論文 パーライト原石粉末を用いたジオポオリマーに関する研究

岩間 祐樹*1·李 柱国*2

要旨:非結晶質石英を有するパーライトを用いてジオポリマー(GP)を作製した時,珪酸ソーダと苛性ソーダ を併用すれば強度が高くなったが,作製した GP は吸水劣化を示した。パーライトは Si に富んでいるが,ジ オポリマーの反応に必要な Al や Ca の提供が不十分のためであると考えられる。本研究では,フライアッシ ュとアルミン酸ナトリウムを使用することにより吸水劣化の問題を解決した。この場合に SiO₂/Al₂O₃ のモル 比を 4.5 以下とすれば,吸水劣化を生じず 10MPa 以上の圧縮強度を有する GP を作製することができる。 キーワード:ジオポリマー,パーライト,力学性能,吸水劣化

1. はじめに

アルカリ骨材反応はコンクリート劣化の原因の一つ であり、「安全と認められる骨材の使用、コンクリート中 のアルカリ総量の抑制、抑制効果のある混合セメントの 使用、低アルカリ形セメントの使用」などの対策が必要 である。反応性を有する骨材の原石として安山岩、流紋 岩、真珠岩、黒曜石などがあげられる。黒曜石や真珠岩 は1000℃近い高温熱処理により発泡体を形成し、軽量骨 材として利用されている。そこで、これらの岩石の省エ ネルギーで付加価値がより高い利用方法が期待されてい る。

近年,廃棄物や副産物を主原料としたジオポリマー (GP)は,低酸素結合材として注目されている¹⁾。GPとは, セメントクリンカーを使用せず,フライアッシュや高炉 スラグ微粉末等の活性フィラーまたは不活性フィラーを 添加した混合物がアルカリ溶液の環境で縮重合反応を生 じ,硬化させたものである。GPのCO₂排出単位は,GP が普通ポルトランドセメント(OPC)の2割程度で,GPコ ンクリートがポルトランドセメントコンクリートの3~ 6割である²⁾。

パーライト原石粉末を用いた GP 硬化体の研究は報告 されているが,使用可能なアルカリ溶液および硬化体の

材料	材料名と記号	モル濃度(mol/L)	質重震度 (%)	比里 (g/cm ²)		
アルカリ 溶液 (AS)		10	30	1.33		
	可住ノータ	14	39	1.42		
		16	43	1.45		
		18	47	1.49		
	珪酸ソーダ	JIS2 号, SiO2: 28.82%, Na2O: 22.79%,				
	(WG)	比重: 1.46g/cm ³				
活性フィ	パーライト	密度: 2.37g/cm ³ ,	ガラス質率	š: 87%		
ラー(AF)	原石粉(PP)	比表面積 (ブレ	ーン値): 5500-	-6500 cm ² /g		

表-1 パーライト GPの使用材料

ر ملیطان ر

 表-2
 パーライトの
 XRF 分析結果 (mass%)

 成分
 SiO2
 CaO
 Al2O3
 Fe2O3
 Na2O
 K2O
 MgO
 TiO2
 Others

 PP
 75.43
 0.38
 14.04
 0.60
 4.52
 4.58
 0.11
 0.0
 0.34

*1 山口大学大学院 創成科学研究科 大学院生 (学生会員) *2 山口大学大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

耐久性はまだ明らかになっていない³⁾。GPは、一般に活 性フィラー(AF)とケイ酸ソーダ、苛性ソーダの水溶液の 少なくとも1種類のアルカリ溶液(AS)を用いて作製され る。本研究では、パーライト原石を用いた建材の開発を 目的とし、まず一般的な方法でパーライトのみを用いた 硬化体を作製し、必要な NaOH 濃度を検討し硬化体の性 能(強度、耐水性)を考察した。次に GP 硬化体の吸水劣化 を防止するために、AF と AS の合理的な構成の検討を行 った。

2. 珪酸ソーダと苛性ソーダの単体や混合水溶液を用いたパーライト硬化体の作製と性能

2.1 使用材料

今回の実験に使用した材料を表-1 に示す。パーライト 粉末(PP)は、粒状パーライト原石(粗粒率 0.67、粒子の最 大寸法 0.3mm)を、比表面積が 6000cm²/g 前後になるまで ボールミルで粉砕したものである。パーライト原石の XRF 分析結果を表-2 に示す。SiO₂ と Al₂O₃ は主な酸化物 である。

