

[50] フライアッシュの品質とその評価に関する研究

正 会 員 長滝 重義 (東京工業大学 工学部)
 正 会 員 大賀 宏行 (東京工業大学 工学部)
 越智 康介 (花王石鹼和歌山研究所)
 正 会 員 ○ 中村 武夫 (日本道路公団山口工事事務所)

1. まえがき

石炭火力発電所において副産されるフライアッシュは、従来埋め立て用材やセメント原料、コンクリート用混和材として用いられているが、最近では埋め立て用地の取得が困難となり、その費用も高くなってきているため、コンクリート用混和材としての広範な利用が望まれてきている。しかし、最近では海外炭の使用やNO_x規制によるボイラーの燃焼温度の低下等により、フライアッシュの規格である JIS A 6201 に適合しないフライアッシュも増加しており、コンクリート用混和材としての利用範囲が限定される可能性がある。一方、このような低品質なフライアッシュでもコンクリート用混和材として十分使用可能であるという報告もある¹⁾。そこで本研究では、国内炭及び海外炭より副産される JIS に適合しないものまで含めた広範な種類のフライアッシュについて、そのキャラクターゼーションを測定し、個々の物性値がフライアッシュを混和したコンクリートの諸性質に及ぼす影響について実験的に検討を加えた。

2. 実験概要

(1) 使用材料：セメントはシリカ質混和材のっていない普通ポルトランドセメント (比重3.15) を使用し、フライアッシュは国内炭産9種、海外炭産13種合計22種 (表-1) を使用した。粗骨材は大井川産川砂利 (比重2.64、最大寸法25mm) を、細骨材は富士川産川砂 (比重2.62、FM3.00) を使用した。

(2) 配合：単位結合材量 300kg/m³、フライアッシュの置換率20% (内割)、細骨材率45%、水結合材比55%一定とした。

表-1 フライアッシュの物性

Fly Ash	比 重	比表面積 (cm ² /g)	充てん率 (%)	単位水量比 (%)	湿分 (%)	強熱減量 (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	R ₂ O (%)	結晶質 SiO ₂ (%)	ガラス質 SiO ₂ (%)	ガラス量 (%)
A	2.18	3240	66.1	97	0.1	2.4	55.3	5.3	2.0	0.8	2.4	11.2	44.1	73.1
B	2.14	2720	60.3	99	0.1	6.8*	54.3	5.8	1.8	1.1	2.0	11.7	42.6	74.0
C	2.17	3240	62.7	96		2.7	53.7	7.5	1.9	0.3	3.2	10.6	43.1	76.2
D	2.22	3170	62.2	95	0.3	1.6	52.6	7.4	2.0	0.6	2.6	9.5	43.1	75.8
E	2.25	3700	62.2	97	0.4	2.7	52.5	7.4	2.0	0.5	2.7	9.5	43.0	75.1
F	2.25	3150	59.6	98	0.6	4.6	50.1	6.3	1.5	0.8	3.5	8.2	41.9	76.9
G	2.20	2790	55.5	97	0.4	4.5	49.2	6.5	1.2	1.2	3.1	10.2	39.0	68.9
H	2.17	3190	54.8	99	0.6	8.8*	48.2	6.8	1.4	0.9	1.9	11.7	36.5	61.4
I	2.10	3420	58.6	97	0.2	1.4	61.4	2.3	1.8	0.2	3.8	17.2	44.2	65.2
J	2.31	4790	40.5	102	0.1	2.0	43.5*	9.9	2.0	0.9	1.2	16.5	27.0	44.6
K	2.25	3550	54.2	101	0.1	5.4*	42.3*	10.0	1.9	0.4	0.6	13.7	28.6	47.8
L	2.19	4220	48.9	102	0.2	9.8*	39.8*	10.0	1.8	0.4	0.8	12.9	26.9	45.8
M	2.25	5510	44.4	103 *	0.2	4.5	45.8	7.9	2.4	0.9	1.0	14.2	31.6	53.0
N	2.20	3980	49.1	101	0.2	6.6*	44.0*	8.5	2.4	0.6	1.0	13.1	30.9	51.9
O	2.21	4350	49.8	101	0.3	7.9*	43.0*	8.3	2.3	0.6	1.1	13.3	29.7	49.2
P	2.02	3370	52.0	102	0.2	4.2	64.9	2.9	1.0	0.1	2.1	19.4	45.5	59.3
Q	2.04	3550	50.0	101	0.2	6.2*	63.6	2.9	1.0	0	2.1	16.1	47.5	63.2
R	2.04	3840	51.5	101	0.3	7.3*	62.9	2.9	1.0	0	2.2	16.9	46.0	61.8
S	2.26	4010	50.9	102	0.2	7.5*	46.8	5.8	1.8	0.5	1.1	18.6	28.2	39.3
T	2.27	4530	48.9	102	0.3	9.4*	45.1	5.7	1.7	0.5	1.2	14.9	30.2	43.6
U	2.46	4540	50.4	101	0.1	2.7	49.8	5.2	2.2	0.6	1.3	20.8	29.0	46.3
V	2.44	4510	51.2	102	0.2	3.1	50.0	5.1	1.3	0.7	1.3	20.1	29.9	45.0
JIS	≥1.95	≥2400		≤102	≤1	≤5	≥45.0							

