

フライアッシュによるアルカリ骨材反応の 膨張抑制効果とそのメカニズム

EFFECT OF FLY ASH IN CONTROLLING EXPANSION DUE TO ALKALI- AGGREGATE REACTION AND ITS MECHANISM

長瀧重義*・大賀宏行**・井上 毅***

By Shigeyoshi NAGATAKI, Hiroyuki OHGA and Takeshi INOUE

It is confirmed that excessive expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction can be controlled by the use of fly ash as an admixture, but the mechanism of the control is not clarified yet.

In this paper, using eight fly ashes with different alkali content, the deformation of Pyrex mortars containing these fly ashes is studied under the accelerated condition and the influences of chemical and physical properties of fly ash on expansion of the mortar are evaluated. Furthermore, the reactivity of Pyrex as an aggregate in mortar bar is also investigated by measuring the dissolved content of boron in mortar and the influence of the reactivity on the expansion is studied.

The expansion of mortar depends largely on the type and the replacement ratio of fly ash. Alkali content of fly ash has little correlation with the expansion. The expansion may depend on not only the reactivity of Pyrex but also the stiffness of the mortar. The expansion correlates the reactivity of fly ash in alkali solution. Control of the expansion due to alkali-aggregate reaction can be evaluated by the proposed index using amorphous SiO_2 content, mean diameter and the replacement ratio of fly ash.

Keywords: alkali-aggregate reaction, fly ash, reactivity of Pyrex, amorphous SiO_2 content, mean diameter of fly ash

1. ま え が き

アルカリ骨材反応に関する研究は、わが国では1980年代後半から盛んに行われ始め、これらの研究成果より、アルカリ骨材反応のメカニズムが解明され、またこれらに対する抑制策についても種々の方法が提案されている¹⁾。その代表的な方法の1つに、各種の混和材による抑制方法がある。種々の混和材の中で、フライアッシュは、火力発電所より産出される産業副産物で、すでにコンクリート用材料として広く使用されており、アルカリ骨材反応の膨張抑制効果があることも明らかにされている²⁾。しかしながら、フライアッシュは一定の品質を保つことができないため、種類によって膨張抑制効果が異なり、また少量の混入率ではフライアッシュを使用しない場合よりも膨張を助長するという結果も報告されている³⁾。フライアッシュによるアルカリ骨材反応の抑制メカニズムについては、①フライアッシュの混和によるセ

メント中のアルカリ量の減少効果、②フライアッシュ自身のアルカリとの反応によって骨材の反応が低減されるという2つの原因が考えられているが、これらを明確に裏付ける結果はいまだ得られていない⁴⁾。

本研究はフライアッシュによるアルカリ骨材反応膨張抑制メカニズムを解明するため、数種のフライアッシュを用いてモルタルバーを作製し、フライアッシュの種類および置換率の相違によるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果の違いを検討するとともに、これら抑制効果の相違を明らかにするために、各フライアッシュの物理的および化学的性質を調べ、それらがアルカリ骨材反応に及ぼす影響について検討した。さらに、これらの検討に基づいてフライアッシュの混和による膨張抑制効果を合理的かつ簡易に推定する方法を提唱し、検討を加えた。

2. 実験概要

(1) 使用材料

セメントはフライアッシュ等の鉱物質微粉末を含まない普通ポルトランドセメント（研究用セメント）を用いた。反応性骨材には反応性のきわめて高いバ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（ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 量）の異なる8種類を用いた。また、比較材料としてフ

* 正会員 工博 東京工業大学教授 工学部土木工学科
(〒152 目黒区大岡山2-12-1)

** 正会員 工修 東京工業大学助手 工学部土木工学科
(同上)

*** 正会員 工修 東京工業大学教務職員 工学部土木工学科
(同上)

Table 1 Chemical Compositions of Materials (%).

Fly Ash	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
A	3.12	55.7	25.1	6.1	2.6	2.2	0.76	1.3	1.5	1.2	—	2.3
B	2.54	66.0	24.2	3.2	1.4	0.38	0.06	1.4	0.32	0.28	—	0.50
C	5.09	61.1	20.4	5.7	2.0	1.5	0.78	0.96	0.66	1.5	—	1.7
D	3.08	51.4	20.3	16.4	3.6	1.6	0.77	0.85	0.43	1.2	—	1.2
E	4.78	68.3	16.2	3.4	2.8	0.84	0.63	0.86	0.61	1.5	—	1.6
F	5.78	46.3	32.0	6.2	3.8	1.8	0.46	1.6	0.52	0.87	—	1.1
G	0.91	57.1	25.1	6.2	3.4	1.6	0.30	1.3	2.1	1.7	—	3.2
H	3.04	62.0	21.0	4.9	1.9	1.8	0.58	0.90	1.1	2.5	—	2.8
Pyrex	1.54	80.5	2.3	0.05	0.05	0.02	—	—	3.7	0.06	12.7	3.8
Cement	0.8	22.0	4.9	2.7	64.5	2.2	2.2	—	0.20	0.63	—	0.62

ライアッシュのほかにシリカフェーム、バイレックスガラスを微粉末化したもの（45 μm 以下：非晶質シリカ微粉末⁵⁾）および結晶質シリカ微粉末（15~20 μm）も使用した。練りませ水には蒸留水を使用した。Table 1 にセメント、フライアッシュおよびバイレックスガラスの化学組成を示す。

(2) モルタルバーによる膨張量の測定

モルタルバーの作製および膨張量の測定は建設省暫定案に準じて行った。セメントのアルカリ量 (Na₂Oeq 量) は 1.2% (混和材を用いた場合もセメント量に対して 1.2%) となるように NaOH を添加した。また、膨張量の測定時にモルタルバーの重量も測定した。

