

締め固めた石炭灰における反応生成物と強度に関する基礎的研究

A FUNDAMENTAL STUDY ON REACTION PRODUCTS AND STRENGTH OF COMPACTED COAL ASHES

鳥居和之*・川村満紀**・榎場重正***

By Kazuyuki TORII, Mitsunori KAWAMURA and Shigemasa HASABA

The objective of this paper is to reveal the characteristics of reactions and hardening process of the compacted coal ashes for effectively utilizing the coal ashes as a subbase and an embankment material. The effects of chemical compositions of coal ashes used, curing temperature, curing period and the addition of some stabilizers on the mechanical properties of the compacted coal ashes were investigated. Furthermore, the reaction processes and microstructure in the compacted coal ashes were elucidated by SEM observation, X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis and measurement of pore size distribution. From the experimental results, the relations between several engineering properties of the compacted coal ashes and the reaction processes in them were discussed.

1. ま え が き

近年、石炭火力発電所より多量に発生する石炭灰の処理および有効利用技術の開発が重要な課題として取り上げられている。石炭灰は採取場所によりフライアッシュ、シンダーアッシュおよび炉底灰に分類されており、それらの発生比率はそれぞれ70～85%、5%および10～25%程度である。石炭灰の建設材料としての利用については、フライアッシュの一部がセメント原料およびコンクリート用混和材料として活用されているが、それら以外の石炭灰は有効利用があまり検討されておらず、発電所に隣接した灰捨場に廃棄されているのが現状のようである¹⁾。

石炭灰の物理的性状やポズラン材料としての性能を考慮すると、石炭灰は良質な天然土砂の代替材料として路盤および盛土材料への適用が有効であると考えられ、実際にアメリカおよびヨーロッパの諸国では石炭灰の路盤および盛土材料としての利用法がある程度確立されてい

る^{2)～4)}。

締め固めた石炭灰の工学的諸性質は石炭灰の締め固め性状によって大きく変化することが知られており、石炭灰を土質材料として利用する際には締め固め密度や含水比の管理を厳重に行う必要があるとされている^{5),6)}。また、石炭灰を適度な水分が存在する条件下で締め固めた場合には材令の経過に伴いかなり大きな強度発現が得られるという他の土質材料にはみられない特徴が存在することも確かめられている。締め固めた石炭灰の強度発現は石炭灰のポズラン材料としての性能と反応条件により支配されており、締め固め石炭灰の強度発現とその反応過程について調べた H. B. Sutherland⁷⁾ および R. C. Joshi⁸⁾ は石炭灰中に含有されている遊離石灰の量とその含有形態が重要であると指摘している。また、G. J. McCarthy⁹⁾ および本間¹⁰⁾ は石炭灰の硬化過程における硫酸塩の役割についても報告している。しかし、締め固めた石炭灰における反応過程、微視的内部構造と強度発現との関係については必ずしも明確ではないようである。

また、締め固めた石炭灰の強度発現を促進し、耐久性の良好な路盤および盛土として利用するためには、少量の化学安定材を添加して締め固めることが有効であると考えられる。石炭灰の化学組成やポズラン反応性より判断すると、石炭灰を安定処理する際には消石灰（または

* 正会員 工修 金沢大学講師 工学部土木建設工学科
(〒920 金沢市小立野 2-40-20)

** 正会員 工博 金沢大学教授 工学部材料開発研究室
(同上)

*** 正会員 工博 石川工業高等専門学校校長
(〒929-03 石川県河北郡津幡町北中条)

セメント)を単独で添加するよりも消石灰(またはセメント)と石膏を組み合わせる方が処理効果が大きくなる事が予想される。しかし、消石灰(またはセメント)-石膏が添加された締め固め石炭灰における反応過程や反応生成物の特徴についてはこれまであまり検討されてはいないようである。

このような観点より、本研究は、石炭灰(フライアッシュおよび炉底灰)の路盤および盛土材料としての適用性を調べることを目的として、締め固めた石炭灰の強度発現と安定材の添加による処理効果について、石炭灰の物理的・化学的性質と締め固めた石炭灰の反応過程や微視的内部構造の特徴との関係より検討を行った。

2. 実験概要

(1) 使用材料および安定材の混合割合

本研究に使用した石炭灰は石炭専焼火力発電所(T火力, 国内炭使用)より供給されたものであり、石炭灰の化学成分および物理的性状を表-1に示す。石炭灰のX線回折図には、図-1に示すようにガラス相の存在を

表-1 石炭灰の化学成分および物理的性質

| | 7517772A | 7517772B | 7517772C | 炉底灰 | |
|----------|--------------------------------|----------|----------|------|------|
| 化学成分 (%) | lg. Loss | 1.9 | 3.2 | 5.7 | 9.9 |
| | Si ₂ O ₂ | 54.7 | 48.5 | 54.2 | 53.1 |
| | Al ₂ O ₃ | 27.0 | 26.5 | 27.9 | 22.9 |
| | Fe ₂ O ₃ | 6.5 | 6.2 | 6.1 | 6.8 |
| | CaO | 4.4 | 3.9 | 3.7 | 3.9 |
| | MgO | 1.9 | 1.5 | 2.5 | 1.6 |
| | Na ₂ O | 1.7 | 2.2 | 0.2 | 2.1 |
| | K ₂ O | 1.1 | 1.2 | 0.4 | 1.1 |
| | SO ₃ | 0.9 | 0.7 | — | 0.1 |
| 物理的性質 | 比重 | 2.27 | 2.21 | 2.18 | 1.88 |
| | ブレン値(air/g) | 3390 | 3140 | 2980 | — |
| | BET比表面積(m ² /g) | 2.1 | 2.1 | 1.5 | — |
| | 80μmふるい残分(%) | 0.3 | 11.4 | 8.1 | 86.8 |

