

論文 ジオポリマーペーストの凝結特性および圧縮強度発現性に関する基礎的研究

市川 敬悟*1・三島 直生*2・前川 明弘*3・畑中 重光*4

要旨: 本研究では、粉体として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたジオポリマーの凝結特性および圧縮強度発現性に関する基礎的な実験を行った。その結果、フロー値の大きさには、溶液/粉体比、フライアッシュの置換率および高炉スラグ微粉末に添加される二水石膏の有無が影響していること、凝結時間および圧縮強度を考慮すると、水ガラスの種類は水ガラス2号を用いることが適切であること、フライアッシュの置換率は溶液に水ガラス2号を用いる場合には0~50%の範囲、溶液に水ガラス2号と水酸化ナトリウムを混合して用いる場合には50~100%の範囲とすることが適切であることなどが明らかとなった。

キーワード: ジオポリマー, 高炉スラグ微粉末, フライアッシュ, 水ガラス, 石膏, 凝結時間, 圧縮強度

1. はじめに

コンクリート構造物に使用されるセメントは、その製造工程において地球温暖化の一因とされるCO₂ガスを大量に排出するため、セメント使用量削減に向けた早急な対策が望まれている。最近では、このCO₂ガスの排出量を低減するために、セメント代替材料としてジオポリマーの利用が期待されている。

ジオポリマーとは、一般に、アルミニウムシリケート粉末（活性フィラー）とアルカリシリカ溶液との反応によって得られる非晶質の重縮合体である。ジオポリマーに関する研究は、これまでに数多く行われているが¹⁻⁵⁾、ジオポリマーのフレッシュ性状に関する検討は少なく、使用にあたっては、可使時間の確保が重要である。

筆者らは、これまでジオポリマーの基礎的な物性を明らかにするため、まず圧縮強度発現性に影響を及ぼす要因に関する検討を行い、一定の知見を得た⁶⁻⁸⁾。

本研究では、引き続き、ジオポリマーの製造についてより深い知見を得るため、凝結特性および圧縮強度発現性に関する基礎的な実験を行った。なお、一般的にジオポリマーは加熱により硬化させるが、本研究では一般的な養生による使用を想定している。

2. 実験概要

2.1 実験の要因と水準

表-1に、本実験の要因と水準を示す。本実験では、文献⁸⁾をもとに、要因として使用粉体の種類および使用溶液の種類を取り上げた。

2.2 使用材料および調合

表-2に、本実験の使用材料を示す。粉体としては、一

表-1 実験の要因と水準

要因	水準
使用粉体	高炉スラグ(石膏有、石膏無)、フライアッシュ、高炉スラグ+フライアッシュ(質量比で1:1)
使用溶液	水ガラス(1号希釈 ¹⁾ 、2号原液、3号原液)、水ガラス(2号原液)+水酸化ナトリウム(質量比で2:1)

[注] 〃部：主要な水準を示す。

*1: 水ガラス1号を水道水で2倍に希釈したものを示す。

表-2 使用材料

種類	材料名	略号	密度 (g/cm ³)	平均粒度 (μm)
粉体	高炉スラグ微粉末 (石膏添加有)	BS1	2.91	13.8
	高炉スラグ微粉末 (石膏添加無)	BS2		12.4
	フライアッシュ (JIS II種)	FA	2.20	12.3
溶液	水ガラス1号希釈 (Na ₂ O/SiO ₂ モル比: 2)	WG1	1.29	-
	水ガラス2号原液 (Na ₂ O/SiO ₂ モル比: 2.5)	WG2	1.45	
	水ガラス3号原液 (Na ₂ O/SiO ₂ モル比: 3)	WG3	1.40	
	水酸化ナトリウム水溶液 (10mol/L)	NH	1.35	

