

論文 養生条件及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ の添加量の違いが GP ペーストの諸特性に及ぼす影響に関する実験的研究

鹿島大雄*1・Sanjay PAREEK*2・丸山一平*3・荒木慶一*4

要旨：本論では、異なる養生条件下における $\text{Al}(\text{OH})_3$ の有無及び添加量の違いがジオポリマーの諸特性に与える影響について、フロー試験、凝結試験、圧縮強度試験並びに SEM/EDX による相組成の分析により解明を試みた。その結果、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加することによりフロー値は低下したが、凝結時間の短縮並びに圧縮強度の向上には効果的であることがわかった。これは $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加することで付加的にアルミノシリケートゲルの生成、又はその前駆体が FA 表層部や FA 近傍に生成したからであった。

キーワード： $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、ジオポリマーペースト、凝結試験、圧縮強度試験、SEM/EDX

1. はじめに

循環型社会の構築に向けて、天然資源消費量の抑制と産業廃棄物の排出量削減並びに有効利用量増加の動きが加速している。現在、コンクリートは比較的安く、高い強度を有することから、建築物の基幹材料として最も多く利用されている。しかし、コンクリートは原料に多量の天然資源を使用することに加え、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）は製造工程において大量の二酸化炭素（以下、 CO_2 ）を排出するなどいずれかの面で本質的な課題が残る¹⁾。

東日本大震災に起因する福島原子力発電所の事故以来、我が国において原発の再稼働は限定的であり、電力は化石燃料による発電で確保せねばならない状況にある。特に震災以降、電力事業による石炭の消費量は増加傾向にあり、それに伴いフライアッシュ（以下、FA）の発生量も増加している²⁾。石炭灰全国実態調査報告書（平成26年度実績）によると、2014年のFA発生量は全体で1,262万トンであり²⁾、今後も更に増加することが予想できる。また2014年におけるFAの利用分野の内訳を見ると、FAはセメント原材料としての利用が最も多く、FAの総排出量の約7割を占めていることがわかる²⁾。しかし国内のセメントの需要は、2020年までは一定の水準を維持するものの³⁾、それ以降は鈍化すると予測されており⁴⁾、新たなFAの有効利用法の確立が必要と言える。

以上の様な背景を踏まえ、近年、環境調和型の新規建築材料としてジオポリマー（以下、GP）が注目されている⁵⁾。GPはOPCを使用せず、活性フィラーとしてFAや鉄鋼スラグ等の産業廃棄物を大量に使用できることに加え、建築物の基幹材料であるコンクリートと比較し、 CO_2 排出量を最大約75%低減できる^{6)・8)}。さらに約100MPa

の高強度化が可能である他、高温環境下への耐性、耐酸性並びに塩分浸透抵抗性が極めて高く、GPは今後、コンクリートに代わる新たな建築材料として、適用範囲の拡大が期待できる^{9)・12)}。

GPの強度や組成に影響を及ぼす要因の一つに養生条件が挙げられる。GPは、前養生を行うことや硬化過程において高温履歴を受けると、優れた強度発現性を示す。その性状については、既往の研究によって複数報告されている^{9)・13)}。一方、長時間の高温履歴を受けたGPは脱水や過度の収縮により、強度低下が生じることも指摘されているが^{13)・15)}、現在、最適な養生時間及び養生温度に関する統一的な見解はなされていない。

他方、GPは高温履歴を与えず室温養生によって硬化した場合、初期強度が低く、その後の強度上昇が遅いことも指摘されており^{16)・17)}、室温でも十分な強度を確保するために、別途OPCを添加する試みがなされている¹⁸⁾。しかし、OPCを使用することは、 CO_2 排出量及び天然資源消費量の増加に繋がるため、環境配慮の観点から望ましくない。そこで昨今、Prinyaらは $\text{Al}(\text{OH})_3$ を最適添加量でGPの強度と反応性向上に有効であると報告している²⁰⁾。

