

# 論文 ジオポリマーの凝結を遅延するための高炉スラグ微粉末の熱処理技術

李 柱国\*1・池田 攻\*2

**要旨:** 高炉スラグ微粉末(BFS)を用いたジオポリマー(GP)の凝結遅延技術を開発するために、BFSの使用前の熱処理を行い、熱処理温度と時間がBFSの化学的特性およびGPの凝結性能と強度に及ぼす影響を検討した。その結果として、BFSの熱処理温度は、750°C以下であれば、加熱時間によらず、BFSは非晶質性を保持し、7日以降の材齢では非加熱BFSと同等の活性を有する。700°Cの熱処理では安定した遅延効果が得られる。800°Cで熱処理したBFSは結晶化し、凝結時間は大幅に増加するが、活性は低下する。熱処理で得られた結晶質BFSと非晶質BFSを適当な割合で混合使用すれば、所要のGP凝結時間を達成できる。

**キーワード:** ジオポリマー, 高炉スラグ微粉末, 熱処理, 凝結遅延, 相変化

## 1. はじめに

ジオポリマーは、活性フィラー（アルミノシリケート源）がアルカリ溶液で刺激されることによって、ケイ酸錯体の縮重合反応が助長されて固化し、従来のセメントクリンカーを使用せずに固化体を作製できる無機材料である。活性フィラーは、ジオポリマーの固化に必要な陽イオンSi, Alの供給源であり、天然物であればメタカオリンなどが使用される。しかし、廃棄物の有効利用の観点から、現在ではフライアッシュや高炉水砕スラグなどの廃棄物や産業副産物が多く使用されている。

高炉水砕スラグ微粉末(BFS)を用いたジオポリマー(GP)は、強度発現性が優れるが、凝結時間が短い。JIS 4000級以上のBFS単味では、凝結始発時間は常温(20°C)で20分程度、フライアッシュ(FA)を多量に混合した場合でも40分程度である。JIS 3000級のBFSとFAを質量比3:7で使用したGPコンクリートの凝結始発時間は60分以内である<sup>1)</sup>。また、酒石酸を主成分とした遅延剤を添加すれば、ジオポリマーの凝結時間を1.8~2.3倍に延長することができるが、常温養生の強度発現性が若干損なわれる<sup>2)</sup>。他の混和剤に関する研究が報告されているが、未だに着実に効果を発揮するものはない<sup>3),4),5)</sup>。しかし、アジテーター車で運搬し、施工する場合はコンクリートの練混ぜから打ち込み終了までの時間は運搬距離によって異なり、60分以上かかる場合は少なくない。因みに、土木学会及び建築学会は、コンクリートを練り混ぜから打

込みまでの時間は、外気温が25°C以下のときで2時間以内、25°Cを超えるときで1.5時間以内を標準としている。したがって、BFSを使用したGPの速い凝結特性は、建設現場へのGP使用の障害となっている。

本研究では、熱処理したBFSを用いたGP(BFS-GPと記す)の凝結性能と強度性能を考察し、BFS-GPの凝結時間を延長・調節する技術を開発した。

## 2. 高炉スラグ微粉末の熱処理による凝結遅延効果

第1段階の検討として、簡易試験法によってBFS-GPの凝結性能と強度に及ぼすBFSの加熱処理の影響および凝結時間の調整方法を考察した。

### 2.1 実験概要

#### (1) 使用材料

実験に使用した4つのBFSサンプルはJIS A 6206の高炉スラグ微粉末4000級の規格品であり、蛍光X線分析(XRF)によるそれらの化学分析値及び物理性質を表-1に示す。BFSの主成分はSiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるが、MgOもかなり多く、無視できない量である。4つのBFSサンプルの排出源と貯蔵期間(排出から使用までの日数が不明)は異なっている。

アルカリ溶液については、市販のナトリウム系JIS 1号水ガラス(SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比2.1, 比重1.54)をイオン交換水で2倍に希釈した。一方、試薬の苛性ソーダペレットをイオン交換水に溶解し、10モルの水溶液(比重:

