

論文 異なるアルカリ環境下におけるフライアッシュの ASR 抑制効果

相馬 良太^{*1}・川端 雄一郎^{*2}・松下 博通^{*3}

要旨：フライアッシュを混入したモルタルについて、モルタルバー法・デンマーク法の異なるアルカリ環境下において試験を行い、フライアッシュの ASR 抑制効果に与える影響について検討した。その結果、モルタルバー法とデンマーク法では ASR 抑制効果に違いが生じた。また、デンマーク法ではフライアッシュを 20vol%程度以上混入することで、膨張を開始する材齢が増加し、膨張する速度の低下が見られた。また、膨張を開始する材齢、無混和に対する膨張比は本研究が提案する指標と相関関係が見られた。

キーワード：ASR, フライアッシュ, 非晶質 SiO₂, 比表面積, モルタルバー法, デンマーク法

1. はじめに

アルカリシリカ反応(ASR)抑制対策として、国土交通省は(1)コンクリート中のアルカリ総量の規制, (2)安全な骨材の使用, (3)抑制効果のある混和材の使用, の3つの対策を挙げている。しかし、それぞれの対策には(1)外部からのアルカリも ASR を促進する¹⁾ため、内部のアルカリ量規制では不十分であること, (2)骨材の ASR 反応性判定試験の信頼性が不十分であること, (3)各種混和材の適正置換率が分かっていないこと, といった問題点も多い。

以上の対策のうち、本研究は混和材の使用に着目している。混和材のうちフライアッシュは、ASR 抑制に効果があることが知られている。フライアッシュによる ASR 抑制メカニズムは、ポゾラン反応による Ca(OH)₂ の消費²⁾、細孔溶液の pH の低下³⁾などが報告されているが統一的な機構は十分には解明されていない。長瀧ら⁴⁾は、フライアッシュの非晶質成分量, 平均粒径, 置換率を用い ASR 抑制効果を数値的に評価し、非晶質シリカ量が多く、また平均粒径が小さいほど ASR 抑制効果に優れることを示している。

また、フライアッシュはアルカリ浸透抵抗性に優れている⁵⁾。したがって、外来からのアル

カリによる ASR を抑制すると推測される。

本研究は、異なるアルカリ環境下におけるフライアッシュの ASR 抑制効果を検討するため、品質の異なる5種のフライアッシュを用いてモルタルバーを作製し、モルタルバー法と、外来からのアルカリ供給を行うデンマーク法⁶⁾を行い、フライアッシュの ASR 抑制効果に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

本実験で使用した材料を表-1に示す。セメントは研究セメント(Na₂O_{eq}=0.62%)を使用した。フライアッシュは JIS 規格の II 種に相当するもので、品質の異なる5種を使用し、反応性骨材には、輝石安山岩を使用した。図-1にフライアッシュの XRD 分析結果を示す。フライアッシュ中の鉱物組成として、石英、ムライト、ヘマタイト、マグネタイトとともに非晶質が確認される。なお、ZnO は内部標準として混入しているため、ピークが確認されている。フライアッシュのポゾラン反応性は非晶質相に依存しており、非晶質相の化学成分が重要な役割を担っている。そこで、本研究は既往の研究⁷⁾を参考

*1 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻 (正会員)

*2 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻 修士(工学) (正会員)

*3 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門 教授 工博 (正会員)

に内部標準法によりフライアッシュ中の各種鉱物の存在比を定量化し、化学成分値から結晶質の化学成分を差し引くことで非晶質相の SiO₂ 量(非晶質 SiO₂)を求めた。図-2に本研究で使用したフライアッシュについてレーザー粒度分布計により測定した粒度分布を示す。本研究ではフライアッシュを球形と仮定し、粒度分布から比表面積(レーザー比表面積)を求めた。表-2にレーザー比表面積と非晶質 SiO₂ を示す。

