

論文 低品位フライアッシュの ASR 抑制に関する研究

西林 新蔵*1・小谷 憲司*2・高見 新一*3・黒田 保*4

要旨：低品位フライアッシュ（JIS 規格Ⅲ種および規格外）合計 32 種類について、ASR 抑制効果について検討した。試験は、予備試験の結果を参考にして、フライアッシュの置換率をセメントの内割で 10～30%とし、さらに試験法としては短期間に、かつ的確に抑制効果が評価できる 80℃NaOH1N 溶液浸漬 14 日（ASTM 法準拠）法を選んで試験を行った。その結果、石炭産地が異なったフライアッシュであっても、また JIS 品質規格の等級および規格値にかかわらず ASR が抑制されることを確認した。

キーワード：低品位フライアッシュ、アルカリ骨材反応、ASR の抑制

1. はじめに

21 世紀は「環境の世紀」といわれ、とりわけ「持続可能な発展」は、21 世紀における地球規模での世界共通の理念である。このような社会を実現するためには、地球環境に負荷を与えないライフスタイルや社会・産業の新しい形態を構築して行かなければならない。つまり、人類の社会生活で消費される資源、エネルギーを節約し、使用済みの資源やエネルギーは回収し、再資源化、再利用し、さらに環境汚染物質、有害物質、廃棄物を排出しないように資源、エネルギーの循環、再生産可能な、所謂ゼロエミッションの社会を構築することである^{1),2)}。

コンクリート工学の分野においてこの理念を実現するための行動としては、セメント製造段階においては産業廃棄物や副産物の原材料としてのリサイクルやエコセメントの開発、コンクリートの製造段階においては再生骨材の使用や産業副産物の混和材として利用が実際に行われている。しかし、地球環境の問題のうちとくに重要な地球温暖化防止のための二酸化炭素の排出量の削減に向けたコンクリート分野における行動計画は、ヨーロッパ諸国における取り組み

に比べてわが国はまだ充分とはいえない。

一方、前世紀の後半約 1/4 世紀の間に、日本各地に石炭火力発電所が建設されたが、その際に生ずる石炭灰の処理が大きな問題となり、そのほとんどが灰処理場に放棄され、その処理場のキャパシティーが今や限界になりつつあるともいわれている。また、排煙中の石炭灰を電気集塵機で捕集したフライアッシュは、JIS の改正によって利用の拡大が図られたが、現実には JIS 規格のⅢ、Ⅳ種あるいは規格外のものが多く、利用拡大には程遠いのが現状である。

本研究は、地球温暖化防止のための二酸化炭素排出量の削減に向けたコンクリート分野における行動計画の一環として計画したものである。すなわち、建設材料のうち最も二酸化炭素の排出量が多いといわれているセメント量の節約、骨材の代替、骨材のアルカリシリカ反応抑制などのために、更なる附加（加工）を加えない低品位のフライアッシュの有効利用を目的としたものである。

ここでは、石炭の産地が異なる合計 34 種類のフライアッシュ（うちⅠ種は市販品）のアルカリシリカ反応（ASR）抑制効果について、セメ

*1 JCI 近畿支部長 鳥取大学名誉教授 工学博士 （正会員）

*2 榊中研コンサルタント

*3 大阪産業大学助手 （正会員）

*4 鳥取大学助手 （正会員）

ントとの内割置換率，JIS 規格値との関係などを検討した結果について述べる。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) セメント

普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント社製）（Na₂Oeq：0.58%）を用いた。

(2) 骨材

標準砂を含む 9 種類の骨材について，JIS 化学法，モルタルバー法およびアルカリ 1N 溶液浸漬試験の結果から，多量に入手できる輝石安山岩系の反応性骨材 1 種類（R）および硬質砂岩系の非反応性骨材（N）を選定した。

(3) フライアッシュ

電気集じん器の末端で採取された石炭の産地および製造時期が異なる合計 32 種類のフライアッシュおよび比較のために市販の JIS 規格 I 種，II 種のフライアッシュを試験に供した。

