

# 論文 中性化が加熱改質フライアッシュを混和したコンクリートの塩分浸透抵抗性に及ぼす研究

児玉 明裕\*1・大谷 俊浩\*2・秋吉 善忠\*3・古園 隆偉\*4

**要旨:** 中性化が加熱改質フライアッシュ (MFA) を混和したコンクリートの塩分浸透抵抗性に及ぼす影響を調べるために、MFA 置換率を 0, 15 および 30%とした中性化有無のコンクリート供試体を用いた塩水浸漬試験を行い、細孔径分布の測定および塩分浸透について EPMA の面分析による詳細な検討を行った。その結果、中性化によって MFA 置換率に関わらず細孔容積は減少した。塩分浸透抵抗性に関しては、MFA 置換率に関わらず中性化境界近傍に塩分濃縮が生じ、MFA30%置換では高濃度になる傾向が見られたが、MFA 置換率が高いほど中性化後における塩化物イオンの見掛けの拡散係数が小さくなることが分かった。

**キーワード:** 加熱改質フライアッシュ, 塩分浸透抵抗性, 中性化, EPMA, 細孔, 見掛けの拡散係数

## 1. はじめに

コンクリートにおける塩害と中性化の複合劣化は、中性化の進行によって、固定化されていたフリーデル氏塩が溶解し、濃度勾配に応じて内部に浸透し、未中性化領域では再び固定化されるために、塩分が濃縮されることが知られている<sup>1)</sup>。鉄筋付近でその濃縮が生じた場合、未中性化領域であっても鉄筋の腐食発生限界濃度を早期に上回る可能性も考えられる。

フライアッシュ (以下、FA) は、一般にそのポズラン反応による自己中性化などにより、普通コンクリートに比べて中性化抵抗性が劣るとされる。しかしながら、近年では鉄筋の腐食については、単に中性化するだけでなく、水や酸素の供給も必要であることが指摘されるようになり、物質移動抵抗性をふまえて評価する必要がある。FA を混和したコンクリートは、緻密な硬化体組織を形成し、物質移動抵抗性が向上し、水密性や塩分浸透抵抗性が高いことが知られている。FA コンクリートの塩害と中性化の複合劣化に関して、佐伯ら<sup>2)</sup> や川端ら<sup>3)</sup> によって塩水浸漬と促進中性化試験の繰返しによる検討が行われ、中性化によって組織の多孔化と塩分の浸透が増加することが明らかにされているが、これらが鉄筋腐食抵抗性に及ぼす影響については明らかにされていない。

そこで、筆者らは、未燃カーボンを 1.0%以下に低減させ加熱改質フライアッシュ (以下、MFA) を用い、中性化した MFA コンクリートの塩分浸透抵抗性や鉄筋腐食抵抗性を明らかにするために、EPMA による詳細な塩分濃度分布を用いた検討を行っている。既報<sup>4)</sup> では、材齢 28 日まで水中養生を行った MFA 置換率を変化させた同一強度レベルのコンクリートに対し、NaCl 水溶液浸漬試

