

# 論文 フライアッシュ II 種を用いたジオポリマーの材料特性

合田 寛基\*1・原田 耕司\*2・津郷 俊二\*3・日比野 誠\*4

**要旨：**耐硫酸抵抗性が高いとされるフライアッシュ系ジオポリマーを対象として、汎用性の高いフライアッシュ II 種を使用した場合における材料特性について、圧縮強度ならびに曲げ強度試験を実施するとともに、化学的浸食に対する抵抗性について浸漬試験を実施した。強度試験より、3 種類のフライアッシュを比較した場合、強度特性に大きな相違はなく、全粉体比に対してシリカヒュームを 5%混和しても強度特性が概ね同じであった。また、浸漬試験より、酸性環境と硫酸塩に対するジオポリマーの抵抗性の相違を示し、シリカヒュームを混和することでジオポリマーの耐硫酸抵抗性が向上する傾向がみられることを確認した。

**キーワード：**ジオポリマー, フライアッシュ II 種, 化学的浸食, シリカヒューム

## 1. はじめに

1982 年に Davidovits が提唱したジオポリマー(以下, GP)は, アルカリシリカ溶液にフライアッシュをはじめとする活性フィラーを混和し, 加温することで生成される縮重合体であり, セメントコンクリートと比較して, 製造時における CO<sub>2</sub>の低減が期待できる材料であるとされる<sup>1)</sup>。また, 活性フィラーとして, 都市ゴミ焼却灰, 溶融スラグ微粉末なども使用可能なことから, 産業副産物の有効利用の観点からも有意性のある技術とされている<sup>2)</sup>。

GP の材料特性としては, 反応性骨材の適用できるとともに, セメントコンクリートと比較して高い硫酸抵抗性を有することが報告されている<sup>3)</sup>。建設材料としての適切な活用方法を提案することで, セメントコンクリートとのすみわけを行い, 社会インフラをはじめとする建設業界全体への多大な貢献が期待される。

GP の強度特性についてみると, 活性フィラーとしてフライアッシュ II 種を単味で使用した場合, 20MPa 未満の強度となる一方, 高炉スラグ微粉末のみを使用した場合では, 100MPa 程度の強度を有する<sup>4)</sup>。建設材料としてジオポリマーを適用する場合には, 強度を担保する目的で, フライアッシュに加えて, 一定量以上の高炉スラグ微粉末の使用が必要になると考えられる。

しかしながら, 高炉スラグ微粉末の適用量がジオポリマーの耐硫酸抵抗性に及ぼす影響については, 高炉スラグ微粉末が少ないほど同抵抗性が高いことが報告されている<sup>5)</sup>。以上のことから, GP の特長を活かした適用分野とされる硫酸土壌環境への適用を検討する上では, 強度と耐硫酸抵抗性について, 適用条件に対する要求性能とともに満足させる必要がある。さらに, 耐硫酸抵抗性については, 酸に対する抵抗性と硫酸イオンに対する抵抗

性について明らかにすることで, より適切な適用分野の選定が可能になると考えられるものの, 同知見は極めて少ない。実用性の高い GP の開発ならびに配合設計を行う上では, 耐久性に関するより詳細な知見が必要であると考えられる。

そこで本研究では, 汎用性の高いフライアッシュ II 種に高炉スラグ微粉末ならびにシリカヒュームを混和した GP を作製し, 強度特性と化学的浸食に対する抵抗性について実験検討を行った。

強度特性に関しては, 国内産のフライアッシュ II 種の違いが強度特性に及ぼす影響について検討した。また, セメントコンクリートの緻密性を向上させるシリカヒュームに着目し, 同材料を混和材として三成分系ジオポリマーとした場合に, 強度特性に及ぼす影響について検討した。化学的浸食に関しては, 耐硫酸抵抗性に関して, 酸性環境と硫酸イオン環境がジオポリマーに及ぼす影響を検討した。浸漬環境は, 10%硫酸(pH=0.3), 同一 pH の塩酸, 同一モル濃度の硫酸イオンを有する硫酸ナトリウ

表-1 使用材料

記号	品名	密度	比表面積
		g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>2</sup> /g
GP 溶液	ジオポリマー溶液	1.27	-
FA-A	フライアッシュ II 種(A 産)	2.28	3680
FA-B	フライアッシュ II 種(B 産)	2.37	4090
FA-C	フライアッシュ II 種(C 産)	2.32	3620
BFS	高炉スラグ微粉末	2.92	4230
SF	シリカヒューム	2.22	-
S	山砂砕砂	2.59	-
VF	ビニロン短繊維	2.30	-

