論文　高温履歴を受けた加圧流動床灰混入コンクリートの強度発現性

中下　明文*1・近藤　慎也*2・田中　雅章*2・佐藤　良一*3

要旨：本研究は加圧流動床灰の有効利用を図ることを目的として，初期材齢において高温履歴を受けた加圧流動床灰混入コンクリートの強度発現性について実験的に検討を行なうとともに細孔構造および水和生成物についても検討を行なった。その結果，加圧流動床灰混入コンクリートは高温養生により初期材齢における強度発現の改善を図ることが可能であると同時に低水結合材比の加圧流動床灰混入コンクリートは高温養生により無置換のコンクリートと同等の強度発現性状を示すことが明らかになった。

キーワード：加圧流動床灰，混和材料，コンクリート，高温履歴，強度発現性，細孔構造

1.　はじめに

加圧流動床方式の石炭火力発電所は発電効率の向上と環境負荷低減を目的に開発された火力発電所である。この方式の発電所は脱硫のため石灰石微粉末を混和して燃焼させることが特徴であることから，排出される加圧流動床灰（以下，PFBC 灰）はフライアッシュ（以下，FA）に比べ CaO および SO_3 が多く，SiO_2 が少ない特徴を有し，現在の FA の JIS 規格を満足していない。このため，その多くは廃棄物として処分されており，PFBC 灰の有効利用技術の開発は重要な課題となっている。

この PFBC 灰をコンクリート混和材料として有効利用するためには構造材料における必須条件である強度発現性状を明らかにする必要性があり，PFBC 灰のコンクリート強度発現に対する効果は初期養生温度に影響されると考えられる。PFBC 灰を効率的かつ大量に使用する観点からマスコンクリート等の実構造部材に使用することが考えられるがその際に，想定される初期材齢で高温履歴を受ける場合の強度発現性についての検討は未だ不十分である。

そこで，本研究では初期材齢に高温履歴を受けた PFBC 灰混入コンクリートの強度発現性状を明らかにすることを目的に初期養生温度，水結合材比，PFBC 灰置換率をパラメータとして実験的に検討を行なうとともに細孔構造および水和生成物についても検討を行った。

2.　実験概要

2.1　使用材料

使用材料及びその物理的性質，化学的性質をそれぞれ**表－１，表－２**および**表－３**に示す。

2.2　コンクリートの配合

コンクリートの配合を**表－４**示す。水結合材比（W/B）は 45%および 30%の２水準とし，PFBC 灰の混入率はセメントの量に対し，内割とした。

また，単位水量および単位粗骨材量はそれぞれ，165kg/m^3 および 989kg/m^3 の一定とした。スランプおよび空気量の管理値は**表－５**に示すとおりとした。

2.3　養生方法

供試体は打込後，湿潤養生を行なった。水結合材比 30%，45%について，それぞれ，材齢 0.5 日および 0.63 日で脱枠し，アルミ箔粘着テープを用いて供試体をシールした。その後，**図－１**に示す方法で養生を行った。各配合と初期養生温度条件の関係を**表－６**に示す。

*1 中国電力㈱　技術研究センター　土木・構築担当副長　工修　(正会員)
*2 広島大学大学院工学研究科　社会環境システム専攻　(正会員)
*3 広島大学教授　大学院工学研究科　社会環境システム専攻　工博(正会員)

表－１　使用材料

使用材料	種　類	物理的性質又は組成
セメント(C)	普通ポルトランドセメント(OPC)	表－２，表－３に示す
細骨材(S)	栃木県鬼怒川産川砂	比重 2.60，吸水率 1.78%，粗粒率 2.78
粗骨材(G)	山口県産砕石	比重 2.62，吸水率 0.88%，粗粒率 6.81，最大寸法 20mm
PFBC 灰	原粉（ワンボ炭）	表－２，表－３に示す
混和剤	AE 剤	高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と非陰イオン界面活性剤
	高性能 AE 減水剤(SP)	ポリカルボン酸エーテル系と分子内架橋ポリマーの複合体

