

# 論文 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 (API 法) の適用性評価

山本 武志\*1・金津 努\*1

**要旨:** フライアッシュのポゾラン反応性を迅速に判定する手法として提案した API 法の適用性を検討するため, 反応時間を変化させて求めた API 値と材齢 1 年までのモルタルの圧縮強度との相関を評価した。反応時間を 18 時間および 24 時間として得られた API 値と圧縮強度の間には良い線形相関が認められ, フライアッシュのポゾラン反応性を API 法により求められることを確認した。

**キーワード:** フライアッシュ, ポゾラン反応, 強度発現性, 活性度指数, 促進試験

## 1. はじめに

フライアッシュをセメントの一部と置換してコンクリートに混和して使用する場合に, セメント粒子が水和する速度に比べて遅い速度でフライアッシュは反応する。このポゾラン反応により, アルカリシリカ反応 (ASR) 抑制効果をはじめとするコンクリートの耐久性を高める効果がもたらされる。フライアッシュの特性は, 燃料炭の産炭地の違い, 発電所におけるミルおよびボイラーの性能の違いにより相違し, また, 発電時の負荷変動等によっても異なり, 同一のボイラーから排出されたフライアッシュでもポゾラン反応性は異なる。

現在の日本工業規格に示されるフライアッシュのポゾラン反応性 (活性度指数) を評価する方法は, モルタル供試体を用いた試験法であり, 結果を得るまでに 1 ヶ月以上必要となる。このため, 短時間にポゾラン反応性を評価する方法が切望されている。筆者らは, フライアッシュのポゾラン反応性および ASR 抑制効果を約 2 日間で評価する促進化学手法として, API (Assessed Pozzolanic -activity Index) 法<sup>1) 2)</sup> を提案した。本研究の目的は, API 法における反応時間について検討し, 長期間養生したモルタルの強度との相関を評価することでポゾラン反応による強度発現性を評価するための API 法を提案すること

である。

## 2. 試験の概要

### 2.1 使用材料

#### (1) セメント

普通ポルトランドセメント (OPC) を用いた。その化学組成および物理特性を表-1 に示す。

#### (2) フライアッシュ

本研究では, 同一ボイラーの電気集塵機の 1 段目から採取した 5 種類の原粉試料 (BO-O, WA-O, MS-O, LI/BA-O, WR-O) を, 気流分級装置にて細粒 (-F シリーズ) と粗粒 (-C シリーズ) に分級し, 原粉を含めた合計 15 種類の試料を準備した。気流分級には, 日清エンジニアリング社製の Turbo Classifier, TC-15MS を用いた。

フライアッシュの化学組成および物理特性を表-1 に示す。各炭種毎の特徴を以下に示す。

- ・ BO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多く, SiO<sub>2</sub> が少ない。
- ・ WA : SiO<sub>2</sub> が多く, CaO が少ない。
- ・ MS : CaO が多い。
- ・ LI/BA : SiO<sub>2</sub> が多く, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が少ない。
- ・ WR : 各組成が平均的である。

#### (3) 骨材および練混ぜ水

モルタルによる強度測定試験 (材齢 28 日, 91 日, 27 週, 54 週) およびフロー値比の試験には, JIS R 5201 に規定する標準砂を用いた。

\*1 (財) 電力中央研究所 地球工学研究所 (正会員)

