

論文 フライアッシュを用いたコンクリートのアルカリシリカ反応抑制, 中性化および乾燥収縮ひずみに関する研究

高橋 和之^{*1}・齊藤 直^{*2}・藤井 隆史^{*3}・綾野 克紀^{*4}

要旨 : JIS に規格されるフライアッシュをモルタルに用いた場合には, フライアッシュのブレン値およびシリカの含有量, シリカとアルミナの含有量がアルカリシリカ反応の抑制に及ぼす影響が大きいことが分かった。一方, コンクリートのアルカリシリカ反応の抑制効果においては, シリカやアルミナの含有量よりも, フライアッシュのブレン値による影響を強く受けることが分かった。また, 中性化および乾燥収縮ひずみの最終値に及ぼす影響は, フライアッシュの API 値と高い相関があり, とくに中性化に関しては, その関係が養生期間の長さによって異なることを明らかにした。

キーワード : フライアッシュ, アルカリシリカ反応, ブレン値, 中性化, 乾燥収縮ひずみ, API 値

1. はじめに

アルカリシリカ反応は, コンクリートの重大な劣化要因の一つである。コンクリート内部の細孔溶液中に含まれるナトリウムイオンやカリウムイオンと, 骨材中のシリカ質を含む鉱物との化学反応によって, アルカリシリカゲルが生成される。アルカリシリカゲルが吸水し, 膨張することで, コンクリートに著しい性能低下を生じさせる。アルカリシリカ反応を抑制する混和材には, フライアッシュ^{1,2)}, シリカフェームおよび高炉スラグ微粉末等が知られており, これらの混和材を有効に使用することが望まれている。

フライアッシュには, アルカリシリカ反応の抑制の他に, コンクリートの流動性の向上, 長期強度の改善および水和熱の低減等の効果があることが知られている。しかし, 燃料炭の産炭地, 発電所における微粉化ミルの粉砕性能, ボイラー形状および燃焼条件等の諸要因の違いによって, フライアッシュの化学組成, 粒子形状等の品質が変動する。そのために, 使用するフライアッシュの規格および使用量が同じであっても, 常に, 同じ効果が得られるとは限らない³⁾。本研究は, フライアッシュのブレン値および化学組成がモルタルおよびコンクリートのアルカリシリカ反応抑制効果に及ぼす影響について検討を行ったものである。また, 中性化および乾燥収縮ひずみについても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 フライアッシュ

フライアッシュには, 産炭地および発電所の異なる 7 種類のフライアッシュを用いた。表-1 にフライアッシュ

の物性値および化学組成を示す。なお, この表に示したフライアッシュの名前は, フライアッシュのブレン値およびシリカの含有率を順に示している。さらに, FA3000-70, FA3500-60, FA3500-65, FA4000-60 および FA4000-70 の 5 種類のフライアッシュは, 公称目開きが, 90 μ m, 63 μ m, 45 μ m および 20 μ m の金属製網ふるいを用いて分級したものを用いた。なお, 表-1 の API 値⁴⁾は, 式(1)により求められるフライアッシュのポゾラン反応性を示す指標である。

$$API(\%) = \left(\frac{[Ca(C)] - [Ca(F+C)]}{[Ca(C)]} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中の $[Ca(C)]$ および $[Ca(F+C)]$ は, それぞれ, 基準試料および評価用試料のカルシウムイオン濃度である。基準試料とは, 純水 50ml に普通ポルトランドセメント 1.5g を溶解させた溶液であり, 評価用試料とは, 純水 50ml に普通ポルトランドセメント 1.5g とフライアッシュ 1.5g を溶解させた溶液である。 $[Ca(C)]$ および $[Ca(F+C)]$ は, これらの試料を 1 時間攪拌した後, 80 $^{\circ}$ C の状態で 18 時間反応させた後に, ポリエチレン製のメンブレンフィルター (孔径 0.2 μ m) でろ過したものから求めたカルシウムイオン濃度であり, API 値が高いほど, フライアッシュの活性度は高いことを意味する。

