

2023 年度修士論文

二酸化ケイ素の反応を考慮した
木灰コンクリートの強度発現のメカニズム

Mechanism for strength development of wood-ash concrete

主指導教員 大内 雅博

副指導教員 佐藤 慎司

副審査員 高木 方隆

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

社会システム工学コース 1265060

綿貫 開

2024 年 1 月

二酸化ケイ素の反応を考慮した木灰コンクリートの強度発現のメカニズム 要旨

学籍番号:1265060 綿貫 開

本研究では、木質バイオマス発電の副産物である木灰のみを水と練混ぜて強度発現する木灰コンクリートの強度増進を目標に、そのメカニズムであると仮定した炭酸カルシウム生成量を増やすことによる効果を調べた。そして、新たな強度発現メカニズムとして見出した水酸化カルシウムと二酸化ケイ素の反応による生成物の可能性を見出して検証した。

飛灰と主灰と 2 種類から成る木灰の、発電所からの発生比率である 15%よりも、酸化カルシウムを多く含む飛灰の構成比率を高めることで強度が増進したが、強度発現には最適飛灰構成比が存在した。一方、飛灰構成比が高いほど炭酸カルシウム生成量は大きくなった。

供試体の内側より炭酸化反応を促進させて炭酸カルシウム生成量を大きくすることを意図して炭酸水練混ぜを行ったが、その二酸化炭素濃度と炭酸カルシウム生成量や木灰コンクリートの強度との間に相関は見られなかった。むしろ、飛灰に含まれる酸化カルシウムが、飛灰の経時による炭酸化により、炭酸カルシウムに変化して含有量が増えることで強度が低下した。これまで強度発現要因として仮定していた炭酸カルシウムが、強度増進に有効であるどころか、強度発現の妨げになっている可能性を得た。

主灰を粉砕して用いると強度が増進した。型枠内への充填率の向上はわずかであったことから、木灰コンクリートの強度発現に主灰の反応が寄与している可能性を得た。さらに、二酸化ケイ素を含む主灰の代替にその試薬を用いると強度が増進した。主灰が木灰コンクリートの強度発現のための化学反応に寄与していると言える。

木灰コンクリートの強度発現メカニズムの候補として、新たに、主灰に含まれている二酸化ケイ素と、飛灰に含まれる酸化カルシウムおよび二酸化ケイ素から成る生成物の存在を仮定した。最適飛灰構成比での水酸化カルシウムと二酸化ケイ素の比率を用いて、配合から推定した生成物の量と強度との関係を調べたところ、相関を得ることができた。一方、既存のコンクリート工学によるカルシウムシリケート水和物中の比率により求めた生成物量と強度との相関は、比較的低かった。以上について、木灰コンクリート硬化体について SEM-EDS 分析を行ったが、セメント水和物と同様のものを見出すことはできなかった。

今回明らかになった木灰コンクリートの強度発現に影響する要因から、飛灰に含まれている酸化カルシウムがなるべく炭酸カルシウムに変化しないような手段を講じることが、エネルギー消費を増大させずに木灰のみで硬化する木灰コンクリートの高強度化に有効であると言える。

Mechanism for strength development of wood-ash concrete considering the reaction of silicon dioxide

ABSTRACT

Haruki Watanuki

This study investigated the effect of increasing calcium carbonate production, which is hypothesized to be the mechanism of strength enhancement in wood ash concrete. Wood ash concrete is made by mixing only wood ash, a byproduct of wood biomass power generation, with water to produce strength.

The possibility of products from the reaction of calcium hydroxide and silicon dioxide, which was found as a new mechanism of strength. And this possibility was verified.

Strength was enhanced by increasing the proportion of fly ash, which contains more calcium oxide than the 15% generated by power plants, of wood ash, which is composed of fly ash and main ash. However, there was an optimum fly ash composition ratio for strength development. On the other hand, the higher the fly ash composition ratio, the greater the amount of calcium carbonate produced.

Carbonated water mixing was performed with the intention of increasing the calcium carbonate production by accelerating the carbonation reaction from the inside of the concrete specimen. But there was no correlation between the carbon dioxide concentration and the amount of calcium carbonate produced or the strength of the wood ash concrete. If anything, the calcium oxide in the fly ash was changed to calcium carbonate due to carbonation of the fly ash with time, which increased the amount of calcium oxide in the fly ash, causing the strength of the fly ash to decrease. It is possible that calcium carbonate, which had been assumed to be a factor in the development of strength, may be an impediment to the development of strength.

When main ash was ground and used, the strength was improved. The small increase in the rate of filling of the formwork gave the possibility that the reaction of the main ash contributed to the development of the strength of the wood ash concrete. In addition, using the reagent as a substitute for the main ash containing silicon dioxide enhanced strength. It can be said that the main ash contributes to the chemical reaction for the development of strength in wood ash concrete.

As a new mechanism for the development of strength in wood ash concrete, products consisting of silicon dioxide in the main ash and calcium oxide and silicon dioxide in

the fly ash were hypothesized. A correlation was obtained when the ratio of calcium hydroxide to silicon dioxide at the optimum fly ash composition ratio was used to study the relationship between the amount of product estimated from the formulation and strength. On the other hand, the correlation between the amount of product and strength, which is determined by the ratio in calcium silicate hydrate in existing concrete engineering, was relatively low. Regarding the above, SEM-EDS analysis was performed on the hardened wood-ash concrete, but no similarities to cement hydrates could be found.

Based on the factors that affect the strength of wood ash concrete, it can be said that taking measures to prevent the calcium oxide contained in fly ash from converting to calcium carbonate is effective in increasing the strength of wood ash concrete that cures only with wood ash, without increasing energy consumption.

目次

第1章 序論	1
1.1 物質循環しないセメントコンクリートの問題点	1
1.2 木質バイオマス発電所の意義と燃焼灰処分の課題	2
1.3 使用する木灰について	4
1.4 高知工科大学における木灰コンクリート研究の経緯	7
1.4.1 3種類の木灰と消石灰を用いたコンクリートの強度発現	7
1.4.2 木灰と消石灰に高炉スラグを添加したコンクリートの強度発現	8
1.4.3 未加湿飛灰を用いた木灰コンクリートの強度発現	9
1.4.4 X線回折による抗生物質の種類同定	10
1.4.5 炭酸カルシウム生成量が木灰コンクリートの強度に及ぼす影響	11
1.5 本研究の背景	13
1.6 本研究の位置づけ	13
1.7 本研究の目的と論文の構成	14
第2章 灰の混合比率の調整と強度発現の関係	15
2.1 概要	15
2.2 実験概要	15
2.3 測定結果	18
2.3.1 灰の混合比率と強度発現の関係	18
2.3.2 木灰コンクリート中の炭酸カルシウムの生成プロセスの考察	20
2.3.3 配合中の水飛灰比が適正であることの確認	24
2.3.4 主灰粉碎を行った際におこる強度変化と水飛灰比が適切であるかの確認	25
第3章 炭酸水練混ぜによる炭酸カルシウム生成量の増大と強度増進効果の関係	30
3.1 概要	30
3.2 試験概要	30
3.3 測定結果	32
3.3.1 二酸化炭素濃度と圧縮強度の関係	32
3.3.2 二酸化炭素濃度と炭酸カルシウム量の関係	33
第4章 主灰の反応による強度発現の可能性	35
4.1 目的	35
4.2 主灰の二酸化ケイ素が反応の寄与した可能性を検証する実験	36
4.2.1 目的	36
4.2.2 実験方法	36
4.2.3 結果と考察	37

4.3	カルシウムとケイ素による生成物の可能性についての考察	38
4.3.1	目的	38
4.3.2	計算に用いた仮定-(1)反応の関与する二酸化ケイ素と酸化カルシウムの量	38
4.3.3	計算に用いた仮定-(2)二酸化ケイ素と酸化カルシウムの反応の比率	41
第5章	電子顕微鏡観察による硬化体特定の試み	45
5.1	目的	45
5.2	生成の可能性のある物質	45
5.2.1	炭酸カルシウム (CaCO ₃)	45
5.2.2	ケイ酸カルシウム水和物 (CaO-SiO ₂ -H ₂ O)	46
5.2.3	エトリンガイト	47
5.3	木灰硬化体の SEM-EDS 分析	48
5.4	分析結果	50
第6章	結論	54
	木灰コンクリートについての高知工科大学における既往研究	56
	謝辞	58
	付録	59
A.	木灰コンクリートの強度試験体の作成方法	59
B.	木灰コンクリートの圧縮強度試験方法	60
C.	供試体の体積収縮が強度に及ぼす影響の検討	61
D.	実験・計測データシート	64

図表目次

図-1.1	建設廃棄物（コンクリート）の再資源化量	1
図-1.2	宿毛バイオマス発電所	2
図-1.3	木灰コンクリートによる物質循環サイクル	3
図-1.4	木灰の発生と取り出しの過程	4
図-1.5	主灰	5
図-1.6	リドリング灰	5
図-1.7	飛灰	5
図-1.8	2種類の木灰の化学組成	6
図-1.9	飛灰の強度発現	7
図-1.10	消石灰置換率を変化させた木灰コンクリートの強度	7
図-1.11	高炉スラグ（BFS）添加による高強度化	8
図-1.12	未加湿飛灰を用いた木灰コンクリートの強度	9
図-1.13	材齢1日の未加湿飛灰硬化のX線回折測定結果	10
図-1.14	材齢1日の未加湿飛灰硬化のX線回折測定結果	11
図-1.15	炭酸カルシウムの生成による強度増進と収縮による強度減少のバランス	12
図-2.1	鋸やすり	16
図-2.2	乳鉢と乳棒	16
図-2.3	粉末X線回折装置	17
図-2.4	混合比率の調整による圧縮強度と炭酸カルシウム量の変化	18
図-2.5	炭酸カルシウムと強度の関係	19
図-2.6	炭酸カルシウム燃焼による質量減少	19
図-2.7	木灰硬化体中のカルシウムの形態分布	20
図-2.8	飛灰のカルシウム量と熱分析で検出されたカルシウム量の関係	22
図-2.9	飛灰のカルシウム反応割合	23
図-2.10	水飛灰比の変化による強度変化	24
図-2.11	磁製ボールミル（粉砕用ボール）と回転台	25
図-2.12	ボールミルに入れるアルミナ製ボール	25
図-2.13	磨り潰しを行った主灰	26
図-2.14	主灰の粒度分布の変化	26
図-2.15	粉砕主灰の粒度	26
図-2.16	主灰粉砕後の強度変化	28
図-2.17	主灰粉砕の有無による強度の比較	29
図-2.18	主灰粉砕の有無による充填率の比較	29

図-3.1	炭酸水製造機.....	30
図-3.2	二酸化炭素濃度計.....	30
図-3.3	練り混ぜ炭酸水の二酸化炭素濃度と圧縮強度の関係.....	32
図-3.4	練り混ぜ炭酸水の二酸化炭素濃度と炭酸カルシウム量の関係.....	34
図-3.5	圧縮強度と炭酸カルシウム量の関係.....	34
図-4.1	二酸化ケイ素試薬.....	36
図-4.2	主灰を二酸化ケイ素試薬に置換したことによる木灰コンクリートの強度増進	37
図-4.3	炭酸カルシウム生成量と飛灰の劣化率.....	39
図-4.4	同ロット飛灰・同配合で作成時期が異なる飛灰のみの木灰コンクリート中の 炭酸カルシウム含有比と強度との関係.....	39
図-4.5	劣化率計算イメージ図.....	40
図-4.6	計算過程イメージ図.....	42
図-4.7	Ca/Si 比と圧縮強度の関係.....	42
図-4.8	水酸化カルシウム 1 対二酸化ケイ素 7 の構成比を仮定した生成物量と圧縮強 度.....	43
図-4.9	水酸化シウム 2 対二酸化ケイ素 1 の構成比を仮定した生成物量と圧縮強度の 関係.....	44
図-5.1	バテライト.....	45
図-5.2	アラゴナイト.....	45
図-5.3	カルサイト.....	46
図-5.4	C-S-H.....	46
図-5.5	エトリンガイト.....	47
図-5.6	走査電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS)	48
図-5.7	粉末 X 線回折装置.....	49

図-A.1	パン型モルタルミキサ	59
図-A.2	練り混ぜ手順	59
図-A.3	円柱形プラスチック製モールド	59
図-B.1	コンクリート圧縮試験機	60
図-C.1	供試体表面と内部の収縮率の違いによる強度低下	61
図-C.2	山地の実験の強度と体積減少率の関係	61
図-C.3	ひび割れと剥離した供試体表面の様子	62
図-C.4	炭酸水濃度と供試体収縮量の関係	62
図-C.5	炭酸水濃度と供試体収縮量の関係	62
図-C.6	体積収縮による剥離	63

表目次

表-1.1	木灰の化学組成.....	6
表-1.2	高炉スラグの化学成分.....	8
表-2.1	使用材料.....	15
表-2.2	木灰コンクリートの配合.....	16
表-2.3	木灰コンクリートの配合.....	24
表-2.4	主灰の粉砕による物性変化.....	27
表-2.5	木灰コンクリートの配合.....	27
表-3.1	木灰コンクリートの配合.....	31
表-3.2	飛灰の物性値.....	31
表-4.1	木灰コンクリートの配合.....	36
表-5.1	木灰コンクリートの配合.....	49
表-5.2	7日材齢供試体のSEM写真.....	50
表-5.3	28日材齢供試体のSEM写真.....	51
表-5.4	材齢の違いによる組織の変化(300倍).....	52
表-5.5	各スポットにおけるEDS定量分析結果.....	53

第1章 序論

1.1 物質循環しないセメントコンクリートの問題点

コンクリートは主要な建設材料である。水、セメント、骨材といった天然に近い鉱物資源由来の材料を使用している。価格が安価で安定供給され、最も広く利用されている建設材料である。

更に、コンクリート材料の主要構成材料であるセメントは、製鉄所の高炉スラグ、火力発電所の石炭灰といった、他産業からの産業副産物や下水処理における汚泥、建設現場における建設発生土などといった廃棄物が材料や燃料として利用されて生産されている。

しかし、セメントを用いたコンクリート（以下、セメントコンクリート）には、自然エネルギーで分解せず物質循環しない欠点がある。使用後は粉碎されて、再生骨材や道路舗装の路盤材としての用途しかないのが現状である。近年、コンクリートの再生利用は進み、国土交通省の「平成 24 年度建設副産物実態調査結果」によれば、不要となった廃コンクリート（約 3,100 万 t）は、その約 99%が道路の路盤材等の再生砕石等として再資源化されている（図-1.1）。

しかし、今後これらの需要が減少してくると、物質循環しないセメントコンクリートには最終処分しかなく、廃棄物の最終処分場の残余容量を圧迫しかねない。また、そもそもセメントコンクリートの原材料は鉱物由来であるために、その資源供給量は有限である。現状のままであればいずれ逼迫する恐れがある。

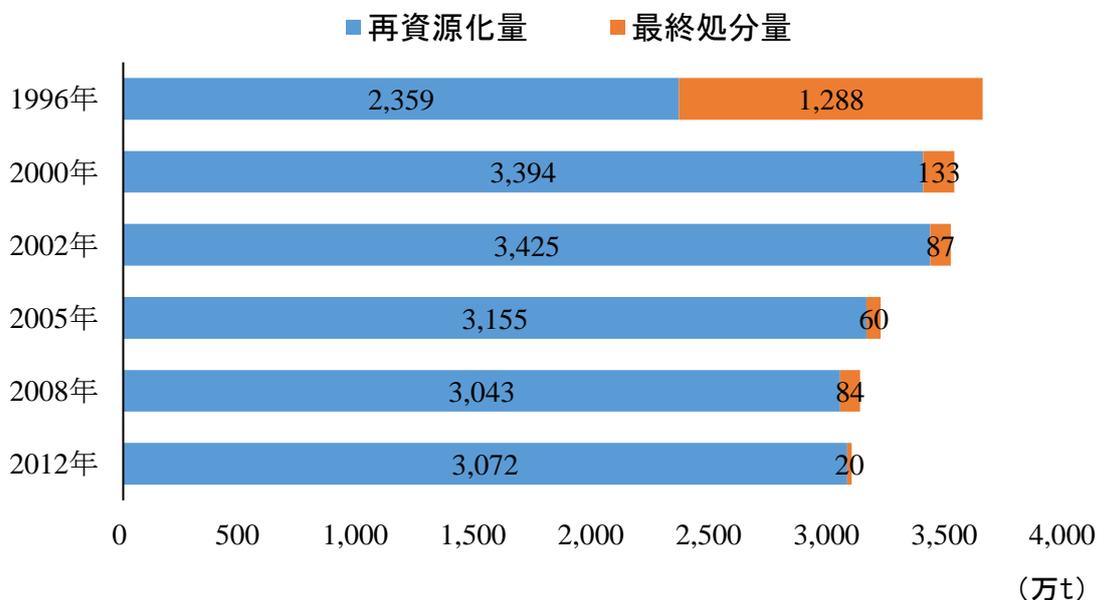


図-1.1 建設廃棄物（コンクリート）の再資源化量

1.2 木質バイオマス発電所の意義と燃焼灰処分の課題

生物資源である木質バイオマスは、森林の二酸化炭素の吸収を通じて再生産が可能であり、森林生態系の再生能力の範囲内で利用すれば、大気中の二酸化炭素量が増えることが無い資源である。高知県は県土の84%が森林であり、これを活かしたバイオマス発電の活性化が求められる。

しかし、木質バイオマス発電所では燃焼灰の処理方法が課題となっていた。高知工科大学コンクリート研究室は、宿毛バイオマス発電所(図-1.2)から発生した2種類の木材の燃焼灰と水とといった、土に還り樹木成長の養分となり得る材料のみを用いることで、使用後に土に還り(地還)、森林内で物質循環が完結することを意図した木灰コンクリートのコンセプトを2015年に提唱した。鉱物由来のポルトランドセメントや骨材を使用せず、常温常圧化で硬化するコンクリートである。植物由来の材料のみから成ることから「バイオマスコンクリート」とも呼んでいる。

木灰コンクリートは林道の舗装ブロックの材料としての利用を想定した。森林内での物質循環が完結する設定をした。大量の木灰をコンクリート材料として活用できるほか、林業の活性化にもつながり、社会に大きく貢献できると考えられる。

当初は、木灰に補助的に鉱物由来資源である消石灰を混ぜて硬化させていたが、2018年に木灰を水のみを練混ぜて硬化するプロトタイプが完成した。木灰を使用したコンクリートは他にも開発例が多くあるが、そのほとんどが鉱物由来資源を用いたセメントコンクリート用の混和材料としての利用である。一方、本研究対象とする木灰コンクリートは、植物由来の材料の木灰が主体となる、木灰のみを用いるコンクリートである点に特徴がある。

本研究は、鉱物由来材料を一切使用しない木灰コンクリートを進化させ、実用的に十分な強度を目指すための研究である(図-1.3)。実用強度として、舗装用インターロッキングブロック用のコンクリートとしての、最低限の圧縮強度として定められている17N/mm²以上を目指す。



図-1.2 宿毛バイオマス発電所

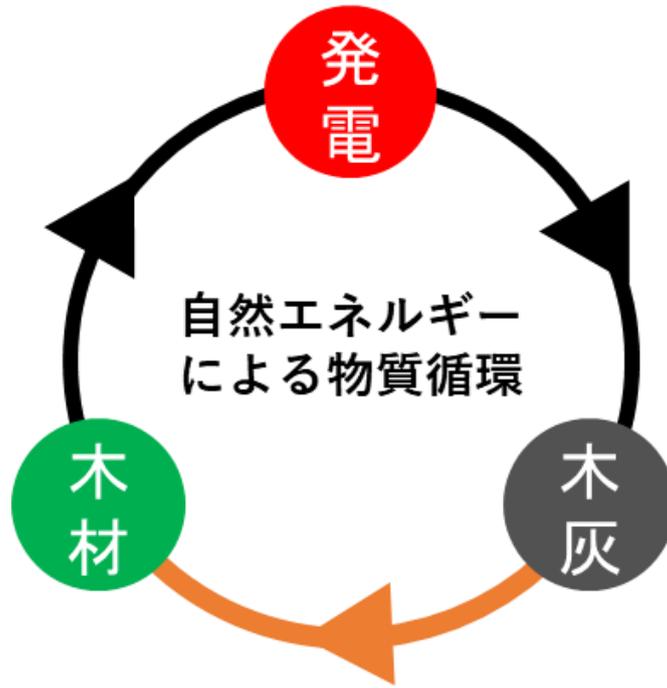


図-1.3 木灰コンクリートによる物質循環サイクル

1.3 使用する木灰について

本研究で使用する木灰は、高知県宿毛市にある株式会社グリーン・エネルギー研究所宿毛バイオマス発電所（図-1.2）からの副産物を使用した。木灰は発生プロセスにより3種類に分類される（図-1.4）。本研究ではこれらを総称して「木灰」と呼ぶ。

同バイオマス発電所ではコンビネーションストーカ炉を用いて木材を燃焼させている。燃焼により舞上がった灰のうち、機械式と電気式の2種類の集塵機で回収されるのが飛灰である。一方、炉の隙間から落下するのがリドリング灰、そして、木材が燃えてベルトコンベアで落とされた燃え殻が主灰である。主灰とリドリング灰は流水装置で冷やされて混合され、回収される。