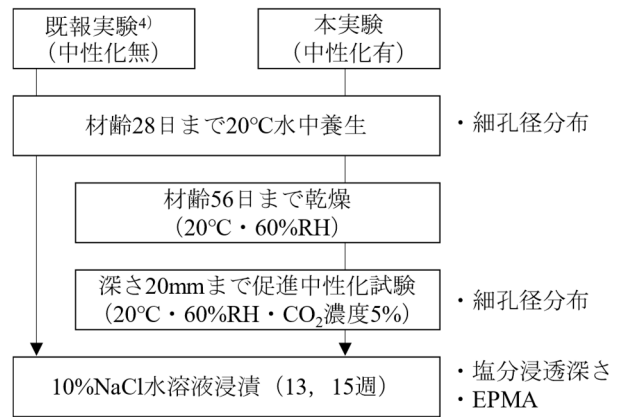


図-1 実験フロー

表-1 使用材料

記号	種類
セメント	C 普通ポルトランドセメント 密度: 3.16g/cm <sup>3</sup>
混和材	MFA JIS A II種相当品 (S社) 密度: 2.27g/cm <sup>3</sup> , 強熱減量: 0.8%, SiO <sub>2</sub> : 66%, 比表面積: 4300cm <sup>2</sup> /g, フロー値比: 105%, 活性度指数: 28日 92%, 91日 105%
細骨材	S 山砂 表乾密度: 2.63g/cm <sup>3</sup> , 実積率: 60.6%, 吸水率: 2.41%, 粗粒率: 2.43
粗骨材	G 碎石 表乾密度: 2.63g/cm <sup>3</sup> , 実積率: 58.9%, 吸水率: 0.92%, 粗粒率: 6.81
水	W 水道水
混和剤	AD AE 減水剤 (高機能タイプ)
助剤	AE 空気量調整剤

験による塩分浸透抵抗性および NaCl 水溶液浸漬繰返しによる鉄筋腐食抵抗性について検討した。その結果、

\*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 ((株) サザンテック) (正会員)

\*2 大分大学 理工学部理工学科建築学プログラム教授 博士 (工学) (正会員)

\*3 大分大学 理工学部理工学科建築学プログラム助教 博士 (工学) (正会員)

\*4 (株) サザンテック

表-2 調合、フレッシュ性状および圧縮強度

記号	FA 置換率 (%)	W/C (%)	W/P*1 (%)	W/C'*2 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					AD (B*%)	AE*3	スラン プ値 (cm)	空気量 (%)	材齢 28 日 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
						W	C	FA	S	G					
PL	0	55.0	55.0	55.0	48.8	180	327	0	862	904	0.65	1.0A	18.5	5.5	33.8
FA15	15	58.0	49.0	55.0	48.4	172	297	52	849	904	0.65	1.5A	19.0	5.2	33.5
FA30	30	62.0	43.0	55.0	46.1	172	277	119	790	904	0.65	2.0A	20.5	4.8	30.8

\*1: P=C+FA, \*2: C'=C+k×FA, \*3: 1A=B\*0.002%

表-3 試験概要

試験項目	測定項目	試験方法	供試体寸法 (mm)	養生方法	試験条件	試験材齢 (期間)
促進中性化	中性化深さ	JIS A 1153	—	20°C水中・4週間＋ 20°C, 60%R.H.・4週間	20°C, 60%R.H., CO <sub>2</sub> 濃度 5%	促進期間: 32, 52 週
硬化体組織	細孔径分布	水銀圧入法	100×100×400	20°C水中・4週間	—	28 日, 促進後
塩水浸漬	塩分浸透深さ	EPMA	100×100×200	20°C水中・4週間*1	10%NaCl 溶液浸漬	13, 15 週
	塩分拡散係数					

\*1 水中養生後、実験室内で3日間乾燥、その後エポキシ樹脂を塗布し、3日間気中養生を行い、24時間20°C水中に浸漬した後、塩分浸漬試験を開始。

MFA 置換率が高いほどコンクリート抵抗率は大きく、塩化物イオン浸透の見掛けの拡散係数は小さく、コンクリート内部の鉄筋腐食速度は小さくなり、鉄筋の質量減少率はプレーンコンクリート（以下、PL）のものより小さくなるなど、MFA コンクリートは、未中性化の場合には塩分浸透抵抗性および鉄筋腐食抵抗性が高いことを明らかにした。

本論では、材齢 28 日まで水中養生後、中性化深さ約 20mm まで促進中性化試験を実施した供試体に対して細孔径分布の測定および塩水浸漬試験を実施し、未中性化供試体の結果と比較検討することによって、中性化した MFA コンクリートの組織構造の変化や塩分浸透抵抗性について検討した。図-1 に実験フローを示す。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および調合

表-1 に使用材料、表-2 に MFA の物性一覧を示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。また、混和材は JIS A 6201 のII種に相当する MFA を使用した。表-2 に調合を示す。MFA の材齢 28 日における強度寄与率を 0.3 とした等価水セメント比 W/C' を 55% で一定とし、MFA 置換率は 0, 15, 30% の 3 水準とした。単位粗骨材量は一定とした。目標スランプは 18±2.5cm、目標空気量は 4.5±1.0% とし、所要の性状が得られるよう単位水量、混和剤添加率および AE 剤により調整した。供試体作製方法については既報<sup>4)</sup>を参照されたい。

