

論文 フライアッシュとセメントを用いた硬化体の基本特性

長谷川 登^{*1}・栗崎 夏代子^{*2}

要旨：フライアッシュを多量に用いたセメント硬化体（フライアッシュモルタル）の強度特性と硬化による体積変化の特性に、フライアッシュの性状の違いが及ぼす影響を調査した。フライアッシュに遊離酸化カルシウムが多いと、硬化体の体積変化が大きくなることがある。この遊離酸化カルシウムが原因の膨張は、JISR5201 の附属書 1 のルシャテリエ装置を用いる方法で予測できる。またフライアッシュを事前に加湿すると硬化体の膨張を抑制できる。

キーワード：フライアッシュ、体積変化、遊離酸化カルシウム

1. はじめに

フライアッシュ有効利用の方法として、フライアッシュを多量に用いた硬化体の製造方法が実用化されており、これらの技術を用いた用途も広がりつつある^{1),2)}。これらの技術では、コンクリート用フライアッシュの様に品質管理された材料だけでなく、未調整の多様なフライアッシュを使いこなすことが、製造コストの低減や有効利用拡大の観点から重要である。井関らはフライアッシュを砂代替として多量に用いた硬化体（フライアッシュモルタル）を、管理型廃棄物処分場の遮水材に用いた事例を報告している³⁾が、近年、発電所で使われる石炭が混炭等により多様化しているため品質管理に向けた知見の蓄積が必要となってきた。そこで石炭の多様化に伴うフライアッシュの性状の違いが、フライアッシュモルタル遮水材の強度特性、透水性

及び体積変化に与える影響を調べた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) セメント

普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³，比表面積 3,250cm²/g）を使用した。

(2) フライアッシュ

4 発電所から産出された 8 種類のフライアッシュを用いた。使用したフライアッシュの品質を表-1 に示す。フライアッシュは空気分級等の品質調整をしていない、いわゆる原粉を用いた。したがってブレン値は最小値 2,490cm²/g から最大値 4,620 cm²/g まで、強熱減量は 0.85～6.31%の範囲になっている。D、H はフライアッシュ中の CaO が硬化体に与える影響を見るため、Total CaO の高いものを採取したものである。またフライア

表-1 フライアッシュの性状

FA 試料	密度 (g/cm ³)	かさ密度 (g/cm ³)	密かさ 密度 (g/cm ³)	ブレン 比表面積 (cm ² /g)	強熱減量 (%)	湿分 (%)	粒度分布 D ₅₀ (μm)	懸濁液 pH	化学的組成 (wt%)				
									SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
A	2.12	0.179	1.169	2,490	1.50	0.22	27.6	11.82	62.76	19.10	5.24	0.96	0.59
B	2.27	0.832	1.303	2,600	2.79	0.28	28.8	11.89	58.35	22.93	8.92	2.32	1.00
C	2.18	0.623	1.125	3,550	5.10	0.43	19.3	9.24	60.02	21.66	4.43	1.81	0.99
D	2.44	0.721	1.319	4,280	4.96	0.27	14.8	12.74	43.41	23.43	10.22	8.20	1.70
E	2.29	0.764	1.315	3,800	3.67	0.35	14.8	12.47	48.77	27.18	5.34	4.36	0.89
F	2.19	0.932	1.43	2,710	0.85	0.10	28.2	12.39	53.61	22.55	5.71	5.50	1.65
G	2.36	0.723	1.348	4,620	3.40	0.35	8.0	12.47	50.63	26.55	5.39	4.41	1.10
H	2.40	0.777	1.290	4,250	6.31	0.36	22.0	12.39	42.30	23.15	9.26	8.38	1.58

*1 電源開発（株） 技術開発センター茅ヶ崎研究所構造材料研究室課長 工修（正会員）

*2 電源開発（株） 火力エンジニアリング部土木 G 課長代理 工修

ッッシュ懸濁液の pH を地盤工学会基準 (JGS0211-2000) に準じて測定したところ、懸濁液 pH は概ね 12 程度の値となったが、カルシウム量が少ない A, B, C では 12 以下となった。

