

論文 超微粉碎フライアッシュを用いたモルタルの基本的な性質

石川 嘉崇^{*1}・中山 一孝^{*2}

要旨: フライアッシュは、通常平均粒径 $20\mu\text{m}$ 程度の粉体であるが、フライアッシュを従来にはないサブミクロンオーダー（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）のサイズにまで超微粉碎し活性を高めたフライアッシュを製造した。本超微粉碎フライアッシュを用いたモルタルの基本的性能試験を、超微粉碎フライアッシュと他の微粉混和材（フライアッシュⅠ種、高炉スラグ微粉末 8000、シリカフューム）を用いたモルタルとの基本的な性能を比較し検討を行った。その結果、高強度用混和材としての使用可能性を確認することができた。

キーワード: フライアッシュ、混和材、微粉碎、高強度コンクリート

1. はじめに

石炭火力発電所より排出される石炭灰の年間発生量は現在 1000 万トンを超え、このうち約 80%が有効利用されているものの、今後さらに 2010 年までに発生量は約 1.2 倍に増加すると予想されている¹⁾。フライアッシュは排出される石炭灰のうち約 90%を占め、「再生資源の利用促進に関する法律」における指定副産物として有効利用が義務付けられている。有効利用先としては、セメント製造原材料の分野への有効利用が大部分であり、今後これらの分野には大幅な需要拡大は望めない状況であり、これらに代わる有効利用先の開発が急務となっている²⁾。

一方、フライアッシュそのものを、粉体の粉碎技術を用いて微粒子化し利用する研究はいくつか実施されている^{3) 4)}。既往の研究では、微粒子化の程度は平均粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。さらにサブミクロンオーダーの微粒子化が可能となれば、より高い活性を得られ高強度コンクリートの混和材等として利用できる可能性が考えられる。

本報では、フライアッシュを従来にはないサブミクロンオーダー（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）のサイズにまで超微粉碎し活性を高めたフライアッ

シュを製造し、それを用いたモルタルの基本的性能試験およびコンクリート試験を実施した。試験にあたっては、超微粉碎フライアッシュと他の微粉混和材（フライアッシュⅠ種、高炉スラグ微粉末 8000、シリカフューム）を用いたモルタルとの基本的な性能を比較し検討を行った。

2. 使用材料

2.1 超微粉碎フライアッシュの製造

(1) 製造方法概要

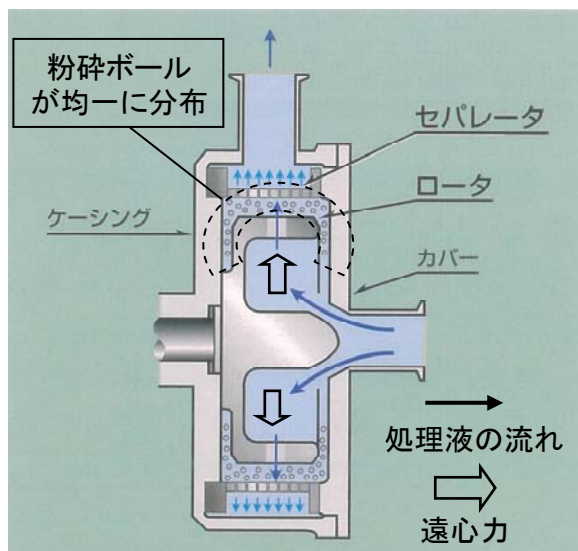
本報において、超微粉碎フライアッシュとは、「フライアッシュをサブミクロンオーダーにまで粉碎した微粒子」と定義する。

従来の乾式ミルによる微粉碎方法では、サブミクロンオーダーにまで粉碎するためのプロセスとして、これまでパス運転を何回も繰り返す多重パス式、何台ものミルを直列に並べパスさせる多連式などが採用されてきた。しかし、多重パス式は作業性が悪く、多連式は保守・維持費等で難点があり、サブミクロンオーダーまでの効率的な粉碎は困難であった。そこで本報では、最近注目されるようになった湿式循環方式による微粉碎方法を採用した。従来の循環方式

