

論文 ジオポリマーの諸特性に関する一考察

原田 耕司*1・一宮 一夫*2・津郷 俊二*3・池田 攻*4

要旨：本研究では、ジオポリマー（以下、GP と呼ぶ）の CO₂ の削減効果、発熱特性、可使時間特性、中性化特性に関して検討を行った。今回検討を行った配合条件では、GP コンクリートの CO₂ 排出量の削減率はセメントコンクリートの 63～68%であった。GP モルタルはセメントモルタルに比べ、固化過程における発熱が小さく、その可使時間は高炉スラグ微粉末の粒度の影響を受けることが分かった。また、フェノールフタレイン噴霧直後に現れる無色域は、中性化によるものではない可能性が高いことを確認した。

キーワード：ジオポリマー、CO₂ 排出量、発熱、可使時間、中性化

1. はじめに

1988年にフランスの Davidovits により提唱された GP は、アルカリシリカ溶液とアルミナシリカ粉末（以下、活性フィラーと呼ぶ）との反応によって形成される非晶質の縮重合体（ポリマー）の総称である。

コンクリートの分野では、アルカリシリカ溶液として珪酸ナトリウム水溶液（以下、水ガラスと呼ぶ）や酸化ナトリウム（以下、苛性ソーダと呼ぶ）を、活性フィラーとしてフライアッシュや高炉スラグ微粉末などを使用することが多いが、フライアッシュや高炉スラグ微粉末以外にも、都市ゴミ焼却灰熔融スラグ微粉末や下水汚泥熔融スラグ微粉末なども使用できるなどの報告もある¹⁾。

このように、GP はセメントを使用しないため、フレッシュコンクリートの特性がセメントコンクリートと異なることが予想される。また、GP の構成元素は、Ca の代わりに Na や K を多く含むため、固化体の特性もセメントコンクリートと大きく異なることが考えられる。著者らのこれまでの研究でも、固化後の GP モルタルはセメントモルタルに比べ、アルカリ骨材反応や酸に対する抵抗性が高いことを確認している²⁾。

一方、GP の材料製造時に発生する CO₂ の排出量は、セメントのそれに比べ少ないため、GP で構造物を建設した場合、セメントで建設するより 80%程度 CO₂ 排出量を削減できるとの報告があるが³⁾、いずれの報告においても具体的な試算が示されていない。

そこで本研究では、まず GP の CO₂ 排出量に関して試算を行い、CO₂ 排出量の削減効果に関する検証を行った。続いて、GP の可使時間特性、発熱特性および中性化特性について実験により検討を行った。

なお、GP は強度発現性を高めるために一般に蒸気養

生（加熱）が必要であるため、2次製品への適用が考えられる。そこで、本研究での配合等の基礎データに関しては2次製品の値を参考にした。

2. ジオポリマーの固化機構

水ガラス中の珪酸は、モノマー（単量体）に近い状態で存在する。金属イオンが水ガラス中に存在する場合、図-1に示すように、その金属イオンを取り込んでポリマー化すると考えられている。

セメントは、水和作用により加えた水が結晶水として吸収されるため、粉状のセメントが凝集して固まる。その際、図-2(a)に示すように、強度への寄与が少ないと思われるポルトランドイトやエトリンタイトのような比較的大型の水和結晶の存在を無視すると、エーライトやビーライトの粒子表面に生成する多数の突起をもつイガクリ状の C-S-H が絡み合い集合体となる。

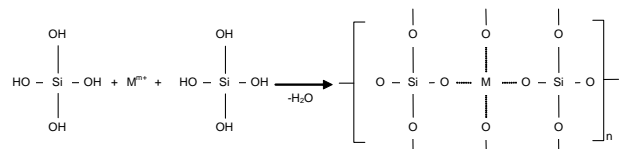
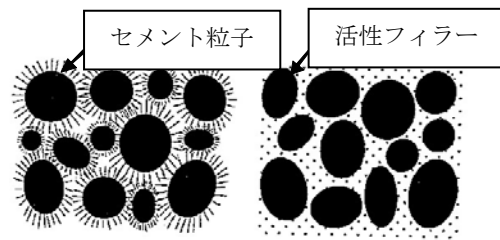