(3) 細孔溶液中の水酸イオン (OH⁻) 濃度の測定

細孔溶液中の OH⁻ 濃度の測定はペーストおよびモルタルの 2 種類について行った。供試体は φ5×10 cm の円柱形とし、モルタル供試体の配合および養生方法等はすべて膨張量試験と同一とし、ペースト供試体の配合は、モルタルのペースト部分の配合とした。細孔溶液の採取は、高圧抽出法により行い、採取した細孔溶液を 50 倍に希釈し、溶液中の OH⁻ 濃度を pH メーターにより測定した。

(4) バイレックスガラス骨材の反応率の測定

供試体の形状、寸法、配合および養生方法等はすべて膨張量試験と同一とした。所定の材令に達した後、供試体の一部を切断、粉砕し、さらに 6 N の塩酸により、ペースト部分を溶解し、その溶液の上澄み液中のホウ素 (バイレックスガラスが反応するとホウ素を放出する) を ICP (高周波プラズマ分光分析) により定量し、試料 (バイレックスガラス) 中の全ホウ素量に対する比をバイレックスガラスの反応率として求めた⁶⁾。

(5) フライアッシュのアルカリ溶液浸漬試験

フライアッシュのアルカリ反応性を調べるため、アルカリ溶液中にフライアッシュを浸漬し、アルカリ溶液との反応によって放出されるフライアッシュ中のアルカリ

イオン濃度の経時変化を測定した。アルカリ溶液は、実際の細孔溶液のアルカリ濃度に近い値 (NaOH 0.5 mol/l + Ca(OH)₂ 0.5 mol/l) とし、フライアッシュおよびアルカリ溶液を固液比: 0.3 (重量比) で密閉容器に入れ、十分に攪拌した後、養生温度 40°C 下で保存し、溶液中に放出される K⁺ 濃度をイオンクロマトグラフを用いて測定した。

(6) フライアッシュを混和したセメントペーストの水和率の測定

フライアッシュの混和による水和の変化を調べるため、材令 56 日におけるペーストの結合水量を測定した。試料が所定の材令に達した後、アセトンに浸漬して水和を停止し、その後試料を乾燥させ、105°C から 900°C 間に損失した水量を結合水量 (105°C に乾燥したときの試料の重量に対する量) として求めた。

(7) フライアッシュの非晶質成分量およびフライアッシュの平均粒径の測定

フライアッシュ中の各非晶質成分量は、粉末 X 線回折法 (内部標準法) により、各結晶質成分量を定量し、次式により求めた。

各非晶質成分量 = 各化学成分量 - 各結晶質成分量 (%)

また、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粒度曲線 (通過体積百分率) における 50% にあたる粒径を平均粒径とした。

3. モルタルバーの膨張特性

(1) フライアッシュの種類による膨張抑制効果の相違

フライアッシュは発電所および採取時期によって、物理的および化学的性質が異なるため、アルカリ骨材反応による膨張抑制効果も相違すると考えられる。Fig. 1 にバイレックスガラスを反応性骨材として使用し、8 種類のフライアッシュをそれぞれ置換率 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

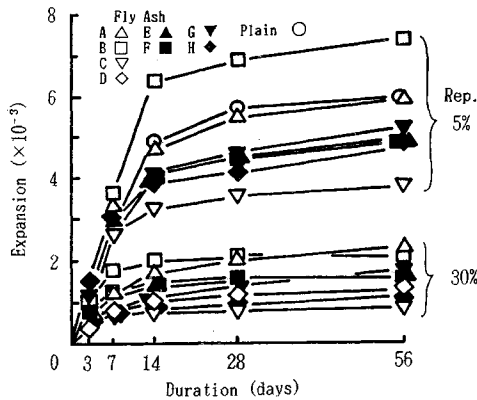


Fig. 1 Expansion of Mortar Bar with Fly Ash.

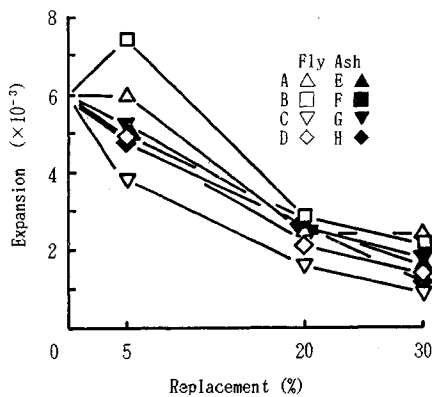


Fig. 2 Replacement of Fly Ash and Expansion of Mortar Bar.

す。反応性の高いパイレックスガラスを骨材として用いたために、どの供試体においても膨張量は材令56日ではほぼ一定となる傾向がみられる。フライアッシュの種類によって同一置換率でも膨張量に差がみられる。特に、置換率の小さい5%の場合、その差が大きいことがわかる。

Fig. 2には膨張量がほぼ一定となった材令56日における各フライアッシュの置換率と膨張量との関係を示す。置換率が5%の場合、フライアッシュの種類により無混和よりも膨張量が大きくなるもの(フライアッシュB)、同等のもの(フライアッシュA)および低減するもの(フライアッシュC, D, E, F, GおよびH)に分かれる。しかし、置換率が増加するに従い、各フライアッシュ間の膨張量の差は小さくなり、置換率20%以上では、どのフライアッシュを使用した場合にも膨張抑制効果は高くなっている。このことから、フライアッシュの種類による膨張量の相違は5%程度の低置換率の場合に大いに影響を受けるものと考えられる。

(2) 他の混和材との比較

Fig. 3にフライアッシュA, B, Cおよびその他の混

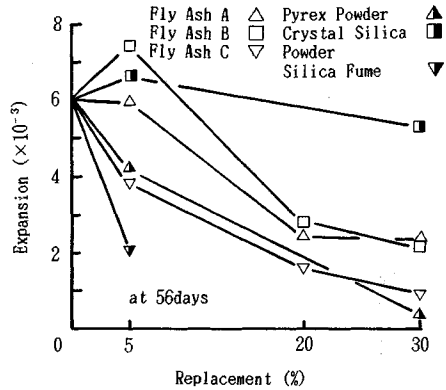


Fig. 3 Replacement of Admixture and Expansion of Mortar Bar.

