

論文 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

山本 誠^{*1}・PAWEENA Jariyathitipong^{*2}・河合 研至^{*3}・土田 茂^{*4}

要旨：フライアッシュをコンクリートに多量使用した場合、細孔構造のポーラス化による遮塩性の低下や、強アルカリ性の消失によるコンクリート内の鉄筋腐食などの耐久性低下が懸念される。そこで本研究では、既往の研究でポゾラン反応活性化効果の見られたアルカリ刺激剤を用い、フライアッシュを多量使用した硬化体の耐久性向上を目的として実験的検討を行なった。その結果、セメントをフライアッシュで 60%置換した場合であっても、刺激剤を添加することで、促進されたポゾラン反応が硬化体の細孔構造を緻密化させ遮塩性を向上させると共に、細孔溶液の $[Cl^-]/[OH^-]$ が低下し鉄筋腐食抵抗性を改善させることが確認された。

キーワード：フライアッシュ, アルカリ刺激剤, 耐久性, 鉄筋腐食, 遮塩性, 細孔構造

1. はじめに

フライアッシュは石炭火力発電所から排出される石炭灰の 9 割を占めるものである。原子力発電が高い評価を受けている現在においても、電力供給の安定化という観点から火力・水力・原子力をバランス良くかつ効率よく活用する『ベストミックス』¹⁾という方針が採られている。そのため、日本国内における石炭灰発生量は年々増加しており、今後さらに増加傾向が続くことも十分予想される。

平成 14 年度における国内の年間石炭灰発生量は 920 万 t²⁾であり、その約 2 割(約 180 万 t)が有効利用されず、埋め立てなどに最終処分されている。その 2 割分の有効利用先として、大量使用が見込める建設分野に大きな期待が寄せられているが、コンクリートへフライアッシュを多量使用した場合、硬化体内の単位セメント量が低下するためアルカリ性が低下し、鉄筋の不働態皮膜の消失に伴う鉄筋腐食やコンクリートの中酸化などが生じる可能性がある。またフライアッシュを多量に使用した硬化体は細孔構造が

ポーラスになる。その結果、塩化物イオンなどの侵入が容易となり、コンクリート内部における鉄筋腐食の発生時期が早くなるなど、著しく耐久性が低下する³⁾。

筆者らは過去の研究³⁾において、曲げひび割れを導入した鉄筋コンクリート供試体を使用して促進腐食試験を行い、フライアッシュを多量使用したコンクリートに対するアルカリ刺激剤の添加が、鉄筋腐食抵抗性を向上させることを示唆している。しかし、鉄筋腐食に最も影響を与える因子の一つである塩化物イオンの拡散挙動や、硬化体内の細孔溶液の組成が鉄筋腐食に及ぼす影響は明らかになっておらず、また、ひび割れを有していない硬化体における鉄筋腐食の進行については検討を行っていない。

そこで本研究では、筆者らの過去の研究⁴⁾においてポゾラン反応活性化効果の見られたアルカリ刺激剤(KOH)を用い、塩化物イオンの拡散性状と硬化体内の細孔溶液組成の観点から、アルカリ刺激剤による硬化体の耐久性改善を目的として実験的検討を行なった。

*1 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

*2 ランデス(株) 企画開発本部研究所 修(工) (正会員)

*3 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻助教授 工博 (正会員)

*4 電源開発(株) 技術開発センター茅ヶ崎研究所リサイクル研究室副部長 (正会員)

Table 1 Chemical Composition and Physical Properties of Cement

Chemical compositions (%)									Density (g/cm ³)	Specific surface area (Blaine method) (cm ² /g)
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
1.86	20.08	5.04	3.08	64.28	1.13	2.09	0.30	0.37	3.16	3380

Table 2 Chemical Composition and Physical Properties of Fly Ash

Chemical compositions (%)									Density (g/cm ³)	Specific surface area (Blaine method) (cm ² /g)
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
0.90	57.00	27.70	7.90	0.60	1.10	0.20	0.30	0.40	2.27	3830

