

論文 ひび割れ注入材用ジオポリマーペーストの可使用時間に関する研究

五百蔵 沙耶*1・ボンマハーサイ パラミ*2・畑中 重光*3

要旨：本研究では、フライアッシュおよび 4000, 8000 ブレーンの高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーの可使用時間について調べた。フロー値, 流下時間, 粘度の経時変化を調べ, その結果から可使用時間を推測し, 簡易注入試験体に注入し確認を行った。その結果, ブレーン値が大きくなると, 急激なフロー値の減少, 粘度および流下時間の増加が生じた。また, 本実験(高炉スラグ微粉末の置換率が 40%, 溶液粉体比 0.7 から 0.9)においては, 粘度およびその経時変化からおおよその可使用時間の推測が可能であった。

キーワード：ジオポリマー, ひび割れ注入材, 経時変化, 可使用時間, 粘度, 流下時間, フロー値

1. はじめに

ジオポリマー (以下, GP と記す) は, フライアッシュや高炉スラグ微粉末などの非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料 (活性フィラー) と珪酸ナトリウム水溶液 (水ガラス) や水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ溶液との縮重合反応によって得られる無機系の硬化材料である¹⁾。GP はポルトランドセメントを使用せず, 産業廃棄物・副産物を有効利用することから, 低炭素・資源循環型社会実現のためのセメント材料として, 建築分野および土木分野における構造物への利用が期待されている。

GP はポルトランドセメントを用いた硬化体と同等レベルの圧縮強度を発現することが可能な他, 耐硫酸性, 高温抵抗性などの耐久性に優れること, 既存コンクリートおよび鋼材との付着が良いことが報告されている¹⁾³⁾。また, GP はコンクリート構造物の補修材としての利用が有効であることも確認されている²⁾⁴⁾⁵⁾。

現在, ひび割れ補修材にはエポキシ樹脂やアクリル樹脂などの有機系材料および (ポリマーセメントを含む) セメント系の無機系材料が使用されている。一般的に使用される有機系材料は, 付着やひび割れ追従性能などが優れている。しかし, 紫外線による劣化や耐火性に劣り, 施工時の温度管理や湿潤面での接着不良, 低粘度によるタレ, コンクリートとの熱膨張係数および弾性係数の差異が生じるなどの問題がある。また, その価格が高く, 経済的な面で多量の使用には不適切である。一方, 無機系材料は, 母材コンクリートに近い材料特性を有するが, 付着や注入性能は有機系材料に劣り, 母材コンクリートに水分を吸収されるようなドライアウト現象を起こす場合がある⁶⁾⁷⁾。

GP をひび割れ注入材として活用するに際し, 著者らは, 練混ぜ直後の GP が幅 0.2mm のひび割れに注入可能

であることを示した⁸⁾。しかし, 現場を想定すると, 練混ぜ直後の注入性能だけでなく, 注入性能の経時変化も調べる必要がある。実現場においては, 可使用時間は最低でも 60 分以上であることが望ましいと言われている。そこで本研究では GP ペーストの可使用時間を調べる。これまでに可使用時間の測定はされているが⁹⁾¹⁰⁾, その測定方法は研究者により異なり, まだ確立されていない。そのため, ここでは GP のフレッシュ状態の経時変化をフロー試験, 粘度試験, 流下時間試験で調べ, 可使用時間に影響する要因について検討する。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配(調)合

表-1 に使用材料を, 表-2 に実験の要因と水準を示す。粉体には JIS A 6201 に規定されているフライアッシュ JIS I 種 (以下, FA と記す), JIS A 6206 に規定されて

表-1 使用材料

	記号	材料名および物性
粉体 (P)	FA	フライアッシュ I 種 (JIS A 6201) 密度 2.29g/cm ³ 比表面積 5650cm ² /g
	BS	高炉スラグ微粉末 4000 級 (JIS A 6206) 密度 2.91g/cm ³ 比表面積 4120cm ² /g
		高炉スラグ微粉末 8000 級 (JIS A 6206) 密度 2.91g/cm ³ 比表面積 8000cm ² /g
溶液 (W)	WG2	水ガラス 2 号 原液 密度 1.45g/cm ³
	NH	水酸化ナトリウム水溶液 (10mol/L) 密度 1.35g/cm ³

