

# 論文 フライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液と細骨材だけで作製したジオポリマーモルタルの養生方法の影響

木村 亨\*1

**要旨**：ジオポリマーに多く使用されているケイ酸アルカリ溶液は高価なため、ジオポリマーは高価となる。また、高炉スラグ微粉末を添加すると圧縮強度は増加するが流動性が低下し、硬化メカニズムも複雑になる。これらの問題点を改善するため、ジオポリマーモルタルをフライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液と細骨材だけで練り混ぜ、成型した後に一定期間密閉保管し、各給熱養生を行うことで硬化させた。養生条件を変化させた場合の圧縮強度に及ぼす影響について実験的に検討した。その結果、ジオポリマーモルタルの圧縮強度は、養生最高温度が高いほど、最高温度保持時間および前置期間が長いほど高い値を示した。

**キーワード**：ジオポリマー、フライアッシュ、養生温度、最高温度保持時間、前置期間

## 1. はじめに

ジオポリマーとは、ケイ酸アルカリ溶液の珪素イオンと活性フィラーの金属イオン(主にアルミニウムイオン)が縮重合反応によりポリマー化し、非晶質のゼオライト類を生成し硬化する硬化体である。セメントを使用しない硬化体のため、二酸化炭素排出量の大幅削減が可能である<sup>1)</sup>。しかし、1988年にDavidovitsが提唱したジオポリマーは、ケイ酸アルカリ溶液と活性フィラーのアルミナシリカ粉末に試薬を用いたため、非常に高価な硬化体であった<sup>2)</sup>。現在のジオポリマーは、活性フィラーに産業副産物であるフライアッシュを用いることで価格を抑えているものの、ケイ酸アルカリ溶液は、高価な試薬のままであることから、依然として高価な硬化体のままである。また、活性フィラーは、フライアッシュ以外にも、高炉スラグ微粉末、一般廃棄物熔融スラグ微粉末、下水汚泥熔融スラグ微粉末などが使用可能であり、産業副産物の有効利用方法としても着目されている<sup>3),4)</sup>。

近年、ジオポリマーの活性フィラーにフライアッシュのみを用いると圧縮強度が低いことから、高炉スラグ微粉末を添加することで圧縮強度を高めている。しかし、高炉スラグ微粉末の添加率の増加とともに圧縮強度は増加するが、流動性は添加率の増加とともに低下する<sup>5),6),7)</sup>。これは、高炉スラグ微粉末からアルミニウムイオンが急激に溶出し、ケイ酸アルカリ溶液と反応を起こすためと考えられている<sup>8),9),10),11)</sup>。また、筆者らは、ジオポリマーの活性フィラーに高炉スラグ微粉末を添加した場合、常温硬化が可能であるとともに、長期的に圧縮強度が増加する特性があることも報告している<sup>12)</sup>。これは、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性によるものと考えられ、ジオポリマーの縮重合反応とは違う硬化反応が同時に起きることから、硬化メカニズムが複雑になると考えられる。

以上ことより、ジオポリマーの問題点は、①ジオポリマーの価格がコンクリートに比べ非常に高価であること、②高炉スラグ微粉末を添加しないと圧縮強度が低いこと、③高炉スラグ微粉末を添加すると流動性の確保が難しいこと、④高炉スラグ微粉末を添加すると硬化メカニズムが複雑になることなどが挙げられる。

一方、フライアッシュは、ケイ酸とアルミニウムの含有率が高いことと、フライアッシュの60~80%が非晶質であることから、活性フィラーとして多く用いられている。フライアッシュとアルカリ溶液を練り混ぜれば、高価なケイ酸アルカリ溶液を用いずとも、フライアッシュの非晶質部が溶解するため、給熱養生を行えばジオポリマーが作製できる。しかし、このジオポリマーの圧縮強度は非常に低い。これは、フライアッシュがほとんど溶解せずにそのまま硬化するためである。

