

論文 フレッシュジオポリマー中のシリカとアルミニウムイオンの溶出量と圧縮強度特性の関係性

伊東 奈月*1・合田 寛基*2・井上 真樹*3

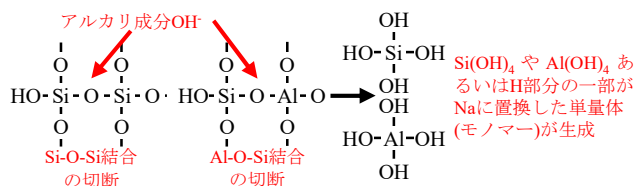
要旨: 本研究では、フレッシュジオポリマー中に溶出した Si, Al イオンの量と、ジオポリマー硬化体の材料特性との相関性について、実験検討した。アルカリ溶液のアルカリ水比、シリカ水比、活性フィラー中の高炉スラグ微粉末混和率をパラメータとした。実験の結果、注水後 10 分時点において、フレッシュジオポリマー中へ新たに溶出する Si イオンは、アルカリ溶液由来の Si イオンと比較して極めて少ないことが明らかとなった。また、高炉スラグ微粉末混和率が増加すると Al イオン量も増加し、現時点で因果関係は不明であるが、フレッシュジオポリマー中に溶出する Al イオン量は圧縮強度に顕著に影響を及ぼすことが確認できた。

キーワード: ジオポリマー, アルカリ水比, シリカ水比, イオン溶出, 圧縮強度, SEM, ICP

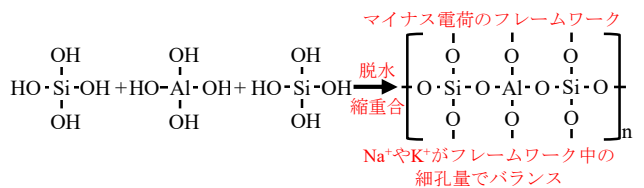
1. はじめに

1988 年に J.Davidovitz¹⁾によって提唱されたジオポリマー(GP)は、アルミナシリカ粉末とアルカリ溶液の縮重合反応によって形成される固化体である。GP は、セメントコンクリートと比較して、材料レベルでの CO₂ 排出量を大幅に削減可能であるとともに、産業副産物を有効に活用できる点から、環境負荷低減性に優れた建設材料として国内外で注目されている。国内では、GP に関する複数の研究委員会が設立され、そのフレッシュ性状、力学特性、耐久性等について多くの研究成果が集約されている²⁾。これらの成果を踏まえ、現時点で複数の実用事例が報告されている一方、建設材料として利用するにあたり、GP の反応機構における原料の影響度や材料特性を反映した配合設計法の確立などの課題を有する。

ここで、フライアッシュやメタカオリン等のケイ素・アルミニウム系材料を活性フィラーとした GP の反応概念図を図-1 に示す²⁾。アルカリ溶液として一般的に使われるケイ酸ナトリウム溶液中には、ケイ酸イオン(Si イオン)が存在する。同溶液中の強いアルカリ成分により練混ぜ時には活性フィラーから、Si イオン、アルミン酸イオン(Al イオン)が溶出する。これらの Si イオンと Al イオンが縮重合反応することにより、アルミノケイ酸塩イオンの非晶質構造が形成される。以上より、アルカリ溶液中の Si イオンおよび活性フィラーから溶出する Si イオン、Al イオンの量や割合が GP の材料特性に影響すると考えられる。GP の材料中に含まれる SiO₂, Al₂O₃ の量や割合は物性値から明らかである。既往の研究には、SiO₂ および Al₂O₃ の量や Si と Al のモル比と GP の材料特性の相関について言及されているものがある⁴⁾。一方で、



(1) 活性フィラーから Si, Al の溶出 モノマーの生成



(2) 水ガラス中、活性フィラーから溶出したモノマーの脱水縮重合によりジオポリマー化

図-1 メタカオリン, フライアッシュにおける脱水縮重合反応概念図²⁾

フレッシュ GP 中に存在する Si, Al イオンの量については十分に明らかにされておらず、フレッシュ GP 中に存在する Si, Al イオン量に着目した研究は極めて少ない。フレッシュ GP 中の Si, Al イオン量と圧縮強度特性の相関を評価することにより、実現象を反映させた形で配合設計を進めることが可能になると期待される。