*1 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 大学院生 (学生会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生 (学生会員)

*3 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授 工博 (正会員)

表-2 要因と水準

要因	水準
BS 比表面積 (cm ² /g)	4000, 8000
溶液粉体比(W/P)	0.7, 0.8, 0.9

いる高炉スラグ微粉末（以下、BS と記す）のブレン 4000 級および 8000 級を使用した。図-1 に使用した粉体の粒度分布を示す。アルカリ溶液には、水ガラス 2 号の原液（以下、WG2 と記す）および 10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液（以下、NH と記す）を使用した。

既往の研究⁸⁾において、BS が粉体に占める割合（以下、BS 置換率）が 40%、アルカリ溶液と粉体の質量比（以下、W/P と記す）が 0.7 の場合で注入可能であった。そこで、本実験では、BS 置換率を 40%、溶液の構成比を WG2: NH=2: 1 で一定とし、W/P を 0.7, 0.8, 0.9 の 3 水準、BS ブレーン を 4000 級、8000 級の 2 水準設けた。

表-3 に蛍光 X 線元素分析法（XRF）による粉体の化学組成を、表-4 に本実験で使用した配(調)合表を示す。BS はすべてのブレン値で同じ配(調)合とした。FA は SiO₂ が約 63%、Al₂O₃ が約 22%、一方、BS は CaO が約 43%、SiO₂ が約 35%、Al₂O₃ が約 12%で構成されている。

2.2 実験方法

(1) 練混ぜ方法

まず、溶液を入れる前に粉体を予め空練りし、溶液を投入し、60 秒間練り混ぜた。その後、30 秒間掻き落としを行い、さらに 120 秒間練り混ぜた。溶液は 2 種類を予め混合した状態で粉体に投入した。

(2) フロー値 (0 打)

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」のモルタルフロー試験に準拠して測定した。フローの経時変化は、練上がり直後、注水後 30, 60, 90, 120 分後の計 5 回測定した。測定以外の時間においては、周囲の温度の影響を考慮し、20±3℃、相対湿度約 60%の条件下で保管した。

(3) 粘度および流下時間

B 型粘度計によって粘度を、T 法¹¹⁾によって流下時間を測定した。粘度試験は、ロータを回転させてから粘度が安定するおよそ 15 秒後の値を読み取った。図-2 に流下時間試験体の様子を示す。T 法は P ロートや J ロートより排出口径が小さくなっている。既往の研究において、T 法は P ロートと流下時間の経時変化が類似する傾向が示されている。GP は粘性が高いことから、容量 100mL、排出口径φ5mm、上端口径φ32mm とし、GP が 100mL から 40mL までの 60mL が流下する時間を流下時間とし実験を行った。温度は 20±3℃の条件下で行った。両者の経時変化は練り上がり直後、注水後 30 分、その後は 15 分ごとに測定不可になるまで測定した。GP を放置して

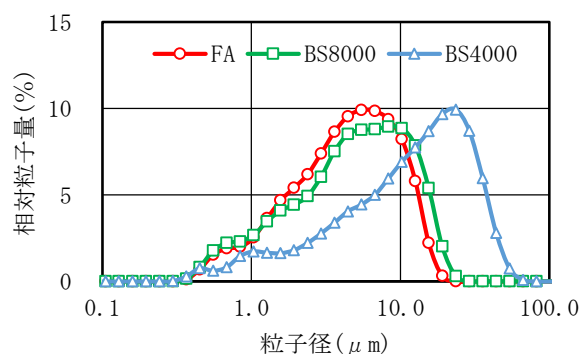


図-1 粒度分布

表-3 化学組成

化学成分 (%)	FA	BS4000 級	BS8000 級
Al ₂ O ₃	22.16	13.05	13.47
SiO ₂	63.38	35.6	36.35
CaO	2.53	43.49	43.56
Fe ₂ O ₃	3.77	0.42	0.27
MgO	1.32	5.51	5.52
TiO ₂	1.04	0.44	0.44
Na ₂ O	0.55	0.09	0.15
MnO	0.03	0.07	0.08
K ₂ O	1.44	0.33	0.16

