

論文 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

永井 伴英*1・李 柱国*2・高垣内 仁志*3・岡田 朋久*4

要旨：本研究では、遅延剤を添加した FA と BFS の併用系ジオポリマーコンクリートの乾燥収縮およびそれに及ぼす調合、養生温度、封かん養生期間、ひずみの測定方法、測定開始時点などの影響を考察した。主な結果として、1) 常温養生供試体の場合、収縮ひずみは若材齢時に大きく生じ、1 ヶ月を過ぎたあたりから収束しはじめたが、殆どの安定値が -800×10^{-6} を超えた。2) 高温養生供試体では、養生中に若干の収縮が生じ、養生後に膨張が発生した。6 週材齢の収縮ひずみは -400×10^{-6} 以内に小さく、一部は膨張ひずみで収束した。3) 封かん養生期間は長いほど、収縮ひずみの測定値は小さいが、5 日間を超えるとほとんど変わらない。

キーワード：ジオポリマー、フライアッシュ、高炉スラグ、乾燥収縮、養生方法、脱型時期、計測方法

1. はじめに

近年、地球温暖化が社会問題化しており、フランス・パリで行われた COP21 では、京都議定書に続く新たな枠組みとなるパリ協定が採択され、世界共通の長期目標として、平均気温上昇量として 2°C 目標のみではなく 1.5°C への言及が行われた。日本としても、 CO_2 排出量の削減目標として、2030 年までに 2013 年比で 26%がかかげられ早急な温室効果ガス低減対策が求められている。

しかし、従来のコンクリートに用いられているポルトランドセメントの製造には、エネルギー起源のもの以外に、原料起源（石灰石の熱分解により発生： $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ）による CO_2 の排出が避けられないという特徴を持っている。このため、ポルトランドセメントの代替物として、新たな結合材が望まれている。

一方、近年廃棄物や副産物を主原料としたジオポリマーは注目されており、コンクリートの環境負荷削減と廃棄物の利用拡大を図るために、現在国内外で活発に研究が行われている。ジオポリマー（GP）とは、フライアッシュ（FA）や高炉スラグ微粉末（BFS）等の活性フィラーがアルカリ溶液の刺激によって縮重合反応を生じ、硬化する非晶質のものであり、セメントの製造に比べ、 CO_2 排出量を 80~90%削減できるといわれている¹⁾。

GP の性能面では、セメントの硬化原理と異なることから、耐酸性および耐火性などが優れる²⁾。しかし、BFS を添加した GP の圧縮強度は高いが、凝結時間が短いため、実用化されにくい。筆者らはジオポリマー用遅延剤を開発してこの問題の解決に努めている⁴⁾。また、GP に用いられるアルカリ溶液中の水は、縮重合反応に伴って排出されるため、水の逸散による乾燥収縮は凝結段階から発生し、最終の乾燥収縮率が大きい³⁾。

本研究では、遅延剤を添加した FA と BFS 併用系ジオ

ポリマーコンクリート（ここに、FA-BFS 系 GP-C と略称）を作製し、その乾燥収縮特性およびそれに及ぼす調合、養生方法などの影響を考察する。また、FA-BFS 系 GP-C の合理的な脱型時期を明らかにするために、乾燥収縮特性に与える封かん養生期間の影響を調べる。

2. 実験概要

2.1 使用材料と調合

表-1 に使用材料を示す。本研究では、事前に表乾調整を行った川砂と碎石を使用した。アルカリ溶液（AS）としては、JIS 1 号水ガラスの水溶液（水ガラスの体積濃度：50%）と苛性ソーダ水溶液（モル濃度:10M）を 3 : 1 の体積比で混合したものを使用した。

FA-BFS 系 GP-C の調合を表-2 に示す。液固比（AS

表-1 使用材料

種別(略号)	仕様	物性値
活性フィラー	FA	JIS II 種
	BFS	4000 級
アルカリ溶液 (AS)	JIS 1 号水ガラスと苛性ソーダの水溶液	密度 2.24g/cm ³ 密度 2.88g/cm ³ 比表面積 4290cm ² /g
細骨材(S)	三重県産川砂	密度 1.315 g/cm ³ 表乾密度 2.60 g/cm ³ 吸水率 1.46%
粗骨材(G)	三重県産石灰碎石 2005	表乾密度 2.70 g/cm ³ 吸水率 0.40%