(3) 硬化促進剤

硬化促進剤として硫酸アルミニウムを使用した。硫酸ばんどはフライアッシュモルタルの様なペースト状の材料を傾斜堤等の斜面部に打設する更に、流出防止のため硬化促進剤として添加するものである³⁾。この有無が強度特性に与える影響を確認した。

(4) 練混ぜ水

練混ぜ水は過去の実績³⁾から海水とした。

2.2 練混ぜ

モルタルミキサーにてフライアッシュ、セメント、海水を低速:160rpm で 30 秒, 高速:330rpm で 4 分 30 秒練混ぜた。また、硬化促進剤を加えた配合では更に硬化促進剤を添加して 20 秒間高速で練混ぜた。

2.3 試験配合

8 種類のフライアッシュに対して、施工実績³⁾⁴⁾を参考に $C/(C+F)=9\%$ でフロー値が 210mm になる水粉体比を求めるために $W/(C+F)$ 4 水準のフライアッシュモルタルを作成し、フロー試験を行った。この結果からフロー値が 210mm となる水粉体比 $W/(C+F)$ を求めたところ、目標とする水

粉体比は 27%~40% の範囲で大きく変動した (図-1)。図-1 から求めた目標水粉体比から表-2 の試験配合を決定した。また、これまでの実績から目標水粉体比とフライアッシュの密かさ密度⁵⁾とは相関があるとされている³⁾が、今回試験で使用したフライアッシュでも同様の結果が得られた (図-2)。

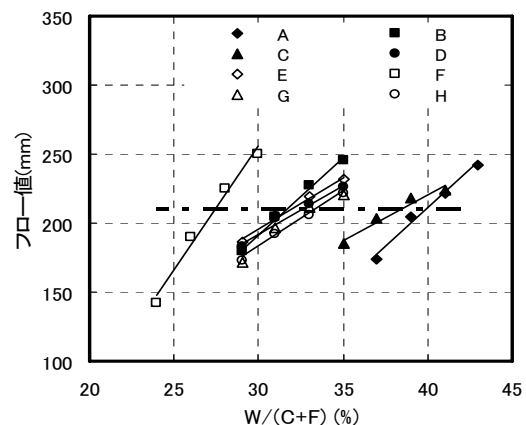


図-1 水粉体比とフロー値の関係

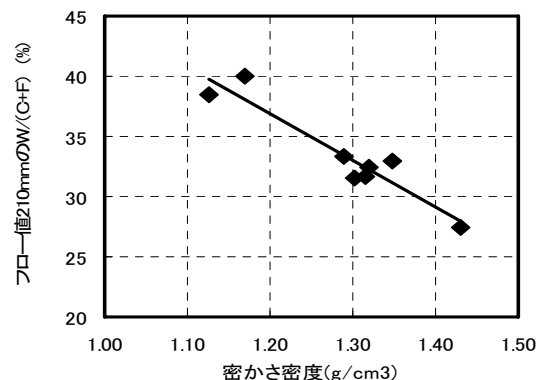


図-2 水粉体比と密かさ密度の関係

表-2 試験配合 ($C/(C+F)=9\%$)

FA	$W/(C+F)$ (%)	C/W	単位量(kg/m³)			
			W	C	F	促進剤
A	40	0.224	473	106	1075	0
B	32	0.282	432	122	1230	0
C	38	0.236	466	110	1117	0
D	33	0.274	457	125	1261	0
E	32	0.281	434	122	1235	0
F	27	0.332	382	127	1289	0
G	33	0.274	449	123	1239	0
H	33	0.274	453	124	1250	0
A	40	0.224	473	106	1075	5.9
B	32	0.282	432	122	1230	6.8
C	38	0.236	466	110	1117	6.1
D	33	0.274	457	125	1261	6.9
E	32	0.281	434	122	1235	6.8
F	27	0.332	382	127	1289	7.1
G	33	0.274	449	123	1239	6.8
H	33	0.274	453	124	1250	6.9

