

論文 BF と FA の混合比が異なるジオポリマーの圧縮強度と空隙構造の関係

廖 高宇*1・野口 貴文*2・友寄 篤*3・陳 慶開*4

要旨: 本研究では、フライアッシュと高炉スラグ微粉末を粉体として用い、その混合率を変化させたジオポリマーモルタルの流動性、圧縮強度および空隙構造に及ぼす影響を検討し、圧縮強度と空隙構造の関係を解明することを目的とする。試験の結果、試験体 FA50BF50 が一番良い流動性を示し、材齢 28 日の圧縮強度は試験体 FA25BF75 が最も高く 104 MPa となった。高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ全細孔容積が減少する傾向を示した。既往の文献と異なり、ジオポリマーの圧縮強度は 50nm 以上の細孔容積との相関は低い傾向を示した。

キーワード: ジオポリマー, 圧縮強度, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, 空隙構造

1. はじめに

コンクリートは世界で水に次いで最も多く消費されている材料である。コンクリートの主成分であるポルトランドセメントの製造においては、CO₂ 排出量の増加、原材料とエネルギーの大量消費、有害な環境汚染物質の排出等、環境にいくつかの悪影響をもたらす。一般に、1 トンのセメント用クリンカーを焼成すると 1 トンの CO₂ が発生すると言われる。これまで、ポルトランドセメントに水砕高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の産業廃棄物を混合することで CO₂ 削減に大きく貢献してきた。しかし、2016 年 11 月に発効した「パリ協定」で更なる CO₂ 削減が求められている¹⁾。

ポルトランドセメントに比べて製造時の CO₂ 排出量を大幅に削減できる産業副産物を用いた「ジオポリマー」は CO₂ 削減対策として世界各国に注目されている。「ジオポリマー」という用語は、1970 年代に最初に Davidovits によって、焼成粘土（特にメタカオリン）のアルカリ活性化の生成物と定義された²⁾。しかし「Ca-rich システム（例えば、アルカリ刺激高炉スラグ微粉末）はジオポリマーとしてよいか？」という問題は議論されている³⁾。日本コンクリート工学会ではジオポリマーについて、「セメントクリンカーを使用せず、非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料とアルカリ金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物の水溶液の少なくとも 1 種類を用いて硬化させたもの」と定義している⁴⁾。

フライアッシュだけを粉体として用いた高強度ジオポリマーの製造は可能であるが、高温養生が必要である。例えば、Phoo-ngernkham ら⁵⁾ はフライアッシュを粉体として用い、14%NaOH のアルカリ溶液を使用し、115°C で 24 時間加熱養生して、120 MPa の高強度ジオポリマー

表-1 使用材料

	材料名	物性等	記号
結合材	フライアッシュ I 種	密度: 2.4g/cm ³ , 比表面積: 5,680cm ² /g	FA
	高炉スラグ微粉末 4000	密度: 2.91g/cm ³ , 比表面積: 4040cm ² /g	BF
アルカリ溶液	NaOH (12mol/L)	—	NH
	けい酸ナトリウム溶液	36.5%SiO ₂ , 18%Na ₂ O	NS
細骨材 (S)	陸砂	表乾密度: 2.55g/cm ³ , 吸水率 2%	S

表-2 実験の要因と水準

No.	名称	アルカリ刺激剤 [B×%]	粉体に占める各材料の割合 (%)		NS/NH	H ₂ O/粉体
			FA	BF		
1	FA100	0.5	100	0	2	0.26
2	FA75BF25		75	25		
3	FA50BF50		50	50		
4	FA25BF75		25	75		
5	BF100		0	100		

表-3 モルタルの調合表

No.	名称	FA	BF	砂	アルカリ溶液[kg/m ³]		
		[kg/m ³]	[kg/m ³]		[kg/m ³]	NaOH	NaSiO ₃
1	FA100	863	0	863	50.3	158.2	222.9
2	FA75BF25	658	219	877	51.2	160.8	226.6
3	FA50BF50	445.5	445.5	891	52.0	163.4	230.2
4	FA25BF75	226.5	679.5	906	52.9	166.1	234.1
5	BF100	0	921	921	53.7	168.9	237.9

