

論文 NaOH 刺激による FA-GGBS-SF 混合型ジオポリマーにおける反応相の物理化学特性

山本 武志*1・菊地 道生*2・大塚 拓*3

要旨：ジオポリマーの製造では、水ガラス (NaSi) を用いる事例は多いが、NaOH 等の水酸化アルカリ溶液のみを用いる事例は少なく、前者に比べて強度発現性が劣ることが課題であった。本研究ではフライアッシュ (FA) を主な結合材料として、微細組織の緻密化を進めるために高炉スラグ微粉末 (GGBS) とシリカフェーム (SF) を混合使用したが、FA が系内で十分に反応しないことが懸念された。しかし、本研究で設定した単位 NaOH 量では、FA 粒子が Si と Al 比の高い Na-Ca-Al-Si-H₂O で構成される粒径 30-50nm のコロイド状粒子で覆われ、FA 粒子表層部が反応することと微細組織の緻密化効果が得られることを明らかにした。

キーワード：ジオポリマー、アルカリ刺激、フライアッシュ、NaOH、高炉スラグ微粉末、シリカフェーム

1. はじめに

フライアッシュを混和することでコンクリートの耐久性が向上することは知られているが、その利用方法と費用対効果が十分に認知されていないために現在の利用量は年間 15 万トン程度 (国内発生量の 1.2%) に留まっている (図-1, 文献 1) を参考に作成)。一方、多くの発注者および施工者から指摘されていたフライアッシュの品質と供給量の安定性に対する不安、そして使用実績の不足に根付く不安の解消に向けた取り組みを発生・流通者側で徐々に進めている²⁾。

現在、フライアッシュの大部分は図-1 に示すようにセメント原料としての粘土代替として利用されているが、今後のセメント需要の低下によるフライアッシュ利用量の低下に備え、他の用途での利用量の増大を図る必要がある。そこで、本研究では JIS - II 種品と併せ、利用量の少ない III 種, IV 種品, そして品質管理されていない原粉の利用拡大を図り、コンクリート製造時の CO₂ 換算量を削減することを目標として、産業副産物であるフライアッシュ (原粉を主体) と高炉スラグ微粉末 (GGBS)

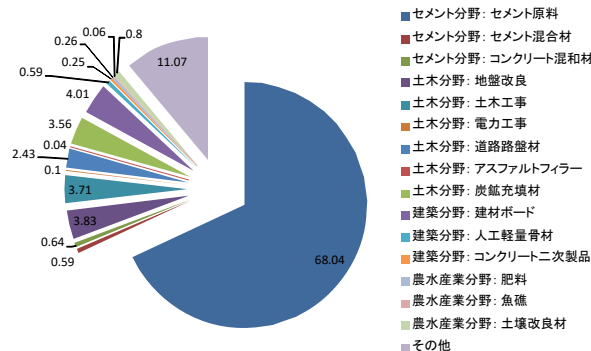


図-1 2015 年度石炭灰分野別有効利用率 (%)、合計 12,466 千トン)¹⁾

およびシリカフェーム (SF) を結合材として用い、水酸化ナトリウム溶液で混練した後に蒸気養生による固化処理を行うコンクリート製造技術の開発を進めている³⁾。フライアッシュに比べてシリカフェームは小粒径であるために、FA が系内で反応せずに骨材のような存在になることが懸念されたため、本研究では粒子周囲の組成分析、形態観察を行い、FA の反応性を評価することにした。

2. 実験概要

本研究では、各種結合材と NaOH 水溶液を主たる原材料とし、種々の前養生を施した後に蒸気養生を行い作製したジオポリマー硬化体について、物理化学特性評価試験を実施した。なお、化学分析の精度を確保するためにペースト供試体を対象とした評価を行った。

2.1 供試体の作製

ジオポリマー硬化体の結合材として用いたフライアッシュ (FA)、高炉スラグ微粉末 (GGBS)、シリカフェーム (SF) の品質を、それぞれ表-1 に示す。FA は、分級処理を施していない 2 種類の原粉である。SF は JIS A 6207, GGBS は、JIS A 6206 における高炉スラグ微粉末 4000 (セッコウ無添加) に適合するものである。アルカリ刺激剤としては、純薬の水酸化ナトリウム (NaOH)、および比較用試験体を作製するために JIS A 1408 におけるケイ酸ナトリウム 1 号 (NaSi と表記) を使用した。水は再現性の確保のため、イオン交換水を用いた。