モルタルの配合はブリーディングの抑制を目的とし、フライアッシュ無混入で W/C=45%(水粉体容積比 1.58)とし、水粉体容積比一定の下でフライアッシュをセメントに対して体積でモルタルバー法では 5, 10, 20, 30vol%, デンマーク法では 10, 20, 30vol%置換した。なお, FA(A)のみ 5vol%についても実験した。体積置換における 5, 10, 20, 30vol%は質量置換でそれぞれ約 3, 8, 15, 24%に相当する。モルタルバー法ではセメントの全アルカリ量が Na₂O_{eq}=1.2%となるよう NaOH 水溶液で調整した。デンマーク法ではアルカリ量を調整しなかった。

2.2 試験方法

(1) モルタルの膨張量測定 (JIS A 1146 : モルタルバー法)

供試体は 40×40×160mm の角柱供試体とした。打設後 24 時間で脱型し、脱型時の長さを基長とした。その後温度 40℃, 相対湿度 95%以上の条件下で長さ変化を 6 ヶ月間計測した。長さ変化の測定はダイヤルゲージ法に準じて行った。

(2) モルタルの膨張量測定 (デンマーク法)

40×40×160mm の角柱供試体を用い、打設後 24 時間で脱型し、脱型時の長さを基長とした。その後、温度 50℃の飽和 NaCl 溶液に浸漬した条件下で長さ変化を 6 ヶ月間計測した。一般的な ASR 判断基準は材齢 3 ヶ月である。

(3) 塩化物イオン浸透深さの測定

デンマーク法試験開始後 91 日での供試体の塩化物イオン浸透深さを 0.1N の硝酸銀溶液を噴霧し、測定した。なお, 40×40×160mm 供試体を用いたため、最大浸透深さは 20mm である。

表-1 使用材料

	ブレン比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	Ig.loss (%)	SiO ₂ (%)
FA(A)	4510	2.26	1.3	64.5
FA(B)	4070	2.32	1.5	60.4
FA(C)	3910	2.30	1.6	61.3
FA(D)	4100	2.41	1.0	53.3
FA(E)	3440	2.28	1.7	56.1

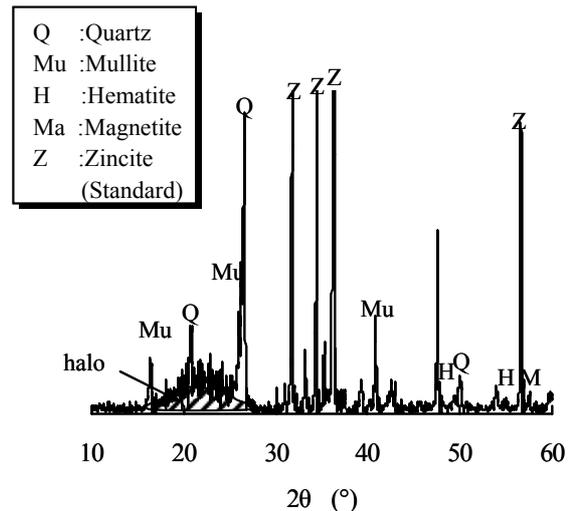


図-1 XRD 試験結果

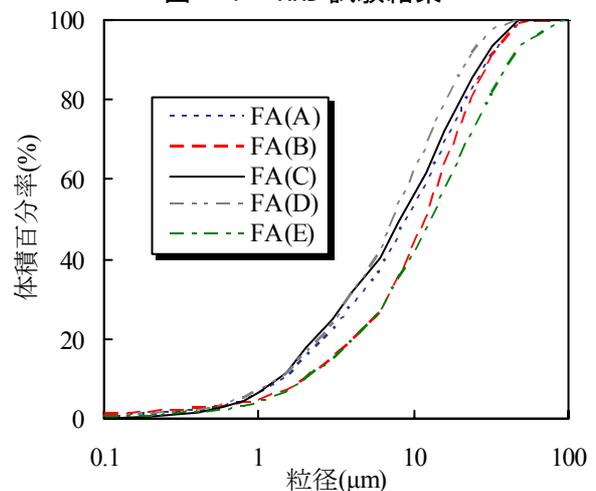


図-2 フライアッシュの粒度分布

表-2 フライアッシュの品質

	レーザー比表面積 (cm ² /cm ³)	非晶質 SiO ₂ (%)
FA(A)	21627	39
FA(B)	24757	29
FA(C)	22019	38
FA(D)	24781	44
FA(E)	17249	40

