

論文 調合および養生温度がジオポリマーモルタルの圧縮強度に及ぼす影響に関する基礎的研究

坂本 英輔^{*1}

要旨：本研究では、ジオポリマー（以下、GP と略記）の更なる普及を目指し、GP コンクリートの前段階として GP モルタルの調合および養生温度が圧縮強度に及ぼす影響について探索的な検討を行った。その結果、GP モルタルは、養生材齢初期では養生温度が高いほど圧縮強度が大きくなるが、養生温度によらず養生材齢とともに強度が増進し、養生材齢 56 日あたりでは高温養生の温度による差が小さくなることが分かった。また、調合および養生温度によっては高温養生時に圧縮強度が低下する場合があることや、強度増加速度は、養生材齢初期ほど、また養生温度が高いほど大きくなることが確認された。

キーワード：ジオポリマーモルタル、圧縮強度、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、強度増加速度

1. はじめに

近年、地球温暖化が社会的な問題となっている。1992 年に採択された国連気候変動枠組条約に基づき、1995 年より毎年、国連気候変動枠組条約締結会議（COP）が開催され、世界での温室効果ガス排出量削減の実現に向けて議論が行われてきた。このような中、2016 年 11 月に発効した「パリ協定」において、日本でも、温室効果ガス削減目標として、2030 年度までに 2013 年度比で 26% 削減するという目標が掲げられ、早急な対策が求められている。

現在、全世界で主要な建設材料として多くのコンクリートが使用されている。コンクリートの構成材料であるポルトランドセメント（以下、OPC と略記）の製造過程では、エネルギー消費に加え、石灰石の熱分解により CO₂ の排出が避けられない特徴を持っている。セメント産業の CO₂ の排出量は、他産業の廃棄物や副産物を原料や熱エネルギーの一部として取り込むなどの努力がなされているが、全排出量の約 5% を占めている。

前述の問題を解決する建設材料として、GP が新たな結合材として注目されている。GP は、アルカリシリカ溶液とアルミナシリカ粉末（以下、活性フィラーと略記）との反応によって形成される非晶質の縮重合体の総称である¹⁾。1970～1980 年代にフランスの Davidovits により提唱され、産業副産物を大量に使用でき、OPC を使用しないため、GP を結合材とした GP コンクリートの CO₂ 排出量は、従来の OPC コンクリートのその 60～70% に抑えることができる²⁾ と言われている。また、GP コンクリートは、特に耐火性や耐酸性に優れており、OPC コンクリートとともに適材適所に使い分けることにより、持続可能な社会インフラを実現するための重要な建設材料として期待され、精力的な研究³⁾ が行われている。

そこで本研究では、GP の更なる普及を目指し、GP コンクリートの前段階として GP モルタルの調合および養生温度が圧縮強度に及ぼす影響について探索的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 実験の要因および水準

表－1 に実験の要因および水準を示す。本研究では、アルカリ溶液（以下、GPW と略記）として、水、水ガラスおよび水酸化ナトリウム溶液の混合液を用いた。GPW 混合比とは、水および水ガラスの合算値（水と水ガラス

表－1 実験の要因および水準

要因	実験水準
GPW混合比	2:1, <u>3:1</u> , 4:1
液粉体比(%)	45, <u>55</u> , 65
単位GPW量(kg/m ³)	250, <u>300</u> , 350
BFS置換率(%)	0, <u>15</u> , 30
養生温度(°C)	20, 50, 80

[註]下線は基本水準を示す。

表－2 使用材料

使用材料(略号)		物性値
アルカリ溶液 (GPW)	水 (W)	密度 1.00 g/cm ³
	JIS1号水ガラス (WG)	密度 1.60 g/cm ³
	10mol/l 水酸化ナトリウム溶液 (NaOH)	密度 1.33 g/cm ³
活性フィラー (F)	フライアッシュ (FA) JIS II種	密度 2.25 g/cm ³ 比表面積 3300 cm ² /g
	高炉スラグ微粉末 (BFS) JIS 4000級	密度 2.91 g/cm ³ 比表面積 4150 cm ² /g
細骨材 (S)		表乾密度 2.60 g/cm ³
セメント (C)		密度 3.16 g/cm ³

