# 論文　表面活性化フライアッシュに着目したジオポリマーの各種検証

正木　徹[*1]・酒井　貴洋[*2]・石田　蓮人[*3]・松岡　光昭[*4]

**要旨**：ジオポリマーの活性フィラーであるフライアッシュ（以下：FA）は，粉砕処理（以下：表面活性化処理）により，ジオポリマーの強度が向上する事が確認されている。これにより，所定の強度に要する $CO_2$ を排出するアルカリ溶液量の使用量が低減され，更なる低炭素化が期待できる。本検討では，表面活性化 FA の性質を，分析を通じて確認し，表面活性化 FA を用いたジオポリマーについて，無処理のケースと共に各種試験を実施した。その結果，アルカリ水比（A/W）＝0.10 の配合条件において無処理と比較してジオポリマーの初期，長期強度が増加し，表面活性化 FA を用いることで $CO_2$ 排出量が低減される可能性が示唆された。

**キーワード**：ジオポリマー，フライアッシュ，遊星ボールミル，表面活性化，$CO_2$ 削減

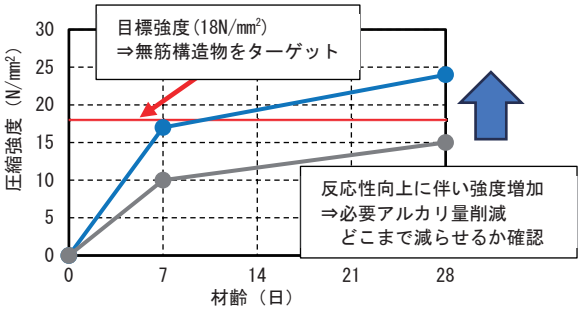
## 1. 背景・目的

近年，$CO_2$ 排出削減や低炭素化に向けた取組みが建設分野で加速している。特に，建設材料であるコンクリートは，使用されるセメントの生産に伴い，材料由来の $CO_2$ 排出量が大きく，問題視されている。

このような背景の中，コンクリートの代替として，セメント不使用かつ，フライアッシュ（以下：FA）と高炉スラグ微粉末（以下：BF）を活性フィラーとし，水ガラスや水酸化ナトリウム溶液といった，アルカリ溶液を刺激剤として硬化させたジオポリマー（以下：GP）や，初期強度の向上を目的として， FA よりも BF を多添加したアルカリ活性材料（AAMs）が注目されている。これらは $CO_2$ 排出削減に資する建設材料として期待されているものの，水ガラスや水酸化ナトリウム溶液のようなアルカリ溶液に係る $CO_2$ 排出量は比較的大きく [1)]，配（調）合によっては材料由来の $CO_2$ 排出量が，BF や FA を用いた混合セメントを使用したコンクリートと同等以上になる場合もある。

一方，GP に関する技術として，活性フィラーである FA への機械的エネルギーの付与が挙げられる。これは，FA 粒子を粉砕もしくは表面形態を凹凸状にすることで結晶性を低下させ非晶質化する。それによりアルカリ環境下で GP の強度発現に寄与する $Si^{4+}$，$Al^{3+}$の溶出を促進させ，表面活性化（メカノケミカル現象）によって強度の向上が期待される [2)]。

そこで，FA の表面活性化により GP の強度が向上することに伴い、所定の強度発現に要するアルカリ量が削減されるため，更なる $CO_2$ 排出削減が期待できると考えた。そのイメージ図を**図－1** に示す。本検討では FA の表面活性化を，各種分析を通じて確認した。また，港湾工事のブロックに適用することを想定した上で， GP モルタルの物性の確認，ならびに $CO_2$ 排出削減効果について検証することを目的とした。




**図－1　GP の $CO_2$ 削減イメージ**

## 2. FA の表面活性化に関する検討

### 2.1　分析対象の FA について

**表－1** に FA の種類を示す。ここでは 3 種類の FA を対象とし，II 種は FA-A，B，原粉は FA-C と区分した。

### 2.2 表面活性化に用いた機械

FA を表面活性化させるために，遊星ボールミル（フリッチュ社製 Pulverisette7）を使用した（**写真－1**）。その仕様を**表－2** に示す。内部にはターンテーブル上に，試料と粉砕媒体のボールを投入する容器がセットできるようになっている。容器が自転・公転運動を繰り返すことで，処理媒体であるボールに強力な遠心力が加わり，摩砕・衝撃により試料の粉砕処理を行うことが可能になる（**図－2**）。