*1 電源開発（株） 茅ヶ崎研究所 リサイクル研究室 博士（工学）（正会員）

*2 電源開発（株） 茅ヶ崎研究所 技術管理グループ

では、効率を上げるため大流量循環運転を行おうとすると、処理液の流れ方向と粉碎ローターの遠心力方向が直角なため、粉碎ボールに偏りが生じたり、ロック現象が起きるため、効率の悪化や運転不能の状況に陥るケースが多くあった。今回採用した製造方法では、図－１に示すとおり、処理液の流れ方向と遠心力方向を一致させることにより、ボールは均一に分布し、ローターの回転力とあいまって大きなせん断力を発生させ、良好な粉碎分散が行われる。そのため、粉碎室の外周に設けたセパレータから大流量の処理液排出が可能となり、サブミクロンオーダーのフライアッシュの粉碎が可能となった。



図－１ 採用した湿式微粉碎法

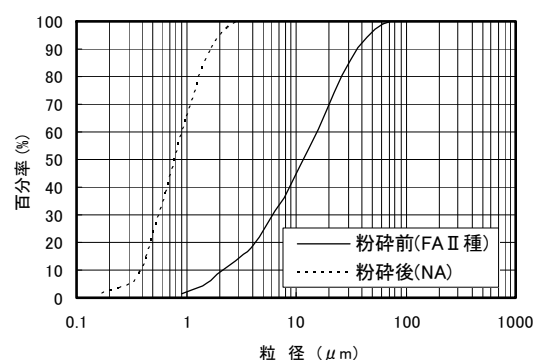
(2) 超微粉碎フライアッシュ

今回製造された超微粉碎フライアッシュ(以下 NA と称す)の細かさの程度を、他の混和材と比較し表－１に示す。一般のフライアッシュⅡ種の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、NA は $0.7\mu\text{m}$ と非常に細かい。FAⅠ種とはフライアッシュを分級により微粉のみを選択採取したもの、従来粉碎品とは乾式粉碎によりフライアッシュを微粉としたものであるが、これら従来製造されたものは、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 程度である。今回製造された NA と比較すると、NA はそれらに比べ著しく微粒であることがわかる。

表－１ 粒子特性の比較

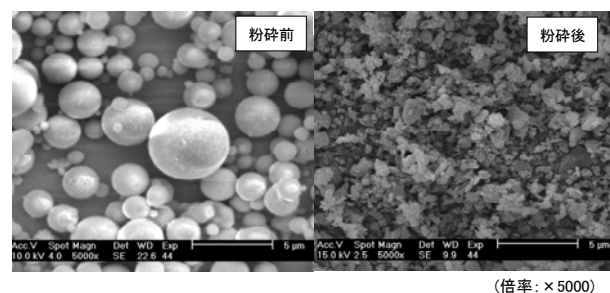
項目	NA	FAⅡ種	FAⅠ種	従来粉碎品
平均粒径 (μm)	0.7程度	20程度	5程度	5程度
比表面積 (cm^2/g)	27,000程度	4,000程度	8,000程度	8,000程度

粉碎前後の粒径分布を、図－２に示す。粉碎前は粒径が $1\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ までの広範囲にわたり分布しているが、粉碎により粒径の大きなものでも $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度となり、かつ平均粒径を中心とした単粒度的な分布となることが分かる。



図－２ 粉碎前後の粒径分布

粉碎前後の走査型電子顕微鏡の2次電子像を図－３に示す。粉碎前は球形をしているが、粉碎後は凹凸を有する複雑な形状となる。



図－３ 粉碎前後の形状

2.2 試験に用いた材料

試験に用いた各種粉体の諸元は、表－２のとおりである。NA は粉碎時間 120 分のもを用いた。また、比較用としてシリカフェームについては JIA A 6207 に基づく 2 種類、フライアッシュについては JIS A 6201 に基づくⅠ種およびⅡ種、高炉スラグ微粉末については JIS A 6201 に基づく高炉スラグ微粉末 8000 を用いた。

