

論文 PFBC 灰硬化体の基礎特性に及ぼす配合および養生条件の影響

堀口 至^{*1}・南條 英夫^{*2}・岩田 数典^{*3}・市坪 誠^{*4}

要旨：本研究では、セメントを全く使用せずに PFBC 灰を主結合材として用いた、PFBC 灰硬化体の自己充てん性や圧縮強度に及ぼす配合および養生条件の影響について検討を行った。試験結果より、PFBC 灰硬化体が高い自己充てん性や高い圧縮強度を持つためには、単位粉体絶対容積は $0.20\text{m}^3/\text{m}^3$ 以上、単位粗骨材絶対容積は $0.33\text{m}^3/\text{m}^3$ 以上が望ましいことが分かった。前養生 24 時間の PFBC 灰硬化体では、封緘型養生を行った硬化体よりも開放型養生の方が圧縮強度は若干高くなった。一方、前養生 2, 4 時間の PFBC 灰硬化体では開放型養生を行った硬化体の打設面に膨脹が見られ、封緘型養生の方が圧縮強度は約 1.2~1.6 倍高くなった。

キーワード：PFBC 灰, 自己充てん性, 圧縮強度, 配合, 養生条件

1. はじめに

加圧流動床複合発電(PFBC: Pressurized Fluidized Bed Combustion)は、石炭の高効率利用を目指した火力発電方式の一つである。PFBC 方式¹⁾は、脱硫のために石炭と石灰石を混合して比較的低温(約 860°C)、高压(約 1MPa)で燃焼させ、蒸気タービンとガスタービン発電を組み合わせることで発電を行っていることから、発電効率の向上や環境負荷の改善が期待される。既に 10 年以上の運転実績を有する信頼性の高い技術であり、日本では大崎(中国電力)、荏田(九州電力)の 2ヶ所で商用機が運転を行っている。この PFBC 方式の発電プラントから発生する石炭灰(PFBC 灰)は従来のフライアッシュとは異なり、 CaO 、 SO_3 成分が多く SiO_2 成分が少なく、不定形な粒子形状を示しており、自硬性を有するという特徴を持つ。

著者らは PFBC 灰の自硬性に着目し、セメントを全く使用せずに PFBC 灰を主結合材として用いた硬化体(以下、PFBC 灰硬化体)について研究^{2)~6)}を行っている。既往の研究結果^{2), 4)}より、PFBC 灰硬化体の強度確保のためには、結合材としての高炉スラグ微粉末の併用、水結合材比の低減および養生温度の高温化が必要であることが分かっている。水セメント比 50%のセメントコンクリートに匹敵する強度を確保するためには水結合材比を 30%まで低減する必要があるが、フレッシュ状態の粘性が非常に高くなるので混和剤の変更などにより硬化体の高流動化を行った。PFBC 灰硬化体の高流動化はセメントコンクリートの手法を基に行ったが、単位粉体絶対容積が高い配合となりセメントを用いた高流動コンクリートよりも粘性が高い。

PFBC 灰硬化体はフレッシュ状態の粘性が高いために機械による締固めが望ましく、強度確保のために高い温

度での養生が必要なことから、現場打ちではなく排水溝やブロックなどの二次製品への適用を目標としている。セメントコンクリート二次製品の場合、製品の大量生産のために蒸気養生による促進養生を行うことが一般的である。製品の強度確保やひび割れ発生防止を目的として、蒸気養生の前に 2 時間程度の前養生を行うことが多いが、PFBC 灰硬化体の場合、前養生時間が 2~4 時間程度では十分な強度を得られず、前養生時間を長く取る必要性があることが分かっている⁵⁾。一般にコンクリート二次製品を製造する場合、前養生時間を長く取ることは製造効率が下がるのであまり望ましくない。

以上のことより、本研究では施工性の高い PFBC 灰硬化体二次製品の実現を目指して、硬化体の自己充てん性や圧縮強度に及ぼす配合および養生条件の影響について検討を行った。