2.4 試験項目

試験項目及び試験方法を表-3 に示す。

表-3 試験項目

試験項目		試験方法
フレッシュ性状	スランプ	JIS A1101
	テーブルフロー	JIS R5201
強度特性	供試体作成	JSCE-F 506 1999
	圧縮強度	JSCE-F 505 1999
	割裂引張強度	JSCE-F 505, JISA1113
遮水性	透水試験	JISA1218, JGS0311
体積変化	安定性試験	JIS R5201 附属書2
	長さ変化率	JIS A1804, JISA1129

3.試験結果

3.1 フレッシュ性状

セメント添加率 9%配合のスランブ試験の結果を表-4に示す。硬化促進剤なしの配合ではフロー値は $210 \pm 10 \text{mm}$,スランブが $18.0 \sim 22.0 \text{cm}$ の範囲となった。一方,硬化促進剤を添加した配合では,フロー値,スランブは低下するが,灰によって促進剤の効きに差がみられた。

3.2 強度特性

セメント添加率 9%配合の強度特性試験結果を表-2に,48配合の材齢28日圧縮強度とセメント水比の関係を図-3に示す。フライアッシュモルタルは数 N/mm^2 程度の低強度の材料であるが,圧縮強度はセメント水比に比例する。また,圧縮強度と引張強度の関係を図-4に,圧縮強度と静弾性係数の関係を図-5に示す。引張強度は圧縮強度の $1/10$ 程度(図-4)であった。

圧縮強度試験では Total CaO が8%の試料 D, H を用いた供試体の上面に膨張が観察された。供試体上面に膨らみが見られた D, H の供試体の圧縮強度は図-3に示した通り,圧縮強度もやや小さくなった。

3.3 遮水性

透水試験の結果を図-6に示す。材料としての透水係数は,圧縮強度が大きいほど小さくなる⁴⁾。この関係は促進剤のあり,なしに関係なく,高カルシウム含有の試料 D, H も同じであった。

表-4 強度特性試験結果

FA	フロー値 (mm)	スランブ (cm)	圧縮強度 (N/mm^2)		弾性係数 (N/mm^2)		91日引 張強度 (N/mm^2)	引張・ 圧縮比
			28日	91日	28日	91日		
A	211	20.0	4.37	6.42	1134	1525	0.64	0.100
B	214	21.3	6.31	10.97	763	2124	1.17	0.107
C	208	19.5	4.91	6.49	1032	1192	0.58	0.089
D	214	21.7	4.59	6.38	574	850	0.68	0.107
E	214	21.3	6.86	9.68	1153	1417	0.69	0.071
F	210	20.8	9.50	12.97	1733	2168	0.82	0.063
G	210	21.6	8.03	12.33	1823	2302	0.91	0.074
H	206	18.9	3.82	6.58	538	859	0.72	0.109
A	173	6.0	2.40	3.18	607	671	0.82	0.123
B	154	4.0	4.51	6.33	1265	1464	0.91	0.100
C	181	6.5	3.56	4.36	775	786	0.72	0.103
D	169	9.0	6.95	8.93	1363	1570	0.39	0.071
E	153	5.2	5.52	7.80	951	1398	0.63	0.085
F	142	6.5	8.83	11.41	1795	2260	0.45	0.067
G	152	7.2	4.85	6.76	912	1272	0.63	0.123
H	170	5.0	5.68	7.53	918	1535	0.66	0.105

