

論文 凝結遅延剤を添加したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察

岡田 朋久^{*1}・李 柱国^{*2}・橋爪 進^{*3}・永井 伴英^{*4}

要旨: 本研究では、有機系凝結遅延剤の FA-BFS 系ジオポリマーコンクリート(GP-C)への適用性および遅延機構について検討を行った。その結果、L-酒石酸ナトリウムを主成分とした遅延剤(LST)は FA-BFS 系 GP-C の凝結時間を遅延させることを確認した。また、LST の添加によって、常温養生された FA-BFS 系 GP-C の力学性能は、未添加に比べ、小さくなったが、高温養生の場合には低下しなかった。なお、ジオポリマーペーストの化学分析と内部構造観察の結果から、LST の添加が活性フィラーからの Ca²⁺などの金属イオンの溶出を抑え、C-A-S-H ゲルの生成を阻害することがわかった。

キーワード: ジオポリマーコンクリート, 高炉スラグ微粉末, 力学性能, 可使時間, 凝結遅延剤, 遅延機構

1. はじめに

近年、セメントを使用せずに廃棄物や副産物を主原料として作製できる硬化体として、ジオポリマーが注目されている。ジオポリマー(以下、GP と記す)は、アルミノシリケート源としての活性フィラー(以下、AF と記す)がアルカリシリカ溶液の刺激で縮重合反応を生じて硬化したものであり、結合材としてポルトランドセメントに比べ CO₂ 排出原単位を 80~90%程度低減できる¹⁾。また、GP は、常温で硬化可能であり、強度発現が早く、耐硫酸塩腐食性に優れ、アルカリ骨材反応・ブリーディング・自己収縮が生じず、更に重金属イオンを固定する機能を有する²⁾。このため、コンクリートの環境負荷削減と廃棄物の利用拡大を図るために、次世代のコンクリート結合材料として、現在国内外で GP の製法と性能について活発に研究が行われている。

AF として、フライアッシュ(以下、FA と記す)、高炉スラグ微粉末(以下、BFS と記す)、都市ごみ焼却灰溶融スラグ微粉末³⁾および下水汚泥溶融スラグ微粉末⁴⁾などが使用できる。FA を用いた GP を常温養生する場合、圧縮強度は 30MPa 以下と小さくなるが、BFS を用いた GP を常温養生する場合は、圧縮強度は大きく、60MPa 以上に達する。また、FA の大量処理と常温硬化の観点から、FA と BFS を併用した FA-BFS 系 GP を製造することが好ましい。しかし、BFS を用いると、GP の凝結時間が 40 分以内になり、打込み作業に不便が生じる⁵⁾。

以上の背景を踏まえて、著者らは、既報^{6,7)}において、BFS を添加した GP に適用する凝結遅延剤を開発し、凝結遅延効果の影響要因および遅延剤の添加が GP ペーストと GP モルタルの流動性と圧縮強度に及ぼす影響につ

表-1 使用材料

成分	記号	種類	物性
活性フィラー	FA	フライアッシュ	密度 2.24g/cm ³ , 比表面積 3550cm ² /g
	BFS	高炉スラグ微粉末	密度 2.88g/cm ³ , 比表面積 4290cm ² /g
アルカリ溶液	GPW	JIS 1 号水ガラスと苛性ソーダの水溶液	密度 1.315g/cm ³
細骨材	S	三重県産川砂	表乾密度 2.60g/cm ³ 吸水率 1.46%
粗骨材	G	三重県産石灰砕石	表乾密度 2.70g/cm ³ 吸水率 0.40%
遅延剤	LST	主成分:L-酒石酸ナトリウム	食品添加物規格 密度 1.78g/cm ³

いて考察した。本研究では、FA-BFS 系 GP コンクリート(以下、GP-C と記す)での各種物性への凝結遅延剤の影響を検討するとともに、凝結遅延剤を添加した GP ペースト硬化体の構造と成分変化を考察することによって遅延機構を解明する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用した材料を表-1 に、蛍光 X 線定量分析法による AF の化学成分分析結果を表-2 に示す。蛍光 X 線定量分析は、加圧成型法にて測定用試料を作製した後、蛍光 X 線分析装置を用いて行った。FA は BFS に比べて SiO₂ の含有量が 58.76%と大きく、CaO が少なかった。これに対して、BFS の CaO 含有量は FA に比べて 43.20%と多かった。

