

論文 フライアッシュを用いたコンクリートの耐凍害性と自己修復効果の検討

藤原 佑美^{*1}・濱 幸雄^{*2}・山城 洋一^{*3}・齋藤 敏樹^{*4}

要旨：本研究では、フライアッシュを外割り混合したコンクリートの耐凍害性の検討を行うとともに、凍害劣化後の修復養生による自己修復効果を相対動弾性係数、中性化速度係数、ひび割れ本数および細孔構造の変化によって評価した。その結果、フライアッシュを外割り混合した non-AE コンクリートの耐凍害性は大きく劣る傾向にあるが、空気の連行により普通コンクリートと同等の耐凍害性が確保できることを確認した。また、劣化後の修復養生による自己修復効果が確認されたが、実環境下では劣化抵抗性と修復効果のバランスが重要であることを示した。

キーワード：フライアッシュ、耐凍害性、自己修復効果、中性化速度係数、細孔構造

1. はじめに

環境保護、財政面での制約等から建築ストックの有効かつ長期的な活用が求められ、今後新たに造られる建築物には総合的なコスト削減や高い耐久性の確保が求められている。そこで著者らは、鉱物組成を調整したセメントとフライアッシュを適切に配合することで、長期にわたって計画的に水和反応およびポゾラン反応を起こし、供用期間中に生じた微細ひび割れを反応生成物で埋める自己修復コンクリートの開発研究を行っている。既往の研究において、フライアッシュを混入したモルタルを用いた実験で、凍結融解作用によって相対動弾性係数が低下した後に適切な修復養生を行うことにより、相対動弾性係数の回復、中性化速度係数の低下、ひび割れ本数の減少などの高い自己修復効果を確認している¹⁾。

一方、フライアッシュは外割りで適切な量を配合することで無混合の場合より初期強度が増加する²⁾ことや、中性化に対する抵抗性が向上する³⁾ことが知られているが、耐凍害性に対する影響は明らかにされていない。

そこで本研究では、シリーズⅠでフライアッシュを外割り混合したコンクリートの耐凍害性の検討を行うとともに、シリーズⅡでは凍害劣化後の修復養生による自己修復効果を相対動弾性係数、中性化速度係数、ひび割れ本数および細孔構造の変化によって評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および実験水準

本実験に使用したフライアッシュの品質を表-1に示す。シリーズⅠでは普通ポルトランドセメント(密度 3.16 g/cm³, ブレーン比表面積 3,270cm²/g)を使用した。

フライアッシュは JISA 6201 によるⅡ種灰を用い、細骨材の一部を容積比で 15 vol.%置換した。細骨材は錦多峰産陸砂(表乾密度 2.69g/cm³, 粗粒率 2.74), 粗骨材は嵯朗産碎石(表乾密度 2.71g/cm³, 粗粒率 6.61)を使用した。混和剤は、AE 剤Ⅰ種(主成分:天然樹脂酸塩)、フライアッシュ用 AE 剤(主成分:特殊界面活性剤)および高性能減水剤Ⅰ種(主成分:ナフタリンスルホン酸・ホルマリン高縮合物塩)を使用した。シリーズⅡで使用したセメントの品質を表-2に示す。比較用試験体(記号 N)は普通ポルトランドセメントを使用し、自己修

表-1 フライアッシュの品質

項目	JIS規格Ⅱ種	シリーズⅠ	シリーズⅡ
二酸化けい素(%)	45.0以上	68.6	73.2
水分(%)	1.0以下	0.15	0.16
強熱減量(%)	5.0以下	1.7	1.5
密度(g/cm ³)	1.95以上	2.20	2.15
粉末度	45μふるい残分(%) (網ふるい方法)	40以下	16
	比表面積(cm ² /g) (ブレーン方法)	2,500以上	3,890
フロー値比(%)	95以上	106	105
活性度指数(%)	材齢28日	80以上	86
	材齢91日	90以上	104