2. 試験概要

2.1 使用材料および供試体作製方法

表-1 に試験で使用した材料を示し、表-2 に結合材である PFBC 灰(PFBC)、高炉スラグ微粉末(BF)および普通ポルトランドセメント(OPC)の化学成分の一例を示す。

練混ぜには容量 10l のオムニミキサまたは 50l のパン型ミキサを使用した。まず骨材と結合材を 30 秒間練り混ぜ、その後ミキサを動かしながら混和剤を添加した水を投入して、試料が均一になるようにオムニミキサの場合は 4 分間、パン型ミキサの場合は 5 分間練り混ぜた。

圧縮強度試験を行う場合、ブリキ製の軽量型枠を用いて $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体を作製し、供試体の締固めは棒型振動機による振動締固めを行った。供試体の養生は水温 60°C の高温水中養生を行った。なお、高温水中

*1 呉工業高等専門学校 環境都市工学科准教授 工博 (正会員)

*2 中国電力(株) エネルギア総合研究所土木担当

*3 中国電力(株) エネルギア総合研究所土木担当マネージャー (正会員)

*4 国立高等専門学校機構 本部事務局教授 工博 (正会員)

表-1 使用材料

記号	材料	物理的性質
PFBC	PFBC 灰	密度=2.63g/cm ³ , 比表面積=4580cm ² /g
BF	高炉スラグ微粉末	密度=2.91g/cm ³ , 比表面積=6230cm ² /g
OPC	普通ポルトランドセメント	密度=3.16g/cm ³ , 比表面積=3340cm ² /g
S	川砂	表乾密度=2.60g/cm ³ , 吸水率=1.28%, 粗粒率=2.62
G	碎石	表乾密度=2.66g/cm ³ , 吸水率=0.80%, 粗粒率=6.70, 最大骨材寸法=20mm
SP-U	高性能減水剤	超高強度コンクリート用, ポリカルボン酸系

表-2 結合材の化学成分

材料	化学成分 (%)									
	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
PFBC	3.10	44.60	10.00	4.15	—	26.36	2.42	5.88	0.60	0.76
BF	0.05	33.76	15.00	—	0.27	43.05	5.63	—	0.28	0.31
OPC	1.89	20.83	5.03	2.98	—	64.11	1.38	2.15	0.27	0.45

養生を行う前に、室温 20℃の恒温室内で濡れた麻布とビニシートで覆った容器に供試体を静置して、所定の時間前養生を行っている。高温水中養生は図-1 に示す養生水槽を用いた。養生水槽は市販のポリペールにヒーターを取り付け、鑑賞魚用のエアープンプを用いて水を循環させている。また、ポリペールの周囲には断熱材を巻いて水槽内の保温性を高めた。供試体は二次製品への適用を目標としていることから、型枠をはずさずに水槽内へ浸漬した。高温水中養生では供試体への熱衝撃の影響を考慮して、20℃の水温から約 15℃/hr の昇温速度で 60℃まで上昇させ、所定の養生日数内は水温を保持した。高温水中養生終了後の供試体は乾燥しないように室内で静置して、供試体温度が室温程度に低下してから圧縮強度試験を行った。なお、供試体の端面は試験を行う前に、研磨処理または硫黄キャッピングにより平滑にしている。

2.2 PFBC 灰硬化体の配合条件の検討

水結合材比(W/B)が 30%, 単位水量(W)が 175kg/m³, 主結合材の PFBC 灰に対する高炉スラグ微粉末の置換率(BF/B)が 30%の PFBC 灰硬化体は、60℃の高温水中養生を行うことで約 40N/mm²の材齢 7 日の圧縮強度を示す⁴⁾。なお、この圧縮強度の大きさは、水セメント比 50%のセメントコンクリートの材齢 28 日の圧縮強度に匹敵する。W/B 低減に伴いフレッシュ状態の粘性が非常に高くなったため混和剤の変更などにより PFBC 灰硬化体の高流動化を行ったが、単位粉体絶対容積が高い配合となりセメントを用いた高流動コンクリートよりも粘性が高い。一般的な粉体系高流動コンクリートの単位粉体絶対容積は 0.16~0.19m³/m³であるが⁷⁾, PFBC 硬化体(W/B=30%, BF/B=30%, W=175kg/m³)は 0.216m³/m³と非常に高い。

