

左官用ジオポリマーモルタルの開発

上原 元樹* 佐藤 隆恒*

Development of Plastering Geopolymer Mortar

Motoki UEHARA Takatsune SATO

Geopolymer (GP), which does not use Portland cement, has been attracting attention as a new repair material because of its high CO₂ reduction and acid resistance. However, its poor plastering workability has been an issue to be developed for its practical use. Therefore, we developed a prototype GP mortar for plastering work using fly ash and blast furnace slag fine powder without glass water by the original method named “Si component powder addition in-situ dissolution method”. As a result, the developed GP mortar showed good workability, high resistance to acid deterioration, and no cracking under the condition of an alkali component/water molar ratio of 0.15 and a Si component/alkali component molar ratio of 0.20. Judging from these results, the developed GP mortar is feasible for practical purposes.

キーワード：ジオポリマー，左官，常温養生，モルタル，溶解法

1. はじめに

鉄道建設において広く用いられているセメントは、製造時に CO₂ を排出することから、排出量の少ない代替材料が求められている。また、環境保全の観点から廃棄物や副産物の利用促進も課題となっている。ここで、日本コンクリート工学会に設置された「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」において、「セメントクリンカーを使用せず、非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料（活性フィラー）とアルカリ金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物水溶液を用いて硬化させたもの」と定義されたジオポリマー（以下、GP）は、計算方法や配合にもよるがセメントコンクリートに対して 80% の CO₂ 削減効果を有すると報告されている¹⁾。また、GP は高炉スラグ微粉末（以下、BFS）やフライアッシュ（以下、FA）等の産業副産物を多量に使用できる点で新しい環境負荷低減材料としても注目されている。

鉄道総研では FA を BFS で一部置換した原料を用いて、GP プレストレストコンクリートまくらぎ²⁾、繊維補強 GP 短まくらぎ³⁾ を蒸気（加温）養生で作製し、それらを営業路線に試験敷設した⁴⁾。また GP の配合、養生温度とその諸特性を検討し、各種作製条件と GP の諸性質との相関を示した⁵⁾。さらに、水ガラスを使用せずに、水ガラスのケイ素（Si）成分を産業副産物であるシリカフェーム（以下、SF）として、CO₂ 排出量をさらに低減し、広い配合範囲で GP を作製可能とした「Si 成分その場添加溶解法」（以下、溶解法と記す）を提案している⁵⁾。

一方、GP の高耐火性、高耐酸性を活かして、それを補修材料とする試みも行われており⁶⁾、高耐糖性や放射性廃棄物への適応等、セメント材料では使用できない箇所への適用も進められている。

しかし、GP は硬化前性状（フレッシュ性状）における粘性の高さから左官性が悪いこと、常温養生では収縮の影響が大きくひび割れが生じやすいこと等⁷⁾、実用化に際して問題が残っていた。そこで、本論文では左官施工用の材料として、実用的に補修に使用できる GP モルタルの開発を志向して種々の検討を行った。

2. GP モルタルの作製と各種試験

2.1 各種試験用 GP モルタル供試体の作製方法

GP モルタルの作製は、一般的には水酸化アルカリ溶液とケイ酸アルカリ溶液（水ガラス）の混合溶液を使用する（以下「一般法」と呼ぶ）。ただし、一般法では凝結時間のコントロールが難しい上に左官作業時の粘性が高く、コテならし性が悪いことから実用化が困難であった。そこで、鉄道総研で開発した図 1 に示す「溶解法」を左官用 GP モルタルの常温養生による作製に適用した。

2.2 各種試験用 GP モルタルの作製配合

表 1 は各種試験用 GP モルタル供試体の作製における使用材料、表 2 はその配合である。なお、筆者らは配合記述法として、使用する水酸化ナトリウム（NaOH）と水（H₂O）の各モル比を A/W 比、SF と NaOH におけるケイ酸（SiO₂）と NaOH の各モル比を Si/A 比、水分量と粉体（SF を除く FA+BFS 分の体積）の体積比を W/P と記述する方法を提案しているため、その記述法

* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室

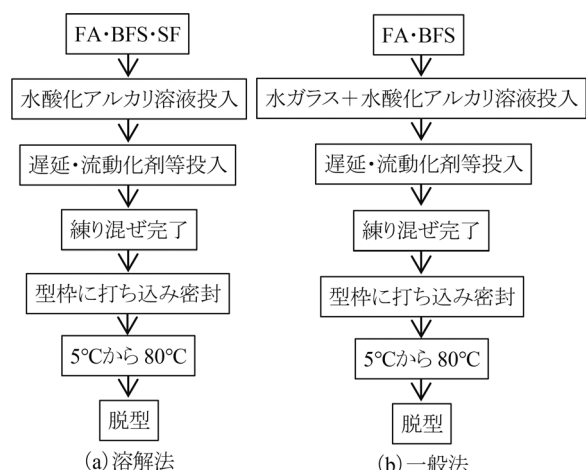


図1 GP 作製法の概要

表1 使用材料

材料名	記号	規格等
フライアッシュ	FA	JIS I 種 (JIS A6201) 密度：2.40g/cm ³
高炉スラグ微粉末	BFS	ブレン値 4000cm ² /g (JIS A 6206) 石膏添加：無 密度：2.91g/cm ³
細骨材	S	JIS 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

表2 GP モルタル供試体の配合

配合	kg/m ³			モル比							体積比
	FA	BFS	SF	骨材	NaOH	水	GNa	A/W	Si/A	W/P	
1	314.1	254.0	17.3	1570.6	119.8	111.7	2.62	0.15	0.20	0.80	
2	315.8	255.4	8.7	1579.2	120.5	112.2	2.63	0.15	0.10	0.80	
3	312.4	252.6	25.8	1562.3	119.2	111.1	2.60	0.15	0.30	0.80	
4	317.1	256.4	11.6	1585.4	80.6	133.3	2.64	0.10	0.20	0.80	
5	404.0	326.6	19.4	1346.7	134.1	125.1	3.37	0.15	0.20	0.69	
6	311.4	251.8	22.9	1557.2	158.4	90.5	2.60	0.20	0.20	0.80	

GNa: グルコン酸ナトリウム, NaOH は 48%濃度の水溶液

表3 コンクリート板への左官用 GP モルタルの配合

配合	kg/m ³			モル比							体積比
	FA	BFS	SF	骨材	NaOH	水	GNa	A/W	Si/A	W/P	
A	309.3	250.0	18.5	1546.3	245.9*	2.58	0.15	0.20	0.86		
B	305.9	247.3	19.3	1529.3	256.7*	2.55	0.15	0.20	0.91		
C	307.8	248.8	13.2	1538.9	241.8**	2.57	0.10	0.20	0.93		

GNa: グルコン酸, *: 溶液濃度 25.5%, **: 溶液濃度 18.5%

に則って表2 は記述した。

表3 は表2 の配合で作製した供試体試験結果から左官作業性の良い配合1, 低コスト配合4 を基に, より実施工に近い形で普通ポルトランドセメント (以下, OPC) モルタル板に左官施工したときの配合であり, それぞれ配合1 を基にした配合を A 及び B, 配合4 を基にした配合を C と記す。

2.3 分析方法

表2 の配合の GP ペースト部分の生成物を粉末 X 線回折により同定した。

また, JIS A1108 「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, JIS R5201 「セメントの物理試験方法」に準拠してモルタルフロー値を測定した。

硫酸浸漬試験では, 5% 濃度の希硫酸に φ50×100mm の GP モルタル供試体を 28 日間浸漬し, 上記方法と同様に圧縮強度を測定した。

耐熱性試験では, GP モルタル供試体を電気炉により 600~1000℃ で 2 時間保温 (昇温速度: 20℃/分, 降温速度: 徐冷) した後, 上記同様に圧縮強度を測定した。また, 文献8 に準拠して製氷皿に打ち込んだ棒状 GP ペースト供試体を電気炉で加熱し, 加熱冷却後の形状から熔融状況を評価した。

