

論文 硫酸の侵食を受けたジオポリマーの組織変化および劣化現象の解析

吉田 夏樹^{*1}・中山 健一^{*2}・丹羽 大地^{*3}

要旨：本研究では、活性フィラーにフライアッシュ（FA）および高炉スラグ微粉末（GGBS）を用いたジオポリマー（GP）を 0.1 mol/L 硫酸水溶液に浸せきさせ、EPMA により各種元素の面分析を行い、微視的に組織の特徴を解析した。FA 単体を活性フィラーとした場合、深くまで Na および Al の溶脱は進行したが、二水石膏生成量は少なく、耐硫酸性に優れた。GGBS 置換率が増加するにつれ外観の劣化は顕著になるが、組織の緻密化により侵食深さは浅くなった。FA-GGBS 系 GP の耐硫酸性設計には、GGBS を極力置換しないこと、または、GGBS 置換率を増加させて緻密化を図ることが有効であると、微細組織の分析から明らかにした。

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、耐硫酸性、溶脱、二水石膏

1. はじめに

下水関連施設では、コンクリートの硫酸劣化が問題となる。下水から発生する硫化水素と、気中部のコンクリート表面に生息する硫黄酸化細菌の働きにより、コンクリート表面で硫酸が生成し、コンクリートを侵食する¹⁾。本研究では、酸性環境に有効な特殊材料として期待されるジオポリマー（以下、GP）の耐硫酸性を検討した。

典型的な GP は、固体のアルミノシリケートを活性フィラーとし、ケイ酸アルカリ水溶液や水酸化アルカリ水溶液などのアルカリ刺激剤を加えて硬化させる²⁾。日本国内では、フライアッシュ（以下、FA）をベースに、一部を高炉スラグ微粉末（以下、GGBS）で置換した FA-GGBS 系 GP が主流であり、実用段階に入っている^{2),3)}。アルカリ刺激剤を Na 系とした FA-GGBS 系 GP を構成する主要な生成物は、N-A-S-H と C-A-S-H である（N は Na_2O 、A は Al_2O_3 、S は SiO_2 、H は H_2O 、C は CaO の略記）²⁾。N-A-S-H は、 SiO_4 四面体の頂点を共有する 3 次元網目構造を持ち、一部の Si を置換する Al が Na^+ と共役で電気的中性を保っている²⁾。C-A-S-H は、セメントの主要水和物である C-S-H に類似した鎖状構造を有すると考えられている²⁾。

GP の耐硫酸性に関し、これまでに幾つかの知見が報告されている。主たる知見を整理すると、硫酸による GP の変質は、GP 内へのイオン（ H^+ （厳密には H_3O^+ などの水和イオン）および SO_4^{2-} ）の拡散から始まる。拡散した H^+ は、 Na^+ （または K^+ ）および Ca^{2+} と置換する。さらに、アルミノシリケートの脱重合を生じさせると、 AlO_4 四面体が脱離する^{4),5),6)}。溶出した Na, Ca, Al と SO_4^{2-} が反応し、二水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）などの硫酸塩鉱物を生成すると^{5),6)}、硬化体組織の膨張を導き、ひび割れが生じる。N-A-S-H および C-A-S-H が完全に溶解すると、非晶質シ

リカが残存する^{5),6)}。FA-GGBS 系 GP の耐硫酸性は普通ポルトランドセメント（OPC）より高いが、GGBS 含有率が高く、Ca が豊富なゲルでは劣化は大きい^{7),8)}。N-A-S-H ゲルでは劣化はほぼ生じず^{7),8)}、 H^+ とのイオン交換による Na^+ の溶脱は、材料強度に大きく影響しない⁹⁾。なお、GGBS 置換率が増えるにつれて硬化体が緻密化するため、侵食深さは浅くなるとの報告もある¹⁰⁾。

一方で、既往の研究では、粉末 X 線回折や FTIR による分析から構成化合物の変化を捉えた研究が多く、劣化メカニズムを詳細に検討するには、GGBS 置換率の増加に伴う微視的な組織変化の特徴を捉えた研究が不可欠と考えられる。そこで本研究では、EPMA（電子線マイクロアナライザ）により微細組織を分析することを目的とし、FA-GGBS 系 GP を硫酸水溶液に浸せきさせた。

