

論文 フライアッシュ系ジオポリマーの表層劣化と試験環境ならびにシラン系表面含浸材の種類や塗布方法の関係

一宮 一夫*1・原田 耕司*2・津郷 俊二*3・池田 攻*4

要旨：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強酸性温泉地の別府明礬地区の歩車道境界ブロックに適用したところ、設置後に表層部に白華やスケーリング等の変状（表層劣化）が生じた。一般の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、その発生メカニズムの詳細は不明である。本研究では同ブロックと同じ配（調）合の円柱ならびに角柱の供試体を用いた室内実験を行い、ジオポリマーの表層劣化に与える試験環境（恒温室（20℃，60%RH），冷蔵庫（3℃，30%RH），環境試験装置（5℃～20℃の繰り返し，85%RH））ならびにシラン系表面含浸材の種類（3種類）や塗布方法との関係を調べた。

キーワード：ジオポリマー，白華，スケーリング，表面含浸材，フライアッシュ

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、酸性環境や高温環境での高い抵抗性が期待できることから、OPC コンクリート（以下、一般のコンクリートとする）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。

大分県別府明礬地区は強酸性温泉地として知られ、特に接地コンクリート構造物の劣化は著しく、供用開始から比較的早い時期での補修や更新を余儀なくされている。このような状況の中、筆者らは当地区を管理する大分県別府土木事務所の協力により、一般に高い耐酸性が期待できる GP 製の片面歩車道境界ブロック（以下、ブロックとする）の施工実験の機会を得た。しかし、設置して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生じた。GP の表層劣化は一般のコンクリートの白華や塩類風化に類似した現象である²⁾⁴⁾。しかし、発生条件や劣化速度は一般のコンクリートとは異なり、一般のコンクリートでは白華とスケーリングが別々の原因により発生するが、GP では白華とスケーリングが複合的に発生している可能性もあり、発生メカニズムの解明や対策が求められている。

図-2 は、ブロック内部の劣化状況を確認するために取り出した、設置後およそ3年を経過後したブロックの切断状況と切断面である。切断面の目視観察の結果からは、当初の表面から深さ数 mm のモルタル分が除去され

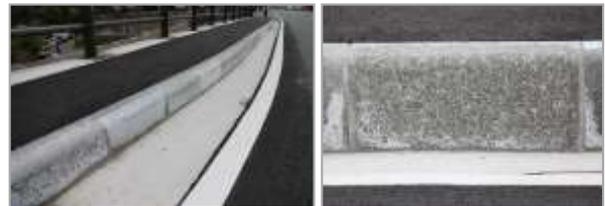


図-1 別府明礬地区における GP の表層劣化

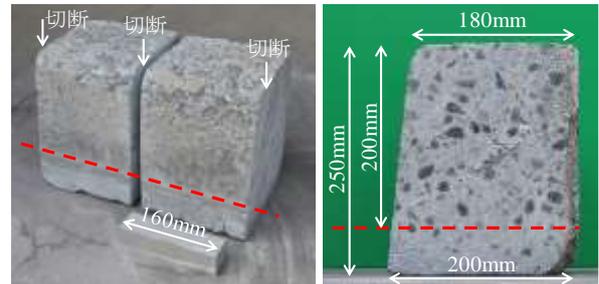


図-2 ブロックの切断状況と切断面

いるが、残存部分の変状は認められない。また、設置以降、適宜実施した外観観察でも2年以上にわたりほとんど変化がないことから、劣化は表層に限定された現象で、すでに終息していると判断できる。しかし、表層劣化は一般のコンクリート同様に審美的にも望ましくなく、配（調）合によっては断面欠損による強度低下や鉄筋腐食にもつながる恐れもある。

このような背景のもと、本研究では同ブロックと同じ配（調）合の円柱ならびに角柱の供試体を用いた室内実験を行い、表層劣化に与える試験環境ならびにシラン系表面含浸材の種類や塗布方法との関係を調べた。

*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㈱ 技術研究所土木技術グループ 主席研究員 博士（工学）（正会員）

*3 日本興業㈱ 開発部 主任（非会員）

*4 山口大学 名誉教授 理学博士（正会員）

表-1 GP コンクリートの使用材料

種類	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	AW	水ガラス系市販品 A/W 0.135 (0.07~0.20) Si/A 0.96 (0.44~1.48)
細骨材	S	混合珪砂, 表乾密度 2.64 g/cm ³
粗骨材	G	砕石, 表乾密度 2.61 g/cm ³

