

論文 前処理した石炭灰を混和したコンクリートの耐久性に関する検討

安達 登生*1・相内 豪太*2・前島 拓*3・岩城 一郎*4

要旨：本研究は前処理した石炭灰を混和したコンクリートの各種耐久性について検討したものである。石炭火力発電所から副産された、JIS 規格外であるフライアッシュ(原灰)に前処理を施した洗浄フライアッシュ(FA)およびクリンカアッシュ(CA)に前処理を施した粉砕 CA を混和したコンクリート供試体を作製し、各種耐久性試験を実施した。その結果、洗浄 FA、粉砕 CA を用いた配合に関しては、所定のフレッシュ性状、強度特性を満足し、3%の NaCl 水溶液を試験媒体とした厳しい塩分環境下を想定した試験においても一定の凍結融解抵抗性を示すとともに、優れた塩分浸透抵抗性を有することが明らかとなった。

キーワード：洗浄フライアッシュ、粉砕クリンカアッシュ、耐久性、凍結融解抵抗性、塩分浸透抵抗性

1. はじめに

東日本大震災以降、福島県浜通りでは石炭火力発電の依存が高まり、副産物としてフライアッシュ(以降、FA)やクリンカアッシュ(以降、CA)といった石炭灰が大量に排出されている現状である。

一方、福島県をはじめとする積雪寒冷地では、冬期に凍結防止剤が大量散布されることでコンクリート構造物の塩害、凍害およびアルカリシリカ反応などの材料劣化が生じるリスクが高く、また、これらが複合的に生じる事例も報告される¹⁾などコンクリート構造物の高耐久化は喫緊の課題である。既往の研究²⁾により、FA や高炉スラグ微粉末などの産業副産物を混和したコンクリートは塩分浸透抵抗性や ASR 抑制効果が向上するなどコンクリートの耐久性を向上させることが明らかとされている。著者らは、福島県内の FA の有効利用およびコンクリート構造物の高耐久化を目的として原町火力発電所から排出される FAIV 種を用いた高耐久コンクリート床版の開発と実装を進めており、現在では、NEXCO 東日本東北支社管轄の常盤自動車道大日川橋工事の PC 床版への実装をはじめ、一般県道 383 号線工事ノ俣橋への実装がなされるなど、FA を用いた高耐久なコンクリート構造物が福島県内で普及し始めている³⁾。

このように、JIS 規格(JIS A 6201)に満足した FA については、コンクリート混和材としての利活用が進められているものの、規格外となった FA(以降、原灰)は産業廃棄物として埋立て処理されている現状である。また、CA については、細骨材の代替材料としての検討が進められているものの、実構造物への利用はほとんどなされていない。コンクリート二次製品であるインターロッキングブロックへの適用が報告されているものの、ほとんどが土工部の埋め戻し材として利用されている現状にある⁴⁾。

しかし、原灰や CA などは JIS 規格を満足した FA と同様にポゾラン反応性物質であることから、コンクリートに混和することで強度発現性および各種耐久性を向上させる効果が期待され、コンクリート混和材として活用し得る可能性がある。

そこで本研究では、現状コンクリート混和材として用いられていない FA および CA について、コンクリート混和材としての適用性を評価するために、試験的に前処理を施した FA および CA を混和したコンクリート供試体を作製し、フレッシュ性状、強度発現性、および凍結防止剤散布環境下を想定した各種耐久性について実験的に検討した。なお、本論では、原灰および CA に前処理を施したものをそれぞれ洗浄 FA、粉砕 CA と呼称し、これらの具体的な前処理方法については、2. 1 使用材料で詳説する。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

