

# 論文 ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究

原田 耕司\*1・一宮 一夫\*2・津郷 俊二\*3・池田 攻\*4

**要旨:** フライアッシュや水ガラス等を材料とするジオポリマーは、セメントを使用しないため、セメントにより構造物を建設した場合に比べ CO<sub>2</sub> を 80% 程度削減できるなどの大きな特徴がある。建設分野を対象としたジオポリマーの研究はほとんどなく、特に耐久性に関する報告は数少ない。そこで本研究では、ジオポリマーモルタルの耐久性試験を実施し、ジオポリマーの耐久性に関する基礎的な検討を行った。各種耐久性試験の結果、ジオポリマーモルタルは同圧縮強度レベルのセメントモルタルに比べ、特に耐アルカリ骨材反応性、耐酸性に優れていることが分かった。

**キーワード:** ジオポリマー, フライアッシュ, 水ガラス, 耐久性, CO<sub>2</sub> 削減

## 1. はじめに

1988年にフランスのDavidovitsにより提唱されたジオポリマー（以下、GP と呼ぶ）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<sup>1)</sup>。

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）や水酸化ナトリウム（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<sup>2)</sup>。また、GP は一般に蒸気養生（加熱）が必要なため、2次製品への適用が考えられる。

GP の材料製造時に発生する CO<sub>2</sub> の排出量は、セメントのそれに比べ少ない。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 CO<sub>2</sub> を削減できると試算されており<sup>3) 4)</sup>、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。また、活性フィラーとしては、フライアッシュや高炉スラグ微粉末以外にも、都市ゴミ焼却灰溶融スラグ微粉末や下水汚泥溶融スラグ微粉末<sup>5)</sup>なども使用でき、産業副産物の有効利用の観点からも優れた技術である。

GP の構成元素はセメントコンクリートと異なり、Ca の代わりに Na や K を多く含むため、固化体の性状が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。しかし、GP の耐久性に関する報告は数少なく<sup>6)</sup>、詳細な検討がなされていないのが現状である。

そこで、本研究ではフライアッシュベースのジオポリマーモルタル（以下、GP モルタルと呼ぶ）を用いた各種耐久性試験を実施し、その耐久性について基礎的な検討を行った。

## 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、水の蒸発を伴いながら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<sup>7)</sup>。

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、粒子表面の多数の突起がイガクリのように絡み合い集合体となる。

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する。したがって、セメントのように活性フィラーの表面に多数の突起が出来ず、**図-2(b)**のように活性フィラーの粉末を無機質の不定形ゲルで固めた構造になる。

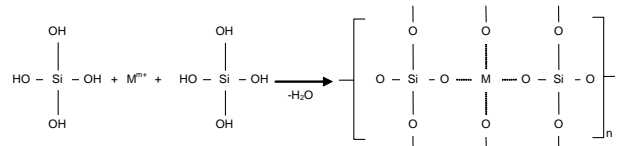
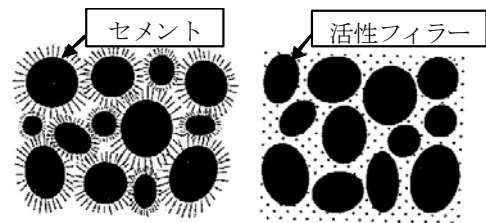


図-1 ジオポリマーの固化概念図



(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

表-1 使用材料

分類	項目	材料
GP モルタル	GP 溶液	水ガラス+苛性ソーダ (密度: 1.27g/cm <sup>3</sup> )
	活性 フィルター	(a)フライアッシュ1種 (密度: 2.36 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 5,327cm <sup>2</sup> /g) (b)フライアッシュ2種 (密度: 2.30 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 3,534cm <sup>2</sup> /g) (c)高炉スラグ微粉末 (密度: 2.92 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 4,009 cm <sup>2</sup> /g)
	細骨材	標準砂 (密度: 2.64 g/cm <sup>3</sup> )
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 <sup>3</sup> )
	水	水道水 (密度: 1.00 g/cm <sup>3</sup> )
	細骨材	標準砂 (密度: 2.64 g/cm <sup>3</sup> )

