

論文 ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究

岡田 朋久*1・菅 彰*2・橋爪 進*3・李 柱国*4

要旨：本研究では、ジオポリマーの施工性を確保しつつ強度発現性を阻害しない有機系凝結遅延剤について検討を行った。その結果、L-酒石酸ナトリウムがジオポリマーのフレッシュ性状に悪影響を与えることなく凝結時間を遅延させること、また、ジオポリマーに使用する活性フィラーの種類、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化させても十分な凝結遅延効果を有することを確認した。一方、強度発現性については、L-酒石酸ナトリウムを添加すると、20℃のみの常温養生条件では、無添加のものより圧縮強度は若干低下する傾向を示すが、80℃の高温養生履歴を有する場合には無添加のものと同等の圧縮強度が得られることが分かった。

キーワード：ジオポリマー、凝結遅延剤、高炉スラグ微粉末、L-酒石酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム

1. 研究の背景および目的

近年、建設分野では環境負荷低減の観点から、様々な環境に優しい材料への関心が高まっている。その中でもセメントを使用せずに廃棄物や副産物を主原料として作製できる硬化体として、ジオポリマーが注目されている。ジオポリマー（以下、GP と記す）は、アルミノシリケート源としての活性フィラー（以下、AF と記す）にアルカリシリカ溶液などのアルカリ源を作用させることによって得られる硬化体であり、セメントを使用した一般的なコンクリートに比べ CO₂ 排出量を 80～90%程度低減できる¹⁾。AF として、フライアッシュ（以下、FA と記す）、高炉スラグ微粉末（以下、BFS と記す）、都市ごみ焼却灰溶融スラグ微粉末（以下、WS と記す）および下水汚泥溶融スラグ微粉末などの使用は、廃棄物および副産物を有効に活用できるという点で、循環型社会を目指す上での重要な技術となり得る。

現在、GP の AF として、FA と BFS が多用されている。BFS を用いた GP の強度は高いが、凝結時間が 40 分以内である。一方で、FA のみを用いた GP は、凝結時間が長い、強度発現性に乏しい。常温養生の圧縮強度が 30MPa 以上の GP は、一般に BFS の単独使用または BFS と FA の混合使用で製造される。しかし、BFS の混合比率が増大するほど、凝結時間が著しく短縮し、打込み作業に不便が生じる^{2), 3)}。

以上の背景から、著者らは、凝結時間の延長で施工性を確保しつつ強度発現性を阻害しない有機系凝結遅延剤の開発を目的とした研究を行っている。また、凝結遅延剤の種類および添加率、AF の種類および構成比、GP 溶液の組成などをパラメータとして、凝結遅延剤が GP のフレッシュ性状、凝結時間および圧縮強度に及ぼす影響について考察する。

表-1 使用材料

成分	記号	種類	物性
活性フィラー	AF	FA	フライアッシュ 密度 2.26g/cm ³ , 比表面積 3550cm ² /g
		BFS	高炉スラグ微粉末 密度 2.91g/cm ³ , 比表面積 4160cm ² /g
		WS	都市ごみ焼却灰溶融スラグ微粉末 密度 2.46g/cm ³ 比表面積 3810cm ² /g
GP 溶液	GPW	WG	水ガラス 1 号 密度 1.53g/cm ³
		NaOH	水酸化ナトリウム 密度 2.13g/cm ³
		W	水
細骨材	S	豊浦珪砂 密度 2.64g/cm ³	
凝結遅延剤	LST	L-酒石酸ナトリウム 医薬品添加物規格 密度 1.78g/cm ³	
	GNA	グルコン酸ナトリウム 試薬 1 級 密度 1.80g/cm ³	

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料を表-1 に、蛍光 X 線定量分析法による AF の化学成分分析結果を表-2 に示す。FA は、SiO₂ の構成比が 58.76%と大きく、CaO の構成比が小さい。これに対して、BFS は CaO の構成比が 43.20%と大きい。また、WS は FA と BFS の中間的な組成比を示す。