表-2 セメントの品質

記号	セメントの種類	鉱物組成(%)				物理性状	
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₃ AF	密度(g/cm ³)	ブレーン比表面積(cm ² /g)
OPC	普通	73.8	11.3	5.9	9.0	3.16	3,250
H	早強	79.7	7.0	5.7	7.9	3.13	4,650
L	低熱	28.8	60.4	2.1	8.6	3.24	3,330

※ 鉱物組成は、XRD(リートベルト法)により定量

*1 室蘭工業大学大学院 建設システム工学専攻 (正会員)

*2 室蘭工業大学 建設システム工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 北海道電力株式会社 総合研究所 (正会員)

*4 北電総合設計株式会社 技術研究所 (正会員)

表-3 コンクリート調合表

シリーズ	試験体 記号	W/C %	SL cm	Air %	細骨 材率 %	単位量(kg/m ³)									
						W	セメントC			FA	S	G	混和剤		
							OPC	H	L				高性能 減水剤	AE剤	FA用
I	N	51.1	18	1.0	47	151	296	—	—	—	955	1084	3.85	—	—
	NA			4.0	46	151	296	—	—	—	880	1038	3.26	0.067	—
	F			1.0	48	151	296	—	—	44.4	930	1065	3.85	—	—
	FA			4.0	46	151	296	—	—	44.4	836	1038	3.26	—	0.289
II	N	55	18	1.0	47	191	348	—	—	—	879	998	—	—	—
	FAN				46	191	348	—	—	34	829	998	—	—	—
	FAHL				46	191	—	241	107	34	829	998	—	—	—

復コンクリートとして、普通ポルトランドセメントを使用しフライアッシュを混入した試験体(記号 FAN)および早強ポルトランドセメントと低熱ポルトランドセメントを質量比7対3の割合で混合しフライアッシュを混入した試験体(記号 FAHL)の計3種類のコンクリートを作製した。フライアッシュはJIS A 6201によるII種灰を用い、細骨材の一部を容積比で10 vol.%置換した。細骨材は、登別産陸砂(表乾密度 2.69 g/cm³, 粗粒率 2.70), 粗骨材は白老産砕石(表乾密度 2.67 g/cm³, 粗粒率 6.64)を使用した。コンクリート調合表を表-3に示す。

2.2 実験方法

凍結融解試験および自己修復性能の検討は 7.5×7.5×40cm のコンクリート角柱試験体を使用した。

耐凍害性の検討は、JIS A 1148 A 法に準拠した水中凍結融解試験を行い、30 サイクル毎に質量変化、長さ変化および一次共鳴振動数の測定を行った。

自己修復性能の検討は、打設から 20℃・4 週水中養生後に基準値を測定し、凍結融解試験を 30 サイクル行った後、劣化後性状を測定した。なお、40℃・2 週水中養生は、各材料の自己修復潜在能力を検討するための条件としている。凍結融解による劣化と修復養生による修復の繰返しは、冬期に受ける凍結融解回数を促進試験で 30 サイクルと想定し、等価積算温度で 210° D・D 程度が夏期に北海道において受ける修復環境に相当する⁴⁾ことから、修復養生を 40℃・3 日水中養生とした。これを 1 年間に受ける劣化と修復と想定し、3 サイクル繰返すことによって、実環境下で 3 年間に相当する条件とする。

測定項目は一次共鳴振動数、中性化深さ、ひび割れ本数および細孔構造とした。

促進中性化試験は、20℃・RH60%で 4 週間乾燥させた後、JIS A 1153 に準拠した。

ひび割れ観察は、試験体切断後、切断面を研磨し、2 分間の超音波洗浄を行った後、松村ら⁵⁾の方法に準じて、顕微鏡(倍率 200 倍)を用いて測線上を横切るひび割れ本数を計測し、単位長さあたりのひび割れ本数を求めた。

