

論文 シリカフェームを添加したフライアッシュベースのジオポリマーペーストに関する基礎的実験

伊藤 彰利*1・ポンマーハサイ パラミ*2・前川 明弘*3・畑中 重光*4

要旨: 本研究では、超微粒子であるシリカフェームの微細なひび割れへの充填効果に期待し、これを用いたジオポリマーペーストをひび割れ補修材として活用することを目的としている。本報では、実験の初期段階として、シリカフェーム、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を粉体として用い、その比率を変化させ、ジオポリマーペーストの練混ぜの可否、フロー値、圧縮強度への影響について確認した。実験の結果、粉体に占めるシリカフェームの割合が増加した場合には、圧縮強度の低下やフロー値が減少する傾向となり、また調査によっては練混ぜが困難となるものや、体積膨張が生じるものがあることを明らかにした。

キーワード: ジオポリマー、シリカフェーム、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、圧縮強度、フロー値

1. はじめに

セメントクリンカを使用せず、非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料（活性フィラー）とアルカリ溶液を用いて硬化させたジオポリマー¹⁾は、産業副産物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末の有効活用、CO₂の排出量を低減出来ることから、低炭素・資源型社会実現のためのセメント代替材料として、土木分野および建築分野における構造物への利用が期待されている。しかし、その用途や活用方法は模索段階である。

現在、ひび割れ補修材は有機系補修材料であるエポキシ樹脂が付着やひび割れ追従性能などが良いことから、多く活用されているが、紫外線による劣化や耐火性に劣る点、施工時の温度管理や湿潤面での接着不良²⁾³⁾、またコンクリートとの熱膨張係数、引張強度が異なるなどの問題がある。一方、無機系の材料であるジオポリマー（以下、GP）は耐久性に優れ、コンクリートと同程度の材料特性が得られ、さらにコンクリートおよび鉄筋との付着が良いという特徴がある。

本研究では、粒径の細かさが注入深さに関係することから⁴⁾、超微粒子であるシリカフェーム（以下、SF）の微細なひび割れへの充填効果を期待し、ひび割れ注入材としてのGPの活用を模索するための初期段階としての基礎的な実験を行った。

SFを添加したGPの製造では、水ガラスの代わりにSFを加える「ケイ素粉体添加その場溶解法」が多く用いられているが、SF添加によって可使時間が延長でき⁵⁾、高炉スラグ粉末（以下、BS）を多用して凝結が早くなり練り混ぜられなくなる場合にも、SFの添加によって練混ぜが可能となる⁶⁾ ことなどが報告されている。また、硫酸

表-1 使用材料

種別	略号	材料名	密度 (g/cm ³)
粉体 (P)	FA	フライアッシュII種 (JIS A 6201)	2.29
	BS	高炉スラグ微粉末4000 (JIS A 6206)	2.91
	SF	シリカフェーム (JIS A 6207)	2.2
溶液 (W)	WG2	水ガラス2号 原液	1.45
	NH	水酸化ナトリウム水溶液(10mol/L)	1.35

表-2 実験の要因と水準

No.	供試体の名称	W/P *2	粉体に占める各材料の割合 (%) *2			NH/WG2 *2
			FA	BS	SF	
1	FA100-BS0-SF0	0.5	100	0	0	0.5
2	FA75-BS0-SF25		75	0	25	
3	FA50-BS0-SF50		50	0	50	
4	FA0-BS0-SF100	0	0	100		
5	FA80-BS20-SF0	0.5	80	20	0	
6	FA60-BS20-SF20		60	20	20	
7	FA40-BS20-SF40		40	20	40	
8	FA70-BS30-SF0		70	30	0	
9	FA50-BS30-SF20		50	30	20	
10	FA35-BS30-SF35		35	30	35	

*1 W/P=0.5で練混ぜが不可能であり、溶液を加えて練混ぜた値

*2 質量比で調査計算を行った

*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 大学院生 (学生会員)

*3 三重県工業研究所 ものづくり研究課 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 工博 (正会員)

