

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) の適用性の拡張

山本 武志*1・廣永 道彦*2

要旨: 国内の微粉炭焼石炭火力発電所の4ボイラーから採取した30試料のフライアッシュを対象として、モルタル活性度指数を材齢1年まで測定した。多くのフライアッシュは経時的な活性度指数の増加傾向を維持するが、一部のフライアッシュは材齢半年以降の活性度指数の増加が認められなかった。本研究では、前者を中庸型、後者を初期卓越型として区別した。ポゾラン反応性を評価するための促進化学試験法 (API 法) を適用して材齢1年程度までの活性度指数を予測する場合は、予めフライアッシュの反応性に影響を及ぼす燃料炭種等の固有特性を把握することでその精度を高められる。

キーワード: フライアッシュ, API, ポゾラン反応, 細孔径

1. はじめに

フライアッシュをコンクリート用混和材として利用することは、コンクリートの流動性の向上、水和発熱量の低減、アルカリシリカ反応の抑制、自己収縮によるひび割れの低減など利点が多い。しかし、燃料炭の産炭地および発電所における微粉化ミルの粉砕性能およびボイラー形状、燃焼条件等の諸要因の違いがフライアッシュの化学組成、粒子形状等の品質を変動させるため、その利用拡大の妨げとなっている。

フライアッシュは、コンクリート中でセメントと共に反応し (ポゾラン反応)、コンクリートの耐久性を高める効果をもたらすが、その反応速度が比較的緩慢なために初期強度の発現が遅くなる。また、微粉炭焼石炭火力発電所からフライアッシュを出荷する場合は、フライアッシュの長期在庫保有ができないために JIS A 6201 で規定されている材齢28日および91日におけるフライアッシュ混合モルタルの強度発現量 (活性度指数) を出荷時に提示することが困難となっており、フライアッシュのポゾラン反応性を短時間で的確に評価する手法の確立が必要とされている。

本研究では、フライアッシュのポゾラン反応性を迅速に評価する促進化学試験法 (API 法) の適用性を確かめるために、複数の発電所から採取した多種類のフライアッシュを用いた。そして、強度発現に寄与すると考えられているポゾラン反応に関する分析を行った。

2. 実験の概要

2.1 API 法

フライアッシュのポゾラン反応では、フライアッシュ粒子から溶出した Si, Al イオンが周囲のセメント粒子近傍で C-S-H 系水和物として析出する¹⁾、もしくはフライ

アッシュ粒子近傍のセメント水和物 C-S-H 相ならびに Ca(OH)₂ に Si, Al イオンが固定化される²⁾。そこで、API 法では、セメント粒子ならびにセメント水和物を共存させた懸濁液を用いることにした。API 法の試験手順³⁾を以下に示す。

- [1] 表-1 に従いフライアッシュ、OPC およびイオン交換水を計量して密封性の高いポリプロピレン製 (100ml) のふた付き容器に入れ、室温にて攪拌器を用いて1時間攪拌する。この際、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。なお、試験を3回繰り返して行い (n=3)、平均値を試験値とする。
- [2] ふたを締付けた容器を恒温槽に入れ、80°C-18 時間の条件下で反応させる。なお、反応初期の段階において、固化を防ぐために容器を振る攪拌作業を数回行う。
- [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 (開口径 0.2 μm) でろ液を採取し、50 倍に希釈する。
- [4] 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP)、もしくは原子吸光度計等の分析装置を用い、希釈状態のろ液中の Ca²⁺ の濃度を定量する。
- [5] 評価用試料と基準試料の各ろ液の Ca²⁺ 濃度を用い、式(1)で Ca²⁺ 変化量 (API: Assessed Pozzolanic-activity Index, ポゾラン活性度評価指数) を求める。

表-1 API 法における懸濁液の調合

	FA (g)	OPC (g)	イオン交換水 (ml)
評価用試料	1.5	1.5	50
基準試料	—	1.5	50

注) FA:フライアッシュ, OPC:普通ポルトランドセメント

*1 (財) 電力中央研究所 地球工学研究所 工博 (正会員)

