

論文 GGBS ベースのアルカリ活性材料の耐高温性ならびに反応収縮抑制

一宮 一夫*1・進来 菖太*2・五十川 璃音*3・池田 攻*4

要旨：高炉スラグ微粉末 (GGBS) と水ガラス等のアルカリシリカ溶液で硬化するアルカリ活性材料 (AAM) は、カーボンニュートラル社会実現に寄与できる技術として社会実装が期待される。筆者らは既報において GGBS ベースの AAM の強度や各種耐久性に関する基本的な知見を提示した。本研究では、耐高温性と長さ変化に対して、前者では既報のモルタル供試体の強度特性と示差熱分析の結果等との関連性、後者では反応収縮抑制方法として吸水遅延型高吸水性ポリマー (N-SAP) の使用、N-SAP の後添加、練り混ぜ水の表面張力を低下させる方法として AE 剤を適量添加する方法の有効性を示した。

キーワード：アルカリ活性材料, 高炉スラグ微粉末, 耐高温性, 反応収縮, 高吸水性ポリマー

1. はじめに

高炉スラグ微粉末 (以下, GGBS) と水ガラス等のアルカリシリカ溶液で硬化するアルカリ活性材料 (以下, AAM) は、セメントクリンカーを必要としない低炭素バインダーであり、カーボンニュートラル社会実現に寄与できる技術として社会実装が期待される。他方、既往の筆者らの研究において、ジオポリマー (以下, GP) が有するような耐高温性は期待できないこと、封緘養生下での収縮ひずみ (以下, 反応収縮) が大きいことが分かっている。

本研究では、耐高温性と長さ変化に対して、前者では既報のモルタル供試体の強度特性と示差熱分析の結果等との関連性、後者では反応収縮抑制方法として吸水遅延型高吸水性ポリマー (以下, N-SAP) の使用、N-SAP の後添加、練り混ぜ水の表面張力を低下させる方法として AE 剤を適量添加する方法の有効性を示した。

2. 実験概要

2.1 使用材料, 基本配 (調) 合, 養生

活性フィラーには、GGBS (密度 2.92g/cm³, 比表面積 4010cm²/g), アルカリシリカ溶液には、旧 JIS1 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), 細骨材には標準砂と同じ粒度分布とした混合珪砂を用いた。

表-1 に AAM モルタルの基本配 (調) 合を示す。同配 (調) 合は 15 打フローが 200 程度になるように定めた。ミキサーはホバート型 (容量 5 リットル) を用いた。

材齢 1 日で脱型後、所定材齢まで封緘養生 (食品用ラップフィルムで全面をシールし、20°C で静置) を施した。

また、比較のために普通ポルトランドセメント (以下、

表-1 AAM モルタルの基本配 (調) 合 (kg/m³)

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

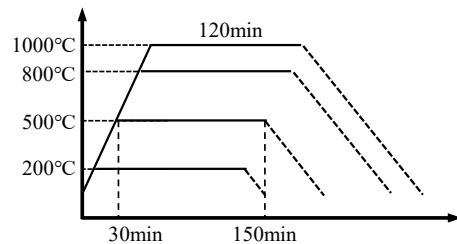


図-1 加熱条件 (1000°Cは形状安定性試験の場合)

OPC) 製のモルタル供試体 (W/C=50%, S/C=3.0, 標準養生) を作製した。

2.2 フロー値・強度・長さ変化試験

フロー試験は、「JIS R 5201 の箇条 12 (フロー試験)」, 強度は「JIS R 5201 (セメントの強さ試験)」, 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)」に準拠した。

2.3 耐高温性試験

モルタル供試体 (4×4×16cm) を長手方向で 2 分割し、電気炉 (最高温度 1150°C) で加熱した²⁾。加熱温度は 200, 500, 800°C (昇温速度 16.6°C/min) とし、加熱前後の供試体の圧縮強度と質量を測定した。図-1 に加熱条件を示す。

