

論文 高炉スラグ細骨材を使用したジオポリマーモルタルの諸特性

佐藤 隆恒*1・上原 元樹*2

要旨: 高炉スラグ (BFS) 骨材を使用したジオポリマー (GP) モルタルを作製し、その諸特性を検討した。その結果、BFS 骨材の置換量に応じて圧縮強度は大きくなったが、割裂引張強度は同等もしくは小さくなった。さらに、物質移動抵抗性は、BFS 骨材の使用量に応じて高くなったが、配合におけるアルカリ/水(A/W)比の影響の方が大きく、特に A/W 比の高い配合では圧縮強度が増加しても吸水率の差は小さかった。BFS 骨材を使用した GP モルタルの破断面はガラス質で黒色を呈することから BFS 骨材の一部が反応し GP 硬化体に影響し種々の特性に影響したものと推察された。

キーワード: ジオポリマー, 高炉スラグ細骨材, 高炉スラグ微粉末, アルカリ/水比

1.はじめに

筆者らはこれまでにフライアッシュ (以下 FA) を主原料とし、その FA の一部を高炉スラグ (以下 BFS) 微粉末で置換した粉体から作製したジオポリマー (以下 GP) 硬化体に関して、その溶液配合と硬化体生成物との諸特性を検討してきた。その結果、出発粉体 (FA と BFS の混合物) における FA と BFS の混合割合と、使用溶液におけるアルカリ成分 (Na や K) と水分量とのモル比 (以下 A/W)、ケイ素成分 (Si) とアルカリ成分のモル比 (以下 Si/A)、そして単位水量が GP 硬化体の諸性質と良い相関があることを見いだした¹⁾。ここで、見いだされた配合と諸特性との相関を考慮することで、例えば塩害地域用短まくらぎの試作²⁾、耐酸劣化対策用ローカル線区用まくらぎの営業線への試験敷設³⁾等、その要求性能に応じた配合で GP コンクリートを作製出来るようになってきた。

ここで、BFS 微粉末は GP 硬化体の強度発現や物質移動抵抗性を高めるために、その目的に応じて適正量使用されている⁴⁾。一方、近年耐凍害性の向上効果などで注目されている BFS 骨材も GP コンクリートに使用した場合、BFS 微粉末と同様の効果が期待されるが、その研究例は少ない⁵⁾。また、作製配合と関連づけられた研究例もなくその詳細はわかっていない。そこで、本研究では、BFS 骨材を使用した GP 硬化体を作製し、その諸特性を検討した。

2.実験

2.1 試料の作製

BFS 骨材を使用した GP モルタルを種々の配合で作製し、BFS 骨材を使用した効果を検討した。表-1 に使用材料の概要、表-2 に主な材料の化学組成を示す。また、表-3 及び表-4 に作製モルタルの配合を示す。ここで、

GP 硬化体の作製法には、水ガラスを用いる「一般法」と筆者らが考案した Si 源としてシリカフュームを固体で加える「ケイ素成分粉体添加その場溶解法」、略して「溶解法」がある。同一配合では「一般法」の方がやや緻密で高強度となりやすいが、物質移動抵抗性が高い

配合では「一般法」は可使時間が短くなることなどか

表-1 使用材料

材料名	記号	規格等
フライアッシュ	FA	JIS I 種あるいは II 種 (JIS A 6201) 密度: I 種 2.40g/cm ³ , II 種 2.29g/cm ³
高炉スラグ微粉末	BFSP	4000cm ² /g (JIS A 6206) 石膏添加: 無 密度: 2.91g/cm ³
細骨材	S	JIS 強度用標準砂
高炉スラグ細骨材	BFSS	密度: 2.77g/cm ³
シリカフューム	SF	JIS A 6207 相当