表-3 調合表

供試体の記号	溶液/粉体比	単位量 (g/L)								
		WG1	WG2	WG3	NH	BS1	BS2	FA		
WG1-BS1-FA0	0.6	742	0	0	0	1236	0	0		
WG1-BS2-FA0						0	1236			
WG2-BS1-FA0		792	0			1320	0	615		
WG2-BS2-FA0						0	1320			
WG2-BS1-FA50		738	0			615	0	615		
WG2-BS2-FA50						0	615			
WG2-FA100		691	0			0	0	1152		
WG2+NH-BS1-FA0		0	521			0	261	1303	0	
WG2+NH-BS2-FA0							0	1303	0	
WG2+NH-BS1-FA50							607	0	607	
WG2+NH-BS2-FA50							486	243	607	607
WG2+NH-FA100							455	228	0	1138
WG3-BS1-FA0							0	777	0	1295
WG3-BS2-FA0		0	777			0	0	1295	0	

*1 三重大学大学院工学研究科建築学専攻 大学院生 (学生会員)

*2 三重大学大学院工学研究科建築学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 三重県工業研究所 博士(工学) (正会員)

*4 三重大学大学院工学研究科建築学専攻 教授 工学博士 (正会員)

般にジオポリマーの粉体として用いられている高炉スラグ微粉末およびフライアッシュJIS II種（以下、FA）を使用し、高炉スラグ微粉末の二水石膏が添加されているもの（以下、BS1）および二水石膏が添加されていないもの（以下、BS2）の2種類を単独で使用した場合を主要な水準とし、FAを単独で使用した場合、およびBS1またはBS2とFAを混合使用した場合の検討も行った。使用溶液としては、水ガラスおよび10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液（以下、NH）を使用し、水ガラス2号の原液（以下、WG2）を単独使用でした場合を主要な水準とし、水ガラス1号を水道水で2倍に希釈したもの（以下、WG1）および水ガラス3号の原液（以下、WG3）の2種類を単独で使用した場合と、WG2とNHを混合使用した場合の検討も行った。

表-3に、本実験で使用したジオポリマーの調合表を示す。溶液と粉体の質量比は0.6で一定とした。粉体を混合して使用する場合には、質量比で1：1となるようにし、溶液は、WG2：NH=2：1となるように混合した。

練混ぜには、モルタル用ハンドミキサーを用い、粉体に溶液を投入後に、60秒間練り混ぜ、30秒間掻き落としをした後、さらに90秒間練り混ぜた。粉体を混合して使用する場合には、粉体のみで空練りした後に溶液を投入して練り混ぜた。溶液を混合して用いる場合には、事前に2種類の溶液を混合した状態で粉体に投入した。

2.3 試験方法

本実験では、硬化前のフレッシュ性状について、フロ

ー値および凝結時間の測定を行った。フロー値は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」のモルタルフロー試験に準拠して測定した。凝結時間は、JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠したプロクター貫入抵抗試験により測定した。また、プロクター貫入抵抗試験の貫入針は、断面積が25mm²のものを使用し、試験容器は、φ200×200mmの鋼製円筒容器を使用した。

硬化後の供試体に対しては、材齢28日における圧縮強度試験を行った。養生は20℃、60%RHの環境下で、所定の材齢まで型枠内で封かん養生とし、供試体にはφ50×100mmの円柱試験体を各調合3本ずつを使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 ベーストフロー値

表-4に、練上り直後のジオポリマーペーストのフロー値を、図-1に、フロー値（15打）の写真を示す。多くの調合でフロー値が300mmを超えているが、溶液/粉体比を0.6で一定としていることが原因として考えられる。また、FAの置換率に着目してみると、FAの置換率が増加するほどフロー値は大きくなる傾向にある。FAは球状粒子であるため、流動性が改善されたと考えられる。さらに、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、石膏有(BS1)のほうがフロー値は低下する傾向にある。

以上の結果から、フロー値には、溶液/粉体比、FAの置換率および高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無が影響していると考えられる。したがって、目標フロー値を得る

