

論文 フライアッシュJIS II種の化学的および物理的性質の違いがジオポリマーの流動性および圧縮強度に及ぼす影響に関する基礎実験

坪内 徹朗*1・三島 直生*2・畑中 重光*3・小池 良洋*4

要旨: フライアッシュJIS II種を粉体として用いたジオポリマーペーストにおいて、フライアッシュの品質の違いが流動性および圧縮強度に及ぼす影響を検討した。結果として、同一の溶液/粉体比でありながら、流動性および圧縮強度に大きなばらつきが生じることが確認された。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、強熱減量といった化学的性質、平均粒径といった物理的性質との比較を行い、それらの値が大きくなるとともに、フロー値および圧縮強度が低くなるという相関関係を得た。

キーワード: ジオポリマー、フライアッシュJIS II種、フライアッシュの品質、流動性、圧縮強度

1. はじめに

ジオポリマーとは、一般にアルミノシリケート粉末とアルカリシリカ溶液との反応によって得られる硬化体の総称である¹⁾。コンクリート構造物の主原料であるセメントは、その製造工程において地球温暖化の一因とされる CO_2 ガスを大量に排出することで知られており、地球環境保護の観点から、セメントの使用量削減に向けた早急な対策が望まれている。近年では、この CO_2 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²⁾。

ジオポリマーの材料としては、石炭火力発電所から排出される石炭灰であるフライアッシュが粉体として使用されることが多い^{3)~5)}。わが国においては、石炭火力発電所がコスト面や燃料の調達リスクの面から、今後も新設・増設される傾向にあるとされ、それに伴うフライアッシュの排出量の増加が予想される。フライアッシュは混合セメントなど、様々な有効利用策があるが、埋め立て処分される量も多く、さらなる有効利用先の拡大が求められている。

フライアッシュの品質は、石炭の原産地などによる石炭の品質そのものの違いや、炉の形式など燃焼方法による違いなどから、各種化学成分や物理的性質に差異が生じるものと推測できる。フライアッシュの品質についてはJISによる規格が存在するが、それらは当然ジオポリマーでの使用を対象として設けられたものではない。フライアッシュの化学的および物理的性質による影響はこれまでにある程度の知見が得られているものの、まだ十分とは言えない状態である。

Fernandez-Jimenezら⁶⁾は Fe_2O_3 、 CaO 、反応性シリカ、

強熱減量、非晶質量などの化学成分や粒度分布とジオポリマーの圧縮強度との関連を指摘し、それらの適正値を定めている。また、上原ら⁷⁾は化学的性質として非晶質量、 Fe 、 Ca のほか Al 、物理的性質として比表面積が圧縮強度に影響するが、相関のばらつきは大きいとしている。

本研究においては、6種類のJIS II種規格のフライアッシュを用いたジオポリマーペースト供試体(以下、FAGP)を作製し、フライアッシュの品質が流動性や圧縮強度などの物性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験概要

2.1 実験の要因と水準

表-1に、本研究の要因と水準を示す。要因としては、粉体種類、溶液種類、養生方法を取り上げている。粉体は、フライアッシュJIS II種(以下、FA)を6種類用いた。溶液は、水ガラス2号(以下、WG2)に 10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液(以下、NH)を質量比で2:1となるよう混合した溶液、および 3.5mol/L のメタケイ酸ナトリウム水溶液(以下、NS)の2水準とした。養生方法は、打込み後から所定の材齢まで 20°C での封かん養生を施したもの(以下、常温)と、打込み直後から27時間後まで 60°C の加温養生を施した後、所定の材齢まで 20°C での封かん養生を施したもの(以下、加温)の2水準とした。

表-1 要因と水準

要因	水準
粉体種類	フライアッシュJIS II種 6種類
溶液種類	水ガラス2号+水酸化ナトリウム水溶液 (10mol/L)、 メタケイ酸ナトリウム水溶液 (3.5mol/L)
養生方法	封かん養生 (20°C)、 加温養生 (60°C , 27時間)+封かん養生 (20°C)

*1 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 大学院生 (学生会員)