表-2 使用材料の組成

成分	mass%				
	JIS I 種 FA	JIS II 種 FA	BFSP	BFSS	SF
Na ₂ O	0.52	0.34	0.18	0.20	0.44
MgO	1.31	0.79	6.05	5.39	0.78
Al ₂ O ₃	29.89	25.42	12.38	15.43	0.42
SiO ₂	53.71	60.16	30.26	33.33	92.86
P ₂ O ₅	0.66	0.43	0.01	0.01	0.03
SO ₃	0.40	0.55	2.20	1.42	0.16
K ₂ O	1.30	1.25	0.33	0.28	0.79
CaO	2.64	1.77	47.13	42.30	0.22
TiO ₂	1.35	1.14	0.74	0.83	-
Fe ₂ O ₃	5.18	5.43	0.33	0.45	1.50
Others	0.29	0.29	0.40	0.34	0.04
I.g. loss	2.76	2.43	-	-	2.67
Total	100	100	100	100	100

Na 以上の原子番号の原子に関して、I.g. loss を含めて 100mass%となるよう酸化物として換算。

*1 公益財団法人鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 修士 (工学) (正会員)

*2 公益財団法人鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 博士 (工学) (正会員)

表-3 JIS I 種 FA を使用したモルタルの配合

試料 番号	A/W モル比	Si/A モル比	BFSP vol.%	W kg/m ³	FA	BFSP	S	BFSS	AS	SF	GNa	練上り 温度(°C)	モルタルフロー 15 打(mm)
					単位量 kg/m ³								
1	0.15	0.20	0	208	404	326	0	1346	278	21	14	25.6	210×212
2	0.20	0.20	0	206	400	212	0	1332	297	28	13	26.5	208×212
3	0.15	0.20	40	208	404	326	0	1346	278	21	14	31.4	208×208
4	0.20	0.20	40	206	400	212	0	1332	297	28	13	31.3	210×209
5	0.10	0.20	40	218	403	326	1298	0	267	15	13	30.1	212×215
6	0.15	0.20	40	208	404	326	1301	0	278	21	14	31.4	222×220
7	0.20	0.20	40	206	400	212	1288	0	297	28	13	33.4	224×222

※W: 単位水量, AS: 水酸化ナトリウム溶液, GNa: グルコン酸 Na,

表-4 JIS II 種 FA を使用したモルタルの配合

試料 番号	A/W モル比	Si/A モル比	BFSP vol.%	W kg/m ³	FA	BFSP	S	BFSS	AS	SF	GNa	練上り 温度(°C)	モルタルフロー 15 打(mm)
					単位量 kg/m ³								
8	0.10	0.20	40	219	414	350	1251	0	268	15	14	29.3	225×226
9	0.10	0.20	40	219	414	350	625	656	268	15	14	28.9	218×218
10	0.10	0.20	40	219	414	350	0	1312	268	15	14	28.6	206×206
11	0.15	0.20	40	209	413	350	1249	0	279	21	14	29.6	215×216
12	0.15	0.20	40	209	413	350	625	655	279	21	14	29.7	215×215
13	0.15	0.20	40	209	413	350	0	1310	279	21	14	31.2	205×205
14	0.20	0.20	40	207	409	346	1236	0	299	28	14	29.1	217×217
15	0.20	0.20	40	207	409	346	618	648	299	28	14	29.8	217×216
16	0.20	0.20	40	207	409	346	0	1297	299	28	14	33.3	210×210

※W: 単位水量, AS: 水酸化ナトリウム溶液, GNa: グルコン酸 Na,

ら種々の配合で作製することが困難である⁶⁾。そこで、本論文では、作製法として「溶解法」を採用した。

図-1 は、本論文における GP モルタルの作製フローである。FA, BFS 微粉末, SF, 砂 (JIS5201 セメント強さ試験用標準砂, BFS 骨材, あるいはそれらの混合物) を 1 分間密閉袋に入れて混合後に所定の濃度の NaOH 溶液を加えてホバート型ミキサーで 2 分間練り混ぜた。その後、流動化・凝結遅延剤としてグルコン酸 Na を所定量加えて 1 分間再度練混ぜた後、型枠に充填・密封し、恒温槽内において 80°C で 10 時間保持して加温養生を行った。なお、昇温速度及び降温速度は 15°C/h とした (以下この養生条件を、80°C-10h とする)。