表-4 配(調)合表

単位量 (g/L)				W/P
FA	BS	WG2	NH	
609.7	514.8	524.8	262.4	0.7
564.8	476.9	555.6	277.8	0.8
526.1	444.2	582.2	291.1	0.9



図-2 流下時間試験 (T 法)

いる時間は上面からの乾燥を防ぐために、ビニルシートを覆った。また、測定する前に GP を軽く混ぜてから試験を行った。

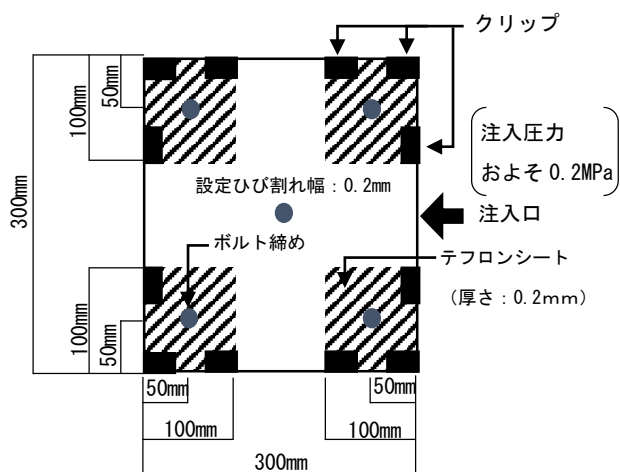


図-3 試験体概要 (上面)

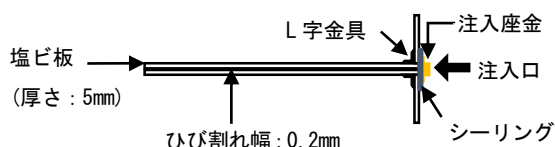


図-4 試験体断面図

(4) 注入試験

図-3 に試験体概要を、図-4 に試験体断面図を示す。既往の研究¹²⁾を参考にし、簡易的なひび割れ試験体を作製した。ひび割れ幅は、厚さ5mmの塩化ビニル板の間に0.2mmのテフロンシートを挟み、ボルトでしっかりと締めて設定した。その後、試験体の周囲をクリップで固定し、スケールルーペを用いて注入口の幅を確認し、シーリングを行い、翌日、塩ビ板を床と水平に設置し注入試験を行った。また、低圧注入工法(コニシ社)とし、ゴムによる初期圧力を0.2MPaに設定した。温度は $20 \pm 3^\circ\text{C}$ の条件下で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 フロー値

図-5 にフロー値の経時変化を示す。ここで、流動性が低下し、フロー値の測定ができない場合はフロー値を100として表示している。図-5 に示すように市川らの結果と同様¹³⁾、W/Pが大きいほどフロー値は大きくなった。また、すべてのW/Pにおいて、練混ぜ直後でのフロー値はブレン値に関わらず、おおよそ同じ値となった。これは練混ぜ直後ではまだ反応が活発ではなく、両者とも溶液量が同じであるため、流動性がほとんど変わらない結果となったと考える。

