

# 論文 活性フィラーにフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーの耐酸性と高温特性

一宮 一夫<sup>\*1</sup>・原田 耕司<sup>\*2</sup>・津郷 俊二<sup>\*3</sup>・池田 攻<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、フライアッシュベースのジオポリマー(GP)モルタルに対して、普通コンクリートのセメントに相当する活性フィラーの一部を高炉スラグ微粉末(BS)で置換した実験を行い、BS置換率とGPモルタルの強度物性の関係を示した上で、耐酸性実験(室内における硫酸浸漬実験, 酸性温泉地における温泉水浸漬実験)と電気マuffle炉を用いた高温環境における物性変化に関する基礎的実験を行った。その結果、BS置換は強度向上に対して有効である一方で、BS置換率が高くなると耐酸性や高温抵抗性が低下することを示した。

**キーワード:** ジオポリマー, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, 耐酸性, 高温特性

## 1. はじめに

カルシウムを主成分とするポルトランドセメントで製造されたコンクリートは、元来耐酸性や耐火性に対する抵抗性は低い。そのため、温泉地や下水道施設などの酸性環境、建築物やトンネルなどで耐火性が求められる構造物に適用する場合には、特別の配慮が必要である<sup>1), 2)</sup>。

それに対して、ジオポリマー(以下、GPという)は耐酸性や耐火性に優れた建設材料である。GPは、アルミナシリカ粉末(以下、活性フィラーという)とアルカリシリカ溶液(以下、GP溶液という)の反応で形成される非晶質の縮重合体(ポリマー)の総称で、特徴として、耐酸性や耐火性に優れること以外にも、調湿性に優れる、フライアッシュ等の産業廃棄物の大量処理ができる、アルカリ骨材反応が生じない、重金属を固定できる、などが挙げられる<sup>3), 4)</sup>。

上述のように、GPの硬化メカニズムは縮重合反応によるもので、普通ポルトランドセメント(以下、OPCという)の水和反応とは異なる。そのため、セメントに相当する活性フィラーにCaを含まなくても硬化が可能となり、結果的に耐酸性や耐火性に優れた固化体を得ることができるが、実用化のためには解決すべき課題が残されている。筆者らは既往において、フライアッシュベースのGPでは活性フィラーの一部を高炉スラグ微粉末(以下、BSという)で置換することで強度増進効果があることを報告した<sup>5)</sup>。しかし、耐酸性や耐火性に対してはCaを多く含むBSの置換率上昇は各々の性能低下につながる可能性があるが、GPのBS置換率と耐酸性ならびに耐火性の関係についての知見はほとんどない。

以上のような背景のもと、研究ではフライアッシュベ

表-1 使用材料

分類	項目	記号	材料
GP モルタル	活性 フィラー	FA1	フライアッシュ 1種 密度 2.36g/cm <sup>3</sup> 比表面積 5327cm <sup>2</sup> /g
		BS	高炉スラグ微粉末 密度 2.92 g/cm <sup>3</sup> 比表面積 4009cm <sup>2</sup> /g
	GP 溶液	GPS	水ガラスと苛性ソーダと水の混合物, 密度 1.27g/cm <sup>3</sup>
	細骨材	S	標準砂, 密度 2.64 g/cm <sup>3</sup>
OPC モルタル	セメント	OPC	普通ポルトランドセメント 密度 3.15 g/cm <sup>3</sup>
	水	W	水道水
	細骨材	S	標準砂, 密度 2.64 g/cm <sup>3</sup>

ースのGPモルタルに対して、活性フィラーの一部をBSで置換した供試体を用い、BS置換率とGPモルタルの基礎物性の関係を示した上で、室内における硫酸浸漬実験と酸性温泉地における温泉水浸漬実験の耐酸性実験、電気マuffle炉を用いた高温環境における物性変化に関する基礎的実験を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

表-1にGPモルタルとOPCモルタルの使用材料、表-2に蛍光X線定量分析法による化学成分分析結果を示す。フライアッシュ1種(以下、FA1という)はおおよそ85%がSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で構成されており、BSの約1.8倍である。逆にCaOはFA1の方が少なく、BSの41.44%に対

