

# 論文 フライアッシュコンクリートの通電による性能向上に関する検討

買吐送 熱西旦<sup>\*1</sup>・小村 泰一<sup>\*2</sup>・上田 隆雄<sup>\*3</sup>・七澤 章<sup>\*4</sup>

**要旨:** フライアッシュを混和したコンクリートは、無混和の場合よりも初期強度が低下することや、中性化速度が大きくなることが問題となる。本研究では、これらの問題点の改善を目的として、フライアッシュを混和したコンクリートおよびモルタルに初期材齢で通電処理を実施した。この結果、通電処理後のモルタル細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度および  $\text{Na}^+$  濃度は大きくなったが、通電処理直後の圧縮強度は同材齢の無通電供試体に対して大きな変化は見られなかった。ただし、フライアッシュ混和供試体は、 $1.0 \text{ A/m}^2$  で通電することによって中性化の進行が抑制され、中性化後の圧縮強度は中性化前より 40% 程度増加した。

**キーワード:** フライアッシュ, 通電処理, 初期強度, 中性化,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 細孔径分布

## 1. はじめに

石炭火力発電所からのフライアッシュ発生量は電力需要の増大と共に年々増加しており、コンクリート用混和材としての利用拡大が期待されている。セメント代替で用いることによる  $\text{CO}_2$  削減効果や、天然骨材資源の代替材料としての利用など、フライアッシュは環境面でも注目される材料の一つであると言える。フライアッシュをコンクリートに混和した場合、流動性や水密性の向上などの利点が明らかにされている<sup>1)</sup>が、フライアッシュをセメント代替で用いた場合、初期強度の発現や中性化抵抗性能が問題となる場合がある<sup>2)</sup>。

一方、Palomo らは、セメントを用いずにフライアッシュのみを結合材として用いたモルタルの製造が可能なことを指摘している<sup>3), 4)</sup>。ただしこの場合、フライアッシュを高温、高アルカリ環境下で活性化 (activate) させることが必要であることを報告している。また、著者らは、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートに対して電気化学的防食工法を適用した際に、陽極材と陰極である鉄筋との間の電極間電位差が経時的に増大する現象を確認している<sup>5)</sup>。この原因として、通電を行ったコンクリート中ではカソード反応に伴い、アルカリ性が顕著に高くなり、フライアッシュのポゾラン反応などが刺激を受けて活性化したことが考えられる。ただし、このような通電処理が実際にどの程度フライアッシュコンクリートの性能向上に寄与したのかという点については明らかになっていない。

そこで本研究では、セメント代替でⅡ種フライアッシュを混和したモルタルおよびコンクリートに電極を埋め込み、通電を実施した場合のこれらの諸物性値の変化を確認することとした。モルタル供試体については、通

電実施後に細孔溶液を抽出し、細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度および  $\text{Na}^+$  濃度を測定するとともに、通電の有無がモルタル細孔径分布に与える影響を検討した。コンクリート供試体については、通電期間中の電極間電位差を測定するとともに、通電終了後のコンクリート電気抵抗および圧縮強度を測定した。さらに、一部の供試体については、促進中性化を実施し、中性化深さを測定するとともに、中性化終了後のコンクリート圧縮強度を測定した。

## 2. 実験概要

### 2.1 コンクリート配合及び使用材料

本実験で用いたコンクリートの配合を表-1に、使用したフライアッシュの物性値を表-2に示す。なお配合名は、フライアッシュ無混和の場合をN、フライアッシュを混和したものをFAとする。フライアッシュは、JIS A 6201 で規定されたⅡ種フライアッシュを単位セメント量に対する質量割合で30%混和した。セメントは普通ポルトランドセメント (密度:  $3.16 \text{ g/cm}^3$ , 比表面積:  $3280 \text{ cm}^2/\text{g}$ )、細骨材は鳴門市撫養町産砕砂 (密度:  $2.56 \text{ g/cm}^3$ , F.M.: 2.79)、粗骨材は鳴門市撫養町産碎石 (密度:  $2.55 \text{ g/cm}^3$ , Gmax: 15 mm) を用いた。表-1に示した2配合のコンクリートについて、フレッシュ性状と標準水中養生を行った円柱供試体の28日圧縮強度を表-3に示す。表-3に示されるように、今回の検討では、フライアッシュをセメント代替で混和したため、材齢28日のFA配合の圧縮強度はN配合の約90%の大きさとなった。また、モルタルの配合は、コンクリート配合から粗骨材を除いたものとした。

