

論文 強熱減量が高いフライアッシュのジオポリマーへの適用性に関する研究

太田 周*1・佐川 康貴*2・原田 耕司*3・西崎 丈能*4

要旨: 本研究では、強熱減量が高いフライアッシュの建設材料への有効利用について検討するため、ジオポリマーへの適用性について調べた。強熱減量が高いフライアッシュは、JIS A 6201 のフライアッシュ II 種と比較し、50~70%の圧縮強度に留まったが、ジオポリマー用のアルミナシリカ粉末として固化可能であった。また、加熱養生時の最高温度が高く、保持時間が長いほど強度は高くなること、最高温度が低いほど保持時間の延長による強度増進率が高くなること等を明らかにした。さらに、所定の強度が得られた幾つかの配合について、強度と材齢の関係の他、各種物性試験を通して考察を行った。

キーワード: ジオポリマー, フライアッシュ, 強熱減量, 養生, 物性

1. はじめに

近年、世界中で地球温暖化の影響による環境破壊や異常気象が顕著となっている。これらは、CO₂をはじめとする温室効果ガスの増加によって引き起こされたと考えられており、土木分野においても温室効果ガスの削減は、重要な課題である。コンクリート分野で CO₂ 排出量が最も大きい原因は、セメントクリンカーの製造であり、1 トンの普通ポルトランドセメント製造において約 0.8 トンの CO₂ が排出される¹⁾。コンクリートセクターにおける材料製造から解体・再生までの CO₂ 排出量は、化石起源の CO₂ 排出量の 16.5%に相当するとの試算もある²⁾。そのため、フライアッシュや高炉スラグ微粉末などの副産物をセメントの代替材料として積極的に有効利用するための研究および開発が行われている^{例えば³⁾}。

Davidvits によって提唱されたジオポリマー（以下、GP という）は、セメントを全く用いずに固化体を作る技術である。GP は、アルカリシリカ溶液とアルミナシリカ粉末（以下、活性フィラーと呼ぶ）との反応によって形成される非晶質の縮重合体（ポリマー）の総称である⁴⁾。活性フィラーとしては、フライアッシュ⁵⁾、メタカオリン⁶⁾などが用いられている。コンクリートの分野では、アルカリシリカ溶液として珪酸ナトリウム水溶液（以下、水ガラスと呼ぶ）や水酸化ナトリウム（以下、苛性ソーダと呼ぶ）を、活性フィラーとしてフライアッシュや高炉スラグ微粉末などを使用することが多く、近年、国内での研究事例も見られる^{7),8),9),10),11)}。GP は CO₂ 排出量をセメントコンクリートのそれに比べて 60~70%に抑えることができるという報告もされており⁹⁾、低炭素社会を実現するための可能性を有している。

石炭火力発電所から算出されるフライアッシュは、JIS A 6201 を満足するものについては、既にコンクリート用混和材として用いられている。JIS を満足しない、例えば、強熱減量の大きいものについては、未だ十分に有効利用されていない。本研究では強熱減量の大きいフライアッシュの有効利用方法として、GP への適用に着目し、実験的研究を行った。本研究では、強熱減量の高いフライアッシュと、比較用として JIS A 6201 のフライアッシュ II 種を用いて、以下の手順で実験を行った。まず、シリーズ 1 では、GP と細骨材を用いたモルタル（GP モルタル）のフレッシュ性および強度に関する基礎的検討を行った。二次製品への適用を目指し、加熱養生直後の強度に及ぼす影響について明らかにした。次に、シリーズ 2 では、シリーズ 1 での結果を踏まえ、所定の強度が得られた幾つかの配合について、強度と材齢の関係の他、各種物性試験を通して考察を行った。

2. ジオポリマーの固化機構

水ガラス中の珪酸は、モノマー（単量体）に近い状態で存在する。金属イオンが水ガラス中に存在する場合、**図-1** に示すように、その金属イオン（M^{m+}）を取り込んでポリマー化すると考えられている。

