

論文 フライアッシュの活性度改善手法に関する実験的研究

市川 敬悟*1・犬飼 利嗣*2

要旨: 本研究では、フライアッシュの安定した活性度の改善手法を得るために、フライアッシュの品質や養生水がモルタルの圧縮強さ特性に及ぼす影響について検討するとともに、添加剤の組合せや添加量に着目した活性度の改善効果について詳細に検討した。その結果、材齢28日の段階ではフライアッシュのガラス相量の影響は極めて小さいこと、フライアッシュの活性度を改善するには初期材齢の段階から与えられるCa(OH)₂の影響が極めて重要であること、NaOHの0.025~0.1mol/L水溶液を練混ぜ水として用いCa(OH)₂を外割で0.10%添加することで安定的な活性度の改善効果が得られることなどが明らかとなった。

キーワード: フライアッシュ, 混和材, 微粉碎, 添加剤, ガラス相, 活性度, 改善手法

1. はじめに

石炭火力発電所の増設にともない石炭灰の発生量は年々増加しており、ここ数年は年間1000万トンを超えている¹⁾。この石炭灰を有効利用するには、コンクリート用混和材として利用することが最も有望とされている。しかし、実際に利用された実績は少なく、国内で排出される石炭灰のわずか3.5%(2006年度実績)²⁾にとどまっている。その原因としては、緩慢なポゾラン反応による初期強度の低下、および燃焼方法の違いや輸入炭の増加³⁾にともなう品質の大幅な変動などが挙げられる。とくに輸入炭によるフライアッシュ(以下、FAという)の品質低下は大きな一因であり、例えば、ワーカビリティの改善効果に影響を及ぼす球状粒子平均含有率は、国内炭では78%であるのに対し輸入炭では42%となっている³⁾。

筆者らは、輸入炭によるFAの有効利用を拡大する観点から、ワーカビリティの改善効果ではなく、活性度を特長としたFAを得るために、その活性度の改善手法について実験的に検討した。その結果、微粉碎したFA(以下、F7という)に添加剤としてNaOHを添加(図-1参照)するこ

とで、図-2に示すように普通ポルトランドセメントと同等の圧縮強さを呈する可能性があることを報告した⁴⁾。しかし、再現性のある活性度の改善効果を得るには、FAの品質⁵⁾や添加剤について詳細に検討する必要がある。

本研究では、安定した活性度の改善手法を得るために、まず実験1, 2として、FAの品質および養生水がモルタルの圧縮強さ特性に及ぼす影響について検討した⁶⁾。ついで実験3~5として、添加剤の組合せや添加量に着目した活性度の改善効果について詳細に検討した^{7,8)}。

2. FAのガラス相量がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響 (実験1)⁶⁾

2.1 実験要因

表-1に、実験要因を示す。FAのガラス相量は、粉末X線回折により結晶鉱物(石英とムライト)を定量し、それ以外をガラス相として算出した。また添加剤としたNaOHは、0.1mol/Lの濃度として練混ぜ水に溶解して添加した。

