

論文 加圧流動床灰のポゾラン反応とコンクリート強度に関する研究

中下 明文^{*1}・田中 雅章^{*2}・野田 翼^{*3}・佐藤 良一^{*4}

要旨：加圧流動床灰のポゾラン反応特性について、初期材齢での養生温度、灰置換率をパラメータとして、水酸化カルシウム生成量および加圧流動床灰の反応率から検討を行った。その結果、加圧流動床灰混入コンクリートにおける初期の高い強度発現は PFBC 灰の自硬性の発揮と高温履歴により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されポゾラン反応が促進されるためであり、養生温度が高くなるほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費量は大きく、初期強度発現に貢献することが明らかになった。また、長期強度発現は緩やかなポゾラン反応と灰置換に伴うセメントの水和反応の促進によるものと推察された。

キーワード：PFBC 灰、不溶残分、ポゾラン反応、結合水量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、圧縮強度

1. はじめに

加圧流動床燃焼 (PFBC) 方式の石炭火力発電所から産出される石炭灰(以下、PFBC 灰)は炉内で脱硫する目的で石灰石微粉末を混和して石炭を燃焼させるため、灰の化学成分の内、 CaO 、 Al_2O_3 および SO_3 の含有量が多く、 SiO_2 が少ないことに特徴がある。

著者らはこの PFBC 灰が構造用コンクリート混和材として有効利用されることを念頭に置いた実験的検討を行った結果、初期に高温履歴を受けた場合、細孔構造が緻密化し強度が改善されることから、これまでにマスコンクリートや蒸気養生を行なう工場製品への適用を提案し、その有用性を示した^{1),2)}。

一方、PFBC 灰は前述のように SiO_2 の含有量が少ないことが特徴であるため、ポゾラン反応による強度発現効果はフライアッシュ(FA)に比べて大きくないと考えられる。しかし、PFBC 灰 30%混入コンクリートの長期強度(材齢 1 年)は初期材齢における温度履歴に依存せず、普通コンクリートと同等もしくはそれ以上となった^{1),2)}。

本研究では PFBC 灰のポゾラン反応特性に及

ぼす養生温度、灰置換率の影響について明らかにするため、特に若材齢の高温履歴期間に着目し、加圧流動床灰混入セメント硬化体の水酸化カルシウム量および不溶残分の経時変化に基づくポゾラン反応率について、従来の FA 混入の結果と比較することにより検討した。また、PFBC 灰のポゾラン反応がコンクリート強度に及ぼす影響を考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料とコンクリートの配合

本研究で使用した普通ポルトランドセメント(密度 $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $3330\text{cm}^2/\text{g}$)、PFBC 灰(密度 $2.61\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $4580\text{cm}^2/\text{g}$) およびフライアッシュ二種(密度 $2.13\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $3200\text{cm}^2/\text{g}$) の物理・化学的性質を表-1 に示す。

細骨材は川砂(密度 $2.60\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率 1.78%、粗粒率 2.78)、粗骨材は碎石(密度 $2.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率 0.88%、粗粒率 6.81)を使用した。また、コンクリートの配合を表-2 に示す。水結合材比(W/B)は 45%とし、PFBC 灰の置換率はセメントの量に対し、内割とした。また、スランプおよ

*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 工学部第四類

*4 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-1 使用材料の物理・化学的性質

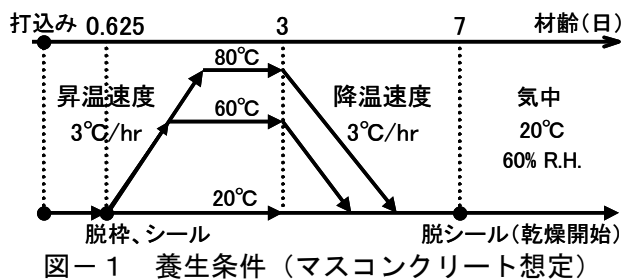
種類	強熱減量 (%)	フロー値比 (%)	MB吸着量 (mg/g)	化学成分(%)							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	1.50	—	—	21.39	5.43	2.92	63.72	1.52	2.13	0.24	0.40
PFBC 灰	5.90	84	0.42	42.40	12.60	3.96	24.10	1.21	5.71	0.49	0.68
フライアッシュ (JIS)	3.20 (≦5.0)	101 (≧95)	0.44	64.60 (≧45)	25.00	4.20	1.10	0.50	0.30	0.40	1.60

