

論文 加圧流動床灰混入コンクリートの水和反応に関する検討

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

要旨：加圧流動床灰（PFBC 灰）混入コンクリートの水和反応を、水酸化カルシウム量の経時変化および不溶残分に基づくポゾラン反応率から検討した。その結果、若材齢において PFBC 灰の自硬性が発揮され高い反応性を示すものの、長期では非常に緩やかなポゾラン反応が継続することが明らかとなった。また、PFBC 灰の水和反応過程を基準水和発熱速度で表現し、複合水和発熱モデルに組み入れ、擬似断熱温度履歴と比較した結果、比較的精度よく再現することができたが、PFBC 灰置換率が小さい場合に解析値の最大温度上昇量を過小評価する傾向が見られた。

キーワード：加圧流動床灰，水酸化カルシウム，不溶残分，水和発熱速度，断熱温度上昇

1. はじめに

加圧流動床複合発電（PFBC）方式の石炭火力発電所から排出される加圧流動床灰（PFBC 灰）は、従来のフライアッシュ（FA）に比べ CaO および SO₃ を多く含有し、また SiO₂ の含有量が少ないことが特徴であり、PFBC 灰は現在のコンクリート混和材用フライアッシュの JIS 規格（JIS A 6201）を満足していない。著者らは PFBC 灰の有効利用拡大のために PFBC 灰混入コンクリートの諸物性について実験的検討を行った結果、初期に高温履歴を受けた場合において強度発現が改善することから、マスコンクリート¹⁾や蒸気養生を行った PC 桁などの工場製品²⁾への適用を提案しその有用性を示している。

PFBC 灰を用いたコンクリートの水和反応に関する研究では、PFBC 灰の化学成分に着目した研究が行われている。PFBC 灰は SiO₂ が少ないためにポゾラン反応性が低いことが考えられる。しかし、おおむね 10 μm 以下の粒子径から構成される 2 次灰および EP 灰は、高いポゾラン反応性を有することが明らかとなっており³⁾、混合灰（1 次灰，2 次灰および EP 灰）として用いた場

合においても、特に高温履歴下においてポゾラン反応を示すことから¹⁾、PFBC 灰はフライアッシュと同様にポゾラン性物質であると考えられる。本研究では、PFBC 灰混合セメント硬化体の水和反応をより明らかにするために、Ca(OH)₂ 量の経時変化および不溶残分量に基づくポゾラン反応率について、PFBC 灰の置換率、FA との比較、温度履歴に対応して実験的に検討し、水和反応過程を考察した。あわせて、PFBC 灰に対応する水和反応過程を岸らが提案する複合水和発熱モデル⁴⁾に取り込み、擬似断熱試験体の温度計測結果と比較し、PFBC 灰の水和反応に関する実験から得られた知見の妥当性を検証した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用した普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³，比表面積 3330cm²/g），PFBC 灰（密度 2.61g/cm³，比表面積 4580cm²/g）およびフライアッシュ二種（密度 2.13g/cm³，比表面積 3200cm²/g）の物理・化学的性質を表-1 に示す。細骨材は川砂（密度 2.60g/cm³，吸水率 1.78%，

*1 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）

*2 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）

*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)

粗粒率 2.78), 粗骨材は碎石 (密度 2.68g/cm³, 吸水率 0.88%, 粗粒率 6.81) を使用した。

2.2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-2 に示す。水結合材比 (W/B) を 45% とし, PFBC 灰の置換率はセメントの質量に対し, 内割で 10, 20, 30 および 50% の 4 水準 (記号 P10, P20, P30, P50) とした。比較用として, 普通コンクリート (記号 P0) と FA30% 混入コンクリート (記号 F30) を作製した。PFBC 灰の反応に相当する発熱量を算定するために, PFBC 灰置換率 10, 20 および 30% については, PFBC 灰を骨材に置換したものを 3 水準 (記号 C10, C20, C30) 作製した。

2.3 実験方法

(1) 水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 量

P0, P30, P50 および F30 において, 図-1 に示すマスコンクリートを想定した温度履歴¹⁾を与え, セメントペースト試料を用いて Ca(OH)₂ 量を熱分析装置 (TG-DTA) により測定した。Ca(OH)₂ 量は, セメントペースト試料の 1000°C の値に対する Ca(OH)₂ 量として示した。