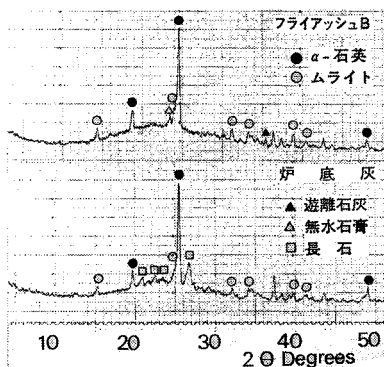


図-1 石炭灰のX線回折図

表-2 石炭灰の水溶性成分

| | 7517772A | 7517772B | 7517772C | 炉底灰 | |
|-------|----------------------|----------|----------|-------|-------|
| 水溶性成分 | CaO mg/g | 0.29 | 0.32 | 0.30 | 0.05 |
| | SO ₃ .. | 0.39 | 0.47 | 0.41 | 0.09 |
| | Na ₂ O .. | 0.09 | 0.09 | 0.07 | 0.01 |
| | K ₂ O .. | 0.01 | 0.01 | 0.003 | 0.002 |
| PH | 12.1 | 12.3 | 12.1 | 8.8 | |

示す halo とともに α-石英およびムライトの結晶性鉱物のシャープなピークが存在しており、これら以外に微量な鉱物としてフライアッシュ中に遊離石灰および無水石膏が、炉底灰中に長石および炭酸カルシウムがそれぞれ含有されているのが認められる。石炭灰の水溶性成分の測定結果を表-2に示す。水溶性成分は石炭灰 10g と蒸留水 100 cc を分液ロート中で 15 分間振とう後の濾過液について原子吸光装置および分光光度計により測定したものである。フライアッシュの水溶性成分としては Ca²⁺ および SO₄²⁻ が主要なものであり、炉底灰の水溶性成分はフライアッシュと比較してかなり少ないのが特徴である。

土質材料として使用した石炭灰は、3種類のフライアッシュ(A(細粉), B(粗粉)およびC(粗粉)), 炉底灰(粒径5mm以下の原粉)およびフライアッシュ-炉底灰混合物(フライアッシュ/炉底灰=1)である。粒径分布に基づく土質分類としては、フライアッシュは74μm以下が80~90%を占めシルトに、炉底灰は74μm以上が90%以上を占め砂に分類される。また、化学安定材として使用した消石灰およびセメントはそれぞれ結葉一級水酸化カルシウム(K社)および普通ポルトランドセメント(N社)であり、石膏は2水塩の排煙脱硫石膏(F火力産)である。化学安定材の添加量は石炭灰の乾燥重量に対して2.5%~10%の範囲であり、消石灰(またはセメント)添加と消石灰(またはセメント)-石膏添加とを比較検討した。

(2) 実験方法

a) 一軸圧縮強度試験

供試体は直径5cm, 高さ10cmの円柱体であり、最適含水比, 最大乾燥密度の条件で静的締め固め(安定処理土試験方法(案), 土質工学会)によって作成した。供試体の養生条件は温度10°Cおよび20°Cにおける密封養生であり, 所定材令において一軸圧縮強度試験(ひずみ速度:1%/min)を実施した。水浸供試体は同様の密封養生(7日および28日間)を行った後に, 温度20°Cの恒温水槽中へ完全に浸漬した。また, 圧縮強度試験時に変形係数(E₅₀)および超音波パルス速度(V_p)も同時に測定した。

b) 細孔径分布の測定

強度試験後の供試体より採取した試料片を凍結乾燥(温度-55°Cで48時間凍結乾燥)した後に, 水銀圧入式ポロシメータ(American Inst. 社製)により細孔径分布を測定した。石炭灰試料の接触角としては130°を採用した。

c) X線回折および示差熱分析

指頭に感じなくなるまで粉砕することによって得られた粉末試料(乾燥方法:真空乾燥)について, グラファ

表一3 石炭灰の締め固め試験結果

| | 最適含水比 (%) | 最大乾燥密度 (g/cm ³) |
|--------------------|-----------|-----------------------------|
| フライアッシュA単味 | 21.5 | 1.422 |
| フライアッシュA-炉底灰 (1:1) | 19.0 | 1.398 |
| フライアッシュB単味 | 22.5 | 1.375 |
| フライアッシュB-炉底灰 (1:1) | 20.1 | 1.331 |
| フライアッシュC単味 | 22.1 | 1.333 |
| フライアッシュC-炉底灰 (3:1) | 20.0 | 1.353 |
| " (1:1) | 22.2 | 1.301 |
| " (1:3) | 21.0 | 1.301 |
| 炉底灰単味 | 31.3 | 1.082 |

イトモノクロメータ付き X 線回折装置 (島津社製, Cu-K α , Ni フィルター, 40 kV-20 mA) および熱天秤付き示差走査熱量測定装置 (理学電機社製, TG-DSC 高温型, 昇温速度: 10 $^{\circ}$ K/min, 標準試料: アルミナ粉末) を使用することによって X 線回折図および DSC-TG 曲線を得た。

d) 走査型電子顕微鏡による観察

石炭灰粒子および締め固めた石炭灰より採取した試料片を室温にて真空乾燥後、炭素および金で蒸着し、走査型電子顕微鏡 (日本電子社製) を使用して石炭灰粒子表面の組織および反応生成物の観察を実施した。

3. 石炭灰の締め固め性状

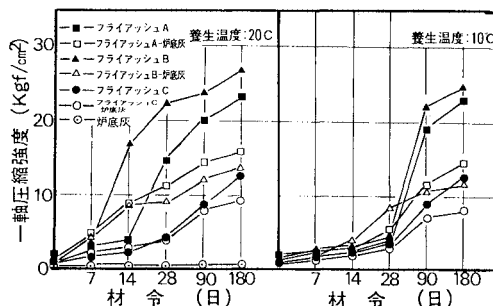
フライアッシュのコンシステンシーは非塑性的であり、球形の粒子形状と比較的均一な粒径分布のためにフライアッシュの締め固め性状は比較的良好であるとされている¹¹⁾。石炭灰の締め固め試験結果を表一3に示す。表一3に示すように、フライアッシュの最大乾燥密度および最適含水比はそれぞれ 1.3~1.4 g/cm³ および 21~23% 程度であり、フライアッシュの種類による締め固め性状の相違は比較的小さい。また、炉底灰を単独で締め固めた場合には粒子破砕が認められるとともに、炉底灰中の細粒分が少ないことから 1.0~1.1 g/cm³ 程度の最大乾燥密度しか得られず、締め固めによる効果が小さい。一方、フライアッシュ-炉底灰混合物では比較的少量のフライアッシュとの混合においても炉底灰単味と比較して顕著な締め固め密度の増大が認められるのが特徴である。

