

論文

[1138] 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

正会員 長滝重義 (東京工業大学工学部)

正会員 大賀宏行 (東京工業大学工学部)

正会員○井上 毅 (東京工業大学工学部)

鈴木裕明 (武蔵工業大学工学部)

1. まえがき

筆者らはフライアッシュによるアルカリ骨材反応膨張抑制効果は、特に低置換率(5%程度)の場合、フライアッシュ自身の反応に大いに影響され、反応性の大きいものほど膨張抑制効果が高いことを、またフライアッシュの反応性の大きさを示す指標として、フライアッシュ中の非晶質成分の主成分である非晶質シリカ量および平均粒径を考え、非晶質シリカ量が多く、平均粒径が小さい程、反応性が高く、これらの物性値および置換率を用いることによって、膨張抑制効果を予測することができることも示したり。しかしながら、これらに用いたフライアッシュは、一般的に使用される市販用のものであり、フライアッシュの粒度分布の範囲がかなり広い(数 μm ~百数十 μm)ため、これらの粒度分布から求められる平均粒径をフライアッシュの反応性の指標として用いることは、本研究の目的であるフライアッシュによるアルカリ骨材反応抑制効果のメカニズムの解明に際し問題となる可能性がある。

そこで、これらのフライアッシュを分級あるいは粉砕することによって、ある狭い範囲の粒度分布を持つフライアッシュに加工し、その粒度分布より求めた平均粒径の相違が膨張抑制効果に及ぼす影響について検討した。さらに、非晶質成分量および平均粒径をフライアッシュの反応性を示す指標として用いることの妥当性についても検討を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは研究用セメント(普通ポルトランドセメント)を使用した。反応性骨材にはパイレックスガラスを用いた。フライアッシュはアルカリ量の異なる3種(A, BおよびC)を使用した。また、比較材料として結晶質のシリカ微粉末(粒径15~20 μm)および非晶質シリカの微粉末であるパイレックスガラス微粉末(45 μm 以下)を使用した。表1に使用した各材料の全化学成分量を示す。

表1 使用材料の全化学成分量(%)

材料名	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ Oeq
フライアッシュ A	3.12	55.7	25.1	6.1	2.6	2.2	0.76	1.3	1.5	1.2	-	2.3
フライアッシュ B	2.54	66.0	24.2	3.2	1.4	0.38	0.06	1.4	0.32	0.28	-	0.50
フライアッシュ C	1.94	54.5	23.2	5.6	7.0	1.5	0.67	1.2	1.3	2.0	-	2.7
パイレックス	1.54	80.5	2.3	0.05	0.05	0.02	-	-	3.7	0.06	12.7	3.8
セメント	0.8	22.0	4.9	2.7	64.5	2.2	2.2	-	0.20	0.63	-	0.62

2.2 フライアッシュの分級および粉砕方法

フライアッシュの分級はエアセパレーターを用いて、原粉フライアッシュを3段階に分け、粒径の範囲ごとにそれぞれ粗粉(50 μm 以上)、中間粉(10~50 μm)および微粉(10

μm 以下) と名づけた。また、フライアッシュの粉碎は原粉フライアッシュを衝撃式微粉碎機を用い、全粒径がほぼ $10\ \mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎した。また、各フライアッシュの平均粒径はレーザー解析法により求めた累積粒度曲線において、その累積体積率が50%にあたる粒径と定義した。図1(a)、(b) および(c) にA、BおよびCの原粉フライアッシュおよび分級、粉碎したフライアッシュの粒度分布を示す。また、表2に各フライアッシュの平均粒径を示す。

