

論文 PFBC 灰を用いた補修用モルタルの耐久性に関する研究

丸田 浩*1・樋原 弘貴*2・添田 政司*3・檀 博*4

要旨: 本研究では、PFBC 灰モルタルの補修材料への適応性について検討するため、強度特性では、PFBC 灰の置換率、細骨材の種類、水結合材比 (W/B) および砂結合材比 (S/B) による影響を検討した。耐久性の評価は、化学的抵抗性および塩化物イオンに対する抵抗性の検討を行った。その結果、PFBC 灰を用いた場合の配合としては、PFBC 灰の置換率 50%、細骨材には砕砂を用い、W/B42%、S/B2.6 と定めた。BC-P50 は、化学的抵抗性に優れていることが確認された。また、BC-P50 は浸透した塩化物イオンの多くが固定化されることから、塩化物イオンに対する抵抗性を有することが明らかとなった。

キーワード: PFBC 灰, 強度特性, 化学的抵抗性, 塩化物イオン

1. はじめに

発電効率の改善および環境負荷低減を目的として開発された加圧流動床複合発電 (PFBC: Pressurized Fluidized Bed Combustion) 方式の火力発電所が稼働している。この PFBC 方式は、石炭を加圧状態で燃焼させるため高効率であると同時に、石炭に石灰石を混ぜて燃焼させることにより硫酸化合物を除去できる。この PFBC 方式から排出される石炭灰を加圧流動床石炭灰 (以下、PFBC 灰) という。PFBC 灰は、コンクリート用フライアッシュ JIS A 6201 の規格を満足していないことから、全量を産業廃棄物処理されているのが現状である。そのため、PFBC 灰を土木資材としての有効利用が模索されている。自硬性を有するという特徴に着目し、PFBC 灰を補修用モルタルのセメントの代替材として適用し、有効利用できないかと考えた。

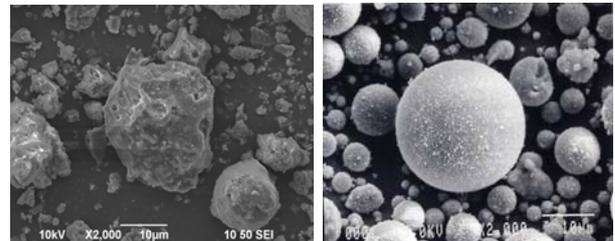
一方、コンクリート構造物の酸による化学的侵食や塩化物イオンによる塩害の劣化が数多く報告されている。PFBC 灰の化学的抵抗性の研究は、コンクリート材料としての研究は行なわれている^{1), 2)}が、モルタル材料としての研究は少ない。また、野田ら³⁾によって、PFBC 灰は、フライアッシュと同程度の塩化物イオン浸透深さを示しており、塩化物イオンに対する抵抗性を有していることが明らかにされている。しかし、PFBC 灰を用いたモルタルの化学的抵抗性や塩化物イオンに対する抵抗性のメカニズムは、明らかにされていない。

そこで、本研究は、PFBC 灰を用いたモルタルを化学

的侵食および塩害が懸念される環境下に補修材料として適応可能かを明らかにするため、最適なモルタルの配合を見出し、化学的抵抗性および塩化物イオンに対する抵抗性について検討を行った。

2. PFBC 灰とフライアッシュの相違

PFBC 灰の特徴を、同じ石炭灰であるフライアッシュ JIS II 種と比較して記す。写真-1 には、SEM による PFBC 灰とフライアッシュの粒子形状を示す。フライアッシュの粒子形状は、球であるのに対し、PFBC 灰は、角張った不定形を示している。表-1 には、PFBC 灰およびフライアッシュの化学成分を示す。PFBC 灰の化学成分は、フライアッシュに比べて SiO₂ の含有量が少なく、JIS 規



(a) PFBC 灰 (b) フライアッシュ

写真-1 各石炭灰の SEM 画像

表-1 各石炭灰の化学成分表

	化学成分 (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
フライアッシュ	55.4	26.9	4.1	0.7	3.7	0.4
PFBC 灰	32.9	19.2	21.3	4.6	2.9	0.7