セメントは、水和作用により加えた水が結晶水として吸収されるため、粉状のセメントが凝集して固まる。その際、強度への寄与が少ないと思われるポルトランドイトやエトリンガイトのような比較的大型の水和結晶の存在を無視すると、エーライトやビーライトの粒子表面に生成する多数の突起を有する C-S-H が絡み合い集合体となる。

*1 九州大学 工学部地球環境工学科建設都市工学コース（学生会員）

*2 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門准教授 博士（工学）（正会員）

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

*4 大阪ガス（株） エンジニアリング部シニアエンジニア 博士（工学）（正会員）

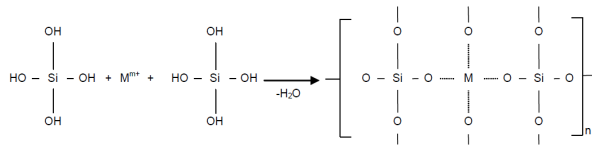


図-1 ジオポリマーの固化概念図

一方、ジオポリマーは活性フィラーから溶出した金属イオンが水ガラスと接すると、珪酸錯体を架橋しポリマー化し、活性フィラーの粒子を無機質の不定形ゲルで固めた構造になるものと考えられている。

3. シリーズ1

まず、強熱減量の高いフライアッシュが GP の構成材料であるアルミナシリカ粉末として適用可能かどうかについて明らかにするため、すなわち、GP として固化可能か明らかにするため、GP モルタルのフレッシュ性状および強度を調べた。

3.1 使用材料

実験で用いた材料を表-1 に示す。フライアッシュには強熱減量の高い FA-L、および、比較用として JIS A 6201 のフライアッシュ II 種に相当する FA-2 の 2 種類を使用した。これらは入手した発電所が異なる。また、GP の強度発現向上のために高炉スラグ微粉末 4000 (BFS) を使用した。アルカリシリカ溶液は、水ガラスと苛性ソーダを混ぜ、密度を 1.27g/cm³ に調整したものであり、以下、ジオポリマー溶液 (GPW) と呼ぶ。細骨材の海砂 (S) は、表乾状態に調整してから使用した。

蛍光 X 線定量分析によって得られた FA の化学成分を表-2 に示す。FA-L は、FA-2 に対して強熱減量が大きく、FA-2 の 3.7% に対して FA-L は 9.1% である。このことから、FA-L の方が FA-2 よりも未燃カーボンが多く含まれている。実際、写真-1 に示す通り、FA-L そのものは濃い灰色を呈している。FA-L は、FA-2 よりも未燃カーボン量が多いものの、表-1 に示す通り、比表面積は大きい値を示している。また、FA-L と FA-2 はともに、約 80% が SiO₂ と Al₂O₃ が構成されている。化学成分で大きく異なる点は CaO であり、FA-L の 1.35% に対して FA-2 には 6.07% 含まれている。

3.2 配合

次に、GP モルタルの配合を表-3 に示す。まず、既往の研究¹⁰⁾を参考にし、FA-2 でフロー値 200 を目標とし、GPW を単位量で 244kg/m³ の配合で練混ぜを行ったが、流動性が得られず GPW の量が不足したため、GPW を単位量で 317kg/m³ に増加させ、再度練混ぜを行った。その結果、フロー値 201 が得られたため、この配合に決定した。FA-L の配合は FA-2 の配合からさらに GPW の単位量を 342kg/m³ に増加させ、フロー値 186 が得られたもの

表-1 使用材料

材料	記号	種類および物理的性質
活性フィラー	FA-L	フライアッシュ 密度:2.27g/cm ³ 比表面積:4,860cm ² /g
	FA-2	フライアッシュ(JIS II 種) 密度:2.32g/cm ³ 比表面積:4,310cm ² /g
	BFS	高炉スラグ微粉末 4000 密度:2.92g/cm ³ 比表面積:4,090cm ² /g
GP 溶液	GPW	水ガラスと苛性ソーダと水の混合物、密度:1.27g/cm ³
細骨材	S	海砂、密度:2.59g/cm ³

