論文　左官用ジオポリマーモルタルの硬化性状：養生温度と糖分の影響

上原　元樹[*1]・佐藤　隆恒[*2]

要旨：左官用ジオポリマー（GP）モルタルの各配合における糖分の添加，養生初期からの糖分を含む溶液への浸漬及び養生温度の影響を検討した。その結果，糖分の添加により，やや硬化が遅くなり，特に低温でその傾向が大きかったが，一般的なセメント（NP）モルタルと比較すると，硬化遅延の影響や圧縮強度の低下は非常に少なく，高い耐糖性を有することがわかった。また，脱型後の糖分への暴露は，NP モルタルでは強度発現が阻害され，Ca，Si，Al 成分が溶脱したが，GP モルタルでは圧縮強度においてほとんど影響を受けず，各種成分の糖分による溶脱も認められなかった。

キーワード：ジオポリマー，左官，配合，砂糖，養生温度

1. はじめに

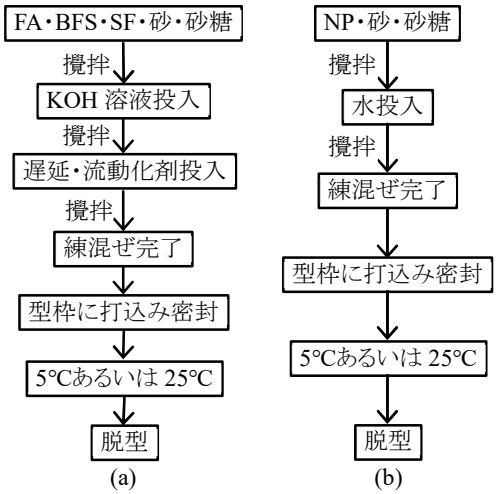
筆者らは蒸気養生で作製したジオポリマー（以下，GP と記す）硬化体に関して，フライアッシュ（FA）を高炉スラグ微粉末（BFS）で一部置換した粉体を出発材料として用い，その配合と諸性質との関係を明らかにしてきた[1)2)]。また，GP 硬化体の応用に関して，繊維補強 GP 短まくらぎの開発[3)]，GP プレストレストコンクリートまくらぎの営業路線への試験敷設[4)]や GP 外壁材の試作[5)]等で成果を得ている。このように，元々GP の研究の多くは，加熱養生によるものであったが，最近では GP の高耐酸特性や高耐火特性を活かして，それを補修用の材料として使用する試みも行われている[6)]。筆者らの研究においても，左官性に優れた GP モルタルを試作し，それらが耐酸性や耐熱性に優れた性質を示すことを明らかにしており[7)]，加熱養生を必要としない常温養生 GP の実用化を目指した研究も多く行われるようになってきた。

ここで，GP 左官モルタルの用途として，一般的なセメント（以下，NP と記す）モルタルが適用困難な箇所への使用が想定される。例えば，食品工場の屋上や製糖工場の床面では，モルタルによる補修が再劣化により繰り返される事例やコンリートが劣化する事例が報告されている[8)9)]。その理由は必ずしも明確ではないが，既報告では糖分によるカルシウム（Ca）成分の溶脱が，その理由として指摘されている。また，左官補修において補修箇所にわずかでも糖分が含まれる場合，一般的な NP モルタルでは硬化不良を生じる可能性が高い。そこで，遊離した Ca 成分が少ない GP は，耐糖性を有する補修材料として，例えば，今まで左官 NP モルタルの施工が困難であった食品関係の工場床面等に使用する用途として期待される。しかし，現在，左官用 GP モルタルの耐糖性は，必ずしもよくわかっていないことから，本研究では糖分を添加した GP モルタルの硬化性状及び，左官モルタル補修で想定される硬化初期に糖分に曝された場合の影響に関して検討した。また，GP の左官施工で問題となる環境温度に関して 5℃及び 25℃における常温領域の GP の硬化特性も併せて検討したので以下に報告する。

2. 試料の作製

2.1 各種試験用 GP モルタル供試体の作製方法

GP 硬化体の作製は，上原他[7)10)]が左官用 GP モルタルを作製した手法を踏襲して「溶解法」で作製した。溶解法は，水ガラスを用いず Si 成分としてシリカフューム（以下 SF と記す）を出発粉体に加える手法であり，水ガラスを使用する手法と比べて広い配合範囲で十分な可使時間が得られることが特徴である。**図－1** に左官用 GP モルタルの作製手順と，比較のために作製した NP モルタルの作製手順を示す。