筆者らは、フライアッシュをアルカリ溶液ですべて溶解させることが可能ならば、圧縮強度の増加は可能であると考えた。ジオポリマーの縮重合反応には、給熱養生が必要となるため、フライアッシュとアルカリ溶液を練り混ぜても常温下では硬化することはない。そこで、フライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液を練り混ぜた後2週間密閉保管し、保管中にフライアッシュの非晶質部を溶解させ、その後、細骨材を加えて練り混ぜたモルタルに給熱養生を行い硬化させた。その結果、2週間密閉保管したジオポリマーの圧縮強度は大幅に増加した<sup>13)</sup>。

しかし、この作製方法では、フライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液を練り混ぜたものが密閉保管中に外気温や日射による給熱により、保管設備内で硬化してしまうことが危惧される。また、この実験では、蒸気養生と加熱養生の最高温度と最高温度保持時間が大きく異なるため、養生方法により圧縮強度に大きな差異が生じた。

\*1 茨城大学 技術専門職員 工学部 工博 (正会員)

表-1 要因と水準(養生方法と最高温度の影響)

要因	水準
養生方法	蒸気養生, 加熱養生
最高温度	65°C, 80°C, 100°C*
材齢	脱型時, 28 日

\*最高温度 100°Cは, 加熱養生のみ

表-2 要因と水準(最高温度保持時間と温度履歴の影響)

要因	水準
温度履歴	A パターン, B パターン*
最高温度保持時間	8 時間, 12 時間, 24 時間, 36 時間
材齢	脱型時, 28 日

\*温度履歴 B パターンは, 最高温度保持時間 24 時間のみ

表-3 要因と水準(前置期間の影響)

要因	水準
前置期間	0 日, 1 日, 3 日
材齢	脱型時, 14 日, 28 日, 56 日

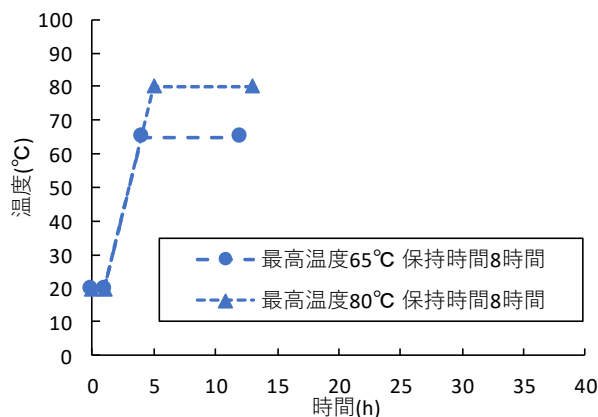
本研究では, フライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液と細骨材を練り混ぜ, 型枠に成型した後, 一定期間密閉保管した後給熱養生を行い, ジオポリマーモルタルを硬化させることを提案する。しかし, 型枠内で密閉保管した場合, 長期間の密閉保管は, 型枠の回転率を低下させるため望ましくない。そこで, このジオポリマーの実用可能な適切な養生条件を探るため, 給熱養生方法, 最高温度や最高温度保持時間, 前置期間を変化させ, 養生方法が圧縮強度および鉱物組成などに及ぼす影響について実験的に検討した。