2.4 左官作業性及び諸特性確認試験

100mm×100mm×10mm の合板製型枠に表2 の配合で作製した GP モルタルを打ち込み, コテ切れ, 伸び等の作業性を評価した。打ち込み試料は 20℃ 環境下に静置し, 白華発生状況, ひび割れの有無を確認した。

表3 で示した配合の GP モルタルをハンドミキサーで作製し, OPC モルタル板に縦 400×横 900×厚さ 10mm の寸法で打ち込み, 左官作業性を確認した上で神奈川県横浜市磯子区に屋外暴露した。なお, 施工に当たってモルタル板の表面のほこりを拭き取る程度で特別な処理は行っていない。また, 建研式の接着力試験器により GP モルタルと OPC モルタル板との付着強度を材齢 28 日で測定した。

3. フレッシュ性状, 圧縮強度と生成物

図2 及び図3 に表2 の配合で作製した GP モルタルのフレッシュ性状と圧縮強度を示す。流動性の尺度となるフロー値に配合による大きな差は認められず, 特に Si/A 比の相違による差は小さかった。一方, 圧縮強度は A/W 比 0.10 の配合4 でやや低く, 粉体量が多く W/P 比の小さい配合5 でやや高かったが, 配合による差は文献⁹⁾ における加温養生, 溶解法で作製した試料と比較して小さかった。常温養生では加温養生と比較して, 活性フィラーにおいて BFS の反応割合が増加することが報告されている¹⁰⁾。特に「溶解法」の常温養生では, SF の溶解が遅く, 反応性に富む水ガラス成分が少なくなるためアルカリ刺激による BFS の反応が主となり A/W 比の圧縮強度への影響が小さくなったものと考えられる。

図4 は表2 のペースト部分の配合で作製した GP ペーストの X 線回折図である。なお, ペースト部のみの試料となるため配合1 と A/W 比, Si/A 比が同様の配合5 の測定は実施していない。結晶質物質は FA 起源の石英とムライトである。2θ(CuKα)=29.4°には BFS 起源のケイ酸カルシウム水和物 (C-S(A)-H) に起因するブロー