表-2 FA の化学成分 (%)

	FA-L	FA-2
SiO ₂	59.73	58.94
Al ₂ O ₃	19.92	21.00
Fe ₂ O ₃	4.89	3.73
CaO	1.35	6.07
MgO	0.98	1.29
SO ₃	0.35	0.50
Na ₂ O	0.48	0.42
K ₂ O	1.40	1.75
TiO ₂	0.88	0.83
P ₂ O ₅	0.21	0.74
計	90.19	95.27
強熱減量	9.1	3.7



(a) FA-L

(b) FA-2

写真-1 フライアッシュ外観

表-3 GP モルタルの配合(シリーズ1) (kg/m³)

FA の種類	GPW	FA	BFS	S
FA-L	342	360	65	1,412
FA-2	317	421	72	1,412

に決定した。

なお、FA-L と FA-2 とで単位細骨材量を同一とし、ペースト分の物性を比較できるようにした。また、体積比で BFS/(FA+BFS) の割合を 12% とした。

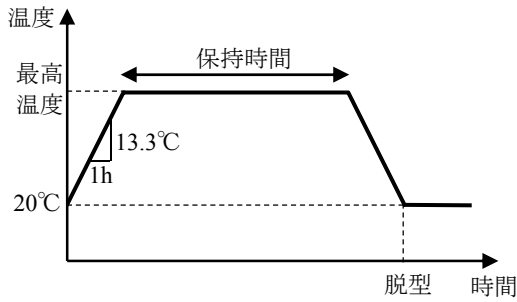


図-2 加熱養生条件

3.3 練混ぜ方法

ホバート型ミキサ（容量：5 リットル）を用い、細骨材、FA、BFS を入れて空練り 30 秒間した後、GP 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。なお、使用した材料は、20°C の室内で保管し温度管理を行った。練混ぜ終了後、JIS R 5201 に規定される鋼製型枠（40×40×160mm、3 本）にテーブルバイブレータを用いながら充填させた。

3.4 養生条件

前述のように、フライアッシュベースの GP では、強度発現を促進させるために加熱が必要である。本研究では、練混ぜ後 1 時間以内から、プログラム式恒温装置を用い、図-2 に示すように、20°C から最高温度まで一定の温度勾配（13.3°C/h）で上昇させ、最高温度を保持した後、上昇の時と同じ勾配で 20°C まで温度を下げた。養生条件は最高温度（60°C、80°C、100°C）および最高温度での保持時間（6 時間、12 時間、24 時間）の組み合わせで、合計 9 通りで行った。なお、打設面はプラスチックフィルムで保護した。

3.5 強度試験

上記の養生が終了後ただちに脱型し、JIS R 5201 に準拠して曲げ強度および圧縮強度試験を行った。

3.6 実験結果および考察

加熱養生直後の圧縮強度を表-4 に示す。なお、上段に FA-L、下段に FA-2 の圧縮強度を示している。また、カッコ内には FA-2 に対する FA-L の圧縮強度の比を示している。全体的な傾向として、最高温度が高いほど、また、保持時間が長いほど、圧縮強度が高くなった。しかし、FA-L の圧縮強度は FA-2 の 50~70% しか発現していないことが分かる。FA-L は未燃カーボンが多く、活性度の高いアルミやシリカが少ないため、強度が発現されなかったと考えられる。また、表-5 に示すように、FA-L の曲げ強度は FA-2 に対して 65~85% の発現であった。

次に、最高温度保持時間と圧縮強度の関係を図-3 に示す。縦軸はそれぞれの最高温度に対して、保持時間 6 時間の圧縮強度を 1 とした時の強度比を示している。すなわち、最高温度一定の条件で養生を 6 時間から延長す

表-4 GP モルタルの養生直後圧縮強度 (N/mm²)

(上段：FA-L (カッコは強度比)，下段：FA-2)

