

論文 改質フライアッシュの物性がペーストとモルタルの流動性に及ぼす影響に関する研究

岡田 秀敏*¹・大谷 俊浩*²・佐藤 嘉昭*³・秋吉 善忠*⁴

要旨：本研究では、強熱減量を 1%以下に低減した改質フライアッシュを 20%混入したペーストおよびモルタルの流動性試験を実施し、改質フライアッシュの各種物性値の影響の検討ならびに粒度曲線の影響として Rosin-rammler 分布および Modified Andreasen 分布による検討を行った。その結果、ペーストおよびモルタルのフロー値は拘束水比、粘度は比表面積で評価できるが、モルタルの流動性に関して粒径の違いにより相関性が大きく異なり、単純に一つの物性値での評価は難しいこと、粉体の粒度分布は粘度に影響を与えており、その影響を Rosin-rammler 分布の n 値および Modified Andreasen 分布の q 値により評価できる可能性を示した。

キーワード：改質フライアッシュ、拘束水比、比表面積、Rosin-rammler 分布、Modified Andreasen 分布

1. はじめに

筆者らは、レディーミクストコンクリートへのフライアッシュ（以下 FA）の安定した利用を目指し、未燃カーボンを 1%以下に抑えた改質 FA（Carbon-free Fly Ash, 以下 CfFA）を開発し、フレッシュ性状、強度特性および耐久性に関する研究を行ってきた。CfFA は、加熱改質処理することで、JIS 基準に適合しないようなフライアッシュにおいても、そのほぼ全量を JIS 灰として有効利用できるという利点を有している。しかしながら、フレッシュ性状に関して、CfFA を利用した場合に空気量は安定するものの、原粉の産地や発電施設の違いにより CfFA の物性値が異なり、それがコンクリートのフレッシュ性状に影響を与えていることがわかってきた。フライアッシュがコンクリートの流動性に及ぼす影響については、これまで多くの検討がなされているが、コンクリートの流動性予測手法が確立しているとは言えない¹⁾。

筆者らはこれまでに CfFA の物性の違いが流動性に及ぼす影響について検討し、タッピング装置を用いた粉体の充填性試験より得られた CfFA の嵩密度や空隙率という指標値により、ペーストの流動性をある程度評価できることを明らかにした²⁾。しかしながら、この結果は CfFA の種類が少ない条件での検討であった。

そこで、本研究では CfFA がコンクリートのフレッシュ性状に及ぼす影響要因を詳細に調べるために、一般の FA も含め、物性の異なる多くの CfFA を用い、その物性の違いがコンクリート中のモルタル分やペースト分に及ぼす影響について検討を行った。また、FA のような粉体が流動性に及ぼす影響として、粒度分布の違いによる影響が考えられることから、粉体工学の分野で粒度曲線をよく表すとされている Rosin-rammler 曲線および最密充

填理論で利用される Modified Andreasen 曲線による検討を行った。

2. 使用したフライアッシュの物性

実験には 19 種類の CfFA および一般の FA を使用した。表-1 に実験に使用した FA および普通ポルトランドセメント（以下、OPC）の物性一覧を示す。記号のアルファベットは発電所の違いを表し、添え字は原粉の違いを表している。処理区分 BG, B/C, H/C は分級処理を行ったものであり、BG が JIS 規格の I 種、B/C が II 種、H/C が IV 種に相当する³⁾。B₂-1~4 は同一原粉を用い、加熱改質処理条件を変えて強熱減量を変化させたものである。また、E, F および G は一般の FA である。

密度はピクノメータ法の真密度測定装置によって測定した値である。嵩密度はタッピング装置による 1000 打タッピング時の嵩容積より算出した値である。空隙率は、密度と嵩密度を用いて算出した値である。比表面積はレーザー回折粒度測定装置で測定した粒度分布を基に、粒子をすべて球形と仮定して求めた値であり、ブレーン比表面積はそれより換算して求めた値である³⁾。

拘束水比と変形係数は、各 FA と水のみを、0 打フロー値が 150~250mm 程度となるように、3 水準以上変化させて練混ぜ、水粉体容積比と式 (1) に示す相対フロー面積比の関係を、式 (2) で近似した直線の切片と傾きである。拘束水比 α はペーストが変形するために最低限必要な水量を意味し、変形係数 β は水量の変化に伴う変形のしやすさを意味する⁴⁾。

$$\Gamma_p = (F/F_0) \quad (1)$$

$$V_w/V_p = \alpha + \beta \cdot \Gamma_p \quad (2)$$

ここに、 Γ_p :相対フロー面積比、 F :0 打フロー値(mm),

*1 大分大学大学院 工学研究科博士後期課程環境工学専攻 (正会員)

