

論文 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

一宮 一夫*1・上野 貴行*2・原田 耕司*3・池田 攻*4

要旨: カルシウムの水和反応で固化する一般的なコンクリートの耐力は、およそ 500°C で急激に低下する。それに対して、ケイ酸の縮重合で固化するジオポリマー (GP) は、高温抵抗性に優れる材料として応用が期待できる。GP のアルミナシリカ粉末にはフライアッシュ (FA) や高炉スラグ微粉末 (BS), アルカリシリカ溶液には水ガラスや苛性ソーダが用いられ、FA の一部を BS で置換することで構造部材に必要な強度を担保できる。しかし、BS 置換による Ca の増加は高温抵抗性を低下させる可能性がある。本研究では、FA と BS を併用し、Na 系のアルカリシリカ溶液で固めた GP を最高温度 1150°C で加熱した際の物性変化を調べた。

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, 高温抵抗性, SEM

1. はじめに

トンネル火災では内部の最高温度が 1000°C 以上となるが、セメントコンクリートでは 500°C に達すると C-S-H および水酸化カルシウムの脱水分解が顕著となるので強度ならびにヤング係数は急激に低下する¹⁾。そのため、表面被覆等の耐火工を施す必要があるが、メンテナンス上の障害となることから、構造体自体に高い高温抵抗性を持たせることができる技術が望まれている。一方、高温抵抗性に優れる材料としてはジオポリマー (以下、GP という) がある。GP はアルミナシリカ粉末 (以下、活性フィラーという) とアルカリシリカ溶液 (以下、GP 溶液という) の縮重合反応による固化体であり、必ずしもカルシウムを必要としない^{2),3)}。GP のこのような特徴から耐酸材料をはじめ、CO₂ 削減に寄与できる可能性があることから、実用化に向けた研究が国内外で行われている⁴⁾⁻⁸⁾。

本研究では、粉体にフライアッシュ (以下、FA という) と高炉スラグ微粉末 (以下、BS という) を用い、FA に対する BS の置換率を変化させたモルタル供試体を製作し、同供試体を最高温度 1150°C まで加熱し、外観、強度、ヤング係数の変化を調べた。さらに、電子顕微鏡 (以下、SEM という) による空隙の形態観察や示差熱分析を行い、普通ポルトランドセメント (以下、OPC という) との違いから GP の特徴を示した。

2. 実験概要

2.1 使用材料ならびに配合

表-1 に GP モルタルならびに OPC モルタルの使用材料、表-2 に蛍光 X 線定量分析法により測定した FA と

BS の化学成分の分析結果を示す。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。なお、図-1 に BS 置換率別ならびに OPC の Si, Ca, Al の構成比 (質量比) を示す。

GP 溶液は Na 系で 1 号水ガラス、苛性ソーダ、水の混合液を用いた。

表-3, 表-4 に GP と OPC のモルタルの配合を示す。細骨材量は GP モルタル、OPC モルタルともに同一とすることでペースト相の違いが評価できるようにした。OPC モルタルの水セメント比 (W/C) は、F90B10 の圧縮強度と同等となるよう定めた。

2.2 練混ぜ、供試体の製作、養生

モルタルの製造にはホバート型ミキサ (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、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。

供試体は角柱 (4×4×16cm) と円柱 (φ5×10cm) の 2 タイプとし、前者は外観観察と圧縮強度、後者はヤング係数 (圧縮強度、引張強度を含む) の測定に用いた。

FA ベースの GP モルタルでは、強度発現を促進させるために加熱が必要であり、一般には蒸気養生が施される。本研究では、プログラム式恒温恒湿装置を用い、図-2 の条件で蒸気養生を行い、その後は材齢 7 日まで気中養生 (20°C, 60%RH) する方法を基本とした。また、OPC モルタルに対しても同様の方法で養生した。

*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 九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門

