

論文 フライアッシュ系ジオポリマーの部分吸水による表層劣化に関する基礎実験

一宮 一夫*1・原田 耕司*2・池田 攻*3

要旨: セメント硬化体では、細孔溶液が水分の蒸発や温度変化などにより過飽和となると、細孔溶液に溶解している塩が結晶化し、表面の白色化やスケーリングが発生することがある。前者はエフロレッセンスまたは白華、後者はサブフロレッセンスと称され、同様な現象はジオポリマーにおいても発生する。しかし、発生条件や形態はセメント硬化体とは異なる場合もあるが、同現象に関する研究は少ない。本研究では、フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーを対象に、環境条件ならびに配(調)合と白華やスケーリングの関係を実験で明らかにするとともに、表面含浸材の有効性についても検討した。

キーワード: ジオポリマー, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, 白華, スケーリング, 表面含浸材

1. はじめに

ジオポリマー(以下、GPとする)はフライアッシュ(以下、FAとする)などのアルミナシリカ粉末と水ガラスなどのアルカリシリカ溶液の縮重合反応による固化体である。ポルトランドセメント(以下、OPCとする)を使用しないことから製造時のCO₂排出量を抑制できることに加えて、酸や高温に対する抵抗性に優れることから、OPCの弱点を補完できる建設材料として近年注目されている。

一方、GPを歩車道境界ブロックに適用したところ、設置1年以内で図-1のような表層部に白華ならびにスケーリングなどの表層劣化が認められた。OPCコンクリートの白華や塩類風化に類似した現象であるが¹⁾⁴⁾、発生条件や劣化速度はOPCコンクリートとは異なる点もあり、発生メカニズムの解明や対策が求められている。

このような背景のもと、本研究ではFAを基本とし、強度増進のために高炉スラグ微粉末(以下、BSとする)を併用したGPモルタル製供試体を用いた部分吸水試験を行い、試験環境(気温、湿度)や配(調)合(BS置換率、アルカリ溶液の濃度)と表層劣化の関係を調べた。加えて、表面含浸材の有効性についても検討した。

2. 試験概要

2.1 GPモルタルの使用材料ならびに配(調)合

表-1に使用材料、表-2に活性フィラーの化学成分、表-3に配(調)合を示す。アルミナシリカ粉末はFAを基本とし、硬化促進のためにBSを内割り置換(置換率は0, 10, 20, 30%で、以下、それぞれをF100B0, F90B10, F80B20, F70B30とする)した。アルカリ溶液には水ガラス、苛性ソーダ、水の混合液を、濃度2水準(低濃度



図-1 GPの表層劣化の例

表-1 GPモルタルの使用材料

項目	記号	材料
活性フィラー	FA	フライアッシュ1種, 密度 2.36g/cm ³ 比表面積 5327cm ² /g
	BS	高炉スラグ微粉末, 密度 2.92 g/cm ³ 比表面積 4009cm ² /g
アルカリ溶液	GPW	水ガラス, 苛性ソーダ, 水の混合液 (溶液 A) A/W (Na/H ₂ O) 0.126, Si/A (Si/Na) 0.613 (溶液 B) A/W 0.187, Si/Na 0.613
細骨材	S	混合珪砂, 密度 2.64 g/cm ³

表-2 活性フィラーの化学成分(wt.%)

	FA	BS
SiO ₂	52.29	31.11
TiO ₂	1.40	0.51
Al ₂ O ₃	32.34	16.84
Fe ₂ O ₃	7.37	0.31
MnO	—	0.26
CaO	2.53	41.44
MgO	1.51	5.87
K ₂ O	1.03	0.83
P ₂ O ₅	0.67	—
SO ₃	0.76	2.84

*1 大分工業高等専門学校 都市・環境工学科 教授 博士(工学) (正会員)

*2 西松建設(株) 技術研究所土木技術グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

*3 山口大学 名誉教授 理学博士

: 溶液 A, 高濃度: 溶液 B) に調整して用いた。細骨材には珪砂を, JIS 標準砂を参考に粒度調整して使用した。

2.2 供試体形状ならびに養生方法

供試体は角柱 (4×4×16cm) と円柱 (φ5×10cm) の2種類を実験の目的に応じて使い分けた。GP は反応促進のために, 一般に給熱養生が施される。本研究では, プログラム式恒温恒湿装置を用い, 図-2 の条件で蒸気養生を行い, 材齢 1 日で脱型した後は恒温室 (20°C, 60% RH) で所定の材齢まで貯蔵した。