図-1 に, 本実験に用いたフライアッシュを JIS A 6201 : 1999 「コンクリート用フライアッシュ」に基づき区分した結果を示す。図中の●, ■, ○, □, △, ▽および◇は, それぞれ, FA4000-70, FA3000-70, FA4000-60, FA3500-65, FA3500-60, FA3000-60 および FA4000-55 の原粉のフライアッシュと, それらを分級したフライアッシュを示している。原粉のフライアッシュは全て II 種の

*1 (株)エネルギー・エコ・マテリア 技術本部土木技術部副長 (正会員)

*2 (株)エネルギー・エコ・マテリア 技術本部環境技術部長 工博 (正会員)

*3 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻助教 工博 (正会員)

*4 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻教授 工博 (正会員)

表-1 フライアッシュの物性値および化学組成

Type of fly ash	pH	Ignition loss (%)	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	API (%)	Chemical composition(%)				
						SiO ₂ * ¹	Al ₂ O ₃ * ²	Fe ₂ O ₃ * ²	Na ₂ O* ²	K ₂ O* ²
FA3000-60	9.3	5.81	2.15	3,030	37.6	62.2	23.5	4.6	0.1	1.3
FA3000-70	5.5	2.54	2.18	3,380	34.8	71.2	16.4	5.3	0.4	1.0
FA3500-60	4.4	2.71	2.24	3,610	30.6	61.3	25.2	5.3	0.2	0.7
FA3500-65	8.0	3.50	2.18	3,510	47.5	67.0	18.0	5.6	0.4	1.0
FA4000-55	9.5	5.64	2.21	4,070	55.5	54.3	28.7	5.0	0.5	2.6
FA4000-60	10.3	4.53	2.25	3,990	43.6	61.3	19.3	6.7	0.7	1.4
FA4000-70	4.0	2.69	2.23	4,060	41.6	69.8	19.5	4.2	0.2	1.0

*1: JIS A 6201, *2: JIS M 8815

表-2 モルタルバー法に用いたモルタルの配合

FA* ¹ /B (%)	W/B (%)	Unit content (g/batch)				Dosage of NaOH (g/batch)
		W	Binder		S	
			C	Fly ash		
0.0	50.0	300	600	0	1,350	4.8
2.0			588	12		
5.0			570	30		
8.0			552	48		
10.0			540	60		
12.0			528	72		

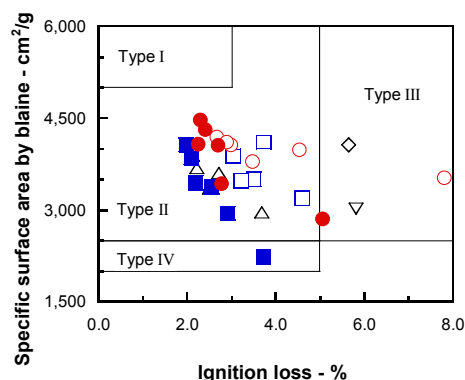


図-1 使用したフライアッシュの品質区分

規格内のもので、分級し粗粉になったものの一部が III 種および IV 種に分類される規格のものとなっている。

2.2 アルカリシリカ反応性試験

アルカリシリカ反応によるモルタルおよびコンクリートの長さ変化試験は、JIS A 1146 : 2007「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法)」および JCI-AAR-3-1987「コンクリートのアルカリシリカ反応性判定試験方法(コンクリート法)(案)」に従い行った。モルタルバー法に用いた配合を表-2 に示す。セメントには、普通ポルトランドセメント (密度 : 3.15g/cm³, ブレーン値 : 3,300cm²/g, 全アルカリ量 : 0.58%) を用いた。細骨材には、安山岩系砕石 (密度 : 2.64 g/cm³, 吸水率 : 1.09%) を破碎して作製した砕砂 (密度 : 2.61 g/cm³, 吸水率 : 2.09%) を用いた。安山岩系砕石の JIS A 1145 : 2007「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (化学法)」によるアルカリ減少量は 187mmol/L で、溶解シリカ量は 593mmol/L で、「無害でない」と判定されるものである。フライアッシュを用いていないモルタルバー法における水酸化ナトリウムの添加量は、JIS A 1146 : 2007「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法)」に規定されているとおりに、全アルカリが 1 バッチ当たり酸化ナトリウム当量でセメント質量の 1.2% となる量を添加した。これに対して、フライアッシュを用いたモルタルには、フライアッシュを用いていないモルタルに添加したのと同量の水酸化ナトリウムを添加した。

