論文 フライアッシュおよび電気炉酸化スラグを使用したジオポリマー モルタルにおける高濃度塩酸溶液に対する抵抗性

五十嵐 祐太*1・Sanjay PAREEK*2

要旨:本研究は、フライアッシュおよび電気炉酸化スラグを多量使用した、ジオポリマーモルタルにおける高 濃度塩酸溶液に対する劣化抵抗性を検討したものである。セメントモルタルと比較して、ジオポリマーモルタ ルは優れた劣化抵抗性を有し、細骨材として電気炉酸化スラグを使用したジオポリマーモルタルは、珪砂使用 ジオポリマーモルタルと比較して、高濃度塩酸溶液に対する劣化抵抗性が若干劣る。さらに、ジオポリマーモ ルタルにおけるそれは、細孔空隙径および細孔空隙量に関わらず、マトリックス中の Ca 成分に大きく依存す ることが分かった。

キーワード:ジオポリマー,フライアッシュ,電気炉酸化スラグ,塩酸溶液,化学的腐食

1. はじめに

コンクリート構造物の主な劣化原因は、中性化、塩害、 凍害およびアルカリ骨材反応など様々であるが¹⁾、近年 では、温泉施設、硫酸塩土壌および下水道関連施設の化学 的腐食環境におけるコンクリート構造物の浸食や鉄筋の 腐食といった劣化現象が、国内外において数多く報告さ れている²⁾。さらに、欧米諸国や中国といった先進国にお ける環境汚染によって発生した酸性雨の影響により、歴 史的建造物やコンクリート構造物に被害が及んでいる³⁾。

一般的にコンクリートは、その構成材料の化学的性質 や多孔質なマトリックスが影響して、酸に対する抵抗性 は低いとされ、現在では、耐硫酸塩ポルトランドセメント を用いた耐酸性コンクリート⁴、ポリマー混和材を用い たポリマーセメントコンクリート⁵およびジオポリマー 硬化体が、腐食性物質に対する抵抗性を向上させたコン クリートとして開発されている⁶。なかでも、ジオポリマ ー硬化体は、一般的なセメントコンクリートと比較して、 優れた耐酸性を有する⁷。さらに、セメント未使用、且つ 天然骨材を一切使用せず、未利用資源であるフライアッ シュや鉄鋼スラグの有効利用が可能であるため、近年で は耐酸性を有する低炭素型新材料として、研究開発が推 進されている⁸。

しかしながら,ジオポリマー硬化体に関する既往の研 究では,従来のセメントコンクリートにおける浸漬試験 にならった,硫酸を試験溶液として使用した研究報告が 多く,塩酸溶液浸漬下におけるジオポリマー硬化体の抵 抗性については,研究事例が少なく,明確にされていない。 従って,本研究では,フライアッシュおよび電気炉酸化ス ラグ細骨材を多量使用したジオポリマー硬化体の塩酸浸 漬時における劣化機構および劣化抵抗性の明確化を目的 とする検討を行った。また,本研究では劣化促進のために 高濃度塩酸溶液を使用した。 試験方法は、35%塩酸溶液を用いて浸漬試験を 28 日(以下,28d)間行い,各測定日における試験体の質量変化率の 測定,浸食深さの測定,外観観察,圧縮強度試験,細孔空隙 構造の測定,微細構造の観察および X 線分析を行う。

2. 実験概要

2.1 試験体概要

表 - 1 には、ジオポリマーモルタル試験体に使用した、 フライアッシュ II種・能代産(密度: 2.26 g/cm³)および細 骨材として使用した珪砂 5 号(密度: 2.61g/cm³,吸水率: 0.28%,粒形: 0.5mm),電気炉酸化スラグ細骨材(密度: 3.1-4.0 g/cm³,吸水率: 2.0%以下,粒形: 0.3-5mm)の化学組 成表を示す。また、練混ぜ水として濃度調整したアルカリ 溶液[水酸化ナトリウム水溶液(NaOH, 9.5M)および水ガラ ス(Na₂SiO₃)]を使用した。表 - 2 には、比較用セメントモ ルタル試験体に使用した、普通ポルトランドセメント(密 度: 3.16 g/cm³)の化学組成表を示す。

