

論文 常温硬化させたジオポリマーモルタルの基礎物性に関する検討

王 涛^{*1}・谷口 修^{*2}・内藤 英晴^{*3}・藤原 浩巳^{*4}

要旨：常温養生で硬化させたジオポリマーは、蒸気養生を行うジオポリマーより施工の簡略化が図れるもののフレッシュ性状、強度発現性および耐久性に問題を生じる可能性がある。そこで、配合条件と養生条件を変えて施工性、力学特性、収縮特性および耐硫酸性に関する基礎的な検討を行った。水活性フィラー比(W/AF)が大きくなるほどスランプフローが大きくなり、凝結時間が遅延することがわかった。また、高炉スラグ微粉末(BS)の割合が多いほど、強度の増進効果が見られた。BSの割合が30%、W/AFが40%の場合に耐硫酸抵抗性が良好であった。

キーワード：活性フィラー、ジオポリマー溶液、流動性、凝結時間、圧縮強度、収縮特性、硫酸浸漬

1. はじめに

ジオポリマーはセメントを使用せず、産業副産物とアルカリ性溶液を用いて硬化体を生成する次世代の材料と言われる。通常セメントコンクリートに比べて、製造過程のCO₂量の削減により環境に優しいとも言える。また、下水道施設や温泉地などの酸性環境下や高温環境下での耐酸性・耐熱性に優れ、有望な材料として期待されている。しかしながら、ジオポリマーの反応機構や反応生成物は複雑で配合により施工性、力学特性および耐久性が大きく異なるなど、実用化に向けて課題¹⁾も多い。具体的には、配合の設定により、凝結時間が大きく変動することや常温養生における強度発現が小さいことなどが挙げられる。さらにジオポリマー硬化体は普通コンクリートと比べ収縮量が大きいため、初期ひび割れを生じやすいことなどがある。

以上の課題をクリアした実務的な配合が求められているが、現状では統一的な配合選定の方法²⁾が整理されておらず、使用材料や製造方法などは研究者や機関ごとに異なっている。本研究では、ジオポリマーを適用することでの効果が大きいと考えられる耐硫酸性について検討するとともに、ジオポリマーモルタル(以下、GPモルタルと略す)配合の基礎物性に関する検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

実験で用いたGPモルタルの構成材料は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュからなる活性フィラー、水ガラスや苛性ソーダと水からなるGP溶液、そして細骨材である。使用材料を表-1に示す。活性フィラー(以下、

AF)には、フライアッシュJIS II種(以下、FA)とJIS A 6206規定の高炉スラグ微粉末4000級(以下、BS)を用いた。GP溶液には、JIS 1号の水ガラスのSiO₂質量濃度36.5%、Na₂O質量濃度18.0%、苛性ソーダのNaOHは質量濃度35.0%のものを使用した。細骨材には川砂を使用した。

2.2 実験の要因と水準および配合

表-2に、本実験での要因と水準を示す。実験要因としては、AFにおけるBSとFAの体積割合(以下、BS:FA)、GP溶液におけるアルカリと水のモル比(以下、A/W)およびケイ素とアルカリのモル比(以下、Si/A)、水と活性フィラーの質量比(以下、W/AF)を取り上げた。ここで、単位水量(W)については、水ガラス1号と苛性ソーダに含まれた水量と加水量の総和とした。これらの要因については、過去の研究²⁾で対象とされた範囲を参考にし、水準を設定した。なお、GP溶液のアルカリ(A)は、水ガラスのNa₂Oの換算分のNaOHと苛性ソーダのNaOHの総和となる。ケイ素(Si)は水ガラスに含まれるSiO₂の量である。

硫酸浸漬の状況を比べるため、普通ポルトランドセメントを用いたモルタル(OPM)と比較することとした配合を表-3、GPモルタル実験で用いた配合を表-4に示す。

2.3 練混ぜ方法および養生

練混ぜにはホバート型ミキサーを用い、細骨材、FA、BSを入れて空練り60秒の後、GP溶液と水を添加し、さらに5分間練り混ぜた。養生方法は、材齢7日まで型枠に供試体を存置し、脱型後は20℃、60%の環境下で、材齢28日まで気中養生、または封緘養生により保管した。

*1 五洋建設(株) 技術研究所 工修 (正会員)

*2 五洋建設(株) 技術研究所 博士(工学) (正会員)

