

論文 高炉スラグ微粉末の置換率と80°Cの熱水浸せき期間がジオポリマーに混入したバサルト短繊維の劣化に及ぼす影響

長田 知紘*1・前川 明弘*2・古田 ひかり*3・犬飼 利嗣*4

要旨: 本研究では、ジオポリマーに混入したバサルト短繊維の劣化に及ぼす影響について、ジオポリマーペーストの分析結果やバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタルの曲げ強度試験結果から検討した。その結果、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなると生成物のpHも大きくなる傾向にあるが、熱水浸せき期間20日後のpHは減少する傾向にあることが分かった。また、バサルト短繊維補強ジオポリマーモルタルは、80°Cの熱水浸せき期間5日でぜい性的な曲げ破壊状況を示し、その傾向は高炉スラグ微粉末を置換するとより顕著になること、80°Cの熱水浸せきによりpHは減少するが、バサルト短繊維の劣化は進行することなどの知見を得た。

キーワード: ジオポリマー, 生成物, pH, 熱水浸せき, バサルト繊維, 曲げ強度

1. はじめに

筆者らは、これまでセメントを用いない結合材であるジオポリマー(以下, GP)に関する研究に取り組んできた。短繊維補強ジオポリマーモルタルに関する研究もその一つで、セメントの水和反応とは異なりCa(OH)₂を生成しないGPの縮重合反応¹⁾に着目し、混入した短繊維の劣化状況を80°C熱水浸せき法によって検証している。一連した実験結果の考察から、耐アルカリ性ガラス繊維(以下, ARG)を混入したガラス繊維補強ジオポリマーモルタルに関しては、高濃度のアルカリ環境下にある初期材齢時(材齢28日まで)をはじめ、屋外暴露期間50年に相当する80°Cの熱水浸せき期間20日^{2,3)}を経てもARGに劣化の兆候はほとんどみられないことを報告^{4,5)}している。しかし、その一方で、表面コーティングのないバサルト短繊維(以下, 単にBF)を混入したバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタル(以下, BRGP)に関しては、活性フィラーとしたフライアッシュ(以下, FA)の一部を高炉スラグ微粉末(以下, BFS)に置換すると80°C熱水浸せき期間5日からBFに著しい劣化が観察されており、アルミノケイ酸塩やカルシウムケイ酸塩など生成物のpHによる影響について検討することが残された課題⁶⁾となっている。

そこで本研究では、BFSの置換率と80°Cの熱水浸せき期間がGPに混入したBFの劣化に及ぼす影響について、GPペーストの分析結果やBRGPの曲げ強度試験結果から検討することとした。まずGPペーストの生成物を粉末X線回折法(以下, XRD)で定性的に考察した。ついで各種GPペーストのpHを文献⁷⁾を参考に測定するとともに、80°Cの熱水浸せきによるBFの劣化状況をBRGPの曲げ強度で検証した。

2. 生成物のXRD分析

2.1 分析概要

(1) 試料

表-1に、試料を示す。試料は、BFSの置換の有無と80°Cの熱水浸せき期間が異なる8種類のGPペーストとした。

(2) GPペーストの作製

表-2に、本報の実験で用いた材料を示す。本章と3章では、SとBF以外を使用材料としている。

表-3に、FA1とBFSのX線による分析結果を示す。なお、これらの化学組成はXRFにより測定した。また、FA1のガラス相量は、XRDによって作成した検量線から結晶鉱物(石英およびムライト)を定量し、残分を非晶質相として算出した。

表-4に、試料としたGPペーストの配合を示す。GPペーストの配合は、残された課題を検討するために、前報⁶⁾で示したBRGPのペースト部分を対象とした。したがってFAには、FA1をボールミルで微粉碎したFA2を使用している。なお、本報で表記するAWは、いずれもW+NSであり、NSの単位量はNS水溶液の濃度に換算すると3mol/Lである。