表-2 配合および強度

S/P	W/P (%)	単体量 (kg/m ³)				SP (%)	曲げ強度 (N/mm ²)		圧縮強度 (N/mm ²)	
		W	P	S	FA		7日	28日	7日	28日

*1 福岡大学大学院 工学研究科 資源循環・環境工学専攻 修士 (工学) (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 博士 (工学) (正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科 資源循環・環境工学専攻 博士 (工学) (正会員)

*4 九州電力(株) 技術本部総合研究所

表-3 使用材料および物理的性質

材料	略語	物理的性質
普通ポルトランドセメント	OPC	密度:3.16g/cm ³ , 比表面積:3.340cm ² /g
高炉セメントB種(6000ブレン)	BC	密度:3.02g/cm ³ , 比表面積:4.400cm ² /g
PFBC灰	P	密度:2.64g/cm ³ , 比表面積:4.250cm ² /g
海砂	S	表乾密度:2.58g/cm ² , 吸水率:0.96%
砕砂		表乾密度:2.85g/cm ² , 吸水率:0.80%
石灰砕砂		表乾密度:2.67g/cm ² , 吸水率:0.89%
フライアッシュ JIS II種	FA	密度:2.33g/cm ³ , 比表面積:3.940cm ² /g
高性能AE減水剤	SP	-

表-4 モルタルの配合例

配合名	S/B	W/B (%)	単位量(kg/m ³)					SP (%)	
			W	B			S (砕砂)		FA
				OPC	BC	P			
N	2.6	42	255	606	-	-	1418	129	1.1
BB			253	-	601	-	1407	128	0.8
BC-P50			249	-	296	296	1387	126	1.2

格の45%以上を満足していないため、JIS規格外となっていることや、CaOおよびSO₃の含有量が多い。表-2には、PFBC灰のみを結合材として作製したモルタル配合および材齢7、28日まで水中養生を行った後の曲げおよび圧縮強度を示す。この結果からPFBC灰は、自硬性を有している材料であることが確認された。

3. PFBC灰モルタルの強度特性

3.1 実験概要

表-3には、使用材料および物理的性質を示す。PFBC灰モルタルの配合は、結合材として、耐久性の向上を図るため、高炉セメントB種6000ブレンを使用し、高炉セメントにPFBC灰を40、50、60、70%の4水準を置換することとした。細骨材には海砂、砕砂、石灰砕砂の3種類を用いた。いずれの配合も流動性の向上のため、FAを細骨材として、容積比で10%混和することとした。また、W/Bは40、42、45、47%（SP添加率は、それぞれ1.4、1.2、1.0、0.8%）の4水準、S/Bは2.2、2.4、2.6の3水準で検討した。フロー値はいずれも200±10mmになるようにSPを添加して調整した。その他、比較用のモルタルとして、普通ポルトランドセメント単味の配合(N)、高炉セメント単味の配合(BB)についても別途作製した。モルタルの配合は合計15通りで検討を行った。その配合の一例を表-4に示す。曲げおよび圧縮強度試験の試験方法は、28日間水中養生した40×40×160mmの角柱供試体を用いてJIS R 5201に準拠して行った。強度の規格値は、日本下水道事業団のマニュアル⁴⁾に準拠し、材齢28日目の曲げ強度を7N/mm²、圧縮強度を45N/mm²と設定した。

