

論文 酸化カルシウム含有率が異なる活性フィラーを用いたジオポリマーモルタルの各種諸特性

木村 亨^{*1}・沼尾 達弥^{*2}・小沼 遥佑^{*3}

要旨：ジオポリマーの活性フィラーに高炉スラグ微粉末や酸化カルシウムの含有率が多いフライアッシュや一般廃棄物溶融スラグ微粉末を用いた場合、強度が高く常温固化が可能であるものの、流動性の確保が難しい場合がある。本研究では、ジオポリマーモルタルのフロー値、凝結時間、圧縮強度、硬化後の生成物に活性フィラーの酸化カルシウム含有率が及ぼす影響を、気中養生および蒸気養生を行った場合についても実験的に検討した。その結果、ジオポリマーモルタルの凝結時間、圧縮強度は、活性フィラーの酸化カルシウム含有率、塩基度に影響を受け、酸化アルミニウム含有率の影響は小さいことが分かった。

キーワード：ジオポリマー、酸化カルシウム含有率、縮重合反応、潜在水硬性

1. はじめに

近年、ジオポリマーの固化技術に注目が集まっている。ジオポリマーとは、珪酸アルカリ溶液の珪酸モノマー内の珪素イオン(Si⁴⁺)と、非晶質のアルミナシリカ粉末、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、一般廃棄物溶融スラグ微粉末などの活性フィラーから溶出した金属イオン(主にアルミニウムイオン(Al³⁺))とが、縮重合反応によりポリマー化し、ゼオライトに類似した非晶質を生成し、硬化する硬化体のことである。セメントを使用しない硬化体のため、二酸化炭素(CO₂)の大幅な削減が可能となる^{1), 2), 3), 4), 5)}。

ジオポリマーの活性フィラーにアルミナシリカ粉末やフライアッシュを用いた場合、常温下での強度発現性が低いことから、給熱養生が必要となる。その場合、高炉スラグ微粉末を添加することで、常温固化と強度増加が図られているが、添加率の増加とともに流動性が失われてしまう。これは、高炉スラグ微粉末のほぼ全てが非晶質のため金属イオンが溶出しやすく、珪酸モノマーと瞬時に反応するためと考えられている^{6), 7), 8), 9), 10)}。

また、酸化カルシウム(CaO)の含有率が多いフライアッシュや一般廃棄物溶融スラグ微粉末を活性フィラーに用いた場合においても、強度が高いものの流動性の確保が難しい場合がある。

本研究では、ジオポリマーモルタルのフロー値、凝結時間、圧縮強度、硬化後の生成物に対し、活性フィラーのCaO含有率が及ぼす影響および、気中養生や蒸気養生を行った場合の影響について実験的に検討を行った。

本研究でとりあげているCaO含有率が多い活性フィラーでジオポリマーを作製する場合、縮重合反応と潜在水硬性による反応が共存して硬化すると考えられている。

表-1 実験の要因と水準

要因	水準
活性フィラー	フライアッシュ 高炉スラグ微粉末 一般廃棄物溶融スラグ
養生方法	気中養生, 蒸気養生

潜在水硬性による反応は、活性フィラーのCaO含有率が多いほど発揮されると考えられる。また、常温固化させた場合には、縮重合反応が不十分なため、潜在水硬性によって硬化している可能性もある。しかし、縮重合反応による硬化と潜在水硬性による硬化を分けることは難しい。そこで、著者らは、珪酸モノマーに珪酸アルカリ溶液を用いて作製した硬化体をジオポリマーと定義した。

2. 実験方法

2.1 要因と水準および使用材料

表-1に実験の要因と水準を、表-2に実験に用いた使用材料を、表-3に活性フィラーの化学成分を示す。本実験のジオポリマーモルタルの活性フィラーには、CaO含有率が異なるフライアッシュ(FA)、高炉スラグ微粉末(BFS)、一般廃棄物溶融スラグ微粉末(SL)を用い、珪酸モノマーには、メタけい酸ナトリウム(Na₂SiO₃)水溶液を用いた。なお、実験に用いたSLは、すべてJIS A 5031に適合しているものをBFS程度の比表面積になるまで粉砕したものを用いた。また、表-3の強熱減量がFA以外はマイナスの値を示した。これは、金属類の酸化による重量増加によるものと考えられる。