表-1 高炉スラグ微粉末の化学組成と物理性質

Sample	Chemical compositions (% by mass)																	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific surface area* (cm <sup>2</sup> /g)
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaO	Cl	Total (%)		
BFS-A	31.15	0.66	12.77	0.29	0.23	47.17	4.57	tr.	0.30	0.04	2.58	0.07	0.01	0.04	0.12	0.01	100.01	2.81	4080
BFS-B	31.15	0.57	12.75	0.30	0.21	47.25	4.65	tr.	0.30	0.04	2.57	0.07	0.01	0.04	0.13	tr.	100.04	2.83	3830
BFS-C	31.54	0.61	12.75	0.31	0.21	46.83	4.59	tr.	0.30	0.04	2.55	0.07	0.01	0.05	0.13	tr.	99.99	2.85	4130
BFS-D	32.68	0.63	13.71	0.37	0.20	45.14	4.92	tr.	0.30	0.04	1.80	0.07	0.01	0.04	0.08	tr.	99.99	2.90	4080

[注] \*: ブレーン値, tr: 未検出

\*1 山口大学 大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

\*2 山口大学 名誉教授 理学博士

1.32)を調製した。最後に両者を容積比で3:1に混合し、12時間放置したものをアルカリ溶液として用いた。SiO<sub>2</sub>とNa<sub>2</sub>Oの質量濃度がそれぞれ13.5%と12.8%であり、SiO<sub>2</sub>とNa<sub>2</sub>Oのモル比が1.1であった。

### (2) 高炉スラグ微粉末の熱処理と加熱前後の特性分析

BFSを容積約120cm<sup>3</sup>のアルミナ製坩堝に70~80g装入し、マッフル型電気炉を用いて100~800℃の温度で24時間加熱した後、炉外に取り出し空冷した。なお、常温から各加熱温度までの昇温速度は概ね20℃/分であった。

加熱前のBFS及び加熱処理後のBFSについて、X線回折分析(XRD)による相の同定を行った。XRD分析は、CuKα線源を用い、40kV-120mA電源、1°-1°-0.3mmスリット、走査速度4°/min、0.02°ステップスキャンといった条件で3~60°の2θ範囲で行った。

また、TG-DTAにより、常温から1000℃まで10℃/分で昇温し、空気雰囲気中で加熱前のBFSの熱分析を行った。

### (3) 凝結性能と強度性能の測定

ジオポリマーの凝結性能の評価は、簡易評価法として可使時間の測定を行った。これは、先端寸法が長さ0.4×幅6.6mmのスパチュラブレード(spatula blade)をGPペーストに突き刺す方法である。すなわち、アルカリ溶液とBFSを混合してから、3箇所以上の圧痕に液の浸出が認められなくなるまでの時間を可使時間とする方法である。後述のように、可使時間は、ピカー針装置を用いて測定した凝結始発時間より若干短い。GPペーストのBFSとアルカリ溶液の質量比(液粉体比)は0.40であった。

また、BFS-GPモルタルの曲げ強度の測定を行った。モルタルの調合として、液粉体比が0.65で、豊浦砂とBFSの質量比は2.0であった。練り混ぜた後に、3連の砲金製型枠(寸法20×20×80mm)にモルタルを打ち込み、20℃、100%R.H.で12時間の湿空養生を行った後に脱型し、さらに同条件で所定の材齢まで養生した。試験体の寸法は小さいため、粒度が小さい豊浦砂を使った。

曲げ強度は、三点曲げ試験法で1, 3, 7 および 28 日材齢に測定され、各材齢に3本の平均値とした。小角柱試験体の曲げ強度を式(1)によって算出した。

$$R_f = \frac{3L}{2bd^2} \cdot P = 9.375 \times 10^{-3} \cdot P \quad (1)$$

ここに、 $R_f$ : 曲げ強度(MPa),  $L$ : 支点間距離(=50mm),  $b$ ,  $d$ : 試験体の幅と厚さ(=20mm),  $P$ : 最大曲げ荷重(N)

両試験は、標準試験法に基づいて実施されなかったが、同じ試験条件で得られた試験結果を比較しているため、今回の検討結果は信頼できるものである。

## 2.2 実験結果および考察

### (1) XRD 分析

加熱有無のBFS-AのXRD分析の結果を図-1に示す。非加熱BFS-A(図-1中の「未加熱」)は、20~38°の2θ範

围ではガラス相によるハローピークと2つの小さいピークが見られ、殆ど非晶質である。点線で示す小さいピークの位置はゲーレンナイト(2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>)およびマーヴィナイト(3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>)の主ピーク位置と合致するため、少量のゲーレンナイトとマーヴィナイトがBFSのガラス相と共存していると思われる。これらの結晶は、BFSの水冷過程で形成されたものと推測される。加熱による相変化は750℃まで認められないが、800℃の加熱で突如結晶化し、生成物はゲーレンナイトと少量のマーヴィナイトであり、ガラス相のハンプは認められなくなった。