表－２ 試験に用いた各種粉体

項目	フライアッシュ			シリカヒューム		高炉スラグ 微粉末
	FA I	FA II	NA	SFA	SFB	BS
比表面積 (cm ² /g)	5,010	3,995	114,300	169,000	200,000	7,695
	5,000以上	2,500以上	－	150,000以上		7,000以上 10,000以下
強熱減量 (%)	2.1	1.2	1.9	4.3	1.5	0.4
	3.0以下	5.0以下	－	5.0以下	5.0以下	3.0以下
湿分 (%)	0.2	0.1	0.9	0.4	0.5	0.1
	1.0以下	1.0以下	－	3.0以下	3.0以下	－
二酸化けい素 (%)	58.2	67.6	59.3	93.4	93.4	－
	45.0以上	45.0以上	－	85以下	85以下	－
酸化マグネ シウム (%)	－	－	－	0.3	0.4	5.7
	－	－	－	5.0以下	5.0以下	10.0以下
三酸化硫黄 (%)	－	－	－	<0.1	<0.1	<0.1
	－	－	－	3.0以下	3.0以下	4.0以下
塩基度	－	－	－	－	－	1.8
	－	－	－	－	－	1.60以上
ガラス化率 (%)	－	48.6	46.8	－	－	－
	－	－	－	－	－	－

*下段JIS規格値

NA は、水と粉体が均一に混合されたスラリー状のものをを用いた。モルタル試験においてはスラリー含水量を考慮し、水量（水量－スラリー含水量）を加え混練を行った。

3. 試験概要

3.1 試験項目と試験パラメーター

NA をコンクリートに適用した場合の効果を把握することを目的に、NA を用いたモルタルの基本的性能試験を実施した。試験は、次に示すとおり、フェーズ１、フェーズ２に分けて実施した。フェーズ１は、NA の粉体置換率を一定とし、水粉体比をパラメータとしたモルタルの基本的性能試験、フェーズ２は、NA の水粉体比を一定とし、粉体置換率をパラメータとしたモルタルの基本的性能試験である。表－３に試験パラメータを示す。

表－３ 試験パラメータ

	水粉体比	粉体置換率	粉体
フェーズ１	45, 50, 55%	0(基準), 25%	6粉体
フェーズ２	50%	0(基準), 10, 40%	6粉体

3.2 モルタル試験（フェーズ１）

モルタルによるフロー値比及び活性度指数の試験として、「JIS A 6201 コンクリート用フライアッシュ 附属書２」の試験方法に準拠し行った。基準モルタルに対し、各種粉体をセメント質量の内割として 25%置換した。モルタルの調

合を、表－４に示す。

表－４ モルタル調合（フェーズ１）

水粉体比 (%)	粉体置 換率 (%)	セメント (g)	粉体 (g)	水 (g)	標準砂 (g)
45	0	450	0	203	1350
	25	337.5	112.5	203	
50	0	450	0	225	
	25	337.5	112.5	225	
55	0	450	0	248	
	25	337.5	112.5	248	

3.3 モルタル試験（フェーズ２）調合

フェーズ１試験と同様に、モルタルによるフロー値比及び活性度指数の試験として、「JIS A 6201 コンクリート用フライアッシュ 附属書２」に準拠し行った。水粉体比を 50%一定とし、基準モルタルに対し、各種粉体をセメントの内割として 10%, 40%置換した。モルタルの調合を、表－５に示す。

表－５ モルタル調合（フェーズ２）

水粉体比 (%)	粉体置 換率 (%)	セメント (g)	粉体 (g)	水 (g)	標準砂 (g)
50	0	450	0	225	1350
	10	405	45	225	
	40	270	180	225	