## 2. 実験方法

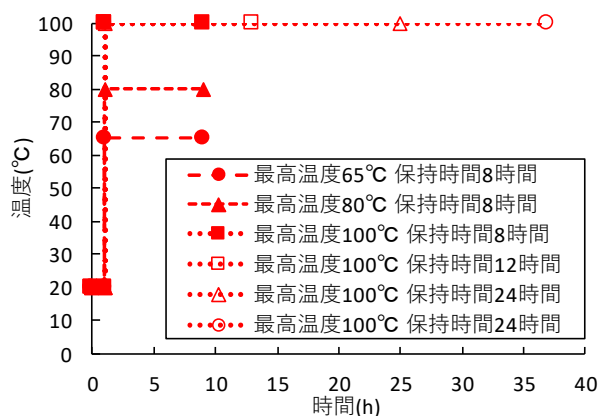
### 2.1 実験概要

#### (1) 養生方法と最高温度の影響

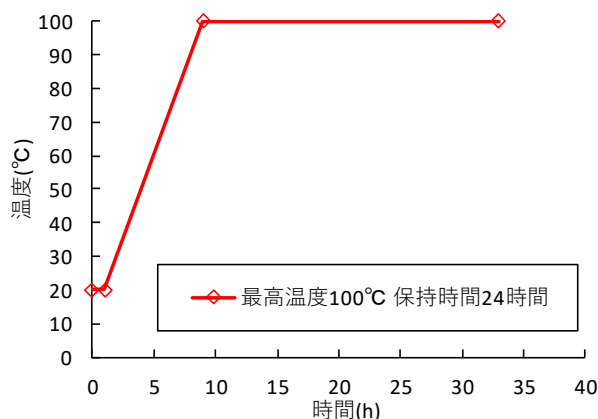
表-1 に実験の要因と水準を示す。ジオポリマーの圧縮強度は, 給熱養生の方法および最高温度に影響を受けると考えられる。そこで, 蒸気養生と加熱養生の2種類の養生方法について, 最高温度を 65°C, 80°C, 100°Cと変化させた場合, 養生方法および最高温度がジオポリマーモルタルの圧縮強度に及ぼす影響を検討した。図-1 に各養生方法の温度履歴を示す。加熱養生の温度履歴は, A パターンを用い, 最高温度保持時間は, 各養生とも 8 時間とした。また, 最高温度 100°Cは, 蒸気養生で行うことは困難なため, 加熱養生のみ行った。



(a) 蒸気養生



(b) 加熱養生(Aパターン)



(c) 加熱養生(Bパターン)

図-1 各養生方法の温度履歴

#### (2) 温度履歴と最高温度保持時間の影響

表-2 に実験の要因と水準を示す。ジオポリマーの圧縮強度は, 給熱養生の温度履歴および最高温度保持時間に影響を受けると考えられる。そこで, 加熱養生の温度履歴を, A パターンおよび B パターンの2種類に変化させ, 最高温度保持時間を 8 時間, 12 時間, 24 時間, 36 時間と変化させた場合, 温度履歴および最高温度保持時間がジオポリマーモルタルの圧縮強度に及ぼす影響を検討した。なお, 温度履歴 B パターンは, 最高温度保持時間 24 時間のみ行った。

表-4 使用材料

材料名	記号	詳細
水	W	蒸留水
水酸化ナトリウム	Na	特級試薬 JIS K 8576
フライアッシュ	FA	JIS A 6201 II種 比表面積：5010 cm <sup>2</sup> /g 密度：2.29 g/cm <sup>3</sup>
細骨材(陸砂)	S	粗粒率：2.43(F.M.) 表乾密度：2.58(g/cm <sup>3</sup> ) 吸水率：2.72(%)

表-5 フライアッシュの化学成分表

化学成分(%)								強熱減量
SiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	他	
61.20	27.97	3.46	1.14	2.66	1.39	0.48	1.70	3.22

表-6 ジオポリマーの配(調)合表(重量比)

W/FA (%)	Na/FA (%)	W (g)	Na (g)	FA (g)	S (g)
50	20	300	150	600	1200

### (3) 前置期間の影響

表-3 に実験の要因と水準を示す。ジオポリマーの圧縮強度は、給熱養生までの前置期間に影響を受けると考えられる。そこで、前置期間を0日、1日、3日と変化させ、加熱養生のBパターン、最高温度保持時間24時間を行った場合、前置期間がジオポリマーモルタルの圧縮強度および鉱物組成に及ぼす影響を検討した。

### 2.2 使用材料およびジオポリマーモルタルの配(調)合

表-4 に実験に用いた使用材料を、表-5 にフライアッシュの化学成分を、表-6 にジオポリマーモルタルの配(調)合を示す。実験には、練り混ぜに用いた水は蒸留水を、フライアッシュはJIS A 6201のII種に適合したものを、水酸化ナトリウムは試薬を、細骨材は陸砂を用いた。

### 2.3 ジオポリマーモルタルの成形および養生方法

ジオポリマーモルタルの練り混ぜ方法は、フライアッシュと細骨材を1分間空練りした後、水酸化ナトリウム水溶液を投入し、更に2分間練り混ぜ、直径50mm、高さ100mmの円柱供試体に成形した。なお、投入した水酸化ナトリウム水溶液は、蒸留水と水酸化ナトリウムの混合時の反応熱を常温まで低下させたものを使用し、他の材料も恒温恒湿室内(20±1℃、65±5%RH)に一定期間保管し、材料温度を一定にしたものを用いた。また、練り混ぜおよび成形も恒温恒湿室内で行った。また、前置期間中のジオポリマーモルタルは、水分逸散を防ぐため、型枠上面をラップで保護し、恒温恒湿室内で静置させた。

