

論文 加圧流動床灰のアルカリ骨材反応抑制効果

中下 明文^{*1}・野田 翼^{*2}・佐藤 良一^{*3}

要旨：加圧流動床灰（PFBC 灰）はフライアッシュに比べ、CaO が多く SiO₂ が少ない特徴を有している。これらの特徴から、アルカリ骨材反応に対する抑制効果を有するガラス量が少なく、かつ、ガラスの組成が高炉スラグに近いと考えられ、アルカリ骨材反応の抑制効果は通常のフライアッシュに比べ低くなることが推察された。そこで、PFBC 灰の置換率およびブレン値をパラメータとしたアルカリ骨材反応抑制効果に関する実験的な検討を行った。その結果、PFBC 灰にもフライアッシュと同様なアルカリ骨材反応を抑制する効果を有する可能性が示された。

キーワード：加圧流動床灰，フライアッシュ，アルカリ骨材反応

1. はじめに

アルカリ骨材反応にはアルカリシリカ反応（ASR）、アルカリ炭酸塩反応およびアルカリシリケート反応の3種類があるが、日本国内ではコンクリートに使用する骨材種から、国内のアルカリ骨材反応のほとんどは ASR であると言われている¹⁾。フライアッシュ（以下、FA）のアルカリ骨材反応、特にアルカリシリカ反応（ASR）を抑制する方法として、FA をコンクリート混和材料として使用することは有効であるとされている^{2) 3)}。この FA を混和することによる ASR の代表的な抑制効果として、FA 中のシリカ成分がセメント中の Na⁺、K⁺、OH⁻ イオンを吸着する作用²⁾ やセメントの FA 置換に伴うセメント減量およびポゾラン反応による Ca(OH)₂ 生成量の減少作用³⁾ があげられている。また、ブレン値が高い FA ほどポゾラン反応性が高く、ASR 抑制効果も高いとしている⁴⁾。

加圧流動床燃焼（PFBC）方式の石炭火力発電所から産出される石炭灰（以下、PFBC 灰）は炉内で脱硫する目的で石灰石微粉末を混和して石炭を燃焼させるため、灰の化学成分の内、CaO および SO₃ の含有量が多く、SiO₂ が少ないことに特徴

がある。これらの特徴から、PFBC 灰をコンクリート混和材料として活用した場合、FA に比べて、灰中のシリカ成分が少ないため、セメント中の Na⁺、K⁺、OH⁻ イオンを吸着する能力の低下が予想されることや、灰を混和することによる効果のひとつであるポゾラン反応性が高くはないため⁵⁾、アルカリシリカ反応（ASR）抑制効果が通常の FA に比べ低下することが推察される。しかしながら、PFBC 灰のアルカリ骨材反応抑制効果に関する研究事例はなく、未だ明らかにされていない。

そこで、本研究では PFBC 灰のアルカリ骨材反応抑制効果に関する基礎的な研究として、灰置換率、ブレン値の影響および FA との比較に関し、実験的な検討を行った。また、併せて PFBC 灰の組成分析も行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料とモルタルの配合

(1) 石炭灰

本研究で使用した FA は原粉 1 種、PFBC 灰は原粉および細粒粉の 2 種とした。なお、PFBC 灰の細粒粉はバイプロミルにより 4 時間粉碎して微

*1 中国電力(株) エネルギー総合研究所 土木・建築担当副長 工修 (正会員)

*2 広島大学 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 教授 工博 (正会員)

表 - 1 使用材料の物理・化学的性質

| 種類 | 密度 (g/m ³) | 強熱 減量 (%) | 不溶 残分 (%) | ブレン 値 (cm ² /g) | 化学成分(%) | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| | | | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
| OPC | 3.15 | 0.6 | 0.1 | 3240 | 18.90 | 4.31 | 3.31 | 67.8 | 1.09 | 2.67 | 0.31 | 0.47 |
| PFBC 灰(原粉) | 2.61 | 5.90 | 43.3 | 4580 | 42.40 | 12.60 | 3.96 | 24.10 | 1.21 | 5.71 | 0.49 | 0.68 |
| PFBC 灰(細粒粉) | | | | 10050 | | | | | | | | |
| フライアッシュ | 2.13 | 3.20 | 93.1 | 3200 | 64.60 | 25.00 | 4.20 | 1.10 | 0.50 | 0.30 | 0.40 | 1.60 |
| パイレックス ガラス No.7740 | 2.32 | 1.56 | - | - | 92.4 | 2.67 | 0.14 | 0.02 | - | 0.01 | 4.48 | 0.01 |

