

論文 ジオポリマーモルタルの配合ならびに製造法に関する基礎的研究

一宮 一夫*¹・津郷 俊二*²・原田 耕司*³・池田 攻*⁴

要旨: ジオポリマーは、アルミナシリカ粉末とアルカリ溶液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。製造時に大量に CO₂ を排出するセメントを使用しないことから、次世代のコンクリートのバインダーとなりうる可能性を有しているが、基礎的物性には不明な点が多く、配合設計法も確立していない。そこで本研究では、アルミナシリカ粉末にはフライアッシュと高炉スラグ微粉末、アルカリ溶液にはケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの水溶液を用いてモルタルを製造し、フロー試験ならびに強度試験を行い、ジオポリマーコンクリートの配合設計理論構築のための基礎的な知見を得た。

キーワード: ジオポリマー, フライアッシュ, ケイ酸ナトリウム, 配合, CO₂ 削減

1. はじめに

一般に、1 トンのクリンカーを焼成すると 1 トンの二酸化炭素（以下、CO₂ と呼ぶ）が発生すると言われる。これまで、全世界のセメント生産による CO₂ の排出量は 5%とされてきたが、近年の新興国におけるセメント生産量の増加は顕著である。特に中国の生産量は一気に上昇し、2007 年以降は全世界生産量の 50%を占めるまでになった。その結果、2007 年度の全世界セメント生産量は 27.7 億トンに達し、CO₂ の排出シェアは 9.7%で 10%に迫る勢いである。一方、我が国の場合は近年における経済活動の低下でセメントの生産量が落ち込んでいるものの、概して平均的に年間 8000 万トンが生産されている。すなわち、平均的に年間 8000 万トンの CO₂ が排出される¹⁾。

これに対して、セメントを全く使用しない固化体としてジオポリマー（以下、GP と呼ぶ）がある。GP は 1988 年にフランスの Davidovits により提唱された石灰石に依存しないバインダーで、生産プロセスにおける CO₂ の排出が極めて少なく、ポルトランドセメントのクリンカー焼成に伴い排出される CO₂ を一般に 80%も削減できる。このように GP は低炭素社会を実現する上でのキーとなり得る技術であり、我が国でも基礎理論に関する研究^{2),3)}や実用化に向けた研究^{4),5),6)}が行われているが、コンクリートに適用するための配合理論の確立までには至っていない。また、GP の固化には加熱が必要であるため、現状では二次製品への適用に限られる。

以上のような背景のもと、本研究ではアルカリ溶液にケイ酸ナトリウム（以下、水ガラスと呼ぶ）と水酸化ナトリウム（以下、苛性ソーダと呼ぶ）の水溶液、活性ファイラーにはフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用い、配合や製造方法を変化させたモルタルならびに同供試

体に対してフロー試験や強度試験を実施し、GP コンクリートの配合設計理論構築のための基礎的な知見を得た。

2. ジオポリマーの概要

Davidovits は、岩石由来の材料やフライアッシュやもみ殻灰のような副産物に含まれるシリカ(Si)やアルミニウム(Al)がアルカリ溶液と反応することを明らかにした⁷⁾。この場合の化学的反応は重合（ポリマー化）であることから、これらのバインダーをジオポリマーと名付けた。

GP は有機質ポリマーの一種であり、GP の化学組成は、天然ゼオライトに似ているが、組織は非結晶質である。ポリマー化は、アルカリ環境において急速に進行する。GP は活性ファイラーとアルカリ溶液の二つの材料で構成され、それぞれはセメント固化体におけるセメントと水に相当する。活性ファイラーは、Si と Al が豊富でなければならず、天然のものとしては、カオリンや粘土などがある。その他には、フライアッシュ、シリカフェーム、スラグ、もみ殻灰などの副産物も活性ファイラーとして使用できる。一方のアルカリ溶液は、ナトリウムやカリウム由来の溶液であり、GP に使用される最も一般的なアルカリ溶液は、苛性ソーダ(NaOH)または水酸化カリウム(KOH)と水ガラス(Na₂SiO₃)またはケイ酸カリウム(K₂SiO₃)の化合物である。