*2 (財) 電力中央研究所 地球工学研究所 工修 (正会員)

表-2 フライアッシュの化学特性値およびブレン値

試料	化学組成 (%)									ガラス化率 (%)	非晶質 SiO ₂ (%)	非晶質 Al ₂ O ₃ (%)	塩基度	ブレン値 (cm ² /g)
	強熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O					
A	1.8	43.3	28.4	9.34	5.17	2.01	0.69	1.05	1.61	84.6	40.2	25.2	0.80	3860
B	2.2	66.4	18.3	3.76	1.21	0.85	0.20	0.70	0.97	70.4	53.2	10.9	0.24	4030
C	2.6	54.4	20.4	6.00	8.41	1.27	0.73	0.27	0.84	73.4	43.5	14.1	0.55	4370
D	3.2	63.2	21.9	1.13	0.49	0.27	0.09	0.09	1.81	53.8	42.5	7.5	0.20	4700
E	2.4	66.6	21.7	2.83	0.52	0.43	0.23	0.51	1.01	63.9	47.4	11.4	0.26	5970
F	4.1	74.2	15.8	1.96	0.31	0.3	0.29	0.47	0.95	52.5	42.8	5.7	0.15	6480
G	2.2	66.4	18.3	3.76	1.21	0.85	0.20	0.70	0.97	70.4	53.2	10.9	0.26	4030
H	1.3	64.9	17.5	5.54	1.94	1.28	0.07	0.63	0.93	72.3	52.7	10.6	0.26	1800
I	3.2	65.1	21.9	4.43	0.63	0.56	0.10	0.43	0.99	64.5	47.1	11.2	0.26	3340
J	4.1	64.8	21.8	5.6	0.71	0.62	0.36	0.37	0.96	64.2	47.2	10.1	0.24	1990

注) 本研究では、中庸型 (A, B, C, D, G, H) および初期卓越型 (E, F, I, J) の2種類に反応型を区分した。

$$API = ([Ca(C)] - [Ca(F+C)]) / [Ca(C)] \times 100 \quad (1)$$

ただし、
 [Ca(C)] : 基準試料の Ca²⁺濃度
 [Ca(F+C)] : 評価用試料の Ca²⁺濃度

2.2 ポゾラン反応の分析

(1) 活性度指数

フライアッシュの品質の違いが強度発現性に及ぼす影響を評価するために JIS A 6201 に従い、モルタルの圧縮強度を測定し、活性度指数を求めた。ただし、セメントの水和反応よりも反応速度が緩慢なポゾラン反応を評価するため、強度測定に材齢を28, 91日に加えて189, 378日とした。

(2) ポルトランド含有率

示差熱・熱重量同時測定装置 (TG/DTA) を用いてポルトランド (水酸化カルシウム, CH) 含有率を求めた。CHの結晶水脱離が生じる380~430°Cにおける質量減少量から求めたCH脱水量を基にCaO換算量を評価し、950°Cにおける酸化物換算質量に対するCaO含有量の割合をCH含有率として定めた。

(3) 細孔径分布

水銀圧入式細孔径分布測定装置を用いて、材齢378日までの各モルタルの細孔径分布を測定した。なお、1試料に対し2回の測定を行い、その平均値を求めた。

(4) 反応相の形態と構成元素分析

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) によりモルタル中で生成した各種水和物、および細孔の形態観察を行った。また、エネルギー分散型 X線検出器 (EDX) により、ポゾラン反応相の構成元素を分析した。

2.3 使用材料

国内の発電所の4ボイラーから産出した合計30種類のフライアッシュを用いた。それらのSiO₂量、CaO量、そしてブレン値は、各々42.8~74.2%、0.31~8.54%、1460~6480cm²/gであった。それらのうち、反応相の構