図-1 ジオポリマーの固化概念図



(a) セメント (b) ジオポリマー

図-2 固化形態イメージ

*1 西松建設（株） 技術研究所土木技術グループ 上席研究員 博士（工学）（正会員）

*2 大分工業高等専門学校 都市・環境工学科 教授 博士（工学）（正会員）

*3 日本興業（株） 開発部都市環境開発 主任

*4 山口大学 名誉教授 理博

一方、ジオポリマーは活性フィラーから溶出した金属イオンが水ガラスと接すると、珪酸錯体を架橋しポリマー化し、図-2 (b) のように活性フィラーの粒子を無機質の不定形ゲルで固めた構造になるものと考えられている。

3. CO₂ 排出量の削減効果の試算

これまでの報告では GP はセメントに比べ、CO₂ 排出量を 80%程度削減できるとの記載はあるものの、実際の試算については示されていない。そこで、GP の CO₂ 排出量の試算を行った。

表-1 にはセメントコンクリートに使用する材料の CO₂ 排出量を、また表-2 には GP コンクリートに使用する材料の CO₂ 排出量を示す。GP コンクリートのアルカリシリカ溶液としては、水ガラス、苛性ソーダおよび水を混合した比重 1.27g/cm³ の溶液（以下、GP 溶液と呼ぶ）を用いた場合を対象とした。また、セメントコンクリートおよび GP コンクリートの養生は蒸気養生として、蒸気養生による CO₂ の排出量はいずれも 12kg-CO₂/m³ とした。

表-1、2 よりセメントが、使用材料で CO₂ 排出量が最も大きな値を示している。GP コンクリートは、セメントを全く使用しないため CO₂ 排出量が削減できる。

ここでは、圧縮強度 30N/mm² レベルおよび圧縮強度 60N/mm² レベルの GP コンクリートとセメントコンクリートの CO₂ 排出量について試算を行った。表-3 には、試算に用いたセメントコンクリートの配合を、表-4 には試算に用いた GP コンクリートの配合を示す。セメントコンクリートについては、蒸気養生を行っている 2 次製品メーカーの実配合を使用し、GP コンクリートに関してはこれまでの研究から得られた同等強度の配合を参考にしている。

図-3 および図-4 に試算結果を示す。圧縮強度 30N/mm² レベルの配合では、GP コンクリートの CO₂ 排出量は、セメントコンクリートの CO₂ 排出量に比べ約 63% 削減されているのが分かる。さらに、圧縮強度 60N/mm² レベルの配合では、CO₂ 排出量が約 68% 削減されている。これは、GP コンクリートは CO₂ 排出量の少ない高炉スラグ微粉末の量を増やすことで高強度化を図るのに対して、セメントコンクリートでは CO₂ 排出量の多いセメントの量を増やして高強度化を図っているため、圧縮強度が高いほど GP コンクリートの CO₂ 排出量の削減効果が大きくなったものである。

以上により、今回の配合条件においては、GP コンクリートはセメントコンクリートより CO₂ 排出量が少なく、圧縮強度にもよるが、その削減率は 63~68%程度であった。

表-1 コンクリート材料の CO₂ 排出量 (kg-CO₂/t)

材料	記号	CO ₂ 排出量 ⁴⁾
ポルトランドセメント	C	766.6
天然細骨材	S1	3.7
水砕スラグ細骨材	S2	26.5
天然粗骨材	G	2.9
水	W	0

表-2 GP 材料の CO₂ 排出量 (kg-CO₂/t)

材料	記号	CO ₂ 排出量 ⁴⁾
フライアッシュ	FA	19.6
高炉スラグ微粉末	BS	26.5
水砕スラグ細骨材	S2	26.5
天然粗骨材	G	2.9
GP 溶液	GPW	323.6