2.2 実験概要

表-2にモルタルの使用材料を、表-3にモルタルの配合

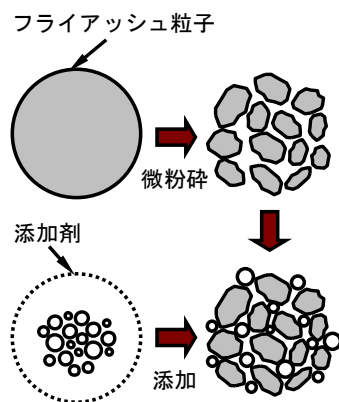


図-1 活性度改善手法のイメージ

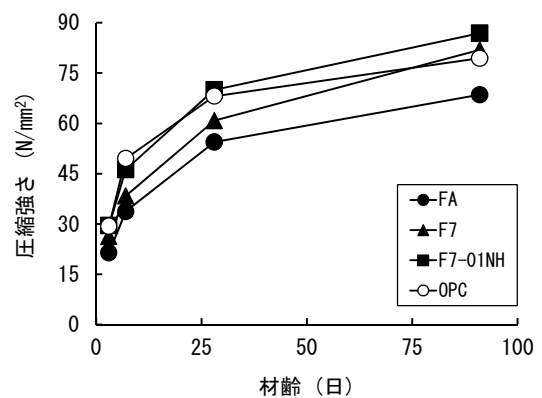


図-2 微粉碎およびNaOHがモルタルの圧縮強さに及ぼす影響⁴⁾

*1 三重大学大学院 工学研究科博士前期課程建築学専攻 (学生会員)

*2 岐阜工業高等専門学校 建築学科教授 博士(工学) (正会員)

を示す。実験方法は、JIS A 6201 附属書2「フライアッシュのモルタルによるフロー値比および活性度指数の試験方法」に準じて行った。圧縮強さの試験材齢は28日のみとし、養生水とした上水道水は適宜交換した。

2.3 実験結果および考察

図-3に、FAの種類がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響を示す。図から分かるように、NaOHの添加のないモルタルはFAの品質による影響はみられず、いずれも同程度の値の圧縮強さを示している。これは、既往の研究結果⁹⁾に示されるFAの反応率と相関する結果であり、20℃の水中養生で材齢が28日の段階ではFAに含まれるガラス相の反応率は極めて小さく、ガラス相量がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響が極めて小さいことを示している。一方、NaOHを添加したモルタルの圧縮強さに着目してみると、FAの品質による影響はみられないものの、活性度の改善効果は2N/mm²程度にとどまっている。これは、文献4)で得た活性度の改善効果と比較して相当に小さな値であり、これまでに行った実験条件の考察から、養生水のOH⁻濃度が文献4)の実験とは異なることによるものと推察した。

本実験では、養生水を上水道水とし適宜交換している。しかし、文献4)の実験では、養生水を上水道水とはしているものの、実験が終了するまで全く交換していない。したがって、図-2に示したF7-01NHの圧縮強さは、すでに他の供試体から養生水に溶出されたCa(OH)₂やSO₄などの影響を受け、初期材齢の段階から活性度の改善効果が促されたと考えられる。よって次章では、Ca(OH)₂の水溶液を養生水とし、その影響による活性度の改善効果について検討することとした。

3. FAのガラス相量と養生水としたCa(OH)₂の水溶液がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響(実験2)⁶⁾

3.1 実験要因

表-4に、実験要因を示す。FAの種類とNaOHの添加方法は、実験1と同様とした。

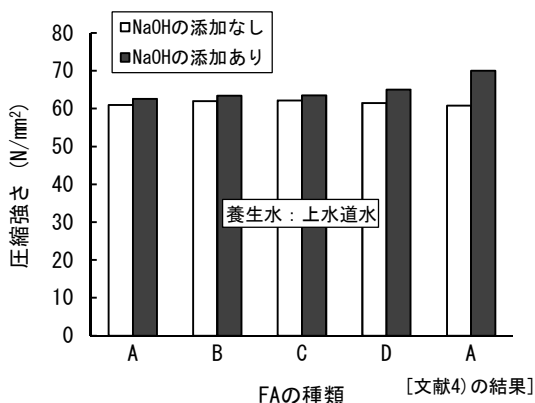


図-3 FAの種類がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響(実験1)

3.2 実験概要

モルタルの使用材料、配合、および実験方法は、実験1と同様とした。なお、養生水としたCa(OH)₂の水溶液は0.1mol/Lの濃度とし、酸化しないよう密閉型の養生箱に

表-1 実験要因(実験1)

F7		添加剤		養生水
種類	ガラス相量 ^{*)}	NaOH水溶液		
JIS II種 微粉砕7000 (置換率：セメント の内割で25%)	A	76.4%	-	上水道水
			0.1mol/L	
	B	84.5%	-	
			0.1mol/L	
C	74.5%	-	0.1mol/L	
D	68.1%	-		
		0.1mol/L		

