

論文 酸化亜鉛を添加した高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーの性能発現挙動に関する基礎的検討

古江 翔子*1・五十嵐 豪*2・西脇 智哉*3

要旨: 本研究では、高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーの各種性状に、酸化亜鉛の添加率の変化が及ぼす影響について検討を行った。その結果、5.0 mass%の範囲内では、酸化亜鉛の添加率が増えるほど、フロー値が大きくなり、終結時間が長くなること、自己ひずみが小さくなることが明らかになった。また、酸化亜鉛を添加すると、その添加率によらず圧縮強度およびヤング率は小さくなること、中性化抵抗性が低下することが明らかになった。一方、酸化亜鉛の添加が始発時間、質量含水率、総空隙量、塩分浸透抵抗性に及ぼす影響は明確には確認されなかった。

キーワード: ジオポリマー、高炉スラグ微粉末、酸化亜鉛、フレッシュ性状、機械的性質、自己ひずみ

1. はじめに

ジオポリマー(GP)とは、アルカリシリカ粉末とアルカリ溶液との縮重合反応によって形成される固化体のことで、前者にフライアッシュや高炉スラグ微粉末といった産業廃棄物を利用できることから、二酸化炭素排出量を削減できる。加えて、耐火、耐酸、耐ASR等にも優れていることから、近年、セメントの代替として注目を浴びている。GPはまた、重金属や放射性物質の固定能力に優れ、廃棄物の処理にも期待できるといった利点が挙げられる。

ここで、高炉スラグ微粉末(BFS)を活性フィラーとしたジオポリマー(AAS)に着目すると、高炉スラグ微粉末の置換率を大きくすると、組織が緻密化し、塩分浸透抵抗性が大きくなる¹⁾、強度増進する^{2),3)}といった利点がある一方で、フロー値が小さくなる^{3),4),5)}、凝結時間が著しく短くなる^{5),6),7)}など、フレッシュ性状の課題が報告されている。今後、国内の人口減少といった背景や、生身の人間が作業できないような施工環境を見据えて、GPの3Dプリンティング技術の開発・適用を考えると、フレッシュ性状を自由自在に操作できる性能が求められてくる。

これまでに岡田らは、GPに有機系凝結遅延剤として、L-酒石酸ナトリウム(LST)、グルコン酸ナトリウム(GNA)を添加する検討を行っており、LSTは、フレッシュ性状と高温履歴養生下における圧縮強度に影響を及ぼさない

汎用性ある凝結遅延剤であることを確認している^{8),9)}。

一方で、無機系の混和材を用いた検討では、Garg and Whiteは、AASに酸化亜鉛を添加することにより、初期の水和反応が遅延することを報告しており¹⁰⁾、酸化亜鉛の添加率によってフレッシュ性状を操作できる可能性が示された。ただし、AASはZn²⁺を含め、Pb²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺といった重金属の高い固定能力を持ち、固化処理にも期待できる一方で、Zn²⁺が存在すると、無添加に比べて約20%圧縮強度が低下するとの報告がある¹¹⁾。

以上の背景から、本研究では、酸化亜鉛の添加率による、AASのフレッシュ性状と機械的性質の変化を取得することを目的として実験的検討を行った。加えて、構造材料として求められてくる収縮性状、塩分浸透性状、中性化進行性状を取得して、考察を試みた。

2. 実験概要

2.1 使用材料、配(調)合および供試体の作製

使用材料は、結合材として石こう入り高炉スラグ微粉末(記号BFS、密度2.91 g/cm³、比表面積4230 cm²/g、成分は表-1)、混和材料として酸化亜鉛(記号Z、密度5.61 g/cm³)、アルカリ刺激材としてメタケイ酸ナトリウム九水和物(記号AA、密度2.61 g/cm³)を使用した。加えて、AASの対照実験として早強ポルトランドセメント(記号H、密度3.14 g/cm³、比表面積4480 cm²/g)を用い、セメン

表-1 高炉スラグ微粉末試験成績表

化学成分 (mass %)														
LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	S	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Total
0.14	33.46	13.64	0.34	44.21	5.41	2.00	0.54	0.16	-	0.24	0.31	0.02	0.003	100.47