以上を踏まえ本論では、養生条件の違いがGPの諸特性に与える影響について検討した。さらに、常温硬化を目指し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の有無及び添加量の違いがGPのフレッシュ性状、圧縮強度並びに相組成に及ぼす影響についても解明を試みた。

2. 実験の概要

2.1 使用材料

GPペーストの作製に使用した材料を表-1に示す。FA

*1 日本大学 工学部建築学科 客員研究員 博士(学術) (正会員)

*2 日本大学 工学部建築学科 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 名古屋大学 環境学研究科都市環境学専攻 教授 博士(工学) (正会員)

*4 京都大学 工学研究科建築学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)

は JIS A 6201-2008 で規定されるⅡ種灰を使用した。アルカリ活性化剤には、あらかじめ 7M 水酸化ナトリウム溶液 (特級試薬。以下, NA) と JIS K1408-1966 で規定される 1号水ガラス (SiO₂: 35-38%, Na₂O: 17-19%。以下, WG) の混合溶液を使用した。Al(OH)₃ は純度 95% を使用した。FA の特性は表-2 に示す。

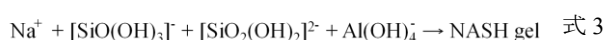
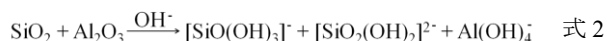
2.2 GP ペーストの作製

(1) GP ペースト (AI-0)

GP ペースト (AI-0, AI-35, AI-70) の調査を表-3 に示す。GP は WG 及び NA の比率は 1.25, アルカリ活性化剤及び FA の比率は 47.4 とした。AI-0 の練混ぜにはホバート型ミキサを用い, FA 並びにアルカリ活性化剤を加え, 300 秒間練混ぜを行った。

(2) Al 添加 GP ペースト (AI-35)

Prinya らは Al(OH)₃ を粉末として添加しているが²⁰⁾, 本論では反応性の向上のため, Al(OH)₃ を NA に溶解し, 使用した (式 1)。また本調査で使用するアルカリ溶液のように高い pH の場合, 式 2, 式 3 の反応が進行し, アルミノシリケートゲル (NASH gel) を生成することが報



告されている²¹⁾。さらに Prinya らは, Al(OH)₃ の添加量には最適量があり, 添加量が 2.5 wt% では, 付加的にアルミノシリケートゲルが生成し, 強度の向上に繋がるが, 過剰に添加した場合 (当該論文では, 5.0 wt%), アルミン酸ナトリウムを形成し, 強度の低下に繋がると述べている²⁰⁾。よって本論でも同様に, Al(OH)₃ の添加量は 2 種類とし, その量は 35 g と 70 g とした。

35 Al 含有 NA (以下, 35ANA) はポリエチレン製のプラボトルに 500 ml の NA を加え, Al(OH)₃ を 35g 添加し, 蓋をし, スターラーで攪拌しながら, ウォーターバスで 80°C に加熱し, 調整した。AI-35 の練り混ぜは, 各種材料を表-3 に従い計量し, ホバート型ミキサを用い, FA とあらかじめ Al(OH)₃ を溶解したアルカリ活性化剤を加え, 300 秒間練混ぜを行った。

(3) Al 添加 GP ペースト (AI-70)

事前に実施した配合設計の段階において, 未希釈の WG と 70 g の Al(OH)₃ 添加 NA を質量比 1.25 で混ぜ合わせた際, 主成分が Si, Na, Al で構成された白色結晶が析出し, 練り混ぜが不可能であった。そこで本配合での WG は SiO₂ 量が 28.3% となるように純水で希釈し, 使用した。また, 本配合においても反応性の向上のため, Al(OH)₃ は NA に溶解し, 使用した。70 Al 含有 NA (70ANA) は先ほどと同様, ポリエチレン製のプラボ

