

論文 CO₂削減を目的としたインド及び日本産フライアッシュを用いた無焼成レンガの圧縮強さに及ぼす影響

斎藤 雄仁^{*1}・Sanjay PAREEK^{*2}

要旨：本研究では、石炭灰のうち 9 割を占めるフライアッシュの多量使用、CO₂削減を目的とした無焼成製法でのレンガ作製における養生条件の違い及び使用材料の産地の違いが圧縮強さに及ぼす影響について検討を行った。結論として、インド産フライアッシュを用いて、作製した試験体の圧縮強さは日本産を使用したものよりも圧縮強さが増加する傾向にある。さらに、本研究で提案した調合及び作製法によるフライアッシュの多量使用に関わらず、インド規格 IS 1077 の圧縮強度の基準 7MPa を満たす十分な強度を得られた。

キーワード：フライアッシュ(石炭灰)、蒸気養生、プレス成型強さ、圧縮強度、累積細孔量、ポゾラン反応

1. はじめに

近年、温室効果ガスである CO₂(二酸化炭素)排出量の問題が各メディアで叫ばれている。2009 年 12 月に開催された温室効果ガス排出規制の国際会議である COP15 (第 15 回気候変動枠組条約締約国会議)で、インドは 2020 年までに国内総生産 (GDP) 当たり CO₂排出量を、2005 年比と比べて 20~25%削減するという目標値を掲げた一方で、今後も毎年 CO₂排出量は増えていく予想がされており、削減方法が課題となっている。

現在、インドにおける焼成レンガ製造数は、年間約 3600 億個であり、製造における燃焼 (900℃以上) 工程で使用する石炭は、年間約 1 億 4400 万 t、それに伴う CO₂排出量は年間約 1 億 8600 万 t と言われている¹⁾。インドで製造される多くのレンガは、非効率焼成であり、手作りのため品質も不安定で、労働条件もまた劣悪である。レンガに多量に使用する地下水により水資源の枯渇、荒地化の問題も発生している。

さらに、電力業界では、石油危機以降エネルギーの多様化が重要視されている²⁾。インドで火力発電所から多量に発生する石炭灰は、2006 年で約 1 億 1500 万 t と言われているが、再利用率は 39.1%に止まっている。今後、2020 年に発生量は 2 億 3000 万 t に達する見込みもあるとされている³⁾。

以上のことから本研究では、インドでのレンガ製造において、CO₂削減を目的とした無焼成製法でのレンガ製造(石炭の消費抑制)、材料に石炭灰の有効利用として、石炭灰のうち約 9 割を占めるフライアッシュの多量使用⁴⁾、機械化⁵⁾による品質の安定化、多量の水使用の抑制、作製コストの抑制、製造工期の短縮を目標とし、研究を行ってきた。本論文では無焼成製法でのレンガ作製における養生条件、プレス成型強さの変更及び産地(インド及び日本)の異なるフライアッシュの使用が圧縮強さに及ぼす影響について検討を行う。

2. 実験概要

本研究では、無焼成製法で作製するレンガ試験体の養生条件の違いはどのような影響を及ぼすか検討を行う。

(1)使用材料

フライアッシュ(インド火力発電所産及び日本の火力発電所産Ⅱ種)、高炉セメント B 種、消石灰、山形珪砂 5 号、添加剤 A(硫酸ナトリウム Na₂SO₄)を使用した。**Photo 1** に電子顕微鏡で観察したフライアッシュの微細構造 (5000 倍)、**Table 1** にフライアッシュの材料特性、**Table 2** に使用したフライアッシュのガラス化率及びガラス相の化学組成を示す。ガラス相の化学組成は、フライアッシュ全体の化学組成からリートベルト法により求めた結晶相の化学組成を差し引くことで求めた⁶⁾⁷⁾。