*3 ペンタテクノサービス(株) 技術部 博士(工学) (正会員)

*4 宇都宮大学 地域デザイン科学部 社会基盤デザイン学科 教授 工博 (正会員)

表-1 使用材料

| 種別 | 略号 | 仕様 | 物性値 |
|----------------|----|---------------|--|
| 活性 フィ ラー | BS | プレー ン 4000 | 密度=2.91g/cm ³ 比表面積 4360 cm ² /g |
| | FA | JIS II 種 | 密度=2.30g/cm ³ 比表面積 4430 cm ² /g |
| GP 溶液 | WG | 水ガラ ス 1 号 | 密度=1.70g/cm ³ SiO ₂ =36.5%, Na ₂ O=18.0% |
| | NH | 苛性ソー ダ | 密度=1.34g/cm ³ NaOH=35.0% |
| | W | 水 | 上水道水 |
| 砂 | S | 川砂 | 表乾密度=2.64g/cm ³ 吸水率=2.18% 粗粒率=2.83 |

表-2 実験の要因と水準

| 要因 | 水準 |
|-------------------|--|
| 活性フィラー構 成の体積割合 | BS:FA ①20 : 80, ②30 : 70, ③40 : 60 |
| 水と活性フィラ ーの比 | W/AF ①40% ②50% ③60% |
| GP 溶液各成分の モル比 | A/W : ①0.05 ②0.15 ③0.25 Si/A : ①0.3 ②0.6 ③0.9 |

表-3 OP モルタルの配合 (単位:g/L)

| 種類 | 水 | セメント | 砂 | C/S | W/C |
|----------------------|-----|------|------|-----|-----|
| (N/mm ²) | W | C | S | 質量比 | |
| 40 | 256 | 512 | 1535 | 1:3 | 50% |

表-4 GP モルタルの配合条件と単位量

| 配合 | 配合条件 | | | | | 単位量(kg/m ³) | | | | | | |
|-------|--------|----|-------|------|------|-------------------------|-----|-------|-----|-----|------|------|
| | 活性フィラー | | GP 溶液 | | | 活性フィラー | | GP 溶液 | | | 単位水量 | 細骨材 |
| | BS | FA | W/AF | A/W | Si/A | BS | FA | WG | NH | 加水 | W | S |
| No.1 | 20 | 80 | 40% | 0.15 | 0.6 | 132 | 418 | 181 | 89 | 89 | 220 | 1269 |
| No.2 | 30 | 70 | | 0.15 | 0.6 | 193 | 357 | 181 | 89 | 89 | | 1284 |
| No.3 | 40 | 60 | | 0.15 | 0.6 | 252 | 298 | 181 | 89 | 89 | | 1298 |
| No.4 | 20 | 80 | 50% | 0.15 | 0.6 | 132 | 418 | 226 | 112 | 111 | 275 | 1096 |
| No.5 | 30 | 70 | | 0.15 | 0.6 | 193 | 357 | 226 | 112 | 111 | | 1111 |
| No.6 | 40 | 60 | | 0.15 | 0.6 | 252 | 298 | 226 | 112 | 111 | | 1125 |
| No.7 | 20 | 80 | 60% | 0.15 | 0.6 | 132 | 418 | 271 | 134 | 134 | 330 | 923 |
| No.8 | 30 | 70 | | 0.15 | 0.6 | 193 | 357 | 271 | 134 | 134 | | 938 |
| No.9 | 40 | 60 | | 0.15 | 0.6 | 252 | 298 | 271 | 134 | 134 | | 952 |
| No.10 | 30 | 70 | 40% | 0.05 | 0.9 | 193 | 357 | 90 | 10 | 177 | 220 | 1348 |
| No.11 | | | | 0.15 | 0.9 | 193 | 357 | 271 | 29 | 92 | | 1255 |
| No.12 | | | | 0.25 | 0.9 | 193 | 357 | 452 | 49 | 6 | | 1161 |
| No.13 | | | | 0.05 | 0.6 | 193 | 357 | 60 | 30 | 176 | | 1358 |
| No.14 | | | | 0.25 | 0.6 | 193 | 357 | 302 | 149 | 2 | | 1210 |
| No.15 | | | | 0.05 | 0.3 | 193 | 357 | 30 | 50 | 176 | | 1368 |
| No.16 | | | | 0.15 | 0.3 | 193 | 357 | 90 | 149 | 87 | | 1313 |

