

論文 ジオポリマーモルタルの力学特性におよぼす細骨材およびアルカリの影響

池尾 陽作*1・門田 浩史*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水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーに対し、細骨材の種類を変えてモルタルを作製し、フロー値、圧縮強度、割裂引張強度ならびに付着強さを調査した。その結果、細骨材およびアルカリの種類によりフロー値の経時変化および強度が異なること、また、養生条件が強度に大きく影響することが判明した。細骨材とアルカリの種類および養生条件がジオポリマーの反応および硬化体の空隙構造に影響をおよぼし、空隙構造と強度が関係していることが推測された。

キーワード: ジオポリマー、圧縮強度、付着強さ、細骨材、アルカリ、炭酸ナトリウム

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 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も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。近年、セメントを使用しない結合材としてジオポリマーが注目され、一部実用化も進められている²⁾。ジオポリマーを使用した場合、セメント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⁾。ジオポリマーは活性フィラー（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、活性フィラーにはフライアッシュや高炉スラグ微粉末等の国内で発生する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）が短い課題がある。著者はこれまで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ぜることで固化時間を遅らせること⁵⁾、さらに、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て、アルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムと珪酸ソーダを用いることで、可使時間を 3 時間以上保つことができることを報告した⁶⁾。アルカリシリカ溶液に用いるアルカリに炭酸ナトリウムを用いることで可使時間の保持が可能であることは確認できたが、炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーの研究はまだ少なく⁷⁾、そのため性質を十分把握できていない。

そこで本研究では細骨材の種類およびアルカリの種類がジオポリマーの可使時間および力学性能におよぼす影響を調査した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料を表-1 に示す。活性フィラーにはフライアッシュ (FA)、高炉スラグ微粉末 (BFS) を、アルカリシ

表-1 使用材料

種類	使用材料	主な物性など
活性フィラー (P)	フライアッシュ (FA)	密度 2.32 g/cm ³ 比表面積 3680 cm ² /g
	高炉スラグ微粉末 (BFS)	密度 2.91 g/cm ³ 比表面積 4240 cm ² /g
アルカリシリカ溶液 (AS)	珪酸ソーダ 2号 (WG)	密度 1.50 g/cm ³
	水酸化ナトリウム水溶液 (NH)	10 mol/l
	炭酸ナトリウム (NC)	特級試薬
	水道水 (W)	-
細骨材 (S)	標準砂 (SS)	絶乾密度 2.64 g/cm ³ , 吸水率 0.42 % 表乾密度 2.65 g/cm ³
	君津産山砂 (PS)	絶乾密度 2.57 g/cm ³ , 吸水率 1.57 % 表乾密度 2.61 g/cm ³
	石灰石砕砂 (LS)	絶乾密度 2.55 g/cm ³ , 吸水率 2.17 % 表乾密度 2.60 g/cm ³

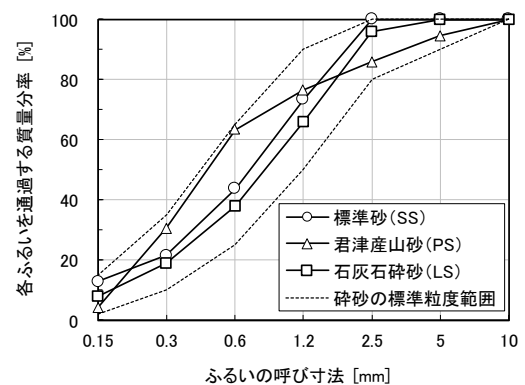


図-1 細骨材の粒度

*1 (株) 竹中工務店 (正会員)

表-2 ジオポリマーモルタルの調合

AS/P	NH/AS	Vw [%]	細骨材種類	アルカリ種類	[kg/m ³]						
					FA	BFS	WG	W	NH	NC	細骨材
0.55	0.3	50	SS	NH	277	277	128	85	92	-	1445
			PS		277	277	128	85	92	-	1426
			LS		277	277	128	85	92	-	1420
			SS	NC	280	280	130	142	-	37	1431
			PS		280	280	130	142	-	37	1410
			LS		280	280	130	142	-	37	1404

リカ溶液 (AS) には珪酸ソーダ (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。細骨材には標準砂 (SS)、君津産山砂 (PS) および石灰石砕砂 (LS) を使用した。各細骨材の粒度分布を図-1 に示す。