また、示差熱分析を行い、20°C~1000°C の質量変化 (TG) と熱的挙動 (DTA) を調べた。

*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 大分県土木建築部

*3 大分工業高等専門学校専攻科 機械・環境システム工学専攻

*4 山口大学 名誉教授 理学博士 (正会員)



図-2 型枠と供試体の配置状況

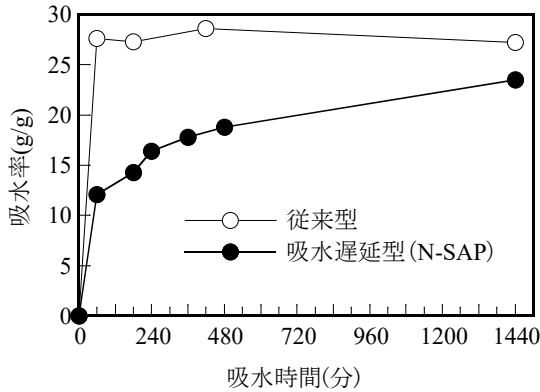


図-3 SAPの吸水特性（セメントろ過液の場合）

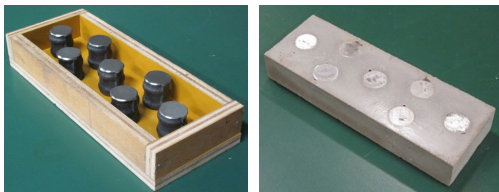


図-4 鉄筋を配置した平板供試体（75×225×30mm）

さらに、棒状ペースト供試体を用いて高温時（800℃、1000℃）における溶融の有無（形状安定性）を調べた。加熱には前出の電気炉を使用した。図-2 に型枠（プラスチック製の製氷皿）ならびに加熱前の耐熱皿への供試体の設置状況を示す²⁾。

2.4 反応収縮抑制試験

(1) N-SAP 添加率

OPC 硬化体に対しては SAP には自己収縮抑制効果があることが知られている³⁾。本研究では、SAP 吸収分の水量を練混ぜ水に追加する必要がない吸水遅延型の N-SAP（粒径 150-250 μm ）を使用した。従来の SAP は水と接触した直後に吸水の最大値に達するが、N-SAP はアルカリ溶液のみを吸収し、吸水速度は従来型に比べて緩慢になるように設計されている。図-3 に従来型 SAP と N-SAP の吸水特性（セメントろ過液の場合）を示す。

N-SAP は予め GGBS と十分に混合した後にミキサーに投入した。打設の翌日に脱型し、供試体全面をプラスチックフィルムで包んだ状態（封緘状態）にして恒温室（20℃、60%RH）に静置した。長さ変化は材齢 1 日から測定した。強度は材齢 28 日で測定した。