注) OPC : 普通ポルトランドセメント, (JIS) : フライアッシュ JIS 規格 (二種 JIS A 6021)

表-2 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×%)	
				W	C	P	F	S	G	SP	AE
45-P0	45	45.2	0	165	367	—	—	792	989	0.50	—
45-P30		44.6	(P)30		257	110	—	773		0.75	0.002
45-F30		43.8	(F)30		257	—	110	749		0.70	0.007
45-P50		44.2	(P)50		184	184	—	760		0.95	0.006

注) B=C+P+F



(DTA-TG) により行った。なお、470°C~530°C までの減量を Ca(OH)₂ 生成量、105°C~1000°C までの減量を結合水量とした。

(3) 不溶残分量

セメント、PFBC 灰および FA ならびにこれらの灰とセメントを混合したペースト硬化体の不溶残分量の測定は JIS R 5202 により実施した。

び空気量の管理値はそれぞれ、15.0±2.5cm および 4.5±1.5%とした。

2.2 供試体の養生条件

供試体は打込後、湿潤養生を行なった。材齢 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、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ある。

2.3 実験項目と測定方法

(1) 圧縮強度

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

(2) 結合水量と Ca(OH)₂ 生成量

結合水量と Ca(OH)₂ 生成量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で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

3. 実験結果および考察

3.1 結合水量

各養生温度における結合水量の経時変化を図-2 に示す。20°C 養生の場合、いずれの配合においても材齢の経過に伴い結合水量は増加した。一方、材齢 1 日以前の結合水量は PFBC 灰置換率 50%(P50)と灰置換率が高いケースでも無置換との差が小さく FA 置換率 30%(F30)より大きくなっている。これは PFBC 灰の自硬成分の若材齢での水和反応による影響と考えられる。また、材齢 7 日以降、灰置換率の増加に伴う結合水量の低下が明確になっている。FA の結合水量は材齢 5 日まで、いずれのケースよりも小さく、材齢 7 日以降、P50 と同等になっている。同一置換率の PFBC 灰との比較では初期材齢から P30 の方が F30 より結合水量が多く水和が進行してい

ることがわかる。

60℃、80℃養生の場合、材齢3日までの各高温養生期間における結合水量は20℃の場合に比べて大きくなっているが、材齢3日以降、結合水量の変化が小さくなっている。また、結合水量に及ぼすPFBC灰置換率の影響はいずれの養生温度の場合も20℃の場合に比べ、材齢3日前後の比較的早い時期に明確な差が確認できる。一方、F30とP30の比較では、いずれの養生温度においても20℃の場合と同様にP30の結合水量が大きくなっており、今回の実験条件の範囲では混合セメントの系全体における反応性はPFBC灰の方が高いことを示している。

なお、材齢5日前後の結合水量が一部、それ以前の結合水量より低下している。これらの測定は同一条件で実施しているが、試料調整を含む測定過程において何らかの原因で誤差を生じたものと考えられる。

3.2 Ca(OH)₂生成量

各養生温度におけるCa(OH)₂生成量およびCa(OH)₂比の経時変化をそれぞれ、図-3、4に示す。ここに、Ca(OH)₂比は無置換のCa(OH)₂生成量に対する灰置換の同生成量の比を示している。

20℃養生の場合、無置換(P0)のCa(OH)₂生成量は材齢の経過に伴い増加する傾向にある。一方、PFBC灰およびFA置換(P30、F30)は材齢7日まで、いずれも増加するが、それ以降はほとんど変化しておらず、ポゾラン反応によるCa(OH)₂の消費とセメントのシリケート相の水和によるCa(OH)₂生成量とが均衡していることを示している。PFBC灰置換(P50)は材齢1日以降、緩やかに増加する傾向がみられた。また、図-4のCa(OH)₂比から、P30、F30、