表-2 活性フィラーの化学成分

種類	化学成分 (%)			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
フライアッシュ1種	52.29	32.34	7.37	2.53
フライアッシュ2種	53.18	27.45	5.26	6.59
高炉スラグ微粉末	31.11	16.84	0.31	41.44

表-3 GP モルタルの配合表 (kg/m<sup>3</sup>)

記号	種類	GP 溶液	フライアッシュ	高炉 スラグ	細骨材
GP1	フライアッシュ 1種	244.2	480.3	66.0	1,535.4
GP2	フライアッシュ 2種	244.2	468.1	66.0	1,535.4

表-4 OP モルタルの配合表 (kg/m<sup>3</sup>)

記号	水	セメント	細骨材
OP	255.9	511.8	1535.4

### 3. 実験概要

本研究では、GP モルタルと同圧縮強度レベルのセメントモルタル（以下、OP モルタルと呼ぶ）を比較することにより、その特性の検討を行った。また、GP モルタルについては、2種類のフライアッシュ（1種および2種）の比較検討も行った。

#### 3.1 使用材料

GP モルタルと OP モルタルの使用材料を表-1に示す。GP モルタルのアルカリシリカ溶液としては、水ガラスと苛性ソーダを混合した溶液を用いた（以下の、GP 溶液と呼ぶ）。活性フィルターとしては、表-2に示すフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いた。フライアッシュに関しては、その品質が GP モルタルの耐久性に与える影響について検討するため、フライアッシュ1種とフライアッシュ2種の2種類を用いた。

なお、アルカリ骨材反応試験に関しては、標準砂とアルカリシリカ反応性鉱物を含む輝石安山岩の砕砂を50:50で混合した細骨材を用いた。

#### 3.2 配合

GP は、一般に蒸気養生（加熱）が必要なため2次製品への適用が考えられる。そこで圧縮強度は、2次製品で適用されることが多い30N/mm<sup>2</sup>に設定した。実験に使用した圧縮強度30N/mm<sup>2</sup>を目指した配合を表-3に示す。

今回の実験では、表-4に示す同圧縮強度レベルの OP モルタルとの比較を行うため、GP モルタルと OP モルタルの細骨材の容積が一定の配合とした。また、GP モルタルの高炉スラグ微粉末は、フライアッシュの容積に対して10%内割り混和した。

#### 3.3 練混ぜ方法

練混ぜは、ホバート型ミキサー（容量：50）を用いた。

GP モルタルでは、砂+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末で空練りを30秒行い、GP 溶液を投入後1分間練混ぜ、一度ミキサーを止め15秒で掻き落しを行い、最後に2分間練混ぜて排出した。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。

#### 3.4 養生方法

フライアッシュベースの GP モルタルは、常温では強度発現が遅いため、一般に蒸気養生（加熱）を行う。今回の実験では、二次製品の養生方法と同じ養生条件を設定した。

具体的には打設後速やかに恒温恒湿装置に移し、3時間かけて温度60℃、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℃、湿度60%まで下げ、材齢1日で脱型後、直ちに試験に供した。

OP モルタルに関しては、材齢1日で脱型後、所定材齢まで水中養生等を行った。

#### 3.5 試験項目および方法

表-5に試験項目および試験方法を示す。単位容積質量は、乾燥収縮用の供試体を用いて材齢42日でその質量を測定した。強さ試験は、材齢1日、3日、7日、14日、28日で実施した。

中性化試験では、比較用の OP モルタルは材齢7日まで水中養生後、供試体を乾燥させるため20℃、60%の環境条件で7日間養生し、材齢14日から試験に供した。なお供試体は、3面をアルミ製防水テープでシールし1面からのみ中性化するようにした。

