

論文 副産物系粉体の外割混合がコンクリートのアルカリシリカ反応に及ぼす影響

高巢 幸二*1・松藤 泰典*2・陶山 裕樹*3

要旨:フライアッシュの外割混合による ASR 抑制についてペーストの緻密化による微粉末効果の影響を検討し、ポズラン反応によるものと微粉末効果によるものとがどの程度影響しているか検討した。同程度の圧縮強度を有するフライアッシュ無混合コンクリートと比べて、フライアッシュ外割混合コンクリートは ASR による膨張を抑制することができた。副産物系粉体のような微粉末を外割混合するとマトリクスが緻密化されることである程度の ASR 抑制効果が期待できるものの、ポズラン反応を有するフライアッシュによる ASR 抑制効果の方が大きいと考えられる。

キーワード:フライアッシュ, 石灰石微粉末, 外割混合, 膨張率, 水酸化カルシウム含有率, 細孔量

1. はじめに

現在, 地球環境負荷低減の観点からフライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, 石灰石微粉末および砕石粉等の副産物系粉体を積極的に使用するコンクリートが注目されている¹⁾。これらの粉体の中にはアルカリシリカ反応(以下 ASR)の抑制に効果があることが知られている。特に ASR 抑制方法の一つとしてフライアッシュ(以下 FA)を混合することが認知されている²⁾。FA を外割混合したコンクリートは ASR に対して有効であるだけでなく, 処女資源の使用量削減に起因する環境保全やコンクリートの強度増進に対しても有効である³⁾。しかしながら, FA による ASR 抑制効果に関する研究はセメントと置換した内割混合によるものが多い一方で, 細骨材と置換した外割混合にまで言及した知見は少ない。

本研究では FA の外割混合による ASR 抑制についてポズラン反応以外のペーストの緻密化による微粉末効果の影響を検討し, ポズラン反応によるものと微粉末効果によるものとがどの程度影響しているか把握することを目的としている。そのなかで, FA とポズラン活性を有しない石灰石微粉末(以下 LP)をそれぞれ外割混合させた供試体の ASR による膨張性, 圧縮強度, 水酸化カルシウム含有率等の測定を行った。

2. FA の ASR 抑制効果

2.1 実験概要

表-1 に使用材料を示す。セメントは全アルカリ量が 0.48% の普通ポルトランドセメントを使用した。粗骨材は JIS 化学法及び JIS モルタルバー法で「無害でない」とされた反応性骨材を, 細骨材は JIS 化学法で「無害」とされた非反応性骨材を使用した。ASR を促進させる為

に粒状水酸化ナトリウムを使用し, FA は JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」II 種のものを用いた。

表-2 に調合(1)を示す。調合は, 単位水量を 185kg/m³, 単位セメント量を 285kg/m³ で一定とし, これに FA 混入量を変えた 4 調合と, 単位水量を 185kg/m³ で一定とし, 単位セメント量を 336kg/m³, 440kg/m³, 515kg/m³ としたセメント単味のコンクリート 3 調合の合計 7 調合とした。供試体の作成はコンクリートのアルカリシリカ反応性判定試験方法(案)(JCI AAR-3)⁴⁾に準拠して等価 Na₂O 量が 2.40kg/m³ になるように粒状の水酸化ナトリウムをあと添加法で添加した。目標空気量は全ての調合で 4.5±1.5% となるように計画した。

表-1 使用材料

項目	種類	物性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm ³	C
水	上水道	—	W
細骨材	海砂 (北九州市岩屋沖産)	絶乾密度 2.54g/cm ³ 吸水率 1.55% 実積率 60.3% 粗粒率 2.7	S
粗骨材	反応性砕石 (安山岩)	絶乾密度 2.68g/cm ³ 吸水率 2.14% 実積率 60.7% 粗粒率 6.8	G
混和材	フライアッシュ (JIS II 種適合品)	密度 2.25g/cm ³ 強熱減量 2.22% 比表面積 3410cm ² /g フロー値比 106% 活性度指数(28日) 82% 活性度指数(91日) 97%	FA
	石灰石微粉末 (福岡県田川産)	密度 2.71g/cm ³ 比表面積 3470cm ² /g	LP
混和剤	高性能減水剤 標準形	ポリカルボン酸エーテル系 密度 1.06g/cm ³	AD
アルカリ調整剤	水酸化ナトリウム	—	—

