

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の検討

Time development of the properties of the alkali activated slag containing zinc oxide

ライフサイクル工学 古江翔子

Lifecycle Engineering Lab. Shoko Furue

1 研究の背景と目的

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反応によって形成される固化体であり、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、重金属や放射性物質の固定などにも優れ、廃棄物の処理に期待できる。

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、塩分浸透抵抗性向上や強度増進といった利点がある一方で、フロー値や凝結時間の低下が生じ、フレッシュ性状の課題が報告されている¹⁾。短時間で硬化する特徴を適切に制御できれば、施工性向上だけでなく、今後の国内の人口減少や、生身の人間が作業できない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、酸化亜鉛の凝結遅延効果²⁾に着目し、酸化亜鉛の添加率による、AASのフレッシュ性状と、硬化体の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、環境負荷についても検討した。

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), 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、セメント硬化体を作製した。表-1に示した配(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、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1.0mass%に設定した。養生は20°C一定で封緘養生とした。

表-1 配合表 (粉体を 100 としたときの百分率)

	W	H	BFS	Z	AA
H	30	100	0	0	0
Z0.0		0	100		
Z2.5			97.5	2.5	
Z5.0			95.0	5.0	

2.2 試験方法

試験項目および試験方法を表-2にまとめた。

3 実験結果および考察

酸化亜鉛添加率とフレッシュ性状の関係を図-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、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。図に示されるように、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。

表-2 試験項目および試験方法

NO.	試験項目	試験体	試験材齢	試験方法
1	フロー試験	JIS R 5201 に準拠。		
2	凝結試験	JIS R 5201 を参考に、表-1 に示した配(調)合で、ピ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50mm×高さ100mm円柱試験体。3体の平均値。	1, 3, 7, 14, 28日	圧縮試験はJISA1108を、ヤング率はJISA1149を参考。
4	質量含水率測定	約1gの小片。	0, 1, 3, 7, 14, 28日	アルキメデス法により測定。
5	総空隙量測定	3片の平均値。	1, 3, 7, 14, 28日	
6	自己ひずみ測定	40×40×160mm角柱試験体。2体の平均値。	打込み以後	打込み時に埋め込んだひずみゲージにより測定。
7	塩分浸漬試験	40×40×20mm角柱試験体の浸漬面および開放面以外の5面を被覆したもの。	材齢30日経過後、浸漬開始。測定は、浸漬後7, 14, 21, 28日。	1.0 mol/LのCsCl水溶液に浸漬。塩分浸透深さは、硝酸銀噴霧法により測定。
8	促進中性化試験	2体の平均値。	材齢45日以上経過後、中性化開始。測定は、開始後7, 14, 21, 28日。	CO ₂ 濃度5%, 20°C, 60%RH。中性化深さの測定は、JISA1152に準拠。

圧縮強度とヤング率の経時変化を図-2に示す。本検討におけるAASの機械的性質は、同水粉体比のセメント硬化体と比較して小さいが、これは、既往の研究と比較してアルカリ刺激材の添加量が少なく、図-3の質量含水率の経時変化から見て、BFSの水和反応が停滞しているためだと推察された。材齢28日目のZ5.0を除き、Z2.5とZ5.0の圧縮強度は、Z0.0よりも約50%低下した。Dejaは、 Zn^{2+} の存在が、AASの圧縮強度を低下させるとしているが³⁾、本検討でも同様の傾向が確認された。また、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。

自己ひずみの経時変化を図-4に示す。材齢3日以内の極初期の自己ひずみに着目すると、全てのシリーズで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、BFS中の石こうによるエトリンサイト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、剛性の発現と含水率の変化に着目すると、Z2.5とZ5.0の自己ひずみは同程度であると予想されるが、傾向は異なり、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。

塩分浸透深さの経時変化を図-5に示す。浸漬期間28日でセメントペーストの浸透深さがAASを上回った。図-6より、AASの総空隙量はセメントペーストよりも大きいこと、AASにエトリンサ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、微細構造の緻密化によるイオン拡散の遅延ではなく、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。しかし、上原ら⁴⁾は、GPIにはフリーデル氏塩のような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必要がある。一方で、塩分浸透抵抗性に酸化亜鉛添加は、ほとんど影響しないことが確認された。また、中性化抵抗性は、酸化亜鉛を添加すると、その添加率によらず低下することが明らかになった。