表-1 に各混和材の物性を示す。表中には JIS A 6201 に記載される FAII 種および FAIV 種の規定値を併記している。表では、洗浄 FA、粉砕 CA に加え、比較用として FAII 種および原灰の計 4 種類の物性を示している。なお、本研究で使用した混和材はいずれも物性の計測が行えなかったため、本稿では参考値として別ロッドで採取し、同様の工程で前処理を施した混和材の計測結果を示している。洗浄 FA は、原町火力発電所産原灰を使用し、灯油と水を添加した状態で洗浄し、未燃カーボンを浮遊分離させ回収(図-1)した後に脱水処理及び 100℃の乾燥炉にて 24 時間以上乾燥させたものを使用した。また、粉砕 CA は自然乾燥後にボールミル粉砕機を用いて 25℃環境で 48 時間かけて粉砕したものを使用した。FAII 種は能

*1 日本大学 大学院工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 日本大学 工学部土木工学科研究員 修士(工学) (正会員)

*3 日本大学 工学部土木工学科専任講師 博士(工学) (正会員)

*4 日本大学 工学部土木工学科教授博士 博士(工学) (正会員)

表－1 混和材の物性

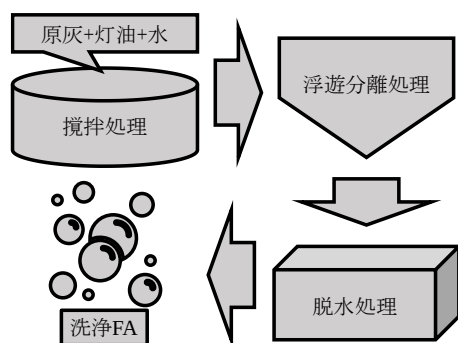
品質		規格値		計測結果			
		FAII種	FAIV種	洗浄FA	粉砕CA	FAII種	原灰
二酸化ケイ素含有量		%		45.0以上	63.2	67.5	60.3
湿分		%		1.0以下	0.2	0.1	0.2
強熱減量		%		5.0以下	3.5	0.7	1.6
密度		g/cm ³		1.95以上	2.27	2.52	2.23
粉末度	網ふるい方法(45μふるい残分)	%		40以下	70以下	17.0	19.0
	ブレーン方法(比表面積)	cm ² /g		2500以上	1500以上	3900	4190
フロー値比		%		95以上	75以上	101	98
活性度指数	%	材齢28日	80以上	60以上	82	82	83
		材齢91日	90以上	70以上	95	91	99

表－2 使用材料

材料種類及び記号		詳細
セメント	C	普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm ³)
混和材	-	表－1に記載
細骨材	S	福島県相馬産砕砂(表乾密度2.66g/cm ³ ,吸水率1.52%)
粗骨材	G	福島県相馬産砕石(表乾密度2.71g/cm ³ ,吸水率0.49%)
水	W	水道水
混和剤	AE減水剤	リグニンスルホン酸化合物およびポリカルボン酸エーテル系
	AE剤	変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表－3 コンクリートの配合

ID	W/C (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					混和剤(C×%)		スランブ (cm)	空気量 (%)
				W	C	混和材	S	G	AE減水剤	AE剤		
N	50.0	50.0	46.0	170	340	0	829	991	0.8	0.005	14.5	5.1
洗浄FA	50.0	41.7	46.0	170	340	68	790	945	1.0	0.015	13.5	4.9
粉砕CA	50.0	41.7	46.0	170	340	68	796	952	1.2	0.020	14.5	5.2
FAII種	50.0	41.7	46.0	170	340	68	792	948	1.0	0.015	13.0	5.8



図－1 洗浄FAの前処理概略図

代火力発電所産FAを使用した。表より、洗浄FAはFAII種よりも強熱減量が高いものの、原灰よりは低い値を示していることから、前述した前処理方法により未燃カーボンが除去されることが確認された。また、洗浄FA、粉砕CAいずれもJISA6201のFAII種規定値を満足する結果であった。今後は各処理における品質の安定性および再現性を含めた検討を継続する予定である。表－2に使用

用材料を示す。細骨材には砕砂(硬質砂岩)、粗骨材には砕石(硬質砂岩)を使用した。化学系混和剤は、リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテル系のAE減水剤と変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤のAE剤を使用した。