図－1 (a)GP モルタル作製手順(溶解法)(b)NP モルタル作製手順

*1 公益財団法人鉄道総合技術研究所　材料技術研究部　博士（工学）(正会員)
*2 公益財団法人鉄道総合技術研究所　材料技術研究部　修士（工学）(正会員)

表－1　使用材料

材料名	記号	規格等
フライアッシュ	FA	JISI種(JIS A 6201) 密度:2.40g/cm^3,
高炉スラグ微粉末	BFS	4000cm^2/g（JIS A 6206） 石膏添加:無　密度:2.91g/cm^3
細骨材	S	JIS R 5201 セメント強さ試験用標準砂
シリカフューム	SF	JIS A 6207 相当
普通ポルトランドセメント	NP	JIS R 5210 普通ポルトランドセメント 密度:3.15g/cm^3
砂糖	---	食品用白砂糖

2.2 各種試験用 GP モルタルの作製配合

表－1 に各種試験に使用した材料を，**表－2** に各種試験に供した GP モルタルの配合を示す。作製方法及び配合記述は，既報告の上原他 [7)10)]に従い，使用溶液におけるアルカリ成分と水とのモル比（A/W 比）と SF 中のケイ素と溶液中のアルカリ成分とのモル比（Si/A 比）と粉体と水との体積比（W/P 比）で示した。

2.3 各種分析方法

(1)フレッシュ性状

表－2 の配合で作製したフレッシュモルタルに関して JIS R 5201 に則ってモルタルフローを測定した。

(2)砂糖添加，養生温度が圧縮強度や生成物に与える影響

表－2 の配合で作製した 5φ×10cm の GP モルタルに関して，5℃あるいは 25℃で密封養生を行い，所定の期間経過後 JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して圧縮強度を測定した。

表－2 の GP3N あるいは GP3Y の配合から細骨材を除いた配合で作製した GP ペーストに関して，その結晶構造の相違を ^{29}Si に関して高分解能固体核磁気共鳴（以下 ^{29}Si-MAS-NMR と記す）及び粉末 X 線回折（以下，XRD と記す）により検討した。

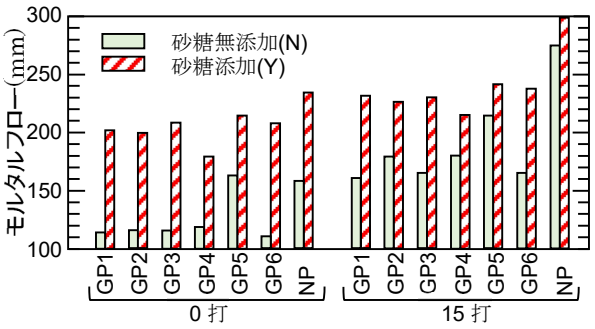
(3)砂糖水浸漬が各種性状に与える効果確認

表－2 の GP3N 及び NP-N の配合で作製した 5φ×10cm の各モルタルを 25℃養生，材齢 1 日で脱型して，吉田 [8)] を参考に 15.6%の砂糖水あるいは純水 700ml に浸漬した。浸漬 49 日後に取り出し，JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して圧縮強度を測定した。また，浸漬した各溶液の pH，溶脱した Ca，Na，K，Al，Si，Mg 量を測定した。加えて浸漬したモルタルの生成物を XRD により確認することで弱材齢における糖分を含む水溶液への暴露が各モルタルに与える影響を検討した。

3.結果と考察

3.1 モルタルフロー

図－2 は**表－2** の配合で作製，すなわち糖分として砂糖を添加した試料と無添加試料のフレッシュ時のモルタルフローの値を比較したものである。ここで，砂糖の添加により，練上り温度への顕著な影響は認められなかっ



