

温度依存性に着目したジオポリマーの耐久性評価

合田 寛基¹, 原田 耕司²

1. 九州工業大学大学院工学研究院建設社会工学研究系 准教授

2. 西松建設技術研究所土木技術グループ 主席研究員

概要: 産業副産物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末を活性フィラーとするジオポリマーの耐久性に関して、ジオポリマーの特長とされている高い耐久性能のうち、アルカリシリカ反応抵抗性と硫酸抵抗性、白華の抑制効果に着目し、製造時の温度と供用を想定した静置時の温度環境の下で評価した。その結果、硫酸抵抗性における高温促進傾向、白華における低温促進傾向、ASR における CaO 量の影響について明らかにした。

1. はじめに

ジオポリマー(以下、GP)は、活性フィラーと称されるアルミナシリカ粉末とアルカリ溶液との化学反応により生成される非晶質縮重合体を示す。フライアッシュや高炉スラグ微粉末を活性フィラーとして大量に使用可能で、製造時のCO₂が少ないことから、低炭素社会への貢献が見込まれている。ここで、GPの構成元素はセメントコンクリートと異なり、Caの代わりにNaやKを多く含むため、固化体の性状がセメントコンクリートと大きく異なる。2010年以降、国内でも精力的に基礎研究から耐久性に関する研究が報告されている²⁾。2017年には、日本コンクリート工学会の研究専門委員会にて材料特性に関する基礎研究や実用化に向けた取り組みの成果が取り纏められた³⁾。

九州では、原料となる産業副産物が入手しやすい環境の下、インフラの課題として、セメントコンクリートでは性能担保が困難な高温硫酸土壌地域(写真-1)における重要インフラへのGPの適用が期待されている。さらに、ASR抵抗性の高いGPでは、反応性骨材の有効活用も期待できることから、汎用性の高い建設材料として実用化が望まれている。

一方で、加温養生が一般的な製造方法については省エネルギーが求められる上、様々な温度環境下での材料特性に関する知見が少ないことから、合理的な製造方法の提案や供用温度に着目した適用範囲の設定がなされておらず、実用化に向けて課題を有している。

そこで本研究では、耐久性に関するGPの温度依存性に着目し、製造時および供用時にお

ける環境温度がジオポリマーの耐久性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

本研究では、①硫酸抵抗性、②白華抑制効果、③ASR抑制効果について、静置環境の温度に着目した実験をもとに評価検討した。



写真-1 温泉環境での硫酸劣化

表-1 使用材料の特性値

| 記号 | 品名 | 密度 | 比表面積 |
|-------|-----------|-------------------|--------------------|
| | | g/cm ³ | cm ² /g |
| GPW | アルカリシリカ溶液 | 1.40 | - |
| FA(Ⅱ) | フライアッシュⅡ種 | 2.32 | 3500 |
| BFS | 高炉スラグ微粉末 | 2.91 | 4070 |
| S(RS) | 反応性細骨材 | 2.58 | - |
| S(NS) | 非反応性細骨材 | | - |
| P | 非反応性砕石粉 | 2.76 | - |
| G(RS) | 反応性粗骨材 | 2.64 | - |
| G(NS) | 非反応性粗骨材 | | |

※各材料の数値は代表値

2. 実験内容

2.1 使用材料

表-1 に本研究で使用した材料を示す。本研究で使用したアルカリシリカ溶液は、1号水ガラスに苛性ソーダおよび水を加えた水溶液とした。フライアッシュは電力会社から供給されるII種、高炉スラグ微粉末は比表面積が約4000mm²/gの石膏なしのものを使用した。反応性骨材については、粗細骨材ともに九州内の安山岩砕石および砕砂を使用した。非反応性骨材については、海砂および硬質砂岩砕石を使用した。また、硫酸抵抗性評価では、粉体量の調整が必要だったことから、非反応性の砕石粉を使用した。計量および練混ぜ時、骨材は表乾状態とし、予め20℃の環境で静置させた。