表－1 に使用したフライアッシュの種類および種別を示す。

表－1 フライアッシュの種類

JIS 規格	数量	種別の理由
I 種	1	—
II 種	11	I 種より強熱減量が大 I 種より比表面積が小
III 種	13	II 種より強熱減量が大
規格外	9	強熱減量が大 非表面積が小

表－2 予備試験に用いたフライアッシュ（EM，BA）の性質

略号	EM	BA
JIS 規格	III 種	規格外
強熱減量（%）	6.4	7.7
密度（g/cm ³ ）	2.26	2.19
ブレーン（cm ² /g）	4950	1920
フロー値比（%）	87	93
活性度指数（%）	4W	84
	13W	101
メチレンブルー吸着量（mg/g）	1.63	0.91

低品位フライアッシュのセメント内割り置換による ASR 抑制効果を予備的に検討するため，JIS III 種のエンシャム炭フライアッシュ（EM）および規格外のブレアゾール炭フライアッシュ（BA）を選んだ。これら 2 種類のフライアッシュの性質を表－2 に示す。

(4) アルカリ

アルカリ溶液浸漬試験には試薬 1 級の NaOH を用いた。

2.2 試験法

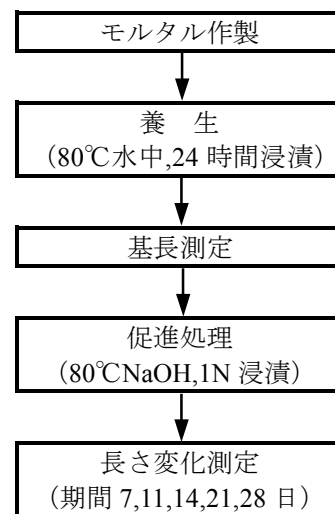
(1) 供試体 4×4×16cm の角柱供試体

(2) モルタルの配合

JIS 規定の配合で，フライアッシュのセメント内割り置換率は，予備試験および ASR 抑制効果の試験において，いずれも 10，20，30%とした。

(3) 試験方法

骨材の ASR 判定試験には JIS 規定の化学法とモルタルバー法を，フライアッシュの ASR 抑制の評価においては，試験法を比較検討した結果，短期間かつ的確に ASR 抑制の評価ができる 80℃アルカリ（NaOH）1N 溶液浸漬法を選定した。アルカリ 1N 溶液浸漬法のフローチャートを図－1 に示す。



図－1 80℃アルカリ 1N 浸漬法フローチャート

3. 実験結果および考察

3.1 骨材の反応性試験

試験に供する骨材を選定するため、標準砂を含む9種類の骨材について、JIS 化学法、モルタルバー法および80℃アルカリ1N溶液浸漬法による試験を実施した。結果を図-2～4に示す。