		最高温度		
		60°C	80°C	100°C
保持時間	6h	15.2 (56%)	26.8 (63%)	34.0 (67%)
		27.2	42.4	50.6
	12h	19.9 (57%)	30.6 (63%)	36.2 (69%)
		34.8	48.4	52.4
	24h	26.3 (62%)	34.6 (69%)	37.3 (69%)
		42.2	50.0	54.1

表-5 GP モルタルの養生直後曲げ強度 (N/mm²)

(上段：FA-L (カッコは強度比)，下段：FA-2)

		最高温度		
		60°C	80°C	100°C
保持時間	6h	3.40 (69%)	4.41 (79%)	6.41 (78%)
		4.95	5.60	8.26
	12h	4.17 (67%)	5.31 (68%)	6.25 (75%)
		6.25	7.81	8.32
	24h	4.65 (82%)	6.57 (86%)	6.23 (72%)
		5.69	7.61	8.61

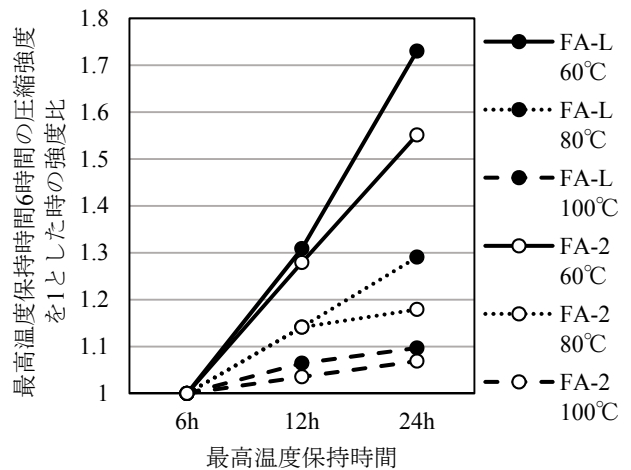


図-3 最高温度保持時間と圧縮強度比の関係

ることによる、強度の増進割合を示したものである。図より、最高温度が低い方が、保持時間の延長により圧縮強度が増大することが分かる。さらに、この傾向は FA-L の方が FA-2 よりも顕著に表れている。最高温度が 100°C の場合は保持時間を長くしても 1.0~1.1 倍の増加率に留まった。このように、低温で養生した時には最高温度の保持とともに強度増進が進行し、高温の場合には早い段階で反応は終了し強度増進がほとんど認められなかった原因については、今後の検討課題である。

4. シリーズ 2

シリーズ 1 の結果より、FA-L は FA-2 に対して強度が低下するものの、GP として固化することは可能であり、高温または最高温度保持時間を延長することにより、強度が増進することが示された。以下では、コンクリート二次製品で用いられることの多い圧縮強度 24N/mm² を想定し、30N/mm² 程度が得られる代表的な養生条件を選定し、さらなる検討を行った。なお、使用材料および練混ぜ方法は 3.1、3.3 と同じとした。

4.1 配合

本シリーズで用いた GP モルタルの配合を表-6 に示す。FA-L の配合では、フロー値 200 を目標にし、GPW をシリーズ 1 よりも 348kg/m³ に若干増加させた。フロー試験は JIS R 5201 に準拠して行ったが、GPW の水ガラスの影響で粘性が高いため、15 打フローに加え、0 打フローも計測して検討を行った。フロー試験結果を表-7 に示す。GPW/粉体体積比が FA-L で 156%、FA-2 で 121% であるが、0 打フロー、15 打フローともに同等の値が得られた。

4.2 養生条件

シリーズ 1 での結果を踏まえて、表-7 に示す 3 つの加熱パターンで実験を行った。FA-L は最高温度 80℃、保持時間 24 時間とした。また、シリーズ 1 では実施していないが 60℃48 時間とした L-6048 も作製した。また、FA-2 については 60℃12 時間とした 2-6012 を設定した。加熱養生後は、供試体を温度 20℃、湿度 60%R.H. の恒温恒湿室に静置した。