表-4 ジオポリマーペーストのフロー値

供試体の記号	フロー値 (mm)	
	0打	15打
WG1-BS1-FA0	—*1	
WG1-BS2-FA0	—*2	
WG2-BS1-FA0	102×102	134×133
WG2-BS2-FA0	178×182	227×221
WG2-BS1-FA50	156×156	203×204
WG2-BS2-FA50	214×216	251×253
WG2-FA100	220×234	250×258
WG2+NH-BS1-FA0	—*2	
WG2+NH-BS2-FA0		
WG2+NH-BS1-FA50		
WG2+NH-BS2-FA50		
WG2+NH-FA100		
WG3-BS1-FA0	—*3	
WG3-BS2-FA0	101×105	156×151

[注]*1：練混ぜ直後に流動性を失い、測定できなかったものを示す。

*2：フロー値が300mmを超えたものを示す。

*3：流動性が低く、練混ぜが行えなかったものを示す。

表-5 プロクター貫入抵抗試験の結果

供試体の記号	プロクター貫入抵抗試験	
	始発時間	終結時間
WG1-BS1-FA0	9分	58分
WG1-BS2-FA0	13分	23分
WG2-BS1-FA0	55分	7時間50分
WG2-BS2-FA0	1時間2分	1時間30分
WG2-BS1-FA50	8時間10分	50時間40分
WG2-BS2-FA50	17時間10分	29時間
WG2-FA100	—*1	
WG2+NH-BS1-FA0	9分	15分
WG2+NH-BS2-FA0	18分	23分
WG2+NH-BS1-FA50	25分	45分
WG2+NH-BS2-FA50	34分	57分
WG2+NH-FA100	209時間(8日17時間)	327時間(13日15時間)
WG3-BS1-FA0	—*2	
WG3-BS2-FA0	10時間30分	78時間20分

[注]*1：凝結が見られなかったものを示す。

*2：流動性が低く、練混ぜが行えなかったものを示す。

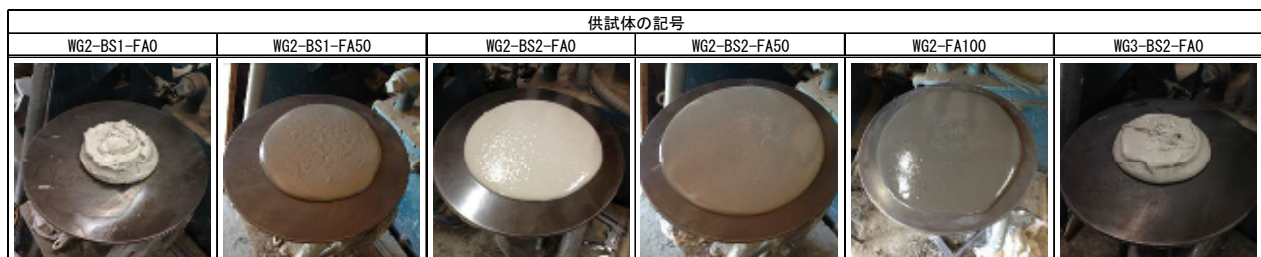


図-1 フロー値（15打）の写真

ためには、これらの要因を調整することが有効であると考えられる。

3.2 プロクター貫入抵抗試験

表-5に、プロクター貫入抵抗試験の結果を示す。ここで、凝結の始発時間は貫入抵抗値が 3.5N/mm^2 の時点、終結時間は、同値が 28N/mm^2 の時点とした。