2. 2 コンクリートの配合

表－3にコンクリートの配合を示す。表より、単位水量170kg/m³、水セメント比50%、細骨材率46%の普通コンクリート(N)を基準とし、混和材はそれぞれNのセメントの質量に対して20%外割で置換した。目標スランブを12±2.5cm、目標空気量は耐凍害性確保の観点から4.5～6.0%として混和剤で調整した。その結果、洗浄FAおよび粉砕CAを用いた配合ではFAII種と同程度の混和剤量で調整可能であった。

2. 3 実験項目

表－4に実験項目を示す。フレッシュコンクリートについては、スランブ試験、空気量試験、ブリーディング

表-4 実験項目

試験項目	摘要
スランプ試験	JIS A 1101
空気量試験	JIS A 1128
ブリーディング試験	JIS A 1123(打ち込み後,20℃環境にて実施)
凝結時間試験	JIS A 1123(打ち込み後,20℃環境にて実施)
圧縮強度試験	JIS A 1108(材齢7,28,91,182,365日)
凍結融解試験	ASTM C 672(材齢28日試験開始)
塩分浸透促進試験	材齢35日から促進日数91日
気泡間隔係数測定	リニアトラバース法により測定

試験(JIS A 1123)、凝結時間試験(JIS A 1147)を実施した。硬化後のコンクリートについては、圧縮強度試験(JIS A 1108)、ASTM C672 に準拠し試験溶液に 3%NaCl を使用した凍結融解試験、塩分浸透促進試験を実施した。なお、塩分浸透促進試験は材齢 28 日まで水中養生を行った後に供試体の打ち込み面(試験面)に土手を設け、材齢 35 日から 91 日間、温度 40℃・相対湿度 60%環境で試験面に 3%NaCl を湛水させる方法で行い、促進終了後は JIS A 1154 のイオンクロマトグラフ法により塩化物イオン濃度を測定した。

3. 実験結果

3. 1 フレッシュ性状

図-2 にブリーディング試験結果を示す。図より、N に対して混和材を用いた条件はブリーディングが抑制される傾向であり、洗浄 FA および粉砕 CA は、FAII 種と同程度のブリーディング率であった。本検討では混和材を外割置換しているため N に対して粉体量が増加したことでブリーディングが抑制されたものと考えられる。

図-3 に凝結時間試験結果を示す。図より、N に対して混和材を使用した配合は始発時間、終結時間いずれもわずかに遅延する傾向であった。本検討では同一のフレッシュ性状を得るために混和剤の量を変更しており、混和材を用いた条件はいずれも N よりも混和剤量が増加したことが要因と考えられる。しかし、凝結時間(始発から終結までの経過時間)は N で 120 分程度、混和材を用いた条件はいずれも 150 分程度とおよそ 30 分遅延する程度であり、いずれもコンクリートの凝結を大きく阻害する程ではなかった。

以上より、洗浄 FA および粉砕 CA を用いた配合においても、JIS 規格品であり一般的に供給されている FAII 種とフレッシュ性状に大きな差異はなく、同様の配合設計が可能であることを明らかとした。

3. 2 強度発現性

図-4 に圧縮強度試験結果を示す。図より、混和材を用いた条件はいずれも材齢 7 日時点で N と同程度以上の強度発現が得られる結果であった。材齢 28 日以降では、