石炭灰は一般の土質材料と比較して最適含水比が小さく、また石炭灰の比重が小さいことから締め固めた石炭灰は軽量であるという利点も有しており、締め固めた石炭灰のこのような性状は軟弱地盤における路盤や盛土材料として適用した場合に有利にはたらくものと考えられる。

4. 締め固めた石炭灰の強度発現性と反応過程

(1) 強度発現性

締め固めた石炭灰の圧縮強度と材令の関係を図一2に

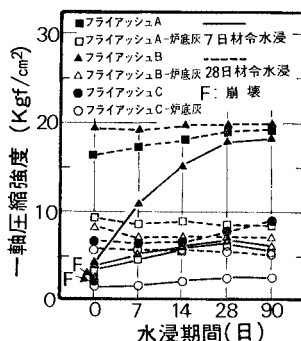


図一2 締め固めた石炭灰の圧縮強度と材令の関係

示す。締め固めたフライアッシュは、締め固めた炉底灰とは異なり材令の経過に伴い徐々に強度が増大する。締め固めたフライアッシュの強度発現性はフライアッシュ自身のポゾラン反応性と水溶性成分の量に支配されることから、フライアッシュの種類によって強度発現の状況が相違する。すなわち、締め固めたフライアッシュ A および B は 90 日材令において 20 kg/cm² 以上の圧縮強度が得られるが、締め固めたフライアッシュ C および締め固めたフライアッシュ-炉底灰混合物は材令に伴う強度増加が比較的小さい。

一方、養生温度は締め固めた石炭灰の強度発現に大きな影響を及ぼし、養生温度が 10 $^{\circ}$ C になると 20 $^{\circ}$ C の場合と比較して強度発現が遅延する傾向にある。養生温度の低下に伴う強度発現の遅延は 28 日材令以前の初期においてかなり顕著であるが、10 $^{\circ}$ C~20 $^{\circ}$ C の養生温度では長期的にみると養生温度にあまり関係がなく、ほぼ一定の強度に達する傾向が認められる。

締め固めた石炭灰の水浸強度と水浸期間の関係を図一3に示す。締め固めた石炭灰の強度発現に及ぼす水浸の影響は、石炭灰の種類、炉底灰混合の有無および水浸時の強度によって大きく相違する。すなわち、7 日材令水浸の場合、締め固めたフライアッシュ A および C は水浸時にスレーキングが生じ、崩壊した。しかし、締め固めたフライアッシュ-炉底灰混合物では水浸時において



図一3 締め固めた石炭灰の水浸強度と水浸期間の関係

スレーキングを示すものではなく、炉底灰との混合により水浸時の安定性が改善されることが明らかになった。一方、28日材令水浸の場合、水浸時に強度低下を示すものではなく、締め固めたフライアッシュでも5 kg/cm²以上の強度発現が得られている場合には水浸による強度低下が生じないことが判明した。また、図-4および5に示すように、締め固めた石炭灰の変形係数およびパルス速度も材令の経過に伴い増大しており、石炭灰の種類や材令にはあまり関係なく、一軸圧縮強度と変形係数、パルス速度との間には比較的よい相関が認められる。

(2) 反応過程と微視的内部構造

a) 水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布の測定

締め固めた石炭灰の細孔径分布を図-6に示す。締め固め粘土の細孔径分布を測定したS. Diamond¹²⁾らの結果と比較して、締め固めたフライアッシュの細孔径分布は均一であり、1~2 μmの細孔径を中心とするシャープな細孔径分布曲線が認められる。石炭灰の種類の影響については、フライアッシュA(細粉)を使用した場合にはフライアッシュB(粗粉)の場合と比較して全細孔量が5~10%程度減少しており、またフライアッシュ-炉底灰混合物では多孔性の炉底灰の影響によりフライ

アッシュ単味と比較して数 μm 程度の粗い細孔が増大しているのが特徴である。さらに、締め固めたフライアッシュでは、反応の進行とともにフライアッシュ粒子同志が固結されるために、細孔径分布は材令の経過に伴い細かい粒径に移行している状況が認められる。

b) X線回折および示差熱分析による反応過程の検討

強度発現が最も顕著である締め固めたフライアッシュBのX線回折図を図-7に示す。締め固めたフライアッシュのX線回折図では、フライアッシュ原粉において存在した遊離石灰および無水石膏の回折ピークは7日材令において消失しており、材令の経過に伴いエトリンガイトの回折ピーク(d=9.7 Å)がしだいに明瞭になるという反応過程が認められる。締め固めたフライアッシュにおけるエトリンガイトの生成過程は図-8に示す示差熱分析においても確認できる。すなわち、締め固めたフライアッシュでは熱分析における重量減少量(TG量)は材令の経過に伴い増大しており、それに対応してDSC曲線におけるエトリンガイトの吸熱ピーク(110°C)も増大しているのが認められる。一般に、フライアッシュコンクリートにおける反応生成物としては

