

フライアッシュの高活性化による強度比較と化学成分依存性

日大生産工(院) ○増田 翔平 日大生産工 鶴澤 正美

1. 緒言

フライアッシュ(石炭灰,以下FAと略記)は石炭火力発電所で排出された燃焼灰であり,セメント分野などで再利用されている資源である.現在,東日本大震災の影響により原子力発電所の稼働率が大幅に低下しており,それを補うため火力発電所の稼働率が上昇している.加えて石炭は天然ガスに比べて安価なため石炭火力発電が多く使用されている.ゆえにFAの排出量が急増しており,近年の年間排出量は約959万tを上回っている¹⁾.FAの使用用途は大きく2通りで,セメントの原料として500万t,セメント・コンクリート用混和材として65万tが建設資源として有効利用されている.しかし,埋め立て資源として利用されるものも多く,未だに資源として生かし切れていない面もある.FAにはセメント分野の材料として2つの特長がある.まずFAは球状という特性から,コンクリートに適用すると水の代わりとなって流動性が増し,現場での打ち込み作業がしやすくなる効果がある.次にセメントの水和反応によって生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が,FA中のシリカ $[\text{SiO}_2]$ とポズラン反応を起こし強度を増進させる効果を持つ.しかし,FAにはいくつか欠点がある.ポズラン反応が起こる時期が材齢1ヵ月以降からと非常に遅く,さらに各発電所によってFAに含まれる成分比が異なることから強度増進に差異が発生してしまう.一方,製鉄からできる高炉スラグもセメント・コンクリート用混和材として利用されている.高炉スラグはFA同様,コンクリートの強度を高めることができるが,強度増進の時期が養生1ヵ月以内とかなり早い.セメント分野の材料としてはFAよりも優位な位置づけにある.

本プロジェクトは混和剤としての活用が有効である²⁾余剰のFAを高度なセメント混和材化する手法を検討することである.これまでアルカリ刺激を与えたペーストの比抵抗を計測することで,材齢28日の活性度指数を迅速に推定する方法³⁾やFAの材齢28日における活性度指数を,初期材齢での積算温度を考慮することで,早期に推定する方法⁴⁾に着目した研究はあるが,

ガラス質に着目した研究例は少ない.そこで本研究ではまずFAのガラス質組成を検討し,FAを混合したモルタルの強度を測定することによって,組成と強度の関係を導き,試験をすることなく化学組成と鉱物組成から計算された経験式によって圧縮強度を推定することを検討した.次に余剰のFAを高付加価値なセメント混和材化にする手法を探索する.これまでFAの品質に応じて混和剤や添加量を選定する方法⁴⁾に着目した研究はあるが,飽和水酸化カルシウム溶液に着目した研究は少ない.そこで飽和水酸化カルシウム溶液でFAを湿式処理してポズラン反応により生成するCSHを含むFAをセメントに添加することが,モルタルの強度増進に繋がるかについて検討を行った.

2. 実験方法

2.1 使用材料・供試体の配合

本研究では普通ポルトランドセメントの25%をFAに置換したモルタルの圧縮強度からFAの圧縮強度を求めた.FAは全部で7種類(Ⅱ種または原粉)であり,含有鉱物の種類は同じであるが成分比率は異なる.使用材料は水道水(W)・普通ポルトランドセメント(C)・FA・JIS標準砂(S)とした.FAモルタルの配合表をTable 1に示した.この配合はJIS A 6201を参考にしてセメント置換率を25%としている.

2.2 使用道具・供試体の作製方法

供試体の作製はJIS R 5201を参考にして行った.練り混ぜにはモルタルミキサー,型枠には $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ のスチール製円柱型枠を使用した.供試体作製後は水中に養生した.

2.3 飽和水酸化カルシウム溶液の攪拌・養生方法

本研究において,飽和水酸化カルシウム溶液の攪拌ではテフロンビーカーと攪拌機を使用する.テフロンビーカーの使用目的としては,攪拌時にフライアッシュの表面がゲル化することから混合率が低下する.そのため,吸着防止する特長があるテフロンビーカーを使用した.吸着を抑えることにより混合率が向上し,実験の効率があがることが期待される.

Strength comparison and chemical composition dependence by
high activation of fly ash

Shohei MASUDA, Masami UZAWA

Table.1 Mix proportions of FA mortars.

