

# 論文 フライアッシュ混和コンクリートのASRによる膨張挙動に関する研究

西 政好<sup>\*1</sup>・濱田 秀則<sup>\*2</sup>・佐川 康貴<sup>\*3</sup>・川端 雄一郎<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、コンクリートの膨張量試験を行うことにより、アルカリ供給環境の違いがアルカリシリカ反応(ASR)による劣化やフライアッシュの抑制効果に及ぼす影響について考察した。また、モルタル試験の結果を整理し、得られたフライアッシュのASR抑制効果の評価手法のコンクリートへの適用性について実験的に検討した。その結果、膨張比と提案された指標との相関は比較的高く、コンクリートへの適用は可能であると考えられた。また、アルカリ供給環境の違いによりフライアッシュのASR抑制のメカニズムが異なるものの、いずれのアルカリ供給環境においてもブレーン比表面積により評価可能であると考えられた。

**キーワード:** ASR, フライアッシュ, 外来アルカリ, 比表面積, 非晶質 SiO<sub>2</sub> 量

## 1. はじめに

1992年にポルトランドセメントのアルカリ量が0.75%以下と規定され、それ以降の普通セメントのアルカリ量は平均値で0.6%、最大でも0.7%を下回っており<sup>1)</sup>、現在では普通強度レベルであれば、コンクリート中のアルカリ総量を3kg/m<sup>3</sup>以下にすることはほぼ満足できる。そのため、コンクリートに内在するアルカリによるASR劣化のリスクは比較的小さいものと考えられる。しかし、海洋環境や凍結防止剤が散布される環境のように、外部からアルカリが供給される環境においては、アルカリ総量規制を遵守していてもアルカリシリカ反応(ASR)による劣化を生じる可能性があることが指摘されている。そのため、現在のASRリスクを考えると、外来アルカリ環境におけるASRの抑制が重要であると考えられる。

一方、ASR抑制の観点からのフライアッシュの適正な置換率は、フライアッシュの品質や環境条件の違いにより劣化の程度が異なることが知られている。そのため、フライアッシュの物理・化学的性質を分析した上で適正な置換率を検討しなければならない。

また、現在フライアッシュの適正な置換率についての検討はモルタル試験によるものが多く、コンクリートにおいて、フライアッシュの品質がASR抑制効果に及ぼす影響についての検討は少ない。

以上のことから、本研究では、モルタル試験で得られた知見を整理し、新たな知見としてコンクリートにおけるASR抑制効果に影響を及ぼすフライアッシュのキャラクタおよびASR抑制効果の評価手法について実験的に検討した。

## 2. モルタルにおけるフライアッシュのASR抑制効果に関する既往の知見<sup>2)</sup>

### 2.1 モルタルの膨張挙動

図-1に各アルカリ供給環境におけるモルタルの膨張の経時変化を示す。図より、モルタルパー法(JIS A 1146)においては、フライアッシュの置換率を20vol%以上とすることで十分な抑制効果が得られており、10vol%においても無混和の半分程度膨張を抑制できていることが分かる。しかし、デンマーク法(50℃、飽和NaCl溶液浸漬)においては10vol%ではほとんど抑制効果が見られず、20vol%においても促進材齢90日程度から膨張を開始している。以上より、モルタルパー法とデンマーク法におけるフライアッシュの適正置換率は、アルカリ供給環境が異なる場合、フライアッシュのASR抑制効果も異なり、外来アルカリ環境においてはフライアッシュをより多く混和する必要があると結論付けている。

### 2.2 フライアッシュのASR抑制効果の評価

フライアッシュのボゾラン反応性には非晶質SiO<sub>2</sub>量(aSiO<sub>2</sub>(%))、および比表面積が大きく寄与することから、フライアッシュのASR抑制効果の評価指標として、これらの性質とフライアッシュの単位容積V<sub>FA</sub>(%)の積である $\alpha$ が提案されている。なお、 $\alpha$ には比表面積として、レーザー回折・散乱法による粒度測定から算出したレーザー比表面積A<sub>FA</sub>(cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>)を用いている。

$$\alpha = a\text{SiO}_2 \times A_{\text{FA}} \times V_{\text{FA}} \quad (\text{cm}^2/\text{cm}^3) \quad (1)$$