注1: 活性フィラーの質量を一定(550 kg/m³)とした単位量の計算

注2: 空気量を3%とみなした

2.4 試験方法

各配合におけるフレッシュ性状、力学特性および耐久性は、以下の方法により確認した。

(1) フローと単位体積質量の測定

モルタルが広がった後のフロー径の測定を行った。また、材料の分離状態を分析するため、文献³⁾を参考にし、円柱供試体(φ50mm×300mm)の上下部の単位体積質量を調べた。供試体の底面から上60mmと頂面から下30mmの断面で供試体を切断し、下部と上部の質量と体積の計測を行って単位体積質量を算出した。

(2) 凝結時間の測定

JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠し、プロクター貫入抵抗試験により凝結時間を測定した。

(3) 圧縮強度の測定

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、材齢28日圧縮強度を測定した。

(4) 長さ変化率の測定

JIS A 1129-2 に準拠し、コンタクトゲージ法による長さ変化率を求めた。材齢7日で基長を測定後、長さ変化を材齢28, 56, 91および112日で測定した。

(5) 硫酸浸漬による質量変化と浸透深さの測定

硫酸の浸漬方法は、日本下水道事業団「断面修復用モルタルに関する品質試験方法」に準拠して硫酸浸漬試験を実施した。材齢28日まで気中養生を行った供試体を5%硫酸水溶液(質量濃度)に浸漬し、浸漬期間28, 56, 91, 112日での外観観察および質量測定を行い、質量変

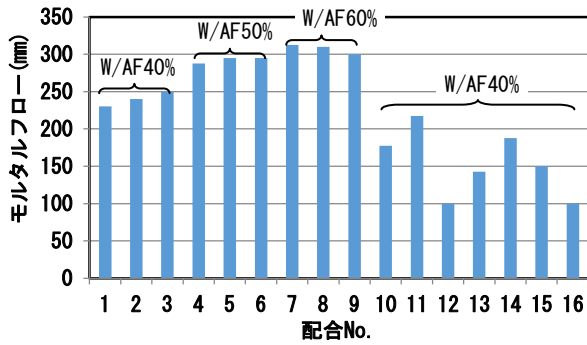


図-1 モルタルフローの結果

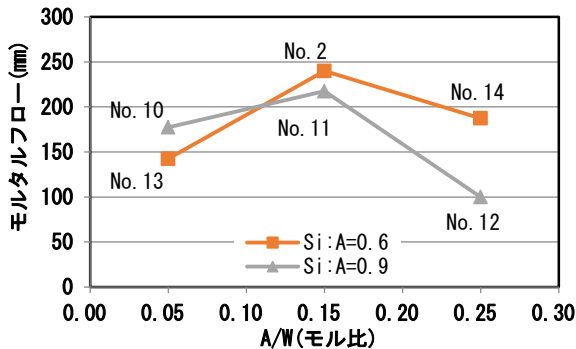


図-2 A/W, Si/A の影響によるモルタルフロー

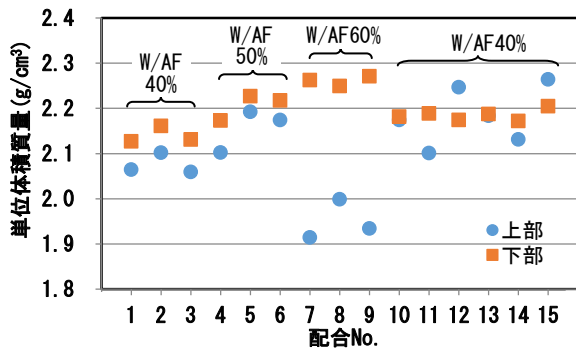


図-3 単位体積質量の結果

化率を算出した。なお、硫酸溶液の管理について pH メーターにより週 1 回 pH 値を測定した。浸漬前の 5%硫酸溶液の pH 値が 0.4~0.5 であり、pH 値が 0.5 より大きくなった際には 5%硫酸溶液を加えて pH 調整を行った。また、浸漬期間 4, 8, および 12 週には、硫酸溶液の全交換を行った。硫酸溶液の温度は $20 \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

