

論文 ジオポリマーの基礎物性と構造利用に関する基礎的研究

河尻 留奈^{*1}・国枝 稔^{*2}・上田 尚史^{*3}・中村 光^{*4}

要旨：フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームと水ガラスとの混合によって縮重合させるジオポリマー技術を利用し、セメントクリンカーを使用しないコンクリートの作製方法の提案および圧縮強度の確認を行った。作製したコンクリートでは、高性能 AE 減水剤および収縮低減剤によって、流動性および収縮特性が改善できること、20℃気中養生で十分な強度発現が期待できることが明らかとなった。さらに、小型 RC はりの曲げ載荷試験では、一般的なセメントコンクリートと類似の破壊挙動を確認した。

キーワード：ジオポリマー、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフューム

1. はじめに

セメントコンクリートは従来から多く用いられている建設材料の1つではあるが、セメントの製造は、エネルギー起源のCO₂以外に、主原料である石灰石CaCO₃の熱分解により発生する、原料起源のCO₂の排出が避けられないという特徴を持つ。よって、セメントの生産によるCO₂排出量の抑制が求められている。

これまでに、セメントクリンカーを使用しないコンクリートについて検討がなされている。橋本ら¹⁾は、Ⅱ種フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、二水石膏からなる粉体をセメント代替とした高強度硬化体を用いたコンクリートの開発を目的として、低水粉体比でのセメント硬化体の製造を可能にする締固め方法を利用し、セメントクリンカーを用いないコンクリートの製造の可能性を検討している。その結果、材齢28日圧縮強度が30N/mm²のコンクリートが得られている。齋藤ら²⁾は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを主材料としたコンクリートの開発を目的とし、その諸物性を検討している。その結果、材齢28日で80N/mm²もしくは60N/mm²以上の圧縮強度を得ており、低品質なフライアッシュも利用可能であること、十分な凍結融解抵抗性を有していることなどが確認された。

本研究ではセメント生産の抑制のため、セメントクリンカーを使用しないコンクリートの製造を実現させるべく、ジオポリマー技術³⁾に着目した。この技術は、アルカリに活性なフィラーとアルカリ溶液とを混合することにより、地殻中の堆積岩の生成機構と同一の反応を利用した固化技術である⁴⁾。粉体にはフライアッシュ、メタカオリン等が用いられ、アルカリ溶液は、通称水ガラスと呼ばれる珪酸アルカリ溶液を指し、カリウム系、ナトリウム系が主に生産されている。珪酸アルカリ溶液

の原料である珪酸塩の製造は比較的CO₂の排出が少なく、セメントの製造と比較して80%の排出量を削減できるといわれている。さらに粉体に産業副産物を用いることで、廃棄物およびエネルギー資源の有効利用が期待される。

これまでに、このジオポリマー技術を利用し、PCまくらぎの作製を試みた研究がある。上原ら⁵⁾は、KOH、SiO₂および水を混合溶解して作製した水ガラスと、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を反応させ、細骨材および粗骨材と混合しPCまくらぎを試作している。低コスト化に向けた、配合の検討、養生温度の低温化および型枠・剥離剤材質等の見直しによる型枠脱型性において改良の余地は見られたが、得られたPCまくらぎはJIS E 1202に規定される要求性能を満たすことを確認した。

このように研究が進んでいる一方で、構造部材、非構造部材への利用を目的とした研究例は少なく、材料としてまだ開発段階であることが現状である。

本研究では、ジオポリマー技術を利用し、産業副産物であるフライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームと、それらを活性化させるアルカリ溶液として水ガラスを用い、特性を確認しながらコンクリートの作製方法の提案および基礎物性である圧縮強度等を確認した。さらに構造利用を目指し、RC部材の基本的な力学的特性について検討を行った。

2. 硬化原理の概要

ジオポリマーの硬化原理は、図-1⁶⁾に示すように、珪酸モノマーの縮重合反応によるポリマー化である。珪酸アルカリ溶液とフィラーの混合により、フィラーから金属イオンが溶出し、架橋金属として作用し高分子化が起こる。溶出する金属イオンの代表的なものはAl³⁺、Si⁴⁺、