コンクリートバー法に用いた配合を表-3 に示す。セメ

ントには、普通ポルトランドセメント (密度 : 3.15g/cm³, ブレーン値 : 3,300cm²/g, 全アルカリ量 : 0.58%) を用いた。細骨材および粗骨材には、それぞれ、川砂 (密度 : 2.60 g/cm³, 吸水率 : 2.12%) および安山岩系砕石 (密度 : 2.64 g/cm³, 吸水率 : 1.09%) を用いた。本実験で行ったコンクリートバー法における水酸化ナトリウムの添加量は、JCI-AAR-3-1987「コンクリートのアルカリシリカ反応性判定試験方法(コンクリート法)(案)」に規定される添加量が酸化ナトリウム当量で 2.4kg/m³ の 2 倍の量 (酸化ナトリウム当量で 4.8kg/m³) を添加している。

2.3 中性化試験

中性化試験に用いたコンクリートの配合を表-4 に示す。セメントには、普通ポルトランドセメント (密度 : 3.15g/cm³, ブレーン値 : 3,300cm²/g, 全アルカリ量 : 0.58%) を、骨材には、川砂 (密度 : 2.60 g/cm³, 吸水率 : 2.12%) および砂岩系砕石 (密度 : 2.74g/cm³, 吸水率 : 0.59%) を用いた。AE 剤は、JIS A 6204 : 2004「コンクリート用化学混和剤」に適合する AE 剤(I 種)を用い、練混ぜ水と置換して用いた。試験には、側面を除く上下断面をエポキシ樹脂によってコーティングしたφ100×50mm の円柱供試体を用いた。供試体は、材齢 7 日および 28 日まで標準水中養生を行った後、温度が 30.0±1.0℃で、相対湿度が 60±5%で、二酸化炭素濃度が 20.0±1.0%の槽内に設置し試験を開始した。

2.4 乾燥収縮ひずみ試験

乾燥収縮ひずみ試験に用いたモルタルの配合を表-5

表-3 コンクリートバー法に用いたコンクリートの配合

FA ^{*1} /B (%)	Air (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)					Dosage of NaOH (kg/m ³)
				W	Binder		S	G	
					C	FA ^{*1}			
0.0	2.0	60.0	42.5	175	292	0	787	1,074	6.19
10.0			42.2		263	29	776		

*1 Fly ash

表-4 中性化試験に用いたコンクリートの配合

FA ^{*1} /B (%)	Air (%)	W/B (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)					AE ^{*2} (g/m ³)
				W	Binder		S	G	
					C	FA ^{*1}			
0.0	2.0	60.0	42.5	175	292	0	760	1,082	29.17
10.0					263	29	755	1,074	

*1 Fly ash

*2 Air entraining agent

表-5 乾燥収縮ひずみ試験に用いたモルタルの配合

FA ^{*1} /B (%)	W/B (%)	Unit content (g/batch)			
		W	Binder		S
			C	FA ^{*1}	
0.0	50.0	225	450	0	1,350
25.0			338	113	