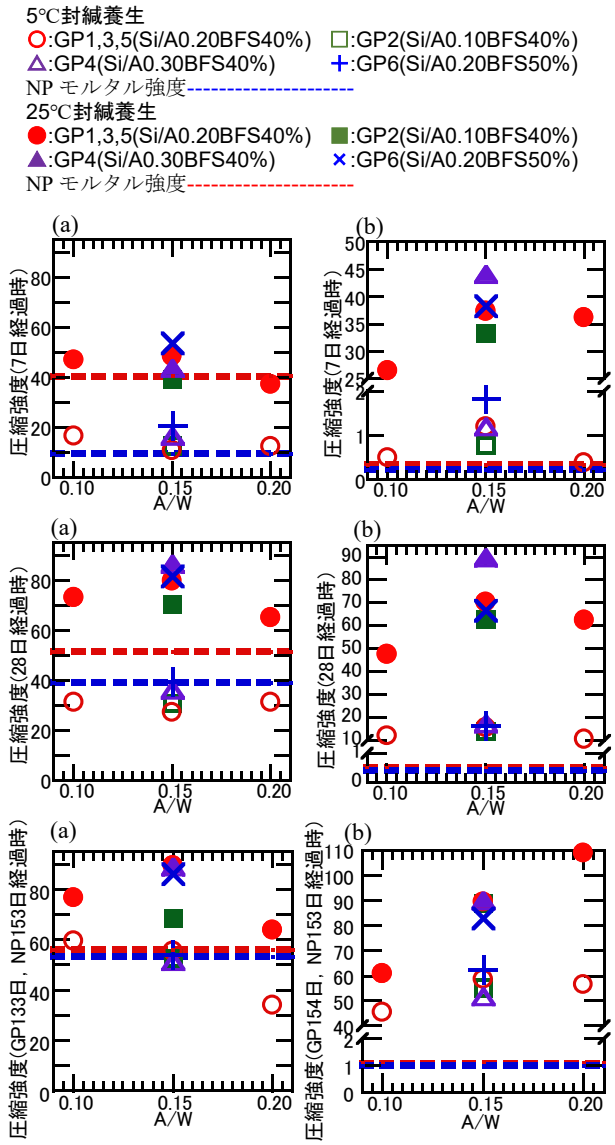
図－2 GP モルタル及び NP モルタルのフロー値
NP-Y に関しては 300mm 以上で測定不可

表－2 GP モルタル供試体の作製配合

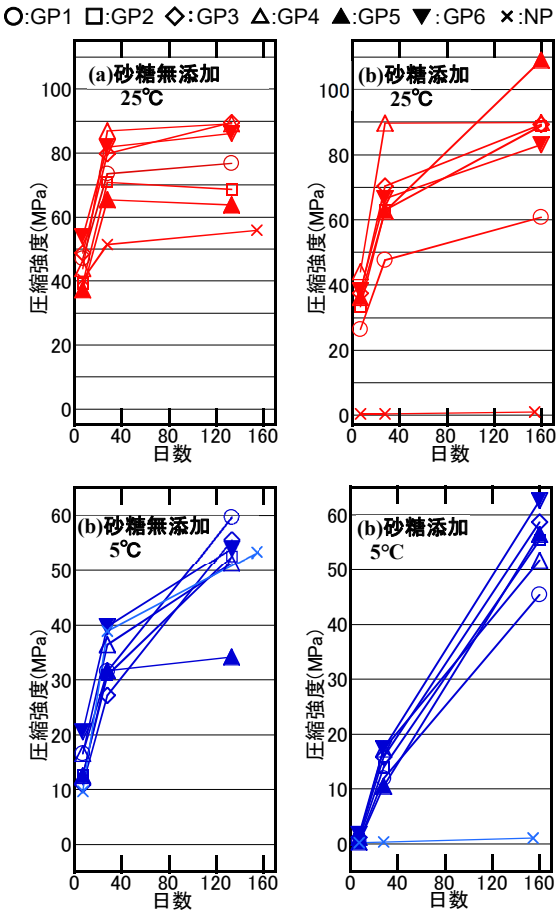
試料	FA	BFS	SF	S	KOH 水*	GNa	砂糖	A/W	Si/A	BFS	W/P	練上り温度
	Kg/m^3							モル		体積%	体積比	℃
GP1N	355.6	287.6	12.0	1495.2	236.7	2.88	---	0.10	0.20	40	0.730	18.6
GP2N	350.9	283.7	8.9	1487.7	262.9	2.87	---	0.15	0.10	40	0.736	18.8
GP3N	348.4	281.7	18.0	1489.2	263.2	2.87	---	0.15	0.20	40	0.742	19.2
GP4N	350.7	283.5	26.9	1487.1	262.9	2.86	---	0.15	0.30	40	0.736	18.5
GP5N	348.2	281.5	23.7	1476.4	288.7	2.84	---	0.20	0.20	40	0.736	20.1
GP6N	290.8	351.4	18.0	1489.3	263.2	2.87	---	0.15	0.20	50	0.743	18.6
GP1Y	355.6	287.6	12.0	1495.2	236.7	2.88	27.7	0.10	0.20	40	0.730	20.7
GP2Y	350.9	283.7	8.9	1487.7	262.9	2.87	27.5	0.15	0.10	40	0.736	21.2
GP3Y	348.4	281.7	18.0	1489.2	263.2	2.87	27.6	0.15	0.20	40	0.742	19.9
GP4Y	350.7	283.5	26.9	1487.1	262.9	2.86	27.5	0.15	0.30	40	0.736	19.5
GP5Y	348.2	281.5	23.7	1476.4	288.7	2.84	27.3	0.20	0.20	40	0.736	18.3
GP6Y	290.8	351.4	18.0	1489.3	263.2	2.87	27.6	0.15	0.20	50	0.743	22.8