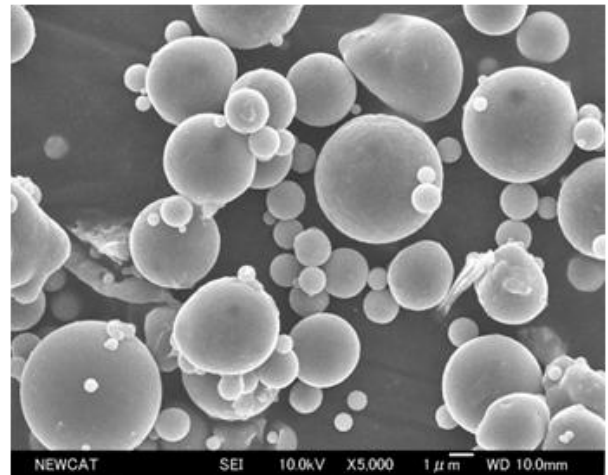


Photo 1 SEM Photo of Fly Ash (×5000) (India)

Table 1 Properties of Fly Ash Used in This Study

	SiO ₂ (%)	Moisture (%)	Loss on Ignition (%)	Specific Gravity (g/cm ³)	Surface Area (m ² /g)	Flow Value (%)	Index of Activation (28d)	Index of Activation (91d)
Fly Ash (India)	62.01	0.09	0.88	2.22	2850	102	77	88
Fly Ash Ⅱ (Japan)	58.70	0.10	1.50	2.25	4030	116	84	101

*1 日本大学 大学院工学研究科建築学専攻 (正会員)

*2 日本大学 工学部建築学科准教授／(現)デルフト工科大 客員教授 工博 (正会員)

ただし、インド産のフライアッシュは目視で確認できる不純物が多く含まれており 600 μ m(0.6mm)のふるいで不純物を除去した後、実験に用いた。

(2)試験体の作製

Fig.1 に実験手順、**Table 3** に材料の密度、試験体の調合率(%)及び調合(kg/m³), **Fig.2** に調合比率を示す。なお、フライアッシュを全体重量比の約45%と多量に使用した。

まず、**Table 3** の調合で試料を練り混ぜ、試験体が寸法 $\phi 50 \times 60$ mm になるようにアムスラー型万能試験機を用いて 10N/mm² でプレス成型した⁵⁾。

次に、養生条件の違いが圧縮強さに及ぼす影響について検討するため以下の2項目について実験した。ただし、[1]については日本産フライアッシュを、[2]についてはインド及び日本産フライアッシュをそれぞれ使用した。

[1]プレス成型強さと蒸気養生時間の変化

試験体の変動因子を、プレス成型時の圧縮強さ、蒸気養生時間の2種とし、プレス成型時の圧縮強さは2.5kN、5.0kN、10kN及び20kN、蒸気養生(無圧力下で Autoclave を使用)時間は80℃で1h、3h及び5hとすることで、計15種類各5体の試験体を作製した。

[2]蒸気養生

蒸気養生は Autoclave を使用し、無圧力下で60℃、80℃及び100℃で、それぞれ3h、6h及び12h行った。また、圧縮強さにどのような違いが表れるか確認するために、インド及び日本産のフライアッシュをそれぞれ用いた試験体を作製した。

なお、[1]及び[2]の養生したものについては、総養生時間が24hになるように、湿空[20℃、90%(RH)]養生を行い、養生時間を調節した。

(3)圧縮強さ試験

[1]及び[2]の養生した試験体については、24h 養生後、JIS R 1250(普通れんが)圧縮強さ試験方法に従い、アムスラー型万能試験機を用いて圧縮強さ試験を行った。

(4)累積細孔量

[2]のインド及び日本産フライアッシュを使用し、80℃で3hの蒸気養生した試験体を、水銀圧力式細孔径分布測定装置を用いて累積細孔量を測定した。資料は、試験体の中央部を加工したものとした。