*1 東京大学大学院 工学研究科建築学専攻 大学院生 (学生会員)

*2 東京大学大学院 工学研究科建築学専攻教授 工博 (正会員)

*3 東京大学大学院 工学研究科建築学専攻学術支援専門職員 工修 (正会員)

*4 東京大学大学院 工学研究科建築学専攻 大学院生

が得られたことを報告している。また、常温養生するためにフライアッシュの一部を高炉スラグ微粉末に置換することが一般的であり、高炉スラグ微粉末の量が多くなるほど、圧縮強度は大きくなることが知られている。

これまでのフライアッシュや高炉スラグ微粉末を粉体として用いた高強度ジオポリマーの研究は、ほとんど流動性、圧縮強度に集中し^{6),7), 8), 9),10)}、空隙構造に関する研究は少ない。

そこで、本研究では、フライアッシュと高炉スラグ微粉末を粉体として用い、その比率を変化させ、ジオポリマーモルタルの流動性、圧縮強度および空隙構造に及ぼす影響を検討し、圧縮強度と空隙構造の関係を解明することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 実験の要因と水準

表-1 に使用材料、表-2 に本実験の要因と水準を示す。本実験では、アルカリ溶液と粉体の質量比を0.5とし、けい酸ナトリウム溶液（以下、NS）と水酸化ナトリウム水溶液（以下、NH）を質量比2:1で一定とし、粉体の比率を変化させた。化学混和剤は高アルカリ溶液の中では効果がなくなるため、使用しなかった。

2.2 使用材料及び調合

本実験で使用したジオポリマーの調合を表-3 に示す。FAはJIS I種を用い、BFは高炉スラグ微粉末4000を用いた。アルカリ溶液には、けい酸ナトリウム溶液及び12mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を使用した。モルタルの細骨材砂と結合材の質量比は1:1とした。FAとBFの質量比は100:0, 75:25, 50:50, 25:75及び0:100の5水準とした。

2.3 練混ぜ方法

アルカリ溶液は練混ぜ前日にNSとNHを質量比2:1となるように混ぜ、20°C、60%R.H.の養生室で24時間保管したものを用いた。モルタルミキサーを用い、粉体と細骨材を均一するために、3分間練り混ぜ、アルカリ溶液を追加し、再び5分間練混ぜた。なお本実験では1バッチの練混ぜ量を2Lで行った。

2.4 実験方法

練混ぜ直後のフレッシュ性状は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」とJIS A 6207「コンクリート用シリカフェーム」に準拠したフロー試験を行った。

養生については、GPを練混ぜ後に40mm×40mm×160mmの供試体型枠に打ち込み、振動台を使用し、2分間振動させた後に型枠上部をビニルシートで密閉し、20°C、60%R.H.の温度条件で養生を行った。

圧縮強度試験は、万能試験機を使用し、材齢7, 28日において行った。

水銀圧入法（MIP）により空隙構造分析を実施した。圧縮強度試験後に残った試験体の非加圧部分を回収し、ハンマーで破砕して5~10mm角程度の試料をエタノールに48時間浸せきして水和を停止した。その後4時間60°Cの環境で試料に附着したエタノールを蒸発させ、真空チャンバーに保存し、測定を行なった。

X線回折装置を用いてX線回折（以後XRDと呼ぶ）を実施した。各調合のジオポリマーペースト硬化体を80ミクロン以下にすりつぶした後、XRD分析を行った。なお、X線回折の測定条件は、管球電圧を40kV、管球電流15mA、測定範囲を $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ 、ステップ角度を 0.02° 、スピードを2deg/minとした。

3. 実験結果及び考察

3.1 流動性試験

図-1に、各試験体のモルタルフローの結果を示す。高炉スラグ微粉末を置換すると、モルタルフローが大きくなるが、置換率が50%を超えると小さくなる傾向を示した。試験体FA50BF50が一番良い流動性を示し、0打フローは159mm、15打フローは173mmとなった。15回の落下運動を与えて、各試験体はおおよそ20mmしか増加せず、ジオポリマーモルタルの高い粘性を示した。

