

フライアッシュをベースにしたジオポリマーの熱特性に関する研究

Study on thermal properties of geopolymer based on fly-ash

原田 耕司* 小澤 満津雄**
 Koji Harada Mitsuo Ozawa
 合田 寛基*** 池谷 拓由紀**
 Hiroki Goda Hiroyuki Ikeya

要 約

ジオポリマーは、セメントの代わりにフライアッシュを大量に使用するため、CO₂削減効果やフライアッシュの有効利用など環境面で注目されている。また、ジオポリマーの硬化体には、水酸化カルシウムがほとんど存在しないため、耐熱性などが優れると考えられている。しかし、ジオポリマーの熱特性に関しては、各種試験基準に準じた研究報告はほとんどないのが現状である。そこで本研究では、試験基準に準じて熱伝導率試験、比熱試験およびリング拘束供試体法試験を実施して、ジオポリマーの熱特性に関して検討を行った。

目 次

- § 1. はじめに
- § 2. 実験概要
- § 3. 実験結果
- § 4. まとめ

§ 1. はじめに

ジオポリマーは、セメントを全く使用せず、セメントの代わりにフライアッシュや高炉スラグ微粉末を材料とする新しい建設材料である¹⁾。製造時の化学反応でCO₂が発生するセメントを全く使用しないため、セメントで構造物を建設するよりCO₂を大幅に削減できるとともに^{2),3)}、産業副産物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末を大量に使用するため、循環型社会の構築に貢献できる材料として注目されている⁴⁾。

また、ジオポリマーは、セメントのような水和反応ではなく、フライアッシュ中のアルミナなどに由来する縮重合反応で硬化するため、ジオポリマーの硬化体にはカルシウムが少ない。そのため、セメント硬化体に比べ、耐酸性や耐熱性などに優れると考えられている^{5),6)}。

耐酸性に関しては、硫酸浸漬試験によりセメントのような水酸化カルシウムと硫酸の反応による二水石膏が生じないため、セメントに比べ劣化の進行が遅いことが検

証されている。さらに、強酸の温泉地域にジオポリマーを設置して、その耐酸性能が確認されており、研究から実用段階まで検討が進んでいる⁷⁾。

一方、耐熱性に関する検討は、耐酸性に比べ遅れているのが現状である。特に、JISなどの試験基準に準じた検討を行った報告はほとんどない。そこで本研究では、各種試験基準に準じた試験を実施して、ジオポリマーの熱特性に関して検討を行った。

§ 2. 実験概要

本研究では、熱伝導率試験および比熱試験に関してはモルタルを用いて、またリング拘束供試体法試験に関してはコンクリートを用いて実験を行った。下記にそれぞれの実験概要を示す。

2-1 熱伝導率および比熱

実験では、ジオポリマーモルタル（以下、GPモルタルと呼ぶ）と同強度レベルのセメントモルタル（以下、OPCモルタルと呼ぶ）の供試体を作製して、比較検討を行った。

(1) 材料および配合

熱伝導率および比熱は骨材の影響を受けるため、OPCモルタルおよびGPモルタルは表-1に示す材料を使用し、骨材は同一のものを使用した。また、GP溶液（アルカリ溶液）は密度1.40 g/cm³の市販品を使用した。なお、OPCモルタルおよびGPモルタルは、圧縮強度が30 MPaとなるよう表-2に示す配合を採用した。

* 技術研究所

** 群馬大学大学院

*** 九州工業大学

表一 使用材料

種類	記号	物性
GP 溶液	GPW	密度：1.40 g/cm ³
フライアッシュ	FA	II 種，密度：2.29 g/cm ³
高炉スラグ微粉末	BFS	密度：2.91 g/cm ³
水	W	水道水
セメント	OPC	密度：3.16 g/cm ³
細骨材	S	海砂，密度：2.56 g/cm ³

