

火山ガラス微粉末のアルカリ活性材料の 活性フィラーとしての性質について

熊本大学 学生会員 ○大迫 雄馬 熊本大学大学院 正会員 尾上 幸造
島根大学 正会員 新 大軌 九州大学大学院 正会員 福永 隆之
熊本大学大学院 学生会員 下條 啓人 熊本大学大学院 正会員 重石 光弘

1. 目的

ジオポリマー (GP) を含むアルカリ活性材料 (AAM) とは、土木学会コンクリート委員会「新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究小委員会 (233 委員会)」¹⁾において、Si, Al, Ca 成分を多く含む粉体 (活性フィラー) と、水ガラスなどのアルカリシリカ溶液の縮重合反応による固化体と定義されている。現在国内で検討されている GP は、高炉スラグ微粉末 (GGBS) で一部置換したフライアッシュ (FA) を活性フィラーに用いるものが主流である。しかし、今後脱炭素社会に向けた火力発電所の規制に伴い、FA の発生減も予想される。一方で、2020 年に「コンクリート用火山ガラス微粉末 (VGP)」が JIS A 6209 として制定された。VGP は FA と同様に大部分が非晶質であり、主な化学成分はシリカとアルミナであるため、活性フィラーとして使用できる可能性がある。そこで本研究では、ポテンシャル評価、力学的性質および反応生成物の検討を通じて VGP の活性フィラーとしての性質を検討した。

2. 実験概要

2-1 使用材料

活性フィラーとして、JIS III 種 VGP, JIS II 種 FA および 4000 ブレーンの GGBS を使用した。本研究で使用した活性フィラーの密度および比表面積を表-1 に示す。アルカリ溶液には、6 M の水酸化ナトリウム水溶液 (SH: 1.21 g/cm³) と旧 JIS K 1408 の 3 号水ガラス (SS: 密度 1.41 g/cm³) を使用した。細骨材には標準砂 (密度: 2.64 g/cm³) を使用した。

2-2 検討項目

(1) VGP のポテンシャル評価

VGP のガラス化率および塩基度 ((CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂) を確認するため、VGP に内部標準物質として MgO を内割で 10 mass% 混合した試料について、X 線回折装置を用いてリートベルト解析を実施し、VGP の結晶相の割合を測定しガラス化率を求めた。また、結晶相の割合から非晶質相の化学組成を仮定し、塩基度を算出した。次に VGP がアルカリ溶液に溶出する条件を把握するため、VGP または FA と SH の固液比 (g/ml) を 1:100 として、60℃または 80℃で 24 時間アルカリ処理を行い、その残渣を乾燥させた試料について X 線回折装置を用いた分析を実施した。

(2) AAM の力学的性質および反応生成物の評価

VGP ベースの AAM モルタルについて、モルタルフロー試験および φ50×100 mm の円柱供試体による圧縮強度試験を実施した。モルタルの配合表を表-2 に示す。設計パラメータとして、アルカリ溶液と活性フィラーの容積比 (L/P), SS と SH の質量比 (SS/SH), および SH のモル濃度を固定し、活性フィラーの 0%, 25%, 50%, および 75% を FA または GGBS で置換した。供試体の養生は 80℃で 24h 行い、脱型後材齢 2, 7, 14 および 28 日で圧縮強度試験を実施した。FA または GGBS 置換率 0% および 50% のケースについては、ペースト供試体を作製し、反応生成物を X 線回折装置で分析した。

表-1 活性フィラーの密度および比表面積

	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
VGP	2.40	32,000
FA	2.24	3,530
GGBS	2.91	3,980

表-2 AAM モルタルの配合表

L/P	SS/SH	SH 濃度 (M)	FA または GGBS 置換率 (mass%)
1.4	1	6	0
			25
			50
			75

3. 実験結果および考察

(1) VGP のポテンシャル評価

VGP をリートベルト解析した結果、結晶相の割合は石英が約 3.9%、曹長石が約 10.4%となり、全体のガラス化率は約 84.7%となった。

そして、この結果から、表-3 に示すように非結晶相の化学組成を仮定し塩基度を算定した。

SH 濃度が 6 M の場合のアルカリ処理後の VGP および FA の X 線回折パターンを図-1 に示す。VGP と FA とともに、 $2\theta = 23^\circ$ 付近のブロードなピークがアルカリ処理後には減少し、 80°C の場合にピークの減少が大きい。また、VGP と FA とともに反応前から存在した結晶相に加え、ヒドロキシソーダライトの生成が確認された。

