

論文 オルトケイ酸ナトリウムを用いた超速硬型アルカリ活性材料に関する基礎的検討

山田 宏^{*1}・若杉 三紀夫^{*2}・神田 利之^{*3}・関 友則^{*4}

要旨：脱炭素化に資する補修材の開発を目指し、アルカリ溶液の調製を必要としないアルカリ活性材料について基礎的な検討を行った。本検討での特徴は材齢 3 時間で実用強度を発揮する超速硬型アルカリ活性材料を対象とし、プレミクス化を実現させるため、アルカリ源にオルトケイ酸ナトリウムを用いたことである。具体的には、超速硬化に関する基礎的検討や高炉スラグ微粉末のみを用いるアルカリ活性材料の長さ変化性能の改善に関する検討を行った。その結果、アルカリ使用率を高めることで十分な材齢 3 時間圧縮強度を実現できること、収縮低減剤や膨張材を使用することで長さ変化性能を改善できることなどを明らかにした。

キーワード：オルトケイ酸ナトリウム、アルカリ活性材料、高炉スラグ微粉末、超速硬、圧縮強度、長さ変化

1. はじめに

地球規模の気候変動問題の解決に向けて温室効果ガスの排出量の削減が求められている。近年、CO₂ 排出量の削減に貢献する建設材料としてアルカリ活性材料（以下、AAM とする）が注目されている。これまでに国内で検討されている AAM は主にジオポリマーに分類される。ジオポリマーは低カルシウム量となるような配合であり、一般的な材料構成はアルカリ溶液に水ガラスと NaOH などの混合液を、活性フィラーにフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末（ただし、置換率 30%以内程度）を用いる^{1),2)}。AAM は上記ジオポリマーも含んで、活性フィラーに高炉スラグ微粉末のみを用いたケース^{3),4)}やその他の産業副産物を活性フィラーに用いたケース^{5),6)}などもあるため、配合の自由度がかなり高い。

一方、高度経済成長期に集中的に整備された国内の社会インフラは今後急速に老朽化することが懸念されており、老朽化対策の加速化が求められている。現在、老朽化対策に用いられる補修材はセメント系材料が多く、現場で水を加えるだけで使用できるプレミクスタイプが主流となっている。プレミクスタイプのセメント系補修材は用途に応じて汎用タイプから超速硬タイプに至るまで様々な種類が流通しているものの、脱炭素化を図った補修材についてはほとんど流通していないのが現状である。なお、補修材に要求される性能は、容易な取扱い、圧縮強度、寸法安定性および既存コンクリートとの接着性などであり、これらの基準値は、構造物を管理する団体によってそれぞれ異なる。

コンクリート構造物の脱炭素化を図った老朽化対策の加速化が急務であり、脱炭素型補修材の開発促進が望まれる。AAM の補修用途展開は脱炭素化へのひとつの

有効な手段であると考えられ、実用的な検討が一部始まっている^{7),8),9)}。しかし、それら検討は現行のジオポリマー技術を応用しており、現場でのアルカリ溶液の調製が必要となることから、施工安全上の課題が残る。

そこで本研究では、現場で水を加えるだけで使用できるプレミクスタイプのコンクリート補修用 AAM の開発を目指して、検討例がほとんどない、材齢 3 時間程度で実用的な強度を発揮する超速硬タイプを対象に検討を行った。具体的には、AAM の超速硬化に関する基礎的検討や各種配合条件が超速硬型 AAM の圧縮強度および長さ変化特性に与える影響について基礎的な検討を行った。以下に詳細を示す。

2. オルトケイ酸ナトリウムについて

プレミクス化を実現するために、写真-1 に示す粉末状のオルトケイ酸ナトリウム (Na₄SiO₄) を AAM のアルカリ源に選定した。オルトケイ酸ナトリウムは従来、金



