

論文

[1013] フライアッシュのキャラクタリゼーションがアルカリ骨材反応に及ぼす影響

正会員○井上 毅 (東京工業大学工学部)

正会員 大賀宏行 (東京工業大学工学部)

丸山 修 (東京工業大学工学部)

正会員 長滝重義 (東京工業大学工学部)

1. まえがき

フライアッシュによるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果は、従来から数多くの研究により認められている。しかしながら、フライアッシュの種類によりその効果が異なること、またフライアッシュによっては、少量の置換率では無混和の場合よりも大きな膨張を引き起こす場合があるなどの問題点があることも指摘されており¹⁾、これらの原因についても未だ説明されていないのが現状である。その理由として、フライアッシュのアルカリとの反応性については、これまであまり検討されておらず、アルカリ骨材反応に及ぼす影響が十分に明らかにされていないためであると考えられる。

そこで本研究では、発電所および採取時期の異なる数種のフライアッシュを用い、それぞれについてアルカリとの反応に関係のある物理的および化学的性質を調査し、これらの諸性質がアルカリ骨材反応の抑制に及ぼす影響について検討を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（研究用セメント）を、フライアッシュはアルカリ含有量の異なる8種類を用いた。また、パイレックスガラスは反応性骨材および微粉砕して混和材²⁾として用いた。表1に各使用材料の化学成分を示す。練り混ぜ水には、蒸留水を使用した。

表1 各使用材料の化学成分量 (%)

		Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ Oeq
フライアッシュ	A	3.12	55.7	25.1	6.1	2.6	2.2	0.76	1.3	1.5	1.2	—	2.3
	B	2.54	66.0	24.2	3.2	1.4	0.38	0.06	1.4	0.32	0.28	—	0.50
	C	5.09	61.1	20.4	5.7	2.0	1.5	0.78	0.96	0.66	1.5	—	1.09
	D	3.08	51.4	20.3	16.4	3.6	1.6	0.77	0.85	0.43	1.2	—	1.2
	E	4.78	68.3	16.2	3.4	2.8	0.84	0.63	0.86	0.61	1.5	—	1.6
	F	5.78	46.3	32.0	6.2	3.8	1.8	0.46	1.6	0.52	0.87	—	1.7
	G	0.91	57.1	25.9	6.2	3.4	1.6	0.30	1.3	2.1	1.7	—	3.2
	H	3.04	62.0	21.0	4.9	1.9	1.8	0.58	0.90	1.1	2.5	—	2.8
パイレックスガラス		1.54	80.5	2.3	0.05	0.05	0.02	—	—	3.7	0.06	12.7	3.8
セメント		0.8	22.0	4.9	2.7	64.5	2.2	2.2	—	0.20	0.63	—	0.62

2.2 実験方法

(1) 膨張量の測定

膨張量の測定は、建設省暫定案に従ったモルタルバー法によって行った。セメントのアルカリ量 (Na₂Oeq量) は1.2% (フライアッシュを混和した場合もセメント量に対して1.2%) となる

よう、NaOHを添加した。また、フライアッシュの置換率は、0、5、20および30%とした。

(2) 細孔溶液中の水酸イオン (OH^-) 濃度の測定

供試体は、モルタルとペーストの2種類について打設した。モルタルの配合はモルタルバーと同一とし、ペーストはモルタルから骨材を取り除いた配合とした。供試体は脱型後直ちにモルタルバーと同様に40℃の蒸気養生槽中に貯蔵し、所定の材令において、高圧抽出法により細孔溶液を採取した。細孔溶液中の OH^- 濃度はpHメーターにより測定した。

(3) フライアッシュのアルカリ溶液浸漬試験

フライアッシュのアルカリ環境下における反応性を調べるため、実際の細孔溶液のアルカリ濃度に近いアルカリ溶液 ($\text{NaOH} 0.5\text{mol/l} + \text{Ca}(\text{OH})_2 0.5\text{mol/l}$) にフライアッシュを固液比0.3、養生温度40℃の条件下で浸漬し、フライアッシュより溶出するカリウムイオン (K^+) 濃度の経時変化を測定した。イオン濃度の測定は、イオンクロマトグラフィーにより行った。

