

論文 フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーコンクリートの力学性能の影響要因に関する研究

李 柱国^{*1}・高垣内 仁志^{*2}・岡田 朋久^{*3}・橋爪進^{*4}

要旨：本研究では、フライアッシュ(FA)と高炉スラグ微粉末(BFS)を併用したジオポリマーコンクリート(FA-BFS系GP-C)の力学性能に及ぼす各種要因の影響を考察した。得られた主な結果を以下に示す。1) FAの比表面積とCaO含有量は強熱減量よりGP-Cの力学性能に大きな影響を与え、フライアッシュ原粉を使ってもGP-Cの力学性能は劣らない。2) 常温養生の場合にGP-Cの28日材齢以降の力学性能は収縮低減剤(SRA)の添加によって向上する。静弾性係数(E)の増加は圧縮強度(F_c)より大きい。3) 常温養生より高温養生によるF_cとEの増加率がSRAの添加によって減少する。減少程度はF_cよりEのほうが小さい。

キーワード：ジオポリマーコンクリート, フライアッシュ原粉, 高炉スラグ微粉末, 収縮低減剤, 力学性能

1. はじめに

ポルトランドセメント(OPC)の製造過程では、エネルギー消費に加え、石灰石の熱分解が生じるため、CO₂の大量排出が避けられない。このため、コンクリート産業のCO₂排出量削減対策として、OPCの代替物となる新たな結合材が望まれている。

ジオポリマー(GP)は、Si⁴⁺、Al³⁺の溶出能力に優れる活性フィラー(アルミノシリケート源、AFと記す)がアルカリ溶液の刺激によって縮重合反応を生じ、硬化する非晶質のものである¹⁾。GPの主原料は廃棄物や副産物であるため、GPを結合材としたコンクリートのCO₂排出量はOPCコンクリートの40~60%である²⁾。また、GPの縮重合反応生成物は、OPCの水和反応生成物と異なることから、GPコンクリート(GP-C)は、OPCコンクリートに比べ、耐酸性および耐火性などが優れ、重金属と放射性元素を固定できる特徴をもっている^{3), 4), 5), 6)}。従って、耐熱性や耐酸性の要求が高い部位へのGP-Cの利用およびGP-Cへの有害な廃棄物の再利用は期待されている。

フライアッシュ(FA)の大量処理と常温強度発現性の観点から、FAと高炉スラグ微粉末(BFS)を活性フィラーとして併用したFA-BFS系GPが好ましい。しかし、FA-BFS系GPは、凝結時間が短く、乾燥収縮が大きいという問題がある^{7), 8)}。これらの問題を解決するために、筆者らはジオポリマー専用遅延剤と収縮低減剤を開発した^{9), 10)}。

FA-BFS系GPの強度性能に関する実験的研究は少ないが、国内では殆どペーストとモルタルを対象とするものである。筆者らは、単位アルカリ溶液量、アルカリ溶液と活性フィラー(AF)の質量比(液粉体比と略称)、BFSの混合率、BFSの比表面積、アルカリ溶液の種類、養生

温度および遅延剤の添加などがFA-BFS系GP-Cの圧縮強度と静弾性係数に与える影響を考察した。本研究では、引き続きフライアッシュの品質、収縮低減剤の添加、アルカリ溶液の構成および材齢などがFA-BFS系GP-Cの力学性能に及ぼす影響について詳細に考察する。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

表-1に使用材料を示す。用いたFAは、碧南火力発電所のJIS II種(A灰)、磯子火力発電所のJIS II種(B灰)とフライアッシュ原粉(C灰)であった。FAの密度と比表

表-1 使用材料および性質

種別(略号)	仕様	物性値	
活性フィラー(AF)	FA	JIS II種 (A 灰)	密度 2.26 g/cm ³ 比表面積 3800 cm ² /g
		JIS II種 (B 灰)	密度 2.33 g/cm ³ 比表面積 4800 cm ² /g
		原粉(C 灰)	密度 2.23 g/cm ³ 比表面積 4780 cm ² /g
	BFS	JIS 3000 級	密度 2.91 g/cm ³ 比表面積 3106 cm ² /g
アルカリ溶液(AS)	WG	JIS1号水ガラス水溶液	密度 1.270 g/cm ³
	NH	苛性ソーダ水溶液 (モル濃度 10M)	密度 1.330 g/cm ³
	11号	WG : NH=1:1(体積比)	密度 1.297 g/cm ³
	31号	WG : NH=3:1(体積比)	密度 1.282 g/cm ³
	41号	WG : NH=4:1(体積比)	密度 1.279 g/cm ³
細骨材(S)		三重県産川砂	表乾密度 2.60 g/cm ³ 吸水率 1.46%
粗骨材(G)		三重県産石灰砕石 2005	表乾密度 2.70 g/cm ³ 吸水率 0.40 %
収縮低減剤(SRA)		主成分：ポリエーテル誘導体	密度 0.93 g/cm ³
遅延剤(LST)		主成分：L-酒石酸ナトリウム	密度 1.78 g/cm ³