アルカリ骨材反応試験では、試験環境条件が通常の蒸気養生と同じ温度60℃、湿度90%に設定したため、OP

表-5 試験項目および方法

No.	試験項目	試験方法	試験開始材齢		試験環境	
			GP モルタル	OP モルタル	温度	湿度
1	フロー試験	JIS R 5201 に準拠	—	—	20°C	—
2	単位容積質量試験	乾燥収縮試験用供試体の質量を測定	—	—	—	—
3	強さ試験	JIS R 5201 に準拠	—	—	—	—
4	乾燥収縮試験	JIS A 1129-1 付属書 A (参考) に準拠	1日	7日	20°C	60%RH
5	中性化試験	CO <sub>2</sub> 濃度：5%，フェノールフタレインで測定	1日	14日	20°C	60%RH
6	アルカリ骨材反応試験	JIS A 1129-3 に準拠して長さを測定	1日	1日	60°C	90%RH
7	硫酸浸漬試験	硫酸濃度：5%，質量と外径を測定	1日	7日	20°C	—

表-6 フローおよび単位容積質量

記号	フロー値	単位容積質量
OP	174	2.34g/cm <sup>3</sup>
GP1	176	2.21g/cm <sup>3</sup>
GP2	191	2.21g/cm <sup>3</sup>

モルタルは材齢 1 日で脱型後、直ちに試験に供した。

硫酸浸漬試験では GP モルタルと OP モルタルの明確な違いを確認するために、硫酸濃度 5%の溶液に供試体を浸漬し、供試体の質量および外径を測定した。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 フローおよび単位容積質量試験

今回の配合では、表-6 に示すようフライアッシュ 1 種を用いた GP1 のフロー値は OP と同じ 170 台であるが、フライアッシュ 2 種を用いた GP2 のフロー値は、GP1 に比べ約 10% 大きな値となっている。これは、フライアッシュ 2 種の比表面積がフライアッシュ 1 種の比表面積より小さいことが理由と考えられる。

なお、練上り直後の GP モルタルは、材料の水ガラスに粘性があるため、OP モルタルよりも粘性が高かった。

固化後の GP モルタルの単位容積質量は、表-6 に示すよう OP モルタルより約 5% 小さくなっている。これは、GP モルタルの主材料であるフライアッシュの密度が、セメントよりも小さいためと考えられる。

##### 4.2 強さ試験

著者らのこれまでの研究で、フライアッシュ中の Ca が多いほど、初期強度が大きくなる傾向を確認している。今回の試験でも図-3 に示すように、Ca の多いフライアッシュ 2 種を用いた GP2 の初期強度は、GP1 より大きくなる傾向を確認できる。

また、GP1 は材齢 28 日まで強度の増加が見られるが、GP2 は材齢 7 日以降の強度増加がほとんど見られない。これは比表面積の関係で、GP の反応に必要な金属イオ