注) OPC：普通ポルトランドセメント

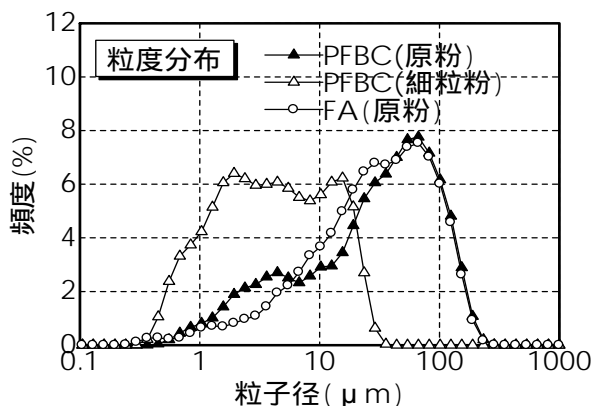


図 - 1 石炭灰の粒度分布

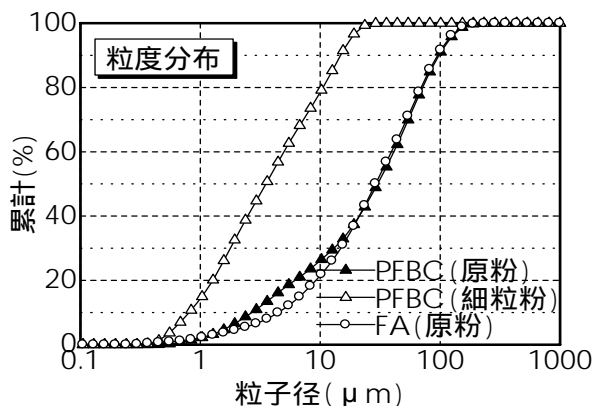


図 - 2 石炭灰の累積粒度曲線

粉末化したものである。表 - 1 に各石炭灰の物理・化学的性質を示す。なお、試験に使用した石炭灰(PFBC 灰,FA)の等価 Na₂O 量はそれぞれ、0.94%および 1.45%であった。

また、PFBC 灰(原粉および細粒粉)、FA(原粉)の粒度分布および累積粒度曲線をそれぞれ、図 - 1 および図 - 2 に示す。

(2) セメントおよび骨材

セメントはアル骨試験用普通ポルトランドセメント(セメント協会)であり、等価 Na₂O 量は 0.62% (Na₂O : 0.31%, K₂O : 0.47%) を使用した。また、当該セメントに NaOH を添加してアルカリ量を 1.2% に調整し、高アルカリセメントを模擬した。なお、混和材を用いた場合もセメント量に対して 1.2% となるように NaOH を添加した。

反応性骨材として使用した細骨材はパイレックスガラス No.7740 を破碎、分級し、JIS A5308 に準拠するように粒度調整を行った。表 - 1 にセメントおよび骨材の物理・化学的性質を示す。

(3) 水

試験における練り混ぜ水は上水道水を使用した。

(4) モルタルの配合

モルタルバーの作成方法についてはモルタルバー法(JIS A1146)に準拠し、モルタルの配合は結合材：水：骨材 = 1 : 0.5 : 2.25 (質量比)とした。また、石炭灰(PFBC 灰,FA)のセメント質量に対する置換率は 10%、30%および 50%とした。なお、PFBC 灰については、ブレン値 10000cm²/g 程度の細粒粉(表 - 1 参照)についても同様な灰置換率に対し、検討を行った。