3.2 実験結果および考察

(1) PFBC灰置換率の選定

図-1には、PFBC灰の置換率を変化させた場合の曲げ

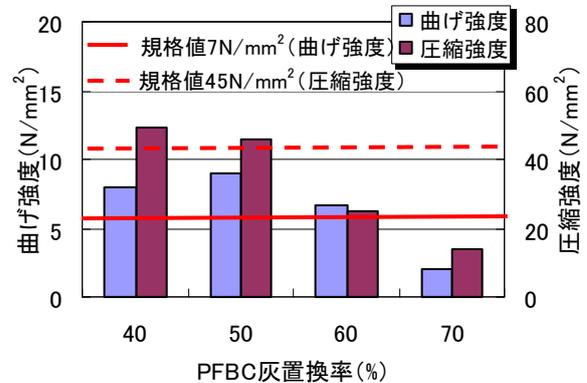


図-1 PFBC灰の置換率と強度の関係

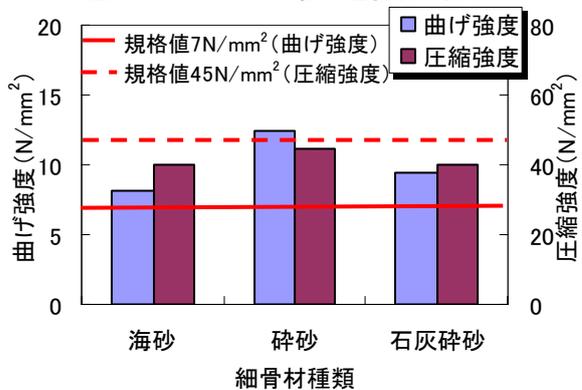


図-2 細骨材種類と強度の関係

および圧縮強度を示す。この結果、置換率が大きくなると、曲げおよび圧縮強度は、小さくなる傾向を示し、50%以下で規格値を満足することが分かった。これは、置換率が小さくなるとセメント量の増加に伴って、水和生成物量が多くなり、内部構造が緻密になったものと考えられる。一般的な化学的抵抗性は、セメント成分のCaOが多いほど低くなる。そのため、PFBC灰の有効利用量や化学的抵抗性を考慮して、置換率50%とした。

(2) 細骨材種類の選定

図-2には、W/B48%、S/B3.0一定とし、細骨材の種類

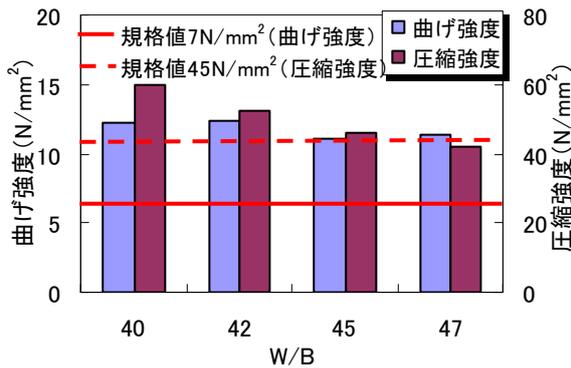


図-3 W/Bと強度の関係

が異なる場合の曲げおよび圧縮強度を示す。この結果、砕砂を使用した場合の曲げおよび圧縮強度は、海砂や石灰砕砂を使用したものよりも大きくなった。これは、砕砂の密度は、他の細骨材よりも大きいため硬化性状を持つ結合材の単位量が増加したことや砕砂自体が硬質であったことによるものと考えられる。したがって、以後の試験の細骨材には砕砂を用いることとした。

(3) W/Bの選定

次に、図-3には、S/Bを2.6と一定とし、W/Bを変化させた場合の曲げおよび圧縮強度を示す。曲げ強度は、W/Bの違いによる顕著な差は確認されなかったものの、圧縮強度においては、W/Bが大きくなるに従って、強度が低下した。しかし、W/B40%になると所定の流動性を確保するためにSP添加量が多くなり、粘性が高くなったため、施工性に劣るものと判断した。したがって、W/Bは42%と定めた。

(4) S/Bの選定

図-4には、W/B42%を一定とし、S/Bを変化させた場合の曲げおよび圧縮強度を示す。曲げ、圧縮強度ともにS/Bが大きくなるに従って、強度も大きくなる傾向を示した。いずれの場合も規格値を満足する結果を示しているが、化学的抵抗性を考慮して、結合材量の少ないS/B2.6とした。

以上のことから、規格値を満足し、施工性や化学的抵抗性を考慮した結果、補修用PFBC灰モルタルの配合は、結合材に対する置換率50%、細骨材として砕砂、W/B42%、S/B2.6と定めた。