2.3 部分吸水試験

部分吸水試験では, 図-3 のように供試体の下端部 1cm を水道水に浸漬させた。試験環境は, (1) 恒温室 (温度 20°C, 湿度 60%RH), (2) 冷蔵庫 (温度 4°C, 湿度 30% RH), (3) 恒温恒湿装置 (20°C: 1 時間, 20°C→5°C: 1 時間, 5°C: 1 時間, 5°C→20°C: 1 時間を 1 サイクル, 湿度 85%RH) の 3 条件とした。なお, 恒温恒湿装置の温度変化は, 図-1 の GP ブロックの表層劣化を最初に確認した時の周辺環境の一日の温度変化を参考にして定めた。吸水期間は, 冷蔵庫と恒温室が 8 週間, 恒温恒湿装置が 120 サイクル (24 日間) とした。劣化度評価のために, 外観観察, 質量測定を定期的を実施するとともに, 吸水試験終了後の圧縮強度 (角柱供試体はセメントの強さ試験に準拠) を測定した。

2.4 表面含浸材の塗布

角柱供試体に OPC コンクリート用の市販のシラン系表面含浸材 (以下, 含浸材とする) を塗布して, 同材の効果調べた。材齢 1 週目に刷毛を用いて供試体全面に均等に塗布し, さらに 3 日間恒温室 (20°C, 60%RH) で乾燥させた後に実験に供した。

2.5 細孔径分布測定試験

表-3 から細骨材を除いた配 (調) 合の GP ペースト固化体ならびに W/C=50% の OPC ペースト固化体の細孔径分布を水銀圧入法により測定した。

3. 試験結果ならびに考察

3.1 吸水が GP モルタルの強度に及ぼす影響

部分吸水試験に先立ち, 供試体の浸水部の溶出にともなう強度低下の有無を確認するために, 蒸気養生後の材齢 1 日から水中養生ならびに気中養生を施した供試体の材齢 4 週における強度を測定した。図-4 に BS 置換率ごとの圧縮強度の比較を示す。図のように水中養生は気中養生とほぼ同じであることから, 本実験の吸水期間 8 週における GP の強度変化は無視できると判断した。また, BS 置換率が高いほど強度は大きく, 材齢 4 週における BS 置換率 0, 10, 20, 30% の圧縮強度は, それぞれ 18.2, 34.6, 55.8, 61.3N/mm² 程度であることを確認した。

3.2 試験環境ならびに配 (調) 合の影響

表-3 GP モルタルの配合 (kg/m³) (溶液 A の場合)

記号	BS 置換率 (%)	GPW	FA	BS	S
F100B0	0	295.0	640.3	0.0	1311.2
F90B10	10	295.0	576.4	79.2	1311.2
F80B20	20	295.0	512.3	158.4	1311.2
F70B30	30	295.0	448.2	237.7	1311.2

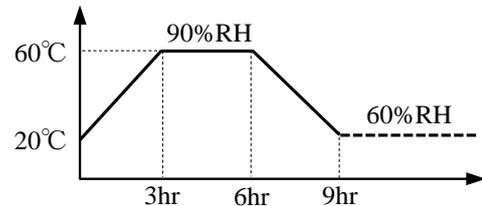


図-2 蒸気養生条件

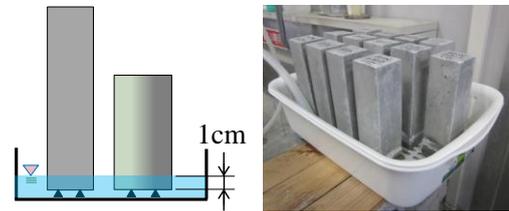


図-3 部分吸水試験の概況

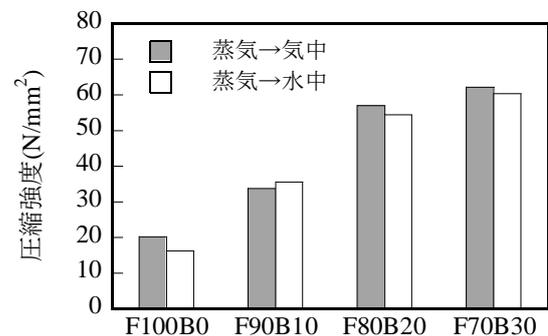


図-4 蒸気養生後の養生条件と圧縮強度の関係 (試験材齢 4 週, 溶液 A)