*) 石英とムライトのみの定量結果に基づく暫定値

表-2 モルタルの使用材料(実験1~5)

材料名	種類	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	密度(g/cm ³):3.16
FA	JIS II種	比表面積(cm ² /g):3480
F7	JIS II種 微粉砕7000	比表面積(cm ² /g):7480
細骨材	標準砂	-
水	上水道水	
添加剤	NaOH, CaSO ₄ (2H ₂ O), Ca(OH) ₂	試薬特級

表-3 モルタルの配合(実験1~4)

単位量(g/バッチ)			
練混ぜ水	セメント	フライアッシュ	標準砂
225.0	337.5	112.5	1350.0

表-4 実験要因(実験2)

F7		添加剤		養生水
種類	ガラス相量 ^{*)}	NaOH水溶液		
JIS II種 微粉砕7000 (置換率：セメント の内割で25%)	A	76.4%	-	Ca(OH) ₂ 水溶液
			0.1mol/L	
	B	84.5%	-	
			0.1mol/L	
C	74.5%	-	0.1mol/L	
D	68.1%	-		
		0.1mol/L		

*) 石英とムライトのみの定量結果に基づく暫定値

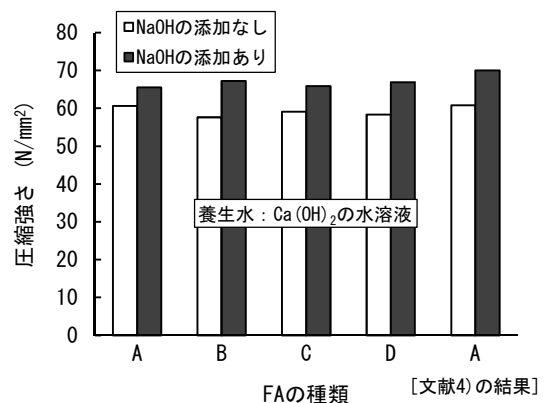


図-4 FAの種類とCa(OH)₂の水溶液がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響(実験2)

満たして使用した。

3.3 実験結果および考察

図-4に、FAの種類とCa(OH)₂の水溶液がモルタルの圧縮強さに及ぼす影響を示す。図から分かるように、NaOHの添加のないモルタルの圧縮強さは、実験1と同様の傾向を示しており、いずれもFAのガラス相量による影響や、Ca(OH)₂の水溶液による活性度の改善効果はみられない。一方、NaOHを添加したモルタルの圧縮強さは、いずれも実験1と比較して大きな値を示しており、FAのガラス相量による影響も明確にはみられない。また、活性度の改善効果は5~10N/mm²程度を示しており、この結果は、文献4)で得られた活性度の改善効果(約9N/mm²)を再現する傾向にあると考えられる。

このように、FAの活性度を安定的に改善するには、FAの微粉砕とNaOHによる組み合わせだけではなく、初期材齢の段階から与えられるCa(OH)₂の影響が極めて重要であるといえる。

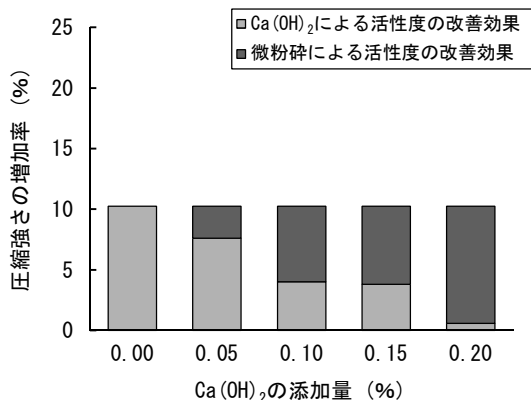
4. NaOHとCa(OH)₂の組合せが活性度に及ぼす影響(実験3)⁷⁾

4.1 実験要因

表-5に、実験要因を示す。添加剤としたCa(OH)₂は外割で、NaOHは0.1mol/Lの濃度として練混ぜ水に溶解して添

表-5 実験要因(実験3)

