

論文 コンクリートのジオポリマーひび割れ補修材の調合の検討

武田 香織*1・李 柱国*2

要旨: 本研究では、ジオポリマー(GP)系コンクリートひび割れ補修材の開発を目指して、3タイプの高炉スラグ微粉末(BFS)、高炉徐冷スラグ微粉末、2種類の石粉、銅スラグ微粉末の組合せと質量比、ケイ酸リチウム(Li)とKOH水溶液の体積比、KOHの濃度などがGPスラリーの可使時間、粘性および曲げ・圧縮・接着強度に及ぼす影響を考察した。結果として、熱処理されたBFSと徐冷スラグ粉末またはケイ酸質砕石粉をフィラーとし、Liと8~10MのKOH体積比が0.8であれば、可使時間が100分を超え、J14ロートの流下時間が45秒以下であり、圧縮と接着強度がそれぞれ45MPaと4.0MPaを超える補修材を作製することが可能である。

キーワード: ジオポリマー、ひび割れ補修材、高炉スラグ微粉末、石粉、徐冷スラグ

1. はじめに

ジオポリマー(GP)は、セメントクリンカーを使用せず廃棄物・副産物を主原料とするため、環境にやさしい無機材料として注目されている。GPは既存コンクリートや鉄筋との付着性が良く、耐火性と耐酸性が優れるなどの特徴がある¹⁾。そこで、下水道関連施設等の酸が発生する環境下や製鉄所等の高温となる環境下において、ひび割れ補修材としてGPの活用が期待されている。

廃棄物利用と優れた常温強度発現性の観点から、高炉スラグ微粉末(BFS)をGPの活性フィラーとして使うのは好ましい。しかし、BFS系GPの凝結が速く、可使時間は45分以下である。酒石酸塩を主成分とした遅延剤の添加で、可使時間は延長されるが、圧縮強度の低下が生じる²⁾。BFSにパーライト原石の微粉末を混合すると、GP補修材の可使時間が延長されるが、BFSの割合は3割以上であれば、可使時間は依然として短く、60分以内である³⁾。最近、BFSが熱処理される(h-BFSと記す)と、h-BFSを用いたGPの凝結が長くなると報告されている⁴⁾。

上記の背景を踏まえて、本研究ではh-BFSを利用して可使時間を十分に有するコンクリートひび割れのジオポリマー補修材を開発するために、フィラーの種類と混合比率、アルカリ溶液の組成と濃度などを変えて、ジオポリマー補修材の可使時間、流動性、強度及び接着強度を測定し、これらの性能に及ぼす調合の影響を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用した材料を表-1に示す。粉体の硬化液は、モル数が8~14mol/LのKOH水溶液(KOH)と35号のケイ酸リチウム(Li)であった。粉体として、JIS6000級BFS(n-BFS)、石膏含有JIS6000級BFS(g-BFS)、h-BFS、高炉徐冷スラグ粉末(CFS)、石灰石微粉末(CC)または砕石工場に排出されたケイ酸質砕石粉(CS)を使用した。h-

表-1 使用材料

アルカリ硬化液					
記号	材料名	主要特性			
		モル濃度	質量濃度(%)	比重	
KOH	KOH水溶液	8mol/L(8M)	30.3	1.26	
		10mol/L(10M)	36.0	1.34	
		12mol/L(12M)	41.8	1.37	
		14mol/L(14M)	47.7	1.40	
Li	ケイ酸リチウム35号	Li ₂ O/SiO ₂	pH	固形分濃度	比重
		3.5	11.6	22.8~25.1%	1.26
粉体					
記号	材料名	密度	比表面積 (cm ² /g)		
h-BFS	700℃熱処理 JIS6000級 BFS	2.93	5024		
n-BFS	JIS6000級 BFS	2.89	5667		
g-BFS	石膏入り JIS6000級 BFS	2.93	5610		
CuS	銅スラグ	3.46	4737		
CFS	高炉徐冷スラグ	2.97	3478		
CC	石灰石微粉末(CaCO ₃ 含有率: 97%)	2.7	7891		
CS	ケイ酸質砕石粉	2.73	9984		