*1 広島工業大学 工学部建築工学科准教授 博士（工学）（正会員）

表-3 調合表
(a) GP モルタル

No.	略号	GPW 混合比	液粉体比 (%)	単位 GPW量 (kg/m³)	BFS 置換率 (%)	単位質量(kg/m³)						0打フロー試験		空気量 (%)	可使時間 (min)
						GPW			F		S	停止時間 (sec)	フロー値 (mm)		
						W	WG	NaOH	FA	BFS					
①	2:1	2:1	55	300	15	76	122	102	464	82	1344	118	135.8	2.6	38
②	45-300-15	3:1	45			86	138	76	567	100	1207	移動なし	96.5	6.0	20
③	55-250-15		55	250		72	115	64	386	68	1543	移動なし	98.9	3.9	20
④	55-300-0			300	0	86	138	76	545	0	1321	42	111.7	3.1	33
⑤	55-300-15				15				464	82	1343	65	118.1	1.8	20
⑥	55-300-30				30				382	164	1364	63	123.1	1.9	20
⑦	55-350-15		65	350	15	100	161	89	541	95	1142	164	201.9	2.0	85
⑧	65-300-15			300		86	138	76	392	69	1436	130	170.4	1.9	171
⑨	4:1	4:1	55			92	147	61	464	82	1342	80	110.5	2.9	30

[註]GPW: アルカリ溶液, BFS: 高炉スラグ微粉末, F: 活性フィラー, W: 水, WG: 水ガラス, NaOH: 水酸化ナトリウム溶液, FA: フライアッシュ微粉末, S: 細骨材

(b) OPC モルタル

No.	略号	W/C (%)	単位質量(kg/m ³)			フロー値 (mm)	空気量 (%)
			W	G	S		
⑩	OPCモルタル	55	300	545	1267	205.1	3.7

[註]OPC: ポルトランドセメント, W/C: 水セメント比, W: 水, G: セメント, S: 細骨材

を 1:1 の容積比で混合) と水酸化ナトリウム溶液の容積比を、液粉体比とは、単位 GPW 量と活性フィラーとの質量割合を、BFS 置換率とは、活性フィラーに占める高炉スラグ微粉末（以下、BFS と略記）の質量割合をそれぞれ示している。本研究では、GPW 混合比 3:1、液粉体比 55%、単位 GPW 量 300kg/m³、BFS 置換率 15%を基本水準とした。

2.2 使用材料および調合表

表-2 に使用材料とその特性値を、表-3 に調合表をそれぞれ示す。表-3 には、各調合の略号およびフレッシュ性状試験の結果を併記している。また、GP モルタルと比較するため、OPC を用いたモルタル（以下、OPC モルタル）も作製した（表-3 (b) 参照）。

2.3 実験方法

図-1 に実験フローを示す。GP モルタルを練り混ぜた後、フレッシュ性状試験および型枠への打込みを行い、供試体は型枠ごと恒温室あるいは乾燥炉に静置して養生した。各養生材齢で供試体を取り出し脱型した後、圧縮強度試験を行った。

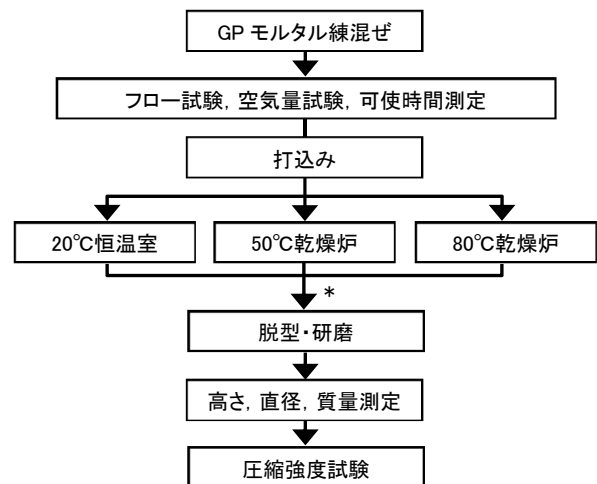
(1) 練混ぜ

練混ぜには、60L の強制 2 軸ミキサーを用いた。練混ぜ手順は、細骨材および活性フィラーをミキサーに投入した後 60 秒間空練りを行った。次に、GPW を投入して 120 秒間練り混ぜた後、練り舟に排出した。

