

論文 ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する基礎的研究

原田 耕司*1・合田 寛基*2・一宮 一夫*3・日比野 誠*4

要旨: 本研究では、ジオポリマーの材料である高炉スラグ微粉末および高炉スラグ細骨材が、ジオポリマーに与える影響について検討を行った。その結果、高炉スラグ微粉末のブレン値は、ジオポリマーの初期のフロー値、フロー値の保持時間および圧縮強度に影響を与えることが分かった。また、高炉スラグ微粉末を混和すると 100nm 以下の細孔が少なくなり、ジオポリマーの組織が緻密化された。一方、高炉スラグ細骨材は、ジオポリマーのフローの保持時間および圧縮強度には影響を及ぼすが、初期のフロー値と曲げ強度には影響を及ぼさないことが分かった。

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, 高炉スラグ細骨材

1. はじめに

ジオポリマーは、1988年にフランスの Davidovits により提唱された、アルカリシリカ溶液とアルミナシリカ粉末（以下、活性フィラーと呼ぶ）との反応によって形成される非晶質の縮重合体（ポリマー）の総称である。Davidovits がジオポリマーを提唱してから約 30 年近く経過しているが、近年、その環境性能と耐久性能から、建設用の新材料として注目され始めている¹⁾。

環境性能では、ジオポリマーの材料製造時に発生する CO₂ の排出量が、セメントのそれに比べ少ないため、ジオポリマーで構造物を建設した場合、セメントで建設するより 70%程度 CO₂ 排出量を削減できることや²⁾、活性フィラーとしてフライアッシュや高炉スラグ微粉末などを使用することが多く、産業副産物の有効利用が図れることが注目されている。

耐久性能で注目される理由としては、ジオポリマーの構成元素が Ca の代わりに Na や K を多く含むため、セメントモルタルに比べ酸に対する抵抗性が高いことや、アルカリ骨材反応が発生しにくいこと等が挙げられる³⁾。

このようにセメントコンクリートと異なる多くの特長を持つジオポリマーは、活性フィラーとして産業副産物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末を用いることが多い。フライアッシュに関しては、フライアッシュの品質がジオポリマーの性状に与える影響について検討された報告はあるが⁴⁾、高炉スラグ微粉末に関しては、その性状がジオポリマーに与える影響に関して詳細に検討された報告はない。

また、ジオポリマーの細骨材として高炉スラグ細骨材を用いることが出来れば、産業副産物の有効利用にさらに貢献できるものと考えられる。

そこで、本研究では、高炉スラグがジオポリマーの性状に与える影響に関して検討を行ったものである。検討内容は、高炉スラグ微粉末のブレン値、全粉体に対する置換率ならびに高炉スラグ細骨材の使用がフレッシュ性状および強度特性に与える影響等である。

2. ジオポリマーの固化機構

水ガラス中の珪酸は、モノマー（単量体）に近い状態で存在する。金属イオンが水ガラス中に存在する場合、図-1 に示すように、その金属イオン (M^{m+}) を取り込んでポリマー化すると考えられている。

セメントは、水和作用により加えた水が結晶水として吸収されるため、粉状のセメントが凝集して固まる。その際、強度への寄与が少ないと思われるポルトランドイトやエトリンガイトのような比較的大型の水和結晶の存在を無視すると、エーライトやビーライトの粒子表面に生成する多数の突起をもつイガクリ状の C-S-H が絡み合い集合体となる。

一方、ジオポリマーは活性フィラーから溶出した金属イオンが水ガラスと接すると、珪酸錯体を架橋しポリマー化し、活性フィラーの粒子を無機質の不定形ゲルで固めた構造になるものと考えられている。

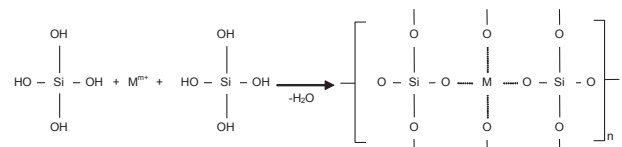


図-1 ジオポリマーの固化概念図

*1 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)

*2 九州工業大学大学院 工学研究院 建設社会工学研究系 助教 博士(工学) (正会員)

*3 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)

*4 九州工業大学大学院 工学研究院 建設社会工学研究系 准教授 博士(工学) (正会員)