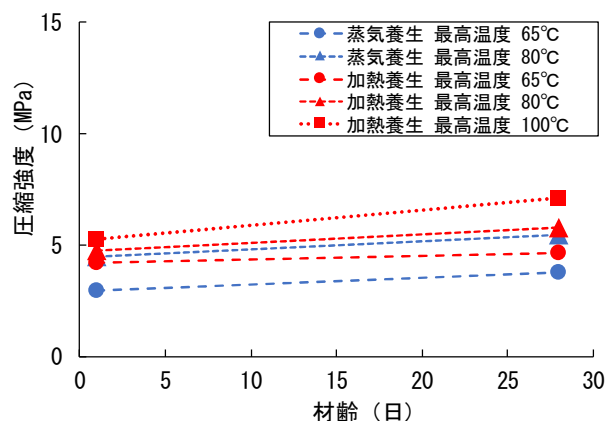


図-2 圧縮強度と材齢の関係(養生方法と最高温度)

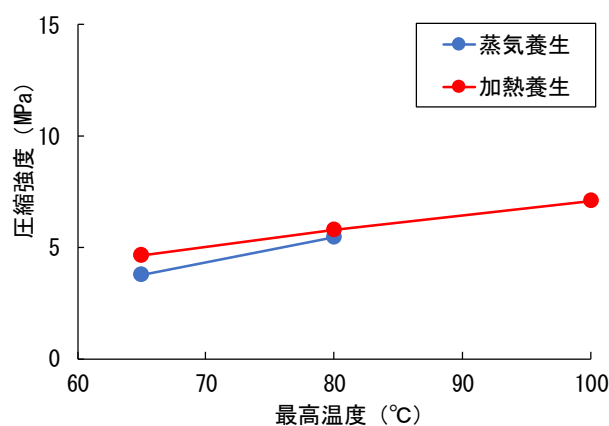


図-3 圧縮強度と最高温度の影響

蒸気養生は、湿度85%RHの高温高湿槽にて、20℃で1時間置き、その後毎時15℃で各最高温度まで昇温させ、その温度のまま8時間保持した後、自然放冷した。加熱養生のAパターンは、高温高湿槽にて、20℃で1時間置き、その後各最高温度まで一気に昇温させ、その温度のまま各最高温度保持時間まで加熱した後、自然放冷した。加熱養生のBパターンは、高温高湿槽にて、20℃で1時間置き、その後毎時10℃で100℃まで昇温させ、その温度のまま各最高温度保持時間まで加熱した後、自然放冷した。なお、各養生終了後は、恒温恒湿室にて所定材齢まで静置した。

### 2.4 各種試験方法

フライアッシュの化学成分を蛍光X線元素分析法(XRF)にて、ジオポリマーモルタルの表面観察を走査型電子顕微鏡(SEM)にて、ジオポリマーモルタルの生成物を粉末X線回折分析(XRD)にて測定した。

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)に従い各材齢ごとに測定した。なお、圧縮強度試験の脱型時の材齢は、加熱養生のAパターンを行った場合、最高温度保持時間の8時間、12時間は、材齢1日とし、最高温度保持時間の24時間、36時間は、材齢2日

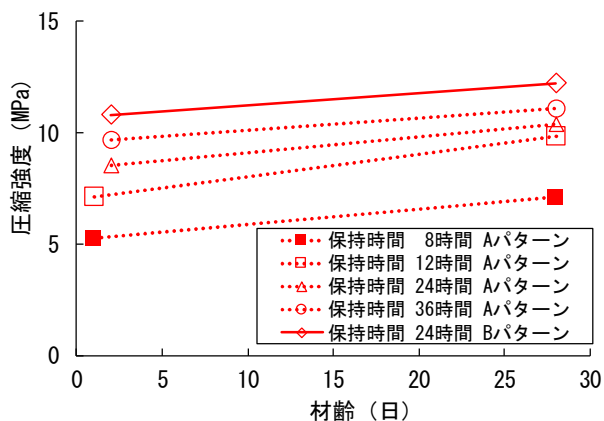


図-4 圧縮強度と材齢の関係(最高温度保持時間と温度履歴)