FA/(C+FA)(%)	(kg/m ³)			
	W	C	FA	S
0	225.0	450.0	0.0	1350.0
25	225.0	337.5	112.5	1350.0

3. 試験結果および考察

3.1 FA置換による圧縮強度の上昇推移

本研究ではモルタルを水中養生し、材齢が1ヵ月と3ヵ月になったものを圧縮試験機で測定した。FAが未混入の供試体をFA0、各FAを25%置換させたものをFA1～7とした。その結果、材齢1ヵ月での強度はFA0が最も高くFA1～7はそれを下回った。しかし、材齢3ヵ月での強度では、FA1,FA5,FA6はFA0を上回り、他のFAモルタルも大きく上昇しFA0に近い強度となった。材齢1ヵ月ではポズラン反応の途中であると考えられ、サンプル間に強度差があるが、3ヵ月材齢になるとポズラン反応もほぼ落ち着いてしまうためか強度の差が小さくなっていた。

3.2 ガラス質組成の算出

FAの化学組成は結晶質とガラス質に分かれており、結晶質が約30%、ガラス質が約70%含まれている。その中で反応に寄与するのはガラス質であると言われている。そこでガラス質組成内の何が強度増進に関係しているのかを明らかにするためにFA内の成分を調べた。まず、FAの化学組成を蛍光X線分析で定量し、粉末X線分析 - リートベルト法で結晶質組成である石英（クォーツ）とムライト、マグネタイトの定量を行った。FAの化学組成から結晶質組成を差し引くことにより、FA のみでの成分中のガラス質組成を算出した。

3.3 ガラス質部分の反応性の考え方

ポズラン反応は、ガラス状のシリカ[SiO₂]がセメントの水和反応によって生成される水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]と徐々にポズラン反応を生じて強度を増進していく。FAのガラス質の反応性はAl₂O₃やCaOによってそのガラス化状態が異なる。FAの強度増進の仕組みとしては、SiO₂の複雑な構造であり2次元から3次元の連鎖を形成している。その連鎖をCaなどのアルカリ性元素が切断し細かくすることで反応性の向上つまり強度増進につながっている。そのためこれまでのSiO₂やCaOなどだけで強度との相関性を推定するよりも、より正確な決定係数を得るには、酸素と元素とのモル比でシリカの連鎖を考えることが適切だと考察した。

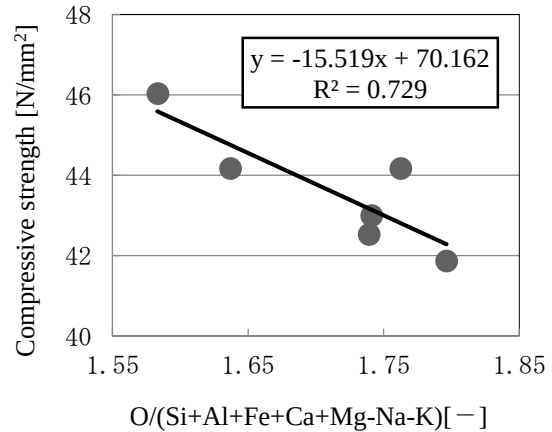


Fig. 1 Relationship between 1-month compressive strength and glassy composition

3.4 主要成分の酸素/元素比

3.3で述べたガラス質構造に着目し、酸素と元素のモル比、つまりO/元素比と表すことにした。例えば、SiO₂はSiが1モル、Oは2モルからなるため、O/Si比は2/1=2となる。SiO₂+Al₂O₃では、Alがガラスの連鎖に加わるとすれば、O/(Si+Al)=5/3=1.667となる。Alが入ることで数字が下がるため、ガラス質のネットワークの複雑さが下がることになるという考え方である。さらに化学成分を増やしO/(Si+Al+Fe+Ca+Mg+Na+K)比としたが、相関性は決定係数0.669と向上した。この結果から、圧縮強度とガラス質の相関性においては、成分のモル換算及びO/元素比を基本に考えるべきである。

3.5 アルカリ成分の作用を考慮した相関性

ここでは、FAにおけるアルカリ成分の挙動変化を視野に入れた調査を行った。アルカリ成分は連鎖を短くして活性を上げる性質があることはすでに述べている。3.5では主要元素を単にプラスの符号をつけて表記したが、アルカリ成分が連鎖を短くするため、マイナスの符号にすることを検討した。結果としては決定係数が0.703と3.4の場合より高い相関性を示したが、左側にプロットが集中したため相関性については懐疑的である。このことから圧縮強度においてアルカリ成分はマイナスに作用することも視野に入れるべきであることが確認できた。また、アルカリ成分の中でもアルカリ金属に属するNaとKのみに着目しNaとKがマイナスの挙動を示すことを検討した。元素比を横軸にした図をFig.1に示した。結果としては0.729とより高い相関を得ることができた。プロットも比較的均等に分布しているため、相関性も高い

