

論文 高炉セメントとフライアッシュを併用したコンクリートの塩害および中性化抵抗性に関する基礎的検討

三浦 健太^{*1}・上田 隆雄^{*2}・岩渕 宏美^{*3}・高野 剛^{*4}

要旨：産業副産物の有効利用や CO₂ 排出削減の観点から高炉スラグ微粉末やフライアッシュを多量に混和したコンクリートの活用が検討されている。そこで本研究では、高炉セメントとフライアッシュを併用したコンクリートについて、塩害および中性化に対する抵抗性を検討するとともに、細孔構造との相関性を調査した。この結果、高炉セメントにⅡ種フライアッシュを混和することで、無混和の場合より細孔直径が 50 nm 以上の細孔量が減少し、Cl⁻の見かけの拡散係数が顕著に低下したが、普通セメントにフライアッシュを混和した場合より中性化抵抗性能は低下した。

キーワード：フライアッシュ、高炉セメント、塩害、中性化、細孔径分布

1. はじめに

建設事業における環境負荷低減や、コンクリート構造物の耐久性向上の観点から、混合セメントの利用が拡大しているが、その中でも高炉セメントは最も利用機会の多いセメントと言える。これに対して、近年、特にマスコンクリートへの適用場面などで高炉セメントを用いたコンクリートで水和熱による温度応力や自己収縮に起因すると考えられる若材齢時におけるひび割れの発生が報告されている¹⁾。

一方でフライアッシュをコンクリート用混和材として用いた場合には、セメント代替材で利用することによる CO₂ 排出削減効果など、環境配慮型建設材料としての利点に加えて、フレッシュコンクリートの流動性向上、水和熱の低減、硬化後の水密性の向上、ASR の抑制効果などのコンクリートとしての物性改善効果も期待できることが報告されている²⁾。

高炉セメントを用いたコンクリートに混和材としてフライアッシュを混和した場合の諸特性については、いくつかの検討が報告^{1), 3)}されているが、このようなコンクリートの耐久性に関しては、不明な点も多く残されている。塩害に関しては、フライアッシュと高炉スラグ微粉末の相乗効果によってコンクリートの細孔組織が緻密化すれば、コンクリート中への塩化物イオン（以下、Cl⁻とする）浸透抵抗性が向上することが期待される。これに対して、ポズラン反応と潜在水硬性の進行によってコンクリート中の Ca(OH)₂ 含有量が顕著に低下した場合、細孔溶液の pH 低下に伴う鉄筋発錆限界 Cl⁻濃度の低下^{4), 5)}や、中性化抵抗性能の低下が懸念される。

そこで本研究では、高炉セメントを用いたコンクリ

ートにフライアッシュを混和した場合について、コンクリートの塩害抵抗性能と中性化抵抗性能を実験的に検討することとした。高炉セメントまたは普通セメントの基準配合に対して、フライアッシュの置換方法と種類を変化させた配合を用意し、塩害および中性化の促進試験結果と細孔構造の関係について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 コンクリート及びモルタルの配合

本実験で用いたコンクリートの配合を表-1 に示す。水結合材比 (W/B) は 55% で一定とし、フライアッシュ無混和で普通ポルトランドセメントを用いた N と高炉セメント B 種を用いた BB をそれぞれのシリーズにおいて基準配合として、これに対してセメント代替（内割）または細骨材代替（外割）でフライアッシュを混和した。内割混和の場合には、フライアッシュを単位セメント量の 20% 質量置換で混和し、外割混和の場合には、フライアッシュを単位細骨材量の 20% 容積置換で混和した。配合名は、Ⅱ種フライアッシュを内割混和したものをⅡIN、Ⅱ種とⅣ種フライアッシュを外割混和したものをそれぞれ、ⅡEX およびⅣEX とした。なお、表-1 に示すように、AE 減水剤は結合材（セメントと内割フライアッシュの合計）質量に対して 0.43% 添加とし、スランプを 9 cm で統一させるために、単位水量と細骨材率で調整を行った。また、モルタルの配合はコンクリートの配合から粗骨材を除いたものを用いた。