図-2に内在アルカリ環境および外来アルカリ環境における $\alpha$ と膨張比の関係を示す。 $\alpha$ が大きいほどフライアッシュのボゾラン反応性が高いとされている。図において、 $\alpha$ と膨張比の間には良好な相関関係があることから、モルタルにおけるフライアッシュのASR抑制効果

\*1 九州大学大学院 工学府 建設システム工学専攻 (正会員)

\*2 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 准教授 博士(工学) (正会員)

\*3 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 助教 博士(工学) (正会員)

\*4 独立行政法人 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 博士(工学) (正会員)

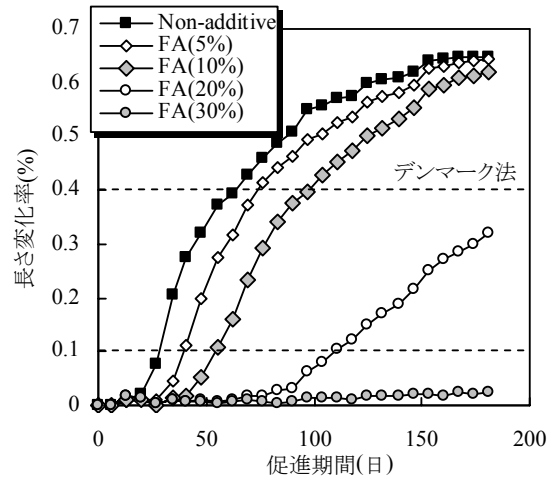
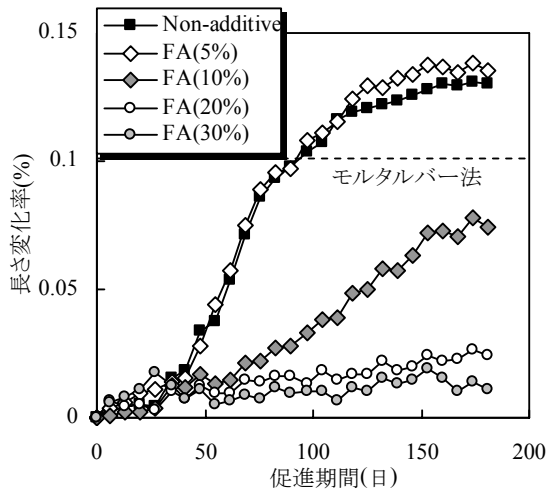


図-1 各アルカリ供給環境におけるモルタルの膨張の経時変化<sup>2)</sup>

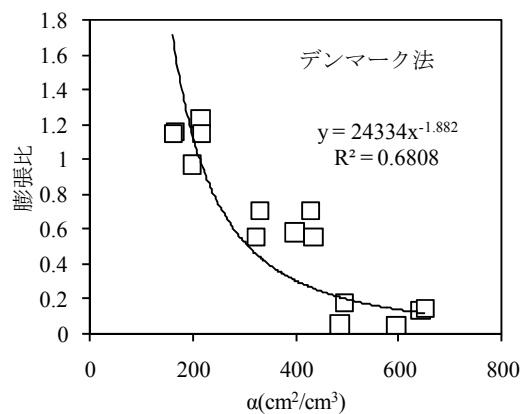
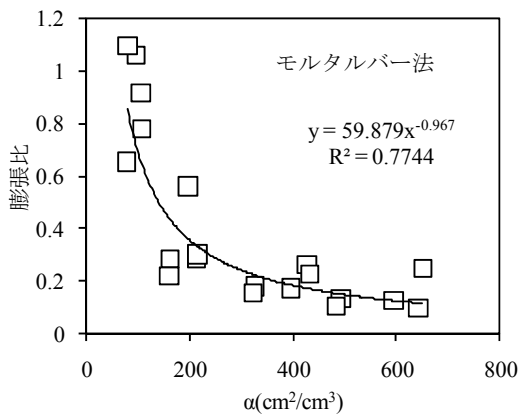