*2 大分大学 工学部福祉環境工学科建築コース准教授 博士(工学) (正会員)

*3 大分大学 工学部福祉環境工学科建築コース教授 工博 (正会員)

*4 (株)ゼロテクノ 博士(工学) (正会員)

表-1 フライアッシュおよびセメントの物性

No.	記号	種類	処理区分	JIS規格	強熱減量 (%)	嵩密度 (g/cm ³)	密度 (g/cm ³)	空隙率 (%)	平均粒径 (μm)	比表面積* ¹ (cm ² /cm ³)	ブレン比表面積* ² (換算値) (cm ² /g)	拘束水比	変形係数
1	OPC	OPC	-	-	-	1.65	3.16	47.7	22.7	8120	3026	1.166	0.077
2	A ₁ -1	CfFA	全	II	0.70	1.17	2.19	46.6	19.4	5390	3260	1.051	0.065
3	A ₁ -2	CfFA	BG	I	0.54	0.94	2.43	61.5	2.09	38290	9506	1.127	0.058
4	A ₁ -3	CfFA	B/C	II	1.08	1.06	2.23	52.3	16.6	7500	3517	1.289	0.074
5	A ₁ -4	CfFA	H/C	IV	0.74	1.02	2.12	51.9	48.8	1640	2094	1.356	0.069
6	B ₁ -1	CfFA	全	II	0.68	1.22	2.26	46.0	20.4	4770	3186	1.223	0.069
7	B ₁ -2	CfFA	BG	I	0.25	1.10	2.43	54.8	2.47	27890	8774	1.309	0.052
8	B ₁ -3	CfFA	B/C	II	0.16	1.25	2.30	45.7	15.4	4890	3638	1.177	0.051
9	B ₁ -4	CfFA	H/C	IV	0.00	1.18	2.21	46.8	36.5	2090	2408	1.131	0.053
10	C	CfFA	全	II	0.58	1.30	2.23	41.8	30.5	3536	2626	0.821	0.046
11	A ₂	CfFA	全	II	0.75	1.22	2.21	45.5	17.7	5490	3404	1.065	0.048
12	D	CfFA	全	II	0.55	1.24	2.28	45.5	20.5	5320	3174	0.994	0.050
13	B ₂ -1	CfFA	全	II	0.75	1.16	2.20	47.1	31.6	4360	2579	1.166	0.093
14	B ₂ -2	CfFA	全	II	1.61	1.19	2.20	45.9	32.3	4420	2554	1.183	0.087
15	B ₂ -3	CfFA	全	II	2.18	1.15	2.21	48.0	32.6	4340	2541	1.202	0.09
16	B ₂ -4	CfFA	全	II	2.95	1.11	2.21	49.7	31.7	4400	2578	1.237	0.098
17	E-1	一般	-	I	2.09	1.24	2.34	46.9	5.14	15850	6169	0.901	0.047
18	E-2	一般	-	II	2.33	1.27	2.21	42.7	20.9	5390	3145	0.604	0.033
19	F	一般	-	II	2.40	1.27	2.17	41.3	28.7	4740	2704	0.655	0.038
20	G	一般	-	II	2.00	1.29	2.18	40.8	23.4	5120	2979	0.752	0.053

*1: 粒子をすべて球形と仮定して算出した値

*2: 平均粒径とブレン比表面積との関係から近似的に算出した値 ($S=13535 \times D^{-0.48}$, S : ブレン比表面積 (cm²/g), D : 平均粒径 (μm))

F_0 : フローコーンの底面直径 (100mm), V_w/V_p : 水粉体容積比, α : 拘束水比, β : 変形係数

3. ペースト実験

3.1 実験方法

表-2 にペーストの調合を示す。セメントは OPC を使用した。水粉体比 (W/P) を 50% として, FA の混入率は全粉体 (C+FA) に対して質量比で内割り 20% 混入とした。調合上の FA の密度は, コンクリートの流動性評価を見据えて, ペーストおよびモルタルの実験を通して W/P および FA の混入率を統一した条件で比較するために, 2.23g/cm³ で一定とした。

ペーストの練混ぜは容量 5 リットルのモルタルミキサを使用した。OPC, FA および水を投入し, 低速で 60 秒間練り混ぜ, 30 秒間をかき落としを行い, その後高速で 90 秒間練り混ぜた。

フレッシュ性状試験として, フロー試験 (JIS R 5201), P ロート試験 (JSCE-F521) および B 型回転型粘度計による粘度の測定を行った。

3.2 実験結果

表-3 にペーストの実験結果を示す。表中のフロー値比は, OPC に対する比である。FA の種類により流動性及び粘性が大きく変化していることがわかる。

図-1 にペーストのフロー値比と各物性値の関係を示す。一般の FA と比較した場合, 全体的に CfFA の方がフロー値がやや小さいことがわかる。また, FA の種類に関係なく, 嵩密度に正の相関, 空隙率, 拘束水比と変形係数に負の相関が認められる。R 相関係数は嵩密度と空隙