2.2 ジオポリマー用凝結遅延剤

水ガラスおよび水酸化ナトリウムに由来する無機イオンが多量に存在する GP においては、高分子有機化合物の効果は発現し難いと考えられるため、凝結遅延剤と

*1 東邦化学工業（株）研究開発本部千葉研究所 主任研究員 修士（理学）（正会員）

*2 東邦化学工業（株）研究開発本部千葉研究所 主任研究員 修士（理学）

*3 東邦化学工業（株）研究開発本部千葉研究所 副所長 博士（工学）（正会員）

*4 山口大学大学院理工学研究科 准教授 博士（工学）（正会員）

表-2 AFの化学成分 (wt.%)

AF 化学成分	FA	BFS	WS
SiO ₂	58.76	33.50	45.28
TiO ₂	1.27	2.10	1.11
Al ₂ O ₃	26.13	15.50	15.18
Fe ₂ O ₃	6.23	0.52	4.07
MnO	0.05	0.38	0.14
CaO	2.65	43.20	24.18
MgO	1.44	5.20	2.24
K ₂ O	0.63	0.66	2.10
P ₂ O ₅	0.15	0.01	2.48
SO ₃	0.24	0.04	0.05

表-3 GPペーストの配合

No.	GPW/AF (wt%)	WG/NaOH (wt)	BFS (vol%)	単位体積質量(kg/m ³)		
				GPW(*)	FA	BFS
1	44.8	1.88	100	627(1)	0	1399
2	35.4	2.50	70	553(2)	390	1173
3	37.1	2.50	50	553(2)	651	838
4	39.2	2.50	30	553(2)	922	488
5	39.2	2.00	30	549(3)	915	484
6	40.3	1.21	30	565(4)	914	488

[注]*GP溶液組成の番号

表-4 GPモルタルの配合

No.	GPW/AF (wt%)	WG/NaOH (wt)	BFS (vol%)	S/AF (wt)	単位体積質量(kg/m ³)			
					GPW(*)	FA	BFS	S
7	63.3	1.88	100	2.15	363(1)	0	605	1300
8	51.9	2.50	70	2.14	328(2)	158	474	1351
9	52.2	2.50	50	2.15	325(2)	272	351	1336
10	52.3	2.50	30	2.15	321(2)	395	218	1320
11	52.1	2.00	30	2.15	322(3)	398	220	1328
12	51.4	1.21	30	2.15	319(4)	400	221	1335

[注]*GP溶液組成の番号

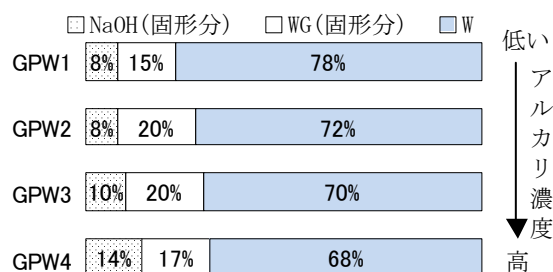


図-1 GP溶液組成 (wt%)

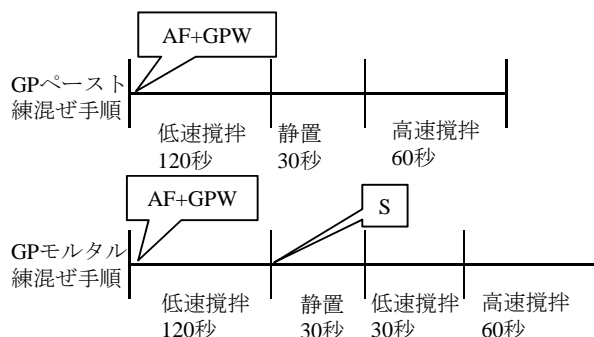


図-2 練混ぜ手順

しては、低分子有機化合物である L-酒石酸ナトリウム (以下、LST と記す) およびグルコン酸ナトリウム (以下、GNA と記す) を用いた。凝結遅延剤の添加率は、AF に対する質量比とした。