*1 Fly ash

に示す。セメントには、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，ブレン値：3,300cm²/g，全アルカリ量：0.58%）を，細骨材には，川砂（密度：2.60 g/cm³，吸水率：2.12%）を用いた。試験には，上下端面にゲージプラグを埋め込んだ40×40×160mmの角柱供試体を用いた。乾燥収縮ひずみ試験に用いた供試体は，モルタルの打設から24時間後に脱型を行い，材齢7日まで水中養生を行った後，乾燥を開始した。試験は，温度が20.0±1.0℃で，相対湿度が65±5%の恒温恒湿度室内で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 アルカリシリカ反応

図-2は，種々のフライアッシュを用いたモルタルのフライアッシュの使用量と試験開始後6ヶ月におけるモルタルの膨張量の関係を示したものである。図中の●，■，○，□，△，▽および◇は，それぞれ，FA4000-70，FA3000-70，FA4000-60，FA3500-65，FA3500-60，FA3000-60およびFA4000-55のフライアッシュの原粉を用いた結果である。この図より，フライアッシュの使用量が増えるにつれ，アルカリシリカ反応の抑制効果が線形的に大きくなるが，その効果は，フライアッシュの種類によって異なることが分かる。

図-3は，分級したフライアッシュのブレン値と試験開始後6ヶ月におけるモルタルの膨張量の関係を示したものである。図中の●，■，○，□，△，▽および◇は，それぞれ，FA4000-70，FA3000-70，FA4000-60，FA3500-65，FA3500-60，FA3000-60およびFA4000-55のフライアッシュを分級した用いた結果を示している。なお，いずれの

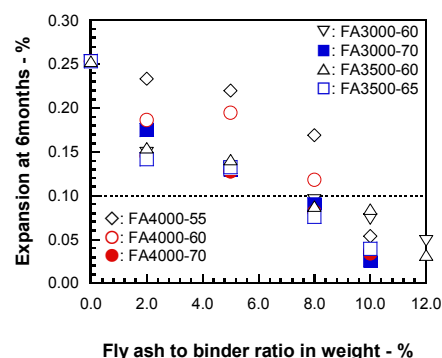


図-2 フライアッシュ使用量とモルタル膨張量との関係

モルタルも，フライアッシュを結合材に対して質量比で10%用いた結果である。この図より，いずれのフライアッシュも，分級し，ブレン値を高くすることにより，アルカリシリカ反応を抑制する効果が高くなっていることが分かる。その効果は，フライアッシュの種類によって異なり，シリカの含有量の少ないものほど，ブレン値がアルカリシリカ反応による膨張に及ぼす影響が大きくなっていることが分かる。一方，シリカの含有量が多いものでは，ブレン値がアルカリシリカ反応による膨張に及ぼす影響は小さい。図-4は，分級したフライアッシュのAPI値と試験開始後6ヶ月におけるモルタルの膨張量の関係を示したものである。API値の高いものほど，アルカリシリカ反応による膨張が抑制される傾向にある。シリカの含有量が多いものでは，API値がアルカリシリカ反応による膨張に及ぼす影響が小さい。

図-5は，図-3に示されるフライアッシュのシリカの含有量と試験開始後6ヶ月におけるモルタルの膨張量の関係を示したものである。この図より，フライアッシュに含まれるシリカの含有量が多いものほど，アルカリシリカ反応の抑制効果が大きい傾向にあるが，シリカの含有量のみでは，その抑制効果を適切に表すことは難しいことが分かる。図-6は，純水50mlに普通ポルトランドセメント1.5gと，FA4000-70のフライアッシュ，工業用シリカおよび工業用水酸化アルミニウムを加えた溶液中