図-5には、各種モルタルの曲げおよび圧縮強度を示しているが、BC-P50の強度は、やはりセメント量が少ないためBB、Nに比べると小さくなっている。

4. PFBC灰モルタルの耐久性

4.1 実験概要

各耐久性の評価に用いた配合は、表-4に示すBC-P50、N、BBの3配合である。表-5には、各結合材料の化学的成分の総和を示している。

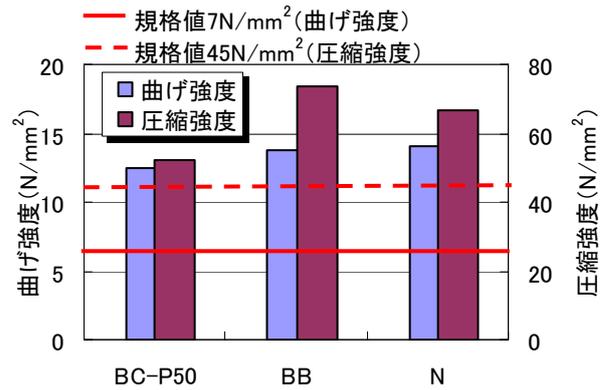


図-5 各種モルタルの強度試験結果

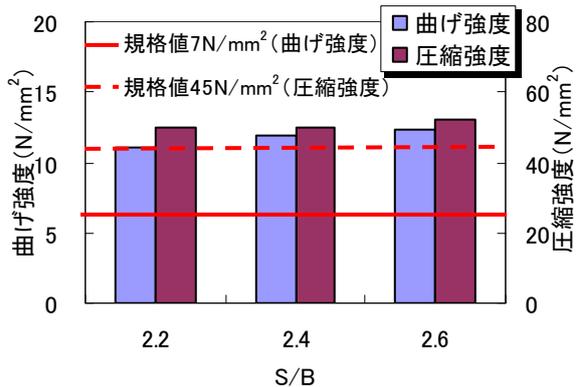


図-4 S/Bと強度の関係

(1) 硫酸浸漬試験

硫酸浸漬試験は、28日間水中養生を行ったφ75×150mmの円柱供試体を用いて、濃度5%硫酸水溶液に浸漬させ、所定の材齢にて質量を測定して質量変化率を算出した。また、硫酸浸透深さは、試験開始28日目で供試体を割裂し、フェノールフタレイン1%溶液を噴霧し、呈色反応していない範囲を測定した。日本下水道事業団のマニュアル⁴⁾に準拠し、その規格値を表-6に示す。

(2) 水酸化カルシウム量の測定

水酸化カルシウムの定量は、水中養生を7、28日間行った供試体をドリル法により供試体表面から5mm以降の深部から粉末試料を0.6g程度採取し、示差熱・熱重量同時測定装置(TG-DTA)を使用し、470~530°C付近でDTAのピークから脱水反応域を読み取ってその範囲の減量から求めた。

(3) 塩水浸漬試験

塩水浸漬試験は、28日間水中養生を行ったφ100×100mmの円柱供試体の試験面以外をエポキシ樹脂で被覆し、濃度10%塩化ナトリウム水溶液に9か月間の浸漬を行った。その後、ドリル法により試験面から5mm毎の粉末を採取し、JCI-SC4に準拠し、試験面から10mmまでの塩化物イオンを除いて、見かけの拡散係数を算出した。

(4) 電気泳動試験

電気泳動試験は、水中養生28日間行ったφ100×50mm

表-5 各結合材料の化学的組成

	化学組成(%)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	その他
OPC	64.63	20.65	5.15	2.96	1.93	1.03	0.30	0.36	2.99
BC	55.40	26.28	8.87	1.69	2.51	2.98	0.30	0.34	1.63
P	21.32	32.93	19.25	2.89	4.59	0.70	0.12	0.15	18.05

表-6 硫酸浸漬試験の規格値⁴⁾

試験項目		規格値
硫酸浸漬試験 (促進材齢28日)	質量変化率	±10%以内
	硫酸浸透深さ	3mm以下

の供試体の円周面をエポキシ樹脂で被覆した供試体を用いて、JSCE-G571に準じて行い、実効拡散係数を算出した。その後、松崎ら⁵⁾によって提案されている手法によって、電気泳動試験終了後の供試体内の固定化塩化物イオン量を測定した。