*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 山口大学 名誉教授 理学博士

表-1 使用材料

分類	項目	記号	材料
GP モルタル	活性 フィラー	FA	フライアッシュ 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		Na 系 1 号水ガラスと苛 性ソーダの混合物, 密度 1.27g/cm ³
	細骨材	S	標準砂, 密度 2.64 g/cm ³
OPC モルタル	セメント	OPC	普通ポルトランドセメント 密度 3.15 g/cm ³
	水	W	水道水
	細骨材	S	標準砂, 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

空隙の形態観察や熱分析にはペースト片を用いた。ペーストの製造はモルタルの配合と同様の比率で材料を用意し、プリンカップを用いて 2 分間ほどの手練りを行って作成した。養生方法はモルタル供試体と同じ蒸気養生とした。

2.3 高温抵抗性試験

高温加熱には電気マuffle炉を用い、材齢 7 日において実施した。最高加熱温度は 500℃, 800℃, 1150℃の 3 水準とし、図-3 の条件で行った。加熱後に外観観察、圧縮強度、ヤング係数（圧縮強度と引張強度を含む）を測定した。また、ペーストに対し、電子顕微鏡（以下、SEM とする）を用いた空隙の形態観察と示差熱分析装置を用いた熱分析を行った。示差熱分析においては、空气中で最高温度 1200℃まで毎分 10℃の勾配で温度を上昇させて温度に対するペースト粉末の熱量変化（以下、DTA とする）と重量変化（以下、TGA とする）を測定した。

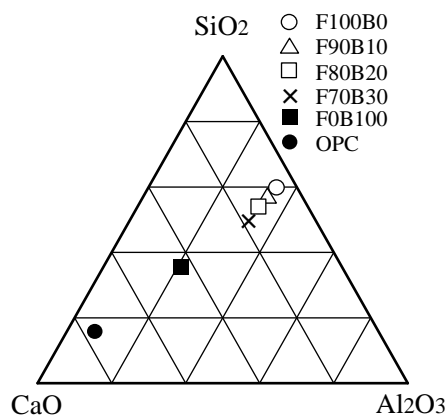


図-1 活性フィラー別の Si, Al, Ca の構成比

表-3 GP モルタルの配合 (kg/m³)

記号	BS 置換率 (%)	アルカリ 溶液	FA	BS	S
F100B0	0	244	534	0	1535
F90B10	10	244	480	66	1535
F80B20	20	244	427	132	1535
F70B30	30	244	374	198	1535

表-4 OPC モルタルの配合 (kg/m³)

記号	W	OPC	S
OPC	256	512	1535

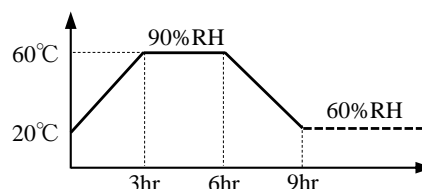


図-2 蒸気養生の条件

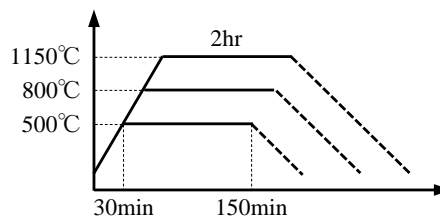


図-3 高温加熱の条件

3. 実験結果

3.1 外観

各供試体の加熱後の外観を図-4 に示す。まず、500℃ではいずれも濃い灰色で、加熱前との違いは見受けられない。それに対して、800℃では GP がいずれも茶色に変化しており、BS 置換率が高いほど薄くなる傾向にある。

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）で無色であるが、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ものと推察される。更に高温においては、再び還元雰囲気となり変色したものと思われる。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 置換率が高い配合ほど鉄分の含有量が少なくなる。1150℃の供試体性状は配合で大きく異なり、OPC でわずかに赤みがかったものの形状の変化はないが、GP ではいずれの配合も膨張した。膨張の程度は BS 置換率が高いほど顕著で、特に F70BS30 では供試体は溶融して耐熱皿に密着した。また、同供試体は、冷却の際に生じた温度ひずみによるものと思われる破断が生じており、その断面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。