図-2 各アルカリ供給環境における $\alpha$ とモルタルの膨張比の関係<sup>2)</sup>

は、アルカリ供給環境によらず、 $\alpha$  により評価可能としている。以上の結果を踏まえて、本研究では $\alpha$ のコンクリートへの適用について実験的に検討を行った。

### 3. 試験概要

#### 3.1 使用材料

セメントには普通ポルトランドセメント(密度  $3.16\text{g/cm}^3$ , プレーン比表面積  $3250\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}=0.55\%$ ), 粗骨材には ASR 反応性を有すると考えられる安山岩(密度  $2.69\text{g/cm}^3$ , 吸水率  $1.83\%$ ), 細骨材には非反応性と考えられる海砂(密度  $2.56\text{g/cm}^3$ , 吸水率  $2.12\%$ )を使用し、混和材には性質の異なる 6 種類のフライアッシュを使用した。表-1 にフライアッシュの物理・化学的性質を示す。 $\alpha$  の適用のため必要となる、レーザー比表面積、およびガラス相の組成についても分析を行った。化学組成は蛍光 X 線分析によって定量した。また、XRD/リートベルト法により非晶質相の量および組成を求めた。なお、解析条件は星野ら<sup>4)</sup>の条件と同様にした。実験に使用したフライアッシュは、A~D が JIS A 6201 における II 種であり、E, F が IV 種のものである。

#### 3.2 配合

本研究ではフライアッシュの物理・化学的性質が ASR 抑制効果に及ぼす影響を評価するため、単位粗骨材量を一定とした。フライアッシュ無混和において、水セメント比を  $55\%$  とし、目標スランプ  $8\pm 1\text{cm}$ , 目標空気量  $4.5\%\pm 0.5\%$  となるよう基本配合を決定した(表-2)。また、フライアッシュはセメントに対して  $15\%$  または  $25\%$  を内割で質量置換し、この際生じる体積変化は、単位水量、単位セメント量、単位細骨材量を変化させることで対応した。

内在アルカリ環境における試験ではコンクリートのアルカリ総量を  $4.0\text{kg/m}^3$ ,  $6.0\text{kg/m}^3$ ,  $8.0\text{kg/m}^3$  となるよう試薬特級の NaCl を用いて調整した。また、外来アルカリ環境を想定した試験では NaCl は添加しておらず、アルカリ総量は  $1.6\text{kg/m}^3$  である。なお、フライアッシュのアルカリ量については考慮していない。

#### 3.3 供試体の作製および養生方法

長さ変化測定用のコンクリートは  $\phi 10\times 20\text{cm}$  の円柱供試とし、1 つの水準につき 2 本作製した。なお、外来アルカリ想定試験については、塩分浸透深さ測定用の供試体も作製し、計 3 本とした。コンクリートは打設後 24

表－1 フライアッシュの物理・化学的性質

FAの種類	化学組成(%)				非晶質相の組成(%)				密度 (g/cm <sup>3</sup> )	レーザー 比表面積 (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	ブレーン 比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	フライアッシュの 区分 (JIS A 6210)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>				
A	52.0	20.1	13.8	1.6	43.6	13.6	11.8	1.6	2.41	23630	4100	II種
B	60.2	22.2	5.8	1.1	48.1	11.1	5.5	1.1	2.30	23030	3910	II種
C	59.1	23.7	5.1	1.0	42.9	8.5	4.6	1.0	2.24	17290	3860	II種
D	56.2	26.0	5.2	1.3	42.3	9.5	4.6	1.3	2.29	15450	2820	II種
E	57.0	19.0	11.8	1.4	41.1	10.9	9.0	1.4	2.20	8120	2080	IV種
F	57.4	27.5	3.9	1.0	43.5	8.9	3.6	1.0	2.27	6200	2100	IV種

表－2 フライアッシュ無混和コンクリートの示方配合

W/C (%)	s/a(%)	示方配合(kg/m <sup>3</sup> )					
		W	C	S	G	AE減水剤 (g/m <sup>3</sup> )	AE剤 (C×%)
55	45.0	165	300	801	1028	937.5	0.004

