

リング拘束試験によるジオポリマー材料の火災時における爆裂評価

Evaluation of fire spalling of Geopolymer Materials by Ring restrained Test

群馬大学 教授 小澤満津雄

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. はじめに

地球温暖化を防止するためカーボンニュートラルに向けた動きが活発である。日本政府から CO₂ の排出を 2050 年までにゼロにするとの宣言が出されり。コンクリート構造物も類に漏れず、セメント製造時の CO₂ 排出量を抑制することが迫られている。一方、ジオポリマー（以下 GP）はセメントを使用しないため、CO₂ の排出を大幅に削減できる建設材料として、近年注目されている。セメント水和生成物が少ないことから耐火性に優れているとの報告がある²⁾。しかしながら、種々の検討では、小型無拘束の供試体の電気炉への投げ込み試験によって、爆裂の有無を判定しているのみである。一方、本研究グループでは、コンクリートのリング拘束供試体加熱試験法提案した³⁾。この方法は、日本コンクリート工学会の試験規準の一部となっている。この方法の独創的な点は、爆裂メカニズムに起因する熱応力と水蒸気圧を定量的に評価し爆裂深さを評価するものである。しかし、ジオポリマーを対象としての検討が少ないのが現状である。そこで本研究では、種々の活性フィラーをもちいたジオポリマー材料を対象として下記の検討を行った。

2. 研究計画

2.1 小型供試体加熱試験によるジオポリマーモルタルの残存強度と収縮特性

表-1、2 に使用材料と配合を示す。供試体は 160mm×40mm×40mm の角柱、φ150mm×75mm の円柱の 2 種類を作製した。供試体は打込み直後に封緘処理し、前置き 20℃:3 時間、最高温度 70℃:12 時間の加温養生を行った。円柱供試体は打込み時に、供試体外縁から 10mm、40mm、75mm に熱電対を挿入した。加熱温度は、300、500、700、1000、1150℃とした。加熱には、マッフル炉を使用した。測定項目は、①加熱後の膨張率、②残存圧縮強度、③XRD による化学成分の変化とした。

2.2 リング拘束加熱試験によるジオポリマーの爆裂評価

図-1 に本研究で使用したリング拘束供試体の概要を示す。リング供試体は外形

表-1 使用材料

使用材料	備考
アルカリ溶液(AS)	1.40 g/cm ³ アルカリ水比=0.11
フライアッシュ(FA)	2.27 g/cm ³ II種
高炉スラグ微粉末(BFS)	2.91 g/cm ³ 石こう無し
メタカオリン(MK)	2.54 g/cm ³ 造粒タイプ
細骨材(S)	2.56 g/cm ³ 海砂

表-2 配合

	kg/m ³				
	AS	FA	BFS	MK	S
FA+BFS	331	330	141	-	1414
MK	358	-	-	396	1414
MK+BFS	350	-	129	308	1414

300mm×高さ 50mm×厚さ 8mm の鋼製リングを使用し、リング供試体内部に GPM を充填した。JCI 試験規準は高さが 100mm であるが、本研究では高さ 50mm のリングを用いた。リング供試体内部に温度計測用の熱電対を底面から 5, 10, 25, 40mm の 4 か所に設置した。GPM の拘束応力を計測するために、リングの外周にひずみゲージ(耐熱温度:80°C)を同様に底面から 5, 10, 25, 40mm の 4 か所に設置した。GPM 内部の水蒸気圧を計測するために、水蒸気圧測定用ステンレスパイプ(内径 2mm×外径 5mm×長さ 180mm)を同様に底面から 5, 10, 25, 40mm の 4 か所に設置した。また、ステンレスパイプ内部にはシリコンオイルを加熱試験前に充填し、圧力センサー(許容値:10MPa)に接続した。