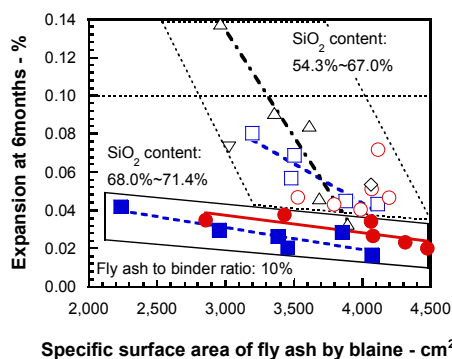


図-3 ブレーン値とモルタルの膨張量との関係

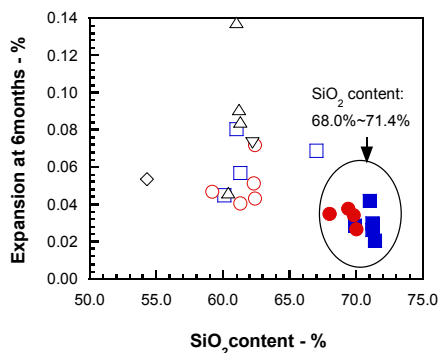


図-5 シリカの含有量とモルタルの膨張量との関係

のカルシウムイオン濃度を示したものである。ただし、溶液は、1時間攪拌し、80℃の状態では18時間反応させた後に、ポリエチレン製のメンブレンフィルター(孔径0.2μm)でろ過したものである。この図より、フライアッシュの使用量が増えるに従って、溶液中のカルシウムイオン濃度が減少していることが分かる。この効果が、フライアッシュのアルカリシリカ反応を抑制する効果に影響を及ぼすものであるならば、シリカおよび水酸化アルミニウムにも、同等の効果があるといえる。図-7は、図-5の横軸であるシリカの含有量に替え、シリカとアルミナの含有量を横軸にとったものである。フライアッシュに含まれるシリカの含有量が多い場合には、シリカに加え、アルミナの含有量も考慮に入れることで、フライアッシュがアルカリシリカ反応を抑制する効果をより表していることが分かる。フライアッシュのアルカリシリカ反応の膨張抑制効果には、フライアッシュの非晶質のシリカ量が影響することが知られている⁵⁾。結晶質のものも含めたシリカ量およびアルミナ量でも、大まかな傾向は分かるものと思われる。

一方、コンクリートバー法によって求めた試験開始後6ヶ月におけるコンクリートの膨張量とフライアッシュのブレーン値の関係を示す図-8を見れば、シリカの含有量が55%を超えるフライアッシュであれば、フライアッシュのブレーン値とコンクリートの膨張量との間には、高い相関関係が見られ、フライアッシュ中に含まれるシリカの含有量の影響は小さいことが分かる。すなわち、

