

論文 加圧流動床灰混入コンクリートの強度発現と耐久性に関する実験的検討

野田 翼^{*1}・中下 明文^{*2}・佐藤 良一^{*3}

要旨 : 加圧流動床灰のコンクリート混和材料としての使用がフライアッシュ混入コンクリートと比較して, 初期強度発現の改善や普通コンクリートと比較し同等の長期強度発現性および緻密な細孔構造を有することなどが既往の研究成果から明らかにされている。本研究では加圧流動床灰を内割りで使用したコンクリートの水結合材比および灰の置換率が標準養生時の強度発現性と中性化, 凍結融解抵抗性および遮塩性などの各種耐久性に及ぼす影響について実験的な検討を行った。その結果, フライアッシュを内割り混和した場合と同等以上の耐久性を示し, 特に低水結合材比においては良好な性状が確認された。

キーワード : 加圧流動床灰, 中性化, 凍結融解性, 塩化物イオン浸透深さ

1. はじめに

加圧流動床燃焼方式の石炭火力発電所から排出される石炭灰(以下, PFBC 灰)は炉内で脱硫するために石灰石微粉末を混和して石炭を燃焼させることから CaO および SO₃ の含有量が多く, SiO₂ が少ないことに特徴がある。この PFBC 灰をコンクリート用混和材として使用した場合, CaO および SO₃ の高含有による水酸化カルシウムやエトリンガイトが生成し, PFBC 灰が自硬性を有することを示している。このことから, PFBC 灰を混和したコンクリートはフライアッシュ(以下, FA)混入コンクリートと比較して, 初期強度発現の改善や普通コンクリートと比較し同等の長期強度発現性および緻密な細孔構造を有することが明らかとなっている¹⁾²⁾。一方, PFBC 灰は SiO₂ 含有量が少ないことにより, FA を混和材として使用した場合に見られる水酸化カルシウム Ca(OH)₂ と徐々に反応し, ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)を生成するポゾラン反応性はFA に比べ高くないことが確認されている³⁾。

通常の FA を内割り混和したコンクリートでは, 中性化速度が速いことや⁴⁾, 所定の空気量を確保

しても耐凍害性に劣るものがある⁵⁾等の指摘がある。PFBC 灰をコンクリート混和材料として有効利用を図る場合, 前述の中性化をはじめとする耐久性について, 検討を加えることは重要であると考えられる。そこで, 本研究では上述のような化学的特性を有する PFBC 灰を内割り置換したコンクリートにおける水結合材比および灰の置換率が標準養生時の強度発現性と中性化, 凍結融解抵抗性および遮塩性などの各種耐久性に及ぼす影響について実験的な検討を行った。

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。細骨材は鬼怒川産川砂(密度2.60g/cm³, 吸水率1.78%, 粗粒率2.78), 粗骨材は山口産碎石(密度2.68g/cm³, 吸水率0.88%, 粗粒率6.81, 最大寸法20mm)を使用した。また混和剤として, AE剤(高

*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) エネルギー総合研究所 土木・建築担当副長 工修 (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－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	2.00	-	-	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
FA (JIS)	3.20 (≦5.00)	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
30-P0	30	42.4	0	165	550	-	-	707	989	0.85	-
30-P30		41.4	(P)30		385	165	-	679		1.15	-
30-F30		40.1	(F)30		385	-	165	641		1.1	-
45-P0	45	45.2	0		367	-	-	792		0.5	-
45-P10		45	(P)10		330	37	-	786		0.6	0.001
45-P20		44.9	(P)20		293	73	-	781		0.68	0.001
45-P30		44.6	(P)30		257	110	-	773		0.75	0.002
45-F30		43.8	(F)30		257	-	110	749		0.75	0.004
45-P50		44.2	(P)50		184	184	-	760		0.95	0.006
45-F50		42.9	(F)50		184	-	184	720		0.7	0.007