3.2 強度ならびに質量

圧縮強度試験の結果を図-5 に示す。OPC の圧縮強度は、加熱温度とともに低下し、500℃で約 70%，800℃で約 25%，1150℃で約 10% となった。それに対し、GP の場合は、500℃で熱することで強度が上昇し、F100B0 で 300%，F70B30 で 50% の強度上昇がある。800℃では下降に転じるものの、いずれの配合も圧縮強度は 20N/mm² 以上を保持している。一方、1150℃ではいずれの配合も耐力低下が著しい。

図-6 に加熱温度と質量減少率の関係を示す。まず、OPC においては加熱温度が高いほど質量減少率が大きくなり、1150℃では 8.0% にも達した。また、変化率は温度とともに低減しており、1150℃近傍での曲線の傾きがほぼ 0 であることから、質量減少率の最大値は 8.0% よりも少し大きい程度と予想される。このように OPC で高温加熱により質量が減少する理由は主として脱水の影響である。一方、GP の質量減少率はおよそ 500℃で最大となっている。また、BS 置換率と相関関係にあり、BS 置換率が高いほど質量減少率は大きい。GP の質量変化のこのような特徴は、OPC に比べると内部空隙が多く、相対的に水分の蒸発が容易であることや、BS 置換率が高いほど組織が緻密となり縮重合反応の初期に分離された水分が放散されにくく、GP 内部に残存する水分量が多いことが起因した可能性もある。

3.3 ヤング係数

円柱供試体で測定した加熱温度とヤング係数の関係を図-7 に示す。OPC は 21kN/mm²、GP は F80B20 と F70B30 が OPC と同水準で、F90B10 と F100B0 が

