

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

材料技術研究部 コンクリート材料

主任研究員 上原 元樹

1. はじめに

近年、地球規模で温暖化が急速に進行しており、CO₂排出量の削減は各産業における重要なテーマとなっている。特に、セメントの生産で排出されるCO₂量は膨大であり、その抑制が求められているが、一般的な普通ポルトランドセメントは、原料として石灰石 (CaCO₃) を用いるため、CO₂の発生を大幅に削減するのは困難である。そこで、近年、CO₂の発生を抑制するジオポリマー法による硬化体が注目されるようになった⁽¹⁾。これは、メタカオリン等の活性な粉体をアルカリ性溶液と混合し、無機重合させ、硬化体を作製する手法であり、石炭灰等の産業副産物を利用することも可能である。ただし、石炭灰の性質は、産出国で大きく異なり、有効な配合条件なども必ずしも明確にはなっていない。一方、軽量化や工事費低減の観点から軽量骨材を使用した軽量コンクリートが広く使われているが、軽量骨材は化学的反応性に富むため、耐アルカリ骨材反応性や凍結融解抵抗性が小さく、それによる劣化事例も認められている⁽²⁾。このような背景から、普通ポルトランドセメントを用いずに石炭灰を原料としたジオポリマーモルタル・コンクリートの作製を試み、特に化学的高耐久性が期待できるジオポリマー法の軽量コンクリートへの適用、その配合条件・諸特性を検討した。

2. 硬化体の作製

2.1 従来法による硬化体の作製

出発物質として市販のフライアッシュ (JIS I 種あるいはII 種) を、アルカリ源としてNaOHまたはKOH溶液とJIS1号水ガラスの2倍希釈溶液、またはメタケイ酸Na粉末を、骨材には市販人工軽量骨材を使用した。これら出発材料を種々の配合で混合し、一般的なモルタル・コンクリートを作製する方法と同様にミキサーで練り混ぜて、モールドに入れ、所定の温度・時間処理することにより硬化体を作製した。

2.2 新作製法による硬化体の作製

従来法では、各出発材料にアルカリ成分 (Na, K)、Si成分、H₂O成分がそれぞれ含まれており、各成分を自由に配合することが困難であった。そこで、新たな手法として、NaOHまたはKOH溶液にSiO₂微粉末を混合溶解し、任意組成の水ガラスを作製する方法を用いた。その他の練り混ぜ工程等は従来法と同様である。

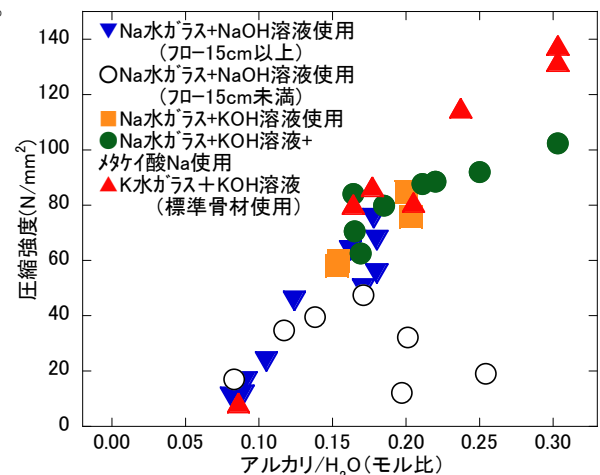


図1 アルカリ/H₂O(モル比)と圧縮強度の関係

3. 結果

3.1 配合条件と圧縮強度の関係

ジオポリマー硬化体の配合は、Si成分、アルカリ成分 (Na, K) とH₂O量、または粉体と溶液比と複雑であり、これら量比と硬化体強度との相関は明らかではない。そこで、養生温度

と時間は予備試験の結果から80℃、8時間とし、従来法で種々の配合の軽量モルタルを作製して、その配合と圧縮強度との相関を検討した。作製した軽量モルタルの気乾単位容積質量は1.7~1.8g/cm³で普通モルタルの2.3g/cm³と比べ、およそ20%の軽量化となった。

