論文 高炉スラグ微粉末添加型ジオポリマーペーストの圧縮強度発現性に 関する基礎的研究

市川 敬悟*1・三島 直生*2・前川 明弘*3・畑中 重光*4

要旨:本研究では,粉体として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたジオポリマーの圧縮強度発 現性に関する基礎的な実験を行った。その結果,粉体にフライアッシュを単独で使用する場合には,高温養 生を行うことで圧縮強度が増加するのに対し,粉体に高炉スラグ微粉末を使用する場合には,常温養生が最 も圧縮強度が高く,高温養生を行うことで圧縮強度が減少する傾向がみられること,本実験の範囲では,フ ライアッシュの微粉砕による活性度の改善効果はみられないこと,粉体に高炉スラグ微粉末を単独で使用す る場合に,最も高強度が得られることなどが明らかとなった。

キーワード:ジオポリマー,高炉スラグ微粉末,フライアッシュ,水ガラス,フロー値,圧縮強度

1. はじめに

コンクリート構造物に使用されるセメントは、その製造工程において地球温暖化の一因とされるCO₂ガスを大量に排出するため、セメント使用量削減に向けた早急な対策が望まれている。最近では、このCO₂ガスの排出量を低減するために、セメント代替材料としてジオポリマーの利用が期待されている。

ジオポリマーとは,一般に,アルミニウムシリケート 粉末(活性フィラー)とアルカリシリカ溶液との反応に よって得られる非晶質の縮重合体である。

筆者らは、より効率的に高強度な硬化体を作ることを 目的として、水ガラスと高炉スラグ微粉末を基本材料と したジオポリマーに関する基礎的な実験を行い、凝結特 性および圧縮強度発現性などに関して、一定の知見を得 た¹⁾⁻⁶⁾。しかし、ジオポリマーの反応、生成物の種類、 および硬化体の得られる条件など、不明な点が多いのが 現状であり、ジオポリマーの実用化に向けては、これら に影響する調合や養生条件に関して更なる検討を行うこ とが重要である。

そこで本報では、これまでの研究¹⁾⁻⁶⁾をもとに各種条件を変化させたジオポリマーの圧縮強度発現性に関する 基礎的な実験を行った。

2. 実験概要

2.1 実験の要因と水準

表-1に、本実験の要因と水準を示す。本実験では、文 献^{3),6)}をもとに、要因として高炉スラグ微粉末に対する フライアッシュの容積置換率(以下, V_{FA}),溶液/粉体 質量比(以下, W/P),および養生温度を取り上げた。ま た,文献^{7),8)}より,普通セメントに混和したフライアッシュの活性度改善手法として有効であるとされているフ ライアッシュの微粉砕(図-1参照)がジオポリマーに効 果があるかを検証するため,要因としてフライアッシュ の粉砕時間を取り上げた。

表-1 実験の要因と水準

要因	水準				
V _{FA} (%) ^{*1}	<u>0.50.100</u>				
W/P*2	0.4、 <u>0.5</u> 、0.6				
養生温度(℃)	<u>20</u> 、50、80				
FAの粉砕時間	<u>粉砕なし</u> 、1時間、3.5時間				
注]部:主要な水準を示す	•				
*1:FAの容積置換率V _{FA} =FA	/ (FA+BS)				
*2:₩/P=溶液/粉体質量♪	Ł				
フライアッシュ粒					
微粉砕前	微粉砕後				
図-1 FAの微粉	砕のイメージ				

表-2 使用材料

種類	材料名	略号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	平均粒径 (μm)	強熱減量 (%)	
	高炉スラグ微粉末4000 (石こう添加無)	BS	2. 91	4250	12. 4	0	
粉体	フライアッシュ JISⅡ種	FA		3830	20. 3		
	フライアッシュ JISⅡ種 微粉砕5000	FA1	2. 29		10. 3	2. 5	
	フライアッシュ JISⅡ種 微粉砕7000	FA2			7.7		
溶液	水ガラス2号原液 (Na ₂ 0/Si0 ₂ モル比:2.5)	WG2	1.45	_	_	-	
	水酸化ナトリウム水溶液 (10mol/L)	NH	1.35		_		

