

# セメントを用いない低炭素型新材料であるジオポリマーの開発

材料技術研究部 コンクリート材料研究室

室長 上原元樹

## 1. はじめに

ジオポリマー（以下 GP と記す）とは、フライアッシュ（以下 FA と記す）や高炉スラグ（以下 BS と記す）等のアルカリ活性な非晶質粉体とそれを活性化させるケイ酸アルカリ溶液を混合し、その重合反応で硬化したものである<sup>1)</sup>。これは、CO<sub>2</sub>低減効果に優れ、種々の産業副産物を有効利用できる点で期待されている。また、陽イオン交換能を有する新材料の観点からも注目されて研究が進められており、鉄道総研でもアルカリシリカ反応抑制材料としての研究を進めている<sup>2)</sup>。

近年種々の配合の GP が存在するが、その研究例の多くが、BS で一部置換した FA を主原料としている。これに、水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) と水ガラスの混合ケイ酸アルカリ溶液を加えて作製する手法（以下、一般法と略す）が一般的である。しかし、GP 作製における配合は複雑で、その配合と諸性質との関係は明確になっていない。加えて、アルカリ源として高価な KOH ではなく、安価な NaOH を使用した場合、その凝結が速く、広範囲の配合で GP を作製することは困難であった。したがって、GP の実用化を進めるためには、その配合の基本的な考え方を明らかにし、それら配合と圧縮強度等の諸性質との関係を明確にすること。安価な NaOH を使用して、広範囲の配合で GP 作製法を確立することが必要であった。

そこで、鉄道総研では安価な NaOH を使用し、かつ可使時間を延伸する手法として、ケイ素(Si)源となる水ガラスの代わりにシリカフューム（以下 SF と記す）粉体を試料混合中に加える、いわゆる「ケイ素粉体添加その場溶解法」（以下、溶解法と記す）を開発した<sup>3)</sup>。本発表では GP の配合の考え方、配合と諸特性の関係、作製手法の影響を記述し、溶解法で作製した GP まくらぎの試作事例を報告する。

## 2. 試料調製

### 2.1 配合の基本的な考え方

GP の作製配合は溶液成分と粉体成分に分けられる（表 1 と 2）。まず、溶液部分は NaOH 溶液、KOH 溶液、そして Na、Si と水(H<sub>2</sub>O)から構成される水ガラスである。したがって、溶液の記述は、アルカリ成分として Na と K のモル数を足したものと H<sub>2</sub>O のモル数との比、すなわちアルカリ/H<sub>2</sub>O 比（モル比）（以下 A/W と記す）と Si とアルカリ成分のモル数との比、すなわちケイ素/アルカリ比（モル比）（以下 Si/A と記す）、そして単位容積あたりの H<sub>2</sub>O 量(単位水量)で全記述が可能である。

表 1 溶液成分の配合

一般法			
使用溶液	成分		
NaOH 溶液, KOH 溶液	Na	---	H <sub>2</sub> O
	K	---	H <sub>2</sub> O
水ガラス	Na	Si	H <sub>2</sub> O
溶解法			
使用溶液	成分		
NaOH 溶液	Na	---	H <sub>2</sub> O
シリカフューム	---	Si	---

溶液成分の記述の仕方  
 (Na+K)/H<sub>2</sub>O → (A/W)(モル比)  
 Si/(Na+K) → (Si/A)(モル比)  
 H<sub>2</sub>O → 単位純水量(kg/m<sup>3</sup>)

表 2 粉体成分の配合

使用粉体	特徴
フライアッシュ(FA)	Si,Al 系材料
高炉スラグ(BS)	Ca, Si,Al 系材料

粉体量は kg/m<sup>3</sup> で表す。  
 BS 使用量を内割の体積%で示す

一方、粉体部分は、同一粉体ならば上記溶液配合の A/W 比に圧縮強度が比例することがわかっている<sup>4)</sup>。ただし、粉体の化学組成と反応性との相関は必ずしも明確ではないことから、現在 GP の配合記述において、BS 置換率を記述する以外は、粉体の化学組成は考慮していない。

