

# 論文 若材齢時に高温履歴を有する加圧流動床灰混入コンクリートの長期強度

中下 明文<sup>\*1</sup>・田中 雅章<sup>\*2</sup>・近藤 慎也<sup>\*2</sup>・佐藤 良一<sup>\*3</sup>

**要旨**：本研究はマスコンクリートを想定し、若材齢時に高温履歴を有する加圧流動灰混入コンクリートの長期材齢（1年間）における強度発現について細孔構造、水和生成物及び微細組織の観点から実験的な検討を行ったものである。その結果、若材齢時に高温履歴を有する灰混入コンクリートの長期強度は養生温度が高くなると強度が低下する傾向はあるものの無置換コンクリートの長期強度と比較しても概ね良好な強度発現性を示し、その強度発現は灰に起因するアルミネート相の水和反応と密接な関係があることがわかった。

**キーワード**：PFBC 灰、コンクリート、圧縮強度、高温履歴、ポゾラン反応、Ca(OH)<sub>2</sub>、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発電所である。この方式の火力発電所から排出される石炭灰(PFBC 灰)はフライアッシュ(以下, FA)に比べ CaO および SO<sub>3</sub>が多く, SiO<sub>2</sub>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, その有効利用は路盤材料などの強度における要求性能が比較的高くない部分が主流で, その多くは廃棄物として処分されている。このような背景から PFBC 灰の有効利用技術の開発が大きな課題となっている。

筆者らはこの PFBC 灰を構造用コンクリートの混和材料として有効利用を図るため, マスコンクリートを想定した若材齢時に高温履歴を有する場合の加圧流動床灰混入コンクリート(セメント内割混入)の初期強度発現性について検討を行い, 初期材齢における強度発現の改善と低水結合材比で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を報告した<sup>1)</sup>。

本研究では同様に若材齢時に高温履歴を有する加圧流動床灰混入コンクリートの長期強度について Ca(OH)<sub>2</sub>の生成量及び細孔構造に及ぼす

PFBC 灰の混入効果とポゾラン反応の影響の観点から実験的な検討を行った。また, 水和生成物の微細組織について EPMA による映像観察も併せて行った。

## 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。

表-1 使用材料

使用材料	種類または性質・組成
セメント(C)	普通ポルトランドセメント(OPC)
細骨材(S)	栃木県鬼怒川産川砂(密度 2.60g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.78%, 粗粒率 2.78)
粗骨材(G)	山口県産碎石(密度 2.62g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.88%, 粗粒率 6.81, 最大寸法 20mm)
PFBC 灰	原粉(ワンボ炭)
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

### 2.2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-4 に示す。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。スランプおよび空気量の管理値は表-5

\*1 中国電力(株) 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 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 教授 工博 (正会員)

表-2 使用材料の物理的性質

種類	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	MB 吸着量 (mg/g)	強熱減量 (%)	フロー値比 (%)
OPC	3380	—	2.00	—
PFBC 灰	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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
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 <sup>3</sup> )					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	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%
スランプ (cm)	20.0±1.5	15.0±2.5
空気量 (%)	2.0±1.0	4.5±1.5

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。

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<sup>2)</sup>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。Ca(OH)<sub>2</sub>生成量の測定はコンクリートと同一の条件 (図-1) で養生を行なったセメントペースト供試体を用い、示差熱分析 (DTA-TG) により行った。なお、470℃~530℃までの減量を

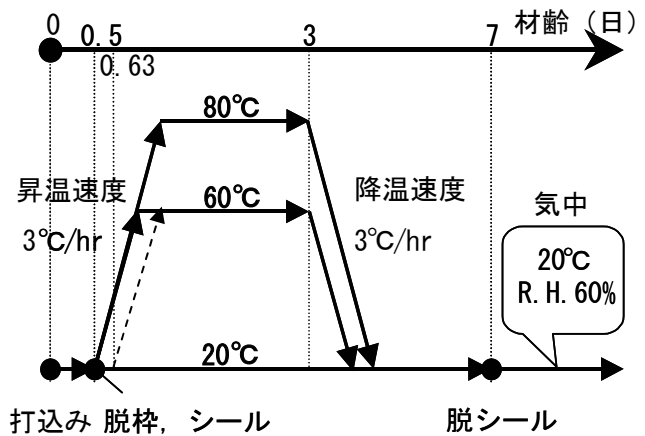


図-1 養生方法模式図

Ca(OH)<sub>2</sub>生成率、105℃~1000℃までの減量を結合水率とした。また、EPMA により水和生成物の微細組織についても映像観察を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 長期強度発現性