*1 三重大学大学院工学研究科建築学専攻 修了生 (正会員)
*2 三重大学大学院工学研究科建築学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)
*3 三重県工業研究所 博士(工学) (正会員)

*4 三重大学大学院工学研究科建築学専攻 教授 工学博士 (正会員)

表-3 調合表

供封けの司日	W /D	V (0()	粉砕時間	養生温度	単位量 (g/L)						
供試体の記ち	W/P	V _{FA} (%0)	(時間)	(°C)	BS	FA	FA1	FA2	WG2	NH	
0. 4-FA0-20		0	-		1614	0	0	0	646	0	
0.4-FA50-0-20	0.4	50	0	20	807	635	0	0	646	0	
0.4-FA100-0-20		100	0	20	0	1270	0	0	430	200	
0. 5-FA0-20					1452	0	0	0	726	0	
0.5-FA0-50		0	-	50	1452	0	0	0	726	0	
0.5-FA0-80				80	1452	0	0	0	726	0	
0.5-FA50-0-20			0		726	572	0	0	726	0	
0.5-FA50-1-20	1		1	20	726	0	572	0	726	0	
0.5-FA50-2-20		50	3.5		726	0	0	572	726	0	
0.5-FA50-0-50	0.5			50	726	572	0	0	726	0	
0.5-FA50-0-80			0	80	726	572	0	0	726	0	
0.5-FA100-0-20					0	1143	0	0	484	225	
0.5-FA100-1-20			1	20	0	0	1143	0	484	225	
0.5-FA100-2-20		100 3.5		0	0	0	1143	484	225		
0.5-FA100-0-50). 5-FA100-0-50		٥	50	0	1143	0	0	484	225
0.5-FA100-0-80			0	80	0	1143	0	0	484	225	
0.6-FA0-20		0	-		1320	0	0	0	792	0	
0.6-FA50-0-20	0.6	50	0	20	660	519	0	0	792	0	
0.6-FA100-0-20		100	U		0	1039	0	0	528	246	

[注]供試体の記号:左からW/P-V_{FA}-FAの種類-養生温度(V_{FA}=0%の場合,左からW/P-V_{FA}-養生温度)を示す。



2.2 使用材料および調合

表-2に、本実験の使用材料を示す。使用粉体としては、 高炉スラグ微粉末の二水石こうが添加されていないもの (以下,BS)およびフライアッシュ JISII種(以下,FA) を使用した。使用溶液としては、水ガラス2号の原液(以 下,WG2)および10mo1/Lの水酸化ナトリウム(以下,NH) を使用した。平均粒径は、後述するレーザー回折式粒度 分布測定結果より算出した。

表-3に、本実験で使用したジオポリマーの調合表を示 す。供試体の記号は、左からW/P-V_{FA}-FAの種類-養生温度

 $(V_{FA}=0\%$ の場合, 左から $W/P-V_{FA}$ -養生温度)を示している。W/Pは, FAの容積置換率が0%のときの質量比とした。また、 $V_{FA}=100\%$ の条件では,溶液をWG2とすると強度発現が得られないため⁵⁾,溶液をWG2+NHとし,容積比でWG2:NH=2:1となるように混合した。

2.3 練混ぜ方法

練混ぜには、モルタル用ハンドミキサーを用い、粉体 に溶液を投入後に、60秒間練り混ぜ、30秒間掻き落とし をした後、さらに90秒間練り混ぜた。粉体を混合して使 用する場合には、粉体のみで空練りした後に溶液を投入



して練り混ぜた。

2.4 FAの粉砕方法

FAの粉砕器具には遊星型ボールミルを用い,200(rpm) の公転速度(公転:自転=1:-2.17)であらかじめ粉砕能 力を確認した。粉砕時間は,文献^{7),8)}をもとに,FAの活 性度改善手法として有効であるとされている粉砕ブレー ン値5000,7000(cm²/g)と同等となるように,時間を設定 して粉砕を行った。以下,粉砕時間が1時間のFAをFA1,

3.5時間のFAをFA2と表記する。

2.5 レーザー回折式粒度分布測定

FAの粒度分布に関して、レーザー回折式粒度分布測定 装置を用い、乾式測定にて分析した。

測定方法は、ターンテーブル (φ140mm) 上の溝(容積 約6.8cm³) に充填した粉末サンプルを上部から吸引パイ プで吸い上げ,圧縮空気と共に測定部に噴射し、光強度 分布パターンを得た。なお、測定前には、アルミナ‡3000 の標準試料を用い装置の校正を行った。