Table 3 Mix Proportions of Mortar

Type	W/B	Unit mass (kg/m ³)					KOH (mol/L)
		Water	Binder		Ca(OH) ₂	Aggregate	
			Cement	Fly Ash		Fine	
PL	0.45	166	369	–	–	782	–
F30	0.45	166	258	111	–	782	–
F30K	0.45	166	258	111	–	782	0.5
F60	0.45	166	147	221	–	782	–
F60K	0.45	166	147	221	–	782	0.5
F60KCa	0.45	166	147	221	110.5	782	0.5

Table 4 Mix Proportions of Concrete

Type	W/B	Unit mass (kg/m ³)						KOH (mol/L)
		Water	Binder		Ca(OH) ₂	Aggregate		
			Cement	Fly Ash		Fine	Coarse	
PL	0.55	167	301	–	–	866	946	–
F30	0.55	167	211	90	–	866	946	–
F30K	0.55	167	211	90	–	866	946	0.5
F60	0.55	167	121	180	–	866	946	–
F60K	0.55	167	121	180	–	866	946	0.5
F60KCa	0.55	167	121	180	90	866	946	0.5

2. 実験概要

2.1 使用材料と供試体概要

本研究においてセメントは普通ポルトランドセメントを使用し、フライアッシュは JIS における二種相当のブレアゾール炭の細粉を使用した。セメントの化学成分およびフライアッシュの化学成分を **Table 1**, **Table 2** に示す。また硬化体中の単位セメント量減少により、ポゾラン反応に必要なカルシウム分の不足が予想されるため、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を一部添加した。フライアッシュのポゾラン反応を促進させる刺激剤としては水酸化カリウム(KOH)を使用した。

供試体の配合をモルタル、コンクリートについてそれぞれ **Table 3**, **Table 4** に示す。水結合材比(W/B)はモルタルで 45%, コンクリートで 55% とし、フライアッシュ置換率は 0, 30, 60%, アルカリ刺激剤は練混ぜ水を 0.5mol/L の KOH 溶液とすることで添加した。また水酸化カルシウムはフライアッシュ質量の 1/2 を外割で添加した。細骨材には小笠産陸砂(表乾密度: 2.61g/cm³, 吸水率: 1.44%, 粗粒率: 2.82), 粗骨材には岩瀬産碎石(最大寸法: 19mm, 表乾密度: 2.65g/cm³, 吸水率: 0.74%, 粗粒率: 6.52)を用いた。また、混

和剤としてポリカルボン酸エーテル系高性能減水剤および AE 剤を必要に応じて使用した。

2.2 試験項目

(1) 細孔構造

細孔径分布測定のため、**Table 3** の各配合のモルタルを作製し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて各材齢におけるそれぞれの累積細孔容積を測定した。試料は 3g 程度とし、事前に 105℃ で炉乾燥を行った。

(2) 遮塩性

Table 4 の各配合のコンクリート供試体(Φ 10cm×20cm)を作製し、材齢 56 日まで標準養生後、中腹部を厚み 2cm にカットし拡散セルの供試体とした。**Fig. 1** に拡散セルの模式図を示す。

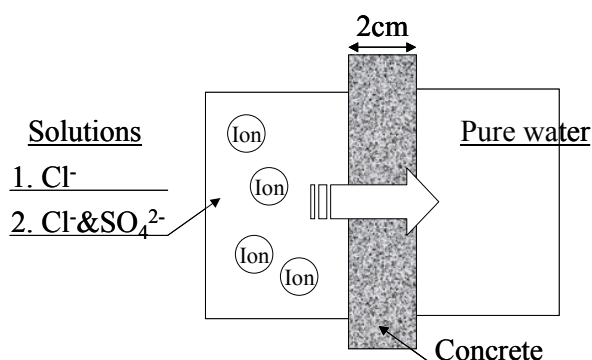


Fig. 1 Diffusion Cell

Table 5 Composition of Pore Solution in Paste at 28 days

Name	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	[Cl ⁻]/[OH ⁻]
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	
PL	581.3	0.14	0.76	194.7	352.2	1.02	0.86
F30	387.2	0.06	0.19	136.0	198.4	1.82	1.29
F30K	799.9	0.57	2.29	108.6	617.7	0.70	0.63
F60	195.5	0.06	0.05	79.6	107.7	1.66	2.56
F60K	507.0	0.54	0.66	61.3	387.3	0.16	0.99
F60KCa	566.0	0.66	0.70	87.5	332.1	0.35	0.88

