科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 26 年 6月 26日現在

機関番号: 5 3 7 0 1 研究種目: 基盤研究(C) 研究期間: 2011 ~ 2013

課題番号:23560690

研究課題名(和文)セメントの代替材を目的とした活性化フライアッシュの開発と実用化

研究課題名(英文)Development and Practical Applications of Activation Fly Ash Aiming at Alternate Material of Ordinary Portland Cement

研究代表者

犬飼 利嗣 (INUKAI, Toshitsugu)

岐阜工業高等専門学校・高専・教授

研究者番号:30548326

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文):本研究では,フライアッシュ(以下,FAという)の有効利用を拡大する観点から,その活性度を改善し,セメントの代替材とすることを目的として研究を進めてきた。その結果,1)FAの置換率が25%の条件では,FAを微粉砕しNaOHを適量添加すれば,普通セメントと同等の圧縮強さが得られること, 2)CaSO4(2H2O)は,FAの置換率が極端に大きい条件では,極めて良好な活性度の改善効果を得る添加剤であること,3)混和剤を使用した場合でも,FAを微粉砕しNaOHを添加すれば,良好な活性度の改善効果が得られることなどを明らかにした。

研究成果の概要(英文): In this present study, has been advanced aiming to improve the activation level fr om the viewpoint that expands effective use for fly ash (hereafter, FA), and to make it to an alternative material of ordinary portland cement. The following finding was obtained from a series of outcome of an ex periment. (1) In the condition whose replacement ratio of FA is 25%, if FA is fine ground and NaOH is added in the proper quantity, compressive strength equal with cement is usually obtained. (2) CaSO4 (2H2O) is an additive that obtains the ameliorating effect of an extremely excellent activation level in the condition with extremely large replacement ratio of FA. (3) Under the condition with the admixture, by the addition of NaOH and fine ground FA, improvement of excellent activity is obtained

研究分野: 工学

科研費の分科・細目: 建築学,建築構造・材料

キーワード: フライアッシュ 混和材 置換率 微粉砕 添加剤 混和剤 活性度 改善手法

1. 研究開始当初の背景

石炭火力発電所の増設にともない石炭灰の発生量が増加し、平成22年度末には年間1000万トンを超えることが確実視されている。この大量に発生する石炭灰を資源的に有効利用するには、コンクリート用混和材として利用することが最も有望とされている。その原因として、初期強度の低下、および燃料を変動が挙げられる。したがって、これらの問題点を解決するような手法が開発された場合には、大量のフライアッシュ(以下、FAという)の使用が見込まれ、循環型社会の形成に大いに資する技術となり得る。

2. 研究の目的

輸入炭によるFAの有効利用を拡大する観点から、ワーカビリティーの改善効果ではなく、活性度を特長としたFAを得るために、その活性度の改善手法について実験的に検討した。その結果、微粉砕したFA(以下、F7という)に添加剤としてNaOHを添加することで、図-1に示すように普通ポルトランドセメントと同等の圧縮強さを呈する可能性があることを報告した。しかし、再現性のある活性度の改善効果を得るには、FAの品質や添加剤について詳細に検討する必要がある。

本研究では、これまでの研究成果を発展させ、再現性のあるFAの活性度の改善手法について詳細に検討した。ついでFAの置換率に適応した活性度の改善手法について検討し、セメントの代替材となる活性化フライアッシュの開発と実用化を試みた。

3. 研究の方法

(1) NaOHの濃度が活性度に及ぼす影響 (実験1)

① 実験要因

表-1に実験要因を、表-2に追加実験要因を 示す。添加剤は試薬とし、Ca(OH)。は外割りで、 NaOHは練混ぜ水に溶解して添加した。

② モルタルの使用材料および実験方法

表-3に、モルタルの使用材料を示す。実験 方法は、JIS A 6201 附属書2「フライアッシュのモルタルによるフロー値比および活性 度指数の試験方法」に準じて行った。なお、 FAの活性度の改善効果は、材齢28日圧縮強さ で評価した。

(2) Ca(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の添加量が活性度に及ぼす影響(実験2)

実験要因

表-4に、実験要因を示す。なおNaOHの濃度は、既報で示した実験結果の再現性も確認する上で0.1molとした。また、添加剤には試薬を用い、 $Ca(OH)_2$ と $CaSO_4(2H_2O)$ は外割で、NaOHは練混ぜ水に溶解して添加した。

