

論文 フライアッシュ系ジオポリマーのアルカリ水比とフロー値ならびに高温加熱による外観や強度変化の関係

一宮 一夫*1・秋永 史也*2・原田 耕司*3・池田 攻*4

要旨: 硬化に必ずしもカルシウムを必要としないジオポリマー (GP) は高温抵抗性に優れており、高度な耐火性が求められる道路トンネル等の構造体に適用できれば、表面被覆等の耐火工の簡略化による建設ならびに管理コストの縮減や近接目視が可能になることによる点検精度の向上が期待できる。しかし、使用材料や配 (調) 合と高温抵抗性の関係や高温時と加熱冷却後の強度の関係などの詳細については不明な点も多い。本研究はフライアッシュベースで、強度向上を目的に高炉スラグ微粉末を 30%まで置換した GP を対象に、アルカリ溶液濃度 (アルカリ水比: A/W) とフロー値や高温加熱による外観や強度変化の関係を調べた。

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, アルカリ水比, 高温抵抗性

1. はじめに

ポルトランドセメント (OPC) を使用する従来のコンクリートは、受熱温度が 500℃に達すると強度がおよそ 50%まで低下することが知られている。図-1 は日本建築学会が提案する OPC コンクリートの高温時と加熱冷却後の圧縮強度残存比の例であり、高温時、加熱冷却後のいずれも受熱温度が高いほど圧縮強度残存比はほぼ直線的に低下し、800℃では高温時の強度は 0.2 程度、加熱冷却後ではほぼ 0 となり、耐力はほとんど期待できない。また、高温時の強度は加熱冷却後の強度よりも大きく、加熱冷却後の強度でコンクリートの耐熱性評価をすることは安全側となる。

他方、硬化に必ずしもカルシウム (Ca) を必要としないジオポリマー (GP) は高温抵抗性に優れており^{2,3)}、高度な耐火性が求められる道路トンネル等の構造体に適用することができれば、表面被覆等の耐火工の簡略化による建設ならびに管理コストの縮減や近接目視が可能になることによる点検精度の向上が期待できる。しかし、使用材料や配 (調) 合と高温抵抗性の関係は、高アルカリで低下するなどの経験則が記述されるのみで⁴⁾、具体的な配 (調) 合に対する研究例は少なく、その高温時と加熱冷却後の強度の関係などの詳細については不明な点も多い。

そこで本研究では、フライアッシュ (FA) と高炉スラグ微粉末 (BS) を併用する系において、上原らの研究⁵⁾を参考に、アルカリ溶液のアルカリ水比 (Na と H₂O のモル比, A/W) を 3 水準に調整した配 (調) 合のモルタルを対象に、フロー値や常温時の強度、最高温度 1150℃で加熱した際の加熱冷却後の外観や強度変化、さらには、

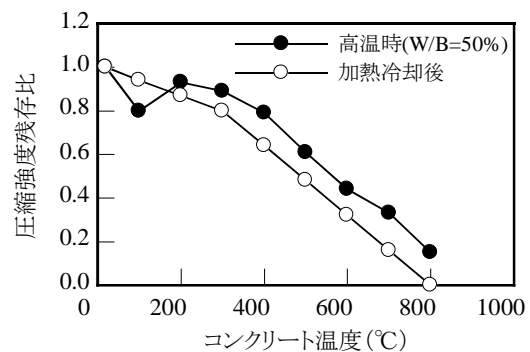


図-1 OPC コンクリートの高温時と加熱冷却後の圧縮強度残存比

黒板用チョーク大の棒状のペースト供試体による高温時の形状安定性を調べることで高温時の物性を推定するとともに、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した内部構造や熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) の結果との関連性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料ならびに配合

