

## フライアッシュを用いたモルタル・コンクリートの自己修復効果に関する研究

正会員 ○村井 洋公<sup>\*1</sup>  
 会員外 藤原 佑美<sup>\*2</sup>  
 同 田中 章仁<sup>\*3</sup>  
 正会員 濱 幸雄<sup>\*4</sup>

## 1. 材料施工-2. モルタル・コンクリートの物性

耐凍害性、自己修復、フライアッシュ、中性化速度、細孔構造、ひび割れ

## 1. はじめに

RC 建築物の耐久性の確保のために、これまでは、コンクリートの高強度化により劣化作用を抑制する方策がとられてきた。しかし、併用期間中に生じるマイクロクラックが耐凍害性の低下や中性化促進の原因になることが指摘されている。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<sup>1)</sup>では、フライアッシュを用いたコンクリートの中性化速度係数の回復等の自己修復効果が確認されている。

一方、フライアッシュは外割りで適切な量を混合することで無混合の場合より初期強度が増加する<sup>2)</sup>ことや、中性化に対する抵抗性が向上する<sup>3)</sup>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、フライアッシュを外割り混合した AE コンクリートの耐凍害性の検討を行うとともに、フライアッシュの種類および置換率を変化させたモルタルの自己修復性能の評価およびフライアッシュを混入したコンクリートの自己修復効果の検証を行った。

## 2. フライアッシュを外割した AE コンクリートの耐凍害性の検討

## 2.1 実験概要

フライアッシュを外割りで混合した場合の耐凍害性に対する影響は明らかにされておらず、自己修復性能の評価を行うにあたり、フライアッシュコンクリートの劣化抵抗性を把握する必要があ

る。そこで、フライアッシュを外割り混合した AE コンクリートの耐凍害性の検討を行った。

## 2.2 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント(密度  $3.16 \text{ g/cm}^3$ 、ブレン比表面積  $3.270 \text{ cm}^2/\text{g}$ )を使用した。フライアッシュは JIS 規格 II 種に相当するものを用い、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  $2.69 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒率 2.74)、粗骨材は峩朗産碎石(表乾密度  $2.71 \text{ g/cm}^3$ 、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。

## 2.3 実験水準および実験方法

コンクリート調合表および練上がり性状を表 1 に示す。試験体は AE、non-AE のフライアッシュコンクリートおよび普通コンクリートとした。試験体寸法  $7.5 \times 7.5 \times 40 \text{ cm}$  のコンクリート角柱試験体を使用し、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、長さおよび一次共鳴振動数を測定した。

## 2.4 実験結果および考察

凍結融解試験における相対動弾性係数の結果を図 1 に示す。N では 90 サイクル、F では 30 サイクル付近から相対動弾性係数の低下が大きくなっており、特に F では急激な低下が確認された。一方、NA および FA では相対動弾性係数の変化が小さく、空気の連行が耐凍害性の確保に寄与している。フライアッシュを外割り混合したコンクリートでは、単位セメント量および水セメント比の

表1 コンクリートの調合表および練上がり性状

試験体 記号	W/C %	SL cm	Air %	細骨 材率 %	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						練上がり性状					
					W	C	FA	S	G	混和剤			温度 ℃	SL cm	Air %	塩化 物量 kg/m <sup>3</sup>
										高性能 減水剤	AE剤	FA用				
N	51.1	18	1.0	47	151	296	—	955	1084	3.85	—	—	23.0	16.5	4.0	0.029
NA			4.0	46	151	296	—	880	1038	3.26	0.067	—	23.0	17.5	5.5	0.028
F			1.0	48	151	296	44.4	930	1065	3.85	—	—	20.0	18.0	2.6	0.036
FA			4.0	46	151	296	44.4	836	1038	3.26	—	0.289	20.5	19.0	5.1	0.034

等しい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が期待されたが、non-AE コンクリートでは耐凍害性が大きく劣る傾向にあることが確認された。しかしながら、AE コンクリートとすることで耐凍害性を確保することができる。