2.2 硫酸抵抗性評価

硫酸抵抗性評価は、実験環境の都合上、モルタルを対象に実施した。供試体寸法は、φ50mm×100mmの円柱モルタルとし、供試体の上下面をエポキシ樹脂で被覆した(図-1)。GPは硬化ならびに強度発現の過程で段階的な加熱が必要であることから、図-2に示す加温養生を行った。その後試験材齢(1週)まで20℃RH60%の環境下で気中養生を行った。

(2)試験方法

浸漬溶液は、pH=1.3の10%H₂SO₄、酸と硫酸塩の影響を分離検討するため、同溶液と同一pHのHCl、および同僚の硫酸イオンを含む10%Na₂SO₄を用いた。また、温度依存性の検討として、20℃、50℃、70℃のH₂SO₄に加え、比較用の浸漬水として水道水を使用した。浸漬試験の際し、含水状態を同一とするため、浸漬直前に供試体を飽水状態にした。

浸漬期間を8週とし、2週に1度浸漬溶液を入れ替え、浸漬期間中、1週毎に質量を測定した。また2週毎に、外観観察およびJIS R5210に準拠して圧縮強度試験を行った。また圧縮強度および、浸漬前後の圧縮強度により圧縮強度比を算出した。浸漬試験終了後、EPMAによる面分析を行った。H₂SO₄、Na₂SO₄に浸漬した供試体については硫黄(S)、HClに浸漬した供試体については塩素(Cl)について分析を行った。各測定は、供試体を流水で洗浄し、容易に剥がれる層を除去した後、表面の水分を拭き取った状態実施した。

表-2 硫酸抵抗性評価用のモルタル配合例

| BFS 置換率 | GP | FA | BFS | SP | S |
|------------|-------------------|-----|-----|-----|------|
| % | kg/m ³ | | | | |
| BFS-0 | 293 | 345 | 0 | 172 | 1437 |
| BFS-15 | 293 | 345 | 91 | 86 | 1437 |

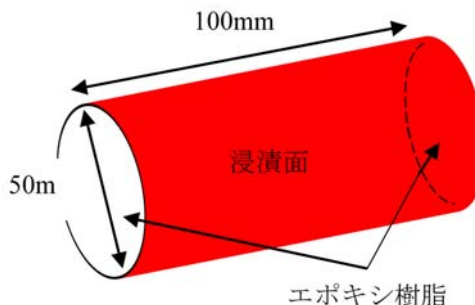


図-1 供試体概要

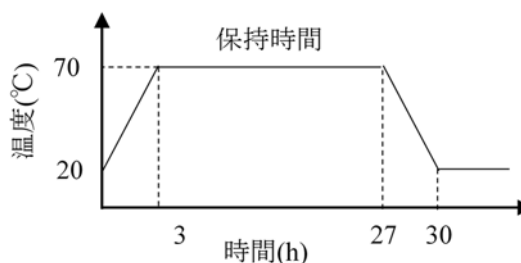


図-2 養生条件

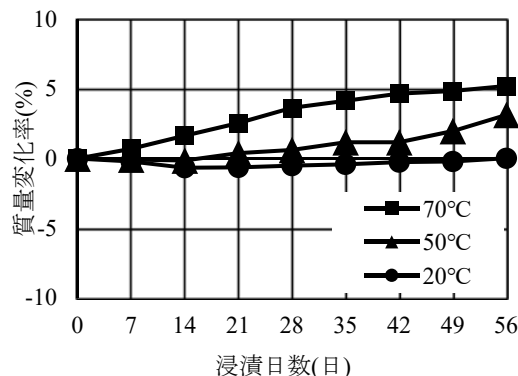


図-3 質量変化

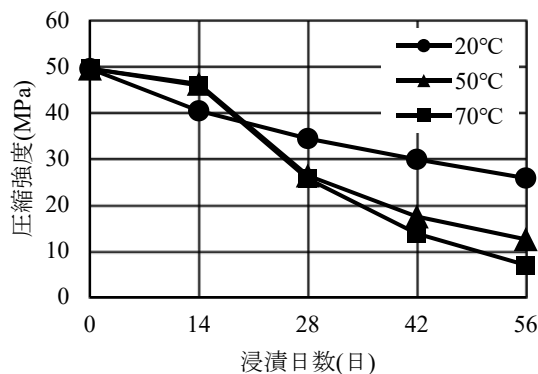


図-4 圧縮強度の経時変化(H₂SO₄浸漬)