2.3 GP 溶液 (GPW) の調製

水酸化ナトリウム (NaOH) に対し、水 (W) を加えて混合し、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOHaq) を調製した。NaOH と水ガラス 1 号 (WG) および W を図-1 に示す割合で混合して 4 種類の GP 溶液 (GPW1 : 1.21g/cm³, GPW2 : 1.28g/cm³, GPW3 : 1.30 g/cm³, GPW4 : 1.32 g/cm³) を調製した。なお、上記 GPW にはジオポリマー用凝結遅延剤は含まれない。

表-5 GPモルタルの配合

No.	GPW/AF (wt%)	WG/NaOH (wt)	S/AF (wt)	単位体積質量(kg/m ³)		
				GPW(*)	WS	S
13	50.2	2.50	2.15	310(2)	620	1335

[注]*GP溶液組成の番号

2.4 練混ぜ方法およびフレッシュ時の性状測定

GP ペーストの配合を表-3 に、GP モルタルの配合を表-4 および表-5 に示す。練混ぜには容量 5L のホバート型ミキサを用いた。凝結遅延剤は、GPW に溶解して使用した。GP ペーストまたは GP モルタルの練混ぜは、図-2 の手順で行った。練混ぜ終了後、JIS A 1171 に準拠し、GP ペーストまたは GP モルタルのフローを測定した。また、フローコーンを引き上げてから、GP ペーストまたは GP モルタルのフローが 200 mm に到達するまでの時間をフロータイムとして測定した。

2.5 凝結時間の測定

凝結時間の測定は、JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) の凝結試験に準拠して行った。凝結始発時間 (Ts) および凝結終結時間 (Te) は AF と GPW の混合を開始した時刻を起点として測定した。

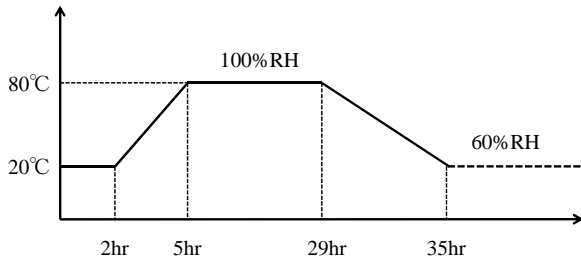


図-3 高温養生方法

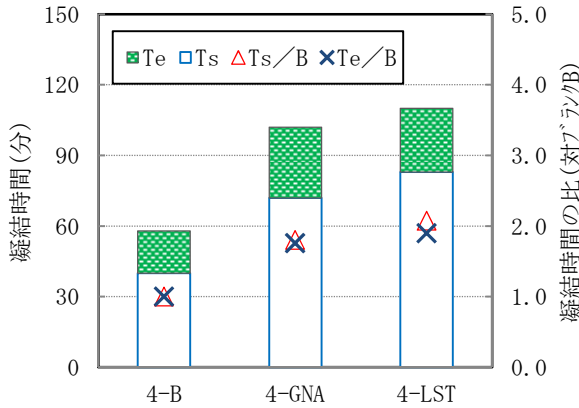


図-4 FA/BFS系 GP ペーストの凝結時間

2.6 圧縮強度供試体の作製、養生および圧縮強度測定

GP ペーストまたは GP モルタルを練混ぜ終了直後に、 $\phi 5\text{cm} \times 10\text{cm}$ のプラスチック製円柱型枠に充填して、圧縮強度試験の供試体を作製した。供試体作製後、脱型まで上面をラップで被覆した。養生方法は 80°C を経由する高温養生と 20°C のみの常温養生の 2 種類で行った。

80°C を経由する高温養生は、図-3 に示す条件で行った。まず、供試体採取後に 2 時間の常温養生を実施し、その後、1 時間あたり 20°C の昇温を行い、 80°C で 24 時間保持した。次に 1 時間あたり 10°C の冷却を行い、供試体採取から 35 時間後に型枠を脱型した。続いて所定の材齢まで供試体を 20°C 、湿度 60% にて常温養生を実施した。