表一 フライアッシュおよび普通ポルトランドセメントの化学組成・物理特性

使用材料	フライアッシュ	化学組成 (%)								密度 g/cm <sup>3</sup>	比表面積 cm <sup>2</sup> /g	
		強熱減量	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O			K <sub>2</sub> O
BO	O	0.9	42.8	29.56	9.03	4.96	1.36	—	1.32	1.11	2.41	2580
	F	1.8	43.3	28.44	9.34	5.17	2.01	—	1.05	1.61	2.57	3860
	C	0.8	45.6	28.61	8.61	4.90	1.69	—	0.87	1.42	2.32	1460
WA	O	1.6	66.8	17.98	4.64	1.62	0.78	—	0.78	0.60	2.15	2850
	F	2.2	66.4	18.31	3.76	1.21	0.85	—	0.70	0.97	2.33	4030
	C	1.3	64.9	17.50	5.54	1.94	1.28	—	0.63	0.93	2.06	1800
MS	O	1.6	56.6	20.58	6.05	7.91	0.57	—	0.87	0.79	2.30	3050
	F	2.6	54.4	20.44	6.00	8.41	1.27	—	0.27	0.84	2.42	4370
	C	1.6	56.0	20.29	6.13	8.54	1.22	—	0.20	0.79	2.20	1600
LI/BA	O	1.8	68.8	21.77	1.27	0.30	0.20	—	0.20	1.56	2.07	2430
	F	3.2	63.2	21.89	1.13	0.49	0.27	—	0.09	1.81	2.27	4700
	C	1.4	67.0	21.06	1.18	0.40	0.28	—	0.04	1.54	2.04	1740
WR	O	1.2	59.5	25.25	4.77	3.40	0.85	—	0.42	1.64	2.17	2640
	F	2.0	57.7	24.58	4.96	2.82	0.87	—	0.46	1.56	2.41	3410
	C	0.9	58.0	24.48	4.73	3.09	0.86	—	0.40	1.61	2.11	1570
OPC		0.53	21.0	5.28	2.63	64.6	2.11	2.00	0.25	0.55	3.17	3090

注) BO: ボンタン (インドネシア), WA: ワンホ (オーストラリア), MS: マッセルブルク (オーストラリア), LI/BA: リスコバー (オーストラリア) グレアル (オーストラリア), WR: ワラ (オーストラリア), また, O, F, C は, 各々原粉, 細粉, 粗粉を表す。

表二 活性度指数評価用モルタルの配合 (単位: g)

W/(C+F)	骨材	OPC	フライアッシュ	水	高性能 AE 減水剤*1	消泡剤*2
39%	1350	500	0	172.5	3	22.5
39%	1350	375	125	172.5	3(2)*3	22.5
50%	1350	450	0	225	—	—
50%	1350	337.5	112.5	225	—	—

注) 1.レオビルド SP8Nx2 を原液で使用  
2.マイクロエア 404 を 100 倍希釈で使用  
3.フライアッシュ細粉 (-F) 使用時は 2g, それ以外では 3g の添加量

練混ぜ水は, 水道水をカートリッジ純水器 (オルガノ社製 G-10C) で処理して使用した。

## 2.2 各種モルタル試験

フライアッシュがモルタルの流動性に及ぼす影響をフロー値比 (JIS A 6201) として評価した。フライアッシュを混和したモルタルの強度発現性は, 標準配合による活性度指数 (AI: Activity Index, JIS A 6201) およびブリーディングを生じさせないために高性能 AE 減水剤と消泡剤を使用して水結合材料比を低減し, 結合材量を高めた配合 (表二) のモルタルによる圧縮強度比として評価した。標準配合としたモルタルの打設後 5 時間におけるブリーディング率を図一に示す。なお, 打設後 5 時間以降 20 時間までに更なるブリーディングが生じないことを全試料において確認した。フライアッシュを混和することで無混和モルタル (OPC) に比べてブリー

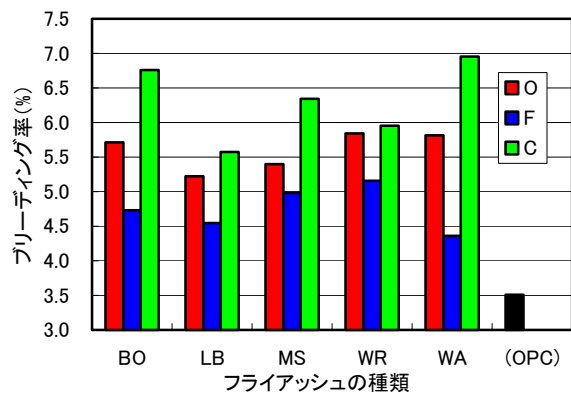


図-1 ブリーディング率の比較 (標準配合)

