

論文 高炉スラグ微粉末を高含有したジオポリマーの耐久性 および鉄筋腐食特性

飯田 雄大*1・濱崎 仁*2・竹内 悠貴*3

要旨: ジオポリマーは環境配慮型の建設材料として、構造部材で用いるための研究が進められている。しかし、ジオポリマー内部に埋設された鉄筋の腐食特性については知見が少ない。また、耐久性において、中性化抵抗性に関してはセメント硬化体よりも低い傾向にあるが、高炉スラグ微粉末の添加や溶液部分のアルカリ濃度を調整することでジオポリマー内部の組織がより緻密になり中性化抵抗性が向上すると報告されている。そこで本研究では、高炉スラグ微粉末の添加量と溶液部分のアルカリ濃度に着目し、様々な水準で変動させたジオポリマーの耐久性及び、内部鉄筋の腐食特性に関する実験を行い、高炉スラグ微粉末の添加量およびアルカリ濃度とジオポリマーの諸性質の関係について検討を行った。

キーワード: ジオポリマー, 高炉スラグ微粉末, A/W, 圧縮強度, 中性化, 塩分浸透, 鉄筋腐食

1. はじめに

ジオポリマー（以下、GP）の物質透過抵抗性は粉体材料である高炉スラグ微粉末（以下、BFS）の添加量を増加させることで GP 内部の水密性が向上し、高くなると報告されている¹⁾。また、GP 内部に埋設した鉄筋の腐食特性については粉体材料であるフライアッシュ（以下、FA）と BFS の配合比率およびアルカリ溶液濃度（以下、A/W）に関係があるとされている²⁾。一方で、GP はセメント系材料と比較して中性化抵抗性が低いとされている³⁾。中性化抵抗性は、BFS の添加量を増加させることで、GP 硬化体の内部構造がより緻密になり強度が増加するため向上すると考えられる。

そこで本研究では、粉体材料として BFS を高含有した GP の中性化抵抗性、塩分浸透抵抗性および GP 内部に埋設した鉄筋の腐食抵抗性の向上を目的とし、これらの抵抗性評価に関する各種試験を行うことで BFS 量と各種抵抗性の関係について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験に使用した材料を表-1 に示す。水ガラス（以下、WG）については、納品された状態では粘性が高いことで計量が困難であることから、計量のしやすさを考慮して、あらかじめ水を用いて 1.3 倍の体積希釈したものを使用した。

2.2 GP 溶液の調合計算

既往の研究⁴⁾を踏まえて、GP 硬化体の溶液部分の算出式を式(1), (2), (3)に示す。算出にはあらかじめ A/W,

表-1 使用材料

項目	材料名	材料
活性 ファイラー	FA	密度:2.31g/cm ³ , 比表面積:4320cm ² /g
	BFS	密度:2.91g/cm ³ , 比表面積:4060cm ² /g
GP 溶液	希釈 WG	比重 :1.54 , NaOH:19.4% , SiO ₂ :31.4% , H ₂ O:49.2%
	苛性ソーダ (NaOHaq)	NaOH:35.0% , H ₂ O:65.0%
	水 (W)	上水道水
骨材	細骨材 (S)	陸砂, 表乾密度:2.58g/cm ³

ケイ素アルカリ比（以下 Si/A），全水量の設定を行う。

$$x = \frac{(\text{SiO}_2 \text{の分子量}) \times (\text{全水量}) \times (\text{A/W}) \times (\text{Si/A})}{(\text{H}_2\text{O} \text{の分子量}) \times (\text{SiO}_2 \text{の材料比})} \quad (1)$$

$$y = \frac{(\text{NaOHの分子量}) \times (\text{SiO}_2 \text{の材料比}) \times x}{(\text{SiO}_2 \text{の分子量}) \times (\text{Si/A}) \times (\text{NaOHaq 中のNaOHの材料比})} - \frac{(\text{WG 中のNaOHの材料比}) \times x}{(\text{NaOHaq 中のNaOHの材料比})} \quad (2)$$

$$z = (\text{全水量}) - (\text{単位WG 中のH}_2\text{Oの質量}) \times x - (\text{単位NaOHaq 中のH}_2\text{Oの質量}) \times y \quad (3)$$