表二 配合

(a) OPC モルタルの配合

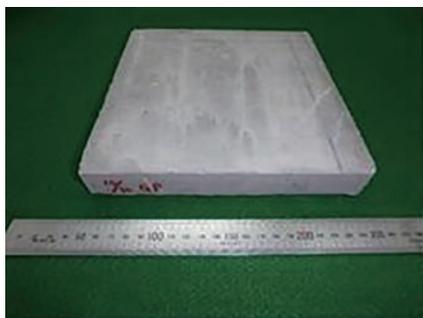
単位質量 (kg/m ³)		
W	OPC	S
301	505	1,285

(b) GP モルタルの配合

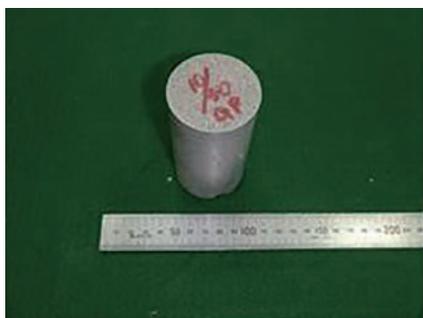
単位質量 (kg/m ³)			
GPW	FA	BFS	S
391	342	149	1,285

(2) 供試体

熱伝導率試験は写真一(a) に示す 200 mm×200 mm×30 mm の板状の供試体を，比熱試験は写真一(b) に示す直径 50 mm×100 mm の円柱供試体を用いた。熱伝導率試験では 1 体，比熱試験では 3 体の供試体を作製した。供試体は試験前に 105℃で 24 時間乾燥させたのち，試験中の含水率の変化を防ぐために，ポリ塩化ビニリデン系の包装用フィルムで覆った。



(a) 熱伝導率用



(b) 比熱用

写真一 供試体

(3) 試験方法

熱伝導率は，JIS A 1412-2「熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法－第 2 部：熱流計法 (HFM 法)」に準じて求めた。供試体は，写真二のように冷却板と加熱板

の間に設置して測定を行った。なお，試験の温度条件は平均温度 23℃とした。



写真二 供試体の設置状況

比熱は，JSTM H 6107「建築材料の比熱測定法 (断熱型熱量計法)」に準じて求めた。具体的には，供試体が周囲に対して断熱である状態を維持しながら，一定の熱量を与えた際の供試体の温度上昇量を計測することにより比熱を求めた。写真三には供試体の設置状況を示す。



写真三 供試体の設置状況

2-2 リング拘束供試体法

実験では，ジオポリマーコンクリート (以下，GP コンクリートと呼ぶ) と同強度レベルのセメントコンクリート (以下，OPC コンクリート) の供試体を作製して，比較検討を行った。

(1) 材料および配合

OPC コンクリートおよび GP コンクリートは，表一に示すモルタルと同じ材料に加え，粗骨材 (記号は G とする) として密度 2.69 g/cm³ の砕石を使用した。配合は表一に示す圧縮強度 30 MPa のものを使用した。

表三 配合

(a) OPC コンクリートの配合

単位質量 (kg/m ³)					
W	OPC	S	G	AE 減水剤	AE 剤
160	296	848	985	0.444	0.018

(b) GP コンクリートの配合

単位質量 (kg/m ³)				
GPW	FA	BFS	S	G
330	353	152	559	875

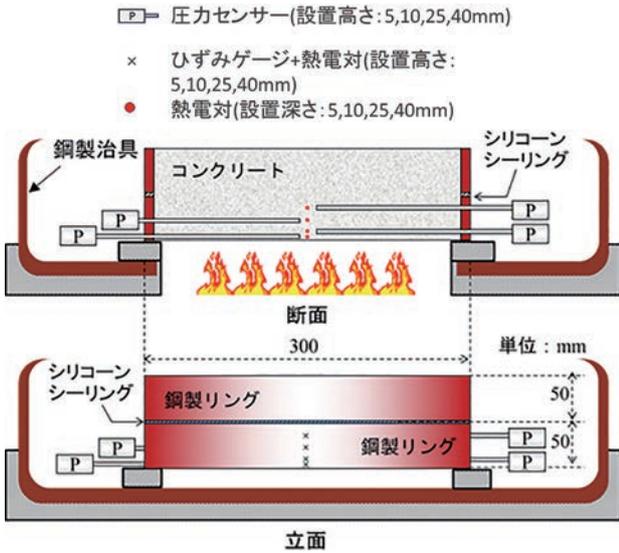


図-1 リング拘束供試体の概要

(2) リング拘束供試体および測定項目

実験で使用したリング拘束供試体の概要を図-1に示す。リングは、外径 300 mm×高さ 50 mm×厚さ 8 mm の鋼製リングを 2 段に重ね、リング内にコンクリートを打設した。