### (2) TG-DTA 分析

図-2にA~Cの3種類のBFSのTG-DTAの結果を示す。加熱に伴い、TG曲線はなだらかな重量減少を示し、910℃を超えると、重量が増加する傾向が見られた。途中、BFS-Aを除き、600-700℃で急激な重量変化が認められた。最終的におよそ3-4%の重量減少が生じた。これは、水砕プロセスではガラス相にトラップされた水分、および加熱されるまでの炭酸化によって吸着されたCO<sub>2</sub>が加熱により徐々に失われていくためであろう。この少量の熱分解は、熱処理されたBFSの可使時間を長くする原因にはならないと思われる。最後に重量が増えたのは、主に二価鉄が三価鉄に酸化されたことによるものではないかと推測している。

一方、DTA曲線は、2つの発熱ピークと1つの吸熱ピ

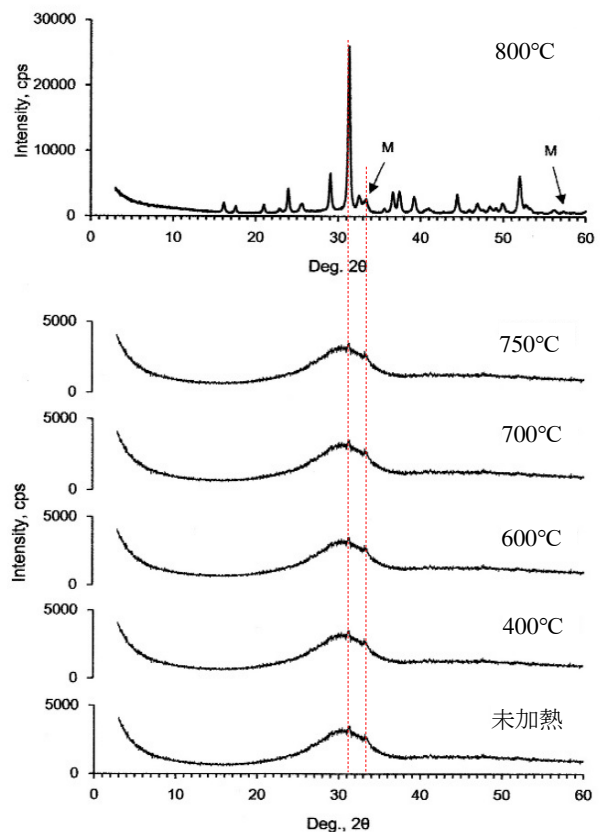


図-1 熱処理有無のBFS-AのXRDチャート (M: マーヴィナイト, 無印: ゲーレンナイト)