表－3 目標スランプおよび空気量

W/B(%)	30	45
スランプ(cm)	15.0±2.5	20.0±1.6
空気量(%)	2.0±1.0	4.5±1.5

表－4 養生条件および供試体の種類

実験項目	養生条件	供試体の種類
圧縮強度試験	標準養生	コンクリート
凍結融解試験		
中性化促進試験		
塩化物イオン浸透深さ		
Ca(OH) ₂ 生成量	材齢7日まで封緘養生 材齢7日後20℃気中養生	セメントペースト
細孔径分布測定		モルタル

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)および高性能AE減水剤(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)を使用した。

2.2 コンクリートの練り混ぜおよび配合

コンクリートの配合を表－2に示す。水結合材比(W/B)は45%および30%の2水準とし、PFBC灰およびFAの置換率はセメントの量に対し、内割とした。またφ50×100mmのペースト円柱供試体作成時には表－2に示す細骨材および粗骨材を除いた配合で作成した。また、目標スランプおよび空気量を表－3に示す。また、配合名の標記は表－2に示すように「水結合材比-PFBC灰(FA)置換率」とした。

2.3 実験方法

表－4に養生条件および供試体の種類を示す。

(1) 圧縮強度試験

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) 細孔構造

細孔径分布の測定は材齢7日まで20℃封緘養生後、20℃気中養生を行った圧縮強度供試体の試験直後のモルタル部分を採取して行った。なお、試料はアセトンにより水和反応を停止させ、真空脱気を行った後に水銀圧入法により直径3nm～135μmの範囲の細孔容積を測定した。

細孔径データは標準養生条件でのデータではないが、水分供給を許さない厳しい条件下でのデータであり、本研究では標記データから強度発現および耐久性能を細孔構造の視点から評価する指標として用いることとした。

(3) Ca(OH)₂生成量

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。

(4) 中性化促進試験

コンクリートの中性化促進試験は JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠して行った。

(5) 塩化物イオン浸透深さ

φ50×100mm のペースト円柱供試体により試験を行った。脱枠後、28日まで水中養生を行い、その後、食塩水(3.1%wt)に材齢91日まで浸漬した。供試体を長軸方向に割裂し、供試体割裂面に0.1N硝酸銀水溶液を噴霧し、表面から白色に変化した部分を塩化物イオン浸透深さとして測定を行った。

(6) 凍結融解試験

凍結融解試験は JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法」A法(水中凍結融解法)により実施した。試験条件は、供試体(100×100×400mm)中心の最低温度を $-18\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、最高温度 $5\pm 2^{\circ}\text{C}$ とし、凍結融解1サイクルの所用時間は3~4時間としている。凍結融解サイクルの進行に伴うコンクリートの劣化は、たわみ振動による一次共鳴振動数から算出される相対動弾性係数により評価することとした。

3. 実験結果及び考察

3.1 強度発現性

図-1に W/B45%の標準養生(水中 20°C)における圧縮強度の経時変化を示す。材齢3日における PFBC 灰置換率 30%(P30)の圧縮強度は、無置換(P0)の圧縮強度に対して 66%となっており、FA 置換率 30%(F30)の 57%よりも大きい。この結果から PFBC 灰は FA に比べ、硬化初期の反応性が高いこと、自硬性が発揮されていると考えられる。材齢28日における PFBC 灰置換率 10%(P10)および PFBC 灰置換率 20%(P20)の圧縮強度は P0 と同等となっており、材齢365日で P30 の圧縮強度が P0 の強度に対して 91%となりほぼ同等の強度になった。材齢91日までの F30 の圧縮強度は PFBC 灰置換率 50%(P50)と同等であり、材齢91日以降はポゾラン反応が進行し P30 と同等の強度を示している。この結果から、FA のポ

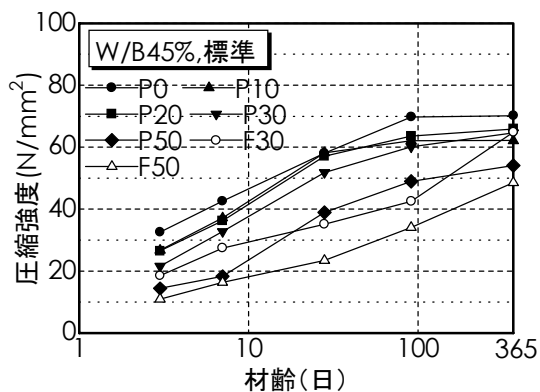


図-1 圧縮強度 (W/B45%)