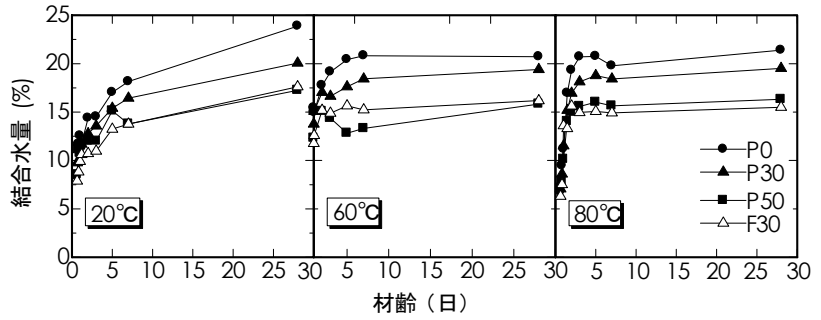


図-2 結合水量の経時変化

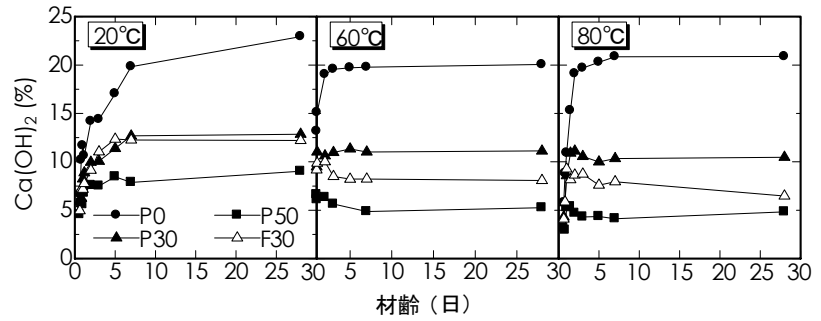


図-3 Ca(OH)₂生成量の経時変化

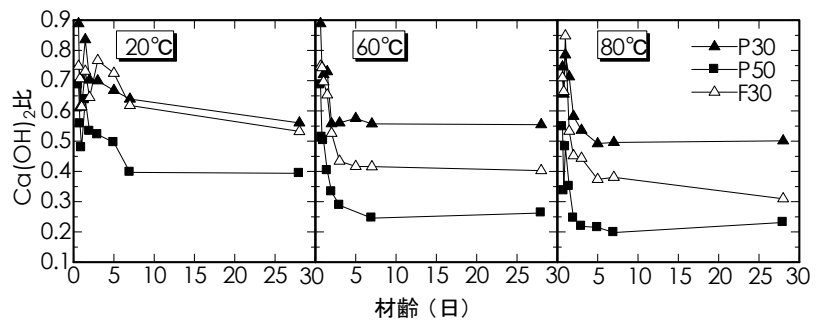


図-4 Ca(OH)₂比の経時変化

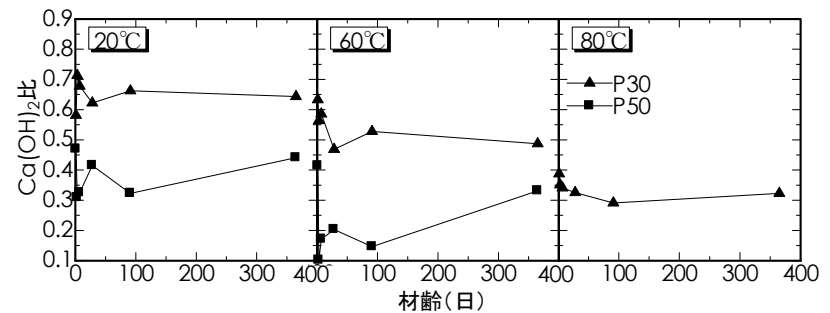


図-5 Ca(OH)₂比の経時変化 (既報¹⁾)

P50は材齢3日までの若材齢においてセメントの減量(Ca(OH)₂比が30%置換では0.7、50%置換では0.5)以上のCa(OH)₂の生成がみられる。これは灰置換による水和物の析出サイトの増加と実質水セメント比(W/C)の増加によりセメントの水和が促進した結果と考えられる³⁾。さらに、PFBC灰の場合、灰に含まれる自硬成分のf-CaO(遊離石灰)の水和反応によるCa(OH)₂生成

も考えられ、FA と比較して、 Ca(OH)_2 比が大きくなり、結合水量の結果と一致する。このセメントの減量以上の Ca(OH)_2 の生成は養生温度が 60°C 、 80°C と高くなると、概ね昇温開始直後から材齢1日までの早い時期に見られる。材齢7日以降のP30およびF30の Ca(OH)_2 比は0.7より小さくなっており、ポゾラン反応の進行が確認できる。これに対し、P50の Ca(OH)_2 比はほぼ0.4で推移し、変化していないことから、セメント量の減少によるアルカリ刺激剤である Ca(OH)_2 生成不足のためPFBC灰のポゾラン反応性が低下したものと考えられる。

