

高炉スラグ微粉末を大量に用いた高性能コンクリートの開発

Development of high-performance concrete contains ground granulated blast-furnace slag

東北大学 助教 五十嵐豪

(研究計画ないし研究手法の概略)

ジオポリマーとは、アルカリシリカ粉末とアルカリ溶液との反応によって形成される固化体である。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の利用により、二酸化炭素排出量の削減や、耐火、耐酸、重金属・放射性物質の固定などの優れた特性を持つ。ここで、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)に着目する。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、強度が増進する¹⁾といった利点がある一方で、フロー値が小さくなる²⁾、凝結時間が短くなる³⁾など、フレッシュ性状の課題が報告されている。フレッシュ性状を適切に制御できれば、施工性向上だけでなく、国内の人口減少や危険な施工環境を想定したときの3Dプリンティング技術への適用に可能性がある。

本研究では、AASに酸化亜鉛を添加すると、初期の水和反応が遅延するとの報告³⁾に着目し、酸化亜鉛の添加率による、フレッシュ性状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。ただし、AASは Zn^{2+} 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⁴⁾ことから、機械的性質の変化も取得した。加えて、収縮性状、中性化進行性状も取得し、考察を試みた。

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), 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2.61g/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、セメント硬化体を作製した。Table 1に示した調合のように水粉体比W/B=0.30一定とし、酸化亜鉛はBFSに対して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⁵⁾, 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10 L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。試験項目および試験方法をTable 2にまとめた。

Table 1 Mixture proportions (mass %)

	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		
Z5.0			95.0		

Table 2 Test items and test methods

No.	試験項目	試験体	試験日	試験方法
1	フロー試験	JIS R 5201に準拠		
2	凝結試験	Table1に示した調合で、JIS R 5201を参考にビカー針装置を用いて実施。 測定は15分ごと Z0.0, Z2.5, Z5.0については、 始発用標準針による測定を15分ごと3回ずつ行い、平均値を取った。 始発・終結の判定は、貫入深さの変化率から判定した。		
3	圧縮試験	半径50 mm 高さ100 mm 円柱試験体。 3体の平均値。	1, 3, 7, 14, 28, 91日	圧縮試験はJIS A 1108, ヤング率はJIS A 1149参考。
4	質量含水率測定	約1 gの小片 3片の平均値。	0, 1, 3, 7, 14, 28, 91日	アルキメデス法。
5	自己ひずみ測定	40×40×160 mm 角柱試験体。 2体の平均値。	打込み以後	埋め込み型ひずみゲージ により測定。
6	促進中性化試験	40×40×20 mm 角柱試験体 開放面以外の5面を被覆 2体の平均値。	材齢45日以上 経過後 促進中性化 7, 14, 21, 28日	市販促進中性化装置 CO ₂ 濃度5%, 20°C, 60%RH JIS A1152に準拠。

(実験調査によって得られた新しい知見)

酸化亜鉛添加率とフレッシュ性状の関係をFig.1に示す。酸化亜鉛の添加は、AASの始発時間に影響しない一方で、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。

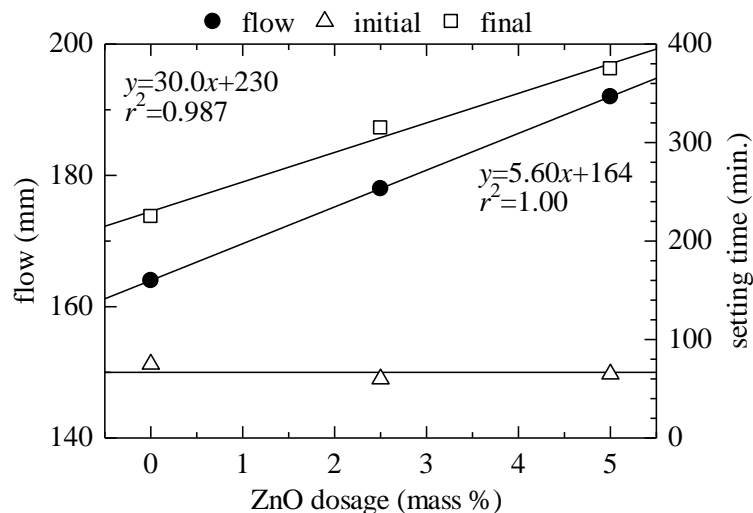


Fig. 1 Relationship between ZnO dosage and fresh property

圧縮強度およびヤング率の経時変化をFig. 2に示し、質量含水率の経時変化をFig. 3に示す。本検討におけるAASの圧縮強度は、同水粉体比のセメント硬化体と比較して小さい。これは、アルカリ刺激材の添加量が少なく、Fig. 3の質量含水率の経時変化から見ても、BFSの水和反応が停滞しているためだと推察された。材齢91日目のZ2.5とZ5.0の圧縮強度は、Z0.0よりも約40%低下した。これは、Zn²⁺が、AASの圧縮強度を低下させるというDejaの報告⁴⁾と一致する。加えて、ヤング率も、酸化亜

