

論文 フライアッシュによるコンクリートの ASR 抑制対策に関する研究

西野 友紀子*1・二村 誠二*2

要旨：フライアッシュの2種灰を用い、定量的な評価からの ASR 抑制機構の解明、および種々の環境下における適切な対策を設けることを目標とした。今回は、モルタルバー法（JIS法を開放と封緘の2種類、促進養生試験法）と細孔溶液の抽出によるイオン濃度の測定から、モルタルバーの膨張特性と ASR 抑制のメカニズムについての検討を行った。実験結果より、フライアッシュの混入には ASR 抑制効果があり、過酷環境下であっても 30%程度の混入によって膨張抑制が可能であった。また、フライアッシュの ASR 抑制のメカニズムに関しては、ポゾラン反応が最大の要因であることを示した。

キーワード：フライアッシュ，ASR，モルタルバー膨張率，細孔溶液，ポゾラン反応

1. はじめに

JIS の ASR 試験法により『無害でない』と判定された骨材を用いる場合、セメントの一部代替としてフライアッシュを混和することで、アルカリシリカ反応（ASR）を抑制できることが知られている。しかし、1999年の改正で JIS 化された4種類のフライアッシュの特性と ASR 抑制効果の関係を定量的に評価した研究事例は十分ではなく、フライアッシュの ASR 抑制機構は未だに不明な点も多い。そこで本論文は、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2種灰（日本建築学会のフライアッシュ研究小委員会で検討した2種共通灰）を使用し、ASR 抑制効果、および対策について検討した結果を報告するものである。

2. 実験概要

高アルカリ環境下でのフライアッシュの ASR 抑制効果を検討するため、JIS A 1146 モルタルバー法における全アルカリ量（Na₂Oeq）を 1.2, 1.4, 1.6%とし、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。フライアッシュ混入量については、1種灰および

表 - 1 骨材の特性

骨材の種類	JIS化学法(mmol/l)				JISモルタルバー法		主要な反応性鉱物
	Sc	Rc	Sc/Rc	判定	26週膨張率(%)	判定	
輝石安山岩砕石[HB]	534	184	2.89	D	0.006	I	クリストハラト
標準砂[SS]	28.2	20.2	1.40	D	0.007	I	-
[HB50%]+[SS50%]	125	478	3.83	D	0.148	D	-

I:無害 D:無害でない

表 - 2 フライアッシュの特性

品質項目	化学的的特性値	
二酸化ケイ素(%)	60.5	Al ₂ O ₃ 26.80%
湿分(%)	0.1	CaO 1.80%
強熱減量(%)	0.9	Fe ₂ O ₃ 6.27%
密度(g/cm ³)	2.29	MgO 0.25%
比表面積(cm ² /g)	3,760	SO ₃ 0.36%
フロー値比(%)	107	Na ₂ O 0.00%
活性度指数(%)	28日	K ₂ O 0.97%
	91日	Na ₂ Oeq 0.64%
API (%)	1)	53.7 pH 9.47

2種灰のセメント代替で考えた場合、実用的な数値を採用した。それぞれの組合せにおいて、各種モルタルバー法による測定から、モルタルバーの膨張特性と ASR 抑制効果を判定するための試験法への適用性を、また細孔溶液の抽出によるイオン濃度の測定により、ASR 抑制のメカニズムについて検討する。これらの検討に基づき、種々の環境における適切な ASR 抑制対策を考える。

*1 東大阪市役所（正会員）

*2 大阪工業大学 工学部建築学科助教授（正会員）

2.1 使用材料

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 ($\text{Na}_2\text{O}=0.32\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.52\%$, $\text{R}_2\text{O}=0.67\%$) を用いた。骨材はペシマム混入率を考慮し、反応性の極めて高い輝石安山岩砕石と標準砂を質量比 1 : 1 で混合して用いた。使用した骨材の特性を表 - 1 に示す。また、フライアッシュは JIS A 6201 の 2 種灰に規定されるものを使用した。使用したフライアッシュの特性は表 - 2 に示す。

2.2 供試体の作製

モルタルバーの作製は JIS A 1146 に準じて行い、フライアッシュはセメント内割りで混入した。また、細孔溶液抽出用の供試体についても、試験のバラツキをなくすために同一ミキサー内から採取したものを扱い、約 150ml のポリプロピレン容器に封入して JIS モルタルバー供試体と同一養生槽内で保存した。なお、セメントのアルカリ量 (R_2O) は、フライアッシュを置換した場合でもセメント量に対して 1.2, 1.4, 1.6% となるように 1 (mol/l) の NaOH 溶液を添加して調整した。