2.2 ジオポリマーモルタルの調合

表-2 にジオポリマーモルタルの調合を示す。フライアッシュと高炉スラグ微粉末の混合比は 50 : 50 とし、溶液粉体比 (AS/P) は活性フィラー (P=FA+BFS) に対するアルカリシリカ溶液 (AS=WG+W+NH) の質量比とし、今回の調合では 0.55 とした。

アルカリシリカ溶液は 10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、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することで NH/AS=0.3 とした。その他、アルカリシリカ溶液 (AS) に占める水 (W) の容積割合を $V_w = (W / (WG + W)) \times 100$ として、アルカリシリカ溶液中の珪酸ソーダ (WG) と水 (W) を調整して $V_w = 50$ とした。一方、アルカリシリカ溶液に炭酸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を使用した NH/AS=0.3, $V_w = 50$ のアルカリシリカ溶液に含まれる SiO₂ と Na₂O の mol 量および mol 比が同じとなるように珪酸ソーダ (WG)、水 (W) および炭酸ナトリウム (NC) の量を調整した。

モルタルの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) は 1.2 とし、君津産山砂 (PS) および石灰石砕砂 (LS) を用いた場合はモルタルのペースト量を標準砂と同様なるように細骨材量を調整した。

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静置した。

ジオポリマーモルタルの練混ぜは、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠し、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。次いでアルカリシリカ溶液を入れ、低速で

表-3 試験および分析項目

試験および分析項目	方法
フロー値	JIS R 5201に準拠 モルタルの練混ぜ終了から30分後、60分後、以下30分毎にフロー値の測定ができなくなるまで実施
圧縮強度	JIS A 1108に準拠
割裂引張強度	JIS A 1113に準拠
付着強さ	JIS A 6916に準拠
細孔径分布	水銀圧入法

表-4 試験材齢および養生方法

試験項目	材齢	養生
圧縮強度	封緘養生:2日, 1週, 4週, 13週 乾燥養生:4週	封緘養生:温度20±2°Cの環境下 乾燥養生:封緘養生2日後, 温度20±2°C, 湿度60±5%で26日
割裂引張強度	封緘養生:4週 乾燥養生:4週	
付着強さ	乾燥養生:4週	

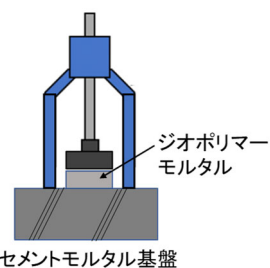


図-2 付着強さ試験の概略図

90 秒間練り混ぜ、休止した。練り鉢およびパドルに付着したモルタルをかき落とした後に高速で 90 秒間練り混ぜた。

(2) 試験項目

試験項目を表-3 に示す。モルタルフローはモルタルの練混ぜ終了から 30 分後、60 分後、以下 30 分毎にフロー値の測定ができなくなるまで経時変化を測定した。