4.3 試験項目および試験方法

強さ試験は、脱型日を材齢 1 日として、材齢 1 日、7 日、14 日、28 日で行った。乾燥収縮試験は、温度 20℃、湿度 60%R.H. の恒温恒湿室で行い、長さ変化の測定は、JIS A 1129-3 に規定されるダイヤルゲージ法で行い、材齢 1 日、7 日、28 日、56 日で行った。

細孔量試験は、材齢 28 日の供試体から採取した試験片で行った。試験片は、4×4×16cm のモルタルバー供試体の中央を幅 5mm にスライスし、さらにニップを用いて 5mm 角に細かくした小片を使用した。小片をアセトンに浸漬し、真空乾燥後に、水銀圧入式ポロシメータにより行った。

4.4 実験結果および考察

(1) 強さ試験結果

圧縮強度試験の結果を図-4 に、曲げ強度試験の結果を図-5 に示す。図-4 より、L-6048 は 28 日強度にかけて若干の強度増進が見られるが、L-8024 と 2-6012 はともに 28 日強度にかけて強度増進が見られなかった。GP は加熱養生後、強度増進しない傾向が知られているので、今回の結果も同様の結果であると考えられる。また、

表-6 GP モルタルの配合(シリーズ 2) (kg/m³)

FA の種類	GPW	FA	BFS	S
FA-L	348	350	63	1,412
FA-2	317	421	72	1,412

表-7 フロー試験結果

FA の種類	0 打フロー値	15 打フロー値
FA-L	135	197
FA-2	141	201

表-8 養生条件

検討パターン	最高温度	保持時間
L-6048	60℃	48 時間
L-8024	80℃	24 時間
2-6012	60℃	12 時間

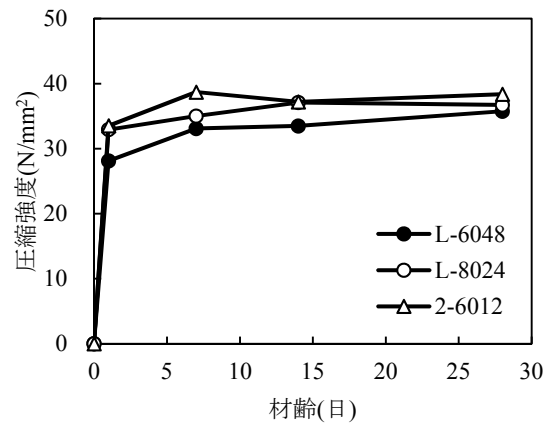


図-4 圧縮強度と材齢の関係

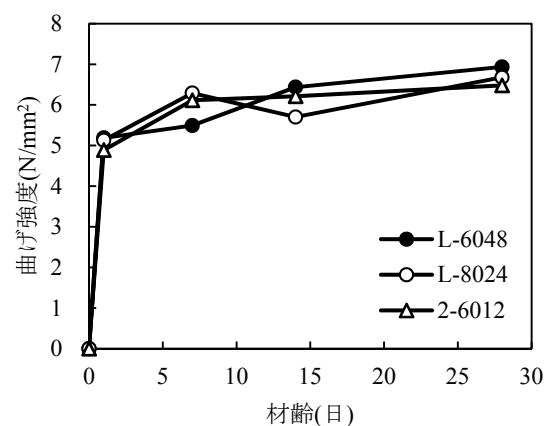


図-5 曲げ強度と材齢の関係

L-6048 の初期強度は L-8024 に比べて低いが、28 日強度では同等の強度が発現している。シリーズ 1 で、養生時の最高温度が低い場合には、最高温度が高い場合と比べて、保持時間を延長することで強度増進が大きくなることを示したが、シリーズ 2 においては、加熱終了後も若

干ではあるが、時間経過とともに強度が増進することが明らかとなった。

図-5より、L-8024の14日強度でデータのばらつきと考えられる若干の強度低下が見られるが、28日強度にかけては強度増進している。また、圧縮強度の場合と違い、1日強度の値は養生条件によらずほぼ同じ値となった。