図-3より、8週時点の質量変化率は、20℃は+0.02%、50℃は+3.14%、70℃は+5.22%となった。BFS-0と異なる傾向が見られ、浸漬温度が高くなるにつれ質量が上昇する傾向となった。20℃、50℃においては変化率が±5%にも満たないことから変化はないが、70℃については質量の増加が確認された。GPをH₂SO₄に浸漬させた場合、GP内部のCaと外部から侵入してきたSによりCaSO₄(二水石膏)を形成することが報告されている。このCaSO₄が高温であるほど多く形成され、質量が増加する傾向が見られる。

図-4にH₂SO₄に浸漬した各温度の圧縮強度の経時変化を示す。2週時点では高温であるほうが圧縮強度は大きい一方で、8週時点においては高温であるほど圧縮強度が小さくなった。

写真-2に外観状況を示す。同写真より、H₂SO₄に浸漬時、赤枠で囲んだような白色析出物およびひび割れが確認された。一方、Na₂SO₄に浸漬時には外観の変化はみられなかった。

図-5にEPMAによる面分析結果を示す。H₂SO₄に浸漬時は5%以上のSが浸漬面から3mm程度まで確認された。Na₂SO₄浸漬時には、浸漬前と概ね変わらない結果となった。以上のことから、GPは同一硫酸イオン環境下においてはpHが小さいほど劣化が進行し、硫酸イオン単味では劣化を生じない。

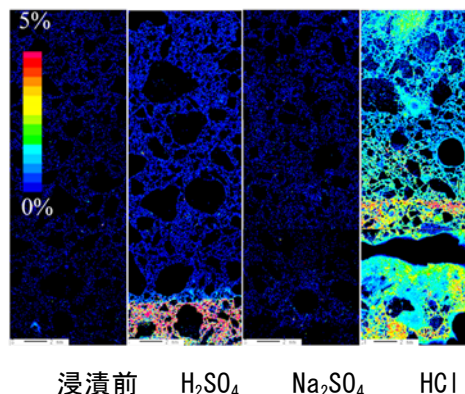
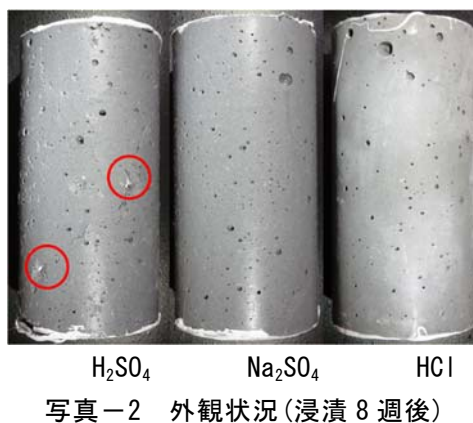


図-5 面分析結果 (S, Cl) - 浸漬 8 週後
表-3 白華抵抗性供試体の配合表

| GPW/P | BFS/P | GPW | FA | BFS | S | G |
|-------|-------|-------------------|-----|-----|-----|-----|
| % | | kg/m ³ | | | | |
| 65 | 30 | 330 | 353 | 152 | 559 | 846 |

2. 3 白華抵抗性の評価

供試体は、φ100mm×100mmの円柱とした。白華は、汎用製品での発生事例があることから、GPの養生方法として加温養生を対象とした。GPの打込み後、直ちにラップにより封緘状態にし、加熱養生として、図-2に倣い、3時間かけて20℃から60℃に昇温後、所定の時間高温保持し、3時間かけて20℃まで徐冷した。高温保持時間は9h、72hの2水準とした。加熱養生後は、材齢14日まで20℃60%RHで気中養生を行った。

浸漬試験は、5℃80%RH、20℃80%RH、40℃60%RHの各恒温恒湿槽内で、図-6に示す通り、供試体底面が水槽に接しないように設置し、供試体の底部から10mmまでを貯め置いた水道水に4週間もしくは8週間浸漬させる手法とした。測定内容は、浸漬試験前の吸水試験、浸漬期間中の外観変化とした。

