

論文 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

山本 武志*1・金津 努*2

要旨：同一の発電所ボイラーから採取したフライアッシュ (FA) に対して、気流分級装置を用いた粒度調整を行った。それらの FA のポゾラン反応性とアルカリシリカ反応 (ASR) 抑制効果の相関性を評価した。強度発現性の高い FA は、ASR 膨張量抑制効果に優れることが認められた。また、FA のポゾラン反応性を短時間で評価する化学試験法を提案し、その試験で得られる反応性評価指標 API と ASR 膨張量抑制効果の間には、高い相関性が認められた。その化学試験法は、FA の ASR 抑制効果を短時間で評価する試験法として適切と考えられる。

キーワード：フライアッシュ、アルカリシリカ反応、ポゾラン反応、化学促進試験

1. はじめに

フライアッシュ (以下 FA) は、微粉炭を燃料とする石炭火力発電所のボイラーから排出される排気ガス中の微粒子を電気集塵機で集めたものである。FA は、ポルトランドセメントの水和生成物と反応して、新たな水和物を生成する¹⁾。

FA 粒子は、粒度分布に広がりを持ち、未燃炭素含有量とともに品質の変動を大きくする要因である。その粉末度に注目して、ブレン値²⁾ ³⁾、 $45\mu\text{m}$ ふるい残分^{2) 4)}、および微粒子含有率^{4) 5) 6)} とポゾラン反応性の相関性を評価した例や ASR 膨張抑制効果との相関性を評価した例^{7) 8)} があり、粉末度の高い FA ほどポゾラン反応性が高まることが示されている。

ASR の化学的機構として、コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、ASR による膨張量に大きな影響を及ぼすことが示されている^{9) 10) 11)}。コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、ASR による膨張量を大きくする要因であるので、フライアッシュ等のポゾラン反応による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費は、ASR を抑制する効果をもたらすと考えられた^{9) 12)}。FA に含有される CaO 量と ASR による膨張量

との間には相関性が認められ、FA がもたらす ASR 抑制効果を評価するためには、その CaO 含有量を指標とすることが有効であると示された¹³⁾。その一方で、ポゾランがもたらす ASR 抑制効果は、細孔溶液中の Na^+ 、 K^+ を吸着することによる pH の低下が主要因であることが示されている¹⁴⁾。

これらの知見に基づき、本研究では、FA のポゾラン反応性とその ASR 抑制効果の相関性を評価すること、および FA がもたらす ASR 抑制効果を迅速に判定する化学試験法を提案することを目的とする。

2. 試験

2.1 使用材料

モルタル試験および化学試験には、JIS R 5210 準拠の普通ポルトランドセメント 2 種類、NPC1 と NPC2 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq.}}=0.67\%$ 、 0.75%) を用いた。また、同一のボイラーから排出された 5 種類の原粉 FA とそれらを気流分級装置で 3 階級に分級した試料 (細粒、中粒、粗粒)、および同ボイラーに付随する電気集塵機の 1~3 段ホッ

*1 (財) 電力中央研究所 構造部 主任研究員 (正会員)

*2 (財) 電力中央研究所 構造部 上席研究員 (正会員)

表-1 フライアッシュの化学組成および物理特性

フライアッシュ	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ Oeq. (%)	強熱減量 (%)	密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)	
Lb	O	63.2	26.2	0.8	1.6	0.12	1.87	1.35	5.4	2.20	4860
	F	62.8	28.3	0.9	2.0	0.09	1.36	0.98	3.5	2.43	10180
	M	64.1	26.9	0.8	1.6	0.12	1.95	1.40	3.4	2.29	4790
	C	62.6	24.2	0.7	1.5	0.1	1.63	1.17	7.7	2.06	2570
MS	O	45.6	25.7	11.5	8.9	0.35	0.84	0.90	3.1	2.47	5510
	F	48.9	29.7	7.9	6.7	0.4	1.01	1.06	2.5	2.62	9670
	M	46.9	29.4	10.2	6.2	0.37	1.0	1.03	2.3	2.52	4600
	C	41.8	26.2	14.3	7.4	0.31	0.7	0.77	4.0	2.42	1820
U	O	71.6	19.9	1.6	4.4	0.14	0.9	0.73	1.2	2.30	5540
	F	74.2	17.4	1.7	4.6	0.11	0.84	0.66	0.9	2.45	8290
	M	72.1	19.3	2.0	4.6	0.11	0.96	0.74	0.8	2.38	4760
	C	69.3	20.8	2.4	4.2	0.11	0.88	0.69	2.0	2.14	2180
B	O	44.3	30.6	5.1	13.1	0.31	1.79	1.49	0.5	2.52	3810
	F	45.0	29.8	4.9	13.1	0.44	1.78	1.61	0.8	2.72	7150
	M	43.5	31.9	5.7	12.6	0.47	1.8	1.65	0.4	2.67	3760
	C	44.5	30.6	6.0	13.9	0.36	1.58	1.40	0.3	2.45	1540
Mo	O	57.7	23.4	4.9	5.4	0.53	2.17	1.96	3.7	2.21	4870
	F	54.7	24.7	3.8	6.1	0.58	2.43	2.18	4.8	2.47	8480
	M	56.1	24.1	4.5	5.5	0.58	2.27	2.07	4.4	2.38	4920
	C	59.0	22.7	5.3	5.2	0.48	1.92	1.74	3.2	2.16	2730
WA	S	66.1	20.6	1.4	6.2	0.56	0.91	1.16	2.9	2.34	6240
	A	67.8	19.0	1.3	6.2	0.57	1.01	1.23	2.2	2.26	5040
	B	67.8	18.7	1.4	7.3	0.55	0.98	1.19	2.4	2.16	3630

