

論文 簡易測定法を用いたフライアッシュコンクリートの流動性予測に関する研究

西 祐宜^{*1}・西田 朗^{*2}・戸田 和敏^{*3}・名和 豊春^{*4}

要旨: フライアッシュコンクリートの流動性を予測できる簡易測定法を、コンクリート、ウェットスクリーニングモルタル、モルタル試験、セメント・フライアッシュの粉体の沈降試験と構成材料を減じながら検討した。その結果、沈降試験の沈降容積とコンクリートスランプとの間には相関性が認められ、沈降試験を行うことで、フライアッシュの物理的性質、化学的性質の影響を包含した流動性の評価が出来ることを見出した。また、フライアッシュへの分散剤吸着率を測定した結果、フライアッシュ中に含まれる未燃カーボンの吸着能はフライアッシュの種類により異なることを確認した。

キーワード: フライアッシュ, 流動性, 空気量, 沈降試験, メチレンブルー吸着量, 未燃カーボン

1. はじめに

近年においても我が国の電力需要は衰えを見せず、増加傾向を辿っている。安定供給およびエネルギー事情の転換により、全電力供給量の約 20%を石炭火力発電所が担い、副産物であるフライアッシュ(以下 FA)の発生量は、今後とも増加すると予測されている¹⁾。また、埋立て処分場の確保が困難な現状からも、資源リサイクルとして、FA の有効利用の拡大は急務である。FA をコンクリート用混和材として有効利用する研究は過去から進められており、FA のポゾラン反応性、流動性向上、低発熱性、アルカリシリカ反応抑制等²⁾³⁾、その有効性は実証されているが、実際に建築構造体への適用事例は少ないといえる。原因の一つとして、FA の品質変動がコンクリートの品質に直結する事が挙げられる。FA の品質は産地や発電出力の変動負荷⁴⁾、多種類の海外炭の導入に影響を受け、品質は大きく変動する。コンクリート品質に影響を与える FA の主な品質は、未燃カーボン量および物理的性質が代表的で、前者は AE 剤および分散剤等の有機混和剤を吸着し、分散性および空気連行性に影響⁴⁾⁵⁾⁶⁾を与え、比表面積や粒度分布、粒形といった物理的性質も流動性に影響⁴⁾⁷⁾を及ぼす。また、FA 置換率やコンクリートの配(調)合によっても影響の程度は異なる。これら多種多様な変動要因が重なり合うため、コンクリートの調合設計や FA の品質変動時の対応は難しく、事前に使用する FA を用いて試し練りを行う事で対応している。

以上の背景から、本研究では簡易測定法を用いて簡便に FA コンクリートの流動性を予測することを目的とし、均一な品質の FA コンクリートを製造するための一手法を検討した。

2. 実験概要

2.1 検討の流れ

流動性の簡易測定に達するまでのワークフローは、コンクリート、ウェットスクリーニング(以下 WS)モルタル、モルタル、セメント・FA のシリンダー沈降試験と順次に構成材料を減じ簡易測定手法に近づき、各々の試験の相関性を確認し妥当性を検証した。骨材種類の影響は考慮せず、全ての試験で同一の材料を用いて実験を行った。

2.2 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント(比表面積: 3320cm²/g, 密度: 3.15g/cm³)、細骨材は山砂(密度: 2.58g/cm³, 吸水率: 0.9%, 実積率: 64.9%)、粗骨材は砕石(密度: 2.66g/cm³, 吸水率: 1.04%, 実積率: 58.7%)を使用した。分散剤は、(メタ)アクリル酸系共重合体(記号: PC)、コンクリート試験においては FA 用 AE 剤及び消泡剤を適宜使用し、目標空気量になるよう調整した。FA は日本における 5ヶ所の火力発電所から JIS II 種品相当の比較的品質に幅があるものを選定した。表-1 に使用した FA の品質を、表-2 に FA の化学組成、図-1 に粒度分布を示す。

表-1 FA の品質

Physical properties and chemical properties	Thermal power station				
	A	B	C	D	E
Density (g/cm ³)	2.20	2.30	2.43	2.28	2.32
Relative Flow (%)	104	114	—	103	110
Blain* (cm ² /g)	3930	3620	5220	3180	4020
Loss of ignition (%)	2.20	1.60	8.90	1.70	1.70
Adsorbed amount of MB** (mg/g)	0.59	0.61	1.21	0.61	0.55

*Blain specific surface area **Methylene blue

*1 ㈱フローリック 技術本部 コンクリート研究所 (正会員)

