論文　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

一宮　一夫[*1]・原田　耕司[*2]・津郷　俊二[*3]・池田　攻[*4]

要旨：ジオポリマー（GP）は，CO_2削減ならび産業副産物の有効利用の点から，ポルトランドセメント（OPC）に代わる新しい建設材料として期待できる。一方，GP の実用化のためには製造コストの縮減が大きな課題である。本研究では，フライアッシュ 1 種（FA1）ならびに 2 種(FA2)をベースとし，固化促進のために高炉スラグ微粉末（BS）を添加した GP モルタルに関する既報の筆者らの研究結果をもとに，フライアッシュ４種(FA4)と BS で製造した GP モルタルの流動性，強度，長さ変化などの基礎物性を測定した。そして， FA1 と BS，FA2 と BS で製造した GP モルタルならびに OPC モルタルの特性との比較から，FA4 と BS で製造した GP モルタルの特徴を示した。

キーワード：ジオポリマー，フライアッシュ，高炉スラグ微粉末，CO_2削減，水ガラス

1. はじめに

近年，地球温暖化対策としてCO_2の削減が急務の課題となっている。セメントの生産活動からは多量のCO_2が排出され，全世界の排出量のおよそ 10%となるとの試算もある [1)]。特に中国やインドでのCO_2排出量は年々増加する傾向にあり，セメントに代わる建設材料としてジオポリマー（以下，GP という）への関心が高まっている。

GP は 1988 年にフランスの Davidvits 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CO_2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 CO_2 を一般に 80%も削減できる [2)]。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，世界的にも，2007 年に RILEM（Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures，国際材料構造試験研究機関・専門家連合）においてジオポリマーを含むアルカリ活性材料に関する学術研究委員会（Technical Committee 224-AAM）が設けられ，GP の基礎から応用にかけての研究が遂行されている。我が国でも基礎理論に関する研究 [3),4)]や実用化に向けた研究 [5),6),7)]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。

筆者らは既往において，活性フィラーのベースにフライアッシュ 1 種と 2 種（以下，FA1，FA2 という）を用い，更に固化促進のために高炉スラグ微粉末（以下，BS という）を添加して製造した GP モルタルの配合，製造方法，耐久性に関する研究に取り組んできた [8),9)]。本研究は，GP を実用化する上での大きな課題である製造コストの縮減を目的に，フライアッシュ４種（以下，FA4 という）と BS で製造した GP モルタルの流動性，強度，長さ変化などの基礎物性を測定した。そして，FA1 と BS，FA2 と BS で製造した GP モルタルならびに普通ポルトランドセメント（以下，OPC という）で製造した OPC モルタルの物性との比較から，FA4 を使用した GP モルタルの特徴を示した。

なお，本論文では，例えば FA1 と BS で製造した GP モルタルも FA1 と表記した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表－1 に GP モルタルと OPC モルタルの使用材料を示す。**写真－１**は本実験で使用したフライアッシュ（以下，FA という）と BS の SEM 画像であり，粒子形状は FA が球状であるのに対して BS は尖部が多いことがわかる。**図－1** に活性フィラーの粒度分布曲線を，**表－2** に蛍光 X 線定量分析法による化学成分分析結果を示す。FA はおよそ 85%が SiO_2 と Al_2O_3 で構成されており，BS の約 1.8 倍である。逆に CaO は FA の方が少なく，BS の 41.44%に対して FA は 2.35~6.57%である。GP 溶液には水ガラスと苛性ソーダと水の混合物を用い，細骨材には標準砂を絶乾状態で使用した。

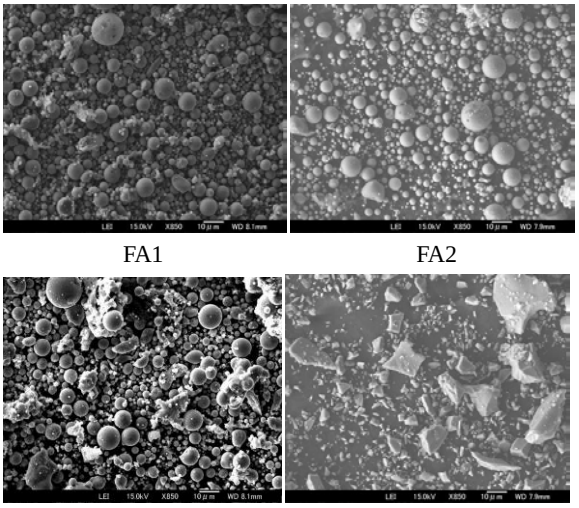
2.2 配合

GP モルタルの配合を**表－3** に，OPC モルタルの配合を**表－4** に示す。配合の選定にあたり，GP モルタルと OPC モルタルの細骨材量を同じにすることで，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が，FA4 では