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：3210 cm²/g）および高炉セメント B 種（密度：3.02 g/cm³，比表面積：3780 cm²/g）を使用し、

*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 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）

*3 柏原市

*4 四国電力（株）土木建築部建設資源利用推進グループ（正会員）

表-1 コンクリートの配合

配合	W/B (%)	s/a (%)	Gmax (mm)	SL (cm)	Air (%)	単位量(kg/m ³)							
						C	W	S	G	FA II	FA IV	WRA	AEA
N	55	42	20	9±2	5±0.5	273	150	847	1088	-	-	1.16	0.0022
N II IN		38				210	144	793	1153	52	-	1.12	0.0052
N II EX		37				300	165	581	1145	126	-	1.28	0.0510
NIVEX		37				309	170	575	1131	-	118	1.32	0.0618
BB		42				269	148	828	1104	-	-	1.15	0.0108
BB II IN		38				206	142	775	1172	52	-	1.10	0.0181
BB II EX		37				296	163	566	1161	123	-	1.26	0.0562
BBIVEX		37				305	168	560	1148	-	115	1.30	0.0268

*WRA : AE 減水剤, AEA : AE 剤

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：2.33 g/cm³，比表面積：4150 cm²/g，強熱減量：1.8%，活性度指数：84（28日），100（91日））および、Ⅳ種フライアッシュ（密度：2.20 g/cm³，比表面積：1750 cm²/g，強熱減量：0.2%，活性度指数：76（28日），85（91日））を使用した。細骨材は大分県津久見市産石灰砕砂（表乾密度：2.68 g/cm³，F.M.2.80）を，粗骨材は大分県津久見市産石灰砕石（表乾密度：2.70 g/cm³，F.M.6.60）をそれぞれ使用した。

2.2 供試体の作製および養生

作製した供試体はφ100×200 mmの円柱コンクリートおよび細孔径分布測定用のφ50×100 mm円柱モルタルとした。すべての供試体は打設翌日に脱型し，20℃の恒温室中で28日間または91日間の水中養生を行った。

2.3 各種試験

養生が終了した円柱コンクリート供試体を用いて，圧縮強度試験，電気抵抗率測定，塩水浸漬試験および促進中性化試験を実施した。圧縮強度試験はJIS A 1108に従って材齢28日および91日の圧縮強度を測定した。

電気抵抗率は，91日間水中養生した円柱コンクリートの中央部分から切り出した厚さ50 mmの円盤を用い，川俣らの手法⁶⁾を参考にして二電極法により測定した。電極には供試体側面の大きさに合わせてφ100×1 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，供試体の相対する切断面2面に密着させた。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。

$$\rho = \frac{V}{I} \times \frac{S}{L} \quad (1)$$

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(cm²)， L ：両通電極間の距離(cm)

28日間水中養生を行った円柱コンクリートを用い，JIS

A 1153に準じて26週までの促進中性化試験およびJSCE-G 572-2007に準じて1年間の塩水浸漬試験を実施した。各供試体の暴露面以外はエポキシ樹脂で被覆し，促進中性化条件は，CO₂濃度5%，20℃，60%R.H.とし，塩水は10%NaCl溶液とした。塩水浸漬終了後は，コンクリート中の全Cl⁻濃度分布をJCI-SC4「硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法」に準じて測定した。

また，材齢91日まで封緘養生を行ったモルタル円柱供試体を用いて，真空中でアセトンに浸漬すること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とTG-DTA法による熱分析を行った。細孔径分布測定用の試料はモルタル供試体を5 mm角程度まで粉砕して作製した。一方，熱分析はモルタルを0.15 mmふるいを全通するまで粉砕後，Ca(OH)₂含有率を測定した。熱分析の際の昇温速度は10℃/minとし，室温から600℃まで加熱した。熱分析と細孔径分布の測定は同一試料に対して3回を行い，その平均値を測定値とした。