表-1 使用材料

Materials	ID	Class	Density (g/cm ³)
Fly ash	FA	JIS Type II	2.3
Alkaline activator	WG	Water glass	1.7
	NA	7M NaOH	1.2

表-2 FA の特性

SiO ₂ (%)	LOI (%)	Surface area (cm ² /g)	Active index (%)			Percent Flow (%)
			7d	28d	91d	
65.3	2.0	3630	79	85	104	105

表-3 各種 GP ペーストの調査

	WG/NA (%) ^{*1}	A/FA (%) ^{*2}	Unit content (By wt %)			
			FA	WG	NA	Al ^{*3}
AI-0	1.25	47.4	68.0	17.8	14.2	-
AI-35					13.4	0.8
AI-70 ^{*4}					12.8	1.4

*1 WG/NA : Water glass / 7M NaOH Ratio

*2 A/FA : Alkaline activator (Water glass + 7M NaOH) / Fly ash ratio

*3 Al : Al(OH)₃

*4 Water glass was diluted with pure water so as to be 28.3%.

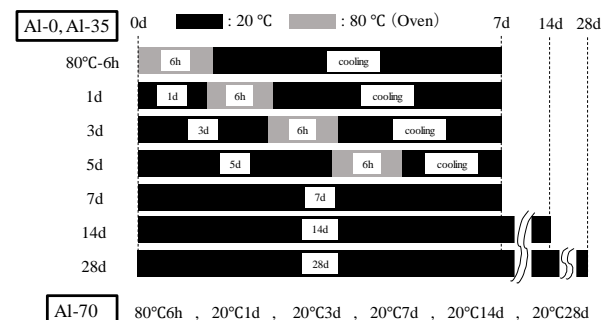


図-1 各種 GP ペーストの養生条件

トルに 500 ml の NA 並びに Al(OH)₃ を 70 g 添加し, 蓋をし, スターラーで攪拌しながら, ウォーターバスで 80°C に加熱し, 調整した。AI-70 の練り混ぜは, 各種材料を表-3 に従い計量し, ホバート型ミキサを用い, FA とあらかじめ Al(OH)₃ を溶解したアルカリ活性化剤を加え, 300 秒間練混ぜを行った。

(4) 養生方法

練り混ぜ後の GP ペーストは, φ5×10 cm の型枠に流し込み, 一層で詰め, 表面をへらで均一にした後, 5 秒間テーブルバイブレータによって鋼板を振動させ, GP ペーストを締め固め, 図-1 に示す条件で養生を行った。なお, 養生中は過度の水分の蒸発を防止するため, 型枠の上面をポリエチレン製のビニールで蓋をした。

2.3 試験方法

(1) 物性評価

GP ペーストのフロー試験並びに凝結試験は, JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」に準拠し, 20°C の恒温