表-2 GP コンクリートの配 (調) 合 (kg/m³)

FA	BS	AW	S	G
418	104	235	624	935

2. 実験概要

2.1 使用材料ならびに配 (調) 合

表-1 に GP コンクリートの使用材料, 表-2 に同配 (調) 合を示す。アルミナシリカ粉末にはフライアッシュ (以下, FA とする) を基本とし, 硬化促進のために高炉スラグ微粉末 (以下, BS とする) を内割り置換 (置換率は 20%) した。アルカリ溶液にはジオポリマー専用に開発された水ガラス系の市販品, 細骨材には珪砂, 粗骨材には砕石をそれぞれ使用した。

表面含浸材 (以下, 含浸材とする) には市販の 3 種類を用いた。表-3 に各含浸材の特性を示す。表中のデータは既往の研究⁵⁾より引用した。評価項目は本研究の目的と関連性が高いと判断した吸水抵抗性, 透水抵抗性, 透湿性とし, 各性能の評価値の「吸水抑制比」, 「透水抑制比」, 「透湿比」で評価した。なお, 各抑制比は $100 - (\text{含浸材を塗布した供試体の値} / \text{含浸材を塗布していない供試体の値}) \times 100$ で表示した。

本研究は, 供試体下端部 1cm を水浸させる部分吸水試験を行うことから, 吸水抵抗性は最も重要な評価項目であり, 吸水抑制比は小さい方が良い。一方, 白華やスケールリングは供試体側面の湿潤部と乾燥部の境界を中心に発生することから透湿比は小さい方が良い。これらの観点で各含浸材の相対的な特性をまとめると, 含浸材 A は下面から水を吸いやすく, 側面の乾燥もさせやすい, つまり 3 種類の中で水の出入りが最も容易である。含浸材 B は水を吸いにくく, 乾燥もさせにくい。含浸材 C は水を吸いやすいが乾燥はさせにくいことになる。

2.2 供試体製作, 養生方法, 含浸剤塗布

供試体は円柱と角柱の 2 種類を用いた。円柱供試体の

表-3 各含浸材の特性

名称	主成分	吸水抵抗性	透水抵抗性	透湿性
		吸水抑制比	透水抑制比	透湿比
A	アルキルアルコキシシラン	B 60~80	A 80 以上	A 80 以上
B	シラン・シロキ酸系	A 80 以上	A 80 以上	B 60~80
C	アルコキシシラン化合物	B 60~80	A 80 以上	B 60~80

※ 評価試験は土木学会 JSCE-K571-2005 表面含浸材の試験方法 (案) に準拠した。なお, 透水試験は JIS A 1404 試験方法を採用した。
※ 各抑制比は $100 - (\text{含浸材を塗布した供試体の値} / \text{含浸材を塗布していない供試体の値}) \times 100$ で表示した。

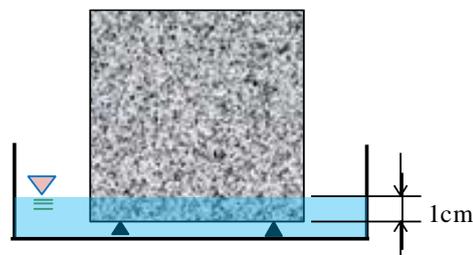


図-3 部分吸水試験の概況

製作には直径 10cm, 高さ 20cm のコンクリートの強度試験用型枠を用い, 高さの 6 割ほどまでコンクリートを入れ, 脱型後に高さが 10cm になるようにコンクリート用カッターで成形した。一方の角柱供試体はまず 10×10×40cm の供試体を製作し, 脱型後に同じくコンクリート用カッターで長手方向を 3 等分に切断して用いた。

コンクリート打設後は蒸気養生 (最高温度 60℃または 80℃, 湿度 90%RH, 給熱時間 12 時間) を施し, 供試体成型後は恒温室 (20℃, 60%RH) で静置させた。

含浸材塗布は円柱供試体が材齢 1 日 (一部は 7 日), 角柱供試体は材齢 3 日で, 刷毛を用いて行った。なお, 円柱供試体には含浸材 A, 角柱供試体には含浸材 A, B, C を塗布した。含浸深さは前出の既往の研究によるとおよそ 2.4mm である⁵⁾。