3. コンクリートの圧縮強度

材齢28日および91日の各配合コンクリートの圧縮強度と91日強度を28日強度で除した強度増加率を図-1に示す。普通セメントを用いたNシリーズと高炉セメントを用いたBBシリーズを比較すると，材齢に関わらず全体的にBBシリーズの方がやや大きな強度が発現しており，強度面で混合セメントとしての不利は見られない。また，Nシリーズ，BBシリーズともにⅡ種フライアッシュを内割混和したⅡIN配合は，材齢28日ではフライアッシュ無混和の場合より小さな強度となっているものの，他配合より強度増加率が高く，材齢91日では無混和の場合と同程度の強度を確保している。

Ⅱ種フライアッシュを外割で混和したⅡEX配合は，他配合に比べて大きな強度を示している。これは，セメントとフライアッシュを合わせた粉体量が多く，フィラー

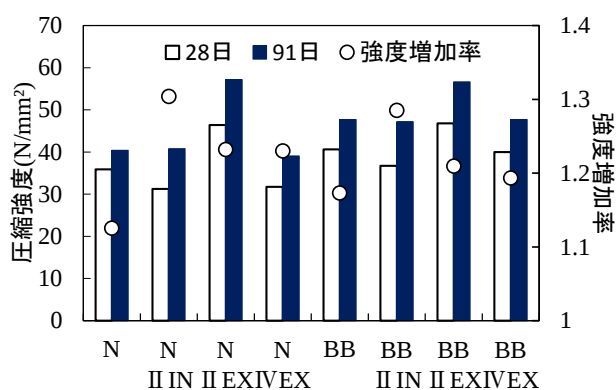


図-1 コンクリートの圧縮強度および材齢に伴う強度増加率

効果と材齢に伴うポズラン反応などの影響であると考えられるが、IV種フライアッシュを外割で混和した場合には、強度面での寄与はほとんど見られない。これは、IV種フライアッシュはII種フライアッシュと比較して比表面積が小さい粗粒灰であることから、フィラー効果と反応活性度がII種フライアッシュより小さいことが原因と考えられる。

BB シリーズにフライアッシュを混和した場合の強度増加率はNシリーズの場合と同程度であり、フライアッシュと高炉スラグ微粉末が共存することで反応が大きく阻害あるいは促進されることで強度が顕著に変化するような現象は認められなかった。

4. モルタルの細孔構造

材齢91日まで封緘養生したモルタル供試体の細孔径分布を図-2に示す。普通セメントを用いたNシリーズについては、フライアッシュを混和することによって、フライアッシュ無混和のNよりも総細孔量（棒グラフの高さ）は増加している。II種フライアッシュを内割混和したN II INは6～50 nmの細孔量が増加しているのに対して、同じII種フライアッシュを外割混和したN II EXは50～100 nmの細孔量が大きく減少し、3～6 nmの微細な空隙が増加することで、総細孔量が増加する結果となっている。このような細孔組織の緻密化はII種フライアッシュによるフィラー効果とポズラン反応に起因しており、図-1に示した強度の増進にも寄与していると考えられる。なお、フライアッシュの外割混和によるペースト量の増大も総細孔量増加の一因と考えられる。一方、IV種フライアッシュを外割混和した場合には、II種フライアッシュの場合と同様に、3～6 nmの微細な空隙の増加が見られるが、6～50 nmの空隙やそれ以上の大きさの空隙も増加する傾向にあり、フライアッシュ種類の違いが細孔構造に与える影響は大きいといえる。