*1 北九州市立大学 国際環境工学部建築デザイン学科 准教授 工博 (正会員)

*2 北九州市立大学 国際環境工学部建築デザイン学科 特任教授 工博 (正会員)

*3 北九州市立大学 国際環境工学部建築デザイン学科 講師 工博 (正会員)

表-2 調査(1)

調査記号	W/C (%)	W/B (%)	単位質量 (kg/m ³)				
			W	C	FA	S	G
AR65-65	65	65	185	285	0	776	1015
AR65-55		55			51	719	
AR65-35		35			244	505	
AR65-25		25			455	270	
AR55-55	55	55		336		735	
AR42-42	42	42		440	0	653	
AR36-36	36	36		515		594	

表-3 試験項目および試験方法(1)

試験項目	試験方法	養生方法	試験材齢
圧縮強度	JIS A 1108	20℃水中	28/91/182日
膨張率	JCI AAR3	40℃湿潤封緘	1/2/3/4/5/6ヶ月
細孔構造	気体吸着法	20℃水中	91日
Ca(OH) ₂ 量	JCI法(D-3)		28/91日
自由水量	105℃乾燥	20℃封緘	28/91/182日

表-3 に試験項目及び試験方法(1)を示す。供試体の成型及び養生は該当する試験方法の規格に準じた。試験は表-3 に示す通りに実施した。細孔構造の測定において圧縮強度試験後に供試体を破碎し、粗骨材を除いた部分から 2.5~5mm の粒を測定用試料として採取した。試料は前処理としてアセトンで自由水を抽出し、105℃に調整した電気炉で 24 時間強熱した後にデシケーター中で放冷した (105℃乾燥法)。気体 (窒素) 吸着法⁵⁾により高精度ガス吸着装置を用いて測定し、シリカの標準等温線を使用して BJH 法により計算し、細孔直径 2.5~200nm の累積細孔容積を測定した。水酸化カルシウム含有率測定の試料は、細孔構造測定で採取した試料をメノウ乳鉢を用いて微粉碎した試料とし、それを 20~30mg 測りとり、熱分析装置 (TG) により 450℃付近の吸熱ピークから水酸化カルシウム含有率を測定した⁶⁾。

2.2 実験結果および考察

図-1 に圧縮強度の経時変化を示す。全ての調査で材齢 182 日までの範囲内で圧縮強度が増加した。FA の混入量が多い調査ほど大きな圧縮強度を示し、材齢 28 日から 182 日にかけて比較的高い強度増進を示した。図-2 に膨張率の経時変化を示す。セメント単味のコンクリートにおいて、材齢 91 日以降、単位セメント量が 512 kg/m³ と最も多い AR36-36 が最も大きな膨張率を示した。AR65-65, AR55-55 および AR42-42 は材齢 182 日においてほぼ同程度の膨張率を示した。FA を外割混合した 3 調査は同水セメント比で FA 無混合の AR65-65 に比べ、膨張率が低下した。同程度の圧縮強度を有するセメント単味のコンクリートと比べても、FA を混合したコンクリートは ASR による膨張を抑制した。本実験において、文献⁷⁾と同様にフライアッシュを外割混合することで十分な圧縮強度性能を保有しつつ、ASR に対する抑制効果を兼ね備えることが明らかになった。