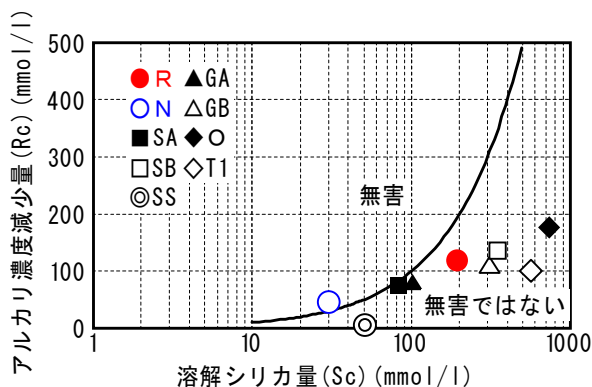


図-2 JIS 化学法試験結果

化学法(図-2)によると、砕砂(図中の記号N)以外の全ての骨材は、標準砂を含め無害ではないと判定された。

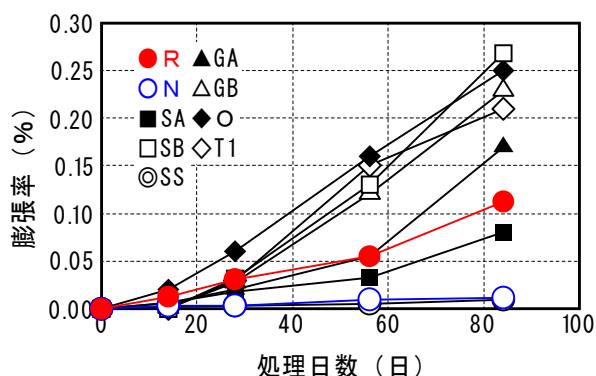


図-3 JIS モルタルバー法試験結果

モルタルバー法(図-3)では、3ヶ月で0.05%以下の膨張率、つまり無害と判定された骨材はN骨材および標準砂で、それ以外は無害ではないと判定された。

アルカリ1N溶液浸漬法では、ASTM規格によると、浸漬14日で0.2%以上の膨張率を示す骨材は反応性と判定される。図-4に示す結果から、N骨材と標準砂以外の骨材は反応性と判断された。

これら3種類の試験の結果から、7種類の反

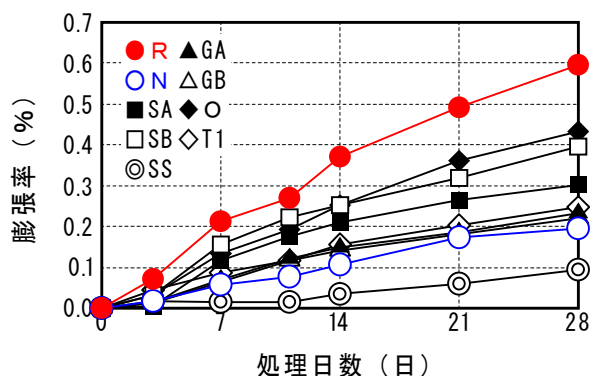


図-4 80℃アルカリ1N浸漬法結果

応性骨材のうち、80℃アルカリ1N溶液浸漬法による膨張率が最も大きく、モルタルやコンクリート供試体の製作が可能な量入手しストックされているR骨材を、以後の反応性標準骨材として採用することにした。

3.2 フライアッシュのセメント内割り置換率とASR膨張率との関係

フライアッシュのセメント内割り置換によるASR抑制効果を、JISⅢ種のEMおよび規格外のBAについて、モルタルバー法およびアルカリ1N溶液浸漬法で予備試験として検討した。これらの結果を図-5～7に示す。

モルタルバー法の結果を図-5に示す。

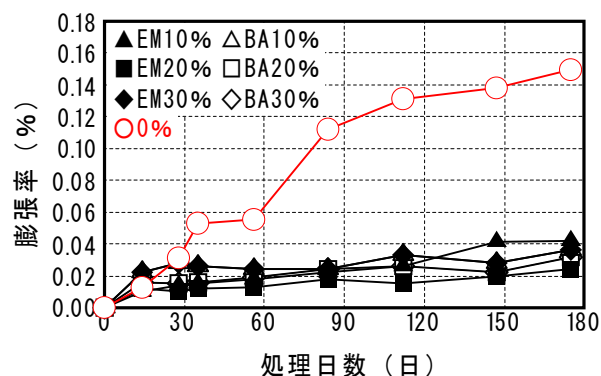


図-5 JIS モルタルバー法試験結果

EM, BAのいずれの低品位フライアッシュであっても、内割り置換20%以上でASRは完全に抑制され、膨張率は3ヶ月で0.05%、6ヶ月

で 0.1%を大幅に下回る値となった。

EM については、アルカリ 1N 溶液の温度を 20, 40, 60 および 80℃と 4 段階に変えて浸漬試験を実施した。浸漬処理日数 14 日における結果を、膨張率と EM の置換率との関係で示すと図-6 のようになる。