表－3 試験水準

FAの種類	置換率(%)	内在アルカリ環境(40°C, 100%R.H.)			外来アルカリ環境 (40°C飽和NaCl浸漬)
		4kg/m <sup>3</sup>	6kg/m <sup>3</sup>	8kg/m <sup>3</sup>	
無混和	—	○	○	○	○
A	15	—	○	○	○
B	15	—	○	○	○
	25	—	—	—	○
C	15	—	○	○	○
D	15	—	—	—	○
	25	—	—	—	○
E	15	—	○	○	○
	25	—	—	—	○
F	15	—	○	○	○

時間で脱型し、温度 20°C、相対湿度 95%以上の環境下において前養生を行った。前養生期間は 28 日とした。

前養生期間を経た後、内在アルカリ環境および外来アルカリ環境を想定した以下の環境において促進養生を行い、コンタクトゲージ法により膨張量を測定した。なお、基長は 100mm とした。

(a) 内在アルカリ環境

温度 40°C、相対湿度 95%以上の湿気箱に保存した。

(b) 外来アルカリ環境

温度 40°C、飽和 NaCl 溶液中に浸漬した。

試験水準の一覧を表－3に示す。

また、外来アルカリ環境下の供試体については、促進材齢 300 日において塩分浸透深さも測定した。塩分浸透深さは、硝酸銀水溶液を供試体割裂面に噴霧し、白色に変化した領域の長さをノギスで測定した。

4. 試験結果及び考察

4.1 コンクリートの膨張挙動

(1) 内在アルカリ環境

図－3に内在アルカリ環境におけるフライアッシュ

無混和コンクリートの膨張の経時変化を示す。アルカリ総量が増加するに従い、膨張開始材齢が早くなり、最終膨張量も大きくなっていることから、ASR はアルカリ量に依存していることが分かる。

図－4に内在アルカリ環境下におけるフライアッシュの混和コンクリート(アルカリ総量 6kg/m<sup>3</sup>)の膨張挙動を示す。なお、比較の対象として無混和のものも図中に示している。フライアッシュ混和コンクリートは無混和のものよりも最終膨張量が小さくなり、膨張開始材齢も遅くなっていることから、ASR 抑制効果が確認できた。しかし使用するフライアッシュの種類により抑制効果に差があることから、フライアッシュの物理・化学的性質が抑制効果に影響を及ぼしていると考えられる。

また、図－5に各アルカリ総量におけるフライアッシュ混和コンクリートの膨張比の比較を示す。ここで、膨張比とはフライアッシュ無混和コンクリート膨張量に対するフライアッシュ混和コンクリートの膨張量の比であり、膨張比が小さいほど抑制効果が高いことを示す。図から、アルカリ総量の違いにより ASR 抑制効果が異なっていることから、フライアッシュの ASR 抑制効果はアル

カリ量の影響を受けることが分かる。

(2) 外来アルカリ環境

図-6に外来アルカリ環境下におけるコンクリートの膨張挙動を示す。無混和のものに着目すると内在アルカリ環境の場合、 $6\text{kg/m}^3$ 、 $8\text{kg/m}^3$ においてフライアッシュ無混和コンクリートはそれぞれ促進材齢90日、40日程度から膨張を開始し、300日程度で収束しているのに対し、外来アルカリ環境下においては100日程度から膨張を開始し、材齢530日においても収束していない。さらに、材齢530日における膨張量を比較すると、無混和の場合アルカリ総量 $8\text{kg/m}^3$ の場合でおよそ0.5%であるのに対し、外来アルカリ環境下ではおよそ0.8%と大きな値を示しており、また、材齢530日においても膨張は収束していない。

このようなアルカリ供給環境の違いによる膨張挙動の差は、以下のように考察できる。内在アルカリ環境下においては、コンクリート内部のアルカリと骨材が反応するために骨材とアルカリは比較的早期から反応を開始し、反応に伴いアルカリが消費するために膨張が収束する。一方、外来アルカリ環境下においては、コンクリート内部にアルカリが浸透するまでは膨張挙動を示さないものの、常に外部からアルカリが供給されるため、内在アルカリ環境下と比較して継続的に反応し、より大きな膨張量を示したと考えられる。

