

論文 フライアッシュベースのジオポリマーの配合ならびに高温抵抗性

一宮 一夫*1・原田 耕司*2・池田 攻*3・津郷 俊二*4

要旨: フライアッシュ(FA)ベースで、強度発現のために高炉スラグ微粉末(BS)を添加したジオポリマー(GP)の流動性や固化後の諸物性を向上させるために、アルカリ溶液の種類ならびに組合せ、混和材としてシリカフューム(SF)を用いる方法の有効性を検討した。また、BS添加率がGPの高温抵抗性に及ぼす影響を調べるための高温加熱実験(500℃, 800℃, 1150℃)を行った。実験の結果、苛性ソーダは強度向上に効果があること、活性フィラーの一部をSFで置換することで流動性が改善されることが分かった。また、高温条件でのGP強度は、500℃で常温強度の1.1~3.0倍に向上し、800℃以上では常温強度以下となることを示した。

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, 配合, 高温抵抗性

1. はじめに

アルミナシリカ粉末とアルカリシリカ溶液の反応で固化するジオポリマーは、非晶質の縮重合体(ポリマー)の総称で、フライアッシュ等の産業廃棄物の大量処理が可能で、酸性環境や高温環境での抵抗性が高いことから、セメントコンクリートの弱点を補完する建設材料として近年注目されている¹⁾⁶⁾。

他方、実用化までには解決すべき課題がいくつかある。その中の最大のもは、材料コストが一般のセメントコンクリートよりも高いことである。ジオポリマー(以下、GPと表記する)の高コストの主な理由は、アルカリシリカ溶液(以下、GP溶液と表記する)にある。GP溶液は、大別するとナトリウム系とカリウム系があり、代表的なものとして、前者にはケイ酸ナトリウムと苛性ソーダの組合せ、後者にはケイ酸カリウムと苛性カリの組合せがある。カリウム系のGP溶液は粘性が低いことから打込み作業性に優れたGPを製造することができるが、剤の価格が高いために、使用量が多い土木用としての利用には不向きである。そのため、現実的にはGP溶液にはナトリウム系が主流になると考えられる⁷⁾。

他方、GPの活用先として高温抵抗性に優れる特性を生かして、トンネルのセグメント等への利用が考えられる⁸⁾。筆者らは既往においてアルミナシリカ粉末(以下、活性フィラーと表記する)にフライアッシュをベースとし硬化促進のために高炉スラグ微粉末を混和材として用いたGPの高温下での性状を調べ、高炉スラグ微粉末を10%添加した場合は1150℃でも30N/mm²の強度を得ることができることを報告した⁹⁾¹⁰⁾。

以上のような背景のもと、本研究ではナトリウム系のGP溶液の適用性を高める目的で、水ガラスの一部をケイ酸カリウムで置換する方法の適否、苛性ソーダの収縮

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 ⁷⁾ 微粉末 密度 2.92 g/cm ³ 比表面積 4009cm ² /g	
		SF	シリカフューム 密度 2.30 g/cm ³ 比表面積(BET)150,000cm ² /g	
	GP 溶液 (GPW)	水ガラス		ケイ酸ナトリウム 密度 1.56g/cm ³
		ケイ酸カリ 1		ケイ酸カリウム 1号 密度 1.57g/cm ³ SiO ₂ 27.5~29, K ₂ O 21~23
		ケイ酸カリ 2		ケイ酸カリウム 2号 密度 1.27g/cm ³ SiO ₂ 19.5~21.5, K ₂ O 8.5~9.5
		苛性 ソーダ ⁷⁾		水酸化ナトリウム 密度 1.51g/cm ³
		W		水道水
	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

抑制効果や水中での溶出抑制効果などについて検討した。また、既報の1150℃に加え500℃や800℃でも加熱実験を行い、温度とGPの変状や強度の関係を調べた。

*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 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)

*3 山口大学 名誉教授 理学博士

*4 日本興業(株) 開発部都市環境開発 主任

表-2 活性フィラーの化学成分 (wt. %)