3種類の木灰の写真をそれぞれ示す（図-1.5, 1.6, 1.7）。この3種の木灰の発生比率は飛灰が15%、主灰が70%、そしてリドリング灰が15%である。ただし、現在の主灰とリドリング灰は混合されて産出されるプロセスに変更され、区分が不可能になったため、以降、本研究では両者を一体化して「主灰」と称する。合計の比率は85%となる。

現在使用している未加湿飛灰のpHは12.4、一方、主灰のpHは9.2程度であった。

木灰の組成成分を示す（図-1.8, 表-1.1）。飛灰の成分はセメントとフライアッシュの中間、主灰はフライアッシュに類似している。木灰コンクリート成立の鍵である、水と練混ぜて化学反応するセメントの役割を果たしているのは飛灰である。一方、主灰は骨材の役割を想定してきた。

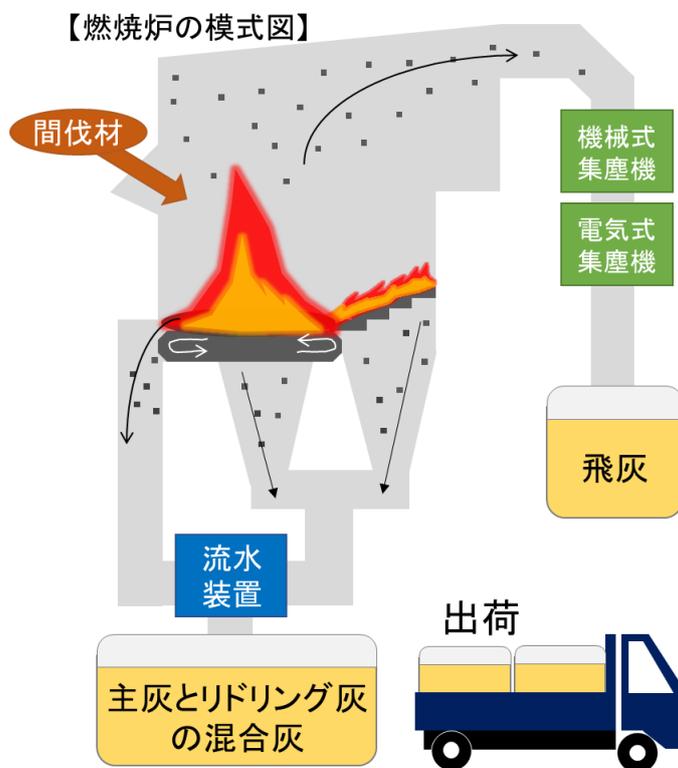


図-1.4 木灰の発生と取り出しのプロセス



図-1.5 主灰



図-1.6 リドリング灰



図-1.7 飛灰

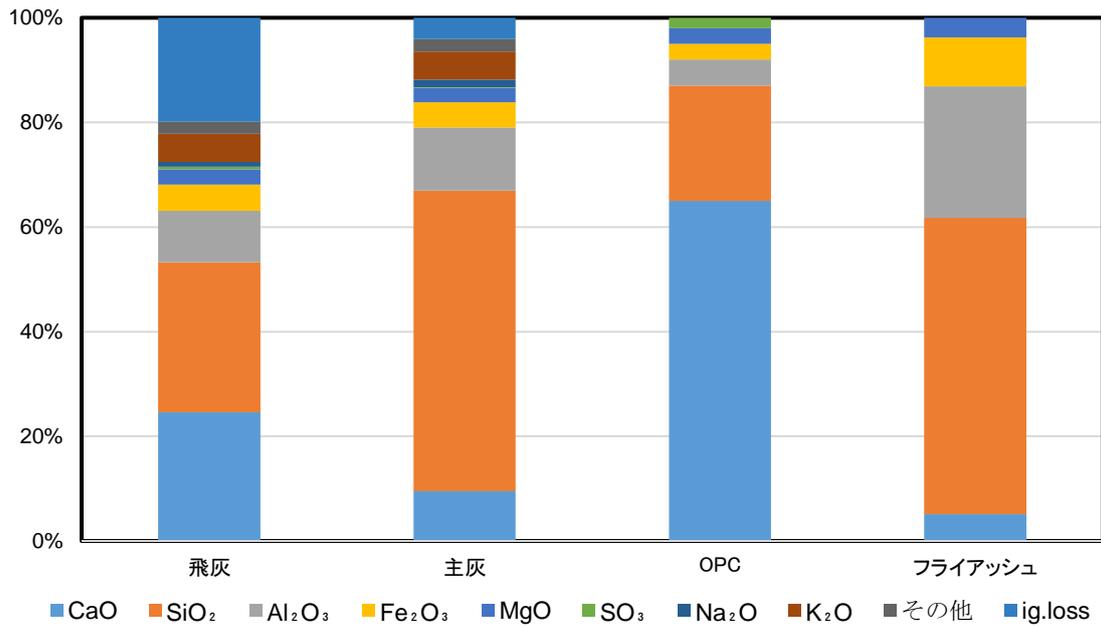


図-1.8 2種類の木灰の化学組成 (OPC : 普通ポルトランドセメント)

表-1.1 木灰の化学組成 (%)

	飛灰	主灰
CaO	24.5	9.6
SiO ₂	28.6	57.8
Al ₂ O ₃	9.8	12.2
Fe ₂ O ₃	5	4.8
MgO	2.9	2.8
SO ₃	0.5	0.1
Na ₂ O	0.9	1.5
K ₂ O	5.4	5.4
その他	2.31	2.39
Ig.loss	19.8	4.1

1.4 高知工科大学における木灰コンクリート研究の経緯

1.4.1 3種類の木灰と消石灰を用いたコンクリートの強度発現

2015年の木灰コンクリート研究着手当初、発電プロセスにおいて強アルカリ性による被害を防ぐため、飛灰は加湿したものを使用し、反応性が皆無であった。また、当初は主灰と別々に産出されていた主灰とリドリング灰は、発生比率で混合することを基本としていた。

片山（2015）は、単独では水と反応せず、木灰に消石灰を混合することにより、強度発現に成功した²⁾。主灰+リドリング灰+消石灰では強度は発現せず、（木灰+消石灰）または（飛灰+消石灰）では強度が発現した（図-1.9）。さらに、木灰に対して消石灰置換率を高くするほど木灰コンクリートの圧縮強度は高くなった（図-1.10）。

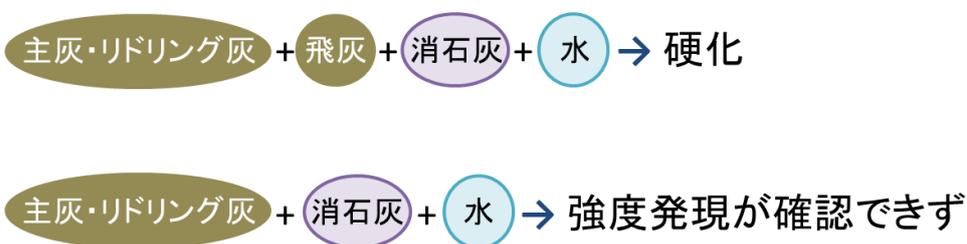
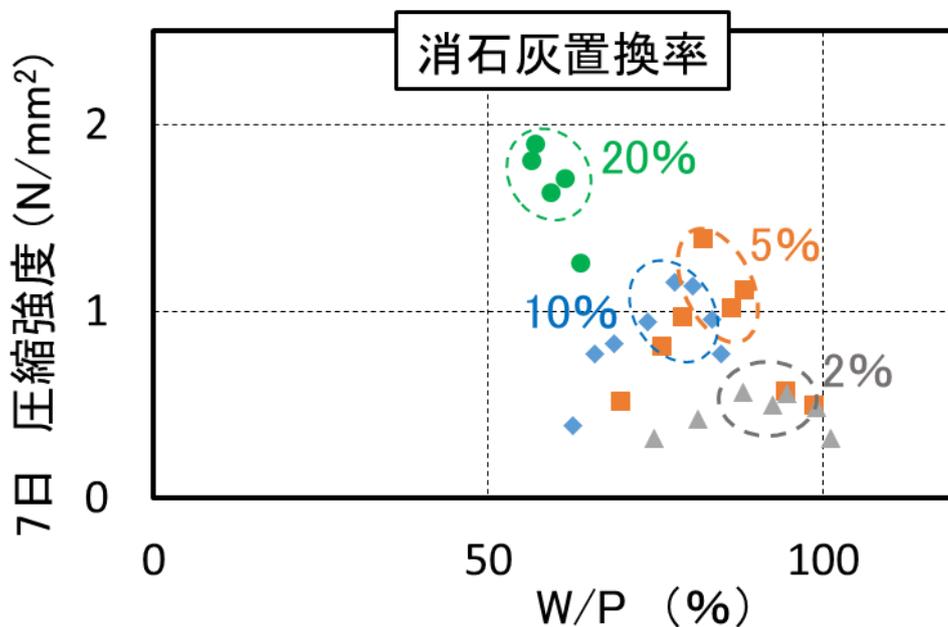


図-1.9 加湿飛灰を用いた木灰コンクリートの強度発現



$$\text{※ } w/p = \frac{\text{水}(g)}{\text{飛灰}(g) + \text{消石灰}(g)}$$

図-1.10 消石灰置換率を変化させた木灰コンクリートの強度（加湿飛灰を使用）

1.4.2 木灰と消石灰に高炉スラグを添加したコンクリートの強度発現

片山（2018）は、木灰、高炉スラグ微粉末（BFS）、消石灰および水から成るペーストの強度を主体とし、加湿飛灰を骨材とみなす木灰コンクリートを開発し、配合と強度の関係を調べた³⁾。

これまで達成圧縮強度が材齢7日で2 N/mm²程度だったのに対して、飛灰と消石灰、高炉スラグを同質量比で配合し、水比44%配合することで強度は最高で16 N/mm²に増加した（図-1.11）。高炉スラグは潜在水硬性を有しており、木灰中の水酸化カルシウムと反応するポゾラン活性（式(a)）によって硬化したことにより強度が増進したものと考察した（表-1.2）。

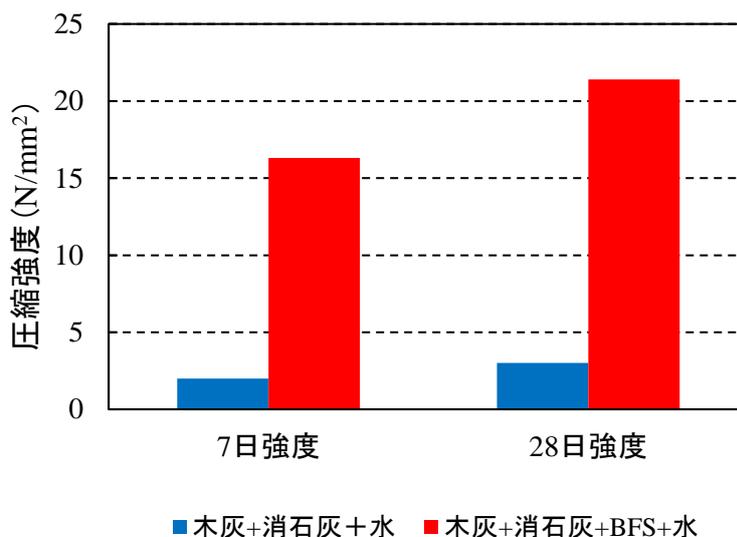


図-1.11 高炉スラグ（BFS）添加による高強度化（加湿飛灰を使用）



表-1.2 高炉スラグの化学成分 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	塩基度
31~35	12~16	40~44	4~8	0.5~1.0	1.80~1.95

引用：小林 一輔，武若 耕司 最新コンクリート工学（第6版）

1.4.3 未加湿飛灰を用いた木灰コンクリートの強度発現

鈴木（2019）は、発電所での飛灰産出の際の加湿処理が木灰コンクリートの発現強度を低下させている可能性を見出し、加湿処理を行わなかった飛灰を用いて木灰コンクリートの強度発現を調べた⁴⁾。木灰コンクリートへの鉱物由来の材料である消石灰の添加を省略することを意図した。

未加湿飛灰と水のみを練混ぜた木灰コンクリートの強度、未加湿飛灰と消石灰、水を練混ぜた木灰コンクリートの強度、木灰3種（主灰、リドリング灰、加湿飛灰）と消石灰、水を練混ぜた木灰コンクリートの材齢7、28日圧縮強度を比較した。消石灰を添加しない場合、未加湿飛灰と水のみを用いた硬化体の圧縮強度は、材齢7日において3.1 N/mm²、材齢28日で3.3 N/mm²であった（図-1.12）。早期強度がこれまでの加湿飛灰を含む木灰に消石灰を添加したものに比べ高くなった。一方、消石灰を添加しない場合には長期的な強度増進が小さかった。早期と長期強度の増加の違いから、消石灰を用いた木灰コンクリートと未加湿飛灰の硬化体では、それぞれの硬化と強度発現メカニズムが異なっている可能性を得たと言える。

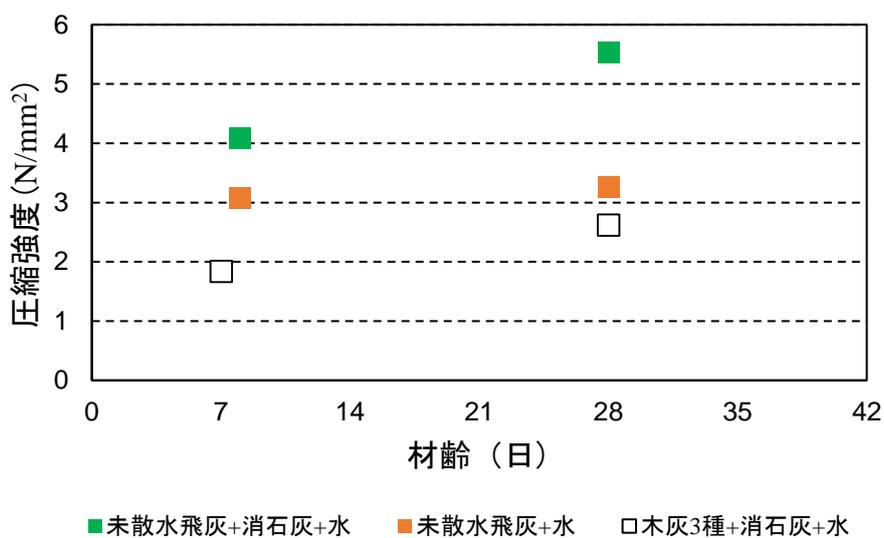


図-1.12 未加湿飛灰を用いた木灰コンクリートの強度
(当時、「加湿」を「散水」と呼称していた)

1.4.4 X線回折による抗生物質の種類同定

鈴木は、コンクリートの硬化体をX線回折によって分析をすることで生成物を同定した⁴⁾。木灰コンクリートの養生方法を「気中」、「CO₂ : CO₂を充満させたデシケータ内」、「低真空 : 空気を50%程度抜いたデシケータ内」の3パターン設定し、それぞれにおいて生成される物質が異なり、炭酸カルシウムやエトリンガイト、フリーデル氏塩といったコンクリートの硬化と共通の物質が生成されていることを明らかにした。(図-1.13)。

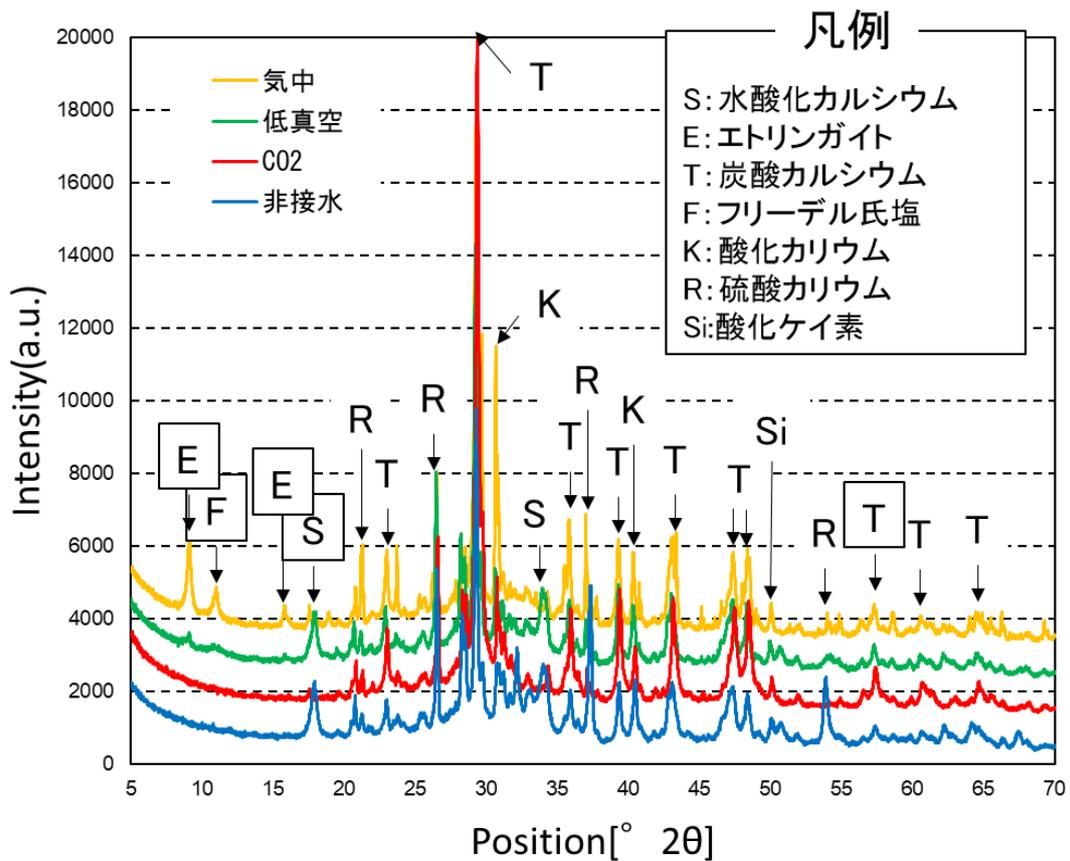
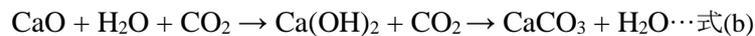


図-1.13 材齢1日の未加湿飛灰硬化のX線回折測定結果
(比較しやすいようにy軸の値をそれぞれ1000ずつ加えて上方にずらした。)

1.4.5 炭酸カルシウム生成量が木灰コンクリートの強度に及ぼす影響

山地（2021）は、木灰コンクリートの硬化体中の生成物を複数の分析手法を用いることで定性化及び定量化を行った。飛灰中の水酸化カルシウムが炭酸化反応（式(b)）によって炭酸カルシウムに変化したものが硬化反応と強度発現を支配していると仮定した⁵⁾。



断面積のある供試体と比較し、木灰コンクリートを薄く伸ばして表面積を大きくしたものは、炭酸カルシウム量が多く生成することを見出した（図-1.14）。薄く伸ばすことにより空気中の二酸化炭素により多く触れることから炭酸カルシウムが多く生成されるものと考察した。

主灰と飛灰の両方を混ぜた配合のものでは、炭酸カルシウム生成量が多いほど強度が高くなった一方で、飛灰のみの配合のものでは、炭酸カルシウム生成量が多いものほど強度が低下することを見出した。この理由として、水酸化カルシウムが炭酸硬化反応により炭酸カルシウムに変化する際に、密度が増加することから供試体全体の体積が減少することと、それにより木灰コンクリート供試体の表面と内部で炭酸化の進行度に差が生じ、収縮率にも差が生じたことがひび割れや剥離の原因となり、炭酸カルシウムの生成量が多いものほど、強度が低下したと考察した（図-1.15）。炭酸カルシウムの生成による強度増進効果を打ち消し、さらに強度低下を引き起こした可能性を得たと結論付けた。

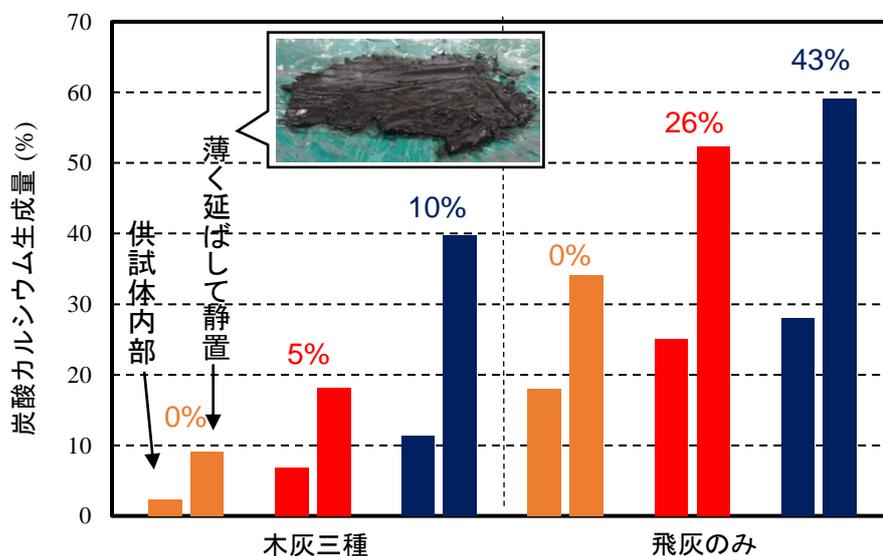


図-1.14 材齢1日の未加湿飛灰硬化のX線回折測定結果(数字は消石灰置換率)