表－２　使用材料の物理的性質

種類	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	MB 吸着量 (mg/g)	強熱減量 (%)	フロー値比 (%)
OPC	3.16	3380	－	2.00	－
PFBC 灰	2.61	4580	0.42	5.90	84

表－３　使用材料の化学的性質

種類	化学成分（%）							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
OPC	20.65	5.15	2.96	64.63	1.03	1.93	0.30	0.36
PFBC 灰	42.40	12.60	3.96	24.10	1.21	5.71	0.49	0.68

表－４　コンクリートの配合

配合名	水結合材比(W/B) (%)	細骨材率 (s/a) (%)	置換率 (%)	単位量（ｋｇ／m^3）					添加量（B×%）	
				水 W	セメント C	PFBC 灰	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤 ＳＰ	混和剤 ＡＥ
30-P0	30	42.4	0	165	550	0	707	989	0.85	－
30-P30		41.4	30		385	165	679		1.15	－
45-P0	45	45.2	0		367	0	792		0.50	－
45-P30		44.6	30		257	110	773		0.75	0.002
45-P50		44.2	50		184	184	760		0.95	0.006

注）Ｂ＝Ｃ＋ＰＦＢＣ

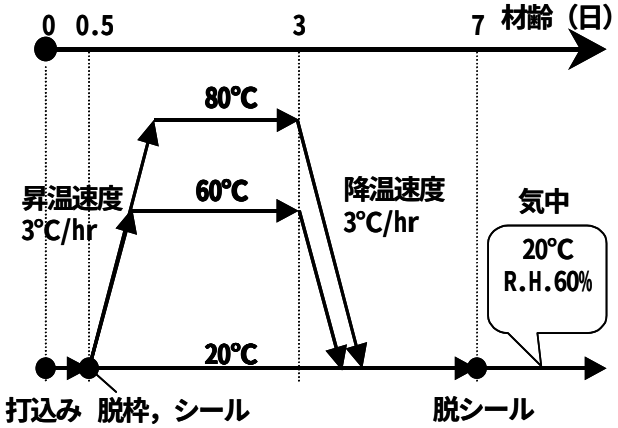
表－５　目標スランプおよび空気量

Ｗ／Ｂ	３０％	４５％
ｽﾗﾝﾌﾟ(㎝)	20.0±1.5	15.0±2.5
空気量(%)	2.0±1.0	4.5±1.5

表－６　各配合と初期養生温度条件

配合名	20℃	60℃	80℃
30-P0	○	○	○
30-P30	○	○	○
45-P0	○	○	○
45-P30	○	○	○
45-P50	○	○	—

○；作成供試体



図－１　養生方法模式図

60℃及び 80℃の高温養生する場合は，昇温速度を 3℃/hr で所定の養生温度まで昇温させ，材齢 3 日まで恒温養生をし，それ以降は昇温時と同一の速度で温度を降下させ，材齢７日以降は脱シールして温度：20±３℃，湿度：60±5%の環境条件で気中養生を行なった。この昇温パターンはマスコンクリートを想定したもので，大断面の柱を模擬した試験体の実験結果 [1)]を参考にしたものである。

2.4　実験項目と実験方法

圧縮強度は JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」により実施した。

細孔径分布は圧縮強度試験直後の供試体のモルタル部分を採取し，アセトンにより水和反応を停止させた後に水銀圧入法により測定した。

水和生成物の測定はコンクリートと同一の水結合材比及び灰置換率のセメントペースト供試体を用い，供試体はコンクリートと同一の条件（**図－１**）で養生を行なった。以上の条件で作成した供試体を用いて示差熱分析（TG-DTA）により水酸化カルシウムを定量し，ＸＲＤ分析（粉末法）により水和生成物を分析した。