ただし、

x : WG の単位量

y : NaOHaq の単位量

z : W の単位量

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建築学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 建築学部建築学科 教授 博士 (工学) (正会員)

*3 芝浦工業大学 建築学部建築学科

ここで、各溶液の単位量を算出する際に用いる A/W, Si/A の導出式を式(4), (5)に示す。

$$A/W = \frac{\Sigma(WG中, NaOHaq中のNaのモル量)}{\Sigma(WG中, NaOHaq中, W中のH_2Oのモル量)} \quad (4)$$

$$Si/A = \frac{WG中のSiのモル量}{\Sigma(WG中, NaOHaq中のNaのモル量)} \quad (5)$$

2.3 GP モルタルの調合水準および調合

表-2, 表-3 に GP モルタルの調合水準および調合表を示す。本実験では、粉体容積に対する BFS の体積置換率（以下、BFS 置換率）と A/W の水準を変動させて実験を行った。GP の各種抵抗性に関する実験は、全ての試験体において行い、内部に埋設した鉄筋の腐食特性については A/W=0.12・BFS 置換率 20, 40, 60%の3水準の試験体で実験を行った。

2.4 練混ぜおよび養生

GP モルタルの練混ぜは、容量 5L のオムニミキサーを用いて行った。養生は、打設後 48 時間の前養生（20℃, 60%Rh）の後、蒸気養生を施し、以降は 20℃, 60%Rh の気中養生とした。蒸気養生条件を図-1 に示す。

2.5 試験項目と測定方法

2.5.1 圧縮強度試験

JIS R 5201 に準拠して行った。

2.5.2 pH

A/W=0.12・BFS 置換率 20, 40, 60%の中性化試験前の試験体において、pH の測定を行った。試験体を 0.15mm ふり全通程度まで微粉砕し、JIS A 1154 附属書 B を参考に温水抽出したろ液の pH をガラス電極式の pH 計により測定した。

2.5.3 促進中性化試験

JIS A 1153 を参考に行った。GP モルタルを材齢 7 日以降、60℃の乾燥炉で 7 日間乾燥させたのち試験体の 5 面をアルミテープでシールし、20℃・60%Rh, CO₂ 濃度 5%環境下に存置した。中性化深さの測定は、存置開始から 1, 2, 4, 8 週目に行った。

2.5.4 塩分浸透試験

40×40×160mm の GP モルタル試験体を用いて、材齢 7 日時点から塩水（3.0mass%の NaCl 水溶液）浸漬 2 日、40℃40%Rh での乾燥 3 日の計 5 日を 1 サイクルとした乾湿繰り返し試験を 15 サイクル行った。

乾湿繰り返し試験は、試験体の試験面以外の 5 面をエポキシ樹脂でシールし、5, 10, 15 サイクル終了時点で試験体を割裂破壊した後、断面に硝酸銀水溶液を噴霧し塩化物イオンの浸透深さを測定した。