	FA	BS	SF
SiO ₂	52.29	31.11	96.50
TiO ₂	1.40	0.51	—
Al ₂ O ₃	32.34	16.84	—
Fe ₂ O ₃	7.37	0.31	0.92
MnO	—	0.26	—
CaO	2.53	41.44	0.60
MgO	1.51	5.87	—
K ₂ O	1.03	0.83	2.06
P ₂ O ₅	0.67	—	—
SO ₃	0.76	2.84	0.36

表-3 GP モルタルの配合 (kg/m³)

記号	BS 置換率 (%)	GPW	FA	BS	S
BS0	0	244	534	0	1535
BS10	10	244	480	66	1535
BS20	20	244	427	132	1535
BS30	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

2. 実験概要

2.1 使用材料ならびに配合

使用材料を表-1に、活性フィラーの蛍光 X 線定量分析法による化学成分分析結果を表-2 に示す。フライアッシュ 1 種 (以下、FA という) はおよそ 85% が SiO₂ と Al₂O₃ で構成されており、BS の約 1.8 倍である。逆に CaO は FA の方が少なく、BS の 41.44% に対して FA は 2.53% である。

GP モルタルの配合を表-3 に、OPC モルタルの配合を表-4 に示す。配合の選定にあたり、GP モルタルと OPC モルタルの細骨材量を同じにすることで、ペースト分の物性の違いがより明瞭になる様に配慮した。また、BS の活性フィラーに対する内割り置換率 (以下、BS 置換率という) は 0、10、20、30% の 4 水準 (以下、BS0、BS10、BS20、BS30 という) とした。

2.2 練混ぜ、供試体の製作、養生

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。

強度試験用供試体は、JIS R 5201 に準拠して製作した。

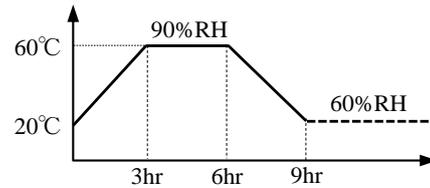


図-1 蒸気養生条件

GPW1	水ガラス	苛性ソーダ	水	
GPW2	水ガラス		水	
GPW3	ケイ酸カリ1		水	
GPW4	水ガラス	ケイ酸カリ1	苛性ソーダ	水
GPW5	水ガラス	ケイ酸カリ2	苛性ソーダ	水

図-2 GP 溶液

フライアッシュベースの 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-1 の条件で給熱し、その後は所定の材齢まで気中 (20°C, 60%RH) で貯蔵する方法を基本とした。他方、OPC モルタルの場合は、強度試験用供試体は所定の材齢まで標準養生し、高温抵抗性試験用供試体は GP と同じ方法で養生をした。

2.3 GP の配合に関する検討

(1) GP 溶液の検討

本実験では図-2 の 5 種類の GP 溶液を用いた。なお、図中の枠は各材料の容積比の目安を示す。GPW1 は筆者らが既往の研究で使用した基本配合であり、水ガラスにアルカリ度を増すために苛性ソーダを加え、さらに流動性を高めるために水を加えた。GPW2 では苛性ソーダの効果の確認を目的としたもので、アルカリ溶液に水ガラスのみを使用した。GPW3 は水ガラス (ナトリウム系) の代わりにカリウム系のケイ酸カリウムを使用した。既往の研究によると、カリウム系は流動性、強度ともにナトリウム系よりも優れているという報告があり、このことを確認することを目的とした。GPW4 は GPW1 の水ガラスの部分を水ガラス 50% とケイ酸カリウム 1 号 50% にしたもので、低コストで高性能な GP の可能性を検討した。GPW5 はケイ酸カリウム 2 号を使用することで更なるコスト削減の可能性を検討することを目的とした。物性評価は、(a) 圧縮強度 (材齢 3、7、28 日)、(b) 収縮ひずみならびに質量変化 (材齢 1 日から測定開始、20°C、60%RH で貯蔵)、(c) 水中での溶出の有無 (気中養生と水



図-3 可使時間の測定

表-5 SFを混和したGPモルタルの配合(kg/m³)