*1 東北大学 工学部建築・社会環境工学科 (学生会員)

*2 東北大学 大学院工学研究科都市・建築学専攻 助教 博士(工学) (正会員)

*3 東北大学 大学院工学研究科都市・建築学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)

ト硬化体を作製した。表-2 に示した配(調)合のように水粉体比は W/B=0.30 一定とする。Garg and White は、酸化亜鉛の添加率を BFS の 0.0 から 1.0 mass% の範囲内で実験しているが¹⁰⁾、本研究では、酸化亜鉛添加による各種性状への影響を、より顕著にするために、BFS に対して酸化亜鉛を 0, 2.5, 5.0 mass% で内割として置換した。アルカリ刺激材は、GP の環境負荷に大きく影響するため^{12),13),14)}、材齢 1 日で脱型できる最少量を目標値として、粉体量に対して 1.0 mass% に設定した。

練り混ぜには 10L オムニミキサーを用いた。粉体をミキサーに投入し、1 分間空練り後、AA をあらかじめ溶解させた水を投入し、6 分間練り混ぜた。養生は 20°C 一定で封緘養生とした。

2.2 フロー試験および凝結試験

フロー値は、JIS R 5201 に準じて測定した。凝結時間は、ビカー針装置を用いて、JIS R 5201 を参考にしたものの、標準軟度供試体の調整は行わず、表-2 に示した配(調)合で試験を実施した。計測は、H については、測定は 15 分ごととし、AAS のシリーズ(Z0.0, Z2.5, Z5.0)については強度が弱く、数値のばらつきも大きかったため、始発用標準針による測定を 15 分ごと、3 回ずつ行い、その平均値を測定値とした。始発・終結の判定は、JIS R 5201 の判定値を基準に、貫入深さの経時変化の変化率から判定した。

2.3 圧縮試験

圧縮試験は JIS A 1108 を、ヤング率は JIS A 1149 を参考にして測定した。測定は、材齢 1, 3, 7, 14, 28 日で半径 50 mm×高さ 100 mm 円柱試験体を用いて行った。載荷には 1000 kN 万能試験機を用い、ひずみの計測にはコンプレッソメータまたはひずみゲージを用いた。圧縮強度およびヤング率の測定結果は、それぞれ 3 体の平均値として整理した。

2.4 質量含水率および総空隙量の測定

材齢 1, 3, 7, 14, 28 日で質量含水率および総空隙量の測定を行った(質量含水率のみ材齢 0 日でも実施)。質量含水率の取得には、封緘中の硬化体をハンマーで砕いた約 1 g の小片の質量を計測後、2-プロパノールに浸し、電動アスピレーターによって減圧乾燥させた。その後、定温乾燥機により 105°C、24 時間以上乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定し、算出した。総空隙量の取得には、同様に約 1 g の小片の質量を計測後、水に浸し、真空ポンプによって減圧吸水させ、表面乾燥飽水状態の質量および密度を測定した。その後、定温乾燥機により 105°C、24 時間以上乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定した。秤量には、0.1 mg まで測定可能な電子天秤を用い、測定結果は、それぞれ 3 体の平均値として整理した。

左に算出式(1)(2)を示す。

表-2 配合表(粉体を 100 としたときの質量百分率)

