

耐久性評価に基づいた低炭素型社会における 建設材料としてのジオポリマーの適用性に関する研究

合田 寛基¹, 原田耕司², 一宮一夫³

1. 九州工業大学大学院工学研究院建設社会工学研究系 助教

2. 西松建設技術研究所土木技術グループ

3. 大分工業高等専門学校都市・環境工学科 教授

概要: 低炭素型社会における新たな建設材料として期待されるジオポリマーに着目し、フライアッシュならびに高炉スラグ微粉末を添加し、養生方法を変化させた場合の強度特性と耐久性評価をもとに、建設材料としての適用性について検討した。圧縮・曲げ特性ならびに ASR 試験をもとに、セメントコンクリートの代替材料としての適用性ならびに、酸性度の高い特殊環境下における耐久性について評価を行った。

1. はじめに

ジオポリマー（以下、GP と呼ぶ）は、1988 年にフランスの Davidovits により提唱された、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）との縮重合反応によって形成されるポリマーの総称である¹⁾。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や水酸化ナトリウムを、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²⁾。また、GP は蒸気養生（加熱）が必要なため、汎用化を図る上で、2 次製品への適用が期待されている。GP の材料製造時に発生する CO₂ の排出量は、セメントのそれに比べて十分に少ないことが知られており、GP で構造物を建設した場合は、セメントで建設した場合と比較して、約 80% 程度の CO₂ を削減できると試算されている^{3) 4)}。以上のことから、ジオポリマーは、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。さらに、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⁵⁾なども使用できると考えられ、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⁶⁾、詳細な検討がなされていないのが現状である。

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⁷⁾。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

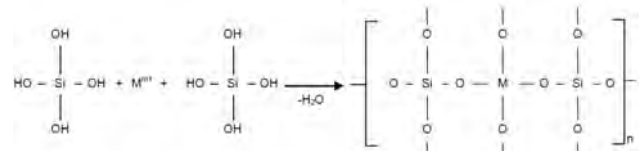


図-1 ジオポリマーの硬化メカニズム (概念図)

表-1 使用材料

記号	品名	密度	比表面積
		g/cm ³	cm ² /g
GP	ジオポリマー溶液	1.27	-
FA (II)	フライアッシュ II 種	2.32	3500
FA (IV)	フライアッシュ IV 種	2.15	2000
BFS	高炉スラグ微粉末	2.91	4000
S(BS)	高炉スラグ砕砂	2.76	-
S(RS)	反応性細骨材	2.58	-
OPC	普通ポルトランドセメント	3.15	3100
SS	標準砂	2.64	-

表-2 圧縮強度試験の配合ならびに強度試験結果

	水ガラス	フライ アッシュ	高炉 スラグ 微粉末	細骨材	圧縮強度			備考
				高炉 スラグ 砕砂	1日	7日	14日	
	GP	FA	BFS	S(BS)	MPa			
kg/m ³				MPa				
Type1	318.8	538.7	75.3	1365.0	25.9	27.9	31.0	FA:BFS=90:10
Type2	318.8	478.8	150.7	1365.0	37.5	40.5	44.1	FA:BFS=80:20
Type3	318.8	419.0	226.0	1365.0	50.3	55.0	62.2	FA:BFS=70:30
Type4	318.8	299.3	376.7	1365.0	68.9	72.9	83.6	FA:BFS=50:50

る。その際、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できず、活性フィラーの粉末を無機質の不定形ゲルで硬化させた構造になる。

国内においてもフライアッシュを活性フィラーとして常温硬化させた研究事例がある。しかしながら、フライアッシュのみを活性フィラーとして用いた場合、建設材料として要求される強度特性を満足しない。一方、フライアッシュの他に高炉スラグを混和させることによって、フライアッシュの潜在水硬性に加え、フライアッシュよりも多く含まれるアルミニウムによって高強度を示すことが報告されている。また、蒸気養生によって縮重合率が向上し、さらなる高強度化が可能である。