そこで本研究は、GP の配合設計手法の確立を目標とした基礎研究として、アルカリ溶液のアルカリ水比(A/W)、シリカ水比(Si/W)を変化させた GP を作製し、フレッシュ GP 中の Si, Al イオン量と、GP 硬化体の材料特性との相関性について実験に基づいて明らかにすることを目的とした。なお、圧縮強度試験は GP モルタルを、各イオン量の測定は GP ペーストを対象に実験を行った。

*1 九州工業大学大学院 工学府工学専攻 (学生会員)

*2 九州工業大学大学院 工学研究院准教授 (正会員)

*3 AGC エスアイテック (株) 社長室 顧問

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1 に使用材料を示す。アルカリ溶液は、ケイ酸ソーダ水溶液(AS)、苛性ソーダ(SH)、精製水(W)を混合し、A/W および Si/W を調整した。活性フィラーにはフライアッシュ(FA)と高炉スラグ微粉末(BFS)を使用した。

表-2 に本実験におけるパラメータを、表-3 に配合例を示す。AS, SH, W の混合割合については、A/W および Si/W に基づいて決定した。A/W は 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15 の 5 水準、Si/W は 0.00, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 の 5 水準とした。BFS の活性フィラー中の混和率(BFS/P)は、0%, 20%, 40%の 3 水準とした。溶液粉体比(L/P)は 55%, 活性フィラーと細骨材の質量比は 1:2.2 とした。

2.2 練混ぜ方法

(1) アルカリ溶液の作製方法

AS, SH, W をマグネチックスターラーで攪拌した。モルタルおよびペースト作製時のアルカリ溶液の温度は 20°C以上 25°C以下とした。

(2) モルタルの作製方法

モルタルはホバート型ミキサ(容量 2L)を用いて作製した。FA, BFS と細骨材をボウルに入れ、低速(自転速度: 140rpm, 公転速度: 62rpm)で 30 秒間空練りし、アルカリ溶液を入れてから低速で 1 分間練り混ぜ、搔落し後、さらに低速で 2 分間練混ぜを行った。

(3) ペーストの作製方法

ペーストの作製は手練りで行い、1 バッチあたり 0.1L とした。活性フィラーFA と BFS をビニール袋の中で混合した後、プラスチックのカップに移した。アルカリ溶液投入後、スプーンを用いて 3 分間攪拌した。

2.3 供試体作製方法

圧縮強度試験用の供試体として、φ 50mm×100mm のモルタル円柱供試体を作製した。供試体は 2 層に分けて充填し、各層を突き棒で突き固め、テーブルバイブレータの加振により締め固めた。表面にこわばりが生じ始めたタイミングで養生剤を塗布し、表面を成形した。その後、供試体上面をラッピングし、封緘処理を行った。

SEM 用の供試体として、製氷皿を用いて 10mm×10mm の GP ペースト硬化体を作製した。

養生は封緘状態で加温養生とした。プログラム式恒温槽を用いて最高温度 70°C、保持時間 12 時間の養生を行った後、所定の材齢まで 20°Cの恒温室内に静置した。

3. 試験項目

3.1 圧縮強度試験(モルタル)

圧縮強度試験は材齢 1 日で行った。圧縮強度試験直前に脱型を行い、脱型後の供試体の打込み面に研磨を施した。圧縮強度試験は JIS R 5201 に準拠して行った。

表-1 使用材料

使用材料	記号	密度	備考
ケイ酸ソーダ水溶液	AS	1.40	A/W=0.099 Si/W=0.113
水酸化ナトリウム	SH	2.13	顆粒
精製水	W	1.00	—
フライアッシュ	FA	2.25	FAII 種 比表面積: 3500 mm ² /g
高炉スラグ微粉末	BFS	2.91	石こう無し 比表面積: 3950 mm ² /g
細骨材	S	2.58	海砂

表-2 各粉体の化学組成

	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
FA	2.46	60.78	21.92	-	4.65	2.98	1.20
BFS	-0.12	34.74	13.95	0.31	-	43.70	5.59

表-3 本実験におけるパラメータ

パラメータ		記号	水準
アルカリ溶液	アルカリ水比 (Na と H ₂ O のモル比)	A/W	0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15
	シリカ水比 (Si と H ₂ O のモル比)	Si/W	0.00, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10
活性フィラー	高炉スラグ微粉末の混和率	BFS/P	0%, 20%, 40%

表-4 配合例

BFS/P (%)	Si/W	A/W	AS	SH	W	FA	BFS	S
			kg/m ³					
0	0.00	0.09	0.0	52.1	252.9	555	0	1220
20	0.06	0.11	190.3	30.3	100.4	466	117	1282
40	0.10	0.15	284.6	29.5	15.8	361	240	1322