また、図-4 に示す内部に鉄筋を配置した平板供試体（以下、平板供試体）を製作し、初期ひび割れの発生状

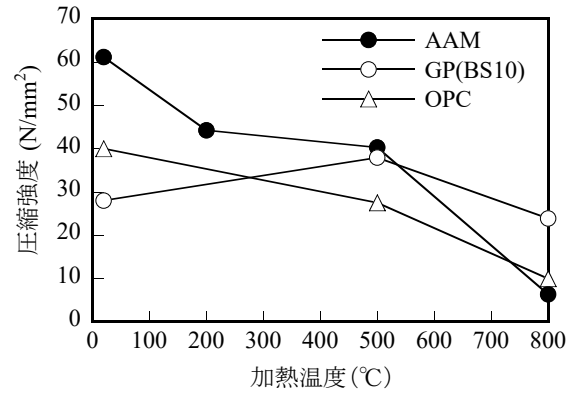


図-5 加熱冷却後の AAM モルタル供試体の圧縮強度

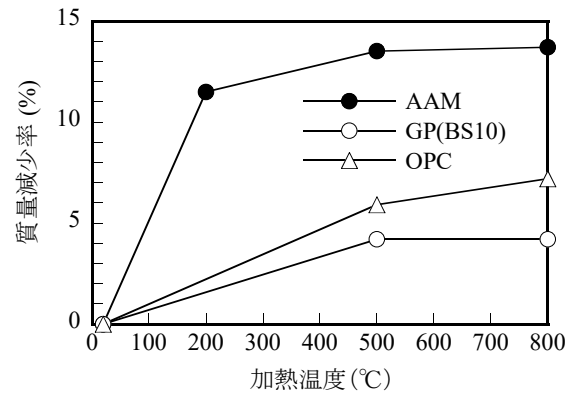


図-6 加熱による AAM モルタル供試体の質量変化

況ならびに N-SAP 添加の効果を観察した⁴⁾。

(2) N-SAP の後添加

練り上がったベースモルタルに、GGBS 質量の 0.5%ならびに 1.0%の N-SAP を投入して高速で 1 分間練り混ぜた。

(3) アルカリ溶液の表面張力低減（AE 剤の効果）

AE 剤添加率はメーカー推奨値（単位セメント量の 0.005%～0.01%）に加え、AE 剤の影響をより明確にする目的で 0.5%ならびに 1.0%に増やした場合についても検討した。溶液の表面張力はデュヌイ式表面張力計で測定した。表面張力の測定結果は以下の通りである。

- ・ 蒸留水 71 mN/m, 蒸留水+AE 剤 36 mN/m
- ・ AAM 液 75 mN/m, AAM 液+AE 剤 32 mN/m

3. 実験結果

3.1 耐高温性

図-5 にモルタル供試体の加熱温度ごとの加熱冷却後の圧縮強度を示す。OPC の圧縮強度は加熱温度に比例して低下する傾向にあり、加熱前強度に対して 500℃で 70%、800℃では 25%程度である。それに対して、活性フィラーとした FA に GGBS を 10%置換したジオポリマーモルタル（以下、GP（BS10））では、500℃までは強度が上昇し、800℃でも加熱前の 85%の強度を有しており、GP の優れた耐高温性が認められる。AAM は OPC に近

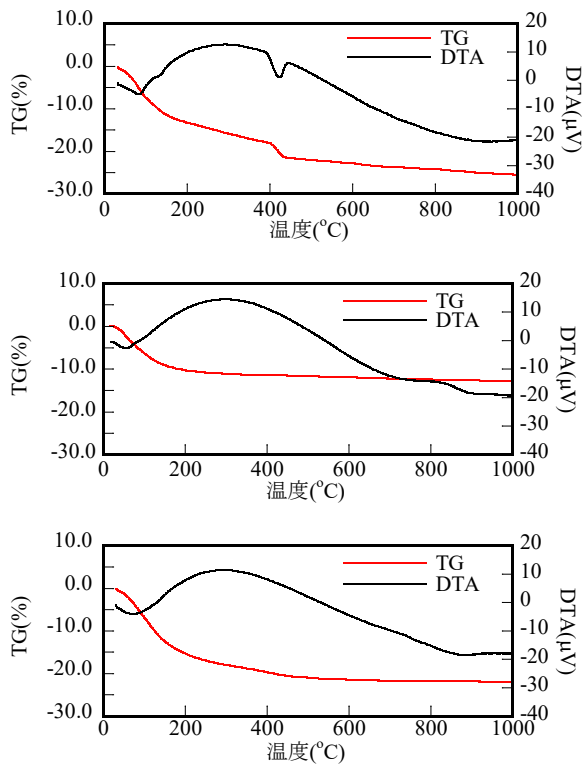


図-7 熱分析試験の結果
(上：OPC，中：GP (BS10)，下：AAM)



800°C 1000°C
図-8 形状安定性試験の結果
(左から AAM, GP (BS10), OPC)

い変化傾向を有しており、温度上昇とともにほぼ直線的に強度は減少し、500°Cで66%、800°Cでは10%程度まで低下する。図-6の質量変化の結果からは、強度低下は脱水の影響であること、AAMの脱水量は他の配(調)合の2倍以上であることがわかる。