(4) フライアッシュの粒径および非晶質成分量の測定

フライアッシュの平均粒径は、レーザー解析法により求めた粒度分布から算出した。また、フライアッシュ中の非晶質成分量は、粉末X線回折法（内部標準法）により測定した。

3. 結果および考察

3.1 フライアッシュを混和したモルタルバーの膨張量

図1は、8種類のフライアッシュをセメント重量に対して、5%および30%置換したモルタルバーの膨張量の経時変化を示したものである。これより、置換率30%の場合、フライアッシュの種類により、膨張量は $1000 \sim 2000 \times 10^{-6}$ 程度の差は認められるが、無混和の場合の約25%であり、膨張量はかなり低減されている。しかし、置換率5%の場合、フライアッシュの種類によって膨張量にかなり相違が見られる。材令56日において、無混和の場合よりも膨張量が大きくなるもの（フライアッシュB）、同等のもの（フライアッシュA）、低減するもの（フライアッシュC～H）、という3つのタイプに分けることができる。また、図2は8種類のフライアッシュの置換率と材令56日における膨張量との関係を示したものである。置換率が5%の場合、フライアッシュの種類により、抑制効果は大きく異なるが、置換率が増加するに従い、種類による膨張量の差は小さくなる傾向が見られる。また、図3は膨張性状の異なる3種のフライアッシュA、BおよびCとパイレックスガラスを微粉末化したもの（粒径 $45\mu\text{m}$ 以下）および反応性のない結晶質シリカを微粉末化したも

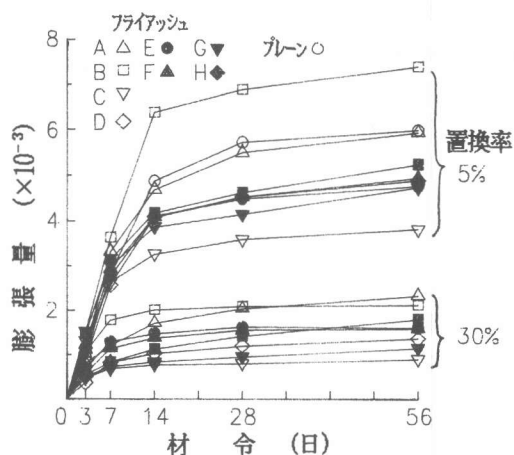


図1 膨張量の経時変化

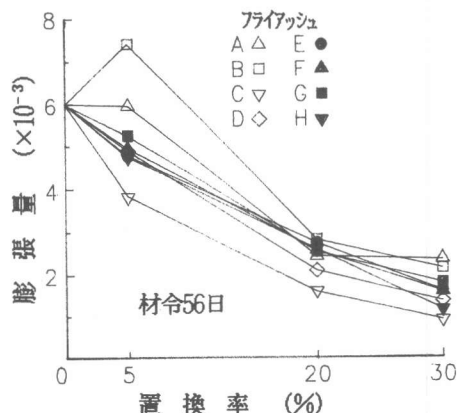


図2 置換率と膨張量との関係

の（粒径 $15\sim 20\mu\text{m}$ ）を混和材としてそれぞれ置換率5%および30%で混和した場合の膨張量を比較したものである。結晶質シリカ微粉末を混和した場合、置換率5%ではフライアッシュA、Bと同程度の抑制効果を示しているのに対し、置換率30%では、同一材令において、フライアッシュよりも膨張量は大きく、抑制効果が低くなっている。これは、結晶質シリカ微粉末には全く反応性がないため、その効果は置換によるセメント中のアルカリ量の希釈だけであると考えられる。一方、パイレックスガラス微粉末を混和した場合、置換率5%では、最も抑制効果の高いフライアッシュCと同程度の膨張量を示し、置換率30%の場合、膨張量に著しい減少が見られ、膨張抑制効果の高いことが認められた。このように、反応性が高いパイレックスガラスでも微粉末化し、混和材として用いると、アルカリ骨材反応の抑制効果のあることが明らかとなった。