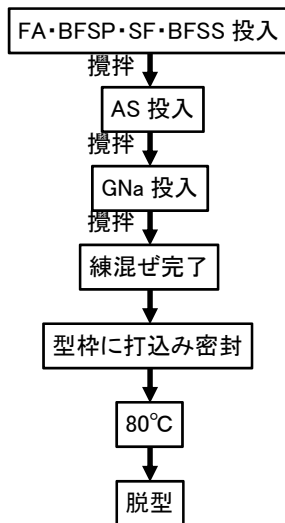


図-1 GP モルタルの作製フロー図

2.2 分析方法

5φ×10cm の GP モルタル供試体を全粉砕した後、粉末 X 線回折により構成物を同定した。また、JIS A1108 「コンクリートの圧縮強度試験方法」及び JIS A1113 「コンクリートの割裂引張強度試験方法」に準拠して圧縮強度及び割裂引張強度を測定した。一方、硫酸浸漬試験では、5%濃度の希硫酸に 5φ×10cm の GP モルタル供試体を一ヶ月浸漬し、上記方法と同様に圧縮強度を測定した。吸水試験では、40°C で試料を乾燥し、減量が認められなくなった時点より水に浸漬した後、経時における質量を測定した。また、塩水浸漬試験では、5φ×10cm のモルタル供試体の両端を切断して開放面以外を樹脂コーティングしたものを、JSCE-G 572-2010 に準じて 10%の塩水に浸漬し、3 ヶ月経過時に開放面から 1cm 毎に切断し、その全塩化物イオン量を蛍光 X 線分析により測定した。

3. 結果と考察

3.1 フレッシュ性状

表-3 に示すように、練上り温度は、BFS 粉体及び BFS 骨材の使用、高 A/W 比で、その反応熱により高くなる傾向であった。なお、溶解法では SF の溶解量の確保のために、溶液温度を調整することで、やや高い練上り温度を推奨しており⁶⁾、高練上り温度で高強度高流動性となりやすい。しかし、今回の試験では特に溶液温度の調整は行っておらず、本練上り温度の範囲では、それらに与える影響もそれほど大きくないものと考えられる。また、表-3 に示すようにセメント強さ試験用標準砂を BFS 骨材に置き換えても、フロー性状に大きな変化はなかった。

なお、一般的に BFS 微粉末添加量が増えると、凝結が速くなる傾向となるが、BFS 骨材の置換ではその傾向は認められず、一般的な骨材と比較してハンドリングにおいて、特に不利となる要因は認められなかった。

3.2 GP モルタルの圧縮強度と割裂引張強度

図-2および図-3は BFS 骨材を使用した各配合の GP モルタルの圧縮強度と割裂引張強度を示す。FA を BFS 微粉末で置換した試料では BFS 骨材の使用により圧縮強度がその置換量に応じて増加した。一方、BFS 微粉末を使用せず粉体として FA のみを使用した場合、既報告の一般的な骨材を使用したもの¹⁾と圧縮強度に大きな差は無く、その増進効果は小さいものと推察される。また、BFS 骨材置換率に応じて、圧縮強度は増加するものの、JIS I 種の FA から作製したものの割裂引張強度は低下し、その低下量も大きかった。また、JIS II 種の FA から作製した試料の割裂引張強度も低下する傾向ではあったが、その低下量は JIS I 種のものと比較して小さく、あるいは横ばいであった。