*2 清水建設(株) 技術研究所 生産技術センター 博士 (工学) (正会員)

*3 ㈱フローリック 技術本部 (正会員)

*4 北海道大学大学院 工学研究科環境循環システム専攻 工博 (正会員)

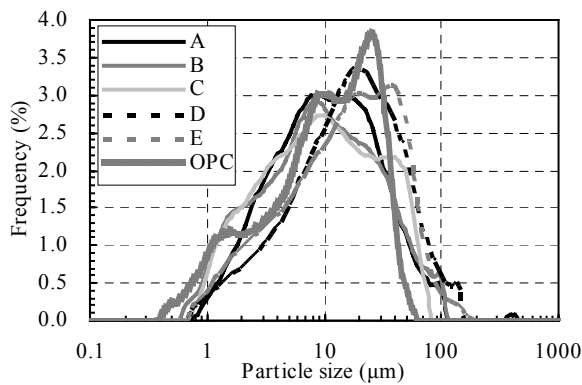


図-1 FAの粒度分布

2.3 各試験の配合

表-3, 4, 5にコンクリート, モルタル, 粉体のシリンダー沈降試験の配合を示す。コンクリート試験の配合条件は W/B=0.45, FA 置換率はセメント質量内割で15%, 目標性能は空気量 $4.5 \pm 1.0\%$, スランブが 12~21cm となるように PC 添加率を増減した。モルタル試験の配合条件はコンクリート配合の粗骨材及び空気量を除いたモルタル部と同様の配合とした。また, 空気量の影響を排すために消泡剤を用いて空気量 $2.0 \pm 1.0\%$ に調整した。シリンダー試験の配合条件は, 水結合材容量比 (w/b)=10.0, FA 容量置換率は 100, 20%とした。

2.4 測定項目

(1) FA

空気量調整の指標とするために FA のメチレンブルー吸着量(以下 MB 吸着量)を「フライアッシュのメチレンブルー吸着量試験方法(JCAS-I-61:1995)」に準拠し測定した。ろ過過程のみ試験方法を変更し, 加圧ろ過でろ液を採取した。試験結果は表-1中に示す。

(2) コンクリート試験

コンクリート練上がり直後に, スランブ試験(JIS A 1101), スランブフロー試験(JIS A 1150), 空気量試験(JIS A 1128)をそれぞれの試験方法に準拠し測定した。

(3) WS モルタル試験およびモルタル試験

WSモルタルはコンクリート練上がり直後に5mmの網篩にてコンクリートをウェットスクリーニングしたものを試料とした。ミニスランブ値は JIS A 1171(6.1)-2000 に規定される, スランブコーンを 1/2 に縮尺したミニスランブコーンを用いて測定し, フロー値は「コンクリート用フライアッシュ(JIS A 6201:1999)付属書 2-6.3」に準拠し測定した。空気量の測定は 400ml の鋼製容器を使用し, JIS A 1116-1998 に準拠し質量方法にて測定した。

(4) シリンダー沈降試験

図-2に試験の概略図を示す。試験にはガラス製 200ml メスシリンダー(JIS R 3505 規格品)を使用した。水および濃度調整した分散剤溶液中に漏斗を使用して粉

表-2 FAの化学組成

Chemical composition (%)	A	B	C	D	E
SiO ₂	72.21	53.77	50.01	60.02	61.78
CaO	1.01	3.62	3.73	1.82	4.08
Al ₂ O ₃	17.65	24.99	24.17	22.13	19.60
Fe ₂ O ₃	2.68	5.18	10.31	4.26	3.98
K ₂ O	0.97	1.32	1.20	1.04	1.00
MgO	0.41	1.07	0.82	0.64	0.67
TiO ₂	0.77	1.44	0.97	1.08	0.90
MnO	0.02	0.02	0.07	0.05	0.05
SO ₃	0.22	0.31	0.42	0.29	0.36
loss	4.13	8.13	8.57	8.68	7.78

