論文 塩害環境下に 2 年間曝露したフライアッシュベースジオポリマーコ ンクリートの性状

榮徳 雄斗*1·佐川 庸貴*2·原田 耕司*3 富山 潤*4

要旨:本研究では、実環境下におけるジオポリマー(GP) コンクリートの性状を明らかにすることを目的とし、塩害環境下でGP コンクリートの曝露試験を行った。曝露2年時点で種々の分析を行った結果、普通セメントコンクリートと比較して、長期的な圧縮強度の増進が小さく、静弾性係数は小さいこと、高い吸水性を有し、累積細孔容積が大きいこと、中性化の進行は速く、内部に塩分が浸透しやすいことが明らかとなった。また、GP コンクリートに鋼材を埋設した結果、中性化深さがかぶり厚さに到達して塩分が浸透している場合でも腐食は確認できず、分極曲線の測定結果からは良好な不動態被膜が形成されていることが確認された。 キーワード: ジオポリマー、曝露試験、圧縮強度、細孔径分布、中性化、塩害

1. はじめに

Davidvits によって提唱されたジオポリマー(GP)は、 フライアッシュなどのアルミナシリカ粉末とアルカリ シリカ溶液との縮重合反応によって固化体を作製する 技術である¹⁾。GPは、フライアッシュや高炉スラグなど の副産物を有効利用することができるとともに、セメン トを全く用いないことから、製造時における CO2 排出量 の低減が期待される建設材料である。

近年,オーストラリアなどで GP の実用化が進んでお り,ジオポリマーの実環境下における性状については, 多くの研究報告も挙げられている^{2),3)}が,国内では,十分 な知見が得られていないのが現状である。そこで,本研 究では,塩害環境下で GP コンクリートの曝露試験を行 い,中性化や塩分浸透性状についての検討を行った。ま た,ジオポリマーは鉄筋と優れた付着特性を有する⁴⁾こ とから RC 構造物への適用も見込まれる。そこで,鉄筋 を埋設した GP コンクリート供試体を作製し,その腐食 性状についての検討を行った。本稿では,曝露2年時点 での GP コンクリートの性状について,普通セメントコ ンクリートと比較を行いながら,考察した結果を示す。

2. 供試体概要

2.1 使用材料

使用材料を表-1に示す。アルカリシリカ溶液(GPW) は、水ガラスと水酸化ナトリウム水溶液を混合し、密度 を 1.27 g/cm³に調整したもの(GPW-A)および密度を 1.40 g/cm³に調整したもの(GPW-B)の2種類を用いた。活 性フィラー(P)には、フライアッシュ(FA)と高炉スラ グ微粉末(GGBFS)を用いた。FAは、JISA 6201の II種 に相当するものを使用した。GGBFS は, JIS A 6206 の高 炉スラグ微粉末 4000 で石こう無添加のものを使用した。 骨材には,細骨材として海砂(除塩)(S),粗骨材として 砕石(G)を使用した。

また, GP コンクリートとの比較を目的として, 普通ポ ルトランドセメント (OPC) を用いたコンクリート (OPC コンクリート) を作製した。骨材には, 細骨材として海 砂 (除塩) (S), 粗骨材として石灰石砕石 (G) を用いた。 混和剤には, AE 減水剤としてリグニンスルホン酸化合 物とポリオールの複合体 (Ad), AE 剤としてアルキルエ ーテル系陰イオン界面活性剤 (AE) を用いた。

2.2 配合

GP コンクリートの配合を表-2 に示す。GPII-A はフ ライアッシュに FA-II を, アルカリシリカ溶液に GPW-A を用い, アルカリシリカ溶液と活性フィラーの質量比 (GPW/P) を 54%, 高炉スラグ質量置換率 (GGBFS/P) を 20%とした配合である。また, 強度の異なる GP コン クリートとして FA-II および GPW-B を用い, GPW/P を 65%, GGBFS/P を 30%とした GPII-B を作製した。

比較用のセメントコンクリートの配合を表-3 に示す。 N60, N45 は,それぞれ水セメント比 W/C が 60%,45% とした OPC コンクリートである。

