

ジオポリマーコンクリート製造技術の開発

環境・機能材料科 山口典男, 永石雅基, 木須一正

要 約

火力発電所から排出されるフライアッシュ(FA)と都市ごみ溶融スラグ(スラグ)を原料とし、ジオポリマー(GP)コンクリートの作製条件を検討した。圧縮強度と流動性を示すスランプ特性により最適な配合組成を決定した。単位水量が 190kg/m^3 、硬化液/(FA+スラグ)が0.7、スラグ/(FA+スラグ)が25%の条件で作製した試料の圧縮強度は 26.7MPa 、スランプは 16cm であった。GPコンクリートの特長としてセメントコンクリートよりも塩酸に対する耐久性が著しく高いことを確認した。また、工場において鉄筋・無筋GPコンクリートを試作し、強度不足などの課題があったが、形状を維持した試作品を得ることができた。

キーワード：ジオポリマーコンクリート、フライアッシュ、スラグ、圧縮強度、スランプ、耐久性

1. はじめに

長崎県内においては、火力発電所から石炭灰(フライアッシュ)が、また各自治体などからは都市ごみ溶融スラグが排出されている。これら無機廃棄物を資源として有効利用することへの期待は大きい、利活用がほとんど進んでいないのが現状である。

一方、ジオポリマー技術は、無機粉末を 100°C 以下の低温で固化する技術であり、セメントの代替技術として注目され始めている。ジオポリマーは、水ガラス水溶液を主成分とする専用の硬化液を用い、粉末から溶出するイオンを架橋イオンとしケイ酸イオンの縮重合反応で硬化すると考えられている¹⁾。このように、セメントを使用しない硬化法であることから、二酸化炭素の排出もセメントに対し、最大80%削減できるとの試算もある²⁾。筆者らはこれまでフライアッシュや都市ごみ溶融スラグを対象にジオポリマー技術の適用について検討し、フライアッシュ等の無機廃棄物の有効利用が可能であることを示してきた³⁾。そこで、本研究では廃棄物の地産地消をコンセプトとし、県内で発生するフライアッシュおよび都市ごみ溶融スラグ

を用いたジオポリマーコンクリートの製造条件を選定し、得られる硬化体の特性を評価した。また、コンクリート2次製品製造工場にてジオポリマーコンクリートを試作し課題等を抽出した。

2. 実験方法

2.1 ジオポリマーコンクリートの作製

長崎県内で発生するフライアッシュ(Ⅱ種; JIS A6201)と佐世保市の都市ごみ溶融スラグ(以下、スラグ)を原料として用い、ジオポリマーコンクリート(以下、GPコンクリート)を作製した。スラグは、ポットミルにて粉砕し $63\ \mu\text{m}$ 以下に分級した粉を用いた。フライアッシュおよびスラグの化学組成を表1に、粒度分布を図1にそれぞれ示す。また、コンクリートの骨材となる砂および砂利の粒径分布を図2に示す。硬化液は、1号水ガラスを原料とした希釈水ガラスと、 10N-NaOH 水溶液を3:1の体積比で混合したものを使用した。なお、希釈水ガラスは、1号水ガラスと水を1:1.13の重量比で混合・溶解したものとした。

まず、粉体としてフライアッシュのみを用いた配合

表1 粉体原料の化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃
フライアッシュ	59.49	24.82	5.73	1.31	0.47	1.61	4.28	0.45	1.08	0.26
都市ごみスラグ	38.30	16.05	28.63	2.79	3.19	1.48	2.74	2.18	1.89	1.06

(wt%)

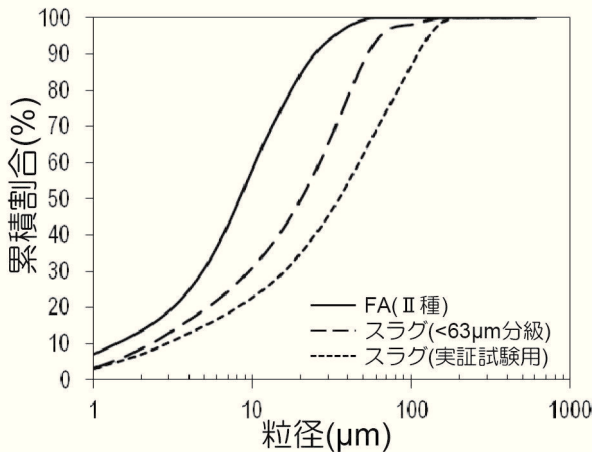


図1 各粉体の累積粒径分布

試験を行なった。硬化液・粉体・骨材を表2に示す組成で配合した。作製手順は図3に示すように、フライアッシュと砂を乾式混合し、そこに硬化液を投入しモルタルミキサーにて混練した。得られたモルタルをプラスチック製容器に移し、砂利を投入して鍬で均一となるまで混練しコンクリートを調製した。混練物をスランプ試験の型枠に突き棒で充填しスランプ試験を実施した。コーンを引き抜いた後、ゆっくりと変形するものについては、動きが止まった高さをスランプ値として読み取った。次に、スランプ試験後の混練物をφ100×高さ200mmのプラスチック型枠に充填し、圧縮試験片を作製した。充填した型枠ごと恒温恒湿器に入れ、温度80℃、相対湿度80%で24h養生した。養生後型枠から取り出した試験片は約7day室内に放置した後、圧縮試験を行なった。なお、条件ごとに3本ずつ圧縮強度を測定した。