水結合材比 45% で各 PFBC 灰置換率 (0%, 30%, 50%) 毎の圧縮強度の経時変化を図-2, 3, 4 に示す。図-2 の P0 では材齢 28 日以降、養生温度が高くなるほど強度は低下するが、20℃ と 60℃ の強度差は顕著ではない。図-3 の P30 の場合、P0 とほぼ同様な強度発現性状を示し、材齢 365 日における強度は P0, P30 はほぼ同等となった。図-4 の P50 の場合も材齢 28 日以降、養生温度が高くなるほど強度低下する傾向がみ

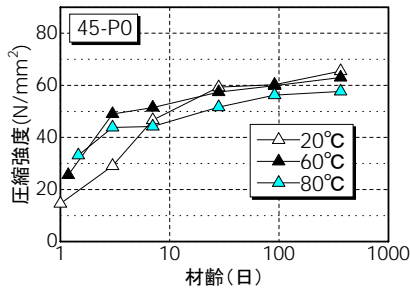


図-2 圧縮強度の経時変化

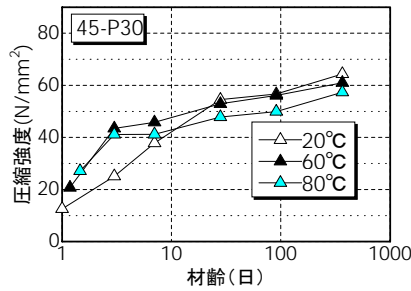


図-3 圧縮強度の経時変化

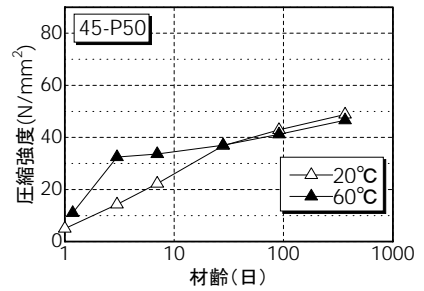


図-4 圧縮強度の経時変化

られるが、P0、P30の場合と同様に20℃と60℃の強度差は顕著ではない。材齢365日におけるP50の強度はP0、P30に比べ約30%低下した。

水結合材比30%で各PFBC灰置換率(0%, 30%)毎の圧縮強度の経時変化を図-5、6に示す。図-5のP0では水結合材比45%の場合と同様に材齢28日以降、養生温度が高くなるほど強度低下するが、各養生温度毎の強度差は水結合材比45%の場合に比べて小さくなった。一方、図-6のP30の場合、若材齢から材齢28日までは養生温度が高くなるほど強度増進するのに対し、材齢91日以降は高温養生により強度は低下する傾向にあるもののP0と比較しても概ね良好な長期強度を示した。

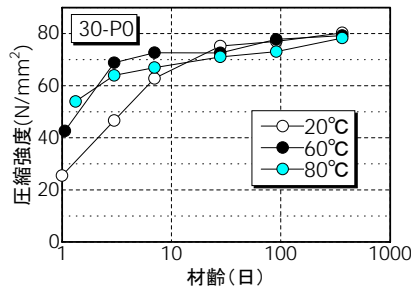


図-5 圧縮強度の経時変化

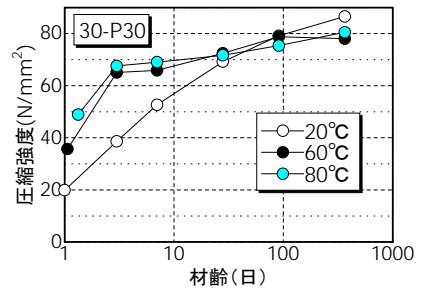


図-6 圧縮強度の経時変化

### 3.2 Ca(OH)<sub>2</sub>生成率と結合水率

セメントの水和反応における強度発現は主にC<sub>3</sub>S等のシリケート相の水和に依存すると言われて<sup>4)</sup>ため、若材齢で高温履歴を有する無置換及び灰置換コンクリートの強度発現性についてシリケート相の水和によるCa(OH)<sub>2</sub>生成率により検討した。水結合材比45%で各PFBC灰置換率(0%, 30%, 50%)毎のCa(OH)<sub>2</sub>生成率及び結合水率の経時変化を図-7に示す。灰置換率の増加に伴いセメントの減量による反応性低下により結合水率が低下する傾向にある。しかし、各灰置換率毎の結合水率の経時変化に及ぼす養生温度の影響は材齢7日以降、特にP30、P50において大きな差はみられず、水和反応の進行に差が無いことを示している。