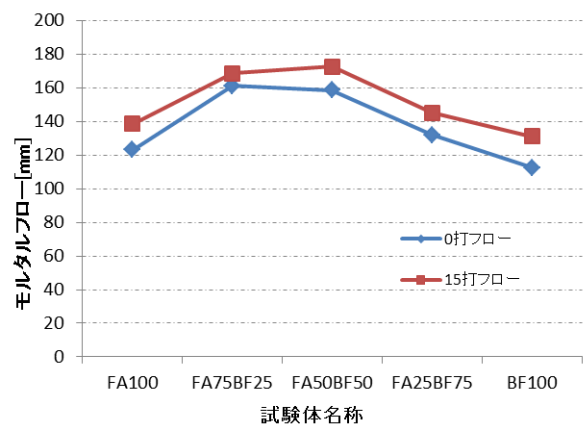


図-1 流動性

3.2 圧縮強度試験

図-2に、材齢7日、28日（20°C封緘養生）の圧縮強度試験の結果を示す。

ジオポリマーの圧縮強度は、高炉スラグ微粉末含有量によって、大きく影響されていることが確認された。材齢7日では、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ圧縮強度が増加する傾向を示した。高炉スラグ微粉末を添加していない試験体FA100の7日の圧縮強度は7.6MPaしかなく、試験体BF100の7日の圧縮強度は86MPaまで増加した。

アルカリ性の環境の中では、可溶性アルミノケイ酸塩の高い反応性は、水相中のケイ素およびアルミニウム含

有量の増加を引き起こす。これらのアルミノケイ酸塩は縮重合反応をより効率的にし、高品質マトリックスの形成に役立つ。したがって、高い圧縮強度が得られる¹¹⁾。高炉スラグ微粉末は反応性のアルミノケイ酸塩を多く含有し、アルカリ環境における、高炉スラグ微粉末からのイオンの溶解はフライアッシュよりもはるかに高い。高炉スラグ微粉末の置換率の増加により、アルミノケイ酸塩はより多く溶解する。また、高炉スラグ微粉末中の酸化カルシウムの存在は水和反応を迅速に開始させるため、高炉スラグ微粉末の量が多くなるほど、材齢 7 日における圧縮強度は大きくなる傾向を示すと考えられる。

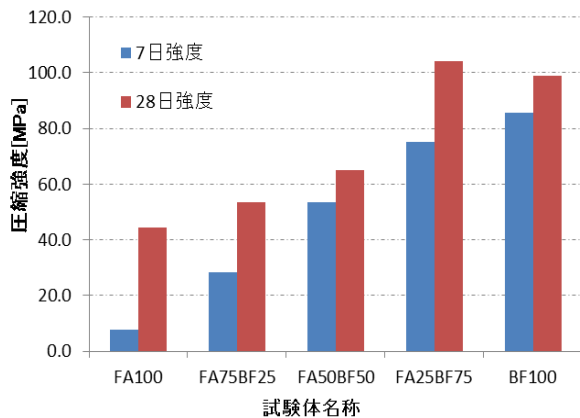


図-2 圧縮強度 (20°C封緘養生)

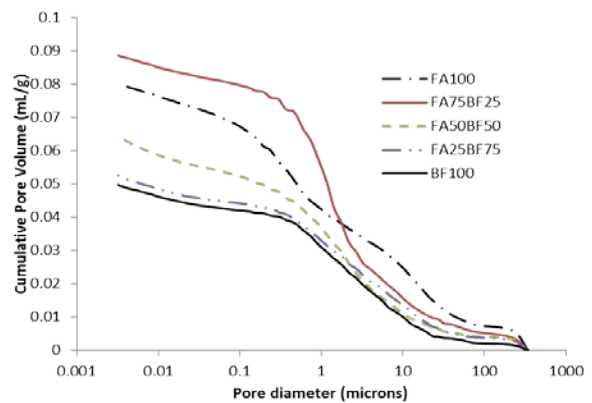
材齢 28 日では、7 日比べて、圧縮強度が高くなった。試験体 FA100 と FA75BF25 の圧縮強度はそれぞれ約 483% と 90% 増加し、それ以外は 40% 以下の増加となった。Samantasinghar ら¹²⁾は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を粉体として用い、アルカリ溶液には、8M の NaOH 溶液を使用し、0.35ml/g のアルカリ溶液対固体比とした FA-GGBS 混合物ジオポリマーについて、GGBS100 の試験体は 7 日、28 日に、一番高い圧縮強度を示したが、材齢 90 日には、GGBS60 が試験体 GGBS100 の代わりに最も高い圧縮強度を示したと報告している。本研究では、材齢 28 日に、試験体 FA25BF75 は試験体 BF100 の代わりに最も高い強度を示し、28 日の圧縮強度は 104 MPa となった。従って、FA-BF 混合物の中で、BF は一定の使用量までは 28 日の圧縮強度が向上するが、それを超えると材齢 28 日の圧縮強度が低下することが確認された。その原因は、高炉スラグ微粉末の水和反応が長期間継続すると、硬化体に連続的な脱水を引き起こし、それがひいては収縮亀裂を生じて、圧縮強度が下がると考えられる。