図-7に加温養生時における高温保持時間9時

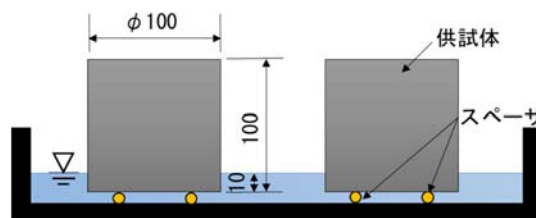


図-6 浸漬試験状況 (単位: mm)

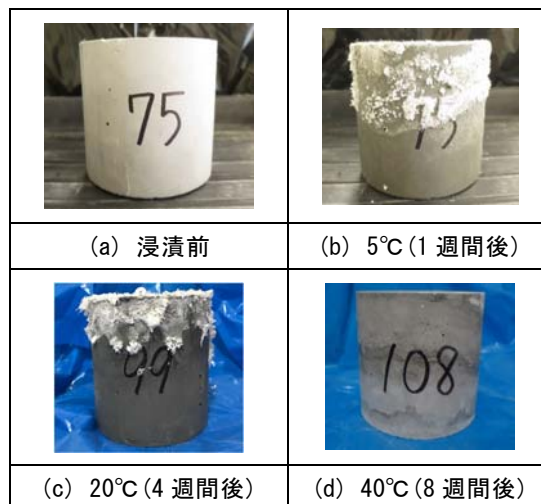


図-7 細孔量分布

間の供試体における浸漬期間中の外観状況の一例を示す。同図(a)の浸漬前と比較して、(b), (c)の通り、5℃では浸漬2日後、20℃では約3週間後からそれぞれ白華が生じている。発生および進展の特徴として、はじめに上面から約30mm程度までの領域に発生した後、徐々に下方に拡大した。一方、(d)の40℃では、約6週間後にわずかに白華が確認されたが、浸漬期間終了後までほとんど進展していない。

図-8に、浸漬期間と白華面積率の関係を示す。ここで、白華面積率は、円柱供試体の周面における白華の発生部面積を全周面積で除した百分率を示す。同図より、5℃、20℃ともに1週間程度で急速に白華面積率が增加している。以降、低温環境である5℃の方が20℃よりも白華面積率の増加量が大きく、5℃では45%、20℃では33%程度で収束している。

図-9に、白華発生時の浸漬日数と浸漬温度の関係を示す。同図より、両者には正の相関がみられる。GPの白華現象は、5℃前後の低温環境で顕著に進行する一方、40℃以上の高温環境では進行が極めて緩やかであることが確認された。

図-10に、高温保持時間と細孔量の関係を示す。同図より、高温保持時間が9時間と比較して、72時間では100~1000nmの細孔量が明らかに少ない。一方で、30nm以下の細孔量は終え追い傾向がみられる。すなわち、72時間の養生により、水分移動等に影響すると考えられる毛細管空隙を低減させる効果が期待される。

図-11に、浸漬試験中の高温保持時間と質量変化の関係を示す。同図より、高温保持時間が長期化するとともに、質量増加が少ない。すなわち、底面からの吸水量が抑制されやすい。

図-11に、高温保持時間ごとの圧縮強度を示す。同図より、高温保持時間9時間と比較すると、24時間では、0.7MPa小さく、48時間で3.0MPa、72時間で7.4MPa大きくなった。すなわち、高温保持時間72時間まで、概ね単調に圧縮強度が増加する傾向がみられた。

以上より、高温保持時間を長期化した養生方法は、細孔組織の緻密化することにより、吸水量の減少とともに圧縮強度の増加をもたらし、白華に対する抵抗性も向上することから、力学特性および耐久性の向上に効果があることが確認された。