表-2 ペーストの調合

調合	W/P (%)	FA/ (C+FA) (wt.%)	単位量 (kg/m ³)		
			W	C	FA
1	50	0	612	1225	0
2~20	50	20	593	949	237

表-3 ペーストのフレッシュ性状

調合	記号	0 打フロー値 (mm)	フロー値比 (%)	粘度 (Pa・s)	P ロート流下時間 (s)
1	OPC	242	100	1.09	11.3
2	A ₁ -1	233	96.1	1.48	15.4
3	A ₁ -2	222	91.5	1.95	12.9
4	A ₁ -3	225	92.8	1.25	22.2
5	A ₁ -4	242	100	1.01	15.5
6	B ₁ -1	227	93.8	1.04	16.7
7	B ₁ -2	242	99.7	2.08	9.90
8	B ₁ -3	243	101	1.23	13.7
9	B ₁ -4	246	102	0.982	11.9
10	C	254	105	1.04	12.7
11	A ₂	239	98.7	1.32	13.5
12	D	236	97.6	1.25	13.2
13	B ₂ -1	229	94.6	0.984	18.1
14	B ₂ -2	228	94.3	1.26	18.2
15	B ₂ -3	225	92.8	1.18	20.7
16	B ₂ -4	224	92.3	1.28	24.5
17	E-1	267	104	1.36	8.10
18	E-2	271	112	1.18	9.60
19	F	264	109	1.12	10.3
20	G	262	108	1.23	10.7

率は 0.6 程度でやや小さく, 拘束水比と変形係数は 0.8 程度と比較的高い値であった。嵩密度と空隙率は粉体の充填性を表しており, ペーストの流動性には粉体の充填性が影響していると考えられる。

図-2 にペーストの粘度と各物性値の関係を示す。粘度については, 一般の FA と CfFA に明確な差は見られなかった。また, 全体的に空隙率, 比表面積およびブレン