表-2 ジオポリマーコンクリートの調合

調合条件			単位量(kg/m ³)					
シリーズ	BFS 代替率	液固比	AS	FA	BFS	S	G	遅延剤
①	30%	0.50	210	294	126	715	1000	21.0
②			200	280	120	756	1000	20.0
③			185	259	111	818	1000	18.5
④		0.40	200	350	150	648	1000	25.0
⑤		0.50	200	280	120	756	1000	20.0

*1 (一社) 三重県建設資材試験センター 修士(工学) (正会員)

*2 山口大学大学院 理工学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 (一社) 三重県建設資材試験センター 修士(工学) (正会員)

*4 東邦化学工業 (株) 修士(理学) (正会員)

と活性フィラーの質量比)を一定(0.50)とし、単位アルカリ溶液量を210, 200, 185kg/m³に変化させた①, ②, ③の3シリーズと、単位アルカリ溶液量を200kg/m³、液固比をそれぞれ0.40, 0.50にした④, ②の計4シリーズの調合で試験を実施した。シリーズ⑤の調合はシリーズ②と同じであったが、前者の試験体を高温で養生した。

遅延剤は、活性フィラー(BFS+FA)に対して質量比の5%を外割で添加した。また、BFSの代替率とは、活性フィラーに占めるBFSの質量割合であり、いずれのシリーズも30%とした。

2.2 試験体の作製、養生および測定

(1) 練混ぜの手順

練混ぜには、傾胴式ミキサを用い、FA+BFS+AS+遅延剤を入れ、60秒間ペースト先練りし、その後、細骨材、粗骨材の順に材料を投入して計5分間練り混ぜた。

(2) フレッシュ性状

FA-BFS系GP-Cを練り混ぜた直後に、スランプ(JIS A 1101)、スランプフロー(JIS A 1150)および空気量(JIS A 1128)を測定し、棒状パイププレートによる締固めでφ100×200mmの円柱供試体をシリーズ毎に5本作製した。表-3にFA-BFS系GP-Cのフレッシュ性状を示す。測定項目中のスランプ・スランプフローは、単位アルカリ溶液量または液固比が大きいほど大きな値を示した。ただし、空気量は、調合別に大きな違いがなく、1.1~1.5%であった。また、GP-Cの温度は測定時の室温とほぼ同じであることから、GP-Cの反応熱は小さいことがわかる。

表-3 ジオポリマーコンクリートのフレッシュ性状

シリーズ	スランプ (cm)	スランプフロー (cm)	空気量 (%)	温度 (℃)	室温 (℃)
①	25.0	52.9×51.9	1.5	23	26
②	21.0	35.4×35.3	1.3	25	25
③	14.0	25.0×25.4	1.4	26	24
④	20.0	28.9×28.3	1.3	25	25
⑤	23.5	46.1×45.8	1.1	23	26

(3) 供試体の養生と試験条件

シリーズ①~④の円柱供試体を20±2℃, 60±5%R.H.の室内において養生した。ここに、これらの常温養生された供試体を常温養生供試体と略称する。一方、シリーズ⑤の円柱供試体については、まず60℃の乾燥炉内で6時間または24時間養生して、さらに所定の測定材齢まで常温養生を行った。これらの高温養生履歴がある供試体を高温養生供試体と略称する。供試体の本数、脱型時期、封かん養生期間および収縮率を測定するためのひずみゲージ設置方法などを表-4と表-5に示す。収縮率の測定は、封かん養生期間別に1本を用いた。

(4) 供試体の脱型とひずみゲージの貼付

供試体の作製段階に、一部の供試体の中心部に長さが60mmの自己温度補償型埋込みゲージを設置した。また、型枠脱型直後に、60mm(PL60)と90mm(PL90)の異なる長さの自己温度補償型ひずみゲージを供試体長軸方向に接着剤で貼付した。異なる長さをもつPL60とPL90の測定値に与える骨材分布の影響を極力的に減少するために、両者を隣接位置に貼付した。供試体の養生、脱型および