写真-1 オルトケイ酸ナトリウム

*1 大阪産業大学 工学部都市創造工学科准教授 博士（工学）（正会員）

*2 株式会社ケミカル工事 技術開発部 技術担当部長 博士（工学）（正会員）

*3 株式会社ケミカル工事 技術開発部 次長 博士（工学）（正会員）

*4 住友大阪セメント株式会社 建材事業部技術グループ 博士（工学）（正会員）

表-1 シリーズ1の配合

No.	W/(FA+BF) (vol.%)	AL 使用率 AL/(W+AL) (vol.%)	BF 置換率 BF/(FA+BF) (vol.%)	単位量 (kg/m ³)				
				W	AL	FA	BF	S
1	132	6.49	100	375	62	0	829	829
2	127	9.73	100	362	93	0	829	829
3	123	13.0	100	349	124	0	829	829
4	117	17.3	100	332	166	0	829	829
5	109	22.7	100	310	218	0	829	829
6	117	17.3	66.7	332	166	224	553	829
7	117	17.3	33.3	332	166	448	276	829
8	117	17.3	0	332	166	672	0	829

※W+AL : 401L/m³, S/(FA+BF) : BF 置換率 100 vol.%の配合の質量比基準で体積比一定

表-2 シリーズ2の配合

No.	(W+SR)/(BF+EX) (vol.%)	SR 使用率 SR/(W+AL+SR) (vol.%)	EX 使用率 EX/(BF+EX) (vol.%)	単位量 (kg/m ³)					
				W	AL	SR	BF	EX	S
4	117	0	0	332	166	0	829	0	829
9	117	5	0	312	166	24	829	0	829
10	117	10	0	292	166	48	829	0	829
11	117	0	5	332	166	0	788	48	829
12	117	0	10	332	166	0	746	95	829

※W+AL+SR : 401L/m³, AL/(W+AL+SR) : 17.3 vol.%, S/(BF+EX) : 配合 No.4 を基準に体積比一定

属の脱脂洗浄に用いられる物質であり、次式のように、加水分解によってメタケイ酸ナトリウムとNaOHを生成すると考えられる。



すなわち、アルカリ源にオルトケイ酸ナトリウムを用いることで、練混ぜ中に従来の使用材料である水ガラスとNaOHを用いた状態に近づけることができ、従来のセメント系補修材と同様の取扱いを実現し得るものと考えられる。

3. 実験概要

ジオポリマーの初期強度発現性は溶液中のアルカリ濃度や活性フィラーに使用する高炉スラグ微粉末の割合の影響を受ける²⁾。そこで、オルトケイ酸ナトリウムを用いたAAMの超速硬化に関する検討(シリーズ1)として、溶液中のオルトケイ酸ナトリウムの使用量および活性フィラー中の高炉スラグ微粉末の使用率がAAMの材齢3時間圧縮強度に与える影響を検討した。

次に高炉スラグ微粉末のみを使用したAAMの収縮特性がセメント硬化体よりも大きくなることが報告³⁾され

ている。そこで、超速硬型AAMの長さ変化性能の改善に関する検討(シリーズ2)として、膨張材および収縮低減剤が超速硬型AAMの圧縮強度および長さ変化特性に与える影響を検討した。

3.1 使用材料、配合および練混ぜ

(1) 使用材料

シリーズ1では、練混ぜ水には上水道水を用いた。アルカリ源にはオルトケイ酸ナトリウム(記号AL、密度2.39g/cm³、Na₂O=55.02%、SiO₂=28.35%、写真-1参照)を用いた。活性フィラーにはJISⅡ種相当のフライアッシュ(記号FA、密度2.36g/cm³)およびブレン 4000m²/g相当の石こう未添加の高炉スラグ微粉末(記号BF、密度2.91g/cm³)を用いた。細骨材にはプレミクス用乾燥砂(記号S、密度2.64g/cm³)を用いた。

シリーズ2では、上記のFAを除いた材料に加えて、混和材料には長さ変化性能を改善することを目的として粉末収縮低減剤(記号SR、密度1.20g/cm³)および生石灰(記号EX、密度3.34g/cm³)を用いた。

(2) 配合

表-1にシリーズ1の配合を示す。液体相当量401L/m³

を基本条件として溶液中の AL の体積量および活性フィラー中の BF の体積量をパラメータとした。なお、AL は水溶性であるため、配合上は液体相当量とした。また細骨材活性フィラー比 $S/(FA+BF)$ は BF 置換率 100% のときの質量比を基準に体積比で一定とした。