(1) 貫入抵抗値の時刻歴

図-2に、貫入抵抗値の時刻歴を示す。

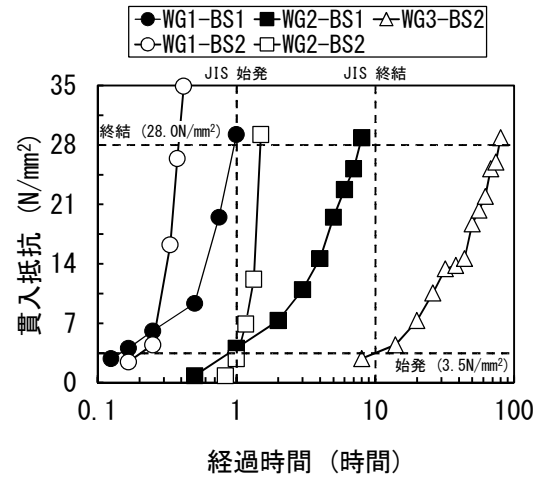
図-2(a)によれば、水ガラスの種類を変化させた調合では、水ガラスの号数が大きくなるほど凝結時間は長くなる傾向にあった。水ガラスの種類は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比により区別されており、このモル比が凝結時間に影響していると考えられる。また、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、始発時間は二水石膏による影響はみられないのに対し、終結時間は石膏有(BS1)のほうが長くなる傾向がみられた。JIS R 5210「ポルトランドセメント」では、始発時間は1時間以上、終結時間は10時間以内と規定されており、本実験の範囲では、水ガラスは、2号(WG2)がその規定を満たしていることが確認できる。

図-2(b)によれば、FAの置換率（溶液：WG2の場合）を変化させた調合では、FAの置換率が大きくなるほど凝結時間が長くなる傾向にあった。FAはポゾラン反応により、時間をかけてゆっくりと反応していくため、FAを添加することで凝結時間も長くなると考えられる。また、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、図-2(a)と同様の傾向を示しており、始発時間は二水石膏による影響がみられないのに対し、終結時間は石膏有(BS1)のほうが長くなる傾向がみられた。また、FAの置換率を100%としたものは凝結がみられなかった。以上の結果より、本実験の範囲では、溶液にWG2を用いる場合には、FAの置換率は0%とすることが適切であると考えられる。

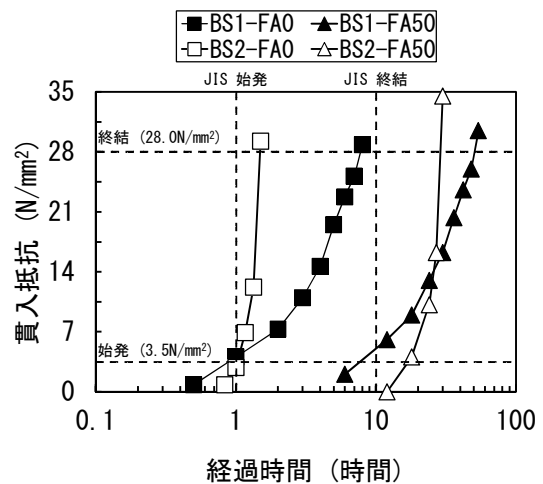
図-2(c)によれば、FAの置換率（溶液：WG2+NHの場合）を変化させた調合では、FAの置換率が50%までの範囲の場合、FAの置換率による影響はみられず、いずれも1時間以内で終結に達している。一方、FAの置換率が100%の条件では、凝結時間は非常に長くなった。また、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、二水石膏による影響がほとんどみられず、いずれも1時間以内で終結時間に達している。以上の結果より、本実験の範囲では、溶液にWG2+NHを用いる場合には、JISの規定を満たす調合はないため、FAの置換率を50~100%の間とするなど、調合設計条件を再考する必要があると考えられる。

(2) 凝結の始発時間

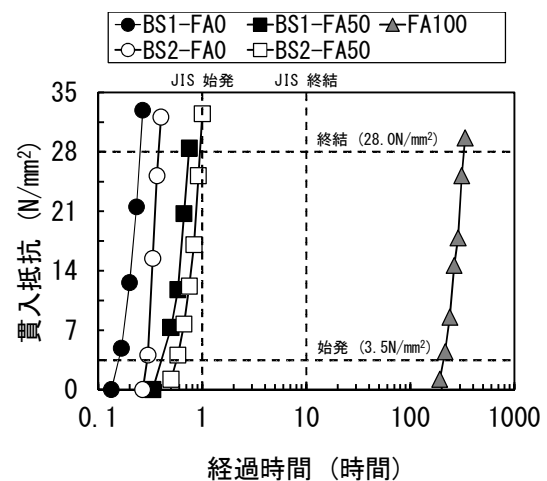
図-3に、凝結の始発時間に及ぼす各要因の影響を示す。



(a) 水ガラスの種類による影響
(粉体：FA0シリーズ)