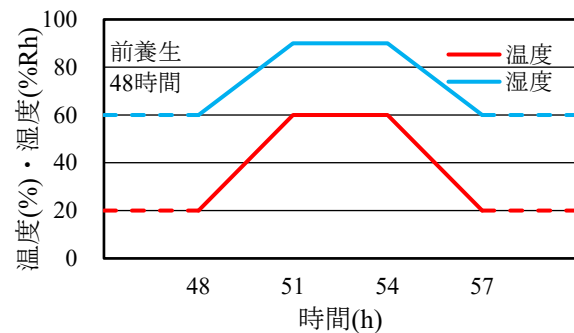


図-1 蒸気養生条件

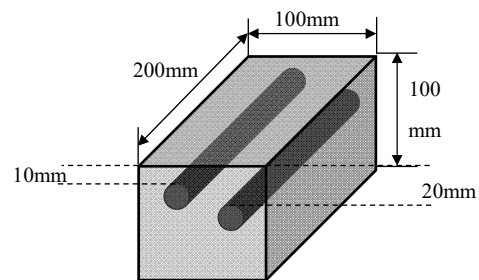


図-2 試験体概略図

表-2 調合水準

項目	水準
溶液/粉体 (mass%)	54
粉体/骨材 (Vol%)	50
全水量 (kg/m ³)	235

表-3 調合表

水準	BFS 置換率	A/W	Si/A	単位量 (kg/m ³)					
				FA	BFS	希釈 WG	NaOHaq	W	S
BFS10-A/W0.12	10	0.12	0.60	468.4	65.6	179.6	79.5	95.0	1162.7
BFS20-A/W0.12	20			416.4	131.1				
BFS30-A/W0.12	30			364.3	196.7				
BFS40-A/W0.12	40			312.3	262.3				
BFS50-A/W0.12	50			260.2	327.8				
BFS60-A/W0.12	60	0.15		208.2	393.4	224.5	99.4	60.0	1260.4
BFS20-A/W0.15	20			451.4	142.2				
BFS40-A/W0.15	40			338.6	284.3				
BFS60-A/W0.15	60			225.7	426.5				

2.5.5 鉄筋腐食試験

(1) 試験条件

100×100×200mmのGPモルタル試験体の試験面から10mmおよび20mmの位置に丸鋼のみがき鉄筋(φ13mm)を埋設した。試験体概略図を図-2に示す。本実験では、GPモルタル内部の鉄筋の腐食性状を観察すること目的とするため、モルタル練混ぜ時にNaClを添加し、材齢7日時点から純水を用いて2.5.3と同様の条件で乾湿繰り返し試験を行った。

GPモルタルにあらかじめ添加するNaCl量は2013年制定コンクリート標準指示書〔設計編〕より式(6)により表される鋼材腐食発生限界濃度対して水セメント比(W/C)の部分をGPモルタル試験体の溶液粉体比に置き換えて算出し、2.795kg/m³とした。

$$C_{lim} = -2.6(W/C) + 3.1 \quad (6)$$

(2) 腐食グレードの確認

取り出した鉄筋において、コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針(2022年版)に従い、目視で5段階の腐食グレードの評価を行った。評価基準を表-4に示す。

表-4 腐食グレードの評価基準

段階の表示	腐食の目視による観察状況
0	施工時の状態を保ち、以降の腐食が認められない
I	部分的に腐食が認められる、軽微な腐食
II	表面の大部分が腐食している部分的に断面が欠損している
III	鉄筋の全周にわたり断面の欠損がある
IV	鉄筋の断面が20%以上欠損している

(3) 腐食面積率

取り出した鉄筋に透明フィルムを巻き、錆部分を写し取り、画像解析ソフトを用いて算出した腐食部分の総面積から、鉄筋の表面積を除いて腐食面積率を測定した。

(4) 質量減少率

取り出した鉄筋をクエン酸水素Ⅱアンモニウム10%水溶液に1日間浸漬し除錆したのち、質量を測定し、式(7)を用いて鉄筋の質量減少率を算出した。

$$\text{質量減少率} = \frac{\text{腐食前鉄筋質量} - \text{除錆後鉄筋質量}}{\text{腐食前鋼材質量}} \times 100 \quad (7)$$

3. 実験結果

3.1 圧縮強度

図-3にA/W=0.12におけるBFS置換率と圧縮強度の関係、図-4に同一BFS置換率におけるA/Wによる材齢28日圧縮強度の比較を示す。

図-3においては、BFS置換率が増加することで圧縮強度も増加する傾向にあり、強度増進量はBFS置換率

60%まではおよそ比例的となっている。

また、図-4に示した同一BFS置換率でのA/Wの違いによる28日強度の比較では、いずれのBFS置換率においてもA/Wが大きいほうが高い値を示している。

BFS置換率の増加は、GPモルタル内部のCaケイ酸塩(以下、C-A-S-H)の生成量の増加に起因し内部構造がより緻密になり、A/Wの増加は、GPモルタルのアルカリ量の増加に起因し、粉体材料の反応が促進される。したがって、GPの圧縮強度については、BFS置換率とA/Wの相乗効果により増加することがわかった。