次に、上記の試験で選定した配合組成(単位水量190kg/m³、硬化液/粉末比0.70)を基に、フライアッシュの一部をスラグ粉末に置き換え同様の試験を実施した(表3)。スラグの置換量を0~75wt%とした。スラグを含む試験片の強度試験には、硬化体の上下にアンボンキャッピングをはめ、上下の平坦性ができるだけ確保される条件で実施した。

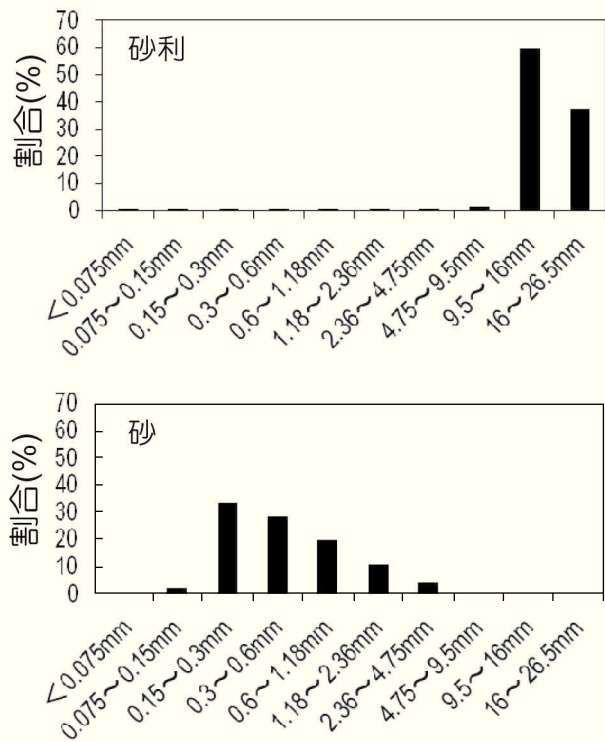


図2 骨材(砂利・砂)の粒度分布

表2 フライアッシュ系ジオポリマー配合組成

単位水量 (kg/m ³)	秤量重量(kg)				
	Liq.	硬化液	FA	細骨材	粗骨材
150	0.90	1.203	1.335	7.171	8.761
170	0.60	1.360	2.274	6.532	7.982
170	0.70	1.362	1.941	6.701	8.191
170	0.90	1.362	1.512	6.931	8.474
180	0.60	1.444	2.405	6.381	7.802
180	0.70	1.443	2.061	6.560	8.019
180	0.80	1.442	1.800	6.701	8.190
190	0.50	1.521	3.041	5.970	7.290
190	0.60	1.524	2.533	6.240	7.622
190	0.70	1.521	2.173	6.433	7.858
190	0.90	1.521	1.692	6.690	8.172
200	0.60	1.601	2.670	6.091	7.454

※ Liq.:硬化液, FA;フライアッシュ

表3 フライアッシュ-スラグ系ジオポリマー配合組成

単位水量 (kg/m ³)	Liq. (FA+SLG)	SLG (FA+SLG)	秤量重量(kg)				
			硬化液	FA	スラグ	細骨材	粗骨材
190	0.70	0.00	1.520	2.172	0.000	6.518	7.966
190	0.70	0.25	1.521	1.629	0.543	6.560	8.015
190	0.70	0.50	1.520	1.088	1.086	6.599	8.065
190	0.70	0.75	1.524	0.543	1.629	6.641	8.115

※ Liq.: 硬化液, FA; フライアッシュ, SLG; スラグ

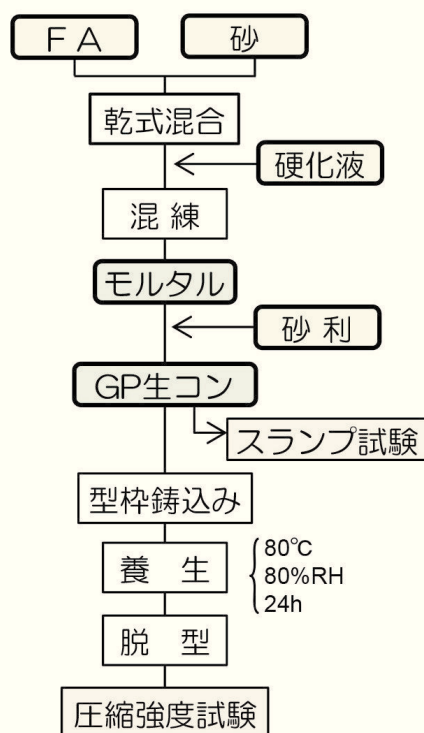


図3 作製フロー

2.2 耐久性評価

耐久性試験は、1)乾燥収縮、2)中性化、3)アルカリ骨材、4)耐酸性、5)凍結融解、6)耐熱性の各試験を実施した。比較として、60°C、90%RH、24h養生したセメントコンクリートについても試験を実施した。また、以下の説明において、GPコンクリート試験体はスラグの置換量により表示する。すなわち、フライアッシュのみを用いた試験片を「SLG0%」、スラグを25%使用したものを「SLG25%」と表示する。