試料	OPC	S	水	砂糖	W/C
	Kg/m^3				質量%
NP-N	642.1	1253.6	321.3	---	50
NP-Y	642.1	1253.6	321.3	23.2	50

*KOH 水の濃度：GP1=23.81%, GP2~4, GP6=31.84%, GP5=38.37%,　GNa:グルコン酸ナトリウム



図－3 砂糖無添加(a)及び砂糖添加(b)モルタルの配合と圧縮強度



図－4 砂糖無添加(a)及び砂糖添加モルタル(b)の所定期間経過時の圧縮強度

たが，GP モルタル及び NP モルタル共に砂糖の添加によりフロー値が大きくなり流動性が増加した。特に GP モルタルの 0 打フロー値の小さい試料で，砂糖添加によるフローの増加量が大きかった。また，0 打フローと 15 打フローの差は砂糖無添加試料と比較して小さく，0 打フロー値が小さい試料で 15 打フローの値との差が大きくなる一般的な傾向と一致していた[11]。

3.2 砂糖添加や養生温度が圧縮強度に与える影響

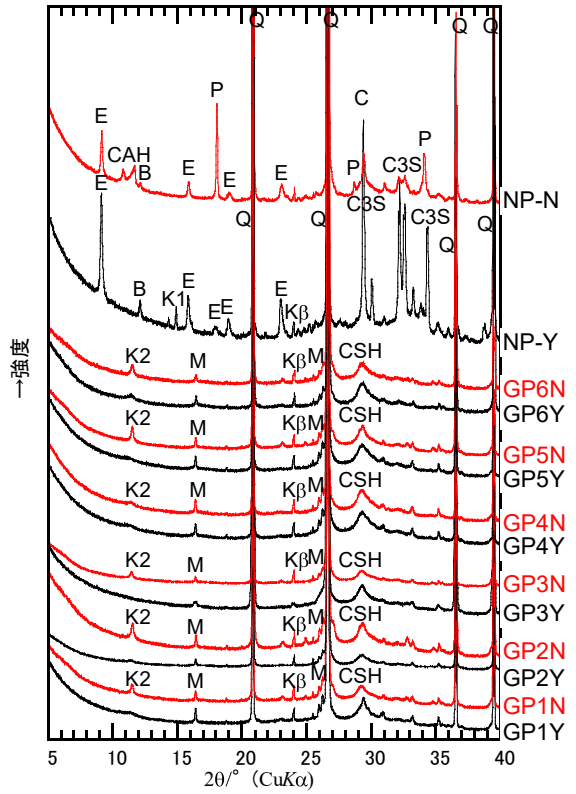
図－3 及び**図－4** に 5℃及び 25℃で養生して 7 日，28 日及び 133～154 日経過した試料の圧縮強度を示す。なお，**図－3** において NP モルタルの圧縮強度を図中の破線で表している。ここで，**表－2** から配合による練上り温度の差は小さく、硬化特性への影響は小さいものと推察される。