(5)蒸気養生試験体の電子顕微鏡写真及びX線による微細構造の分析

電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)及びエネルギー分散型装置を用いて、試験体の微細構造の観察及び視野全面のマッピング分析での構成元素のX線分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 レンガ品質基準

試験結果の比較基準として、インド規格 IS 1077

Table 2 Composition Glass of Fly Ash

Sample	Chemical Composition of Glass Phase in Fly Ash(%)					Glass (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
India	52.1	6.9	31.1	9.3	0.6	56.4
Japan	64.5	23.9	4.8	5.3	1.5	77.1

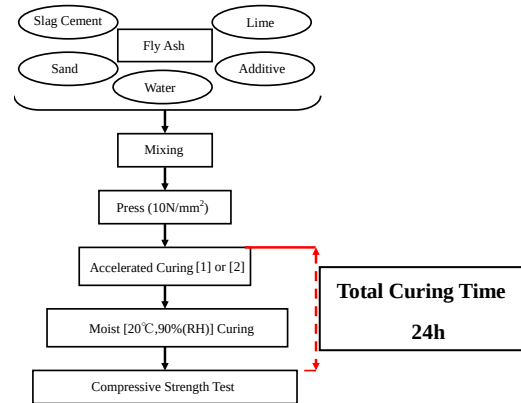


Fig.1 Flow Chart of Accelerated Test Method for Non-Burnt Bricks

Table 3 Mix Proportions and Physical Properties of Materials Used for Non-Burnt Bricks

	Fly Ash (Japan)	Fly Ash (India)	Slag Cement	Lime	Sand	Water	Additive A
Specific Gravity (g/cm ³)	2.30	2.22	3.04	2.21	2.63	1.00	2.66
By Weight (%)	44.0	44.0	8.8	6.2	29.0	11.0	1.1
By Volume (kg/m ³)	758.6	732.2	200.5	102.0	572.5	109.9	21.1

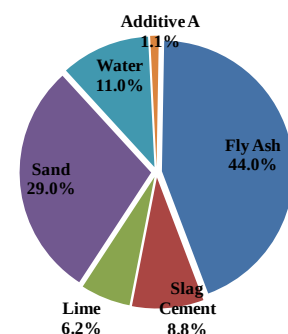


Fig.2 Mix Proportions of Non-Burnt Bricks

(Common Burnt Clay Building Bricks)及び日本規格 JIS R 1250(普通れんが)の圧縮強さ及び吸水率の基準値を**Table 4**に示す。

3.2 プレス成型強さと蒸気養生時間 [1]による圧縮強さ

養生条件[1]のプレス成型強さと蒸気養生時間の変化を組合わせ作製した無焼成レンガ試験体の圧縮強さ試験の結果を**Fig.3**に示す。

Fig.3 から、プレス成型強さの増加及び蒸気養生時間の増加とともに、圧縮強度及び密度が徐々に増加し、ほぼ一定になっていることがわかる。

プレス成型強さ 15kN [5h 蒸気(80℃)養生]試験体は 19.1N/mm² の圧縮強度を示し、プレス成型強さ 20kN [5h 蒸気(80℃)養生]試験体は 19.6N/mm² の値を示した。また、プレス成型強さに関わらず、[3h 蒸気(80℃)養生]を施したすべての試験体は、インド規格を超える圧縮強さが得られた。

蒸気養生時間が増加するにつれ、圧縮強度が増加する要因として、ポゾラン反応の活性化が考えられる。ポゾラン反応とは、外部のセメントと水で水和反応を起こした C-S-H 硬化体から遊離したカルシウムイオンがフライアッシュのシリカイオンと接することによりさらなる C-S-H 硬化体を生成することである。これが、結合状態を緻密にし、圧縮強さの強度発現につながったと推察される。一般的に、密度が増加すると圧縮強度も増加すると言われているが、今回の実験により無焼成レンガに対しても同様の傾向が確認できた。

