

技術資料 2

リサイクル材料を用いたガラス繊維補強コンクリートの特性 2

日本電気硝子株式会社 ガラス繊維事業部 技術部 西堀 真治

1. はじめに

近年の環境問題の高まりや、廃棄物の処理問題などで、産業廃棄物の再利用が盛んに行われている。特にフライアッシュやスラグなどは、コンクリートに大量に使用されており、その研究論文も多く出されている。

ガラス繊維補強コンクリート（GRC）は、その軽量性や造形性の良さから建築材料として広く使用されている。しかしGRCへの廃棄物利用に関連した研究が少ないことから、昨年はコンクリート用混和材として広く使用されているリサイクル材料を中心に、それらをGRCへ添加した場合の基本物性を報告した¹⁾。

本研究では昨年度に得られた各リサイクル材料の添加効果を基に、それぞれの材料を組み合わせた時のGRCの耐久性を中心に調査した。

2. 試験方法

2.1 使用材料

リサイクル材料として取り上げたのは、表1に示す混和材で、それぞれの諸物性と化学組成を表2～表4に示す。スラグはJIS A 6206の高炉スラグ微粉末4000に適合するものを使用した。フライアッシュはJIS A 6201のI種とII種に適合するものを使用した。

上記の材料のほかに、普通ポルトランドセメント（C）、珪砂5号（S, 0.3～1.2mm）、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤（R）および耐アルカリ性ガラスチョップドストランド（FC, 短繊維, 長さ25mm）と耐アルカリ性ガラスロービング（FR, 連続繊維, 番手2500g/1000m）を使用した。

表1 使用材料とその主原料

使用材料名	主原料
スラグ(SL)	高炉スラグ
シリカヒューム(SF)	フェロシリコン
フライアッシュI種(FA1)	石炭灰
フライアッシュII種(FA2)	

表2 スラグの諸物性と化学組成

密度	比表面積 (cm ² /g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
2.9	4070	34	15	42	5

表3 シリカヒュームの諸物性と化学組成

密度	比表面積 (cm ² /g)	平均粒子径 (μm)	SiO ₂
2.2	200000	0.15	96

表4 フライアッシュの諸物性と化学組成

	密度	比表面積 (cm ² /g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO
I種	2.35	5160	57	27	4	2	1
II種	2.20	3890	52	33	4	3	1

2.2 試験体の作成

30リットルのオムニミキサーで混練を行った。高性能AE減水剤を添加した水、骨材、混和材、セメントの順でミキサーに投入して高速で60秒混練することでモルタルを得た。

チョップドストランドを用いる場合（プレミックス法）は、モルタルに対して3質量%のチョップドストランドを添加し、高速で15秒混練して得られたGRCモルタルを型枠に流し込んで試験体を作成した。

ロービングを用いる場合（スプレー法）は、スプレーガンにより31mmにカットしたロービングがモルタルに対して5質量%になるように調整して、この両方を同時に型枠に吹き付けた後に、ローラーで脱泡して試験体を作成した。

2.3 比重と空気量

JIS A 1128フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法（空気室圧力法）により、混練直後のガラス繊維を含んだGRCモルタルの空気量を測定した。生比重はGRCの、気乾比重は曲げ試験体の体積と質量から求めた。

2.4 曲げ試験

日本 GRC 工業会の定める表5の条件で曲げ試験を行なった。

表5 曲げ試験条件

試験体作成方法	試験体寸法 (mm)	曲げスパン (mm)	載荷速度 (mm/分)	載荷方式	繰返し数	測定材令
プレミックス法	275×50×15	225	2	中央集中載荷	6	28日
スプレー法	250×50×10	200	5			

2.5 温水浸漬促進試験

材令28日から70℃の温水に試験体を浸漬することにより、促進試験を行なった。浸漬後、2.4と同じ条件で曲げ試験を行い、耐久性を評価した。GRCの場合、70℃温水浸漬1日で東京の屋外暴露1年に相当するといわれている²⁾。

2.6 示差熱分析

材令28日より、70℃の温水に試験体（モルタルのみ）を10日間浸漬した。得られた試験体を乾燥し、粉末化を行い、空気流通雰囲気、加熱速度10℃/分の条件で昇温して、示差熱分析を行った。

2.7 粉末X線回折

材令28日より、70℃の温水に試験体（モルタルのみ）を10日間浸漬した。得られた試験体を乾燥し、粉末化を行い、X線回折分析を行った。

3. 結果および考察

実験はシリーズ1から3に分けて行った。シリーズ1と2ではプレミックス法で実験を行い、シリーズ3ではその結果を基にスプレー法で実験を行った。

ガラス繊維を添加したGRCモルタルを用いてJIS R 5201セメントの物理試験方法のフロー試験を行い、そのフロー値が150mm前後になるように高性能AE減水剤の量を調整した。