*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 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻教授 工博 (正会員)

*4 中部電力株式会社 電力技術研究所 研究副主査 修士(工学)

表-2 FAの品質

略号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	強熱減量 (%)	平均粒径 (μm)	化学組成 (wt%)					SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	WG2+NH	NS
FA0	2.29	3,740	2.2	12.38	59.70	28.45	4.38	2.10	0.95	4.02	3.98
FA1	2.30	3,690	2.3	11.93	59.95	28.83	4.17	1.80	0.81	3.98	3.94
FA2	2.25	3,750	2.5	13.23	67.07	23.62	4.10	1.60	0.88	5.38	5.32
FA3	2.31	3,800	2.3	11.94	59.00	28.95	4.55	2.18	0.98	3.91	3.87
FA4	2.29	3,690	2.2	12.71	59.10	28.38	4.77	2.47	0.95	4.00	3.95
FA5	2.27	3,870	2.5	13.42	64.57	24.56	4.28	1.81	0.91	5.00	4.94

2.2 使用材料

表-2にFAの品質を、表-3に溶液の使用材料を示す。FAは同一の火力発電所で生産された6種類を使用した。また、それらの表記をFA0~5とした。表-2に記載している平均粒径については湿式粒度分布測定装置によって測定した値の算術平均径を用いた。

2.3 調合および練混ぜ方法

表-4に溶液をWG2+NHとしたシリーズの、表-5に溶液をNSとしたシリーズの調合表を示す。本研究においては、粉体であるFAの種類による影響を検討するため、溶液と粉体の質量比（以下、W/P）はいずれの調合においても0.4で一定とした。

練混ぜにはモルタル用ハンドミキサーを使用し、溶液を粉体に投入後、60秒間練り混ぜ、30秒間かき落としをした後に、さらに90秒間練り混ぜた。

練混ぜおよび供試体の作製は、7~15℃の実験室内で行った。また、実験で用いた材料についてはいずれも練混ぜ時と同様の温度条件で練混ぜ直前まで屋内保管したものを使用した。

2.4 実験方法

FAの粒子形状を把握するため、走査型電子顕微鏡（以下、SEM）による撮影を行った。また、湿式粒度分布測定装置によって各FAの粒度分布の測定を行った。

フレッシュ性状を把握するため、練混ぜ直後にJIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠したフロー試験を行った。

養生については、練混ぜ後にφ50×100mmの供試体型枠に打ち込み、型枠上部をビニルシートで密閉して封かん養生を行った。常温養生においては20℃、60%RHの温湿度条件で、加温養生は打ち込みから27時間後まで60℃で加温養生した後に20℃、60%RHの温湿度条件でそれぞれ所定の材齢まで養生を行った。

FA0の供試体は標準として、材齢7日、14日、28日において万能試験機を用いた圧縮強度試験を行い、圧縮強度の推移を測定した。その他のFA1~FA5の供試体は材齢28日においてのみ圧縮強度試験を行った。圧縮強度試験に

表-3 溶液の使用材料

略号	材料名	密度 g/cm ³
WG2	水ガラス2号原液 (Na ₂ O/SiO ₂ モル比：2.5)	1.45
NH	水酸化ナトリウム水溶液 (10mol/L)	1.35
NS	メタケイ酸ナトリウム水溶液 (3.5mol/L) (Na ₂ O/SiO ₂ モル比：1.0)	1.25

表-4 調合表（溶液：WG2+NH）

略号	密度 (g/cm ³)	W/P	溶液 種類	単位量 (g/L)		
				FA	WG2	NH
FA0	2.29	0.4	WG2+NH	1390	371	185
FA1	2.30			1394	372	186
FA2	2.25			1375	367	183
FA3	2.31			1397	373	186
FA4	2.29			1390	371	185
FA5	2.27			1383	369	184

【注】 W/P：溶液と粉体の質量比

表-5 調合表（溶液：NS）

略号	密度 (g/cm ³)	W/P	溶液 種類	単位量 (g/L)	
				FA	NS
FA0	2.29	0.4	NS	1317	527
FA1	2.30			1320	528
FA2	2.25			1304	521
FA3	2.31			1324	529
FA4	2.29			1317	527
FA5	2.27			1310	524