*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 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)
*3 日本興業（株）　開発部都市環境開発　主任（非会員）
*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	記号	材料
GP ﾓﾙﾀﾙ	活性 ﾌｨﾗｰ	FA1	フライアッシュ１種 密度 2.36g/cm^3 比表面積 5327cm^2/g
		FA2	フライアッシュ２種 密度 2.30g/cm^3 比表面積 3534cm^2/g
		FA4	フライアッシュ４種 密度 2.26g/cm^3 比表面積 1500cm^2/g
		BS	高炉ｽﾗｸﾞ微粉末 密度 2.92 g/cm^3 比表面積 4009cm^2/g
	GP 溶液	GP 溶液	水ガラスと苛性ソーダと水の混合物，密度 1.27g/cm^3
	細骨材	S	標準砂，密度 2.64 g/cm^3
OPC ﾓﾙﾀﾙ	ｾﾒﾝﾄ	OPC	普通ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾄﾞｾﾒﾝﾄ 密度 3.15 g/cm^3
	水	W	水道水
	細骨材	S	標準砂，密度 2.64 g/cm^3



写真－1　活性フィラーの SEM 画像

流動性を確保するためにペーストの比率を高くした。また，BS の活性フィラーに対する内割り置換率（以下，BS 置換率という）は 0，10，20，30%の 4 水準とし，OPC コンクリート二次製品の標準的な圧縮強度の 30N/mm^2 程度になる BS 置換率 10%（以下，BS10%という）を基本配合とした。

2.3 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，FA，BS 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，掻き落し 15 秒間，二次練混ぜ 2 分間の順で練り混ぜた。

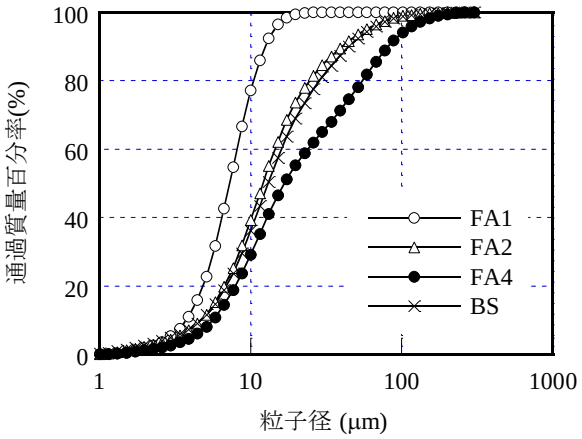


図-1　活性フィラーの粒度分布

表－2　活性フィラーの化学成分(wt.%)

	FA1	FA2	FA4	BS
SiO_2	52.29	53.18	58.17	31.11
TiO_2	1.40	1.64	1.62	0.51
Al_2O_3	32.34	27.45	31.04	16.84
Fe_2O_3	7.37	5.26	4.94	0.31
MnO	—	—	—	0.26
CaO	2.53	6.59	2.37	41.44
MgO	1.51	1.46	—	5.87
K_2O	1.03	0.64	0.95	0.83
P_2O_5	0.67	1.45	0.18	—
SO_3	0.76	2.06	0.51	2.84

表－3　GP モルタルの配合(kg/m^3)

FA の種類	BS 置換率(%)	GP 溶液	FA	BS	S
FA1	0	244.2	533.6	0.0	1535.4
	10	244.2	480.3	66.0	1535.4
	20	244.2	426.9	132.0	1535.4
	30	244.2	373.6	198.0	1535.4
FA2	10	244.2	480.3	66.0	1535.4
FA4	0	321.7	625.1	0.0	1237.9
	10	321.7	562.5	80.9	1237.9
	20	321.7	500.0	161.8	1237.9
	30	321.7	437.6	242.4	1237.9