3.3 蒸気養生[2]による圧縮強さ

養生条件[2]の蒸気養生を行い、作製した無焼成レンガ試験体の圧縮強さ試験の結果を Fig.4 に示す。なお、インド産のフライアッシュを用いた際には、一部の試験体にひび割れの発生が認められた。圧縮強度は、ひび割れの発生しなかった試験体での値である。ひび割れの発生の有無の原因については、後に考察することとする。

圧縮強さは、蒸気養生時間の経過に伴って増加し、高温で養生を行うことでさらに著しい増加傾向を示した。なお、(蒸気+湿空)養生による重量変化量も同様な傾向を示した。12h 蒸気養生の圧縮強さは、3h と比べて各温度 1.1 倍から 1.6 倍になり、増加傾向を示した。また、蒸気養生 100℃の圧縮強さは、60℃と比べて各時間約 1.7 倍から 2.4 倍となり、さらに著しい増加傾向を示した。12h 蒸気(80℃)養生した試験体でも、3h 蒸気(100℃)養生した試験体の圧縮強さを上回ることができない。蒸気養生の温度が圧縮強さに影響を及ぼしているかが分かる。圧縮強さが、蒸気養生時間及び高温養生により増加する要因として、ポゾラン反応の促進が考えられる。また、短時間養生である[3h 蒸気(100℃)養生]試験体は、インド規格 IS 1077 のレンガ圧縮強さの基準値より 4 倍以上、JIS R 1250 3 種を上回る結果となった。また、今回行った実験において、インド産フライアッシュを用いた試験体の圧縮強さは、日本産フライアッシュを用いた試験体の圧縮強さをすべての蒸気養生条件において上回る結果となった。しかし、強度発現に多大な影響を及ぼす粉末度や活性度指数の値は、Table 1 に示したように日本産フライアッシュの方が高く本実験の結果と矛盾してしまう。今後、この原因を究明することが課題と言える。また、笠井ら⁹⁾の論文は、フライアッシュ：普通セメント＝50：50、蒸気養生 200℃で作製した試験体は、蒸気養

Table 4 Quality Standard of Common Bricks Used in India and Japan

	Type	Average Compressive Strength (N/mm ²)	Water Absorption (%)
India	IS -	≥7	≤20
	2	≥15	≤15
Japan	JIS 3	≥20	≤13
	4	≥30	≤10

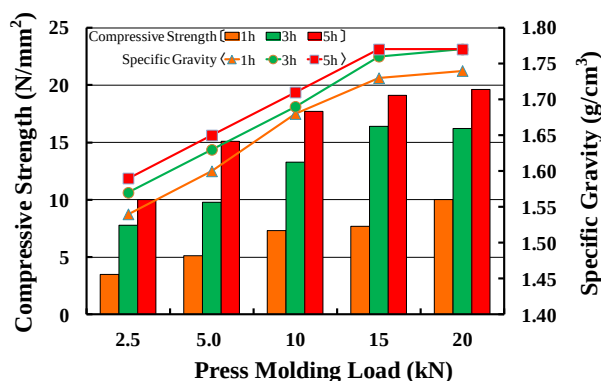


Fig.3 Effect of Press-Molding Load and Steam Curing Period on Compressive Strength of Non-Burnt Brick Specimens

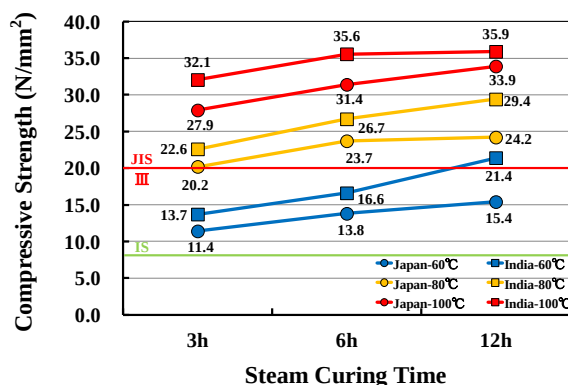


Fig.4 Effect of Temperature and Steam Curing Period on Compressive Strength of Non-Burnt Brick Specimens

