

学位論文の要旨

氏名

坂本 守

学位論文題目

石炭灰を大量使用した硬化体の特性と有効利用に関する研究

石炭火力発電に伴って副産する石炭灰は、セメント原料、コンクリート用混和材等に有効利用されており、今後も増加することが予想されている。しかし、全体の7割近い有効利用先であるセメント産業においては、セメントの生産量が急激な減産傾向にあるため、石炭灰の他用途への有効利用方法の拡大が重要な課題である。

そこで、この石炭灰の有効利用方法として石炭灰原粉を大量に用いた硬化体の製造方法が開発され、一部の大型魚礁材料など海洋構造物への適用もなされている。この石炭灰硬化体の1つの特徴はその製造方法にあり、石炭灰を最適水粉体比に近い低水粉体比で混練し、振動の作用で流体化させて締固めが行われる。これにより水粉体比を大幅に低減でき、経済的に品質の高い硬化体の製造が可能となる。また硬化促進剤として無機塩類を添加することにより、石炭灰使用時の弱点である若材令時の強度発現を飛躍的に高めることも可能となる。しかし、この石炭灰硬化体の利用拡大を図り、石炭灰の有効利用をさらに推進するためには、配合条件や製造方法による石炭灰硬化体の品質特性の変化をより適切に把握し、施工条件に応じた最適な製造方法、製造サイクルの選定手法を整備することが必要である。

一方、この石炭灰硬化体をより広範囲の海洋構造物に適用するための検討も必要であり、このためには、まず、石炭灰硬化体の製造にあたり無機塩類を使用することから懸念される内部鉄筋の腐食に対する検証を行い、長期における鉄筋腐食抵抗性を評価しておくことも重要である。さらに、すでに魚礁や藻場礁に用いられているコンクリートや石材などの素材との優位性比較の観点から、硬化体の生物付着特性を評価することも、海洋構造物への適用機会の増加の一助ともなると考えられる。

そこで本論文では、まず、石炭灰硬化体製造時の練混ぜ時間の増減や水粉体比の変化が、石炭灰硬化体の利用にあたっての重要な基本物性である圧縮強度ならびに体積変化特性に及ぼす影響を定量的に評価するとともに、施工条件に応じた石炭灰硬化体の製造マニュアルを提案した。また、海洋構造物に石炭灰硬化体を適用した際の長期健全性に関する検討として、暴露試験も含めた各種耐久性試験を実施し、石炭灰硬化体の塩分浸透性および内部鉄筋の腐食性について検証した。あわせて、暴露試験時に付着生物重量の定期的観察を行うことで、石炭灰硬化体の海洋生物付着基質としての有効性を評価した。

本論文は、以下に示すように7章からなる。

第1章では、石炭灰の有効利用が社会的に必要であることの背景を述べるとともに、そのために開発された石炭灰硬化体の基本特性と問題点を整理した上で、本研究の目的について概説した。

第2章では、本研究に関連した既往の研究について取りまとめた。

第3章では、新たに石炭灰硬化体製造時の練混ぜ時間や水粉体比を変化させた場合の硬化前のフレッシュ性状および硬化後の圧縮強度など物理的特性への影響について検討を行った結果を取りまとめた。その主な結果は以下の通りである。

- ・ 練混ぜ時間の延長により流体化時間は減少し、単位体積重量や始発時間がほとんど変化しないにも関わらず圧縮強度は増加傾向を示し、より緻密な細孔組織を有する硬化体となる。

別記様式第3号-2

・ 水粉体比を増加させて流体化時間を短縮した場合は、始発時間が遅れ細孔組織も粗な状態となる。また、これらの結果が生じた原因について考察を行い、施工条件に応じた最適な製造条件が選定可能なマニュアルの提案を行った。この手法により試算した結果、施工条件によっては石炭灰の有効利用が若干促進されること、および使用するセメント量が大きく低減できる可能性があることがわかった。