(2) フレッシュ性状試験および打込み

GP モルタルを練り舟に排出後、フレッシュ性状試験および供試体の打込みを行った。

フレッシュ性状試験として、フロー試験 (写真-1 (a))



*: 各養生材齢 (8hr, 16hr, 1, 3, 7, 14, 28 および 56day)

図-1 実験フロー



(a) フロー試験



(b) 可使時間測定

写真-1 実験の様子

参照), 空気量試験および可使時間測定 (写真-1 (b) 参照) を行った。フロー試験は JIS R 5201 に準拠して行った。GP モルタルは、モルタルに比べて粘性が高いため、

本実験では0打における試料の停止時間(sec)およびその時のフロー値を計測し、15打におけるフロー値は計測していない。空気量試験はJIS A 1128に準拠してモルタルエアメータを用いて行った。なお、調合No.②45-300-15は、他の調合に比べて空気量が多くなっている(表-3(a)参照)。これは、調合No.②の練り上がり後の試料は流動性がなく、空気量測定を試料内部に粗雑な空気が多く含まれたことが原因と考えられる。可使時間測定はJIS A 1181の貫入法を参考にして、練上がり直後のGPモルタルを500mlのビーカーに300ml(高さ約60mm)まで打ち込み、φ9mmの突き棒(長さ約300mm、質量約149g、ステンレス製、先端半球状)を自重で貫入させて引き抜いた跡が5分経過後に残るかどうかを観察した。貫入位置は、相互の20mm以上の間隔をとるものとした。貫入深さが50mm以下となり、かつ貫入跡が残る時刻を終点時刻とし、開始時刻から終点時刻までの時間を可使時間(min)とした。

GPモルタルをφ50×100mmプラスチック製型枠に打ち込んだ。打込みは、2層で各層をφ9mmの突き棒で10回突いた後、テーブルバイブレータで締め固めを行い、打込み面を鍍で仕上げた。さらに、打込み面をラップして輪ゴムで密閉し封緘状態とした。

(3) 養生方法

封緘状態にした供試体を、20℃の恒温槽、50℃および80℃の乾燥炉にそれぞれ静置した。乾燥炉は、あらかじめ炉内を所定の温度にしたものを用いた。本研究では、1調合あたり72体の供試体を作製したが、調合によらず、GPW注水後50分程度から養生を開始した。

(4) 圧縮強度試験

乾燥炉あるいは恒温槽から所定の養生材齢(8hr, 16hr, 1, 3, 7, 14, 28および56day)で供試体3体ずつ合計9体を取り出し、脱型・研磨した。その後、高さ、直径、質量を計測し、単位容積質量を算出するとともに、圧縮強度試験を行った。圧縮強度についてはh/dの補正を行った。なお、圧縮強度試験前に全供試体の外観を目視で確認したが、クラックや変形などが生じている供試体はなかった。

3. 実験結果

3.1 フレッシュ性状および単位容積質量

図-2に、GPモルタルの0打フロー値および可使時間の結果を示す。図-2(a)によれば、GPW混合比が大きいくほど、0打フロー値が大きくなっており、可使時間については、混合比3:1において可使時間が最も短くなっている。一宮ら⁴⁾は、JIS I種FAとJIS 4000級BFSを使用し、単位GPW量244.2kg/m³、単位細骨材量1535.4kg/m³に固定して、GPモルタルの配合ならびに製造法につい