2.3 試験方法

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、開放供試体という)と、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)の 2 種類を作製した。さらに、高濃度のアルカリ環境下に暴露された場合の ASR 抑制効果を判定するため、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試験(OIT モルタルバー法)も行った。この試験については、迅速な劣化判定試験法の提案としての意図もあるため、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。²⁾ 今回は材齢 13 週まで試験を継続し、長期暴露による膨張変化も測定した。

また、イオン濃度については、細孔溶液抽出装置によって抽出した細孔溶液をフィルターでろ過した後、1/20(mol/l)の HCl で 100 倍に希釈し

たものを溶液試料として用いた。Na, K, Ca, Si の各イオン濃度は高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP)で分析し、OH イオン濃度は 1/20(mol/l)の NaOH 溶液による逆滴定で求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 各種モルタルバー法による測定

各種モルタルバー法による測定結果を表 - 3 および図 - 1 ~ 図 - 6 に示す。

表 - 3 膨張率

$\text{R}_2\text{O}:1.2\%$		FA0%	FA15%	FA30%
開放	26W	0.148	0.003	-0.003
封緘	26W	0.476	0.004	-0.005
OIT	2W	0.376	0.031	0.009
	13W※	1.621	0.266	0.029
$\text{R}_2\text{O}:1.4\%$		FA0%	FA15%	FA30%
開放	26W	0.419	0.067	-0.002
封緘	26W	0.622	0.126	-0.005
OIT	2W	1.339	0.046	0.012
	13W※	1.855	1.164	0.030
$\text{R}_2\text{O}:1.6\%$		FA0%	FA15%	FA30%
開放	26W	0.603	0.378	0.006
封緘	26W	0.728	0.343	0.010
OIT	2W	1.271	0.229	0.010
	13W※	1.721	1.617	0.076

<※は参考> □ 『無害』 ▣ 『無害でない』

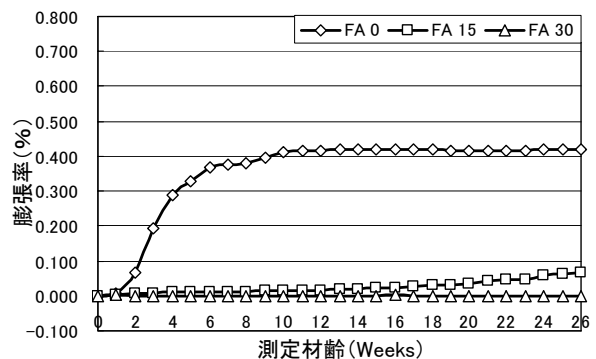


図 - 1 膨張率 (R_2O 1.4% 開放)

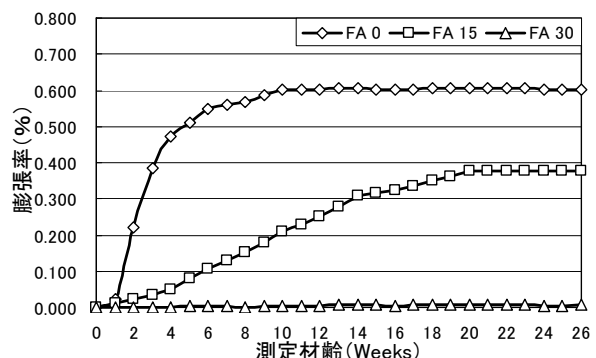


図 - 2 膨張率 (R_2O 1.6% 開放)

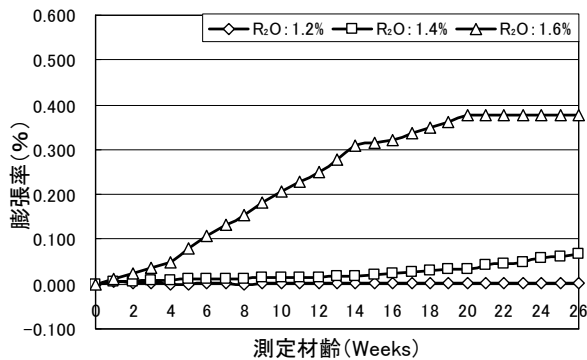


図 - 3 膨張率 (FA15 開放)

