# 論文 インド産及び日本産 FA を用いたジオポリマー硬化体の養生 条件及びスラグ置換率が圧縮強度に及ぼす影響

五十嵐 祐太<sup>\*1</sup> · Sanjay PAREEK<sup>\*2</sup>

要旨:本研究では、CO<sub>2</sub>排出量削減を目的としたジオポリマー硬化体作製における養生条件の違い、産業副産物であるフライアッシュ及びスラグの多量使用による有効利用、フライアッシュの産地の違い及びスラグ置換率が圧縮強度に及ぼす影響について検討を行った。本研究による調合及び作製方法でインド産及び日本産フライアッシュを用いて作製した試験体において40MPa~60MPa以上の圧縮強度が得られた。また、養生温度及び養生時間が圧縮強度に大きく影響することを確認した。さらに、天然骨材の代替材としてスラグを使用した際、材齢28dにおいて圧縮強度の増加を示した。

キーワード:ジオポリマー,フライアッシュ,電気炉酸化スラグ細骨材,蒸気養生,圧縮強度

### 1. はじめに

近年,地球温暖化による CO<sub>2</sub>の排出量削減が問題視され,2011年11月にオランダ環境評価庁(NEAA)はインド 及び日本を含む先進国の CO<sub>2</sub>総排出量は,世界総排出量 の約70%を占めていると発表した<sup>1)</sup>。その一つの要因と して各国におけるセメント産業によるものがある。セメ ントは製造時に原料を約1450℃で焼成するため製造工 程において CO<sub>2</sub>を排出する。一方,火力発電所ではエネ ルギー供給のため石炭を燃料に使用した際に,多量のフ ライアッシュ (石炭灰)を排出する。また,フライアッシ ュを含む産業副産物の有効利用が重要視されている。特 にインドでは,急速な人口増加と経済成長を遂げるにつ れエネルギー供給率が増加しているが,産業副産物の有 効利用率は留まっている<sup>2)</sup>。

そこでジオポリマー硬化体(以下, GP 硬化体)が注目 されている。GP 硬化体とはシリカ(Si)やアルミニウム (Al)を主成分とする活性フィラーのフライアッシュと水 ガラス及び水酸化ナトリウム,または水酸化カリウムを 混合したジオポリマー溶液(以下, GP 溶液)との反応に より生成される硬化体である<sup>3),4),5),6),7),8)</sup>。Fig.1 に GP 硬 化体の硬化概念図を示す。GP 硬化体ではセメントの代 替材としてフライアッシュを使用できるため,セメント 未使用コンクリートの作製が可能である。



\*1日本大学大学院 工学研究科 建築学専攻(正会員)\*2日本大学 工学部建築学科 准教授 博士(工学)(正会員)

よって、セメント使用量の削減によりセメント製造起 因のCO<sub>2</sub>排出量削減及び産業副産物の有効利用が期待で きる。以上のことから本研究では、日本及びインドにお けるセメント未使用コンクリートの二次製品生産を実現 化するため、GP硬化体の養生条件及びスラグ置換率が圧 縮強度に及ぼす影響について検討を行う。

### 2. 実験概要

本研究では, GP 硬化体の養生条件及びスラグ置換率 が圧縮強度に及ぼす影響について検討を行う。

### 2.1 使用材料

フライアッシュ(インドの火力発電所産及び日本の火 力発電所産Ⅱ種),山形珪砂5号,電気炉酸化スラグ細骨 材(EFS5-0.3),水ガラス Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,水酸化ナトリウム (NaOH),水酸化カリウム(KOH),水を使用した。