図-7は配(調)合ごとの示差熱分析結果である。OPC硬化体の熱分析結果は、セメントの種類や水と度、加熱温度や加熱速度、加熱雰囲気などによって異なるが、一般的には次のような特徴がみられる⁹⁾。100~300°Cの範囲では、セメントゲルの脱水が起こり、約8~10%の質量減少(TG)と吸熱ピークが観測される。300~500°Cの範囲では、消石灰の分解と炭酸化が起こり、約10~15%の質量減少と発熱ピークが観測される。500~800°Cの範囲では、エトリンガイトやアルミノフェライト水和物などの分解が起こり、約5~10%の質量減少と発熱ピークが観測される。800~1000°Cの範囲では、珪酸石灰水和物の

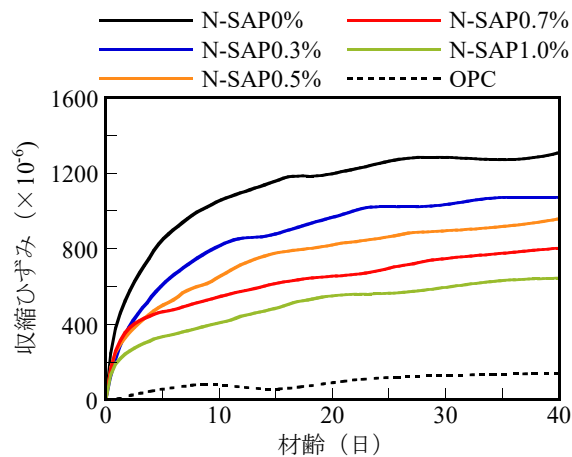


図-9 長さ変化率と材齢の関係

焼結が起こり、約5~10%の質量減少と発熱ピークが観測される。図-7のOPCの結果は前述の解説とは一部不整合なところもあるが、概してOPC硬化体の熱特性の特徴を示している。GP (BS10)とAAMのTG曲線(質量変化)ならびにDTA(熱的挙動)の形状は類似している。特にOPCで認められる400°C近傍でのTG、DTAの一時的な低下がない。これは消石灰の脱水と考えられることからGPやAAMでは生じない。GPの900°C付近の吸熱は融解で、高アルカリのためと考えられる。GPとAAM、特にGPでは早期にバインダーゲルの脱水が完了するのはN-A-S-Hゲルが多いためと推察される。消石灰のピークを除けば、OPCとAAMのTGが似ているのはC-S-HとC-A-S-Hの構造が似ているからと考えられる。

図-8は高温時の融融の有無を判定するために行った形状安定性試験の結果である。左右の画像ともに左からAAM、GP(BS10)、OPCである。中央のGP(BS10)は800°Cで融融し自重を支持できなくなったために破断している。それに対してAAMとOPCは微細なひび割れが発生しているものの1000°Cでも当初の形状をほぼ保っている。

以上のことを総合すると、GGBSベースのAAMの熱特性はOPCに近く、既往のOPCの耐高温性に関する知見はAAMにも適用できる部分が多いと推察される。

なお、GP(BS10)の圧縮強度は800°Cでも加熱前の85%の値を有しているが、モルタル供試体(4×4×16cm)を長手方向で2分割し、図-8の耐熱皿に直に置いたことで形状変化が少ないこと、強度は加熱冷却後の測定結果であるためと考えている。

