

# 論文 種類の異なるフライアッシュの ASR 防止対策に関する研究

伊藤 尚子<sup>\*1</sup>・二村 誠二<sup>\*2</sup>

要旨：フライアッシュの種類（I種，II種，IV種）の違いによって ASR 抑制効果に差が見られるかの検討を行った。モルタルバー供試体の膨張特性と細孔溶液抽出による各イオン濃度の変化から検討を行った結果，高品質のものほど ASR 抑制効果は大きいものの，フライアッシュの種類に関わらず ASR 抑制効果が認められ，通常環境下であれば 15%程度，苛酷環境下においても 30%程度フライアッシュを混入することにより，ASR の膨張抑制効果が期待できることを明らかにした。

キーワード：ASR，フライアッシュ，細孔溶液，ポゾラン反応，OIT モルタルバー法

## 1. はじめに

現在地球環境の保全や資源の有効利用の観点から，フライアッシュ（略記：FA）の利用が進められている。フライアッシュは，火力発電所から産業副産物として排出され，セメントの一部代替として用いることによってコンクリートの ASR 抑制効果が期待されている。フライアッシュは 1999 年に JIS 化され，現在 I，II，III，IV 種の 4 つの種類に分けられているが種類と ASR 抑制効果の関係に関する研究は未だ十分ではない。本論文は，種類の異なるフライアッシュを用い，ASR 抑制効果とそのメカニズムについて検討した結果を述べるものである。

## 2. 実験概要

現在製造されている I 種，II 種，IV 種の 3 種類のフライアッシュを用いて，混入量を 0，15，30%（セメント置換）と変化させ，計 7 種類の供試体を作製した。それぞれについて JIS モルタルバー法，封緘モルタルバー法，OIT モルタルバー法<sup>1)</sup>（略記：JMB，SMB，OMB）により各材齢における膨張率・質量変化率・動弾性係数を求め，ASR 抑制効果の違いを検討した。また，細孔溶液の抽出を行い，イオン濃度の経時変化

から ASR 抑制のメカニズムについて検討した。

### 2.1 使用材料

セメント：普通ポルトランドセメント（ $R_2O=0.68\%$ ， $K_2O=0.47\%$ ， $Na_2O=0.31\%$ ）

フライアッシュ：I種，II種，IV種（品質は表 - 3 に示す）

骨材：反応性珪物としてクリストバライトを含む輝石安山岩系の反応性骨材 HB と標準砂 SS を表乾質量比 1:1 として混合し，用いた。骨材の主な品質を表 - 1 に示す。なお，表中の OIT 化学法<sup>2)</sup>とは反応性珪物を全量溶出させて判定する骨材の ASR 判定試験法である。

NaOH 溶液：JIS K 8576 に規定される特級試薬水：上水道水

### 2.2 供試体の作製

表 - 2 に供試体の調合を示す。モルタルバー供試体の作製は，JIS A 1146 に準じて行った。フライアッシュはセメント内割りで混入し，全アル

表 - 1 使用骨材の品質

骨材	表乾密度 g/cm <sup>3</sup>	吸水率 %	JIS化学法			OIT化学法		
			Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)	Sc/Rc	判定	Sr(%)	判定
HB	2.58	1.78	558	208	2.68	D	6.45	D
SS	2.63	0.25	43.8	16.7	2.62	D	0.22	I
HB+SS	-	-	454	127	3.57	D	3.67	D

I:無害 D:無害でない

\*1 大阪工業大学大学院 工学研究科建築学専攻（正会員）

\*2 大阪工業大学 工学部建築学科准教授（正会員）

カリ量  $R_2O$  が 1.2% となるように NaOH 溶液で調節した。封緘モルタルバーについては、供試体からのアルカリ流出と水分の供給を抑制するため塩化ビニール製チューブで封緘を行い、40℃、RH95%以上の養生槽で保存した。

