

論文 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

伊藤 尚子^{*1}・二村 誠二^{*2}

要旨: アルカリ含有量の極めて大きなもの、標準的なもの、極めて小さいものの3種類のフライアッシュⅡ種灰を用い、アルカリ含有量の多少による ASR 抑制効果への影響を検討した。モルタルバー法 (JIS A 1146 に準ずる開放供試体、封緘供試体、促進養生供試体) の膨張特性と、細孔溶液の抽出による各イオン濃度の変化から検討を行った結果、フライアッシュのアルカリ含有量に関わらず ASR 抑制効果が認められ、通常環境下であればフライアッシュを30%程度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: フライアッシュ, アルカリ含有量, ASR, 細孔溶液, ポゾラン反応

1. はじめに

1999 年の JIS 改正に伴い、フライアッシュは粉末度や強熱減量などにより、4 等級に分けられている。しかし、実際には同じ等級でも採取場所や時期により、フライアッシュの主要成分やアルカリ含有量には大きな差が生じている。本論文は、現在有効利用されているフライアッシュの大半を占めるⅡ種灰を用いて、同種のフライアッシュのアルカリ含有量の多少が ASR 抑制効果に与える影響を検討した結果を報告するものである。

2. 実験概要

フライアッシュは、アルカリ含有量の極めて大きいもの、標準的なもの、極めて小さいもの (以下、順に MAX, STA, MIN とする) の3種類のⅡ種灰を用いた。フライアッシュ混入量を 0, 15, 30% と変化させ、計 9 種類の供試体を作製した。なお、高アルカリ環境下での ASR 抑制対策を考慮に入れるため、JIS A 1146 モルタルバー法における全アルカリ量 (Na_2Oeq) をフライアッシュ混入量 0% の供試体において 1.4% とした。それぞれの組み合わせにおけるモルタルバーの膨

張特性と細孔溶液の抽出による各イオン濃度の測定から、アルカリ含有量の異なるフライアッシュの ASR 抑制効果について検討した。

2.1 使用材料

1) セメントはモルタルバー法用の普通ポルトランドセメント ($\text{Na}_2\text{O}=0.32\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.52\%$, $\text{R}_2\text{O}=0.68\%$) を用いた。

2) 骨材は、ベシマム混入率を考慮し、クリストバライトを含有する輝石安山岩碎石と標準砂を質量比 1:1 で混合して用いた。使用骨材のアルカリ反応性を表-1 に示す。

3) 3 種類のフライアッシュの主要成分を表-2 に示す。

表-1 骨材のアルカリ反応性

骨材の種類	JIS化学法 (mmol/l)				JISモルタルバー法 (%)	
	Sc	Rc	Sc/Rc	判定	26週膨張率	判定
輝石安山岩系碎石 (HB)	558	208	2.68	D	0.021	I
標準砂 (SS)	44	17	2.59	D	0.005	I
[HB]50%+[SS]50%	454	127	3.57	D	0.114	D

I: 無害 D: 無害でない

表-2 使用フライアッシュの主要成分

	化学成分 (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	R_2O
MAX	61.4	23.9	2.55	4.97	0.86	0.25	0.66	2.81	2.51
STA	60.5	26.8	1.80	6.27	0.25	0.36	-	0.97	0.64
MIN	48.0	35.4	5.18	5.26	0.27	1.00	-	0.68	0.44

*1 大阪工業大学大学院 工学研究科建築学専攻 博士前期課程 (正会員)

*2 大阪工業大学 工学部建築学科 助教授 (正会員)

2.2. 供試体の作製

モルタルバーの作製は、JIS A 1146 に準じて行ない、フライアッシュはセメントの内割りで混入した。また、細孔溶液抽出用の供試体は、試験のバラツキをなくすためにモルタルバーと同じミキサー内から採取したものをを用い、約 150ml のポリプロピレン容器に封入し、同一養生槽内で保存した。なお、それぞれの組合せにおける全アルカリ量 R_2O を表-3 に示す。