* : JIS A 6201 に適合しないもの

(3) 実験方法

(a) 充てん率：105℃で炉乾燥したフライアッシュを容器に入れ、2500回タッピングした時の単位体積重量をフライアッシュの比重で除したものを。

(b) ガラス量：X線回折法を用い、ZnOを内部標準としてQuartz、Mullite、Magnetite、Hematiteを定量し、これらの合計に強熱減量とSO₃量を加えたものを全体から差し引いたものをガラス量とした。ガラス質シリカ量は、全SiO₂量から結晶相のSiO₂量を差し引いて求めた。

(c) フライアッシュ・石灰モルタル強度：ASTM C 311に準じた。

(d) 反応相の溶解速度 (Pz)：フッ化水素酸中でのフライアッシュ中のガラス質シリカの溶解量を溶液の導電率を測定することにより求め、次式で得られるaの値を1000倍したもの²⁾。

$$W_r = W_0 \{ 1 - b \cdot \exp(-at) \}$$

W_r：時間tまでに溶解したガラス質シリカの量

W₀：ガラス質シリカの全量

t：時間

a、b：定数

3. 結果と考察

(1) 反応相の溶解速度に及ぼす影響

図-1にPzとガラス質シリカの量との関係を示した。フッ化水素酸中においてフライアッシュ中のガラス質シリカは $6HF + SiO_2 \rightarrow 2H^+ + SiF_6^{2-} + 2H_2O$ という形で反応するため、ガラス質シリカの量が増加するとPzも大きくなると考えられるが、フライアッシュP、Q、Rは他のフライアッシュに比べPzの値が小さくなっている。これは、P、Q、Rのガラス相の構造が他のものと異なっているためと考えられる。フライアッシュのガラス相の構造はSi⁴⁺とO²⁻がその骨組となる網目を形成し、その隙間にNa⁺、Ca²⁺、K⁺等の修飾物イオンが位置した構造となっている。この修飾物の量と網目形成物の量との比が大きい程ガラス相の反応性は高くなる³⁾。また本実験において溶解したガラス質シリカの量と導電率との関係を調べたところ、ガラス質シリカの量はPzに対して2乗で効いてくることが分かった。そこで、ガラス質シリカの量の2乗と修飾物のガラス質シリカに対する比を乗じたものとPzとの関係を図-2に示したが、これによってフライアッシュの反応速度を表すPzがある程度説明できるものと考えられる。

(2) コンクリートのコンシステンシーに及ぼす影響

充てん率はフライアッシュの粒形が球形に近く、かつ適当な粒度分布をもつもの程大きくなる。図-3に充てん率とコンクリートのスランプの関係を示したが、充てん率が大きくなる程スランプが大きくなり、