また、所定の浸漬期間経過後に供試体を切断し、切断面にフェノールフタレイン 1.0% 溶液を噴霧して呈色域の半径 (r) を測定した。浸せき前の円柱供試体の半径 (R) から切断面の呈色域の半径を差し引いた値 (R-r) を硫酸浸透深さとした。

3. 実験結果および考察

3.1 施工性 (フレッシュ性状)

硬化前のフレッシュ性状について、モルタルフロー値、材料の分離状態を分析するための単位体積質量および凝結時間の検討を行った。

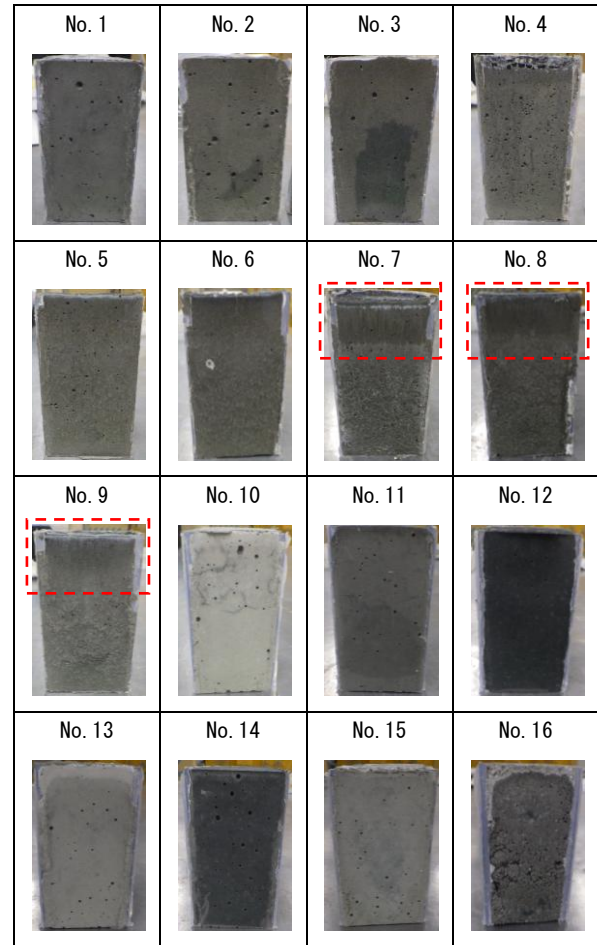


写真-1 円柱供試体の半断面の写真

(1) スランプフロー値

図-1 に練上り直後の GP モルタルのフロー値を示す。配合 No.1~9 において W/AF の増加に従い、フロー値が大きくなり、BS : FA 割合による影響は顕著は見られなかった。

配合 No.10~16 においては、A/W と Si/A の影響により、流動性が大きく変わった。図-2 は Si/A を 0.6, 0.9 とした時の A/W とフローの関係を示したものである。どちらのケースでも A/W が 0.15 でのモルタルフローが大きくなる傾向を示した。

(2) 材料分離抵抗性

写真-1 に材齢 7 日における $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体の半断面を示す。配合 No.7, 8, 9 において上部(赤点線)ではその下方との色の相違が明確となっており、材料分離の傾向が見られる。

図-3 に各配合の円柱供試体 ($\phi 50 \times 300\text{mm}$) の上部と下部の単位体積質量の分布を示す。ここで、配合 No.7~9 (W/AF=60%) において上部と下部の単位体積質量の差が大きく、下部では砂分が多い状況が見られた。これより、W/AF が大きい配合では材料分離に留意する必要がある。

