

フライアッシュの ASR 抑制機構に関する一考察

九州大学大学院 学生員 ○川端 雄一郎
九州大学大学院 正会員 濱田 秀則

九州大学大学院 フェロー 松下 博通
九州大学大学院 正会員 佐川 康貴
電源開発（株） フェロー 三宅 淳一

1. 目的

本研究はフライアッシュのアルカリシリカ反応(ASR)抑制機構を明らかにする研究の一環として、フライアッシュ中に含まれる非晶質シリカとフライアッシュの粒度分布が ASR 抑制効果に及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは JIS A 5308 に規定される普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm^3 , ブレーン比表面積 $3280\text{cm}^2/\text{g}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}=0.62\%$)を使用した。反応性骨材には、輝石安山岩(絶乾密度 2.57g/cm^3 , 吸水率 3.45% , $S_c=192\text{mmol/l}$, $R_c=67\text{mmol/l}$)を使用した。モルタルの配合は、フライアッシュ無混入のもので $W/C=45\%$ (水粉体容積比 1.58)とし、水粉体容積比一定で表-1 に示す品質の異なる 5 種類のフライアッシュをセメントに対して体積で 5, 10, 20, 30vol% 置換した。なお、レーザー比表面積については後述する。セメントの全アルカリ量が $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}=1.2\%$ となるよう NaOH 水溶液で調整した。供試体は $4\times 4\times 16\text{cm}$ の角柱供試体とした。打設後 24 時間で脱型し、脱型時の長さを基長とした。なお、測定値は試験体 3 本の平均である。

2.2 実験方法

モルタルの脱型後、温度 40°C , 相対湿度 95%以上の条件下で長さ変化を 6 ヶ月間計測した。長さ変化の測定はダイヤルゲージで行った。

2.3 フライアッシュ中のガラス相の化学成分と比表面積の算出

フライアッシュのポズラン反応性は非晶質量とその化学組成に依存する。そこで、本研究は Hubbard らの報告¹⁾を参考に、フライアッシュ中の非晶質中の化学成分を求めた。図-1 にフライアッシュ中の Mullite 量とガラス量の関係を示す。図には既往の研究より得られているデータ^{2), 3)}を併せて示している。図より、フライアッシュの Mullite 量の増加に従い、ガラス量が少なくなることがわかる。

また、小粒径を対象とした場合のブレーン値は、その測定原理となる Kozeny-Carman 式が成立しなくなり、細かな粉粒体には不適当と考えられる。また、BET 比表面積はフライアッシュの未燃炭素の影響を受ける。よって、フライアッシュの比表面積は粒度分布からの算出が適していると考えられる。図-2 にレーザー粒度分布計により測定したフライアッシュの粒度分布を示す。本研究はフライアッシュを全て球形と仮定し、粒度分布から比表面積を求めた。以後、本研究ではレーザー粒度分布計から求めた比表面積をレーザー比表面積 S_l と定義する。本研究で使用したフライアッシュのレーザー比表面積 S_l は表-1 に示している。表より、レーザー比表面積とブレーン比表面積は必ずしも対応していないことが確認できる。

表-1 フライアッシュの品質

	密度 (g/cm^3)	SiO_2 (%)	ブレーン 比表面積 (cm^2/g)	Ig.loss (%)	レーザー 比表面積 (cm^2/cm^3)
FA(A)	2.26	60.4	4070	1.3	21627
FA(B)	2.32	64.5	4510	1.5	24757
FA(C)	2.28	56.1	3440	1.7	17249
FA(D)	2.30	61.3	3910	1.6	22019
FA(E)	2.41	53.3	4100	1.0	24781

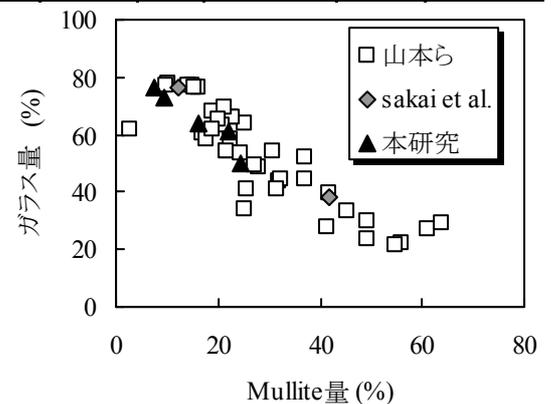


図-1 Mullite 量とガラス量の関係

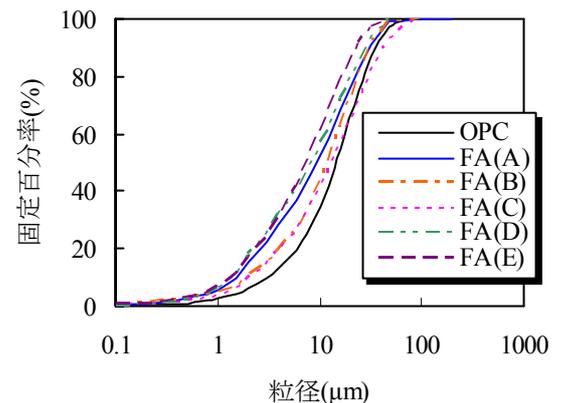


図-2 フライアッシュの粒度分布

キーワード ASR, フライアッシュ, 比表面積, 粒度分布, ガラス相, 非晶質シリカ

連絡先 〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1 TEL092-642-3271

3. 実験結果および考察

表-2 はモルタルバー法を行ったモルタルの材齢 182 日における長さ変化率を示している。フライアッシュの置換率の増加に従い、膨張率は小さくなる傾向が見られる。また、フライアッシュを低置換率で混入した場合は膨張率が大きくなる傾向が分かる。