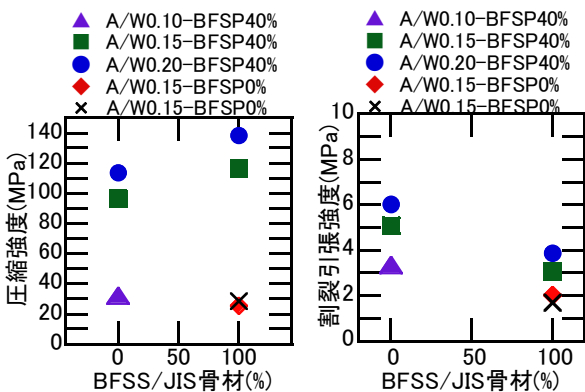


図-2 FA I 種使用 GP モルタルの圧縮強度と割裂引張強度

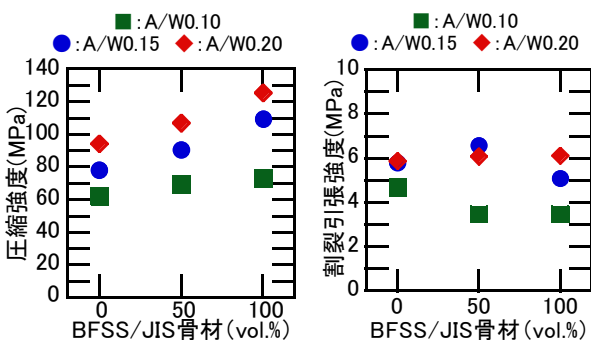


図-3 FA II 種使用 GP モルタルの圧縮強度と割裂引張強度

図-4 は、割裂引張時試験後の供試体の断面写真である。BFS 骨材で置換していない試料 (図-4 における試番 7) は、一般的なモルタルと同様の割裂断面を示すが、BFS 骨材を 100%使用したモルタルでは硬化体部分が黒色を呈して割裂断面が湾曲しており、BFS 骨材を使用し

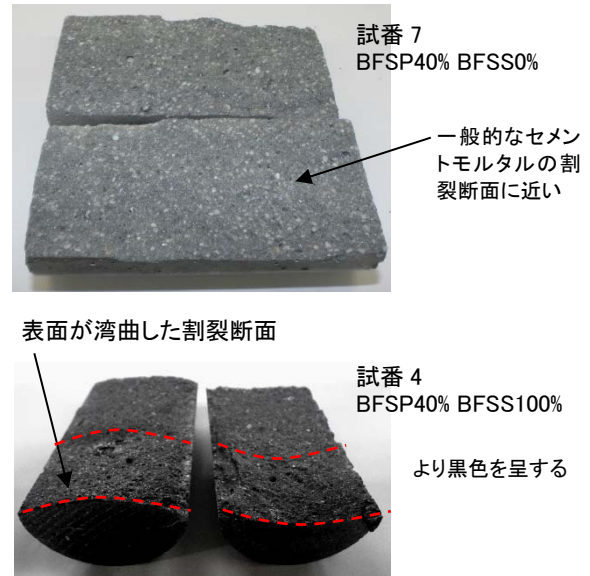


図-4 GP モルタルの割裂写真

ないものと比較するとガラスが割れたようなめらかな状態であった。また、黒色を示す程度、湾曲した割れ方は、FA I 種から作製したものが顕著であり、FA II 種から作製したものは、BFS 骨材を使用しないものと FA I 種において BFS 骨材を 100%使用したものと中間的なものであった。したがって、BFS 骨材成分の一部が硬化体生成時の反応に使われ、その置換量に応じて GP 硬化体そのものの性質に影響しているものと考えられる。ここで、BFS 粉末を使用した例で、圧縮強度が増加しても曲げ強度がほとんど増加しない例が報告されている⁷⁾。おそらく、図-2 及び図-3 で割裂引張強度/圧縮強度比が BFS 骨材置換により小さくなる傾向となるのは、BFS 骨材により硬化体そのものの性質が変化すること関係しているものと推察されるが、現在の所、その詳細はわかっておらず、今後検討していく予定である。

3.3 GP モルタルの粉末 X 線回折

図-5 は各種配合で作製した GP モルタルの粉末 X 線回折図である。結晶質物質は FA 由来の石英、ムライト、セメント強さ試験用標準砂由来の石英である。また、BFS 骨材の使用量の多い試料では、未反応の BFS 骨材量が増えるためハロー (広範囲でなだらかな山) が $2\theta=30^\circ$ 近傍に認められる。ここで、BFS から生じると考えられるカルシウムケイ酸塩水和物 (C-S-H) あるいは C-S-H のケイ素 (Si) の一部を Al が置換した C-S(Al)-H は $2\theta=29^\circ$ 付近に認められことがわかっている⁸⁾が、A/W=0.15 の試料でそのピーク強度が大きいものの、BFS 骨材量とは特に相関は認められなかった。これは、GP 硬化体では、BFS 微粉末から生じる C-S(A)-H が低結晶質ではあるものの一般的なセメント水和物のそれと比較すると比較的結晶度の高い C-S-H が 29° 近傍にブロードなピークとして認められるのに対し、BFS 骨材に起因して生じる硬化体は、