3. 実験概要

3.1 使用材料

実験に使用した材料を表-1 に示す。まず、セメントモルタルにおけるセメントに相当する活性ファイラーには、1 種のフライアッシュと固化促進のために高炉スラ

*1 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)

*2 日本興業(株) 開発部都市環境開発 主任 (非会員)

*3 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)

*4 山口大学 名誉教授 理学博士 (非会員)

表-1 使用材料

分類	項目	材料
GP モルタル	活性 フィラー	(a)フライアッシュ1種 (密度 2.36 g/cm ³ 、 比表面積 5327cm ² /g) (b)高炉スラグ微粉末 (密度 2.92 g/cm ³ 、比表面積 4009cm ² /g)
	GP 溶液	水ガラス+苛性ソーダ (密度 1.27g/cm ³)
	細骨材	標準砂 (密度 2.64 g/cm ³)
OP モルタル	セメント	普通ポルトランドセメント(密度 3.15 g/cm ³)
	水	水道水 (密度 1.00 g/cm ³)
	細骨材	標準砂 (密度 2.64 g/cm ³)

グ微粉末を用いた。写真-1は本実験で使用したフライアッシュと高炉スラグのSEM画像であり、FAの粒子形状は球状であるのに対してBSは尖部が多いことがわかる。表-2は蛍光X線定量分析した化学成分の一覧である。FAはおよそ85%がAl₂O₃とSiO₂で構成されており、BSの1.8倍と多い。逆にCaOはFAの方が少なく、BSの41.44%に対してFAは2.53%である。GP溶液には水ガラスと苛性ソーダを混合した水溶液を用い、細骨材には標準砂を絶乾状態で使用した。

また、普通ポルトランドセメントを用いたモルタル(以下、OPモルタルと呼ぶ)に対しても同様の実験を行い、GPモルタルと比較した。

3.2 配合

GPモルタルの配合を表-3に、OPモルタルの配合を表-4に示す。なお、GPモルタルとOPモルタルの細骨材量は同じにすることで、ペースト分の物性の違いがより明瞭になる様に配慮した。GPは、一般的に蒸気養生が必要なため二次製品への適用が考えられる。そこで圧縮強度は、二次製品で適用されることが多い30N/mm²に設定した。また、高炉スラグ微粉末の活性フィラーに対する内割り置換率(以下、BS置換率と呼ぶ)が10%を標準配合とし、本論文では特に断らない場合のBS置換率は10%である。

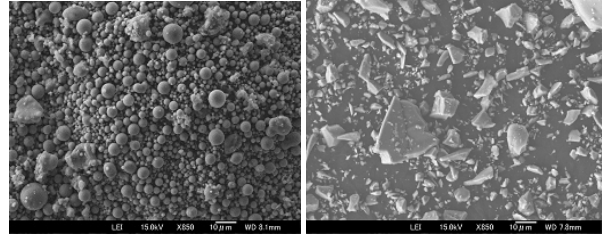
3.3 練混ぜ方法ならびに供試体の製作

ホバート型ミキサ(容量:5リットル)を用い、細骨材、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を入れて空練り30秒間、GP溶液を入れて一次練混ぜ1分間、掻き落とし15秒間、二次練混ぜ2分間の順で練り混ぜた。なお、使用した材料は、20℃の室内で保管し温度管理を行った。

強度試験用供試体は、JIS R 5201に準拠して製作した。

3.4 養生方法

フライアッシュベースのGPモルタルでは、前述のように強度発現を促進させるために加熱が必要であり、一



フライアッシュ: FA 高炉スラグ微粉末: BS

写真-1 活性フィラーの拡大画像

表-2 活性フィラーの化学成分(%)

