

論文 石炭灰フライアッシュのポゾラン活性について

田野崎 隆雄*¹・林 錦眉*²・山本 武志*³・南部 正光*⁴

要旨: Féret 式の係数(k 値)とポゾラン反応との関係について、フライアッシュモルタルで検討した。ポゾラン反応速度は、イオンの拡散により律速され、拡散速度はモルタルの水比に依存していた。養生時間(対数)に対する k 値の勾配の程度と、ポゾラン反応は相関していた。このことにより API 迅速評価法(ポゾラン特性の迅速評価法)が、フライアッシュのポゾラン特性を評価するのに適していることが確かめられた。

キーワード: フライアッシュ, ポゾラン反応, Féret 式, k 値, API 迅速評価法

1. はじめに

近年求められている地球温暖化対策に対応して、石炭灰フライアッシュ等の混和材料の、セメント物質としての役割が見直されている。フライアッシュは水和セメントの存在下などで、水酸化カルシウムと反応して不溶性の化合物を生じる。このいわゆるポゾラン活性の、セメント物質としての機能が研究されてきた¹⁾。フライアッシュの粒径が小さくなるほどポゾラン活性が大きくなることが広く認められている^{2), 3), 4), 5), 6)}。Paya et al⁷⁾ は、PPI 法 (Potential Pozzolanic Index) としてこのポゾラン活性の程度を評価する方法を提案した。Hubbard et al.⁸⁾ はフライアッシュ中のシリカ成分は石英と非晶質ガラスとして、後者は酸に可溶であることから、塩酸によるシリカの溶解度とブレン比表面積とを組み合わせたライム反応性 (lime-reactivity) を提案した。さらに、Ramezani pour and Cabrera⁹⁾ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とフライアッシュとを等量に混合した実験により、コンクリート中での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量をポゾラン反応と関係づけた。

山本・金津^{10), 11), 12)} は、初めにセメント起源による Na と K イオンがフライアッシュの非晶質相を溶出し、続いて溶出した Si と Al が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応すると仮定をたてた。そしてセメントとフライアッシュとが混合したサスペンション中でのカルシウムの消費量で表現する API(Assessed

Pozzolanic-activity Index) 値とする評価方法の提案を行った。その目的はフライアッシュのポゾラン特性を、できる限り正確かつ短時間に評価することである。例えば JIS A 6201 による活性化の評価では、28 日および 91 日の養生しなければならないのに対し、API 値の測定は 2 日で可能とする。

本研究の目的は Féret 式による k 値を用いて API 法を検証することである。1892 年に提案された Féret 式では、固化体の強度は $[c/(c+w+a)]^2$ に比例するとしている¹³⁾。ここで、c, w, a はそれぞれセメント、水および空気の体積である。

本邦においても桜井¹³⁾ による k 値の研究があったが、その後この研究は長く中断されていた。一方欧州では Rilem TC199-CUA がセメントの規格 EN197 に盛り込む k 値測定法を策定しており、同 TC より日本におけるフライアッシュの k 値に対する照会が 2004 年にあったため、本研究を開始したものである。

2. 実験条件

2.1 材料

日本国内のある発電所の同一のボイラーから排出された 5 種類のフライアッシュを採取した。原灰を気流分級機により粗粒と細粒とに分級した。フライアッシュの物理化学的特性を表 1 に示す。表において B0, WA, MS, LI/BA および WR は炭種を、また、Org, Fin, Crs はそれぞれ原灰、

*1 太平洋セメント(株)中央研究所 環境プロセスチーム 理博 (正会員)

*2 新潟大学工学部建設学科 コンクリート研究室 工博 (正会員)

*3 (財)電力中央研究所地球工学研究所 バックエンド研究センター 工修 (正会員)