FAの種類	添加剤		供試体の記号
	NaOH水溶液	Ca(OH) ₂ (W×wt%)	
FAなし	-	-	OPC
JISⅡ種			FA
			F7
			F7-01NH
JISⅡ種 微粉砕7000 (置換率:セメント の内割で25%)	0.1mol/L	0.05	F7-01NH-005C
		0.10	F7-01NH-010C
		0.15	F7-01NH-015C
		0.20	F7-01NH-020C
	-	0.05	F7-005C
		0.10	F7-010C
		0.15	F7-015C
		0.20	F7-020C



(a) NaOHの添加なし

加した。

4.2 実験概要

モルタルの使用材料、配合、および実験方法は、実験1と同様とした。なお、FAの活性度の改善効果は、材齢28日圧縮強さと供試体FAの圧縮強さを基準とした圧縮強さの増加率で評価した。

4.3 実験結果および考察

図-5に、NaOHとCa(OH)₂の組合せが活性度に及ぼす影響を示す。図から分かるように、NaOHを添加せずCa(OH)₂のみを添加した供試体は、いずれも活性度の改善効果はまったくみられない。むしろCa(OH)₂の添加量が増加すると圧縮強さが減少する傾向にあり、図-6(a)に示したように微粉砕による活性度の改善効果を妨げる要因となっている。一方、Ca(OH)₂に加えNaOHを添加すると活性度の改善効果は大きくなるようで、Ca(OH)₂の添加量が0.05~0.15%の範囲では、FAと比較して圧縮強さが10N/mm²程度増加している。また、図-6(b)に示したように、Ca(OH)₂による活性度の改善効果も良好で、微粉砕による活性度の改善効果と同程度である約10%の圧縮強さの増加率を

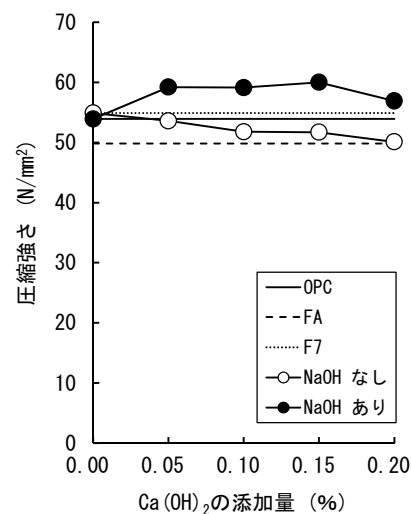
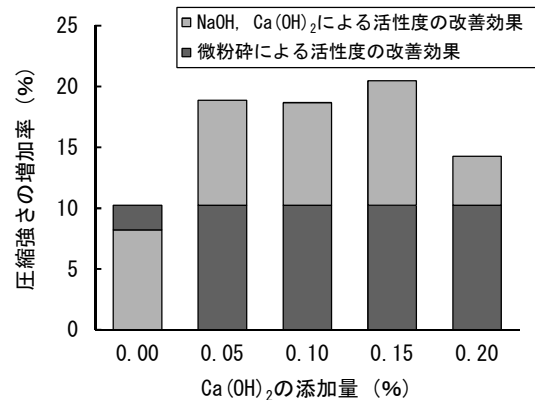


図-5 NaOHとCa(OH)₂の組合せが活性度に及ぼす影響(実験3)



(b) NaOHの添加あり

図-6 FAの微粉砕とCa(OH)₂の添加量が及ぼす活性度の改善効果(実験3)

示している。これには明確ではないが、NaOHの添加によるC₃Sの水和促進効果¹⁰⁾やFAのポゾラン反応促進効果¹¹⁾による影響が考えられる。また、細孔溶液中のpHが大きいとCa(OH)₂はほとんど溶解しない¹²⁾が、実験2で得られた結果も踏まえて考察すれば、初期段階から与えたCa(OH)₂からCa²⁺をFAが吸着し、新たなC₃Sの溶解反応を促進した影響¹³⁾もあると考えられる。