表-2 にシリーズ 2 の配合を示す。液体相当量 $401\text{L}/\text{m}^3$ 、アルカリ使用率 17.3vol.% および活性フィラーに BF のみを用いることを基本条件として、収縮低減剤 SR および膨張材 EX の使用率をパラメータとした。なお、EX は活性フィラー体積の一部として置換し、SR は液体相当量の一部として置換した。また細骨材活性フィラー比 $S/(BF+EX)$ は No.4 の配合を基準に体積比で一定とした。

(3) 練混ぜ

20°C 恒温室内でホバート型モルタルミキサーを使用し、練り鉢に計量しておいた水に、粉体材料および細骨材を事前混合したものを投入して、2 分間練混ぜを行った。練混ぜ後、直ちにフレッシュ試験および供試体作製を行った。供試体作製は JSCE-F 506「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」に準拠した。

3.2 試験方法

(1) フレッシュ試験

フレッシュ試験は、練り上がり直後の温度および JIS フローを測定した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は JSCE-G 505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠した。

シリーズ 1 では材齢 3 時間のみで試験を行った。なお、脱型は試験の 2 分程度前に行った。

シリーズ 2 では材齢 3 時間、1 日、7 日、28 日、56 日および 91 日で試験を行った。なお、養生条件はいずれも 20°C 室内で封緘養生とした。

(3) 長さ変化試験

シリーズ 2 では長さ変化試験を行った。試験には寸法 $\phi 5 \times 10\text{cm}$ の型枠を用いて、円柱供試体の中心位置と検長部中心位置が一致するように簡易埋込型ひずみゲージ（検長 60mm）を予め型枠に設置した。練り上がり直後の試料を打設した後、材齢 1 日で脱型した。脱型後、 20°C 、60%RH の環境に供試体を静置した。長さ変化試験開始時点 zeroes 点として定期的にひずみデータを収集した。乾燥材齢 0 日、1 日、4 日、7 日、14 日、28 日、56 日および 91 日時点での長さ変化率を整理した。

また長さ変化率と質量損失率の関係を把握するために、質量測定用の供試体作製も行った。供試体の質量測定は長さ変化率で整理した乾燥材齢とした。質量損失率は供試体の乾燥による質量損失量（乾燥開始時の試験体

表-3 シリーズ 1 のフレッシュ試験結果

No.	AL 濃度 (vol.%)	BF 置換率 (vol.%)	温度 ($^\circ\text{C}$)	フロー (mm)
1	6.49	100	27.3	300 以上
2	9.73	100	31.6	298
3	13.0	100	35.3	253
4	17.3	100	40.0	199
5	22.7	100	41.7	133
6	17.3	66.7	39.6	282
7	17.3	33.3	39.6	300 以上
8	17.3	0	39.8	300 以上

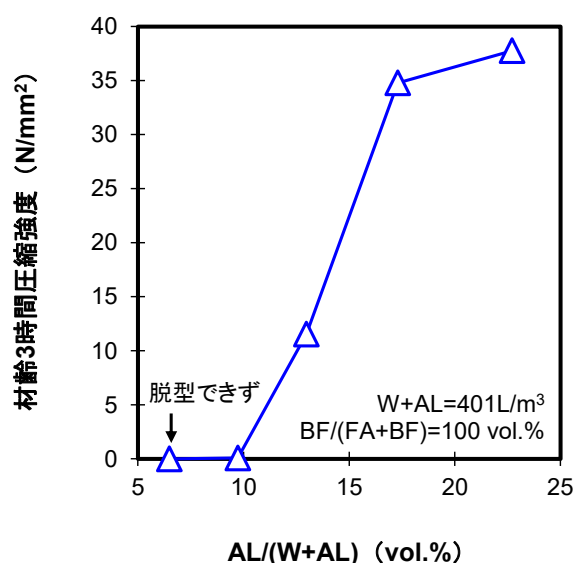


図-1 溶液中の AL 使用率の影響

質量から乾燥期間 n 日後の試験体質量を差し引いた値) を乾燥開始時の試験体質量で除した値の百分率として求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 シリーズ 1