高炉セメントを用いたBBシリーズは、Nシリーズに比

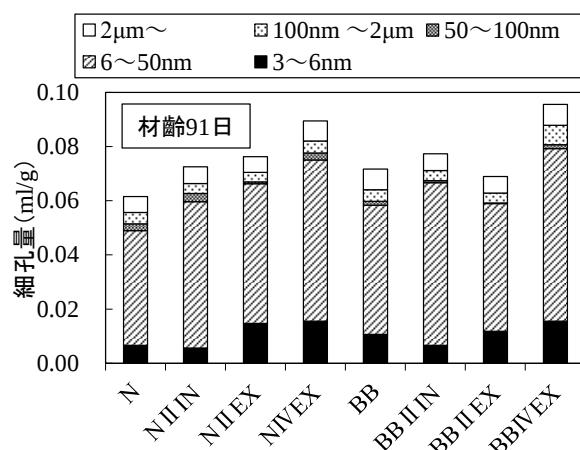


図-2 モルタル細孔径分布

べて全体的に50～100 nmの範囲の細孔量が減少しており、3～6 nmの範囲の微細な細孔量が増加している。このような細孔組織の緻密化の効果として、図-1に示したような強度の増進効果や、この後に示す各種イオン、水分、ガス等の浸透抵抗性の向上につながるものと考えられる。特にII種フライアッシュを外割混和したBB II EXについては、N II EXよりも総細孔量が減少しており、圧縮強度では大きな違いは見られなかったものの、物質移動抵抗性能には高炉セメントとフライアッシュを組み合わせることの優位性が発揮されるものと予想される。これに対して、IV種フライアッシュを外割混和したBB IV EXは、N IV EXに比べて50～100 nmの空隙は減少しているものの、総細孔量は増加している。

5. 塩化物イオン浸透試験

1年間の塩水浸漬試験実施後におけるコンクリート中の全Cl⁻濃度分布を図-3に、この全Cl⁻濃度分布にフィックの拡散則の解を近似させて得られたCl⁻の見かけの拡散係数と、前述したモルタルの50 nm～2 μm細孔量およびコンクリートの電気抵抗率との関係を図-4に示す。

図-3によると、普通セメントを用いたNシリーズに比べて高炉セメントを用いたBBシリーズは顕著にCl⁻の浸透を抑制しており、Cl⁻浸透深さ、コンクリート表面付近のCl⁻濃度ともに小さくなっている。また、フライアッシュ混和の効果も大きく、高炉セメントとフライアッシュを組み合わせることで高炉セメント単独使用の場合よりもさらにCl⁻の浸透を抑制できることがわかる。一方、Nシリーズにおいても、フライアッシュ混和の影響は大きく、N II INとN IV EXのCl⁻濃度分布は同様の曲線となっており、Cl⁻浸透抑制効果は同程度であったといえる。最もCl⁻の浸透が遅れた配合はN II EXであり、セメント種類によらずII種フライアッシュを外割で混和することでCl⁻浸透抵抗性能は顕著に向上している。