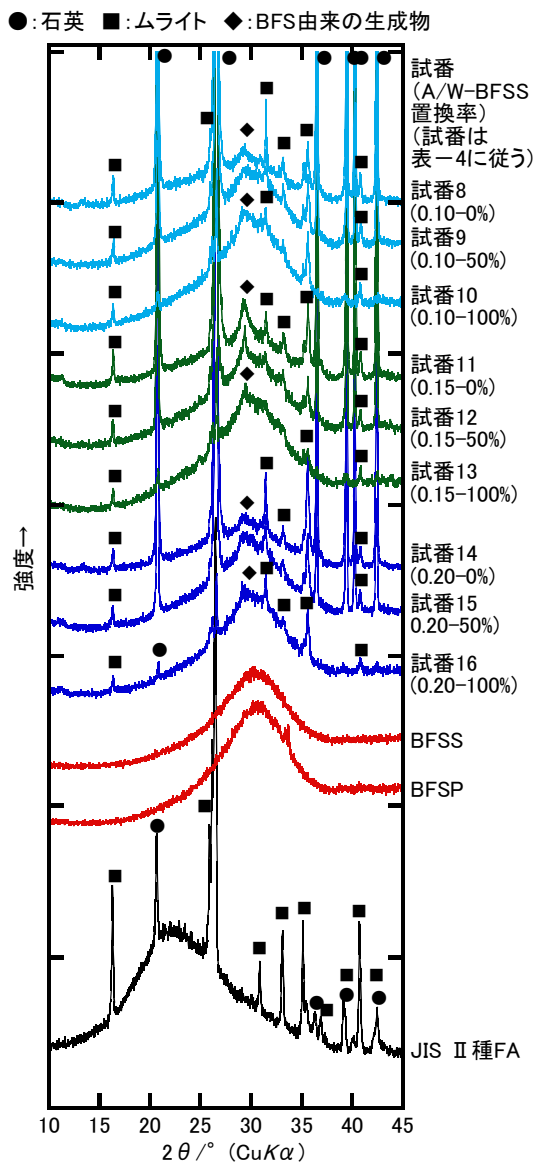


図-5 出発物質および作製した GP モルタルの粉末 X 線回折図

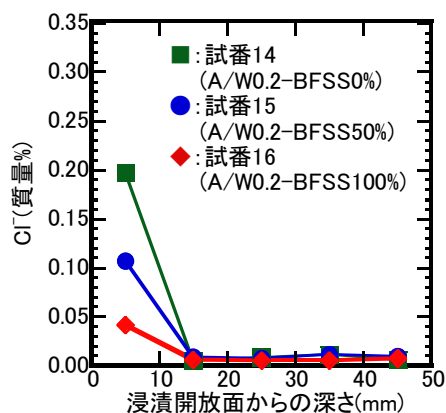
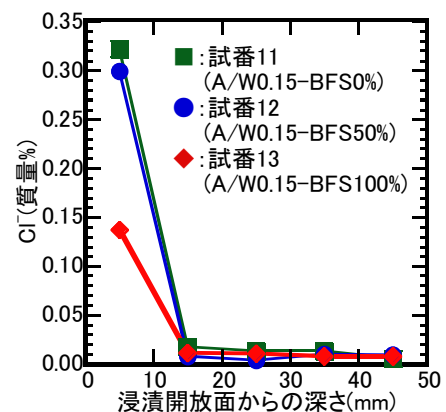
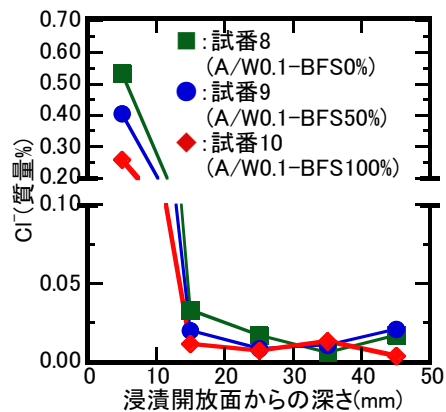