*1 東邦化学工業(株)研究開発本部千葉研究所 主任研究員 修士(理学) (正会員)

*2 山口大学大学院理工学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 東邦化学工業(株)研究開発本部千葉研究所 副所長 博士(工学) (正会員)

*4 (一社)三重県建設資材試験センター 研究員 修士(工学) (正会員)

表-2 AFの化学成分

AF	FA	BFS
化学成分(wt%)		
SiO ₂	58.76	33.50
TiO ₂	1.27	2.10
Al ₂ O ₃	26.13	15.50
Fe ₂ O ₃	6.23	0.52
MnO	0.05	0.38
CaO	2.65	43.20
MgO	1.44	5.20
K ₂ O	0.63	0.66
P ₂ O ₅	0.15	0.01
SO ₃	0.24	0.04



図-1 アルカリ溶液 (GPW) の組成 (wt%)

凝結遅延剤として、L-酒石酸ナトリウムを主成分とした低分子有機化合物(以下、LSTと記す)を用いた。GP-CにAFの質量に対して、5%のLSTを外割添加した。GPペーストにAFの質量に対して、3%もしくは5%のLSTを外割添加した。

アルカリ溶液(GPW)の調製については、まず、水酸化ナトリウムに水(W)を加えて、10Mの水酸化ナトリウム水溶液(NaOHaq)を調製した。次に、NaOHaqと水ガラス1号(WG)およびWを図-1に示す割合で混合して、アルカリ溶液(GPW、密度: 1.315g/cm³)を作製した。

FA-BFS系GP-Cの調合を表-3に示す。液固比(GPWとAFの質量比)を一定(0.50)とし、単位アルカリ溶液量を210, 200, 185kg/m³に変化させたシリーズNo.1~3と、単位アルカリ溶液量を200kg/m³、液固比をそれぞれ0.40, 0.50にしたシリーズNo.4とNo.2の計4シリーズの調合で試験を実施した。シリーズNo.2とNo.5の違いは、遅延剤の添加有無である。

遅延剤の遅延機構を解明するために使われたFA-BFS系GPペーストの調合を表-4に示す。GPペーストにブリーディングが生じないように、液固比を極力小さくして39.2%とした。

2.2 練混ぜおよびフレッシュ時の性状測定

GPペーストの練混ぜには容量5Lのホバート型ミキサを、GP-Cの練混ぜには容量100Lの重力式ミキサを用いた。LSTは、GPWに溶解して添加した。GPペーストまたはGP-Cの練混ぜは、図-2の手順で行った。GP-Cは

表-3 FA-BFS系GP-Cの調合

No	GPW/AF (wt%)	BFS/AF (wt%)	LST/AF (%)	単位質量(kg/m ³)					
				GPW	FA	BFS	S	G	LST
1	50.0	30	5.0	210	294	126	715	1000	21
2				200	280	120	756	1000	20
3				185	259	111	818	1000	19
4	40.0			200	350	150	648	1000	25
5	50.0		0.0	200	280	120	756	1000	0

表-4 FA-BFS系GPペーストの調合

No.	GPW/AF (wt%)	WG/NaOH (vol)	BFS/AF (wt%)	単位質量(kg/m ³)		
				GPW	FA	BFS
6	39.2	2.50	30	553	922	488