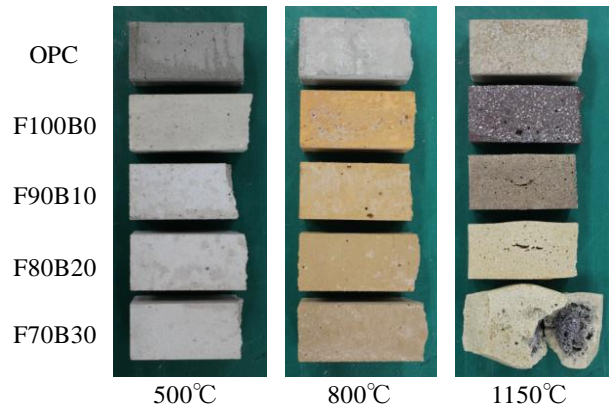


図-4 外観の比較

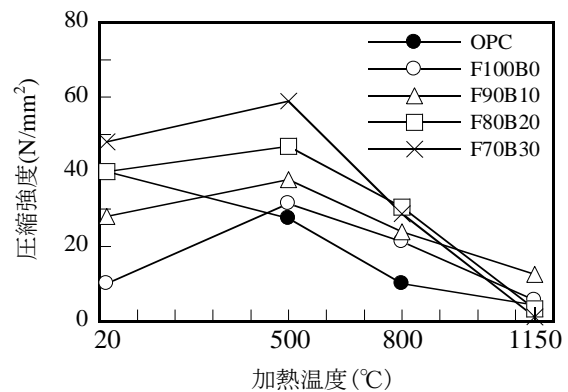


図-5 加熱温度と圧縮強度の関係

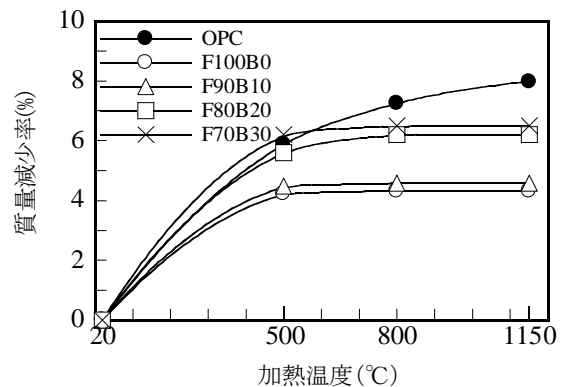


図-6 加熱温度と質量減少率の関係

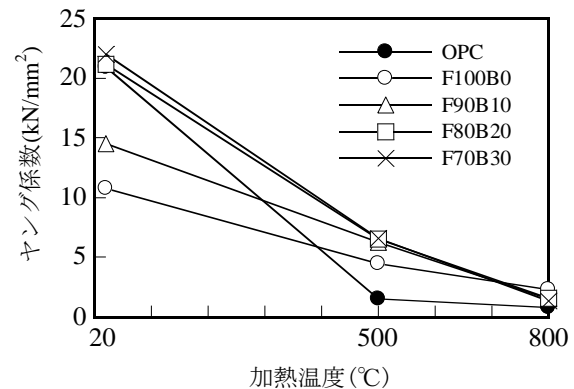


図-7 加熱温度とヤング係数の関係

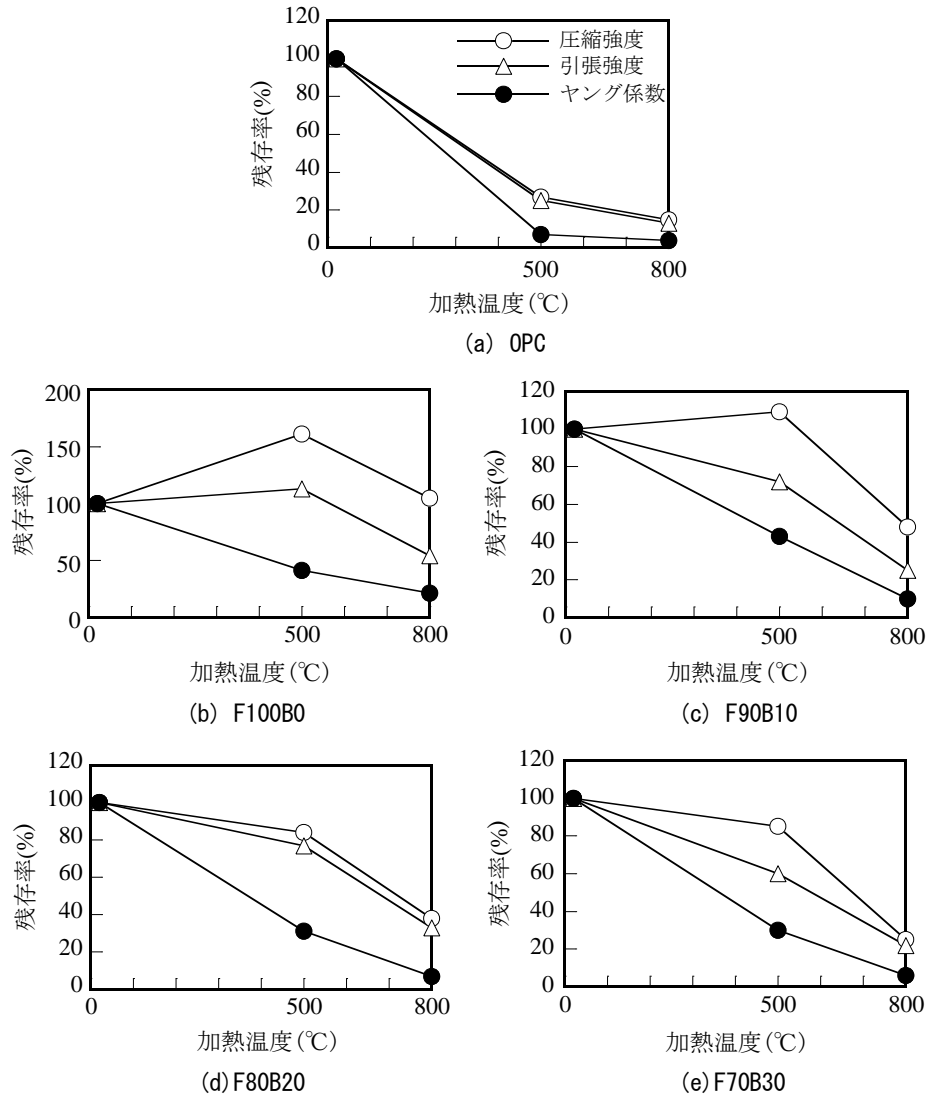


図-8 加熱温度と強度ならびにヤング係数の残存率の関係

14kN/mm²と11kN/mm²であり、BS置換率が低い配合ほどヤング係数も小さい。500°Cで加熱後はいずれの配合もヤング係数が低下するが、OPCが1kN/mm²であるのに対して、GPは5~7kN/mm²であり、わずかではあるがGPの優位さが伺える。

図-8は、ヤング係数ならびに強度の20°Cの測定値を100%とした場合の500°C、800°Cの比率（以下、残存率という）である。(a)図のOPCではヤング係数と強度の相関は強く、500°Cにおける残存率は前者が5%、後者が25%と変形抵抗性、耐力ともに著しく低下することが分かる。それに対して、(b)図~(e)図のGPにおいては加熱によりヤング係数はほぼ直線的に低下するのに対し、圧縮強度の残存率は高く、(b)図のF100B0や(c)図のF90B10では500°Cでは加熱することで上昇している。残存率のヤング率と強度の乖離はBS置換率が小さいほど顕著となる傾向にある。

また、GPの圧縮強度に対する引張強度はおおよそ1/17

でOPCの1/13よりも小さいが、両強度には強い相関があることを確認した。

3.4 SEM画像

図-9にOPCとGPの加熱前後のSEM画像を示す。OPCにおいては20°C、500°C、800°Cでは空隙の形態に大きな変化は確認できなかった。また1150°Cでは焼結が多少見受けられる。一方のGPの場合は、500°Cは20°Cとほぼ同じであるが、圧縮強度の上昇から推察すると密度上昇をとまなう焼締めが生じている可能性がある。800°Cになると焼結している様子が見受けられ、一部が融解して空隙の多い組織になり、これが800°Cにおける強度低下の主因と考えられる。1150°Cではさらに熔融が激しく、その内部に大きな空隙が生成されている。以上からGPの高温下での空隙の形態はOPCと大きく異なることが分かった。