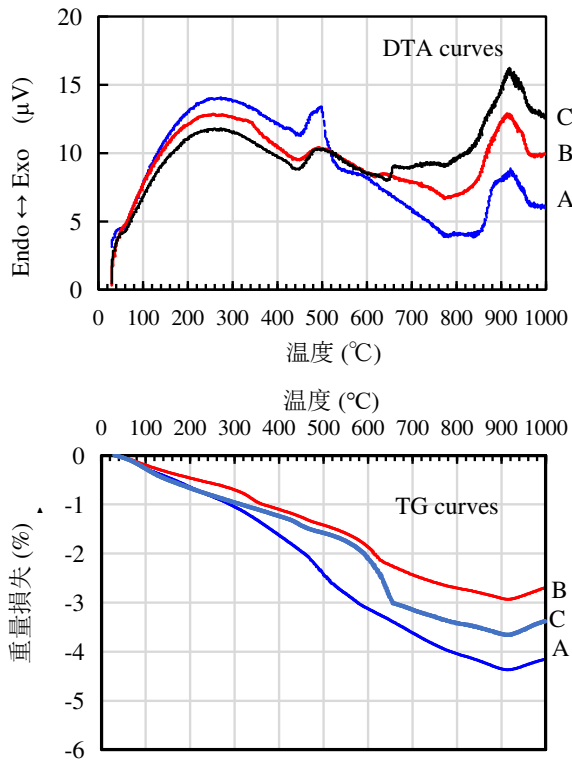


図-2.3 種類の BFS(A, B, C)の TG-DTA 分析結果

表-2 加熱温度と可使時間の関係

サンプル	BFS-A			BFS-B			BFS-C		
	T	$\rho$	$S_s$	$W_t$	$\rho$	$S_s$	$W_t$	$\rho$	$S_s$
°C	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>2</sup> /g	分	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>2</sup> /g	分	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>2</sup> /g	分
未加熱	2.81	4080	23	2.83	3830	14	2.85	4130	48
100	2.81	3980	28	-	-	-	-	-	-
200	2.82	3890	38	-	-	-	-	-	-
300	2.82	3970	53	-	-	-	-	-	-
400	2.80	3920	83	2.83	3790	68	2.84	4110	105
450	2.82	3850	63	-	-	-	-	-	-
500	2.81	3810	53	-	-	-	-	-	-
600	2.84	3910	33	-	-	-	-	-	-
700	2.85	3500	68	2.90	3680	63	2.86	3670	68
750	2.81	3330	88	-	-	-	-	-	-
800	2.97	3420	340	2.97	3380	340	2.91	3280	330

[注] T: 加熱温度,  $\rho$ : 見掛密度,  $S_s$ : 比表面積,  $W_t$ : 可使時間

ークを示している。2つの発熱ピークはそれぞれ500℃と900℃付近にあり、オンセット(onset)温度は約450℃と約780℃である。500℃付近の発熱ピークはガラス転移点に対応するものであり、920℃はガラス相の結晶点温度である。920℃付近の発熱ピークは、双峰のように見えており、ピークの大きさから判断すると、温度の低いほうがマーヴィナイト、高いほうがゲーレンナイトの結晶化によるものである。BFS-B, Cの650℃付近の吸熱ピークは、TG曲線における650℃付近の重量損失に対応しており、これは脱炭酸によるものと考えられる。BFSの空气中的炭酸化程度は、保存方法と保存期間に関係している。後述の表-2に示すように、非加熱 BFS-Cを用いた GPペーストの可使時間は、通常の BFSに比べて大幅に長くなった。

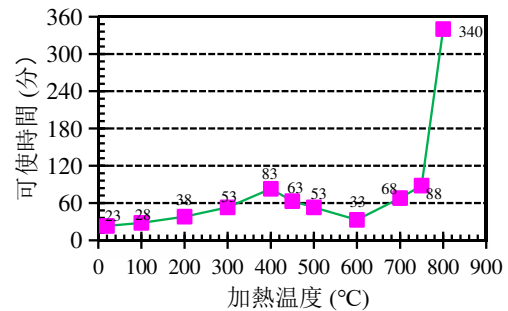


図-3 加熱した BFS-Aを用いた GPペーストの可使時間

これは、BFS-Cの保存期間に多く炭酸化したと考えられる。そのため、BFS-Cの650℃付近での吸熱ピークは顕著で、後に示すように BFS-C単味の可使時間は長い(表-2を参照)。逆に BFS-Aの650℃付近に吸熱ピークがないのは、炭酸化が少ないためであると推測されている。

### (3) 可使時間

熱処理有無の A-Cの3種類の BFSを用いた GPペーストの可使時間を表-2に示す。また、図-3は、熱処理した BFS-Aを用いた GPペーストの可使時間を示すものである。非加熱の BFSを使用した GPペーストの可使時間は、サンプルによりばらつきがあるが、14~48分と短かった。熱処理した BFSを用いた場合の可使時間は加熱温度によって異なった。図-3に示すように、BFS-Aを用いた GPペーストの可使時間は、室温から400℃まで徐々に上昇し、1時間を超えることもあった。その後、400℃から600℃までゆっくりと低下してから、ゆっくりと上昇に転じた。しかし、750℃以降では可使時間が急激に増加し、5時間を超えた。すなわち、可使時間は、400℃で極大に達し、600℃で極小であり、800℃では結晶化の影響で活性が低下し、340分と長い可使時間になった。さらに、900℃以上の高温加熱では焼結が進み、硬い芯が生じ、そのままでは活性フィラーとして使えなくなる。また、参考として、同方法で測定した2種類の普通ポルトランドセメントペースト(水セメント比0.40)の可使時間は、それぞれ125分と145分であった。

可使時間の変化はガラス転移点(DTAではオンセット温度450℃)と密接に関係している。常温からガラス転移点までガラス粘度が徐々に低下し、焼鈍によりプレストレス(pre-stress)が解放され、可使時間が長くなる可能性がある。ちなみに、メカノケミカル(mechano-chemical)技術として、フライアッシュは、粉砕により応力を加えられると、アルカリ溶液中での溶出または反応性が増加することが知られている<sup>6)</sup>。この効果は、粉砕による粒子表面の乱れだけでなく、粒子内の応力蓄積のためであると考えられる。すなわち、フライアッシュの場合は応力が誘起されているが、BFSの場合はガラス転移により応力が減少する。この応力の減少は、熱処理した BFS-GPの可