外觀の観察により、A/W が小さくなるほど試験体の色

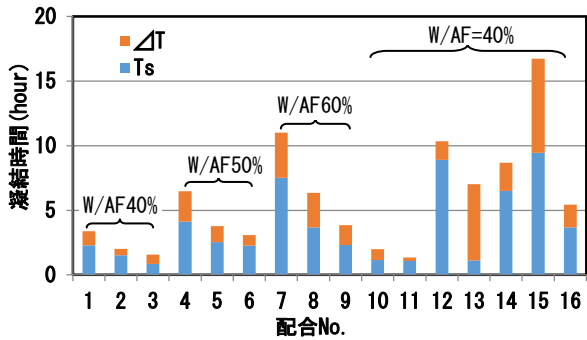


図-4 凝結試験の結果

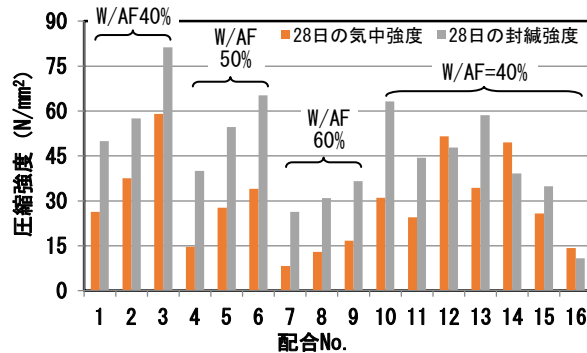


図-5 圧縮強度試験の結果

彩は白くなり、A/W が大きくなるほど黒くなる傾向が見られた。これは、アルカリと BS の反応による生成物の発色の影響と推測する。A/W 比が大きいとアルカリと BS が反応をしやすいため、色が濃くなった原因と考える。なお、配合 No.16 では試料が充填できなかったため、計測は行なわなかった。

(3) 凝結時間の測定

図-4 に GP モルタルの凝結試験の結果を示す。図中 Ts は凝結の始発時間、 ΔT は終結時間と始発時間の差分を示す。配合 No.1~9 において、W/AF が同一の場合に BS の割合が大きいほど凝結が早くなった。また、活性フィラーの割合が同一の場合には、W/AF の増加に従い、凝結が遅延した。

配合 No.10~16 においては凝結時間の変化が大きく、A/W と Si/A が凝結時間に及ぼす影響は明確ではなかった。配合 No.15 の凝結の始発と終結が一番遅い結果となり、この理由として、A/W=0.05、Si/A=0.3 で低アルカリと低ケイ素のため、モノマーが十分に溶出できず、反応が遅くなったものと推測する。

3.2 圧縮強度

図-5 は常温での気中養生と封緘養生における材齢 28 日での圧縮強度であり、配合 No.12, 14, 16 を除いて封緘養生での強度発現が大きくなった。これは、圧縮強度試験前の気中養生の供試体では水分逸散によりジオポリマー硬化体の表面にひび割れが生じたため、圧縮強度が低下したものと考えられる。なお、配合 No.1~11, 13, 15

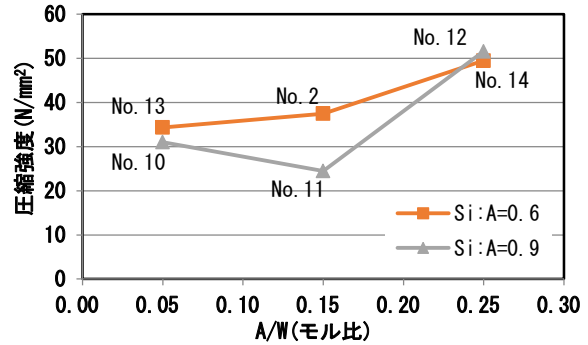


図-6 A/W と Si/A の影響による気中養生の圧縮強度

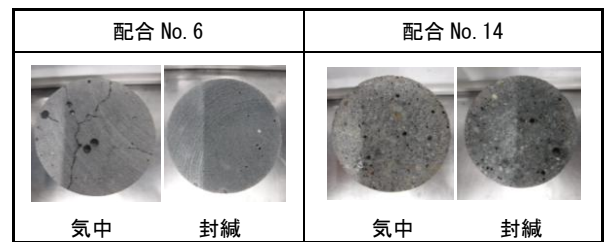


写真-2 圧縮試験を実施する前の供試体の表面の一例

では配合 No.6 (写真-2) と類似なひび割れが生じた。一方、配合 No.12 は配合 No.14 と同様に気中養生によるひび割れの発生は見られなかった。No.12, 14 の封緘養生強度が気中養生強度に比べ低下した要因は、高 A/W の下で硬化体の空隙構造が異なることによるものと考えられ、今後、硬化体の空隙構造の分析を進める必要がある。なお、No.16 は充填不良が原因と考えられる。

配合 No.1~9 において、BS の割合が大きいほど圧縮強度が大きくなった。これは、活性フィラー中の Ca の含有が強度の促進に寄与したものと考えられる。

図-6 は、配合 No.2, 10~14 における A/W, Si/A と材齢 28 日での気中養生の圧縮強度との関係を示す。A/W が高いほど強度は大きくなる傾向が見られた。高 A/W の場合には、FA の反応が進みやすく、3 次元非晶質アルミのシリケート構造が生成しやすいと推測する。