### 2.2 供試体の作製および養生

本実験で用いたコンクリート供試体は図-1に示す

\*1 徳島大学大学院 知的力学システム工学専攻建設創造システムコース (学生会員)

\*2 和歌山県

\*3 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)

\*4 電気化学工業 (株) 青海工場 無機材料研究部 (正会員)

表-1 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	G <sub>max</sub> (mm)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						
				C	W	S	G	FA II	WRA	AEA
N	55	48	15	324	178	823	888	—	0.78	0.02
FA				227	178	809	873	97	0.55	0.02

表-2 フライアッシュの物性値

品質	SiO <sub>2</sub> (%)	湿分 (%)	強熱減量 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレーン比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	フロー値 (%)	活性度指数	
							材齢 28 日 (%)	材齢 91 日 (%)
試験値	65.9	0.23	1.9	2.30	3620	104	86	99

ように、150×150×200 mm の角柱コンクリートの正方形断面中央に丸鋼φ9 SR 235 を1本配した。モルタル供試体はφ50×100 mm の円柱モルタルの円形断面中央部にφ1 mm のステンレス線を1本配した。なお、今回の供試体の鉄筋配置を決定するにあたり、予備実験を行い、鉄筋の配置の有無がコンクリートの圧縮強度にほとんど影響を与えないこと、および、この鉄筋を用いて通電が可能であることを確認した。

これらの供試体は、コンクリートおよびモルタル打設日翌日に脱型し、20℃の恒温室中で5日間または14日間の封緘養生を行った後に、図-1に示したように、供試体底面および鉄筋突出部分にエポキシ樹脂を塗布し絶縁処理を行い、通電処理を実施した。なお、通電処理を行わない無通電供試体は、5日間養生後に28日間の通電処理を実施した供試体と同じ材齢となるように、33日間の封緘養生実施後に各種試験に供した。

2.3 通電処理および各種試験

通電処理を行うコンクリートおよびモルタル供試体は、1体ずつ電解液として2 mol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を満したプラスチック容器中に浸漬し、供試体を囲むチタンメッシュを陽極、供試体中の鉄筋またはステンレス線を陰極として、コンクリートまたはモルタル表面積に対して0.2 A/m<sup>2</sup>または1.0 A/m<sup>2</sup>直流電流を供給した。通電期間は4週間とした。以上の実験要因をまとめると、表-4のように示すことができる。電解液として用いたNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液は、Palmoらがフライアッシュ活性化に用いたアルカリ溶液の一つで、再アルカリ化工法の電解液として実績のあるものである。2 mol/lはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液のほぼ飽和状態であり、コンクリート中において高いアルカリ性を実現させるために、このような濃度を採用した。通電期間中は、経時的に電極間電位差を測定した。

所定の通電が終了した円柱モルタル供試体を用いて、1200 kN以下の載荷重で行った高圧抽出法により5 ml以上の細孔溶液抽出を行った。さらに、抽出された細孔溶液の100倍希釈液に対して、OH<sup>-</sup>濃度を0.01 mol/l塩酸

表-3 コンクリートのフレッシュ性状と28日強度

配合名	スランブ (cm)	空気量 (%)	28日強度 (N/mm <sup>2</sup> )
N	7.0	3.5	39.1
FA	7.0	1.4	35.0

による直接滴定法（指示薬：フェノールフタレイン）により求め、Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>濃度を原子吸光度計により定量した。また、別途作製したモルタル円柱供試体を5 mm角程度まで粉砕したものを用いて、アセトンによる水和停止処理後に、水銀圧入法による細孔径分布測定を行った。細孔径分布の測定は同一試料に対して2回行い、その平均値を測定値とした。なお、本研究では、全細孔中のインクボトル空隙を区別することを目的として、圧入した水銀をいったん排出後、再圧入を行い、2回の圧入結果の差でインクボトル空隙量を算出した<sup>6)</sup>。