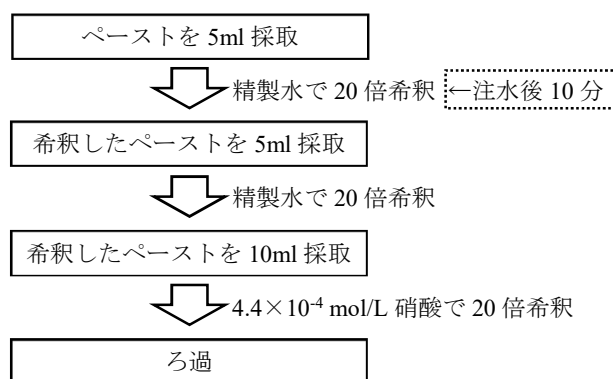


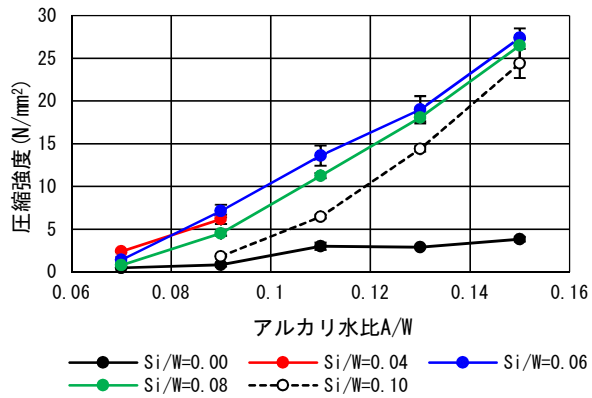
図-2 イオン量測定の試料作製フロー

3.2 SEM 分析(ペースト)

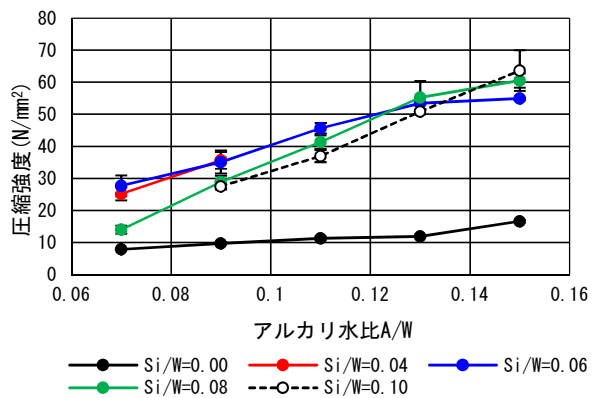
作製した供試体をモルタルカッターで 1 辺 5mm の立方体に切断し、炭素蒸着を行った。その後、3 次元走査型電子顕微鏡によって観察した。

3.3 Si, Al イオン量の測定(ペースト)

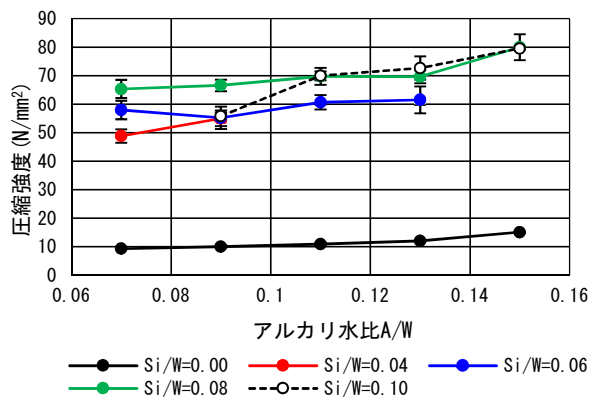
イオン量測定には、ポータブル吸光光度計を用いた。Si イオンはシリコモリブデン酸法(測定範囲: 1.0~100.0 mg/L SiO₂)で測定した。Al イオンはアルミニウム法(測定