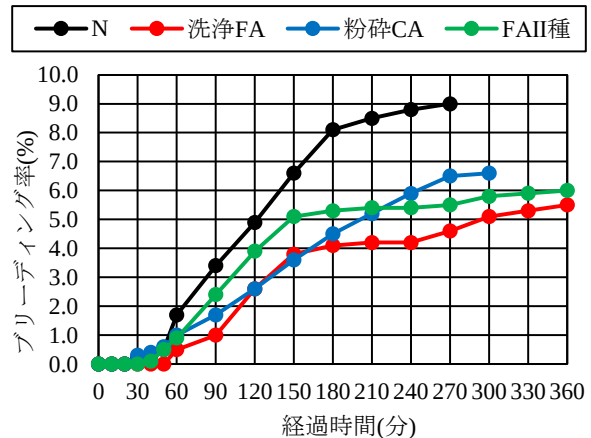


図-2 ブリーディング試験結果

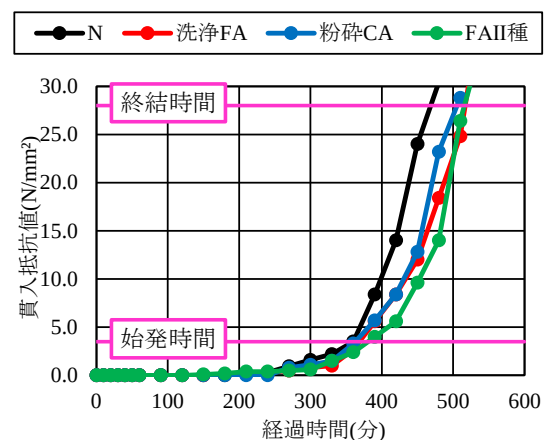


図-3 凝結時間試験結果

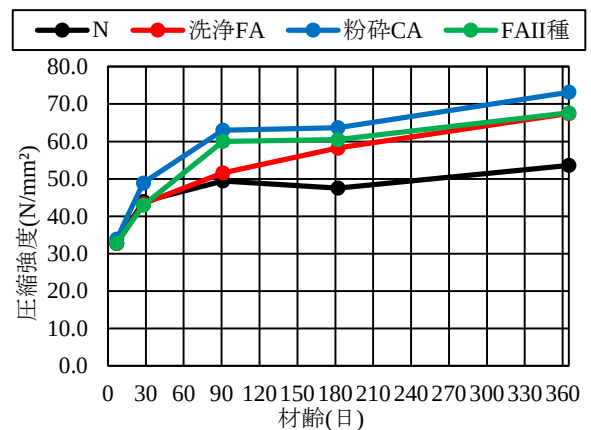


図-4 圧縮強度試験結果

混和材を用いた条件はいずれも材齢経過に伴い強度増進する傾向を示した。特に、粉砕 CA ではその傾向が顕著であり、FAII 種以上の長期強度増進が認められた。一方、洗浄 FA を用いた配合では、材齢 91 日まで強度増進がやや緩慢であるものの、材齢 182 日以降では FAII 種と同程度の強度発現が確認された。