コンクリートの温度を計測するために、コンクリート内部に温度計測用の熱電対を底面（以下、加熱面と呼ぶ）から 5, 10, 25, 40 mm の 4 か所に設置した。また、コンクリートの拘束応力を算出するために、リングの外周にひずみゲージ（耐熱温度：80℃）を、熱電対と同様に加熱面から 5, 10, 25, 40 mm の 4 か所に貼り付けた（写真-4 参照）。さらに、コンクリート内部の水蒸気圧計測用（圧力センサー）にステンレスパイプ（内径 2 mm×外径 5 mm×長さ 180 mm）を加熱面から 5, 10, 25, 40 mm にセットした。

リング拘束供試体に打設したコンクリートでφ100×200 mm の円柱供試体を作製して、リング拘束供試体法試験当日に、圧縮強度、静弾性係数および含水率を測定した。含水率は、円柱供試体を 105℃の乾燥炉に入れ水分を蒸発させ、質量が一定となったところで、乾燥前後の質量変化から含水率を算出した。また、加熱試験後のリング拘束供試体からコアを抜き取り、コア表面の目視観察を行った。

(3) 試験方法

試験は、JCI-S-014-2018「コンクリートの爆裂試験方法」の A 法（リング拘束供試体法）に準じた。リング拘束供試体は、OPC コンクリートおよび GP コンクリートで 1 体ずつ作製して材齢 33 日で試験に供した。加熱はガス水平炉を用いて、加熱条件は図-2 に示す RABT30 加熱曲線を採用して最高温度 1,200℃まで加熱した。ただし、加熱時間は、加熱開始から 30 分までとして（図中の網掛け部）、30 分以降は自然冷却とした。



写真-4 ひずみゲージの設置状況

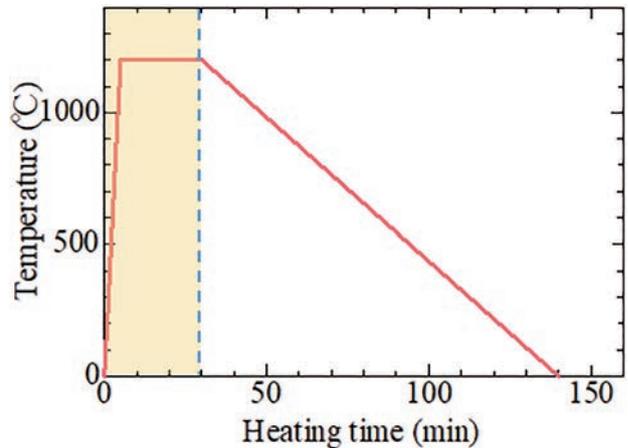


図-2 加熱曲線

(4) 拘束応力の算出方法

コンクリートの拘束応力は、リングの円周方向ひずみを用いて算出した。算出方法を式(1)に示す。

$$\sigma_{re} = \epsilon_{\theta} \cdot E_S \cdot t / R \tag{1}$$

ここに、

- σ_{re} : コンクリートに生じる拘束応力
- ϵ_{θ} : リング円周方向ひずみ
- E_S : リング材弾性係数
- t : リング材厚み
- R : リング材内径

§ 3. 実験結果

3-1 熱伝導率試験および比熱試験

GP モルタルの熱伝導率は、表-4 に示すように 0.84 W/(m・K) であり、OPC モルタルの熱伝導率 (0.95 W/(m・K)) とほぼ同じ値となっている。また、比熱も表-5 に示すように同じ値となっており、今回の試験条件では、GP モルタルの熱伝導率および比熱は、OPC モルタルと同程度であることが分かった。

表-4 熱伝導率試験結果

項目	OPC モルタル	GP モルタル
平均温度 (°C)	23.0	23.1
温度差 (K)	8.2	9.3
熱流密度 (W/m ²)	263.57	262.44
熱伝導率 (W/(m・K))	0.95	0.84