図-7 GP モルタルの塩水浸漬試験結果

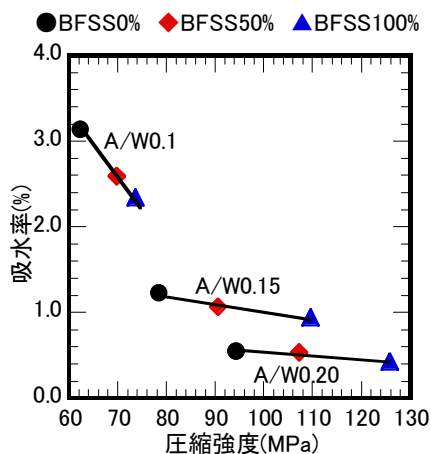


図-6 BFS 骨材を使用した GP モルタルの吸水試験結果

より低結晶質であるため XRD で判別できないものと推察されるが、詳細は今後検討する必要がある。

3.4 吸水試験結果

図-6 に各種配合で作製した GP モルタルの吸水試験結果を示す。基本的に圧縮強度の高い試料で吸水量は小さくなる傾向であり、A/W 比に大きく依存していた。従来、A/W 比が大きくなり、FA に対する BFS 微粉末置換率が多くなると GP 硬化体が緻密となり物質移動抵抗性が向上することがわかっている^{9),10)}。一方、本研究において A/W0.15 および 0.20 の試料では BFS 骨材の使用量が多くなったとき圧縮強度は高くなるものの吸水率の変化は小さかった。これは FA を BFS 微粉末で置換したと

きの効果とやや異なる挙動であり、空隙構造より、GP 硬化体そのものの物質性状の変化に起因している可能性が考えられるが、その詳細は現在の所不明である。

3.5 GP モルタルの塩化物イオン浸透試験結果

図-7 は各種配合で作製した GP モルタルの塩水浸漬試験による全塩化物イオンの浸透量を表したものである。GP 硬化体では塩化物イオンを固定化するフリーデル氏塩が生じないため、塩化物イオンの浸透の大部分は、GP 硬化体の緻密性といった物理的特性の影響が大きい。なお、フリーデル氏塩のような塩化物イオンを化学的に固定化する物質が存在する場合、それによる吸着のため浸漬開放面最近傍の塩化物イオン量が多く、それ以降の深さに塩化物イオンを浸透しない挙動を示すが¹¹⁾、本試験では、BFS 骨材使用量に応じて、浸漬開放面最近傍を含めて塩化物イオン浸透が抑制された。この結果は、図-5 の吸水試験の結果にほぼ準じており、BFS 骨材を使用した場合でも、大きな化学的吸着特性を示すような物質は生成せず、高 A/W 比、高 BFS 骨材使用量るとき GP 硬化体が緻密になるといった物理的特性の変化による結果と推察される。ただし、吸水率は、高 A/W 比であり変化しないが、塩化物イオン浸透量は高 A/W 比でも BFS 骨材使用による効果が吸水率の変化と比べて大きい、その詳細は今後検討していく必要がある。

