

論文 保管期間の異なる水ガラスがジオポリマーモルタルに与える影響

周藤 将司*1・岡城 里穂*2・三代 龍之輔*3・新 大軌*4

要旨：ジオポリマー固化体を作製する際に用いられる材料の一つに水ガラスがある。水ガラスは日本工業規格において規格化されており、その規格に適合する製品を用いることで、ジオポリマーの性質も一定に保つことができる。しかし、長期間保管した水ガラスは、水分の蒸発によって粘性が高まることが確認された。保管期間の異なる水ガラスを用いてモルタルを作製して試験した結果、保存期間の長い水ガラスを用いた場合、フロー値は低下し、長期材齢の圧縮強度は高くなることが明らかになった。特に圧縮強度試験では、蒸気養生を施さずに常温で気中養生を継続した場合に材齢によって顕著な強度増進を示した。

キーワード：ジオポリマー、水ガラス、けい酸ナトリウム、乾燥減量、強熱減量、フロー値、圧縮強度

1. はじめに

ジオポリマー (GP) コンクリートは、セメントを使用しないコンクリートとして近年注目されている材料である。GP は、「セメントクリンカーを使用せず、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)とアルカリ金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物の水溶液(アルカリ溶液)の少なくとも1種類を用いて固化させたもの」と定義されている¹⁾。

定義に則った材料を用いて GP を作製する際には、その材料の性質や特性を明らかにしておく必要がある。このことについて、既往の研究では、活性フィラーとして一般的に用いられるフライアッシュ (以下、FA) の品質が GP の圧縮強度に与える影響などについての研究が行われている^{例えぼ 2)}。また、木村らは、保管方法の異なる一般廃棄物の融融スラグ微粉末を用いた GP モルタルについて調査しており³⁾、活性フィラーの品質のみではなく保管状態の違いによってもフレッシュ性状や圧縮強度に影響を及ぼすことを明らかにしている。

一方で、アルカリ溶液については、代表的な材料である水酸化ナトリウム (NaOH) や水ガラス (WG) について、特性を明らかにしておく必要がある。既往の研究では、溶液をコントロールし、その条件における GP の性状を考察した研究事例が存在する^{例えぼ 4, 5)}。NaOH は比較的安定した材料であると考えられ、濃度などのコントロールも容易である。しかし、WG は複数の化学物質を混合して製造されたものであり、JIS 規格で品質が規定されてはいるものの、ある程度の品質のばらつきが存在する。恩田らは、WG の成分比率が GP の性状に与える影響について検討しており、WG のアルカリ水比が高いほど圧縮強度が大きくなることなどを明らかにしている⁶⁾。しかし、WG の状態と GP の性状の関係については、

不明な点も残されている。

WG は、大気中の酸素や二酸化炭素と反応する場合があります。保管の期間や方法によっては変状が発生し、GP の性状に影響を及ぼす可能性があると言える。そこで本研究では、WG の経年変化に着目した。保管期間の異なる3種のWGを用いてGPモルタルを作製し、WGの保管期間がフレッシュ性状と強度発現特性に与える影響について実験的に検討を行った。

2. 本研究で用いた WG の特性

2.1 試料

WG の品質は、工業薬品として JIS K 1408-1966 「けい酸ナトリウム(けい酸ソーダ)」に規定されている。主に、二酸化けい素 (SiO_2) と酸化ナトリウム (Na_2O) の構成比率に応じて1~3号までの種類に分類されている。

本研究では、保管期間の異なる1号WGを3種用いた。保管期間は、1カ月、12カ月、36カ月である(以下、それぞれWG1、WG12、WG36と呼ぶ)。保管期間中は、概ね室温20°C、相対湿度60%に管理された室内で、一斗缶に封入して保管した。なお、それぞれのWGの詳細な製造年月や物質の構成比率は不明である。

2.2 WG の評価方法

ここでは、保管期間の異なるWGの特性を明らかにするため、JIS K 0067-1992 「化学製品の減量及び残分試験方法」を参考に、乾燥減量と強熱減量の測定を行った。乾燥減量は105°Cに、強熱減量は650°Cに加熱した炉内に蒸発皿に入れたWGを設置して60分加熱し、放冷後の質量が恒量になるまで試験を繰返して減量を求めた。試験に供したWGの質量は、それぞれ20g程度である。

2.3 WG の評価結果

表-1 に試験に供したWGの乾燥減量と強熱減量を示

*1 松江工業高等専門学校 環境・建設工学科講師 博士(農学) (正会員)