3.3 耐久性

(1) 収縮特性

図-7, 8 に気中養生と封緘養生における長さ変化率の 28, 56, 91, 112 日の経時変化を示す。ここで、長さ変化は膨張側を負、収縮側を正の値で示している。なお、配合 No.16 では試料を型枠内に充填できなかったため、計測を行なわなかった。

配合 No.12 において封緘養生では、気中養生より大きな収縮ひずみを検出したが、それ以外の配合では封緘養生における収縮ひずみが気中養生の場合に比べて小さくなった。永井らの研究⁴⁾と同様に材齢 1 ヶ月以上の収縮量は安定値に近づいた結果となった。

高 Si/A 比の配合 No.11, 14 において封緘養生の場合に

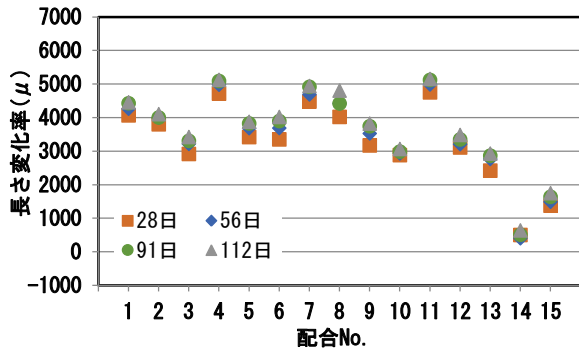


図-7 気中養生における長さ変化率

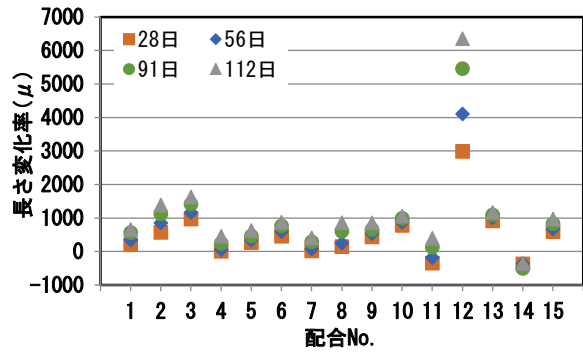


図-8 封緘養生における長さ変化率

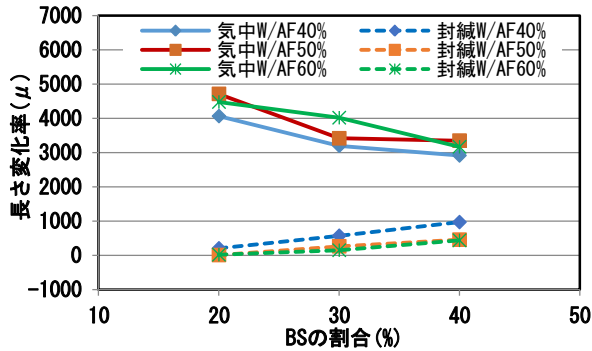


図-9 BS と W/B の影響による長さ変化率

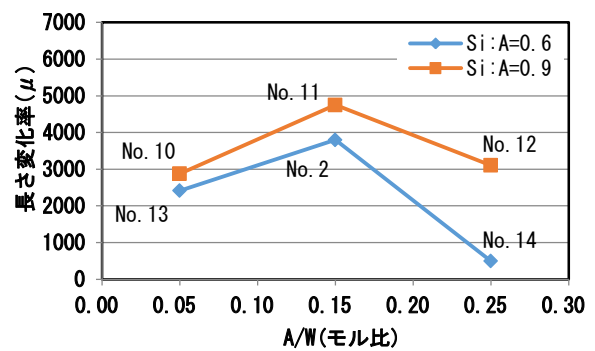


図-10 A/W と Si/A の影響による長さ変化率

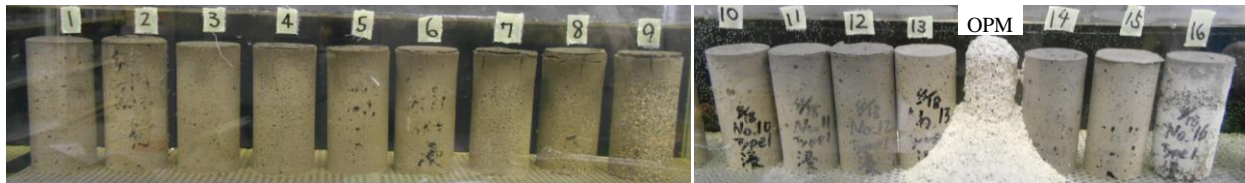


写真-3 浸漬期間 28 日における供試体の硫酸浸食状況

膨張ひずみの発生が生じた。膨張の原因は不明であるが、上原ら⁵⁾は、A/W が大きくなると微細な細孔(孔径 40nm ~130nm 以下)の割合が増加して総細孔容積は減少するため、緻密になることを示している。これより、A/W が大きくなるほど総細孔容積が減少するため、逸散可能な水量が少なくなり、収縮が小さくなったと考える。なお、封緘養生における配合 No.12 は計測に何らかの問題があった可能性も考えられる。