SF置換率(%)	GPW1	FA	BS	SF	S
0	244	534	66	0	1535
10	244	427	66	47	1535
20	244	374	66	95	1535

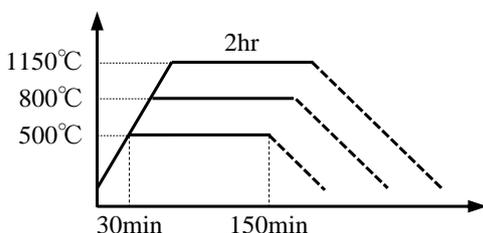


図-4 高温抵抗性実験の加熱条件

中養生の強度の比較), (d)フロー値, (e)可使時間とした。なお, (a)~(d)は表-3のBS置換率10%を基本配合とし, GPWに図-2の5種類のGP溶液を使用した。また, 可使性は, 図-3のようにプリンカップにいれたペーストにスプーンを適時刺して, 刺し跡が消えなくなる時で判定し, GPWを添加してからの経過時間を可使時間とした。

(2) SFによるワーカビリティ改善

高流動コンクリートでは粉体の粒度分布を調整すると流動性を改善できることが知られている。そこで, SFを適量混和して活性フィラーの粒度分布を調整することでGPの流動性を改善する方法の可能性を検討した。基本配合は上記同様に表-3のBS置換率10%とし, FA容積の10%または20%をSFで置換した。表-5に配合を示す。物性の評価指標はフロー値, 粘稠度, 圧縮強度で行った。

2.4 高温抵抗性に関する検討

材齢7日の供試体を電気マuffle炉(最高温度1150°C)で加熱した。実験には4×4×16cmの角柱供試体を曲げ試験機で長手方向に2分割して用いた。同供試体は耐熱皿に入れた状態で図-4の方法で最高温度500, 800, 1150°Cで加熱し, 試験開始の翌日に外観観察ならびに圧縮強度の測定をした。

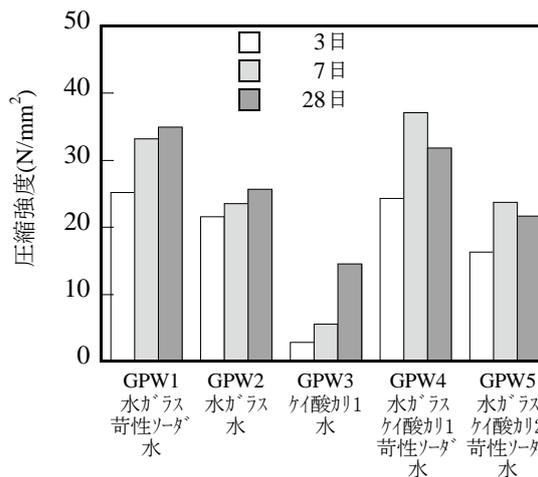


図-5 GP溶液ごとの圧縮強度の比較

3. 実験結果

3.1 GPの配合に関する検討

(1) GP溶液の検討

図-5はGP溶液のごとの材齢に伴う強度変化である。GPW1とGPW2を比較すると, 材齢28日の強度はGPW1の方が40%ほど強度が高いことから, 苛性ソーダは強度を向上させる効果があることを確認した。ナトリウム系に対するカリウム系の優位性の検討したGPW2とGPW3の比較では, 予想とは異なりカリウム系のGPW3がナトリウム系のGPW2の20%程度の強度に止まっており, 水ガラスの代替としてケイ酸カリウムを単純に使用しても強度面での効果は得られないようである。カリウム系の優位性とコスト削減を同時に実現する方法として, 水ガラスとケイ酸カリウムを併用する方法の有効性を検討するために設定したGPW4とGPW5は, GPW4がGPW1とほぼ同程度であるが, GPW5はGPW1の70%程度となった。また, GPW4とGPW5はいずれも材齢28日で強度低下が生じているが, 硬化の進行に伴う結晶構造の変化の可能性もある。以上のように, 本実験条件の中では水準, 安定性ともに水ガラスと苛性ソーダで構成されるGPW1が最適であった。