1)乾燥収縮：100×100×400mmの試験片を相対湿度約60%のデシケータ内に設置し、室温にて放置した。定期的に取り出し、コンパレータ(西日本試験機製)にて長さを計測した。また、併せて重量変化も測定した。

2)中性化：約100×100×100mmの試験片において、

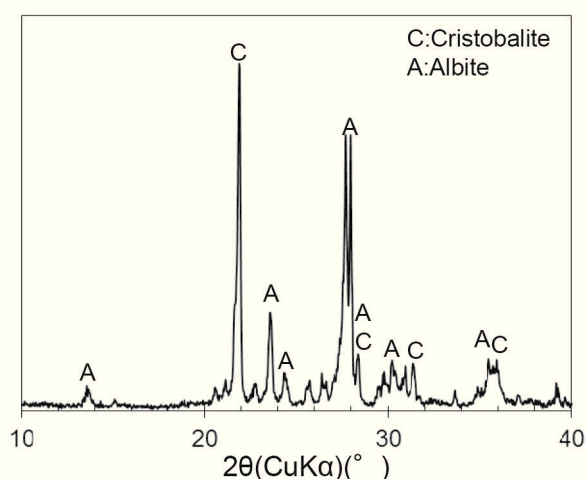


図4 アルカリ骨材試験で使用した砂利のXRDパターン

4面をアルミテープにてマスキングし、炭酸ガスが触れる面を向かい合う2面だけとした。そのサンプルをアクリルボックス内に設置し、そこに5%-CO₂を流量50ml/minで導入した。CO₂に所定日数さらした試料は、中性化を行なった面に垂直に切断し、その面にフェノールフタレインを霧吹きにて塗布し変色を確認した。

3)アルカリ骨材：クリストバライトを含む骨材(図4)を用い、各サンプルを作製した。反応を促進させる目的でサンプルを60°C、相対湿度90%の恒温恒湿器に設置した。長さ変化はサンプルを取り出し、室温まで冷却した後コンパレータにて計測した。

4)耐酸性：φ100×高さ200mmの円筒形のサンプルを高さが半分となるように切断し用いた。各サンプルを5%塩酸3Lに浸漬し、所定日数後に取り出し、サンプル重量を測定した。なお、サンプルを塩酸に浸漬する前、サンプル内部への塩酸の吸収を抑制するためにサンプルに水を十分に含ませてから使用した。

5)凍結融解：φ100×高さ200mmの円筒形のサンプルを-40°Cに設定した冷凍機に入れ、ダミー試料の内部温度が-20°C以下になった時点で取り出し室温に放置した。作製したサンプルをそのまま冷凍機に投入

する条件A以外に、サンプルを含水させた後にポリ袋に入れ、凍結融解時に水の蒸発を防いだ条件Bの2通りの方法で実施した。なお、凍結と融解の繰り返しを最大20回とし、その後圧縮強度試験を行なった。

6)耐熱性：φ100×高さ200mmのサンプルを電気炉に入れ、昇温速度100℃/hで加熱し、所定温度で5h保持した後炉内徐冷した。冷却後圧縮強度試験を行なった。

2.3 ジオポリマーコンクリートの試作

実験室で選定した配合条件を基に、コンクリート2次製品製造工場にて、実際の製造設備を利用して鉄筋および無筋GPコンクリートを試作した(図5)。試作品は、長さ600mmのU型側溝(鉄筋)、長さ600mmの境界ブロック(無筋)である。なお、実証試験で用いたスラグは、図1に示した粒径分布をもつ粉体を使用した。試作したU型側溝および境界ブロックを用い、曲げ試験を行なった(図6)。

3. 結果および考察

3.1 ジオポリマーコンクリートの作製条件

粉体にフライアッシュのみを用いた配合におけるスランプの値を表4に示す。図7に示すように単位水量が増えるにしたがいスランプが大きく流動性が高くなる傾向があるが、同じ単位水量において、硬化液/FAの比率を高くしてもスランプはあまり改善されなかった。スランプを15cm以上とした場合、単位水量が180kg/m³以上のとき、硬化液/FA比は0.6~0.7付近が適当であることが分かった。次に、各配合における圧縮強度を表5に示す。また、代表的な硬化体とその圧縮試験後の様子を図8に示す。硬化液/FAが0.9と高い場合には、圧縮強度はあまり高くなり、0.6~0.7程度で比較的強度が高くなる傾向が見られた。スランプと圧縮強度の結果から、粉体にフライアッシュのみ

