

論文 結合材種類および前養生が蒸気養生を施したジオポリマー硬化体の物理的性質に及ぼす影響

菊地 道生^{*1}・山本 武志^{*2}・大塚 拓^{*3}

要旨：本研究では、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェームを結合材として用い作製したジオポリマー硬化体について、結合材種類と蒸気養生前の常温前養生が、硬化体の物理的性質と生成物に及ぼす影響の把握を目的として、検討を行った。その結果、フライアッシュに対する高炉スラグ微粉末の混和および、前養生により、強度増進と空隙構造の緻密化が生じることを明らかにした。また、空隙構造の緻密化は、ケイ酸カルシウム水和物の生成と関係することが示唆された。

キーワード：ジオポリマー、蒸気養生、前養生、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、強度、空隙構造

1. はじめに

石炭火力発電所から発生する石炭灰量は、国内で年間約 1000 万 t に達しており、セメント原料や公有水面埋立用資材などとして、ほぼ全量が有効利用されている。しかしながら、現在、国内セメント生産量の停滞¹⁾および、埋立用地残容量の減少が生じているため、他用途におけるフライアッシュ有効利用量の増大が望まれる。また、地球温暖化問題を背景に、温室効果ガス排出量の削減が世界的に求められている。このため、製造時に一定量の CO₂ を排出するセメントを用いない、炭素低排出型建設資材の開発に対する期待が高まっている。

以上の背景を受け、セメント不使用硬化体であるジオポリマーが、世界的に注目されている。ジオポリマーは、Si や Al を主成分とする結合材と、水ガラスや水酸化ナトリウム (NaOH) 等のアルカリおよび水を混合し、アルカリ刺激によって製造される硬化体として、Davidovits により定義されており²⁾、反応促進のため蒸気養生等の促進養生が用いられることが多い。結合材として、産業副産物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末が利用可能なため、ジオポリマーは、産業副産物有効利用量の拡大と、炭素低排出型建設資材の創出という、二つの要求を満足しうる材料として期待される。

そこで本研究では、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェームといった結合材種類と、蒸気養生前の常温養生の有無が、ジオポリマー硬化体の強度と空隙構造および、生成物種類に対して及ぼす影響の把握を目的とし、検討を行った。

2. 実験概要

本研究では、各種結合材と NaOH 水溶液を主たる原材料とし、種々の前養生を施した後に蒸気養生を行い作製

したジオポリマー硬化体について、各種試験を実施した。

2.1 供試体の作製

(1) 使用材料および配合

表—1 に示す品質を有するフライアッシュ (FA)、高炉スラグ微粉末 (GGBS)、シリカフェーム (SF) を結合材として使用した。FA は、分級処理を施していない原粉である。SF は JIS A 6207、GGBS は、JIS A 6206 における高炉スラグ微粉末 4000 に適合するものである。アルカリ刺激剤としては、水ガラス等のケイ酸アルカリを用いず、純薬の水酸化ナトリウム (NaOH) のみを使用した。水はイオン交換水とし、細骨材は密度 2.64 (g/cm³) の細砂を用いた。

表—2 に、各種モルタル供試体の配合条件を示す。結合材種類は、FA のみ (F)、FA と SF の混合粉体 (FS)、FA と GGBS の混合粉体 (FG)、さらに SF を加えた 3 成分混合粉体 (FGS) とした。全ての配合について、イオン交換水に対する結合材の質量比すなわち水結合材比を 28%、ペーストに対する細骨材容積比を 60% とした。また、NaOH 質量は、NaOH/水質量比が 9.0% (水溶液中 Na 濃度=12.0mol/L) となるよう設定した。

(2) 練混ぜ、打設および養生

全ての結合材と、予めイオン交換水に NaOH を溶解し作製した NaOH 水溶液を練り鉢内に投入し、二軸式ミキサーによって練り混ぜた後、細骨材を加え再度練り混ぜ、テーブルバイブレーターによる振動締めを行い、各種型枠に打設した。水分逸散を防ぐため、ポリ塩化ビニールシートを打設面に密着させ、所定の養生を施し供試体を作製した。