(5) 細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は、28日間水中養生したモルタル供試体と電気泳動試験終了後のモルタル供試体を用いて、水銀圧入法(圧力0~200MPa)により細孔径分布の測定を行った。なお、28日間水中養生した測定試料は、アセトンにより水和反応を停止させた。

(6) EPMA分析

EPMA分析は、100×100×400の角柱型枠に基板コンクリートを80mm打設し、その上にモルタルを20mm打設して、打設上面以外をエポキシ樹脂で被覆した供試体を用いて、塩害環境下に1年間曝露し、塩分の分布状況をマッピングによって調べた。

4.2 実験結果および考察

(1) 化学的抵抗性の検討

写真-2には、硫酸浸漬試験の過程における供試体の外観を示す。N、BBは、浸漬14日目まで供試体表面が侵食され始め、細骨材が露出してきた。28日目になると、供試体の上部、底部に丸みが帯びてきた。一方、BC-P50の外観は、浸漬14日目では変化なく、浸漬28日目においても若干細骨材が露出している程度であった。

図-6には、硫酸浸漬試験における質量変化率の経時変化を示す。Nの場合は、試験開始後から質量は急激な低下を示し、浸漬28日目では-26.8%まで低下した。BBの場合は、急激な低下は見られなかったが、28日目になると-11.4%まで低下し、いずれも規格値を満足することができなかった。一方、BC-P50の場合は、試験開始後14日目まではPFBC灰に多く含まれるSO₃によって供試体が膨張したため、質量が僅かながら増加し、28日目においても質量の低下は確認されず、規格値を十分に満足する結果を示した。

図-7には、硫酸浸透深さの測定結果を示す。BC-P50の硫酸浸透深さは、N、BBより小さくなる結果を示した。Nは4.77mm、BBは4.26mmと3mmを上回り、規格値を満足していないが、BC-P50は2.89mmと満足している。これは、BC-P50はセメント量が少ないことから、Ca(OH)₂の生成量が少なかったためと推察される。そこで次に

写真-2 供試体の外観状況

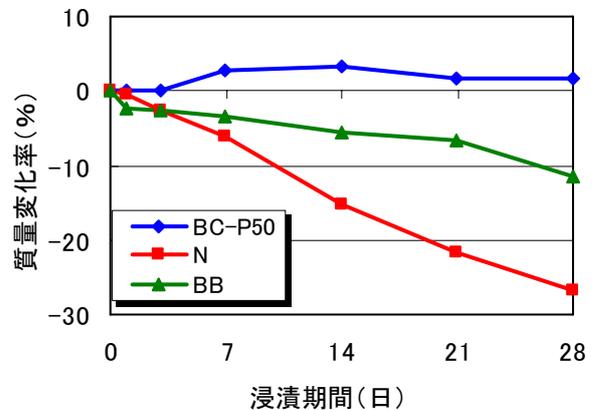
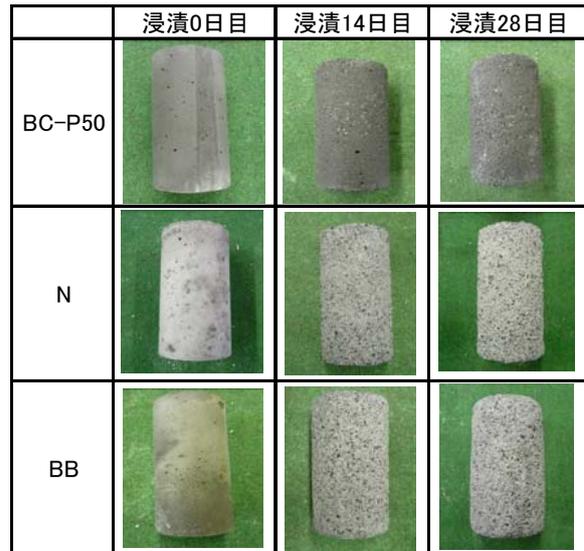