2.2 ジオポリマーモルタルの配合および練混ぜ方法

表-4に実験に用いたジオポリマーモルタルの配合を示す。なお、実験に用いた活性フィラーは、それぞれ

*1 茨城大学大学院理工学研究科 (正会員)

*2 茨城大学 工学部都市システム工学科 教授 博士 (正会員)

*3 茨城大学大学院理工学研究科

表－2 使用材料

使用材料	種類	種別	記号	物性
活性 フィラー	フライアッシュ	JIS A 6201 II 種	FA	密度：2.27g/cm ³ 比表面積：4650cm ² /g
	高炉スラグ微粉末	JIS A 6206 高炉スラグ微粉末 4000	BFS	密度：2.90 g/cm ³ 比表面積：3750cm ² /g
	一般廃棄物 溶融スラグ 微粉末	直接溶融方式 シャフト炉式 ガス化溶融炉	SL1	密度：2.86 g/cm ³ 比表面積：3620 cm ² /g
			SL2	密度：2.90 g/cm ³ 比表面積：2850 cm ² /g
		直接溶融方式 流動床式	SL3	密度：2.27g/cm ³ 比表面積：3320cm ² /g
	灰溶融炉 電気炉式	SL4	密度：2.72 g/cm ³ 比表面積：3560 cm ² /g	
珪酸 モノマー	メタけい酸 ナトリウム	試薬 メタけい酸ナトリウム(無水)	Na ₂ SiO ₃	SiO ₂ ：46.0～52.0% Na ₂ O：47.0～53.0%
細骨材	陸砂	——	S	粗粒率：2.43(F.M.) 表乾密度：2.58g/cm ³ 吸水率：2.72%

表－3 活性フィラーの化学成分

記号	化学成分(%)												塩 基 度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	その 他	強熱 減量	
FA	61.20	27.97	3.46	1.14	0.04	2.66	1.39	1.04	0.48	0.35	0.28	3.22	0.523
BFS	32.32	17.59	0.28	0.53	0.21	40.98	6.08	0.19	0.16	-	1.66	-1.80	2.00
SL1	38.04	17.47	1.49	1.25	0.27	34.80	2.75	0.45	2.32	0.43	0.73	-0.62	1.45
SL2	30.16	21.46	6.08	2.38	0.26	31.72	2.79	0.24	1.08	1.05	2.59	-1.27	1.86
SL3	45.75	18.59	4.87	1.57	0.30	19.80	2.85	1.31	2.62	1.46	0.88	-0.46	0.901
SL4	47.28	18.46	3.00	1.67	0.19	20.29	2.78	1.25	3.09	0.81	1.17	-0.83	0.878

密度が異なることから、配合は1リットル程度となる質量で示すこととした。活性フィラーと細骨材を空練りした後、Na₂SiO₃水溶液を投入し練り混ぜた。Na₂SiO₃水溶液は、Na₂SiO₃と水を混合すると反応により発熱するため、水溶液温度を常温まで低下させたものを使用した。なお、事前に全材料を恒温恒湿室内(20±1℃, 65±5%RH)に保管し、材料温度を一定にしたものを用いた。

2.3 フレッシュ性状試験方法

ジオポリマーモルタルのフロー値は、JIS R 5201 に準拠し、練混ぜ後0分、15分、30分、45分、60分後に測定を行った。凝結時間はJIS A 1147 に準拠し行った。