3.2 反応収縮抑制試験

(1) N-SAP 添加率

図-9はOPCモルタルとAAMモルタルの長さ変化率と材齢の関係である。まず、OPCの場合は材齢進行に伴

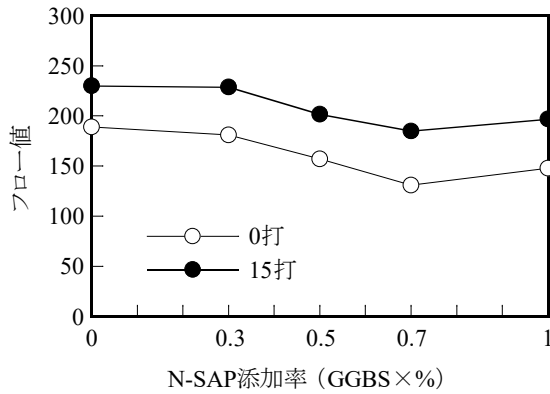


図-10 フロー値と N-SAP 添加率の関係

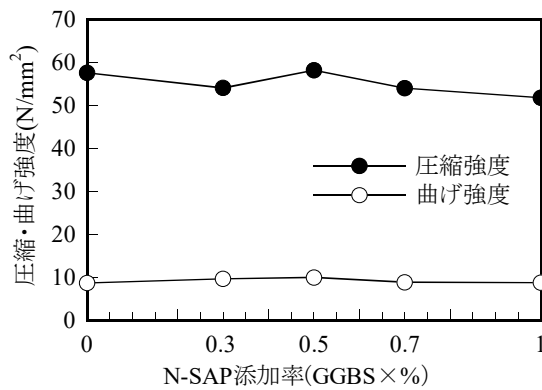


図-11 強度と N-SAP 添加率の関係

う大きな変化は認められない。それに対して、AAM の長さ変化は著しく、材齢 40 日における長さ変化率は 1300×10^{-6} である。N-SAP を添加することで収縮ひずみは抑制され、その効果は N-SAP 添加率が高いほど大きい。質量変化を伴わない収縮であることから高強度コンクリートなどの低水セメント比の配(調)合で生じる自己収縮に類する現象と考えられる。一方で、GGBS ベースの AAM と OPC 硬化体では硬化メカニズムが異なることから、AAM の反応収縮のメカニズム解明について確認が必要である。図-10 に AAM モルタルのフロー値と N-SAP 添加率の関係を示す。フロー値は、N-SAP 添加率が高いほど低下する傾向にあるが、低下率は僅少である。別途実施した OPC モルタルに従来型 SAP を適用した場合は、SAP 添加率 0.5%でのフロー値の低下率は 39% (AAM では 14%)であった。これより、N-SAP は添加率が増えてもフロー値の低下が少なく、従来型 SAP よりも多くの SAP を添加できることがわかる。図-11 の AAM モルタルの強度と N-SAP 添加率の関係からは N-SAP 添加が強度に与える影響は見受けられない。

N-SAP の初期ひび割れ抑制の効果を確認する目的で、鉄筋を配置したペースト製の平板供試体(以下、平板供試体)を製作した。硬化促進を図るために養生条件は 40°C、24 時間、炉乾燥とし、打ち込みの翌日に脱型した。

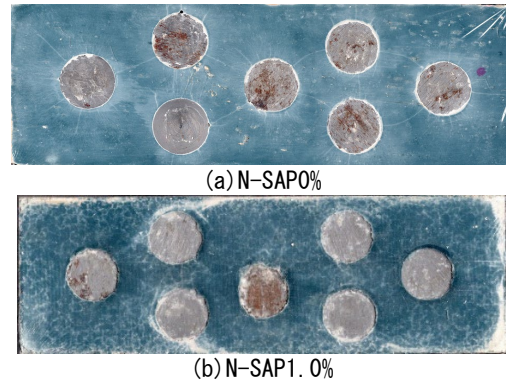


図-12 平板供試体の表面状態



図-13 ペーストの膨張の様子 (N-SAP1.0%の場合)