【注】 W/P：溶液と粉体の質量比

においては、練混ぜ・打ち込み時に十分な量のフライアッシュを用意することができなかったため、各調合につき、供試体を2本ずつとして圧縮強度試験を行った。圧縮強度の測定精度については、2本の供試体の圧縮強度とその要因に近い調合の結果から判断し、明らかに異常な結果を棄却した。供試体の脱型および端面の研磨は、材齢28日の供試体では圧縮強度試験の前日、その他の材齢の供試体では圧縮強度試験直前に行った。

3. 実験結果および考察

3.1 FAの粒度および粒子形状

図-1にFA粒子の頻度分布を示す。FAの比表面積および平均粒径は表-2に示したとおりである。図より、FAの粒子径の出現頻度としては $0.5\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 付近において多少のばらつきが認められるが、全体的に概ね同じような傾向であり、大きな差異はないと言える。表-2より、比表面積の差は $\pm 5\%$ 程度、平均粒径の差は $\pm 10\%$ 程度であった。両者の関係について、FA2やFA5のように、比較的比表面積が大きいにもかかわらず、平均粒径も大きい場合が存在し、必ずしもFA粒子の特徴を正確に捉えられているとは考えられず、粒子形状がいびつであるなどの可能性も考えられる。

写真-2に、SEMによって撮影したFAの粒子形状を示す。写真より、FAの粒子形状は概ね球状であるものの、いびつな形状の粒子もいくつか認められた。また、それ

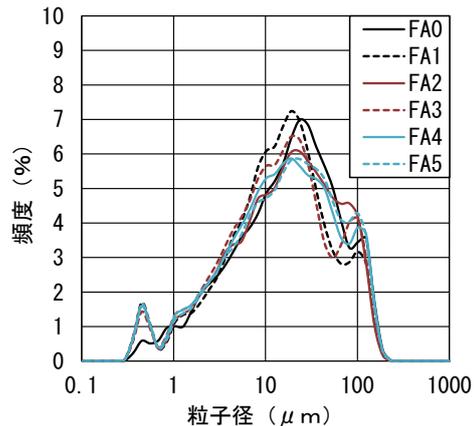
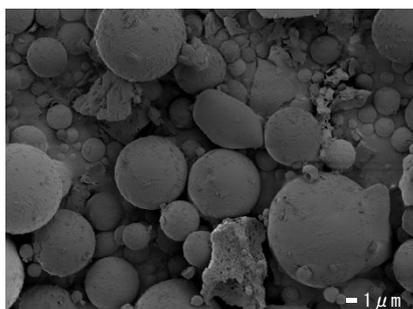
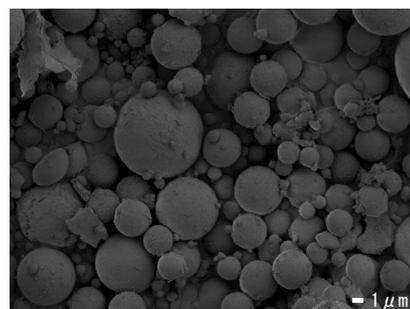