4. 試験結果と考察

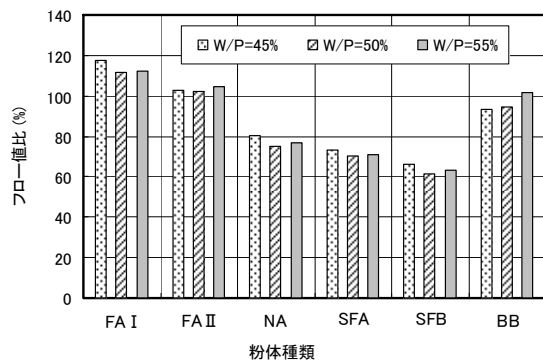
4.1 フェーズ１試験結果及び考察

(1) フロー値比

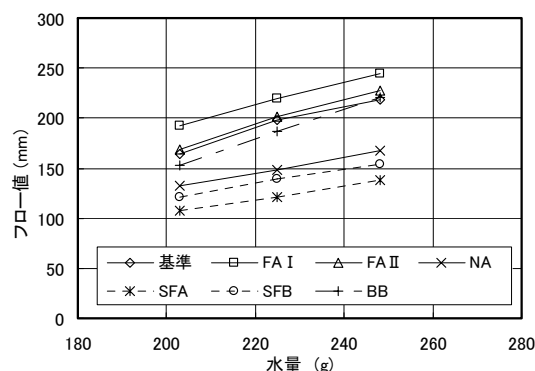
図－４に各種粉体を用いたモルタルにおけるフロー値比を示す。NA を用いたモルタルのフロー値は、基本モルタルのフロー値の約 80%程度であり非粉砕フライアッシュ（FA I，FA II）モルタルよりもかなり小さな値となった。これは、NA の比表面積が粉砕により各段に大きくなったため、練り混ぜ水が不足し、粘性が増大した結果と考えられる。シリカフュームよりは小さな比表面積であるため、シリカフュームを用いたモルタルと比較すると、フロー値比が大きくなっていると推察される。