2.3. 試験方法および分析方法

モルタルバーは、各調合につき、通常の方法で養生するもの(以下、JIS 供試体という)、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で封緘したもの(以下、封緘供試体という)、高濃度のアルカリ環境下に暴露された場合の ASR 抑制効果を検討するため、60℃ の過飽和塩化ナトリウム水溶液中に浸漬して促進養生するもの¹⁾(以下 OIT 供試体という)の 3 種類で比較検討した。OIT モルタルバー法は、高アルカリ環境下における ASR 促進試験法としての利用を意図しているものであるが、通常の判定は材齢 2 週で行い、膨張率が 0.100 未満を『無害』、0.100 以上を『無害でない』とする。今回は材齢 13 週まで試験を継続し、長期暴露による膨張の変化も測定した。

ASR による各イオンの経時変化を確認するため、各供試体の細孔溶液の化学分析を行った。細孔溶液は、約 500MPa の加圧によって抽出したものを 1/20(mol/l)の HCl で 100 倍に希釈し、ろ過して試料溶液とした。Na, K, Ca, Si の各イオン濃度は ICP(高周波プラズマ発光分光分析装置)で分析し、OH イオン濃度は 1/20(mol/l)の NaOH 溶液による逆滴定から求めた。

3. フライアッシュのキャラクター

3.1. OIT 化学法²⁾から見る性質

今回用いたフライアッシュについて、OIT 化学法による試験結果と試験溶液中の各イオン濃度を表-4 に示す。なお、OIT 化学法とは、ASR に関与する反応性鉱物を十分な溶媒をもって全量溶出させることを目的とする試験法であり、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を行うために行ったものである。

表-4 から、STA の Si イオンの溶出量が最も多いことがわかる。これは、ガラス相や結晶性の低い SiO_2 が多量に溶出したためだと考えられる。これを Sr(シリカ質量比)の値で見ると、STA > MIN > MAX となっており、Sr が大きいほど反応性シリカの溶出が大きいということなので、STA には大きな ASR 抑制効果が期待できると言える。

フライアッシュからのアルカリイオンの溶出について見てみると、Na イオンは主として溶媒である NaOH に大きく影響されるので、フライアッシュの種類による差異が見られなかった。K イオンについては、MAX の溶出量が最も大きく、溶出量による差異は見られるものの、表-2 に示すアルカリ含有量との間には比例関係が見られない。

3.2. 粉末 X 線回折から見る性質

3 種類のフライアッシュについて、3mol/l の

表-4 フライアッシュの OIT 化学法によるシリカ質量比と試験溶液中のイオン量

	Sr	判定	イオン溶出量 (mmol/l)					
			Na	Si	K	Al	Ca	Fe
MAX	4.60	D	2012	272	37.7	20.9	0.00	0.25
STA	6.20	D	1967	367	14.7	25.0	0.00	0.48
MIN	5.31	D	2008	314	15.5	23.9	0.00	0.27

I: 無害 D: 無害でない

表-3 各供試体のアルカリ量

	FA混入率0%			FA混入率15%			FA混入率30%		
	アルカリ量(セメント)	アルカリ量(FA)	R_2O	アルカリ量(セメント)	アルカリ量(FA)	R_2O	アルカリ量(セメント)	アルカリ量(FA)	R_2O
MAX					0.38	1.67		0.75	1.95
STA	0.68	-	1.40	0.58	0.10	1.39	0.48	0.19	1.39
MIN					0.07	1.36		0.13	1.33

※ R_2O はNaOH溶液で調整

NaOH による反応前後の粉末 X 線回折を行った結果を図-1から図-3に示す。これらの図から、今回用いたフライアッシュは、反応前後 20°～30°付近のバックグラウンドの高さから、非晶質のガラスが主な成分であり、それ以外では Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)と Quartz(SiO_2)のピークが認められる。Mullite は化学的に安定した鉱物であると言われており、表-4 からも明らかなように、各フライアッシュからの Al イオンの溶出はほとんど見られない。このことより、コンクリート中のフライアッシュによるポゾラン反応は、その組成の大半である非晶質のガラス層と、結晶性の悪い SiO_2 によるものであると考えられる。バックグラウンドの低下はガラス層の溶出によって起こり、低下が大きいほど反応性が大きい