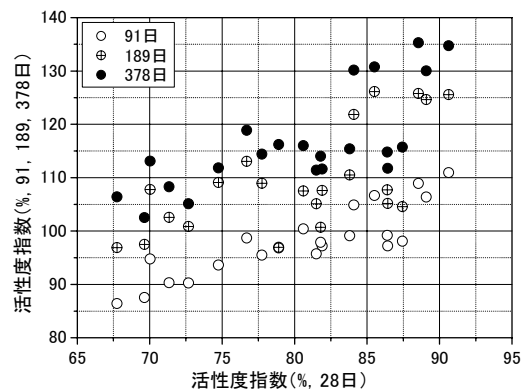


図-1 材齢28日と他材齢間における活性度指数の相関 (中庸型)

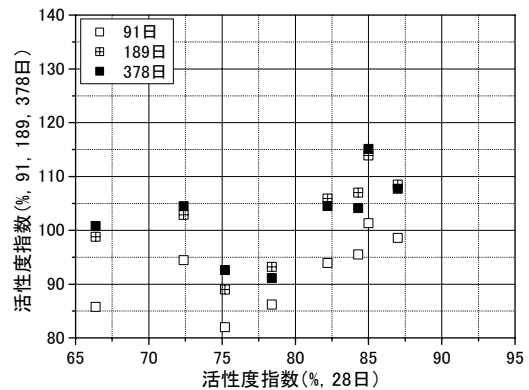


図-2 材齢28日と他材齢間における活性度指数の相関 (初期卓越型)

成元素分析を行ったモルタルに混和した試料の化学組成、ガラス化率、塩基度⁴⁾、ブレン値を表-2に示す。なお、API法ならびにモルタル試験に用いたセメントは、普通ポルトランドセメントである。

3. 実験結果

3.1 API法の適用

(1) 活性度指数の経時変化

材齢378日までの活性度指数の変化に着目した場合、材齢189日と378日の間での増加傾向を維持するモルタ

ルと収束するモルタルが存在したため、前者を「中庸型」、後者を「初期卓越型」と称し、フライアッシュを2つの反応型に大別した(図-1, 図-2)。

(2) API 値と活性度指数の相関

中庸型および初期卓越型フライアッシュのAPI値と活性度指数の関係を各々図-3, 図-4に示す。なお、ポズラン反応の速度はセメントの水和反応に比べて緩慢であるため、材齢91日, 378日における活性度指数との相関を評価した。図-3, 図-4に示すように、中庸型フライアッシュおよび初期卓越型フライアッシュのAPI値は、いずれも活性度指数に対して良好な相関を示した。本研究では、4ボイラーから産出されたフライアッシュを検討範囲とした評価結果に留まるが、中庸型フライアッシュの材齢91日, 378日(1年)における活性度指数(AI_{m-91d} , AI_{m-1y})の予測式は各々式(2), 式(3)で表される。

$$AI_{m-91d} = 0.3 \times API + 85.0 \quad (2)$$

$$AI_{m-1y} = 0.44 \times API + 97.5 \quad (3)$$

また、初期卓越型フライアッシュの材齢91日, 378日(1年)における活性度指数(AI_{i-91d} , AI_{i-1y})の予測式は各々式(4), 式(5)で表される。

$$AI_{i-91d} = 0.28 \times API + 80.8 \quad (4)$$

$$AI_{i-1y} = 0.35 \times API + 88.8 \quad (5)$$

初期卓越型フライアッシュは、中庸型フライアッシュに比べて産出量が少なく、特定炭種を使用した場合、もしくは特定の発電システムを使用した場合に産出される可能性が示唆された。それらの固有特性を把握するため、予めモルタル試験によりフライアッシュの反応型を区分けた上で、API値と活性度指数の相関を評価することでAPI値から活性度指数を求める予測式を高精度に定めることが可能になる。