*2 松江工業高等専門学校 環境・建設工学科

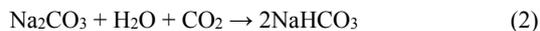
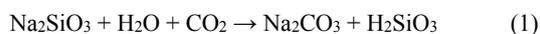
*3 松江工業高等専門学校 専攻科 生産・建設システム工学専攻

*4 島根大学 学術研究院 環境システム科学系 准教授 博士(工学) (正会員)

す。また、写真-1 に 105℃で乾燥して恒量になった状態の WG を示す。乾燥減量は、保管期間が長期の WG ほど小さくなる傾向を示した。乾燥減量は、主に試料中に含まれる水分の質量を量るために用いられる指標である。試験結果より、保管期間が長期化するほど含有する水分が少なくなる結果となった。試験を行った際、保管期間の長い WG の粘性は、明らかに高まっていた。一斗缶内の WG36 は凝結状態にあり、試験時には湯せん・加熱しなければ取れない状態であった。乾燥減量の試験結果より、粘性の増大は水分が蒸発して失われていたことが大きく影響していたと言える。

写真-2 に 650℃で乾燥して恒量になった状態の WG を示す。強熱減量も、乾燥減量と同様に保管期間の長い WG ほど小さな値を示した。ここで、乾燥減量と強熱減量の差の 15%程度の値は、105℃で乾燥させた際に蒸発し切らなかった水分も多く含まれていると考える。写真-1 の状態では、表面に膜を張ったような状態にも見受けられるため、表面から蒸発した際に膜を形成し内部の水分が蒸発し切らなかったものと推測される。しかし、乾燥減量と強熱減量の差には、僅かながら値に差が生じており、その要因として炭酸水素ナトリウムの熱分解の可能性が考えられる。

水ガラスは大気中で次の反応を生じることが知られている。



式(2)によって生じた炭酸水素ナトリウムは、270℃で熱分解を生じるため、強熱減量試験中の熱分解によって質量変化が生じた可能性が考えられる。これらの反応は経時的に進行するため、WG12 と WG36 では WG1 と比較して多くの炭酸水素ナトリウムが生成されていたことが考えられる。ここで、650℃で加熱した試料に対して、その後、1000℃で再加熱した際、WG1 と WG12 の強熱減量に差は生じなかったものの、WG36 では 0.3%値が増大して強熱減量が 42.4%となった。式(1)で生じる炭酸ナトリウムは 851℃で融点を迎えるため、このことが影響している可能性が考えられる。

しかし、本試験においては、各 WG について試験は一試料のみで行ったため、これらの差が有意な差であるか否かの判定はできない。今後、化学分析などによって明らかにしていく必要があるが、本研究の範疇では 3 年程度の保管期間では、質量変化に WG 内の無機物が及ぼす影響は極めて小さいと言える。ただし、保管期間が更に長くなったり、大気と触れる面積が多くなったりすると乾燥減量と強熱減量の差が増える可能性があると考えられる。

表-1 WG の乾燥減量と強熱減量

	乾燥減量	強熱減量	乾燥減量と強熱減量の差
WG1	33.5	48.8	15.3
WG12	30.1	45.7	15.6
WG36	26.5	42.1	15.6

単位：%



写真-1 105℃加熱後の WG



写真-2 650℃加熱後の WG

以上の結果より、WG1 と WG12、WG36 の相違点は、基本的に WG 内に含有している水分量の違いであることが確認された。このことから、WG の保管の際には、湿潤に近い状態で可能な限り蒸発を防ぐことと、大気と触れる面積を少なくすることに留意することで、WG の状態の変化を小さくすることができると言える。

3. 水分量の異なる WG が GP モルタルに与える影響

3.1 試験概要

本試験では、前述の 3 種の WG をそれぞれ用いて GP モルタルを作製し、フレッシュ性状と強度特性に与える影響について検討を行った。

モルタルの作製に用いた材料を表-2 に示し、配合は表-3 に示すとおりである。ここでは、WG がアルカリ溶液として GP 反応に寄与する際の特性を明らかにすることを目的としていることから、早期の強度発現を期待して一般的に用いられる高炉スラグ微粉末は使用せず、活性フィラーには FA を単独で用いた。アルカリ溶液は、

表-2 使用材料

記号	材料
NaOH	水酸化ナトリウム, 10mol/l
WG	JIS K 1408 1号水ガラス (3種)
FA	JIS A 6201 フライアッシュII種, 密度 2.15g/cm ³
S	セメント強さ試験用標準砂, 絶乾密度 2.64g/cm ³
W	上水