表-3 試算に使用したコンクリートの配合

種類 (N/mm ²)	単位量(kg/m ³)				
	W	C	S1	S2	G
30	165	410	210	490	1090
60	155	490	350	350	1055

表-4 試算に使用した GP コンクリートの配合

種類 (N/mm ²)	単位量(kg/m ³)				
	GPW	FA	BS	S2	G
30	262	444	78	665	813
60	262	288	234	655	813

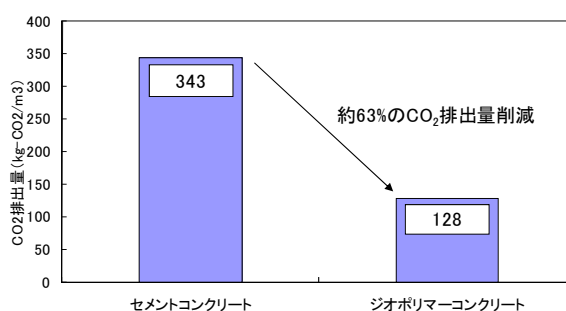


図-3 30N/mm² レベルの CO₂ 排出量

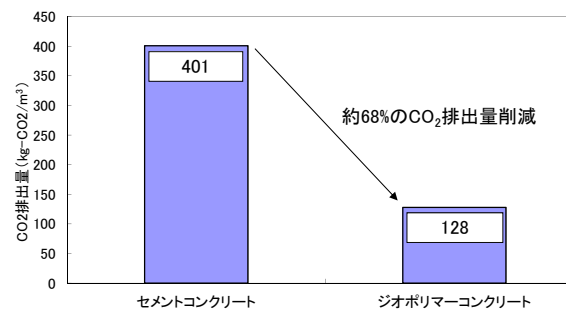


図-4 60N/mm² レベルの CO₂ 排出量

4. 実験概要

GP はセメントと多くの異なる特性を有すると考えられるが、本研究では、以下に示す3つの特性について検討を行った。

①発熱特性: GP の固化過程の発熱特性を検討するため、蒸気養生中の GP モルタルの温度変化を測定し、発熱特性に関しての検討を行った。

②可使時間特性: GP はセメントに比べ可使時間が短い傾向にある。そこで、GP の可使時間に影響を与えると考えられている高炉スラグ微粉末の粒度を変化させて可使時間特性を検討した。また、同じ配合の供試体を作製し圧縮強度も求め、さらに凝結試験も実施した。

③中性化特性: 促進中性化試験を行った GP モルタルにフェノールフタレイン溶液を噴霧すると、噴霧直後では表層部に無色域が現れるが、時間の経過とともに赤紫に変色することが報告されている²⁾。そこで、フェノールフタレイン噴霧直後の無色域が中性化によるものかを確認するため、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) で元素分析を行った。

以下に、上記3特性の実験の概要を示す。

4.1 使用材料

今回の実験で使用した材料の一覧を、表-5 に示す。活性フィラーとしては、フライアッシュ1種 (以下、FA1 と呼ぶ) と高炉スラグ微粉末 (以下、BS と呼ぶ) を用いた。0.15mm 未満の高炉水砕スラグ (以下、BSP と呼ぶ) は、可使時間の実験で BS の粒度調整を行うために使用した。なお、今回使用した BS と BSP は、同じ工場から入手したものである。

4.2 実験ケースおよび配合

発熱特性、可使時間特性、中性化特性の実験ケースおよび配合を以下に示す。

(1) 発熱特性

発熱特性では、2 ケースについて検討を行った。具体的には、表-6 に示す GP モルタルと表-7 に示す GP モルタルと同じ圧縮強度レベルのセメントモルタルである。なお、表-6 の GP モルタルの BS は、FA1 の容積に対して 10%内割り置換したものである。