3.2 組織緻密化のメカニズムに関する分析

(1) ボルトランダイト含有率

A~Fの6試料を使用したモルタルの材齢28日, 91日, 378日におけるCH含有率を図-5に示す。いずれのフライアッシュを使用した場合においても材齢91日~378日の間でCH含有率が低下する傾向が認められた。初期卓越型(E, F)は、材齢28日~91日間でもCH含有率が僅かに低下する傾向を示したが、中庸型(A, B, C, D)との間で有意な差異は認められなかった。

(2) 細孔径分布の経時変化

フライアッシュ無混合モルタル(OPC単味)と中庸型B, G, Hの3試料を混合したモルタルの材齢28日と378日の間で生じた細孔径分布の変化を図-6に示す。同様に初期卓越型E, I, Jの3試料を混合したモルタルの材齢28日と378日の間で生じた細孔径分布の変化を図-7に示す。孔径330nm以下の範囲で顕著な変化が生じ、特に

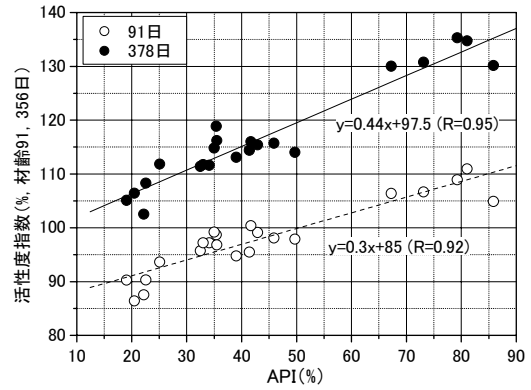


図-3 API値と活性度指数の相関(中庸型)

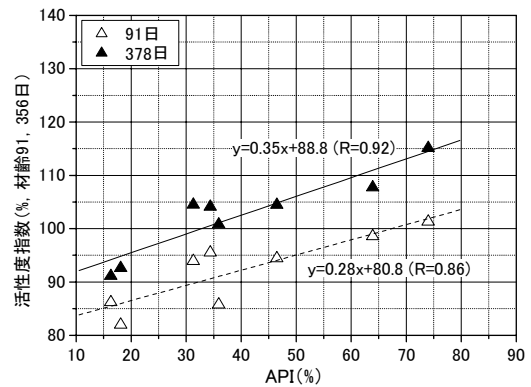


図-4 API値と活性度指数の相関(初期卓越型)

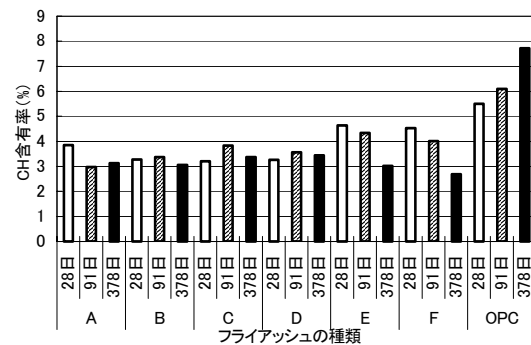


図-5 モルタル中のCH含有量の比較

孔径20nmを境界として大きな変化が生じた²⁾。OPC単味においても、3~20nmにおける細孔容積率の増加傾向が認められたが、フライアッシュを混合した場合は、その増加率が高まった。また、OPC単味においても20~330nmの区分細孔容積率の減少傾向が認められたが、フライアッシュを混合した場合は、その減少率が高まった。ただし、初期卓越型を混合したモルタルでは、中庸型混合時に比べて20~330nmの範囲で広域に細孔容積率の減少傾向が認められ、フライアッシュの種類の違いがポズラン反応の進行に伴う細孔構造の変化に影響を及ぼした可能性が示唆された。一方、330nm以上の範囲では、いずれのモルタルにおいても細孔容積率の変化は少なかった。そこで、細孔容積率の変化の傾向に従い、3~20nm, 20~330nm, 330nm~120μmの各範囲におけ