(a) BFS/P=0%

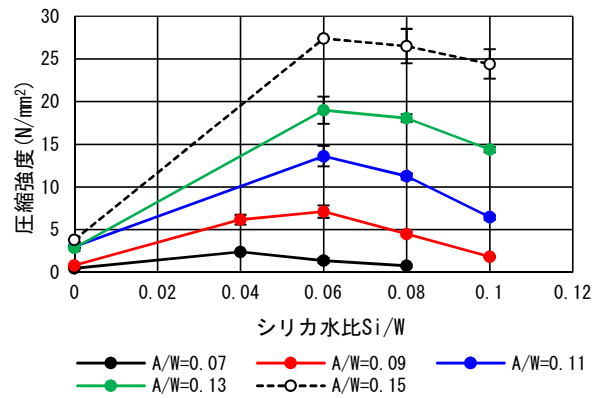


(b) BFS/P=20%

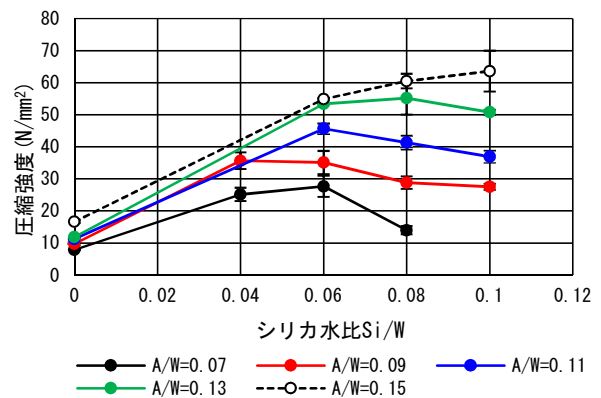


(c) BFS/P=40%

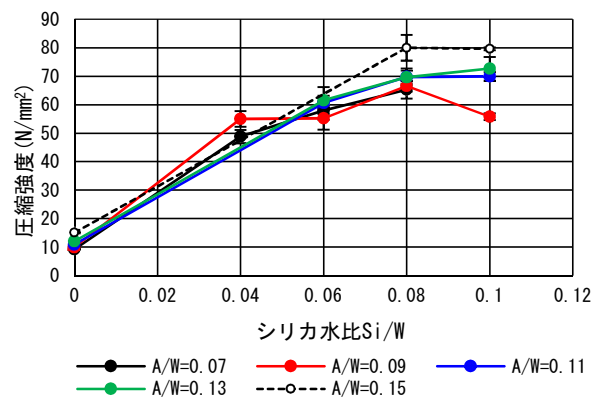
図-3 アルカリ水比と圧縮強度



(a) BFS/P=0%



(b) BFS/P=20%



(c) BFS/P=40%

図-4 シリカ水比と圧縮強度

範囲：0.008～0.8 mg/L Al³⁺) で測定した。

各種イオン量の測定は、5mLのGPペーストを希釈後、ろ過した試料を対象に行った。希釈は、上記のイオン測定方法の測定可能範囲を考慮し、本実験では、容積で8000倍希釈とした。図-2に試料作製のフローを示す。活性フィルターにアルカリ溶液を加えた時刻を注水時刻とし、注水後10分でペーストの希釈を開始した。なお、イオン量の計測時における試料のpHは4~5程度である。

4. 試験結果および考察

4.1 圧縮強度試験結果

図-3にアルカリ溶液のA/Wと圧縮強度の関係を示

す。BFS/P=0%において、Si/W=0.00ではA/Wが増加しても圧縮強度は概ね一定であるが、Si/W=0.04, 0.06, 0.08, 0.10ではA/Wの増加に伴い圧縮強度も増加する。BFS/P=20%においても同様の傾向を示すが、A/Wの増加に伴う圧縮強度の増加割合は小さい。BFS/P=40%において、すべてのSi/WでA/Wの変化に伴う圧縮強度の変化はほとんど見られない。

図-4にアルカリ溶液のSi/Wと圧縮強度の関係を示す。BFS/P=0%において、Si/W=0.06で圧縮強度が最大となる傾向が見られる。BFS/P=20%において、A/W=0.07, 0.09, 0.11ではBFS/P=0%と同様の傾向を示すが、A/W=0.13ではSi/W≥0.06で圧縮強度は概ね一定となり、