表-2 に、各種ペースト供試体の名称と配合条件を示す。二軸の遊星ミキサー (容量 5 リットル) を用いて混練し、φ50mm, 高さ 100mm の型枠に打設し、2 分間の振動締固めを行った。NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF 供試体は 20°C-R.H.60°C とした恒温槽で 24 時間の前養生を施した後に 80°C 蒸気養生槽内で 8 時間の本養生を施した。一

*1 電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター 上席研究員 博士 (工学) (正会員)

*2 電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域 主任研究員 工博 (正会員)

*3 電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域 主任研究員 工修 (正会員)

表-1 使用材料の化学組成

材料	密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)	化学組成 (%)									ガラス化率 (%)
			L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
FA-1	2.25	4390	2.1	62.2	23.7	4.8	1.0	0.7	-	0.2	1.3	79.4
FA-2	2.21	4230	4.9	63.6	20.8	4.2	0.9	0.7	-	0.2	1.2	69.4
SF	2.20	-	-	96.5	0.5	0.1	0.2	0.4	0.4	-	-	-
GGBS	2.92	3670	-1.8	32.6	12.9	0.3	42.3	5.2	2.0	0.3	0.3	-
NaSi	-	-	-	35.0-38.0	-	-	-	-	-	17.0-19.0	-	Conc. 52.0-57.0

表-2 配合 (kg/m³)

供試体	FA	SF	GGBS	NaSi	NaOH	Water	Water reducer
NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF	990 (FA-1)	71	354	-	212	396	49.4
NaSi 刺激型 FA-GGBS	800 (FA-2)	-	533	204	178	360	39.9

表-3 圧縮強度

供試体	圧縮強度 (MPa)
NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF	69
NaSi 刺激型 FA-GGBS	88

方, NaSi 刺激型 FA-GGBS 供試体は 80°C-8 時間の本養生のみを施した。いずれの供試体も養生中はビニールシートで覆った状態とした。

2.2 圧縮強度, 細孔径分布, 反応相の同定

蒸気養生後に室温まで冷却した供試体を対象として圧縮強度を測定した。また, 細孔径分布と累積細孔量を水銀圧入式細孔径分布測定装置 (Micrometrics AutoPore IV) で測定した。その測定用試料は, 試験体中央部からニッパで 3~5mm の立方体状に切り出した後に 10 時間程度のアセトン浸漬を行い, D-dry にて 72 時間程度の乾燥処理を行った。そして, この乾燥処理後の試料の一部をディスクミルにて微粉碎処理を施し得た粉末試料を用い, XRD (Cu-K α , 50kV/250mA) にて反応相の同定を行った。

2.3 SEM 像観察

電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子製 JSM-7001F) を用い, 硬化体断面上の反応相の形態観察を行った。観察用試料は, 試験体中央部から適度な大きさの破片をニッパにて切り出した後に 10 時間程度のアセトン浸漬を行い, D-dry にて 72 時間の乾燥処理を行い, 試料台上で蒸着処理を施した。

2.4 EPMA による元素分布分析

電子線マイクロアナライザー (EPMA, 島津製作所製 EPMA-1610) を用い, 検量線法にて Si, Al, Ca 等の主要元素の濃度分布測定を行った。その分析用試料は, 厚さ約 0.4mm のダイヤモンドブレードで硬化体中央部から立方体状に切り出し, エタノール洗浄後に真空乾燥処理を施した後に樹脂で含浸・包埋処理を行った。そして, 樹脂が硬化した後に回転盤上でダイヤモンドスラリーを用いた研磨処理を行い, 分析面を鏡面状に整えた。その分析面はカーボンによる蒸着処理を施した。