和材を使用した場合の材令56日における各混和材の置換率と膨張量との関係を示す。シリカフームを置換率5%で混和した場合、フライアッシュCを置換率20%混和した場合と同等の抑制効果がみられる。また、同一シリカ質混和材でもパイレックスガラス微粉末(非晶質シリカ微粉末)と結晶質シリカ微粉末では同一置換率において膨張量にかなりの相違がみられる。置換率5%では、パイレックスガラス微粉末はフライアッシュCと同等の膨張抑制効果があるのに対し、結晶質シリカ微粉末の場合、逆にフライアッシュBと同じように膨張抑制効果はみられず、無混和よりも膨張量は若干大きくなっている。置換率が30%に増加すると、パイレックスガラス微粉末の場合、フライアッシュよりも抑制効果が大きくなるのに対し、結晶質シリカ微粉末の場合、置換率30%でさえ、膨張抑制効果はほとんどみられない。

以上のように混和材の種類によって膨張量に差が生ずるのは、単に混和材の置換混和によってセメントのアルカリ量が低減するためだけではなく、混和材自身がアルカリと反応し、その反応性が種類によって相違するためであると考えられる。

4. モルタルバーの重量変化

(1) 重量増加量の経時変化

アルカリ骨材反応による膨張は水分を必要とするため、供試体の吸水量と関係があると考えられる。Fig. 4に各種の混和材を用いたモルタルバーの重量増加量(脱型時の供試体の重量を基準とした重量増加率)の経時変化を示す。同一混和材では置換率の高い方が同一材令において、重量増加量は小さくなる傾向がみられる。これは混和材の混入により組織が緻密化され、供試体への水分の供給が抑制されること、混和材の使用によりセメントの水和が変化すること、あるいはパイレックスガラス骨材の反応が異なること等が考えられる。

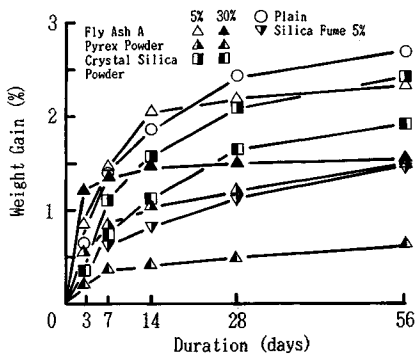


Fig. 4 Weight Gain of Mortar Bar.

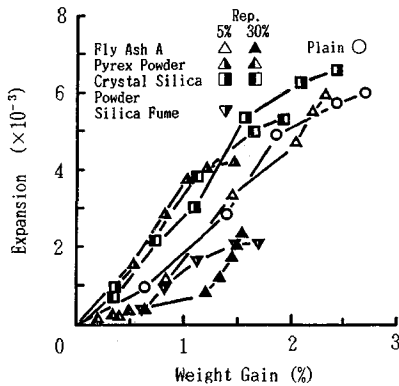


Fig. 5 Weight Gain and Expansion of Mortar Bar.

(2) 重量増加量と膨張量との関係

Fig. 5 にモルタルバーの重量増加量と膨張量との関係を示す。重量増加量が小さい範囲では、その増加量はほとんどセメントの水和反応による水分の吸収によるものであると考えられるため、曲線の傾きは小さい。その後骨材との反応が始まると、重量の増加とともに膨張量も増加し、曲線の傾きはしだいに大きくなる。しかし、ある重量増加量以上になると、骨材との反応も徐々に小さくなるため、再び曲線の傾きは小さくなると思われる。

5. 細孔溶液中の OH⁻ 濃度の変化

(1) フライアッシュの混和による OH⁻ 濃度の変化

アルカリ骨材反応は細孔溶液中のアルカリ成分と骨材中の非晶質シリカとの反応であるため、細孔溶液中のアルカリイオン濃度（あるいは OH⁻ 濃度）の変化を調べることは、アルカリ骨材反応の進行の程度を知る指標となる⁷⁾。Fig. 6 に膨張抑制効果の異なる3種のフライアッシュ A, B, C, 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それぞれ置換率 5% および 30% で混和したセメントペーストの細孔溶液中の OH⁻ 濃度の経時変化を示す。同一置換率では結晶質シリカ微粉末の場

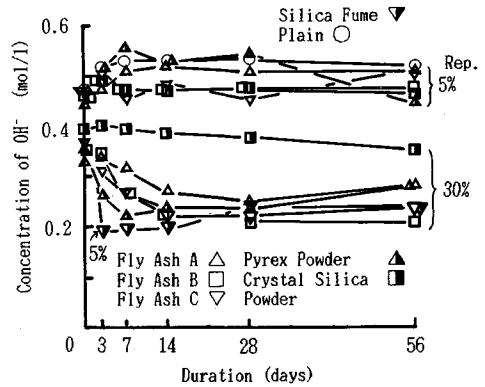


Fig. 6 Concentration of OH⁻ in Pore Solution of Paste.