### 2.2 試験方法

表-3 に試験概要を示す。組織構造の変化を測定するために、水銀圧入法による細孔径分布を測定した。塩分浸透抵抗性については、10%NaCl 水溶液を用いた浸漬試験を行った。各試験に使用した供試体寸法は表に示すと

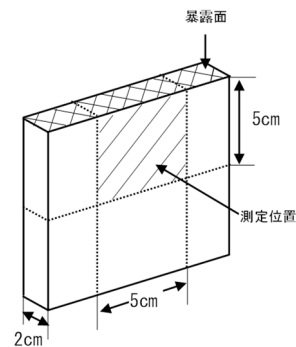


図-2 EPMA 用供試体

おりである。いずれも暴露面を側面片側の 1 面とし、その他の面はエポキシ樹脂でシールした。

各供試体は、材齢 28 日まで水中養生を行い、エポキシ樹脂を塗布した後、促進中性化試験装置内（20°C, 60%R.H., CO<sub>2</sub>濃度 5%）にてかぶり約 20mm まで中性化させた。中性化深さ 20mm に達する促進期間は調査によって異なり、MFA 混和のものは 32 週間、PL は 52 週を要した。その後 24 時間 20°C 水中に浸漬させ、塩水浸漬試験を開始した。開始時に細孔径分布の測定を行った。また、塩水浸漬 15 週後（中性化無は 13 週）に EPMA による面分析を行った。

細孔径分布の測定には、100×100×400mm の角柱供試体から 20mm スライスした供試体に対して、未中性化部は供試体の中心部付近、中性化部は供試体の暴露面から 10mm カットしたものを破碎し、それぞれ 2.5~5.0mm の試験片をアセトンに 24 時間浸漬させた後、デシケータ内で真空乾燥させた試料を用いた。

EPMA による面分析には、100×100×200mm の角柱供試体（1 面暴露）を図-2 の外形にスライスし、暴露面から深さ方向に切り出した 50×50mm の試験片を用いて、

0.1mm 間隔 (500×500 ピクセル) で Cl 元素の X 線強度を測定し、比例法による塩化物イオン濃度への換算を行った<sup>5)</sup>。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 細孔径分布

図-3 に中性化前後の細孔径分布を示す。中性化後は促進中性化終了後に未中性化部分と中性化部分の試料を採取した。図より、中性化前はいずれの調合においても 0.04 $\mu\text{m}$  から 0.1 $\mu\text{m}$  付近で細孔容積がピークを示しているが、MFA 混和の調合では細孔容積のピークを示す細孔直径が大きくなる傾向にある。また、中性化後の中性化部分と比較すると中性化前に見られたピークは同範囲では見られず、細孔容積のピークが 0.3 $\mu\text{m}$  から 1 $\mu\text{m}$  の範囲に移動していることが分かった。さらに、中性化後の未中性化領域ではピークを示す細孔直径が MFA 置換率が大きくなるほど小さくなる傾向を示すことが確認された。

図-4 に 0.003 $\mu\text{m}$  から 10 $\mu\text{m}$  の範囲の累積細孔容積を示す。各調合ごとに左から中性化前、中性化後の未中性化部分、中性化部分の順に示している。図より、中性化後は中性化前に比べ、0.1 $\mu\text{m}$  から 10 $\mu\text{m}$  の粗大な細孔容積が若干増加しているものの、0.01 $\mu\text{m}$  から 0.1 $\mu\text{m}$  の細孔容積が減少し、累積細孔容積は減少した。これは、本実験と同程度の水結合材比 55%で行われた佐伯らの実験結果と同様の傾向を示している<sup>2)</sup>。累積細孔容積が減少した理由としては、C-S-H の炭酸化に伴う水分蒸発による多孔化と、Ca(OH)<sub>2</sub> の炭酸化により生成される CaCO<sub>3</sub> による細孔組織の緻密化の双方の影響を考慮する必要がある<sup>2)6)</sup>。白川らの気体の拡散試験による検討では、水セメント比が 65%と大きい場合に中性化によって細孔構造が粗になることが示されているが<sup>7)</sup>、本実験条件では PL の水セメント比が 55%であり、MFA コンクリートについても材齢 28 日強度が同等となるよう水セメント比を調整した調合であったことから、Ca(OH)<sub>2</sub> の炭酸化による組織の緻密化の影響が大きかったものと思われる。