ー方,市販の苛性ソーダ(濃度 48%)をイオン水で所要 の4種類のモル濃度(10, 14, 16, 18 mol/L)まで希釈した。 アルカリ溶液として,4種類の苛性ソーダ水溶液(NH と 略記)のいずれかまたは NH と JIS 2 号珪酸ソーダ(WG と 略記)の混合溶液を使用した。ここに,WG と NH を 4:1 の体積比で混合したアルカリ溶液を wn41,1:4の体積比 で混合したものを wn14 と記す。また、上水で洗浄した 海砂をモルタルに使用した。海砂の表乾密度は 2.57g/cm³, 吸水率は 1.36%,実積率 66.7%,F. M. 2.90 であった。

2.2 試験体の作製と養生

パーライト粉末の使用を節約するため、パーライト GP モルタルの強度に与えるアルカリ溶液の影響についての 検討には、小さい供試体を用いた。モルタルの調合を表 -3 に示す。使用材料を計量し、粉体と砂をプラスチック ビーカーに入れ、1 分間手混ぜを行った。その後、アル

カリ溶液を加え、均一になるまで手混ぜを行った(約2分 間であった)。練り混ぜた後、寸法が 2×2×10cm の耐熱硬 質塩化ビニール型枠に装入してテーブルバイブレータで 30 秒間締め固めた。さらに、試験体の上面をラップで封 緘して 80℃の乾燥炉に入れ 24 時間養生した。その後, 試験体の温度が室温になるまで室内に放置し,脱型した。 封緘の状態でさらに 20±3℃, R.H.60±5%の気中常温養 生を24時間行った。強度の試験結果は、供試験体の寸法 の影響を受けると考えられる。パーライト GP モルタル の強度を明らかにするために、NH のモル濃度がそれぞ れ 10,16 および 18 mol/L であったシリーズ wn01 の試料 を使って、セメントの強さ試験(JIS R 5201)に用いられる 標準供試体(4×4×16cmの角柱試験体)を作製した。試料 はモルタルミキサーにて粉体の混合を1分間行い,細骨 材を加え1分間混合し、アルカリ溶液を加え、2分間練 り混ぜた。試験体作製時のテーブルバイブレータによる 締固め時間は 60 秒であった。また、試験体は 20℃の気 中に7日間封緘養生した。

2.3 測定項目と方法

2.3.1 強度試験

2×2×10cmの小角柱試験体の場合,1本の角柱試験体を 2 つに切断して圧縮強度を測定した。2 つの試験片の寸 法は2×2×5cmであった。圧縮強度の測定は,JISR5201(付 属書2セメントの試験方法-強さの測定)に規定される 圧縮強さ試験用治具の上部加圧板と小角柱試験体の間に 2×2×2cmの鋼製ブロックを入れ,万能試験機を用いて 行った。圧縮強度は4つの試験片の平均値であった。

一方,4×4×16cmの標準角柱試験体の場合,まず万能試 験機を使用して3点法で曲げ試験を行った。次に曲げ試 験後の折片を使い圧縮強度を測定した。曲げ強度は3つ, 圧縮強度は6つの結果の平均値であった。

2.3.2 SEM 分析と X 線回折分析

18 mol/L の NH を用い,WG と NH の体積比が 1:4 であ ったパーライト GP ペースト硬化体(細骨材を使わなか ったもので,wn14-NH18 と略記)に対して,走査型電子 顕微鏡(SEM)によって内部構造を観察し,元素分析(以下, EDS と記す)を行った。また,パーライト GP の化学組成 を検討するために,wn14-NH18 および 18mol/L の NH の みを用いた GP ペースト(wn01-NH18 と略記)に対して, X 線回折分析(XRD)を行った。XRD 分析の条件として X 線出力は 45kV, 200mA,入射スリットが 1.25 度,スキ ャンスピードは 5 度/分,ステップ幅は 0.005 度,スキャ ン範囲は 5~60 度であった。