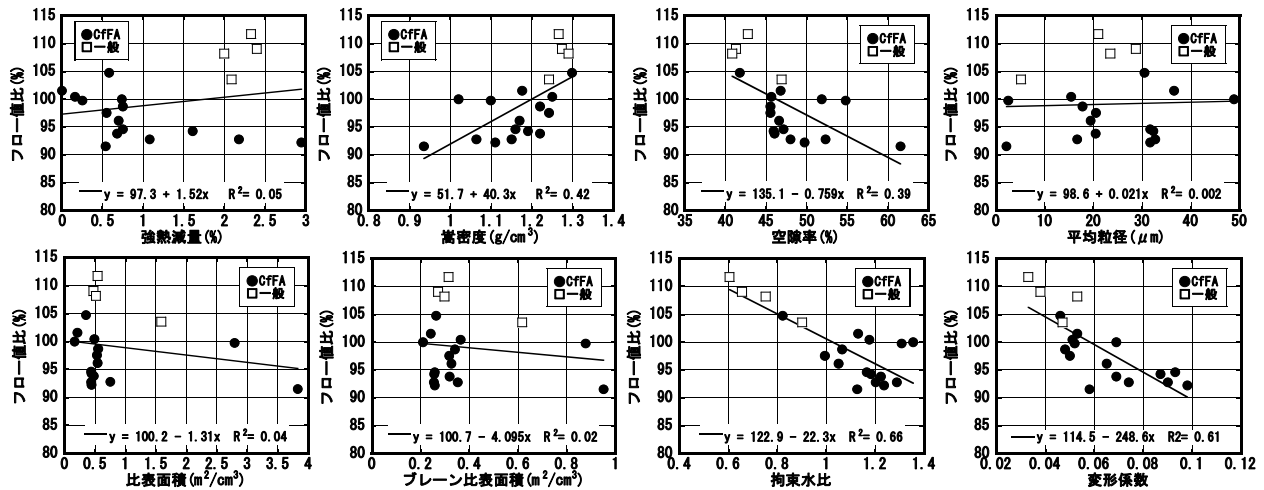


図-1 ペーストのフロー値比と各物性値の関係

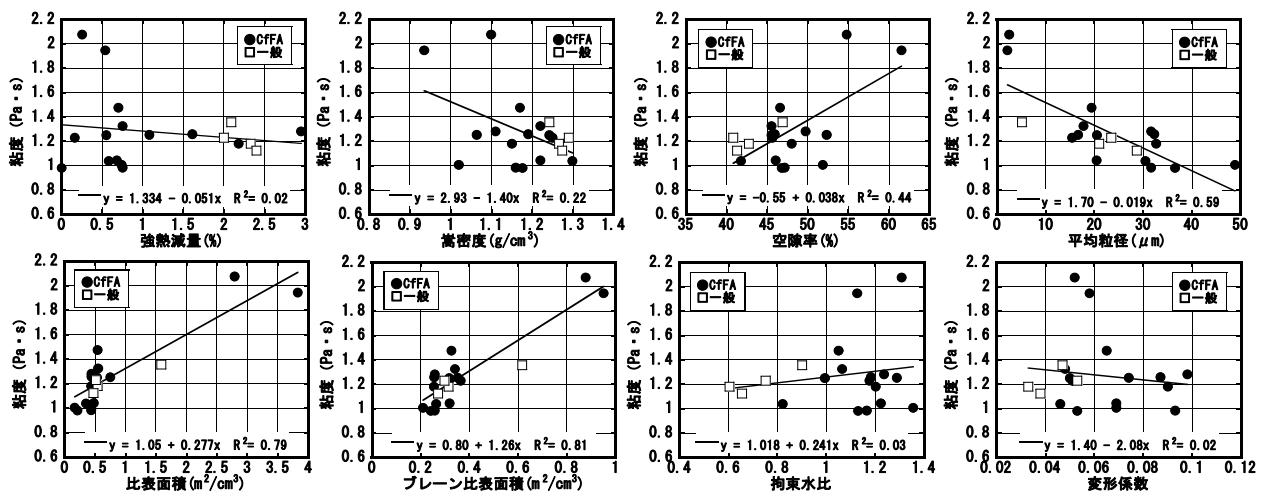


図-2 ペーストの粘度と各物性値の関係

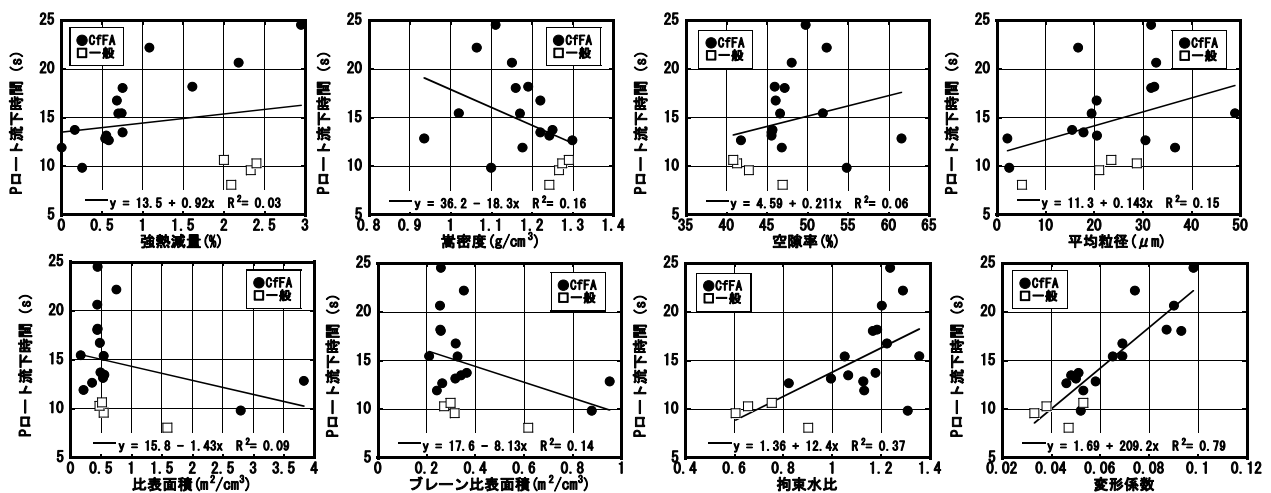


図-3 ペーストのPロート流下時間と各物性値の関係

比表面積と正の相関が認められ、平均粒径と負の相関が認められるが、特にプレーン比表面積との相関が非常に高い。平均粒径や比表面積との相関が高いことから粒子が小さく表面積が大きいほど粘性が高いという一般的な傾向を捉えているが、空隙率との相関も認められており、充填性などその他の影響も受けているものと考えられる。

図-3にペーストのPロート流下時間と各物性値の関係を示す。Pロート流下時間については、CfFAに比べて一般のFAの方が流下時間が短い傾向にある。また、CfFAと一般のFAの違いに関わらず、変形係数と高い相関が認められ、Pロート流下時間はペーストの変形のしやすさに大きく影響を受けるものと考えられる。