GPペーストは、つぎの手順で作製した。GPペーストが100mlとなるように所定の材料を計量し、ビーカーに投入後、スプーンで5分間練り混ぜた。練混ぜ終了後、シリコン製の容器に詰めて密封して3時間前養生した後、図-1に示す加温養生を行った。加温養生終了後、GPペースト

表-1 試料(生成物の分析)

BFSの置換率 (%)	80°C熱水浸せき期間 (日)
0	0, 5, 10, 20
30	

*1 岐阜工業高等専門学校 建築学科 (学生会員)

*2 三重県工業研究所 総括研究員 博士(工学) (正会員)

*3 岐阜工業高等専門学校 建築学科

*4 岐阜工業高等専門学校 建築学科教授 博士(工学) (正会員)

表-2 使用材料

材料名	記号	品種	備考
フライアッシュ	FA1	A発電所 JIS II種 振動ミルによる微粉碎なし	比表面積 (cm ² /g) : 3470, 密度 (g/cm ³) : 2.34
	FA2	FA1を振動ミルにより微粉碎	比表面積 (cm ² /g) : 7315, 密度 (g/cm ³) : 2.61
高炉スラグ微粉末	BFS	せっこう添加なし	比表面積 (cm ² /g) : 4120, 密度 (g/cm ³) : 2.89
細骨材	S	乾燥珪砂6-1号	絶乾密度 (g/cm ³) : 2.70
水	W	上水道水	-
アルカリ添加剤	NS	メタけい酸ナトリウム	密度 (g/cm ³) : 2.61
バサルト短繊維	BF	チョップドストランド	繊維長 (mm) : 15
			直径13μmの単繊維をサイジング剤で集束

表-3 X線によるFA1とBFSの分析結果

種別	主な化学組成 (%)							ガラス相量 (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	lg. loss		
FA1	51.1	24.3	7.5	5.9	1.8	1.6	65.8	
BFS	29.5	12.5	0.3	51.0	4.5	-0.8	-	

表-4 GPペーストの配合 (生成物の分析)

BFSの置換率 (%)	AW/B (%)	Air ^(*) (%)	単位量 (kg/m ³)				
			FA1	FA2	BFS	W	NS ^(**)
0	46	1.0	-	1306	-	421	180
30			890	-	410	175	

*) 空気量は、配合の設計上1.0%とした
**) NSの単位量は、NS水溶液の濃度に換算して3mol/Lとなるようにした

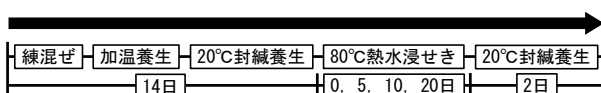


図-2 80°C熱水浸せき条件

トを脱型し、材齢14日まで20°Cの封緘養生を行った。なお、加温養生では、水を注いだコンテナボックス内にGPペーストを詰めたシリコン製の型枠を配置し、ボックス内が常に湿潤状態となるようにした。

(3) 80°C熱水浸せき

図-2に、80°C熱水浸せき条件を示す。加温養生および20°C封緘養生後、材齢14日から80°C熱水浸せきを開始した。80°Cの熱水浸せき開始材齢と熱水浸せき条件は、既報^{5,6)}と同様としている。なお、80°Cの熱水浸せきは恒温恒湿槽内で行い、熱水を満たしたコンテナボックス内にGPペーストを所定の期間熱水浸せきした。また熱水は、熱水浸せき期間20日まで交換することなく使用し、蒸発した量だけ補給した。

(4) 分析方法

所定の熱水浸せき期間を経たGPペーストをXRDにより分析した。指で粒子を感じなくなるまでメノウ乳鉢で粉碎したGPペーストを試料とし、XRDより得られる回折パターンを既知物質の回折パターンと比較することで、GPの生成物を定性的に考察した。