3.1 シリーズ1 (S1)

3.1.1 まだ固まらないGRCの特性と気乾比重 (S1)

表6にシリーズ1のGRC配合およびまだ固まらないGRCの特性と気乾比重を示す。表中の生 ρ は混練直後のGRCモルタルの生比重を、エアは同モルタルの空気量を、気 ρ はGRCの気乾比重を示す。

シリカヒュームを添加することで空気量は減少したが、気乾比重は逆に増加した。これは、シリカヒュームの細かさのために空気が入りにくかったが、硬化後はその細かさのためにGRCが密実になり、水分が蒸発しにくかったためと思われる。スラグの量を増やしてもこれらの物性に変化はなかった。フライアッシュの添加は空気量を下げ、気乾比重も低下させた。これら混和材添加に関する結果は、前報¹⁾と同じ傾向であった。

表6 まだ固まらないGRCの特性と気乾比重(S1)

	1	2	3	4	5	6	7
C	100	50	40	30	50	50	50
SL		50	60	70	50		
FA1						50	
FA2							50
SF		10	10	10	5	10	10
S	100	100	100	100	100	100	100
R	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.2	1.0
水	32	32	32	32	32	32	32
FC	7.0	7.3	7.3	7.3	7.1	7.3	7.3
生 ρ	2.26	2.18	2.20	2.19	2.19	2.11	2.15
エア	6.3	5.5	5.4	5.4	6.0	4.5	3.9
気 ρ	2.12	2.15	2.14	2.13	2.12	2.02	2.07

3.1.2 曲げ試験結果 (S1)

図1～図4に耐久性を含めた曲げ試験結果を示す。セメントの10%のシリカヒュームを添加し、セメントをスラグに置換した系は、材令28日の曲げ特性が向上した。また、置換率70%までその特性は変わらなかった。温水浸漬後の曲げ特性は、置換率を上げるほどよくなり、置換率70%で浸漬10日での強度低下が見られなくなり、著しく耐久性が向上した。

スラグでセメントを置換する系でシリカヒュームの添加率を10%から5%に減らした場合、材令28日の強度は低下したが、耐久性は向上した。

フライアッシュをシリカヒュームと組み合わせたものは、スラグを組み合わせたものよりも、材令28日での特性は良くなかったが、耐久性は同程度であった。

添加したリサイクル材料は全てボゾラン物質であるが、その反応性は、比表面積が大きく、非晶質で塩基度((CaO + MgO + Al₂O₃) / SiO₂重量比)の高いものほど良好であるといわれている³⁾。シリカヒュームの比表面積は200000cm² / g

と非常に大きく、スラグやフライアッシュなどと比較して反応性は高いと思われる。このことから、シリカヒュームが初期に発生する水酸化カルシウムとボゾラン反応を起こして水和物を形成し、スラグとフライアッシュがそれ以降に発生する水酸化カルシウムとボゾラン反応を起こすことで、初期から長期にわたって継続して水酸化カルシウムと反応することで、継続した耐久性の改善がはかられたと思われる。この確認として3. 3. 3の示差熱分析と3. 3. 4の粉末X線回折分析により、マトリックス中の水酸化カルシウムの分析を行った。

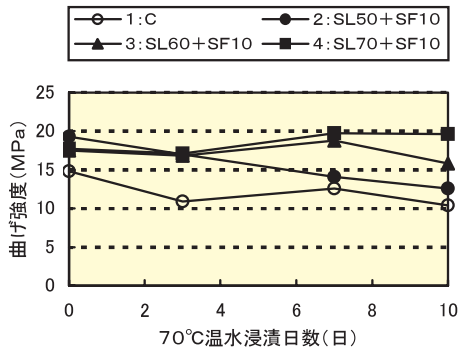


図1 曲げ試験結果(No.1~4,曲げ強度)

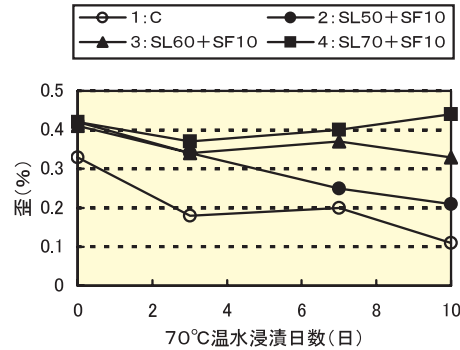


図2 曲げ試験結果(No.1~4,歪)