表-3 コンクリートの配合

Kind of Concrete	W/B	W/C	Fr*	s/a	Air (%)	Unit content(kg/m ³)		
						W	C	FA
OPC	0.45	0.45	—	0.47	4.5	169	375	—
FA		0.53	0.15			319	56	

means of mixing : 1/2S+B+1/2S→10sec→W→60sec→G→60sec
*Fr:FAweight replacement

表-4 モルタルの配合

Kind of FA	W/B	W/C	Fr	S/B	Unit content(g/L)		
					W	C	FA
A	0.45	0.53	0.15	2.15	279	527	93
B							
C							
D							
E							
OPC	0.45	0	2.17	281	624	—	

means of mixing:1/2S+B+1/2S→low speed10sec→W→low speed60sec→high60sec

表-5 シリンダー沈降試験の配合

Kind of FA	w/b	fr*	Fr	Unit content(g/400mL)					
				W	C	FA			
A	10.0	1.0	1.0	181.8	—	40.0			
B						41.9			
C						44.2			
D						41.5			
E						42.2			
A		0.2	15.0			181.8	45.8	8.1	
B								15.6	8.5
C								16.3	8.9
D								15.5	8.4
E								15.7	8.5

*fr:FAvolume replacement

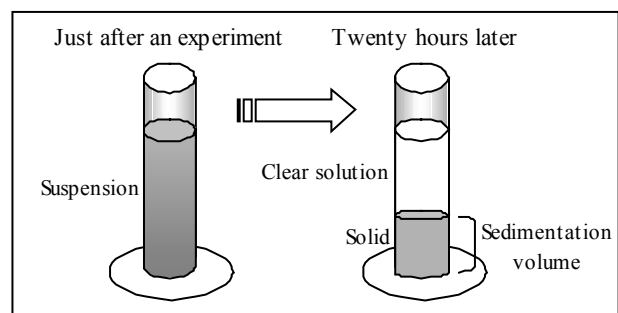


図-2 シリンダー沈降試験の概略図

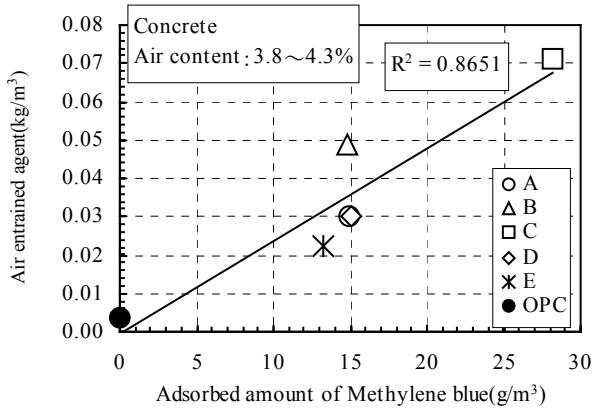


図-3 MB吸着量とAE剤使用量の関係

体を投入し、シリンダー開口部を塞ぎ上下左右に1分間攪拌した。攪拌後、水平な場所に静置し、澄明液と沈降部に分離した20時間後のサスペンションの沈降高さを1ml単位で計測した。また、分散剤の吸着量を測定するため、シリンダー試験と同配合で調整、攪拌した懸濁液を0.2μmのろ過フィルターで清澄ろ過し、T.O.C(Total Organic Carbon Analyzer)にて分散剤濃度を求め、FAの吸着能を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 コンクリート試験-WSモルタルの比較

コンクリート中の微細気泡は流動性に大きく影響し、更に未燃カーボンを含むFAコンクリートは空気量の調整が難しく、流動性の管理の上で空気量の調整は重要となる。図-3にコンクリート配合中のFAのMB吸着総量とAE剤使用量の関係を示す。空気量の許容量に範囲があるため若干の誤差があるものの既往の報告⁷⁾通り相関性が確認できる。同一配合であれば、MB吸着量が多いFAで適正空気量となるAE剤使用量を把握することで、空気量の管理が簡便になると考えられる。図-4にスランプが18cmとなる時の分散剤添加率とMB吸着量および強熱減量の関係を示す。FA置換率が少ないことと、使用するFAの物理的性質が近いため両者共に相関性が認められた。また、未燃カーボンがAE剤のみでなく分散剤の吸着にも影響していることを示唆している。FA間の流動性に関しては図-5に示すように、FA置換率15%程度であっても同一スランプになるPC添加率はFA種類により大きく異なり、大幅なFAの品質変動は流動性を極端に変化させる結果といえる。また、FAによってはOPCより流動性を低下させるものも存在した。図-6にコンクリート試験のフロー値とスランプの関係を示す。本実験程度のスランプ値であれば両者の関係はFA種類に関わらず精度よく回帰できる。あるスランプ値のとき固有のフロー値をとるため、どちらを流動性の指標