3.3 MIP 試験

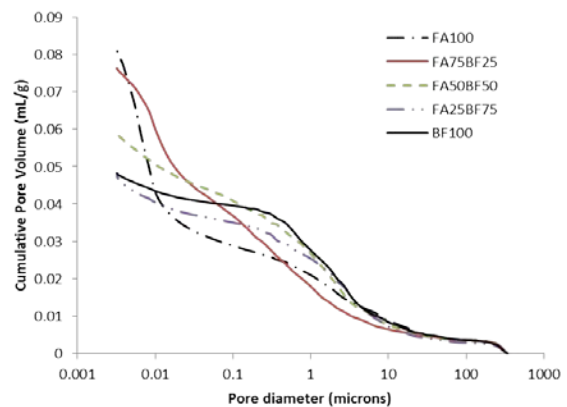
各試験体の累積細孔容積分布を図-3 に示す。全体としては、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ総細孔容積は減少する傾向を示した。材齢 7 日における

高炉スラグ微粉末の置換率が低い試験体 FA100 と FA75BF25 の総細孔容積はそれぞれ約 0.080mL/g, 0.089 mL/g となった。フライアッシュの溶解性は低く、部分的に溶解された中空球の存在は、開放細孔を形成したため、比較的高い総細孔容積を示したと考えられる。試験体 FA50BF50 の総細孔容積はやや少なく約 0.065mL/g となった。高炉スラグ微粉末の置換率が一番高い試験体 BF100 の総細孔容積は約 0.050mL/g の最低値を示し、最も緻密化された、微細構造を持つと考えられる。

材齢 28 日の総細孔容積も、7 日と同じ傾向を示している。高炉スラグ微粉末の置換率が低い試験体 FA100 と FA75BF25 はそれぞれ約 0.081mL/g, 0.076 mL/g となり、試験体 FA50BF50 の総細孔容積は約 0.059mL/g となった。試験体 BF100 は 0.048mL/g となり最低値を示し、最も緻密化されていると考えられる。また、総細孔容積は 7 日と比べて、28 日ではすべての試験体で減少する傾向を示した。



(a)



(b)

図-3 各試験体累積細孔容積結果 (a) 7 日, (b) 28 日

図-4 は、ジオポリマーの増分細孔容積分布を示す。材齢 7 日では、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ大きい細孔直径(30 μ m~340 μ m)の細孔容積は減少する傾向を示した。高炉スラグ微粉末の置換による細

孔構造の変化が圧縮強度の向上に寄与したと考えられる。試験体 FA100 と FA75BF25 の細孔容積分布は小さい細孔直径(0.003 μm ~0.05 μm)に集中している。圧縮強度の結果から、28日に試験体 FA100 と FA75BF25 の圧縮強度は7日からそれぞれ約483%と90%増加した。それと一致して、大きい細孔直径からより小さい細孔直径に向かってシフトしていることから、圧縮強度の大幅な増加につながったと考えられる。