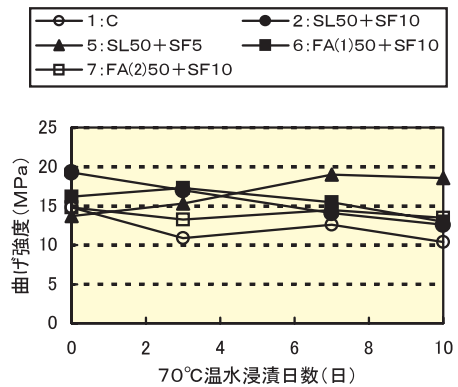


図3 曲げ試験結果(No.1,2,5~7,曲げ強度)

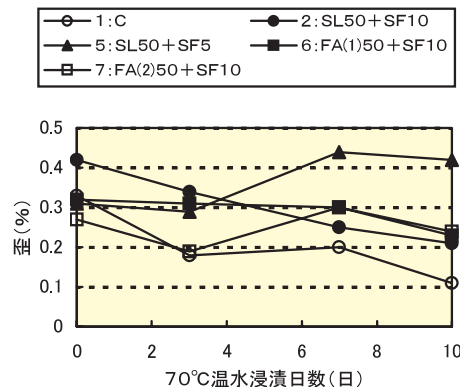


図4 曲げ試験結果(No.1,2,5~7,歪)

3. 2 シリーズ2 (S2)

3. 2. 1 まだ固まらないGRCの特性と気乾比重 (S2)

表7にシリーズ2のGRC配合およびまだ固まらないGRCの特性と気乾比重を示す。いずれの配合もシリーズ1と同じ傾向を示した。フライアッシュを70%置換したものは空気量,比重共に大きく低下した。

3. 2. 2 曲げ試験結果 (S2)

図5と図6に耐久性を含めた曲げ試験結果を示す。スラグの置換率が70%でシリカヒュームを10%から5%に減らしても耐久性を含めた曲げ特性は大きく変わらず、いずれも良好な結果となった。高炉セメントのC種はスラグが60~70%含まれており、今回の実験におけるスラグの置換率70%とほぼ同じであり、セメントとスラグを3:7の比率で使用する代わりに高炉セメントC種を使用することが可能である。

フライアッシュでセメントを70%置換したものは、材令28日から温水浸漬10日までの間、特異な結果を示した。材令28日強度はセメントのみのものより大幅に低い値であったが、温水浸漬により、浸漬3日と7日で上昇し、10日で低下するという結果であった。これは次のようなメカニズムによるものと思われる。まず、フライアッシュを70%置換していることにより、マトリックス強度が低下した。それにより適切なマトリックスと繊維の界面の接着強度も得られず、材令28日での大幅な強度低下をもたらした。その後の温水浸漬によりマトリックス強度が上がり、接着強度も上がるこ

表7 まだ固まらないGRCの特性と気乾比重(S2)

	8	9	10	11	12
C	100	30	30	30	100
SL		70	70		
FA2				70	
SF		10	5	10	10
S	100	100	100	100	100
R	0.7	0.7	0.5	1.0	0.9
水	32	32	32	32	32
FC	7.0	7.3	7.1	7.3	7.3
生ρ	2.18	2.11	2.14	2.07	2.16
エア	6.9	6.7	7.0	4.0	6.4
気ρ	2.14	2.11	2.11	1.92	2.16

とで曲げ特性が向上した。さらに浸漬を続けることで、適切な値以上に接着強度が上がり、繊維がマトリックスから引き抜けにくくなり、浸漬10日での曲げ特性の低下を引き起こした⁴⁾。

スラグでセメントを70%置換してシリカヒュームと組み合わせた場合は、28日から70℃温水浸漬10日までほぼ最適なマトリックスと繊維との接着強度が保たれていると言える。しかしながら、わずかずつではあるが、歪が低下していることは、両者の接着強度が少しずつ上がっていると思われる。

シリカヒュームを10%添加しただけのものは、材令28日強度はほぼ同じで、耐久性が若干改善されているという結果であった。これは、長期にわたってポズラン反応が継続しない事が原因と思われる。

以上のことから、耐アルカリガラス繊維のような高弾性率の繊維を使用する場合は、マトリックスと繊維との接着強度を適切に保って、繊維が適切な荷重で引き抜けるようにすることが重要である。そのためには、ある程度マトリックスが粗であることが必要となる⁵⁾。

