

[1036] コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの影響

正会員 ○鳥居和之（金沢大学工学部）
 正会員 川村満紀（金沢大学工学部）
 谷口裕史（金沢大学大学院）
 正会員 榎場重正（石川工業高等専門学校）

1. まえがき

硫酸塩を含む溶液にコンクリートを長期間浸せきすると、コンクリート中に侵入した硫酸塩とセメントの水和反応生成物とが反応し、このためコンクリートに膨張性のひびわれが生じ、以後コンクリートの劣化が急速に進行する。このようなコンクリートの硫酸塩による劣化現象は、石膏およびエトリンガイトの生成が原因であるとされている。一方、コンクリートにおけるフライアッシュ、シリカヒュームなどのボゾラン材料の使用は、それらの水和反応の過程で遊離石灰の少ない密じつな内部組織が形成され、侵食性物質のコンクリート内部への浸透が大きく低減されることから、コンクリートの化学的抵抗性の改善に有効であるとされている¹⁾。

本研究は、硫酸ナトリウム溶液に長期間浸せきした普通およびフライアッシュ混入コンクリートの強度、動弾性係数および膨張量などの物理的諸性質の変化をコンクリート中に生成する反応生成物および内部組織の特徴との関係から調べることにより、コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの役割について検討したものである。

2. 実験概要

本実験に使用した2種類のフライアッシュの化学成分および物理的性質を表-1に示す。使用したセメントは普通ポルトランドセメント（N社）であり、使用骨材は早月川産の川砂（比重：2.69、吸水率：1.3%）および玉碎石（比重：2.69、吸水率：0.8%、安定性：4.2%）である。コンクリートの配合は、単位結合材量（C+F）が300および400 kg/m³、フライアッシュ置換率（F/C+F）が0、30および50%であり、所定のスランプ値（5±1 cm）および空気量（5±1%）が得られるように試験練りによって単位水量およびA/E量を決定した。

表-1 フライアッシュの化学成分および物理的性質

	フライアッシュ A	フライアッシュ B
水分 (%)	0.2	0.2
強熱減量 (%)	1.9	3.2
二酸化ケイ素 (%)	54.7	48.5
比重	2.27	2.21
ブレン値 (ml/g)	3390	3140
88 μm 残分 (%)	0.3	11.4
44 μm 残分 (%)	9.0	22.9
単位水量比 (%)*	96	99
28日強度比 (%)*	87	96
90日強度比 (%)*	105	91

供試体はφ7.5×15cmの円柱供試体（強度試験用）と10×10×40cmの角柱供試体（長さ変化および動弾性係数測定用）を使用し、浸せき方法は硫酸ナトリウム溶液（濃度10%）への完全浸せきである。浸せき前の養生条件は、アメリカ開拓局の方法に準じて水中養生（14日間）+湿空養生（14日間）とした。硫酸ナトリウム溶液への浸せき開始時における普通およびフライアッシュ混入コンクリートの諸性質を表-2に示す。物

表-2 浸せき開始時におけるコンクリートの諸性質

結合材量 (kg/m ³)	フライアッシュ 置換率 (%)	W/C+F (%)	圧縮強度 (kg/cm ²)	全細孔量 (cc/g)	0.1 μm以上 細孔量 (cc/g)	* 遊離石灰量 (%)
200AE	0%	66	218	0.062	0.023	4.9
300AE	0%	51	315	0.043	0.011	5.8
	FA-A30%	47	343	0.051	0.006	3.3
	FA-B30%	49	232	0.072	0.032	4.1
	0%	41	433	0.038	0.008	6.6
400AE	FA-A30%	39	318	0.051	0.010	4.5
	FA-A50%	37	218	0.049	0.005	2.5
	FA-B30%	39	312	0.054	0.006	4.1
	FA-B50%	38	231	0.056	0.003	1.6

* DSC-TGによって測定した水酸化カルシウム量 (Wt%)

理的諸性質に関する測定項目は、重量変化、長さ変化（J I S A 1129、コンパレータ法）、動弾性係数（J I S A 1127、たわみ振動法）、超音波パルス速度および圧縮強度である。内部組織の変化に関する測定項目は、フェノールフタレインによる中性化深さ、D S C - T G、X R D および S E M - E D X A による反応生成物の同定、コンクリート中の SO_3 量および水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布の測定である。