一方、フライアッシュ混和コンクリートに着目すると内在アルカリ環境の場合と同様にフライアッシュにより膨張が抑制されていること、使用するフライアッシュの性質により抑制効果が異なることが分かる。しかし、上記のように、アルカリ供給環境の違いにより、コンクリートの膨張のメカニズムが異なることから、フライアッシュによるASR抑制のメカニズムも異なると予想される。内在アルカリ環境下においては、フライアッシュの置換により生成された低Ca/SiのC-S-Hがアルカリイオンを吸着し<sup>4)</sup>、空隙水中のアルカリイオンが減少したことが主な抑制の要因であり、外来アルカリ環境下においては、ポズラン反応がもたらす組織の緻密化による、外部からのアルカリ浸透の抑制が主な要因であると考えられる。

また、既往の研究<sup>5)</sup>では、モルタルを $50^\circ\text{C}$ 飽和NaCl溶液に浸漬した場合、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の浸透深さは同程度となると報告していることから、塩分浸透深さを測定し、外部からのアルカリ浸透と膨張量について整理した。図-7に塩分浸透深さと膨張量の関係を示す。なお、図中に示す近似直線は、フライアッシュ混和コンクリートのみを回帰したものである。フライアッシュ混和コンクリートについては塩分浸透深さと膨張量の関係に良好な相関関係が見られることから、外来アルカリ環境におけるフ

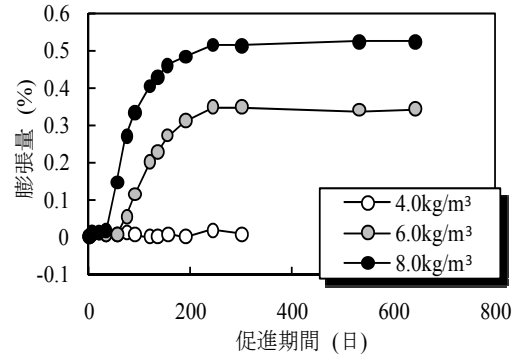


図-3 コンクリートの膨張挙動(内在アルカリ環境)

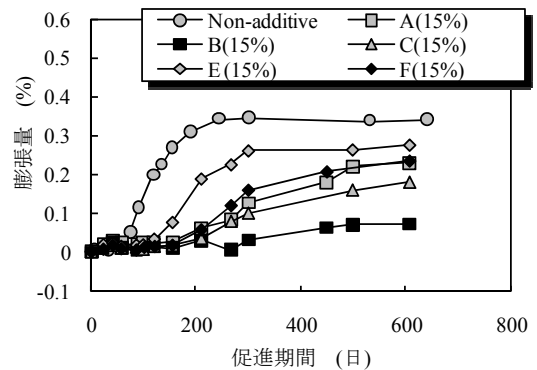


図-4 コンクリートの膨張挙動 (アルカリ総量  $6\text{kg/m}^3$ )

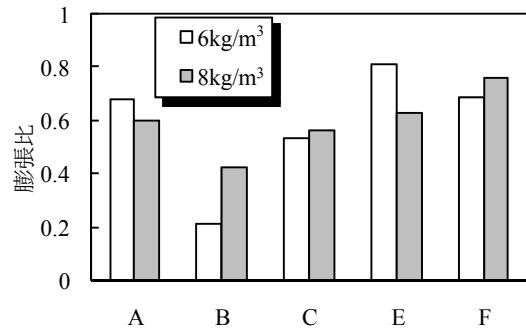


図-5 各フライアッシュの膨張比の比較

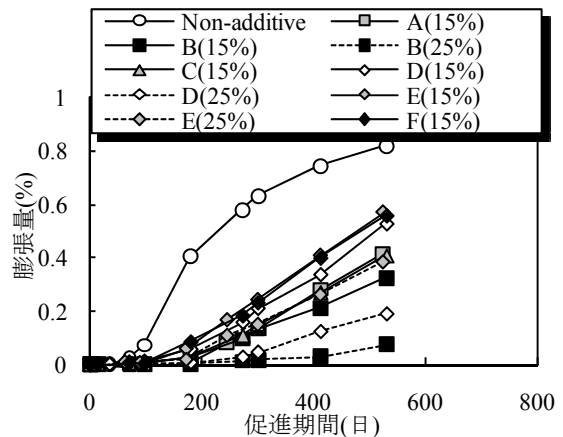


図-6 コンクリートの膨張挙動 (外来アルカリ環境)