*1 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻	(正会員)
*2 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻准教授	博士(工) (正会員)
*3 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻助教	修士(工) (正会員)
*4 名古屋大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻教授	博士(工) (正会員)

Ca²⁺等が挙げられる。

3. ジオポリマーモルタルによる検討

3.1 使用材料および練混ぜ手順

使用材料を表-1 に示す。市販の水ガラスは粘性が高く、そのままでは練混ぜが困難であるため、水道水で希釈したものを用いた。

練混ぜ手順は、珪砂およびその他のフィラーを2分間空練りし、その後水ガラス溶液を加え、練りダマがなくなり、柔らかくなった状態を確認してから2分間練混ぜを行った。材齢1日で脱型し、直後に養生を開始した。

3.2 水ガラス量の検討

ジオポリマーモルタルの配合を表-2 に示す。20℃気中養生、材齢7日における圧縮強度試験の結果を、図-2 に示す。練混ぜ水量Wは一定とし水と水ガラスの質量比を変化させた場合、水ガラス量が多いほど高強度となる傾向が分かったが、一方で水ガラス量を増加させすぎると粘性が増大し、製造時の欠陥により強度が低下したと推察される。さらに1:1以下の水の増加は収縮によるひび割れ発生を確認したため、水ガラスは2倍希釈が最適と判断し、十分な流動性を得ることができる範囲で最小限度となるようなWの量を決定した。

この配合を用いてジオポリマーモルタルを作製し、フレッシュ性状および収縮量を確認した。

(1) フレッシュ性状

ジオポリマーモルタルのフレッシュ性状を確認するため、フロー（JIS R 5201）、空気量（JIS A 1128）の測定を行った。

表-3 にジオポリマーモルタルのフレッシュ性状を示す。一般的なセメントモルタルのフロー値を比較するとジオポリマーモルタルの方が小さい。

(2) 収縮測定

φ100×200mmの円柱供試体3体を材齢1日で脱型し、直後に測定を開始した。室温20℃、湿度40%程度に保ち、写真-1 に示すように供試体端面に対してダイヤルゲージを垂直に設置し、測定を行った。

図-3 に測定時間と収縮ひずみの関係を示す。測定開始から1日で5000μ程度収縮し、その後次第に収縮の速度は緩やかになっていくものの、測定時間14日まで大きく収縮し続けることが分かる。測定時間28日の時点での収縮量は12000～16000μを推移している。したがって、一般的な普通ポルトランドセメントを使用したモルタルの乾燥収縮ひずみと比べても、非常に大きく収縮する材料であることに注意する必要があると言える。

3.3 養生方法の検討

適切な養生方法を検討するため、表-2 に示す配合のジオポリマーモルタルを使用し、養生方法および養生日

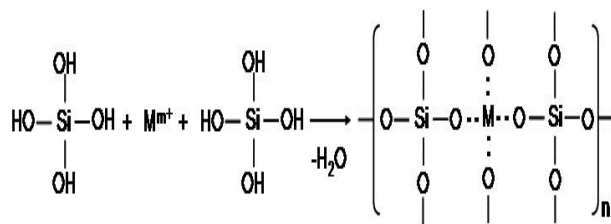


図-1 架橋金属による珪酸錯体の縮重合

表-1 使用材料

材料名称	略号	備考
フライアッシュ	FA	フライアッシュⅡ種（密度2.2g/cm ³ ）
高炉スラグ微粉末	BS	高炉スラグ微粉末4000（密度2.91g/cm ³ ）
シリカフューム	SF	マイクロシリカ（密度2.2g/cm ³ ）
細骨材	S	7号珪砂（密度2.68g/cm ³ ）
水ガラス	W	Na系水ガラス2倍希釈液（密度1.29g/cm ³ ）