使時間の増加の原因であると思われる。

また、加熱温度がガラス転移点を超えると、ガラス相が軟化し、粘度がさらに減少する、その後、微細な球状の弱結晶体が少量に形成される。この弱結晶体を偏光顕微鏡で観察したが、紙面の都合上、ここでは偏光顕微鏡の画像を省略する。その結果、真のガラス質部分が減少するため、GPの可使時間が長くなり、表-2に示すように比表面積は減少した。800℃では完全に結晶化したため、800℃加熱したBFSを用いたGPの可使時間がさらに増加する。したがって、凝結遅延のメカニズムは、これらの相変化に基づいて合理的に解釈することができる。

可使時間が極大値に達した温度(400℃)は、DTA分析で分かったガラス転移点(オンセット温度450℃)に対応していると思われる。可使時間の測定が電気炉による静的加熱の結果であり、DTAの結果が動的加熱の結果であるため、この2つの温度の差異は加熱方法の違いによるものである。また、温度の測定精度や電気炉内の温度分布の均一性も原因である。図-3に示す750℃と800℃の中間点をとると、結晶点温度は775℃になり、前述のオンセットピーク温度(780℃)とよく一致している。750℃まで加熱しても結晶化が起らないが、温度制御が荒いと結晶化の危険性がある。安全処理の観点からあえて750℃は避け、熱処理の最高温度は700℃とすればよい。

表-2に示すように、400℃の加熱では、未加熱の場合に比べると可使時間は大略2~4倍で長くなったが、BFSサンプルによってばらつきがあった。しかし、700℃と800℃で加熱した場合は、可使時間は、BFSサンプルによらず、それぞれ60~70分と340分ではほぼ一定であった。

#### (4) 曲げ強度

熱処理有無のBFS-Aを用いたGPモルタルの曲げ強度を図-4に示す。7日材齢まで曲げ強度は、材齢とともに増加したが、7日と28日材齢の曲げ強度はほぼ同じであった。常温と400℃、700℃加熱の3シリーズの28日材齢の曲げ強度はほぼ同じであったが、400℃加熱の場合は若干高く、9MPaと優れた強度を示した。ガラス質のBFS-Aを使った3シリーズのGPモルタルでは、非加熱のBFSの場合は1日材齢の強度が最も高く、700℃加熱

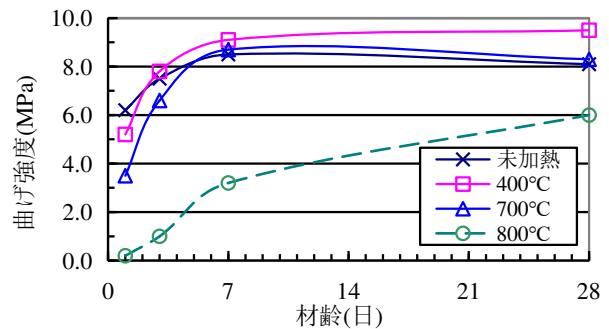


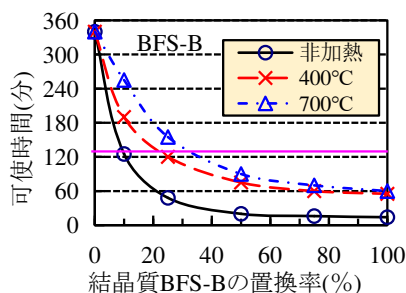
図-4 BFS-Aを用いたGPモルタルの曲げ強度

の場合は最も低い傾向が見られた。この傾向より、熱処理温度が高くなるほど、BFS活性の低下が大きいことがわかった。一方、800℃の加熱で得られた結晶質のBFSを用いたGPモルタルの強度は材齢と共に徐々に増加し、28日材齢に約6MPaの曲げ強度に達した。通常、ジオポリマー硬化体の圧縮強度はその曲げ強度の5倍以上である。したがって、800℃の加熱で得られた結晶質のBFSは、凝結時間が長く、実用的な強度発現性を有する。

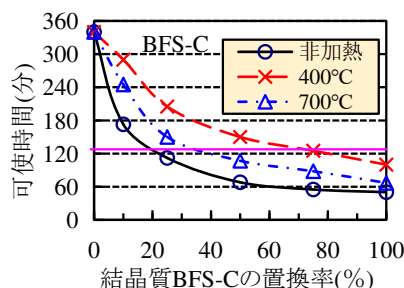
#### (3) ジオポリマー硬化体の凝結速度の調整方法

前述のように、400℃や700℃で熱処理したBFSを用いたGPの可使時間は十分でない。そこで、使用時間の目標値を達成するために、800℃の加熱で得られた結晶質BFSを混合する方法を検討した。