### 3. フライアッシュの種類及び置換率を変化させたモルタルの自己修復性能の評価

#### 3.1 実験概要

フライアッシュを用いたモルタルの自己修復効果を把握することを目的とする。フライアッシュの種類および置換率の異なるモルタル試験体を作製し、凍結融解試験によって一定の劣化を与えた後、修復養生を行い、圧縮強度、曲げ強度、相対動弾性係数、および中性化速度係数の変化により評価するとともに、細孔構造の変化とひび割れ本数の関係について検討を行った。

#### 3.2 使用材料および実験水準

モルタル調合表を表2に示す。試験体N以外のセメントは初期強度発現性とC<sub>2</sub>S量を考慮し、早強と低熱を質量比7:3の割合で混合して使用した。フライアッシュは二酸化けい素およびブレン比表面積の異なる4種類を使用し、細骨材と置換とした。細骨材は、登別産陸砂(表乾密度2.69g/cm<sup>3</sup>、吸水率1.71%、粗粒率2.70)を使用した。

#### 3.3 実験方法

試験体寸法4×4×16cmのモルタル試験体を使用し、自己修復性能の評価を行った。打設から20℃・4週水中養生後に初期性状を測定した後、JIS A 1148 A法に準拠した凍結融解試験によって相対動弾性係数を80%または60%程度まで低下させ劣化後性状を測定した。その後、20℃・1週水中または40℃・4週水中の修復養生を行い、修復後性状を測定した。なお、修復養生条件は、夏期のコンクリート内部の温湿度を考慮し、20℃・1週水中養生(210° D・D)が夏期に北海道において受ける修復環境に相当するもの<sup>1)</sup>とし、40℃・4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設定した。測定項目は、圧縮強度、曲げ強度、一次共鳴振動数、中性化深さ、細孔構造およびひび割れ本数とした。

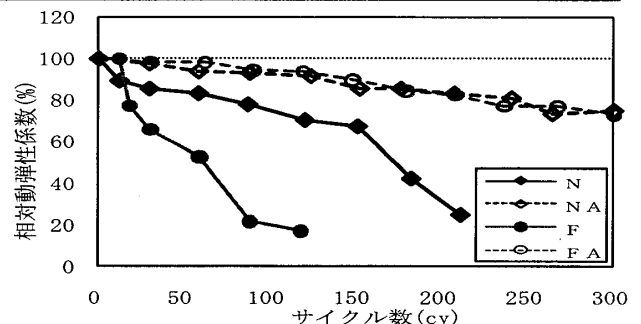


図1 凍結融解試験結果

表2 モルタル調合表

記号	W/C (%)	FA種類	FA 置換率 (vol.%)	単位質量(kg/m <sup>3</sup> )									
				W	セメント			F	S				
					N	H	L						
N	55	A	—	342	621	—	—	—	1241				
HL				342	—	434	187	—	1241				
FA20				20	342	—	434	187	195	994			
FA10				10	342	—	434	187	97	1119			
FA30				30	342	—	434	187	293	870			
FB				20	B	—	342	—	434	187	187	994	
FC							C	342	—	434	187	187	994
FD								D	342	—	434	187	187
FAX							45	A	—	316	—	492	211
FAY				65	380	—				409	175	183	937

促進中性化試験はJIS A 1153法に準拠した。

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、松村らの方法<sup>4)</sup>に準じて顕微鏡(倍率200倍)を用いて測線長を横切るひび割れ本数を測定し、単位長さ当たりのひび割れ本数を求めた。

細孔構造の測定は、試験体を5mm角程度に切断後アセトンに24時間浸漬し、D乾燥を3日間行った後、水銀圧入ポロシメータを用いて細孔直径6nm~25000nmの範囲で行った。