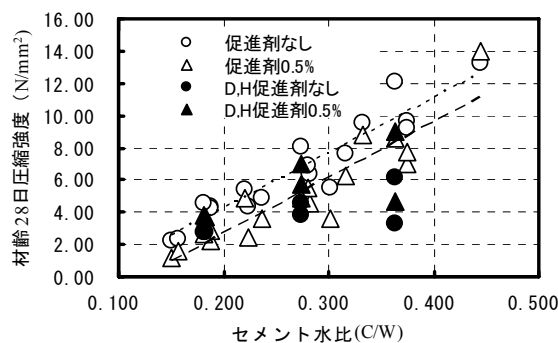


図-3 圧縮強度とセメント水比の関係

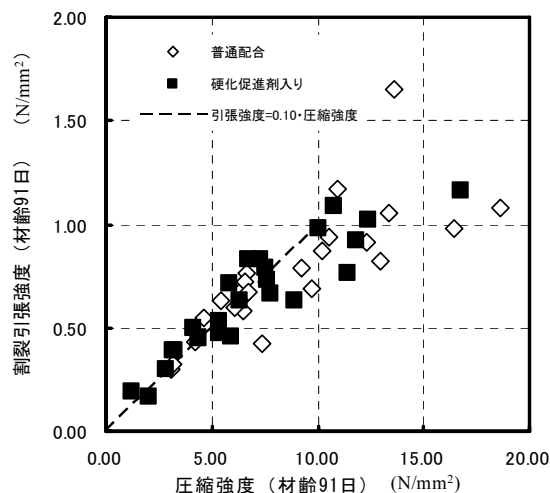


図-4 引張強度と圧縮強度の関係

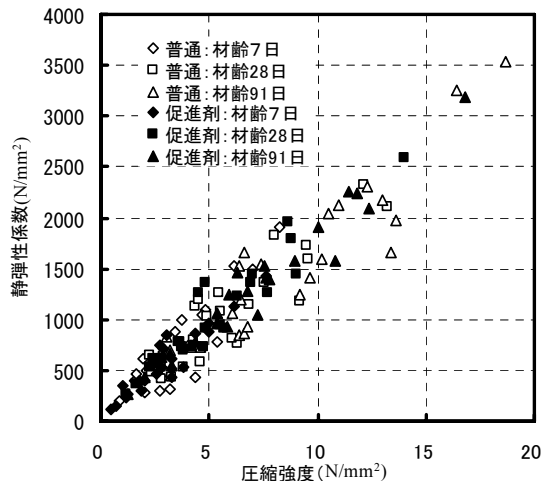


図-5 圧縮強度と静弾性係数の関係

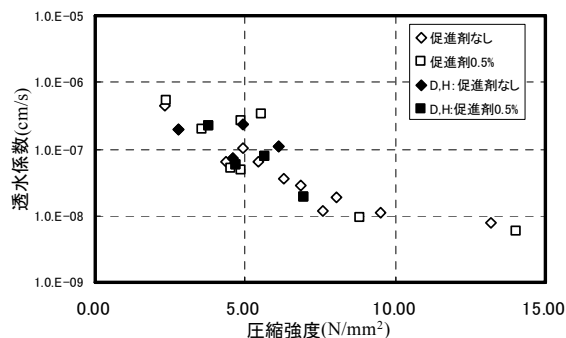


図-6 圧縮強度(σ_{28})と透水係数の関係

3.4 体積変化

(1) 安定性試験

カルシウム含有量が比較的高いフライアッシュを使用するとフライアッシュモルタルが硬化時に膨張してひび割れが発生する場合がある。そこで JIS R5201 の附属書 1 の 7. のルシャテリエ装置 (図-7) を用いたセメント安定性試験をフライアッシュモルタルに適用した。

試験ペーストは、附属書 1 の標準軟度に水量調整したフライアッシュモルタルで、セメント添加率を 9% とした。その他は附属書 1 の 7. の方法に準じた。試験の結果を表-5 及び図-8 に示す。付属書 1 によれば、この試験の目的は、セメント中の化合していない酸化カルシウム、酸化マグネシウムの両方又はいずれかの水和作用による遅れ膨張の危険を確かめることである⁶⁾ が、今回の試験では図-8 に示した通り Total CaO が多い試料 D, H の配合は、ルシャテリエ装置の目開き量が大きくなっており、モルタルの膨張は灰中のカルシウム量と関係があることが推察される。E, F, G のフライアッシュでは Total CaO と目開き量の関係が逆転しているが、これはフライアッシュの Total CaO 測定値に占める遊離酸化カルシウムの割合は必ずしも一定でないことや、フライアッシュに含有されている遊離酸化カルシウムの粒径等の性状によっても、硬化体膨張量が異なるためと考えられる。