\*1 大分工業高等専門学校 都市・環境工学科 教授 博士(工学) (正会員)

\*2 西松建設(株) 技術研究所土木技術グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

\*3 日本興業(株) 開発部都市環境開発 主任

\*4 山口大学 名誉教授 理学博士

して FA1 は 2.53%である。GP 溶液には水ガラスと苛性ソーダと水の混合物を用い、細骨材には標準砂を絶乾状態で使用した。

## 2.2 配合

GP モルタルの配合を表-3 に、OPC モルタルの配合を表-4 に示す。配合の選定にあたり、GP モルタルと OPC モルタルの細骨材量を同じにすることで、ペースト分の物性の違いがより明瞭になる様に配慮した。また、BS の活性フィラーに対する内割り置換率（以下、BS 置換率という）は 0、10、20、30%の 4 水準（以下、BS0%、10%、20%、30%という）とし、OPC コンクリート二次製品の標準的な圧縮強度の 30N/mm<sup>2</sup> 程度になる BS10%を基本配合とした。

## 2.3 練混ぜ方法ならびに供試体の製作

ホバート型ミキサ（容量：5 リットル）を用い、細骨材、FA1、BS を入れて空練り 30 秒間、GP 溶液を入れて一次練混ぜ 1 分間、掻き落とし 15 秒間、二次練混ぜ 2 分間の順で練り混ぜた。

強度試験用供試体は、JIS R 5201 に準拠して製作した。

## 2.4 養生方法

フライアッシュベースの GP モルタルでは、強度発現を促進させるために加熱が必要であり、一般には蒸気養生が施される。本研究では、プログラム式恒温恒湿装置を用い、2 パターンの蒸気養生（蒸気 A、蒸気 B）を行った。各養生方法の詳細を図-1 に示す。

蒸気 A では、OPC コンクリート製品の標準的な蒸気養生方法を参考に、打込み直後から 90%RH の下で 3 時間かけて 60℃まで上昇させ、その後 3 時間その条件で養生し、再び 3 時間かけて温度 20℃まで下げ、その後は室温（20℃、60%RH）で所定の材齢まで貯蔵した。一方の蒸気 B は、打込み直後から 60℃、90%RH で定温養生した。養生時間は 4、12、24、48 時間とし、脱型を容易にするために養生途中の材齢 4 時間で脱型した。蒸気養生後は常温養生（20℃、60%RH）に移行させた。

なお、OPC モルタルでは、強度試験用供試体は所定の材齢まで標準養生を行った。

## 2.5 実験項目ならびに実験条件

### (1) BS 置換率と GP の強度特性に関する検討

供試体の強度は JIS R 5201 のセメントの強さ試験法に準拠して測定した。

### (2) 耐酸性に関する検討

室内における硫酸浸漬実験では、円柱供試体（直径 5cm、高さ 10cm）を濃度 5%の硫酸に浸漬し、1 週ごとに質量と直径を測定するとともに外観を撮影をした。硫酸の濃度は適宜 pH 試験紙でチェックしたが、GP の劣化は僅少であったことで pH の変動はほとんどなかった。

酸性温泉地における温泉水浸漬実験は、大分県別府市

表-2 活性フィラーの化学成分 (wt. %)

	FA1	BS
SiO <sub>2</sub>	52.29	31.11
TiO <sub>2</sub>	1.40	0.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.34	16.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.37	0.31
MnO	—	0.26
CaO	2.53	41.44
MgO	1.51	5.87
K <sub>2</sub> O	1.03	0.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.67	—
SO <sub>3</sub>	0.76	2.84

表-3 GP モルタルの配合 (kg/m<sup>3</sup>)

BS 置換率 (%)	GPS	FA1	BS	S
0	244.2	533.6	0.0	1535.4
10	244.2	480.3	66.0	1535.4
20	244.2	426.9	132.0	1535.4
30	244.2	373.6	198.0	1535.4