3. 実験結果および考察

3-1. 劣化状況と圧縮強度の変化

普通コンクリート供試体の劣化状況を写真-1に示す。硫酸ナトリウム溶液に浸せきした普通コンクリート（ $C = 200$ および 300 kg/m^3 ）については、6ヶ月前後より円柱供試体では上部・下部の端面に、角柱供試体では隅角部にクラックの発生がそれぞれ認められ、以後材令とともに急速に劣化が進行した。牧角ら²⁾の報告にもあるように、劣化の程度は円柱供試体の方が角柱供試体よりも著しく、円柱供試体のものは14ヶ月において亀甲状のクラックの発生により崩壊した。一方、フライアッシュ混入コンクリートでは $C + F = 300 \text{ kg/m}^3$ 、 $F / C + F = 30\%$ のものを除いて24ヶ月においても劣化の形跡はまったく観察されていない。

普通およびフライアッシュ混入コンクリートの材令にともなう圧縮強度の変化を図-1および2に示す。普通コンクリートでは、外観観察においてクラックの発生が認められた6ヶ月以後において圧縮強度の低下が認められ、とくに $C = 200$ および 300 kg/m^3 のものは $C = 400 \text{ kg/m}^3$ と比較して早い時期より急激な強度低下が生じている。一方、セメントの一部をフライアッシュで置換することによるコンクリートの耐硫酸塩性の改善効果は、いずれのフライアッシュについても顕著であり、とくに単位結合材量およびフライアッシュ置換率ともに大きな $C + F = 400 \text{ kg/m}^3$ 、 $F / C + F = 50\%$ の場合には長期間の浸せき中でも比較的大きな強度の増大が認められる。

3-2. 長さ変化、動弾性係数および超音波パルス速度

普通およびフライアッシュ混入コンクリートの材令にともなう長さ変化を図-3および4に示す。普通コンクリートでは、劣化の著しい

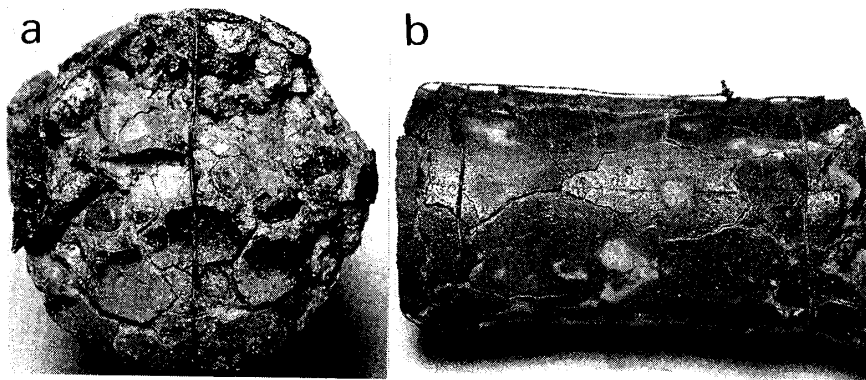


写真-1 普通コンクリート（ $C = 300 \text{ kg/m}^3$ ，24ヶ月）の劣化状況
(a:底面, b:側面)

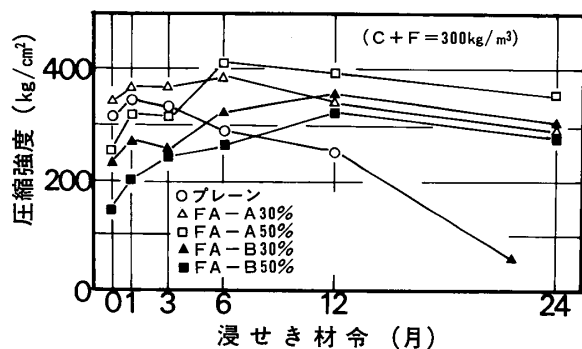


図-1 圧縮強度の変化
($C + F = 300 \text{ kg/m}^3$ の場合)