そこで、本研究では PFBC 灰硬化体の自己充てん性に及ぼす配合条件の影響について検討を行った。ただし、本研究では硬化体の自己充てん性をスランプフロー試験

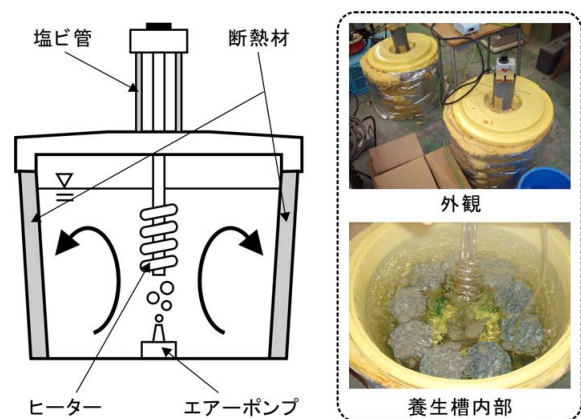


図-1 高温水中養生水槽

から得られる 500mm フロー到達時間、スランプフローにより評価することとしている。W/B=30%, BF/B=30%の PFBC 灰硬化体(30-BF30)に対して、粉体系高流動コンクリートの配合を参考にして単位粉体絶対容積(以下、粉体容積)を 0.16~0.21m³/m³, 単位粗骨材絶対容積(以下、粗骨材容積)を 0.30~0.36m³/m³の範囲で変化させてスランプフロー試験を行った。硬化体の自己充てん性はランク 2 (500mm フロー到達時間: 3~15sec, スランプフロー: 600~700mm)を目標として、高性能減水剤の添加量(標準使用量: 0.5~3.0%)により調整を行った。また、自己充てん性を調整した配合を用いて、供試体を作製し圧縮強度試験を行った。供試体の養生期間は、前養生を 24 時間、高温水中養生を 6 日間、計 7 日間とした。

2.3 PFBC 灰硬化体の養生条件の検討

既往の研究結果⁵⁾より、PFBC 灰硬化体が十分な強度を発現するためには、前養生時間を長く取る必要があることが分かっている。本研究では供試体の前養生時間を 2, 4, 24 時間と変化させて、PFBC 灰硬化体の圧縮強度に及ぼす前養生の影響について検討を行った。前養生

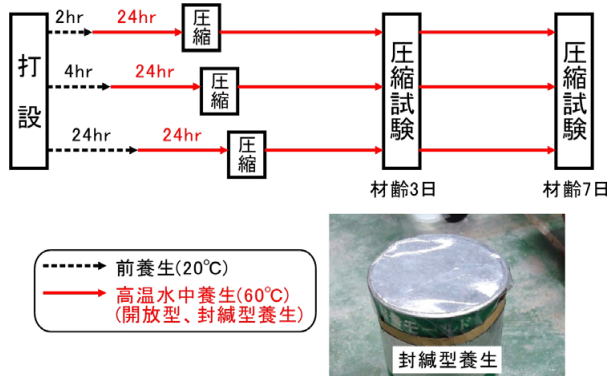


図-2 実験フロー(前養生時間の検討)