表-3 にフレッシュ試験結果を示す。まず、AL 使用率の影響 (No.1~5) に着目すると、AL 使用率が大きくなるほど、練り上がり直後の温度が高くなり、また JIS フローは小さくなる傾向であった。次に BF 置換率の影響 (No.4, No.6~8) に着目すると、置換率が多くなるほど、JIS フローは小さくなり、また温度はほとんど変わらない傾向であった。なお、No.7 と No.8 の JIS フローはともに 300mm 以上という結果であったが、明らかに No.8 の方が高い流動性であった。

図-1 に材齢 3 時間圧縮強度に与える溶液中の AL 使

用率の影響を示す。No.2～5は脱型可能であり、AL使用率が大きいほど、圧縮強度が大きくなった。AL使用率17.3vol.%（配合No.4）以降では、材齢3時間圧縮強度の増進がそれまでの傾向とは異なっていた。なお、AL使用率が小さい配合（No.1）では材齢3時間時点で脱型が不可能であったが、翌日には脱型可能な状態であった。

図-2に材齢3時間圧縮強度に与えるBF置換率の影響を示す。BF置換率が大きいほど、圧縮強度が大きくなった。なお、活性フィラーにFAのみを用いた配合（No.8）では翌日以降も硬化が確認できなかった。材齢3時間圧縮強度を評価できた配合は、BF置換率33.3%以上であり、BF置換率30%以内程度^{1),2)}とされるジオポリマーに分類されない配合であった。

4.2 シリーズ2

表-4にフレッシュ試験結果を示す。まず、練り上がり温度については、SR使用率およびEX使用率によらず、ほぼ一定の練り上がり温度となった。次にJISフローについては、SR使用率およびEX使用率が大きいほど、JISフローは小さくなる傾向であった。特にEXを使用した配合ではJISフローが著しく小さくなる傾向であった。

図-3に圧縮強度と材齢の関係を示す。左図がSR使用率の影響を、右図がEX使用率の影響をまとめたものである。まず左図に着目すると、材齢3時間圧縮強度はいずれの配合においてもほとんど変わらず、その後材齢の経過とともに圧縮強度が大きくなる傾向であった。しかしSR使用率が大きいほど、長期的な圧縮強度が小さくなる傾向であった。次に右図に着目すると、EXを使用した配合の材齢3時間圧縮強度はEX使用率0vol.%の

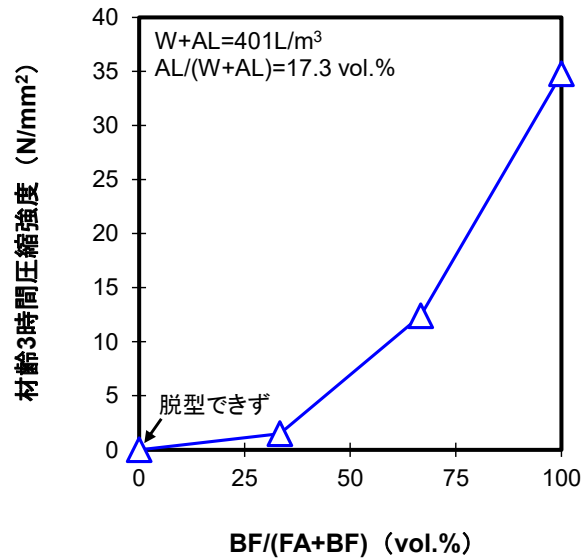
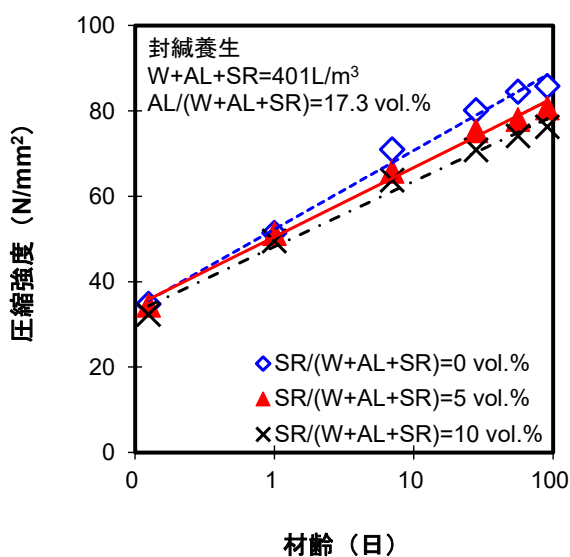