2.2 分析結果および考察

図-3に、XRDの回折パターンを示す。図から分かるように、BFSの置換の有無に関わらず80°Cの熱水浸せき期間による影響はなく、回折パターンにはとくに変化はみられない。BFSの置換率が0%のGPペーストは、いずれも2θ=15°~25°付近にハローはみられるが、明瞭なピークは

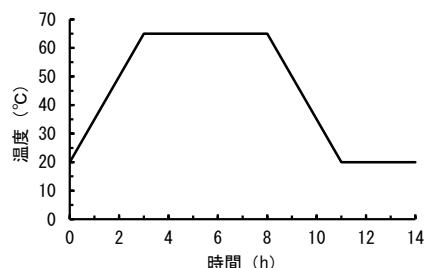
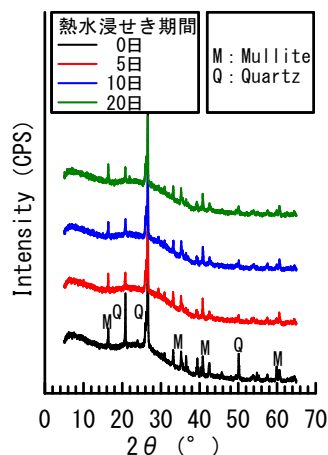
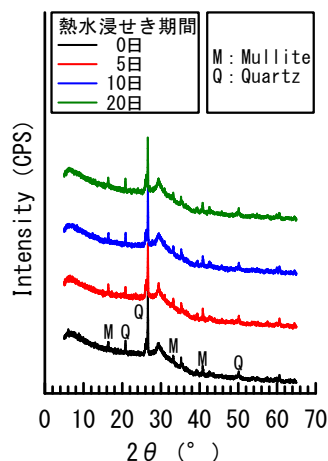


図-1 加温養生条件



(a) BFSの置換率: 0%



(b) BFSの置換率: 30%

図-3 XRDの回折パターン

みられない。一方、BFSの置換率が30%のGPペーストには、いずれも2θ=29°付近に明瞭なピークがみられる。これは、文献⁷⁾と同様の傾向であり文献⁸⁾も踏まえると、活

表-5 試料(生成物のpH測定)

種別	BFSの置換率 (%)	80°C熱水浸せき期間 (日)
BFS00	0	0, 5, 10, 20
BFS10	10	
BFS20	20	
BFS30	30	

表-6 GPペーストの配合(生成物のpH測定)

種別	BFSの置換率 (%)	W/B (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)			
				FA1	BFS	W	NS
BFS00	0	46.0	1.0	958	-	309	132
BFS10	10			869	97	312	132
BFS20	20			778	195	314	134
BFS30	30			687	294	316	135

*) 空気量は、配合の設計上1.0%とした

**) NSの単位量は、NS水溶液の濃度に換算して3mol/Lとなるようにした

表-7 実験要因(曲げ強度特性)

種別	BFSの置換率 (%)	試験材齢 (日)
BFS00	0	7, 14, 28
BFS10	10	
BFS20	20	
BFS25	25	

種別	BFSの置換率 (%)	AW/B (%)	S/B (%)	Air (%)	BFの混入率 (%)	BFの繊維長 (mm)	単位量 (kg/m ³)					外割 (kg)
							FA1	BFS	W	S	NS	
BFS00	0	46	0.6	1.0	2.0	15	958	-	309	575	132	39.5
BFS10	10						869	97	312	580	132	39.8
BFS20	20						778	195	314	584	134	40.1
BFS25	25						687	294	316	589	135	40.4

