

論文 循環流動層ボイラー灰と高炉スラグ微粉末を結合材とした硬化体の強度性状と耐久性

山下 紘太郎^{*1}・佐川 孝広^{*2}・岸本 嘉彦^{*3}・濱 幸雄^{*4}

要旨：本研究では、循環流動層ボイラー灰(CFB 灰)と高炉スラグ微粉末(BFS)を結合材とした硬化体の強度性状及び耐久性について検討している。養生方法、細骨材、CFB 灰の品質の違いが圧縮強度および細孔構造に与える影響は小さい。一方、養生温度、水結合材比の影響はセメントモルタルと同様である。また、CFB 灰-BFS 硬化体の耐凍害性及び塩分浸透抑制効果はセメントモルタル同様に水結合材比を低くすることで向上する。耐硫酸性は優れるが中性化抗性は低い。

キーワード：CFB 灰、高炉スラグ微粉末、再生骨材、凍結融解試験、電気泳動試験、硫酸浸漬試験

1. はじめに

コンクリート工学の分野では、従来から環境保護、資源の有効利用の観点から、産業副産物であるフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、スラグ骨材、再生骨材等の利用技術に関する研究が行われてきており、それぞれ JIS 規格が制定されている。

一方、一昨年(2011年)の東日本大震災および東電原発事故以降、わが国では脱原発の流れが加速するとともに電力の安定供給が危惧されており、将来的には自然エネルギー、再生可能エネルギーの開発・普及が求められている。しかし、直近の対策としては火力発電、大規模工場の自家発電の重要性が増し、それにともない石炭灰の発生量が増加することが容易に予想される。特に、大規模工場から自家発電施設として利用されている循環流動層ボイラーは、燃焼効率の良さ、環境保護の観点からも関心が高まっているが、発生する石炭灰は一般的なフライアッシュとは組成、性状が異なり、JIS 規格外の灰の排出増加へとつながる。しかしながら、それらの利用方法は現段階では確立されておらず、一般のコンクリート用混和材料としての有効利用は困難である¹⁾。

そこで本研究では、JIS 規格外フライアッシュとして循環流動層ボイラー灰(CFB 灰)に着目し、セメントに代わる結合材として高炉スラグ微粉末(BFS)と混合利用するとともに、再生骨材、スラグ骨材を用いた CFB 灰-BFS 硬化体の強度性状と耐久性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では比較用として作製したセメントモルタルは普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm³、比表面積

3330cm²/g)を使用した。CFB 灰-BFS 硬化体の結合材として、CFB 灰(2010年10月及び2010年12月に採取したもの)、フライアッシュ II 種(FA)及び、高炉スラグ微粉末は比表面積 4000 cm²/g 相当(BFS)を使用した。表-1 及び表-2 に JIS A6201 コンクリート用フライアッシュに準じて行った CFB, FA の物理化学試験結果および化学組成と物性をそれぞれ示す。なお、CFB 灰については、X 線回折(XRD)リートベルト法によりガラス化率と結晶相の定量を行った。細骨材は再生骨材(表乾密度 2.60g/cm³、吸水率 1.78%)、スラグ砂(表乾密度 2.60g/cm³、吸水率 1.78%、粗粒率 2.78)、銅スラグ砂(表乾密度 2.60g/cm³、吸水率 1.78%、粗粒率 2.78)を使用した。また混和剤として、AE 剤(アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤)および高性能 AE 減水剤(ポリカルボン酸系)を使用した。

2.2 実験計画及び方法

表-3 にシリーズ 1、表-4 にシリーズ 2 及びシリーズ 3 の実験計画を示す。シリーズ 1 では CFB (採取時期：2010/10)、FA 及び、BFS の混合比を変更し、CFB 灰-BFS 硬化体の作製の可能性を確認した。フロー試験は JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて行った。圧縮強度試験は、φ5×10cm の円柱供試体を用い、材齢 7、28 及び 91 日で JIS A 1108 に準じて試験を行った。粉末 X 線回折(XRD)を用いたリートベルト解析によって、CFB 灰の鉱物組成の測定とシリーズ 1 の一部の条件について、ペースト硬化体を用いた反応解析を行った。水和試料の調製と水和解析は質量比で CFB:BFS(75:25)、CFB:BFS(25:75)の結合材を用いたペースト硬化体を作製した。ペーストの水結合材比は 60%とし、ハンドミキサーを用いて 2 分間混練し 10cm³ のポリプロピレン製サ