(2) 可使時間特性

可使時間の検討では、BS の粒度を変えた4ケースについて検討を行った。具体的には、表-8 に示すように、BSP を BS の容積に対して 0%、50%、70%、100%内割り置換した4配合である。

また、BS を FA1 の容積に対して、0%10%、20%、30%内割り置換した表-9 に示す4配合については、凝結試験を実施した。

表-5 使用材料

材料	記号	物性
GP 溶液	GPW	密度: 1.27g/cm ³ 水ガラス+苛性ソーダ+水
フライアッシュ1種	FA1	密度: 2.36g/cm ³ 比表面積: 5,327cm ² /g
高炉スラグ微粉末	BS	密度: 2.92g/cm ³ 比表面積: 4,009cm ² /g 最大粒径: 0.001mm
高炉水砕スラグ	BSP	最大粒径<0.15mm
細骨材	S	海砂, 密度: 2.64g/cm ³
ポルトランドセメント	C	密度: 3.15g/cm ³
高性能 AE 減水剤	SP	密度: 1.01~10.8g/cm ³

表-6 発熱特性および可使時間特性に用いた GP モルタルの配合

GPW/(FA1+BS) (%)	単位量 (kg/m ³)			
	GPW	FA1	BS	S
44.7	244	480	66.0	1,535

表-7 発熱特性に用いたセメントモルタルの配合

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			
	W	C	S	SP
50.0	256	512	1535	3.0

表-8 可使時間特性に用いた GP モルタルの配合

BSP 置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)				
	GPW	FA1	BS	BSP	S
0	244	480	66.0	0	1535
50	244	480	33.0	33.0	1535
70	244	480	19.8	46.2	1535
100	244	480	0	66.0	1535

表-9 凝結試験に使用した GP ペーストの配合

BS 置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)		
	GPW	FA1	BS
0	557	1326	0
10	557	1192	164
20	557	1061	328
30	557	928	492

(3) 中性化特性

細骨材が含まれるモルタルでは、走査型電子顕微鏡で正確な元素分析ができない。そこで GP の元素分析を行うため、表-9 に示す BS を FA1 の容積に対して 10% 内割り置換した GP ペーストを使用した。

4.3 実験方法

以下に、実験方法を示す。

(1) 発熱特性

温度測定では、写真-1 に示す内径 210 mm、深さ 215 mm の鋼製の円筒容器に、図-5 に示すように縦方向および水平方向に熱電対を配置して、練上り温度 20°C の試料を打設した。その後、蒸気養生を行い、養生中の GP モルタルおよびセメントモルタルの内部温度の変化を測定した。

なお、蒸気養生はプログラム式恒温恒湿装置を用いて、図-6 に示すように 3 時間かけて温度 60°C、湿度 90% まで上昇させ、その後 3 時間その条件で養生し、再び 3 時間かけて温度 20°C、湿度 60% まで降下させる温度・湿度履歴に設定した。

(2) 可使時間特性

可使時間特性の実験では、練混ぜ直後の GP ペーストを容器に入れ、写真-2 に示すようにスプーンで固化状態を確認した。具体的には、スプーン跡が残らなくなるまでの時間を可使時間とし、10 分毎に確認した。また、JIS R 5201 付属書 1 を参考に凝結試験を実施した。ただし、凝結試験では標準軟度の設定は行わなかった。なお、可使時間および凝結試験ともに、20°C の環境で試験を実施した。

(3) 中性化特性

練混ぜ直後の GP ペーストを 4×4×16cm の型枠に打設し、その後、図-6 の条件で養生、材齢 1 日で脱型した。脱型後、室内環境（温度 20°C）と CO₂ 濃度 5%、湿度 60% の促進環境の 2 種類の環境に供試体を放置した。その後、材齢 14 日で供試体をハンマーで割り、SEM-EDX による炭素の X 線分析を実施した。