図-6 質量変化率の経時変化

Ca(OH)₂の定量を行い、検討を加えた。

図-8には、TG-TDAで求めた各種モルタルのCa(OH)₂の生成量の経時変化を示す。N、BBのCa(OH)₂の生成量は、材齢が経つにつれて増加しているが、一方のBC-P50の場合は、材齢の経過に拘らず、Ca(OH)₂の生成量は少ない。よって、硫酸イオンとの反応で生成される石膏の量が他のモルタルよりも少なかったことがBC-P50が化学的抵抗性を有している要因と考えられた。

(2) 塩化物イオンに対する抵抗性の検討

図-9には、EPMAによって測定した塩化物イオンの浸透状況を示す。赤色の線は、モルタル部とコンクリー

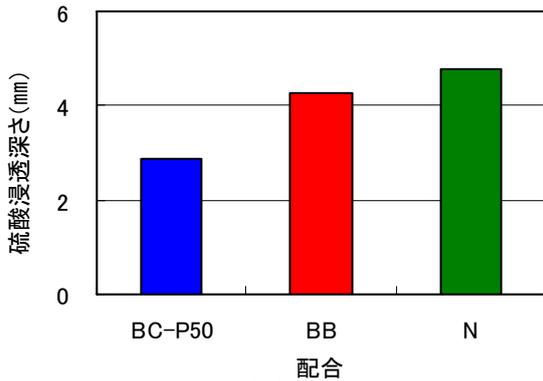


図-7 硫酸浸透深さ試験結果

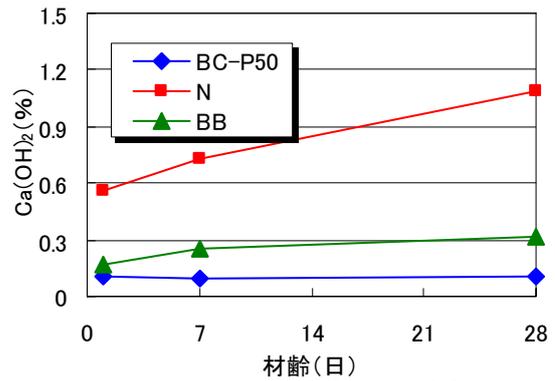


図-8 Ca(OH)₂の生成量の経時変化

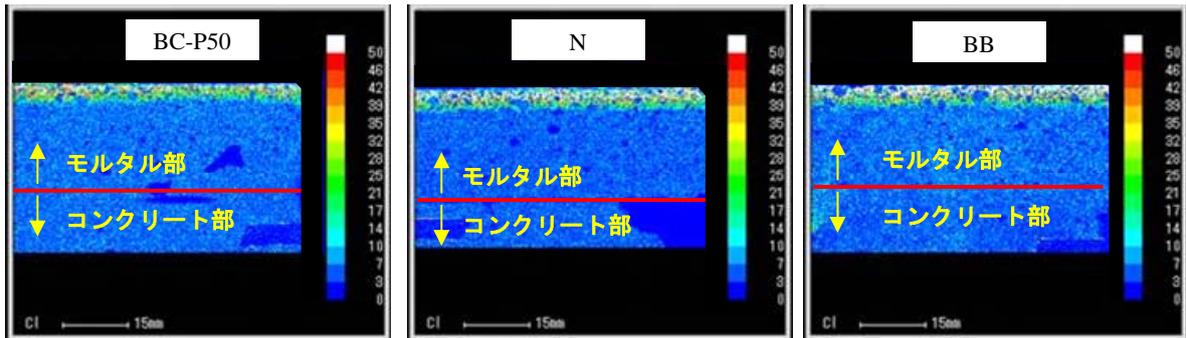


図-9 EPMA分析結果

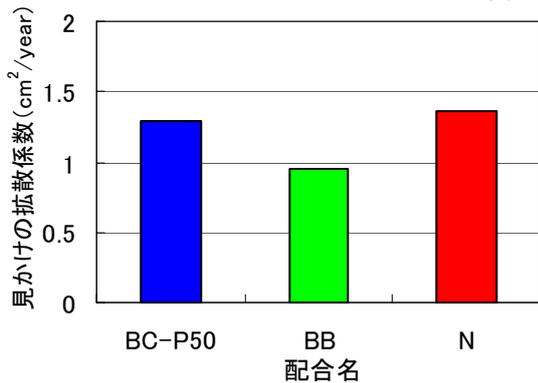


図-10 見かけの拡散係数の算出結果

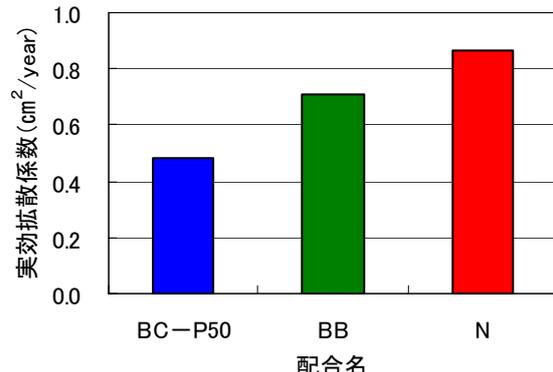


図-11 実効拡散係数の算出結果

下部の境界線を示している。BC-P50の塩化物イオン浸透深さは、BB、Nが5.0mm程度に対して、3.5mm程度と小さくなっていることが確認された。そこで、PFBC灰の塩化物イオンに対する抵抗性のメカニズムを明らかにするために、以下の検討を行なった。

図-10には、各種モルタルの見かけの拡散係数を示す。BC-P50の見かけの拡散係数は、Nより小さく、BBより大きくなる結果を示した。強度がNよりも小さいにもかかわらず、塩化物イオンの浸透を抑制したのは、塩化物イオンが固定化したことによると推察される。