図-5 に試験環境ごとの供試体の外観を示す。まず, 恒温室と冷蔵庫を比較すると, 変状とその発生位置がほぼ同様であることから, 基本的なメカニズムも同じと判断した。恒温室での角柱と円柱を比較すると円柱では白色析出物の発生が顕著であるのに対して, 角柱では僅少である。析出物の量の差は両供試体の白華部の乾燥度の違いに起因するもので, 円柱の方が白華部と供試体上面の距離が近く, 乾燥しやすいためと考えられる。なお, 角柱供試体にも, 恒温室内では白色の析出物が存在していたが, 写真撮影のために恒温室外に移動させた直後から徐々に消失した。後述のように白い析出物は炭酸ナトリウム的一种であるため水に溶けやすく, 角部を有する角柱供試体の方が風解 (乾燥により結晶中の自由水の離脱により発生) が生じやすいことが理由と推察される。

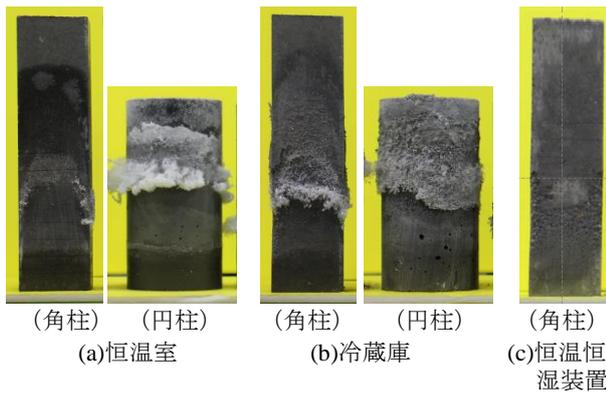


図-5 試験環境での外観の比較 (F90B10, 吸水期間: 恒温室と冷蔵庫が8週, 恒温恒湿装置が24日 (120 サイクル), 溶液 A)

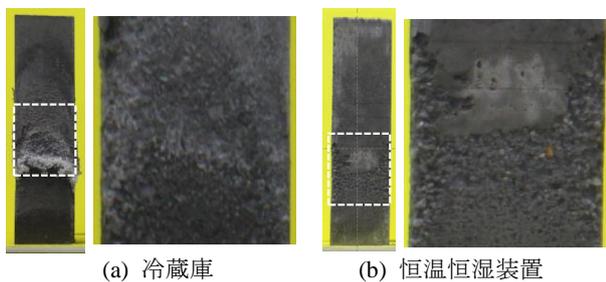


図-6 角柱供試体のスケーリングの状態の比較 (冷蔵庫供試体の拡大画像は析出物除去後)

冷蔵庫の場合は、角柱、円柱いずれにも析出物が確認できるが、恒温室の円柱供試体のような白色ではなく、母材と同じ灰色であることからスケーリングによるものと考えられる。恒温室の状態も劣化が進むと冷蔵庫での状況に近づくものと予想され、GP のスケーリングは温度や湿度が低いほど進行しやすいこと、劣化の促進試験法として冷蔵庫に調蔵する方法は有用であることなどが分かった。

恒温恒湿装置では析出物はほとんどなく、スケーリングが主である。図-6 は冷蔵庫と恒温恒湿装置のスケーリング部の拡大画像を示しており、両者は酷似していることから、GP においても温度変化の繰返し条件下では劣化が促進されることが分かる。

図-7 に恒温室、溶液 A、図-8 に冷蔵庫、溶液 A、図-9 に冷蔵庫、溶液 B の BS 置換率ごとの外観を示す。まず、図-7 の恒温室、溶液 A の場合は、F100B0、F90B10、F80B20 で変状が認められるが、BS 置換率が高いほど変状は少なく、発生位置は低い。特筆すべきは F90B10 の白色の析出物の発生量が他の配 (調) 合に比べて著しく多く、さらに供試体下端から 6~8cm に集中していることである。

図-8 (a) の冷蔵庫、溶液 A の場合も、いずれの BS 置換率においても図-7 とほぼ同位置に変状が生じる。図-8 (b) は表層の析出物を除去後の表面であり、BS 置