ーディング率が高まり, フライアッシュの種類の違いによりブリーディング率が異なることが明らかとなった。

## 2.3 促進化学試験法

フライアッシュのポゾラン反応では, 粒子表面部の非晶質相がセメント水和物である Ca(OH)<sub>2</sub> と反応して Al, Si を多く含む反応相を形成する<sup>3)</sup>。また, フライアッシュの非晶質相

がセメントから放出される  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$  により侵食され、それらの各種イオンもポズラン反応に関与すると考えられたため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  試薬ではなくセメントを使用し、水を多く使用した懸濁液中でフライアッシュを反応させることにより、フライアッシュのポズラン反応性を評価する手法 (API 法) の開発を行なった。API 法の試験手順を示す。なお、試験を 3 回繰り返して行い ( $n=3$ )、平均値を試験値とした。

- ① フライアッシュ、セメントおよび純水を計量して密封性の高いポリプロピレン製のふた付き容器 (例えば井内盛栄堂社製アイボーイ広口ビン 100ml) に入れ、室温にて攪拌器を用いて 1 時間攪拌する。この際、容器内で十分な懸濁状態となるように攪拌し、容器の底で沈殿・固化しないように注意する。
  - a. 評価用試料：フライアッシュ 1.50g+セメント 1.50g+純水 50ml
  - b. 基準試料：セメント 1.50g+純水 50ml
- ② ふたを締付けた容器を恒温槽に入れ、 $80^\circ\text{C}$  の状態で 12, 18, 24 時間反応させる。なお、反応初期の段階において、容器を振る攪拌作業を数回行なう。ここでは、水の蒸発および懸濁液の漏洩の無いように、十分に密封状態が確保されていることを確認する。
- ③ 反応液を室温まで冷却した後にポリエチレン製のメンブレンフィルター (例えば Millipore 社製 Millex-LG, 孔径  $0.2\ \mu\text{m}$ , 直径 25mm) でろ液を採取し、50 倍に希釈する。ここで、高精度なデータを取得するために、希釈作業を正確に行なうように注意する。
- ④ ろ液中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を定量する。ICP (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, プラズマ発光分光分析装置), 原子吸光度計等の分析装置を用いる。もしくは、手作業による定量分析を行なう。
- ⑤ 評価用試料と基準試料のろ液の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン濃度を用いて  $\text{Ca}^{2+}$  消費率 (API : Assessed Pozzolanic-activity Index, ポズラン活性度評価指数) を求める。フライアッシュのポズラ

表-3 反応温度が API に及ぼす影響 (24 時間)

フライアッシュ(O)	API (%)		
	$60^\circ\text{C}$	$70^\circ\text{C}$	$80^\circ\text{C}$
BO	4.2	49.1	62.9
WA	2.1	37.6	54.1
MS	1.5	35.1	43.2
LI/BA	1.2	29.2	26.6
WR	3.6	38.7	48.3

注) 原粉 (O) のみで比較検討を行った。

ン活性度は、フライアッシュ+セメントの懸濁液中でのカルシウム消費率で表せると考え、フライアッシュの API を式(1)により定める。

$$\text{API}(\%) = \left( \frac{([\text{Ca}(\text{C})] - [\text{Ca}(\text{F}+\text{C})])}{[\text{Ca}(\text{C})]} \right) \times 100 \quad (1)$$

ただし、

$[\text{Ca}(\text{C})]$  : 基準試料の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度

$[\text{Ca}(\text{F}+\text{C})]$  : 評価用試料の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度

ここで、反応温度を  $80^\circ\text{C}$  としたのは、短時間で十分な反応促進効果を得るためである。反応温度を 60, 70,  $80^\circ\text{C}$  とし、反応時間を 24 時間として API を求めた結果を表-3 に示す。反応時間を  $60^\circ\text{C}$  とした場合は、懸濁液中でフライアッシュがほとんど反応しなかった。また、 $70^\circ\text{C}$  では反応率は高まったが、 $80^\circ\text{C}$  で得られた結果に比べて LI/BA を除き全体的に低い値となり、十分な反応状態とするためには反応時間を延ばす必要があると考えられた。