5. 実験結果

5.1 発熱特性

図-7 には、比較用に作成したセメントモルタルの養生中の温度変化を示す。温度上昇時には表面に近い No.1 および No.8 の測定点の温度が他の測定点より高い傾向を示している。その後、設定温度である 60°C を超えたあたりから、表面に近い No.1 および No.8 が他の測定点より温度が低くなっている。また、測定点の最高到達温度は設定温度より 5~12°C 程度大きくなっている。これは、セメントの水和反応により熱が発生したためと考えられる。



写真-1 型枠および熱電対の設置状況

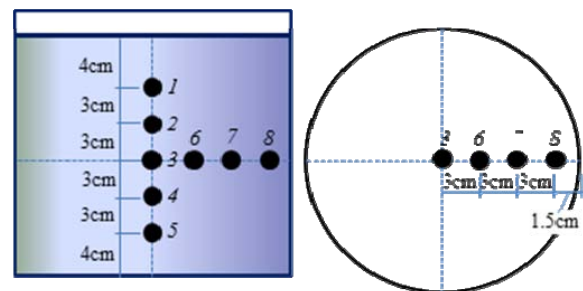


図-5 熱電対の配置

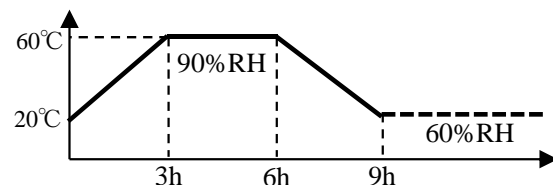


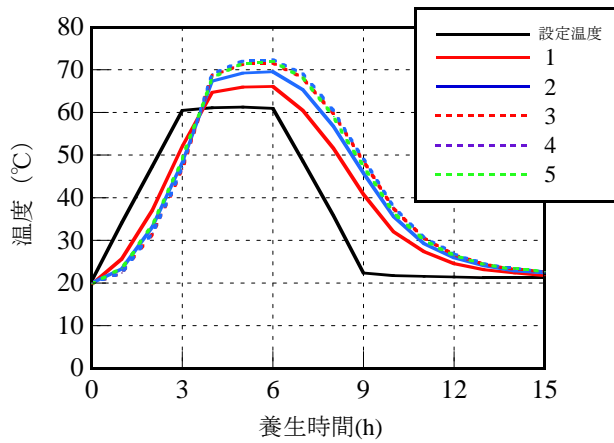
図-6 養生条件



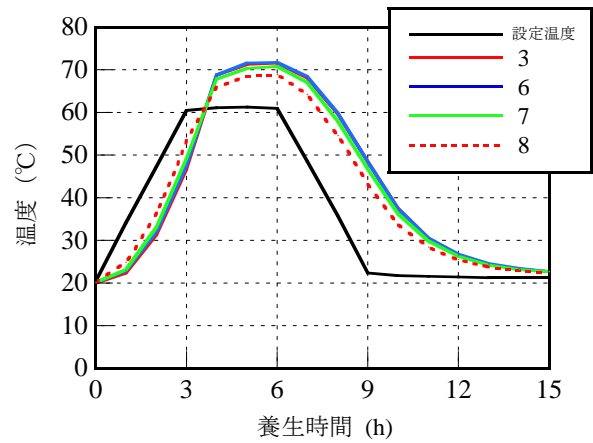
写真-2 可使時間実験の方法

一方、図-8 に示す GP モルタルでは、温度上昇時には表面に近い No.1 および No.8 の測定点の温度が他の測定点より高い傾向を示しているが、設定温度である 60°C 付近から全ての測定点でほぼ同じ温度を示している。また、設定温度と測定点の最高到達温度はほぼ同じ値となっている。