圧縮強度試験等の試験体はモルタルの練混ぜ後すぐに作製した。試験材齢および養生方法を表-4 に示す。封緘養生は温度 20±2 °C で所定の試験材齢まで静置した。

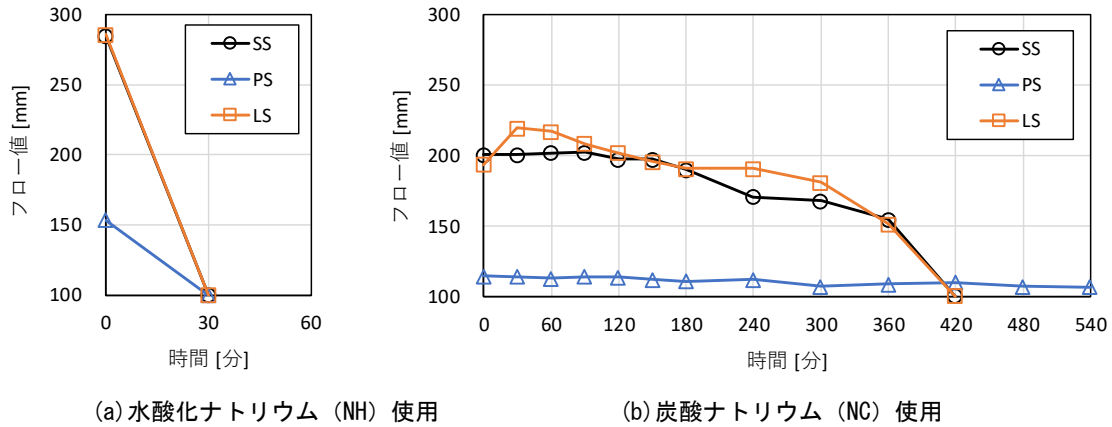


図-3 フロー値

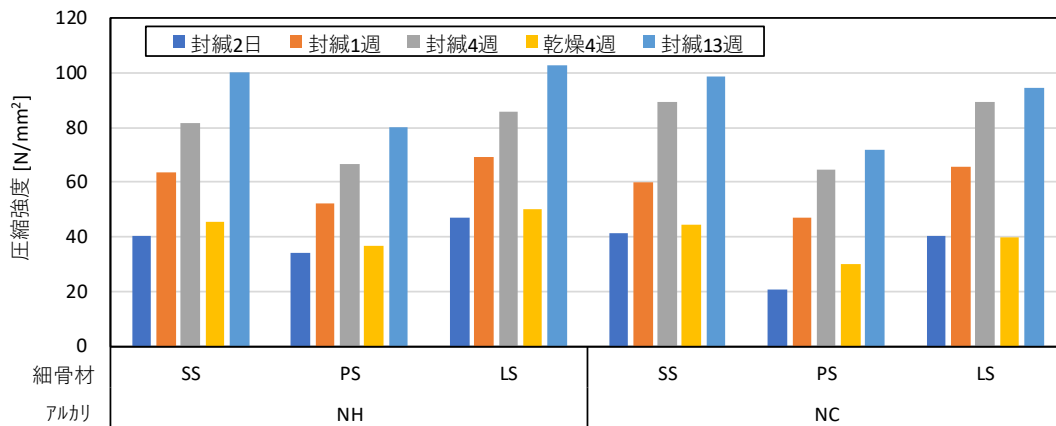


図-4 圧縮強度

乾燥養生は封緘養生を2日行った後に脱型し、温度 20 ± 2 °C、湿度 60 ± 5 %RH の環境下で26日間静置し、材齢4週に試験を実施した。圧縮強度試験はJISA 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した。割裂引張試験は圧縮強度試験体と同様のものを用い、JISA 1113「コンクリートの割裂引張強度試験方法」に準拠して行った。付着強さ試験の概略図を図-2に示す。付着強さはJISA 6916「建築用下地調整塗材」に準拠して測定を行った。セメントモルタル基盤に吸水調整剤を塗布した後に、 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 角、厚さ5mmとなるようにセメントモルタル基盤上にジオポリマーモルタルを成型した。成型した後に封緘養生を2日行いその後に温度 20 ± 2 °C、湿度 60 ± 5 %RH の環境下で26日間静置し、材齢4週に試験を実施した。

細孔径分布は割裂引張強度試験後にモルタルを1.2~2.5mmに破碎し、アセトン置換による反応停止を行った後、水銀圧入法により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 フロー値

図-3にフロー値(15打)の経時変化を示す。練混ぜ

直後のフロー値はアルカリに水酸化ナトリウム(NH)を使用した方が炭酸ナトリウム(NC)を使用した場合に比べて大きくなった。細骨材種類では標準砂(SS)と石灰石砕砂(LS)はほぼ同じであったのに対して君津産山砂(PS)はフロー値が小さかった。経時変化では水酸化ナトリウム(NH)を用いた場合は短時間で固くなり30分後にはフローの測定ができなくなった。一方、炭酸ナトリウム(NC)を用いた場合はフローの保持時間が長く、いずれの細骨材を用いても6時間以上はフローの測定が可能であり、君津産山砂(PS)を用いた場合には9時間までの測定が可能であった。標準砂では炭酸ナトリウム(NC)を用いた場合に可使用時間が長くなることが確認されていたが⁹⁾、天然の細骨材を使用しても可使用時間が長くなることが判明した。

3.2 圧縮強度

図-4に圧縮強度を示す。水酸化ナトリウム(NH)、炭酸ナトリウム(NC)のどちらを利用しても君津産山砂(PS)を使用した場合、標準砂(SS)や石灰石砕砂(LS)より強度が低くなった。また、水酸化ナトリウム(NH)を用いた場合は標準砂(SS)より石灰石砕砂(LS)を使用した方が強度はやや高くなる傾向が認められた。pHの