2.2 実験方法

(1) 石炭灰の粒度特性

PFBC 灰および FA について、レーザ回折式粒度分布測定装置(仕様 レーザ回折・散乱法、測定範囲 0.03 ~ 1000 μm)を用いて粒度分布を測定した。

(2) 石炭灰の組成分析

粉末 X 線回折(XRD)分析により、PFBC 灰および

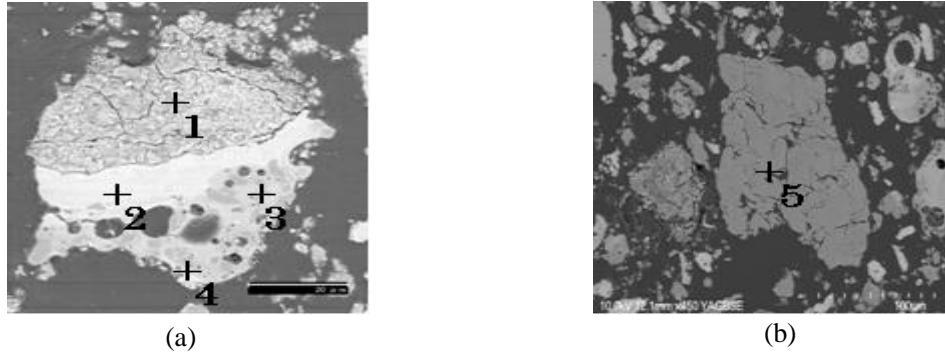


図 - 3 SEM による微細組織観察映像⁷⁾

表 - 2 SEM-EDX 分析による組成分析結果⁷⁾

| 測定点 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 7.0 | 49.2 | 56.4 | 97.4 | 53.6 |
| Al ₂ O ₃ | 2.7 | 9.0 | 18.7 | - | 45.1 |
| CaO | 87.2 | 40.7 | 20.6 | - | - |
| MgO | 1.2 | 0.4 | - | - | - |
| Na ₂ O | 0.2 | - | 0.5 | 0.7 | 0.6 |
| K ₂ O | - | - | 1.8 | - | 0.6 |
| TiO ₂ | - | - | 1.3 | - | - |
| SO ₃ | 1.2 | 0.7 | 0.7 | - | - |
| Cl | 0.5 | - | - | 1.9 | - |

1: calcite
 2: glassy phase
 3: glassy phase
 4: quartz
 5: metakaoline

(mass%)

FA の鉱物組成のうち、シリカ質鉱物（石英，ムライト）の分析を行った。石炭灰試料 2.0 g に対し、比較標準試料として炭酸バリウム 0.2 g を混合し、微粉碎して試験に供し、炭酸バリウムのピーク長に対する石英，ムライトのピーク長比から、それぞれの石炭灰に含まれる石英，ムライトそれぞれの組成比を求めた⁶⁾。

(3) 膨張量の測定

モルタルバーの膨張量の測定方法についてもモルタルバー法(JIS A1146)に準拠して行った。

3. 実験結果および考察

3.1 石炭灰の粒度特性

図 - 1 および図 - 2 の粒度分布および累積粒度曲線の結果から、FA(原粉)の平均粒径は 23.7 μm、粒度分布は、粒子径 0.2 μm から 286 μm の範囲で構成され、粒子径 66 μm 付近をピークとする粒度分布となっている。

一方、PFBC 灰(原粉)の平均粒径は 20.9 μm であり、使用した FA に比べ小さい。粒度分布は

FA と同様、粒子径 0.2 μm から 286 μm の範囲で構成され、粒子径 66 μm 付近をピークとする分布となっている。また、PFBC 灰細粒粉の平均粒径は 3.6 μm であり、FA(原粉)の約 1/7、PFBC 灰原粉の約 1/6 となっている。粒度分布は粒子径 0.2 μm から 36 μm の範囲で構成され、PFBC 灰(原粉)と比較して、概ね 20 μm 以上の粒子径の PFBC 灰が粉碎により、20 μm 以下に分布がシフトしている。

3.2 PFBC 灰の組成

(1) PFBC 灰の微細組織

PFBC 灰の SEM-EDX 分析による微細組織観察映像⁷⁾を図 - 3 に、組成分析結果⁷⁾を表 - 2 に示す。図中の(a)，(b)は PFBC 灰中のガラス相を示したものであり、metakaoline、石英(quartz)、石灰石などと混在する様子が観察されている。また、表 - 2 の組成分析結果から PFBC 灰のガラス相はカルシウム含有量が高い部分とアルミニウム含有量が高い部分があり、PFBC 灰のガラス相はこの両者の混合物として形成されたことが示唆さ