#### 3.4 実験結果および考察

##### 1) 中性化速度係数の変化

中性化速度係数の変化を図2に示す。中性化速度係数は、凍結融解により増大し、中性化に対する抵抗性が低下していることが分かる。その後、20℃・1週の修復養生を行った場合、中性化速度係数の回復は明瞭ではないが、40℃・4週の修復養生を行った場合は、中性化速度係数が劣化後より小さくなり、中性化に対する抵抗性が回復していることが認められる。特に、フライアッシュを使用した場合、中性化速度係数は初期より小さくなり、中性化に対する抵抗性の回復が顕著に認め

られる。フライアッシュの細骨材容積置換率と中性化速度係数の関係では、フライアッシュの細骨材置換率が増加しても初期の中性化速度係数は大きくなり、若干小さくなるのが認められる。また、劣化後の中性化速度係数は置換率によらず同程度である。その後修復養生した場合、20℃・1週では劣化後と同程度の中性化速度係数であり回復が認められない。一方、40℃・4週では置換率が大きいほど中性化速度係数は小さくなり、中性化に対する抵抗性が向上していることが認められる。

## 2) 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～10000nm の3区分の範囲に分け、初期を 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3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<sup>5)</sup>。劣化後および修復後に細孔容積の変化が大きいのは 50nm～10000nm の細孔直径範囲である。これより、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 以上の劣化により生じたマイクロクラックを充填したものと推察される。特に、試験体 FA20 の 40℃・4週修復養生後の 50nm 以上の細孔容積の減少率は大きく、フライアッシュの反応による効果が大きいと考えられる。

## 3) ひび割れ本数の変化

ひび割れ本数の変化を図4に示す。試験体Nにおいて初期のひび割れ本数が最も多く測定され、他の試験体においても初期が劣化後よりひび割れ本数が多い場合があるが、総じて、ひび割れ本数は劣化後に増加し修復養生後に減少する傾向であると考えられる。また、40℃・4週修復養生後のひび割れ本数は、フライアッシュを使用した試験体の場合、種類および置換率にかかわらずフライアッシュを使用していない試験体N およびHLより少ないことが認められる。これより、フライアッシュは、凍結融解作用で生じるマイクロクラックを修復養生による水和反応により充填し、ひ

び割れを修復する効果があると考えられる。

## 4) 劣化度の違いによる相対動弾性係数の変化

劣化度の違いによる中性化速度係数の変化を図5に示す。劣化度 80%および 60%は相対動弾性係数の低下によって判断した。全ての試験体において、凍結融解による劣化後に中性化速度係数の増大がみられ、特に劣化度 60%時の増大が大きくなっている。20℃・1週修復養生の場合、劣化度 80%でも中性化速度係数の回復が確認できない試験体もあり、修復効果は明瞭ではない。

一方、40℃・4週修復養生後では全ての試験体で回復が確認でき、特にFA20では劣化度60%においても初期以上に回復していることが認められる。このことから、Nでは劣化度の違いにより修復程度にも差が生じるが、フライアッシュを混入した場合には、劣化度によらず中性化速度係数の回復が顕著であり、劣化度80%および60%において同等の修復効果があることを確認した。