(2) PFBC 灰およびフライアッシュの反応率

P30, P50 および F30 において, 図-1 に示す温度履歴を与え, D-乾燥したセメントペースト試料を用い, JIS R 5202 に準拠し不溶残分を求めた。不溶残分より式(1)および式(2)を用いてポズラン反応率を求めた⁵⁾。

$$b_d = (f_r \times f_i - a_d) / (f_r \times f_i / 100) \quad (1)$$

$$a_d = a_d / (1 - IG_d / 100) \quad (2)$$

ここで, b_d は不溶残分より求めた灰 1g あたりのポズラン反応率 (%), a_d は材齢 d 日の硬化体の強熱減量を補正した不溶残分 (%) であり, a_d は材齢 d 日の硬化体の不溶残分 (%), f_r は PFBC

表-2 コンクリートの配合

記号	W/B (%)	単位量(kg/m ³)					
		W	C	P	F	S	G
P0	45	165	367	—	—	792	989
P10	45	165	330	37	—	786	989
P20	45	165	293	73	—	781	989
P30	45	165	257	110	—	773	989
P50	45	165	184	184	—	749	989
F30	45	165	257	—	110	749	989
C10	45.5	165	330	—	—	808	1004
C20	56.3	165	293	—	—	839	1004
C30	64.2	165	257	—	—	868	1004

注) B=C+P+F

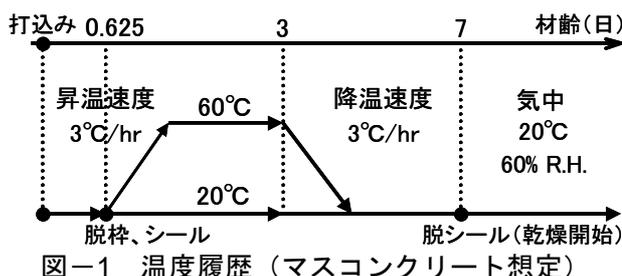


図-1 温度履歴 (マスコンクリート想定)

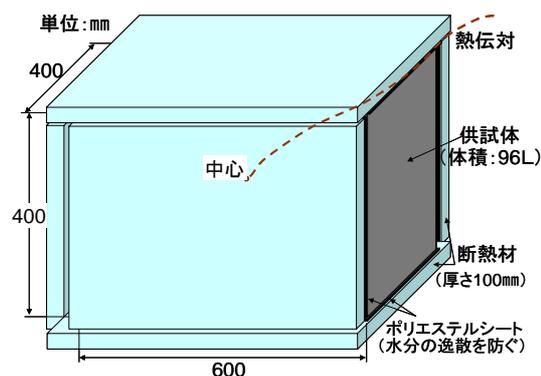


図-2 擬似断熱温度供試体

灰および FA の置換率, f_i は未水和結合材の不溶残分 (%), IG_d は材齢 d 日の硬化体の強熱減量 (%) である。

(3) 比熱

発熱量の算定に用いる使用材料の比熱を示査走査熱量分析装置 (DSC) により測定した。リファレンスにアルミナ (比熱 0.824 J/g·K) を使用し, 30°C および 60°C における定温時のベースラ

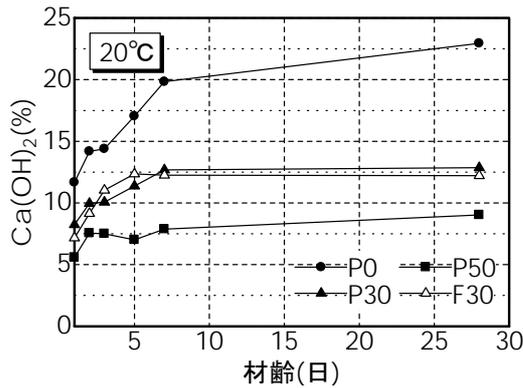


図-3 水酸化カルシウム量 (20°C)

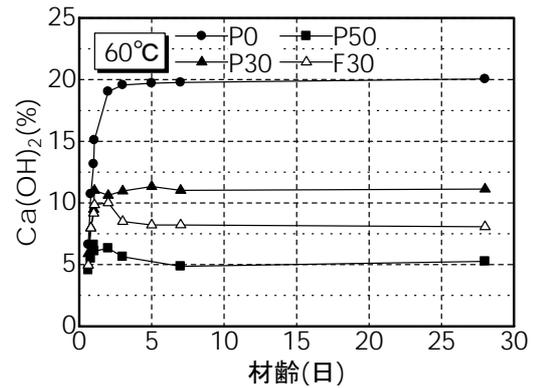


図-5 水酸化カルシウム量 (60°C)