表－4　OPC モルタルの配合(kg/m^3)

W	OPC	S
255.9	511.8	1535.4

強度試験用供試体は，JIS R 5201 に準拠して製作した。

2.4 養生方法

FA ベースの GP モルタルでは，強度発現を促進させるために加熱が必要であり，一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，2 パターンの蒸気養生（蒸気 A，蒸気 B）を行った。各養生方法の詳細を**図－2** に示す。

蒸気 A では，打込み直後から 60℃，90%RH で定温養生した。養生時間は 4，12，24，48 時間とし，脱型を容易にするために養生途中の材齢 4 時間で脱型した。蒸気養生後は常温養生（20℃，60%RH）に移行させた。一方の蒸気 B は, OPC コンクリート製品の標準的な蒸気養生方法を参考に， 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。

なお，OPC モルタルでは，強度試験用供試体は所定の材齢まで標準養生を行い，長さ変化試験用供試体は材齢 7 日まで標準養生を行った後に恒温室（20℃，60%RH）に貯蔵した。

2.5　実験項目ならびに実験条件

本研究では，まず蒸気養生の給熱量と GP の固化度の関係を調べ，OPC コンクリートを対象にした従来の蒸気養生方法ならびに既存設備が GP にも適用できるかを検討した。さらにフロー試験，圧縮ならびに曲げ強度試験，長さ変化試験と質量変化測定を行い，FA4 の流動性，強度，長さ変化に関する各特性を調べた。

3. 実験結果

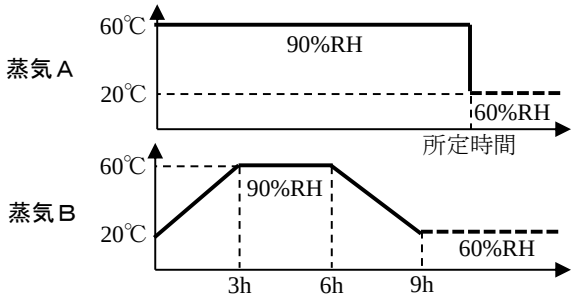
3.1　給熱量と GP の固化度の関係

蒸気Ａで給熱した場合の，養生時間と強度の関係を**図－3** に示す。使用した配合は FA1，FA4 ともに BS10%である。圧縮強度は，いずれの条件も養生開始から 24 時間までは上昇し，それ以降はほぼ一定に推移している。給熱量を積算温度で表すと 60℃を 24 時間給熱した場合は 1440℃･hr となる。GP の固化メカニズムは活性フィラーや GP 溶液の種類や配合で異なることが予想されるため詳細な検討が必要であるが，積算温度 1440℃･hr は蒸気養生で GP を固化させる場合の固化度を判定する際の目安となる可能性がある。一方，曲げ強度には圧縮強度のような明瞭な変局点はない。

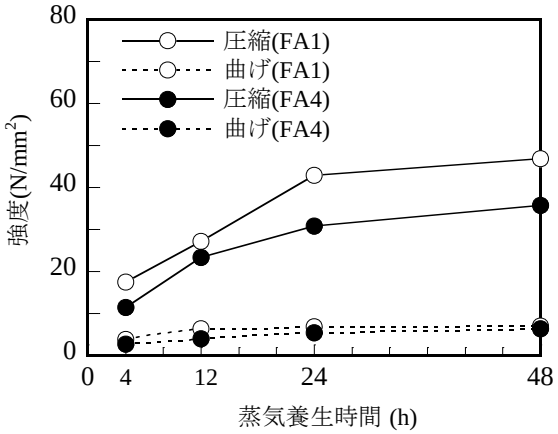
圧縮強度に対する曲げ強度の比（以下，強度比という）は，養生時間 4，12，24，48 時間に対して FA1 が 0.22，0.24，0.16，0.15，FA4 が 0.23，0.17，0.17，0.17 である。後述する OPC の強度比は，材齢 1，3，7，14，28 日に対して 0.26，0.28，0.20，0.18，0.16 である。このように，GP と OPC のいずれにおいても固化または水和が進行すると，強度比は 0.15～0.17 になることがわかった。