*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科建築社会基盤系専攻 博士前期課程 (学生会員)

*2 日鐵住金セメント株式会社 製品開発部 品質管理グループ 博士(工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 博士(工学) (正会員)

*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 教授 博士(工学) (正会員)

サンプル容器に成型し、20℃の封緘養生を行った。材齢の経過した試料は、脱型後 5mm 角程度まで粗砕し、アセトンにて水和停止を行い 40℃24 時間の乾燥を行った。乾燥後の試料は振動ミルにて微粉碎し、強熱減量を測定した。スラグ反応量は XRD/リートベルト法により測定した²⁾。ただし、CFB 灰由来のゲーレンナイトも存在することから、この量を一定と仮定して減じることで未反応スラグ量とした。

シリーズ2ではシリーズ1の結果をもとに結合材の割合を CFB:BFS(75:25)とした。さらに、養生方法、水結合材比、細骨材、CFB 灰の採取ロットが硬化性状に与える影響について確認を行った。乾燥収縮の測定は 4×4×16cm の角柱供試体を用い、JIS A 1129-3 (ダイヤルゲージ法) に準じて、材齢7日から 20℃、60%RH の恒温恒湿室内での長さ変化をダイヤルゲージ法により測定した。細孔構造の測定は、試験体を 5mm 角程度に切断後アセトンに 24 時間浸漬し、試料を真空状態でドライアイスの平衡水蒸気圧 (-78℃、0.5μHg) で D-dry 乾燥を1日間行った後、水銀圧入ポロシメータを用いて測定した。シリーズ3では CFB 灰-BFS 硬化体の耐久性の確認を行った。

表-1 CFB 及び FA の諸物性

種類	強熱減量	湿分	フロー値比	活性度指数(%)		MB吸着量 (mg/g)
	(%)	(%)		28日	91日	
CFB10月	8.4	1.7	74	109	112	0.35
CFB12月	9.8	1.0	74	90	110	0.55
FA	2.8	0.8	92	98	123	0.10

凍結融解試験は、4×4×16cm の角柱供試体を用い、JIS 最高温度 5℃の凍結融解を1日6サイクルの条件で繰返し、相対動弾性係数の変化を測定した。測定項目は質量変化、1次共鳴振動数とした。電気泳動試験はφ10×20cm の円柱供試体からコンクリートカッターを用い中央部からφ10×5cm を切断し、残る両端部は硫酸浸漬試験に用いた。なお、電気泳動試験用供試体の円周面をエポキシ樹脂で塗布し、乾燥後に減圧吸水させて試験に供した。電極間に印加する直流定電圧は 15V として、塩化物イオンの電気泳動が定常状態になるまで連続して通電した。供試体の前準備および試験溶液や印加電圧は、JSCE G571-2003³⁾に準拠している。硫酸浸漬試験の条件は JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法(案)」⁴⁾を参考に硫酸水溶液の濃度は 5%とし、設定濃度を保つように硫酸を添加または水溶液を交換して調整した。適宜、試験体の外観を撮影し質量変化率を測定した。促進中性化試験にはφ5×10cm の円柱供試体を用い試験体周面をブチルゴムで被覆し、JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準じて0, 1, 4, 8 週における中性化深さの測定を行った。

表-2 FA, CFB 及び BFS の化学組成と物性

種類	密度	比表面積	化学組成(%)									
	(g/cm ³)	(cm ² /g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
CFB10月	2.60	7300	48.8	19.3	4.3	18.2	3.4	0.7	0.1	0.8	1.0	0.7
FA	2.15	4090	69.9	15.2	2.8	1.6	0.2	0.67	0.02	0.4	0.9	-
BFS	2.91	3850	34.0	15.9	0.7	43.3	-	0.5	-	-	-	-

表-3 シリーズ1 (硬化確認) 実験計画

シリーズ	No.	配合						養生		目標フロー(mm)	フロー(mm)	測定項目		
		結合材(混合比)	W/B (%)	C [kg/m ³]	CFB [kg/m ³]	BFS [kg/m ³]	FA (JIS) [kg/m ³]	再生骨材 [kg/m ³]	W [kg/m ³]				温度(°C)	条件
1	1	OPC	60	585	—	—	—	1170	351	20	封緘	—	236	フロー 圧縮強度
	2	CFB			560	—	—	1120	336				101	
	3	FA			—	—	540	1080	324				269	
	4	BFS			—	575	—	1150	345				243	
	5	CFB:BFS(75:25)			435	145	—	1160	348				125	
	6	CFB:BFS(50:50)			285	285	—	1140	342				164	
	7	CFB:BFS(25:75)			145	435	—	1160	348				189	
	8	FA:BFS(75:25)			—	140	420	1120	336				260	
	9	FA:BFS(50:50)			—	280	280	1120	336				254	
	10	FA:BFS(25:75)			—	420	140	1120	336				252	