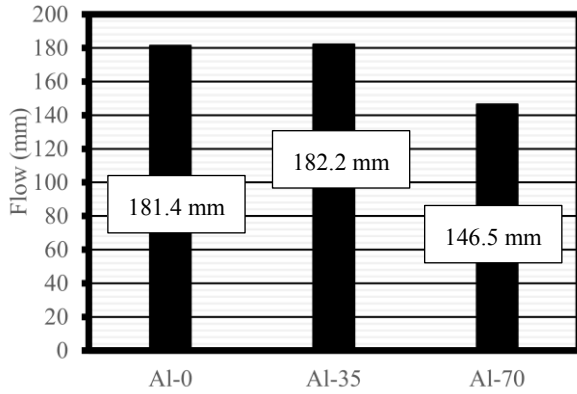


図-2 GP ペーストのフロー試験結果

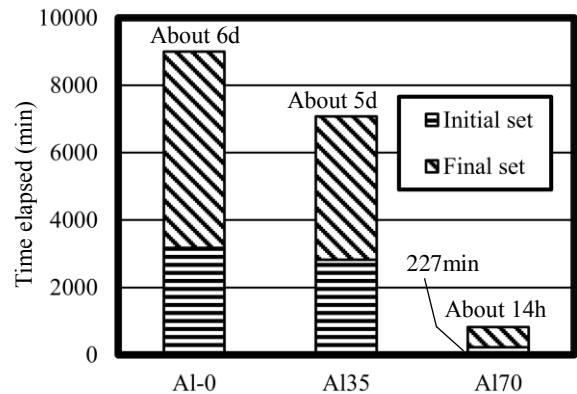


図-3 GP ペーストの凝結試験結果

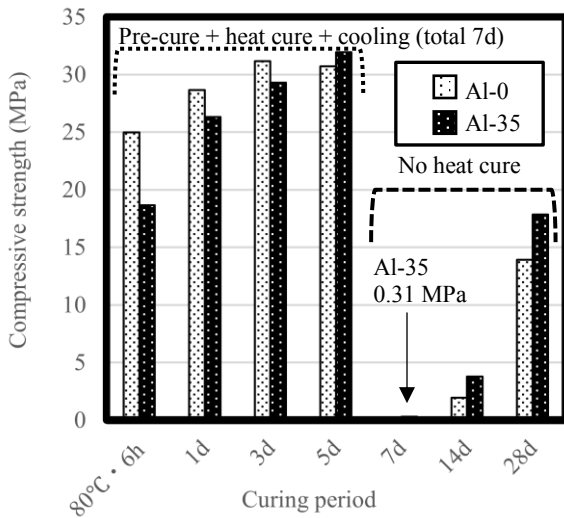


図-4 Al-0, 35 の各材齢における圧縮強度試験結果

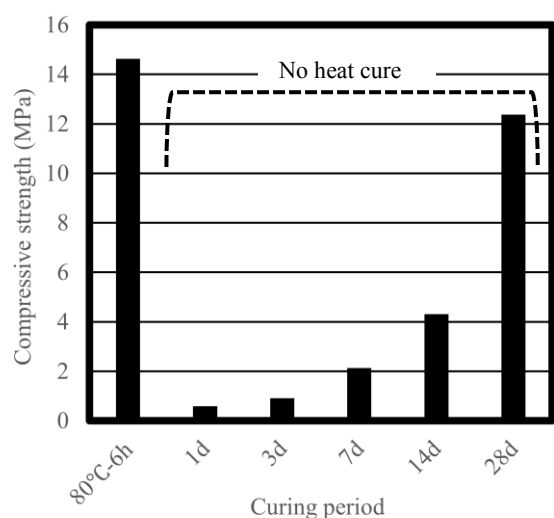


図-5 Al-70 の各材齢における圧縮強度試験結果

室で実施した。GP ペーストの圧縮強度試験は JIS A 1108 「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、アムスラー型万能試験機を用いて各種試験体の圧縮強度を測定した。なお、圧縮強度は3つの試験体の平均値とした。試験体には養生後、上面から約 10 mm の位置をコンクリートカッターによって切断し、研磨を施した。

(2) 微細構造の観察並びに EDX 分析

Al-0, Al-35 及び Al-70 は、材齢 14d, 28d の試験体について、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて微細構造の観察並びに、EDX 分析を行った。なお、EDX 分析に供した試験体は、Zhang らの報告²¹⁾を参考に、エタノールに 24 h 浸漬し、反応を停止した。

3. 実験結果及び考察

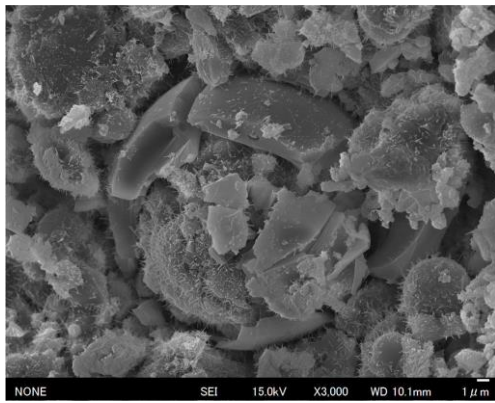
3.1 フロー試験

図-2 に GP ペーストのフロー試験結果を示す。ここで測定したフローは、いずれも練り混ぜ直後に測定した値である。Al-0 および Al-35 のフロー値は、それぞれ 181.4 mm, 182.2 mm であり、大きな差は認められなかった。