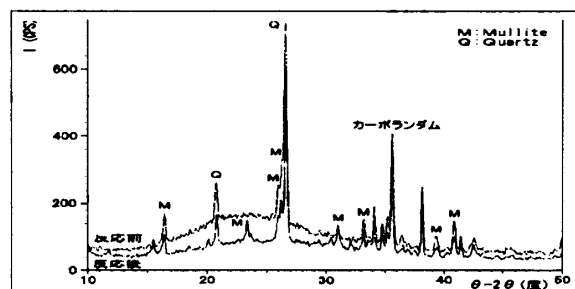


図-1 粉末 X 線回折結果(MAX)

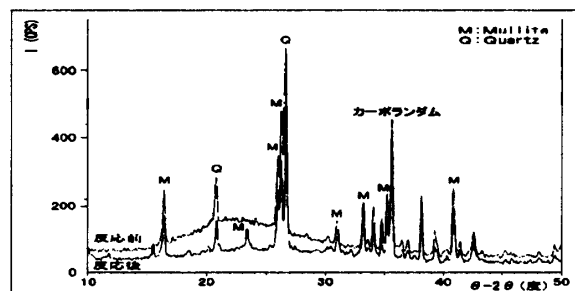


図-2 粉末 X 線回折結果(STA)

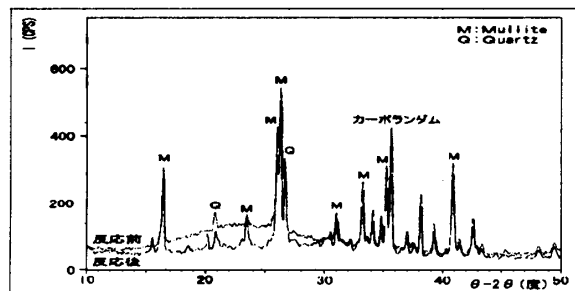


図-3 粉末 X 線回折結果(MIN)

と言える。

なお、Mullite や Quartz のピークには、フライアッシュの種類ごとに異なった特徴が見られた。図-3 の 21°, 26°付近での、Quartz のピークの低さからは、MIN に含まれる Quartz が元来少なかったこと、代わりに Mullite が多く含まれていたことがわかる。MAX・STA はよく似た回折ピークを示しているが、MAX に比べると STA の方が Mullite の含有量が多いようである。

3.3. API 値³⁾ から見る性質

今回使用したフライアッシュの API 値を表-5 に示す。API とはポゾラン活性の程度を表す指標で、その値が高いほどポゾラン反応が活発であるとされている。表-5 より、今回使用したフライアッシュは、アルカリ含有量の多い順に API の値も大きく、API の結果からは、MAX に大きな膨張の抑制効果が期待できるようである。

表-5 使用フライアッシュの API 値

	MAX	STA	MIN
API(%)	71.9	53.7	42.2

4. モルタルバーによる膨張抑制効果の検討

各種モルタルバー法における膨張率測定結果を表-6 に示す。

4.1. 使用フライアッシュの違いによる検討

一般的にコンクリートは、高アルカリのものほど大きな膨張を示すと言われている。本実験ではアルカリ量をフライアッシュに含まれるアル

表-6 各種試験によるモルタルバーの膨張率

		FA0%	FA15%	FA30%
JIS(26週)	MAX		0.020	0.002
	STA		0.021	0.005
	MIN		0.002	0.002
封緘(26週)	MAX		0.010	0.001
	STA		0.024	-0.006
	MIN		0.002	0.002
OIT(2週)	MAX		0.056	0.056
	STA		0.058	0.058
	MIN		0.015	0.015
※OIT(13週)	MAX		0.071	0.056
	STA	2.50	1.50	0.045
	MIN		1.30	0.019

<※は参考>

□ 『無害』 ■ 『無害でない』

カリ量によって $MAX > STA > MIN$ となるので、膨張量もこの順で推移すると考えられた。しかし実際には、表-6 より各モルタルバー法の FA15%の値を見ると、JIS 供試体で $MAX > MIN > STA$ 、封緘供試体でも $MAX > MIN > STA$ となっており、いずれもアルカリ含有量と異なる結果であった。

また、API との関係を考えて、MAX は API の値が 71.9%と極めて高いにも関わらず、FA15%では大きな膨張を示していることが分かる。STA においては逆のことが言え、API は MAX よりも低い値であるが膨張は MAX より抑制された。このことから、膨張抑制効果と API には相関関係は見られないことが分かる。