生 180℃の試験体に比べ、急激な圧縮強さの増加傾向があるということを示した。本研究においても、さらなる強度発現が期待できる。また、養生条件を整えるために、60℃、80℃及び 100℃では無圧力下の蒸気養生を行った。

3.4 累積細孔量の考察

測定に用いた 3 体の試験体の詳細を Table 5 に示す。また、Fig.5 に Table 5 の 3 体について行った累積細孔量の測定結果を示す。さらに、Fig.6 に各試験体における総細孔量の比較を示す。

①と②の試験体の圧縮強さの差は、Fig.5 から読み取れる 1000nm 程度の比較的大きな細孔量の差と Fig.6 から読み取れる総細孔量の差に原因があるものと推察される。圧縮強さの値が高かった②の試験体は①の試験体と比

べ、1000nm 程度の細孔量が低い値を示した。また、総細孔量は②が 147.7mm³/g を示したのに対し、①は 171.6mm³/g と高い値を示した。このことから、細孔量と圧縮強さが深く関係していると言え、ポズラン反応が促進の違いが構造の緻密化の差に繋がっていると推察される⁹⁾。

一方、③の試験体は、～100nm 程度の細かい細孔量の分布が②の試験体と比較すると少ない。これは、生成した水和物の違い(粗大な結晶が生成、成長し、膨張による空隙の発生)が影響している可能性があると言え推察される。また、③は②よりも 10000nm 以上の粗大な細孔の分布が多く見られる。この差は、試験体に発生したひび割れの影響が考えられる¹⁰⁾。さらに、総細孔量については、③は 201.3 mm³/g と 3 つの試験体の中で最も高い値を示した。これが圧縮強さの強度差に繋がったと推察される。また、同一材料、同一養生での②及び③のひび割れの有無の違いについては、インド産フライアッシュの品質のバラツキであると推察される。上記より、圧縮強さが高い試験体ほど総細孔量の値は低くなる傾向を示した。林ら¹¹⁾は、全細孔量が多くなるにしたがい、圧縮強さは小さくなることを示したとした。本研究の結果も同様な傾向を示し、細孔量と圧縮強さは密接な関係があると言える。

Mehta¹²⁾ と Mehta & Gjorv¹³⁾ は、フライアッシュのポズラン反応に伴い、細孔径が 100nm よりも大きな細孔の量が減少すると共に 100nm 以下の細孔量は増加し、モルタルの強度は細孔径 100nm 以下の細孔量が多くなると増加する傾向を示した。さらに、山本¹⁴⁾らは、20～330nm 区分細孔容積率が低いモルタルほど高強度になったとした。今回作製した無焼成レンガ試験体についても同様のことが言えると推察され、今後さらなる検討を行う必要がある。

3.5 蒸気養生試験体の電子顕微鏡写真及び X 線分析

試験体の微細構造の写真を 1000 倍、5000 倍、10000 倍及び 20000 倍の倍率で撮影した。本論文では 10000 倍の写真を比較して検討を行う。

Photo 2 に日本産フライアッシュを用いて作製し、80℃で 3h 蒸気養生した試験体(10000 倍)を示す。**Photo 3** にインド産フライアッシュを用いて作製し、80℃で 3h 蒸気養生してひび割れが生じなかった試験体 (10000 倍)を示す。**Photo 4** にインド産フライアッシュを用いて作製し、80℃で 3h 蒸気養生してひび割れが生じた試験体の微細構造(10000 倍)を示す。また、**Fig.7** に X 線分析装置を用いてマッピング分析で測定した元素の分布量を示す。ここで測定した各元素量は定性的なもので、その絶対値を議論することは困難であるが、各元素量の試料間の相対的な比較は可能であると考えた。