第4章では、第3章と同様の製造条件の変化が、乾燥収縮や自己収縮などの体積変化特性に及ぼす影響を実験的に検討した結果を取りまとめた。また、実際の魚礁ブロックを対象として、実験結果から得られた体積変化特性を考慮した温度応力解析を行い、ブロック製造におけるひび割れ発生の可能性について検討した結果についても示した。これらの検討から、以下のことを明らかにした。

- ・ 石炭灰硬化体は乾燥材齢3日で500 μ 程度まで収縮し、その後重量減少に対するひずみ発生速度が増加し、乾燥材齢14日で2000~3000 μ のひずみに達する。また、水粉体比が増加するに従って乾燥収縮ひずみ量も増加する。一方、練混ぜ時間を変化させても乾燥による重量減少率は大きく変化しないにも係わらず、一部の石炭灰硬化体ではひずみ量が増大するケースが確認された。
- ・ 石炭灰硬化体は水粉体比が極めて低く、また、硬化促進剤を使用しているにも係わらず、凝結の始発後から100hrまでの間で自己収縮はほとんど発生しない。
- ・ 温度応力解析により、夏期のブロック製作時に乾燥防止対策を実施することでひび割れ発生確率が低減可能であることを確認した。

第5章では、硬化体に塩化物が混入されていること、ならびに、特にこの硬化体を海洋環境に適用することから、鉄筋補強硬化体中の内部鋼材の腐食性について、実海洋環境下を含む各種環境条件での暴露実験により検討を行った結果を取りまとめた。暴露2年までの結果から、以下のことを明らかにした。

- ・ 石炭灰硬化体の塩化物イオン拡散係数は、水粉体比が小さく組織が極めて緻密になることから、一般に使用されるセメントモルタルに比べ $1/2 \sim 1/5$ と著しく小さく、材齢とともにさらに小さくなる。なお、製造初期段階で気中養生した場合には、曝露開始初期の段階での拡散係数は湿潤養生された場合の5倍近くにもなるが、海水中に1年程度曝露されると湿潤養生したものと差はなくなる。
- ・ 硬化体内の水酸化カルシウム絶対量が少なく、ポズラン反応や海水中への溶脱などにより、硬化体の中性化の速度は普通モルタルに比べ早く、内部のpHの低下は大きい。
- ・ 当初から塩分を含むため材齢28日ですでに鉄筋表面の30~40%程度の面積に腐食が見られたが、その後顕著な進行はなく、暴露2年後においても40%前後の腐食面積率に止まっていた。また、単位面積あたりの腐食量は普通モルタルに比べおよそ $1/4$ 程度であり、腐食は、極表面的な発錆であることが確認された。

第6章では、石炭灰硬化体は他の素材を混合できることも特徴であることから貝殻やシラスを混合した硬化体についても検討対象とし、各種素材への海洋生物の付着特性をより詳しく検討し、岩礁性生態系形成に寄与する着生生物量の定量評価を行うことを目的として実施した海洋曝露による生物付着試験結果について示した。これら硬化体の生物付着特性を石材や普通セメントモルタルの場合と比較することで、以下の知見を得た。

- ・ 曝露期間の時期や長さに係わらず、モルタルや石材に比べ石炭灰硬化体の付着生物量が多く、また着生期における増加速度が大きく、早期に岩礁生態系を形成する素材であると考えられた。
- ・ 石炭灰硬化体の素材にさらにシラスを混合した硬化体において全ての曝露期間での安定した生物付着を示し、特にフジツボ等の動物系の付着量が多くなる結果となった。