練混ぜ水量とフロー値の関係を図－５に示す。NA を用いたモルタルは、他の粉体を置換したモ

ルタルと同様に、水量の増加に比例してフロー値が大きくなることから分かる。



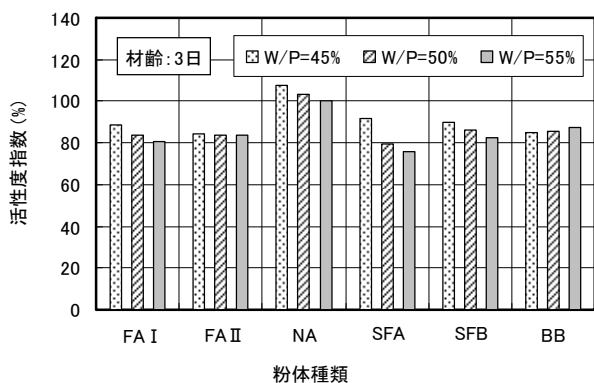
図－４ 各種粉体モルタルにおけるフロー値比



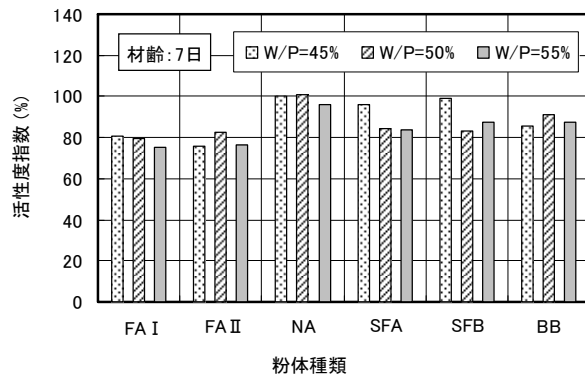
図－５ 水量とフロー値の関係

(2) 圧縮強度（活性度指数）

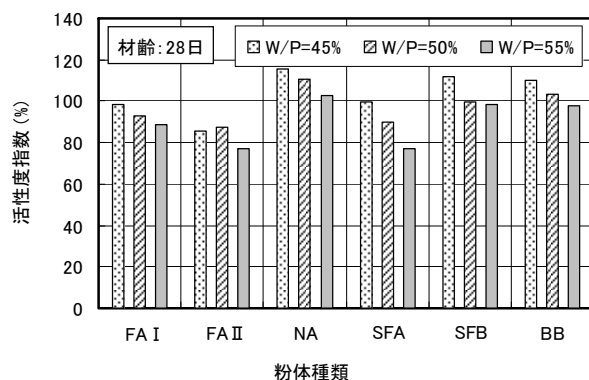
図－６～図－９に各種粉体を用いたモルタルにおける活性度指数（3,7,28,91 日）を示す。NA を用いたモルタルは、他の粉体を用いたモルタルと比較し、全般的に大きな値となっている。NA については、各材齢において水粉体比が小さいほど活性度指数が大きい傾向が見られる。また、NA は特にごく若材齢において 100%に近い活性度指数を有していることが特徴的である。



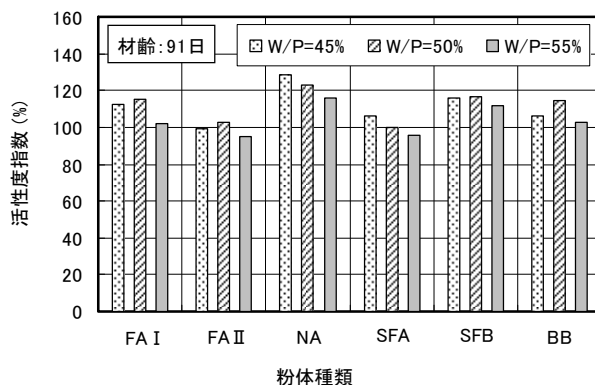
図－６ 各種粉体モルタルにおける活性度指数



図－７ 各種粉体モルタルにおける活性度指数



図－８ 各種粉体モルタルにおける活性度指数



図－９ 各種粉体モルタルにおける活性度指数

(3) 圧縮強度増加率

NA を用いたモルタル($NA/(FA+NA)=25\%$)と FA II 及び FA I を用いたモルタルとの圧縮強度比を比較した結果を図－10, 図－11 に示す。粉体置換率 25%の場合においては、各材齢で FA II を用いたモルタルの圧縮強度より約 2～3 割程度、FA I を用いたモルタルの圧縮強度より約 2 割程度強度が増進していることがわかる。

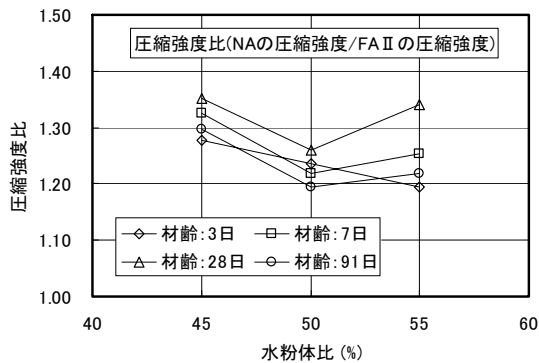


図-10 圧縮強度比の比較

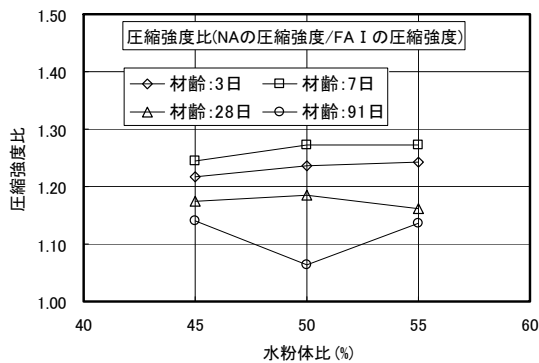


図-11 圧縮強度比の比較

4.2 フェーズ2 試験結果

(1) フロー値比

図-12 に各種粉体を用いたモルタルにおけるフロー値比を示す。(フェーズ1)と同様(フェーズ2)でも、粉体置換率に拘らず、NA を用いたモルタルは FA I および FA II を用いたモルタルよりもフロー値比が小さくなった。これは NA の粒形が影響しているものと思われる。