注: LSTを外添でフィラーの質量の0, 3, 5%添加した。

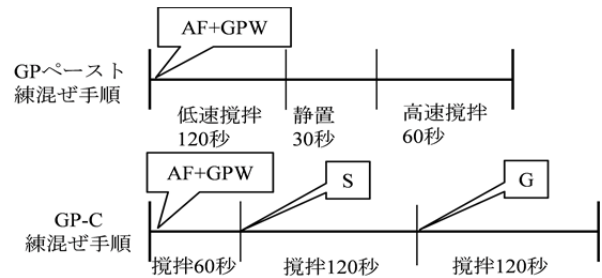


図-2 練混ぜ手順

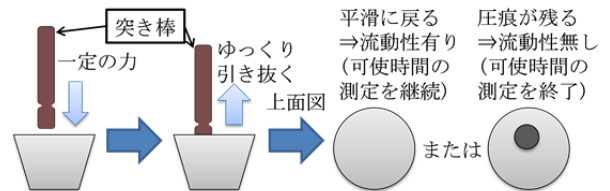


図-3 可使時間測定方法

練混ぜ終了後、JIS A 1101に準拠スランプの測定を行い、JIS A 1118に準拠し空気量を測定した。また、JIS A 1156に準拠しGP-Cの温度を測定した。可使時間の測定方法はまだ確立されていないため、本研究では図-3のように、室温 20±2℃の条件下で、平滑にした試料面をスランプ試験用の突き棒で突き刺し、圧痕が明瞭に残るまでの時間を計測し、可使時間とした。可使時間(Te)は活性フィラーとアルカリ溶液の混合を開始した時刻を起点として測定した。

2.3 供試体の作製、養生および力学的性能試験

GP-Cを練り混ぜた直後に、サイズがφ10cm×20cmのプラスチック製の円柱型枠に充填して、振動棒で締固めを行い、圧縮強度用の供試体を作製した。シリーズNo.2の場合、常温養生と高温養生の供試体とともに作製した。

養生方法は 60℃を経由する高温養生と 20℃のみの常温養生の 2 種類で行った。

60℃の高温養生は 6 時間または 24 時間で行った。高温養生の後は 28 日材齢まで常温 (20℃, 60%RH) 養生を行った。高温養生期間には封緘のままであったが、高温養生後に脱型した。

20℃のみの常温養生の供試体は、供試体の作製後に、供試体を 20℃, R.H.60%の空气中において所定の材齢まで養生を実施した。3, 5, 7 日の各圧縮試験材齢まで脱型せず上面を養生ラップで封緘した。しかし、28 日材齢の圧縮試験用供試体は、5 日材齢に脱型して封緘せず気中養生を 28 日まで続けた。

各供試体が所定の試験材齢に達すと、研磨機で加圧面を研磨し、JIS A 1108 の手順に従って圧縮試験を行った。圧縮強度は、3 本の供試体の平均値として求めた。高温養生履歴がある供試体の圧縮試験の材齢は、高温養生直後および 28 日であった。20℃のみの常温養生供試体の圧縮試験の材齢は、シリーズ No.1~No.4 の場合にはそれぞれ 3, 5, 7, 28 日であったが、シリーズ No.5 の場合には可使用時間が短く、多数の供試体を作製出来なかったため、3, 28 日材齢のみの供試体を作製した。なお、28 日強度測定の際に、コンプレッソメータによってヤング係数の測定も行った。

2.4 金属イオン量の測定

凝結遅延剤が GP-C の凝結を遅らせるメカニズムを解明するため、表-4 に示す GP ペーストを利用してペーストから溶出した金属イオン量を調べ、凝結遅延剤の添加有無および添加率の影響を考察した。

GP ペーストを練り混ぜてから 5 分後に、GP ペーストをプラスチック製チューブに装入し、遠心分離機によって 4000rpm で 5 分間回転させ、液相と固相に分離した。その後、液相を 0.2 μm フィルターで濾過した。最後に純水で 1000 倍希釈し、イオンクロマトグラフィー (以下、IC と記す) によって金属イオン量を測定した。

2.5 FA-BFS 系 GP ペーストの内部構造の観察

金属イオン量の測定とともに、表-4 に示す GP ペーストの内部構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) 分析により試料中の元素分布を調べた。

SEM のサンプルとして、2.4 節に説明した方法で GP ペーストの液相と固相を分離した後、固相部分を材齢 3 日まで常温で養生して得られた硬化体 (以下、減液 GP 硬化体と記す)、および、図-2 の手順で練り混ぜた後に材齢 14 日まで常温養生で硬化した GP ペースト (以下、GP 硬化体と記す) を用いた。減液 GP 硬化体と GP 硬化体は、遅延剤の添加率を 0, 3, 5% に変えて 3 種類作製した。