3. 実験概要

3.1 使用材料

実験に用いた使用材料を表-1 に示す。ジオポリマー溶液は、水ガラスに苛性ソーダを混ぜ密度 1.27g/cm³ に調整したものを使用した。フライアッシュは日本全国で入手が容易なフライアッシュ II 種品を採用した。

今回の実験では、高炉スラグ微粉末のブレン値の違いがジオポリマーの性状に与える影響を検討するために、そのブレン値として 2,000 クラス (2,010cm²/g)、4,000 クラス (4,230 cm²/g) および 6,000 クラス (6,210 cm²/g) の 3 種類の高炉スラグ微粉末を用いた。

実験に用いた全ての高炉スラグ微粉末および高炉スラグ細骨材は、同じ工場から排出されたものであり、その化学成分は同じである。参考までに、ブレン値が 4,230cm²/g の高炉スラグ微粉末およびフライアッシュ II 種品の化学成分を表-2 に示す。

3.2 配合

高炉スラグ微粉末の置換率 (単位量) が、ジオポリマーの性状に与える影響を検討するため、実験では表-3 に示すように紛体である活性フィラーの全容積 (P=FA+BS) に対する、高炉スラグ微粉末の容積を変化させて検討を行った。

具体的には、高炉スラグ微粉末置換率 (以下、置換率と呼ぶ) を 0%, 10%, 20%, 30% および 50% に変化させた。セメントコンクリートでは単位水量に相当するジオポリマー溶液は、最もフロー値が小さくなる置換率 50% で、施工可能な単位量を求め、他の配合も同じ単位量とした。

また、高炉スラグ細骨材の影響を見るために、表-4 の配合についても検討を行った。なお、高炉スラグ細骨材を用いた場合も、ジオポリマー溶液の量は表-3 と同じ値とした。

3.3 練混ぜ方法

練混ぜは、容量 2.0L のホバート型ミキサを用いた。標準砂 (高炉スラグ細骨材) + フライアッシュ + 高炉スラグ微粉末で空練りを 30 秒行い、ジオポリマー溶液を投入後 1 分間練混ぜ、一度ミキサを止め 15 秒で掻き落としを行い、続いて 2 分間低速で練混ぜて排出した。

練上り直後のジオポリマーは、写真-1 に示すように、材料である水ガラスの影響で、セメントモルタルに比べ粘性が高い特徴を持っている。

なお、ジオポリマーはセメントモルタルと同様に練上り温度により、フレッシュ性状が異なる傾向がみられるため、使用材料は 20℃ の恒温環境下で保管し、練混ぜならび打設も 20℃ 60% ± 10% の恒温恒湿室内で行い、練上り温度が常に一定となるようにした。

表-1 使用材料

記号	材料	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
GPW	ジオポリマー溶液	1.27	—
FA	フライアッシュ II 種品	2.32	3,580
BS	高炉スラグ微粉末	2.91	2,010
			4,230
			6,210
BSS	高炉スラグ細骨材	2.78	—
STS	標準砂	2.64	—

表-2 化学成分

種類	化学成分 (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
フライアッシュ II 種品	45.7	20.2	3.8	3.6
高炉スラグ微粉末 (ブレン値 : 4,230)	33.2	13.6	0.9	44.9

表-3 配合表 (標準砂)

BS/P (%)	単位量 (kg/m ³)			
	GPW	FA	BS	STS
0	318.8	598.6	0	1296.2
10	318.8	538.7	75.3	1296.2
20	318.8	478.8	150.7	1296.2
30	318.8	419.0	226.0	1296.2
50	318.8	299.3	376.7	1296.2

表-4 配合表 (高炉スラグ細骨材)

BS/P (%)	単位量 (kg/m ³)			
	GPW	FA	BS	BSS
0	318.8	598.6	0	1365.0
10	318.8	538.7	75.3	1365.0
20	318.8	478.8	150.7	1365.0
30	318.8	419.0	226.0	1365.0
50	318.8	299.3	376.7	1365.0