ここで，FA 粒子に機械的エネルギーを与えることで，FA 粒子が単に粉砕されるだけでなく，反応に寄与しにくい結晶相にひずみが生じ，非晶質化することで活性な表面を形成されることを指すことから，本稿ではこ

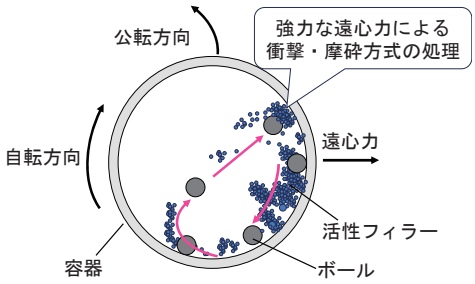
*1 五洋建設（株）技術研究所　土木技術開発部　土木材料グループ　主任　(正会員)
*2 五洋建設（株）技術研究所　土木技術開発部　土木材料グループ　専門部長　博士(工学)　(正会員)
*3 関西大学　環境都市工学部　エネルギー環境・化学工学科
*4 関西大学　環境都市工学部　エネルギー環境・化学工学科　准教授　博士(工学)

表－1　使用した FA の種類

| 項目 | FAII 種 JIS 規格値 | FAII 種 | | FA 原粉 |
|---|---|---|---|---|
| | | FA-A | FA-B | FA-C |
| 産地 | － | A 発電所 | B 発電所 | A 発電所 |
| $SiO_2$(%) | 45.0 以上 | 65.9 | 59.6 | 66.1 |
| $Al_2O_3$(%) | － | 21.3 | 22.3 | 23.6 |
| $Fe_2O_3$(%) | － | 3.5 | 5.8 | 3.6 |
| CaO(%) | － | 1.3 | 3.1 | 1.7 |
| MgO(%) | － | 0.6 | 1.3 | 0.6 |
| 湿分(%) | 1.0 以下 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 強熱減量(ig.loss)(%) | 5.0 以下 | 2.3 | 2.2 | 2.2 |
| 密度(g/cm$^3$) | 1.95 以上 | 2.21 | 2.37 | 2.16 |
| 比表面積(cm$^2$/g) | 2500 以上 | 3830 | 4650 | 3030 |



写真－1　遊星ボールミルの外観（左）と内部（右）




図－2　処理時の容器内イメージ



写真－2　FA の外観（左：無処理，右：処理後）

の粉砕処理を表面活性化処理と称する。

### 2.3　FA を対象とした表面活性化処理の諸条件

**表－3** に表面活性化処理条件を示す。この条件は複数の条件を実施した上で決定したものである。主な選定理由として，処理媒体であるボール材質は処理の際，摩耗や衝撃により不純物の混入が生じにくいことが挙げられる。また，回転数が大きすぎる場合，ボールや容器内壁に FA が付着し処理が困難になることや，FA 微粒子の生成により操作性が低下することが懸念される。さらに，処理時間が 60 分より短いと表面活性化処理が不十分であることや，長い場合は FA 同士の凝集により処理効率や操作性が低下することが挙げられる。遊星ボールミルの規模はラボレベルの小

表－2　遊星ボールミルの仕様

| 項目 | 摘要 |
|---|---|
| 最大公転回転数(rpm) | 800 |
| 最大遠心加速度(G) | 50 |
| 容器サイズ(ml) | 45 |
| 容器の材質 | ステンレス |
| 容器搭載数(個) | 2 |

表－3　表面活性化処理の条件

| 項目 | 摘要 |
|---|---|
| 公転回転数(rpm) | 600 |
| 処理方法 | 乾式 |
| ボール(処理媒体)の材質 | ジルコニア　比重 5.6 |
| ボール個数 | 2 |
| 処理時間(min) | 60 |
| 試料投入量(g/1 容器) | 10 |

表－4　FA の分析項目

| 分析項目 | 目的 |
|---|---|
| 粒子径分布 | FA の粒径分布の変化，メディアン径(代表径:D50)の確認 |
| 走査型電子顕微鏡(SEM) | フライアッシュの形状確認 |
| 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES) | $Al^{3+}$, $Si^{4+}$溶出量の相対比較 |
| 粉末 X 線回折(XRD) | FA の結晶性確認 |