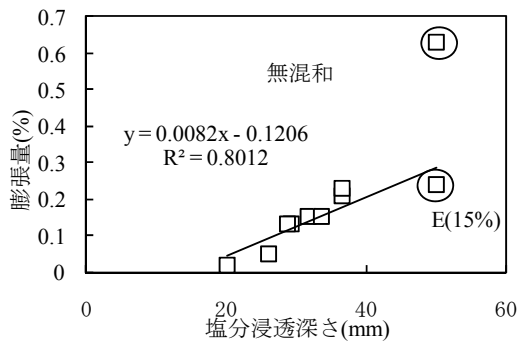


図-7 塩分浸透深さと膨張量の関係

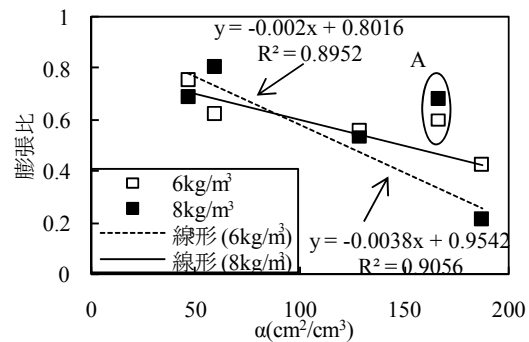


図-8  $\alpha$  と膨張比の関係 (内在アルカリ環境)

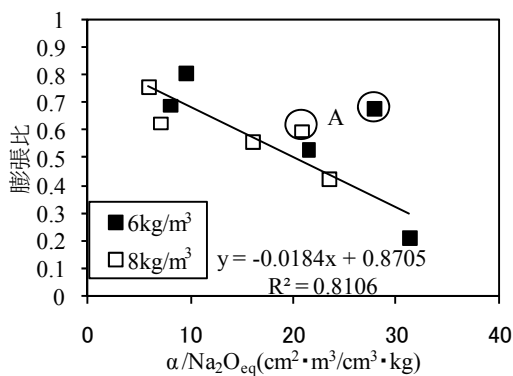


図-9  $\alpha/Na_2O_{eq}$  と膨張比の関係

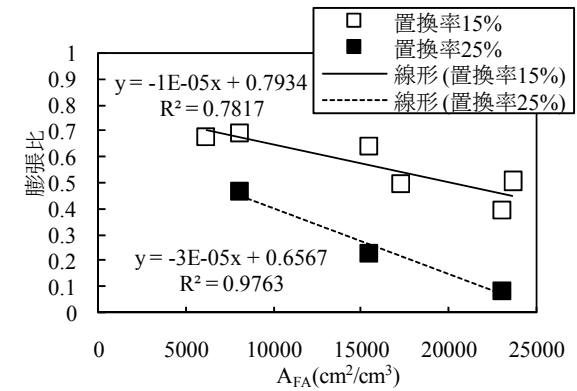


図-10  $A_{FA}$  と膨張比の関係 (外来アルカリ環境)

ライアッシュの ASR 抑制効果は、外部からのアルカリ浸透の抑制に起因すると考えられる。しかし、図に示す無混和コンクリートおよびフライアッシュ E(15%)はいずれも塩化物イオンが中心部まで浸透しているにも関わらず、異なる膨張量を示している。この理由としては、低 Ca/Si の C-S-H によるアルカリイオンの吸着の影響が考えられる。