*4 東京理科大学教養非常勤講師 工博

表-1 使用したフライアッシュの化学組成, 密度およびブレン値^{10), 11)}

材料	化学組成										密度 (g/cm ³)	ブレン (cm ² /g)
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O			
BO	Org	0.9	42.8	29.6	9.0	5.0	1.4	0.43	1.3	1.1	2.41	2580
	Fin	1.8	43.3	28.4	9.3	5.2	2.0	0.69	1.1	1.6	2.57	3860
	Crs	0.8	45.6	28.6	8.6	4.9	1.7	0.25	0.9	1.4	2.32	1460
WA	Org	1.6	66.8	18.0	4.6	1.6	0.8	0.12	0.8	0.6	2.15	2850
	Fin	2.2	66.4	18.3	3.8	1.2	0.9	0.20	0.7	1.0	2.33	4030
	Crs	1.3	64.9	17.5	5.5	1.9	1.3	0.07	0.6	0.9	2.06	1800
MS	Org	1.6	56.6	20.6	6.1	7.9	0.6	0.41	0.9	0.8	2.30	3050
	Fin	2.6	54.4	20.4	6.0	8.4	1.3	0.73	0.3	0.8	2.42	4370
	Crs	1.6	56.0	20.3	6.1	8.5	1.2	0.23	0.2	0.8	2.20	1600
L/BA	Org	1.8	68.8	21.8	1.3	0.3	0.2	0.05	0.2	1.6	2.07	2430
	Fin	3.2	63.2	21.9	1.1	0.5	0.3	0.09	0.1	1.8	2.27	4700
	Crs	1.4	67.0	21.1	1.2	0.4	0.3	0.02	0.0	1.5	2.04	1740
WR	Org	1.2	59.5	25.3	4.8	3.4	0.9	0.13	0.4	1.6	2.17	2640
	Fin	2.0	57.7	24.6	5.0	2.8	0.9	0.26	0.5	1.6	2.41	3410
	Crs	0.9	58.0	24.5	4.7	3.1	0.9	0.07	0.4	1.6	2.11	1570
OPC	0.5	21.0	5.3	2.6	64.6	2.1	2.00	0.3	0.6	3.17	3090	

Org: 原粉 Fin: 細粒分 Crs: 粗粒分

表-2 45 μm 以上の粒子の含有率

試料	BO			WA			MS			L/BA			WR		
	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs
>45 μm(%)	26.3	0.2	43.6	28.3	0.1	46.1	29.6	0.1	46.0	40.0	0.5	51.0	34.6	0.0	46.2

表-3 モルタルの配合条件^{10), 11)}

W/(W+F)	砂*1	OPC	フライアッシュ	水	流動化剤*2	消泡剤*3	ブリーディング(%)
0.39	1350	500	0	173	3	22.5	0
0.39	1350	375	125	173	3(2)*4	22.5	0
0.5	1350	450	0	225	-	-	4.4-7.0
0.5	1350	337.5	112.5	225	-	-	3.5

*1: 標準砂(ISO 679) *2: 8Nx2 (no dilution)

*4: 細粒分に対し2グラムを使用 *3: マイクロエア-404 (100倍希釈)

細粒分および粗粒分を示す。レーザー回折法で測定した粒度分布¹¹⁾を基に求めた粒径 45 μm 以上の粒子含有率を表-2に示す。

2.2 モルタルの配合条件

k 値を計算する目的で、表-3に示すように水比の異なる2種類のモルタルを作成した。水比50%はJIS A 6201に準拠したものであり、39%はブリーディングを起こさない条件として選んだ。後者の場合、適正なワーカビリティを得るために流動化剤と消泡剤を用い振動機で作成した。気泡含有率は概ね1%前後であった。ブリーディング率は、フライアッシュ無添加のモルタルでは3.5%、フライアッシュ混入モルタルでは4.4~7.0%であった¹¹⁾。モルタル試験体の養生期間は28, 91, 189および378日である。

2.3 k 値および活性度指数

k 値は Féret 修正(1)式を用いて計算した。

$$S = k [(c+f)/(c+f+w+a)]^2 \quad (1)$$

ここにおいて S はモルタルの圧縮強度であり、f は添加したフライアッシュの体積である。また、

この式(1)で示すように、フライアッシュはセメントの一部として考えている。API 評価法のポゾラン反応に対する適用性と検討する目的で、活性度指数についても計算した。