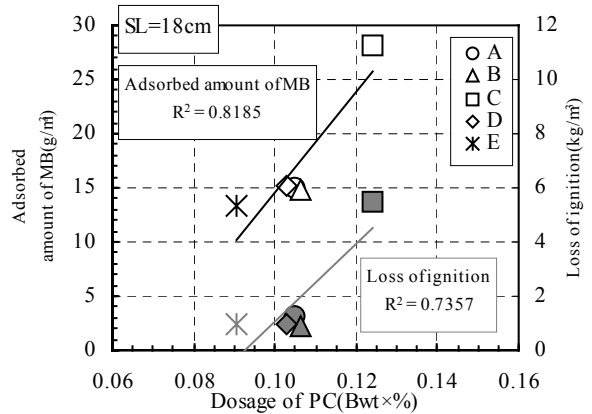


図-4 SL18cm時のPC添加率とMB吸着量/強熱減量の関係

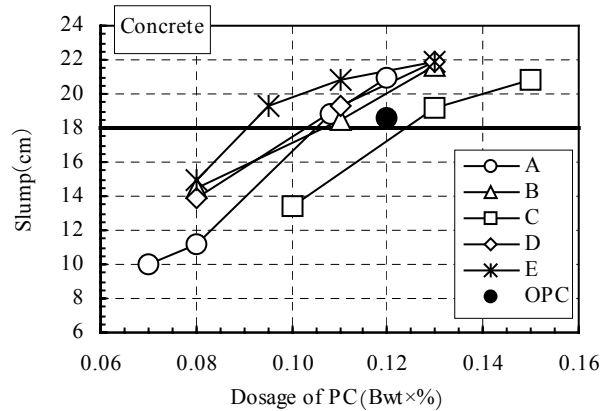


図-5 PC添加率とスランプの関係 (Concrete)

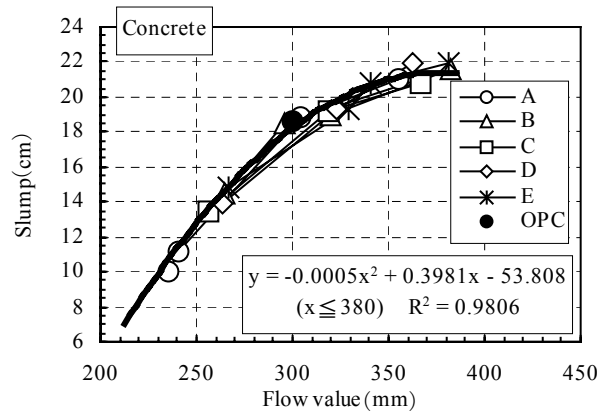


図-6 フロー値とスランプの関係 (Concrete)

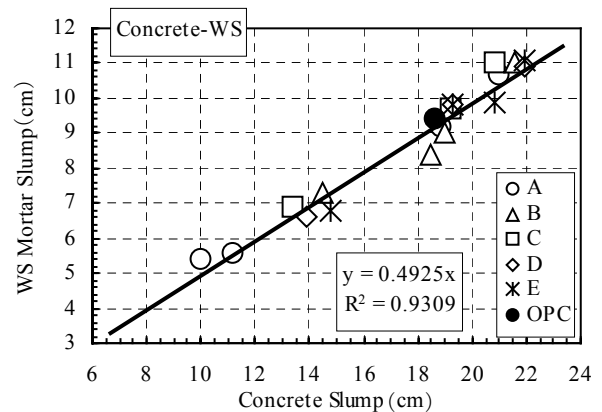


図-7 コンクリートとWSモルタルの関係(Slump)

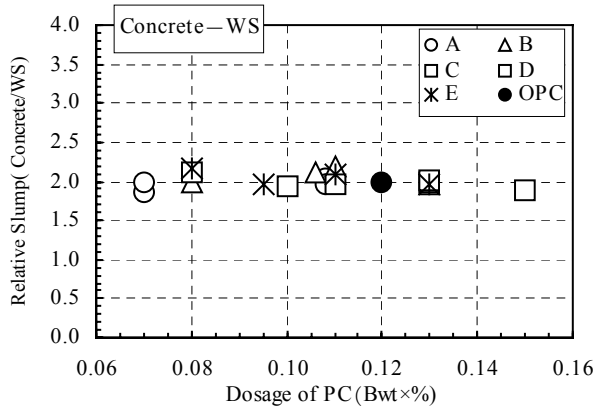


図-8 PC添加率とスランプ値比(Concrete-WS)