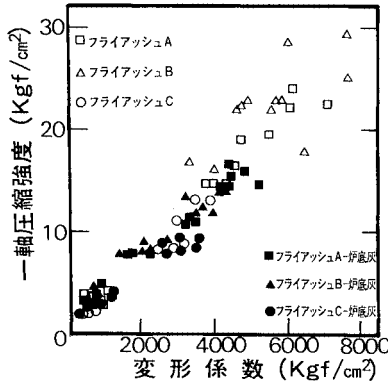


図-4 締め固めた石炭灰の圧縮強度と変形係数の関係

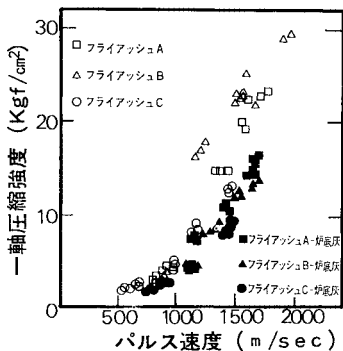


図-5 締め固めた石炭灰の圧縮強度とパルス速度の関係

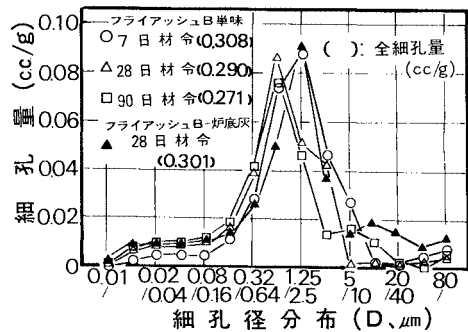


図-6 締め固めた石炭灰の細孔径分布

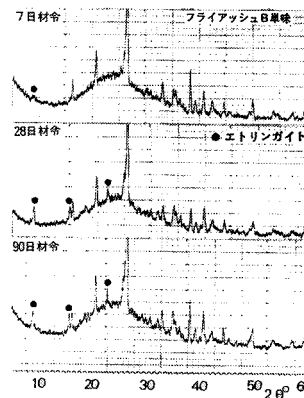


図-7 締め固めたフライアッシュBのX線回折図(養生温度: 20°C)

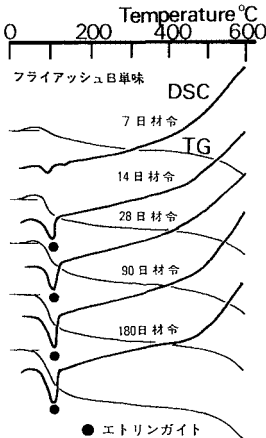


図-8 締め固めたフライアッシュ B の DSC-TG 曲線

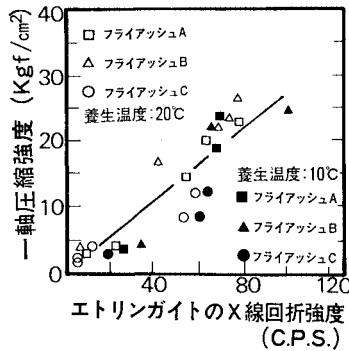


図-9 締め固めたフライアッシュの一軸圧縮強度とエトリンガイトの回折強度の関係

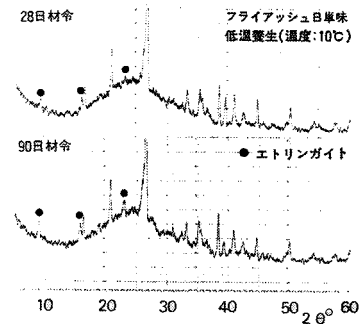


図-10 締め固めたフライアッシュ B の X 線回折図 (養生温度: 10°C)

ケイ酸石灰水和物およびアルミン酸石灰水和物が主要なものとして報告されている¹³⁾。しかし、締め固めたフライアッシュにおいて認められる反応生成物はエトリンガイトであり、図-9 に示すように締め固めたフライアッシュの一軸圧縮強度はフライアッシュの種類および材令に無関係に X 線回折におけるエトリンガイトの回折強度 ($d=9.7 \text{ \AA}$) にはほぼ比例している。したがって、締め固めたフライアッシュにおける強度発現状況の相違はエトリンガイトの生成過程とその生成量により説明が可能である。しかし、締め固めたフライアッシュにおけるケイ酸石灰水和物の生成の有無を X 線回折および示差熱分析によって検出することはきわめて困難であるので、締め固めたフライアッシュの強度発現に果たすケイ酸石灰水和物の役割は必ずしも明確ではない。また、養生温度が 10°C に低下した場合の反応過程については、図-10 に示すようにエトリンガイトの生成反応が抑制されているのが特徴として認められる。

以上の結果より、締め固めたフライアッシュでは、材令の経過に伴いエトリンガイトの生成反応が進行しており、フライアッシュ中に含有されている遊離石灰および無水石膏の量が締め固めたフライアッシュの強度発現に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。

c) SEM による表面組織の観察

締め固めたフライアッシュにおける粒子表面の SEM 像を写真-1 に示す。締め固めたフライアッシュの粒子表面に生成する反応生成物はいずれも微細なものであり、28 日材令におけるフライアッシュの粒子表面には C-S-H ゲルの網目状の反応生成物も観察される。強度発現の大きな締め固めたフライアッシュ A および B では、材令の経過に伴い粒子表面に微細な反応生成物が多数析出しており、これらの反応生成物によってフライ

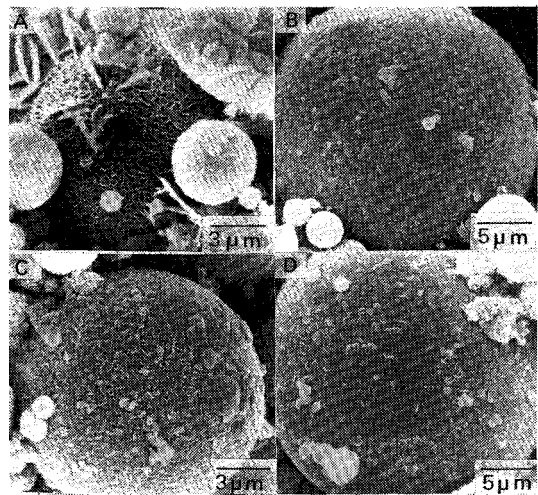


写真-1 締め固めたフライアッシュの粒子表面の SEM 像
〔A: フライアッシュ A, 28 日材令, B: フライアッシュ B, 7 日材令〕
〔C: フライアッシュ B, 28 日材令, D: フライアッシュ C, 28 日材令〕