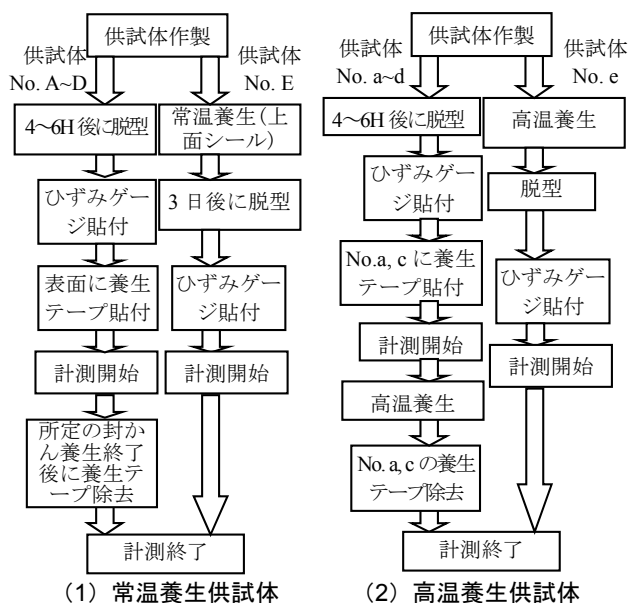
表-4 常温養生での試験条件

シリーズ	AS (kg/m ³)	液固比	供試体 No.	脱型時期	常温養生方法			ひずみゲージ 設置位置		ひずみゲージ の貼付と計測 開始時期
					環境 条件	封かん養生 方法	封かん養生 期間	表面 (PL60, PL90)	内部 (埋込み)	
①	210	0.50	A~E (5本)	A~D 当日 (4~6H後) 脱型	温度 20±2℃ 相対湿度 60±5%	A~D 全表面に養生 テープを貼付 E 上面に養生テ ープを貼付	A(1日)	A~E	—	脱型 直後
②	200		A~E (5本)				B(3日)	A~E	A	
③	185		A~E (5本)				C(5日)	A~E	—	
④*	200	0.40	A~E (5本)	E 3日後脱型			D(7日) E(3日)	A~E	A	

注：*供試体No. Aの養生期間が2日となったため、No. A'と記す。

表-5 高温養生での試験条件

シリーズ	AS (kg/m ³)	液固比	供試体 No.	脱型時期	高温養生方法			ひずみゲージ 設置位置		ひずみゲージ の貼付と計測 開始時期
					環境 条件	養生 方法	養生 期間	表面 (PL60, PL90)	内部 (埋込み)	
⑤	200	0.5	a(1本)	a~d 当日 (4~6H後) 脱型	乾燥 炉内 60℃	a, c 全表面に養生テ ープを貼付 b, d 養生テープ無し e 上面に養生テ ープを貼付	24H	a	a	脱型 直後
			b(1本)					b	b	
			c(1本)				6H	c	—	
			d(1本)					d	—	
			e(1本)					e	—	



ひずみゲージの貼付の手順を図-1に示す。

常温養生供試体に関しては、No. A~Dは、作製より4~6H後に脱型し、表面にひずみゲージを貼付し、養生テープで全表面を密封した後に収縮ひずみの計測を開始した。その後、設定した封かん養生期間までそのまま密封した。No. Eは、型枠のまま上面のみを養生テープで密封し、3日後、型枠を脱型してひずみゲージを貼付して、収縮ひずみの計測を開始した。なお、供試体作製から計測終了までは、 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $60\pm 5\%\text{R.H.}$ の室内で行った。

一方、高温養生供試体に関しては、No. a~dは、作製より4~6H後に脱型し、表面にひずみゲージを貼付後、No. aとNo. cを養生テープで密封し、密封されないNo. bとNo. dと共に 60°C で養生した。また、No. a~dは高温養生直前より収縮ひずみの計測を開始した。No. eは型枠のまま上面を養生テープで密封し、6時間 60°C 養生後に脱型し、ひずみゲージを貼付して計測を始めた。所定の高温養生期間終了後に、供試体を速やかに $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $60\pm 5\%\text{R.H.}$ の室内に搬入し、収縮ひずみの計測を続けた。なお、計測は、データロガーにて材齢6週まで行った。