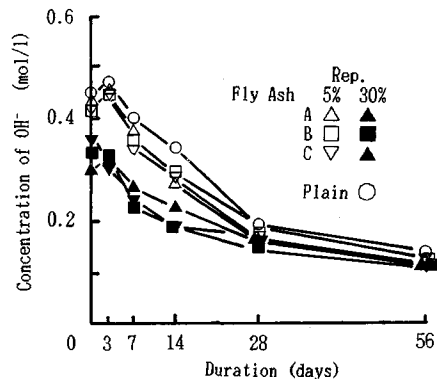


Fig. 7 Concentration of OH⁻ in Pore Solution of Pyrex Mortar.

合を除いては混和材の種類による OH⁻ 濃度に明瞭な差はないが、置換率の違いによって差がみられる。置換率 5% の場合、無混和の場合と同様に、材令 7 日まで OH⁻ 濃度は若干増加し、その後はほぼ一定値を示している。これに対して置換率 30% の場合、結晶質シリカ微粉末以外の混和材において材令初期より OH⁻ 濃度は徐々に減少し、材令 28 日でほぼ一定となっている。一方、ほとんど反応性のない結晶質シリカ微粉末の場合、置換率 5% および 30% においても材令初期より OH⁻ 濃度にはほとんど変化はみられない。このように混和材の反応性の違いにより OH⁻ 濃度の経時変化に差が生ずることが認められた。同様にして、パイレックスガラスを骨材として使用したモルタルの場合について各供試体の細孔溶液中における OH⁻ 濃度の経時変化を示したものを Fig. 7 に示す。この場合も同一置換率におけるフライアッシュの種類による OH⁻ 濃度にはほとんど差はみられないが、置換率の違いによって差がみられ、またその差はペーストの場合とは傾向が大きく異なっている。置換率が 5% の場合、反応性骨材を含まないペースト供試体では OH⁻ 濃度の減少はみられなかったが、パイ

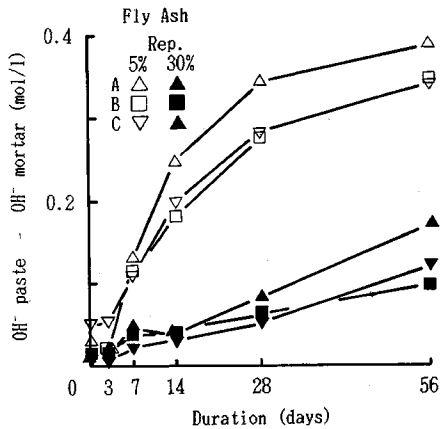


Fig. 8 Reduction of OH⁻ Concentration by Pyrex Aggregate.

レックスモルタルの場合、材令3日以降、OH⁻濃度は急激に減少している。置換率30%の場合も、OH⁻濃度は減少しているものの、置換率5%ほどの減少量はみられず、材令28日以降では、置換率5%と30%ではほぼ同一のOH⁻濃度となっている。

(2) アルカリ骨材反応による OH⁻ 濃度の減少

Fig. 6 および Fig. 7 から反応性骨材であるパイレックスガラスの有無により、OH⁻濃度の経時変化に大きい差の生ずることが認められた。また、同一材令におけるペーストの細孔溶液中のOH⁻濃度からモルタルの細孔溶液中のOH⁻濃度を差し引いたものを反応性骨材であるパイレックスガラスの反応によるOH⁻濃度の減少量であると考え、Fig. 8 にその減少量の経時変化をフライアッシュ A, B および C を5% および30% で置換した場合について示す。置換率5%の場合、OH⁻濃度の減少量が同一材令で置換率30%よりも大きくなっている。このことは、置換率5%の場合、ペーストの細孔溶液中のOH⁻濃度は材令が経過してもほとんど減少がみられないことから、パイレックスガラスの反応によるOH⁻濃度の減少効果が高いことを示している。一方、置換率30%の場合、ペーストにおいてもOH⁻濃度の減少がみられることから、パイレックスガラスの反応によるOH⁻濃度の減少よりもフライアッシュの反応による減少効果が高いことを示している。

6. パイレックスガラス骨材の反応率と膨張量

(1) 反応率の経時変化

前章までは供試体の重量変化率および細孔溶液中のOH⁻濃度の変化などペースト部分の組織の変化について述べた。しかし、アルカリ骨材反応は骨材とアルカリとの反応であるため、骨材以外の硬化体組織の変化だけでなく、骨材自身の変化についても検討する必要がある

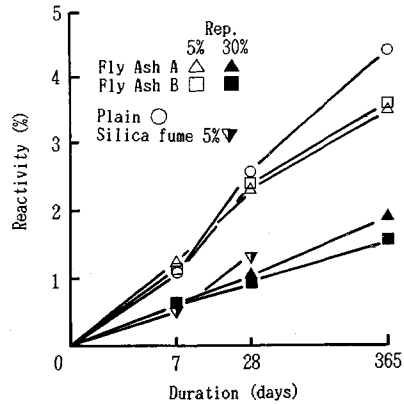


Fig. 9 Reactivity of Pyrex Aggregate in Mortar Bar.

と考えられる。そこで本章ではパイレックスガラス骨材の反応特性がアルカリ骨材反応に及ぼす影響について検討を行う。Fig. 9 にフライアッシュ A, B およびその他の混和材を用いたモルタル中のパイレックスガラスの反応率の経時変化を示す。いずれの混和材においてもパイレックスガラスの反応率は材令とともに増加している。フライアッシュの場合、種類による反応率の差はほとんどみられない。しかし、置換率5%と30%の場合、同一材令における反応率は、置換率の高い方が小さくなっている。このことより、フライアッシュがアルカリと反応することによって、パイレックスガラスの反応の一部を負担する量はフライアッシュの置換率が高いほど大きくなると考えられる。