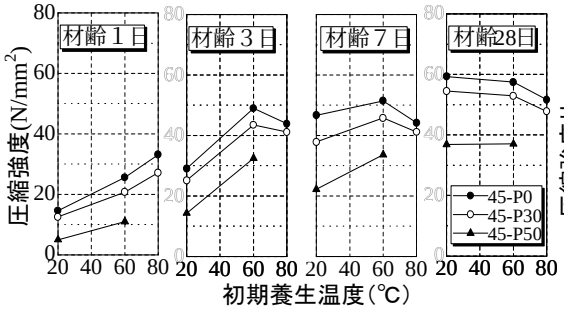
3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

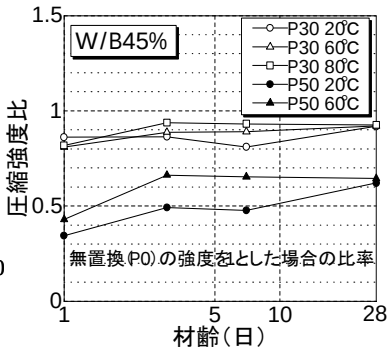
図－２に各材齢毎の水結合材比 45%，PFBC 灰置換率（0%，30%，50%）の各供試体に対する初期養生温度と圧縮強度の関係を示す。**図－３**には無置換のコンクリートの圧縮強度に対する灰置換コンクリートの各材齢毎の圧縮強度比（以下，強度比）も併せて示す。

これらの図から水結合材比 45%の場合，灰置換に伴い各材齢とも強度は低下し，P30 では 0.9 前後，P50 では 0.5 前後の強度比となっている。一方，初期養生温度の上昇に伴う強度発現状況は無置換（P0）と灰置換ともに以下のような傾向を示す。材齢１日では養生温度の上昇に伴い強度が大きくなるが材齢３日以降，養生温度が 80℃になると 60℃養生に比べ強度が低下し，さらに材齢 28 日になると 20℃養生の強度よりも低下している。各材齢における強度増進に着目すると**図－２**に示すとおり，初期養生温度 60℃の場合，圧縮強度の経時変化は無置換と灰置換ともに高温養生により材齢３日での強度増進が最も大きく，20℃の場合に比べて，材齢１日では平均 10N/mm^2，材齢３日では平均 20N/mm^2 程度大きくなっている。P30，P50 の場合，60℃の高温養生になると 20℃の場合に比べ，材齢１日，３日の強度が２倍以上伸びていることがわかり，セメントに対し PFBC 灰を 50%置換しても，高温養生することにより初期材齢における強度発現の改善を図ることが可能であることを示している。

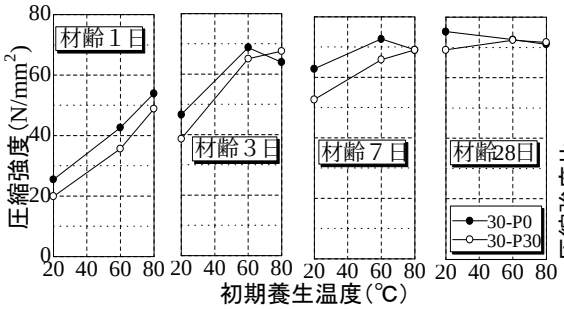
各材齢毎の水結合材比 30%，PFBC 灰置換率（0%，30%）の各供試体に対する初期養生温度と圧縮強度の関係を**図－４**に材齢と強度比の関係を**図－５**に示す。**図－４**から水結合材比 30%の場合，無置換のコンクリートは水結合材比 45%と同様な強度発現傾向を示すが灰置換コンクリートは 80℃の高温養生による材齢３日以降の強度低下がみられず材齢 28 日では無置換と同等以