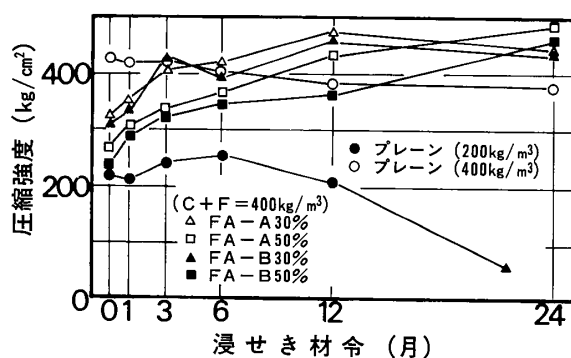


図-2 圧縮強度の変化
($C + F = 400 \text{ kg/m}^3$ の場合)

C = 200 および 300 kg/m³ のものは C = 400 kg/m³ のものとは異なり10ヶ月以後にひずみが大きく増大しており、16ヶ月になると膨張ひずみが $9 \sim 12 \times 10^{-4}$ に達するが、それに対してフライアッシュ混入コンクリートではいずれの配合のものも6ヶ月以後における膨張ひずみの増加はほとんどなく、 $3 \sim 4 \times 10^{-4}$ 程度の値を示す。普通およびフライアッシュ混入コンクリートの材令にともなう動弾性係数の変化を図-5および6に示す。角柱供試体の劣化は端部のクラックの発生→端部のモルタルの剝離→供試体中央部へのクラックの進展の順番で進行することから、劣化の比較的初期の段階においては動弾性係数および超音波パルス速度の測定結果は供試体の劣化性状とは必ずしも対応していない。このため、劣化の生じた普通コンクリート (C = 200 および 300 kg/m³) でも12ヶ月以後になって動弾性係数および超音波パルス速度の低下が多少とも認められる程度である。一方、フライアッシュ混入コンクリートでは、フライアッシュ置換率の大きなものほど浸せき期間中においても動弾性係数および超音波パルス速度の増加が認められる。

3-3. コンクリート中のSO₃量および反応生成物

普通およびフライアッシュ混入コンクリートの表面部分におけるSO₃量の材令による変化を表-3に示す。普通コンクリートにおいては、C = 200 および 300 kg/m³ のものは劣化が観察された6ヶ月よりコンクリート中のSO₃量が大きく増大しており、大きなクラックが発生した12ヶ月以後では表面および中心部分ともに10%前後の多量のSO₃量が測定された。また、劣化の生じていないC = 400 kg/m³ でも表面部分のSO₃量は材令とともに増加する傾向にある。一方、フライアッシュ混入コンクリート中のSO₃量は全体にかなり小さくなっており、単位結合材量およびフライアッシュ置換率が大きくなるにつれてコンクリート中のSO₃量が減少している状況が確認された。

普通およびフライアッシュ混入コンクリートにおける表面部分の材令にともなうDSC曲線の変化を図-7、8および9に示す。硫酸ナトリウム溶液に長期間浸せきした普通およびフライアッシュ混入コンクリートにおける主要な反応生成物としては、エトリンガイト (110℃の吸熱ピーク) および2水石膏 (140℃の吸熱ピーク) が認められ、硫酸ナトリウムの侵入によって劣化が生じているコンクリートではエト

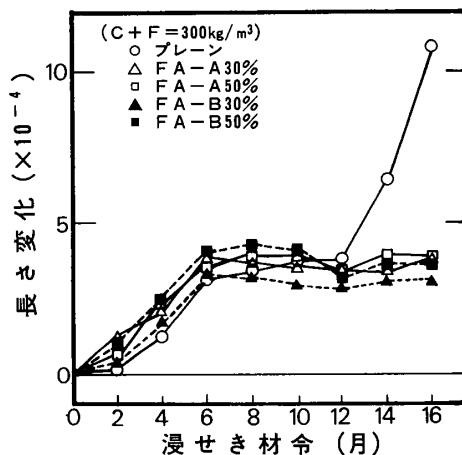


図-3 長さ変化 (C + F = 300kg/m³)

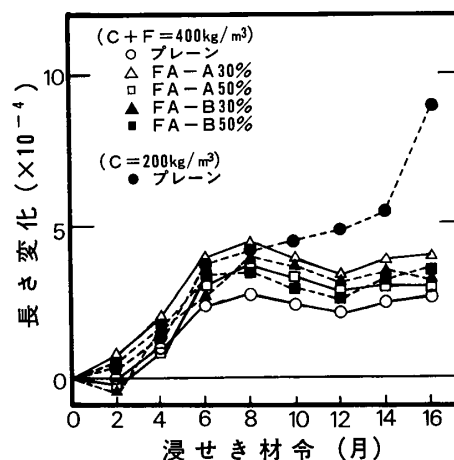


図-4 長さ変化 (C + F = 400kg/m³)