2.4 圧縮強度試験方法

圧縮強度試験は、JIS A 1108に準拠し、直径50mm、高さ100mmの円柱供試体を用い、材齢1日、7日、28日に行った。供試体を24時間後に脱型(FAは材齢7日に、SL3は材齢2日に脱型)し、恒温恒湿室内で所定材齢まで養生したものを気中養生とし、常圧蒸気養生(前置き30℃・2h、昇温15℃/h、最高温度65℃・5h)終了後、自然放冷し恒温恒湿室内で所定材齢まで保管したものを蒸気養生とした。

表－3 ジオポリマーモルタルの配合

W/SL (%)	Na ₂ SiO ₃ /SL (%)	質量(g)			
		W	活性 フィラー	Na ₂ SiO ₃	S
50	20	300	600	120	1200

2.5 各種分析方法

活性フィラーの化学成分を蛍光 X 線分析(XRF)にて、ジオポリマーモルタルの観察を走査型電子顕微鏡(SEM)にて、生成物を粉末 X 線回折分析(XRD)にて測定した。

3. 実験結果

3.1 フレッシュ性状

表－5 にジオポリマーモルタルのフロー値および凝結時間の結果を、図－1 にジオポリマーモルタルのフロー値の経時変化を示す。フロー値は、BFS を用いた場合(以下、BFS-GP)と SL4 を用いた場合(以下、SL4-GP)において、時間経過に伴う減少が確認され、BFS-GP において、30 分以降に凝結したためフロー値の測定が不能となっ

表-5 ジオポリマーモルタルのフレッシュ性状

ジオポリマーモルタルの記号	フロー値(mm)				凝結時間	
	15分	30分	45分	60分	始発時間	終結時間
FA-GP	240	240	235	230	4320分	10080分
BFS-GP	210	140	---	---	25分	42分
SL1-GP	240	240	220	220	80分	190分
SL2-GP	255	250	245	225	80分	220分
SL3-GP	230	230	230	225	1500分	3000分
SL4-GP	175	150	130	125	450分	1680分

