

## 論文 蒸気養生した加圧流動床灰混入コンクリートの諸物性

田中 雅章<sup>\*1</sup>・中下 明文<sup>\*2</sup>・近藤 慎也<sup>\*1</sup>・佐藤 良一<sup>\*3</sup>

**要旨**：本研究は蒸気養生した加圧流動床灰混入コンクリートの強度発現および乾燥収縮特性について、その細孔径分布の測定に基づく内部構造と水和生成物とを関連付けて材齢 1 年にわたる実験結果から考察したものである。その結果、灰混入コンクリートは初期材齢の水分供給によりエトリンガイトの生成に起因する細孔構造が形成され、おおむね無混入に比べ比較的大きい 0.1~5.0  $\mu\text{m}$  の細孔が少なく、それより小さい 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  の細孔が多い構造となる。この細孔寸法の緻密化により、長期強度発現性は向上し、乾燥収縮ひずみは若干増加することが明らかとなった。

**キーワード**：加圧流動床灰、蒸気養生、強度発現、乾燥収縮、細孔構造、水和生成物

## 1. はじめに

加圧流動床複合発電(PFBC)方式の石炭火力発電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に比べ CaO および SO<sub>3</sub> を多く含有し、また SiO<sub>2</sub> の含有量が少ないことが特徴である。PFBC 灰は現在のフライアッシュ JIS 規格(JIS A 6201)に適合しておらず、また PFBC 灰の発生量は今後も増加する見通しとなっており、さらに循環型社会形成推進の社会ニーズの高まりの中で有効利用を拡大することは重要な課題となっている<sup>1)</sup>。

PFBC 灰混入コンクリートの強度発現に関する既往の研究では、低水結合材比の場合により PFBC 灰無混入コンクリートに近い強度発現性

を示し、また初期強度の低下を封緘状態における高温養生により改善できる可能性を示している<sup>2)</sup>。収縮特性に関しては、自己収縮は温度履歴に大きく依存するものの、灰混入により低減される傾向にある<sup>3)</sup>。また乾燥収縮は灰無混入に比べ大きくなるものの<sup>3)</sup>、低水結合材比かつ高温養生を行った場合は小さくなることが指摘されている<sup>4)</sup>。したがって、PFBC 灰混入コンクリートはプレストレストコンクリート(PC)構造の橋梁上部工への利用が期待できる。そこで本研究では、PC を含めた工場製品への適用を念頭におき、蒸気養生による温度と水分供給が PFBC 灰混入コンクリートの強度発現および乾燥収縮特性に及ぼす影響を、その細孔径分布の測定に基づく

表-1 使用材料

使用材料	種類	仕様
セメント(C)	普通ポルトランドセメント(OPC)	密度 3.16g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 3380cm <sup>2</sup> /g, 表-2 に示す
細骨材(S)	鬼怒川産川砂	密度 2.60g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.78%, 粗粒率 2.78
粗骨材(G)	山口産碎石	密度 2.62g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.88%, 粗粒率 6.81, 最大寸法 20mm
PFBC 灰(P)	原粉 (ワンボ炭)	密度 2.61g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 4580cm <sup>2</sup> /g, 表-2 に示す
混和剤	AE 剤 (AE)	高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
	高性能 AE 減水剤 (SP)	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

\*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-2 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
OPC	2.00	—	—	20.65	5.15	2.96	64.63	1.03	1.93	0.30	0.36
PFBC 灰	5.90	84	0.42	42.40	12.60	3.96	24.10	1.21	5.71	0.49	0.68
Fly Ash (JIS)	0.80 (≦5.0)	102 (≧95)	0.59	73.80 (≧45)	16.80	4.60	0.50	0.50	0.10	0.60	0.60

注) Fly Ash: コンクリート用フライアッシュの一例, (JIS): フライアッシュ JIS 規格 (二種 JIS A 6021)

表-3 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 <sup>3</sup> )					添加量(B×%)	
				W	C	P	S	G	SP	AE
30-P0	30	42.4	0	165	550	—	707	989	0.85	—
30-P30		41.4	30		385	165	679		1.15	—
45-P0	45	45.2	0		367	—	792		0.50	—
45-P30		44.6	30		257	110	773		0.75	0.002