表-2 粉体の化学組成 (mass%)

酸化物	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	S	SrO	BaO	ZrO ₂	CuO	ZnO	その他
n(h)-BFS	32.6	45.1	13.7	0.4	-	0.3	4.9	0.2	0.1	0.6	1.8	-	0.1	0.1	0.1	-	-	0.01
g-BFS	28.8	44.5	11.9	0.3	0.2	0.3	4.7	0.1	0.01	0.5	4.3	-	0.05	0.08	0.04	-	-	4.3
CuS	23.6	1.3	4.6	60.3	0.2	1.5	1.2	-	-	0.4	0.7	-	-	-	-	1.4	1.5	1.9
CFS	33.3	41.1	15.4	1.0	0.2	0.2	6.3	0.1	0.1	0.4	0.3	0.6	-	-	-	-	-	1.0
CS	58.8	9.2	14.3	7.8	3.1	2.4	2.7	-	0.2	0.7	-	-	-	-	-	-	-	0.4
CC	0.4	98.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.7	-	0.2	0.0	-	-	-	-	-	-	-	0.5

*1 山口大学大学院 創成科学研究科 建設環境系専攻 大学院生 (学生会員)

*2 山口大学大学院 創成科学研究科工学系学域 感性デザイン分野 教授 博士(工学) (正会員)

表-3 GP スラリーの調合

検討内容	シリーズ名	粉体(質量比)							アルカリ硬化液(体積比)		液粉体比(質量比)	
		h-BFS	n-BFS	g-BFS	CuS	CFS	CS	CC	Li35	KOH		
(1) 硬化液中のケイ酸リチウムの割合の影響	Li1.5	5	-	-	2	3	-	-	1.5	1(8M)	0.65	
	Li1.3								1.3			
	Li0.8								0.8			
	Li0.6								0.6			
	Li0.4								0.4			
	Li0								0			
(2) 硬化液中に使用されるKOHの濃度の影響	8M	5	-	-	2	3	-	-	1.5	1(8M)	0.65	
	10M								1(10M)			
	12M								1(12M)			
	14M								1(14M)			
(3) h-BFSとCuSの混合比率の影響	B3	3	-	-	4	3	-	-	1.5	1(8M)	0.65	
	B4	4			3							
	B5	5			2							
(4) CuSとCFSの混合比率の影響	CuS4	5	-	-	4	1	-	-	1.5	1(8M)	0.65	
	CuS2				2	3						
	CuS1				1	4						
	CuS0				0	5						
(5) BFS中のn-BFSの割合の影響	N0	5	-	-	2	3	-	-	0.8	1(12M)	0.65	
	N1	4	1									
	N2	3	2									
	N3	2	3									
	N4	1	4									
	N5	-	5									
(6) 使用される無加熱処理BFS中の石膏混入有無の影響	CS-n	3	2	-	-	-	5	-	0.8	1(8M)	0.63	
	CS-g		-	2			-	5			-	0.58
	CC-n		2	-			-	-			5	0.78
	CC-g		-	2			-	-			5	0.75
上記の検討に基づいて提案したひび割れ補修材の調合	CFSG0	5	-	-	-	-	5	-	0.8	1(8M)	0.67	
	CSG0						5	-			0.62	
	CCG0						-	5			-	0.78
	CSG1	4	-	1	-	-	5	-	0.61			
	CCG1						-	5	-	0.78		

BFSは、n-BFSを電気炉で11.3°C/minの昇温速度で室温から700°Cまで昇温させ、700°Cを12時間維持して得られたものであった。加熱後は電気炉内に放置したまま空气中で冷却した。5種類の粉体の化学組成を表-2に示す。石灰石微粉末とケイ酸質砕石粉は結晶質であるため、硬化液との反応が少ない不活性粉体であると考えられる。しかし、フライアッシュ(FA)の代わりに石粉をBFSと混合すると、ジオポリマーの曲げ強度は向上する結果が報告されている⁵⁾。これは、球状のFA粒子に対して、石粉粒子はランダムな形状をもつためである。