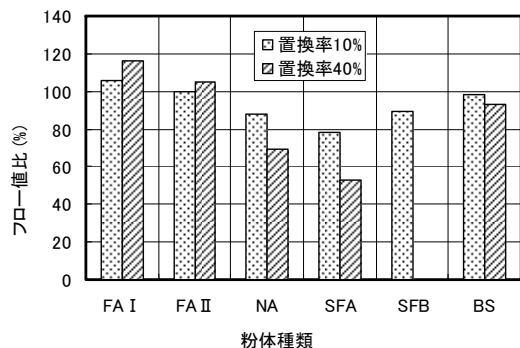


図-12 フロー値比の試験結果

(2) 圧縮強度

圧縮強度と材齢の関係を図-13, 図-14 に示す。

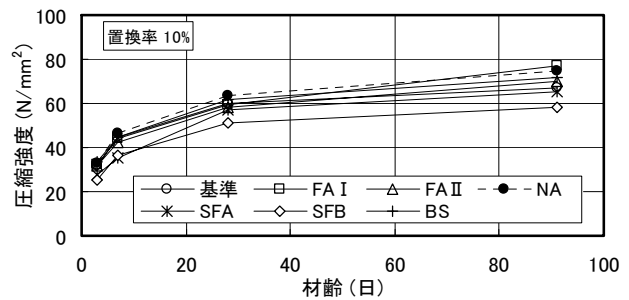


図-13 圧縮強度と材齢の関係

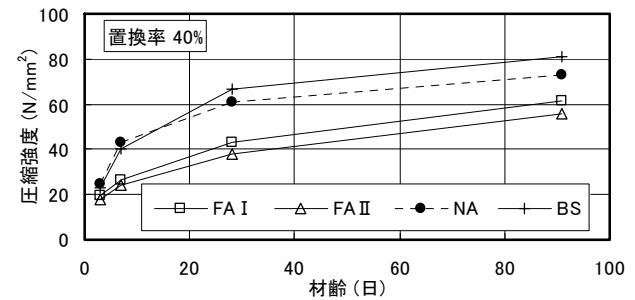


図-14 圧縮強度と材齢の関係

粉体置換率 10%では、NA を用いたモルタルは FA I および FA II を用いたモルタルよりも若材齢において圧縮強度が大きく、長期材齢（材齢 91 日）では大差なくなる。一方、粉体置換率 40%では、NA を用いたモルタルは材齢に拘らず FA I および FA II を用いたモルタルよりも大きくなる。粉体置換率が 40%においては、高炉スラグ微粉末を用いたモルタルと同様の圧縮強度の増加傾向を示す。

4.3 フェーズ1 および 2 の試験結果のまとめ (粉体置換率と圧縮強度の関係)

フェーズ1 および 2 をまとめ、水粉体比 50% モルタルにおける粉体置換率と圧縮強度の関係を整理したものを図-15～図-18 に示す。図より以下のことが推察される。

(1) 若材齢（3 日）における圧縮強度は、NA を用いたモルタルおよび他の粉体を用いたモルタルとも粉体の置換率の増大とともに圧縮強度は低下する傾向にある。

(2) 若材齢（7 日）における圧縮強度は、NA を用いたモルタルおよび BS を用いたモルタルとも粉体の置換率の増大によっても、圧縮強度はあまり低下しない。しかし、FA I および FA II