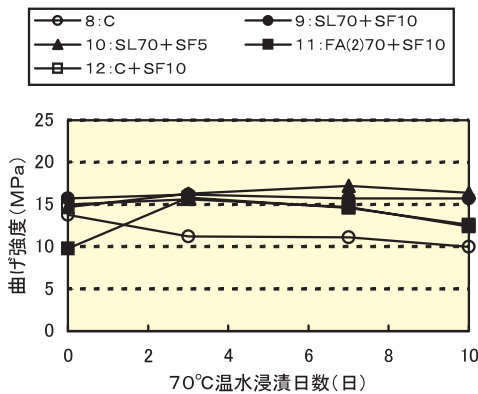


図5 曲げ試験結果(S2,曲げ強度)

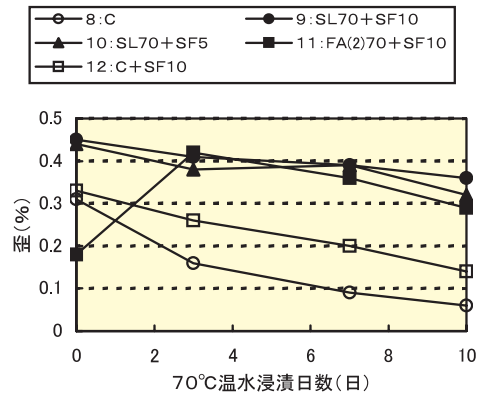


図6 曲げ試験結果(S2,歪)

3.3 シリーズ3 (S3)

3.3.1 まだ固まらないGRCの特性と気乾比重 (S3)

表8に配合と気乾比重を示す。

表8 GRCの配合と気乾比重 (S3)

	13	14	15
C	100	30	30
SL		70	70
SF		10	5
S	100	100	100
R	0.7	0.7	0.5
水	32	32	32
GF	FR	FR	FR
気ρ	2.22	2.23	2.23

3.3.2 曲げ試験結果 (S3)

図7と図8にスプレー法で成形したシリーズ3の耐久性を含めた曲げ試験結果を示す。

ガラス繊維含有率が高く材令28日の曲げ強度の高い場合でも、シリカヒュームをセメントの5~10%添加し、セメントをスラグで70%置換することで、曲げ強度が材令28日と同等以上、歪の保持率が67%となり、曲げ耐久性が大きく改善された。ガラス繊維の添加量が3%と少ないブレミックス法と比較すると、温水浸漬10日での歪の保持率は低めであるが、その絶対値はまだ1.5倍を保っている。

シリカヒュームの添加量に関しては、10%の方が5%よりも若干耐久性が良かったが、大きな差は見られなかった。

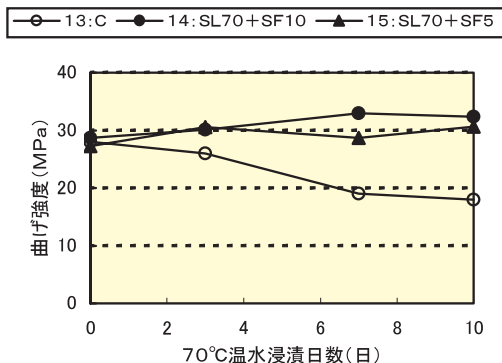


図7 曲げ試験結果(S3,曲げ強度)

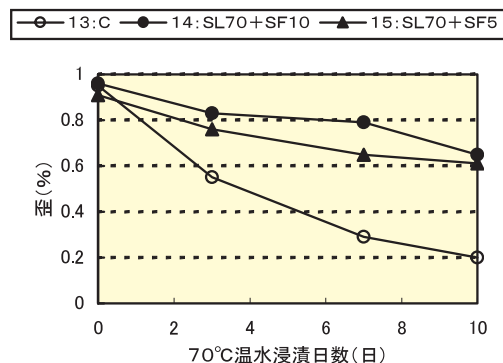


図8 曲げ試験結果(S3,歪)

3.3.3 示差熱分析

表8のNo.13とNo.14の配合で作成したモルタルのみの試験体のDTA（示差熱分析）曲線を図9に示す。

普通ポルトランドセメントのみからなるNo.13は、水酸化カルシウムの分解によるものと思われる吸熱ピークが440℃付近に見られる。しかしスラグでセメントを70%置換してシリカヒュームと組み合わせたNo.14には、このピークは見られなかった。