一方、Ca(OH)<sub>2</sub>の生成率も灰置換率の増加に伴い低下するが無置換(P0)と灰置換(P30、P50)には大きな違いが見られる。P0のCa(OH)<sub>2</sub>生成率は、結合水率の差が比較的小さい材齢7日以降、材齢変化が若干みられるものの、養生温度による差はほとんど無く20%程度の生成率で推移している。これに対し、P30、P50はP0と同様に結合水率がほぼ一定となる材齢7日以降も養生温度の上昇に伴いCa(OH)<sub>2</sub>生成率が低下していることがわかる。このことはポズラン反応やその他の水和反応により水酸化カルシウムが消費されていることを示しているものと考えられる。

同様に、水結合材比30%で各PFBC灰置換率(0%, 30%)毎のCa(OH)<sub>2</sub>生成率及び結合水率の経時変化を図-8に示す。水結合材比45%の場合と同様に灰置換では、結合水率が小さくなるが、その程度は大きくない。また、結合水率の経時変化に及ぼす養生温度の影響についても大きな差はみられない。

一方、Ca(OH)<sub>2</sub>の生成率も灰置換の場合、低下するが、P30のCa(OH)<sub>2</sub>生成率には水結合材比45%の場合にみられたような養生温度の上昇に伴うCa(OH)<sub>2</sub>の生成率の減少が顕著ではなかった。これらの温度依存性と水結合材比に係わ

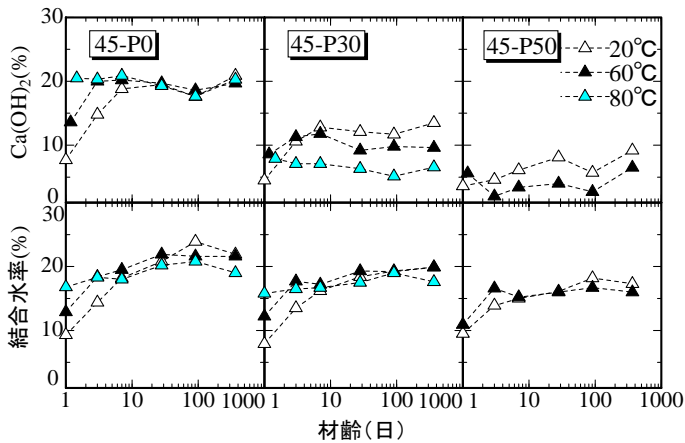


図-7 Ca(OH)<sub>2</sub>生成率及び結合水率の経時変化 (W/B=45%)

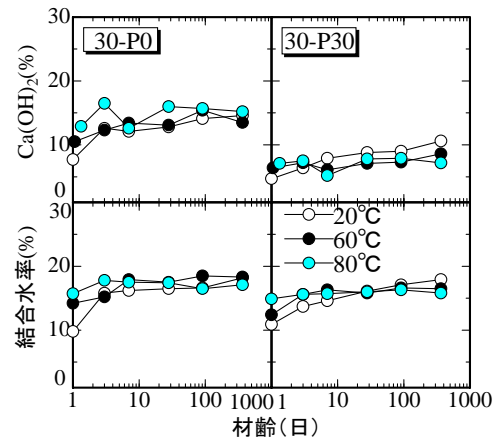


図-8 Ca(OH)<sub>2</sub>生成率及び結合水率の経時変化 (W/B=30%)