*1 山口大学大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

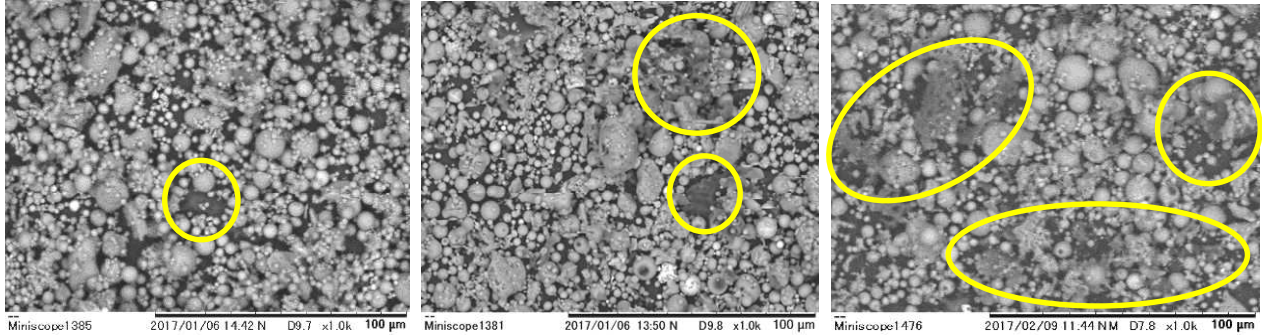
*2 (一社)三重県建設資材試験センター 修士(工学) (正会員)

*3 東邦化学工業(株) 千葉研究所 修士(理学) (正会員)

*4 東邦化学工業(株) 千葉研究所 博士(工学) (正会員)

表-2 石炭灰の品質

灰種	化学組成(mass%)											強熱減量(%)	MB 吸着量(mg/g)	湿分(%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	他			
A 灰	61.74	25.31	4.69	3.30	0.91	0.34	0.46	1.05	1.16	0.04	1.00	2.50	0.35	<0.50
B 灰	55.04	26.91	5.88	6.23	1.20	0.28	0.49	1.04	1.70	0.10	1.13	2.50	0.95	0.00
C 灰	54.56	27.98	4.91	6.39	1.33	0.21	0.50	0.90	1.78	0.06	1.38	3.40	0.78	0.00



(a) A 灰(碧南火力発電所, JIS II 種) (b) B 灰(磯子火力発電所, JIS II 種) (c) C 灰(碧南火力発電所, 原粉)

写真-1 3種類のフライアッシュの粒子(SEM, 1000倍)

表-3 GP-Cの調査

シリーズ	調査条件			単位量(kg/m ³)				
	FA	AS 号数	混和 剤	AS	FA	BFS	S	G
A31N	A 灰	31	無 添加	200	280	120	753	1000
B31N	B 灰						760	
C31N	C 灰						753	
A11N	A 灰	11	758					
A41N		41	752					
A31S	B 灰	31	SRA (3%)				753	
B31S							760	
C31S							753	
A11S	A 灰	11	758					
A41S		41	752					
A31R	A 灰	31	LST (5%)				753	

表-4 GP-Cの単位容積質量および圧縮試験結果

シリーズ	常温養生 (20±2°C, RH.60±5%)						高温養生 (60°C, 6時間後に常温養生)				
	F _c		E		γ		F _c		E		γ
	試験材齢(日)						試験材齢(日)				
	3	7	28	91	28	28	1	28	91	28	28
A31N	24.4	30.8	35.7	39.6	15.6	2.40	36.9	39.4	-	14.7	2.38
B31N	34.2	41.3	-	16.4	2.37	50.0	52.0	50.9	20.5	2.35	
C31N	33.2	40.0	50.0	16.8	2.33	-	46.3	44.7	19.5	2.31	
A11N	29.3	40.9	-	19.6	2.39	43.7	50.4	-	26.4	2.37	
A41N	32.0	35.6	39.5	15.0	2.39	36.4	36.1	-	17.1	2.36	
A31S	27.9	40.8	48.2	21.6	2.37	35.3	41.7	-	25.0	2.35	
B31S	29.8	45.7	-	22.3	2.34	37.4	47.8	49.4	26.7	2.32	
C31S	28.4	42.8	54.2	22.6	2.31	-	46.7	51.1	27.1	2.30	
A11S	25.5	41.0	-	22.6	2.37	37.5	46.7	-	27.8	2.36	
A41S	26.5	39.2	45.1	22.9	2.35	31.5	35.9	-	21.3	2.30	
A31R	13.5	19.7	28.2	28.6	14.9	2.39	42.2	45.2	45.0	21.2	2.37