前養生条件は、温度 20℃、相対湿度 60% の恒温恒湿槽内において 0h、24h とした。また、3 成分混合粉体を結合材として用いた、配合 FBS については、前養生温度

*1 一般財団法人電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域 特別契約研究員 工博 (正会員)

*2 一般財団法人電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター 上席研究員 工博 (正会員)

*3 一般財団法人電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域 主任研究員 工修 (正会員)

表-1 粉体材料の品質

粉体種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学組成 (%)									
			Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	計
フライアッシュ 原粉(FA)	2.25	4387	2.10	62.2	23.7	4.8	1.0	0.70	-	0.2	1.3	96.0
シリカフェーム (SF)	2.20	-	-	96.5	0.5	0.1	0.2	0.4	0.4	-	-	98.1
高炉スラグ 微粉末(GGBS)	2.92	3665	-1.78	32.6	12.9	0.3	42.3	5.2	2.0	0.3	0.3	95.9

表-2 ジオポリマー硬化体の配合条件

硬化体種類	結合材全体に対する各粉体の比 (mass %)			水/結合材 (mass %)	NaOH/水 (mass %)	細骨材/ペースト (vol. %)
	FA	SF	GGBS			
F	100	-	-	28	9.0 (Na濃度= 12.0 (mol/L))	60
FS	95	5	-			
FG	75	-	25			
FGS	70	5	25			

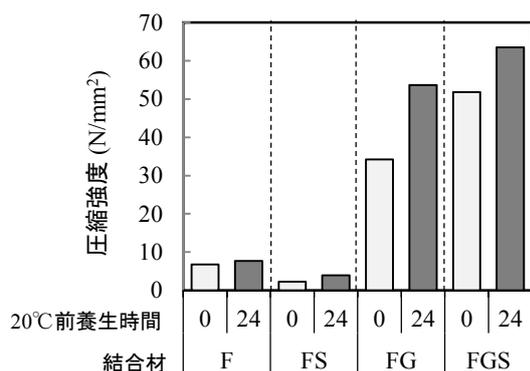


図-1 各種供試体の圧縮強度

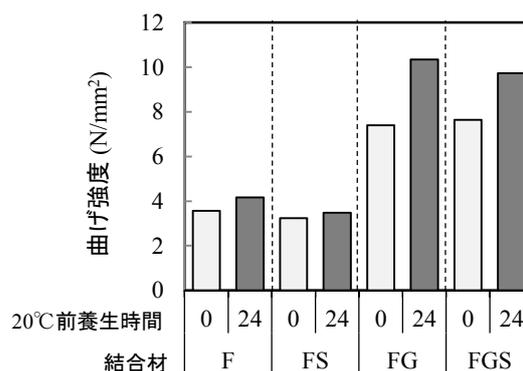


図-2 各種供試体の曲げ強度

10, 20, 30°Cにおいて、前養生時間を0, 3, 6, 12, 24, 48hとした。蒸気養生条件は、最高温度80°C、最高温度保持時間24hとした。

2.2 測定項目

(1) 圧縮強度および曲げ強度

圧縮強度試験では円柱供試体(φ5×10cm)を、曲げ強度試験では角柱供試体(4×4×16cm)を、それぞれ用いた。試験は同一条件にて作製した供試体2本以上について実施し、平均値を用いた。

(2) 空隙率および空隙径分布

空隙径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメーターを用いた。養生終了後の角柱供試体を粗砕し得た、5mm角程度の試料をアセトン浸漬した後、D-Dry法により乾燥し、1.5g程度の試料を用いて測定を行った。空隙径の測定範囲は、直径3nm~150μmである。