図1は、アルカリ/H₂O(モル)と圧縮強度との関係を図示したものである。従来法により作製した試料では、Si/アルカリ(モル)、水溶液/石炭灰(粉末)(質量)と圧縮強度の関係は、必ずしも明確ではなかった。一方、図1からは圧縮強度が、水ガラス溶液中のアルカリ成分の総和と水量のモル比、すなわち、アルカリ/H₂O(モル)と強い相関があることがわかった。軽量骨材を使用した場合は、圧縮強度が90N/mm²、アルカリ/H₂O(モル)が0.2までは、JIS標準骨材を使用したものと同様の相関を示すが、それ以上の濃度では、圧縮強度の増加量がアルカリ/H₂O(モル)に対して小さい。一方、JIS標準骨材を使用した場合は、アルカリ/H₂O=0.3で約140 N/mm²と、高アルカリ領域まで、ほぼ直線関係であることが確認された。ただし、アルカリ成分としてNaのみを使用した場合は、高アルカリ領域で凝結時間が早くなり、流動性が低下して試料作製が困難となって、極端に強度が低下する事例があった(図1で高アルカリ領域における○で表された試料)。

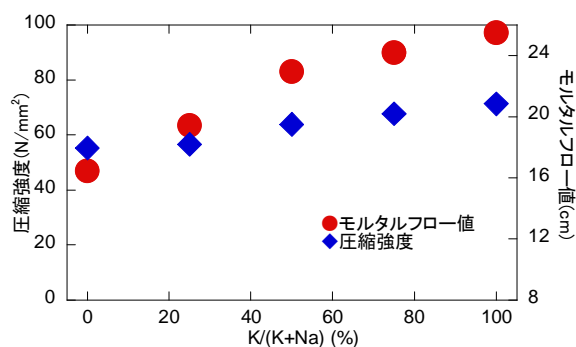


図2 K/(K+Na)とフロー値, 圧縮強度との関係 アルカリ/H₂O(モル)= 0.15, Si/アルカリ(モル)=0.38

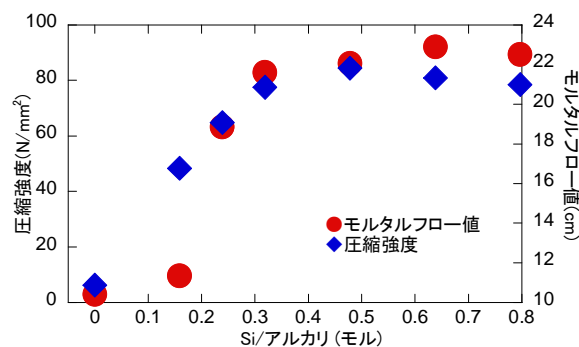


図3 Si添加量とフロー値, 圧縮強度との関係 アルカリ/H₂O(モル)=0.15

そこで、K, Naのアルカリ種の相違、Si/アルカリ(モル)などが、試料の流動性や圧縮強度に与える影響を検討するため、各成分濃度を自由に決定できる新作製法で硬化体を作製し、モルタルの圧縮強度と流動性(フロー)を検討した。その結果、圧縮強度は図2のように、アルカリ種としてK成分が多いと若干強度が大きくなるものの、それほど大きな差はない。一方、フロー値は、K量が多い場合に、明らかに大きくなり、KとNaの割合とほぼ直線関係が成り立っている。これは、Kを使用した場合は、石炭灰から溶出したAlイオン、SiイオンとKイオンが沈殿物を作らないのに対し、Naでは高アルカリ領域でNa化合物が沈殿して、流動性を阻害するためと考えられる。Si成分は添加量が少ないと、流動性・強度とも極端に小さくなるが、Si/アルカリ(モル)が0.32以上の添加で流動性及び強度ともにほとんど変わらない(図3)。したがって、所定強度の硬化体を得るためには、Si/アルカリ(モル)を0.32以上とし、図1から、目的強度のアルカリ/H₂O(モル)を決定し、施工性の低下が認められない範囲内で、水溶液/石炭灰(粉末)(質量)を小さくすれば良いことがわかった。

3.2 ジオポリマーモルタル・コンクリートの諸特性

人工軽量骨材はアルカリ骨材反応への抵抗性が小さく、劣化事例が報告されている⁽²⁾。一方、ジオポリマー軽量コンクリートは、そもそもアルカリ量が多く、二次製品として、アルカリ量そのものが管理されることを想定すると、外的アルカリ成分によるアルカリ骨材反応