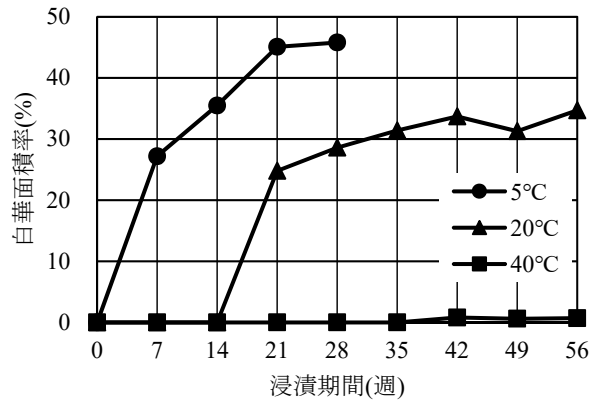


図-8 白華の経時変化

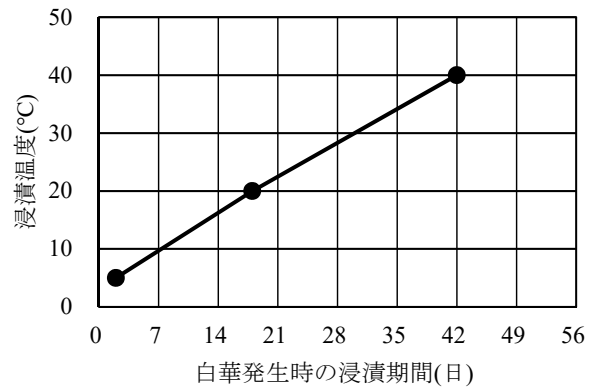


図-9 白華の経時変化

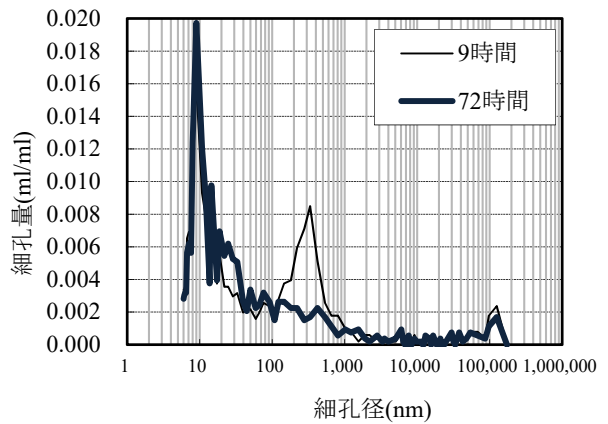


図-10 養生時間と細孔量分布の関係

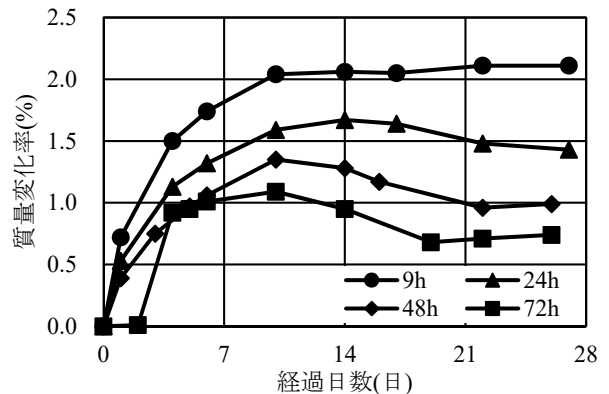


図-11 養生時間ごとの質量変化

2. 4 ASR 抵抗性の評価

ASR 抵抗性について評価するために、実用的な GP の配合および普通ポルトランドセメントコンクリート(以下、OPC)と同程度の Ca 量を有するアルカリ刺激材料の配合を対象に、促進膨張試験を実施した。促進膨張試験では、アルカリの供給量を調整するため、異なる pH のアルカリ水溶液に浸漬させた。

供試体は、75×75×250mm の角柱供試体であり、膨張量の測定は JISA 1129-3(ダイヤルゲージ法)に準拠した。JCI AAR-3 法に準じて初期値から 2 週間ごとに測定をした。材齢 12 週で膨張量が 1000 μ を超えた場合「有害である」とし ASR 膨張と判定した。

pH に着目した検討では、実用的な配合の GP として表-4 に示す配合のコンクリートを対象に実施した。表-5 に、促進膨張試験の実験条件を示す。ここで、ASR が発生している OPC の細孔溶液中の pH は 13.5 程度である一方、GP の細孔溶液中の pH は 10.5 前後であることから、NaOH 溶液を用いて pH を 13, 12, 11 と設定した。また、case1~3 で膨張が発生した場合、ASR 由来と吸水由来とを確認するために、比較用として case4,5 を設定した。case4 は、GP の細孔溶液と同じ pH=10.5 の NaOH 溶液、case5 は pH=7 の水道水である。また、上記以外の要因を考慮するため、比較用供試体として case6 を設定した。反応性骨材を全く用いない case6 の GP を水道水に浸漬する。フライアッシュと高炉スラグ微粉末を合わせた活性フィラー由来の CaO 含有量は、103kg/m³ である。