(3) XRD

硬化体内部生成物について検証するため、XRDを行った。測定条件は、X線源CuKα、管電圧50kV、管電流250mA、走査範囲5~60deg.2θ、サンプリング幅0.02°、ステップ走査、計数時間1.5sとした。測定サンプルについて、生成物に由来するピークの観察を簡単にするため、表-2に示した配合条件から、細骨材を除き作製したペースト供試体を粉末化し、測定サンプルとして用いた。

(4) EPMA

所定の養生後の供試体を真空乾燥した後、アクリル系樹脂を含浸し切断した。その後、切断面に対する研磨および炭素膜蒸着を行い、測定面とした。測定条件は、ビームスキャン、加速電圧15kV、照射電流2×10⁻⁸A、プローブ径1μm以下、単位測定時間時間25ms、ピクセル数480×480、分析範囲100×100μmとした。

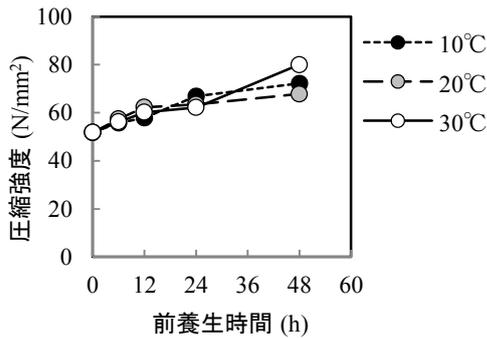


図-3 前養生時間と圧縮強度の関係

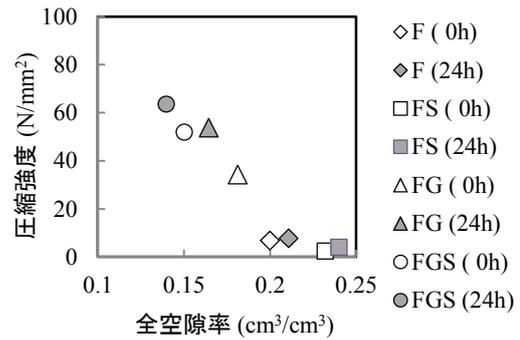


図-4 全空隙率と圧縮強度の関係

3. 実験結果および考察

3.1 結合材種類および前養生が強度に及ぼす影響

図-1 および 2 に、各種供試体の圧縮強度および曲げ強度を示す。図より、前養生時間 0h すなわち、前養生無しとした硬化体において、結合材種類毎の圧縮強度の差異に着目すると、F が $7(\text{N/mm}^2)$ 、FS は $3(\text{N/mm}^2)$ 程度であるのに対して、FG は $34(\text{N/mm}^2)$ 、FGS では $52(\text{N/mm}^2)$ と、FA に対して GGBS および、さらに SF を混和することによって著しい強度増進が生じた。また、曲げ強度についても、圧縮強度と同様の傾向が認められた。

次いで、 20°C -24h の前養生が、蒸気養生後の強度に及ぼす影響に着目すると、F と FS については前養生による大きな変化が認められない一方、FG と FGS については、前養生を施すことにより、1.3~1.6 倍程度の顕著な強度増進が生じた。

3.2 前養生条件が強度に及ぼす影響

前節の検討において、最も高い圧縮強度を示し、且つ前養生による高強度化が顕著であった FGS について、前養生条件すなわち、前養生温度と時間が強度に及ぼす影響の把握を目的とし、より詳細に検討を行った。

図-3 に、FGS における圧縮強度と前養生時間の関係を、前養生温度毎に示す。図より、前養生温度 10°C 、 20°C 、 30°C としていずれの場合においても、前養生時間の延長により、強度が増進する傾向を示した。前養生 0h における強度を基準とすると、前養生 6h において約 10%、12h において 10~20%、24h で 20~30%、48h で 30~50% の強度増進が生じた。