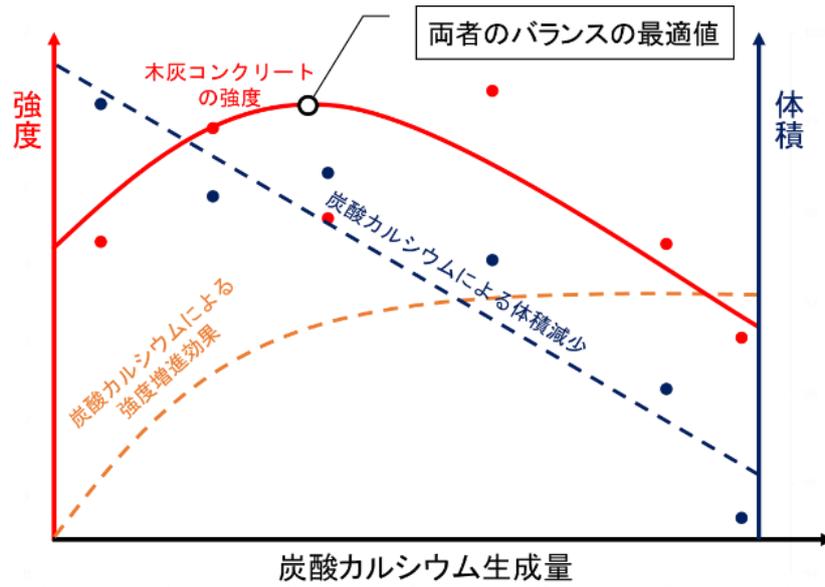


図-1.15 炭酸カルシウムの生成による強度増進と収縮による強度減少のバランス

1.5 本研究の背景

本研究開始時点で、消石灰を添加した木灰コンクリートにおいて、主灰 85%、飛灰 15%、そして、消石灰置換率 5%の配合で作成した供試体を、温度 50°Cで 28 日養生することで約 8N/mm²の圧縮強度の発現が可能であった⁵⁾。このことより炭酸カルシウムは強度発現に効果があることが期待できるが、消石灰を添加するほど圧縮強度が増進するというわけではなく、ある限度を超えるとむしろ強度は低下した。

既往研究で明らかになった木灰コンクリートの強度増進手法の可能性を踏まえ、水硬性を示す配合中の飛灰の量を増やす方法、二酸化炭素との反応を多くすることで、硬化の要因として仮定した炭酸カルシウム量を増やすことと、その炭酸化反応が内部と表面とで均等に生じさせるために練混ぜに炭酸水を用いる方法、そして、炭酸硬化反応以外の生成物による強度発現の可能性について検証した。

1.6 本研究の位置づけ

現在、木灰とコンクリートについての研究は世界中で行われているが、そのほとんどはセメント混和材としての木灰の評価についてのものである。ごく稀に、セメント混和材でなく、セメント結合材として木灰を扱う研究も存在するが、化学薬品や鉱物資源を用いるもので、物質循環を前提に進める本研究とは類似しない。本研究はあくまで、植物由来の材料のみでの強度増進を目指す(図-1.16)。

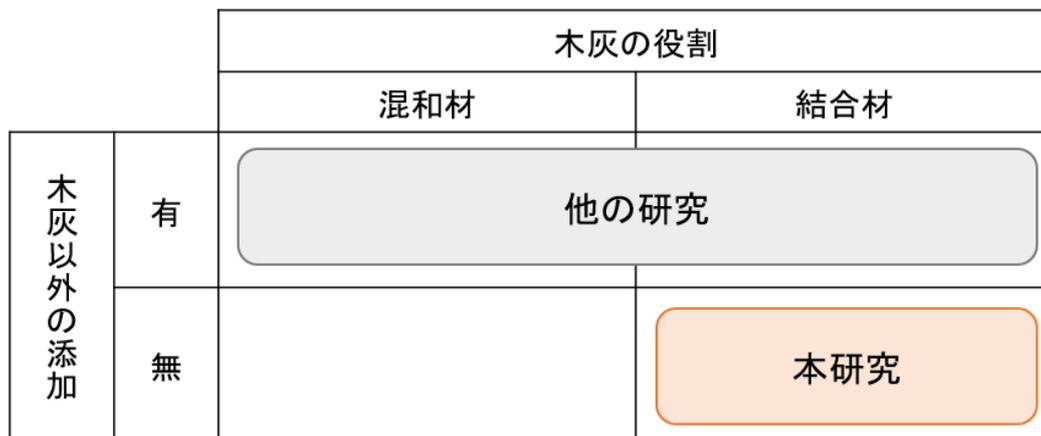


図-1.16 本研究の位置づけのイメージ図

1.7 本研究の目的と論文の構成

本研究は、自然エネルギーのみで物質循環する、材料として木灰のみを用いたバイオマスコンクリートとしての木灰コンクリートの高強度化を目指す。そのために、可能性を見出した手法による強度増進効果を調べ、未だ十分に明らかになっているとは言えない木灰コンクリートの硬化メカニズムを解明する。

本研究の構成を述べる。

第1章では、木灰コンクリートの概要、研究背景、本研究で使用する木灰、木灰コンクリートの試験方法についてまとめ、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第2章では、灰の混合比率と水飛灰比を調整することで生じる強度の変化について検証する。

第3章では、炭酸硬化反応をより促進させるよう、練り混ぜに炭酸水を用いて、二酸化炭素濃度と木灰コンクリートの性状との関係について検証する。

第4章では、炭酸カルシウムとケイ素の量的関係に着目し、セメント硬化体の強度発現メカニズムでもあるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) 生成の可能性について検証する。

第5章では、木灰硬化体を電子顕微鏡観察し、木灰コンクリートの硬化の過程で何が生成しているかを考察する。

第6章では、本研究の結論と今後の課題を述べる。

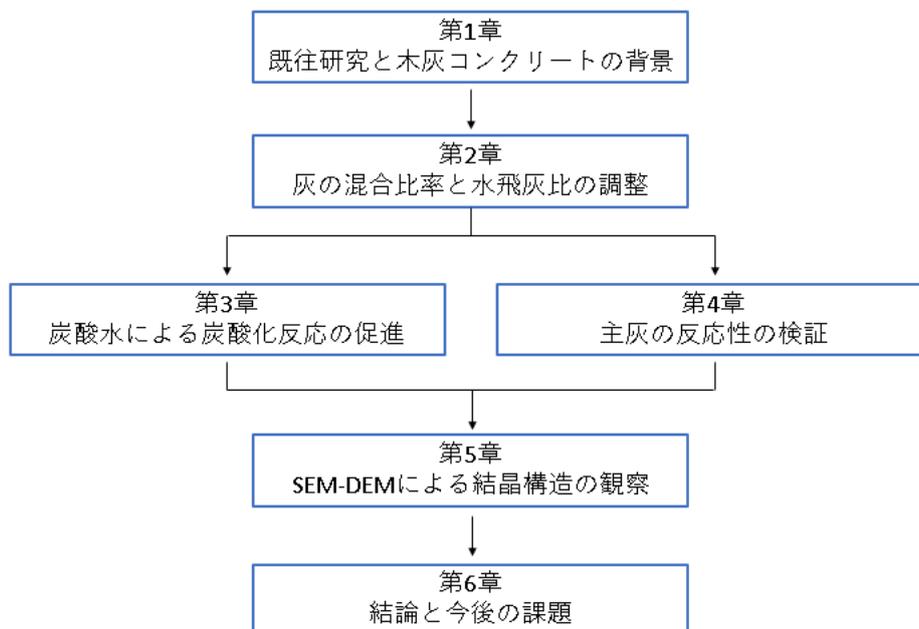


図-1.17 本研究の構成

第2章 灰の混合比率の調整と強度発現の関係

2.1 概要

主灰（図-1.5, 1.6）と飛灰（図-1.7）に区別されている2種類の木灰のうち、水硬性を示すのは飛灰のみである。高知工科大学コンクリート研究室では、主灰に骨材、飛灰にセメントの役割を想定してきた。これらの灰の発生比率は、主灰 85%、飛灰 15%である。これまで、副産物の有効活用による森林内での物質循環を意図して、この発生比率そのままを木灰コンクリート中の灰の構成比率としてきた。しかし、水硬性のある飛灰の比率を高めれば強度増進につながる可能性が高いと言える。

本章では、2種類の灰の混合比率を変更することで起こる強度の変化と、炭酸カルシウム量の関係を調べた。

2.2 実験概要

使用材料を以下に示す（表-2.1）。木灰は宿毛バイオマス発電所で発生する2種類の灰を用いた。なお、木灰は5 mmのふるいを通過したものを使用している。木灰コンクリートの配合を示す（表-2.2）。飛灰の混合比率を、発生比率の15%より10%ずつ上げていき、飛灰の割合が100%の配合とも比較を行った。供試体は付録Aに示す方法で作成した。

炭酸カルシウム量を測定するサンプルは、28日の養生の後に表面を鋸やすり（図-2.1）で一部を削り取り、すり鉢（図-2.2）ですり潰すことで粉末状にしたものを用いた。これを熱分析装置（図-2.3）で熱重量測定を行い質量減少量より計算した。

表-2.1 使用材料

	種類	記号	表乾密度(g/cm ³)
木灰	飛灰		2.30
	主灰		2.33
水	上水道	W	1.00

表-2.2 木灰コンクリートの配合（水飛灰比：飛灰に対する水の質量比）

飛灰構成比(%)	水飛灰比(%)	単位量(kg/m ³)		
		水	主灰	飛灰
15	70	360	280	1425
25	70	417	413	1111
35	70	461	518	862
45	70	498	603	661
55	70	528	673	494
65	70	553	732	354
75	70	575	783	234
85	70	593	826	131
100	70	617	881	0



図-2.1 鋸やすり



図-2.2 乳鉢と乳棒

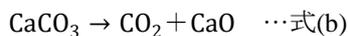


图-2.3 热分析装置

2.3 測定結果

2.3.1 灰の混合比率と強度発現の関係

2種の灰の混合比率と強度との関係を調べた。水飛灰比は70%で固定した。圧縮試験と熱分析により求めた木灰コンクリート1g中に含まれる炭酸カルシウム量(式(b)より求めた)との関係を示す(図-2.4)。



飛灰構成比が55%以下の場合には飛灰構成比が高くなるにつれて強度も高くなったが、飛灰構成比がそれ以上になると強度は低下した。飛灰構成比を55%以上に高めても炭酸カルシウム生成量の増加も逓減し、強度発現には結びつかなかった。炭酸カルシウム生成量と圧縮強度の間には相関が見られなかった領域の存在が明らかになった(図-2.5)。なお、炭酸カルシウム量の計算については山地⁵⁾の手法をもとに、質量減少値より逆算して求めた。400~450°Cの温度帯での質量減少は水酸化カルシウムより水蒸気が、600~730°Cの温度帯での質量減少は炭酸カルシウムより二酸化炭素が放出した分の質量減少の値である(図-2.6)。

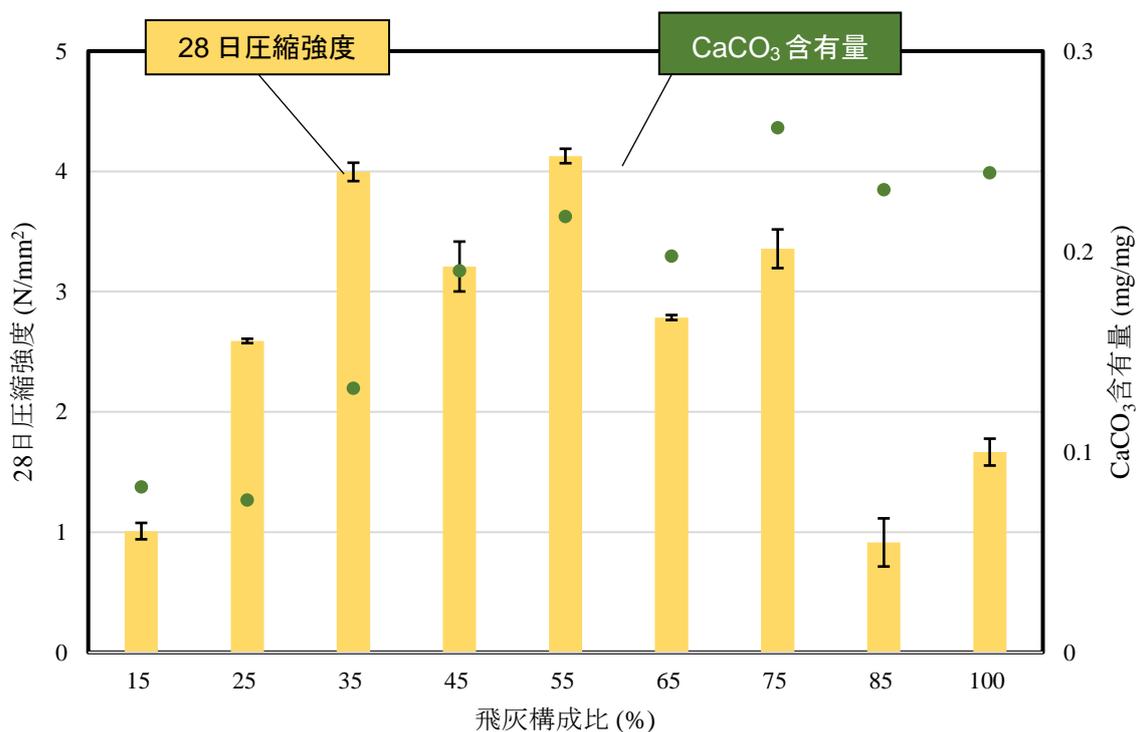


図-2.4 混合比率の調整による圧縮強度と炭酸カルシウム量の変化

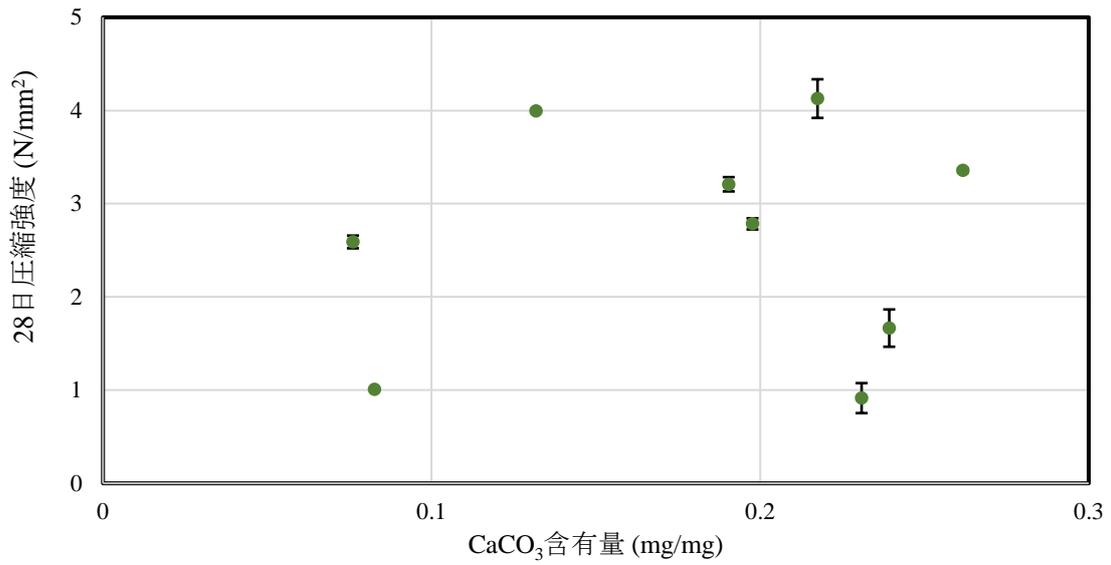


図-2.5 炭酸カルシウム含有量と強度との関係

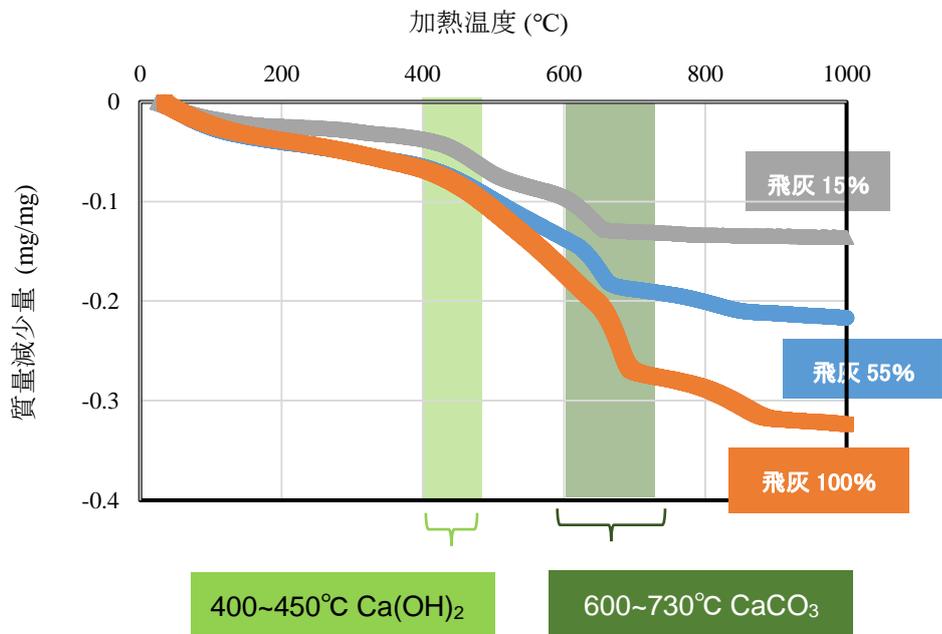
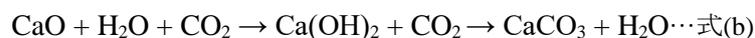


図-2.6 代表的な飛灰構成比の木灰コンクリートの熱分析結果

2.3.2 木灰コンクリート中の炭酸カルシウムの生成プロセスの考察

飛灰中の酸化カルシウムのみが炭酸カルシウム硬化反応に寄与していると仮定した。



飛灰構成比の変化により求めた木灰配合中の酸化カルシウム量と、熱分析により求めた木灰硬化体中の水酸化カルシウム量または炭酸カルシウム量との関係を調べた（図-2.7）。

熱分析により、飛灰構成比が高くなるにつれて炭酸カルシウム量の測定値が大きくなったことは既に述べた（図-2.4）。一方、配合中の飛灰に含まれる酸化カルシウム量の増加に関しては、水酸化カルシウム量測定値は横ばいであった。炭酸化せずに残る水酸化カルシウム量は、一定比ではなく一定量であると言える（図-2.8）。

