

論文

[1135] 我が国産フライアッシュの ASR 抑制効果に関する研究

| | |
|-----|--------------------|
| 正会員 | ○小林 茂敏 (建設省土木研究所) |
| | 中野 毅弘 (電力中央研究所) |
| 正会員 | 柳田 力 (財・土木研究センター) |
| 正会員 | 穂積 豊 (日本フライアッシュ協会) |

1. まえがき

フライアッシュが ASR (アルカリシリカ反応) を抑制する作用があるということは、一般によく知られている事実であるが、我が国においては ASR の抑制対策を規定する J I S や建設省通達等におけるフライアッシュの取扱いは、試験をして確認をしてから用いるなどして非常に慎重にその使用の可否を決めなければならないようになってきている。これは、我が国産のフライアッシュを用いた試験データが少ないことと、フライアッシュセメントを用いた構造物で被害例があったりしてフライアッシュの反応抑制のメカニズムがあまり明確にされていないことによるものと考えられる。そこで、我が国産のフライアッシュの ASR 抑制効果、合理的な使用方法等に関する情報を得るために筆者らの属する機関で表題の共同研究を行った。本報告は、その一部を概報するものである。

2. 研究方法

2.1 概要

我が国の代表的な反応性骨材と我が国産の主なフライアッシュのすべてを組合わせてモルタルバー法による ASR 試験を行い、モルタルバーの膨張量、フライアッシュの成分、混合量の関係を調査した。

2.2 使用材料

- 1) フライアッシュ : 全国14の発電所 (江別, 奈井江, 砂川, 仙台, 酒田共同火力, 勿来, 高砂, 松島, 磯子, 新宇部, 西条, 新小野田, 大村, 三井アルミ) で産出される JIS A 6201 および JIS R 5213 に適合するフライアッシュを使用した。

各フライアッシュの物理的性質、成分等は、表-1 に示すようなものであった。

- 2) セメント : JIS R 5201 に適する普通ポルトランドセメント (低アルカリ形) を用いた (比重 3.16, ブレーン値 $3280\text{cm}^2/\text{g}$, 28日圧縮強度 $461\text{kg}/\text{cm}^2$) 。

成分の化学分析結果は、表-2 に示す通りである。このセメントに NaOH 添加を行い、アルカリ量 1.2% のセメントとしてモルタルバー法に用いた。

- 3) 骨材 : 九州産輝石安山岩碎石。化学法による試験値は有害域に入る ($\text{Sc}=203\text{ mmol}/\text{l}$, $\text{Rc}=61\text{ mmol}/\text{l}$) 比重 2.59, 吸水率 3.95。
- 4) 練り混ぜ水 : イオン交換水を用いた。

2.3 試験方法

モルタルバー法は、建設省暫定案もしくは JIS A 5308 付属書 8 に準じて行った。セメント:骨材 = 1 : 2.25, セメントのアルカリ量は 1.2%, フライアッシュのアルカリ量は調整しなかった。供試体の貯蔵は、供試体に吸取紙を巻いて吸水させ、ビニール袋に入れて 40°C 養生箱に入れた。