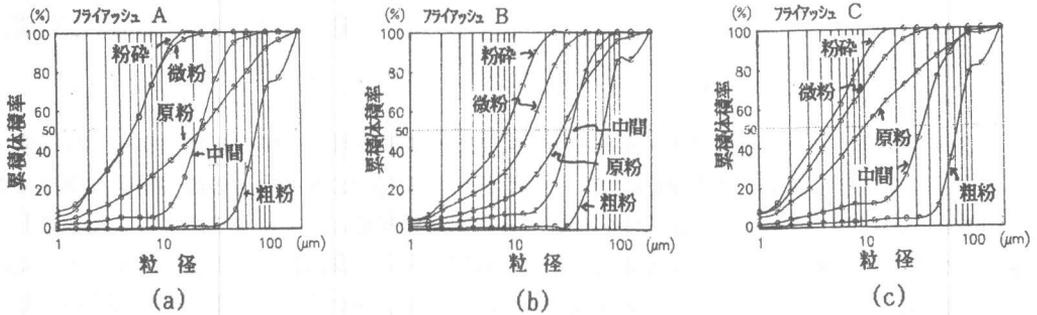


図1 フライアッシュの累積粒度曲線

2.3 フライアッシュの非晶質成分量の測定

分級および粉碎した各フライアッシュの非晶質成分量はX線回折法(内部標準法)により求めた結晶質成分量を全化学成分量から差し引いたものとした。表3および表4に各フライアッシュの全化学成分量および非晶質成分量を示す。

表2 各フライアッシュの平均粒径 (μm)

フライアッシュ	A-粗粉	A-中間	A-微粉	B-粗粉	B-中間	B-微粉
平均粒径	79.5	22.5	5.2	69.9	34.2	13.8
フライアッシュ	C-粗粉	C-中間	C-微粉	A-粉砕	B-粉砕	C-粉砕
平均粒径	75.8	34.7	5.5	5.2	8.1	4.3

表3 分級および粉碎フライアッシュの全化学成分量 (%)

フライアッシュ	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq
A-粗粉	3.21	56.19	21.92	5.24	7.69	1.60	0.10	1.15	0.06	0.49	1.03	1.15	1.79
A-中間	1.56	53.42	24.01	5.59	8.66	2.06	0.29	1.30	0.06	0.43	1.17	1.16	1.93
A-微粉	2.91	49.03	22.31	5.84	12.03	2.09	0.92	1.27	0.07	0.69	1.42	1.18	2.20
B-粗粉	10.48	60.63	25.02	1.81	0.42	0.17	-	0.67	0.01	0.09	0.13	0.21	0.27
B-中間	0.18	69.59	24.36	2.31	0.79	0.29	-	1.27	0.01	0.15	0.26	0.27	0.44
B-微粉	0.28	65.19	26.60	2.66	1.23	0.52	-	1.79	0.02	0.41	0.37	0.36	0.61
C-粗粉	0.68	56.41	21.20	7.20	7.83	1.46	0.35	1.18	0.04	0.35	1.10	1.59	2.15
C-中間	2.67	53.65	22.47	6.31	8.02	1.53	0.52	1.24	0.04	0.41	1.08	1.64	2.16
C-微粉	2.51	54.56	24.02	5.03	5.96	1.49	0.77	1.20	0.04	0.66	1.35	2.10	2.73
A-粉砕	2.89	51.14	23.97	5.18	8.87	1.91	0.60	1.05	0.06	0.50	1.73	1.41	2.66
B-粉砕	2.87	64.81	25.37	5.37	0.64	0.38	0.09	1.19	0.02	0.19	0.32	0.15	0.42
C-粉砕	3.18	55.29	22.84	5.03	5.79	1.46	0.73	0.96	0.04	0.55	1.65	2.06	3.01

表4 分級および粉碎フライアッシュの非晶質成分量 (%)

フライアッシュ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Total
A-粗粉	47.35	17.37	3.78	7.69	1.60	1.15	0.06	0.49	1.03	1.15	81.67
A-中間	47.59	18.84	3.58	8.66	2.06	1.30	0.06	0.43	1.17	1.16	84.85
A-微粉	46.87	20.16	5.84	12.03	2.09	1.27	0.07	0.69	1.42	1.18	91.62
B-粗粉	33.36	9.23	-	0.42	0.17	0.67	0.01	0.09	0.13	0.21	44.29
B-中間	44.08	6.92	-	0.79	0.29	1.27	0.01	0.15	0.26	0.27	54.04
B-微粉	48.14	11.58	-	1.23	0.52	1.79	0.02	0.41	0.37	0.36	64.42
C-粗粉	48.18	16.97	6.02	7.83	1.46	1.18	0.04	0.35	1.10	1.59	84.72
C-中間	46.34	15.48	4.78	8.02	1.53	1.24	0.04	0.41	1.08	1.64	80.56
C-微粉	50.08	21.13	3.82	5.96	1.49	1.20	0.04	0.66	1.35	2.10	87.83
A-粉砕	44.15	16.51	3.01	8.87	1.91	1.05	0.06	0.50	1.73	1.41	79.20
B-粉砕	42.71	9.11	1.12	0.64	0.38	1.19	0.02	0.19	0.32	0.15	55.83
C-粉砕	49.30	17.80	3.56	5.79	1.46	0.96	0.04	0.55	1.65	2.06	83.17
A-原粉	49.8	20.7	4.8	2.6	2.2	1.3	未測定	1.5	1.2	1.1	84.1
B-原粉	40.0	6.4	-	1.4	0.38	1.4	未測定	0.32	0.28	0.5	50.18
C-原粉	48.4	18.6	4.6	6.97	1.53	1.22	未測定	1.34	2.01	1.1	84.67