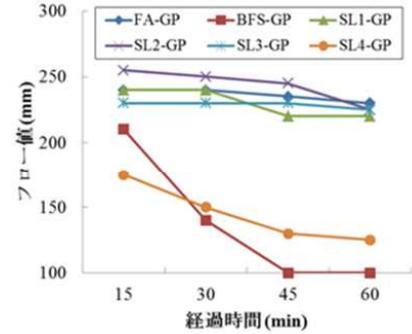


図-1 フロー値の経時変化

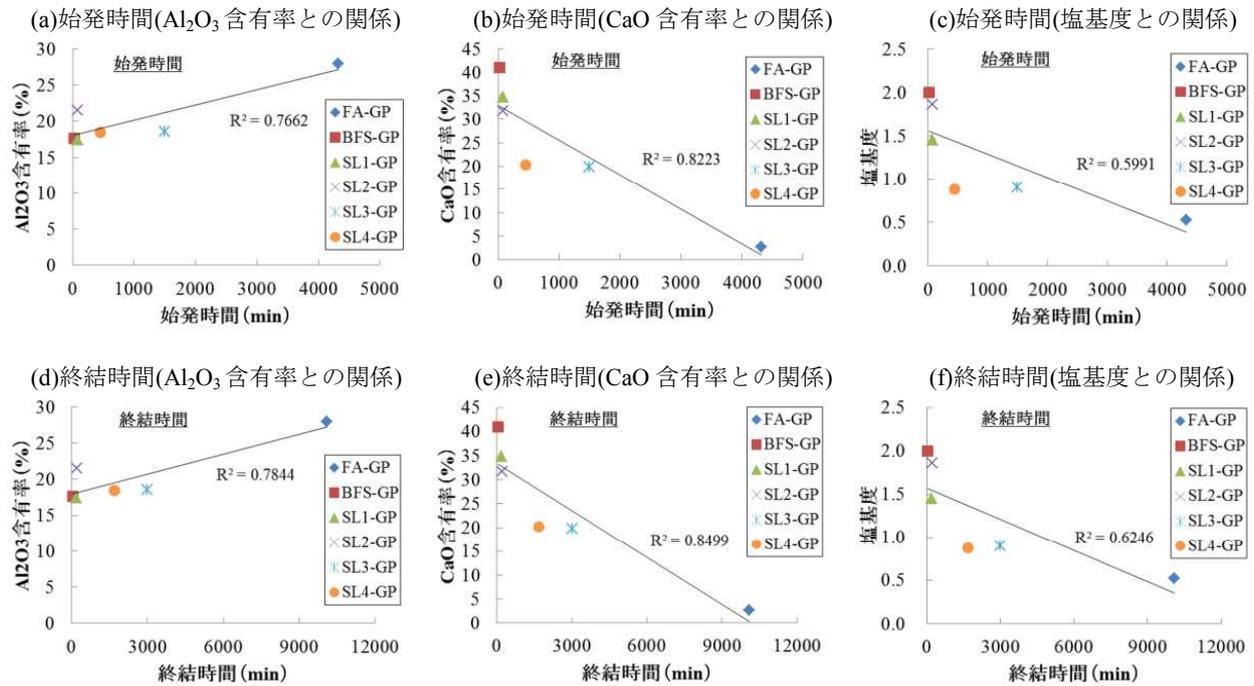


図-2 Al₂O₃含有率、CaO含有率と凝結時間の関係、塩基度と凝結時間の関係

た。なお、FA、SL1、SL2、SL3を用いた場合(以下、FA-GP、SL1-GP、SL2GP、SL3-GP)においては、フロー値の減少は確認されなかった。

BFS-GP とともにフロー値が低下した SL4-GP の凝結時間は、始発時間が450分、終結時間が1680分とフロー値が低下したにも関わらず凝結時間は早くない。

また、FA-GP の終結時間は10080分となった。これは、FA内のCaO含有率が非常に少ないため、常温下での硬化に時間を要したものと考えられる。

図-2に活性フィラーのAl₂O₃含有率、CaO含有率、塩基度と凝結時間との関係を示す。ここでの塩基度は、(CaO+Al₂O₃+MgO)/SiO₂により算出した。活性フィラーのAl₂O₃含有率、CaO含有率、塩基度と始発時間および終結時間に相関が得られ、特にCaO含有率の寄与率は非常に高い。この結果は、CaO含有率が多いほど、または塩基度が高いほど始発時間および終結時間が早くなり、

Al₂O₃含有率が多いほど始発時間および終結時間が遅くなることを示している。活性フィラーは、CaO含有率が多いほど活性が高くなるため、Na₂SiO₃水溶液のOH基によって活性フィラーがゲル化されやすく、活性フィラーからAl³⁺が溶出しやすくなるため、始発時間や終結時間が早くなるものと考えられる。そのため、FA-GPのようにAl₂O₃含有率が高くてもCaO含有率が低い場合には、活性フィラーはゲル化しにくいいため、始発時間および終結時間が遅延すると考えられる。

一方、SL3-GPは、練混ぜ直後から発泡が確認された。これは、金属アルミニウムが含有しているSL細骨材を用いたコンクリートにおいて、練混ぜ中および硬化中に水酸化カルシウムと金属アルミニウムが反応し、水素が発生することが知られている。SL3の発泡も練混ぜ中に金属アルミニウムとNa₂SiO₃水溶液のOH基と反応し、水素が発生したのと考えられる¹¹⁾。



写真-1 ジオポリマーモルタルの外観写真

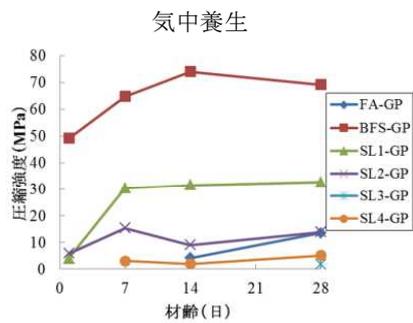


図-3 圧縮強度と材齢の関係 (気中養生)