表-2 ジオポリマーモルタルの配合

質量比(%)				
W	SF	BS	FA	S
20.0	8.8	12.8	20.0	38.4

表-3 ジオポリマーモルタルのフレッシュ性状

	フロー(mm)		空気量 (%)
	0打	15打	
ジオポリマーモルタル	124.9	172.9	2.5

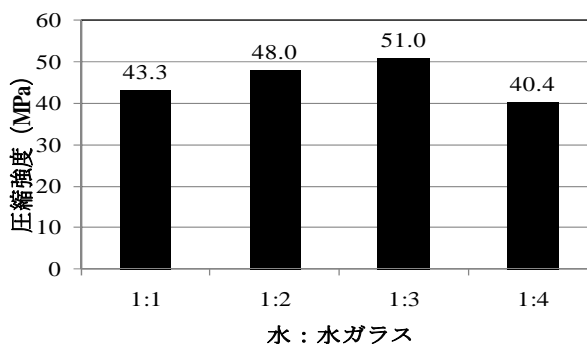


図-2 圧縮強度と水ガラス溶液の濃度の関係（材齢7日）



写真-1 収縮測定の様子

数が圧縮強度に及ぼす影響を調べた。

養生方法については 20℃気中養生（20℃気中）、20℃水中養生（20℃水中）、60℃水中養生（60℃水中）の 3 種類とし、材齢 1, 3, 7, 14, 28 日にて、φ50×100mm 円柱供試体各 3 体ずつの圧縮強度を、JIS A 1108 に準じて求めた。

図-4 に圧縮強度と養生日数の関係を示す。60℃水中は養生 1 日から 3 日にかけて、20℃気中、20℃水中と比較して強度は高くなり、急激な強度増進を示したが、それ以降の変化は小さくなった。高温で養生することにより、反応は若材齢で急速に進むが、反応が収束するに伴い強度発現も頭打ちとなったと推察できる。

一方、20℃気中および 20℃水中では、養生 14 日まで養生日数の進行とともに強度は増進し、養生 14 日以降の強度発現は緩やかな傾きとなった。また、同じ温度ではあるが水の有無により強度に差が生じ、20℃気中の方が強度は高くなった。これは、ジオポリマーの硬化反応においては水の逸散が重要であることに関連しているためと考えられる。

また、若材齢で高強度となるのは 60℃水中であるが、20℃気中の長期強度はそれよりも高いことが分かる。したがって、場合により養生方法を選定する必要があるが、本研究の範囲内では、気中養生がより高強度化に適していると言える。

4. ジオポリマーコンクリートによる検討

4.1 使用材料

コンクリートへの適用を想定し、ジオポリマーモルタルへの粗骨材の混和を試みた。粗骨材は最大寸法 15mm の川砂利(密度 2.60g/cm³)を用い、その他の使用材料はモルタルと同様とした。

なお、SF、BS、FA の量は最密充填の理論⁷⁾を参考に決定した。

4.2 粗骨材量の検討

予備実験として粗骨材量の検討を行った。表-4 にジオポリマーコンクリートの配合を示す。表-2 に示したモルタルの配合を基本とし、練混ぜが行える限界の粗骨材量を投入することにより決定した。また、粗骨材の混入により流動性が低下したため、流動性が得られるまで水量を調節した。その結果、W の量が若干増加した。

この配合を用いて φ100×200mm の円柱供試体を作製した。練混ぜ段階では、粘性が高く、それによる作業性の低下のため、打込み開始から締固めまでの間に凝結が進み、成型が困難となった。養生は、3.3 で検討を行った結果より、20℃気中養生を行ったところ、材齢 1 日の時点で供試体表面に収縮によるものと思われる複数の微細なひび割れが生じた。写真-2 にジオポリマーコン