以上より、GP モルタルの固化過程での発熱は、セメントモルタルのそれに比べ小さいことが分かった。

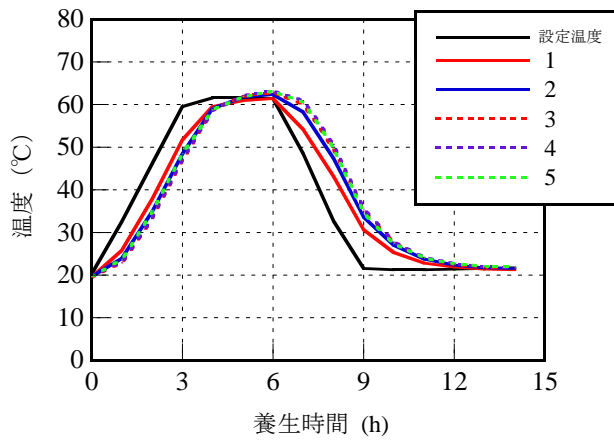


(a) 深さ方向

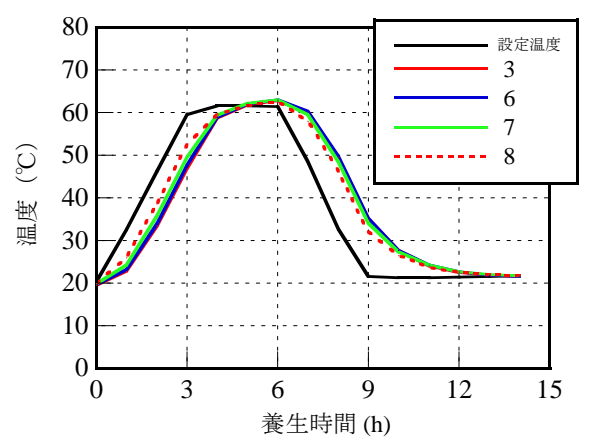


(b) 円周方向

図-7 セメントモルタルの内部温度の経時変化



(a) 深さ方向



(b) 円周方向

図-8 GP モルタルの内部温度の経時変化

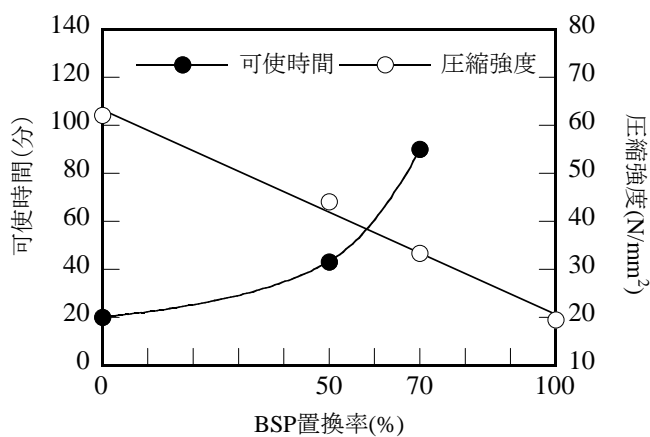


図-9 置換率と可使用時間および圧縮強度の関係

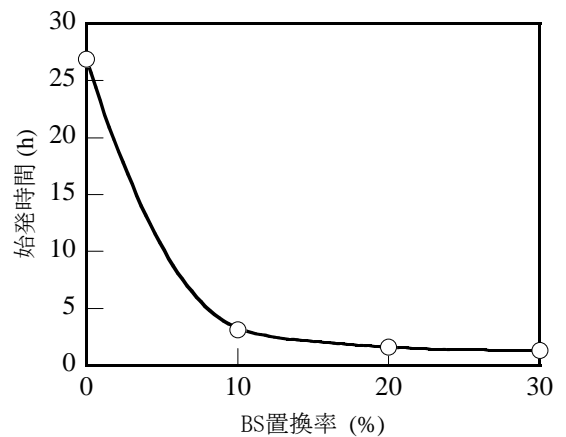


図-10 置換率と始発時間の関係

5.2 可使用時間特性

図-9 には、BSP の BS に対する置換率と可使用時間および圧縮強度の関係を示す (BS と BSP の合計容積は、FA1 の容積に対して 10%内割り置換した)。図-9 より、BSP の置換率が 50%から急激に可使用時間が長くなって