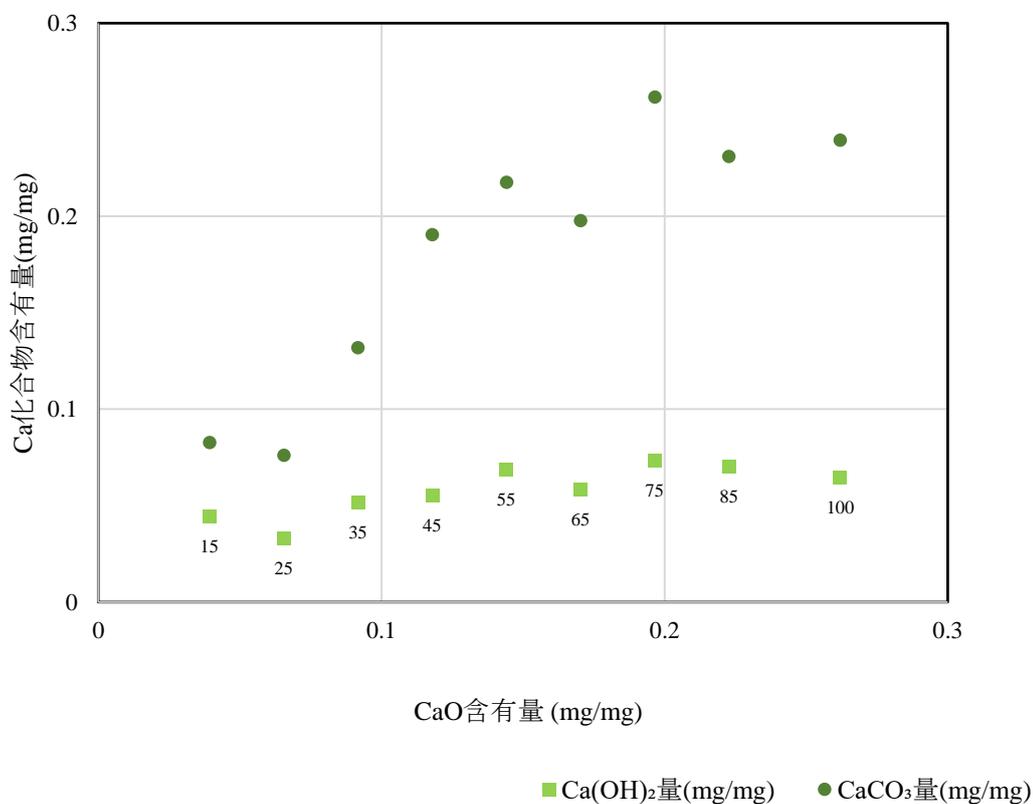


図-2.7 木灰硬化体中のカルシウムの形態分布
（プロット下の数字は飛灰構成比の百分率）

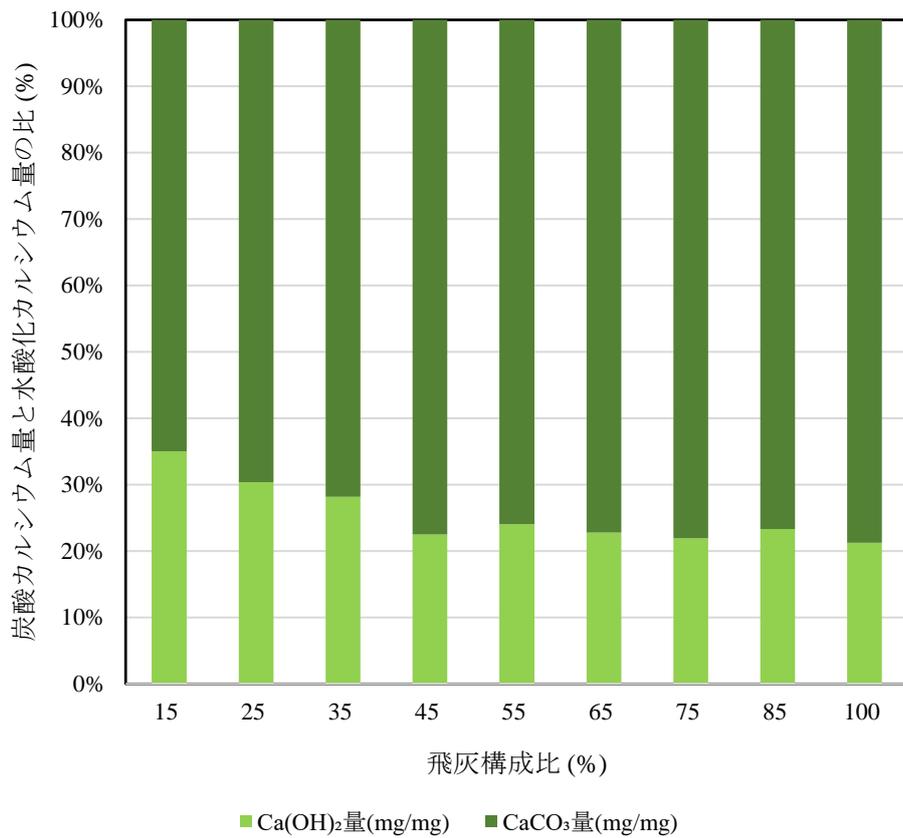


図-2.8 熱分析により求めた炭酸カルシウム量と水酸化カルシウム量の比

飛灰中に含まれるの酸化カルシウム量から推定したカルシウムのモル量と、熱分析から求めた木灰硬化体中の水酸化カルシウム、または炭酸カルシウムに含まれるカルシウムのモル量を比較した（図-2.9, 2.10）。

飛灰構成比が 15% のとき、飛灰中のカルシウム量よりも木灰硬化体中のカルシウム量の方が大きかった。これは、主灰に含まれる酸化カルシウムが反応に用いられた、もしくは、主灰中のカルシウムが炭酸カルシウムとして熱分析で検出されたことを意味する可能性がある。一方、飛灰構成比が 100% のとき、すなわち主灰が無く飛灰のみの場合、カルシウムの一部が熱分析で検出されていなかったことが分かる。この不足分が、酸化カルシウムや炭酸カルシウムとは違う別の物質に変化した分である可能性がある。これについては第 4 章でさらに考察する。これについては主灰に含まれていないものについての測定であることから、信ぴょう性が高いと言える。

熱分析で検出した酸化カルシウムと水酸化カルシウムの両方に含まれるカルシウム量と、飛灰に含まれるカルシウム量の比を「飛灰中カルシウム反応率」と定義した。

以上から、当初設定した各灰に含まれるカルシウムについて、そして反応についての単純な仮定以外の現象が生じている可能性を得たと言える。

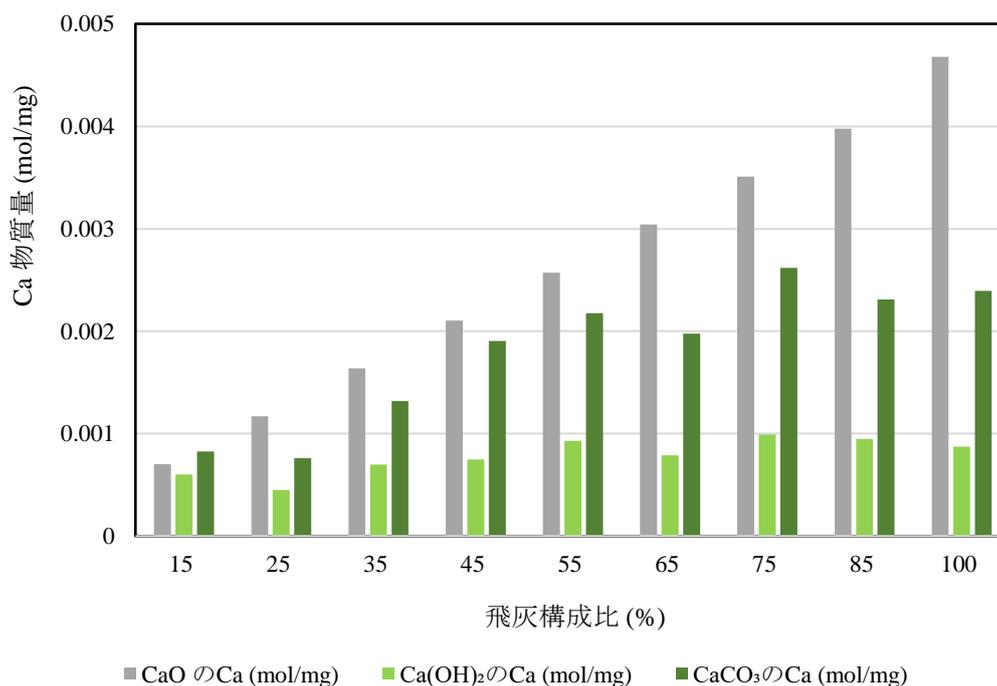


図-2.9 飛灰のカルシウム量と熱分析で検出されたカルシウム量の関係

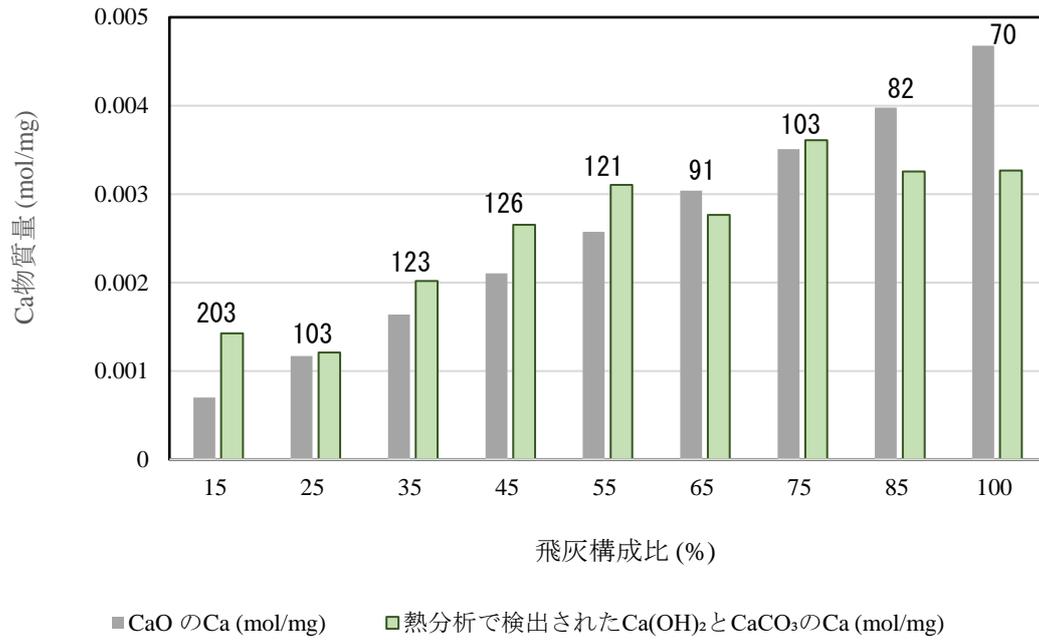


図-2.10 飛灰のカルシウム反応割合
 (棒グラフ上の数字は飛灰中カルシウム反応率の百分率)

2.3.3 配合中の水飛灰比が適正であることの確認

先の実験において比較的強度が高かった飛灰構成比 35%～55%の配合について、適切な水飛灰比は 70%であることを確認した（図-2.11）。

水が少ないと水和反応で生成される水酸化カルシウム量が少なく、二酸化炭素と十分に炭酸化反応が起こらない一方、水が多いと自由水の存在が生成物間の結合を妨げ、強度発現を阻害すると考察した。

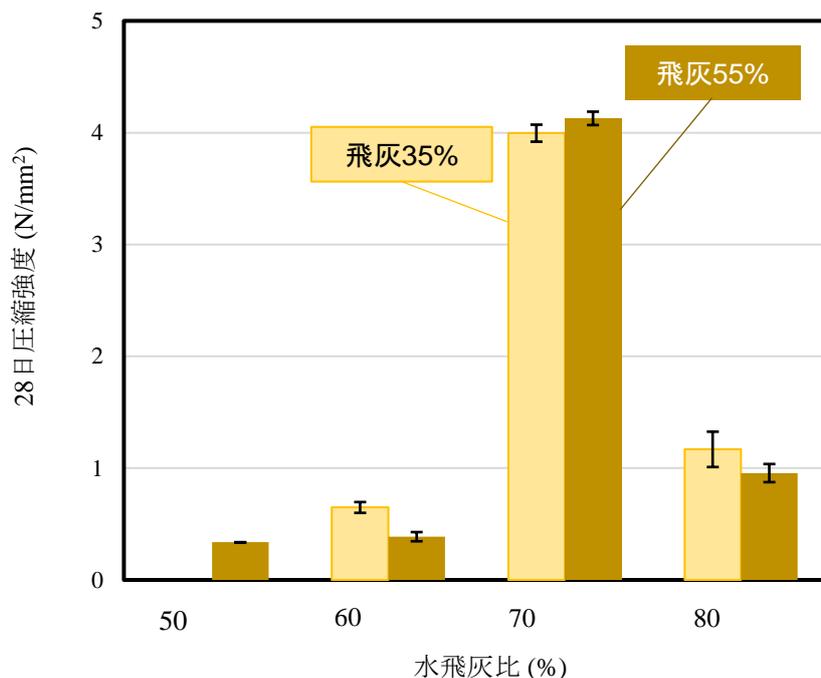


図-2.11 水飛灰比の変化による強度変化

表-2.3 木灰コンクリートの配合

飛灰構成比(%)	水飛灰比(%)	単位量(kg/m³)		
		水	主灰	飛灰
35	50	399	962	577
	60	432	909	546
	70	461	862	518
	80	488	820	492
55	50	409	514	700
	60	444	477	649
	70	475	445	605
	80	502	416	567

2.3.4 主灰粉碎を行った際におこる強度変化と水飛灰比が適切であるかの確認

主灰は高温の灰粒子同士が固着した灰の塊であり、内部には空洞が存在する。粒子の粉碎で粒径を小さくすることによる型枠内への充填率の向上、そして、欠陥となりうる空隙を減らすことにより、主灰の骨材としての強度を高めることで、強度が増進することが既往研究で明らかになっている⁶⁾。

そこで、粉碎主灰においても飛灰構成比の調整による強度変化が起こるか、また、その際の最適な水飛灰比の適正值を調べた。

粉碎の手順は以下の通りとした。ボールミル（図-2.12）に主灰を1 kg 入れ、直径約 40 mm のアルミナ製ボール（図-2.13）を 50 個ボールミルに入れて蓋を「たが」でしっかり締めて、回転台（図-2.12）に載せて、60 分ボールミルを回転させた（65 回転/分）。

粉碎主灰の写真と、物理的特性値の変化を示す（図-2.14、図-2.15、図-2.16、表-2.4）。そして、粉碎した主灰を用いた木灰コンクリートの配合を（表-2.5）に示す。



図-2.12 磁製ボールミル（粉碎用ボール）と回転台



図-2.13 ボールミルに入れるアルミナ製ボール



図-2.14 粉砕前と後の主灰

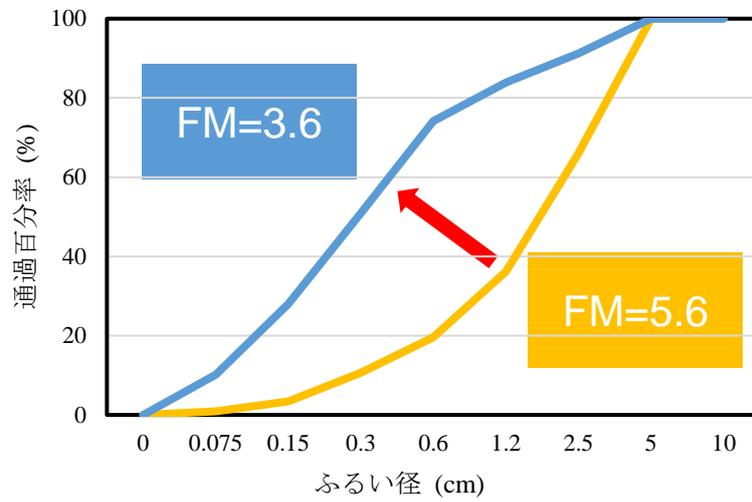


図-2.15 粉砕による主灰の粒度分布の変化

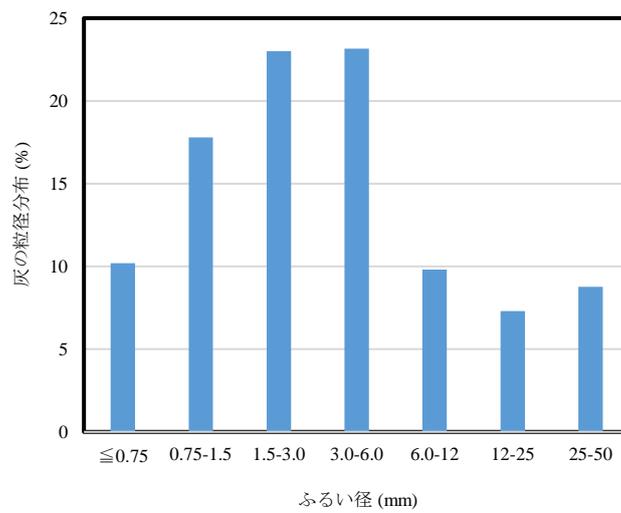


図-2.16 粉砕主灰の粒度

表-2.4 主灰の粉砕による物性変化

	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率
未粉砕主灰	2.33	0.103
粉砕主灰	2.34	0.133

表-2.5 木灰コンクリートの配合

飛灰構成比(%)	水飛灰比(%)	単位量(kg/m ³)		
		水	主灰	飛灰
25	60	431	1122	432
	70	455	1076	414
	80	476	1033	397
	90	496	994	382
35	60	463	881	547
	70	491	835	519
	80	516	794	493
	90	539	756	470
45	60	490	681	642
	70	521	639	603
	80	548	603	569
	90	572	571	538
55	60	512	512	722
	70	545	478	674
	80	574	448	631
	90	599	421	594

粉砕主灰を使用した供試体において、飛灰構成比と水飛灰比を調整し、強度発現との関係を調べた（図-2.17）。25～55%の10%刻みの各飛灰構成比にて、水飛灰比60%～90%まで10%刻みに変化させて比較した。その結果、未粉砕主灰を用いたものほど顕著ではないものの、粉砕の有無に関わらず水飛灰比70%が最適値であった。

粉砕の有無による強度変化を比較した。いずれの飛灰構成比においても主灰の粉砕によって強度は増進し、最大1.5倍程度まで強度が増進した（図-2.18）。

これについて、当初効果を期待していた充填率の向上効果と強度の関係を調べた。数割の強度増加量に対して、充填率の向上は僅か数%であった（図-2.19）。なお、ここでの充填率は、配合から求めた質量に対するモールド内充填後の測定質量との比である。充填率の向上が圧縮強度の顕著な増加に寄与しているとは言い難い。

以上から、主灰の粉砕は、その物理的特性の改善が共同増進をもたらしたとは言い難い。粉砕がもたらした化学反応への影響について調べる必要があると言える。

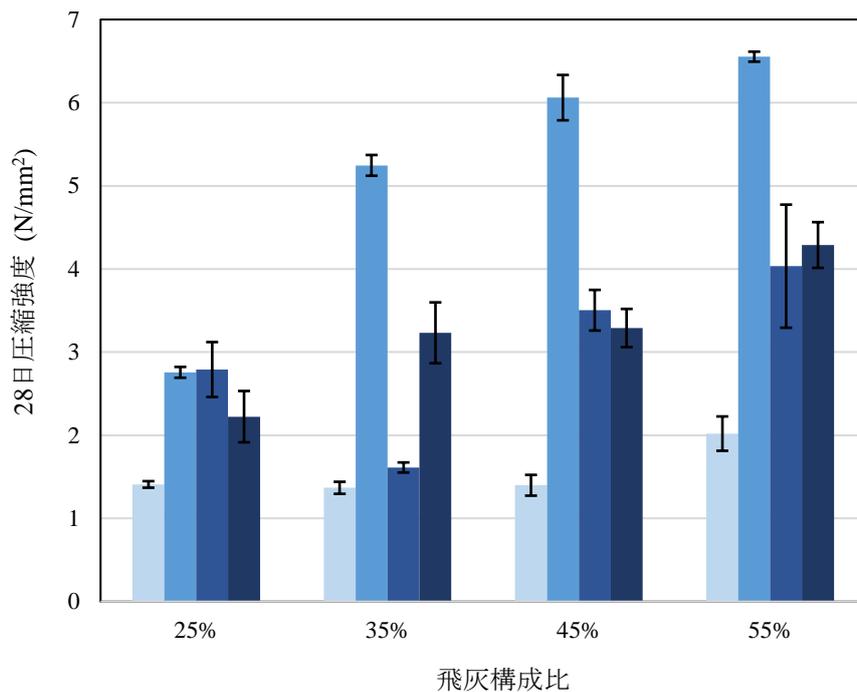


図-2.17 主灰粉砕後の強度変化

(棒の各群とも左から水飛灰比60%, 70%, 80%, 90%)

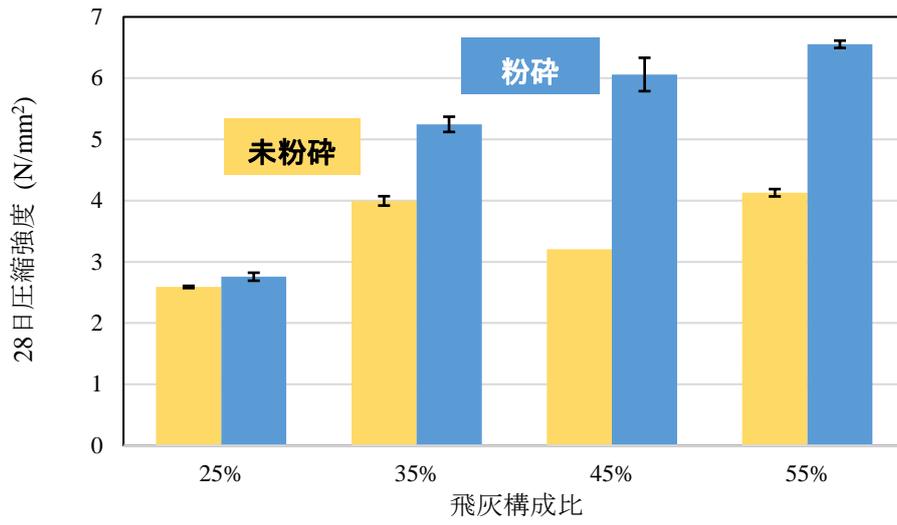


図-2.18 主灰粉碎の有無による強度の比較
(いずれも水飛灰比 70%)