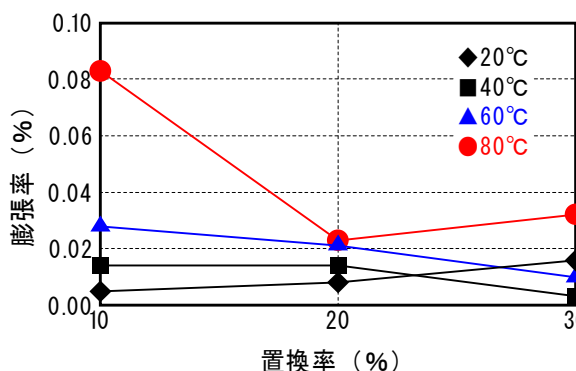


図-6 温度別アルカリ 1N 浸漬法結果 (EM 炭)

溶液温度 80℃の場合は、処理日数 14 日の膨張率で ASR の抑制効果が評価できるが、これよりもマイルドな 60℃以下の溶液温度では、膨張率の値そのものが小さく正確な評価ができないと判断した。この結果を考慮して、フライアッシュのセメント内割り置換による ASR の抑制効果の評価には、短期間でそれが可能となる 80℃アルカリ 1N 溶液浸漬試験法を共通の試験法として採用することにした。80℃アルカリ 1N 溶液試験の結果を図-7 に示す。

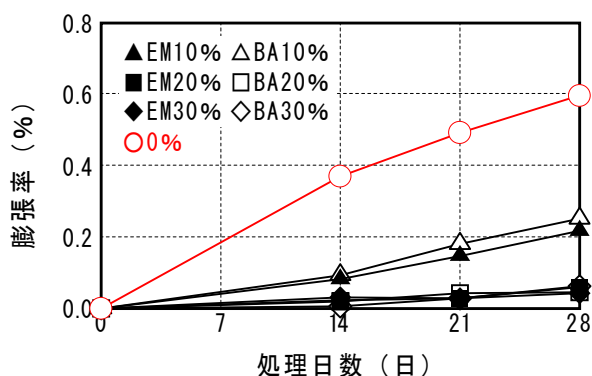


図-7 80℃アルカリ 1N 浸漬法結果

処理日数 28 日までは、膨張率は処理日数にほ

ぼ比例して増大すること、評価基準の 14 日においては、置換率 10%でも膨張率の限界 0.2%以下であるが、置換率 20%以上とすることによって ASR はさらに抑制されることが認められた。

これらの結果を参考にして、ASR の完全な抑制とセメントの節約を図ること念頭において、フライアッシュのセメント内割り置換率を 10～30%に選んで、ASR の抑制効果を検討することにした。

3.3 フライアッシュの ASR 抑制の評価

試験に供したフライアッシュは、石炭の産地および製造時期が異なる合計 32 種類と、比較のために市販の JIS 規格 I 種、II 種を含む合計 34 種類である。試験は、80℃アルカリ 1N 溶液浸漬法とし、処理日数 14 日の膨張率で ASR の抑制を評価した。

図-8 にフライアッシュを 30%セメント内割り置換した場合の石炭種別ごとの膨張率の一例を示す。

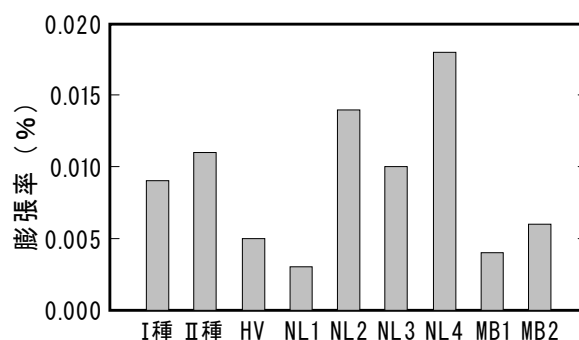


図-8 石炭種別と膨張率の一例

以下、ASR 抑制率を特性値にとって検討を加える。ここで、置換率 0%の膨張率を ε_0 、それぞれの置換率における膨張率を ε_i とすると、抑制率は $(\varepsilon_0 - \varepsilon_i) / \varepsilon_0 \times 100$ (%) で与えられる。このようにして求めた ASR 抑制率を表-3 に示す。