2.2 補修材の作製

GPスラリーの性能に与える各要因の影響について予備検討を行った。得られた強度の結果に基づいてLiとKOHの混合液を硬化液とし、表-3に示すように補修材の調合を設定した。調合によって、LiとKOHを計量・混合して20±3°Cの室内に放置・冷却した。次に、粉体

を計量し、硬化液とペーストミキサーで2分間混合した。

2.3 補修材の性能試験

(1) 可使用時間

GPスラリーを練り混ぜた直後に、一部を用いて4×4×16cmの角柱供験体型枠に注入して可使用時間の測定を行った。可使用時間の測定方法はまだ確立されていないため、本研究では、室温20±3°Cの条件下で、試料面を実験室用ミクロスパーテルで突き刺し、圧痕に液の進入が認められず、かつ圧痕が明瞭に残るまでの時間を計測し、アルカリ硬化液の投入からの経過時間を可使用時間とした。

(2) 流下時間

流下時間は補修材の粘性および注入性を反映するものである。本研究では最初の検討はGPスラリーの性能の影響要因を明らかにすることを目的としたため、サイズが小さいロート(容量230ml、図-1を参照)を用いて、練り混ぜた直後のGPスラリーの流下時間を測定した。GP

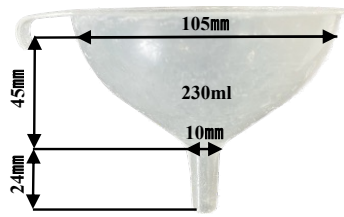


図-1 本研究で用いた簡易ロートの寸法

スラリーの性能の影響要因に関する検討結果に基づいて、GP スラリーの調合を再設定して性能の最終確認を行った。表-3 に示す性能最終確認用調合のうち、シリーズ CFSG0 と CCG0 に対して、土木学会の PC グラウトのコンスタンシー試験に準じて、容量 630ml、排出口径φ14mm、上端口径φ70mm、高さ 392mm の J14 ロートを用いて流下時間を測定した。

(3) 強度試験

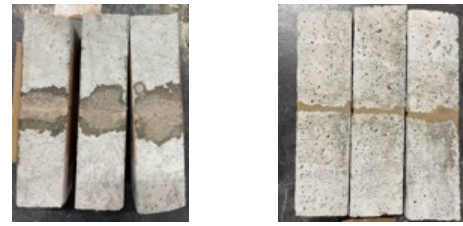
練り混ぜた直後の GP スラリーを 40×40×160mm の鋼製 3 連角柱型枠に注入して凝結後にラップで封緘し 20±3°C、R.H.60±5% の恒温恒湿機に移入して養生した。3 日後に、試験体の脱型を行い、再封緘して 28 日材齢まで養生した。その後、万能試験機で 3 点法を用い、曲げ試験を行った。曲げ試験後の折片を用いて圧縮試験を行った。曲げ強度は 3 本の試験体の平均値であったが、圧縮強度は 6 つの曲げ試験後の折片の平均であった。

(4) 接着強さ試験

JISA6024:2015 建築補修用及び建築補強用エポキシ樹脂の A 法に準じて、ポルトランドセメントを用いて寸法が 4cm×4cm×8cm のモルタルを 1 セットごとに 2 本作製し、28 日間標準水中養生した後、20±3°C、R.H.60±5% の気中で 7 日間保管した。GP スラリーで 1 セットごとの 2 本を接着した後に 28 日間ラップで封緘養生し、JSCE-K542(コンクリート構造物補修用セメント系ひび割れ注入材の試験方法)に規定される方法で接着強さを測定した。1 つの調合に対し 3 セットの接着実験を行った。接着層の厚さは 2mm とした(図-2 を参照)。