2.4 実験結果および考察

2.4.1 モルタルの強度およびアルカリ溶液の影響

小角柱試験体を用いた圧縮強度の測定結果を図-1 に 示す。シリーズ wn41 に比べ, シリーズ wn01 のほうが圧 縮強度は高かった。しかし,シリーズ wn14の圧縮強度 は最も高かった。この結果により,最適な NH 割合は存 在していることがわかった。NH の役割によって, NH の 割合が少ないと AS のアルカリ度が低下し,その PP への 刺激が十分ではなくなるため, PP の元素溶出は少なくな り,反応生成物が減少して低強度になると推察している。 しかし,WG は GP の縮重合反応に必要な Si⁴⁴を提供で きるため,WG の適宜添加で AS の刺激能力を大きく低 下しなければ,GP の強度が向上すると考えられる。

図-2 は、標準角柱試験体より測定した GP モルタルの 曲げ強度と圧縮強度を示すものである。小角柱供試体の 結果と比べると、同じ調合であっても試験体の寸法の影 響により圧縮強度は低くなった。NH のモル濃度の増加 に伴い、曲げ・圧縮強度は共に増加することが認められ た。図-1 と図-2 の結果によって総合的に判断すると、普 通コンクリートの最小設計基準強度である 18N/mm² 以 上の強度をもつパーライト GP 硬化体を作製するために、 NH のモル数を 14 以上とすることが必要である。

2.4.2 パーライト硬化体の SEM と XRD 分析の結果

パーライト, wn14-NH18 および wn01-NH18 の XRD 結 果を図-3 に示す。同図に示すように、パーライトの XRD チャートに、15-35deg.の範囲にブロードピークは見られ、 曹長石、石英などの結晶化合物を表すピークもある。し たがって、パーライトは非結晶質の SiO2を含むが、結晶 物があるものと考えられる。一方、シリーズ wn14-NH18 と wn01-NH18 では、20-40deg.の範囲 にブロードピーク が見られ、ブロードピークの頂上は約 28deg.の位置にあ る。XRD のピークの位置よりパーライト中の一部の結晶 物は GP 中にも見られた。即ち、パーライトは完全に溶 けて反応しなかった。3 シリーズの XRD の 5-10deg.の位 置にあるピークより、パーライト中の Albite の一部が反







○: Albite 曹長石 (Na, Ca)Al(Si, Al)₃O₈,
 □:Quartz 石英 SiO₂
 △:Faujasite-Na (Na, Ca, Mg,)₂(Si, Al)₁₂O₂₄・15H₂O
 図-3 パーライト原石と硬化体のXRD分析



図-4 シリーズ wn14 硬化体の SEM 写真



図-5 EDS 分析結果によるパーライト硬化体の酸化物の分布図

応してゼオライトが合成されたと考えられる。しかし、 Al³⁺を含有する Albite の多くは GP に残っている。

図-4 に,シリーズ wn14-NH18 硬化体の SEM 写真を示 す。EDS 分析の結果より,画像中央にある粒子は反応し きれないパーライトである。また,EDS 分析の結果に基 づいて作成した Al₂O₃-SiO₂-Na₂O の三角図を図-5 に示す。 この図によって,Si の含有量が多い Na₂O・SiO₂ ゲルが 主に生成された可能性がある。

2.4.3 パーライト GP モルタルの吸水劣化

表-3 に示す 3 シリーズの GP モルタルを水に1日浸漬 すると、図-6 に示すようにモルタルは膨張を生じ亀裂が 見られた。

GPの硬化反応は N-A-S-H ゲルを生じ、反応には Si, Na, Al が必要である。パーライトの非晶質成分が主に石 英である。したがって、パーライトと AS 中の珪酸ソー ダは Si を提供する。しかし、表-2 よりパーライトの Al 含有量は相対的に少なく、また AS で刺激しても結晶性 鉱物は Al を溶出しにくい。そのため、上記のパーライト 硬化体中の N-A-S-Hの生成は少ないと考えられる。一方、 上記の硬化体の吸水膨張現象とアルカリ骨材反応(ASR) のメカニズムから、アルカリシリカゲル(Na₂O・SiO₂)が 生成されたと推測している。