	W	H	BFS	Z	AA
H	30.0	100.0	0.0	0.0	0.0
Z0.0		0.0	100.0		1.0
Z2.5			97.5	2.5	
Z5.0			95.0	5.0	

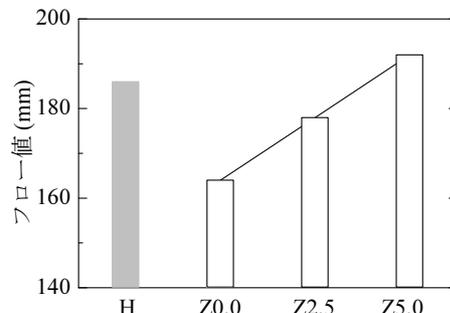


図-1 フロー値に酸化亜鉛が与える影響

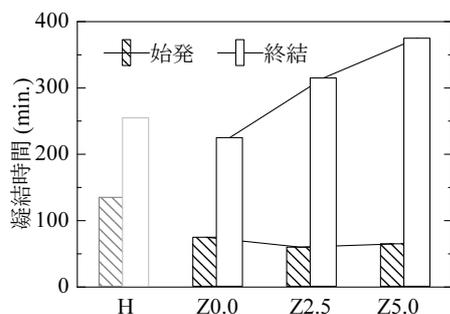


図-2 凝結時間に酸化亜鉛が与える影響

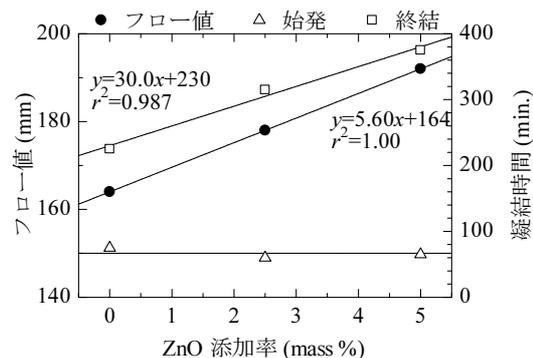


図-3 フレッシュ性状と酸化亜鉛添加率

$$W_0 = \frac{W_0 - W_d}{W_d} \quad (1)$$

$$p_s = \frac{\rho_s(W_s - W_d)}{\rho_w \cdot W_s} \quad (2)$$

ここで、 w_0 :質量含水率(g/g)、 W_0 :封緘状態質量(g)、 W_d :絶対乾燥状態質量(g)、 p_s :総空隙量(cm^3/cm^3)、 ρ_s :表面乾燥飽水状態密度(g/cm^3)、 W_s :表面乾燥飽水状態質量(g)、 ρ_w :水の密度(g/cm^3)

2.5 自己ひずみの測定

自己ひずみは、40×40×160 mm の角柱試験体の打込み時にモールドひずみゲージ(PMFL-50T-3TLJBT)を埋め込み、室温で測定した。打込み直後、上面をアルミテープで封緘し、脱型可能な強度になり次第、脱型を行った。脱型後は、プチルゴム付きアルミテープを用いて封緘養生を継続した。測定結果は、2体の平均値として整理した。

2.6 塩分浸漬試験

材齢 30 日が経過した試験体に対して、1.0 mol/L の CsCl 水溶液¹⁵⁾を用いて、塩分浸漬試験を行い、塩分浸透深さを測定した。試験体には、封緘養生していた 40×40×160 mm の角柱試験体を、湿式切断機で 40×40×20 mm にカットし、浸漬面以外の 5 面をプチルゴム付きアルミテープまたはエポキシ樹脂塗装で遮水処理を施した。測定は、浸漬後 7, 14, 21, 28 日で行った。塩分浸透深さの判別には、所定の期間浸漬した試験体を浸透深さ方向に湿式カッターで切断したものをを用い、切断面に 0.1mol/L 硝酸銀水溶液を噴霧し、白く呈色した部分を塩分浸透深さとした。測定はスキャン画像を用いて、試験体中心の浸透深さを小数点以下 3 桁まで読み、測定結果は、2体の平均値として整理した。

2.7 促進中性化試験

材齢 45 日以上が経過した試験体に対して、促進中性化試験を行い、中性化深さを JIS A1152 に準じて測定した。試験体には、封緘養生していた 40×40×160 mm の角柱試験体を、湿式カッターで 40×40×20 mm にカットし、開放面以外の 5 面をエポキシ樹脂塗装で塞いだものを用いた。準備した試験体を二酸化炭素濃度 5%, 20°C, 60%RH 環境下に置いて促進中性化試験を開始し、測定は開始後 7, 14, 21, 28 日で行った。測定結果は、2体の平均値として整理した。

3. 実験結果および考察

3.1 フロー試験および凝結試験

フロー値および凝結試験の測定結果を図-1, 図-2 にそれぞれ示す。これらの図に示されるように、酸化亜鉛の添加は、AAS の始発時間に影響しないことが確認された。一方で、酸化亜鉛の添加率が増えるほど、AAS のフロー値は大きくなり、終結時間は長くなった。H と比較すると、酸化亜鉛の添加によって、セメントペーストと同程度のフレッシュ性状を得られることが確認された。市川らは、水ガラス、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを用いた GP について、圧縮強度と凝結時間の間には、ほぼ反比例の関係があると報告している⁹⁾。本研究では、終結時間についてはその傾向が認められたが、始発時間についてはその傾向が認められなかった。酸化亜鉛添加