中性化後の未中性部分では、中性化前に比べて細孔直径が 1 $\mu\text{m}$  以下の範囲で細孔容積が減少する傾向にあり、コンクリート内部の組織は緻密化していることが確認された。特に MFA30 においてはその傾向が顕著である。

#### 3.2 塩化物イオン分布 (EPMA 分析)

図-5 および図-6 に塩水浸漬 15 週後 (中性化前供試体は 13 週後) に行った EPMA 面分析による Cl マッピング画像を示す。また、図-7 および図-8 に EPMA 面分析結果から求めた塩化物イオン量の分布曲線を示す。中性化後の各調合の中性化深さは PL, FA15, FA30 の順に 19.1mm, 21.1mm, 23.5mm である。塩化物イオン量の算出にあたって、既報<sup>4)</sup> では深さ方向に対して骨材を含め

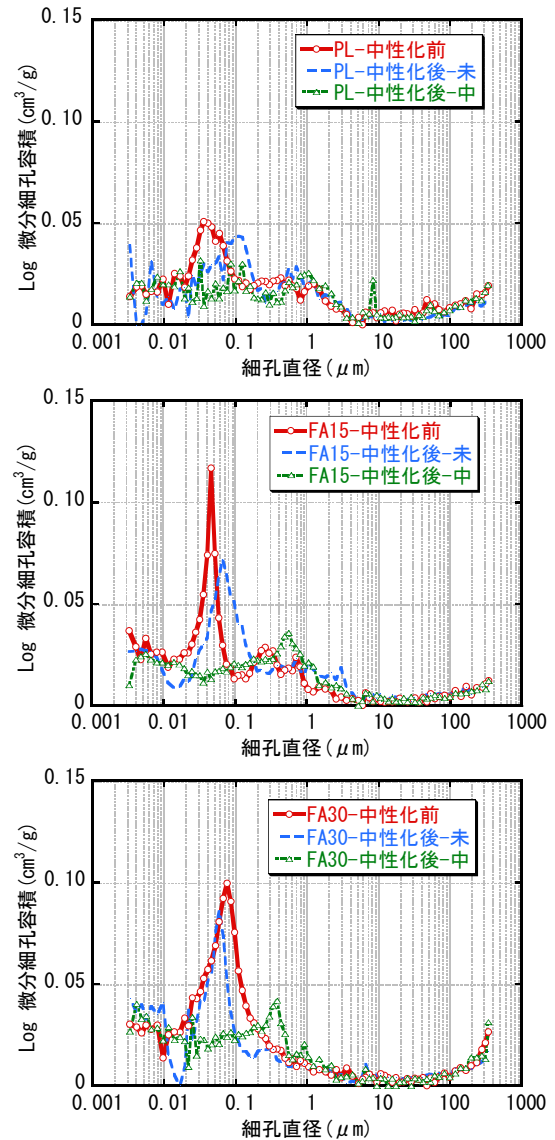


図-3 細孔径分布

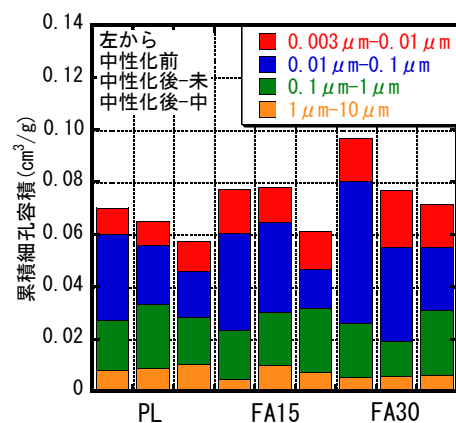


図-4 累積細孔容積

た平均値として算出していたが、粗骨材の配置に大きな隔たりが生じており、測定値に大きなばらつきが生じていたため、大竹らの研究<sup>8)</sup>を参考に、骨材と空隙を除くペースト部分のみで算出した塩化物イオン濃度を用いる