Table.2 Strength and growth rate of each FA

		FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	Average(%)
Untreated	Compressive	51.47	47.60	45.45	47.23	44.80	49.50	45.20	
Treated	strength(N/mm ²)	52.50	49.40	47.90	50.45	49.70	49.90	49.17	
	Growth rate(%)	2.01	3.78	5.39	6.80	10.94	0.81	8.78	5.50

ものと考えている.以上の点から材齢1カ月の圧縮強度を推定する場合は
 $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ 比で考えるのが現状では最も良いと確認できた.最終的に得られた回帰式を下記に示す.

$$y = -15.519x + 70.162, R^2 = 0.729$$

ここで

y : 材齢 1 カ月の圧縮強度 [N/mm²]

x : $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$

以上のことから,本実験の範囲並びに考察の範囲では,FAを混合したモルタルの材齢 1 カ月の圧縮強度は,ガラス質のモル比組成すなわち $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ と相関が高く,この式を用いることによりおよそその圧縮強度が推定できることが判明した.

なお,この結果は,ガラス質の連鎖の長さを長くする network former と連鎖を切って短くする network modifier があり,modifier は通常アルカリ性元素が対応するが,Ca と Mg がプラス (+) の符号で最適値を得たことから,FAモルタルでの圧縮強度を考える上では,単にFAのガラス質の反応性だけでなくセメントの水和反応やFAのポゾラン反応も影響していると考えべきであり,この複雑な系において元素の振る舞いを決定係数の高さから逆に推察・判断していくべきであると考えている.さらにNaとK,CaやMgを同じ係数 1 として捉えていいのかなど係数の詳細な検討が今後必要である.今回の研究は,サンプル数が限られている中での実験であること,Ⅱ種灰と原粉を同等に取り扱っていることなどの理由から,これ以上の考察を進めることは避けた.今後機会があれば,NaやK,Ca数,さらにはAlやFeの両性金属としてのガラス内での挙動など総合的に考慮して網羅的な研究を進められたらと考えている.

3.6 FAの高活性化の強度比較

FAに飽和水酸化カルシウム溶液を添加することで強度増進するかについて固液比率,時間,攪拌羽根の3つの観点から検討を行った.最適攪拌はFAと飽和水酸化カルシウム溶液の固液比は質量比で2.0,攪拌時間は3時間,攪拌を行う時に使用する羽根はマリン翼を使用するのが最適であった.FA1~7を検討した最適処理方

法で処理したFAと未処理FAの強度比較を行った.(Table.2)また,処理による影響を比較しやすいポゾラン反応途中である材齢1カ月に強度比較を行った.未処理のFAの圧縮強度と処理後のFAの圧縮強度を比較すると全てのFAが未処理に比べ強度増進している.化学成分が異なる各FAにおいても最適処理方法は有効であり,処理と未処理の伸び率は平均で5.50%であることから最適処理の有効性を示すことが確認できる.なお,飽和水酸化カルシウム溶液がFAのポゾラン反応の促進剤として機能していることを示し,ガラス状のSiO₂やAl₂O₃と反応し未処理に比べて強度を高めることができた.