鉛添加により，低下することが確認された。

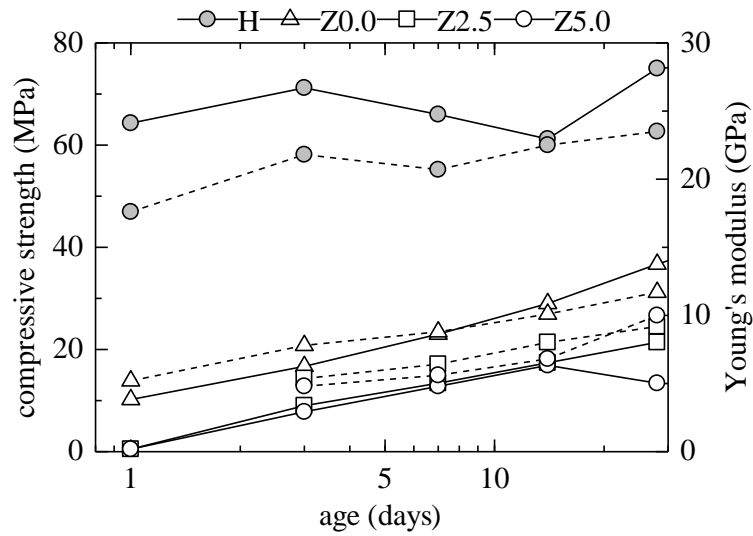


Fig. 2 Mechanical property
(solid line: compressive strength broken line: Young's modulus)

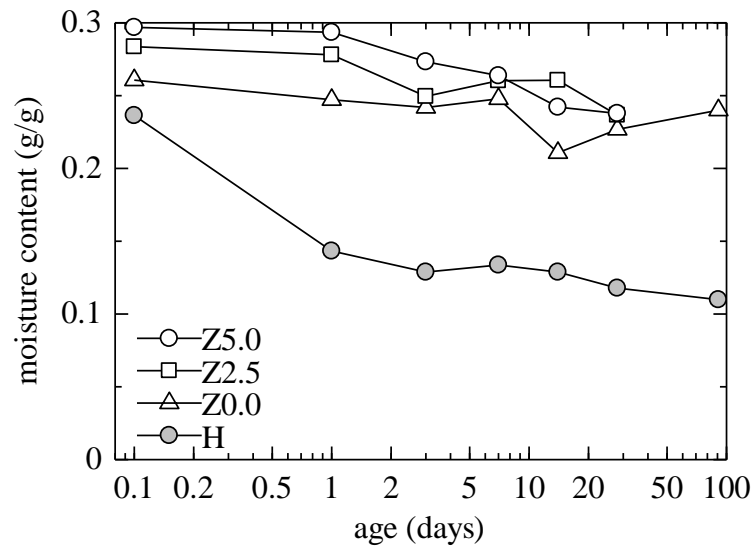


Fig. 3 Moisture content

自己ひずみの経時変化をFig. 4に示す。本検討におけるAASの自己ひずみは，セメント硬化体よりも大きく，長期供用を想定した構造物への適用には，ひび割れに注意した設計が求められる。酸化亜鉛添加率が増えるほど，AASの自己ひずみは小さくなった。自己ひずみのメカニズムを分離圧と仮定した場合，剛性の発現と含水率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方がもっともらしいが，酸化亜鉛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。