表-4 OPC モルタルの配合 (kg/m<sup>3</sup>)

W	OPC	S
255.9	511.8	1535.4

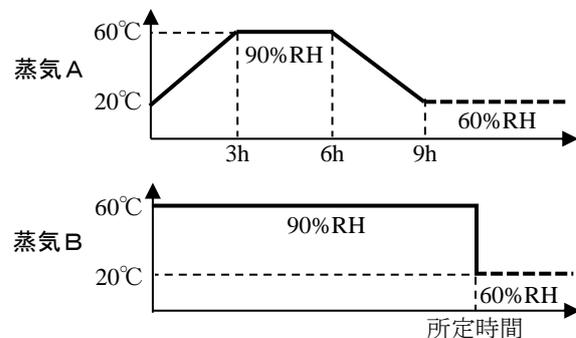


図-1 蒸気養生条件

の明礬温泉で行った。供試体は室内試験と同じ円柱供試体で、既設の温泉水タンクから内径 5mm のシリコンチューブで常に新しい温泉水（pH=3 程度）を供給するようにした後述の容器（図-9 (a)）に浸漬した。

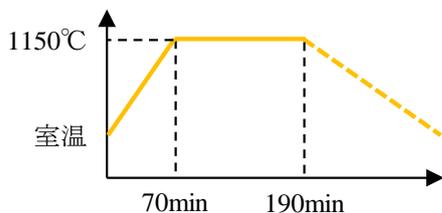
### (3) 高温特性に関する検討

まず、材齢 7 カ月の GP(BS10%)と OPC 供試体（4×4×16cm）の高温抵抗性を調べた。供試体は図-2 の (a)図のように長手方向をカッターで 4 等分にして (b)図のマッフル炉に入れ、(c)図の条件で熱を加えた。

さらに、GP(BS0%、10%、20%、30%)ならびに OPC



(a) 供試体切断状況 (b) 加熱装置 (材齢 7 カ月)



(c) 加熱条件

図-2 加熱実験方法

の短期材齢 (1, 4, 13 週) における高温抵抗性を調べた。なお、加熱方法は前述と同じである。

### 3. 実験結果

#### 3.1 BS 置換率と GP の強度特性に関する検討

材齢 7 日における BS 置換率と強度の関係を図-3 に示す。この結果から、BS 置換率に比例して圧縮強度が大きくなるのが分かる。また、GP(BS10%)の圧縮強度は  $40\text{N/mm}^2$  以上であり、コンクリートにおいても構造部材に必要な最低強度を確保できるものと考えられる。一方、BS 置換率の増加に伴う曲げ強度の上昇はほとんどない。

図-4 は GP(BS10%)における材齢と強度の関係であるが、材齢 7 日と材齢 28 日の圧縮強度はほぼ同水準であることから、図-3 の関係は材齢 7 日以降の材齢においても適用できるものと推察される。

図-5 は給熱量と強度の関係を調べるために行った GP(BS10%)の実験結果である。なお、養生方法は蒸気 B とした。この結果から  $60^\circ\text{C}$  で 24 時間の給熱でほぼ最終強度に達することが分かる。また、積算温度は  $1440^\circ\text{Chr}$  となり、蒸気 A では材齢 3 日における給熱量とほぼ同じであることから、他の BS 置換率においても同様の傾向があるものと予想される。

#### 3.2 耐酸性に関する検討

図-6, 図-7, 図-8 に室内における硫酸浸漬の結果を示す。質量減少率の比較では浸漬材齢 8 週において OPC がおよそ 60% であるのに対し、GP はほぼ 0% である。断面欠損率も同様の傾向で浸漬材齢 8 週において OPC が 30% 弱であるのに対し GP はほぼ 0% である。このように BS 置換率を 30% まで増加させても、OPC に比べると GP は極めて優れた耐酸性を有することが分かる。