2. 実験方法

2.1 試験体の作製および養生条件

GP ペースト試験体と、比較用として OPC ペースト試験体を作製した。GP 試験体は、FA 単体、FA の 15 % および 30 %（体積率）を GGBS に置換したものの計 3 種類を作製した。FA, BFS, OPC の物理試験および化学分析結果を表-1 に、配合条件を表-2 に示す。以降、各試験体を表-2 に示す名称（FA100, FA85, FA70, OPC100）で記載する。GP の練混ぜは、JIS R 5201 に示す方法に準じて行い、 $20 \times 20 \times 20$ mm の型枠に打ち込んだ。OPC はブリーディングが見られなくなるまで 1 時間毎に練混ぜを繰り返したのちに、同様に成形した。養生条件について、GP は FA の反応を促進させるため、型枠へ打ち込んだのちに、高温養生（60 °C で 24 時間の封緘養生）を行った。高温養生後に脱型し、浸せき開始まで 20 °C で封緘養生を行った。OPC100 は、20 °C で 24 時間の湿空養

*1 （一財）日本建築総合試験所 試験研究センター建材部材料試験室 室長 博士（工学）（正会員）

*2 （一財）日本建築総合試験所 試験研究センター建材部材料試験室

*3 （一財）日本建築総合試験所 試験研究センター建材部材料試験室（正会員）

表－1 FA, BFS, OPC の物理試験および化学分析結果

種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)											
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	LOI
FA	2.24	3170	51.7	26.1	6.3	5.1	1.6	1.2	1.2	1.4	0.5	0.1	1.2	3.0
GGBS	2.90	4530	29.6	13.4	0.3	46.4	6.1	0.4	0.2	0.6	0.0	0.2	2.0	0.3
OPC	3.16	3420	20.9	5.4	2.9	65.2	1.5	0.5	0.3	0.3	0.1	0.1	2.1	0.6

表－2 各試験体の配合条件

試験体 名称	粉体 (kg/m ³)			蒸留水 (kg/m ³)	アルカリ刺激剤				水/粉体 (体積比)
	FA	BFS	OPC		7mol NaOH (kg/m ³)	JIS3 号 水ガラス (kg/m ³)	AL/W モル比	Si/AL モル比	
FA100	1217	-	-	-	398	216	0.15	0.30	0.66
FA85	1033	239	-	-	398	216	0.15	0.30	0.66
FA70	850	477	-	-	398	216	0.15	0.30	0.66
OPC100	-	-	1223	612	-	-	-	-	1.58

生を行ったのちに脱型し、20℃で水中養生を行った。なお、各配合につき、試験体を4個作製した（質量測定用3個、EPMA用1個）。

2.2 硫酸水溶液への浸せき方法および試験方法

(1) 浸せき方法

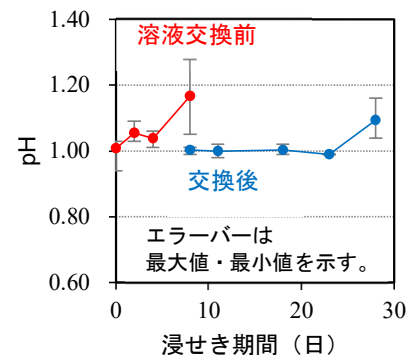
材齢28日以上が経過したのち、各配合条件の試験体（各4個）を、20℃の環境下において0.1 mol/L 硫酸水溶液2000 mLに28日間浸せきさせた。浸せき期間における溶液のpH推移を図－1に示す。ガラス電極pH計で実測した溶液のpHは1.0付近（理論値は約0.7）であり、浸せき7日目で溶液を全量交換した。全浸せき期間を通じて浸せき溶液のpHは低い水準に保たれており、中性域に上昇することはなかった。なお、浸せき開始時（GP試験体：材齢39日、OPC100：材齢約100日）の圧縮強度（同一条件で養生したΦ50×100mmの試験体で測定）について、FA100は18.0 N/mm²、FA85は57.6 N/mm²、FA70は77.0 N/mm²、OPC100は67.8 N/mm²であった。

