

論文 炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーの可使時間および圧縮強度

門田 浩史*1・池尾 陽作*1

要旨：フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとし、アルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーモルタルを作製し、ジオポリマーの可使時間ならびに養生温度 20℃の圧縮強度を調査した。その結果、炭酸ナトリウムをある一定量添加すると可使時間が増加し、圧縮強度も増加した。水ガラスの割合が減少すると可使時間は減少し、圧縮強度も低下した。高炉スラグ微粉末の割合を増加させると可使時間は増加し、圧縮強度も増加した。これらの因子を調整することで、可使時間を 2 時間以上維持することができ、20℃材齢 7 日の封緘養生の圧縮強度が 60N/mm²を超えるジオポリマーを作製できることが判明した。

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、炭酸ナトリウム、可使時間

1. はじめに

地球温暖化対策として温室効果ガスの一つである二酸化炭素 (CO₂) 排出量削減が求められており、コンクリート分野でも製造時の CO₂ 排出量に関して削減の取り組みがなされている¹⁾。コンクリートに使用される材料の中で、最も CO₂ を排出する材料であるセメントは、製造時に大量の CO₂ を排出するため CO₂ 排出量の少ない材料が求められている。そのため近年、ポルトランドセメントを使用しない結合材としてジオポリマーは注目され、一部実用化にも動いている²⁾。ジオポリマーを使用した場合、セメントを使用した一般的なコンクリートに比べ CO₂ 排出量は 80～90%低減できるとされている³⁾。ジオポリマーはアルミニウムシリケート粉末とアルカリシリカ溶液との反応によって形成される無機硬化体で、アルミニウムシリケート粉末にはフライアッシュや高炉スラグ微粉末等の副産物が使用される。現在、日本国内では産業廃棄物が 1 年間で 3 億 9200 万 t 発生しており⁴⁾、ジオポリマーは CO₂ 排出量抑制と同時に副産物の有効利用に貢献できる材料として注目されている。

しかしながら、ジオポリマーの実用化にあたり可使時間 (凝結時間) が短く、おおよそ 2 時間未満である。近年、高炉スラグ微粉末の熱処理によるジオポリマー可使時間増大技術が開発されたが⁵⁾、セメントに比べ十分な可使時間が得られたわけではない。

一方、著者は過去に高炉スラグ微粉末とフライアッシュを混合させた活性フィラーに、炭酸ナトリウム水溶液を混練することで、固化時間を遅らせることが可能であることを報告した⁶⁾。

本研究ではジオポリマーの可使時間の課題解決のために、ジオポリマー中のアルカリシリカ溶液について着目した。アルカリシリカ溶液に汎用的に使用される水酸化ナトリウムに代わり、炭酸ナトリウムを使用し、アルカリシリカ溶液の炭酸ナトリウム量、アルカリシリカ溶液

の水ガラスの割合、活性フィラーのフライアッシュと高炉スラグ微粉末の割合を変化させ、ジオポリマーモルタルの可使時間におよぼす影響、ならびに 20℃の常温養生での圧縮強度におよぼす影響について調査した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1)活性フィラー

活性フィラーは市販のフライアッシュ (FA)、高炉スラグ微粉末 (BFS) を使用した。フライアッシュは JIS A 6201 : 2015 「コンクリート用フライアッシュ」のⅡ種相当を使用した (密度 2.32 g/cm³, 比表面積 3680 cm²/g)。高炉スラグ微粉末は JIS A 6206 : 2013 「コンクリート用高炉スラグ微粉末」の高炉スラグ微粉末 4000 相当を使用した (密度 2.91 g/cm³, 比表面積 4240 cm²/g, 塩基度 1.83)。