使用時間と、ガラス質BFS(非加熱、400℃、700℃の加熱)に置換された結晶質BFS(800℃の加熱)の割合との関係を図-5に示す。結晶質BFSの代替される割合、言い換えれば、ガラス質BFSの添加割合は高いほど、可使時間は短くなることが認められた。120分の可使時間となるように、BFS-Bの場合にはガラス質BFSの添加割合は、それぞれ非加熱10%、400℃加熱25%、700℃加熱35%であり、BFS-Cの場合は、それぞれ非加熱20%、400℃加熱85%、700℃加熱40%であった。これらの混合比で作られたGPモルタルの曲げ強度を図-6に示す。結晶質BFSの代替される割合が高いほど、曲げ強度は高い傾向が見られた。したがって、400℃や700℃で加熱したガラス質BFSと800で加熱した結晶質BFSを適切な割合で混合して使用すれば、所要の凝結時間と強度を得ることができ



(a)非結晶質BFS-Bで置換



(b)非結晶質BFS-Cで置換

図-5 可使時間と800℃加熱で得られた結晶質BFSの置換率との関係

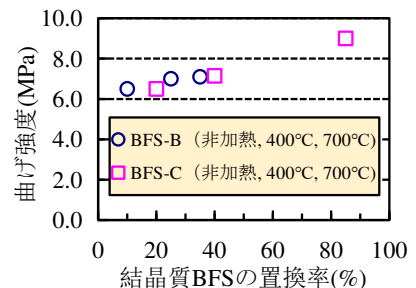


図-6 曲げ強度と結晶質BFSの置換率との関係(28日材齢)

る。別途に報告する予定であるが、結晶質 BFS の代わりに凝結の遅いフライアッシュは熱処理したガラス質 BFS と混合してもよい。

### 3. 熱処理効果に及ぼす熱処理時間の影響

第2段階の検討として、ポルトランドセメント系材料の試験法を用いて、加熱時間が高炉スラグ微粉末の熱処理効果に与える影響について考察を行った。

#### 3.1 実験概要

##### (1) 使用材料

高炉スラグ微粉末については、表-1 に示すサンプル BFS-D を使用した。アルカリ溶液は、第1段階の検討に使われたものと同じであった。GP モルタルの細骨材は、表乾状態の海砂(表乾密度 2.56 g/cm<sup>3</sup>, 単位容積質量 1.63kg/L, 吸水率 1.81%, 実積率 65.0%, 粗粒率 2.87, 塩化物量 0.002%)であった。

##### (2) 高炉スラグ微粉末の熱処理と XRD 分析

BFS の加熱温度は 400°C と 700°C であった。加熱時間は、各温度でそれぞれ 6 時間、12 時間、24 時間とした。加熱後、電気炉内に放置したまま冷却した。目標温度(400°C, 700°C)までの昇温時間は 60 分であった。目標温度ごとに昇温速度は異なったが、目標温度を維持する時間が長かったため、試料が十分に加熱されていたと考えられる。また、加熱有無の BFS-D の XRD 分析も行った。別の XRD 装置を使ったが、測定条件は前述のとおりであった。

##### (3) 性能試験

加熱有無の BFS-D を用いた GP ペーストおよび GP モルタルを練り混ぜた。GP ペーストを凝結時間の測定に使用した。その液粉体比は 0.45 であった。また、強度試験に使われたモルタルの液粉体比は 0.50 で、海砂と粉体の質量比は 2.0 であった。GP ペーストとモルタルは共に強制式ミキサーで練り混ぜた。ペーストの場合、粉体とアルカリ溶液の混合時間は 2 分であった。モルタルの場合は、まず、粉体と海砂を 1 分間混合した後、アルカリ水溶液を加えてさらに 2 分間練り混ぜた。

GP ペーストを練り混ぜた直後に、前述した可使時間の測定法で可使時間を測定するとともに、JIS R 5201: セメントの物理試験法に準じて凝結始発時間と終結時間を