(2) 外観観察および質量変化測定

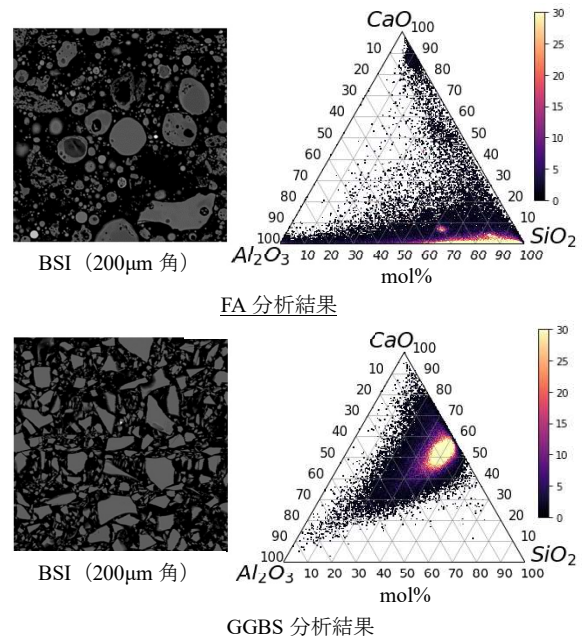
任意の浸せき期間で試験体を取り出し、外観の観察および質量の測定を行った。

(3) EPMAによる分析

28日間浸せきさせた各試験体を中央で切断して真空乾燥を行い、さらに樹脂を含浸させたのちに鏡面研磨を行った試料を、EPMAにより分析した。Al, Ca, Si, S, Naを面分析の対象とし、分析方法は、JSCE-G 574-2013（EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法（案））に従い、附属書1に示される比例法によってX線強度を濃度に変換した。比例法は、絶対値は保証できないが、測定元素の相対濃度は比較可能とされる。図－2に原料のFAおよびGGBS粉末を樹脂で固めてEPMAで分析し、反射電子像（BSI）で示す範囲のCaO, Al₂O₃, SiO₂成分の三角図（2次元ヒストグラム）を描いた結果



図－1 浸せき期間における硫酸水溶液のpH推移



電圧:15 kV, 電流:50 nA, 測定時間:40.0 msec/pixel, ピクセル数:400×400, ピクセル寸法:0.5 μm, 走査:ステージスキャン

図－2 FAおよびGGBS原料のEPMA分析結果

を示す。このように電子像と元素分析結果を関連付け、硫酸の侵食を受けた組織の特徴を微視的に明らかにする。

3. 実験結果および考察

3.1 外観観察および質量変化測定結果

28日間浸せきさせた各試験体の外観を写真-1に、質量変化測定結果を図-3に示す。

外観観察の結果から、OPC100は白色に変色してひび割れが生じた。GP試験体について、FA100に変状は認められなかったが、FA85とFA70はGGBSの置換率が高くなるにつれ、表層のひび割れが大きくなった。

一方、質量変化について、OPC試験体は質量が増加し、GP試験体は質量が減少した。GP試験体で比較すると、劣化の大きいFA70の質量減少率が最も小さく、外観に変状のないFA100の質量減少率が大きくなった。

3.2 EPMAによる分析結果

(1) 各種元素の面内分布

各試験体の断面を対象とし、表面から中心部までNa, Al, Ca, Si, Sの面分析を行った結果を図-4に示す。

GP試験体について、NaおよびAlの分布に着目すると、NaはAlより深くまで溶脱が進行し、FA100は試験体中心部まで、FA85は深さ約5mmまで、FA70は深さ約3mmまで溶脱が進んでいた。浸せき開始時の圧縮強度が低く、よりポーラスな試験体で、溶脱が進んでいる。次に、Caの分布に着目すると、FA100は深さ約4mmまで、FA85およびFA70は約1mmまで完全に溶脱していることが分かる。この領域を越えると、FA100は試験体中心部、FA85は深さ約3mm、FA70は約2mmまでCaがまばらに分布する。この領域でCaとSの分布は一致しており、二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を検出していると思われる。なお、GP試験体では H^+ と Na^+ のイオン交換やAlの溶脱が進行するため、質量が減少するものと考えられる。