が問題となる。そこで、アルカリ骨材反応性試験（ASTM C 1260）に準じて、モルタル供試体（4cm×4cm×16cm）を作製し、80℃、1M-NaOH溶液中に浸漬し、その膨張量を測定した（図4）。本手法では、14日経過時の膨張量が0.1%以下で無害と判定されるが、普通セメント、ジオポリマーともに、14日経過時の膨張量は0.1%以下であり、無害と判定されるものであった。ただし、軽量骨材では、生じたゲルが骨材空孔へ逸散し、モルタル膨張量が小さくなるため、普通骨材での判定基準をそのまま適用できない。しかし、14日経過時の膨張率を比較すると、ジオポリマーモルタルの方が明らかに小さく、ジオポリマー硬化体のアルカリ骨材反応に対する抵抗性は大きいと考えられる。

図5は10%硫酸溶液に浸漬したモルタル（5cmφ×10cm）の写真である。早強セメントモルタルは、セメント中のCaが反応して石膏が生じ、表面から崩壊したが、ジオポリマーモルタルに大きな変化は認められなかった。また、ジオポリマーモルタルの浸漬前の圧縮強度はそれぞれ31.2N/mm²と81.0N/mm²で、4ヶ月浸漬後の30.7N/mm²、及び81.7N/mm²とほとんど変わらず、酸に対する耐性が大きいことがわかった。

表1は、ジオポリマー軽量コンクリートのPCまくらぎでの使用を想定し、1日強度が50N/mm²以上となるよう、図1の結果から決定したコンクリートの配合である。1日強度50N/mm²は、JIS E 1202「ポストテンションまくらぎ」で、プレストレス導入時に39.2N/mm²、28日経過時に49.1N/mm²の圧縮強度を必要とすると規定されており、実験結果からはジオポリマー硬化体の1日と28日強度の差が普通セメントのそれと比較して小さいことから決定した。

表2は表1の配合で作製したジオポリマー軽量コンクリートの諸試験の結果である。乾燥収縮歪みは、一般的なコンクリートと比較して小さい。圧縮強度は、想定した強度が得られたが、静弾性係数と引張強度は、一般的なコンクリートにおいて、その圧縮強度から想定される値と比較して小さい。一般的に40N/mm²以上の圧縮強度では、普通骨材を使用したものと比較して、軽量骨材を使用したコンクリートの引張強度と静弾性係数が小さくなることが知られている⁽³⁾⁽⁴⁾。本試料でも強度試験後の供試体断面を観察すると、全ての粗骨材が断面で破壊しており、コンクリートの破壊が骨材との界面ではなく軽量骨材自体から生じていた。したがって、ジオポリマー軽量コンクリートの力学特性も普通セメントコンクリートと同様に、骨材として低強度である人工軽量骨材を用いた場合、骨材自体の性質に影

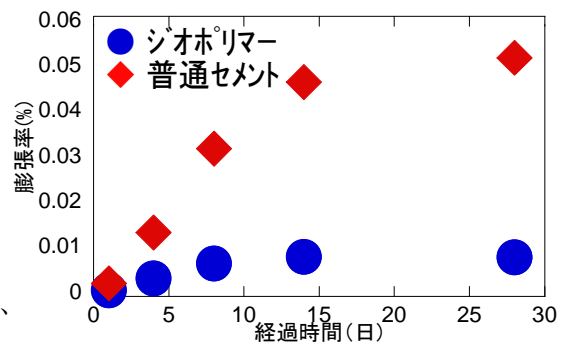


図4 人工軽量骨材使用モルタルにおけるアルカリ骨材反応試験
ジオポリマー：アルカリ/H₂O(モル)=0.15, Si/アルカリ(モル)=0.32
普通セメント：W/C=50%, セメント量600g, 骨材量800g)

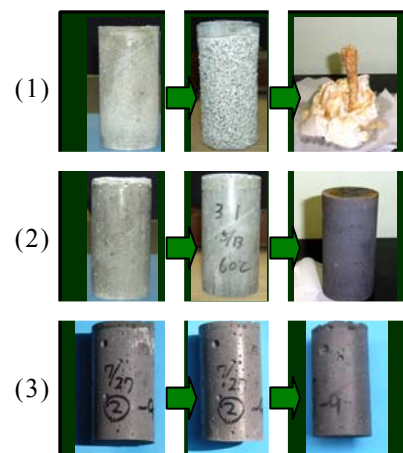


図5 10%硫酸溶液による耐酸性試験
(1) 早強セメントモルタル(圧縮強度=75N/mm², 水セメント比=40%, セメント量=600g, 軽量骨材量=800g)
(2) ジオポリマー軽量モルタル(圧縮強度=31N/mm², アルカリ/H₂O(モル)=0.13, Si/アルカリ(モル)=0.32, H₂O/石炭灰(質量)=0.32)
(3) ジオポリマー計量モルタル(圧縮強度=81N/mm², アルカリ/H₂O(mol)=0.20, Si/アルカリ(モル)=0.32, H₂O/石炭灰(質量)=0.32)
(a)浸漬前, (b)1週間後, (c)4週間後