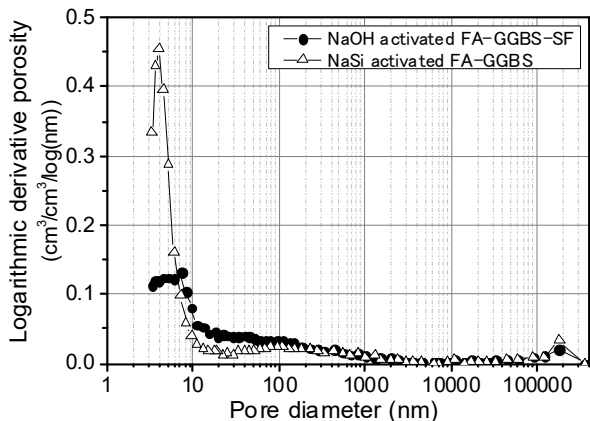
3. 実験結果と考察

3.1 圧縮強度, 細孔径分布, 反応相の同定

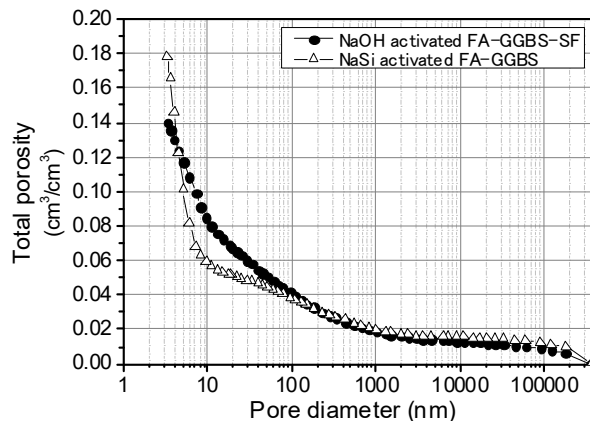
圧縮強度を表-3 に示す。NaSi 刺激型 FA-GGBS は 88MPa となり, NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF の 69MPa よりも高い値を示した。

細孔径分布と累積細孔量を図-1-a), 図-1-b)に各々示す。孔径 10-100nm の空隙量は, NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF, NaSi 刺激型 FA-GGBS で各々 0.04cm³/cm³, 0.02cm³/cm³ となり, NaSi 刺激型 FA-GGBS の方が緻密な組織を形成した。NaSi 刺激型 FA-GGBS に比べて NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF では, 10-100nm の範囲における空隙量が多くなるため, 圧縮強度が低めになったと考えられる。

生成物相と原料残存物の同定結果を図-2-a)と図-2-b)に示す。主要生成物相としては, いずれのアルカリ刺激によっても非晶質相であるカルシウムシリケート相⁴⁾ となることを確認した。原料としたフライアッシュの非晶質相量の相違等により, 定量的な比較はできないが, NaSi 刺激型 FA-GGBS の方がカルシウムシリケート相量が多くなった。また, いずれにおいてもゼオライト相の前駆体とみられる物質 (Unknown と表記) の存在が認められた。NaOH 刺激型 FA-GGBS-AF では, ゼオライト相として Chabazite ((Ca,K₂,Na₂)₂[Al₂Si₄O₁₂]₂12H₂O), Phillipsite ((Ca,Na₂,K₂)₃[Al₆Si₁₀O₃₂]₂12H₂O) の存在が認められた。いずれの硬化体においてもフライアッシュの Quartz (SiO₂) と Mullite (Al₆O₁₃Si₂) が残存していることを確認した。

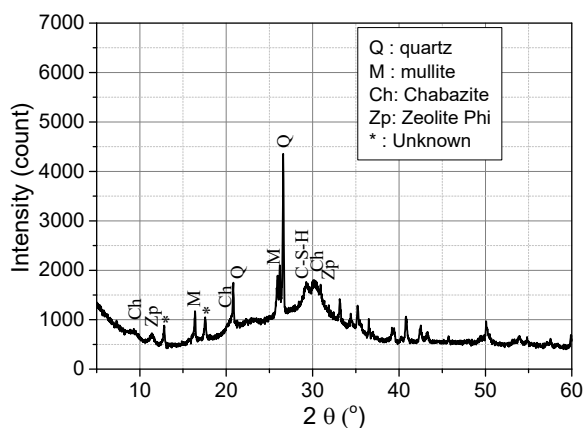


a) 細孔径分布の比較

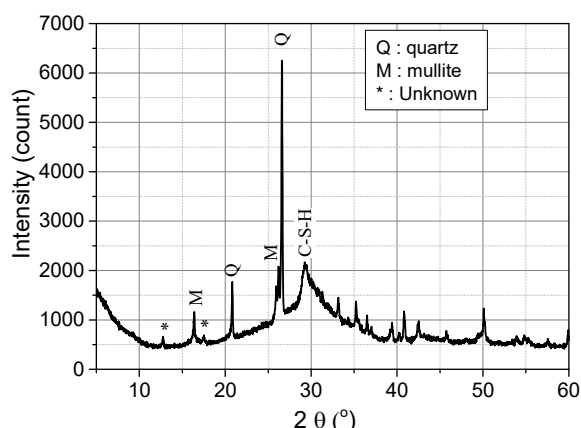


b) 累積細孔量の比較

図-1 NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF と NaSi 刺激型 FA-GGBS の細孔径分布特性の比較



a) NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF の XRD 分析図



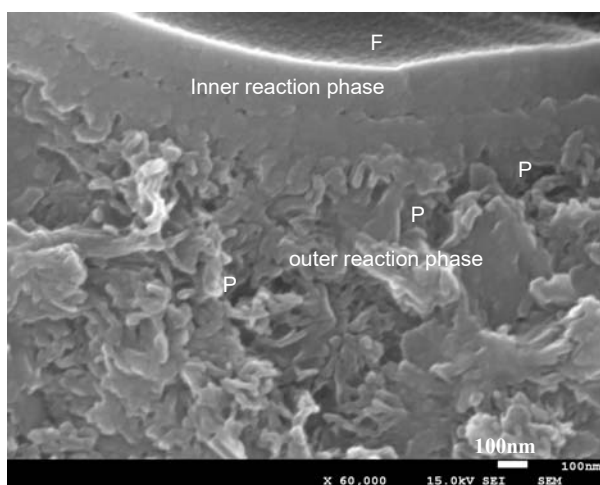
b) NaSi 刺激型 FA-GGBS の XRD 分析図

図-2 NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF と NaSi 刺激型 FA-GGBS の生成物・残存物の比較

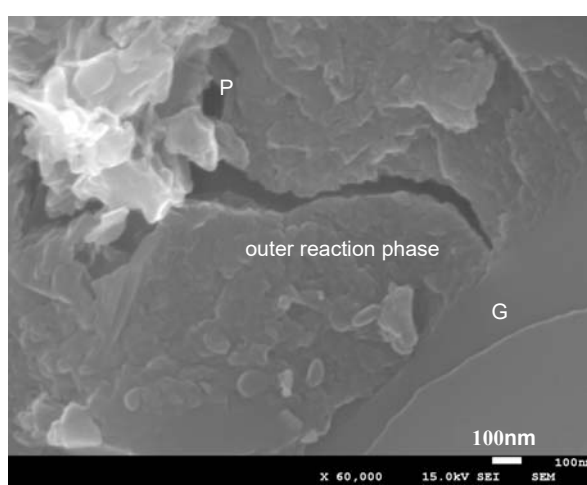
3.2 SEM 像観察

NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF 試料の破断面の SEM 像を図-3 に示す。低倍率での観察により、主要な構成相として、FA 粒子と GGBS 粒子の周囲を非晶質な反応相が覆っていること、反応相には孔径 5-10 μm の空隙が形成

されていることを認めた。FA 粒子表層部の反応相は、粒子の非晶質相の溶解と外来イオンの固定がその場で生じた内部反応相と、粒子の外側に溶出したイオンが周囲の形成相に固定化された外部反応相で構成されていた。外部反応相は粒状、およびフォイル状のコロイド粒子群で



(a) FA 粒子表層部の反応相

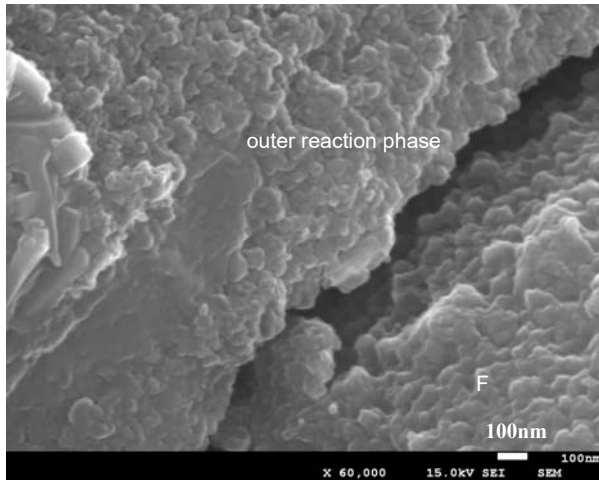


(b) GGBS 粒子表層部の反応相

外部反応相は粒径 30-50nm の粒状のコロイド粒子、および厚さ 30-50nm のフォイル状のコロイド粒子群で構成され、相内に孔径 30-50 nm の微細空隙 (P) が形成された。