ジオポリマーモルタル試験体は, 表 - 3 に示す配合(質量比)で,活性フィラー(フライアッシュ, 珪砂または電気 炉酸化スラグ細骨材)およびアルカリ溶液[水酸化ナトリウ ム水溶液(NaOH, 9.5M)および水ガラス(Na2SiO3)]を作製 し,練混ぜを行った。練混ぜ後, 寸法 φ50×100mm に成形 し, 2 時間(以下, 2h)乾燥(80℃)養生, 2h 蒸気(100℃)養生, 20h 乾燥[20℃, 60%(RH)]養生して, 2 種類(細骨材として 珪砂または電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタ ル)の試験体を作製した。セメントモルタル試験体は, セ メント:細骨材=1:3(質量比), 水セメント比 50% としたモ ルタルを練混ぜ, 寸法 φ50×100mm に成形した後, 2d 湿空 [20℃, 80%(RH)], 5d 水中(20℃), 21d 乾燥[20℃, 60%(RH)] 養生して, 試験体を作製した。

浸漬試験には,全ての試験体の材齢が28dになるまで, 乾燥室[20℃,60%(RH)]にて静置させたものを使用した。

*1日本大学大学院 工学研究科 建築学専攻(正会員) *2日本大学 工学部建築学科 准教授 博士(工学)(正会員)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe_2O_3	CaO	Density (g/cm ³)	ig.loss (%)	Surface Area (cm ² /g)
Fly Ash (JIS Type II)	64.5	23.9	4.8	5.3	2.3	2.1	3880
Silica Sand (No.5)	95.5	3.1	0.1	0.4	2.6	0.1	-
Electric Arc Furnace Slag (0.3-5mm)	11.9	-	37.0	12.7	3.1 - 4.0	-	-

表 - 1 ジオポリマーモルタル使用材料化学組成表

表-2 普通ポルトランドセメント化学組成表

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Density	ig.loss	Surface Area
	(%	6)		(g/cm^3)	(%)	(cm^2/g)
56.0	18.0	9.0	9.0	3.16	2.26	3340

表-3 ジオポリマーモルタル配合表(質量比)

	Fly Ash	Sand or Slag	NaOH (9.5M)	Na_2SiO_3
By Wt. (%)	38	44	8	10

2.2 浸漬試験条件

浸漬試験は、JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによ る耐薬品性試験方法」⁹に準拠して行い、温度 20±2℃の 試験環境下で28d間実施し,試験溶液には,35%の塩酸溶 液(質量パーセント濃度)を用いた。

2.3 測定項目

(1) 質量変化率

7d, 14d, 21d および 28d, 35% 塩酸溶液に浸漬した後, 7d 毎に試験体を取り出し,水で洗浄後,布ウェスを用いて余 剰水分をふき取った際の質量を測定した。

(2)浸食深さ

28d 間,35%塩酸溶液に浸漬した後,試験体を打込み面 と平行に切断し、モルタルが劣化していない部分の距離 を図-1に示す4方向について測定した後,式(1)によって 浸食深さを求めた。



図 - 1 浸食深さ測定箇所

浸食深さ (mm) = $\{D-[(d_1+d_2+d_3+d_4)/4]\}/2$ (1)

ここに, d₁+d₂+d₃+d₄; 試験溶液に浸漬した試験体断面の 浸食されていない部分の直径 (mm)

D; 試験溶液に浸漬前の試験体断面の直径 (mm)

(3) 外観観察

28d 間,35%塩酸溶液に浸漬した後,試験体の色調,破損 状況などを目視で観察し,写真撮影を行った。

(4) 圧縮強度試験

28d 間 35% 塩酸に浸漬した試験体について JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)に従って,圧縮 強度試験を行い,浸漬前後における試験体の圧縮強度比 を算出した。

(5) 細孔空隙構造

浸漬前の試験体の中心部分について、粒形 5mm 程度の 試料を採取し,水銀圧入式ポロシメータを用いて,細孔径 分布および総細孔量を測定した。

(6) 微細構造の観察および X 線分析

浸漬前の試験体および 35% 塩酸溶液に 28d 間浸漬後の 試験体について,電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を 用いて微細構造の観察および X 線分析を行った。

実験結果および考察

3.1 質量変化率

図-2には、35%塩酸溶液に浸漬した珪砂使用ジオポリ マーモルタル,電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモル タルおよびセメントモルタルの経時変化ごとの質量変化 率を示す。珪砂使用ジオポリマーモルタルは,浸漬開始か ら浸漬期間 28d までにおいて、ほとんど質量変化が見受 けられない。また,電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモ ルタルに関しては,浸漬 7d までに質量が約 20%減少し, その後 28d において約 25%の減少に留まっている。一方, セメントモルタルについては、浸漬 7d までに質量の約 45% が減少し, 浸漬 14d において, 質量の約 50% が減少し た。さらに、浸漬 28d では、質量の約 55% が減少した。