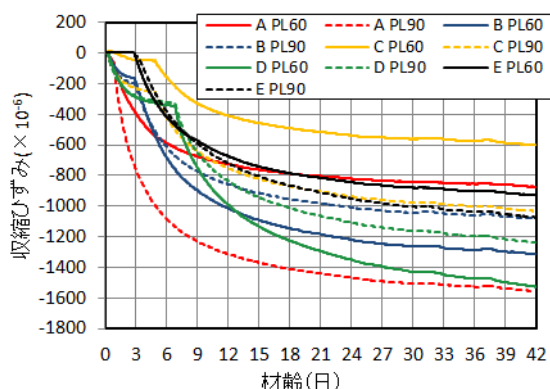


図-2 常温養生供試体の収縮ひずみ (シリーズ①)

3. 実験結果および考察

3.1 FA-BFS系 GP-Cの収縮ひずみ

(1) 常温養生供試体(シリーズ①~④)

図-2~図-5に常温養生供試体の収縮ひずみの経時変化を示す。3日材齢に脱型して計測を開始した供試体 No. Eの収縮ひずみの計測値は脱型前にゼロとした。これらの図に示すように、乾燥収縮は、若材齢に大きく生じ、1ヶ月の材齢を過ぎたあたりから、安定値に近づいた。また、養生テープによる封かん養生の期間にも乾燥収縮が発生することが認められた。収縮ひずみは、調査、測定方法および封かん養生期間によって異なるが、6週間の測定値は殆ど -800×10^{-6} 以上であった。No. Aの結果を除くと、単位アルカリ水溶液が最も少ないシリーズ③の6週材齢での収縮ひずみは

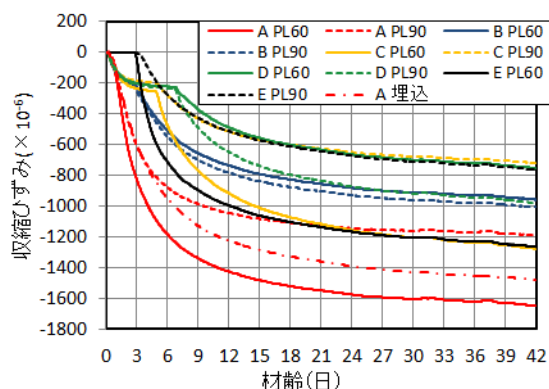


図-3 常温養生供試体の収縮ひずみ (シリーズ②)

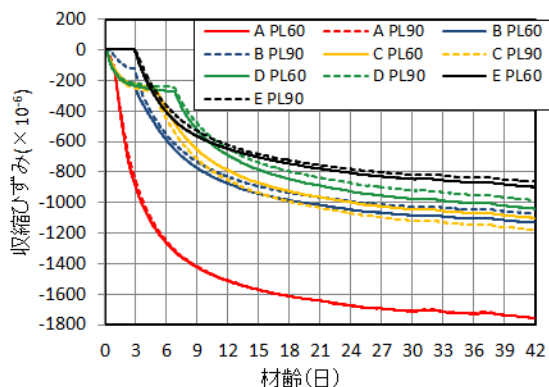


図-4 常温養生供試体の収縮ひずみ (シリーズ③)

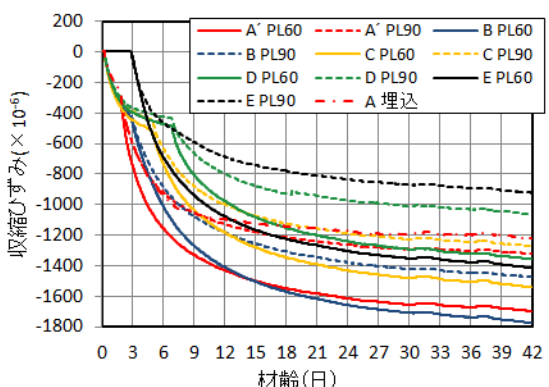
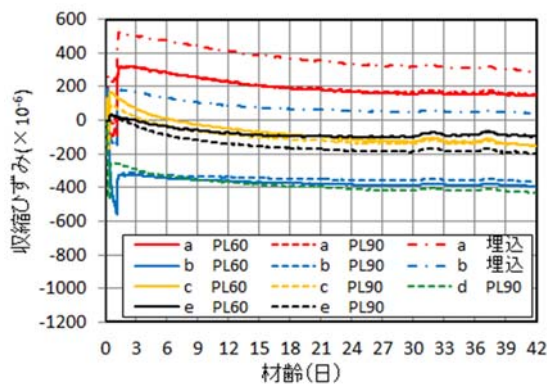
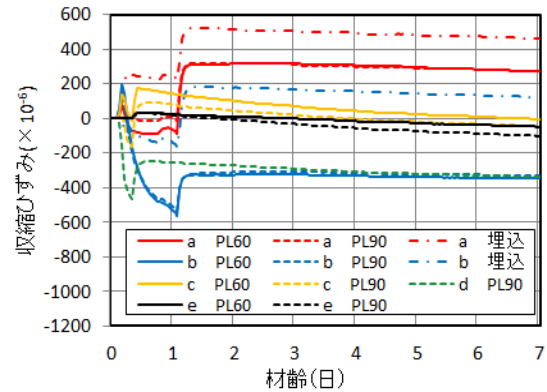