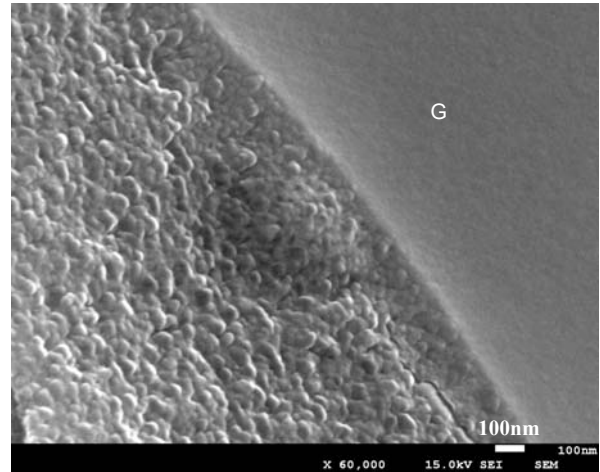
粒径 30-50nm のコロイド粒子が密実な状態で反応相を形成していた。

図-3 NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF における反応相の形態観察



(a) FA 粒子表層部の反応相

粒径 20-30nm となる粒状のコロイド粒子が FA 粒子 (F) の表層部に密実に析出していた。



(b) GGBS 粒子表層部の反応相

粒径 20-30nm となる粒状のコロイド粒子が GGBS 粒子 (G) の表層部に密実に析出していた。

図-4 NaSi 刺激型 FA-GGBS における反応相の形態観察

形成され、粒状体は、粒径が 30-50nm, フォイル状のコロイド粒子群の厚さは 30-50nm であった。また、その外部反応相の中には孔径 30-50 nm の微細空隙が形成された (図-3(a))。同試料内では、GGBS 粒子表層部においても同様に粒径 30-50nm となるコロイド粒子が密実な状態で反応相を形成していた (図-3(b))。

NaSi 刺激型 FA-GGBS 試料の破断面の SEM 像を図-4 に示す。FA 粒子と GGBS 粒子の周囲を非晶質性の反応相が満たしていたが、いずれの粒子の周囲においても反応相を構成するコロイド粒子の粒径が NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF の場合に比べて小さく、粒径は 20-30nm であり (図-4(a)) (図-4(b)), Liloyd ら⁵⁾が同様の材料構成の試料で示した短冊状、フォイル状析出物とも異なった。本研究内で反応相を形成するコロイド状粒子の形態の相違は、ケイ酸ナトリウムの使用の有無によるものであり、NaSi 刺激型 FA-GGBS ではケイ酸ナトリウムが主体として反応相を形成したことによると推察した。

NaSi 刺激型 FA-GGBS では、FA 粒子表層部で粒径 20-30nm のコロイド粒子が密実な状態で析出しており、NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF で認められたフォイル状の析出物は存在しなかった。以上より、NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF では、GGBS のアルカリ刺激で生じた C-S-H 状のコロイドが FA 粒子を多い、次いで FA から溶出した Si, Al がその C-S-H 相に浸透、固定化され、セメント中での FA のポズラン反応相⁶⁾でみられる形態を示したと考えた。

3.3 元素分布分析

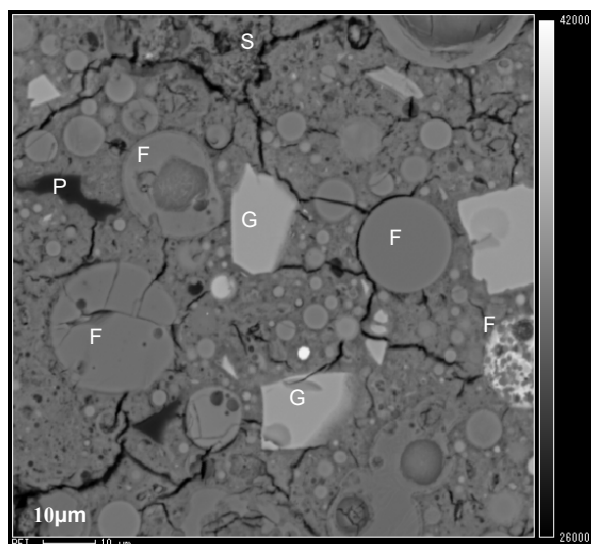
NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF を対象とした EPMA 分析による反射電子像 (BSI) と各種元素濃度分布の分析結果を図-5 に示す。元素濃度を示すカラーバーを各図の右側に付した。BSI (図-5(a)) 中に FA 粒子 (F), GGBS 粒子 (G), SF (S) 空隙 (P) を示す。白色に近い灰色の