2.3 部分吸水試験の方法と試験環境

部分吸水試験の状況を図-3 に示す。試験環境は, 1) 恒温室 (20℃, 60%RH), 2) 冷蔵庫 (3℃, 30%RH), 3) プログラム式環境試験装置 (温度 5℃~20℃の繰り返し, 1 サイクル 4 時間, 85%RH) の 3 条件とし, 白華ならびスケールリングの進行状況を調べた。

なお, 環境試験装置を用いて温度変化の繰り返し条件

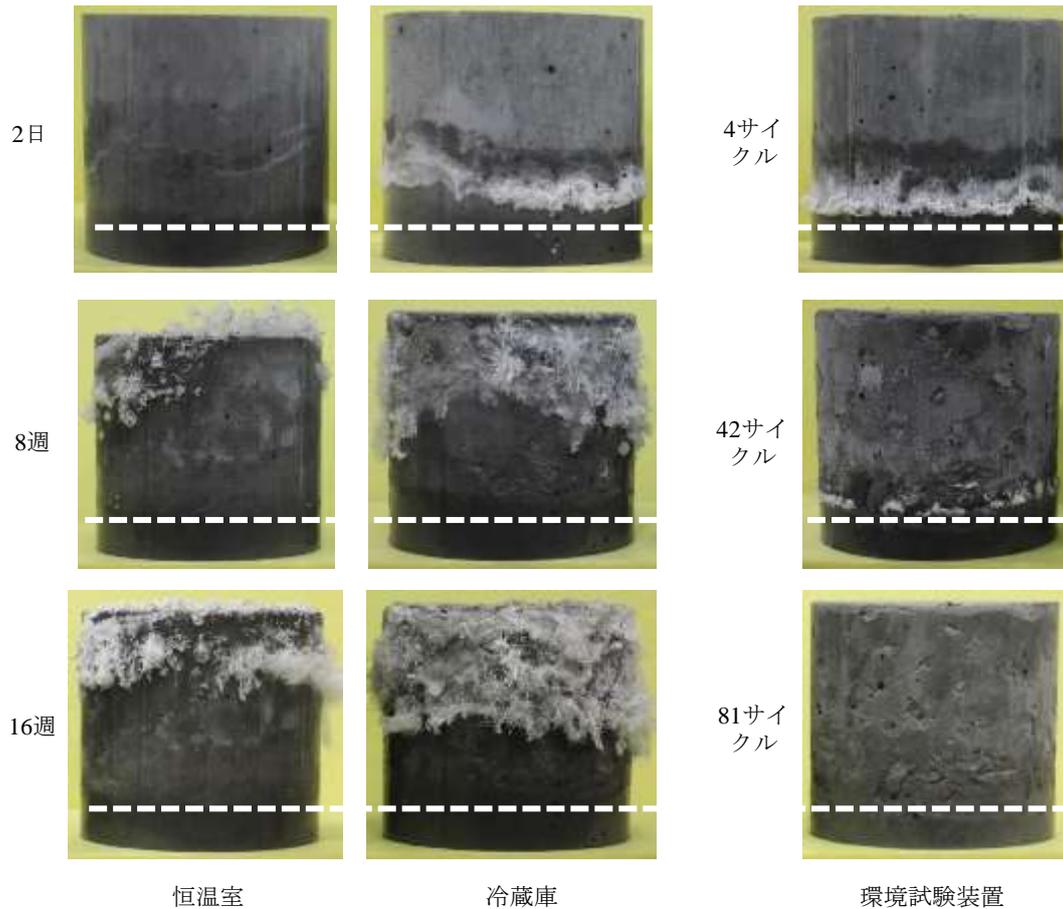


図-4 試験環境と表層劣化の関係

下で行った実験は、一般のコンクリートでは温度変化が部分吸水を助長し、それに伴い表層の変状も顕著となるとした既往の研究⁶⁾での知見の GP への適応性を確認することを目的に行った。