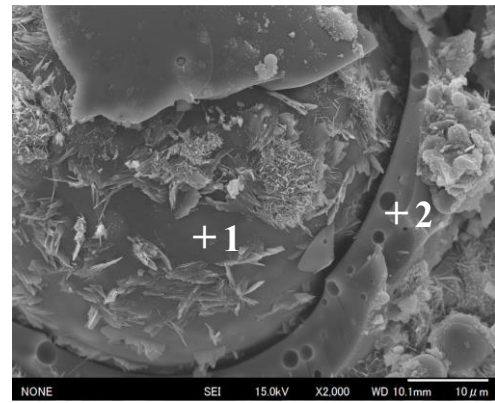
一方、Al-70 のフロー値は 146.5 mm となり、Al-0, Al-35 の結果と比較し、約 20% 減少した。フロー値が減少した理由は Al(OH)₃ を添加したことによって Prinya らが指摘する式 2, 式 3 の反応が促進したからであると考えられる²¹⁾。

3.2 凝結試験

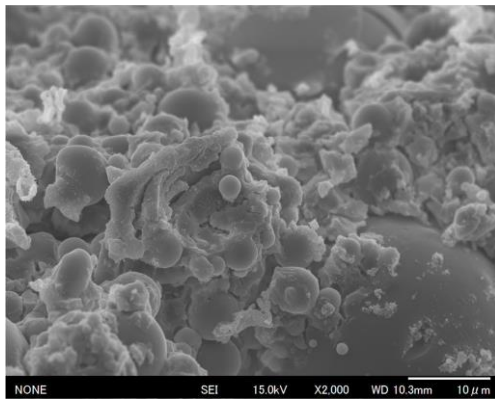
図-3 に GP ペーストの凝結試験結果を示す。なお実験に供した Al-0 及び Al-35 の軟度は、JIS R 5201 に記載されている標準軟度のセメントペーストとほぼ同等であるが、Al-70 のみやや低めであった。Al-0 は、始発時間は約 53 h であり、終結までに約 6 日を要した。Al-35 は Al-0 と比較し、始発時間は約 47 h であり、終結時間は約 5 日に短縮した。一方、Al-70 は、始発時間及び終結時間は共に大きく短縮し、それぞれ約 4 h, 14 h となった。Prinya らは、過剰の [Al(OH)₄]⁻ が存在する場合、シリカ (式 2, 式 3) との重縮合反応は加速し、凝結時間は短縮すると述べている²¹⁾。本論においても Al(OH)₃ を別途添加することにより、Prinya らの報告と同様の現象が生じ、Al-70 において凝結時間は大きく減少したと推察する。



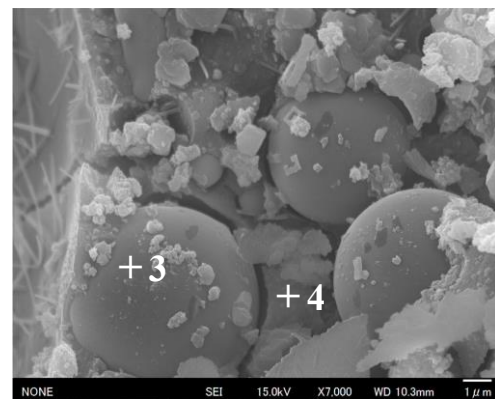
(1) Al-0 (14d)



(2) Al-0 (28d)



(3) Al-35 (14d)



(4) Al-35 (28d)