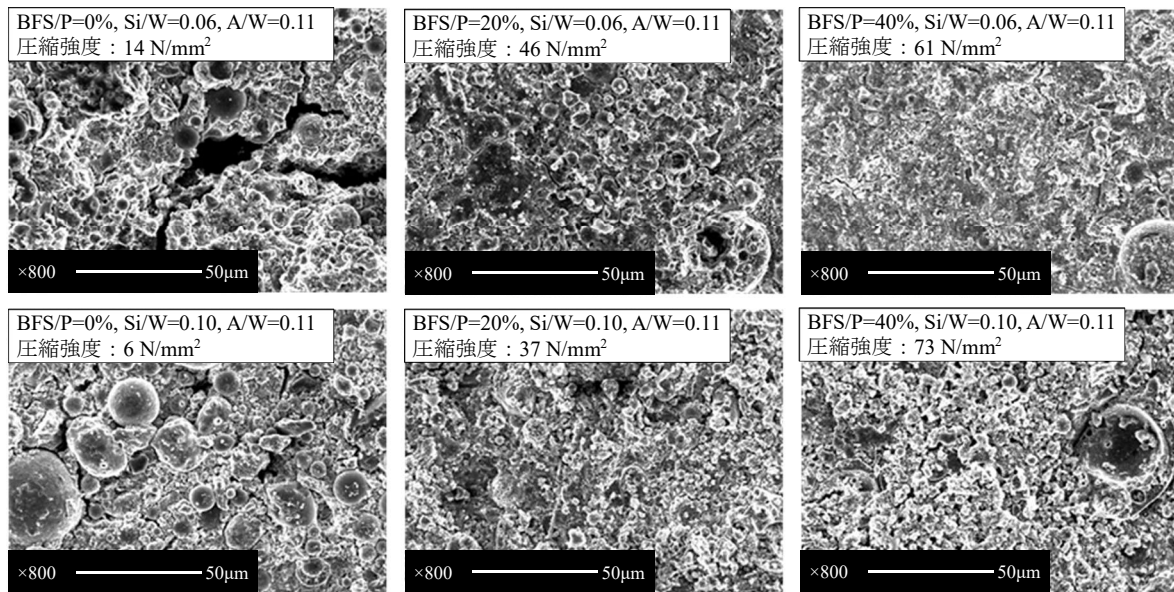


図-5 SEM 画像

A/W=0.15 では Si/W の増加に伴い圧縮強度も単調増加する。BFS/P=40%において、A/W=0.09 を除くすべての A/W で Si/W と圧縮強度は正の相関が見られる。A/W=0.09 については、Si/W \leq 0.08 では概ね単調増加するが、Si/W=0.10 で圧縮強度は低下する。

BFS/P=0%, 20%では、圧縮強度はアルカリ溶液の A/W および Si/W に依存する傾向が見られる。一方、高 BFS/P では、圧縮強度は Si/W に依存する傾向が見られるが、A/W による圧縮強度の変化は極めて小さい。これは、BFS が比較的低アルカリ領域で反応するためと考えられる。

4.2 SEM 分析結果

図-5 に Si/W=0.06, 0.10, A/W=0.11 の GP ペーストの SEM 分析結果を示す。BFS/P=0%では多くのマイクロクラックが発生しているが、BFS/P が増加するにつれて緻密な構造となっている。これは既往の研究⁶⁾と一致する。

BFS/P 別で圧縮強度を比較すると、BFS/P=0%, 20%では Si/W=0.06 の方が高強度であり、BFS/P=40%では Si/W=0.10 の方が高強度である。それぞれの SEM 画像を比較すると、微細な粒子形状が観察できるペーストの方が圧縮強度は大きい。強度が小さく、粒子の形状が明瞭でない平滑な面が観察されるペーストでは、相対的に低強度のマトリクスが空隙を充填していると考えられる。また、これらの圧縮強度および SEM 画像の特徴は、アルカリ溶液中の Si/W の多少とは必ずしも一致しない。このことから、アルカリ溶液中の化学組成だけではなく、活性フィラーから溶出する Si, Al イオンの影響もあり得ると考えられる。