4.2. フライアッシュ混入量の違いによる検討

表-6 から、材齢 26 週における膨張率は、どのフライアッシュも混入率 0% (FA0%)の場合が最も大きな値を示しており、フライアッシュの混入量が増えるほど膨張は小さくなる傾向が見られた。また、FA15%の JIS・封緘両供試体では多少の膨張を示しているものがあり、ASR を十分に抑制できているとは言えないが、本実験では R_2O を 1.4%と高く設定していることを考慮すると、通常環境下であれば FA15%の混入率で ASR 抑制効果は十分であると考えられる。FA30%では、JIS・封緘両供試体では全く膨張が見られなかった。また、材齢 2 週の OIT 供試体においても有害量の膨張が見られたのは MIN のみとなった。これらのことから、フライアッシュを 30%混入すれば、十分な ASR 抑制効果が期待できることがわかる。

なお、材齢 13 週の OIT 供試体の膨張量を見ると継続的には FA30%でも ASR 抑制はできていないが、これは OIT モルタルバー法がアルカリと水分が外から供給され続ける極めて過酷な環境下での実験であるからと推測できる。

4.3. ASR 抑制効果の差異について

モルタルバー膨張率に差異が見られた FA15%において、JIS 供試体、封緘供試体、OIT 供試体の長さ変化率をそれぞれ図-4~6 に示す。

表-6、図-4、5 より、FA0%に比べて FA15%ではいくらか膨張は小さくなっているが、十分な ASR 抑制効果が見られたのは STA のみであった。図-6 から、OIT 供試体においてもわずかな差ではあるが、膨張が最も抑制されているのは STA である。このことから、使用フライアッシュによって ASR 反応抑制効果に差異が生じた要因として考えられることは、フライアッシュのアルカリ含有量の違いではなく、フライアッシュのキャラクターであるポゾラン反応性との関

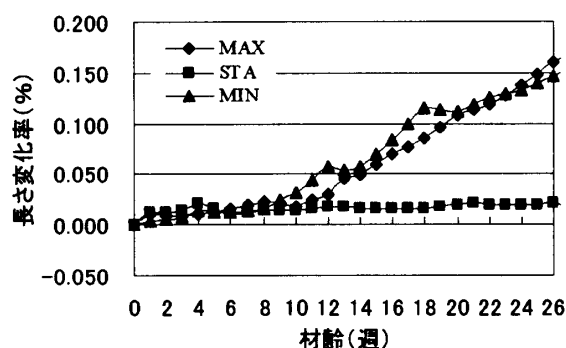


図-4 JIS 供試体長さ変化率 FA15%

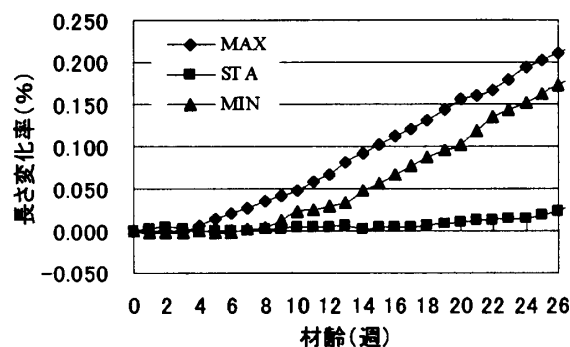


図-5 封緘供試体長さ変化率 FA15%

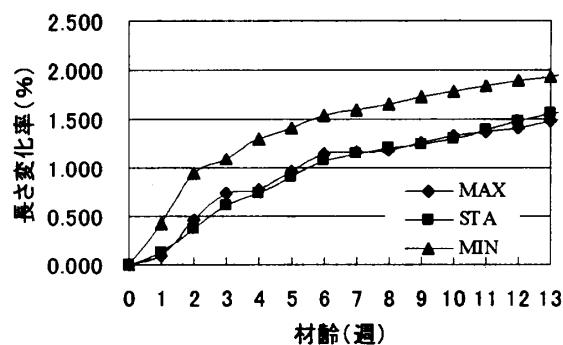


図-6 OIT 供試体長さ変化率 FA15%

係だと考えられる。しかし、前述のように API は ASR 抑制の指標としての利用は困難なようである。

5. 細孔溶液のイオン濃度による化学的考察

5.1. フライアッシュの種類別による検討

細孔溶液のアルカリイオンについて、FA15% 時の Na イオン濃度経時変化を図-7 に、K イオン濃度経時変化を図-8 に、OH イオン濃度経時変化を図-9 に示す。なお、材齢の 0H, 1D とは、供試体打込み時のイオン濃度と養生 1 日目のイオン濃度である。