蒸気養生後の材齢1日から測定を開始した収縮ひずみならびに質量減少率を図-6と図-7に示す。試験材齢100日における収縮ひずみは, GPW1, GPW2, GPW5は100μm以下であり, 当初予想していた苛性ソーダの収縮抑制効果は確認できなかった。他方, 打設から脱型までの初期材齢における収縮特性と苛性ソーダの関係は未確認であり, 今後の課題とした。なお, GPW3では450μmと大きくなったが強度が他の配合よりも低水準であり変形に対する抵抗性が低いことが原因と推察される。質量減少率は3%~4%に分布しており, GPW1, GPW3, GPW5はほぼ同じ3.7%で収束している。それに対し,

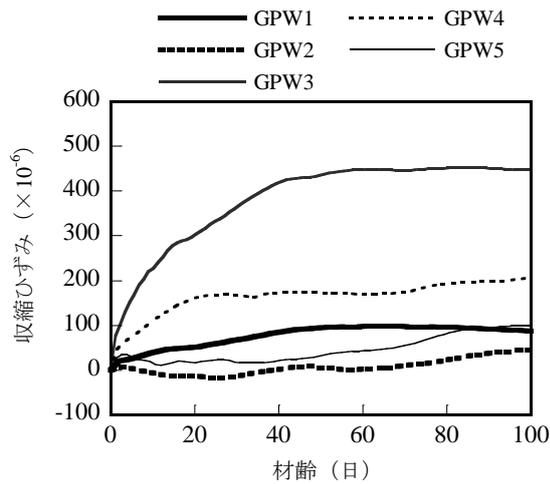


図-6 GP 溶液ごとの収縮ひずみの比較

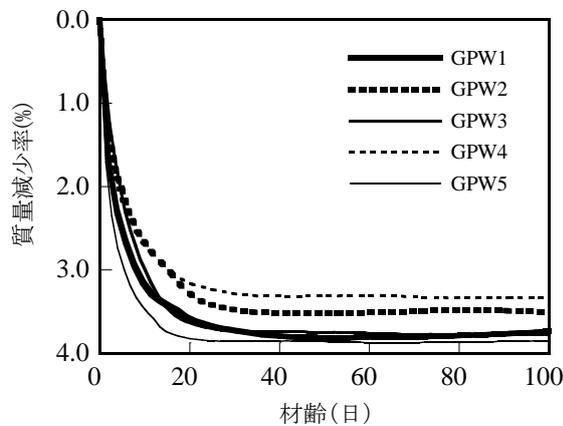


図-7 GP 溶液ごとの質量減少率の比較

GPW2 は 3.4%，GPW4 は 3.2% で質量減少率は小さい。本実験で採用した 5 配合の水量は同じであるから質量減少率が高いほど縮重合度が高く、その結果として強度が高くなると予想していたが、質量減少率と圧縮強度ならびに収縮ひずみとの特別な関係は見出せなかった。

図-8 は苛性ソーダによる GP の水中での溶出抑制効果の検討のために行った実験の結果である。なお、本研究では、GP の構造体への適用性の検討に必要な基礎データの収集を目的としたことから、溶出度を強度低下で評価した。同図によると、GPW1、GPW2 ともに蒸気養生後に水中養生した場合は蒸気養生後に気中養生した場合よりも強度が 30% 程度低下するが、両者の低下率はほぼ同じであり、苛性ソーダによる GP の水中での溶解抑制効果の確認までは至らなかった。GP の課題の一つに常温固化技術の確立がある。本研究では蒸気養生で縮重合反応を促進したが、筆者らの経験では常温固化の場合は同反応は緩慢になり、その場合は苛性ソーダが GP の水中での溶出を抑制する効果を発揮する可能性もあり、養生条件の異なる場合での確認が必要と考えている。