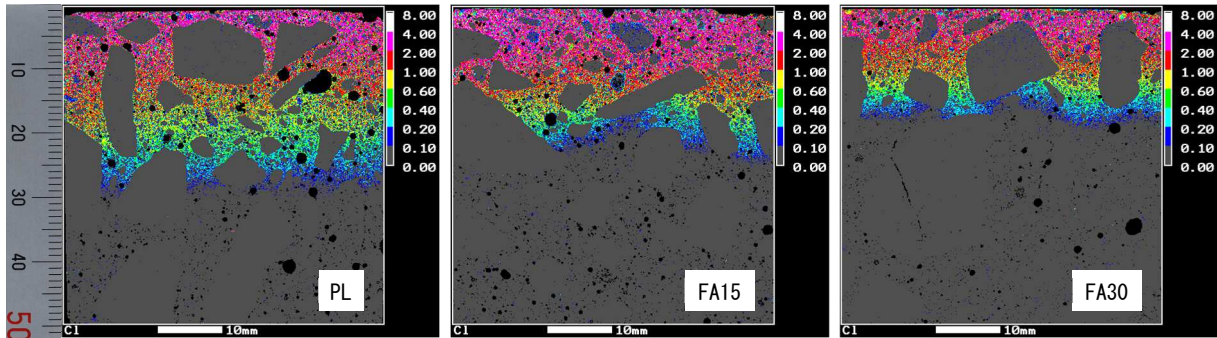


図-5 EPMA 面分析による Cl マッピング画像 (中性化前)

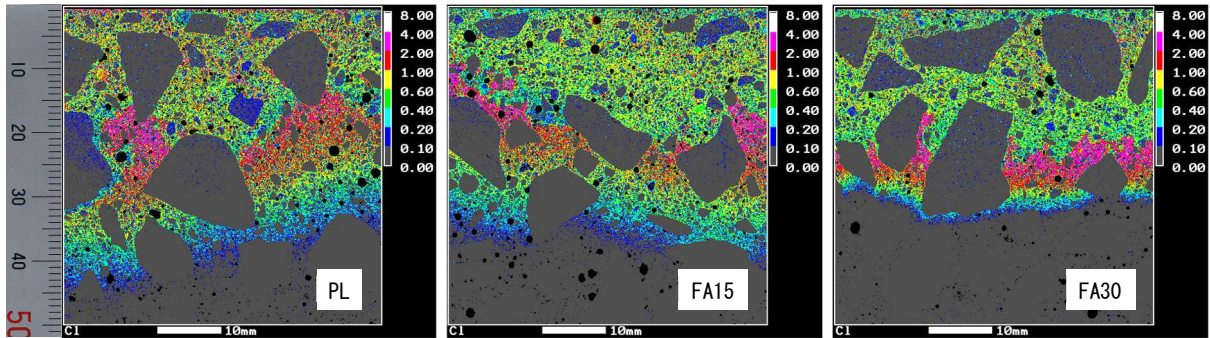


図-6 EPMA 面分析による Cl マッピング画像 (中性化後)

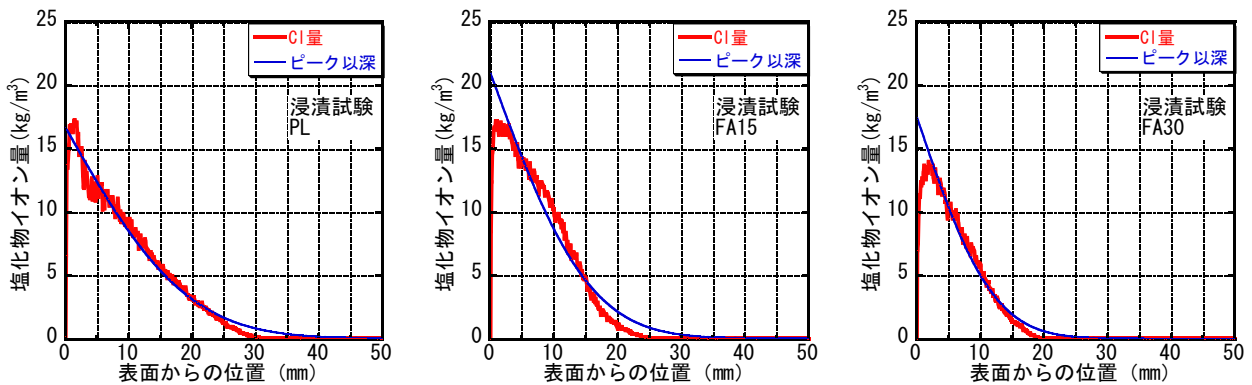


図-7 全塩化物イオン量の分布 (中性化前)