表-1 に使用材料、表-2 に蛍光 X 線定量分析法により測定した FA と BS の化学成分、表-3 にモルタルの配 (調) 合を示す。

FA は I 種品 (コンクリート用フライアッシュの品質規定 JIS A6201-2008) で、CaO 含有率は 2.53%と低水準である。BS 置換率は活性フィラー容積に対して 0, 10, 20, 30% (以下, F100B0, F90B10, F80B20, F70B30 という) に設定した。アルカリ溶液は Na 系で、1 号水ガラス、苛性ソーダ、水の混合液、Si/Na (Si/A) =0.613 のもと、Na/H₂O (A/W) を 0.095, 0.126, 0.187 (いずれもモル比)

*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 大分工業高等専門学校専攻科 機械・環境システム工学専攻

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

*4 山口大学 名誉教授 理学博士 (正会員)

表-1 使用材料 (GP モルタル)

項目	記号	材料
活性 フィラー	FA	フライッシュ 1 種, 密度 2.36g/cm ³ 比表面積 5327cm ² /g
	BS	高炉スラグ微粉末, 密度 2.92 g/cm ³ , 比表面積 4009cm ² /g
アルカリ 溶液	GPW	水ガラス, 苛性ソーダ, 水の 混合液 (1)A/W (Na/H ₂ O) 0.095 Si/A (Si/Na) 0.613 (2)A/W 0.126, Si/A 0.613 (3)A/W 0.187, Si/A 0.613
細骨材	S	混合珪砂, 密度 2.64 g/cm ³

表-2 活性フィラーの化学成分 (wt. %)

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

の 3 水準に調整して用いた。

2.2 練混ぜ, 供試体の製作, 養生, 高温加熱方法

モルタルの製造にはホバート型ミキサー (容量: 5 リットル) を用い, 細骨材, FA, BS を入れて空練り 30 秒間, アルカリ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。型枠はセメント強さ試験用三連型枠を用い, テーブルバイブレータで締め固めた。養生はプログラム式恒温恒湿装置で, 図-2 の条件で蒸気養生を施した。打ち込みの翌日に脱型し, その後は材齢 7 日まで恒温室 (20°C, 60%RH) で貯蔵した。

一方, ペースト供試体 (配 (調) 合は表-3 のモルタルの配 (調) 合から細骨材を除いたもの) はプリンカップを用いて 3 分間手練りして製造し, 図-3 の製氷皿に充填してモルタル供試体と同様の方法で蒸気養生を施した。

高温加熱には電気マuffle炉を用い, 図-4 の方法でモルタルならびにペースト供試体を加熱した。なお, モルタル供試体は JIS R 5201 に準拠して加熱直前に 1 配 (調) 合につき 1 本の供試体を長手方向で 2 分割し, 加熱冷却後に外観観察と圧縮強度測定をした。

2.3 内部構造観察ならびに熱分析試験

ペーストに対し, SEM を用いた空隙の形態観察と

表-3 GP モルタルの配合 (kg/m³)

BS 置換率 (vol.%)	記号	GPW	FA	BS	S
0	F100B0	295.0	640.3	0.0	1311.1
10	F90B10	295.0	576.4	79.2	1311.1
20	F80B20	295.0	512.3	158.4	1311.1
30	F70B30	295.0	448.2	237.7	1311.1

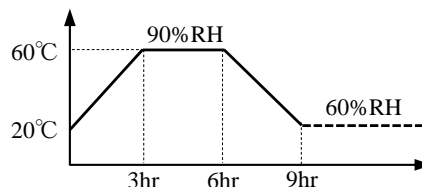


図-2 蒸気養生の条件



図-3 棒状ペースト供試体用の型枠と加熱前の様子

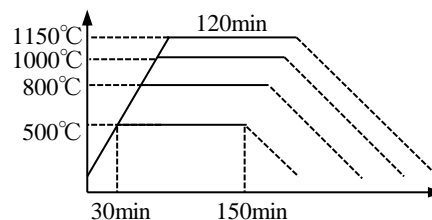


図-4 高温加熱の条件

TG-TDA を行った。TG-TDA に用いた試料重量は 18~22mg で, 空气中で最高温度 1200°C まで毎分 10°C の勾配で温度を上昇させて温度に対する重量変化 (TG) と熱量変化 (DTA) を測定した。