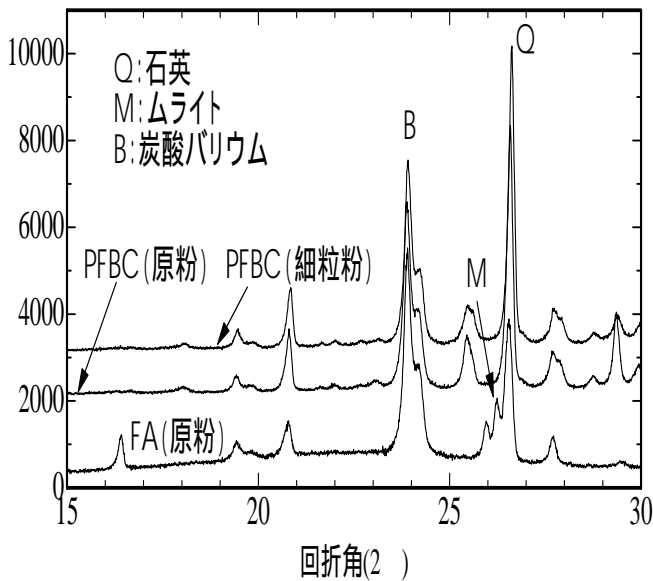


図 - 4 各石炭灰の XRD 分析結果

れる。このガラス相の主成分は SiO_2 , Al_2O_3 , CaO であり、スラグの組成に近いと考えられる。さらに、PFBC 灰は metakaoline を含むことから、セメントのシリケート相の水和反応により生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などのアルカリ成分とポゾラン反応を成し得ると考えられる。

(2) PFBC 灰のシリカ質鉱物

図 - 4 に FA (原粉)、PFBC 灰 (原粉) および PFBC 灰 (細粒粉) の XRD 測定結果を、表 - 3 に各石炭灰における炭酸バリウムのピーク長に対する石英(Q)、ムライト(M)のピーク長比から求めた石炭灰に含まれる石英、ムライトそれぞれの組成比を示す。図 - 4 から FA (原粉) の場合、石英、ムライトとともに検出されているが、PFBC 灰 (原粉および細粒粉) の場合、石英のみ検出され、ムライトは検出されなかった。これは PFBC 灰の場合、石灰石を多量に共存させ、850 ~ 900 で燃焼する流動床ボイラでは石炭中の石英が粘土分等の Al_2O_3 と反応し、ムライトを晶出するまでに至らなかったことを示している⁸⁾。また、非晶質部分における散乱成分の XRD 強度は FA に比べ、PFBC 灰の方が相対的に低く、PFBC 灰のガラス相が少ないことを示唆する結果となっている。

一方、石英の組成比に着目すると、FA (原粉) に比べ、PFBC 灰 (原粉および細粒粉) における

表 - 3 各石炭灰のシリカ質鉱物組成比

| 含有鉱物 試料 | 石英 | ムライト |
|------------|------|------|
| FA (原粉) | 0.68 | 0.30 |
| PFBC (原粉) | 1.40 | - |
| PFBC (細粒粉) | 1.62 | - |

石英の組成比が大きくなっている。この結果は表 - 1 の物理・化学的性質において SiO_2 の量、すなわち、シリカ質化合物としての量は PFBC 灰 (原粉および細粒粉) の方が FA (原粉) に比べ少ないのに対し、PFBC 灰の方が結晶質のシリカ質鉱物である石英が多いことを示している。換言すれば、FA (原粉) の方が PFBC 灰 (原粉および細粒粉) に比べ、ガラス相の割合が大きいことを示す結果と言え、XRD 測定結果と一致する。この結果は、FA (原粉) および PFBC 灰 (原粉および細粒粉) の不溶残分の結果 (表 - 1 参照) から、明らかに FA (原粉) の方がガラス相は多いことを示している。一般に、ボイラにおける燃焼温度が高いほど、石炭灰のガラス相の割合が大きくなることから、この PFBC 灰におけるシリカ質鉱物の組成は通常の微粉炭ボイラの燃焼温度 1500 程度に対し、上述の 850 ~ 900 の低温で燃焼する流動床ボイラの影響を強く受けているものと考えられる。

以上のことから、PFBC 灰のガラス相はスラグの組成に近いと考えられるが、灰のガラス相の割合は FA より少なく、一方、シリカの組成は結晶性の高いシリカ質鉱物が多いことが明らかとなった。これらの化学的な特性および前述の物理的な特性が、PFBC 灰のアルカリ骨材反応抑制効果に影響を及ぼすものと考えられる。

3.3 モルタルバーの膨張特性

(1) 灰置換率の影響

FA (原粉) と PFBC 灰 (原粉) をセメント質量の 10%、30% および 50% 置換した場合におけるモルタルバーの膨張率の経時変化をそれぞれ、図 - 5、6 に示す。置換率 10% の場合、FA (原粉) は材齢 56 日時点で膨張率 0.1% 程度である