表-4 シリーズ2 (硬化性状) 及びシリーズ3 (耐久性確認) 実験計画

シリーズ	No.	配合							養生		目標 Air (%)	Air (%)	目標フロー(mm)	フロー(mm)	測定項目									
		W/B (%)	W [kg/m ³]	CFB		BFS	C	S	SP	温度(°C)						条件								
				採取時期	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	細骨材種	[kg/m ³]	高性能AE減水剤[B × wt%]	AE剤 [B × wt%]													
2	11	60	348	2010/10 CFB	435	145	—	再生骨材	1160	11.6	—	20	封緘	—	258									
	12															1200	24.0	7.0	260					
	13															1280	38.4	9.2	298					
	14															1282	11.7	1.7	263					
	15	50	300						2010/12 CFB	435	145					—	再生骨材	1160	11.6	—	20	封緘	—	221
	16	40	256																					
	17	324	60						348	435	145					—	再生骨材	1160	11.6	—	20	水中	—	221
	18	324																						
	19	60	351						—	—	—					585	再生骨材	1170	—	—	20	水中	—	231
	3	21	60						348	2010/10 CFB	435					145	—	再生骨材	1160	0.7	0.03	20	水中	3±0.5
22		1.0		0.20	6±0.5	6.2	192																	
23		1.1		0.25	9±0.5	9.0	194																	
24		50	300	450	150	1200	2.3	—	6±0.5			5.5	184											
25		40	256	480	160	1280	4.0	—	6±0.5			5.5	187											
26		55	336	—	—	611	1222	—	—			—	3.5	—	—				—					

3. 実験結果及び考察

3.1 CFB:BFS 及び FA:BFS モルタルの強度発現性

CFB:BFS と FA:BFS の混合比による強度発現性の比較を図-1 に示す。CFB と FA は共に石炭灰であるものの BFS と混合することで異なる結果となった。FA:BFS では FA の量が多いほど強度が低くなっている。CFB:BFS に関しては CFB の混合量が 75%において 28, 91 日強度において圧縮強度が高い結果となった。CFB 灰 100%では 5 N/mm²の強度しか発現していないが、BFS と混合することで、圧縮強度は 15~20N/mm²の強度が得られた。CFB にわずかな BFS が混入することで CFB 単独使用に比べ大幅に強度が上昇することがわかった。

3.2 反応生成物

表-5 に XRD/リートベルト法により求めた CFB 灰のガラス化率と鉱物組成を示す。CFB のガラス化率は 52%程度となり、フライアッシュの一般値である 70%程度⁵⁾と比較するとやや低かった。また、結晶相として Lime や CH を含有し、これらがポズラン反応の刺激剤として作用することで CFB 灰単独で自硬したものと考えられる。さらに、表-6 に CFB 灰ガラス相の化学組成を示すが、Al₂O₃、CaO を多く含有し、ガラス相の反応性はフライアッシュよりは高く、BFS よりは低いものと考えられる。

図-2 に CFB と BFS の混合比による強度増進性状を示す。初期の材齢では 75:25 が高い強度となり、材齢 91 日では混合比の違いが圧縮強度に及ぼす影響は小さいといえる。図-3 にエトリンサイト生成量の経時変化を示す。エトリンサイト生成量は BFS 混和量の少ない CFB75 で多い結果となった。図-4 には、スラグ反応量の経時変化を示す。ここでのエトリンサイト生成量は無水物換算したものを合算した。スラグ混和量の少ない CFB75 でむしろ、スラグ反応量が多かった。図-2 での結果と併せると、CFB 灰中の刺激剤成分が、より反応性の高いガラスであるスラグの刺激剤として作用したものと考えられる。以上のことは CFB 灰が主に刺激剤として作用している点について考察を行ったが CFB 灰中のガラス相の反応については今後も検討する必要がある。しかし、CFB 灰単独でも硬化していることからガラス相の反応性自体は有していると考えられる。