表-5 比熱試験結果

項目	OPC モルタル	GP モルタル
質量 (×10 ³ kg)	370.01	372.52
密度 (Kg/m ³)	2003	1915
比熱 (kJ/(kg・K))	0.90	0.90

3-2 リング拘束供試体法試験結果

(1) 圧縮強度, 静弾性および含水率試験

表-6 に圧縮強度, 静弾性係数および含水率を示す。GP コンクリートは OPC コンクリートより, 静弾性係数は小さく, 含水率は大きい結果となっている。

表-6 試験結果

種類	圧縮強度 (MPa)	静弾性係数 (GPa)	含水率 (%)
OPC コンクリート	24.2	33.5	3.6
GP コンクリート	26.2	13.4	5.0

(2) 目視観察

写真-5 に試験後のリング拘束供試体の加熱面の状況を示す。OPC コンクリートと GP コンクリートとは加熱面の色が異なっているが, 加熱面は平滑の状態を保っている。

リング拘束供試体から抜き取ったコアの状況を写真-6 に示す。写真-5 に示すようにコア抜き前の加熱面は, OPC コンクリートおよび GP コンクリートともに平滑であったが, OPC コンクリートではコア抜きによる外力により, 写真-6(a) のように加熱面のコンクリートが剥落して凸凹になっている。一方, GP コンクリートではコア抜きによる外力が作用しても, 加熱面は写真-6(b) のように平滑な状態を保っている。すなわち, GP コンクリートは熱作用を最も受けた加熱面においても, OPC

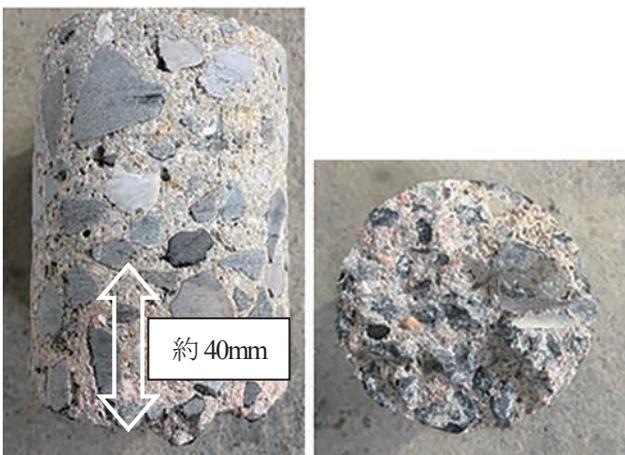


(a) OPC コンクリート



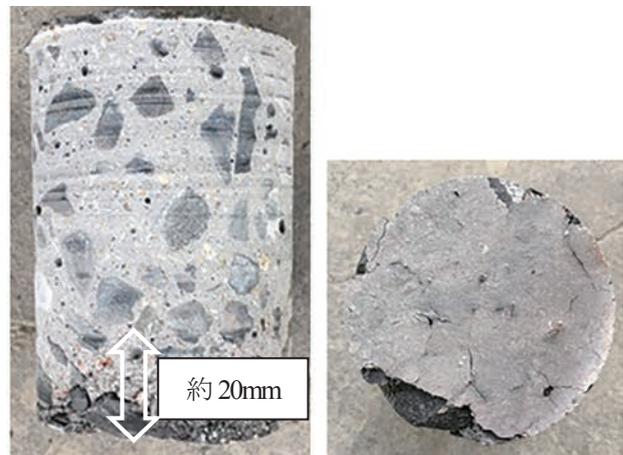
(b) GP コンクリート

写真-5 試験後の加熱面の状況



側面 加熱面

(a) OPC コンクリート



側面 加熱面

(b) GP コンクリート

写真-6 コアの状況

コンクリートに比べ、ある程度の強度を保持していることが分かる。また、OPCコンクリートは加熱面から40mm程度まで変色が見られ加熱の影響を受けているのに対して、GPコンクリートでは加熱面から20mm程度までしか変色が見られなかった。