(5) 補修材硬化体の X 線回折分析

GP 補修材の化学組成を検討するために、供試体の圧縮試験後の破片を粉碎して、X 線回折分析(XRD)を行った。分析時の材齢は 28 日であった。XRD 分析は、CuK



(a) 補修材注入後の試験体 (b) 28 日養生後の試験体

図-2 GP 補修材で接着された試験体例

線源を用い、40kV-30mA 電源、1°-1°-0.15mm スリット方式、走査速度 2°/min、0.02°ステップスキャンといった条件で 5~60° の 2θ 範囲で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 硬化液中のケイ酸リチウムの割合の影響

図-3 に、補修材の強度、可使時間および流下時間に及ぼす Li の割合の影響を示す。Li と KOH の混合水溶液を用いた場合、Li の割合が少ないほど、可使時間は長くなり、流下時間は若干増加する。Li の割合が 0.8 以下になると、曲げ・圧縮強度は低下する。KOH の刺激による BFS からの Si⁴⁺溶出に対して、Li は直接に GP の反応に必要な Si⁴⁺を提供する。そこで、Li の割合が少ないと、GP の凝結が遅くなり、強度は低下する。一方、KOH だけをアルカリ溶液としたシリーズ Li0 は可使時間が短く、シリーズ Li1.5 と同等であった。これは、BFS が受けた刺激が強く、Si⁴⁺溶出が速いためである。これらの結果より、Li と 8 モルの KOH の最適な体積比は 0.8:1 である。

3.2 硬化液中使用される KOH の濃度の影響

図-4 に KOH 濃度の影響を示す。KOH のモル数の増加に伴い、GP スラリーの可使時間と流下時間が長くなる傾向が見られた。しかし、10 モルの KOH を使った場合には強度は最大であった。表-1 に示すように、KOH のモル濃度が大きいほど、KOH の密度が大きく、容積は小さくなる。Li と KOH の体積比は一定(1.5)である場合に、Li の体積は実質的に減少する。そこで、前述のように可使時間は長くなり、強度は最大値が存在する。強度、可使時間および流下時間の三者を考慮すると、10 モル前後の KOH の方が良いが、注入性(流下時間が短いほど、粘性が低く、注入性が高い)を重視する場合には