高い水酸化ナトリウム (NH) を用いた場合にアルカリシリカ溶液と石灰石が反応した可能性がある。炭酸ナトリウム (NC) と君津産山砂 (PS) を用いた場合に強度が低下したのはフロー値が9時間以上測定できたことから硬化に時間を要したことが一因と推測され、特に水酸化ナトリウム (NH) を用いた場合と比べて材齢2日の強度が低くなっていることからその影響が考えられる。君津産山砂 (PS) を用いた場合に他の細骨材と比べて強度が低い原因については今後さらに調査が必要である。

封緘養生では材齢に伴い強度が高くなる傾向が認められたのに対して、乾燥養生では材齢2日からの強度の増進が少なく炭酸ナトリウム (NC) と石灰石砕砂 (LS) の組み合わせでは強度の増加が認められなかった。以前の研究において⁸⁾、ジオポリマーでは乾燥収縮が大きい場合に乾燥養生での圧縮強度が低く、一部試験体で表面にクラックが観察されたことから、乾燥養生では乾燥収縮により生じたマイクロクラックが強度低下の一因である可能性がある。

3.3 割裂引張強度

図-5 に引張強度を示す。封緘養生では水酸化ナトリウム (NH) を用いた場合に炭酸ナトリウム (NC) 使用時よりも強度が低い傾向であったが、乾燥養生ではアルカリシリカ溶液による大きな差は認められなかった。乾燥養生では圧縮強度と同様に封緘養生より強度が低下した。細骨材種類については封緘養生ではアルカリシリカ溶液により傾向が異なり、炭酸ナトリウム (NC) 使用時に標準砂の強度が高かった。乾燥養生ではいずれのアルカリシリカ溶液を使用した場合でも君津産山砂 (PS) を用いた場合にやや強度が低下した。

3.4 付着強さ

図-6 に付着強さを示す。いずれのアルカリにおいて同様の傾向を示したが、特に炭酸ナトリウム (NC) と君津産山砂 (PS) を用いた場合に強度が大きく低下した。

標準砂 (SS) よりも石灰石砕砂 (LS) を用いた方が強さは高くなった。写真-1 に付着強さ試験後の試験体の例を示す。細骨材種類およびアルカリ種類による試験体破断面の状況に大きな違いはみられなかった。いずれの試験体でもジオポリマーモルタル面で破断している状況が観察されていることからジオポリマーモルタルの性質の違いが付着強さに影響をおよぼしていると考えられる。