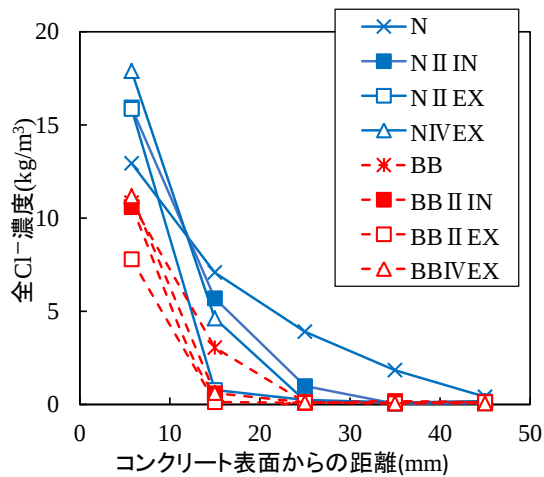


図-3 コンクリート中の全 Cl^- 濃度分布

図-4（上図）によると、モルタルとコンクリートの違いはあるものの、既往の研究⁷⁾でも指摘されているように、モルタルの50 nm～2 μm の細孔量と Cl^- の見かけの拡散係数との相関関係は高い。特にBBシリーズ内での見かけの拡散係数の大小関係と50 nm～2 μm の細孔量の大小関係はよく一致している。ただし、Nシリーズの中でのフライアッシュ混和の有無の比較や、NシリーズとBBシリーズとの比較を行うと、傾向が異なる部分も見られる。これは、 Cl^- の拡散現象は水銀圧入法で測定できる細孔組織のみで特定できないためと考えられる。そこで、細孔の屈曲度等との相関も指摘⁸⁾されている電気抵抗率との相関関係（図-4下図）を見ると、セメント種類およびフライアッシュ混和の有無等によらず、 Cl^- の見かけの拡散係数が小さいほど大きな電気抵抗率を示している。電気抵抗率はコンクリートの含水率によって大きく変動するため、その評価には注意が必要であるが、短時間で結果が得られることから、特に Cl^- の浸透が遅い本研究のような配合条件のコンクリートの拡散係数推定に有効な手法といえる。

土木学会コンクリート標準示方書では、 Cl^- の見かけの拡散係数 D_{ap} の設計値を以下の式により算出できている。

(a)普通ポルトランドセメントの場合

$$\log_{10} D_{ap} = 3.0(W/C) - 1.8 \quad (2)$$

(b)高炉セメントB種相当の場合

$$\log_{10} D_{ap} = 3.2(W/C) - 2.4 \quad (3)$$

(c)フライアッシュセメントB種相当の場合

$$\log_{10} D_{ap} = 3.0(W/C) - 2.9 \quad (4)$$

そこで、上式で算出した値を予測値として、今回得られた実測値との比較を図-5に示す。なお、NとBB配合の予測値はそれぞれ(2)式および(3)式を用い、それ以外の配合は(4)式を用いて算出した。この際、フライアッシュの内割、外割の区別や種類の違いは考慮せず、すべてフラ