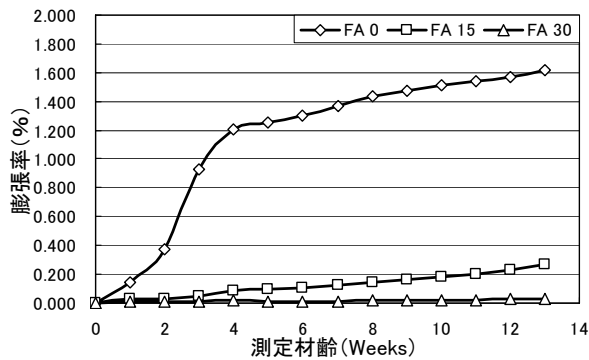


図 - 5 膨張率 (R_2O 1.2% OIT)

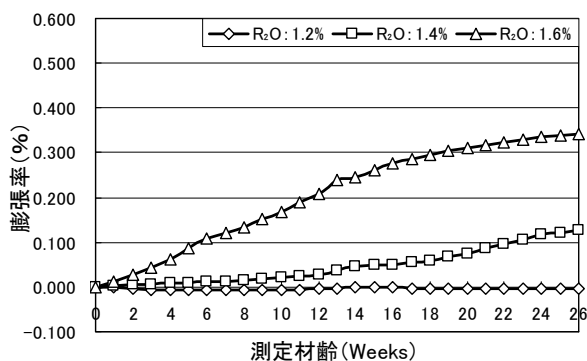


図 - 4 膨張率 (FA15 封緘)

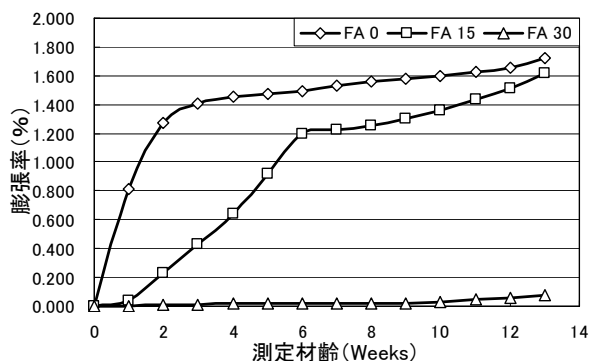


図 - 6 膨張率 (R_2O 1.6% OIT)

表 - 3 より、膨張率はすべての全アルカリ量で FA 0 % が最も大きな膨張を示し、フライアッシュ混入量が増加するほど膨張は小さくなる傾向を示した。 R_2O : 1.2% では、FA15% でも膨張抑制が見られているが、 R_2O : 1.6% では FA30% 以上でなければ抑制効果が得られないようである。

また、図 - 1 と図 - 2 のように、全アルカリ量のみ異なる供試体を比較した場合、FA15% で膨張率に違いが生じている。これは、添加したアルカリ量の僅かな差 (R_2O で 0.2%) が、膨張に大きな違いを与えたと推測できる。

ところで、 R_2O : 1.4% では FA15% の場合、開放供試体では『無害』、封緘供試体では『無害でない』と異なる判定結果となっている。しかし、図 - 3、図 - 4 に示すように、どちらにも長期的な膨張傾向が確認でき、26W 以降のさらなる膨張が予測される。このため、たとえ JIS 法による判定が『無害』であったとしても、より長期に亘る材齢については、一概に安全だとは言いきれないようであり、今後の課題と言える。

一方で、OIT モルタルパー法による結果は JIS 法と同様の傾向を示した。なお、図 - 5 に見られるように、FA15% の供試体の膨張率は判定基準の 2W では『無害』であるが、継続測定した 13W では『無害でない』と異なる判定となった。しかし、FA30% の場合は、13W においても『無害』判定のままであった。高アルカリ環境下であっても、FA30% 以上の膨張抑制効果は明らかである。これは、凍結防止剤として岩塩散布を受ける道路構造物や、常時海水を浴びる海洋構造物に対しても高い ASR 抑制効果が期待できることを示唆している。

さらに、全アルカリ量の違う図 - 5 と図 - 6 を比べると、FA15% で大きな違いが見られる。 R_2O : 1.6% では、材齢初期こそ膨張抑制効果が認められるが、材齢 13W では膨張を抑制しているとは言い切れず、FA 0 % (無混入) のものと同様に変わらない膨張を示している。初期添加アルカリ量以外、養生条件や供試体の作製条件は同じである。つまり、アルカリに関しては、