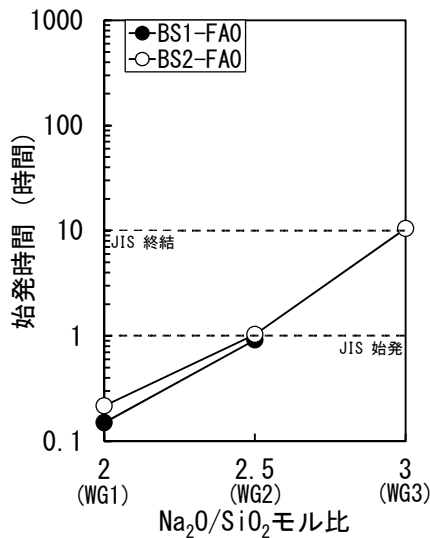


(b) FAの置換率による影響
(溶液：WG2シリーズ)

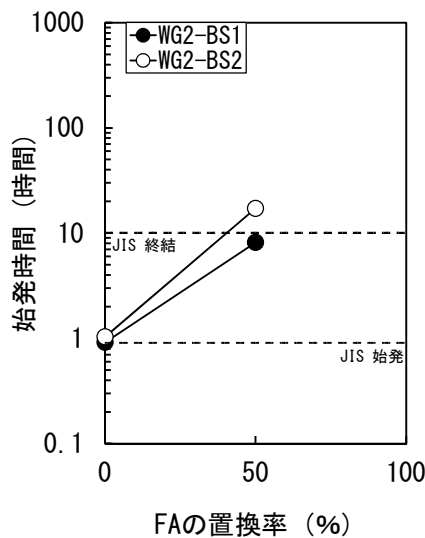


(c) FAの置換率による影響
(溶液：WG2+NHシリーズ)

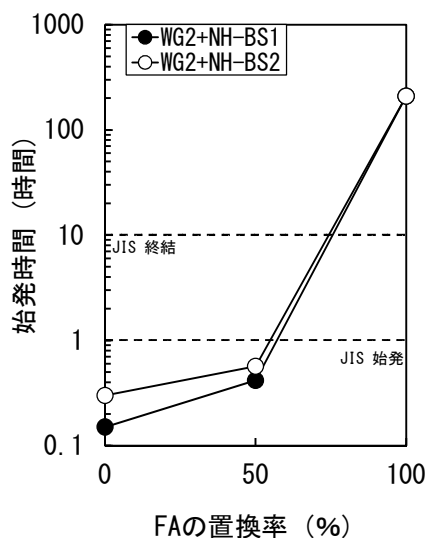
図-2 貫入抵抗値の時刻歴



(a) 水ガラスの種類(粉体 : FA0)



(b) FAの置換率(溶液 : WG2)



(c) FAの置換率(溶液 : WG2+NH)

図-3 凝結の始発時間

図-3(a)によれば、水ガラスの種類を変化させた調合で

表-6 圧縮強度試験の結果

供試体の記号	圧縮強度 (N/mm ²)
WG1-BS1-FA0	—*1
WG1-BS2-FA0	135.28
WG2-BS1-FA0	121.65
WG2-BS2-FA0	151.15
WG2-BS1-FA50	76.64
WG2-BS2-FA50	89.20
WG2-FA100	0.00
WG2+NH-BS1-FA0	145.10
WG2+NH-BS2-FA0	155.15
WG2+NH-BS1-FA50	115.48
WG2+NH-BS2-FA50	120.14
WG2+NH-FA100	15.74
WG3-BS1-FA0	—*2
WG3-BS2-FA0	4.27

