

論文 改質フライアッシュを混和したコンクリートの中性化抵抗性に及ぼす水中養生期間の影響

三島 剛^{*1}・佐藤 嘉昭^{*2}・上田 賢司^{*3}・大谷 俊浩^{*4}

要旨：本研究では、養生期間が改質フライアッシュコンクリートの中性化速度係数に及ぼす影響を検討するとともに、モルタルによる詳細な検証を行った。その結果、改質フライアッシュを混和した場合、無混和に比べて、材齢 28 日では同程度の強度および中性化速度係数となるが、材齢 1 年では強度の増進が高いものの中性化速度係数は同程度であること、フライアッシュの混和に関わらず養生期間の増加とともに強度に対する中性化速度係数の比が大きくなる傾向を示すこと、モルタルの中性化速度係数はコンクリートよりも小さいが、相関性が高く、モルタルの結果からコンクリートの中性化抵抗性の推定が可能であることを示した。

キーワード：改質フライアッシュ、ポゾラン反応、圧縮強度、中性化速度係数、細孔量

1. はじめに

産業廃棄物であるフライアッシュ（以下、FA）は、流動性の改善や長期的な組織の緻密化により、コンクリートの耐久性の向上が期待できる材料である。しかしながら、FA コンクリートの中性化抵抗性については明確になっておらず、JIS に規定されている促進中性化試験ではポゾラン反応が十分に進行する以前に試験が行われており、FA コンクリートを評価するのに不十分と考えられる。

筆者らは、これまで筆者らが開発した強熱減量を 1% 以下にした改質 FA（Carbon-free Fly Ash, 以下 CfFA）を使用し、水中養生期間を 28 日間および 1 年間のコンクリート供試体を用いて促進中性化試験を行い、CfFA のポゾラン反応が中性化抵抗性に及ぼす影響について検討を行っている。その結果、促進中性化試験で求められる CfFA コンクリートの中性化速度係数は、CfFA 置換率に関わらず、水中養生 28 日の圧縮強度で表すことができることを明らかにしたが、水中養生を 1 年間行なった CfFA コンクリートの中性化速度係数は、水中養生 28 日の値とほとんど変わらない結果が得られた¹⁾。そこで、コンクリートで養生期間が中性化抵抗性及びその影響を再検討するとともに、その検証のために、養生期間を若材齢から長期まで変化したモルタルによる中性化試験および細孔径分布の測定を行った。

なお、コンクリートの中性化試験における養生期間 28 日の実験データは既に報告したものである¹⁾。

2. 実験（コンクリート）

2.1 実験計画

本研究においては、強度寄与率 k を用いて、材齢28日に

おける圧縮強度がほぼ同一の値となるような CfFA コンクリートの W/C を設定した。評価試験として圧縮強度試験および促進中性化試験を行うことにした。表-1 に試験項目および試験方法を示す。本実験では促進中性化試験を、気中養生を開始した材齢28日とポゾラン反応が進行した材齢1年で行った。養生方法は、所定の材齢まで水中養生を行い、促進開始までの気中養生期間を4週間とした。

2.2 使用材料および調合

表-2 に使用材料を、表-3 に調合を示す。基準コンクリートの W/C は 45%、55%、65% の 3 水準とした。CfFA の置換率を 0%、20% の 2 水準とし、W/C 55% の調合においてのみ CfFA の置換率 10% を追加した 3 水準で実験を行った。CfFA を混和した調合は、筆者らのこれまでの研究の結果²⁾ から強度寄与率を 0.3 として $W/C' (C' = C + k \cdot CfFA)$ を基準と同一になるようにした。なお、目標スランプは

表-1 試験項目および試験方法

試験項目	測定方法	試験材齢・乾燥開始材齢
スランプ	JIS A 1101	-
空気量	JIS A 1128	-
単位容積質量	JIS A 1116	-
圧縮強度	JIS A 1108	7・28・91 日・1 年
促進中性化	JIS A 1153	28 日・1 年乾燥開始