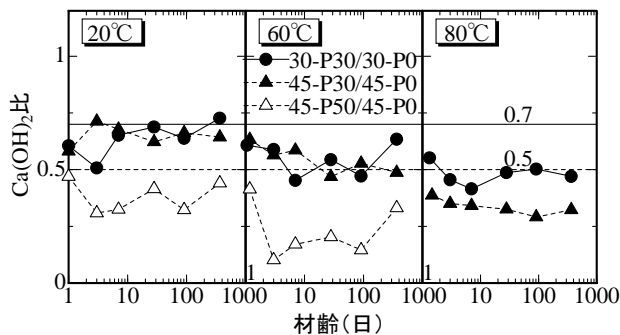


図-9 Ca(OH)<sub>2</sub>比の経時変化

る相違を明らかにするため、各水結合材比毎の無置換(P0)のCa(OH)<sub>2</sub>生成率に対する灰置換(P30, P50)のCa(OH)<sub>2</sub>生成率の比(以下、Ca(OH)<sub>2</sub>比)の経時変化を図-9に示す。図中の0.7及び0.5のラインはそれぞれ、無置換(P0)の実測値から灰置換(P30, P50)のセメント減量分を差し引いた値である。この図から、いずれの水結合材比においても養生温度の上昇及び材齢の経過に伴いCa(OH)<sub>2</sub>生成率が減少する傾向がみられる。また、これらのCa(OH)<sub>2</sub>生成率は、ほぼ上述の0.5及び0.7を下回っており、セメントの減量以上の水酸化カルシウムが消費されていることが確認できる。

### 3.3 Ca(OH)<sub>2</sub>生成率と圧縮強度

材齢28日、91日、365日におけるCa(OH)<sub>2</sub>生成率と圧縮強度の関係を、各材齢毎の水結合材比45%、30%における各養生温度に対して、それぞれ図-10、11に示す。図-10の水結合材比45%の場合、各材齢において灰置換率の増加及

び養生温度の上昇に伴いCa(OH)<sub>2</sub>生成率は減少し、強度は低下する傾向が認められる。

一方、図-11の水結合材比30%の場合、水結合材比45%と異なり、各材齢における養生温度の上昇に伴うCa(OH)<sub>2</sub>生成率の変化は一義的ではないが、灰置換(P30)では概ね、Ca(OH)<sub>2</sub>生成率が減少して強度発現する傾向はみられる。また、灰置換(P30)はいずれの水結合材比においても、材齢の経過に伴いCa(OH)<sub>2</sub>生成率が減少して強度発現し、無置換(P0)との差が次第に小さくなっている。

以上のことから、灰置換コンクリートのCa(OH)<sub>2</sub>生成率の減少に伴う強度発現はエイリンサイトやモノサルフェートの生成<sup>1)</sup>及び、ポズラン反応によるC-S-Hの生成とに関係しているものと考えられる。

### 3.4 細孔構造

PFBC灰混入コンクリートの長期強度について細孔構造の観点から検討を行うため、材齢28日及び材齢365日について各水結合材比毎の無置換(P0)と灰置換(P30)の累計細孔容積について比較を行った。図-12の水結合材比45%、材齢28日の場合、P0の累計細孔容積は養生温度20°Cを挟んで80°Cで大きく60°Cで小さい。P30では60°Cの場合が最も大きい。高温養生すると、20°Cに比べ0.03μm以上の大きな細孔が減少する傾向がある。一方、材齢365日ではP0は高温養生すると累計細孔容積が大きくなっているが、

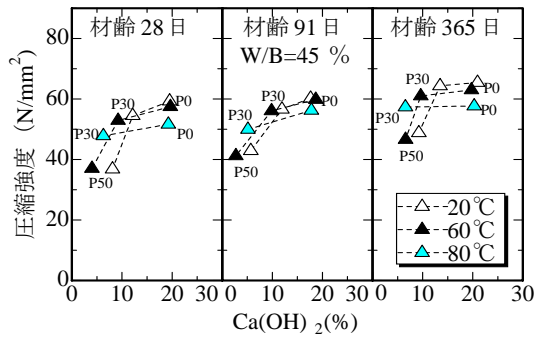


図-10 Ca(OH)<sub>2</sub>生成率と圧縮強度の関係  
(W/B=45%, 材齢 28, 91, 365 日)

P30は材齢28日の場合と同様に20℃に比べ0.03 μm以上の大きな細孔が少なく、各養生温度の細孔はほぼ同等となった。P0, P30それぞれについてコンクリートの圧縮強度との相関性が高いとされる50 nm (0.05 μm) ~ 2 μm<sup>4)</sup>以上の細孔を各養生温度について比較すると以下ようになる。P0, P30では20, 60, 80℃の各養生温度に対し、それぞれ80℃ > 20℃ > 60℃及び20℃ > 60℃ > 80℃の関係となり、80℃で強度が低下する傾向とは一致しなかった。同様に材齢365日においてもP0, P30の50 nm以上の累計細孔容積を比較すると、P0, P30ともに20℃ > 80℃ > 60℃の関係となり、いずれの材齢においても50 nm以上の累計細孔容積と強度発現傾向とは一致しない結果となった。