図-5 常温養生供試体の収縮ひずみ (シリーズ④)



(a) 収縮ひずみの経時変化 (全体)



(b) 収縮ひずみの経時変化 (若材齢詳細)

図-6 高温養生供試体の収縮ひずみの経時変化 (シリーズ⑤)

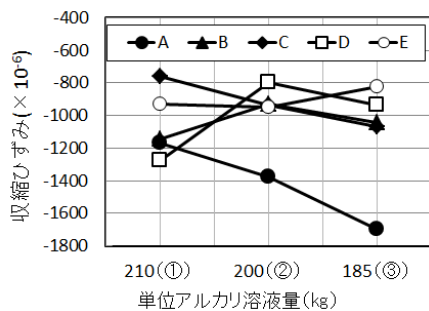


図-7 収縮ひずみと単位アルカリ溶液量の関係

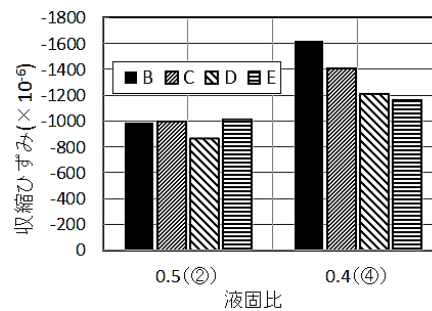


図-8 液固比が異なった GP-C の収縮ひずみ



写真-1 シリーズ②と④の比較

-800~-1200 $\times 10^{-6}$ で最も小さかった。

(2) 高温養生供試体 (シリーズ⑤)

高温養生供試体の収縮ひずみと材齢の関係を図-6に示す。供試体 No. d の PL60 は、異常値を示したため棄却した。高温養生の場合、供試体を養生テープで密封しなかった No. b と No. d の収縮ひずみは約 -400×10^{-6} に達したが、他の供試体の測定値は -200×10^{-6} 以内であった。また、供試体を養生テープで密封した供試体 No. a および No. c においても、高温養生期間に収縮ひずみが生じた。そして、すべての供試体で高温養生終了後に急激な膨張が一時的に発生し、その後、収縮に転じた。今回の高温養生は、湿度を管理しない乾燥炉において行ったため、一時的な膨張は、高温養生終了後に乾燥炉から取り出した時に供試体が大気中または貼り付けた養生テープの内面の結露水分を吸収したことが原因であろうと考えられる。一時的な膨張が発生したため、高温養生後の収縮が生じて、供試体の 6 週材齢の収縮ひずみは小さく (約 -400×10^{-6} 以下)、一部では膨張ひずみとなった。なお、高温養生後の膨張からの乾燥収縮は、 -200×10^{-6} 程度であることが図-6 よりわかった。

3.2 調合の影響

図-7 に収縮ひずみと単位アルカリ溶液量の関係を示す。図中の収縮ひずみは、6 週材齢の PL60 と PL90 の平均値である。供試体 No. A と No. C の収縮ひずみは、単

位アルカリ溶液量の減少に伴って大きくなった。しかし、他の供試体の収縮ひずみは、単位アルカリ溶液量が 210 kg/m^3 である場合には大きくばらついたが、200 と 185 kg/m^3 の場合には殆ど同じであった。供試体の表層部での骨材分布は、全供試体に一様ではないため、ひずみゲージの貼付位置は収縮ひずみの測定値に大きな影響を与える。これは、収縮ひずみの測定値のばらつきが大きくなった原因であると考えられる。