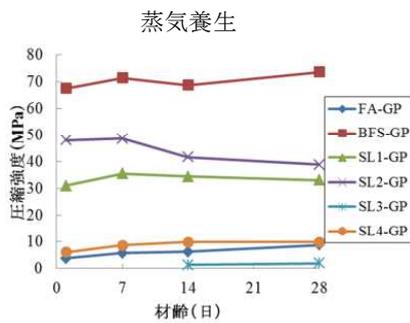


図-4 圧縮強度と材齢の関係 (蒸気養生)

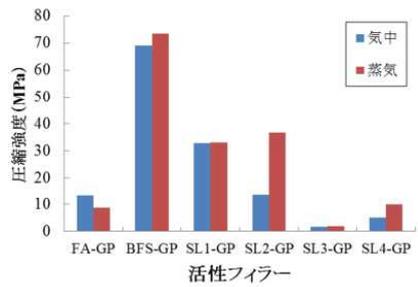


図-5 材齢28日における気中養生と蒸気養生の比較

3.2 ジオポリマーモルタルの外観観察

写真-1にジオポリマーモルタルの外観写真を示す。各活性フィラーにおいて、養生方法による外観への影響はほとんど見られない。しかし、SL3-GPは練混ぜ時に発泡が確認されていることから、顕著な膨張が見られるとともに、多くの気泡が供試体上方に存在することが確認できる。また、SL4-GPは練混ぜ時には発泡が確認できなかったものの膨張が確認された。これは、SL4内の金属アルミニウムが硬化中にNa₂SiO₃水溶液のOH基と反応し、水素が発生したため膨張したと考えられる。

3.3 圧縮強度試験

図-3に気中養生を行った場合の圧縮強度と材齢の関係を、図-4に蒸気養生を行った場合の圧縮強度と材齢の関係を、図-5に材齢28日における気中養生と蒸気養生の比較を示す。気中養生を行った場合、材齢7日程度の初期材齢において材齢経過に伴い圧縮強度が増加し

た。蒸気養生を行った場合、材齢経過に伴う圧縮強度の増減はほとんどない。また、SL2-GPは、気中養生を行った場合に比べ蒸気養生を行った場合の方が、著しく圧縮強度が高い。

図-6に気中養生および蒸気養生を行った場合の材齢28日における圧縮強度とAl₂O₃含有率、CaO含有率、塩基度との関係を示す。蒸気養生を行った場合の方が気中養生を行った場合よりもCaO含有率や塩基度と圧縮強度に相関が高く、CaO含有率が多いほど圧縮強度が高くなることを示している。気中養生および蒸気養生ともにAl₂O₃含有率には相関が得られなかった。これは、前述したとおり、Al₂O₃含有率が高くてもCaO含有率が低いと活性フィラーの非晶質部がゲル化されにくく、硬化反応が起きにくいことが原因と考えられる。