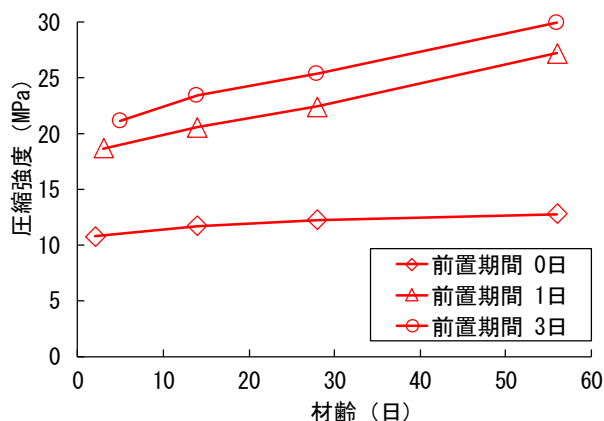


図-6 圧縮強度と材齢の関係(前置期間の影響)

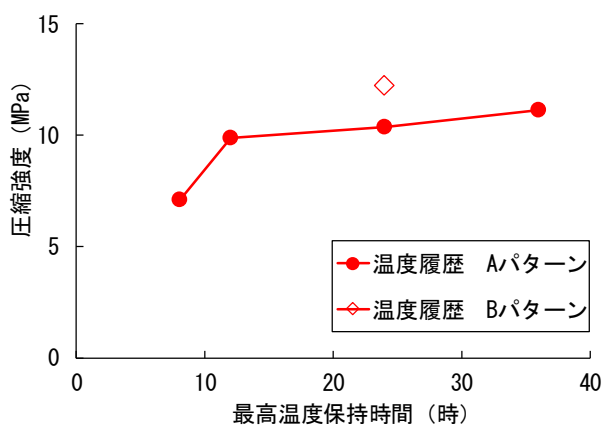


図-5 圧縮強度と最高温度保持時間の影響

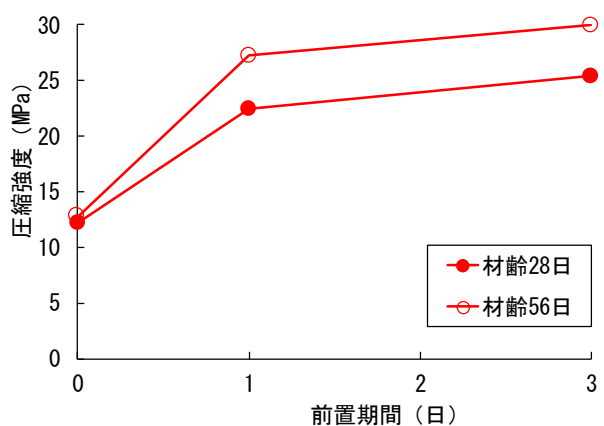


図-7 圧縮強度と前置期間の影響

とした。前置期間を0日、1日、3日と変化させ加熱養生のBパターンを行った場合、脱型時の材齢は、前置期間0日で材齢2日、前置期間1日で材齢3日、前置期間3日で材齢5日とし、脱型時の材齢は、それぞれ異なる材齢となっている。

### 3. 実験結果

#### 3.1 養生方法と最高温度の影響

図-2に各養生方法における圧縮強度と材齢の関係を示す。最高温度保持時間が8時間の場合、蒸気養生および加熱養生の温度履歴Aパターンともに圧縮強度は非常に低く、材齢経過に伴う圧縮強度の増加は小さかった。なお、蒸気養生よりも加熱養生の方が若干であるが圧縮強度が高い。また、各供試体表面には、アブサンデン現象が見られた。これは、圧縮強が低いためと考えられる。

図-3に材齢28日における圧縮強度と最高温度の関係を示す。最高温度保持時間が8時間の場合、蒸気養生および加熱養生の温度履歴Aパターンともに最高温度が増加するにつれ、圧縮強度は増加した。これは、温度が高いほどフライアッシュの非晶質部が多く溶解するため、圧縮強度が増加したと考えられる。