所定の通電が終了したコンクリート供試体を用いて、コンクリートの電気抵抗率、および、圧縮強度を測定した。電気抵抗率は通電終了後24時間20℃恒温室中に静置した後に、川俣らの手法<sup>7)</sup>を参考にして二電極法により測定を行った。電極には供試体側面の大きさに合わせて150×100×1 mmのステンレス板を用い、塩水を含ませた脱脂綿を介して、供試体の相対する側面2面（打設面を含まない）に密着させた。交流電源装置を用いて周波数73.3 Hzで30Vの電圧を印加した。この時の電流値を測定し、次式により電気抵抗率を算出した。

$$\rho = \frac{V}{I} \times \frac{S}{L} \tag{1}$$

ここに、ρ：電気抵抗率(Ω・cm)、V：両通電極間の電位差(mV)、I：通電電流(mA)、S：電流の流れる断面積(cm<sup>2</sup>)、L：両通電極間の距離(cm)

さらに、電気抵抗率試験で電極板を密着させた供試体側面を載荷面として、圧縮強度試験を実施した。載荷端面の摩擦の影響を軽減するためにコンクリートの載荷面には、シリコングリースでテフロンシートを接着させた。

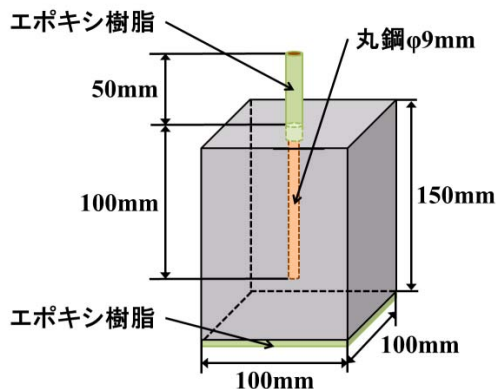


図-1 供試体の外観

表-4 実験要因一覧

配合名	初期養生期間 (日)	電流密度 (A/m <sup>2</sup> )	中性化
N	33 (5+28)	0	○
	5	0.2	○
		1.0	○
	14 (コンクリートのみ)	0.2	—
	1.0	—	
FA	33 (5+28)	0	○
	5	0.2	○
		1.0	○
	14 (コンクリートのみ)	0.2	—
	1.0	—	

表-4で○印を付けたコンクリート供試体については、通電後に促進中性化を行った。CO<sub>2</sub>濃度7%、30℃、60%R.H.の促進条件で2ヶ月間の中性化を行い、終了後に中性化深さ、コンクリートの電気抵抗率、および、圧縮強度を測定した。各要因供試体は3体ずつ用意した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 電極間電位差

通電を行ったすべての供試体において、通電処理に伴う変色やひび割れなどの外観上の変化は見られなかった。4週間の通電処理期間中における、陽極材(チタンメッシュ)と供試体中鉄筋またはステンレス線との電位差の経時変化を図-2に示す。なお、図中の凡例は配合名と電流密度の組み合わせを示している。図-2によると、全体的な傾向として、電極間電位差の大きさは電流密度に依存し、0.2 A/m<sup>2</sup>の場合の方が1.0 A/m<sup>2</sup>の場合よりも小さな電位差となっている。また、通電開始時の電位差は、初期養生期間に依存しており、養生14日の場合には、養生5日の場合よりも、通電開始時の電位は大