表-2 に示すように、STA・MIN にはフライアッシュの主要成分に Na_2O が含まれていない。よって大半の Na イオンは添加した NaOH によるものと推測できる。 Na_2O を含む MAX も、図-7 からフライアッシュの違いでイオン濃度に明確な差は見られなかった。しかし、細かく見るとモルタルバーにおいて最も ASR 抑制効果が高かった STA の Na イオン濃度が材齢に関わらず低くなっている。これは、STA においてポゾラン反応が活発に行われた結果であると言える。また、材齢 2 週で Na イオン濃度がほぼ一定の値に落ち着くことから、フライアッシュのポゾラン反応は材齢初期でほぼ終了するようである。

K イオンは図-8 のように、MAX だけが STA・MIN よりも約 10mmol/l 多く溶出した。これは、表-2 より、フライアッシュの主要成分として存在していた K イオンの量は MAX だけが大きく、それが溶出量の差として表れたのではないかと推測される。ただし、アルカリとしての K イオンは少量のため、直接の膨張要因としての効果はない。また、図-8 から、材齢 1 日目以降はほぼ安定値を示し、新たな溶出は見られないので、フライアッシュからの K イオンの溶出は、材齢初期で落ち着いていると言え、K イオンが一定濃度以下になると ASR は生じないのではないかと考えられる。

図-9 から、OH イオン濃度は多少の動きはあるものの、材齢 2 週目までにほぼ安定している。

Na イオンと同じく、STA のイオン濃度が低くなっているが、これは、やはり STA においてポゾラン反応が活発に行われたことを示している。

細孔溶液の他の各イオン濃度(Ca, Si)についても、MAX, STA, MIN とともにほぼ同様の傾向を示した。基本的には、フライアッシュ混入量が同じならばイオン濃度はほぼ同値を示し、アルカリ含有量の違いで大きな差はなかった。ASR は溶出したアルカリイオンに影響されると考えられるが、フライアッシュからのアルカリイオンの溶出はあまりないと考えられるので、ASR による膨張とフライアッシュの含有アルカリ量

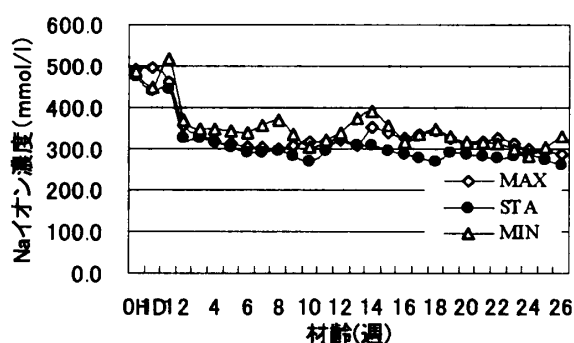


図-7 Na イオン濃度経時変化 (FA15%)

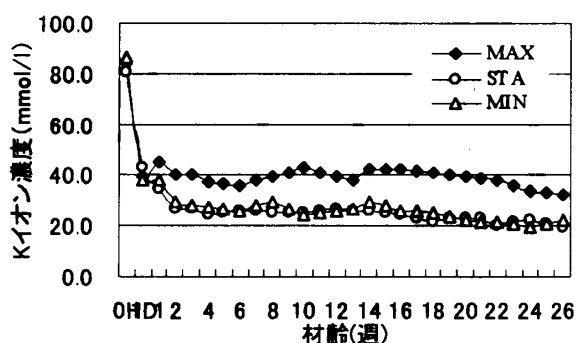


図-8 K イオン濃度経時変化 (FA15%)