表-4 コンクリートの練上がり性状

試験体 記号	温度 ℃	SL cm	Air %	塩化物量 kg/m ³
N	23.0	16.5	4.0	0.029
NA	23.0	17.5	5.5	0.028
F	20.0	18.0	2.6	0.036
FA	20.5	19.0	5.1	0.034

細孔構造の測定は、試験体の端部から約 5 cm の部分を切断し、試験体をハンマーで砕き、JIS 5.0mm のふるいを通り 2.5mm にとどまるものを試料とし、アセトンに浸漬し、D 乾燥を行った後、水銀圧入ポロシメータを用いて、細孔直径 6nm~5000nm の範囲で行った。

強度増進性状の確認は、φ10×20 cm の円柱試験体を用いて材齢 7 日、28 日、および 91 日目に圧縮強度を測定した。なお、養生方法は 20℃水中養生とした。

3. 実験結果および考察

3.1 凍結融解試験結果(シリーズ I)

コンクリートの練上がり性状を表-4に、凍結融解試験結果を図-1に示す。質量減少率については、non-AE コンクリートでの変化が大きく、特に F では 30 サイクル以降からのスケール劣化が著しく、試験終了にかけて質量減少率が大きくなっている。NA および FA では 90 サイクル以降からスケール量が徐々に増加している。長さ増加比および相対動弾性係数についても、N では 90 サイクル、F では 30 サイクル付近から長さ変化が大きく、それに伴い相対動弾性係数の低下も大きくなっている。特に F では著しい膨張がみられ、相対動弾性係数についても急激な低下が確認された。

一方、NA および FA では長さ、相対動弾性係数ともに変化が小さく、空気の連行が耐凍害性の確保に寄与している。

調査上、N および F は non-AE コンクリートとしたが、

練上がり性状時の空気量は N では 4.0%と多く、それに対し F では 2.6%であった。フライアッシュを外割り混合した F では、単位セメント量および水セメント比は N と同じであるが、この空気量の差が耐凍害性に影響を及ぼしていると考えられる。一方で、AE コンクリートとすることで普通ポルトランドセメントコンクリートと同等の耐凍害性を確保できることが確認された。

3.2 自己修復性能の評価(シリーズⅡ)

(1) 強度増進性状

コンクリートの強度増進性状を図-2に示す。比較用試験体 N とフライアッシュを混入した FAN および FAHL を比較すると、材齢 7 日目では FAN の圧縮強度が N より幾分低いが、FAHL では同程度である。材齢 28 日目では FAN および FAHL の強度増進が大きく、N より高い圧縮強度を示した。その後、材齢 91 日での長期材齢ではボゾラン反応により FAN および FAHL で N 以上の強度増進がみられた。

本研究で評価した自己修復コンクリートでは水和反応の遅い低熱ポルトランドセメントやフライアッシュを用いているため強度発現の遅れによる施工上の問題が懸念されたが、普通コンクリートと同等以上の強度発現を示すことから、実用上の問題はないといえる。

(2) 相対動弾性係数の変化

相対動弾性係数の変化を図-3に示す。いずれの試験体においても凍結融解によって劣化し、相対動弾性係数の低下がみられる。劣化後の相対動弾性係数が試験体種類で異なるため、その後の 40℃・2 週の修復養生での回復程度の違いは明確に評価できないが、すべての試験体で相対動弾性係数の回復がみられる。N と FAN および FAHL を比較すると、N では相対動弾性係数で 10%程度の回復であるのに対し、FAN および FAHL ではおよそ 20%の回復がみられ、フライアッシュを混入した試験体の回復率が高い傾向を示した。

また、劣化と修復の繰返した場合では、N および FAN については大きな回復はみられないものの劣化の進行が抑制されている。これは、劣化度と修復効果が同程度で繰返されているためと推察される。一方、FAHL は劣化度に対する修復効果が小さく、劣化が著しく進行し相対動弾性係数の低下が顕著である。