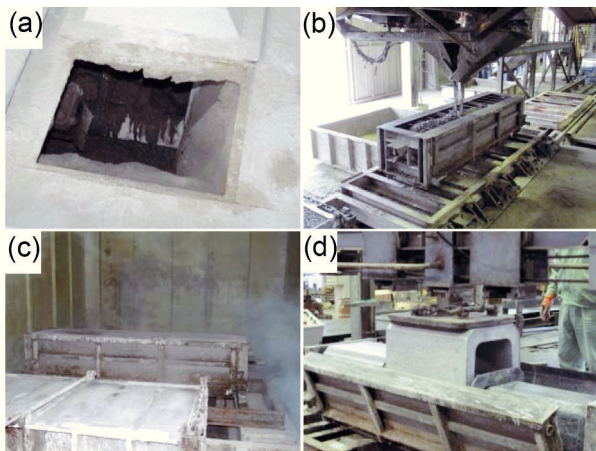


図5 工場での試作風景
(a)混練 (b)鑄込み (c)養生 (d)脱型

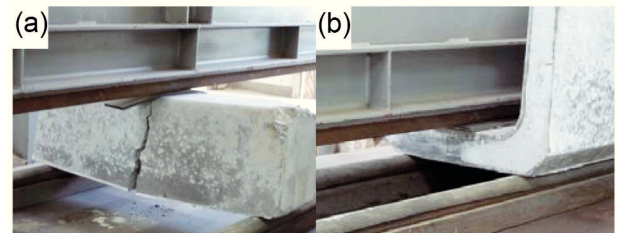


図6 試作品の曲げ試験風景
(a)境界ブロック (b)U型側溝

表4 フライアッシュ系ジオポリマーのスランプ (cm)

単位水量 (kg/m ³)	Liq./FA				
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
150	—	—	—	—	0.0
170	—	3.5	6.5	—	5.0
180	—	13.0	17.0	8.0	—
190	×	18.5	21.0	—	17.0
200	—	21.0	—	—	—

×：型枠から抜けなかったため測定不能。
—：未実施

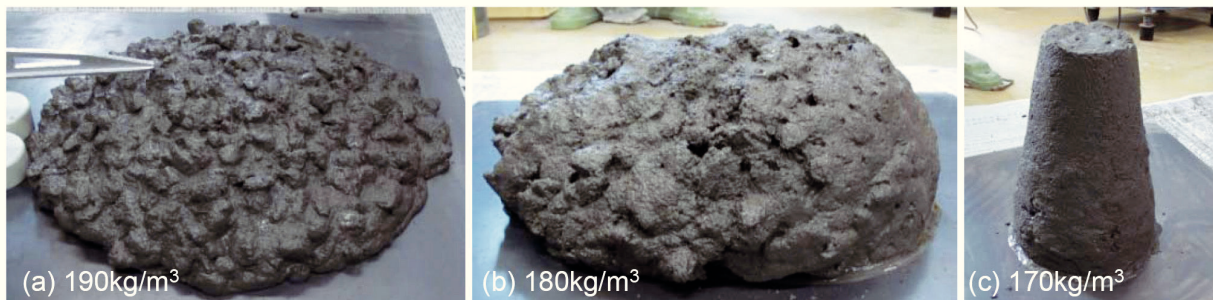


図7 フライアッシュ系ジオポリマーのスランプ試験後の様子。(硬化液/FA=0.7)



図8 フライアッシュ系ジオポリマーコンクリート(左)と圧縮試験後(右)の様子の一例
配合組成：単位水量=190kg/m³, 硬化液/FA=0.7

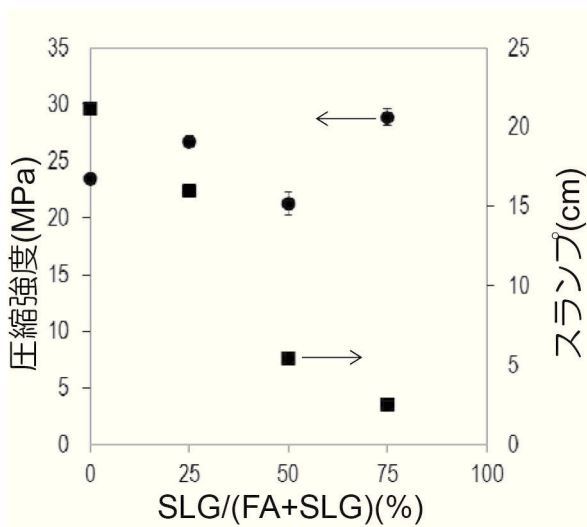


図9 フライアッシュ-スラグ系ジオポリマーの圧縮強度とスランプ特性

を用いた系の最適な配合は、単位水量190kg/m³、硬化液/FA0.7の配合であると判断した。

最適と判断した配合において、フライアッシュの一部をスラグ粉末で置き換えたサンプルのスランプとその硬化体の圧縮強度を図9に示す。スラグの配合が増えるにしたがいスランプは著しく低下し流動性の低下が確認された。また、スラグ置換率50%において圧縮強度が低下する原因は不明であるが、スラグの配合量の増加に伴い圧縮強度は概ね高くなる傾向であった。スランプと圧縮強度の結果から、フライアッシュのスラグ粉末による置換は最大で25%と判断した。

3.2 ジオポリマーコンクリートの特性評価

1) 乾燥収縮：各試験体の長さ変化率と重量変化を図10と図11にそれぞれ示す。セメントコンクリートに比べ、GPコンクリートはどの配合においても収縮しにくいことが分かった。一方、重量変化に関しては、

表5 フライアッシュ系ジオポリマーの圧縮強度

単位水量 (kg/m ³)	Liq./FA				
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
	150	—	—	—	—
170	—	17.8	18.3	—	13.2
180	—	18.3	16.5	15.6	—
190	13.8	18.3	18.8	—	15.4
200	—	18.6	—	—	—