アッシュ粒子同志が結合されている様子が認められる (写真-1, A, B および C)。一方、強度発現の小さな締め固めたフライアッシュ C では、28 日材令においても粒子表面に反応の形跡があまり認められない (写真-1, D)。

5. 安定材を添加した締め固めた石炭灰の強度特性と反応過程

(1) 安定材を添加した締め固めた石炭灰の強度特性

消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めた石炭灰の圧縮強度と材令の関係を図-11 に示す。消石灰を添加した締め固めたフライアッシュ C では、14 日材令以後において消石灰添加量に比例して強度が増加してお

り、比較的少量の消石灰添加によりフライアッシュの反応が有効に促進されている様子が認められる。また、石膏のみによるフライアッシュの安定処理効果はかなり小さく、石膏を10%添加した場合の強度発現は無添加の場合と比較して多少上回る程度である。一方、消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュCでは、材令の経過に伴う強度発現が非常に顕著であり、同一添加量の消石灰のみのものと比較すると長期においては約2倍の圧縮強度が得られている。消石灰/石膏比がフライアッシュの強度発現に及ぼす影響については、添加量10%の場合には消石灰/石膏=3のものは初期強度が大きく、消石灰/石膏=1のものは長期にわたる強度発現が顕著であるという特徴が認められる。また、消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュC-炉底灰混合物(フライアッシュ/炉底灰=1)の強度発現は、初期においてはフライアッシュC単味の場合と比較して大きい、長期においては両者の差があまり認められない。

セメントおよびセメント-石膏を添加した締め固めた石炭灰の圧縮強度と材令の関係を図-12に示す。セメントを添加した締め固めフライアッシュCでは、消石灰添加の場合と比較して早期の段階より強度が発現してお

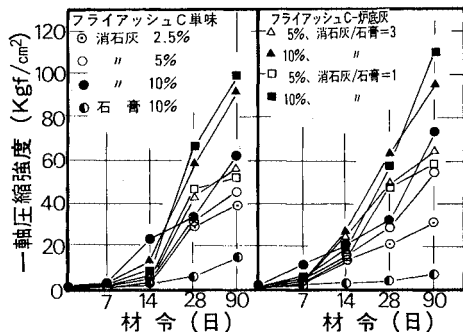


図-11 消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めた石炭灰の圧縮強度と材令の関係

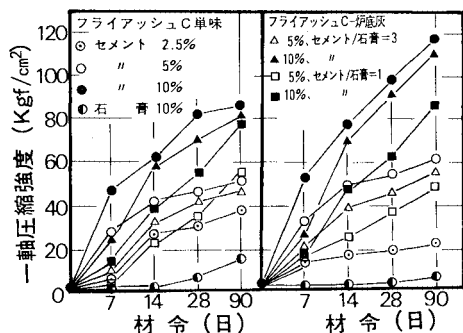


図-12 セメントおよびセメント-石膏を添加した締め固めた石炭灰の圧縮強度と材令の関係

り、特に締め固めフライアッシュC-炉底灰混合物(フライアッシュ/炉底灰=1)の強度発現はフライアッシュC単味の場合と比較してかなり顕著である。締め固めたフライアッシュC-炉底灰混合物では比較的大きな炉底灰粒子が粒子構造の骨格を形成する役割を果たしており、連続的な粒子構造が形成されることによりセメントの水和反応生成物による粒子間の結合性が増大するものと推察される。また、セメント-石膏を添加した締め固めたフライアッシュCでは、消石灰-石膏添加の場合と比較して石膏との組合せによる圧縮強度の改善効果が小さいようであるが、同一のセメント添加量における石膏添加の影響について比較した場合(たとえば、セメント5%とセメント-石膏10%(セメント/石膏=1)との比較)には石膏の添加によって長期における強度がかなり増大しているのが認められる。

(2) 安定材を添加した締め固めた石炭灰の反応過程と微視的内部構造

a) 水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布の測定

安定材を添加した締め固めたフライアッシュC(安定材添加量:10%)の28日材令における細孔径分布を図-13に示す。消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュCにおける細孔量の減少は消石灰/石膏=3よりも消石灰/石膏=1において特に顕著であり、消石灰/石膏=1のものは消石灰単味と比較して1 μ m以上の粗い細孔が大きく減少し、0.1~0.5 μ mの細孔が増大しているのが認められる。このような細孔径分布の特徴は強度発現の状況ともよく一致しており、消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュでは消石灰添加の場合と比較して間隙の少ない密実な粒子構造が形成されているのが確認された。一方、セメントを添加した締め

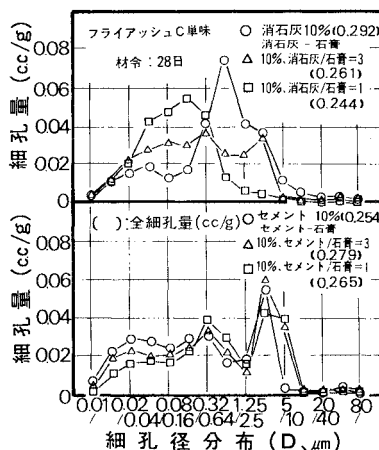


図-13 消石灰(またはセメント)-石膏を添加した締め固めたフライアッシュCの細孔径分布

固めフライアッシュCの全細孔量は同一添加量の消石灰添加のものと比較して20%程度減少しているのが特徴である。また、セメント-石膏を添加したものはセメント単味と比較して5~10 μ mの粗い細孔が存在している。

b) X線回折および示差熱分析による反応過程の検討

消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュCのX線回折図を図-14, 15および16に示す。消石灰を10%添加した締め固めフライアッシュCでは、消石灰の回折ピークは材令の経過に伴い減少しており、14日材令以後にエトリンガイトの回折ピークがしだいに明瞭となる。また、28日材令以後の長期では