これまでの研究で、前述のとおり、高炉スラグを混和した配合方法を選定することで、ジオポリマーの高強度化が可能である。一方、耐久性に関しては、モルタルバーを用いた試験によって、ASRに対する耐久性があること、耐酸性に関しては、セメントコンクリートよりも高耐久性を有していることが確認されたが、それぞれの耐久性に関するメカニズムについては未確認の点が多い。また、乾燥収縮に関する検討とそのメカニズムについても検討が必要と考えられる。

以上より、建設材料としての適用性について

評価するためには、それぞれの劣化要因に対する抵抗メカニズムを明らかにするとともに、耐久性について定量的な評価を行うことが望まれる。そこで、適用時に検討が必要とされる劣化現象について、細孔量にも考慮した検討を試みた。

2. 実験方法

2.1 試験体

本研究では、圧縮強度試験、乾燥収縮試験、アルカリシリカ反応性試験、硫酸浸漬試験、アルカリ浸漬試験ならびにポロシメータによる細孔空隙計測を実施した。

試験に使用した材料を表-1に示す。活性フィラーには、汎用性を考慮してⅡ種・Ⅳ種フライアッシュを、高強度化を考慮して高炉スラグ微粉末を選定した。ジオポリマー溶液(以下、GP溶液)には、水ガラスに苛性ソーダを混和したものを使用した。細骨材には、経済性ならびに高強度化を目的として、高炉水砕スラグを使用した。なお、アルカリシリカ反応性に関する検討についてのみ、北海道産の安山岩砕石を使用した。

試験体形状は、強度試験、乾燥収縮試験、アルカリシリカ反応性試験では、40×40×160mmのモルタルバーを使用した。

2.2 強度試験

表-2に試験体配合を示す。Type1の基本配合は、既往の研究成果に基づき、材齢14日時点における目標圧縮強度を30MPa程度とし、

200mm 程度のフローを有する流動性ならびに 20 分以上の可使時間を有するものとした。活性フィラーの割合は、容積比で FA:BFS =80%:20% とした。Type2~Type4 では、高炉スラグ微粉末の割合を 20~50%に増加させた。

供試体作製には、2L 容量のモルタルミキサーを使用した。作製方法は、まず活性フィラーならびに細骨材をボウルに投入し、30 秒間空練りを行った。続いて、GP 溶液を加えて 120 秒間練混ぜた。練混ぜ後、直ちに型枠にモルタルを打設し、成形を行った。

養生方法は、図-2 に示す温度履歴を有する恒温槽に試験体を静置させた封緘養生を一次養生とした。このとき、定温状態を 60℃とし、9 時間継続させた。一次養生終了後、脱型した。その後は、試験材齢まで 20℃RH60%の環境に気中養生とした。

強度試験では、試験体長手方向の支間中央において曲げ載荷し、分割した 2 片の試験体を対象とした。打設面が側面となるように、試験体を載荷装置に設置し、40×40mm の鋼板を試験体上下に配置して挟み込んだ状態で鉛直方向に圧縮力を作用させ、破壊まで漸増載荷した。試験体数を 6 片とし、その平均値を当該材齢における代表値とした。

2. 3 ASR 試験

表-3 に配合を示す。反応性骨材として、北海道産の安山岩を使用した。非反応性骨材である高炉スラグ砕砂を反応性骨材に置換した配合とした。反応性骨材の各粒径ごとの骨材量は、JISA1146 と同様とした。なお、流動性ならびにワーカビリティなどの条件を統一するために、前節に示す強度試験の配合と異なっている。

一方、ジオポリマーの比較用として、同種の反応性骨材を使用したセメントモルタルを作製した。表-4 に、セメントモルタルの配合を示す。同セメントモルタルは、JIS A1146 による予備試験を基に、ペシマムとなる反応性骨材ならびに非反応性骨材の混和量とした配合を使用した。