図-6 Al-0, Al-35 の SEM 写真 (14d, 28d)

3.3 圧縮強度試験

図-4 に Al-0 及び Al-35 の各材齢における圧縮強度試験結果を示す。80 °C で加熱養生を行った場合、Al-0 の圧縮強度は、3d で最も高い値を示し、5d で若干低下した。Al-35 の圧縮強度は、Al-0 と比較し、前養生を実施しない場合 (80 °C, 6 h) では約 20 % 低下するが、材齢が経過するに従い増加し続け、5d では、Al-0 の強度を上回り、最も高い強度を示した。また、Al-0 の 5d を除く全ての試験体で、前養生の期間が長くなるに従い、圧縮強度が向上していることがわかる。Bakharev も同様に、室温で前養生を行うことは強度向上に有効であり、前養生はフライアッシュの溶解と継続的な GP ゲルの形成を誘発し、GP の均質性を高めることに有効であると述べている¹³⁾。本論においても Bakharev らと同様、前養生の有効性が確認できた。

一方、80°Cで加熱養生を行わない場合、Al-0 並びに Al-35 共に圧縮強度は大きく減少し、14d ではそれぞれ 2.0 MPa, 3.8 MPa であったが、28d ではそれぞれ 13.9 MPa, 17.9 MPa まで上昇し、高い強度増加率を示した。Prinya らは、Al(OH)₃ を最適量添加することで、式 2、式 3 の反応が進行し、付加的にアルミノシリケートゲルを生成し、強度の向上に繋がると報告している^{20) 21)}。Al-35 に

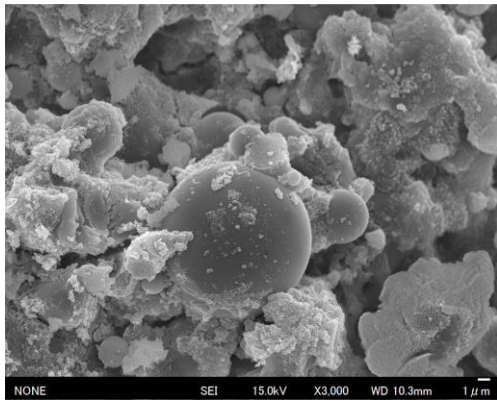
おいて材齢が経過するに従い強度が向上した理由は、Prinya らの報告と同様の現象に起因するものと考えられる。さらに加熱養生を行った場合、3d までは Al-0 の強度が高い値を示したが、常温養生では全ての材齢において Al-35 の強度が高い値を示した。

図-5 に Al-70 の各材齢における圧縮強度試験結果を示す。70ANA を使用することで、硬化までに要する時間は大幅に短縮でき、24h 以内で硬化したものの、WG を希釈したため、図-4 の 80 °C, 6h の結果と比較し、圧縮強度は 14.6 MPa と低い水準にあるが、常温養生を行った場合、7d の圧縮強度は Al-35 の約 7 倍の 2 MPa であり、28d では 12.4 MPa であった。また、常温養生を行ったすべての試験体において、14d から 28d にかけての強度増加率は高い値を示した。

3.4 微細構造の観察及び EDX 分析

図-6 に Al-0, Al-35 の SEM 写真、図-7 に Al-70 の SEM 写真を示す。ここで SEM 観察に供したサンプルは、すべて常温養生を行った試験体であり、Al-0 で強度発現が確認できた 14d と強度増加率の高い 28d とした。また、マトリックス部分の非晶質の物質をここでは総称して GP ゲルと表記する。