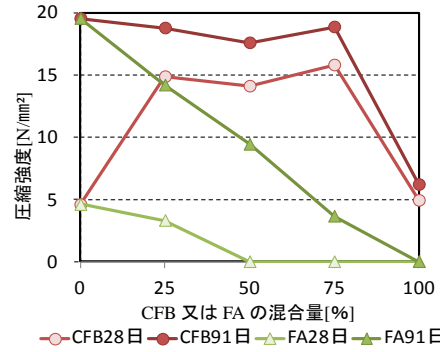


図-1 CFB・FA と BFS の混合比による強度の比較

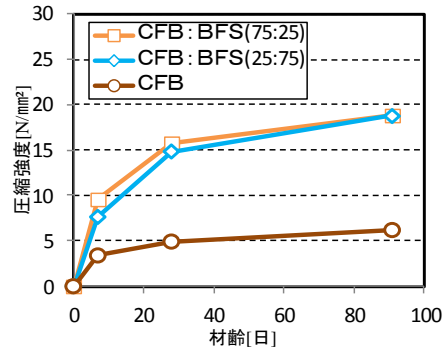


図-2 CFB と BFS の混合比による強度増進性状

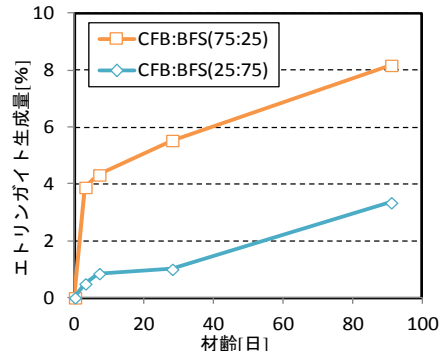


図-3 エトリンサイト生成量の経時変化

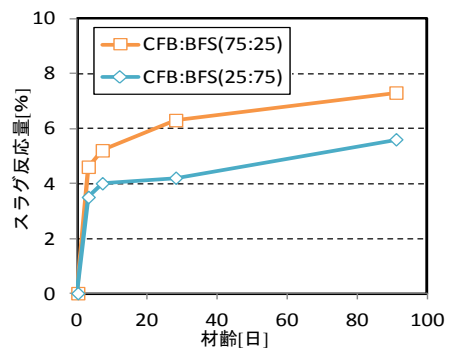


図-4 スラグ反応量の経時変化

表-5 CFB 灰のガラス化率と鉱物組成

	Quartz (SiO ₂)	Anorthite (CaAl ₂ SiO ₂ O ₈)	Hematite (Fe ₂ O ₃)	Gehlenite (Ca ₂ Al(AlSi)O ₇)	Lime (CaO)	Anhydrite (CaSO ₄)	CH (Ca(OH) ₂)	Calcite (CaCO ₃)	Glass	Ig.loss
CFB10月	20.3	5.6	1.3	2.1	2.5	2.4	2.4	0.9	52.3	10.1
CFB12月	18.0	6.7	1.1	0.9	4.2	1.9	1.1	0.4	55.3	10.3

表-6 CFB 灰(10月)ガラス相の鉱物組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
37.0	29.3	4.6	17.1	3.5	2.9	1.2	0.2	1.3	1.8	1.2

3.3 圧縮試験結果(シリーズ 2)

養生条件, 養生温度, 水結合材比, 細骨材と CFB 灰の品質の違いによる圧縮強度を図-5 に示す。一般のセメントモルタルとは異なり封緘養生と水中養生での強度に差がない結果となった。また, 養生温度が高いほど初期の強度増進が早く温度依存性が確認された。水結合材比の違いではセメントモルタルと同様に水量が少ないほど強度が高くなった。細骨材と CFB 灰の品質の違いが圧縮強度に与える影響は大きくないがスラグ系骨材は長期強度の増進が再生骨材より大きくなった。CFB 灰の採取時期は 10 月と 12 月の 2 種類で, 灰の品質として主に違うのは比表面積, 活性度指数, 未燃炭素の量等が挙げられるが今回の結果からこれらの品質の違いが圧縮強度に与える影響はほとんどないことを確認した。

3.4 乾燥収縮試験結果(シリーズ 2)