外部環境からの供給も重要な膨張要因ではあるが、それ以上に作製時における材料全体としての初期含有アルカリ量が、膨張には大きく関係していると考えられる。

また、OIT モルタルバー法における2週判定と JIS モルタルバー法の開放供試体における26週判定の結果は同じであった。このことから、OIT モルタルバー法の迅速な判定試験方法としての高い信頼性が証明された。そこで、現在の判定試験に加え、新たに過酷環境下（塩害を受ける地域など）での ASR 試験法として、OIT モルタルバー法での材齢8週における判定試験（膨張率0.100%以上で『無害でない』とする）が提案できる。ただし、判定材齢については今回の実験からのみの結果に基づくものなので、更なる検討が必要であると考えられる。

3.2 細孔溶液の抽出によるイオン濃度の測定

R₂O:1.2%の各イオン濃度の経時変化を図-7～図-9に示す。（R₂O:1.4%,1.6%は同様の傾向を示したので省略する。）

OH⁻は、FA0,15%では1Wで、またFA30%では1Dでピークを迎えており、フライアッシュを混入した場合にはピーク後の急激な減少も見られている。これは、フライアッシュの混入によってポゾラン反応が起こり、水酸化カルシウムを構成するOH⁻がカルシウムシリケート水和物の生成に消費された結果であると思われる。ただし、水酸化カルシウムは強アルカリ性のため、OH⁻の消費と同時に、それに伴うpHの低下も考えられる。つまり、材齢初期段階ではポゾラン反応に起因する自己中性化の進行があると推測される。〔アルカリの消費〕

次に、フライアッシュに着目すると、表-2より、今回使用したフライアッシュにはNa₂Oが含有されていないことがわかる。従って、細孔溶液中に存在するNa⁺は、すべてセメントからの溶出と言える。