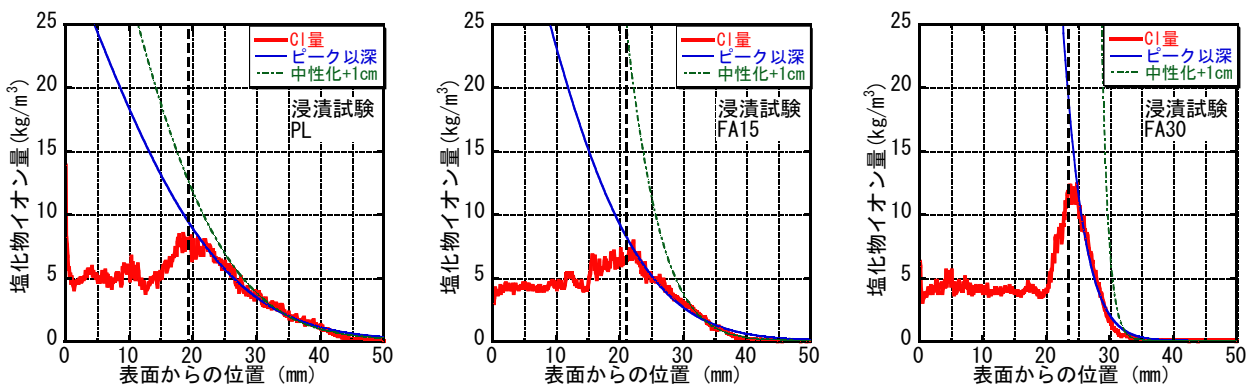


図-8 全塩化物イオン量の分布 (中性化後)

こととした。塩化物イオン量の算出には、その塩化物イオン濃度に硬化体の単位容積質量より求めたペーストの単位容積質量を乗じ、さらに調合上のペースト容積をもとにコンクリート全体としての値に換算した。

図より、中性化後には中性化の境界付近に塩化物イオンの濃縮がみられ、塩化物イオン量のピーク値は中性化境界の未中性化領域に位置している。特に FA30 ではその幅が狭く、高い濃縮がみられる。また、中性化領域の

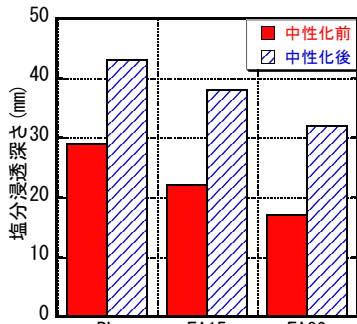


図-9 塩化物イオン浸透深さ

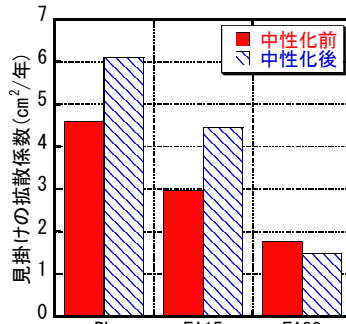


図-10 見掛けの拡散係数

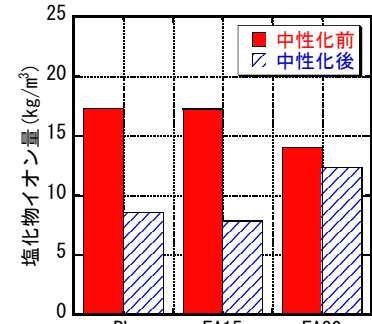


図-11 最大塩化物イオン量

塩化物イオン量は、調合に関わらず濃度勾配が小さく、概ね均等に塩化物イオンが分布している。これは、塩水浸漬後の可溶性塩化物イオンが中性化後の細孔に残存したものと推察される。今後、可溶性塩化物イオンに関するデータについても検討し、塩化物イオンの存在形態に関しても検討する必要がある。