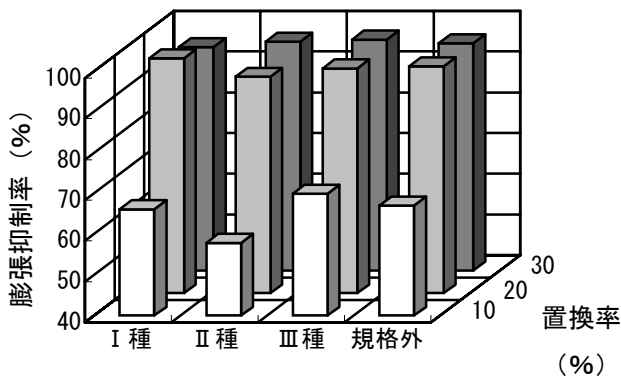
表-3 から置換率 20%および 30%におけるフライアッシュ全体の抑制率はそれぞれ 94.7%, 96.1%, その標準偏差は 0.031%, 0.023%となり、

表－3 ASR 抑制率(%)

置換率	20%		30%	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
Ⅱ種	93.2	0.051	96.3	0.016
Ⅲ種	95.2	0.030	96.8	0.025
規格外	95.7	0.029	95.9	0.029
全体	94.7	0.031	96.1	0.023

また、変動係数は 3.2%，2.1%で、フライアッシュ間のばらつきは非常に小さいことがわかる。

図－9 は、フライアッシュの品種、置換率と ASR 抑制率との関係を示したものである。



図－9 膨張抑制率と FA の品種との関係

ASR 抑制率は、品種（Ⅱ種、Ⅲ種および規格外）ごとに平均を求めてそれぞれの品種の代表値とした。この図から、置換率が 30%の場合、フライアッシュの品種にかかわらず、つまり JIS 規格Ⅲ種や規格外の低品位のフライアッシュであっても 90%以上の ASR の抑制が可能であることが明らかとなった。

3.4 ASR の抑制と JIS 品質基準値との関係

フライアッシュの ASR 抑制のメカニズムについては、(a) コンクリート中の水酸化カルシウムの低減^{3),4)}、(b)アルカリイオン濃度の低減⁵⁾、(c) 水酸イオン濃度の低減、(d) 物理的效果と各種イオンおよび水の移動速度の低下など種々の考えが提案されている。そこで、JIS 規格

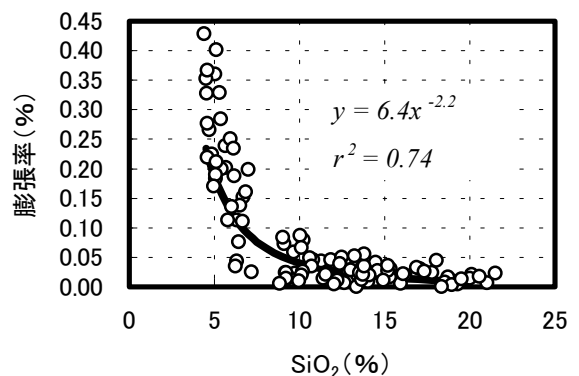
の品質規定値（試験結果そのままの値）と 34 種類のフライアッシュを 10, 20, 30%置換した場合の ASR による膨張率との関係を検討した。

表－4 FA の品質と相関係数との関係

置換率	10%	20%	30%
強熱減量	0.036	0.101	0.001
SiO ₂	0.525	0.113	0.172
Al ₂ O ₃	0.622	0.312	0.182
比表面積	45μm	0.169	0.177
	ブレン	0.092	0.297
メチレンブルー吸着量	0.067	0.092	0.001
密度	0.018	0.162	0.009
活性度指数 4,13W	0.001	0.299	0.064

表－4 は、それらの関係の相関係数（各置換率で r^2 の値が 0.1 以上となったものだけ）を表示したもので、SiO₂ と Al₂O₃ が r^2 の値が 0.5 以上となった。

ポズラン反応と関係がある SiO₂ と ASR による膨張率との関係を更に詳しく検討するため、フライアッシュの置換率 10, 20, 30%それぞれにおける SiO₂ の量と膨張率との関係を求めると図－10 のようになり、両者の間にはかなりの相関関係のあることが認められた。