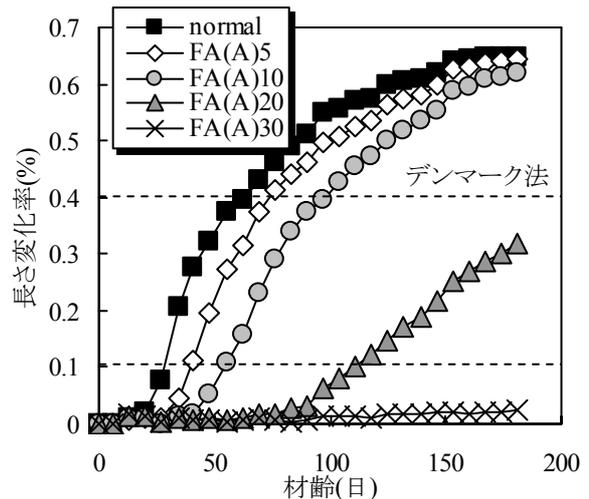
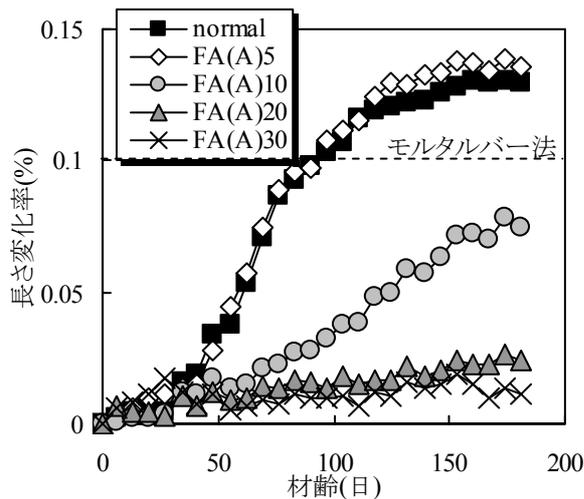


図-3 膨張率の経時変化

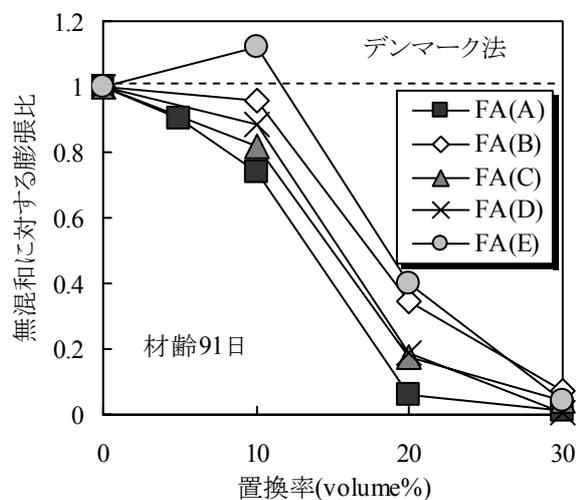
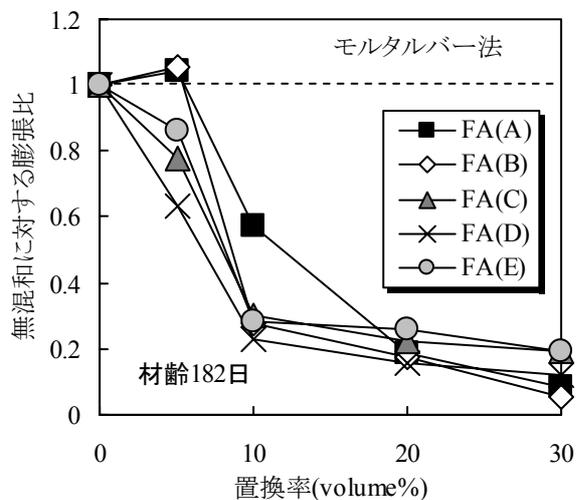