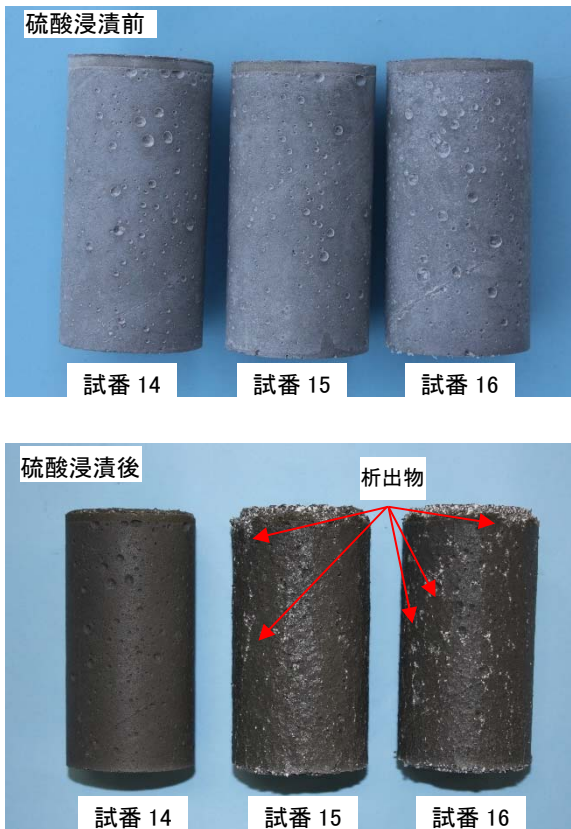


図-8 硫酸浸漬試験前後の GP モルタルの様子

3.6 GP モルタルの硫酸劣化抵抗性

一般的に、GP 硬化体において FA に対して BFS 微粉末の置換量が増加すると Si の一部を Al が置換する Ca ケイ酸塩物質の生成により酸に対する抵抗性が低下することがわかっている¹²⁾。ただし、BFS 微粉末置換により GP 硬化体組織が緻密化するため物質移動抵抗性が向上

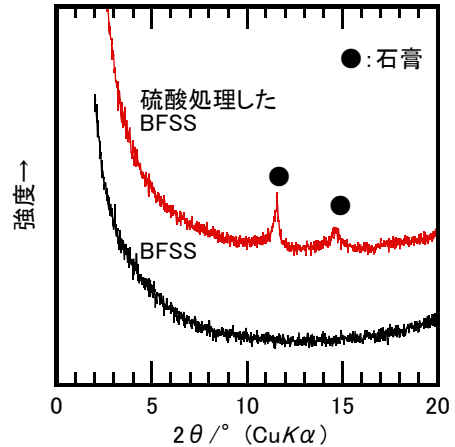


図-9 硫酸処理した高炉スラグ骨材の粉末 X 線回折

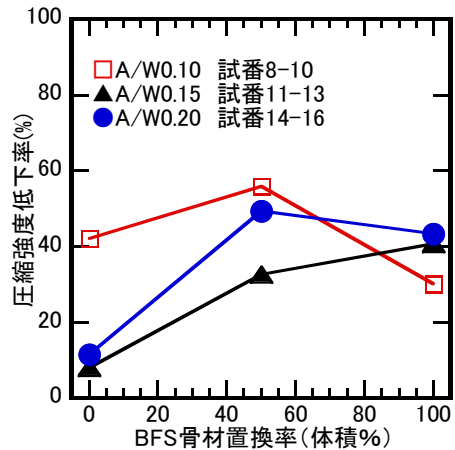
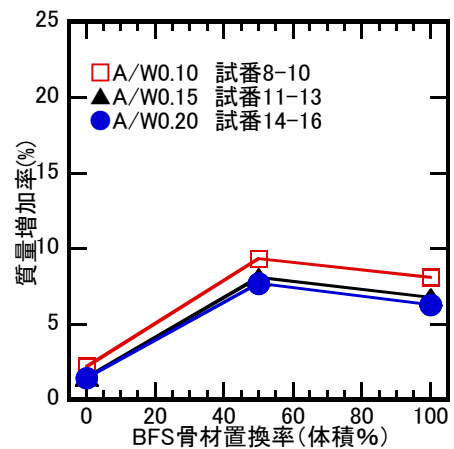


図-10 硫酸浸漬試験による質量変化及び圧縮強度の変化

することは、酸抵抗性の向上要因として働くため、FA を BFS 微粉末で置換した GP 硬化体の酸に対する耐性は、これら効果の重相関となる¹³⁾。

図-8 は GP モルタルの硫酸浸漬試験前後の写真である。BFS 骨材を使用しない GP モルタルはその前後でほとんど違いは認められないが、BFS 骨材を使用した GP モルタルでは白色物質 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 石膏) の析出が認められた。ここで、図-9 に示すように BFS 骨材単体を硫酸浸漬した場合も Ca が溶出し石膏の生成が認められた。したがって、BFS 骨材から Ca が溶出し石膏が析出するものと推察される。