#### 3.2 最高温度保持時間と温度履歴の影響

図-4に各最高温度保持時間における圧縮強度と材齢の関係を示す。最高温度100℃の加熱養生の温度履歴Aパターンおよび温度履歴Bパターンともに、材齢経過に伴う圧縮強度の増加は小さかった。なお、最高温度保持時間が8時間以外の供試体表面には、アブサンデン現象は見られなかった。これは、圧縮強度が増加したためと考えられる。

図-5に材齢28日における圧縮強度と最高温度保持時間の関係を示す。最高温度100℃の加熱養生の温度履歴Aパターンにおいて、最高温度保持時間を長くすると、圧縮強度は増加した。特に最高温度保持時間の8時間から12時間かけて大幅に圧縮強度が増加した。これは、最高温度保持時間が長いほどフライアッシュの非晶質部が多く溶解するため、圧縮強度が増加したと考えられる。

最高温度100℃の加熱養生の場合、温度履歴Bパターンの最高温度保持時間が24時間の圧縮強度は、温度履歴Aパターンの最高温度保持時間が24時間および36時間の圧縮強度より高い値を示した。このことより、養生開始から最高温度までは徐々に温度を上昇させた方が圧縮強度は増加すると考えられる。

### 3.3 前置期間の影響

#### (1) 圧縮強度

図-6 に各前置期間における圧縮強度と材齢の関係を示す。加熱養生の最高温度 100°C, 最高温度保持時間が 24 時間, 温度履歴が B パターンの場合, 前置期間 0 日では, 材齢経過に伴う圧縮強度の増加は小さかった。しかし, 前置期間 1 日および前置期間 3 日では, 材齢経過とともに圧縮強度は増加した。このことより, 前置期間を 1 日以上施すと, 前置期間中にフライアッシュの非晶質部が溶解し, 長期強度が増加すると考えられる。

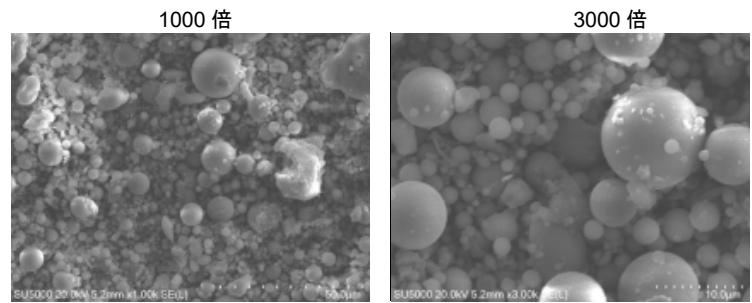
図-7 に材齢 28 および材齢 56 日における圧縮強度と前置期間の関係を示す。加熱養生の最高温度 100°C, 最高温度保持時間が 24 時間, 温度履歴が B パターンの場合, 前置期間を長くすると, 圧縮強度は増加した。特に前置期間の 0 日から 1 日かけて大幅に圧縮強度が増加した。また, 材齢 56 日において, 前置期間 3 日の圧縮強度は, 前置期間 0 日よりも 2 倍以上増加した。これは, 前置期間が長いほどフライアッシュの非晶質部が多く溶解するため, 圧縮強度が増加したと考えられる。

#### (2) SEM 画像

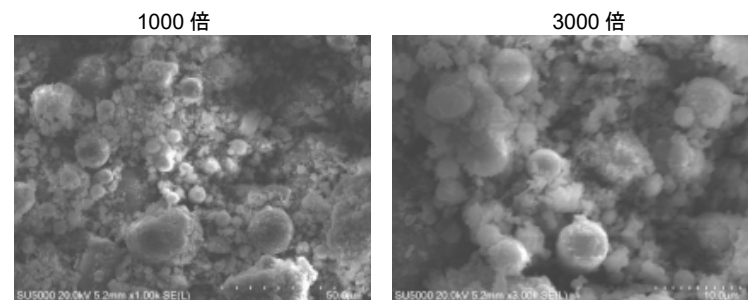
図-8 に各前置期間における SEM 画像を示す。比較のため活性フィラーのフライアッシュの SEM 画像も一緒に示す。フライアッシュは, 様々な大きさの球形である。