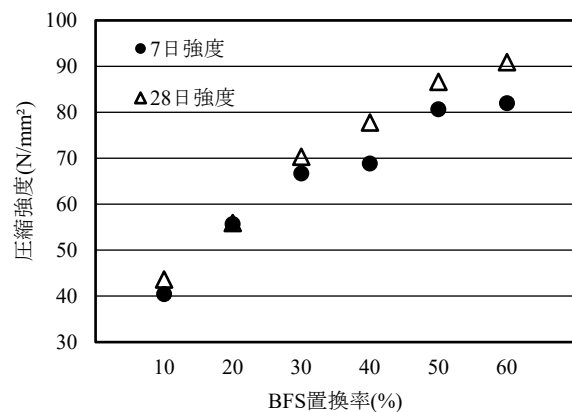


図-3 BFS置換率と圧縮強度の関係

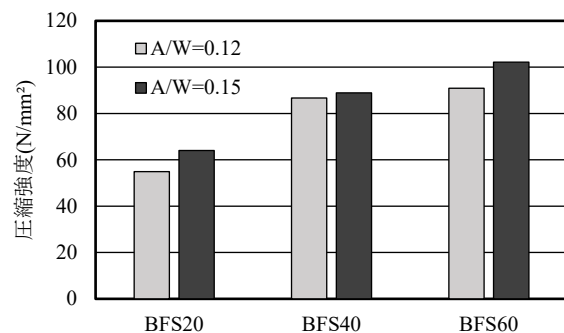


図-4 A/Wによる圧縮強度の比較

3.2 中性化抵抗性

図-5にA/W=0.12におけるBFS置換率と中性化速度係数およびpHの関係を、図-6に同一BFS置換率におけるA/Wの違いによる中性化速度係数の比較を示す。図-5中には、比較対象として既往の研究⁵⁾における、水セメント比65%の普通セメント(以下、OPC)モルタルの中性化速度係数およびpHを示す。

BFS置換率が増加することでGPモルタルのpHも上昇傾向にある。これは、BFS置換率の増加によりGPモルタルの内部組成割合のうちCaケイ酸塩が主となることで、アルミノケイ酸塩(以下、N-A-S-H)の生成反応に使用されなかったNa量が増加するためである。また、中性化速度係数は、BFS置換率が増加するにつれて、小

さくなくなった。特に、BFS 置換率 60%では OPC モルタルと同程度の中性化速度係数となった。これは、先述したように BFS 置換率の増加によって GP モルタルの内部構造が緻密化し、CO₂ が内部まで浸透しづらくなったためであると考えられる。

図-6 より同一 BFS 置換率の場合は A/W が増加することによる中性化抑制効果を確認することができた。これについても圧縮試験の結果と同様に A/W が増加することで GP モルタルの粉体材料の反応が促進され、材齢の初期段階における、反応生成物量の増加に起因していると考えられる。

図-7 に A/W=0.12における 28 日圧縮強度と中性化速度係数の関係を示す。図-7 中には、既往の研究⁹⁾における OPC コンクリートの 28 日圧縮強度と中性化速度係数の関係を記す。この図より、GP モルタルの中性化速度係数と圧縮強度の関係は OPC コンクリートと同様の関数上に表すことができる為、GP においても OPC コンクリートと同様の考え方で耐久設計を行うことができる可能性を示した。しかし、OPC コンクリートと比較して圧縮強度に対しての中性化速度係数が大きい為、GP の中性化メカニズムは緻密さによる物理的抵抗性だけでなく、反応生成物に基づく化学的な反応についても検討を行う必要がある。

3.3 塩分浸透抵抗性

図-8、図-9 に A/W=0.12 における BFS 置換率ごとおよび同一 BFS 置換率における A/W と塩分浸透深さの関係を示す。なお、塩分浸透深さが 40mm 以上となった場合は、40mm として示す。