Table 5 Details of Specimen for Porosimeter Test

No.	Fly Ash		Curing Steam 80℃ 3h	Crack
	Japan	India		
①	○	-	○	None
②	-	○	○	None
③	-	○	○	○

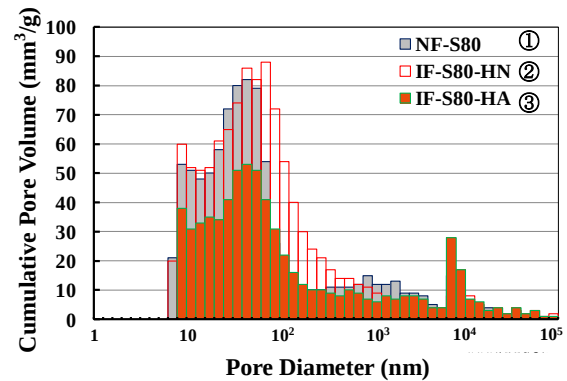


Fig.5 Comparison of Pore Diameter

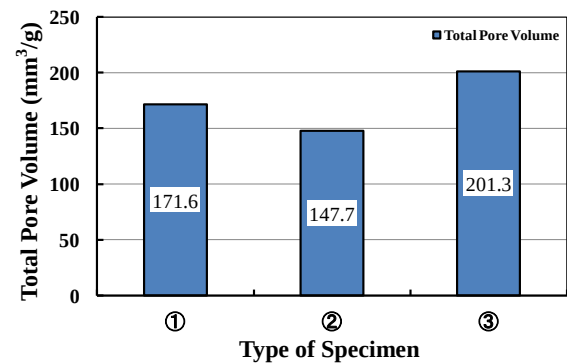


Fig.6 Comparison of Total Pore Volume

Photo 2 より、球体状のものはフライアッシュを示す。フライアッシュ周辺にエトリンガイトや C-S-H 硬化体が生成されていることが確認できる。このことが圧縮強さの強度発現につながり構造をより緻密にし、ひび割れも生じなかったと考えられる。

Photo 3 より、フライアッシュの周りを多くの C-S-H 硬化体が覆っているのが分かる。これが結合状態を緻密にし、圧縮強さ増加につながったと推察される。しかし、**Photo 2** のようなエトリンガイトの生成は少量しか見られず、**Fig.7** より、Al 及び Ca の含有量も少なかった。ポズラン反応により C-S-H 硬化体が多く生成され、細孔構造が緻密になったため、形状が比較的大きなエトリンガイトが生成しにくい環境となったことも考えられ¹⁵⁾、圧縮強さにおいてインド産フライアッシュを使用した試験体の方が、圧縮強さの増加に繋がったと推察される。

Photo 4 については、**Fig.7** より、他よりも Al の含有量が多いことから、ここで認められた粗大な水和物はカルシウムアルミネート系水和物であると推察される。これがフライアッシュの周りに多量に生成されていること

が確認できる。既往の研究, **Photo 2** 及び **Photo 3** の試験体において, これほど大きな結晶体はほぼ確認されていない。これによりフライアッシュ間の結合が脆弱になり, 蒸気養生の過程でひび割れが生じてしまったと推察される。さらに, 圧縮強さの強度発現は, 高炉セメントと消石灰の水和反応に起因しているとも考えられる。これらの理由から, Autoclave を用いて, 高温・高湿で養生したために反応が活性化し, 膨張してひび割れが発生したものと推察される。さらに, 60℃で養生した試験体にはひび割れは全く生じなかったことから, 温度が深く関係していることが推察される。

Fig.7 より, **Photo 4** は他の試験体と比較すると O, Al, Si 及び Ca が多く分布していることが確認された。それに伴い, 圧縮強度も低い値を示した。さらに, カルシウムアルミネート系水和物が生成されたことが, 試験体のひび割れの発生に繋がったと推察される。このようなひび割れや膨張を発生させないよう検討を行う必要がある。