以上より、フライアッシュ混和による膨張量の抑制は単なるセメント中のアルカリ量の希釈効果のみによらず、フライアッシュの反応による抑制効果の可能性が考えられる。

3.2 細孔溶液中の水酸イオン (OH^-) 濃度の変化

図4および図5は、3.1で述べた膨張性状の異なる3タイプのフライアッシュをフライアッシュA、BおよびCで代表させて、それぞれについて置換率5%および30%で混和したペーストおよびパイレックスモルタルの細孔溶液中における OH^- 濃度の経時変化を示したものである。同一置換率において、フライアッシュの種類の違いによる OH^- 濃度には差がほとんど見られない。しかし、置換率の違いによる OH^- 濃度の差は明らかである。すなわち、図4より、ペーストの場合、置換率5%では、どのフライアッシュにおいても、材令3日から7日の間、 OH^- 濃度は若干増加し、その後はほぼ一定となっているのに対し、置換率30%では、材令の経過とともに、 OH^- 濃度は徐々に減少し、材令28日以降一

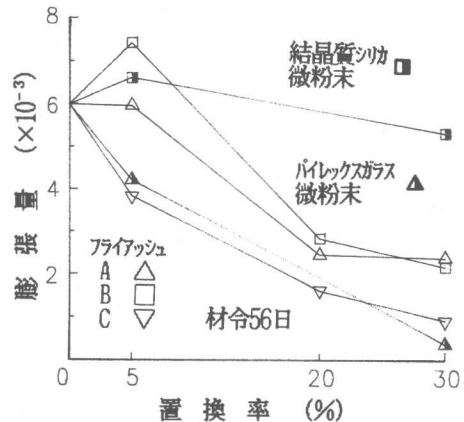


図3 パイレックスガラス微粉末および結晶質シリカ微粉末との比較

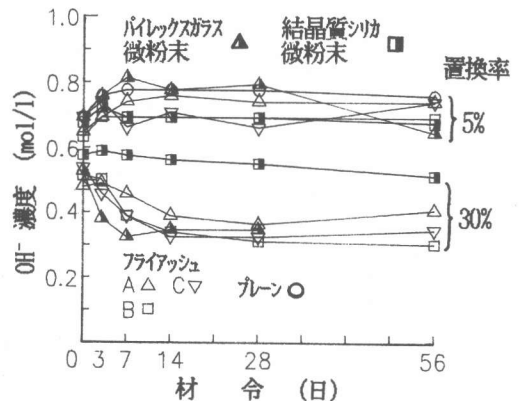


図4 OH^- 濃度の経時変化 (ペースト)

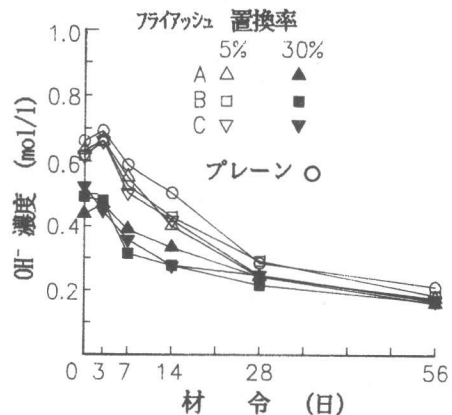


図5 OH^- 濃度の経時変化 (パイレックスモルタル)

定値を示している。一方、図5より、パイレックスモルタルの場合、置換率5%では、材令3日で OH^- 濃度の増加が若干見られるが、その後は、ペーストの場合とは異なり、急激な減少が見られ、材令56日で置換率30%の場合とほぼ同一濃度となっている。これに対し、置換率30%の場合、材令の経過とともに、 OH^- 濃度は減少しているものの、置換率5%ほどの減少量は見られない。このように、ペーストとモルタルとでは置換率の違いによって OH^- 濃度の減少傾向が異なることが認められる。また、図4には、反応性のない結晶質シリカ微粉末（粒径 $15\sim 20\mu\text{m}$ ）を混和材として置換率5%および30%で混和した場合の OH^- 濃度の経時変化も示している。これより、置換率5%場合、フライアッシュとはほぼ同様の傾向を示しているが、置換率30%の場合、フライアッシュに比べ、 OH^- 濃度の減少量が少ないことが認められる。