## 4. フライアッシュを用いたコンクリートによる自己修復効果の検証

### 4.1 実験概要

フライアッシュを用いたモルタルにおいて高いポテンシャルの自己修復性能を確認した。そこで、フライアッシュを用いたコンクリートにおいて検

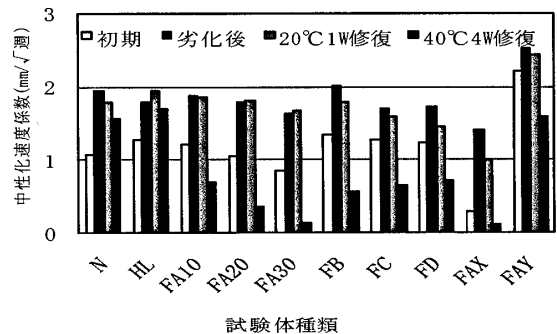


図2 モルタルの中性化速度係数の変化

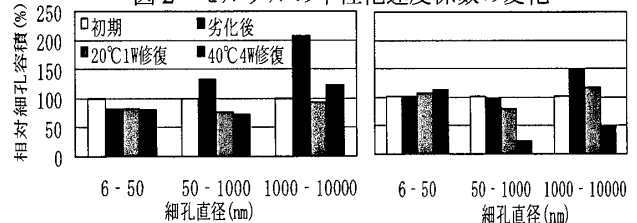


図3 細孔範囲ごとの相対細孔容積の変化

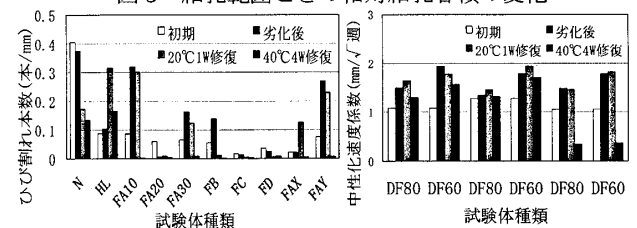


図4 モルタルのひび割れ本数の変化

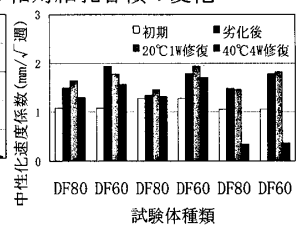


図5 劣化度の違いによる中性化速度係数の変化

証実験を行った。凍害劣化後の修復養生によるコンクリートの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によって評価した。

#### 4.2 使用材料および実験水準

調査表および練上がり性状を表3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2.69g/cm<sup>3</sup>、粗粒率2.70)、粗骨材は白老産碎石(表乾密度2.67g/cm<sup>3</sup>、粗粒率6.64)を使用した。

#### 4.3 実験方法

試験体寸法 7.5×7.5×40cm のコンクリート角柱試験体を使用し自己修復性能の評価を行った。打設から20℃・4週水中養生後に初期性状を測定し、JIS A 1148 A 法に準拠した凍結融解試験を30サイクル行った後、劣化後性状を測定した。その後、40℃・2週水中での修復養生条件と、凍結融解試験を30サイクルと40℃・3日水中の修復養生を3サイクル繰返す条件の2水準の修復養生後に、修復後性状を測定した。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<sup>1)</sup>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。

促進中性化試験およびひび割れ観察は、3.3と

表3 コンクリート調査表および練上がり性状

試験体記号	W/C %	SL cm	Air %	細骨材率 %	単位量(kg/m <sup>3</sup> )							練上がり性状		
					W	セメントC			FA	S	G	温度 °C	SL cm	Air %
						OPC	H	L						
N				47	191	348	—	—	—	879	998	11.0	18.0	2.3
FAN	55	18	1.0	46	191	348	—	—	34	829	998	10.0	20.1	1.1
FAHL				46	191	—	241	107	34	829	998	11.0	20.3	0.9

同様の方法で行った。

細孔構造の測定は、試験体の端部から約5cmの部分で切断し、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。

#### 4.4 実験結果および考察

##### 1) 中性化速度係数の変化

中性化速度係数の結果を図6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初期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混入の効果で中性化抵抗性が向上しているものと考えられる。また、劣化と修復養生を繰返した場合では、フライアッシュを混入した試験体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。

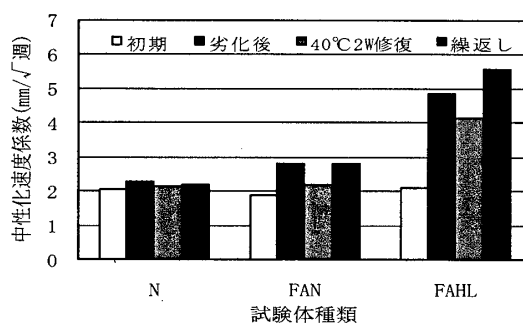


図6 コンクリートの中性化速度係数の変化

## 2) 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、初期を100%とした細孔範囲ごとの相対細孔容積の変化を図7に示す。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。NおよびFANではモルタルと同様に劣化後に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砕しており、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鉱物が反応して細孔を充填したことが示唆される。また、劣化と修復を繰り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。