2.4 モルタルバーによる膨張量の測定

モルタルバーの作製、養生および膨張量の測定方法はJIS A 5308に準じて行った。セメントのアルカリ量は1.2%（フライアッシュを混和した場合にもセメント量に対して1.2%）となるようにNaOHを添加した。なお、フライアッシュの置換率は0, 5, 20および30%である。

3. 結果および考察

3.1 フライアッシュを混和したモルタルバーの膨張量

図2はフライアッシュA, BおよびCをそれぞれ分級し、微分および粗粉フライアッシュを置換率5%および30%で混和した場合のモルタルバーの膨張量の経時変化を示したものである。反応性の高いパイレックスガラスを使用したため、いずれの場合においても膨張量は材令56日ではほぼ一定となっている。同一粒径範囲の分級フライアッシュではフライアッシュの種類（A, BおよびC）にかかわらず、同一置換率においてほぼ同一の膨張量を示す。また、置換率の高い方が同一材令において膨張量は抑制されている。

図3は分級および粉砕したフライアッシュA、パイレックスガラス微粉末および結晶質シリカ微粉末を混入した場合の置換率と材令56日における膨張量との関係を示したものである。粗粉フライアッシュの場合、置換率5%では無混和よりも膨張量は若干小さいだけで、膨張抑制効果は低い。置換率が20, 30%と増加するに従い、膨張量は著しく減少する傾向にある。しかし、微分および粉砕フライアッシュのように粒径が小さくなると、置換率5%においても膨張量は無混和と比べるとかなりの減少効果が見られる。反応性のほとんどない結晶質シリカ微粉末の場合においては置換率5%では無混和よりもかえって膨張量は大きくなっており、置換率30%でさえ膨張抑制効果はほとんど見られない。一方、非晶質シリカの微粉末であるパイレックスガラス微粉末の場合、置換率5%では微分および粉砕フライアッシュとほぼ同等の膨張量となっており、さらに置換率が30%ではそれらのフライアッシュ以上に膨張量は減少している。以上のように、原粉フライアッシュを分級あるいは粉砕することによって、粗粉、中間粉、微粉および粉砕粉というようにある粒径範囲に分け、それらを混和したモルタルバーの膨張量が同一置換率において異なることから、フライアッシュによるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果はフライアッシュ粒子の大きさに影響を及ぼされているものと考えられる。さらに結晶質と非晶質では粒径がほぼ同一でも抑制効果が全く異なることから、非晶質成分が膨張を抑制するものと考えられる。

3.2 フライアッシュの粒径および非晶質が膨張量に及ぼす影響

全節の結果から、フライアッシュによるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果は、フライアッシュの粒子の大きさおよび非晶質成分に大いに関係のあることが認められた。そこでフライアッシュの反応性の指標として、各フライアッシュの表面積の大きさを表す値 (D^2)、非晶質シリカ量 (S) および置換率 (R) を用い、 $F_r = S \cdot R / D^2$ なる値¹⁾と膨張量との関係を求めたのが