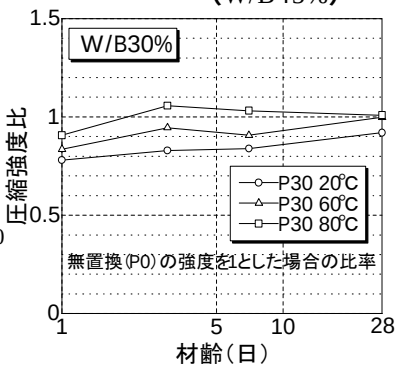
図－２　各材齢毎の初期養生温度と圧縮強度の関係（W/B45%）



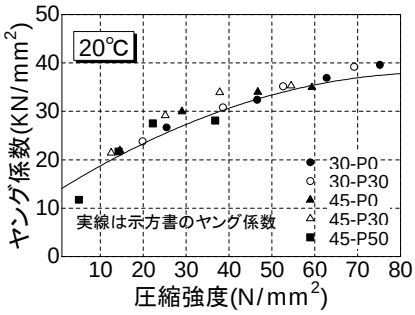
図－３　強度比と材齢の関係（W/B45%）



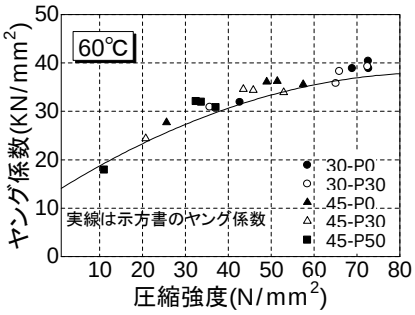
図－４　各材齢毎の初期養生温度と圧縮強度の関係（W/B30%）



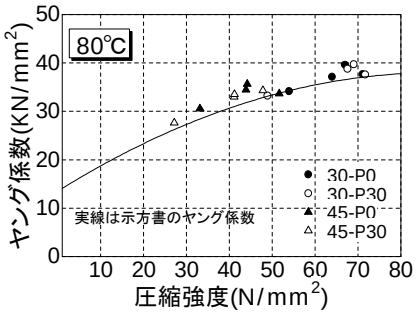
図－５　強度比と材齢の関係（W/B30%）



図－６　圧縮強度とヤング係数の関係(20℃)



図－７　圧縮強度とヤング係数の関係(60℃)



図－８　圧縮強度とヤング係数の関係(80℃)

上の強度発現性を示しており，この傾向は**図－５**の強度比からも確認できる。

以上の材齢３日における強度発現性状の差異については，3.3 細孔構造と 3.4 水和生成物の観点から考察を加える。

3.2　ヤング係数

図－６，７，８に各初期養生温度毎の圧縮強度とヤング係数の関係を示す。図中には土木学会編「コンクリート標準示方書(2002 年制定)」に記載された普通コンクリートのヤング係数も併記した。

養生温度が 20℃の場合，他の養生温度に比べ，同一強度に対するヤング係数の変動が最大で 6kN/mm² 程度と比較的大きいが，養生温度が高くなると，同一強度に対するヤング係数のバラツキが小さく，水結合材比及び灰の置換率の違いによる差も小さくなる傾向があることがわかる。

また，示方書のヤング係数との比較では各養生温度ともによく適合しており，設計におけるヤング係数について，PFBC 灰混入コンクリートを普通コンクリートと同等に扱うことができることを示している。