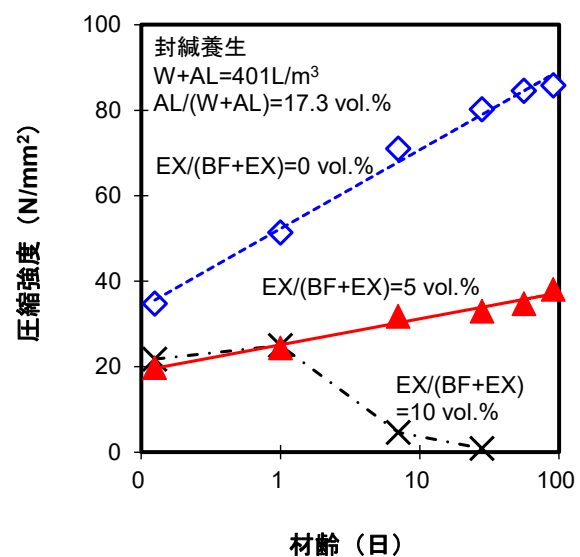
図-2 BF置換率の影響

表-4 シリーズ2のフレッシュ試験結果

No.	SR 使用率 (vol.%)	EX 使用率 (vol.%)	温度 (℃)	フロー (mm)
4	0	0	40.0	199
9	5	0	39.4	178
10	10	0	39.6	159
11	0	5	39.7	104
12	0	10	40.0	95

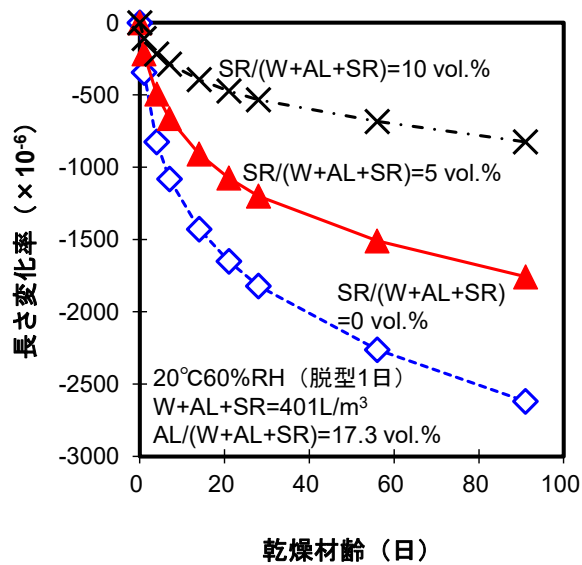


(SR 使用率の影響)

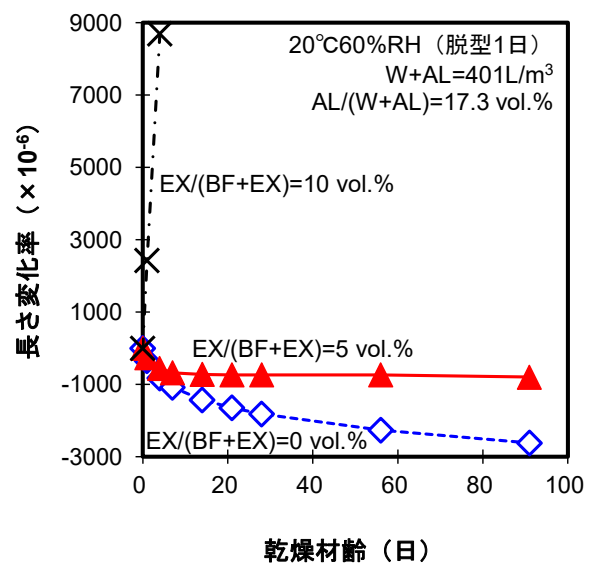


(EX 使用率の影響)

