

論文 高炉スラグ微粉末ベースのアルカリ活性材料の基本物性

一宮 一夫*1・山本 大介*2・池田 攻*3

要旨：アルカリ活性材料は、Si, Al, Ca リッチな粉体（フライアッシュ：FA, 高炉スラグ微粉末：BS など）とアルカリシリカ溶液による固化体で、我が国では FA-BS 併用系ジオポリマー（GP）の実用化を目指した研究が進んでいる。特に GP では、使用材料を調整することで、低炭素以外にも耐酸性、耐高温性などが期待できる。本研究では今後の石炭火力発電の縮小を見据え、BS とアルカリシリカ溶液との固化体を対象とし、強度、長さ変化、高温抵抗性、白華、乾湿繰返しの影響、中性化、凍結融解抵抗性に関する基本的知見を収集し、その有効性を示した。

キーワード：アルカリ活性材料, 高炉スラグ微粉末, 強度, 長さ変化, 耐久性

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラルの実現のために、コンクリート分野でも様々な取り組みが進行中である。そのうちの一つにアルカリ活性材料（Alkali-activated materials : AAMs）がある。AAMs は Si, Al, Ca リッチな粉体（フライアッシュ：FA, 高炉スラグ微粉末：BS など）とアルカリシリカ溶液（水ガラス, 苛性ソーダなど）による固化体で、我が国では FA-BS 併用系ジオポリマー（GP）の実用化を目指した研究が進んでいる。特に GP では、使用材料を調整することで、低炭素以外にも耐酸性、耐高温性などが期待できる。

本研究では今後の石炭火力発電の縮小を見据え、BS とアルカリシリカ溶液との固化体（以下、AAM）を対象とし、強度、長さ変化、高温抵抗性、白華、乾湿繰返しによる長さ変化、中性化、凍結融解抵抗性に関する基本的知見を収集した。なお、AAM の特性を明確にする目的でモルタル試験を基本としたが、中性化と耐凍害性については JIS に準拠してコンクリートで評価した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料, 配（調）合, 養生

活性フィラーには、BS（密度 2.92g/cm^3 , 比表面積 $4009\text{cm}^2/\text{g}$ ）、アルカリシリカ溶液には、旧 JIS 1 号水ガラス（SS）、苛性ソーダ（ペレット：SH）、水道水（add-W）の混合液（ $A/W=0.055$, $Si/A=0.507$ ）、細骨材には混合珪

砂を用いた。

表-1 に AAM モルタルの配（調）合を示す。配（調）合は 15 打フローが 200 程度になるように定めた。練り混ぜ直後のモルタルは $4\times 4\times 16\text{cm}$ 供試体作製用 3 連型枠に充填した。材齢 1 日で脱型後、所定材齢まで封緘養生（ラップで供試体全面をシールして 20°C で静置）または気中養生（ 20°C , $60\%\text{RH}$ で静置）を施した。

また、比較のために OPC モルタル（以下、OPC）供試体（ $W/C=50\%$, $S/C=3.0$, 標準養生）を作製した。

表-2 に AAM コンクリートの配（調）合を示す。ペースト相の配（調）合は表-1 と同様とし、細骨材には川砂（密度 2.59g/cm^3 , 吸水率 2.17% ）、粗骨材には硬質砂岩砕石（密度 2.63g/cm^3 , 吸水率 0.59% ）を用いた。脱型後はモルタル供試体同様に封緘養生とし、所定材齢まで恒温恒湿室内（ 20°C , $60\%\text{RH}$ ）で静置した。なお、AAM コンクリートのスランブは 10cm 、空気量は 1.5% 、圧縮強度は 50.3N/mm^2 （材齢 28 日）である。

2. 2 強度・長さ変化試験（モルタル）

モルタルの強度は「JIS A 5201（セメントの強さ試験）」、

表-1 AAM モルタルの配（調）合 (kg/m^3)