3.3　細孔構造

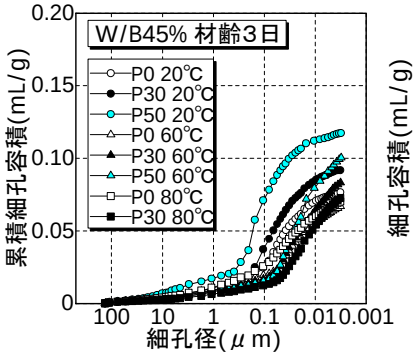
(1)　養生温度と細孔量の関係

図－９に水結合材比 45%の材齢３日における初期養生温度毎の累積細孔容積を**図－10** にその細孔径分布を示す。これらの図より，20℃養生における細孔構造は灰置換率の増加に伴いポーラスとなっている。60℃養生になると 20℃養生に比べて P0 と P30，P50 の累積細孔容積の差は小さくなり，細孔径分布も細孔の小さい方向にシフトし無置換に近くなる傾向を示している。80℃養生になると 60℃養生に比べ P0 と P30 の累積細孔容積の差はさらに小さくなり，P0 は 0.1～1μm 付近の比較的大きい細孔が増加したのに対し，P30 は 0.01μm 付近の小さい細孔の増加がみられ緻密化した。これらの結果から 80℃養生における P0 の強度低下はコンクリートの強度と相関が高いとされる 50nm(0.05μm)以上の細孔 [2)]が増加したためと考えられるが，P30 における内部構造の緻密化は強度増進に寄与しなかった。

同様に**図－11** に水結合材比 30%の材齢３日における初期養生温度毎の累積細孔容積を**図－12** にその細孔径分布を示す。これらの図より 20℃養生では P0 と P30 の累計細孔容積及び細孔径分布には大きな差は無く，60℃養生になるとは P0 とほぼ同程度になり，80℃養生になると 60℃養生に比べて 0.05μm 以上の径の大きい部分の細孔が減少し，より緻密化し強度増進した。これに対し P0 も 80℃養生になると 0.05μm 以上の細孔の減少がみられたが，この内部構造の緻密化は強度増進に寄与しなかった。

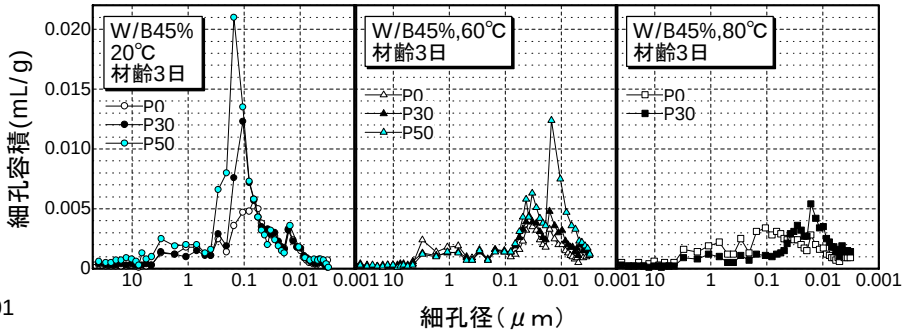
(2)　累積細孔容積と圧縮強度の関係

材齢３日における累積細孔容積と圧縮強度の関係を各水結合材比毎にそれぞれ，**図－13，14** に示す。これらの図から，全体的には累積細孔容積が少ないほど圧縮強度が大きい傾向が認められる。水結合材比 45%の場合，P0 は養生温度に起因した強度増加に対応した細孔容積の減

