

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00602

研究課題名(和文) 活性化処理したフライアッシュのコンクリートへの混和材への利用に関する研究

研究課題名(英文) Study on utilization of activated fly ash as admixture for concrete

研究代表者

鵜澤 正美 (UZAWA, Masami)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：80571299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：圧縮強度とモル換算したO/M比(酸素/金属元素：モル比)にしたガラス質組成を横軸に取ると圧縮強度との間に高い相関性を得ることができた。結晶質を含む主要成分を横軸にした決定係数はガラス質のみの場合より低く、強度推定のためにはガラス質成分に着目すべきである。最も高い相関が得られたのは、横軸をO/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)、縦軸を材齢1カ月の圧縮強度にした場合で、決定係数が0.729であった。材齢3ヵ月ではフライアッシュ混合モルタルの強度差が少ないため、決定係数は低かった。圧縮強度を化学組成から推定する場合は、ポゾラン活性途中の適切な材齢で行うことが好ましい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フライアッシュの化学成分と圧縮強度との関係をフライアッシュのガラス質の化学成分で説明でき、圧縮強度の28日材齢を推定できることを明らかにした。また、活性化によってフライアッシュの強度を10%高めることができた。このことは、フライアッシュのみならず、シリカ系のガラス質であれば共通の考え方であり、例えば下水汚泥スラグ微粉末やシラスなどの未利用資源にも展開が可能である。

研究成果の概要(英文)：To determine the amount of glassy composition, crystalline components obtained by XRD-Rietvelt method was deducted from all components confirmed by X-ray Fluorescence analysis. The result shows relatively good straight line correlativity in compressive strength and glassy composition converted into O/M ratio (oxygen/metal elements molar ratio) on mole-basis. When compared to the case with all composition obtained by XRF in horizontal axis, the determination coefficient was confirmed to be higher with only grassy composition recalculated to 100% in horizontal axis. In conclusion, it is necessary to focus attention on glassy composition for compressive strength estimation. The highest correlativity was obtained with O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K) of which determination coefficient R2 of the correlativity was 0.729.

研究分野：材料科学

キーワード：セメント コンクリート フライアッシュ 活性化 ガラス質 ポゾラン反応 未利用資源 下水汚泥 焼却灰

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フライアッシュ (FA と略記) はコンクリートの混和材として用いられている¹⁾。その目的は大きく2つある。ひとつは、FA をコンクリートに混合することによるコンクリートの水和温度の低下。もうひとつは、FA の活性を利用した強度増強材である。しかしいずれも FA の活性が低いことを、仕方なしとして利用している状況である。FA に内在する活性はもっと高められる可能性があるが、その点は議論されていない。これを再起することで、3つの利点を得られる。

【利点1】. FA は JIS の定めにより混合されるが、混合後の強度は28日後あるいは91日後でないとわからないが、経験的に混合され出荷され、後追いで強度を確認しているのが現状である。FA の化学成分はそれぞれ違うため、化学成分に由来する強度は推定できるようにすべきである。

【利点2】. FA はコンクリートに含まれるアルカリ成分を吸着する性能をもつ。アルカリ成分はコンクリートのひび割れを誘発する成分のため、できるだけ入らないように管理しているが、それでも入った場合の保険として FA は位置づけられる。もっと活用すべき性能が望まれる (利点3へ)

【利点3】. FA はポゾラン反応により強度を増進するが、先に水酸化カルシウムと混合反応させることにより、初期に生成する CSH を FA に生成しておくことで、活性が上がる可能性がある。これにより、優れた混和材と言われている高炉スラグを凌駕する混和材となる可能性を持つ。

2. 研究の目的

本研究はこのような背景にたち、2つの点を明らかにすることを目的とした。ひとつは、FA の化学成分、とくにガラス質成分と圧縮強度の関係があることを証明すること。二つ目は、活性化方法を試行錯誤して見出し、高炉スラグと同等の圧縮強度を出しうる混和材に仕上げることである。一つ目は古典的な窯業的な論理を現代に再起し、ガラス質の活性が、シリカと酸素の比で表せられ、その比が活性を一義的に表現できることを論証することであり、現代科学に窯業的要素を加味した新しいコンクリート混和材の活性化理論を構築することである。これはシリカ系のガラス質であれば共通の考え方であり、例えば下水汚泥スラグ微粉末やシラスなどの未利用資源にも展開が可能である。二つ目はこの活性化によって高強度混和材スラリーを完成することである。日本で副産される FA は微粉炭燃焼が優れていることから高品質であり、コンクリート混和材として適している。しかし諸外国の FA は燃焼方法が不十分であるため、未燃炭素を多く含むためコンクリート混和材としては適さない。しかしコンクリートに含まれるアルカリ分が生じるひび割れ抑制の効果は、諸外国でも切望されており、日本で過剰となっている FA を海外に輸出して世界貢献をすることも目的である。FA そのものは廃棄物的な位置づけであるため、バザール条約により輸出はできない。従って、FA を高強度混和材として位置付けて諸外国へ輸出できれば、WIN-WIN の開発となる。