L			P	S
SS	SH	Add-W	BS	
81	21	285	700	1129
	306			

表-2 AAM コンクリートの配（調）合

	L/P	SS/ (SH+W)	s/a	L			P	S	G
				SS	SH	add-W			
単位量(kg/m^3)	0.553	0.264	0.39	52	13.2	183.5	450	633	971
容積(L/m^3)	—	—	—	30.6	183.8		154.6	249.2	372.0
密度(g/cm^3)	—	—	—	1.70	1.07		2.91	2.54	2.61

*1 大分工業高等専門学校 都市・環境工学科 教授 博士（工学）（正会員）

*2 大分工業高等専門学校 都市・環境工学科 准教授 博士（工学）（正会員）

*3 山口大学 名誉教授 理学博士（正会員）

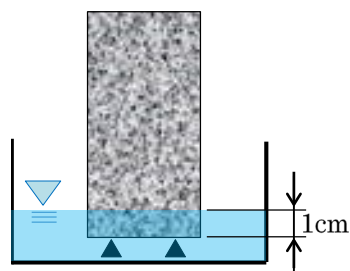


図-1 部分吸水による促進白華試験

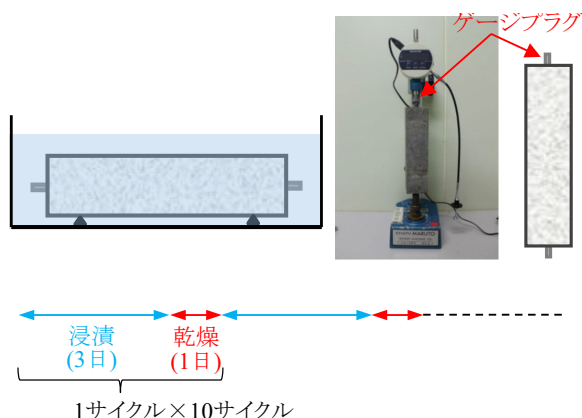


図-2 乾湿繰返しによる長さ変化の測定

長さ変化は「JISA 1129-3 (モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法:ダイヤルゲージ方法)」に準拠して行った。

2. 3 高温抵抗性試験 (モルタル)

高温抵抗性試験では、角柱供試体 (4×4×16cm) を長手方向で2分割し、電気炉 (最高温度 1150℃) で加熱した。加熱温度は 200, 500, 800℃とし、冷却後の供試体の外観の観察ならびに圧縮強度と質量を測定した。

2. 4 部分吸水による白華促進試験 (モルタル)

材齢7日まで封緘養生を施した円柱供試体 (φ5×10cm) を用いた。試験では、厳しい乾燥環境で白華を促進させるために冷蔵庫 (4℃, 30%RH) を用い、円柱供試体下端部 1cm 程度を水道水に浸漬させ、供試体側面の析出物の発生状況を観察した。図-1 に試験方法の概況を示す。

2. 5 乾湿繰返しの影響 (モルタル)

GP では BS 置換率が高いほど、乾湿条件下において少量の水分で供試体が膨張する現象が認められた²⁾。フィラー全量に BS を使用する AAM の場合は、その傾向がより顕著になる可能性があることから図-2 の方法で乾湿に伴う長さならびに質量の変化を調べた。

2. 6 促進中性化試験 (コンクリート)

「JISA1153:2012 コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠して行った。

2. 7 凍結融解試験 (コンクリート)

「JISA1148:2010 コンクリートの凍結融解試験方法：水中凍結水中融解方法 (A 法)」に準拠して行った。

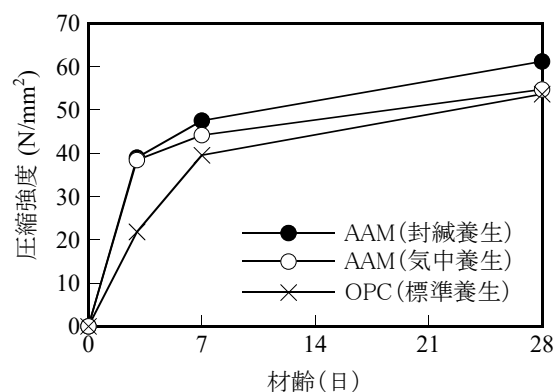


図-3 圧縮強度と材齢の関係 (モルタル)