3. パーライト GP 硬化体の吸水劣化対策の検討

3.1 パーライトとフライアッシュの併用

フライアッシュ (FA) は、アルカリ溶液に Si⁴⁺や Al⁴³ を溶出するため、よく活性フィラーとして使われている。 パーライトの Al³⁺の溶出不足を補うために、パーライト 粉末の一部を FA で代替し、アルカリ溶液 wn14 を用い て、モルタルを作製し強度と耐水性を考察した。

表-3 GP モルタルの調合								
シリーズ	WG:NH*	NH モノ	ル濃度	AS/AF**	S/AF**	養生		
wn01	0:1	10	14			0000		
wn41	4:1	10, 16	14, 18	0.625	2.0	80 C 24 時間		
wn14	1:4	10,	10			24 时][1]		

[注]AS: アルカリ溶液,AF: 活性フィラー,S: 海砂,*: 体積比,**: 質量比



図-6 水中浸漬による硬化体の劣化状況

3.1.1 実験概要

モルタルの調合を表-4 に示す。用いた FA は、JIS II 種 で密度が 2.29g/cm³,比表面積が 4392cm²/g であった。ま た、FA の化学組成を表-5 に示す。

モルタルの練混ぜと試験体の作製は,2.2 節に述べた標 準供試体の作製方法と同じであった。4×4×16cmの角柱 試験体は,80℃24時間の気中養生の後,20±3℃,R.H.60 ±5%の気中養生を1日行われた。

3.1.2 実験結果および考察

PP と FA を活性フィラーとした GP モルタルの曲げと 圧縮強度を図-7 に示す。同図に示すように、FA の代替 率は高いほど、GP モルタルの強度は小さい傾向が見ら れた。この結果より、高温と強アルカリ条件下の FA の Al³⁺溶出の活性度は PP より低いことがわかった。FA の 代替率を適当に設定すれば、強度上で実用性のある GP 硬化体を作製できる。しかし、シリーズ FP11-wn14 と FP37-wn14 の GP モルタルは、水に1日浸漬した後に亀 裂を生じた。したがって、FA を併用してもパーライト GP 硬化体の吸水劣化問題を解決できない。

3.2 アルミン酸ナトリウム水溶液の使用

活性フィラーを変えてもパーライト GP の吸水劣化問 題を解決できなかったため、アルミン酸ナトリウム水溶

表-4 PPとFAを活性フィラーとした GP モルタルの調合 シリーズ WG: NH* FA: PP** NH モル濃度 AS/AF** S/AF** FP37-wn14 1:4 3:7 18---14 0.(25 2.0)

FP11-wn14	1:4	1:1	1 811101/L	0.025	2.0
[注] *: 体積	〕比, **:	質量比			

表-5 用いたフライアッシュの化学組成(mass%)								s%)		
成分	SiO_2	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K_2O	MgO	$P_2O_5 \\$	TiO_2	Others
FA	57.4	3.91	26.06	5.57	0.81	1.62	1.10	0.51	1.49	1.53



表-6 アルミン	酸ソーダ	を添加した GP	モルタルの調合
----------	------	----------	---------

シリーズ		AN:NH*	FA:PP**	AS/AF**	S/AF**	吸水劣化
AH10	A	1:0				無
AH41	В	4:1				無
AH31	С	3:1	0:1			無
AH21	D	2:1				無
AH11	E	1:1				有
FP37-AH10	1	1:0				無
FP37-AH41	2	4:1	2.7	0.625	2.0	無
FP37-AH11	3	3:1	5.7			有
FP37-AH12	4	1:2				有
FP11-AH10	5	1:0				無
FP11-AH41	6	4:1	1.1			無
FP11-AH11	7	1:1	1.1			無
FP11-AH12	8	1:2				有

[注]*:体積比, **: 質量比

液(AN と略記)を混合した新たなアルカリ溶液を使って, 吸水劣化の防止方法を検討した。

3.2.1 実験概要

用いた市販品のアルミン酸ナトリウム水溶液の比重 は 1.49g/cm³で,成分が Al₂O₃(20.02%),Na₂O(18.90%)で ある。NH は,パーライトの溶出性を考え 18mol/L のも のを使用した。AN と NH の体積比および FA の代替率を 変えさせて,2.2 節に述べた方法で 10 シリーズのモルタ ル(表-6 を参照)を練り混ぜ,4×4×16cm の角柱試験体を 作製した。80℃24 時間の気中養生と 20±3℃,R.H.60± 5%の1 日気中養生を行った後,万能試験機で曲げと圧 縮強度を測定した。水中浸漬試験は 2cm×2cm×10cm の小 角柱を使い,20±3℃の水中に1 日浸漬した。