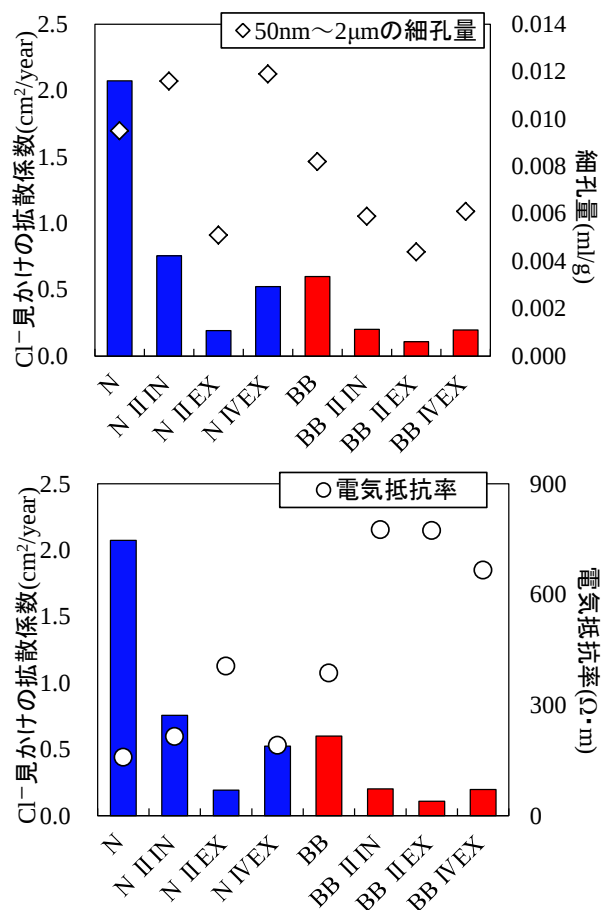


図-4 Cl^- の見かけの拡散係数と細孔量および電気抵抗率の関係

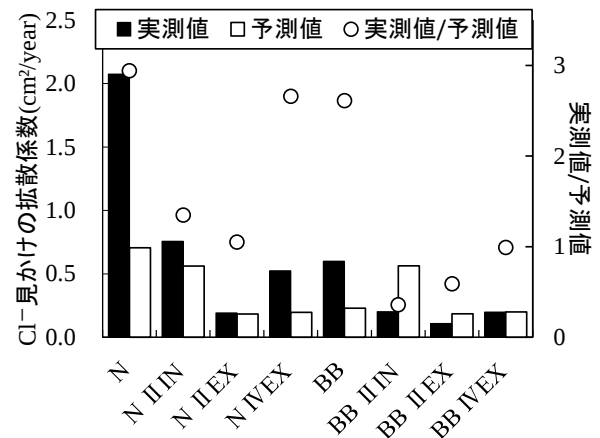


図-5 Cl^- 見かけの拡散係数の実測値と予測値の比較

イアッシュセメントの一部であると考えて計算した。これによると、N、N IVEX、BBは実測値が予測値の3倍程度となり、II種フライアッシュを混和した配合は実測値が予測値に近い値かそれより小さくなった。今回実施したのは促進試験であり、実環境と傾向は異なると思われるが、混和材を用いたコンクリートの拡散係数の予測を行う場合には、無混和の場合とは予測精度の点で大きく傾向が異なる場合もあるため、注意が必要である。

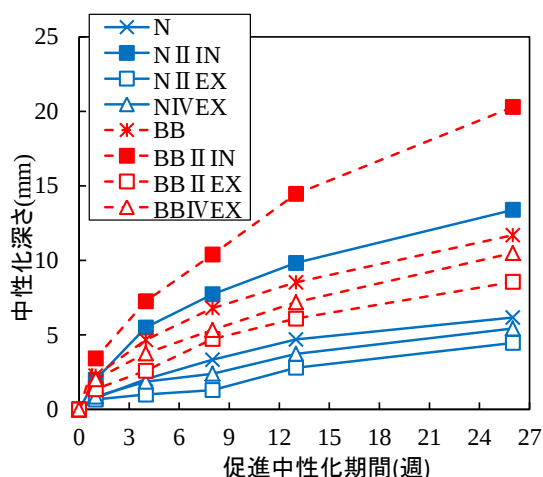


図-6 中性化深さの経時変化

6. 中性化試験

26 週間の促進中性化実施中の中性化深さの経時変化を図-6 に、促進中性化試験で得られた各配合コンクリートの中性化速度係数と、モルタルの $50\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の細孔量およびモルタルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率との関係を図-7 に示す。図-6 によると、全体的な傾向として、一定の促進中性化期間に対する BB シリーズの中性化深さは N シリーズより大きくなっている。セメント種類として高炉セメントのような混合セメントを用いた場合には、普通セメントを用いたコンクリートに比べて含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が低下するため、中性化抵抗性は低下する。これに対して、混和材としてフライアッシュを添加した場合、N シリーズ、BB シリーズともに、内割混和で中性化速度が大きく、外割混和で中性化速度が抑制される結果となっている。この結果より、コンクリートの中性化抵抗性はセメント量の影響を強く受け、外割混和のようにセメント量が確保される場合であれば、混和材の添加により中性化抵抗性能の向上が可能であることがわかる。

図-7 によると、各配合の中性化速度係数は $50\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の細孔量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率双方の影響を受けており、どちらの影響が卓越するかは、ケースによって異なるようである。例えば、N II IN と N IV EX、あるいは BB II IN と BB IV EX の細孔量はほぼ同程度となっているが、中性化速度係数には大きな差がある。これは、フライアッシュ内割混和配合である N II IN あるいは B II IN の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率が低いためと考えられる。これに対して、N シリーズあるいは BB シリーズの中で最も中性化速度係数が小さいのは II 種フライアッシュを外割混和した N II EX あるいは BB II EX である。これらはポゾラン反応の進行により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率は最も低いものの、細孔量も最も小さくなっており、この場合は細孔量の影響が卓越したものと考えられる。また、フライアッシュ外割混和配合である N II EX と N IV EX を比較すると、ポゾラン反応活

