

工業技術院 九州工業技術試験所 正員 松田亮作

同上

正員 ○三浦哲彦

1. まえがき ボタ (coal refuse) は、九州北部だけでも約3億立米が堆積しているといわれる。この数年ボタ活用のための研究が各方面で進められ、なかでも道路路盤材料として自然焼化ボタは盛んに使われるようになった。また、未焼化ボタの一部は、人工軽量骨材の原料として適していることがわかり、現在企業化への努力が払われている。一方焼化ボタは、その化学組成からポゾランとしての利用も考えられる。しかし、自然粒度の焼化ボタには74 μ 以下の細粒分はほとんど含まれていないから、これをそのまま用いてもポゾランとしての特質をじゅうぶんに生かすことはできない。ポゾランとしての活性を高めるには、もちろんその比表面積を増してやればよく、当所において先に行なった試験で、微粉砕した焼化ボタはセメント増量材として有用であることを確かめている¹⁾。本報では焼化ボタをポゾランならびに骨材として利用することを考え、ボタの一部を微粉砕して原ボタに戻し、これに適量の石灰を配合することによって圧縮強度の高い供試体を作ることとを目的として実験を行なった。その結果、微粉ボタを添加することにより添加しない場合に比べて数倍の圧縮強度が得られ、また、常圧蒸気養生ならびにオートクレーブ養生においては、少量の塩化カルシウムを添加することによりきわめて効果的に高い圧縮強度が得られることがわかった。

2. 試料 実験に用いた自然焼化ボタ (色調による推定焼化温度1000 $^{\circ}$ C前後) は筑豊地方のボタ山から採取したもので、その自然粒度 (50mm以下のもの) は図-1 (a) に示すとおりであった。2mmフルイにとどまるものはジョーグラッシャーで粉砕し、通過試料 (b) と粒度を合わせた上で両者を混合した。その一部を粉末度 (JIS R 5201-1964) が 6000 cm^2/g になるようアトマイザーで粉砕し、微粉焼化ボタ (粒度 図-1 (c)) とした。本実験に用いた試料および文献²⁾に見られる限りの各地の焼化ボタの化学分析値は、表-1 に示すように、ポゾランとしての化学的要求¹⁾をいずれも満たすものである。

3. 実験の方法 ボタの一部を表-3 に示す割合にだけ微粉焼化ボタと置き換えたものに、石灰を10%~30%配合した。このうちe, h, kおよびnの配合試料については、硬化促進のために塩化カルシウムを石灰に対する重量比で、2%, 5%添加した。ほかの配合試料について、ハーバード突固め試験 (5層, 25回) により最適含水比を求めた。供試体 (ϕ 33.3mm, h ϕ 9mm) の作成は、即時脱型による塑性変形を防

表-1 微粉焼化ボタの化学的物理的性質

ポゾランに要求される性質		ASTM C402-58T	実験試料	文献値 (25度)
化学的要求	SiO ₂	最小 70.0%	69.8 %	56.7 ~ 62.5 %
	Al ₂ O ₃		17.1 "	19.3 ~ 29.3 "
	Fe ₂ O ₃		4.9 "	3.0 ~ 5.6 "
	MgO	最大 5.0 "	—	0.6 ~ 1.8 "
	SO ₃	最大 3.0 "	—	0.02 ~ 2.3 "
	(R ₂ O)	—	(7.2) "	—
	I _g loss	最大 10.0%	1.2 "	0.04 ~ 4.6 "
物理的要求	含有水分	最大 3.0 "	—	—
	平均粒径	最大 9.0 μ	3.7 μ	—
	44 μ 未満 ¹⁾ 残量	最大 12%	33.0 %	—

ぐために、先に求めた最適含水比より1.5%だけ低い含水比で行なった。供試体はつきの3つの方法で養生し、所定時間経過後に一軸圧縮強度を調べた。

- a) 常温湿空養生 20°C ± 1°C
3日 ~ 21日 (供試体は常に水滴を保つ程度) (a, c, e ~ d)
- b) 常圧蒸気養生 100°C, 24時間
(d, e, f, h, j, k, l)
- c) オートクレーブ養生 181°C, 8時間
(" ")