写真-1 練上り直後のジオポリマー

3.4 養生方法

ジオポリマーの強度発現を促進させるためには加熱が必要であり、一般に蒸気養生が施される。今回の試験では、図-2に示す温度履歴で蒸気養生を行った。

具体的には、練混ぜ後、3時間かけて温度を60℃まで上昇させ、その状態を6時間保持し、再び3時間かけて20℃まで温度を下げ、脱型後、試験材齢まで20℃RH60%で気中養生を行った。最高温度の60℃および保持時間等は、一般の製品工場で使用されている温度履歴を参考に決定した。なお、打設から脱型するまでは、湿度制御をせずに封緘養生とした。

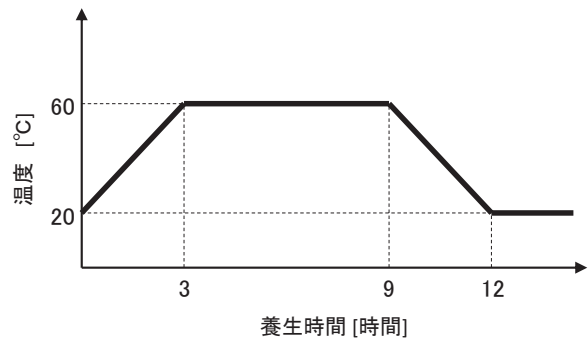


図-2 打設から脱型までの養生方法

3.5 試験項目

試験項目を表-5に示す。フローの経時変化は、高炉スラグ微粉末のブレン値、置換率および高炉スラグ細骨材が、ジオポリマーのフレッシュ性状に与える影響を検討するために行った。ジオポリマーは、写真-1に示すようにセメントモルタルに比べ粘性が高く、高流動コンクリートのような挙動を示すため、フロー値はフローコーンを上げフロー値が安定する30秒後の値(0打フロー)を測定した。また、1秒間に1回の割合で計15回フローテーブルを打撃させた後もフロー値を測定した。なお、粘性の高いジオポリマーは鋼製のフローコーンに対する粘着性が極めて高く適正なフロー値測定が困難であることから、プラスチック製のフローコーンを採用した。

表-5 試験項目

No.	試験項目	試験方法
1	フロー試験 (経時変化)	JIS R 5201 に準拠
2	強さ試験	〃
3	細孔量試験	水銀圧入法

強さ試験および細孔量試験は、材齢1日で試験を実施した。これは、これまでの研究でジオポリマーの強度が加温養生後はそれ程伸びないため、材齢1日で試験に供した。細孔量試験用の試験片は、図-3の手順で作製した。まず、4×4×16cmの供試体をコンクリートカッターで片側端部より6mmずつ2回スライスした切断片のうち、端部を含まない切断片を測定対象とした。続いてその測定対象をコンクリートカッターとニップを用いて約5mm角の写真-2に示すような小片を20片以上作製した。最後に小片をアセトンに浸漬し、真空爆気して脱水後に、数片を水銀圧入試験に供した。

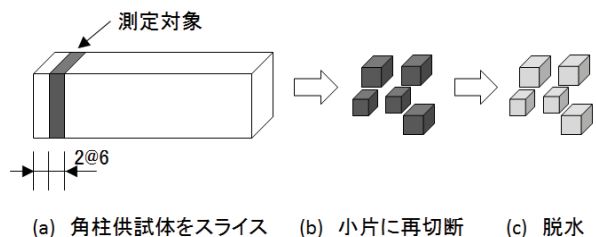


図-3 細孔量試験片の作製手順



写真-2 細孔量試験片

4. 実験結果ならびに考察

4.1 フロー試験

図-4には置換率20%における、高炉スラグ微粉末のブレン毎のフロー値の経時変化を示す(標準砂の場合)。

練上り直後のフロー値は、ブレン値2,010 cm²/g、ブレン値4,230 cm²/g、ブレン値6,210 cm²/gの順に小さくなっており、高炉スラグ微粉末のブレン値が、練上り直後のフロー値に影響を与えることが分かる。

フロー値の経時変化に関しては、ブレン値2,010 cm²/gの高炉スラグ微細粉末は、練混ぜ約30分後に10%程度フロー値が小さくなっているが、その後80分ま

でそのフロー値を保持し、80分以降で再び徐々にフロー値が小さくなる傾向がみられる。これに対して、ブレン値4,230 cm²/gおよび6,210 cm²/gの高炉スラグ微粉末のフロー値は、20~30分までは若干フロー値が小さくなっているものの急激な低下は見られないが、約30分を経過したあたりから、いずれも急激にフロー値が低下することが分かる。