(2)アルカリシリカ溶液

アルカリシリカ溶液 (AS) には市販の水ガラス (WG)、水酸化ナトリウム水溶液 (NH)、炭酸ナトリウムおよび水道水 (W) を使用した。水ガラスは JIS K 1408 : 1996 「けい酸ナトリウム (けい酸ソーダ)」のけい酸ソーダ 2 号相当を使用した (SiO₂ 31.54%, Na₂O 12.35%, SiO₂/Na₂O モル比 2.64)。水酸化ナトリウム水溶液は 10 mol/L を使用した (NaOH 含有割合 30wt%)。炭酸ナトリウムは特級試薬を使用した。

(3)細骨材

細骨材には標準砂を使用した。

2.2 試験水準

(1)活性フィラー

フライアッシュと高炉スラグ微粉末の混合比を 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50 および 30 : 70 の水準を試験した。

(2)アルカリシリカ溶液

アルカリシリカ溶液は 10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶

*1 (株) 竹中工務店 (正会員)

表－1 本試験の調合の一例

アルカリ (NH)	因子				調合(g)					
	NH/AS (-)※	Vw (%)	AS/P (-)※	FA:BFS	FA	BFS	WG	W	NH	標準砂
NaOH	0.05	25	0.6	70:30	70	30	46.64	10.36	3.00	268
		35			70	30	41.94	15.06	3.00	273
	0.3	25			70	30	34.37	7.63	18.00	269
		35			70	30	30.90	11.10	18.00	272
Na ₂ CO ₃	0.05	25	0.6	70:30	70	30	46.64	12.20	1.16	265
		35			70	30	41.94	16.90	1.16	270
	0.3	25			70	30	34.37	18.48	7.16	265
		35			70	30	30.90	21.94	7.16	268

※：単位 (-) は無次元を意味する

表－2 試験を行った水準

アルカリ (NH)	NH/AS (-)	Vw (%)	AS/P (-)	FA:BFS	
NaOH	0.05	25	0.6	70:30	
	0.3				
	0.5				
	0.05	35			
	0.1				
	0.2				
	0.3				
	0.5			50:50	
	0.3	70:30			
		0.5			
Na ₂ CO ₃	0.3	25	0.6	70:30	
	0.05				
	0.1	35			
	0.2				
	0.3				
	0.35				
					90:10
		50:50			
		30:70			
		50		70:30	
	0.3	35			0.5
					0.7
					0.5
		50			0.6
				0.5	30:70
	75	0.6			70:30
					50:50
100	70:30				

液を基準とした。指標としてアルカリシリカ溶液 (AS=WG+W+NH) と水酸化ナトリウム水溶液 (NH) の質量比 (-)「NH/AS」を用いて、アルカリシリカ溶液中のアルカリ量を調整した。その他、アルカリシリカ溶液 (AS) に使用した水ガラスと (WG) と水 (W) の合計容積に対して、使用した水 (W) の容積割合 (%)「Vw」を用いて、アルカリシリカ溶液中の水ガラス (WG) と水 (W) を調整した。

一方、今回の実験ではアルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムを使用した場合の「NH/AS」および「Vw」は水酸

化ナトリウムを使用した水準と比較するための指標として用いた。炭酸ナトリウムを使用した水準では、10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用したアルカリシリカ溶液に含まれる SiO₂ と Na₂O の mol 量が同じとなるように、水ガラス (WG) と水 (W) の混合水溶液に固体の炭酸ナトリウムを溶解させてアルカリシリカ溶液を調製した。そのため、「NH/AS」および「Vw」は、10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用したアルカリシリカ溶液と同等の SiO₂ と Na₂O が含まれていることを示すものである。

NH/AS は 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35 および 0.50, Vw は 25, 35, 50, 75 および 100 の水準を試験した。

(3)溶液粉体比

活性フィラー (P=FA+BFS) に対するアルカリシリカ溶液 (AS=WG+W+NH) の質量比 (-)「AS/P」を用いた。AS/P は 0.5, 0.6 および 0.7 の水準を試験した。