(2) 反応率と重量増加量との関係

Fig. 10 にパイレックスガラス骨材の反応率とパイレックスガラスモルタルの重量増加量との関係を示す。混和材の種類に関係なく、同一反応率ではほぼ同一重量増加量となっている。また、材令が経つにつれ、曲線の傾きは若干小さくなる傾向がみられる。これは、パイレ

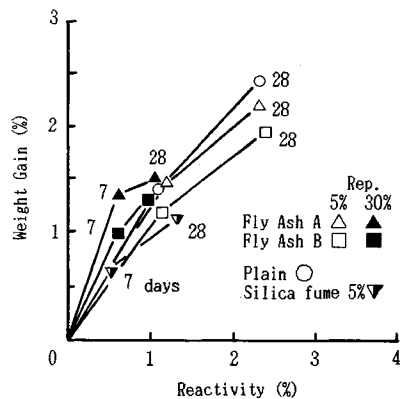


Fig. 10 Reactivity of Pyrex Aggregate and Weight Gain of Mortar Bar.

クスガラス骨材の反応が水分の吸収と同時に起こらず、時間的に遅れて反応するため、吸水による重量増加が減少しても、その後も反応はしばらくの間継続しているためと考えられる。

(3) 反応率とパイレックスガラス骨材による OH⁻ 濃度の減少量との関係

Fig. 11 に前章の結果より得たパイレックスガラス骨材の反応による OH⁻ 濃度の減少量 [(ペーストの OH⁻ 濃度) - (モルタルの OH⁻ 濃度)] と反応率との関係を示す。反応率が増加すると、OH⁻ 濃度減少量も増加していることから、パイレックスガラスの反応によって OH⁻ 濃度が減少していると考えられる。また、同一フライアッシュでは、置換率が増加すると、反応率および OH⁻ 濃度減少量は小さくなっていることから、フライアッシュの反応により、その分だけパイレックスガラスの反応量が減少していると考えられる。

(4) 反応率と膨張量との関係

Fig. 12 にフライアッシュおよび各種混和材を使用したモルタルバーの膨張量とパイレックスガラスの反応率との関係を示す。反応率が高くなると、膨張量も大きく

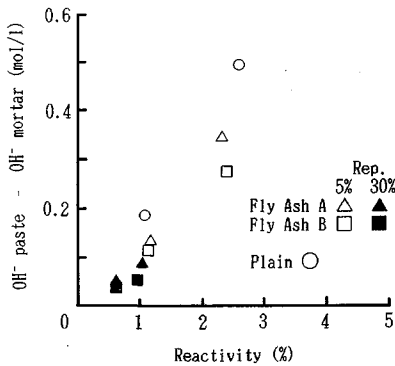


Fig. 11 Reactivity and Reduction of OH⁻ Concentration in Pore Solution by Pyrex Aggregate.

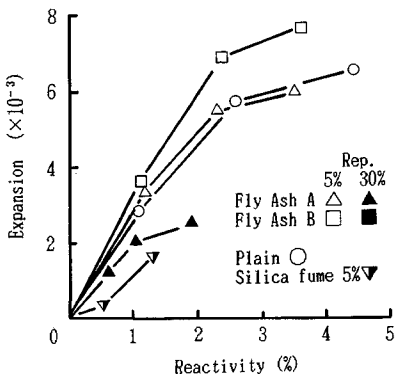


Fig. 12 Reactivity of Pyrex Aggregate and Expansion of Mortar Bar.

なるが、同一反応率でも供試体の種類により膨張量は異なっている。フライアッシュを混和した場合、たとえばフライアッシュ A の場合についてみると、置換率 5% および 30% を比較すると、同一反応率では、置換率 30% の方が膨張量は小さくなっている。この原因の 1 つとして硬化体組織の剛性の違いが考えられる。同一反応率に達する材令が、置換率 5% と 30% ではそれぞれ異なり、反応率が 1% に達する材令はそれぞれ 7 日と 14 日となるため、両者の剛性に差が生じていると考えられる。そこで剛性の指標として強度を用い、両者の強度を標準モルタル (W/C=50%, S/C=2.25, 豊浦標準砂 + 相馬砂) を用いて比較したところ、置換率 5% の場合、材令 7 日で圧縮強度 311 kgf/cm²、置換率 30% の場合、材令 14 日で 353 kgf/cm² であり置換率 5% の方が 30% よりも間接的に硬化体組織の剛性が低いと考えられる。

7. フライアッシュの反応性がアルカリ骨材反応に及ぼす影響

(1) フライアッシュの置換率によるベシマム効果について

フライアッシュ B および結晶質シリカ微粉末を用いた場合、置換率 5% においてモルタルバーの膨張量が無混和よりも大きくなる、いわゆるベシマム効果がみられた。フライアッシュの置換率によるベシマム効果については微粉末効果等が原因とされているが、本研究では微粉末効果による置換率のベシマム効果の原因を調べるため、Fig. 13 に示すようにモルタルバーの膨張量がほぼ一定となる材令 56 日における各フライアッシュおよび結晶質シリカ微粉末を混和したセメントペーストの水和率 (強熱減量) と置換率との関係を求めた。置換率によって水和率は相違し、フライアッシュ B の場合、置換率 10% で、フライアッシュ C および結晶質シリカ微粉末

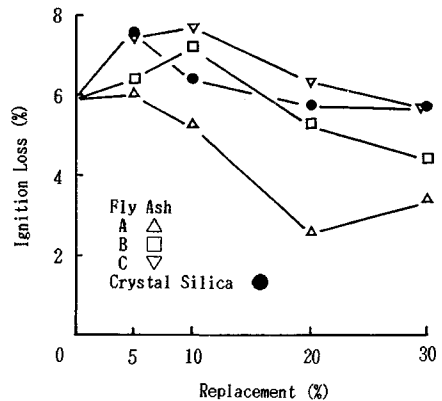


Fig. 13 Replacement of Fly Ash and Ignition Loss of Paste.