[Notes] F_c: 圧縮強度(N/mm²), E: ヤング係数(kN/mm²), γ: 単位容積質量(t/m³)

面積を表-1に、化学組成および強熱減量などを表-2に示す。MB 吸着量はフライアッシュのメチレンブルー吸着量試験法 JCAS I-61:2008 に準じて測定された。3種類のFAのうち、A 灰のSiO₂含有量は最も多い。B 灰の比表面積、CaO 含有量およびMB 吸着量は最も大きい。原粉C 灰の強熱減量は最も大きい。なお、写真-1に示すように、B 灰の粒子は小さい。原粉C 灰は明らかに粗く、角状の黒色粒子が多く存在している。

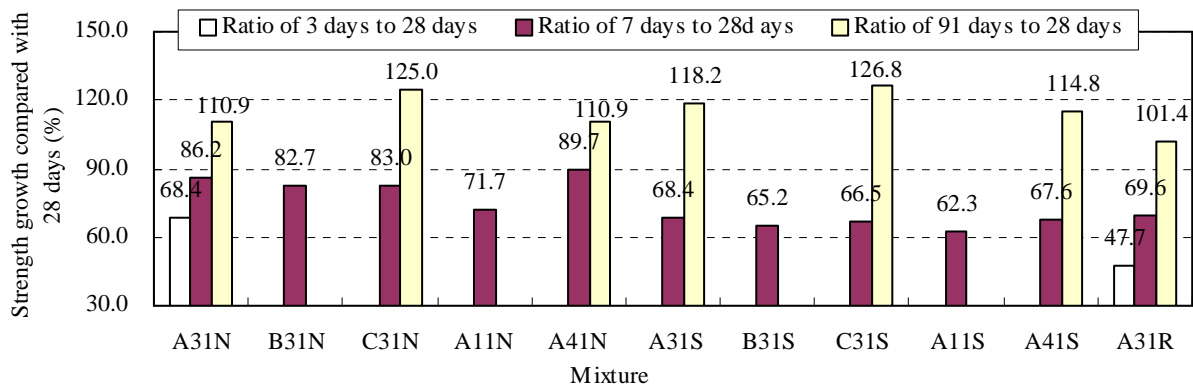
アルカリ溶液(AS)は、水ガラス水溶液(JIS1号水ガラスを水で1:1の体積比で希釈したもの、ここにWGと記す)と10Mモルの苛性ソーダ水溶液(ここにNHと記す)を1:1, 3:1または4:1の体積比で混合したものであり、それぞれ11号, 31号および41号液と呼ぶ。