第7章は、結論として本研究の得られた成果をまとめ、一連の検討内容と得られた成果を総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第342号	氏名	坂本 守
審査委員	主査	武若 耕司	
	副査	北村 良介	山口 明伸
<p>学位論文題目： 石炭灰を大量使用した硬化体の特性と有効利用に関する研究 (Studies on Properties and Effective Use of High Content Fly-Ash Mixture)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文および論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、以下に示すように7章から構成されている。</p> <p>第1章では、石炭灰の有効利用が社会的に必要であることの背景を述べるとともに、そのために開発された石炭灰硬化体の基本特性と問題点を整理した上で、本研究の目的について概説している。</p> <p>第2章では、本研究に関連した既往の研究について取りまとめている。</p> <p>第3章では、石炭灰硬化体製造時の練混ぜ時間や水粉体比を変化させることによる硬化前のフレッシュ性状および硬化後の物理的特性への影響について検討を行った結果を取りまとめている。その結果から、硬化体製造時の事前練混ぜ時間を延長することで、硬化体に加える水量を増やさずに流体化に要する時間を減少でき、また、硬化後にはより緻密な細孔組織を有する硬化体となり圧縮強度などの増加にも繋がることを見出した。さらに、この結果をもとに、各種施工条件に応じた最適な硬化体の製造条件を選定できる製造マニュアルの提案を行い、その提案方法を用いることで、施工条件によっては使用するセメント量が大きく低減でき、その一方で、石炭灰の有効利用量を増やせることを示した。</p> <p>第4章では、第3章で検討した製造条件の違いが硬化体の乾燥収縮や自己収縮などの体積変化特性に及ぼす影響について、実験的に検討した結果を取りまとめている。その結果、本研究で対象とする乾燥収縮ひずみは極めて大きく、第3章で提案したマニュアルに基づいて硬化体を製造した場合でも、乾燥収縮ひずみ量が増大するケースがあることを確認した。その一方で、この硬化体では、水粉体比が極めて低く硬化促進剤を使用しているにもかかわらず、自己収縮はほとんど発生しないことから、得られた実験結果をもとに実際の魚礁ブロックを対象とした温度応力解析を行うことで、夏期のブロック製作時のひび割れ発生確率を低減させることができる乾燥防止対策を見出すことができた。</p> <p>第5章では、硬化体に反応促進剤として塩化物が混入されていることや、この硬化体の主たる適用環境が海洋環境であることに鑑み、硬化体を鉄筋補強した場合の鉄筋腐食性について検討を行った結果を取りまとめ、その結果、①石炭灰硬化体の塩化物イオン拡散係数は、一般に使用されるセメントモルタルに比べ1/2~1/5と著しく小さいこと、②硬化体内の水酸化カルシウムの絶対量が少ないため、中性化速度は普通モルタルに比べ早いこと、③あらかじめ塩分を含むため、供試体製造後1カ月程度で既に、鉄筋に腐食が発生するが、硬化体が緻密なためにその後の顕著な腐食進行は生じず、長期的にみてもごく表面的な発錆に留まること、等を明らかにした。</p> <p>第6章では、石炭灰硬化体に貝殻やシラス等の他の未利用素材を混合した硬化体を検討対象とし、特にこれらを用いた場合の硬化体への海洋生物の付着特性について検討を加えた。その結果、石炭灰硬化体がモルタルや石材に比べて早期に岩礁生態系を形成する素材であることや、硬化体の素材にシラスを加えることで動物系の付着量が多くなり安定した生物付着を示すこと等の結果を得た。</p> <p>第7章は、結論として本研究の得られた成果をまとめ、一連の検討内容と得られた成果を総括した。</p> <p>以上、本論文は、石炭火力発電に伴って副産し今後も増加することが予想される石炭灰を有効かつ多量に活用する方策の1つとして開発された石炭灰硬化体の利用拡大を図るために、多角的かつきめ細かな実験を精力的に行い、適切な性能が得られる硬化体の製造マニュアルを提案するとともに、この硬化体の長期品質や環境適応性について定量的な検証を行った。これらの成果は、実務上有益な情報であるとともに、工学的にも極めて意義あるものである。よって、審査委員会は、本論文を博士（工学）の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第342号	氏名	坂本 守
審査委員	主査	武若 耕司	
	副査	北村 良介	山口 明伸