### 3. フライアッシュ混和モルタルの諸特性

#### 3.1 フロー値比

試験結果を図-2 に示す。細粉 (F) 試料 5 種類を用いた場合に、フロー値比が原粉 (O) に比べて 10%~20%程度高まることが認められ、フライアッシュから粗粒分を除去することで、フライアッシュ混和モルタルの流動性が高められることが確認された。

#### 3.2 活性度指数および圧縮強度比

水結合材比 39%および 50%の配合における基準モルタルは各々材齢 27 週, 91 日で強度発現が

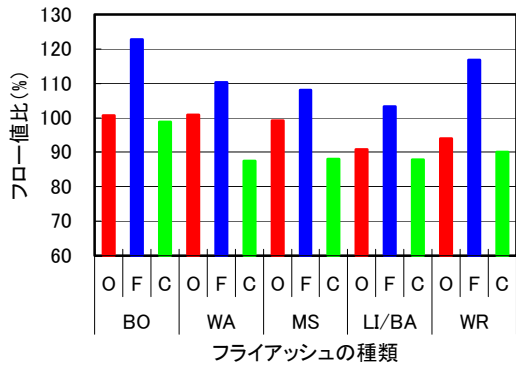


図-2 フロー値比の比較

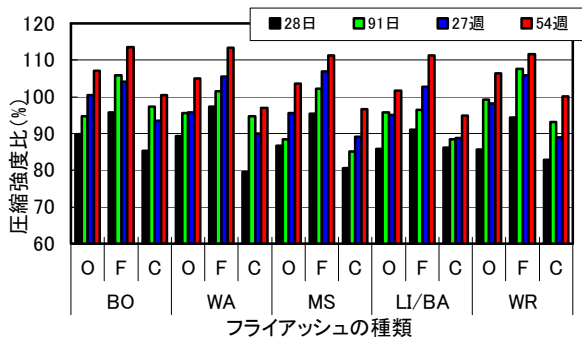


図-3 圧縮強度比の比較(W/(C+F)=39%)

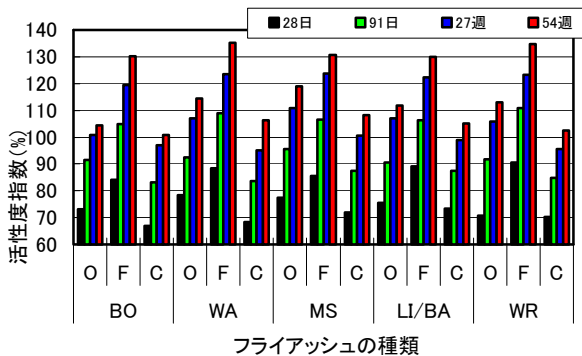


図-4 活性度指数の比較(W/(C+F)=50%)

ほぼ終息した。フライアッシュを混和したモルタルの圧縮強度比 (W/(C+F)=39%) および活性度指数 (W/(C+F)=50%) を、各々図-3および図-4に示す。

水結合材比 39%の配合では、全てのフライアッシュにおいて材齢 28 日と材齢 54 週の間での圧縮強度比 (図-3) の増加量が約 15%となったが、水結合材比 50%の配合ではそれらの材齢間での活性度指数 (図-4) の増加量が 30~50%となり、フライアッシュの種類による強度発現性の違いが認められた。水結合材比 39%の配合では緻密なモルタルとなったため、養生水が内部に十分に浸透せず水和反応が十分に進行しなかったと考えられる。