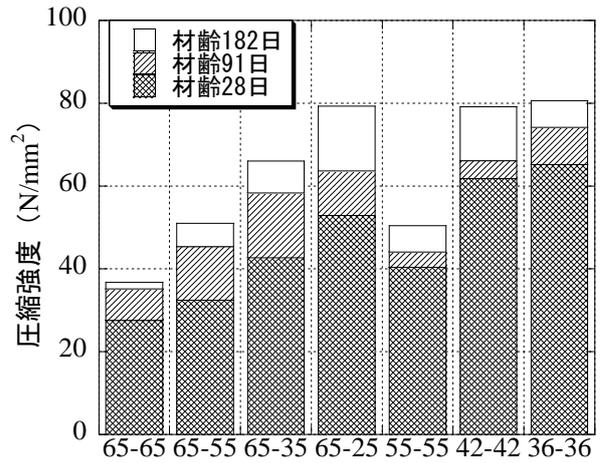


図-1 圧縮強度の経時変化

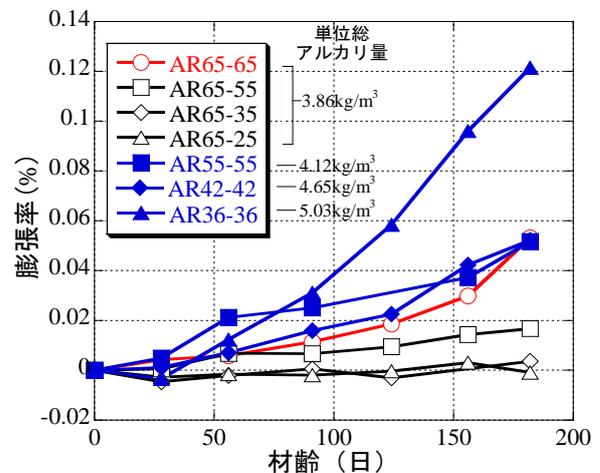


図-2 膨張率の経時変化

図-3 に材齢 91 日における区間累積細孔量を示す。なお、同図は 200nm を 4 区間に分割し、それぞれの区間に初期値化した時の累積細孔量を示している。本実験の範囲内で最も粗大な空隙である 150-200nm の細孔直径区間において、FA 無混合である AR65-65 が上側に分布し、比較的粗大な空隙を多く含む傾向を示した。100-150nm において AR65-55 が、50-100nm において AR65-35、2.5-50nm では AR65-25 が最も上側に分布した。従って、単位 FA 量の多い順に、より微細な領域で相対的に卓越した累積細孔量を示す傾向が確認された。FA を外割混合すると比較的粗大な空隙が細分化され、微細な空隙が増大することにより、コンクリートのマトリックス部分が緻密化されるものと考えられる。

図-4 に材齢 28 日と 91 日におけるモルタル部分の水酸化カルシウム含有率を示す。セメント単味のコンクリートに比べ、FA を外割混合したコンクリートは低い値を示す傾向が見られた。FA を細骨材と置換した容積分だけコンクリートの単位容積あたりのマトリックスの占める容積が増加するため、骨材も含めたコンクリートとしての水酸化カルシウム含有率の定量的な比較は一

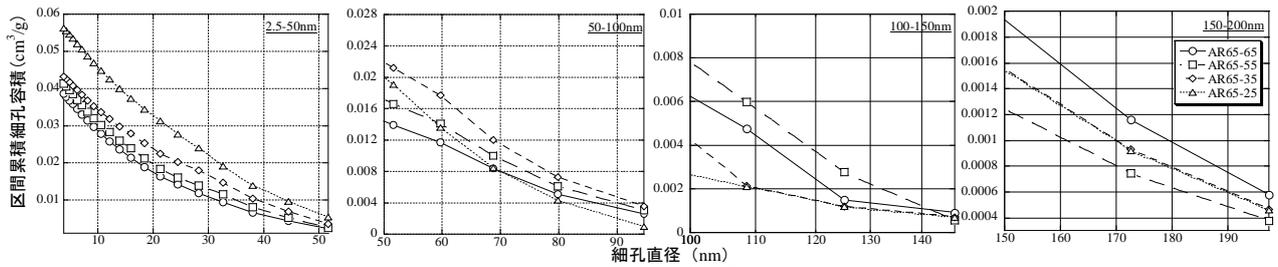


図-3 区間累積細孔量

概に出来ないが、一般的に同 W/C における単位容積当たりのコンクリートの部分的な水酸化カルシウム濃度は低下していると考えられる。本実験においては、骨材周辺の水酸化カルシウム濃度が減少したことも ASR 膨張抑制の要因となったと考えられる⁸⁾。図-5 にモルタル中の自由水率の経時変化を示す。材齢 28 日において、全ての調合で同程度の自由水率を示したが、材齢 182 日では FA 無混合のコンクリートと AR65-55 が同程度で小さな値を示した。FA 外割混合コンクリートは FA の混入量が多いほど自由水の減少量が少なかった。細孔構造の結果から、単位 FA 量が多くなるほどセメントペーストの空隙が緻密化されるものと考えられる。それにより、セメント硬化体中の水の移動速度は減速し、自由水が固定化されやすくなり、材齢 182 日において AR65-25 と AR65-35 の自由水量が FA 無混合コンクリートに比べ高い値を示したものと推察される。一般的にセメントペーストの組織が緻密化されると、セメントペースト中の水の移動速度が低下すると考えられている⁹⁾。このことにより、水がセメントペーストに固定化された状態となり、初期の反応を終えた後の水を介した反応性骨材とアルカリとの二次的な接触が減少したことが、ASR による膨張を生じにくくさせた一つの要因として考えられる。