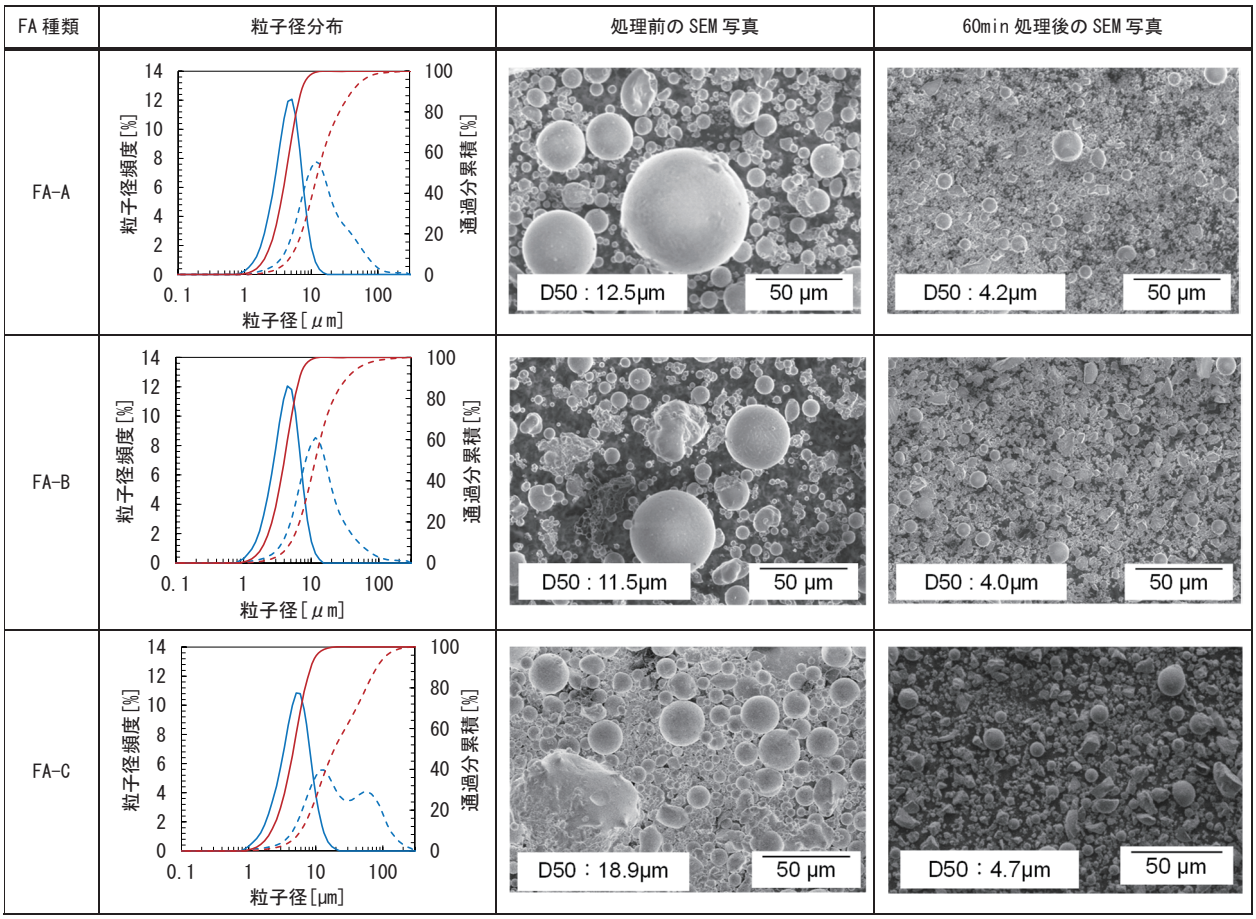
型タイプであり，大量処理が困難であるため，FA 投入量は 1 つの容器当たり 10g とした。なお，表面活性化 FA の外観は，無処理の FA と比較すると若干色に黒みがかっている（**写真－2**）。