図-3 圧縮強度と材齢の関係

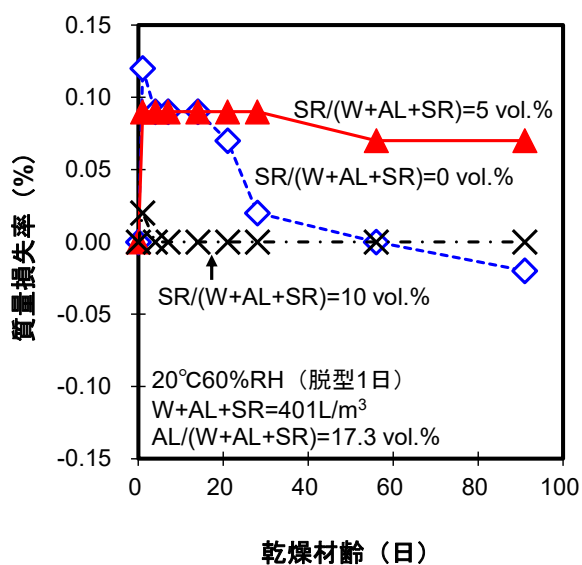


(SR 使用率の影響)

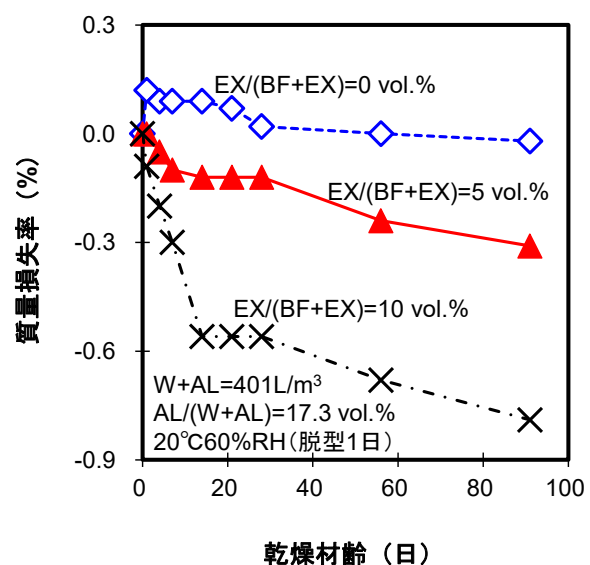


(EX 使用率の影響)

図-4 長さ変化率と乾燥材齢の関係



(SR 使用率の影響)



(EX 使用率の影響)

図-5 質量損失率と乾燥材齢の関係

配合の6割程度であった。また EX 使用率 5 vol.% の配合は材齢の経過とともに圧縮強度が大きくなる傾向が認められるものの、EX 使用率 0 vol.% に比べて、強度増進割合が小さいものであった。EX 使用率 10 vol.% の配合は材齢 1 日までは強度増進が確認されたが、それ以降は圧縮強度が低下した。なお、材齢 7 日以降の EX 使用率 10% の供試体は見た目では明らかに膨張していることが確認された。

図-4 に長さ変化率と乾燥材齢の関係を示す。まず、SR 使用率の影響をまとめた左図に着目すると、乾燥初期より長さ変化率がマイナスとなり、収縮する傾向であっ

た。また乾燥材齢の経過とともに収縮率はいずれの配合でも大きくなる傾向であった。さらに SR 使用率が大きくなるほど、収縮率が小さくなる傾向であり、SR 使用率が 10 vol.% の配合では SR を使用しない配合に比べて、乾燥材齢 91 日時点での収縮率が 2×10^{-3} 程度低減するものとなった。次に EX 使用率の影響をまとめた右図に着目すると、EX 使用率 10 vol.% では長さ変化率がプラスの値となり、膨張することが確認された。なお、乾燥材齢 4 日で 9×10^{-3} 程度の膨張率となり、その後は計測不能となった。EX 使用率 5 vol.% については EX 未使用の配合と同様に、乾燥初期から長さ変化率はマイナスとなり、