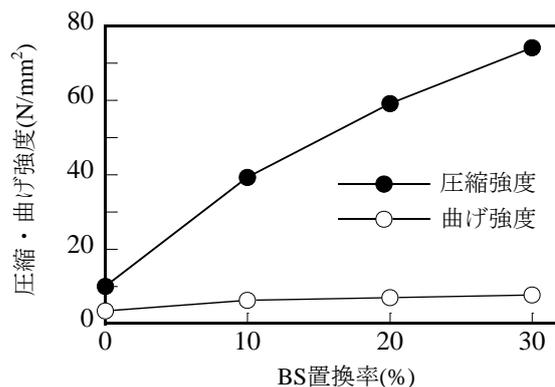


図-3 BS 置換率と強度の関係 (蒸気 A)

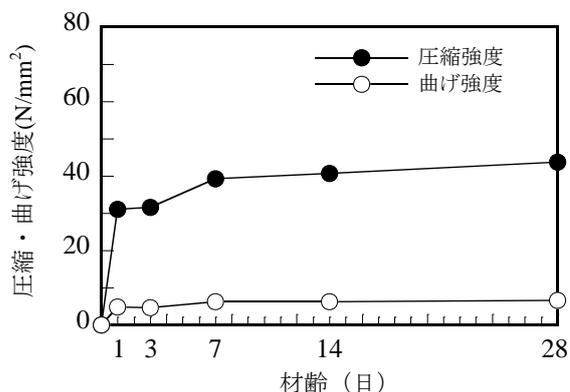


図-4 材齢と強度の関係 (蒸気 A)

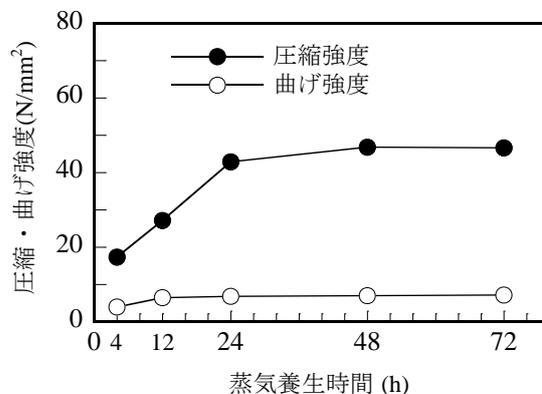


図-5 給熱量と強度の関係 (蒸気 B)

他方、細部における比較では BS 置換率が増すことで図-8 下図のような供試体端面の膨張現象が観察される。このような膨張現象は BS 置換率が大きいほど顕著であり、最も早く観察されたのは GP(BS30%)の浸漬材齢 6 週である。現時点では供試体膨張の原因を検討するための反応生成物の特定等に関する分析は実施していないが、同現象が OPC を硫酸に浸漬した初期に観察される状態に酷似していることや GP(BS0%)では同様な現象は全く生じていないことから、Ca の関与が大きいと推察される。図-9 に酸性温泉水への浸漬実験の結果を示す。同図