図-10 は BFS 骨材を使用した GP モルタルの硫酸浸漬試験における質量増加率と圧縮強度低下率を示したものである。BFS 骨材の使用により、質量増加が認められ、圧縮強度が低下した。これは、前述の BFS 骨材から Ca 溶出により空隙が増え、酸に対する抵抗性が低下することが主な要因と考えられるが、50%置換と比較して 100%置換では、その低下が大きくなるあるいは小さくなることなど、その詳細はさらに検討する必要がある。

4.まとめ

本論文では、種々の A/W 比、BFS 微粉末置換率、BFS 骨材置換率で GP モルタルを作製し、その特性を検討した。以下にその結果を記す。

- (1) BFS 骨材置換率に応じて、圧縮強度は大きくなったが、割裂引張強度は同等以下となることがわかった。
- (2) BFS 骨材を使用した GP モルタルの破断面は、使用した灰種により異なるものの、セメント強さ試験用標準砂のものと比較して黒色を呈しガラス質の様な様相を示した。したがって、BFS 骨材の使用により、GP 硬化体そのものに影響するものと推察されるが、その詳細は今後検討する必要がある。
- (3) 物質移動抵抗性は、BFS 骨材の使用量に応じて高くなったが、配合におけるアルカリ/水(A/W)比の影響の方が大きく、特に吸水率に関しては A/W 比の高い配合では圧縮強度が増加しても、その差は小さかった。
- (4) BFS 骨材を使用した GP モルタルは酸に対する抵抗性が低下した。その要因の一つとして、BFS 骨材からの Ca の溶出で石膏が生成して空隙が増えることに起因することがわかった。

参考文献

- 1) 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, 2015.7
- 2) 東原 実, 大木信洋, 佐藤隆恒, 上原元樹: 繊維補強ジオポリマー短まくらぎの実用化に向けた試作, 土木学会第 70 回年次学術講演会講演要旨集, pp.549-550, 2015.
- 3) 上原元樹, 佐藤隆恒, 東原 実, 大木信洋: ジオポリマー-PC まくらぎの営業線への試験敷設, 土木学会第 72 回年次学術講演会講演要旨集, pp.167-168, 2017.
- 4) 松林 卓, 南 浩輔, 梶田秀幸, 舟橋政司: ジオポリマーコンクリートを用いた鉄筋コンクリートはりの曲げ挙動, 土木学会第 69 回年次学術講演会講演要旨集, pp.101-102, 2014.
- 5) Khan M.S.H., Castel A., Akbarnezhad A., Foster S. J. and Smith M.: Utilisation of steel furnace slag coarse aggregate in a low calcium fly ash geopolymer concrete, Cement and Concrete Research, Vol.89, pp.220-229, 2016.
- 6) 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, pp.2023-2028, 2013.
- 7) 一宮一夫, 都郷俊二, 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研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.575-580, 2011.
- 8) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の比表面積と水和反応に関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.64, No.1, 2010.
- 9) 東原 実, 大木信洋, 上原元樹: 短繊維補強ジオポリマー短まくらぎの実用化に向けた基礎的検討: コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1963-1968, 2015.7
- 10) 南 浩輔, 白根勇二, 佐藤隆恒, 上原元樹: ケイ酸アルカリ溶液中のケイ素/アルカリ比がジオポリマーコンクリートの耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2331-2336, 2016.7
- 11) 上原元樹, 佐藤隆恒: 高炉スラグを添加したフライアッシュベース・ジオポリマー硬化体の諸性質, 無機マテリアル学会第 123 回学術講演会講演要旨集, pp76-77, 2011.
- 12) Katapady D. N., Takekawa K., Yamaguchi T. and Akira Y.: Influence of Slag on Mechanical Properties and Durability of Shirasu Geopolymer, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2113-2118, 2017.7
- 13) 佐藤隆恒, 上原元樹, 南 浩輔, 大木信洋: ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸特性, 「建設分野におけるジオポリマー技術の現状と課題」に関するシンポジウム, pp.59-66, 2016.6