

論文 炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーモルタルの圧縮強度および乾燥収縮におよぼす収縮低減剤の影響

池尾 陽作*1・門田 浩史*1

要旨：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、アルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーに対し、分子量・HLBの異なる収縮低減剤を添加してモルタルを作製し、収縮低減剤が圧縮強度、乾燥収縮におよぼす影響を調べた。その結果、封緘養生においては収縮低減剤の添加により圧縮強度がやや低下する傾向がみられた一方、乾燥養生では材齢4週以降で収縮低減剤の添加により強度は高くなった。乾燥収縮は収縮低減剤の添加により小さくなり、収縮低減剤の分子量・HLBの値が近い場合、収縮低減剤の効果は類似の傾向を示すことが確認された。

キーワード：ジオポリマー、圧縮強度、乾燥収縮、収縮低減剤、炭酸ナトリウム

1. はじめに

ポルトランドセメントの製造過程では大量のCO₂を排出するためCO₂排出量の少ない材料が求められている。近年、ポルトランドセメントを使用しない結合材としてジオポリマーが注目されており、一部実用化も進められている¹⁾。ジオポリマーを建築や土木に導入することでセメントやコンクリート産業が排出するCO₂を80%削減できるとされている²⁾。ジオポリマーは活性フィラー（アルミニウムシリケート粉末）とアルカリシリカ溶液との反応によって形成される無機硬化体で、活性フィラーには石炭火力発電所の産業副産物であるフライアッシュや鉄鋼製造時の産業副産物である高炉スラグ微粉末等が使用されることからCO₂排出量抑制と同時に副産物の有効利用に貢献できる材料である。しかしながら、ジオポリマーの実用化にあたり可使時間（凝結時間）が短い課題がある。著者らは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て、アルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムと珪酸ソーダを用いることで、可使時間を長くできることを報告した^{3) 4)}。また、常温環境で製造したジオポリマーは乾燥収縮が大きいことから収縮を低減する検討がなされている^{5) 6)}。さらに、常温環境で製造したジオポリマーは気中養生では乾燥により圧縮強度の増進が停滞することが報告されている^{7) 8) 9)}。ジオポリマーの特徴であるCO₂排出量抑制をより活かすためには加熱養生よりも常温養生が望ましいと考えられる。そのためには常温環境で製造した場合の品質を確保することが必要であり、乾燥収縮の低減および材齢に伴う圧縮強度の増進を図ることが求められる。そこで本研究ではアルカリシリカ溶液に炭酸ナトリウムと珪酸ソーダを用いた

ジオポリマーに関して、収縮低減剤が圧縮強度および乾燥収縮におよぼす影響を調べた。また、圧縮強度および乾燥収縮と収縮低減剤の分子量・HLB（親水性と親油性のバランスの指標）の関係についても検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料、モルタルの調合

使用材料を表-1に示す。活性フィラーにはフライアッシュ（FA）、高炉スラグ微粉末（BFS）を、アルカリシリカ溶液（AS）には珪酸ソーダ（WG）、炭酸ナトリウム（NC）および水道水（W）を使用した。細骨材には標準砂（SS）を使用した。収縮低減剤はポリエーテル系の有機化合物で分子量・HLBの異なる8種類を使用した。収縮低減剤のHLBと分子量の関係を図-1に示す。

表-2にジオポリマーモルタルの調合を示す。フライ

表-1 使用材料

種類	使用材料	主な物性など
活性フィラー (P)	フライアッシュ (FA)	密度 2.32 g/cm ³ 比表面積 3680 cm ² /g
	高炉スラグ微粉末 (BFS)	密度 2.91 g/cm ³ 比表面積 4240 cm ² /g
アルカリシリカ溶液 (AS)	珪酸ソーダ2号 (WG)	密度 1.50 g/cm ³
	炭酸ナトリウム (NC)	特級試薬
	水道水 (W)	-
細骨材 (S)	標準砂 (SS)	絶乾密度 2.64 g/cm ³ 吸水率 0.42 %
収縮低減剤 (SR)	T-00	ポリエーテル系, 分子量 400, HLB 20
	T-01	ポリエーテル系, 分子量 165, HLB 16
	T-02	ポリエーテル系, 分子量 200, HLB 20
	T-03	ポリエーテル系, 分子量 220, HLB 12
	T-04	ポリエーテル系, 分子量 400, HLB 18.4
	T-05	ポリエーテル系, 分子量 414, HLB 12.7
	T-06	ポリエーテル系, 分子量 262, HLB 13.4
T-07	ポリエーテル系, 分子量 176, HLB 10	

