

論文 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上田 隆雄^{*1}・橋 健太^{*2}・七澤 章^{*3}

要旨：フライアッシュを混和したコンクリートの塩害に対する耐久性を評価する場合には、 Cl^- の固定化性状を定量的に把握する必要がある。本研究では、フライアッシュの種類および置換混和方法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、 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 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を外割りで混和した場合よりも、内割りで混和した場合に顕著に認められた。

キーワード：フライアッシュ、塩害、 Cl^- の固定化、 Cl^-/OH^- モル比

1. はじめに

フライアッシュをコンクリートに混和した場合、資源の有効利用となるばかりでなく、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、多くの効果が確認されてきた¹⁾。さらに、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²⁾。

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、 Cl^- の固定化性状を定量的に把握しておくことは重要である。過去の報告例³⁾によると、フライアッシュを混和することで、 Cl^- の固定化割合は若干上昇しそうであるが、フライアッシュの種類や配合条件が変化したときの影響を把握しておく必要がある。さらに、鉄筋腐食の観点からは、 Cl^- 濃度のみではなく、 Cl^-/OH^- モル比による評価も重要である。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、 Cl^-/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）および置換混和方法（内割りまたは外割り）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、 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。

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、内割り、および、外割りでフライアッシュを混和した。ここで、内割りの場合は、単位セメント量に対する質量比で30%の混和を行い、外割りの場合は、単位細骨材量に対する体積比で10%の混和を行った。また、塩害による劣化が進行した環境を想定して、塩化物イオン（以下 Cl^- とする）量で 8.0 kg/m^3 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

*1 徳島大学 工学部建設工学科助教授 工博 (正会員)

*2 (株)大林組

*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)

表－1 モルタルの示方配合

配合記号	W/B	Cl ⁻ 量 (kg/m ³)	単体量 (kg/m ³)					
			C	W	S	FA II	FAIV	NaCl
NPC	60	8.0	476	285	1330	—	—	13.2
IN2	60	8.0	333	285	1286	143	—	13.2
IN4	60	8.0	333	285	1278	—	143	13.2
EX2	60	8.0	476	285	1197	116	—	13.2
EX4	60	8.0	476	285	1197	—	112	13.2

場合をNPC、内割りで混和した場合はIN、外割りの場合はEXとし、最後尾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。

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm³，比表面積：3280 cm²/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/cm³，比表面積：3510 cm²/g，SiO₂：54.8%，強熱減量：1.7%），または、Ⅳ種フライアッシュ（密度：2.20 g/cm³，比表面積：1980 cm²/g，SiO₂：58.4%，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/cm³，F.M.：2.79）を用いた。

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、および、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、強度試験用無筋供試体の2種類作製した。モルタル打設1日後に脱型し、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⁻濃度をイオンクロマトグラフ法により、OH⁻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⁻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1週間周期の湿空静置と乾燥静置を繰り返す乾湿繰返し環境に保管し、定期的に自然電位、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（周波数800 Hzおよび0.1 Hz）により測定した。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。

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－1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)/120日強度×100(%)）を表－2に示す。

図－1および表－2より、Ⅱ種のフライアッシュを混和した場合には、内割り、外割りの区別なく、NPCと同等以上の圧縮強度を確保しており、特に外割りで混和した場合には、強度増加率も40%程度の大きな値を示している。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、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おり、特に内割りで混和した場合には、NPCよりも小さな強度を示している。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、外割りで混和した場合には、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。

4. 硬化モルタル中の Cl^-

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表-3に示す。可溶性塩分濃度は、50°Cの温水中で30分間の振動を加えることで溶出する Cl^- であり、細孔溶液中の自由な Cl^- 濃度の目安として理解することができる。すなわち、表-3に示した値が大きいほど、全塩分に対する自由な Cl^- 量が大きく、モルタルとしての Cl^- 固定化能力は小さいと考えられる。

表-3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、無混和の場合よりも大きくなっている。また、フライアッシュの種類が同じ場合には、内割りの場合よりも外割りの場合の方が、小さな値となっている。

このような傾向は、3.で示した圧縮強度の測定結果とよく整合していると言える。すなわち、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、圧縮強度が増大する。これに伴い、ポズラン反応生成物に取り込まれる Cl^- 量や、モルタルの細孔壁に