3.5 示差熱重量分析

図-10にOPCペーストとGPペースト(BS置換率0、

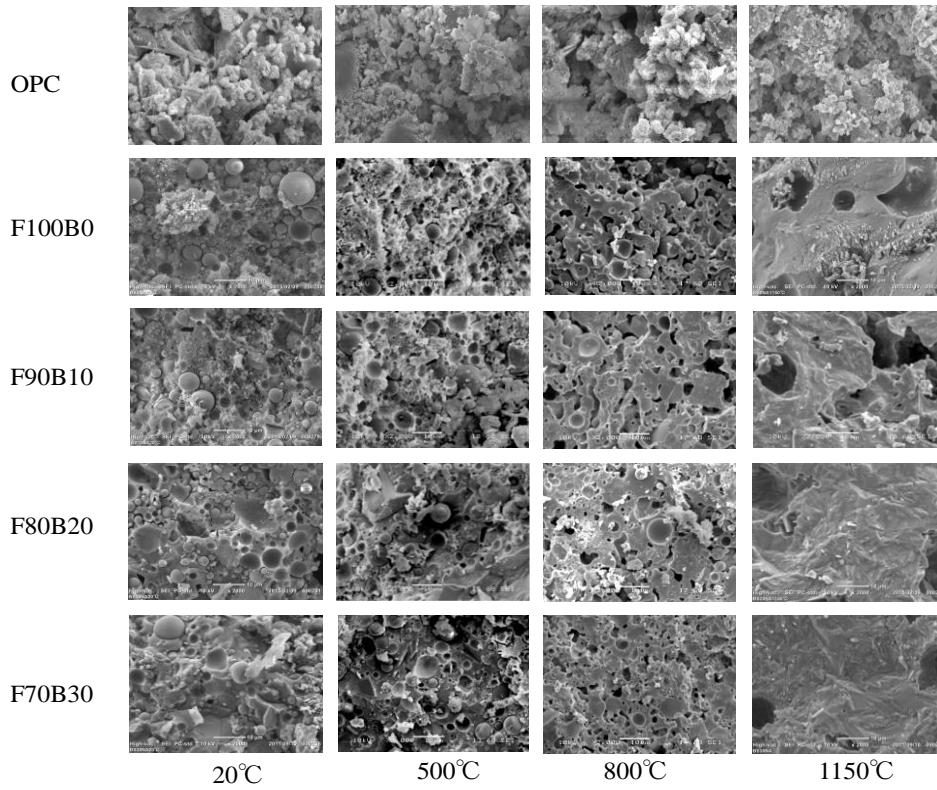


図-9 SEM画像 (×2000)