このように、メカニズムには不明確なところもあるが、Ca(OH)₂の添加量が0.05~0.15%の範囲であれば、NaOHとCa(OH)₂を組み合わせることで、文献4)や実験2)で得た実験結果を再現する、安定的な活性度の改善効果が得られると考えられる。

5. NaOHの濃度が活性度に及ぼす影響(実験4)⁸⁾

5.1 実験要因

表-6に実験要因を、表-7に追加実験要因を示す。添加剤としたCa(OH)₂は外割で、NaOHは練混ぜ水に溶解して添加した。

5.2 実験概要

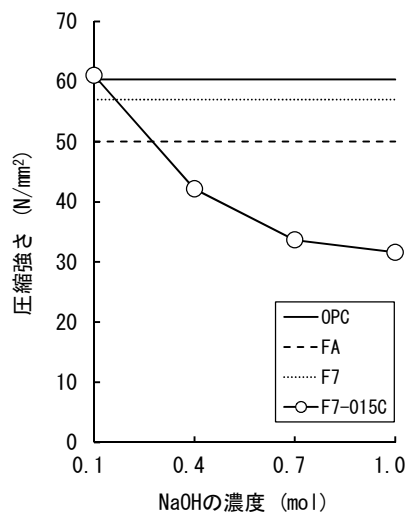
モルタルの使用材料、配合、および実験方法は、実験1と同様とした。なお、FAの活性度の改善効果は、材齢28日圧縮強さと供試体FAの圧縮強さを基準とした圧縮強さの増加率で評価した。

表-6 実験要因(実験4)

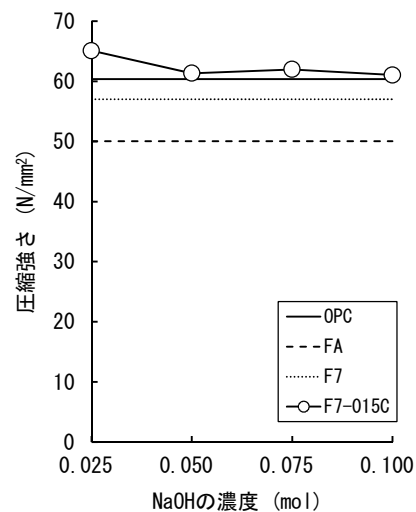
FAの種類	添加剤		供試体の記号
	NaOH水溶液	Ca(OH) ₂ (W×wt%)	
FAなし	-	-	OPC
JIS II種			FA
			F7
JIS II種 微粉砕7000 (置換率：セメントの内割で25%)	0.1mol/L	0.15	F7-01NH-015C
	0.4mol/L		F7-04NH-015C
	0.7mol/L		F7-07NH-015C
	1.0mol/L		F7-10NH-015C

表-7 追加実験要因(実験4)

FAの種類	添加剤		供試体の記号
	NaOH水溶液	Ca(OH) ₂ (W×wt%)	
FAなし	-	-	OPC
JIS II種			FA
			F7
JIS II種 微粉砕7000 (置換率：セメントの内割で25%)	0.025mol/L	0.15	F7-0025NH-015C
	0.050mol/L		F7-0050NH-015C
	0.075mol/L		F7-0075NH-015C
	0.100mol/L		F7-0100NH-015C