(2) 事前加湿灰の安定性試験

セメントでは安定性の規格値から外れた場合には保管 7 日後に再試験を行っても良いことになっている。これは石灰の一部が水和したり、物理的に分解して寸法が小さくなる等すると、その後の膨張は小さくなる可能性があるからである⁷⁾。フライアッシュの場合には加湿処理も可能なため、膨張の原因が遊離酸化カルシウムであれば、事前に加湿することで膨張を抑制することも可能と考えられる。ここでは、フライアッシュに含水比 18% を目標に水を加えて 2, 4, 7 日間保管した材料を作成し、フライアッシュモルタルの安定性試験を実施し加湿の効果を調べた。

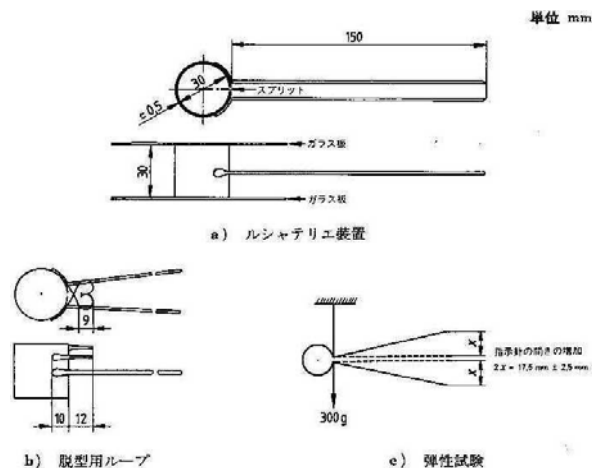


図-7 ルシャテリエ試験装置⁶⁾

表-5 安定性試験

試料	標準軟度水量 W/(C+F) (%)	番号	指針間距離(mm)			目開量(mm)		試験結果
			①養生前	②24hr 後	③沸騰3hr 後	②-①	③-①	
A	38.3	1	12.0	12.0	12.0	0.0	0.0	0.0
		2	13.0	13.0	13.0	0.0	0.0	
B	30.6	1	11.0	11.0	11.0	0.0	0.0	0.0
		2	11.0	11.0	11.0	0.0	0.0	
C	38.0	1	11.0	11.0	11.0	0.0	0.0	0.0
		2	8.0	8.0	8.0	0.0	0.0	
D	31.5	1	9.0	10.0	42.0	1.0	33.0	34.5
		2	12.0	13.0	48.0	1.0	36.0	
E	30.6	1	12.0	15.0	30.0	3.0	18.0	18.0
		2	11.0	15.0	29.0	4.0	18.0	
F	25.0	1	9.0	9.0	11.0	0.0	2.0	2.0
		2	10.0	10.0	12.0	0.0	2.0	
G	30.0	1	8.0	9.0	18.0	1.0	10.0	10.0
		2	11.0	13.0	21.0	2.0	10.0	
H	36.0	1	12.0	18.0	55.0	6.0	43.0	39.0
		2	12.0	14.0	47.0	2.0	35.0	