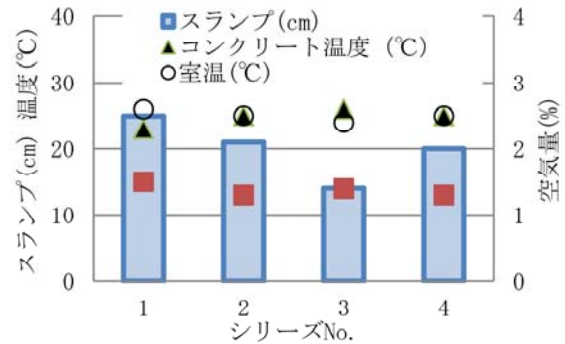


図-4 GP-C のフレッシュ性状

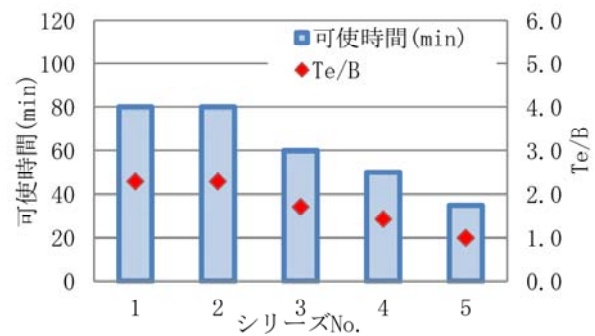


図-5 GP-C の可使用時間

3. 実験結果及び考察

3.1 GP-C のフレッシュ性状

図-4 に、調査 No.1~4 の GP-C のスランプ、空気量及び温度を示す。なお、シリーズ No.5 は、遅延剤を添加しないため、可使用時間がどの程度短いか予想できず、圧縮供試体の作製を優先した為、スランプと空気量の測定は行わなかった。練り上がり直後のスランプは、図-4 に示すように、単位アルカリ溶液量または液固比の増加に伴って大きくなる傾向が見られた。ただし、液固比と単位アルカリ量は表-3 に示す数値範囲で変動しても、GP-C の空気量は大きな違いを示しておらず、1.3~1.5% であった。また、GP-C の温度と測定時の室温を比較するとほぼ変わらないことから、GP-C の反応熱は少ないことがわかる。

3.2 可使用時間

調査 No.1~5 の GP-C の可使用時間を図-5 に示す。同図に示すように、遅延剤無添加の場合に対する可使用時間の比 Te/B は、1.5~2.3 倍となり、凝結遅延剤 LST は GP-C の凝結を延長できることが認められた。また、可使用時間は、単位アルカリ溶液量の増加に伴って長くなる傾向が見られた。シリーズ No.1~No.3 では単位アルカリ溶液量が最も多い No.1 の可使用時間が最も長かった。なお、シリーズ No.1 と No.4 を比較すると、液固比が大きいほど、可使用時間は長いことがわかった。単位アルカリ溶液量と液固比の可使用時間への影響は、流動性と関係していると考えられる。しかし、単位アルカリ溶液量や液固比が変

わっても、LSTの添加によりGP-Cの凝結を遅延できることを確認した。

3.3 圧縮強度

図-6に、20°Cのみで養生したGP-C(シリーズNo.1~5)の3日、5日、7日、28日材齢の圧縮強度測定結果を示す。同図に示すように、LSTを添加したシリーズNo.1~No.4は、無添加のシリーズNo.5と比較すると、28日材齢の圧縮強度が30%程度低下する傾向が見られた。これは、GPペーストとGPモルタルを用いた既往の研究結果⁷⁾と同様な傾向であった。また、図-6によれば、常温養生の場合、材齢が長いほど、圧縮強度は大きくなり、No.5を除くNo.1~No.4の7日材齢の圧縮強度は、28日材齢の90%以上であることがわかった。

なお、遅延剤の添加率が同じであったシリーズNo.1~No.4の圧縮強度を見ると、単位アルカリ溶液量または液固比の違いに拘わらず、圧縮強度はほぼ同様な結果を得た。圧縮強度の測定値に大きく影響する供試体の緻密程度は、その作製時に形成した空隙量と硬化過程で形成された空隙量に依存する。単位アルカリ溶液量または液固比は大きいほど、縮重合反応に伴う排水は多く、硬化過程で形成された空隙は多いと思われる。しかし、単位アルカリ溶液量または液固比は大きいほど、図-4に示すようにGP-Cのスランプは大きく、密実的な供試体を容易に作製し、作製時に形成された空隙は少ない。すなわち、GP-Cのコンシステンシーが作製した供試体の緻密程度、さらに硬化後の性能に大きな影響を与える。今後、流動性と粘性がほぼ同じであるGP-Cを使って、単位アルカリ水溶液量または液固比が圧縮強度に与える影響について詳細に考察する予定である。