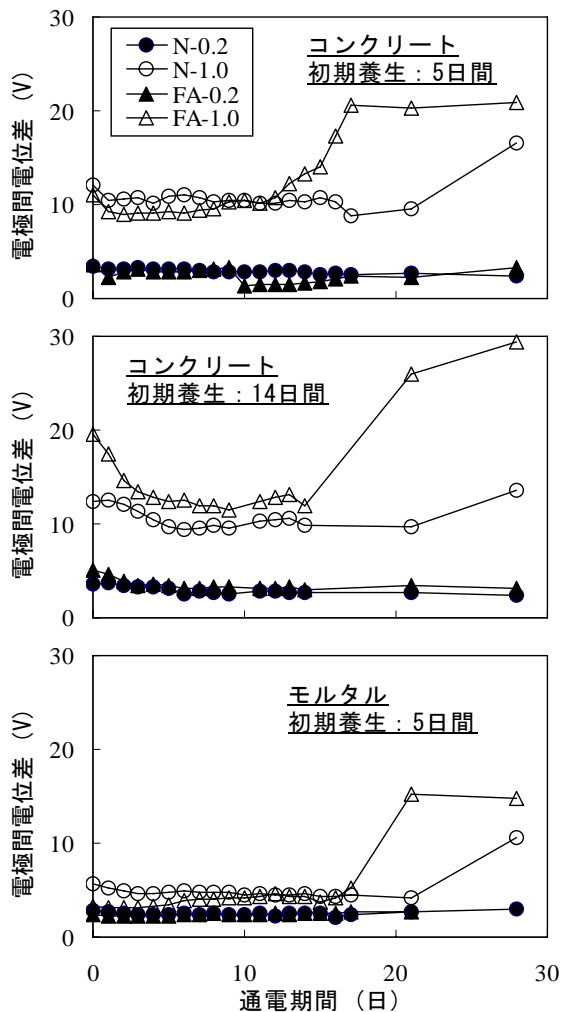


図-2 通電中の電極間電位差の経時変化

きくなっている。これは、封緘養生期間が長い方がセメントの水和反応が進行し、コンクリートの電気抵抗が高くなっていることが原因である。特に養生14日のFA供試体は通電開始時の電位差が20V程度となっているが、通電開始後は、コンクリート中への電解液の浸透等の影響で電位差は12V程度まで低下している。

0.2 A/m<sup>2</sup>で通電を行った場合には、4週間の通電期間を通じて電極間電位差の変化は比較的小さく、コンクリートおよびモルタルの電気抵抗の変化も小さかったものと推定される。これに対して、1.0 A/m<sup>2</sup>で通電を行った場合には、著者らによる既往の検討<sup>5)</sup>でも見られたように、通電期間の途中から電極間電位差が大きく増加している。このような傾向は、FA配合で特に強く見られ、初期養生期間が14日のコンクリートでは、通電終了時の電位差が30V近くまで達している。この原因として、通電に伴うコンクリートやモルタルの細孔溶液中のアルカリ濃度の上昇が、フライアッシュの反応を活性化させ、セメント硬化体の電気抵抗が増加したものと推定されるが、発生した化学反応の詳細や、供試体中における

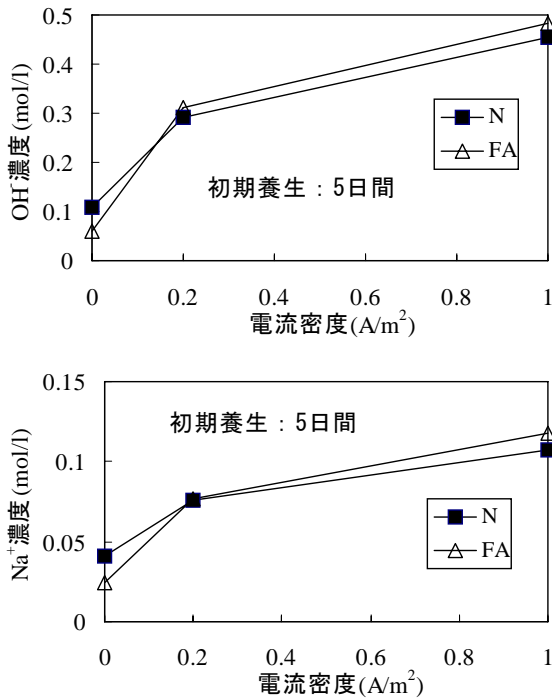


図-3 通電がモルタル細孔溶液中のアルカリ濃度を与える影響

電気抵抗増大箇所の分布等は、今後さらに検討を進める必要がある。なお、フライアッシュを混和しなかった N 配合についても、FA 配合より遅れて電位差が増大する傾向が認められることから、セメントの水和反応も促進された可能性がある。