*) 空気量は、配合の設計上1.0%とした

**) NSの単位量は、NS水溶液の濃度に換算して3mol/Lとなるようにした

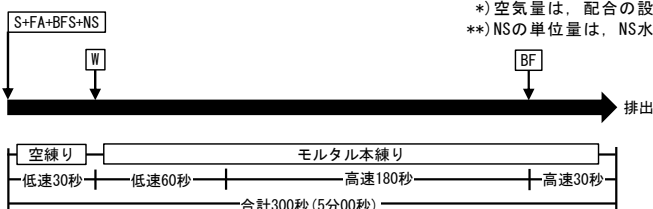


図-5 BRGPの練混ぜ方法

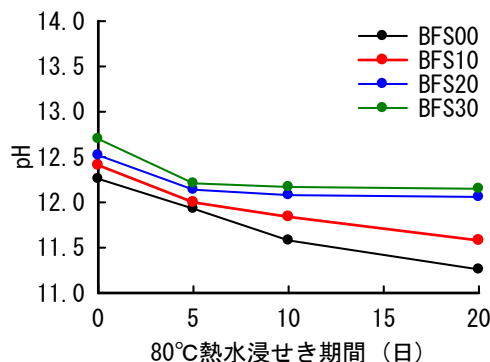


図-4 pHと80°C熱水浸せき期間の関係

表-8 BRGPの配合

表-9 フロー値の測定結果と材齢28日圧縮強度

種別	自然フロー値	タッピングフロー値	材齢28日圧縮強度 (N/mm ²)
BFS00	215	146	20.0
BFS10	210	133	28.2
BFS20	196	130	39.0
BFS25	181	128	47.6

性フィラーをFA2のみとしたGPの主たる生成物は非晶質のアルミノケイ酸塩であること、FA1にBFSを置換したGPの生成物にはカルシウムケイ酸塩が多く含まれることを示唆しており、それぞれのpHも異なるものと推察される。

3. 生成物のpH測定

3.1 測定概要

(1) 試料

表-5に、試料を示す。試料は、BFSの置換率と80°Cの熱水浸せき期間が異なる16種類のGPペーストとした。

(2) GPペーストの作製

表-6に、GPペーストの配合を示す。使用材料や作製手順は、2.1(2)と同様とした。

(3) 80°C熱水浸せき

GPペーストの80°C熱水浸せきは、2.1(3)と同様とした。

(4) 測定方法

所定の熱水浸せき期間を経たGPペーストを75μm未満に粉碎した後、固液比が1:1となるように純水を加えてビーカー内で1分間攪拌⁷⁾し、分解能が±0.01pHの突き刺し形pH測定器を挿入してpHを測定した。

3.2 測定結果および考察

図-4に、pHと80°C熱水浸せき期間の関係を示す。図から分かるように、いずれの熱水浸せき期間においても、

BFSの置換率が大きくなるとpHも大きくなる傾向にあり、文献^{7,8)}と同様の傾向を示している。また、熱水浸せき期間に着目してみると、20日間で減少したpHは、BFS00が1.00、BFS10が0.83、BFS20が0.46、BFS30が0.55であり、BFSの置換率が大きくなるとpHの減少量は小さくなる傾向にあった。しかし、pHの減少傾向は異なるようで、BFSの置換率が大きいBFS20とBFS30は、熱水浸せき期間5日目までは急激にpHが減少するが、それ以降ほとんど変化はなく、ほぼ一定の値を示している。一方、BFSの置換のないBFS00と置換率の小さいBFS10は、熱水浸せき期間20日目まではほぼ直線的にpHが減少しており、前述したように、減少量はBFS20やBFS30と比較してかなり大きい。これには、アルミノケイ酸塩やカルシウムケイ酸塩など生成物の違いによる影響が考えられる。

4. BRGPの曲げ強度特性

4.1 実験概要

(1) 実験要因

表-7に、実験要因を示す。実験要因は、BFSの置換率と曲げ強度の試験材齢とした。なお、BFSを30%置換したBRGPに瞬結する傾向が確認されたので、BFSの最大置換率は25%とした。原因は明らかではないが、2章や3章で作製したGPペーストにおいても、BFSの置換率が大きく