3. 実験結果

3.1 フロー値ならびに常温時の圧縮強度

GP モルタルの配 (調) 合の選定にあたり, 従来のコンクリートのモルタルフロー値と同程度になるように配慮した。図-5 に BS 置換率ごとのフロー値と A/W の関係を示す。図のようにフロー値の最大は 270, 最小は 140 であり, 当初の目的に合った配 (調) 合であることを確認した。また, フロー値と A/W の関係は, BS 置換率に関わらず線形の強い相関がある。アルカリ溶液の主材料の水ガラスは粘性が高く, その使用量が少ない, つまり A/W を小さくすることで GP の難点のひとつであるフレッシュ時の施工性が改善できることは既に知られ

ているが、A/W を評価指標とすることで、GP の配（調）合設計法の確立に寄与できる可能性がある。また、BS 置換率が高いほど近似直線は下方に位置する。これは、FA が球状粒子であるのに対して、粉碎製造される BS の粒子形状が不定形であることに加えて、アルカリ溶液と接触した際の粒子からの物質の溶出速度が BS の方が FA よりも速いことも原因と予想される⁹⁾。なお、後者については BS 置換率が高い配（調）合ほどモルタル製造直後の可使時間が短くなる傾向にあることから伺える。

A/W と圧縮強度の関係を図-6 に示す。圧縮強度も A/W と強い相関関係にあり、圧縮強度を高めるには A/W を大きくし、さらに BS 置換率が高いほど有利であることを表している。また、F70B30 に対する F100B0 の強度は、A/W=0.095 では 21%であるのに対し、A/W=0.187 では 54%に上昇しており、FA と BS の併用系の配（調）合では、FA と BS の強度への寄与率は A/W により異なることが分かる。

3.2 加熱冷却後の外観

図-7 に A/W ごとの 800℃、1000℃、1150℃で加熱冷却後の供試体の外観を示す。

800℃ではいずれも茶色に変化しており、色の濃さは BS 置換率が高いほど薄い傾向にある。500℃以下ではいずれの配（調）合も従来の OPC モルタル同様の濃い灰色で、加熱による色彩や形状の変化は認められなかったことから、500℃と 800℃の間に物理化学的な変化点があることが分かる。変色の原因は鉄分の影響によるもので、FA と BS に含まれる鉄分は、通常は高温生成時の 2 価（酸化第一鉄）で淡緑であるが、500℃以上で酸化雰囲気となり、より安定の 3 価（酸化第二鉄）になったことで褐色を呈するようになった可能性がある。なお、本実験で使用した FA と BS に含まれる鉄分は、表-2 に示すように 7.37%と 0.31%であり、BS 置換率が高い配（調）合ほど鉄分の含有量が少ないことと一致する。

1000℃になると配（調）合間の色の違いはより明確になる。なお、A/W=0.095 の F100B0 や F90B10 には微細なクラックが生じているが、ごく表層の現象であり、構造体と使用する場合の影響はほとんどないと判断した。

1150℃の供試体性状は配（調）合で大きく異なり、A/W=0.095 の F90B10 と F80B20 を除く配（調）合は膨張や溶融（一部、耐熱皿と溶着）が発生しており、高温時の耐力は期待できない。膨張の程度は BS 置換率が高いほど顕著で、特に A/W=0.126 と 0.187 の F80B20 と F70B30 は原型を留めないほど溶融しており、それ以外にも耐熱

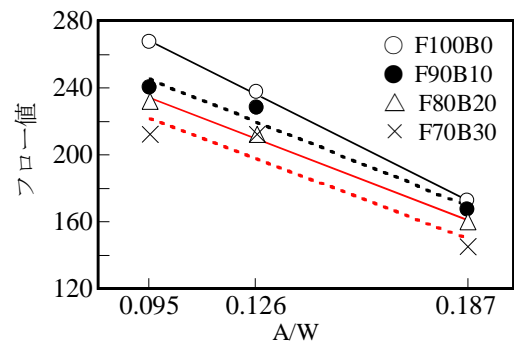


図-5 フロー値 (GP モルタル)