表-2 使用材料

種類	記号	使用材料および物性値
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度：3.16g/cm ³
混和材	CfFA	改質フライアッシュ 密度：2.21g/cm ³ 強熱減量：0.75% 比表面積：3404cm ² /g
細骨材	S	山砂 表乾密度：2.61g/cm ³ 吸水率：2.82%
粗骨材	G	硬質砂岩碎石 表乾密度：2.61g/cm ³ 吸水率：2.82%
水	W	上水道水

*1 大分大学大学院 工学研究科博士後期課程環境工学専攻 修士（工学）（学生会員）

*2 大分大学 工学部福祉環境工学科建築コース教授 工博（正会員）

*3 （株）ゼロテクノ 博士（工学）（正会員）

*4 大分大学 工学部福祉環境工学科建築コース准教授 博士（工学）（正会員）

表-3 調査およびフレッシュ性状（コンクリート）

調査	W/C' (%)	W/C (%)	CfFA /B (%)	W/B*1 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)					AD*2 (%)	空気量調整剤*3	練り上がり温度 (°C)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位容積質量 (t/m³)
						C	CfFA	W	S	G						
PL45	45	45.0	0	45.0	46.8	393	0	177	780	919	0.70	2A	29.0	19.5	4.9	2.27
FA45-20	45	48.5	20	38.8	44.0	365	91	177	696	919	0.70	3.25A	29.0	17.4	4.6	2.26
PL55	55	55.0	0	54.9	48.4	324	0	178	831	919	0.25	1A	27.0	19.1	4.7	2.26
FA55-10	55	57.0	10	51.3	47.8	307	34	175	813	919	0.25	1A	28.0	18.9	5.0	2.26
FA55-20	55	59.2	20	47.4	47.0	292	73	173	788	919	0.25	1.5A	28.0	17.8	4.7	2.25
PL65	65	65.0	0	65.0	50.2	277	0	180	880	903	0.25	0.5A	27.0	18.5	4.7	2.26
FA65-20	65	70.0	20	55.9	48.4	249	62	174	831	919	0.25	1A	27.0	20.2	4.6	2.24

*1: B=C+CfFA *2: AE 減水剤標準形(1種), W/C' 45%シリーズのみ AE 減水剤標準形(1種)(高機能タイプ)を使用 *3: 1A=B×0.001

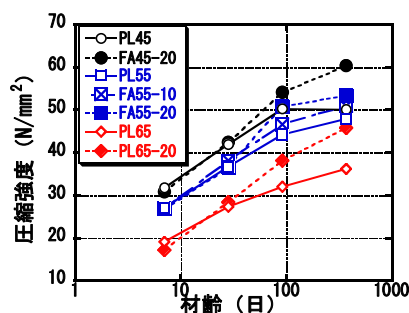
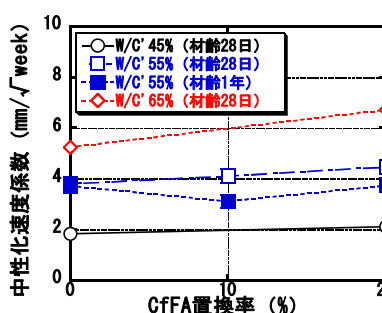
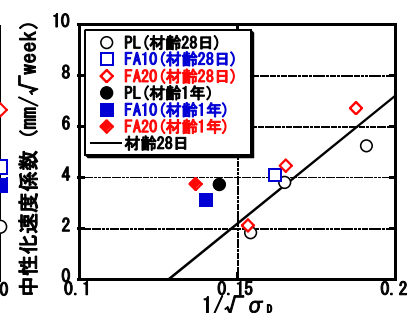


図-1 圧縮強度試験結果

図-2 CfFA 置換率と
中性化速度係数の関係図-3 乾燥開始時の圧縮強度の
平方根の逆数と中性化速度係数の関係

18±2.5cm, 目標空気量は4.5±1.5%としている。練混ぜには強制2軸ミキサを用い, 練混ぜ時間はすべての材料を投入後1分間とした。

2.3 実験結果および考察

(1) フレッシュ性状

表-3にフレッシュ性状の測定結果を示す。基準の調査とCfFAを混和した調査において混和剤の使用量を同一としたが, W/C'55%および65%ではCfFAを混和することで流動性が改善され, 単位水量を低減することで目標スランプを満足した。空気量については, CfFAを混和することで空気量調整剤添加率が若干上昇した。