平成23年2月2日（水）に論文発表会が開催され、約1時間の説明の後、約1時間にわたり発表者と3名の審査委員を含む37名の参加者の間で質疑応答がなされ、何れの質問に対しても的確な回答が得られた。その中から主な質疑応答の内容を以下に記す。

- 【質問①】曝露試験での石炭灰硬化体内部のpH分布の測定結果において、1年経過時よりも2年経過時のpH分布の方がやや上昇しているのは何故か？また、石炭灰の種類によってpHに差があるのは何故か？
- 【回答】実際のpH分布が変化した訳ではなく、試料採取からpH測定までの期間が異なることによる影響と思われる。また、石炭灰種による違いは、成分の違いによる反応スピードの差の影響による。
- 【質問②】乾燥収縮ひずみ量に及ぼす練混ぜ時間や水粉体比の影響が、灰種により大きく異なるメカニズムは？
- 【回答】粒度分布に大きな違いはないことから、凝集状態が異なるのではないかと考えている。
- 【質問③】質問②に関連して：収縮ひずみ量に及ぼす細孔径分布の影響は無いのか？
- 【回答】今回の検討ではひずみ量と細孔径分布の明確な相関関係が得られておらず、現状のデータでは十分な説明ができない。分散性状を高めた状態での各種試験の実施や、凝集に対する化学的あるいは電気化学的な面からの考察も必要と考えている。
- 【質問④】未燃カーボンによる水質汚濁などの可能性はないか？
- 【回答】余剰水がない極めて低いW/Cであるため未燃カーボンの移動は起こらず、水質汚濁等の懸念は無い。
- 【質問⑤】振動による流体化ではなく、SP添加による流体化では製造できないのか？
- 【回答】検討した例はあるが、余剰水を極限まで減らすためにはSPでは困難である。また必要なSP量も膨大になりコストも上がってしまう。
- 【質問⑥】石炭灰の長期的な反応による膨張でひび割れが生じることはないか？
- 【回答】長期試験の結果では、強度と時間の対数との関係は10年後も比例しており、ポズラン反応は進行していると考えているが、膨張によるひび割れは認められず、膨張量は100時間程度がピークとなりその後は収束すると考える。長期材齢におけるポズラン反応は、空隙充填作用が主となると考えている。
- 【質問⑦】海水を用いている石炭灰硬化体で、初期腐食発生後に腐食反応が進行しない理由は？
- 【回答】内部の塩分濃度は高く初期には腐食が発生するが、硬化体組織が緻密なため、初期腐食で内部の溶存酸素を消費した後は、腐食反応に必要な酸素の供給が滞り、腐食反応が止まると考えている。
- 【質問⑧】普通コンクリートに対する拡散係数の低下率が、見掛けの拡散係数と実行拡散係数で異なる理由は？
- 【回答】電気的作用の有無や固定化塩分の作用の違いなどの影響と考えられる。
- 【質問⑨】塩水練りが標準となっているが、実際のプラントで塩水練りに対応できるのか？
- 【回答】製造は専用プラントで行う必要がある。ミキサー等は入念に洗浄することで対応できるが、配管やタンクなどは耐食性の高い材料に交換する必要もある。専用プラントによる3年間の使用実績では、大きな問題は生じなかった。
- 【質問⑩】極端な低水粉体比配合となっているが、セメントの水和反応に必要な水量が確保されているのか？
- 【回答】セメントが少量のためW/Cで考えればかなり高い。
- 【質問⑪】今後の新たな活用範囲は？
- 【回答】乾燥収縮の影響が少ない環境への適用、例えば盛土材の代替や消波ブロックなどが考えられる。

以上も含めた16件の質疑に対する応答から、3名の審査委員は、申請者が大学院博士後期課程修了者として十分な学力と見識を有するものと認め、博士（工学）の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。