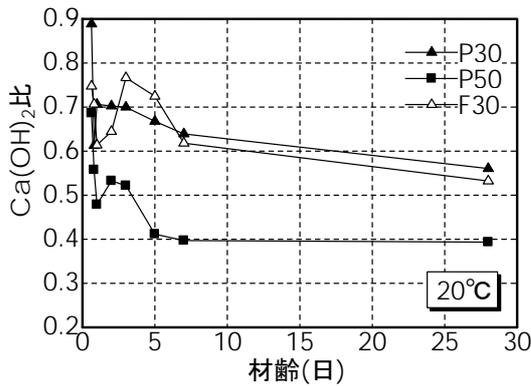


図-4 水酸化カルシウム量比 (20°C)

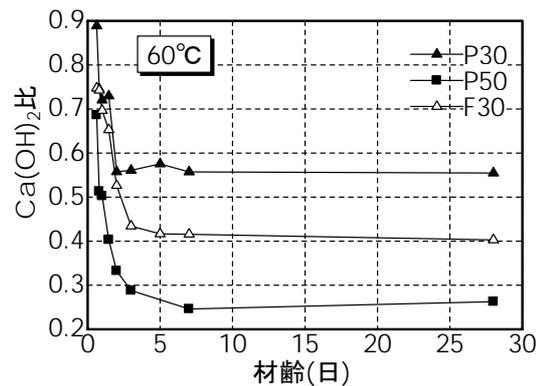


図-6 水酸化カルシウム量比 (60°C)

インから、45°Cの時の高さを測定し、材料の比熱を求めた。

(4) 断熱温度上昇量

空気循環式の断熱温度試験器 (容量 50L) により断熱温度上昇量を測定した。

(5) 擬似断熱温度履歴

厚さ 100mm の断熱材で前面を被覆したコンクリートブロックの中央部の温度計測を行った。

図-2 に供試体の概略を示す。

3. 結果および考察

3.1 水和反応に関する実験

(1) 水酸化カルシウム量の経時変化

図-3 に 20°C養生の Ca(OH)₂ 量の経時変化を示す。あわせて図-4 に灰無置換 P0 の Ca(OH)₂ 量を 1 とした場合の比率 (Ca(OH)₂ 比) を示す。20°C養生の場合、無置換 P0 の Ca(OH)₂ 量は材齢の経過に伴い増加している。PFBC 灰 30%置換 P30 および FA30%置換 F30 の Ca(OH)₂ 量は、材齢 7 日まで増加する傾向にあるものの、その後はほぼ一定となり、セメントの反応による

Ca(OH)₂ 生成量と PFBC 灰および FA のポズラン反応による Ca(OH)₂ 消費量がつりあった状態となっている。また Ca(OH)₂ 比より P30, F30 ともに打込みから材齢 3 日まで、セメント減量分 (Ca(OH)₂ 比 0.7) 以上の Ca(OH)₂ の生成が見られた。これは灰置換により水和生成物の析出サイトが増加したこと、また実質水セメント比 (W/C) の増加によりセメントの水和が促進した結果である⁵⁾。さらに材齢 2 日までの P30 の Ca(OH)₂ 比は F30 の Ca(OH)₂ 比より大きくなっているが、これは PFBC 灰の CaO 含有量が多い結果であり、若材齢において PFBC 灰の自硬性が発揮され、高い反応性を示していると判断できる。材齢 3~6 日程度では、F30 の Ca(OH)₂ 量が P30 より若干大きくなる結果となった。またこの間の Ca(OH)₂ 比は、不安定であることから、少なくとも P0 の測定誤差の影響が含まれていると考えられる。材齢 7 日以降における Ca(OH)₂ 比は P30, F30 ともにおおむね 0.63 から 0.55 まで減少し、ポズラン反応の進行が確認できる。一方、PFBC 灰 50%混入 P50 においては材齢の経過

に伴い、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量はわずかであるものの増加する傾向にある。材齢 7 日以降、P50 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比がほぼ一定になっていることから、セメント減量による水酸化カルシウムの不足により、PFBC 灰の反応が低下しているものと考えられる。