表-1 フライアッシュの試験結果

| 試料 | 物理的性質 | | | | | | 化学成分 (%) | | | | | | | | | | | 備考 R20 (Na2Oeq) | |
|----|-------|-------------------------------------|-----------------------|------------------|-----------|------------|------------|-----|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|-----------------|--------------------|------|
| | 比重 | 粉末度 | | 単位 水置比 (%) | 圧縮強度比 | | | 水分 | 焼熱 減量 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | | 合計 |
| | | ブレン 比表面積 (cm ² /g) | 44μm フルイ 残分 (%) | | 7日 (%) | 28日 (%) | 91日 (%) | | | | | | | | | | | | |
| A | 2.36 | 4820 | 4.0 | 99 | 77.8 | 77.8 | 97.2 | 0.2 | 3.3 | 55.7 | 23.5 | 9.7 | 3.6 | 1.3 | 0.89 | 0.64 | 0.75 | 99.38 | 1.31 |
| B | 2.20 | 3950 | 5.4 | 94 | 83.7 | 85.8 | 97.4 | 0.1 | 0.3 | 60.4 | 25.7 | 4.5 | 2.8 | 1.6 | 0.97 | 1.41 | 0.13 | 97.81 | 1.90 |
| C | 2.08 | 2910 | 23.8 | 98 | 65.8 | 67.6 | 83.7 | 0.1 | 2.1 | 57.6 | 24.7 | 4.1 | 6.1 | 1.7 | 1.19 | 0.94 | 0.80 | 99.23 | 1.81 |
| D | 2.24 | 6110 | 3.8 | 99 | 82.1 | 84.8 | 115.4 | 0.1 | 2.9 | 60.1 | 26.6 | 4.4 | 1.7 | 1.5 | 1.60 | 1.63 | 0.58 | 101.01 | 2.67 |
| E | 2.27 | 4460 | 0.6 | 97 | 87.2 | 84.3 | 102.4 | 0.1 | 2.8 | 58.3 | 33.5 | 2.0 | 0.9 | 0.5 | 0.82 | 0.40 | 0.30 | 99.52 | 1.08 |
| F | 2.18 | 3220 | 3.2 | 95 | 84.4 | 82.5 | 103.5 | 0.1 | 0.5 | 61.5 | 25.8 | 4.4 | 2.1 | 1.4 | 0.96 | 2.28 | 0.10 | 99.04 | 2.46 |
| G | 2.09 | 3500 | 15.4 | 97 | 73.9 | 74.8 | 96.5 | 0.2 | 0.6 | 61.3 | 25.9 | 4.3 | 1.8 | 1.5 | 0.90 | 1.76 | 0.20 | 96.26 | 2.06 |
| H | 2.25 | 4330 | 4.6 | 99 | 75.1 | 75.3 | 92.2 | 0.1 | 3.6 | 60.6 | 23.0 | 4.6 | 3.3 | 1.7 | 0.77 | 0.91 | 0.61 | 99.09 | 1.37 |
| I | 2.26 | 4690 | 9.4 | 99 | 69.6 | 69.3 | 85.0 | 0.1 | 2.1 | 66.9 | 23.0 | 4.1 | 2.2 | 0.6 | 0.32 | 0.79 | 0.12 | 100.13 | 0.84 |
| J | 2.24 | 3400 | 11.7 | 96 | 81.7 | 80.5 | 93.5 | 0.2 | 2.3 | 60.7 | 26.0 | 6.0 | 2.0 | 0.6 | 0.78 | 0.98 | 0.21 | 99.57 | 1.42 |
| K | 2.36 | 3250 | 3.0 | 94 | 78.6 | 79.3 | 104.3 | 0.0 | 0.5 | 51.6 | 23.9 | 7.5 | 9.0 | 1.6 | 0.83 | 1.19 | 2.42 | 98.54 | 1.61 |
| L | 2.16 | 3780 | 15.6 | 99 | 69.3 | 71.1 | 88.3 | 0.1 | 2.3 | 59.4 | 24.9 | 3.5 | 3.6 | 1.5 | 2.28 | 1.43 | 0.22 | 99.13 | 3.22 |
| M | 2.21 | 3000 | 23.0 | 96 | 73.5 | 72.3 | 88.7 | 0.1 | 1.0 | 50.4 | 27.4 | 5.9 | 8.1 | 2.4 | 2.20 | 1.16 | 0.31 | 98.87 | 2.96 |
| N | 2.24 | 4000 | 11.6 | 96 | 79.4 | 79.6 | 102.4 | 0.1 | 2.9 | 52.2 | 26.3 | 5.1 | 5.1 | 1.9 | 2.35 | 1.28 | 0.78 | 97.91 | 3.19 |

表-2 セメントの化学分析結果

| ig loss | insol | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | R ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | MnO |
|---------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|
| 0.5 | 0.2 | 21.2 | 5.7 | 3.4 | 64.3 | 1.8 | 1.9 | 0.16 | 0.23 | 0.31 | 0.37 | 0.09 | 0.10 |

3. 実験結果と考察

3.1 実験結果

モルタルバーの材令12ヶ月までの長さ変化率のグラフの代表的な例を図-1に示す。フライアッシュの置換率は10%, 20%, 30%の3種類とした。

図-2にはすべての試料についての6ヶ月目の長さ変化率を示す。フライアッシュを入れない場合にはモルタルバーは1ヶ月で0.1%以上の膨張をするが、どのフライアッシュでも20%以上混合すると膨張がほとんど生じなくなる。混合比10%ではフライアッシュの種類によって抑制効果に差が出てくる。