3. 副産物系粉体の ASR 抑制効果

3.1 実験概要

使用材料は表-1 に示す材料と同じとした。ここで、石灰石微粉末は、セメント中のアルミネートと反応してカルシウムカーボネート系の水和物が生成し、エーライトの反応を促進することが知られており¹⁰⁾、厳密には不活性ではないが、ポズラン反応や潜在水硬性のように顕著な強度寄与を示すことはないので、本研究では石灰石微粉末を基本的に不活性であるものとした。表-4 に調合(2)を示す。本論第2章で示したように単位セメント量が多いほど ASR による膨張が顕著であったので、全ての調合は、単位水量を 185kg/m³、単位セメント量を 515kg/m³の水セメント比 36%で一定とした。混和材を混合した調合では、細骨材を 5, 10, 20%で体積置換した 6 調合、混和材無混合の調合が 1 調合、合計 7 調合とした。また、各調合には等価 Na₂O 量で 2.40kg/m³の粒状水酸化

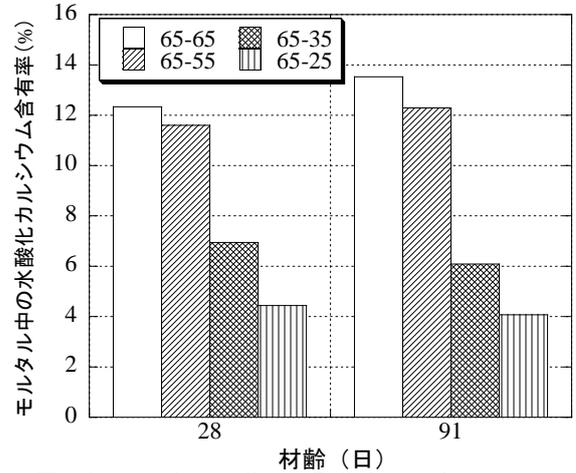


図-4 モルタル部分の水酸化カルシウム含有率

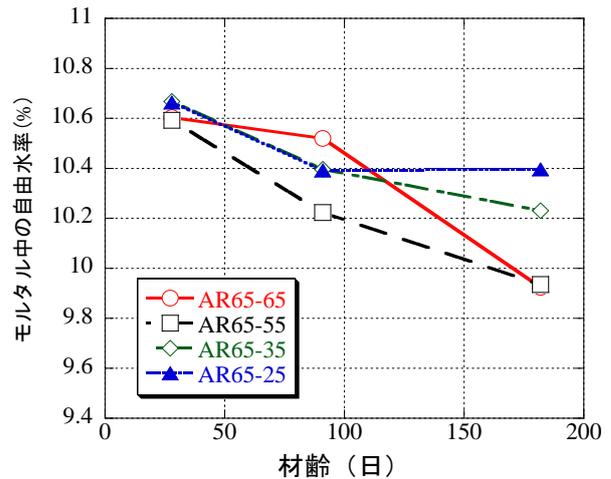


図-5 自由水率の経時変化

表-4 調合(2)

調合記号	W/C (%)	W/B (%)	単位質量 (kg/m ³)					G		
			W	C	FA	LP	S			
36-0	36	36	185	515	0	0	669	998		
FA36-5		30			111		540			
FA36-10		25			221		411			
FA36-20		19			442		153			
LP36-5		28			0		139		540	
LP36-10		23			0		277		411	
LP36-15		17			0		0		554	153

表-5 試験項目および試験方法(2)

試験項目	試験方法	養生方法	試験材齢	
圧縮強度	JIS A 1108	40℃湿潤封緘	28,91,182日	
静弾性係数	JIS A 1149		28,91日	
膨張率	JCI AAR3		1,28,56,91,119,154,182日	
			91,182日	
細孔構造	気体吸着法			91,182日
Ca(OH) ₂ 量	JCI法(D-3)			28,91,182日