以上より、コアの目視レベルでは、明らかにGPコンクリートは、OPCコンクリートより熱による劣化が少ないことを確認できた。

(3) 拘束力の経時変化

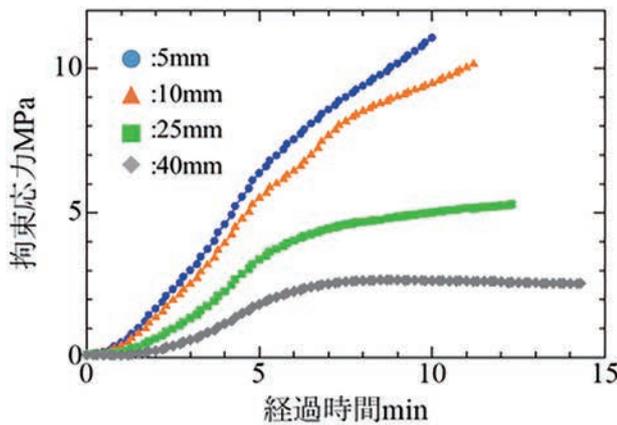
OPCコンクリートの拘束応力は、図-3に示すように加熱とともに(時間が経過するとともに)上昇して、加熱面から5mmの位置では、最大値は約11MPaに達している。一方、GPコンクリートの拘束応力は、加熱開始から約7分までは、OPCコンクリートと同様に拘束応力は増加したが、その後低下する傾向が確認できる。また、GPコンクリートの拘束応力の最大値は、加熱面から5mmの位置で約1.6MPaとなっており、OPCコンクリートの約15%の値となっている。このように、GPコンクリートの拘束応力がOPCコンクリートより小さい値になったのは、実験時のOPCコンクリートの静弾性係数が33.5GPaであったのに対して、GPコンクリート

は13.4GPaと約半分の値であったことが、理由の一つであると考えられる。

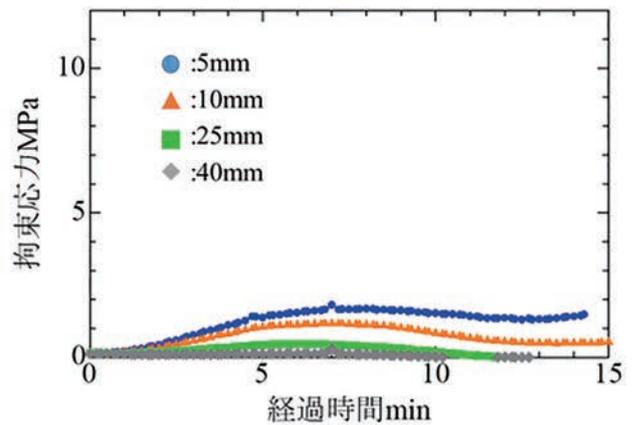
(4) 水蒸気圧

図-4にOPCコンクリートとGPコンクリートの内部温度と水蒸気圧の関係を示す。なお、図中の点線は、参考として理論上の飽和水蒸気圧曲線(以下、SVP曲線と呼ぶ)を示している。

加熱面から5mmの結果が、OPCコンクリートとGPコンクリートで大きく異なっている。OPCコンクリートでは、約280℃のピークまではSVP曲線とほぼ同じ傾向で水蒸気圧が上昇して、ピークを過ぎると急激に水蒸気圧が減少している。これは、ピークまでは内部組織の大きな変化がなく、ピーク以降に急激に内部組織に変化が生じたためと考えられる。一方、GPコンクリートでは、内部温度約150℃までは、SVP曲線とほぼ同じ傾向で水蒸気圧が上昇して、その温度を超えるとSVP曲線より小さな傾きで緩やかに水蒸気圧が上昇している。GPコンクリートは、OPCコンクリートより低い温度で内部組織に変化が生じ始めるが、その変化は緩やかなものであることを示していると言える。また、ピーク以降もOPCコンクリートにみられるような、急激な水蒸気圧の低下は