② モルタルの使用材料および実験方法 モルタルの使用材料および実験方法は,

(実験1)と同様とした。

(3) F7の置換率とNaOHの濃度が圧縮強さに及 ぼす影響(実験3)

① 実験要因

表-5に、実験要因を示す。添加剤とした $Ca(OH)_2$ は外割で0.10%添加し、NaOHの濃度は 0.1molまたはF7の置換率に応じ $0.1\sim0.3mol$ として、それぞれ練混ぜ水に溶解して添加した

② モルタルの使用材料および実験方法

表-6に, モルタルの使用材料を示す。また, 表-7には, 各粉体の主要化学成分を示した。 実験方法は, 実験1と同様とした。

(4) F7の置換率とCaSO₄(2H₂0)の添加量が圧縮 強さに及ぼす影響(実験4)

① 実験要因

表-8に,実験要因を示す。 $CaSO_4(2H_20)$ はF7に対して外割で添加した。また, $Ca(0H)_2$ はWに対して外割で0.10%,NaOHは実験1の考察からF7の置換率に関わらず一律に0.1molの濃度として,それぞれ練混ぜ水に溶解して添加した。

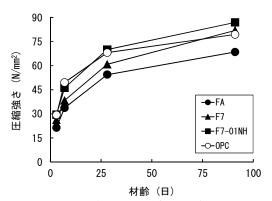


図-1 微粉砕およびNaOHがモルタル の圧縮強さに及ぼす影響

表-1 実験要因(実験1)

	添加	11剤		
FAの種類	NaOH 水溶液	Ca (OH) ₂ (W×wt%)	供試体の記号	
JISII種	0. 1mol		F7-01NH-015C	
	0. 4mo l	0. 15	F7-04NH-015C	
微粉砕7000 (置換率:25%)	0. 7mo l	0.15	F7-07NH-015C	
(直)关午 . 25 / 0/	1. 0mo l		F7-10NH-015C	

表-2 追加実験要因(実験1)

		添加	11剤					
FAの種類		Na0H	Ca (OH) 2	供試体の記号				
		水溶液	(W×wt%)					
	110 = 15	0. 025mol		F7-0025NH-015C				
	JISⅡ種 微粉砕7000	0. 050mol	0. 15	F7-0050NH-015C				
(置換率: 25%)		0.075mol	0.15	F7-0075NH-015C				
	0.100mol		F7-0100NH-015C					

表-3 モルタルの使用材料(実験1.2)

_			
	材料名	種類	備考
	セメント	普通ポルトランドセメント	密度(g/cm³): 3.16
	FA	JISⅡ種 微粉砕7000	比表面積(cm ² /g):7000
	細骨材	標準砂	
	水	上水道水	-
	添加剤	NaOH, Ca(OH) ₂ , CaSO ₄ (2H ₂ O)	

表-4 実験要因(実験2)

		添加剤					
FAの種類	Na0H	Ca (OH) 2	CaSO ₄ (2H ₂ O)	供試体の記号			
	水溶液	(W×wt%)	(FA×wt%)				
	00 0. 1mo l		-	F7-01NH-010C			
110 = 15		0. 10	16	F7-01NH-010C-16CS			
JISⅡ種 微粉砕7000			20	F7-01NH-010C-20CS			
(置換率: 25%)			-	F7-01NH-015C			
(直接牛 . 2070)		0. 15	16	F7-01NH-015C-16CS			
			20	F7-01NH-015C-20CS			

表-5 実験要因(実験3)

	置換率					
FAの種類	但操举 (%)	NaOH 水溶液	Ca (OH) ₂ (W×wt%)	CaSO ₄ (2H ₂ O) (FA×wt%)	供試体の記号	
FAなし	-	-	-		OPC	
FA	25	-	-		025FA	
	20				025F7-01NH-010C	
	50	0. 1mo l	0. 10	-	050F7-01NH-010C	
F7	75				075F7-01NH-010C	
	50	0. 2mo l			050F7-02NH-010C	
	75	0. 3mo l			075F7-03NH-010C	

表-6 モルタルの使用材料(実験3,4)