図-1 FA粒子の粒径分布

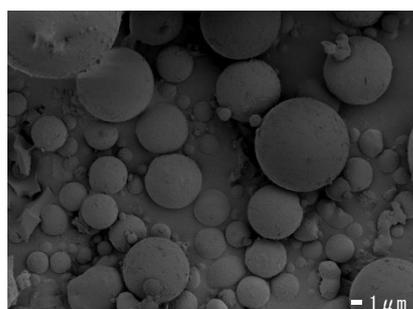
ぞれのFAの粒子形状について、特別に目立った差異は確認されなかった。



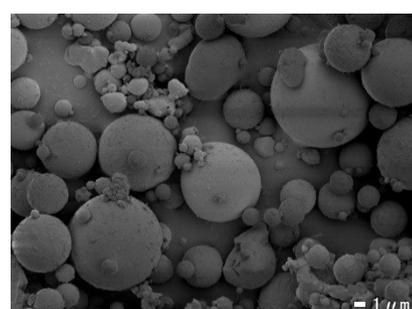
(a) FA0



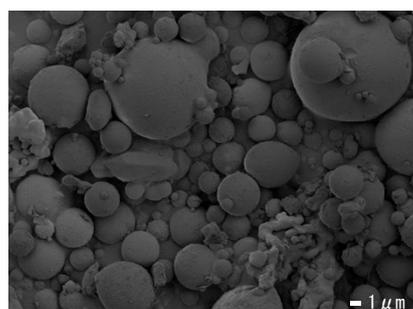
(d) FA3



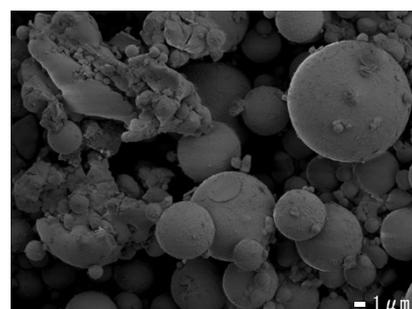
(b) FA1



(e) FA4



(c) FA2



(f) FA5

写真-2 FAの粒子形状

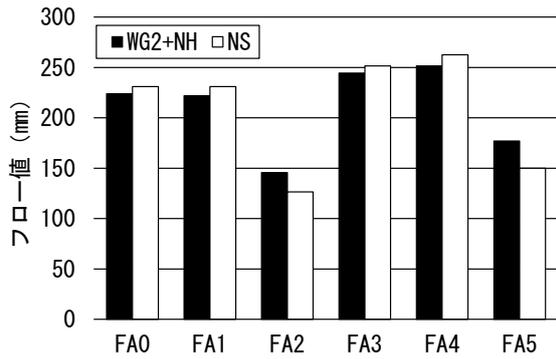


図-2 FAの種類がフロー値に及ぼす影響

3.2 フロー試験結果

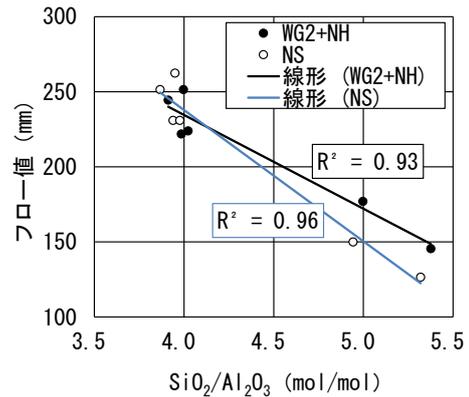
図-2にFAの種類がフロー値に及ぼす影響を、図-3にフロー値と各要因との関係を示す。図-2からわかるように、いずれの溶液の場合においても、フロー値が200mmを超える結果がほとんどであったが、FA2およびFA5のフロー値はいずれの溶液の場合においても150mm前後であり、他のFAと比べて明らかに低く、その差は30%から50%程度となった。

図-3 (a) より、FAGPの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きくなるとともにフロー値が低くなる傾向を示した。ばらつきは小さく、決定係数も大きいことから、非常に良好な相関関係にあると言える。文献⁹⁾は本研究のFAより、比較的Ca含有量が多いFAの場合であるが、ケイ酸塩、アルミン酸塩が Ca^{2+} イオンと反応してCASH層を生成することから、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きくなるとともに凝結時間が短くなる傾向になると報告しており、それらの比は練混ぜ直後における流動性にも影響があると考えられる。