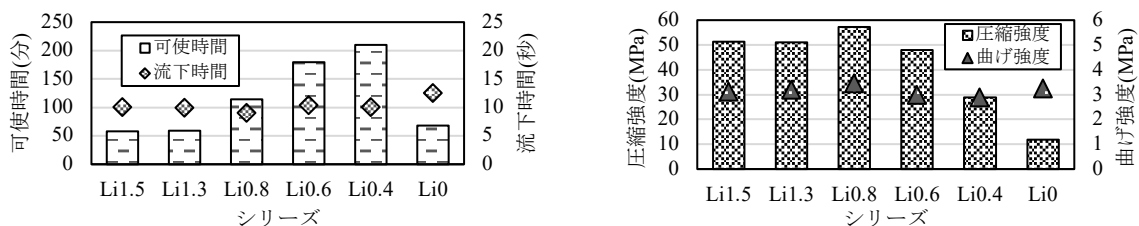


図-3 アルカリ硬化液中のケイ酸リチウムの割合の影響

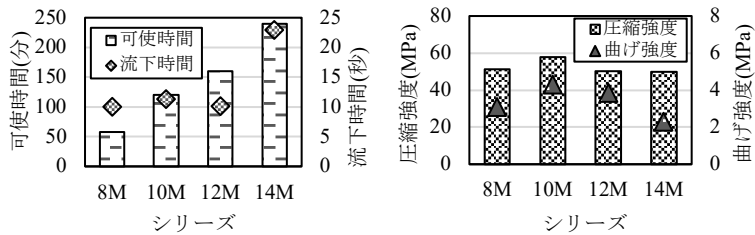


図-4 アルカリ硬化液に使われた KOH の濃度の影響

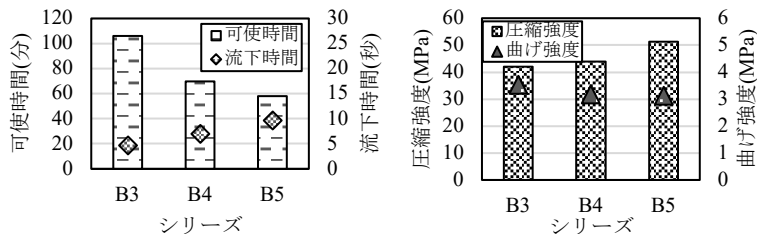


図-5 粉体中の h-BFS の割合の影響

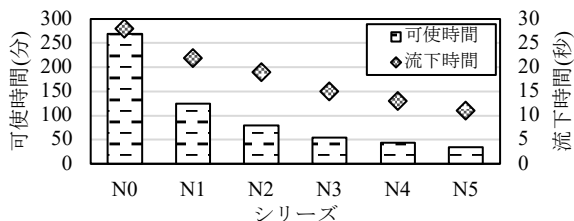


図-7 熱処理有無の混合 BFS 中の n-BFS の割合の影響

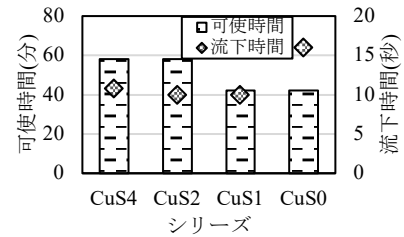
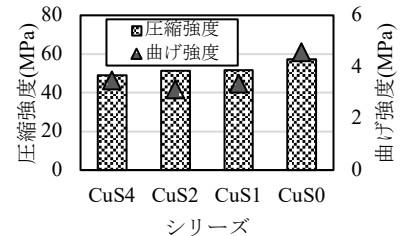


図-6 CFS と CuS の混合比率の影響



8M の KOH を使っても良い。

3.3 h-BFS と CuS の混合比率の影響

図-5 に CFS の割合が 3 割で一定である場合、h-BFS と CuS の混合比率 (合計 7 割) の影響を示す。h-BFS の割合の増加(CuS の割合の減少)に伴って、GP スラリーの流下時間が長く (即ち、粘性が増加する)、可時間が短くなる傾向が見られた。また、h-BFS の割合が大きいほど、硬化後の圧縮強度が大きくなるが、曲げ強度は減少する。h-BFS の割合が多いほど、脱水反応である縮重合反応が増え、乾燥収縮は大きくなる。曲げ強度は乾燥収縮によるひび割れに対する感度が圧縮強度より高いのは、h-BFS の割合の増加に伴い曲げ強度は減少する原因であろうと推測している。そこで、流動性と可時間を確保するために、強度の目標値を満たす前提で h-BFS の割合をなるべく小さくしたほうが良い。

3.4 CuS と CFS の混合比率の影響

図-6 に h-BFS の割合が 5 割で一定である場合、CuS と CFS の混合比率 (合計 5 割) の影響を示す。シリーズ CuS0 を除き、CuS の混合率が少ないと、言い換えれば CFS の混合率が多くなると、可時間と流下時間が短くなる。しかし、シリーズ CuS0 の流下時間は CuS を混合したシリーズより長かった。CFS は基本的に結晶質のものであるが、BFS のような非晶質の成分が少量にあるため、CFS が多くなると GP の反応が増加する。このため、

CFS の混合率が多いと、GP スラリーの可時間が短くなる。GP スラリーの流下時間は、液粉体比の他に粉体粒子の密度、粗さおよび反応速度などの多岐な要因の影響を受けるため、現時点では図-6 に示す流下時間と CuS 混合率の関係について原因が不明であり、今後詳細な検討が必要である。一方、CuS を使用しなかったシリーズ CuS0 の圧縮強度は CuS 使用の場合より高く、曲げ強度は 4.5MPa を超えた。強度向上の原因として、前述のように CFS は BFS と同じような非晶質の成分も若干含有するため、CFS が多いほど、ジオポリマー反応が増加すると考えられる。