図-5には、標準砂における高炉スラグ微粉末置換率毎のフロー値の経時変化を示す。なお、同図は、ブレン値4,230 cm²/gの高炉スラグ微粉末を用いた試験結果である。

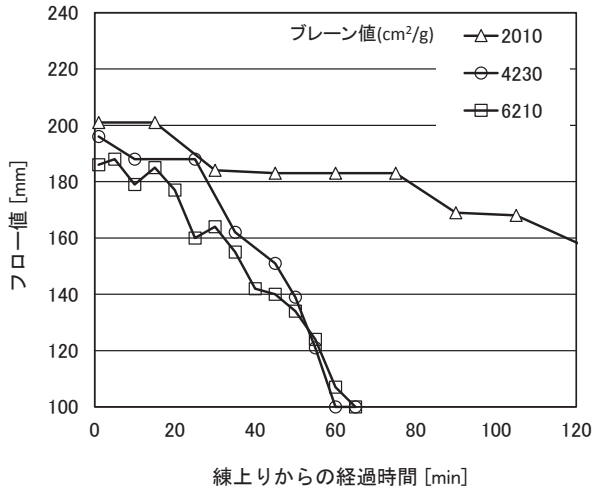


図-4 プレーン値毎のフロー値の経時変化

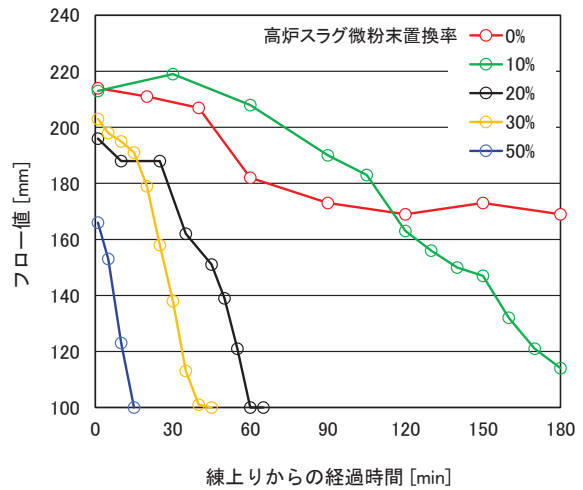


図-5 標準砂における高炉スラグ微粉末置換率毎のフロー値の経時変化

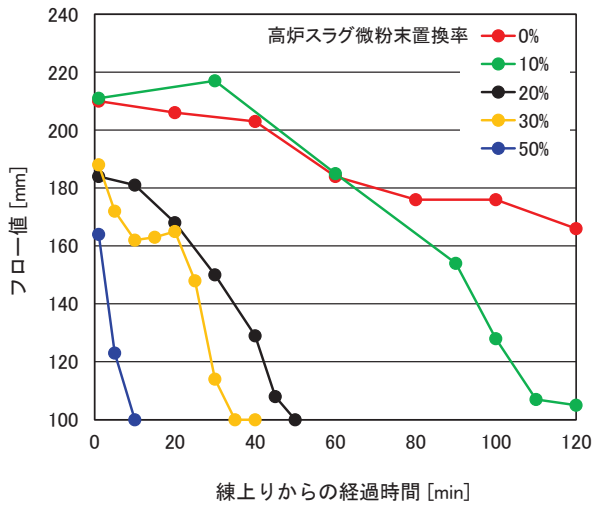


図-6 高炉スラグ細骨材における高炉スラグ微粉末置換率毎のフロー値の経時変化

練上り直後では、置換率が大きくなるにしたがい、フロー値は小さくなっている。特に、置換率 50%では、置換率 0%に比べ 20%程度フロー値が低下しており、高炉スラグ微粉末の混和は、練上り直後のフロー値に大きく影響を与えることが分かる。

フロー値の経時変化では、興味深い結果が見られる。置換率 0%と 10%を比べた場合、練上りから 120 分程度までは、置換率 10%の方が置換率 0%よりフロー値が大きい、120 分を過ぎると逆に置換率 0%の方が、置換率 10%より大きな値を示している。この逆転以降のそれぞれのフロー値の経時変化をみると、置換率 0%ではフロー値の減少が少ないのに対して、置換率 10%では、急激なフロー値の減少傾向が確認できる。一方、置換率 20%、30%および 50%では、練上り直後から急激にフロー値が減少している。