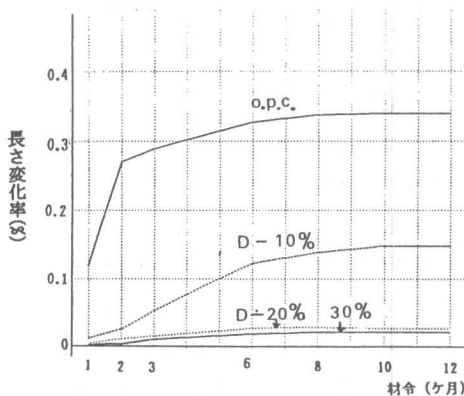


図-1 材令-長さ変化率の例 (A=1.2%)

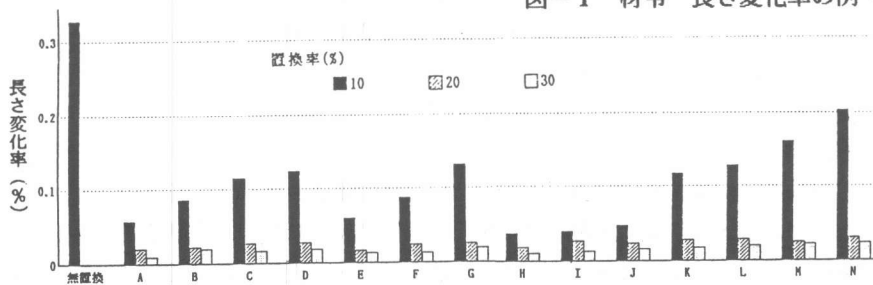


図-2 各フライアッシュの置換率と長さ変化率

3.2 抑制効果は希釈によるものかボゾラン効果によるものか

フライアッシュのASR抑制作用のメカニズムについては、希釈効果によるものかボゾラン効果によるものか論議の分かれるところであるが、本試験材料のフライアッシュは、表-1にも示されるごとく、R₂OはIとE以外はすべてベースセメントのアルカリ量1.2%よりも大きい。したがって、フライアッシュと置換してもアルカリは希釈されることはなく、逆に濃縮されている。また、フライアッシュ中のアルカリは反応に関係しないものと仮定すれば希釈作用も考えられるが、その場合、20%置換するということは見かけのアルカリ量は $1.2 \times 0.8 = 0.96\%$ になったことになる。後述するようにフライアッシュを入れない場合には0.8%のアルカリ量でもモルタルは膨張しているので、0.96%のアルカリでも膨張が止まるということはやはりフライアッシュは、ボゾラン効果を有し反応を抑制するものと考えざるを得ない。

3.2 ボゾラン作用をする物質は何か

ボゾラン作用をする物質を解明するために、抑制作用にフライアッシュの種類による差が生じている置換率10%の場合について、6ヶ月の膨張量とフライアッシュの成分等との相関関係を調べてみたのが表-3、4および5である。

表-3 フライアッシュ化学成分とモルタルバー膨張量との相関関係

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | R ₂ O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|
| -0.6230 | 0.1158 | -0.0198 | 0.4996 | 0.7012 | 0.8271 | 0.4133 | 0.2028 | 0.8406 |

表-4 フライアッシュの結晶、非結晶物質とモルタルバー膨張量との相関関係

| 結晶鉱物含有量 (%) | | | | 結晶質成分含有量 (%) | | | | 非結晶質成分含有量 (%) | | | |
|-------------|---------|---------|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
| ムライト | 石英 | ヘマタイト | マグネタイト | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | 合計 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | 合計 |
| -0.6072 | -0.5894 | -0.1863 | -0.3497 | -0.6386 | -0.6016 | -0.4264 | -0.6832 | 0.0169 | 0.7363 | 0.0446 | 0.4617 |

表-5 フライアッシュの物質的性質とモルタルバーの膨張量との相関関係

| 比重 | ブレン比 表面積 | 44 μm 灰残分 | 単位 水量比 | 圧縮強度比 | | |
|---------|-------------|--------------|-----------|---------|---------|--------|
| | | | | 7日 | 28日 | 91日 |
| -0.3047 | -0.2389 | 0.4838 | -0.2497 | -0.1631 | -0.0926 | 0.1786 |