る細孔容積率の累積値を区分細孔容積率として求め、組織の緻密化と強度発現の関係を分析することにした。

(3) 細孔容積と圧縮強度の関係

モルタルの20~330nm区分細孔容積率は、ポズラン反応の進行と共に減少した(図-6, 図-7)。基礎的検討として、本研究で使用したフライアッシュとは異なる18試料(ブレン値2070~8560cm²/g)を対象にモルタルエアメーター胴部を振動テーブルに固定し、強度試験用モルタルと同等の締固めを実施したモルタルの空気量を測定し、いずれのモルタルにおいても空気量が1~2%程度になることを確認している(図-8)。そこで、孔径数100μm以上の粗大な空隙が圧縮強度に大きな影響を及ぼすが、振動テーブルを用いてモルタルの締固めを行い、その粗大空隙の大部分はいずれのモルタルにおいても同等に除去され、その残存量は同程度であるため、粗大空隙量の違いが圧縮強度に及ぼす影響は少ないと判断した。なお、硬化体中の孔径数100μm以上となる粗大空隙の定量に関して、検討の余地が残された。

材齢28, 91, 378日における20~330nm区分細孔容積率とモルタル圧縮強度との相関を図-9に示す。モルタルの20~330nm区分細孔容積率と圧縮強度の間には、良好な負の相関が認められた。材齢の進行と共に20~330nm区分細孔容積率は減少し、ポズラン反応の進行に伴う水和物相の空隙構造の変化を確認した。

(4) 反応相の形態の比較

材齢28日では、フライアッシュの粒子周囲に顕著な反応相の形成は認められなかったが、粒子表面の一部に非晶質相が溶解したくぼみ状の痕跡が認められる(写真-1)。また、フライアッシュ粒子から放射状にC-S-Hが生成しており、セメントの水和反応の過程でフライアッシュ粒子がC-S-Hの析出基点になったと推察した(写真-1)。材齢378日では、同一モルタル中でもフライアッシュの粒子毎に様々な反応形態が存在する。初期卓越型を混合したモルタルでは、フライアッシュ粒子周囲に密実な反応相を形成する粒子が比較的多いことを確認した(写真-2)。一方、中庸型を混合した場合、微細空隙を多く包含した内部反応相³⁾を形成する粒子が多いことを確認した(写真-3)。

(5) ポズラン反応相を含むC-S-H相の組成変化

フライアッシュ周囲に形成される内部反応相、および顕在化した外部反応相、そして、それらの反応相に接したC-S-Hの主要構成元素比をエネルギー分散型X線検出器(EDX)により評価した。分析対象とした試料は、中庸型A, B, C, Dと初期卓越型E, Fを混合したモルタルである。材齢28, 378日におけるCa/Si比の分布を各々図-10, 図-11に示す。また、材齢28, 378日におけるAl/Ca比の分布を各々図-12, 図-13に示す。なお、EDX

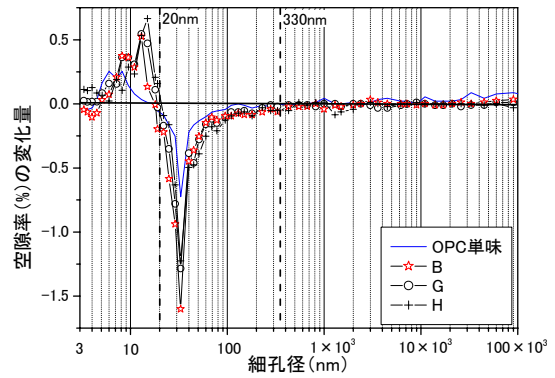


図-6 材齢28~378日間の細孔径分布の変化(中庸型3試料とOPC単味)