フロー値の経時変化に関しては、4000ブレンではW/Pに関わらず溶液投入から120分後まで安定した流動性であった。一方、8000ブレンでは溶液投入から30分

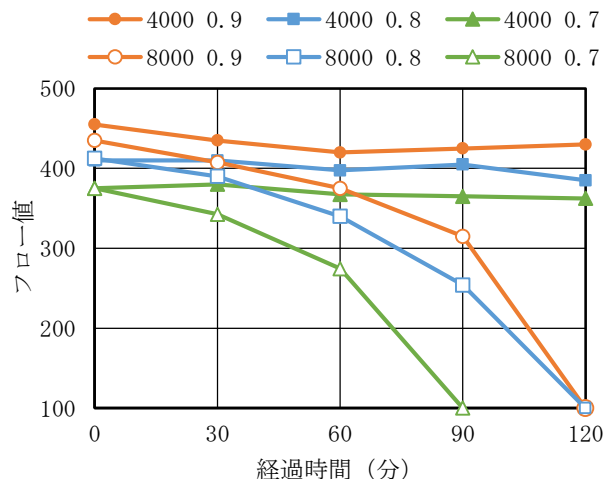


図-5 フロー試験結果

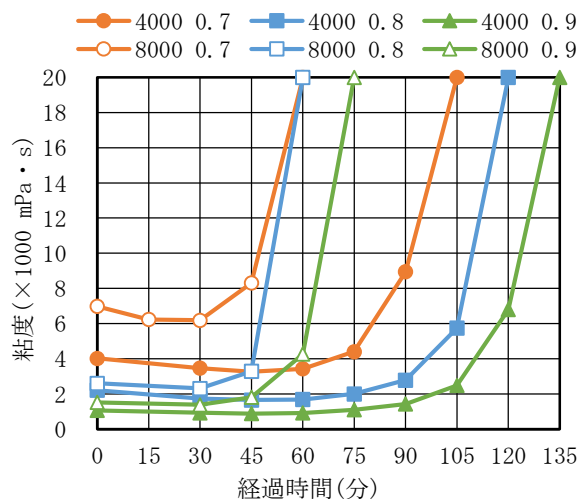


図-6 粘度試験結果

後の時点でフロー値が減少しており、W/P=0.7の時は90分後、W/P=0.8, 0.9の時は120分後にフロー値が測定できなくなった。これは、8000ブレンは比表面積が大きく、溶液と接触する部分が大きくなり、反応量が多く、溶液を多く吸収するためであると考えられる。

3.2 粘度

図-6 に粘度の経時変化を示す。粘度が $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、ロータにGPが付着し、安定した測定値をとることが出来なかった。 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると次に測定される粘度は $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であったことから、グラフには $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えた時間の粘度を $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ として表している。図-6 に示すように、練上がり直後の粘度は、ブレン値が大きいほど、またW/Pが小さいほど大きくなった。また、経過時間に関しては、溶液投入から数分間の粘度の減少が見られたものもあるが、全体的にある一定の時間までは一定の値をとり、その後増加した。ジオポリマーの硬化には2段階あり、1段階目ではSiやAlが溶けた

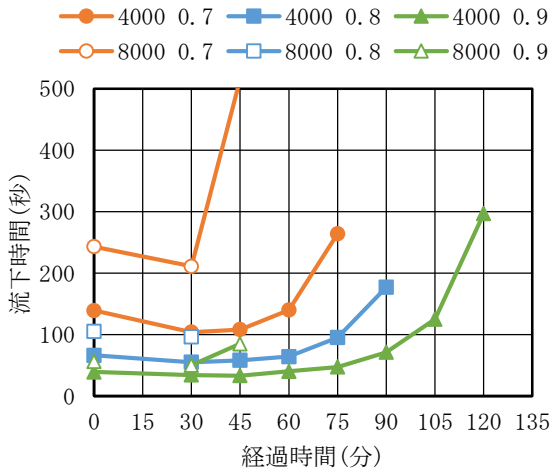
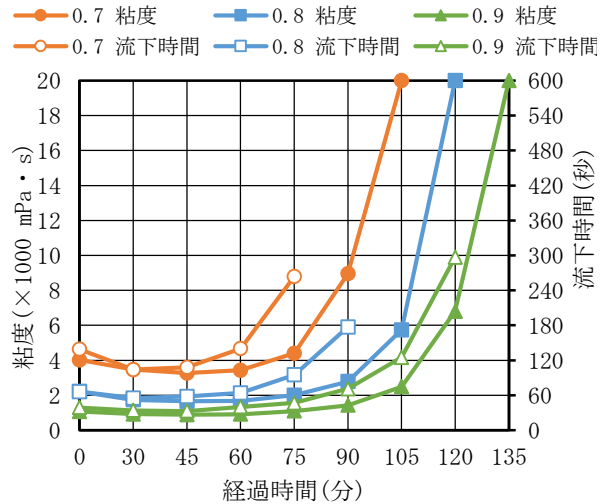