表-3は、化学成分との相関であるが、R₂Oが最も相関が強いことを示している。正の相関であるから、R₂Oが増えると膨張量が増えることを意味している。すなわち、フライアッシュ中のアルカリも反応性アルカリとして膨張に関与しているのである。Na₂Oも相関が高いのはR₂Oの因子であるから当然であるが、同じアルカリ因子のK₂Oが相関があまり強くないことが注目される。MgOもかなり強い正の相関があることを示している。

相関関係が負の成分は、その成分が増せば膨張が減るということを意味しているので、ASRの抑制物質を示していることになる。負の相関係数が最大のものはSiO₂である。

SiO₂も単独で存在することは考えられないので、ムライト(3Al₂O₃・2SiO₂)、石英(α-SiO₂)等として存在するものを結晶質SiO₂、残りのSiO₂を非結晶質SiO₂と分けて各々の相関係数を調べたものが表-4であるが、ムライトや石英のようなSiO₂を含む鉱物は負の相関が強く、ヘマタイト(α-Fe₂O₃)やマグネタイト(Fe₃O₄)のようなSiO₂を含まない鉱物は相関がないことがわかる。石英やムライトに関係のないSiO₂は相関が小さく、ムライトに関係しないAl₂O₃は反応を

増大させるのに役立っているようである。おそらくNaやKの化合物になっているのであろう。

物理的性質を示す因子では、表-4に示されるように目立って相関の強いものはない。強いといえば44 μ m ふるい残分がやや強い正の相関を示している。

以上まとめると、反応抑制作用をしているのはムライトや石英のようなけい酸質の鉱物であり、アルミン酸化合物として入り込んでいる Na⁺やK⁺は反応を増大させる作用をしているようである。

このことを確認するために図-3に R₂Oとフライアッシュ混合率10%のときの6ヶ月目のモルタルバーの長さ変化率との関係を示す。

両者に関係があることが明確であり、回帰式は次式で表わされる。

$$y (\text{長さ変化率}) = 0.052(R_2O) - 0.0038 \dots \dots \dots (1)$$

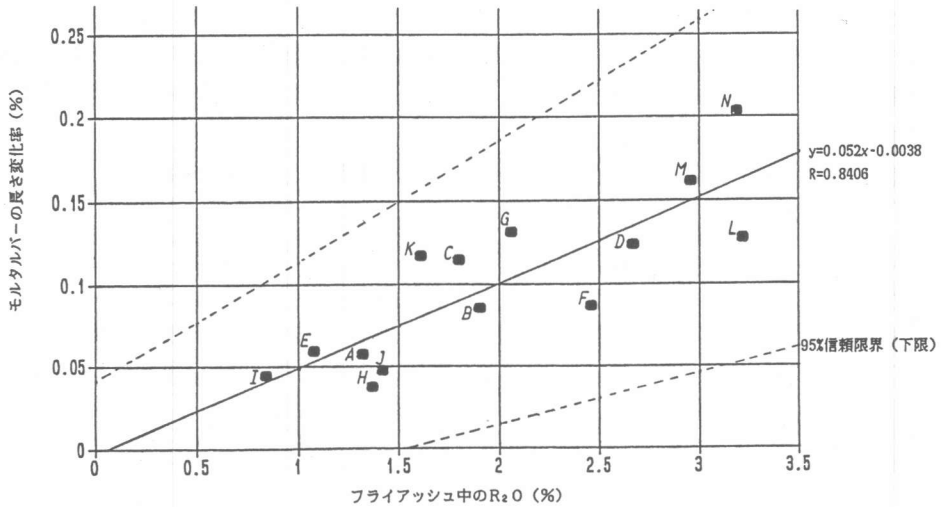


図-3 フライアッシュ中の R₂Oとモルタルバーの長さ変化率 (材令6ヶ月)

