

フライアッシュのアルカリシリカ反応抑制効果に関する考察

電力中央研究所 正会員 ○山本 武志

1. 目的

フライアッシュのASR抑制効果を評価する手法の検証とASR抑制メカニズムに関する考察を行う。

2. 実験概要

(1) モルタル試験およびAPI法

骨材にパイレックスガラス7740（ほうけい酸ガラス）を用いたため、混和材のASR抑制効果の評価法が示されているASTM C441を参考に普通ポルトランドセメントのアルカリ量をNaOH試薬の添加により $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}}=1.0\%$ に調整し、モルタルの湿空養生温度を 38°C とした。そして、一部のフライアッシュに対してはASTM C441に示されるOPCの体積置換率25%で混合し、抑制効果を評価したが、API法¹⁾の適用性を評価する際のモルタルバー法においては、JIS A 1146を参考にして質量置換率でフライアッシュの混合率を設定した。本研究では、一般的な環境でASRを十分に抑制できるとされている置換率20%と抑制効果が十分ではないとされる置換率10%の中間となる置換率15%とした。

(2) フライアッシュの物理化学特性

同一のボイラーから排出された5種類の原粉(LI/BA-原, MS-原, UL-原, BO-原, MO/OB-原)とそれらを気流分級装置で3種類の粒度に分級した試料(細粒:細, 中粒:中, 粗粒:粗), および同ボイラーに設置されている電気集塵機の上流から1~3段目から段別採取した3試料(1段目:WA-B, 2段目:WA-A, 3段目:WA-S)の合計23試料を用いた。フライアッシュの代表的な物理化学特性を表-1に示す。

3. ASR抑制効果の評価

(1) ASTM C441 モルタル膨張量とAPI値の関係

ASTM C441では、パイレックスガラス7740（ホウケイ酸ガラス）を骨材としてフライアッシュを体積置換率25%で混合したモルタルの材齢14日における膨張量が無混合モルタルの膨張量の25%以下となれば、ASR抑制効果が期待できるポゾランであると判定される。MS, UL, BO各々の原, 細, 中, 粗の合計12試料を用いて得られたAPI値と膨張比の関係を図-1に示す。API値が50未満となる場合は膨張比が25%以上となり、十分なASR抑制効果が得られないが、API値が50以上となるフライアッシュを混合した場合は十分な抑制効果を期待できることが明らかになった。API値が50%以下となるポゾラン反応性が低いフライアッシュを混合し、フライアッシュにASR抑制効果を期待する場合は、JIS A 6201のII種相当で妥当とされる混合率20%程度よりも高い混合率にする必要があることが明らかになった。

(2) 質量置換率15%モルタル膨張量とAPI値の関係

API値と材齢28日における膨張比の関係を図-2に示す。API値と膨張比の間には、負の線形相関が認められた。API値が約50以上となるフライアッシュを混合した場合は、膨張比が約30%以下となり、API値が高いほどASR抑制効果が高まった。前述のASTM C441による判定では、API値が50以上となるフライアッシュに対しては十分なASR抑制効果を期待できるため、セメント質量置換率20%の混合率で十分にASRの抑制効果が期待できるが、API値が50%未満となるフライアッシュは、置換率20%では十分なASR抑制効果が得られないために混合率を高める必要があると推察された。

4. フライアッシュによるASR抑制メカニズムに関する考察

(1) ASRゲル組織の形態と構成元素の比較

表-1 フライアッシュの物理・化学特性

炭種	粒度	強熱減量 (%)	SiO ₂ (%)	ガラス化率 %	ブレン値 (cm ² /g)	活性度指数 %		API (%)
						28日	91日	
LI/BA	原	5.4	63.2	56.8	4860	86	103	59.5
	細	3.5	62.8	63.6	10180	100	116	76.2
	中	3.4	64.1	59.7	4790	83	107	65.0
	粗	7.7	62.6	54.5	2570	66	82	24.5
MS	原	3.1	45.6	76.4	5510	88	107	52.6
	細	2.5	48.9	83.3	9670	98	123	86.5
	中	2.3	46.9	78.6	4600	82	108	66.9
UL	原	1.2	71.6	69.8	5540	87	99	59.9
	細	0.9	74.2	69.0	8290	95	104	69.4
	中	0.8	72.1	73.8	4760	83	96	60.7
BO	原	0.5	44.3	82.7	3810	87	97	60.3
	細	0.8	45.0	90.7	7150	109	113	79.9
	中	0.4	43.5	89.0	3760	97	109	71.3
MO/OB	原	3.7	57.7	77.2	4870	77	96	69.2
	細	4.8	54.7	82.3	8480	97	110	85.4
	中	4.4	56.1	80.5	4920	79	104	80.5
WA	粗	3.2	59.0	77.1	2730	64	80	24.6
	S	2.9	66.1	77.7	6240	91	105	75.4
	A	2.2	67.8	74.8	5040	88	99	70.3
B	2.4	67.8	71.8	3630	78	94	45.0	