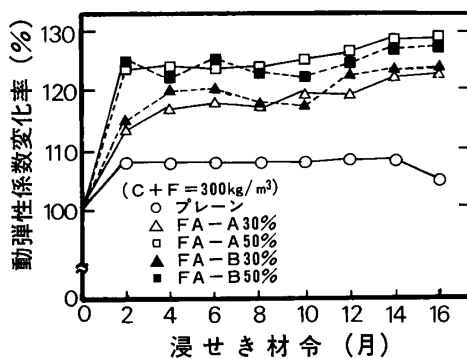


図-5 動弾性係数の変化 (C + F = 300kg/m³)

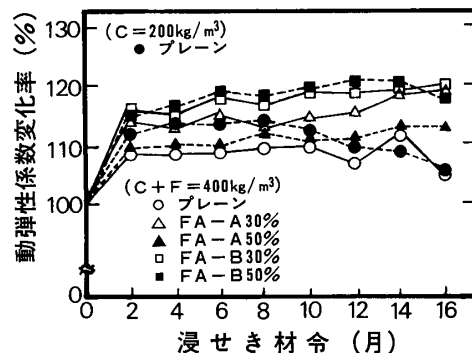


図-6 動弾性係数の変化 (C + F = 400kg/m³)

リンガイトおよび石膏の生成量がかなり大きいことがわかる。一方、フライアッシュ混入コンクリートでは、浸せき期間中においても材令にともなって遊離石灰が大きく減少しており、単位結合材量およびフライアッシュ置換率が大きなものでは長期においてもエトリンガイトおよび石膏がほとんど生成していない。また、同時に実施したX線回折では、エトリンガイトおよび石膏以外の反応生成物として浸せき初期においてモノサルフェート水和物の生成が、浸せき長期の表面部分においてソーマサイトおよびカルサイトの生成がそれぞれ認められた（表-4 参照）³⁾。

普通およびフライアッシュ混入コンクリートにおけるSEM観察の結果を写真-2に示す。コンクリート表面に生じた劣化部分では、内部組織に微細なクラックが発生しており、その部分には膨張性が大きいとされている $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のエトリンガイトが多数生成されているのが観察された（写真-2a、b）⁴⁾。また、クラックの内部には $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の棒状の石膏粒子が放射状に析出し、クラックの拡大によってコンクリートの劣化が促進されており、さらに浸せき材令が長期になると比較的大きなエトリンガイトとともに積層状の大きな石膏粒子が軟化した部分に多数生成しているのが観察された（写真-2c、d）。一方、フライアッシュ混入コンクリートでは、気泡部分に析出したエトリンガイト以外の反応生成物はまったく認められず、ち密な内部組織が観察される（写真-2e、f）。Mehta⁵⁾らによっても指摘されているように、硫酸ナトリウムによるコンクリートの劣化には、エトリンガイトの生成だけでなくその後の石膏の生成過程も重要な役割を果たしていることが明らかになった。

3-4. 細孔径分布の特徴

普通およびフライアッシュ混入コンクリートにおける

表-3 コンクリート中の SO_3 量（表面部）

	フライアッシュ 置換率	SO ₃ 量(%)			
		0日	6ヵ月	12ヵ月	24ヵ月
200AE	0%	0.4	6.5	7.7	8.0
300AE	0%	0.6	3.7	14.3	11.4
	FA-A30%	0.5	3.7	4.7	2.8
	FA-B30%	0.5	3.8	4.8	3.2
400AE	0%	0.9	2.3	3.9	5.7
	FA-A30%	0.7	0.7	2.7	2.4
	FA-A50%	0.7	2.6	2.9	2.0
	FA-B30%	0.7	1.7	4.5	1.7
	FA-B50%	0.6	1.1	1.2	1.6