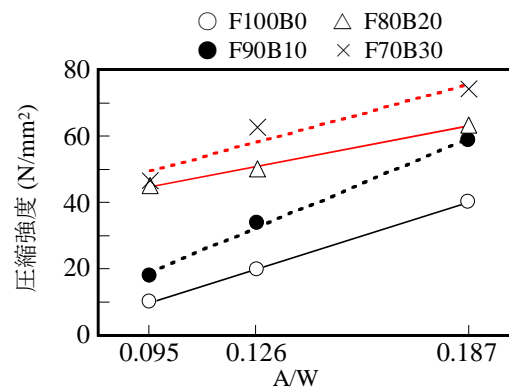


図-6 圧縮強度 (GP モルタル供試体)

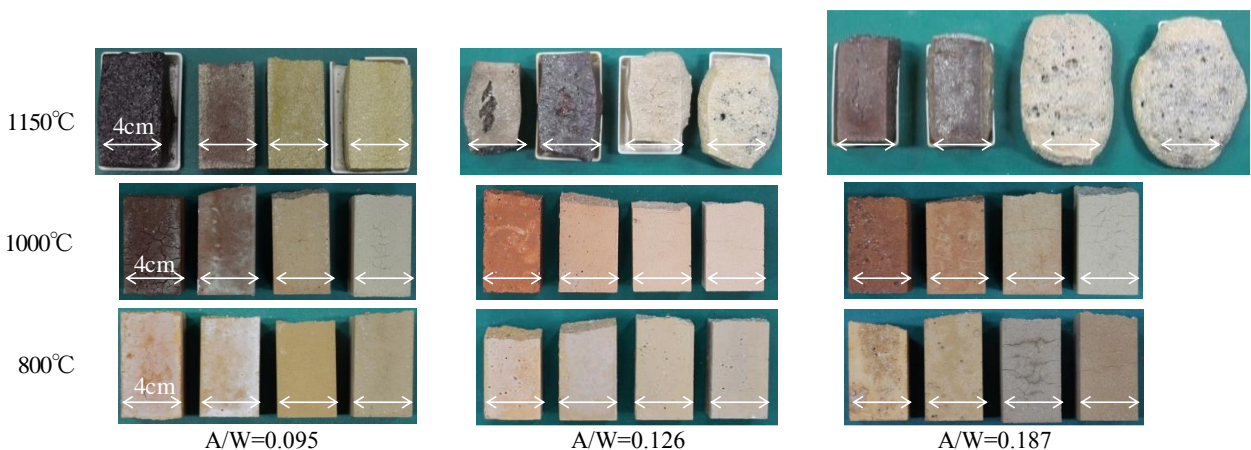


図-7 加熱冷却後の外観 (GP モルタル供試体)
(左から F100B0, F90B10, F80B20, F70B30)

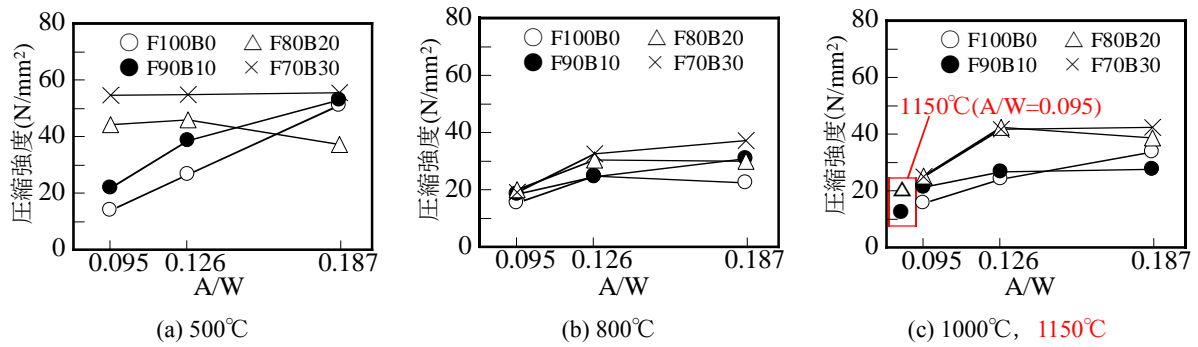


図-8 加熱冷却後の圧縮強度と A/W の関係 (GP モルタル供試体)