2.6 試験方法

本実験では,硬化前のフレッシュ性状について,フロ 一値の測定を行った。フロー値は,JIS R 5201「セメン トの物理試験方法」のモルタルフロー試験に準拠して測定した。

また,ジオポリマーペーストの練混ぜ終了直後に, 50×100mmの円柱試験体に充填して,圧縮強度試験の供試 体を作製した。供試体は,脱型まで上面をラップで被覆 する封緘養生とし,養生方法は,20℃のみの常温養生と, 初期養生として50℃または80℃を24時間施す高温養生の 3種類で行った。

図-2に、高温養生の方法を示す。20℃のみの常温養生 は、供試体採取後、20℃、60%RHの環境下で、所定の材 齢まで常温養生とした。50℃または80℃を経由する高温 養生は、まず供試体採取後に2時間の常温養生を実施し、 その後、定温乾燥機を使用し、昇温時間を考慮し、各温 度で27時間保持した。3時間常温で冷却した後、20℃、60% RHの環境下で、所定の材齢まで常温養生とした。

各供試体が所定の材齢に達した後,研磨機で加圧面を 研磨し,JISA1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」 に準拠して圧縮強度を測定した。材齢28日において,各 調合3本の供試体の圧縮強度試験を行い,その平均値を圧 縮強度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 FAの微粉砕

図-3に、乾式レーザー回折式粒度分布測定装置による FAの粒度分布を示す。粉砕を行っていないFAは、全体的 に粒子径が大きく、ピークは100 μ m付近に存在した。一 方で、粉砕を行ったFA1およびFA2は、ピークが10 μ m付近 に存在し、1 μ m以下の第2ピークが大きくなった。

この結果は、文献⁷⁾で得られた結果を再現する傾向に あり、文献⁷⁾と同等のFAの微粉砕を行うことができたと いえる。

3.2 ペーストフロー値

表-4に、練上り直後のジオポリマーペーストのフロー 値を示す。表からわかるように、W/Pが増加するほど、ま た、V_{FA}が増加するほどフロー値は増加する傾向にあった。 一方で、V_{FA}が100%の条件では、すべての調合でフロー 値が300mmを超えている。これは、V_{FA}が100%の条件では、 溶液をWG2+NHとしており、NHの添加によりフロー値が大 幅に増加したためと考えられる。

この結果は、文献⁶⁾で得られた結果を再現する傾向に あり、フロー値は、W/Pが増加するほど、またV_{FA}が増加 するほど、並びにNHを用いる場合に大きくなるといえる。

3.3 圧縮強度試験

(1) W/Pが圧縮強度に及ぼす影響

図-4に, 圧縮強度とW/Pの関係に及ぼすV_{FA}の影響(養 生温度:20℃, FAの種類:FA)を, 図-5に, 圧縮強度と V_{FA}の関係に及ぼすW/Pの影響(養生温度:20℃, FAの種

表-4 ジオポリマーペーストのフロー値

供試体の記号	15打フロー (mm)	供試体の記号	15打フロー (mm)
0.4-FA0-20	- *1	0.5-FA100-0-20	
0.4-FA50-0-20	156×138	0.5-FA100-1-20	
0.4-FA100-0-20	- *2	0.5-FA100-2-20	- *2
0.5-FA0-20		0.5-FA100-0-50	
0.5-FA0-50	173×160	0.5-FA100-0-80	
0.5-FA0-80		0.6-FA0-20	225 × 216
0.5-FA50-0-20	230 × 230	0.6-FA50-0-20	241 × 240
0.5-FA50-1-20	215×209	0.6-FA100-0-20	- *2
0.5-FA50-2-20	212×204		
0.5-FA50-0-50	020 × 020		
0.5-FA50-0-80	230 × 230		