	FA	BS
MgO	1.51	5.87
Al ₂ O ₃	32.34	16.84
SiO ₂	52.29	31.11
P ₂ O ₅	0.67	—
SO ₃	0.76	2.84
K ₂ O	1.03	0.83
CaO	2.53	41.44
TiO ₂	1.40	0.51
Fe ₂ O ₃	7.37	0.31
MnO	—	0.26
SrO	0.11	—

表-3 GPモルタルの配合(kg/m³)

BS置換率(%)	GP溶液	FA	BS	細骨材
0	244.2	533.6	0.0	1535.4
10		480.3	66.0	
20		426.9	132.0	
30		373.6	198.0	

※ 標準配合 (BS置換率10%) のW/Cは44.7%

表-4 OPモルタルの配合(kg/m³)

水	セメント	細骨材
255.9	511.8	1535.4

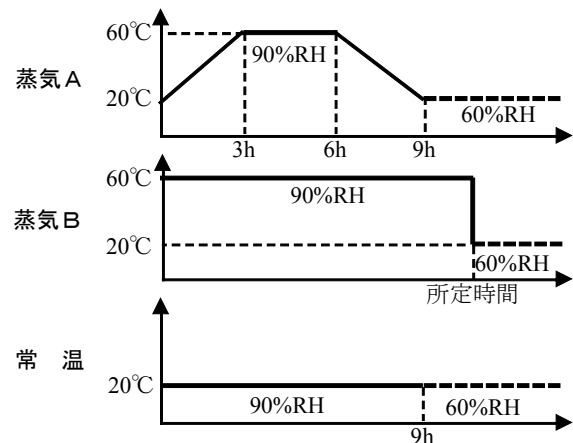


図-1 養生条件

表-5 実験項目ならびに実験条件

実験番号	項目	条件
実験 1	GP 溶液混合比	2:1, 3:1, 4:1
	養生方法	蒸気 A, 常温
	強度試験材齢	7 日
実験 2	練混ぜ時間	3 分, 10 分, 20 分
	養生方法	蒸気 A
	強度試験材齢	7 日
実験 3	BS 置換率	0%, 10%, 20%, 30%
	養生方法	蒸気 A
	強度試験材齢	7 日
実験 4	強度試験材齢	1 日, 3 日, 7 日 14 日, 28 日
	養生方法	蒸気 A
実験 5	蒸気養生時間	4 時間, 8 時間, 12 時間, 24 時間, 48 時間, 72 時間
	養生方法	蒸気 B
	強度試験材齢	7 日

般には蒸気養生が施される。本研究では、プログラム式恒温恒湿装置を用い、養生条件は、蒸気養生を 2 パターン、常温養生を 1 パターンの合計 3 パターン設定した。各養生方法の詳細を図-1 に示す。まず、「蒸気 A」は二次製品の一般的な蒸気養生方法に準拠したもので、脱型後直後から 90%RH の下で 3 時間かけて 60℃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℃まで下げ、その後は室温 (20℃, 60%RH) で所定の材齢まで貯蔵した。「蒸気 B」は、打込み直後から 20℃, 90%RH で養生を開始し、途中 4 時間後に脱型してから所定の時間まで蒸気養生を行い、その後は常温養生 (20℃, 60%RH) に移行させた。「常温」は「蒸気 A」の加熱の効果を確認するために設定したもので、養生開始後から 9 時間は 20℃, 90%RH, それ以後は 20℃, 60%RH とした。脱型は「蒸気 A」同様に、打設後 24 時間で行った。