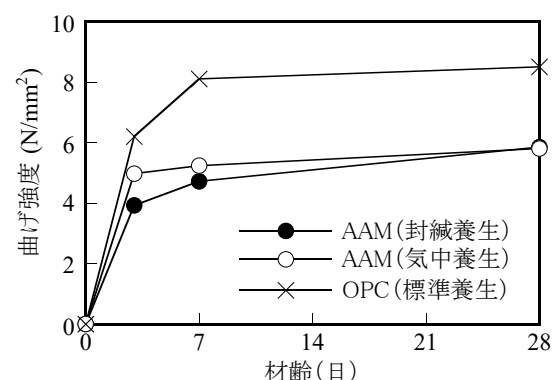


図-4 曲げ強度と材齢の関係 (モルタル)

3. 実験結果

3. 1 強度

図-3 に圧縮強度と材齢の関係、図-4 に曲げ強度と材齢の関係を示す。標準養生を施した OPC モルタルの強度は、材齢とともに上昇し、その増加率は徐々に小さくなる。AAM モルタルの場合も供試体シールの有無に関わらず OPC モルタルと同じ強度上昇傾向を示している。

曲げ強度の場合も、材齢に伴う強度上昇傾向は圧縮強度と類似している。しかし、AAM の強度水準は OPC の 63%で相対的に低い。筆者らの GP に関する既往の研究³⁾でも、GP モルタルの曲げ強度は圧縮強度の 10%程度であり、OPC モルタルよりも小さい傾向にあった。この原因として、マトリックスの収縮に伴うと推察されるひび割れが破壊エネルギーを減少させている可能性がある⁴⁾。

3. 2 長さ変化

収縮ひずみと材齢の関係を図-5 に示す。基長は、AAM が打設翌日における脱型直後、OPC は材齢 1 週目 (標準養生 6 日後) である。材齢 7 週のひずみを比較すると、AAM (気中)、AAM (封緘)、OPC の順で大きく、OPC に対するひずみは、AAM (気中) が 3.1 倍、AAM (封緘) が 2.2 倍である。図-6 は AAM の質量変化率と収縮ひずみの関係である。AAM (封緘) は質量変化を伴わないひずみで、OPC における自己収縮に類するものと考えられ、メカニズム解明ならびにその抑制技術の開発が AAM の

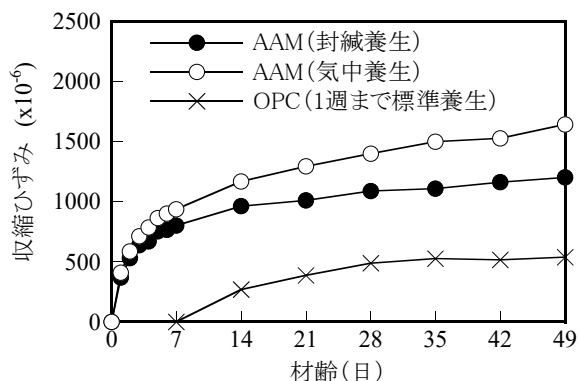


図-5 収縮ひずみと材齢の関係 (モルタル)