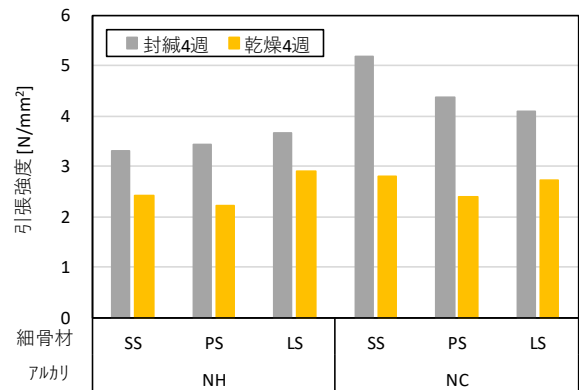


図-5 引張強度

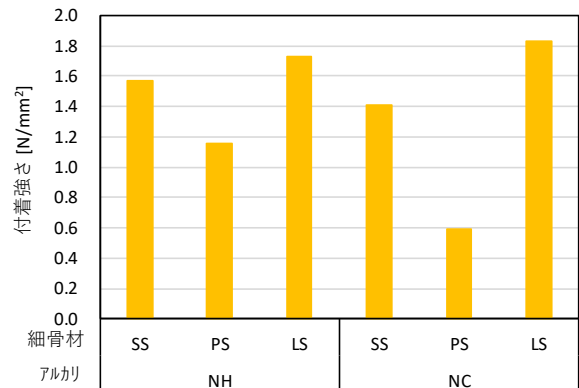


図-6 付着強さ

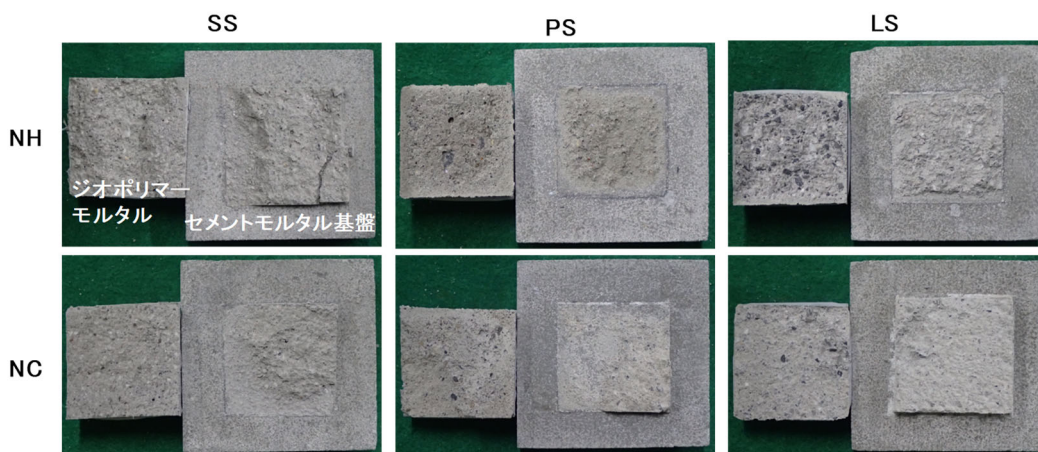


写真-1 付着強さ試験後の試験体

炭酸ナトリウム (NC) と君津産山砂 (PS) を用いた場合に強度が著しく低下したのは圧縮強度の低下と関係していることが推測される。

3.5 各強度の関係

図-7 に圧縮強度と引張強度の関係を示す。養生条件やアルカリ種類によりばらつきはあるが全体として圧縮強度が高くなるほど引張強度は高くなる傾向が認められた。圧縮強度に対する引張強度の関係は封緘養生で 1/20, 乾燥養生で 1/16 程度であった。セメントコンクリートの場合、圧縮強度と引張強度の関係は 1/10~1/13 とされており、今回のジオポリマーモルタルは圧縮強度に対して引張強度が低い傾向を示した。

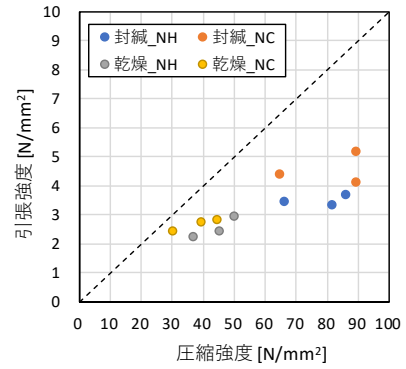


図-7 圧縮強度と引張強度の関係

図-8 に圧縮強度と付着強さの関係を示す。アルカリ種類により多少ばらつきはあるが圧縮強度が高くなるほど付着強さが高くなる傾向が認められた。圧縮強度に対する付着強さは 1/32 程度であった。

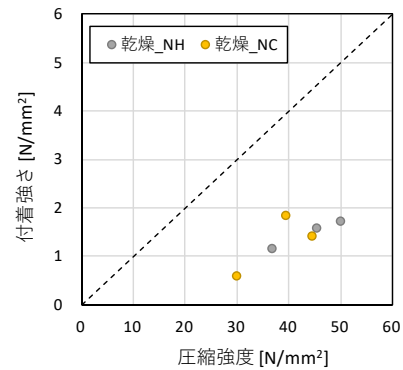


図-8 圧縮強度と付着強さの関係

図-9 に引張強度と付着強さの関係を示す。ばらつきはあるが引張強度が高くなるほど付着強さが高くなる傾向が認められた。引張強度に対する付着強さは 1/2 程度であった。