としても差はなく、この傾向はWSモルタル、モルタルでも同様であったため、以後スランプ値を指標として検討を進めた。図-7にコンクリートスランプとWSモルタルのミニスランプの関係を示す。当然ながら両者の相関性は高く、図-8に示すように、PC添加率、FA種類に関わらずスランプ比(Concrete/WS mortar)は2.0程度に収束することからも、モルタルでミニスランプ試験を行うことでコンクリートのスランプ及びフロー値を推定することは可能である。

3.2 モルタル-WSモルタル/コンクリートの比較

図-9にモルタルとWSモルタル、図-10にモルタルとコンクリートのPC添加率とミニスランプの関係を示す。モルタルにおいてもFA間の傾向はWSモルタル、コンクリートの試験結果と同様である。WSモルタルの方が同添加率でモルタルより低いスランプ値を示すが、回帰直線の傾きは両者ほぼ同じ分散効率(減水性)となり差は認められない。これは、コンクリートをウェットスクリーニングしたモルタルは粗骨材周囲にペーストが付着するため、モルタル中の砂の構成比が増加し流動性が低下したことや、使用したミキサの種類、骨材の影響からコンクリートとモルタルの練混ぜ効率が違うことに起因するものと考えられる。これより、コンクリートの配合条件、練混ぜ効率の変化により、モルタル-WSモルタルのスランプ値は同スランプとならないことが予想されるが、逆にコンクリート試験、モルタル試験の材料および配合条件を統一すれば、図-10に示すようにモルタル試験で精度よくコンクリートの流動性を予測できると考えられる。

3.3 シリンダー沈降試験

前述のモルタル試験よりも更に簡略化したシリンダー沈降試験は、分散剤溶液中で攪拌された粒子系の異なる多数の粒子が、粒子間の相互作用を受けながら重力沈降し、最終的に固液分離した状態の固・液混合相の高容積を粉体・液体混合相が流動開始できる限界状態と想定

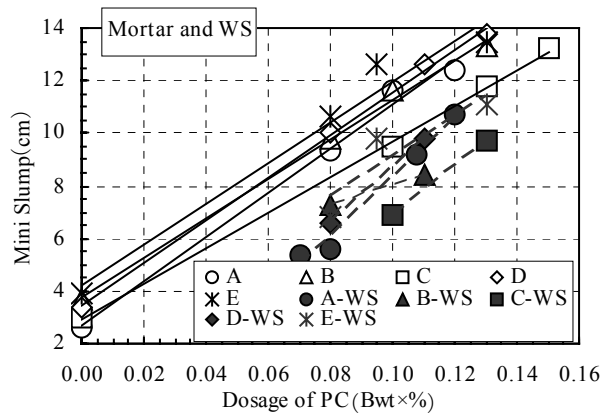


図-9 PC添加率とミニスランプの関係(Mortar・WS)

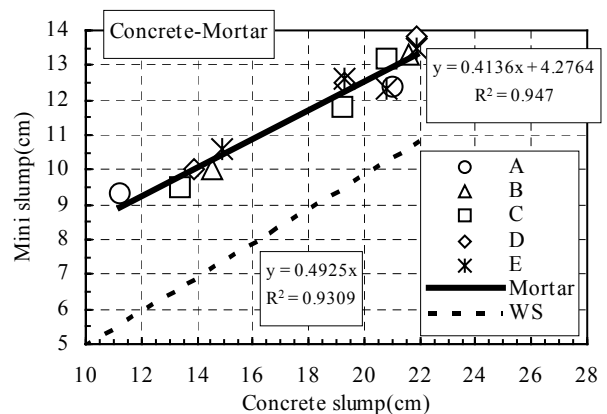


図-10 コンクリートとモルタルの関係(Slump)

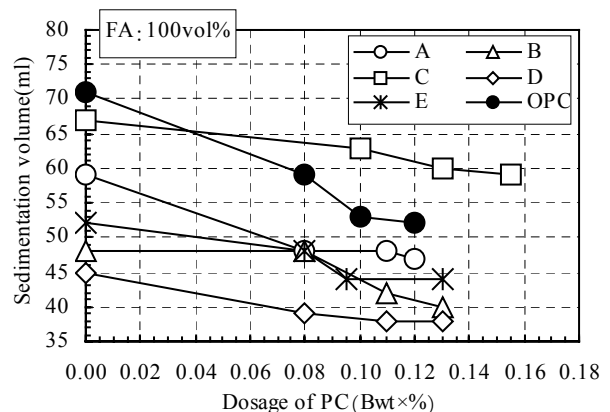


図-11 PC添加率と沈降容量の関係(FA100vol%)