表-3 配合表

WG	NaOH	W	FA	S
155	52	141	516	1297

単位: g/L

WG と NaOH を混合して、打設を行う 24~48 時間前に作製した。混合の前には、WG の扱いにくさを考慮して、予め WG の質量の 0.5 倍の水を WG と混合した。残りの水は、練り混ぜ時に混入した。練混ぜは、卓上モルタルミキサー（最大練混ぜ容量：15 リットル，主軸回転数：37rpm，副軸 111rpm）を用い、バッチ量を概ね 5 リットル程度として行った。

練り混ぜ後は、フレッシュ性状に関する試験と強度試験用供試体の作製を行った。フレッシュ性状については、フロー値の測定を行った。フロー値は、JIS R 5201-2015「セメントの物理試験方法」に準じて練上がり直後の 0 打の値を測定した。圧縮強度試験用の供試体は、JSCE-F 506-2018「モルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験用円柱供試体の作り方（案）」を参考に、直径 50mm × 高さ 100mm の円柱型枠に打設して作製した。

打設後の供試体は打設面をラップし、封緘状態で養生を行った。図-1 に養生時の温度条件を示す。養生は、打設直後に蒸気養生を施す水準と、施さない水準で行った。蒸気養生は、設定温度 60℃ と 80℃ の 2 水準で行った。何れの水準も、相対湿度 95% に設定した恒温恒湿器を用い、1 時間で設定温度まで昇温させ、その後 24 時間等温で保持した。その後は、恒温恒湿器から取出して、実験室内で試験材齢まで気中養生を行った。蒸気養生を施さない水準では、打設後直ちに実験室内で気中養生を開始した。なお、養生期間中の供試体は、常時封緘状態であり、実験室内の気温は概ね 25~30℃ 程度であった。

圧縮強度試験は、材齢 7, 28, 91, 182 日で行った。型枠は試験直前に脱型して、アンボンドキャッピングを用いて試験を行うこととし、一度の試験で 2~3 本の供試体を試験に供した。

3.2 結果と考察

(1) フレッシュ性状

フレッシュ GP モルタルのフロー値の測定結果を図-

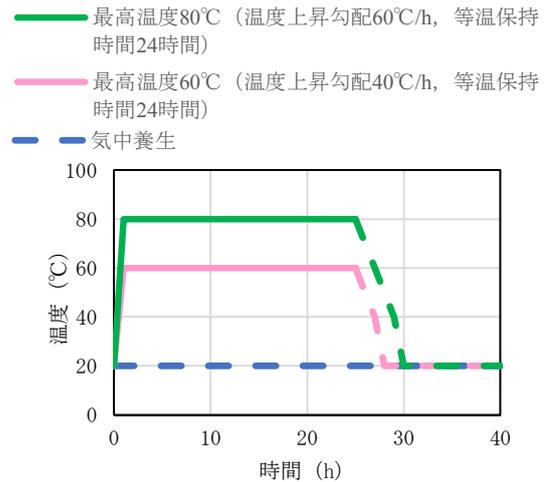


図-1 養生条件

(実線：温度管理有り，破線：温度管理無し)

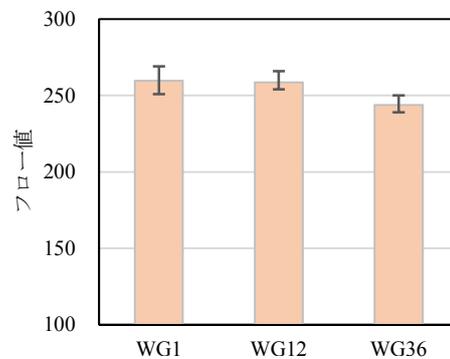


図-2 フロー値の測定結果

表-4 フロー値とフロー値比

	フロー値	フロー値比 (%)
WG1	260	100
WG12	259	99.6
WG36	244	93.9

2 に示し、WG1 を基準とした場合のフロー値比を表-4 に示す。本試験では、実験室の都合上、養生条件ごとに別日に打設を行っており、また、各打設時には測定を二度繰返している。したがって、6 つの試験データが存在するため、その平均値を示している。さらに、その最大値と最小値を図-2 のエラーバーによって示している。