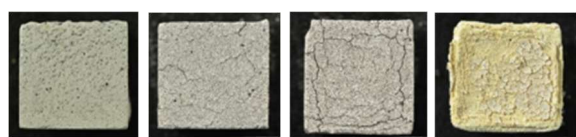


写真-1 浸せき試験後の各試験体の外観

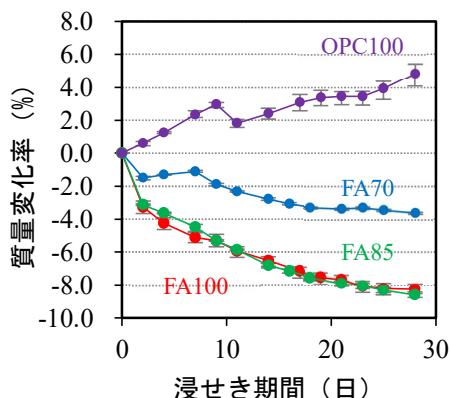
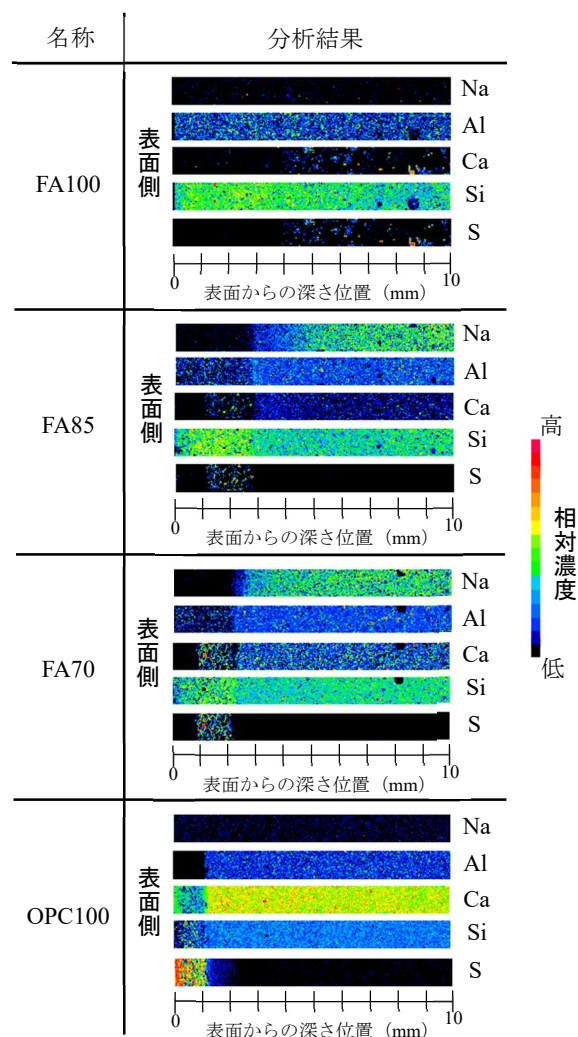


図-3 浸せき期間における質量変化測定結果

OPC100は、元素の分布状況が異なる。表層の約1mmまでAlは溶脱しているが、Ca, Si, Sは残存し、主に二水石膏と非晶質シリカが生成していると考えられる¹¹⁾。Sはさらに深くまで分布し、この領域ではエトリンガイトが生成していると思われる¹¹⁾。硫酸との反応生成物が残存する一方で、溶脱は限られるため、質量は増加していると考えられる。なお、外観上の劣化は大きい一方で、硫酸による侵食深さはGP試験体より浅い結果となった。

(2) GP試験体の詳細分析

Grenng et al.は、GPモルタル(K系)をpH2の硫酸に浸せきさせた結果から、組織の特徴を3層に分けて説明している⁶⁾。「健全層」の外側に、硫酸塩鉱物が生成して損傷を受ける層（以下、硫酸塩鉱物生成層）が形成される。さらに外側(表層)には、硫酸塩鉱物の溶出とK-A-S-H(Kは K_2O の略記)の分解が進み、非晶質シリカが主体の層（以下、非晶質シリカ層）が形成される。前項では、ほぼ整合する分析結果が得られている。本項では、健全



電圧: 15 kV, 電流: 50 nA, 測定時間: 40.0 msec/pixel, ピクセル数: 400×40, ピクセル寸法: 25 μm, 走査: ステージスキャン