写真-1 高温水中養生時の供試体の膨張破壊

終了後の供試体は高温水中養生を行い、高温水中養生開始24時間後、材齢3、7日で圧縮強度試験を行った。図-2に実験フローを示す。なお、図に示すように高温水中養生では、開放型養生と封緘型養生の2種類の養生方法を用いている。これは予備試験で脱型した供試体の高温水中養生を行ったところ、写真-1に示すような供試体の膨張破壊が生じたことによる。供試体の膨張破壊を高温水中養生中の外部からの水分の供給が原因と考え、前養生終了後の供試体打設面をビニルシートでシールした封緘型と、シールしていない開放型の2種類の養生方法を用いた。試験には、 $W/B=30\%$ 、 $BF/B=30\%$ 、 $W=175\text{kg/m}^3$ 、粗骨材容積 $0.32\text{m}^3/\text{m}^3$ のPFBC 灰硬化体を用いた。

3. 試験結果および考察

3.1 自己充てん性に及ぼす配合条件の影響

図-3に粉体容積 $0.18\sim 0.21\text{m}^3/\text{m}^3$ 、粗骨材容積 $0.30\sim 0.36\text{m}^3/\text{m}^3$ と変化させたPFBC 灰硬化体のスランプフロー試験結果を示す。ただし、図に示す試験結果は全て、高性能減水剤の最大添加量である結合材量の3%を添加したPFBC 灰硬化体の結果である。なお、粉体容積が 0.16 、 $0.17\text{m}^3/\text{m}^3$ の配合については、混和剤添加量を最大にしても高流動化できなかった。図より、粉体容積 $0.20\text{m}^3/\text{m}^3$ の結果を除いて、粗骨材容積の増加に伴い500mmフロー到達時間の減少、スランプフローの増大、すなわち

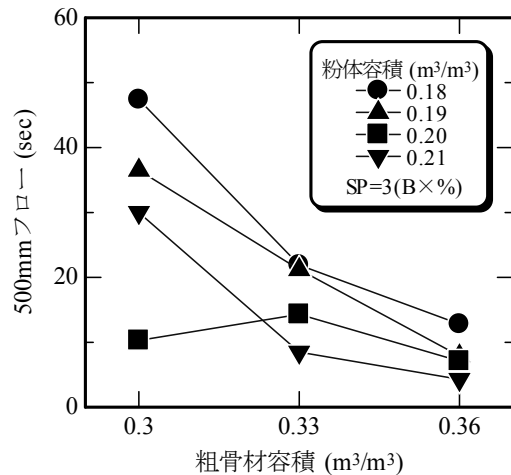


図-3a 500mm フローに及ぼす配合条件の影響

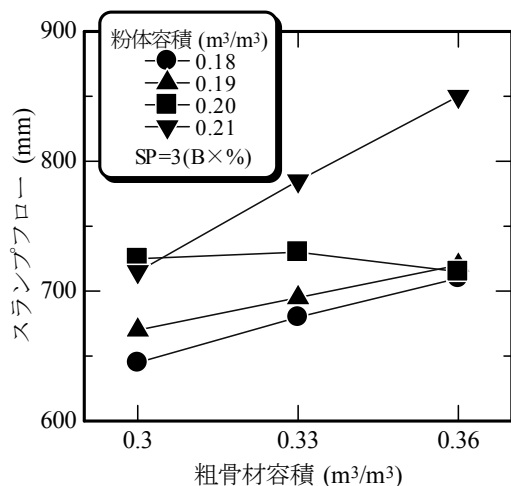


図-3b スランプフローに及ぼす配合条件の影響

PFBC 灰硬化体の自己充てん性が向上することが分かる。また、粉体容積が増加することによって、同様に硬化体の自己充てん性が向上する傾向を示した。

粉体系高流動コンクリートにおいては、一般的に粉体容積の増加、粗骨材容積の低減により自己充てん性が向上する⁷⁾ことが知られている。しかし、PFBC 灰硬化体の試験結果を見ると、粉体容積の増加に伴い自己充てん性は向上する傾向を示したが、粗骨材容積の低減に伴い逆に自己充てん性は低下する傾向を示している。これは、高流動コンクリートとPFBC 灰硬化体中のモルタル量とその粘性特性が影響を及ぼしている。すなわち、粉体容積が増加するとコンクリートの流動の主たる原因となるモルタル量が増加し、高流動コンクリート、PFBC 灰硬化体ともに自己充てん性が向上する。しかし、粉体容積一定のもとで粗骨材容積が低減すると、モルタル中の結合材量に対する細骨材量の割合が増加し、セメントモルタルでは流動性は増加、PFBC 灰モルタルでは逆に低下し、高流動コンクリートの自己充てん性は向上し PFBC