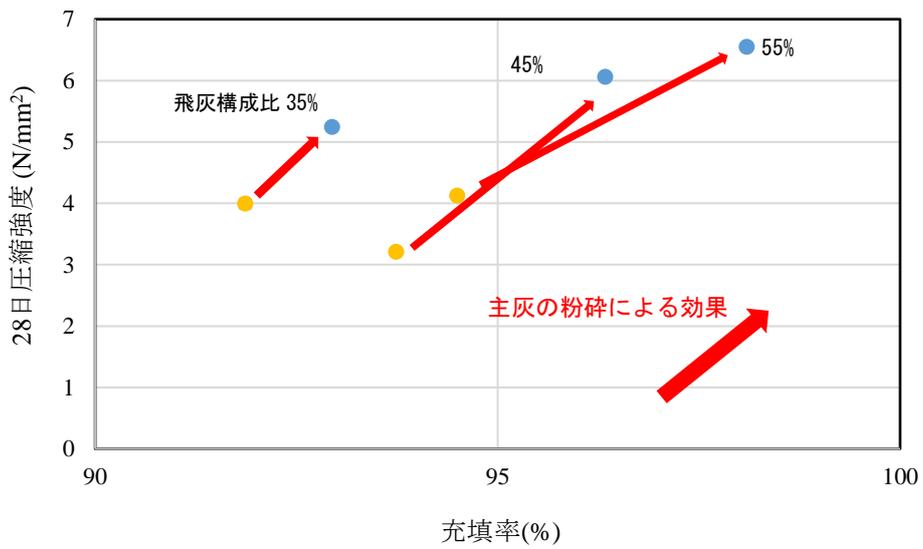


図-2.19 主灰粉碎の有無による充填率の比較

第3章 炭酸水練混ぜによる炭酸カルシウム生成量の増大と強度増進効果

の関係

3.1 概要

山地（2019）は、木灰コンクリートの硬化メカニズムは炭酸化反応による炭酸カルシウム生成であると結論付けた⁵⁾。山地は、消石灰（水酸化カルシウム）を添加した木灰コンクリートの強度発現の実験を行ったが、表面に収縮によるひび割れが生じ、結果として強度増進には至らなかった。本章では、練混ぜ水に炭酸水を用いることで、木灰コンクリートの体積の大部分を占める内側からの二酸化炭素供給による炭酸硬化反応促進、ひいては強度増進を目指した。

3.2 試験概要

市販の加圧容器（図-3.1）を用いた。この加圧容器は、絶対5気圧、ゲージ4気圧の高圧に耐えられる、水と気体の両方の容器である。圧力や被圧時間を変えることで炭酸水の二酸化炭素濃度を調整し、これを練混ぜ水に用いて供試体を作成し、熱分析により炭酸カルシウム量を測定し、圧縮強度を求めた。炭酸水の二酸化炭素濃度は二酸化炭素濃度計（図-3.2）（表示範囲：液相0~2020mg/L、電気化学的動作原理に基づく角膜式炭酸ガス電極を採用）で測定した。



図-3.1 炭酸水を調整するための加圧容器



図-3.2 二酸化炭素濃度計

本章で用いる木灰コンクリート試料は、炭酸化反応の主体である酸化カルシウムを多く含む飛灰のみを用いることにした。炭酸水練混ぜの効果をより明確にするためには、反応成分を多く含む飛灰 100%で練混ぜを行うのが良いと判断したからである（表-3.1）。

なお本章では、既往研究と第 2 章にて使用した飛灰入荷時期が後のものを用いた。最初の 2021 年度に入荷したものを「第 1 期」、後の 2023 年度に入荷したものを「第 2 期」と称する。両者間では灰の保管方法も異なっている。第 1 期では、屋外の倉庫内にペール間に入れた状態で保管していたが、第 2 期では、恒温恒湿室（室温 20℃，湿度 60%）に密閉容器に入れた状態で保管している。各期飛灰の化学組成の違いを以下に示す（表-3.2）。

表-3.1 木灰コンクリートの配合

飛灰構成比(%)	水飛灰比(%)	単体量(kg/m ³)		
		水	主灰	飛灰
100	70	617	—	881

表-3.2 飛灰の化学組成（単位：%）

	第 1 期飛灰	第 2 期飛灰
CaO	26.2	24.5
SiO ₂	8.1	28.6
Al ₂ O ₃	2.7	9.8
Fe ₂ O ₃	1.7	5.0
MgO	3.2	2.9
SO ₃	7.7	0.5
Na ₂ O	1.2	0.9
K ₂ O	30.0	5.4
その他	4.5	2.3
強熱減量	14.0	19.8

3.3 測定結果

3.3.1 二酸化炭素濃度と圧縮強度の関係

炭酸水の二酸化炭素濃度と作成した供試体の圧縮強度の関係を示す（図-3.3）。炭酸濃度が皆無の水道水から始まり，市販炭酸水程度まで練混ぜ水中の二酸化炭素濃度を高めたが，圧縮強度との相関関係は見られなかった。なお，図の黄色のプロットは（図-2.4）の飛灰 100%での圧縮強度である。

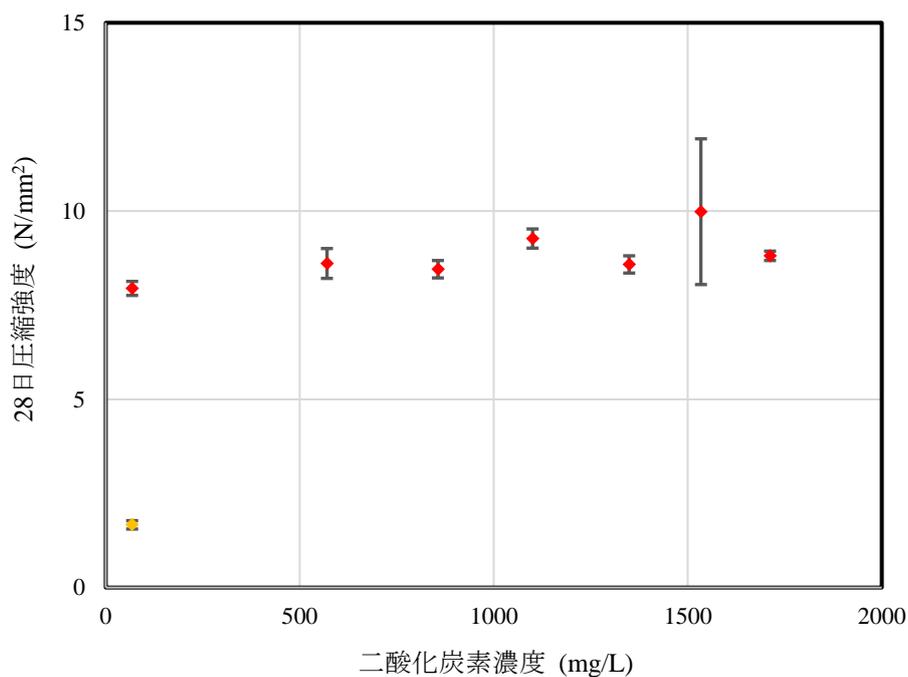


図-3.3 練り混ぜ炭酸水の二酸化炭素濃度と圧縮強度の関係
(黄色プロットは第1期飛灰)

3.3.2 二酸化炭素濃度と炭酸カルシウム量の関係

炭酸水の二酸化炭素濃度と供試体に生成した炭酸カルシウム量の関係を示す（図-3.4, 3.5）。第2章では、供試体の内側からと外側（側面）から削り取った硬化体試料を、同量混ぜた状態で熱分析を行っていたが、本章では、大気中の二酸化炭素濃度によるものと炭酸水による効果とを区別するために、供試体の内側と外側とを区別して採取した試料の熱分析試験を行い、炭酸カルシウム量を求めた。その手順は第2章に示すものと同じである。

結果は、炭酸水練混ぜによる炭酸化促進の効果は見られなかった。練混ぜ水としての炭酸水中の練混ぜによる二酸化炭素濃度、圧縮強度や炭酸カルシウム量について相関は見られなかった。

練混ぜ水として炭酸水を用いても、木灰コンクリートの強度は増進しなかった。

この理由として、炭酸水による炭酸反応促進が予想したようには生じなかった。もしくは、炭酸カルシウム生成量とは別の硬化メカニズムが存在していると考えた。後者の別のメカニズムの可能性については第4章にて検討する。

前者の、練混ぜ水中の高濃度二酸化炭素が炭酸カルシウムを生じさせなかった理由について考察する。木灰コンクリート供試体を大気に接する表面と内部とに区分した場合、外側の方に炭酸カルシウムが比較的多く存在していることから（図-3.4）、木灰コンクリートに生じる炭酸カルシウムは、そのほとんどが大気中の二酸化炭素との反応によるものであると想像した。大気中の二酸化炭素と接することにより表面に生じた炭酸カルシウムが木灰コンクリートの表面組織を緻密にし、以降の二酸化炭素の進入、ひいては内部の炭酸カルシウム生成を阻止したものと想像した。練混ぜ水に含まれる二酸化炭素は炭酸カルシウム生成には寄与しなかったことが原因と言える。なお、表面には炭酸カルシウムが比較的多く生じたが、これは表面のみで生じた現象であるため、強度増進への寄与は無かったと言える。

現時点で、木灰コンクリート内部の炭酸カルシウム生成量を多くするのは、飛灰の構成比を高めること、または消石灰（水酸化カルシウム）をのみであったと言える（図-1.14）。

ただし、炭酸カルシウム生成量の増加が強度増進に寄与するかどうかの検討は第4章にて行う。

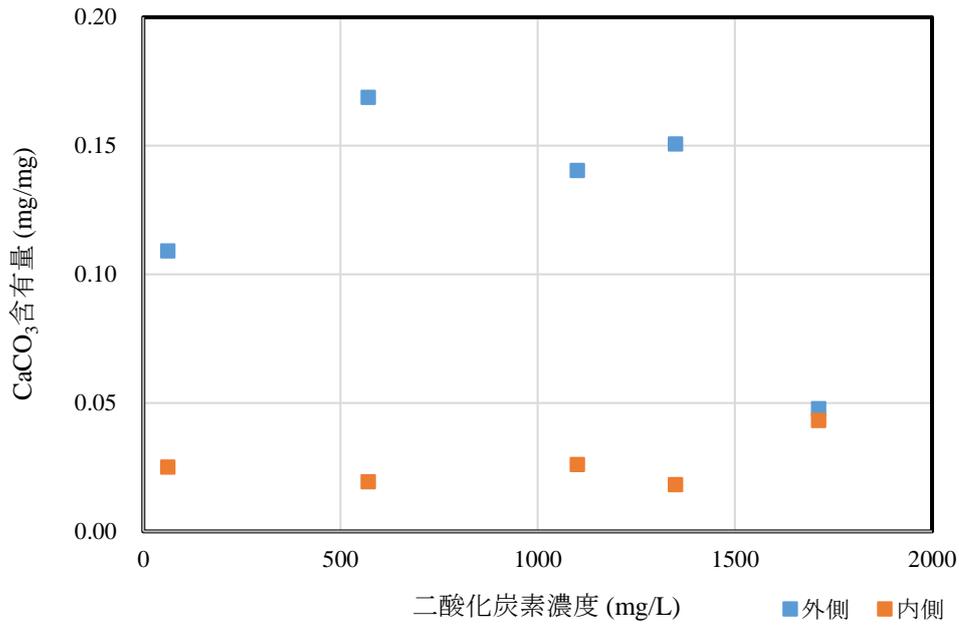


図-3.4 練り混ぜ炭酸水の二酸化炭素濃度と炭酸カルシウム量の関係

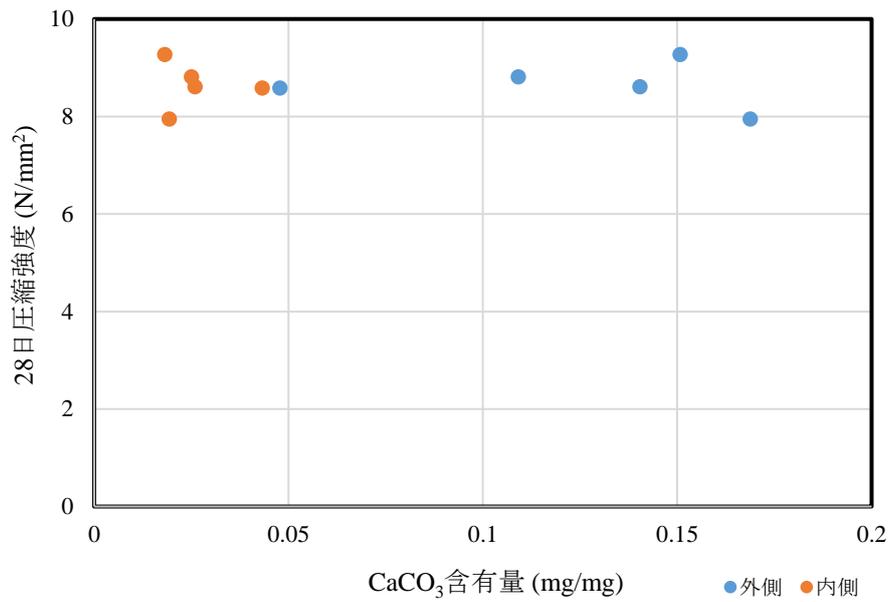


図-3.5 圧縮強度と炭酸カルシウム量の関係

第4章 主灰の反応による強度発現の可能性

4.1 目的

第2および3章の実験結果や山地⁵⁾の結果から、炭酸カルシウム生成量と強度との間に正の相関がみられるところもある一方、飛灰構成比が高すぎる、もしくは消石灰含有量が大きすぎる場合には負の相関が見られたところもあった。また、炭酸カルシウム量と強度との間に全く相関が無いところもあった。

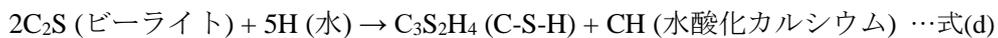
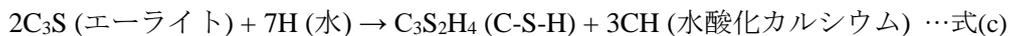
そこで本章では、木灰コンクリートの強度発現に関して、酸化カルシウムを含みアルカリ性を示す唯一の構成材料である飛灰のみの関与ではなく、酸化カルシウムは含んでいない主灰の寄与について検討する。

ただし、既往研究において、主灰単体と水のみを練混ぜたものは硬化しないことを確認している。

すなわち、木灰コンクリートの硬化には、飛灰と水による反応、または、主灰と飛灰と水の反応による生成物が関与するメカニズムの存在について検討する。

本章では、これまでの実験結果から推定した、セメントコンクリート中の主要なセメント水和反応である C-S-H (カルシウムシリケート水和物) が生じている可能性を検討する。なお、C, S, H はそれぞれコンクリート工学・セメント化学分野での略号であり、C は CaO, S は SiO₂, H は H₂O を意味する。CH は Ca(OH)₂ である。

カルシウムシリケート水和物は、セメント中の主要成分であるエーライト (C₃S) やビーライト (C₂S) が水和によって生成する物質であり、セメントコンクリートの強度の源となるものである。C₃S₂H₄ は大略の示性式であり、実際には組み合わせの比率には多くのパターンがあることが知られている(式(c), 式(d))。



本研究で使用する木灰においては、飛灰中に酸化カルシウムと二酸化ケイ素が、そして、主灰には二酸化ケイ素が含まれている。なお、飛灰には両者が含まれており、飛灰と水のみで強度発現する結果から、C-S-H 生成の可能性があるとと言える。

4.2 主灰の二酸化ケイ素が反応の寄与した可能性を検証する実験

4.2.1 目的

飛灰が多すぎるとむしろ強度が低下する結果が得られたことから、主灰に多く含まれている一方で主灰には少ない二酸化ケイ素に着目した。木灰コンクリートの硬化のための反応に二酸化ケイ素が寄与していると仮定し、それを検証することとした。

ここでは主灰を、純度の高い二酸化ケイ素の試薬（粉末）に置換することによる強度増進効果を調べた。

4.2.2 実験方法

配合を以下に示す（表-4.1）。比較対象となる No. 1 は、これまでの実験により強度が最も高くなった飛灰構成比 55%（主灰構成比 45%）のものである。主灰は粉砕したものをを用いた。そして、主灰の代わりに二酸化ケイ素試薬（図-4.1）（密度 2.19g/cm³）を用いたものを No. 2 および 3 とした。なお、第 3 章で述べた第二期飛灰を使用するにあたり、木灰の特性の変化に伴い、充填可能な最低の水飛灰比が、第一期飛灰を使用した際の 70% から 75% に高くなった。二酸化ケイ素試薬で置換したものは、それぞれこれまでの供試体作成方法（型枠内への充填方法）にて充填可能な最低の水飛灰比とした。No.2 は No.1 の主灰を二酸化ケイ素試薬に置換した、ほぼ同程度の配合である。No. 3 は、さらに No. 2 よりも飛灰構成比を高めたものである。

表-4.1 木灰コンクリートの配合

No	飛灰構成比 (%)	水飛灰比 (%)	単位量 (kg/m ³)			
			水	飛灰	主灰	SiO ₂ 試薬
①	55	75	559	652	462	—
②	55	80	518	648	—	530
③	75	70	555	793	—	264



図-4.1 二酸化ケイ素試薬

4.2.3 結果と考察

結果を示す(図-4.2)。材齢28日圧縮強度試験の結果、主灰(粉砕)使用のもの(No.1)に対して、二酸化ケイ素試薬に置換したもの(No.2)は、水飛灰比が若干高くなったにもかかわらず強度が約3割高くなった。この結果は、主灰の試薬への置換により、主灰の主成分である二酸化ケイ素の含有量が高くなったことがもたらした効果である可能性がある。

このことは、第2章で述べた、粉砕主灰を用いたものの強度が増進した結果と共通するものであると言える。発電所での産出プロセスにおいて、熱で固着した主灰を粉砕して単位表面積を大きくすることにより、単位質量当たりの表面積が大きくなり、主灰中の二酸化ケイ素が反応しやすくなったからであると言える。

以上から、飛灰と共存することにより主灰が化学反応し、木灰コンクリートの強度発現に寄与するメカニズム可能性を得たと言える。

さらに、飛灰構成比を前二者の55%から75%に高めたもの(No.3)は、No.2よりも約1割強度が増進した。主灰を用いた第1章では、飛灰構成比55%よりも75%のものが、強度が約2割低かったので逆の結果となった。これについては、主灰と比較した二酸化ケイ素役による効果、または、使用した飛灰の品質の違いによる可能性がある。これについては後の節で考察する。

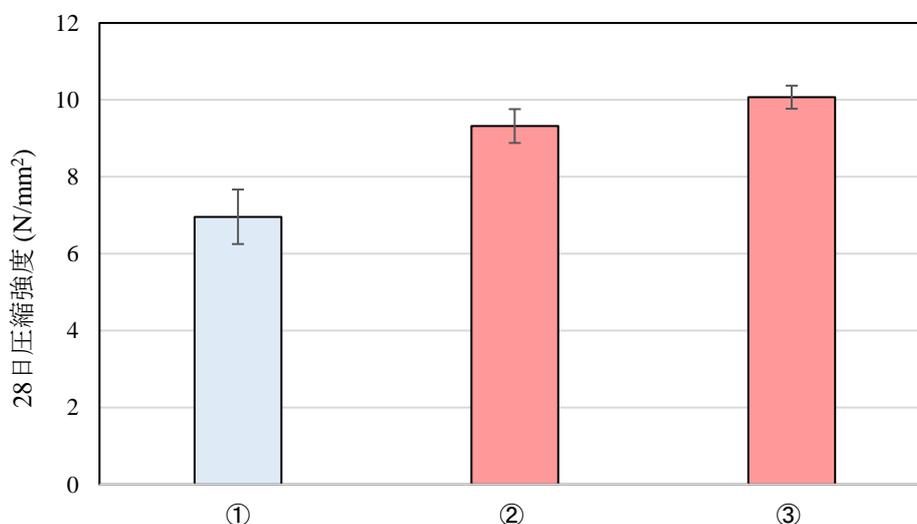


図-4.2 主灰を二酸化ケイ素試薬に置換したことによる木灰コンクリートの強度増進

4.3 カルシウムとケイ素による生成物の可能性についての考察

4.3.1 目的

炭酸カルシウム生成以外の木灰コンクリートの効果メカニズムの可能性を調べた。木灰に含まれている主要成分は、セメントコンクリート中の硬化体を構成する主要生成物である、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の構成物質との共通点を見出したからである。

ここでは、木灰コンクリートの強度発現が、専ら酸化カルシウムと二酸化ケイ素の反応による C-S-H 生成のものであると仮定した。木灰の材料特性値や配合、および木灰コンクリート硬化体の分析結果から、可能性のある構成比の生成物と圧縮強度との関係を調べて考察した。

4.3.2 計算に用いた仮定 - (1) 反応の関与する二酸化ケイ素と酸化カルシウムの量

まず、各配合中の飛灰および主灰に含まれている酸化カルシウムと二酸化ケイ素の量を求めた。

二酸化ケイ素は比較的安定した物質であるため、化学組成から求めた各灰に含まれる量をそのまま使用した。

酸化カルシウムは空気中の二酸化炭素と反応して酸化カルシウムを生成する。特に、主灰に含まれているものは発電の発生過程において水に浸けられ、さらに空気中にさらされているため、実際には酸化カルシウムは存在せず、炭酸カルシウムとしてのみ存在していると仮定した。ちなみに、主灰の pH は 9.2 であったため、カルシウムイオンとして存在可能な酸化カルシウムが皆無であることを裏付けていると言える。

一方、飛灰中に含まれる酸化カルシウムは、発電において加湿しないものを使用しているため、pH は 12.4 と強アルカリ性を示している。しかし、空気中においても、そして、木灰コンクリートの練混ぜにより炭酸化により、一部が炭酸カルシウムに変化している可能性がある。