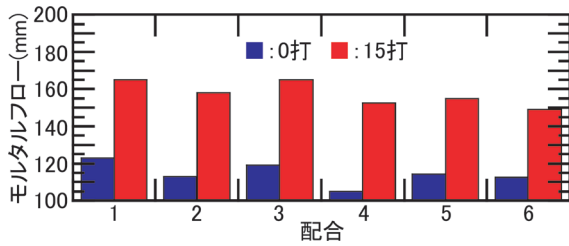


図2 GP モルタルのフレッシュ性状

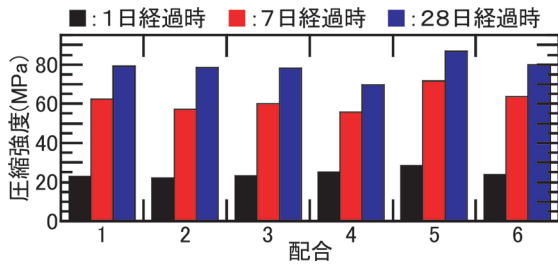


図3 GP モルタルの圧縮強度

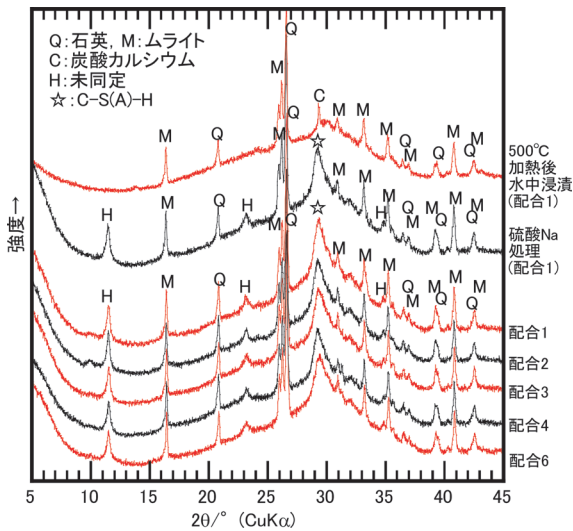


図4 GP ペーストの粉末 X 線回折図

ドなピークが認められた。各配合におけるピーク強度、プロファイルに大きな差は認められず、生成物に大きな差は無い。また、 $2\theta(\text{CuK}\alpha)=11.4^\circ$ に文献⁹⁾等における加温養生で作製した場合に観察されなかったピークが全ての試料で認められた。BFSはアルカリ刺激によりハイドロタルサイトが生じることが報告されている¹¹⁾が、走査型電子顕微鏡で生成物を精査しても、ハイドロタルサイトは確認されず、図4に示すようにハイドロタルサイトの確認試験である硫酸Na溶液処理及び500℃加熱後の水中浸漬において、ピーク位置の移動やハイドロタルサイトに特徴的な再生成¹²⁾が認められなかったことから、現在の所、本物質は同定されていない。

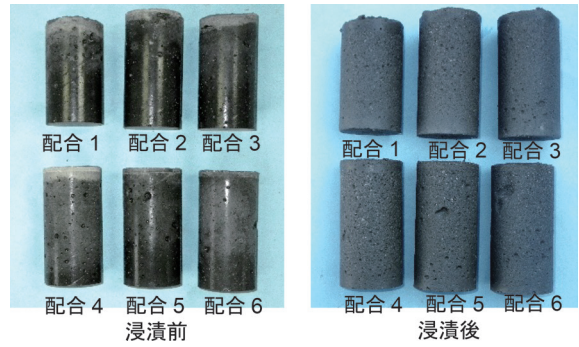


図5 硫酸浸漬前後写真

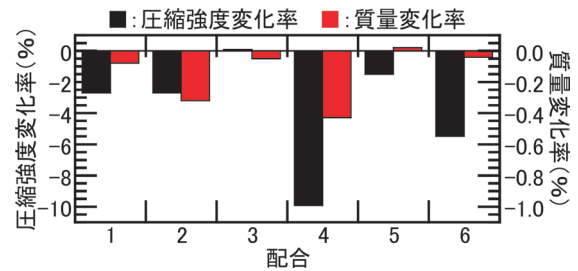


図6 硫酸浸漬試験前後の圧縮強度及び質量の変化率

4. GP モルタルの諸性質

図5はGPモルタルの硫酸浸漬前後の写真であり、図6は硫酸浸漬28日経過時の質量変化率と圧縮強度の変化率を記したものである。硫酸浸漬で各試料表面の光沢がなくなり、最表面は溶脱し、表面から2mm程度の領域で、ざらつく様子が認められたが、特別な析出物等は観察されなかった。また、各試料の質量変化率は $-0.43 \sim -0.02\%$ と小さく、圧縮強度の変化量も小さかった。文献¹³⁾における溶解法で作製した加温養生試料では同様の配合で表面のざらつきも認められないが、質量変化や圧縮強度の変化に関しては文献¹³⁾における加温養生試料と大きな差はなかった。したがって、常温養生、溶解法で作製したGPの耐酸性は、既報告における加温養生試料と大きな相違はないことがわかった。

図7に各配合における加熱温度に対する圧縮強度の変化を記す。配合4、すなわちA/W比0.10で作製した試料は600℃以上で爆裂した。しかし、他の試料に配合による大きな差はなく、600℃加熱試料で圧縮強度は40~50MPa程度、700℃以上では10~15MPaとなり、それ以上低下することなくほぼ一定であった。700℃以上では、後で示すように、加温養生である文献⁸⁾の結果と比較して、圧縮強度の値はやや低かったが、C-S(A)-Hが残存せず、鉱物組成が変化すること等の結果は同様であった。