3.4 ジオポリマーモルタルのSEM画像

写真-2に材齢28日におけるジオポリマーモルタル

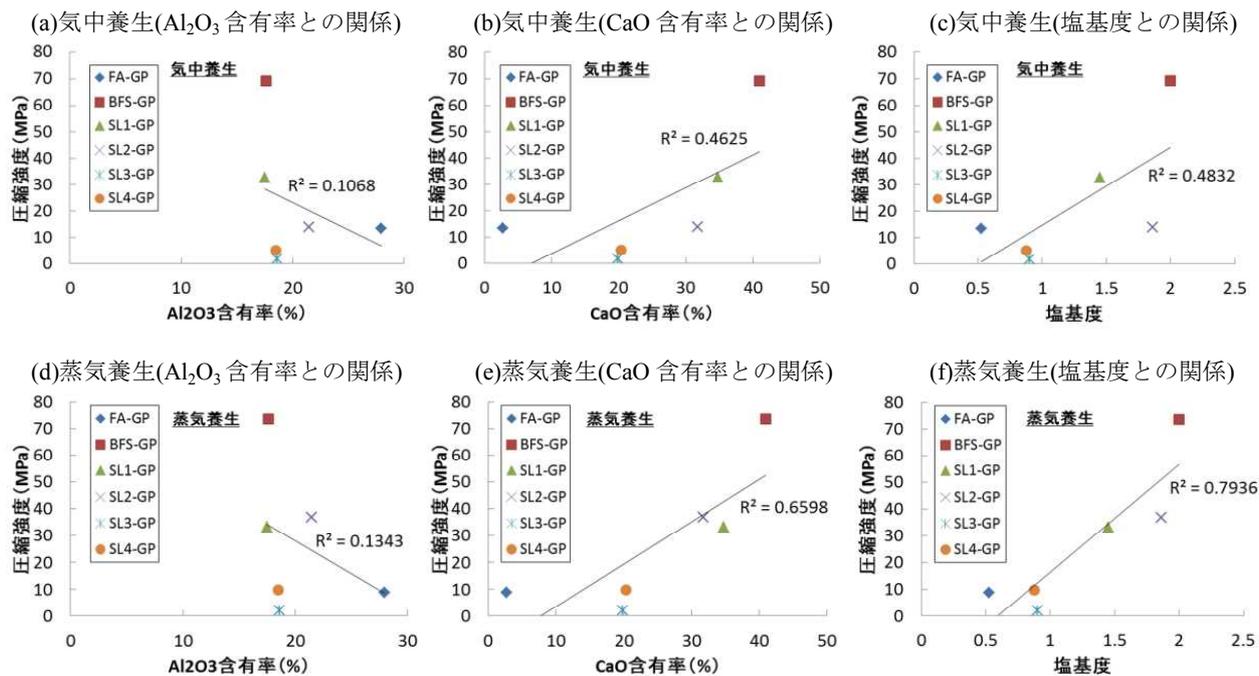


図-6 材齢 28 日における圧縮強度と Al_2O_3 含有率, CaO 含有率, 塩基度との関係

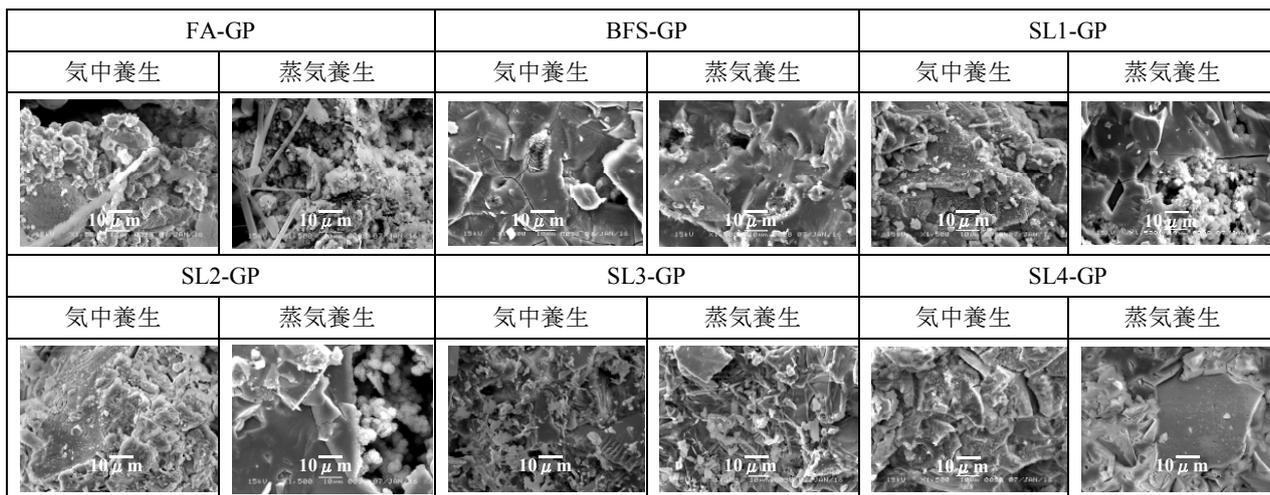


写真-2 材齢 28 日におけるジオポリマーモルタルの SEM 画像

の SEM 画像を示す。なお、SEM 画像の倍率は全て 5000 倍で取得した。FA-GP の SEM 画像において、気中養生を行った場合には未反応の FA が残っていることが確認でき、蒸気養生を行った場合にはゼオライトと考えられる結晶が確認できた。FA 以外の各活性フィラーの SEM 画像には、養生方法の違いによる影響は見られなかった。

3.5 ジオポリマーモルタルの XRD 測定結果