3.5 実験項目ならびに実験条件

本研究では下記の 5 つの実験を行った。実験ごとの項目と条件を表-5 に示す。

実験 1 : GP 溶液混合比 (水ガラスと苛性ソーダの混合比) とフロー値の経時変化や強度の関係を明らかにする。

実験 2 : GP 溶液と活性フィラーの質量比とフロー値、フロー値の経時変化、強度の関係を明らかにする。

実験 3 : 練混ぜ時間とフロー値や強度の関係を明らかにする。

実験 4 : BS 置換率とフロー値や強度の関係を明らかに

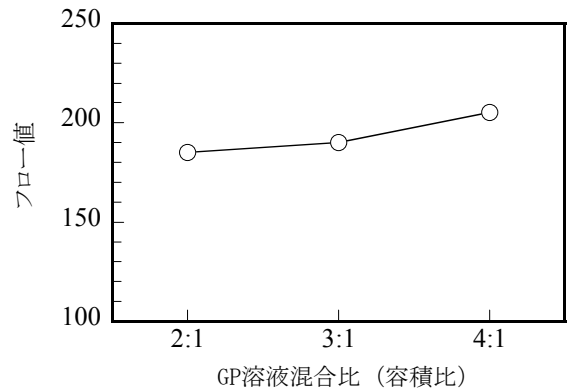


図-2 GP 溶液混合比とフロー値の関係

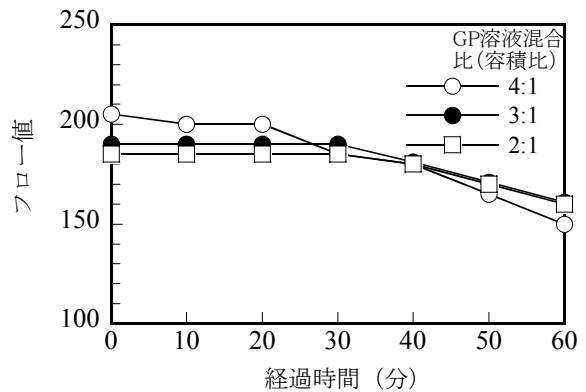


図-3 経過時間とフロー値の関係

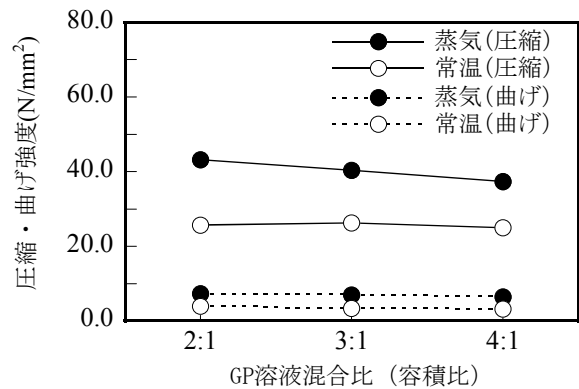


図-4 GP 溶液混合比と強度の関係

する。

実験 5 : 蒸気養生時間と強度の関係を明らかにする。

4. 実験結果

4.1 GP 溶液混合比

図-2 に練混ぜ直後の GP 溶液混合比とフロー値の関係を示す。図の横軸の GP 溶液混合比は水ガラスと苛性ソーダの容積比であり、相対的に水ガラスの割合が増えるとフロー値は大きくなる傾向にある。

図-3 はフロー値の経時変化を GP 溶液混合比ごとに示したもので、フロー値は 2:1 と 3:1 ではほぼ同じ傾向

にあり、初期の変動はないが、30分を境に減少傾向に転じ、60分後には練混ぜ直後の約85%まで低下した。他方、4:1のフロー値は練混ぜ直後から低下し、40分以降は2:1や3:1よりも小さくなった。

この結果より、GPの流動特性は水ガラスと苛性ソーダの混合比で異なり、安定した可使用性を得るためには両者の比を2:1から3:1にすると良いことが分かった。

図-4は、GP溶液混合比と強度の関係である。なお、蒸気養生の効果を確認するために常温養生の結果も併記した。まず圧縮強度は、常温養生ではGP溶液混合比の違いはないが、蒸気養生では2:1が最も大きく水ガラスの割合が多くなるに伴い強度は低下する傾向にある。他方、筆者らの経験ではGP溶液混合比によっては、寸法変化が大きくなる場合がある。今回はGP溶液混合比と寸法変化の関係を調べるための実験は行っていないので具体的なデータはないが、一般に固体の寸法が大きいほど体積変化の影響は顕在化することから、GPコンクリートの実用化のためにはGP溶液混合比と体積変化との関係も解明しておかなければならない。