図-8 より、BFS 置換率が増加することで塩分浸透抵抗性も向上していることがわかる。佐藤らの研究⁷⁾より GP モルタル内部に生成される FA 由来の N-A-S-H の反応生成量と BFS の添加量の増加による C-A-S-H の反応生成量の増加に起因して、材齢初期の段階から GP モルタルの内部構造が緻密化するためであると考えられる。

FA は反応が遅いため、N-A-S-H の生成に時間を要することで GP 内部の空隙の充填も遅くなるのに対し、BFS は反応が早く C-A-S-H が材齢初期から GP 内部の空隙を充填するように生成し、BFS 置換率が増加することで材齢初期の段階から塩分浸透抵抗性が高くなると推察される。また、BFS 置換率が 50%以上となった場合には、塩分浸透抵抗性が著しく高い結果となった。これは、GP モルタルの粉体材料の割合において BFS が半分以上となったことに起因して、GP の内部生成物の C-A-S-H の割合が過半となることで、C-A-S-H 主体の内部組成となったため BFS 置換率 40%以下の場合での N-A-S-H 主体の GP モルタルよりも緻密なためであると推察される。

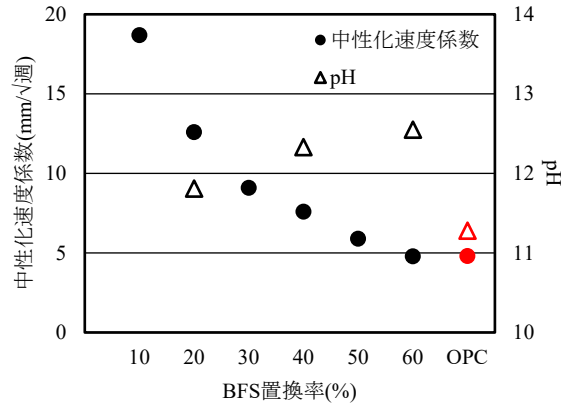


図-5 BFS 置換率、中性化速度係数および pH の関係

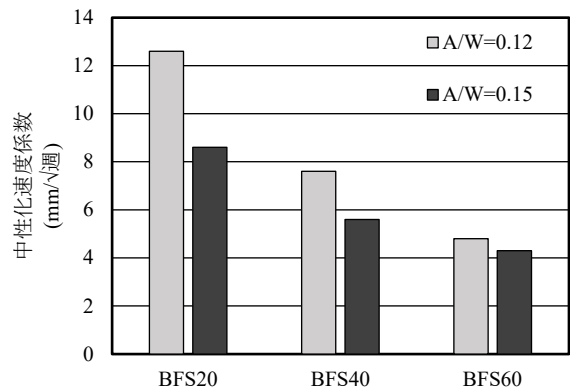


図-6 A/W による中性化速度係数の比較

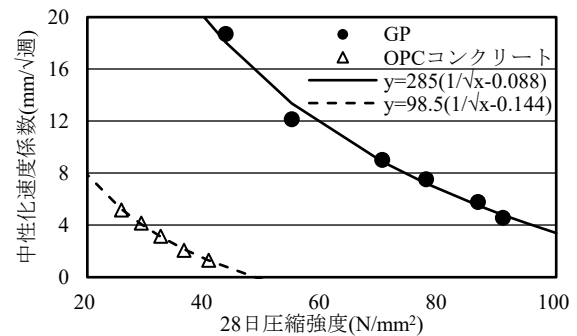


図-7 圧縮強度と中性化速度係数の関係

図-9 より、BFS 置換率が 20%では A/W に関わらず塩分浸透深さは 40mm 以上となった一方で、BFS 置換率を 40%以上とした場合には、A/W が高い方が塩分の浸透を抑制できる結果となった。これは中性化抵抗性と同様に A/W が高くなることで FA の反応が促進され、N-A-S-H の早期生成に繋がり、より空隙の少ない組織構造が出来上がるためであると考えられる。しかし、BFS 置換率 20%では GP の FA 量が多く、その全量が反応しきれないため、A/W に関わらず塩分浸透抵抗性が小さくなると推察される。