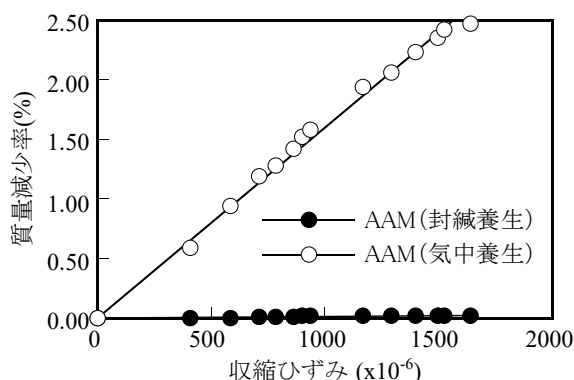


図-6 AAM モルタルの質量減少率と収縮ひずみの関係

重要な課題である。また、AAM (気中) と AAM (封緘) のひずみの差は固化体中の水分の散逸による乾燥収縮によるものと判断できる。

3. 3 高温抵抗性

図-7 に AAM モルタル供試体の加熱温度ごとの外観、図-8 に圧縮強度と加熱温度の関係、図-9 に加熱温度ごとの加熱による質量減少率を示す。

まず外観は、温度が高くなるにつれ灰色の濃度が高くなる。OPC モルタルの場合も同様の傾向にあり、Ca が主成分である特徴と思われる。

図には加熱時の材齢が異なる AAM (7 日, 28 日) に加えて、既報の筆者らの研究¹⁾から BS 置換率 10% と 30% の GP (それぞれ、GP(BS10), GP(BS30)) と OPC の結果を示す。AAM の加熱前の強度は、材齢 28 日の方が 20% ほど高いが、200℃ 以上ではいずれも同水準かつ加熱温度の上昇にともないほぼ直線的に強度は減少した。この傾向は OPC と同様であり、加熱による強度低下メカニズムは OPC の場合に近いことが予想される。また、GP では 500℃ で加熱前強度を 20% ほど上回っており、AAM では GP のような高温抵抗性は期待できないことがわかる。

図-9 の質量変化は、AAM では 0℃ から 200℃ の間で顕著であり、12% の質量減少が認められる。GP や OPC では 100℃ 近傍で内部水の蒸発による質量減少を熱分析試験で確認している。AAM の場合も質量減少の主原因

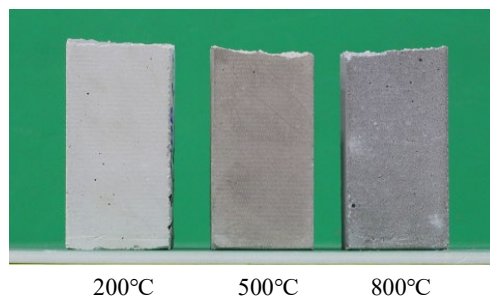


図-7 AAM モルタルの加熱冷却後の供試体の外観

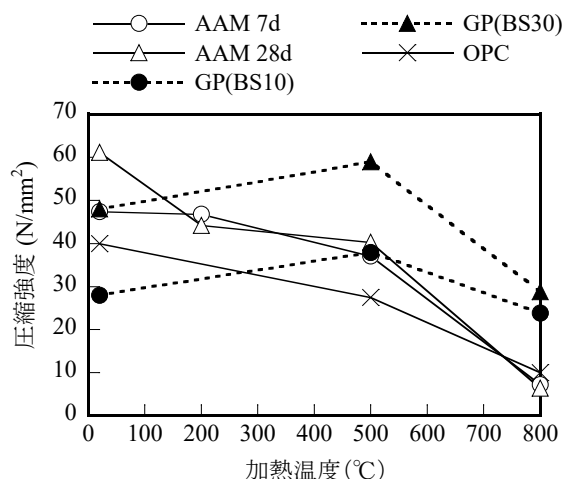


図-8 冷却後の圧縮強度と加熱温度の関係 (モルタル)