2.4 API 法の概要¹⁰⁾

1. 容器中で 1.5g の普通セメント (C) と 1.5g のフライアッシュ (FA) とを 50mL のイオン交換水に混合する。次いで、別の容器中で 1.5g の普通セメントを 50mL のイオン交換水に混合する。振とう機によりこれらを攪拌する。
2. 次に、容器ごと乾燥機に入れ 80°C-18 時間保持する。
3. 懸濁液を 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過する。
4. 濾液中のカルシウム濃度を測定する。セメント+フライアッシュ懸濁液中の [Ca(FA+C)] およびセメント懸濁液中の [Ca(C)] を計算する。次にフライアッシュに消費されたカルシウム量 (%) を下記の(2)式で計算する。

$$API = (([Ca(C)] - [Ca(FA+C)]) / [Ca(C)]) \times 100 (\%) \quad (2)$$

3. 実験結果

モルタルの養生時間に対する強度変化を表-4に示す。表-4で示すように、養生時間が長くなると、フライアッシュ添加モルタルの強度はブレンモルタルより大きくなっている。API の結果を表-5に示す。モルタル強度から算出した k 値および活性度指数を表-6と表-7とに示す。

表-4 モルタルの圧縮強度 (N/mm²)^{10), 11)}

		W/(C+F)=50%				W/(C+F)=39%			
		28日	91日	189日	378日	28日	91日	189日	378日
BO	Org	44.1	61.0	68.1	71.8	68.2	74.8	101.7	106.2
	Fin	50.7	69.9	80.7	89.5	72.7	83.6	105.4	112.6
	Crs	40.4	55.4	65.5	69.3	64.7	76.8	94.6	99.7
WA	Org	47.3	61.6	72.2	78.7	67.8	75.5	97.0	104.2
	Fin	53.4	72.6	83.3	93.1	73.9	80.2	106.9	112.4
	Crs	41.2	55.8	64.2	73.2	60.5	74.7	91.0	96.2
MS	Org	46.7	63.7	74.9	81.8	65.8	69.8	96.7	102.7
	Fin	51.6	71.1	83.6	89.9	72.5	80.6	108.2	110.4
	Crs	43.4	58.3	68.0	74.5	61.2	67.2	90.2	95.9
L/BA	Org	45.5	60.4	72.3	76.9	65.2	75.6	96.3	100.8
	Fin	53.7	70.9	82.6	89.4	69.2	76.2	104.0	110.4
	Crs	44.2	58.3	66.8	72.3	65.4	69.8	89.8	94.2
WR	Org	42.6	61.2	71.4	77.8	65.1	78.4	99.4	105.6
	Fin	54.7	73.9	83.2	92.7	71.7	84.9	107.2	110.7
	Crs	42.4	56.5	64.6	70.5	62.9	73.5	90.0	99.3
OPC		60.3	66.6	67.5	68.8	75.9	78.5	101.2	99.2

表-5 API 値 (%) 10), 11)

試料	BO			WA			MS			L/BA			WR		
	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs
API(%)	46.5	85.8	35.9	41.4	79.3	20.5	35.4	73.1	22.6	25.1	67.2	19.1	39.0	81.1	22.2

表-6 k 値の計算結果

		W/(C+F)=50%				W/(C+F)=39%			
		28日	91日	189日	378日	28日	91日	189日	378日
BO	Org	73.1	91.5	100.9	104.4	89.8	94.7	100.5	107.1
	Fin	84.1	104.9	119.6	130.2	95.7	105.9	104.1	113.5
	Crs	67.0	83.1	97.0	100.8	85.2	97.3	93.5	100.5
WA	Org	78.5	92.5	106.9	114.4	89.3	95.6	95.8	105.1
	Fin	88.5	108.9	123.4	135.3	97.3	101.6	105.6	113.3
	Crs	68.4	83.7	95.1	106.4	79.6	94.7	89.9	97.0
MS	Org	77.4	95.6	110.9	118.9	86.7	88.4	95.6	103.6
	Fin	85.5	106.7	123.8	130.7	95.4	102.2	106.9	111.3
	Crs	72.0	87.5	100.7	108.3	80.6	85.2	89.1	96.6
LI/BA	Org	75.5	90.7	107.1	111.8	85.8	95.8	95.1	101.6
	Fin	89.1	106.4	122.3	130.0	91.1	96.5	102.8	111.3
	Crs	73.4	87.4	99.0	105.1	86.2	88.4	88.7	94.9
WR	Org	70.7	91.8	105.8	113.1	85.7	99.3	98.2	106.4
	Fin	90.6	110.9	123.2	134.7	94.4	107.6	105.9	111.6
	Crs	70.3	84.8	95.7	102.5	82.8	93.1	88.9	100.1