4. モルタル実験

4.1 実験方法

表-4 にモルタルの調合を示す。モルタルではペーストで使用した E-1 を除く FA について実験を行った。W/P および FA の混入率は、それぞれペースト実験と同様の 50%および 20%混入とした。細骨材には山砂（表乾密度 2.58g/cm³）を用いた。

モルタルの練混ぜは容量 5 リットルのモルタルミキサを使用した。水、OPC および FA を投入し、低速で 30 秒間練り混ぜ、さらに練り混ぜながら 30 秒間で細骨材を投入し、その後 30 秒間練り混ぜた。そこから 90 秒間でかき落としを行い、その後高速で 60 秒間練り混ぜた。

フレッシュ性状試験として、フロー試験（JIS R 5201）および B 型回転型粘度計による粘度の測定を行った。

4.2 実験結果

表-5 にモルタルのフレッシュ性状を、図-4 にモルタルの 0 打フロー値比と各物性値の関係を示す。一般の FA と CfFA を比較すると、ペーストの場合と同様に、一般の FA の方が流動性が高い傾向にある。また、分級後の細かい A₁-2 および B₁-2（○で表す）を除けば、ペーストで相関のあった嵩密度、空隙率、拘束水比に相関が認められる。したがって、モルタルの流動性を評価する場合、今回検討に使用した FA の物性値単独での評価は難しく、複数の物性値を使用するか、その他の粒度分布や粒子形状などの因子も検討する必要があると考えられる。

図-5 にモルタルの粘度と各物性値の関係を示す。モルタルの場合も、ペーストの場合と同様に、一般の FA と CfFA に明確な差は見られなかった。また、空隙率と平均粒径に相関が認められ、比表面積とブレン比表面積に高い相関が認められるが、上記の流動性のときに傾向が異なっていた分級後の細かい A₁-2 および B₁-2 が大きく影響しており、粘度には粒子径が大きく影響していると考えられる。

表-4 モルタルの調合表

調合	W/P (%)	FA/ (C+FA) (wt.%)	Vs	単位量 (kg/m ³)			
				W	C	FA	S
1	50	0	0.520	294	588	0	1341
2~20	50	20	0.504	294	470	118	1301

表-5 モルタルのフレッシュ性状

調合	記号	フロー値 (mm)		フロー値比 (%)		空気量 (%)	粘度 (Pa·s)
		0 打	15 打	0 打	15 打		
1	OPC	113	210	100	100	2.3	1.64
2	A ₁ -1	126	229	112	109	0.6	1.46
3	A ₁ -2	129	224	115	107	0.6	2.22
4	A ₁ -3	115	213	102	102	1.4	1.67
5	A ₁ -4	109	203	96.5	96.8	1.4	1.59
6	B ₁ -1	116	216	103	103	1.4	1.46
7	B ₁ -2	126	218	112	104	0.4	2.23
8	B ₁ -3	120	226	106	108	0.7	1.43
9	B ₁ -4	112	213	99.2	101	1.2	1.57
10	C	119	223	105	106	1.1	1.48
11	A ₂	120	224	106	107	0.5	1.47
12	D	120	224	106	107	0.7	1.55
13	B ₂ -1	119	224	105	107	1.2	1.64
14	B ₂ -2	116	221	103	105	1.2	1.58
15	B ₂ -3	115	217	102	103	1.7	1.56
16	B ₂ -4	116	217	103	103	0.9	1.43
18	E-2	132	225	117	107	0.5	1.66
19	F	128	227	114	108	0.6	1.67
20	G	128	223	113	106	1.0	1.73

5. 粒度分布による流動性の評価

上述のように、FA を混入したモルタルの流動性は、FA の物性値単独での評価は難しいことが分かった。そこで、FA 単独および OPC との混合粉体の粒度分布の違いが流動性に及ぼす影響について検討することとした。

5.1 Rosin-rammler 分布

粉体の粒度分布を評価する方法としては、粉体工学の分野では Rosin-rammler 分布（以下、R-R 分布）が一般に知られている⁵⁾。R-R 曲線は、式（3）によって表され、logD_p と log[log(100/R(D_p))] との関係は直線関係となる。