(4)ペースト粉体比

ジオポリマーモルタルは、標準砂とジオポリマーペーストの容積比 (標準砂/ジオポリマーペースト) が 1.2 となる様に調合した。

(5)試験水準

表－1 および表－2 に本研究で調査した調合の一例および調査した水準を示す。なお、表－1 の NH において、水酸化ナトリウムを使用した場合は 10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の重さを表し、炭酸ナトリウムを使用した場合は固体の炭酸ナトリウムの重さを表す。

2.3 試験方法

(1)練混ぜ方法

前日までにアルカリシリカ溶液を調製し、室温と同じ温度になるまで放置した。

ジオポリマーモルタルの練混ぜは、JIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に準拠する練混ぜ機を使用し、機械練りによって行った。練り鉢に活性フィラーと標準砂を入れ、低速で 30 秒間かき混ぜた。次いで練り鉢にアルカリシリカ溶液を入れ、低速で 90 秒間練り混ぜ、休止した。休止の 30 秒間に JIS R 5021 に規定されている練混ぜ用さじで、練り鉢及びパドルに付着したモルタルを

かき落とした。30 秒間の休止に次いで、高速で 90 秒間練り混ぜた。練混ぜが終わったら練り鉢を練混ぜ機から取り外し、適切なさじで 10 回かき混ぜた。

(2)モルタルフロー

モルタルの調査終了から 30 分後、60 分後、以下 30 分毎に、「可使」との判断ができなくなるまで、JIS R 5201 : 2015「セメントの物理試験方法」に準じてフロー値を測定した。フローコーンを垂直方向に取り去った直後と（0 打フロー）、15 打フローの径の測定を行った。溶液粉体比が 0.5 の径では 0 打フローから 15 打フローを行った際に、15 mm 以上フローが伸びた試料を、溶液粉体比が 0.6 以上の場合、15 打フローが 130 mm 以上の試料ではさらに振動を与えるとよりフローが大きくなったこと、ならびに強度試験用の型枠に容易に成形できたことから、成形成可能と考え、15 打フローが 130 mm 以上を「可使」と判断した。

(3)圧縮強度

試験体の成形はモルタルの練混ぜ終了後すぐに行った。圧縮強度試験は JIS A 1108 : 2018「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した。成形用型に直径 ϕ 50 mm $\times$ 100 mm の円柱試験体の型枠を用いた。供試体は不透水性のキャップで試料を封緘し、材齢 7 日および 28 日まで温度 20℃環境の湿気箱に入れ封緘養生を行った。所定の材齢に達した後、脱型し圧縮強度を測定した。