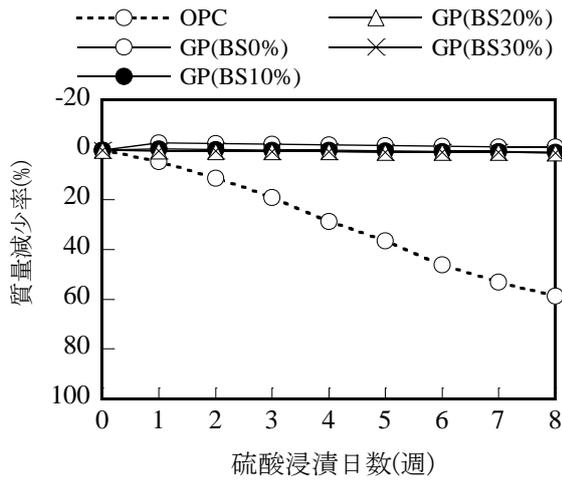


図-6 硫酸浸漬の結果（質量減少率）

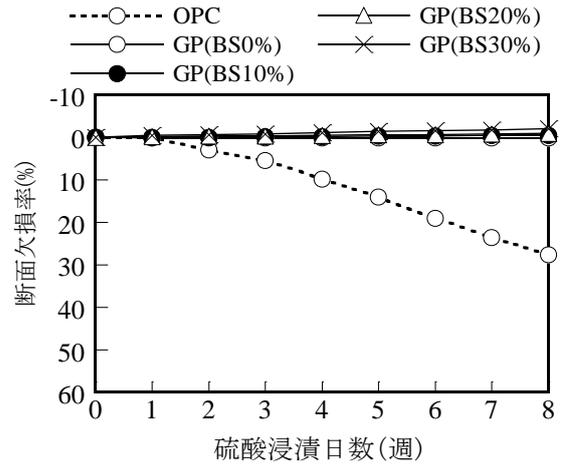


図-7 硫酸浸漬の結果（断面欠損率）

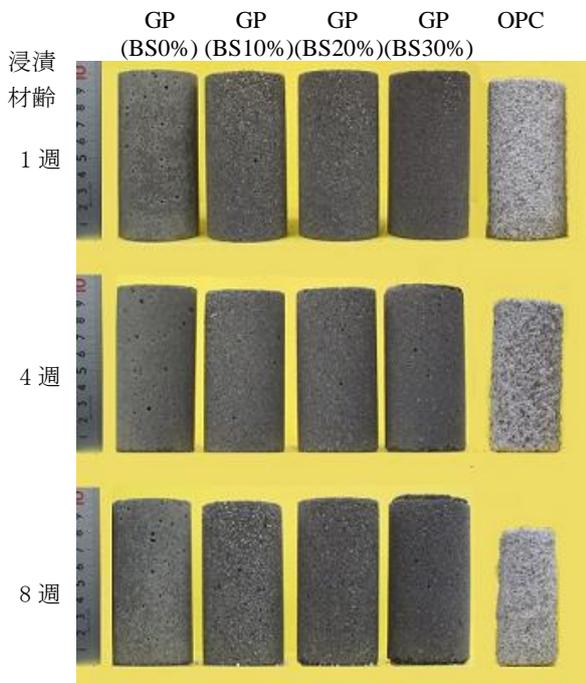


図-8 硫酸浸漬の結果（外観）



(a) 供試体浸漬状況



(b) 浸漬材齢 3 週の外観  
(左：GP(BS10%), 右：OPC)



(c) 浸漬材齢 20 週の外観と切断面  
(左：GP(BS10%), 右：OPC)



(d) 供試体内部の pH の比較  
(左：GP(BS10%), 右：OPC)

図-9 温泉水浸漬試験結果

の(a)は浸漬状況、(b)は浸漬材齢 3 週での GP(BS10%)と OPC モルタル供試体の外観、(c)は浸漬材齢 20 週の外観とフェノールフタレイン溶液噴霧後の切断面の呈色状況の比較、そして(d)は供試体内部の pH 試験紙による評価状況である。まず、外観は OPC では既に浸漬開始から 3 週で表面が茶褐色に変化しているが、断面欠損等の顕著な劣化現象は OPC、GP(BS10%)ともに確認されていない。しかし、浸漬材齢 20 週では(c)図のように OPC は供

試体表層部の溶出が観察された。断面欠損率で評価すると、温泉水浸漬の 20 週と硫酸浸漬の 1 週はほぼ同程度である。また、GP(BS10%)の劣化は全く観察されなかったことから、室内での硫酸浸漬実験で膨張した GP(BS30%)の配合でも温泉水浸漬での劣化は僅少と推察され、酸性温泉地における耐酸性と高強度が求められる場合は活性フィラーの一部を BS で置換率した GP を用いることは実用的と考えられる。

表-5 加熱前後の供試体質量ならびに圧縮強度の比較

供試体種別	供試体質量(g)		圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
OPC	129.6	118.3	46.8	5.3
GP(BS10%)	123.6	115.6	31.7	36.8



(a) 加熱前 (b) 加熱後



(c) 圧縮強度測定後

図-10 加熱前後の供試体の状況 (材齢 7 ヶ月)  
(上図はいずれも、左:OPC,右:GP(BS10%))