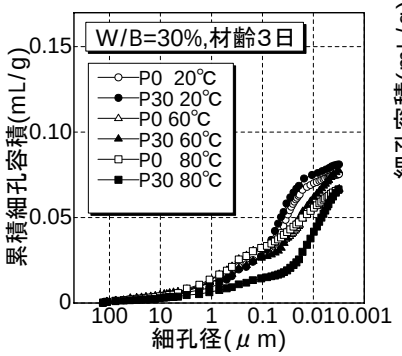


図－９　累積細孔容積

（材齢３日，W/B45%）

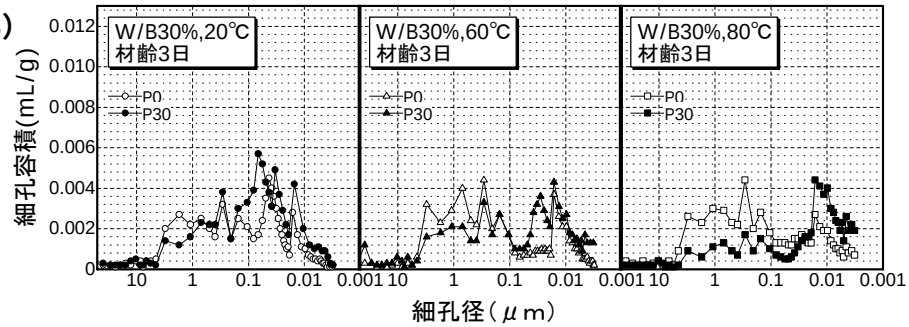


図－10　　細孔径分布　（材齢３日，W/B45%）

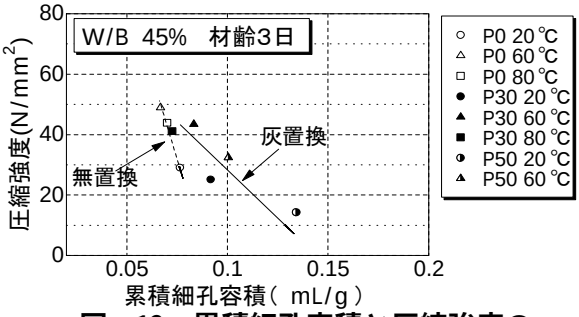


図－11　累積細孔容積

（材齢３日，W/B30%）

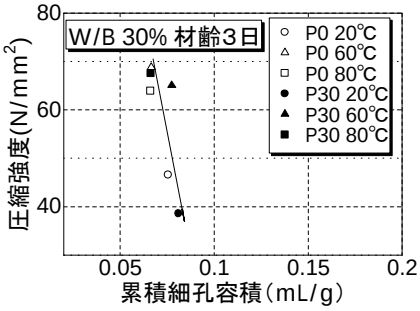


図－12　　細孔径分布　（材齢３日，W/B45%）



図－13　累積細孔容積と圧縮強度の

関係（材齢３日，W/B45%）



図－14　累積細孔容積と圧縮強度の

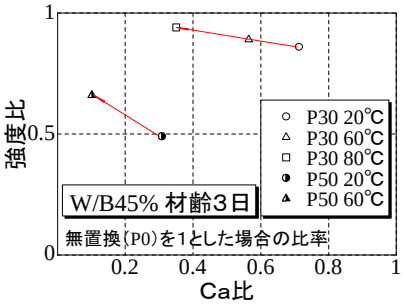
関係（材齢３日，W/B30%）

少が小さいのに対し，P30，P50 は強度増加に対応した細孔容積の減少が大きい。これは PFBC 灰の強度発現における温度依存性が高いことを示していると考えられる。水結合材比 30%の場合，P0 と P30 は共に強度増加に対応した細孔容積の減少が小さく，高温養生により灰置換したコンクリートが無置換コンクリートに近い性状となることを示している。以下に高温養生による強度発現と水和生成物との関係について検討を行った。

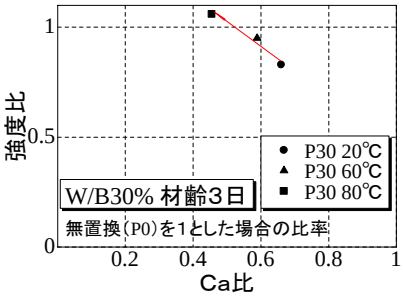
3.4　水和生成物

灰置換コンクリートにおける水酸化カルシウム（以下，Ca）の生成と消費に起因する水和反応と強度発現性の関係を検討するため，各水結合材比毎の材齢３日における Ca 比と強度比の関係をそれぞれ**図－15，16** に示す。ここに，Ca 比とは無置換コンクリートの Ca 生成量に対する灰置換コンクリートの Ca 生成量の比である。