2.3 練混ぜ方法

練混ぜには、パン型強制練りミキサを用いた。GP コン クリートは、活性フィラーと細骨材を投入後 30 秒間空 練りし、一旦停止させた後 GPW を添加して 1 分間練り 混ぜた。掻き落とした後、粗骨材を投入し、さらに 1 分 間練り混ぜた。OPC コンクリートは JISA 1138 に準拠し、 練り混ぜた。

*1 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻修士課程 (学生会員)
*2 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門准教授 博士(工学) (正会員)
*3 西松建設株式会社 技術研究所 主席研究員 博士(工学) (正会員)
*4 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース教授 博士(工学) (正会員)

2.4 供試体

各配合に対し、円柱供試体 ($\phi 100 \times 200 \text{ mm}$) および 角柱供試体 ($100 \times 100 \times 200 \text{ mm}$) を作製した。角柱供試 体については、曝露面を型枠側面 ($100 \times 200 \text{ mm}$) とし、 その他の5面はエポキシ樹脂で被覆した。また、 $\phi 16 \text{ mm}$ の丸鋼を埋設 (かぶり厚さ1 cm) した供試体を作製した。

2.5 養生条件

GP コンクリートは、型枠に打込み後、3 時間の前置き時間を設け、最高温度 70℃で 12 時間保持の加温養生を 行った。昇降温度は 20℃/h とした。加温養生終了後、曝 露開始まで気中養生を行った。OPC コンクリートは、脱 型後 20℃で 2 週間水中養生を行い、曝露開始まで気中養 生を行った。

3. 試験概要

3.1 測定項目

測定項目および試験方法を**表-4** に示す。以下に,方 法の概要を述べる。

(1) 圧縮強度

所定の曝露期間で,供試体を回収し,圧縮強度試験を 行った。その際,耐破壊型コンプレッソメータを用いて 縦ひずみの測定を行い,圧縮強度と静弾性係数を求めた。

(2) 吸水率

角柱供試体から $100 \times 100 \times 50 \text{ mm}$ 程度で切り出し, エ ポキシ樹脂を取り除いたものを試験体とした。試験体を 蒸留水に7日間浸漬した後の質量mと, 24時間 105 Cの 恒温機内に静置した後の質量mから,式(1)を用いて吸水 率Qを求め, コンクリート中の空隙量を簡易的に求めた。 また,供試体の残りを用いて,中性化深さ,塩化物イオ ン濃度分布を測定した。

$$Q = \frac{m'-m}{m} \times 100(\%) \tag{1}$$

(3) 細孔径分布

角柱供試体を湿式コンクリートカッターで厚さ 5 mm ごとにカットし,試料に可能な限り損傷を与えないよう ニッパで粗骨材とモルタル部の界面を切り離し,モルタ ル部を 5 mm 角の大きさになるように切り出し,これを 試験片とした。水銀圧入式ポロシメータを用い,各水準 2 回測定し,ばらつきが小さいことを確認した。平均の データから細孔径と細孔量の関係を求めた。

(4) 中性化深さ

角柱供試体を割裂した後,直ちに割裂面にフェノール フタレイン溶液を噴霧し,中性化深さを測定した。

(5) 塩化物イオン濃度分布

コンクリート表面から乾式コンクリートカッターで 厚さ0.5 cm~1.0 cm ごとに切断し,試験片を粉末状にし た後,電位差滴定を行い,塩化物イオン濃度を測定した。

表-1 使用材料

種類	材料名	記号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
	フライアッシュ Ⅱ 種	FA	2.21	4080
	高炉スラグ微粉末	GGBFS	2.91	4090
CD	アルカリシリカ	GPW-A	1.27	-
GP	溶液	GPW-B	1.40	-
	海砂	S	2.59	-
	砕石	G	2.68	-
OPC	普通ポルトランド セメント	С	3.16	3390
	水道水	W	1.00	-
	海砂	S	2.55	-
	石灰石砕石	G	2.70	-
	AE 減水剤	Ad	1.06	-
	AE 剤	AE	1.04	-

表-2 GP コンクリートの配合

副公夕	単位量(kg/m ³)				
	GPW	FA	GGBFS	S	G
GPII-A	281	418	105	564	857
GPII-B	330	353	152	559	875