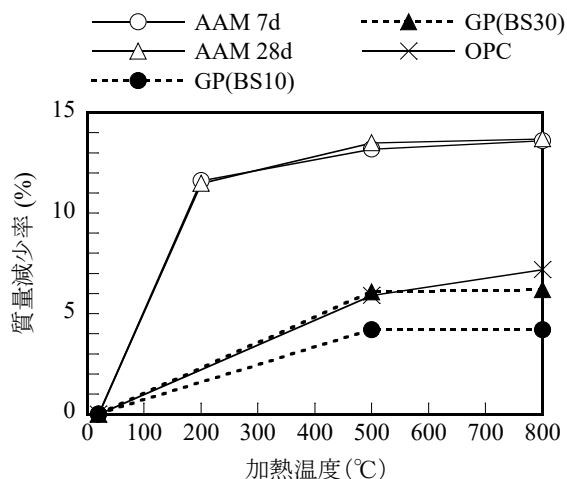
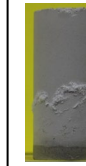
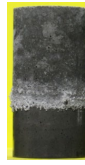
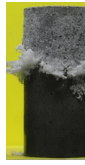
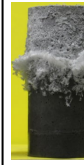


図-9 質量減少率と加熱温度の関係 (モルタル)

は内部水の蒸発と考えられるが、減少率は GP や OPC の 2 倍以上と大きい。その理由として、AAM は脱型直後から封緘養生を行っており、内部水を多く保持していたことが考えられる。

AAM の高温抵抗性の支配要因についての詳細は不明であるが、FA-BS 併用系 GP において、FA からは高温抵抗性が期待される N-A-S-H が、BS からは C-A-S-H が生成され、AAM では C-A-S-H が主体となることから、OPC

	0日	3日	1週	2週	4週	6週	8週	10週
AAM								
GP (BS10)								

図－10 AAM と GP (BS10) の白華の発生状況（モルタル）

（C-S-H と水酸化カルシウムで形成）と同様な熱特性を有するものと予想している¹⁾。

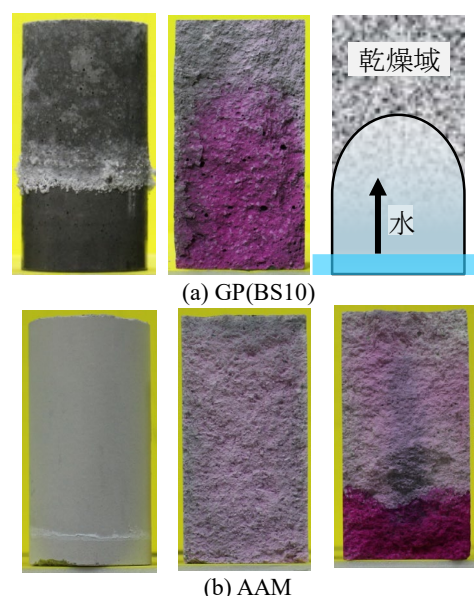
3. 4 白華

図－10 に白華促進試験の結果を示す。なお、図の下段 GP (BS10) は筆者らによる既報の結果である⁵⁾。GP (BS10) では試験開始 3 日で白い析出物（炭酸ナトリウム）が認められ、時間経過に伴い発生位置は高くなり、範囲は拡大している。それに対し、AAM では白華の発生時期は 6 週以降で、発生量は GP に比べると僅かで、白華が生じにくいことが分かる。

図－11 は供試体の外観ならびに割裂断面に水漏れ発色検知剤を噴霧した結果で、(a)図は GP (BS10)、(b)図は AAM の場合である。なお、(a)図の右端の図は GP 供試体の下端からの吸水イメージ、(b)図の右端の写真は割裂した供試体の片方を部分吸水させた場合である。(a)図の GP の場合は白華位置、供試体内部の吸水状況は、吸水イメージ図（白華は湿潤部に近い乾燥域の表面に発生）と一致する。一方、(b)図の AAM の場合は、水漏れ発色検知剤による呈色反応は認められないことから、供試体内部の吸水はないことが分かる。(b)図の右端の写真は AAM でも吸水部分は GP 同様に示色することを確認するために行った実験の結果であり、AAM でも吸水部は鮮やかな赤色を呈することを確認した。なお、割裂供試体の吸水は、破断部に生じた微細ひび割れによるものと推察される。また BS ベースの AAM では GP よりも濃度の低いアルカリ溶液で所要の強度を得ることができることも白華抑制につながったようである。