60°C 養生の場合、 20°C 養生に比べ、 Ca(OH)_2 比は昇温開始直後からいずれの灰置換のケースにおいても、セメント減量以下になっており、高温養生により、ポゾラン反応がPFBC灰およびFA共に促進されることがわかる。この高温養生下でのPFBC灰における Ca(OH)_2 の消費は灰の化学成分に起因したエトリンタイトの生成(サルフォポゾラン)による消費も含まれると考えられる¹⁾。また、材齢3日以降の Ca(OH)_2 比はPFBC灰に比べFAの方が小さく、材齢28日で、P30の場合0.55、F30の場合0.40、となっており、ポゾラン反応における温度依存性はPFBC灰よりFAの方が高いことを示している。一方、P50の場合も、 20°C 養生の場合と比較して 60°C 養生では材齢28日の Ca(OH)_2 比が大きく減少(0.39→0.26)しており、高温養生によりPFBC灰の反応が促進されたことが確認できる。

80°C 養生の場合もP30、P50、F30の Ca(OH)_2 比はいずれも昇温開始直後から材齢5日まで減少するが、それ以降、F30を除き、増加傾向にあり、特にP50はその傾向が顕著である。しかし、P30、P50の Ca(OH)_2 比は増加傾向にある材齢5日以降もセメント減量以下となっており、ポゾラン反応による Ca(OH)_2 の消費は生じているものと考えられる。また、材齢28日におけるP30、F30の Ca(OH)_2 比は 80°C 養生の場合、それぞれ、0.50および0.31となっており、 60°C の場合と同様に高温養生時のポゾラン反応性はPFBC灰に

比べ、FAの方が高いことがわかる。この高温養生下におけるPFBC灰のポゾラン反応性がFAのそれと比較して低いという事実はFAに比べ SiO_2 の含有量が少ないことから、長期的にはPFBC灰のポゾラン反応性が低下する可能性を示唆しており、図-5に示す既報¹⁾のP30、P50における Ca(OH)_2 比の材齢28日以降の経時変化が小さいもしくは増加傾向にあることから推察することができる。

3.3 PFBC 灰のポゾラン反応率

PFBC灰およびFAの反応率は各混合セメントペースト硬化体の不溶残分の減少量から算定した³⁾。測定試料は材齢28日のPFBC灰置換(P30、P50)およびFA置換(F30)とした。表-3に各試料における未水和時の不溶残分の測定結果を、表-4にポゾラン反応率の算定結果を示す。本研究で使用したセメントは市販のものであるため不純物を含み不溶残分が0%でないことから、未水和時の混合セメントの不溶残分はセメントと混和材との構成比から算出した。なお、不溶残分の測定は2回行い、その平均値をポゾラン反応率算定に用いた。 20°C 養生の場合、PFBC灰およびFA置換(P30、F30)のポゾラン反応率はそれぞれ、5.0%と4.6%であり、 Ca(OH)_2 生成量が材齢28日で、ほぼ等しくなったことと一致する。一方、PFBC灰置換(P50)のポゾラン反応率はP30、F30に比べ2.6%と低く、 Ca(OH)_2 生成量は増加

表-3 未水和時の不溶残分

試料	不溶残分(%)
セメント	1.1
PFBC灰	43.3
フライアッシュ(FA)	93.1
混合セメント (PFBC=30%)	13.9
〃 (PFBC=50%)	22.2
〃 (FA=30%)	28.7

表-4 ポゾラン反応率(材齢28日)

養生温度	ポゾラン反応率 (%)		
	P30	P50	F30
20°C	5.0	2.6	4.6
60°C	18.9	15.6	24.1
80°C	24.8	19.8	26.9

傾向でかつ、 Ca(OH)_2 比がほとんど変化しなかった点と一致している。

60°C養生の場合、P30 および F30 の材齢 28 日におけるポゾラン反応率はそれぞれ、18.9%および 24.1%になっており、 Ca(OH)_2 生成量の減少傾向と一致する。また、F30 が高温養生により著しくポゾラン反応率が増加しており、FA のポゾラン反応における高い温度依存性を有していることを示している。この結果は既往の研究成果と一致する³⁾。これに対し、P50 は Ca(OH)_2 生成量が増加傾向にある中で、ポゾラン反応率は 15.6%と 20°Cにおける 2.6%から大きく増加した。