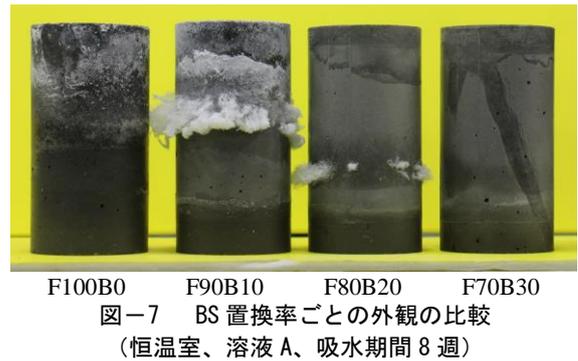
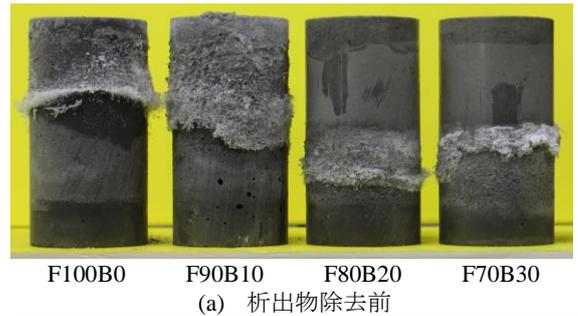
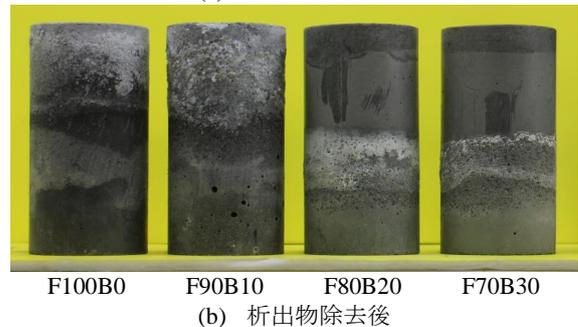


図-7 BS 置換率ごとの外観の比較 (恒温室、溶液 A、吸水期間 8 週)



(a) 析出物除去前



(b) 析出物除去後

図-8 BS 置換率ごとの外観の比較 (冷蔵庫、溶液 A、吸水期間 8 週)

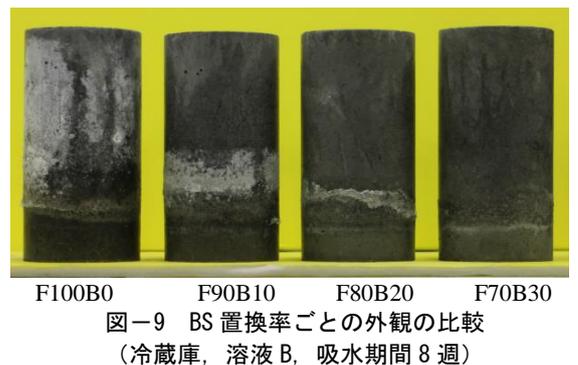


図-9 BS 置換率ごとの外観の比較 (冷蔵庫、溶液 B、吸水期間 8 週)

換率を高めることで白華は抑制できるがスケーリングは発生している。

図-9 の溶液 B では、図-8 (a) の溶液 A の場合に比べて BS 置換率が低い配 (調) 合では白華が生じるものの、スケーリングの発生はほとんど認められない。このことより、アルカリ溶液の濃度を調整することで GP の表層劣化を抑制できる可能性があることが分かった。一方、白華の形態は OPC 硬化体や溶液 A に発生するような、手で触れると容易に壊れるような脆弱なものとは異なり、供試体表面に強く粘着した状態であった。そのた

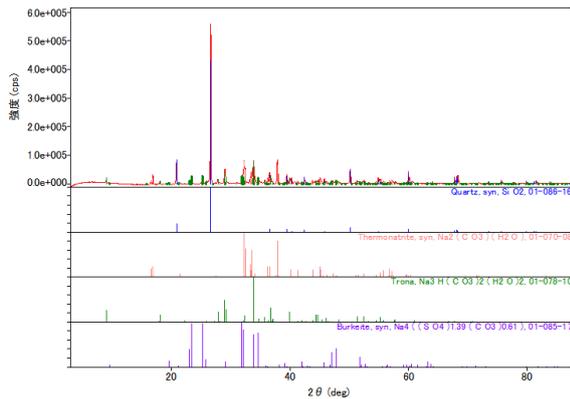


図-10 析出物のXRD分析の例
(F90B10, 冷蔵庫, 溶液A, 吸水期間8週)