図-13 に、材齢 12 週までの膨張量変化の様子を示す。全ての条件において、膨張量は 100 μ 以下となり、いずれも経時変化が見られない。この結果は、いずれも「有害ではない」と判定される。本試験中に生じた 100 μ 程度の膨張は、試験期間中の吸水に起因する現象と考えられる。

次に、OPC と同程度の CaO 量を有するアルカリ刺激材料を対象に促進膨張試験を実施した。ここで、縮合重合反応を示すフライアッシュが活性フィラーの 50%未満となることから、GP ではなく、アルカリ刺激材料(AAM)と記す。

表-6 に GP の配合を示す。CaO 量については、実用的配合の GP を想定した 71kg/m³、ASR の生

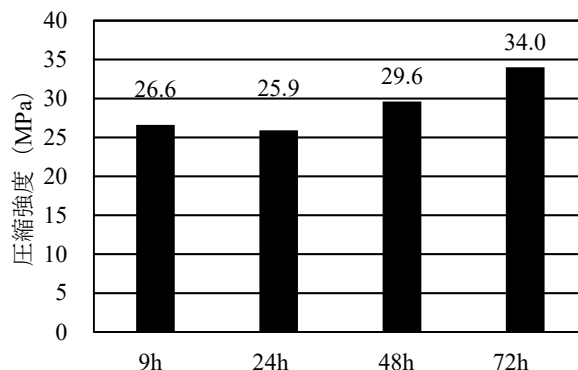


図-12 養生時間ごとの圧縮強度

表-4 ジオポリマーの配合

| case | GPW | FA | BFS | RS | NS | RG | NG |
|------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | kg/m ³ | | | | | | |
| 1~5 | 330 | 206 | 206 | 397 | 561 | 259 | 391 |
| 6 | | | | 0 | 935 | 0 | 652 |

表-5 実験条件

| case | pH | 浸漬溶液 | 骨材置換率 | 静置温度 |
|------|------|------|-------|------|
| 1 | 13 | NaOH | 40% | 40°C |
| 2 | 12 | | | |
| 3 | 11 | | | |
| 4 | 10.5 | | | |
| 5 | 7 | 水道水 | 0% | |
| 6 | 7 | | | |

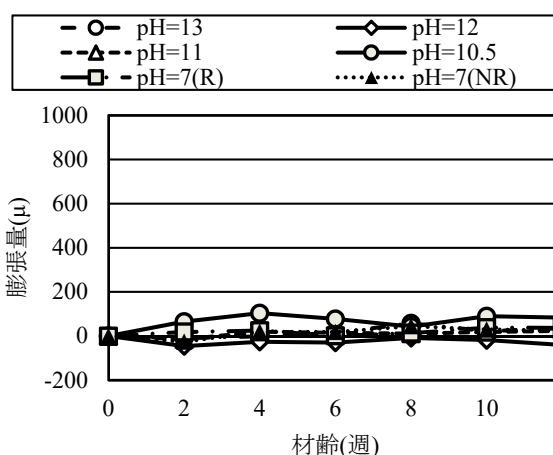


図-13 促進膨張試験結果

じる OPC を想定した 188kg/m³、最も CaO 含有量が多い 202kg/m³ の 3 水準とした。また、促進試験期間中のアルカリ供給方法として、pH=13 の

NaOH 溶液, pH=13 の NaOH 溶液を不織布に含浸させてラップで被覆するアルカリラッピングの 2 種類とした。

図-14 に、本検討における材齢 12 週までの膨張量変化を示す。実用的配合である CaO 含有量 71kg/m³ の GP はアルカリ供給方法に関わらず膨張は見られない。一方, CaO 含有量 188, 202kg/m³ の GP の膨張量は一定の割合で膨張している。材齢期間 12 週時点で, 1000 μ に達していないものの収束傾向は見られない。材齢の経過にともなって, 有害とされる 1000 μ に達する可能性を有する。