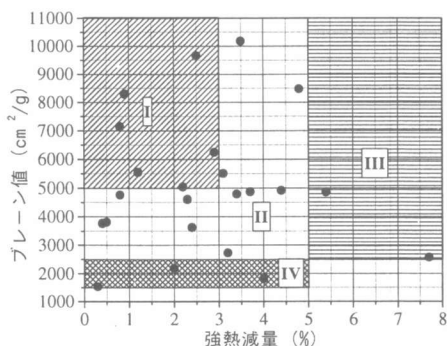


図-1 フライアッシュの品質区分

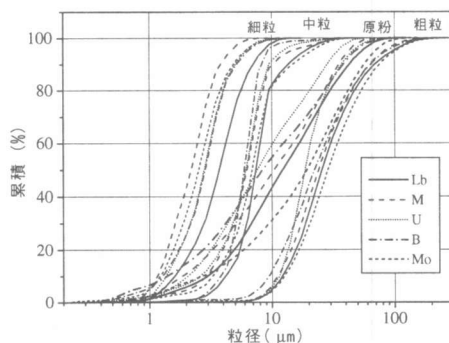


図-2 分級FAの粒度分布

パー（粗粒 B，中粒 A，細粒 S）にて段別採取した 3 試料（1 炭種）の計 23 試料を用いた（表-1）。表-1 に示す FA の種類を表示する記号 Lb~WA は炭種を表し，O，F，M，C は各々原粉，細粒，中粒，粗粒を示す。表-1 に示す物性値のうち強熱減量とブレン値の関係を図-1 に示す。なお，I~IV は JIS A 6201 の品質区分（I~IV 種）に対応する記号である。

フライアッシュの粒度分布をレーザー回折・散乱法（島津製作所製 SLAD-3000）で測定した結果を図-2 および図-3 に示す。なお，FA 試料を分析する際の試料調整法および装置に設定する屈折率は，既往の研究¹⁵⁾に従った。

図-2 に示すように，原粉を気流分級した細粒，中粒，粗粒試料の各平均粒径には，炭種間の大きな違いが認められなかった。段別採取した

試料の粒度分布測定結果を図-3に示す。粉末度は、S>A>Bの順で大きくなっており、電気集塵機下流側で採取した試料は上流側で採取した試料に比べて微粒FAを多く含むことが認められる。

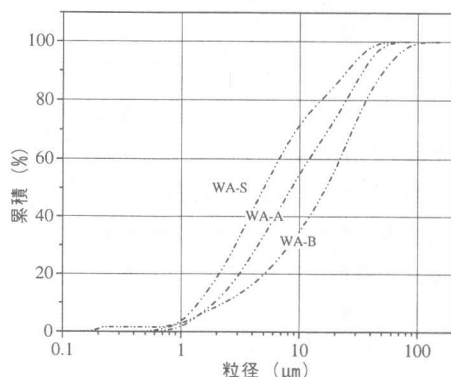


図-3 段別採取FAの粒度分布

2.2 モルタル試験

強度発現性を評価する試験は、JIS A 6201に示される方法を用いた。セメントに対するFAの置換率は、25%である。ただし、脱型後の水中養生中に各供試体から溶出するCa²⁺、Na⁺、K⁺の量を分析するために、脱型後は1リットルの純水を入れたポリ袋に密封し、20℃の養生槽中で養生を行った。