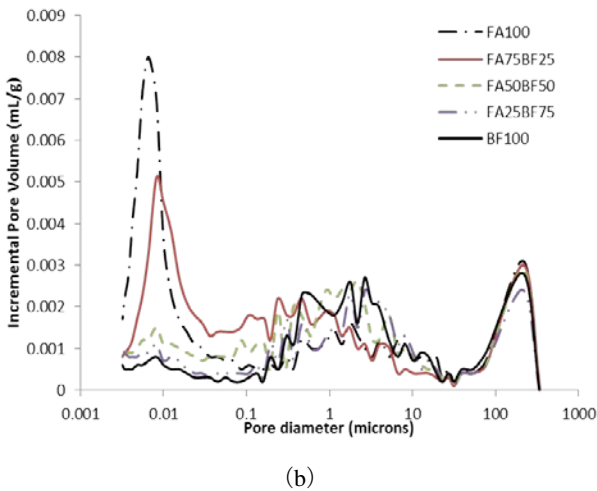
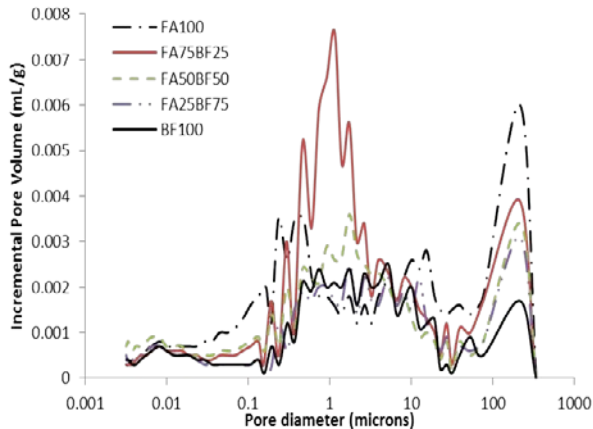


図-4 各試験体増分細孔容積結果 (a) 7日, (b) 28日

3.4 細孔容積と圧縮強度に関する考察

図-5に示す通り、30 μm 以上の細孔容積と7日の圧縮強度は高い相関を示した ($R^2=0.9638$)。一方で、28日の圧縮強度との相関性が低かった ($R^2=0.0005$)。7日、28日における50nm以上の細孔容積と圧縮強度の関係について図-6に示す。セメントモルタルと細孔容積強度の関係については多くの実験が行われ、圧縮強度は50nm以上の細孔容積と最も高い相関があり、50nm以上の細孔容積は圧縮強度と指数近似の関係(式(1)に示す)が一般的である¹³⁾¹⁴⁾。

$$F_c = F_0 e^{-bP} \quad (1)$$

ここに、 F_c : 圧縮強度 (MPa),

F_0 : 空隙率が0のときの圧縮強度,

P : 細孔容積 (%)

b : 実験定数。

本研究では、セメントモルタルとは異なり、圧縮強度は50nm以上の細孔容積と低い相関 ($R^2=0.4457$)を示した。その原因は、セメントの主な水和生成物はほぼ同じであるが、ジオポリマーはBFとFAの混合比が異なる場合には、主な生成物が変わり、同じ細孔容積でも違うマトリックスが形成される可能性が考えられる。