図-9 に材齢 28 日の配合 No.1~9 における BS の割合と長さ変化率との関係を示す。BS の割合が大きくなるに従い、気中養生によるひずみは減少する傾向にあるのに対して、封緘養生によるひずみは増加する傾向となった。Ismail らの研究⁶⁾によると FA の割合が増加する(換言すると BS の割合が減少)と大きな細孔を持つ硬化体となる。また、BS の割合が多いと BS の反応による生成物は水分を多く保持する効果が高い。このことにより、気中養生の場合に BS の割合が小さいほど、水分保持効果が小さいため水分逸脱量が多くなり、乾燥収縮が大きくなったと考える。一方、封緘養生の際には、BS の割合が多いほど収縮量が大きくなる傾向が見られた。これは、

BS 割合の増加により BS の硬化反応に伴う縮重合反応が促進され、体積の減少割合が大きくなったことと推測される。

図-10 に気中養生 28 日の配合 No.2, 10~14 における Si/A を 0.6, 0.9 とした時の A/W と長さ変化率の関係を示す。Si/A が一定の場合に A/W が 0.15 の収縮ひずみが大きくなった。また、A/W 一定の場合に Si/A 比の大きい方が、収縮ひずみが大きくなった。これより、GP 溶液の成分を適切に調整することにより、GP モルタルの収縮を抑制することが可能になると考える。

(2) 硫酸抵抗性

写真-3 に浸漬期間 28 日における供試体の外観写真を示す。OPM の浸食状況と比較し、GP モルタルは高い硫酸抵抗性を示した。

図-11 と図-12 に、硫酸溶液に浸漬後の供試体の質量変化率と浸透深さを示す。両図より、配合 No.1~8 について BS の割合が減少し(換言すると FA の割合が増加)、W/AF が増加するにつれ、質量変化率と浸透深さは共に増加する傾向が認められる。BS の割合が 30%、W/AF が 40% の場合に耐硫酸抵抗性が良好と言える。また、配合