前置期間 0 日の倍率 1000 倍では, 全体的に球形のフライアッシュが多く観測された。倍率 3000 倍においても球形のフライアッシュが単独で観測されるとともに, フライアッシュの表面に生成物も少なかった。

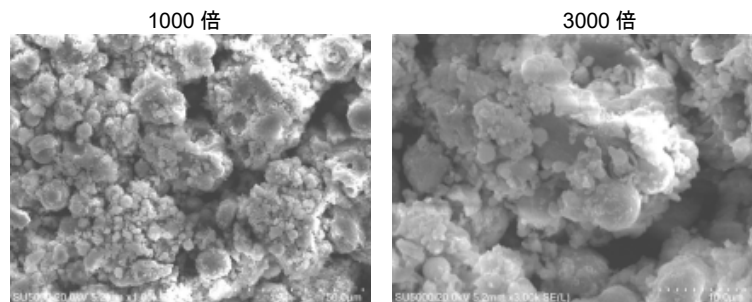
前置期間 1 日および前置期間 3 日の倍率 1000 倍においても, 前置期間 0 日と同様に球形のフライアッシュが多少観測された。これは, 前置期間を 1 日以上施しても大きな球形のフライアッシュは溶解しにくいためと考えられる。また, 前置期間 0 日よりも生成物の塊が大きくなっている。倍率 3000 倍では, 球形のフライアッシュが単独で観測されることはほとんどなく, 何らかの生成物と結合して存在している。これは, 前置期間を 1 日以上施すことで, 粒径の小さなフライアッシュが溶解し, 何らかの生成物を多く生成したためと考えられる。また, この生成物の増加が圧縮強度増加の要因と考えられる。



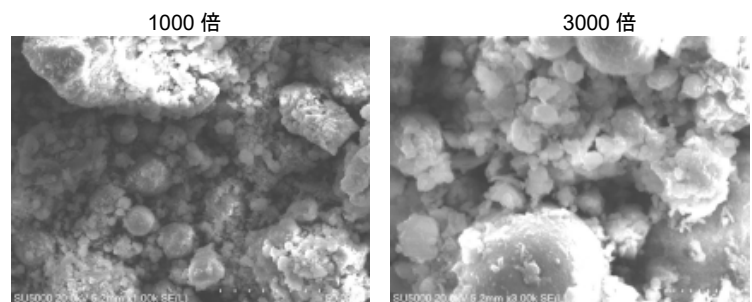
(a) フライアッシュ



(b) 前置期間 0 日



(c) 前置期間 1 日



(d) 前置期間 3 日

図-8 各前置時間における SEM 画像

#### (3) XRD 測定結果

図-9 に各前置期間における XRD 測定結果を示す。比較のため活性フィラーのフライアッシュの XRD 測定結果も一緒に示す。すべての XRD 測定結果において, ムライトと石英と考えられる回折強度が確認できた。これは, 活性フィラーであるフライアッシュ内に存在した結晶化した鉱物が, ジオポリマーにしてもそのままの状態 で存在しているためと考えられる。また, フライアッシュでは確認できた  $2\theta$  が 15~30deg までのブロードな波形がジオポリマーモルタルにすると小さくなり, 新たに

小さいながらもゼオライトと考えられる回折強度が確認できた。これは、今回のジオポリマーモルタルの養生方法が、一般的なジオポリマーの養生方法よりも 100℃という高温で、かつ最高温度保持時間が 24 時間という長時間だったため、フライアッシュの非晶質部が多く溶解するとともに、ジオポリマーの主組成である非晶質のゼオライトの一部が結晶化したためと考えられる。

#### 4. 結論

ジオポリマーに多く使用されているケイ酸アルカリ溶液や高炉スラグ微粉末を用いず、フライアッシュと水酸化ナトリウム水溶液と細骨材だけで作製したジオポリマーモルタルにおいて、養生方法が及ぼす影響を検討し、以下のとおり結論を得た。