図8に加熱冷却後の棒状ペースト供試体の外観を、表4に変状一覧を示す。本試験では800℃及び1000℃で加熱した供試体で、ひび割れや僅かな反り等々は認めら

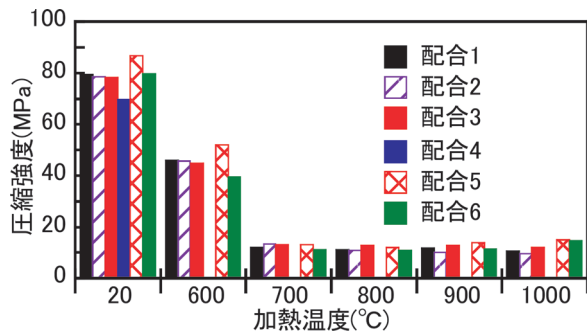


図7 左官用 GP モルタルの加熱温度と圧縮強度

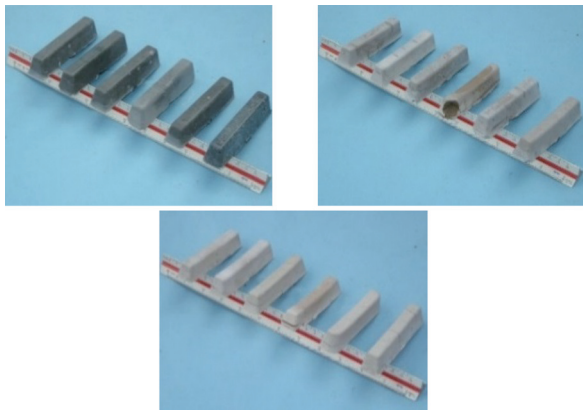


図8 加熱前後の棒状ペースト供試体
(左から配合1～6)

表4 棒状ペースト供試体の変状

配合	1	2	3	4	5	6
A/W	0.15	0.15	0.15	0.10	0.15	0.20
Si/A	0.20	0.10	0.30	0.20	0.20	0.20
1000°C-2h	○	△	△	△	△	△
800°C-2h	○	○	○	△	△	○

○：細かいひび割れ程度，△：大きなひび割れ

れるが、溶融による変形は認められなかった。また、モルタル供試体では A/W 比 0.10 の供試体（配合 4）が 600℃ 以上で爆裂したがペーストで爆裂は観察されなかった。なお、モルタルで爆裂が生じた理由は、高粘性の本材料で骨材が存在する場合、練り混ぜ時の巻き込み空気量が増え、その膨張のためと考えられるが詳細は不明である。

図 9 に加熱冷却後のペースト試料の粉末 X 線回折図を示す。C-S(A)-H によるブロードなピークは、500℃ では小さくなり、800℃ では消失している。このことから、800℃ では C-S(A)-H は残存していないことがわかる。なお、図 9 に各加熱温度での生成物同定結果を記したが、ケイ酸塩物質は種々の固溶体を形成するため X 線回折の結果だけで生成物を同定することは困難であり参考として記すものである。800℃ 以上では結晶質物質として、高炉スラグ非晶質相から生じるゲーレンナイト-