3. 5 乾湿繰返しの影響

既報の FA-BS 併用系 GP (BS 置換率 10～30%) の乾湿繰返し試験の結果¹⁾において、BS 置換率が高いほど少量の吸水でも供試体が膨張し、乾湿の繰返しにより表層に膨張性のひび割れが発生すること、そのひび割れにより供試体内部に配置した鉄筋の錆びを誘発する可能性があることを示した。本実験で対象とした AAM は、活性



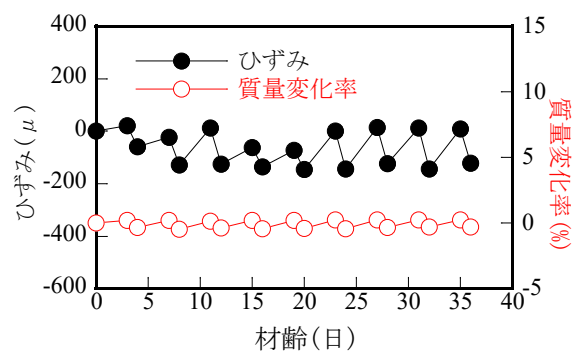
図－11 GP (BS10) と AAM の内部の吸水状況（モルタル）

フィラーの全量が BS であることから、吸水膨張性がより顕著となることが予想されたことから、実験で確認をした。

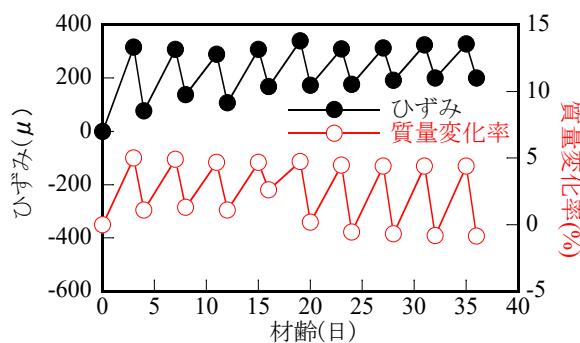
図－12 に実験結果を示す。上から AAM, GP (BS10), OPC の結果である。GP (BS10) では、吸水により 5%程度の質量増加が認められ、同時に 400μ程度の膨張ひずみを伴っている。また、OPC では、質量、ひずみともに乾湿に伴う顕著な変化は生じていない。それに対して、AAM では乾湿繰返しに伴う質量変化はほとんどないが、吸水時に 150μほどの収縮ひずみをともなっており、GP や OPC とは異なる。基長を中心とした長さ変化であること、ひずみが GP よりも小さいことからひび割れ発生の可能性は小さいと思われる。

他方、GP と AAM の吸水にともなう長さ変化の特徴が異なる原因として固化体内部の空隙の平均直径の違いの影響も考えられ、今後詳細の検討が必要である。

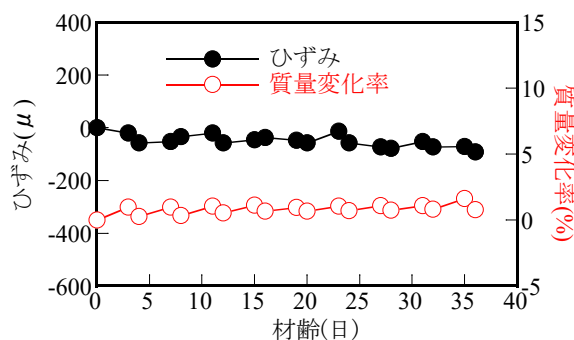
3. 6 中性化



(a) AAM



(b) GP (BS10)



(c) OPC

図-12 乾湿繰返しによるひずみならびに質量の変化 (モルタル)