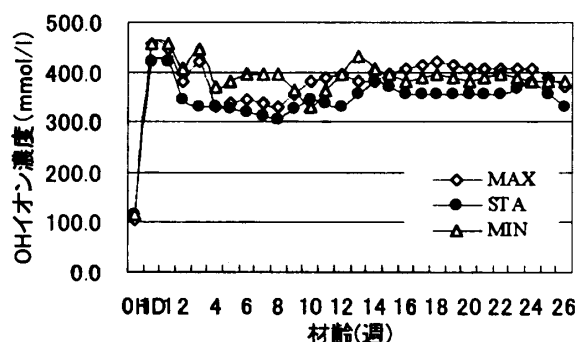


図-9 OH イオン濃度経時変化 (FA15%)

を直接結びつけるのは難しいと考えられる。ここで、表-4 より OIT 化学法の Sr の値と ASR 反応抑制効果との関係を見ると、 $STA > MIN > MAX$ と、Sr の大きい順に ASR 反応抑制効果が見られた。このことから、今回の実験では Sr の値と ASR 反応抑制効果に相関関係が見られ、OIT 化学法の Sr にはポズラン反応の活性指標として利用できる可能性がある。

5.2. フライアッシュの混入量による検討

3 種のフライアッシュがほぼ同様の傾向を示したため、ここでは代表として MAX の結果から検討を行う。MAX の OH イオン濃度の経時変化を図-10 に、Si イオン濃度の経時変化を図-11 に示す。

図より、OH イオン、Ca イオンのイオン濃度は、フライアッシュ混入量の増加に伴い減少している。これは、ポズラン反応により、フライアッシュ混入量が多いほど膨張に関与するゲルの生成が抑制されるからであろう。また、図-11 からはフライアッシュの混入率の増加に伴い、Si イオン濃度が小さくなっていることがわかる。

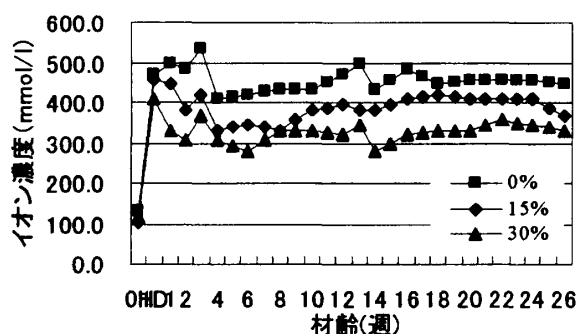


図-10 OH イオン濃度経時変化 MAX

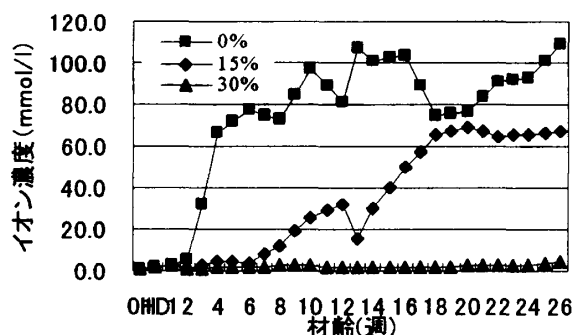


図-11 Si イオン濃度経時変化 MAX

このことから、フライアッシュの混入率が高くなるほど ASR 抑制効果も高くなると言える。

6. まとめ

アルカリ含有量の異なるフライアッシュ II 種灰の ASR 抑制効果について、モルタルバーの膨張と細孔溶液の各イオン濃度の測定から検討した結果、以下のことが言える。

- (1) フライアッシュのアルカリ含有量と ASR 抑制効果には、明確な関係は見られないため、II 種灰ではアルカリ含有量に関係なく使用することが可能である。
- (2) フライアッシュ混入率を 30% にすれば、JIS モルタルバー法では有害膨張が見られないことから、通常環境下であれば 30% 程度の混入により、高い ASR 抑制効果が得られる。
- (3) 細孔溶液の化学成分分析から、フライアッシュ混入量が多いほどポズラン反応による OH イオンの消費の増大が認められ、このことが ASR 抑制効果に大きく関与していると言える。
- (4) ポズラン反応は材齢初期に生じ、これがフライアッシュの ASR 抑制効果につながっていると考えられる。
- (5) OIT 化学法の Sr には ASR 抑制効果との相関関係が見られるので、Sr はポズラン反応の活性指標として利用できる可能性がある。

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，No1，pp.1089-1094，1994.6
- 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ズ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