60°C 養生についても同様、図-5 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化を、図-6 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比を示す。60°C 養生の場合、P30、F30 ともに高温養生開始直後からセメント減量分以下の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比となっており、高温養生によりポゾラン反応が促進されている。しかしながら、両者の材齢 3 日以降の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は大きく異なり、材齢 7 日以降における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比は P30 の場合で約 0.55、F30 の場合で約 0.40 となり、高温養生時のポゾラン反応性は PFBC 灰に比べ FA のほうが高いことがわかる。これは、PFBC 灰の SiO_2 含有量が少なく、ポゾラン反応性に乏しいという推測と一致する結果である。一方、P50 において材齢 28 日における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比は 20°C 養生で 0.39 に対し、60°C 養生では 0.26 に大幅に減少したことから、PFBC 灰高置換率においても灰の反応が高温養生により促進されることが明らかになった。

(2) ポゾラン反応率

PFBC 灰および FA の反応率を求めるために塩酸に対する不溶残分量を測定し、式(1)および式(2)により算定することとした。まず PFBC 灰単体および FA 単体の不溶残分を測定した結果、それぞれ 43.3% および 93.1% となった。ちなみに、本研究で使用した市販用セメントの不溶残分は 1.1% であった。図-7 に材齢 28 日における PFBC 灰および FA の反応率と灰置換率の関係を示す。なお、測定はそれぞれの試料に対して 2 回ずつ行ったものすべての測定結果を表記するが、灰反応率に換算し最大で 10% のばらつきが生じた。PFBC 灰は、生成時の燃焼温度が低いことにより形状が不定形であり分散性が悪いため、不溶残分の誤差もフライアッシュに比べて大きくなる可能性がある。20°C 養生の場合、PFBC 灰の反応率は灰置換率に依存せずおおむね 10% 以下とな

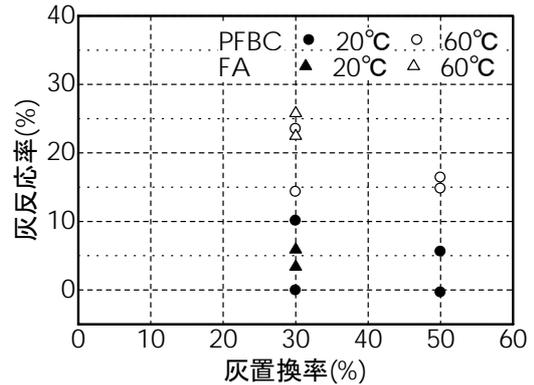


図-7 ポゾラン反応性 (材齢 28 日)

っている。また、60°C 養生の場合では、いずれの灰置換率においても 20°C 養生と比較し灰反応率は 10% 以上増加していることがわかる。灰置換率 30% における PFBC 灰および FA の反応率について、20°C 養生では PFBC 灰および FA の反応率の平均値はそれぞれ 5.0% および 4.6% となり、図-3 に示すように P30 と F30 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量がほぼ等しくなる点と一致している。一方 60°C 養生では、PFBC 灰の反応率の平均値が 18.9% に対し、FA の反応率の平均値は 24.1% となった。これについても図-5 に示すように、材齢 3 日以降の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は P30 と比較し F30 のほうが小さくなる傾向と一致している。よりサンプル数を増やし議論する必要があるが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比の傾向も考慮すると、PFBC 灰が FA と同様に温度依存性が高いものの、長期的には SiO_2 含有量が少ないことにより反応速度が低下する可能性を示唆している。

3.2 断熱温度上昇履歴による検証

複合水と発熱モデルは、クリンカー鉱物の個々の反応をモデル化し、反応間の相互依存性を別途考慮することによって表現されている。また、高炉スラグ、フライアッシュおよびシリカフェームに対応する要素が組み入れられており⁵⁾、著者らは PFBC 灰の水和発熱速度を自硬性成分とポゾラン反応成分の 2 成分で表現したモデルを提案している⁶⁾。旧モデルでは、PFBC 灰特有の自硬性成分量を算定する一手段としてあえて 2 成分で表現していた。本研究では、PFBC 灰の水和反応に関する実験から得られた知見の妥当性を検証するために、複合水と発熱モデル