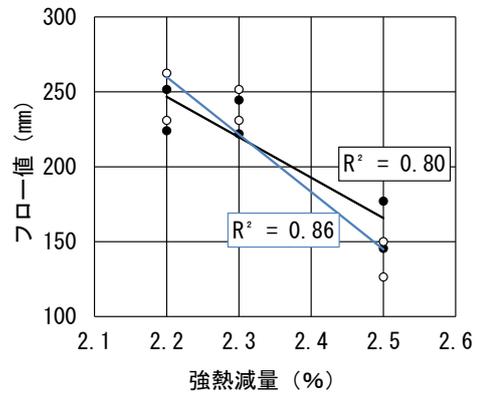
図-3 (b) より、強熱減量が大きくなるにつれ、フロー値が下がる傾向となっており、その相関関係は比較的明確であった。未燃カーボンは多孔質であることから、その量が多い場合は未燃カーボンに取り込まれる水分も多くなり、流動性が低下したと考えられる。

図-3 (c) より、比表面積が大きくなるとともにフロー値が低くなる傾向にあったが、ばらつきが非常に大きく、決定係数も非常に低いいため、相関関係は弱いと言える。

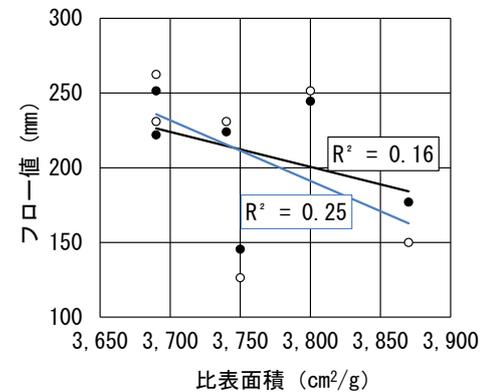
図-3 (d) より、平均粒径が大きくなるとともにフロー値が低くなる傾向にあり、その相関関係は比較的良好であった。前述の比表面積はその値が大きいほど粒子の大きさが細かい傾向、平均粒径はその値が大きいほど粒子が粗い傾向となることから、両方の指標の値が大きい場合は粒子形状がいびつである可能性がある。ただし粒子形状を正確に評価する方法は無く、どちらか一方の数値のみで流動性との関連を評価するのは現時点では困難であると言える。



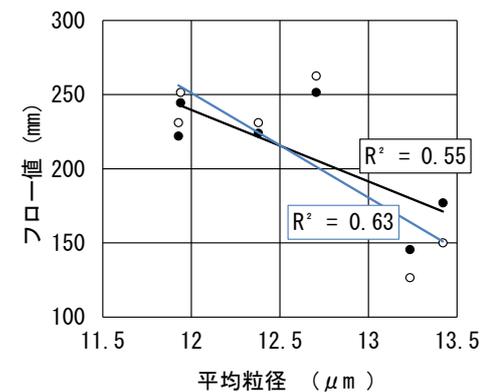
(a) FAGPの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の影響



(b) 強熱減量の影響



(c) 比表面積の影響



(d) 平均粒径の影響

図-3 フロー値と各要因との関係

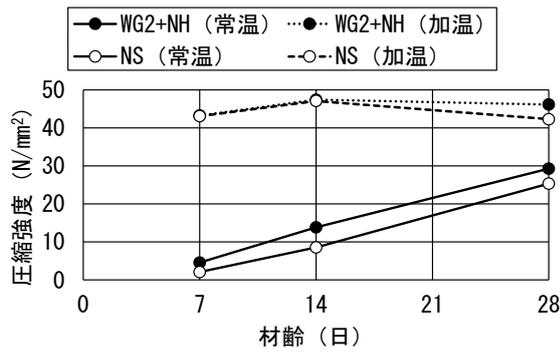


図-4 圧縮強度と材齢との関係 (FA0)

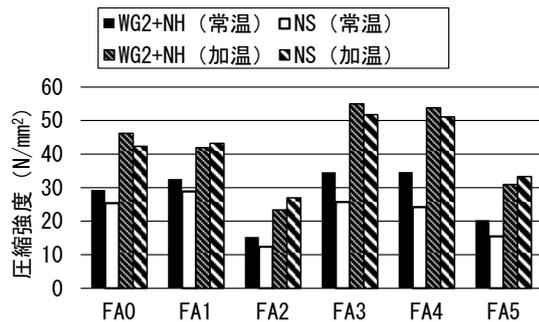


図-5 FAの種類が圧縮強度に及ぼす影響

3.3 圧縮強度試験結果

図-4に、粉体としてFA0を用いた場合の圧縮強度と材齢との関係を示す。常温養生では、材齢が経過するとともに圧縮強度も線形的に大きくなる傾向であった。加温養生では、材齢7日の時点で圧縮強度が40N/mm²を超える結果であったが、材齢の経過による強度の変化は比較的小さい傾向であった。

