1	52.9	24.1
	2.1	3670	1.3	61.0	23.2
	2.37	6000	1.8	54.2	17.2
高炉スラグ	2.90	3575	-	-	-
珪石微粉末	2.61	3670	-	-	-

表-2 調合表

	W/C	FA	単位質量 (kg/m ³)						
			W	C	FA			Fine-A	W/P
					FA	Blaine	ig.loss		
PL50	50	0	175	350	0	3370	-	884	50
EX10		10			75			975	41.2
EX20	50	20	175	350	150	5000	2.32	707	35.0
EX30		30			224			607	30.5
IN10	55.6	10			315	35		871	
IN20	62.5	20	175	280	70	5000	2.32	842	50
IN30	71.4	30			245	105		845	
IN20-2400						3670	1.3		
IN20-6000	62.5	20	175	280	70	6000	1.8	842	50
IN20-2.5						4600	3.7		
IN20-5.0	62.5	20	175	280	70	4600	9.1	842	50
BSEX20	50	BS-20	175	350	BS-150	3575	-	707	35.0
SIEX20	50	SI-20	175	350	SI-70	3670	-	842	35.0

※PL:無混和, IN:内割混和, EX:外割混和, EX-BS:高炉スラグ混和, EX-SI:珪石微粉末混和, IN-Ca:水酸化カルシウムを混和した場合, W:水, C:セメント, FA:フライアッシュ, BS:高炉スラグ, SI:珪石微粉末, Blaine:ブレン比表面積 (cm²/g), ig.loss:強熱減量 (%) Fine-A:細骨材, W/P:水粉体比

場合は内割混和で 20%であり, また, 高炉スラグ微粉末・珪石微粉末の場合は外割混和で 20%である。モルタルの調合決定は, 実際のコンクリートの調合から粗骨材のみを除いたものとした。本実験の調合を表-2 に示す。

(3) 試験

種々の微粉末を混和したモルタルの練混ぜは, 温度 20±2℃, 湿度 RH60%の恒温恒湿室で行い, 所定の材齢まで標準養生を施した。圧縮強度測定用の供試体はφ5×10cm 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。中性化試験用供試体は, 4×4×16cm の

モールドを用い作製した。前養生 28 日の供試体は 20±2℃で 1 週間水中養生し, 温度 20±2℃, 相対湿度 60±5%の気中で 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%の大気中で 3 週間乾燥させた。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。化学分析用試料はダイヤモンドカッターで一角 5mm の正方形で切断し, アセトンに沈積させ, 水和を停止させた後, D 乾燥を行った。また, 水酸化カルシウムは示差走査熱量計 (DSC) を用い測定し, 細孔空隙量は水銀圧入法より測定した。また, insole によって水酸化カルシウム量を補正した。

3. 結果および考察

(1) 圧縮強度発現性

図-1 に種々の微粉末を混和したモルタルの圧縮強度を示す。フライアッシュを内割混和したモルタルの圧縮強度は, 無混和の場合に比べ, 材齢初期は低下したが, 材齢 91 日になると同等になり, 材齢 1 年になると上回った。

フライアッシュ, 高炉スラグ, 珪石微粉末を外割混和した場合の圧縮強度は, 無混和の場合に比べ材齢 1 日から高くなり, 外割混和による初期強度の改善が認められる。特にポゾラン反応が速い高炉スラグを外割混和した場合は, 初