塩に対して抵抗性が高く、硫酸イオンの浸入遅延作用が期待されている⁷⁾などの特徴がある。そこで本実験では、SFを活性フィラーとして添加した場合に練混ぜが可能かどうかの確認を行い、GPペーストの圧縮強度およびフロー値に及ぼすSFの添加による影響を調べた。

2. 実験概要

2.1 実験の要因と水準

表-1に使用材料、表-2に本実験の要因と水準を、図-1に粉体に占めるフライアッシュ（以下、FA）、BS、およびSFの割合を三角グラフで示す。本実験では、溶液と粉体の質量比（以下、W/P）を0.5とし、溶液比は水ガラス2号（WG2）：水酸化ナトリウム水溶液（NH）=2：1で一定とし、粉体の比率のみを変化させた。但し、練混ぜが出来なかった調査は、粉体の明らかな乾燥部分が無くなりペースト化するまで溶液を加えて実験を行った。図-2に、W/P=0.5での練混ぜの可否と、練混ぜが不可であった際に溶液を加えたことにより変更したW/Pの値を示す。溶液を加えたのはBSを添加していない供試体でいずれもSFの置換率が大きい範囲である。No.3はSF置換率50%であり、W/P=0.6で練混ぜが可能となり、No.4はSF100%の供試体であり、W/P=0.8で練混ぜ可能となった。

2.2 使用材料および調合

活性フィラーの蛍光X線元素分析法（XRF）による分析結果を表-3に、本実験で使用したジオポリマーの調合表を表-4に示す。FAはJISII種を用い、Al₂O₃がおおよそ25%、SiO₂がおおよそ60%で構成されており、BSはCaOがおおよそ43%で、次にSiO₂が34%、Al₂O₃が15%であった。SFは約98%がSiO₂であった。SiはFA、BS、SFのすべてに、Al₂O₃はFA、BSに含まれており、CaOについてはBSが主な供給源となる。

アルカリ溶液には、水ガラス2号の原液（以下、WG2）、および10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液（以下、NH）を使用した。

2.3 試験方法

(1) 練混ぜ方法

溶液は前日にWG2とNHを質量比で2：1となるように混ぜ、20°C、60%R.H.の養生室で保管したものをを用いた。

粉体はハンドスコープで粉体のみを空練りした後、溶液を追加し、モルタル用ハンドミキサーを用い60秒間練り混ぜ、30秒間掻き落としをした後、再び120秒間練り混ぜた。なお本実験では1バッチの練混ぜ量を2Lで行った。

硬化前のフレッシュ性状を確認するために、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に基づいてフロー試験を行った。また、材齢1、7、28日において圧縮強度試験を各調合3本ずつ行えるよう、φ50×100mmの円柱供試体型枠に打ち込んだ。

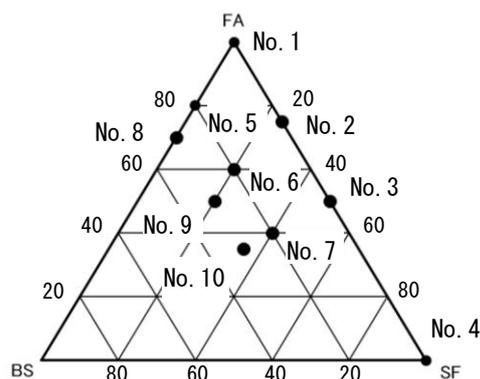


図-1 粉体に占める各材料の割合

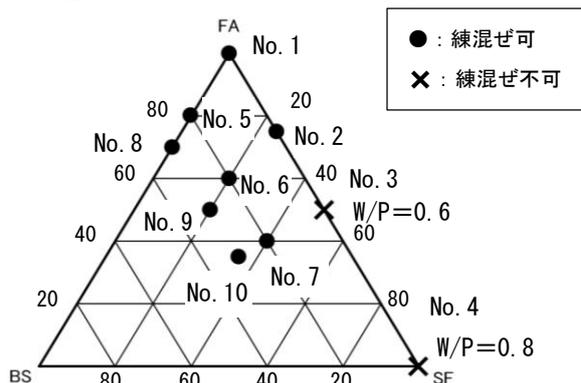


図-2 W/P=0.5での練混ぜの可否

表-3 活性フィラーの化学組成（質量%）

	FA	BS	SF
Al ₂ O ₃	23.64	14.94	0.23
SiO ₂	60.49	34.04	97.75
CaO	2.90	42.72	0.23
Fe ₂ O ₃	4.68	0.35	0.10
K ₂ O	1.21	0.26	0.86
MgO	0.53	5.81	0.22
Na ₂ O	0.49	0.26	0.09
Ig.loss	3.05	0.00	0.28
合計	96.99	98.38	99.76