(2) 圧縮強度試験

図-1に圧縮強度の経時変化を示す。材齢7日では, CfFAを混和した調査の圧縮強度がCfFA無混和の基準コンクリートより若干低い値を示すが, 材齢28日において, すべての調査で基準コンクリートの調査と同程度の強度発現がみられた。このことから, CfFAの強度寄与率が適していたことがわかる。材齢91日以降はCfFAの置換率が高いほど強度の増進も大きくなっており, ポズラン反応が進行しているものと考えられる。

(3) 促進中性化試験

一般に中性化深さは時間の平方根に比例して進行し, $\sqrt{t}$ 則の関係が成り立つと言われている³⁾。本研究では中性化深さと促進期間の平方根の関係より得られる近似直線の傾きを中性化速度係数とした。図-2にCfFA置換率と中性化速度係数の関係を示す。中性化速度係数に及ぼす置換率の影響について, 中性化速度係数は内割では置換率の増加に伴い増加し, 外割では置換率が増加してもほ

とんど無混和と変わらない⁴⁾, もしくは低減される⁵⁾ことが報告されている。本実験では水中養生期間28日の供試体における試験結果において, 基準コンクリートと比較した場合, W/C'65%のCfFA置換率20%の調査は若干大きくなるが, それ以外は基準コンクリートと変わらない結果である。また, 1年間養生した供試体でも28日と比較すると若干の低下はみられるが, CfFAを混和しても基準コンクリートと中性化速度係数は変わらなかった。

筆者らの既往の実験結果は, 促進中性化試験で求められるCfFAコンクリートの中性化速度係数は, CfFA置換率に関わらず, 乾燥開始時の水中養生28日の圧縮強度で表すことができる¹⁾ことを示している。図-3に乾燥開始時の圧縮強度(記号: σ_D)と中性化速度係数の関係を示す。図の横軸の圧縮強度は, 中性化速度係数との関係を平方根の逆数で示している⁶⁾。水中養生28日の結果は若干のばらつきはみられるが相関関係が確認できる。土木学会⁷⁾では, FAは中性化速度係数の低減には全く貢献せずW/Cで決まると示されており, 日本建築学会⁸⁾では, FAを用いても強度が同じであれば同程度の中性化速度係数であることが示されている。本実験ではFAの強度寄与率を用いたことで基準コンクリートと同程度の強度となり, 基準コンクリートと変わらない中性化速度係数が得られることから, 日本建築学会の傾向と同様の結果となった。水中養生1年の試験結果は水中養生28日の回帰直線上に乗らず, 材齢の進行により圧縮強度の増進は確認できるが, 中性化速度係数の低減は強度ほどみられない。したがって, コンクリートでは中性化抵抗性に対するポズラン反応による明確な影響はみられなかった。

3. 実験（モルタル）

3.1 実験計画

コンクリート実験では、水中養生期間 28 日および 1 年の供試体にて促進中性化試験を行ったが、養生期間の違いが中性化抵抗性に及ぼす影響は明確には認められなかった。しかしながら、既往の研究では、養生期間を長くすることで促進中性化試験による中性化抵抗性が向上するという知見が報告されている⁴⁾。

そこで本実験では、より多くの供試体が作製可能なモルタル供試体を用いて、若材齢から 1 年まで養生期間を変えた促進中性化試験を行うことを計画し、CfFA の混和がモルタルの中性化抵抗性に及ぼす影響を検討した。同時に圧縮強度試験および中性化抵抗性と組織の緻密化の関係を明確にするために、細孔径分布の測定を行った。

3.2 使用材料および割合

使用材料はコンクリートと同様のものを使用した。表-4 に割合を示す。モルタルの割合はコンクリートの割合から粗骨材を取り除いたもので、混和剤は使用していない。割合は、W/C'45, 55, 65%の 3 水準、CfFA 置換率 0%, 10%, 20%の 3 水準を組み合わせた計 9 水準とし、CfFA の強度寄与率をコンクリートと同じ 0.3 とした。