3.2.2 実験結果および考察

(1) 強度

図-8 に、パーライト粉末だけを活性フィラーとし、AN と NH を AS とした GP モルタルの曲げ強度と圧縮強度 を示す。AS 中の AN の割合が増加すると、モルタルの強 度は増加する傾向が見られた。AN のみを使用した場合 (シリーズ AH10, A) の強度は最も高かった。 NH を使 用しない場合でも、AN によるアルカリ性の環境におい てパーライトの非晶質石英から Si⁴⁺溶出は可能であり、 AN は多くの Al³⁺イオンを提供するため、N-A-S-H ゲル の生成が増加し強度が高くなると考えられる。

一方,図-9と図-10は,FA がそれぞれ 30%と 50%の



パーライトを代替した GP モルタルの曲げと圧縮強度の 試験結果を示すものである。同図に示すように、FAを添 加した GP モルタルの強度は、パーライトを単独に使っ た場合より増加した。図-9 と図-10 より, AN の割合が 減少すると GP モルタルの強度が低下する傾向が見られ たが、シリーズ3とシリーズ5は例外であった。シリー ズ1と6の強度はFAの代替率がそれぞれ30%と50%の 場合に最大であった。現在,理由が不明である。N-A-S-H ゲルの生成反応に必要な Al, Si はアルカリ溶液の AN と活性フィラー(PP, FA)に提供される。FA と PP の Al, Si イオンの溶出能力は, FA と PP の特性に依存し, AS の アルカリ度の影響も受ける。AS のアルカリ度は NH の 割合の減少によって低下するため、AN が多い AS の FA と PP への刺激能力が低く, FA と PP のイオンの溶出が 少なくなると考えられる。しかし、AN が多い AS は AI を多く提供する。したがって、N-A-S-H ゲルの生成量が これらの要因の複合効果に影響されると思われる。詳細 な化学分析による硬化機構の解明は今後の課題である。

(2) 水中浸漬の劣化状況

各シリーズの硬化体の吸水劣化有無を表-6 に記入した。また、図-11 に、吸水劣化を生じた4シリーズの硬化体の劣化状況を示す。同図に示すように、シリーズ AH11 の強度は小さく、水中に浸漬すると表面にひび割れが生じた。ANの割合が多いシリーズAH21、AH31 およびAH41、AH10 は劣化を生じなかった。18 モルの NHの割合が大きい場合、ASの強アルカリの刺激より、パーライトから多くのSiが溶出するが、割合が少ない ANからのAI提供が不足になるため、N-A-S-H ゲルの生成反応に余剰したSiはアルカリシリカゲル(Na2O・SiO2)を生じる。これは、シリーズ AH11の吸水劣化の原因であろうと推測している。

一方,シリーズ FP37-AH11, FP37-AH12, FP11-AH12 の試験体は,吸水により表面にひび割れが生じた。強ア ルカリ刺激によりパーライトから溶出される Si の量に 対して FA と AN から供給される Al が相対的に不足であ



AH11 FP37-AH11 FP37-AH12 FP11-AH12 図-11 AN を使用した硬化体の水中浸漬による劣化状況

るとき, N-A-S-H ゲルの生成反応に余剰した Si によって アルカリシリカゲル(Na₂O・SiO₂)が生成されて吸水によ る劣化が生じると考えられる。また,シリーズ FP11-AH11 は吸水劣化を生じなかったことより, FA の代替率の増加 に伴って,吸水劣化に与える NH 割合の影響は小さくな ることがわかった。これは, FA から Al イオンの溶出が 増加するためであると推測している。