—：未実施

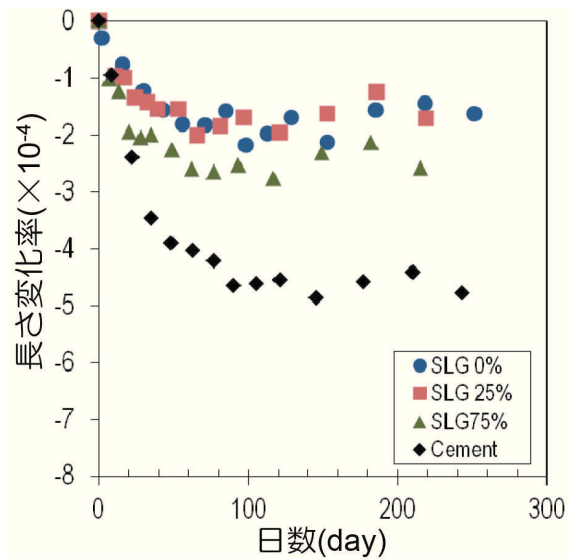


図10 各試料の長さ変化率

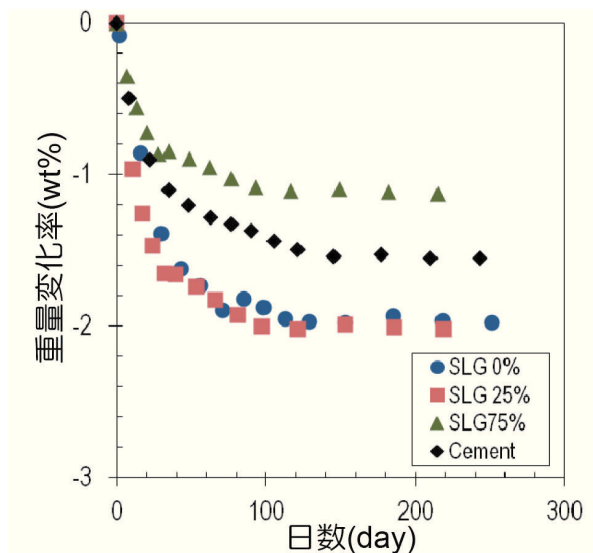


図11 各試料の重量変化率

SLG0%, SLG25%の試験体は重量減少がセメントコンクリートよりも大きくなった。ジオポリマーはシリケートイオンの脱水を伴う重縮合反応により硬化する

ため、脱水した水分が蒸散したためと推察された。そこで、重量変化に対する長さ変化率を図12に示す。スラグの配合が少ないグループ(SLG0%、SLG25%)と、スラグの配合量が多いもの(SLG75%)では傾向が異なり、SLG75%はセメントと類似の傾向を示した。フライアッシュのCaOは約6%と少ないのに対しスラグは約29%と多く、スラグを多く配合した供試体はセメントと類似の反応も起きている可能性が示唆された。

2)中性化：スラグ配合量の少ないジオポリマーにおいては、フェノールフタレインの塗布後、時間の経過とともに変色した部分と変色しない部分の境界が曖昧になる傾向が見受けられた。そのため、フェノールフタレイン塗布直後の状態で中性化領域を判断した。中性化2週後のサンプルの変色状態を図13に示す。写真の左右方向が、CO₂との接触面である。セメントコンクリートでは、全体が赤に変色し中性化領域はほとんどわからない。一方、GPコンクリートでは、変色していない領域が明らかに確認され中性化が進行した。中性化深さの経時変化を図14に示す。セメントコンクリートは36週後でも約10mmまでしか中性化していないが、SLG0%では、26週で既に50mmまで達しており、サンプルの中心部まで中性化が進行した。また、スラグの配合量が多くなることで、中性化速度が遅くなる傾向が確認された。このようにGPコンクリートはセメントコンクリートよりも中性化しやすい傾向があり、鉄筋使用の際には注意が必要であると考えられる。

3)アルカリ骨材：60℃での加温日数に対する長さ変化率を図15に示す。セメントコンクリート、GPコンクリートともに収縮する傾向が確認された。項目1)の乾燥収縮とサンプルの保管状態が異なるため明確な判断はできないが、GPコンクリート(SLG25%)の場合、乾燥による長さ変化率は約 -1.5×10^{-4} であり、アルカリ骨材反応の条件下でも約 -1×10^{-4} と同程度である。一方、セメントでは、乾燥での長さ変化率が -4.5×10^{-4} であるのに対し、アルカリ骨材反応の条件下では、約 -2.5×10^{-4} とわずかではあるが乾燥条件よりも膨張傾向にあることが確認された。

4)耐酸性：5%塩酸に浸漬した際の重量変化を図16に示す。また、浸漬141日後のサンプルの外観を図17に示す。セメントコンクリートが浸漬直後から急激に重量減少を示しており、70日後で30%近い重量減少が確認され、骨材がむき出しの状態となった。なお、70日後と141日後の重量減少がほぼ同じであった理由