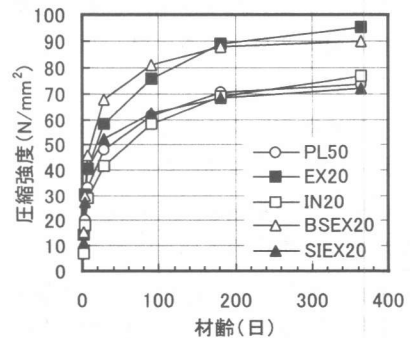


図-1 圧縮強度発現特性

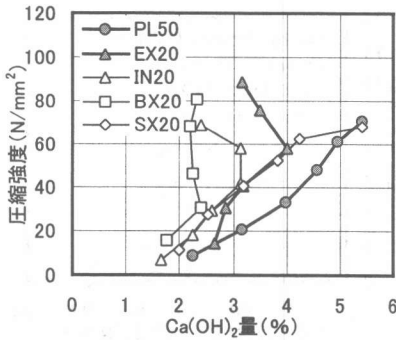


図-2 圧縮強度と水酸化カルシウム量の関係

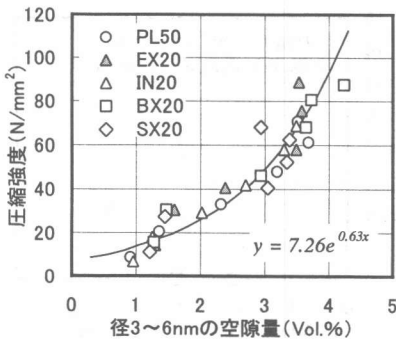


図-3 圧縮強度と空隙量の関係

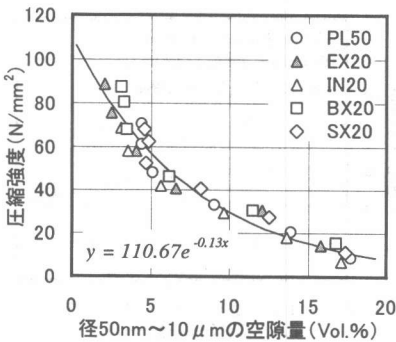


図-4 圧縮強度と空隙量の関係

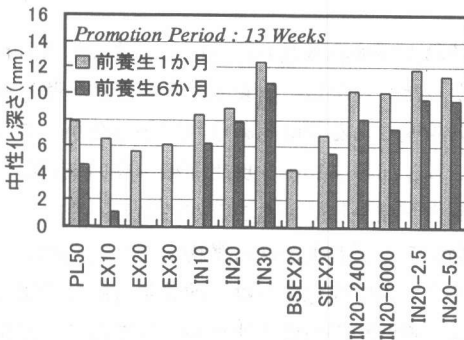


図-5 中性化深さ

期材齢における圧縮強度の増進が非常に顕著である。反応性のない珪石微粉末を外割混和した場合の圧縮強度は、初期材齢には無混和の場合に比べ増加するが、その後強度の増進は少なく、材齢 91 日以降の増加率は非常に小さい。一方、フライアッシュを外割混和したモルタルの圧縮強度の場合は、初期材齢では、無混和の場合より強度の発現が大きく、ポゾラン反応により強度増進が継続し、材齢 1 年では最も高くなった。

(2) 圧縮強度と水酸化カルシウムの関係

図-2 に圧縮強度と水酸化カルシウム量の関係を示す。無混和の場合および珪石微粉末を外割混和したモルタルの圧縮強度は水酸化カルシウム量の増大に伴い増加した。この場合は、セメントの水和反応率の増加により水酸化カルシウムの生成量が多くなる一方圧縮強度も水和反応率の増加に伴い増加することがわかる。しかしながら、フライアッシュの内割混和、フライアッシュおよび高炉スラグを外割混和した場合の圧縮強度は、無混和の場合と異なり、所定の材齢までは水酸化カルシウムの増大に伴い増加するが、その後水酸化カルシウム量は減少し、圧縮強度の増加は持続される。

(3) 圧縮強度と各種空隙量の関係

図-3、図-4 にモルタルの圧縮強度と各範囲の空隙量の関係を示す。圧縮強度は微粉末の混和の有無、方法および種類の相違にかかわらず細孔空隙量と良い相関を示した。

圧縮強度は、径 3~6nm の空隙量の増大に伴い増加し、径 50nm~10µm の空隙量の減少に伴い増加した。

(4) 中性化深さ

図-5 に種々の微粉末を混和したモルタルの中性化深さを示す。フライアッシュを内割混和したモルタルの中性化深さは、前養生 28 日および 6 か月ともに、無混和の場合に比べ増加しており、さらに内割混和率の増加に伴い増加した。また、前養生 6 か月では前養生 28 日の場合に比べ減少した。一方、フライアッシュを