図-4 EPMAによる各種元素の面分析結果

層から順に、GP の微視的特徴をさらに詳しく分析する。

a) 健全層の解析

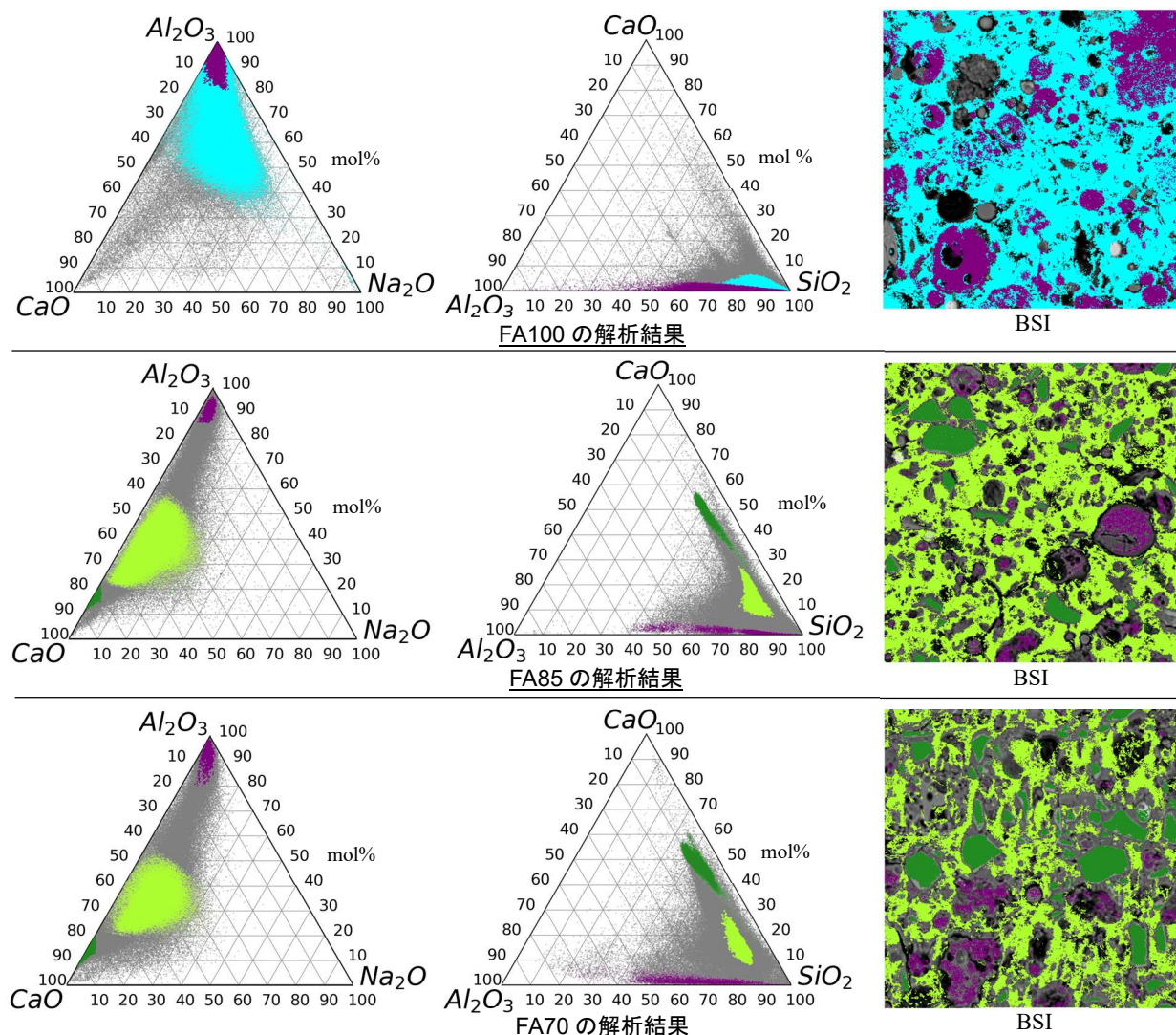
健全層の任意の箇所において、EPMA により 200 μm 角の面分析 (400×400 ピクセル) を行い、解析した結果を図-5 に示す。FA100 は試験体中心部まで硫酸に侵食されたため、浸せき前の硬化体を分析の対象とした。

菊池らの報告¹²⁾を参考に、全データ (16 万点) で Al_2O_3 - CaO - Na_2O と CaO - Al_2O_3 - SiO_2 の三角図を描いたのち (図中の灰色のデータ)、図-2 のような 2 次元ヒストグラムを作成して頻度が相対的に高い領域を判断し、当該領域を色分けして解析した。まず、前者の三角図において、 Al_2O_3 量が 100 % 付近で頻度の高い領域を紫色に、FA85 と FA70 は、 CaO 量が 100 % 付近の領域を緑色に色分けし、同データ群を後者の三角図にも同色で反映させた。これらのデータ群を BSI に重ねると、紫色は未反応の FA 粒子 (図-2 に示す円形の粒子)、緑色は GGBS 粒子 (角ばった粒子) の組成を示すことが分かる。