### 3.2 モルタル細孔溶液中のアルカリ濃度

無通電および初期養生 5 日後に通電を行ったモルタル供試体について、高圧抽出した細孔溶液中の  $\text{Na}^+$  濃度および  $\text{OH}^-$  濃度の測定結果を図-3 に示す。

図-3 上図より、フライアッシュ混和の有無に関わらず、モルタル細孔溶液中の  $\text{Na}^+$  濃度は、通電により大きく増加していることが分かる。これは、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  電解液中に存在していた  $\text{Na}^+$  が通電に伴う電気泳動により、モルタル中に移動したためである。適用した電流密度が大きいほど、 $\text{Na}^+$  濃度上昇は大きくなっているが、 $0.2 \text{ A/m}^2$  から  $1.0 \text{ A/m}^2$  へ電流密度は 5 倍になっているのに対して、 $\text{Na}^+$  濃度上昇は 1.5 倍程度となっている。これは、カソード反応で生成する  $\text{H}^+$  の輸率上昇などが原因と考えられる。無通電の場合には、N 配合よりも単位セメント量が小さい FA 配合の方が、 $\text{Na}^+$  濃度は小さい値を示しているが、通電による  $\text{Na}^+$  濃度上昇割合は FA 配合の方が大きく、 $1.0 \text{ A/m}^2$  の通電を行った場合には、N 配合よりも FA 配合の方が大きな  $\text{Na}^+$  濃度を示している。これは、初期養生期間が 5 日と短いこともあり、特に単位セメント量が Na 配合よりも小さい FA 配合では、通電開始時には  $\text{Na}^+$  の移動に有利な比較的疎な細孔構造であったもの

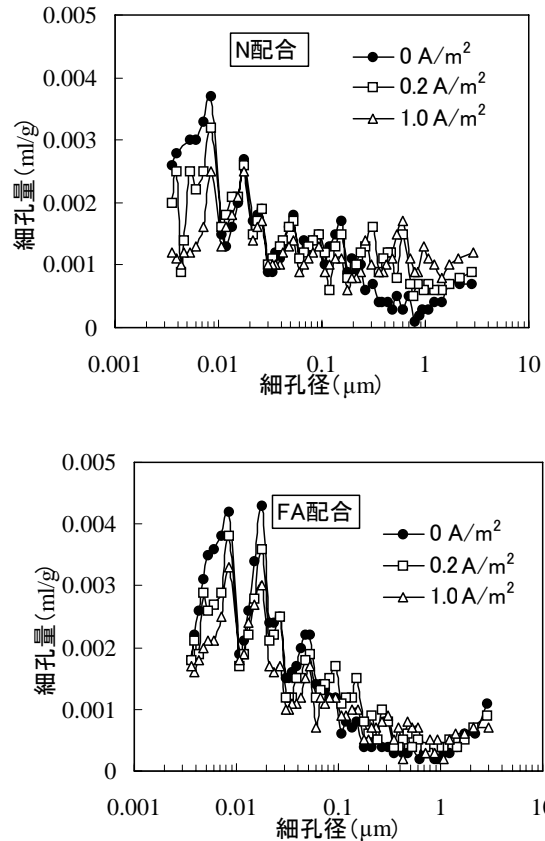


図-4 モルタルの細孔径分布

と推定される。

図-3 下図より、モルタル細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度も  $\text{Na}^+$  濃度と同様に、フライアッシュ混和の有無に関わらず、通電により大きく増加していることが分かる。 $\text{OH}^-$  は、通電時に陰極となるモルタル中のステンレス線付近で進行するカソード反応で生成するため、電流密度が大きいほど、同一通電期間における  $\text{OH}^-$  生成量は大きくなり、細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度も大きくなる。また、細孔溶液中の電気的中立条件から、陽イオンである  $\text{Na}^+$  濃度が通電に伴い細孔溶液中で上昇することも、細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  濃度が上昇する要因となっている。