以上より、フライアッシュの種類による OH^- 濃度には明確な差は見られなかったが、置換率の相違により OH^- 濃度に大きな差が生ずる。すなわち、置換率が5%の場合、フライアッシュによる OH^- 濃度の減少効果はほとんど見られず、その効果は反応性骨材であるパイレックスガラスに依存しているのに対し、置換率が5%から30%に増加すると、ペーストの OH^- 濃度は材令の経過とともに急激に減少すること、また結晶質シリカ微粉末を混和した場合と比べ、 OH^- 濃度の減少量が多いことから、 OH^- 濃度の低減は、フライアッシュの反応によるものが大きく、パイレックスガラスによる消費は小さいものと考えられる。

3.3 フライアッシュの諸性質と膨張抑制効果

(1) アルカリ溶液中のフライアッシュの反応性

膨張量の結果から、置換率が5%場合、フライアッシュの種類によって抑制効果が異なるのは、セメント中のアルカリ量の希釈効果よりもフライアッシュ自身の反応性の違いによるものが大きいと考えられる。フライアッシュの反応性とは、フライアッシュ中の非晶質成分とアルカリとの反応である。一般にガラス質材料は、アルカリ溶液中では侵食されやすい傾向があるため、アルカリ溶液に浸漬し、非晶質相より溶出するアルカリイオンの

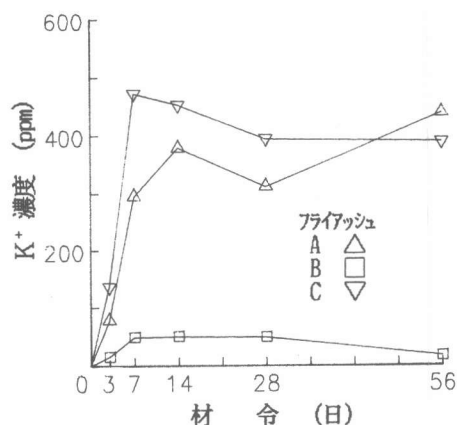


図6 溶出 K^+ 濃度の経時変化

濃度を測定することにより、その反応性を判断することができる³⁾。そこで、3種類のフライアッシュA、BおよびCを2.2(3)に示すアルカリ溶液中に浸漬し、フライアッシュ中の非晶質相より溶出した K^+ の濃度を測定し、その経時変化を示したも

表2 フライアッシュの非晶質成分量 (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	結晶質量
A	49.8	20.7	4.8	2.6	2.2	0.76	1.3	1.5	1.2	15.1
B	40.0	6.4	0	1.4	0.38	0.06	1.4	0.32	0.28	50.0
C	51.3	11.1	3.3	2.0	1.5	0.78	0.96	0.66	1.5	26.9
D	40.7	12.8	9.7	3.6	1.6	0.77	0.85	0.43	1.2	28.3
E	59.0	10.5	1.7	2.8	0.84	0.63	0.86	0.61	1.5	21.6
F	36.7	18.6	2.0	3.8	1.8	0.46	1.6	0.52	0.87	33.6
G	51.5	20.8	3.6	3.4	1.6	0.30	1.3	2.1	1.7	13.7
H	49.8	13.2	2.8	1.9	1.8	0.58	0.90	1.1	2.5	25.4

のが図6である。これより、モルタルバー試験で膨張抑制効果の高いフライアッシュCは、抑制効果の低いフライアッシュBに比べ、同一材令でアルカリ溶出量が多い傾向を示す。このように、フライアッシュの種類によってアルカリ溶出量に相違があるのは、アルカリと反応するフライアッシュ中の非晶質成分量と関係があると考えられる。表2は、粉末X線回折法によって求めた各フライアッシュ中の非晶質成分量を示したものである。この表より、 SiO_2 が非晶質成分の大部分を占めており、 SiO_2 量がフライアッシュの種類によって異なっている。また、アルカリとの反応に対しては、この非晶質 SiO_2 量と大いに関係があると考えられる。よって、フライアッシュ