[注]*1 : 練混ぜ直後に流動性を失い、供試体が作製できなかったものを示す。

*2 : 流動性が低く、練混ぜが行えなかったものを示す。

は、始発時間は、10分～10時間程度の範囲となっており、WG1、WG2、WG3の順に遅くなる。JIS R 5210の規定では、始発時間は1時間以上としている。規定を満たす範囲で始発時間を調整するには、図-3(a)からもわかるように、WG2とWG3の間の範囲とするべきである。したがって、本調査においては、Na₂O/SiO₂モル比を2.5～3の範囲で変化させることで、始発時間を調整できると考えられる。

図-3(b)によれば、FAの置換率を変化させた調合(溶液 : WG2の場合)では、始発時間は、1時間～10時間程度の範囲となっている。規定を満たす範囲で始発時間を調整するには、FAの置換率を0～50%の範囲で調整する必要がある。

図-3(c)によれば、FAの置換率を変化させた調合(溶液 : WG2+NHの場合)では、始発時間は、10分～200時間程度の範囲となっている。規定を満たす範囲で始発時間を調整するには、FAの置換率を50～100%の範囲で調整する必要がある。

3.3 圧縮強度試験

表-6に、圧縮強度試験の結果を、図-4に、圧縮強度に及ぼす各要因の影響を示す。ここで、圧縮強度は各調合の円柱試験体3本の平均値としている。

図-4(a)によれば、水ガラスの種類を変化させた調合では、圧縮強度がWG2、WG1、WG3の順に小さくなる。WG3を溶液とした調合では、4N/mm²程度と低く、ジオポリマーへの適用は難しいと考えられる。一方で、WG1とWG2を溶液とした調合では、安定した圧縮強度が得られており、とくに、WG2-BS2-FA0の圧縮強度は、150N/mm²程度と大きく、ジオポリマーの材料として有効であると判断できる。また、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、圧縮強度は、石膏無(BS2)のほうが大きくなる傾向がみられた。

図-4(b)によれば、FAの置換率を変化させた調合(溶液 : WG2の場合)では、FAの置換率が大きくなるほど圧縮強度が小さくなる傾向にあるが、FAの置換率が50%の

条件でも、圧縮強度は80N/mm²程度を示しており、良好な強度発現性が見られた。FAの置換率が100%の場合には材齢28日の時点で硬化がみられなかったため、0.00N/mm²とした。また、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、図-4(a)と同様の傾向を示しており、圧縮強度は、石膏無(BS2)のほうが大きくなる傾向がみられた。

図-4(c)によれば、FAの置換率を変化させた調合(溶液:WG2+NHの場合)では、図-4(b)と同様の傾向を示しており、FAの置換率が大きくなるほど圧縮強度が小さくなる傾向にあるが、FAの置換率が50%までの条件では、良好な強度発現性が見られた。一方で、FAの置換率が100%になると、圧縮強度は15N/mm²程度と小さく、ジオポリマーへの適用は難しいと考えられる。また、高炉スラグ微粉末の二水石膏の有無に着目してみると、図-4(a)、(b)と同様の傾向を示しており、圧縮強度は、石膏無(BS2)のほうが若干大きくなる傾向がみられた。

3.4 凝結時間と圧縮強度の関係

図-5に、圧縮強度と凝結時間(始発および終結)の関係を示す。ここで、横軸の時間は対数軸で示す。

図-5(a)によれば、圧縮強度と始発時間の関係は要因の違いによらず、ばらつきはあるもののほぼ反比例の関係にあるとみることができる。すなわち、圧縮強度が高いほど始発時間は短く、圧縮強度が低いほど始発時間は長くなる傾向にある。

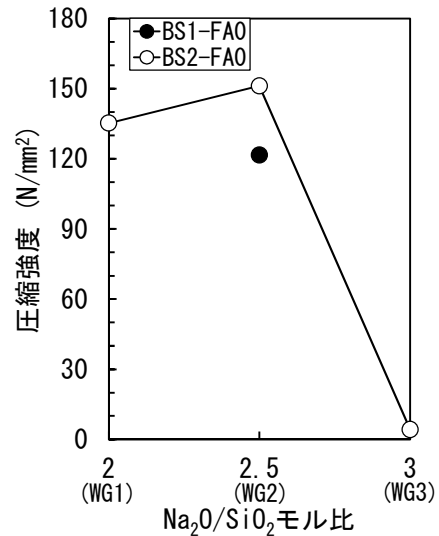
次に、図-5(b)によれば、圧縮強度と終結時間の関係は図-5(a)と同様の傾向を示しており、要因の違いによらず、ばらつきはあるもののほぼ反比例の関係にあるとみることができる。すなわち、圧縮強度が高いほど終結時間は短く、圧縮強度が低いほど終結時間は長くなる傾向にある。