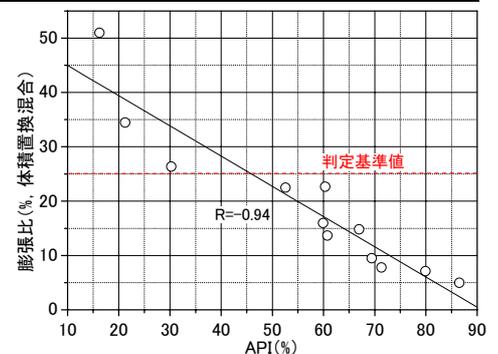


図-1 ASTM C441によるASR抑制効果の判定結果とAPI値の関係（材齢14日）

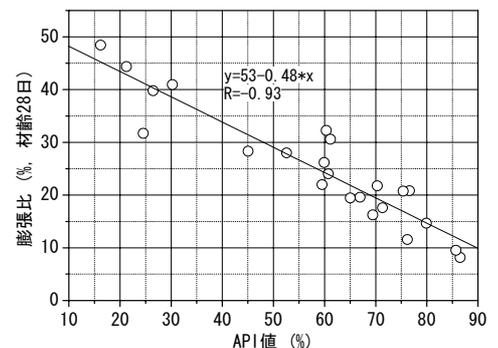


図-2 API値とASR抑制効果の関係

キーワード フライアッシュ, ASR, ポゾラン反応, API, 反応性

連絡先 〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646 (財) 電力中央研究所 TEL 04-7182-1181

FE-SEMによるゲルの形態観察および同装置付属のEDXによる構成元素分析を行い、フライアッシュ混合の有無によるASRゲルの形態および組成の変化を評価した。膨張量測定終了後にUL-細を混合したモルタルとフライアッシュ無混合モルタルから採取した試料片を分析対象とした。骨材に接して形成されたASRゲルは、フライアッシュの混合の有無に関わらず平滑な破断面を形成することを確認した(写真-1)。そして、ASRゲルの主要構成元素はフライアッシュの混合の有無によらずSi, Na, Kであり、ASRゲル背面の骨材はNa, Kを殆ど含まないことを確認した。また、骨材に密着しているが、ASRゲルとは異なり厚さが5~10nm程度の微細な鱗状の形態となる結晶が認められた(写真-2)。その鱗状結晶の主要構成元素はSi, Caであるため、C-S-Hであると判断した。一方で、同試料内で骨材から離れた位置に生成したC-S-Hは直径が30nm程度の柱状および粒状結晶であり、骨材に密着したC-S-Hとは異なる形態を示した(写真-3)。そして、その主要構成元素は骨材に密着したC-S-Hに比べてCa/Si比が高まる傾向が認められた。

(2) ポゾラン反応によるpHの低下

API法における懸濁液は、液相量が多いためモルタルおよびコンクリート中の細孔溶液に比べて Ca^{2+} 濃度が高まるなど、細孔溶液を模擬したものではないが、フライアッシュのポゾラン反応に伴う各イオン濃度の変化の傾向を示していると考えられる。API法の懸濁液中の OH^- 濃度に支配されるpHとモルタルバーの膨張比の関係を図-3に示す。LI/BA-原, 細, 中, 粗の4試料を除いた19種類のフライアッシュを対象とした場合は実線に近似され、懸濁液のpHが低くなるフライアッシュほど低膨張比となり、ASR抑制効果が高まる傾向が認められた。また、フライアッシュLI/BAの4試料のみを対象とした場合は、相関係数0.99となる線形相関を示し、同様に低pHとなるフライアッシュほどASR抑制効果に優れる傾向が認められた。

(3) ASR抑制メカニズム

内川²⁾は、溶液のpHが9以上の範囲では、シリカの溶解度が急激に上昇し、溶解したシリカが $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ の形態でイオン化するため、溶解していない固相のシリカの表面に膜を形成せずに液相に放出されるため、液相に向けて溶解し続けることになり、pHが約12となるコンクリート中では、ASRが進行しやすいとした。そして、内川³⁾はパイレックスガラスの反応量とモルタル膨張量には正の線形相関があることを示した。また、フライアッシュのポゾラン反応の進行に伴い、モルタルおよびコンクリート中の細孔溶液のpH低下と Na^+ および K^+ の濃度が低下することが知られており、これらの知見を総合するとフライアッシュがもたらすASR抑制メカニズムは以下のように考えられる。