既往研究を含む木灰コンクリート硬化体中の、熱分析による炭酸カルシウム含有比の値と強度との関係を示す (図-4.3)。相関は全く見られず、同じ強度であっても炭酸カルシウム含有比が大きく異なっていることが分かる。一方、この図は、強度発現が他の生成物によるものであるとの観点からは、炭酸カルシウムの生成量が強度発現に寄与する生成物の量に影響、ひいては強度にも影響している可能性を示唆していると言える。

ここで、主灰からの影響を除くため、飛灰のみから成る木灰硬化体中の炭酸カルシウム含有比に着目する。赤で囲んだプロットである。同ロット入荷の飛灰を用いた同配合の木灰コンクリートであっても、使用時期の違い (約 1 年間の差) により、炭酸カルシウム含有率が約 18% から 24% に高くなり、一方、強度は 6.3N/mm^2 から 1.7N/mm^2 に低下した (図-4.4)。これが経時風化による劣化であると見なした。酸化カルシウムの一部が炭酸カルシウムになり、その分、強度発現のための生成物になり得る酸化カルシウム量が減少したことになる。すなわち、配合上の飛灰に含まれる酸化カルシウム量は化学分析により求めた全量ではなく、炭酸化した分を差し引く必要がある。

山地（2021）の実験では、飛灰に約 24%含まれる酸化カルシウム（分子量：56）の一部が、木灰硬化体中の炭酸カルシウム（分子量：100）約 18%に変化した。つまり、飛灰に含まれる酸化カルシウムの約 10%が炭酸化して、ほかの約 14%がほかの物質に変化した。これ同ロットの飛灰を 1 年後に使用したところ、約 24%の炭酸カルシウムに変化、つまり、約 13%が炭酸化して、約 10%がほかの物質に変化した。このことから、飛灰の酸化カルシウムの風化率を、山地（2021）、および二酸化ケイ素試薬を添加した実験では、24%の内の 10%、4 割。図-2.4 の実験では、24%の内の 13%、6 割に設定した（図-4.5）。

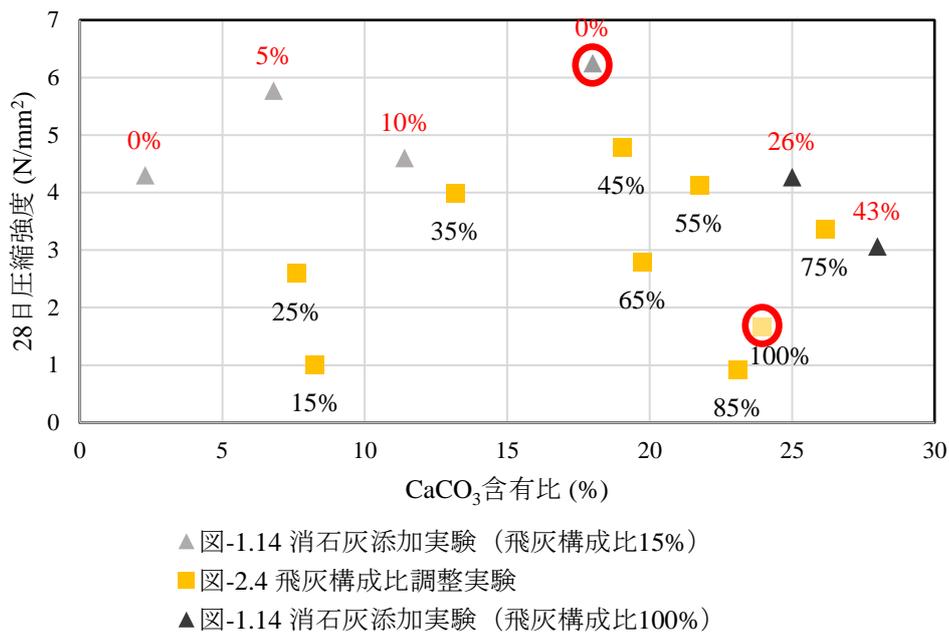


図-4.3 炭酸カルシウム生成量と飛灰の風化率
(プロットの数字 黒：飛灰構成比, 赤：消石灰置換率)

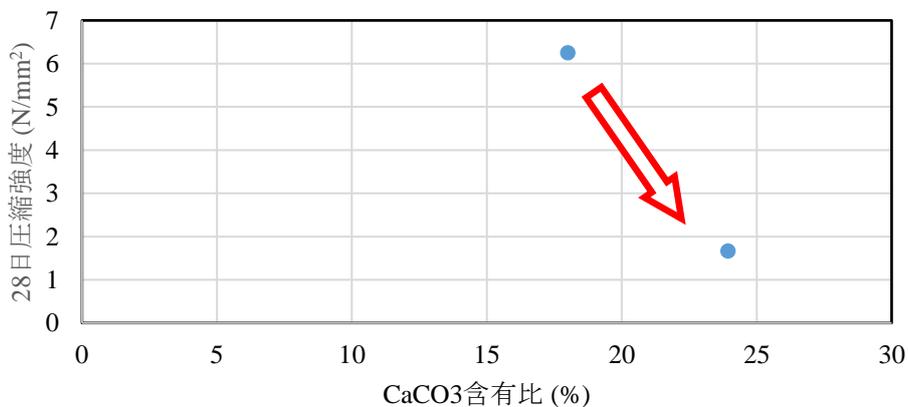


図-4.4 同ロット飛灰・同配合で作成時期が異なる飛灰のみの木灰コンクリート中の炭酸カルシウム含有比と強度との関係

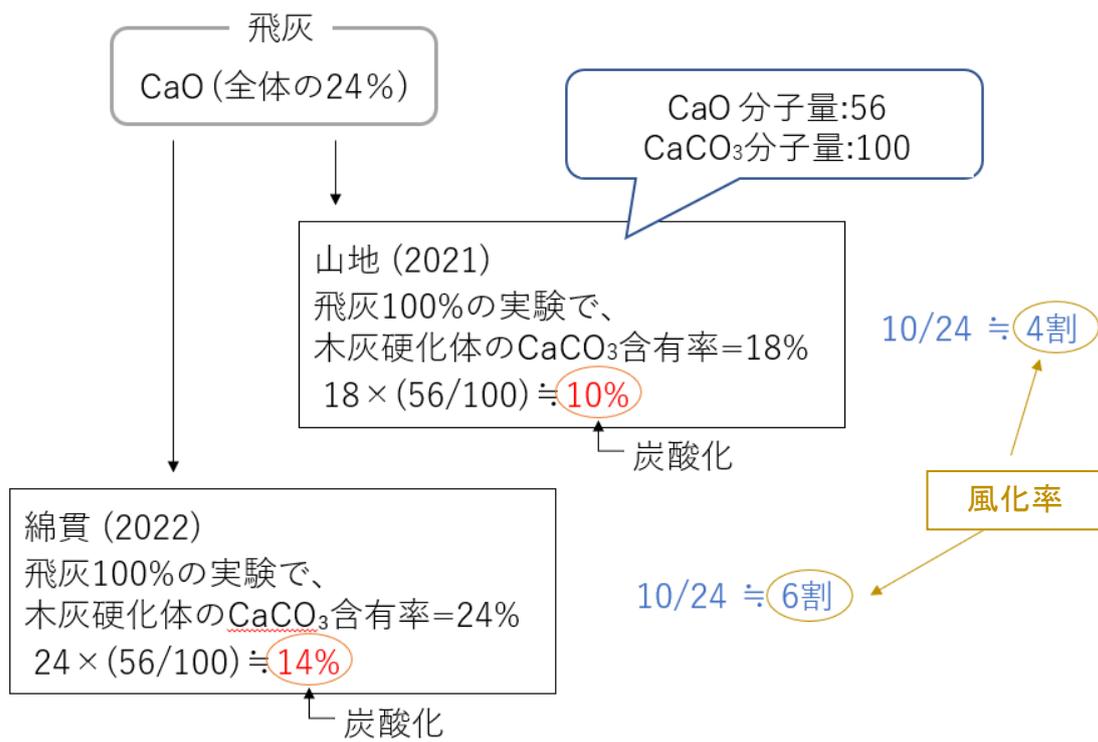


図-4.5 劣化率計算イメージ図

4.3.3 計算に用いた仮定 - (2) 二酸化ケイ素と酸化カルシウムの反応の比率

セメントコンクリート中のセメント硬化体 (C-S-H) における、酸化カルシウムと二酸化ケイ素の構成比には複数種類あることが知られている。代表的な比率は $\text{Ca} : \text{Si} = 2 : 1$ (mol 比) であるが他にもあり得る。特に木灰コンクリートは新種の材料であるため、他の可能性を考慮する必要がある。

そこで、第 2 章において、強度発現のための飛灰構成比が最適であった 55% のものにおける酸化カルシウムと二酸化ケイ素の比率で C-S-H が生成すると仮定し、その比率を求めた (図-4.6)。主灰と飛灰に含まれるケイ素の量と飛灰に含まれるカルシウムの量の比 (Ca/Si 比) を、灰の化学組成と混合比率より計算した (図-4.7)。なお、カルシウムとケイ素の mol 比を求める際、水酸化カルシウムやエトリンガイト、C-S-H などは区別せず、前項で述べた通り、各木灰の中に存在する炭酸化分を差し引いた酸化カルシウムとケイ素が、すべて同じ反応物の生成に用いられているという仮定の下で作成した。強度発現に最適な Ca/Si 比は 0.3 でピークを描いた。

次に、圧縮強度がピークを示した Ca/Si 比 0.3 を、それぞれの分子量から質量比に換算すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{SiO}_2 = 7 : 1$ となる ($7\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$)。この比率で生じる生成物の木灰硬化体 1 g あたりの物質質量 (モル量) と、圧縮強度との関係を示す (図-4.8)。既往研究を含めて、本研究で用いたデータ全てについて示した。生成物量と圧縮強度には正の相関 ($R=0.67$) が見られた。

一方、C-S-H の一般的な Ca/Si 比における化合物、 $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$ の生成を仮定して、木灰硬化体 1 g あたりの物質質量と圧縮強度との関係を求めた (図-4.9)。配合設定条件によって異なるシリーズ毎の相関は見られたが、全体を通した相関は見られたとは言い難かった。

以上、木灰コンクリートの強度発現を支配すると仮定した生成物について、水酸化カルシウムと二酸化ケイ素から成る 2 種類の構成比を仮定して、材料の炭酸化率および配合のみから推定した生成量と、圧縮強度との関係を求めた。本研究で得られたデータから検討した範囲では $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{SiO}_2 = 7 : 1$ の比率に相関が見られたと言える。Ca/Si の値が歪な比で相関が得られたのは、千数百°C という温度で精製されるセメントと、木が燃えた廃棄物の、材料として持つエネルギーのポテンシャルの違いによるものだと考えた。

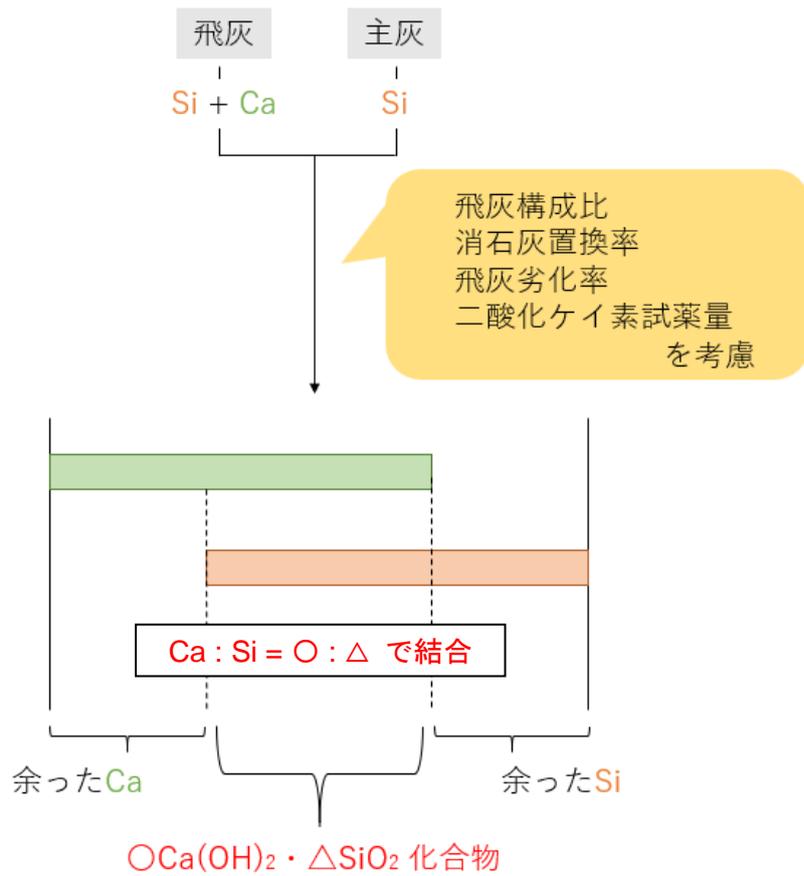
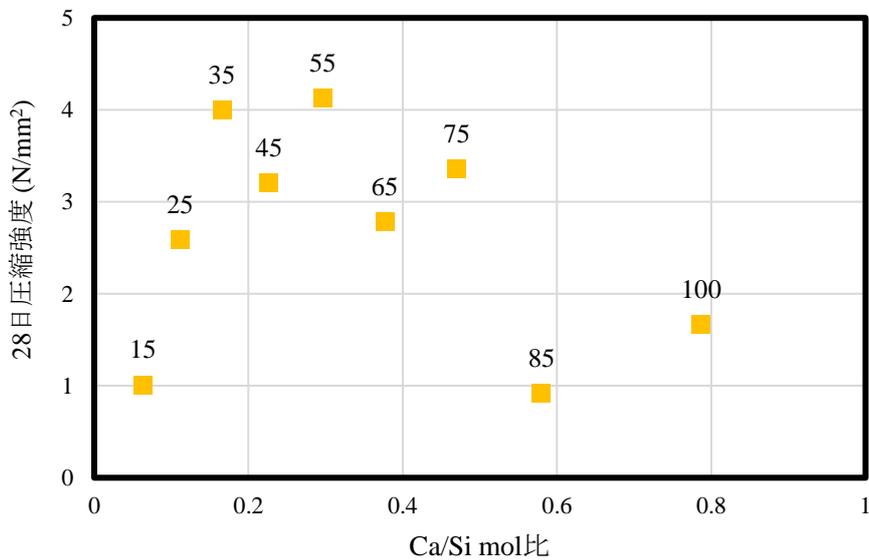
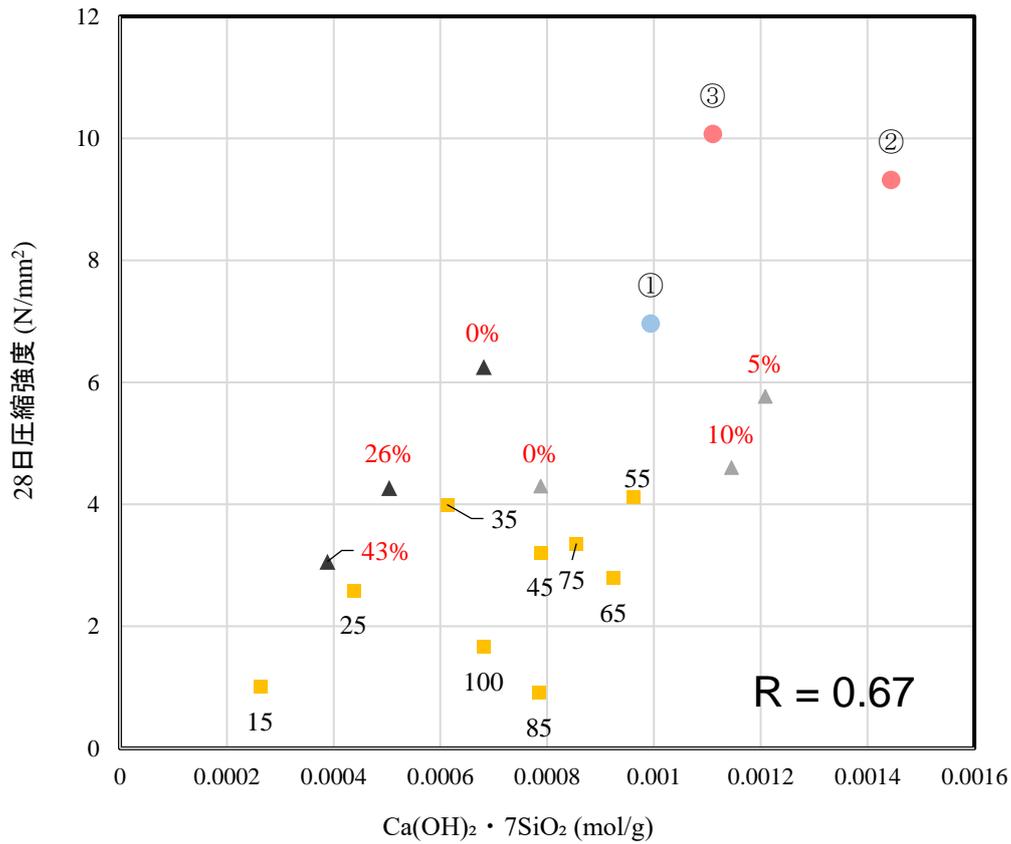


図-4.6 計算過程イメージ図



■ 図-2.4 灰混合比率調整実験

図-4.7 Ca/Si 比と圧縮強度の関係 (データラベルは飛灰構成比)



- 図-2.4 灰混合比率調整実験
- ▲ 図-1.14 消石灰添加実験 (飛灰構成比15%)
- ▲ 図-1.14 消石灰添加実験 (飛灰構成比100%)
- 図-4.5 二酸化ケイ素添加実験

図-4.8 水酸化カルシウム1対二酸化ケイ素7の構成比を仮定した生成物量と圧縮強度
(プロット赤字：消石灰置換率，プロット黒字：飛灰構成比)

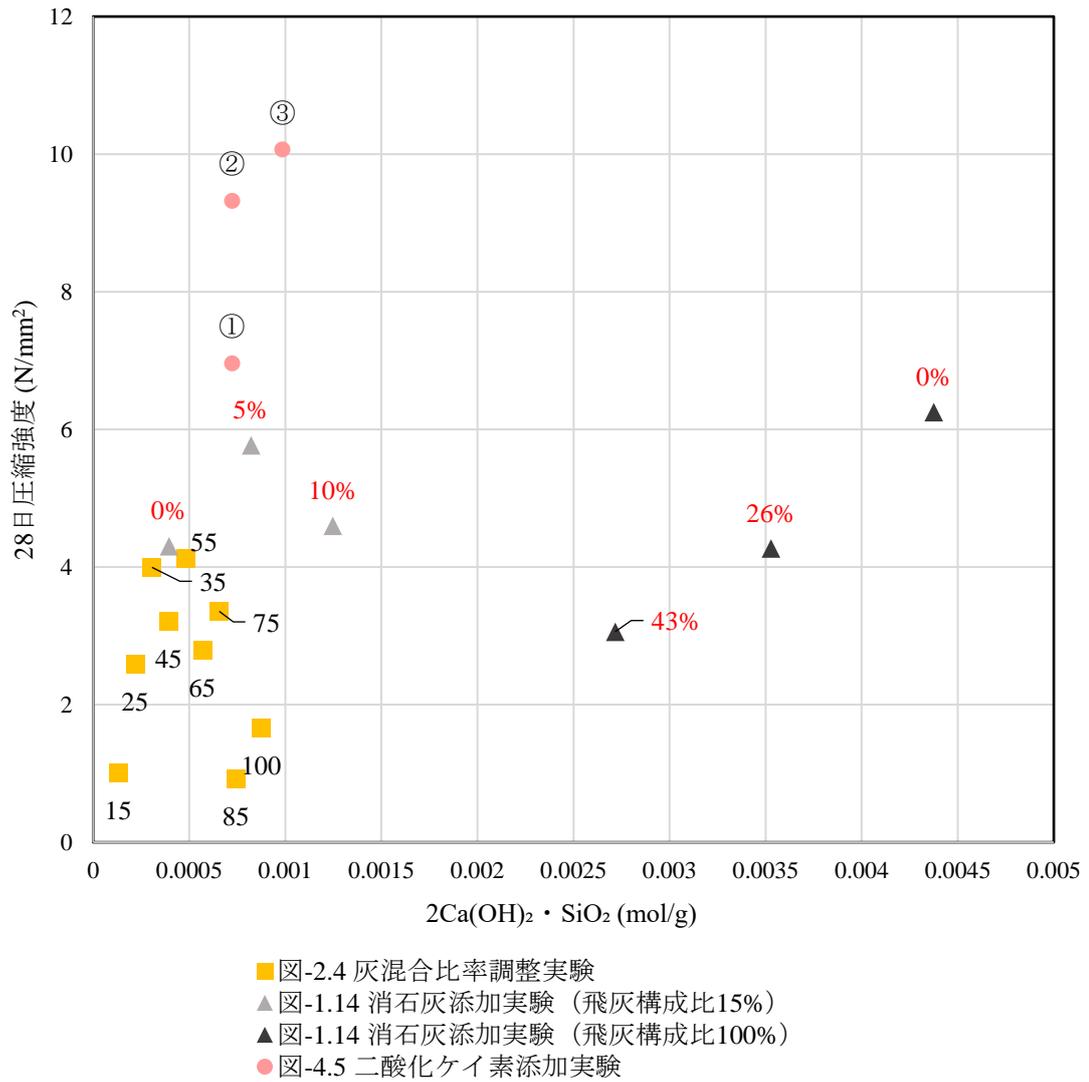


図-4.9 水酸化シウム 2 対二酸化ケイ素 1 の構成比を仮定した生成物量と圧縮強度の関係
 (プロット赤字：消石灰置換率, プロット黒字：飛灰構成比)