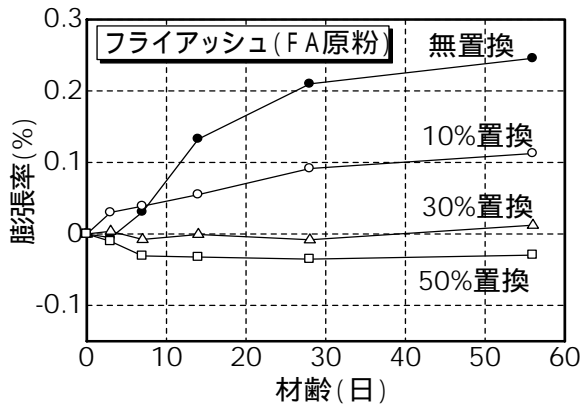


図 - 5 モルタルバーの膨張量(FA 原粉)

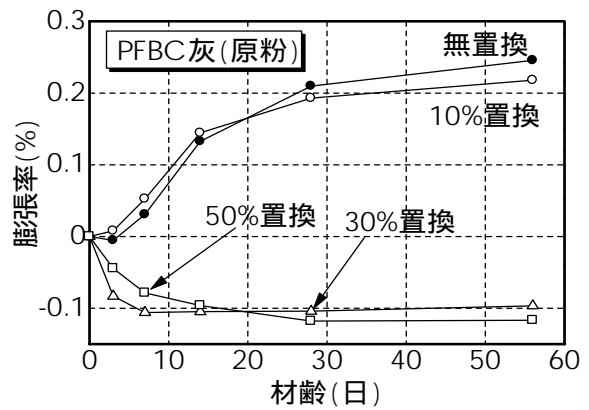


図 - 6 モルタルバーの膨張量(PFBC 原粉)

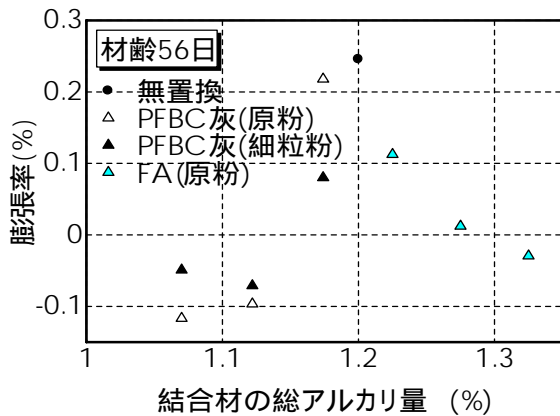


図 - 7 結合材の総アルカリ量と膨張量

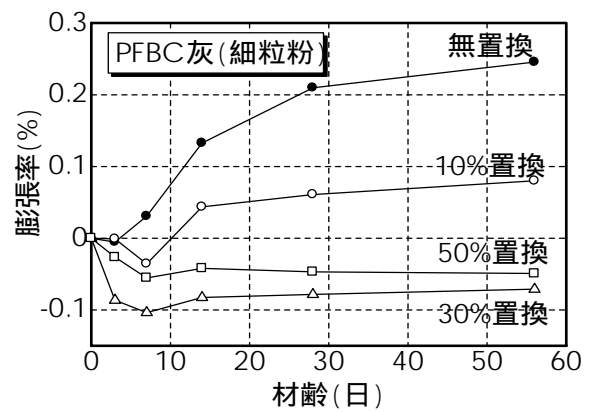


図 - 8 モルタルバーの膨張量(PFBC 細粒粉)

のに対し、PFBC 灰(原粉)は無置換と同程度の膨張率となっており、置換率 10%では抑制効果はほとんどないことがわかる。置換率 30, 50%ではいずれの灰においてもかなり、膨張量は抑制されているが、PFBC 灰(原粉)はいずれの置換率においても収縮側となり、顕著な抑制効果を示している。なお、収縮側のデータについては 3 体のモルタルバーで同様な結果となっており、後述の PFBC 灰(細粒粉)についても、同様であった。

前述のとおり、石炭灰(PFBC 灰, FA)の等価 Na_2O 量はそれぞれ、0.94%および 1.45%であることから、FA のアルカリ量は NaOH によりアルカリ量を増加させたセメントのアルカリ量 1.2%より大きく、PFBC 灰はそれより小さい。図 - 7 に示すように、FA(原粉)の場合、灰を置換しても結合材中のアルカリ量は減少することなく、逆に増加している状況で無置換の膨張量に比べ、膨張量が抑制されている。これは既往の研究成果に示されているポゾラン反応性やアルカリイ