また、JIS3000級の高炉スラグ微粉末を用い、一部のシリーズに収縮低減剤および遅延剤を使用した。なお、事前に表乾調整を行った川砂と石灰砕石を使用した。

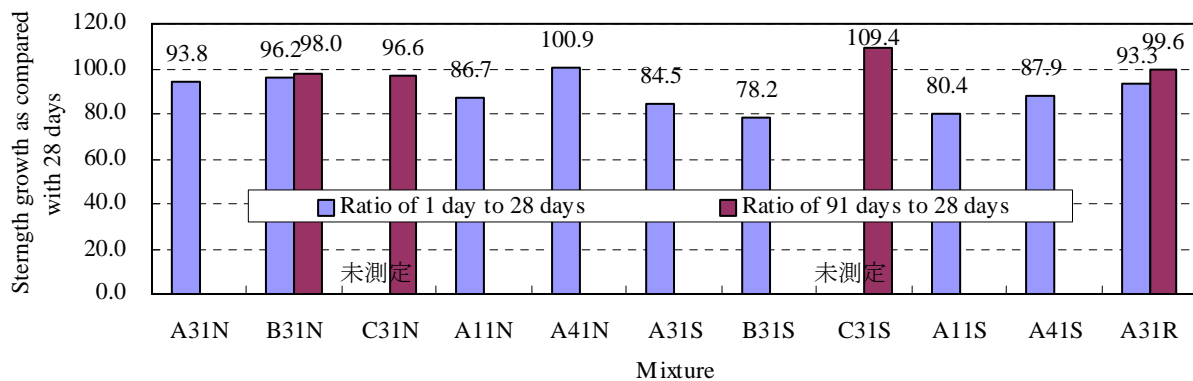
表-3にGP-Cの調査を示す。今回の実験では、液粉体比(AS/AF)を0.50、BFSの混合率(活性フィラーに占めるBFSの質量割合)を30%、ASの単位使用量を200kg/m³とする調査を基準調査とした。この基準調査をベースとして、FAとASの種類および収縮低減剤と遅延剤添加の有無により12シリーズの調査を計画した。また、今回使用したAFとASの密度が種類によって異なるため、それによる単位量の調整については細骨材量(S)にて行った。なお、収縮低減剤と遅延剤の添加率は、それぞれAF質量の3%と5%(外割)であった。

2.2 供試体の作製と測定

GP-Cの練混ぜ方法として、強制二軸ミキサを用い、活性フィラーおよび細骨材をミキサに投入した後60秒間練り混ぜた。次に混和剤とアルカリ溶液の混合物をミキサに投入し、120秒間練り混ぜた。最後に、粗骨材を投入し、さらに120秒間の計5分間の練混ぜを行った。



(a) 常温養生



(b) 高温養生

図-1 28日材齢に対する他の材齢の圧縮強度の発現率

練り混ぜた直後に、試料をほぼ2層に分けてサイズが直径100×高さ200mmのプラスチック製円柱型枠に詰め、棒状パイプを用いて締め固めた。締め固後に型枠の外側を木槌で均等に叩いた。作製した供試体に対して常温養生または高温養生を経てから常温養生を行った。

常温養生の場合、室温20±2℃、R.H.60±5%の室内にて供試体作製後からの作業および所定材齢までの養生を行った。強度試験材齢が3日である場合には材齢3日に、その以外の場合には材齢5日の段階で脱型した。脱型まで供試体の上面を養生テープで封緘した。

一方、高温養生の場合、供試体作製から2～3時間後に脱型せず、養生テープで上面を封緘した状態で、60℃の乾燥炉にて6時間の高温養生を行った。高温養生終了後に、常温養生と同様に20±2℃、R.H.60±5%の室内にて、所定材齢まで気中養生を行った。強度試験材齢が1日の場合には材齢1日、他の場合には材齢5日で脱型した。

なお、常温養生および高温養生ともに、各材齢の圧縮強度供試体の本数は3本とし、28日材齢のみに静弾性係数を測定した。圧縮試験の前に供試体端面の研磨仕上げを行い、単位容積質量を測定した。