### 3.3 塩化物イオンの浸透深さ

図-9 に塩化物イオン浸透深さを示す。塩化物イオン浸透深さは、EPMA の Cl マッピング画像からセメントペーストに浸透した塩化物イオン濃度が 0.1%以上となる範囲までの深さとし、画像から 10 点抽出した値の平均値から求めた。図より、塩化物イオンの浸透深さは PL, FA15, FA30 の順に中性化前は 29mm, 22mm, 17mm, 中性化後は 43mm, 38mm, 32mm であり、いずれも MFA 置換率の増加とともに減少しており、中性化後の方がより深くまで浸透していた。

### 3.4 塩化物イオンの見掛けの拡散係数

拡散係数の算出にあたって、中性化前については、表面のピーク以深の全データに対して Fick の第 2 法則に基づいた拡散方程式により見掛けの拡散係数を算出した。中性化が生じている場合、土木学会規準では中性化深さ +1cm を除いたデータを基に回帰することになっているが<sup>9)</sup>、図-8 に示すように、適切な回帰曲線が得られなかったため、ここでは中性化前と同様に、ピーク以深のデータに対して回帰して見掛けの拡散係数を求めた。

図-10 に見掛けの拡散係数の比較を示す。図より、拡散係数は中性化の有無に関係なく MFA 置換率増加に伴い小さくなる結果が得られた。これは、一般的な FA を用いた場合と同様の傾向であり<sup>10)11)</sup>、MFA も FA と同様にコンクリートの遮塩性を高める効果を有することがわかる。なお、これら既往の実験結果に比べて本実験結果の値が大きい、これは塩水浸漬期間が長くなるほど見掛けの拡散係数が小さくなる<sup>10)11)</sup>ことから、本実験の方が塩水浸漬期間が短かったことが要因と考えられる。また、中性化前後で比較すると、FA30 では明確な差がみられないが、PL および FA15 では中性化後の拡散係数が大

きい結果となった。これは、中性化後の塩化物イオン分布曲線において PL および FA15 で未中性化部分に深く塩化物イオンが浸透した結果によるものであるが、FA30 との傾向の違いについては今後検証を進めたい。

### 3.5 最大塩化物イオン量

図-11 に最大塩化物イオン量（中性化前は表面付近の最大値）の比較を示す。中性化前は MFA 置換率の増加とともに最大塩化物イオン量は減少傾向にあったが、中性化後は FA30 で高い値を示している。これは、FA30 では未中性化部分における塩分浸透抵抗性が高く、中性化領域を通じて浸透した塩化物イオンに対して障壁となり、際立ったピークを示したものと考えられる。したがって、塩分浸透抵抗性が高い場合、中性化によって塩化物イオンの高濃度の濃縮が生じ、鉄筋腐食に対して悪影響を与える可能性があると考えられる。

### 3.6 中性化域の平均塩化物イオン量

図-12 に中性化域における中性化域の平均塩化物イオン量の比較を示す。平均塩化物イオン量は、MFA 置換率の増加とともに減少しており、中性化域での塩化物イオンの浸透を抑制していると考えられる。

### 3.7 塩化物イオン全浸透量

内部に浸透した塩化物イオン量を比較するために、図-7 および図-8 の分布曲線下で示す浸透量に深さを乗じた面積を塩化物イオン全浸透量と定義して算出した。図-13 に塩化物イオンの全浸透量の比較を示す。図より、調合で比較した場合、MFA 置換率増加とともに塩化物イオンの浸透が抑制される傾向にある。また、中性化前後で比較した場合、PL では明確な差が見られないが、FA15 では減少し、FA30 では逆に増加する結果を示した。この原因として、FA30 では中性化部分と未中性化部分において細孔構造が大きく異なることが影響しているものと思われる。この点については、浸漬試験をさらに継続するとともに、塩化物イオンの存在形態や細孔分布の変化、水和物の種類等の点から引き続き検討する必要があると考えている。