## 3) ひび割れ本数の変化

ひび割れ本数の変化を図8に示す。全ての試験体において初期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、劣化と修復を繰り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。これは1サイクルでの劣化により、コンクリート表面のスケーリングが著しく、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多く受けたことが要因と考えられる。

## 4) 実環境を想定した条件下での自己修復性能

劣化と修復を繰り返した場合の相対動弾性係数の変化を図9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。劣化と修復を繰り返しても、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り返し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、その後も修復効果はみられず、最終的には劣化が進行した。フライアッシュを用いた場合、凍結融解により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。

劣化と修復が繰り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

## 5. 自己修復効果の評価方法の提案

これまでの検討結果から、自己修復効果は、劣化抵抗性と修復効果のバランスを考慮して評価すべきであることを示した。そこで、初期性状時、

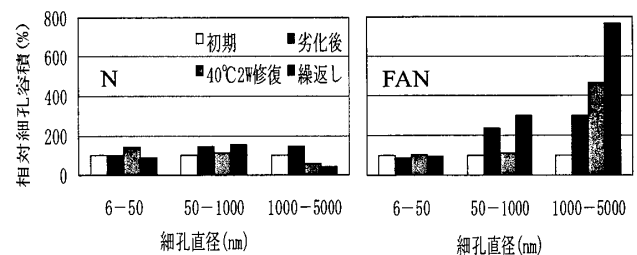


図7 細孔範囲ごとの相対細孔容積の変化

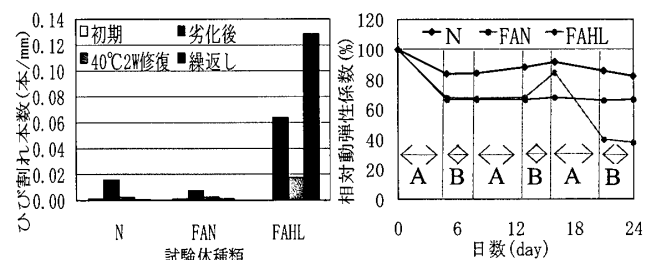


図8 コンクリートのひび割れ本数

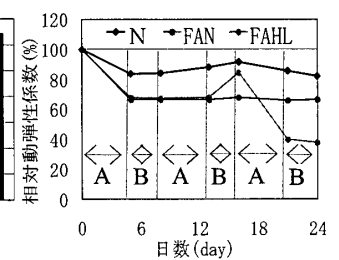


図9 劣化(A)と修復(B)を繰り返した相対動弾性係数の変化

劣化後性状時およびその後の修復性状時(モルタル実験では40℃・4週、コンクリート実験では40℃・2週)のそれぞれの中酸化速度係数をI、D、S(mm/√週)とし、自己修復効果を表わす指標を式(1)で定義することとする。

$$E_s = \frac{P_s}{D_I} \quad \dots \text{式(1)}$$

$E_s$  : 自己修復効果

$P_s$  : 潜在的自己修復性能(=D-S)

$D_I$  : 劣化指数(=D-I)

各モルタルの自己修復効果の評価結果を図10に、コンクリートの自己修復効果の評価結果を図11に示す。普通モルタルでは $E_s=0.43$ 、普通コンクリートでは $E_s=0.61$ あり、それぞれ $E_s$ がそれ以上であれば自己修復効果ありと評価できる。本研究で評価したモルタルでは、フライアッシュを用いた全ての試験体でNを大きく上回る $E_s$ を示した。 $E_s=1.0$ を超えていることから、初期性状時以上の修復であることを示しており、水セメント比、フライアッシュの種類、置換率の違いによらずフライアッシュの高い潜在的修復性能が確認された。一方、コンクリートについては、FANは $E_s=0.66$ でNを若干上回ってはいるが、十分な修復効果とは言い難い。また、FAHLは $E_s=0.26$ と小さく、自己修復効果は期待できないと評価できる。しかしながら、AEコンクリートとすると耐凍害性向上し、 $D_I$ は小さくなり、フライアッシュの持つ潜在的修復性能 $P_s$ が一定であると仮定すると、 $E_s$ は向上することになる。