いる。なお、置換率 100%の配合は可使用時間が 120 分以上であったため、途中で測定を中止した。

一方、圧縮強度は、BSP の置換率が増加すると直線的に低下している。



(a) 噴霧直後

(b) 噴霧 80 分後

写真-3 フェノールフタレイン噴霧後の色の变化

以上より、GP の可使時間を改善するには、圧縮強度との関係を考慮しながら、BS の粒度を調整することが有効であると考えられる。

また GP の始発時間は、図-10 に示すように BS を FA1 に対して置換することにより、急激に早くなることが分かる。

5.3 中性化特性

写真-3 に示すように、GP モルタルはフェノールフタレイン噴霧後、色に変化する。写真-3(a) に示す噴霧直後の無色域が、中性化によるものかどうかを判断するために、SEM-EDX による炭素の X 線分析を実施した。

図-11 にその結果を示す。図-11 の横軸は供試体表面からの深さを表し、縦軸は炭素の K-RATIO を表している。この K-RATIO とは、得られた X 線の強さを標準サンプルの X 線の強さで割り、標準サンプル内の炭素濃度を掛けたものである。今回の測定では、この K-RATIO の値が 3 を切るとノイズレベル以下になり測定困難な状況であったため、K-RATIO の値が 3 以下の値（今回は測定値の 2.59）から横線を引いて、K-RATIO が 3 以上の近似線との交点を炭酸が存在し中性化した深さと判断した。

図-11 に示すように、室内環境に放置した供試体に関しては、いずれも K-RATIO が 3 以下であり炭素が定量されず、中性化していないものと考えられる。これに対して促進環境に放置した供試体に関しては、1.8mm 程度中性化が進行していると判断できる。この値は、同じ材齢で試験した写真-3(a) に示す GP モルタルのフェノールフタレイン噴霧直後の無色域の深さ（約 6mm）に比べ小さな値となっていることから、GP モルタルのフェノールフタレイン噴霧直後に現れる無色域は、中性化によるものではないものと考えられる。

なお、フェノールフタレイン噴霧直後の無色域の原因については、今後詳細な検討を実施する予定である。

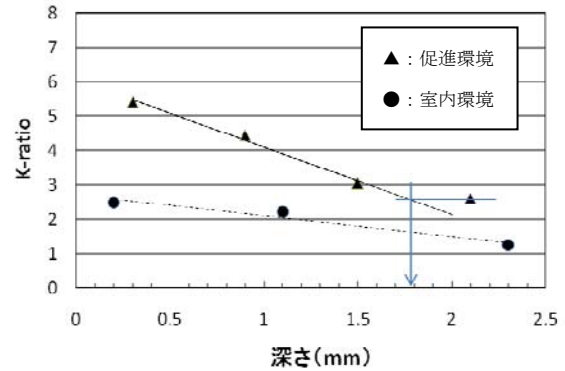


図-11 深さと K-RATIO の関係

6. まとめ

本研究で得られた知見を、以下に列挙する。

- (1) GP コンクリートの CO₂ 排出量について試算を行った結果、今回の配合条件では、セメントコンクリートに比べ 63~68% 程度の CO₂ 排出量削減効果があることが分かった。
- (2) GP モルタルは、セメントモルタルに比べ固化過程における発熱が小さい傾向がある。
- (3) GP の可使時間は BS の粒度に影響を受け、GP の可使時間を改善するには、圧縮強度との関係を考慮しながら、BS の粒度を調整することが有効であると考えられる。
- (4) X 線分析の結果、フェノールフタレイン噴霧直後に現れる無色域は、中性化によるものではない可能性が高いことが分かった。

参考文献

- 1) Norio, Y. and Ko, I. : Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis the matrix compositions, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118[2], pp.107-112, 2010
- 2) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1937-1942, 2011
- 3) Joseph, D. : GEOPOLYMERS, JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, Vol.37, pp.1633-1656, 1991
- 4) コンクリート構造物の環境性能照査指針 (試案), コンクリートライブラリー125, 2005