図-9 にフロー値、図-10 に可使時間の結果を示す。

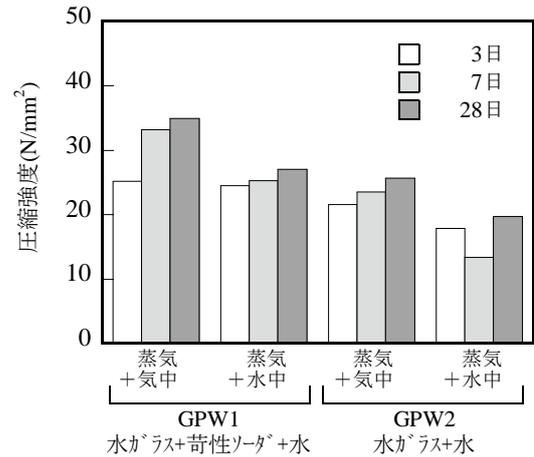


図-8 苛性ソーダ使用ならびに水中浸漬の有無による圧縮強度の比較

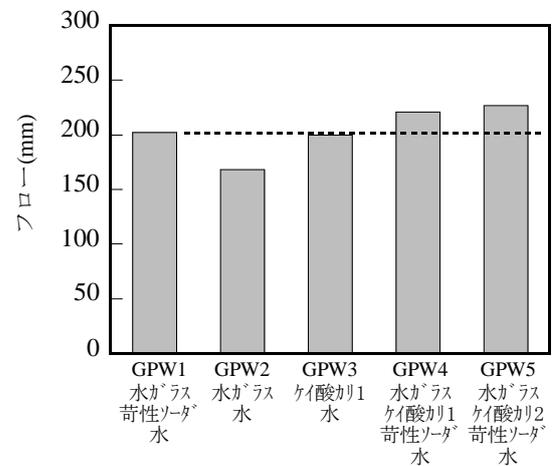


図-9 GP 溶液ごとのフロー値の比較

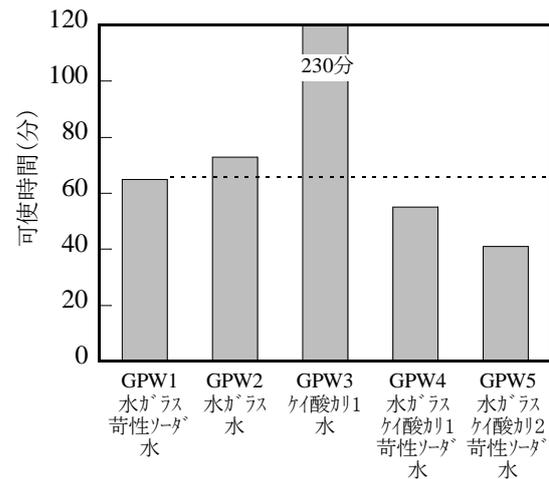


図-10 GP 溶液ごとの可使時間の比較

まず、フロー値は GPW1 との比較において、GPW2 は小さく、GPW3 は同程度、GPW4 と GPW5 は大きい。特に、GPW4 と GPW5 はフロー値だけでなく GPW1 よりも粘稠性が低く、材料コストの上昇を最少にしながらもワーカビリティを改善する方法として水ガラスの一部をケ

表-6 SF置換率ごとのGPの物性

SF置換率 (%)	フロー値	粘稠度	圧縮強度(N/mm ²)	
			3日	28日
0	202	高	25.2	35.0
10	198	低	25.1	31.7
20	171	低	22.0	33.6

イ酸カリウムで置換する方法の有用性を確認した。他方、可使時間は GPW1>GPW2>GPW3 となり、ケイ酸カリウムを併用するには可使時間が短くなる場合もあることから、事前の確認が必要である。なお、GPW3の可使時間は230分と他の配合よりも極端に長い、前述のように圧縮強度が極端に小さいことから、活性度の低さが原因と推察される。