※[Cl⁻]/[OH⁻]の値は NaCl 3%添加後の値

試験は供試体をはさんで、片側のセルに純水、もう片側のセルに溶液を入れ、溶液側からのイオンの移動量を経時的に計測し、その移動量を比較検討した。用いた溶液は 1) NaCl 3%, 2) NaCl 3% & Na₂SO₄ 0.28% の 2 種類で、その濃度は共に海水の濃度と等しくした。

(3) 細孔溶液組成と鉄筋腐食

材齢 28 日における各 6 配合のペースト供試体について、高圧抽出装置を用いて抽出した細孔溶液のイオン組成を筆者らの過去の研究⁴⁾から引用し、**Table 5** に示す。この組成に基づき合成した細孔溶液に、腐食促進のため海洋構造物を想定し塩化物イオンを NaCl として 3%添加した 6 種類の溶液を用いて、鉄筋(D10)の乾湿繰り返し試験を行い鉄筋の腐食減量を測定した。1 サイクルは 10 分の浸漬、5 時間 50 分の乾燥とした。細孔溶液名は採取した供試体名と同じとした。また **Table 5** における [Cl⁻]/[OH⁻]の値は、鉄筋腐食を促進させるため採取した細孔溶液に NaCl を 3%加えた後の値である。

(4) 硬化体に埋設された鉄筋の腐食進行性

鉄筋(D19)を埋設した Φ5cm×10cm のモルタル円柱供試体を作製し乾湿繰り返し試験を行った。作製した供試体を **Fig. 2** に示す。モルタルの配合は **Table 3** に従う。鉄筋は供試体の中心に配置し、塩分の侵入を側面からのみに限定するため、打設後 2 日で脱型し上下端面はエポキシ樹脂でシールし水分の浸入を防いだ。その後材齢

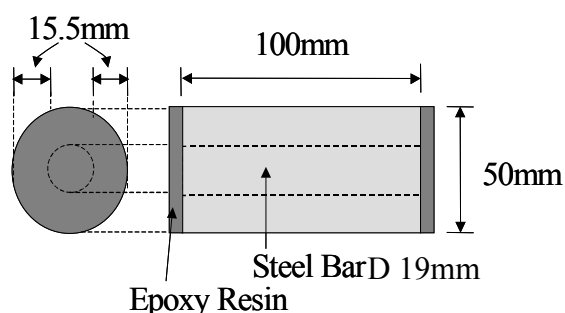


Fig. 2 Specimen for Steel Corrosion Test in Mortar

28 日まで標準養生を行い実験に用いた。浸漬のための溶液は 3%の NaCl 溶液とし、浸漬 14 時間、乾燥 10 時間を 1 サイクルとした。730 サイクル経過後供試体から鉄筋を取り出し、鉄筋の腐食減量を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 細孔径分布

材齢 28 日における各 6 配合のモルタルの累積細孔容積を **Fig. 3** に示す。フライアッシュ 60% 置換した配合の総細孔容積は 0.1mL/g 前後であり 3 配合とも大きな差は見られないが、やや F60 の総細孔容積が少ない。しかし F60 に比べ、刺激剤を添加した他の 2 配合は、 $10^{-1} \mu m$ 付近の細孔量が減少し、より小さい径の細孔量が増加している。このことから、刺激剤の添加により促進されたポゾラン反応による生成物が、細孔構造を緻密化させたのではないかと考えられる。フライアッシュ 30%置換した配合についても同