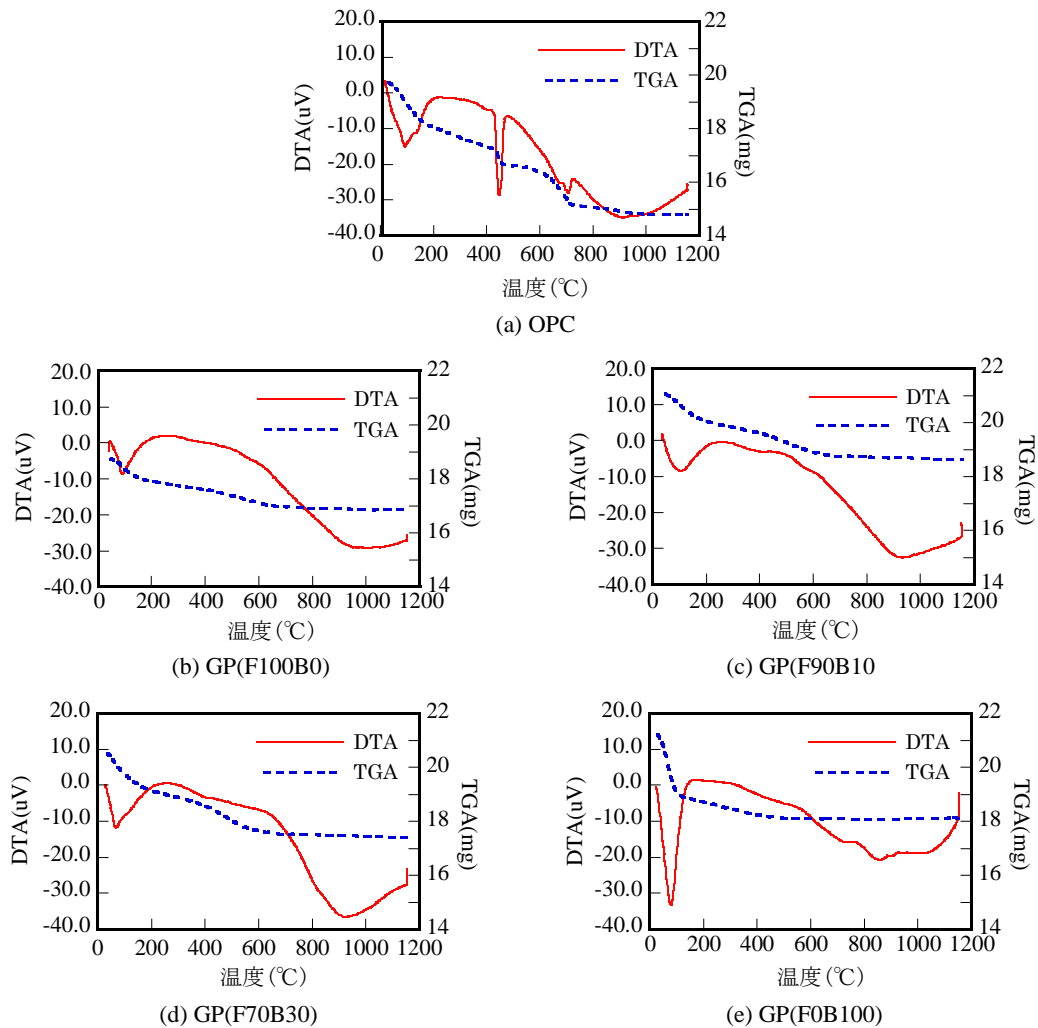


図-10 示差熱分析の結果

10, 30, 100%) の示差熱分析の結果を示す。OPC ペーストの結果としては 100°C 周辺, 約 450°C, 700°C 周辺の 3 点に吸熱ピークが確認できる。これらのピークはそれぞれ遊離水および結晶水の蒸発, 水酸化カルシウムの脱水反応, 炭酸カルシウムの脱炭酸反応に対応したピークであり, かつ TG の熱重量変化とも対応し, 一般的に知られる OPC の高温下での示差熱変化と一致する。

一方, GP ペーストにおいては, 500°C 以下では 100°C 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°C 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°C 付近まで続いている。このような示差熱分析の結果は, 図-9 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。

4. まとめ

本研究で得られた GP に関する主な知見を以下に示す。

- (1) 圧縮強度は, 500°C で加熱すると常温時の 1.1~3.0 倍に上昇し, 800°C でも 20~30N/mm² を担保できる。しかし, 1150°C での耐力は期待できない。
- (2) 800°C と 1150°C における強度低下の原因は, 前者では部分溶解による焼結と空隙の生成, 後者では熔融の進行による大きな空隙の生成によるものである。一方, 500°C における強度上昇は焼締めの可能性がある。
- (3) ヤング係数は, 500°C では常温の 30~60% になり, 加熱温度の上昇に伴って低下するが, OPC が 10% まで低下することに比べると優位である。また, ヤング係数と強度の相関性は弱く, OPC とは異なる特性を有する。
- (4) 圧縮強度とヤング係数は, 500°C では BS 置換率が高いほど大きく, BS 置換の効果が認められるが, 800°C 以上では BS 置換の効果はほとんど期待できない。
- (5) 加熱温度に関わらず, 圧縮強度と引張強度の間には強い相関があり, 引張強度/圧縮強度は 1/17 で OPC の場合よりも小さい。

(6) 加熱温度に対するペーストの SEM 画像と強度変化との関連性は高く, ペーストの SEM 観察は材料開発においての簡易評価法として有用である。

(7) ペーストの SEM 画像と熱分析の結果から, GP の空隙の形態や熱特性は OPC と大きく異なることや BS 置換率にほとんど影響されないことが分かった。このことから FA の一部を BS で置換した配合の固化メカニズムは縮重合反応が主体であることを確認した。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会:「コンクリートの高温特性とコンクリート構造物の耐火性能研究委員会」報告書, 2012
- 2) Joseph, D.: GEOPOLYMERS, JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, Vol.37, pp.1633-1656, 1991
- 3) 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
- 4) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田 攻: 活性ファイバ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.33, No.1, pp.2005-2010, 2013
- 5) 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
- 6) 松岡史也, 尾上幸造, Yong-Seong KIM, Chung-Won LEE: 新燃岳火山灰を用いたジオポリマーモルタルに関する基礎的研究, 平成 24 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集第 V 部門, pp.735-736, 2013
- 7) 国枝 稔, 李 虎, 上田尚史, 中村 光: ジオポリマーコンクリートおよびモルタルの曲げ破壊性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1999-2004, 2013
- 8) 南 浩輔, 松林 卓, 舟橋政司: ジオポリマー硬化体の諸物性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1957-1962, 2013