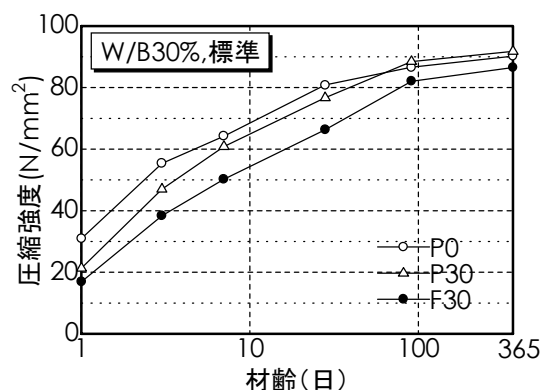


図-2 圧縮強度 (W/B30%)

ゾラン反応性は PFBC 灰のそれと比べ高く、長期強度増進が大きいことがわかる。

図-2に W/B30%における圧縮強度の経時変化を示す。P30は各材齢において F30 よりも高い強度発現性を示し、材齢28日以降、P0 とほぼ同等となった。また、F30は、W/B45%の場合と同様に P0 とほぼ同等強度に達するのに1年を要している。

3.2 細孔径分布

W/B45%および W/B30%における材齢3, 365日の累積細孔容積および細孔径分布の測定結果を図-3, 図-4に示す。W/B45%の材齢365日における P30, F30の細孔径分布は材齢3日と比較すると、ポゾラン反応が進行して全細孔量の減少および細孔径分布の細かい径へ移行が確認できる。特に F30において顕著な傾向にあり、長期強度の増進が P30 よりも F30のほうが大きくなることと一致している。W/B30%の材齢365日における P30, F30の細孔径分布は P0と比較すると、比較的大きい約 0.1μm以上の細孔量が大きく減少している。

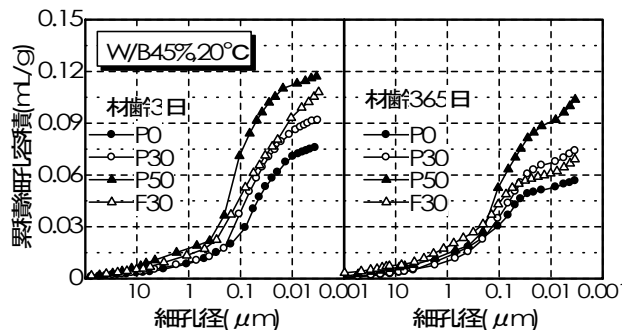


図-3 細孔径分布と累積細孔径容積 (W/B45%)

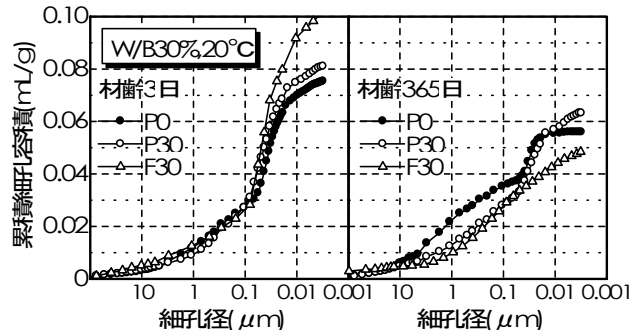


図-4 細孔径分布と累積細孔径容積 (W/B30%)

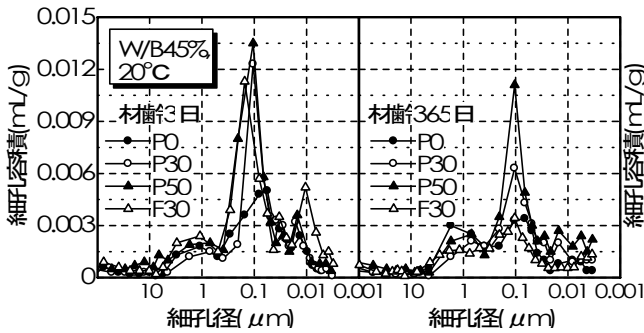


図-5 中性化深さ (W/B45%)