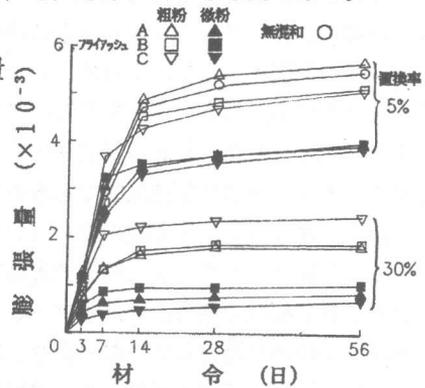


図2 膨張量の経時変化

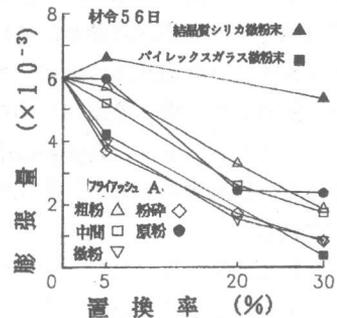


図3 置換率と膨張量との関係

図4である。粒径範囲の違いによって抑制効果は異なっており、それぞれの等級フライアッシュについて、最小二乗法によってFrと膨張量との関係を求めると、それぞれ図中に実線で示す曲線のようになる。特に、微粉フライアッシュの場合、他のフライアッシュとの差が大きいことがわかる。この原因としては、フライアッシュ粒子の反応の機構が材令の経過とともに変化するためであると考えられる。すなわち、ここで用いた膨張量は材令56日の値であり、またモルタルバー法は促進試験でもあるため、フライアッシュ粒子はかなりの反応が進んでいると考えられる。Fr値中の D^2 はフライアッシュ粒子の表面部分のみを考慮しており、材令初期の場合、フライアッシュ粒子の反応はほとんど粒子内部に進行していないため、粒子の表面積の差、つまり D^2 を用いてフライアッシュの反応性の大きさを示すことができるが、材令が経つにつれて、フライアッシュ粒子の反応は粒子内部方向に徐々に進行し、粒子の表面積の違いよりも粒子の反応部分の体積、すなわち〔フライアッシュの非晶質シリカ量×置換率〕が卓越すると考えられる。そこで、フライアッシュの表面積の指標(D^2)の効果が材令とともに低減すると考え、次式で示されるような指標Fdを定義した。

$$Fd = S \cdot R / D^{2a}$$

ただし、 $a = \exp(-\alpha t - \beta)$ R:置換率(%)

S:非晶質シリカ量(%) D:平均粒径(μm) α, β :実験定数 t:材令(日)

このFdと膨張抑制率(ϵ/ϵ_0 :無混和の膨張量に対する比)膨張量との関係を材令7日および56日について示したものが図5である。これより、各材令において、Fdと ϵ/ϵ_0 は良い相関性のあることが認められる。

4. まとめ

フライアッシュによるアルカリ骨材反応の膨張抑制はフライアッシュ粒子の表面積および非晶質成分(非晶質シリカ量)が大いに関係すると考えられる。しかし、フライアッシュの経時的な反応機構を考慮すると、材令初期ではフライアッシュ粒子の表面積の影響が大きいが、材令の経過とともに、粒子の表面積の影響は次第に小さくなり、フライアッシュ粒子の反応する部分の体積、すなわち〔非晶質シリカ量×置換率〕の影響が大きくなると考えられる。本研究ではこのことを考慮したFdなる値を用いて整理したところ、膨張量と良い相関関係のあることが示された。

〔謝辞〕本研究を行うにあたり、使用したセメントの入手および使用材料の分析では住友セメント㈱の方々、パイレックスガラスの粒度調整では電源開発㈱の方々、またフライアッシュの粒度分布の測定には三菱鉱業セメント㈱の方々により御世話になりました。ここに厚く感謝の意を表します。

〔参考文献〕1) 井上、大賀、丸山、長滝:フライアッシュのキャラクターゼーションがアルカリ骨材反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次学論文報告集, Vol.11, No.1, pp.93-98 (1989)

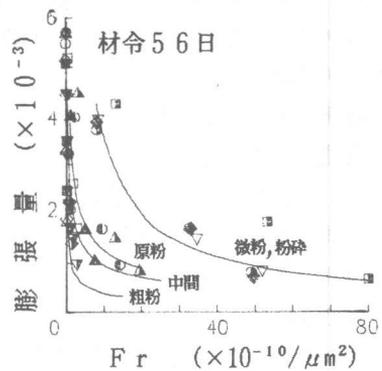


図4 Frと膨張量との関係

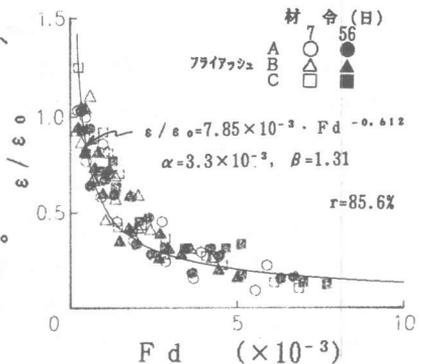


図5 Fdと ϵ/ϵ_0 との関係