# 2.2 試験体の作製

Table 1 に使用したフライアッシュのリートベルト法 により求めたガラス化率及びガラス相化学組成表, Table 2 に使用した電気炉酸化スラグ細骨材の蛍光 X 線 分析法により求めた化学組成表を示す。フライアッシュ のガラス相の化学組成は,フライアッシュ全体の化学組 成からリートベルト法により求めた結晶相の化学組成を 差し引くことで求めた。Table 3, Fig.2, Fig.3 に調合比率 及び Fig.4 に実験手順を示す。なお,全体重量比において フライアッシュを約 40%,電気炉酸化スラグ細骨材を約 45%と多量に使用した。まず, Table 4 の調合でフライア ッシュ,山形珪砂若しくは電気炉酸化スラグ細骨材を 3 分間空練し,活性フィラーを作製した。但し,インド産フ ライアッシュに関しては不純物が多く含まれているた め,600µm のふるいにかけた粉体を使用した。 次に水ガラス,水酸化ナトリウム・水酸化カリウム若 しくは水を3分間撹拌し,GP溶液を作製する。水酸化ナ トリウム・水酸化カリウムについては,モル濃度14Mの 溶液を使用した。次に活性フィラー及びGP溶液をミキ サーで5分間練り混ぜ,寸法φ50×100mmの型枠に突き 棒を用いて打ち込み,各養生条件に従い養生し成形した。

次に,養生条件及びスラグ置換率が GP 硬化体の圧縮 強度に及ぼす影響について検討を行うため,以下の項目 について実験した。

**Table 1 Chemical Composition of Fly Ash** 

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glass(%)
Japan (J)	64.5	23.9	4.8	5.3	1.5	77.1
India (I)	66.6	4.3	23.7	4.4	0.9	57.0

Table 2 Chemical Composition of Electric Furnace Slag

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	(CaO/SiO <sub>2</sub> )
Slag	11.9	37.0	12.7	5.3	1.1

 
 Table 3 Mix Proportions and Physical Properties of Materials Used for Geopolymer Mortars

By Weight (%)

	FlyAsh	Slag <sup>*</sup> or Sand <sup>**</sup>	NaOH (14M)	KOH (14M)	$Na_2SiO_3$	Water
Specific Gravity	2.3	2.7 <sup>*</sup> 2.6**	2.1	2.0	2.4	1.0
Na (NaOH)	38	44	5.0	-	10	3.0
K (KOH)	38	44	-	8.0	10	-

# 2.3 乾燥養生及び蒸気養生

試験体の養生条件を 2 種とし,乾燥養生のみと乾燥+ 蒸気養生で行った。乾燥養生温度の影響を検討するため, 日本産フライアッシュを使用し,40,60,80,100 及び 120℃の乾燥機で 3h の乾燥養生を行った。また,養生条件 を変化させた場合及びスラグ置換率が圧縮強度に及ぼす 影響をみるため,乾燥+蒸気養生を行った。インド産フラ イアッシュ使用試験体は乾燥機で 2h-80℃及び日本産フ ライアッシュ使用試験体は乾燥機で 2h-80℃及び日本産フ ライアッシュ使用試験体は1h-80℃養生後,全ての試験体 を脱型しオートクレーブで2h-100℃の蒸気養生を行った。 養 生 終 了 後,材 齢 24h に な る よ う に 乾 燥 室 [20℃,60%(RH)]に試験体を20h 若しくは 21h 静置して乾 燥養生を行った。また,材齢 7d,及び 28d 試験体について も同様に乾燥室で静置した。

# 2.4 スラグ置換率

スラグの置換は乾燥+蒸気養生試験体において細骨材 の山形珪砂に対しての質量比(Wt.%)で行った。スラグ 置換率を日本産フライアッシュ使用試験体では 0,50 及 び 100%とし、インド産フライアッシュ使用試験体では 0及び 100%とした。



# Fig.2 Mix Proportions of Geopolymer Mortars (By Weight %, NaOH)



Fig.3 Mix Proportions of Geopolymer Mortars (By Weight %, KOH)



Fig.4 Flow Chart of Geopolymer Mortar Testing

### 2.5 圧縮強度試験

JIS A 1108 コンクリートの圧縮強度試験方法に従い, アムスラー型万能試験機を用いて各試験体の圧縮強度を 測定した。試験体は JIS A 1132 コンクリートの強度試験 用供試体の作り方に従って作製した試験体を用いた。ま た,試験体材齢については材齢1d,7d及び28dのものを使 用し,圧縮強度を測定した。