図-7は、遅延剤を添加したFA-BFS系GP-C(No.2)の圧縮強度に及ぼす養生温度の影響を示すものである。同図に示すように、常温養生したGP-Cに比べ、高温養生履歴があるGP-Cのほうが圧縮強度は高かった。24時間の高温養生履歴があるGP-Cの28日材齢の圧縮強度は、常温養生の場合の約2倍であった。6時間高温養生直後の圧縮強度は、28日材齢の常温養生の場合の約1.5倍であった。また、24時間の高温養生直後の圧縮強度は28日材齢の強度の90%以上になり、高温養生時間が長いほど、養生直後と28日材齢の圧縮強度は高いことが認められた。

図-8に、遅延剤を添加しないシリーズNo.5の常温養生の圧縮強度と遅延剤を5%外割添加したシリーズNo.2の高温養生の圧縮強度を示す。この図によって、遅延剤を添加しても高温養生履歴があるFA-BFS系GP-Cの圧縮強度は、未添加の常温養生の供試体より低下しないことが認められた。28日材齢において、遅延剤を添加したNo.2の6時間の高温養生履歴がある供試体の圧縮強度は、遅延剤を添加しないNo.5の常温養生された供試体とほ

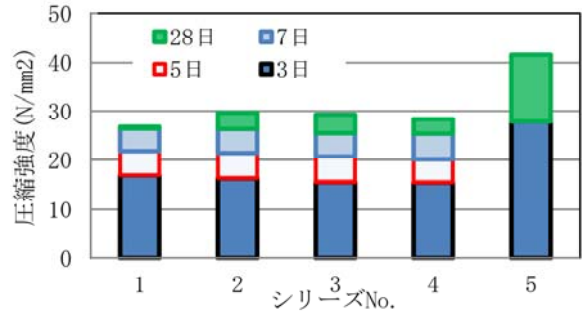


図-6 常温養生されたGP-Cの圧縮強度

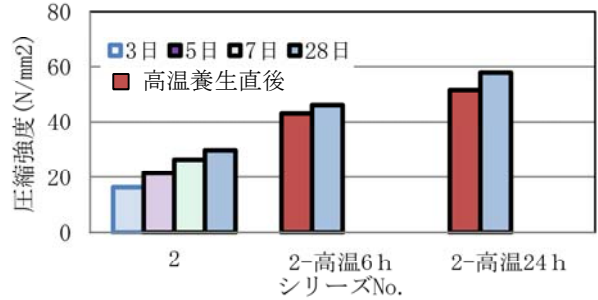


図-7 GP-Cの圧縮強度に及ぼす養生温度の影響

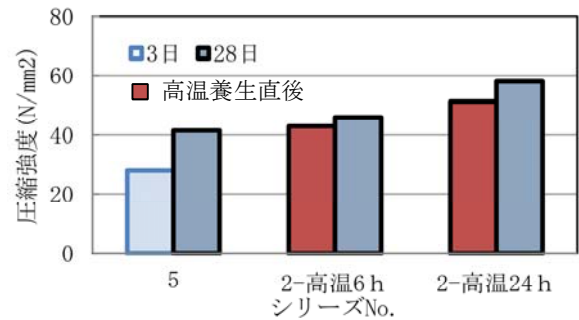


図-8 高温養生履歴があるGP-Cの圧縮強度に及ぼす遅延剤の添加の影響

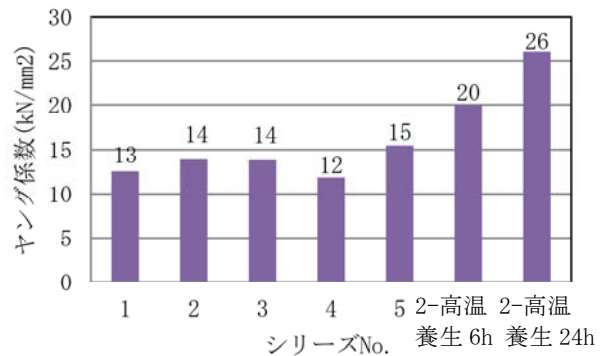


図-9 GPコンクリートのヤング係数

ぼ同じであったが、24時間の高温養生履歴がある場合、No.2はNo.5の圧縮強度を上回った。したがって、高温養生の場合に、遅延剤の添加は、高強度GP-Cの製造に支障をきたさない。