また、細孔溶液抽出用の供試体は、試験のパラツキをなくすためにモルタルバーと同じミキサ内から採取したものをを用い、約 120ml のポリプロピレン容器に封入し、封緘モルタルバーと同一養生槽内で保存した。

### 2.3 試験方法および分析方法

#### (1) モルタルバーによる物理試験

JIS モルタルバー法、封緘モルタルバー法については、JIS A 1146 に準じるが、フライアッシュの長期的な ASR 抑制効果を確認するため、材齢 52 週まで測定を行った。

OIT モルタルバー法については、JIS A 1146 に準じて作製したモルタルバー供試体を 60 過飽和塩水中で促進養生する試験方法<sup>1)</sup>である。通常は材齢 2 週の膨張率が 0.100% 未満で『無害』、0.100% 以上で『無害でない』と判定を行うが、今回は 13 週および 26 週まで測定を継続し、苛酷状況下での長期暴露による膨張についても検討した。

#### (2) 細孔溶液の抽出によるイオン濃度の測定

細孔溶液抽出装置により抽出した細孔溶液を 1/20mol/l の塩酸で 100 倍に希釈し、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Si^{4+}$  の各イオン濃度を高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICP) によって、 $OH^-$  イオン濃度を中和滴定によって求めた。

### 3. フライアッシュの種類と品質

今回実験に使用したフライアッシュの種類と

表 - 2 供試体の調合

	FA混入量 %	セメント g	FA g	細骨材 g	水 ml	NaOH溶液 ml
種	0	600	0	1350	199.36	100.64
	15	510	15	1350	198.19	101.81
	30	420	30	1350	197.03	102.97
種	15	510	15	1350	198.19	101.81
	30	420	30	1350	197.03	102.97
種	15	510	15	1350	198.19	101.81
	30	420	30	1350	197.03	102.97

その主要成分を表 - 3 に、OIT 化学法を行った試料に対しての粉末 X 線回折分析 (XRD) の結果を図 - 1 に示す。

図 - 1 より、I、II、IV 種ともに  $20^\circ \sim 30^\circ$  付近のバックグラウンドの高さが減少していることから、今回用いたフライアッシュの主要鉱物是非晶質のガラス相であり、その他には Quartz ( $SiO_2$ )、Mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) のピークが認められた。このうち、Mullite は化学的に安定した鉱物であると言われていることから、フライアッシュによるボゾラン反応は、組成の大半である

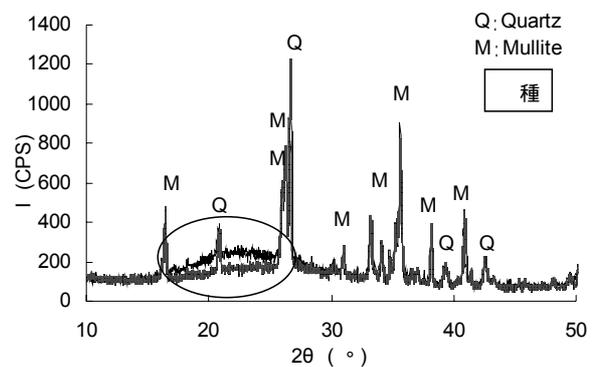
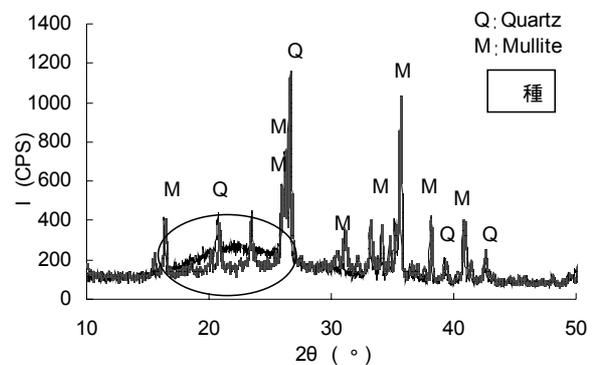
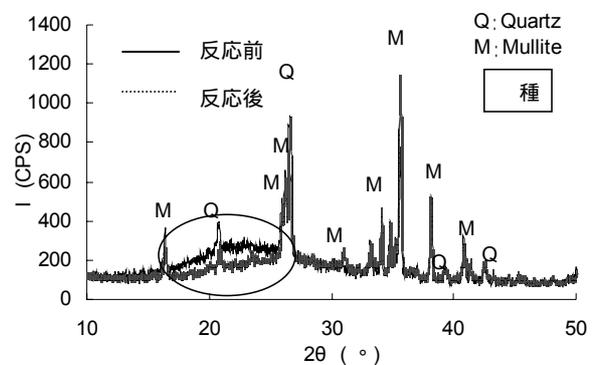