本配(調)合における強度(材料の製造によるCO₂排出原単位の合計)を計算し、表-3にまとめた。その結果、強度が同程度としたとき、セメントペーストに比べてAASペーストの方がCO₂排出量は小さく、酸化亜鉛添加率5%でもセメントペーストと同程度の環境性能を得られることが分かった。

表-3 環境負荷計算

	強度* (MPa)	原単位合計 (kg/m ³)	強度/原単位 (MPa·m ³ /kg)	** (%)
H	75.0	1.27E+03	5.90E-02	100
Z0.0	36.7	1.12E+02	3.27E-01	554
Z2.5	21.4	1.74E+02	1.23E-01	208
Z5.0	13.4	2.35E+02	5.70E-02	97

*28日目圧縮強度 **Hの強度/原単位を100としたときの割合

4. まとめ

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。

(参考文献)

- 1) 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
- 2) Garg, N. and White, C. E.: Journal of Materials Chemistry A, Vol.5, No.23, pp.11794-11804, 2017
- 3) Deja, J.: Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.1971-1979, 2002
- 4) 上原元樹ほか：コンクリート工学年次論文集，Vol.37, No.1, pp.1987-1992, 2015

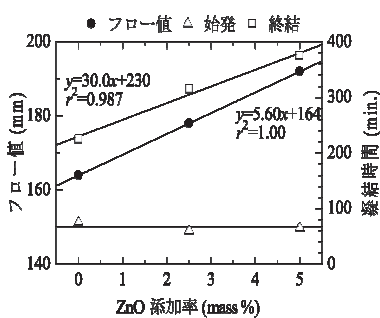


図-1 フレッシュ性状

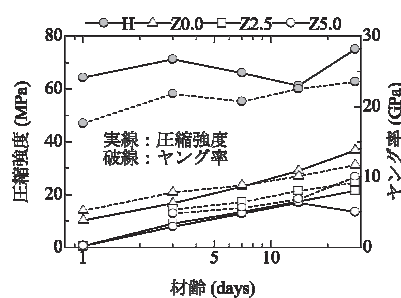


図-2 機械的性質の経時変化

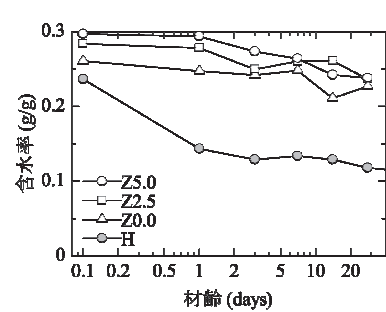


図-3 含水率の経時変化

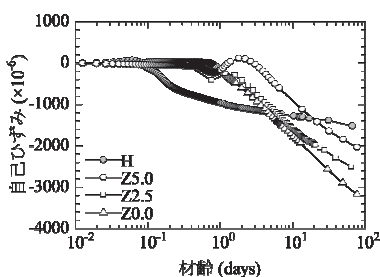


図-4 自己ひずみの経時変化

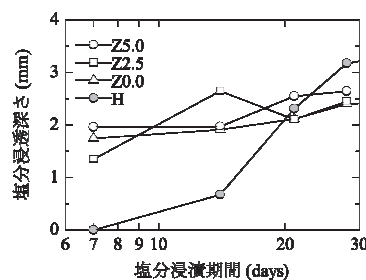


図-5 塩分浸漬試験結果

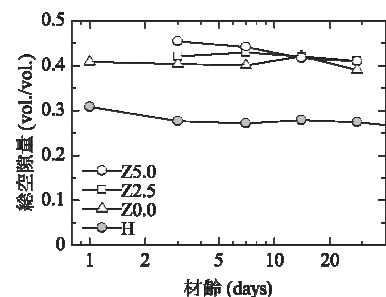


図-6 総空隙量の経時変化