材料名	種類	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	密度(g/cm³):3.16
FA	JISⅡ種	比表面積(cm ² /g):3480
F7	JISⅡ種 微粉砕7000	比表面積(cm ² /g):7480
細骨材	標準砂	
水	上水道水	
添加剤	NaOH, CaSO ₄ (2H ₂ O),	_
	Ca (OH) 2	

表-7 各紛体の主要化学成分(実験3,4)

成分	セメント	FA • F7
Ca0	64. 26	10. 93
SiO ₂	19.98	53.62
Al_2O_3	5. 55	23.89
Fe_2O_3	3.02	10. 75
Mg0	0.88	1. 21

- ② モルタルの使用材料および実験方法 モルタルの使用材料および実験方法は,実 験1と同様とした。
- (5) 混和剤がモルタルの圧縮強さ特性に及ぼす影響(実験5)

① 実験要因

表-9に、実験要因を示す。添加剤とした $Ca(OH)_2$ は0.10%を外割で、NaOHは0.1mo1/L の濃度として練混ぜ水に溶解して添加した。 ② モルタルの使用材料および調合

表-10にモルタルの使用材料を,表-11にモルタルの調合を示す。単位混和剤量は全粉体量の1%とし、単位水量はフロー値が190±20となるよう予備実験で決定した。

③ 実験方法

実験方法は、JIS A 6201 付属書2「フライアッシュのモルタルによるフロー値比および活性度指数の試験方法」に準じて行い、FAの活性度の改善効果は、材齢28日圧縮強さとプレーンモルタル供試体の圧縮強さを基準とした圧縮強さの増加率で評価した。なお、供試体の養生水には、すでに他の供試体より $Ca(OH)_2$ などが溶出している養生水を、試験材齢まで交換することなく使用した。

4. 研究成果

表-8 実験要因(実験4)

	添加剤					
FAの種類	置換率 (%)	NaOH 水溶液	NaOH Ca(OH) ₂ 水溶液 (W×wt%)		供試体の記号	
		71/11/10	(11 / 11 / 10)	(FA×wt%)	025F7-NH-C	
				5	025F7-NH-C-5CS	
	25			10	025F7-NH-C-10CS	
		O. 1mol	0.10	15	025F7-NH-C-15CS	
				20	025F7-NH-C-20CS	
	50			-	050F7-NH-C	
				5	050F7-NH-C-5CS	
F7				10	050F7-NH-C-10CS	
				15	050F7-NH-C-15CS	
				20	050F7-NH-C-20CS	
				-	075F7-NH-C	
				5	075F7-NH-C-5CS	
	75			10	075F7-NH-C-10CS	
				15	075F7-NH-C-15CS	
				20	075F7-NH-C-20CS	

表-9 実験要因(実験5)

因子	水準				
FAの種類	OPCのみ, FA, F7				
NaOH (0. 1mol/L)	添加あり、添加なし				
Ca (OH) 2 (W × 0. 1%)	添加あり、添加なし				
 混和剤	混和あり、混和なし				

表-10 モルタルの使用材料(実験5)

材料名	種類				
セメント	普通ポルトランドセメント	С			
細骨材	標準砂	S			
混和材	フライアッシュⅡ種	FA			
此和初	フライアッシュⅡ種微粉砕7000	F7			
混和剤	AE減水剤標準形 I 種	AD			
添加剤	Na0H	Na			
冰川荆	Ca (0H) 2	Ca			
水	上水道水	W			

表-11 モルタルの調合(実験5)

No.	S/B		単位量(kg/m³)					供試体							
NO.	FL	(%)	(%)	3/ D	W ²⁾	С	FA	F7	S	AD	の記号				
1				3. 30	235	469			1548	4. 7	ODC				
2				3.00	248	497			1490	ı	OPC				
3				3. 35	230	344	115	_	1538	4. 6	025FA				
4				3.00	245	367	122		1468	ı					
5	190	3 ±	50	3. 37	230	344		115	1547	4. 6	025F7				
6	± 20	1.5		3.00	246	369		123	1475	ı	023F /				
7	20	20 1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		3.49	225	337	112	112	1567	4. 5	025F7
8				3.00	246	369	_	123	1475	1	-NH				
9			3	3. 37	230	344		115	1547	4. 6	025F7				
10				3.00	246	369		123	1475	-	-NH-C				

¹⁾ B: C+FA (F7

(1) NaOHの濃度が活性度に及ぼす影響 (実験1)