3. 研究の方法

(1) FA のガラス質成分の算出方法の確立

これは試行錯誤により導出する。

FA にはガラス質と結晶質が含まれる。結晶質は XRD - リートベルト法で定量ができる。FA の全成分は、蛍光 X 線分析で分析ができる²⁾。この二つからガラス質成分を定量することができる。定量化されたガラス質成分は、シリカと酸素の比、つまり O/Si 比で表すことにより表現できる。シリカ以外の Al、Fe、Ca、Mg、Na、K などが O/Si 比のなかにどういった式で表せられるかは、強度と化学成分の相関性が高い式を導く必要がある。そのため成分の異なる FA 数種とそれを混合した JIS に準拠したモルタル強度を測定し、それらが最も相関する関係式を導く必要がある。

(2) FA の活性化方法の探索

FA 高強度スラリーを完成させる。

FA を活性化する試薬として水酸化カルシウムを選定した^{3,4,5)}。FA は水酸化カルシウムと反応して、強度のもととなる CSH を生成する。これを FA の表面に端分散担持させる方法を見出す。CSH はゲル化物質のため、混合容器に付着したり、FA 同士を結合させてしまったりと、あまりうまくいかない。そのため種々の方法で単分散担持状態を作り出す方法を試行錯誤で見つけ出し、FA 高強度スラリーを完成させる。

4. 研究成果

【成果1】. FA のガラス質成分の算出

3 (1) 記載の方法でガラス質成分を算出した。結果を (A) FA の全成分、(B) 結晶質成分、(C) 導出されたガラス質成分に示した。

(A) FAの全成分

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Blaine (cm ² /g)	Ig loss (mass%)
FA1	52.76	29.12	4.97	4.49	1.79	0.30	0.50	0.98	4650	2.56
FA2	52.85	28.76	4.70	4.40	1.53	0.29	0.49	0.90	4310	3.64
FA3	55.33	25.19	4.54	4.24	1.12	0.30	1.19	1.28	3670	3.74
FA4	63.21	22.36	4.89	2.53	0.98	0.28	0.54	1.39	4040	2.11
FA5	60.48	26.22	4.00	1.57	0.82	0.32	0.41	1.47	4350	2.19
FA6	51.91	21.54	10.00	4.17	2.37	0.80	0.87	2.00	4720	4.75
FA7	61.05	24.51	4.72	2.57	0.99	0.25	0.32	1.28	3560	2.02

(B) 結晶質成分

Sample	Quartz	Mullite	Magnetite
FA1	6.54	19.41	0.59
FA2	6.49	20.42	0.47
FA3	10.83	16.73	0.79
FA4	16.39	16.73	1.25
FA5	12.26	22.55	0.83
FA6	13.91	11.52	2.82
FA7	14.60	20.98	1.18

(C) 導出されたガラス質成分

Glassy composition	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7
CaO	4.61	4.57	4.40	2.58	1.61	4.38	2.62
SiO ₂	42.14	42.60	41.94	43.47	43.22	37.34	41.80
Al ₂ O ₃	15.94	15.18	14.15	10.82	10.61	14.34	9.95
Fe ₂ O ₃	4.49	4.39	3.90	3.70	3.23	7.58	3.60
MgO	1.84	1.59	1.16	1.00	0.84	2.49	1.01
Na ₂ O	0.51	0.51	1.24	0.55	0.42	0.91	0.33
K ₂ O	1.01	0.93	1.33	1.42	1.50	2.10	1.31
Other	2.92	2.85	3.53	2.07	2.93	2.61	2.63
Total	73.46	72.62	71.65	65.63	64.36	71.75	63.24

【成果2】. ガラス質成分の活性の考え方

ポゾラン反応は、ガラス状のシリカ [SiO₂] がセメントの水和反応によって生成される水酸化カルシウム [Ca(OH)₂] と徐々にポゾラン反応を生じて強度を増進していく。FAのガラス質の反応性は Al₂O₃ や CaO によってそのガラス化状態 (図1) が異なる。FAの強度増進の仕組みとしては SiO₂ の複雑な構造であり2次元から3次元の連鎖を形成している。その連鎖をCaなどのアルカリ性元素が切断し細かくすることで反応性の向上つまり強度増進につながっている。そのためこれまでの SiO₂ や CaO などで強度との相関性を推定するよりも、より正確な決定係数を得るには、酸素と元素とのモル比でシリカの連鎖を考えることが適切だと考察した。ガラス化率とはFAのガラス質組成量の合計であり、各FAの合計値のことを指す。これに3.5で述べたガラス質構造に着目し、酸素と元素のモル比、つまり O/元素比と表すことにした。例えば、SiO₂ は Si が1モル、Oは2モルからなるため、O/Si比は2/1=2となる。SiO₂ + Al₂O₃ では、Alがガラスの連鎖に加わるとすれば、O/(Si + Al) =