このように、洗浄 FA および粉砕 CA はコンクリートの長期強度増進に寄与する材料であることを明らかとし

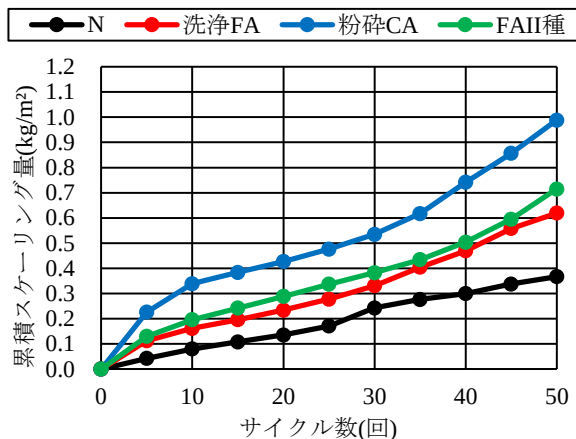


図-5 凍結融解試験結果

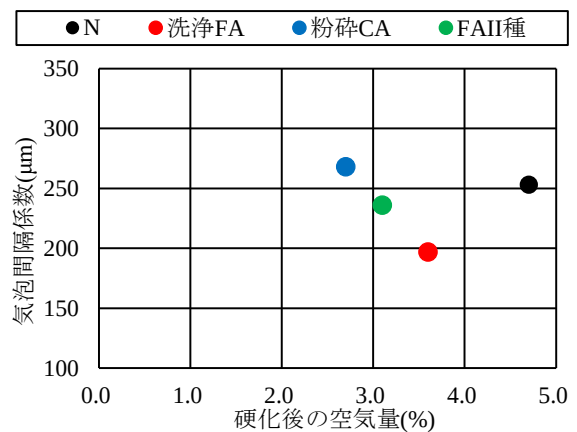


図-6 気泡間隔係数測定結果

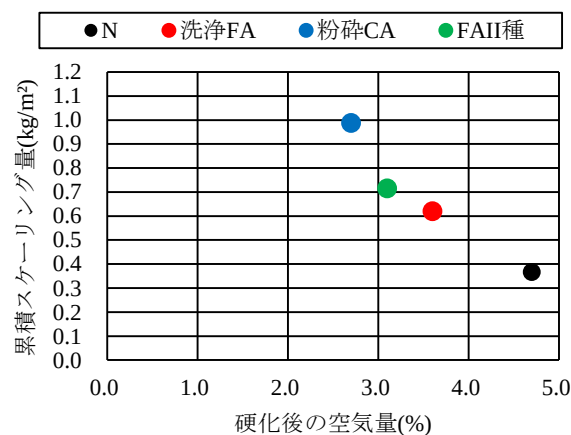


図-7 硬化後の空気量と累積スケーリング量の関係

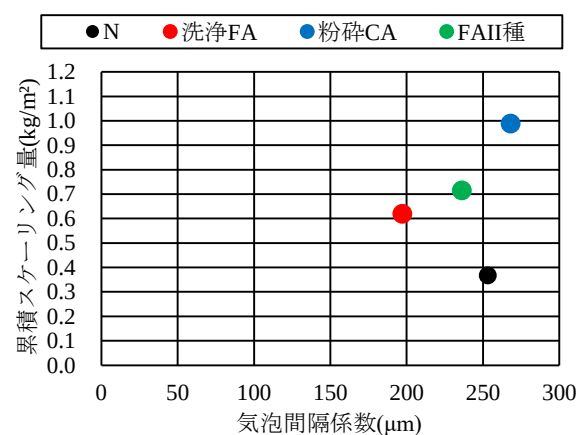


図-8 気泡間隔係数と累積スケーリング量の関係

た。これは FAII 種などの石炭灰と同様にポズラン反応によって生じるものと推定される。今後は材齢毎にセメント硬化体の組織について SEM 画像での観察を行うなど、洗浄 FA および粉砕 CA の反応性について評価する予定である。

3. 3 耐久性

図-5 に凍結融解試験結果を示す。図より、混和材を使用した供試体はいずれも N よりもスケーリングが増加する傾向であり、FAII 種と洗浄 FA が同程度、粉砕 CA では最もスケーリング抵抗性が低くなる結果であった。ただし、最終スケーリング量は最も大きい粉砕 CA で 1.0kg/m^2 程度であり、試験終了時におけるスケーリング状況(写真-1)を見ても、混和材を用いた配合はスケーリング面積が増大しているものの、粗骨材が露出するほど深さ方向に進展していない。本検討では、前述の通り試験媒体に 3%NaCl を使用しており、塩分環境下での凍結融解を想定した最も厳しい環境条件下を想定した試験⁹⁾であることから、通常と比してスケーリングが顕著となる試験となるものの、スケーリング量および目視でのスケーリング状況からはいずれも一定のスケーリング抵抗性を有するものと判断される。一方で、混和材を用いた