表-4 調合表

No.	W/P	単位量(g/L)				
		FA	BS	SF	NH	WG2
1	0.5	1266	0	0	211	422
2		950	0	317	211	422
3	0.6	582	0	582	233	466
4	0.8	0	0	1000	267	533
5	0.5	1037	259	0	216	433
6		778	259	259	216	433
7		519	216	519	216	433
8		918	393	0	219	438
9		656	394	262	219	438
10		459	394	459	219	438

(2) 養生方法

打込み後、型枠上面をビニルシートで覆い、輪ゴムで留めて封かん養生とし、以下のような温湿度条件下で養生を行った。

材齢1日は60°Cで27時間の加温養生とし、材齢7、28日は20°C、60%R.H.の環境で養生を行った。

また、膨張が発生した供試体は、膨張した部分をコンクリートカッターで切断、または研磨機で削り、円柱形になるように整形し、研磨機で端面を平滑にした。

3. 実験結果および考察

3.1 供試体の性状

(1) 単位容積質量およびフロー値

各材齢での単位容積質量の平均値とフロー値を表-5に、使用した粉体のFA、BS、SFの構成によるフロー値の比較を図-3に、膨張の有無を図-4に、GP1L当たり添加したSFの質量(g/L)とフロー値の関係を図-5に、GP1L当たり添加したSFの質量(g/L)と単位容積質量の関係を図-6に示す。

単位容積質量は、供試体質量を直径および高さから求めた体積で割る(除する)ことにより算出した値である。図-3より、SFの置換率が高いほど、フロー値が低くなる傾向が見られた。また図-5より、SFの添加量が多くなる

と、フロー値が減少していることが分かる。これはコンクリートでも見られるが、SFの比表面積が20~22(m²/g)と大きいため使用量を増やすと、水と接触する部分が多くなりスランブ値が低下する⁸⁾⁹⁾現象と同様、GPペース

表-5 各材齢での平均単位容積質量の平均値とフロー値

No.	材齢1日 加温養生 単位容積質量の平均値 (g/cm ³)	材齢7日 封かん養生 単位容積質量の平均値 (g/cm ³)	材齢28日 封かん養生 単位容積質量の平均値 (g/cm ³)	フロー値
1	1.83	-※	1.87	274
2	1.61	1.70	1.67	227
3	1.25	-※	1.44	190
4	0.98	1.23	1.05	165
5	1.86	1.91	1.90	272
6	1.81	1.79	1.83	254
7	1.72	1.74	1.74	195
8	1.91	1.94	1.93	246
9	1.88	1.92	1.95	246
10	1.84	1.88	1.86	207