図-4 置換率と膨張比の関係

3. 試験結果及び考察

3.1 モルタルの膨張挙動

図-3に各試験方法より得られた膨張率の経時変化を示す。図中の破線は一般的なASR判断基準である膨張率を示している。図より、モルタルバー法では置換率20vol%以上で十分な抑制効果が見られる。10vol%においても無混和の半分程度の膨張率に抑制していることがわかる。既往の研究から、モルタルバー法ではフライアッシュのポズラン反応によって、骨材と反応するアルカリ量が減少し、ASRを抑制していると考えられる²⁾。一方、デンマーク法においては、置換率5、10vol%ではほとんど抑制効果が見られず、20vol%においても材齢90日程度から膨張が見られる。置換率30vol%では十分な抑制効果が確認できた。

また、デンマーク法では試験開始からしばらく膨張しない状態が続く、ある材齢から膨張を始めることが分かる。したがって、異なるアルカリ環境下ではその膨張特性が異なることが明らかとなった。

3.2 置換率と膨張比の関係

図-4に置換率と材齢91日での膨張比の関係を示す。図より、モルタルバー法では置換率5、10vol%においてフライアッシュの品質により抑制効果に違いが見られたが、置換率20vol%以上ではあまり見られなかった。デンマーク法では置換率10、20vol%においてフライアッシュの品質による差が見られた。また、モルタルバー法では置換率5、10%においてFA(A)が最も膨張しているが、デンマーク法では最も小さい値を示している。この原因については今後の検討

課題である。また、数種類のフライアッシュにおいてモルタルバー法では 5vol%，デンマーク法では 10vol%で膨張比が無混和を超える現象が見られた。これは、フライアッシュの微粉末効果による水和の促進⁴⁾などが考えられる。

3.3 膨張挙動の定式化(デンマーク法)

図-5にデンマーク法におけるモルタルの膨張挙動モデルを示す。デンマーク法ではある材齢までほとんど膨張せず、それ以降は材齢の対数に比例して膨張を生じる挙動を示す。本研究では、近似直線で長さ変化率が 0%となる材齢を膨張開始材齢 t_p と定義した。横軸を材齢の対数とした場合、その時間依存性は小さくなる点を考慮しなければならない。よって、 t_p を原点にとり、定常状態における材齢の対数と膨張率の傾きを膨張速度 k と定義した。

(1) フライアッシュを混入したモルタルの膨張速度に関する検討(デンマーク法)

図-6に置換率と膨張速度の関係を示す。なお、FA(A)30, FA(C)30, FA(D)30は明確な膨張挙動が見られなかったため $k=0$ としている。置換率 10vol%以下では、FA(A)を除いて無混和よりも膨張速度が大きくなっている。しかしながら、20vol%以上では膨張速度は無混和と比較して小さい値となっている。したがって、フライアッシュを低置換率にした場合、逆に膨張を促すため、高置換率にすることで膨張する速度を低減し、ASRによる膨張の抑制につながる。

(2) フライアッシュを混入したモルタルの膨張開始材齢に関する検討(デンマーク法)

図-3を見ると、置換率の増加に伴い t_p が長くなっていることが分かる。 t_p はアルカリが内部に浸透する材齢と、骨材が反応し膨張を開始するまでの材齢の2つに大別できると考えられる。骨材容積は一定なので、各要因において後者に大差は無いと仮定すると、フライアッシュの混入量が増えることでアルカリの内部への浸透が抑制されていると考えられる。また、塩化物イオンの拡散とアルカリの拡散では、塩化物イオンの拡散速度が大きいとの報告例⁸⁾から、