砂糖無添加試料において，一般的に GP モルタルの加温養生における圧縮強度は A/W 比が大きいとき高くなる[1]が，本試験では A/W 比に対する強度変化は大きくなかった。これらは，5～25℃の養生温度では上原[10]に示されたように FA に対して BFS の反応が支配的なことに起因していると考えられる。すなわち，A/W 比は FA の反応に大きく影響し，それが高いほど FA が良く反応するが，FA が短期間で反応するためには，蒸気養生に相当する高温履歴が必要であり，常温では FA の反応があまり進行せず A/W 比の影響を大きく受けなかったためと考えられる。ただし，本試験において A/W 比 0.20 で比較的長期となる 133 日経過時も強度が低くなっており，さらに長期の場合に FA の反応により強度が増進されるかは今後検討する必要がある。ここで，25℃養生では GP 及び NP モルタル共に 28 日経過時に、ほぼ配合から想定された強度が発現し，それ以降の強度増進は小さかった。GP モルタルの 28 日経過時に対する 7 日経過時の圧縮強度比は 50～66%であり，NP モルタルの 79%と比較して小さかった。後で示すように 1 日脱型時の強度は GP モルタルの方が高いことと考え合わせると，GP モルタルは養生 1 日程度の初期強度発現が大きく，その後 NP モルタルと比較して，緩やかに強度が増進していくものと推察される。一方，5℃養生の試料では，133 日及び 154

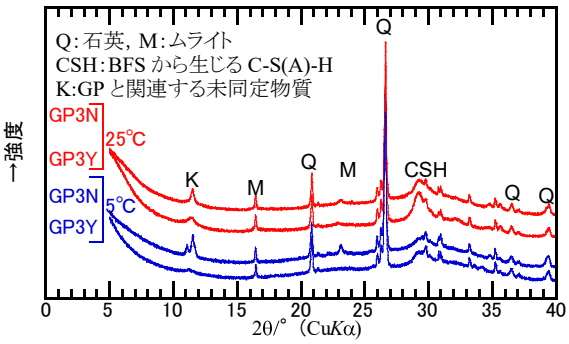
日経過時に NP モルタルが 25℃養生とほぼ同等の強度を示すのに対し，GP モルタルは 53～78%程度と強度がやや小さかった。しかし，28 日経過時に対する 7 日経過時の圧縮強度比は，39～52%であり，NP モルタルの 25%と比較して高いことから，低温環境でも同様に初期の強度発現が大きく，その後の強度増進は徐々に進行するものと推察される。以上の結果から，GP モルタルは NP モルタルと比較して，養生温度の影響をやや受けやすいが，極端に挙動が異なるものではないことがわかった。

砂糖添加試料では，NP セメントモルタルでは養生温度に関わりなく，ほとんど強度が発現しなかったのに対し，GP モルタルの 25℃養生試料では無添加試料に比して強度の低下は小さかった。一方，5℃環境で強度発現が遅くなったことから，砂糖の添加は特に低温環境での強度発現速度への影響が大きいことが推察される。なお，アルカリ量が A/W0.10 と少ない GP1Y の強度低下が大きく，反対にアルカリ量が A/W0.20 と高い GP5Y は，153 日経過時に，砂糖無添加試料と比較しても高い圧縮強度を示した。現在の所，その詳細は不明であり，今後検討していく予定である。

E:エトリンガイト, P:水酸化カルシウム, Q:石英, M:ムライト
CAH:カルシウムアルミン酸水和物,
CSH;GP において BFS から生じる C-S(A)-H
C3S;ケイ酸カルシウム, B:鉄アルミン酸四カルシウム
K1:糖分に起因したと考えられる未同定物質
K2:GP 生成物に関連した未同定物質
Kβ:石英再強線のKβピーク