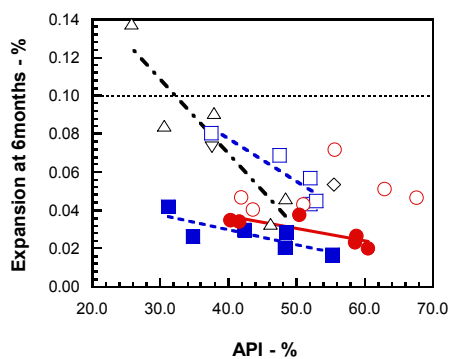


図-4 API値とモルタルの膨張量との関係

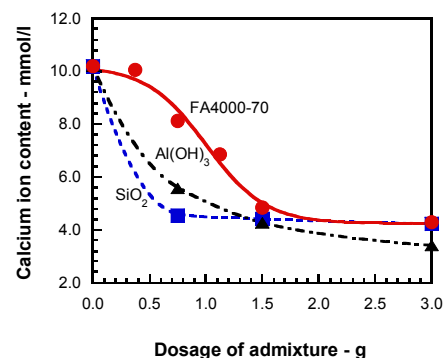


図-6 カルシウムイオン濃度の変化

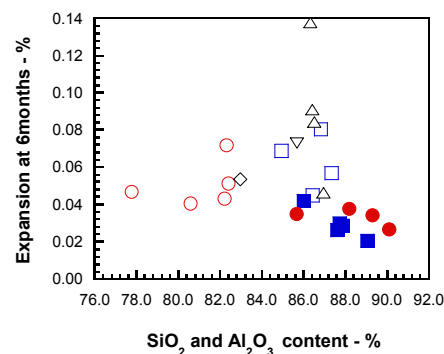


図-7 シリカとアルミナの含有量と膨張量との関係

同じ反応性骨材であっても、細骨材として用いた場合と粗骨材で用いた場合では、その膨張に及ぼすそれぞれの影響因子の影響の大きさが異なることが分かる。

3.2 コンクリートの中性化

図-9は、フライアッシュを用いたコンクリートの中性化深さの経時変化を示したものである。図中の●および○は、結合材に普通ポルトランドセメントのみを用いたコンクリートの結果を示している。図中の■および□は、FA4000-60のフライアッシュを用いたコンクリートの結果を示している。また、●および■は、材齢7日まで水中養生を行った後に試験を開始した結果で、図中の○および□は、材齢28日まで水中養生を行った後に試験を開始した結果である。この図より、フライアッシュを用いることで、中性化の進行が速くなる。しかし、養生期間を長くすれば、中性化の進行は遅くなることが分かる。

図-10は、フライアッシュのAPI値と材齢7日まで水

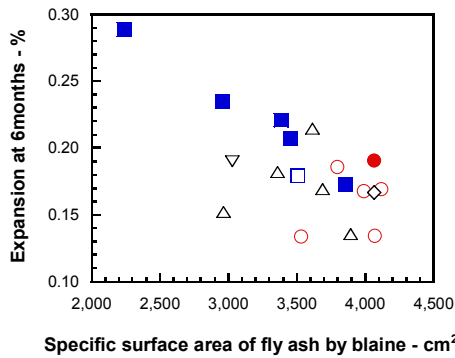


図-8 ブレーン値とコンクリートの膨張量との関係

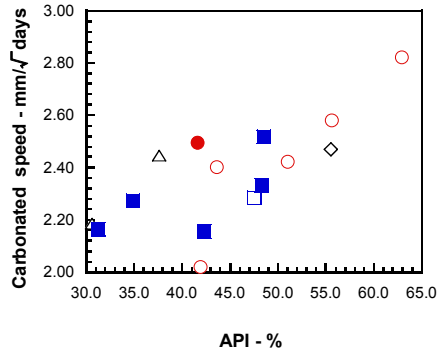


図-10 API 値と7日間水中養生したコンクリートの中性化速度係数との関係

中養生を行ったコンクリートの中性化速度係数との関係を示したものである。ただし、中性化速度係数とは、図-9 に示される直線の傾きである。この図から明らかなように、API 値と中性化速度係数との間には、線形関係が成り立つことが分かる。養生期間が短い場合には、API 値の高いフライアッシュを用いたものほど、コンクリートの中性化速度係数が大きくなる。図-11 は、フライアッシュの API 値と材齢 7 日まで水中養生を行ったモルタルの総細孔容積との関係を示したものである。総細孔容積は、水銀圧入法により 3.0nm から 10,000nm の範囲を測定している。この図より、API 値の高いフライアッシュを用いたものほど、モルタルの総細孔容積は大きくなる傾向が見られる。すなわち、水中養生期間が短い場合には、API 値の高いフライアッシュを用いたものほど、コンクリート中の空隙が多くなり、さらにフライアッシュのポゾラン反応の進行によって、コンクリート中の水酸化カルシウムが消費されることで、コンクリートの中性化速度係数が大きくなるものと推測される。

一方、図-12 は、フライアッシュの API 値と材齢 28 日まで水中養生を行ったコンクリートの中性化速度係数との関係を示したものである。この図より、API 値の高いフライアッシュを用いた場合ほど、コンクリートの中性化速度係数は小さくなることが分かる。図-13 は、フライアッシュの API 値と材齢 28 日まで水中養生を行ったモルタルの総細孔容積との関係を示したものである。