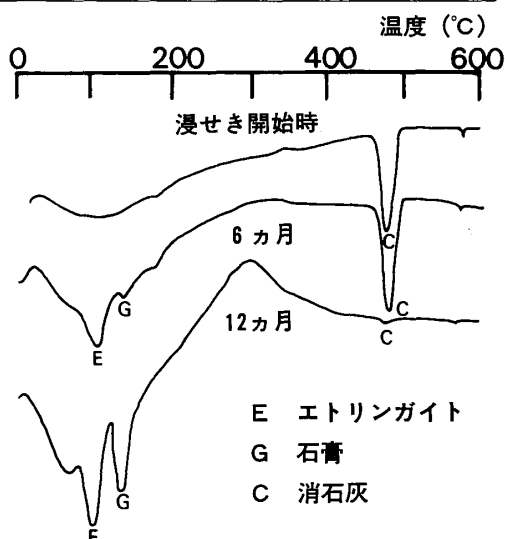


図-7 普通コンクリート($C=300\text{kg}/\text{m}^3$)のDSC曲線

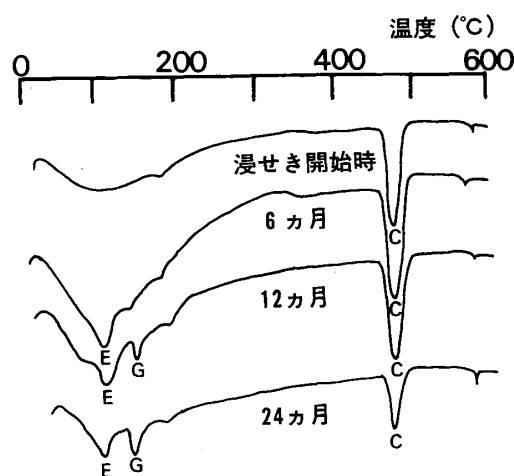


図-8 普通コンクリート($C=400\text{kg}/\text{m}^3$)のDSC曲線

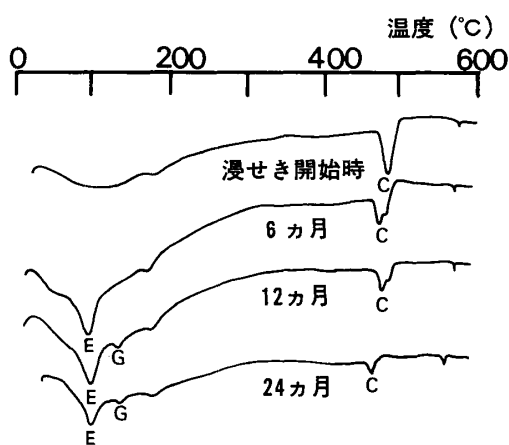


図-9 フライアッシュ混入コンクリート(FA-A, $C+F=400\text{kg}/\text{m}^3$, $F/C+F=50\%$)のDSC曲線

細孔径分布の材令による変化を図一10および11に示す。コンクリートの耐久性において重要である透水性について Mehta⁶⁾ は全細孔量よりも比較的大きな細孔の量 ($0.1\ \mu\text{m}$ 以上) と密接な関係があると指摘している。浸せき開始時における細孔量を比較した表一2より明らかなように、フライアッシュ混入コンクリートの全細孔量は初期材令

表-4 浸せき材令2年におけるX線回折の結果(表面部, C.P.S)

	フライアッシュ 置換率	エトリンガイト $2\theta^{\circ}=9.0$	ソーマサイト $2\theta^{\circ}=9.1$	モノサルフェート $2\theta^{\circ}=9.9$	石膏 $2\theta^{\circ}=11.7$	水酸化カルシウム $2\theta^{\circ}=18.1$
200 AE	0%	36	N D	6	O S	O S
300 AE	0%	47	N D	N D	52	17
	FA-A30%	18	11	5	7	36
	FA-B30%	12	11	6	4	51
400 AE	0%	13	6	N D	19	O S
	FA-A30%	12	8	5	9	65
	FA-A50%	16	7	N D	7	54
	FA-B30%	17	6	N D	5	59
	FA-B50%	17	11	9	8	O S