※「-」は固化しておらず、脱型が不可な状態であった。

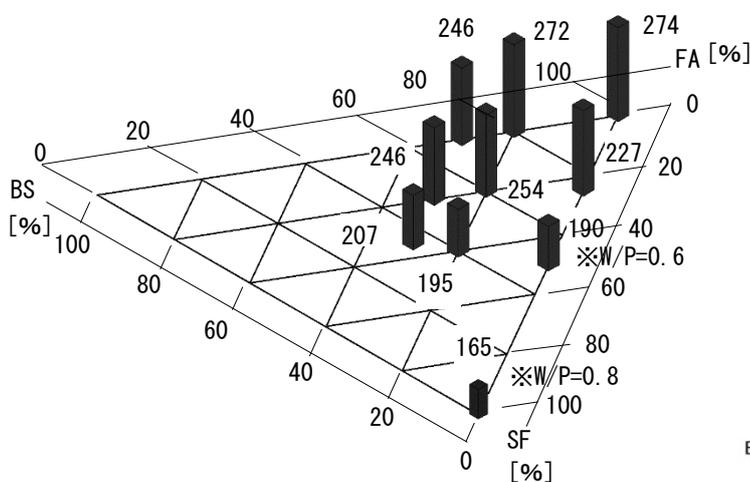


図-3 粉体 (FA・BS・SF) の構成比によるフロー値の比較

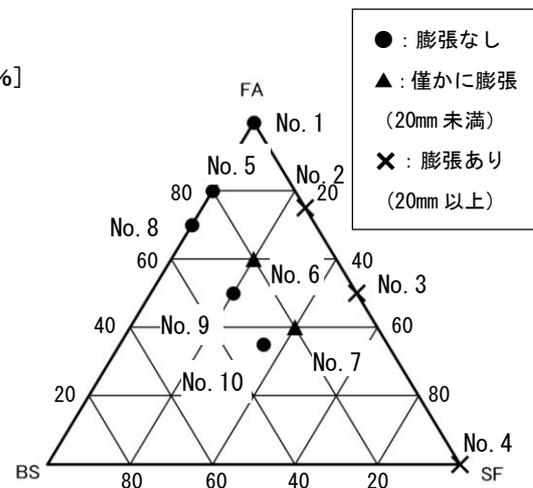


図-4 膨張の有無

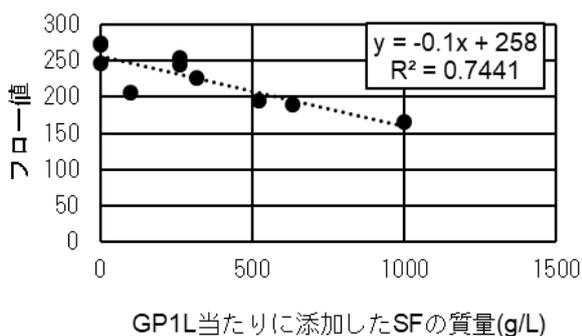


図-5 SF量とフロー値の関係

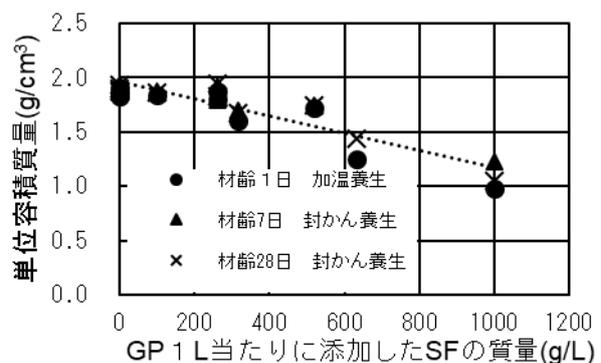


図-6 SF量と単位容積質量の関係

表-6 養生後の供試体の形状

養生条件	膨張なし	膨張あり				
	上図No. 5 下図N. 10	No. 2	No. 3	No. 4	No. 6	No. 7
加温養生						
封かん養生						

トでも比表面積が大きいことが原因であると考えられる。図-4より、膨張した供試体はSFを添加した供試体であり、かつBSの置換率が0%、20%のものであることが分かる。また図-6より、SFの添加量が多いほど単位容積質量が減少しているこれは膨張した部分を取り除いていることも一因である。また単位容積質量が小さいということは、何らかの反応により内部で発泡し膨張したことが考えられる。

(2) 養生後の供試体の形状

表-6に養生後の供試体の形状を示す。膨張していない供試体は代表的な1種類のみを示した。

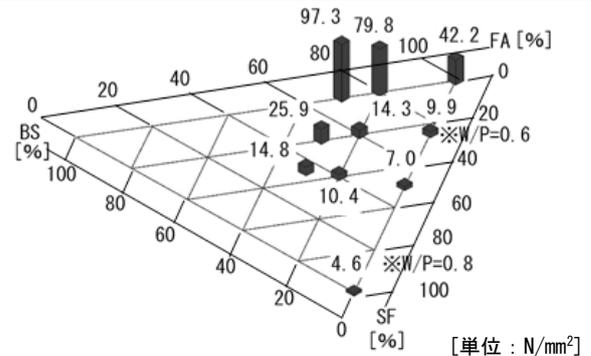
加温養生の供試体を見ると、No.2, 3, 4がBS置換率0%のものであり、明らかに膨張していることが分かる。供試体No.6, 7がBS置換率20%のもので、僅かではあるが上部の中央が膨らんでいる。BSが入っていない供試体No.2~4は特に膨張量が大きく、またSFが多くなるにつれて膨張量が増えていることが、表-6からも確認出来る。