そこで、BFとFAの混合比が異なるジオポリマーの主な生成物を解明するために、XRD実験も行った。

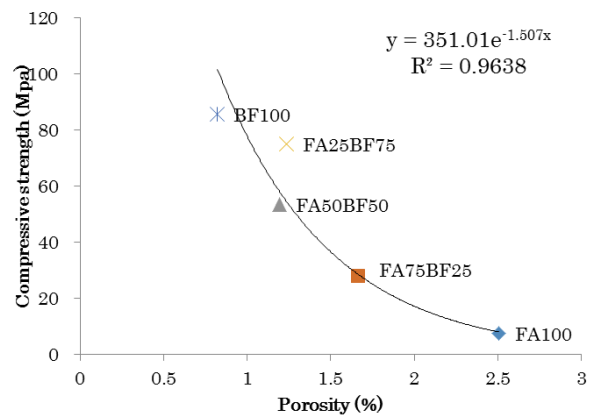


図-5 30 μm 以上の細孔容積と7日の圧縮強度の関係

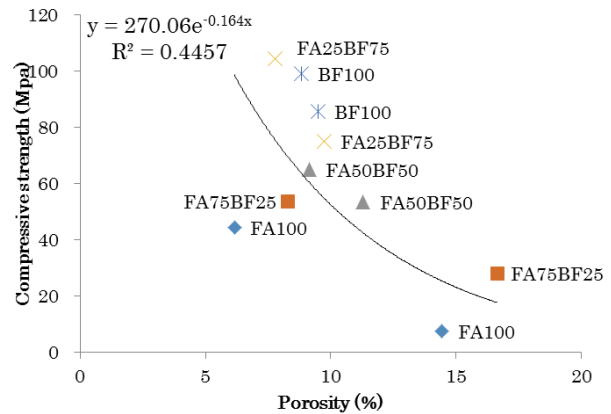


図-6 50nm以上の細孔容積と圧縮強度の関係

3.5 XRD 試験

7日、28日の各調合のジオポリマーペーストのXRD図を図-7、図-8に示す。7日と28日のXRD図は同じ傾向を示した。材齢28日に、試験体FA100では、18~35 $^\circ$ (2 θ)のハローピークで示されるガラス相と、石英、ムライト、マグネタイトの結晶相で構成されている。既往の研究成果によると、そのガラス相はNASHゲルである³⁾。圧縮強度は主にNASHゲルから生じるため、FA100では、

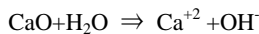
44.3MPa という比較的高い 28 日圧縮強度が得られた。

そして、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ 28~35°(2θ)のハローピークの面積が大きくなる傾向も確認され、非晶質の生成量が増加していることを示している。試験体 FA50BF50 では、試験体 FA100 と比べて、石英およびムライトが減少し、それに伴って非晶質相を示した 18~35°(2θ)のハローピークから、28~35°(2θ)のハローピークにシフトし、ハローピークの変化は、CASH ゲルの生成によると考えられる¹⁵⁾。

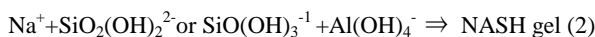
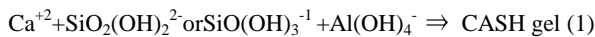
試験体 FA25BF75 では、28~35° (2θ)のハローピークで示されるガラス相、CSH と石英の結晶相で構成されている。CSH が圧縮強度の増加に寄与し、28 日の圧縮強度は 104.2 MPa となった。試験体 BF100 では、大量の非晶質相と CSH を示し、28 日の圧縮強度は 99 MPa となった。

高カルシウムを含有するジオポリマーの凝結および硬化プロセス中に、起こる可能性のある溶解-析出反応は、以下のように表すことができる¹⁶⁾。

I, SiO₂, Al₂O₃ および CaO の溶解。

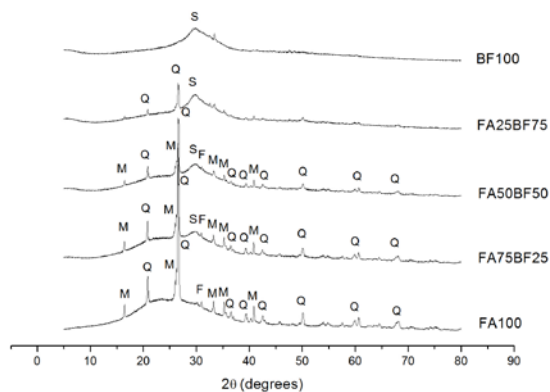


II, 析出反応



BF を添加していない試験体 FA100 では、カルシウムが不十分であるため、主な生成物は NASH ゲルとなる。他の BF を添加した試験体と比べて主な生成物が異なり、試験体 FA100 は細孔容積と圧縮強度の指数近似の関係からずれている (図-6)。

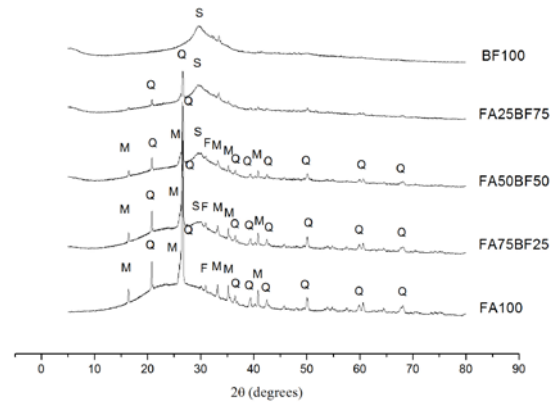
ジオポリマーの圧縮強度は空隙構造以外に、その反応生成物も関係していることを確認した。