また、CuS の密度は BFS や CFS よりも遥かに大きい結果、その分離傾向が強いと考えられる。補修材の均一性を確保するために、可時間と流下時間の目標値を満たす前提で CFS の割合をできるだけ大きくすることが良い。

3.5 BFS 中の n-BFS の割合の影響

図-7 に、h-BFS と n-BFS が合計 5 割である場合、n-BFS の割合の影響を示す。n-BFS の割合が大きいほど、可時間と流下時間が短くなるのが認められた。しかし、n-BFS の混合による強度の違いは見られなかった。この結果は、BFS の熱処理によって反応速度が低下し、それを使用した GP の粘性が増加するが、GP の強度に影響を及ぼさないこと⁴⁾を再確認した。可時間を考慮す

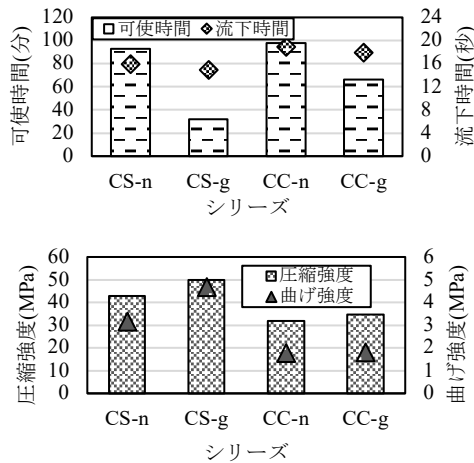


図-8 h-BFS と併用された無加熱処理 BFS における石膏有無の影響

ると、シリーズ N3 が 54 分であるため、n-BFS の混合を 3 割未満に抑えるべきである。

3.6 使用される無加熱処理 BFS 中の石膏混入有無の影響

図-8 に、熱処理されない BFS を 2 割で使った場合、BFS の種類(石膏の添加有無)の影響を示す。同図に示すように、石粉の種類に関係なく、g-BFS を使った GP スラリーは、液粉体比が小さくても、n-BFS を使ったものに比べて、流下時間が同程度であるにもかかわらず、硬化後の強度が増加した。強度の増加は、g-BFS の使用で液粉体比を減少することができ、石膏によって BFS の潜在水硬性が発揮しやすくなることに起因すると考えられる。しかし、n-BFS を g-BFS に置き換えると、可使用方法時間は短くなった傾向が見られた。石膏の添加で BFS の反応活性が向上するのは一因であろうと思われる。一方、CS の比表面積は大きい、それを用いた 2 シリーズの液粉体比を、CC を用いた 2 シリーズと同程度の流下時

間を有しながら下げることができ、シリーズ CS-g の硬化後の曲げ強度は 4.0MPa を超えている。しかし、その可使用方法時間は 40 分以内であった。CC よりも CS を用いた GP スラリーの可使用方法時間が g-BFS の使用で大幅に短くなる理由は不明である。今後、CS に活性成分があるかどうかを調べる予定である。

4. ひび割れ補修材の調合の提案と特性

各要因が GP スラリーの性能に与える影響の検討結果に基づいて、表-3 に示すように補修材の調合を 5 つ提案し、性能を測定した。KOH と 0.8 倍の Li の混合水溶液を硬化液とした。また、GP スラリーの粘性を小さくするために、8 モルの KOH を選択した。補修材が分離を生じにくく、常温環境では可使用方法時間と硬化強度を両立させるために、粉体の 5 割を h-BFS とし、残りの 5 割は反応活性が非常に低いまたは殆どない CFS, CS, CC のいずれであった。しかし、CS や CC を用いたシリーズ CSG1 と CCG1 では、補修材の可使用方法時間を確保する前提で、強度を向上するために、g-BFS で 1 割の h-BFS を代替した。