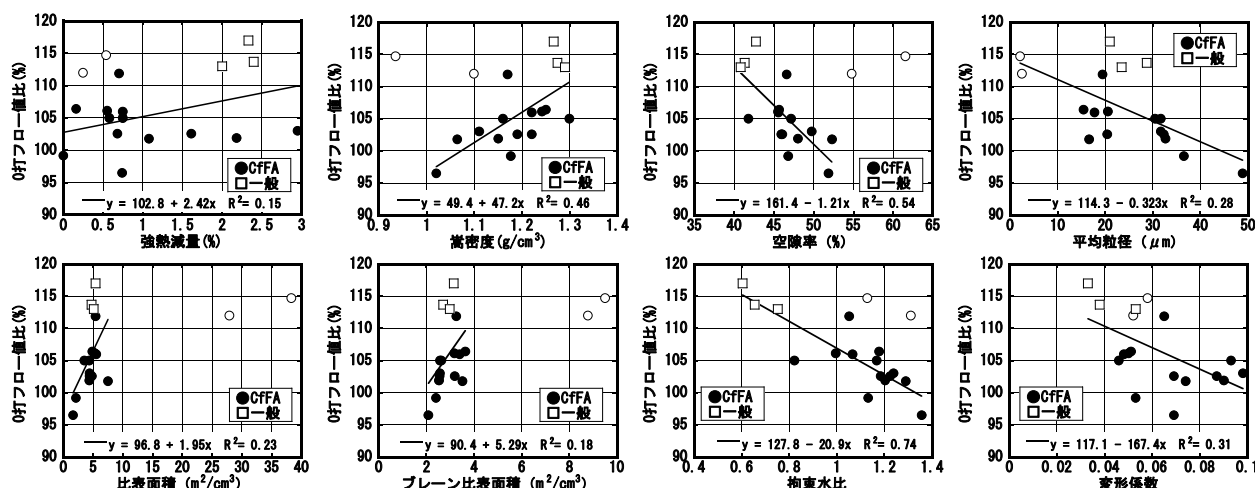


図-4 モルタルの 0 打フロー値比と各物性値の関係

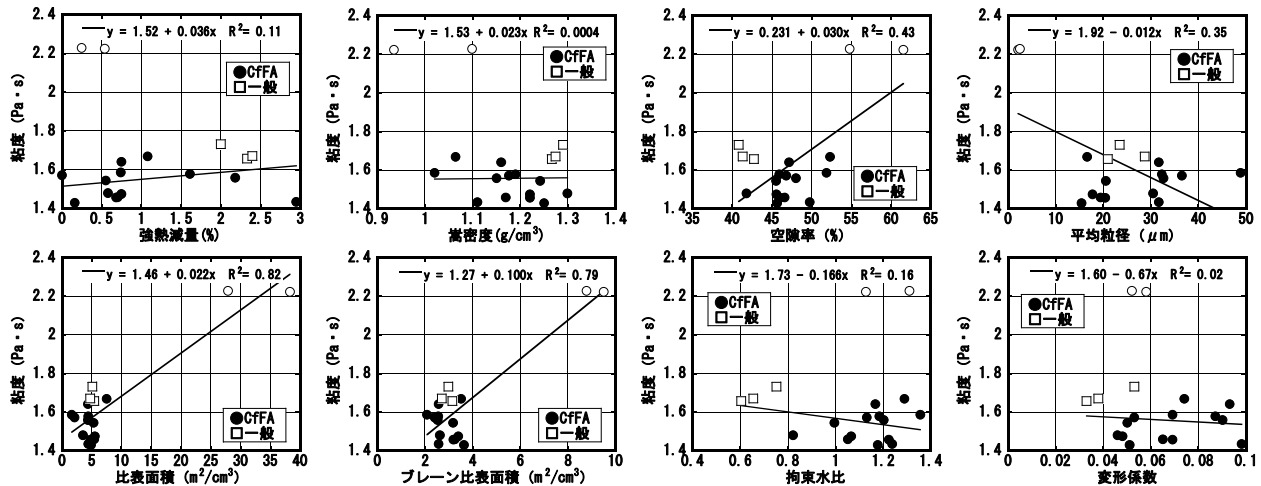


図-5 モルタルの粘度と各物性値の関係

$$R(D_p) = 100 \exp \left[- \left(D_p / D_e \right)^n \right] \quad (3)$$

ここに、 D_p ：粒子径（ μm ）、 $R(D_p)$ ：粒子径における積算ふるい上質量（%）、 D_e および n ：定数

しかしながら、その関係において粒子径が小さな範囲では必ずしも直線関係にはならず、Leeらは式（1）によって直接非線形回帰を行い、 n 値がFA混入セメントペーストの流動性に及ぼす影響について検討している⁶⁾。その結果、粘度の逆数を流動性（Fluidity）と定義し、流動性と n 値に負の直線関係が認められると報告している。

本実験におけるFAのみおよびOPCにFAを本実験と同じ20%置換した粒度曲線を同様に回帰し、定数 D_e および n を求めた。表-6にそれらの一覧を示す。

図-6に粘度および流動性と n 値の関係を示す。図示していないが、ペーストのPロート流下時間、ペーストおよびモルタルのフロー値比と n 値との間に相関性は認められなかった。FAのみの n 値との関係でみた場合、 n 値が増加するほど粘度も増加し、流動性は減少していることがわかる。粘度と流動性では粘度の方が相関係数は高い値を示した。流動性の傾向については、Leeらの報告と同様であった⁶⁾。