アルカリ骨材反応抑制効果を評価する試験は、ASTM C 441に示される方法を用いた。ASRに対する抑制効果は、置換率15%以上で十分に得られる⁸⁾ことを考慮し、本研究でも置換率15%とした。ただし、供試体寸法は、40×40×160mmとした。反応性骨材としてパイレックスガラスを用い、38℃湿空気に曝露した。

2.3 化学試験

フライアッシュとセメントを混合した懸濁液中で消費されるCa²⁺の量を評価することにより、フライアッシュの反応性を評価した。試験方法を以下に示す。

① FA, NPC および純水を計量してポリプロピレン製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。(評価用試料：FA 1.5g+NPC 1.5g+純水 50ml, 基準試料：NPC 1.5g+純水 50ml)

- ② ふたを締め付けた容器を恒温槽に入れ、80℃の状態にて18時間反応させる。
- 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(孔径0.2μm)でろ液を採取する。
- ④ ろ液中のCa²⁺、Na⁺、珪酸およびアルミン酸イオン濃度をICP (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, プラズマ発光分光分析装置)により定量測定する。
- ⑤ 評価用試料と基準試料のろ液のCa²⁺イオン濃度を用いて、式(1)に従いCa消費率(API, Assessed Pozzolanic-activity Index)を求める。ただし、[Ca(C)]は基準試料のCa²⁺濃度、[Ca(F+C)]は評価用試料のCa²⁺濃度である。

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

3. 実験結果

3.1 モルタル試験

強度試験用モルタルおよびASR膨張試験用モルタルを用いた試験結果を示す。材齢28日におけるFA無混和モルタルの圧縮強度に対するFA混和モルタルの圧縮強度の比(活性度指数)と膨張量の比率(膨張比)の関係を図-4に示す。活性度指数が高まるFAを混和したモルタルほどASR膨張抑制効果が高まる傾向が認められた。

強度試験を行ったモルタル供試体を養生していた養生水中に各供試体から溶出したCa²⁺、およびNa⁺とK⁺の濃度とASR膨張試験用モルタルの膨張量の関係を各々図-5、図-6に示す。強度試験用モルタルとASR膨張試験用モルタルにおけるFA混和率等の配合および養生条件が異なるが、強度試験用モルタルの養生水中の各種イ