試験体の圧縮強さの差は細孔量に原因があり, その細孔量の差は SEM にて観察された水和生成物に原因があると推察される。**Photo 2** で観察されたエトリンガイトが主体の水和物よりも, **Photo 3** で観察された C-S-H 硬化体が主体の水和物の方が細孔量が少なく, そのため圧縮強度が高くなる傾向を示すと推察される。さらに, **Table 2** より, インド産フライアッシュはガラス相中の Al_2O_3 含有量が少なく, このためにエトリンガイトの生成量が少なく, ポズラン反応生成物は C-S-H 硬化体が主体であるために細孔量が減少し, エトリンガイトが多量に生成した日本産フライアッシュよりも圧縮強さが大きくなったものと推察される。一方で同一のインド産フライアッシュを使用しても, **Photo 4** に示すように多量に, かつ大型のカルシウムアルミネート系水和物が生成する場合も認められ, インド産フライアッシュの品質にバラツキが大きいことが考えられる。インド産のフライアッシュは目視で確認できる不純物が多く含まれており, 600 μ m(0.6mm)のふるいで不純物を除去した後, 実験に使用した。このことからインド産フライアッシュの品質にバラツキのあることが考えられるがその詳細は明らかでなく, インド産フライアッシュを利用した硬化体のさらなる化学分析による検討が必要である。

4. 結論

- 1) 一般的に, 無焼成レンガの試験体について, プレス成型強さ及び蒸気養生時間の増加に伴い, 密度及び圧縮強度の増加が見られた。
- 2) 蒸気養生については, インド及び日本産フライアッシュのどちらを使用した場合においても, 蒸気養生温



Photo 2 SEM Photo of ①[3h Steam(80°C) Cured] Non-Burnt Brick Specimen (FA:Japan) (×10000)



Photo 3 SEM Photo of ②[3h Steam(80°C) Cured] Non-Burnt Brick Specimen (FA:India) (Crack:None) (×10000)

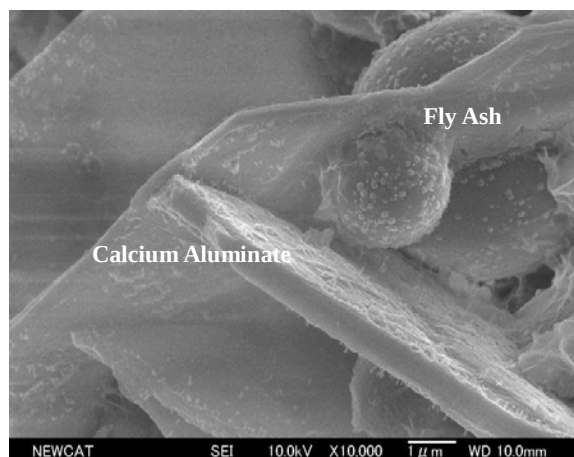


Photo 4 SEM Photo of ③[3h Steam(80°C) Cured] Non-Burnt Brick Specimen (FA:India) (Crack:○) (×10000)

度・蒸気養生時間の増加に伴いポゾラン反応が促進され、圧縮強度の増加に繋がる結果となった。また、インド及び日本産のフライアッシュを用いて無焼成レンガ試験体を比較すると、反応性の違い等により、インド産を使用した試験体の圧縮強さが高くなる結果となった。

- 3) 無焼成レンガの試験体について、総細孔量が小さいほど、試験体の圧縮強さは高くなる傾向を示すと確認できた。
- 4) 無焼成レンガ試験体の微細構造及びX線分析の結果から、ポゾラン反応の促進に伴い、微細構造が緻密になり、形状が比較的大きなエトリンガイトよりもC-S-H硬化体が多く存在することが確認できた。

以上から、インド産フライアッシュを用いて作製した無焼成レンガ試験体は、1日(24h)養生でインド規格IS 1077の基準値を著しく上回り十分な強度が得られ、提案した調合及び作製方法を用いて無焼成レンガ製造が可能のため大幅な環境問題解決に結び付けられる。