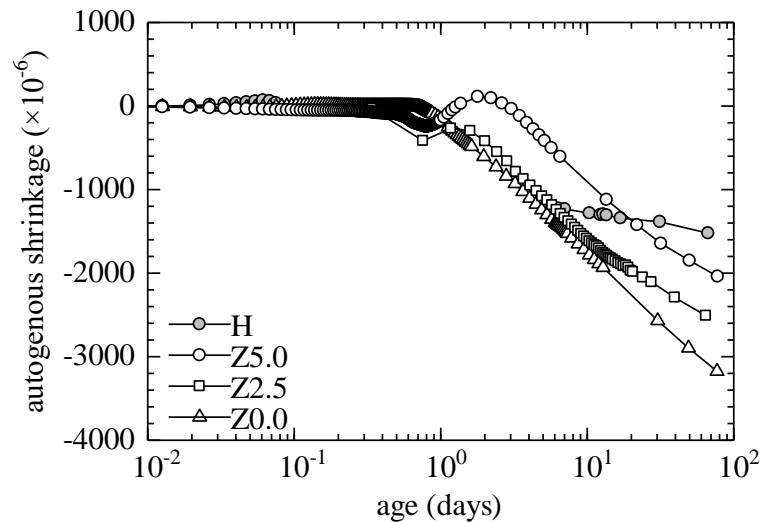


Fig. 4 Autogenous shrinkage

促進中性化試験による中性化深さの経時変化をFig. 5に示し、Z5.0の中性化開始後28日目の様子をFig. 6に示す。Fig. 5に示されるように、セメント硬化体に比べて、AASは中性化深さが大きいことが確認された。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が確認された。AASの中性化は、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⁶⁾、Fig. 2に示されるように、Z2.5と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 White³⁾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³⁾。本検討におけるAASは、Garg and Whiteの酸化亜鉛添加量に比べて大きいため、長期的には、Z0.0と同等の性能が発現する可能性がある。Fig. 6に示されるように、Z5.0は、中性化した箇所が淡いクリーム色に変化し、フェノールフタレイン溶液を噴霧せずとも中性化が確認できた。この様子は、Z0.0とZ2.5でも同様に観察された。

以上から、AASに酸化亜鉛を添加すると、各種性状に影響を及ぼすことが明らかになった。今後は、酸化亜鉛を添加したAASの生成相の分析を行い、各種性状の発現メカニズムの解明に取り組み、さらなる性能向上を図る研究開発に発展させる予定である。

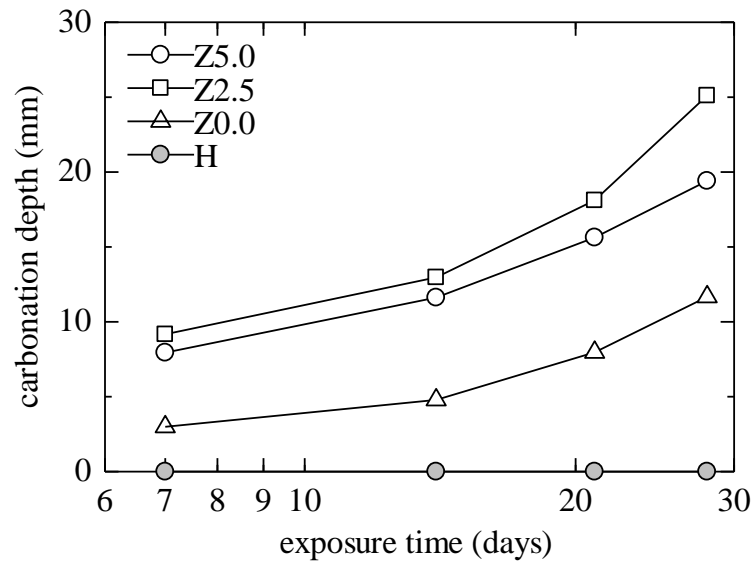


Fig. 5 Carbonation depth

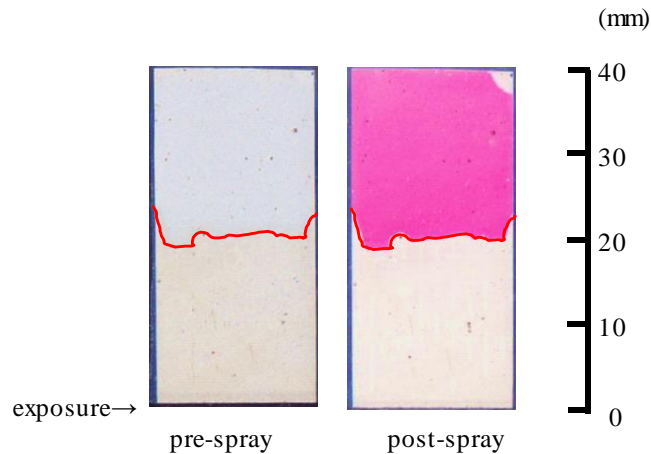


Fig. 6 Specimen after carbonation (Z5.0 Age of carbonation is 28)

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) McLellan, B. C. et al.: Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, Journal of Cleaner Production, Vol.19, No.9-10, pp.1080-1090, 2011

- 6) 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

(発 表 論 文)

- 1) 古江翔子, 五十嵐豪, 西脇智哉: 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, *コンクリート工学年次論文集*, 2019 (投稿済み)
- 2) 古江翔子, 五十嵐豪, 西脇智哉: 高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーの酸化亜鉛添加によるフレッシュ性状の制御, *日本建築学会東北支部研究報告集*, 2019 (投稿済み)
- 3) 古江翔子, 五十嵐豪, 西脇智哉: 酸化亜鉛添加が高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーに及ぼす影響の検討, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, 2019 (投稿済み)

謝 辞

本研究の一部は, 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。