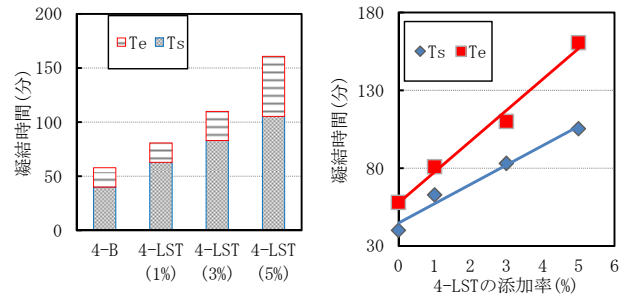
20°C のみの常温養生は、供試体採取後、 20°C にて 35 時間の常温養生を行った後、型枠を脱型した。その後、所定の材齢まで供試体を 20°C 、湿度 60% にて常温養生を実施した。

各供試体が所定の材齢に達すと、研磨機で加圧面を研磨し、JIS A 1108 の手順に従って圧縮強度を測定した。材齢 3, 7, 28 日で各 3 本の供試体の試験を行い、その平均値を圧縮強度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 遅延剤の種類と添加率の影響

図-4 には、配合 No.4 の AF に対して凝結遅延剤を 3%



(a) 各シリーズの凝結時間 (b) 凝結時間と添加率の関係

図-5 GP ペーストの凝結時間に及ぼす遅延剤の添加率の影響

添加した GP ペーストの凝結時間を示す。無添加の場合 (4-B) と比較して凝結時間の比 Ts/B, Te/B は、共に GNA を添加した場合 (4-GNA) は 1.8 倍に、LST を添加した場合 (4-LST) は 1.9 倍と 2.1 倍となり、有機系凝結遅延剤 GNA と LST は GP の凝結時間を延長することが認められた。この結果より、通常セメント・コンクリートに一般的に使用される GNA より、GP の場合には LST の凝結遅延効果が大きいことがわかった。

また、図-5 には、配合 No.4 の AF に対して LST をそれぞれ 1%, 3%, 5% 添加した場合の GP ペーストの凝結時間を示す。図-5 (a) より、Te は LST を 1% 添加した場合は 81 分、3% 添加した場合は 110 分、5% 添加した場合は 161 分となった。また図-5 (b) に示すように、添加率の増加に伴って凝結時間は概ね直線的に増加する傾向が見られた。

3.2 異なる AF を用いた GP の凝結時間

(1) BFS を単独使用した GP の凝結時間

配合 No.1 と No.7 (BFS 単独使用、LST の添加率 3%) の GP ペースト及び GP モルタルの凝結時間を図-6 に示す。無添加のブランク (1-B, 7-B) では凝結終結時間 Te は 7 分または 11 分と短かったのに対し、LST を添加した GP ペースト (1-LST) の Te が 20 分、GP モルタル (7-LST) の Te が 18 分となり、それぞれ 2.8 倍と 1.6 倍の凝結遅延効果が確認された。

(2) FA と BFS を混合使用した場合の凝結時間

図-7 と図-8 は、それぞれ配合 No.2 ~ No.4 の GP ペーストおよび配合 No.8 ~ No.10 の GP モルタル (FA/BFS 混合系、AF に対して LST の添加率 3%) の凝結時間を示すものである。

AF 中の BFS の混合率が 30% (No.4, No.10) から 70% (No.2, No.8) まで増加するに伴って、凝結遅延剤を使用しない場合の凝結時間は短くなった。しかし、LST を添加した場合は GP ペーストおよび GP モルタルの凝結時間が共に遅延することを確認した。また、BFS の混合率が 50% 以下の場合、GP ペーストの凝結時間が 2 倍程