本節の検討により、結合材種類および前養生によって、各種供試体の強度が大きく相違することが確認された。特に、FA に GGBS を混和した系において、高い強度と、前養生による顕著な強度増進が認められた。この原因の究明のため、多孔体の強度と関係が深いと考えられる空隙構造に着目し、次節において検討を図ることとした。

3.3 結合材種類および前養生が空隙構造に及ぼす影響

(1) 全空隙率

図-4 に、前養生無し (0h) および、 20°C -24h の前養生

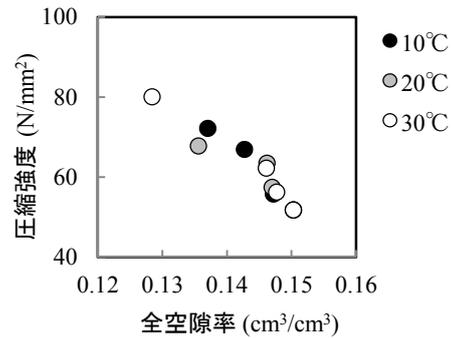


図-5 前養生条件を変化させ作製した FGS 硬化体における全空隙率と圧縮強度の関係 (x 軸・y 軸の範囲が図-4 とは異なる)

生を施し作製した各種供試体における、全空隙率と圧縮強度の関係を示す。図より、結合材種類と前養生の有無に関わらず、全体として両者は一定の傾向を示しており、空隙率の低下に伴う圧縮強度の増大が認められた。結合材毎に空隙率を比較すると、FG および FGS は、F、FS と比べ、空隙率が 5~10% 程度小さいことが分かる。また、前養生が空隙率に及ぼす影響に着目すると、F と FS は前養生によって 1% 程度の空隙率の増大が生じたが、これとは反対に、GGBS を混和した系では 1.5% 程度の空隙率の低減が生じた。

次いで、前養生条件を変化させ作製した FGS 硬化体における、全空隙率と圧縮強度の関係を図-5 に示す。図-4 と同様に、前養生温度と時間に関わらず両者は一定の相関を示したことから、前養生条件による強度変化は、空隙率の変化に起因するものと考えられた。

以上のことから、結合材種類および各種前養生条件による圧縮強度の相違は、主に空隙率の違いに起因すると考えられることに加え、GGBS の混和および前養生により、全空隙率が低減することを明らかにした。

(2) 空隙径分布

図-6 に、前養生無し (0h) および、 20°C -24h の前養生を施し作製した、各種供試体における対数微分空隙径分布を示す。図より、前養生無し (破線) に着目すると、