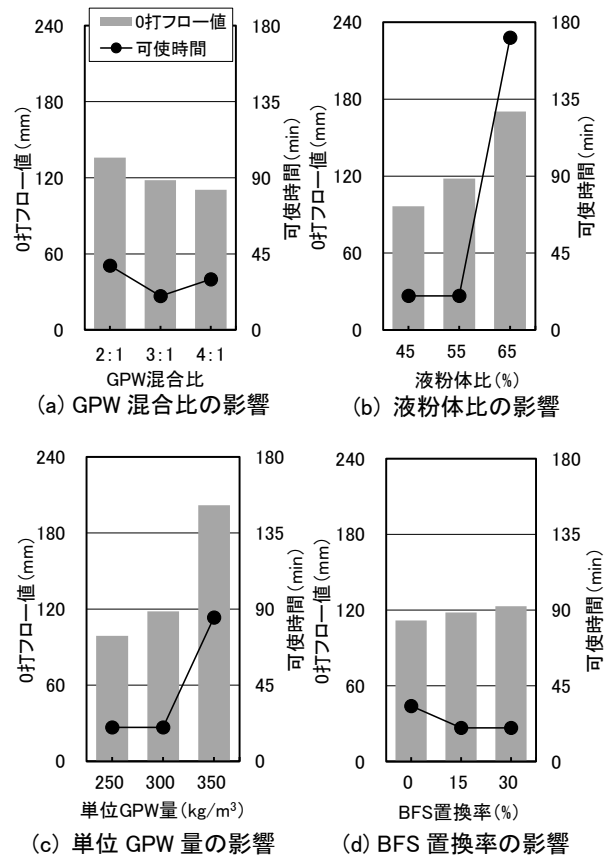


図-2 フレッシュ性状試験の結果

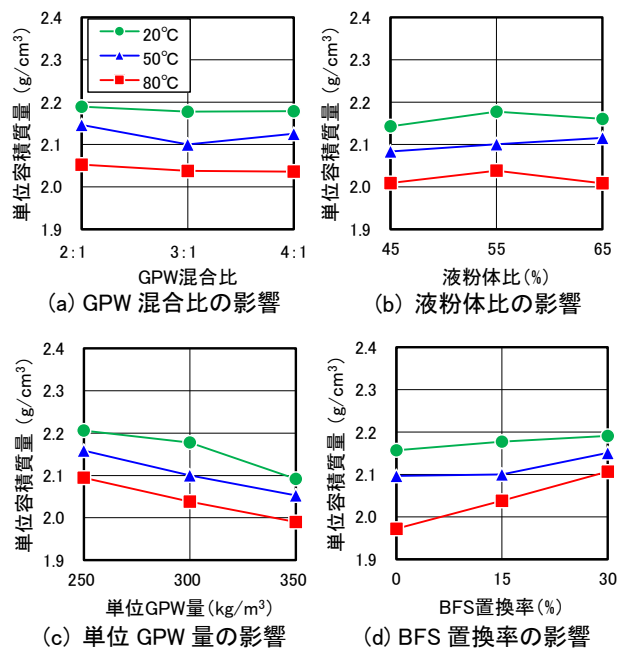


図-3 養生材齢 28 日における単位容積質量

て様々な検討を行っている。それによると、フロー値(15打)は相対的に水ガラスの割合が増えると大きくなる傾向にあると報告されている。本実験では逆の傾向を示した。図-2(b)によれば、液粉体比が高いほど、0打フロー値が大きくなるとともに、可使時間が長くなっている。フロー値については、既往の研究^{4), 5)}と同様の傾向

を示した。図-2 (c) によれば、単位 GPW 量が多くなると、フロー値が大きくなるとともに、可使時間が長くなっている。これは、モルタルにおける液相の容積が増えることで流動性が向上したと考えられる。図-2 (d) によれば、BFS 置換率が高くなると、0 打フロー値が若干大きくなるとともに、可使時間が短くなっている。フロー値については、前述の参考文献 4) では、BFS 置換率が 0% から 20% まではフロー値 (15 打) はほぼ同水準であるが、30% では約 85% に低下したと報告されている。一方、廖ら⁶⁾は、JIS I 種 FA と JIS 4000 級 BFS を使用し、液粉体比 50%，細骨材と活性フィラーの質量比を 1:1 に固定して、GP モルタルの流動性や強度特性について検討を行っている。それによると、BFS 置換率が 50% 程度までは、置換率が高いほどフロー値 (15 打) が大きくなると報告されている。本実験では後者と同様の傾向を示した。可使時間については、既往の研究⁴⁾と同様の傾向を示した。以上より、GP モルタルのフレッシュ性状については、今後さらなる検討を行うとともに、データの蓄積が必要であると考ええる。