灰硬化体は低下すると考えられる。

PFBC 灰モルタルとセメントモルタルの粘性特性の詳細については不明であるが、一般に結合材にセメントを用いるよりも PFBC 灰を用いた方が、フレッシュコンクリートの流動性は低下する傾向にある。図-4 に PFBC 灰ペーストとセメントペーストの水結合材体積比とペーストフローの関係を示す。ただし、PFBC 灰ペーストには高炉スラグ微粉末を BF/B=30%の割合で混入している。図より、セメントペーストと PFBC 灰ペーストともに、水結合材体積比の増加に伴いペーストフローは増加する傾向を示すが、同一水結合材体積比のセメントペーストフローは、PFBC 灰ペーストの約 1.3~1.4 倍大きい。結合材のブレン値、粒形、表面性状、密度などがペーストまたはモルタルの粘性特性に影響を及ぼすと考えられるが、PFBC 灰とセメントでは、ペーストまたはモルタルの粘性特性が異なるため、PFBC 灰硬化体の高流動化に対して高流動コンクリートの手法を利用するには注意が必要である。

3.2 圧縮強度に及ぼす配合条件の影響

表-3 にスランプフロー試験結果より決定した、粉体容積 0.18~0.21m³/m³、粗骨材容積 0.30~0.36m³/m³における PFBC 灰硬化体の配合を示す。なお、表には配合決定時の 500mm フロー到達時間およびスランプフローについても併記している。表より、ほとんどの配合で 500mm フロー到達時間が自己充てん性ランク 2 の範囲 3~15sec よりも長いことが分かるが、前述したように結合材に PFBC 灰を用いると自己充てん性が低下するため、500 mm フロー到達時間を満足させようとすると材料分離が生じる。そのため本研究では、混和剤量はスランプフローがランク 2 の範囲 600~700mm となるように決定した。また、粉体容積 0.21m³/m³、粗骨材容積 0.36m³/m³の配合でスランプフローがランク 2 の範囲外である 550mm となっているが、これ以上混和剤添加量を増加すると材料分離の危険性があったため、範囲外の配合でも用いるこ