またここで仮に、実用的な範囲を想定して、圧縮強度を40N/mm²以上、かつ、凝結の始発時間を1時間以上、終結時間を10時間以内とすると、これを満たす調合および使用材料の条件は以下の通りとなる。

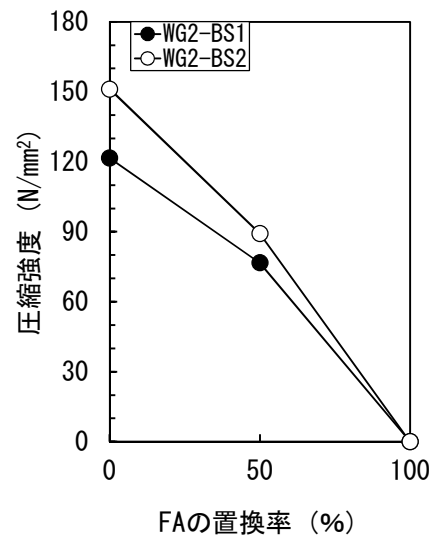
- 1) 溶液として用いる水ガラスの種類は、水ガラス2号とする。
- 2) 溶液に水ガラス2号を用いる場合、フライアッシュの置換率は0~50%の範囲とする。
- 3) 溶液に水ガラス2号と水酸化ナトリウムを混合して用いる場合、FAの置換率は50~100%の間で調合設計条件を再考する。

4. まとめ

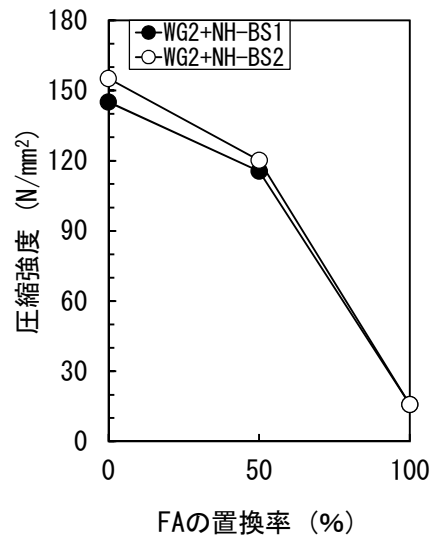
本研究では、粉体として高炉スラグ微粉末(2種類)およびフライアッシュを、溶液として水ガラス(3種類)および水酸化ナトリウム水溶液を用いたジオポリマーペー



(a) 水ガラスの種類(粉体:FA0)



(b) FAの置換率(溶液:WG2)



(c) FAの置換率(溶液:WG2+NH)