を用いたモルタルは、置換率の増大とともに、圧縮強度は低下する。

(3) 材齢 28 日における圧縮強度は、材齢 7 日の傾向とほぼ同様である。

(4) NA を用いたモルタルの圧縮強度は、他の粉体と比較して粉体の置換率によらず高い傾向を示す。

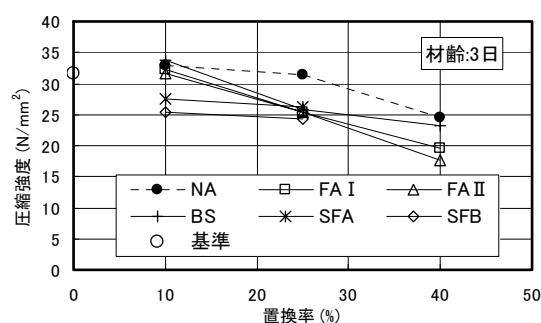


図-15 粉体置換率と圧縮強度の関係

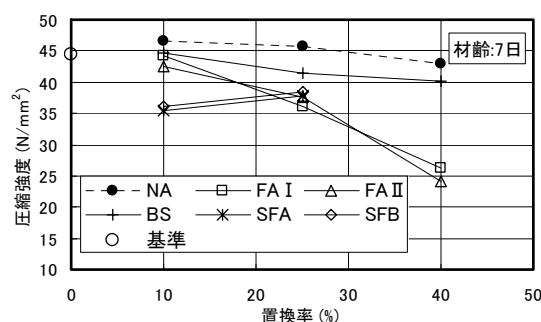


図-16 粉体置換率と圧縮強度の関係

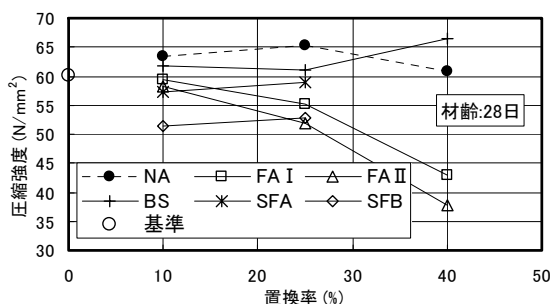


図-17 粉体置換率と圧縮強度の関係

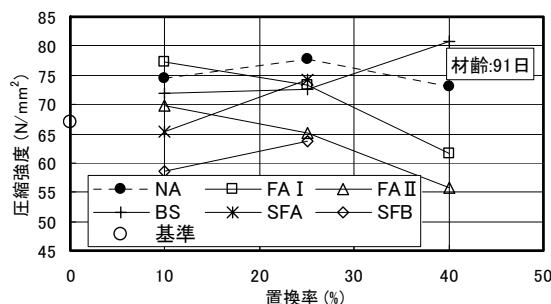


図-18 粉体置換率と圧縮強度の関係

5. まとめと今後の課題

(1) NA をセメント・コンクリートに適用した場合、その高活性から通常の分級したフライアッシュ (FA I, FA II) を置換したものと比較して大幅な強度増進効果があることが分かった。

(2) フェーズ 1 試験結果から、水粉体比が小さいモルタルほど圧縮強度が大きくなることから、NA 置換の効果は水粉体比の小さな条件下で用いる場合に有効となる可能性が高い。

(3) NA を用いたモルタルと高炉スラグ微粉末を用いたモルタルとを比較した場合、高炉スラグ微粉末と同様に置換率が上がるにつれ圧縮強度が増進するが、NA を用いたモルタルの方が置換率が大きい場合、圧縮強度の増進は若干小さい。

(4) NA を置換する場合は、FA を置換する場合に見受けられる初期圧縮強度の低下が改善される。置換率が 30%より大きくなると、圧縮強度が若干小さくなる傾向があるが、FA I および FA II の強度低下よりはるかに小さいものであることがわかった。

今後、NA を用いたコンクリートの開発にあたっては、AE 減水剤、高性能 AE 減水剤等を併用したコンクリートにおいてさらに実験を重ねる必要があると考えている。

参考文献

- 1) Sakai, Y., Hara, K., Akimoto, A. : Current State of Coal Ash Utilization in Japan, 21st International Pittsburgh Coal Conference, 2004.9
- 2) 環境技術協会・日本フライアッシュ協会編：石炭灰ハンドブック (第 2 版), 1995.10
- 3) 米国民, 斎藤文良, 早稲田嘉夫, 成田健：メカノケミカル法による石炭灰からの水硬性の製造, 第 35 回粉体に関する検討会講演要旨集, pp.64-68, 1997.10
- 4) 田代忠一, 飯塚信之, 西武志：微粉碎フライアッシュの可能性, セメント・コンクリート No.598, pp.41-55, 1996.12