SiO₂, CaO, R₂Oを考慮した回帰式を作れば、長さ変化率の推定式は (2)式のように表わされ、図-4に示すように長さ変化率の推定精度はいく分向上する。

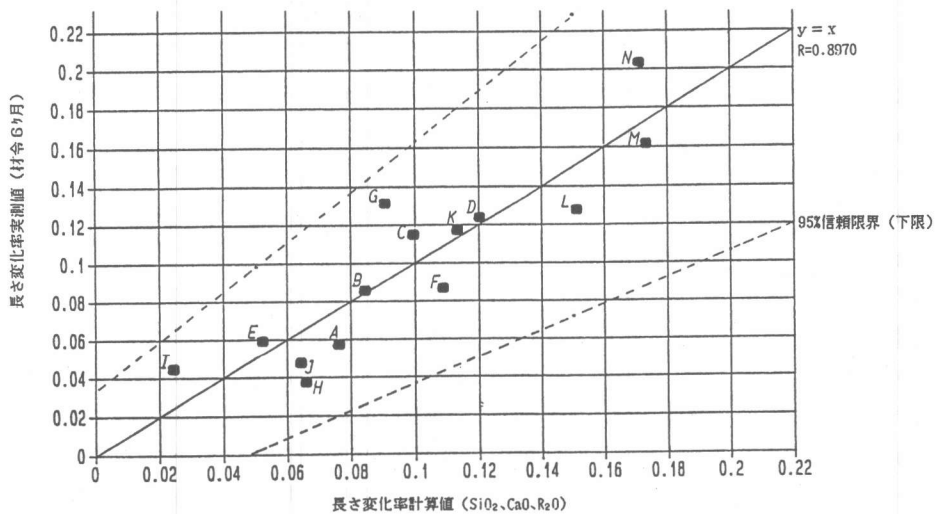


図-4 フライアッシュ中のR₂O, CaO, SiO₂とモルタルバーの長さ変化率

$$y \text{ (長さ変化率)} = 0.044(R_2O) + 0.0027(CaO) - 0.0024(SiO_2) + 0.142 \dots\dots (2)$$

3.3 ベースコンクリートのアルカリ量におよぼす影響

標準試験ではアルカリ量を 1.2%としているが、これを 0.8%に下げて実験した結果の一例を 図-5 に示す。

フライアッシュを混合しない場合には、ベースセメントのアルカリ量が 0.8%でも3ヶ月後には 0.1%以上の膨張を示したが、フライアッシュ5%以上混合した場合にはどの種類のフライアッシュでも膨張が抑制された。

国産フライアッシュのASR抑制効果に関しては他に Beltaneオパールを用いた川村らの研究がある (S/C=0.75, Cのアルカリ量0.93%, 標準試験に換算すれば2.34%に相当)。この実験では、30%混合してもフライアッシュによって膨張を抑制できるものとできないものがある¹⁾。

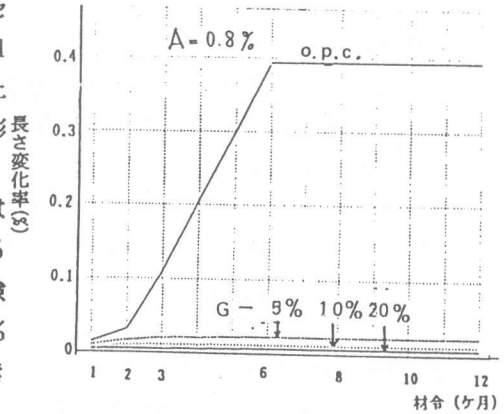


図-5 材令-長さ変化の例 (A=0.8%)

筆者の一人は、本実験と同じ骨材を用いた実験ではセメントのアルカリ量が 2.0%のときは25%以上、1.5%のときは20%以上混合しないと膨張が 0.1%以下に抑制できなかつた²⁾。また、セメントのアルカリ量が 0.7%になるとフライアッシュを入れなくとも膨張は生じなかつた³⁾。すなわち、膨張が抑制できるフライアッシュの混合比はフライアッシュ並びにセメントのアルカリ量が多くなればそれだけ増えてゆくのである。

3.4 フライアッシュの抑制効果の判定式の考察

これらの実験結果を考えるとフライアッシュの性質や混合比を考えた場合の膨張を抑制できるかどうかの判定式は (3) のようなもので、このような状態であれば膨張しないと考えられる。

$$\Sigma CA + \alpha \cdot \Sigma FA - \beta \cdot \Sigma F \leq K \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 ΣCA , ΣFA , ΣF : セメント中の総アルカリ量, フライアッシュ中の総アルカリ量, フライアッシュの総量 (kg/m^3)

α : フライアッシュのアルカリの影響に関する係数

β : フライアッシュの抑制効果に関する係数

K : 許容アルカリ総量 (kg/m^3)