### 2.4　FA の分析内容

**表－4** に分析項目を示す。粒子径分布レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製 LA-950）により，粒子径分布と通過分累積値よりメディアン径(代表径:D50)を測定した。また，走査型電子顕微鏡(SEM:日立ハイテクノロジーズ社製 HITACHI S-4800)で処理前後の粒子形状を確認した。

GP の強度発現性に寄与するイオン溶出量の指標確認として，誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP－OES）を実施し，FA からアルカリ溶液中に溶出する $Al^{3+}$，$Si^{4+}$イオン量を定量評価した。試料は FA0.1g と 30wt%NaOH 溶液 10ml をポリ瓶に入れ，縦型振とう機（タイテック社製 SR-2W）により撹拌させた溶液とした。300rpm の振とう速度で 1 日撹拌させた後，ICP 発光分光分析装置（島津製作所社製 ICPE-9820）にて溶出量を確認し，表面活性化処理前との溶出量を

粒子径分布グラフの凡例・・・破線：処理前　実線：60min 処理後　青線：粒子径頻度　赤線：通過分累積




図－3　FA の処理前および処理後の粒子径分布と SEM 写真

相対比較した。さらに，X 線回折装置（XRD：リガク社製 RINT-TTR）により，非晶質相への転移の有無について，X 線回折強度ピークの低下を定性分析した。

## 3. 分析結果

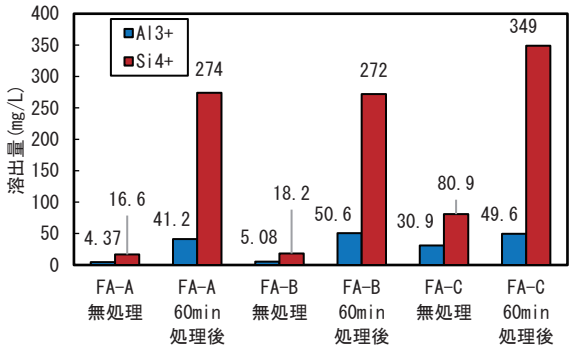
### 3.1　粒子径分布および粒子形状

図－3 に粒子径分布と SEM 写真ならびに D50 の値を示す。いずれの FA も処理に伴い，粒子径のピークが小さい側にシフトしている。特に， FA-C は粒子径が 1～100μm 以上と広い範囲にあることに対し，処理によって粒子径が微細化かつ均一化される傾向あった。また，SEM 写真において，処理の前後で径の大きい球状の粒子や球状でない不定形の粒子が微細化されており，D50 は処理後で 4～5μm を推移し，種類を問わず微細化されていることを確認した。

原粉である FA-C の D50 が若干大きい原因として，II 種の FA-A，B と比較して 10～100μm 以上の粒子径の存在割合が多く，微細化に要する機械的エネルギーが，微細な粒子を処理するよりも，粗大な粒子を処理するために多く費やされたと考えられる。

### 3.2　ICP-OES による金属イオン溶出量

図－4 に表面活性化処理前後の $Al^{3+}$，$Si^{4+}$イオンの溶出量を示す。FA の種類問わず，表面活性化処理により溶出量の増加が確認されている。




図－4　$Al^{3+}$および $Si^{4+}$溶出量の測定結果

粒子径分布や D50 の結果から，処理後に FA が微細化していることを踏まえると，物理的な要因として粒子が微細化したことで，アルカリ溶液と接して反応する面積が大きくなったことが原因として挙げられる。また，表面活性化処理に伴い，粒子表面の結晶相の不整が生じたほか，粒子の内部も含めた部分から金属イオン Al，Si 原子の個数が増加し，結果としてイオンの溶出量が増加したことが推察される [3]。

### 3.3　XRD による FA の結晶性

図－5 に各 FA の X 線強度回折スペクトルを示す。

FA 特有の結晶相である石英（$SiO_2$）およびムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）が確認されている。処理前と比較すると，いずれの FA も処理によって結晶質のピークが減少しており，非晶質に転移する傾向が確認された。FA を含め，試料によっては処理を行うことによって結晶相に乱れが生じ，非晶質化する（メカノケミカル現象）と言われている[4]。そのため，処理に伴い，反応に寄与しにくい強固な FA の結晶相にひずみや破壊が生じ，非晶質に転移したとみられる。