*1 (株) 竹中工務店 (正会員)

アッシュと高炉スラグ微粉末は等量とし、溶液粉体比 (AS/P) は活性フィラー (P=FA+BFS) に対するアルカリシリカ溶液 (AS=WG+W+NC) の質量比とし、今回の調査では 0.50 とした。標準砂とジオポリマーペーストの容積比 (標準砂/ジオポリマーペースト) は 1.2 とした。収縮低減剤は活性フィラー (P=FA+BFS) に対する 3mass% を外割添加した。

2.2 試験方法

(1) 練混ぜ方法

前日までにアルカリシリカ溶液を調製し、室温と同じ温度になるまで静置した。ジオポリマーモルタルの練混ぜは、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠し、機械練りによって行った。練り鉢に活性フィラーと標準砂を入れ、低速で 30 秒間かき混ぜた。次いでアルカリシリカ溶液を入れ、低速で 90 秒間練り混ぜ、休止した。練り鉢およびパドルに付着したモルタルをかき落としした後に高速で 90 秒間練り混ぜた。

(2) 試験項目

試験項目を表-3 に示す。モルタルフロー、空気量はモルタルの練混ぜ直後に測定した。簡易断熱温度は 200×200×250mm の発泡スチロール製の簡易断熱箱の中心にφ50×100mm のモルタル試験体を設置して試験体中心の温度を熱電対で測定した。圧縮強度試験はφ50mm×100mm の試験体を作製し、JIS A 1108 に準拠して実施した。養生方法については、ジオポリマーは乾燥により圧縮強度の増進が停滞することが報告されているため封緘養生および乾燥養生を行った。封緘養生は温度 20±2℃で所定の試験材齢まで静置し、乾燥養生は封緘養生を 2 日行った後に脱型し、温度 20±2℃、湿度 60±5%RH の環境下で所定の試験材齢まで静置した。乾燥収縮測定は JIS A 1129-3 に準じて行った。40mm×40mm×160mm の試験体を材齢 7 日まで温度 20±2℃で封緘養生した後に脱型し、温度 20±2℃、湿度 60±5%の環境に

おいて長さ変化および質量変化を測定した。細孔径分布は材齢 13 週の圧縮強度試験後にモルタルを 1.2~2.5 mm に破碎し、アセトン置換による硬化反応の停止を行った後、水銀圧入法により測定した。

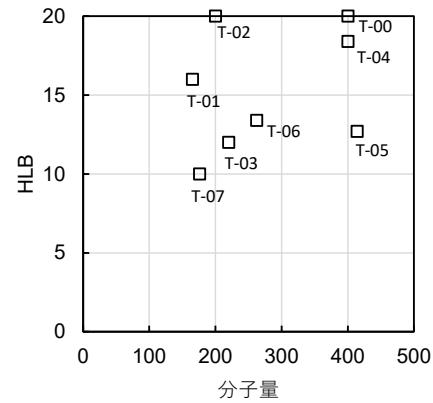


図-1 収縮低減剤の HLB と分子量の関係

表-2 モルタルの調査

AS/P	[kg/m ³]					
	FA	BFS	WG	W	NC	SS
0.5	296	296	124	136	35	1440

表-3 試験項目

試験および分析項目	方法
フロー値	JIS R 5201に準拠
空気量	JIS A 1128に準拠
簡易断熱温度	熱電対による測定
圧縮強度	JIS A 1108に準拠
乾燥収縮	JIS A 1129-3に準拠
細孔径分布	水銀圧入法