表-7 モルタル活性度指数 (%)

		W/(C+F)=50%				W/(C+F)=39%			
		28日	91日	189日	378日	28日	91日	189日	378日
BO	Org	259	359	401	423	276	309	412	431
	Fin	306	421	487	540	301	335	436	465
	Crs	234	321	379	402	259	300	379	400
WA	Org	266	346	406	442	265	303	379	408
	Fin	310	421	484	540	297	309	429	451
	Crs	228	308	355	404	233	299	351	371
MS	Org	270	368	433	472	263	283	387	411
	Fin	304	419	492	530	294	318	439	448
	Crs	246	331	386	423	241	260	355	378
LI/BA	Org	252	334	400	426	252	301	372	389
	Fin	309	407	474	514	275	293	414	439
	Crs	243	320	367	398	252	274	345	362
WR	Org	240	345	403	439	255	318	390	414
	Fin	321	435	489	545	291	330	435	449
	Crs	247	329	376	410	244	322	350	386
OPC		508	561	569	579	333	344	444	435

4. 考察

4.1 フライアッシュの粒径とポゾラン反応

図-1 にブレン比表面積と k 値との関係を示す。ブレン比表面積の大きいものほど k 値が高くなっており、これは従来の研究からポゾラン反応の結果と推定される。本結果では、比表面積が 3500 cm²/g 程度で k 値が横ばいになるのに対し、Joshi and Marsh¹⁴⁾ ではそのブレン値は 5000cm²/g 以上としている。この差は、評価したフライアッシュの物理化学的性状の違いによるものと考えられる。

4.2 養生期間とポゾラン反応の関係

図-2, 図-3 に養生時間と k 値との関係を示す。なお横軸は対数で示した。少なくとも本実験に関する限り養生時間と k 値は、直線的な関係にあった。k 値が時間の対数に対して直線関係にあるということは、強度発現に関する成分の供給が、成分の拡散に依存しているためと推測され、大局的に強度発現は、フライアッシュのガラス化率と相

関するものであろう。W/C=50%の場合に明瞭であるが、フライアッシュを含むモルタルの方がブレンモルタルよりも急勾配となっている。このことは、両者の差としてポゾラン反応が発揮されているためと推察される。

図-2 の W/C=50%と図-3 の 39%とを比較すると、前者の方が勾配は急である。このことからモルタル中の水比が高いほど拡散速度が大きく、ポゾラン反応量が多いことが予想される。水比が高いほどモルタル/コンクリートマトリックスの空隙が増加することが原因であると考えている。また、水比が 39%の場合では図-3 に見るように、ブレンモルタルとの差が不明瞭である。このことは、フライアッシュによるポゾラン反応がほとんど起こらなかったものと判断される。表-6 や図-2, 図-3 を見ると、k 値そのものは強度あるいはポゾラン反応の程度を示してはいない。むしろ、グラフの勾配がポゾラン反応の程