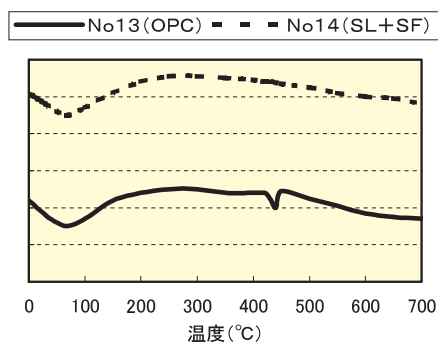


図9 温水浸漬後の試験体のDTA曲線

3.3.4 粉末X線回折分析

図10と図11にNo.13とNo.14の配合で作成したモルタルのみの試験体のX線回折ピークを示す。

普通ポルトランドセメントのみからなるNo.13には、水酸化カルシウムによるものと思われる回折ピークが、 $2\theta = 17.9^\circ$ に見られる。しかしスラグとシリカヒュームを組み合わせたNo.14には、このピークは見られなかった。

示差熱分析の結果と同様にX線回折分析においても、促進養生を行ったNo.14のスラグとシリカヒュームを組み合わせたマトリックス中で水酸化カルシウムが生成されていないことが確認できた。

これらのことからスラグでセメントを70%置換し、シリカヒュームをセメントの10%添加したNo.14の配合は、スラグとシリカヒュームがセメントの水和過程で発生する水酸化カルシウムとポゾラン反応を起こし、マトリックス中の水酸化カルシウムを消費することで、良好なGRC耐久性を示したと思われる。

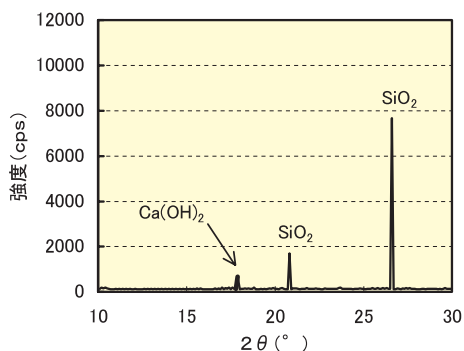


図10 No. 13(OPC)試験片のX線回折図

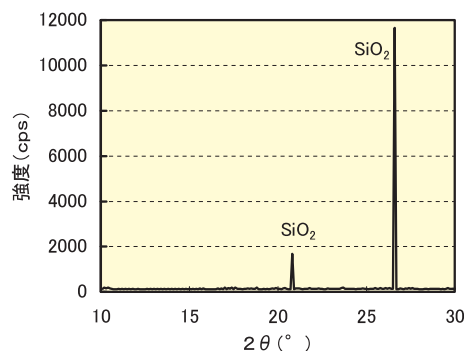


図11 No. 14(SL+SF)試験片のX線回折図

4. まとめと今後

- (1) シリカヒュームをセメントの5～10%添加し、セメントをスラグで置換することで、材令28日での初期強度の低下を伴うことなく曲げ特性の耐久性が向上することがわかった。
 - (2) (1)の系で、スラグの置換率を70%とすることで、チョップドストランドを使用してプレミックス法で成形したガラス繊維含有率が3%のGRCであれば、屋外暴露10年相当で全く曲げ特性の低下は見られなかった。
 - (3) フライアッシュで(2)と同じ系とした場合、初期強度は低下し、耐久性は若干改善された。
 - (4) (2)の系で、ロービングを使用したスプレー法で成形したガラス繊維含有率が5%のGRCであれば、屋外暴露10年相当で曲げ強度の低下はなく、歪の保持率は67%であった。
 - (5) 示差熱分析とX線回折分析を行った結果、屋外暴露10年相当の促進養生を行った(2)の系のマトリックス中で水酸化カルシウムが生成されていないことが確認できた。
 - (6) 高弾性率の繊維を使用する場合、マトリックスと繊維との界面の接着強度を適切に保つことが重要である。
- 以上の結果をふまえ、今後は乾燥収縮や耐凍結融解性能の特性の把握および同じリサイクル材料であるエコセメントや他のセメントとの組み合わせにおける特性を調査する。

参考文献

- 1) 西堀真治 「リサイクル材料を用いたガラス繊維補強コンクリートの特性」日本GRC工業会第16回GRCシンポジウム講演要旨集 2004年7月, pp.19-24
- 2) Litherland, D.R., Oakley, D.R. and Proctor, B.A., The use of accelerated ageing procedures to predict the long term strength of GRC composites, Cement and Concrete research, volume11, pp.455-466, 1981
- 3) コンクリート便覧 技術堂出版 1996
- 4) 重 偉光ら, 「新素材繊維補強コンクリートの研究開発—マトリックス強度が繊維補強モルタルの力学的特性に及ぼす影響—」, 日本建築学会大会学術梗概集(東海), A-1, pp.745-746, 2003.7
- 5) Kuroki, Y. and Hayashi, M., Durability of GFRC bending strength and fiber/matrix boundary microstructure, Proceeding of durability of building materials and component 6, volume1, pp.129-138, Oct. 1993