4.2 GP溶液/活性フィラー

OPモルタルの流動性は単位水量や水セメント比(W/C)を変化させることで調整でき、単位骨材量が同じ場合はペーストの液相の割合が大きいほど流動性も大きい。図-5はGP溶液混合比3:1におけるGP溶液と活性フィラーの質量比(以下、GP溶液/活性フィラーと呼ぶ)とフロー値の関係である。なお、GP溶液/活性フィラーはOPモルタルではW/Cに相当することから、本論文中ではGP溶液/活性フィラーもW/Cと表記した。実験の結果、GPモルタルでもペーストの液相と固相の比率は流動性を大きく左右する重要なパラメータであり、液相の割合が高い、つまりW/Cを大きくすることで流動性は向上した。

図-6はフロー値の経時変化であり、本実験中で最もW/Cが大きいW/C=49.7%では初期段階からわずかにフローロスが生じるものの、60分経過後も高い流動性を有している。W/Cが大きいと初期段階からフロー値が低下するのは、活性フィラーに対して十分なアルカリ溶液があることで早い段階から反応が進行することが原因と考えられる。

図-7はW/Cと強度の関係である。W/Cの増加に伴い、圧縮強度は低下する傾向にあるが、OPモルタルと比べるとW/Cの上昇に伴う強度の低下率は小さい。またW/C=44.7%以下では常温でも30N/mm²以上の強度を得た。一般に、GPでは固化促進のために加熱養生が不可欠とされているが、W/Cを小さくすることで常温養生でもある程度の強度を得ることができると確認した。