4.3 フレッシュジオポリマー中の Si, Al イオン量

(1) Si イオン量

図-6 にアルカリ溶液の A/W とフレッシュ GP 中の Si

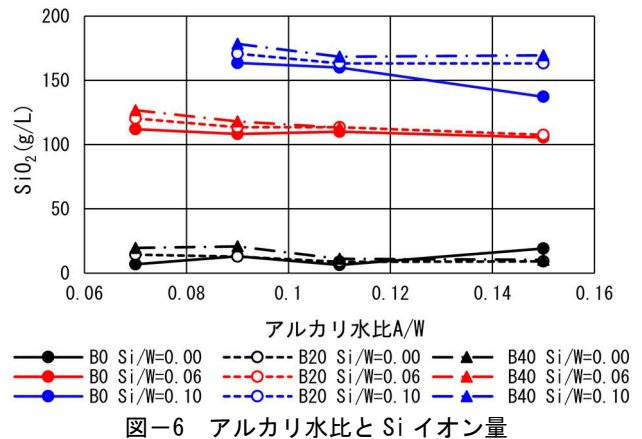


図-6 アルカリ水比と Si イオン量

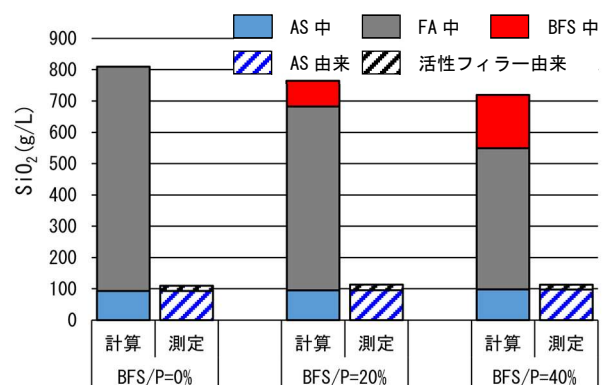


図-7 GP 材料中の Si とフレッシュ GP 中の Si イオン量

イオン量の関係を示す。全ての BFS/P, Si/W において、A/W に依存せずフレッシュ GP 中の Si イオン量は概ね一定である。フレッシュ GP 中の Si イオン量は、アルカリ溶液の Si/W に依存する。