※ B=C+P

表-4 目標スランプおよび空気量

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

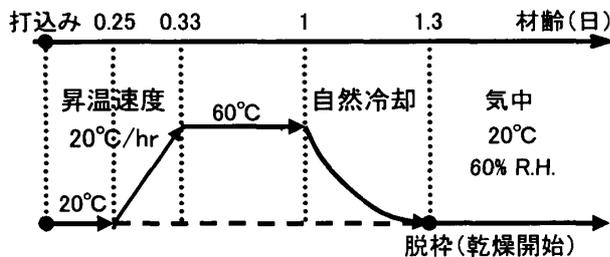


図-1 養生方法

内部構造と水和生成物とを関連付けて材齢 1 年にわたる実験から検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

使用材料およびその物理・化学的性質をそれぞれ表-1 および表-2 に示す。

### 2.2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-3 に示す。水結合材比(W/B)は 30% および 45% の 2 水準とし、PFBC 灰の置換率はセメントの質量に対し、内割で

30% とした。単位水量および単位粗骨材量はそれぞれ 165kg/m<sup>3</sup> および 989kg/m<sup>3</sup> と一定とした。スランプおよび空気量は表-4 に示す目標値を満たすよう、高性能 AE 減水剤および AE 剤の添加量で調整した。

なお、表-3 に示すように配合名を「水結合材比-P 灰置換率」とした。

### 2.3 養生方法

養生方法を図-1 に示す。打込み後 0.25 日(6 時間)に供試体を型枠のまま断熱箱へ静置し、昇温速度 20°C/hr で 60°C まで昇温させ、蒸気による水分供給状態で材齢 1 日まで恒温養生をし、その後 20°C まで自然冷却した。材齢 1.3 日に熱電対により供試体温度が 20°C になったことを確認し、その後は脱枠し気中養生(温度:20±1°C, 相対湿度 60±5%)を行った。

### 2.4 実験項目およびその測定方法

#### (1) 圧縮強度

圧縮強度は「コンクリートの圧縮強度試験方法」(JIS A 1108)に準拠した。測定材齢は 1, 3, 7, 28, 91 および 365 日とした。

#### (2) 長さ変化

長さ変化は「コンクリートの長さ変化試験方

法(コンタクトゲージ法)」(JIS A 1129)に準拠し、乾燥開始材齢 1.3 日より測定を行った。なお、型枠には底面の内側にテフロンシート、両端部の内側に発砲ポリエチレンシートを入れ、さらに内側の側面、端面および底面にポリエチレンフィルムを入れ、供試体の自由な変形が拘束されるのを防いだ。

### (3) 細孔径分布

細孔径分布は、所定の材齢で圧縮強度試験を行ったコンクリートの中央モルタル部分のみを採取し、真空脱気により水和反応を停止させた後に水銀圧入法により直径  $3\text{nm} \sim 135\ \mu\text{m}$  の範囲の細孔容積の測定を行った。

### (4) 水酸化カルシウム量

水酸化カルシウム量は、コンクリートと同一の条件で養生を行うセメントペースト供試体を用い、水和反応停止後、示差熱重量分析法(TG-DTA)により求めた。

### (5) 硬化体組成

セメントペースト供試体を用い、粉末 X 線回折(XRD)分析により、硬化体組成分析を行った。また PFBC 灰を内割で 100% 置換したセメントペースト供試体を作製し分析を行った。W/B30% および W/B45% の配合名はそれぞれ 30-P100 および 45-P100 とする。

## 3. 実験結果および考察

### (1) 圧縮強度発現性

圧縮強度の経時変化を図-2 に示す。また図-3 には、各水結合材比 W/B の圧縮強度比 P30/P0

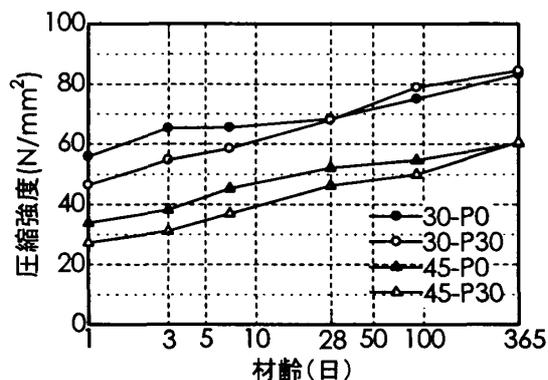


図-2 圧縮強度発現性

を示す。W/B30%の場合、灰混入(P30)の材齢 1 日における圧縮強度は無混入(P0)より約 20%小さいものの、例えば PC のプレテンション方式におけるプレストレス導入時に要求される強度  $35\text{N/mm}^2$  を十分満足することが明らかとなった。また、材齢の経過に伴い圧縮強度比は大きくなり、材齢 28 日では無混入と同等の強度に、材齢 365 日においても圧縮強度比は 1.01 と同等の強度を示した。W/B45%の場合、圧縮強度は初期材齢においては W/B30%と同様、無混入より約 20%小さくなった。その後の強度比増加は若干鈍く、無混入と同等の強度を得るには材齢約 365 日を要することが明らかとなった。W/B が小さくなるにつれて圧縮強度比は増加する傾向にある。このことは既報<sup>2)5)</sup>で示した養生条件、例えば水中養生、封緘養生および初期高温養生の場合においても同様の現象が確認されている。