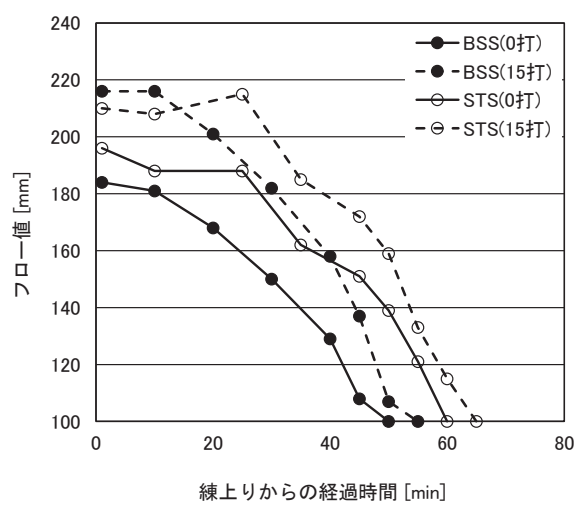


図-7 フローテーブルの打撃がフロー値に及ぼす影響

以上の結果より、高炉スラグ微粉末が混和されたジオポリマーは、その混和率により始まる時間は異なるが、急激にフロー値が小さくなる傾向があると言える。

図-6 には、高炉スラグ細骨材における高炉スラグ微粉末置換率毎のフロー値の経時変化を示す。まず、練上り直後のフロー値に関しては、高炉スラグ細骨材を用いても、置換率 20%と 30%で若干フロー値が小さくなっているが、図-5 の標準砂を使用した場合とほぼ同じ値となっている。しかし、その後のフロー値の減少は、標準砂の場合に比べ大きくなる傾向が見られる。これは、高炉スラグ細骨材の成分が高炉スラグ微粉末と同じため、細かさは異なるが、化学成分上は高炉スラグ微粉末が多く混和されたことと同じになったため、フロー値の減少が大きくなったものと考えられる。また、高炉スラグ細骨材の場合も、標準砂と同様に、置換率 0%と 10%の逆