図-7 に気中養生および蒸気養生を行った場合の各材齢におけるジオポリマーモルタルの XRD 測定結果を示す。なお、比較のためジオポリマーモルタルに用いた活性フィラーの XRD 測定結果も一緒に示す。FA および FA-GP の XRD 測定結果において、ムライトと石英と考えられる回折強度が確認できた。FA-GP 以外の XRD 測定結果では、ほぼ全てが非晶質のため明瞭な回折強度が確認できないものの、SL3 および SL3-GP にわずかなが

ら石英と考えられる回折強度が確認できた。また、全ての活性フィラーを用いたジオポリマーモルタルにおいて、養生方法の違いや材齢経過による影響は見当たらない。これは、ジオポリマーの硬化時に縮重合反応によって生成されるゼオライトおよび潜在水硬性の反応によって生成される水和物が非晶質のゼオライトであるため、XRD 測定結果に変化を及ぼさなかったものと考えられる。

4. 結論

本実験から、以下のことが明らかになった。

- 1) ジオポリマーモルタルの活性フィラーに高炉スラグ微粉末を用いた場合、練混ぜ後にフロー値が低下するとともに、硬化が始まり凝結時間が著しく短い。
- 2) ジオポリマーモルタルの凝結時間は、活性フィラーの CaO 含有率が多いほど、または塩基度が高いほど