の概念に忠実に基づき、PFBC 灰を単一の反応単位として取り扱い、自硬性とポズラン反応性を水和発熱速度で表現することとした。

(1) PFBC 灰混合セメントの水和発熱モデル化

複合水和発熱モデルでは、各要素の水和発熱速度をアレニウス式⁴⁾によって表されている。結合材総体の水和発熱速度 \bar{H} は、式(3)のように既存のモデル^{4,6)}に PFBC 灰の基準発熱速度と PFBC 灰自体のエトリンタイト生成反応²⁾にともなう発熱速度を足し合わせることによって求める。

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum p_i \bar{H}_i \\ &= p_{C_3A} (\bar{H}_{C_3AET} + \bar{H}_{C_3A}) + p_{C_4AF} (\bar{H}_{C_4AFET} + \bar{H}_{C_4AFET}) \\ &\quad + p_{C_3S} \bar{H}_{C_3S} + p_{C_2S} \bar{H}_{C_2S} \\ &\quad + p_{FA} \bar{H}_{FA} + p_{PFBC} (\bar{H}_{PFBCET} + \bar{H}_{PFBC}) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 i は各クリンカー鉱物、FA および PFBC 灰を表す。 p_i は鉱物 i の組鉱物組成比、 \bar{H}_{iET} は組鉱物 i (C_3A , C_4AF , PFBC) のエトリンタイト生成反応における発熱速度である。PFBC 灰の基準発熱速度の設定では、まず PFBC 灰の最大積算発熱量について検討した。図-8 に示すように、PFBC 灰混入 (P10, P20, P30) の断熱温度上昇量から、PFBC 灰を取り除き骨材に置換した場合 (C10, C20, C30) の断熱温度上昇量の最大値を差し引き、PFBC 灰の反応に相当する積算発熱量を求めた。なお、使用材料の比熱を測定した結果、セメント 0.78 J/g·K, PFBC 灰 0.82 J/g·K, FA 0.81 J/g·K, 骨材 (絶乾状態) 0.84 J/g·K となり、これらの値を諸計算に用いた。PFBC 灰の積算発熱量は、灰置換率 10%で 162J/g, 20%で 91 J/g, 30%で 71J/g となり、灰置換率の増加にともない積算発熱量は低下することがわかる。また FA30%置換の FA の反応に相当する積算発熱量は 33kJ/kg であった。PFBC 灰および FA の反応率の経時変化は、いずれの置換率や温度履歴に対しても同程度であると仮定した場合、PFBC 灰の最大積算発熱量は FA の約 2.2 (71/33) 倍となることがわかる。本研究では、感度解析の結果も考慮し暫定的に FA の最大積算発熱量の 1.5 倍の 314J/g を PFBC 灰の最大積算発熱量として設