図-2 35%塩酸浸漬した試験体の質量変化率

3.2 浸食深さ

図 - 3には、35%塩酸溶液に浸漬した珪砂使用ジオポリ マーモルタル、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモル タルおよびセメントモルタルの 28d 浸漬後における浸食 深さを示す。浸食深さは、変色している部分までを測定し、 珪砂使用ジオポリマーモルタルが 7mm 程度、電気炉酸化 スラグ使用ジオポリマーモルタルが 8mm 程度、セメント モルタルが 13mm 程度であった。セメントモルタルの浸 食深さは、 珪砂使用ジオポリマーモルタルに対して約 1.8 倍、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルに 対して約1.7倍であり、セメントモルタルは2種類のジオ ポリマーモルタルと比較して、浸食の速度が早い傾向に ある。また、 珪砂使用ジオポリマーモルタルおよび電気 炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルを比較すると、 前者の方が若干、浸食に対しての抵抗性が優れているこ とが確認できた。





3.3 外観観察

写真 -1には、35%塩酸溶液に浸漬した珪砂使用ジオポ リマーモルタル、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモ ルタルおよびセメントモルタルの28d浸漬後における外 観および中央の断面をそれぞれ示す。それぞれの浸漬前 後における外観および中央における断面の写真を比較し て、珪砂使用ジオポリマーモルタルは、試験体表面の色調 が緑褐色に変化し、変色した劣化部分が残存している。ま た、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルについ ては、色調が緑褐色に変化し、劣化により表面の骨材が露 出し、表層部分が欠損していることが分かる。一方、セメ ントモルタルは、浸漬前の試験体と比較して、色調が黄褐 色に変化し、断面には劣化したマトリックス層が確認で き、断面寸法が著しく縮小していることが確認できる。

よって,質量変化率,浸食深さおよび外観観察の結果から,珪砂使用ジオポリマーモルタル,電気炉酸化スラグ使 用ジオポリマーモルタルおよびセメントモルタルの35% 塩酸溶液浸漬時における劣化現象は,表-1 および表-2 に示めす,使用材料に含まれるカルシウム成分量の違い が引き起こすものと推察される。これより,珪砂および電 気炉酸化スラグのそれは,後者の方が多く含まれている ため,電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルにお ける劣化を促進させたものと考えられる。また,セメント モルタルに関しては,その大部分がカルシウム系化合物 により形成されるため,セメントモルタル試験体がセメ ントを使用していない2種類のジオポリマーモルタルと 比較して,劣化が著しく促進されたことが容易に理解で きる。従って,35%塩酸溶液浸漬時における劣化現象は, マトリックス中のカルシウム成分が,塩酸溶液との反応 によりそのマトリックスを劣化させ,劣化したマトリッ クスが溶脱して生じたものと推察される。



写真 - 1 35% 塩酸浸漬前後における試験体の外観

3.4 圧縮強度試験

図 - 4には、28d間 35%塩酸溶液浸漬前後における珪砂 使用ジオポリマーモルタル、電気炉酸化スラグ使用ジオ ポリマーモルタルおよびセメントモルタルの圧縮強度を 示す。

珪砂使用ジオポリマーモルタルの浸漬前後における圧 縮強度比は約98%であり、その圧縮強度は浸漬前と比較 してほとんど低下していないことから、35%塩酸に対す る劣化抵抗性は高いといえる。一方、電気炉酸化スラグ使 用ジオポリマーモルタルに関しては、圧縮強度比は約 24%であり、浸漬後における圧縮強度の低下が確認され、 珪砂使用ジオポリマーモルタルと比較してその抵抗性は 劣ることが分かった。また、セメントモルタルは塩酸浸漬 による劣化が著しく、試験体が崩壊したため圧縮強度試 験を行うことができなかった。





3.5 細孔空隙構造

図-5 には、浸漬前の珪砂使用ジオポリマーモルタル、 電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルおよびセメ ントモルタルにおける中心部の細孔径分布を示す。 さら に、図-6 には、それぞれの試験体における総細孔空隙 量を示す。



珪砂使用ジオポリマーモルタルおよび電気炉酸化スラ グ使用ジオポリマーモルタルの細孔径分布は,細孔径 7 ~100nm の範囲で概ね多く分布する。一方,セメントモ ルタルの細孔径分布は,細孔径 7~200nm の範囲で概ね 多く分布していることが分かる。また,総細孔空隙量に関 しては,珪砂使用ジオポリマーモルタル,電気炉酸化スラ グ使用ジオポリマーモルタルおよびセメントモルタルの 順に総細孔空隙量が多い。珪砂使用ジオポリマーモルタ ルは,いずれの試験体と比較してマトリックスが緻密で ないにもかかわらず,塩酸に対して優れた劣化抵抗性を 有することから,ジオポリマーモルタルの細孔空隙構造 は塩酸浸漬における劣化に対して影響度は少ないと推察 される。