乾燥収縮試験結果を図-6 に示す。再生骨材を用いた CFB 灰-BFS 硬化体は OPC に比べて収縮量と水分逸散量ともに大きい結果となった。また, 細骨材種別により収縮量に差が見られ, 銅スラグ<高炉スラグ<再生骨材の順となっている。高炉スラグや銅スラグは比較的収縮量が小さく, セメントを使用した既往の研究と同様の結果となった⁶⁾。高炉スラグや銅スラグはガラス質で表面が滑らかであることや密度が大きいことなどから保水性が低下し, さらに吸水率が非常に低いため打設時に多量のブリーディングを生じていたことも影響していると考えられる。なお, CFB 灰の採取ロットによる影響は認められなかった。

3.5 空隙構造(シリーズ 2)

モルタルの細孔径分布を図-7 に示す。OPC と CFB 灰-BFS 硬化体では累積細孔容積, 微分細孔容積ともに明確な違いが表れ, OPC に比べて CFB 灰-BFS 硬化体の細孔量が非常に多くなっていることがわかった。CFB 灰-BFS 硬化体に関しては直径 10~100nm の細孔量が多く 40nm 付近にピークが存在した。また, 養生方法と CFB 灰の品質の違いが空隙構造に影響を与えることはなかった。

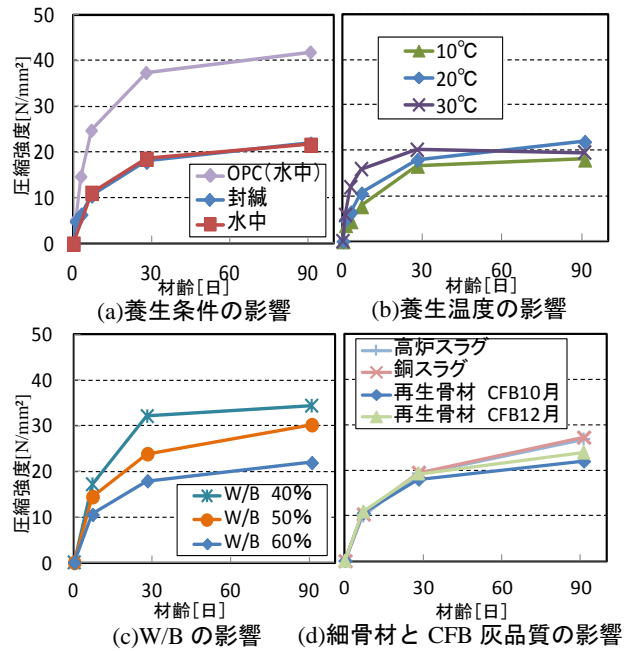


図-5 強度増進に及ぼす各種要因の影響

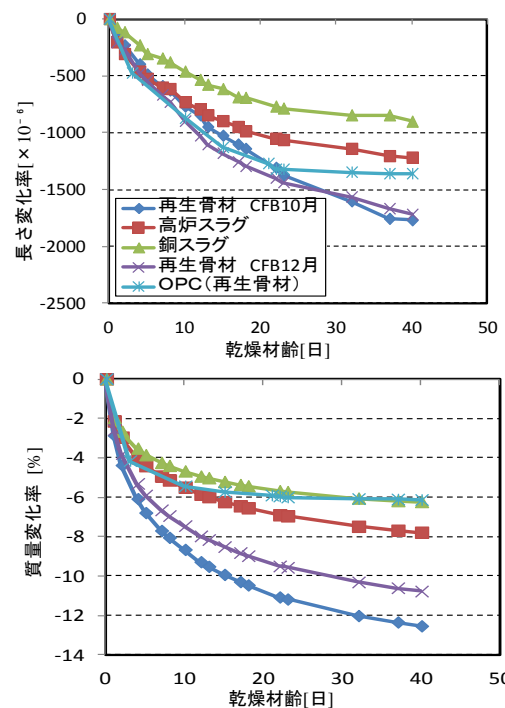


図-6 乾燥収縮に及ぼす細骨材種別と CFB 灰品質の影響

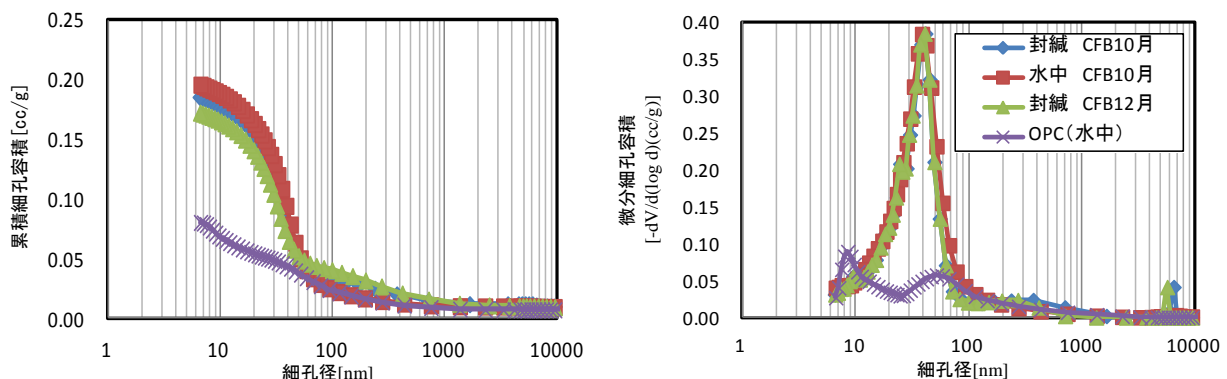


図-7 養生方法と CFB 灰の品質が異なるモルタルの空隙構造

3.6 凍結融解試験結果（シリーズ 3）