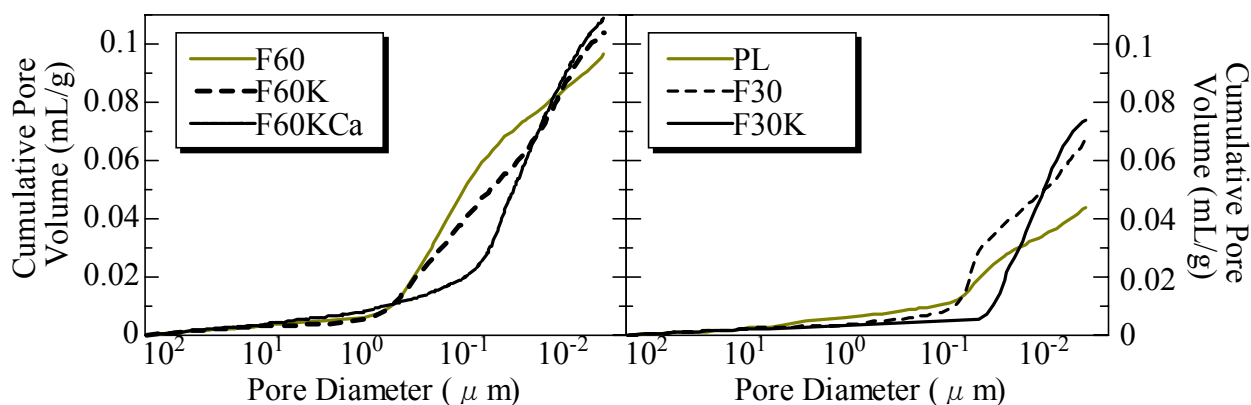


Fig. 3 Cumulative Pore Volume of Mortar at 28days

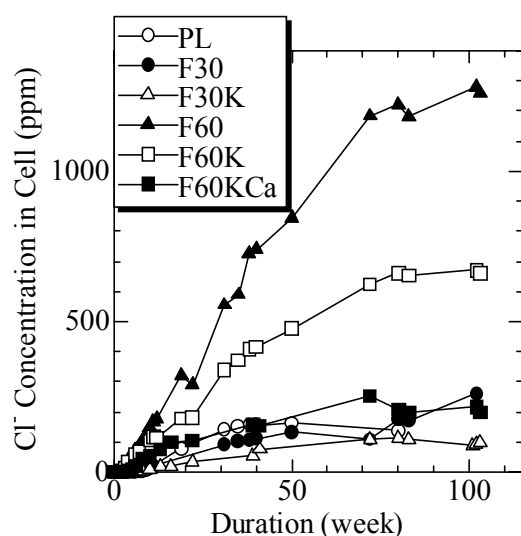


Fig. 4 Cl⁻ Concentration in Cell (Solution: Type 1)

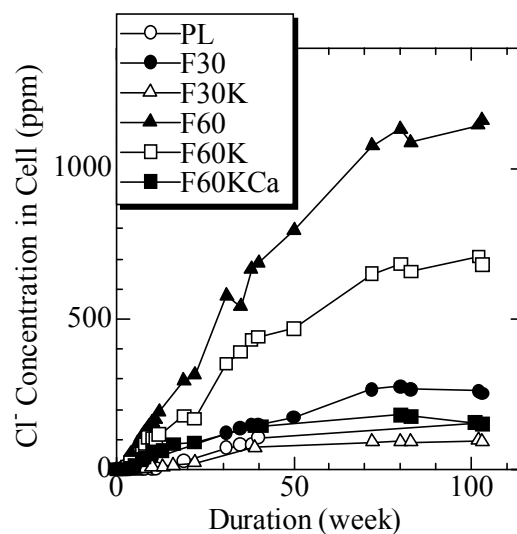


Fig. 5 Cl⁻ Concentration in Cell (Solution: Type 2)

様に、総細孔容積では F30 が小さいものの、F30K ではより小さい径の細孔量が増加している傾向が見られる。

また、既往の研究⁵⁾において、セメント中のアルカリ量が増加すると C-S-H ゲルの組織が不均一となって、セメント硬化体中の粗大な細孔の割合が増すことが指摘されている。しかし、本研究においては、アルカリ刺激剤の添加により粗大な細孔は減少する結果となっており、刺激剤で促進されたポズラン反応が細孔の緻密化に及ぼす影響が、アルカリの増加が細孔の粗大化に及ぼす影響を上回っていると考えられる。

3.2 遮塩性

溶液 1 (NaCl 3%)を用いた拡散セルの、純水側セルにおける塩化物イオン濃度の経時変化を Fig. 4 に示す。6 種の各配合を比較して分かるよ

うに、フライアッシュで多量置換したコンクリートであっても、刺激剤を添加することにより遮塩性は向上する。刺激剤を添加した F60K の塩化物イオン移動量は、103 週経過後において刺激剤を添加していない F60 の 1/2 程度に抑えられた。これはアルカリ刺激剤によりポズラン反応が促進され、コンクリートの細孔構造が緻密になったことが原因と考えられる。