フロー値は、保管期間の長い WG では小さくなる傾向を示した。フロー値比を見ると、WG1 と WG12 では大差ないものの、WG36 では 6.1% の低下が確認された。表-1 で示したとおり、本試験で用いた試料には、保管期間が長くなると含水量が少なくなる傾向がある。したがって、配合上では WG36 は他の WG と同質量でありながらも、水分が少なく高濃度の状況にあったと言える。その影響が、流動性の低下に繋がったと言える。図-3 に

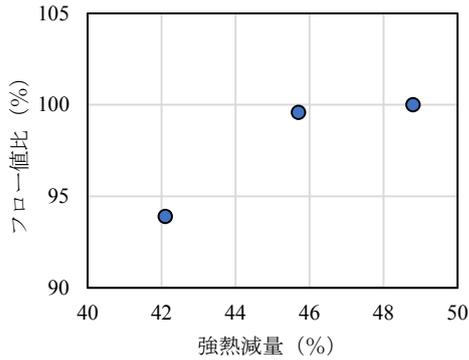


図-3 強熱減量とフロー値比の関係

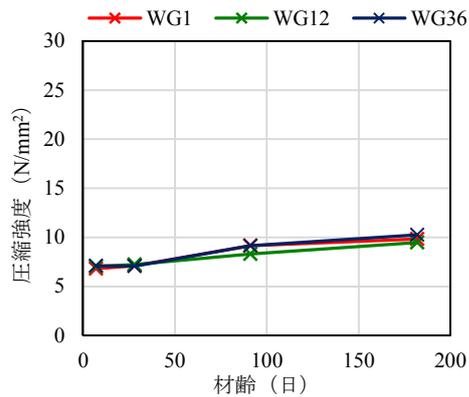


図-4 圧縮強度 (80°C蒸気養生)

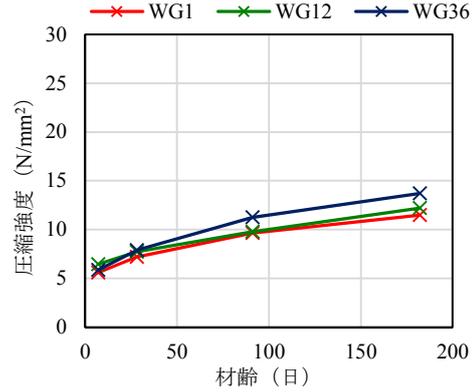


図-5 圧縮強度 (60°C蒸気養生)

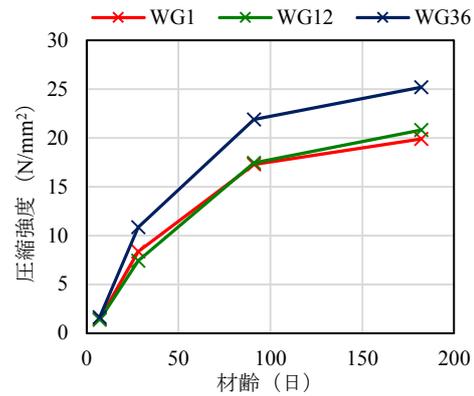


図-6 圧縮強度 (気中養生)

強熱減量とフロー値比の関係を示す。WGの強熱減量が大きくなるにつれて、フロー値が増大する傾向が見られる。

ここで、既往の研究として恩田らは、JIS 1号WGや3号WG、JIS規格外WGを用いて、同一配合でモルタルを作製しフロー試験を行っている⁶⁾。各WGでは成分比率が異なり、アルカリ水比が0.148~0.196の範囲であった。フロー値の測定結果は116~128の範囲であり、アルカリ水比10%の変動に対してフロー値は、3.75%変動している。本試験では、強熱減量が10%変動するとフロー値は4.45%変動した。これらのことから、フロー値の大小に影響を与える因子として、強熱減量の差は、成分比率の差よりも影響度合いが大きいことがわかる。本研究では、WGの化学的な分析を行っていないが、強熱減量とアルカリ水比には関係性があると考えられる。今後、これらの関係を明らかにすることで、GPモルタルの流動性に影響を及ぼす要因やその度合いをより明確に示すことができると言える。

また、既往の研究では、FAの強熱減量が大きくなるにつれてフロー値は低下する傾向を示している⁷⁾。WGは強熱減量が小さいほど、また、活性フィラー (FA) は強熱減量が多いほど、フロー値が小さくなる。両者の強熱減量の大小がフロー値に与える影響は、逆の傾向を示すことが確認された。このことは、材料ごとの特性を明