## 2.2 作製法

図 1 は一般法、図 2 は溶解法による GP 作製手法の概略図である。一般法では Si 成分を水ガラスとして加えるが、溶解法ではシリカフュームなど固体シリカ微粉末として加えるところが異なる。なお、シリカ微粉末をあらかじめ NaOH 溶液で溶解した場合は、水ガラスが生じ一般法との違いはなくなってしまふ。すなわち、ミキサー攪拌時にその場で添加することが溶解法の特徴である。そのため、溶解量は練り混ぜ時の温度影響が大きいので、練り上がり温度をおよそ 35℃ 程度に調整して作製している。

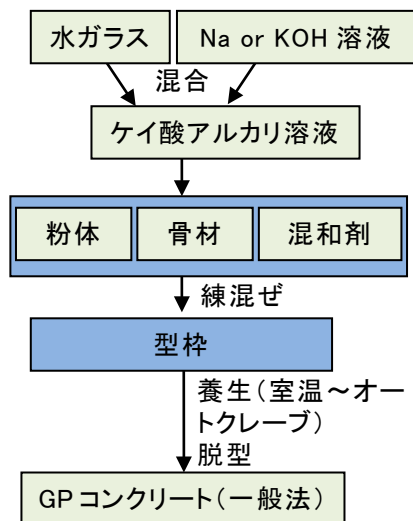


図 1 一般法による GP コンクリートの作製手順

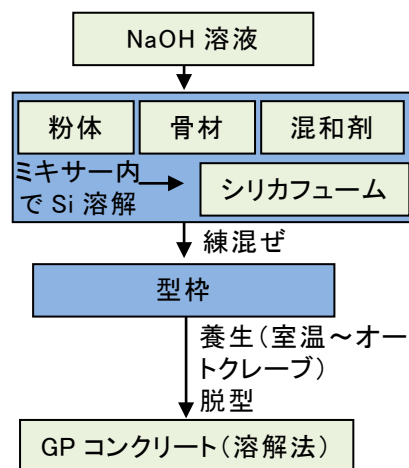


図 2 溶解法による GP コンクリートの作製手順

## 3. 作製法による相違

図 3 は、溶解法と一般法の作製法の相違が圧縮強度に与える影響を調べたものである。溶解法は、A/W 比、BS 置換率が大きい領域では、一般法と比較して同等の強度が得られるが、A/W 比あるいは BS 置換率が小さい領域では、強度が小さくなった。この理由は現在検討中であるが、アルカリ濃度が低いと SF が溶解しづらいことに加え、BS 置換率が小さいと、カルシウムケイ酸塩物質の生成が少なく Si 成分が消費されず、SF の溶解が進行しないためと推察している。したがって、溶解法が適用できる範囲は、その強度から A/W 比が 0.15 以上、BS 置換率が 15% 以上程度となる。なお、この範囲は Na 成分単独では凝結が速く、一般法での作製が困難な領域と一致する。

## 4. 配合と諸性質

図 4 と図 5 は配合と諸性質の関係を示す一例として、GP の塩水浸漬試験を行った結果である。図 4 は Si/A が一定で A/W および BS 置換率を変化させて一般法で作製した GP コンクリート、図 5 は A/W 一定で Si/A および BS 置換率を変化させて溶解法で作製した GP モルタルの塩水浸漬試験結果である(3