3.4 ヤング係数

図-9に、FA-BFS系GP-C供試体の28日材齢のヤン

グ係数を示す。同図に示すように、20°Cのみで養生された供試体のヤング係数は、LSTを添加することで無添加の場合に比べ、小さくなる傾向が見られた。しかし、高温養生履歴があると、LSTを添加したNo.2のヤング係数は、未添加のGP-Cより高かった。

また、今回の実験結果は、液固比が高いほど、ヤング係数は若干大きい傾向を示した。前述したように、コン

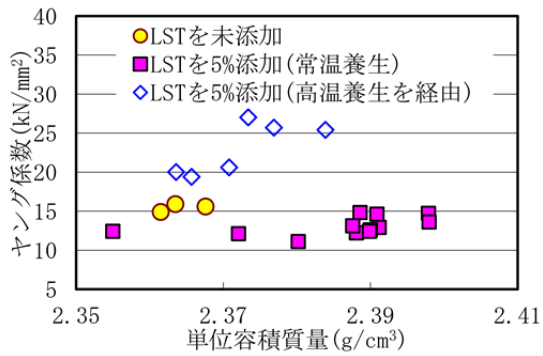


図-10 GP-Cのヤング係数と単位容積質量の関係

システンシーの違いによって作製した供試体の緻密程度が異なったためであると考えられる。なお、No.1の28日材齢の圧縮強度が小さいことを考慮すると、単位アルカリ溶液量のヤング係数への影響はほとんどなかったと考えられる。

図-10は、GP-Cの28日材齢のヤング係数と単位容積質量の関係を示すものである。ヤング係数と単位容積質量の値は、供試体1本ずつの測定結果である。同図に示

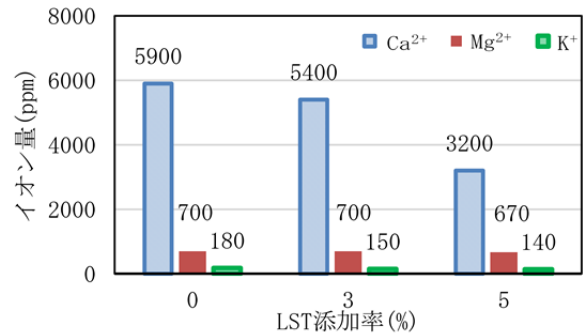


図-11 フレッシュ GP ペーストの液相中のイオン量

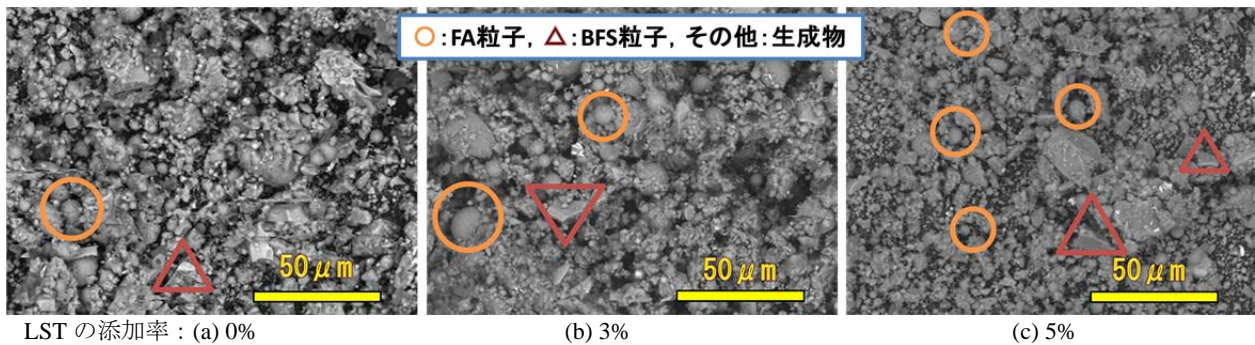


図-12 減液 GP 硬化体の SEM 画像 (1000 倍)