(2) 細孔量試験結果

図-6に累計細孔量と細孔径の関係を、図-7に細孔径と細孔量の関係を示す。図-6より、累計細孔量はL-6048、L-8024に比べ、2-6012の方が小さくなっていることが分かる。また、図-7より、細孔量が小さくなっている細孔径は100nmより小さい細孔であることが分かる。さらに、L-6048とL-8024はほぼ同じ結果となった。よって、これらの結果より、強度が同じ場合、養生条件が組織の緻密化に与える影響は小さく、フライアッシュの品質が与える影響の方が大きいと推察される。しかし、本研究では、フライアッシュの比表面積はFA-Lの方が

FA-2よりも大きいため、GPの細孔構造に及ぼす影響については今後の検討課題である。

(3) 乾燥収縮試験結果

収縮ひずみの変化を図-8に、質量減少率の変化を図-9に示す。図-8より、材齢7日での2-6012の収縮ひずみがL-8024の2倍以上の値となっている。その後は、材齢が経過しても収縮ひずみは同じように推移している。最高温度が低く、また、保持時間が短いパターンでは、加熱養生時に水分の逸散が少なく、乾燥収縮試験における比較的早い段階で多くの水分が逸散したため、このような結果になったと考えられる。これは、図-9に示す初期質量からも確認でき、L-8024は556.08gであるのに対し、2-6012は568.28gとなっている。

図-9より、L-6048の質量減少率がL-8024より大きくなっている。これも、加熱養生時の最高温度が高いL-8024の方が、加熱養生中に水分がより多く逸散したことによると考えられる。