### 6. まとめ

本研究の結論を以下に示す。

- 1) 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。
- 2) フライアッシュを混合したモルタルの自己修復効果は、本実験の範囲ではフライアッシュの品質による影響は小さく、フライアッシュの置換率が高いほど大きくなる。
- 3) 劣化および修復によって、細孔直径 50nm~10000nm の比較的粗大な細孔が大きく変化する。

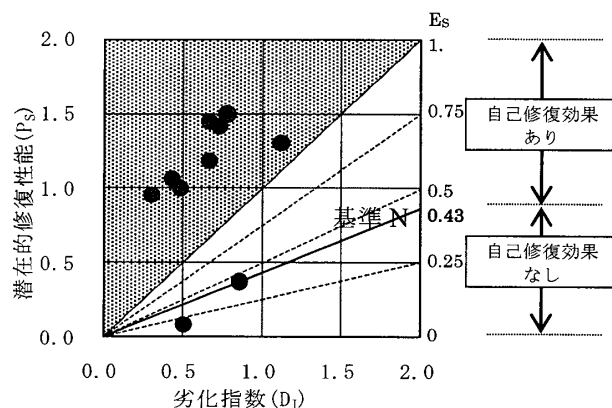


図10 モルタルの自己修復効果の評価結果

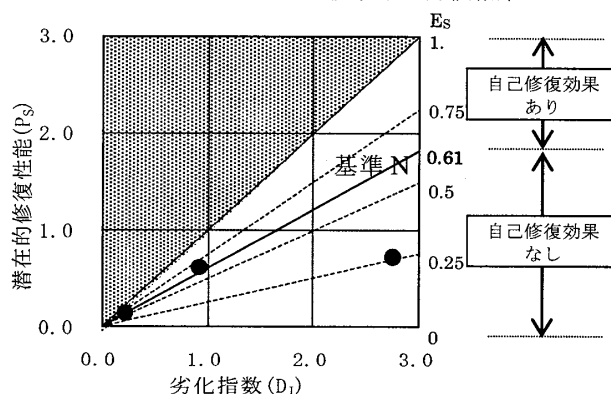


図11 コンクリートの自己修復効果の評価結果

- 4) フライアッシュを用いた場合の修復効果は、劣化度の違いによらず、高温の十分な修復養生条件下でのフライアッシュの高いポテンシャルの自己修復性能を確認した。
- 5) 劣化と修復を繰り返す実環境下では、劣化程度よりも修復効果が上回る必要となり、劣化と修復のバランスを表わす自己修復効果の評価指標を示した。

### 【謝辞】

本研究は北海道立北方建築総合研究所、北海道電力、日鐵セメント、北海道大学との共同研究として実施したものである。関係諸氏に謝意を表する。

### 【参考文献】

- 1) 佐々木智和：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、2006
- 2) 黄光律ら：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) 黄光律ら：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性化特性、コンクリート年次論文報告集、Vol.20 No.2、1998
- 4) 松村宇ら：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
- 5) 小早川真ら：フライアッシュを内割り・外割り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、1998

\*1 室蘭工業大学大学院  
 \*2 五洋建設(株)・修士(工学)  
 \*3 大林組(株)  
 \*4 室蘭工業大学准教授・博(工)

Graduate School, Muroran Institute of Technology  
 Penta-ocean Construction Co. Ltd., M. Eng.  
 Obayashi Corporation Co. Ltd  
 Assoc. Prof., Muroran Institute of Technology, Dr. Eng