表-4 析出物のXRD分析結果(冷蔵庫)

配(調)合	結晶名
F100B0	<ul style="list-style-type: none"> ・トロナ(Torona) $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ・テルモナトライト(Thermonatrite) $\text{Na}_2(\text{CO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$ ・バーカイト(Burkeite) $\text{Na}_6(\text{CO}_3)0.92(\text{SO}_4)2.08$
F90B10	<ul style="list-style-type: none"> ・トロナ ・テルモナトライト ・バーカイト
F80B20	<ul style="list-style-type: none"> ・トロナ ・テルモナトライト
F70B30	<ul style="list-style-type: none"> ・トロナ ・テルモナトライト ・バーカイト $\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$

表-5 析出物のXRF分析結果(冷蔵庫)(wt.%)

配(調)合	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO
F100B0	2.94	10.48	4.50	1.78
F90B10	4.34	21.71	5.19	2.69
F80B20	4.47	16.93	3.90	4.15
F70B30	4.63	22.30	4.38	5.78

め、析出物の分析は行えなかったが、溶液Aの場合と同種の可能性が高い。

供試体表面の析出物の分析結果を図-10、表-4、表-5に示す。図-10と表-4は粉末X線回折の結果で、前者では回折強度(縦軸)と入射角(横軸)の関係の一例として、F90B10, 冷蔵庫, 溶液Aの場合を示した。表-4は同分析から同定されたBS置換率ごとの結晶物の一覧である。いずれの配(調)合からも炭酸ナトリウムに由来する鉱物のトロナ, テルモナトライトが検出された。また、F100B0, F90B10, F70B30からはバーカイトが確認された。なお、今回はF80B20からはバーカイトは検出されなかったが、表-5のXRF分析の結果からは他の配(調)合と同程度の硫黄分が含有されていることから、いずれの配(調)合にも同じ3種の鉱物が含まれ

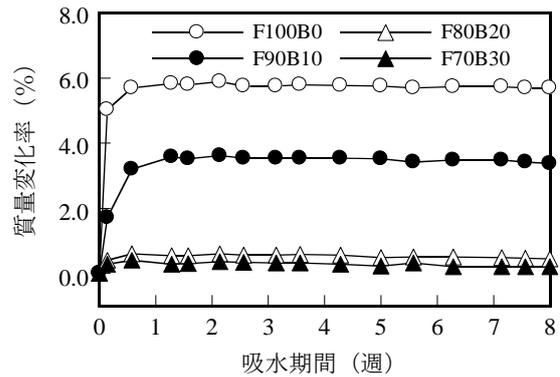


図-11 BS置換率ごとの供試体質量の変化
(恒温室, 溶液A)

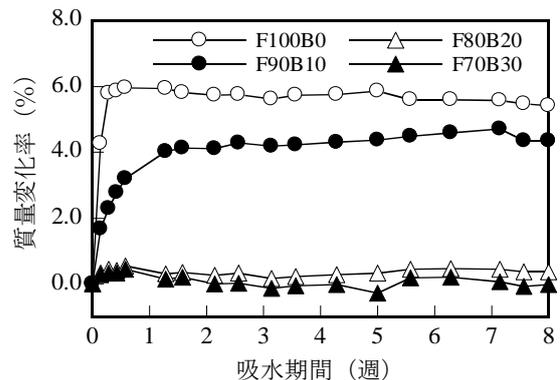


図-12 BS置換率ごとの供試体質量の変化
(冷蔵庫, 溶液A)

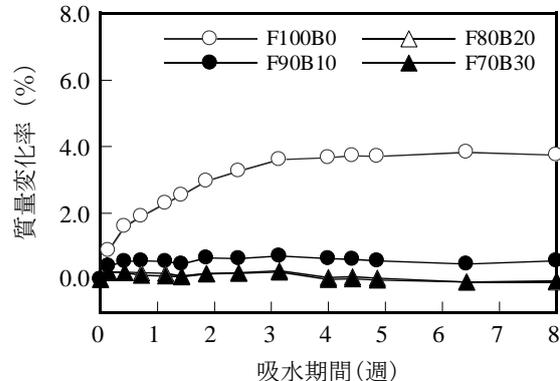


図-13 BS置換率ごとの供試体質量の変化
(冷蔵庫, 溶液B)