色調を示す GGBS 粒子は、灰色の色調を示す FA 粒子よりも密度が高いことを示す。Ca は、主に GGBS 粒子が供給源であるが、GGBS 粒子近傍だけでなく、分析領域全面に拡散していることが判る (図-5(b))。Si は、FA 粒子と SF 粒子、そして GGBS 粒子が供給源となるため、分析領域全面に広く分布している。その中で赤～黄色のコンターを示す箇所が局所的に存在しており、それらは SF 粒子が凝集していることを示している (図-5(c))。Al は、主に FA 粒子が供給源となっており、GGBS から微量ではあるが同様に粒子周囲に拡散していることが判る (図-5(d))。Fe は、主に FA 粒子に含まれており、GGBS にはほぼ含まれていないことが判る。そして、Fe は、分析領域全面に拡散しており、反応相に取り込まれている可能性が高い ((図-5(e)))。Na は刺激剤として使用した NaOH 水溶液が供給源であり、FA, GGBS 粒子中心部までは拡散せず、各粒子周囲に広く存在している。また、FA, GGBS 粒子から離れた個所に局所的に赤色のコンターが存在しており、Na が偏在することが明らかになった (図-5(f))。

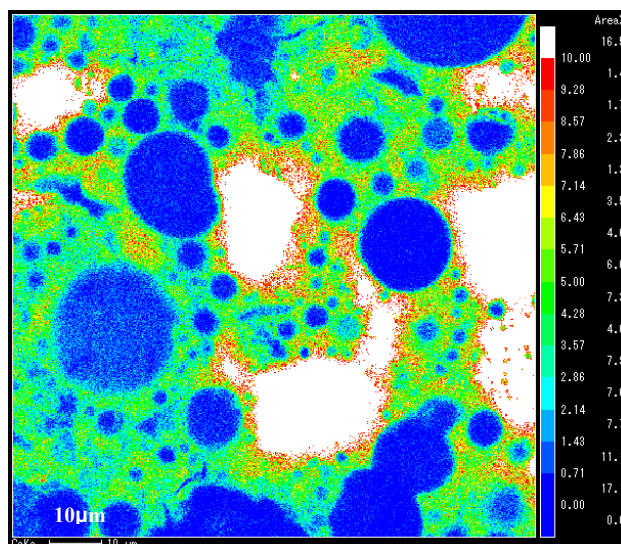
3.4 生成相の詳細分析

上述の元素分布分析により、FA, GGBS, SF の粒子近傍で生成した反応相の化学組成が異なることが明らかになった。そこで、上述の元素分布データを基に各分析メッシュ毎に Al/Si/Ca の共存状態を三元図として作成し、反応相の特徴を評価した。

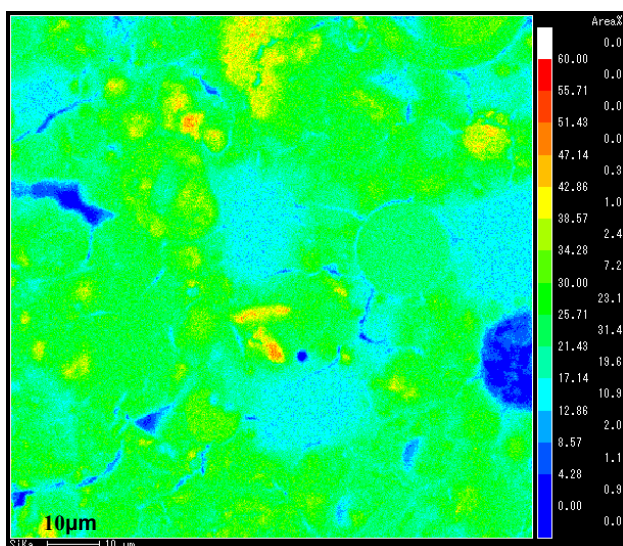
図-6 に分析領域内での 3 元素の濃度区分とその区分に対応した三元図を示す。図-6(a)は、[Al/Si/Ca]の各元素の共存状態を示す。図-6(b)は、[Al/Si/Ca]の三元図を示す。なお、三元図内に示した色分け区分は、分析領域に示す各色の分布位置に対応する。主要な構成相は、図-6(a)に示す赤色の領域に存在し、それは、Na を高濃度に含み、低 Ca/Si 比の C-A-S-H (Ca: 5 - 15 mass%,