エトリンガイトとともにアルミン酸石灰水和物の一種である $C_4AC_0.5H_{12}$ ($d=8.2\text{\AA}$) および加水ゲーレンイト水和物である C_2ASH_8 ($d=12.5\text{\AA}$) の回折ピークが認められるのが特徴である¹⁴⁾。一方、消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュCでは、エトリンガイトの生成反応が開始される時期は消石灰添加の場合と同様に14日材令以後であるが、14日材令以後においてエトリンガイトの生成反応が急速に進行しており、消石灰/石膏=1のものは消石灰/石膏=3のものと比較してエトリンガイトの回折ピークの増大がかなり顕著である。

消石灰-石膏-フライアッシュ間のサスペンション溶液およびペースト試料における反応過程をそれぞれ検討した爾見¹⁵⁾ および大門¹⁶⁾は、石灰および石膏が共存する

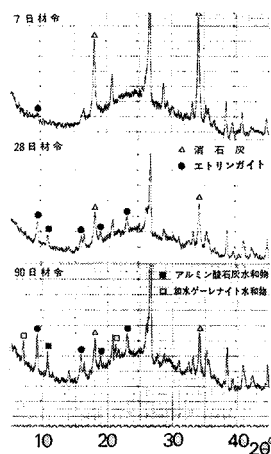


図-14 締め固めフライアッシュCのX線回折図(消石灰10%添加)

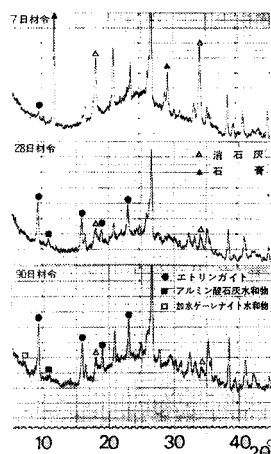


図-15 締め固めフライアッシュCのX線回折図(消石灰-石膏10%(消石灰/石膏=3))

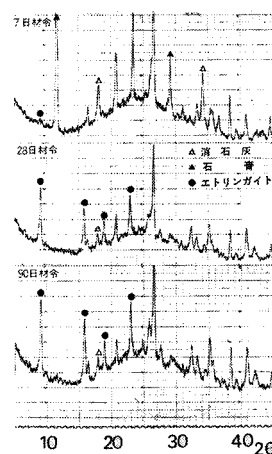


図-16 締め固めフライアッシュCのX線回折図(消石灰-石膏10%(消石灰/石膏=1))

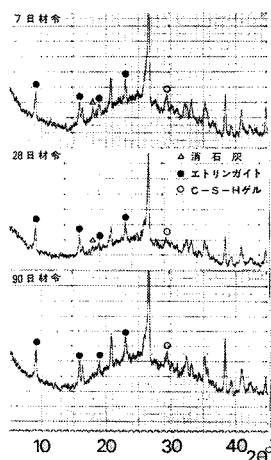


図-17 締め固めフライアッシュCのX線回折図(セメント10%添加)

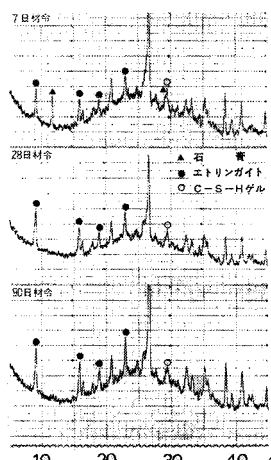


図-18 締め固めフライアッシュCのX線回折図(セメント-石膏10%(セメント/石膏=3))

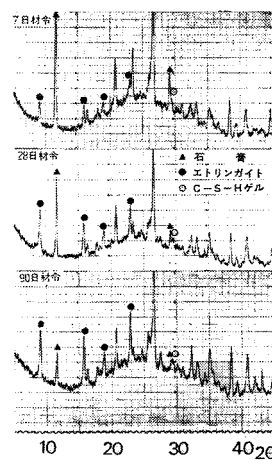


図-19 締め固めフライアッシュCのX線回折図(セメント-石膏10%(セメント/石膏=1))

場合におけるフライアッシュの反応過程においてはガラス相中のアルミナ成分の反応がまず先行し、石灰および石膏が存在することにより、フライアッシュにおけるエトリンガイト生成反応が促進されることを指摘している。本研究の結果より、締め固めたフライアッシュでも、石灰および石膏が十分に存在する間はエトリンガイトの生成反応が優先的に進行しており、エトリンガイトの生成反応がある程度終了した以後におけるフライアッシュ中のシリカ、アルミナと残存した石灰との量的関係によりケイ酸石灰水和物、アルミン酸石灰水和物および加水ゲーレナイト水和物などのポズラン反応生成物の消長がみられるものと推察される。

セメントおよびセメント-石膏を添加した締め固めフライアッシュ C の X 線回折図を図-17, 18 および 19 に示す。セメントを 10% 添加した締め固めフライアッシュ C では、7 日材令より比較的大きなエトリンガイトの回折ピークが認められるが、長期にわたるエトリンガイトの回折ピークの増大はあまり明確ではない。また、セメントを添加した場合には比較的初期の段階より C-S-H ゲル ($d=3.04 \text{ \AA}$) の回折ピークも認められる。一方、セメント-石膏を添加した締め固めフライアッシュ C では、セメント単味と比較して大きなエトリンガイトの回折ピークを示している。しかし、セメント/石膏=1 の場合には長期においても石膏の回折ピークが残存しており、消石灰-石膏添加と比較してエトリンガイトの回折ピークも小さいことから、セメント-石膏添加の場合のエトリンガイトの生成反応は消石灰-石膏添加の場合ほど活発でない。