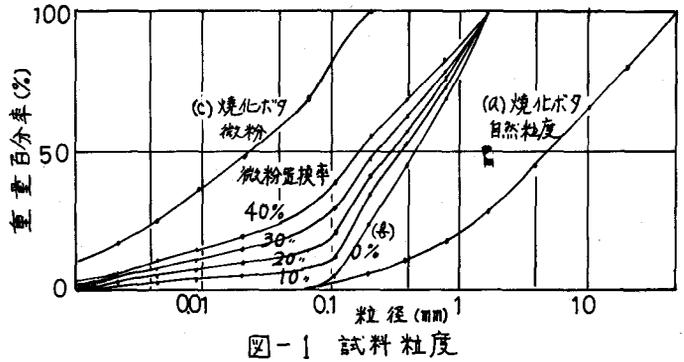


図-1 試料粒度

4. 実験の結果と考察、D 常温養生における枚令と圧縮強度の関係は図-2のとおりであった。枚令21日までのデータについてつきのことがいえる。微粉置換率が高くなると圧縮強度は顕著に増大する。微粉置換率と圧縮強度の関係を示した図-3により最も効果的は石灰と微粉ボクの配合割合を知ることができる。しかし、ポゾラン反応にあずかる石灰と微粉は、ともに強度にとってのマイナス要因になると考えられるから、両者の配合割合はもうろん、終局強度に達し強度が得られた枚令で決定されるべきである。本実験に用いた微粉ボクの粒度は、表-1、図-1に示されるように ASTMの規定に比べてかなり粗いものが多いが、経済性、とも考慮して Graf が推奨する粒度 (0.2mmフルイ通過量 80~100%, 0.06mmフルイ通過量 25~50%)には合致するものである。ポゾランの反応性に大きな影響を与えるといわれる上記の粉末度、および粉末の新しさについても同様の実験を行ない比較検討する必要がある。

つぎに、ポゾラン・石灰系 の強度

表-2 試料の物理的性質

	2mmフルイ通過ボク	微粉ボク	石灰(日石灰)
比重	2.606	2.660	2.280
粉末度		6,170 cm ² /g	8,910 cm ² /g

表-3 試料配合(重量比)

石灰 微粉置換率	10%	20%	30%
0%	a	b	c
10%	d	e	f
20%	g	h	i
30%	j	k	l
40%	m	n	o

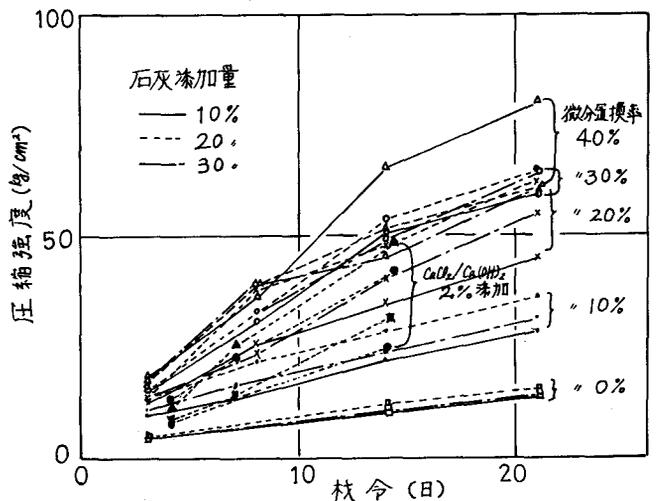


図-2 常温養生における圧縮強度の変化

発現はポルトランドセメントに比べて遅いといわれているので、これを促進する意味で塩化カルシウムを加えてみた。しかし、その結果は予測と全く反対に添加量と不やすほど強度は低下した(図-4)。しかし、補足実験によれば、まわめて微量の(0.5%程度)添加量は強度を高める傾向がわづかではあるが認められたので、多量に混入した場合に強度低下をきたす原因とあわせて検討中である。