3.2　流動性

FA ベースの GP では，活性フィラーの一部を BS で置換することで強度発現性を高めることができる。その一方で，BS 置換率の増加は流動性の低下を伴うことから，FA1 と FA4 の BS 置換率とフロー値の関係を調べた。**図－4** に BS 置換率とフロー値の関係，**図－5** にフロー値の経時変化を示す。



図－2　蒸気養生条件

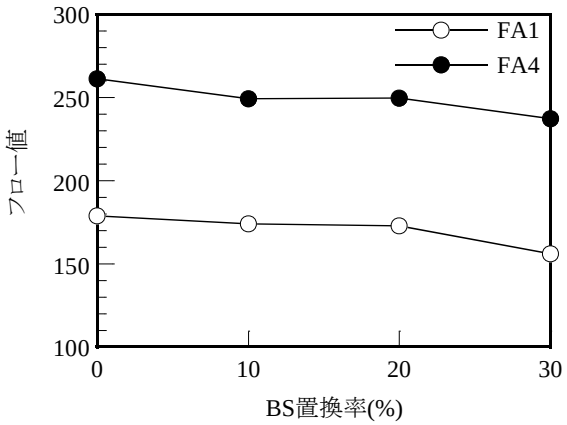


図－3　蒸気養生時間と強度の関係（BS10%，蒸気Ａ）

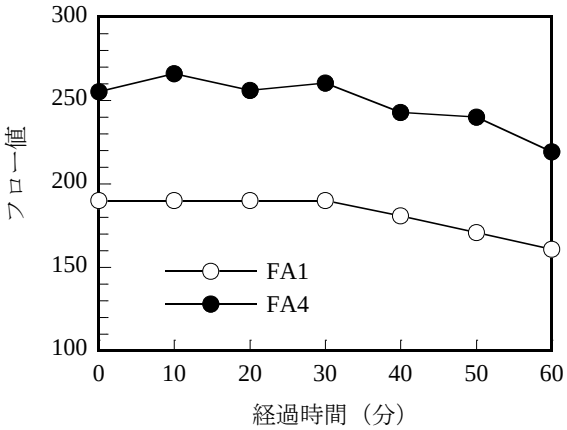
まず，**図－4** のように，FA4 も FA1 同様に BS 置換率の上昇とともに僅かにフロー値が低下する。フロー値低下の原因は，BS の形状が**写真－1** のように不定かつ尖りが多く, BS 置換率が高いほど粒子間摩擦が大きくなることが原因と推察される。なお，フロー値の水準が FA4 の方が FA1 よりも大きいのは，FA4 は高粘性のため型枠への充填にはフロー値 250 程度の流動性が必要であったことによる。

図－5 に示す BS10%のフローの経時変化も FA4 は FA1 と同様な傾向を呈し，フロー値は 30 分経過後から徐々に低下し始め，60 分経過後には練り混ぜ直後のおよそ 85%になった。

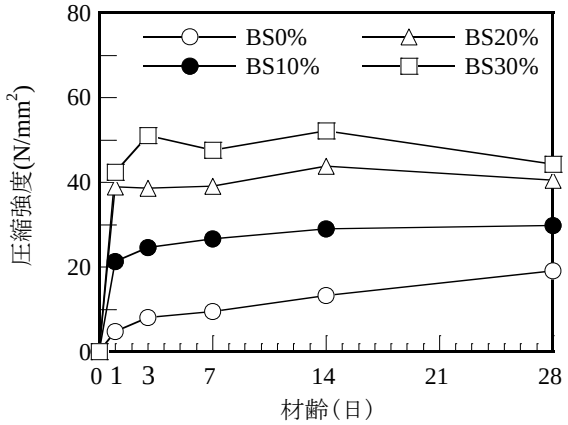
以上のようにフロー値による評価は FA4 と FA1 はほぼ同様の傾向を示した。しかし，FA4 を使用すると粘性が高くなり，実用化には粘性低下が大きな課題である。本実験では，モルタル中のペーストの割合を大きくすることで対処したが, 粘性増加の主因が GP 溶液にあるため，ペーストの割合を増やす方法は GP モルタルの流動性向上対策として最良の方法とは言えないことがわかった。