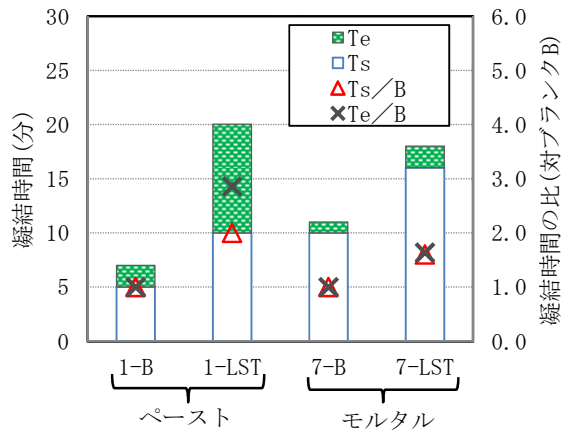


図-6 BFS単独系GPペースト・モルタルの凝結時間

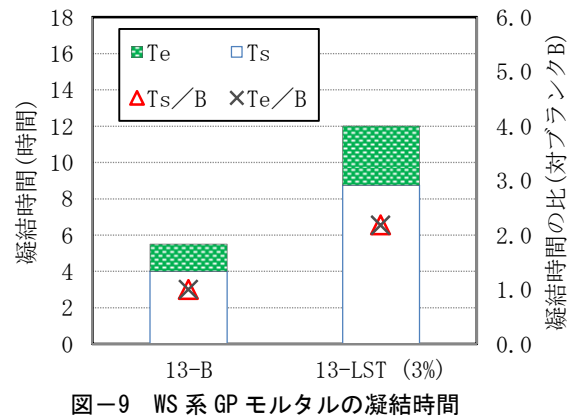


図-9 WS系GPモルタルの凝結時間

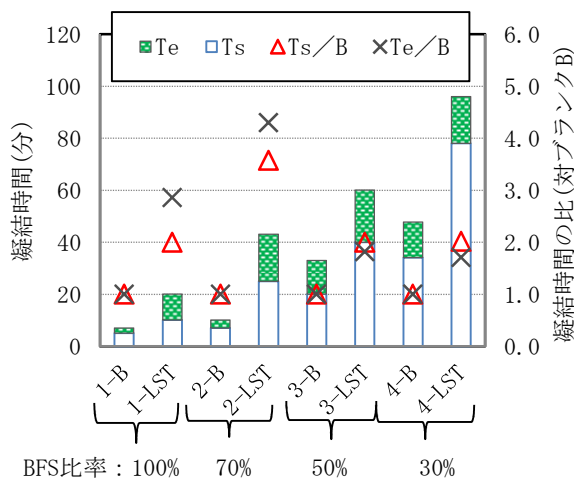


図-7 FA/BFS混合系GPペーストの凝結時間に及ぼすBFS混合率の影響

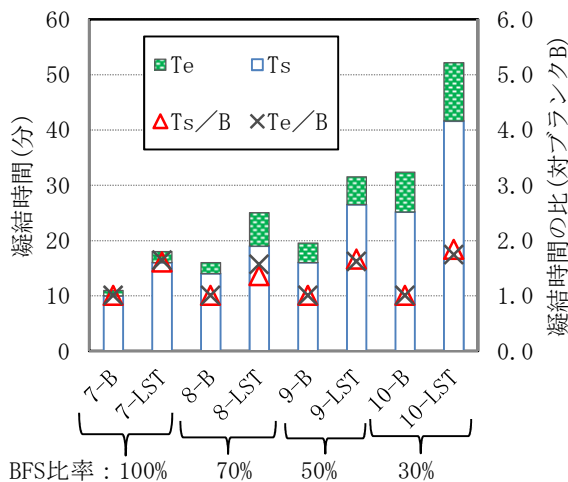


図-8 FA/BFS混合系GPモルタルの凝結時間に及ぼすBFS混合率の影響

度に延長されたことに対して、混合率が70%の場合は、4倍程度まで延長した。

(3) WSのみを使用した場合

図-9には配合No.13のGPモルタル(WSを単独使用

し、LSTを3%添加した)の凝結時間を示す。無添加の場合(13-B)ではTeが6時間であったのに対し、LSTを添加した場合(13-LST)ではTeは12時間程度となり、2倍以上の凝結遅延効果が確認された。

以上の結果より、BFSだけではなく、他のAFを使用した場合でもLSTの添加によりGPの凝結時間を遅延させることができる。FA、BFS、WSはそれぞれの化学成分が異なり、GPの硬化機構も異なると推測される。したがって、LSTはAFの種類によらずGPの初期の硬化反応を遅らせ、凝結時間を延長させることができ、AFとの相性が良い汎用の凝結遅延剤であると考えられる。

3.3 アルカリ濃度の違いによる凝結遅延効果

図-10と図-11に、それぞれFA/BFS混合系のGPペースト(配合No.4~No.6)およびGPモルタル(配合No.10~No.12)の凝結時間を示す。これらのGPペーストとGPモルタルに、AFに対してLSTを3%添加した。