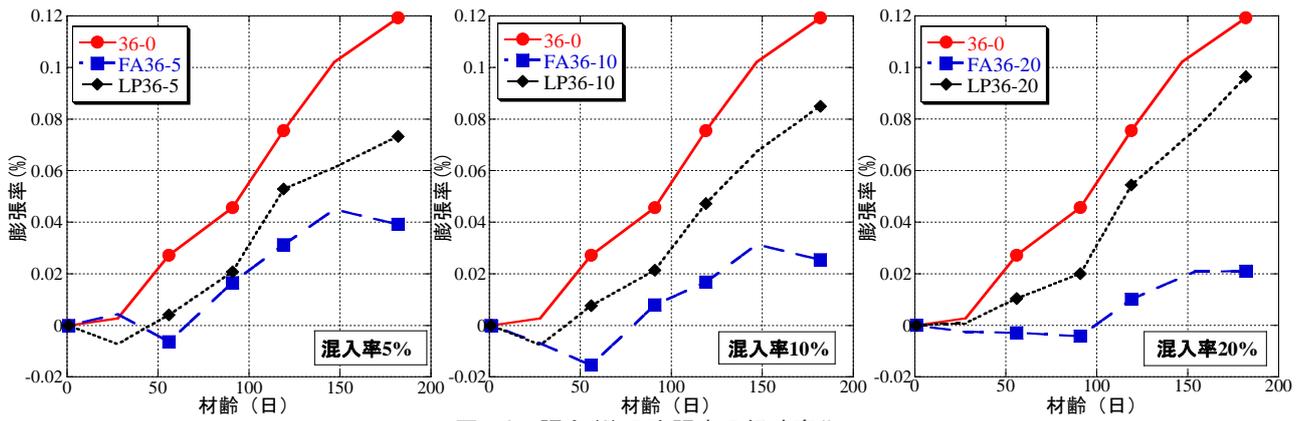


図-6 調合(2)の膨張率の経時変化

ナトリウムをあと添加法で添加した。目標空気量は全ての調合で $4.5 \pm 1.5\%$ となるように計画した。また、表-5に試験項目、試験方法および試験材齢を示す。

3.2 実験結果および考察

(1) 膨張率の経時変化

図-6に調合(2)の膨張率の経時変化を示す。混和材無混合の36-0は本研究の材齢内において直線的な膨張傾向を示し、JCI AAR-3の反応性基準である0.1%の膨張率⁴⁾を超えており、「無害でない」と判定された。LPを外割混合した供試体は36-0と比べ、低い膨張率の値を推移し、ポズラン活性を有しない混和材でも微粉末を外割混合することである程度のASR抑制効果があることが推察される。FAを外割混合した供試体は、混合量が多くなるにつれて、36-0との膨張率の差が顕著になる傾向を示し、材齢154日で膨張がほぼ停止した。単位セメント量を多くしてもFAを外割混合することでASRの抑制効果を確認することができ、その抑制効果は混合量が増えるほど大きくなる傾向を示した。また、膨張開始材齢に注目すると、36-0とLPを混合した供試体は材齢28日から膨張を開始したが、FAを5%と10%混合した供試体は材齢56日、20%混合した供試体は材齢91日から膨張を開始した。このことからポズラン活性を有する粉体を外割混合することにより、膨張開始材齢が遅れることが窺える。

(2) 圧縮強度の経時変化

図-7に調合(2)の圧縮強度の経時変化を示す。材齢28日から材齢91日にかけて、混和材の種類や有無に関係なく、全ての供試体の圧縮強度は増進した。材齢91日から材齢182日にかけてはFAを混合した供試体はFA36-10を除いて、増加傾向を示した。LPを混合した供試体は材齢28日においては混合量が多いほど、高い圧縮強度を示したが、材齢と共にその差は減少し、材齢182日においては3調合全て同程度の圧縮強度を示した。材齢28日において、混和材無混合の36-0とLPを外割混合した供試体を比較すると、混和材を混入した供試体の方が高い圧縮強度を示した。これは混和材の微粉末効果