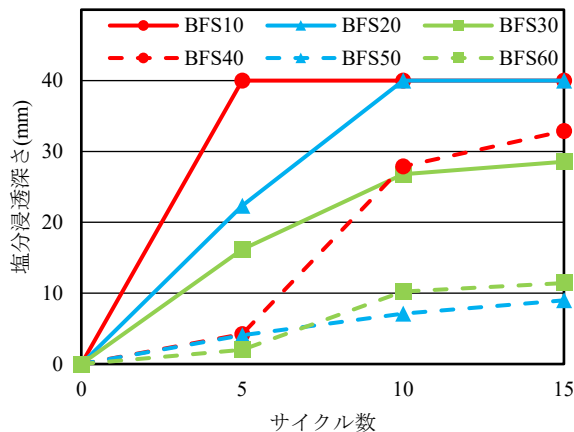


図-8 BFS 置換率と塩分浸透深さの関係

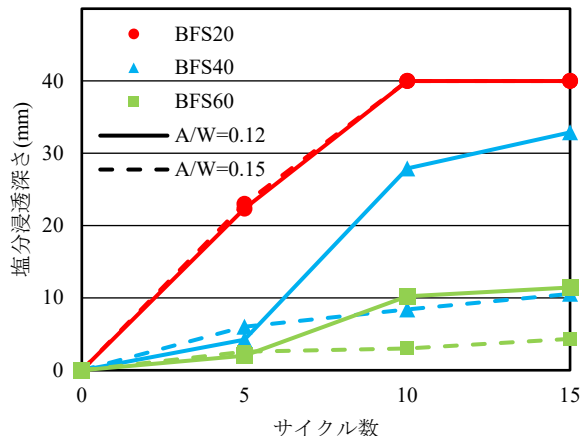


図-9 A/W と BFS 置換率の関係

3.4 鉄筋腐食特性

3.4.1 腐食グレードおよび腐食面積率

表-5 に A/W=0.12・BFS 置換率 20, 40, 60%の GP モルタルにおける各サイクル終了時の鉄筋の腐食グレード、表-6 に 15 サイクル終了時点での鉄筋の腐食の様子、図-11 に BFS 置換率 20, 40, 60%の GP モルタルにおける内部に埋設した鉄筋の腐食面積率を示す。

本実験では、2. 実験概要で述べたように水セメント比 54%のセメントコンクリート内部の鉄筋における鋼材腐食発生限界濃度に相当する塩化物イオンを添加しているため、ほとんどの試験体において内部に埋設した鉄筋に発錆が確認されたが、表-5 に示す通り、鉄筋表面の大部分は腐食しているものの発錆が原因となる鉄筋の欠損は部分的なものであった。鉄筋の中央付近では、BFS 置換率 20%の試験体に埋設した鉄筋において発錆が確認できるものの、BFS 置換率の増加に伴い、鉄筋中央付近の発錆面積が少なくなっているのが確認できる。同一の BFS 置換率で比較した場合、BFS 置換率が 40%までは、15 サイクル終了時点でかぶり厚さの違いによらず同程度の腐食面積となっている。BFS 置換率が 60%におい

表-5 各サイクル終了時の鉄筋の腐食グレード

	かぶり厚さ (mm)	サイクル数		
		5	10	15
		腐食グレード		
BFS20	10	I	II	II
	20	I	I	II
BFS40	10	II	II	II
	20	II	II	III
BFS60	10	0	I	0
	20	0	I	0

ては、かぶり厚さの違いによらず、いずれの鉄筋においてもほとんど発錆が確認されていない。また、図-11 より鉄筋全体の腐食面積率でみた場合、BFS 置換率が 40%までは、腐食面積率が高い一方で、BFS 置換率 60%においては、鉄筋の腐食面積率は著しく低下している。したがって、BFS 置換率が 40%までは、水分の浸透が内部鉄筋の最奥のかぶり厚さである 20mm を超えて達しているために発錆しているのに対し、BFS 置換率 60%ではかぶり厚さ 10mm の鉄筋の位置まで水分が浸透していないためにほとんど発錆していないと考えられる。