率とフレッシュ性状の関係を図-3 に示す。図に示されるように、本研究で作製した AAS は、5.0 mass% の添加率の範囲内ではフロー値と終結時間の線形補完によって調節できることが示された。

3.2 圧縮試験

圧縮強度およびヤング率の経時変化を図-4, 図-5 にそれぞれ示す。本検討における AAS の機械的性質は、同水分比のセメント硬化体と比較して小さいことが確認された。これは、既往の AAS と比較して、アルカリ刺激材の添加量が少なく¹⁶⁾、高炉スラグ微粉末の水和反応が

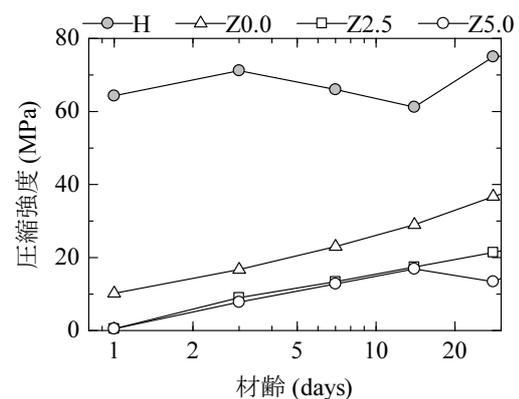


図-4 圧縮強度の経時変化

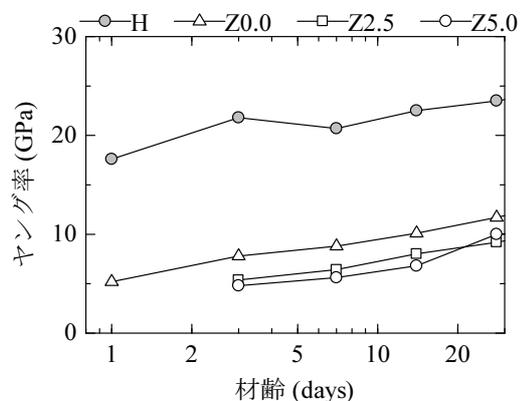


図-5 ヤング率の経時変化

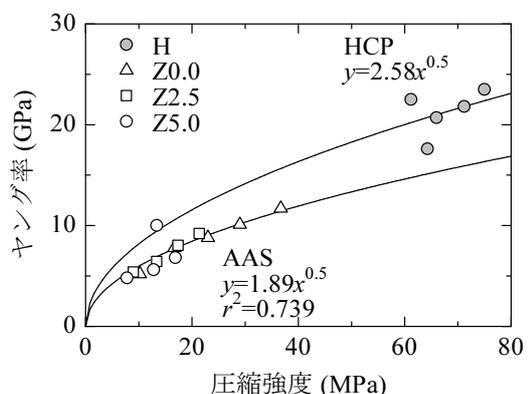


図-6 圧縮強度とヤング率の関係

停滞していることが推察された。本検討における AAS を実用化するには、CO₂ 排出量を考慮しつつアルカリ刺激材量を増やし、適当な断面性能を設計する追加の検討が必要であるといえる。AAS に着目すると、酸化亜鉛を添加した Z2.5 と Z5.0 は、ほぼ同程度の圧縮強度だが、Z0.0 は、Z2.5 と Z5.0 の 2 倍程度の値となった。Deja は、Zn²⁺ の存在が、AAS の圧縮強度を低下させることを確認しているが、本検討でも同様の傾向が確認された¹¹⁾。Deja の報告に加えて、ヤング率についても酸化亜鉛の添加によって低下することが確認された。

圧縮強度とヤング率の関係について図-6 に示す。HCP(凡例 H のみ)と、AAS(凡例 Z0.0, Z2.5, Z5.0)をそれぞれ日本建築学会「鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説」¹⁷⁾中に示される推定式の関数系で回帰を行った。図に示されるとおり、AAS は、同じ関数系を適用できることが確認できるが、HCP よりも同じ圧縮強度に対してヤング率が下回る傾向が確認された。このことから、本検討における系の AAS を設計に落とし込むためには、注意が必要になるといえる。