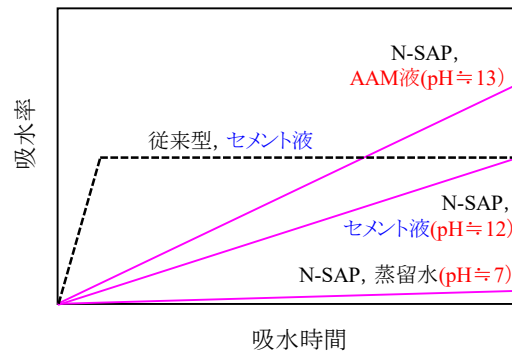


図-14 溶液ごとの SAP の吸水イメージ

図-12 はひび割れ観察面の打ち込み底面の画像であり、封緘状態にするために全面をプラスチックフィルムで密閉している。同図上段の N-SAP0%は鉄筋を中心に放射状のひび割れが発生している。それに対して、下段の N-SAP1.0%では同様なひび割れはなく、N-SAP の初期ひび割れ抑制効果を確認した。

一方で、N-SAP1.0%では厚さ方向に膨張した。図-13 は供試体表面(打ち込み底面)の拡大画像である。本来は硬化体と鉄筋は同じ高さにあるべきであるが、AAM が鉄筋よりも 1~2mm 高くなっている。なお、後述の角柱供試体を用いた長さ変化試験の結果(図-15)では膨張は認められなかったことから、平板供試体の膨張は脱型までの 24 時間以内に発生したものと推察される。

図-14 は蒸留水、セメント液、AAM 液の場合の SAP の吸水量と吸水時間の関係のイメージである。アルカリ条件下で吸水する本 SAP は、セメント硬化体への適用を

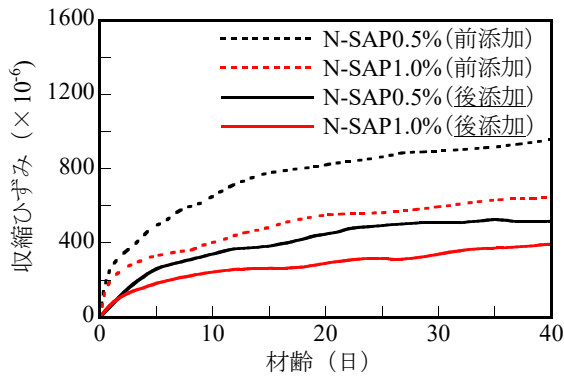


図-15 N-SAP の添加方法と収縮ひずみの関係

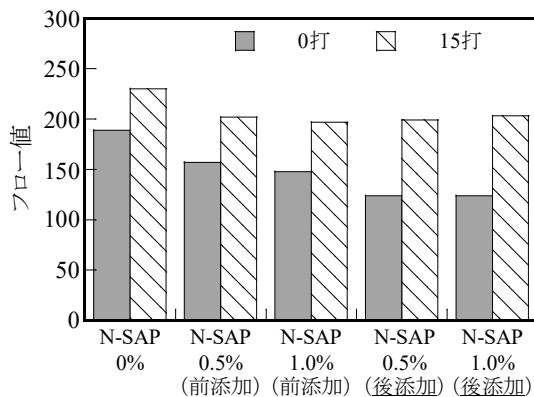


図-16 N-SAP の添加方法とフロー値の関係

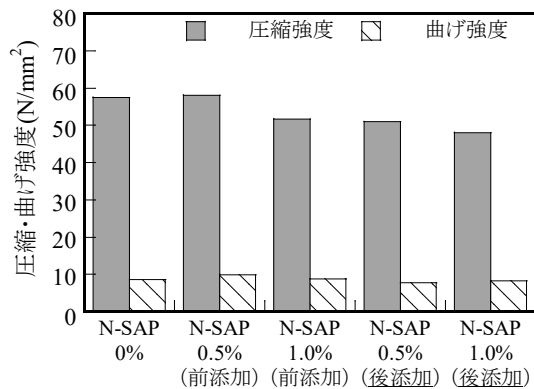


図-17 N-SAP の添加方法と強度の関係

前提に開発されている。図のようにセメント濾液が pH=12 に対して、AAM 液は pH=13 でアルカリ度が高く、より多くの練り混ぜ水を吸収したことも原因の一つと予想している。