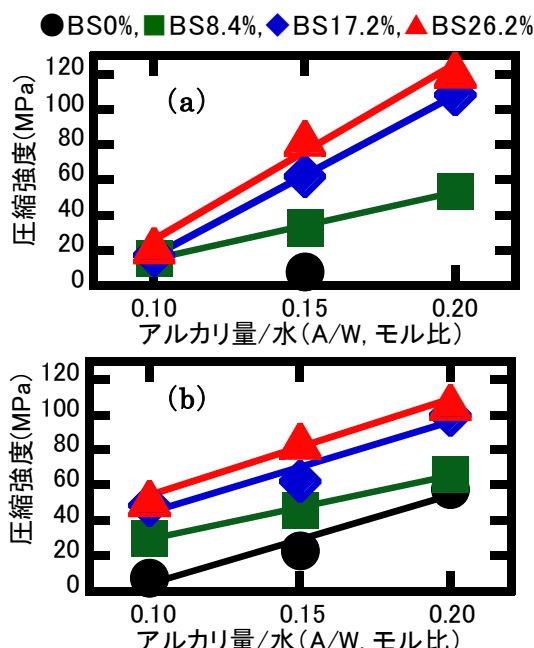


図 3 A/W, BS 量と圧縮強度の関係 (a) 溶解法, (b) 一般法

ヶ月経過時)。Si/A 一定の試験では、同一 A/W 比ならば BS 置換率が大きいほど、同一 BS 置換率の場合、A/W 比が大きいほど塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の浸透速度が小さかった。一方、A/W 一定で作製した試料の塩水浸漬試験では、BS 置換率の効果は同様であるが Si/A の効果は、それが小さい方がやや浸透が抑制される傾向があるものの、本試験の範囲ではその影響は小さいことがわかった。

図 6 は図 4、図 5 で使用した GP コンクリートおよびモルタルの細孔径分布を水銀圧入法により測定した結果である。BS の置換により、BS0% 試料で認められる 40nm および 130nm の細孔半径を示す細孔が減り、より微細な細孔が増えること、総細孔容積が減少することがわかった。また、A/W 比も BS 置換ほど顕著ではないが、それが大きくなると微細な細孔が増加して総細孔容積は減少した。したがって、GP 硬化体は BS 置換や A/W 比を大きくすることで、大きな細孔が減少し塩化物イオン浸透量を抑制できることがわかった。

なお、乾燥収縮特性は細孔径に応じた毛細管張力の影響が大きく、水分逸散量が大きいと必ずしも乾燥収縮量が大きくなるわけではないが、少なくとも BS 置換および A/W 比が乾燥収縮特性に大きく影響し、高 BS 置換、高 A/W により吸水・逸散特性が抑制されることがわかっている<sup>5)</sup>。一方、Si/A 比の影響は他の要因と比較して本試験の配合内 (Si/A 比 = 0.25~0.36) では小さかった。ただし、本試験配合の範囲外では、Si/A 比の大小が乾燥収縮特性や凍結融解抵抗性に影響するデータが得られており、細孔構造に影響するものと考えられることから、今後作製法による相違にも注意しながら詳細に検討する必要がある。

### 5. GP まくらぎの試作

GP の作製配合と諸性質との相関を明らかにし、また、「溶解法」のような技術開発により、広範囲の配合において Na 成分単独で GP コンクリートを作製できるようになった。例えば、過去に試作したまくらぎ<sup>6)</sup>は、一般法や K 成分を使用し、特に諸性質において使用ターゲットを絞った配合ではなかった。そこで、今回、塩害や硫酸塩劣化等の地域を想定して、塩化物イオンや水分浸透を抑制する配合 (BS 置換率 40%, A/W=0.20) で、