として、塩酸水溶液を交換することなく浸漬し続けたためであると考えられた。一方、GPコンクリートにおいては、141日後でも重量減少は約3%程度であり、形状もそのまま維持していた。また、141日後の塩酸水溶液のpHは、セメントコンクリートでは2.1であったのに対し、GPコンクリートでは0.6と低いpHを維持していた。このように、GPコンクリートは厳しい条件が維持された条件であってもセメントコンクリートよりも著しく高い耐久性を示すことが明らかとなった。

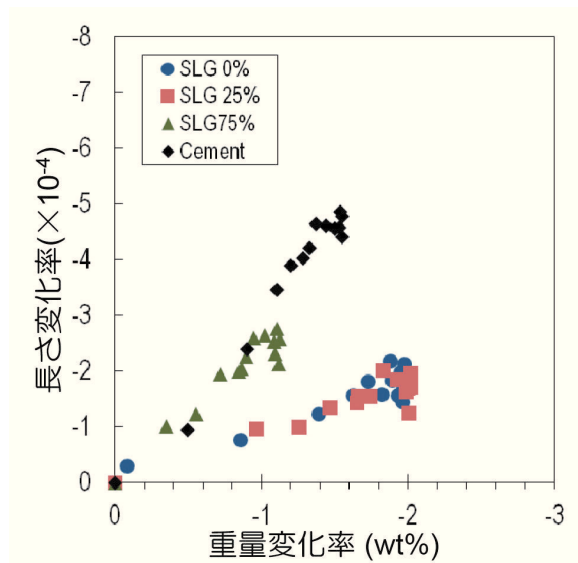


図12 重量変化率と長さ変化率の関係

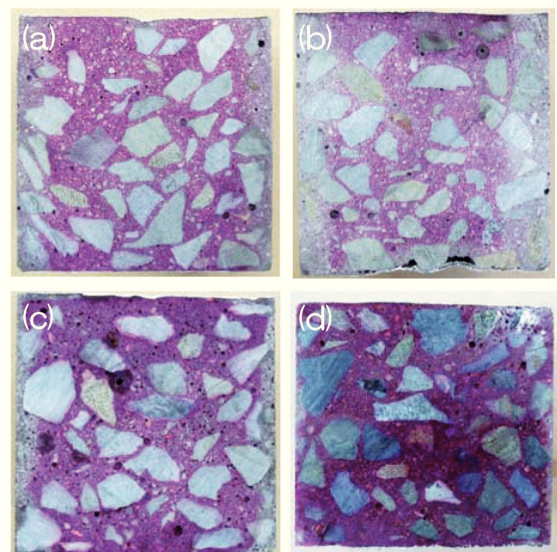


図13 中性化2週間後のフェノールフタレインによる変色の様子
(a)SLG0% (b)SLG25%
(c)SLG75% (d)セメント

5)凍結融解：凍結融解試験前後の圧縮強度を表6に示す。条件Aでは、作製したサンプルをそのままの状態ですべて凍結融解試験に使用した。一方、条件Bでは、作製したサンプルを水に浸漬し水分を含ませ、さらに凍結時の水の昇華による乾燥を防ぐためにビニール袋にサンプルを入れて凍結融解試験に使用した。SLG25%のサンプルにおいて、条件A,Bともにわずかな強度低下が確認されたが、GPコンクリートは凍結融解前の強度と概ね同じであった。一方、セメントコンクリートでは、条件A,Bともに凍結融解前の強度よりも低下しており、最大35%の強度低下が確認された。このようにGPコンクリートは凍結融解に対する耐久性が高いと考えられた。