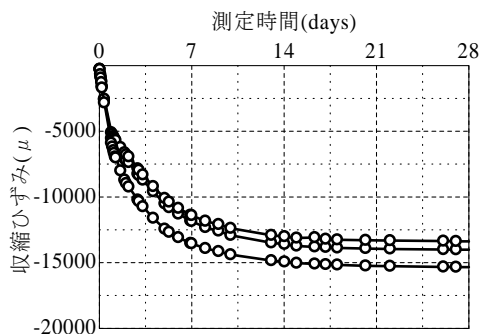


図-3 収縮ひずみの経時変化

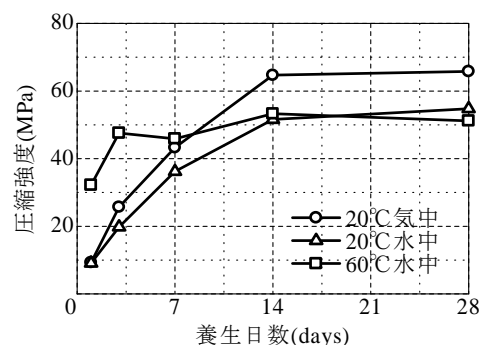


図-4 圧縮強度と養生日数

表-4 粗骨材量を検討した
ジオポリマーコンクリートの配合

質量比(%)					
W	SF	BS	FA	S	G
12.1	2.1	7.7	12.9	24.8	40.4

クリートに発生したひび割れの様子を示す。分かりやすくするため、ひび割れを赤鉛筆でトレースした。これは、供試体寸法が大きくなったことに加え、水の増加で収縮が増大し、粗骨材の拘束によって生じたためと推察される。

以上より、粗骨材を利用しコンクリートとするためには、収縮特性および流動性を改善する必要があることが明確となった。したがって、これらの問題を解決するため、混和剤の添加により改善を図ることを考えた。流動性の改善に対しては高性能 AE 減水剤を用い、収縮特性の改善には収縮低減剤を用いることとした。以下では、混和剤の影響について検討を行った。

4.3 混和剤の影響

(1) 収縮低減剤

収縮低減剤量の多少が収縮に及ぼす影響を検討するため、収縮ひずみの経時変化を測定した。結合材に対し、外割で 0%, 2.5%, 5.0%と変化させたものを測定し比較した。収縮低減剤はポリエーテル誘導体を主成分とするものであり、セメントコンクリートの乾燥収縮低減に用いられるものを応用した。これはジオポリマーの硬化収縮も水の逸散により生じているため、その特性が類似し

ていると考えたためである。

測定方法は、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体各 2 体を材齢 1 日で脱型し、直後に測定を開始した。室温 20°C 、湿度 40% 程度に保ち、ダイヤルゲージを垂直に設置し、測定を行った。

図-5 に収縮ひずみと測定時間の関係を示す。図-2 に示すジオポリマーモルタルの収縮量と比べると、粗骨材の混入により収縮量が小さくなっている。収縮低減剤の混入により、収縮は 0% の場合と比較して約 40~60% 程度抑制することを確認できたが、混入量を 5.0% と増加させても、収縮ひずみは 2.5% と同程度であった。

(2) 高性能 AE 減水剤

高性能 AE 減水剤添加が流動性に及ぼす影響を調べるため、添加の有無とフレッシュ性状の変化を調べることを目的に測定を行った。高性能 AE 減水剤はポリカルボン酸系のものを用い、フィラーに対し 0% および 1% 添加した場合について検討を行った。用いた配合のうち 1% 添加のものを表-5 に示す。測定項目はスランプ (JIS A 1101)、空気量 (JIS A 1128) である。

表-6 に高性能 AE 減水剤添加量とフレッシュ性状を示す。0% の結果と比較し、スランプ、空気量は 1% 添加で増大し、流動性は改善されていることが分かる。

5. ジオポリマーコンクリートの圧縮強度

5.1 配合および練混ぜ手順

表-5 の配合を用いてジオポリマーコンクリートを作製した。練混ぜ手順は、粗骨材や細骨材およびその他の粉体を 30 秒間空練りし、その後水ガラス溶液および各混和剤を加え 60 秒間練混ぜ、掻き落とした後、さらに 90 秒間練混ぜた。

5.2 圧縮強度試験

$\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体 3 体を材齢 1 日で脱型し、 20°C 気中養生後、材齢 1, 3, 7, 28 日に JIS A 1108 に準じて圧縮強度を測定した。この時、供試体の両側面に長さ 60mm のひずみゲージを貼付し、圧縮ひずみを計測するとともに静弾性係数を求めた。

図-6 に圧縮強度と材齢の関係を示す。材齢が進むにつれて強度増進し、材齢 7 日で 35.6MPa の圧縮強度が得られ、材齢 28 日で 51.2MPa となった。