ている可能性が高い。なお、炭酸ナトリウムはGP中の未反応の水ガラスが遊離し、表面に到達した段階で空気中の炭酸ガスと反応して生成したと考えられる。

図-11, 図-12, 図-13に実験条件ごとの供試体の質量変化を示す。まず、図-11ではF100B0とF90B10は吸水期間5日までに質量が急激に上昇し、それ以降はほぼ安定的に推移している。一方、F80B20とF70B30での質量変化はほとんどない。質量変化と外観を比較すると、表層の変化が顕著であるほど質量変化が大きいの。つまり、吸水量が多い配(調)合ほど劣化しやすい傾向にある。図-12の変化傾向は図-11とほぼ同じであることから、試験温度は吸水量や吸水速度にほとんど影響していな

いことが分かる。他方、アルカリ溶液の濃度を高めた図-13の場合は、吸水量、吸水速度ともに低下し、F90B10の質量変化は0.5%程度に減少した。

図-14に恒温室と冷蔵庫の圧縮強度のBS置換率ごとの比較(円柱供試体、溶液A、吸水期間8週)を示す。恒温室の強度は、図-4の気中養生の強度(吸水なし、凡例：蒸気→気中)と同水準であり、表層部の変化が強度に及ぼす影響は見受けられない。それに対して、冷蔵庫の強度は、恒温室の強度と比べてF90B10が43%((恒温室の強度-冷蔵庫の強度)/恒温室の強度×100%)、F80B20が20%、F70B30が14%低下しており、温度や湿度が低い環境におけるGPの部分吸水に伴う表層劣化は耐力低下を伴う深刻な現象であることを示している。

図-15に溶液Aと溶液Bの圧縮強度のBS置換率ごとの比較(角柱供試体、恒温室、材齢1週)、図-16に吸水期間8週の同配(調)合の圧縮強度(円柱供試体、冷蔵庫)を示す。まず、強度はいずれの図においても溶液Bの方が溶液Aよりも高い。加えて、図-16の吸水後の強度は溶液A、Bともに、吸水させない図-15に示した強度と同程度であり、部分吸水による明確な強度低下は生じていない。

図-17にOPC、F100B0、F90B10、F80B20のペースト固化体の細孔径分布を示す。OPCと比較したGPの細孔径分布の特徴として、最頻値がOPCは $0.1\mu\text{m}$ 程度であるのに対して $0.02\sim 0.04\mu\text{m}$ と低く、BS置換率での差異も小さい。理論的には、供試体内部の連続空隙の直径が小さいほど吸水高さが高くなるが、GPでは表層劣化位置と細孔径分布の間に明確な関係は認められない。

以上のように、OPCでは白華は炭酸カルシウムの析出、スケーリングは硫酸塩等の塩類の結晶化の膨張圧による、それぞれ異なったメカニズムであるのに対して、GPではいずれも水溶性を有する結晶に起因する現象であり、より詳細のメカニズムの解明が求められる。

3.3 含浸材の効果

図-18に含浸材を塗布したF90B10とF70B30の切断面の画像を示す。BS置換率が高いF70B30では、相対的に組織が緻密となり、含浸材が浸透しにくいことを予想していたが、本実験での含浸材浸透深さはいずれも4mm程度である。

各配(調)合における含浸材塗布の効果について、外観の比較を図-19、質量変化の比較を図-20、圧縮強度の比較を図-21に示す。図-19の外観は、含浸材を塗布することで表層の変状が少なくなっており、市販のコンクリート用含浸材を適用することでGPの表層劣化をある程度抑制できることが分かった。図-20の質量変化では、F90B10(無塗布)は吸水開始から10日ほどまで質量が増加し、その後は安定している。それに対して、

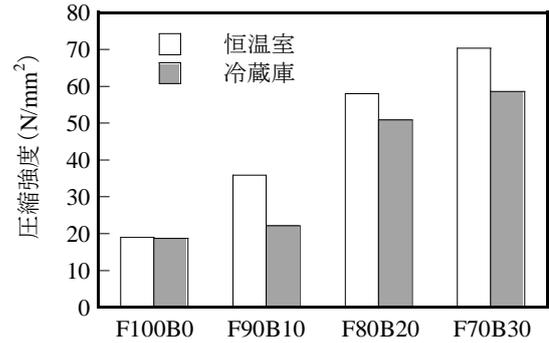


図-14 恒温室と冷蔵庫の圧縮強度のBS置換率ごとの比較(円柱供試体、溶液A、吸水期間8週)