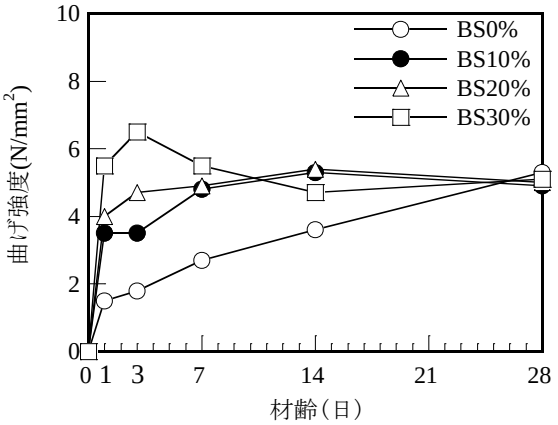
図－4　BS 置換率とフロー値の関係



図－5　フロー値の経時変化（BS10%）



図－6　圧縮強度と材齢の関係（FA4，蒸気 B）



図－7　曲げ強度と材齢の関係（FA4，蒸気 B）

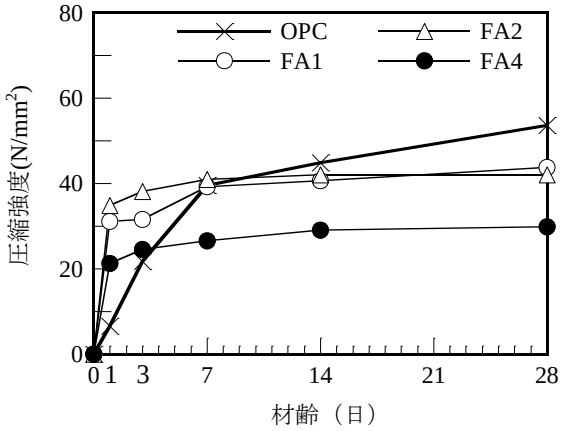
3.3　強度

図－6 に圧縮強度と材齢の関係，**図－7** に曲げ強度と材齢の関係を示す。

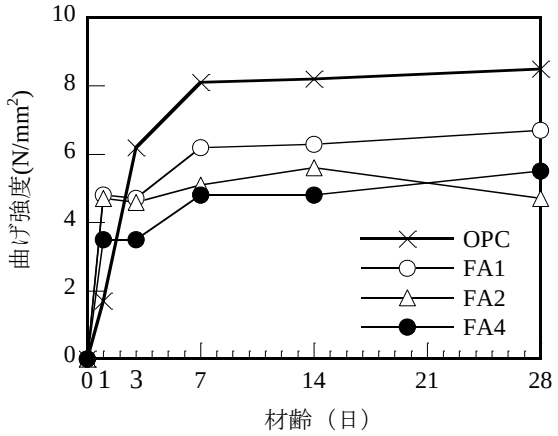
まず圧縮強度は，BS 置換率が高いほど大きく，強度発現に対する BS 添加の有効性が伺える。BS 置換率での比較では，BS0%の場合は材齢の進行とともに強度は徐々に上昇するものの，材齢 28 日でも 19.1N/mm^2 と低水準であり，コンクリートへ適用するにはやや強度不足である。BS10%では材齢 1 日で材齢 28 日の強度 30N/mm^2 の約 90%に達しており， FA4 においても BS 置換により強度発現性が著しく向上することを確認した。BS 置換率が 2 倍の BS20%では，材齢 1 日強度も BS10%のほぼ 2 倍となるが，材齢 1 日以降の強度変化は BS10%の場合同様にほとんどない。本実験で最大の BS 置換率の BS30%では，材齢 1 日の強度は同じ材齢の他の BS 置換率の中で最大の 42.4N/mm^2 であるが，BS20%と比べるとわずか 9%の増加である。他方，材齢の進行に伴う強度には変動が見受けられ，材齢 28 日の強度は材齢 14 日よりも 15%低下した。

一方の曲げ強度は圧縮強度とは異なった変化傾向を呈し，BS0%は圧縮強度同様に材齢とともに直線的に上昇し，材齢 28 日においては BS 置換と同等で，更に材齢が進行すると BS 置換した配合よりも大きくなると予想される。BS10%と BS20%は材齢 3 日と 14 日でわずかに差が見られるもののほぼ同様な傾向を示す。BS30%では材齢 3 日でピークを生じるものの材齢 7 日以降は BS10%や BS20%とほぼ同様の傾向を示す。BS30%の圧縮強度が材齢 3 日でピークを生じた原因は未解明であるが，BS 置換率 10%～30%の曲げ強度は同じ水準かつ同じ傾向であった。