表-3 OPC コンクリートの配合

副公々	単位量 (kg/m ³)			Ad	AE	
癿日和	W	С	S	G	(g)	(ml)
N60	165	275	818	1032	825	1.34
N45	165	367	744	1032	1468	1.84

表-4 測定項目および試験方法

測定項目	試験方法	曝露開始から の測定日数	供試体寸法および 1配合あたりに 作成する供試体数
圧縮強度	JIS A 1108	2	ϕ 100 \times 200 mm
静弹性係数	JIS A 1149	3ヶ月,6ヶ日 1 年 2 年	3 体
中性化深さ	JIS A 1152	万,1十,2十	
塩化物イオ ン濃度分布	JISA 1154 電位差滴定		100×100×200 mm
吸水率	7日間 水中浸漬	2 年	2 体
細孔径分布	水銀圧入法		
自然電位	JSC-E 601-2007		100×100×200 mm
分極抵抗	交流インピ ーダンス法	正朝的	埋設(かぶり厚さ 1 cm) 4 体
分極曲線	2 重対極 センサ	2年	(GPII-B, N60 のみ作製)

(6) 自然電位·分極抵抗

供試体は、鉄筋を埋設したものとし、表-2 および表-3 に示す GPII-B および N60 の配合で4 体作製した。自然 電位の測定は、照合電極として飽和カロメル電極(SCE) を用い、測定箇所を鉄筋かぶり位置とし、3 ヶ所測定し て得られた値の平均値を測定値とした。測定値を式(2)に よって飽和硫酸銅電極(CSE)基準に変換を行った。自 然電位による鉄筋の腐食判定には表-5 を用いた。分極 抵抗の測定は、高低2 周波交流インピーダンス法で測定 し、10 Hz と 10 mHz の2 種類の交流電流を印加した。測 定箇所は鉄筋のかぶり位置とし、1 ヶ所測定した。分極 抵抗による腐食速度の判定には表-6 を用いた。なお、 自然電位・分極抵抗の測定前に、コンクリート表層部の 接触抵抗を下げる目的で、30 分以上の散水を行った。

$$E_{CSE} = E_{SCE} - 74.5 - 1.66t(t - 25)$$
(2)
 $\sub \sub t$

ECSE: 鉄筋と飽和硫酸銅電極の電位差 (mV (vs:CSE)) *ESCE*: 鉄筋と飽和カロメル電極の電位差 (mV (vs:SCE)) *t*: 測定時のコンクリート温度(℃)

(7) 分極曲線

分極曲線法は、自然電位から自然位±600 mV まで電 位を掃引し、その時に流出する電流と電位の関係をプロ ットし、その曲線から鉄筋の不動態の状態を判定するこ とができる方法である。本稿では、2 重対極センサを用 いた測定を行った。供試体は、2 年間曝露した鉄筋を埋 設した供試体のうち2体とした。不動態被膜の状態を判 定するグレード判定基準には、表-7を用いた。

3.2 曝露試験地

写真-1 に示すように、沖縄県国頭村の海岸に位置す る曝露試験場(北緯26度44分52秒,東経128度10分 33秒)に設置した。供試体は、コンクリートスラブ上に 組み立てた木製の架台に設置した。なお、円柱供試体は 打込み面が底面になるように、また角柱供試体は型枠側 面が上面になるように設置した。最寄りの名護の気象デ ータ(2018年9月~2020年9月)を図-1に示す。曝露 試験期間中の日平均気温は 23.4℃, 日平均湿度 80.7%, 年平均降水量は2763 mm であった。また、曝露試験地の 塩害環境を評価するために供試体の架台に市販の薄板 モルタル供試体(40×40×5mm)を設置し,116日後(2018 年11月~2019年3月)のモルタル中の塩化物イオン濃 度を測定した結果, 12.9 kg/m³であった。佐伯らの方法⁸⁾ によりコンクリートの見掛けの表面塩化物イオン濃度 Co (kg/m³) に変換し、曝露期間で除した日平均 Co (kg/m³/day) で整理した結果, 0.21 kg/m³/day となり, 富 山らの 2016 年 12 月~2017 年 4 月で得られた結果 9 (約 0.2 kg/m³/day) と概ね等しい値となった。