- ・ フライアッシュの混合によりポゾラン反応の進行に伴ってコンクリート中のpHの低下が進行し、骨材からシリカを溶解させる OH^- 量が減少する。そして、 Na^+ , K^+ もポゾラン反応相に吸着するために細孔溶液中の濃度が低下する。
- ・ フライアッシュを混合した場合は無混合の場合に比べてASRに関与する Na^+ , K^+ および OH^- 量が減少するため、ASRの反応量が減少する。そのため、ASRゲル生成量が少なくなり、ASR抑制効果もたらされる。

5. まとめ

- ① API値が50%以上となるフライアッシュであればセメント置換率20%の使用で十分なASR抑制効果を得られるが、API値が50%に満たないフライアッシュはセメント置換率を20%以上とする必要があると考えられた。
- ② フライアッシュの混合の有無によるASRゲルの形態および主要構成元素構成比に変化が生じないことが明らかになった。フライアッシュのポゾラン反応の進行に伴い、モルタルおよびコンクリート中の細孔溶液のpHが低下することでASRゲル生成量がフライアッシュ無混合の場合に比べて低下するため、フライアッシュによるASR抑制効果が得られると考えられた。

参考文献

- 1) 山本, 金津: フライアッシュのポゾラン反応性とアルカリシリカ反応抑制効果に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 22, No. 2, 2000.
- 2) 内川: アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張機構について, アルカリ骨材反応のメカニズムに関する研究討論会報告, (社)日本コンクリート工学協会, pp. 37-47, 1990.
- 3) 内川, 羽原: アルカリ反応性骨材を含有する各種セメントモルタルの硬化体組織と膨張性の関係, セメント技術年報, Vol. 41, pp. 391-394, 1987.

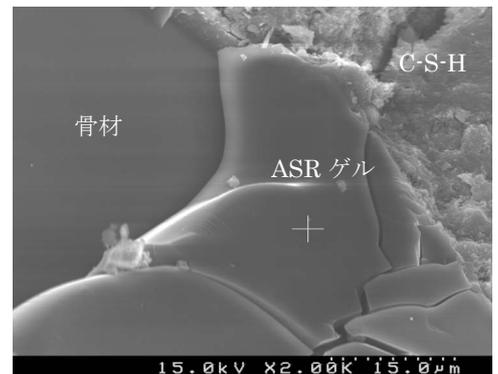


写真-1 ASRゲル

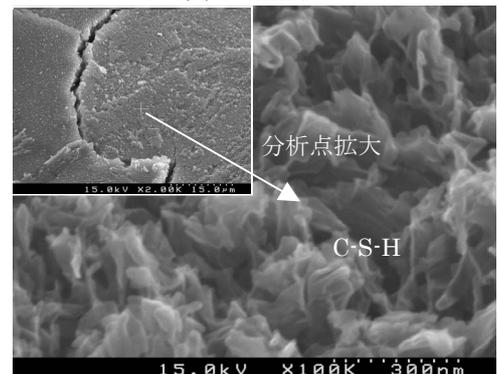


写真-2 骨材上面に密着したC-S-H

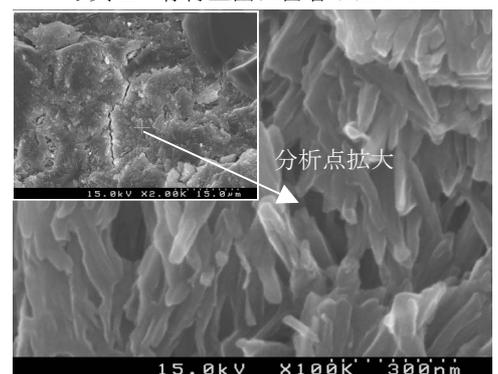


写真-3 骨材から離れた位置のC-S-H

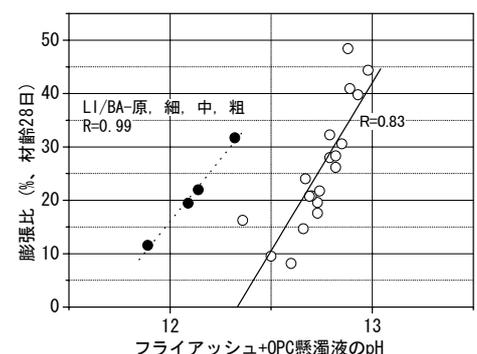


図-3 API法懸濁液のpHと膨張比の関係