令ではフライアッシュのポゾラン反応があまり進行していないために普通コンクリートよりも増大するが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の細孔量については同程度か多少低下する傾向にあり、このことから浸せき開始時において既にフライアッシュ混入コンクリートの硫酸イオンの浸透性は普通コンクリートよりも低下しているものと推測される。C=200および300 kg/m³のように劣化が生じたものでは、膨張による組織の破壊により全細孔量の増加とともに細孔径分布が粗い径の方向へ次第に移行しており、細孔径分布の変化の時期は圧縮強度の低下ともよく対応している。一方、フライアッシュ混入コンクリートでは浸せき期間中も活発なポゾラン反応の進行により全細孔量の減少および細孔径分布の細かい径への移行が顕著であり、とくに大きな強度発現が得られたC+F=400 kg/m³、F/C+F=50%の場合には浸せき長期において $0.04\ \mu\text{m}$ 以下の微細な細孔径量が卓越するという特徴が認められる。このことより、コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの役割は、遊離石灰の減少による耐侵食性の向土とともにポゾラン反応の過程で形成される毛細管空隙の減少やポゾラン反応生成物による空隙の閉塞によって生ずる微視的構造の特徴からも説明することができるようである⁷⁾⁸⁾。

4. 結論

コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの役割について検討した結果、比較的多量のフライアッシュを使用することによりコンクリートの耐硫酸塩性を大きく改善できることが明らかになった。本研究において得られた結果をまとめると次のようである。

- (1) 硫酸ナトリウム溶液に浸せきした普通コンクリートでは長期において強度が低下するが、フライアッシュ混入コンクリートではフライアッシュ置換率が大きくなると浸せき期間中でも強度が増大する。
- (2) フライアッシュ混入コンクリートでは、単位結合材量およびフライアッシュ置換率が大きくなると硫酸イオンのコンクリート中への浸透性が大きく低下することから、劣化の原因となるエトリンガイトおよび石膏の生成量が減少する。
- (3) コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの役割は、遊離石灰の減少によ

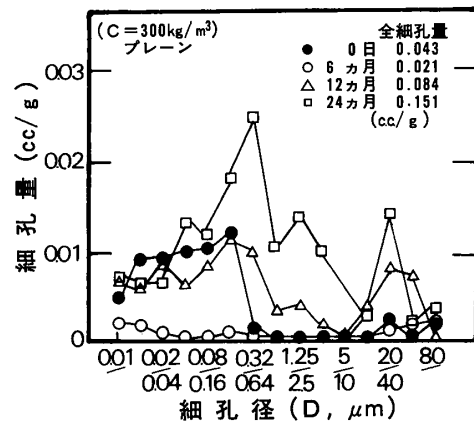


図-10 細孔径分布の変化 (C=300kg/m³)

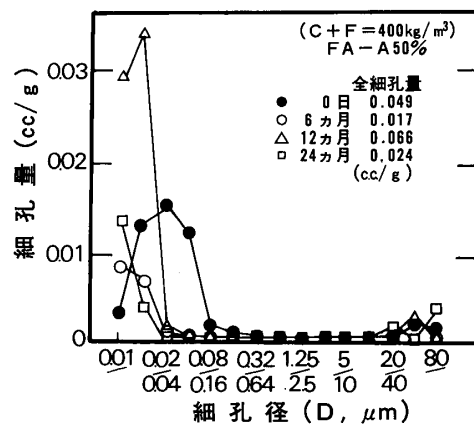


図-11 細孔径分布の変化 (FA-A, C+F=400kg/m³, F/C+F=50%)