さらに、図-10から、フライアッシュ混入量の増加に伴うK⁺の増加は見られていない。よって、K⁺に関してもフライアッシュからの溶出は

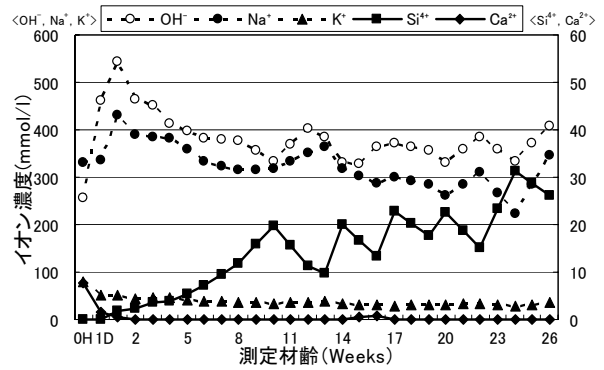


図-7 各イオン濃度経時変化 R₂O 1.2% FA0%

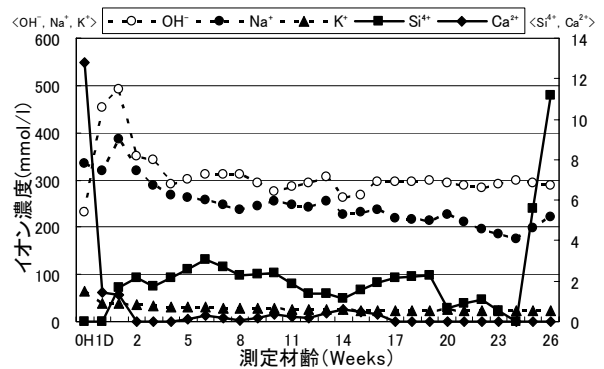


図-8 各イオン濃度経時変化 R₂O 1.2% FA15%

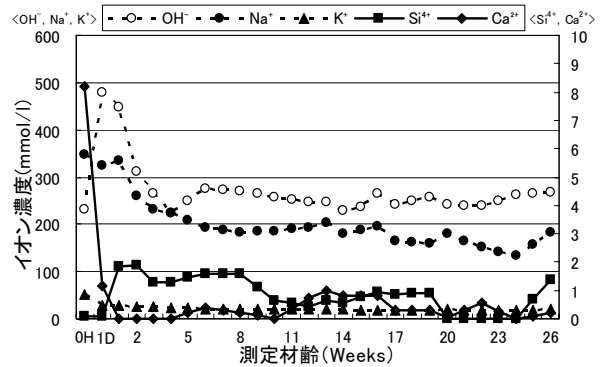


図-9 各イオン濃度経時変化 R₂O 1.2% FA30%

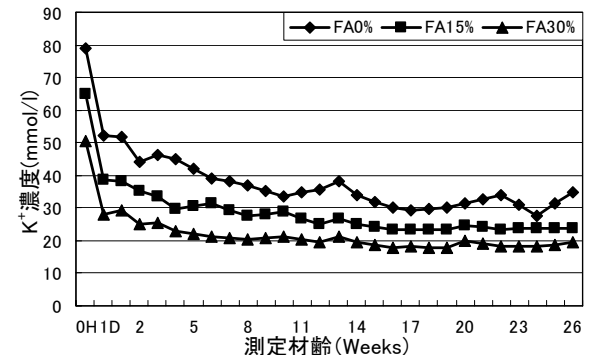


図-10 Kイオン濃度経時変化 R₂O 1.2%

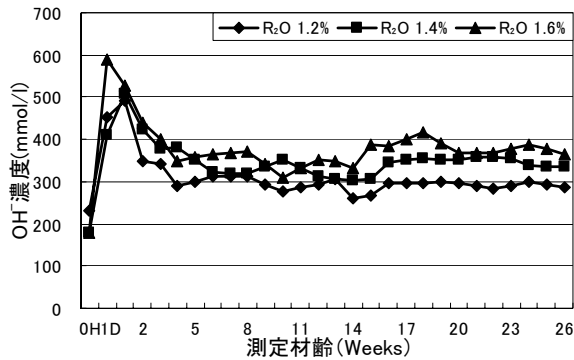


図 - 11 OH イオン濃度経時変化 FA15%

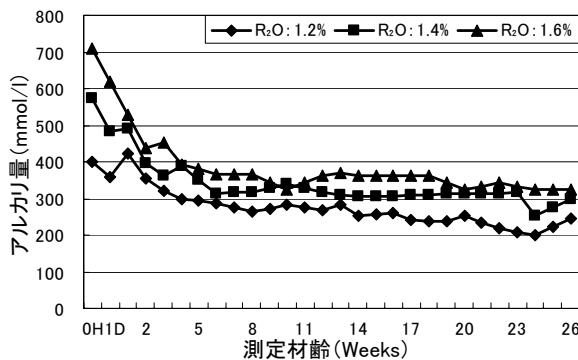


図 - 12 アルカリ (Na + K) 量経時変化 FA15%

なく、セメントからの溶出のみだと考えられる。

つまり、フライアッシュの混入には、細孔溶液中に溶出するアルカリ量を根本的に減少させる効果があると言える。〔アルカリの吸着〕〔アルカリの希釈〕

ただし、アルカリの吸着効果により、フライアッシュはアルカリを多く取り込んでいると推測される。そのため、ポゾラン反応によって生成されたカルシウムシリケート水和物は、セメントから生成されるカルシウムシリケート水和物とは性質・形態が異なるものと考えられる。

なお、OH⁻については、FA30%で300(mmol/l)以下、FA0%で400(mmol/l)前後に値が安定する結果となった。ここで注目すべきはFA15%であるが、図-11に示すように、安定値は300~400(mmol/l)の間となっている。ただし、R₂O:1.2%の安定値は300(mmol/l)程度となっており、かつ3.1の結果でも膨張抑制があるとの判定であった。このことから、ASR抑制の判定指標の1つとして、OH⁻の安定値が300(mmol/l)以下になる

ときに提案できる。

また、図-12のアルカリ(Na+K)量の値もほぼ安定した値のままであり、OH⁻とアルカリは、ほぼ同量ずつ溶出しているようである。これより、細孔溶液の大半は水酸化アルカリが占めていると考えられ、封緘供試体の持続的な膨張(図-4)につながっていると思われる。

4. フライアッシュのASR抑制のメカニズム

フライアッシュのASR抑制のメカニズムには、

- ・アルカリの希釈効果
- ・アルカリの吸着効果
- ・ポゾラン反応によるアルカリの消費

の3つが考えられている。¹⁾³⁾⁴⁾ その中でも、今回の実験結果より、フライアッシュのASR抑制のメカニズムにはポゾラン反応が最大の要因だと考えられる。その検討結果を以下に示す。