試験体の作製方法については、ジオポリマーは強度試験と同様とし、セメントモルタルは JISA1146 に準拠した。

養生方法は、ジオポリマーについては、強度

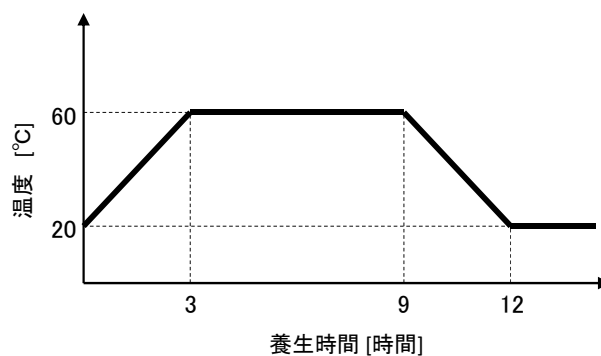


図-2 高温養生条件

表-3 ASR 試験配合(ジオポリマー)

	GP	FA	BFS	細骨材	
				反応性骨材	非反応性骨材
				S(RS)	S(BFS)
kg/m ³					
Type5	311.2	306.2	385.4	0.0	1365.0
Type6	311.2	490.0	154.2	0.0	1365.0
Type7	311.2	306.2	385.4	1266.8	0.0
Type8	311.2	490.0	154.2	1266.8	0.0

表-4 ASR 試験配合(セメントモルタル)

	水	セメント	細骨材		水酸化ナトリウム
			反応性骨材	非反応性骨材	
			S(RS)	S(NRS)	
kg/m ³					
Type9	300.0	600.0	270.0	1080.0	5.43

試験と同様の一次養生の後、40℃RH95%の恒温恒湿槽で養生した。セメントモルタルは、打設後 24 時間後に脱型し、材齢 28 日目まで 20℃RH60℃で気中養生した後、ジオポリマーと同様の 40℃RH95%の恒温恒湿槽で養生した。

計測内容は、長手方向の長さ変化を基に算出されるひずみならびに質量変化とした。なお、長さ変化は、試験体長さ方向の両端部にアクリルチップを埋設させ、コンパレータならびにダイヤルゲージを用いて計測した。長さ変化の計測とともに、外観観察も実施した。また計測時には、養生槽から取り出し、20℃RH60℃の気中にて徐冷し、室温と同温になった状態とした。

3. 実験結果

3.1 強度試験結果および考察

図-3は、各粉体の混和率を変化させたときの、圧縮強度の経時変化を示す。同図より、本配合条件下では、材齢1日時点で20MPa以上の圧縮強度を有している。いずれも水準も、材齢の経過にともなって強度の増加が見られたが、微増である。粉体の混和率による強度増加の傾向に大きな相違は確認されなかった。

図-4は、材齢14日時点での、粉体に対する高炉スラグ微粉末の混和率と圧縮強度の関係を示す。粉体の混和率が10%のとき、圧縮強度は約30MPaを示し、混和率が増加するにともなって強度の増加が見られた。混和率が50%のとき、圧縮強度が約80MPaを示した。本試験の条件下では、高炉スラグの混和率と圧縮強度の正の相関が見られた。

一般に普通ポルトランドセメントを使用したセメントモルタルでは、若材齢での強度発現が小さく、材齢の経過にともなって緩やかに強度の増加が見られる。蒸気養生の導入や早強ポルトランドセメントの使用などによって、初期強度の増加が顕著になるが、7日強度、14日強度に対する1日強度の割合は小さい。ジオポリマーは、セメントモルタルと比較して、初期強度が大きい特徴を有している。一方で、1日目から7日目、14日目までの強度増加が少ないとも評価できる。ジオポリマーの硬化メカニズムは、シリカの縮重合であり、高温条件下で重合反応が顕著に進行する。高温条件下と比較すると、常温における反応は極めて緩やかであり、初期の温度管理に基づく重合度の担保が強度特性に大きく影響しているものと推察される。また、高炉スラグ微粉末の混入率の増加は、フライアッシュに多量に含まれるアルミニウムイオンの減少をともなう。一方で、高炉スラグ微粉末中のカルシウムイオンが増加することによって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をはじめとするカルシウム水和物の生成が促進されることから、セメントモルタルと類似した硬化体も生成され、顕著な強度増加を引き起こすものと考えられる。