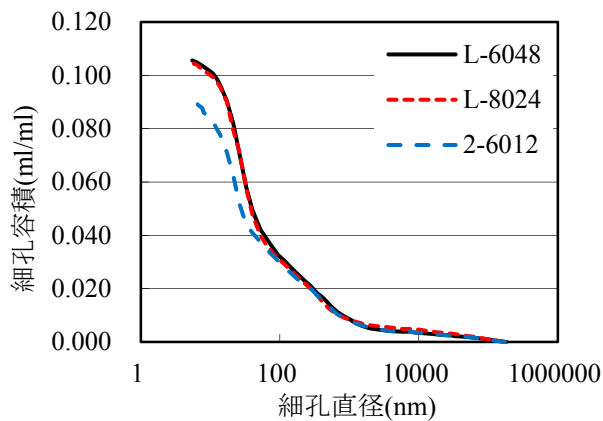


図-6 累計細孔量と細孔径の関係

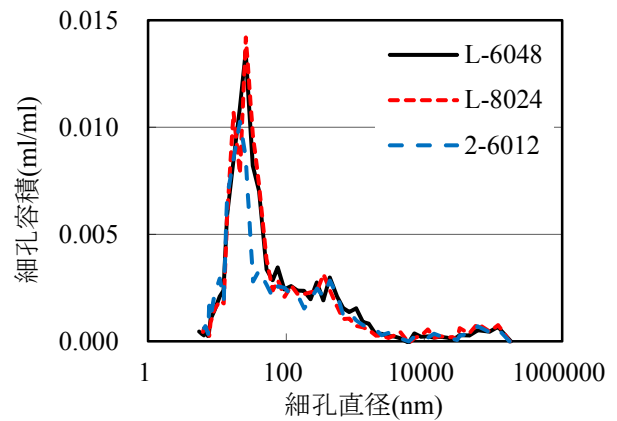


図-7 細孔量と細孔径の関係

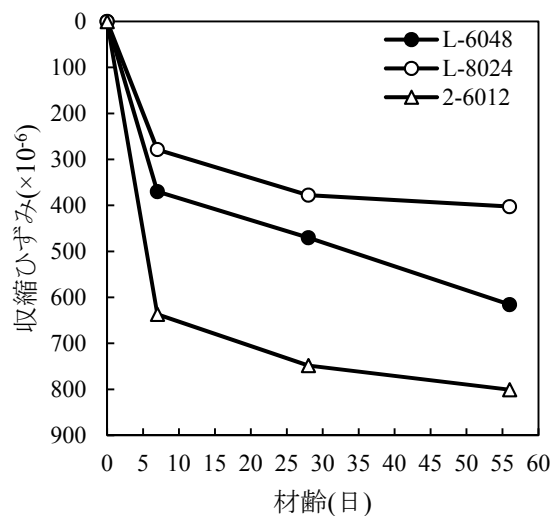


図-8 収縮ひずみと材齢の関係

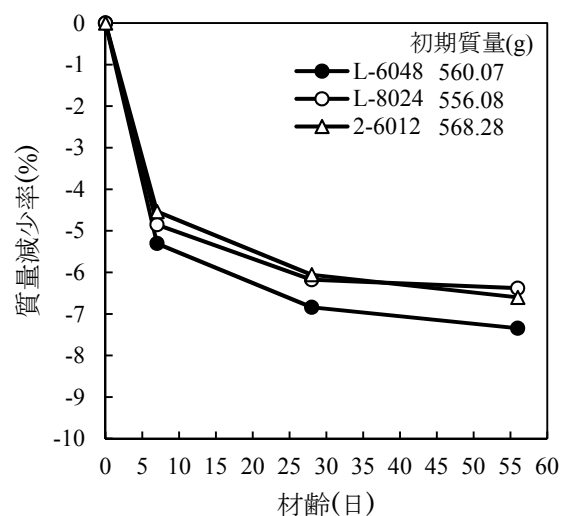


図-9 質量減少率と材齢の関係

5. まとめ

- (1) 強熱減量が高いフライアッシュ (FA-L) を用いた GP モルタルの加熱養生直後の圧縮強度は、養生パターンが同じ場合、フライアッシュ II 種 (FA-2) を用いた場合の 50~70%発現した。
- (2) FA-L は 30N/mm² 程度であれば、養生パターンを変えることで、GP モルタルを作製でき、強熱減量が高い FA でもジオポリマーに適用できることが確認された。
- (3) 養生温度が高いほど、また、最高温度保持時間が長いほど養生直後の強度が増進することが明らかとなった。また、最高温度が低い方が、保持時間を長くすることによる強度増進効果が大きいことが明らかとなった。
- (4) 養生時の最高温度が低い場合、28 日強度にかけての強度の増進率が大きいことが明らかとなった。
- (5) 細孔量試験を行った結果、FA-2 の方が FA-L よりも組織が緻密化されていた。また、養生条件が組織の緻密化に与える影響は小さく、フライアッシュの品質が与える影響の方が大きいと推察される。
- (6) 乾燥収縮試験を行った結果、最高温度が低く、また、保持時間が短い場合は、加熱養生時の水分の逸散が少なく、乾燥収縮試験時に逸散が多く起こるため、初期の収縮ひずみが大きくなった。

参考文献

- 1) 土木学会:コンクリートの環境負荷評価(その2), コンクリート技術シリーズ 62, 2004
- 2) 堺孝司:コンクリートセクターの CO₂ 排出の現況と削減戦略, コンクリート工学, Vol.48, No.9, pp.8-15, 2010.9
- 3) 橋本学, 坂井吾郎, 坂田昇, 辻大二郎:高スラグ高含有セメントを用いた土木用コンクリートの施工

性能に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1540-1545, 2014.7

- 4) Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications. Saint-Quentin,France: Institut Géopolymère; 2008
- 5) Gum Sung Ryua, Young Bok Leeb, Kyung Taek Koha and Young Soo Chung: The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators, Construction and Building Materials, Vol.47, pp. 409-418, 2013.10
- 6) Pavel Rovnaník: Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, Construction and Building Materials, Vol.24, No.7, pp.1176-1183, 2010.7
- 7) 一宮一夫, 津郷俊二, 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的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.575-580, 2011
- 8) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田 攻: ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1937-1942, 2011
- 9) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1894-1899, 2012
- 10) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻: フライアッシュ 4 種を用いたジオポリマーモルタルの基礎物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1900-1905, 2012
- 11) 佐藤隆恒, 大木信洋, 束原実, 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