図-7 に Si/W=0.06, A/W=0.11 における GP 材料中の SiO₂ とフレッシュ GP 中の Si イオン量を示す。各 BFS/P

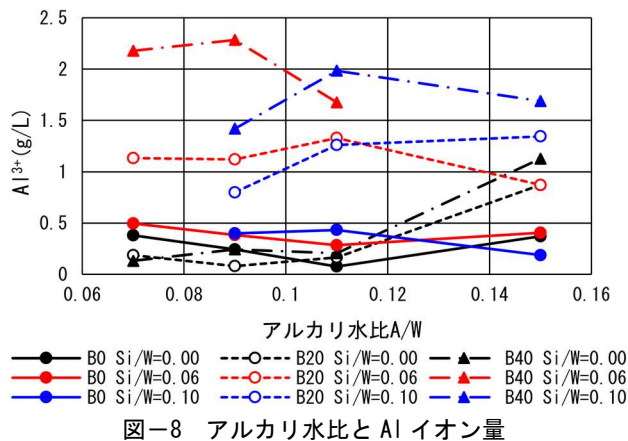


図-8 アルカリ水比と Al イオン量

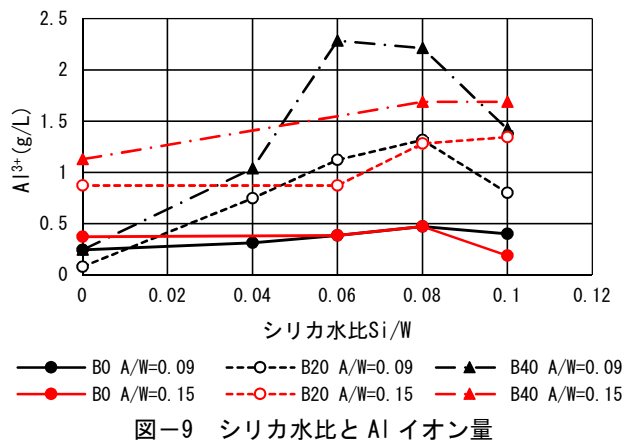


図-9 シリカ水比と Al イオン量

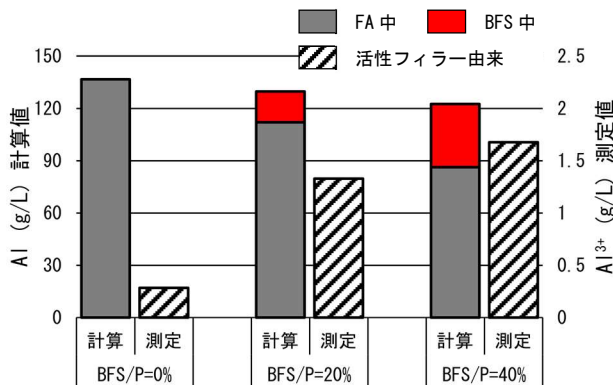


図-10 GP 材料中の Al とフレッシュ GP 中の Al イオン量

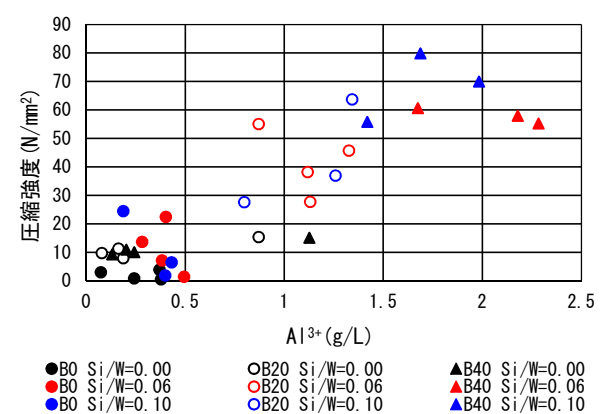


図-11 Al イオン量と圧縮強度

において、左側は GP の各材料に含まれる SiO_2 の割合と、GP ペーストを 1L 作製する際に使用する各材料の質量から計算した値である。右側は、本試験で得られた Si イオン量の測定値である。注水後 10 分間ではフレッシュ GP 中の Si イオンが硬化体形成のために大量に消費されていないとの前提の下で、アルカリ溶液由来の Si イオンを青斜線で、新たに活性フィラーから溶出したと考えられる Si イオンを黒斜線で示している。活性フィラーに含まれる SiO_2 のうち、フレッシュ GP 中に溶出する Si イオンは極めて少ない。また、溶出した Si イオンがフレッシュ GP 中の Si イオンに占める割合は極めて小さい。すなわち、注水後 10 分間で新たに溶出する Si イオンは極少量であり、アルカリ溶液の Si イオン量が支配的である。

(2) Al イオン量

図-8 にアルカリ溶液の A/W とフレッシュ GP 中の Al イオン量の関係を示す。Si/W=0.00 において、A/W \leq 0.11 では Al イオンはほとんど溶出していないが、A/W=0.15 では急増した。Si/W=0.06 では、データにばらつきは見られるが、Al イオン量は A/W に依存せず概ね一定である。ただし、BFS/P=40%、A/W=0.11 では Al イオン量が減少した。Si/W=0.10 について、BFS/P=0%では概ね一定であり、BFS/P=20%では、A/W \leq 0.11 で Al イオン量は増加しており、A/W \geq 0.11 は概ね一定である。BFS/P=40%では、

A/W=0.11 で Al イオン量は最大となる。

図-9 に Si/W と Al イオン量の関係を示す。BFS/P=0%では、Al イオン量は極めて少なく、Si/W に依存せず概ね一定である。BFS/P=20%、40%において、A/W=0.09 では、 $0.06 \leq \text{Si/W} \leq 0.08$ で Al イオン量が最大値を示している。一方、A/W=0.15 では、Si/W の増加に伴い、Al イオン量は微増する。

図-10 に Si/W=0.06、A/W=0.11 における GP 材料中の Al とフレッシュ GP 中の Al イオン量を示す。GP 材料に含まれる Al と比較して、溶出する Al イオンは極めて少ない。BFS に含まれる Al は FA に含まれる Al よりも少なく、BFS/P が増加すると、GP の材料中の Al は減少する。一方で、BFS/P が増加するとフレッシュ GP 中に溶出した Al イオンは増加する。これは、図-8、図-9 からも確認できる。このことから、BFS からの Al イオン溶出量は FA からの溶出量より極めて大きいと考えられる。

(3) Si, Al イオン量と圧縮強度

図-11 に Al イオン量と圧縮強度の関係を示す。Al $^{3+}$ >0.5g/L において、Al イオン溶出量が増加すると圧縮強度も単一的に増加している。Al $^{3+}$ \geq 0.8g/L で圧縮強度は 10N/mm 2 以上を示し、Al $^{3+}$ >1.5g/L で 60N/mm 2 程度に収束する。ある一定の範囲内であれば、Al $^{3+}$ 量は圧縮強度に影響する可能性を確認できた。

既往の研究より、BFS/P が大きくなると圧縮強度も増加する。また、図-10 で示したように、BFS/P が大きいほど Al イオン溶出量は大きい。これらの結果から、図-11 に示すような傾向が得られたと考えられる。高強度である高 BFS/P の GP で Al イオン量が多いことから、強度発現で見ると、BFS 由来の C-S(A)-H の生成に主として Al イオン量に関係している可能性がある。なお、C-S(A)-H 生成のメカニズムや Al イオン量による C-S(A)-H 構造の変化などについては、本研究では明らかにできていない。また、フレッシュ GP 中の Al イオン量の相違がアルミノケイ酸塩構造に及ぼす影響についても明らかではない。Al イオン量と BFS 由来の Ca イオン量との相関や、生成されるアルミノケイ酸塩構造との関係についても、今後、検討する予定である。