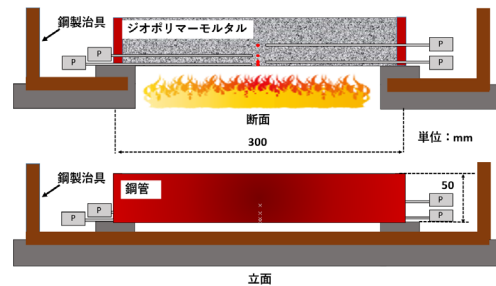


図-1 リング拘束加熱試験

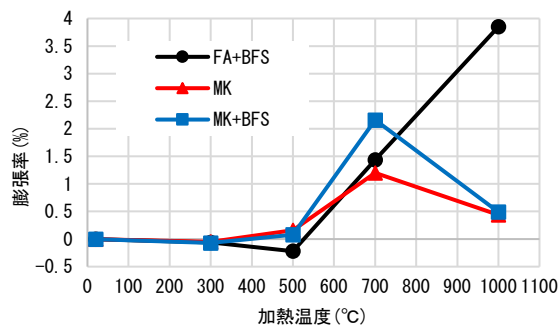


図-2 膨張率 (%)

3. 実験結果および考察

3.1 小型供試体

a) 膨張率

角柱供試体を加熱し、加熱前と加熱後常温まで冷却した供試体の長さを測定した。角柱供試体の膨張率を図-2 に示す。同図より、MK を使用した配合では、20°Cから 500°Cの範囲では、膨張率はほとんど変化しないが、500°Cから 700°Cにかけて大きく増加し、1000°Cになると減少した。一方、FA+BFS では、20°Cから 500°Cにかけては MK と同様にほぼ変化しないが、500°Cを超えると大きく増加した。MKGP と FAGP では、膨張率の特徴が異なることから、硬化体の種類および、高温時における硬化体の構成物質の変質方法および変質後の物質が異なると考えられる。

b) 残存圧縮強度

加熱後の角柱供試体について、上下を 40mm×40mm の鉄板で挟み、圧縮強度試験を行った。図-3 に試験結果を示す。同図より、全ての配合において供試体を加熱すると圧縮強度が低下することが確認された。BFS が

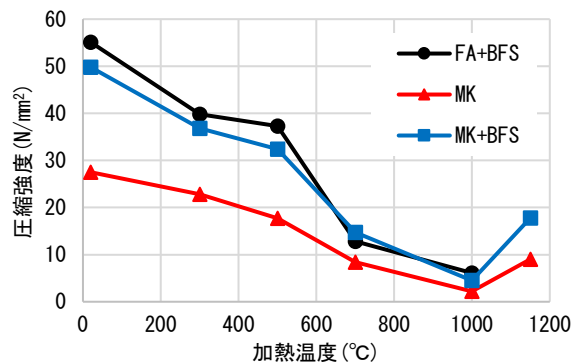


図-3 残存圧縮強度



図-4 加熱後の供試体の外観

使用した配合では、加熱温度 1000℃時点で、圧縮強度は約 50N/mm² 低下した。一方、MK のみの配合では、加熱していない状態の圧縮強度は低いものの、加熱後の圧縮強度は、約 25N/mm² の低下となった。加熱温度が低い場合、BFS を使用した配合は MK のみを使用した配合より高強度となるが、加熱温度が高温になるにつれ、BFS を使用した配合の方が顕著な強度減少を示す。供試体が高温になることで水和水が脱水し、強度を担保する CASH が分解され強度が低下したと考えられる。BFS を使用した GP には BFS 由来の CASH が多く存在するため、加熱前は強度が高く、加熱後は CASH が分解され強度が低下したと考えられる。一方で、MK ジオポリマー中には水和水が少ないため、強度低下率が小さくなったと考えられる。また、MK、MK+BFS では 1150℃で加熱すると圧縮強度が増加した。これは、1150℃に加熱することで供試体が熔融し、冷却過程で固化したことで組織が密になり強度が増加したと考えられる。図-4 に加熱後の供試体の外観を示す。

c) XRD 分析

本実験では、MKGP モルタルの加熱試験後の XRD 分析を行った。加熱は 20℃、500℃、600℃、800℃、900℃で行った。表-3 に確認された結晶相の化学式を示す。同表より温度が 900℃になるとそれまで確認されていた CaCO₃ が無くなり、Ca が含まれる物質として CaO が確認された。このことから、加熱により CaCO₃ から CO₂ が発生し、CaO に変質するとともに組織が疎になると考えられる。また、温度によって MK 由来と考えられる Na を含む物質が異なることから、この物質の相違が、加熱前後の材料特性の変化に関係すると考えられる。