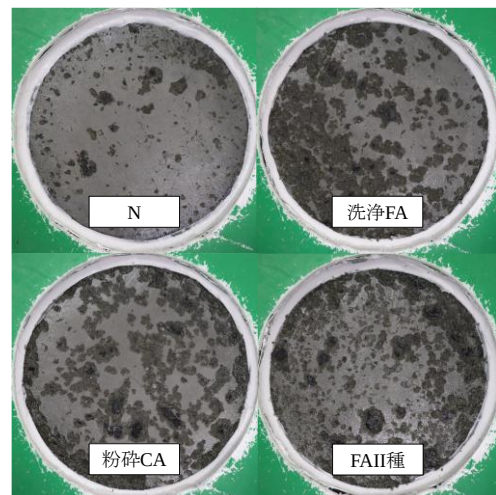


写真-1 試験面の状況

条件のスケーリング抵抗性が低下した要因としては、レディミクストコンクリート時にはいずれの条件も所定の空気量を確保していることを確認しているものの、硬化の過程で空気量が保持されず、十分なエントレインドエアが連行されなかった可能性が考えられたため、画像処理により硬化コンクリートの気泡組織について詳細な分

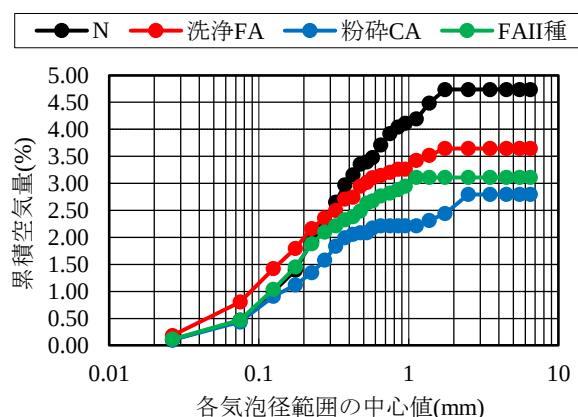


図-9 各気泡径範囲の中心径と累積空気量の関係

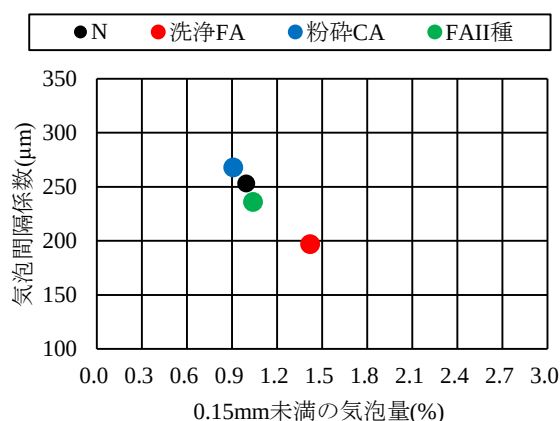


図-10 0.15mm 未満の気泡量と気泡間隔係数の関係

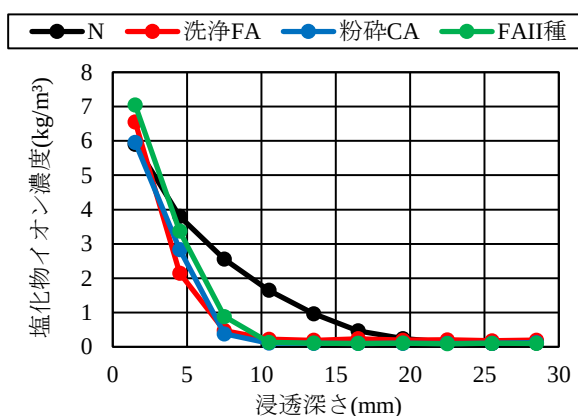


図-10 塩分浸透促進試験結果

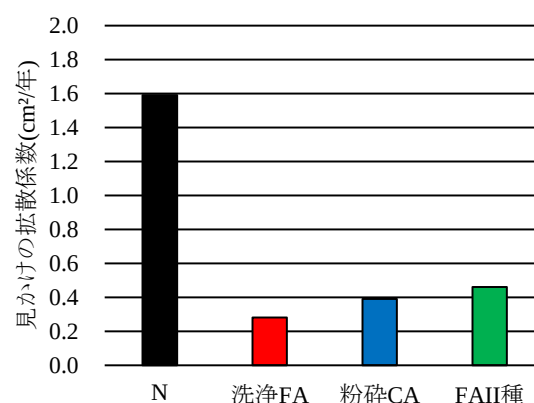


図-11 見かけの拡散係数

析を行った。リニアトラバース法(ASTM C457)による気泡間隔係数を測定した結果を図-6に示す。図より、気泡間隔係数は全条件で200~300 μ m程度であった。また、硬化後の空気量は、Nと比して混和材を用いた配合はいずれも低い結果であった。各配合におけるフレッシュ時と硬化後の空気量の差分は、Nで0.4%、FAII種で2.7%、洗浄FAで1.3%、粉砕CAで2.5%と、本検討の範囲においては、混和材を用いた配合はいずれも硬化後の空気量が大幅に低下する結果であり、特に粉砕CAではその傾向が顕著であった。図-7に硬化後の空気量と試験終了時の累積スケーリング量の関係を示す。硬化後の空気量が増加するに伴いスケーリング量が減少する傾向であり、両者に負の相関があることが確認された。以上の結果から、混和材を用いた配合では硬化コンクリート中の空気量が十分でなかったために凍結融解抵抗性が低下したのと考えられる。一方、混和材を用いた配合はいずれも硬化後の空気量が大幅に低下したものの、耐凍害性に有効とされる250 μ m以下の気泡間隔係数を概ね満足する結果であったが、図-8に示すように、気泡間隔係数と試験終了時のスケーリング量については明確な関係性が認められなかった。