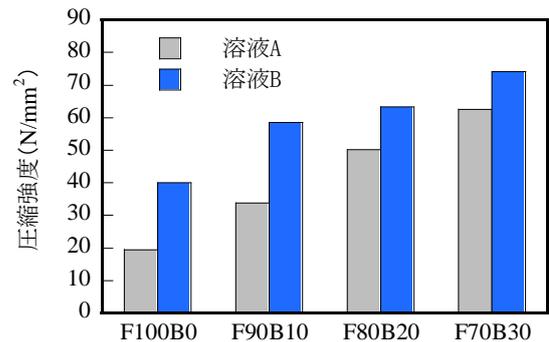


図-15 材齢1週における溶液Aと溶液Bの圧縮強度のBS置換率ごとの比較(角柱供試体、恒温室)

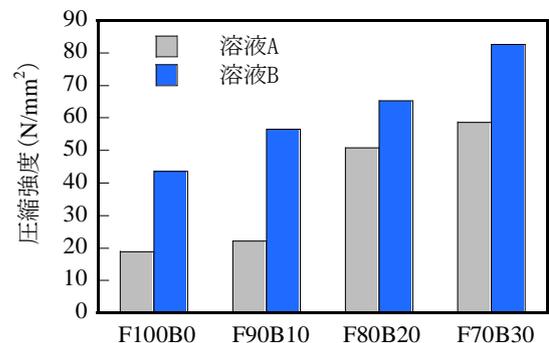


図-16 溶液Aと溶液Bの圧縮強度のBS置換率ごとの比較(円柱供試体、冷蔵庫、吸水期間8週)

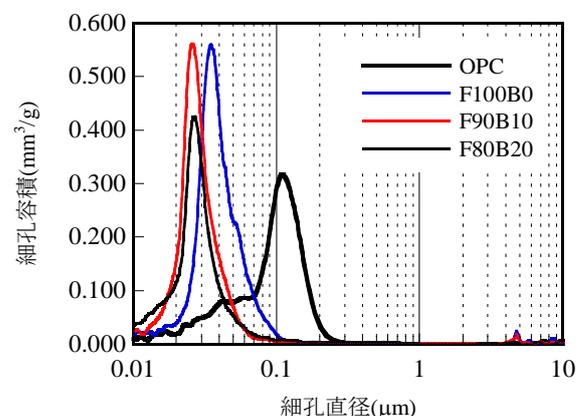


図-17 GPならびにOPCペースト固化体の細孔径分布の比較

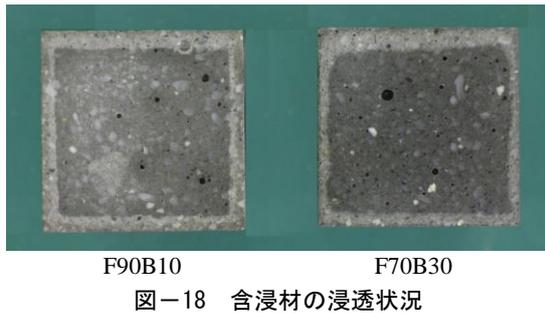


図-18 含浸材の浸透状況

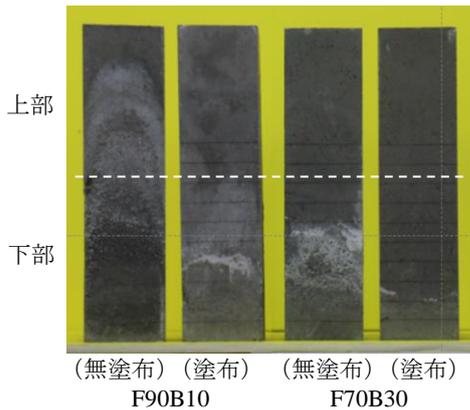


図-19 含浸材の有無による外観の比較
(角柱供試体, 冷蔵庫, 溶液 A, 吸水期間 8 週)