(2) N-SAP の後添加

図-15 に N-SAP 添加方法ごとの AAM モルタルの収縮ひずみと材齢の関係を示す。図よりいずれの N-SAP 添加率においても前添加に比べて後添加で収縮ひずみが抑制されており、前添加に対する後添加の収縮ひずみは、N-SAP0.5%が 53%、N-SAP1.0%が 62%で、いずれも効果が顕著である。

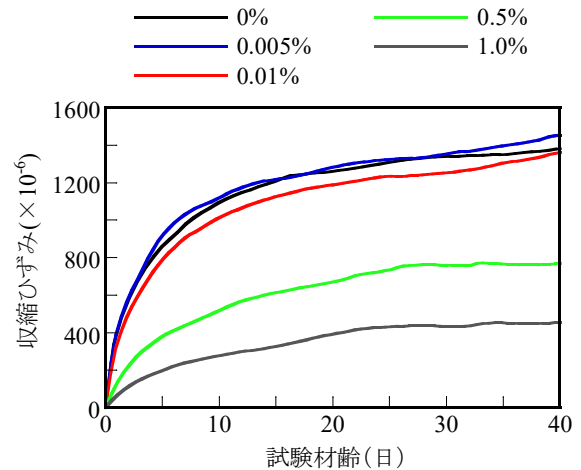


図-18 AE 剤添加率ごとの収縮ひずみの経時変化

フロー値ならびに強度に与える後添加の影響も僅少である。図-16 に条件ごとのフロー値の比較を示す。0 打フロー値の低下率は、N-SAP 無添加に比べて前添加がおおよそ 20%、後添加が 34%である。一方、15 打フロー値の低下率は N-SAP の添加方法や添加率に関わらず 15%程度の低下率で、振動締めめや少量の化学混和剤との併用で解消できる範囲である。図-17 の強度においても、最大でも 17%の低下率 (N-SAP1.0%、後添加) にとどまっており、使用目的によっては実用上許容できると考えられる。

上記の結果は、現場到着後にアジテーター車に N-SAP を投入する工法の可能性を示唆するものであり、今後は後添加でも N-SAP がマトリックス内で均等に分散されていることや強度や耐久性などの諸性能との関係を明らかにする必要がある。

(3) アルカリ溶液の表面張力低減 (AE 剤の効果)

コンクリートの乾燥収縮は、その硬化体内部の空隙水 (毛細管やゲル内の自由水) が乾燥により逸散することによって生じる。そのメカニズムは複雑で研究者ごとに見解が異なり、毛細管張力説、分離圧説、表面張力説、層間水移動説などが提案されており、相対湿度 40~90% の中・高湿度領域では毛細管張力説が有力とされている。毛細管張力は Young と Laplace の式によると、液の表面張力と液面の主曲率半径の関数の式(1)で表すことができる。

$$\Delta P = \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad (1)$$

ここで、 ΔP : 毛細管張力(N/m²)、 γ : 表面張力(mN/m)
 r_1, r_2 : 液面の主曲率半径(mm)

従って、毛細管張力は表面張力に起因し、表面張力の低下で毛細管に作用する内部応力を低減することができる⁶⁾。収縮抑制には、OPC 硬化体に対しては収縮低減剤が有効とされているが、本研究では液体