また封かん養生では、加温養生ほどの膨張ではないが、BS置換率0%のNo.2~4の供試体で膨張が確認された。No.6では膨張が確認されず、No.7ではごく僅かな膨張が見られた。膨張の傾向は加温養生と同様に、BSが少ないほど、またSFが多いほど、膨張量は大きくなっている。

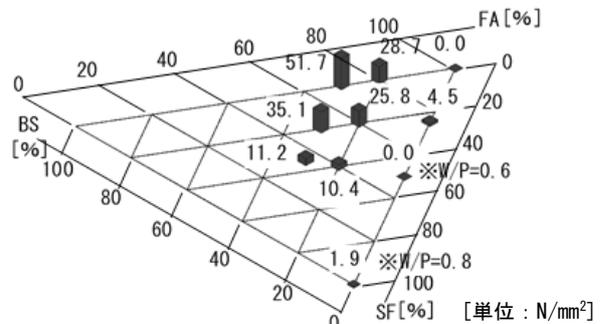
3.2 圧縮強度試験

図-7(a)に材齢1日(加温養生)、図(b)に材齢7日(封かん養生)、そして図(c)に材齢28日(封かん養生)の圧縮強度試験の結果をそれぞれ示す。

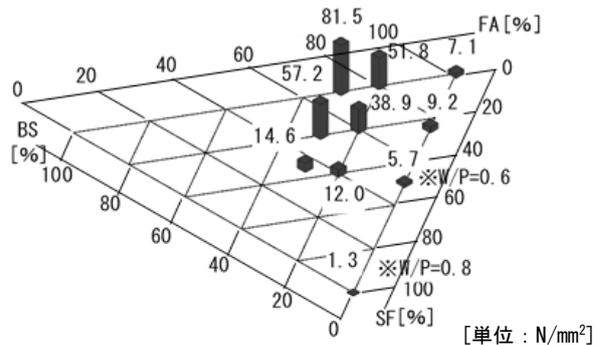
共通して、粉体に含まれるBSの比率が高いほど圧縮強度は高く、SFの比率が高いほど圧縮強度は低い傾向を示している。これらの理由として、BSを使用した条件にお



(a) 材齢1日(加温養生)



(b) 材齢7日(封かん養生)



(c) 材齢28日(封かん養生)