第5章 電子顕微鏡観察による硬化体特定の試み

5.1 目的

これまでの章では、材料や配合に含まれる成分や、分析により間接的に硬化メカニズムを推定してきた。そこで本章では、木灰コンクリート硬化体試料について、走査電子顕微鏡（SEM）による結晶構造の観察、および、エネルギー分散型X線分光器（EDS）で元素分析を行った。

5.2 生成の可能性がある物質

材料や配合から、木灰コンクリートの硬化体を構成している可能性のある生成物について述べる。

5.2.1 炭酸カルシウム (CaCO_3)

水酸化カルシウムと二酸化炭素が反応してできる化合物であり、木灰コンクリートの強度発現要因とされていた物質。水酸化カルシウム溶液中の pH でバテライト、アラゴナイト、カルサイトと結晶形を変化させる⁸⁾。最も科学的に安定していて、木灰コンクリート中に発生していると考えられるカルサイトは、立方体の様な粒状の形状をしている。

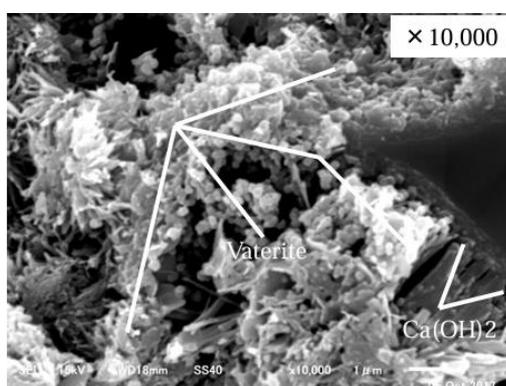


図-5.1 バテライト(pH9.0) (参考文献8より引用)

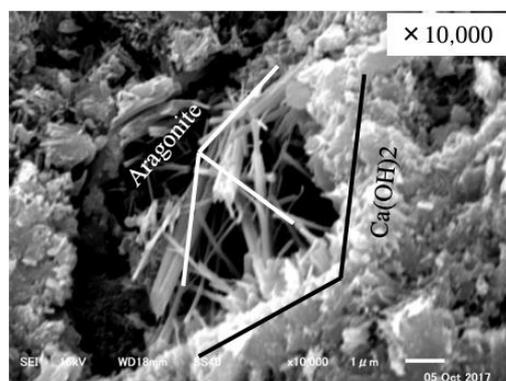


図-5.2 アラゴナイト(pH10.5) (参考文献8より引用)

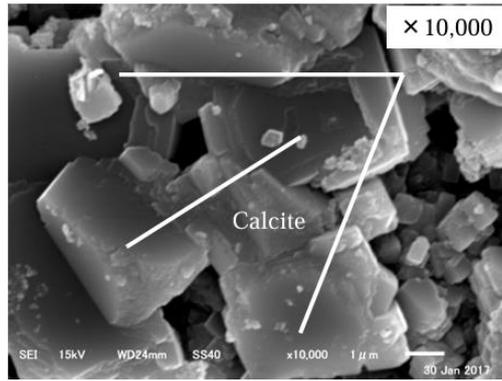


図-5.3 カルサイト(pH12.0) (参考文献 8 より引用)

5.2.2 ケイ酸カルシウム水和物 (CaO-SiO₂-H₂O)

第4章で考察した、普通コンクリートにみられる水和反応物で C-S-H と呼ばれる。変化に富んでおり、組成、結晶度などセメントペースト中のものとは決定的に異なるものもある。測定はマイクロアナライザーなどが付いた走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)などの、局所分析機器により測定される⁷⁾。

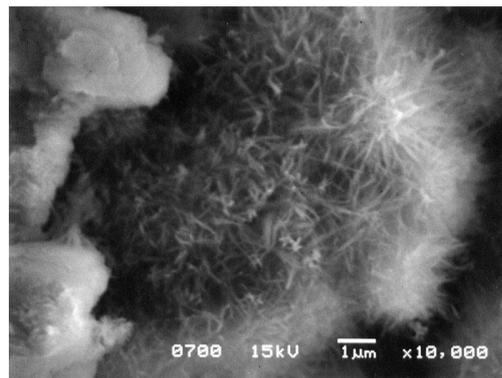
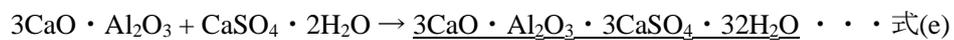


図-5.4 C-S-H

(引用: <https://www2.kek.jp/ja/newskek/2004/julaug/concrete.html>)

5.2.3 エトリンガイト

石膏の存在下で、 C_3A が水和するときの最初の生成物で、セメントにおける初期強度・凝結作用・膨張作用をもたらす物質。針状の結晶構造を持つ。鈴木⁴⁾はx線回折試験にて材齢1日の供試体に存在を確認している。化学反応式を式(e)に示す。



エトリンガイト

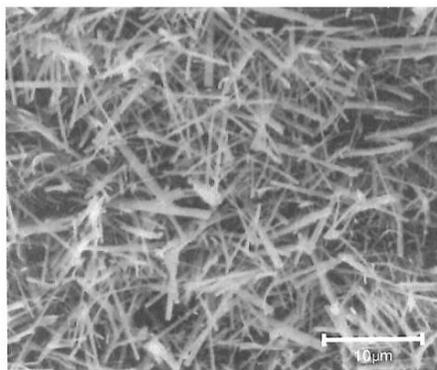


図-5.5 エトリンガイト（参考文献9より引用）

5.3 木灰硬化体の SEM-EDS 分析

使用した機材を示す（図-5.6）。走査電子顕微鏡（SEM）（（株）日立ハイテクノロジーズ製 SU3500）で結晶構造を観察しながら，エネルギー分散型 X 線分光器（アメテック（株）Element（リトラクト型））でピンポイントに電子線を照射し，発生する二次電子と反射電子，特性 X 線を検出器で検出することにより，試料の表面観察及び定性・定量分析を可能にする。

これまで使用した X 線回折試験機（図-5.7）は，試験体を粉末状にすり潰した状態で回折を行うが，今回用いた試験機では木灰硬化体そのままの様子を観察することができる。

観察に先立ち，試料の処理を行った。まず木灰硬化体を金槌で割裂し，破片を減圧乾燥器にて 24 時間乾燥させた。そして，割裂面を観察面になるように固定して金蒸着を行った。測定条件は，加圧電圧 10.0kV，スポット強度 50 とした。

第 2 章の結果より，強度や生成物に特徴があると予想された飛灰構成比 15，55，100% の 3 種類の供試体を用意した。主灰と飛灰，それぞれの最大配合と最も強度が高かった飛灰割合である。配合および強度は以下に示す（表-5.1）。



図-5.6 走査電子顕微鏡（SEM）とエネルギー分散型 X 線分光器（EDS）



図-5.7 粉末 X 線回折装置

表-5.1 木灰コンクリートの配合

No.	飛灰構成比 (%)	水飛灰比 (%)	試験材齢 (日)	圧縮強度 (N/mm ²)	単位量 (kg/m ³)		
					水	主灰	飛灰
1	15	70	7	3.2	409	1381	281
2			28	4.8			
3	55		7	5.4	545	478	674
4			28	9.0			
5	100		7	4.7	617	—	881
6			28	7.9			

5.4 分析結果

分析結果を以下に示す（表-5.2 , 5.3）。いずれの飛灰構成比でも，材齢を経た 28 日材齢供試体の方が 7 日材齢供試体と比較して組織が密になっているように見られた（表-5.4）。

表-5.2 7日材齢供試体の SEM 写真

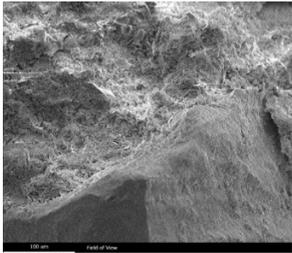
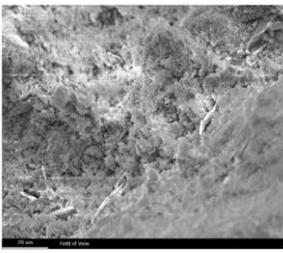
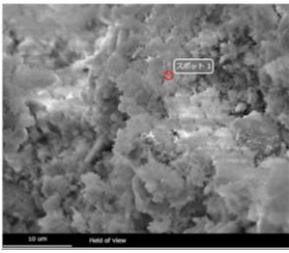
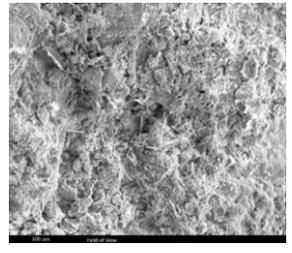
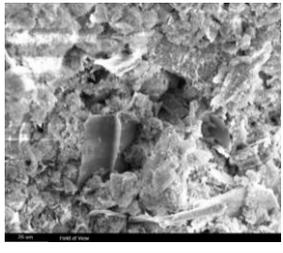
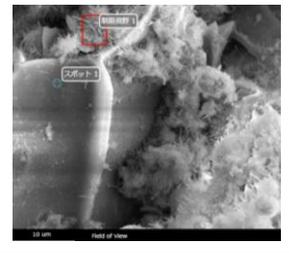
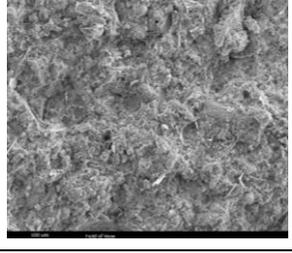
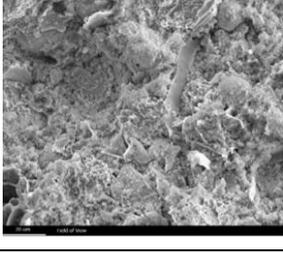
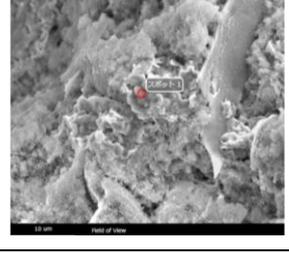
		倍率		
		300 倍	1000 倍	3000 倍
飛灰構成比・No	15 No.1			
	55 No.3			
	100 No.5			

表-5.3 28日材齢供試体のSEM写真

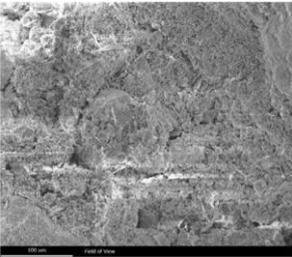
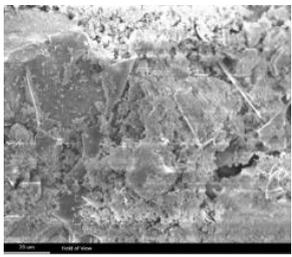
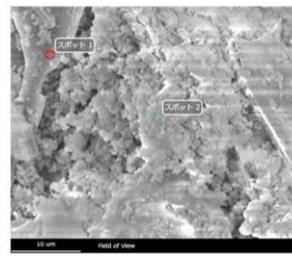
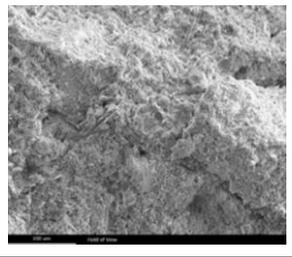
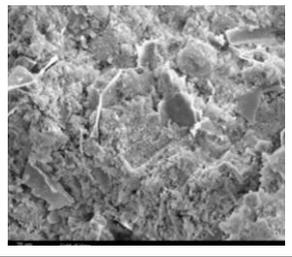
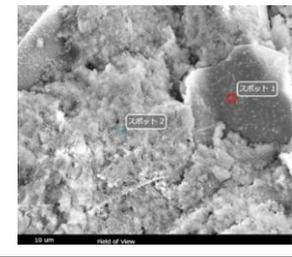
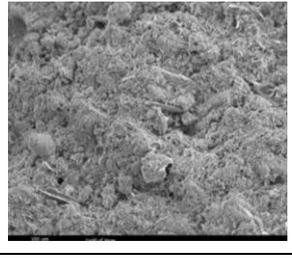
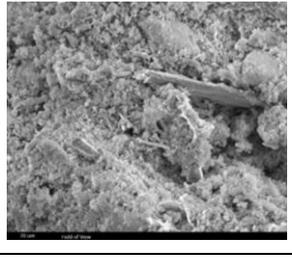
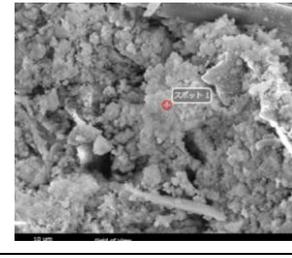
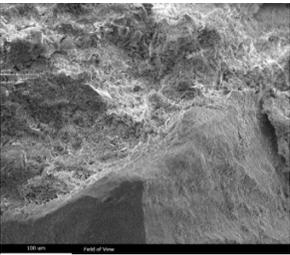
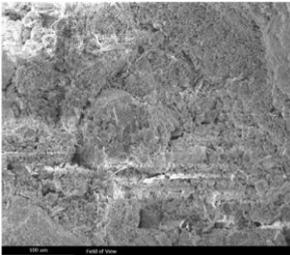
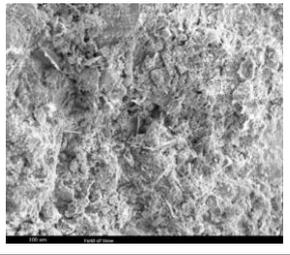
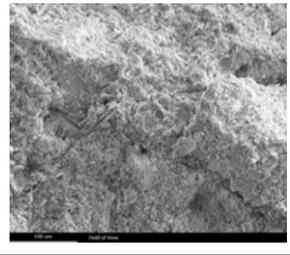
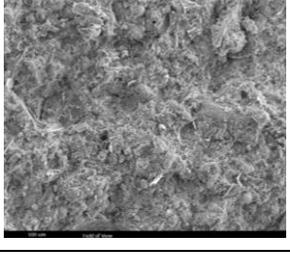
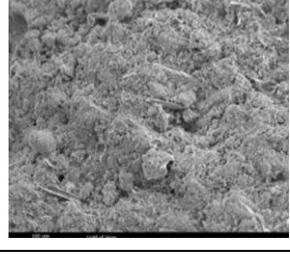
		倍率		
		300倍	1000倍	3000倍
飛灰構成比(%)・No	15 No.2			
	55 No.4			
	100 No.6			

表-5.4 材齢の違いによる組織の変化 (300倍)

		養生日数(日)	
		7	28
飛 灰 構 成 比 (%)	15		
	55		
	100		

倍率 3000 倍時点での EDS 分析結果を示す (表-5.5)。No.1~6 の全ての供試体にも粒状、板状の組織が見られた。針状組織は No1, No3 の供試体にしか見られなかった。この針状結晶は、EDS 分析の結果 S (硫黄) が検出されなかったため、エトリンガイトであるとは言えない。No2 のスポット 2 の板状組織は、炭素の含有量から、植物の可能性はある。

表-5.5 各スポットにおける EDS 定量分析結果 (wt%)

No	1		2		3		4		5	6
スポット	1	1	2	1	制限視野 1	1	2	1	1	
組織形状	針	板	粒	板	針	板	粒	粒	粒	
CO ₂	11.2	16.6	92.4	16.6	N.D.	74.5	7	9.6	20.4	
Na ₂ O	N.D.	N.D.	1.7	-	-	-	-	-	-	
MgO	3.9	N.D.	1.1	N.D.	1.9	N.D.	3.4	2.1	N.D.	
Al ₂ O ₃	18	8.7	N.D.	8.7	4.6	N.D.	14.9	2.2	7.9	
SiO ₂	29.7	12.9	N.D.	12.9	6.5	5.7	21.3	3.6	20.2	
P ₂ O ₅	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.1	-	-	-	-	
SO ₃	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7	33.9	N.D.	
Cl ₂ O	N.D.	N.D.	1.4	N.D.	4.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
K ₂ O	10	16.3	3.4	16.3	10.9	5.5	6.9	40.6	5.9	
CaO	27.2	45.5	N.D.	45.5	64.6	14.3	39.6	7.9	45.6	

以上の結果から、針状組織は見られたがエトリンガイトではないという根拠は S (硫黄) の有無だけであり、見た目にはエトリンガイトによく似た組織であると言える。また、これまで強度発現要因としてきた炭酸カルシウムの結晶は見つからなかった。炭酸カルシウム以外の生成物が多く発生している可能性を得たと言える。

針状組織は飛灰構成比 15%と 55%の供試体に見られた。EDS より、S (硫黄) は飛灰構成比が高いほど多く検出された。飛灰構成比が低すぎると S (硫黄) が不足するが、飛灰構成比が高すぎると針状組織が生成しなかった。結果として、(図-2.4)のような強度変化の推移をしたのではないかと予想した。

予想した C-S-H を見出すことは出来なかった。ただし、木灰コンクリートは C-S-H 生成のための成分が含まれている。さらに、C-S-H をはじめとした、コンクリートの硬化組織を構成する水和物には未だに分かっていないことが多い。木灰コンクリート硬化体における C-S-H 生成の可能性は残されている可能性がある。

今後は、二酸化ケイ素や硫黄を添加した供試体について、実際に目で見えるレベルでの分析が必要であると言える。

第6章 結論

本研究では、木質バイオマス発電の副産物である木灰のみを水と練混ぜて強度発現する木灰コンクリートの強度増進を目標に、そのメカニズムであると仮定した炭酸カルシウム生成量を増やすことによる効果を調べた。そして、新たな強度発現メカニズムとして見出した水酸化カルシウムと二酸化ケイ素の反応による生成物の可能性を見出し、その存在を検証した。以上から、木灰コンクリートの強度発現メカニズムを検証し、これまでの仮定とは異なる知見を得た。以下に結論を述べる。

1. 灰の混合比率の調整による強度増進

飛灰と主灰と2種類から成る木灰の発電所からの発生比率である15%よりも、酸化カルシウムを多く含む飛灰の構成比率を高めることで強度が増進した。ただし、強度発現のための最適飛灰構成比が存在し、その値は55%であった。一方、飛灰構成比が高いほど炭酸カルシウム生成量は大きくなった。

2. 炭酸カルシウム生成量と強度の関係

供試体の内側より炭酸化反応を促進させて炭酸カルシウム生成量を大きくすることを意図して炭酸水練混ぜを行ったが、その二酸化炭素濃度と炭酸カルシウム生成量や木灰コンクリートの強度との間に相関は見られなかった。

むしろ、飛灰に含まれる酸化カルシウムが、飛灰の経時による炭酸化により炭酸カルシウムに変化することで、強度が低下した可能性を得た。これまで強度発現要因として仮定していた炭酸カルシウムが、強度増進に有効であるどころか、強度発現の妨げになっている可能性を得た。

3. 主灰の反応性

主灰を粉砕して用いると、明らかな強度増進効果が得られた。型枠内への充填率の向上は僅かであったことから、木灰コンクリートの強度発現に主灰の反応が寄与している可能性を得たと言える。さらに、一部に二酸化ケイ素を含む主灰の代替に二酸化ケイ素試薬を添加すると、木灰コンクリートの強度が増進した。主灰が木灰コンクリートの強度発現のための化学反応に寄与していると言える。

4. 新たな生成物の可能性

木灰コンクリートの強度発現メカニズムの候補として、新たに主灰に含まれている二酸化ケイ素と、飛灰に含まれる酸化カルシウムおよび二酸化ケイ素が寄与していると仮定し、最適飛灰構成比での水酸化カルシウムと二酸化ケイ素の比率を用いて配合から推定した生成物の量と、強度との関係を調べた結果、相関を得ることができた。一方、既存のコンクリート工学によるカルシウムシリケート水和物中の比率により求めた生成物量と強度との相関は、比較的低かったと言える。

以上について、木灰コンクリート硬化体について SEM-EDS 分析を行ったが、現時点での式では、セメント水和物と同様のものを見出すことはできなかった。

今回明らかになった木灰コンクリートの強度発現に影響する要因から、その高強度化についての課題を述べる。飛灰だけでなく主灰も化学反応の当事者であることが分かったことから、その反応促進と生成量増大のための手段を講じる必要がある。具体的には、飛灰に含まれている酸化カルシウムがなるべく炭酸カルシウムに変化しないような手段を講じることが、エネルギー消費を増大させずに木灰のみで硬化する木灰コンクリートの高強度化に有効であると言える。