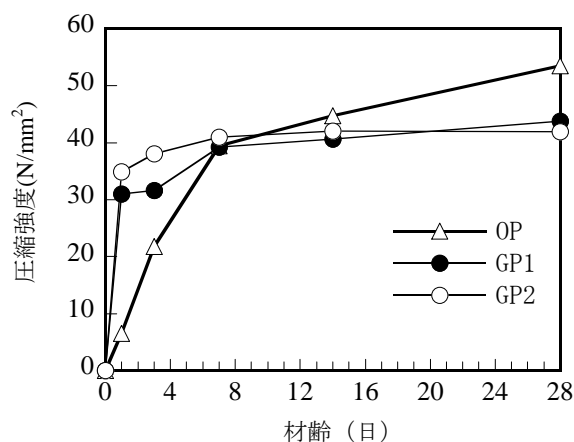


図-3 圧縮強度と材齢の関係

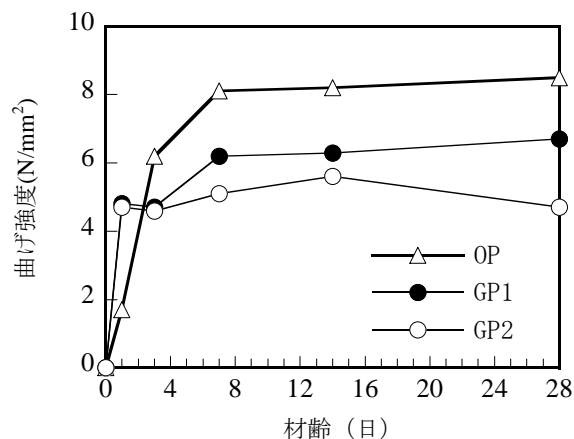


図-4 曲げ強度と材齢の関係

ンの溶出が、フライアッシュ 1 種よりフライアッシュ 2 種の方が少なかったためだと考えられる。

図-4 には、曲げ強度の結果を示す。GP1 は、蒸気養生終了後も僅かに曲げ強度が増加する傾向が見られるが、GP2 は材齢 14 日まで強度増加したが、材齢 28 日では強度が低下している。

表-7 には、曲げ強度の圧縮強度に対する比を示す。OP では 0.16~0.28 であるが、GP1 では 0.15~0.16、GP2

表-7 曲げ強度／圧縮強度比

種類	材齢				
	1日	3日	7日	14日	28日
OP	0.19	0.28	0.20	0.18	0.16
GP1	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15
GP2	0.13	0.12	0.12	0.13	0.11

では 0.11~0.13 となり、GP モルタルの曲げ強度／圧縮強度比は、OP モルタルのそれに比べ小さくなっている。

この原因の一つとしては図-2 に示すように、GP はセメントのように粒子（活性フィラー）の表面に多数の突起が生成されず、粒子を無機質の不定形ゲルで固めた構造になっていることが、影響しているためではないかと考えられる。

#### 4.3 乾燥収縮試験

GP モルタルの収縮ひずみは、図-5 に示すようにフライアッシュの種類によって異なる。フライアッシュ 1 種を用いた GP1 の収縮ひずみは、例えば材齢 30 日では OP の約 1/3 と非常に小さな値となっている。一方、フライアッシュ 2 種を用いた GP2 は、測定開始から一日で約 200 $\mu$  の収縮ひずみが発生し、その後は OP と同じ収縮傾向で推移しており、その初期の 200 $\mu$  分だけ OP よりひずみが大きくなっている。

今回の試験では、GP モルタルと OP モルタルの養生条件は異なっているが、本試験結果を見る限り、蒸気養生を行った GP モルタルの乾燥収縮ひずみは、十分実用レベルであると考えられる。

#### 4.4 中性化試験

GP モルタルの中性化試験の結果は、OP モルタルと異なる傾向を示す。図-6 は、フェノールフタレインを割裂面に噴霧し、時間の経過とともに色の変化を示したものである。フェノールフタレインを噴霧した直後では、図-6 (a) に示すように中性化と考えられる無色域が確認できる。しかし、その後時間の経過とともに無色域が変色し、噴霧 80 分後では図-6 (d) に示すように割裂面全体がアルカリである赤紫色へと変化しているのが分かる。

図-7 は、フェノールフタレイン噴霧直後の無色域の深さと材齢の関係を示す。GP モルタルは材齢 4 週で無色域の深さが 10mm 程度であり、OP より無色域が大きいことがわかる。しかし、フェノールフタレイン噴霧 80 分後では、図-6 (d) のように GP モルタルの無色域は 0mm となり、OP と変わらなかった。