(3) 中性化速度係数の変化

中性化速度係数の結果を図-4に示す。N では凍結融解後に中性化速度係数はわずかに増大しているが、40℃・2 週の修復養生後では大きな変化はなくほぼ一定のまま推移している。また、劣化と修復の繰返しにおいては基準値とほぼ同程度であり、劣化程度および修復程度はいずれについても小さく、中性化速度係数の大きな変化はみられない。一方、フライアッシュを混入した試

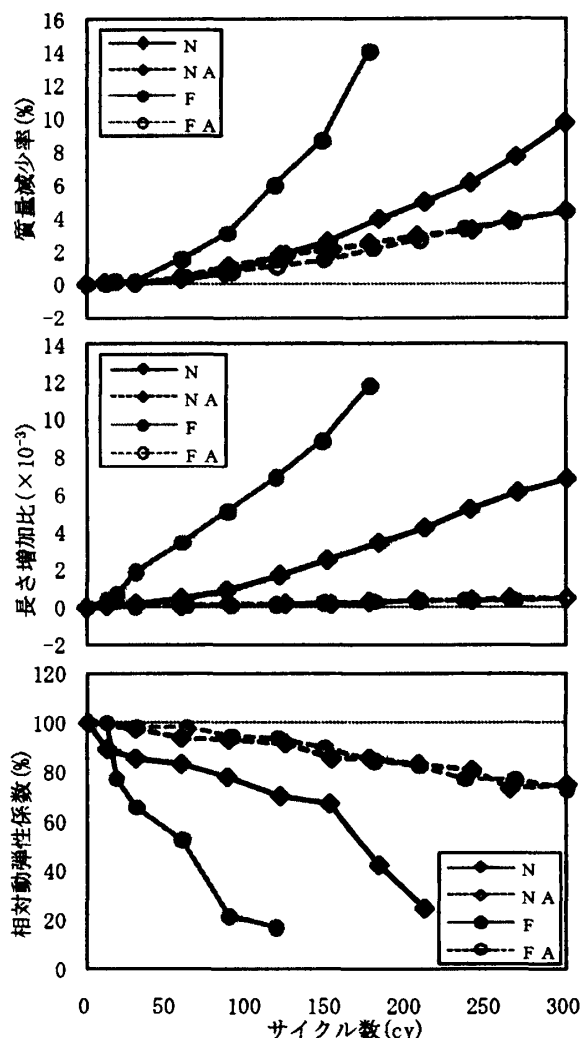


図-1 凍結融解試験結果

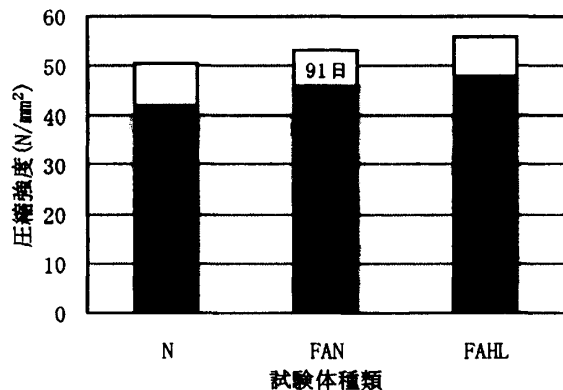


図-2 強度増進性状

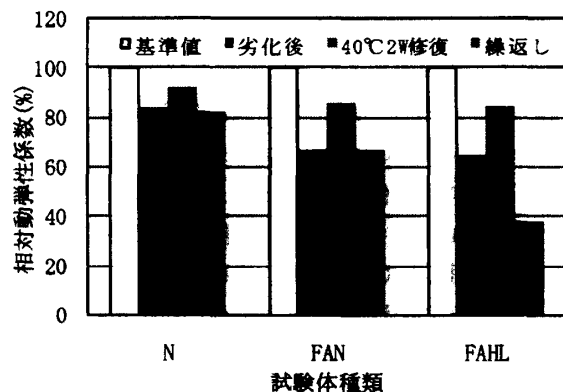


図-3 相対動弾性係数の変化

験体では、凍結融解後、特に FAHL の中性化速度係数の増大が著しい。その後 40℃・2 週の修復養生後では、FAN および FAHL ともに劣化後と比較し、中性化速度係数の回復がみられる。セメントの種類による修復効果の違いは、FAN と FAHL の劣化程度が異なるため同列に比較することはできないが、セメントの種類よりもフライアッシュのポゾラン反応による自己修復効果が中性化抵抗性が向上しているものと考えられる。