3. 実験結果および考察

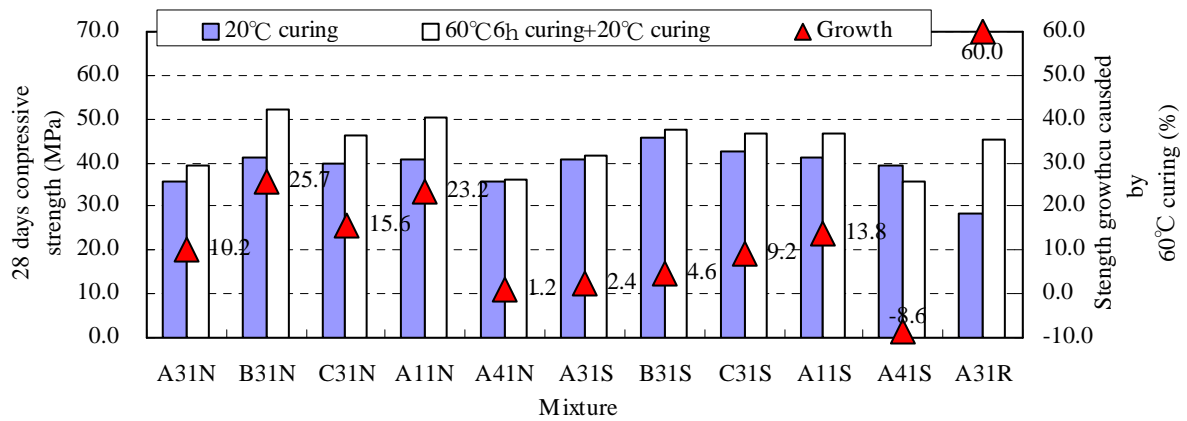
GP-C 硬化後の単位容積質量および圧縮試験の結果を表-4に示す。

3.1 圧縮強度と材齢の関係

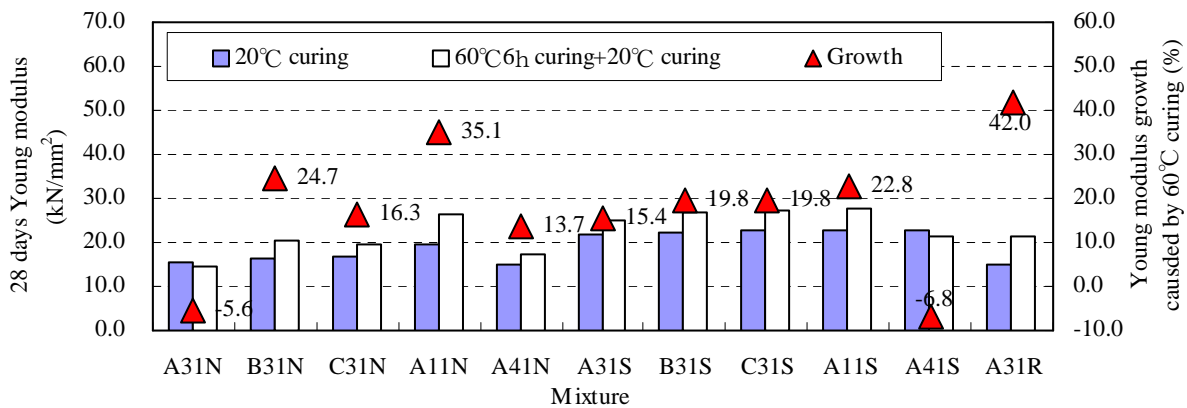
図-1に、28日材齢の圧縮強度に対する他の材齢の圧縮強度発現率を示す。図-1(a)に示すように、常温養生の場合、FAの品質によって、7日材齢の強度発現率は異なったが、80%台に達した。また、FA原粉を使っても、強度の発現性は特に劣る傾向が見られなかった。A31R以外の各シリーズの91日材齢の圧縮強度は28日より1～2割程度で伸びた。収縮低減剤の添加によって7日材齢の強度は1～2割で小さくなったが、91日材齢の強度増加は若干多かった。しかし、遅延剤の添加で、3日材齢の圧縮強度は大幅に低下し、他の材齢では1割程度小さかった。また、アルカリ溶液中の水ガラスが多いほど、早期強度(7日材齢)は高いが、91日材齢の強度に殆ど違いはないことが認められた。

一方、図-1(b)によると、高温養生の場合、1日材齢に殆ど28日材齢の強度に達し、91日の圧縮強度は28日に比べ僅か増加した。FAの品質の影響はあったが、原粉を使った28日材齢の圧縮強度は46.3MPaであった。収縮低減剤の添加で1日材齢の強度は小さくなったが、91日材齢に強度の低下が見られなかった。高温養生の場合には遅延剤の添加は未添加の場合に比べ、強度の低下を生じなかった。なお、ASの水ガラスの割合は大きいほど、1日材齢の強度は高い傾向が見られた。