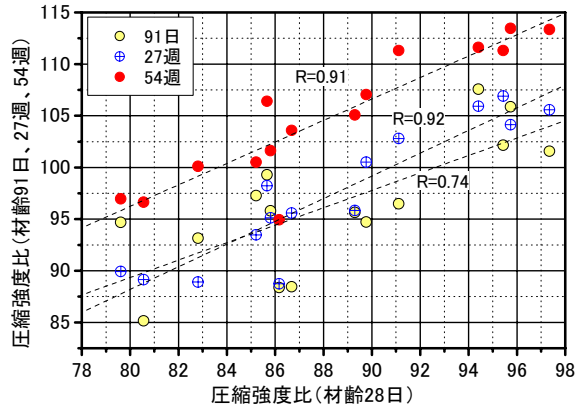


図-5 材齢28日と他材齢間における圧縮強度比(W/(C+F)=39%)の相関

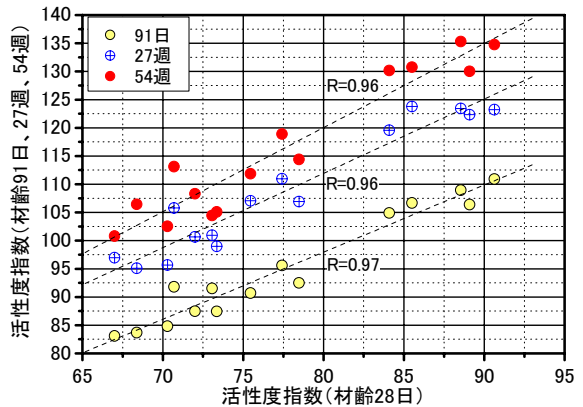


図-6 材齢28日と他材齢間における活性度指数(W/(C+F)=50%)の相関

材齢 28 日とそれ以後の材齢におけるモルタルの強度発現性の関係を図-5と図-6に示す。水結合材比 39%の配合における圧縮強度比では、材齢 27 週および材齢 54 週との間で良好な線形相関が認められたが、水結合材比 50%における活性度指数では、他の全材齢との間で良好な線形相関が認められた。フライアッシュのポズラン反応による経時的なモルタルの強度発現性は、フライアッシュの粒度分布 (ミルにおける石炭の粉碎性状) および非晶質相の構造 (ボイラーの燃焼温度、電気集塵器までの経路での冷却過程) の影響を受けると考えられる。以上から、同一のボイラーから排出されたフライアッシュに限定されるが、材齢 28 日における活性度指数および圧縮強度比と材齢 54 週程度の長期材齢における相関を予め求めることにより、そのボイラーから排出される同一炭種のフライアッシュの活性度指数および圧縮強度比を推測することが可能であると考えられる。