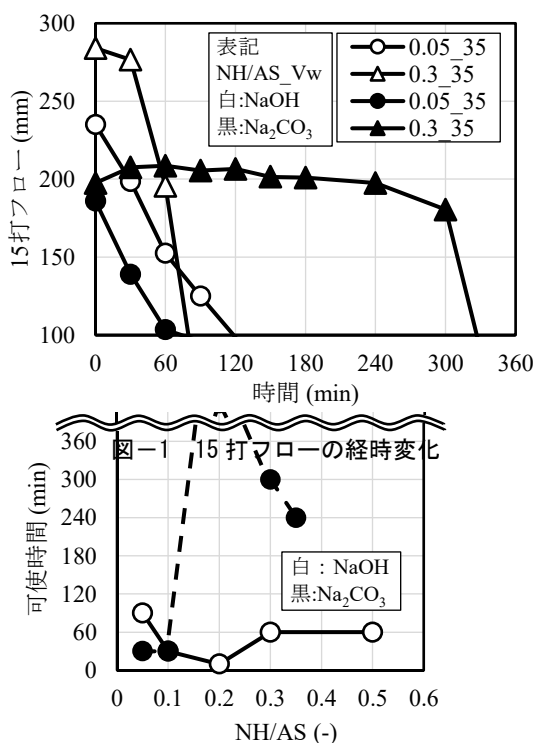


図-3 NH/AS と可使時間の関係

3. 結果と考察

3.1 アルカリシリカ溶液のアルカリ量の影響

図-1、図-2、図-3 および図-4 に、NH/AS を変化させた場合の 15 打フローならびに温度の経時変化の一例、可使時間および圧縮強度の変化を示す。Vw は 35，FA:BFS は 70 : 30，AS/P は 0.6 とした。図-1 および図-2 より水酸化ナトリウム使用した場合は 120 分以内で 15 打フローが低下している。モルタル温度は可使時間の終了（硬化）に近づくとき上昇した。炭酸ナトリウムを使用した場合、NH/AS が 0.05 の時は水酸化ナトリウム同様に 120 分以内に 15 打フローが低下しており、モルタル温度も低下した。一方、NH/AS が 0.3 の時は可使時間が得られている間は 15 打フローが低下することなく一定の値を示しており、反応が停滞していると思われる。また、フロー値の変化が小さい 120 分から 240 分の間はモルタルの温度も一定であったが硬化が近づいた 240 分から 300 分にかけてわずかにモルタルの温度が上昇し、硬化した。反応が再開したためにモルタルの温度が上昇したと考えられる。

図-3 より、NH/AS を変化させると水酸化ナトリウムでは 0.05 から 0.2 の間では NH/AS が増加した場合可使時間は減少し、0.3 で可使時間が増大し、0.3 から 0.5 では増減が無かった。一方、炭酸ナトリウムを使用した場合でも NH/AS が 0.05 から 0.1 では NH/AS が増加しても可使時間は一定であった。しかし、NH/AS が 0.2 で可使時間が急激に増加し、それ以降は NH/AS が 0.35 までは

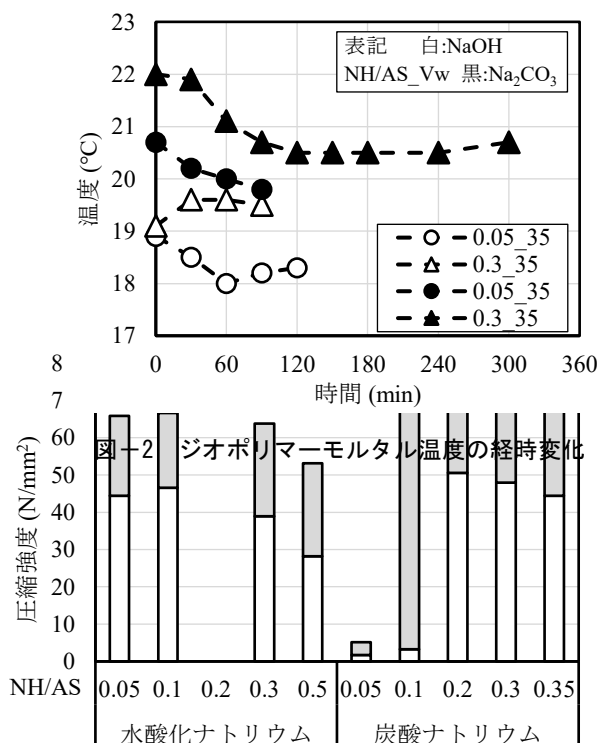


図-4 NH/AS と圧縮強度の関係

可使時間は減少し、水酸化ナトリウムとは異なる結果となった。既往の研究では、水酸化ナトリウムを使用した場合、中程度のアルカリ濃度が最も可使時間が長くなると報告されているが⁷⁾、本研究で水酸化ナトリウムを用いた場合は、アルカリ濃度の指標となる NH/AS が 0.05、または 0.3 以上の時に可使時間が長くなる傾向が認められた。

図-4 より水酸化ナトリウムを使用した場合、NH/AS が 0.05 から 0.1 の間では材齢 7、28 日共に圧縮強度はわずかに増加した。NH/AS が 0.2 の時はモルタルを型枠に流し込む途中で瞬結し、供試体を得られなかったため、圧縮強度は測定できなかった。NH/AS が 0.2 以降で材齢