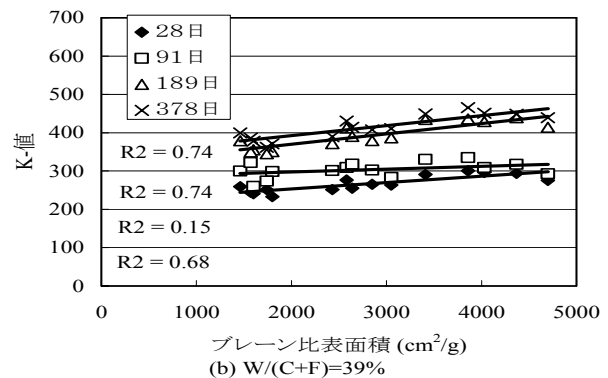
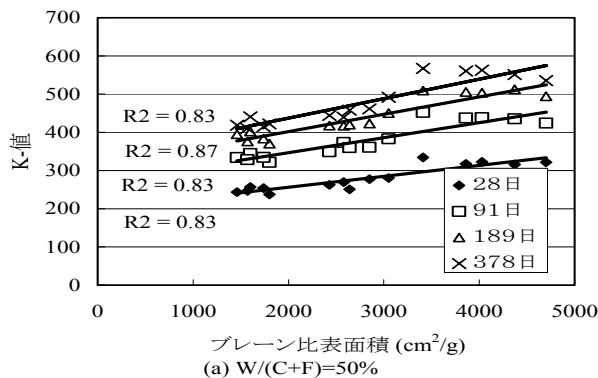


図-1 ブレン比表面積と k 値との関係

度を示している。したがってk値の勾配で、フライアッシュのポゾラン反応性を評価できるものと判断される。本研究で測定した各試料の養生時間に対するk値の勾配を示すと表-8となる。この表をみると、水比50%におけるOPCの勾配が極端に緩いことがある。同じ水比でもフライアッシュを添加すると勾配は急になる。ポゾラン反応の効果であろう。一方、水比39%ではOPCのものもフライアッシュを添加したものも、勾配に大きな差は認められない。若干、フライアッシュの効果が認められる程度である。従来ポゾラン反応の発揮のためには十分湿分養生が必要といわれてきたが、本報告でも、ある程度の水分の存在が必要となるということが裏付けられた。

4.3 API法について

前節で述べたようにk値の勾配がポゾラン反応を評価できる指標になる可能性が高い。次にAPI値とk値との関係を示してみると図-4と

なる。参考としてAPI値と活性度指数との関係も示すと図-5となる。これらの結果を見ても分かるように、グラフの勾配がポゾラン反応の進行の程度を表していることが判る。いずれにせよ、k値とAPI値とが相関することから、API法は比較的短時間にフライアッシュのポゾラン反応性を評価する便利な方法であることが分かる。特に使用する石炭の品種が多くかつ頻繁に変更する日本の火力発電所においては、そのポゾラン活性度の迅速な評価が求められている。

図-5においてもAPI値と活性度指数との間には相関が認められる。報告者らは既に、24箇所の発電所における30機のボイラーから採取したフライアッシュのAPI値とポゾラン活性との間でよい相関があることを報告している¹²⁾。以上の観点から、今後フライアッシュの種類を増やし、グラフの勾配、API値などとポゾラン活性との関係を定量的に解明してゆきたい。

表-8 各フライアッシュのk値勾配

試料	BO			WA			MS			L/BA			WR			OPC
	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	Org	Fin	Crs	
勾配(W/C=50%)	64	91	67	69	89	67	79	89	64	69	80	60	77	86	54	27
勾配(W/C=39%)	65	68	58	58	66	55	62	66	57	56	69	46	64	67	64	46