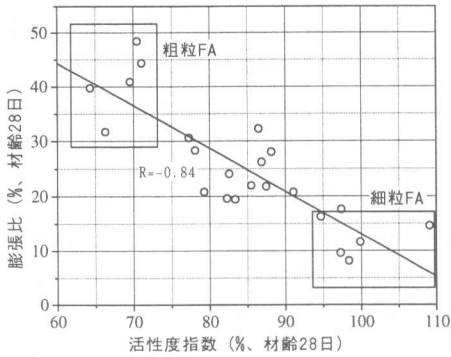


図-4 FA混和モルタルの活性指数と膨張比の関係

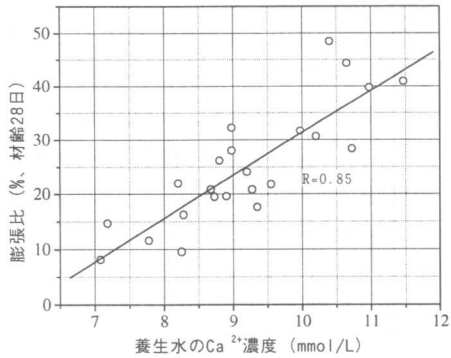


図-5 養生水中のCa²⁺濃度と膨張比の関係

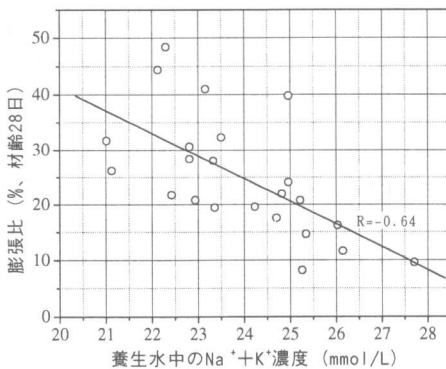


図-6 養生水中のNa⁺+K⁺濃度と膨張比の関係

オン濃度とモルタル中のイオン濃度がほぼ均衡状態にあると見なした場合には、モルタル中のCa²⁺濃度を低下させるFAほど、ASRによる膨張

量を低下させる効果が大きいことが図-5から認められる。この現象は、FAに含有されるCaO量のみならず、そのポズラン反応によるCa²⁺消費の影響を大きく受けていると考えられる。また、図-6に示す結果は相関性がやや低いものとなったが、モルタルから溶出するアルカリイオン(Na⁺+K⁺)量が高くなるFAほど、ASRによるモルタルの膨張量を抑制する効果が高まることが認められた。これは、粉末度の高いほど、また反応性の高いフライアッシュほどモルタル中での反応性に富み、その粒子表面から溶解、放出されるアルカリイオンの量が高まったことによると考えられる。養生水のpHを測定したが、いずれのモルタルの場合においても13.5前後で大きな差は認められなかった。

3.2 化学試験

NPCとFAを混合した懸濁液中で生じる反応により消費されるCa²⁺の量を指標としたAPIとモルタル試験で得られた、材齢28日におけるASR膨張抑制効果の関係を図-7に示す。

化学試験法で得られた指標APIとモルタル膨張比の間には、高い相関性が認められ、APIが高くなるFAほどASRによるモルタルの膨張を抑制する効果に優れることが認められる。APIは、2回の試験で得られた結果の平均値とした。製造ロットの違い等によるNPCの品質差が試験結果に及ぼす影響を検討するために、NPC1とNPC2と記すロットの異なる同じセメント2種類を用いた。図-7に示すようにそれらの結果には若干の差異が認められたが、近似直線の傾きは同程度であった。この点は、今後の検討課題である。なお、この化学試験法では、同時にNa⁺、K⁺、Siイオン、Alイオンも定量した。それらの濃度変化量と膨張量の間には、高い相関性が認められなかったが、Na⁺+K⁺と膨張比の間には相関係数-0.61で図-6と同様の傾向が認められた。FA+NPC1の懸濁液のpHとASR膨張抑制効果の関係を図-8に示す。

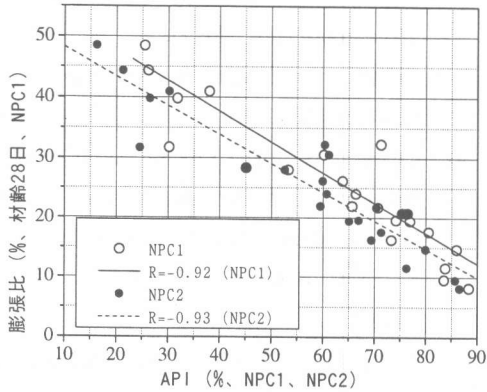


図-7 APIと膨張比の関係

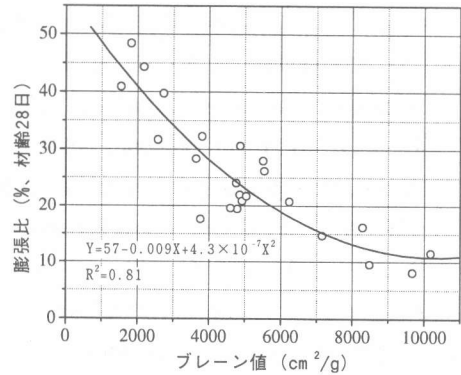


図-9 ブレーン値と膨張比の関係

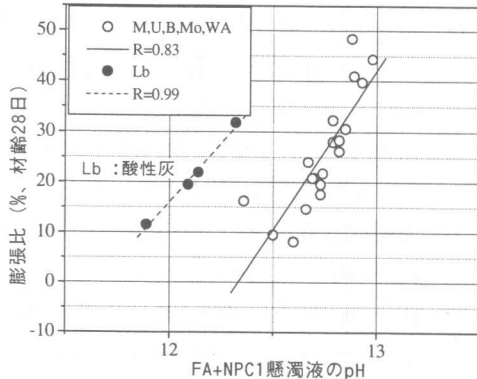


図-8 FA+NPC1懸濁液のpHと膨張比の関係

図-8に示すように、懸濁液のpHを低下させるFAほどASR膨張量を低下させる傾向が認められた。

FAの反応性とその粉末度の間には高い相関性があると考えられ、また1.に示すように、FAのASR膨張抑制効果を評価する指標として、FAのブレーン値を用いた検討例が多いので、図-9にFAのブレーン値とASR膨張抑制効果の関係を示す。既往の研究²⁾³⁾に示されるように、ブレーン値が高いFAほどASR抑制効果に優れることが認められる。ただし、ブレーン値が8000cm²/g以上となるFAでは、顕著な抑制効果の増加が認められず、ASR膨張抑制効果を評価するためには、APIを適用してFAの反応性を評価する手法が適切であると考えられた。