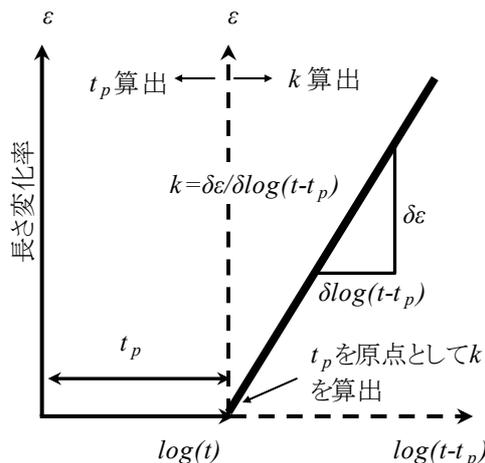


図-5 膨張挙動の定式化

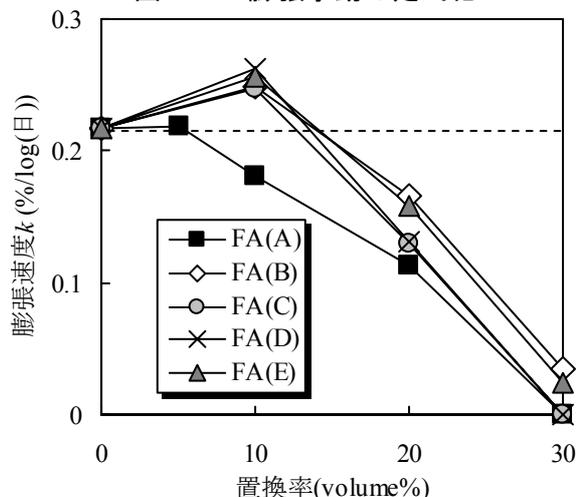


図-6 置換率と膨張速度 k の関係

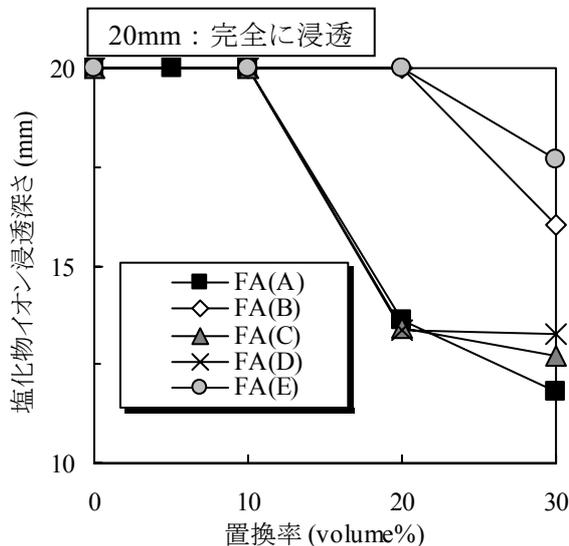


図-7 塩化物イオン浸透深さ

塩化物イオン浸透深さが小さい場合、内部までアルカリが浸透していないと考えられる。

図-7にフライアッシュ置換率とデンマーク法の材齢 91 日における塩化物イオン浸透深さの関係を示す。図より、置換率 20vol%において

も塩化物イオンが完全に浸透している FA(B), FA(E)は図-4で 20vol%において他のフライアッシュと比較して膨張比が大きくなっている。したがって、フライアッシュの置換率が増加すると塩化物イオンの浸透と同時にアルカリの浸透が抑制され、 t_p が長くなると考えられる。

以上から、デンマーク法ではフライアッシュの ASR 抑制効果は膨張速度の低下, 膨張開始材齢の長期化の二つの抑制効果に大別できると考えられる。

3.4 フライアッシュの品質と膨張量の関係

フライアッシュのポゾラン反応性には非晶質 SiO_2 量($a\text{SiO}_2$), 比表面積(F)が関与する。本研究は $a\text{SiO}_2$ と F , モルタルの単位体積あたりの混和材の体積割合(V_m), セメントの体積割合(V_c)を組み合わせた指標(式(1))によって ASR 膨張抑制効果を評価した。

$$\alpha = a\text{SiO}_2 \times F \times V_m / V_c \quad (1/cm) \quad (1)$$

$a\text{SiO}_2$ と F については表-2の値を用いた。 α の値が大きいほどフライアッシュのポゾラン反応性が高いと考えられる。図-8にモルタルバー法, 図-9にデンマーク法における α と無混和に対する膨張比の関係を示す。