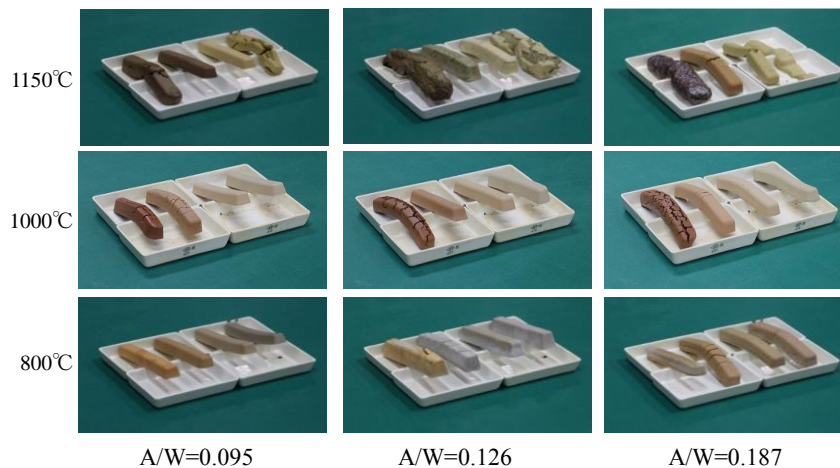


図-9 加熱冷却後の外観 (GP ペースト供試体)
(左から F100B0, F90B10, F80B20, F70B30)

皿に密着した供試体もある (A/W=0.095 の F100B0 と F70B30, A/W=0.126 の F90B10, A/W=0.187 の F100B0 と F90B10)。また、膨張または溶融した供試体の内部には多数の大きな空隙が認められる。これは FA に含まれる未燃カーボンと BS に含まれる硫黄が、高温下でそれぞれ炭酸ガスと亜硫酸ガスになり、部分溶融させた供試体を発泡させた可能性がある。一方、1150°Cでも A/W=0.095 の F90B10 と F80B20 では膨張や溶融などの形状変化は生じていないことから、BS 置換率の大小だけでは形状安定性を判断できないことが分かる。

3.3 加熱冷却後の圧縮強度

図-8 に BS 置換率ごとの圧縮強度と A/W の関係を示す。なお、変形が著しいものは評価の対象外とした。

(a)図の 500°Cにおいては、F100B0 と F90B10 は、図-6 の 20°Cの場合と同様に A/W の増加とともに圧縮強度も上昇傾向にあり、強度レベルも 20°Cの場合とほぼ同水準である。また、外観も薄いグレーを呈していることから、物性変化は生じていないと判断できる。他方、F80B20 と F70B30 でも外観の変化は見受けられないが、強度は A/W=0.095 と A/W=0.126 は 20°Cと同水準であるのに対して、A/W=0.187 の F80B20 と F70B30 はいずれも 20°C

の場合のおよそ 70%まで低下した。なお、圧縮強度残存比 (加熱冷却後の圧縮強度/20°Cにおける圧縮強度) を A/W ごとに比較すると、A/W=0.095 では 1.4, 1.2, 1.0, 1.2 (それぞれ F100B0, F90B10, F80B20, F70B30 の場合で、以下同様)、A/W=0.126 では 1.4, 1.1, 0.9, 0.9, A/W=0.187 では 1.3, 0.9, 0.6, 0.8 であり、A/W=0.187 の F80B20 (圧縮強度残存比 0.6) を除き、OPC (圧縮強度残存比 0.5 と仮定) と比較すると優れた高温抵抗性を有することを確認した。