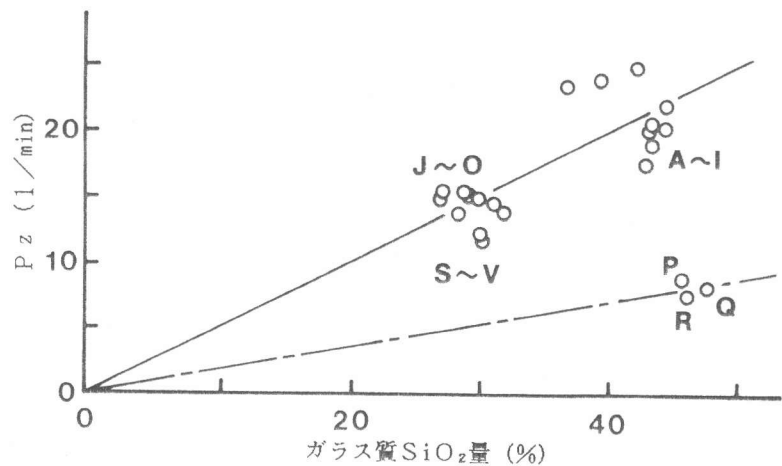


図-1 ガラス質SiO₂量とPzの関係

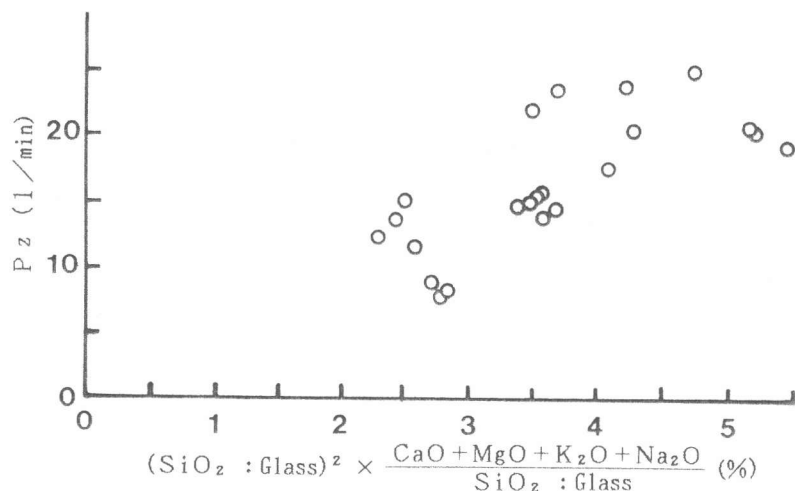


図-2 Pzに与える修飾物の影響

また充てん率が約50%以下になるとフライアッシュ無混和のものよりも流動性が悪くなる可能性があることを示している。

(3) コンクリートの強度発現性状に及ぼす影響

コンクリートの圧縮強度の結果を表-2に示す。配合aは本研究で用いた配合、配合bは本研究と同一のフライアッシュを用い、AE減水剤及びAE助剤を用いてスランプ8±1cm、空気量4.5±0.5%となるように水結合材比を決定した配合である⁴⁾。表-1に示したように本研究で用いたフライアッシュの内半数はJIS A 6201に不合格であるが、コンクリートの圧縮強度を比較してみると、フライアッシュ無混和のものと比較して圧縮強度比は最低でも0.81であり、全体平均は0.91~0.97、JIS 不合格のものでも0.92~0.96と良好な結果を示しており、圧縮強度のみを考えるとJISに適合しないものでも使用可能であると考えられる。

次に、フライアッシュの物性がコンクリートの強度発現性状に具体的にどのような影響を及ぼしているか検討を加える。セメント系硬化体の強度は、経験的に次に示すPowersの式によって表現される。

$$S = A \cdot X^n$$

S : 圧縮強度

A : セメントゲルの強度

X : ゲル体積とキャピラリーポアの和
に対するゲル体積の比

n : 定数

フライアッシュを混和したコンクリートも同様に考えられるが、フライアッシュ・セメント系硬化体の場合は、その強度性状にボラン反応が大きく寄与しているため、その影響を考慮する必要がある。従って、フライアッシュ・セメント系硬化体の強度とフライアッシュの物性値との関係を図-4のように考えることができる。この関係に基づいて

配合aの材令1年、及び配合bの材令91日の圧縮強度に影響を及ぼす要因について重回帰分析法を用いて検討加えた。要因、つまり説明変数として28種類のフライアッシュの物性値及び材令28日の圧縮強度を用い、これらの中から変数増減法によって変数の選択を行った。材令28日の圧縮強度は、フライアッシュのボラン反応が進行しない状態での強度、つまり配合条件や締め固め等のフライアッシュの物性以外の要因を含んだものとして取り上げた。また、通常フライアッシュを混和したコンクリートの場合、材令91日以降の長期強度が期待されるので、長期強度を予測する変数としては不相当ではないと考えた。なお、変数増減法における変数増加の際の寄与率の最小増加量及び変数減少の際のその変数の最小の寄与率は2.0とし、誤差の独立性、正規性等についてはダービン・ワトソン比及び自己相関係数を求めることによって確認した。

配合aの材令1年の圧縮強度について分析した結果は

$$\sigma_{1year} = 249 - 2.48X_1 + 0.89X_2 + 0.71X_3 \quad r = 0.786 \quad DW = 2.031$$

X₁ : 反応相の溶解速度

X₂ : フライアッシュ・石灰モルタル強度

X₃ : 材令28日圧縮強度

r : 重相関係数

DW : ダービン・ワトソン比

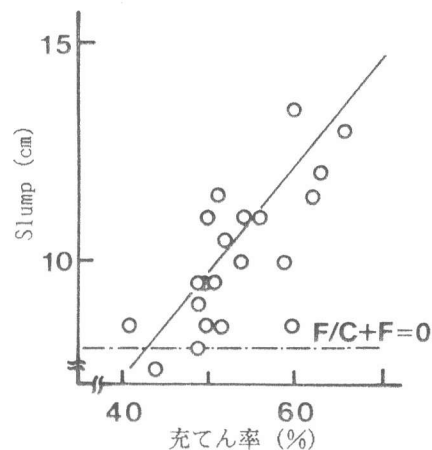


図-3 充てん率がスランプに及ぼす影響

表-2 コンクリートの圧縮強度比

	配 合 a		配 合 b	
	全 体	JIS不合格	全 体	JIS不合格
材令91日	0.93 (0.88)	0.93 (0.88)	0.97 (0.91)	0.96 (0.91)
材令1年	0.91 (0.81)	0.92 (0.85)	—	—