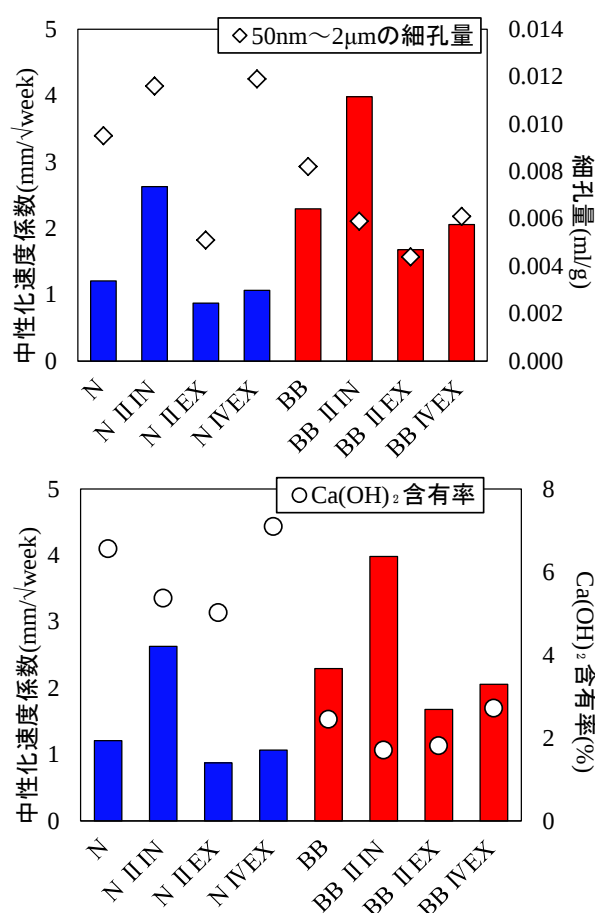


図-7 中性化速度係数と細孔量
および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率の関係

性度が高い II 種フライアッシュを混和した N II EX の方が細孔量は小さいが、中性化速度係数はほぼ同程度である。これは、N II EX の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がポゾラン反応により消費されたことによる中性化促進効果により、細孔組織の緻密化による中性化抑制効果が相殺されたものと考えられる。N シリーズと BB シリーズを比較すると、細孔量の観点からは高炉セメントとフライアッシュを組み合わせた BB シリーズの方が緻密であるが、BB シリーズはセメント量が少ない上でポゾラン反応と潜在水硬性により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が顕著に低いため、結果として細孔構造での利点があるにも関わらず N シリーズよりも中性化速度係数が大きくなっているものと考えられる。