### 3.3 モルタルの細孔径分布

無通電および初期養生 5 日後に通電を行ったモルタル供試体について、水銀圧入法による細孔径分布測定結果を図-4 に、水銀の再圧入によりインクボトル空隙を分離した結果を図-5 に示す。

図-4 によると、N 配合と FA 配合で、通電が細孔構造に与える影響が異なることが分かる。N 配合の場合には、無通電の細孔径分布に対して、通電を行うことで  $0.2 \mu\text{m}$  より大きな径の細孔量が増加し、逆に  $0.01 \mu\text{m}$  よりも小さな径の細孔量が減少している。このことより、通電による細孔溶液の組成変化がセメントの水和反応を阻害した可能性が考えられる。これに対して、FA 配合の

場合には、通電による細孔径分布の変化はN配合の場合ほど顕著ではないが、やはり大きな径の細孔量が若干増加しており、図-4からは通電によって細孔構造が緻密化しているとは言えない。

図-5によると、フライアッシュ混和の有無に関わらず、通電によってインクボトル空隙率が増加しており、FA配合で、そのような傾向が顕著である。坂井らは、0.1 μm未満の比較的小さな空隙にインクボトル空隙が形成されやすい傾向を指摘しており<sup>6)</sup>、通電がフライアッシュの反応を刺激することで、このような微細空隙領域にインクボトル空隙割合の大きい細孔構造を形成したものと考えられる。ただし、この現象が物質移動抵抗性等に与える影響については、今後の検討が必要である。

### 3.4 コンクリートの中性化深さ

無通電および通電を行ったコンクリート供試体に対して2ヶ月間の促進中性化を行ったときの、コンクリートの中性化深さ測定結果を図-6に示す。これによると、無通電の場合には、既往の検討<sup>1), 2)</sup>でも指摘されているように、N配合よりもFA配合の方が中性化深さは大きくなっている。これに対して、通電による中性化抑制効果については、N配合の場合には比較的小さいが、FA配合に対して1.0 A/m<sup>2</sup>を適用した場合には大きな効果が得られている。今回電解液に用いたNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液は、再アルカリ工法の電解液として実績があるものであるが、通常の再アルカリ化工法では、1 mol/l程度の濃度で使用される。これに対して、今回はコンクリート中のアルカリ性を極力高めるために、飽和に近い2 mol/lを用いたことから、高アルカリ環境での中性化促進効果<sup>8)</sup>が発現された可能性がある。FA配合で、中性化が抑制された詳細なメカニズムは不明だが、前述したような通電による細孔構造の変化が一因であるものと推定される。

### 3.5 コンクリートの電気抵抗率および圧縮強度

無通電および通電を行ったコンクリート供試体の、コンクリートの電気抵抗率測定結果を図-7に示す。図中には、中性化前および中性化後に測定した結果と、下式で計算した中性化前後での電気抵抗率増加率を併せて示している。

$$\text{電気抵抗率増加率} = (R - R_0) / R_0 \times 100 (\%) \quad (2)$$

ここに、R：促進中性化後の電気抵抗率、R<sub>0</sub>：促進中性化前の電気抵抗率

コンクリートの電気抵抗率はコンクリートの細孔組織に依存し、この値によってコンクリートの密実性や物質透過抵抗性を間接的に表現できるものと考えられる。また、コンクリートの電気抵抗率はコンクリートの含水状態にも大きく影響される。図-7によると、全体的な傾向として、N配合よりもFA配合の方が電気抵抗率が大きく、初期養生期間が5日の場合よりも14日の場合