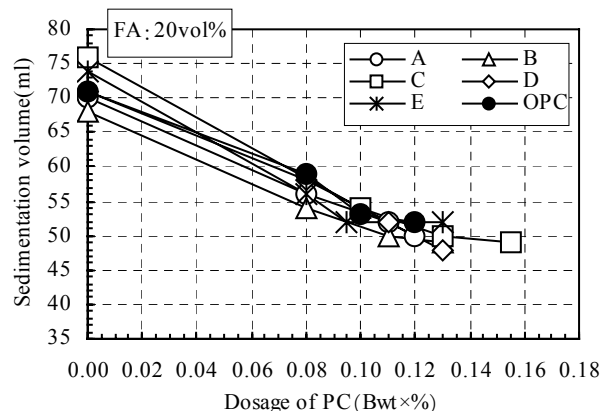


図-12 PC添加率と沈降容量の関係(FA20vol%)

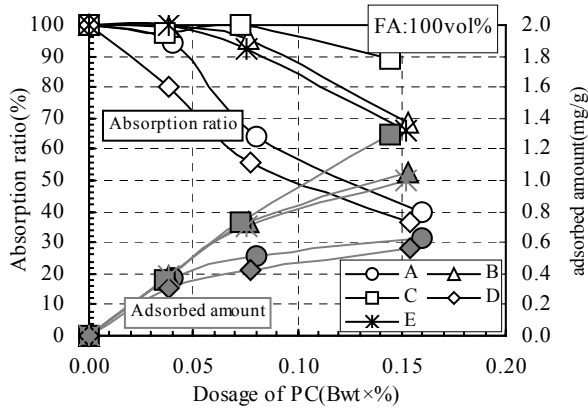


図-1 13 PC添加率と吸着率・吸着量の関係 (FA100vol%)

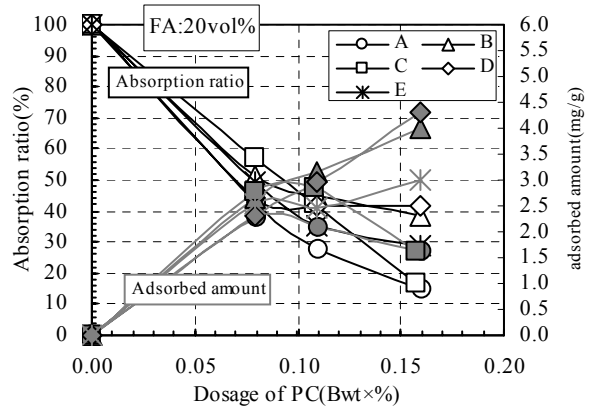


図-1 14 PC添加率と吸着率・吸着量の関係 (FA20vol%)

し、これより多くの液体の容量が潜在的な流動変形性能であると位置付けた試験である。最終的な嵩高さは、粒子濃度、粒子分布、密度、粒子形等の物理的性質と、分散剤の吸着に影響する粒子の吸着能等の化学的性質に影響を受け最終的な嵩高さが決まる。図-1 11にFA100vol%のシリンダー試験の結果を示す。FA単体でも分散剤の添加率の増加に伴い嵩高さは低下している。また、FA種類の差が顕著に表れ、嵩高さの低下傾向もFA種類により異なる。図-1 12に示すFA20vol%のシリンダー試験結果は、FA置換率が少ないためOPCの傾向に近づき、FA100vol%の結果よりFA間の差は小さくなっている。ここで、同一嵩高さになるときの分散剤添加率がFAにより違うことから、FAの吸着能に差があると考えられる。図-1 13, 14にFA100vol%, FA20vol%のPC添加率と分散剤吸着率、分散剤吸着量の関係を示す。分散剤吸着量はFA1gあたりの分散剤吸着量を示す。FA100vol%はPC添加率の増加に伴い吸着率は低下し、吸着量は増加する。また、未燃カーボン量が多いCのFAはPC添加率0.07%程度まで未吸着の分散剤が存在しない。吸着量に関しても低添加率から吸着率が減少するA, Dは添加率の増加に伴い分散剤吸着量は飽和状態に近づいていることがわかる。図-1 14のFA20vol%はFA100vol%ほど顕著に吸着率の差は見られない。また、吸着量に関しては、B, D以外のFAはPC添加率0.11%程度で飽和吸着量に達している。FA100vol%のPC添加率0.08%時の吸着率と沈降容積低下率の関係を図-1 15に示す。沈降容積低下率はPC添加率0.08%時の沈降容積を、PC無添加時の沈降容積で除したものとした。吸着率が少ないFAほど嵩高さ低下率が大きい傾向であり、未吸着のPCが分散に寄与していることがわかる。このことからPCは未燃カーボンに優先的に吸着すると仮定し、未燃カーボン1gあたりのPC吸着量を求めた。図-1 16に示すように、FA中の未燃カーボンの分散剤吸着能はFA種類により異なり、A・DとB・Eの二つのグルー