図-15 に、細孔溶液中の pH と材齢 12 週時点の膨張量の関係を示す。CaO 含有量 71, 103kg/m³ の実用的配合の GP は細孔組織に到達した浸漬溶液の pH に影響されない。一方, CaO 含有量 188, 202kg/m³ の GP は, pH=13 の環境下で膨張傾向を示すことが確認された。

以上より, 実用的配合の GP は高アルカリ環境により ASR ゲルが生成されない, あるいは生成されたとしても, Ca²⁺ が不十分なため十分な膨張力を有しないと考えられる。また, CaO 含有量を ASR が発生している OPC に近い 188kg/m³ 以上とした上で, 細孔溶液中の pH を OPC の水準である 13 とした環境下では, ASR に起因すると考えられる膨張が発生する。

3. まとめ

本研究では, 温度依存性に着目したジオポリマーの適用性について実験検討した。本実験条件下において, 得られた知見を以下に示す。

- 1) 硫酸抵抗性に関して, 高温環境課による劣化の促進がみられることに加え, 硫酸環境下では, 酸による劣化が支配的である。
- 2) 白華抑制効果について, 養生時間の長期化により, 毛細管空隙に影響する径の細孔量が減少し, 吸水量および白華の発生が抑制される。浸漬温度と白華の発生期間とは正の相関がみられる。
- 3) ASR 抵抗性について, 実用的な配合では ASR を生じない。一方で, 活性フィラー中の CaO 量が OPC と同量程度となったアルカリ刺激材料では, pH が 13.5 の環境下で膨張する傾

表-6 ジオポリマーの配合 (Ca 含有量の検討)

| CaO | GPW | BFS | FA | RS | NS | RG | NG |
|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| kg/m ³ | kg/m ³ | | | | | | |
| 71 | 326 | 122 | 285 | 397 | 561 | 259 | 391 |
| 188 | 384 | 426 | 0 | 384 | 542 | 250 | 378 |
| 202 | 412 | 457 | 0 | 363 | 513 | 237 | 358 |

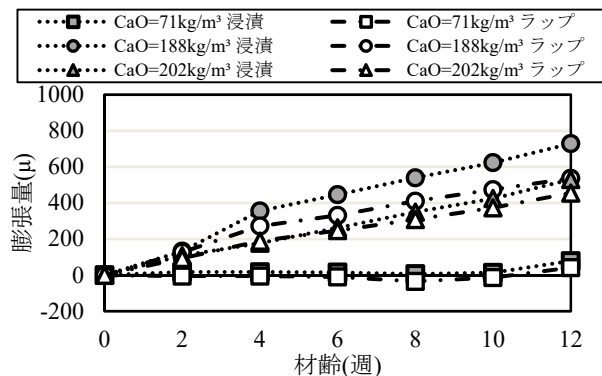


図-14 養生時間ごとの圧縮強度

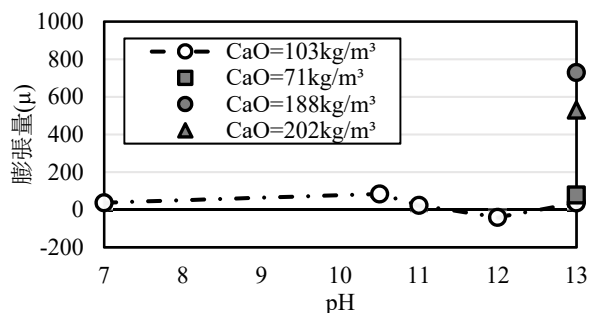


図-15 養生時間ごとの圧縮強度

向がみられる。なお, 今回の ASR 抵抗性の検討では, フィラーとして高炉スラグ微粉末とフライアッシュのみを使用した, 今後は, フライアッシュが 50%以上かつ CaO 量が十分に多い GP を対象に検討する予定である。

【参考文献】

- 1) Davidovits, J.; Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, J. Thermal Analysis, 37, pp.1633-1656, 1991
- 2) 例えば, 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: ジオポリマーモルタルの耐久性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.1937-1942, 2011
- 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, 2017