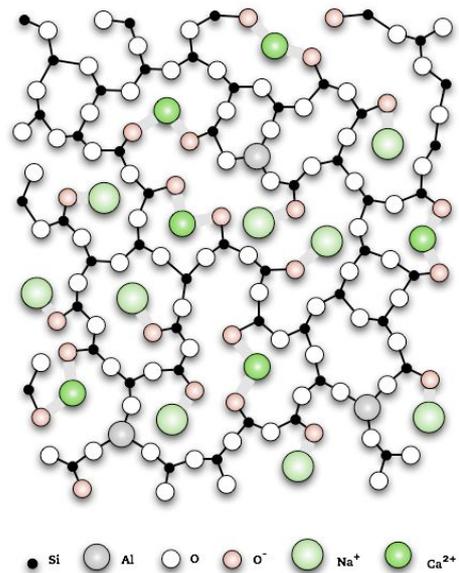


図1. FAのガラス質状態⁶⁾

5/3 = 1.667 となる。Alが入ることで数字が下がるため、ガラス質のネットワークの複雑さが下がることになるという考え方である。

【成果3】. 総括したガラス質と圧縮強度の関係

FAにおけるアルカリ成分の挙動変化を視野に入れた調査を行った。アルカリ成分は連鎖を短くして活性を上げる性質があることはすでに述べている。主要元素を単にプラスの符号をつけて表記したが、アルカリ成分が連鎖を短くするため、マイナスの符号にすることを検討した。横軸にアルカリ成分をマイナスにした O/(Si + Al + Fe - Ca - Mg - Na - K) 比とした。なお、横

軸の数字は分母が小さくなるため他の図に比して大きい。結果としては決定係数が 0.703 と高い相関性を示したが、左側にプロットが集中しているため相関性については懐疑的である。このことから圧縮強度においてアルカリ成分はマイナスに作用することも視野に入れるべきであることが確認できた。また、アルカリ成分の中でもアルカリ金属に属する Na と K のみに着目し Na と K がマイナスの挙動を示すことを検討した $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ 比を横軸にした。結果としては 0.729 とより高い相関を得ることができた(図2)。プロットも比較的均等に分布しているため、相関性も高いものと考えている。以上の点から材齢 1 カ月の圧縮強度を推定する場合は $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$ 比で考えるのが現状では最も良いと確認できた。最終的に得られた回帰式を下記に示す。

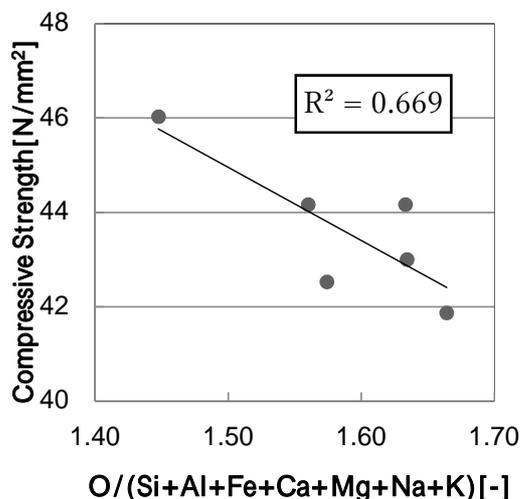


図2 . FA の圧縮強度と O/Si 比

$$y = - 15.519 x + 70.162, R2 = 0.729$$

ここで y : 材齢 1 カ月の圧縮強度 [N/mm²]
 x : $O/(Si+Al+Fe+Ca+Mg-Na-K)$

<引用文献>

- 1) 日本フライアッシュ協会：石炭灰ハンドブック-Coal Ash Handbook-(第 6 版)，p.I-14
- 2) 加賀谷侑杜，黒岩拓馬：セメントをフライアッシュで置換したモルタルの低熱オートクレーブ養生による圧縮強度特性に関する研究，環境安全工学科卒業研究概要集，pp55-58 (2016).
- 3) 佐藤道生ほか，比抵抗に着目したフライアッシュの活性度指数の推定方法，土木学会第 66 回年次学術講演会，pp631-632 (2011)
- 4) 石川嘉嵩，コンクリート用フライアッシュの JIS における活性度指数に関する-考察，日本建築学会技術報告書，Vol.18，No. 40，pp.819-822 (2012)
- 5) JISA6201:2015 「コンクリート用フライアッシュ」.
- 6) Wikimedia Commons「Kalk-Natron-Glas 2D」 平面構造体（反応後）
 <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kalk-Natron-Glas_2D.png>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 増田 翔平、鶴澤 正美	4. 巻 52
2. 論文標題 混合セメントモルタル中のフライアッシュのガラス質組成と圧縮強度との相関性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本大学生産工学部研究報告A	6. 最初と最後の頁 26 - 32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 増田 翔平、鶴澤 正美
2. 発表標題 混合セメントモルタル中のフライアッシュのガラス質組成と圧縮強度との相関性
3. 学会等名 (社)無機マテリアル学会 第137回講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 増田 翔平、鶴澤 正美
2. 発表標題 セメントモルタルに混合するフライアッシュの高活性化処理方法の探索
3. 学会等名 複合材料学会 第44回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	矢島 典明 (YAJIMA Noriaki)	株式会社ジェイベック・資源リサイクル部・審議役	