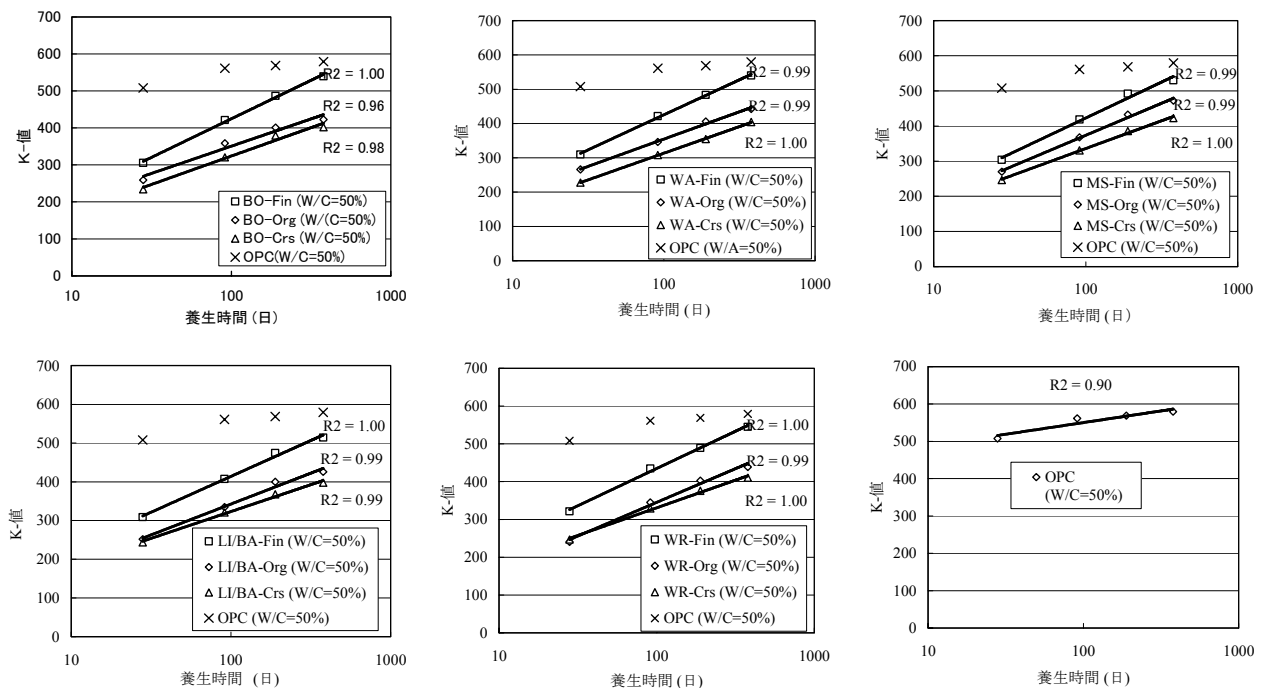


図-2 W/C=50%条件での養生時間とk値との関係

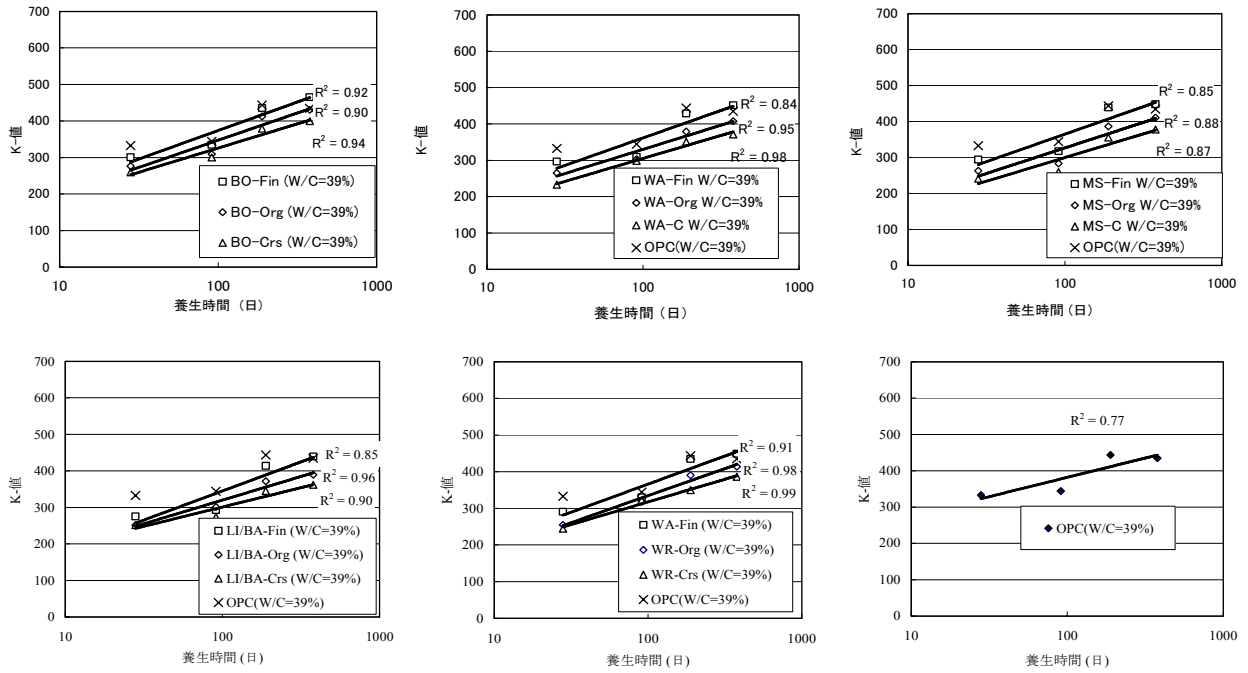


図-3 W/C=39%条件での養生時間とk値との関係

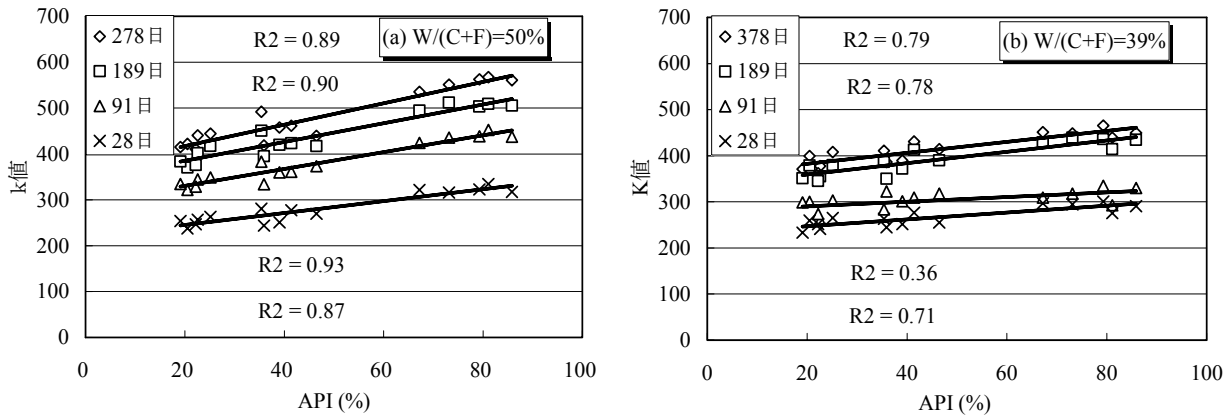


図-4 API値とk値との関係

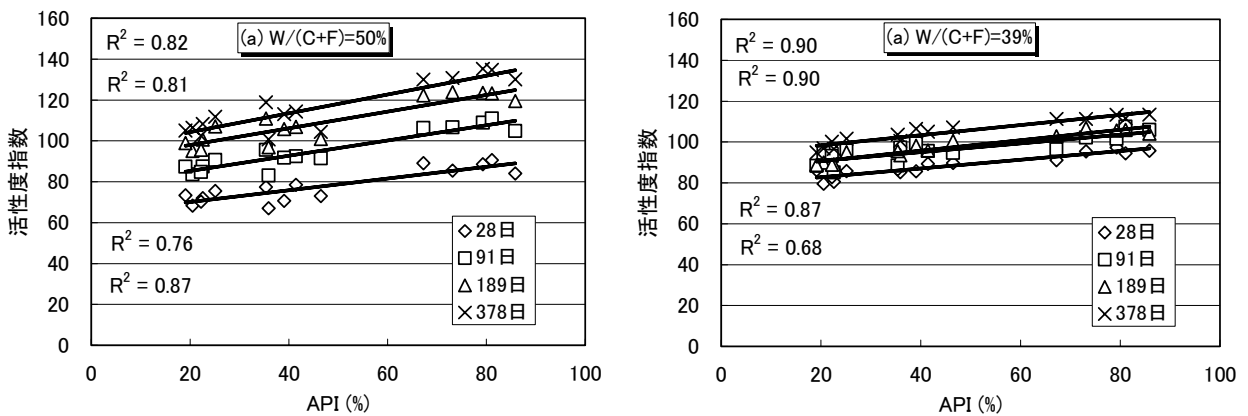


図-5 API値と活性度指数との関係

5. まとめ

近年石炭灰フライアッシュの、セメント物質としての寄与程度を定量化することが求められており、欧州ではそれを F eret 提案式の係数 (k 値) に拠ることとしている。

山本・金津^{10), 11), 12)}による API 法 (ポゾラン反応の迅速評価法) がフライアッシュ品質変動の大きい日本で適用が期待されている。そこで本研究では API 法と k 値との関係を検討した。その結果以下のことが判明した。

- 1 養生時間を対数にとると、k 値は直線関係にあった。これは反応が拡散律速であることを示唆する。
- 2 モルタル混練時の水比が高いほど、ポゾラン反応が進行していた。これも反応が拡散によることを支持する。
- 3 時間軸に対する k 値の勾配はポゾラン反応の速度を示すと考えられる。
- 4 結論として k 値と API とはよい相関を示す。このことから、API 法は日本の発電所のように炭種が短期間に変化し、物性が短時間で変化するフライアッシュを評価するのに適していることが確かめられた。

参考文献

- [1] Ogawa, K., Uchikawa, H. and Takemoto, K., "The Mechanism of the Hydration in the System C₃S-Pozzolan". Cement and Concrete Research, 1980, Vol. 10, pp. 683-696.