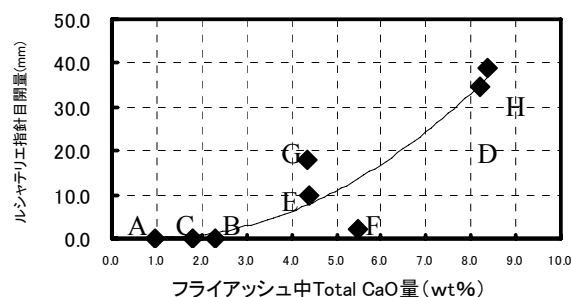


図-8 ルシャテリエ装置安定性試験結果

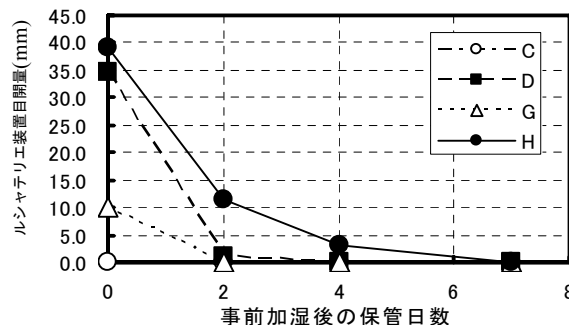


図-9 事前加湿灰の安定性試験結果

結果を表－6 及び図－9 に示す。試験ペーストはセメント添加率 9%で、フロー値 210mm となるよう水量を調整した。表－5 に示す $W/(C+F)$ の W は含水量と後添加水量の合計である。図－9 より 2 日保管で安定性は大幅に改善し、7 日保管ではペーストの膨張が認められなくなった。

(3) 長さ変化率試験

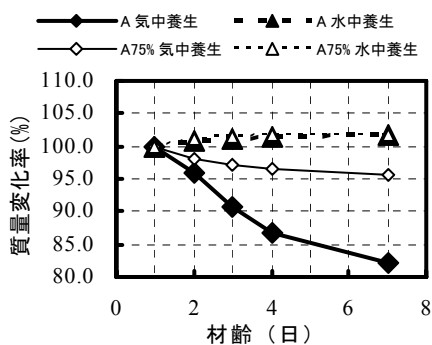
ルシャテリエ装置試験の結果と硬化体の膨張量との関係を調べるために長さ変化率試験を実施した。試験は試料 A 及び D のセメント添加率 9%配合の供試体 (40mm×40mm×160mm) の、材齢 7 日までの長さ変化率を測定した。また、材齢初期の水分移動の影響を調べるため、養生条件は気中(20℃, 湿度 60%), 水中 (20℃) の 2 ケースとし、試料 D は事前に加湿し 2 日間保管した材料も試験した。比較としてセメント添加率 75%のモルタルで気中、水中の養生 2 ケースで試験した。結果を表－7 及び図－10 に示す。

表－6 事前加湿効果の確認

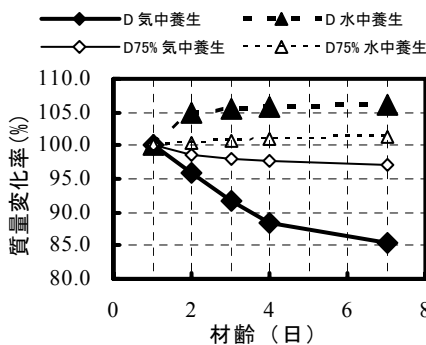
試料	エーijing後のFA性状			安定性試験	
	保管	含水比 (%)	懸濁液 pH	W/(C+F) (%)	目開き量 (mm)
C	2 日	17.76	9.19	39.0	0.0
	4 日	17.60	9.26	39.0	0.0
	7 日	17.40	9.27	39.0	0.0
D	2 日	16.64	12.53	39.0	1.0
	4 日	16.30	12.56	39.0	0.0
	7 日	16.00	12.58	39.0	0.0
G	2 日	17.22	12.53	38.0	0.0
	4 日	18.90	12.65	38.0	0.0
	7 日	18.60	12.57	38.0	0.0
H	2 日	16.37	12.57	39.0	11.5
	4 日	16.32	12.78	39.0	3.0
	7 日	15.50	12.63	39.0	0.0