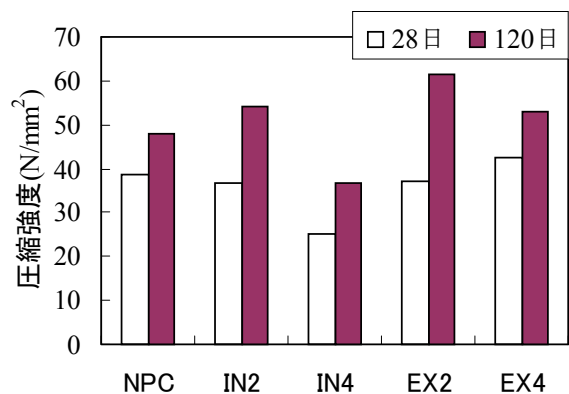


図-1 モルタルの圧縮強度

表-2 圧縮強度の増加率

NPC	IN2	IN4	EX2	EX4
19.7%	32.1%	31.3%	39.3%	19.6%

表-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

材齢	NPC	IN2	IN4	EX2	EX4
28日	0.541	0.521	0.587	0.486	0.543
120日	0.517	0.495	0.581	0.478	0.522

吸着される Cl^- 量が増大して、モルタルとしての Cl^- 固定化能力が向上したものと思われる。一方、IV種フライアッシュを混和した場合には、特に内割りで混和した場合に圧縮強度が無混和の場合よりも低下していた。これは、IV種フライアッシュがセメントの減少分を補完するだけの粉末度、あるいは、活性度を有していないことが原因と考えられるが、これにより、モルタルとしての Cl^- 固定化能力も低下したものと考えられる。ただし、圧縮強度の場合と同様に、外割りで混和した場合には、無混和の場合と同程度の Cl^- 固定化能力を確保しているものと考えられる。

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压抽出した細孔溶液中の OH^- 濃度、 Cl^- 濃度、および、 Cl^-/OH^- モル

比をそれぞれ、図-2、図-3、および、図-4に示す。

図-2によると、無混和の場合の OH^- 濃度は 0.3 mol/l 以上の値を示しており、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、 OH^- 濃度も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、いずれの場合でも無混和の場合よりも小さい OH^- 濃度を示しており、特にセメント代替で混和している内割りの場合の OH^- 濃度は、 0.2 mol/l 程度となっている。また、材齢 120 日の OH^- 濃度は、ポズラン反応の進行によって材齢 28 日の場合よりもさらに低下している。

図-3によると、IV種フライアッシュを内割りで混和した場合 (IN4) が他の場合よりも Cl^- 濃度が大きい。4.で示した硬化モルタル中の可溶性塩分割合の結果も勘案して、IN4の配合は他の場合よりも Cl^- 固定化能力が小さいものと考えられる。他の配合ではほぼ同程度の Cl^- 濃度が測定されているが、特に IN2 および EX4 では材齢 120 日における Cl^- 濃度が、材齢 28 日における Cl^- 濃度よりも顕著に低下している。これは、前述したように、ポズラン反応の長期的な進行により、 Cl^- の固定化が進んだことが原因と考えられる。なお、表-3に示したように、硬化モルタル中の可溶性塩分割合は、EX2が最も小さかったが、EX2の細孔溶液中の Cl^- 濃度は、NPCと同程度となっている。この原因として、細孔溶液中における Cl^- の濃縮が考えられる。すなわち、図-3に示した値は、細孔溶液の単位体積あたりの Cl^- 量であるが、モルタル単位体積あたりの自由な Cl^- 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^- 濃度は上昇することになる。本研究ではこのような観点での定量的な評価は行っていないが、今後の検討課題としたい。

図-4によると、全体的な傾向としてフライアッシュを内割りで混和した場合に、 Cl^-/OH^- モル比が大きくなる傾向を示している。これは、図-2で示したように、セメント代替でフライ