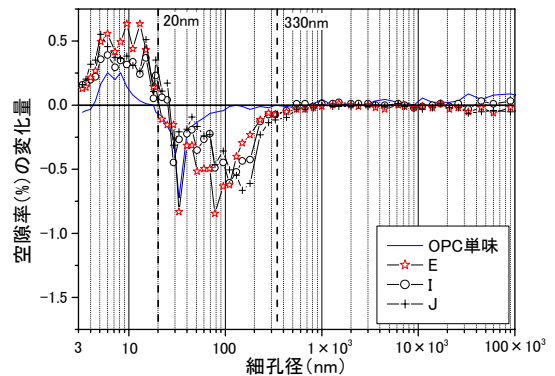


図-7 材齢28~378日間の細孔径分布の変化(初期卓越型3試料とOPC単味)

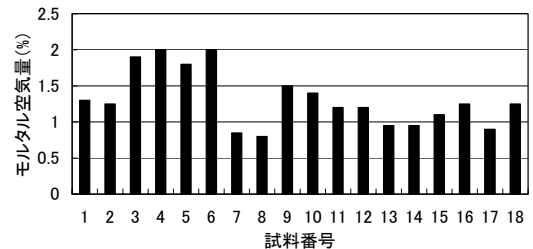


図-8 振動締固めモルタルの空気量(%)

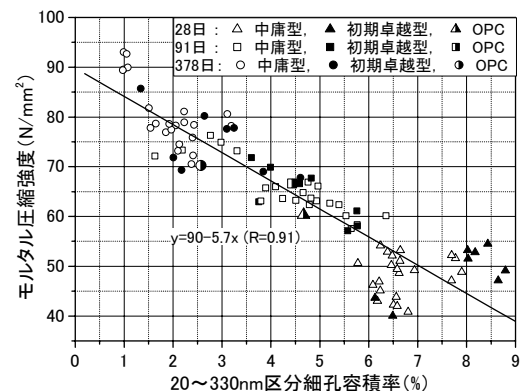


図-9 20~330nm区分細孔容積率と圧縮強度の関係

による点分析では、同一試料内の各分析位置における分析をn=4~5として複数のデータ取得を行い、それらの平均値を評価した。

初期卓越型フライアッシュ(E, F)を混合したモルタ

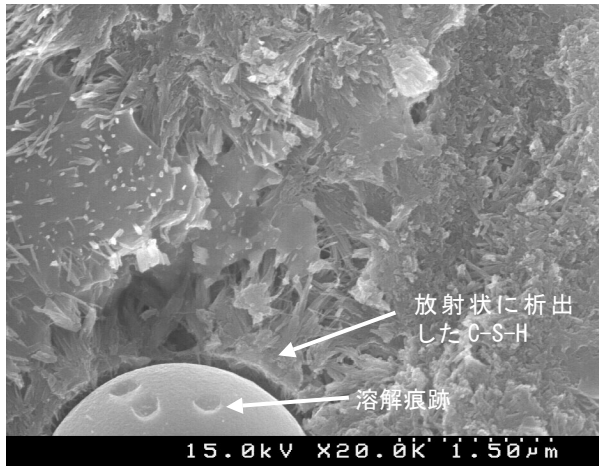


写真-1 表層部の溶解による欠損 (C, 材齢 28 日)



写真-2 初期卓越型に多い反応相 (F, 材齢 378 日)

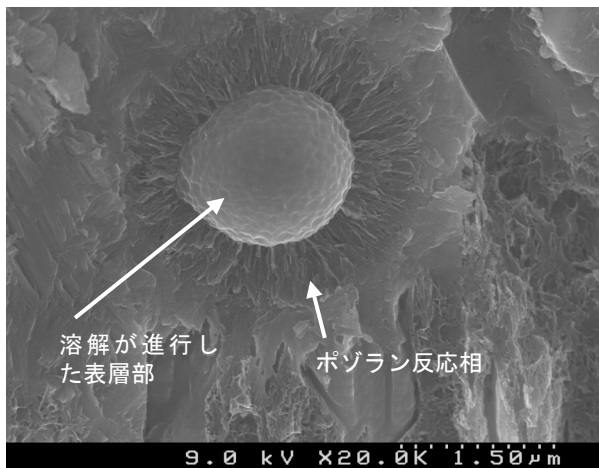


写真-3 中庸型に多い微細空隙を包含した反応相 (B, 材齢 378 日)