3.2 力学性能に及ぼす養生温度の影響

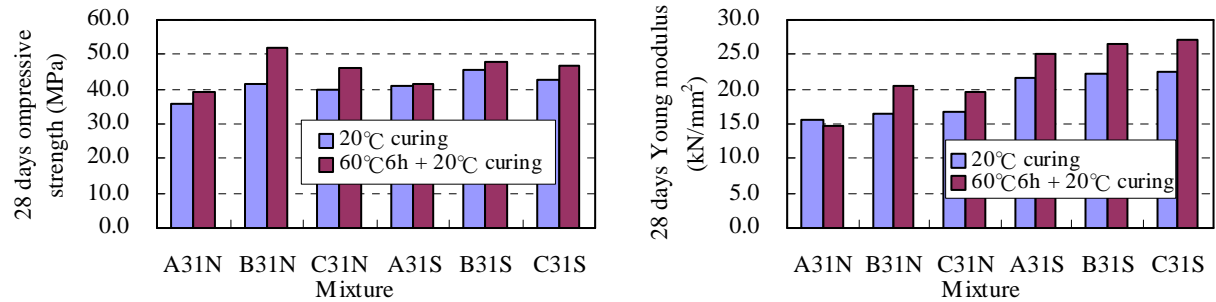


(a) 圧縮強度



(b) 静弾性係数

図-2 GP-Cの力学性能に及ぼす養生温度の影響



(a) 圧縮強度

(b) 静弾性係数

図-3 フライアッシュの品質の影響

図-2(a)に示すように、高温養生履歴があると、殆どのシリーズの圧縮強度は常温養生より増加した。シリーズA41Sの高温養生した供試体の圧縮強度が常温養生より低下した理由は現在に不明である。高温養生履歴による強度の増加率はFAの品質によって異なり、B灰の場合は最も大きかった。遅延剤が添加した場合の増加率は大きかった。SRAの無添加に比べ、SRAを添加した場合の増加率は小さかった。また、アルカリ溶液の水ガラスの割合が少ないほど、高温養生履歴による強度の増加率は大きい傾向が見られた。図-2(b)に示す静弾性係数の試験結果は、圧縮強度の傾向とほぼ同じである。しかし、SRA

の添加で、高温養生履歴による静弾性係数の増加率は圧縮強度の増加率より大きかったことが認められた。

3.3 力学性能に及ぼす石炭灰の品質の影響

図-3に、3種類のFAを使ったGP-Cの圧縮強度(F_c)と静弾性係数(E)を示す。S(添加)とN(無添加)でSRAの添加有無を区別している。SRAの添加と養生方法にかかわらず、B灰を用いたGP-Cの F_c はA灰とC灰より高かった。活性フィラーの比表面積とCaO含有量は大きいほど、GPの強度発現性は良いと考えられる⁴⁾。また、SRAの添加有無と養生方法に関わらず、A灰を用いたGP-Cの E は若干小さかったが、B灰とC灰による違いは殆どな

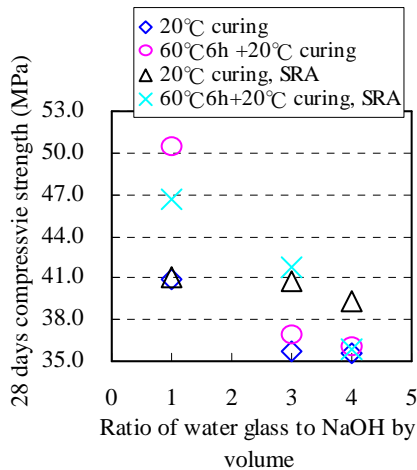
かった。いずれの灰を使っても、SRAの添加でEは大きくなった。これらの結果によれば、比表面積とCaO含有量は、石炭灰の強熱減量よりもGP-Cの力学性能に大きな影響を与えることがわかった。

3.4 力学性能に及ぼすアルカリ溶液の構成の影響

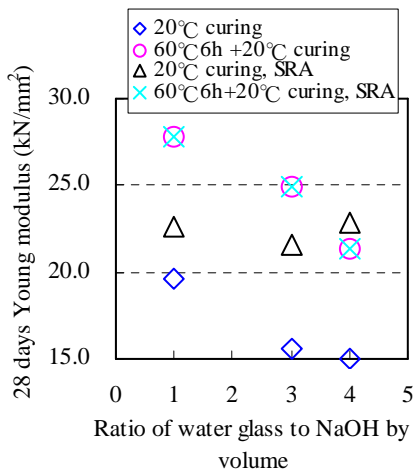
図-4は、GP-Cの28日材齢の圧縮強度(F_c)、静弾性係数(E)とアルカリ溶液中の水ガラス-苛性ソーダの体積比との関係を示すものである。同図に示すように、養生方法にかかわらず、水ガラスの体積割合が大きいくほど、 F_c とEは小さい傾向が見られた。これは、水ガラスの体積割合の増加に伴い、ASのアルカリ性が低下し、AFからの Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} の溶出速度は低くなるためであると考えられる。しかし、常温養生の場合に、SRAを添加すると、この低下傾向は顕著ではなくなった。SRAの添加で収縮ひび割れが低減し、強度の発現性が改善されるためであると思われる。この結果はSRAの添加で苛性ソーダの使用量を減らす方法を示唆している。