3.5 微細構造の観察および X 線分析

本論文では,各試験体における微細構造の電子顕微鏡 写真(1000倍)を比較して検討を行う。

写真 - 2 に, 浸漬前における珪砂使用ジオポリマーモ ルタルを示し, 写真 - 3 に, 35%塩酸溶液に 28d 浸漬後に おける, 珪砂使用ジオポリマーモルタルを示す。写真 - 4 に, 浸漬前における電気炉酸化スラグ使用ジオポリマー モルタルを示し, 写真 - 5 に, 35%塩酸溶液に 28d 浸漬後 における, 電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタル を示す。また, 図 - 7 に X 線分析装置を用いて点分析で測 定した元素の分布量を示す。ここで測定した各元素は定 性的なもので, その絶対値を議論することは困難である が, 各元素量の試料間の相対的な比較は可能であると考 えた。



写真 - 2 35%塩酸浸漬前における珪砂使用ジオポリマ-モルタルの微細構造写真 (×1000)



写真 - 3 35%塩酸浸漬後における珪砂使用ジオポリマー モルタルの微細構造写真 (×1000)



写真 - 4 35%塩酸浸漬前における電気炉酸化スラグ使用 ジオポリマーモルタルの微細構造写真 (×1000)



写真 - 5 35% 塩酸浸漬後における電気炉酸化スラグ使用 ジオポリマーモルタルの微細構造写真 (×1000)

写真 - 2より,球体状のものはフライアッシュを示す。 フライアッシュの周辺にはジオポリマーゲルが生成され, マトリックスが形成されていることが確認できる。

写真-3より,球体状のフライアッシュの周辺には,板 状の生成物および劣化部分が確認できる。これより,塩酸 溶液との反応によって健全なマトリックス部分が変化し, これらの生成物および劣化部分を形成したものと考えら れる。

写真 - 4より,フライアッシュおよび電気炉酸化スラ グの周辺には,マトリックスが形成され,電気炉酸化スラ グおよびマトリックスの界面部が強固に結合しているこ とが確認できる。

写真-5より,マトリックス中には板状の生成物およ び劣化部分が確認され,電気炉酸化スラグおよびマトリ ックスの界面に,ひび割れが生じていることが確認でき る。このことより,塩酸溶液浸漬時における電気炉酸化ス ラグ使用ジオポリマーモルタルの劣化現象は,板状の生 成物および劣化部分の形成に伴い,電気炉酸化スラグお よびマトリックスの界面からひび割れが発生し,マトリ ックス部分の溶脱を引き起こしたものと考えられる。



さらに,図-7より,写真-3および写真-5に示される 点分析を行った測定点(1),(2),(3)について,それぞれの生 成物および劣化部分の元素成分を定性的に判断し,それ らが劣化現象に及ぼす影響を考察する。

測定点(1)(板状の生成物)では,検出された元素ピークに おいて,S(硫黄)および Ca(カルシウム)が大きな値を示し ている。よって,写真-3に示される板状の生成物は,硫 黄成分を含んだカルシウム系化合物であることが推察さ れる。

測定点(2)(劣化部分)では,検出された元素ピークが Na(ナトリウム)および Cl(塩素)の数値を大きく示して いるため,塩酸と結合材に含まれる NaOH が反応し て,NaClを生成したものと考えられる。

測定点(3)(板状の生成物)では,検出された元素ピーク がS(硫黄)およびCa(カルシウム)を大きく示している。こ れより,測定点(3)における板状の生成物は,測定点(1)で 示した硫黄成分を含んだカルシウム系化合物に類似する ものと推察することができる。また,それを測定点(1)の 結果と比較するとスペクトルが相対的に大きいため,珪 砂使用ジオポリマーモルタルおよび電気炉酸化スラグ使 用ジオポリマーモルタルを塩酸溶液に浸漬した場合にお いては,後者の方が劣化要因であるカルシウム系化合物 を生成しやすいと考えられる。

4. 結論

本研究において,高濃度塩酸溶液に28d浸漬した場合, 珪砂使用ジオポリマーモルタルおよび電気炉酸化スラグ 使用ジオポリマーモルタルは,セメントモルタルと比較 して,塩酸に対して優れた劣化抵抗性を有することが確 認された。また,珪砂使用ジオポリマーモルタルおよび電 気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルを比較した場 合,後者の塩酸に対する劣化抵抗性は若干劣った。 以下に,各測定項目における結論を示す。