の場合、置換率5%でそれぞれ水和率が最大となる結果が得られた。これはフライアッシュの置換混和によってセメント量が減少し、水和率は減少するが、逆にフライアッシュ混和による微粉末効果によって水和が促進されるという関係から、本結果では図のように置換率が5%~10%でベシマムが生じたと考えられる。しかしながら、置換率によるベシマム効果は単に微粉末効果によるものだけでなく、混和材によるゲルの組成の変化、硬化体組織の変化などが考えられるため、この点については今後検討する必要がある。

(2) アルカリ反応性に関するフライアッシュの諸性質

これまでの結果から、フライアッシュの混和によるアルカリ骨材反応の膨張抑制は、置換混和による単なるセメント中のアルカリ量の低減効果だけではなく、特に置換率が低い場合、フライアッシュ自身が細孔溶液中のアルカリ成分と反応することによる抑制効果が大きであるとされる。そこで、フライアッシュの反応性の大きさを示す物理的および化学的性質を調べ、それらの性質が膨張量に及ぼす効果について検討した。本研究で用いた8種のフライアッシュはそれぞれアルカリ量(Na₂Oeq量)は0.5~3.2%と異なっている。Fig. 14にフライアッシュのNa₂Oeq量と膨張量との関係を各材令ごとに示す。既往の研究ではフライアッシュのNa₂Oeq量が高いほど、同一材令では膨張量は大きくなる⁹⁾、あるいはフライアッシュのNa₂Oeq量には膨張量は必ずしも関係しない⁹⁾等、Na₂Oeq量に関しては不明な点が多い。一般にNa₂Oeq量が高いほど同一材令では膨張量は比例して大きくなると考えられるが、図に示したように、Na₂Oeq量と膨張量はほとんど相関がみられない。これはセメントよりもNa₂Oeq含有量が高いフライアッシュを混和するとNa₂Oeq量は無混和の場合よりも多くなり、置換率が増加すると全体としてのNa₂Oeq量はさらに多くなるが、逆に膨張量は置換率の増加とともに減少するということから、フライアッシュのNa₂Oeq量だけでは膨張量を検討することはできないと考えられる。そこでNa₂Oeq量以外にフライアッシュの反応性を示す性質を調べるため、Fig. 15に示すようにフライアッシュA、BおよびCを2.(5)に示したアルカリ溶液中に浸漬し、フライアッシュがアルカリとの反応によって溶出するK⁺濃度の経時変化を測定した。一般にガラス質材料の場合、アルカリ環境下では反応性が高いほどアルカリの溶出量が多いことが知られており¹⁰⁾、図のように膨張量試験で膨張抑制効果の高いフライアッシュCのK⁺溶出量は同一材令において、膨張抑制効果の低いフライアッシュBよりも多いことから、反応性が高いと考えられる。フライアッシュのアルカリとの反応は、フライアッ

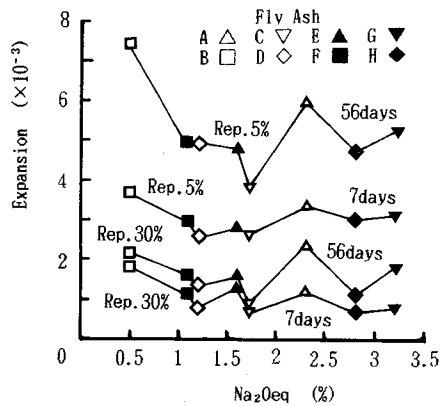


Fig. 14 Na₂Oeq in Fly Ash and Expansion of Mortar Bar.

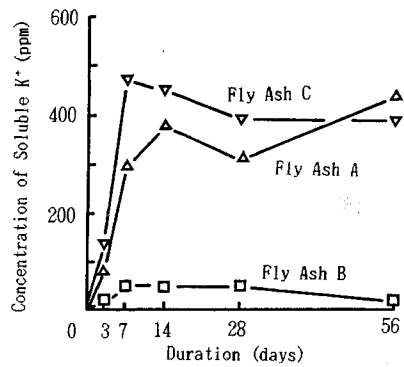


Fig. 15 Concentration of Soluble K⁺ in Fly Ash Immersed in Alkali Solution.

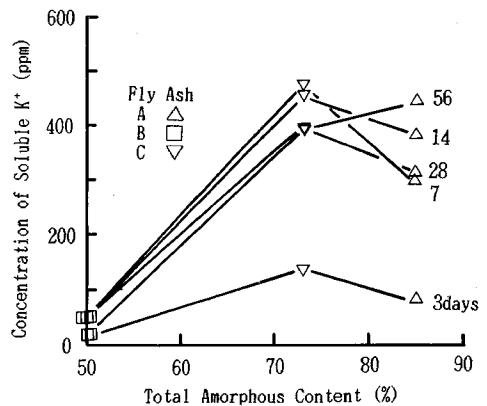


Fig. 16 Total Amorphous Content and Soluble K⁺ Concentration in Fly Ash.

シ中の非晶質成分が関係すると考えられるため、Table 2に示すようにフライアッシュ中の非晶質成分を粉末X線回折法によって定量した結果、フライアッシュの種類によって非晶質成分量が異なり、膨張抑制効果の低いフライアッシュBは非晶質成分量がどのフライアッ

Table 2 Amorphous Compositions and Amount of Crystal in Fly Ash.