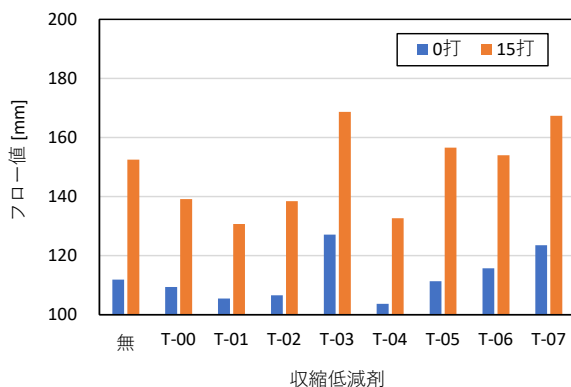


図-2 フロー値

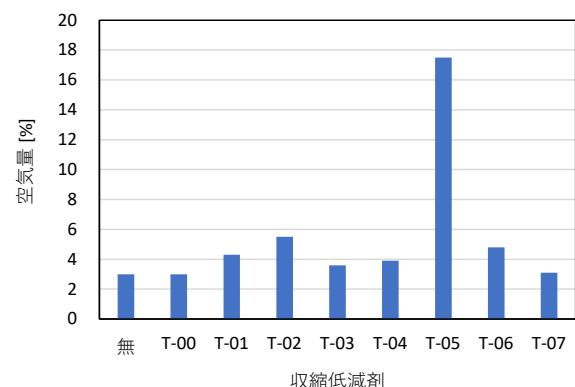


図-3 空気量

3. 実験結果および考察

3.1 フロー値, 空気量

図-2 にフロー値を示す。収縮低減剤添加による影響は種類により傾向が異なり、収縮低減剤無添加に比べてフロー値が低下する場合や増加する場合があった。分子量・HLB が近い T-00 と T-04, T-03 と T-07 については類似の傾向が認められた。

図-3 に空気量を示す。T-05 を使用した場合に著しく空気量が多くなった。それ以外の収縮低減剤は 3.0%~5.5%の範囲になっており大きな差は認められなかった。分子量・HLB が近い T-00 と T-04, T-03 と T-07 については空気量に大きな違いは認められなかった。

3.2 簡易断熱温度

図-4 に簡易断熱温度を示す。練混ぜ後 2 時間付近に温度上昇（第 1 ピーク）があり、ほとんどの収縮低減剤ではその数時間後に 2 度目の温度上昇（第 2 のピーク）が確認された。収縮低減剤の違いでは、最初の温度上昇において T-00 が最も温度が高く T-02 で温度が最も低くなり最高温度で 2℃程度の差が認められた。2 度目の温度上昇の時期をみると T-00, T-03, T-05, T-06, T-07 は収縮低減剤無添加とほぼ同じ時間帯の練混ぜ後約 8 時間後であり, T-04 はピークがあいまいだがやや遅れる程度,

T-01 は約 15 時間後になっており数時間遅くなっている。T-02 は 2 度目の温度上昇が認められなかった。T-01, T-02 の添加により反応が遅延したことが考えられる。

3.3 圧縮強度

図-5 に圧縮強度を示す。収縮低減剤種類および養生方法により強度に差が認められた。封緘養生においては収縮低減剤を添加することでやや強度が低下する傾向がみられた。収縮低減剤を外割に添加している影響もある

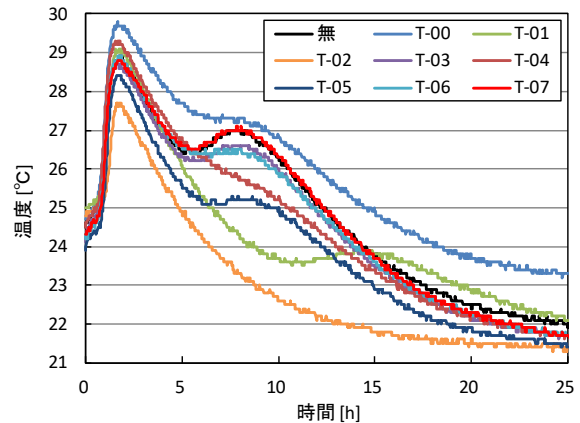
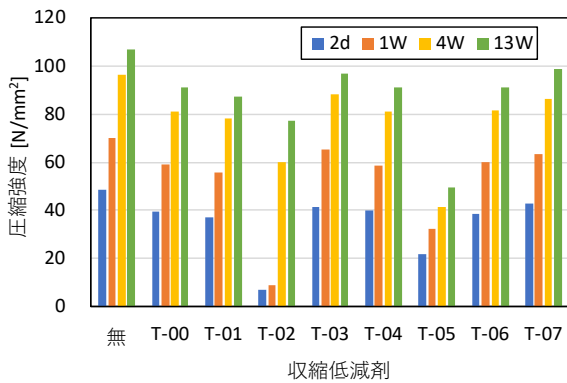
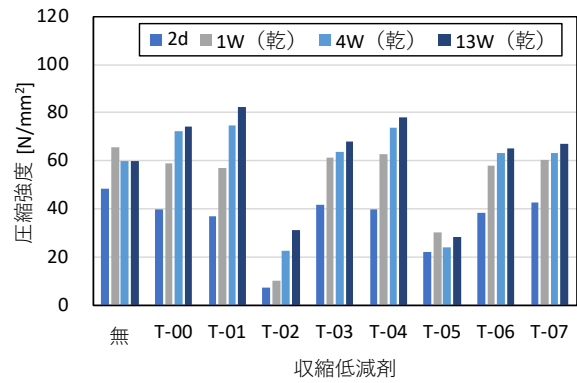