3.3 実験方法

表-5 に実験項目を示す。

圧縮強度試験用供試体はφ50×100mm 円柱供試体を用い、圧縮強度試験終了後の供試体中心部から小片を採取し、アセトンで水和の進行を停止させたものを細孔径分布測定用試料として用いた。また、促進中性化試験用供試体は 40×40×160mm 角柱供試体を使用した。各供試体は材齢 1 日で脱型後、所定の材齢まで水中養生を行った。促進中性化試験条件は、所定の水中養生期間終了後、コンクリートと同様に 28 日間 20℃・60%R.H.の恒温恒湿室内で乾燥した後に実施した。なお、供試体数は各水準で 2 体とし、底面の 1 面からの中性化の進行を測定するように、その他の全ての面をシールした。

細孔径は、水銀圧入法で測定した。

3.4 実験結果

(1) 圧縮強度試験

図-4 に圧縮強度試験結果を示す。図中の線は、測定結果のばらつきによる影響を排除するため、材齢 1 年までの実測値のデータを用いて双曲線関数で近似し、そのデータを使用することにした。なお、ばらつきの大きい FA55-10 および PL65 の材齢 28 日のデータは近似式を求めるときに除外した。モルタル実験では、コンクリートと同じ強度寄与率 0.3 を用いたが、ほぼ基準モルタルと同程度の強度が得られた。材齢 1 年では CfFA を混和した割合は基準の割合より高い値を示した。

(2) 促進中性化試験

コンクリートと同様に $\sqrt{t}$ 則を用いて、中性化速度係数を求めた。水中養生期間と得られた中性化速度係数の関係を図-5 に示す。養生期間が長くなるにつれて、中性化速度係数は小さくなっている。CfFA の影響については、W/C'ごとにばらつきがみられ、明確な傾向はみられなかったが、基準モルタルと同等の中性化抵抗性を示していると考えられる。

(3) 細孔径分布の測定

図-6 に全細孔量の経時変化を示す。全細孔量の径の範囲は30nm~60μmである。基準モルタルの全細孔量は、材

表-4 割合およびフレッシュ性状（モルタル）

種類	W/C' (%)	W/C (%)	CfFA /B (%)	W/B (%)	単位量 (kg/m³)				15 打 フロー (mm)	空気 量 (%)
					C	CfFA	W	S		
PL45	45	45.0	0	45.0	664	0	299	1282	202	1.0
FA45-10	45	46.5	10	41.8	643	71	299	1214	200	1.5
FA45-20	45	48.4	20	38.7	617	154	299	1138	185	1.8
PL55	55	55.0	0	55.0	543	0	298	1383	234	1.3
FA55-10	55	56.8	10	51.1	517	57	293	1349	229	1.2
FA55-20	55	59.2	20	47.3	491	123	290	1302	234	0.3
PL65	65	65.0	0	65.0	460	0	298	1451	248	0.9
FA65-10	65	67.2	10	60.4	437	49	293	1426	247	0.4
FA65-20	65	69.9	20	56.0	413	103	289	1393	245	0.2

表-5 実験項目

実験概要	供試体および材齢
圧縮強度試験	φ50×100mm 材齢 3, 7, 14, 28, 91 日, 1 年
促進中性化試験	40×40×160mm 材齢 3, 7, 14, 28, 91 日, 1 年 中性化促進期間 7, 28, 56, 91, 182 日
細孔径分布の測定	圧縮強度の供試体から採取 材齢 28, 91 日, 1 年 (W/C' 55%のみ 材齢 3, 7, 14 日を実施)