() 内は最小値

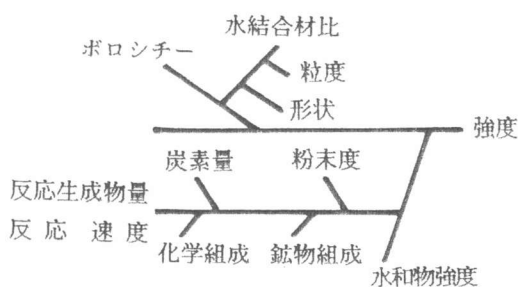


図-4 圧縮強度に影響を及ぼす要因

となった。ここで、フライアッシュ・石灰モルタル強度はフライアッシュのポゾラン反応性の影響を示し、材令28日の圧縮強度はフレッシュコンクリートのコンシステンシーの違いから生じる締め固めや、ブリージングの影響を示していると考えられる。また、反応相の溶解速度の偏回帰係数が負になっているのは、図-5に一例を示したようにPzが大きいもの程材令91日から1年にかけての強度増加が緩やかになっているためである。これは、フライアッシュのポゾラン反応生成物が、最初はフライアッシュ粒子の外側の空隙を埋めて行き、その後反応は粒子内部へと移行していくためであろう。つまりポゾラン反応は、反応生成層がポゾラン粒子を被覆した後はその生成層をCa²⁺やSiO₄⁴⁻が通過する際の拡散速度が律速となる反応であるため、Pzの値の大きい、つまり反応速度の大きいものは反応生成物による被覆が早く行われ、粒子周辺の空隙が埋まり、反応生成物層が厚くなるとその後はゆっくりと内部に向かって反応が進行するためと考えられる。

次に配合bの材令91日の圧縮強度について分析した結果は

$$\sigma_{91\text{days}} = 137 + 0.52X_1 + 1.43X_2 + 0.38X_3 \quad r = 0.859 \quad DW = 2.005$$

X₁ : 材令28日圧縮強度

X₂ : 充てん率

X₃ : フライアッシュ・石灰モルタル強度

となった。ここで標準偏回帰係数を比較すると、材令28日の圧縮強度が0.67で、他の0.37、0.24に比べて大きくなっており、配合条件の影響を比較的強く受けていることが分る。しかし、この場合も材令がさらに進行すれば配合aと同様、ポゾラン反応の影響が支配的になってくるものと思われる。

4. まとめ

- (1) フライアッシュの反応性は、ガラス相の構造とガラス質シリカの量の影響を強く受ける。
- (2) フレッシュコンクリートのコンシステンシーは、フライアッシュの粒子形状に影響され、粒子形状を示す充てん率を測定することによって、その良否を判定できる。
- (3) フライアッシュを混和したコンクリートの長期強度は、フライアッシュのポゾラン反応性の影響が支配的であるが、それだけでは予測は難しく、材令28日の圧縮強度も考慮しなければならない。しかし、材令91日程度ではポゾラン反応の影響が支配的であるとは言い難い。

最後に、本研究には文部省科学研究費（研究課題番号：58460160）が授与されました。ここに謝意を表します。

— 謝辞 —

本研究を行うにあたり、電源開発株式会社設計室 安田 稔氏には多大の協力をいただき、深く感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- 1) 長滝、大賀、三宅 「フライアッシュを混和したコンクリートの強度とクリープ特性」
セメント技術年報 37 pp.190-193、1983
- 2) E.Raask " Pulverized Fuel Ash Constituents and Surface Characteristics in Concrete Applications "
Int. Sym. The Use of PFA in Concrete pp.5-16、1982
- 3) Y.R.Zhang 他 " Composition and Structure of Fly Ashes and Their Pozzolanic Reactivity "
Int. Sym. The Use of PFA in Concrete pp.61-69、1982
- 4) 電源開発株式会社 「石炭灰の有効利用に関する研究 その2」 1984.4

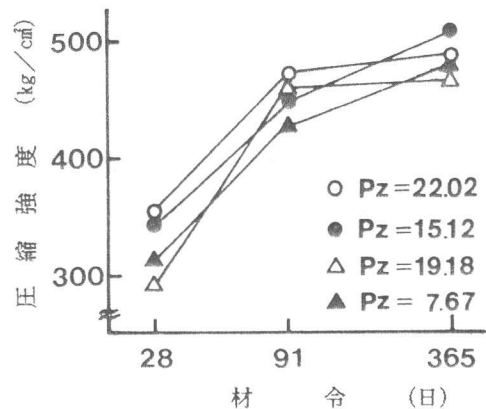


図-5 Pzが圧縮強度に及ぼす影響