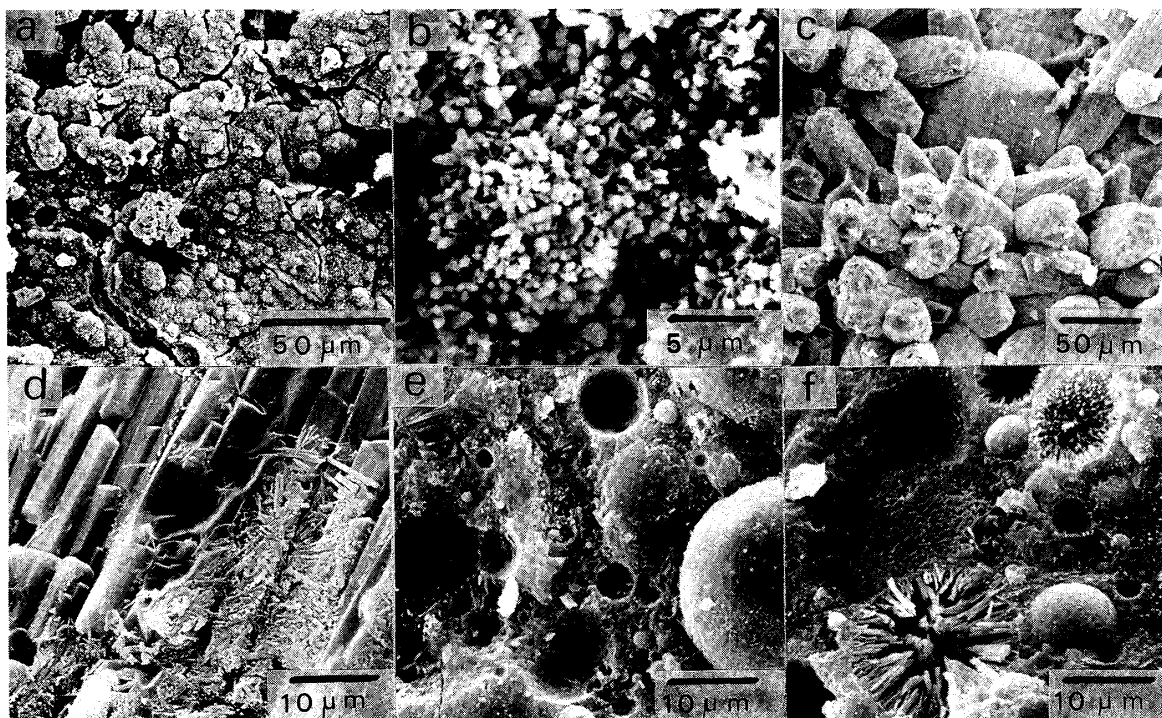


写真-2 コンクリートの内部組織のSEMによる観察結果

(a : $C=300\text{kg}/\text{m}^3$, 6ヶ月, b : $C=300\text{kg}/\text{m}^3$, 6ヶ月, c : $C=300\text{kg}/\text{m}^3$, 12ヶ月, d : $C=300\text{kg}/\text{m}^3$, 24ヶ月
e : $C+F=400\text{kg}/\text{m}^3$, $F/C+F=50\%$, 12ヶ月, f : $C+F=400\text{kg}/\text{m}^3$, $F/C+F=50\%$, 24ヶ月)

る耐侵食性の向上とともにポズラン反応の過程で形成される毛細管空隙の減少や空隙の閉塞によって生じる微視的構造の変化と密接な関係がある。

謝辞 本研究を実施するにあたって御協力を頂いた間組K. K. 谷口公一氏および金沢大学大学院生寺嶋永昌氏に感謝の意を表します。また、本研究の一部は昭和61年度文部省科研費・一般B(代表榑場重正)により行ったことを記して謝意を表します。

参考文献

- 1). D.M.Roy: Mechanisms of Cement Paste Degradation due to Chemical and Physical Factor, 8th Int.Cong.on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.362~380, 1986.
- 2). 牧角龍憲 他: 硫酸塩によるコンクリートの劣化に関する基礎的研究、第7回コンクリート工学年次講演会論文集、pp.65~68. 1985.
- 3). N.J.Crammond: Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Ettringite, Thaumasite and Gypsum in Concretes and Mortars, C.C.R., Vol.15, pp.431~441, 1985.
- 4). P.K.Mehta: Scanning Electron Micrographic Studies of Ettringite Formation, C.C.R., Vol.6, pp.169~182, 1976.
- 5). P.K.Mehta et al.: Mechanism of Sulfate Attack of Portland Cement — Another Look, C.C.R., Vol.13, pp.401~406, 1983.
- 6). P.K.Mehta et al.: Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Paste, 7th Int. Cong.on the Chemistry of Cement, Vol.3, pp.1~5, 1980.
- 7). B.K.Marsh et al.: Pore Structure Characteristics Affecting the Permeability of Cement Paste Containing Fly Ash, C.C.R., Vol.15, pp.1027~1038, 1985.
- 8). D.C.Huges: Sulfate Resistance of OPC, OPC / Fly Ash and SRPC Pastes • Pore Structure and Permeability, C.C.R., Vol.15, pp.1003~1012, 1985.