3.3 質量含水率および総空隙量の測定

質量含水率および総空隙量の経時変化を、図-7、図-8 にそれぞれ示す。本検討における生成相がセメントペーストと同類であると仮定すると、機械的性質の発現状況から鑑みても、高炉スラグ微粉末の反応はほとんど進んでいないと推察された。

3.4 自己ひずみの測定

自己ひずみの経時変化を図-9 に示す。28 日時点の自己ひずみに着目すると、AAS の収縮は、セメントペーストより大きいことが確認された。この傾向は、既往の AAS に関する研究でも確認されており^{18),19)}、収縮メカニズムが異なると解釈されるのが通説であるが、本検討に示されるように、剛性がセメントペーストと比較して極めて小さい状況では、相対的に収縮駆動力が大きくなるため、一概に異なる収縮メカニズムと断定するのは早計であると推察された。しかし、本検討における AAS の自己ひずみは、セメントペーストよりも大きいことは紛れもない事実であり、坪内ら²⁰⁾が AAS の長期材齢における強度低下を確認しているように、長期供用を想定した構造物への適用には、内部拘束、外部拘束によるひび割れに注意した設計が求められる。

極初期の自己ひずみに着目すると、セメントペースト、AAS のいずれも初期に膨張挙動が観測された。AAS で、膨張挙動が観測されたのは、高炉スラグ微粉末に添加された石こうによるエトリンガイトの生成が要因と考えられる。その後に見られる AAS の自己ひずみの傾向は、酸化亜鉛添加率が増えるほど、小さくなった。自己ひずみのメカニズムを分離圧と仮定した場合、剛性の発現と含

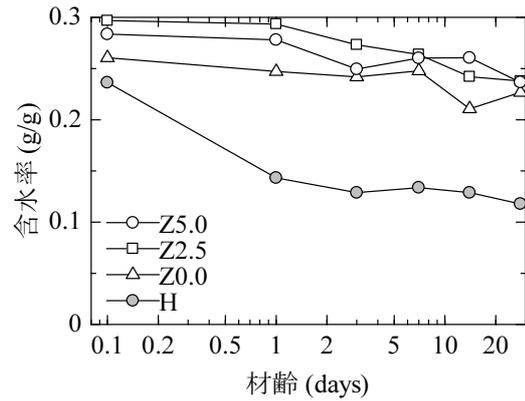


図-7 含水率の経時変化

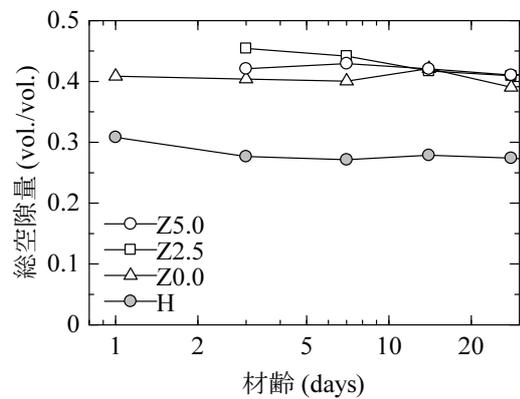


図-8 総空隙量の経時変化

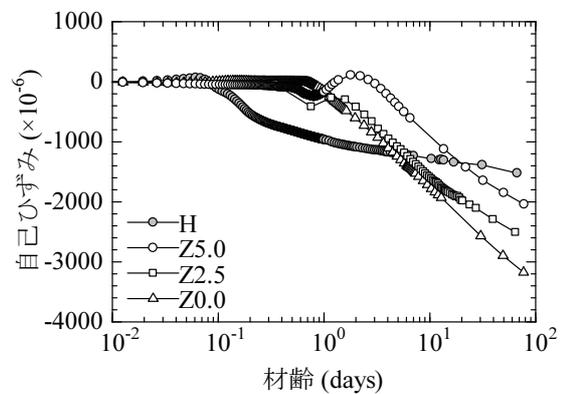


図-9 自己ひずみの経時変化

水量の変化に着目すると、Z2.5 と Z5.0 の自己ひずみは同等であるほうがもっともらしいが、酸化亜鉛の添加率によって水分の吸着サイトの親水性が変化している可能性が推察された。