80°Cでは F30 のポゾラン反応率は 26.9%となり、60°Cと比較して、さらにポゾラン反応が進行している。一方、P30、P50 それぞれのポゾラン反応率は 24.8%および 19.8%となり、60°Cの場合より反応率が増加している。このことは FA と同様に PFBC 灰もポゾラン反応における高い温度依存性を有することを示している。

しかし、PFBC 灰を置換したセメントの場合、60°C、80°Cにおける Ca(OH)_2 消費が明確でない、あるいは Ca(OH)_2 生成量が増加する中でポゾラン反応が進行しており、明確な Ca(OH)_2 消費を示して進行する FA におけるポゾラン反応とは異なっている。このような PFBC 灰における現象は灰置換によりポゾラン反応の進行のみならず、セメントの水和率の増加もしくはセメントのシリケート相の反応が促進されるのではないかと考えられる。

3.4 結合水量と Ca(OH)_2 生成量の関係

ポゾラン反応の進行と混合セメントの系全体の水和反応の進行とを比較検討するため、結合水量と Ca(OH)_2 生成量の関係を図-6に示す。

無置換(P0)はいずれの養生温度の場合も概ね

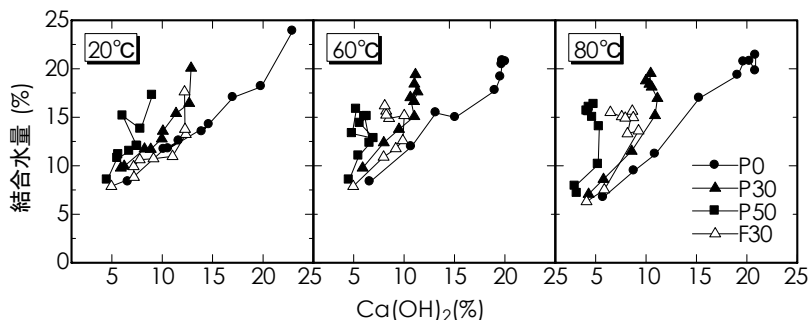


図-6 結合水量と Ca(OH)_2 生成量

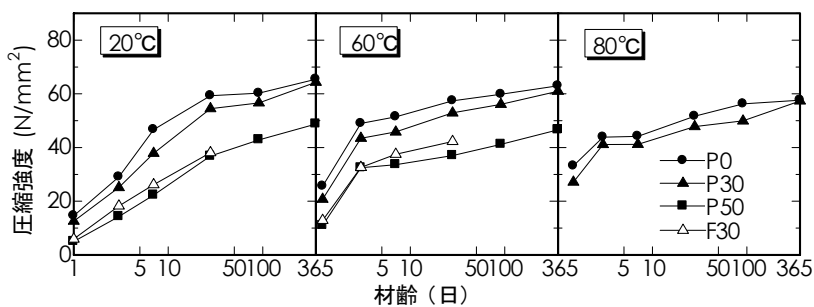


図-7 圧縮強度の経時変化

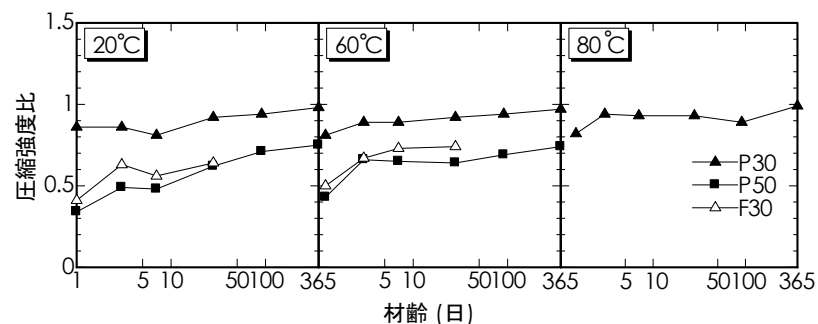


図-8 圧縮強度比の経時変化

Ca(OH)_2 生成量が増加すれば結合水量も増加する傾向を示している。20°C養生の場合、PFBC 灰および FA 置換(P30、F30)も P0 と同様に材齢の経過に伴い Ca(OH)_2 生成量の増加と共に結合水量が増加し混合セメントの系全体の水和反応が進行している。しかし、ポゾラン反応の開始と同時に Ca(OH)_2 が消費され、 Ca(OH)_2 生成量が停滞する中で結合水量が増加し、水和が進行しているのがわかる。これに対し、PFBC 灰置換(P50)はセメント減量による刺激剤の Ca(OH)_2 供給が不足し、ポゾラン反応が抑制される結果、無置換(P0)と同様なセメントのシリケート相主体の水和反応になっていると考えられる。

一方、60、80°C養生の場合、F30 は 20°C養生に比べてポゾラン反応による Ca(OH)_2 消費がより明確になり、 Ca(OH)_2 を消費しながら結合水量

が増加し水和が進行している。これに対し、P30は Ca(OH)_2 生成量の変化が小さい、換言すると、緩やかなポズラン反応が進行する状況下で材齢経過と共に結合水量がF30よりも大きく、P0と同程度まで増加し、混合セメント系全体の水和反応が促進された。P50についても同様に、セメント減量の影響が大きいいため結合水量がP0と同等とはならないがF30と同程度以上の結合水量になり、水和反応が促進されている。これらのPFBC灰を混合したセメントの水和反応の進行形態はポズラン反応だけでなく、FAとPFBC灰における粉末度や石膏の存在有無などの物理・化学的な組成の相違からセメントの水和反応、特にシリケート相の水和反応が促進された結果と推察される^{4),5)}。今後、PFBC灰混合セメントにおける灰の化学成分に起因したアルミネート相の水和反応と同時に進行し、この水和反応と密接に関係していると考えられるシリケート相(C_3S 、 C_2S)の反応率の検討が必要である。