収縮することが確認された。また EX 未使用の配合では乾燥材齢の経過とともに収縮率が大きくなる傾向であるのに対して、EX 使用率 5 vol.%では乾燥材齢 14 日以降の収縮率がほとんど変わらない結果となった。

図-5 に質量損失率と乾燥材齢の関係を示す。まず左図に着目すると、セメント硬化体では数%オーダーの質量損失率が確認¹⁰⁾されるのに対して、それよりもかなり小さい質量の変化であった。配合による傾向は明確には確認されなかった。また乾燥材齢の経過とともに質量損失量は増加せず、むしろ硬化体外部から水分を取り込んでマイナスの質量損失率、つまり質量が増加するケースもあった。次に右図に着目すると、EX 使用率が大きいほど、乾燥材齢の経過とともにマイナスの質量損失率が大きくなり、外部から水分を取り込む傾向が顕著となった。

以上より、オルトケイ酸ナトリウムを用いた超速硬型 AAM の長さ変化は、ジオポリマーのような縮重合反応による収縮、つまり、ケイ酸モノマーと金属イオンの結合によって生じる収縮であると考えられる。また EX を用いた配合では、継続的に外部の水分を取り込むことで EX と反応して膨張作用が生じるものと考えられる。なお、SR の使用による収縮抑制メカニズムや硬化反応自体のメカニズムに関しては、今回の検討で明らかとなっていないので、今後の検討課題である。

5. まとめ

オルトケイ酸ナトリウムを用いたアルカリ活性材料に関する基礎的検討を行った今回の範囲内の結果を以下にまとめる。

- (1) アルカリ使用率および高炉スラグ微粉末置換率が大きいほど、材齢 3 時間圧縮強度が大きくなる傾向であった。粉末収縮低減剤の使用率が材齢 3 時間圧縮強度に与える影響は小さかった。また膨張材の使用率が大きいほど、材齢 3 時間圧縮強度が小さくなる傾向であった。なお、膨張材を過度に使用すると、材齢 1 日以降の圧縮強度が著しく低下する。
- (2) 粉末収縮低減剤および膨張材の使用によってアルカリ活性材料の長さ変化性能を改善できる。粉末収縮低減剤の使用率、あるいは、膨張材の使用率が大きいほど、収縮率は小さくなる傾向であった。なお、膨張材を過度に使用すると、顕著な膨張を生じる。
- (3) オルトケイ酸ナトリウムを用いたアルカリ活性材料の硬化体質量は 20℃60%RH の環境下に継続的に静置してもほとんど変化ないか、わずかに質量が増え

る傾向であった。

謝辞

実験に使用したフライアッシュ、高炉スラグ微粉末および生石灰をご提供頂いた関電パワーテック株式会社、デイ・シイ株式会社および吉澤石灰工業株式会社に謝意を表する。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会：新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究報告書，2021 年度重点研究課題，pp.2-5，2022.3
- 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適用に関する研究委員会報告書，2017.9
- 3) 一宮一夫，甲斐みずき：高炉スラグ微粉末とアルカリ溶液で製造した AAM モルタルの基礎物性，令和 3 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集，pp.683-684，2022
- 4) 古江翔子，五十嵐豪，西脇智哉：酸化亜鉛を添加した高炉ベース微粉末ベースジオポリマーの性能発言挙動に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.1931-1936，2019
- 5) 近藤瑠星，李柱国，池田攻：都市ごみ焼却灰を用いたジオポリマー硬化体の各種性能と有害元素固定能力に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp.1816-1821，2020
- 6) 福永隆之，武若耕司，山口明伸，審良善和：シラスを利用したジオポリマーの性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.2107-2112，2017
- 7) 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，pp.1937-1942，2019
- 8) 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，Vol.42，No.1，pp.1780-1785，2020
- 9) 上原元樹，佐藤隆恒：ジオポリマー吹付モルタルの調製と諸特性，Vol.44，No.1，pp.1066-1071，2022
- 10) 山田宏，関友則，山本誠：細骨材粒度がモルタルの収縮特性に与える影響，材料，Vol.71，No.7，pp.617-622，2022.7