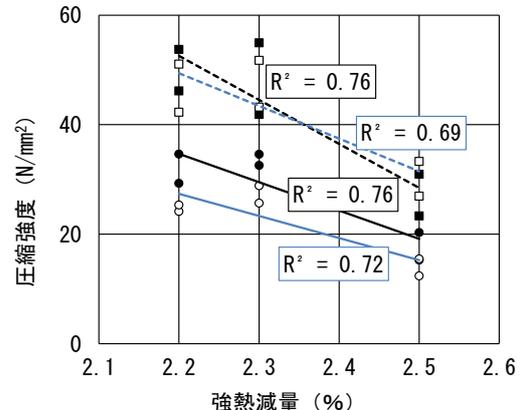
図-5に、FAの種類が圧縮強度に及ぼす影響を示す。図より、フロー試験の結果と同様に、いずれの溶液、養生の場合においても、FA2およびFA5が他のFAと比べて明らかに低い傾向を示し、それらの強度差は50%近くにもなった。

図-6に、材齢28日における圧縮強度と各要因との関係を示す。図-6(a)より、FAGPのSiO₂/Al₂O₃比が大きいほど圧縮強度は低くなる傾向にあり、その相関は明確であった。低CaのFAでは主にNASHゲルを形成し⁹⁾、硬化していくことから、粉体のSiO₂/Al₂O₃のバランス、特にAl₂O₃の量が圧縮強度に影響を及ぼすと考えられる。文献⁸⁾では本研究のFAよりCa含有量が多いFAを使用しているが、SiO₂/Al₂O₃比は3.2から3.7で圧縮強度が最大となり、それ以降は圧縮強度が低下する傾向を示すとしており、本研究における結果と矛盾はしていない。

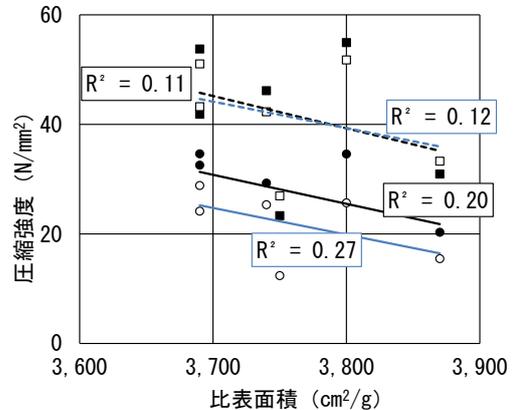
図-6 (b) に、強熱減量が圧縮強度に及ぼす影響を示す。図より、強熱減量が大きくなるとともに圧縮強度は低下する傾向にあり、決定係数は比較的高く良好な相関関係であった。文献⁶⁾においては、強熱減量は5%以下が望ましいとしており、その理由として多孔質で比表面積



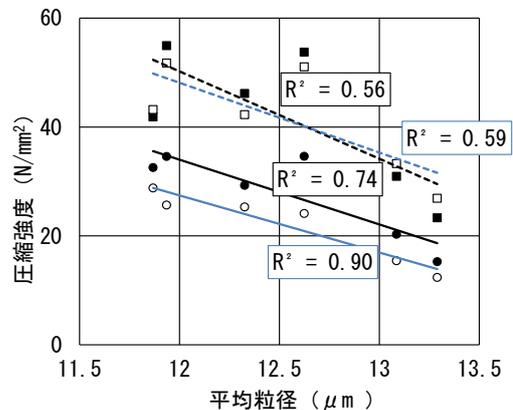
(a) FAGPのSiO₂/Al₂O₃比の影響



(b) 強熱減量の影響



(c) 比表面積の影響



(d) 平均粒径の影響

図-6 圧縮強度と各要因の関係 (材齢28日)