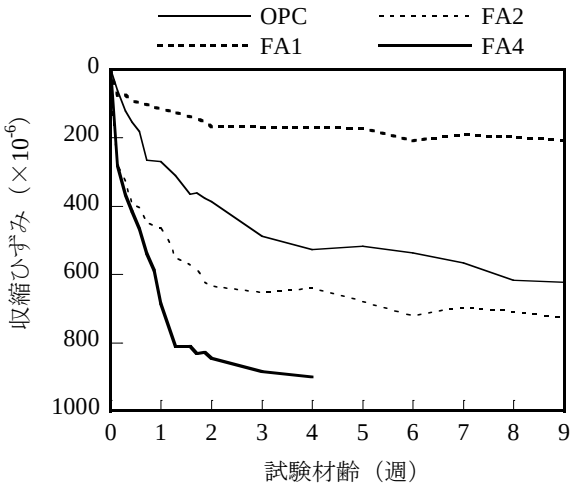
図－8 と**図－9** に BS10%の GP モルタルと OPC モルタルの材齢に対する強度の推移を示す。まず，圧縮強度は，OPC では材齢 28 日まで強度が上昇し，その後の進展も予想されるが，FA はいずれも材齢 3 日以降の強度増加はほとんどない。また，FA1 と FA2 を比べると，材齢 1 日と 3 日で若干の違いはあるものの，ほぼ同様な傾向である。他方，FA4 の強度は低水準であり，材齢 28 日では FA1 と FA2 の 70%弱にとどまっている。一般にモルタルやコンクリートの破壊は，ペースト部と骨材表面との境界が端緒となり発生するため，ペーストの配合が同じであれば骨材量が少ない方が強度は大きい。本実験では，型枠への充填が可能となる流動性を得るために，細骨材



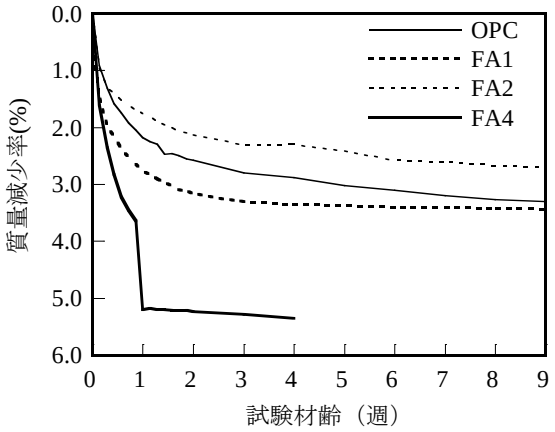
図－8　圧縮強度と材齢の関係
（GP は BS10%，蒸気 B）



図－9　曲げ強度と材齢の関係
（GP は BS10%，蒸気 B）



図－10　収縮ひずみと試験材齢の関係
（GP は BS10%，蒸気 B）



図－11　質量減少率と試験材齢の関係
（GP は BS10%，蒸気 B）

量を FA4 では FA1，FA2，OPC の 80%程度にした。それにも係わらず FA4 の圧縮強度が低い原因は，ペースト強度が他の配合よりも低いためと推察される。ペーストの強度低下の原因解明は今後の検討課題であるが，未燃カーボンによる縮重合反応の阻害や脆弱な未燃カーボン部が内部欠陥となったことなどが考えられる。