図-8 に液固比が異なるシリーズ②と④の 6 週材齢の平均収縮ひずみ (PL60 と PL90 の平均値) を示す。シリーズ②と④の供試体 No. A と No. A' の封かん養生期間が異なるため比較から除外した。シリーズ②に比べ、シリーズ④の収縮量が大きかった。これは、写真-1 に示すように、シリーズ④の供試体表面の欠陥が多いためであると考えられる。ジオポリマーコンクリートは本来粘性が高いが、今回のシリーズ④は液固比が小さいため、その粘性がシリーズ②より高く、供試体を作製した時に、振動締固めを加えても気泡が排出しにくかった。このため、供試体の緻密性は低下し、また側面に欠陥 (写真-1 参照) が多発することで表面積が増大し、早期に水が蒸発しやすくなる。すなわち、供試体作製時の緻密程度と表面状態は収縮ひずみの測定値に影響を与えると思われる。今後、GP-C の調合が収縮ひずみに及ぼす影響について詳細に考察する予定である。

3.3 養生方法の影響

図-3 と図-6 によれば、高温養生供試体より常温養生供試体の方が収縮ひずみは明らかに大きいことが認められた。ジオポリマーは高温養生されると、硬化反応が促進され、強度発現が早くなる。このため、高温養生の場合に、収縮が抑えられたと考えられる。

3.4 測定方法の影響

(1) ゲージ位置の影響

埋込みゲージと表面貼付ひずみゲージによる収縮ひずみの測定結果の違いを考察するために、その両方を設置した 3 シリーズ (②④⑤) の供試体の測定結果を図-9 ～図-11 に示して検討を行った。

常温養生された供試体の場合 (シリーズ②と④) では、シリーズ②の No. A PL90 を除き、埋込みゲージの測定値は、いずれのシリーズでも表面ゲージより小さかった。これは、供試体は表面から乾燥するため、含水量の多い内部の体積変化量が小さくなるためと考えられる。

一方、高温養生供試体 (シリーズ⑤) では、養生テープで密封しない供試体 (No. b) では、表面のゲージが約 -400×10^{-6} の収縮ひずみを示したが、埋込みゲージが若干の膨張ひずみを示した。次に、高温養生期間に養生テープで密封された供試体 (No. a) は、表面および埋込み

ゲージのどちらも膨張ひずみを示したが、埋込みゲージの方が膨張量は大きかった。これについても、含水量の多い内部の体積変化量が小さくなる事が原因と考えられる。なお、埋込みゲージと表面ゲージの差は、材齢 1 週から 6 週の期間中にほぼ同じで、約 200×10^{-6} であった。

(2) ゲージ長の影響

長さが 60mm と 90mm のゲージによって測定したシリーズ①～③の収縮ひずみの分布および平均値を封かん養生期間別 (No. A～E) にそれぞれ図-12 と図-13 に示す。これらの図をみると、PL60 と PL90 による 3 シリーズの測定値の平均はほぼ同じであったが、短いゲージ (PL60) を用いた場合のほうが測定値の分布範囲は広く、大きくばらついた。これは、短いゲージの測定値が供試体表層部の粗骨材の影響を受けやすいためであると考えられる。

(3) 測定開始時点の影響

図-14～図-17 は、常温養生されたシリーズ①～④の供試体の収縮ひずみに及ぼす測定開始時点の影響を示すものである。表-4 に示すように No. B の測定開始時点は、供試体作製から 4～6 時間後、No. E の測定開始時点は供試体作製から 3 日後 (脱型後) であった。No. B の供試体全表面および No. E の上面は、3 日材齢まで養生テープで密封した。供試体 No. E は、3 日材齢まで型枠内であり、

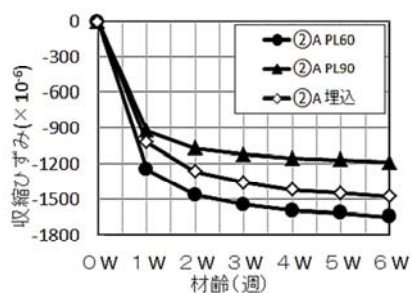


図-9 ゲージ位置の影響 (②)

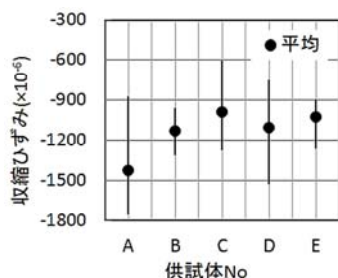


図-12 ゲージ長の影響 (PL60)