3. 実験結果

3.1 試験環境の影響

図-4 に試験材齢 2 日、8 週、16 週での供試体外観を示す。試験材齢 2 日では、恒温室では色調以外の変状は認められないが、冷蔵庫と環境試験装置 (4 サイクル) の供試体で既に白華が生じている。各供試体の下端からの吸水高さを表面の色調から推定すると、恒温室が 7cm 程度、冷蔵庫と恒温恒湿装置が 5cm 程度である。冷蔵庫と環境試験装置の乾燥部と吸水部の色の違いは明瞭であるのに対して、恒温室の下端からおよそ 7cm よりも上の部分の色調は相対的に濃いことから、既にいくらかの水が上端部まで到達している可能性がある。

一般のコンクリートに生じる白華生成物の主成分は水に溶けにくい炭酸カルシウムであるが、フライアッシュと水ガラスを主体とする GP で生じる生成物の主成分は炭酸ナトリウムであり、筆者らも既往の研究において確認している⁷⁾。恒温室では供試体下端からおよそ 6~

7cm の位置まで吸水しているが白華は生じていない。これは、炭酸ナトリウムは水に溶けやすく、試験材齢 2 日の段階では生成量が少なく供試体内部の水分が飽和していないためと考えられる。他方、冷蔵庫では既に白華が生じているが、厳しい環境環境にあることで供試体表層部の水分中のナトリウム濃度が高くなるためと推察される。また、冷蔵庫と環境試験装置の白華の発生位置と量が同程度であることから同じメカニズムで白華が進行していること、一般のコンクリート同様に温度変化は表層劣化の促進要因になる可能性があることを示唆するものである。

試験材齢 8 週ではいずれの供試体も上端部まで吸水しており、恒温室、冷蔵庫ともに白華が認められる。特に冷蔵庫での白華は顕著であり、促進試験法としての有効性が伺える。上述のように、冷蔵庫での白華が顕著となるのは厳しい乾燥環境にあることが原因と考えられることから、実環境では湿度の低い冬季や日射が厳しい夏季において白華が生じやすいと思われる。また、恒温室では、供試体上半分の白華を生じていない部分でも表層部に変状 (白色のまだら) が認められることから、供試体内部に包含する水分量と周囲の湿度とのバランスにおいて、前者が卓越すると白華は生じにくいことを示し

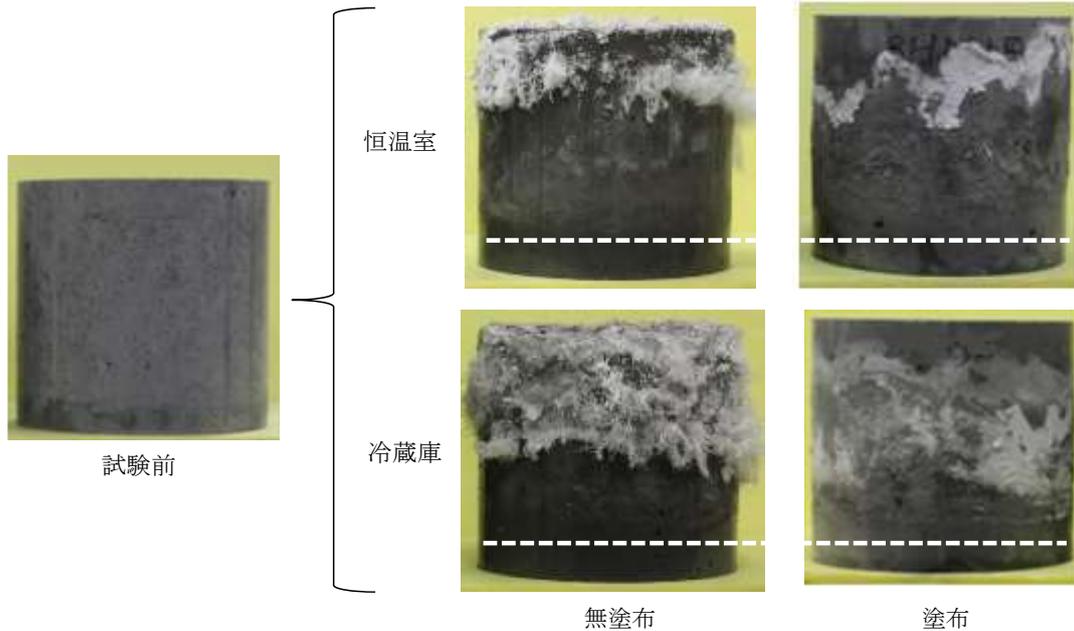


図-5 恒温室と冷蔵庫における表面含浸材の無塗布と塗布の比較 (含浸材 A, 試験材齢 16 週)