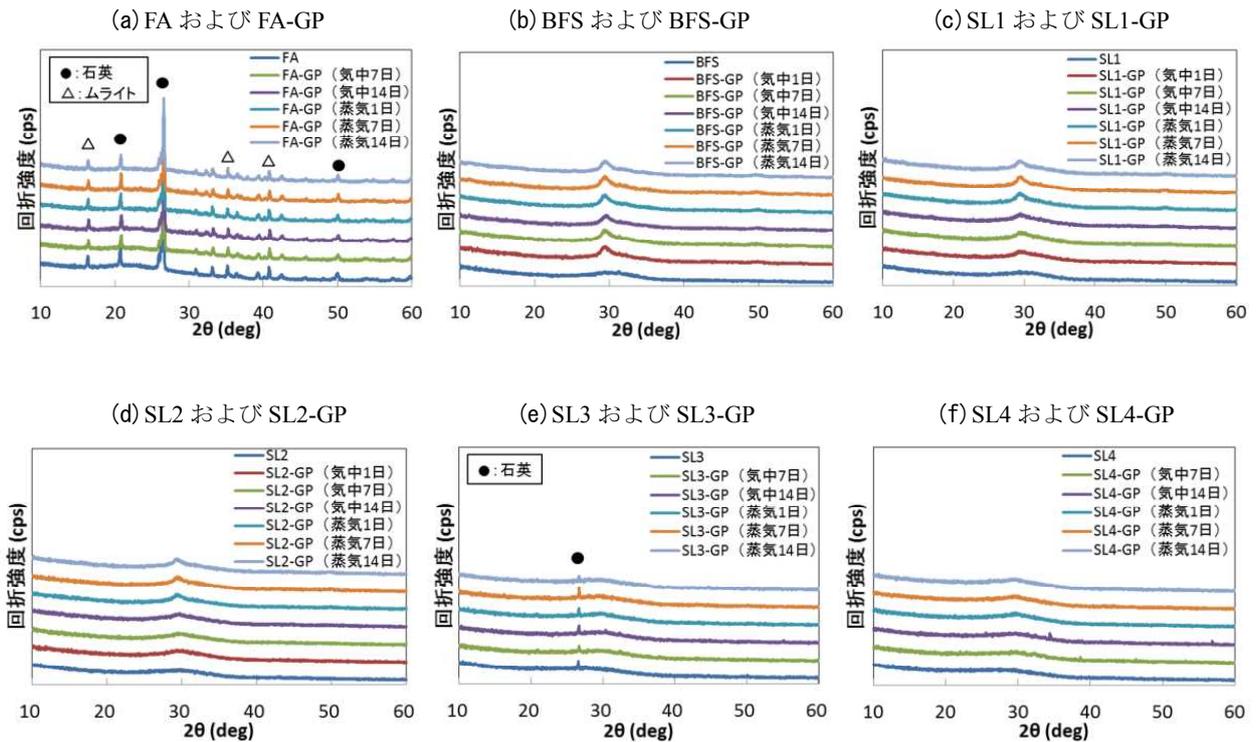


図-7 各活性フィラーおよび各材齢におけるジオポリマーモルタルのXRD結果

始発時間および終結時間が早くなるため、活性フィラーにフライアッシュを用いると、CaO含有率が少ないため、常温下硬化に時間を要する。

- 3) ジオポリマーモルタルの圧縮強度は、気中養生を行った場合よりも蒸気養生を行った場合の方がCaO含有率、塩基度と圧縮強度の関係に相関が高く、CaO含有率が多いほど、または塩基度が高いほど圧縮強度が高くなる傾向を示した。
- 4) ジオポリマーモルタルの粉末X線回折分析測定結果は、養生方法の違いや材齢経過による影響は見当たらない。これは、縮重合反応によって生成される生成物が非結晶のゼオライトであるとともに、潜在水硬性によって生成される生成物が非晶質の水和物のためである。

参考文献

- 1) Davidovits, J. : Geopolymers, Journal of Thermal Analysis, Vol.37, 118[2], pp.1633-1656, 1991.
- 2) 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.87-98, 1979.
- 3) 上原 元樹, 南 浩輔, 平田 紘子, 山崎 淳司 : ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1987-1992, 2015.
- 4) 原田 耕司, 一宮 一夫, 津郷 俊二, 池田 攻 : ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1894-1899, 2012.

- 5) Norio, Y. and Ko, I. : Preparation of geopolymeric materials from sewage slag with special emphasis the matrix compositions, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118[2], pp.107-112, 2010.
- 6) 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, pp.497-500, 1998.
- 7) K.Fukuzawa, D.Kwak, O.Abe, H. Ojima, H.Yoshida. : Strength of mortar and concrete using fine powder of molten slag made from municipal waste as a cementitious material, Sustainable Construction Techno., pp. 333-337, 2007.
- 8) 米倉 英史, 近藤 文義 : フライアッシュを用いた低強度ジオポリマーへの高炉スラグ微粉末の添加による強度向上, 農業農村工学会論文集, No.287, pp.79-86, 2013.
- 9) 趙 宇清, 甲本 達也, 近藤 文義 : CaO を添加したフライアッシュによるジオポリマーの圧縮強さの変化, 農業農村工学会論文集, No.270, pp.1-7, 2010.
- 10) 五十嵐 裕太, Sanjay PAREEK : インド産及び日本産FAを用いたジオポリマー硬化体の養生条件及びスラグ置換率が圧縮強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1885-1890, 2015.
- 11) 北辻政文 : 未反応石灰石と金属アルミニウムがコンクリートの膨張に及ぼす影響, 環境浄化技術, Vol.12, NO.1, PP.35-42, 2013