### (2) 細孔構造と水和生成物

図-4 および図-5 にそれぞれ W/B30%および W/B45%の材齢 1, 3, 28 および 365 日の総細孔容積を単位質量あたりの細孔容積で示す。なお、各 W/B の材齢ごとの無混入 P0 および灰混入 P30 のかさ密度の差はおおむね 5%以内であることを別途確認している。いずれの W/B かつ材齢においても灰混入は無混入に比べ総細孔容積は大きくなっている。図-6 および図-7 にそれぞれ W/B30%および W/B45%の細孔径分布を示す。W/B30%の場合、灰混入は無混入に比べ比較的大きい  $0.1 \sim 5.0\ \mu\text{m}$  の細孔が少なく、それより小さい  $0.05 \sim 0.1\ \mu\text{m}$  の細孔が多い構造となり、封緘状

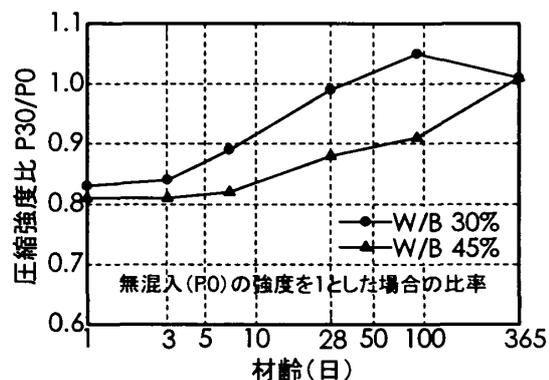


図-3 圧縮強度比

態で高温養生を行った既往の研究<sup>2)</sup>と若干異なる細孔構造を示した。W/B45%においても同様に、おおむね  $0.4\sim 5.0\ \mu\text{m}$  の細孔が無混入に比べ少なく  $0.05\sim 0.4\ \mu\text{m}$  の細孔が多くなる傾向が見られる。この細孔構造パターンは、エトリンガイト系膨張材を混和したコンクリートの細孔構造に類似した構造である<sup>6) 7)</sup>。図-8 および図-9 にそれぞれ W/B30% および W/B45% の材齢 1 日における XRD パターンを示す。いずれの W/B においても、無混入 P0 は無水せっこう (回折角  $2\theta=38.6^\circ$ ) およびエトリンガイト (回折角  $2\theta=9.1^\circ$ ) のピークは見られず、モノサルフェート水和物 (回折角  $2\theta=9.9^\circ$ ) のピークが見られる。しかしながら灰混入 P30 はエトリンガイトとモノ

サルフェートのピークが同時に確認された。PFBC 灰の自硬性を利用し作製した灰混入 P100 では、モノサルフェートの存在は確認されずエトリンガイトの生成を示す鋭いピークが見られた。これより灰置換率の増加によりエトリンガイトの生成量が多くなることが示されたとともに、初期材齢時の水分供給がエトリンガイトの生成を促進するものと考えられる。灰混入はエトリンガイト系膨張材混入コンクリートと類似する細孔形成が行われるとすると、 $0.1\sim 5.0\ \mu\text{m}$  の大きい細孔はごく初期材齢においてエトリンガイトが空隙を埋めるように生成したことにより減少した可能性が高い。さらに、 $0.05\sim 0.1\ \mu\text{m}$  の細孔はごく初期材齢において生成されたエト

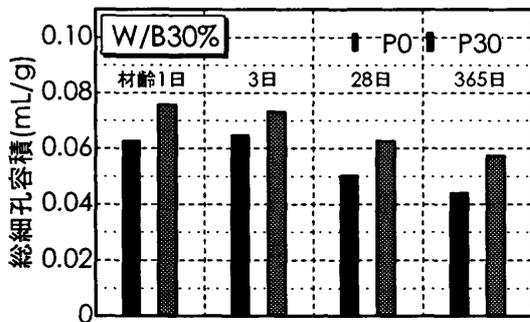


図-4 総細孔容積(W/B30%)