図-10と図-11に示すように、GPペーストおよびGPモルタルの凝結時間は、アルカリ濃度の変化に伴って変動する傾向が見られた。3種類の配合のGPペーストではアルカリ濃度が中レベルであるNo.4-GPW3、3種類の配合のGPモルタルではアルカリ濃度が中レベルであるNo.11-GPW3の凝結時間が最も長かった。アルカリの濃度が高い場合は効果が限定的になるものの、それぞれの濃度においてLSTの添加がGPペーストとGPモルタルの凝結時間を遅延できることを確認した。

アルカリの濃度によって、SiO₂、Al₂O₃およびCaOなどの活性成分がAFから溶出する速度は異なり、GPの凝結・硬化速度は変わる。一方、アルカリは、凝結遅延剤の溶解性、吸着性および分子構造を破壊するおそれがある。しかし、以上の結果より、LSTは耐アルカリ性が強く、一定の範囲におけるアルカリ濃度においては凝結効果を発揮でき、アルカリとの相性が良いものと考えられる。

3.4 フレッシュ時の性状と圧縮強度への影響

(1) フロー試験とフロータイム

図-12に、配合No.4のGPペーストに無添加および

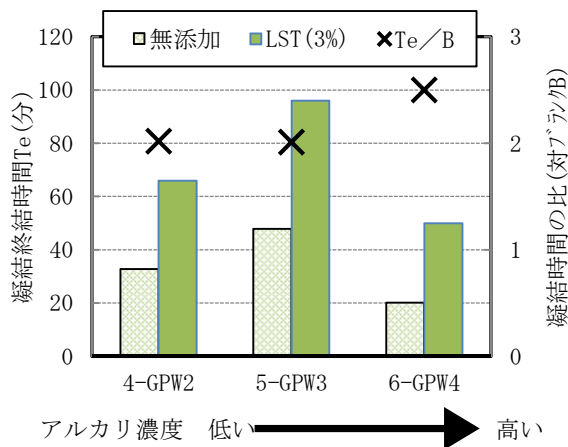


図-10 GPペーストの凝結時間に及ぼすアルカリ濃度の影響

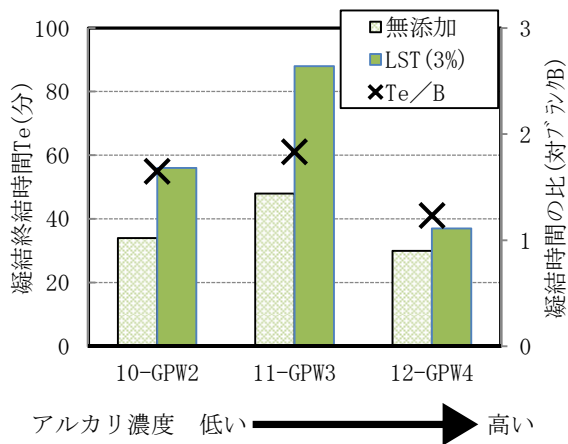


図-11 GPモルタルの凝結時間に及ぼすアルカリ濃度の影響

GNA, LST を 3% 添加した場合のフロー値とフロータイムを示す。練り上がり直後のペーストフロー値は、GNA や LST を添加しても、無添加の場合とほぼ同じであった。一方、フロータイムは、無添加と GNA 添加の場合は 20 秒程度であったのに対し、LST を添加した場合は 15 秒程度になった。

また、配合 No.7~No.10 の GP モルタルの場合もフロー値とフロータイムへの凝結遅延剤の影響については No.4 と同様な結果を得た。いずれの凝結遅延剤の添加は GP モルタルの流動性に影響を与えないが、LST の添加は GP モルタルの粘性を低下させることが認められた。

(2) 圧縮強度

(a) GP ペーストの圧縮強度

配合 No.4 の GP ペーストに無添加 (4-B-80) および GNA, LST を 3% 添加した場合 (4-GNa-80, 4-LST-80), 80 °C の高温養生履歴があった 7 日材齢の圧縮強度の測定結果を図-13 に示す。GNA を添加した GP ペーストの圧縮強度は 57MPa であり、無添加の場合 (71MPa) と比