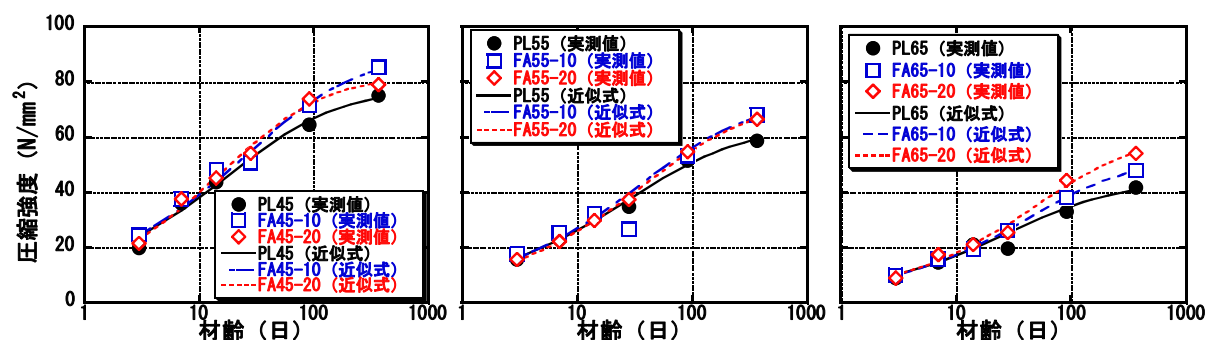


図-4 圧縮強度試験結果

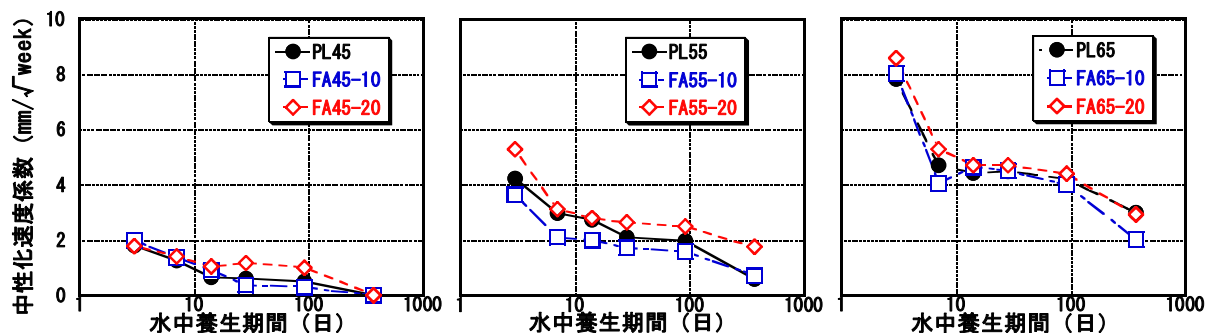


図-5 水中養生期間と中性化速度係数の関係

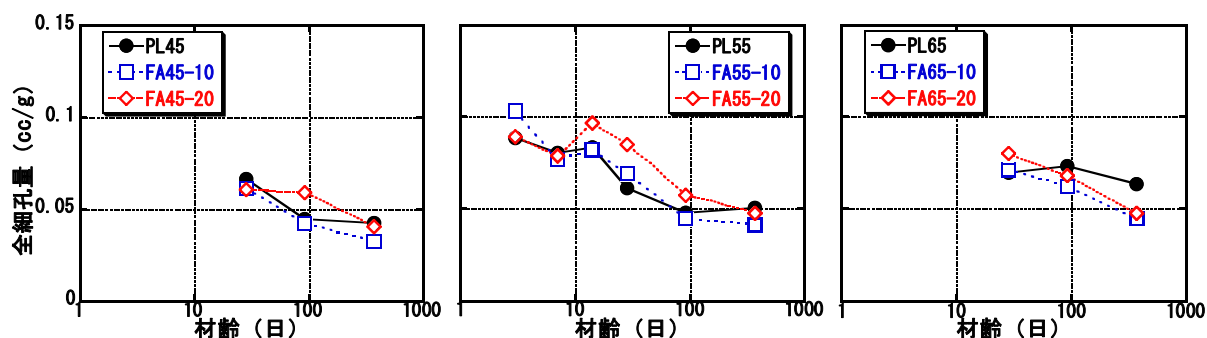


図-6 全細孔量の経時変化

齢91日と材齢1年を比較しても大きな差はみられなかった。しかし、CfFAを混和した全調合では、材齢91日から材齢1年にかけて全細孔量が減少している。これは、ポズラン反応により緻密化していると考えられ、置換率20%のほうより顕著に表れている。