しかしながら、OPCとFAを混合したものの n 値との関係でみた場合、粘度と流動性との関係は、相関性は高くなるが、FAのみの場合とそれぞれ逆の傾向を示した。OPCとFAを混合したものの n 値とモルタルの粘性および流動性との関係も同様の傾向を示した。今回の限られた条件ではこのように逆の傾向を示した原因はわからず、さらなるデータの蓄積を行い検討する必要があると考えられる。

5.2 Modified Andreasen 分布

FAの充填性の違いは粉体周囲の水の膜厚を変化させるため、流動性に影響を与えられとされる。そこで、FAの粒度分布の影響として、最密充填理論で使用されて

表-6 定数 D_e 、 n および q の算出結果

調査	記号	FAのみ			OPCと混合		
		D_e	n	q	D_e	n	q
2	A ₁ -1	29.3	1.12	0.444	30.1	1.07	0.612
3	A ₁ -2	2.39	2.48	1.05	19.4	0.74	0.461
4	A ₁ -3	23.9	1.34	0.651	28.7	1.10	0.597
5	A ₁ -4	61.8	1.69	0.613	38.3	1.11	0.576
6	B ₁ -1	31.5	1.14	0.541	30.7	1.08	0.711
7	B ₁ -2	3.12	2.33	1.22	19.9	0.794	0.536
8	B ₁ -3	22.4	1.37	0.542	28.3	1.11	0.709
9	B ₁ -4	53.4	1.39	0.550	35.9	1.11	0.603
10	C	44.0	1.15	0.568	33.5	1.07	0.593
11	A ₂	27.6	1.07	0.408	28.3	1.11	0.619
12	D	31.2	1.03	0.357	30.5	1.05	0.554
13	B ₂ -1	43.1	1.03	0.553	33.3	1.04	0.707
14	B ₂ -2	44.6	1.00	0.546	33.5	1.03	0.706
15	B ₂ -3	46.5	0.994	0.552	33.9	1.03	0.705
16	B ₂ -4	44.3	1.01	0.517	33.5	1.03	0.661
17	E-1	6.17	2.17	1.06	21.5	0.930	0.645
18	E-2	25.8	1.27	0.766	29.0	1.11	0.705
19	F	40.6	0.974	0.400	32.6	1.03	0.556
20	G	32.0	1.15	0.607	30.8	1.08	0.696

いる Modified Andreasen 分布（以下、MA 分布）による検討を行った。MA 分布は、Andreasen が提案した式を、Funk & Dinger が修正したもので式（4）となる。ふるい通過率と粒径の関係図でそれぞれ対数軸として表した場合において、 q 値を 0.3 としたときにこの曲線に混合粒度曲線に近いほど、最密充填になるとされる⁷⁾。

$$P(D) = \left(\frac{D - D_{\min}}{D_{\max} - D_{\min}} \right)^q \quad (4)$$

ここに、 $P(D)$ ：ふるい通過率（%）、 D ：粒子径（ μm ）、 $D_{\min}$ 、 $D_{\max}$ ：最小粒子径、最大粒子径（ μm ）、 q ：定数

本研究では、各実験データの適合性ではなく、各実験データに対して式（4）による回帰を行い、求めた q 値と各流動性評価指標値との関係について検討した。表-6に q 値の一覧を示す。