7、28 日共に圧縮強度は減少し、0.2 を境に逆の反応を示した。一方、炭酸ナトリウムを使用した場合、NH/AS が 0.05 では材齢 7、28 日の圧縮強度は 10 N/mm² を下回った。しかし、NH/AS が 0.01 以降では材齢 28 日の圧縮強度は 60 N/mm² を上回り、同じ NH/AS で比較すると、水酸化ナトリウムを使用した場合より強度は大きかった。NH/AS=0.1 では材齢 7 日から 28 日の圧縮強度の増加が大きかった。NH/AS が 0.2 から 0.35 では材齢 7 日の弱材齢では NH/AS が低いほど圧縮強度は高いが、材齢 28 日ではほとんど差がなかった。

3.2 アルカリシリカ溶液の水ガラス量の影響

図-5 および図-6 に Vw を変化させた場合の可使時

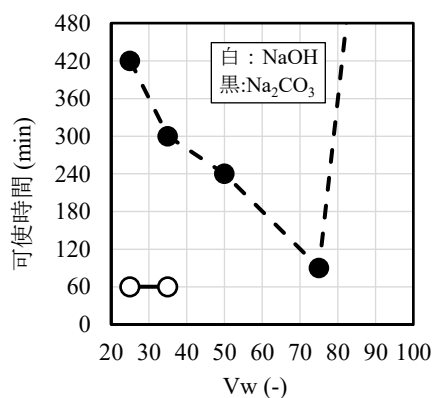


図-5 Vw と可使時間の関係

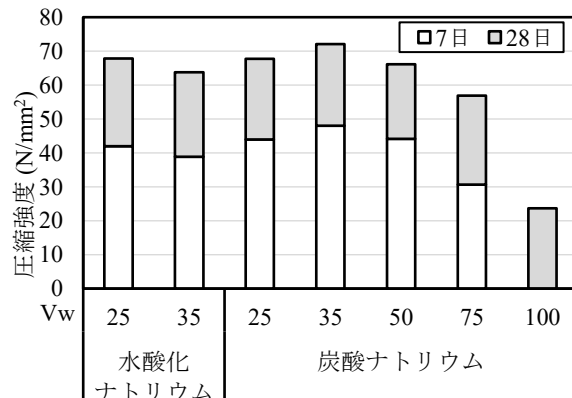


図-6 Vw と圧縮強度の関係

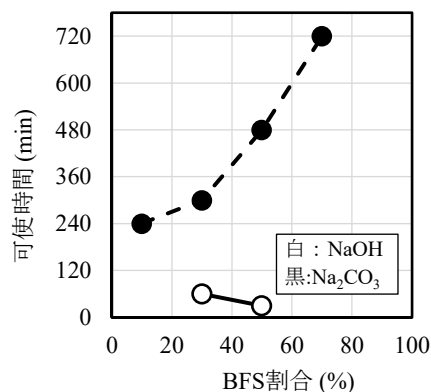


図-7 BFS の割合と可使時間の関係

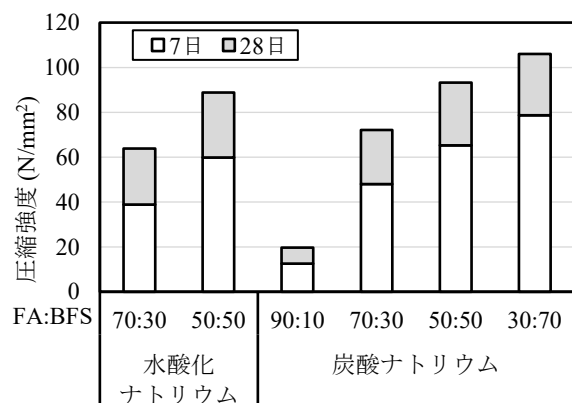


図-8 BFS の割合と圧縮強度の関係

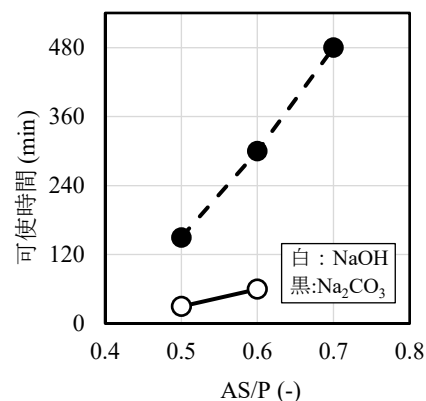


図-9 AS/P と可使時間の関係

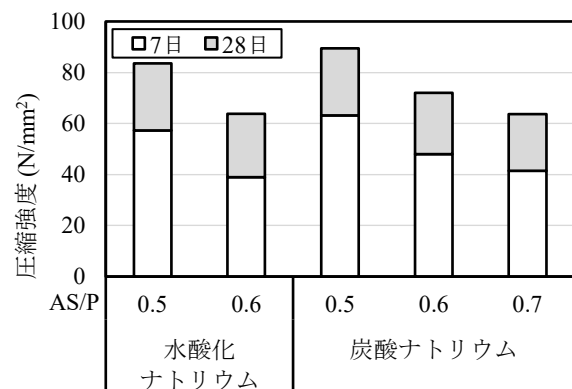


図-10 AS/P と圧縮強度の関係

間の変化と圧縮強度の変化を示す。NH/AS は 0.3, FA:BFS は 70 : 30, AS/P は 0.6 とした。図-5 より水酸化ナトリウムでは V_w を 25 または 35 と変化させても可使時間には差が無かった。一方、炭酸ナトリウムでは、 V_w が 25 から 75 までは直線的に可使時間が減少し、 V_w が 100 の時は 24 時間経過しても硬化しなかった。