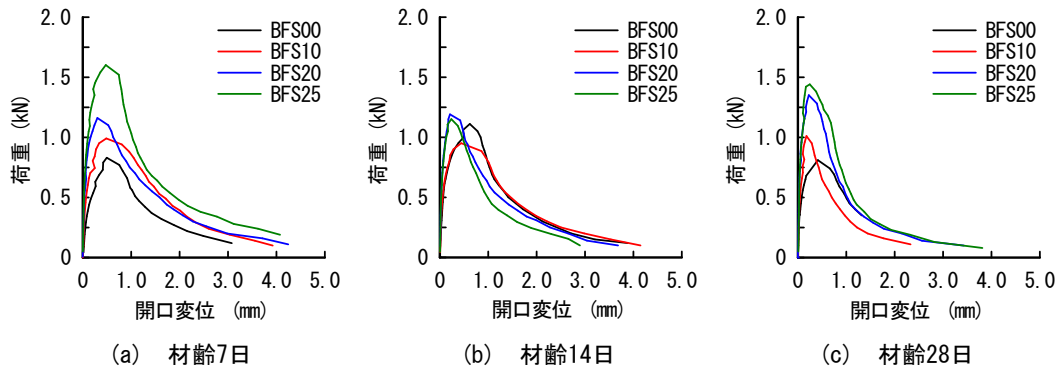


図-6 荷重-開口変位曲線(曲げ強度特性)

なると凝結時間が短くなり、とくにBFS30では、その傾向が著しくなることは確認している。

(2) 使用材料および配合

使用材料は、2.1(2)と同様とした。BFは前報⁶⁾とは異なり、フレッシュ時のハンドリングを考慮して繊維長を15mmとした。また、直径は13 μ mではあるがストランドは、これを東ね水系エマルジョンのサイジング剤で集束されている。

表-8に、BRGPの配合を示す。配合は前報⁶⁾と同様とし、設計空気量は1.0%、BFの混入率はマトリックスモルタルの外割質量比で2.0%とした。

(3) 練混ぜおよびフロー試験

練混ぜは前報⁶⁾と同様とし、オムニミキサを用いて図-5に示す方法で行った。フロー試験は文献⁹⁾を参考にし、BFを投入する前のモルタルフロー値(0打の自然フロー値)と、モルタルにBFを混入し練り混ぜた後のフロー値(タッピングフロー値)を測定した。なお、自然フロー試験には自然フローコーン(塩ビ製 $\phi 55 \times 50$ mm)を、タッピングフロー試験にはJIS R 5201「セメントの物理試験方法(12.フロー試験)」に規定されるフローコーンを用いて測定した。目標フロー値は、文献^{9,10)}を参考にするとともに、GPモルタルは減水剤などが適用できないことも考慮し、既報^{5,6)}と同様の自然フロー値で120~220とした。

(4) 曲げ強度試験

曲げ強度試験は、JCI-S-002-2003「切欠きはりを用いた繊維補強コンクリートの荷重-変位曲線試験」に準じスパン120mmの3点曲げ載荷とし、ひび割れ開口変位をクリップゲージで測定した。供試体の寸法は40×40×160mmとし、JIS R 5201「セメントの物理試験方法(11.5.3.成形)」に準じ、1条件につき3体作製した。また、供試体の前養生や加温養生は2.1(2)と同様とし、加温養生終了後所定の材齢まで20°Cの封緘養生を行った。

4.2 実験結果および考察

表-9に、フロー値の測定結果と材齢28日圧縮強度を示す。材齢28日圧縮強度は、参考値として表中に示した。表から分かるように、自然フロー値はいずれも目標値を

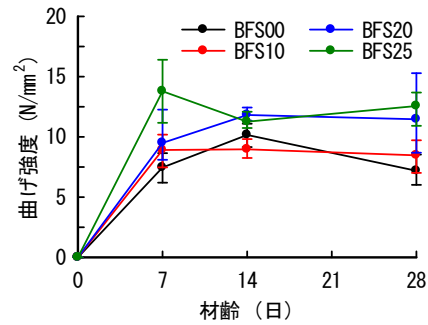


図-7 曲げ強度と材齢の関係

表-10 実験要因(80°C熱水浸せき)