図-4 簡易断熱温度



a)封緘養生



b)乾燥養生

図-5 圧縮強度

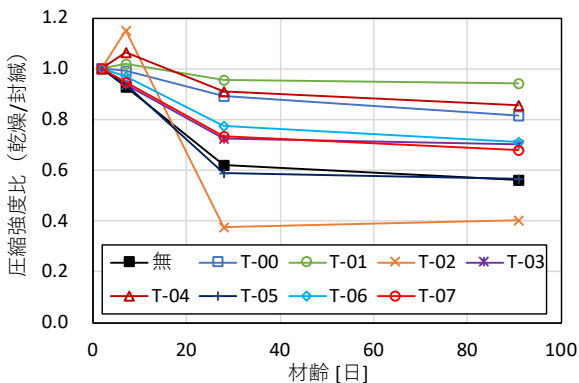


図-6 圧縮強度比

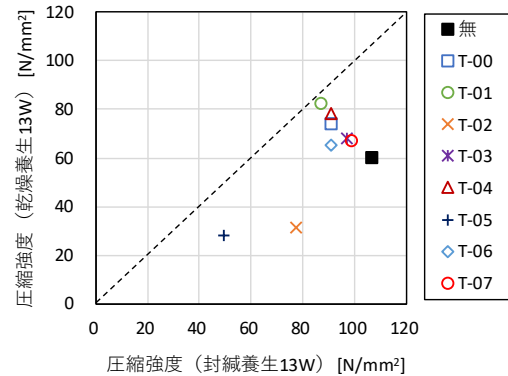


図-7 圧縮強度（封緘養生と乾燥養生の関係）

が収縮低減剤が反応や硬化体の空隙構造に作用していることが考えられる。特に T-02 と T-05 は強度が低下しており、T-02 については初期材齢で著しく低下した。T-02 は簡易断熱温度測定において第 2 のピークが認められていなかったことから大幅に反応が遅延したと推測される。T-05 については空気量が非常に多かったため強度が低くなったと考えられる。乾燥養生は封緘養生を 2 日行った後に脱型し、温度 20 ± 2 °C、湿度 60 ± 5 %RH の環境下で静置したのち試験を行ったものであるが、T-02 と T-05 を除けば封緘養生とは異なり収縮低減剤無添加に比べて収縮低減剤を添加することで材齢 4 週以降の強度が増加する傾向が認められた。収縮低減剤無添加では材齢 4 週以降は強度が低下したのに対して T-02 と T-05 を除く収縮低減剤では材齢に伴い強度が増加する傾向を示した。収縮低減剤種類では T-00、T-01、T-04 の強度が特に高くなった。分子量・HLB が近い T-00 と T-04、T-03 と T-07 を比較すると封緘養生、乾燥養生ともにほぼ同じ強度を示しており収縮低減剤の分子量・HLB は収縮低減剤の効果と関係している可能性がある。

図-6 に圧縮強度比（乾燥養生／封緘養生）を示す。全体的に強度比は 1.0 よりも小さくなっており乾燥養生での強度は封緘養生に比べて低下した。材齢 4 週以降は T-02 と T-05 は収縮低減剤無添加に比べて同等以下であるのに対してそれ以外の収縮低減剤では添加することで強度比が高くなった。特に T-01、T-00、T-04 は強度比が 0.8 以上であり、T-03、T-06、T-07 とは少し差が認められた。

図-7 に材齢 13 週の圧縮強度（封緘養生と乾燥養生の関係）を示す。乾燥養生の強度は封緘養生よりも低くなっているが、T-01 は乾燥養生と封緘養生の差は小さく、次いで T-00 と T-04、さらに T-03 と T-07 の順になった。封緘養生の強度が高くなるにつれて乾燥養生の強度は低下しており収縮低減剤無添加に近づく傾向が認められた。今回用いた収縮低減剤の多くは封緘養生では無添加に比べ圧縮強度は低くなったが乾燥養生では強度が高くなっており、常温環境で製造して気中養生を行う際には収縮低減剤の利用が有効と思われる。