したがって, FA と AN を添加すると共に, AN と NH の割合を適当にすれば, パーライト GP 硬化体の吸水劣 化問題を解決できる。吸水劣化有無, 圧縮強度と SiO₂/Al₂O₃モル比の関係を表-7, 図-12 に示す。これらの 図表より SiO₂/Al₂O₃モル比を 4.5 以下にして, パーライ トを用いた GP 硬化体を作製すれば, 10N/mm²以上の圧 縮強度が得られ,吸水劣化が生じないことが認められた。 (3) SEM と XRD 分析

図-13 に FP11-AH41 の SEM 写真を示す。また EDS 分 析の結果に基づいて作成した Al₂O₃-SiO₂-Na₂O の三角図 を図-14 に示す。SEM 画像より多くの未反応の FA 粒子 が確認された。高温養生を行っても FA は十分に反応し ないことが分かった。また、図-13 の下図に示すように パーライト粒子と FA の表面が反応して粒子が連結して いる。なお、図-5 と図-14 比較すると、FA と AN を使用 した GP の成分が Al₂O₃ 側に移動している傾向がみられ、 N-A-S-H ゲルが生成したと考えられる。



図-12 Si0₂/Al₂0₃モル比が強度,吸水劣化に及ぼす影響

表-7 各シリーズの圧縮強度, SiO2/Al2O3モル比及び吸水劣化状況

シリーズ		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	E縮強度 (N/mm ²)	吸水劣化
wn01-NH18		9.14	35.9	有
FP37-wn14		7.09	13.1	有
FP11-wn14		5.93	24	有
AH10	Α	4.82	9.1	無
AH41	В	5.34	7.7	無
AH31	С	5.48	5.07	無
AH21	D	5.74	4.68	無
AH11	Е	6.33	3.18	有
FP37-AH10	1	3.94	17.1	無
FP37-AH41	2	4.31	11.6	無
FP37-AH11	3	4.99	3.72	有
FP37-AH12	4	5.46	8.29	有
FP11-AH10	5	3.47	10.1	無
FP11-AH41	6	3.76	17.6	無
FP11-AH11	7	4.30	10.9	無
FP11-AH12	8	4.67	10	有



図-13 FP11-AH41 の SEM 写真 (上×4000, 下×16000)



原料であるパーライト原石粉末, FA および GP 硬化体 の AH41, FP37-AH41, FP11-AH41 の XRD 結果を図-15 に示す。3 シリーズの GP 中で 25-35deg.の範囲にブロー ドピークが見られ, ブロードピークの頂上は 28deg.の位 置にある。また, 3 シリーズの GP に Faujasite (ゼオライ トの1種)が生じたことが分かった。

4. まとめ

本研究ではパーライト原石粉末を用いて GP を試作し, 強度と耐水性について実験的考察を行った。主に以下の 知見を得た。

- 高温養生をすれば、珪酸ソーダと苛性ソーダの使用で 硬化体を作製できるが、苛性ソーダのモル濃度を14以 上とする必要がある。
- 2)パーライト原石粉末, 珪酸ソーダおよび苛性ソーダを 用いて作製した GP 硬化体は水中浸漬により膨張劣化 が見られた。



- 3)パーライト原石粉末と FA を併用し, 珪酸ソーダと苛 性ソーダを使用し作製した硬化体は吸水劣化が改善 されなかった。
- 4) 珪酸ソーダの代わりにアルミン酸ソーダを用いると、 パーライト原石粉末だけを使用した硬化体の吸水劣 化は抑えられたが、十分な強度は得られなかった。
- 5) アルミン酸ソーダを使うとともにパーライト原石粉 末の一部を FA で代替すると,硬化体の吸水劣化が防 止され,圧縮強度は 10N/mm² 以上となる。この時, SiO₂/Al₂O₃モル比を 4.5 以下とする必要がある。

謝辞

本研究に際し、山口大学総合技術部 牧原 貴之様のご 支援を得ました。ここに付記して謝意を表します。

参考文献

- 1)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
- 2) 李柱国:ジオポリマーコンクリートの環境影響に関する定量 的考察,「建設分野におけるジオポリマー技術の現状と課題」 に関するシンポジウム論文集, pp.43-50,2016.6
- S. T. Erdogan: Properties of Ground Perlite Geopolymer Mortars, J. Mater. Civ. Eng., 27 (7), 04014210, 2015