4. 考察

4.1 細孔量と圧縮強度

図-7に全細孔量と圧縮強度の関係を示す。両者には高い相関がみられ、PLとCfFAを比較しても大きな差はみられないことから、細孔量が圧縮強度を決定する主要因ということがわかる。

4.2 細孔量と中性化速度係数

黄ら⁴⁾は材齢28日では50nm～10 μ m(直径)の細孔量の増加に伴い中性化深さは増大する結果を示している。そこで、図-8に同範囲50nm～10 μ mの細孔量と中性化速度係数の関係を示す。本実験では、両者には相関性はみられるがばらつきが大きい結果となった。これは、本実験では細孔量の測定を行った試料は所定の材齢まで水中養生を行った供試体から採取しているが、促進中性化試験を行う供試体は所定の材齢まで水中養生を行ったあと、28日間の気中養生をすべての材齢で行っている。そのため、細孔や組織の変化が材齢に応じて大きく異なっており、若材齢時では特に水和の進行や乾燥による影響を大きく受けていると考えられる。

図-9に養生条件が同一である材齢別に細孔量と中性

化速度係数の関係を示す。水中養生6か月では空隙量は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見出せない⁴⁾との報告があるが、本実験では各材齢で相関がみられ、養生期間が長くなるにつれて両者の関係が緩やかになる結果が得られた。

4.3 圧縮強度と中性化速度係数

図-10に乾燥開始時の圧縮強度の平方根の逆数と中性化速度係数の関係を示す。図中の線は、各材齢の回帰式を示しており、材齢ごとにばらつきは大きいものの、既往の研究と同様に直線関係で表すことができる。CfFAの影響をより詳細にみるため材齢別にPLとCfFAの比較を行った。図-11に一例を示すが、材齢3日から材齢14日まではPLとCfFAは同一の関係であるが、材齢28日以降になるとPLの回帰式とCfFAの回帰式の差が大きくなることからわかる。そこで、PLの回帰式に対して、同一強度におけるCfFAの中性化速度係数の実測値のデータとの差を残差として求めた。その残差の平均値と養生期間の関係を図-12に示す。材齢の進行により残差の平均が大きくなることから、CfFAを混和した調合は基準に対して組織の緻密化によって明らかに強度が増進するものの中性化抵抗性に関しては改善効果が認められなかったことが明らかになった。この理由については、FAのポズラン反応開始時期は養生温度20℃では材齢28日以降であり⁹⁾、CfFAのポズラン反応の進行による影響と考えられる。すなわち、ポズラン反応により水酸化カルシウムが消費されるためpHが低下する⁴⁾ことや促進中