## 4. 表面活性化 FA を用いた GP（AAMs）の物性試験

### 4.1 使用材料

**表－5** に使用材料を示す。表面活性化 FA のベースは，環境負荷やコストの観点からだけでなく，イオン溶出量など，表面活性化処理による効果が大きい FA 原粉（FA-C）を選定した。処理した FA は FA-C’と称し，相対比較用として無処理のものも使用した。

### 4.2 示方配（調）合

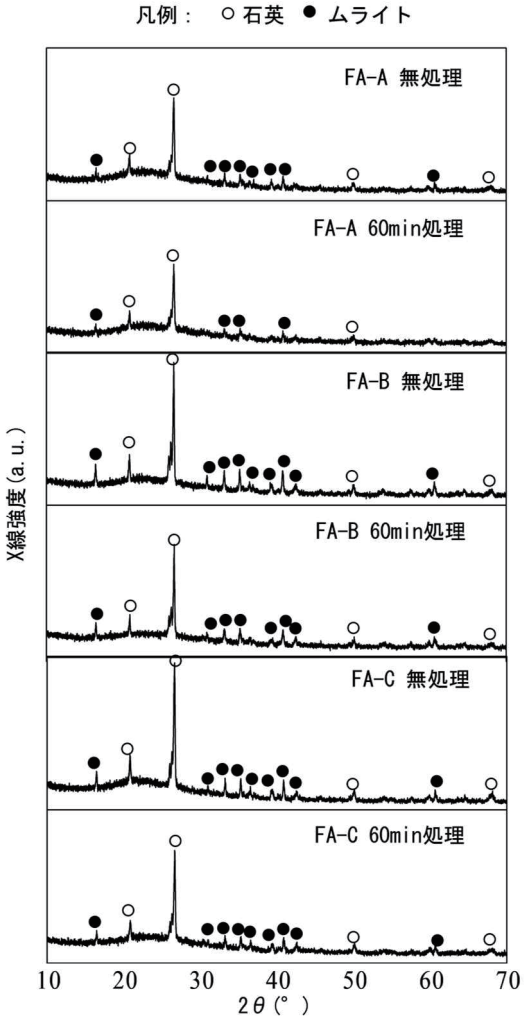
**表－6** に示方配（調）合を示す。FA と BF の割合は熱養生を要さず，低アルカリ量でも確実に常温硬化できるように，容積比で 7 : 3 の AAMs の仕様とした。水ガラスは JCI 研究委員会報告書[1] の共通試験方法に沿って JIS1 号を使用し，上水道水で 1.5 倍希釈した。

### 4.3 モルタルの作製

容量 5 リットルのホバートミキサを使用した。活性フィラーと細骨材を投入し，低速で 30 秒間空練り後，アルカリ溶液を投入して 30 秒間練り混ぜた。その後，削落としてから高速で 120 秒間練り混ぜた。養生方法は 20℃，RH＝60％の環境下の封緘養生とした。

### 4.4 試験内容

**表－7** に試験内容を示す。目標圧縮強度は，港湾の無筋構造物である根固め・消波ブロックへの適用を想定し，18N/mm² とした。硫酸浸漬試験は 5%硫酸溶液に浸漬し，所定の日数毎に質量減少率を確認した。表面活性化 FA は 1 回の処理で少量しか採取ができないことから，試験内容を絞っていることを注記しておく。




**図－5 各 FA の X 線強度回折スペクトル**

## 5 モルタル試験の結果

### 5.1 15 打モルタルフロー

**図－6** に 15 打モルタルフローの結果を示す。No.1 はフローテーブルで測定できなくなったため，300mm 以

**表－5 使用材料**

| 分類 | 使用材料 | 記号 | 物理的性質など |
|---|---|---|---|
| 活性フィラー | フライアッシュ原粉（無処理） | FA-C | 無処理のフライアッシュ原粉（FA-C）を使用 密度 2.16g/cm³ |
| | フライアッシュ原粉（処理済） | FA-C’ | FA-C を遊星ボールミルにて，表面活性化処理したものを使用 |
| | 高炉スラグ微粉末 4000 | BF | 石膏無添加，密度 2.89g/cm³，比表面積約 4000cm²/g |
| アルカリ溶液 | 水ガラス | WG | JIS1 号 原液密度 1.70g/cm³ NaOH 23.2%，$SiO_2$ 36.5% 1.5 倍に希釈 |
| | 水酸化ナトリウム溶液 | NaOH | 35%希釈溶液を使用，密度 1.37g/cm³ |
| | 水 | W | 上水道水，密度 1.00g/cm³ |
| 細骨材 | 標準砂 | S | 絶乾密度 2.64g/cm³，吸水率 0.42%，実積率 66.7% |