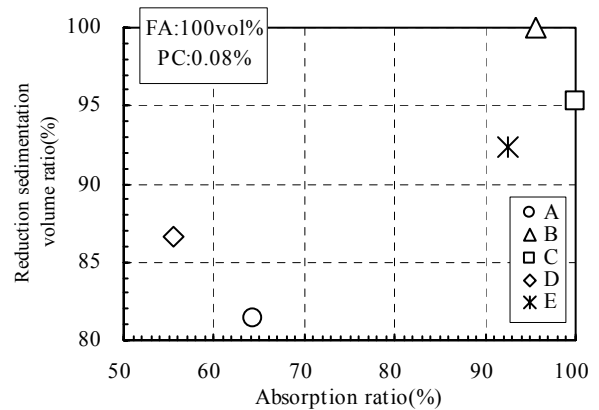


図-1 15 吸着率と沈降容積低下率の関係 (FA20vol%)

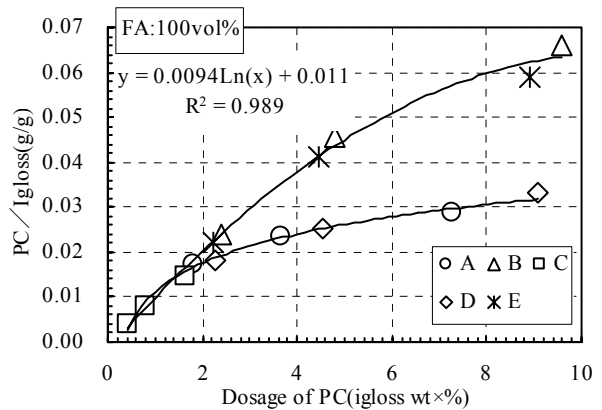


図-1 16 PC添加率と吸着量の関係 (FA100vol%)

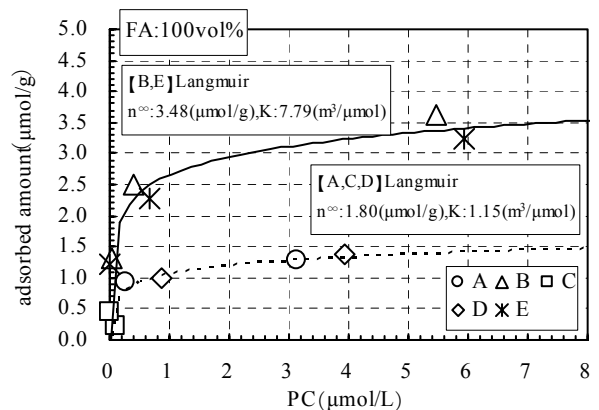


図-1 17 PC吸着等温線

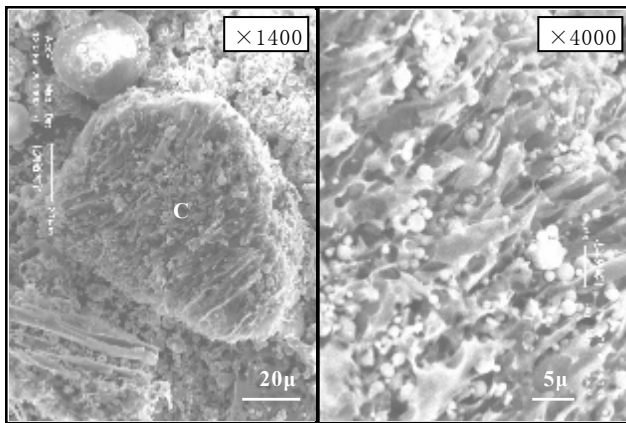


図-18 未燃カーボンの反射電子像

プに分かれる。図-17に示すように SP が未燃カーボンに Langmuir 型吸着していると仮定し、PC 吸着等温線を求めると、未燃カーボン自体の PC 飽和吸着量は FA の種類によりそれぞれ異なると考えられる。この結果は FA 中の未燃カーボン量(強熱減量)のみではなく、未燃カーボン自体の吸着能に有機混和剤の添加率は大きく左右されると考えられる。図-18に C の FA の、未燃カーボンの反射電子像を示す。FA 中の未燃カーボンは独立で存在するものや FA 粒子等に付着するものが確認できた。また、形状は複雑で、孔内に細粒の FA を抱えている。