またさらに、多量置換に加え刺激剤と水酸化カルシウムを添加した F60KCa では、無置換(PL)、30%置換(F30, F30K)のコンクリートとほぼ同等の遮塩性が得られた。これは、セメントより粒子の小さな水酸化カルシウムによるマイクロファイラー効果と、ポズラン反応活性化によるものと考えられる。また長期においてはこれらに加えて、水酸化カルシウムが硬化体内に十分に存

在することによる，フライアッシュのポゾラン反応持続効果の影響であると思われる。

また実際のコンクリート内には塩化物イオン Cl^- と共に硫酸イオン SO_4^{2-} などのイオンが共存する。塩化物イオンと同時に他の負のイオンが存在する場合，電氣的反発などにより塩化物イオンの拡散性状が塩化物イオンのみの場合と異なる可能性がある。そのため，コンクリートにおける塩化物イオンの拡散性状を正確に把握するためには，他のマイナスイオンが共存した場合の影響も考えなくてはならない。Fig. 5 に溶液 2 を用いた拡散セルの，純水側セルにおける塩化物イオン濃度の経時変化を示す。各 6 配合の塩化物イオン移動量は Fig. 4 で示された溶液 1 の場合と比べて，明確な差異は見取れない。つまり今回の実験の範囲内では，コンクリートが存在する環境内に海水程度の硫酸イオンが存在する場合であっても，塩化物イオンの拡散に著しい影響は与えないことが分かった。

3.3 細孔溶液組成と鉄筋腐食

合成溶液中に浸漬した鉄筋の腐食減量の経時変化を Fig. 6 に示す。Table 5 の各溶液の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の大きさに従い腐食減量が F60, F30, F60K の順序で減少している。これは，既往の研究⁶⁾で示唆されているとおり，鉄筋腐食の発生に対して，鉄筋の接する細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が影響を及ぼすことを示している。

アルカリ刺激剤を添加した場合，添加された KOH は K^+ と OH^- に電離し，その影響は細孔溶液中にも OH^- 量として反映される。 OH^- 量の増加に伴い，相対的に $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ は低下するため，アルカリ刺激剤は細孔溶液の組成を変化させ，鉄筋腐食抵抗性を向上させると言える。

また Fig. 7 に示す近似線の傾き a が表すように，時間経過とともに各配合間の腐食量の差も大きくなっていく。このことから鉄筋の埋設環境における $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の重要性が伺える。

3.4 モルタルに埋設した鉄筋の腐食進行性

Fig. 8 にモルタルに埋設した鉄筋の腐食減量と $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の関係を示す。この実験において

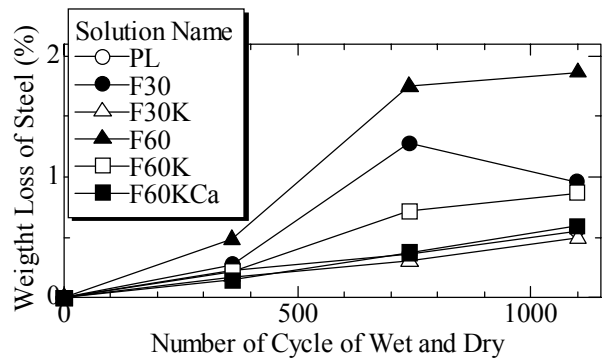


Fig. 6 Weight Loss of Steel in Pore Solution

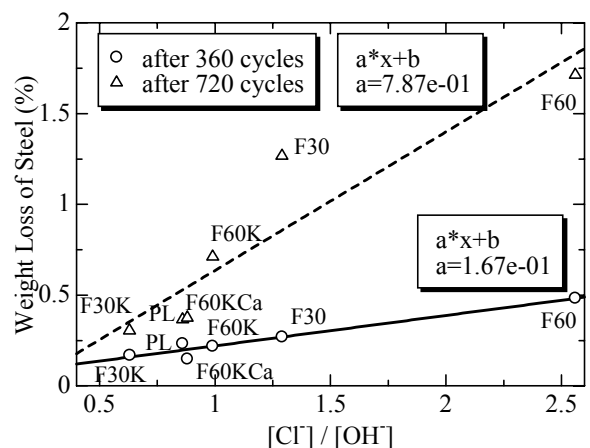


Fig. 7 Relationship between $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ Ratio and Weight Loss of Steel in Pore Solution