図-6 より水酸化ナトリウムを使用した場合、材齢 7, 28 日共に圧縮強度は V_w が 35 より 25 の方が高かった。一方、炭酸ナトリウムでは、材齢 7, 28 日共に V_w が 25 から 50 ではほぼ一定の値となる、その中でも V_w が 35 の時最大となった。 V_w が 50 を超えると圧縮強度は低下し、 V_w が 100 の時は材齢 7 日では硬化しなかった。既往の研究で水酸化ナトリウムを使用し、水ガラスを多量の水で置換すると急結し、圧縮強度が低下する傾向が確認されているが⁸⁾、炭酸ナトリウムでは多量の水で置換しても急結せず硬化しないことから、水酸化ナトリウムとは異なる結果となった。

3.3 活性フィラーの高炉スラグ微粉末量の影響

図-7 および図-8 にフライアッシュ (FA) と高炉スラグ微粉末 (BFS) を変化させた場合の可使時間の変化と圧縮強度の変化を示す。NH/AS は 0.3, V_w は 35, AS/P は 0.6 とした。図-7 より水酸化ナトリウムでは高炉スラグ微粉末の割合を増加させると可使時間は減少した。

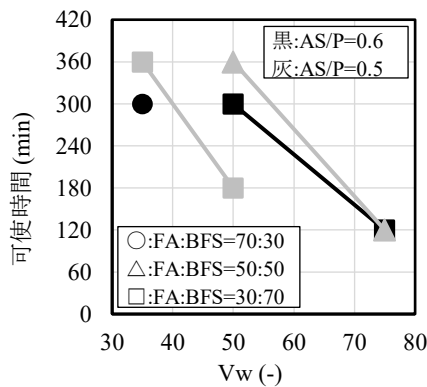


図-11 組合せた場合の可使時間の関係

フライアッシュより反応性の高い高炉スラグ微粉末を増加させた場合、可使時間が減少することは自明である。一方、炭酸ナトリウムでは、高炉スラグ微粉末の割合が増加すると可使時間は直線的に増加し、水酸化ナトリウムとは異なる結果となった。著者らが調査した炭酸ナトリウムを使用した高炉スラグ微粉末高含有結合材の結果とも異なり⁶⁾、炭酸ナトリウムと水ガラスを併用し、高炉スラグ微粉末を増加させた場合、可使時間が増加することが判明した。可使時間が増加する理由については今後詳細に検討する。