図-7 流下時間試験結果



(a) 4000 プレーン

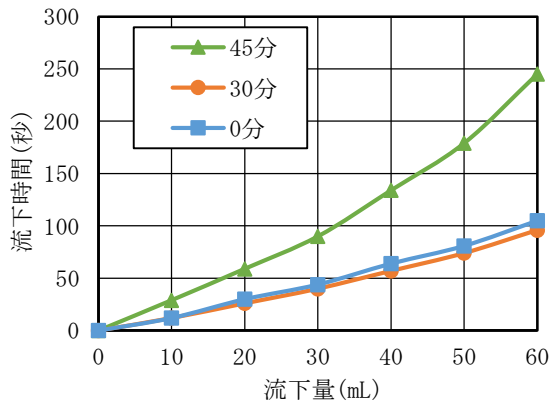
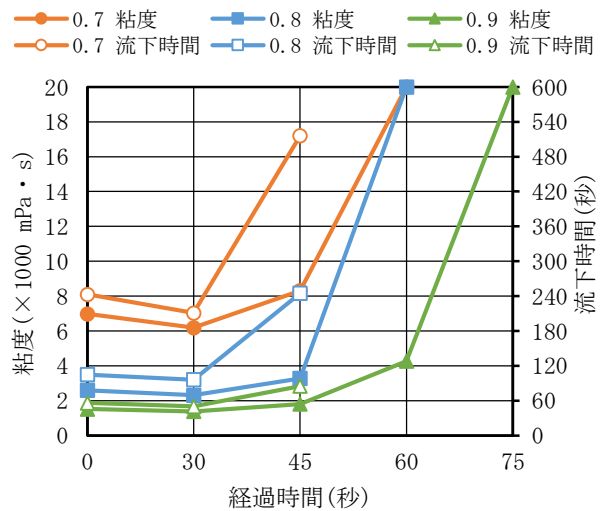


図-8 流下量と流下時間の関係
(BS8000, W/P=0.8)



(b) 8000 プレーン

図-9 流下時間と粘度の関係

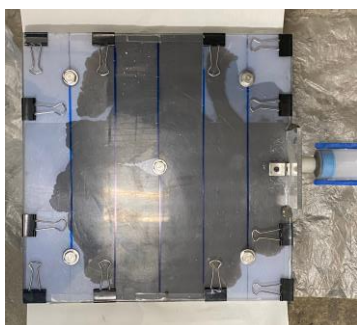
し、ジオポリマーモノマーが生成され、2段階目としてこのジオポリマーモノマー同士が反応しポリマー化することが報告されている¹⁴⁾。このことから、SiやAlが溶出し反応するまでの時間(1段階目の間)において一定の値をとっていると考えられる。それぞれのプレート値で同じような傾向になり、同じW/Pの時、プレート値が大きいほど、粘度が大きくなる時間が早かった。また、4000プレートに比べ、8000プレートでは、粘度が大きくなり始めると急激に上昇し測定不能となった。これは、フロー値と同様、溶液と接触する部分が大きくなり、反応が早く進展するためであると考えられる。

3.3 流下時間

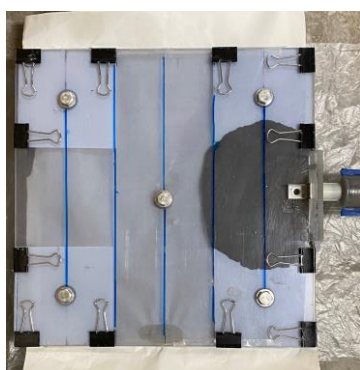
図-7に流下時間の経時変化を示す。練上がり直後の流下時間は、プレート値が大きいほど、またW/Pが小さいほど大きくなった。また、粘度試験結果と同様に、W/Pが小さい場合には溶液投入から数分間で流下時間の低下が見られた。経時変化に関しては、8000プレートと比較して4000プレートの方が緩やかに増加した。

図-8にW/P=0.8、8000プレートの流下量と流下時間の関係を示す。図-7および図-8より、流下時間が増加する前(0分、30分)では60mLまでの流下時間はほぼ直線的に増加している。一方、溶液投入から45分後では、流下量が30mLを超えてから、10mLずつの流下時間が増えている。他の配(調)合の場合においても、流下時間が大きい範囲において、10mLごとの流下時間が増加する同じような傾向が見られた。これは、60mL流下する間に容器内のGP量が減少し、自重が小さくなったことが原因であると考えられる。