### 2.6 微細構造の分析及び元素分析

インド産及び日本産フライアッシュの成分の違いが圧 縮強度に及ぼす影響を調べるために,各養生条件の電界 放射形走査電子顕微鏡(以下,SEM)による微細構造の観察 及びエネルギー分散型 X 線分析(以下,EDS)による元素分 析を行った<sup>8)</sup>。

# 3. 実験結果及び考察

### 3.1 乾燥養生温度及び乾燥養生時間による圧縮強度

Fig.5 には日本産フライアッシュ及び添加剤として水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用し,各乾燥養生温度による作製した試験体の各養生時間終了後における圧縮強度の試験結果を示す。Fig.5 より,養生温度と養生時間が増加するにつれ圧縮強度が増加を示した。また,養生条件が80℃以上且つ3hの結果は40MPa以上の圧縮強度を示した。全ての試験体に関して,添加剤は水酸化カリウムの方が有効である。原因は水酸化カリウムの方が水酸化ナトリウムと比較して,アルカリ性の強度及び溶解度が高いためと考える。乾燥養生温度及び乾燥養生時間が増加するにつれ,圧縮強度が増加する要因として,硬化反応が促進され結合状態が緻密になったと考えられる。



Oven Curing Time (h) Fig.5 Effect of Curing Time and Temperature on Compressive Strength of Geopolymer Mortars

# 3.2 乾燥・蒸気養生及びスラグ置換率による圧縮強度

**Fig.6** 及び **Fig.7** にはインド産及び日本産フライアッシ コ,添加剤として水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウ ムを使用し,乾燥・蒸気養生で作製し,電気炉酸化スラグ 細骨材を置換率ごとに充填して作製した試験体の各養生 時間終了後における圧縮強度の試験結果を示す。インド 産フライアッシュ使用試験体は脱型可能な硬化状態には 2hを要した。圧縮強度では日本産フライアッシュ使用試 験体と比較して低い数値を示した。インド産及び日本産 フライアッシュ使用試験体の硬化速度及び圧縮強度が違 う要因としては Table 1 よりフライアッシュのガラス化 率が結合状態に影響していると考えられる。



Fig.6 Effect of Curing Time and Temperature on Compressive Strength of Geopolymer Mortars Using FA from India



Fig.7 Effect of Curing Time and Temperature on Compressive Strength of Geopolymer Mortars Using FA from Japan

### 3.3 材齢経過ごとの圧縮強度

Fig.8 及び Fig.9 にはインド産及び日本産フライアッシュ,添加剤として水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用し,乾燥+蒸気養生で作製し,電気炉酸化スラグ細骨材を置換率ごとに充填して作製した試験体の材齢1d 及び 28d の圧縮強度の試験結果を示す。但し,日本産フライアッシュ使用試験体は材齢7dの試験結果を含む。

**Fig.8** より,インド産フライアッシュ使用試験体では, 電気炉酸化スラグ細骨材を0%及び100%充填した試験体 の材齢経過ごとの圧縮強度が増加していることが分かる。

Fig.9 より日本産フライアッシュ使用試験体で添加剤 として水酸化ナトリウムを使用した際,電気炉酸化スラ グ細骨材を0%及び100%においては材齢経過ごとの圧縮 強度が増進していることが分かる。一方,スラグ置換率 50%の試験体に関しては,材齢経過ごとの圧縮強度増加 は確認できなかった。また,添加剤として水酸化カリウム を使用した際,電気炉酸化スラグ細骨材を0%,50%及び 100%充填のものは材齢経過ごとの圧縮強度が増進して いることが分かる。各試験体の圧縮強度が増進する要因 として,GP硬化体内に生成物が形成され結合組織が緻密 化したためと考えられる。インド産及び日本産フライア ッシュ使用試験体については JIS A 5308(レディーミク ストコンクリートに示す,普通コンクリート及び高強度 コンクリートの呼び強度)において,基準値に準ずる値を 示している。



Fig.8 Compressive Strength of Oven and Steam Cured Geopolymer Mortars for 1d and 28d (India)



Fig.9 Compressive Strength of Oven and Steam Cured Geopolymer Mortars for 1d, 7d and 28d (Japan)