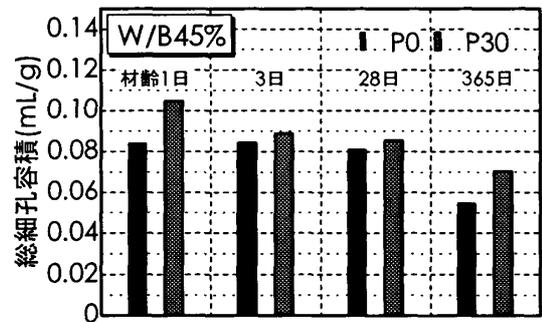


図-5 総細孔容積(W/B45%)

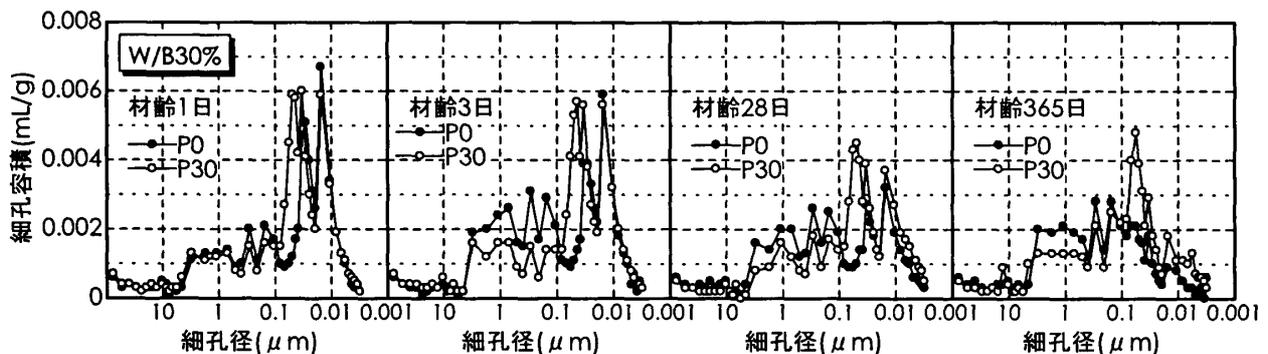


図-6 細孔径分布(W/B30%)

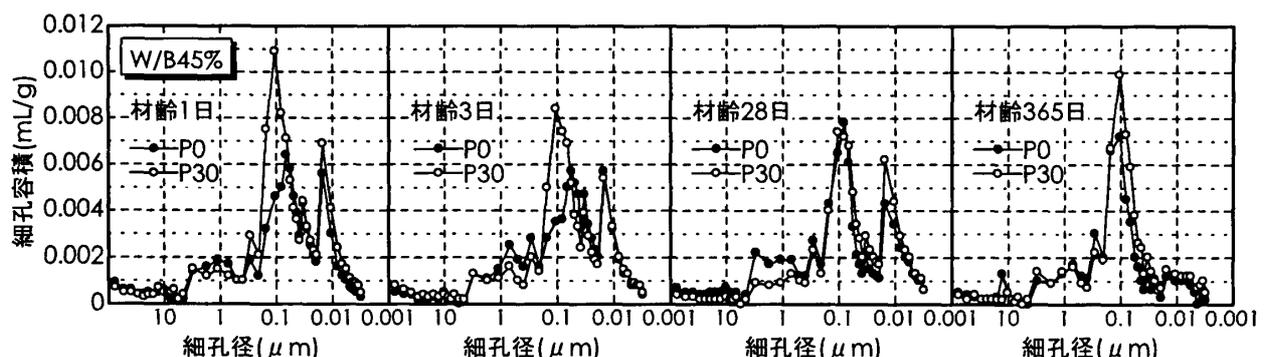


図-7 細孔径分布(W/B45%)