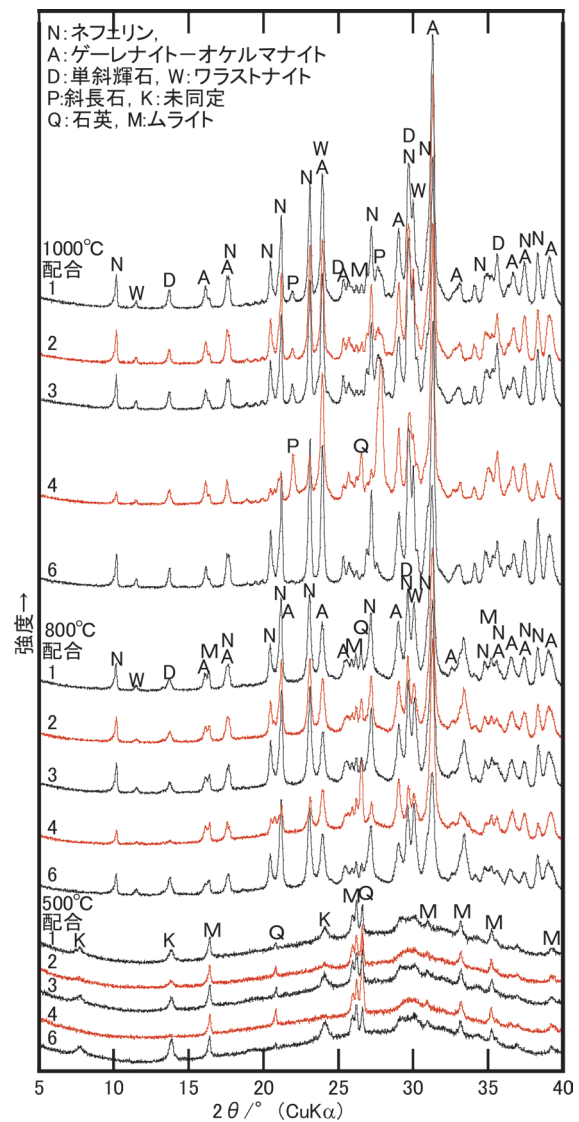


図9 焼成した GP ペーストの粉末 X 線回折図

オケルマナイト系列の物質やネフェリン等が新たに生じた。800℃ 以上の硬化体は、鉱物組成が 500℃ 以下の硬化体とは全く異なるため同一に論じられないことがわかる。また、配合による生成物の差は大きくなかったが配合 4、すなわち A/W 比 0.10 の試料ではアルカリ成分が少ないことに起因して石英等が残存傾向となり斜長石生成量が多いこと等、焼成後の鉱物組成に若干の差が認められた。

5. 左官作業性及び諸特性の確認（室内試験）

表 5 に GP モルタルのコテ塗り作業を行い、その性状を確認した結果を記す。なお、コテ塗りの作業性評価は、左官作業経験 40 年の左官実務者の評価に基づいている。フロー値では大きな差は無かったがコテ塗りの作業性では差が認められた。配合 1 の試料の仕上がりが良好

表5 GP モルタルの左官作業性性状と仕上り状況

配合	練混ぜ後施工までの時間 (分)						仕上り	白華		
	10	20	30	50	60	85		除去性		
								量	掃除機	水洗
1	○	○	○	△ ₂	×	×	◎	△	○	○
2	△ ₁	△ ₁	△ ₁	△ ₂	×	×	○	×	○	○
3	△ ₁	△ ₁	△ ₁	△ ₂	△ ₂	×	△~×	○	×	○
4	○	○	△ ₂	△ ₂	△ ₂	×	◎~○	△	○	○
5	△ ₁	△ ₁	△ ₂	×	×	×	△	○	○	○
6	△ ₁	△ ₁	△ ₁	×	×	×	△	△	×	○

- (1) コテ作業性評価：◎伸び良好，コテ付着なし，○粘性が高いが，コテ付着は少量，△₁粘性が高くコテに付着，△₂伸びが悪いがコテ作業可能，×硬化によりコテ作業不可
- (2) 仕上り（平滑度の外観評価）：◎良好，○普通，△やや粗い，×粗い
- (3) 白華生成量（生成量を外観から評価）：◎発生無し，○少量，△やや多い，×多い
- (4) 白華除去性（掃除機）：○綿の様で掃除機で簡単に除去可，×掃除機で除去不可
- (5) 白華除去性（水洗）：○：水洗により簡単に除去できる