響を受け、引張強度等が小さくなることがわかった。一方、凍結融解試験の結果はAE剤などを使っていないのにも関わらず耐久性指数が87.3（基準値60）と十分な耐凍結融解性を有していた。これは、ジオポリマー硬化体が練り混ぜ時の粘性のため、特にAE剤を使わない状態でも、空気量約4%、気泡間隔係数約200 μ mと微細な空気を必要量含むためと考えられる。

4. まとめ

(1)Si/アルカリ（モル）を0.32以上とし、アルカリ/H₂O（モル）を調整することにより、石炭灰を原料としたジオポリ

マーモルタル・コンクリートを、任意の強度で作製できることがわかった。人工軽量骨材を使用した場合、その骨材強度が小さいため、モルタルで約90N/mm²、コンクリートで約60N/mm²以上で、アルカリ/H₂O（モル）に対して圧縮強度の増加量が小さくなった。

(2)アルカリ成分で、カリウム（K）成分が多いと、高アルカリ領域の施工時の流動性が改善することがわかった。

(3)ジオポリマー軽量コンクリートの耐酸抵抗性、アルカリ骨材反応抵抗性及び凍結融解抵抗性において問題は認められなかった。したがって、ジオポリマー法は、化学的活性の高さでしばしば問題となる人工軽量骨材を使用したモルタル・コンクリートへの適用が可能であることがわかった。

(4)ジオポリマーコンクリートは、4時間程度の短時間の加温プロセスで高強度が得られ、一般的なコンクリート製品を生産する施設で作製が可能である。ただし、その原材料価格においてケイ酸アルカリ溶液が大きな割合を占め、目的強度により、一般的なコンクリートと比較すると原材料費が高価格となる。また、作製にあたってはアルカリ量の管理が必要であることを考え合わせると、価格に占める原材料費の割合が比較的小さなまくらぎなどのコンクリート二次製品での使用が当面想定される。また、シリカ（SiO₂）源として珪殻焼却灰、カリウム（K）・シリカ（SiO₂）源として、パーム椰子房廃棄物等の産業副産物を利用することにより低コスト化とさらなる環境負荷の低減も期待される。

文献

- 1)Davidovits J., “Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology” presented at the Geopolymer International Conference, Saint-Quentin, France, June 30 to July 2, 1999, pp.1-40.
- 2)松田芳範、津吉毅、石橋忠良、軽量骨材コンクリートを用いた実構造物の調査報告、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード論文報告集、Vol.4、 pp.183-188、 2004
- 3)津田久嗣、田中浩、岸上信彦、串田守可、軽量コンクリートの製品への適用確認試験報告（第1報）、クリモト技報No.43、 pp.28-32、 2000
- 4)津田久嗣、田中浩、岸上信彦、軽量コンクリートの製品への適用確認試験報告（第2報）、クリモト技報No.45、 pp.26-31、 2001

表1 ジオポリマーコンクリートの配合

単位量(kg/m ³)							SF(cm)
FA	C	S	KOH	M-Na	WG	W	
545	384	591	53	24	157	46	69×68

FA:フライアッシュ, C:粗骨材(人工軽量骨材), S:細骨材(人工軽量骨材), WG:JIS 1号水ガラス, M-Na:メタケイ酸Na粉末, SF:スランブフロー

表2 ジオポリマー軽量コンクリート(気乾単位容積質量1.75t/m³)の諸特性(表1の配合から,アルカリ/H₂O=0.18)

試験名	試験結果	
	強度試験	圧縮強度
静弾性係数		15.3KN/mm ²
割裂引張試験		4.00N/mm ²
クリープ試験	クリープ歪み	576 μ (載荷130日)
	乾燥収縮歪み	201 μ (載荷130日)
	クリープ係数	0.73(載荷130日)
凍結融解試験	耐久性指数	87.3
硬化コンクリートの空気量測定	空気量	4.16%
	気泡間隔係数	209 μ m