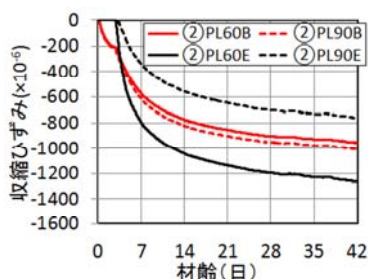


図-15 測定開始時点の影響 (②)

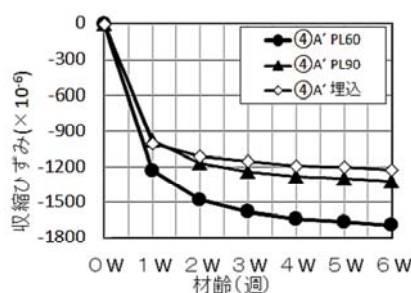


図-10 ゲージ位置の影響 (④)

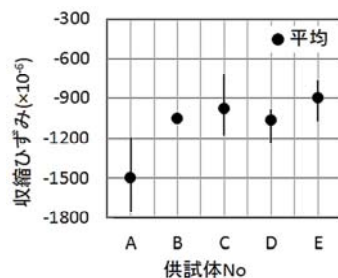


図-13 ゲージ長の影響 (PL90)

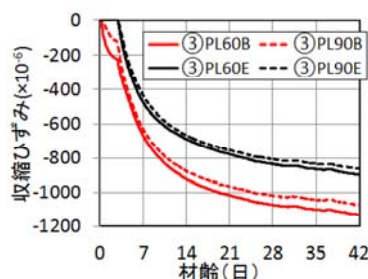


図-16 測定開始時点の影響 (③)

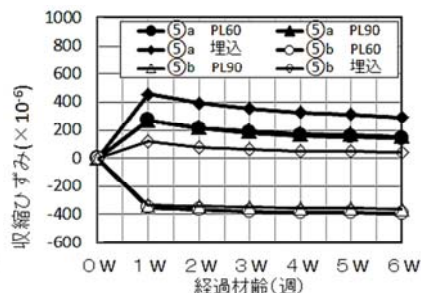


図-11 ゲージ位置の影響 (⑤)

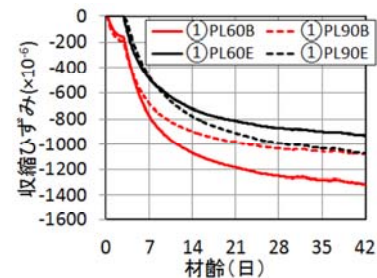


図-14 測定開始時点の影響 (①)

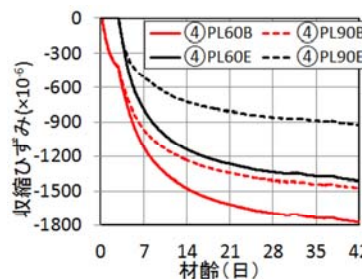


図-17 測定開始時点の影響 (④)

その間は測定していないため、測定値を 0 とした。また、シリーズ②の PL60E に関しては、初期に急激な収縮が見られたことから異常値と判断して、考察から除外した。

図-14～図-17 に示すように、3 日材齢の No.B と No.E の収縮ひずみの差がシリーズ①～③で約 -200×10^{-6} 、④で約 -400×10^{-6} であった。この差は、材齢 6 週まで同じ値で続いた。これらの結果より、早期に封かん養生しても乾燥収縮は生じ、測定開始時点が遅いほど、測定値は小さいことがわかった。

3.5 封かん養生期間の影響

シリーズ①～④の収縮ひずみを、60 mm と 90 mm のゲージ長別に分け、封かん養生期間（1 日-A、3 日-B、5 日-C、7 日-D）ごとに平均した。ただし、シリーズ④の供試体 No. A' については、封かん養生期間が 2 日であったため除外した。平均値の計算結果を図-18 と 19 に示す。4 シリーズの GP-C の収縮ひずみを平均した数値の意味はないが、封かん養生期間以外の計算条件は同じであるため、封かん養生期間の影響の検討にこれらの相対値は有意義であると思われる。図-18、19 によって、ゲージの長さに拘わらず、封かん養生期間が長いほど、収縮ひずみは小さいが、養生期間が 5 日間を超えると、ほとんど変わらないことが認められた。