図-8 に水結合材比が耐凍害性に及ぼす影響を示す。水結合材比の違いでは水結合材比を 40% と低くすることで耐凍害性が向上することが分かった。図-9 に空気量が耐凍害性に及ぼす影響を示す。空気量が 2.5% では初期のサイクルで大きく相対動弾性係数が低下した。一方、空気量が 6.2% 及び、9.0% では 2.5% より高い耐凍害性を示した。このことから、CFB 灰-BFS 硬化体の耐凍害性はセメントモルタル同様に空気連行することで向上するといえる。

3.7 空隙構造（シリーズ 3）

図-10 に水結合材比が空隙構造に及ぼす影響を示す。水結合材比 40% では細孔径 20nm 付近で細孔量のピークがみられ、水結合材比 60% では細孔径 80nm 付近で細孔量のピークがみられた。このことからピークが存在する細孔径は水結合材比が低いほど小さくなるといえる。図-11 に空気量が空隙構造に及ぼす影響を示す。空気量 6.2% 及び、9.0% ではともに 80nm 付近でピークがみられた。しかし、空気量が 2.5% では極端な細孔量のピークは確認されなかった。図-9 において空気量 2.5% は耐凍害性が低い結果となっており、ピークの有無が耐凍害性に影響を及ぼしている可能性がある。

3.8 電気泳動試験結果（シリーズ 3）

図-12 に陽極溶液の塩化物イオン濃度の経時変化を示す。水結合材比が大きい 60% は水結合材比 40% より、定常状態に達するまでの時間が早く、定常状態においては Cl 濃度の経時変化は大きい。図-13 に水結合材比が実効拡散係数に及ぼす影響を示す。水結合材比が小さいほど実効拡散係数が小さい結果となった。実効拡散係数はコンクリートでは水セメント比の影響を良く反映しており、電気泳動試験から塩分浸透性が評価でき、実効拡散係数の減少は細孔構造における空隙率や屈曲率の増加と密接に関係している⁷⁾。CFB 灰-BFS 硬化体もセメントモルタル同様、水結合材比を小さくすることで塩分浸透抑制効果を向上する傾向を示した。