図－5 各 25℃養生試料の 133～154 日経過試料における XRD 図

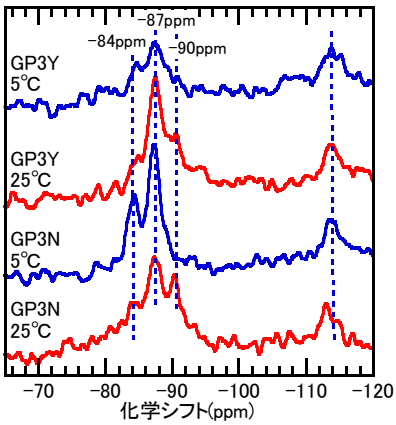


図－6 配合 GP3 ペーストの 7 日間養生時の XRD 図

3.3 砂糖添加，養生温度が GP 構造に及ぼす影響

図－5 は配合により砂糖の添加が GP の結晶構造に及ぼす影響を確認するために測定した 25℃養生試料の 133～154 日経過試料における X 線回折図である。なお，骨材中の石英によるピークが非常に強いため，それ以外のピークの判別のために石英のピークはスケールアウトさせた拡大表示をしている。GP モルタルの XRD は A/W 比が高く FA 成分がよく反応しアルミノケイ酸塩構造が生じると 2θ=24～30° 近傍のハロー（非常になだらかな盛り上がり）が，より高角側に生じ，BFS の反応では 29.4° 近傍のブロードなピークが大きくなることが知られている [1]。図－5 において砂糖無添加の 25℃養生試料では配合の相違による差は小さかった。これは，上原 [7]でも述べられたように，常温養生では BFS の反応が主となり，A/W 比の影響が大きい FA の反応が高温養生と比較して進まないためと考えられる。また，砂糖添加の影響は 2θ (Cuα)=11.4° のピークが認められなくなること以外に大きな変化は無かった。なお，このピークは上原他 [7)10)]でも常温養生 GP において特徴的に認められるものとされるが，現在のところどのような物質か同定されていない。一方，砂糖を添加した NP モルタルは水和物としてエトリンガイトが認められたが，水酸化カルシウムの生成量はわずかであり，Ca_3SiO_5 及び Ca_2SiO_4 等，未水和セメントの残存量が多いことから，ケイ酸カルシウムの水和が進行しなかったことがわかる。

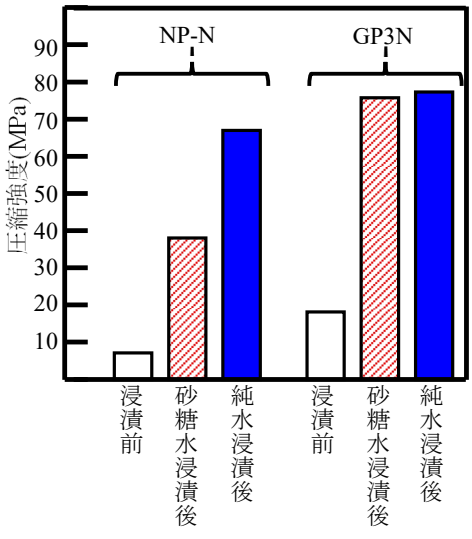
図－6 は養生温度と砂糖添加が GP 構造に及ぼす影響を検討するために 5℃及び 25℃で 7 日間養生した配合 GP3 のペースト粉末の XRD 図である。ムライト及び石英は FA に含まれ結晶質物質である。25℃養生試料と比較して 5℃養生試料では，BFS から生じる 2θ=30° 近傍の C-S(A)-H のブロードなピーク強度が低くその反応の進行が遅いことが推察される。その他，FA の反応程度の指針となる 2θ (Cuα)=24～30° 近傍のハローに関しては，明確な違いは判別できなかった。また，2θ



図－7 配合 GP3 で作製した GP ペーストの ^{29}Si-MAS-NMR スペクトル図（材齢 7 日）

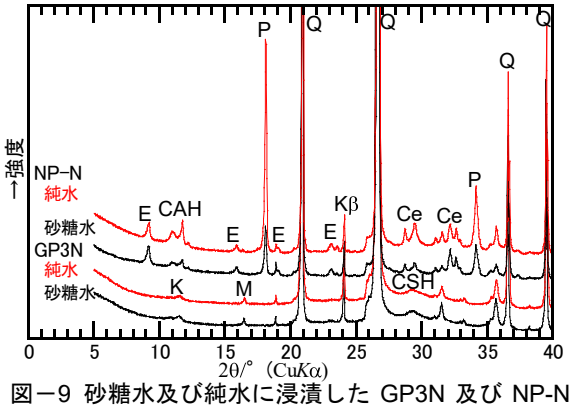
(Cu$k\alpha$)=11.4° 近傍の未同定ピークは，モルタル試験と同様，砂糖無添加試料で大きかった。また，BFS の反応の程度を示す C-S(A)-H の 2θ=30° 近傍のブロードなピークは 25℃養生試料において，むしろ砂糖添加試料の方が明瞭であったが，後に示すように ^{29}Si-MAS-NMR スペクトルの測定結果から，必ずしもこれらは同じ構造では無いため，その評価及び圧縮強度の発現との関係は今後，更に検討する必要がある。