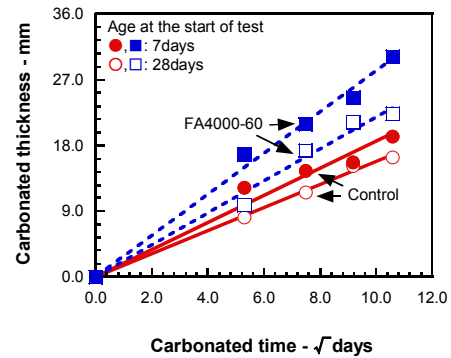


図-9 コンクリートの中性化深さの経時変化

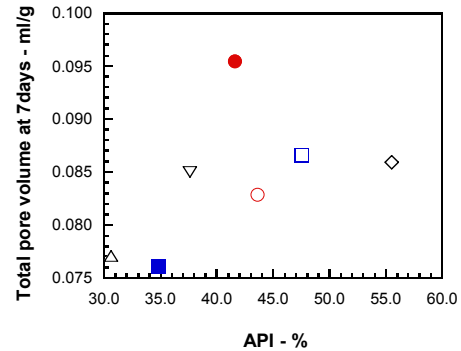


図-11 API 値と7日間水中養生したモルタルの総細孔容積との関係

この図より、API 値の高いフライアッシュを用いたものほど、モルタルの総細孔容積は小さくなる傾向が見られる。すなわち、API 値の高いフライアッシュを用いた場合でも、十分に水中養生を行うことで、ポゾラン反応により、ペースト組織が緻密になり、中性化速度係数が小さくなるものと推測される。

3.3 モルタルの乾燥収縮ひずみ

図-14 は、ブレーン値の異なるフライアッシュを用いたモルタルの乾燥収縮ひずみの経時変化を示したものである。ただし、図中の●は、結合材に普通ポルトランドセメントのみを用いた結果であり、■および▲は、それぞれ、FA3000-70 を分級し、ブレーン値を 4,070cm²/g および 2,950cm²/g としたフライアッシュを用いた結果を示している。この図より、ブレーン値の高いフライアッシュを用いると、乾燥収縮ひずみが大きくなることが分かる。図-15 は、フライアッシュの API 値と乾燥収縮ひずみの最終値の関係を示したものである。ただし、乾燥収縮ひずみの最終値は、乾燥収縮ひずみの経時変化を、式(2)を用いて回帰し、求めたものである。

$$\varepsilon'_{ds}(t) = \frac{\varepsilon'_{ds\infty} \cdot t}{\beta + t} \quad (2)$$

ただし、 $\varepsilon'_{ds}(t)$ は乾燥期間 t における乾燥収縮ひずみで、 $\varepsilon'_{ds\infty}$ および β は、それぞれ、乾燥収縮ひずみの最終値および乾燥収縮ひずみの経時変化を表す項である。