2) 常圧蒸気養生の結果について。
 作成直後の供試体を100°Cの蒸気中に置くと供試体内部の水分の急激な蒸発や縮下木の作用でその一部が割れるので、3日間湿空常温養生ののち、蒸気養生を行った。養生と後えた供試体は、圧縮強度試験時の条件と常温養生の場合と揃えるために、24時間湿空中に放置した。数粉ホタ置換率と強度の関係(図-3)は常温養生の場合とほぼ同じ傾向である。一般に、セメントコンクリートの蒸気養生は養生時間の単なる短縮を意味する場が多いが、骨材にポソラ2的作用があれば圧縮強度は温度の影響と敏感に受けるといわれる。本実験での蒸気養生は、前記の常温放置時間を入れて4,320度時であり、常温養生9日間に相当するが、常温養生21日強度に比べてもなお高い圧縮強度を示している。以上のことから、常温養生の長期強度が蒸気養生による強度にまで増加するかわりかはもう少し時間を短ければわからない。つまり、常温養生では強度にとってマイナスの効果となった塩化カルシウムの添加は、蒸気養生においては有効に作用している。石灰20%配合の場合においてみると(図-3, 4)数粉置換率が高いほど効果は大となり、塩化カルシウムの最適量は3~4%であった。

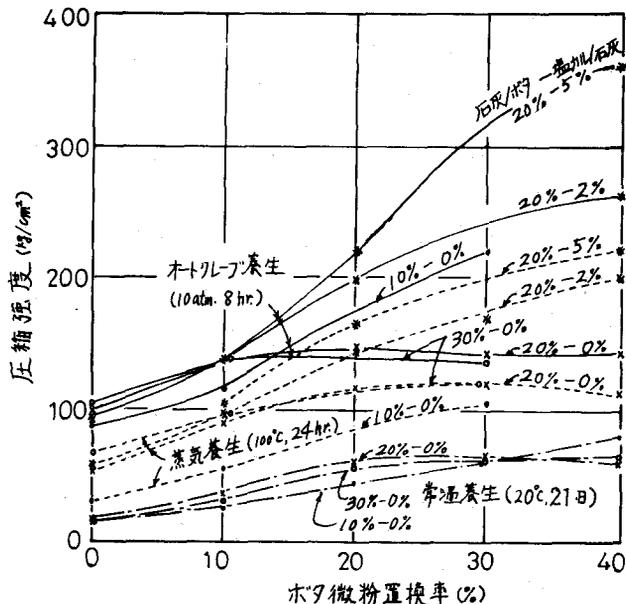


図-3 圧縮強度に及ぼす微粉置換率の影響

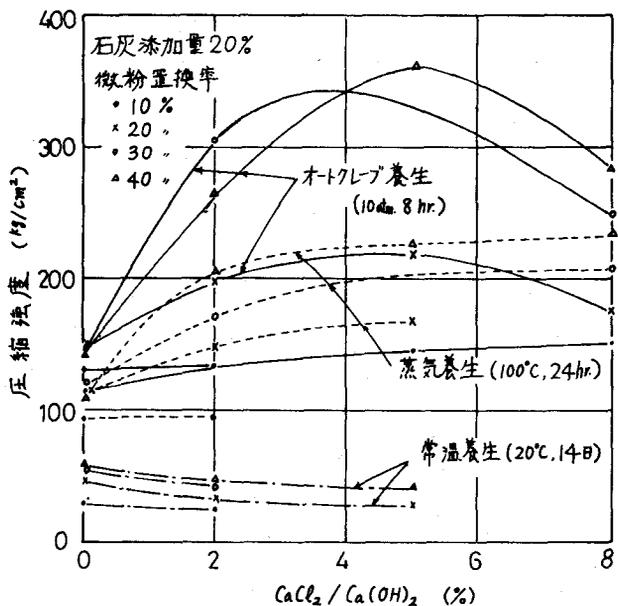


図-4 圧縮強度に及ぼす塩化カルシウム添加量の影響

オートクレーブ養生の条件は、10気圧、8時間とした。昇温および冷却に要した時間はそれぞれ、5時間であった。なお供試体の前養生および後処理は蒸気養生の場合と同じである。オートクレーブ養生ではつぎのような特徴が見られる。塩化カルシウムを加える場合、石灰添加量10%で微粉ホウ星換率増加にもついで急激な強度増加が認められる、石灰が20%および30%配合試料では10%以上の微粉ホウ星を加えても強度増進に参与しない。塩化カルシウムを加えると図-4にみられるように300 kg/cm²以上の圧縮強度が得られ、塩化カルシウム添加量と強度の傾向にあらわなピークが存在する。4) 石灰反応率と圧縮強度の関係。図-5に示す2種類の配合供試体について、養生条件の変化にもついで反応率と強度の関係を探る。石灰反応率の測定はASTM C114