図-9 に、5 シリーズの強度、可使用方法時間、流下時間を示す。5 シリーズは共に可使用方法時間が 80 分を超えている。また、圧縮強度は CFS または CS を用いたシリーズで 40MPa 以上であった。CC を用いたシリーズは液固比が高いため、他シリーズと比較して圧縮強度は小さかったが、30MPa 程度で常用なコンクリートの強度と同等である。しかし、曲げ強度はいずれのシリーズも 4.0MPa 以下であった。

図-10 に、シリーズ CFS G0 と CCG0 の J14 ロート流下時間を示す。2 シリーズの練り混ぜ直後と 60 分後の流下時間は、それぞれ 20 秒と 30 秒前後で、45 秒の規格

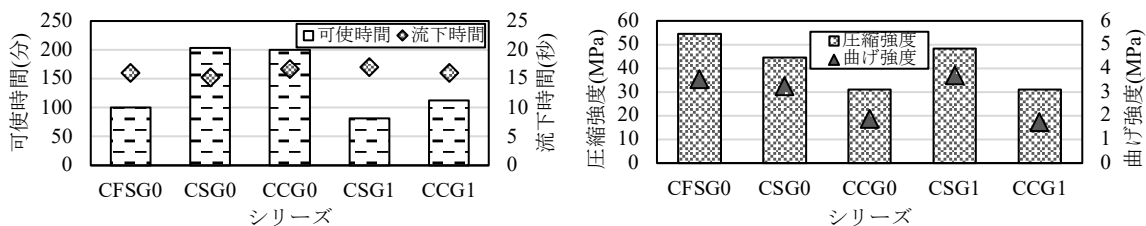


図-9 5 シリーズの補修材の可使用方法時間、流下時間および強度

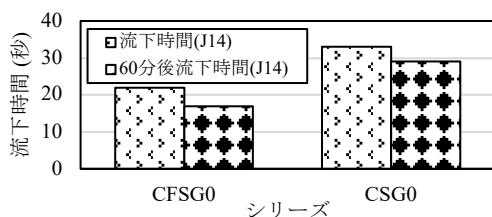


図-10 シリーズ CFS, CS の J14 ロート流下時間

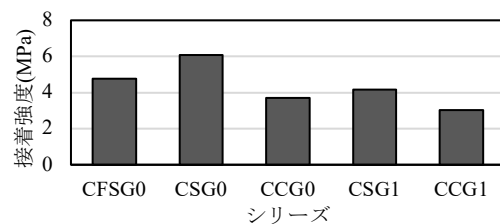
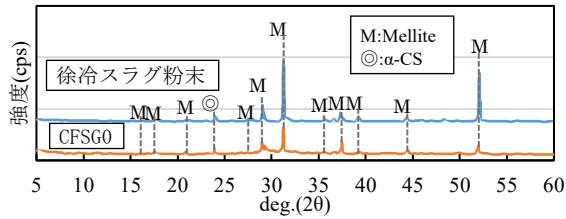
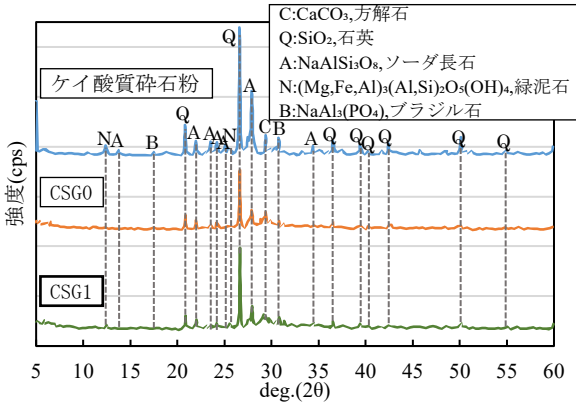