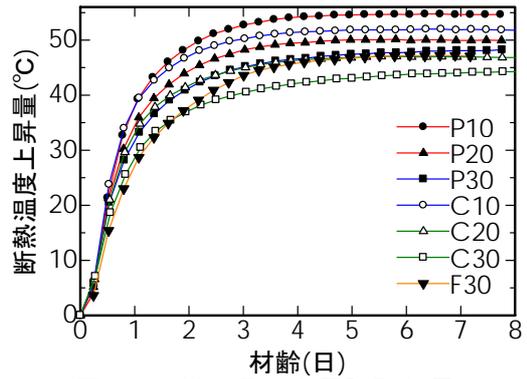


図-8 断熱温度上昇試験結果

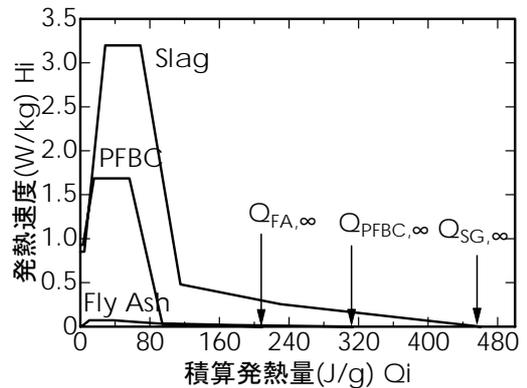


図-9 PFBC 灰の基準水和発熱速度

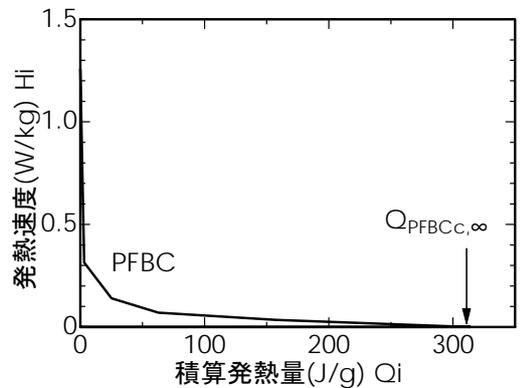


図-10 PFBC 灰のエトリンタイト生成反応に設定した基準発熱速度

定した。PFBC 灰の基準発熱速度変化については、若材齢において PFBC 灰の自硬性が発揮され高い反応性を持つものの、長期ではポズラン反応の進行が緩やかになるという知見から図-9 のように設定した。PFBC 灰のエトリンタイト生成反応による基準発熱速度は、図-10 のように C_3A や C_4AF の生成反応より小さい発熱速度を暫定的に設定し、反応率などの諸計算は C_3A のエトリンタイト生成反応式をそのまま適用した。PFBC 灰の温度活性は FA (-9304WK/kg) より小

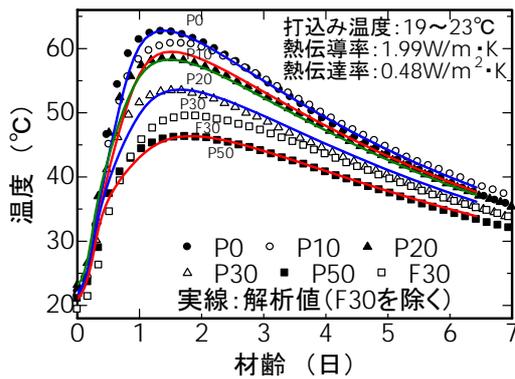


図-11 擬似断熱温度履歴と解析結果

さい-8141WK/kg を用いた。セメントクリンカー鉱物の基準発熱速度と温度活性については、本研究ではオリジナルモデル⁴⁾により解析を行った。その他、PFBC 灰の結合水率を 0.17 (実験値) とし、自由水の減少による発熱速度の低減および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に依存した PFBC 灰の発熱速度の変化については、FA の場合と同様に扱うこととした。初期水和発熱過程における PFBC 灰による遅延効果は小さいと考えられ考慮してない。

(2) 水和発熱モデルによる温度解析

擬似断熱温度試験体の温度履歴と解析結果を図-11 に示す。総体の比熱は、各材料の比熱とその構成比率から配合ごとに設定し、水和が進行している状態を仮定して約 1.08 J/g・K の一定値を用いている。熱定数は P0 の解析値と実験値が極力一致するように設定し、全解析を通して同一の値を用いた。PFBC 灰混入コンクリートの温度解析値はおおむね実験値と一致しており、設定した PFBC 灰の水和発熱過程が妥当であることを示している。しかしながら、最大温度上昇量で検討した場合、P10 の解析値が実験値より 1.3°C 小さくなっているように、低置換率で解析結果の適合性が低下していることから、PFBC 灰混入コンクリートの構成要素間の反応相互依存性をより明らかにする必要がある。

4. まとめ

PFBC 灰混合セメント硬化体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化および不溶残分量に基づくポズラン反応率について検討した結果、若材齢において PFBC

灰の自硬性が発揮され高い反応性を持つものの、長期では FA と同等もしくはそれ以上に非常に緩やかな反応が継続することが確認された。また、PFBC 灰に対応する水和反応過程を複合水和発熱モデルに取り込み、擬似断熱試験体の温度履歴と比較した結果、比較的精度よく再現することができたが、PFBC 灰置換率が小さい場合に解析結果の適合性が低下する傾向が見られた。

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) 佐々木肇ほか: 加圧流動床石炭灰の水和反応特性に関する研究, コンクリート技術シリーズ フライアッシュコンクリートシンポジウム論文報告集, Vol.27, pp.31-36, 1997
- 4) 岸 利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526, Vol.29, pp.97-109, 1995.11
- 5) 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
- 6) 小田部裕一, 岸 利治: シリカフェーム混合セメントの水和発熱過程のモデル化, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.555-560, 2004
- 7) 近藤慎也ほか: 加圧流動床石炭灰混入コンクリートの水和発熱特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.207-212, 2004