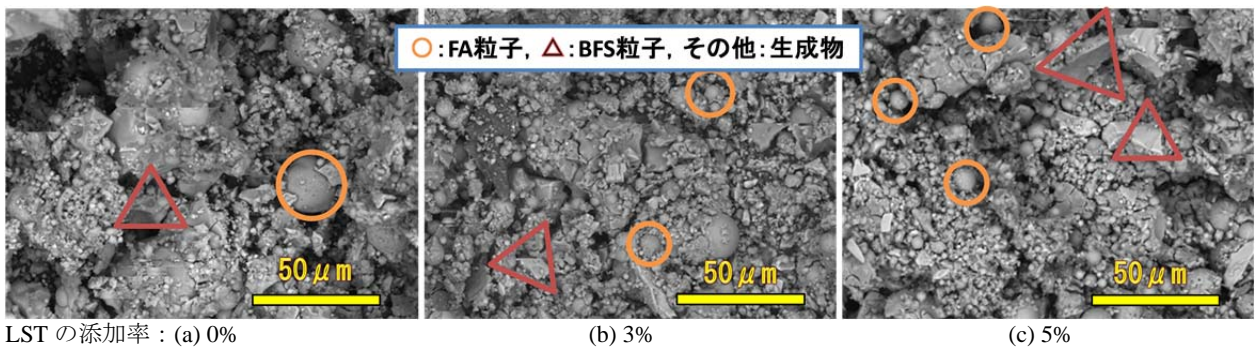


図-13 GP ペーストの SEM 画像 (1000 倍)

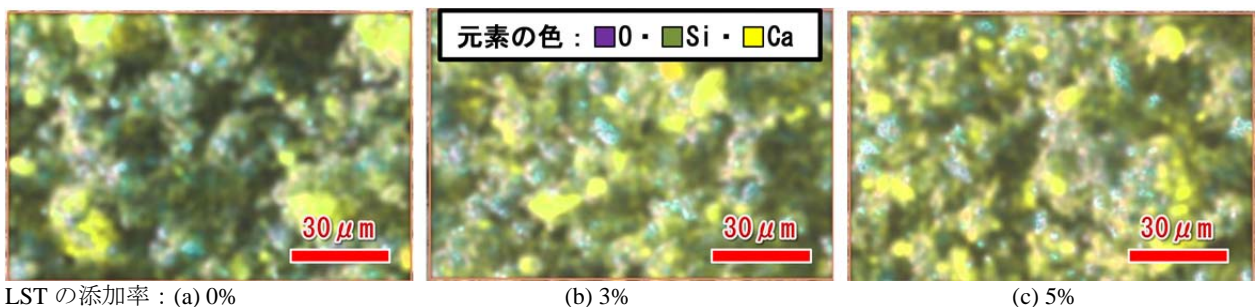


図-14 減液 GP 硬化体の EDX 分析による元素分析

すように、通常のコングリートと同じように、単位容積質量が大きいほど、ヤング係数は大きかった。また、強度が高いほど、ヤング係数の単位容積質量に伴う増加率は高い傾向が見られた。

3.5 凝結遅延剤の作用機構に関する考察

図-11に、GPペーストを練り混ぜてから5分後に抽出した液相中に含まれる金属イオン量をICによって分析した結果を示す。LST無添加の場合には液相中に Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} などの金属イオンが多く存在しているが、LSTを添加することで液相中の金属イオン、特に Ca^{2+} は大幅に減少する傾向が見られた。また、LSTの添加率は高いほど Ca^{2+} は少ないことが認められた。この結果によって、LSTの添加は金属イオン、特に Ca^{2+} の溶出を抑えていることがわかった。