ととした。なお、圧縮強度試験用供試体は棒型振動機を用いて締固めを行っているため、スランプフローがランク 2 の範囲外であっても供試体作製には問題が無かった。

図-5 に表-3 の配合を用いて作製した PFBC 灰硬化体の圧縮強度試験結果を示す。図より、試験データにはバラ

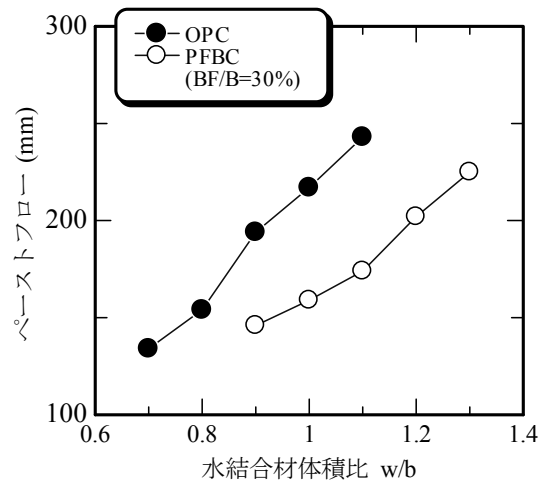


図-4 水結合材体積比とペーストフローの関係

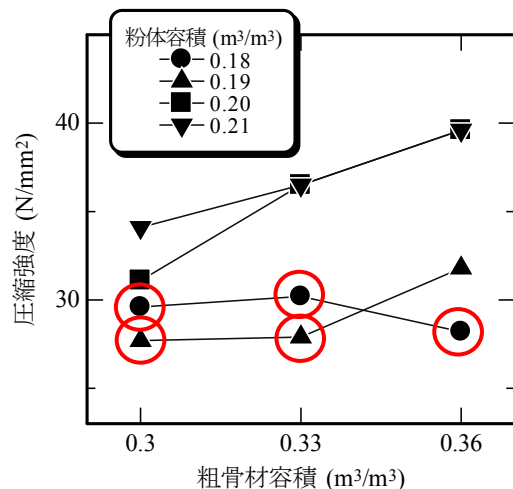


図-5 圧縮強度に及ぼす配合条件の影響

表-3 配合表

	W/B (%)	BF/B (%)	粉体容積 (m ³ /m ³)	粗骨材容積 (m ³ /m ³)	W	PFBC	BF	S	G	SP (B×%)	500mm フロー (sec)	スランプフロー (mm)
					(kg/m ³)							
30-BF30	30	30	0.18	0.30	147	331	157	919	798	3.0	47.4	645
				0.33				841	878	3.0	21.9	680
				0.36				763	958	2.9	37.4	635
			0.19	0.30	155	350	166	872	798	3.0	36.5	670
				0.33				794	878	3.0	21.2	695
				0.36				716	958	1.5	13.4	700
			0.20	0.30	163	368	175	825	798	1.8	19.5	700
				0.33				747	878	0.9	25.3	670
				0.36				669	958	0.8	14.7	655
			0.21	0.30	171	387	183	777	798	1.2	31.5	700
				0.33				699	878	0.9	37.3	690
				0.36				621	958	0.7	63.8	550

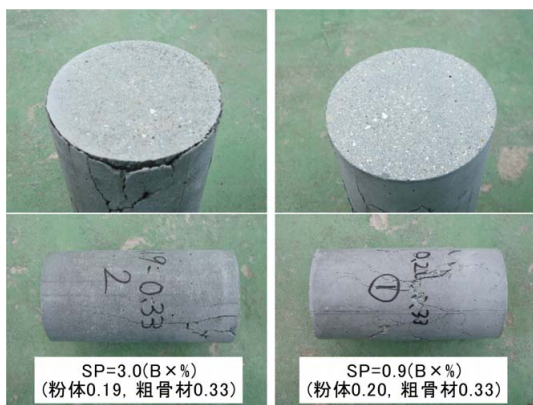


写真-2 供試体の破壊状況 (配合条件の影響)



(開放型養生) (封緘型養生)
写真-3 高温水中養生終了後供試体

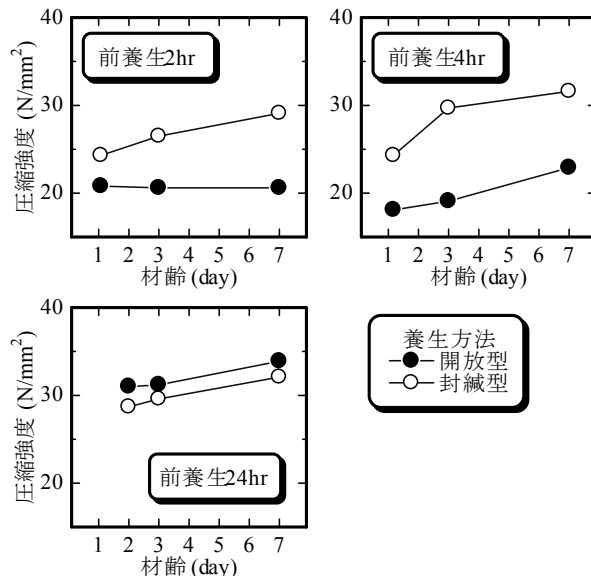


図-6 圧縮強度に及ぼす養生条件の影響



写真-4 供試体の破壊状況 (養生条件の影響)