図-13に AAM コンクリートの中性化深さと試験材齢の関係を示す。同図には OPC ベースで BS を 70%置換 (OPC30BS70) した内藤らの実験結果⁶⁾を併記した。いずれの場合も、試験材齢の進行とともに中性化深さが大きくなっている。中性化深さは AAM の方が大きく、試験材令 16 週において OPC30BS70 が 20mm であるのに対し、AAM は 45mm で 2 倍以上である。従来のコンクリートでは BS 置換率の上昇とともに中性化深さが大きくなり、鉄筋腐食性が高まることが知られている。一方で、前述の高温抵抗性や白華ならびに後述の凍結融解試験結果を総合すると、AAM には従来のコンクリートに関する知見が適用できない場合があり、中性化と鉄筋腐食性の関係については別途確認する必要がある。

また、フェノールフタレイン溶液を噴霧後の評価断面の状況は AAM と GP では大きく異なった。AAM の場合

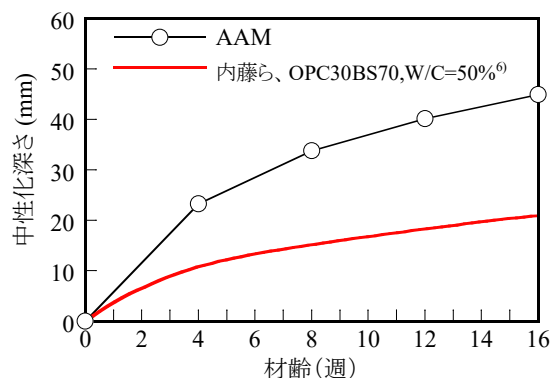


図-13 中性化深さと試験材齢の関係 (コンクリート)

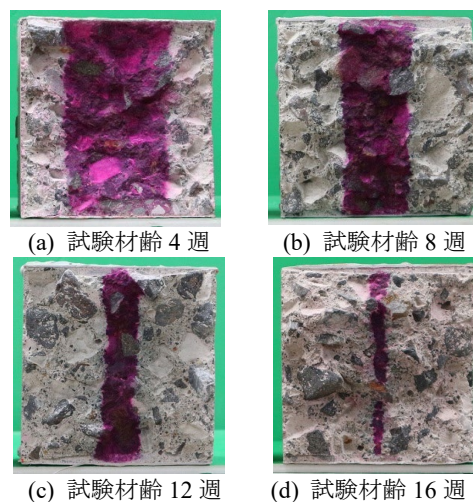


図-14 中性化の状況 (AAM コンクリート)

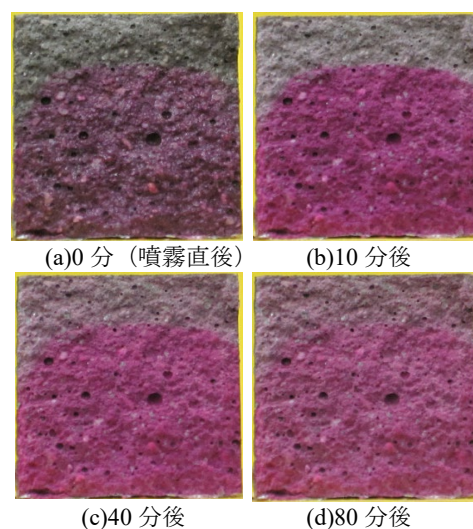


図-15 中性化の状況 (GP モルタル)

を図-14に、GP (BS10) の場合⁷⁾を図-15に示す。AAM は従来のコンクリート同様に变色部の赤紫色は鮮明で、非变色部との境界も明瞭である。一方、GP では溶液噴霧直後の断面は变色部分の色 (赤紫色) は薄く、变色部との境界も不明瞭である。10 分後には赤紫色は濃くなり、従来のコンクリートに近い状態になるものの、時間経過とともに赤紫色は全面に広がり、色は薄くなる。縮重合

で固化する GP では、内部に含む水分が少ないことが同現象の原因と推察される。このことから、微細構造内での水分の存在形態が AAM と GP では異なるものと考えられる。