3.5 塩分浸漬試験

硝酸銀噴霧法により確認された塩分浸透深さの経時変化を図-10 に示す。浸漬期間 7 日時点では、AAS のほうがセメントペーストよりも塩化物イオンは深く浸透していることが確認されたが、その後はあまり浸透せず、浸漬期間 28 日時点ではセメントペーストの浸透深さが

AASを上回った。図-8に示したとおり、AASの総空隙量は、セメントペーストよりも大きいことを鑑みると、本検討のAASの塩化物イオンの浸透性状は、微細構造によるイオン拡散の遅延ではなく、例えば、フリーデル氏塩のような結晶質物質によって固定化されている可能性が推察された。これは、本検討で用いた高炉スラグ微粉末が石こう添加入りであること、図-9に示されるように、エトリンタイトの生成と推定される極初期の膨張挙動がみられることから着想したが、上原らの検討したGPには、フリーデル氏塩のように塩化物イオンを固定する結晶質物質は認められず、フライアッシュや高炉スラグ微粉末起源で生じる非晶質物質が少量の塩化物イオンを固定すると結論付けているため、今後、XRDによって結晶相の検出を実施する予定である。一方で、酸化亜鉛の添加は、ほとんど影響しないことが確認された。

3.6 促進中性化試験

促進中性化試験による中性化深さの経時変化を図-11に示す。セメントペーストの中性化深さがほとんど変化しないのに対し、AASは中性化期間が進むほど、大きな中性化深さが確認された。これは、AASはOPCよりも中性化抵抗性が小さくなるというBakhareva et al.の報告と一致が確認された²¹⁾。また、酸化亜鉛を添加すると、中性化深さが大きくなることを確認された。AASの中性化は、主要水和物であるC-S-Hの脱石灰化が主な反応であることが報告されているが^{22),23)}、図-4に示されるように、Z2.5またはZ5.0は、Z0.0と比べて強度が増進していないことから、高炉スラグ微粉末が十分な反応をしておらずC-S-Hの生成量が少ないことによるものと考えられた。ただし、Garg and Whiteは、酸化亜鉛の添加はAASのC-(N)-A-S-Hゲル成長の開始を遅らせるだけで、その後の生成量を減少させないことを報告している¹⁰⁾。本検討におけるAASは、Garg and Whiteの酸化亜鉛添加量に比べて極めて大きいため、長期的には、Z0.0と同等の性能が発現する可能性があることを付記する。

4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマー(AAS)に、5.0 mass%の範囲内において酸化亜鉛の添加が及ぼす影響について実験的検討を行い、以下の知見が得られた。今後は、酸化亜鉛を添加したAASの生成相のキャラクタリゼーションおよびCsの浸透性状を取得する予定である。

- 酸化亜鉛の添加率が増えるほど、フロー値が大きくなり、終結時間は長くなった。一方で、始発時間に及ぼす影響は認められなかった。
- 酸化亜鉛の添加によって、圧縮強度およびヤング率は、無添加の場合より小さくなった。ただし、酸化亜鉛の