X 線回折において認められた安定材を添加した締め固めフライアッシュの反応過程は同時に行った示差熱分

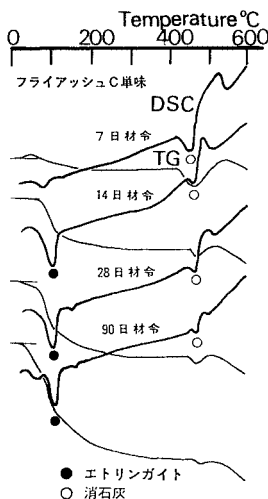


図-20 締め固めフライアッシュ C の DSC-TG 曲線 (消石灰 10% 添加)

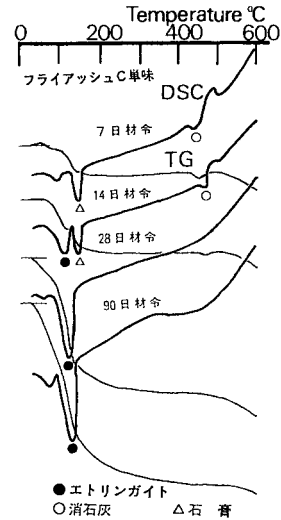


図-21 締め固めフライアッシュ C の DSC-TG 曲線 (消石灰-石膏 10% (消石灰/石膏=1))

析についても同様に確認できる。すなわち、消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュ C では、図-20 および 21 に示すように消石灰 (460°C) および石膏 (140°C) の吸熱ピークは材令の経過に伴い減少しており、それに対応して 14 日材令以後にエトリンガイト (110°C) の吸熱ピークが顕著に増大しているのが認められる。

安定材を添加した締め固めフライアッシュ C の一軸圧縮強度とエトリンガイトの回折ピーク強度の関係を図-22 に示す。消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュではエトリンガイトの回折ピーク強度 ($d=9.7 \text{ \AA}$) に比例して圧縮強度が増大しているのに対して、セメントおよびセメント-石膏を添加した締め固めフライアッシュではエトリンガイトの回折強度と圧縮強度との関係があまり明確ではない。このことは、消石灰および消石灰-石膏添加の場合にはエトリンガイトの生成量が圧縮強度に及ぼす影響が支配的であり、セ

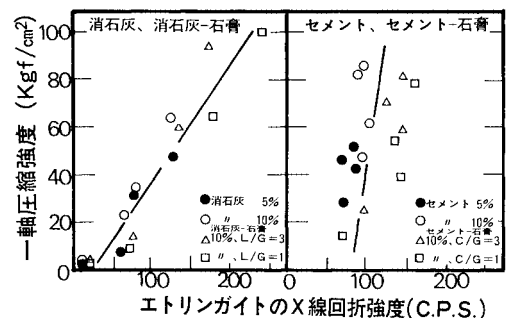


図-22 安定材を添加した締め固めフライアッシュ C の一軸圧縮強度とエトリンガイトの回折強度の関係

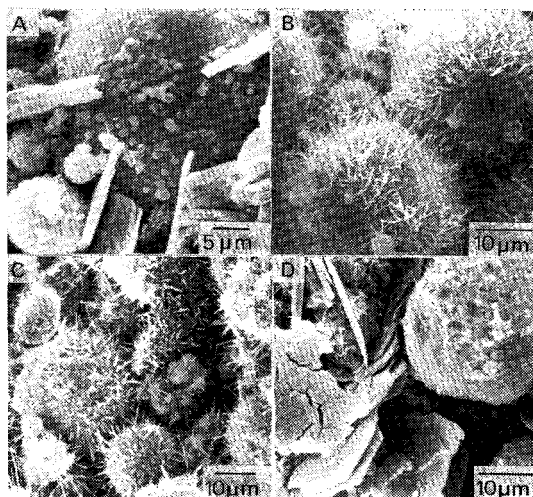


写真-2 消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュCのSEM像

{ A: 消石灰10%添加, 28日材令, B: 消石灰-石膏10% (消石灰/石膏=1), 28日材令, C: 消石灰-石膏10% (消石灰/石膏=3), 90日材令, D: 消石灰-石膏10% (消石灰/石膏=3), 90日材令 }

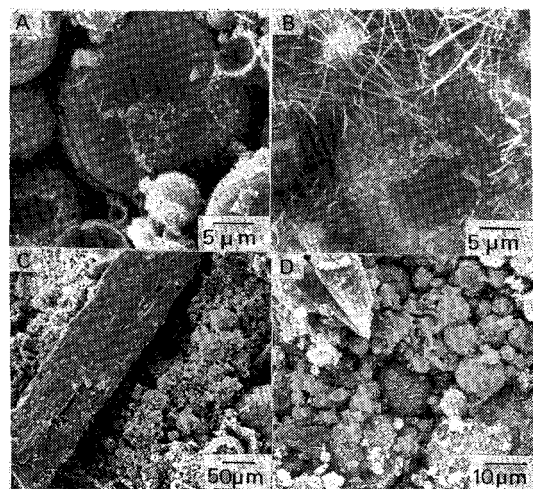


写真-3 セメントおよびセメント-石膏を添加した締め固めフライアッシュCのSEM像

{ A: セメント10%添加, 28日材令, B: セメント10%添加, 28日材令
C: セメント-石膏10% (セメント/石膏=1), 28日材令, D: セメント-石膏10% (セメント/石膏=1), 28日材令 }

メントおよびセメント-石膏添加の場合にはエトリンガイトの強度への寄与はきわめて小さいことを示している。

c) SEMによる反応生成物と粒子構造の観察

消石灰および消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュCのSEM像を写真-2に示す。消石灰を10%添加した締め固めフライアッシュでは、粒子表面に生成したエトリンガイトは微細な結晶であり、28日材

令以後においてはフライアッシュ粒子間の空隙部分にX線回折により同定されたアルミン酸石灰水和物の板状結晶が生成しているのが認められる(写真-2, A)。一方、消石灰-石膏を添加した締め固めフライアッシュでは、フライアッシュ粒子表面のガラス相の溶解が始まる14日材令から28日材令にかけてエトリンガイトの生成反応が急速に進行しており、消石灰/石膏=1のものは粒子表面より成長したエトリンガイトの針状結晶が複雑に絡み合っ緻密な内部組織が形成されている様子が観察される(写真-2, B)。また、消石灰/石膏=3のものには長期材令においてエトリンガイトの針状結晶とともにアルミン酸石灰水和物の板状結晶が共存しているのが認められる(写真-2, C, D)。