気泡組織について、硬化後の空気量と各気泡範囲の中心値の関係(図-9)を見ると、Nに対して混和材を用いた配合は0.5~1.0mm程度の気泡が少ない。この範囲の気泡が連行されていないために硬化後の空気量が低く、スケーリング抵抗性が低下した可能性がある。また、坂田らは、耐凍害性と気泡組織の関係について凍結融解試験(JISA 1148)と気泡組織計測による検討を行っており、これによれば0.15mm未満の気泡が多いほど耐凍害性が高いことが示されている。そこで、気泡径0.15mm未満の気泡量(%)の総和を算出した結果(図-10)、0.15mm未満の気泡と気泡間隔係数には高い相関が認められた。加えて坂田ら⁹⁾は1.125mm以上の粗大な気泡が気泡間隔係数を増大させることを報告しているが、本検討ではN、粉砕CAでこの種の気泡が約0.5%程度連行されていたものの気泡間隔係数を増大させる影響は見受けられなかった。

このように、スケーリングが多い条件においても気泡間隔係数は概ね250 μ m程度以下と十分な値を示した一方で、硬化後の空気量が低い場合凍結融解抵抗性が低下する結果であり、本検討配合では硬化後の空気量がコンクリートの凍結融解抵抗性に影響を及ぼすことが示唆された。そのため、この種の混和材を用いる場合には、コ

ンクリート硬化時の空気量を十分に確保するとともに十分なエントレインドエアを確保し得る配合選定や粗大な気泡の連行を抑制する対策を施すことで凍結融解抵抗性の向上が見込めると考えられる。今後は経時変化に伴う空気量のロスや硬化後の気泡組織について検証するとともに、硬化時の空気量を十分に確保し得る配合および施工方法を検討する必要がある。さらに、粉砕 CA を混和したコンクリートに関してはフレッシュ時からの大幅な空気量の低減を考慮し、より詳細な凍結融解抵抗性に関する検討を進めるとともに、SEM 画像での観察により硬化組織の分析を行うことで、粉砕 CA を用いたコンクリートの更なるキャラクタリゼーションの解明を行う予定である。