次に、図-11には電気泳動試験における実効拡散係数を示す。BC-P50の実効拡散係数は、見かけの拡散係数で得られた結果とは異なり、Nの1/2、BBの3/4と小さくなる結果を示した。その要因を明らかにするため、表-5に示した化学成分のAl₂O₃から、各種モルタルの結合材

におけるAl₂O₃の含有量を算出してみると、BC-P50は83.1kg/m³、BBは53.3kg/m³、Nは30.5kg/m³となり、それぞれBBの1.6倍程度、Nの2.7倍程度であった。塩化物イオンの固定化には、Al₂O₃が寄与していることによると考えられる⁶⁾。図-12には、電気泳動終了後の各種モルタルの固定化塩化物イオン量を示す。BC-P50の固定化塩化物イオン量は、BB、Nよりも大きくなり、Nの2.6倍程度、BBの2.0倍程度になる結果を示した。このことから、BC-P50は、固定化された多くの塩化物イオンが、結晶構造の緻密化、あるいは電荷的なものに影響を与えたことで、実効拡散係数が他のモルタルよりも低くなったものと思われる。

図-13には、水中養生28日後および電気泳動終了後細孔径分布を示す。一般的に細孔径15~1500nmの範囲は拡散性状と物質移動に密接な関係がある⁷⁾と言われて

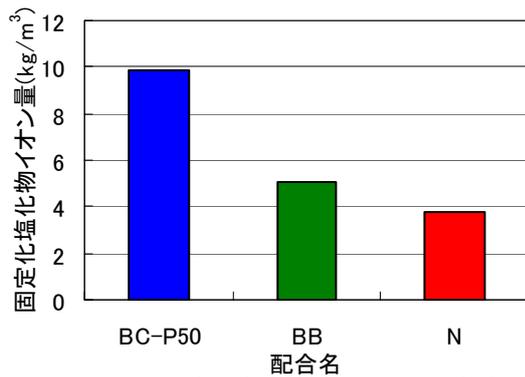


図-12 固定化塩化物イオン量の測定結果

おり、その範囲から特に顕著な差が見られた範囲を図中に拡大して示している。28日間水中養生したBC-P50の細孔容積は、Nよりも少なく、BBよりも多くなっているが、電気泳動終了後は、N、BBよりも少なくなる結果を示している。この結果は、BC-P50に浸透した塩化物イオンの多くが固定化され、細孔構造を変化させたことを表していると考えられる。