図-8 より圧縮強度は水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムどちらを使用しても高炉スラグ微粉末が増加すると材齢 7, 28 日共に圧縮強度は増加した。炭酸ナトリウムを使用した場合、高炉スラグ微粉末の割合が 10% から 30% に増加した際に圧縮強度は大きく増加し、30%以降は直線的に増加した。

3.4 溶液粉体比の影響

図-9 および図-10 に AS/P を変化させた場合の可使時間の変化と圧縮強度の変化を示す。NH/AS は 0.3, V_w は 35, FA:BFS は 70 : 30 とした。図-9 より水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムどちらを使用しても AS/P を減少させると可使時間は減少した。可使時間の減少割合は炭酸ナトリウムを使用した方が大きかった。

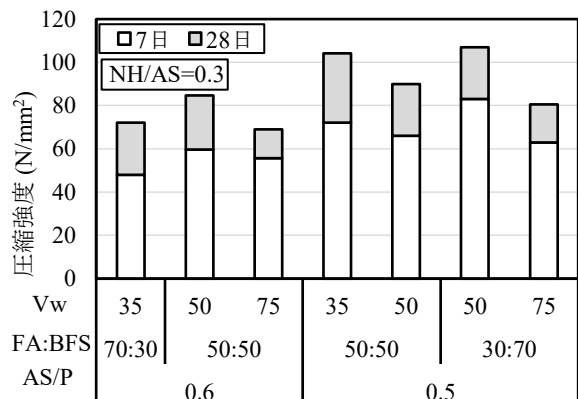


図-12 組合せた場合の圧縮強度の関係

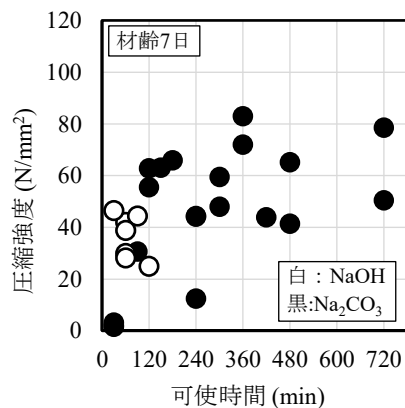


図-13 可使時間と圧縮強度の関係 (材齢 7 日)

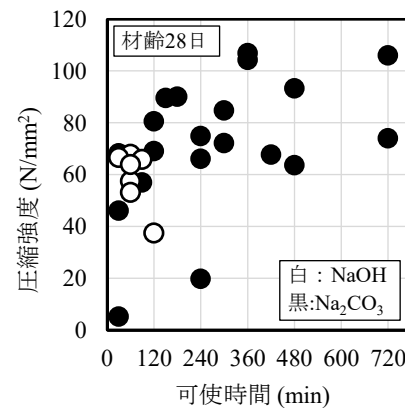


図-14 可使時間と圧縮強度の関係 (材齢 28 日)

図-10 より水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムどちらを使用しても AS/P を減少させると材齢 7, 28 日共に圧縮強度は増加した。溶液粉体比を減少させることで、圧縮強度が増加することは自明である。AS/P においては水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの違いは確認されなかった。