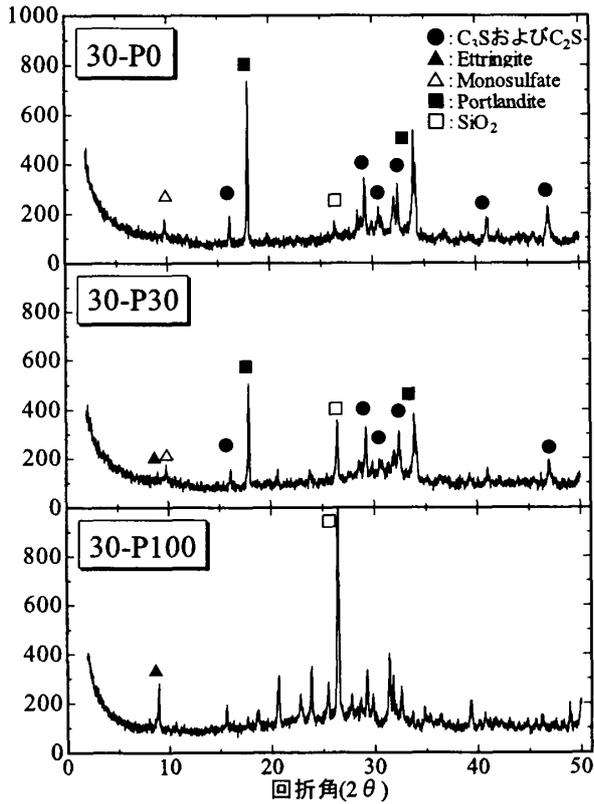


図-8 XRD 分析(W/B30%,材齢 1日)

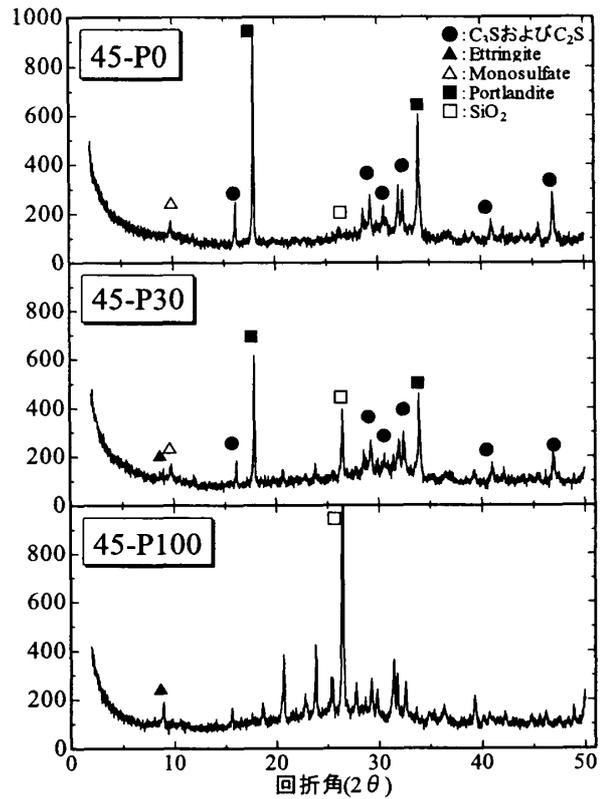


図-9 XRD 分析(W/B45%,材齢 1日)

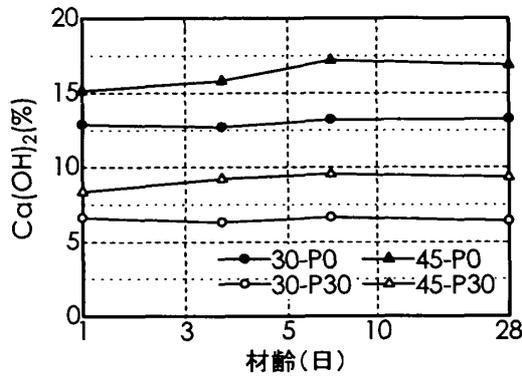


図-10 水酸化カルシウム量

リンガイトが作り出した細孔であると考えられ、PFBC 灰の反応により生成されたエトリンガイトが作り出す空隙が毛細管空隙レベルの大きさになるものと思われる。強度発現性の観点より、この 0.1~5.0 $\mu\text{m}$  の大きい細孔が少なくなる細孔寸法の緻密化は、初期材齢の圧縮強度の増加に直接寄与していない。しかしながら、長期的な強度発現性を改善する重要な要因として考えられる。

図-10 に材齢 28 日までの水酸化カルシウム量の経時変化を示す。W/B30% の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

量は蒸気養生によって水和が促進されており、灰混入の有無にかかわらず材齢 1 日以降の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の変化はほとんど見られない。一方、W/B45% においては材齢 1 日以降も  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量はわずかであるが増加の傾向を示し、その増加量は灰混入 P30 より灰無混入 P0 のほうが大きくなった。いずれの W/B も  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の明確な消費を示さないことから、材齢 28 日以前における強度発現や緻密化はポズラン反応によるものとは考え難い。