ルでは, 材齢 28 日においてフライアッシュ粒子表面から溶出した Si, Al がセメント水和物 C-S-H に取り込まれ, 低 Ca/Si 化した C-S-H 相が粒子表面から 3 μm 程度まで形成した (図-10, 図-12)。そして, フライアッシュ粒子表面に近いほど, 低 Ca/Si 化, 高 Al/Ca 化する傾向を確認した。特に初期卓越型フライアッシュの粒子近傍に

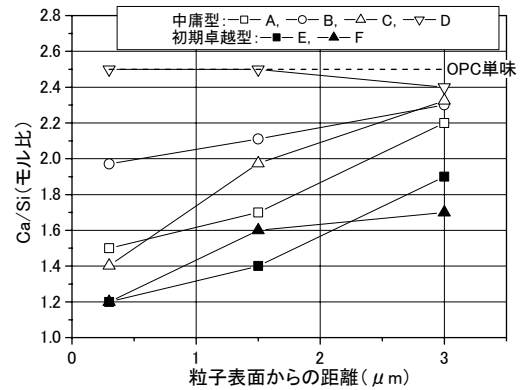


図-10 粒子表面からの距離と反応相のCa/Si比 (材齢28日)

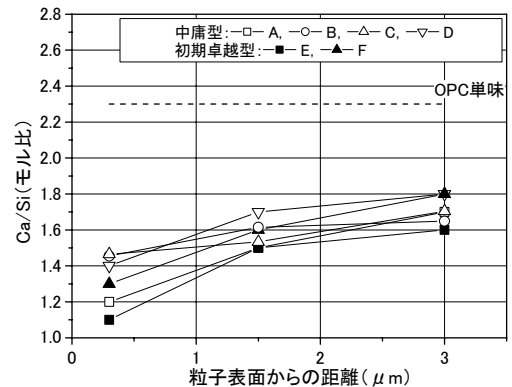


図-11 粒子表面からの距離と反応相のCa/Si比 (材齢378日)

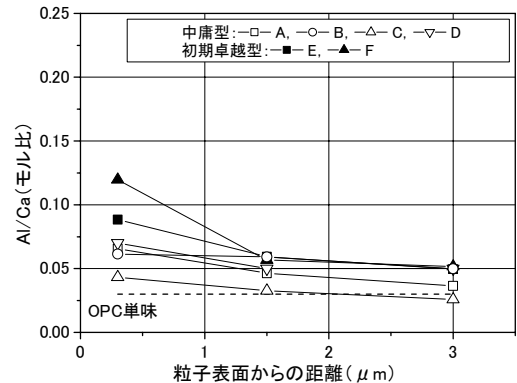


図-12 粒子表面からの距離と反応相のAl/Ca比 (材齢28日)

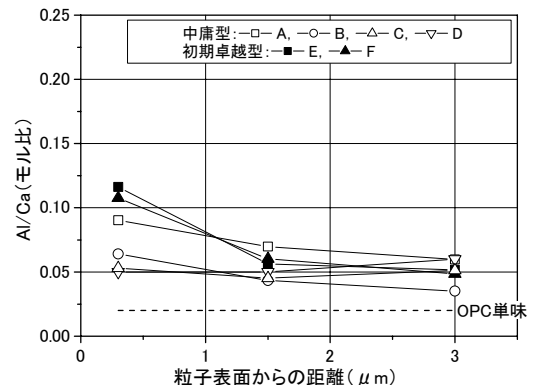


図-13 粒子表面からの距離と反応相のAl/Ca比 (材齢378日)

おける Al/Ca 比の増加傾向は顕著であり, Ca/Si 比の低下が比較的顕著に認められた中庸型フライアッシュよりも Al/Ca 比が高まった。なお, 初期卓越型のフライアッシュ粒子周囲に形成されるポゾラン反応相のうち, 高 Al/Ca 比となるのは, 密実な形態 (写真-2) であることを確認した。