図-4 圧縮強度

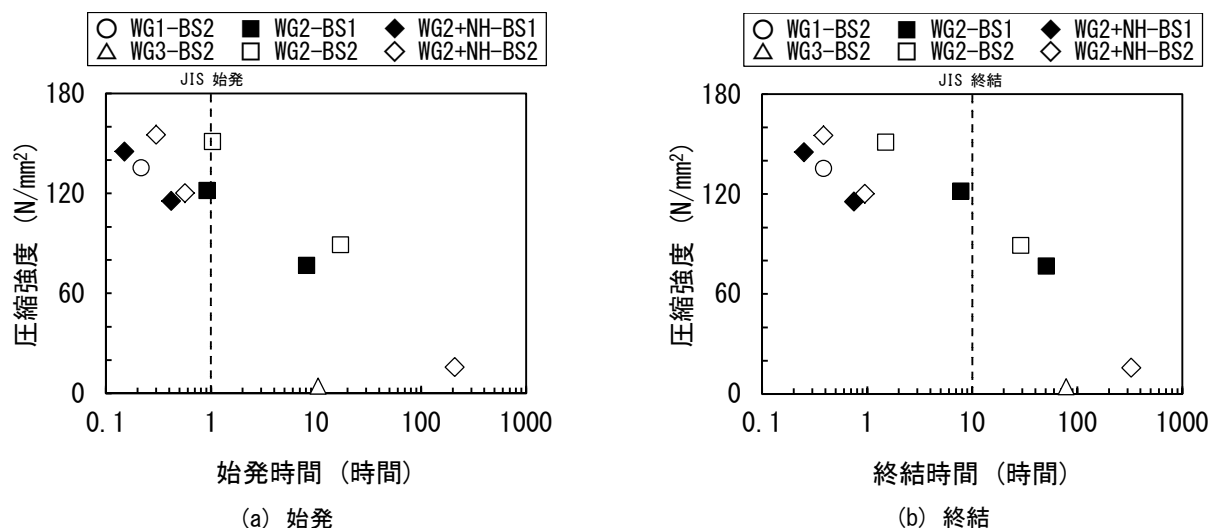


図-5 圧縮強度と凝結時間の関係

ストの凝結特性および圧縮強度発現性について検討した。本研究をまとめると、以下ようになる。

- (1)練上り直後のフロー値は、溶液/粉体比が大きくなるほど、フライアッシュの置換率が大きくなるほど、および高炉スラグ微粉末に石膏無のものを使用した場合に大きくなる。
- (2)水ガラスの種類については、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が大きくなるほど凝結時間は長くなり、圧縮強度は水ガラス2号が最も高くなる。
- (3)高炉スラグ微粉末に二水石膏が添加されることにより、凝結の終結時間が長くなり、圧縮強度は小さくなる。
- (4)フライアッシュの高炉スラグ微粉末に対する置換率が大きくなるほど、凝結時間は長くなり、圧縮強度は小さくなる。
- (5)水酸化ナトリウムの添加により、凝結時間は短くなり、圧縮強度は大きくなる。
- (6)圧縮強度と凝結時間の間には、ほぼ反比例の関係がある。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたって、犬飼利嗣先生（岐阜工業高等専門学校）のご助力を得た。本研究の一部は、科学研究費補助金、挑戦的萌芽研究（代表者：畑中重光）によった。付記して謝辞を表す。

【参考文献】

- 1) Joseph DAVIDOVITS : GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS, Institute GEOPOLYMER, 2011
- 2) 国枝稔, 李虎, 上田尚史, 中村光 : ジオポリマーコンクリートおよびモルタルの曲げ破壊性状, コンクリート工学会年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1999-2004, 2013
- 3) 上原元樹, 佐藤隆恒 : 石炭灰を主原料としたジオポリマー硬化体における高炉スラグ添加の影響, 粘土科学討論会講演要旨集, 第55号, pp.208-209, 2011.9
- 4) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻 : 活性フィラーにフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーの耐酸性と高温特性, コンクリート工学会年次論文集, Vol.35, No.1, pp.2005-2010, 2013
- 5) 橋本忍, 鎌田隼人, 山崎裕司, 武田はやみ : ジオポリマーの耐火材料への適用, 耐火物, pp.446-451, 2012
- 6) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光 : ジオポリマーの圧縮強度に関する基礎的研究(その1 : 使用材料の影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道), pp.1383-1384, 2013.8
- 7) 三島直生, 前川明弘, 畑中重光 : ジオポリマーの圧縮強度に関する基礎的研究(その2 : 水ガラス/粉体比, 粉体の混合使用, および養生条件の影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道), pp.1385-1386, 2013.8
- 8) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光, 高橋みゆき : ジオポリマーペーストの圧縮強度に及ぼす使用材料および養生条件の影響に関する基礎的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (近畿), pp.349-350, 2014.9