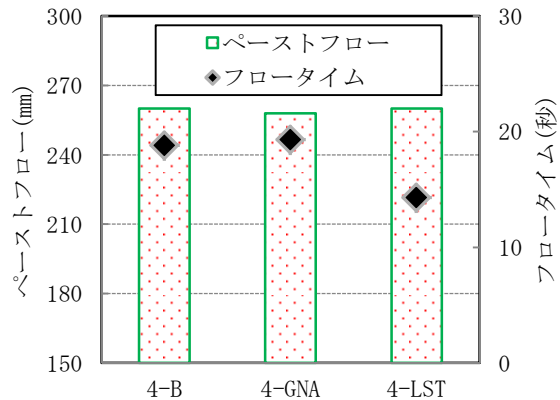


図-12 異なる遅延剤を添加した GP ペーストの流動性と粘性

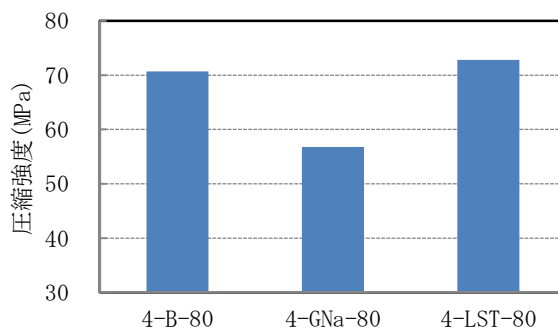


図-13 遅延剤種別による GP ペーストの圧縮強度 (80°C の高温養生履歴あり)

べ、20% 程度低下した。しかし、LST を添加した供試体の圧縮強度は 73MPa であり、無添加の場合とほぼ同じであった。LST を添加することによって、GP ペーストの凝結時間を 1.8~2.0 倍遅延するにも関わらず、GP を高温養生すれば、圧縮強度の低下が生じないことを確認した。

以上の結果より、LST を使用することで GP ペーストのフレッシュ性状に影響を与えることなく凝結時間を遅延させ、かつ圧縮強度にも影響を及ぼさない GP が作製出来ることが認められた。

(b) GP モルタルの圧縮強度

配合 No.7, No.9, No.10 の FA/BFS 混合系 GP モルタルに LST を 3% 添加した場合および無添加の場合において、20°C の常温養生を実施した供試体の 3 日, 7 日, 28 日材齢の圧縮強度の測定結果を図-14 に示す。同図に示すように、BFS の混合率が 30% (No.10) から 100% (No.7) と高まるにつれ凝結遅延剤を使用しない GP の圧縮強度は高くなる傾向が見られた。一方、LST を添加した GP モルタルの圧縮強度は BFS の混合率の増加につれて高くなるが、無添加の場合と比較して 28 日材齢では 10~20% 低下する傾向が見られた。