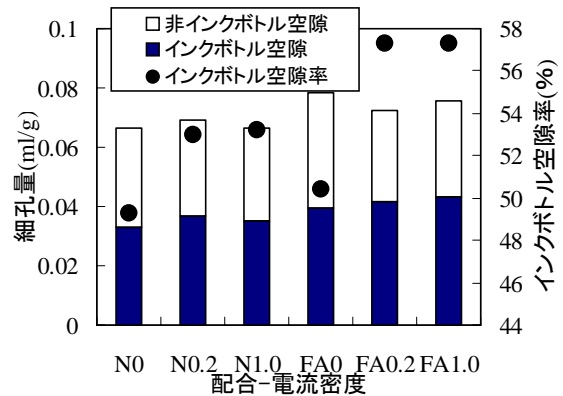


図-5 モルタル細孔構造の分類

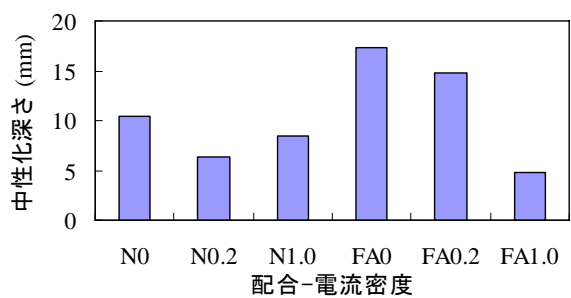


図-6 コンクリートの中性化深さ

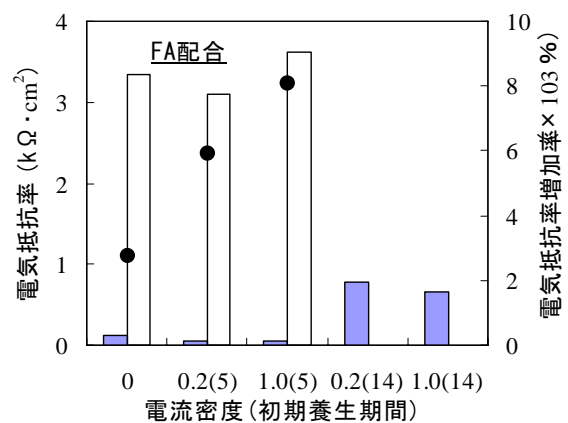
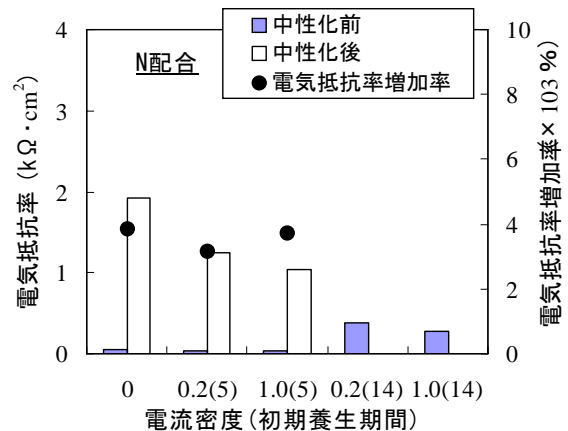


図-7 コンクリートの電気抵抗率

の方が大きな電気抵抗率を示している。また、中性化後はコンクリート内部が乾燥するため、電気抵抗率の値は、顕著に大きくなるが、電気抵抗率の中性化による増加率は、N配合よりもFA配合の方が大きく、特に通電を行ったFA配合では電気抵抗率が顕著に増加している。

無通電および通電を行った供試体の、コンクリート圧縮強度測定結果を図-8に示す。図中には、中性化前および中性化後に測定した結果と、式(2)と同様に計算した中性化前後での強度増加率を併せて示した。