図-9の(a)に4000プレートの、(b)に8000プレートの流下時間と粘度の関係を示す。塗りつぶしが粘度試験、白抜きが流下時間試験の結果を表している。(a)において、W/P=0.7, 0.8では、60分以降で粘度変化が小さいにも関わらず、流下時間が長くなる傾向があった。(b)においても同様な現象が(a)よりも早い経過時間で見られた。この



(a) 注入可能な場合 (深さ 25cm, 50 分)



(b) 注入不可能な場合 (深さ 10cm, 60 分)

図-10 注入試験結果の判定例

(8000 ブレーン, W/P=0.8)

ように、粘度によらず、流下時間が長くなった理由として、GP が反応し始め (2 段階目)、流動性が低下したことが考えられる。

3.4 可使時間

本実験では、1 辺 30cm の試験体において、注入深さが 20cm 以上に達したもののうち、最大の経過時間をその配(調)合の可使時間とした。まず、本実験において最も初期粘度が高いため、可使時間が最も短いと推測される 8000 ブレーン、W/P=0.7 の配(調)合において、注入実験を行った。その結果、可使時間 30 分が得られ、この結果を踏まえ、その他の配(調)合の可使時間を調べた。塩ビ板で注入試験を行った経過時間とその時の注入深さおよび注入の可否についての判定結果を表-5 に示す。図-10 には、8000 ブレーン、W/P=0.8 における試験結果の例を示す。(a) は 20cm 以上注入可能であったもの、(b) は注入できなかったものである。

表-6 に、各配(調)合の可使時間とその時の粘度および流下時間をまとめて示す。ここで、粘度の値は、図-6 から推定した値を示している。表-6 から分かるように、W/P が大きくなるほど、ブレーン値が小さいほど可使時間は長くなった。粘度の値は、8000 ブレーンでは $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、4000 ブレーンでは $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 前後となった。また両者とも、 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超え測定不可能となる直前の時間が

表-5 経過時間と注入深さおよび注入可否の判定

BS ブレーン値 (cm^2/g)	W/P	注入可否の判定	
		経過時間, 注入深さ	
		○	×
4000	0.7	100 分, 21cm	110 分, 6cm
	0.8	110 分, 21cm	120 分, 5cm
	0.9	130 分, 25cm	140 分, 3cm
8000	0.7	30 分, 25cm	40 分, 10cm
	0.8	50 分, 25cm	60 分, 10cm
	0.9	60 分, 23cm	70 分, 3cm

表-6 可使時間試験結果

BS ブレーン値 (cm^2/g)	W/P	可使時間 (分)	粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	流下時間 (秒)
4000	0.7	100	16	—※
	0.8	110	10	—※
	0.9	130	14	—※
8000	0.7	30	6	211
	0.8	50	8	—※
	0.9	60	4	—※

※: 測定不可能であったことを示す。

可使時間となる傾向が見られた (図-6 参照)。また、ブレーン値が大きいくほど、注入可能な粘度は低くなる傾向が見られた。これは、8000 ブレーンでは急激に粘性が増すため、注入時には粘度が小さくても注入途中において粘度が増加し、注入できなくなったと考える。このことから、可使時間に影響する注入可能な粘度は、BS のブレーン値に左右されると考えられる。また、流下時間に関しては、図-7 および表-6 より、注入可能な限度は流下時間が 300 秒以下であるといえる。しかし、この試験結果だけから適切な可使時間を推測することは困難である。

以上のことから、本実験の条件下では、可使時間を推定するには粘度の経時変化に基づくことが妥当であると考えた。なお、4000 ブレーンでは、可使時間が 60 分以上という結果が得られた。

4. まとめ

本実験では、粉体としてフライアッシュ (JISI 種) および高炉スラグ微粉末 (4000 ブレーン, 8000 ブレーン) を、溶液として水ガラスと水酸化ナトリウム水溶液の混合溶液を用いたジオポリマーペーストについて、フロー値、粘度試験、流下時間試験の経時変化を調べ、これをひび割れ注入材として用いる場合の可使時間について検討を行った。得られた知見をまとめると以下のようにな