4. 測定結果および考察

4.1 圧縮強度

圧縮強度および静弾性係数の測定結果を図-2 に示す。 GP コンクリートの曝露開始前の圧縮強度は材齢 7 日の 強度,OPC コンクリートは20℃で28 日間水中養生した ときの強度である。また,曝露開始前の GP コンクリー トの静弾性係数は測定していない。まず,OPC コンクリ ートは,曝露開始前の強度と比較して,材齢の進行に伴 う強度の増進が確認された。一方,GP コンクリートは OPC コンクリートほどの強度の増進は確認されなかっ た。曝露開始前の強度を基準とした強度増加率を求める と,OPC コンクリートは 40%~70%であるのに対し, GPII-A は 1~8%, GPII-B は 27%~33%となり,強度増加 率が小さい結果となった。OPC コンクリートは曝露期間

表-5 自然電位による腐食確率の判定⁵⁾

自然電位 E(mV(vs:CSE))	腐食確率
E > -200	90%以上の確率で腐食なし
-200 ≧ E>-350	不確定
E ≦-350	90%以上の確率で腐食あり

表-6 分極抵抗による腐食速度の判定⁶⁾

分極抵抗 R _p (kΩ・cm ²)	腐食速度の判定
$130 < R_{p}$	不動態または極めて遅い腐食速度
$52 \leq R_p \leq 130$	低~中程度の腐食速度
$26 \leq R_p \leq 52$	中~高程度の腐食速度
R _p < 26	激しい、高い腐食速度

表-7 不動態被膜のグレード判定基準⁷⁾

グレード	分極曲線の値	不動態の状態
0	電流密度が一度でも100 μA/cm ² を超えるもの	全く不動態がない
1	電流密度が 10~ 100 μA/cm ² にあるもの	若干は不動態がある
2	電流密度が一度でも 10 μA/cm ² を超え,かつ グレード1,グレード3 に含まれないもの	不
3	電流密度が 1~ 10 μA/cm ² にあるもの	な 被 っ 膜 て の
4	電流密度が一度でも 1 μA/cm ² を超え,かつ グレード 1~3 に 含まれないもの	い 状 に は
5	電流密度が 1 μA/cm ² を 超えないもの	非常に良好な不動態がある



写真-1 曝露試験状況





中も降雨などの影響で水和反応が進行したのに対し, GP コンクリートは,加温養生を行ったことによって材齢初 期で,縮重合反応が促進され,曝露期間中はほとんど進 行しなかったためと考えられる。実環境下では,加温養 生を行った GP コンクリートは, OPC コンクリートより も長期的な圧縮強度の増進は小さいと言える。

GP コンクリートの静弾性係数は OPC コンクリートよ りも小さい値を示し,既往の研究結果¹⁰と一致した。

4.2 吸水率

図-3に吸水率の測定結果を示す。全体の傾向として, GP コンクリートの吸水率は,OPC コンクリートよりも 大きい結果となった。また,GP コンクリートについて見 ると,強度の大きい GPII-A は GPII-B よりも吸水率は小 さい結果となった。GP コンクリートは吸水性の高い材 料であることが明らかとなった。GP コンクリートは、一 般的に粘性が高く、練混ぜ時や打込み時に空気を巻き込 み、比較的大きな空隙が生じやすいことが原因の1つと して考えられる。

4.3 細孔径分布

図-4 に曝露 2 年時点での細孔径と細孔容積の関係を 示す。GP コンクリートについて見ると, GPII-A は 20 nm ~40 nm 付近で, GPII-B は 10 nm と 0.1 µm~0.2 µm 付近 で大きなピークが見られる。OPC コンクリートについて 見ると, GP コンクリートほどの大きなピークは無い。

累積細孔容積の測定結果を図-5 に示す。累積細孔容 積は、吸水率の測定結果と同様に、OPC コンクリートよ りも GP コンクリートの方が大きい結果となった。また、 GPII-A は GPII-B よりも累積細孔容積が小さい結果とな り、これも吸水率の測定結果と一致した。各細孔径の細 孔容積が全体に占める割合を比較すると、GP コンクリ ートは 5.5 nm~50 nm の細孔が多く占めている一方、OPC コンクリートは 50 nm~2 µm の細孔が多くを占めている。 以上の通り、GP コンクリートは、OPC コンクリートよ りも累積細孔容積が大きく、小さな 50 nm 以下の細孔が 多く存在していることが明らかになった。