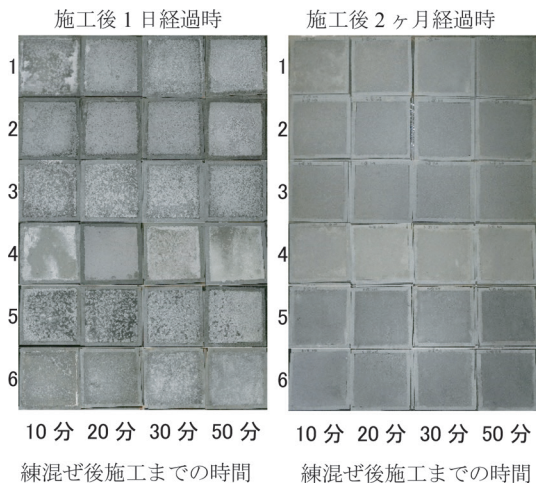


図10 GP モルタル左官施工供試体の外観写真
(1~6の各番号は表2における配合を表す)

で，かつ施工までの時間が30分におけるコテ作業性の評価が高く，次いで配合4の評価が高かった。他の配合の試料はコテに付着してモルタル全体が動いてしまう等，作業性の評価は上記配合と比較して高くなかった。これはフロー値では評価できないGPの粘性が影響しているものと考えられるが，左官作業性の評価は困難であり，今後何らかの指針を考える必要が示唆された。

図10は表5におけるGPモルタル左官施工の外観写真の一部である。全ての試料において，硬化後もひび割れは認められなかった。各試料とも1日後では炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) の白華が発生した。配合3と6は比較的硬化体に堅く付着する形で析出したが，他の試料は綿胞子状の白華であるため掃除機で簡単に除去可能であった。また，白華は水溶性のNa₂CO₃であるため，全ての試料において水洗で簡単に除去可能であり，除去後に再び白華が生じることはなかった。

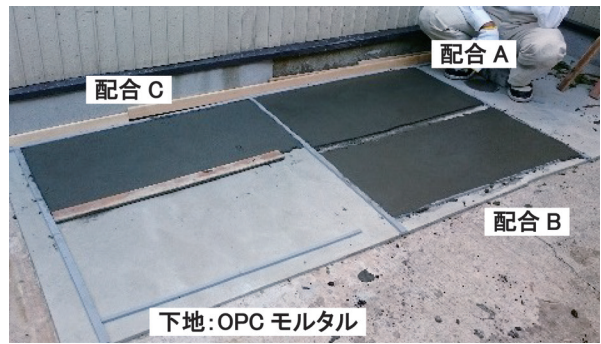


図11 屋外施工時の左官用GPモルタル



図12 材齢8日後の左官用GPモルタル

表6 GP モルタルの左官作業性状と付着強度

配合	15打フロー (mm)	コテ作業性	ひび割れ剥離	付着強度 (MPa)
A	154×156	○	◎	1.89
B	176×178	◎	◎	2.09
C	177×175	◎	◎	2.14

- (1) コテ作業性の評価：◎伸び良好。コテ付着なし，○粘性がやや高いがコテ付着なし
- (2) ひび割れ，剥離の評価：◎2ヶ月経過時にひび割れ及び剥離なし
- (3) 付着強度の評価：材齢28日時の接着力試験結果

6. 左官用GPモルタルの屋外曝露試験結果

図11に屋外施工した左官用GPモルタル及び図12に材齢8日時点の外観を，表6に左官作業性状と付着強度試験結果を示す。

屋外施工に際して，ハンドミキサー等，作製条件を実施施工に準じた結果，コテ作業性の確保のために，表2における基本配合よりW/Pがやや多くなり，結果としてフロー値はやや大きくなった（表6）。なお，表6のA~C全ての配合において作業性は良好であり，実施工における問題は認められなかった（図11）。また，材齢8日時の外観写真に見られるように，左官施工面の平滑度も高く，ひび割れも生じなかった（図12）。なお，現在2年経過後も，特にひび割れ等は生じておらず，8日材齢時の様子をほぼ維持している。一方，付着強度に関して，界面処理を行わなかったが，1.89MPa~2.14MPaと配合による差は小さく，ポリマーセメントモルタルに匹敵する付着強度が得られた。また，どの試料に関しても引張試験において界面で剥離した事象は認められなかつ