(b)図の 800°Cでは、圧縮強度に及ぼす A/W や BS 置換率の影響は小さくなり、いずれの供試体も強度は 15.3~37.1N/mm² の狭い範囲にある。

(c)図には 1000°Cでの結果に加えて、図-6 で 1150°Cにおいて形状変化が生じなかった A/W=0.095 の F90B10 と F80B20 の強度を 1000°Cの A/W=0.095 の左側に併記した。まず、1000°Cにおいては F100B0 と F90B10 は 800°Cの結果とほぼ同じ強度レベルであるのに対して、F80B20 と F70B30 は A/W=0.126 と 0.187 で強度が僅かに上昇するが、後述の図-9 に示すペースト供試体の形状変化から判断すると、この段階で部分的に溶融し始めることから、強度面での検討の対象外とした。

一方、1150℃における A/W=0.095 の F90B10 と F80B20 の強度は 800℃、1000℃とほぼ同水準であることから、両配（調）合では、800℃～1150℃で大きな物性変化は生じないと考えられる。

3.4 高温時の形状安定性

図-9 に加熱冷却後のペースト供試体の外観、表-4 にモルタル供試体とペースト供試体の変状の比較を示す。表-4 中で、「いずれも変状なし：●」が 13 条件、「ペーストのみに変状あり：△」が 13 条件、「いずれも変状あり：×」が 10 条件で、合計 36 条件中の 26 条件でモルタル供試体とペースト供試体で一致した。一部の配（調）合において、ペースト供試体が変形してもモルタル供試体に形状変化が生じないのは、細骨材の存在が形状安定に寄与したことや、モルタル供試体は底面全体が耐熱皿で支持されており、自重による変形が生じにくいことなどが理由と考えられる。このことより、本実験で提案する棒状ペースト供試体を用いることで、より正確に GP の高温時の変状を評価できることが分かる。

また、「いずれも変状なし：●」は、13 条件中の 12 条件が BS で置換した配（調）合で、さらに 12 条件中の 9 条件は BS 置換率が高い F80B20 と F70B30 である。当初は BS 置換率の上昇による Ca 量の増加は高温抵抗性の低下につながると予想していたが、異なる結果を得た。

以上のように、高温環境での物性変化は OPC と GP、GP の中でも BS 置換率により様々であり、変質メカニズムは複雑であることが予想されるが、以降では、A/W=0.126 の内部組織の SEM 画像、TG-DTA の結果、F90B10 と F80B20 の XRD の結果から相互の関連性の検討を試みる。

図-10 は OPC (W/C=50%) と F90B10 (A/W=0.126) の加熱温度別の SEM 画像である。まず OPC の場合は、温度による顕著な変化が見受けられない。これは、OPC の強度低下は主として脱水現象に伴うものであり、融解等の組織形態の大きな変化は 1200℃以下では発生しない²⁾。それに対して GP は 500℃以下では大きな変状はないが、800℃になると焼結が見受けられ、さらに高温の 1150℃では粒成長を伴った変化が認められる。

図-11 は、OPC、F100B0、F90B10、F70B30 の DAT の結果である。(a)図の OPC は 100℃前後を中心とした付着水などの脱水、450℃付近の水酸化カルシウムの脱水分解、700℃近くの炭酸カルシウムの脱炭酸分解などが確認できる典型なセメント硬化体の性状を表している。一方、GP においては、500℃以下では 100℃付近での遊離水および結晶水の蒸発以外大きな変化は見受けられない。600℃を越えたあたりから吸熱側に DTA 曲線が下がり始めるが、TG の変化はほとんどなく、従って重量変化を伴わない熔融等の反応が起きていると考えられ

表-4 モルタル供試体とペースト供試体の変状の比較
(●：いずれも変状なし、△：ペーストに変状あり、×：いずれも変状あり)

A/W	0.095				0.126				0.187			
	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
1150℃	×	●	●	×	×	×	×	×	×	×	×	×
1000℃	△	△	●	●	△	●	●	●	△	△	△	△
800℃	●	●	●	●	△	△	●	●	△	△	△	△