図-19に FA20vol%の沈降容積とモルタルスランプの関係、図-20に FA20vol%の沈降容積とコンクリートスランプの関係を示す。モルタルおよびコンクリートのスランプと沈降容積の間には相関性が認められ、配合条件、材料が同じであれば、シリンダー沈降試験を行うことで簡易に流動性を把握できると考えられる。FA コンクリートの流動性は、FA の物理的性質および化学的性質、分散剤の吸着量等が複雑に影響するため、全ての要素を包含したシリンダー沈降試験は、複雑な分析、試験等を行うことなく、FA コンクリートの流動性を簡便に予測できるが、精度の向上や、より広範囲な条件に適用できるよう今後も検討をしていく必要があると考えられる。

4. まとめ

シリンダー沈降試験を行うことで、沈降容積からコンクリートの流動性を予測することが可能であり、フライアッシュの品質変動時の影響を事前に評価できると考えられる。また、フライアッシュ中に含まれる未燃カーボンの分散剤吸着能はフライアッシュの種類により異なり、AE 剤や分散剤添加率に影響を与える要因は、未燃カーボンの量のみではなく、未燃カーボン自体の吸着能が影響していることを示唆した。

謝辞 本研究を行うにあたり、(株)長門建設、角田正晴氏にご助力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

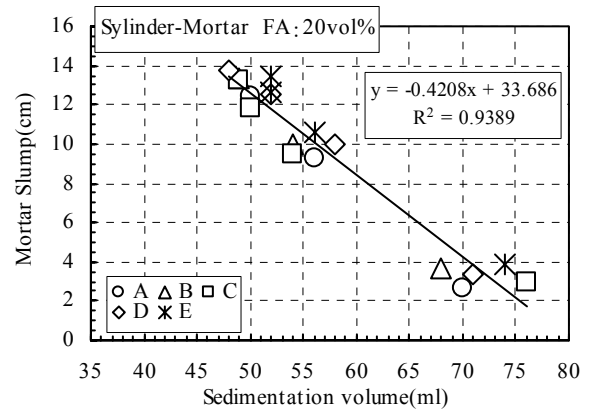


図-19 沈降容積とモルタルスランプ^oの関係 (FA20vol%)

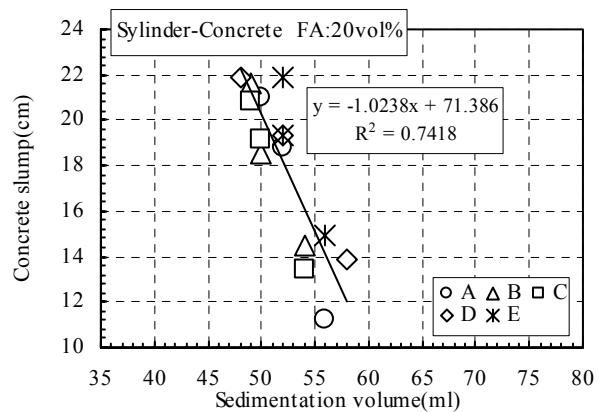


図-20 沈降容積とコンクリートスランプ^oの関係 (FA20vol%)

参考文献

- 1) (財)石炭利用総合センター：石炭使用総合センター資料，2004
- 2) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果(その2)，セメント・コンクリート，No.484，pp.81-93，1987.6
- 3) 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膨張抑制効果とそのメカニズム，土木学会論集，第414号，Vol.12，pp.175-184，1990
- 4) 長瀧重義ほか：フライアッシュコンクリートの品質管理手法に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.9，No.1，pp.223-228，1987
- 5) 川上晃ほか：未燃カーボンを多量に含んだフライアッシュと高性能 AE 減水剤の作用，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，pp.127-132，1999
- 6) 田野崎隆雄ほか：コンクリート混和材用石炭灰の品質評価および管理についての研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.337-342，1995
- 7) 大賀宏行ほか：フライアッシュの潜在的品質とモルタルの諸物性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.339-344，1996