**表－6 GP（AAMs）モルタルの示方配（調）合**

| 配合名 | A/W | Si/W | 単位水量 (kg/m³) | 水粉体比 (%) | 単位量(kg/m³) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | FA-C | FA-C’ | BF | WG | NaOH | W | S |
| No.1 | 0.10 | 0.7 | 240 | 43 | 356 | 0 | 200 | 231 | 50 | 68 | 1312 |
| No.2 | 0.10 | | | | 0 | 356 | 200 | 231 | 50 | 68 | 1312 |
| No.3 | 0.08 | | | | 356 | 0 | 200 | 183 | 40 | 104 | 1328 |
| No.4 | 0.08 | | | | 0 | 356 | 200 | 183 | 40 | 104 | 1328 |
| No.5 | 0.06 | | | | 0 | 356 | 200 | 140 | 30 | 137 | 1346 |

上とした。表面活性化 FA を使用した GP はモルタルフローが小さくなる傾向であった。一概には言えないものの， FA の粒子径が微細化したことで比表面積が大きくなった影響とみられる。

### 5.2 圧縮強度

**図－7** に圧縮強度の結果を示す。いずれも材齢 7 日で目標圧縮強度を満足した。A/W=0.10 の No.1，2 に着目すると，表面活性化 FA を用いた配合において材齢 7 日で 30%，材齢 31 日で 20%程度，圧縮強度が向上していることが確認された。

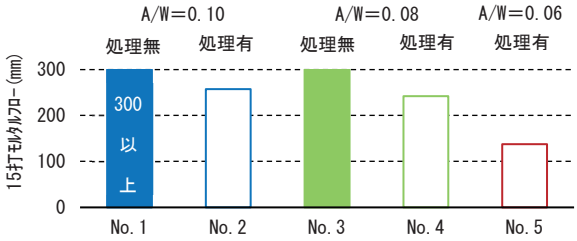
既往の文献[2]において，熱養生および気中養生問わず，活性化処理をした FA を混入することにより，GP の強度が増加する傾向が見受けられる。また，FA の活性化は微細化されるだけでなく，粒子径を保ったままでも，凹凸形状を帯びているなど，粒子の表面形態にも影響するとある。FA 粒子が平滑である場合と，処理を施して凹凸形状を帯びたものと比較すると，凹凸形状の場合において，GP の強度発現に寄与する $Al^{3+}$, $Si^{4+}$ の溶出量の促進や結晶パターンのピーク強度低下による非晶質化の進行が確認されている。それらの化学的要因により，FA 粒子の反応性が向上したことで， GP 内の微細構造が緻密になることで強度が増大することが示唆される。これらは，今回の分析結果や A/W＝0.10 の圧縮強度の結果と一致している。

以上を踏まえると，圧縮強度向上のメカニズムとしては，表面活性化処理を施した FA は，GP のようなアルカリ環境下において，マクロ的には FA 粒子が微細化されたことで反応する面積が増加したことが考えられる。また，ミクロ的には，処理によって FA 粒子の表面形態が凹凸状に粗くなっただけでなく，粒子表面の結晶相が破壊され，非晶質に転移し（活性化されている）状態であることから，$Al^{3+}$，$Si^{4+}$の溶出が顕著になったと見られる。そのため，結果的に反応性が向上し，GP の微細構造が緻密化されたことで，相対的に強度が増加したと考えられる。