# 4. 電子顕微鏡写真による微細構造の考察

# 4.1 養生温度の変化による比較

Photo 1 に日本産フライアッシュを用い,添加剤として 水酸化ナトリウムを使用して作製し, 3h-40℃の乾燥機で 養生した試験体(2000 倍)を示す。Photo 1 より球体状の ものはフライアッシュを示す。Photo 1 ではフライアッ シュの周辺には GP ゲル及び空隙は生成されているが, 結晶体はほとんど生成されていない。

Photo 2に日本産フライアッシュを用い、添加剤として 水酸化のナトリウムを使用して作製し、3h-80℃の乾燥機 で養生した試験体(2000倍)を示す。Photo 2より球体状 のものはフライアッシュを示す。Photo 2 ではフライア ッシュの周辺には GP ゲル及び結晶体が生成されている。 GP 硬化体の圧縮強度の違いは養生温度が高いほど結晶 体及び緻密な GP ゲルの反応が促進され、結合状態の緻 密化によるものと考える。



Photo 1 Microstructure of Geopolymer Mortar (Japan FA-Na-Slag0%) (Curing: 3h-40°C Heat)



Photo 2 Microstructure of Geopolymer Mortar (Japan FA-Na-Slag0%) (Curing: 3h-80°C Heat)

### 4.2 スラグ未充填時のフライアッシュの産地別比較

Photo 3 にインド産フライアッシュを用い, 添加剤とし て水酸化カリウムを使用して作製し, 2h-80℃の乾燥機で 養生後, 2h-100℃のオートクレーブで蒸気養生した試験 体(5000 倍)を示す。Photo 3 より球体状のものはフライ アッシュを示す。フライアッシュの周辺には硬化時の結 晶体, C-S-H 及び GP ゲルの生成及び空隙が確認できる。

Photo 4に日本産フライアッシュを用い,添加剤として 水酸化カリウムを使用して作製し, 1h-80℃の乾燥機で養 生後, 2h-100℃のオートクレーブで蒸気養生した試験体 (5000 倍)を示す。Photo 4より球体状のものはフライア ッシュを示す。フライアッシュの周辺には硬化時の結晶 体, C-S-H 及び緻密な GP ゲルが生成されており,空隙が 少ないことが分かる。インド産及び日本産フライアッシ ュの圧縮強度の違いはフライアッシュのガラス化率が及 ぼす結合状態の緻密化の影響と考えられる。



Photo 3 Microstructure of Geopolymer Mortar (India FA-K-Slag0%) (Curing: 2h-80°C Heat + 2h-100°C Steam)



Photo 4 Microstructure of Geopolymer Mortar (Japan FA-K-Slag0%) (Curing:1h-80°C Heat + 2h-100°C Steam)

### 4.3 スラグ充填時のフライアッシュの産地別比較

Photo 5 にインド産フライアッシュ及び電気炉酸化ス ラグ細骨材を用い、添加剤として水酸化ナトリウムを使 用して作製し、2h-80℃の乾燥機で養生後、2h-100℃のオ ートクレーブで蒸気養生した試験体(2000倍)を示す。

Photo 5 より球体状のものはフライアッシュを示す。 フライアッシュの周辺には多量の針状結晶体, C-S-H 及 び GP ゲルが生成されている。Photo 6 に日本産フライア ッシュ及び電気炉酸化スラグ細骨材を用い, 添加剤とし て水酸化ナトリウムを使用して作製し, 1h-80℃の乾燥機 で養生後, 2h-100℃のオートクレーブで蒸気養生した試 験体(2000 倍)を示す。Photo 6 より球体状のものはフラ イアッシュを示す。フライアッシュの周辺には結晶 体, C-S-H 及び GP ゲルが生成されている。スラグ充填時 では, インド産フライアッシュ使用試験体の結合状態が 空疎であり, 日本産フライアッシュ使用試験体と比較し て低い圧縮強度を示した。



Photo 5 Microstructure of Geopolymer Mortar (India FA-Na-Slag100%)(Curing:2h-80°CHeat + 2h-100°C Steam)