3.4 乾燥収縮

図-8 に乾燥収縮の測定結果を示す。収縮低減剤の添加により乾燥収縮は小さくなり、30%~50%程度の収縮低減が認められた。収縮低減剤種類では T-02 が最も収縮が小さいが脱型時の材齢 1 週の時点で圧縮強度が非常に低く十分硬化していない状態で乾燥したことが影響したと考えられる。収縮低減剤添加により全体的に乾燥期間 1 週までの収縮が小さくなっているが、収縮低減剤種類によりその程度に差が認められた。T-02 を除くと T-00、T-01、T-04、T-06 は乾燥期間 1 週までの収縮低減効果が

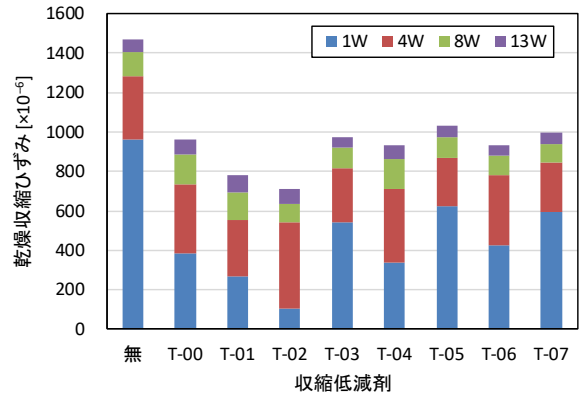


図-8 乾燥収縮

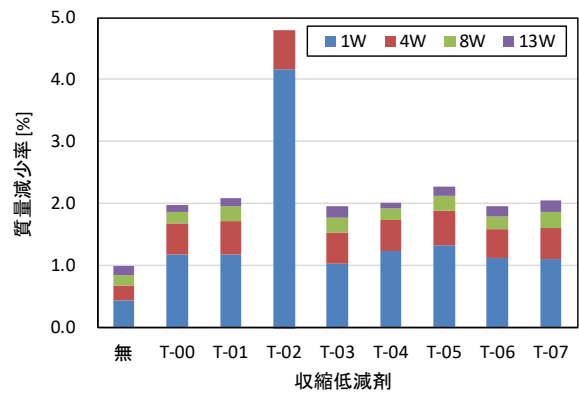


図-9 質量減少率

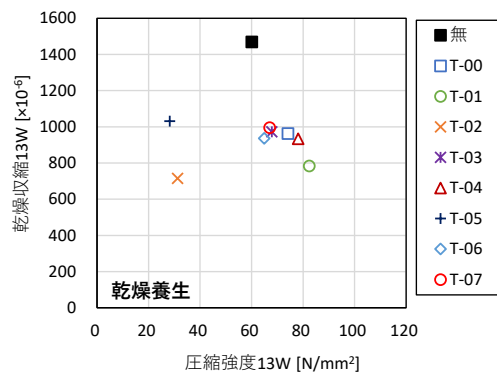
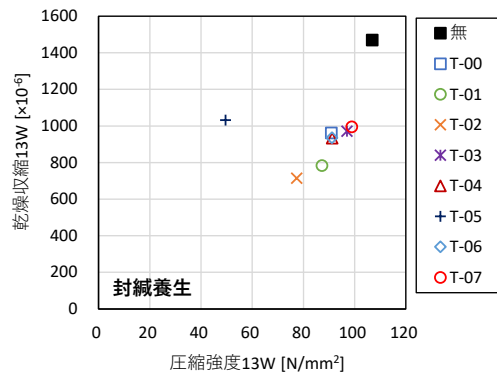


図-10 乾燥収縮と圧縮強度の関係

大きく、T-03、T-05、T-07 は乾燥期間 1 週から 4 週でも収縮低減効果を示し、収縮低減剤種類により収縮低減効果を示す時期が異なった。分子量・HLB が近い T-00 と T-04、T-03 と T-07 を比較すると同程度の乾燥収縮であった。一方、分子量・HLB が近い T-03 と T-06 については乾燥収縮はほぼ同じであったが収縮低減時期がやや異なった。