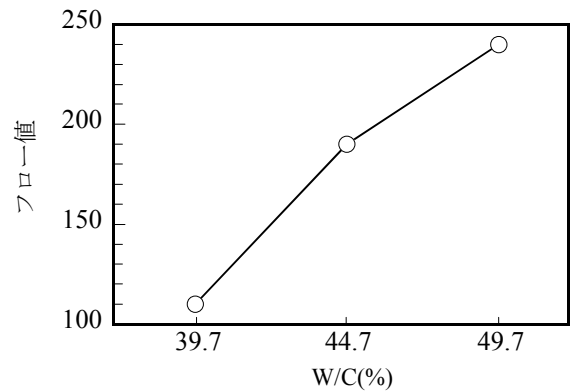


図-5 GP溶液/活性フィラー (W/C) とフロー値の関係

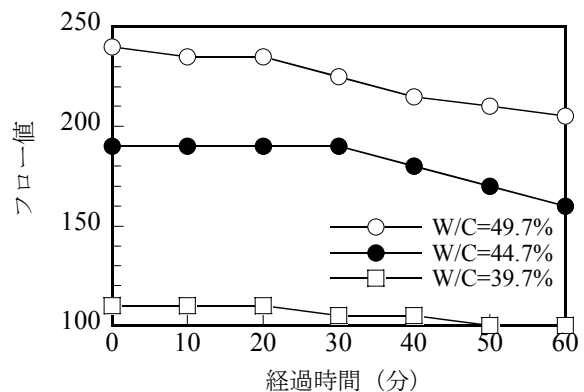


図-6 経過時間とフロー値の関係

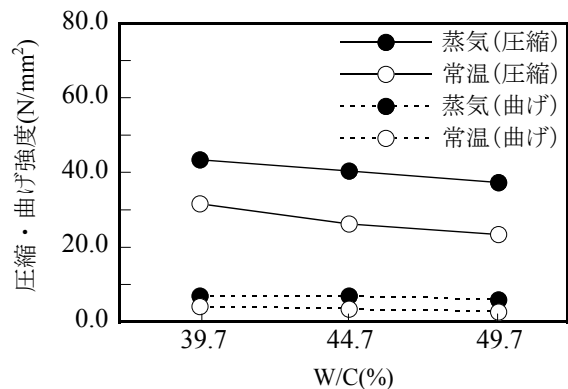


図-7 GP溶液/活性フィラー (W/C) と強度の関係

4.3 練混ぜ時間

水と比べるとGP溶液の粘性は高く、そのためGPモルタル製造の際には十分な練混ぜが不可欠である。一方では、練混ぜ時間が長いと巻き込み空気増加に伴う物性の変化が危惧されるとともに、長時間の練混ぜは製造効率の上からも望ましくない。そこでフレッシュ性状や固化後の特性に影響しない最短の練混ぜ時間を見出すための実験を行った。その結果を図-8と図-9に示す。両図より、練混ぜ時間によるフロー値や強度の違いはなく、GPモルタルの場合も、OPモルタルの練混ぜ時間と同程度にすれば良いことが分かった。