フライアッシュの反応性は非常に緩慢であり、材齢 1 年においても反応率は 30%程度である³⁾。よって、フライアッシュのほとんどは表面反応であると考えられることから、表面積を適切に捉えることが必要である。図-3 にレーザー比表面積にモルタル中におけるフライアッシュの体積割合(V_m)を乗じたフライアッシュの総表面積($S_l \times V_m$)と無混和に対する各要因の膨張率の比($\varepsilon / \varepsilon_0$)の関係を示す。図より、フライアッシュの総表面積が大きくなるに従いフライアッシュの ASR 抑制効果は高くなるが、その影響は徐々に小さくなる。置換率が大きくなった場合、細孔溶液のアルカリに対するフライアッシュの比表面積が十分に大きく、フライアッシュの単位比表面積あたりのアルカリ吸着量が小さくなるためであると推察される。

フライアッシュによるアルカリ吸着はフライアッシュ表面に存在する遊離したシラノール基との相互作用により吸着される。また、OH⁻によるシロキサン結合の加水分解で生じるシラノール基によってもアルカリ置換が生じる。特にそれらの作用はガラス相に含まれる SiO₂ による影響が大きい。図-4 はフライアッシュの非晶質 SiO₂ 量($aSiO_2$)に V_m を乗じた総非晶質 SiO₂ 量($aSiO_2 \times V_m$)と ($\varepsilon / \varepsilon_0$) の関係を示す。フライアッシュの総非晶質 SiO₂ 量が増加するに従い、ASR 抑制効果が高くなる。フライアッシュ混和硬化体の細孔溶液の pH 低下²⁾ はフライアッシュ表面のシラノール基によるアルカリ吸着と推察される。しかし、フライアッシュに含まれる他成分による影響もあるため、今後の研究が必要である。

以上より、フライアッシュの ASR 抑制効果はフライアッシュの比表面積と非晶質相の化学成分の影響を受け、その度合は低置換率で顕著となる。フライアッシュの混和は、単位容積あたりのアルカリ吸着サイトを増加させるものと考えられ、それに伴い細孔溶液中の pH が低下し、ASR 抑制につながると推察される。よって、比表面積、非晶質 SiO₂ は ASR 抑制に対するフライアッシュの品質を定義する上で非常に重要であるといえる。特に比表面積は小粒径分の依存度が非常に大きいため、小粒径を評価したレーザー比表面積は有効であるといえる。

4. 結論

本研究はフライアッシュ混入による ASR 抑制機構を明らかにすることを目的とし、フライアッシュの比表面積およびガラス相の化学成分の違いと ASR 抑制効果との関係について論じた。

フライアッシュの置換率が小さい場合、フライアッシュの比表面積および非晶質 SiO₂ の影響を大きく受けるが、置換率の増加に伴いその影響度は小さくなる。これは、フライアッシュを混入することによりアルカリの吸着サイトが増加するためと推察される。

謝辞：本研究における XRD の測定には、九州大学中央分析センターの装置を利用した。ここに厚く御礼申し上げる。

参考文献:1) F. H. Hubbard et al.: Pulverized-fuel ash for concrete: Compositional characterization of United Kingdom PFA, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.185-198, 1985, 2) 山本武志, 金津努:フライアッシュのポゾラン反応性を評価するための促進化学試験法の検討, 電力中央研究所報告, pp.1-30, 1999, 3) Etsuo Sakai et al.: Hydration of fly ash cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp.1135-1140, 2005

表-2 材齢 182 日における膨張率

	フライアッシュ置換率 (vol%)			
	5	10	20	30
FA(A)	0.137	0.072	0.022	0.016
FA(B)	0.142	0.037	0.023	0.017
FA(C)	0.118	0.037	0.034	0.013
FA(D)	0.101	0.039	0.029	0.022
FA(E)	0.085	0.028	0.020	0.013

無混和の膨張率:0.130%

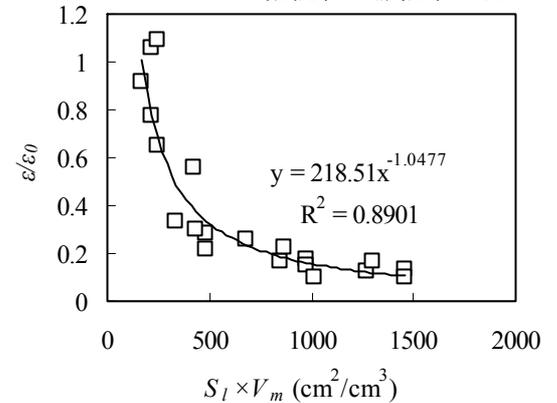


図-3 総表面積と膨張比の関係

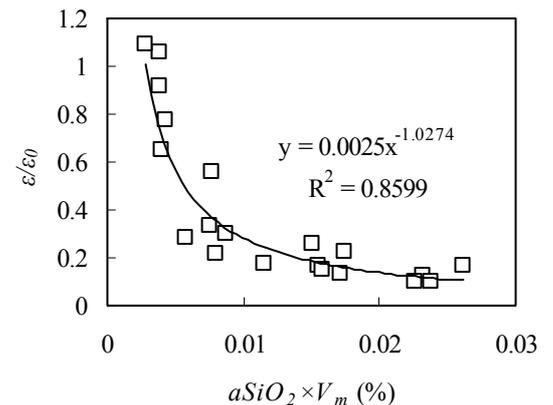


図-4 総非晶質 SiO₂ 量と膨張比の関係