単位容積質量は、調査条件によらず、養生材齢とともに低下し、養生温度が高いほど、その減少速度は大きかった。次節で詳述するが、養生材齢 56 日で圧縮強度が低下している調査番号があったため、養生材齢 28 日における単位容積質量を図-3 に示す。全体的な傾向として、養生温度が高いほど、単位容積質量は小さくなっており、乾燥の影響が確認された。また、各要因における単位容積質量の大小関係は、調査計算上の単位容積質量の傾向と概ね一致している。図-3 (d) によれば、BFS 置換率が高いほど、養生温度による乾燥の影響が小さくなることが分かる。

3.2 圧縮強度

図-4 に圧縮強度と養生材齢の関係を示す。なお、図-4 (d) (BFS を添加していない調査) の養生温度 20℃ で養生材齢 8hr, 16hr, 1day および 3day では硬化していなかったため脱型できず、プロットがない。

GP モルタルにおける圧縮強度の全体的な傾向としては、養生材齢初期では養生温度が高いほど圧縮強度が大きくなるが、養生温度によらず養生材齢とともに強度が増進し、養生材齢 56 日あたりでは高温養生の温度 (50℃ および 80℃) による差が小さくなっている。ただし、図-4 (f) では、養生材齢 7 日で、養生温度 50℃ の圧縮強度が 80℃ のそれより大きくなり、養生材齢 28 日でそれぞれ最大圧縮強度に達した後、圧縮強度が低下し、養生材齢 56 日に同程度の圧縮強度になっている。また、図-4 (e) の養生温度 80℃ では、養生材齢 28 日で最大圧縮強度に達した後、圧縮強度が若干低下している。市川ら⁷⁾は、GP ペーストにおいて粉体として BFS を用いた場