\*1 九州工業大学大学院 工学研究院建設社会工学研究系助教 博士(工学) (正会員)

\*2 西松建設株式会社 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 日本興業株式会社 開発部 (非会員)

\*4 九州工業大学大学院 工学研究院建設社会工学研究系准教授 博士(工学) (正会員)

ム水溶液とした。同抵抗性の評価項目は、外観観察ならびに質量と体積の経時変化、硫黄の浸入深さや生成物とした。加えて、シリカヒュームの混和が、耐硫酸抵抗性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料

表-1、表-2に使用した材料の諸元ならびに同材料の中でフィラーの主要な化学成分をそれぞれ示す。ジオポリマー溶液は、1号水ガラスに水酸化ナトリウム水溶液を混合し、pH13.8、密度が1.27g/cm<sup>3</sup>の水溶液(以下、GP溶液)を用いた。活性フィラーであるフライアッシュII種については、国内で産地の異なる3種類を使用した。3種類を比較すると、SiO<sub>2</sub>は概ね同じである一方、CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が若干異なる。高炉スラグ微粉末については、石こうの添加により練混ぜ後におけるジオポリマーの流動特性が短くなることが報告されている<sup>9)</sup>ことから、石こう無添加のものを使用した。シリカヒュームについては、セメントコンクリートに対し混和材として使用した場合、硬化体組織の緻密化と高強度化が図られることから、GPにおいても同様の効果が得られるかを検討するために使用した。細骨材には山砂砕砂を使用した。

化学的浸食に関する検討では、浸漬試験の取扱い時の落下等により供試体を破損させないように、浸漬試験用のGPにのみ、φ0.6mmL30mmのストレート型ビニロン短繊維を体積比で2%混和した。なお、使用材料は、いずれも練混ぜ前に20℃の室内で24時間以上保管した。

### 2.2 配合および実験ケース

表-3に配合表を示す。配合は、目標空気量を2%として、既往の研究に準じ、FA-Aを使用した場合に、材料分離を呈さず、練混ぜ直後のフローが180mmとなるように各材料の単位量を設定した。ここで、縮重合に必要なGP溶液とフィラーである粉体の質量比を不変とした。この際、フライアッシュの密度の相違に起因するペースト量の過不足については、細骨材量で調整した。シリカヒュームについては、予備実験時に流動性の改善が確認された質量置換率5%を採用した。

実験ケースは、フライアッシュ中の成分の相違が、強度特性に及ぼす影響について検討するために、3水準とした(Type A, Type B, Type C)。また、シリカヒュームの有無が強度特性ならびに化学的浸食に及ぼす影響を検討するために、2水準とした(Type C, Type C-FA)。

### 2.3 練混ぜおよび養生

GPモルタルの練混ぜには、モルタルミキサ(容量:2リットル)を用いた。練混ぜ方法として、最初に細骨材、

表-2 フィラーの主な化学成分 (%)

記号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Ig.loss
FA-A	58.9	24.9	2.5	2.1
FA-B	60.3	24.8	4.4	0.9
FA-C	58.2	31.0	2.4	2.0
BFS	33.2	13.6	44.9	0.2
SF	97.4	0.4	0.3	0.4

表-3 配合(短繊維無混和の場合)

記号 Type	W/P	GP溶液	BFS	FA-A	FA-B	FA-C	SF	S
	%	kg/m <sup>3</sup>						
A	56	294	53	475	0	0	0	1353
B	56	294	53	0	475	0	0	1374
C	56	294	53	0	0	475	0	1362
C-SF	56	294	53	0	0	452	23	1362

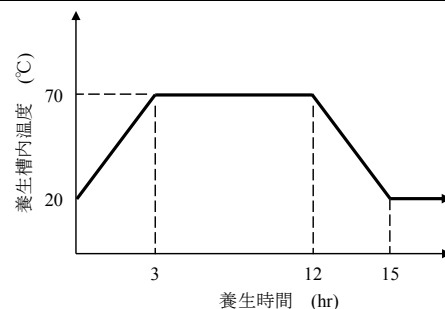


図-1 養生方法(最高温度9時間保持の場合)

フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を入れて空練りを30秒間実施した後、GP溶液を入れて1次練混ぜを1分間実施した。揺落し15秒間を挟んで、2次練混ぜを1分間実施した。ここで、短繊維混入のケースでは、短繊維を投入した。最後に、短繊維混入の有無に関わらず、3次練混ぜを1分間実施した。

養生方法は、フライアッシュ系ジオポリマーでは固化ならびに強度発現の過程で連続的な給熱が必要であることから、二次製品の一般的な高温養生方法を採用した。図-1の通り、練混ぜ直後から封緘養生の下で、3時間かけて70℃まで上昇させ、その後、保持時間3~48時間、最高温度の70℃にて養生し、3時間かけて20℃まで徐冷し、以降は20℃RH60%の環境下に静置した。ここで、保持時間は、実用的であると想定した9時間を中心に、短時間の3時間、長時間の24時間、48時間とした。なお、前置き時間は設けていない。封緘状態からの脱型は、保持時間48時間の養生が終了後、一斉に実施した。強度試験の材齢は、脱型終了直後の2日、7日の2水準とし、浸漬試験開始の材齢は7日、浸漬期間は8週間とした。

活性フィラーとGP溶液によって生成される物質を調べるため、予備実験として、GP溶液にフライアッシュ、高炉スラグ微粉末を表-3中のW/Pでそれぞれ練り混

ぜた後、前述の養生方法にて作製した GP ペーストを対象に XRD を行った。その結果、フライアッシュでは  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が検出されたが、高炉スラグ微粉末ではアモルファスとなり、結晶質の生成物は確認されなかった。

## 2.4 実験項目

本研究の実験として、下記に示す 3 項目を実施した。

実験 1: JIS A5201 に準じて、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  の角柱モルタルを対象として、圧縮強度試験ならびに曲げ強度試験を実施した。試験材齢は、2 日、7 日の 2 水準とした。供試体数は、各水準にて、圧縮供試体 6 本、曲げ供試体 3 本とし、それぞれの平均値を代表値とした。

実験 2: 化学的浸食に関する検討として、 $100 \times 100 \times 12\text{mm}$  のパネル状供試体を対象に、浸漬試験を実施した。浸漬液は、 $\text{pH}=0.3$  の 10%硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液)、10%硫酸と同一  $\text{pH}$  の塩酸( $\text{HCl}$  溶液)、10%硫酸と同一モル数の硫酸イオンを有する硫酸ナトリウム水溶液( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液)の 3 種類とした。比較用の浸漬水は、水道水とした。浸漬条件は、固液比を 1:5 とした液温  $20^\circ\text{C}$  の溶液中に 8 週間浸漬とした。浸漬方法は、図-2 に示す通り、プラスチック製容器にコマを置き、その上に  $100 \times 100\text{mm}$  の面が上下になるように供試体を静置させた。供試体は全部が浸漬するようにした。浸漬溶液は 2 週間ごとに交換した。測定項目は、浸漬期間中の外観観察、質量と体積とした。また、浸漬期間 4 週時点で、図-3 に示す通り、パネル中央部の断面  $12 \times 12\text{mm}$  の範囲に対して、EPMA を実施し、硫黄 S とカルシウム Ca の分布を計測した。

実験 3: Type C, Type C-SF を対象に、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  の角柱供試体を作製し、長軸方向中央に位置する 20mm 幅のモルタル部を 5mm 角の薄片に切断加工し、水銀圧入法により細孔径分布を計測した。

## 3. 実験結果ならびに考察

### 3.1 強度試験

表-4 に高温養生中の保持時間 9 時間における強度試験結果を示す。同表より、4 水準の圧縮強度について、材齢 2 日強度で  $31 \sim 38\text{MPa}$ 、材齢 7 日強度で  $32 \sim 41\text{MPa}$  を示した。曲げ強度について、材齢 2 日強度で  $5.5 \sim 5.7\text{MPa}$ 、材齢 7 日強度で  $5.4 \sim 6.2\text{MPa}$  を示した。FA の種別間で圧縮強度、曲げ強度を比較すると、保持時間が同じ場合、それぞれ最大 1.28 倍、1.15 倍となった。圧縮強度の方が曲げ強度よりも相違がみられたものの、いずれも顕著な差ではなかった。シリカヒュームを混和した場合は、無混和の場合と比較して、圧縮強度で 0.93 倍、曲げ強度で 0.98 倍と、フライアッシュの種類によるばらつきよりも僅少であった。圧縮強度に対する曲げ強度比は材齢 2 日時で  $5.7 \sim 6.6$ 、材齢 7 日時で  $4.9 \sim 5.7$  を示した。