図-13の水結合材比30%の場合も各材齢における養生温度に対する累計細孔容積はP0, P30ともに水結合材比45%の場合とほぼ同様な傾向を示し、P30は高温養生により緻密化する傾向にある。50 nm以上の累計細孔容積との関係は材齢28日のP0, P30はそれぞれ、80℃ > 20℃ > 60℃及び20℃ > 60℃ > 80℃の関係で、材齢365日のP0, P30ともに20℃ > 80℃ > 60℃の関係となり水結合材比45%の場合の結果と一致したが、PFBC灰混入コンクリートの高温履歴下での細孔構造と長期強度発現との関係は一義的には定まらなかった。

### 3.5 微細組織

写真-1は水結合材比30%で材齢365日における各養生温度に対する無置換(P0)と灰置換(P30)の電子顕微鏡写真である。これらの写真

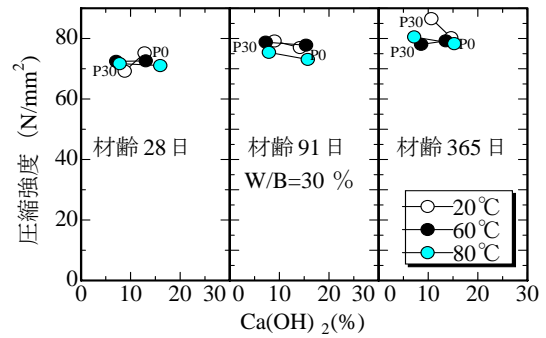


図-11 Ca(OH)<sub>2</sub>生成率と圧縮強度の関係  
(W/B=30%, 材齢 28, 91, 365 日)

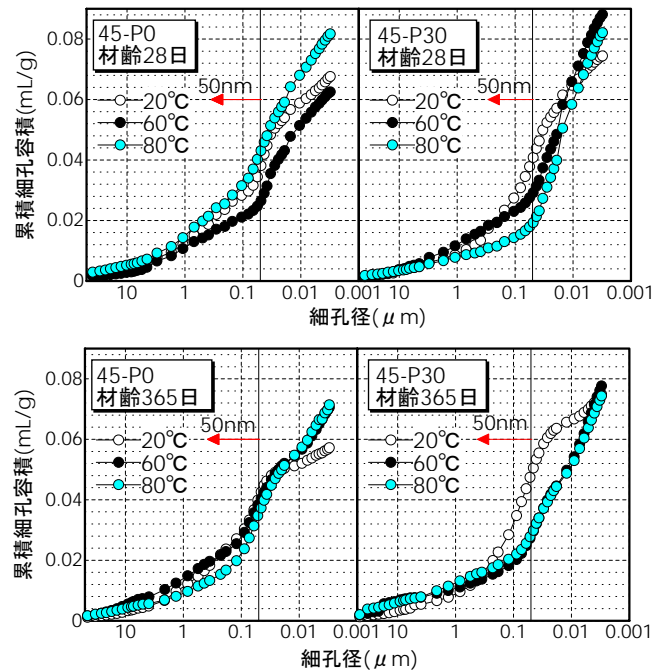


図-12 累計細孔容積 (W/B=45%)

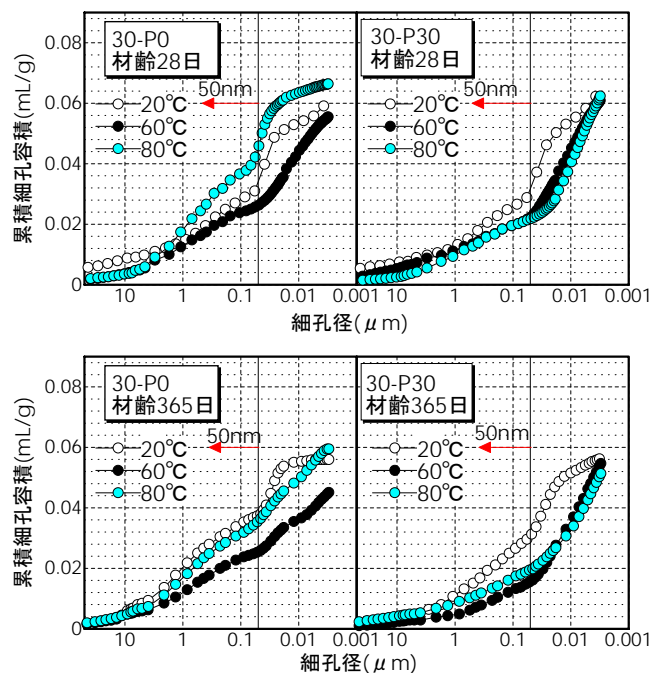


図-13 累計細孔容積 (W/B=30%)