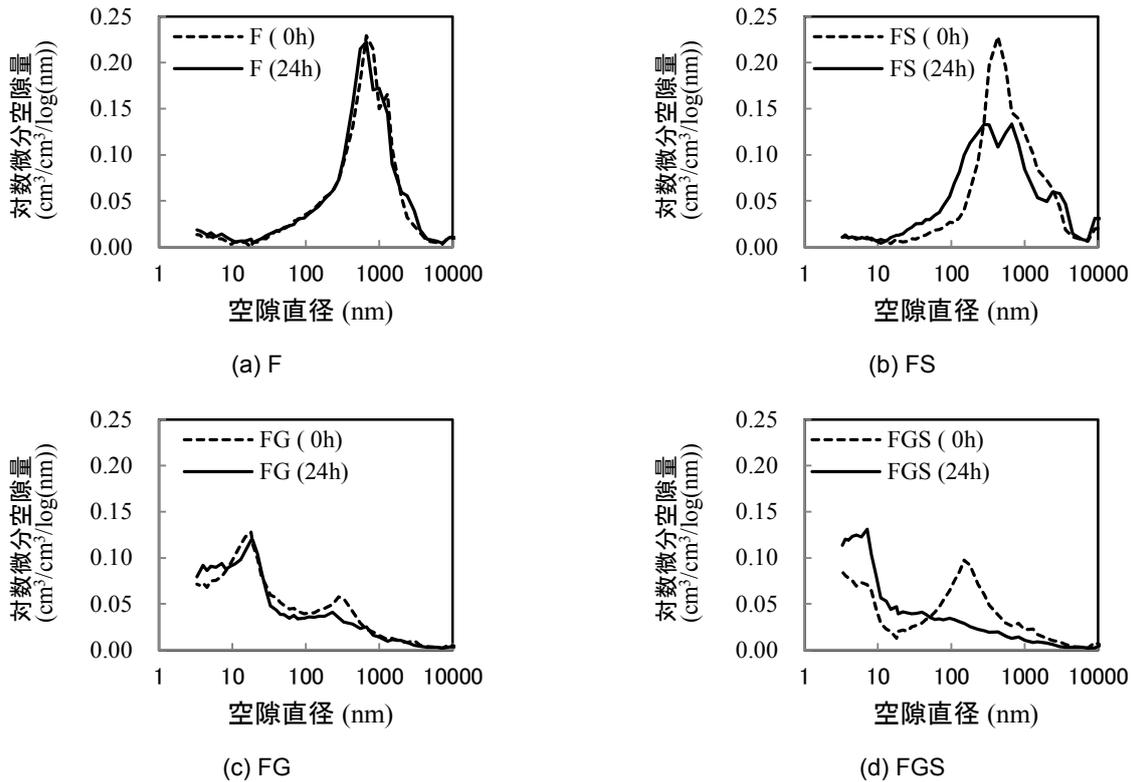


図-6 各種硬化体の対数微分空隙径分布

FおよびFSでは、直径500~700nmの空隙が多く、10nm以下の微細な空隙は非常に少なかった。一方、GGBSを混和した系であるFGとFGSでは、直径150nm程度の空隙に加え、10nm以下の非常に微細な空隙が多く存在しており、GGBS無混和系と比較し空隙径が微細であった。

次いで、前養生無し(破線)と前養生 20°C-24h(実線)を比較すると、Fは変化せず、FSとFGは僅かながら空隙の微細化が認められた。これとは対照的に、FGSでは、20°C-24hの前養生によって直径約150nmの空隙が大幅に減少し、直径10nm以下の極微細な空隙が増大した。

セメント系硬化体や、本研究で取り扱うアルカリ刺激によるセメント不使用硬化体といった、液体と粉体粒子の反応によって硬化する多孔体内の空隙は、反応生成物が粒子間を充填することによって形成される。したがって、空隙量や空隙径分布は、粉体の粒子径に加え、生成物量、さらには生成物の比体積や構造といった物理的性質の影響を受け、変化すると考えられる。ここで、レーザー回折式粒度分布測定装置による測定結果によれば、GGBSの粒子径は、FA粒子と同程度の1~80 μ mであったことから、GGBSの粒子径が空隙の微細化に関係するとは考えにくい。このため、GGBSの混和および、前養生による空隙の微細化は、生成物量の変化や、生成物の物理的性質の変化すなわち、生成物種類の変化に起因するものと考えられる。

3.4 反応生成物に関する検証

前節までの検討により、GGBSの混和、さらに前養生によって空隙の微細化が生じた原因は、生成物量や生成物種類の変化にあると推察された。これに関連し、GGBSを結合材として用いたアルカリ刺激によるセメント不使用硬化体では、GGBSに含まれるCa分に由来し、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が生成することが、既往の研究において報告されている⁴⁾。

C-S-Hは、主にC(CaO)とS(SiO₂)および、H(H₂O)により構成される低結晶性物質である。その構造に関してJenningsらは、シリケートアニオン鎖とCaO層の複合層を基本構造とする微細な粒子が、不規則に凝集した構造であり、構造内に数nmオーダーの非常に微細なゲル空隙を有することを報告している⁵⁾。このため、本研究においてもGGBSの混和によりC-S-Hが生成し、空隙構造に影響を及ぼしている可能性があると考えられた。そこで、各硬化体の生成物に焦点を当て検証を行った。