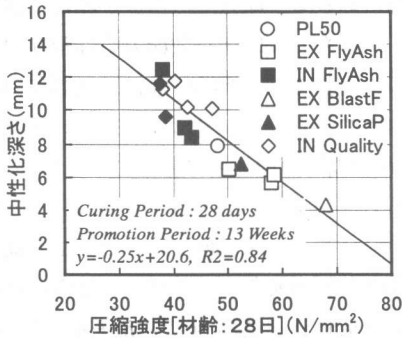


図-6 中性化深さと圧縮強度の関係

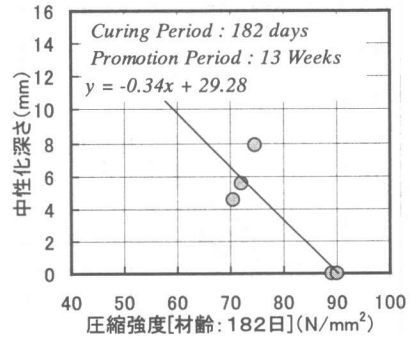


図-7 中性化深さと圧縮強度の関係

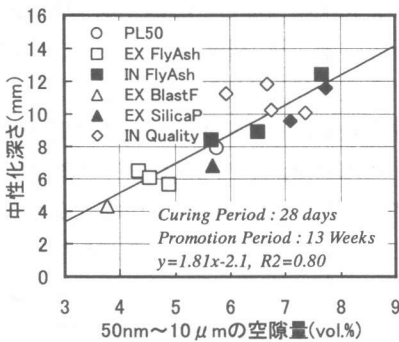


図-8 中性化深さと空隙量の関係

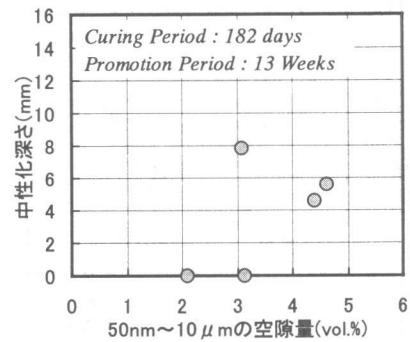


図-9 中性化深さと空隙量の関係

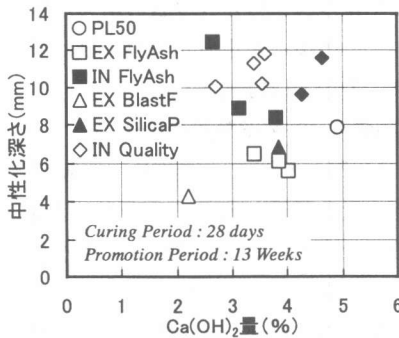


図-10 中性化深さとCa(OH)₂量の関係

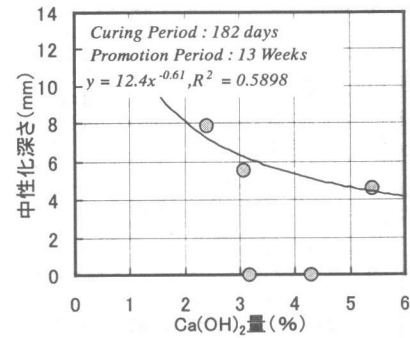


図-11 中性化深さとCa(OH)₂量の関係

外割混和したモルタルの中性化深さは、前養生28日および6か月ともに、無混和の場合に比べ小さくなっており、外割混和率の増加に伴い減少した。さらに前養生6か月では、フライアッシュの外割混和率20%、30%の場合は、中性化は進行しなかった。

フライアッシュのプレーン比表面積および強熱減量を変え実験を行ったモルタルの中性化深さは、前養生28日の場合には、プレーン比表

面積および強熱減量の違いによる差は認められなかった。しかし、前養生6か月では、強熱減量の相違による差は認められなかったが、フライアッシュのプレーン比表面積が高いほど中性化深さが減少していることがわかる。

高炉スラグおよび珪石微粉末を外割混和したモルタルの中性化深さは、前養生28日の場合には、無混和の場合に比べ減少しており、高炉スラグ微粉末を外割混和したモルタルの中性化

深さが最も小さかった。しかしながら前養生 6 か月の場合には、高炉スラグ微粉末を混和した場合には中性化が進行してなかったが、珪石微粉末を外割混和した場合は前養生 28 日とは相違な傾向を示し、無混和の前養生 6 か月の場合よりも増加する傾向を示した。

以上の結果から種々の微粉末を外割混和したことによって中性化深さは低減され、前養生期間を長くすれば、前養生期間が短い場合に比べ、無混和、内割混和および外割混和ともに中性化速度が低減することがわかった。また、前養生期間が長い状態では、フライアッシュのプレーン比表面積が大きいほど中性化速度が低減されることがわかった。

(5) 圧縮強度と中性化深さの関係

図-6、図-7 に前養生 28 日および前養生 6 か月での中性化深さと圧縮強度の関係を示す。中性化深さは、圧縮強度と前養生 28 日と前養生 6 か月ともに高い相関が認められた。

(6) 空隙量と中性化深さの関係

図-8、図-9 に前養生 28 日および前養生 6 か月での中性化深さと 50nm~10 μ m の空隙量の関係を示す。前養生 28 日の場合、中性化深さは 50nm~10 μ m の空隙量と良い相関を示した。しかしながら、前養生 6 か月の場合はその相関性が小さくなった。一般に遷移帯の空隙は 50nm~10 μ m の空隙に富み、遷移帯外部のペースト部分の空隙からなると考えている^{5,7)}。

図-8、図-9 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、前養生 28 日では、径 50nm~10 μ m 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、前養生 6 か月では、空隙量は前養生 28 日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高くない。