以上のことから、BC-P50は、内部構造がポーラスであるため初期は塩化物イオンが浸透し易いが、多量に固定化することで、細孔構造が変化し、長期的には浸透を抑制することが分かった。

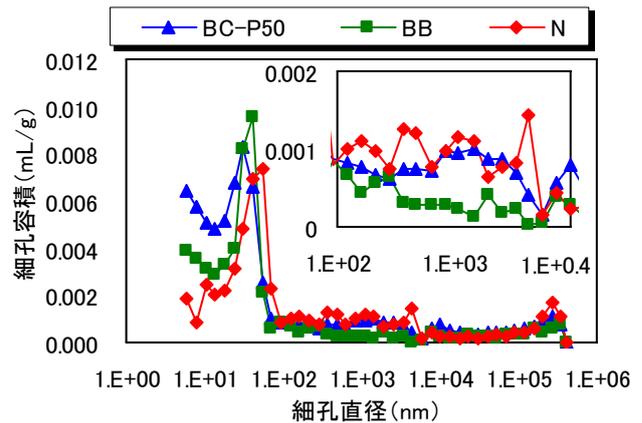
5. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

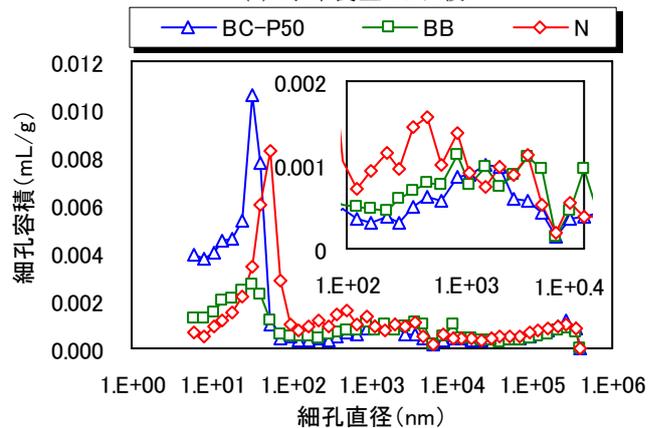
- (1) 施工性を考慮し、曲げおよび圧縮強度の規格値を十分に満足した配合は、細骨材には砕砂を用い、W/B42%、S/B2.6となった。
- (2) 化学的抵抗性の検討では、BC-P50はN、BBと比べ、Ca(OH)₂の生成量が少ないため、生成される石膏が少なく、そのため規格値を十分に満足し、化学的抵抗性を有していることを確認した。
- (3) BC-P50の塩化物イオンに対する抵抗性は、内部構造がポーラスであるため初期は塩化物イオンが浸透し易いが、浸透した塩化物イオンの多くが固定化することで、細孔構造が変化し、長期的には浸透を抑制することが確認された。
- (4) 化学的侵食や塩害が懸念される構造物への補修材料としての適応性を十分に有している補修用モルタルの開発をすることができた。

参考文献

- 1) 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, 2008
- 2) 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



(a) 水中養生 28 日後



(b) 電気泳動試験終了後

図-13 細孔径分布の測定結果

ンリート工学年次論文集, vol.30, No.2, 2008

- 3) 野田 翼, 中下 明文, 佐藤 良一: 加圧流動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, コンクリート工学年次論文集, vol.28, No.1, 2006
- 4) 日本下水道事業団体: 下水道コンクリート構造物の防食抑制技術および防食技術指針・同マニュアル, 平成 17 年 9 月
- 5) M.Shinichiro, T.Iyoda, T.Uomoto: Fundamental study on the state of chloride ion at different depth from the surface of concrete, The 4th ACF International conference 2010 (Taipei), 2010.3
- 6) 平尾 宙, 横山 滋: セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, 2001
- 7) 佐々木謙二・品田健太・佐伯竜彦: セメント系硬化体の細孔構造と塩化物イオン拡散係数の関係に関する検討, コンクリート構造物の補修・補強、アップグレード論文報告集、第 5 巻、pp.275-280, 2005.10