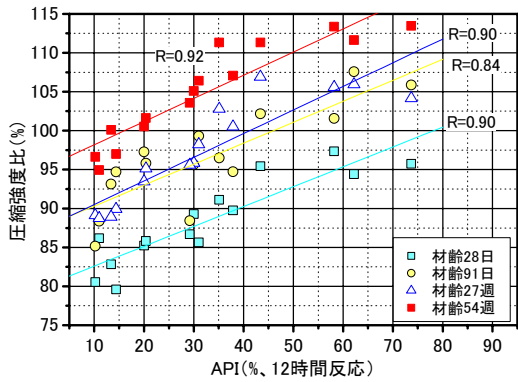


図-7 API(12時間)と圧縮強度比の関係

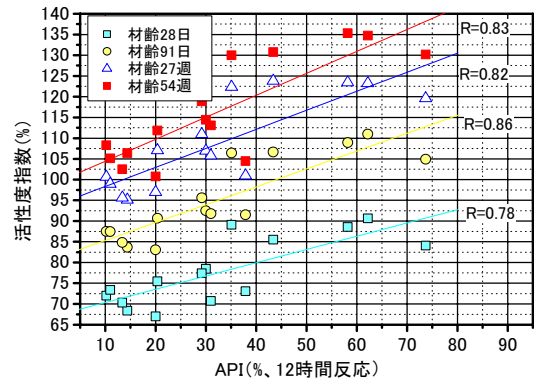


図-10 API(12時間)と活性度指数の関係

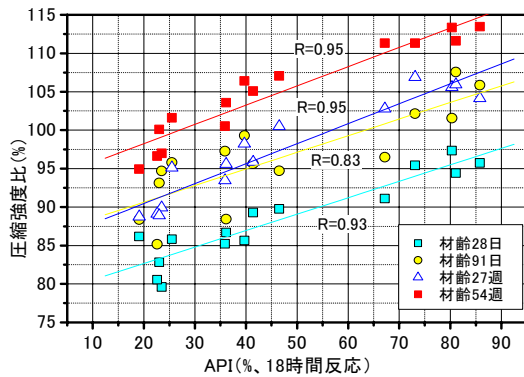


図-8 API(18時間)と圧縮強度比の関係

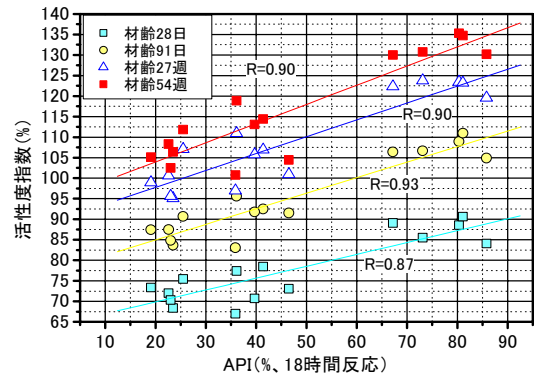


図-11 API(18時間)と活性度指数の関係

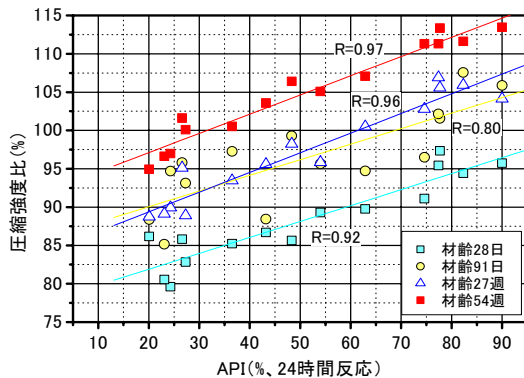


図-9 API(24時間)と圧縮強度比の関係

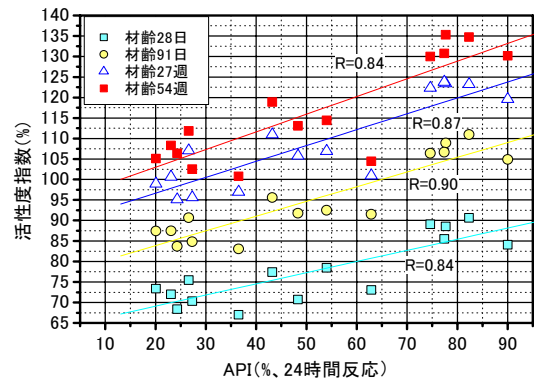


図-12 API(24時間)と活性度指数の関係

#### 4. API 法によるポズラン反応性の評価

##### 4.1 API 値とモルタル強度発現性との関係

W/(C+F)=39%配合としたモルタルで得られた圧縮強度比と、反応時間を12, 18, 24時間として得られたAPI値との関係を、各々図-7, 図-8, 図-9に示す。反応時間を12時間としたAPI値では、API=50%以上となる試料数が少なく、反応状態が十分ではないと考えられた。また、材齢91日における圧縮強度比とAPI値間の相関のみが低かったが、材齢27週, 54週における圧縮強度比と反応時間を18時間, 24時間としたAPI値の間に、相関係数が0.95以上となる高い

線形相関が認められた。このことから、フライアッシュのポズラン反応性を評価するためには、API法において反応時間を18時間以上とすることが適切であることが明らかとなった。

W/(C+F)=50%としたモルタルの活性度指数と反応時間を12, 18, 24時間としたAPI値との関係を、各々図-10, 図-11, 図-12に示す。前述の圧縮強度比との関係と同様に、反応時間を12時間とした場合にはAPI値と活性度指数との間の相関が低く、API値を求めるためには反応時間が不十分であることが明らかとなった。材齢27週および54週における活性度指数とAPI値と