(7) 水酸化カルシウム量と中性化深さの関係

図-10、図-11 に前養生 28 日および前養生

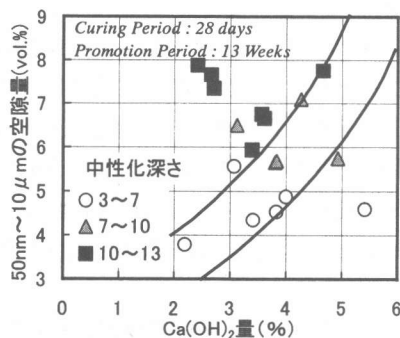


図-12 中性化深さと空隙量および Ca(OH)₂ 量の関係

6 か月での中性化深さとモルタル中の水酸化カルシウム量の関係を示す。前養生 28 日の場合には中性化深さと水酸化カルシウム量との相関は認められなかった。しかし、前養生 6 か月の場合の中性化深さは水酸化カルシウム量が少なくなるほど増加した。

(8) 中性化深さに及ぼす空隙量および水酸化カルシウム量の影響

図-12 に径 50nm~10 μ m の空隙量および水酸化カルシウム量と中性化深さの関係を示す。モルタルの中性化深さは空隙量の増加および水酸化カルシウムの減少に伴い増加していることがわかる。セメントの水和反応により生成した水酸化カルシウムは、フライアッシュのポゾラン反応によって消費されるとともに、外部から浸透した二酸化炭素によってさらに消費され、pH は低下する。一方、フライアッシュのポゾラン反応は細孔空隙量を減少させ、二酸化炭素の拡散を抑制する。このように、フライアッシュなどポゾラン物質を混和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水酸化カルシウム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、細孔空隙量および水酸化カルシウム量を定量的に予測できる手法の開発が必要であると考えられる。

4. まとめ

本研究では、フライアッシュを内割混和したコンクリートの中酸化抵抗性を改善し、フライアッシュ混和コンクリートの建築構造材料としての利用を促すことを目的とし、フライアッシュを外割混和したモルタルの中酸化特性について検討した。その結果より以下の知見が得られた。

- 1) フライアッシュ、高炉スラグ、珪石微粉末などの微粉末を外割混和した場合、初期強度は改善され、フライアッシュを外割混和したモルタルの場合は、ポゾラン反応により強度増進が継続され、長期強度が改善された。
- 2) フライアッシュを内割混和したモルタルの中酸化深さは、前養生 28 日および 6 か月ともに、無混和の場合に比べ増加しており、さらに内割混和率の増加に伴い増加した。
- 3) フライアッシュを外割混和したモルタルの中酸化深さは、前養生 28 日および 6 か月ともに、無混和の場合に比べ小さくなっており、外割混和率の増加に伴い減少した。
- 4) 前養生 6 か月では、強熱減量に相違による差は認められなかったが、フライアッシュのブレン比表面積に関しては、ブレン値が高いほど中酸化深さは減少した。
- 5) 微粉末を外割混和することによって中酸化深さは低減され、前養生期間を長く施した場合は、無混和、内割混和および外割混和ともに中酸化速度が低減した。
- 6) 前養生 28 日の場合、中酸化深さは 50nm~10 μ m の空隙量と良い相関を示したが、前養生 6 か月の場合はその相関性が若干劣る。
- 7) 前養生 28 日の場合には中酸化深さと水酸化カルシウム量との相関は認められなかったが、前養生 6 か月の場合の中酸化深さは水酸化カルシウム量が少なくなるほど増加する傾向を示した。
- 8) フライアッシュなどポゾラン物質を混和したコンクリートの中酸化抵抗性は、組織の

緻密化および水酸化カルシウム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、細孔空隙量および水酸化カルシウム量を定量的に予測できる手法の開発が必要であると考えられる

謝辞：本研究を実施するにあたり、御協力頂いた太平洋セメント株式会社佐倉研究所の小早川真氏に謝意を表する。

参考文献

- 1) 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
- 2) 長滝重義、大賀宏行、佐伯竜彦：コンクリートの中酸化深さの予測, セメント技術情報, 41, pp.343~346, 1987
- 3) 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
- 4) P. K. Mehta, D. Manmohan, 7th Int. Cong. Chem. Cement (Paris), Vol. III, pp. VII-1~VII-5, 1980
- 5) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和剤の効果<2>, セメント・コンクリート, pp.81~93, No.484, June 1987
- 6) 小早川真、黄光律、羽原俊祐、友澤史紀：フライアッシュを内割・外割でセメントに混和したモルタル硬化体の空隙・組織構造, コンクリート工学年次論文報告書, Vol.20, No.2, pp.739~744, 1998
- 7) 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
- 8) 内川浩：セメント・コンクリート, No.507, pp.33~46, May 1989