が大きい未燃含有物がアルカリ溶液を取り込み、反応に必要な液体需要を増加させ、FAの反応性に影響を与えると報告している。しかしながら、本研究で用いたFAの強熱減量は概ね2%程度であり、それらの差は最大で0.3%ほどであるため、どれほどの影響があるかは不明である。

図-6(c)に比表面積が圧縮強度に及ぼす影響を示す。比表面積が大きいほど圧縮強度が少し低くなる傾向にあるが、ばらつきは大きい。文献⁷⁾では比表面積と圧縮強度にはばらつきがありながらも正の相関関係があるとしているが、本研究における相関関係は弱く、他の要因や粒子のいびつな形状が影響したと考えられる。

図-6(d)に、平均粒径が圧縮強度に及ぼす影響を示す。ばらつきはあるものの、平均粒径が大きくなるとともに圧縮強度も低下する傾向にある。平均粒径が大きいことによる反応面積の減少によって強度が低下したと考えられる。比表面積と異なり、良好な相関関係であることから、FAの物理的性質である平均粒径は圧縮強度に影響を及ぼすことを確認した。なお、加温養生よりも常温養生において決定係数が高く、相関関係がより良好であった。

4. まとめ

本研究においては、粉体であるJIS II種フライアッシュの化学的性質、物理的性質の違いがジオポリマーペーストの流動性および圧縮強度に及ぼす影響を把握するための基礎的検討を行った。

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 流動性に関して、同一の溶液/粉体比であっても、フライアッシュの種類によりフロー値に差が見られ、最大で50%ほどの差があった。FAの品質としては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比および強熱減量、平均粒径が大きいほど、フロー値は低い傾向であった。
- (2) 圧縮強度に関して、同一の溶液/粉体比であっても、フライアッシュの種類により圧縮強度に差が見られた。圧縮強度の差は50%ほどであり、溶液の種類や養生温度が異なった場合においても圧縮強度の差の傾向は同様であった。FAの品質のうち圧縮強度に影響する要因としては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、強熱減量、平均粒径が挙げられ、それらが大きくなるとともに圧縮強度が小さくなる傾向であった。

本研究において使用したFAは、化学的、物理的改質を行っていない、JIS II種規格相当のものである。規格を満足しているのにも関わらず、それらの品質の違いがジオポリマーペーストの流動性および圧縮強度に大きな影響

を与えることを改めて確認した。ジオポリマーの硬化反応は複雑であり、個々の要因がもたらす影響についてのより詳細な検討を行い、ジオポリマーへの使用を前提としたFAの品質基準の整備、およびこれを踏まえた調査設計法の確立が求められる。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、山村和也氏（三重大学卒業生）の助力を得た。また、フライアッシュ粒子のSEM写真および粒度分布の測定結果は、前川明弘氏（三重県工業研究所）よりご提供いただいた。本研究費は国立大学法人三重大学と中部電力株式会社の共同研究経費による。実験で使用したフライアッシュとそのデータは中部電力株式会社よりご提供いただいた。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Joseph DAVIDOVITS : GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS 4th edition, Institut Géopolymère, pp.4-6, 2015. 11
- 2) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田功 : ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp. 1894-1899, 2011
- 3) 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
- 4) 上原元樹, 南浩輔, 平田紘子, 山崎淳司 : ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp. 1987-1992, 2015
- 5) 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
- 6) Fernandez-Jimenez A. and Palomo A.: Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, Fuel, Vol.82, pp. 2259-2265, 2003
- 7) 上原元樹, 佐藤隆恒, 杉本行弘, フライアッシュの性状がジオポリマー硬化体の圧縮強度に与える影響, 第54回粘土科学討論会, pp.174-175, 2010.12
- 8) Chindapasirt Prinya, et al.: Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, Journal of Materials Science, Vol.47, pp.4876-4883, 2012
- 9) F. ŠKŮVÁRA: Alkali activated materials or geopolymers?, Ceramics - Silikáty, Vol.51, pp. 173-177, 2007