ている。他方、環境試験装置では白華はほとんどないが、スケーリングが顕著である。また、白華は 30 サイクルを境に減少したことから、白華の供給源の未反応のナトリウムが恒温室や冷蔵庫よりも早い時期に消費され尽くした可能性もある。

試験材齢 16 週では、恒温室及び冷蔵庫の供試体で供試体上部を中心に大量の白華が生じており、冷蔵庫では試験材齢 16 週でも未反応のナトリウムが残存していることが分かる。

3.2 表面含浸材の効果

(1) 外観観察

図-5 に試験材齢 16 週における含浸材の無塗布と塗布の外観の比較を示す。同図上段の恒温室の場合において、無塗布では綿菓子状の生成物が生じているのに対して、含浸材を塗布したものは供試体上端から 4cm の範囲で不規則かつ線状に粘稠性の高い白色の生成物がある。下段の冷蔵庫の場合も生成物の状態は恒温室の場合と同じであるが、発生範囲、発生量ともに恒温室の場合よりも大きい。この時も、厳しい乾燥環境である冷蔵庫において白華が促進されたものと考えられるが、シラン系含浸材を塗布することで白華ならびにスケーリングの低減効果が期待できることが分かる。

(2) 圧縮強度

図-6 に図-5 で示した試験材齢 16 週における供試体の圧縮強度を示す。含浸材を塗布しない「気中養生」の強度が 44.8N/mm² で、恒温室では無塗布が 45.2 N/mm²、塗布が 50.7 N/mm²、冷蔵庫では無塗布が 41.0 N/mm²、塗布が 46.2 N/mm² である。最も白華が顕著な「無塗布、冷

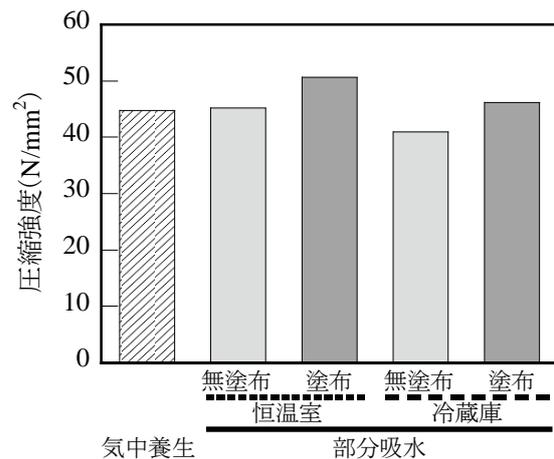


図-6 試験環境、含浸材塗布の有無による圧縮強度の比較 (含浸材 A, 試験材齢 16 週)

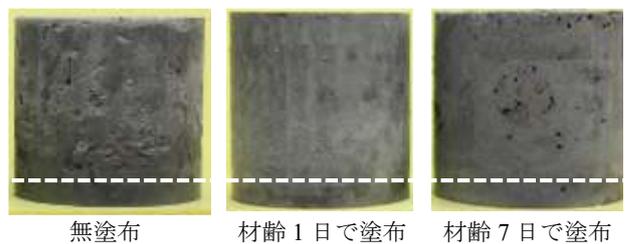


図-7 含浸材の塗布材齢と供試体表面の関係 (含浸材 A, 試験材齢 16 週, 環境試験装置)