土木学会コンクリート標準示方書では、中性化速度係数 b の設計値を以下の式により算出できるとしている。

$$b = -3.57 + 9.0(W/B) \quad (5)$$

ここに、 W/B : 有効水結合材比 $= W/(C_p + k \cdot A_d)$

C_p : 単位体積当たりのポルトランドセメントの質量

A_d : 単位体積当たりの混和材の質量

k : 混和材の種類により定まる定数

フライアッシュの場合 : $k = 0$

高炉スラグ微粉末の場合 : $k = 0.7$

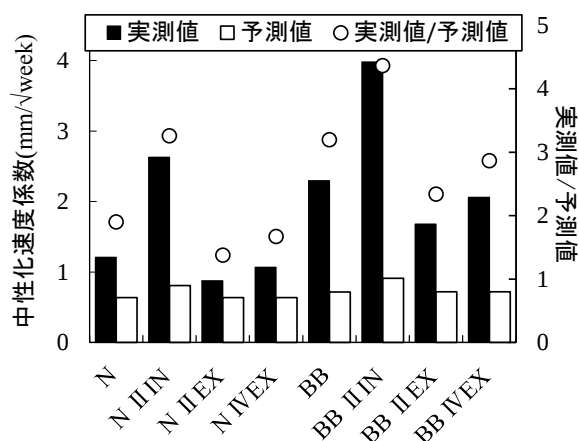


図-8 中性化速度係数の実測値と予測値の比較

上式で算出した値を予測値として、今回得られた実測値との比較を図-8に示す。なお、BBシリーズについては、高炉セメントB種の内訳として普通ポルトランドセメントが65%と高炉スラグ微粉末が35%の割合で混合されたものと仮定して式(5)を適用した。図-8によると、すべての予測値は実測値よりも小さくなっているが、これは、式(5)は実構造物の設計で適用されることを想定しているのに対して、本実験は実環境とは環境条件が異なる促進試験であるためである⁹⁾。促進試験結果を用いてコンクリートの中性化抵抗性能を評価する場合、実環境に対する促進倍率を検討する必要があるが、図-8に示したように、促進試験による実測値/予測値の値は配合によって大きくばらついている。式(5)では、本研究のように多量の混和材を用いたコンクリートの評価は難しいという可能性もあるが、今回のような28日間水中養生後の促進中性化試験では、ポズラン反応が進む前から厳しい中性化作用を受けることになり、多量に混和材を用いたコンクリートに関しては、実際よりも過剰に中性化抵抗性が低い結果が出ているものと推察される。このような促進試験の適切な実施方法を検討するとともに、実環境でのデータを蓄積することで、促進倍率推定の精度向上とそれに伴う促進試験の有効利用が可能となるものと考えられる。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 本研究で用いた配合条件では、高炉セメントを用いたコンクリートに混和材としてフライアッシュを添加することにより、普通セメントの場合と同程度の強度増進効果が認められた。
- (2) モルタルの細孔径分布測定結果より、高炉セメントを用いたコンクリートにフライアッシュを混和することで普通セメントを用いた場合よりも緻密な細孔構造が得られ、これに伴って Cl^- の見かけの拡散係数

が低下した。また、混和材を多量に使用した緻密なコンクリートの Cl^- 見かけの拡散係数の推定指標としてコンクリートの電気抵抗率が有効であることがわかった。

- (3) 促進中性化試験によって得られる中性化速度係数はモルタルの熱分析で測定された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率との相関が高く、フライアッシュ混和の有無にかかわらず、高炉セメントを用いたBBシリーズの中性化速度係数は普通セメントを用いたNシリーズの場合より大きくなった。ただし、最も緻密な細孔構造が得られたII種フライアッシュを外割混和した配合は、ポズラン反応によって比較的低い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率にもかかわらず、同じセメントを用いた配合の中では中性化速度係数は最も小さくなった。

参考文献

- 1) 檀原弘貴，添田政司，大和竹史，橋本紳一郎：高炉セメントとフライアッシュを使用したコンクリートの乾燥収縮および諸特性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp. 340-345，2011.
- 2) 土木学会：コンクリートライブラリー132 循環型社会に適合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) 松家武樹，堺孝司，鈴木康範，福留和人：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を用いたローカーボンコンクリートの諸特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.32，No.1，pp.185-190，2010.
- 4) 上田隆雄，田中慎吾，進藤義勝，七澤 章：フライアッシュの混和が塩害によるセメント硬化体中の鉄筋腐食環境に与える影響，土木学会論文集 E，Vol.66，No.3，pp.255-267，2010.7
- 5) 上田隆雄，児島多恵，進藤義勝，七澤 章：フライアッシュの混和がモルタル中の鉄筋腐食発生に与える影響，コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集，Vol. 10，pp. 317-322，2010.10
- 6) 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
- 7) 羽原俊佑：コンクリート構造とその物性(わかりやすいセメント科学)，セメント協会，pp. 78-104，1993.3
- 8) 皆川 浩，久田 真，榎原彩野，齋藤佑貴，市川聖芳，井上浩男：コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究，土木学会論文集 E，Vol. 66，No. 1，pp. 119-131，2010.3
- 9) 佐伯竜彦，大賀宏行，長瀧重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測，土木学会論文集 No. 414，V-12，pp. 99-108，1990.2