Q = Quartz (SiO₂), M = Mullite (Al₆Si₂O₁₃), F=Magnetite (Fe₃O₄),

S=Calcium Silicate Hydrate

図-7 各試験体の XRD 図 (7 日)



Q = Quartz (SiO₂), M = Mullite (Al₆Si₂O₁₃), F=Magnetite (Fe₃O₄),
S=Calcium Silicate Hydrate

図-8 各試験体の XRD 図 (28 日)

4. まとめ

本研究により、ジオポリマーにおける BF と FA の混合比が与える影響について、以下のことが明らかとなった。

- 1) 高炉スラグ微粉末の置換率が増加すると、モルタルの流動性が最初に増加し、その後減少する。試験体 FA50BF50 は一番良い流動性を示した。
- 2) 各ジオポリマーモルタルに 15 回の落下運動を与えても、各試験体はおおよそ 20mm しか増加せず、ジオポリマーモルタルの高い粘性を示した。
- 3) 材齢 7 日では、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ圧縮強度が増加する傾向を示した。試験体 BF100 の 7 日の圧縮強度は 86MPa となった。材齢 28 日では、試験体 FA25BF75 が試験体 BF100 の代わりに最も高い強度を示し、その圧縮強度は 104 MPa であった。
- 4) FA-BF 混合物の中で、BF は一定の使用量までは 28 日の圧縮強度が向上するか、それを超えると 28 日の圧縮強度が低下した。
- 5) 高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるにつれ総細孔容積が減少する傾向を示した。7 日と比べて、28 日にすべての試験体の総細孔容積は減少する傾向を示した。
- 6) セメントモルタルと異なり、ジオポリマーの圧縮強度は 50nm 以上の細孔容積と低い相関を示し、ジオポリマーの反応生成物と関係していることを確認した。

謝辞

本研究に際し、松田拓氏(三井住友建設)のご助力を頂きました。感謝いたします。

参考文献

- 1) 一宮一夫:ジオポリマーの研究開発の現状.コンクリート工学 55,131-137 (2017).
- 2) Davidovits, J.: Geopolymer Chemistry and Applications.

- Institut Geopolymer, Saint-Quentin, France (2008).
- 3) J. Provis and J. van Deventer: "Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report", RILEM TC 224-AAM, Springer.
 - 4) 公益社団法人 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, pp.6-22, 2017.9.
 - 5) Atis C, Gorur E, Karahan O, Bilim C, Ilkentapar S, Luga E: Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. *Constr Build Mater* 2015;96:673-678.
 - 6) Phoo-ngernkham T, Maegawa A, Mishima N, Hatanaka S, Chindaprasirt P: Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer. *Constr Build Mater* 2015;91:1-8.
 - 7) Khan M, Shaikh F, Hao Y, Hao H: Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash. *Constr Build Mater* 2016;125:809-820.
 - 8) Chi M, Huang R: Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars. *Constr Build Mater* 2013;40:291-298.
 - 9) Lloyd RR: The durability of inorganic polymer cements: The University of Melbourne; 2008.
 - 10) 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, pp. 2005-2010, 2013. 7
 - 11) S. Songpiriyakij, T. Kubprasit, C. Jaturapitakkul, P. Chindaprasirt: Compressive strength and degree of reaction of biomass-and fly ash-based geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 24 (3) (2010) 236–240.
 - 12) Samantasinghar S, Singh SP: Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag blended geopolymer. *Constr Build Mater* 2018;170:225-234.
 - 13) P.K. Mehta, P.J. Monteiro, M.-H: Education, Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, McGraw-Hill, New York, 2006.
 - 14) 内川 浩, 羽原 俊祐, 沢木 大介: 混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集 No.44,1990.
 - 15) Hunnicutt WA: Characterization of calcium-silicate-hydrate and calciumaluminosilicate-hydrate: University of Illinois at UrbanaChampaign; 2013.
 - 16) Chindaprasirt P, De Silva P, Sagoe-Crentsil K, et al: Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(12): 4876-4883.