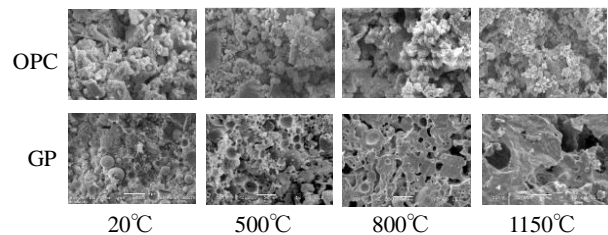


図-10 OPC と GP (F90B10, A/W=0.126) の加熱温度ごとの SEM 画像

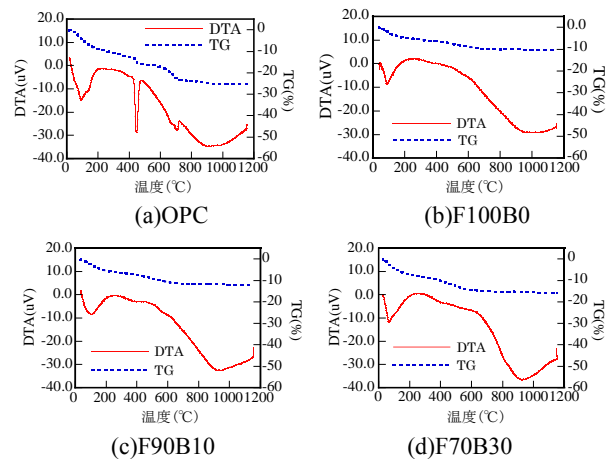


図-11 OPC ならびに GP (A/W=0.126) の TG-DTA の結果

る。すなわち、GP の熔融ガラス化が始まったものと思われ 900℃付近まで続いている。このような TG-DTA の結果は、図-10 の SEM の結果と整合している。TG-DTA と SEM は相補的であるが、特に SEM による空隙の形態観察は GP の強度推定や性状の確認を簡易的に行う場合に有効な手段であると考えられる⁷⁾。

図-12 に、1150℃で変形を生じなかった A/W=0.095 の F90B10 と F80B20 の XRD 回折パターンを 1150℃と 800℃の場合を示す。なお、両図の下には、各温度での主要鉱物と判断した Albite (曹長石) と Mullite (ムライト) の XRD 回折パターンを併記した。

まず、1150℃では Albite との一致はよく、同じ斜長石に分類される Anorthite (灰長石) の存在もわずかに確認できる。Albite と Anorthite は Na と Ca の割合により名称が異なり、前者は Na の割合が高く、後者は Ca の割合が高い。1150℃で生成される物質は、Albite 組成に Anorthite 組成が少し固溶した物質である可能性が高い。