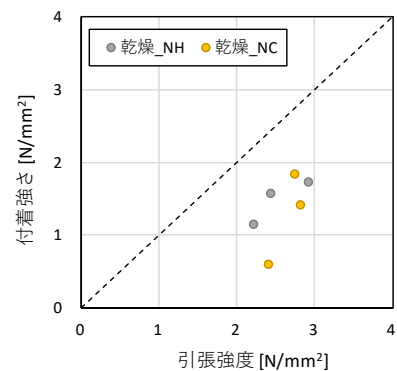
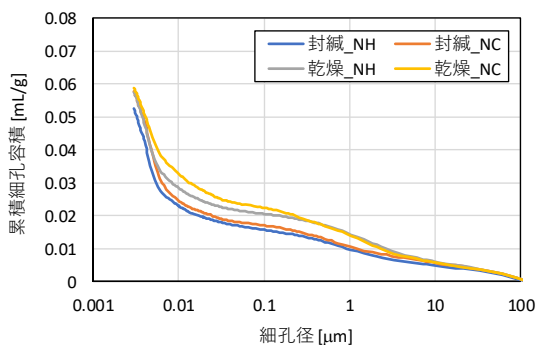


図-9 引張強度と付着強さの関係

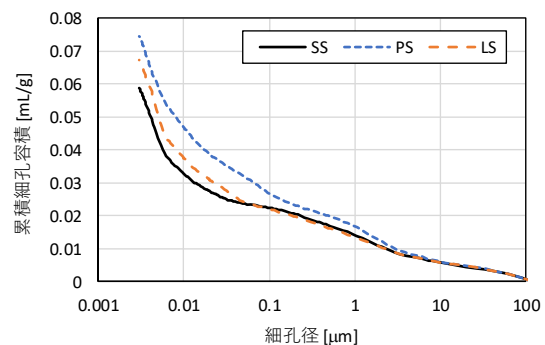
以上、圧縮強度、引張強度および付着強さには関係があることが確認された。付着強さ試験については養生条件として乾燥養生を行うことになっており、今回の実験で作製したジオポリマーモルタルは乾燥過程に圧縮強度の増加がほとんど認められなかった。付着強さを増加させるためには乾燥過程での強度増加あるいは材齢 2 日までの強度発現を大きくすることが重要であると考えられる。

3.6 細孔径分布

細孔径分布を図-10 に示す。養生条件によって違いが確認された (図-10(a))。封緘養生に比べて乾燥養生では粗大径側の細孔が多くなっており、既往の研究と同様の傾向を示した⁹⁾。乾燥養生による空隙の粗大化がモルタル強度が低くなった一因であると推測される。細骨材種類によっても差が認められた (図-10(b))。君津産山



(a) 養生条件の影響 (標準砂 (SS))



(b) 細骨材の影響 (乾燥養生, アルカリ種類: NC)

図-10 細孔径分布

砂(PS)を使用した場合、標準砂(SS)や石灰石砕砂(LS)を使用した場合よりも粗大径側の細孔が多く、総細孔容積も多くなった。養生条件と細骨材種類による空隙構造の違いがモルタル強度に影響をおよぼしたと推測される。

4. まとめ

本研究では、ジオポリマーモルタルに使用する細骨材およびアルカリ種類の影響について検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 細骨材種類によりフロー値が異なった。また、アルカリに炭酸ナトリウムを使用することでフロー値が6時間以上保持された。
- (2) 圧縮強度は細骨材種類により異なり、今回使用した君津産山砂では圧縮強度がやや低くなる傾向が認められた。特に、アルカリに炭酸ナトリウムを、細骨材に君津産山砂を用いた場合初期強度が低くなった。また、封緘養生に比べて乾燥養生では圧縮強度が低くなった。
- (3) 引張強度におよぼす細骨材種類の影響は養生条件によって異なった。乾燥養生では細骨材種類およびアルカリ種類の影響は圧縮強度と同様の傾向を示した。
- (4) 付着強さは細骨材種類により異なり圧縮強度と同様の傾向を示した。
- (5) 圧縮強度、引張強度および付着強さには関係があることが確認された。
- (6) 養生条件および細骨材種類により細孔径分布が異なり、硬化体の空隙構造に差が認められた。空隙構造の違いがモルタルの強度に影響をおよぼしていることが推測された。

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) Davidovits, J.: 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) 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・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
- 6) 門田浩史, 池尾陽作: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1000-1005, 2023
- 7) 大西雄大, 大村昂平, 関卓哉, 新大軌: 炭酸ナトリウムを刺激剤としたプレミックス型ジオポリマーの物性及び耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.994-999, 2023
- 8) 門田浩史, 池尾陽作: 炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーの乾燥収縮および付着強さ, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1410-1420, 2023.9
- 9) 池尾陽作: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を使用したジオポリマーの強度発現におよぼす養生条件の影響, 竹中技術研究報告, No.75, pp.19-24, 2019