- [2] Ravina, D., "Optimized Determination of PFA (Fly Ash) Fineness with Reference to Pozzolanic Activity". Cement and Concrete Research, 1980, Vol. 10, pp. 573-580.
- [3] Ranganath, R. V., Sharmw, R. C. and 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, 1995, pp. 355-366 (Editor, V. M. Malhotra).
- [4] Hall, D. and Mehta, P. K., 1984. "Testing and Correlation of Fly Ash Properties With Respect to Pozzolanic Behavior". EPRI CS-3314 Project 1260-26 Final Report.1984.
- [5] Mehta, P. K., "Influence of Fly Ash Characteristics on the Strength of Portland-Fly Ash Mixtures". Cement and Concrete Research, 1985, Vol. 15, pp. 669-674.
- [6] Monzo, J., Paya, J. and Peris-Mora, E., "A Preliminary Study of Fly Ash Granulometric Influence on Mortar Strength". Cement and Concrete Research, 1994, Vol. 24, pp. 791-796.
- [7] Paya, J., Monzo, J., Peris-Mora, E., Borrachero, M.V., Tercero, R. and Pinillos, C., "Early-Strength Development of Portland Cement Mortars Containing Air Classified Fly Ash". Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, pp. 449-456.
- [8] F. H. Hubbard, R. K. Dhir, M. S. Ellis : Pulverized-fuel ash for concrete – Compositional characterization of United Kingdom PFA, Cement and Concrete Research, 1985, Vol. 15, pp.185-198.
- [9] A. Ramezaniapour, J. G. Cabrera : The measurement of lime reactivity of natural and artificial pozzolans, Second Int. Seminar on Cement and Building Materials, 1989, Vol.4, pp.81-88.
- [10] 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) の適用性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, 2004, pp.171-176
- [11] 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応に関する研究, 電力中央研究所報告 N04008, 2005
- [12] 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の検討, 電力中央研究所報告 U98047, 1999
- [13] 桜井敏生: フライアッシュのポゾラン反応性, セメント技術年報, 21, 1967, pp101-109
- [14] R.C. Joshi and B.K. Marsh : Some physical, chemical and mineralogical properties of some Canadian fly ash, Material Research Society, Proceeding, Vol.86, MRS. Pittsburgh, USA, pp.113-126.