4.4 中性化深さ

図-6 に中性化深さ測定結果を示す。中性化深さの測 定は,曝露開始から3ヶ月,6ヶ月,1年,2年で行った が、6ヶ月時点での GP コンクリートは明瞭な無色域を 確認することができなかったため、測定は行っていない。 GP コンクリートの中性化の進行は OPC コンクリートよ り極めて速いことが明らかとなった。また、曝露期間の 平方根と中性化深さの関係は概ね線形関係を示し、実環 境において, GP コンクリートには√t 則が適用できるこ とが分かる。本稿の配合では、強度や用いた溶液の種類 が異なる場合でも、中性化の進行には大きな違いは見ら れなかった。中性化の進行が速い原因として、4.3 で述 べた累積細孔容積が GP コンクリートは大きいことが考 えられる。また, GP コンクリート中の pH は一般的な普 通セメントコンクリートよりも小さいという研究報告 1)もあり、中性化するまで要する時間も短くなることが 考えられる。







図-4 細孔径と細孔容積の関係(2年時点)



4.5 塩化物イオン濃度分布

図-7 に曝露 2 年時点での塩化物イオン濃度分布の測 定結果を示す。OPC コンクリートと比較して GP コンク リートの表面付近での塩化物イオン濃度は小さく,深さ 4 cm 以深では逆転が見られる。GP コンクリートは,塩 分が内部に浸透しやすい特性を有していると言える。

内部に浸透しやすい原因として4.2 で述べた高い吸水 性をもつことや4.3 で述べた累積細孔容積が大きいため だと考えられる。塩害環境下の飛沫帯では、供給された 塩化物イオンを含む溶液が内部まで急速に移動したと 考えられる。また、塩分が容易にコンクリート内部に浸 透することから拡散現象によって塩分が移動するより も速く、移流現象によって塩分が移動するより も速く、移流現象によって塩分が移動していると考えら れる。セメントコンクリートの塩分浸透モデルに用いら れる拡散方程式を適用することはできないことから GP コンクリートの移流-拡散モデルの検討が今後の課題で ある。

図-8 に供試体内部への塩化物イオン量浸透量を示す。 この塩化物イオン浸透量とは、図-7 の濃度分布と横軸 で囲まれた面積を求めたものであり、コンクリート表面 1 m²からコンクリート内に浸入した塩化物イオン量を表 す。降水量が多い曝露環境であったことからコンクリート表面の塩分の洗い流しが生じた可能性が考えられるが、塩分浸透量は GP コンクリート, OPC コンクリートともに 6.0~9.6 kg/m²の範囲に収まる結果となった。

4.6 鉄筋の自然電位・分極抵抗・分極曲線

図-9 および図-10 に自然電位,分極抵抗の経時変化 を示す。表-5 および表-6 に基づいて鉄筋の腐食判定 を行った結果、腐食速度は極めて遅く、腐食している確 率は低いと言える。測定後,供試体4体のうち2体を回 収し、20℃の室内環境で、分極曲線の測定結果を行った。 測定結果を図-11 に示す。表-7 に基づいて GP コンク リートに埋設した鉄筋の不動態被膜のグレードを判定 するとグレード5となり、良好な不動態被膜の形成が確 認された。また、カソード分極曲線について見ると、電 位変化による電流密度の変化が OPC コンクリートより も大きい。このことからカソード反応が活発で, GP コン クリートの鉄筋表面の酸素供給量は OPC コンクリート よりも多いと考えられる。分極曲線を測定した供試体の うち,1 体を割裂し鉄筋の腐食状況を確認した(写真-2)。その結果, GP コンクリートおよび OPC コンクリー トの鉄筋表面に腐食は確認できなかった。