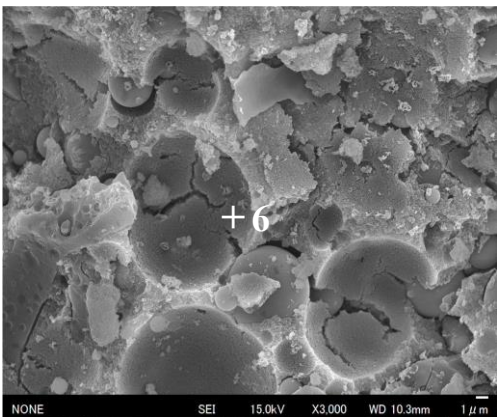
各種試験体の 14d の SEM 写真を比較すると、FA の



(1) Al-70 (14d)



(2) Al-70 (28d)



(3) Al-70 (28d)

図-7 Al-70 の SEM 写真 (14d, 28d)

存在と FA を取り囲むように GPゲルが生成し始めており、特に $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加した Al-35, Al-70 でそれは顕著である。しかし、いずれの試験体も反応が開始した初期段階のため、多くの空隙が存在していることが確認できる。各種試験体の 28d の SEM 写真を比較すると、FA の表層部での結晶生成や非晶質の GP ゲルの存在が確認できる。また、各種試験体の GP ゲルは、FA を取り囲むように成長しており、14d の SEM 写真と比較し、GP ゲルが緻密化しており、空隙が減少していることがわかる。

表-4 各種試験体の EDX 分析結果 (28d)

Sample	Point	Si / Al ratio (mass %)
Al-0	1 (FA)	4.2
	2 (GP gel)	3.2
Al-35	3 (FA)	4.3
	4 (GP gel)	2.8
Al-70	5 (FA)	3.5
	6 (GP gel)	2.7

表-4 に 28d における各種試験体の EDX 分析結果を示す。ここで EDX 分析を行った理由は、EDX で測定した各元素の存在比は定性的な面が強く、その絶対値を議論することは難しいが、各元素の存在比について試料間の相対的な比較は可能であると考えたからである。

Al-0 及び Al-35 の FA 上 (Point 1, Point 3) の Si / Al 比は、それぞれ 4.2, 4.3 であり、ほぼ同一の値を示したが、Al-70 (Point 5) では Si / Al 比は 3.5 となり、Al の存在比が増加した。また、Al-0 の GP ゲル (Point 2) の Si / Al 比は 3.2 であり、FA 近傍の GP ゲルにおいても比較的 Si が多く存在する GP ゲルが生成していたが、Al-35 及び Al-70 (Point 4, Point 6) の Si / Al 比はそれぞれ 2.8, 2.7 であり、Al の存在比が高いことが確認できる。これは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加することで、式 2, 式 3 の反応が促進し、付加的にアルミノシリケートゲルの生成、又はその前駆体が FA 表層部又は FA 近傍に生成し、その結果、prinya らが報告²⁰⁾²¹⁾したように、GP の凝結時間の短縮や圧縮強度の向上につながったと考えられる。

4. まとめ

本論では、養生条件並びに $\text{Al}(\text{OH})_3$ の添加量の違いが GP の圧縮強度と相組成に及ぼす影響について、検討を行った。以下に得られた知見を記す。

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ の添加量が増えるに従い、反応性の向上によって始発及び終結時間は短くなり、特に $\text{Al}(\text{OH})_3$ を 70 g 添加した GP は、1 日以内で硬化することがわかった。しかし、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を一定量以上添加すると、フロー値は減少した。
- 2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加し、80 °C 加熱乾燥養生を行った場合、材齢初期において圧縮強度は低い値を示したが、前養生期間が長くなるに従い、圧縮強度は向上した。一方、常温養生を行った場合、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 未添加と比較し、圧縮強度はすべての材齢で高い値を示し、いずれの試験体も 14d 以降の強度増加率が顕著であった。
- 3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加することで、付加的にアルミノシリケートゲルの生成、又はその前駆体が FA 表層部又は FA 近傍に生成し、結果、凝結時間の短縮や圧縮強度の向上につながったと推察する。