3.3 中性化促進試験

W/B45%における中性化深さの経時変化を図-5に示す。中性化深さと促進期間の関係は、一般的に用いられる式(1)を最小自乗法により回帰曲線を求めた。求めた曲線を図中の実線で示す。相関関数は0.9以上の範囲になった。

$$X = A\sqrt{t} \quad (1)$$

ここで、 X は中性化深さ、 t は中性化期間、 A は中性化速度係数を示す。

灰種によらず、灰置換率の増加に伴い中性化深さは大きくなるのがわかる。しかし、同一灰置換率のPFBC灰混入コンクリートとFA混入コンクリートの比較では灰置換率30%および50%のいずれのケースにおいても、PFBC灰混入コンクリートの中性化深さが小さくなっており、特

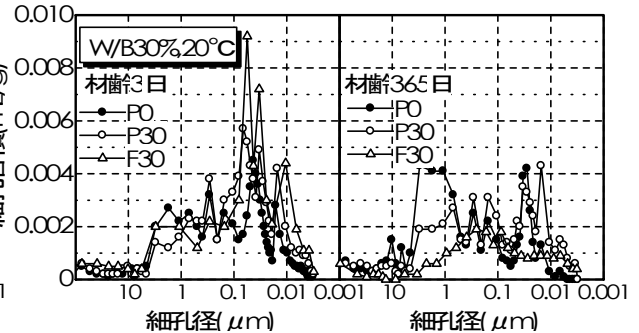


図-6 中性化深さ (W/B30%)

表-5 材齢91日におけるCa(OH)₂量

	Ca(OH) ₂ 定量(%)
45-P0	23.0
45-P30	15.5
45-F30	15.1
45-P50	10.1
30-P0	19.0
30-P30	15.0
30-F30	14.0

に50%灰置換(P50, F50)のケースで顕著な差が生じている。このことはFA混入コンクリートに比べ、PFBC灰混入コンクリートの初期強度発現性が高く、比較的若材齢から緻密な細孔構造になることやポゾラン反応性がFAに比べて高いことから、表-5に示す、材齢91日のCa(OH)₂生成量の比較結果に見られるようにアルカリ度の減少が相対的に小さくなるのが要因として考えられる。

W/B30%における中性化深さの経時変化を、図-6に示す。図より、PFBC灰およびFA混入コンクリート共に中性化深さが非常に小さく、低水結合材比では灰種によらず中性化に対する抵抗性が高いことがわかる。

3.4 塩分浸透性試験

図-7にW/B45%およびW/B30%におけるペースト供試体の材齢91日における塩化物イオン浸透深さと灰置換率の関係を示す。PFBC灰およびFA置換ともに、W/Bが大きくなると塩化物イオン浸透深さは大きくなるのがわかる。一般的にW/Bが大きいものほど硬化体組織中の空隙が多くなることから、塩分浸透性が大きくなるのが知られており、本実験結果も同様な結果になったものと考えられる。また、いずれのW/BにおいてもPFBC灰およびFA置換は、ほぼ同程度の塩化物イオン浸透深さとなっており、灰置換率による差も小さい。これは、コンクリートの透水性と密接に関係すると言われている $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔⁹⁾がいずれのコンクリートにおいても減少するためである。W/B45%ではP0の場合でも、P0と同程度の塩化物浸透深さとなっており、PFBC灰もFAと同様に高い遮塩性を有することがわかる。以上のことから、PFBC灰混入コンクリートは、FA混入コンクリートに比べ良好な中性化抵抗性を持つことと併せ、耐鋼材腐食性能を有するコンクリートとして活用すること