- 1) 最高温度保持時間が 8 時間の場合、蒸気養生および最高温度まで一気に昇温させた加熱養生とともに、最高温度が高くなるほど、圧縮強度は増加する。
- 2) 最高温度 100℃まで一気に昇温させた加熱養生の場合、最高温度保持時間が長くなるほど、圧縮強度は増加する。
- 3) 最高温度 100℃、最高温度保持時間が 24 時間、加熱養生の場合、最高温度 100℃まで一気に昇温させるよりも最高温度 100℃まで毎時 10℃で昇温させた方が、圧縮強度が高くなる。
- 4) 最高温度 100℃、最高温度保持時間が 24 時間、最高温度まで毎時 10℃で昇温させた加熱養生の場合、前置期間を長くなるほど圧縮強度が増加する。また、前置期間を 1 日以上施すと、材齢経過とともに圧縮強度が増加する。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP19123291 の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- 1) 池田 攻：二酸化炭素問題とジオポリマー技術、耐火物、Vol.17, No.5, pp.87-98, 1979
- 2) Davidovits, J. : Geopolymers, Journal of Thermal Analysis, Vol.37, 118[2], pp.1633-1656, 1991
- 3) 木村 亨, 沼尾 達弥, 徳元 智尋, 山下悠貴：保管方法を変化させた一般廃棄物熔融スラグ微粉末を用いたジオポリマーモルタルの流動性および圧縮強度に関する研究, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.72, No.4, pp.400-410, 2016
- 4) Norio, Y. and Ko, I. : Preparation of geopolymeric materials from sewage slag with special emphasis the matrix compositions, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118[2], pp.107-112, 2010

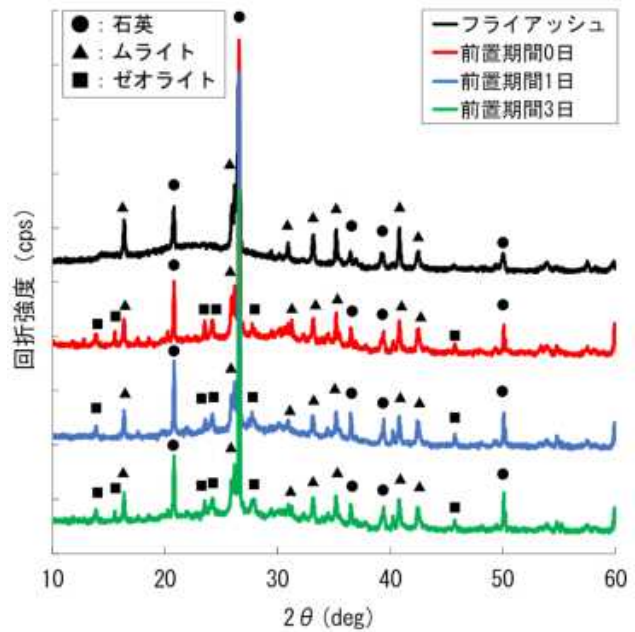


図-9 各前置期間における XRD 測定結果

- 5) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻：フライアッシュ 4 種を用いたジオポリマーモルタルの基礎物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1900-1905, 2012
- 6) 原田耕司, 合田寛基, 一宮一夫, 日比野誠：ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2236-2241, 2014
- 7) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻：ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol. 34, No. 1, pp. 1894-1899, 2012
- 8) 池田 攻：ジオポリマーバインダーによる鉱物質粉体の常温固化と材料化, 資源と素材, Vol.114, pp.497-500, 1998
- 9) 南 浩輔, 松林 卓, 舟橋 政司：ジオポリマー硬化体の諸物性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 1957-1962, 2013
- 10) 上原 元樹, 南 浩輔, 平田 紘子, 山崎淳司：ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol. 37, No. 1, pp. 1987-1992, 2015
- 11) 岡田 朋久, 管 彰, 橋爪 進, 李 柱国：ジオポリマーに適合する凝結遅延剤に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1975-1980, 2015
- 12) 木村 亨, 沼尾 達弥, 小沼 遥佑：酸化カルシウム含有率が異なる活性フィラーを用いたジオポリマーモルタルの各種諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2289-2294, 2016
- 13) 小沼 遥佑, 木村 亨, 沼尾 達弥：フライアッシュと水酸化ナトリウムで作製するゼオライト硬化体の作製方法と圧縮強度に関する研究, 土木学会第 71 回学術講演会, pp.403-404, 2016