次に、後者の三角図において、 SiO_2 量が 100 % 付近で頻度の高い領域を、FA100 では水色に、FA85 および FA70 では黄緑色に色分けし、前者の三角図にも反映させた。この領域は、GP 反応生成物の N-A-S-H および C-A-S-H の組成域であり、菊池ら¹²⁾は当該領域を 2 つに分離しているが、本論の実験条件では組成範囲が狭く、分離することは困難であった。FA のみを活性フィラーとする FA100 は N-A-S-H を、GGBS を含む FA85 および FA70 は C-A-S-H を主たる生成物にするものと推察される。なお、Li et al. は、製紙スラッジ焼却灰を活性フィラーとする GP の CaO - Al_2O_3 - Na_2O 三角図を描き、 CaO 含有率が 50 % 以上を Ca に富む N-C-A-S-H (C-A-S-H)、50 % 以下を Na に富む N-C-A-S-H (N-A-S-H) と大別しており¹³⁾、本実験の解析結果はほぼ整合する。

b) 硫酸塩鉱物生成層の解析

硫酸塩鉱物生成層の任意の箇所において、健全層と同様の解析を行った結果を図-6 に示す。硫酸塩鉱物生成



電圧：15 kV，電流：50 nA，測定時間：40.0 msec/pixel，ピクセル数：400×400，ピクセル寸法：0.5 μm ，走査：ステージスキャン

図-5 EPMA 面分析データを用いた健全層の解析結果

層では、主に二水石膏が生成していると推察されたため、解析には $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ 三角図を用いた。

図-6 より、各試験体の特徴は類似し、二水石膏組成 (CaO/SO_3 モル比が 1) の付近で頻度が高くなった。これらのデータを BSI に重ねると、FA100 では、FA に僅かに含まれる CaO (5.1 % (表-1 参照)) が SO_4^{2-} と反応し、二水石膏を生成していることが分かる。ただし、生成量は相対的に低く、空隙を埋める程度と思われる。

一方の FA85 および FA70 では、GGBS 置換率の増加に伴って明らかに二水石膏の生成量が増加している。生成した二水石膏は様々に分布せずに偏在しており、二水石膏の結晶成長により生成したひび割れや、既存の空隙中で、二水石膏が析出していると考えられる。FA100 でひび割れが認められないことを勘案すると、溶脱はひび割れに関与していないと推察される。

なお、未反応の活性フィラーと二水石膏以外の領域には、非晶質アルミノシリケートが分布する。また、エトリンガイトなど、他の硫酸塩鉱物は認められなかった。

c) 非晶質シリカ層の解析

非晶質シリカ層の任意の箇所において、解析を行った結果を図-7 に示す。解析には $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三角図を

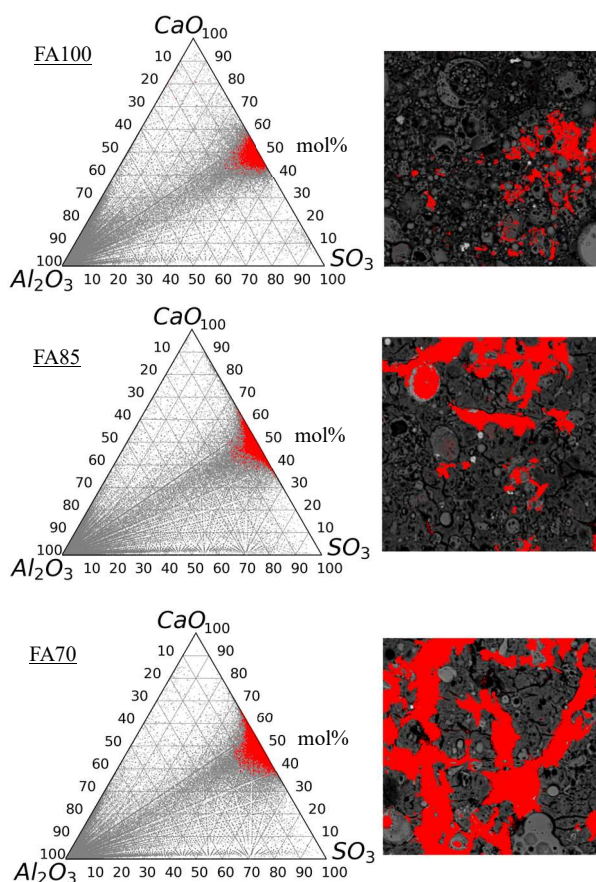
用いた。各試験体の解析結果は類似し、 SiO_2 と Al_2O_3 を結ぶ直線近傍で、 SiO_2 が 100 mol% から 50 mol% 付近までデータ群が分布した。本実験条件では、 AlO_4 四面体の溶脱は完全には進んでおらず、非晶質シリカと非晶質アルミノシリケートが混在していると推察される。