Photo 6 Microstructure of Geopolymer Mortar (Japan FA-Na-Slag100%)(Curing:1h-80°C Heat + 2h-100°C Steam)

# 4.4 Si 及び Al の含有量による圧縮強度

Fig.10 に Photo 1 及び Photo 2, Fig.11 に Photo 3 及び Photo 4のエネルギー分散型 X線分析(以下, EDS)による元素分析及び圧縮強度を示す。Photo 1 及び Photo 2 より Si 及び Al の含有量が等しい場合において,養生温度が圧縮強度に影響を及ぼしていることが分かる。 Photo 3 及び Photo 4 では Si 及び Al の含有量が同等且つ,養生温度が 等しいにも関わらず,圧縮強度に差が生じていることか ら, Table 1 よりフライアッシュのガラス化率が硬化反応 に影響を及ぼしていると考えられる。



Fig.10 Effect of Oven Curing on Compressive Strength and



Fig.11 Effect of Oven and Steam Curing on Compressive Strength and X-ray Analysis of Geopolymer Mortars

# 4. 結論

乾燥養生を行った試験体は、普通コンクリート若しくは高強度コンクリートの圧縮強度に準ずる値の確認ができた。作製時エネルギーコストを考慮して 80℃以上且つ3hを推奨する。乾燥・蒸気養生については電気炉酸化スラグ細骨材を100%充填した際に、圧縮強度が増加する。
 インド産及び日本産フライアッシュを用いて作製したGP硬化体において、日本産フライアッシュの方が反応性に優れ、高い圧縮強度を示す。

3) 添加剤については、GP 溶液に水酸化ナトリウム及び

水酸化カリウムを使用した際,水酸化カリウムの方が高 い圧縮強度を示す。

4) 微細構造については,高い養生温度の方が反応促進 されフライアッシュの周辺に,結晶体,C-S-H 及び GP ゲ ルを生成し結合状態を緻密化する。

以上のことから、GP 硬化体の作製において養生条件及 びインド産、日本産フライアッシュ及び電気炉酸化スラ グ細骨材の置換による圧縮強度を確認することができた。 よって、産業副産物の有効利用及び CO<sub>2</sub> 排出量削減が可 能と考えられる。

### 謝辞

本研究は,一般社団法人 日本鉱業振興会 平成26 年度 試験研究助成の下で実施したものです。ここに記 して謝意を示します。また,試料の分析を行って頂いた日 鉄住金セメント株式会社 工学博士 佐川孝広さんには 心から感謝の意を表します。

### 参考文献

- Jos Olivier, Greet Janssens-Maenhout, Marilena Muntean, Jeroen Peters: Trends in global CO2 emissions : 2013 report, No.1148, 31-10-2013
- 斎藤雄仁, SanjayPAREEK:CO<sub>2</sub> 削減を目的としたインド及び日本産フライアッシュを用いた無焼成レンガの圧縮強さに及ぼす影響,コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, 2012
- Joseph Davidovits: GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS, July. 2011
- 南浩輔,松林卓,船橋政司:ジオポリマー硬化体の諸 物性に関する基礎的研究,コンクリート工学年次論 文集, Vol.35, No.1, 2013
- 5) 一宮一夫,原田耕司,津郷俊二,池田攻: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,コンクリート工 学年次論文集,Vol.35, No.1, 2013
- 6) 国枝稔, 李虎, 上田尚史, 中村光: ジオポリマーコン クリートおよびモルタルの曲げ破壊性状, コンク リート工学年次論文集, Vol.35, No.1, 2013
- 7) 佐藤隆恒,大木信洋,東原実,上原元樹:石炭灰を原料とした短繊維補強ジオポリマー短まくらぎの試作,コンクリート工学年次論文集,Vol.35, No.1, 2013
- Y.Ma, J.Hu, .Ye: The effect of activating solution on the mechanical strength, reaction rate, mineralogy, and microstructure of alkali-activated fly ash, Journal of Materials Science, Vol.47, No.11, pp.4568-4578, Feb. 2012