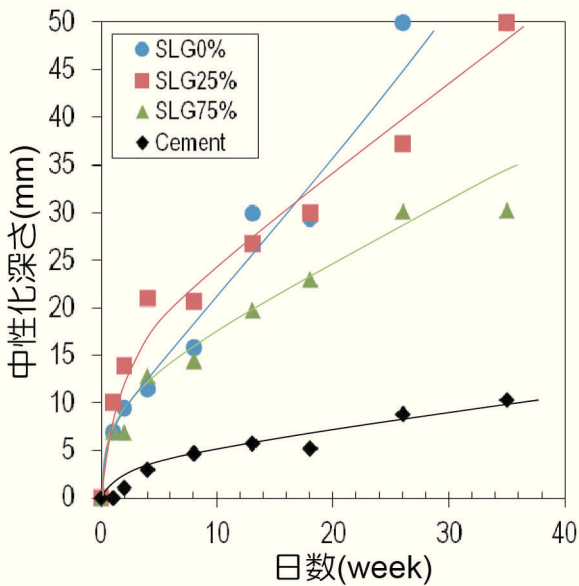


図14 中性化深さの経時変化

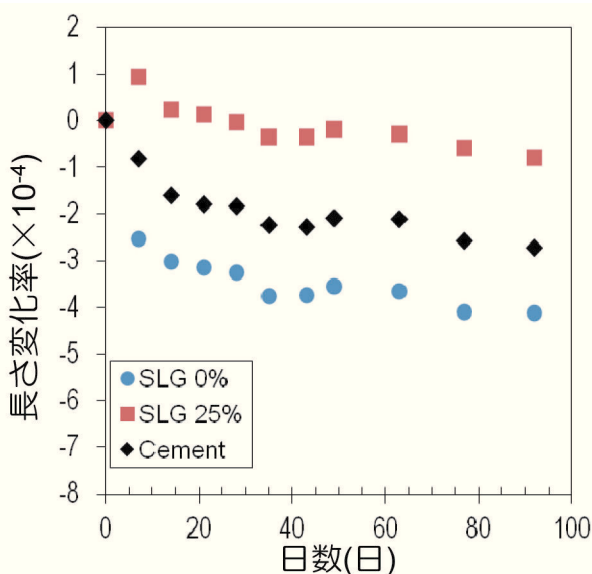


図15 アルカリ骨材反応における試料の長さ変化率

6)耐熱性：各温度で焼成したサンプルの圧縮強度を図18に示す。セメントコンクリートは、500℃の焼成で強度が約11MPaまで下がるが、GPコンクリートは約17MPaあり、強度の低下が緩やかであった。さらに1000℃まで加熱すると両者ともに2~3MPaまで強度は低下した。このように、1000℃付近の高温においては優位な差は確認できなかったが、セメントの水和物が分解する500℃付近では、GPコンクリートが有利である可能性が示唆された。

3.3 ジオポリマーコンクリートの試作

試作したU型側溝(鉄筋)と境界ブロック(無筋)を図19に示す。両試作品ともに脱型・運搬などの作業において、自重による破損等は起きなかった。しかしながら、それぞれの曲げ試験(表7)において、基準となる破壊荷重よりも低い値で破壊した。この原因として原料として用いた砂に水分が約3.4%含まれており、硬化液の濃度が希釈されたためと推測された。そこで、実験室において、砂の含水率を変え試験片を作製し、

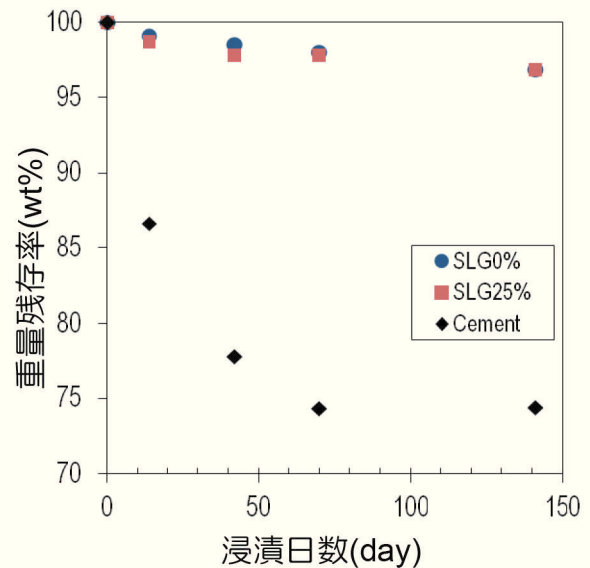


図16 5%塩酸に浸漬した際の重量残存率

表6 凍結融解試験前後での圧縮強度

		(MPa)			
		SLG 0%	SLG 25%	セメント	
凍結融解前		23.4	26.7	24.2	
凍結融解後	条件A	10回	25.3	23.5	17.7
		20回	25.7	24.8	15.9
	条件B	20回	24.5	23.3	18.6