図-8によると、中性化していない場合には、N配合よりもFA配合の方が小さな圧縮強度を示しており、N配合は通電により若干の強度低下、FA配合は通電により若干の強度増加が認められる。これに対して、中性化を行った場合には、N配合では中性化前と比較して数%程度のわずかな強度増加が認められた程度であるのに対して、FA配合では、通電を行った場合に顕著な強度増加が認められ、 $1.0 \text{ A/m}^2$ の通電で40%近い強度増加を示している。この原因として、通電を行った供試体は前述したように促進中性化環境下でも中性化の進行が抑制され、コンクリート内部で高いアルカリ性が保持されることで、無通電供試体よりも活発なポズラン反応が持続したものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1)  $1.0 \text{ A/m}^2$ で通電を行った、コンクリートおよびモルタル供試体で電極間電位差の増大が認められ、特にFA配合でその傾向が強かった。
- (2) 通電によりモルタル細孔溶液中のアルカリ濃度が上昇し、FA配合では $1.0 \text{ A/m}^2$ で通電することによってN配合よりも高いアルカリ濃度に達したが、通電直後の圧縮強度は同材齢の無通電供試体に対して大きな変化は見られなかった。
- (3) 通電によってモルタルの細孔径分布は疎な方向への変化が見られたが、FA配合では通電によるインクポトル空隙率の増大が確認された。
- (4) FA配合では、 $1.0 \text{ A/m}^2$ で通電することによって中性化の進行が抑制され、中性化後の圧縮強度は中性化前から40%程度増加した。

#### 謝辞

本研究に用いたフライアッシュは四国電力(株)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：コンクリートライブラリー94 フライアッシュを用いたコンクリートの設計施工指針(案)，1999.4

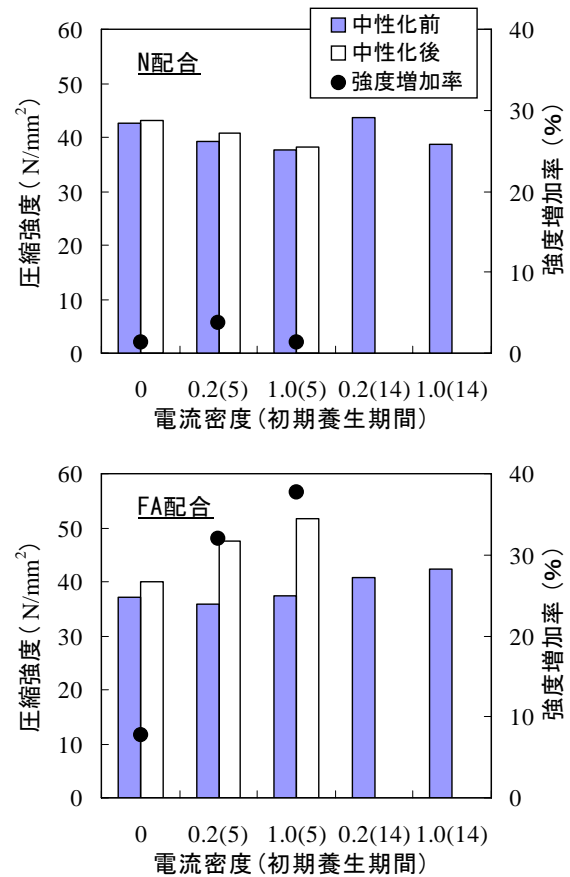


図-8 コンクリートの圧縮強度

- 2) 土木学会：コンクリートライブラリー132 循環型社会に適したフライアッシュコンクリートの最新利用技術，2009.12
- 3) A. Palomo, M. W. Grutzeck and M. T. Blanco: Alkali-activated fly ashes A cement for the future, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1323-1329, Jan. 1999
- 4) A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro and A. Palomo: Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, Journal of Material Science, Vol. 42, pp. 3055-3065, Feb. 2007
- 5) 上田隆雄, 長尾賢二, 芦田公伸：混和材を用いたセメント硬化体からのデサリネーションによる脱塩効果, セメント・コンクリート論文集, No. 57, pp. 501-507, 2003.12.
- 6) 坂井悦郎, 春日貴行, 浅賀喜与志, 大門正機：分散剤を添加したセメントの水和と硬化体の微細組織, コンクリート工学年次論文集, Vol. 25, No.1, pp. 197-202, 2003.6
- 7) 川俣孝治, 守屋 進, 内藤英晴, 皆川 浩：セメント系材料の電気抵抗率測定方法に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No.1, pp. 1107-1112, 2004.6
- 8) 小林一輔, 宇野祐一：コンクリートの炭酸化に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 11, No.1, pp. 557-562, 1989.6