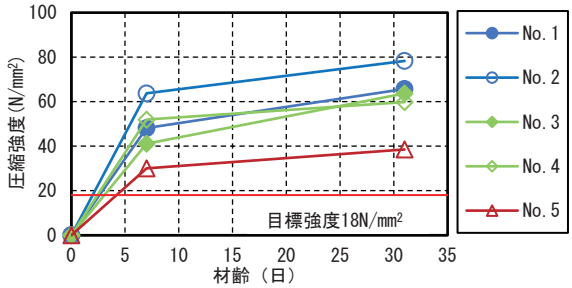
A/W＝0.08 の No.3，4 では，No.4 で材齢 7 日強度が 25%上回り，31 日で無処理の No.3 と同程度である。FA 原粉自体は粒子径が不均一であり，処理後において均一になった場合でも，粒子が一様に活性化されていない可能性が考えられる。このことから，No.4 においては無処理の FA を添加した No.3 と強度が変わらない結果になったと推察される。強度発現においては粒子の均一性だけでなく，一様に活性化されていることに留意する必要があると考える。無処理の No.1，3 の圧縮強度が同程度になった理由は定かではないが，今回の試験では原粉由来のばらつきや A/W=0.08～0.10 の範囲では強度の差が顕著にならなかったと推察される。

表－7　試験項目

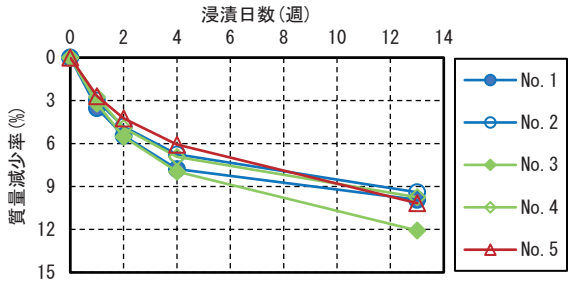
| 試験項目 | 試験方法 | 測定時期 |
|---|---|---|
| 15 打モルタルフロー | JIS R 5201 | 練混ぜ直後 |
| 圧縮強度 | JIS A 1108 | 材齢 7，31 日 |
| 硫酸浸漬試験 | 日本下水道事業団「断面修復用モルタルに関する品質試験方法」に準拠 | 28 日間封緘養生後 1, 2, 4, 13 週 |



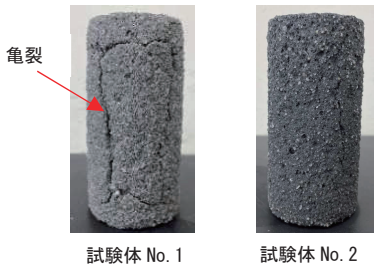

図－6　15 打モルタルフロー結果




図－7　圧縮強度試験結果




図－8　硫酸浸漬試験結果




写真－3　硫酸浸漬試験後の試験体

### 5.3 硫酸浸漬試験結果

**図－8** に質量減少率の結果を示す。若干ではあるが，表面活性化 FA を用いた配合の方が小さい結果となっている。BF を用いた配合では，長期間硫酸に浸漬した場合，BF の添加率が高い程，亀裂のような劣化が確認される傾向となっており，BF から溶出した Ca の影響と考えられている[5]。今回の試験においても，表面活性化 FA を添加しない配（調）合で膨張や亀裂が確認されていた（**写真－3**）。表面活性化 FA を用いた配合で

は，FA 由来の生成物の割合が卓越したことで，質量減少率が抑制された可能性があると推測される。

## 6. $CO_2$ 排出低減効果

### 6.1 $CO_2$ 排出量原単位と試算対象

**表－9** に試算に使用した $CO_2$ 排出量原単位を示す。表面活性化処理をした FA-C'の $CO_2$ 排出量の詳細は現状，不明確ではあるものの，処理に伴い電力が消費される事を想定して，FAII 種と同様にした。

**表－10** に試算対象の示方配合を示す。通常のコンクリートも対象とし，市中のレミコンプラントの配(調)合を参考に高炉セメント B 種を使用した呼び強度 18N/mm$^2$ の配合を選定した。GP においては 18N/mm$^2$ に最も近い No. 5 の配合とした。

想定配合は FAII 種を用いたものとし，想定配合 1 は No.5 と強度が近い配合として土木学会の共通試験内容[7]から引用した。今回の試験結果や既往の文献[8]の圧縮強度試験結果のデータを基に No.5 の強度を基準として，2 は表面活性化 FA を使用しておらず，28 日強度が 20%減少し，3 はさらに BF を 10vol%低減させ，強度が 20%減少したものをベースとして，そこから A/W を 0.01 増やす毎に 10N/mm$^2$ 強度が向上することを前提に，No.5 の同程度の強度になることを想定してアルカリ量を調整して示した。