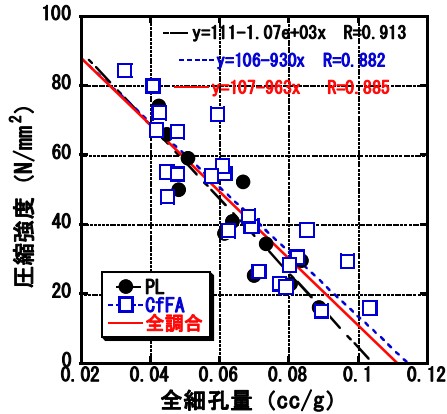


図-7 全細孔量と圧縮強度の関係

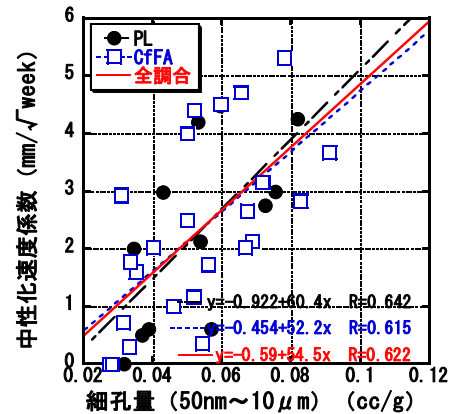


図-8 細孔量と中性化速度係数の関係

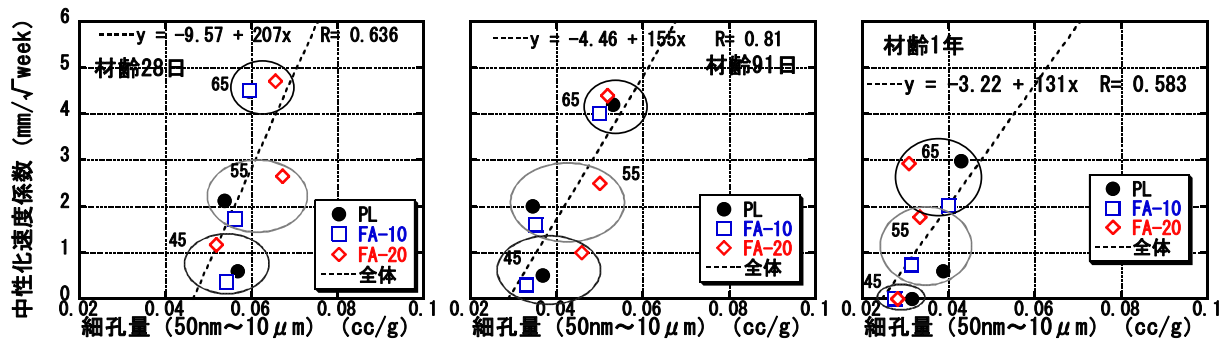


図-9 材齢別の細孔量と中性化速度係数の関係

性化試験で規定されている前乾燥の影響などが考えられるが、現時点ではこのことを確認するだけの実験や既往のデータは得ておらず、今後の検討課題としたい。現状の中性化抵抗性の評価では、FA コンクリートは必ずしも良い結果とはならないが、FA コンクリートは中性化は進行するが基準コンクリートと比較して酸素透気係数は著しく抑制される結果が得られており¹⁰⁾、また、塩化物イオンの遮断効果についても、FA コンクリートは基準コンクリートよりも優れている¹¹⁾など、中性化試験だけでFA コンクリートの耐久性を評価するのは難しいと考えられる。

4.4 コンクリートとモルタルの比較

図-13 にコンクリートおよびモルタルの中性化速度係数の関係を示す。両者に高い相関がみられるが、モルタルよりコンクリートの方が中性化速度係数が大きい。これは、空気量がコンクリートの4.6~5.0%に対してモルタルが0.2~1.8%と小さいことや粗骨材周囲の遷移帯組織が粗いこと¹²⁾が考えられる。しかしながら、コンクリートとモルタルで得られる中性化速度係数は異なるがモルタルの結果からコンクリートの推定が可能であると考えられる。

5. まとめ

養生期間を変化させた改質フライアッシュを混和し

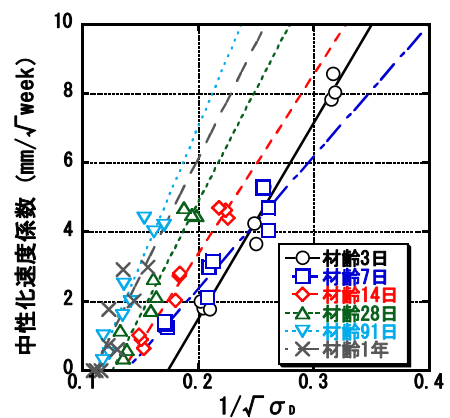


図-10 乾燥開始時の圧縮強度の平方根の逆数と中性化速度係数の関係

たコンクリートおよびモルタルで促進中性化試験を行った結果、本実験の範囲内で、以下の知見が得られた。

- 1) 材齢28日では、CfFAの強度寄与率を用いることで基準と同程度の強度および中性化速度係数が得られ、圧縮強度と中性化速度係数には高い相関がみられる。
- 2) 材齢1年では、CfFAの混和により強度増進が基準より大きい、その強度増進に比べて中性化速度係数は低下しておらず、ポゾラン反応による中性化抵抗性の改善効果は認められなかった。
- 3) 基準とCfFAを混和した調合は、材齢が進行しても