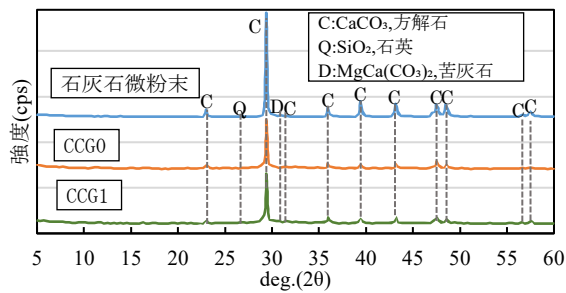
図-11 5 シリーズの J14 ロート流下時間



(a) BFS と CFS を用いた補修材



(b) BFS と CS を用いた補修材



(c) BFS と CC を用いた補修材

図-12 補修材硬化体の XRD 分析結果

を満たした。60分後のJロート流下時間は練り混ぜ直後の測定値より若干短くなった。

図-11に、5シリーズの補修材の接着強度の結果を示す。CCを用いたシリーズを除き、3シリーズの補修材の接着強度は4.0MPaを超えている。特に、CSとh-BFSを用いたシリーズの接着強度は6.0MPaを上回った。しかし、g-BFSを添加した場合に、接着強度が低くなった。

図-12に、5シリーズの補修材硬化後のXRD分析の結果を示す。5つのXRDチャートにハローピークが見られ、C-(A)-S-Hゲルが生じたと判断している。また、シリーズCFSGOに結晶物としてMelliteと α -CS(Gehlenite)とAkermaniteの固有体)が検出された。これらは徐冷スラグに由来するものである。また、シリーズCSGO, CSG1には石英、長石および方解石、シリーズCCGO, CCG1には方解石がそれぞれ確認された。いずれも、反応に参加しない石粉から由来したものである。

5. 結論と今後の課題

本研究では熱処理された高炉水砕スラグ微粉末(h-BFS)と他の粉体を混合してジオポリマー系ひび割れ補修材を試作した。得られた結果は以下のようである。

- (1) 硬化液中のケイ酸リチウム(Li)の混合率が低いGPは可使時間が長く、粘性が若干増加した。強度の観点から、最適なLiの混合率が存在している。
- (2) KOH水溶液(KOH)のモル数の増加に伴いGPスラリーの可使時間と流下時間は長くなる。しかし、10モルのKOHを使った場合には強度は最大であった。
- (3) h-BFSの割合が大きいくほど、粘性が増加し、可使時間が短くなった。また、h-BFSの混合率とともに、圧縮強度が大きくなったが、曲げ強度は減少した。
- (4) 高炉徐冷スラグ粉末(CFS)の代わりに銅スラグ粉末を使うと、可使時間が短くなり、強度は低下した。
- (5) 石膏添加タイプの高炉スラグ微粉末を使用すると、GPは可使時間が短くなったが、流下時間が減少し、圧縮強度が増加した。
- (6) h-BFSとCFSまたはケイ酸質砕石粉を粉体とすれば、可使時間が100分を超え、J14ロートの流下時間が45秒以下であり、圧縮と接着強度がそれぞれ45MPaと4.0MPaを超える補修材を作製することが可能である。
- (7) 補修材の硬化体に、C-(A)-S-Hゲルが生じ、CFSまたは石粉の結晶物が残留した。

今後、KOHの濃度、h-BFSの割合および液粉体比などをさらに最適化し、補修材の他の性能(膨張収縮率、耐酸性、耐火性、保水係数等)の検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 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，2017.9
- 2) 北田達也，李柱国：コンクリートのジオポリマー系ひび割れ補修材に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.39. No.1, pp.2059-2064, 2017.7
- 3) 八木美濤，李柱国，曹国棟：パーライト粉末を用いたジオポリマー系補修材に関する研究，2018年度日本建築学会中国支部研究報告集，Vol.42, pp.13-16, 2019.3
- 4) 李柱国，池田攻：ジオポリマーの凝結を遅延するための高炉スラグ微粉末の熱処理技術，コンクリート工学年次論文集，Vol.43. No.1, pp.1349-1354, 2021
- 5) 李柱国：曲げ性能が高いジオポリマー硬化体及びその製造方法，特願2018-033771, 2018年2