[注]供試体の記号:左からW/P-V_{FA}-FAの種類−養生温度

(V_{FA}=0%の場合,左からW/P-V_{FA}-養生温度)を示す。

*1:流動性が低く、フロー値の測定が行えなかったものを示す。 *2:フロー値が300mmを超えたものを示す。

180 150 /mm²) 120 S 90 王縮強度 ---V_{FA}=0% 60 -**O**-V_{FA}=50% ►V_{FA}=100% 30 0 0.4 0.5 0.6 質量比W/P

図-4 圧縮強度とW/Pの関係に及ぼすV_{FA}の影響 (養生温度:20℃, FAの種類:FA)



図-5 圧縮強度とV_{FA}の関係に及ぼすW/Pの影響 (養生温度:20℃, FAの種類:FA)

類:FA) を示す。図からわかるように、多少のばらつき はみられるが、W/Pが増加するほど、また、V_{FA}が増加す るほど圧縮強度は減少する傾向にあった。なお、V_{FA}=0% の条件では、W/P=0.6に比べてW/P=0.4および0.5の圧縮 強度が低くなっている。この原因として、練上り直後の 流動性が低かったため、供試体の締固めが十分ではなく、 空気量が多くなったことなどが考えられる。

(2) 養生温度が圧縮強度に及ぼす影響

図-6に、圧縮強度と養生温度の関係に及ぼす V_{FA} の影響 (W/P=0.5, FAの種類:FA)を、図-7に、圧縮強度と V_{FA} の関係に及ぼす養生温度の影響(W/P=0.5, FAの種類: FA)を示す。図からわかるように、 V_{FA} が100%の条件で は、高温(50°C,80°C)養生をすることで圧縮強度が増 加する傾向がみられたが、一方で、 V_{FA} が0および50%の 条件では、高温養生をすることで圧縮強度が減少する傾 向がみられた。

写真-1に、V_{FA}=0%,養生温度80℃の供試体上端の状況を示す。写真から,高温養生をすることで,定温乾燥機内で乾燥収縮が進み,供試体上端が白変(乾燥していない部分は濃緑色)するとともに微細なひび割れが発生し,供試体が劣化していることがわかる。粉体として高炉スラグ微粉末を使用した他の供試体においても同様の状態が観察された。この原因の一つとして,供試体の封緘方法をラップで包むのみとしたため,封緘が十分に行えていなかったことが考えられた。そこで,高温養生の供試体のみラップで包んだ上から輪ゴムで留めることで,封緘度を高めて再実験を行った。

図-8に、圧縮強度と養生温度の関係に及ぼすV_{FA}の影響 (再実験結果)を示す。また、封緘度を高めた条件でも 写真-1と同様の劣化がみられたため,各調合3本の供試体 のうち2本の供試体については、通常の研磨による圧縮強 度試験を行い、1本の供試体については、研磨を通常より 長く、10mm程度研磨することで、供試体上面の劣化をで きる限り除去して圧縮強度試験を行った(図中, 研磨VFA)。 その際, 圧縮強度の算定において供試体の高さ-直径比の 補正は行っていない。VFAが0および50%の条件に関して、 図-6の結果と比較して、高炉スラグ微粉末を使用した高 温養生では、多少の圧縮強度の増加はみられるものの、 図-6と同様に、高温養生をすることで圧縮強度が減少す る傾向がみられた。また、研磨により供試体上面の劣化 をできる限り除去したところ、多少は圧縮強度が増加す る傾向がみられたものの,その原因は単に高さ-直径比が 変化したことによる結果とも考えられ、20℃常温養生の 供試体と比較すると、いずれも圧縮強度が小さくなって いると判断される。このことから、上面の劣化した部分 を取り除いても、圧縮強度が回復するとはいえない。

このように、粉体としてFAのみを用いる場合には、高



図-6 圧縮強度と養生温度の関係に及ぼすV_{FA}の影響 (W/P=0.5, FAの種類: FA)



図-7 圧縮強度とVFAの関係に及ぼす養生温度の影響 (W/P=0.5, FAの種類: FA)



図-8 圧縮強度と養生温度の関係に及ぼすV_{FA}の影響 (再実験結果)



写真-1 供試体上端の状況 (V_{FA}=0%, 養生温度80°C)

温養生することで圧縮強度は増加するが,粉体として高 炉スラグ微粉末を用いる場合には,高温養生することで 圧縮強度は減少した。高炉スラグ微粉末を用いる場合に は,常温養生でも高強度が得られるため,常温養生とす る方が妥当と考えられる。ただし,湿度が確保できる蒸 気養生とする場合の強度発現については,今後の検討を 要する。