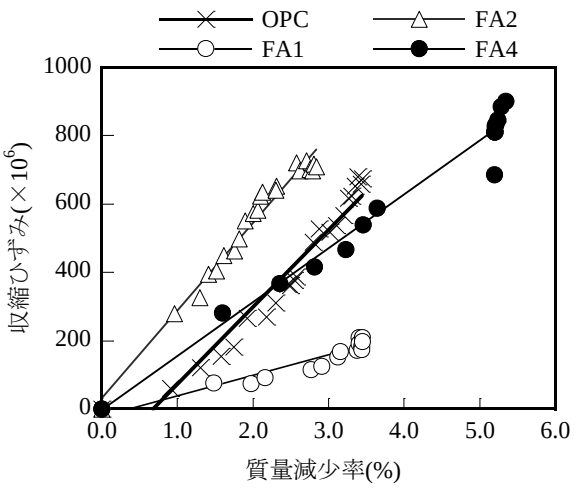
3.4　長さ変化

図－10 に収縮ひずみと試験材齢の関係，**図－11** に質量変化率と試験材齢の関係を示す。

まず，**図-10** の収縮ひずみは FA1 が最も小さく，OPC，FA2，FA4 の順で大きくなる。特筆すべきは，FA1 の収縮ひずみが OPC の収縮ひずみよりも小さく，試験材齢 9 週における FA1 の収縮ひずみは OPC の収縮ひずみの約 33%にとどまっている点である。一般にモルタルよりもコンクリートの方が収縮ひずみが小さいことから，GP の活性フィラーに FA1 を使用することで材料や配合に起因するひび割れが発生しにくいコンクリートを製造できる可能性がある。また，FA2 の収縮ひずみは OPC のおよそ 1.2 倍であるが，実用上は問題ない水準である。他方，FA4 の収縮ひずみは他の 3 配合に比べて大きく，試験材齢 4 週のひずみは OPC が 527×10^{-6} であるのに対して FA4 はそれの約 1.7 倍の 900×10^{-6} である。また，FA4 の収縮ひずみ曲線の特徴として，曲線の形状が，試験材齢 1，2 週を境にして異なる点がある。つまり，試験材齢 1，2 週までは試験材齢とともに収縮ひずみは急激に増大するが，それ以降では比較的緩やかな減少傾向にある。同様な傾向は FA2 でも見受けられるが，FA4 ほどは明瞭でない。

図－11 の質量減少率の変化傾向は，収縮ひずみと類似している。特に FA4 の変化の様子は特徴的で，試験材齢 1 週で一挙に 5%減少し，それ以後の質量減少はない。FA1 と FA2 は同様な傾向であり，試験材齢 3 週までは材齢とともに減少し，それ以降の変化はない。

図－12 は収縮ひずみと質量減少率の関係である。いずれの配合も収縮ひずみと質量減少率は強い相関関係にあることから，GP の収縮は OPC と同じメカニズムにより生じると考えられる。なお，OPC では 6～7%の質量減少の後に収縮が始まるが，試験直前まで水中に浸漬して



図－12　収縮ひずみと質量減少率の関係
（GP は BS10%，蒸気 B）

おり，乾燥環境への移動直後に表層部の水分が急速に散逸したためである。

なお，**図－10** から**図－11** において収縮ひずみは FA1，FA2，FA4 の順番で大きくなるが，質量減少率は FA1 の方が FA2 よりも大きい。この関係は**図－12** の相関直線の傾きからも確認できるが，原因解明までには至っていない。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

(1) 蒸気養生で GP の固化を促進する場合，積算温度は GP の固化度評価に有効であり，本実験で使用した GP モルタルは 60℃で 24 時間の給熱に相当する 1440℃･hr でほぼ最大強度に達した。

(2) FA4 の流動性は，FA1 や FA2 の場合よりも著しく低下した。ペーストの割合を増やすことでフロー値は大きくなるものの粘性が上昇することから，流動性を実用レベルに高めるには，FA1 や FA2 との混合使用などの配合の検討が必要である。

(3) FA の種類に係わらず，活性フィラーの一部を BS で置換することで圧縮強度は向上し，その効果は BS 置換率が高いほど大きい。他方，曲げ強度に対しては BS 置換率による顕著な違いは確認されなかった。

(4) 試験材齢 4 週における FA4 の収縮ひずみは，FA1 のおよそ 5 倍，OPC のおよそ 1.7 倍で，他の配合よりも長さ変化が大きい。この結果より，FA4 を活性フィラーに用いた GP コンクリートの実構造物への適用には限界があることがわかった。

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) Joseph, D. : GEOPOLYMERS , JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS，Vol.37，pp.1633-1656，1991

3) 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

4) 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

5) 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

6) 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

7) 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

8) 一宮一夫，津郷俊二，原田耕司，池田　攻：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, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.575-580，2011

9) 原田耕司，一宮一夫，津郷俊二，池田　攻：ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1937-1942, 2011