図-7 に弾性係数と材齢の関係を示す。弾性係数は材齢 7 日で最大を示し、約 20GPa 程度であった。また一般的な普通コンクリートと比べてやや小さくなった。

また、表-7 に圧縮強度および弾性係数の標準偏差を示す。材齢が進むほどばらつきがやや大きくなるが、いずれも比較的安定した結果が得られた。

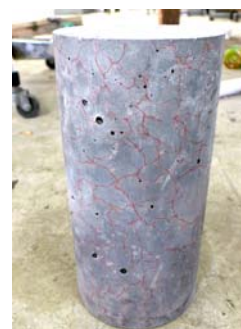


写真-2 ひび割れの様子

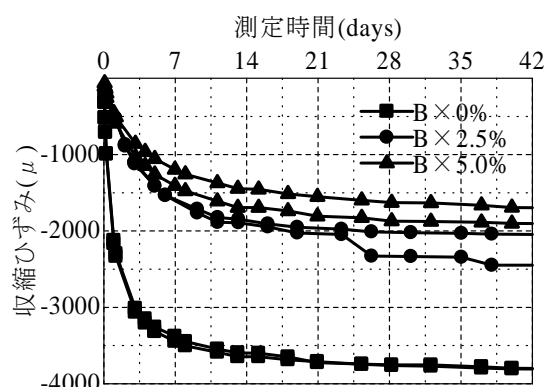


図-5 収縮ひずみの経時変化

表-5 ジオポリマーコンクリートの配合

高性能 AE 減水剤	収縮 低減剤	質量比(%)					
		W	SF	BS	FA	S	G
Filler ×1%	Filler ×2.5%	12.1	2.1	7.7	12.9	24.8	40.4

Filler: SF+BS+FA

表-6 ジオポリマーコンクリートのフレッシュ性状

高性能 AE 減水剤	スランプ (cm)	空気量 (%)
Filler×0%	1.9	2.5
Filler×1%	21.6	6.5

Filler: SF+BS+FA

6. RC はりの載荷試験

ジオポリマーの構造利用を念頭におき、小型 RC はりによる曲げ載荷試験を実施した。

6.1 供試体の作製方法

4. に示した使用材料を用い、表-5 に示す配合を用いた。練混ぜ手順は 5.1 に示した通りである。養生は、14 日間 20°C 気中養生とした。

6.2 供試体の形状寸法および測定項目

図-8 に供試体の形状寸法および荷重位置を示す。供試体寸法は全て 100×100×400mm とし、主鉄筋に SD295-D6 (降伏強度 379N/mm², 弾性係数 1.9×10⁵N/mm²) を使用し、鉄筋比を 0.4, 0.8, 1.2% と変化させ、呼び名をそれぞれ No.1, No.2, No.3 とした。なお、供試体は各シリーズにつき 1 体のみ作製した。材齢 14 日において荷重試験 (4 点荷重) を実施した。この時のジオポリマーコンクリートの圧縮強度は 21.4MPa であった。

測定に関しては、スパン中央および支点位置における変位を変位計により測定した。

6.3 試験結果と考察

(1) 耐力および破壊形式

表-8 に計算値および試験結果を示す。曲げ耐力の計算値は、図-9 に示す圧縮応力-ひずみ曲線の概形が普通コンクリートと類似している点を考慮し、等価応力ブロックをもとに計算した。せん断耐力の計算は二羽式⁸⁾を用いた。

実験結果については、供試体 No.1, No.2 は理論通り曲げ破壊となった。しかし、鉄筋の降伏後、コンクリートの圧縮破壊に近づくにつれて斜めひび割れの発生を確認した。供試体 No.3 では、鉄筋は降伏したが終局時にはせん断破壊を示した。

(2) 荷重-変位関係

図-10 に荷重-変位関係を示す。供試体 No.1, No.2 は、一般的な RC はりの荷重-変位関係と同様の曲げ破壊挙動を示していることが分かる。供試体 No.3 は、曲げひび割れの進展後、30kN ほどで新たな斜めひび割れが発生し、最大荷重後は急激な荷重低下を確認できる挙動となっている。