図-9 に質量減少率を示す。収縮低減剤の添加により質量減少率は大きくなった。T-02 が著しく質量減少率が大きくなったが十分硬化していない状態で乾燥したためと考えられる。また、T-05 が他の収縮低減剤に比べやや大きくなっているが空気量が多かったため乾燥しやすかったことが推測される。

図-10 に乾燥収縮と圧縮強度の関係を示す。乾燥収縮は乾燥期間 13 週、圧縮強度は材齢 13 週の値である。封緘養生の圧縮強度との関係では空気量が大きく異なる T-05 を除くと乾燥収縮が小さいほど強度が低くなる傾向が認められた。乾燥収縮が小さい T-01 や T-02 は簡易断熱温度測定において第 2 のピークの発生が遅かったこと、またはピークが認められないことから、反応に影響をおよぼしたことが原因と考えられる。乾燥養生の圧縮強度

との関係では T-02 と T-05 を除けば収縮低減剤無添加に比べて収縮低減剤を添加することで強度が増加し、乾燥収縮は小さくなった。収縮低減剤種類では T-01 が圧縮強度が最も高く、乾燥収縮が最も小さくなった。分子量・HLB が近い T-00 と T-04、T-03 と T-07 および T-6 はそれぞれ乾燥収縮と圧縮強度の関係において類似の傾向を示した。

3.5 細孔径分布

図-11 に細孔径分布を示す。T-05 を除いて封緘養生に比べて乾燥養生では 0.1~10 μm の粗大径側の細孔が多くなっており、乾燥養生による空隙の粗大化がモルタル強度が低くなった一因であると推測される。封緘養生では収縮低減剤を添加した場合に無添加に比べて 0.01~100 μm の細孔容積が多くなった。収縮低減剤の中でも圧縮強度が高かった T-03、T-07 は強度が低かった T-01 と比べて 0.01~100 μm の細孔容積が小さいことから圧縮強度の低下はこの細孔容積の増加量が影響したと思われる。乾燥養生では T-02 は著しく細孔容積が大きくなっており、圧縮強度が低かったこととの関係性は認められるが、それ以外の収縮低減剤では種類と細孔径分布との差は小さく明確な関係は認められなかった。また、乾燥養生で