また、供試体内部のアルカリ度は鉄筋等の鋼材の腐食に大きな影響を及ぼすことから、供試体の長手方向をコンクリートカッターで3等分にし、中央の切断供試体の切断面フェノールフタレイン溶液を噴霧したところ、OPC はアルカリ状態を示す鮮やかな赤色に変化した。GP(BS10%)の呈色反応は観察されなかった。そこで、GPのアルカリ度を便宜的に評価する方法として、(d)図のように供試体切断面に適量の水をかけ、断面表層の水分のpHをpH試験紙を用いて評価した。その結果、GP(BS10%)、OPCともに指示値がpH=10~11となったことから、OPC同様にGPの内部も強アルカリ環境であると判断できる。なお、一般に硬化コンクリート中のpHは12~13であるのに対し、pH試験紙はそれよりも低いpH=10~11を示したが、pH試験紙の本来の使用方法とは異なるために正確な評価ができないためと考えられる。また、GPでフェノールフタレイン溶液によるアルカリ度の評価方法が適用できない理由として、GPのpHが13.4以上でフェノールフタレインの評価限界を超えていることや、GPの組織構造がポーラスなためフェノールフタレインの呈色反応に必要な水分が噴霧直後にGP内部に瞬時に吸収されることなどが可能性としてあげられる。

### 3.3 高温特性に関する検討

表-5に加熱前後の供試体質量ならびに圧縮強度の比較、図-10に材齢7か月のGP(BS10%)とOPC供試体の(a)加熱前の外観、(b)加熱後の外観、(c)圧縮強度測定後の破壊状況を示す。



図-11 加熱後の供試体の外観



図-12 加熱に伴う供試体の膨張  
(GP(BS30%), 材齢 7 日)

まず、圧縮強度はOPCが46.8N/mm<sup>2</sup>から5.3N/mm<sup>2</sup>に著しく低下したのに対し、GP(BS10%)は31.7N/mm<sup>2</sup>から36.8N/mm<sup>2</sup>に上昇した。OPCの高温下における強度低下の原因は既に解明されており、600~700℃におけるC-S-H相の分解が強度低下の主因となるが、GPではC-S-H相が存在しないまたは少ないために強度低下を生じないと考えられる。外観の比較では、加熱によりOPC、GP(BS10%)ともに茶褐色に変化した。(c)図の破壊状態を比較するとGP(BS10%)が脆性的であるのに対し、OPCは細骨材相互を接着していたセメント水和物が劣化したことにより、細骨材ならびにその表面に付着したセメント固化体からなる粒状体の集合となった。

図-11はBS置換率を変化させた配合で材齢13週までの供試体の加熱後の外観である。GPは加熱に伴い膨張を生じ、膨張量はBS置換率が高いほど大きい。また、加熱後の色の違いも特徴的で、GP(BS0%)が濃い茶褐色であるのに対し、BS置換率が高くなるにつれ薄くなっており、加熱生成物がBS置換率により異なることが分かる。特に、GP(BS30%)の膨張は著しく、高温の影響で溶融して耐熱皿に付着した。図-12はGP(BS30%)の材齢7日の内部状態を示したもので、内部はフライアッシュベース