木灰コンクリートについての高知工科大学における既往研究

- 1) 奥田竜二：木灰と消石灰を用いたコンクリートの圧縮強度向上，高知工科大学卒業論文，2016年3月
- 2) 片山諒辰：木灰と消石灰を用いたコンクリートの強度発現，高知工科大学卒業論文，2016年3月
- 3) 高山大輝：林道建設のための地還元型自己崩壊コンクリートブロックの設計，製造と載荷，高知工科大学卒業論文，2016年3月
- 4) 鈴木麻由：木灰コンクリートの接水による崩壊促進と消石灰に代わる混和材の選定，高知工科大学卒業論文，2017年3月
- 5) 土居良太：木灰コンクリートブロックの拘束効果と製造効率向上，高知工科大学卒業論文，2017年3月
- 6) 片山諒辰：木灰と高炉スラグの併用によるコンクリートの強度発現，高知工科大学修士論文，2018年3月
- 7) 植島大介：減水剤の添加により強度を高めた木灰コンクリート，高知工科大学卒業論文，2018年3月
- 8) 西川紀之：粒度の調整による木灰コンクリートの施工性向上と強度増進，高知工科大学卒業論文，2018年3月
- 9) 濱渦真伍：木灰コンクリート舗装用目地材への木灰の活用，高知工科大学卒業論文，2018年3月
- 10) 鈴木麻由：木灰を用いたバイオマスコンクリートの開発，高知工科大学修士論文，2019年3月
- 11) 大下愛未：飛灰の含水又は乾燥による木灰コンクリートの強度低下，高知工科大学卒業論文，2019年3月
- 12) 栗本諒汰：舗装用木灰コンクリートブロックの目地材の施工性と強度の向上，高知工科大学卒業論文，2019年3月
- 13) 山地陽大：主灰とリドリング灰の粉砕による木灰コンクリートの施工性向上と木強度増進，高知工科大学卒業論文，2019年3月
- 14) 垣内正宏：3種類の木灰の消石灰との反応性，高知工科大学卒業論文，2020年3月
- 15) 仲井友香：消石灰を添加した木灰コンクリートの強度増進，高知工科大学卒業論文，2020年3月
- 16) 人形時郁哉：木灰コンクリートの強度増進に寄与する養生方法の選定，高知工科大学卒業論文，2020年3月
- 17) 森本敬太：紙繊維の添加による木灰コンクリートの曲げ強度増進，高知工科大学卒業論文，2020年3月
- 18) 山地陽大：炭酸カルシウム生成量が木灰コンクリートの強度に及ぼす影響，高知工科大学卒業論文，2021年3月

- 19) 植木大賀：高温養生による木灰コンクリートの強度増進，高知工科大学卒業論文，2021年3月
- 20) 北村真由子：混和剤添加による木灰コンクリートの強度増進，高知工科大学卒業論文，2021年3月
- 21) 植田裕理：炭酸水練り混ぜによる木灰コンクリートの強度増進，高知工科大学卒業論文，2022年3月
- 22) 宇賀大貴：化学混和剤または糖類添加による木灰コンクリートの強度増進，高知工科大学卒業論文，2022年3月
- 23) 打越達也：セルロース添加による木灰コンクリートの強度増進と水中静置の際の低下抑制，高知工科大学卒業論文，2022年3月
- 24) 岡田陸：主灰粉砕と炭酸水練り混ぜによる木灰コンクリートの強度増進，高知工科大学卒業論文，2022年3月

謝辞

本研究を進めていくにあたり、多くの方々の多大なるご指導とご協力を頂きました。

本研究で使用した木灰は(株)グリーン・エネルギー研究所 宿毛バイオマス発電所よりご提供いただきました。心より御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、大内 雅博先生（高知工科大学教授）、高知工科大学コンクリート研究室技術指導員である曾我部 敏郎先生（(株)CDR コンサルタント専務取締役）には、数多くの貴重な御助言、御指導を頂きました。ここに謹んで御礼申し上げます。

大内先生には、学部 3 年でコンクリート研究室に配属となってから、研究に関することはもちろんのこと、進路の相談や就職活動においても多くの面でお世話になりました。心より御礼申し上げます。

曾我部先生には、コンクリート試験方法の指導はもちろんのこと、木灰コンクリートの試験方法や性状について親身になって考えてくださりました。また、実験室を快適に使えるように、設備や道具の管理をして頂き、不自由なく自身の研究に専念することができました。心より御礼申し上げます。心より御礼申し上げます。

熱分析による炭酸カルシウム含有量測定は高知県工業技術センターに委託しました。同所 資源環境課 堀川晃玄氏には多大なるご指導と御協力を賜りました。

株式会社 中研コンサルタント大阪技術センター 分析評価グループ 目次 康格氏、平野 有紀氏、御前 沙樹氏に SEM による結晶構造の分析に関して御指導と御協力を賜りました。心より御礼申し上げます。

本研究の一部は一般社団法人カーボンリサイクルファンド 2022 年度研究助成「木灰を用いたバイオマスコンクリートの実用強度化」、および公益社団法人カシオ科学振興財団研究助成第 36 回研究助成テーマ「地球環境を課題とする問題解決に向けた研究」の「物質循環サイクル確立による林業と木質バイオマス発電活性化のための地還型自己崩壊コンクリートの開発」（2018～19 年度）により行ったものです。

本論文の研究を行うにあたって、丁寧に御指導をして下さったコンクリート研究室の先輩方、共に研究を行ってきたコンクリート研究室のメンバーには、心より感謝しています。

最後に、大学・大学院と 6 年間にわたり多方面で支えてくださった家族に対し、心より感謝申し上げます。

以上のように、多くの方々の御力添えのもと本研究を進めてくることができました。この場をお借りして皆様に感謝の意を表します。

2023 年 1 月 綿貫 開

付録

A. 木灰コンクリートの強度試験体の作成方法

木灰コンクリートの水結合材比は、 W/B =結合材 B（飛灰）に対する水 W の質量比として定義した（以降「水比」）。材料の練り混ぜにはパン型モルタルミキサ（図-A.1）を用い、木灰と消石灰 30 秒間空練りした後、水を投入し 120 秒間練り混ぜた（図-A.2）。練り混ぜた木灰コンクリートを直径 50 mm、高さ 100 mm の円柱形のプラスチック製モールド（図-A.3）に充填し、温度 20°C、湿度 60%RH の養生室に静置した。圧縮強度試験の直前に粉碎した。



図-A.1 パン型モルタルミキサ

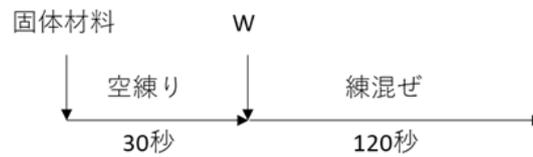


図-A.2 練り混ぜ手順



図-A.3 円柱形プラスチック製モールド

B. 木灰コンクリートの圧縮強度試験方法

木灰コンクリートの圧縮強度試験方法は、「JIS A1108 コンクリートの圧縮強度試験方法」を参考に試験を行った。まず、供試体の上下端面及び圧縮試験機（図-B.1）の上下の加圧板の圧縮面を注意深く清掃した。そして、供試体が加圧板の中心と供試体の中心とが一致するように、供試体を丁寧に置き、供試体に衝撃を与えないよう、供試体と加圧板が接する時にはゆっくりとつまみを操作して一様な速度で荷重を加えた。



図-B.1 コンクリート圧縮試験機

C. 供試体の体積収縮が強度に及ぼす影響の検討

山地⁵⁾は、水酸化カルシウムが炭酸化反応で炭酸カルシウムに変化したことが、硬化反応に影響していると仮定したうえで、水酸化カルシウムが炭酸硬化反応により炭酸カルシウムに変化する際に、密度が増加することから供試体全体の体積が減少することで、炭酸カルシウムの生成による強度増進効果を打ち消し、さらに上回るほどの体積減少が強度低下を引き起こした可能性を得たと結論付けた(図-C.1, C.2, C.3)。

これを受けて、第3章の練り混ぜ水を炭酸水に変更する実験で、炭酸カルシウム量と収縮量、強度の関係について調べた(図-C.4, C.5)。収縮量は充填したモールド型枠内の体積と、養生後の供試体の直径と高さをノギスで計測した値より求めた。

炭酸水濃度が増えるごとに収縮量は増えるように見られるが、第3章で述べた通り、炭酸カルシウム量との相関は得られていなかった。ただし、山地のデータでは体積減少が4%を超えるとひび割れが生じていた。一方、本研究では今回小さな剥離は生じていたが、ひび割れは見られなかった(図-C.6)。さらに、体積収縮が4%を超えても圧縮強度が低減するという結果は得られなかった。

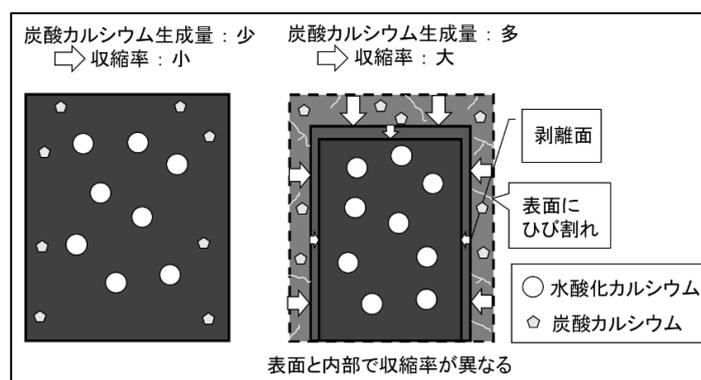


図-C.1 供試体表面と内部の収縮率の違いによる強度低下

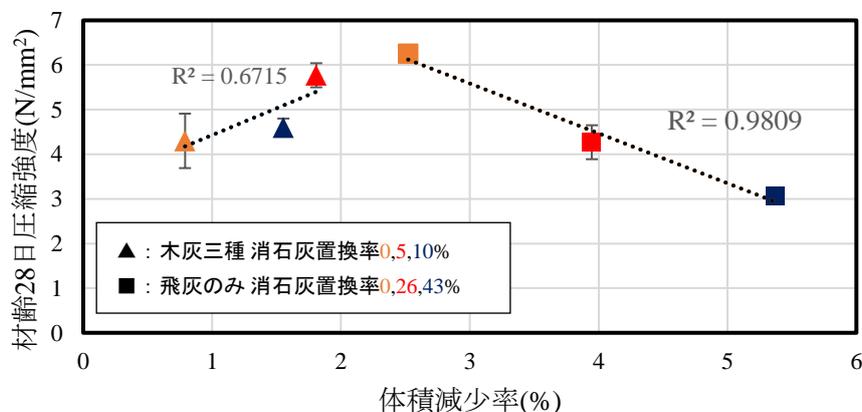


図-C.2 山地の実験の強度と体積減少率の関係

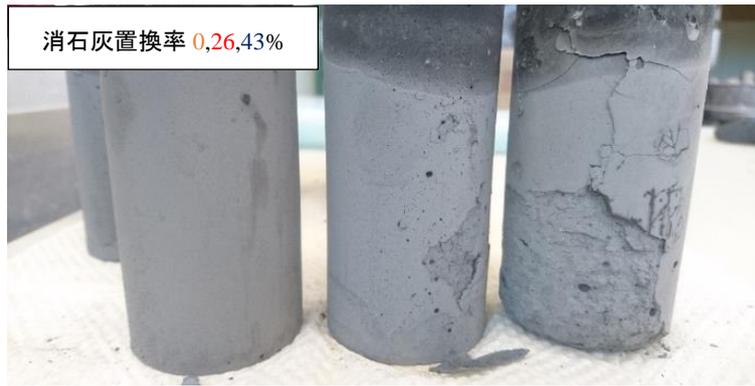


図-C.3 ひび割れと剥離した供試体表面の様子（左から配合 No. 4, No. 5, No. 6）

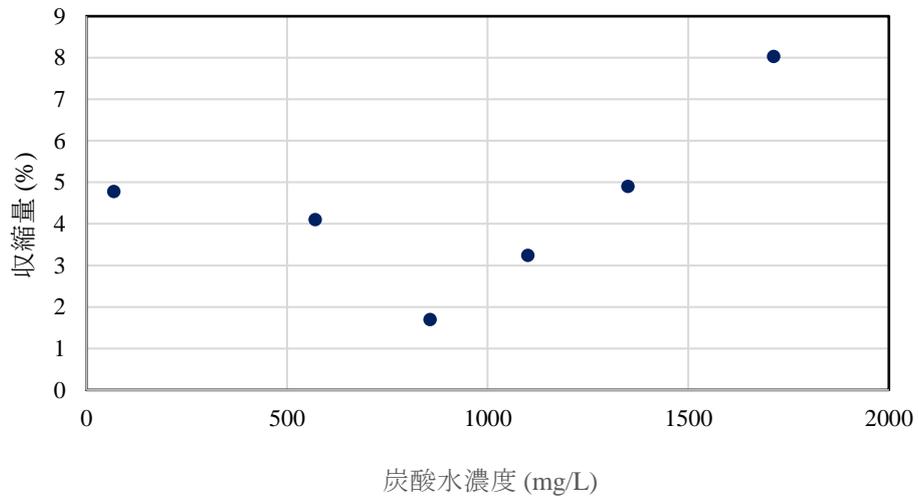


図-C.4 炭酸水濃度と供試体収縮量の関係

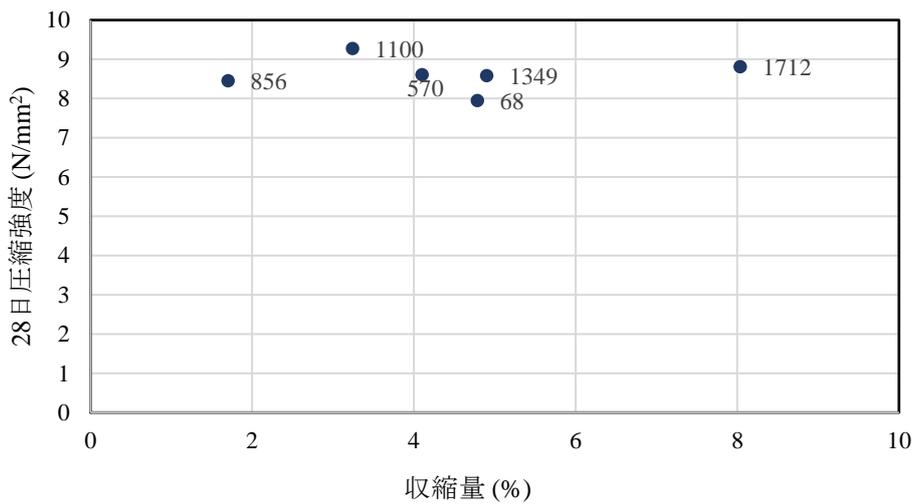


図-C.5 炭酸水濃度と供試体収縮量の関係
(プロットは二酸化炭素濃度)



図-C.6 体積収縮による剥離（二酸化炭素濃度：1712mg/L）

D. 実験・計測データシート

実験・計測で得たデータを示す。

飛灰構成比調整実験（水飛灰比 70%）

飛灰構成比 (%)	28日強度 (N/mm ²)	強度標準偏差 (N/mm ²)	CaCO ₃ 生成量 (mg/mg)	Ca(OH) ₂ 生成量 (mg/mg)
15	1.01	0.068	0.083	0.045
25	2.59	0.018	0.076	0.033
35	4.00	0.076	0.132	0.052
45	4.78	0.207	0.190	0.055
55	4.13	0.060	0.217	0.069
65	2.78	0.021	0.198	0.058
75	3.36	0.161	0.262	0.073
85	0.91	0.200	0.231	0.070
100	1.67	0.112	0.239	0.065

水飛灰比調整実験

飛灰構成比 (%)	水飛灰比 (%)	28日強度 (N/mm ²)	強度標準偏差 (N/mm ²)
35	50	計測不可	計測不可
	60	0.65	0.326
	70	4.00	0.076
	80	1.17	0.158
55	50	0.38	0
	60	0.39	0.227
	70	4.13	0.414
	80	0.96	0.453

粉碎主灰を用いた実験

飛灰構成比 (%)	水飛灰比 (%)	28日強度 (N/mm ²)	強度標準偏差 (N/mm ²)
25	60	1.41	0.039
	70	1.37	0.222
	80	1.40	0.330
	90	2.02	0.309
35	60	2.76	0.072
	70	5.25	0.125
	80	6.06	0.608
	90	6.55	0.366
45	60	2.79	0.125
	70	1.61	0.273
	80	3.50	0.244
	90	4.03	0.230
55	60	2.22	0.206
	70	3.23	0.386
	80	3.29	0.740
	90	4.29	0.275

炭酸水二酸化炭素濃度調整実験

炭酸水二酸化炭素濃度 (mg/L)	28日強度 (N/mm ²)	強度標準偏差 (N/mm ²)	CaCO ₃ 生成量 (mg/mg)	
			外	内
68	7.95	0.186	0.109	0.025
570	8.61	0.397	0.169	0.019
856	8.45	0.232	—	—
1100	9.27	0.255	0.140	0.026
1349	8.58	0.229	0.151	0.018
1534	9.98	1.935	—	—
1712	8.81	0.125	0.048	0.043

第4章 C-S-H生成可能性の検証

飛灰構成比 (%)	消石灰置換率 (%)	Ca/Si	2Ca(OH) ₂ · SiO ₂ (mol/g)	Ca(OH) ₂ · 7SiO ₂ (mol/g)
飛灰構成比調整実験				
15	—	0.042	1.31.E-04	2.63.E-04
25	—	0.074	2.19.E-04	4.38.E-04
35	—	0.110	3.06.E-04	6.13.E-04
45	—	0.151	3.94.E-04	7.88.E-04
55	—	0.198	4.81.E-04	9.63.E-04
65	—	0.251	5.69.E-04	9.24.E-04
75	—	0.313	6.56.E-04	8.55.E-04
85	—	0.387	7.44.E-04	7.85.E-04
100	—	0.524	8.75.E-04	6.81.E-04
山地消石灰添加実験				
15	0	0.126	3.94.E-04	7.88.E-04
	5	0.277	8.20.E-04	1.21.E-03
	10	0.445	1.25.E-03	1.14.E-03
100	0	2.622	4.38.E-03	6.81.E-04
	26	4.503	3.53.E-03	5.04.E-04
	43	6.660	2.72.E-03	3.88.E-04
二酸化ケイ素試薬添加実験				
配合 No.①	—	0.296	7.22.E-04	9.94.E-04
②	—	0.204	7.22.E-04	1.44.E-03
③	—	0.363	9.84.E-04	1.11.E-03

二酸化ケイ素試薬添加実験

配合 No.	28日強度 (N/mm ²)	強度標準偏差(N/mm ²)
①	6.96	0.709
②	9.32	0.440
③	10.07	0.300

【参考文献】

- 1) 国土交通省・広報
”http://www.mlit.go.jp/report/press/sogo20_hh_000012.html” (閲覧 2021 年 1 月 15 日)
- 2) 片山諒辰：木灰と消石灰を用いたコンクリートの強度発現，土木学会第 71 回年次学術講演会概要集 V-254，2015 年 2 月
- 3) 片山諒辰：木灰と高炉スラグの併用によるコンクリートの強度発現，高知工科大学修士論文，2018 年 3 月
- 4) 鈴木麻由：木灰を用いたバイオマスコンクリートの開発，高知工科大学大学院修士論文，2019 年 3 月，令和元年度土木学会全国大会第 74 回年次学術講演会概要集 V-538
- 5) 山地陽大：炭酸カルシウム生成量が木灰コンクリートの強度に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.43，No.1，pp1313-1318，2021
- 6) 山地陽大：主灰とリドリング灰の粉砕による木灰コンクリート施工性向上と強度増進，高知工科大学卒業論文，2019 年 3 月
- 7) 大門 正機：JME 材料科学 セメントの化学 -ポルトランドセメントの製造と硬化-
- 8) 千石 理紗，松本 将太郎，崔 希燮，井上 真澄，pH 条件がセメント系材料に生成する炭酸カルシウムの結晶形変化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，2018
- 9) 吉田夏樹：硝酸ナトリウムの結晶成長によるコンクリートの劣化現象，東京工業大学博士論文，2011 年 3 月
- 10) 須田裕哉、田中洋介、佐伯竜彦：C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎研究、土木学会論文集 E Vol.66 No.4,528-544,2020.12
- 11) 中田清史，野口貴文：セメント硬化体の炭酸化過程における体積変化に関する考察
- 12) Zubaid Hamid, Suhail Rafiq : An experimental study on behavior of wood ash in concrete as partial replacement of cement, Materials Today : Proceedings 46(2021)3426-3429
- 13) A. De Rossi, L. Simão, M.J. Riberio, D. Hotza, R.F.P.M. Moreria : Study of cure conditions effect on the properties of wood biomass fly ash geopolymers, J MATER RES TECHNOL .2020;9(4):7518-7528

- 14) Anil Shirgire, M. Deepak, S. Thenmozhi, Anurag Sharma, Shital Pawar, J. Prakash Arul Jose :
Experimental study on brick performance using quartz materialand wood ash : Materials Today:
Proceedings

- 15) Faris Matakah, Parviz Soroushian, Saqib UI Abideen, Amirpasha Peyvandi : Use of non-wood
biomass confusion ash in development of alkali-activated concrete : Construction and Building
Materials 121(2016)491-500

- 16) 小林一輔, 武若耕司 : 最新コンクリート工学第 6 版