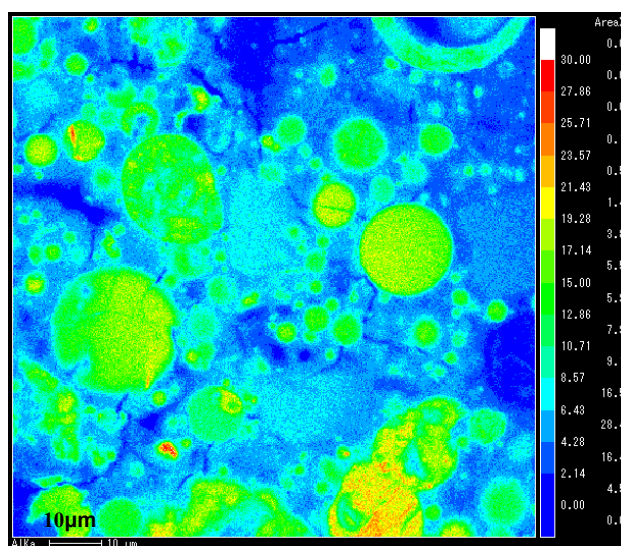
(a) BSI



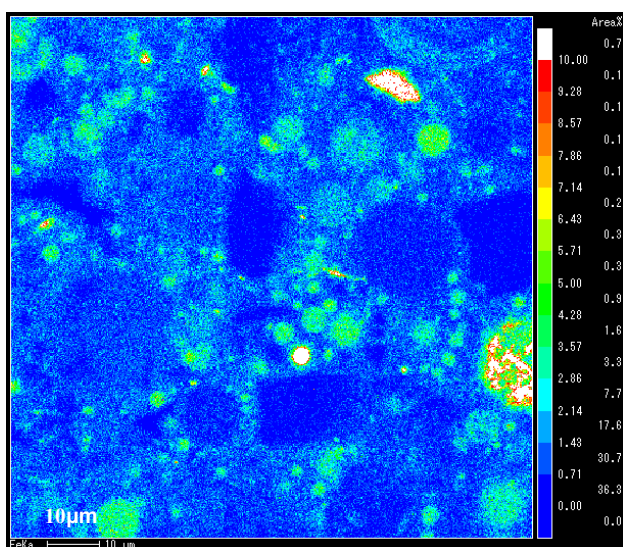
(b) Ca



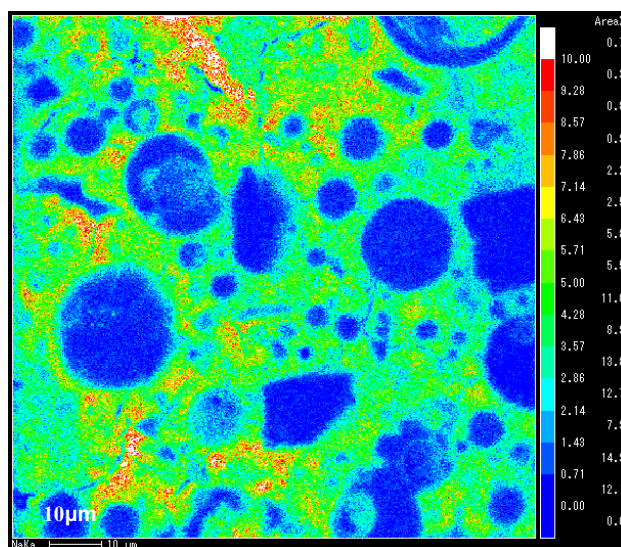
(c) Si



(d) Al



(e) Fe



(f) Na

図-5 NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF の反射電子像と元素分布

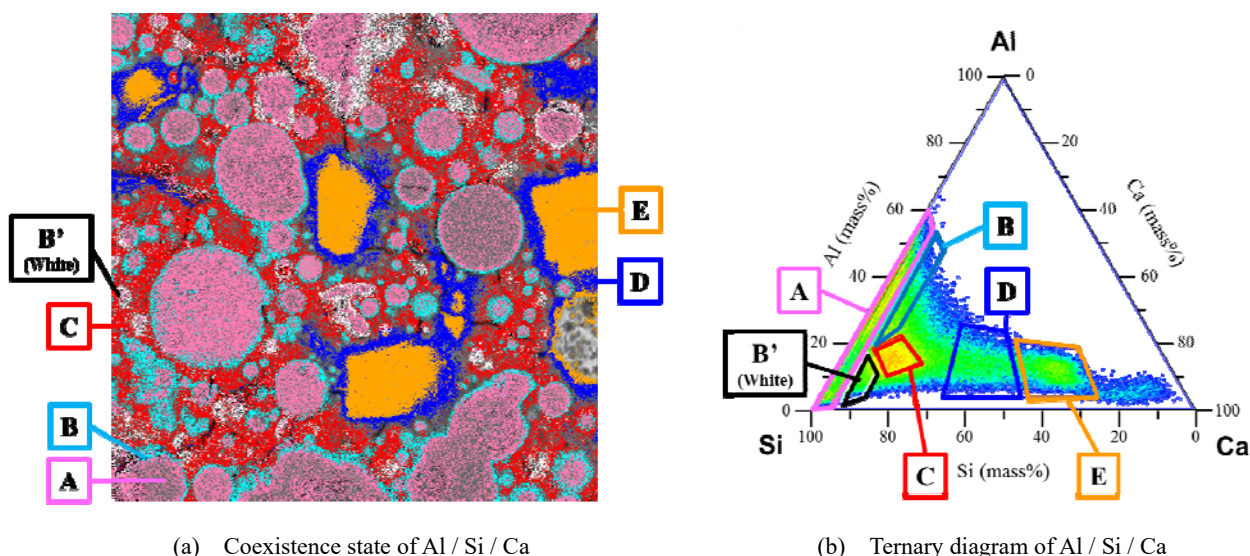


図-6 NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF の元素分布に基づく三元図

Al : 10 - 20 mass%, Si : 60 - 80 mass%) である。また、FA 粒子の周囲は、図-6(a)に示す水色の領域に存在し、Na を高濃度を含む C-A-S-H (Ca : 5 -10 mass%, Al : 20 - 50 mass%, Si : 40 - 70 mass%) である。そして、GGBS 粒子の周囲は、図-6(a)に示す青色の領域に存在し、Na を高濃度を含み、高 Ca/Si 比の C-A-S-H (Ca : 20 -50 mass%, Al : 3 - 30 mass%, Si : 40 - 65 mass%) である。図-6(a)に示す白色の領域は、Si 濃度が高い領域であり、Si ゲルに近い構造になっていると考えられる。

4. まとめ

FA, GGBS, SF を水酸化ナトリウムで刺激して作成した硬化体と FA, GGBS をケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液で刺激した硬化体における生成物の物理化学特性を比較し、各アルカリ刺激剤の濃度を 1 種類とした範囲に限定されるが、以下の結果を得た。

- (1) NaSi 刺激型 FA-GGBS に比べて NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF では、10-100nm の範囲における空隙量が多くなるため、圧縮強度が低めになったと考えられる。