たが、配合 A 及び B では下地モルタル板が破壊され、配合 C では GP モルタル部分が破壊された。これは配合 C の A/W 比が低く引張強度が小さいことにより GP モルタル内で破壊が生じたものと推察される。

7. まとめ

左官用 GP モルタルの開発のため、種々の配合の GP モルタルを溶解法、常温養生で作製し、その左官作業性、諸性質を検討した。また、GP モルタルを OPC モルタル下地に 10mm 厚で左官施工して、左官作業の実用性、付着強度を検討した。以下にその結果を記す。

- (1) 種々の性質において配合による差は、既報告の加温養生試料と比較して小さかった。これは、常温養生の GP の生成物が BFS に由来する C-S(A)-H が主なものであることに起因していると考えられる。
- (2) 5% 硫酸溶液による浸漬試験では、表面 2~3mm で溶脱が認められたが、圧縮強度や質量の変化は小さく、高い耐酸性が確認された。
- (3) 左官用 GP モルタルは 600℃ まで 40MPa 程度、700℃ 以上でも 15MPa 程度の圧縮強度を維持した。
- (4) 左官作業性を検討した結果、本配合の中では A/W 比 0.15, Si/A 比 0.20 あるいは A/W 比 0.10, Si/A 比 0.20 の配合が良好であった。
- (5) OPC 下地に左官施工した結果、作業性は良好で、ひび割れも生じなかった。また、下地との付着強度は 1.89~2.14MPa と高く、左官作業用モルタルとして実用的に使える目処が得られた。

現在、本報告の結果を受けて、更に配合や作製方法の改良、プライマーの選定等を検討して実用化を進めている。

文献

- 1) Davidovits, J. : Fales Values on CO₂ Emission for Geopolymer Cement/Concrete published in Scientific Papers, Geopolymer Institute Library, Technical paper #24, Fales-CO₂-values, pp.1-9, 2015.
- 2) 大木信洋, 東原実, 佐藤隆恒, 上原元樹 : ジオポリマー法による環境負荷低減 PC まくらぎの実用化に向けた試作, 土木学会第 73 回年次学術講演会講演要旨集, pp.559-560, 2018
- 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
- 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
- 5) 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) 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.1249-1250, 2018
- 7) 河尻留奈, 国枝稔, 上田尚史, 中村光 : ジオポリマーの基礎物性と構造利用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.1943-1948, 2011
- 8) 一宮一夫, 秋永史也, 原田耕司, 池田攻 : フライアッシュ系ジオポリマーのアルカリ水比とフロー値ならびに高温加熱による外観や強度変化の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, pp.1851-1856, No.1, 2018
- 9) 佐藤隆恒, 上原元樹, 南浩輔, 山崎淳司 : ジオポリマー硬化体の種々の配合, 作製法における生成物と pH 等諸性質の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2325-2330, 2016
- 10) 佐藤隆恒, 上原元樹, 山崎淳司 : 低アルカリ/水比, 高ケイ素/アルカリ比のケイ酸アルカリ溶液を使用したジオポリマー硬化体の諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.2035-2040, 2017
- 11) Song S., Sohn D., Jennings H.M., Mason T.O. : Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag, Journal of Materia Science, Vol.35, pp.249-257, 2000.
- 12) 日比野俊行, 網島群 : インターカレーションによる層状複水酸化物ハイドロタルサイトの機能材料化, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 7, pp.227-234, 2000
- 13) 佐藤隆恒, 上原元樹 : 高炉スラグ細骨材を使用したジオポリマーモルタルの諸特性 : コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1881-1886, 2018