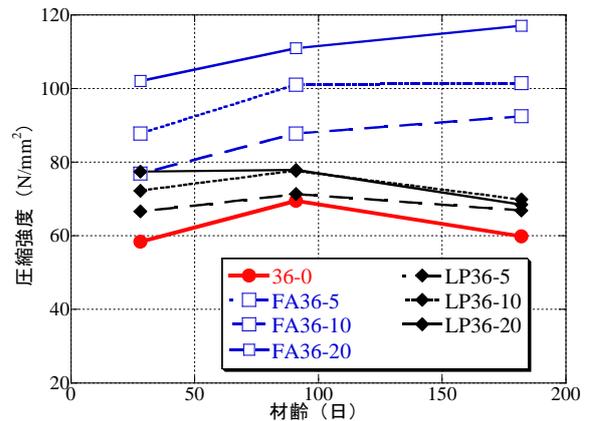


図-7 調合(2)の圧縮強度の経時変化

¹¹⁾によると考えられる。また、微粉末効果による強度差は材齢と共に減少した。次にFAとLPの供試体を比較すると、FAを外割混合した供試体の方が大きな圧縮強度を示した。材齢28日において、膨張率を考慮するとFAとLPを混合した供試体中でASRはほぼ生じていないと推察できるため、二つの供試体の強度の差はASRによりLPの圧縮強度が低下したのではなく、本実験においてASRを促進させるために供試体の養生環境を40℃に設定していたことにより、材齢28日以内という初期材齢からFAを外割混合した供試体中でポズラン反応が起これ、FAを外割混合した供試体の圧縮強度が増進したと考えられる。材齢91日から材齢182日にかけて、FAを混合した供試体の圧縮強度が増進した一方で、LPを混合した供試体は36-0と同程度の減少傾向を示した。膨張率の試験結果より、LPを混合した供試体は材齢91日から材齢182日にかけてASRによる膨張が生じているので、それが圧縮強度を低下させた原因として考えられる。

(3) 静弾性係数の経時変化

図-8に調合(2)の静弾性係数の経時変化を示す。材齢28日において、文献¹²⁾が示す結果と同様に混和材の違いにより多少の差はあるものの、全体的に同程度の静弾性係数の値を示した。これは外割混合による強度増進による剛性の増加とモルタル分の細骨材の減少による剛性

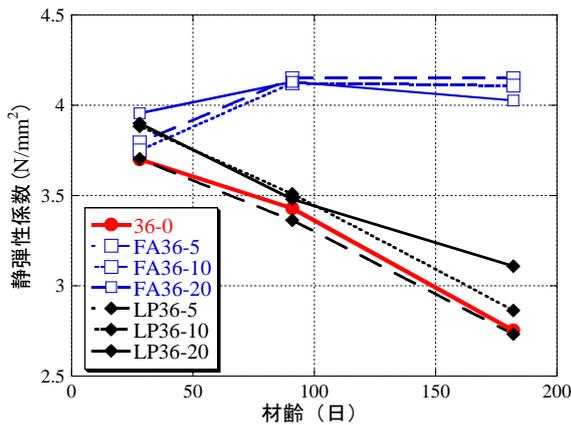


図-8 調合(2)の静弾性係数の経時変化

の低下が影響したためと考えられる。従って、材齢 28 日において ASR による静弾性係数への影響は見受けられなかった。材齢 91 日においては、FA を混合した供試体の静弾性係数は増加したが、材齢 91 日から 182 日にかけて、同程度の値を示した。この原因として、膨張率が同材齢間で 0.02% 程度膨張していることから、静弾性係数の値が増進しなかったことが考えられる。材齢 28 日から 182 日にかけて、36-0 と LP を混合した供試体の静弾性係数は低下した。同材齢間で 36-0 と LP は膨張傾向を示しており、その結果静弾性係数が低下したと考えられる。LP は 36-0 に比べて ASR による膨張率の抑制効果が認められたが、ASR の膨張に伴う静弾性係数の減少抑制には FA ほど効果を発揮しなかった。

(4) 水酸化カルシウム含有率の経時変化

図-9 に調合(2)のモルタル部分の水酸化カルシウム含有率の経時変化を示す。材齢 28 日において、36-0 と LP を外割混合した供試体を比較すると、LP を混入した供試体の方が低い水酸化カルシウム含有率を示した。これは LP を細骨材の代替として混入しているためである。次に同じ混入量の FA と LP の供試体を比較すると、FA を外割混合した供試体の方が低い水酸化カルシウム含有率を示した。この差は、圧縮強度の試験結果と同様に、ポズラン反応により水酸化カルシウムが消費されたことが原因と考えられる。材齢 182 日までにおいて比較的高い膨張率を示した 36-0 と LP を外割混合した供試体の水酸化カルシウム含有率は、材齢 91 日以降において最大 1.4% の減少傾向を示した。これに対して FA を外割混合した供試体の水酸化カルシウム含有率はほとんど変化しなかった。従って FA を外割混合した供試体では ASR による水酸化カルシウムの消費がほとんど生じていないと考えられる。ただし、今回の結果において材齢の進行に伴うポズラン反応による水酸化カルシウムの消費も確認されなかった。これは、供試体の養生方法を 40℃ 封緘としたため材齢初期段階からポズラン反応が生じ、長期材齢においてポズラン反応が顕著に表れなかった