(1) 生成物種類と空隙構造の関係

図-7に、各種硬化体におけるXRD分析結果を示す。図より、FとFSでは、未反応フライアッシュに由来する α -QuartzとMullite、Na-Al-Si系鉱物であるHydroxy sodalite (Na₆[Al₆Si₆O₂₄]·7.5H₂O)といった結晶相のピークに加え、未反応フライアッシュ中ガラス相と未反応シリカフェーム、および非晶生成物に由来するハローが認められた。

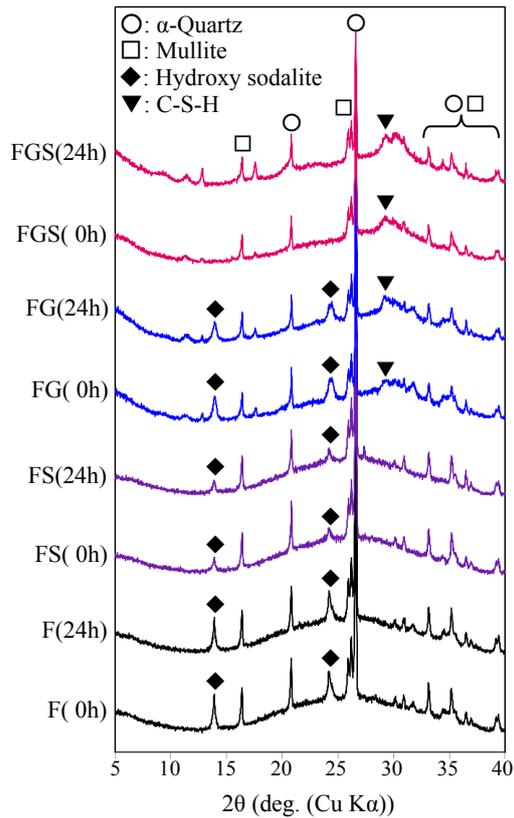


図-7 各種硬化体のXRD分析結果

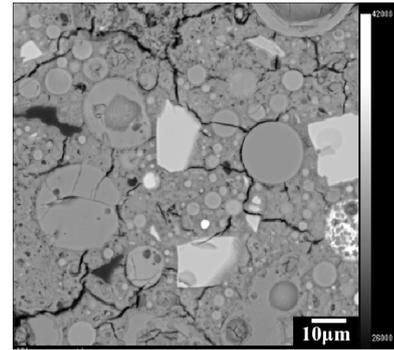
一方、GGBS混和系であるFGとFGSでは、上述した α -Quartz, Mullite, Hydroxy sodalite, ハローに加え、既往の報告⁴⁾と同様に、 29.4° 付近にC-S-Hのピークが認められた。このことから、GGBS混和系のみで形成された、直径10nm程度以下の微細空隙は、同硬化体において、構造内にnmオーダーの空隙を有する、C-S-Hが生成したことに関係するものと推察される。

(2) 生成物の位置と組成

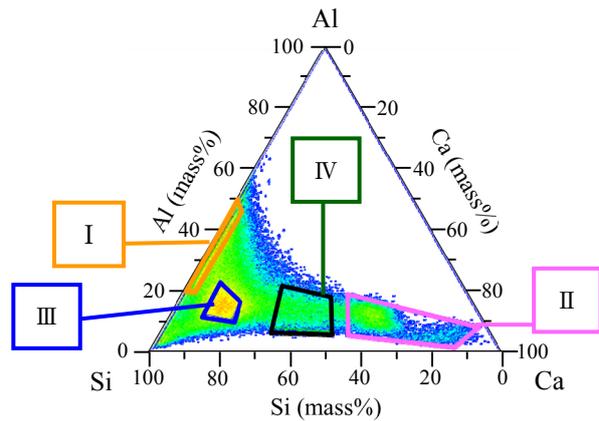
C-S-Hは、Sに対するCのモル比すなわちC/S比により、物理化学的性質が変化することが報告されている⁶⁾。しかしながら、ジオポリマー硬化体に生成するC-S-HのC/S比に関する検証例は少ない。そこで本研究では、微小領域においてEPMAによる元素分析を実施し、C-S-H等生成物の組成や生成位置に関して、検証を行った。