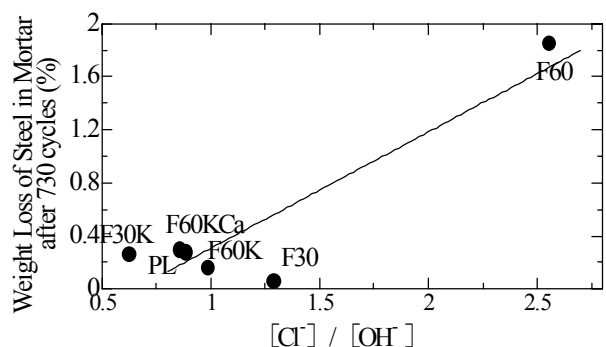


Fig. 8 Relationship between $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ Ratio and Weight Loss of Steel in Mortar after 730 cycles

も F60 の腐食減量が他と比べて顕著であった。これは F60 の細孔構造がポーラスであるために，塩化物イオンの侵入が容易であったためと考えられる。それに加え Table 5 で表すように，モルタル内の細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が大きく，鉄筋の不動態皮膜を保持できなくなったことも理由として考えられる。

しかし，刺激剤を添加した場合には，硬化体

中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が小さくなるために不働態皮膜が存在し続け得ることに加え、刺激剤による細孔構造の緻密化に伴い遮塩性が向上するため、この二つの効果が鉄筋腐食抵抗性を向上させたと考えられる。

また鉄筋の腐食減量と $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の関係に着目した場合、3.3 の試験結果と比べ、腐食減量と $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ との間に相関関係がはっきりとは見られなかった。このことから見ても、実際の硬化体内の鉄筋腐食には $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ のみでなく、拡散などの他要因の重要性もあらためて伺える。

さらに、モルタルに埋設した鉄筋の腐食試験では、F60 の腐食減量は 3.3 の試験結果とほぼ変わらないものの、F60K の腐食減量(0.16%)は 3.3 の試験結果(腐食減量：0.71%)と比べ、小さかった。このことから、フライアッシュ多量置換モルタルの鉄筋腐食抵抗性の向上に及ぼすアルカリ刺激剤の効果が伺えた。

4. 結論

本研究ではアルカリ刺激剤が遮塩性に及ぼす影響、細孔溶液組成が鉄筋腐食に及ぼす影響、ならびにそれらの複合効果について実験的検討を行なった。

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) フライアッシュで多量置換したコンクリートは細孔構造がポーラスになり、遮塩性が著しく低下するが、刺激剤の添加により、塩化物イオンの拡散量を 1/2 程度にまで抑えることが出来た。
- (2) フライアッシュ多量使用コンクリートにカルシウム補充分として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を補充した場合、

無置換(PL)や 30%置換(F30)と同程度の遮塩性を得ることができた。

(3) 海水程度の塩化物イオンと硫酸イオンが同時に存在する場合であっても、100 週以内では硫酸イオンが塩化物イオンの拡散に明らかな影響を与えないことが分かった。

(4) フライアッシュを多量使用した場合、その硬化体の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が大きくなるため鉄筋腐食が著しく増大する。しかし、アルカリ刺激剤を添加し細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ を低下させることで、鉄筋腐食抵抗性を高めることが出来た。

参考文献

- 1) 中国電力株式会社：エネルギーの現状，Energy Note Book, p.12, 2003.3
- 2) 日本フライアッシュ協会ホームページ：
<http://www.japan-flyash.com/japan-flyash/index.html>
- 3) PAWEENA Jariyathitipong, 河合研至ほか：フライアッシュを多量添加したコンクリートの鉄筋腐食に対する刺激剤の影響，コンクリート工学年次論文集, vol.25, No.1, 2003
- 4) 河合研至, 松本高明ほか：フライアッシュを多量使用したセメントの水和に及ぼす刺激剤の効果，セメントコンクリート論文集, No.55, pp.122-127, 2001
- 5) 森仁明ほか： C_3S 硬化体の微細構造に及ぼすアルカリの影響，セメント技術年報, Vol.25, pp.40-47, 1971
- 6) 白木亮司, 河合研至ほか：孔隙水とコンクリートの劣化, 社団法人 日本コンクリート協会 耐久性診断委員会報告書, pp.37-53, 1989