一方、劣化と修復養生を繰返した場合では、FAN および FAHL の耐凍害性が低く劣化の進行が著しいのに対し、修復養生による回復程度が小さく、最終的には中性化速度係数が増大する結果となった。

(4) ひび割れ本数の変化

ひび割れ本数の変化を図-5 に示す。全ての試験体において基準値のひび割れ本数は少なく、劣化後に増加がみられ、特に FAHL のひび割れが顕著に確認された。その後、40℃・2 週の修復養生を行った場合では、3 種類の試験体ともにひび割れ本数は減少した。一方、劣化と修復を繰返した試験体については N および FAN は劣化後に比べ、ひび割れは減少したが、FAHL においては著しい劣化がみられた。最初の凍結融解 30 サイクルと 40℃・3 日の修復養生後に劣化が進行しており、コンクリートのスケリングおよび相対動弾性係数の低下が著しく、微細ひび割れが多く入ったために、表面からの浸水が加速され、その後の凍結融解時に凍害劣化を促進させたことが要因と考えられる。

(5) 細孔構造の変化

細孔径分布の測定結果より細孔径を 6nm~50nm, 50nm~1000nm, 1000nm~5000nm の 3 区分の範囲に分け、基準値を 100%とした細孔範囲ごとの相対細孔容積の変化の一例を図-6 に示す。一般には 6nm~50nm は、セメントペーストマトリックスに生成する微細な毛細管空隙に、50nm~1000nm は、骨材とセメントペースト界面、またはセメントが十分水和していない間隙に認められる粗大な毛細管空隙に相当し、1000nm 以上の細孔は、気泡、ひび割れに相当すると考えられる⁹⁾。

既往のモルタル実験では、凍結融解の劣化により生じるマイクロクラックの大部分は 1000nm 以上であり、修復養生により未水和のセメントおよびフライアッシュが反応して生成される水和物の大部分は 50nm 以上であることが確認されている¹⁾。コンクリートでも同様に N および FAN では劣化後に 50nm 以上の細孔の増大がみられるが、FAHL では劣化後に細孔量の増加がみられない。この理由は明らかではないが、本研究では細孔量の測定用サンプルを採取する際に、試験体の劣化状態の影響からカッターでの切断が困難でハンマーで粉碎しており、劣化後の骨材界面のひび割れが最も多く発生していた