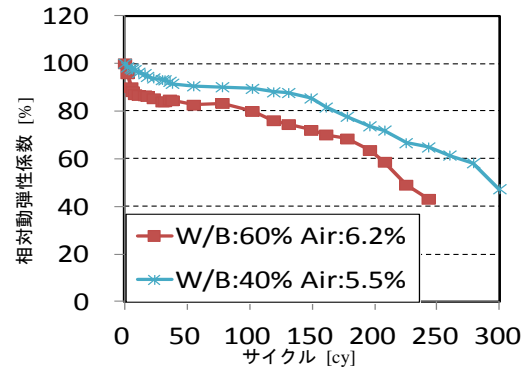


図-8 水結合材比が耐凍害性に及ぼす影響

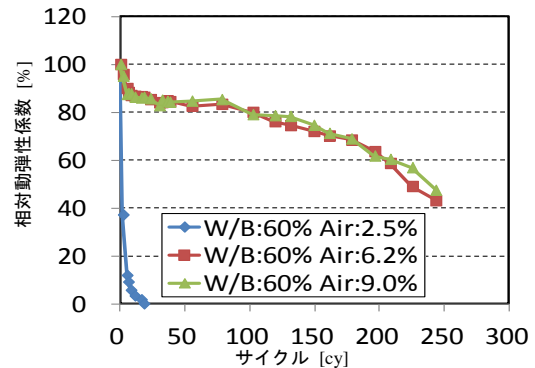


図-9 空気量が耐凍害性に及ぼす影響

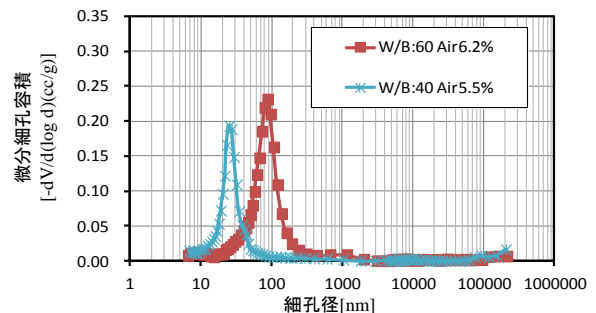


図-10 水結合材比が空隙構造に及ぼす影響

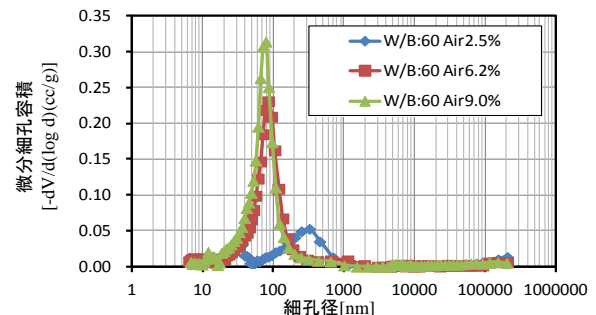


図-11 空気量が空隙構造に及ぼす影響

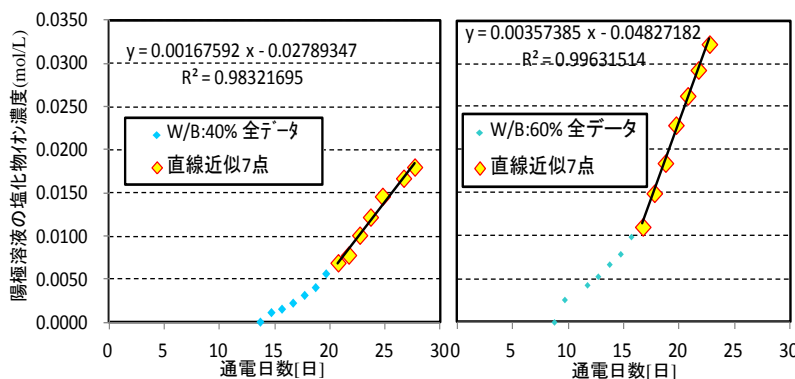


図-12 陽極溶液の塩化物イオン濃度の経時変化

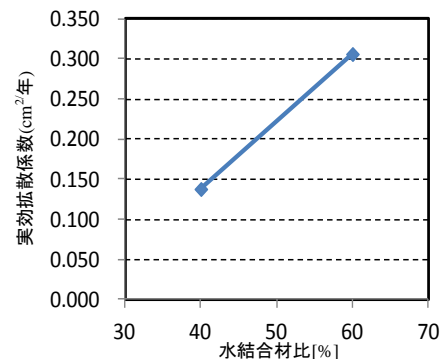


図-13 W/B が実効拡散係数に及ぼす影響

3.9 硫酸浸漬試験結果（シリーズ3）

図-14 に硫酸浸漬期間中の質量変化率の経時変化を示す。濃度 5%の硫酸に浸漬した W/C:55%のモルタルは浸漬日数の経過とともに質量が大きく減少した。セメントモルタルは写真-1 に示すように表面から激しく劣化した。一方、CFB 灰-BFS 硬化体は質量が増加していくという傾向を示した。質量増加の要因として、写真-1 に示すように供試体表面が脆くなっており、吸水率が上昇し質量が増加したものと考えられる。硫酸浸漬後の供試体外観や質量変化率の試験結果より、CFB 灰-BFS 硬化体の耐硫酸性はセメントモルタルと比較して高いことが分かった。

3.10 中性化促進試験結果（シリーズ3）

図-15 に 中性化促進期間と中性化深さの関係を示す。CFB 灰-BFS 硬化体は水結合材比を低くすることで中性化の進行を抑制出来るが、中性化促進試験開始時に既に中性化が数 mm 進行しており、セメントモルタルと比較して中性化の進行が非常に早いことがわかった。CFB 灰-BFS 硬化体の中性化抵抗性の低さは、硬化する際に高炉スラグがアルカリ性の物質と反応することが要因のひとつと考えられる。