3.5 力学性能に及ぼす収縮低減剤の影響

図-5はSRAの添加有無の影響を示すものである。常



(a) 圧縮強度



(b) 静弾性係数

図-4 GP-Cの力学性能に及ぼすASの影響

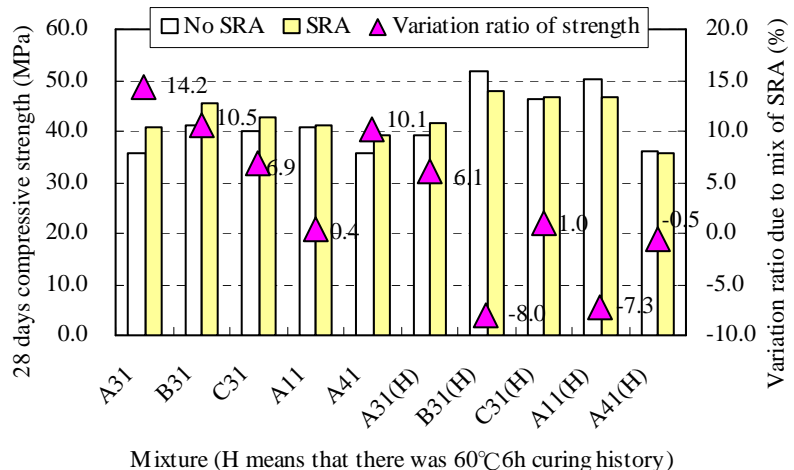
温養生の場合、FAとASの種類によらず、SRAの添加で F_c とEは増大した。Eの増加率は、 F_c の増大率より大きかった。高温養生履歴があったGP-Cの F_c はSRAの添加で増加したシリーズと減少したシリーズがあったが、増大率と減少率は共に小さくて、測定誤差の影響と考えられ、SRAの影響がないといえる。一方、高温養生履歴があったGP-CのEはSRAの添加で増加することが認められた。しかし、増大率へのASの影響は不明である。

3.6 圧縮強度に及ぼす遅延剤の影響

図-6に、遅延剤の添加がGP-Cの各材齢の圧縮強度に与える影響を示す。遅延剤の添加で常温養生の圧縮強度は3日材齢に5割程度で減少し、28日以降にそれぞれ20~30%小さくなったことがわかった。しかし、高温養生の圧縮強度は15%ぐらい増加することが認められた。

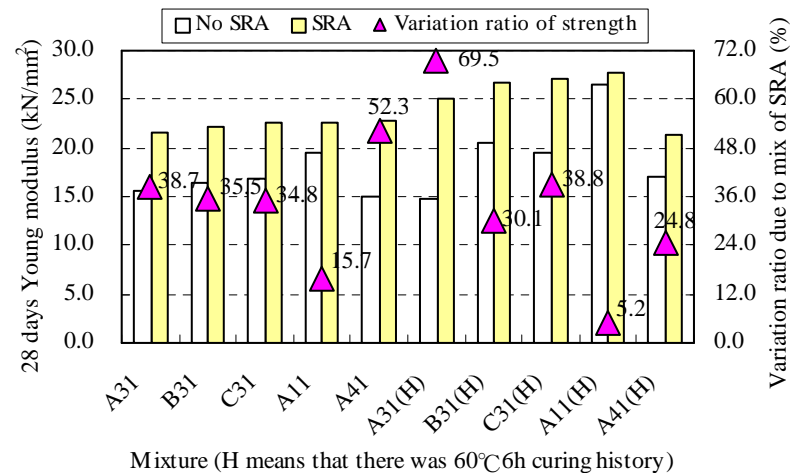
4. まとめ

本研究では、フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリート(FA-BFS系GP-C)の力学性能の影響要因について実験的考察を行った。得ら



Mixture (H means that there was 60°C 6h curing history)

(a) 圧縮強度



Mixture (H means that there was 60°C 6h curing history)