Fly Ash	Amorphous Compositions (%)								Crystal (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	
A	49.8	20.7	4.8	2.6	2.2	1.3	1.5	1.2	15.8
B	40.0	6.4	0	1.4	0.38	1.4	0.32	0.28	50.1
C	51.3	11.1	3.3	2.0	1.5	0.96	0.66	1.5	27.7
D	40.7	12.8	9.7	3.6	1.6	0.85	0.43	1.2	29.1
E	59.0	10.5	1.7	2.8	0.84	0.86	0.61	1.5	22.2
F	36.7	18.6	2.0	3.8	1.8	1.6	0.52	0.87	34.1
G	51.5	20.8	3.6	3.4	1.6	1.3	2.1	1.7	14.0
H	49.8	13.2	2.8	1.9	1.8	0.90	1.1	2.5	26.0

シュよりもきわめて少ないことが認められた。Fig. 16に前図のK⁺溶出量とTable 2で示した各フライアッシュの全非晶質量の関係を示す。全非晶質量が約84%であるフライアッシュAのK⁺溶出量はフライアッシュC(全非晶質量約73%)の場合よりも若干少ないが全体的にみると、非晶質量が多くなると、K⁺溶出量も増加する傾向がみられる。このようにフライアッシュの反応性は非晶質量と関係があると考えられる。

(3) フライアッシュの反応性が膨張量に及ぼす影響

(2)より、フライアッシュの反応性はフライアッシュ中の非晶質量と密接な関係のあることが明らかにされた。そこで各フライアッシュの全非晶質量とモルタルバーの膨張量との関係を置換率ごとに求めたものをFig. 17に示す。置換率20%および30%の場合、全非晶質量が増加すると膨張量は若干減少する傾向がみられる。これに対して置換率が5%と低い場合、非晶質量によって膨張量はかなり異なっており、また同一非晶質量でも膨張量に差がみられる。これは、フライアッシュの反応性が非晶質量という化学的な性質だけでなく、物理的性質によっても相違するためであると考えられる。反応性に影響を及ぼす物理的性質としては、フライアッシュの細かさ、すなわちフライアッシュの比表面積が大きいほど反応性は高くなると考えられる。そこでフライアッシュの平均粒径(D)を粒度分布より求め、フライアッシュの比表面積を表わす指標(D^2)を用い、全非晶質量(Ta)を D^2 で除したものと膨張量との関係を求めると、Fig. 18のようになる。置換率20%および30%の場合、 Ta/D^2 が大きくなると、膨張量はFig. 17と同様に若干減少する程度であるが、置換率5%の場合、 Ta/D^2 が大きくなるほど、すなわち非晶質量が多く、粒径が小さくなるほど、膨張量は急激に減少する傾向を示す。さらに、 Ta/D^2 に各フライアッシュの置換率(R)を乗じたものと膨張抑制率(無混和の膨

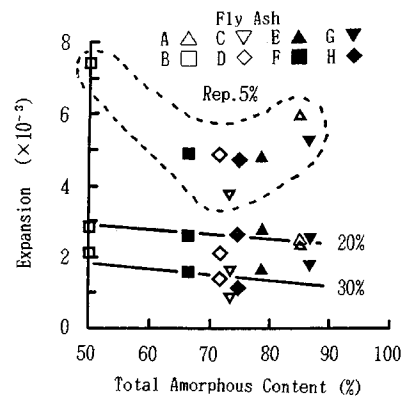
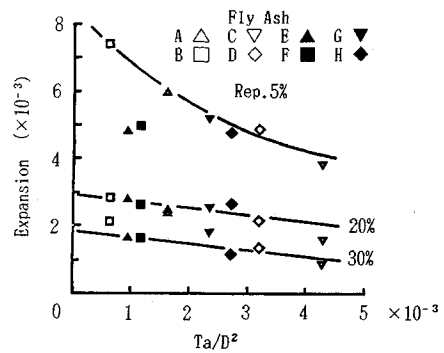


Fig. 17 Total Amorphous Content in Fly Ash and Expansion of Mortar Bar.

Fig. 18 Ta/D^2 and Expansion of Mortar Bar.

張量に対する比)との関係を示すと、Fig. 19のようになり、 $Ta \times R/D^2$ と膨張抑制率には図中の曲線で示されるような良い相関がみられる。また、アルカリ骨材反応は非晶質成分のうち大部分を占める非晶質SiO₂が大いに関係があると考えられるため、同様にして非晶質SiO₂量を用いて膨張抑制率との関係を求めたところFig. 20に示すようにSiO₂ $\times R/D^2$ と膨張抑制効果との

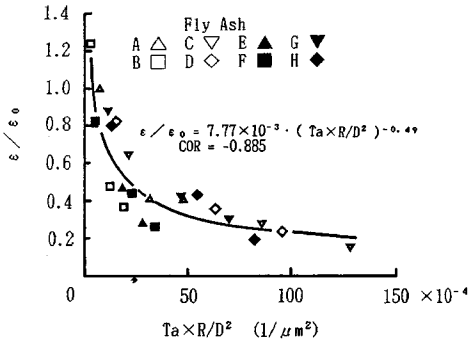


Fig. 19 $Ta \times R/D^2$ and ϵ/ϵ_0 .

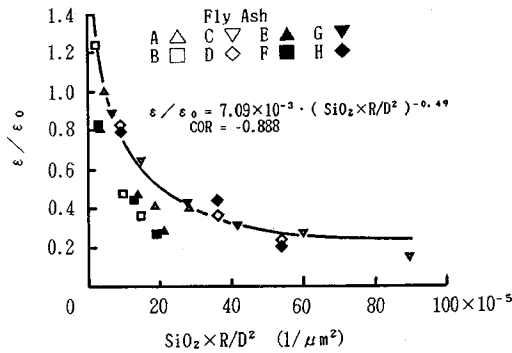


Fig. 20 $SiO_2 \times R/D^2$ and ϵ/ϵ_0 .