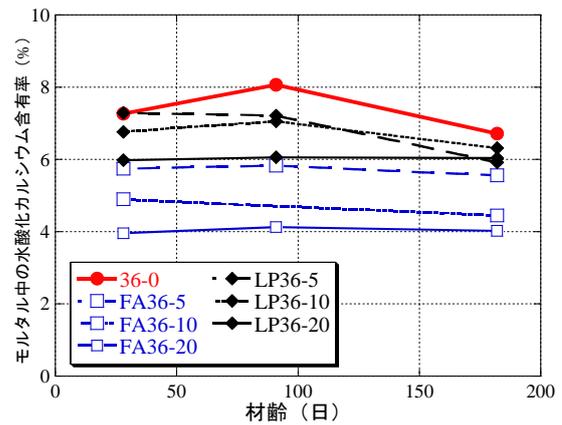


図-9 調合(2)のモルタル中の水酸化カルシウム含有率

ことが一つの要因と考えられる。

(5) 細孔構造

図-10 に混和材別の材齢 91 日と材齢 182 日における細孔量を示す。材齢 91 日において、膨張率の経時変化より LP には ASR に対する抑制効果が認められたが、36-0 と LP を 5% と 10% 混合した供試体の細孔量は、同程度の推移を示したので、ASR 抑制と細孔直径 2.4-200nm の範囲内においての細孔量との関係性は低いと考えられる。しかしながら、直径 20nm 以下の範囲(マイクロポア領域)に注目すると、FA を混合した供試体は 36-0 と比較して低い値を推移した一方で、LP を混合した供試体は若干のばらつきはあるものの、36-0 と同程度の比較的大きな値を推移した。細孔直径 20nm 以上の範囲では、FA を混合した供試体は材齢と共に細孔量は減少した一方で、LP を混合した供試体は増加した。このマイクロポア領域が ASR 抑制効果と何らかの関係性があると考えられるが、本実験で詳細な部分まで明らかにすることはできなかった。ASR の抑制と細孔構造の関係の検証は今後の検討課題である。

4.まとめ

- (1) 同程度の圧縮強度を有する FA 無混合コンクリートと比べて、FA を混合したコンクリートは ASR による膨張を抑制することができた。要因として、FA の混入によりセメントペーストが緻密化され、水の移動速度が低下し、水を介した反応性骨材とアルカリとの二次的な接触が減少したことや、FA と細骨材を置換したことによりコンクリートペースト中の部分的な水酸化カルシウム濃度が低下したこと等が考えられる。
- (2) LP を混合した調合は ASR を示したものの、セメント単味の調合に比べてある程度の ASR 抑制効果を示した。FA を混合した調合は LP を混合した調合よりも大きな ASR 抑制効果を示し、混合量が多いほど高い ASR 抑制効果を示した。副産物系粉体のような微粉