- (2) NaOH 刺激型 FA-GGBS-SF における FA は、表層部が厚さ 30-50nm のフォイル状のコロイドで覆われ、セメント硬化体中で FA 粒子表層部に生成するポゾラン反応相に類似した反応相を形成する。その反応相は、Na を高濃度を含む C-A-S-H である。
- (3) NaSi 刺激型 FA-GGBS における FA と GGBS は、共に粒径 20-30nm のコロイドで覆われ、ケイ酸ナトリウムが形成するゲル相を主体とした反応相を形成する。

謝辞

本論文は、経済産業省資源エネルギー庁の石炭利用技術振興費書補助金「石炭灰の有効利用技術に関する研究」及び、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業の成果として得られた結果の一部を取りまとめたものです。経過審議委員の諸先生方、各社代表の方々を含めて多くの方にご助言を頂きましたことを、感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 石炭灰全国実態調査報告書 (平成 27 年度実績), 一般財団法人石炭エネルギーセンター, 平成 29 年 3 月
- 2) 石炭灰ハンドブック, 日本フライアッシュ協会, 平成 27 年 11 月
- 3) 菊地道生, 山本武志, 大塚拓: 結合材種類および前養生が蒸気養生を施したジオポリマー硬化体の物理的性質に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2283-2288, 2016.7
- 4) Komljenovic, M., Bascarevic, Z., Marjanovic, N., Nikolic, V.: External sulfate attack on alkali-activated slag, Construction and Building Materials, 49, pp.31-39, 2013.Dec.
- 5) Lloyd, R. R., Provis, L. J., Deventer, S. J. J.: Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles, J. Material Science, 44, pp.608-619, 2009
- 6) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007.1