図-2に、NaOHの濃度が活性度に及ぼす影響について示す。図からわかるように、NaOHの濃度が0.1~1.0molの範囲では、濃度が高くなるほど圧縮強さは大幅に減少し、1.0molでは0.1molの1/2程度となっている。一方、図-3に示すように、NaOHの濃度を0.025~0.1molとした追加実験要因の範囲では、圧縮強さにほとんど変化はみられず、いずれも良好な活性度の改善効果を得ている。したがって、NaOHの濃度は、0.025~0.1molとするのが最適であると考えられる。

(2) Ca(OH)₂およびCaSO₄(2H₂O)の添加量が活性度に及ぼす影響(実験2)

²⁾ No. 1~6は上水道水, No. 7, 8はNa0. 1mol, No. 9, 10はNa0. 1mol-Ca0. 10%の水溶液とし, ADはB×0. 1%としてWに含む

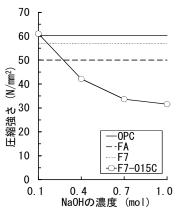


図-2 NaOHの濃度が活性度に 及ぼす影響1(実験1)

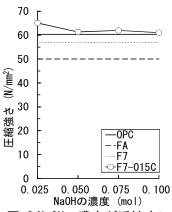


図-3 NaOHの濃度が活性度に 及ぼす影響2(実験1)

図-4に、 $Ca(OH)_2$ および $CaSO_4(2H_2O)$ の添加量が活性度に及ぼす影響について示す。図からわかるように、 $Ca(OH)_2$ の添加量が0.15%では、 $CaSO_4(2H_2O)$ の添加量が20%になると圧縮強さが大幅に減少している。また、 $Ca(OH)_2$ の添加量が0.1%では、 $CaSO_4(2H_2O)$ による影響はみられない。これは、既報の実験結果を再現する傾向にあり、FAの置換率が25%では、添加剤として活性度の改善効果を得る $Ca(OH)_2$ を適量に添加すれば、 $CaSO_4(2H_2O)$ は添加する必要はないことを示している。

このように、FAの置換率が25%では、添加剤として $CaSO_4(2H_2O)$ は添加する必要はなく、実験1の結果も踏まえれば、NaOHの $0.025\sim0.1mo1$ 水溶液を練混ぜ水として用い、 $Ca(OH)_2$ を外割で0.10%添加することで、最適な活性度の改善効果が得られると考えられる。

(3) F7の置換率とNaOHの濃度が圧縮強さに及 ぼす影響(実験3)

図-5に、F7の置換率とNaOHの濃度が圧縮強さに及ぼす影響について示す。図から分かるように、F7の置換率に応じてNaOHの濃度を大きくしても活性度の改善効果はみられず、圧縮強さはF7の置換率にともない直線的に減少している。また、F7の置換率には関係なくNaOHの濃度を0.1molとしたモルタルの圧縮強さとほぼ同じ値を示している。これは、F7の置換率が25%を超えると、これまで検討し

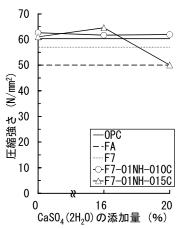


図-4 Ca (OH)₂およびCaSO₄ (2H₂O) の添加 量が活性度に及ぼす影響(実験2)

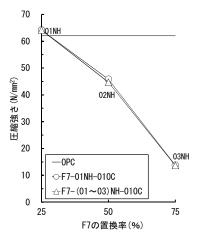


図-5 F7の置換率とNaOHの濃度が圧縮強 さに及ぼす影響(実験3)

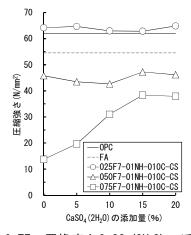


図-6 F7の置換率とCaSO₄(2H₂O)の添加量 が圧縮強さに及ぼす影響(実験4)

た活性度の改善手法では活性度の改善効果 がほとんど得られないことを示しており,新 たな活性度の改善手法を提案する必要があ ることを示している。

(4) F7の置換率とCaSO₄(2H₂O)の添加量が圧縮 強さに及ぼす影響(実験4)