蔵庫」が「気中養生」に比べて約 10% の強度低下があるが、図-1 の現場実験の結果や図-4 の環境試験装置の結果から、白華は供試体表層部の限定された範囲で生じ

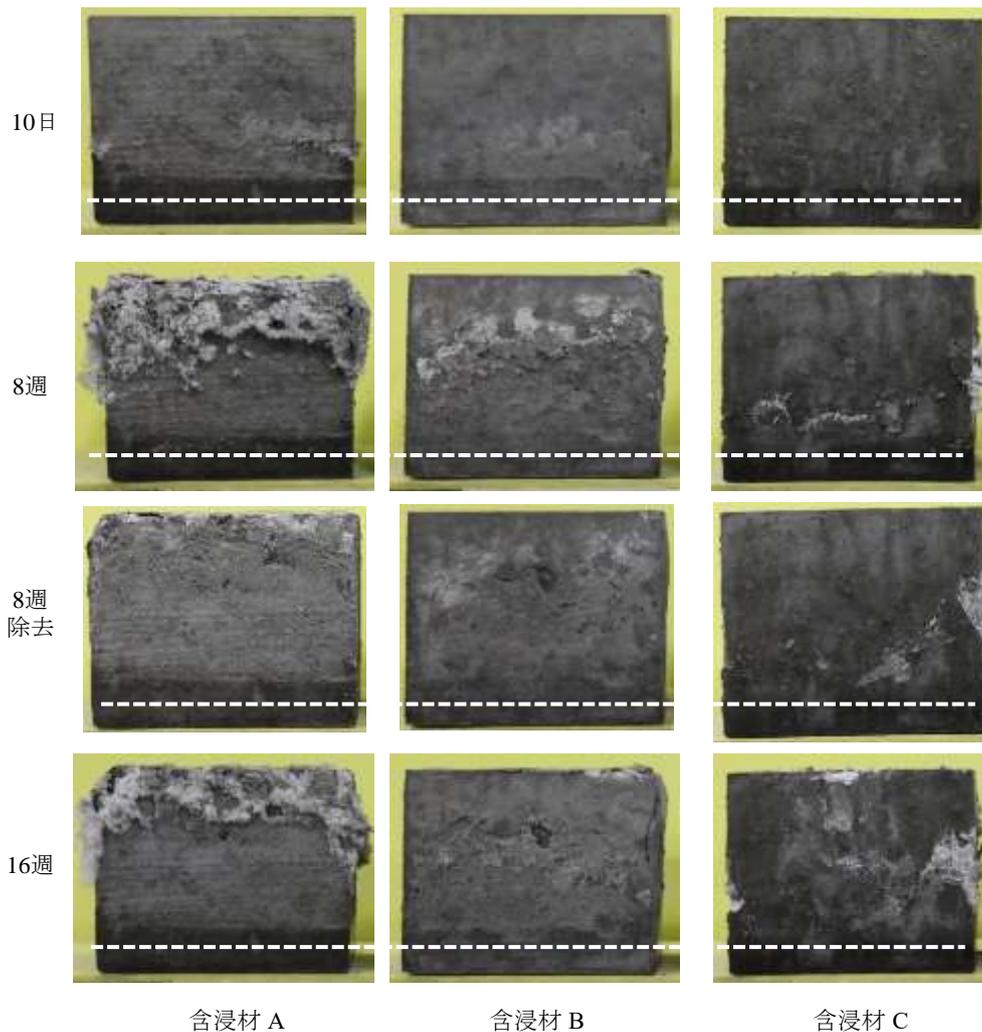


図-8 含浸材の種類と表層劣化の関係（冷蔵庫，試験材齢 16 週，角柱供試体）

ることや内部の未反応ナトリウムが溶出し終わるまでの現象であることから、白華やスケーリングによる強度低下は限定的と考えられる。

(3) 含浸材塗布時の材齢

図-7は無塗布，材齢1日で塗布，材齢7日で塗布の各供試体の外観の比較である。無塗布では多数のスケーリングが生じているが，含浸材を塗布した供試体の表面の変状は少ない。他方，材齢1日で塗布した供試体では下端から2～3cmで僅かに表面に変化が見受けられる。今回は供試体設置スペースの制約上，冷蔵庫内での実験は実施できなかった。冷蔵庫を用いた促進試験により，塗布をする材齢の違いをより明瞭に把握できると考えられるが，前述の試験環境の違いほどの影響はないと予想している。

(4) 含浸材の種類

含浸剤 A, B, C を塗布した供試体の表層の変化を図-8に示す。なお，上から3段目の「8週，除去」は2段目に示した試験材齢8週の生成物を除去した後の表面である。

まず，10日では含浸材 A と B において僅かに白華が生じている。8週では含浸材 A の白華はより顕著になった。含浸材 B, C にも白華は生じているが，含浸材 B は A とほぼ同位置であるに対して，含浸材 C は供試体高さの半分より下であり，全体的には含浸材 C の優位さが伺える。8週で白華を除去するとスケーリングが認められる。スケーリングは白華が比較的少ない含浸材 B でも生じており，白華量とスケーリング量の相関性は低いようである。含浸材 C でも右下に斜め方向のひび割れが生じており，ひび割れ部に生成物が集中していることも特徴である。