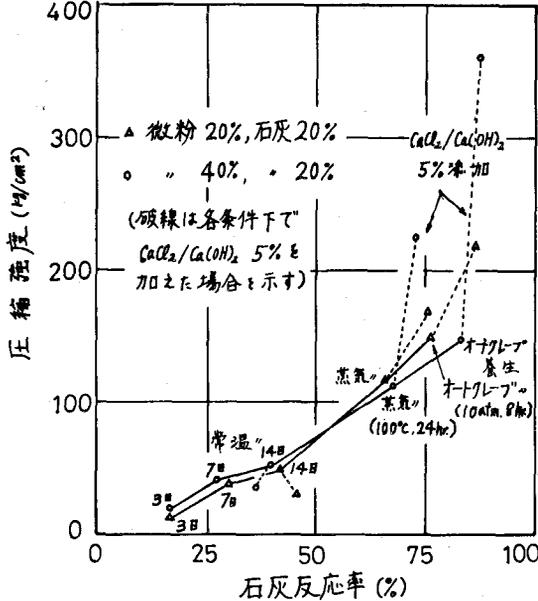


図-5 石灰反応率と圧縮強度の関係

一法に準じて行った。図にみられるように両者の間には一定の関係が認められるが、先に述べたように、常温養生ではCaCl₂がホウ星反応を抑制する傾向にあること、長期養生と蒸気養生はどのように変わるのかについては明らかでない。蒸気養生、オートクレーブ養生において、CaCl₂は強度増加にどう関係するかを探るために、オートクレーブ養生供試体のX線回折を調べた。その結果、CaCl₂と含有量ともにTobermorite (C₂S₂H₂) ガループおよびHydrogarnet (C₃AS₂H₄) の生成が認められた。一方これにCaCl₂が添加された試料では、前者に比べてTobermoriteは明らかに増加し、反対にHydrogarnetは明らかに減少している。以上のことから、遅りに生成すると強度の低下をきたすといわれているHydrogarnetを、CaCl₂が抑えたとも推測されはしない。しかし、CaCl₂-化合物は確認できなかった。これらのことについては今後さらに検討していく。

5. 結論 以上の実験から、塩化ホウ星に微粉化ホウ星を適量混合すれば石灰による安定処理効果は飛躍的に改良されることわかった。また、高温養生によってかなり高い圧縮強度が得られるので、ブロッコ等の建築材料の原料として塩化ホウ星を使用することも可能である。文中で述べた検討事項とともに、養生条件の違いや他の未利用ホウ星についても現在を深めたい。

文献 1) 松田・原; 炭素¹⁴Cをママトロの標識炭素、土木技術年報XXI, 1977. 2) 九州地方建設局・山内豊隆編集; ホウ星利用に関する主要文献, 昭47.12. 3) 上村・白木; 気流コンクリート、共栄社発行, 昭39.3

付記 試料採取にあたって石灰協会(株) 岩手県会館に、日鉄鉱業(株) 飯塚事務所にお世話になりました。また、試料の化学分析を担ったたいたは新資源開発部 本田章技官 ほかの方に本稿をまとめるにあたり多大の御力を仰いだ。同部の方々に深く感謝の意を表します。