(2) SFによるワーカビリティ改善

表-6にSF置換率ごとのフロー値、粘稠度、そして材齢3日と28日における圧縮強度を示す。まず、フロー値はSF置換率10%はSF置換率0%とほぼ同じであるが、SF置換率20%ではSF置換率0%の85%程度まで低下した。他方、練上がり直後のペーストをスプーンで掻き混ぜた際の粘性は低く、型枠への充填もSF無置換よりも格段に良くなった。なお、SF置換率10%と20%の粘稠度はほぼ同じであった。また、圧縮強度は、材齢3日のSF置換20%、材齢28日のSF置換率10%と20%では4%~10%低下しており、SF置換により低下する配合があることが分かった。低水セメント比のコンクリートではSFを混和することで微細空隙が充填されるマイクロファイラー効果により強度が増加することが知られているが、本実験ではSF添加により強度は低下する傾向にある。これは縮重合反応で固化するGP内部には多数の微細空隙があり、総空隙量に対するSFの使用量がマイクロファイラー効果を発揮できるレベルに達していないことも原因の一つと考えている。

3.2 高温抵抗性に関する検討

加熱後の供試体の外観(500℃, 800℃, 1150℃)ならびに1150℃におけるBS30の破断面を図-11に示す。また、各配合の加熱温度ごとの圧縮強度を図-12に示す。

まず、図-11の外観観察では、図-11(a)の500℃ではいずれも濃いグレーで加熱前の外観とほぼ同じである。それに対して、図-11(b)の800℃と図-11(c)の1150℃はそれぞれ特徴的な外観を呈している。800℃ではOPCは500℃とほぼ同じ色であるが、GPはいずれも茶褐色に変色している。また、変色の原因は鉄分の影響と推察される。FAとBSは超高温処理のため、鉄分は還元状態にあり、通常2価(酸化第一鉄)で無色である。500℃以上で酸化雰囲気となり、より安定の3価(酸化第二鉄)

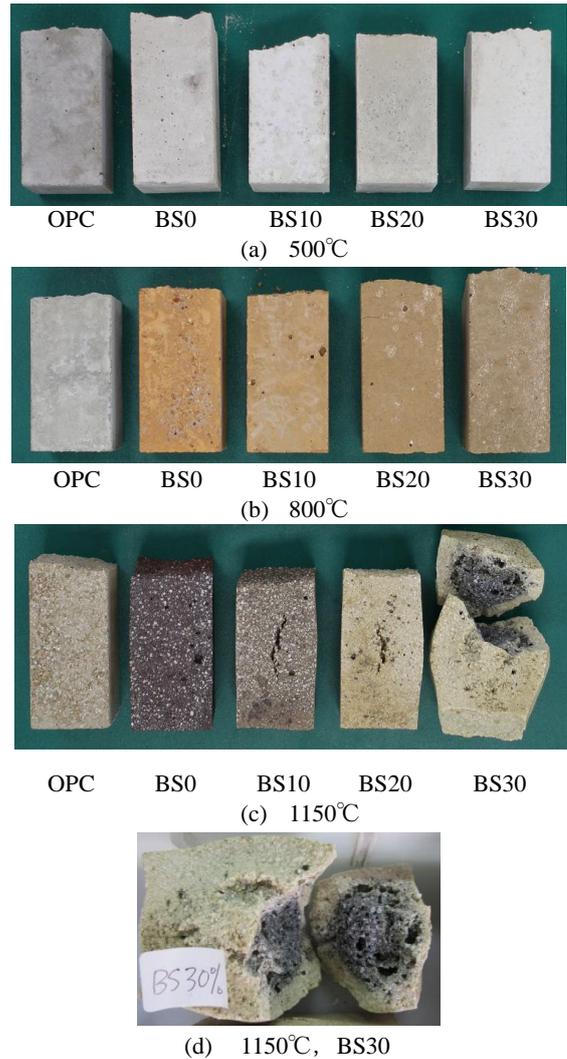


図-11 加熱後の供試体の変状

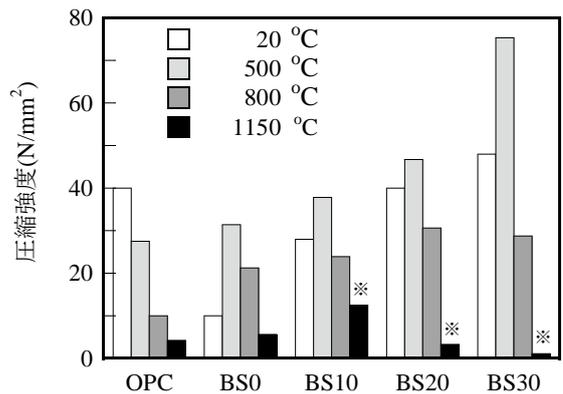


図-12 高温下におけるBS添加率ごとの圧縮強度の比較

(※は膨張ひび割れを有する供試体の測定値)