この図より、API 値の高いフライアッシュを用いたも

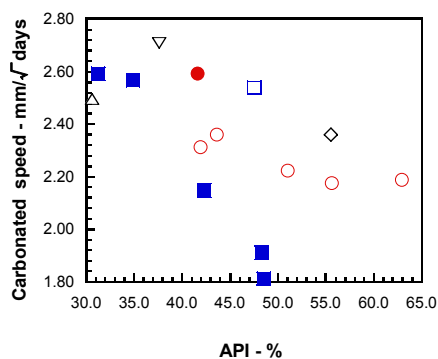


図-12 API 値と 28 日間水中養生したコンクリートの中
性化速度係数の関係

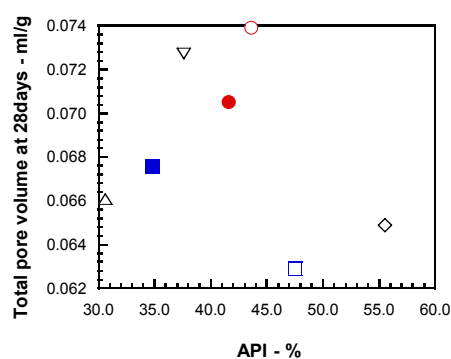


図-13 API 値と 28 日間水中養生したモルタルの総細孔
容積の関係

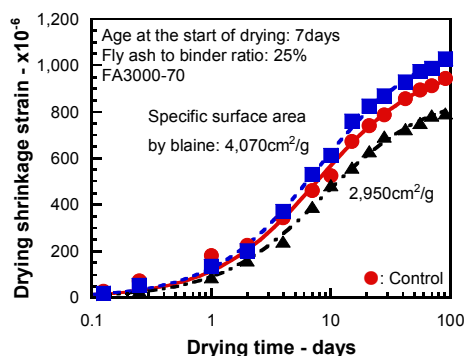


図-14 モルタルの乾燥収縮ひずみ経時変化

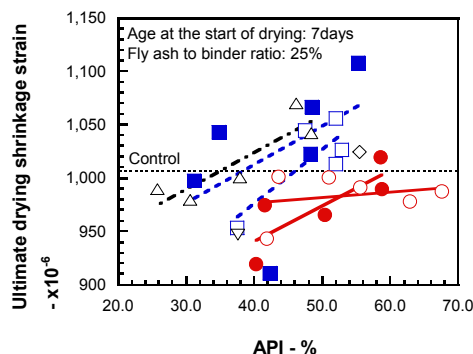


図-15 API 値と乾燥収縮ひずみの最終値の関係

のほど、乾燥収縮ひずみの最終値は大きくなる傾向がある。ただし、フライアッシュを用いていないモルタルの乾燥収縮ひずみの最終値が、 $1,009 \times 10^{-6}$ であるのに対し、フライアッシュを用いたモルタルの乾燥収縮ひずみの最終値は、 911×10^{-6} から $1,108 \times 10^{-6}$ であり、フライアッシュの使用が、モルタルの乾燥収縮ひずみに及ぼす影響は小さいといえる。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示し、本論文のまとめとする。

- 1) フライアッシュ中のシリカの含有量が約67%以下の少ないものは、ブレン値が大きいものほど、モルタルのアルカリシリカ反応を抑制する効果が高かった。一方、フライアッシュ中のシリカの含有量が約68%以上の多いものは、フライアッシュに含まれるシリカとアルミナの含有量が多いものほど、アルカリシリカ反応を抑制する効果が高かった。
- 2) コンクリートにおけるアルカリシリカ反応の抑制にフライアッシュ中のシリカの含有量が及ぼす影響は小さく、ブレン値の及ぼす影響が大きかった。
- 3) 水中養生期間が7日間と短い場合には、API 値の高いフライアッシュを用いるほど、コンクリートの中性化の進行は速くなった。一方、水中養生期間を28日以上と十分に行った場合には、API 値の高いフラ

イアッシュを用いるほど、ペースト組織が緻密になり、中性化の進行が遅くなった。

- 4) フライアッシュのAPI 値が高いものほど、モルタルの乾燥収縮ひずみは大きくなった。しかし、その差は、乾燥収縮ひずみの最終値で 200×10^{-6} 程度と小さいものである。

参考文献

- 1) 参納千夏男：ポゾラン材料を使用したコンクリートのアルカリシリカ反応性の評価，セメント・コンクリート論文集，Vol.59，pp.317-324，2005
- 2) 川村満紀，竹本邦夫，棚場重正：ポゾランによるアルカリ・シリカ反応の抑制機構，第5回コンクリート工学年次講演会講演論文集，Vol. 5，pp.37-40，1983
- 3) 金子樹，守屋健一，全洪珠，嵩英雄：コンクリートの諸性質に及ぼすフライアッシュの粉末度の変化に関する実験，コンクリート工学年次論文集，Vol. 28，No. 1，pp. 239-244，2006
- 4) 山本武志，金津努：フライアッシュのポゾラン反応性を評価するための促進化学試験法(API 法)の提案，土木学会論文集 E，Vol. 62，No. 2，pp. 320-329，2006.5
- 5) 長瀧重義，大賀宏行，井上毅，鈴木裕明：アルカリ骨材反応抑制に及ぼすフライアッシュの粒度および非晶質成分の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 12，No. 1，pp. 807-810，1990