表－7 質量変化率・長さ変化率試験結果

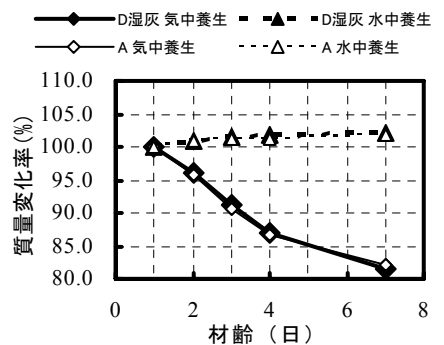
試料	養生条件	質量変化率 (%)				長さ変化率 (%)			
		2 日	3 日	4 日	7 日	2 日	3 日	4 日	7 日
A	気中	95.8	90.7	86.6	82.0	0.000	-0.001	-0.004	-0.088
A	水中	100.9	101.1	101.3	101.7	0.032	0.040	0.046	0.062
D	気中	96.0	91.7	88.4	85.4	0.081	0.087	0.063	-0.044
D	水中	104.9	105.4	105.7	106.2	2.031	2.212	2.229	2.246
D 湿灰	気中	96.1	91.3	87.0	81.5	-0.027	-0.026	-0.031	-0.167
D 湿灰	水中	101.0	101.4	101.7	102.1	0.068	0.092	0.101	0.121
A75%	気中	98.0	97.1	96.5	95.6	-0.040	-0.072	-0.097	-0.156
A75%	水中	101.0	101.5	101.6	101.7	0.009	0.018	0.017	0.018
D75%	気中	98.7	98.1	97.8	97.2	-0.048	-0.083	-0.107	-0.165
D75%	水中	100.5	100.8	101.0	101.3	0.010	0.023	0.019	0.021



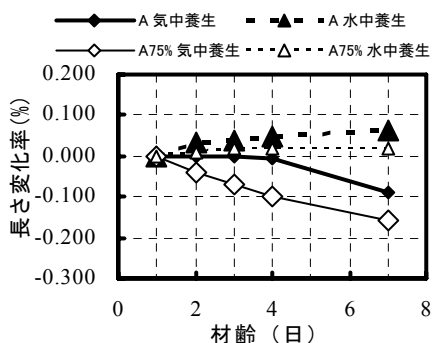
(a) 試料 A 質量変化



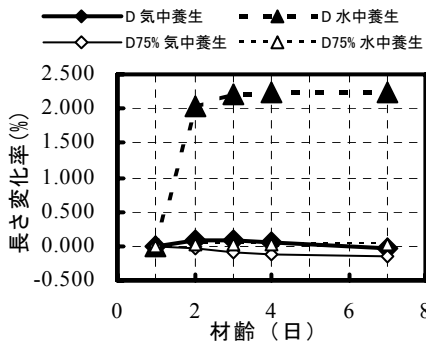
(b) 試料 D 質量変化



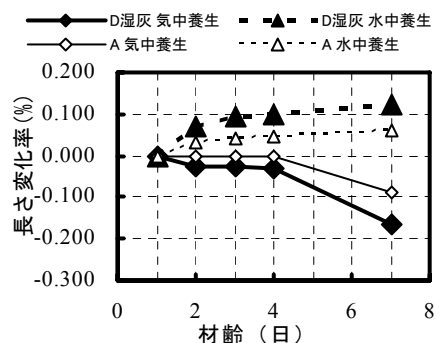
(c) D 事前加湿 質量変化



(d) 試料 A 長さ変化



(e) 試料 D 長さ変化



(f) D 事前加湿 長さ変化

図－10 質量変化及び長さ変化試験結果

図-10 (e) に示した通り、ルシャテリエ装置試験で 34.5mm を示した試料 D では水中養生で 2.246% の膨張が測定され、質量変化も試料 A 及び D の事前加湿灰と比較して大きくなった。この結果から供試体膨張の原因は遊離酸化カルシウムの水和反応であると推察される。また測定された膨張率が非常に大きいことから 3.2 強度特性で述べた強度低下はこの膨張が原因と考えられる。一方、ルシャテリエ装置試験結果が 1.0mm の D の事前加湿灰は、図-10 (f) の通り長さ変化は試料 A ペーストとほぼ同じとなっており、事前加湿の膨張抑制効果が硬化体の長さ変化率試験からも確認された。以上の通りルシャテリエ装置試験結果で供試体長さ変化試験結果を説明できることからルシャテリエ装置試験はフライアッシュモルタルの膨張特性を示すひとつの指標として利用できると考えられる。