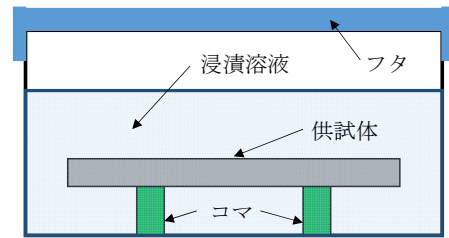


図-2 浸漬試験状況

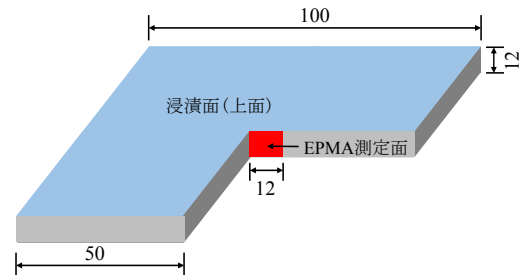


図-3 EPMA 用試料片の採取箇所

表-4 強度試験結果(保持時間 9 時間)

供試体 記号 Type	圧縮強度		曲げ強度		曲げ強度比	
	MPa		MPa		-	
	2 日	7 日	2 日	7 日	2 日	7 日
A	31.1	34.1	5.5	5.4	5.6	6.3
B	37.5	42.0	5.7	6.2	6.5	6.8
C	34.7	32.9	5.6	6.0	6.0	5.5
C-SF	32.2	32.3	5.6	5.9	5.8	5.5

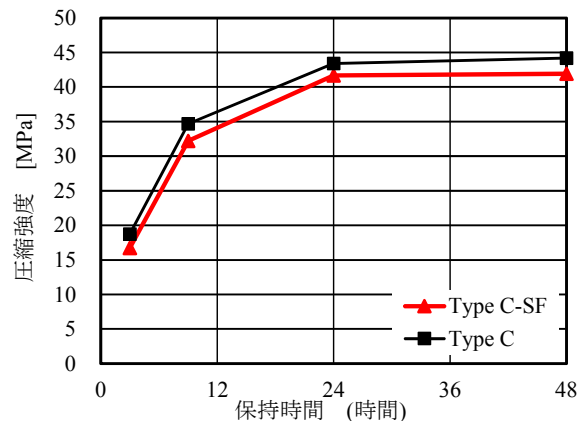
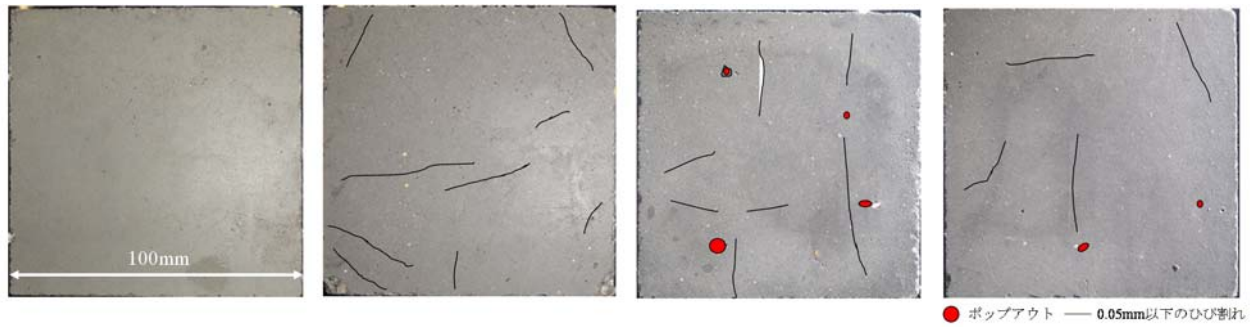