3.5 各因子の組合せおよび可使時間と圧縮強度の関係

以上の結果から、アルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムを使用し、NH/AS を 0.2 以上とすることで可使時間が増大することが判明した。また、Vw は増加させると可使時間は減少、高炉スラグ微粉末の割合を増加させると可使時間は増加、AS/P を増加させると可使時間は増加することが判明した。図-11 に NH/AS は 0.3、Vw は 35、FA:BFS は 70 : 30、AS/P は 0.6 とした試料を基準とし、Vw、FA:BFS および AS/P など複数の因子を同時に変化させた場合の可使時間の変化を示す。図-11 より、FA:BFS および AS/P を変化させても、Vw の増加による可使時間の減少が確認された。フライアッシュと高炉スラグ微粉末の割合は異なるが、AS/P が低い方が Vw の増加による可使時間の減少が大きかった。Vw を 50 とした場合、AS/P を 0.1 増加させるよりも、高炉スラグ微粉末の割合を 20%増加させる方が可使時間の増加量は大きかった。

図-12 に図-11 で可使時間を調査した試料の圧縮強度を示す。図-12 より各因子を組合せて使用しても、Vw の増加により圧縮強度は減少し、高炉スラグ微粉末の割合を増加させると圧縮強度は増加した。高炉スラグ微粉末の割合を増やした場合、Vw を増加させると、材齢 7, 28 日共に圧縮強度の減少量が大きかった。

図-13 に図-14 に本研究で調査した水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーの可使時間と圧縮強度の関係（材齢 7, 28 日）の結果を示す。材齢 28 日において、水酸化ナトリウムを使用した場合は可使時間が最も長い 120 分の試料が最も圧縮強度が低くなったのに対して、炭酸ナトリウムを使用した場合は全体的に可使時間の増加と共に圧縮強度も増加する傾向が認められた。可使時間と圧縮強度の関係は水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムで異なる傾向を示した。

4. まとめ

本研究では、ジオポリマーのアルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムを使用し、各材料の割合を変えたジオポリマーモルタルの可使時間および圧縮強度を調査した。その結果、以下の結論が得られた。

(1) アルカリ量(NH/AS)が 0.2 より下の範囲では可使時間

が短く、弱材齢での圧縮強度が低かった。NH/AS が 0.2 以上では可使時間が 2 時間以上、圧縮強度は 60 N/mm² 以上となった。

(2) 水ガラス量 (Vw) を増加させた場合、Vw が 25 から 75 までは可使時間は直線的に減少した。圧縮強度は Vw が 25 から 50 の範囲ではほぼ一定であった。Vw が 100 の時は 24 時間経過した後も硬化しなかった。

(3) 活性フィラーのフライアッシュと高炉スラグ微粉末の割合を変化させた場合、高炉スラグ微粉末の割合を増加させると可使時間は増加し、圧縮強度は増加した。

(4) 粉体溶液比 (AS/P) を減少させると、可使時間は減少し、圧縮強度は増加した。

(5) 各因子を組合せることで、可使時間を調整することが可能であった。

(6) 可使時間と圧縮強度の関係は、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムでは逆の傾向を示し、炭酸ナトリウムを使用した場合、正の相関が認められた。

参考文献

- 1) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本 学: エネルギー・CO₂ ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学, Vol.59, No. 9, pp.776-781, 2021. 9
- 2) 日本コンクリート工学会: 建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書, 2017. 9
- 3) J. Davidovits : Properties of Geopolymer cements, Proceedings of 1st International Conference on Alkaline Cements and Concrete (Kiev, Ukraine) , pp.131-149, 1994
- 4) 環境省報道発表資料: 産業廃棄物の排出及び処理状況 (令和 2 年度速報値), 2022. 2. 15
- 5) 李柱国, 池田攻: ジオポリマーの凝結を遅延するための高炉スラグ微粉末の熱処理技術, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.1349-1354, 2021
- 6) 門田浩史, 新大軌, 堀口賢一, 坂井悦郎: Na₂CO₃ 水溶液の高炉スラグ微粉末・フライアッシュ系結合材による固化, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.52-58, 2013
- 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) 坪内徹郎, 市川敬悟, 三島直生, 畑中重光: アルカリシリカ溶液の濃度が高炉スラグ微粉末使用ジオポリマーの物性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2277-2282, 2016