写真-2 供試体に埋設した鉄筋

中性化深さと腐食性状の関係を見ると、GP コンクリ ートの中性化深さはかぶり厚さまで到達していた。また、 かぶり厚さでの塩化物イオン量は、GP コンクリートが 約 2.2 kg/m³、OPC コンクリートが 3.6 kg/m³程度という 結果となった。OPC コンクリートの腐食発生限界塩化物 イオン濃度については、例えば、1.6~3.6 kg/m³という研 究報告¹²⁾があることから本稿の OPC コンクリートは鉄 筋の腐食に至らなかったと考えられる。

一方, GP コンクリートはかぶり厚さまで中性化深さ が到達していたことから鉄筋の不動態被膜の緻密性は 失われていると考えられ、塩分が十分に浸透しているこ とから激しい腐食を起こす可能性も考えられる。しかし, 図-11 のアノード分極曲線を見ると, GP コンクリート は良好な不動態被膜の形成が確認された。GP コンクリ ートの鉄筋が腐食しなかった理由は、本稿の範囲では、 明らかにすることができなかった。

5. まとめ

本研究は、塩害環境下で GP コンクリートと比較用の OPC コンクリートの曝露試験を行い、曝露 2 年時点で 種々の分析を実施した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 実環境下では、加温養生を行った GP コンクリート の長期的な強度の増進は OPC コンクリートよりも 小さく、静弾性係数は全体的に小さい値を示した。
- (2) GP コンクリートの吸水率は OPC コンクリートより も高い結果となった。累積細孔容積は OPC コンク リートよりも大きく, 50 nm 以下の小さな細孔が多 く存在していることが明らかとなった。
- (3) GP コンクリートの中性化の進行はOPC コンクリートよりも速い結果となった。また、実環境下において、√t 則が適用可能と考えられる。塩化部イオン濃度分布の結果から、GP コンクリートは塩分が内部に浸透しやすい特性を有していると言える。また、配合によっては、OPC コンクリートと同程度の塩化物イオン浸透量を示した。
- (4) 鉄筋を埋設した供試体について, GP コンクリート 中性化深さはかぶり厚さに到達し, 十分な塩分の浸 入が確認されたにも関わらず, 鉄筋は腐食していな

かった。分極曲線の測定の結果、良好な不動態被膜 が形成されていることが確認された。

参考文献

- J. Davidovits: Geopolymer chemistry and applications. Saint-Quentin, France Institut Geopolymere, 2008
- Stephen J. Foster et al.: Field Performance of Geopolymer Concrete Structures, CRC for Low Carbon Living, 2018
- Stephen J Foster et al.: Installation of Geopolymer Concrete Pavement at Wyndham Street for City of Sydney: Interim Report, Cooperative Research Centre for Low Carbon Living, 2019
- Boopalan Chinapaiya et al.: Adhesive Bond Strength of Steel Bars Embedded in Fly Ash-GGBFS-based Geopolymer Concrete, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.18, pp.716-729, 2020
- ASTM C876-15: Half-cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete, 2015
- CEB Working Party V/4.1: Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures Affected by Reinforcement Corrosion (draft.4), BBRI-CSTC-WTCB, 1997
- 大即信明:コンクリート中の鉄筋の腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究,港湾技術研究所報告,Vol.24, No.3, pp.194-195, 1985
- 佐伯竜彦,竹田光明,佐々木謙二,島毅:飛来塩分の定量評価に関する研究,土木学会論文集E,Vol.66, No.1, pp.1-20, 2010
- 第 富山潤,風間洋,比喜正也,砂川恒雄:薄板モルタ ル供試体による沖縄県の塩害環境の定量的評価検 討,コンクリート工学年次論文集,Vol.40,No.1, pp.681-686,2018
- 10) 永井伴英,李柱国,高垣内仁志,菅彰:フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーコンクリートの力学性能に関する実験的考察,コンクリート工学年次論文集,Vol.39, No.1, pp.2077-2082,2017
- Kirubajiny Pasuoathy et al.: Durability of low-calcium fly ash based geopolymer concrete culvert in a saline environment, Construction and Building Materials 125 pp.661-669, 2016
- 堀口賢一,山口明伸,丸屋剛,武若耕司:腐食発生 限界塩化物イオン濃度の測定方法とその定量評価 に関する研究,土木学会論文集 E2, Vol.71, No2, pp.107-123, 2015