図-8より, モルタルバー法では α と無混和に対する膨張比の間に良好な相関関係が見られる。さらに, 材齢 91 日, 182 日いずれにおいてもほぼ同一の回帰曲線で表すことができ, モルタルバー法では材齢によって ASR 抑制効果が変化しないことを示している。

しかしながら, デンマーク法では評価する材齢によって膨張比が異なることが分かる。これは, 上述したようにデンマーク法はある材齢を境に膨張を開始するため, 図-3の FA(A)20 を例にとると, 材齢 91 日において膨張をしていなかったモルタルが材齢 182 日では膨張を開始しており, 無混和に対する膨張比が大きくなる。以上から, デンマーク法では基準とする材齢によってその抑制効果に違いが生じるため, 評価を行う材齢の見極めが重要となる。

3.5 膨張開始材齢と ASR 抑制効果の関係

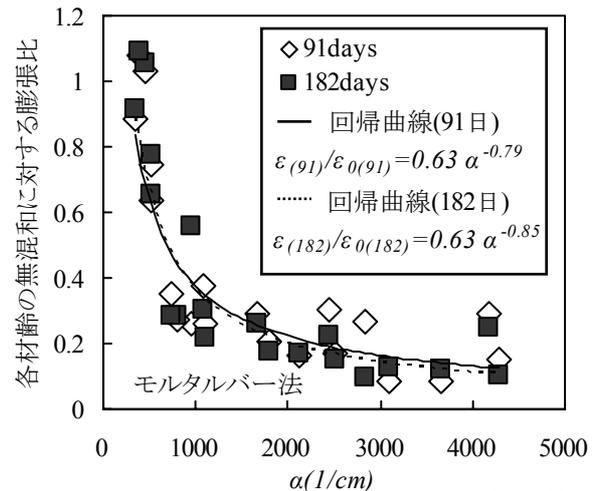


図-8 フライアッシュの品質と膨張量の関係 (モルタルバー法)

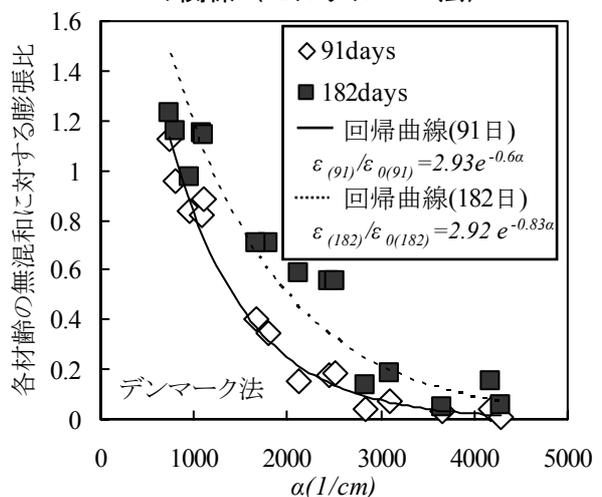


図-9 フライアッシュの品質と膨張量の関係 (デンマーク法)

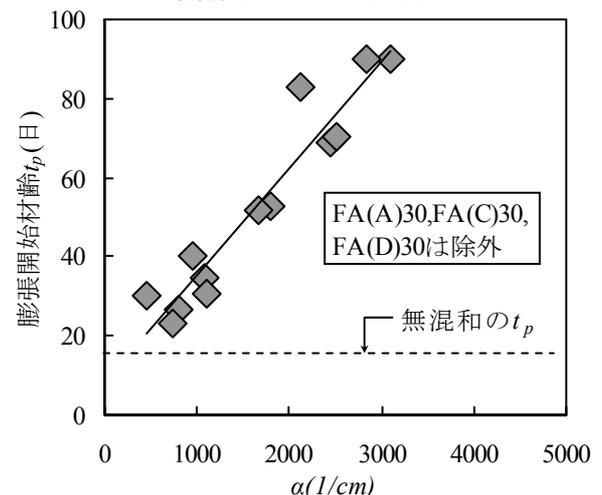


図-10 フライアッシュの品質と膨張開始材齢の関係

図-10に α と膨張開始材齢 t_p の関係を示す。なお, FA(A)30, FA(C)30, FA(D)30 については明確な膨張が見られなかったため, 図から除外した。図より, α が大きくなるにつれて t_p が