図 - 1 使用フライアッシュの XRD 結果

非晶質のガラスと結晶性の悪い SiO<sub>2</sub> によるものであると考えられる。なお、非晶質ガラスの減少量は I 種 > II 種 > IV 種であり、I 種については反応後もバックグラウンドが若干残っていることから、ポゾラン反応性が高いと考えられる。

また、一般的に比表面積が大きくなれば反応面積が大きくなり、SiO<sub>2</sub> 量が多いほどポゾラン反応性が高いと考えられる。今回用いたフライアッシュについては、表 - 3 より比表面積、SiO<sub>2</sub> 量ともに I 種 > II 種 > IV 種であった。

また、表中の API<sup>3)</sup> (ポゾラン活性度指数) とは、値が高いほどポゾラン反応が活発であるとされている値である。なお、Sr とは、今回用いたフライアッシュに OIT 化学法を行った判定結果である。OIT 化学法は骨材の ASR 判定試験法であるが、今回はフライアッシュ中の反応性シリカ量の測定と反応性鉱物の同定のために行った。Sr の値が大きいということは、反応性シリカ量が多く、ポゾラン反応が活発に起こりやすいと言える<sup>4)</sup>。Sr の結果から、フライアッシュは IV 種についても ASR 抑制効果が期待できると言える。

#### 4. 各モルタルバー法による結果と考察

表 - 4 に各モルタルバー法の結果を示す。

##### 4.1. JMB の結果による検討

フライアッシュを混入した供試体全てにおいて、『無害』という結果が出た。また、表 - 4 の膨張率から見ると、混入率 30% での II 種と IV 種の差はほとんど見られなかった。これらから、フライアッシュを混入することによって ASR 抑制効果が得られ、種類による抑制効果の差はあまりないと考えられる。

##### 4.2. SMB の結果による検討

JMB とほぼ変わらない結果となった。ただし、フライアッシュ I 種の混入率 15% および 30% では収縮していることがわかる。これは、フライアッシュの混入に伴うものではなく、硬化収縮の影響であると考えられる。

##### 4.3. OMB の結果による検討

表 - 4 より、フライアッシュの混入率 15% を見ると、材齢 2 週では種類に関係なく判定が『無害でない』になっていることがわかる。これは OMB が苛酷環境下を想定している試験法であるため、JMB、SMB では『無害』という結果になったものが、OMB では『無害でない』となったと考えられる。しかし、フライアッシュの混入率が 30% になると、I 種と II 種では結果が『無害』となっている。さらに I 種では、継続して測定した材齢 13 週および 26 週でも有害な膨張を示さず『無害』という結果が得られたため、フライアッシュ混入率を 30% 程度にすると、凍結防止

表 - 3 使用 FA の主要成分

	主要成分 (%)									強熱減量 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	比表面積 cm <sup>2</sup> /g	API %	Sr %
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O					
I	60.8	26.8	1.50	5.85	0.34	-	0.91	0.37	0.64	0.9	2.39	5070	72.6	6.3
II	60.0	26.4	1.83	6.40	0.19	-	0.93	0.61	0.64	0.9	2.29	3760	53.7	6.1
IV	59.6	27.1	1.99	6.93	-	-	0.95	0.62	0.65	1.4	2.20	2130	29.6	7.9