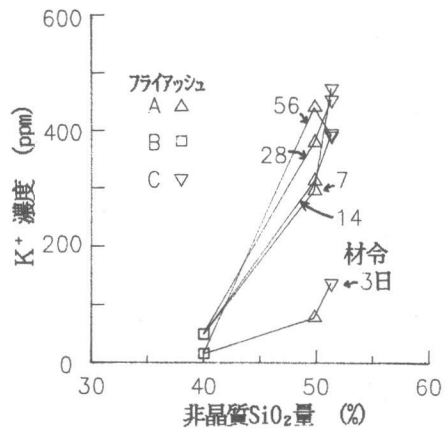


図7 溶出 K^+ 濃度と非晶質 SiO_2 量との関係

A, BおよびCの非晶質 SiO_2 量と溶出した K^+ 濃度との関係を示したものが図7である。これより、非晶質 SiO_2 量が増加すると、同一材令において、アルカリ溶出量も増加する傾向が見られる。以上の結果より、フライアッシュとアルカリには一種のアルカリシリカ反応が生じており、この反応が、反応性骨材であるパイレックスガラスの反応の一部を負担し、フライアッシュの反応性が高いほど、すなわち非晶質 SiO_2 量が多いほどこの負担量が多くなり、膨張を抑制すると考えられる。このことは、図3に示したように反応性の高いパイレックスガラス微粉末を混和した場合にも膨張量が低減されるという結果からも裏付けられる。フライアッシュのアルカリシリカとの反応によって膨張が生じないのは、フライアッシュの粒子が微粒子であるため、粒子のまわりに生ずるゲルが膨張を引き起こすほどの大きさに成長しないため、あるいはフライアッシュの成分により、ゲルの組成が変化し、膨張性ゲルが生成されないためであると考えられる。

(2) フライアッシュのキャラクタリゼーションと膨張量

(1)より、フライアッシュの反応性と膨張量の抑制には密接な関係があると考えられる。そこで、フライアッシュの反応性を示す非晶質 SiO_2 量と材令56日における膨張量との関係を各置換率ごとに示したものが図8である。これより、置換率が20%および30%の場合、非晶質 SiO_2 量に関係なく、膨張量はほぼ一定となっている。これに対して、置換率が5%の場合、非晶質 SiO_2 量によって差が見られ、同一非晶質 SiO_2 量（約50%）においても膨張量の差は最大で約 2000×10^{-6} とかなり異なることが認められる。この原因としては、非晶質 SiO_2 量というフライアッシュの化学的性質の他に物理的性質が異なるためであると考えられる。物理的要因としては、一般に比表面積の違い、すなわちフライアッシュの比表面積が大きい（粒径が小さい）ほど、反応性が高くなると考えられる。そこで、各フライアッシュの粒度分布から、平均粒径を算出し、各フライアッシュの非晶質 SiO_2 量(Sg)を平均粒径(r)の二乗（比表面積を表す）で除したもの（ $S = \text{Sg}/r$