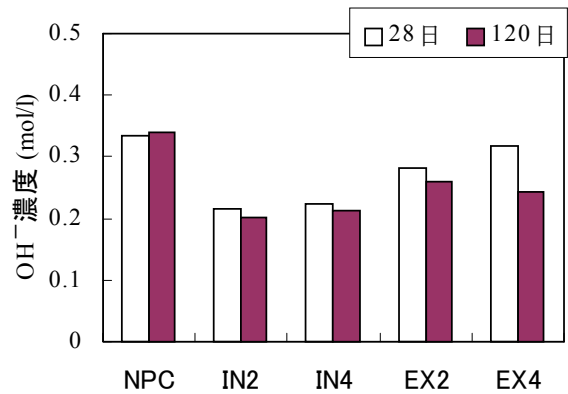


図-2 細孔溶液中の OH^- 濃度

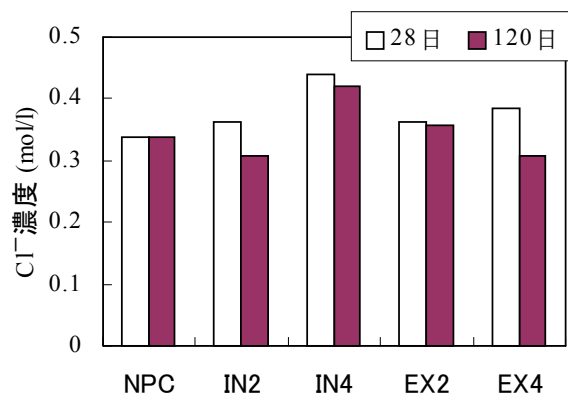


図-3 細孔溶液中の Cl^- 濃度

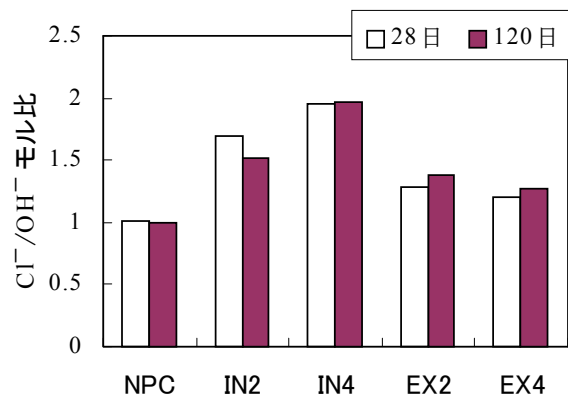


図-4 細孔溶液中の Cl^-/OH^- モル比

アッシュを混和した場合に OH^- 濃度が無混和の場合よりも顕著に低下することが原因である。これに対して、外割りでフライアッシュを混和した場合には、内割りの場合よりも Cl^-/OH^- モル比が小さい値に抑えられている。一般に、コンクリート中の鉄筋腐食環境は Cl^-/OH^- モル比が大きいほど厳しく、腐食が進行しやすい環境

であると言える。図-4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が、以下の点に注意すべきである。

(1) 本実験では、内在塩分として多量の Cl^- を初期添加しているが、外来塩分の浸透に対する抵抗性はフライアッシュの混和により向上することが報告されている⁴⁾。

(2) フライアッシュの混和による細孔組織の緻密化により、前述したように細孔溶液中のイオン濃度が影響を受けるほか、鉄筋腐食の進行に不可欠な酸素や水分の供給量が抑制される。

以上の点を考慮した上でフライアッシュの効果を判断すべきである。本研究の場合も、モルタル中の鉄筋腐食状況まで確認すべきところであるが、現在は、長期的な非破壊計測を継続中である。現在までに得られている計測データを次章に示す。

6. モルタル中鉄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モルタル供試体に関して、鉄筋の自然電位と分極抵抗の経時変化を図-5および図-6に、モルタルの液抵抗の経時変化を図-7に示す。

ASTM C876で規定された腐食状況の判定基準によると、 $-0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$ よりも卑な自然電位をとる鉄筋は、90%以上の確率で腐食していることになる。図-5によると、すべての配合の供試体において、乾湿繰返し期間を通じて -0.24 V よりも卑な電位を示していることから、配合条件によらず厳しい鉄筋腐食環境が形成されていることがわかる。この原因として、本研究では内在塩分として 8.0 kg/m^3 と多量の Cl^- を初期混入しているが、この Cl^- 量は、一般に発錆限界の目安となっている 1.2 kg/m^3 を大きく上回る値であること、および、乾湿繰返しにより酸素と水分の供給も十分であったことが挙げられる。なお、フライアッシュ無混和の場合 (NPC) に、若干、自然電位が経時的に貴変する傾向が