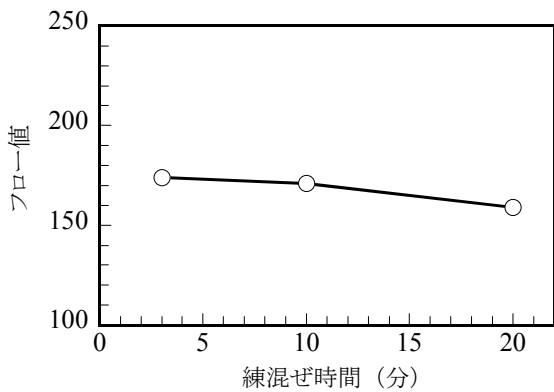


図-8 練混ぜ時間とフロー値の関係

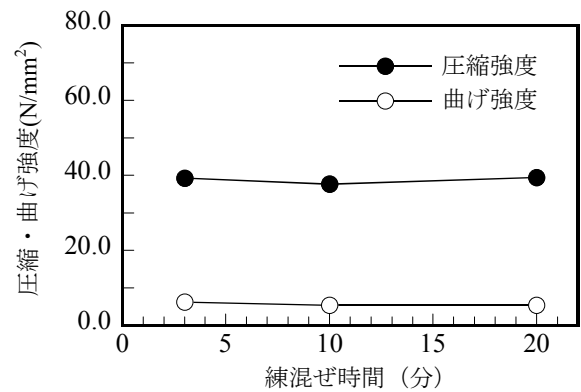


図-9 練混ぜ時間と強度の関係

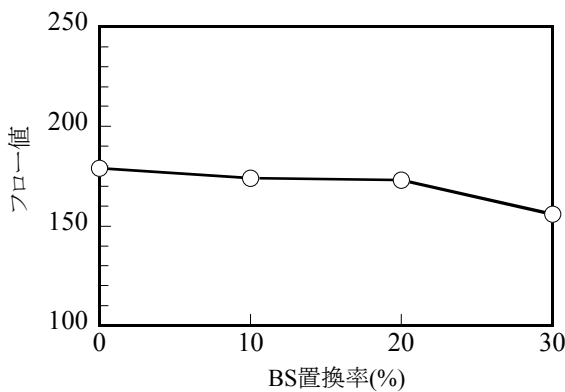


図-10 BS置換率とフロー値の関係

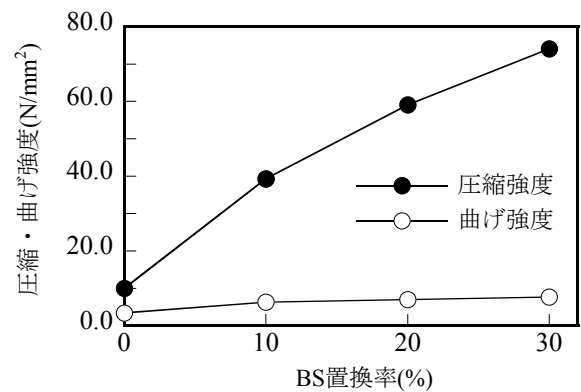


図-11 BS置換率と強度の関係

4.4 BS置換率

活性フィラーは、フライアッシュのみでも GP は製造できるが、高炉スラグ微粉末 (BS) を添加することで強度水準を高めることができる。その一方で、BS 添加に伴い、フレッシュ時の流動性が低下する恐れがあることから、BS の添加量とフロー値ならびに強度との関係を調べた。その結果、図-10 のようにフロー値は BS 置換率が 0% から 20% まではほぼ同水準であるが、30% では約 85% に低下した。また、練混ぜ直後における練り返しの際の感触では、BS 置換率が高いほど粘性が高くなる傾向があり、BS 置換率 30% では、フロー試験において、モルタル充填後にコーンを引き上げる際に、モルタルがコーンに付着して作業に支障がでるほどであった。このような粘性の増加は、FA と BS の粒子形状の違いによるもので、写真-1 に示すように FA は球形であるのに対して高炉スラグを粉砕して製造される高炉スラグ微粉末は尖部が多いために、BS 置換率が高いほどその影響が出たものと考えられる。

また、BS 置換率 30% の圧縮強度はおよそ 75 N/mm² で、BS 置換率 0% の約 7.5 倍、BS 置換率 10% の約 2 倍の高強度を得ることができた。BS 置換率をさらに高くすることで、より高強度のコンクリートを製造できる可能性がある。

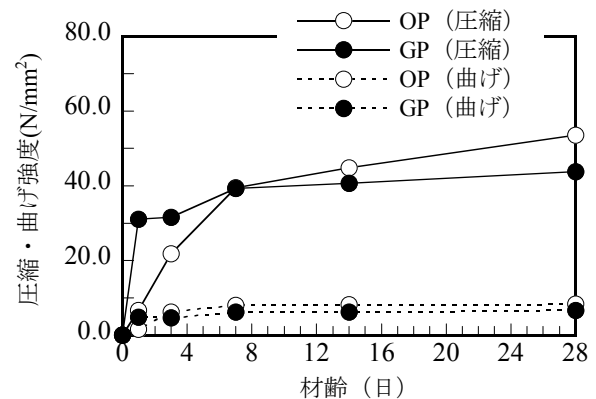


図-12 材齢と強度の関係

一方、BS 置換率に対する曲げ強度の変化は僅かであり、BS 置換率が高いほど、曲げ強度の圧縮強度に対する比は小さくなる。OP モルタルでは、一般に圧縮強度 1 に対して曲げ強度は 0.2 であるが、BS 置換率 30% の曲げ強度は圧縮強度に対して 0.1 である。この原因の一つとして、固化メカニズムがセメント固化体と異なり、重縮合作用で固化する GP は組織中に微細な空隙を多数包含しているために引張応力に対する抵抗性が低下したと推察される。

4.5 材齢

図-12 に材齢と圧縮ならびに曲げ強度の関係を示す。

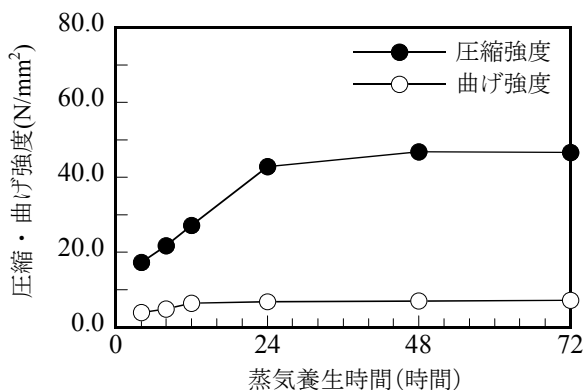


図-13 蒸気養生時間と強度の関係

GP モルタルは打設後に蒸気 A を施し、その後は所定の材齢まで恒温室内 (20℃, 90%RH) で貯蔵した。一方の OP モルタルは所定の材齢まで標準養生をした。