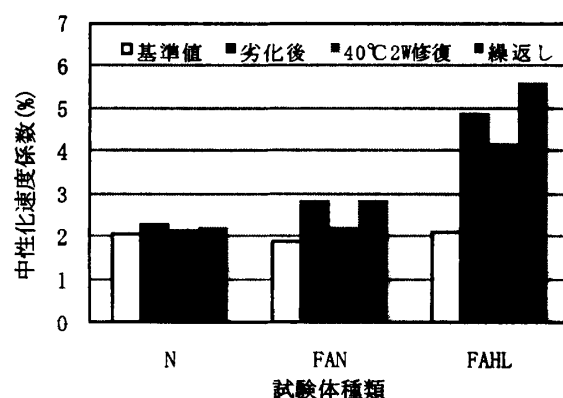


図-4 中性化速度係数の変化

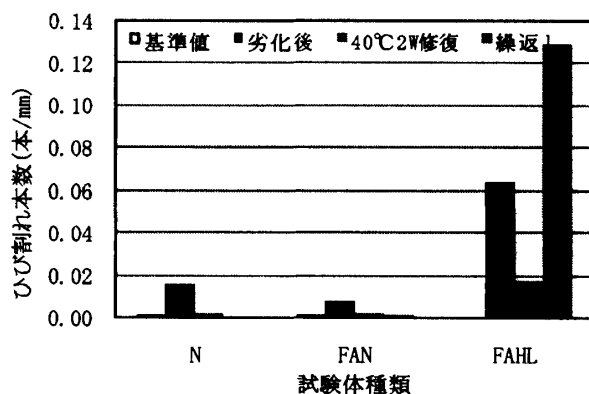


図-5 ひび割れ本数の変化

FAHL ではペースト部分と骨材とが分離し、骨材界面に多く発生したひび割れや粗大な細孔の影響が細孔測定結果に反映されていないことも考えられる。一方、修復効果については、50nm~1000nm の細孔量の減少がみられ、修復養生によって未水和物が反応して細孔を充填したこと示唆される。また、劣化と修復を繰返した場合については、FAN および FAHL の劣化が著しく進行しており、1000nm 以上の粗大な細孔の増加が顕著である。

(6) 実環境を想定した条件下での自己修復性能

北海道の1年間の環境変化を考慮すると、冬季に劣化を受け、夏季に修復すると想定できる。経年することにより劣化と修復が繰返され、修復効果が大きい場合コンクリートの劣化の促進を抑制できると考えられる。

劣化と修復を繰返し行った場合の相対動弾性係数の変化を図-7 に示す。N では最初の凍結融解 30 サイクルで相対動弾性係数が 80%程度まで低下している。その後の大きな修復効果はみられず、3 日間の修復養生後にさらに凍結融解 30 サイクルを行ったが相対動弾性係数の低下はみられなかった。劣化と修復を繰返しても、大きな変化はみられず、相対動弾性係数はほぼ一定の状態を保ったまま推移した。

FAN および FAHL では最初の凍結融解で相対動弾性係数が 65%程度まで低下し、N に比べ著しい劣化がみられた。その後、修復効果はみられず、FAN では凍結融解後の相対動弾性係数の低下も確認されなかった。

一方、FAHL では劣化と修復の繰返し3サイクル目の凍結融解で相対動弾性係数の著しい低下がみられ、その後の修復効果もみられず、最終的には劣化が進行した。フライアッシュを用いた試験体では、劣化が著しく進行するが、劣化に対する修復効果が小さく、期待した大きな修復効果は確認できなかった。また、凍結融解 30 サイクルという1年の劣化に相当する条件に対し、40℃・3日の修復養生期間は短く、実環境下で可能な修復条件は厳しいものと考えられる。

劣化と修復が繰返される実環境の条件での自己修復効果を評価するにあたっては、劣化抵抗性と修復効果のバランスが重要である。つまり、1年間に受ける劣化程度より修復効果の方が大きくなければならず、フライアッシュのもつ高い潜在的な自己修復効果を有効に活用するためには、通常のコンクリートと同様に AE コンクリートとして耐凍害性を確保することが前提となる。

4. まとめ

フライアッシュを外割り混合したコンクリートの耐凍害性および凍害劣化後の修復養生による自己修復性能の検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 空気量の少ない フライアッシュを外割り混合したコンクリートの耐凍害性は大きく劣る傾向にあるが、空気量の連行により普通コンクリートと同等の耐凍害性が確保できることを確認した。
- 2) コンクリートにおいてもモルタルの場合と同様に、劣化と修復によって影響を受ける細孔径の範囲は、50nm以上の比較的粗大な細孔である。
- 3) 劣化と修復を繰返す実環境下では、劣化抵抗性と修復効果のバランスが重要である。

謝辞

本研究は北海道重点領域研究課題「自己修復コンクリートの開発」として、北海道立北方建築総合研究所、北海道大学、室蘭工業大学、北海道電力総合研究所、日鐵セメントの共同により行われた研究の一部である。