から P0 の場合、養生温度が高くなるほど硬化体組織が粗くなり、その形態は不均一となっている。一方、P30 の 20℃では全視野の至る所で針状のエトリンガイト結晶(E)や板状のモノサルフェート(M)が確認でき、養生温度が高くなると高温によりエトリンガイトが転移したカードハウス状

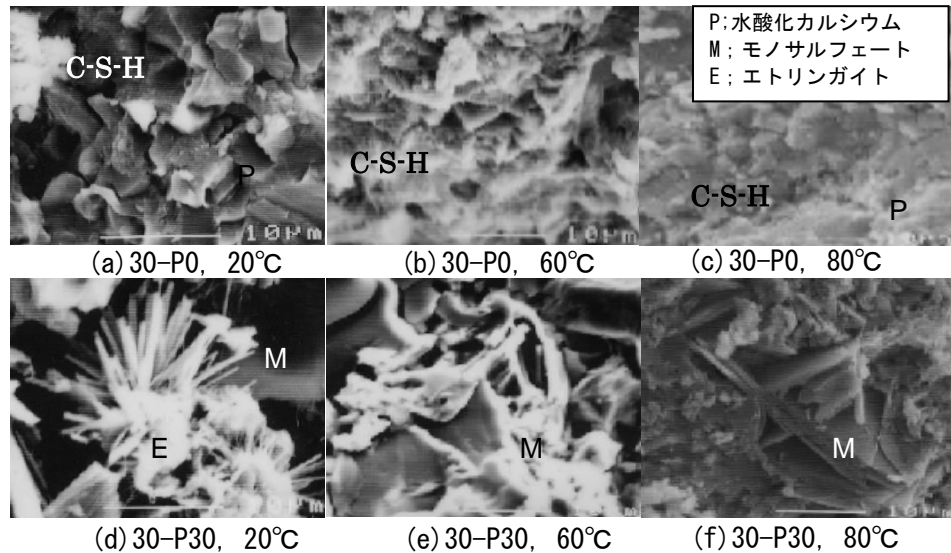


写真-1 PFBC 灰混入コンクリートの微細組織 (材齢 365 日, ×2000)

のモノサルフェート(M)が確認できる。このエトリンガイトのモノサルフェートへの転移は空隙を減少させる効果があるとされている知見<sup>5)</sup>がある反面、セメント硬化体の高温養生下での強度低下の要因とする知見も有り<sup>3)</sup>, P30 の強度発現はセメント硬化体の強度発現を支配するシリケート相の水和と同時に進行しているこのアルミネート相の水和とも密接に関係しているものと考えられる。しかし、今回の実験結果の範囲からは PFBC 灰混入コンクリートの特にアルミネート相の水和と関係すると考えられる細孔の緻密化と強度発現との関係については明らかにできなかった。この点については今後の課題としたい。

#### 4. まとめ

- (1) 若材齢時に高温履歴を有する水結合材比 30%の PFBC 灰混入コンクリートの長期強度は養生温度の上昇に伴い強度が低下する傾向はあるものの無置換の長期強度と比較しても概ね良好な強度発現性を示した。
- (2) 長期強度 (材齢 365 日) における灰置換コンクリートの強度発現は,
  - a) 水結合材比 45%の場合、灰置換率の増加及び養生温度の上昇に伴い  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成率は減少し、強度は低下する傾向が認められる。

b)水結合材比 30%の場合、養生温度の上昇に伴う  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成率の変化は一義的ではないが、灰置換では概ね、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成率が減少して強度発現する傾向はみられる。

- (3) これらの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を消費する水和反応は灰の成分に起因するアルミネート相の水和及びポゾラン反応と関係し、それによる細孔の緻密化と長期強度発現との関係は一義的には定まらなかった。

#### 参考文献

- 1) 中下明文ほか: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.347-352, 2003.7
- 2) 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.243-248, 1996.7
- 3) 田中洋一ほか: セメント中のシリケート相の水和に基づくモルタルの強度発現に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.38-43, 1996.12
- 4) 内川浩: 組成と構造の観点から見た硬化セメントペースト, モルタル, コンクリートの類似点と相違点, セメント・コンクリート, No.507, pp.33-46, 1989.5
- 5) 松永嘉久ほか: エトリンガイト系混和材料の作用と多孔性制御, Gypsum & Lime, No.240, pp.38-44, 1992.5