種別	BFSの置換率 (%)	80°C熱水浸せき期間 (日)
BFS00	0	0, 5, 10, 20
BFS10	10	
BFS20	20	
BFS25	25	

得た。しかし、BFの繊維長を5mm短くしたものの、タッピングフローは前報⁶⁾と比較していずれも30程度小さく130~145程度であった。原因は明確ではないが、吸水率やサイジング剤の種類など、BFの品質にも一因はありと考えられる。

図-6に、荷重-開口変位曲線を示す。なお、荷重-開口変位曲線は、JCI-S-002-2003「切欠きはりを用いた繊維補強コンクリートの荷重-変位曲線試験」に準じ、3体の供試体の平均値とした。

図から分かるように、BFS00とBFS25には異なる傾向もみられるが、材齢にともない最大荷重は大きくなる傾向にはある。しかし、いずれも最大荷重以降の荷重-開口変位曲線の傾きは、材齢にともない大きくなる傾向がみられ、BFには材齢にともなった劣化の兆候が少なからずみられる。

図-7に、曲げ強度と材齢の関係を示す。BFS00とBFS25は異なる傾向にはあるが、加温養生をしているので材齢14日以降の曲げ強度の増進はあまりみられない。また、BFSの置換率が大きくなると、曲げ強度は大きくなる傾向にあり、表-9に参考値として示した材齢28日圧縮強度と同様の傾向を示している。

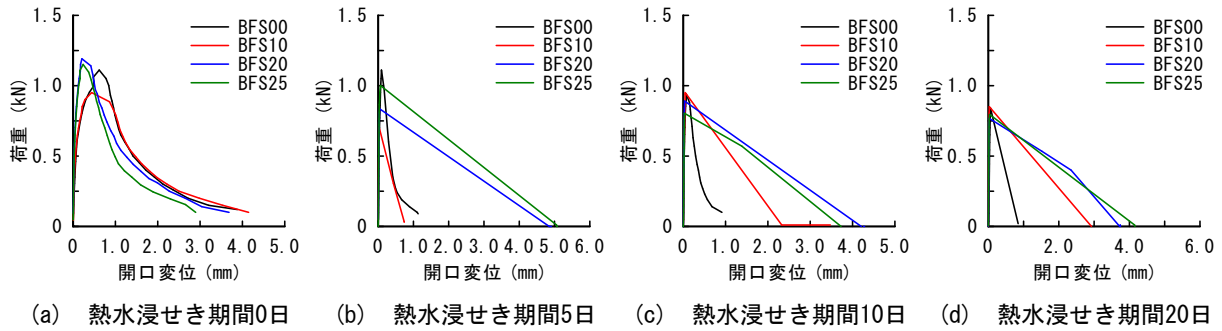


図-8 荷重-開口変位曲線(80°C熱水浸せき)