表 - 4 各モルタルバー法の結果

測定方法 材齢	JISモルタルバー法				封緘モルタルバー法				OITモルタルバー法					
	26週		52週		26週		52週		2週		13週		26週	
	膨張率 (%)	判定												
FA混入率 0%	0.114	D	0.113	D	0.465	D	0.581	D	1.076	D	1.968	D	2.047	D
	0.002	I	0.005	I	-0.007	I	-0.009	I	0.237	D	0.814	D	1.333	D
	0.015	I	0.015	I	0.013	I	0.019	I	0.135	D	1.157	D	1.422	D
15%	0.018	I	0.022	I	0.027	I	0.088	I	0.874	D	1.648	D	1.767	D
	0.004	I	0.002	I	-0.016	I	-0.021	I	0.014	I	0.037	I	0.083	I
	0.010	I	0.009	I	-0.005	I	-0.003	I	0.011	I	0.100	D	0.332	D
30%	0.009	I	0.010	I	-0.004	I	-0.011	I	0.334	D	0.825	D	1.021	D

I: 無害 D: 無害でない

剤として岩塩散布を受ける道路構造物や、常時海水を浴びる海洋構造物などのように、アルカリ供給が長期間続くような苛酷環境下であっても ASR 抑制効果が得られることがわかる。ただし、フライアッシュ IV 種に関しては、OMB の結果を見る限りは苛酷環境下での十分な抑制効果は見受けられなかった。

#### 4.4 長期材齢での ASR 抑制効果の検討

図 - 2、図 - 3 にそれぞれ SMB のフライアッシュ IV 種混入率 15%、OMB のフライアッシュ混入率 30% の膨張率を示す。

図 - 2 から、フライアッシュ IV 種の混入率 15% では、52 週では 26 週よりも大きな膨張を示していることがわかる。これから、長期にわたって膨張が継続しており、52 週以降も膨張が続くと考えられる。

図 - 3 から、フライアッシュの種類に関わらず、長期的に膨張率が大きくなっていることが

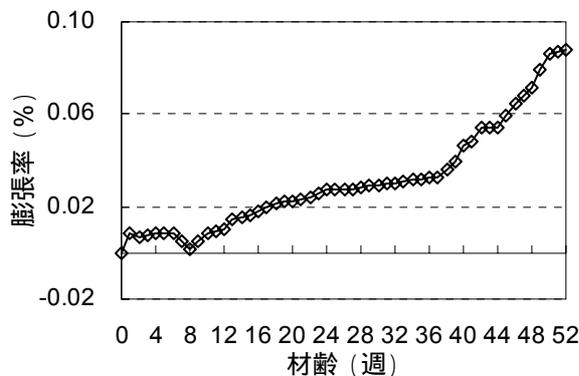


図 - 2 SMB 膨張率 (FA IV 種 15%)

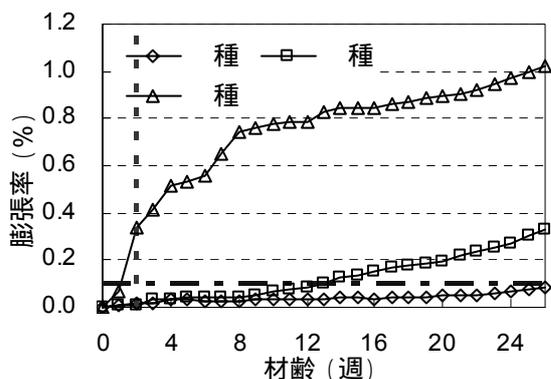


図 - 3 OMB 膨張率 (FA 30%)