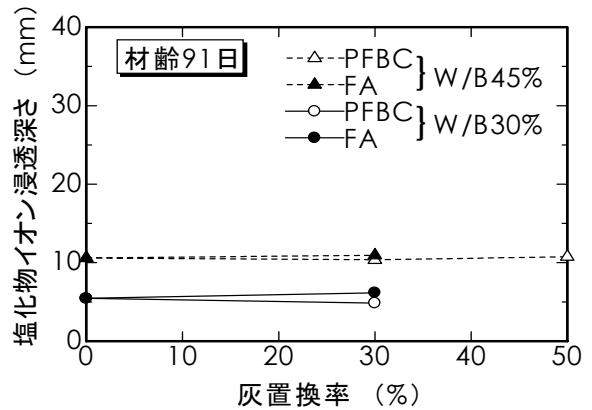


図-7 塩化物イオン浸透深さ

が期待できる。

3.5 凍結融解試験

W/B45%における凍結融解試験結果を図-8に示す。本研究では練り混ぜ直後の空気量が大きいケース(3.5~5.2%)と小さいケース(2.1~3.1%)に対する検討を行った。PFBC灰およびFAの置換率が増加するのに伴い相対動弾性係数が低下し、質量減少率が大きくなるとともに、空気量が大きいケースでも灰置換率が30%を超えると大きく凍結融解抵抗性が低下することがわかる。これは灰置換率の増加に伴う強度の低下およびポーラスな構造になり凍結水量が増加するためと考えられる。また、PFBC灰およびFA混入コンクリートの相対動弾性係数に大きな差は見られないことから、PFBC灰置換により生成されるエトリンガイトが凍害劣化の主要因ではないと考えられる。

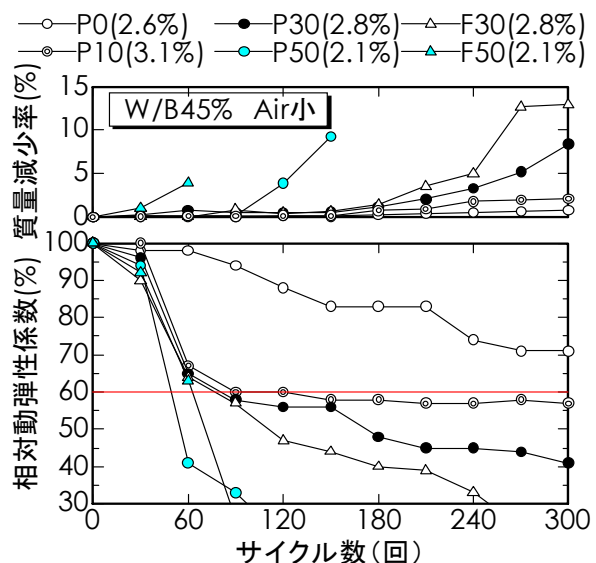
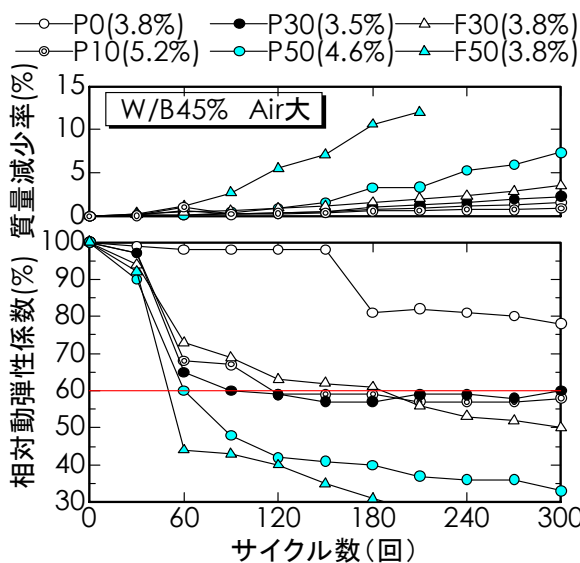


図-8 相対動弾性係数および質量減少率の変化 (W/B45%)