以上のように、GP モルタルのフェノールフタレインによる中性化試験は、OP モルタルと異なる特性を示すことから、化学分析等を実施しその原因を究明すると

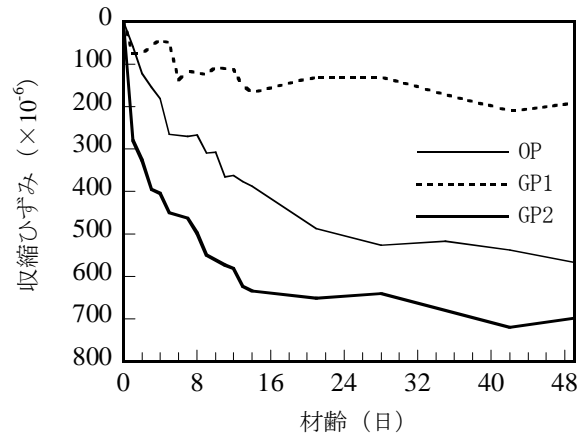


図-5 収縮ひずみと材齢の関係

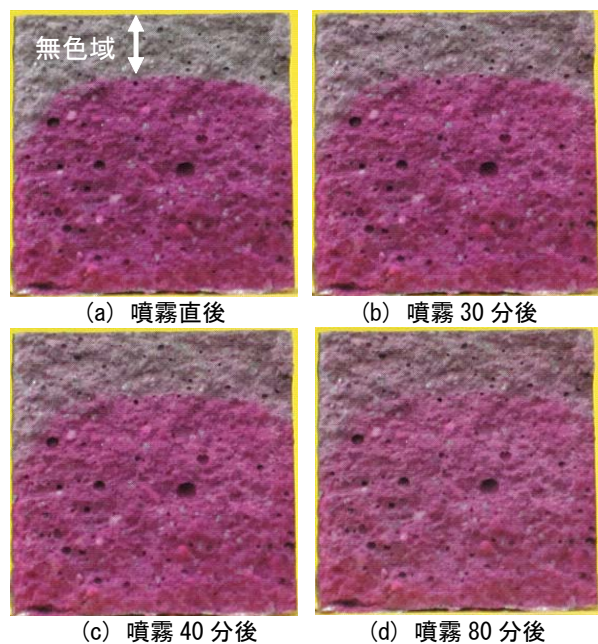


図-6 フェノールフタレイン噴霧後の色の変化

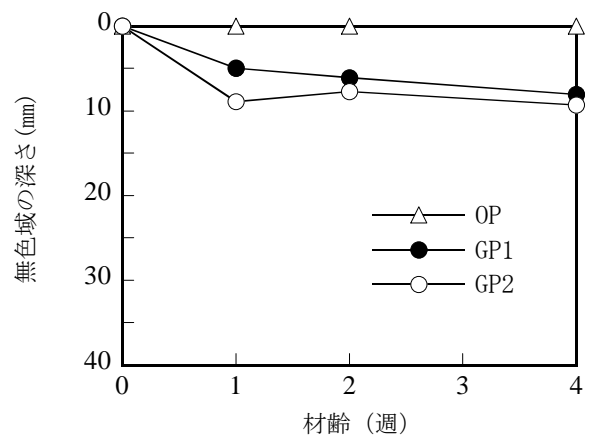


図-7 無色域の深さと材齢の関係

もに、その評価手法についても検討する必要があることが分かった。

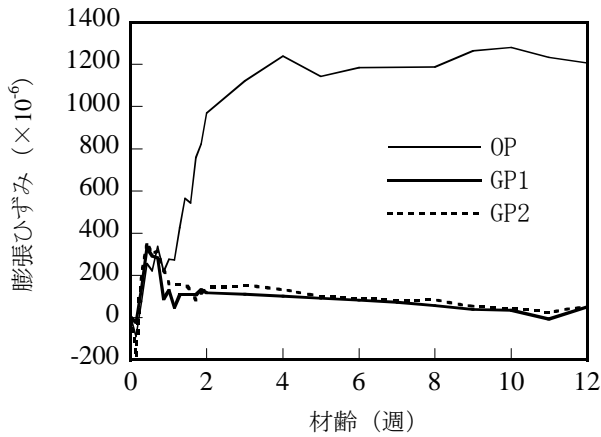


図-8 反応性骨材を使用した供試体のひずみと材齢の関係

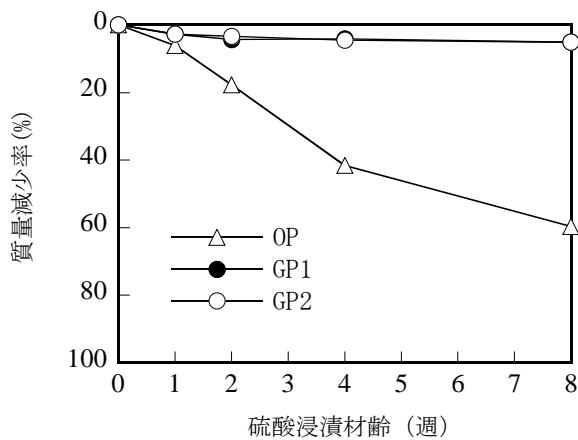


図-10 硫酸浸漬試験の結果 (質量減少率)



図-9 表面ひび割れの発生状況の比較 (上から OP, GP1, GP2)