表-6 15 サイクル終了時点の鉄筋の腐食の様子

		試験面からのかぶり厚さ	
		10mm	20mm
BFS 20	上面		
	下面		
BFS 40	上面		
	下面		
BFS 60	上面		
	下面		

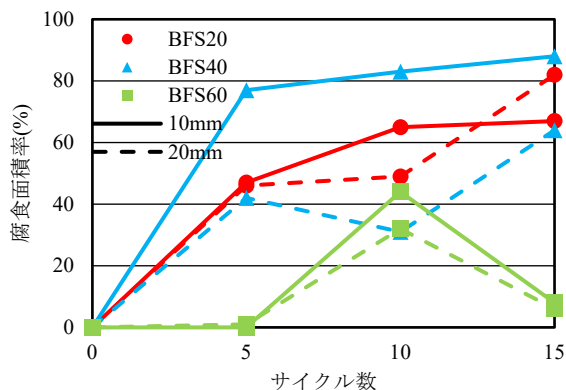


図-11 BFS 置換率と腐食面積率の関係

以上のことから、GP モルタルの母材の劣化による水の侵入が起因となっている鉄筋の腐食は、BFS 置換率を増加させることで抑制できる可能性を示した。

また、BFS 置換率 60%の試験体において 10 サイクル目の腐食面積率が 15 サイクル目の腐食面積率よりも高くなっているのは、BFS 置換率が増加することで GP モルタルの粘性が高くなったことから、試験体内部に大きな気泡が残存していた可能性があり、これが原因となり腐食の進行が早くなったと考えられる。

3.4.2 質量減少率

表-7 に A/W=0.12・BFS 置換率 20, 40, 60%の GP モルタルから取り出した鉄筋の質量減少率を示す。

いずれの鉄筋においても、目視確認においては層状の錆ではなく面上に広がる錆を形成しており、腐食減少率においても微小な値であった。GP モルタル内部の鉄筋に生じた錆の種類の特定期および錆の進展が OPC コンクリートと同様の挙動を示すかについては今後検討が必要である。

表-7 鉄筋の質量減少率

	かぶり 厚さ (mm)	サイクル数		
		5	10	15
		質量減少率(%)		
BFS20	10	0.13	0.23	0.28
	20	0.22	0.34	0.47
BFS40	10	0.20	0.19	0.26
	20	0.11	0.14	0.26
BFS60	10	0.00	0.15	0.03
	20	0.01	0.10	0.05

4. まとめ

- 1) GP の圧縮強度は、BFS 置換率と A/W の相乗効果により増進し、BFS 置換率 60%までは比例的に強度が増進する。
- 2) GP の中性化抵抗性および塩分浸透抵抗性は BFS 置換率の増加に伴い向上し、とりわけ BFS 置換率を 50%以上とすると著しく向上する。
- 3) GP の圧縮強度と中性化速度係数の関係は、OPC コンクリートと同様の傾向を示し、OPC コンクリートと同様の考え方で耐久設計を行うことのできる可能性を示した。
- 4) BFS 置換率を 60%程度にすることで、内部鉄筋の腐食の進行を抑制する効果が得られる可能性がある。

参考文献

- 1) 花岡大伸, 谷本恒志郎, 伊藤翼: ジオポリマーの塩分および水分浸透性と鉄筋腐食の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.1361-1366, 2021.7
- 2) 一宮一夫, 山本理得, 池田攻: ジオポリマー中の鉄筋腐食性能評価に関する基礎実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1084-1089, 2022.7
- 3) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷 俊二, 池田 攻: ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1937-1942, 2011.7
- 4) 日本コンクリート工学会: 建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書, 2017.9
- 5) 飯田雄大, 濱崎仁ほか: ジオポリマーの鋼材腐食に関する基礎的研究, 日本建築学会学術講演梗概集, 材料施工, pp.1201-1202, 2021.7
- 6) 井出朋孝, 濱崎仁ほか: 環境区分ごとのコンクリートの中性化速度予測に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.509-514, 2020.7
- 7) 佐藤隆恒, 上原元樹ほか: ジオポリマー硬化体の種々の配合, 作製法における生成物と pH 等諸性質との関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2325-2330, 2016.7