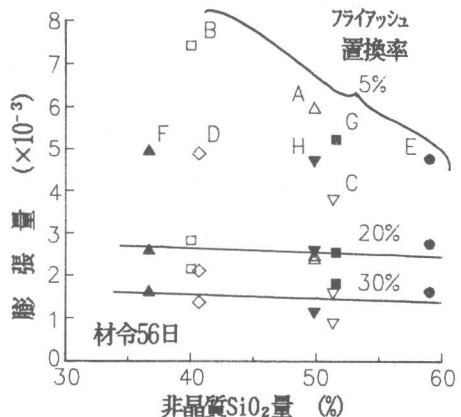


図8 非晶質 SiO_2 量と膨張量との関係

²⁾と膨張量との関係を示したものが図9である。置換率20%および30%の場合、Sの相違による膨張量の差はあまり見られない。一方、置換率5%の場合、Sが大きくなる程、つまり非晶質SiO₂量が多く、平均粒径が小さくなる程、膨張量は減少する傾向を示す。以上より、置換率が5%の場合、抑制効果は、フライアッシュ中の非晶質SiO₂量と粒径に大いに影響を受け、置換率が増加するに従い、その影響は少なくなると考えられる。そこで、反応性とフライアッシュの置換によるセメントの減少量の効果を表す指標 $Fr(=S \times R, R: \text{フライアッシュの置換率})$ を用い、膨張量との関係を図10に示す。これより、膨張量はフライアッシュの種類に関係なく、非晶質SiO₂量、平均粒径および置換率より求めた $Fr(=Sg \cdot R/r^2)$ と良い相関を示していることが認められる。

4. まとめ

以上の結果から、本研究ではフライアッシュによるアルカリ骨材反応抑制機構の解明の手掛りとなる次のような結論が得られた。フライアッシュによるアルカリ骨材反応膨張抑制効果は、その種類によって異なり、特に置換率が小さいほど（本研究では5%）、その差は顕著に現れる。この原因は、フライアッシュのアルカリに対する反応性の違い、すなわちフライアッシュ中の非晶質SiO₂量およびフライアッシュの粒径が大きく影響を及ぼしていると考えられる。一方、置換率が増加すると、種類による差が小さくなる。これは、フライアッシュの反応性の違いよりも、フライアッシュ置換によるセメントのアルカリ量の希釈効果が卓越するためであると考えられる。これらを総合すると、フライアッシュのアルカリ骨材反応抑制効果は、フライアッシュの（平均粒径）²あたりの非晶質SiO₂量に置換率を乗じた指標により説明できることが示された。

〔謝辞〕 本研究で用いた研究用セメントの入手および使用材料の化学分析においては住友セメント㈱の方々に、パイレックスガラスの粒度調整には㈱開発土木コンサルタントの方々に、またフライアッシュの粒度分布の測定では三菱鉱業セメント㈱の方々に大変御世話になりました。ここに感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 川村清紀他：種々のフライアッシュおよび高炉スラグの組成に及ぼす影響とアルカリ・シリカ反応，セメント技術年報 41, pp.431-434, (1987)
- 2) 藤崎邦弥他：微粉末の非晶質シリカ材料によるアルカリシリカ反応抑制効果に関する一実験，セメント技術年報 41, pp.407-410, (1987)
- 3) 作花澄夫：ガラス非晶質の科学，内田老鶴圃，pp.101-108, (1986)

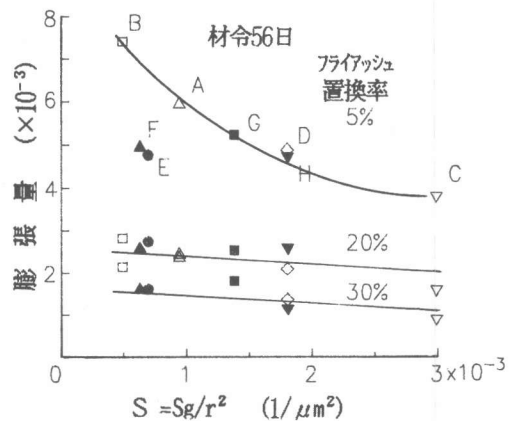


図9 Sと膨張量との関係

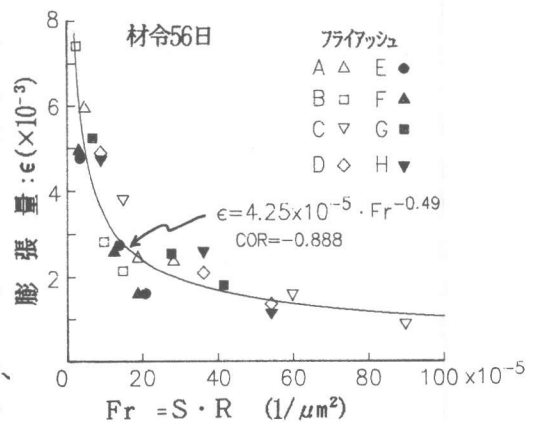


図10 Frと膨張量との関係