(3) FAの微粉砕が圧縮強度に及ぼす影響

図-9に、圧縮強度とVFAの関係に及ぼすFAの微粉砕の影響(W/P=0.5、養生温度:20℃)を示す。図からわかる ように、FAの微粉砕による影響は全くみられず、VFAがい ずれの条件でも粉砕前のFAとほぼ同等の圧縮強度発現性 を示している。

4. まとめ

本実験では、粉体として高炉スラグ微粉末およびフラ イアッシュを、溶液として水ガラスおよび水酸化ナトリ ウムを用いたジオポリマーに関する実験を行った。本実 験の結果は、以下のようにまとめられる。

- 1)粉体にフライアッシュを単独で使用する場合,高温 (50℃,80℃)養生を行うことで圧縮強度が増加した。
- 2)粉体に高炉スラグ微粉末を使用する場合、常温(20℃) 養生が最も圧縮強度が高く、封緘の高温養生を行うこ とで圧縮強度が減少した。
- 3)湿度が確保できる蒸気養生とする場合の強度発現については、今後の検討を要する。
- 4)本実験の範囲では、フライアッシュの微粉砕による活 性度の改善効果はみられなかった。
- 5)本実験の範囲では、粉体に高炉スラグ微粉末を単独で 使用する場合に、最も高強度が得られた。



図-9 圧縮強度とVFAの関係に及ぼすFAの微粉砕の影響 (W/P=0.5, 養生温度:20°C)

謝辞

本実験で使用したフライアッシュおよび高炉スラグ 微粉末は、それぞれ株式会社テクノ中部および日鉄住金 高炉セメント株式会社より提供していただいた。また、 本研究を遂行するにあたって、大飼利嗣先生(岐阜工業 高等専門学校)、および坪内徹朗君(三重大学学部生)の ご助力を得た。本研究の一部は、科学研究費補助金、挑 戦的萌芽研究(代表者:畑中重光)によった。付記して 謝意を表する。

参考文献

- 前川明弘,三島直生,畑中重光:ジオポリマーの圧縮 強度に関する基礎的研究(その1:使用材料の影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道), pp. 1383-1384, 2013.8
- 2) 三島直生,前川明弘,畑中重光:ジオポリマーの圧縮 強度に関する基礎的研究(その2:水ガラス/粉体比, 粉体の混合使用,および養生条件の影響),日本建築 学会大会学術講演梗概集(北海道), pp. 1385-1386, 2013.8
- 3)前川明弘,三島直生,畑中重光,高橋みゆき:ジオポ リマーペーストの圧縮強度に及ぼす使用材料および 養生条件の影響に関する基礎的研究,日本建築学会大 会学術講演梗概集(近畿),pp.349-350,2014.9
- 4)市川敬悟,三島直生,前川明弘,畑中重光,犬飼利嗣: ジオポリマーペーストの凝結特性に関する基礎的研究,日本建築学会東海支部研究報告集,pp.29-32, 2015.2
- 5)市川敬悟,三島直生,前川明弘,畑中重光:ジオポリ マーペーストの凝結特性および圧縮強度発現性に関

する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 37, No. 1, pp. 1957-1962, 2015.7

- 6)市川敬悟,三島直生,前川明弘,畑中重光,犬飼利嗣: ジオポリマーペーストのフロー値に関する基礎的研 究,日本建築学会大会学術講演梗概集(関東),pp.33-34,2015.9
- 7)湯浅幸久,犬飼利嗣,三島直生,畑中重光,PARK Kwangmin:フライアッシュの活性度改善に関する基礎

的研究(その1:粒子の物理・化学的改変手法および 添加剤の効果に関する検討),日本建築学会大会(九 州)学術講演会梗概集,pp.399-400,2007.8

8) 犬飼利嗣,湯浅幸久,三島直生,畑中重光,PARK Kwangmin:フライアッシュの活性度改善に関する基礎 的研究(その2:粒子の改変および添加剤がモルタル の圧縮強さ特性に及ぼす影響),日本建築学会大会(九 州)学術講演梗概集,pp.401-402,2007.8