の間の相関は、反応時間を 18 時間および 24 時間とした場合に 0.84 以上となり、線形相関が認められたが、前述の圧縮強度比との比較の場合に比べて低い相関係数となった。この API 値と活性度指数との関係のばらつきは、フライアッシュの種類の違いがモルタル打設時のブリーディング量を変化させ、骨材とペースト界面に生じる微細空隙に影響を及ぼし、モルタルの強度を変動させたためと考えられる。フライアッシュのポゾラン反応性をモルタルで評価するためには、表-2 に示す  $W/(C+F)=39\%$  の配合のようにブリーディングが生じないようにすることが必要と考えられる。

#### 4.2 生成水和物

基準試料と評価用試料 (WA-O, WA-F, WA-C) におけるセメント水和物であるモノサルフェート (AFm) およびポルトランドイト (CH) の生成量の変化を、DSC により分析した結果を図-13 に示す。170°C 近傍で吸熱ピークを示す物質は AFm である。各評価用試料間における AFm の含有量に違いは認められず、促進反応中に AFm がポゾラン反応で消費されないことが明らかとなった。また、470°C 近傍で吸熱ピークを示す物質は CH であり、基準試料では非常に大きなピークであったが、WA-C, WA-O, WA-F の順に小さくなり、WA-F ではピークが消失し、CH がポゾラン反応で消費されたことが明らかとなった。このことから API 法で指標とした懸濁液中の  $Ca^{2+}$  濃度は、CH 量そのものを表すものではないが、CH 量と相関を有することが明らかとなり、API 法はフライアッシュのポゾラン反応性を評価する手法として適切であると考えられる。

#### 5. まとめ

##### (1) フライアッシュ混和モルタルの強度発現

JIS A 6201 に従った標準配合 (活性度指数) と、ブリーディングを生じさせないために高性能 AE 減水剤と消泡剤を使用し、結合材量を高めた  $W/(C+F)=39\%$  配合によるモルタルの強度発現性 (圧縮強度比) を材齢 54 週まで評価した。両配

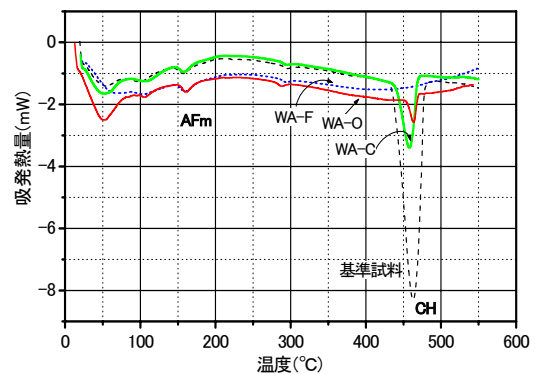


図-13 基準試料および評価用試料(WA)のDSC分析結果

合ともフライアッシュを混和したモルタルは、材齢 54 週においても圧縮強度の増加傾向を保っていたが、材齢 28 日における圧縮強度比および活性度指数と、材齢 54 週における各指標間には各々良好な線形相関が認められた。

##### (2) API 法によるポゾラン反応性評価

反応時間を 18 時間および 24 時間としたフライアッシュの API 値と、モルタル試験で得られた圧縮強度比 ( $W/(C+F)=39\%$  配合) および活性度指数 (標準配合) の間には良好な線形相関が認められた。特に、 $W/(C+F)=39\%$  配合としたモルタルの圧縮強度と反応時間を 24 時間とした API 値との間には相関係数 (R) が 0.97 となる関係が認められ、API 法はフライアッシュのポゾラン反応性を短時間で評価するための有効な手段であることを示した。

#### 参考文献

- 1) 山本武志, 金津努: 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, pp.61-66, 2000
- 2) T. Yamamoto, T. Kanza: Chemical assessment method for the preventive effect of fly ash on alkali-silica reaction, 11<sup>th</sup> ICAAR proceedings, pp.801-811, 2000
- 3) K. Ogawa, H. Uchikawa, K. Takemoto: The Mechanism of the Hydration in the System  $C_3S$ -Pozzolania, CEMENT and CONCRETE RESERCH. vol.10, pp.683-696, 1980