図-8に、EPMAにより取得した反射電子像、Al-Ca-Si三元図、Al-Ca-Na三元図および、反射電子像上に対して三元図におけるI~IVの領域をマッピングした図を示す。未反応結合材に着目すると、FAは反射電子像において円形で観察されており、ほぼAl-Siで構成される領域I(黄色)、一方、GGBSは角張った形状であり、Al-Ca-Siの中でもCaを多く含有する領域IIに、それぞれ該当した。

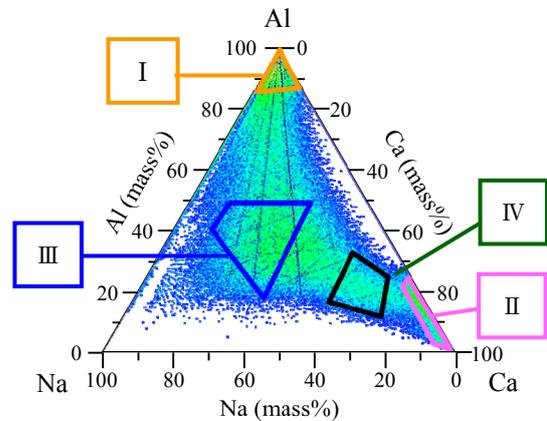
次いで、生成物の位置と組成に着目すると、全体およびFA周囲の生成物相にあたる領域III(青色)と、GGBS



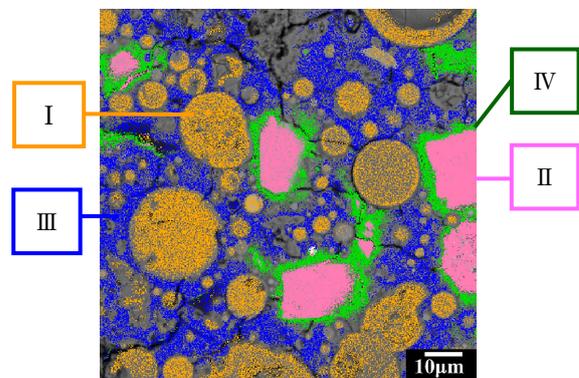
(a) 反射電子像



(b) Al-Ca-Si三元図



(c) Al-Ca-Na三元図



(d) マッピング図

図-8 EPMAによるFBS(24h)硬化体断面の観察結果

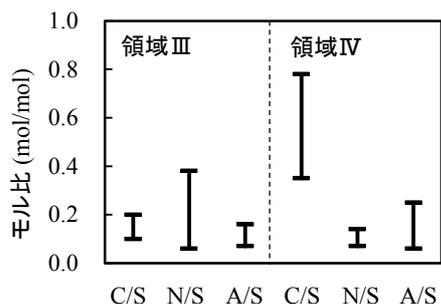


図-9 領域IIIとIVにおける C/S 比, N/S 比, A/S 比

周囲の生成物相にあたる領域IV (緑色) は, 組成が異なっており, 前者と比較し後者は Ca 含有率が高く, Si 含有率が低い結果を示した。そこで, 生成物相の組成についてより詳細に検討を図るため, S (SiO₂) に対する C (CaO), N (Na₂O), A (Al₂O₃) のモル比率に着目することとした。