4. まとめ

本研究では、CFB 灰-BFS 硬化体を作製可能であることを確認し、硬化性状及び耐久性について検討し、以下の結論を得た。

- 1) CFB 灰と BFS を混合することで約 20N/mm²の強度発現があり、CFB 灰-BFS 硬化体を作製可能である。また、CFB 灰と BFS の混合比の違いによる強度の差は小さい。
- 2) 養生方法、細骨材、CFB 灰の品質の違いが圧縮強度および細孔構造に与える影響は小さい。一方、養生温度、水結合材比の影響はセメントモルタルと同様である。
- 3) CFB 灰-BFS 硬化体は OPC に比べて収縮量と水分逸散量ともに大きい。また、CFB 灰の品質の違いによる影響は小さいものの、セメントモルタルと同様に細骨材の違いにより収縮量が大きく異なる。
- 4) CFB 灰-BFS 硬化体の耐凍害性及び、塩分浸透抑制効果はセメントモルタル同様に水結合材比を低くすることすることで向上する。
- 5) CFB 灰-BFS 硬化体は耐硫酸性が優れるが中性化抵抗性は低い。

謝辞

本研究の実施にあたり、ノーステック財団「研究開発助成事業」の補助を受けた。記して深甚なる謝意を表す。

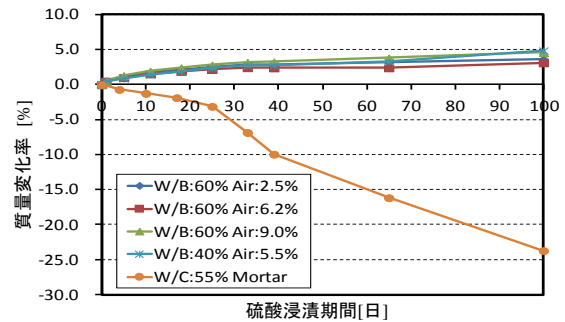


図-14 硫酸浸漬期間中の質量変化率の経時変化

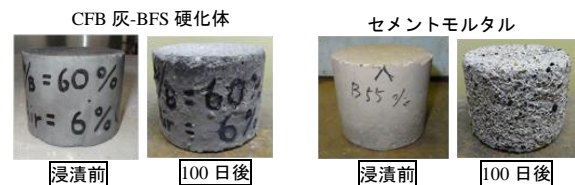


写真-1 硫酸浸漬供試体外観

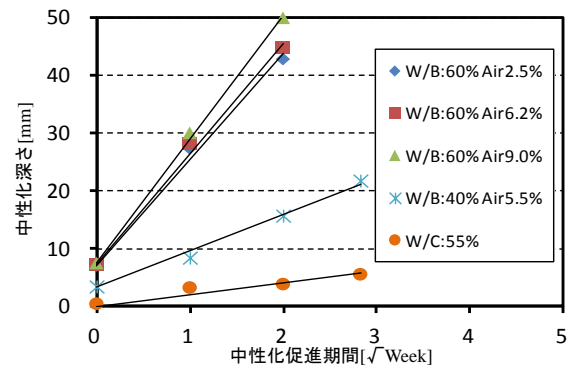


図-15 中性化促進期間と中性化深さの関係

参考文献

- 1) 山下紘太郎, 高山長基, 濱幸雄: 循環流動層ボイラー灰を混入したモルタル・コンクリートの基礎性状, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), pp.219-220, 2011
- 2) 佐川孝広, 名和豊春: リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 3) 土木学会: コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, コンクリート技術シリーズ 55, 2003
- 4) JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法)」コンクリート工学, vol.23, No.3, pp.59-62, 1985
- 5) 日本コンクリート工学会, セメント系材料の自己治癒に関するシンポジウム委員会報告書, 2011
- 6) 渡邊 詩穂子, 松下 文明, 濱 幸雄, 柴田 純夫: スラグ系細骨材を用いたモルタルの乾燥収縮, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 907-908, 2010
- 7) 堀内 全, 杉山隆文, 辻 幸和, 橋本親典: 電気的手法によるフライアッシュコンクリートの細孔構造の評価, コンクリート工学論文集, Vol.20, No.1, pp.203-208, 1998