オンの吸着作用等による効果が顕著に現れているものと考えられる。ここで、図中の結合材の総アルカリ量とは結合材の総量に対するアルカリ総量(母材のアルカリ + NaOH により増量したアルカリ)の比を示している。一方、PFBC 灰(原粉および細粒粉)の場合、灰の置換により結合材中のアルカリ量が FA の場合とは逆に減少する中で、PFBC 灰(原粉)置換率 10%の場合を除いて、無置換の膨張量に比べ、膨張量が抑制されている。これは、PFBC 灰が FA に比べ、ポゾラン反応性が高くない点を考慮すると、PFBC 灰置換による結合材中のアルカリ量の減少効果に加え、高炉スラグにおいても確認されているアルカリイオンを安定化し、水やイオンを移動しにくくする吸着固定作用⁹⁾や結晶性のシリカ分が多いことが膨張反応を抑制する¹⁰⁾のではないかと考えられる。

(2) PFBC 灰のブレン値の影響

図 - 8 にブレン値 $4580\text{cm}^2/\text{g}$ の PFBC 灰(原粉)に対し、ブレン値 $10050\text{cm}^2/\text{g}$ の PFBC 灰(細

粒粉)をセメント質量の10%,30%および50%置換した場合におけるモルタルバーの膨張率の経時変化を示す。ブレン値 $10050\text{cm}^2/\text{g}$ の PFBC 灰をセメント置換するとその置換率が10%の場合でも無置換時の膨張量の50%以下となり、顕著な抑制効果が認められ、PFBC 灰においてもブレン値の増加に伴い膨張量の抑制効果が大きくなることを確認できる。しかしながら、灰置換率が30%,50%ではPFBC 灰(原粉)における膨張量と大きな差は認められず、逆にPFBC 灰(細粒粉)の方が若干、大きな膨張率となっており、PFBC 灰のどの要因が抑制効果に影響を及ぼすかは明確ではなかった。PFBC 灰のアルカリ骨材反応の抑制効果に関する機構の解明については今後の課題としたい。

5. まとめ

PFBC 灰のアルカリ骨材反応抑制効果に関し、石炭灰の組成分析および灰の置換率およびブレン値をパラメータとした実験的な検討を行った。その結果、本研究の範囲において、PFBC 灰もセメントに対して置換することによるセメントの減量効果と併せ、アルカリイオン吸着固定作用によると推察されるアルカリ骨材反応抑制効果や、ブレン値の高い灰を使用することによりアルカリ骨材反応を抑制する結果が得られ、FA と同様な抑制効果を有する可能性が示された。

また、PFBC 灰の化学組成における特徴は、ガラス相がスラグの組成に近いことや灰のガラス相の割合はFAより少なく、シリカの組成は結晶性の高いシリカ質鉱物が多いことであり、これらの特性が膨張の抑制効果に影響を及ぼすものと考えられる。今後、炭種の相違によるPFBC 灰の物理・化学的な性質の変化(SiO_2 量、アルカリ量等)に伴う抑制効果の違いや健全な骨材に対する反応性骨材の混合割合による抑制効果の違い等について検討を行い、PFBC 灰固有の抑制効果の機構解明に研究を発展させたいと考えている。

参考文献

- 1) 中部セメントコンクリート協会編:コンクリート構造物のアルカリ骨材反応,理工学社,pp16,1990
- 2) S. Diamond: Effect of Two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solutions of Cement-Flyash Pastes, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.11, pp383-394, 1981
- 3) 岸谷孝一ほか:アルカリ・シリカ反応における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響,セメント技術年報, No.38,pp.102-105,1984
- 4) 長瀧重義ほか: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,-12,pp.175-184,1995
- 5) 中下明文ほか:加圧流動床灰のポゾラン反応とコンクリートの強度に関する研究,コンクリート工学年次論文報告集,Vol.27, No.1, pp.205-210,2005
- 6) 山本武志ほか:分級フライアッシュのアルカリ骨材反応抑制効果,フライアッシュコンクリートシンポジウム論文報告集,pp.51-56,1997
- 7) H. Maenami et al: Electron microscopy and phase analysis of fly ash from pressurized bed combustion, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.34, pp781-788,2004
- 8) 田野崎隆雄ほか:近年の石炭灰の性状について,秩父小野田研究報告,第46号,第1冊,第129号,pp.104-125,1995
- 9) 王鉄成ほか:アルカリ骨材反応によるコンクリートの膨張抑制に対する高炉スラグの効果,コンクリート工学年次論文報告集,Vol.14, No.1, pp.205-210,1992
- 10) 小林茂敏ほか:我が国産フライアッシュのASR抑制効果に関する研究,コンクリート工学年次論文報告集,Vol.10, No.2, pp.755-760,1988