わかる。OMB では苛酷環境下の ASR 反応性判定として、13 週での判定を提案しており<sup>1)</sup>、フライアッシュ I 種については材齢が進んでも ASR 抑制効果があると考えられるが、フライアッシュ II 種、IV 種では長期的に大きく膨張し続けた。ただし、JMB、SMB では材齢が進むにつれての膨張はあまり見られないことから、これは OMB で苛酷環境下にさらされ、反応が進んだためであると考えられる。

以上から、種類に関わらずフライアッシュを混入することで膨張が抑制され、膨張率は、フライアッシュ混入率が多くなるに従って小さくなった。また、通常環境下ではフライアッシュを 15%程度混入することにより、種類によらず良好な ASR 抑制効果が得られること、苛酷環境下では 30%程度の混入で ASR 抑制効果が得られることがわかった。ただし、苛酷環境下では長期的な膨張が見られたため、極めて長期の材齢での検討が必要であると思われる。

#### 5. 細孔溶液抽出によるイオン濃度測定の結果

図 - 4 にフライアッシュ混入率 0% の各イオン濃度経時変化を、図 - 5 から図 - 8 にそれぞれ OH<sup>-</sup>イオン、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>イオン (アルカリイオン)、Si<sup>4+</sup>イオン、Ca<sup>2+</sup>イオンの濃度経時変化を示す。

##### 5.1. 各イオン濃度の経時変化

###### (1) OH<sup>-</sup>イオンについて

図 - 4 より、フライアッシュが混入されていない供試体では、材齢が進むにしたがって OH<sup>-</sup>イオン濃度が低下し、消費されていることがわかる。OH<sup>-</sup>イオンが消費されるほどゲルの生成が活発であると考えられ、ASR が起こっていると言える。図 - 5 より、フライアッシュを混入しても OH<sup>-</sup>イオン濃度が低下していることから、ポゾラン反応が活発に起こり、ASR が抑制されたと考えられる。また、材齢初期に OH<sup>-</sup>イオン濃度の低下が大きく見られたため、フライアッシュのポゾラン反応は材齢初期に活発に行われると考えられる。

###### (2) Na<sup>+</sup>イオンについて

表 - 3 から、今回使用したフライアッシュに

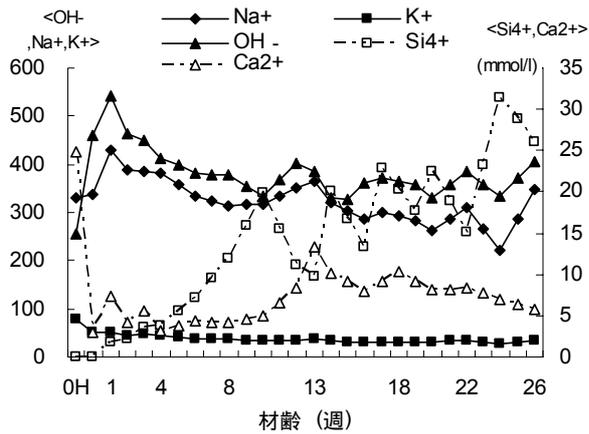


図 - 4 各イオン濃度経時変化 (FA 0%)

は  $\text{Na}_2\text{O}$  は含まれていないので、 $\text{Na}^+$ イオンは、もともとセメント中に存在しているものや  $\text{R}_2\text{O}$  の調整のために添加した  $\text{NaOH}$  溶液によるものであり、各供試体中の  $\text{Na}_2\text{O}$  量には大きな差はない。フライアッシュをセメントと置換することにより、ASR に使われるアルカリ量が減少し、そのことがフライアッシュの ASR 抑制の一要因になっていると言える。

(3)  $\text{K}^+$ イオンについて

今回使用したフライアッシュは、表 - 3 から見ても  $\text{K}_2\text{O}$  量がほぼ同じであると言える。セメント中の  $\text{K}_2\text{O}$  量は 0.47% なので、フライアッシュで置換することにより置換量が増せば、全体としての  $\text{K}_2\text{O}$  量は増えることになる。しかし、図 - 6 を見ると、材齢 1 週以降は  $\text{K}^+$ イオン濃度が低く、溶出量としても少量である