3.2 アルカリシリカ反応試験結果および考察

図-5は、脱型時を材齢0日目と設定したモルタルバーの膨張量変化を示す。Type5、Type6

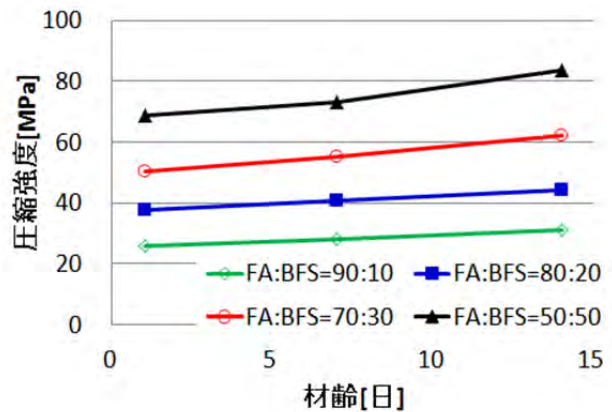


図-3 圧縮強度の経時変化

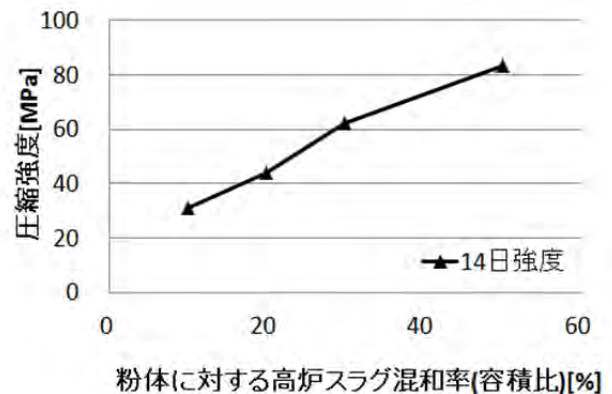


図-4 スラグの混和率と圧縮強度の関係

は、非反応性骨材でそれぞれ、FA:BFS=50%:50%、FA:BFS=80%:20%の粉体割合を示す。一方、Type7、Type8は、反応性骨材でそれぞれ、FA:BFS=50%:50%、FA:BFS=80%:20%を示す。材齢28日目までは、20°C RH60%の気中養生期間で、それ以降が40°C RH95%の湿空養生期間であった。28日目までは、いずれのジオポリマーも200 μ ~700 μ の収縮ひずみを示した。40°C RH60%の養生環境に移行してからの1日間で、いずれも約400 μ のひずみ量の増加を示した。それ以降は、いずれも膨張の傾向が見られなかった。脱型後からの見かけのひずみ変化で最大だったType5では、約250 μ のひずみとなった。なお、外観観察では、いずれもひび割れが確認されなかった。

図-6は、反応性骨材を混和したセメントモルタルにおける膨張量の経時変化を示す。反応性骨材の混和割合は、容積比で非反応性骨材：反応性骨材=80%:20%である。セメントモルタルでは、材齢70日目まで概ね一定の割合で膨張していることが見てとれる。70日目における膨張ひずみは、約3100 μ であった。70日目