つきが見られるが、大まかに見て粗骨材容積および粉体容積の増加に伴い圧縮強度は増加する傾向を示すことが分かる。試験終了後の供試体の破壊状況を観察すると、混和剤添加量が結合材の3%程度のPFBC灰硬化体(図中の丸印)については、打設面から破壊するような傾向を示していた。一例として、写真-2に混和剤添加量3.0%の供試体(粉体容積0.19m³/m³, 粗骨材容積0.33m³/m³)と、添加量0.9%の供試体(粉体容積0.20m³/m³, 粗骨材容積0.33m³/m³)の破壊状況を示す。これは混和剤添加量が標準使用量範囲内とは言え過多であり、供試体の締固め終了後に材料分離が生じたためである。

以上のフレッシュおよび硬化状態のPFBC灰硬化体の試験結果より、硬化体が高い自己充てん性や高い圧縮強度を持つためには、粉体容積は0.20m³/m³以上、粗骨材容積は0.33m³/m³以上が望ましいと言える。

3.3 圧縮強度に及ぼす養生条件の影響

写真-3に前養生2, 24時間後に開放型または封緘型の高温水中養生を行った供試体の外観を示す。写真より、前養生を24時間行った供試体の打設面は養生方法に関係なく変化は見られないが、前養生2時間後に開放型養

生を行った供試体では明らかに打設面が膨張していることが分かる。なお、前養生4時間後に開放型養生を行った供試体も前養生2時間の供試体と同様に打設面の膨張が見られた。一方、前養生が2, 4時間後に封緘型養生を行った供試体では、打設面がまだ軟らかくシール用のビニルシートが張り付いていたため、膨張の確認がはっきりとできなかった。

図-6に前養生時間と養生方法を変化させた供試体の圧縮強度試験結果を示す。図より、前養生時間が短い2, 4時間の供試体では、前養生24時間の場合と比較して養生方法の違いが明確に現れていることが分かる。前養生24時間の供試体では、封緘型養生を行った供試体よりも開放型養生の方が若干高い。一方、前養生2, 4時間の供試体では開放型養生を行った供試体よりも封緘型養生の方が圧縮強度は明らかに高く、約1.2~1.6倍の強度の違いとなる。圧縮強度試験終了後の供試体を観察すると、前養生時間を短くして開放型養生を行った供試体では、打設面から破壊する傾向を示した。その一例として、写真-4に前養生2時間後に開放型養生を行った供試体の破壊状況を示すが、打設面近くの側面にひび割れが発生し

ていることが分かる。また、打設面から破壊した供試体では、写真のように水が染み出てくる場合が多く見受けられた。

短い時間の前養生後に開放型養生を行った PFBC 灰硬化体の圧縮強度低下については、打設面周囲の膨張が原因の一つとして挙げられる。前養生時間が短い PFBC 灰硬化体では、打設面を指で押すと窪みができるような軟らかさであるため、組織が完全に形成されていない。まだ軟らかい硬化体に対して高温水中養生を行い PFBC 灰の水和を促進させると、外部から常に水分が供給される打設面周囲では膨張性物質生成による膨張作用が生じ、疎な組織が形成されると考えられる。そのため、前養生を 24 時間に延ばすと、膨張作用に耐え得る組織が形成されるために硬化体の強度低下は生じない。PFBC 灰硬化体に生成される膨張性物質は特定されていないが、可能性の一つとしてエトリンガイトが挙げられる。PFBC 灰硬化体の硬化メカニズムの詳細についてはまだ明らかではないが、既往の研究結果^{3), 6)}より、PFBC 灰の水和によってカルシウムシリケート水和物やエトリンガイトがセメントと同様に生成されるが、水酸化カルシウムは生成されることが分かっている。コンクリートのエトリンガイトによる膨張破壊は、硫酸劣化やエトリンガイトの遅延生成⁸⁾などいくつかの例がある。