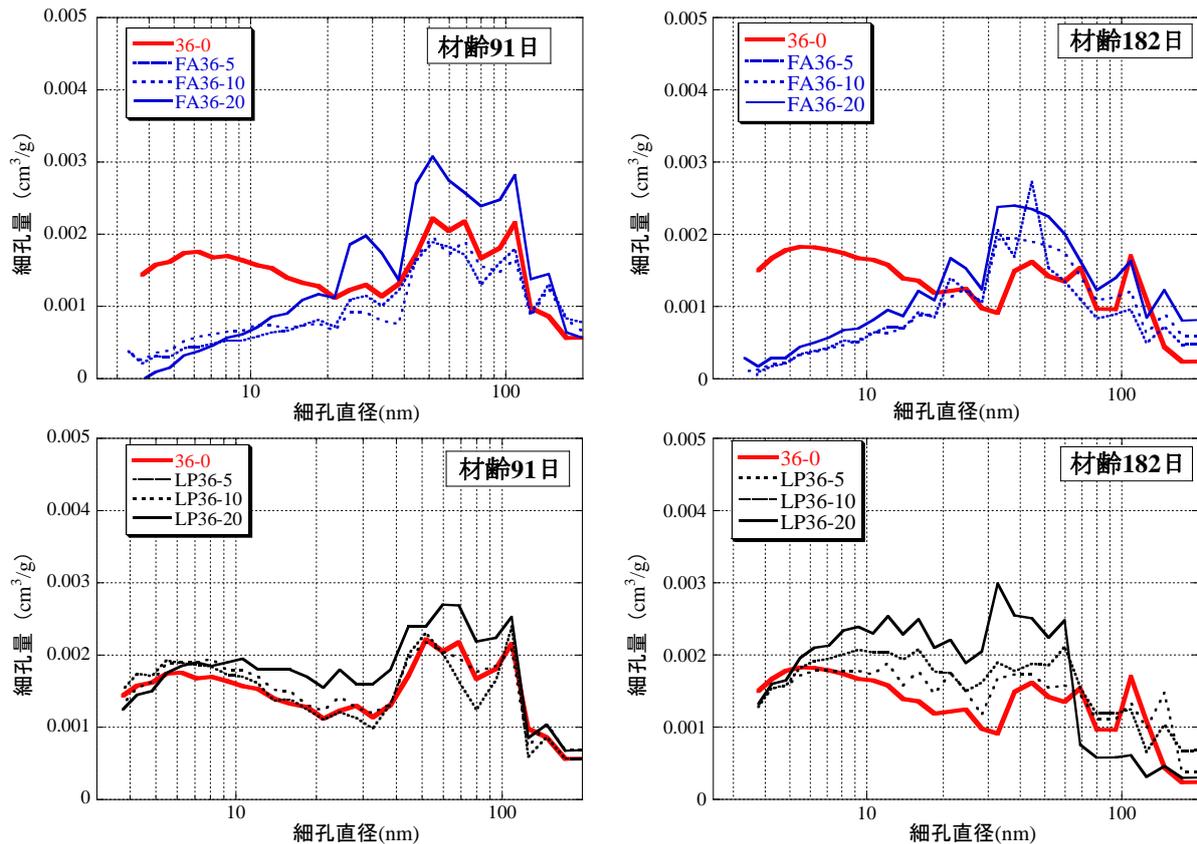


図-10 混和材の違いによる細孔量

末を外割混合するとマトリクスが緻密化されることで、ある程度の ASR 抑制効果が期待できるものの、ポズラン反応を有する FA による ASR 抑制効果の方が大きいと考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、平成 21~23 年度科学技術振興機構研究成果最適展開支援事業「改質フライアッシュコンクリートの製造方法」課題番号 AS2113037B(プロジェクトリーダー松藤泰典)から支援を受けた。本学 EA・三倉英史氏、同・髙原克佳氏、修了生・石山貴英君(現:中日本高速道路株式会社)から協力を得た。末尾に記して謝意を示す。

参考文献

- 1) 混和材積極利用によるコンクリート性能への影響評価と施工に関する研究委員会：混和材を積極的に使用するコンクリートに関するシンポジウム委員会活動概要，日本コンクリート工学会，pp.1-3，2011.12
- 2) “アルカリ骨材反応抑制対策について”，国土交通省 HP，2002-8-1，http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha02/13/130801_.html，(参照 2012-1-11)
- 3) 高巢幸二他：コンクリートの力学特性を考慮した環境負荷物質排出量と建物の環境影響評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.1799-1804，

2010

- 4) 日本コンクリート工学協会：JCI 規準集 (1977~2002 年度)，日本コンクリート工学協会，pp.211-224，2004.4
- 5) コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会：コンクリートの試験・分析マニュアル，社団法人日本コンクリート工学協会，p.129，2000.5
- 6) 小林一輔：コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法，森北出版，1998.4
- 7) 伊藤是清他：フライアッシュを外割混合した硬化体の ASR 抑制機構に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東)，A-1，pp.213-214，2006
- 8) 中部セメントコンクリート研究会編：コンクリート構造物のアルカリ骨材反応，理工学社，pp.58-59，1990
- 9) 例えば，岸谷孝一他：アルカリ骨材反応，技報堂出版，pp.82-83，1986
- 10) 日本コンクリート工学協会：コンクリート技術の要点'10，日本コンクリート工学協会，pp.349-351，2010.9
- 11) 日本材料学会：コンクリート混和材料ハンドブック，株式会社エヌ・ディー・エス，p.471，2004
- 12) 陶山裕樹他：無機粉体を外割混合したコンクリートの力学性状に及ぼす細孔空隙構造の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.231-236，2007