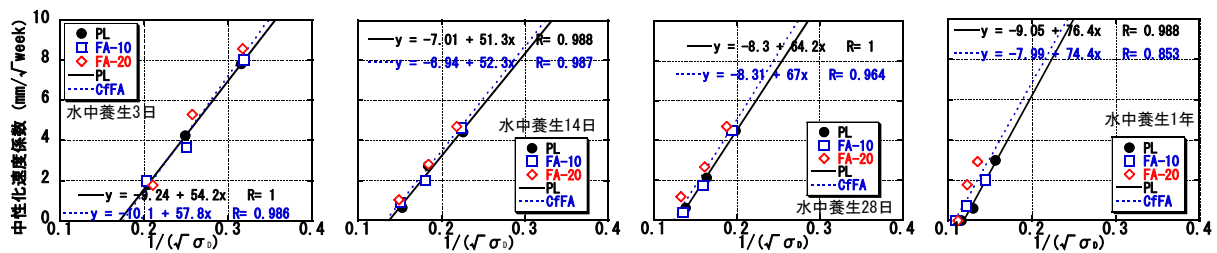


図-11 材齢別の PL と CFFA の関係 (一例)

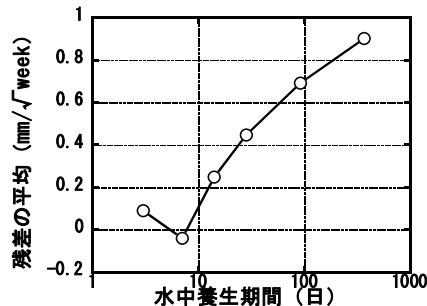


図-12 FA の残差の平均と水中養生期間の関係

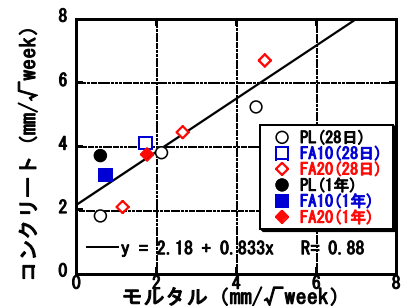


図-13 コンクリートおよびモルタルの
中性化速度係数の関係

圧縮強度と全細孔量に高い相関がみられる。

- 4) コンクリートとモルタルで得られる中性化速度係数は異なるが、モルタルの結果でコンクリートの中性化速度係数の推定が可能である。

謝辞

本研究は、大分大学 VBL プロジェクト研究「研究課題：低炭素社会の実現を目指した汎用型長寿命コンクリートの製造技術の確立（平成 21～25 年度）」研究代表：大谷俊浩」の支援を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) 伊藤七恵ほか：改質フライアッシュを用いたコンクリートの炭酸化に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，No.1，pp.406-413，2012
- 2) 伊藤七恵ほか：高品質フライアッシュを用いたコンクリートの調査設計に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.167-172，2011
- 3) 日本建築学会：フライアッシュを使用するコンクリートの調査設計・施工指針・同解説，2007
- 4) 黄光律ほか：フライアッシュを大量混和したコンクリートの中性化抵抗性に及ぼすポゾラン反応の影響，日本建築学会構造系論文集，No.531，pp.7-14，

2000

- 5) 小山智幸ほか：石炭灰を大量使用したコンクリートの強度・中性化抵抗性，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.97-102，2000
- 6) 馬場明生ほか：各種の表面層をもつコンクリートの中性化深さ推定方法に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.9，No.1，pp.333-338，1987
- 7) 土木学会：コンクリート標準示方書 設計編，2012
- 8) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート，2009
- 9) 小早川真ほか：水比，混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.21，No.2，pp.121-126，1999
- 10) Thomas, M.D.A. et al.: Carbonation of fly ash concrete, Magazine of Concrete Research, Vol.44, No.160, pp.217-228, 1992
- 11) Thomas, M.D.A. et al.: The permeability of fly ash concrete, Materials and Structures, Vol.25, pp.383-396, 1992
- 12) 内川浩ほか：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討，コンクリート工学論文集，第 4 巻，第 2 号，pp.1-8，1993