F90B10 (塗布) は 5 日まで質量変化はなく、含浸材の防水効果が認められるものの、それ以降は徐々に質量が増加していることから徐々に吸水しているものと考えられる。一方の F70B30 は無塗布、塗布ともに質量増加はなく、逆にわずかに質量が減少する傾向にある。GP における含浸材の物質遮断効果についての詳細は今後の検討課題であるが、シラン系撥水剤を塗布したコンクリートや高強度コンクリートでは、液体としての水の侵入を抑制し、気体 (水蒸気) としての水の発散を許容するので、それに類似した現象が生じている可能性もある。

図-21 の圧縮強度の比較では、F90B10 (無塗布, 塗布) と F70B30 (塗布) は供試体上部と下部の強度はほぼ同じで、強度も図-4 と同水準であることから内部は健全な状態と判断できる。それに対して F70B30 (無塗布) では表層劣化のある下部の強度は上部の 58% まで低下した。表層部が僅かに白色化したのみで、質量変化はほとんどないことから、供試体への物質の顕著な出入りはないと考えられるが、現時点では強度低下の原因は不明である。

4. まとめ

本研究で得られた GP の部分吸水に伴う白華ならびにスケーリングに関する主な知見を以下に示す。

(1) 恒温室 (20℃, 60%RH) よりも冷蔵庫の中で白華やスケーリングが促進されたことから、GP の表層劣化は温度や湿度が低いほど進行しやすい。また、温度変化の

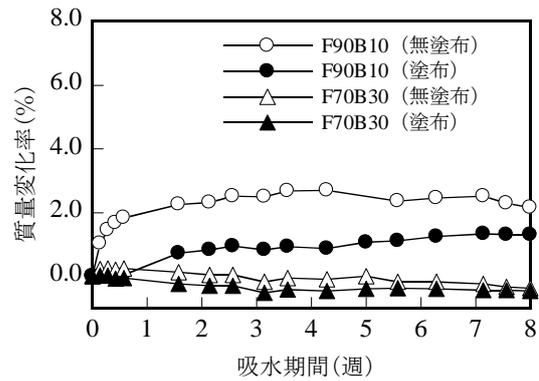


図-20 含浸材の有無による質量変化の比較
(角柱供試体, 冷蔵庫, 溶液 A)

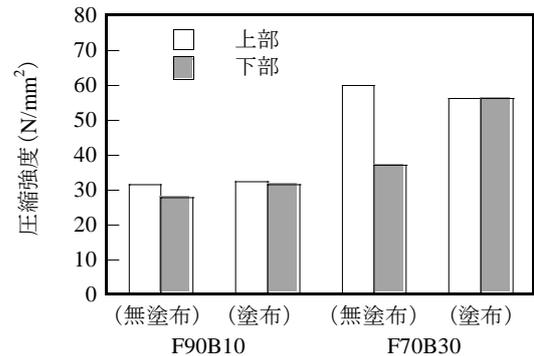


図-21 含浸材の有無による圧縮強度の比較
(角柱供試体, 冷蔵庫, 溶液 A, 吸水期間 8 週)

繰り返しも表層劣化を促進する。

- (2) GP の表層劣化は美観だけでなく、耐力を低下させる場合もあるので、確実な対策が必要である。
- (3) BS 置換率を高めることで表層劣化を抑制できる。
- (4) アルカリ溶液の濃度を調整することで表層劣化を抑制できる場合がある。
- (5) OPC コンクリート用のシラン系表面含浸材は GP の表層劣化の速度を遅減させる効果がある。

参考文献

- 1) 吉田夏樹, 松浪良夫, 永山勝, 坂井悦郎: モルタルの塩類風化に及ぼす配合条件および炭酸化の影響, セメント・コンクリート論文集, vol.63, pp.378-385, 2009
- 2) 吉田夏樹, 松浪良夫, 永山勝, 坂井悦郎: モルタルの塩類風化に及ぼす細孔構造および引張強度の影響, セメント・コンクリート論文集, vol.64, pp.398-405, 2010
- 3) 吉田夏樹, 松浪良夫, 永山勝, 坂井悦郎: 温度条件が硫酸ナトリウムによるモルタルの塩類風化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, vol.32, No.1, 2010
- 4) 吉田夏樹, 三田卓, 望月泰史, 土屋恵美: 硫酸ナトリウムの作用により劣化した住宅基礎コンクリートの補修, 日本建築仕上げ学会 大会学術講演会研究発表論文集, 2012