(a) NaOHの濃度：0.1~1.0mol



(b) NaOHの濃度：0.025~0.1mol

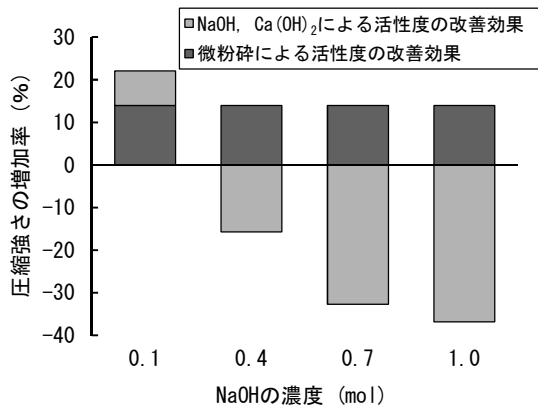
図-7 NaOHの濃度が活性度に及ぼす影響

5.3 実験結果および考察

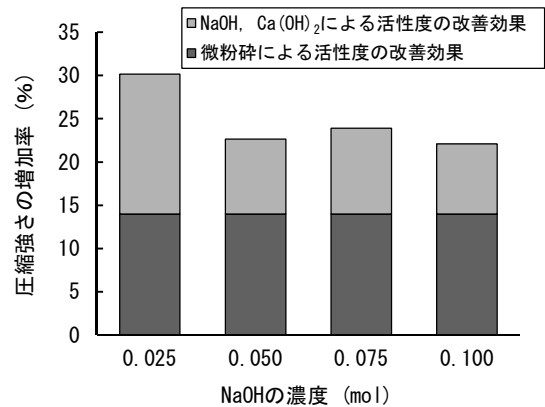
図-7(a)に、NaOHの濃度が活性度に及ぼす影響について示す。図からわかるように、NaOHの濃度が0.1~1.0mol/Lの範囲では、濃度が高くなるほど圧縮強さは大幅に減少し、1.0mol/Lになると0.1mol/Lの1/2程度となっている。また、図-8(a)からも分かるように、NaOHの濃度が0.4~1.0mol/Lの範囲では、圧縮強さの増加率は供試体FAと比較して著しく低下している。一方、図-7(b)に示すように、NaOHの濃度を0.025~0.1mol/Lとした追加実験要因の範囲では、圧縮強さにあまり変化はみられず、いずれも良好な活性度の改善効果を得ている。また、図-8(b)から分かるように、NaOHとCa(OH)₂による活性度の改善効果も良好で、8~16%の圧縮強さの増加率を示している。このような傾向には、セメントの圧縮強さに及ぼすアルカリの影響があり、文献14)より、アルカリ含有率が大きくなりすぎると材齢3日以降の強度の増進が小さくなることが考えられる。したがって、NaOHの濃度は、0.025~0.1mol/Lの範囲とするのが適切であると考えられる。

6. Ca(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の組合せが活性度に及ぼす影響(実験5)⁸⁾

本章では、文献15)の考察から、Ca(OH)₂とCaSO₄(2H₂O)の組合せに着目した実験を試みた。



(a) NaOHの濃度：0.1～1.0mol



(b) NaOHの濃度：0.025～0.1mol

図-8 FAの微粉砕とNaOHの濃度が及ぼす活性度の改善効果(実験4)

表-8 実験要因(実験5)

FAの種類	添加剤			供試体の記号
	NaOH水溶液	Ca(OH) ₂ (W×wt%)	CaSO ₄ (2H ₂ O)(FA×wt%)	
FAなし	-	-	-	OPC
JIS II種	-	-	-	FA
				F7
JIS II種 微粉砕7000 (置換率：セメントの内割で25%)	0.1mol/L	0.10	-	F7-01NH-010C
			16	F7-01NH-010C-16CS
			20	F7-01NH-010C-20CS
		0.15	-	F7-01NH-015C
			16	F7-01NH-015C-16CS
20	F7-01NH-015C-20CS			

表-9 モルタルの配合(実験5)

単位量(g/バッチ)				
練混ぜ水	セメント	フライアッシュ	標準砂	CaSO ₄ (2H ₂ O)
225.0	337.5	112.5	1350.0	0, 18.0, 22.5