図-12と図-13に、それぞれ減液GP硬化体とGP硬化体のSEM画像を示す。これらのSEM画像より、2種類の硬化体のいずれでもLSTの添加率が多いほど、生成物は小さい傾向が見られた。これは、生成物が少なく、結合程度が低いためであると考えられる。また、LSTの添加量が多いほど、小さい粒子(FA粒子・BFS粒子)は多く見られる。これは、LSTの添加で縮重合反応程度が低くなり、FA粒子やBFS粒子が消費されていないためであると推測している。なお、図-14に示す減液GP硬化体のEDX分析結果より、LSTの添加量が多いほど、硬化体中の Ca^{2+} の分布範囲は広いことがわかった。これは、LSTの添加量が多いほど、液相中の Ca^{2+} 量が少なくなり、減液GP硬化体中の Ca^{2+} は多く存在するためである。EDXでは分析面が研磨面でなく、平滑でない破断面の場合、検出精度に影響を及ぼす。しかし、今回の試験では、異なる3ヶ所を選定して測定した結果においても図-14に示す結果と顕著な違いが認められなかった為、溶出したイオン量は、EDXでの検出精度を考慮しても差が表現できる溶出量であると考えられる。以上の結果より、遅延剤LSTの添加によって、活性フィラーからの Ca^{2+} 溶出が抑制されることがわかった。BFSを使用したGPでは、C-A-S-Hゲルが生成すると報告されている⁸⁾。LSTの添加はC-A-S-Hゲルの生成を阻害していると考えられる。その結果、GPの硬化反応が遅くなり、可使時間を延長する。LSTによる Ca^{2+} 溶出の抑制機構についての検討は今後の課題とさせていただく。

4. まとめ

本研究では、L-酒石酸ナトリウムを主成分とした有機系凝結遅延剤(LST)のFA-BFS系ジオポリマーコンクリート(GP-C)への適用性および遅延機構について検討を行った。得られた知見を以下のようにまとめる。

(1) LSTの添加で、FA-BFS系GP-Cのフレッシュ性に

悪影響を与えることなく凝結を遅延させることができる。しかし、無添加の場合に対する可使時間比は、コンクリートのスランプが高いほど大きい。

(2) LSTを添加したFA-BFS系GP-Cの圧縮強度は養生温度の影響を受ける。LSTを添加しない場合の28日常温養生の圧縮強度に比べ、添加した場合の常温養生の圧縮強度は30%程度低下するが、高温養生履歴があった場合は低下しない。

(3) LSTの添加は、活性フィラーからの Ca^{2+} 等の溶出を抑える。その結果、ジオポリマーの硬化反応は遅延し、可使時間は延長される。

謝辞

本研究の実施にあたり、名古屋大学名誉教授・(一社)三重県建設資材試験センター理事長 谷川恭雄先生のご助言を頂きました。また、(一社)三重県建設資材試験センター 高垣内仁志氏、日口義雄氏、佐脇純治氏ならびに東邦化学工業(株) 研究員北里慎悟氏のご協力を得ました。ここに、付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) J. Davidovits : A review on GP cement, *Geopolymer Institute*(<http://www.geopolymer.org/>), pp.1-10, 2003.1.
- 2) J. Davidovits : Properties of geopolymer cements, *Proceedings of 1st International Conference on Alaline Cements and Concrete* (Kiev, Ukraine), pp.131-149, 1994.
- 3) Z. Li, K. Ikeda, and Y. Zhang : Expansion of geopolymer concrete using ground molten slag of municipal waste incineration residue, *Proc. of 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies* (Kyoto), pp.756-785, 2013.8.
- 4) 池田 攻, 山口 典男, 木須 一正 : 下水汚泥熔融スラグを活性フィラーとするジオポリマー固化体, 特開2010-143774, 2010.7.1.
- 5) F. Puetras et al. : Alkali-activated fly ash/slag cement strength behavior and hydration products, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp.1625-1632, 2000.
- 6) 李柱国, 岡田朋久 : ジオポリマー用添加剤及びジオポリマー硬化体, 特願2014-209042, 2014.10.10.
- 7) 岡田朋久, 菅彰, 橋爪進, 李柱国 : ジオポリマーに適用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.
- 8) D. Macphee, and I. G. Lodeiro : Activation of alumin-silicates - some chemical considerations, *Proc. of the 2nd International Slag Valorisation Symposium* (Belgium), pp.51-61, 2011.4.