(b) 静弾性係数

図-5 GP-C力学性能に及ぼすSRAの影響

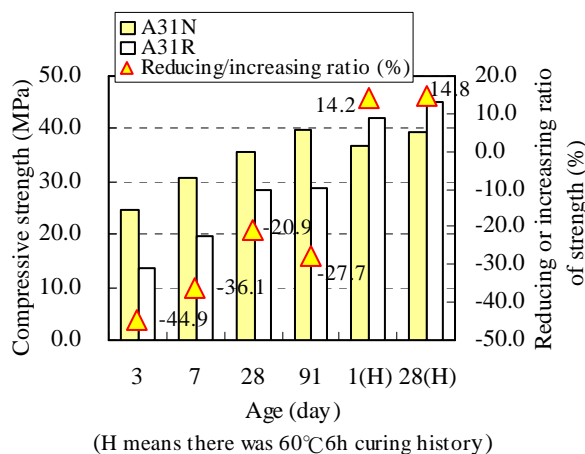


図-6 GP-Cの圧縮強度に及ぼす遅延剤の影響

れた知見を以下のようにまとめる。

- 石炭灰の品質によってFA-BFS系GP-Cの力学性能は異なる。石炭灰の比表面積は大きいまたはCaO含有量は多いほど、圧縮強度と静弾性係数は大きい。強熱減量の影響は本研究の結果から見られなかった。フライアッシュ原粉を用いても、比表面積とCaO含有量がJIS規格品のフライアッシュと同等であれば、GP-Cの力学性能は劣らない。
- 常温養生の圧縮強度と静弾性係数は収縮低減剤(SRA)の添加で増大する。静弾性係数の増加率は圧縮強度の増大率より大きい。高温養生の場合、静弾性係数はSRAの添加で増加するが、圧縮強度は殆ど変わらない
- 遅延剤を添加した場合、圧縮強度は、常温養生では20~30%低下するが、高温養生では15%程度で増加する。
- アルカリ溶液中の水ガラスの体積割合が大きいほど、圧縮強度と静弾性係数は小さい。
- 常温養生に比べ、高温養生の場合には圧縮強度と静弾性係数は大きい。この増加率は、SRAの添加、または水ガラスの割合の増加に伴って減少する。しかし、この減少程度は、圧縮強度に比べ静弾性係数のほうが小さい。
- JIS3000級高炉スラグ微粉末の混合率が30%である場合、常温養生されたFA-BFS系GP-Cの7日材齢の強度は28日材齢の強度の80%以上であり、91日材齢の圧縮強度は28日より1~2割程度で伸びる。しかし、SRAの添加によって7日材齢の強度は1~2割で小さくなるが、91日材齢の圧縮強度は未添加より若干増加する。60°C6時間の高温養生履歴があれば、1日材齢の強度は殆ど28日材齢の強度に達す。

本研究によってFAの品質とSRAがFA-BFS系GP-Cの力学性能に与える影響を明らかにした。細孔径分布の測定に基づく影響機構の検討および中性化抵抗性、耐凍害性、耐酸性などを与えるSRAの影響については紙面の都合で別途報告する予定である。

謝辞 本研究の実施にあたり、名古屋大学名誉教授・(一社)三重県建設資材試験センター理事長 谷川恭雄先生のご助言を頂きました。また、同センター 日口義雄氏のご協力を得ました。ここに、付記して謝意を表します。

参考文献

- 李柱国：ジオポリマーおよびその建材分野における実用化に向けて その1、硬化機構および反応生成物、建材試験情報、Vol.53, pp.2-7, 2016.9
- 李柱国：ジオポリマーコンクリートの環境影響に関する定量的考察、「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論文集、pp.43-50, 2016.6
- 高垣内仁志・李柱国・永井伴英・岡田朋久：フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーコンクリートの耐硫酸性に関する実験的考察、コンクリート工学年次論文集、Vol. 39, No.1, pp.2017-2022, 2017.7
- 李柱国：ジオポリマーおよびその建材分野における実用化に向けて その2、使用材料および利用状況、建材試験情報、Vol.52, pp.2-7, 2016.12
- 蓑田拓人・李柱国：都市ごみ焼却灰を用いたジオポリマーに関する研究、2017年度日本建築学会中国支部研究報告集、Vol.41, pp.45-48, 2018.3
- Z. Li, M. Nagashima, and K. Ikeda: Treatment technology of hazardous water contaminated with radioisotopes with paper sludge ash-based geopolimer — Stabilization of immobilization of strontium and cesium by mixing seawater, *Materials*, Vol.11, No.1521, pp.1-21, 2018.8
- 永井伴英・李柱国・高垣内仁志・岡田朋久：ジオポリマーコンクリートの乾燥収縮特性に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol. 38, No.1, pp.2301-2306, 2016.7
- 岡田朋久・李柱国・橋爪進・永井伴英：凝結遅延剤を添加したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察、コンクリート工学年次論文集、Vol. 38, No.1, pp.2295-2300, 2016.7
- 岡田朋久・菅彰・橋爪進・李柱国：ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol. 37, No.1, pp.1975-1980, 2015.7
- 岡田朋久・李柱国・橋爪進・永井伴英：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コンクリートの性能に及ぼす収縮低減剤の影響に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol. 39, No.1, pp.2029-2034, 2017.7