中庸型フライアッシュ D を混合したモルタルでは, 材齢 28 日において OPC 単味と同程度の Ca/Si 比, Al/Ca 比となる C-S-H 相がフライアッシュ粒子周囲に形成されていたことから, フライアッシュから溶出する Si, Al 量が少なかったと判断した。一方, 材齢 378 日においては, いずれのフライアッシュを混合した場合でも粒子近傍の C-S-H 相の Ca/Si 比は同程度であり, フライアッシュから溶出した Si は経時的に粒子から遠方に拡散し, C-S-H に固定化される現象を確認した。

初期卓越型フライアッシュの粒子周囲では, ポゾラン反応初期の段階で Ca/Si 比の低下と共に Al/Ca 比が顕著に増加し, 中庸型の場合に多く認められる反応相とは異なる形態となるためにモルタル強度発現が比較的早期に低下したと推察した。なお, フライアッシュの反応型を支配すると考えられるフライアッシュの非晶質相特性, すなわちガラス化率ならびに塩基度, および粉末度 (表-2) と反応型との間に相関は認められなかった。フライアッシュ粒子を構成する非晶質相全量ではなく, 表層部のみ非晶質相特性が影響を及ぼしていると推察した。

4. まとめ

国内発電所の 4 ボイラーから産出したフライアッシュ (30 試料) を用いて, API 値, モルタルの強度および細孔径分布を求め, これらの関係を評価した。さらに, 強度に大きな影響を与えると考察した孔径 330nm 以下の細孔径区分を SEM 像観察に基づき定義し, ポゾラン反応による組織緻密化と強度発現のメカニズムに関する考察を行った。これらの成果を以下に示す。

(1) フライアッシュの諸化学特性とポゾラン反応

- a. フライアッシュのポゾラン反応性は, 強度発現の観点で初期卓越型と中庸型の 2 つの反応型に分類できる。初期卓越型は, 材齢半年以降の強度発現が緩慢

になり, 中庸型はこれ以降も強度の増大がみられる。初期卓越型のフライアッシュは, 特定炭種を使用した場合, もしくは特定の発電システムを使用した場合に産出される可能性が示唆された。

- b. 産出量が少ない初期卓越型フライアッシュの発生原因となる燃料炭種および発電システム等の固有特性を把握することで, フライアッシュ出荷時に提示する API 値の精度を高められる。

(2) ポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現

- a. フライアッシュの反応型, および混合の有無, 材齢に係わらず, モルタルの圧縮強度と孔径 20~330nm の範囲の細孔容積率との間には高い相関関係があり, この範囲の細孔容積が減少すると強度が高まる。
- b. ポゾラン反応中庸型のフライアッシュ粒子近傍では, 孔径 20~330nm に相当する練混ぜ余剰水痕が充填されるとともに, 低 Ca/Si 比 (1.2~1.4) となる C-S-H 相の密着度が高まることで組織が緻密化し, 強度発現性がもたらされる。一方, 初期卓越型のフライアッシュ粒子周囲では, それらの現象と共に C-S-H 相の Al/Ca 比が約 0.1 にまで高まり, ポゾラン反応相の拡大が早期に停滞するため, 細孔充填効果と強度発現効果が緩慢になると推察した。

参考文献

- 1) Ogawa, K., Uchikawa, H., Takemoto, K.: The mechanism of the hydration in the system C₃S-pozzolan, Cement and Concrete Research, Vol.10, pp.683-696, 1980
- 2) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾランに伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集, Vol.62, No.2, pp.320-329, 2006
- 3) 山本武志, 金津努: 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) の提案, 土木学会論文集, Vol.62, No.2, pp.320-329, 2006
- 4) Sakai, E., Miyahara, S., Ohsawa, S., Lee, S.H., Daimon, M.: Hydration of fly ash cement, Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.1135-1140, 2005