図-12 にフレッシュ GP 中の Si イオンと Al イオンのモル比 Si/Al と圧縮強度の関係を示す。Si/W 別に見ると、各 Si/W で Si/Al と圧縮強度には負の相関が見られる。Si/W=0.00 の GP は、いずれの Si/Al においても圧縮強度は極めて小さい。これは、Si イオン、Al イオンの両方が極めて少なく、十分な硬化体が形成されていないためだと考えられる。Si/W=0.06, 0.10, BFS/P=20%, 40%の圧縮強度が比較的大きい GP は $20 < \text{Si/Al} < 60$ となっている。Si/W=0.06, 0.10, BFS/P=0%の GP は、 $\text{Si/Al} > 90$ である。このことから、十分な Si イオンは存在するが、Al イオンが不足している可能性が考えられる。

本実験結果から、フレッシュ GP 中の Al イオン量が $\text{Al}^{3+} \geq 1.5 \text{g/L}$, $20 < \text{Si/Al} < 60$ で建材として適当な圧縮強度特性を得やすいと考えられる。FA や BFS といった活性フィラーから新たに溶出する Si イオンは微量であるため、ケイ酸ソーダ水溶液により供給する、あるいはより Si イオンを溶出しやすいフィラーを使用する必要がある。また、もみ殻灰をはじめとするバイオマス灰など、アルミナ (Al_2O_3) をほとんど含有していない粉体を建材用 GP の活性フィラーとして使用する際、Al イオンを適切に供給することにより、圧縮強度の増大が期待できる。

5. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) アルカリ溶液の A/W は、BFS/P=0%, 20%のときに圧縮強度への影響が大きく、BFS/P=40%のときは影響が小さい。
- (2) アルカリ溶液の Si/W は、各 BFS/P で傾向は異なるものの、全ての BFS/P において圧縮強度に影響する。
- (3) フレッシュ GP 中の Si イオン量について、アルカリ溶液由来の Si イオンが支配的であり、活性フィラーから新たに溶出した Si イオンが占める割合は極めて少ない。

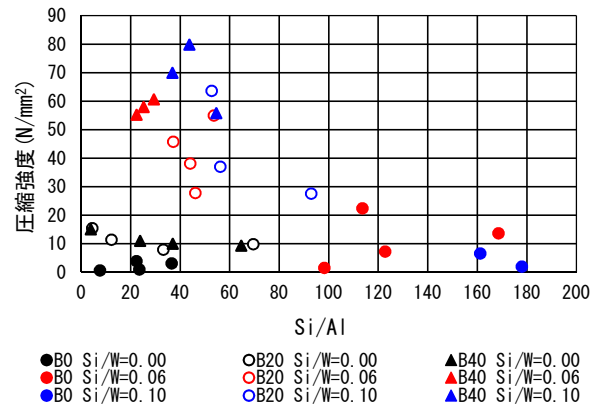


図-12 Si, Al イオンのモル比 (Si/Al) と圧縮強度

- (4) BFS/P が大きいほど、フレッシュ GP 中に溶出する Al イオン量は増加する傾向が見られる。
- (5) フレッシュ GP 中の Al イオン量と圧縮強度には相関が確認できた。ただし、Al イオンが硬化体組織の形成においてどのように影響しているかは不明である。
- (6) フレッシュ GP 中の Si イオンと Al イオンの比 (Si/Al) と圧縮強度の関係について、各 Si/W で負の相関が見られる。

参考文献

- 1) Joseph Davidovits : GEOPOLYMER Chemistry & Applications 3rd edition, 2011
- 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
- 3) 土木学会：土木分野におけるジオポリマー技術の実用化推進のための研究小委員会報告書, 2022
- 4) Li, J. et al : Longitudinal single-sided NMR study: Silica-to-alumina ratio changes the reaction mechanism of geopolymer, Cement and Concrete Research, Vol.160, 2022
- 5) He, P. et al : Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer, Ceramics International, Vol.42, pp.14416-14422, 2016
- 6) 原田耕司, 合田寛基, 一宮一夫, 日比野誠：ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2236-2241, 2014
- 7) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻：活性フィラーにフラッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーの耐酸性と高温特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.2005-2010, 2013