参考文献

- 1) 藤原佑美ほか：フライアッシュを用いたモルタルの自己修復効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.29 No.1，pp.303-308，2007
- 2) 黄光律ほか：フライアッシュを細骨材の一部として使用したコンクリートに関する研究(その1，2)，日本建築学会大会学術講演梗概集(関東)，pp.77～80，1997.9
- 3) 黄光律ほか：フライアッシュを外割り混合使用したコンクリートの中酸化特性，コンクリート年次論文報告集，Vol.20 No.2，pp.127-132，1998

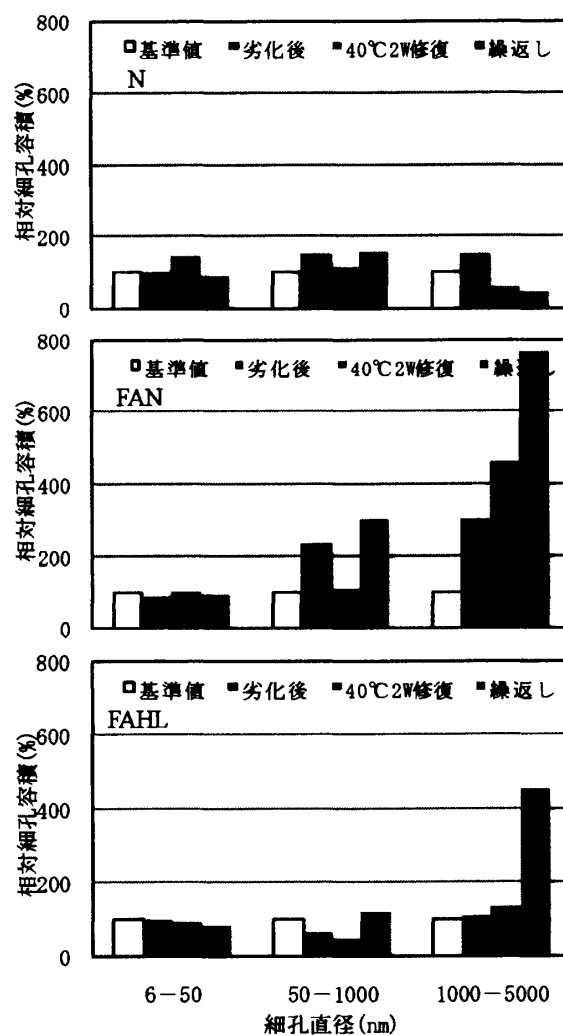


図-6 細孔範囲ごとの相対細孔容積の変化

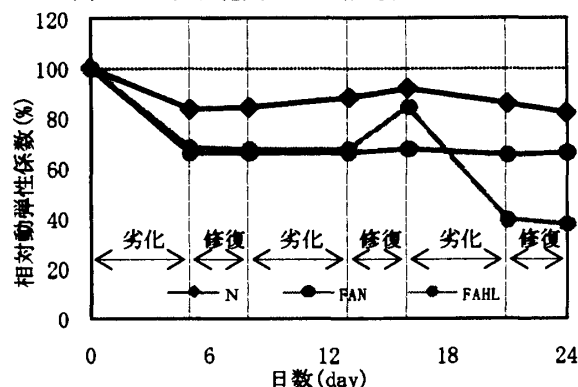


図-7 劣化と修復の繰返した場合の相対動弾性係数の変化

- 4) 佐々木智和ほか：コンクリートの劣化・自己修復に影響する自然環境の評価に関する研究，北海道支部研究報告論文集，pp.29-34，2006
- 5) 松村宇ほか：凍害を受けたコンクリートの劣化度評価法に関する研究，日本建築学会構造系論文集，第563号，pp.9-13，2003.1
- 6) 小早川真ほか：フライアッシュを内割・外割でセメントに混合したモルタル硬化体の空隙・組織構造，コンクリート工学年次論文集，Vol.20 No.2，pp.739-744，1998