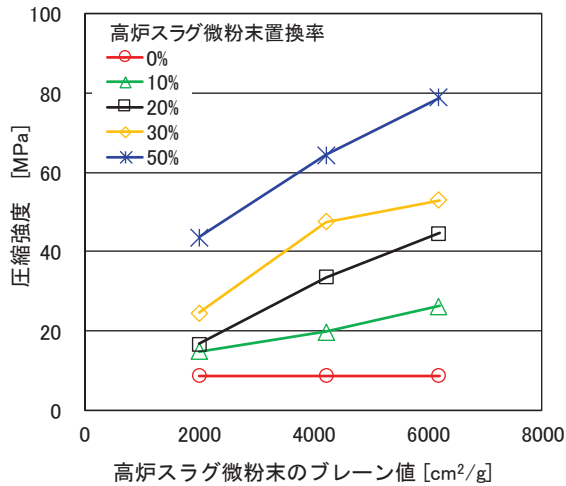


図-8 標準砂における圧縮強度と高炉スラグ微粉末のブレン値の関係

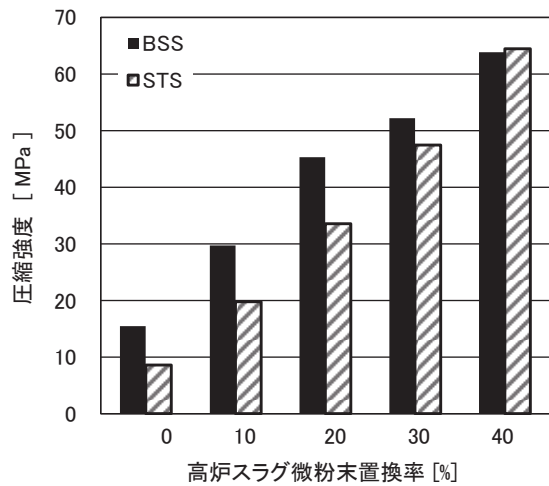


図-9 細骨材毎の圧縮強度と高炉スラグ微粉末置換率の関係

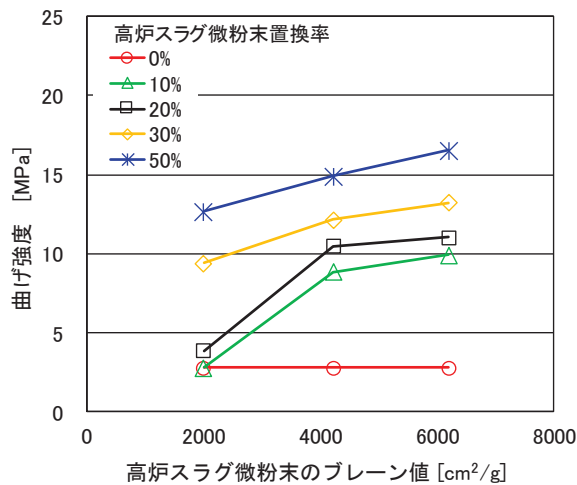


図-10 標準砂における曲げ強度と高炉スラグ微粉末のブレン値の関係

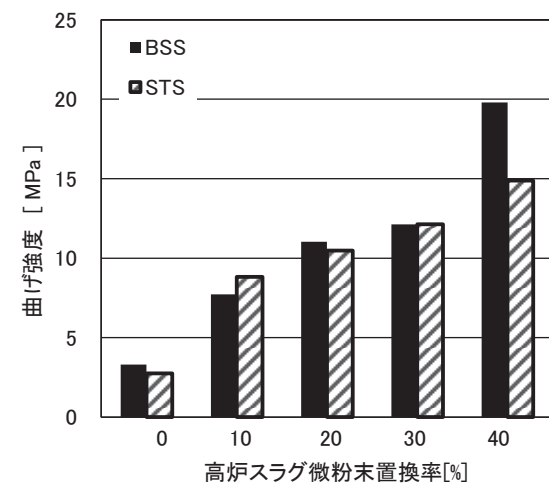


図-11 細骨材毎の曲げ強度と高炉スラグ微粉末置換率の関係

転現象が確認できる。

図-7には、細骨材の種類毎にフローテーブルの打撃がフロー値に及ぼす影響を示している。練上り直後では、高炉スラグ細骨材の方が標準砂より、打撃によるフロー値の増加が大きくなっているが、時間の経過とともにその差は小さくなっている。

4.2 強さ試験

図-8には、標準砂における圧縮強度と高炉スラグ微粉末のブレン値の関係を示している。これまでの研究報告と同様に、いずれのブレン値においても、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなると圧縮強度が大きくなることが分かる。さらに、今回の試験の結果、高炉スラグ微粉末の置換率と同様に、そのブレン値も圧縮強度に影響を与え、高炉スラグ微粉末のブレン値が大きくなると、圧縮強度が増加することも分かる。高炉スラグ

微粉末の置換率により若干異なるが、ブレン値 2,010cm²/g の圧縮強度に比べブレン値 6,210 cm²/g では、2 倍程度圧縮強度が増加している。これは、高炉スラグ微粉末のブレン値が大きくなると、GP 溶液中に縮重合反応に必要な成分の溶出が大きくなったためと考えられる。

図-9には、細骨材毎の高炉スラグ微粉末置換率と圧縮強度の関係を示している。高炉スラグ細骨材を使用することにより、置換率 50%を除いて、圧縮強度は標準砂より大きくなる傾向を確認できる。標準砂の圧縮強度に対する高炉スラグ細骨材の圧縮強度の比は、置換率 0%で約 1.8 倍、置換率 10%では約 1.5 倍、置換率 20%では約 1.4 倍、置換率 30%では約 1.1 倍と、置換率が大きくなるに従い小さくなっており、高炉スラグ細骨材の圧縮強度への影響は、置換率が小さい方が大きく、置換率 50%