(2) AAM の力学的性質および反応生成物の評価

表-4 にモルタルフロー試験および圧縮強度試験の結果を示す。フロー値は、VGP のみを使用したものが最も低い結果となった。また FA または GGBS の置換率の増加とともにフロー値は増加したが、FA 置換において、フロー値の増加はより顕著であった。次に圧縮強度について、活性フィラーが VGP のみの供試体は、28 日経過後も強度発現しなかった。FA または GGBS で置換した場合には、供試体は硬化し置換率の増加とともに圧縮強度も増加し、GGBS 置換の場合において、より強度が発現した。

図-2 にペースト供試体の X 線回折パターンを示す。無置換の VGP (ペースト) は $2\theta =$ 約 26.6° のピークが減少したが、新たな反応生成物は確認できなかった。FA50 においては石英に加え、新たに縮重合反応によりゼオライト相である Gismondine の生成が確認された。また GGBS50 の場合も $2\theta =$ 約 26.6° のピークが減少

したが、 $2\theta =$ 約 30° 付近にブロードなピークが発生しており、アルミナケイ酸カルシウム水和物 (C-A-S-H) が、水和反応が進行したことにより生成したことが明らかとなった。

4. まとめ

- (1) 本実験で使用した VGP は、ガラス化率が 84.7%で塩基度は 0.21 であり、高温環境下でアルカリ溶液中に非晶質部が溶出することがわかった。
- (2) VGP ベースの AAM について、VGP の一部を FA もしくは GGBS に置換することで、AAM の流動性と圧縮強度が改善された。
- (3) AAM ペーストの反応生成物について、活性フィラーの一部を FA で置換した場合には縮重合反応によりゼオライト相の反応生成物が生成され、GGBS で置換した場合には水和反応により C-A-S-H が生成されることを確認した。

謝辞：本研究は 科研費・基盤研究 (B) 22H01566 の助成を受け実施した。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会：新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究報告書，2022

表-3 VGP の非晶質相の化学組成および塩基度

ガラス化率 (%)	非晶質相の化学組成 (mass%)				塩基度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	
84.7	62.6	11.3	0.3	1.4	0.21

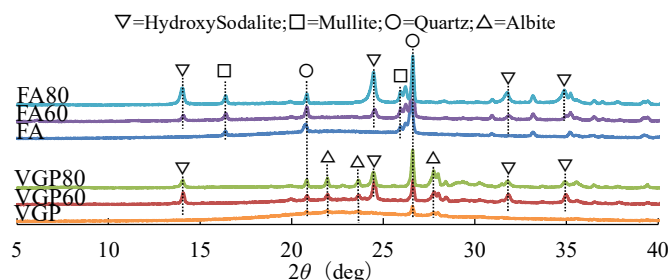


図-1 アルカリ処理後の XRD パターン

表-4 フロー試験および圧縮強度試験結果

シリーズ	フロー (mm)		圧縮強度 (N/mm ²)			
	0 打	15 打	2 日	7 日	14 日	28 日
VGP	127	166	-	-	-	-
FA25	187	225	1.4	2.5	4.9	6.2
FA50	216	252	3.2	4.9	6.1	8.7
FA75	243	271	5.8	8.9	8.8	13.9
GGBS25	142	187	27.8	28.7	21.9	19.0
GGBS50	166	205	53.2	48.7	52.1	50.4
GGBS75	156	202	59.3	62.8	63.2	59.8

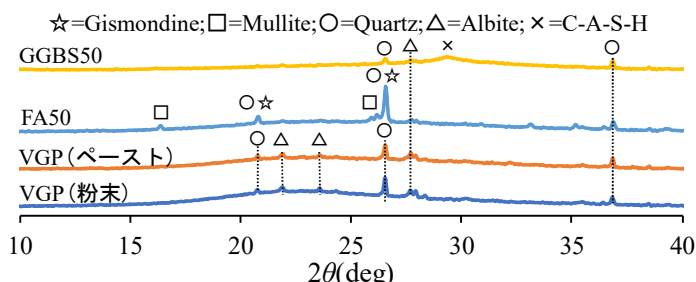


図-2 GP ペーストの XRD パターン