ことがわかる。これは、フライアッシュを混入することによってアルカリの吸着が起こり、細孔溶液中に  $\text{K}^+$ イオンが溶出しなかったためであると考えられる。

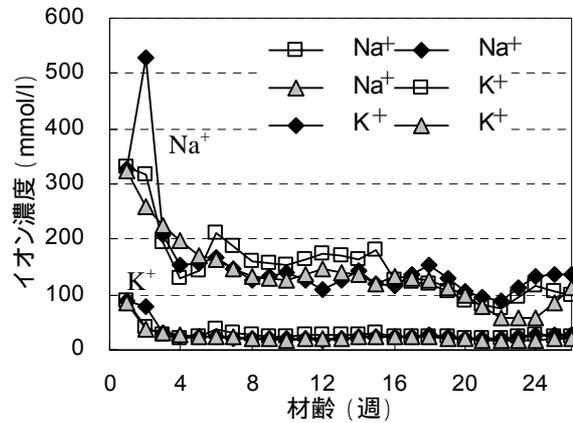


図 - 6  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ イオン濃度経時変化 (FA 15%)

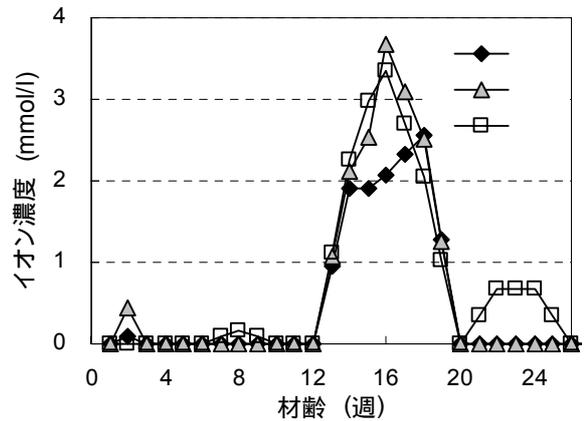


図 - 7  $\text{Si}^{4+}$ イオン濃度経時変化 (FA 15%)

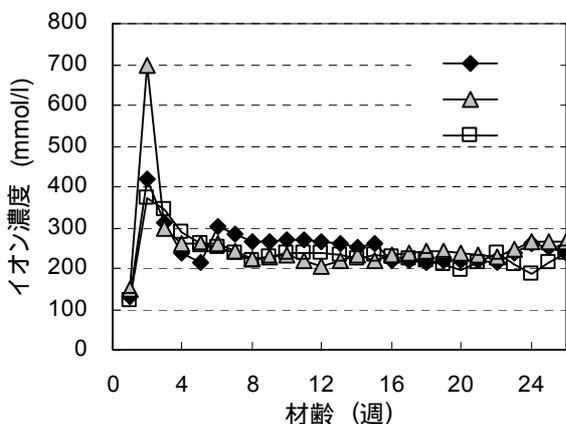


図 - 5  $\text{OH}^-$ イオン濃度経時変化 (FA 15%)

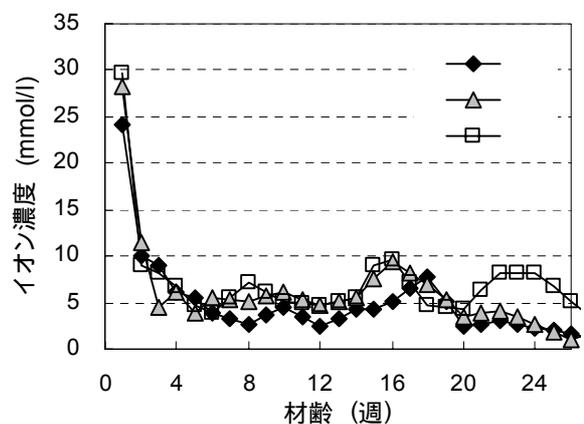


図 - 8  $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度経時変化 (FA 15%)