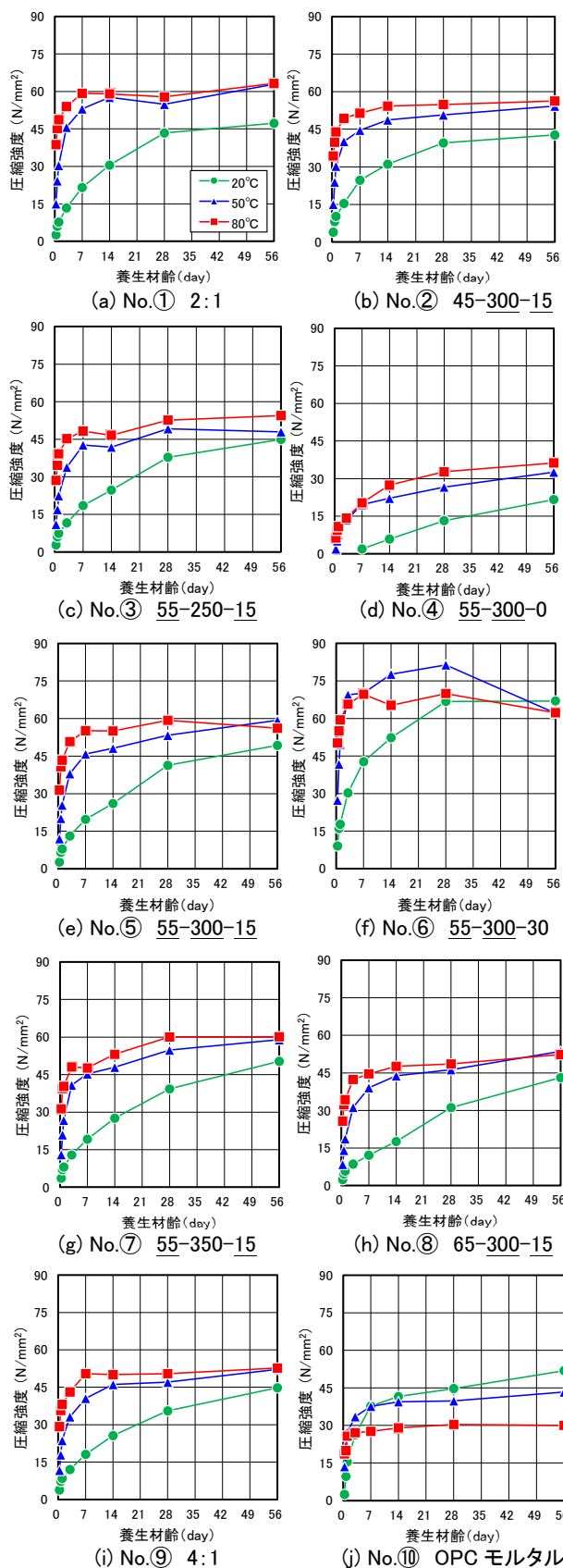


図-4 圧縮強度と養生材齢の関係

合、高温養生 (50℃ および 80℃) することで圧縮強度が低下したと報告しており、GP モルタルにおいても、調査条件および養生温度によっては同様の現象が起こる可能

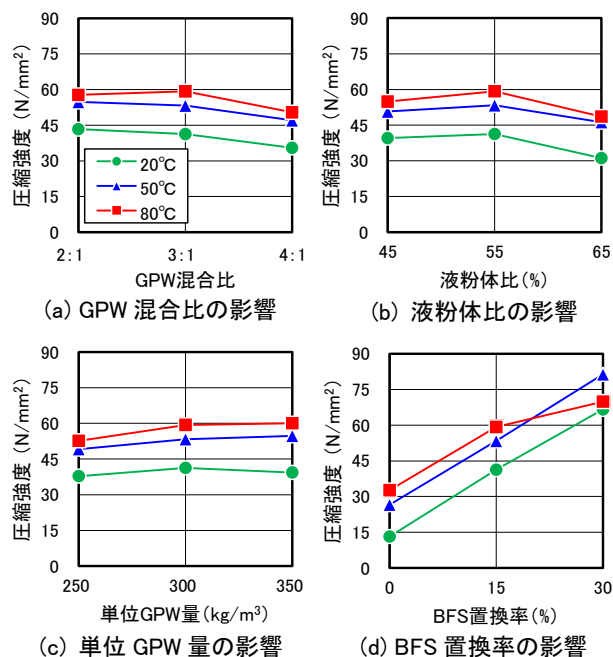


図-5 養生材齢 28 日における圧縮強度

性があることが確認された。しかし、この現象が起こるメカニズムは不明であるため、今後は硬化体を形成する反応生成物の構造に着目した検討が必要と考える。GP モルタルの比較用である図-4 (j) の OPC モルタルでは、養生温度が高いほど強度増加は早い、養生材齢 56 日における圧縮強度は養生温度が低いほど大きくなっている。

前述したとおり、養生材齢 56 日で圧縮強度が低下している調合番号があったため、養生材齢 28 日における圧縮強度を図-5 に示す。図-5 (a) によれば、GPW 混合比が小さいほど、圧縮強度が若干低下しており、既往の研究⁴⁾と同様の傾向を示した。図-5 (b) によれば、養生温度によらず、液粉体比による圧縮強度の大小関係は $65\% < 45\% < 55\%$ となっている。既往の研究⁴⁾によると、液粉体比が低いほど、圧縮強度が大きくなると報告されていることから、前述したように、液粉体比 45% (調合 No.②) では、他の水準に比べて試料内部に粗雑な空気が多く含まれたことによる圧縮強度の低下⁸⁾が生じたと考えられる。図-5 (c) によれば、単位 GPW 量が多いほど、圧縮強度が若干大きくなっている。なお、永井ら⁹⁾は、GP コンクリートにおいては、単位 GPW 量が圧縮強度に及ぼす影響はほとんどなかったと報告している。図-5 (d) によれば、BFS 置換率が高いほど、圧縮強度が大きくなっている。既往の研究^{4), 6), 10)}などにおいても、BFS 置換率が GP モルタルの圧縮強度に及ぼす影響が大きいことが報告されており、本実験においても同様の結果となった。なお、前述したとおり BFS 置換率 30% では、養生温度 50℃の圧縮強度が 80℃のそれより大きくなっ