打設面周囲の膨張以外の PFBC 灰硬化体の強度低下原因として、まだ軟らかい供試体を水中に浸漬することによる、打設面近傍の見掛けの水結合材比の増加が考えられる。いずれにせよ、組織が完全に形成されていない PFBC 灰硬化体が、外部から水分の供給を受ける状態で PFBC 灰の水和が促進されると圧縮強度が低下すると推察される。一般にコンクリート二次製品を製造する場合、前養生時間を長く取ることは製造効率が下がるのであまり望ましくない。本研究では供試体を水中に浸漬したため、実際の蒸気養生よりは厳しい条件であるが、PFBC 灰硬化体二次製品を製造する場合、前養生時間が短くなると強度低下の危険性がある。ただし、PFBC 灰の水和促進時に外部からの水分供給を遮断して練混ぜ水のみで水和させる場合は、強度低下を抑制できる可能性がある。効率の良い PFBC 灰硬化体の二次製品製造のためには、PFBC 灰水和促進時の膨張特性の把握および硬化体の微細構造に及ぼす前養生時間の影響などについて検討する必要がある。

4. まとめ

本研究では、PFBC 灰硬化体の自己充てん性や圧縮強度に及ぼす配合および養生条件の影響について検討を行った。以下に本研究により得られた知見を示す。

(1) PFBC 灰硬化体の自己充てん性および圧縮強度は、単

位粉体絶対容積および単位粗骨材絶対容積の増加に伴い向上することが分かった。

- (2) フレッシュおよび硬化状態の PFBC 灰硬化体の試験結果より、硬化体が高い自己充てん性や高い圧縮強度を持つためには、単位粉体絶対容積は $0.20\text{m}^3/\text{m}^3$ 以上、単位粗骨材絶対容積は $0.33\text{m}^3/\text{m}^3$ 以上が望ましいと言える。
- (3) 前養生時間が短く、外部から水分の供給を受ける開放型の高温水中養生を行った PFBC 灰硬化体では、打設面が膨張する傾向を示した。
- (4) 前養生 24 時間の PFBC 灰硬化体では、封緘型養生を行った硬化体よりも開放型養生の方が若干高いが、前養生 2, 4 時間の硬化体では、開放型養生を行った硬化体よりも封緘型養生の方が圧縮強度は約 1.2~1.6 倍高くなった。

謝辞：本研究を進めるにあたり、株式会社フローリックから混和剤を提供して頂きました。また実験を行う際には、呉高専環境都市工学科の小丸泰平君、高東秀平君、島津邦彦君、鷹廣歩さん、平本勇氣君に多大なご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 山田宏彰, 三沢信博, 高井真琴: 石炭燃焼発電技術, 日本エネルギー学会誌, Vol.82, No.11, pp.822-829, 2003
- 2) 堀口至, 市坪誠, 田中雅章: PFBC 灰を結合材として用いた硬化体の圧縮強度および耐硫酸性, セメントコンクリート論文集, No.61, pp.572-578, 2007
- 3) 田中雅章, 堀口至, 市坪誠: PFBC 灰を結合材として用いた硬化体の収縮特性, 第 61 回セメント技術大会講演要旨, pp.228-229, 2007
- 4) 堀口至, 市坪誠, 田中雅章, 福本直: 耐硫酸性を有する PFBC 灰硬化体の圧縮強度, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.529-534, 2008
- 5) 福本直, 岩田数典, 堀口至, Paweena Jariyathitipong: 加圧流動床灰を主結合材としたコンクリートの蒸気養生時における強度発現性, 土木学会第 63 回年次学術講演会講演概要集, pp.797-798, 2008
- 6) 堀口至, 福本直, 岩田数典, 市坪誠: PFBC 灰硬化体の耐硫酸性に対する微細構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1855-1860, 2009
- 7) 土木学会: 高流動コンクリート施工指針, 土木学会, pp.39-68, 1998
- 8) 羽原俊祐, 小山田哲也, 藤原忠司, 福田峻也: エトリンガイトの遅延生成(DEF)の生起条件に関する研究, セメント・コンクリート, No.745, pp.52-59, 2009