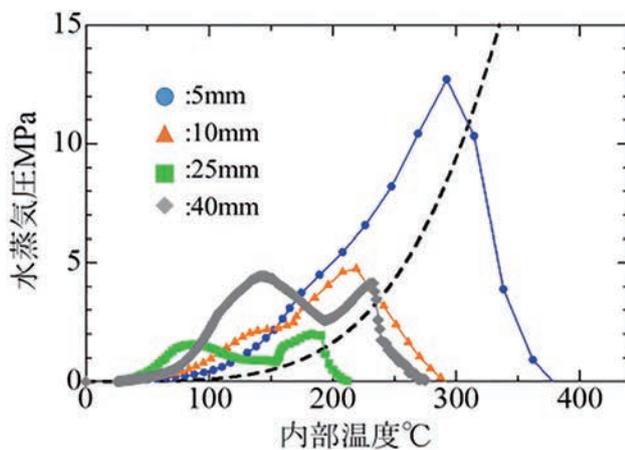


(a) OPCコンクリート

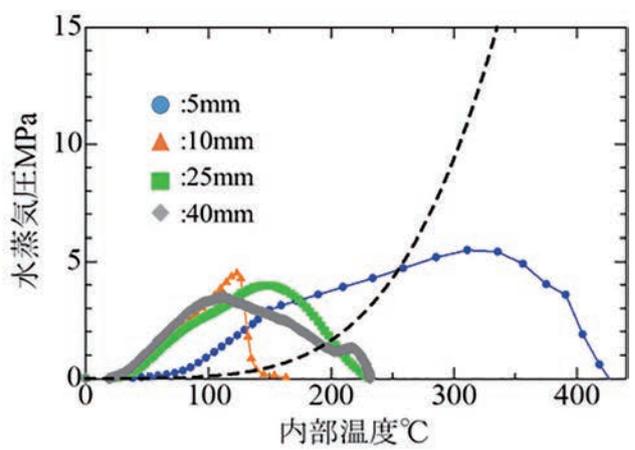


(b) GPコンクリート

図-3 拘束応力の経時変化



(a) OPCコンクリート



(b) GPコンクリート

図-4 内部温度と水蒸気圧の関係

見られず、GPコンクリートの熱による内部組織の変化は、比較的緩やかであると考えられる。これは、ジオポリマーは加熱を受けると空隙が形成されると報告されていることから⁸⁾、これにより水蒸気圧の入り込めるスペースが多く形成され、水蒸気圧が緩やかに上昇したものと考えられる。

§4. まとめ

以下に、本研究のまとめを示す。

- ① GPモルタルの熱伝導率および比熱は、OPCモルタルのそれと同程度であった。
- ② リング拘束供試体から抜き取ったコアから、GPコンクリートは熱作用を最も受けた加熱面においても、OPCコンクリートに比べある程度の強度を保持しており、同強度レベルのOPCコンクリートより劣化が少ない傾向を確認した。
- ③ GPコンクリートの拘束応力は、OPCコンクリートより小さい値になった。これは、GPコンクリートの静弾性係数が、OPCコンクリートのそれより小さいことが理由の一つであると考えられる。
- ④ コンクリート内部温度と水蒸気圧の関係から、GPコンクリートの熱による内部組織の変化は、OPCコンクリートに比べ緩やかであると考えられる。

GPコンクリートの熱特性に関しては、まだ研究段階である。今後は、GPコンクリートの熱特性を解明して、耐熱材として実用化を目指して検討を進める予定である。

謝辞. 本研究の一部は、独立行政法人環境再生保全機構の環境研究総合推進費の助成をもとに実施しました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) (公社)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) 池田攻：二酸化炭素問題とジオポリマー技術，耐火物，Vol.58，pp.396-400，2006.8
- 3) J.Davidovits：GEOPOLYMERS，JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS，Vol.37，pp.1633-1656，1991
- 4) Norio, Y., et al：Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis the matrix compositions，Journal of the Ceramic Society of Japan，118[2]，pp.107-112，2010
- 5) 原田耕司他：ジオポリマーモルタルの耐久性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.1937-1942，2011
- 6) 原田耕司他：ジオポリマーの諸特性に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1894-1899，2012
- 7) 原田耕司他：耐酸性に優れた低炭素型新材料「ジオポリマー」の開発と施工実績について，土木学会西部支部平成27年度技術発表会論文集，pp.1-6，2015
- 8) 一宮一夫他：高炉スラグ微粉末を添加したフライアッシュベースのジオポリマーの高温下における物性変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.1269-1274，2016