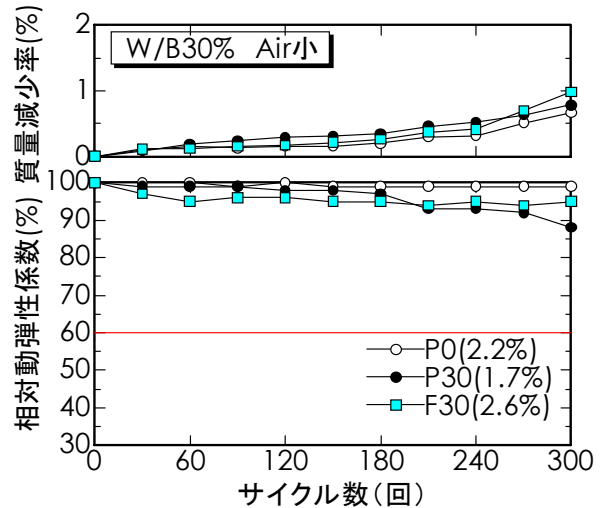
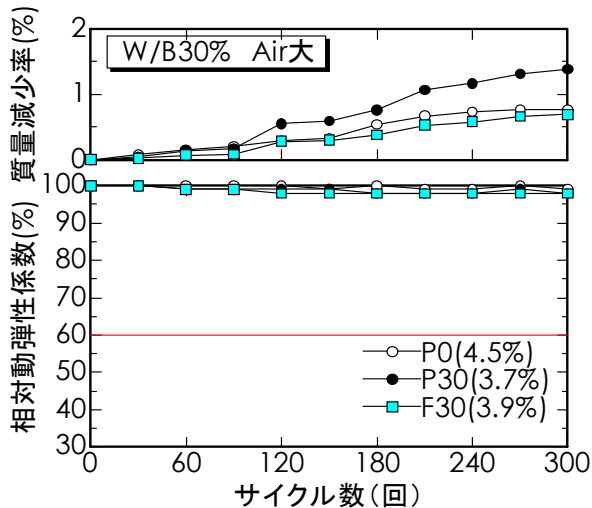


図-9 相対動弾性係数および質量減少率の変化 (W/B30%)

W/B30%における凍結融解試験結果を空気量の大小 2 水準について図-9に示す。空気量が1.7~2.6%と非常に小さいケースにおいても P30 および F30 の相対動弾性係数および質量減少率の変化は小さく、高い凍結融解抵抗性を示している。PFBC 灰混入コンクリートにおいて水結合材比を小さく設定することによって、強度増進および細孔構造の緻密化により耐凍害性を向上させることが可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

本実験により得られた知見を以下に示す。

- (1) PFBC 灰混入コンクリートの強度発現性は FA 混入コンクリートよりも初期強度が大きく、長期強度も同等以上である。
- (2) 中性化抵抗性については、灰置換率の増大に伴い小さくなる。しかし、FA と比較すると PFBC 灰の中性化深さが小さくなっている。これは、PFBC 灰コンクリートの初期強度発現性が高く、比較的若材齢から緻密な細孔構造になることやポゾラン反応性が FA に比べて高くないことから、アルカリ度の減少が相対的に小さくなることが考えられる。
- (3) 塩分浸透性試験の結果、PFBC 灰および FA 置換は無置換と同程度の塩化物イオン浸透深さとなっており良好な遮塩性を有する。
- (4) W/B45%における凍結融解抵抗性は、灰置換

率の増加に伴い凍結融解抵抗性が低下した。しかし、PFBC 灰および FA 置換における顕著な差は見られなかった。また、W/B30%においては良好な凍結融解抵抗性を示した。

参考文献

- 1) 河合研至ほか: 加圧流動床灰を用いたコンクリートの強度特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.24, No.1, pp.273-278, 2002
- 2) 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
- 3) 中下明文ほか: 加圧流動床灰のポゾラン反応とコンクリートの強度に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.27, No.1, pp.205-210, 2005
- 4) 黄光律ほか: フライアッシュを外割混合したモルタルの中性化特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.109-115, 1999
- 5) 須藤由美子ほか: フライアッシュコンクリートの気泡特性, 日本建築学会学術講演概要集, pp.635-636, 1998
- 6) 鳥居和之ほか: コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, pp.205-210, 1987