3.5 圧縮強度

図-7、8にそれぞれ、圧縮強度および圧縮強度比の経時変化を示す。ここに、圧縮強度比は無置換の圧縮強度に対する灰置換の強度の比を示している。なお、これらの図は既報¹⁾のデータにFAの材齢28日までのデータを併記したものである。PFBC灰混入コンクリートの初期強度発現はPFBC灰置換率が増加するのに伴い低下する傾向はあるものの、いずれの養生温度に対してもFA混入コンクリートに比べ高いことがわかる。また、P50はF30と同程度の初期強度となっている。これらのことは、若材齢においてはPFBC灰の自硬性が発揮され水和を促進するとともに、高温養生により、PFBC灰のサルフォポズランを含めたポズラン反応が促進される結果と考えられる。

一方、PFBC灰混入コンクリートの長期強度発現(材齢1年)はP30では材齢1年でほぼ同等、P50では無置換の約70%の強度となった。長期材齢では Ca(OH)_2 消費が明確ではなく、ポズラン反応性がFAより緩やかなPFBC灰混入コンク

リートの強度発現が普通コンクリートと同等となったのは、灰置換によりセメントの水和反応が促進された結果と考えられる。

4. まとめ

(1) PFBC灰混入コンクリートの初期強度発現はPFBC灰の自硬性の発揮と高温履歴により Ca(OH)_2 が消費されポズラン反応が促進される結果であり、養生温度が高くなるほど Ca(OH)_2 の消費量は大きく強度発現に貢献する。

(2) 長期材齢では Ca(OH)_2 消費が明確ではなく、ポズラン反応性がFAより緩やかなPFBC灰混入コンクリートの強度発現が普通コンクリートと同等となったのは、灰置換によりセメントの水和反応が促進された結果と考えられる。

参考文献

- 1) 中下明文ほか：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、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.26, No.1, pp.387-392, 2004
- 2) 田中雅章ほか：蒸気養生した加圧流動床灰混入コンクリートの諸物性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.26, No.1, pp.693-698, 2004
- 3) 小早川真ほか：セメント硬化体中のフライアッシュのポズラン反応率と各種要因の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.22, No.2, pp.67-72, 2000
- 4) 久我比呂氏ほか：ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす無機質微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No.50, pp.62-67, 1996
- 5) 牛山宏隆ほか：エーライト、ビーライト-石膏系の水和の研究、セメント・コンクリート論文集、No.50, pp.26-31, 1996