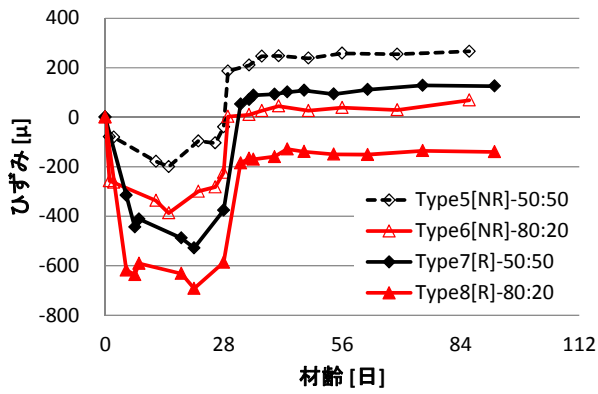


図-5 ジオポリマーのひずみ変化

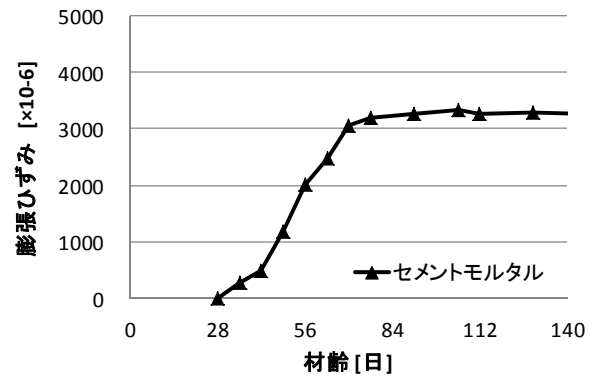
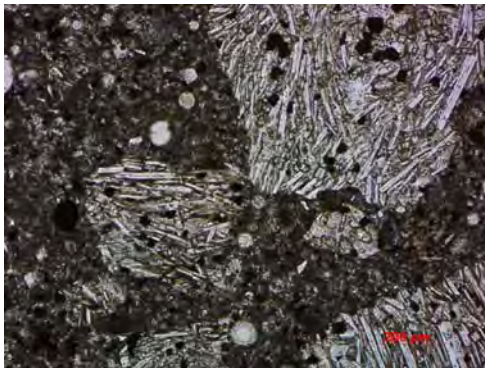
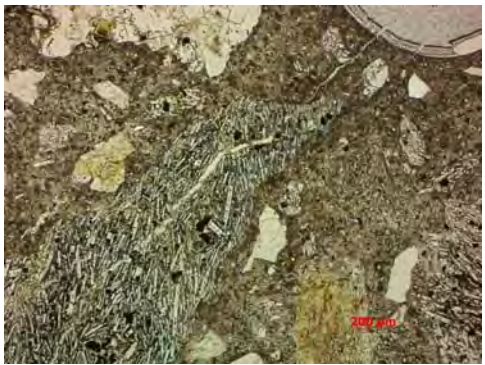
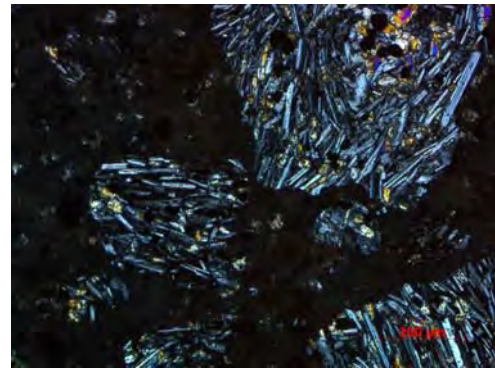


図-6 セメントモルタルのひずみ変化



(a) ジオポリマー(左 : オープンニコル, 右 : クロスニコル)



(b) セメントモルタル(左 : オープンニコル, 右 : クロスニコル)