る。

- (1) BS4000 ブレーンでは、W/P が 0.7 から 0.9 において 120 分後でも安定したフロー値が得られた。一方、BS8000 ブレーンでは、溶液投入から 30 分後から急激にフロー値が減少した。これは、溶液と粉体の接触する部分が大きくなるため、溶液が多く吸収されるためと考えられる。
- (2) GP の練上がり直後の粘度は、BS のブレーン値が大きいほど、W/P が小さいほど大きくなった。経時変化に関しては、粘度および流下時間の両方とも、ブレーン値が大きいほど、測定値が急激に増加した。また、溶液投入から数分の間は一定の値をとり、その後増加する傾向が見られた。
- (3) 4000 ブレーンの方が 8000 ブレーンより可使時間は長くなった。また、4000 ブレーンの BS を使用することで可使時間 60 分以上を得ることが可能であった。
- (4) 注入材としての GP の可使時間は、粘度とその経時変化を調べることで推測することが可能であると考えられる。

今後は、異なる材料や比率においても試験を行い、より汎用性のある傾向を把握していく必要がある。また、実際のコンクリートにも注入し、塩ビ板を用いた今回の実験結果との関係性も検討していきたいと考えている。

謝辞

本研究に際し、黒木崇太氏（三重大学学部生）のご助力を得た。また、本研究費の一部は科学研究費基盤研究（B）17H03291（研究代表者：一宮一夫・大分高専教授）によった。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会：建築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) Phoo-ngernkham, T., Sata, V., Hanjitsuwan, S., Ridtirud, C., Hatanaka, S. and Chindaprasirt, P.: High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material, *Construction and Building Materials*, Vol.98, pp.482-488, Aug.2015
- 3) Pareek, S., 鹿島大雄, 丸山一平, 荒木慶一：各種異なる母材及び鉄筋に対するジオポリマーモルタル

の付着特性に関する基礎的研究，コンクリート工学会年次論文集，Vol.40, No.1, pp.1839-1844, 2018.7

- 4) Alanazi, H., Yang, M., Shang, D. and Gao, Z.: Bond strength of PCC pavement repairs using metakaolin-based geopolymer mortar, *Cement and Composites*, Vol.65, pp.75-82, Jan.2016
- 5) Ding, Y., Cheng, T. and Dai, Y.: Application of geopolymer paste for concrete repair, *International federation for structure concrete*, pp.561-570, Jan.2017
- 6) 北田達也, 李柱国：コンクリートのジオポリマー系ひび割れ補修材に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.39, No.1, pp.2059-2064, 2017.7
- 7) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術‘12 [基礎編]，pp.247-253, 2012.2
- 8) 五百蔵沙耶, 伊藤彰利, 畑中重光：異なる比表面積の高炉スラグ微粉末を使用したジオポリマーの強度発現性および簡易注入試験に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.41, No.1, pp.1961-1966, 2019.7
- 9) 藤永勇太, 李柱国, 大久保孝昭：ジオポリマーの接着性能に関する研究，日本建築学会中国支部研究報告集，Vol.38, pp.13-16, 2015.3
- 10) 岩間祐樹, 李柱国：パーライト粉末を用いたジオポリマー系補修材に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集（北陸），pp.109-110, 2019.9
- 11) 奥山厚志, 横尾彰彦, 根間栄順, 松尾久幸：セメント系ひび割れ注入材の流動性に関する基礎的試験，土木学会第 65 回年次学術講演会，V-385, pp.769-770, 2010.9
- 12) 佐藤晋也, 白杵匠, 伊代田岳史：簡易的なひび割れ注入工法に用いる各種注入材料の補修効果の検討，第 40 回土木学会関東支部技術研究発表会，V-22, 2013.3
- 13) 市川敬悟, 三島直生, 前川明弘, 畑中重光, 犬飼利嗣：ジオポリマーペーストのフロー値に関する基礎的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集（関東），pp.33-34, 2015.9
- 14) Cao, V. D., et al.: Influence of microcapsules size and shell polarity on the time-dependent viscosity of geopolymer paste, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jun.2018