4. まとめ

本研究では、遅延剤を添加した FA と BFS の併用セジオポリマーコンクリートの乾燥収縮特性およびそれに及ぼす調合、養生方法、計測方法などの影響を考察した。また、FA-BFS 系 GP-C の合理的な脱型時期を明らかにするために、乾燥収縮特性に与える封かん養生期間の影響を調べた。得られた主な知見を以下のようにまとめる。

- (1) 常温養生供試体の乾燥収縮は、若材齢に大きく生じ、1 ヶ月の材齢を過ぎたあたりから、安定値に近づいた。また、養生テープによる封かん養生の期間にも乾燥収縮が発生した。
- (2) 高温養生後の供試体では、6 週材齢の収縮ひずみは約 -400×10^{-6} 以下と小さく、一部では膨張ひずみとなった。また、高温養生期間に若干収縮を生じたが、養生終了後に、一時的な膨張が発生した。膨張後に発生した収縮ひずみは、 -200×10^{-6} 程度であった。
- (3) 今回の供試体では、表面状態が様でなく、表面ゲージ測定法による測定結果がゲージの貼付位置の影響を受けるため、ばらつきが大きく、今回の測定結果では調合の影響は明確には見られなかった。
- (4) 常温養生の場合、埋込みゲージによる収縮ひずみの測定結果は、表面ゲージより小さかった。高温養生の場合は、養生テープを施した場合、膨張時点までの埋込みゲージと表面ゲージのひずみは異なった

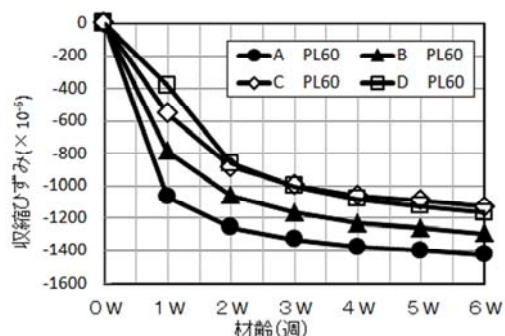


図-18 養生期間による影響シリーズ①～④平均 (PL60)

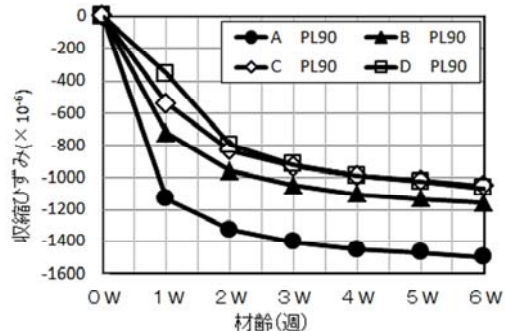


図-19 養生期間による影響シリーズ①～④平均 (PL90)

が、それ以降に測定した収縮量はほぼ一様であった。

- (5) PL60 と PL90 による測定値の平均はほぼ同じであるが、短いゲージ (PL60) の方が供試体表層部の骨材分布の影響を受けやすいため大きくばらついた。
- (6) 早期に封かん養生しても乾燥収縮は生じ、測定開始時点が遅いほど、測定値は小さくなった。
- (7) 封かん養生期間は長いほど、収縮ひずみの測定値は小さいが、5 日間を超えると、ほぼ変わらない。

謝辞

本研究を実施するにあたり、名古屋大学名誉教授・三重県建設資材試験センター理事長・谷川恭雄先生のご助言を頂きました。また、東邦化学工業(株)千葉研究所 副所長・橋爪進博士、研究員・北里模悟氏ならびに三重県建設資材試験センター・日口義雄氏、佐脇純治氏のご協力を得ました。ここに、付記し謝意を表します。

参考文献

- 1) J. Davidovits, A review on GP cement, Geopolymer Institute(<http://www.geopolymer.org/>), pp.1-10, 2003.1.
- 2) J. Davidovits, Properties of GP cements, *Pro. of 1st Conf. on Alkaline Cem. & Conc.* (Ukraine), pp.131-149, 1994.
- 3) 本間雅人: 加温養生を行ったジオポリマーモルタルの収縮特性, 日本建築学会大会学術講演概集 (近畿), pp.355-356, 2014.9
- 4) 岡田朋久, 菅彰, 橋爪進, 李柱国: ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1975-1980, 2015.