図-7 各材齢での圧縮強度

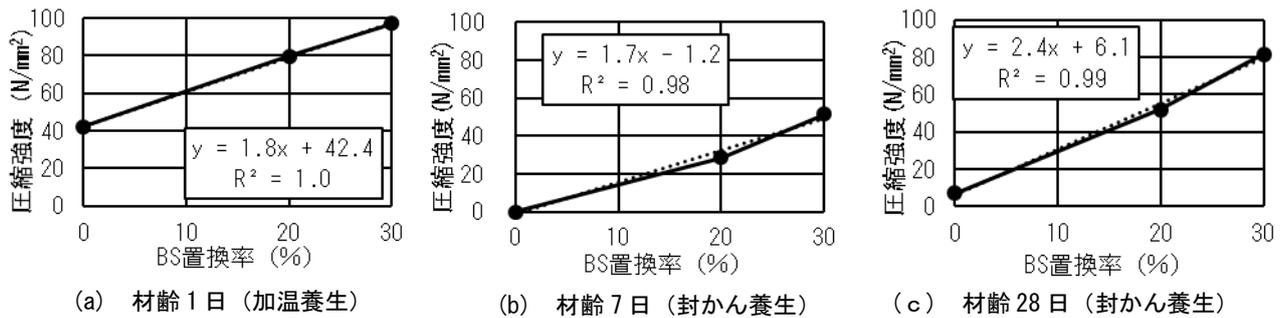


図-8 SF置換率0%の場合における圧縮強度-B S置換率の関係

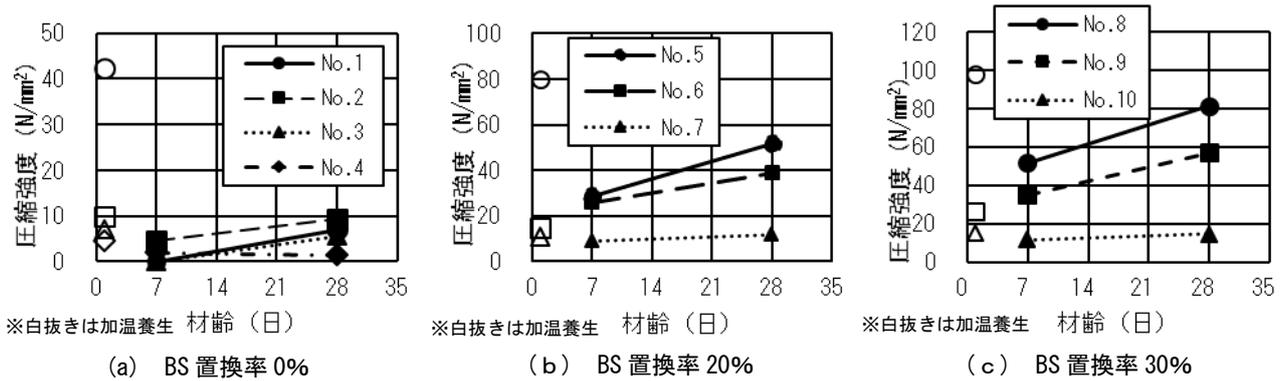


図-9 BS置換率を変化させた場合における圧縮強度-材齢の関係

いては、SFの添加によりカルシウム含有量が(相対的に)減少するためCASHの生成が抑えられたことや、本実験の条件ではSFが良好に反応しなかったなどの可能性が考えられる。

図(c)より、封かん養生を行った供試体の材齢28日の段階で、圧縮強度が30N/mm²を超えたのは、SF置換率が20%以下で、かつBS置換率が20%以上の範囲であった。No.9のように、SFを添加しても強度が50N/mm²を超えるものもあることから、NASHやCASHが良好に生成するように使用材料を調整すれば、さらに強度が出る可能性があるとも考えられる。

図-8に、SF置換率が0%の時、つまりFAとBSベースのGPペーストのBS置換率と圧縮強度の関係を示す。同図によれば、BS置換率30%までの範囲ではあるものの、BS置換率が多くなる程、圧縮強度が増加すること¹⁰⁾が確認できた。またこの範囲では、図(a)に示した材齢1日加温養生の圧縮強度の値が図(b)、(c)に示した封かん養生の値よりも高く、FAとBSをベースとしたGPには加温養生が効果的であることも確認できた。

(1) 材齢および加温養生による影響

図-9にBS置換率0, 20, 30%に変化させた場合の材齢と圧縮強度との関係を示す。同図によれば、概ね材齢1日加温養生の時の圧縮強度が、材齢28日の時の封かん養生の圧縮強度に近い値を示している。しかし、供試体No.6およびNo.9では、材齢1日加温養生の時の強度から材齢7日、28日の封かん養生の間で強度が増加していることから、調合次第では、SFを添加すると加温養生による圧縮強度