になったことで褐色を呈するようになったと考えられ、色の明るさはBS0が最も強く、BS置換率が高いほど明るさは低下している。表-2のように今回使用したFAとBSに含まれる鉄分は、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ことからもこの予想は正しいと判断できる。図-11(c)の1150°Cでは外観が配合により大きく異なり、OPCはわずかに赤みがかっているものの形状の変化はないが、GPの場合はいずれも膨張している。膨張の程度はBS30>BS0>BS10≒BS20であることから、GPの膨張の原因はFAに起因するものとBSに起因するものの2種類があると予想される。まず、FAに起因する原因には未燃カーボンがあり、高温条件下で炭酸ガスとなった可能性がある。一方のBSに起因する原因としてはBSに含まれる硫黄が高温条件下で亜硫酸ガスとなったことが考えられる。図-11(d)は1150°CにおけるBS30の断面の画像であり、内部にガスにより発生したと思われる空隙が多数観察でき、同配合では高温でガラス化して熔融状態にあるマトリックス内部で発生したガスの圧力で膨張が顕著になった結果と推察される。また、表層部は白色で内部は濃いグレーであり、この現象もFAに含まれる未燃炭素の影響によるもので、表面付近は空気により燃焼して二酸化炭素として除去され、内部は空気が浸透せずに黒色のまま残った可能性がある。

図-12の高温抵抗性実験前後の配合別の圧縮強度の比較では、1150°Cで加熱した供試体には図-11(c)のように供試体打込み上面から下面方向に膨張ひび割れがあるが、セメントの強さ試験に準拠して供試体側面に対して荷重を加えて圧縮強度を測定した。同図のようにOPCの場合は温度上昇とともに強度低下が生じている。それに対し、GPは常温時に比べて500°Cでは強度が上昇しており、例えばBS30では常温時が48N/mm²であるのに対して500°Cでは75N/mm²となり、1.5倍以上向上している。800°Cでは強度低下を生じるが、GPは20N/mm²以上の強度を保持している。1150°Cでは11N/mm²以下まで低下するが、前述のようにFAの未燃カーボンやBSの硫黄分を少なくすることで改善できる可能性がある。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) アルカリ溶液として水ガラスに苛性ソーダを添加することで強度が向上する。また、水ガラスの一部をケイ酸カリウムに置き換えることで粘性を低減できる。一方、苛性ソーダの収縮低減や水中での溶出抑制などの効果は確認できなかった。
- (2) シリカフェームを活性フィラー容積の10~20%置換することで、粘度を低減できる。
- (3) GPを500°Cで熱すると圧縮強度が常温時の1.1~3.0

倍に上昇する。更に温度を上げると膨張ひび割れが発生して圧縮強度は低下し、1150°Cでは11N/mm²以下となる。

(4) 1150°CでGPに生じる膨張ひび割れはFAに含まれる未燃カーボンやBS中の硫黄がガス化したことによるもので、特にBS置換率20%と30%では部分熔融したために大きく変形したが、未燃カーボンの少ないFAや硫黄の少ないBSを使用することで、1150°C程度の高温における抵抗性の向上が期待できる。

参考文献

- 1) Joseph, D. : GEOPOLYMERS , JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, Vol.37, pp.1633-1656, 1991
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 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) 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
- 7) 近藤文義, 山下駿作, 北山貴彬, 甲本達也:アルカリシリカ溶液の違いによる低強度ジオポリマーの強度特性の変化について, 平成25年農業農村工学会大会講演会講演概要集, pp.746-747, 2013
- 8) 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
- 9) 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
- 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.33, No.1, pp.2005-2010, 2013