確にしておくことの重要性を示していると言える。

(2) 強度特性

各方法で養生したGPモルタルの圧縮強度試験結果を養生条件ごとに図-4, 5, 6に示す。

材齢初期における圧縮強度については、全ての養生条件でWGの保管期間による差が生じなかった。図-4の初期に設定温度80°Cの蒸気養生を施した場合には、WGの保管期間に関わらず同等の強度発現特性を示した。図-5の初期に設定温度60°Cの蒸気養生を施した場合には、材齢28日までの圧縮強度は同等であるものの、材齢91日以降はWG36の圧縮強度が他のWGに比べてやや大きくなる傾向を示した。図-6の気中養生を行った場合の圧縮強度は、材齢7日では同等な値を示すものの、材齢28日以降はWG36の圧縮強度が高くなり、その後は明らかにWG36の強度増進が顕著であった。

保管期間が長く、強熱減量の小さいWGほど圧縮強度の増進割合が高くなることにも、WGの含水量が関係しているものとする。図-5, 6からは、保管期間が長く、強熱減量の小さいWGほど圧縮強度が大きくなる傾向が確認される。既往研究では、アルカリ水比が異なるWGを使用して圧縮強度の比較を行うと、アルカリ水比が高いほど圧縮強度も大きくなることが明らかにされている⁶⁾。また、WGと同様にアルカリ溶液として用いられる

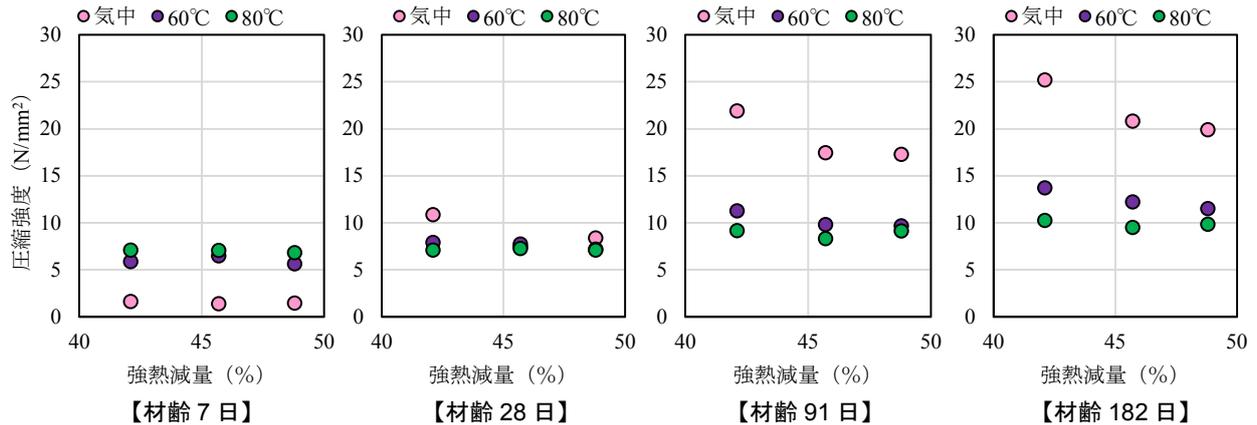


図-7 強熱減量と圧縮強度の関係

NaOH についても、濃度が高くなると圧縮強度も大きくなる傾向が示されている⁸⁾。本試験で用いた WG についても、既往研究と同様にアルカリ溶液の濃度が高くなることで圧縮強度が大きくなることが確認された。

したがって、例えば GP コンクリートによる施工を行う際に、意図せずとも強熱減量の小さい（濃度の高い）WG を用いた場合には、配合強度と比較して高い圧縮強度となる可能性がある。反対に、長期間保管した WG で試験練りを行って配合強度を決定した後に、新品の WG を用いて施工を行うと、配合強度を満足しないコンクリートとなる可能性がある。GP コンクリートの配合設計を行う際には、これらのことも考慮して変動係数や割増し係数を設定する必要があると言える。