16週では含浸材 A と含浸材 B は8週と比べて大きな変化がないことから，両供試体においては表層の変状はほぼ終了したと判断できる。他方，含浸材 C は8週よりも表層劣化が顕著となり，16週以降も劣化は進行することが予想される。

(5) 供試体製造時の蒸気養生の最高温度

蒸気養生の最高温度 60℃と 80℃の場合の含浸材 A と B の表面の比較を図-9に示す。含浸材 A では 80℃の方

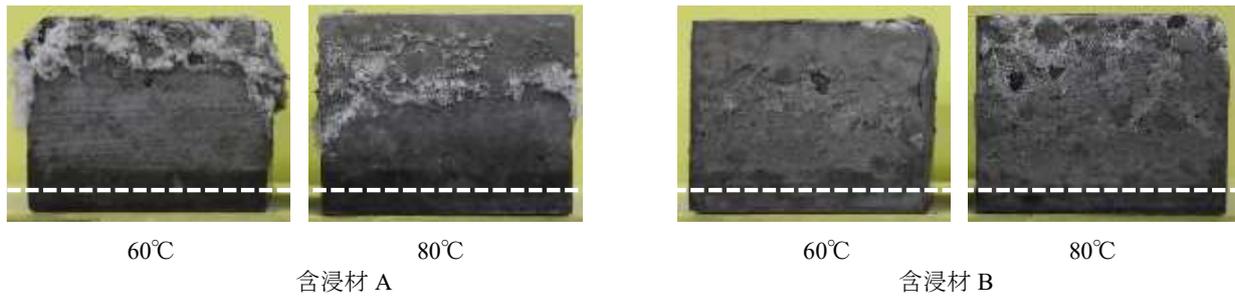


図-9 蒸気養生の最高温度の違いと表層劣化の関係（冷蔵庫，試験材齢 16 週，角柱供試体）

が白華は下方に生じている。また，白華が生じている領域での単位面積当たりの白華量が少ない。つまり，養生温度が高い 80℃ではペースト相がより緻密化した可能性があり，母材の品質向上が影響した結果と推察される。他方，含浸材 B では白華は少なくスケーリングが主体であるが 60℃と 80℃の間に明確な違いは見受けられない。

以上のように，蒸気養生の最高温度と含浸材の効果との間には一意的な関係はないことが分かる。

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) 試験環境を変化させた実験では，冷蔵庫での劣化が最も顕著であり，湿度が低いほど表層劣化は助長される。他方，劣化の程度は白華については冷蔵庫，恒温室，環境試験装置，スケーリングについては環境試験装置，冷蔵庫，恒温室の順番で顕著であり，白華とスケーリングの発生メカニズムの細部は異なる可能性がある。
- (2) 一般のコンクリート用のシラン系表面含浸材を塗布することで表層劣化速度の低減は期待できるが，表層劣化を完全に抑制することはできない。また，白華抑制効果は透湿性が低い含浸材が最も高い結果となった。
- (3) 部分吸水に伴う表層劣化は供試体強度を僅かに低下させる場合があるが，一般に実構造物は本実験で用いた供試体よりも規模が大きいことから表層劣化の影響は小さいと考えられる。
- (4) 含浸材の塗布材齢（1 日と 7 日）と供試体製造時の蒸気養生の最高温度（60℃と 80℃）の比較においては，塗布材齢は長い方が，最高温度は高い方が僅かではあるが表層劣化が抑制される傾向にあった。しかし，試験環境などの他の要因に比べるとその違いは小さい。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 17H03291 の助成を受けたものです。また，本実験を実施するにあたり大分高専コンクリート研究室の学生の皆さんの協力いただきました。紙面を借り深謝いたします。

参考文献

- 1) 一宮一夫，畑中重光，新大軌：ジオポリマーの現状と今後の展望，コンクリート工学，Vol.56，No.5，pp.409-414，2018
- 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
- 3) 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
- 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
- 5) 住学：コンクリート表面含浸材（シラン系）に関する現状調査，鴻池組技術研究報告 2015，pp.41-46，2015
- 6) 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
- 7) 一宮一夫，原田耕司，池田攻：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，コンクリート工学年次論文集，vol.39，No.1，pp.2047-2052，2017