謝辞

財団法人 JFE21 世紀財団より、助成を受けて実験を行いました。ここに、記して謝意を表します。

本研究を進めるに当たり、試料の分析と実験結果の考察についてご助力頂きました日鐵セメント株式会社 工博 佐川孝広 様には心から感謝の意を表します。

参考文献

- 1) CDM：インド・未利用資源を有効利用した無焼成レンガ製造事業調査，亀井製陶(株)，pp.1-39，Mar.2007
- 2) 石川嘉崇，紙田晋：石炭灰・スラグの現状と展望，Journal of the Japan Institute of Energy，90，pp.413-422，2011
- 3) NEDO：インドにおける石炭燃料灰事業実施可能性調査，独立行政法人 新エネルギー・産業技術開発機構，pp.1-2，Mar.2007
- 4) ディニル・プシュパラル，松本年史：フライアッシュを大量に用いたエコ煉瓦開発に関する調査，第64回セメント技術大会講演要旨，pp.192-193，2010
- 5) Yin-Sung Hsu, Bing-Jean Lee and Henry Liu：Mixing Reservoir Sediment with Fly Ash to Make Bricks and Other Products，2003 International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, pp.89, 2003
- 6) 日本コンクリート工学会，セメント系材料の自己治

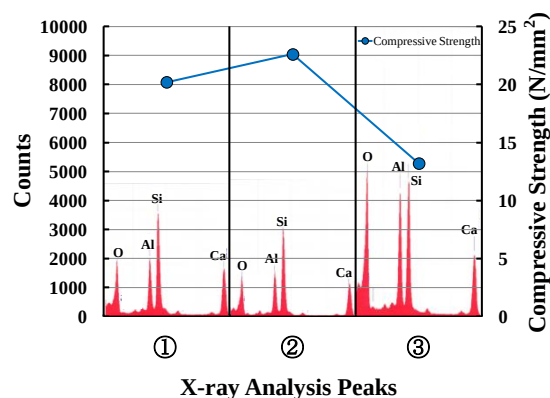


Fig.7 Effect of Steam Curing on Compressive Strength and X-ray Analysis of Non-Burnt Bricks

癒に関するシンポジウム委員会報告書，2011

- 7) 宮原茂禎ほか：フライアッシュ・セメント系の水和反応，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.50-55，2000
- 8) 笠井芳夫，松井勇，長野基司，嵩英雄：各種フライアッシュ・普通ポルトランドセメント・水系オートクレーブ養生，第7回コンクリート工学年次講演会論文集，Vol.7，No.1，pp.201-204，1985
- 9) 斎藤雄仁，Sanjay・PAREEK：インドにおけるCO₂削減を目的とした無焼成レンガ作製方法の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，pp.1883-1888，2011
- 10) 藤原佑美ほか：フライアッシュを用いたモルタルの自己修復効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，pp.303-308，2007
- 11) 林透，斎藤敏樹，今井和宏：フライアッシュモルタルの中性化速度に及ぼす細孔量と水酸化カルシウムの影響，土木学会第57回年次学術講演会公演概要集，V-744，2002
- 12) Mehta, P.K.：Studies on blended Portland cements containing Santorin earth，Cement and Concrete Research，Vol.11，pp.507-518，1981
- 13) Mehta, P.K. and Gjorv, O.E.：Properties of Portland cement concrete containing fly ash and silica-fume，Cement and Concrete Research，Vol.12，pp.587-595，1982
- 14) 山本武志，金津努：フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察，土木学会論文集 E，Vol.63，No.1，pp.52-65，2007
- 15) 畑治広，中下明文，大村剛，伊藤秀敏：廃棄碍子微粉末を混入したコンクリートの強度発現，コンクリート工学年次論文集 Vol.26，No.1，pp.1683-1688，2004