FA100 では非晶質シリカ層にもひび割れは認められなかった。なお、 Na^+ の溶脱 (H^+ とのイオン交換) は材料強度に影響を及ぼさないと報告されている⁹⁾。

(3) 各試験体の解析結果の整理

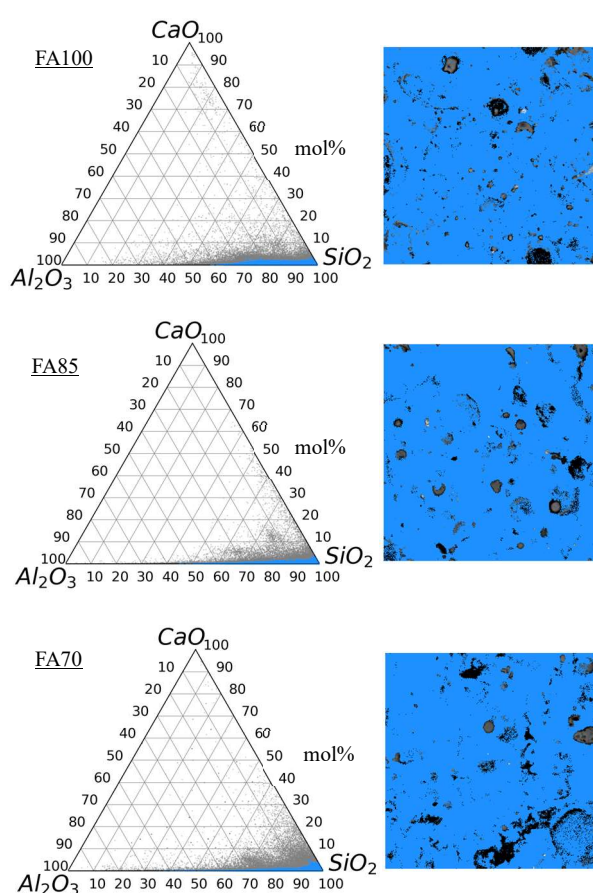
図-8 に、図-4 から作成した Na_2O および SO_3 の濃度分布プロファイルに合わせて、組織の特徴を整理する。Al より Na の溶脱域はやや深く、FA75, FA80, FA100 の順に大きくなった。FA100 は浸せき試験開始時の圧縮強度が最も低くてポーラスであり、硫酸が浸透しやすい。

一方、硫酸との反応のフロンティアでは、硫酸塩鉱物が生成する。GGBS 置換率の増加に伴って二水石膏の生成量が増加し、結晶成長によりひび割れが生じると推察された。なお、GGBS 置換の有無に係わらず、硫酸塩鉱物生成層および非晶質シリカ層の微視的特徴は類似することが分かった。二水石膏は様々に分布せず、ひび割れなどに偏在していた。FA100 は硫酸が深く浸透するもの



電圧: 15 kV, 電流: 50 nA, 測定時間: 40.0 msec/pixel, ピクセル数: 400×400, ピクセル寸法: 0.5 μm , 走査: ステージスキャン

図-6 硫酸塩鉱物生成層の解析結果



電圧: 15 kV, 電流: 50 nA, 測定時間: 40.0 msec/pixel, ピクセル数: 400×400, ピクセル寸法: 0.5 μm , 走査: ステージスキャン