図-7 に強熱減量と圧縮強度の関係を材齢ごとに示す。蒸気養生を施さずに気中養生を行った供試体は、材齢 7 日時点の強度は蒸気養生を施した供試体と比較して低い。しかし、材齢 28 日で初期の蒸気養生の有無による強度の差が無くなり、材齢 91 日以降では、蒸気養生を施さない方が強度発現について有利であることがわかる。蒸気養生の温度で比較すると、80°C で養生した供試体の強度増進は 60°C で養生したものよりも鈍いことがわかる。筆者らは、既往研究において、初期に蒸気養生を施す場合、材齢を経るごとの強度増進は小さくなることを報告しており⁹⁾、高温時と常温時では生成物質に何らかの違いがあることを示していると考える。本試験においても同様の傾向が現れ、さらに、養生温度によっても生成物質の違いが生じることが示唆された。これらの傾向は、強熱減量の小さい WG の方が明確に示されている。このことから、強熱減量の小さい WG は経時的な強度発現が良好であり、活性度が高いことがわかる。

ここで、本研究では GP 反応のみによる強度発現によって WG の評価を行っており、WG の強熱減量の違いによって材齢 182 日で最大 5N/mm² 程度の強度差が生じた。

一般に、高炉スラグ微粉末を添加する場合は、添加しない場合よりも強度が大きくなる。そのため、WG の強熱減量の違いが GP 硬化体の強度発現に及ぼす影響は、相対的に小さくなると予想される。しかし、その影響度合いがどのように変化するのは不明である。今後は、各種配合に対して状態の異なる WG を使用して検討を行うことで、WG の状態の違いをどのように考慮すべきかを明らかにすることができ、GP コンクリートの配合設計に資するデータが得られると考える。

4. まとめ

本研究では、水ガラスの保管期間の違いがジオポリマーモルタルのフレッシュ性状と強度特性に与える影響を実験的に検討した。本研究によって得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 水ガラスは、保管期間が長期になると水分が蒸発することで乾燥減量が小さくなる。しかし、強熱減量と乾燥減量の差は保管期間に関わらず増減しておらず、水分の蒸発以外の性状の変化は生じない。
- (2) 保管期間の長い水ガラスを用いたジオポリマーモルタルは、フロー値が小さくなる傾向を示した。これは、乾燥減量の減少に起因したものであり、水分の低下によって流動性の低下が生じたものである。
- (3) 強熱減量の減少がフロー値に与える影響は、水ガラスの成分比率による影響よりも大きくなる。
- (4) 材齢初期の圧縮強度は、養生条件によらず、保管期間により乾燥減量の異なる水ガラスを用いた場合であっても同等である。
- (5) 保管期間が長く、乾燥減量の少ない水ガラスは、活性度が高く、材齢による強度増進の比率を高める。特に緩やかに強度発現を促す養生条件であるほど、その傾向は明らかである。

参考文献

- 1) 一宮一夫, 畑中重光, 新大軌, 国枝稔, 合田寛基, 原田耕司: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, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.39-44, 2017.7
- 2) 合田寛基, 原田耕司, 津郷俊二, 日比野誠:フライアッシュⅡ種を用いたジオポリマーの材料特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1993-1998, 2015.7
- 3) 木村亨, 沼尾達弥, 徳元智尋, 山下悠貴:保管方法を変化させた一般廃棄物溶融スラグ微粉末を用いたジオポリマーモルタルの流動性および圧縮強度に関する研究, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.72, No.4, pp.400-410, 2016.11
- 4) 南浩輔, 白根勇二, 佐藤隆恒, 上原元樹:ケイ酸アルカリ溶液中のケイ素/アルカリ比がジオポリマーコンクリートの耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2331-2336, 2017.7
- 5) 佐藤隆恒, 上原元樹, 山崎淳司:低アルカリ/水比, 高ケイ素/アルカリ比のケイ酸アルカリ溶液を使用したジオポリマー硬化体の諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2035-2040, 2017.7
- 6) 恩田陽介, 佐々木亘, 谷口秀明:ジオポリマーの研究動向の調査と基礎実験結果—アルカリ水比がジオポリマーモルタルの圧縮強度に与える影響—, 三井住友建設技術研究開発報告, Vol.14, pp.55-62, 2017.2
- 7) 坪内徹朗, 三島直生, 畑中重光, 小池良洋:異なる石炭火力発電所から排出されたフライアッシュの品質がジオポリマーの流動性および圧縮強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1845-1850, 2018.7
- 8) 犬飼利嗣, 芝翔, 澤田陽:アルカリ水溶液がジオポリマーモルタルの圧縮強さ特性に及ぼす影響に関する研究, 「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, 日本コンクリート工学会, pp.73-74, 2016
- 9) 周藤将司, 三代龍之輔:養生方法とジオポリマーの硬化時に生じる生成物に関する実験的検討, 平成30年度農業農村工学会講演要旨集, pp.594-595, 2018.9