図－7 は各養生温度と砂糖の添加が GP 構造に及ぼす影響を検討するために，**表－2** における GP3Y 及び GP3N の細骨材を除いたペーストの ^{29}Si-MAS-NMR スペクトル図である。共通して認められる-113ppm のピークは FA 中に残存する石英による Q^4(0Al)ピークである。ここで，GP は結晶度が高くないこと，出発粉体が FA と BFS の混合系の場合，FA から生じる物質，あるいは BFS から生じる物質のスペクトルの分離は困難であり正確なスペクトルの帰属は難しい。一般的に ^{29}Si-MAS-NMR スペクトルでは，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 [1]に記され



図－8 圧縮強度に及ぼす砂糖水浸漬の影響

E:エトリンガイト，P；水酸化カルシウム，Q:石英，
CAH：カルシウムアルミ酸水和物，M：ムライト
Q；石英，Ce：未水和セメント，
CSH：BFS から生じる C-S(A)-H，
Kβ：石英の再強線に対するKβピーク



図－9 砂糖水及び純水に浸漬した GP3N 及び NP-N モルタルの XRD 図

たように，**図－7** においてスペクトル位置が右方となるほど Q^1→Q^2→Q^3→Q^4 構造と SiO_4 四面体の縮重度が高くなり，一方，SiO_4 四面体に対し AlO_4 四面体の結合数に応じて，例えば Q^4 構造でも Q^4(1Al)→Q^4(2Al)，Q^4(3Al)→Q^4(4Al)と AlO_4 四面体の結合数が増加すると左方にスペクトル位置がシフトする。FA と BFS 混合系の GP では FA から生じる非晶質 3 次元構造の物質が増加すると，**図－7** において-90ppm より右方のスペクトルが，BFS から C-S(A)-H が生じる反応が進行すると-90ppm 及びその左方のスペクトルが増大する。上原他 [7]において，本論文における試料と同様の配合で作製した GP ペーストにおいて材齢 28 日の試料では-90ppm のスペクトル強度が-87ppm のスペクトルより高かった。しかし，養生 7 日の本試料では，-87ppm のスペクトル強度の方が高かった。また，5℃養生試料と 25℃養生試料を比較すると，5℃養生試料では-90ppm を示すスペクトルが認められず，-84ppm を示すスペクトルが認められた。このことから，本 GP は，反応の進行により縮重度の高い構造に移行していくものと推察される。一方，砂糖の添加は養生温度の相違ほど明確なスペクトルの相違は認められないが，25℃養生試料で比較すると砂糖添加試料の方が相対的に-90ppm に比較して-87ppm のスペクトル強度が高く，ま

表－3 浸漬試験における溶出元素(ppm)

	GP3N		NP-N	
	水	砂糖水	水	砂糖水
pH	13.0	12.0	12.6	12.0
Na	40.3	52.4	114	146
K	3750	4200	212	293
Ca	7.64	49.8	462	8480
Mg	0.01	0.3	LOQ	94.4
Al	28.2	17.8	0.68	592
Si	27.6	16.4	0.50	981.7

LOQ:定量下限値未満

た，5℃養生，砂糖添加試料のスペクトルが全体的にやや不明瞭であることから砂糖の添加により BFS の反応の進行が遅くなっていることがわかる。ただし，養生温度による影響と比較するとその差は小さく，NP と比較すると砂糖添加の影響は極めて小さいことがわかった。

3.4 砂糖水浸漬試験結果

図－8 は**表－2** における GP3N 及び NP-N の配合で作成した各モルタルを 1 日経過時に脱型後，砂糖水あるいは純水に浸漬し，49 日後に圧縮強度を測定したものである。**図－8** から脱型時の圧縮強度は純水浸漬後の強度と比較して NP モルタルがおよそ 12%, GP モルタルがおよそ 25%であり，GP モルタルの初期強度発現が NP モルタルと比較して速かった。このため、砂糖水浸漬前の強度が NP モルタルで低くなったが、硬化後早期から糖分に触れる環境を想定したため，特に試験において強度を揃えなかった。ここで，浸漬後の GP モルタルの圧縮強度は砂糖水の浸漬に対してほとんど影響は受けなかったことから，GP 初期硬化後の砂糖水への暴露の影響は小さいことがわかった。一方，NP モルタルでは，純水浸漬と比較して砂糖水で大きく強度が低下した。これは，供試体表面側で強度発現が阻害されたためと考えられる。