図-6に、F7の置換率とCaSO₄(2H₂0)の添加量が圧縮強さに及ぼす影響について示す。図から分かるように、F7の置換率が25%および

50%では、 $CaSO_4(2H_20)$ による影響はみられない。これは、既報の実験結果の一部を再現しており、F7の置換率が50%までの範囲では、 $CaSO_4(2H_20)$ による活性度の改善効果はほとんどないことを示している。一方、F7の置換率が75%になると $CaSO_4(2H_20)$ による影響は大きく、添加量が15%までの範囲では、添加量が増大するほど圧縮強さも直線的に増大している。また、その値も大きく、添加量が0%の供試体と比較すると3倍ほど大きくなっている。

このように、CaSO₄(2H₂O)を添加剤とすることは、単位セメント量が極端に小さくF7の置換率が大きい条件では、極めて良好な活性度の改善効果を得る手法であるといえる。

(5) 混和剤がモルタルの圧縮強さ特性に及ぼ す影響(実験5)

図-7に、混和剤がモルタルの圧縮強さ特性 に及ぼす影響について示す。図から分かるよ うに、混和剤を使用したモルタルの圧縮強さ は、いずれもプレーンモルタルの圧縮強さを 上回っており、粉体粒子の分散作用による圧 縮強さの増大効果がみられる。その圧縮強さ の改善効果は、図-8に示したOPC、025FA、お よび025F7の圧縮強さの増加率から分かるよ うに、FAやF7を混入すると減少する傾向にあ る。しかし、NaOHを添加した025F7-NHの圧縮 強さの増加率はOPCより大きく、F7を混入し ているにも関わらず7%以上の活性度の改善 効果を得ている。これは,混和剤を使用した 場合でもNaOHを添加することでF7の活性度 が改善されることを示しており、 プレーンモ ルタルで得た実験結果と同様の活性度の改 善効果が得られることを示している。一方, プレーンモルタルでは最適な活性度の改善 効果を得た025F7-NH-Cは, NaOHに加えCa(OH)。 を添加したことで活性度の改善効果は3%ま で減少している。これは、養生水のOH-濃度 による影響と考えられ、添加剤としてCa(OH)。 を添加した供試体を,すでにCa(OH)。などが溶 出している養生水中で養生すれば, 供試体中 のCa(OH)。が過剰となり活性度の改善効果に 悪影響を及ぼすことを示唆している。

このように、混和剤を使用した場合でも、FAを微粉砕しNaOHを添加すれば、良好な活性度の改善効果が得られると考えられる。しかし、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に記されるような標準的な養生水(養生水を交換する場合は、一度に全量を交換してはならない)で供試体を養生する場合には、添加剤としてCa(OH)2を添加するとFAの活性度の改善効果に悪影響を及ぼす可能性がある。

(6) まとめ

本研究では、FAの有効利用を拡大する観点から、その活性度を改善し、セメントの代替材とすることを目的として研究を進めてきた。研究の主な成果をまとめると、以下のようになる。

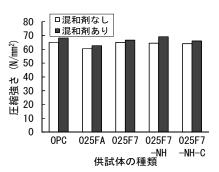


図-7 混和剤がモルタルの圧縮強さ 特性に及ぼす影響(実験5)

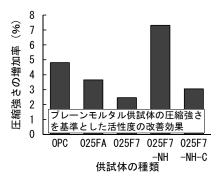


図-8 混和剤による活性度の改善効果(実験5)

- ①FAの置換率が25%の条件では、FAを微粉砕 しNaOHを適量添加すれば、普通セメントと 同等の圧縮強さが得られる。
- ②CaSO₄(2H₂0)は、FAの置換率が極端に大きい 条件では、極めて良好な活性度の改善効果 を得る添加剤である。
- ③混和剤を使用した場合でも、FAを微粉砕し NaOHを添加すれば、良好な活性度の改善効 果が得られる。
- ④Ca(OH)₂などが溶出している養生水で供試体を養生する場合には、添加剤として Ca(OH)₂を添加すると活性度の改善効果に 悪影響を及ぼす可能性がある。