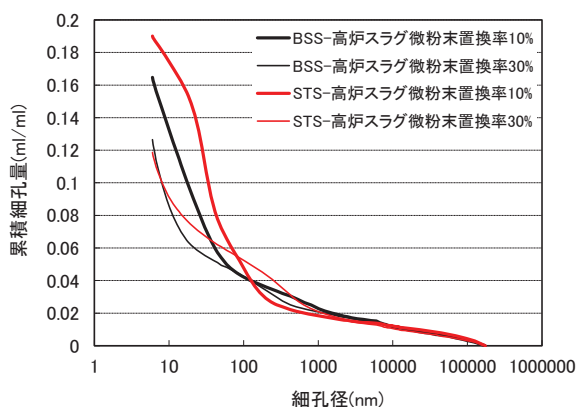


図-12 累積細孔量と細孔径の関係

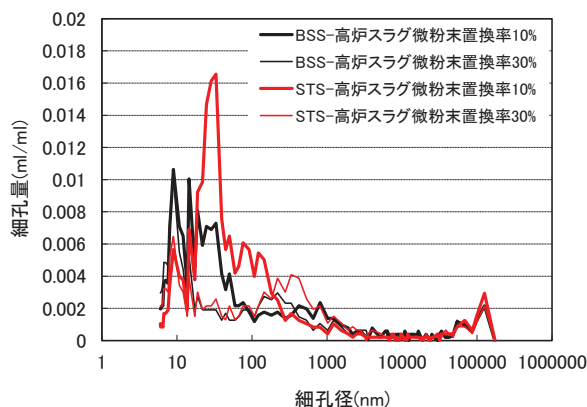


図-13 細孔量と細孔径の関係

では高炉スラグ細骨材による影響がないことが分かる。

図-10には、標準砂における曲げ強度と高炉スラグ微粉末のブレン値の関係を示している。先ほどの圧縮強度と同様、高炉スラグ微粉末のブレン値が大きくなるに従い、曲げ強度も大きくなる傾向が分かる。図-11は、細骨材毎の曲げ強度と高炉スラグ微粉末の置換率の関係を示したものである。圧縮強度の結果と異なり、高炉スラグ細骨材は曲げ強度に影響を与えないことがわかる。この原因については、さらなる検討が必要ではあるが、実際に高炉スラグ細骨材を使用する場合は、設計において曲げ強度に対する留意が必要であるものと考えられる。

4.3 細孔量試験

図-12には累計細孔量と細孔径の関係を、図-13には細孔量と細孔径の関係を示す。図-12より、細骨材の種類に関係なく、置換率が大きくなると累計細孔量が小さくなっており、細孔量が小さくなっている細孔径は、図-13より、100nm程度より小さい細孔であることが分かる。すなわち、今回の実験条件では、置換率が大きくなるとジオポリマーの組織が緻密化される傾向が伺える。

またこの結果から、先ほどの圧縮強度試験で、置換率が大きくなると圧縮強度が増加した原因の一つは、置換率が大きくなると、ジオポリマーの累積細孔量が小さくなることで影響している可能性が考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた知見を、以下に列挙する。

- (1)高炉スラグ微粉末のブレン値は、初期のフロー値に影響を及ぼすとともに、フロー値の保持時間にも影響を及ぼすことが分かった。
- (2)高炉スラグ微粉末を混和すると、急激にフロー値が小さくなる傾向が見られた。
- (3)高炉スラグ微粉末のブレン値は、圧縮強度に影響を及ぼし、ブレン値が大きい程、圧縮強度が大きくなること明らかになった。また、圧縮強度への影響は

高炉スラグ微粉末の置換率が小さい方が大きい傾向にあった。

- (4)今回の実験条件では、高炉スラグ微粉末を混和すると、100nm以下の細孔が少なくなりジオポリマーの組織が緻密化された。
- (5)高炉スラグ細骨材は、初期のフロー値にほとんど影響しないが、フロー値の保持時間に影響を及ぼすことが分かった。
- (6)高炉スラグ細骨材を用いると、圧縮強度は増加するが、曲げ強度には影響を及ぼさないことが分かった。

ジオポリマーは、耐酸性に優れた材料である。今後は、耐酸性に関する試験も実施して、今回得られた知見と合わせて、強度・耐久性等に優れたジオポリマー製品の開発を進めたいと考えている。

謝辞：本論文執筆にあたり、九州工業大学大学院博士前期課程の末裕亮平氏、ならびに日本興業(株)の皆様にご多大なるご協力を賜った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 上原元樹：ジオポリマー法による環境負荷低減コンクリートの開発、鉄道総研報告, Vol.22, No.4, pp.41-46, 2008.4
- 2) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻：ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1894-1899, 2012
- 3) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻：ジオポリマーモルタルの耐久性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.1937-1942, 2011
- 4) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻：フライアッシュ 4 種を用いたジオポリマーモルタルの基礎物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1900-1905, 2012