3.2 リング拘束供試体加熱試験

a) 爆裂性状

図-5 にリング拘束加熱試験後の加熱面の性状を示す。3 種類ともに爆裂を生じなっ

表-3 XRD の結果

温度	化学式
20℃	CaCO ₃ , SiO ₂ , Na(AlSi ₃ O ₈)
500℃	CaCO ₃ , SiO ₂ , SiC, Na _{4.99} Ca _{4.91} (Al _{1.488} Si _{2.506} O ₈)
600℃	CaCO ₃ , SiO ₂ , C, Na(Si ₃ Al)O ₈
800℃	CaCO ₃ , CaO, C, SiO ₂ , Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈), Na ₂ CO ₃ , K ₂ Ca(CO ₃) ₂
900℃	CaO, SiO ₂ , Na ₂ O, Na ₈ (Al ₈ Si ₈ O ₃₂), Na(Si ₃ Al)O ₈



a) FA+BFS



b) MK



c) MK+BFS

図-5 加熱面の性状

た。MK のメタカオリンのみを使用したジオポリマーモルタルは、加熱面がピンク色に変色する結果となった。これは含有鉱物の影響と考えられる。

b) 内部温度の経時変化

図-6 に、MK の内部温度の経時変化を一例として示す。加熱時間の増加にともなって、内部温度も上昇していることがわかる。150℃から 200℃の範囲で傾きが変化する点が確認できる。これは、ジオポリマー中の水分の蒸発潜熱が影響していると考えられる。最高温度は 5 mm位置で 1000℃程度であった。そのほかのシリーズも同様の傾向を示した。

c) 拘束応力の経時変化

図-7 に拘束応力の経時変化を示す。計測時間は加熱から 12 分とした。これは、鋼管側面に貼付しているひずみゲージの限界温度が 80℃であるためである。各シリーズともに、加熱に伴いジオポリマーの熱膨張によって、拘束応力が増加していることがわかる。5 mm位置の拘束応力の最大値は No。FA+BFS と MK+BFS がそれぞれ 6.2MPa と 5.5MPa 程度であり、MK は 3MPa であった。FA+BFS と MK+BFS よりも MK の方が、拘束応力が小さかった。これは、FA+BFS と MK+BFS と比較して MK は弾性係数が小さいことに起因していると考えられる。

d) 蒸気圧と内部温度の関係

図-8 に蒸気圧と内部温度の関係を示す。SVP は飽和水蒸気圧曲線を示す。SVP の左側が飽和領域であり、右側が不飽和領域と定義できる。各シリーズともに、加熱温度が上昇すると、蒸気圧も上昇することがわかる。蒸気圧が加熱に伴い、過飽和領域から不飽和領域に移動する場合は、下面からの加熱によって、ジオポリマーモルタル内部の水分が下面から上面に移動していることを示していると考えられる。全シリーズで、水蒸気圧の最大値は、4MPa から 8MPa の範囲であった。蒸気圧が急激に上昇するケースで、

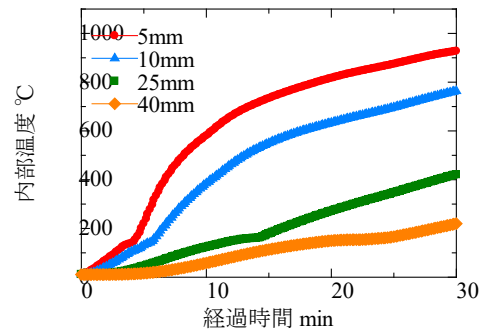
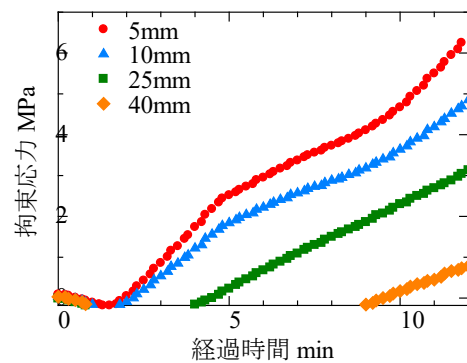
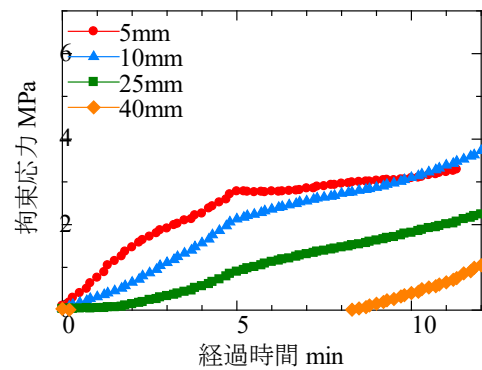