#### (4) $\text{Si}^{4+}$ イオンについて

図 - 4 より、フライアッシュが混入されていない供試体では、アルカリシリカゲルの生成が活発に行われ、その一部がゾル化することによって細孔溶液中に溶出し、材齢が進むに従って  $\text{Si}^{4+}$ イオン濃度が高くなっていることがわかる。しかし、フライアッシュを混入した供試体では、図 - 7 よりどの種類のフライアッシュにおいても全体的にゲルの生成が抑えられ、 $\text{Si}^{4+}$ イオンが細孔溶液中に溶出していないことがわかる。

#### (5) $\text{Ca}^{2+}$ イオンについて

$\text{Ca}^{2+}$ イオンは、セメントの水和過程で生成される。図 - 8 より  $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度はどの種類のフライアッシュにおいても低いことがわかるが、これは  $\text{Ca}^{2+}$ イオンは本来溶出しにくいイオンであり、さらにポゾラン反応で  $\text{Ca}^{2+}$ イオンと  $\text{OH}^-$ イオンが結合することによってカルシウムシリケートを生成し、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンとして細孔溶液中に溶出してこなかったためと考えられる。また、 $\text{OH}^-$ イオンと同様に、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンについても材齢初期で大きな低下が見られたが、これについてもポゾラン反応に使用されたためであると考えられ、ポゾラン反応が材齢初期に活発であることがわかる。

### 6. フライアッシュの ASR 抑制メカニズム

以上より、フライアッシュの ASR 抑制のメカニズムを検討すると、以下のことが言える。

フライアッシュをセメントと置換することにより、含有アルカリが減少（アルカリの希釈）し、フライアッシュのアルカリの吸着効果によって細孔溶液中に溶出するアルカリ量が非常に少量となる。また、材齢初期からポゾラン反応が活発に起こることで  $\text{OH}^-$ イオンが消費され、 $\text{OH}^-$ イオンによるシロキサン基の切断が抑制されることが ASR 抑制効果につながっていると考えられる。なお、それらの効果にはフライアッシュの種類による大きな差は見られなかった。ただし、長期材齢では膨張が見られる供試体も

あったため、長期的なフライアッシュの ASR 抑制効果についての検討が必要であると思われる。

### 7. まとめ

今回の実験より、以下のことが言える。

- (1) フライアッシュには、その種類に関わらず ASR 抑制効果が見られる。
- (2) フライアッシュの ASR 抑制のメカニズムは、アルカリの希釈・吸着効果、ポゾラン反応による  $\text{OH}^-$ イオンの消費が考えられる。
- (3) 通常環境下では、フライアッシュの種類に関わらず 15%以上の混入によって高い ASR 抑制効果が得られる。
- (4) OMB の結果では、フライアッシュ I 種を 30%程度混入することによって ASR を抑制できていた。これより、フライアッシュ I 種を利用することで苛酷環境下での ASR 抑制に効果があると考えられる。
- (5) 苛酷環境下では、フライアッシュを混入しても長期的には多少の膨張が見られた。
- (6) 苛酷環境下における ASR 判定試験法として OMB が提案できる。

### 参考文献

- 1) 二村誠二:過飽和塩水浸漬によるモルタルバーのアルカリシリカ反応性試験法, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp1089-1094, 1994.6
- 2) 二村誠二:反応性シリカ量による骨材の ASR 判定試験法に関する基礎的研究, 日本建築学会 近畿支部研究報告集 第 36 号, pp 5-8, 1996.7
- 3) 山本武志, 金津努:フライアッシュのポゾラン反応性とアルカリシリカ反応抑制効果に関する研究 - 促進化学試験法(API法)の適用性評価, 電力中央研究所報告, 2001.3
- 4) 伊藤尚子, 二村誠二:アルカリ含有量の異なるフライアッシュ II 種灰の ASR 抑制効果に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1, pp815-820, 2006.7