写真-1 偏光顕微鏡観察状況

降は膨張が収束した。外観観察では、方向性のないひび割れが複数生じた。

写真-1は、ジオポリマー(Type7)ならびにセメントモルタル(Type9)の偏光顕微鏡写真を示す。同図(a)に示すジオポリマーでは、結晶化された一部に溶解痕が見られるが、ひび割れは発生していないことがわかる。一方、(b)に示すセメントモルタルでは、アルカリシリカ反応によって骨材でひび割れが発生し、ペーストまで進展していることが見てとれる。ジオポリマーにおいて、アルカリシリカ反応が全く発生していないわけではないが、ペースト部にひび割れを

生じさせるだけの膨張力を有するアルカリシリカゲルの生成には至らなかったものと推察される。また、セメントモルタルと比較して、ASR に対する抑制効果が知られているフライアッシュならびに高炉スラグが多量に含有されていることから、ポズラン反応などによる抑制効果があると考えられる。しかしながら、配合によっては、GP 溶液による高アルカリ環境によって、膨張力の高いアルカリシリカゲルが生成される可能性もあることから、種々の配合を対象に XRD など生成物の同定を実施して行く必要がある。

図-7は、ボロシメータを用いた計測した、ジオポリマー(Type6)ならびにセメントモルタル(Type9)の細孔量分布を示す。同図より、セメントモルタルは、ジオポリマーと比較して20~100nmの細孔量が多い。一方で、ジオポリマーは相対的に100~1000nmの細孔量が多い。それ以外の範囲では、両社ともに概ね同程度の細孔量であった。

セメント硬化体における既往の研究成果に基づいた推察では、セメントに細孔が多く見られる範囲は、強度特性などとの相関が大きい領域と考えられている。一方、ジオポリマーに細孔が多く見られる範囲は、透水性などに影響すると考えられる。ジオポリマーにおけるポリマー錯体の圧縮強度特性に関しては、GP溶液中のアルカリ濃度ならびに活性フィラー中のアルミニウムイオンが影響する。加えて、本検討におけるジオポリマーでは、高炉スラグ微粉末中のカルシウム水和物が強度に大きく関わっている。硫酸やASRなどに対する抵抗性に関しては、透水性に影響する細孔径での細孔量が多い。モルタル組織では、ジオポリマーならびにセメントともに、液相ならびに気相の水分移動を抑制することが重要であると考えられることから、100~1000nmの細孔量を低減することが耐久性向上に対して効果的であると推察される。

4. まとめ

本研究では、セメントコンクリートの代替材料としてのジオポリマーの適用性について、強度特性ならびに耐久性に関する検討を実施した。本実験条件下において、得られた知見を以下に示す。

- 1) ジオポリマーの圧縮強度は、活性フィラーに対する高炉スラグ微粉末の混和率と正の相関を示す。
- 2) 反応性骨材を使用した場合、シリカの溶解痕が見られたもののひび割れに発展した部分は見られず、膨張を示さなかった。
- 3) セメントモルタルと比較して、ジオポリマーモルタルでは100~1000nmの細孔量が多い傾向が見られる。

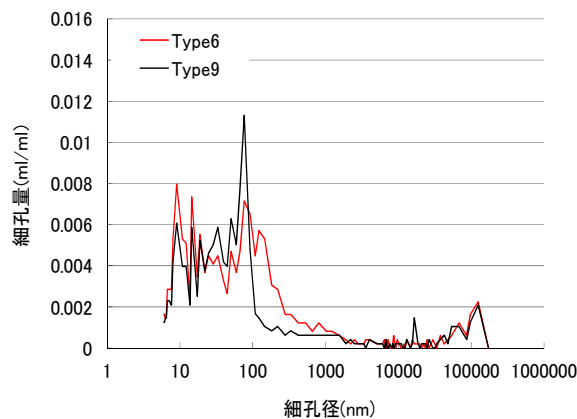


図-7 細孔量分布

【謝辞】

本研究のアルカリシリカ反応性に関する検討にあたり、(独)港湾空港技術研究所研究員の川端雄一郎氏に多大なるご助言ならびにご協力を頂戴しました。ここに記して謝意を表します。

【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