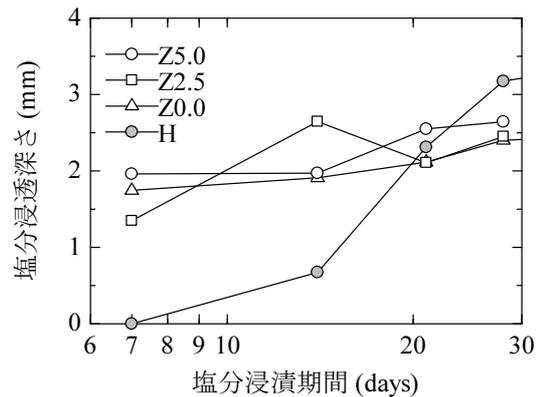


図-10 塩分浸漬試験測定結果

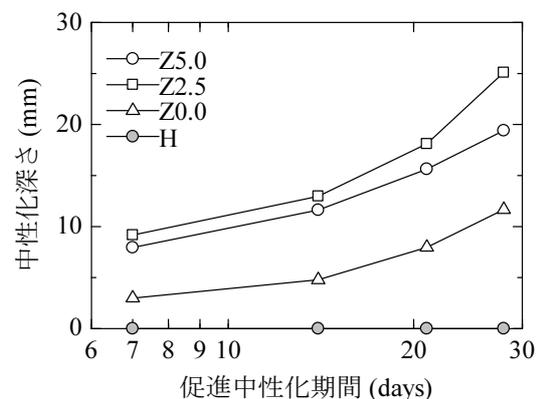


図-11 中性化深さ測定結果

添加率による影響は認められなかった。AASは、圧縮強度とヤング率との間に相関性が認められ、HCPと同様の関数系を適用できるが、異なる曲線上であった。

- 質量含水率および総空隙量に対する酸化亜鉛添加の影響は明確には確認されなかった。
- AASの自己収縮ひずみは、酸化亜鉛添加率が増えるほど小さくなることを確認された。一方で、セメントペーストよりも自己収縮ひずみは大きいことが確認された。
- 塩分浸漬期間28日時点ではセメントペーストの塩分浸透深さがAASを上回ることが確認されたが、酸化亜鉛添加による影響は認められなかった。
- AASはセメントペーストより中性化抵抗性が小さいことが確認された。また、酸化亜鉛を添加すると、中性化抵抗性が小さくなった。ただし、酸化亜鉛添加率の変化による影響は認められなかった。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費挑戦的研究(萌芽)17K18913、および公益財団法人前田記念工学振興財団の助成を受けたものです。ここに記して、深甚なる謝意を示します。

参考文献

- 1) 上原元樹, 南浩輔, 平田桃子, 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
- 2) 一宮一夫: 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
- 3) 原田耕司, 合田寛基, 一宮一夫, 日比野誠: ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2236-2241, 2014
- 4) 市川敬悟ほか: 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
- 5) 木村亨, 沼尾達也, 小沼遥佑: 酸化カルシウム含有率が異なる活性フィラーを用いたジオポリマーモルタルの各種諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2289-2294, 2016
- 6) 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) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: 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, 2012
- 8) 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
- 9) 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
- 10) Garg, N. and White, C. E.: Mechanism of zinc oxide retardation in alkali-activated materials: an in situ X-ray pair distribution function investigation, Journal of Materials Chemistry A, Vol.5, No.23, pp.11794-11804, Mar.2017
- 11) Deja, J.: Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.1971-1979, 2002
- 12) McLellan, B. C. et al.: Costs and carbon emissions for geopolymers in comparison to ordinary portland cement, Journal of Cleaner Production, Vol.19, No.9-10, pp.1080-1090, 2011
- 13) Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N.: An environmental evaluation of geopolymers based concrete production: reviewing current research trends, Journal of Cleaner Production, Vol.19, pp.1229-1238, 2011
- 14) Davidovits, J.: False values on CO_2 emission for geopolymer cement/ concrete published in scientific papers, Technical Paper #24, Geopolymer Institute Library, 2015, www.geopolymer.org.
- 15) 伊藤将志, 半井健一郎, 林明彦, 河合研至: モルタル中のセシウムの浸透および溶出挙動における含水状態および浸せき条件の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, No.1, pp.210-215, 2013
- 16) 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
- 17) 日本建築学会: 鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説, pp.55-57, 2018
- 18) He, J. et al.: Effect of carbonation on properties of alkali-activated slag binders, Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials, Vol.48, No.3, pp.330-337, 2018
- 19) Collinsa, F. and Sanjayana, J. G.: Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1401-1406, 2000
- 20) 坪内徹朗, 三島直生, 畑中重光, 前川明弘: 高炉スラグ微粉末添加型ジオポリマーペーストの長期圧縮強度に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.721-722, 2017.8
- 21) Bakhareva, T., Sanjayana, J. G., Cheng, Y.-B.: Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.1277 - 1283, 2001
- 22) Song, K.-I. et al.: Carbonation characteristics of alkali-activated blast-furnace slag mortar, Advances in Materials Science and Engineering, Vol.2014, pp.1-11, 2014
- 23) Li, N., Farzadnia, N., Shi, C.: Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.100, pp.214-226, 2017