3. 7 凍結融解抵抗性

図-16 は 300 サイクル終了後における供試体表面の例、図-17 は同供試体の相対動弾性係数とサイクル数の関係である。

300 サイクル後の供試体表面には打設時に巻き込んだ比較的に直径の大きい気泡を覆っていた薄いペースト膜が凍結融解作用で破壊され開口したが、それ以外の変状は見受けられない。相対動弾性係数もほぼ 100%で推移しており、内部も健全であることを示している。練混ぜ直後の空気量は 1.5%程度（空気連行剤の使用なし）であったが、凍結融解による劣化が生じなかった原因として AAM で形成される微細空隙が水を凍結させにくいものであった可能性もある。

4. まとめ

本実験で得られた AAM に関する主な知見を以下に示す。

- (1) 材齢と圧縮強度の関係は、標準養生を施した OPC モルタルの場合と同様の傾向がある。また、封緘養生と気中養生の違いは見受けられない。
- (2) 材齢 28 日における曲げ強度／圧縮強度は、およそ 10%であり、OPC モルタルの場合（およそ 15%）よりも 5%程度小さい。
- (3) 収縮ひずみは、OPC モルタルの 2 倍以上であった。また、乾燥によるひずみよりも、固化反応によるひずみが大きい。
- (4) 加熱に伴う圧縮強度は、500℃でおよそ 30%低下（加熱前との比較）した。つまり、AAM 固化体の高温抵抗性は、OPC 固化体と同等もしくはわずかに高い傾向にある。
- (5) GP と比べて遮水性が高く、アルカリ溶液濃度も低く設定できることで白華が大幅に抑制される。
- (6) 中性化速度は BS を 70%置換した OPC コンクリートよりも大きい。
- (7) 空気連行剤を使用しない配（調）合でも凍結融解による劣化は認められなかった。

謝辞 本研究は、JSPS 科研費 22H00230 の助成を受けたものです。配（調）合の検討に際し、九州大学の佐川康貴准教授のご支援をいただきました。また、実験は山本理得氏、甲斐みずき氏、池園大輔氏のご協力のもとで行いました。紙面を借り深謝いたします。



図-16 300 サイクル終了後の供試体表面
(AAM コンクリート)

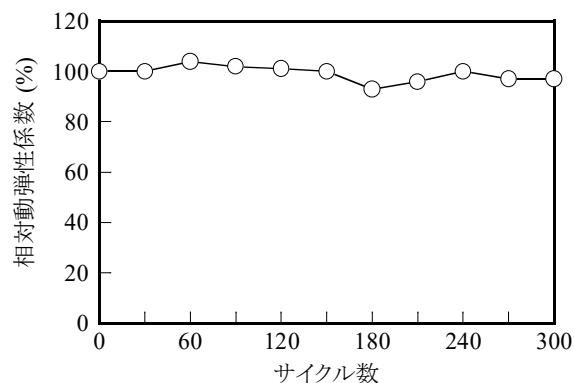


図-17 相対動弾性係数とサイクル数の関係
(AAM コンクリート)

参考文献

- 1) 一宮一夫, 秋永史也, 原田耕司, 池田攻: フライアッシュ系ジオポリマーのアルカリ水比とフロー値ならびに高温加熱による外観や強度変化の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1851-1856, 2018
- 2) 一宮一夫, 山本理得, 池田攻: ジオポリマー中の鉄筋腐食性評価に関する基礎実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1084-1089, 2022
- 3) 一宮一夫, 津郷俊二, 原田耕司, 池田攻: 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
- 4) 国枝捻, 李虎, 上田尚史, 中村光: ジオポリマーコンクリートおよびモルタルの曲げ破壊性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1999-2004, 2013
- 5) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻: フライアッシュ系ジオポリマーの部分吸水と表層の変状の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1810-1815, 2020
- 6) 内藤哉良, 松下博通, 鶴田浩章, 佐川康貴, 福田諭士: 各種混和材を混入したコンクリートの中性化に関する検討, 土木学会第 58 回年次学術講演会, pp.25-26, 2003
- 7) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1937-1942, 2011