3.5 事前加湿灰の強度特性確認試験

図-11 は表-6 の事前加湿して 2 日保管した試料 4 種類に対してセメント添加率 3 水準 (6, 9, 12%)、硬化促進剤 2 水準 (0%, 粉体重量比 0.5%) で実施した強度試験の結果である。事前加湿灰使用の圧縮強度は乾灰使用の場合と比較してやや低い結果となった。

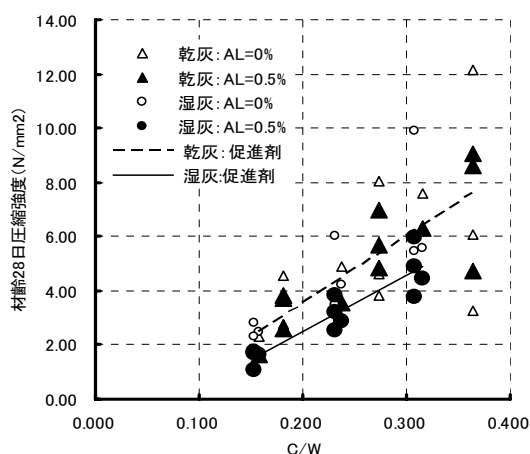


図-11 事前加湿灰の圧縮強度試験結果

4. まとめ

8 種類の性状の異なるフライアッシュを用いた試験の結果、以下のことがわかった。

- (1) フライアッシュモルタルは、材料の密かさ密度などの性状の違いで単位水量が変動するため、圧縮強度を管理するには、単位水量とセメント添加量を調整する必要がある。
- (2) 多量のフライアッシュを用いるセメント硬化体では、材齢初期に膨張が起こる場合がある。その原因としてフライアッシュ中の遊離酸化カルシウムの水和が考えられる。
- (3) 膨張を起こす可能性のあるフライアッシュの判別方法として、JIS R 5201 附属書 1 のルシャテリエ装置を用いる方法を提案した。
- (4) フライアッシュ中の遊離酸化カルシウムによる膨張は、フライアッシュを加湿処理することで抑制することが可能である。硬化体の圧縮強度が小さくなる可能性はあるが、膨張抑制対策として有効であると考えられる。

参考文献

- 1) 福留和人, 坂本守, 鈴木達夫, 長瀧重義: 石炭灰を多量に用いた新しい硬化体製造方法, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.223-228, 1997.6
- 2) (社)マリノフォーラム 21: 石炭灰コンクリート設計・施工マニュアル, MF21 技術資料, pp.1-28, 1989
- 3) 井関晴夫, 栗島敏, 鷺尾朝昭: フライアッシュモルタルを用いた管理型灰処分場遮水工事の施工, 電力土木, No.290, pp.106-110, 2000.11
- 4) 能登原功, 和田重久, 鷺尾朝昭: 二重鋼矢板式岸壁 (中詰材) へのフライアッシュモルタルの適用, 電力土木, No.281, pp.29-33, 1999.5
- 5) 長瀧重義, 大賀宏行, 嶋田久俊, 矢島典明: 各種フライアッシュの品質とコンクリートの流動性, セメント技術年報, No.39, pp.201-204, 1985.
- 6) JIS R 5201-1999 附属書 1: セメントの試験方法—凝結と安定性の測定
- 7) A.M.Neville, 三浦尚訳: ネビルのコンクリートバイブル, 技報堂出版, pp.64-66, Dec.2004.6