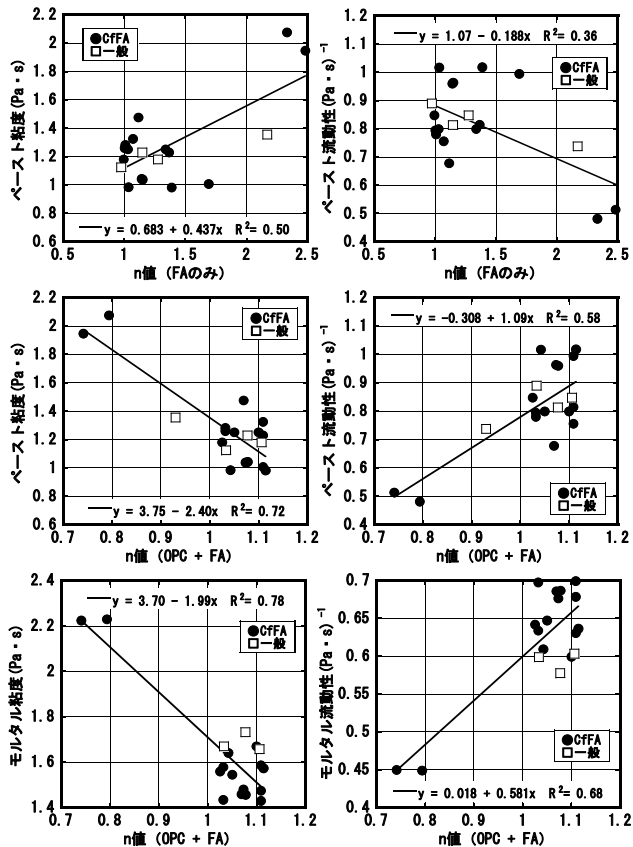


図-6 粘度および流動性と n 値の関係

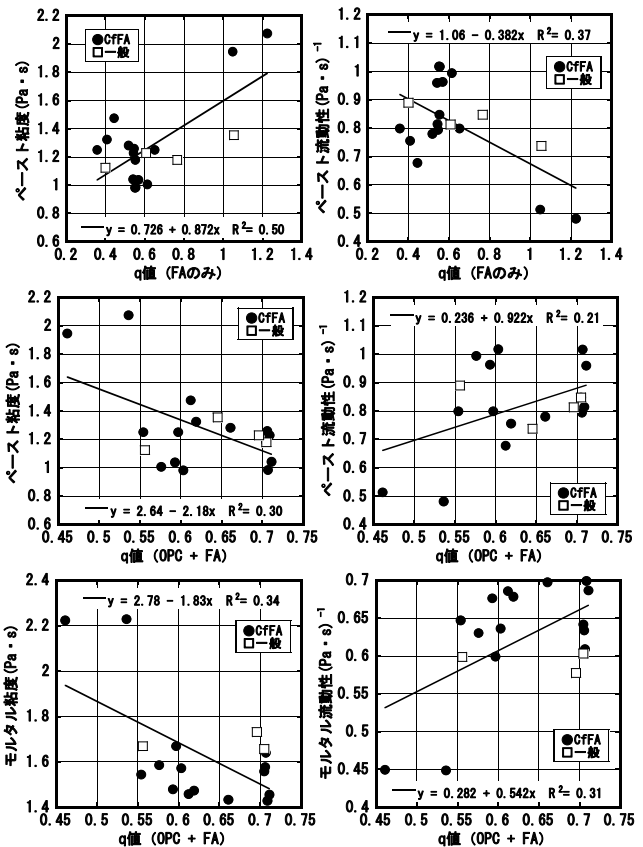


図-7 粘度および流動性と q 値の関係

図-7に粘度および流動性と q 値の関係を示す。粘度および流動性の q 値との関係は、n 値と同様の傾向を示したが、相関性は n 値の方が高い。MA 曲線は粉体と骨材を混合した場合における充填性の評価に適していると考えられるため、今後、骨材粒度も含めたさらなる検討が必要と考えられる。

6. まとめ

本研究では CffA がフレッシュ性状に及ぼす影響要因を詳細に調べるために、一般の FA も含め、物性の異なる多くの CffA を用い、その物性の違いがペーストおよびモルタルに及ぼす影響について検討した。その結果、本実験の範囲内で以下の知見が得られた。

- 1) ペーストおよびモルタルに混入した場合、一般の FA に比べて、CffA は流動性の改善効果がやや小さい。
- 2) ペーストおよびモルタルのフロー値は拘束水比を、粘度は比表面積を用いることで評価できる。
- 3) モルタルの流動性に関して粒径の違いにより相関性が大きく異なり、単純に一つの物性値での評価は難しい。
- 4) 粉体の粒度分布は粘度に影響を与えていると考えられ、その影響を Rosin-rammler 分布の n 値および Modified Andreasen 分布の q 値により評価できる可能性がある。

参考文献

- 1) 日本建築学会：フライアッシュを使用するコンクリートの調査設計・施工指針・同解説，2007
- 2) 大城愛ほか：改質石炭灰（CfFA）の物理的性質がコンクリートのフレッシュ性状に及ぼす影響に関する研究（その 2. モルタルの流動特性），日本建築学会研究報告九州支部，第 49 号・1，構造系，p.25-28，2010.3
- 3) 李相倍，佐藤嘉昭，岡田秀敏，清原千鶴：焼成工程を備えた風力微粉碎処理システムによる石炭灰の改質，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.183-188，2007
- 4) 蔵重勲，出光隆，山崎竹博，渡辺明：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したペーストの流動特性，セメント・コンクリート論文集，No.52，pp.230-235，1998
- 5) 三輪茂雄：粉体工学通論，日刊工業新聞社，1996
- 6) Lee S.H., et.al: Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes, Cement and Concrete Research, No.33, pp.763-768, 2003
- 7) Funk J.E., Dinger D.R.: Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions, Applied to Ceramic Manufacturing, Springer, 1993