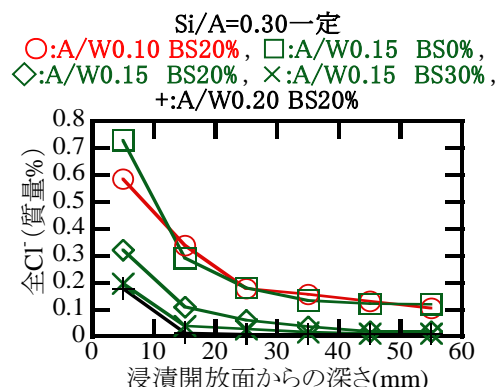


図 4 GP コンクリートの塩水浸漬試験結果 Si/A=0.30 一定、一般法

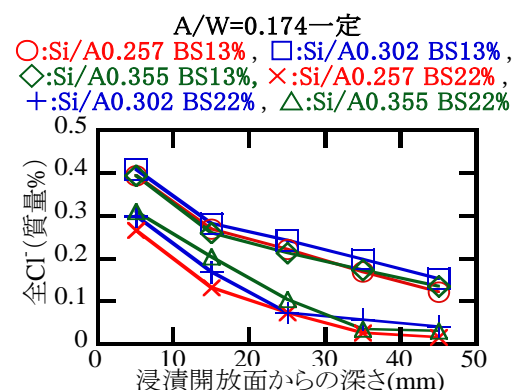


図 5 GP モルタルの塩水浸漬試験結果 A/W=0.174 一定、溶解法

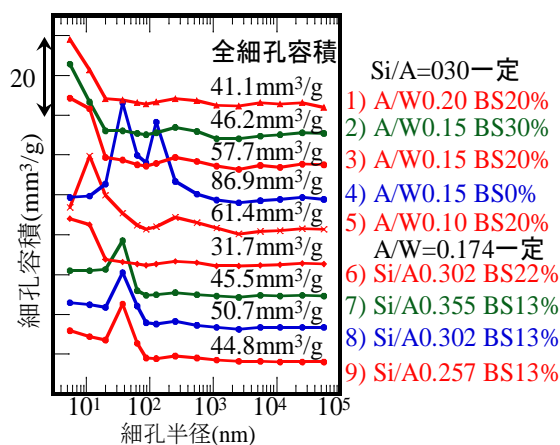


図 6 水銀圧入法による細孔径分布測定結果

1)~5) GP コンクリート Si/A=0.30 一定、一般法  
6)~9) GP モルタル A/W=0.174 一定、溶解法

かつ Na 成分のみを使用した溶解法で JIS3 号相当 GP-PC まくらぎと GP 短まくらぎを試作した。なお、この GP 短まくらぎは、各種繊維（鋼繊維、有機繊維）の中から強度、製作性、コストなどを考慮し、ポリビニルアルコール（PVA）繊維を選定し<sup>3,6)</sup>、鉄筋量を減らして作製した。

図7は各まくらぎの写真である。短まくらぎは、レール位置断面曲げ試験、埋込栓引抜試験を、JIS3号相当まくらぎは、それらに加えてまくらぎ中央断面曲げ試験を行った結果、全ての性能確認試験で、その耐荷力はその要求される性能を満たすことが確かめられた。

## 6. まとめ

GP 硬化体の配合と諸性質と相関を検討した結果、GP の配合において BS 置換率と A/W 比の影響が大きく、高耐久なコンクリートとするためには、これらの適切な値の選択が必要ながわかった。また、開発した「ケイ素粉体添加その場溶解法」の適用範囲は、一般法で Na 成分単独では作製の難しい、高 BS 置換率、高 A/W 比の領域であり、これにより高耐久性が得られる GP の配合領域でも Na 成分単独で作製可能となった。この「溶解法」を使用して、塩化物イオン浸透性等で高い耐性が得られる配合で作製した GP-PC まくらぎおよび鉄筋を減らした繊維補強 GP 短まくらぎは、その耐荷力が要求性能を満たすことが確かめられた。今後、試験敷設を試み、その実耐久性などの評価を確立し、実用化を進めたいと考えている。

## 参考文献

- 1) Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., and Deventer J.S.J., Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1590-1597, 2007
- 2) 上原元樹, 佐藤隆恒, 大内悠人, 山崎淳司: 粘土科学, 第53巻, 第1号, pp8-15, 2014
- 3) 佐藤隆恒, 東原実, 大木信洋, 上原元樹: コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp2023-2028, 2013
- 4) 上原元樹: 鉄道総研報告, Vol.22, No.4, pp.41-46, 2008
- 5) 上原元樹, 南浩輔, 平田紘子, 山崎淳司: コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp1987-1992, 2015
- 6) 東原実, 大木信洋, 上原元樹: コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp1963-1968, 2015

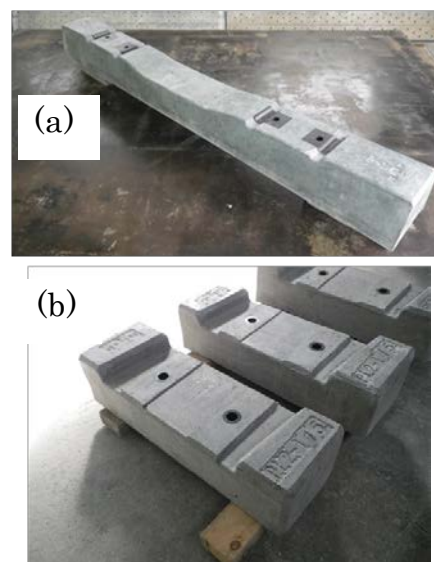


図7 溶解法による GP まくらぎ  
(a)GP-PC まくらぎ, (b)鉄筋量削減繊維補強 GP 短まくらぎ