本研究で示した灰混入によるアルミネート相の反応の相違に加え、強度発現に寄与するシリケート相の水和の進行を XRD ピーク強度や水和発熱温度等から検討する必要がある<sup>8)</sup>。

### (3) 乾燥後収縮ひずみ

図-11 は乾燥開始材齢 1.3 日後の収縮ひずみを示したものである。いずれの W/B においても灰混入 P30 の収縮ひずみは若干大きくなっている。乾燥後 365 日における灰混入 P30 の乾燥後収縮ひずみは、無混入 P0 に比べ W/B30% では  $16 \times 10^{-6}$ 、W/B45% では  $36 \times 10^{-6}$  大きくおおむね 1%

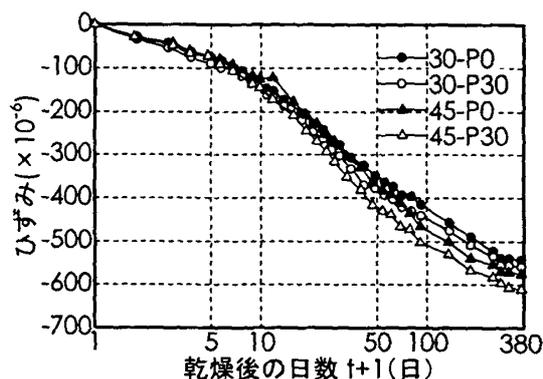


図-11 乾燥後収縮ひずみ

の収縮ひずみの増加が見られる。これは灰混入による細孔の緻密化と一致する。しかしながら、灰混入により自己収縮の低減が指摘されていることやエトリンガイトの生成が確認されたことから、封緘状態で高温養生を行った既往の研究結果<sup>5)</sup>より大きい膨張作用を示す可能性が高い。したがって脱枠前の自己収縮を確認する必要がある。

#### 4. まとめ

本研究は蒸気養生による温度と水分供給がPFBC 灰混入コンクリートの強度発現や乾燥収縮特性に及ぼす影響について考察した結果、以下の知見を得た。

- (1) PFBC 灰 30%置換コンクリートの初期圧縮強度は、無混入と比較して約 20%小さいが、材齢の経過に伴う強度発現は大きい。無混入と同等の強度を得るに必要な養生期間は、W/B30%で 28 日、W/B45%で 365 日であった。
- (2) 総細孔容積は、無混入に比べ若干大きい、 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$  の比較的大きい細孔は少なくなる。これは初期材齢の水分供給がエトリンガイトの生成を促したことにより形成されたものと考えられる。この細孔寸法の緻密化は、初期材齢の強度増加に直接寄与しないものの、長期強度発現性に貢献する可能性を示した。
- (3) 灰混入の場合、おおむね  $0.1\mu\text{m}$  以下の細孔が増加することから、乾燥後の収縮ひずみは無混入と比べ若干大きくなった。しかしなが

ら灰混入の場合、エトリンガイトによる膨張効果が期待できることから、脱枠前の自己収縮を確認する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 高橋邦夫ほか：石炭灰有効利用技術について、土木学会平成 15 年度全国大会エネルギー土木委員会研究討論会，p.1, 2003
- 2) 中下明文，近藤慎也，田中雅章，佐藤良一：高温履歴を受けた加圧流動床灰混入コンクリートの強度発現性，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, pp.347-352, 2003
- 3) 中下明文，近藤慎也，楊楊，佐藤良一：加圧流動床灰を用いたコンクリートの収縮特性，セメント・コンクリート論文集，No.56, pp.261-267, 2002
- 4) 近藤慎也，中下明文，楊楊，佐藤良一：高温履歴を有する加圧流動床灰混入コンクリートの収縮特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, pp.167-172, 2003
- 5) 河合研至，楊楊，佐藤良一，斉藤直：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集，Vol.24, No.1, pp.273-278, 2002
- 6) 盛岡実，萩原宏俊，坂井悦郎，大門正機：膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮と自己体積変化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21, No.2, pp.157-162, 1999
- 7) 松永嘉久，渡辺芳春，中川晃次，坂井悦郎：エトリンガイト系混和材料の作用と多孔性制御，Gypsum & Lime, No.240, pp.38-44, 1992
- 8) 浅賀喜与志，大門正機，小西和夫，吉田孝三郎：低熱セメントの各構成鉱物の水和反応に及ぼす養生温度の影響，セメント・コンクリート論文集，No.45, pp.58-63, 1991