このように、再現性のあるFAの活性度の改善手法については提示したものの、セメントの代替材となる活性化FAの開発と実用化には至らなかった。

今後は、混和剤を考慮したFAの活性度の改善効果に関するメカニズムについて詳細に検討し、より良好で活性度を安定的に得る活性化FAを開発し実用化したいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- ① 市川敬悟, <u>犬飼利嗣</u>: フライアッシュの 活性度改善手法に関する実験的研究, コ ンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1 2014.7(掲載決定), 査読あり
- ② <u>犬飼利嗣</u>,小沼高士,市川敬悟,小林竜平,齊藤和秀:活性度を改善したフライアッシュを用いたコンクリートの圧縮強度特性と耐久性,第57回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集,pp.77-78,2013.11,査読なし

- ③ <u>Toshitsugu Inukai</u>: Fundamental Study on Techniques for Improving Activity of Fly Ash, Proceeding of The Second International Conference on Sustainable Infrastructure and Built Environment, Topic 1, pp.138-150, 2013.11, 査読なし
- ④ 市川敬悟, 井戸 希, <u>犬飼利嗣</u>: フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その8:フライアッシュの置換率に適応した活性度の改善手法に関する検討), 日本建築学会大会(北海道)学術講演梗概集, A-1, pp. 513-514, 2013.8, 査読なし
- ⑤ 市川敬悟, <u>犬飼利嗣</u>: フライアッシュの 活性度改善に関する基礎的研究(その 7:添加剤の添加量に関する検討), 日本 建築学会大会(東海)学術講演梗概集, A-1, pp. 555-556, 2012.9, 査読なし
- ⑥ 古田将大,栃元紗弥,<u>犬飼利嗣</u>:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その6:安定的な活性度の改善手法に関する実験結果および考察),日本建築学会大会(関東)学術講演梗概集,A-1,pp.679-680,2011.8
- ⑦ 栃元紗弥,古田将大,<u>犬飼利嗣</u>:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その5:安定的な活性度の改善手法に関する実験概要),日本建築学会大会(関東)学術講演梗概集,A-1,pp.677-678,2011.8

[学会発表](計4件)

- ① <u>犬飼利嗣</u>,小沼高士,市川敬悟,小林竜平,齊藤和秀:活性度を改善したフライアッシュを用いたコンクリートの圧縮強度特性と耐久性,第57回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集,pp.77-78,2013.11.25,京都テルサ
- ② Toshitsugu Inukai: Fundamental Study on Techniques for Improving Activity of Fly Ash, Proceeding of The Second International Conference on Sustainable Infrastructure and Built Environment, Topic 1, pp.138-150, 2013.11.20, Institut Teknologi Bandung
- ③ 市川敬悟,井戸 希,<u>犬飼利嗣</u>:フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その8:フライアッシュの置換率に適応した活性度の改善手法に関する検討),日本建築学会大会(北海道)学術講演梗概集,A-1,pp.513-514,2013.8.30,北海道大学,北海道大学札幌キャンパス
- ④ 市川敬悟, <u>犬飼利嗣</u>: フライアッシュの 活性度改善に関する基礎的研究(その 7:添加剤の添加量に関する検討), 日本 建築学会大会(東海)学術講演梗概集, A-1, pp. 555-556, 2012. 9. 13, 名古屋大学東山 キャンパス
- ⑥ 古田将大, 栃元紗弥, <u>犬飼利嗣</u>: フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その6:安定的な活性度の改善手法に関する実験結果および考察), 日本建築学

- 会大会(関東)学術講演梗概集, A-1, pp. 679-680, 2011. 8. 23, 早稲田大学早稲田キャンパス
- ⑦ 栃元紗弥, 古田将大, <u>犬飼利嗣</u>: フライアッシュの活性度改善に関する基礎的研究(その5:安定的な活性度の改善手法に関する実験概要), 日本建築学会大会(関東)学術講演梗概集, A-1, pp. 677-678, 2011.8.23, 早稲田大学早稲田キャンパス

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称:フライアッシュの活性度改善手法,活性化フライアッシュを用いたフライアッシュを用いたフライアッシュセメント,及び,活性化フライアッシュ及びフライアッシュセメントを用いたコンクリート組成物

発明者:犬飼利嗣,畑中重光,三島直生

権利者: 大飼利嗣, 中川武志

種類:特許権

番号:特開2013-32242 出願年月日:平成23年8月1日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

http://www.gifu-nct.ac.jp/archi/inukai/ Index.html

- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

犬飼 利嗣 (INUKAI Toshitsugu) 岐阜工業高等専門学校・建築学科・教授 研究者番号:30548326