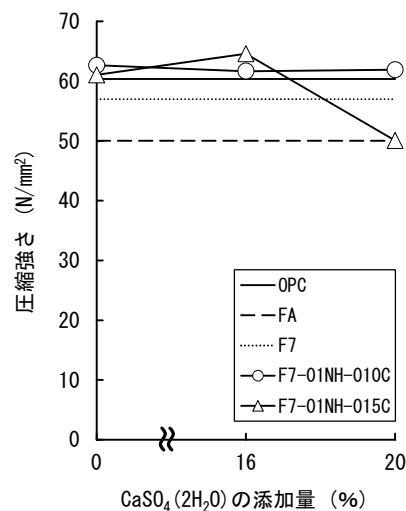


図-9 Ca(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の組合せが活性度に及ぼす影響(実験5)

6.1 実験要因

表-8に、実験要因を示す。なお、NaOHの濃度は、実験2, 3で示した実験結果の再現性も確認する上で0.1mol/Lとした。また、添加剤としたCaSO₄(2H₂O)はFAの外割で、Ca(OH)₂はNaOHを溶解した練混ぜ水に外割で添加した。

6.2 実験概要

表-9に、モルタルの配合を示す。モルタルの使用材料および実験方法は、実験1と同様とした。なお、FAの活性度の改善効果は、材齢28日圧縮強さと供試体FAの圧縮強さを基準とした圧縮強さの増加率で評価した。

6.3 実験結果および考察

図-9にCa(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の組合せが活性度に及ぼす影響を、図-10にFAの微粉砕とCa(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の添加量が及ぼす活性度の改善効果について示す。両図からわかるように、Ca(OH)₂の添加量が0.15%では、CaSO₄(2H₂O)の添加量が20%になるとNaOHとCa(OH)₂による活性度の改善効果まったくはみられず、圧縮強さは大幅に減少している。また、Ca(OH)₂の添加量が0.10%では、CaSO₄(2H₂O)による影響はみられない。これ

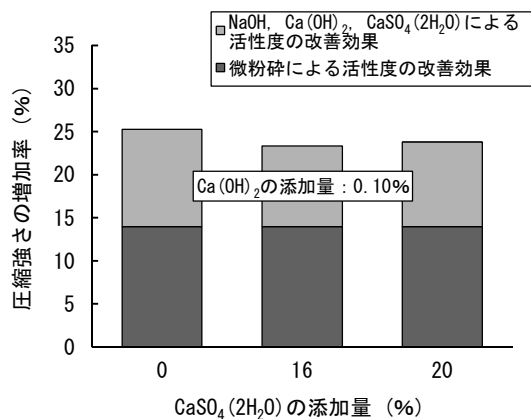
は、文献7の実験結果を再現する傾向にあり、セメントの圧縮強さに及ぼす最適CaSO₄(2H₂O)の添加量¹⁶⁾も踏まれば、FAの置換率が25%の条件では、添加剤として活性度の改善効果を得るCa(OH)₂を適量に添加すれば、CaSO₄(2H₂O)を添加する必要がないことを示している。

このように、FAの置換率が25%の条件では、添加剤としてCaSO₄(2H₂O)は添加する必要はなく、実験4の考察も踏まれば、NaOHの0.025～0.1mol/L水溶液を練混ぜ水として用い、Ca(OH)₂を外割で0.10%添加することで、安定的な活性度の改善効果が得られると考えられる。

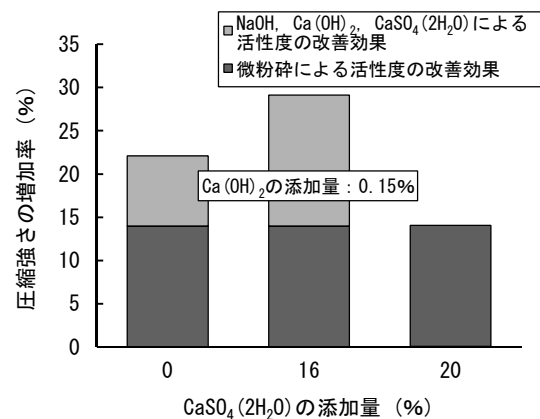
7. まとめ

本研究をまとめると、以下のようになる。

- 1) 材齢28日の段階では、FAのガラス相量の影響は極めて小さい。
- 2) FAの活性度を改善するには、初期材齢の段階から与えられるCa(OH)₂の影響が極めて重要である。
- 3) NaOHとCa(OH)₂を組み合わせることで、著しい活性度の改善効果が得られる。