謝辞

本研究は、科学研究補助金・基盤研究 (A) (課題番号：16H02376, 代表者：荒木慶一) による助成を受けて実施した。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Tianming Gao, Lei Shen, Ming Shen, Litao Liu, Fengnan Chen, Analysis of material flow and consumption in cement production, *Journal of Cleaner Production*, Vol.112, No.1, pp.553-556, Jun.2016
- 2) 一般財団法人石炭エネルギーセンター, 石炭灰全国実態調査報告書 (平成 26 年度実績), pp.1-26, Mar. 2014
- 3) 一般社団法人セメント協会ホームページ, 参照<<http://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/jc5.html>>, 閲覧日 <2017.12.19>
- 4) 経済産業省資源エネルギー庁, エネルギー需要見通しに関する基礎資料, pp.1-16, Mar.2015
- 5) J. Davidovits, GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*, Vol.37, No.8, pp.1633-1656, 1991
- 6) Xiaolu Guo, Huisheng Shi, Warren A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement & Concrete Composites*, Vol.32, No.2, pp.142-147, Feb.2010
- 7) Jae Eun Oh, Paulo J. M. Monteiro, Ssang Sun Jun, Sejin Choi, Simon M. Clark, The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.2, pp.189-196, Feb.2010
- 8) Keun-Hyeok Yang, Jin-Kyu Song, Keum-Il Song, Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete, *Journal of Cleaner Production*, Vol.39, pp.265-272, Jan.2013
- 9) A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, *Journal of Materials Science*, Vol.42, No.9 pp.3055-3065, May.2007
- 10) T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, No.4, pp.658-670, Apr.2005
- 11) T. W. Cheng, J. P. Chiu, Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering*, Vol.16, No.3, pp.205-210, Mar. 2003
- 12) Zuhua Zhang, Xiao Yao, Huajun Zhu, Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II. Microstructure and anticorrosion mechanism, *Applied Clay Science*, Vol. 49, No.1-2, pp.7-12, Jun.2010
- 13) T. Bakharev, Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, No.6, pp.1224-1232, Jun. 2005
- 14) J. G. S. vanJaarsveld, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymer, *Chemical Engineering Journal*, Vol.89, No.1-3, pp.63-73, Oct. 2002
- 15) Xiaolu Guo, Huisheng Shi, Warren A. Dick, Compressive strength and microstructure characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement & Concrete Composites*, Vol.32, No.2, pp.142-147, Feb. 2010
- 16) F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso, T. Vazquez, Alkali-activated fly ash / slag cement Strength behavior and hydration products, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.10, pp.1625-1632, Oct. 2000
- 17) Kiatsuda Somna, Chai Jaturapitakkul, Puangrat Kajitvichyanukul, Prinya Chindapasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel*, Vol.90, No.6, pp.2118-2124, Jun. 2011
- 18) Saengsuree Pangdaeng, Tanakorn Phoo-ngernkham. Vanchai Sata, Prinya Chindapasirt, Influence of curing conditions on properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive, *Materials and Design*, Vol.53, pp.269-274, Jan. 2014
- 19) Pradip Nath, Prabir Kumar Sarker, Use of OPC to improve setting and early strength properties of low calcium fly ash geopolymer concrete cured at room temperature, *Cement & Concrete Composites*, Vol.55, pp.205-214, Jan. 2015
- 20) Prinya Chindapasirt, Siwanant Thaiwitaroen, Supanee Kaewpirom, Ubolluk Rattanasak, Controlling ettringite formation in FBC fly ash geopolymer concrete, *Cement & Concrete Composites*, Vol.41, pp.24-28, Aug. 2013
- 21) Prinya Chindapasirt, Pre De Silva, Kwesi Sagoe-Crentsil, Sakonwan Hanjitsuwan, Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, *Journal of Materials Science*, Vol.47, No.12 pp.4876-4883, Jun.2012
- 22) Zhang Yunsheng, Sun Wei, Chen Qianli, Chen Lin, Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.143, N0.1-2, pp.206-213, May. 2007