領域IIIと領域IVにおける, C/S 比, N/S 比, A/S 比の範囲を, 図-9 に示す。図中の y 軸方向に延びる棒の示す範囲が, それぞれのモル比の存在範囲である。図より, 領域IIIすなわち FA 周囲の生成物相は, 組成式で表した場合, C_(0.1~0.2)-N_(0.05~0.4)-A_(0.05~0.15)-S-H_x となったことから, Si に富む物質と考えられる。Colin らは, 純薬合成した C-S-H について FT-IR による構造解析を行っており, C/S 比が 0.55 程度以下の C-S-H は, 非晶質シリカの構造に近づくことを示している⁷⁾。このため, 領域IIIにあたる生成物相は, 少量の Ca と Al を含む, 非晶質シリカに類似する構造の非晶性物質と推測される。

一方, 領域IVにあたる GGBS 周囲の生成物相の組成は, C_(0.4~0.8)-N_(0.05~0.15)-A_(0.05~0.25)-S-H_x と, 領域IIIと比較し, 高 C/S 比且つ, 低 N/S 比であった。先に示した Colin らの報告⁷⁾に基づけば, C/S 比が 0.55 程度以上では C-S-H 構造が保持される可能性が高いと考えられることに加え, XRD 分析結果より C-S-H の生成が認められたことから, 領域IVの生成物相は, Al を含む C-S-H すなわち, C-A-S-H が混在する非晶性物質と推測される。しかしながら, 上述した結論は, 合成 C-S-H における知見に基づくものであり, 推測の域を脱しない。このため, 本研究で用いた硬化体を対象として, FT-IR や²⁹Si MAS NMR による詳細な構造解析を実施し, 定量的, 且つ直接的な検証を行うことが, 今後の検討課題である。

4. 結論

本研究では, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, シリカフェームといった結合材種類および常温前養生が, 蒸気養生を施したジオポリマー硬化体における強度, 空

隙構造, 生成物に及ぼす影響の把握を目的とし, 検討を行った。本研究の検討範囲において得られた知見を, 以下に示す。

- (1) フライアッシュに対して高炉スラグ微粉末を混和することによって, 顕著な強度増進が生じた。また, 蒸気養生前に前養生を施すことにより, さらに強度が増進した。
- (2) 高炉スラグ微粉末の混和および, 前養生による強度増進は, 空隙率の低減が原因と考えられた。
- (3) 高炉スラグ微粉末を混和することにより, 空隙直径 10nm 以下の非常に微細な空隙が形成された。これは, 構造内部に nm オーダーの微細空隙を有する C-S-H が生成したことに関係すると考えられた。
- (4) フライアッシュ周囲では, 非晶質シリカに類似する非晶生成物が, 高炉スラグ微粉末周囲では, Al を含む C-S-H (C-A-S-H) が, それぞれ生成していると推察された。

謝辞

本研究は, 経済産業省資源エネルギー庁の石炭利用技術振興費書補助金「石炭灰の有効利用技術に関する研究」の援助の下に実施しました。経過審議委員の諸先生方, 各社代表の方々を含めて多くの方にご助言を頂きましたことを, 感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 花井誠: 日本の石炭灰利用技術状況と JCOAL の取り組み, JCOAL journal, Vol.21, pp.31-33, 2012
- 2) J. Davidovits: Geopolymers and geopolymeric materials, Journal of Thermal Analysis, Vol.35, pp.429-441, 1991
- 3) 社団法人セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書, pp.189-195, 2001
- 4) Tanakorn Phoo-ngernkham et al.: Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer, Construction and Building Materials, Vol.91, pp.1-8, 2015
- 5) Hamlin M. Jennings: Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CEM-II, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.275-289, 2008
- 6) H. F. Taylor: Cement chemistry second edition, Thomas Telford Publishing, pp.128-141, 1997
- 7) Colin S.W. et al.: Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25° C based on two binary non-ideal solid solutions, Cement and Concrete Research, Vol.79, pp.1-30, 2016