実験の結果、OP モルタルが材齢とともに強度が上昇する典型的なセメント固化体の強度特性を呈したのに対し、GP モルタルは脱型直後で既に 28 日強度のおよそ 75%の強度を得た。その後は材齢 7 日までは強度増進が確認できるが、それ以降の変化はない。

4.6 蒸気養生時間

蒸気養生時間と強度の関係を図-13 に示す。本実験の養生条件は蒸気 B であり、図の横軸で示す時間の蒸気養生を施した後に常温養生に移行して材齢 7 日で強度を測定した。圧縮強度は、養生時間 24 時間までは養生時間に伴いほぼ直線的に上昇し、養生時間 24 時間の圧縮強度 44N/mm² は養生時間 4 時間の圧縮強度 18N/mm² のおよそ 2.5 倍である。その一方で養生時間 24 時間以降の圧縮強度はほぼ同水準であり、養生時間を 72 時間よりも長くしても同様な傾向で推移するものと予測される。他方、曲げ強度は養生時間 12 時間までは上昇傾向にあるが、それ以上の養生時間では変化がない。

以上のように、蒸気養生時間を 24 時間とすることで最大の圧縮強度が得られることが分かった。しかし、二次製品の製造の現状からは、蒸気養生時間は前置き時間を含めても 12 時間が限界であり、蒸気養生時間 12 時間以内で最大強度に達することができる配合に関する検討が望まれる。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) ジオポリマー (GP) の流動特性は水ガラスと苛性ソーダの混合比で異なり、安定した可使用性を得るためには両者の比を 2:1 から 3:1 にすると良い。
- (2) GP モルタルでもペーストの液相と固相の比率は流動性を大きく左右する重要なパラメータであり、液

相の割合が多い、つまり GP 溶液と活性フィラーの質量比を高くすることで流動性は向上する。

- (3) 練混ぜ時間の違いによるフロー値や強度の変化はなく、GP モルタルの場合も、練混ぜ時間はセメントモルタルのそれと同程度にすれば良い。
- (4) 活性フィラー中に高炉スラグ微粉末を 30%置換させた場合 (BS 置換率 30%) の圧縮強度はおよそ 75N/mm² で、BS 置換率 0%の約 7.5 倍、BS 置換率 10%の約 2 倍の高強度を得ることができた。
- (5) GP モルタルは蒸気養生後の材齢 1 日で既に 28 日強度の 75%程度の強度を発現する。その後、常温で貯蔵すると材齢 7 日までは強度が直線的に増進するが、それ以降の強度変化はない。
- (6) 蒸気養生時間が 24 時間までは時間とともに圧縮強度は直線的に上昇し、養生時間 24 時間の圧縮強度は養生時間 4 時間 (本研究の最小の蒸気養生時間) の強度のおよそ 2.5 倍となった。他方、養生時間 24 時間以上では養生時間延長の効果はない。

謝辞

本研究を実施するにあたり、佐賀大学名誉教授甲本達也氏、佐賀大学准教授近藤文義氏にご協力を頂きました。ここに記して深く謝意を表します。

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.87-95, 1979.5
- 2) Ko, I. and Akira, M. :Chemistry of geopolymers and diversification of fillers to waste origin, ALIT inform, No.3-4(4-5), pp.72-82, 2008
- 3) 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
- 4) 甲本達也：フライアッシュをベースとしたジオポリマーによるバンコック粘土の固化について，佐賀大学農学部彙報，第 94 号，pp.15-22, 2009.2
- 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，土木学会年次学術講演会概要集，Vol.64, V-369, pp.735-736, 2009.8
- 6) 上原元樹：ジオポリマー法による環境負荷低減コンクリートの開発，鉄道総研報告，Vol.22, No.4, pp.41-46, 2008.4
- 7) J.Davidovits : GEOPOLYMERS , JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, Vol.37, pp.1633-1656, 1991