セメントおよびセメント-石膏を添加した締め固めフライアッシュCのSEM像を写真-3に示す。セメントを10%添加した締め固めフライアッシュでは、粒子表面が反応生成物より成る緻密な外皮で覆われており、粒子間の空隙には比較的よく発達したエトリンガイトの針状結晶が生成しているのが認められる(写真-3, A, B)。一方、セメント-石膏を添加した締め固めフライアッシュでは、28日材令においても大きな石膏粒子が残存しているとともに消石灰-石膏添加の場合と比較してエトリンガイトの生成量が少なく、またその結晶成長の度も小さいのが観察される(写真-3, C, D)。

6. 結 論

石炭灰の建設材料としての有効利用に関しては、石炭灰の化学組成、物理的性状およびポゾラン材料としての性能などを考慮して適切な用途を選択することが重要であると考えられる。石炭灰を路盤および盛土における土質材料へ適用した場合には、セメント原料やコンクリート用混和材料におけるような厳しい適用条件および品質管理は必要ではなく、有効利用があまり検討されていない低品質フライアッシュや炉底灰のような石炭灰でも道路用材料としては有効に活用できることが明らかになった。

本研究において得られた主要な結果をまとめると次のようである。

(1) 石炭灰中に含有される微量な鉱物としては、フライアッシュ中に遊離石灰および無水石膏が、炉底灰中に長石および炭酸カルシウムがそれぞれ認められる。

(2) 石炭灰の土質材料としての利用において、フライアッシュと炉底灰を混合することにより締め固め性状が改善される。

(3) 締め固めたフライアッシュの強度発現はフライアッシュ中に含有されている遊離石灰および無水石膏に起因するものであり、これらの水溶性成分が間隙水中に

溶出する過程でフライアッシュの粒子表面においてエトリンガイトの生成反応が進行する。

(4) 養生温度が20℃から10℃に低下すると締め固めたフライアッシュの強度発現は遅延するが、10℃～20℃の養生温度では養生温度にはあまり関係なく長期的にみるとほぼ一定の強度に達する傾向にある。また、強度発現が十分でない締め固めたフライアッシュを水浸させると強度が低下するが、締め固めたフライアッシュ-炉底灰混合物は締め固めたフライアッシュと比較して水浸時における安定性が大きい。

(5) 石炭灰の安定処理の効果は消石灰-石膏の組合せにおいて最も大きく、石炭灰は比較的少量の安定材の添加により大きな強度発現が期待できる。

(6) 安定材を添加した締め固めた石炭灰の強度発現は、エトリンガイト、ケイ酸石灰水和物およびアルミン酸石灰水和物の生成量および生成状況の相違により説明が可能であり、大きな強度発現を示す締め固めた石炭灰では反応生成物によって石炭灰粒子が固結され、間隙の少ない密実な粒子構造が形成されている。

謝 辞：本研究における実験の遂行に協力していただいた元金沢大学院生 谷口公一氏（現・間組 K.K）および元金沢大学院生 近堂繁和氏（現・前田建設 K.K）に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 玉 貴 滋：石炭灰処理システムと有効利用技術、フジテクノシステム、1981。
- 2) Diamond, S. : The Utilization of Fly Ash, Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 4, pp. 455-462, 1984.
- 3) Federal Highway Administration Offices of Research and Development : Utilization of Ash in Stabilized Base Construction, 3rd Int. Ash Utilization Symposium, pp. 180-196, 1974.
- 4) Scott, R.B. et al. : Utilization of Fly Ash and Coal Mine Refuse as Road Base Material, Proc. of the 33rd Industrial Waste Conf., pp. 944-949, 1978.
- 5) 三木五三郎：石炭灰による土地造成の問題点, 材料, Vol. 9, No. 205, pp. 64-68, 1970.
- 6) 山本康博・田中栄喜知・大木隆三：石炭灰の物理的工学的性質について, 電力土木, No. 183, pp. 41-48, 1983.
- 7) Sutherland, H.B. et al. : Engineering and Related Properties of Pulverized Fuel Ash, Journal of the Institute of Highway Engineers, Vol. 5, No. 6, pp. 19-27, 1968.
- 8) Joshi, R.C. and Ward, M.A. : Cementitious Fly Ashes-Structural and Hydration Mechanisms, 7th Int. Congress on Chemistry of Cement, Vol. 3, pp. 78-83, 1980.
- 9) Mccarthy, G.L. et al. : Mineralogy of Western Fly Ash, Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 4, pp. 471-478, 1984.
- 10) 本間 昶・谷口一昭：フライアッシュの水溶性成分が凝集団結性に及ぼす影響, セメント・コンクリート, No. 240, pp. 19-23, 1963.
- 11) Digioia, A. M. and Nuzzo, W. L. : Fly Ash as Structural Fill, Journal of A. S. C. E., Vol. 98, pp. 77-98, 1972.
- 12) Diamond, S. : Microstructure and Pore Structure of Impact-Compacted Clays, Clays and Clay Minerals, Vol. 19, pp. 239-249, 1971.
- 13) 国分正胤：フライアッシュおよびフライアッシュセメント, セメント・コンクリート, No. 267, pp. 2-18, 1969.
- 14) Takemoto, K. and Uchikawa, H. : Hydration des Ciments Pouzzolaniques, 7th Int. Congress on Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 1-29, 1980.
- 15) 爾見重治：フライアッシュのボズラン反応について, セメント技術年報, No. 10, pp. 221-227, 1956.
- 16) 大門正機・山口 修・大沢栄也：フライアッシュのせっこう存在下での水和反応, セメント技術年報, No. 36, pp. 65-68, 1982.

(1985. 7. 29・受付)