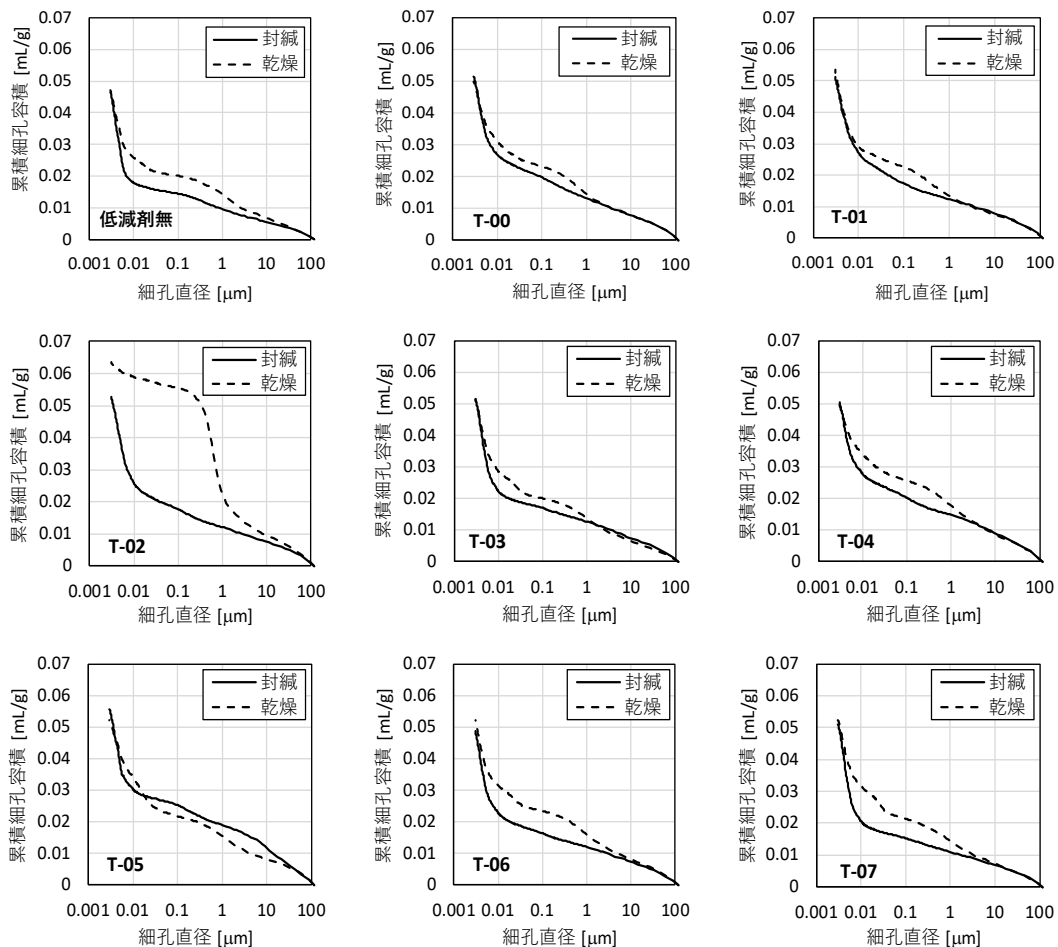


図-11 細孔径分布

は材齢 13 週の圧縮強度は T-02, T-05 以外は収縮低減剤を添加した方が高かったが累積細孔容積, 0.01~100 μ m の細孔容積とも収縮低減剤無添加が最も少なくなっており, 細孔容積が多い方が圧縮強度が低くなっておらず封緘養生とは異なった。今回の細孔径分布の測定には ϕ 50 \times 100mm の圧縮強度試験体全体を用いており試験体表層と内部を混合した細孔経分布の結果となっている。乾燥収縮が大きな収縮低減剤無添加では試験体表層と内部の差が大きいことが推測され, そのために表層に微細クラックが発生して圧縮強度の低下を招いたことも考えられることから原因についてはさらに検討が必要である。

4. まとめ

本研究では, ジオポリマーモルタルの圧縮強度および乾燥収縮におよぼす収縮低減剤の影響について検討した。その結果, 以下の結論が得られた。

- (1) 収縮低減剤がフロー値におよぼす影響は種類により異なり, 収縮低減剤無添加に比べてフロー値が低下する場合や増加する場合があった。空気量については一部を除き影響は小さかった。
- (2) 簡易断熱温度測定の結果, 一部の収縮低減剤を添加した場合に温度上昇が遅くなる傾向が認められた。
- (3) 圧縮強度は収縮低減剤種類および養生方法により差が認められた。封緘養生においては収縮低減剤を添加することでやや強度が低下する傾向がみられた。一方, 乾燥養生では材齢 4 週以降で一部を除き収縮低減剤を添加した方が強度は高くなった。
- (4) 乾燥収縮は収縮低減剤の添加により小さくなり, 30%~50%程度の収縮低減が認められた。
- (5) 収縮低減剤の分子量・HLB の値に近い場合, 収縮低減剤の効果は類似の傾向を示した。
- (6) 細孔経分布と圧縮強度の関係は封緘養生では明確であったが乾燥養生では不明であった。

本論文では, 収縮低減剤の分子量・HLB の関係についても検討したが, 収縮低減剤の作用についてはまだ不明な点が多いため引き続き検討する必要がある。

謝辞

本研究を実施するにあたり, 東邦化学工業株式会社から収縮低減剤をご提供頂いた。付記して謝意を表します。

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) Davidovits, J.: Properties of Geopolymer cements, Proceedings of 1st International Conference on Alkaline Cements and Concrete (Kiev, Ukraine), pp.131-149, 1994
- 3) 門田浩史, 池尾陽作: 炭酸ナトリウムを使用したジオポリマーの可使時間および圧縮強度, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1000-1005, 2023
- 4) 池尾陽作, 門田浩史: ジオポリマーモルタルの力学特性におよぼす細骨材およびアルカリの影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.1201-1206, 2024
- 5) 岡田朋久, 李柱国, 橋爪進, 永井伴英: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーコンクリートの性質に及ぼす収縮低減剤の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, vol.39, No.1, pp.2029-2034, 2017
- 6) 木村仁治ほか: 常温環境で製造したジオポリマーコンクリートの収縮低減に関する基礎的研究(その1~その3), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1347-1352, 2024.8
- 7) 三島直生, 前川明弘, 畑中重光: ジオポリマーの圧縮強度に関する基礎的研究(その2), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1385-1386, 2013.8
- 8) 池尾陽作: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を使用したジオポリマーの強度発現におよぼす養生条件の影響, 竹中技術研究報告, No.75, pp.19-24, 2019
- 9) 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