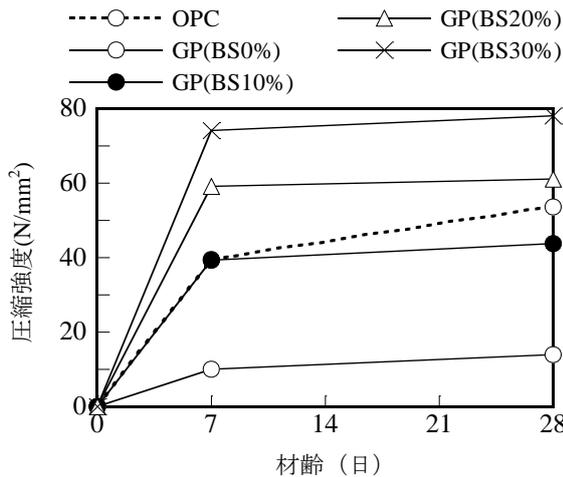


図-13 加熱前の BS 置換率ごとの材齢と圧縮強度の関係

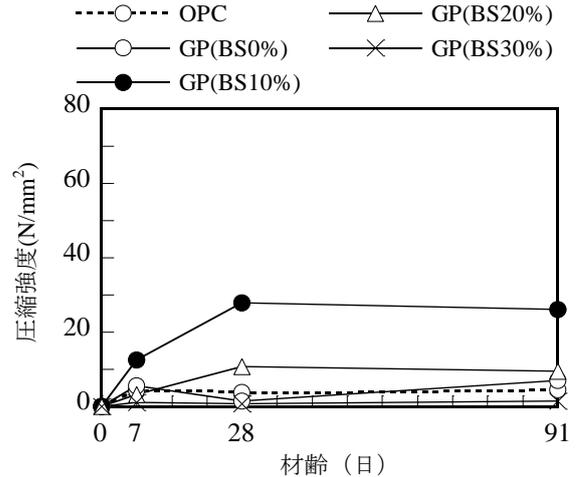


図-14 加熱後の BS 置換率ごとの材齢と圧縮強度の関係

の GP 特有の濃い灰色を呈しているが、熔融状態で内部空隙中の空気の膨張によるものと思われる大きな空隙が多数観察される。一方、表層部は薄い茶色に変色した。

図-13 と図-14 は加熱前後の材齢と圧縮強度の関係である。なお、図-11 のように加熱後の供試体は熱による膨張やひび割れが生じているため、正確な強度は測定できないが、BS 置換率と圧縮強度の大まかな傾向を把握するために JIS に準拠して強度を測定した。その結果、材齢 13 週における圧縮強度は、GP(BS10%)が 30N/mm<sup>2</sup> で最も大きく、次に GP(BS20%)が 10N/mm<sup>2</sup> で、その他の 3 配合は 10N/mm<sup>2</sup> 以下であった。図-13 の加熱前の圧縮強度と比べるといずれも強度は低下するが、中でも GP(BS10%)は 25%程度の強度低下に止まっており、最も高い高温抵抗性を示した。表-5 の材齢 7 ヶ月の結果から推測すると、養生期間をさらに長くすることで高温抵抗性が向上すると考えられるが、実用上は短期養生でも所要の耐火性を得ることができる配合や養生方法の提案が望まれる。

#### 4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) フライアッシュベースの GP では活性フィラーの一部を BS で置換することで圧縮強度を高めることができ、BS 置換率が高いほど効果は大きい。
- (2) 硫酸浸漬試験において、GP は BS 置換により供試体

端部に膨張ひび割れを生じた。この現象は BS 置換率が大きいほど顕著であるが、OPC に比べると性状変化はわずかである。また、酸性温泉水への浸漬実験の結果からも、本劣化現象は一般的な酸性温泉地ではほとんど問題とならないと推察される。

- (3) 材齢 7 ヶ月の GP の優れた高温抵抗性を確認した。他方、材齢 13 週の GP は高温に伴い膨張したことから、短期材齢でも高温抵抗性を得ることができる配合や養生方法の提案が望まれる。

#### 参考文献

- 1) 桑島和哉：「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル」の改訂，コンクリート工学，Vol.50，No.11,pp.993-997,2012
- 2) 日本コンクリート工学会：「コンクリートの高温特性とコンクリート構造物の耐火性能研究委員会」報告書，2012
- 3) 池田攻：二酸化炭素問題とジオポリマー技術，耐火物，Vol.17，No.5，pp.87-95，1979.5
- 4) Joseph, D. : GEOPOLYMERS , JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, Vol.37, pp.1633-1656, 1991
- 5) 一宮一夫，津郷俊二，原田耕司，池田 攻：ジオポリマーモルタルの配合ならびに製造法に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.575-580，2011