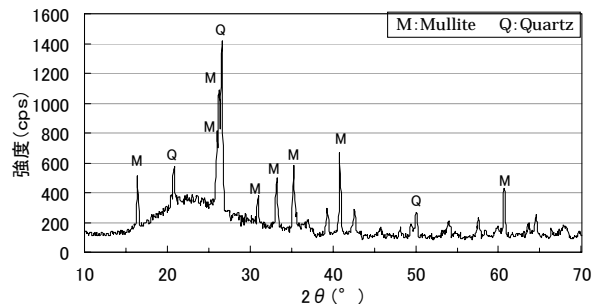


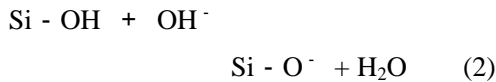
図 - 13 フライアッシュの粉末 X 線回折分析結果

- 1) フライアッシュの粉末 X 線回折分析の結果(図-13)によれば、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullite) のピークと SiO_2 (Quartz) のピーク以外は非晶質のガラス層で構成されている。Mullite は化学的にはある程度安定していると言われていることから、コンクリート中のフライアッシュにおける反応は、結晶性の低い SiO_2 と組成の大半を占める非晶質のガラス相によるものだと言える。
- 2) モノマー状態の SiO_4 四面体や結晶性の良くない SiO_4 四面体は、周囲に水が存在すると、その表面層は H^+ を吸着してシラノール基を形成する。



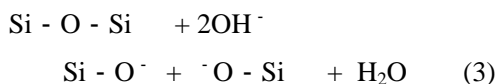
この結果、フライアッシュの表面は弱酸性を帯びる。

3) このような構造を持つフライアッシュにセメントから供給される NaOH や KOH の水酸化アルカリが作用すると、シラノール基は水を分離する。

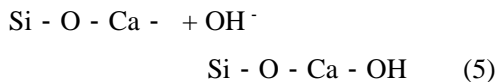
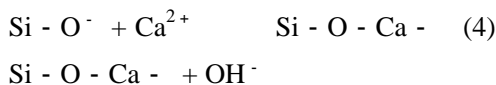


この結果、フライアッシュ表層部は負電荷を持つ。

4) また、フライアッシュのように結晶性の良くない SiO₄ 四面体や非晶質のガラス相で構成されるものは、この反応がフライアッシュ粒子内部まで進行し、シロキサン基と反応してフライアッシュ粒子の内部構造を弛緩させる。

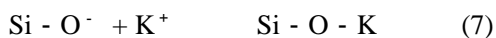


5) 負電荷を持ったフライアッシュは正電荷を持ったイオンと結合することになる。



すなわち、カルシウムシリケート水和物が生成されたことになり、これがポゾラン反応である。

6) なお、Ca²⁺の代わりに Na⁺ や K⁺ と結合すると、以下ようになる。



これらは、まさにアルカリシリカ反応であり、ゲル状のアルカリシリケートポリマーを形成する。

7) フライアッシュの混入による OH⁻ の大量消費は、カルシウムシリケート水和物の生成、すなわち、ポゾラン反応によるものであり、これが ASR を抑制する最大の要因である。

5. まとめ

フライアッシュ(2種灰)の ASR 抑制効果についての実験を行い、対策を検討した結果、以下のようなことが言える。

(1) フライアッシュの混入には、ASR 抑制効果があると言える。だが、ASR による長期的な膨張を考えると、「外部から塩分進入の可能性が低い地域では 15%、可能性が高い地域(塩害をうける地域など)では 30%」と、立地条件や環境条件などを考慮しながらフライアッシュ混入量を決定する必要がある。

(2) OIT モルタルバー法は、ASR の早期判定試験法として、また過酷環境下での ASR 劣化判定試験法としてなど、実用的な利用が可能である。

(3) フライアッシュの ASR 抑制のメカニズムについて、細孔溶液を抽出して化学組成の経時変化を分析した主な検討結果を以下に示す。

- フライアッシュからの Na⁺・K⁺ の溶出は認められない(アルカリの希釈効果)
- OH⁻・Ca²⁺ の消費と Na⁺・K⁺ の吸着 (OH⁻ の大量消費・アルカリの吸着効果)
- 水酸化アルカリの濃度が薄まる (ポゾラン反応によるアルカリの消費)
- 膨張性を示すアルカリシリカゲルの生成が抑制される

詳細は、4. で述べたとおりである。しかし、フライアッシュの種類は多種多様であるため、さらに詳細な研究を進める予定である。

参考文献

- 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応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)の適応性評価 -, 電力中央研究所報告, U 00034, 2001.3
- 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, No.1, pp.1089-1094, 1994.6
- 深谷泰文, 露木尚光: セメント・コンクリート材料科学, 技術書院, 2003.10
- 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, 1990.11