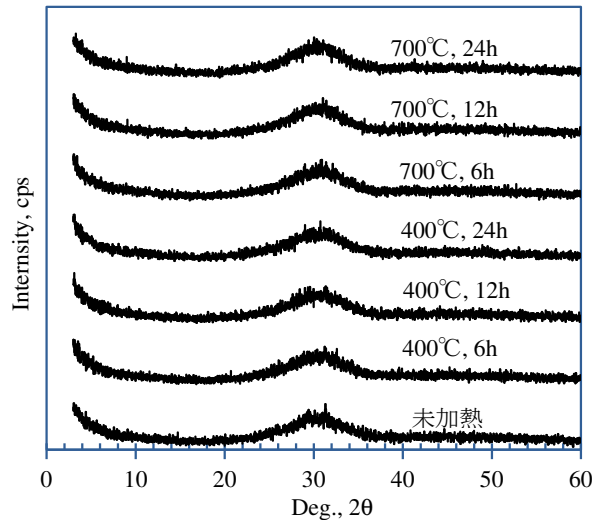


図-7 加熱有無の BFS-D の XRD チャート

測定した。また、GP モルタル試料を 40×40×160mm の角柱型枠に充填した後に、テーブルバイブレータで 1 分間締め固め、試験体を作製した。作製した試験体を 2 種類の方法で養生した。一つ目の方法は、20°C の空気中の封緘養生で、二つ目は 80°C の気中で 24 時間の高温封緘養生を行った後、20°C の空気中の封緘養生を続けた方法であった。ここに、前者を 20°C 養生、後者を 80°C 養生と略称する。いずれの養生方法においても 24 時間経過後に脱型を行った。28 日材齢に、万能試験機で曲げ試験と圧縮試験を行った。曲げ強度は 3 本の角柱供試体の平均値、圧縮強度は曲げ試験後の 6 つの折片の平均値であった。

#### 3.2 実験結果および考察

##### (1) XRD 分析

未加熱の BFS-D と加熱温度・時間を変えて熱処理した BFS-D の XRD 分析結果を図-7 に示す。ノイズが大きいため、チャート線が太くなり、小さいピークの判別が困難であったが、加熱処理の有無にかかわらず、20~40° の 2θ 範囲にハローピークが見られ、明確な結晶性化合物のピークは観察されなかった。そこで、加熱処理が 700°C 以下であれば、加熱時間によらず、BFS は依然として非結晶性を維持することが認められた。

##### (2) 凝結特性

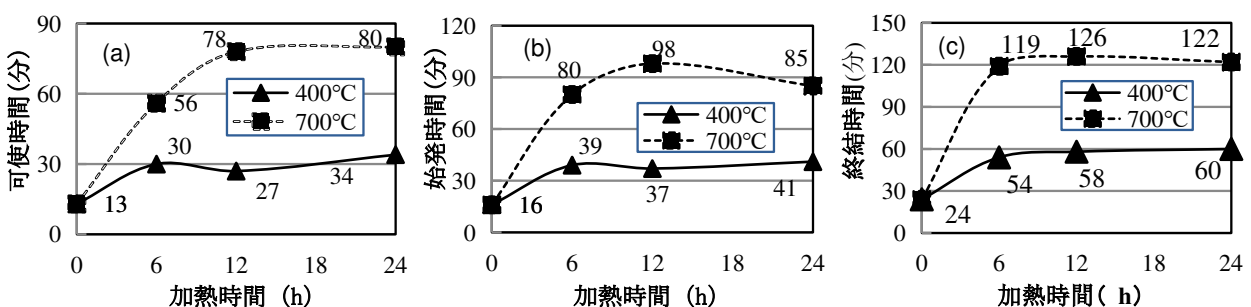


図-8 BFS-D の加熱処理の温度と時間がそれを用いた GP ペーストの凝結性能に及ぼす影響

図-8に、BFS-Dを用いたGPペーストの可使時間と凝結時間を示す。未加熱のBFS-Dに比べ、加熱処理されたBFS-Dの可使時間と凝結時間は明らかに大幅に増加した。700℃24時間で加熱したBFS-Dの可使時間は図-7に示すように、表-2に示すサンプルA~Cより長かったが、400℃の場合は短った。これは、BFS自体の影響に加えて、液粉体比の影響や測定値の個人差によるものである。700℃加熱の場合は、加熱時間の増加に伴い可使時間が増加する傾向があったのに対し、400℃加熱の場合は、加熱時間の影響はほとんど認められなかった。

可使時間と同様に、400℃加熱の場合は、加熱時間を6時間から24時間まで変化させても、凝結始発と終結時間はほぼ同じであった。しかし、700℃加熱の場合は、加熱時間が長いほど、始発時間と終結時間は若干長くなる傾向が見られた。加熱のエネルギー消費量と遅延効果の両方を考慮すると、700℃で12時間の加熱処理が好ましい。