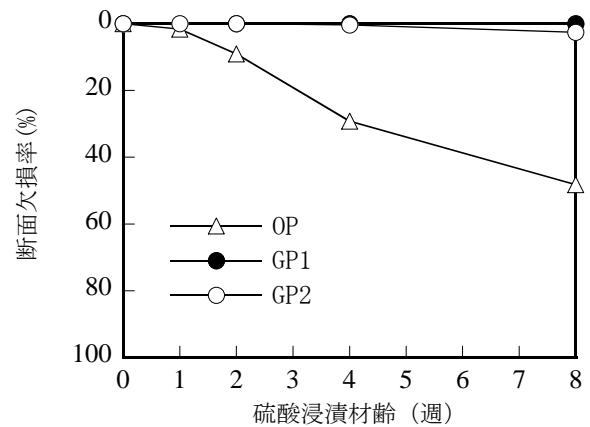


図-11 硫酸浸漬試験の結果 (断面欠損率)

#### 4.5 アルカリ骨材反応試験

図-8 にアルカリ骨材反応試験の膨張ひずみの経時変化を示す。OP は、材齢7日から急激にひずみが増加し、図-9 に示すように材齢約14日でアルカリ骨材反応による亀甲状のひびわれが発生した。一方、GP1 および GP2 は、OP

のような急激なひずみの増加は発生しておらず、また図-9 に示すように、ひび割れも発生していない。以上より、GP モルタルでは、アルカリ骨材反応が発生していないことが分かる。

GP モルタルにアルカリ骨材反応が発生しない理由の一つは、GP モルタルの材料である水ガラスの主成分がシリカであることが影響しているものと考えられる。すなわち、セメントの代わりにフライアッシュを主材料と

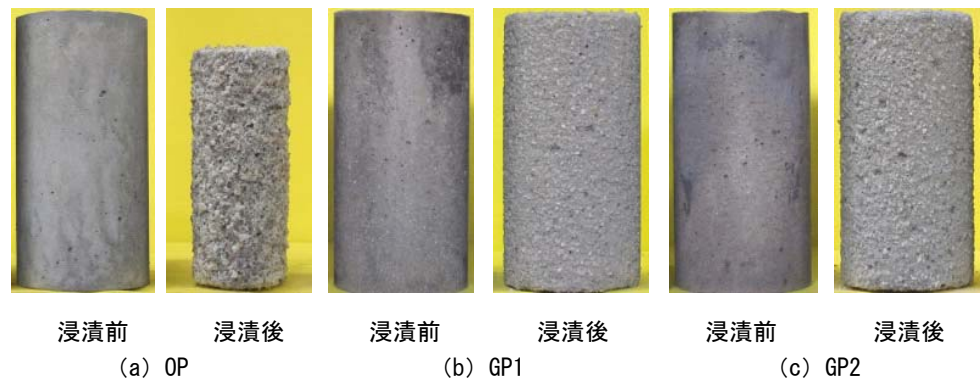


図-12 硫酸浸漬前後の外観の比較 (浸漬材齢8週)