間に全非晶質量で得られたものと同様に良い相関のあることが認められた。

以上のように、フライアッシュの混和によるアルカリ骨材反応膨張抑制効果は、フライアッシュ中の非晶質成分の主成分である SiO_2 量 (S)、フライアッシュの平均粒径 (D) および置換率 (R) というきわめて簡単な物理量を用いて次式で示すことができる。

$$\epsilon/\epsilon_0 = a(S \times R/D^2)^b$$

ただし、 ϵ/ϵ_0 ：膨張抑制率〔無混和のモルタルバーの膨張量 (ϵ_0) に対するフライアッシュを混和した任意のモルタルバーの膨張量 (ϵ) との比〕

S ：非晶質 SiO_2 量

R ：置換率

D ：平均粒径

a および b ：実験定数

8. 結 論

本研究では、フライアッシュによるアルカリ骨材反応の膨張抑制メカニズムを明らかにするため、数種のフライアッシュを用いてモルタルバーを作製し、フライアッシュによる膨張抑制効果について検討を加え、さらにその原因を明らかにするため、フライアッシュ自身の反応

性に関する物理化学的性質を調べ、それらがアルカリ骨材反応の膨張抑制に及ぼす影響について検討した。本研究により、次のような結論が得られた。

(1) フライアッシュによる膨張抑制は、セメント中のアルカリ量を低減するだけではなく、フライアッシュ自身の反応性による効果もあると考えられる。特に置換率が5%程度と小さい場合、フライアッシュの反応性によって膨張性状が大きく異なり、反応性が高いほど、膨張抑制効果は高くなる。しかし、置換率が増加するに従い、膨張抑制効果は、フライアッシュの反応性よりも置換率の影響が大きくなる。

(2) 混和材の種類および置換率によって、同一の骨材反応率における膨張量は必ずしも同一とはならないことから、アルカリ骨材反応による膨張特性を骨材の反応性によって検討する際には、骨材の反応率だけでなく、硬化体組織の剛性も考慮する必要がある。

(3) セメントの Na_2O_{eq} 量が増加すると膨張量も増加するが、フライアッシュの場合、フライアッシュ中の Na_2O_{eq} 量と膨張量には相関性はほとんどない。これはフライアッシュの置換率が増加するに従い、全体としての Na_2O_{eq} 量は増加するが、膨張量は逆に減少する場合もあるということからもフライアッシュ中の Na_2O_{eq} 量には関係がないと考えられる。

(4) フライアッシュの置換率によるペシマム効果の一因として微粉末効果が挙げられる。本研究ではフライアッシュ B および結晶質シリカ微粉末を置換率5%で混和した場合にペシマム効果がみられたため、これらの水和率を測定したところ、置換率5%~10%で水和率が最大となり、微粉末効果のあることが認められた。しかし、このほかにもゲルの組成の変化や硬化体組織の変化等の影響もあると考えられる。

(5) フライアッシュの反応性はフライアッシュの非晶質成分量および粒径に関係がある。非晶質成分のうち、 SiO_2 量が多いほど、またフライアッシュの粒径が小さい(比表面積が大きい)ほど反応性は高くなる。これら2つの物性値(非晶質 SiO_2 量および比表面積)およびフライアッシュの置換率を用いて、きわめて簡単な式 [$\epsilon/\epsilon_0 = a(S \times R/D^2)^b$] で膨張抑制効果を推定できる。

謝 辞：本研究で用いた研究用セメントの入手および使用材料の化学分析においては住友セメント(株)の方々に、パイレックスガラスの粒度調整には(株)開発土木コンサルタントの方々に、フライアッシュの粒度分布の測定では三菱鉱業セメント(株)の方々に御世話になりました。また、パイレックスガラスの反応率の測定では、東京工業大学 阿部光雄教授、神崎愷助手に多大なご協力をいただきました。さらに、同大学 大門正機

教授，浅賀喜与志助教授には本研究に関して終始ご指導頂きました。ここに，深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 小野紘一・川村満紀・田村 博・中野錦一：アルカリ骨材反応（コンクリート構造物の耐久性シリーズ），技報堂出版，pp.137～148，1986.
- 2) 川村満紀・竹本邦夫・榎場重正：フライアッシュ及び高炉スラグのアルカリ・シリカ膨張抑制効果，セメント技術年報 40，pp.344～347，1986.
- 3) 川村満紀・竹本邦夫：種々のフライアッシュおよび高炉スラグの細孔溶液の組成に及ぼす影響とアルカリ・シリカ反応，セメント技術年報 41，pp.431～434，1987.
- 4) Hobbs, D. W. : Alkali-silica reaction in concrete, Thomas Telford, pp.113～123, 1988.
- 5) 藤崎邦弥・古澤靖彦・丸山民子：微粉末の非晶質シリカ材料によるアルカリシリカ反応抑制効果に関する一実験，セメント技術年報 41，pp.407～410，1987.
- 6) 内川 浩・羽原俊祐：アルカリ骨材反応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 41，pp.391～394，1987.
- 7) 川村満紀・竹本邦夫：混和材による細孔溶液のアルカリ量の低減とアルカリ・シリカ膨張の抑制，セメント技術年報 40，pp.328～331，1986.
- 8) 小林茂敏・中野毅弘・柳田 力・穂積 豊：我が国産フライアッシュの ASR 抑制効果に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，第 10 巻，第 2 号，pp.755～760，1988.
- 9) Hobbs, D. W. : Deleterious expansion of concrete due to alkali-silica reaction : influence of pfa and slag, Magazine of Concrete Research, Vol. 38, No.137, pp.191～205, December 1986.
- 10) 作花澄夫：ガラス非晶質の科学，内田老鶴圃，pp.101～108，1986.

(1989. 6. 16・受付)