図－9 は砂糖水に浸漬した GP3N 及び NP-N の XRD 図である。砂糖水に浸漬した GP3N と純水に浸漬した GP3N とでは，ハローの位置等，ほとんど相違が認められなかった。本試験で両浸漬試料に強度の差がほとんど無く，硬化体の構造にも大きな変化はないものと考えられることから，硬化脱型後の砂糖への暴露の影響は，非常に小さいものと考えられる。

表－3 は，脱型後すぐに純水及び砂糖水に浸漬した試験における 49 日経過後の各溶液の pH と浸漬水中に溶出した陽イオン成分である。GP は砂糖水と純水の差が小さく，やや Ca 成分の溶出が砂糖水で多くなる程度であり，GP 骨格構造の Si や Al に関して溶液による大きな相違は認められなかった。一方，NP モルタルは Ca，Si，Al 成分の溶出量が砂糖水において極端に多くなることから，脱型後すぐに砂糖水に曝される条件では，硬化が進まず，各種成分の溶脱が多くなることがわかった。

4. まとめ

左官用 GP モルタルの砂糖の添加，養生初期からの砂糖溶液への浸漬，及び養生温度の影響を検討した。その結果は以下の通りである。

(1)GP モルタルは砂糖添加による硬化速度や圧縮強度への影響が NP モルタルと比較すると非常に少なく，高い耐糖性を有する。

(2)脱型可能な程度に硬化後の砂糖水への暴露は，NP モルタルでは強度発現が阻害され，Ca，Si，Al 成分が溶脱したが，GP モルタルではほとんど影響を受けなかった。

(3)本試験における左官用 GP モルタルは NP モルタルと比較して初期の強度発現が大きく，その後，徐々に強度が増進する。

今後，糖分の影響で NP モルタルによる補修を繰り返した箇所に試験施工を実施し実用化を目指す予定である。

参考文献

1) 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 : 建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究員会, 公益社団法人日本コンクリート工学会，pp.2-25, 2017.9
2) 上原元樹 : ポルトランドセメントを使用しないジオポリマーコンクリートの配合と諸性質およびその開発，工業材料，Vol.66, No.6, pp.46-49, 2018.6
3) 佐藤隆恒，大木信洋，東原　実，上原元樹 : 石炭灰を原料とした短繊維補強ジオポリマー短まくらぎの試作, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.2013-2018, 2013.7
4) 上原元樹，佐藤隆恒，東原 実，大木信洋 : ジオポリマーPC まくらぎの営業線への試験敷設，土木学会第 72 回年次学術講演会講演要旨集，pp.167-168, 2017.9
5) 上原元樹，佐藤隆恒 : 高機能ジオポリマーをコンクリートに利用する，RRR-Railway Research Review, Vol.72, No.10, pp.24-27, 2015.10
6) ポンマハーサイ パラミ，伊藤彰利，畑中重光 : ジオポリマーモルタルを用いて断面修復した RC 梁の曲げ挙動に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.2, pp.1249-1254, 2018.7
7) 上原元樹，佐藤隆恒，小坂征雄，山口正廣 : 常温養生カリウム(K)型ジオポリマー左官用モルタルの調製と諸特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.42, No.1, pp.1774-1779, 2020.7
8) 吉田清司 : 屋上防水コンクリートの劣化原因分析, 第一工業大学研究報告，Vol.26, pp51-56, 2014.3
9) 小島　朗，鈴木英博 : 耐糖用モルタル，セメント，コンクリート及び床面，特願 2000-395028，2000.12
10) 上原元樹，佐藤隆恒，小坂征雄，山口正廣 : 左官用ジオポリマーモルタルの室温養生による調製と諸特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.41, No.1, pp1937-1942, 2019.7
11) 麓 隆行 : 振動下でのモルタルの流動性とその試験法の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.2, pp.19-24, 2007.7