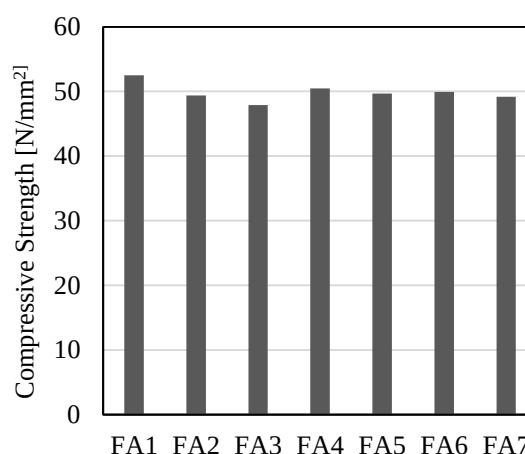


Fig.2 Compressive strength of treated FA

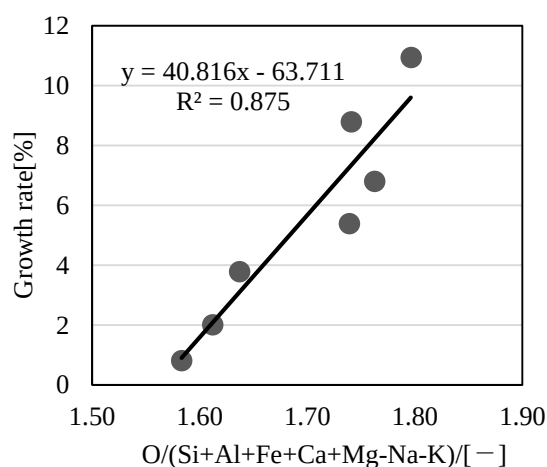


Fig.3 Relation between growth rate of treated FA and glassy composition

3.7 伸び率とガラス質組成との関係性

3.6から伸び率の最大が10.94%であり、最低は0.81%であることから伸び率の上下には何かしら影響している。そこで3.5で相関性があった $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ 比と処理後のFAの伸び率の関係性をFig.3に示す。その結果、0.875と高い相関性があり、プロットも比較的均等に分布しているため、元素と伸び率が相関関係にあると考える。以上の点から材齢1ヵ月の処理後伸び率を推定する場合は酸素/元素比で考えるのが現状では最も良いと確認できた。得られた回帰式を以下に示す。

$$y=40.816x-63.711, R^2=0.875$$

ここで

y: 材齢1ヵ月の処理後伸び率

x: $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$

以上のことから本実験の範囲並びに考察の範囲では、処理後のFAを混合したモルタルの材齢1ヵ月の伸び率は、ガラス質のモル比組成すなわち $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ と相関が高く、この式を用いることによりおおよその伸び率が推定できることが判明した。

4. 結論

- 1) FAは結晶質とガラス質が含まれており、ガラス質組成が強度増進を起こすポズラン反応に寄与する。
- 2) FA混合モルタルの圧縮強度とガラス質組成の相関性は材齢1ヵ月の供試体が適している。
- 3) ガラス質成分は酸素／元素比で示すのがよく、決定係数 R^2 が最も高い場合が0.729であった。この時の横軸は酸素と元素比を $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ としたときであり、得られた回帰式は、以下の式で示される。

$$y=-15.519x+70.162, R^2=0.729$$

ここで

y: 材齢1ヵ月の圧縮強度[N/mm²]

x: $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$

- 4) FAモルタルでの圧縮強度を考える上では、単にFAのガラス質の反応性だけでなくセメントの水和反応やFAのポズラン反応も影響していると考えられるべきであり、この複雑な系において元素の振る舞いを決定係数の高さから逆に推察・判断していくべきである。

- 5) FAを飽和水酸化カルシウム溶液で処理しセメントに25重量%置換することにより、圧縮強度が未処理に比べ高めることができた。FAと飽和水酸化カルシウム溶液の固液比は重量で1:0.5、攪拌を行う時に使用する羽根はマリン翼を使用するのが最適である。また、FAの攪拌時間は3時間が最適である。
- 6) 最適処理後のFAの伸び率を推定する場合、最も高い決定係数は0.875であった。この時の横軸は $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ であり、得られた回帰式は、以下の式で示される。

$$y=40.816x-63.711, R^2=0.875$$

ここで

y: 材齢1ヵ月の処理後FAの伸び率

x: $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$

参考文献

- 1) 日本フライアッシュ協会：石炭灰ハンドブック・Coal Ash Handbook-(第6版), p.I-14
- 2) 金津努ほか、フライアッシュの活用による環境負荷低減への取り組み、特集/CO₂削減に向けて/II.各論, 2.材料製造における取組, Vol.48, No.9, pp.54-57(2010)
- 3) 佐藤道生ほか、比抵抗に着目したフライアッシュの活性度指数の推定方法、土木学会第66回年次学術講演会, pp631-632(2011)
- 4) 石川嘉嵩、コンクリート用フライアッシュのJISにおける活性度指数に関する考察、日本建築学会技術報告書, Vol.18, No.40, pp.819-822(2012)
- 5) 小林忠司ほか、品質の異なるフライアッシュのプレキャストコンクリート製品への利用、コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.175-180(2013)
- 6) JISA6201:2015 「コンクリート用フライアッシュ」。
- 7) 増田翔平ほか、混合セメントモルタル中のフライアッシュのガラス質組成と圧縮強度との相関性、日本大学生産工学部研究報告書A, 第52巻第1号, pp25-32(2019)