英国では、Hobbsらがフライアッシュを混合する場合には、フライアッシュに含まれるアルカリ量の17%(1/6)とセメントのアルカリ量の総和が $3kg/m^3$ 以下であれば抑制されるとしているが⁴⁾、(3)式で言えば $\alpha=0.17$, $\beta=0$, $K=3$ に相当する。

係数 α , β , K は、多くの実験から膨張を生じなくなる境界の ΣCA , ΣFA , ΣF を求めて回帰分析で求めればよいが、試みのためにこれらの実験結果に基づき、

- 1) セメントのアルカリ量 1.2%, フライアッシュのアルカリ量4%の時、置換率20%以上で膨張が抑制される
- 2) セメントのアルカリ量 1.2%, フライアッシュのアルカリ量1%の時、置換率10%以上で膨張が抑制される
- 3) セメントのアルカリ量 0.7%では、フライアッシュを混入しなくとも膨張は抑制される
- 4) 試験に用いたモルタルの単位セメント量は $600kg/m^3$ に相当する

という4条件を入れて α , β , K を解くと次式のようになった。

$$\Sigma C A + 0.83 \Sigma F A - 0.046 \Sigma F \leq 4.2 \text{ kg/m}^3 \dots\dots\dots (4)$$

この式を採用した場合、次のような実験結果は計算の結果とも整合した。

- 1) C (セメント) のアルカリ量 0.8%, 無混合のモルタルバー($C=600\text{kg/m}^3$)は膨張する。
- 2) C のアルカリ量 0.8%, F (フライアッシュ) のアルカリ量 4%以下では混合比 5%以上で膨張が抑制される。
- 3) C のアルカリ量 1.2%, F のアルカリ量 3%以下であれば混合比 15%で抑制される。
- 4) C のアルカリ量 2.34%, F のアルカリ量 2%以上であれば混合比 30%でも膨張する。
- 5) C のアルカリ量 2.34%, F のアルカリ量 1%以下であれば混合比 30%でも抑制される。

なお、 $K=4.2\text{kg/m}^3$ という数値は我が国のアルカリ総量規制では 3kg/m^3 としている数値に相当するものである。また、(4)式からは 5.5%以上のアルカリを含むフライアッシュを混合しても抑制効果がないことがわかる。さらに(4)式からセメントのアルカリ量が 1.2%程度、フライアッシュのアルカリ量は 4%程度に高い場合でも 20%も置換すれば、セメント量がかかなり多くても抑制効果が期待できることや、セメントのアルカリ量が 0.8%程度に下がれば、非常に少ないフライアッシュ混合比でも反応抑制効果のあることがわかる。

4. 結論

本研究に用いた実験は比較的反応速度の速い安山岩砕石 1 種類を用いた結果ではあるが、次のようなことが得られた。

- 1) フライアッシュ中の成分は、ASR抑制効果に影響をおよぼす。
- 2) フライアッシュ中の R_{20} は、ASRを増進させる成分である。
- 3) フライアッシュ中の SiO_2 (石英やムライト) は、反応を抑制する成分である。
- 4) セメントから供給されるアルカリの量も効果のあるフライアッシュの置換量に影響する。
- 5) フライアッシュ混入によりモルタルバーの膨張が抑制されるかどうかは(4)式でかなりよく判定できる。

この式を基にして考えれば、我が国産のフライアッシュを 20%程度混合すれば、セメントのアルカリ量が相当大きくとも通常のセメント量程度であれば ASR が抑制でき、また、セメントのアルカリ量が 0.8%程度に下がればさらに少ないフライアッシュの混合比で抑制が可能と推定される。本実験とは種類の異なる骨材を用いた実験による批評が待たれる。

5. 謝辞

本研究を進めるに当って小林正几法政大学教授、川村満紀金沢大学教授には、多くの助言をいただいた。ここに厚くお礼申し上げます。

[参考文献]

- [1] 川村満紀代表：ポゾランのアルカリ骨材反応による膨張防止効果とその機構に関する研究，昭和 61 年度科学研究費補助金研究成果報告書，pp28.
- [2] 石井，蒔田，小林，小野：高炉スラグ粉末，フライアッシュによる ASR 膨張抑制効果に関する実験的検討，第 8 回 JCI 年講，1986.
- [3] 小林，小野，河野，佐々木：各種アルカリ骨材反応に及ぼす影響，第 7 回 JCI 年講.
- [4] Revised guidelines for avoiding Alkali Silica Reaction, BRE News of Construction Research, February 1988, BRE.