- 質量変化率の測定では、35%塩酸溶液に 28d 浸漬した場合、セメントモルタルが約 55%減少するのに対して、珪砂使用ジオポリマーモルタルは 1%未満の減少、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルは、約 25%減少した。
- 浸食深さの測定では、セメントモルタルの浸食深さ が約13mmに対して、珪砂使用ジオポリマーモルタ ルは約7mm、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマー モルタルは、約8mmであり、2種類のジオポリマー モルタルは塩酸浸漬時における浸食に対して、抵抗 性を示した。
- 外観観察では、浸漬前および浸漬28d後において、 セメントモルタルは、変色およびマトリックスの劣 化または欠損が多数見受けられ、塩酸に対しての劣 化抵抗性は低いことを確認した。また、電気炉酸化 スラグ使用ジオポリマーモルタルに関しては、前者 と類似した劣化を示しているが、さほど顕著ではな かった。一方、珪砂使用ジオポリマーモルタルは、いずれの試験体と比較しても、変化は微量であり、 塩酸に対して卓越した劣化抵抗性を示した。
- 圧縮強度試験では、35%塩酸浸漬前後における圧縮 強度比は、珪砂使用ジオポリマーモルタルが約98%、 電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルが約 24%およびセメントモルタルは崩壊したため測定 不可であった。これより、塩酸浸漬時において珪砂 使用ジオポリマーモルタルの圧縮強度はほとんど 低下しないことを確認した。また、電気炉酸化スラ グ使用ジオポリマーモルタルにおけるそれは塩酸 浸漬前と比較して劣ることを確認した。
- 5. 細孔空隙構造の測定では、セメントモルタルの場合、細孔径 7~200nm の範囲で概ね多く分布し、珪砂使用ジオポリマーモルタルおよび電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルの細孔径は、7~100nmの範囲で概ね多く分布していることを確認した。また、総細孔空隙量は珪砂使用ジオポリマーモルタル、電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモルタルおよびセメントモルタルの順で多く、珪砂使用ジオポリマーモルタルはいずれの試験体と比較してマトリックスが緻密でないにもかかわらず、塩酸に対して優れた劣化抵抗性を有することから、ジオポリマーモルタルの細孔空隙構造は塩酸浸漬における劣化に対して影響度は少ないことを確認した。

6. 微細構造の観察およびX線分析では、35%塩酸溶液 に 28d 浸漬した場合、珪砂使用ジオポリマーモルタ ルおよび電気炉酸化スラグ使用ジオポリマーモル タルの劣化現象は、マトリックス中に含まれる Ca が塩酸との反応により、Ca 系化合物の生成に伴っ て、マトリックスの劣化または溶脱を生じさせた。 すなわち、ジオポリマーモルタルにおける塩酸に対 する劣化はマトリックス中の Ca 含有量に大きく依 存することを確認した。

謝辞

本研究は,一般社団法人 日本鉱業振興会 平成26年 度 試験研究助成の下で実施したものです。ここに記し て謝意を示します。

参考文献

- 田澤栄一ほか,エース土木工学シリーズ エース コンクリート工学,株式会社 朝倉書店,2002.
- 中本 至,技術展望 下水道施設におけるコンクリート構造物の化学的劣化,土木学会論文集, No.472, Vol.20, pp1-11, 1993.8.
- 小林一輔,宇野祐一,森 弥広,酸性雨によるコンクリー ト構造物の劣化機構に関する基礎的研究,土木学会論 文集, No.564, Vol.35, pp243-251, 1997.5.
- 平田隆祥, 正木栄一, 小澤郁夫, 久保田 賢, 報告 耐酸性セメント系材料の基礎的性質, コンクリート 工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp1055-1060, 2006.
- 小柳 洽, Polymer in Concrete-新しい動向-4. レジン コンクリート・ポリマー含浸コンクリートの利用, J.Soc.Mat.Sci., Japan, No.470, Vol.41, pp1709-1716, 19 92.11.
- J.Davidovits, GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis, Vol.37, pp.1633-1656, 1991.
- X.J.Song, M.Marosszaky, M.Brungs and R.Munn, Durability of fly ash based Geopolymer concrete against sulphuric acid attack, 10DBC International Conference On Durability of Building Materials and Components, April.2005.
- 8) 魚本健人,信田佳延,山田一夫,世界で使用されている コンクリート材料と技術の現状-コンクリート材料ならび に関連規格の国際調査研究委員会報告から-, コンクリート工学年次論文集, Vol.49, No.2, pp54-62, 2011.2.
- JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試 験方法」コンクリート工学, vol.23, No.3, pp.59-62, 1985