4. まとめ

ブレーン値が1500~10000cm²/g程度のFA、23種類を用いて強度発現性およびASR抑制効果についての実験を行った。本研究で得られた結果は、以下の通りである。

- ① FAのポズラン反応性とASR抑制効果の間には、正の相関性が認められた。ポズラン反応性が高まるほどASR膨張抑制効果が高まる傾向が認められた。
- ② FAのポズラン反応性を迅速に判定する化学試験法の検討を行い、NPCとFAを混合した懸濁液中のCa²⁺消費率を指標とするAPIを用いる手法を提案した。
- ③ 化学試験法で求められたAPIとモルタル試験の結果で示されたFAのASR膨張抑制効果の間には、高い相関性が認められた。APIが高いFAほど、ASR膨張抑制効果が良好である。

謝辞

本研究で用いたフライアッシュは、北海道電力(株)総合研究所の中井主任研究員、荻原研究員の御提供によるものである。謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) Ogawa, K., Uchikawa, H., Takemoto, K., : The Mechanism of the Hydration in the System C_3S -Pozzolan, *Cement and Concrete Research*, Vol. 10, pp. 683-696, 1980
- 2) Ravina, D.: Optimized Determination of PFA (Fly Ash) Fineness with Reference to Pozzolanic Activity, *Cement and Concrete Research*, Vol. 10, pp. 573-580, 1980
- 3) Ranganath, R. V., Sharmw, R. C., Krishnamoorthy, S. : Influence of Fineness and Soluble Silica Content of Fly Ash on Their Strength Development with Respect to Age, *Proceedings of The Fifth International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, pp. 355-366 (Editor, V. M. Malhotra), 1995
- 4) Hall, D. and Mehta, P. K. : Testing and Correlation of Fly Ash Properties With Respect to Pozzolanic Behavior, *EPRI CS-3314 Project 1260-26 Final Report*, 1984
- 5) Monzo, J., Paya, J., Peris-Mora, E. : A Preliminary Study of Fly Ash Granulometric Influence on Mortar Strength, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, pp. 791-796, 1994
- 6) Paya, J., Monzo, J., Peris-Mora, E., Borrachero, M. V., Tercero, R., Pinillos, C. : Early-Strength Development of Portland Cement Mortars Containing Air Classified Fly Ash, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, pp. 449-456, 1995
- 7) 長瀧重義, 大賀宏行, 井上毅: フライアッシュによるアルカリ骨材反応の抑制効果とそのメカニズム, *土木学会論文集*, 第 414 号 V-12, pp. 175-184, 1990
- 8) Ukita, K., Shigematsu, S., Ishii, M., Yamamoto, K., Azuma, K., Motoki, M. : Effect of Classified Fly Ash on Alkali Aggregate Reaction, *Proceedings of The Eighth International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, pp. 259-264 (Editor, K. Okada, S. Nishibayashi, M. Kawamura), 1989
- 9) Chatterji, S. : The role of $Ca(OH)_2$ in The Breakdown of Portland Cement Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, *Cement and Concrete Research*, Vol. 9, pp. 185-188, 1979
- 10) Wang, H. and Gillott, J. E. : Mechanism of Alkali-Silica Reaction and The Significance of Calcium Hydroxide, *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, pp. 647-654, 1991
- 11) 岸谷孝一, 尹在煥: アルカリシリカ反応における $Ca(OH)_2$ の影響, *セメント技術年報*, No. 38, pp. 102-105, 1984
- 12) 川村満紀, 竹本邦夫, 榑場重正: フライアッシュ及び高炉スラグのアルカリ・シリカ膨張抑制効果, *セメント技術年報*, No. 40, pp. 344-347, 1986
- 13) Dunstan, E. R. : The Effect of Fly Ash on Concrete Alkali-Aggregate Reaction, *Cement Concrete and Aggregates*, Vol. 3, No. 2, pp. 101-104, 1981
- 14) Diamond, S. : Effects of Two Danish Fly Ashes on Alkali Contents of Pore Solutions of Cement-Fly Ash Pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, pp. 383-394, 1981
- 15) 山本武志, 金津努: レーザー回折・散乱法によるフライアッシュの粒度分布測定, *セメント・コンクリート論文集*, No. 52, pp. 262-267, 1998