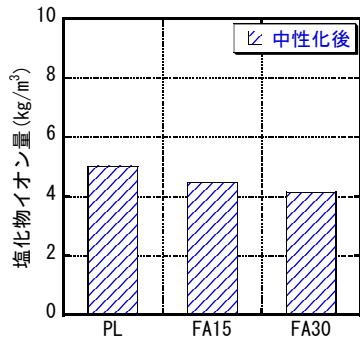


図-12 中性化域の平均塩化物イオン量

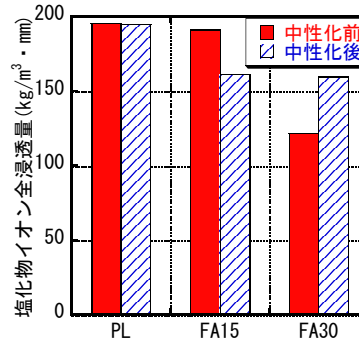


図-13 塩化物イオン全浸透量

#### 4. まとめ

本研究では MFA 置換率が中性化前後の物質移動抵抗性および塩分浸透抵抗性に与える影響を調べることを目的として、材齢 28 日まで 20℃水中養生を行った MFA コンクリートを促進中性化させ、中性化前後における組織構造と塩分浸透性を比較した結果、以下の知見を得た。

- (1) 中性化後の細孔容積は、MFA 置換率に関わらず、0.1μm から 10μm の範囲で増加し、0.01μm~0.1μm の範囲で大きく減少し、累積細孔容積としては減少した。これは、Ca(OH)<sub>2</sub> の炭酸化により析出する CaCO<sub>3</sub> による組織の緻密化の影響が大きいと考えられた。
- (2) EPMA 分析の結果、MFA 置換率に関わらず中性化による塩化物イオンの濃縮が見られたが、MFA30%置換では高濃度の濃縮がみられた。これは未中性化部分の塩分浸透抵抗性が高いため、同領域において浸透速度が大きく低下したことが影響しているものと推察された。
- (3) 塩化物イオンの浸透深さおよび見掛けの拡散係数において、中性化の有無に関わらず、MFA 置換率の増加に伴い塩分浸透抵抗性が高い傾向を示し、拡散係数における傾向は一般的な FA でも同様であることから、MFA でも FA と同様の塩分浸透抵抗性を有するものと考えられた。

#### 謝辞

本報は JSPS 科研費 20K04773JP の支援を受けて実施した。また、実験の実施にあたり本学技術職員・遠矢義秋氏、卒論生・村松将季君をはじめとするコンクリート工学研究室の諸氏のご助力を得た。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.2, pp.69-82, 1990

- 2) 佐伯竜彦, 関谷輝: 混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.729-734, 2002
- 3) 川端雄一郎, 松下博通, 藤田数正, 祝井健志: 混和材を混入したモルタルの塩分浸透と中性化の複合劣化に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.841-846, 2005
- 4) 児玉明裕, 大谷俊浩, 秋吉善忠, 古園隆倅: 塩水浸漬繰返しによる加熱改質フライアッシュを混和したコンクリートの鉄筋腐食抵抗性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.490-495, 2022
- 5) 土木学会規準: EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法 (案) (JSCE-G 574-2005) の制定, 土木学会論文集 E, Vol.62, No.1, 246-259, 2006.2
- 6) H. Justnes et. al., Microstructural changes of hydrated cement blended with fly ash upon carbonation, Cement and Concrete Research, pp.1-14, Aug.2020
- 7) 白川敏夫, 島添洋治, 九谷和秀: モルタル・コンクリートの気体有効拡散係数への炭酸化の影響, コンクリート工学論文集, Vol.28, No.1, pp.617-622, 2006
- 8) 大竹淳一郎ほか: EPMA によるコンクリート中の塩化物量の定量化に関する検討, 土木学会第 64 回年次学術講演集, V-162, pp.321-322, 2009.9
- 9) 土木学会規準: 実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法 (案), 土木学会論文集 No.767, V-64, 17-25, 2004.8
- 10) 古村惇朗, 杉山隆文: フライアッシュコンクリート中の腐食発錆限界塩化物イオン濃度に関する実験的考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1012-1017, 2012
- 11) 細川佳史, 高橋晴香, 山田一夫: 各種セメント系材料を用いた相組成・空隙構造が異なるコンクリートの各種環境条件下における塩化物イオン拡散係数, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1027-1032, 2009