#### 4.2 指標による抑制効果の評価

##### (1) 内在アルカリ環境

図-8 に内在アルカリ環境下における  $\alpha$  と膨張比の関係を示す。 $\alpha$  の増加に伴い膨張比が低下しており、コンクリートにおけるフライアッシュの ASR 抑制効果の評価手法として  $\alpha$  が適用可能であると考えられる。ただし、図に示すフライアッシュ A については、他のフライアッシュと比較して、 $\alpha$  に対する抑制効果が小さくなっている。これは、CaO 量が 13.8% と他のフライアッシュと比較して大きいためであると考えられる。高 CaO 含有のフライアッシュは、ポゾラン反応により生成された C-S-H の Ca/Si が低くならないため、アルカリの吸着効果が低下することが懸念されている。また、フライアッシュの ASR 抑制効果はアルカリ総量の影響を受けること、および単位アルカリ量あたりのフライアッシュの ASR 抑制効果の評価することにより、任意のアルカリ総量に対する評価ができると考えられることから  $\alpha$  を単位アルカリ総量で除した  $\alpha/Na_2O_{eq}$  により膨張比を評価した。図-9 に  $\alpha/Na_2O_{eq}$  と膨張比の関係を示す。なお、CaO 量の影響

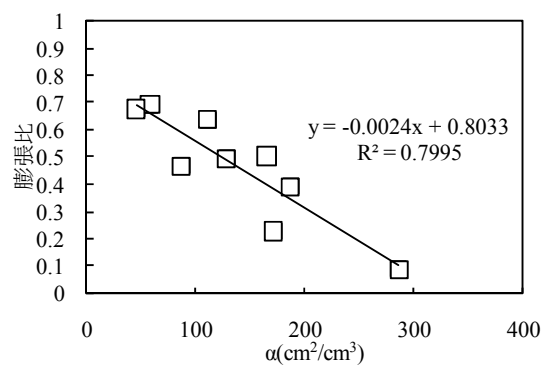


図-11  $\alpha$  と膨張比の関係 (外来アルカリ環境)

を受けていると考えられるフライアッシュ A に関しては回帰直線から除外している。相関関係がみられることから、 $\alpha/Na_2O_{eq}$  により内在アルカリ環境におけるフライアッシュの ASR 抑制効果の評価できると考えられる。

##### (2) 外来アルカリ環境

林ら<sup>6)</sup>は、ASTM C 1260(80°C 1N NaOH 浸漬)により、外来アルカリ環境におけるフライアッシュの ASR 抑制効果について検討を行った。その結果、ブレン比表面積と膨張量の間には、良好な相関関係が見られたものの、非晶質 SiO<sub>2</sub> 量を考慮し、ブレン比表面積と非晶質 SiO<sub>2</sub> 量の積により膨張量を整理したところ、相関が悪くなることから、外来アルカリ環境におけるフライアッシュの ASR 抑制効果は、比表面積の影響によるものが大きいことを報告している。

そこで、本研究においても、比表面積および非晶質 SiO<sub>2</sub> 量を考慮した  $\alpha$  により膨張比を整理した。図-10 にレーザー比表面積と膨張比の関係、また図-11 に  $\alpha$  と膨張比の関係を示す。本研究においては、比表面積および非晶質 SiO<sub>2</sub> 量を考慮した  $\alpha$  のいずれにおいても相関関係がみられ、既往の研究<sup>6)</sup>とは異なる傾向を示した。80°C 1N NaOH に浸漬した場合、フライアッシュの反応が浸漬直後に収束するため、比表面積の影響が卓越したものと考えられる。また、外来アルカリ環境においては、図-8のように、CaO 量による抑制効果の低下は見られなかった。このことから、外来アルカリ環境においては、C-S-H によるアルカリイオンの吸着よりも、緻密化による外部からのアルカリ浸透の抑制が ASR 抑制効果に影響を及ぼしていると考えられる。