図-11 に塩分浸透促進試験結果を示す。浸透面からの深さ 10mm 以深に着目すると、混和材を使用した条件はいずれも塩化物イオンが浸透しておらず、N に対して明らかに塩分浸透抵抗性が向上する結果であった。これは、各混和材の反応に伴い遷移体を含む組織が緻密化したことで遮塩性が向上したことや、生成する水和物が塩化物イオンを固定し塩分浸透を抑制したものと推察される。また、図-11 の塩分浸透促進試験結果から fick の拡散方程式(JSCE-G 572-2003)により算出した見かけの拡散係数(図-12)より、混和材を用いた条件は N に対して明らかに見かけの拡散係数が低下しており、また、FAII 種よりも洗浄 FA、粉砕 CA のほうが見かけの拡散係数は低い結果であった。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) JIS 規格外品である石炭灰に前処理を施した洗浄 FA および粉砕 CA を混和したコンクリートは、FAII 種と同程度の混和剤量で所定のスランプおよび空気量を満足し、一般的に利用されている FAII 種と同様の配合設計が可能であることを明らかとした。
- 2) 洗浄 FA および粉砕 CA を用いた配合は、いずれも材齢 7 日時点で N と同等以上の強度発現が確認され、特に粉砕 CA を用いた配合では材齢経過に伴う強度発現が顕著であり、FAII 種以上の長期強度増進が認められた。一方、洗浄 FA を用いた配合では、材齢 91 日まで強度増進がやや緩慢であるものの、材齢 182 日以降では FAII 種と同程度の強度発現が確認された。
- 3) 凍結融解試験結果より、洗浄 FA を用いた配合では FAII 種と同程度の凍結融解抵抗性を有すること、粉砕 CA を用いた配合では FAII 種に対してスケーリングが増加するものの、塩分環境下においても一定の凍結融解抵抗性は有することを明らかとした。
- 4) 本検討では、石炭灰を混和したコンクリートは気泡間隔係数が良好であっても硬化後の空気量が低い場合にはスケーリング抵抗性が低下する結果であり、硬化時の空気量を十分に確保し得る配合および施工方法について検討する必要がある。
- 5) 塩分浸透促進試験結果より、洗浄 FA および粉砕 CA を用いた配合はいずれも N に対して明らかに塩分浸透抵抗性が向上することを明らかとした。また、洗浄 FA および粉砕 CA を用いた配合では、見かけの拡散係数が FAII 種よりも低い結果であり、JIS 規格外の石炭灰に前処理を施した混和材を用いることで、FAII 種よりも塩分浸透抵抗性の向上に寄与することが示唆された。

今後は、粉砕 CA を混和したコンクリートで凍結融解抵抗性に関するより詳細な検討を進めるとともに、SEM 画像による硬化組織の分析を進めることで、これらの混和材を用いたコンクリート構造物の実装に向けた検討を行う予定である。

謝辞：本研究を進めるにあたり、石炭灰の前処理については、東北大学多元物質科学研究所の加納純也教授、東北大学未来科学技術共同研究センターの面政也特任准教授、および社会環境イノベーション株式会社の皆様にご協力を賜りました。また、供試体の作製や各種試験については日本大学工学部土木工学科構造・道路工学研究室の学生諸氏にご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 国土交通省東北地方整備局道路部：東北地方における RC 床版の耐久性確保の手引き(案)，2023.3.
- 2) 榊原直樹ほか：フライアッシュⅣ種で管理される石炭灰を用いたコンクリートの品質と性能評価，セメント・コンクリート論文集，Vol.73，No.1，pp.176-183，2019.
- 3) 榊原直樹ほか：早強ポルトランドセメントとフライアッシュを併用した道路橋場所内 PC 床版の現場実装，土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)，Vol.77，No.2，pp.65-77，2021.
- 4) 矢島典明ほか：最近のフライアッシュ事情について，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.393-398.2014.
- 5) Verbeck, G. J. and Klieger, P. : Studies of Salt Scaling of Concrete, Highway Research Board, Bulletin, No.150, pp.1-13, 1957.
- 6) 坂田昇ほか：コンクリートの気泡組織と耐凍害性に関する考察，コンクリート工学論文集，Vol.23，No.1，pp.35-47，2012.