図－10 膨張率と SiO₂ との関係

このことは、化学分析中の SiO₂ 量の 10, 20, 30%がポズラン反応に参与し、OH⁻イオンの減少が ASR の膨張抑制に繋がったものと考えられる。なお、Al₂O₃ は化学成分の上でシリカ量が増加するのに連動して減少するため、膨張率と

の間に負の相関がえられたもので、ASR の抑制に関係がないと考えられる。

本研究の結果から、従来からいわれているように、ASR の抑制は (a) のポズラン反応による水酸化カルシウム量の低減が支配的であると推察される。さらに、フライアッシュの JIS 種別を決定する品質基準の強熱減量や比表面積は ASR の抑制には無関係であり、また、活性度指数や R_2O ともほとんど相関がない。なお、フライアッシュの CaO 含有量と ASR 抑制効果との相関性がよいという研究結果³⁾もあるが、本研究においては両者の間に明確な相関は認められなかった。

4. 結 論

本研究は、石炭火力発電所から産業副産物として排出されるフライアッシュを、セメントや骨材の代替材料として有効に利用する手法を開発することによって、地球環境、とりわけ地球温暖化防止のためのコンクリート分野における寄与の一翼を荷負うことを目的に計画したものである。ここでは、フライアッシュの特性の一つであるアルカリシリカ反応抑制効果について、石炭の産地が異なる合計 34 種類のフライアッシュ（うち I、II 種は市販品）のセメントとの内割置換率、JIS 規格値との関係を検討した。

得られた結果を要約し結論とする。

- (1) ASR 抑制効果の判定試験法は、短期間に、かつ的確に評価ができる 80℃アルカリ 1N 溶液浸漬法が適当として、この方法を選んだ。
- (2) JIS III 種および規格外のフライアッシュを 10～30%セメント内割り置換して ASR の抑制を検討した結果、20%以上の置換で ASR の抑制は可能となることが明らかになった。
- (3) JIS I 種から IV 種および規格外のフライアッシュ合計 34 種類について、置換率 20 および 30%における ASR 抑制を(1)の方法で試験した結果、置換率 20%、30%で抑制率はそれぞれ 80%以上、90%以上となり、この抑制効果

はフライアッシュの種類に無関係であることが認められた。

- (4) フライアッシュの ASR 抑制効果は、ポズラン反応による OH^- イオンの低減によるものと推察され、JIS 品質規定の SiO_2 が 45%以上を満足するフライアッシュであれば、その種別に関係なく ASR の抑制効果が期待できるものと考えられる。
- (5) 二酸化炭素の排出量の低減を目的としたフライアッシュの利用においては、セメント量の節約と ASR による膨張の抑制という二つの効果が期待できるセメント内割り置換率 30%が適当であると考えられる。

なお、低品位フライアッシュを置換したコンクリートの配合設計法、フレッシュや硬化コンクリートの物性についても検討を加えている。

本研究は、沖縄電力㈱から提供された試料について行ったものである。ここに感謝の意を述べ結びとする。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：エココンクリート特集号、コンクリート工学、Vol.36, No.3, 1998.3
- 2) セメント協会：環境とコンクリートのリサイクル特集号、セメント・コンクリート、No.644, 2000.10
- 3) Dunston, E. R. : The Effect of Fly Ash on Concrete Alkali-Aggregate Reaction, Cement, Concrete and Aggregate, Vol3, No. 2, pp.101-104, 1981
- 4) Nixon, P. J.: The Effectiveness of Fly Ashes and Granulated Blastfurnace Slags in Preventing AAR, Proc. & 4th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Copenhagen, pp.61-68, 1983
- 5) Hobbs, D. W.: Influence of Pulverized-fuel Ash Granulated Blastfurnace Slag upon Expansion Caused by the Alkali-Silica Reaction, Maga. of Conc. Research, Vol.34, No.119, pp.83-94, 1982