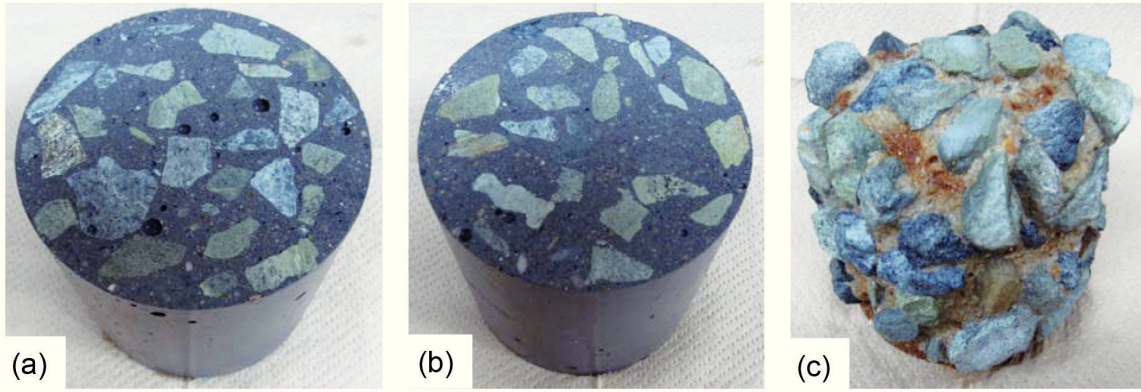


図17 5%塩酸に141日浸漬後の試験体の外観 (a) SLG 0% (b) SLG 25% (c) セメント

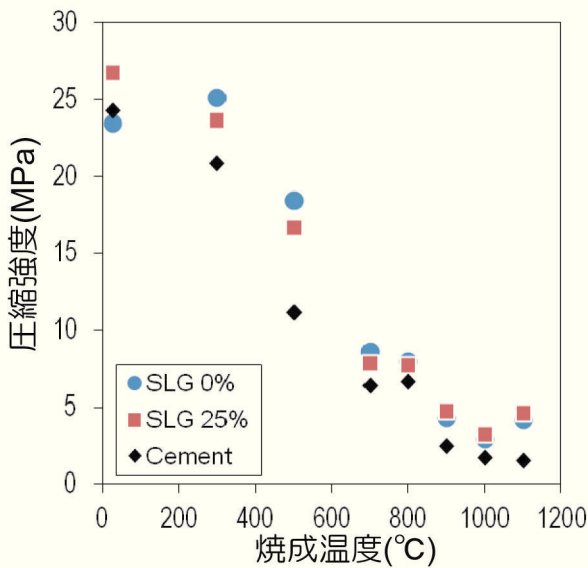


図18 熱処理後の圧縮強度

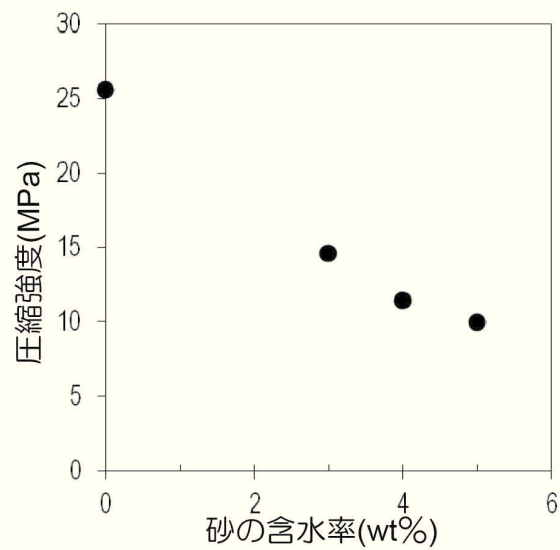


図20 砂の含水率と圧縮強度の関係

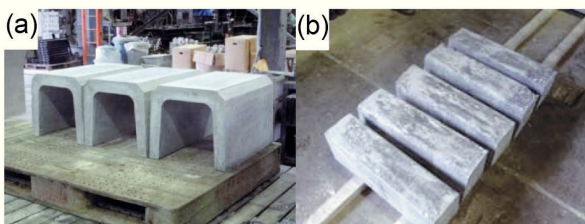


図19 ジオポリマーコンクリート試作品
(a) U型側溝 (b)境界ブロック

表7 試作品の曲げ強度

試験体	破壊荷重 (kN)	基準
境界ブロック (無筋)	10.4	23kNでクラック無し
U型側溝 (有筋)	11.3	17kN以上

圧縮強度を測定した(図20)。砂の含水率が高くなるにつれ、圧縮強度は直線的に低下し、約4%の時には、含水率が0%の半分以下の強度である約10MPaまで低

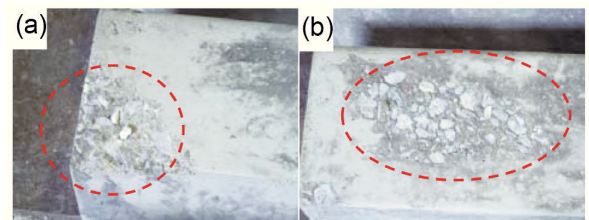


図21 試作品の欠点の例
(a) 欠け (b)剥離

下した。このように、砂の含水率を考慮した硬化液濃度の最適化が必要であることが分かった。また、試作品の表面には、剥離や欠けが確認された(図21)。このような欠点が発生した部分は、GPコンクリート混練物を型枠に casting する際に、混練物が型枠に直接ぶつかり衝撃を与える部分に集中していた。このことから、事前に塗布していた離型剤が混練物の接触により剥ぎ取られ、離型剤としての機能が失われたためであると考えられた。このような欠点は、離型剤の塗布の仕方や

乾燥方法、鑄込む方法の最適化を行なうことで解決できると考えられた。

4. まとめ

長崎県内で発生するフライアッシュ、都市ごみ溶融スラグを用い、GPコンクリートの作製条件や特徴について評価し、コンクリート2次製品工場にて試作を行ない、以下のことが明らかとなった。

- 1) フライアッシュと都市ごみ溶融スラグ粉末の両方を利用したGPコンクリートの最適配合は、単位水量 190kg/m^3 、硬化液/粉末が0.7、スラグの置換率25wt%であり、スランプ16cm、圧縮強度約27MPaとなった。
- 2) GPコンクリートの最大の特長として、セメントコンクリートよりも塩酸に対する耐久性が著しく高いことが確認された。乾燥収縮はセメントよりも小さく良好であった。また、凍結融解による強度

低下もGPコンクリートはセメントコンクリートよりも少ないことが確認された。

- 3) コンクリート2次製品工場にて、鉄筋および無筋のGPコンクリートの試作を行ない、強度低下などの課題が確認されたものの形状を維持した試作品を得ることができた。

文 献

- 1) 池田攻、ジオポリマーバインダーによる鉱物質粉体の常温固化と材料化、資源と素材、114、497-500(1998).
- 2) 相原直樹、辻村太郎、上原元樹、土屋広志、鉄道用材料のLCAによる環境評価、鉄道総研報告、23(6)、5-10(2009).
- 3) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田攻、中邑義則、低温反応プロセスを用いた無機廃棄物からの機能性材料の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、58、1-6(2010).