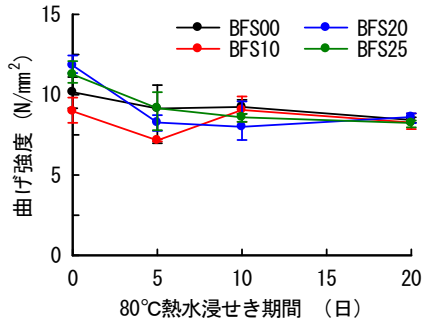


図-9 曲げ強度と80°C熱水浸せき期間の関係

5. 80°C熱水浸せき期間がBRGPの曲げ強度に及ぼす影響

5.1 実験概要

(1) 実験要因

表-10に、実験要因を示す。実験要因は、BFSの置換率と材齢14日後に開始した80°C熱水浸せき期間とした。

(2) 使用材料および配合

BRGPの使用材料および配合については、4.1(2)と同様とした。

(3) 練混ぜ

BRGPの練混ぜは、4.1(3)と同様とした。

(4) 曲げ強度試験

BRGPの曲げ強度試験は4.1(4)と同様とし、所定の期間80°C熱水浸せき後、2日間の20°C封緘養生を遂行した。

(5) 80°C熱水浸せき

80°C熱水浸せきは、2.1(3)と同様とした。

5.2 実験結果および考察

図-8に荷重-開口変位曲線を、写真-1にマイクログラフにより70倍で撮影した80°C熱水浸せき後における曲げ供試体の破断面を示す。

図-8から分かるように、BFS00には、熱水浸せき期間10日までは、荷重-開口変位の関係から若干じん性的な挙動はみられるものの、いずれも熱水浸せき期間5日ですでに性的な破壊状況を示した。BFSを置換した供試体(BFS10, BFS20, BFS25)は荷重と開口変位の関係も直線的であり、BFによる曲げ引張の補強効果はほとんどみられない。これは、写真-1から分かるように、BFの劣化によるものと考えられる。本実験での観察結果の範囲では

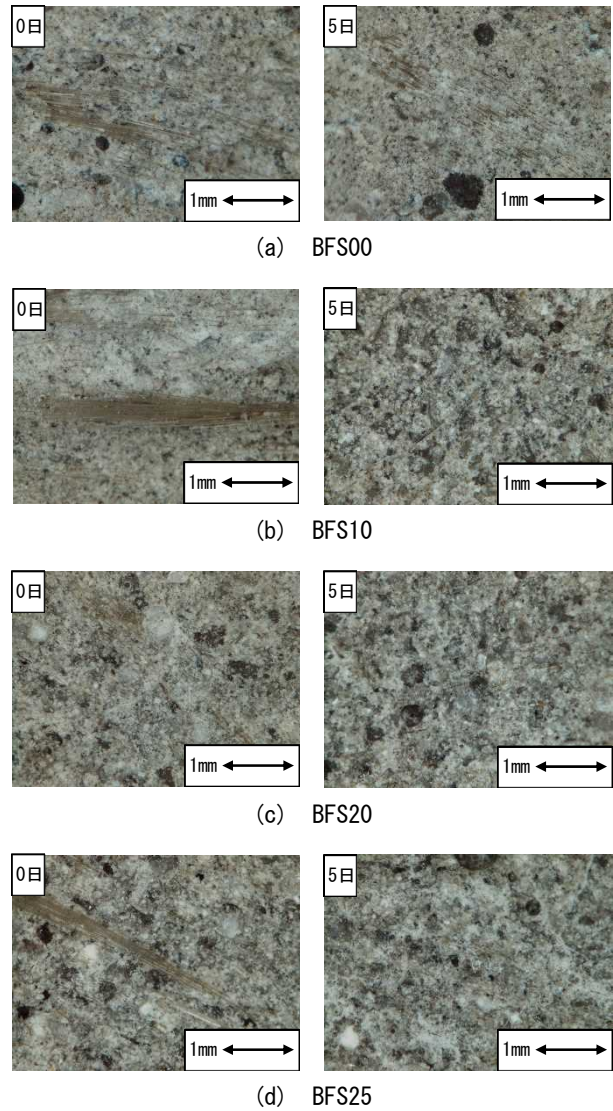


写真-1 曲げ供試体の破断面

あるが、BFSを置換した供試体ではBFの劣化が著しく、熱水浸せき期間5日の破断面にはBFがほとんどみられない。また、熱水浸せき期間0日の画像に着目してみると、いずれも熱水浸せき前からBFに少なからず劣化が生じていたと考えられる。4.2節で述べた、材齢にともない最大荷重以降の荷重-開口変位曲線の傾きが大きくなる傾向が示唆されている。なお、BFS00の荷重と開口変位の関係も熱水浸せき期間が20日になると直線的となり、同