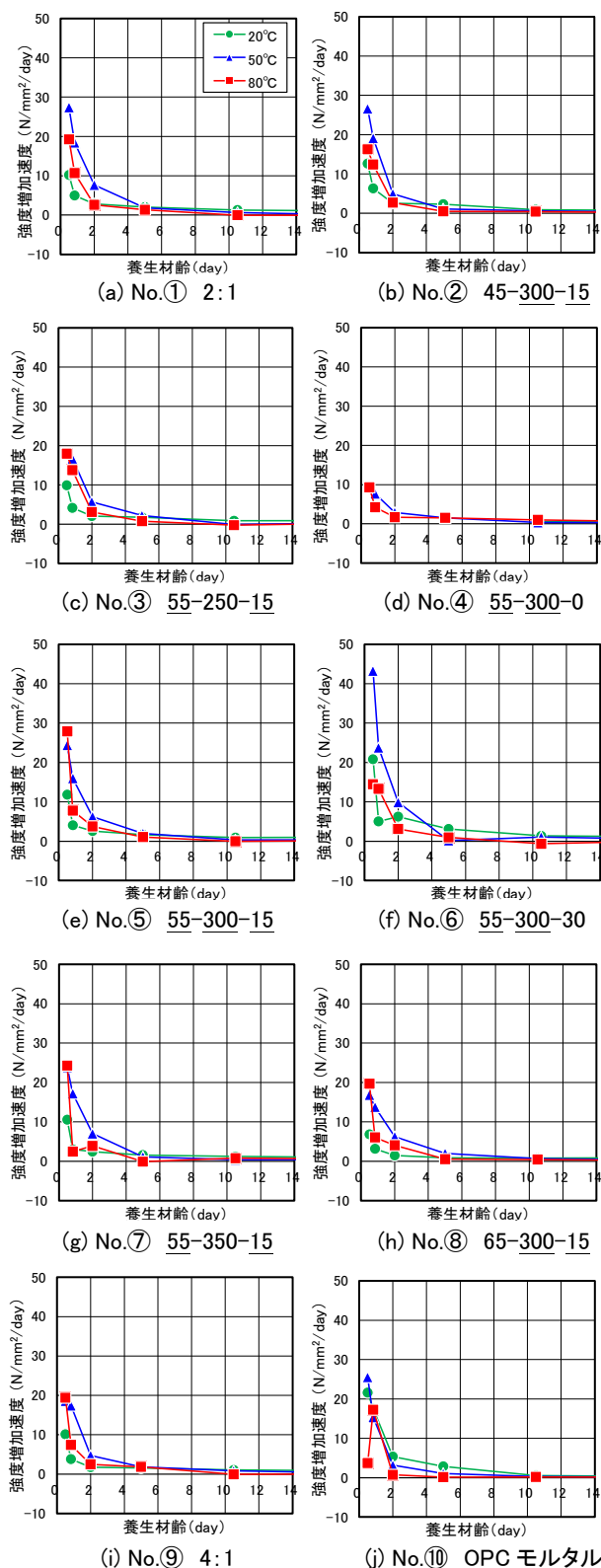


図-6 強度増加速度と養生材齢の関係

ているが、それ以外については、養生温度が高いほど、圧縮強度が大きくなっている。

3.3 強度増加速度

図-6 に強度増加速度と養生材齢の関係を示す。強度増加速度は、各養生期間における圧縮強度の変化量を養

生期間で除したものと定義した。GP モルタルにおける強度増加速度の全体的な傾向としては、養生材齢初期ほど、また養生温度が高いほど強度増加速度が大きくなっている。ちなみに、調合および養生温度によらず、養生期間 1day-3day 以降における強度増加速度は、初期（養生期間 8hr-16hr）のその 3 割程度以下であった。ここで、図-6 (a) (GPW 混合比が大きい場合)、図-6 (b) (液粉体比が低い場合) および図-6 (f) (BFS 置換率が高い場合) は、養生温度 50℃の強度増加速度が養生温度 80℃のそれより大きくなっている。上記の 3 条件の場合、養生温度 80℃での養生材齢初期の圧縮強度が高くなっているため（図-4 から計算すると最大圧縮強度の 60% 以上）、強度の増加速度が緩慢になったと考えられる。南ら¹¹⁾は、GP モルタルにおいて蒸気加温養生した場合、加温初期に大きな強度増加が認められ、GP 配合が持つポテンシャルを効果的に引き出すためには、初期の加温温度と時間が重要であると指摘している。今後は、調合条件や養生温度による強度発現メカニズムの違いについて詳細を検討する必要がある。

4. 結論

本研究では、GP モルタルの調合および養生温度が圧縮強度に及ぼす影響について探索的な検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) GP モルタルの 0 打フロー値は、GPW 混合比が大きいほど、液粉体比が高いほど、単位 GPW 量が多いほど、BFS 置換率が高いほど、大きくなる。
- (2) GP モルタルの可使時間は、液粉体比が高いほど、単位 GPW 量が多いほど、BFS 置換率が低いほど、長くなる。GPW 混合比については、混合比 3 : 1 において可使時間が最も短くなった。
- (3) GP モルタルは、養生材齢初期では養生温度が高いほど圧縮強度が大きい、養生温度によらず養生材齢とともに強度が増進し、養生材齢 56 日あたりでは高温養生の温度 (50℃および 80℃) による差が小さくなる。また、調合および養生温度によっては、高温養生時に圧縮強度が低下する場合があることが確認された。
- (4) 養生材齢 28 日における GP モルタルの圧縮強度は、GPW 混合比が大きいほど、単位 GPW 量が多いほど、BFS 置換率が高いほど、大きくなった。液粉体比については、液粉体比 55%において圧縮強度が最も大きくなったが、液粉体比 45%は空気量の影響による強度低下が考えられる。
- (5) GPW 混合比が大きい場合、液粉体比が低い場合および BFS 置換率が高い場合を除くと、GP モルタルの強度増加速度は、養生材齢初期ほど、また養生温