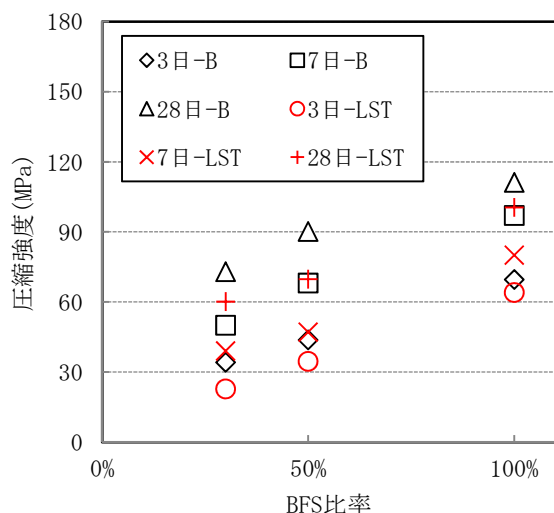


図-14 常温養生した GP モルタルの圧縮強度に及ぼす凝結遅延剤と BFS 混合率の影響

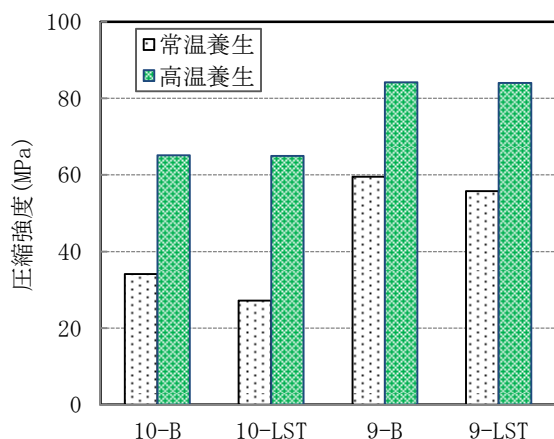


図-15 FA/BFS 混合系 GP モルタルの圧縮強度に及ぼす養生方法の影響

図-15 は、配合 No.10 (BFS 混合率 30%)、配合 9 (BFS 混合率 50%) の GP モルタルに LST を 3% 添加し、20℃ のみの常温養生を実施した供試体と 80℃ 高温養生履歴がある供試体の 28 日材齢の圧縮強度を示すものである。同図によって、いずれの配合においても、凝結遅延剤の使用有無に拘わらず、常温養生の場合に比べ、高温養生履歴がある FA/BFS 混合系 GP モルタルの圧縮強度は高いことが認められた。また、LST を使用した場合、無添加の場合と比較して 20℃ のみの常温養生では圧縮強度が低下する傾向が見られた。しかし、配合に拘わらず、LST を添加しても、80℃ の高温養生がある GP モルタルの圧縮強度は低下しなかった。

以上の結果より、LST の使用は、GP のフレッシュ性状に影響を与えず、凝結時間を遅延させることができるが、常温養生の場合には圧縮強度が若干低下するおそれがあるため、材料設計を行う際に注意することが必要である。

4. まとめ

本研究ではジオポリマーに適用する凝結遅延剤の開発を行い、その添加によってジオポリマーの各種性能に与える影響を考察した。得られた知見を以下に示す。

(1) L-酒石酸ナトリウムとグルコン酸ナトリウムのいずれかを添加すれば、ジオポリマーの凝結時間を 1.8~2.0 倍延長することができる。ただし、凝結遅延効果は前者のほうが高い。

(2) L-酒石酸ナトリウムの添加は、活性フィラーの種類および NaOHaq の濃度に拘わらず、ジオポリマーの凝結時間を遅延できる。凝結遅延効果の高低は、NaOHaq の濃度によって異なり、最適な濃度が存在する。

(3) L-酒石酸ナトリウムを添加したジオポリマーの圧縮強度は養生方法の影響を受ける。無添加の場合に比べ、高温養生履歴がある場合は圧縮強度が低下しないが、常温養生の場合は 28 日材齢では 10~20% 低下する。グルコン酸ナトリウムに比べ、ジオポリマーの強度発現性の面では L-酒石酸ナトリウムのほうが良好である。

第 1 章に述べたように、高炉スラグ微粉末単独使用や高炉スラグ微粉末と他の活性フィラーとの混合使用の場合は、要求の強度を容易に実現するが、ジオポリマーの凝結時間が短く、打込み作業に問題を生じる。ジオポリマーを実用化するために、凝結・硬化反応速度を調整することは重要である。本研究で提案した凝結遅延剤の使用によりジオポリマーの作業性の確保と調整が可能となる。今後、凝結遅延剤の作用機構および常温養生した場合の強度低下メカニズムを解明し、凝結遅延剤の添加がジオポリマーの耐久性に及ぼす影響について考察を行う予定である。

参考文献

- 1) J. Davidovits : Properties of geopolymers, *Proceedings of 1st International Conference on Alkaline Cements and Concrete* (Kiev, Ukraine), pp.131-149, 1994
- 2) F. Puetras et al. : Alkali-activated fly ash/slag cement strength behavior and hydration products, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp.1625-1632, 2000
- 3) 一宮一夫ほか：フライアッシュベースのジオポリマーの配合ならびに高温抵抗性、コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2230-2235, 2014.