(a) Ca(OH)₂の添加量 : 0.10%



(b) Ca(OH)₂の添加量 : 0.15%

図-10 FAの微粉砕とCa(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の添加量が及ぼす活性度の改善効果(実験5)

- 4) NaOHの濃度は、0.025~0.1mol/Lの範囲とすれば、いずれの添加量であっても、FAの活性度の改善効果が安定的に得られる。
- 5) FAの置換率が25%の条件では、添加剤として活性度の改善効果を得るCa(OH)₂を適量に添加すれば、CaSO₄(2H₂O)を添加する必要はない。
- 今後は、FAの活性度の改善効果に関するメカニズムについて、詳細に検討していきたいと考えている。

謝辞

本実験に際し、前川明弘氏(三重県工業研究所)のご助力を得た。また、本研究費の一部は、平成23年度日本学術振興会学術研究助成基金助成金・基盤研究(C)(研究代表者:犬飼利嗣)によった。ここに記して謝意を申し上げます。

参考文献

- 1) 石炭エネルギーセンター:石炭灰発生量データ(平成7年度~21年度), http://www.jcoal.or.jp/Coalash/pdf/CoalAsh_H21productiondata.pdf
- 2) フライアッシュ有効活用小委員会:循環型社会に適したフライアッシュコンクリートの最新利用技術—利用拡大に向けた設計施工指針試案—, 土木学会, 2009.12
- 3) 資源エネルギー庁資源・燃料部監修:コール・ノート, 2003
- 4) 犬飼利嗣, 湯浅幸久, 三島直生, 畑中重光, PARK Kwangmin:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その2), 日本建築学会大会(九州)学術講演梗概集, pp.401-402, 2007.8
- 5) 橋本紳一郎, 加藤 貴, 橋本親典, 渡辺 健:セメントを使用しないコンクリートの配合が即脱成型平板の性能に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1589-1594, 2006

- 6) 犬飼利嗣, 湯浅幸久, 三島直生, 畑中重光:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その4), 日本建築学会大会(中国)学術講演梗概集, pp.653-654, 2008.9
- 7) 古田将大, 栃元紗弥, 犬飼利嗣:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その5, その6), 日本建築学会大会(関東)学術講演梗概集, A-1, pp.677-680, 2011.8
- 8) 市川敬悟, 犬飼利嗣:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その7), 日本建築学会大会(東海)学術講演梗概集, A-1, pp.555-556, 2012.9
- 9) 宮原茂禎, 大沢栄也, 坂井悦郎, 大門正機:フライアッシュ—セメント系の水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.50-55, 2000
- 10) 笠井順一:コンクリート技術者のためのセメント化学雑論, セメント協会, pp.47-50, 1983.11
- 11) 田代忠一, 池田 攻:C&Cエンサイクロペディア[セメント・コンクリート化学の基礎解説], セメント協会, pp.87-88, 1996.7
- 12) 小林一輔, 瀬野康弘, 河合研至, 宇野祐一:研究速報:反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(1):細孔溶液中のNa⁺, K⁺およびOH⁻の濃度変化, 生産研究, 東京大学生産技術研究所, 40(6), pp.297-300, 1988.6
- 13) 山崎寛司, 佐藤 健:ボゾラン・フライアッシュがコンクリートに及ぼす影響, コンクリート工学, 第19巻11号, pp.68-74, 1981.11
- 14) 三浦 尚(訳):ネビルのコンクリートバイブル, pp.57-59, 2004.6
- 15) 大門正機, 山口 修, 大沢栄也, 後藤誠史:フライアッシュのせつこう存在下での水和反応, セメント技術年報36, pp.65-68, 1982.1
- 16) 松里広昭:C&Cエンサイクロペディア[セメント・コンクリート化学の基礎解説], セメント協会, pp.50-52, 1996.7