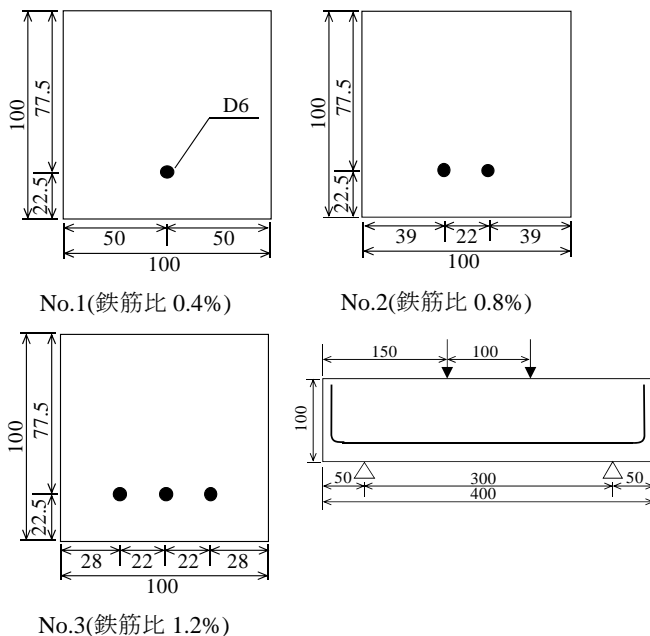


図-8 供試体の形状寸法および荷重位置

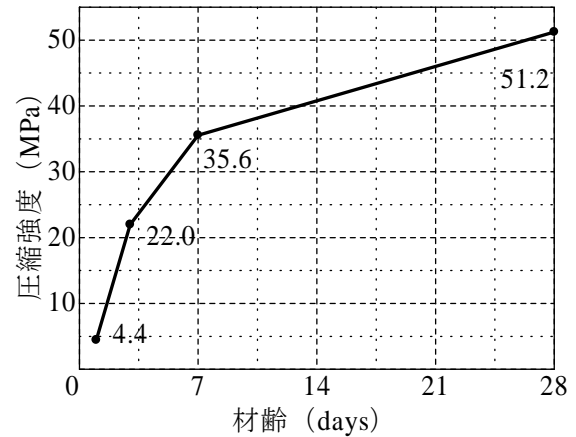


図-6 圧縮強度と材齢

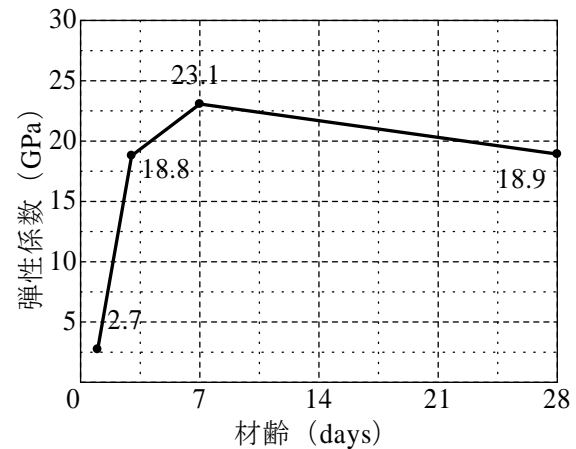


図-7 弾性係数と材齢

表-7 圧縮強度および弾性係数の標準偏差

材 齢 (days)	1	3	7	28
圧縮強度				
平均 (MPa)	4.4	22.0	35.6	51.2
標準偏差	0.68	0.84	2.21	2.94
弾性係数				
平均 (GPa)	2.7	18.8	23.1	18.9
標準偏差	0.04	0.36	0.55	1.16

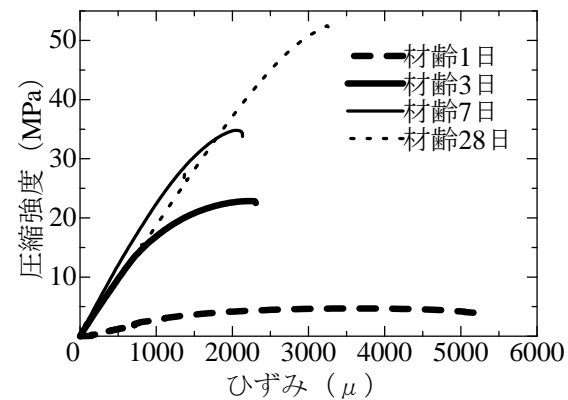


図-9 圧縮応力-ひずみ曲線

表-8 計算値および試験結果

	計算値			実験値	破壊形式
	鉄筋降伏荷重(kN)	終局曲げ耐力(kN)	せん断耐力(kN)	終局耐力(kN)	
No.1	17.0	17.8	34.2	21.8	曲げ
No.2	33.0	34.0	43.1	38.2	曲げ
No.3	48.5	48.7	49.3	49.8	せん断