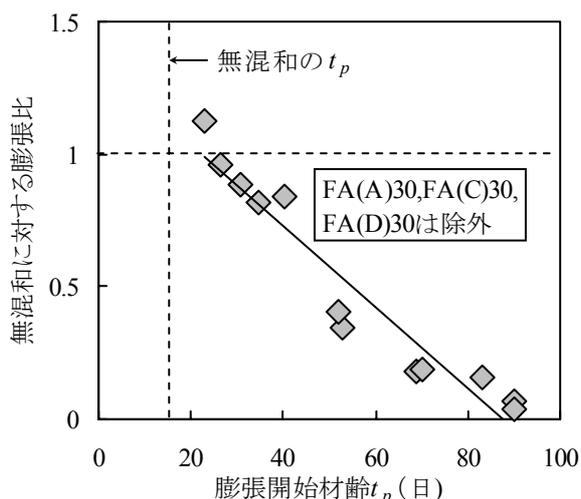


図-11 膨張開始材齢と膨張比の関係

大きくなる直線関係が確認できる。これは、フライアッシュのポゾラン反応性が高いほど t_p を長くすることが出来ることを示している。

図-11 に膨張開始材齢 t_p と材齢 91 日での無混和に対する膨張比の関係を示す。図より、ある程度以上 t_p を長くすることで無混和に対する膨張比を小さく出来ることが分かる。しかしながら、 t_p が短い場合は逆に膨張比が無混和を超えている。デンマーク法では図-3 に示したように、アルカリの浸透後に膨張する挙動を示すため、長期的に見ると最終膨張量は大きくなる可能性がある。よって、膨張開始材齢を長くすることが重要と考えられる。

4. 結論

本研究の範囲内で得られた知見を以下に示す。

- (1) 異なるアルカリ環境下の違いにより、フライアッシュの ASR 抑制効果は異なる。デンマーク法はモルタルバー法と比較して、フライアッシュをより多く混入する必要がある。
- (2) モルタルバー法におけるフライアッシュの ASR 抑制効果は評価を行う材齢によってほとんど変化しないが、デンマーク法では評価を行う材齢によって異なる。
- (3) デンマーク法におけるフライアッシュの ASR 抑制効果は、膨張開始材齢の増加、膨張速度の低下の二つの抑制効果に大別で

きる。また、本研究が提案した指標と膨張開始材齢、無混和に対する膨張比の間には相関関係が見られた。しかし、フライアッシュを低置換率で混入した場合、高置換率で混入した場合と比較して膨張開始材齢が短くなり、膨張速度が増大する。よって、デンマーク法では、ASR 抑制に十分な膨張開始材齢を確保でき、かつ膨張速度を低減できるフライアッシュの適正置換率を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 羽瀧貴士, 鳥居和之: アルカリシリカ反応と海水の複合的な作用によるコンクリートの劣化現象とその評価手法の提案, 土木学会論文集, No.774/V-65, pp.149-161,2004
- 2) 川村満紀ほか: フライアッシュ及び高炉スラグのアルカリ・シリカ膨張抑制効果, セメント技術年報, No.40,pp.344-347,1986
- 3) 小林一輔ほか: 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成, コンクリート工学年次論文集 Vol.10, No.2, pp.733-738,1988
- 4) 長瀧重義ほか: 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とそのメカニズム, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.175-184, 1990
- 5) 内川浩ほか: スラグ・フライアッシュを含むセメント硬化体中のアルカリイオンの拡散, セメント技術年報, No.38,pp.62-65, 1984
- 6) Chatterji, S.: An Accelerated Method for the Detection of Alkali-Aggregate Reactivities of Aggregate, Cement and Concrete Research, Vol. 8, No.5, pp.647-649, 1978
- 7) F. H. Hubbard et al.: Pulverized-fuel ash for concrete: Compositional characterisation of United Kingdom PFA, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.185-198, 1985
- 8) S. Goto and Della M Roy: Diffusion Of Ions Through Hardened Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.751-757, 1981