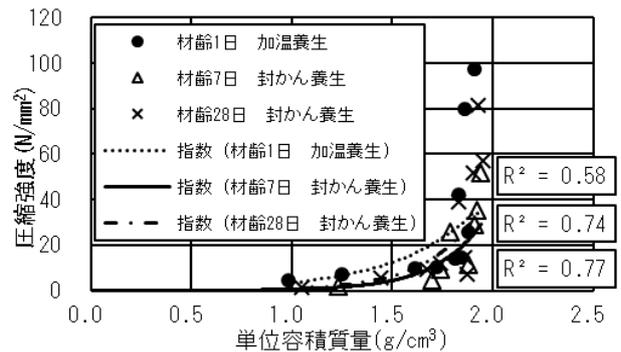


図-10 圧縮強度-単位容積質量の関係

増進の効果が無くなるものがあることが分かった。

(2) 単位容積質量と圧縮強度との関係

図-10に、単位容積質量と圧縮強度の関係を示す。同図によれば、単位容積質量が大きくなるほど圧縮強度が高くなる傾向を示した。このことにより、SFを過剰に添加すると何らかの反応による発泡・膨張が生じ、単位容積質量が低くなるとともに、圧縮強度が低下すると考えられる。

4. まとめ

本実験では、フライアッシュベースのジオポリマー(GP)ペーストにシリカフュームを添加した場合、シリカフュームがフロー値および圧縮強度に与える影響を調べた。本実験のまとめを以下に示す。

1) シリカフュームの添加量を増やすと、比表面積が大きいため接触する溶液の量が多くなり、GPペーストのフロ

一値が減少する傾向が見られた。

2) シリカフェームの添加量を増やすと、GPペーストが膨張する傾向が見られた。また、膨張に伴う単位容積質量の減少により、圧縮強度が低下する場合がある。

3) シリカフェームを添加したGPは、調合次第では加温養生による圧縮強度の増加が見込めず、むしろ膨張量の増加に伴う、強度低下を引き起こす傾向が見られた。

4) シリカフェームを添加した場合でも、高炉スラグ微粉末の添加量によっては材齢28日養生室封かん養生で、50N/mm²が得られた。

5. 今後の課題

本実験の範囲で、シリカフェームの添加により強度が低下したことには以下のことが考えられる。

1) シリカフェームの添加によりカルシウム含有量が相対的に減少し、CASHの生成が抑えられた。

2) シリカフェームが、強度増進への寄与が小さい極めて反応性の低い状態になっている。

3) 上記の1)および2)の理由が混在している。

以上の考察を踏まえ、今後は1)に対してカルシウムを多く含む、例えば高炉スラグ微粉末やカルシウム高含有フライアッシュなどにより、カルシウムを補填する。2)に対しては活性度の高い別の活性フィラーを用いた実験を行うなどして検討したい。

さらにひび割れ注入材として必要な諸特性（粘度、可塑時間、膨張率、ひび割れ注入深さ）などについても実験を進める予定である。

【謝辞】

本研究に際し、三島直生先生（三重大学准教授）、坪内徹朗氏（三重大学大学院生）、橋本雄喜氏（三重大学学部生）のご助力を得た。また本研究費の一部は科学研究費基盤研究(B)17H03291（研究代表者：一宮一夫・大分高専教授）によった。付記して謝意を表す。

参考文献

1) 日本コンクリート工学会：建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書，2017

2) 井上真澄，Saphouong khamhou，児島孝之：アクリル樹脂を用いたコンクリートひび割れ補修材に関する基礎的研究，材料，Vol.56，No.12，pp.1183-1188，2007.12

3) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術‘12 [基礎編]，pp.247-253，2012

4) 佐藤晋哉，臼杵匠，伊代田岳史：簡易的なひび割れ注入工法に用いる各種注入材料の補修効果の検討，第40回土木学会関東支部技術研究発表会，No.5，p.22，2013

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) 上原元樹：セメントを用いない低炭素型新材料であるジオポリマーの開発，鉄道総研月例発表会要旨，pp.1-4，2016

7) 合田寛基，原田耕司，津郷俊二，日比野誠：フライアッシュⅡ種を用いたジオポリマーの材料特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.1993-1998，2015

8) 長滝重義，大即信明，久田真，水野和彦：シリカフェームの品質とその評価に関する研究，土木学会論文集，Vol.28，No.520，pp.87-98，1995.8

9) 松藤泰典：資源の有効利用とコンクリート/第6回 シリカフェームを用いたコンクリート，コンクリート工学，Vol.34，No.5，pp.70-75，1996.5

10) 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.1957-1958，2015