度が高いほど大きくなることが確認された。

謝辞

本研究を進めるにあたり、広島工業大学卒業生の新谷英司君、山本玲央君のご助力を得た。太平洋セメント株式会社からセメントを提供して頂いた。ここに付記して謝意を申し上げる。

参考文献

- 1) Davidovits, J., GEOPOLYMER chemistry and applications, Institut Geopolymer, Saint-Quentin, France, 2008
- 2) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1894-1899, 2012.7
- 3) 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, pp.6-22, 2017.9
- 4) 一宮一夫, 津郷俊二, 原田耕司, 池田攻: ジオポリマーモルタルの配合ならびに製造法に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.575-580, 2011.7
- 5) 王涛, 谷口修, 内藤英晴, 藤原浩巳: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1762-1767, 2020
- 6) 廖高宇, 野口貴文, 友寄篤, 陳慶開: BF と FA の混合比が異なるジオポリマーの圧縮強度と空隙構造の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.1979-1984, 2019.7
- 7) 市川敬悟, 三島直生, 前川明弘, 畑中重光: 高炉スラグ微粉末添加型ジオポリマーペーストの圧縮強度発現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.2271-2276, 2016.7
- 8) 日本コンクリート工学会: コンクリート技術の要点' 17, p.27, 2017.9
- 9) 永井伴英, 李柱国, 高垣内仁志, 菅彰: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーコンクリートの力学性能に関する実験的考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2077-2082, 2017.7
- 10) 原田耕司, 合田寛基, 一宮一夫, 日比野誠: ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2236-2241, 2014.7
- 11) 南浩輔, 松林卓, 舟橋政司: ジオポリマー硬化体の諸物性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1957-1962, 2013.7