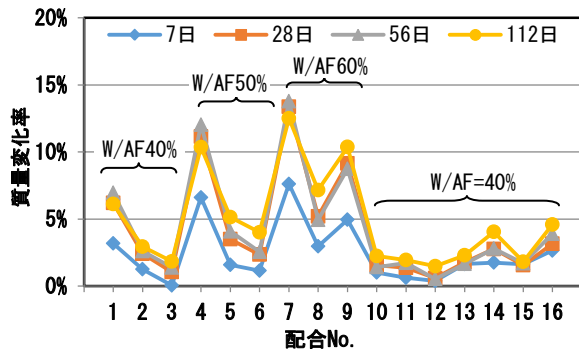


図-11 硫酸浸漬における質量の経時変化

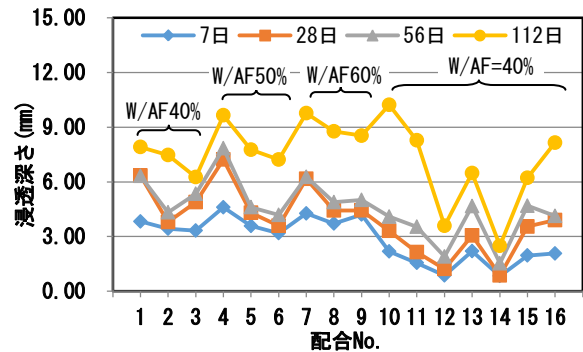


図-12 硫酸浸漬における浸透深さの経時変化

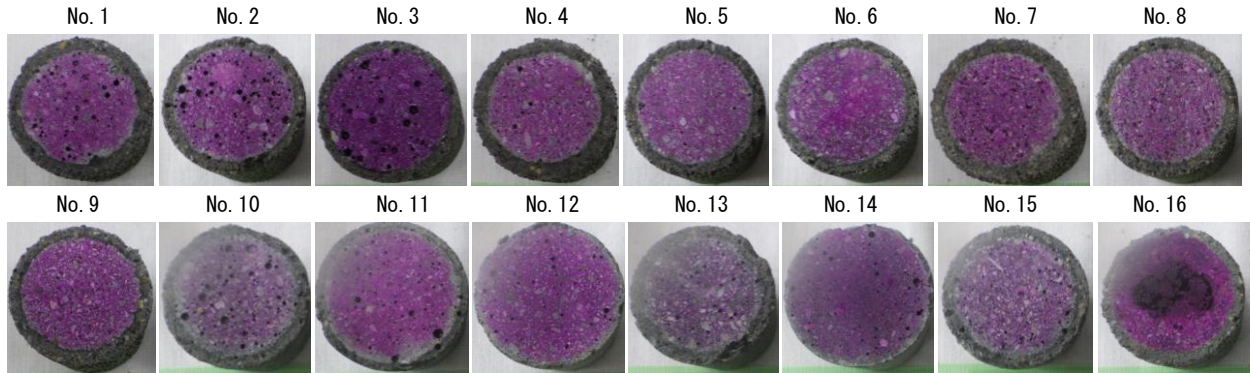


写真-4 硫酸浸漬 28 日における気中養生の供試体の中性化の状況

No.10～16 において質量変化率の増加は顕著ではなかった。この結果により、GP 溶液の成分による硫酸抵抗性への影響は少ないと言える。

図-12において、配合 No.12 と No.14 ($A/W=0.25$, $Si/A=0.6$ と 0.9)では、硫酸はモルタル内部への浸透量が少ない結果となった。また、フェノールフタレインの呈色による中性化の状況を写真-4 に示す。配合 No.12, 14 の非呈色域は他の配合のものより薄い。これらの結果により、GP 溶液の高 A/W と高 Si/A はモルタルの耐硫酸抵抗性に有効な配合と考えられる。

4. まとめ

ジオポリマーモルタルのフレッシュ性状、力学性能と耐久性能について、本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) GP 溶液の A/W と Si/A が流動性と凝結時間に大きく影響する。また、 W/AF が大きいと材料分離の傾向が高い。ここで、 $A/W=0.15$, $Si/A=0.6\sim 0.9$, $W/AF\leq 50\%$ の範囲でフレッシュ性状が比較的良好となった。
- (2) BS の割合が大きくかつ W/AF が小さい場合には、圧縮強度が大きくなる。また、 A/W , Si/A のモル比が高いほど圧縮強度の発現に優れる。ここで、 $A/W=0.25$, $Si/A=0.6\sim 0.9$, BS の割合 $\geq 30\%$, $W/AF\leq 50\%$ の範囲で高い圧縮強度が得られた。
- (3) 気中養生の場合に BS の割合が大きく、GP 溶液による $A/W=0.25$, $Si/A=0.6$ の程度になると、収縮ひずみが改善され、また、耐硫酸抵抗性も向上する。

- (4) 本研究の配合 No.14 は、良好なフレッシュ性状、力学性能と耐久性能を得ることができた。今後、No.14 のモルタル配合をベースに常温養生のジオポリマーコンクリートの諸性能を検討する予定である。

参考文献

- 1) 一宮一夫：ジオポリマーの研究開発の現状，コンクリート工学，第 55 巻 2 号，pp.131-137，2017
- 2) 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の報告書，pp.6-11，2017
- 3) 張 文博，李 柱国：振動打設したコンクリートの分離および充填性に関する実験的考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.1193-1198，2010
- 4) 永井伴英，李 柱国，高垣内仁志，岡田朋久：ジオポリマーコンクリートの乾燥収縮特性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.2301-2306，2016
- 5) 上原元樹，南 浩輔，平田紘子，山崎淳司：ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.1987-1992，2015
- 6) Ismail, I., S. A., Provis, J.L., et al. : Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concrete, Construction and Building Materials, Vol.480, pp.1187-1201, 2013