一浸せき期間においてもBFによる曲げ引張の補強効果がみられた前報⁶⁾とは異なる傾向を示した。GPに混入したBFの劣化には、マトリックスモルタルのpHが主たる要因として考えられるが、図-4に示したように、pHは少なくとも熱水浸せき期間5日までは低下している。また、図-6から分かるように、20°Cの封緘養生期間では、BFの劣化は緩やかに進行している。これを踏まえると、熱水浸せき条件(温度や期間)とマトリックスモルタルのpHや曲げ強度の関係を詳細に検討する必要があると考える。

図-9に、曲げ強度と80°C熱水浸せき期間の関係を示す。上述した考察からすれば、熱水浸せき期間5日以降の曲げ強度は、マトリックスモルタルの曲げ強度にほぼ等しい。80°Cの熱水浸せき(熱水養生)の影響もあって、熱水浸せき期間20日で曲げ強度はいずれも8N/mm²程度に収束している。

6. まとめ

本研究では、BFSの置換率と80°Cの熱水浸せき期間がGPに混入したBFの劣化に及ぼす影響について、GPペーストの分析結果やBRGPの曲げ強度試験結果から検討した。本実験から得た知見をまとめると以下ようになる。

- 1) BRGPのワーカビリティは、吸水率やサイジング剤の種類など、BFの品質による影響を受ける可能性がある。
- 2) BFSの置換率が大きいBFS20とBFS30は、80°C熱水浸せき期間5日までは急激に生成物のpHが減少し、それ以降はほぼ一定の値を示すが、BFSの置換のないBFS00と置換率の小さいBFS10は、熱水浸せき期間20日までほぼ直線的にpHが減少しており、アルミノケイ酸塩やカルシウムケイ酸塩など生成物の違いによる影響がみられる。
- 3) 加温養生後20°Cで封緘養生したBRGPは、材齢にともない曲げ強度は大きくなる傾向にはあるが、材齢14日以降の曲げ強度の増進はあまりみられない。また、材齢にともなった劣化の兆候が少なからずみられる。
- 4) 80°C熱水浸せきにより生成物のpHは減少するがBFの劣化は進行する傾向にあり、いずれのBRGPも熱水浸

せき期間が5日になると、すでにBFに劣化が生じぜい性的な破壊状況を示した。

今後は、熱水浸せき条件とマトリックスモルタルのpHや曲げ強度との関係を詳細に検討していきたいと考えている。

参考文献

- 1) Joseph DAVIDOVITS : GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS, Institute GEOPOLYMER, 2011
- 2) 秋浜繁幸, 末永龍夫, 中川裕章, 藤井 洋 : GRCセメントを使用したガラス繊維補強セメントの力学的特性と耐久性, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, pp. 417-420, 1986
- 3) 内田郁夫, 黒木康貴 : 繊維補強コンクリート用セメント, 無機マテリアル, 1巻, 252号, pp.475-483, 1994
- 4) 後藤 壮, 犬飼利嗣, 前川明弘, 廣瀬 貴 : ガラス繊維補強ジオポリマーモルタルに関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1774-1779, 2020
- 5) 杉山朝音, 犬飼利嗣, 前川明弘, 廣瀬 貴 : 80°Cの熱水浸せき期間がガラス繊維補強ジオポリマーモルタルの曲げ強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.1343-1348, 2021
- 6) 廣瀬 貴, 西村優作, 前川明弘, 犬飼利嗣 : 80°Cの熱水浸せき期間がバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタルの曲げ強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1120-1125, 2022
- 7) 佐藤隆恒, 上原元樹, 南 浩輔, 山崎淳司 : ジオポリマー硬化体の種々の配合, 作製法における生成物とpH等諸性質との関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2325-2330, 2016
- 8) 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, 日本コンクリート工学会, 2017.9
- 9) 日本電気硝子株式会社 : プレミックスGRC技術資料(基礎編), 2000.4
- 10) 日本電気硝子株式会社 : 自己充填型プレミックスGRC技術資料(基礎編), 2009.11