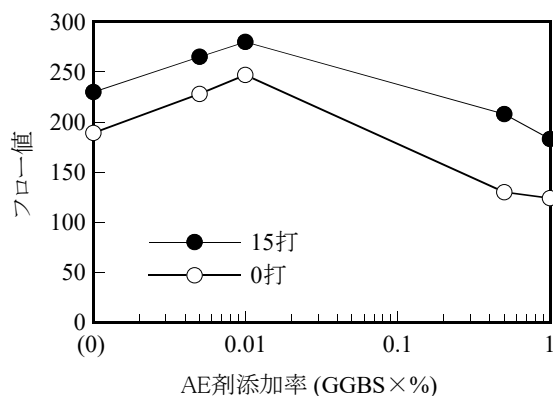


図-19 AE 剤添加率とフロー値の関係

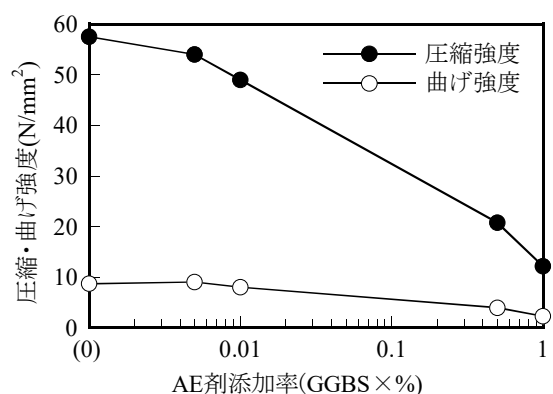


図-20 AE 剤添加率と強度の関係 (材齢 28 日)

の表面張力の影響に着目することから AE 剤を使用した。

図-18 は AE 剤添加率ごとの AAM モルタルの収縮ひずみの経時変化である。図のように 0.005%は無添加とほぼ同様な挙動を示し、0.01%では 10%程度の収縮抑制がされている。さらに添加量を増やした添加率 0.5%と 1.0%ではそれぞれひずみは 50%と 30%まで低下しており、AE 剤添加の効果認められる。

一方で、AE 剤の大量使用による空気量の増加は流動性や強度に影響を与えることから、その添加率には限度がある。フロー値は、図-19 のように AE 剤添加率 0.01%以下では添加率が高いほど上昇するが、添加率 0.5%以上では低下傾向にある。AE 剤の大量使用の影響は図-20 に示す強度低下にも表れている。空気量は測定していないが、AE 剤により連行されたエントレインドエアがモルタルの流動性や強度の低下要因となったものと考えられる。

以上より、GGBS ベースの AAM に対しては従来のコンクリート用 AE 剤が作用することを確認した。今後は、強度低下を伴わず反応収縮を抑制する方法として消泡剤を併用した場合についての検討も求められる。

4. まとめ

本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) GGBS ベースの AAM の熱特性は OPC 硬化体と近く、FA ベースのジオポリマーのような耐高温性は期待できない。
- (2) N-SAP 添加により反応収縮は抑制され、その効果は N-SAP 添加率が高いほど大きい。また、N-SAP 添加によるフロー値の低下は僅少で、圧縮ならびに曲げ強度の低下もほとんどない。
- (3) N-SAP を AAM に適用すると吸水にともない供試体表面が膨張する場合があるので、事前の確認が必要である。
- (4) N-SAP による反応収縮抑制効果は、後添加の方が前添加よりも大きい。
- (5) AE 剤を添加して溶液の表面張力を低下させることで反応収縮を抑制できる可能性がある。

謝辞 本研究は、JSPS 科研費 22H00230 の助成を受けたものです。SAP は株式会社日本触媒に提供していただきました。紙面を借り深謝いたします。

参考文献

- 1) 一宮一夫, 山本大介, 池田攻: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1012-1017, 2023
- 2) 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
- 3) 五十嵐心一: 超吸水性ポリマーの新しいコンクリート用混和材としての適用性に関する最新の研究動向, コンクリート工学, 54 号-4, pp.403-411, 2016
- 4) 辻 正哲, 舌間孝一郎, 磯部大輔: 高吸水性高分子をコンクリート用混和剤として用いた場合における養生の簡略化, 初期ひび割れ抑制および漏水防止に関する基礎的研究, 材料, Vol.48, No.11, pp.1308-1315, 1999
- 5) 田中弘文: セメント硬化体の耐熱性, コンクリート工学, Vol.19, No.11, pp.43-49, 1981
- 6) コンクリート混和剤協会 HP: https://jisa6204.com/good_concrete/high_ae_gensui/7.html#top (閲覧日: 2023 年 12 月 1 日)