図-7 非晶質シリカ層の解析結果

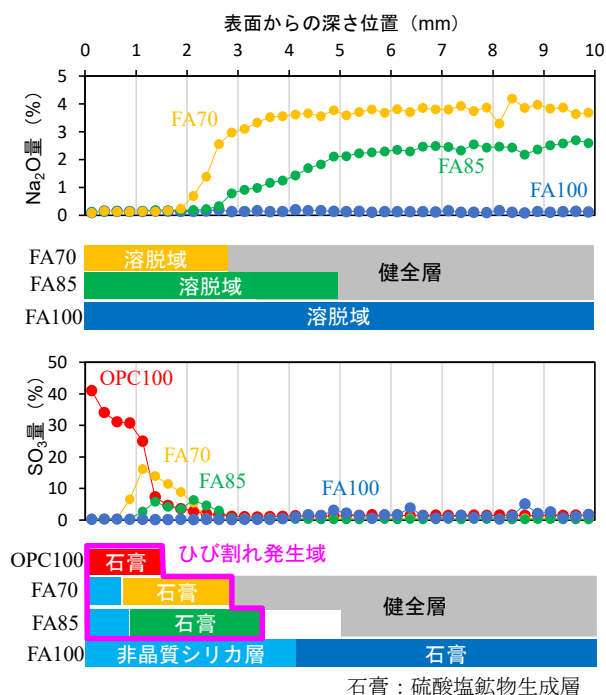


図-8 各試験体の特徴的な組織の整理

の、フロンティアで生成する二水石膏は少量でひび割れに関与せず、耐硫酸性に優れることが確認された。

FA70 は OPC100 と同様に、二水石膏生成量が多く、外観の劣化が顕著に表れた。しかし、GGBS の置換により強度は増進（緻密化）し、硫酸の影響深さは FA85 および FA100 と比較して浅い結果となった。

以上より、FA-GGBS 系 GP の耐硫酸性設計においては、GGBS を極力置換しないこと、または、GGBS 置換率を増加させ、緻密化を図ることが有効と考えられた。なお、本実験条件の範囲では、FA-GGBS 系 GP の耐硫酸性が OPC より高いとは、必ずしも言えない結果となった。

4. まとめ

0.1 mol/L 硫酸水溶液に浸せきさせた FA-GGBS 系 GP の EPMA 面分析データを解析し、以下の知見を得た。

- (1) Al より Na の溶脱域はやや深く、最もポーラスな FA100 では、最も深くまで溶脱が進行した。
- (2) FA100 の硫酸浸透深さは大きい、二水石膏の生成量は少量であり、耐硫酸性が高いことを確認した。
- (3) FA70 は二水石膏生成量が比較的多く、OPC100 と同様に外観の劣化が顕著に表れるが、劣化深さは相対的に浅くなった。
- (4) FA-GGBS 系 GP の耐硫酸性設計においては、GGBS を極力置換しないこと、または、GGBS 置換率を増加させて緻密化を図ることが有効である。ただし、本実験の範囲では、GGBS を含む FA-GGBS 系 GP の耐硫酸性が OPC より高いとは必ずしも言えない。

参考文献

- 1) 吉田夏樹, 中山健一, 山中明彦, 鎌田敏郎: 表面水の成分に基づく下水管路の劣化機構に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.777-782, 2016
- 2) 一宮一夫, 池田攻, 上原元樹: 低炭素材料としてのジオポリマーの普及・活用, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.794-800, 2021
- 3) 上原元樹, 南浩輔, 平田紘子, 山崎淳司: ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1987-1992, 2015
- 4) Bakharev, T.: Resistance of geopolymer materials to acid attack, Cem Concr Res, Vol.35, pp.658-670, 2005
- 5) Allahverdi, A., Škvára, F.: Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements Part 1. Mechanism of corrosion at relatively high concentrations, Journal Ceramics-Silikáty, Vol.49, No. 4, pp. 225-229, 2005
- 6) Grengg, C. et al.: Deterioration mechanism of alkali-activate materials in sulfuric acid and the influence of Cu: A micro-to-nano structural, elemental and stable isotopic multi-proxy study, Cem. Concr. Res., Vol.142, 106373, 2021
- 7) Ariffin, M.A.M et al.: Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete, Constr. Build. Mater., Vol.43, pp.80-86, 2013
- 8) Sturm, P. et al.: Sulfuric acid resistance of one-part alkali-activated mortars, Cem. Concr. Res., Vol.109, pp.54-63, 2018
- 9) Idrissi, A.C.E. et al.: Resistance of alkali-activated grouts to acid leaching, Constr. Build. Mater., Vol.228, 116681, 2019
- 10) Lloyd, R.R. et al.: Acid resistance of inorganic polymer binders 1. Corrosion rate, Materials and structures, Vol.45, pp.1-14, 2012
- 11) 吉田夏樹, 中山健一: H₂SO₄ および Na₂SO₄ の作用によるコンクリートの化学的侵食, 土木学会論文集 E2, Vol.71, No.2, pp.97-106, 2015
- 12) 菊池道生, 山本武志, 大塚拓: 結合材種類および前養生が蒸気養生を施したジオポリマー硬化体の物理的性質に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2283-2288, 2016
- 13) Li, Z. et al.: Treatment technology of hazardous water contaminated with radioisotopes with paper sludge ash-based geopolymer -Stabilization of immobilization of strontium and cesium by mixing seawater, Materials, Vol.11, pp.1521-1542, 2018