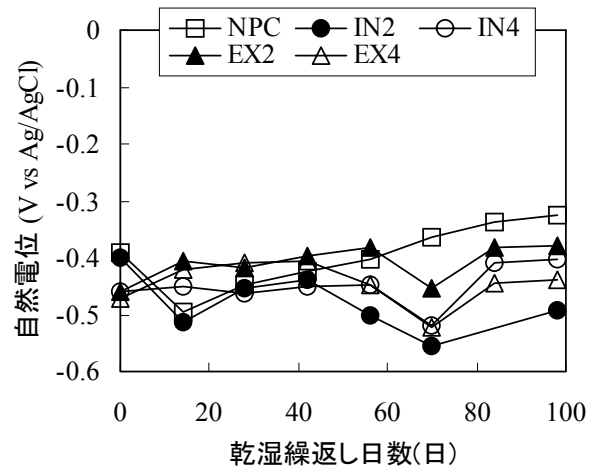


図-5 自然電位の経時変化

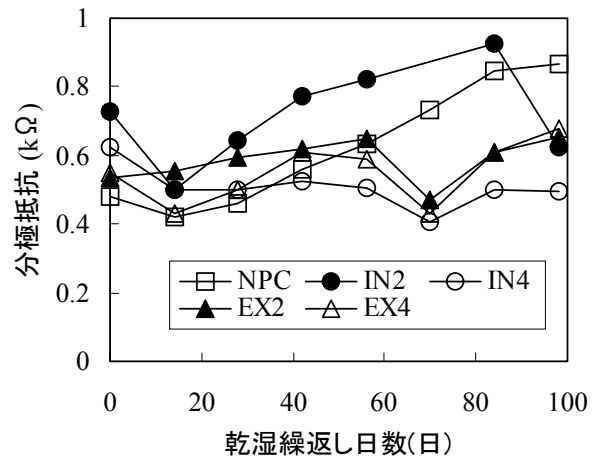


図-6 分極抵抗の経時変化

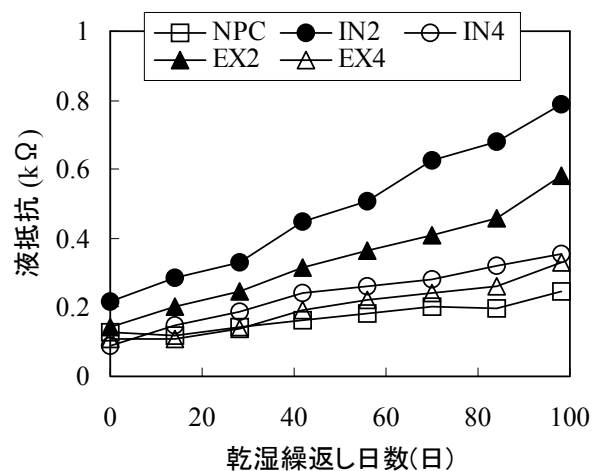


図-7 液抵抗の経時変化

見られる。セメントの水和の進行に伴って鉄筋

腐食環境が緩和した可能性も考えられるが、これについては、さらに長期的な測定が必要であるものと考えられる。

分極抵抗は、その逆数が鉄筋の腐食速度に比例することが知られている。図-6によると、測定結果はばらついており、明確な傾向は見出しにくい。概ね、NPCとIN2の分極抵抗が大きく、次いで、外割り混和の2配合の分極抵抗が大きいようである。IN4については、これまでの実験結果から、Cl⁻固定化割合が比較的小さく、厳しい鉄筋腐食環境が形成されている可能性が確認されてきたが、図-6からも、最も分極抵抗が小さく、腐食速度は大きいものと推定される。ただし、フライアッシュを混和したコンクリートやモルタル中の鉄筋腐食状況を自然電位や分極抵抗から推定する場合、無混和の場合とまったく同列で議論してよいかどうかという問題が残されている。例えば、一般に自然電位が卑な値を取るほど分極抵抗の値は小さくなるが、IN2に着目すると、自然電位は他の配合よりも卑であるにも関わらず、分極抵抗は大きな値を示している。このような現象を解釈するためには、実際の腐食量のデータが必要であるとともに、他のより多くの配合条件に関するデータの蓄積が不可欠であろう。

液抵抗はモルタルの電気抵抗であり、主としてモルタルの密実さを示す指標と言える。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値を示しており、特にII種フライアッシュを混和した場合に大きな値を示している。また、経時的な増加も認められるが、これは、ポズラン反応によりモルタルの細孔組織の緻密化が進行していること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) II種フライアッシュを混和した場合には無混和の場合と同等以上の圧縮強度を示したが、内割りで混和した場合には、細孔溶液中

のOH⁻濃度の低下により、Cl⁻/OH⁻モル比が無混和の場合よりも大きくなった。このような問題は、外割りでフライアッシュを混和した場合には緩和された。

- (2) IV種フライアッシュを内割りで混和した場合、モルタルの圧縮強度は、無混和の場合よりも小さくなるとともに、Cl⁻固定化割合も無混和の場合より低下した。これに対して外割りで混和した場合には無混和の場合と同程度以上の強度を確保できるとともに、Cl⁻固定化能力も改善される傾向を示した。
- (3) モルタル中の鉄筋の自然電位および分極抵抗測定結果からは、すべての配合で鉄筋腐食が進行しているものと推定されるが、フライアッシュの混和がこれらの電気化学的指標値に与える影響も含めて、実際の鉄筋腐食量による確認が必要である。

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) 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
- 4) 上田隆雄，和田良太，横田 優，七澤 章：フライアッシュによる置換方法がコンクリート中の鉄筋腐食挙動に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.115-120，2001.7