するジオポリマーでは、アルカリ環境下で骨材から溶出するシリカが、ジオポリマーの材料である水ガラスの成分と同じであるため、材料として固化反応に関与し、セメントコンクリートのように膨張性の生成物が生じないのではないかと考えられる。

#### 4.6 硫酸浸漬試験

図-10 には5%硫酸溶液に浸漬した供試体の質量の測定結果を示す。OP は浸漬8週で約60%質量が減少して

いるのに対して、GP1 および GP2 は浸漬 8 週で数%程度しか質量が減少していない。また、図-11 に示す断面欠損率（硫酸浸漬前の断面積-浸漬後の断面積）/浸漬前の断面積×100）も、OP は浸漬材齢 8 週で約 50%欠損しているのに対して、GP1 および GP2 はほとんど欠損していない。

また、図-12 には、硫酸浸漬前後の供試体の外観比較を示す。図-12 に示すように、GP1 および GP2 は表面が若干劣化しているが、形状は保持してほぼ健全な状態であるのに対して、OP は劣化により浸漬前よりかなり小さくなっている。

以上より、GP モルタルの硫酸に対する抵抗性は、OP モルタルに比べて高いことが分かる。この理由としては、セメントが材料の OP モルタルは、成分の Ca が硫酸により石こうに変化し劣化するが、セメントを材料にしない GP モルタルは、主成分が Ca ではなく K や Na のため、このような結果になったものと考えられる。

## 5. まとめ

GP モルタルの耐久性試験を実施して、以下の知見を得た。

- (1) GP モルタルのフロー値は、フライアッシュの比表面積に影響を受け、また、固化 GP モルタルの単位容積質量は OP モルタルより小さいことを確認した。
- (2) GP モルタルの曲げ強度は、同圧縮強度レベルの OP モルタルの曲げ強度に比べて低く、また、フライアッシュ 2 種の方が、フライアッシュ 1 種より曲げ強度が低くなる傾向がある。
- (3) フライアッシュを材料とする GP モルタルの乾燥収縮量は十分実用可能なレベルにあり、特にフライアッシュ 1 種を材料とする GP モルタルの乾燥収縮ひずみは、OP モルタルに比べて約 1/3 と極めて小さかった。
- (4) GP モルタルの中性化試験に関しては、フェノールフタレイン噴霧直後は無色であっても、時間の経過にともなって変色する特性があり、その原因の究明とあわせて中性化の評価方法に関しても、今後検討する必要があることが分かった。
- (5) GP モルタルはアルカリ骨材反応が発生せず、高い耐アルカリ骨材反応特性があることが明らかになった。

- (6) GP モルタルは、OP モルタルに比べ高い耐酸抵抗性を有しており、5%濃度の硫酸溶液に 8 週間浸漬した場合、OP モルタルの質量が 60%近く減少したのに対して、GP モルタルは数%しか減少しなかった。

今回の試験を通して、GP はセメントコンクリートにない特性を有していることが明らかになった。今後は、その理由を究明するとともに、実用化に向けた研究を進める予定である。

## 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、大分大学教授佐藤嘉昭氏、大分大学准教授大谷俊浩氏、九州大学准教授佐川康貴氏および九州工業大学助教和田寛基氏に多大な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) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) J.Davidovits：GEOPOLYMERS，JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS，Vol.37，pp.1633-1656，1991
- 5) 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
- 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) 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，No.7，pp.497-500，1998