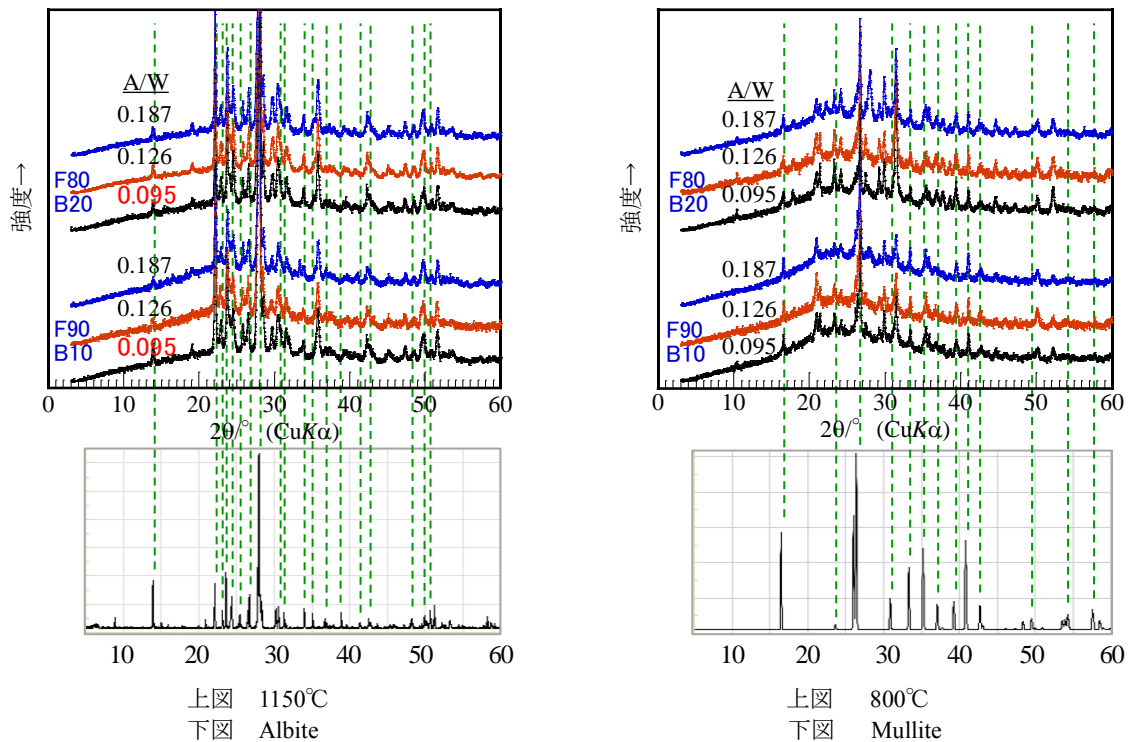


図-12 GP ベースト供試体ならびに Albeite と Mullite の XRD 回折パターン

一方、800°Cでは、Mullite の生成が多いようで、一部には Quartz や Albeite も含まれている。これらの鉱物は800°Cでは不平衡状態であるが、1150°Cで加熱することで殆どが Albeite に変化し、平衡状態に達したと考えられる。

なお、BS 置換率により生成物が異なると予想されるが、図-12からはBS 置換率10%と20%の間に顕著な違いは見受けられない。また、図-9 に示したペースト供試体を加熱した結果では、F90B10 が溶融していることから、両配（調）合の1000°C以上の高温での反応メカニズムについては今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

本実験より得られた主な知見を以下に示す。

- 1) アルカリ水比 (A/W) は、フロー値ならびに常温時の圧縮強度と強い相関関係にあり、GP の配（調）合設計において重要な評価指標となりうる。
- 2) 加熱冷却後の GP の色調や形態は A/W や BS 置換率により異なり、800°C以下では色調に違いはあるが GP の形態は残っている。一方、1000°C以上では配（調）合によっては膨張または溶融し、A/W が 0.126 以上でより顕著となる。
- 3) A/W=0.095 の F90B10 と F80B20 は 1150°Cでも形状変化が無い（F90B10 は 1000°Cで僅かに変形あり）ことから、A/W=0.095 近傍において、1150°C以上の高温でも構造体に求められる強度を得られる GP 開発の可能性がある。
- 4) 高温時の形状安定性の簡易評価法として、棒状ペース

ト供試体による加熱冷却後の形状を評価する方法は、高耐熱 GP 開発において有用である。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 17H03291 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) 日本建築学会：構造材料の耐火性ハンドブック，丸善，2009
- 2) 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
- 3) 橋本忍，鎌田隼人，山崎裕司，武田はやみ：ジオポリマーの耐火材料への適用，耐火物，Vol.64, pp.446-451, 2012
- 4) (公社)日本コンクリート工学会：建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書，2017
- 5) 上原元樹，南 浩輔，平田紘子，山崎淳司：ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.37, No.1, pp.1987-1992, 2015
- 6) Akira Mikuni, Ryuichi Komatsu and Ko Ikeda : Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution, The Journal of Materials Science 42 pp.2953-s957,2007
- 7) 一宮一夫，上野貴行，原田耕司，池田 攻：高炉スラグ微粉末を添加したフライアッシュベースのジオポリマーの高温下における物性変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.38, No.1, pp.1269-1274, 2016