### 6.2 試算結果

**図－9** に試算結果を示す。呼び強度 18N/mm$^2$ のコンクリートと比較すると 34%の結果であった。また，GP に関して想定配合 1 と No.5 では 49%の $CO_2$ 削減効果であり，2，3 に対しては 10～17%程度であった。目標強度 18N/mm$^2$ とした場合，表面活性化 FA を使用により，所定の強度に要するアルカリ量を，より削減できるだけでなく，通常のコンクリートよりも $CO_2$ を削減できる可能性が示唆された。

## 7. まとめ

FA の表面活性化処理により，FA 粒子の微細化や結晶性の低下，$Al^{3+}$，$Si^{4+}$溶出量増加を確認した。また，表面活性化 FA を用いた GP の基礎物性を確認し，表面活性化 FA を使用することで，$CO_2$ 削減効果が得られる可能性が示唆された。

**表－9　$CO_2$ 排出量原単位**

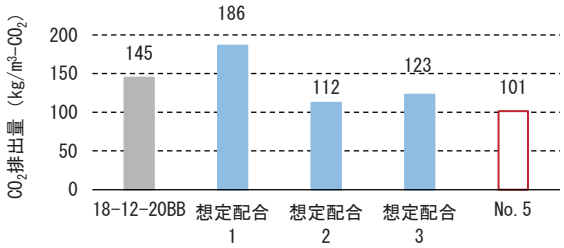
| 項目 | 記号 | $CO_2$ 排出量 (kg/t-$CO_2$) | 引用元 |
|---|---|---|---|
| FAII 種 | FA | 15.7 | 参考文献 6) |
| 表面活性化フライアッシュ | FA-C' | 15.7 | |
| 高炉スラグ微粉末 | BF | 40.2 | |
| 水ガラス | WG | 759.0 | 参考文献 1) |
| 35%水酸化ナトリウム溶液 | NaOH | 227.0 | |
| 水 | W | 0.2 | 参考文献 6) |
| 高炉セメント B 種 | BB | 471.0 | |
| 細骨材 | S | 7.1 | |
| 粗骨材 | G | 7.1 | |

**表－10　試算対象のコンクリートと GP の配（調）合**

| 配合名 | 単位量(kg/m$^3$) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | W | BB | S | G |
| 18-12-20BB | 166 | 279 | 918 | 941 |

| 配合名 | A/W | 単位量(kg/m$^3$) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | FA | FA-C' | BF | WG | NaOH | W | S |
| 想定配合 1 | 0.125 | 459 | 0 | 115 | 167 | 167 | 0 | 1350 |
| 想定配合 2 | 0.070 | 356 | 0 | 200 | 107 | 35 | 174 | 1338 |
| 想定配合 3 | 0.080 | 407 | 0 | 133 | 122 | 40 | 165 | 1328 |
| No.5 | 0.060 | 0 | 356 | 200 | 94 | 30 | 184 | 1365 |

※水ガラス(WG)は原液であり，希釈水は水(W)の単位量に含む




**図－9　試算結果**


**参考文献**

1) 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 年 9 月

2) Matsuoka, M et al, Synthesis of Geopolymers from Mechanically Activated Coal Fly Ash and Improvement of Their Mechanical Properties, Minerals, 9, 12, pp. 791-800, 2019

3) 上原保彦：マンガンーマグネシウムフェライト粉体のメカノケミストリー 工業化学雑誌，71 巻，9 号，pp1398-1401，1968

4) Shirai， T et al, Surface modification of fly ash by mechano-chemical treatment, Ceramics International, 45, pp849-853，2019

5) 一宮一夫，原田耕司，津郷俊二，池田攻：活性フィラーにフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーの耐酸性と高温特性 コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1， pp2005-2010 2013

6) 日本コンクリート工学会：セメント・コンクリートの環境影響評価に関する研究委員会報告書 2024 年 9 月

7) 土木学会：土木分野におけるジオポリマー技術の実用化推進のための研究小委員会 (361 委員会) 成果報告書 2022 年 12 月

8) 王涛，谷口修，内藤英晴，藤原浩巳：常温硬化させたジオポリマーモルタルの基礎物性に関する検討 コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp1762-1767，2020