### (3) 比表面積による膨張比の評価

フライアッシュの ASR 抑制効果を  $\alpha$  で評価するためにはレーザー比表面積およびガラス相の分析を要するため、実用的ではない。図-10 において相関が認められ、フライアッシュの ASR 抑制効果は、比表面積によって評価可能であると考えられることから、実用性を考慮して、ブレン比表面積( $B_{FA}$ )とフライアッシュの単位体積( $V_{FA}$ )の積により整理した。図-12 に単位アルカリ量に対する  $B_{FA} \times V_{FA}$  と内在アルカリ環境における膨張比の関係を、また図-13 に  $B_{FA} \times V_{FA}$  と外来アルカリ環境における膨張比の関係を示す。いずれも、膨張比と指標の間には相関関係が見られることから、フライアッシュの ASR 抑制効果は、ブレン比表面積により評価可能であると考えられる。ここで、両者の相関係数を比較した場合、外来アルカリ環境における相関係数の方が高いことがわかる。これは、外来アルカリ環境では、C-S-H によるアルカリの吸着効果と比較して、緻密化による外部からのアルカリ浸透の抑制が ASR 抑制効果に影響しており、フライアッシュの組成の影響よりも比表面積の影響度が大きくなったことによるものと考えられる。

## 5. 結論

本研究では、モルタル試験により提案された指標  $\alpha$  のコンクリートへの適用について、実験的に検討した。本研究より得られた知見を以下に示す。

- (1) 内在アルカリ環境において、フライアッシュの ASR 抑制効果は、単位アルカリ量に対する  $\alpha$  で、また外来アルカリ環境においては  $\alpha$  により評価できると考えられる。
- (2) 内在アルカリ環境においては、外来アルカリ環境と比較して、CaO 量の影響が顕著であった。これはフライアッシュの ASR 抑制のメカニズムがアルカリ供給環境によって異なるためであると推察された。

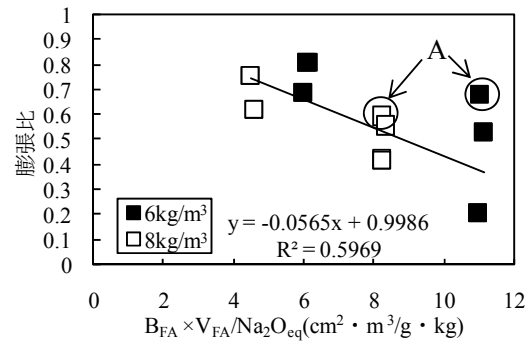


図-12 単位アルカリ量に対する  $B_{FA} \times V_{FA}$  と膨張比の関係 (内在アルカリ環境)

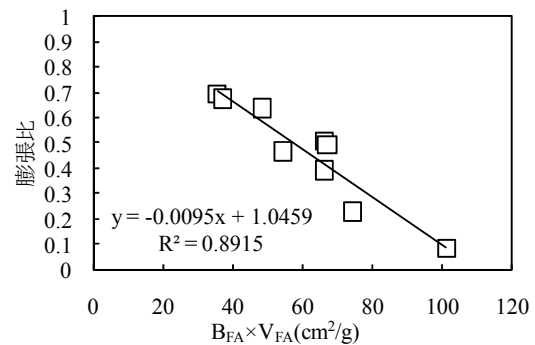


図-13  $B_{FA} \times V_{FA}$  と膨張比の関係 (外来アルカリ環境)

- (3) 実用性を考慮して、ブレン比表面積によってフライアッシュの ASR 抑制効果を評価した。アルカリ供給環境の違いによらず、ブレン比表面積により評価可能であると考えられるが、内在アルカリ環境においては、CaO 量を考慮していないため、相関係数が低くなる結果となった。

## 参考文献

- 1) 社団法人 日本コンクリート工学協会：セメント系材料・骨材研究委員会報告書，pp.3-15，2005
- 2) 相馬良太ほか：異なるアルカリ環境下におけるフライアッシュの ASR 抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.833-838，2006
- 3) 星野清一，平尾宙，山田一夫：非晶質混和材を含むセメント鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用，セメント・コンクリート論文集，No.59，pp.14-21，2005
- 4) Hong, S. H. and Glasser, F. P. : Alkali binding in cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1893-1903, 1999
- 5) 川端雄一郎：安山岩骨材の ASR 反応性およびフライアッシュ混入による膨張制御に関する研究，九州大学学位論文，pp.75-77，2007.8
- 6) 林建佑ほか：各種フライアッシュを混和したモルタルの高温高アルカリ溶液下における ASR 膨張特性，第 62 回セメント技術大会講演要旨，pp.80-81，2008