### (3) 曲げ・圧縮強度

図-9は、未加熱のBFS-Dと700℃で12時間加熱したBFS-Dを用いたGPモルタルの圧縮強度と曲げ強度をそれぞれ示すものである。同図に示すように、GPモルタルを20℃で養生した場合、BFSの加熱処理によりモルタルの強度がわずかに低下したが、大きな影響が見られなかった。一方、80℃の高温養生履歴のあるGPモルタルの強度は、加熱処理により若干増加したことが認められた。この原因については、現在のところ不明である。

## 4. まとめ

高炉水砕スラグ微粉末(BFS)を用いたジオポリマーの凝結を遅らせるために、BFSの使用前の加熱処理の効果を検討した。得られた知見を以下のようにまとめた。

- 1) BFSは加熱されると、相変化を生じる。ガラス相転移と結晶点のオンセット温度は、DTAによる動的測定では、約450℃と約780℃、電気炉での静的測定では、約400℃と775℃である。
- 2) BFSの熱処理の温度は、750℃以下であれば、加熱時間にかかわらず、BFSは非晶質性を保持し、早期材齢の活性はやや低くなるが、7日以降の材齢では非加熱BFSと同等の活性を有する。
- 3) BFSの熱処理による凝結遅延効果は、相変化と密接に関係している。400℃加熱による遅延効果が、BFSの排出源によって不安定であるが、700℃の加熱処理では安定した遅延効果を得られる。800℃で加熱されたBFSは結晶化し、凝結時間が大幅に増加するが、活性が低下する。
- 4) BFSの熱処理の最適時間は加熱方法によって異なる。今回使用した小型電気炉の場合、12時間が好ましい。
- 5) 800℃の熱処理で得られた結晶質BFSの一部を、

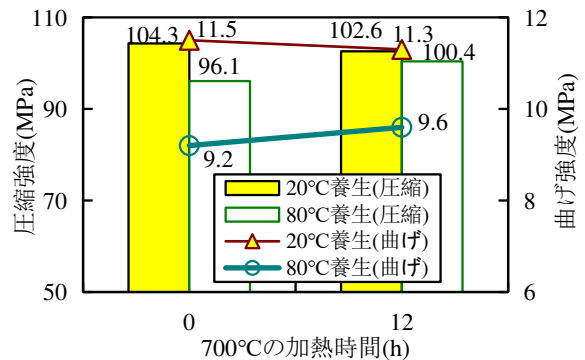


図-9 強度とBFS-Dの700℃加熱時間、GPモルタルの養生方法との関係

400℃や700℃の熱処理で得られた非晶質BFSで代替することにより、GPの凝結時間の目標値を達成できる。

- 6) 加熱後の冷却速度の影響については今後詳細に検討するが、今回は炉外自然空冷と炉内自然冷却の間では熱処理の遅延効果に差がないことを確認した。

合理的な加熱方法、例えばロータリーキルン等を利用すれば、必要な加熱時間を短縮し、連続的に熱処理することが可能である。BFSの加熱処理がエネルギーを消費するが、元祖のジオポリマーに使われるメタカオリンも700~800℃の仮焼きで得られるものである。このことを考えると、熱処理されたBFSを用いたジオポリマーは依然として環境に優しいものと言える。

## 参考文献

- 1) 李柱国, 高垣内仁志, 岡田朋久ほか: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察, その15フレッシュ性状と耐凍害性への使用材料の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集(北陸), pp.117-118, 2019.9
- 2) 李柱国, 高垣内仁志, 岡田朋久, 橋爪進: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーコンクリートの力学性能の影響要因に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.175-179, 2015.7
- 3) L. Kalina et al.: Effect of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  on the hydration process of alkali-activated blast furnace slag, *Materials*, Vol.9, No.5, pp.395-403, 2016.5
- 4) A. Kusbiantoro, M. S. Ibrahim, K. Muthusamy, and A. Alias: Development of sucrose and citric acid as the natural based admixture for fly ash based geopolymer, *Procedia Environmental Sciences*, Vol.17, pp.596-602, 2013
- 5) D. Sabitha, et al.: Reactivity, workability and strength of potassium versus sodium-activated high volume fly ash-based geopolymers, *Current Science*, Vol. 103, No.11, pp.1320-1327, 2012.12
- 6) G. Mucsi: Mechanical activation of power station fly ash by grinding – A review. *Journal of Silicate Based and Composite Materials*, Vol. 68, No. 2, pp 56-61, 2016.3.