図－15 の水結合材比 45%の場合，灰置換率が増加するとセメント量の減少により Ca 比は減少している。また，養生温度が上昇すると，強度比の増加とともに P30 の場合は Ca 比が 0.7 以下，P50 の場合は 0.5 以下となりセメント減量以上の減少が生じている。これは灰置換コンクリートがセメントの水和反応に加え，初期材齢におけるポゾラン反応や Ca を消費する水和反応により強度発現しているためと考えられる。



図－15　Ca 比と強度比の関係
（材齢３日，W/B45%）



図－16　Ca 比と強度比の関係
（材齢３日，W/B30%）

一方，**図－16** の水結合材比 30%も，45%の場合と同様に養生温度の上昇とともに強度比が増加し，Ca 比が減少する傾向がみられた。

そこで，60℃養生で水結合材比 45%の場合は P0 と P50 について，水結合材比 30%の場合は P0 と P30 について材齢３日のセメントペースト試料によるＸＲＤ分析を行った。その結果，灰置換の試料でエトリンガイト（以下，AFt）の比較的高いピーク値が同定された（**表－７参照**）。

表－７　ＸＲＤ分析結果（材齢３日，60℃）

Aft の XRD ﾋﾟｰｸ値	60℃			
	45-P0	45-P50	30-P0	30-P30
	105	199	114	155

表－８　ＸＲＤ分析結果（材齢３日，80℃）

Aft の XRD ﾋﾟｰｸ値	80℃			
	45-P0	45-P30	30-P0	30-P30
	114	130	106	119

これは石膏（硫酸基）を多く含むセメントにおける初期水和において AFt の生成により水酸化カルシウムが消費される反応 [3]と類似している。PFBC 灰は AFt を構成する石膏(Ca 分，硫酸基)，Al 分を多く含むことから初期材齢において高温養生によりセメントの主にエーライトの水和反応により生じたCaがAFtを生成するためのカルシウム源として消費され，水和組織を緻密化して強度発現性に寄与したのではないかと考えられる。この傾向は**図－10** の細孔径分布が緻密な方向にシフトしたことと一致している。

同様に 80℃養生で材齢３日の強度発現に差が見られた水結合材比 45%，30%の P0，P30 それぞれについてセメントペースト試料によるＸＲＤ分析を行った結果を**表－８**に示す。この結果から 80℃養生の場合は 60℃養生に比べて，灰置換と無置換の AFt の生成量に顕著な差が無く，累積細孔容積に大きな差が無かったことと一致したが，強度発現傾向とは一致しなかった。以上のことから，PFBC 灰混入コンクリートの養生温度の上昇に伴う強度発現は AFt 生成(アルミネート相)による細孔の緻密化と灰置換時における水結合材比の相違による C-S-H(シリケート相)の組成の相違に関係しているのではないかと考えられる。

この点については今後の検討課題として，究明していきたいと考えている。

4.　まとめ

本研究の範囲おいて，得られた結果は以下のとおりである。

(1) 水結合材比 30%の PFBC 灰置換率 30%のコンクリートは高温養生により無置換のコンクリートと同等の材齢 28 日強度を示した。

(2) PFBC 灰混入コンクリートの高温養生による細孔の緻密化は灰に起因するアルミネート相の水和物によるものと考えられる。

(3) PFBC 灰混入コンクリートの累積細孔容積と圧縮強度の間には負の相関性が認められた。

参考文献

1)桂　修ほか：高強度マスコンクリートモデルの強度増進と温度・含水履歴，コンクリート年次論文集，Vol.18，No.1，pp.243-248，1996

2)H.Uchikawa:ENGINEERING FOUNDATION CONFERENCE "ADVANCES IN CEMENT MANUFACTURE AND USE"，pp.271-294，1988

3)鯉渕　清ほか：初期に 60℃，80℃の養生温度で養生した高強度コンクリートの水和と強度，セメント･コンクリート論文集，No.45，pp.204-209，1991