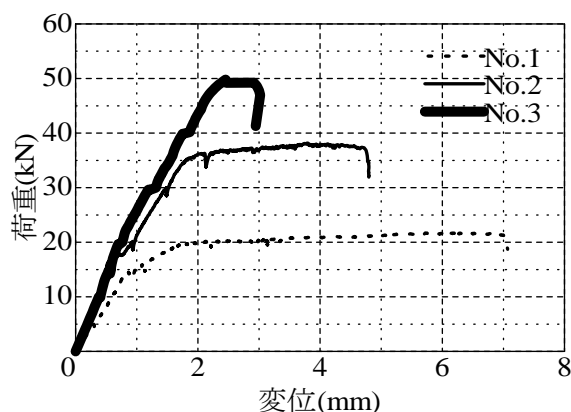


図-10 荷重 - 変位関係

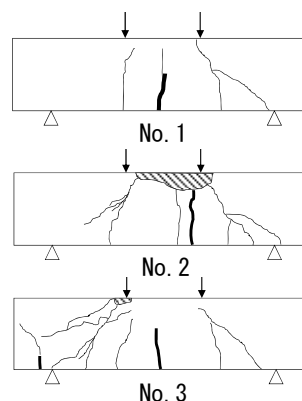


図-11 ひび割れ状況（終局時）

(3) ひび割れ状況

図-10 にひび割れ状況を示す。各供試体のスパン中央あるいはその近傍に養生中に発生したと思われるひび割れが確認された。硬化収縮が鉄筋によって拘束されたためと考えられ、発生したひび割れを太線で示した。

载荷においては、曲げひび割れの発生、分散および斜めひび割れの発生、圧縮破壊などの破壊プロセスが観察された。今後は収縮の影響や、異なる諸元の供試体について実験データを収集し、適用範囲を明らかにしていく必要がある。

7. まとめ

ジオポリマー技術を利用し、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを用いてコンクリートを作製した。本研究のまとめを以下に示す。

- (1) 配合は、高強度化を図るため最密充填理論を考慮した。粘性が高く、大きく収縮する材料であるが、高性能 AE 減水剤、収縮低減剤を用いることでフレッシュ性状および収縮特性は改善する。
- (2) 20℃ 気中養生により十分な強度発現が期待でき、材齢 28 日におけるコンクリートの圧縮強度は 51.2MPa を得ることができた。
- (3) ジオポリマーコンクリートを用いた RC はりの载荷試験を行い、一般的なセメントコンクリートと類似した破壊プロセスであることが確認でき、かつ本研究の範囲内では計算値と実験値の整合性が良好であった。

参考文献

- 1) 橋本紳一郎, 橋本親典, 堀井克章, 渡辺健: 産業副産物をセメント代替として有効利用したコンクリートの基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.1401-1406, 2002
- 2) 齋藤賢, 藤原浩巳, 丸岡正知, 山梨泰斗: セメントフリーコンクリートの物性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.727-732, 2009
- 3) Davidovits, J.: Geopolymer Chemistry & Applications, Institut Géopolymère, 2008
- 4) 池田攻: 地球の温暖化防止と鉱物質廃棄物処理に貢献するジオポリマー技術, <http://www.crc.yamaguchi-u.ac.jp/techno/note/ikedadoc.pdf>
- 5) 上原元樹, 東原実, 横川勝則: ジオポリマー法による環境負荷低減 PC まくらぎの作製, 土木学会第 64 回年次学術講演会, pp.735-736, 2009
- 6) 池田攻: 第 5 章 常温・蒸気養生硬化型ジオポリマーの生成, 無機高分子の開発最前線, シーエムシー出版, pp.74-91, 2009
- 7) 三輪茂雄: 粉粒体工学, 朝倉書店, pp.140~145, 1972
- 8) 二羽淳一郎, 山田一字, 横沢和夫, 岡村甫: せん断補強筋を用いない RC はりのせん断強度式の再評価, 土木学会論文集, 第 372 号, pp.167-176, 1986