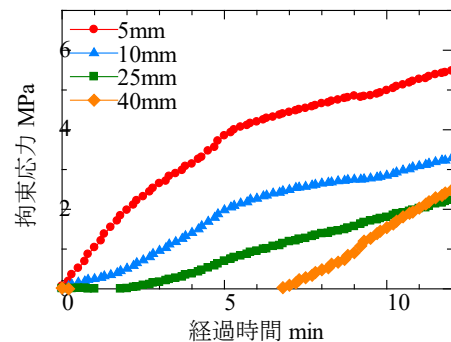
図-6 内部温度の経時変化 (MK)



a) FA+BFS



b) MK



c) MK+BFS

図-7 拘束応力の経時変化

100℃付近で急激な上昇を示しているが、爆裂は生じなかった。

e) 加熱したリング供試体の切断面の状況

図-9にMK+BFSリング供試体の切断面の写真を示す。切断面をみると、加熱面から5mm位置を境に表面付近は黒色に変色し、層状ひびわれが発生していることがわかる。この供試体は高炉スラグとメタカオリンを混入しているが、高炉スラグが高温によって、変質した可能性が考えられる。加熱面に近い5mm位置で、層状のひび割れが確認できる。これは、拘束応力の増加に伴い、ポアソン効果から、引張ひずみが生じることで、加熱面に平行のひび割れが発生したものと考えられる。

4. まとめ

- 1) 供試体は加熱することにより膨張するが、MK ジオポリマーと FA ジオポリマーでは膨張率の推移が異なり、MK ジオポリマーは700℃以上で膨張率が減少する。
- 2) 全ての供試体で、加熱により圧縮強度は低下し、減少率はBFSの使用有無で変化する。
- 3) XRD 分析より、MK ジオポリマーは加熱すると硬化体の物質が変化する。
- 4) リング試験によって、爆裂を評価した結果、フライアッシュと高炉スラグおよびメタカオリンを混入したジオポリマーモルタルすべてで爆裂を生じなかった。

参考文献：

- 1) https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/datsutan/so/pdf/20210609_chiiki_roadmap.pdf
- 2) 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、日本コンクリート工学会、2017
- 3) 日本コンクリート工学会：コンクリートの爆裂 試験方法，JCI-S-014-2018，2018

(発表論文)

- 1) 加来 綾夏、合田 寛基、小澤 満津雄：メタカオリンジオポリマーの耐火性に関する検討、第78回年次学術講演会、V部門、土木学会、2023（投稿済）

備考：その他の成果については、2023年度以降に投稿予定である。

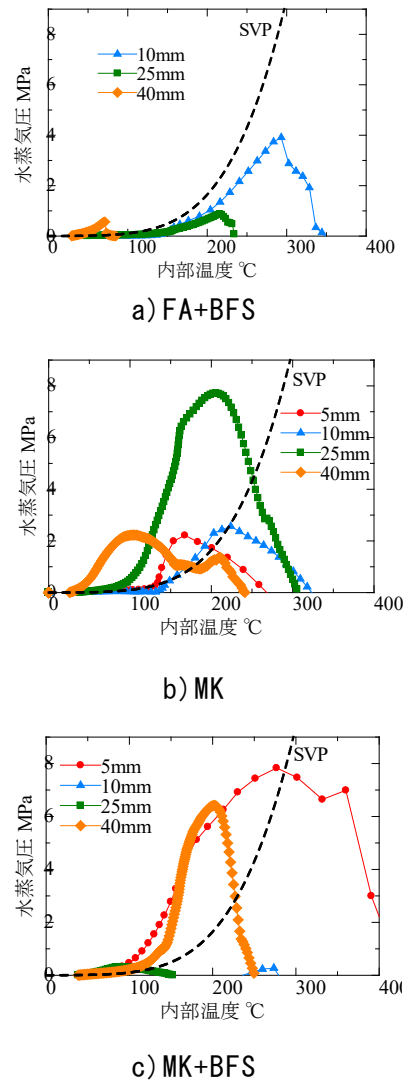


図-8 拘束応力の経時変化



図-9 切断面の状況 (MK+BFS)