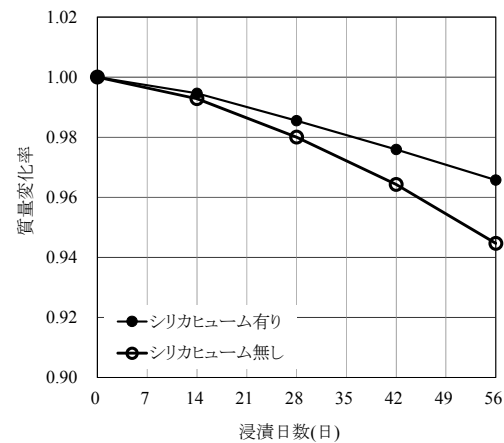
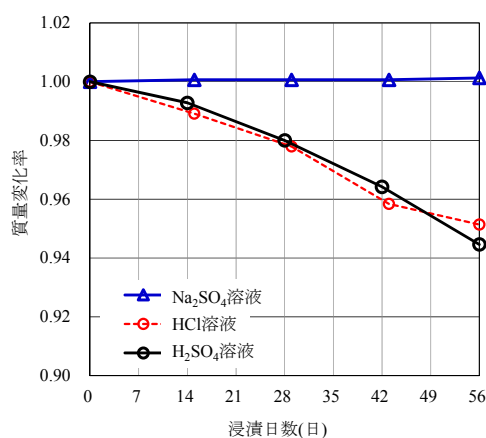
図-4 保持 9 時間に対する強度の比 (Type C, Type C-SF)

保持時間を 9 時間とした場合、フライアッシュの相違やシリカヒュームの混和によって、強度特性が大きく異なることはなかった。

図-3 は、材齢 2 日時点の Type C ならびに Type C-SF における、養生温度  $70^\circ\text{C}$  の保持時間と圧縮強度の関係を示す。同図より、シリカヒュームの混和の有無に関わらず、保持時間 3 時間に対して、同 9 時間以上では明らかな強度の増加がみられた一方、同 24 時間以降は収束傾向を示した。保持時間 9 時間の強度は、同 24 時間以上の強度と比較して約 80% を示した。シリカヒュームを混和した Type C-SF については、常に Type C よりも 5% 程度



(a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液-TypeC (b) HCl 溶液-Type C (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液-Type C (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液-Type C-SF  
 図-5 外観状況写真ならびにひび割れ図 (浸漬試験終了(8週)時点)



(a) 浸漬溶液の比較 (b) シリカヒューム有無の比較

図-6 浸漬開始時に対する質量の経時変化

小さい強度を示していたが、保持時間が同じであれば、概ね同等の圧縮強度を有することがみてとれる。  
 以上より、シリカヒュームの混和によって、GPの強度特性が顕著に変化しないことがわかった。

### 3.2 浸漬試験

#### (1) 外観ならびに質量の経時変化

図-5 (a)~(d)は、浸漬試験終了時点における Type C の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液、HCl 溶液、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液ならびに Type C-SF の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させた供試体における表面(上面)の全体写真を示す。図中の黒線は、0.05mm 以下のひび割れを、囲み領域はポップアウトを示す。同図(a)より、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬された Type C は、わずかに黄褐色に変色しているものの、顕著な変状がほとんど見られていない。同図(b)より、HCl 溶液環境下では、短繊維に沿って発生した 0.05mm 以下のひび割れが数本確認されるとともに、微量ではあるが表面のペーストが剥離する傾向がみられた。同図(c), (d)より、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液環境下では、0.05mm 以下のひび割れならびに白色析出物をともなった小径のポップアウトが確認された。ひび割れは主に混入されている短繊維に沿って発生しており、型枠に接し

ていた下面よりも、写真に示す打設面の上面で多く確認された。シリカヒュームを混和した GP を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬されたケースでも、無混和の場合ほどではないが、短繊維に沿った 0.05mm 以下のひび割れとポップアウトが確認された。ポップアウトの中心部に生じた白色析出物は、XRD の結果、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、すなわち、二水石膏であることがわかった。

交換時における浸漬溶液の pH は、HCl 溶液、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液ともに、約 0.3 から約 1.8 へと変化していた。

図-6 (a), (b)は、浸漬試験期間中の供試体質量の経時変化を示す。同図(a)より、Type C において、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液環境下では、質量の変化は見られなかった。一方、HCl 溶液ならびに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸漬させた場合は、浸漬開始直後から一定の割合で質量の減少がみられ、浸漬終了の 8 週時点で、約 5%減少した。同図(b)より、シリカヒュームの有無に関わらず、質量の減少がみられたものの、シリカヒュームを混和した方が減少の割合は小さいことがわかった。

#### (2) EPMA による Ca, S の分析結果

図-7 (a)~(f)は、浸漬材齢 4 週終了時点における Type C ならびに Type C-SF を対象とした EPMA の分析結

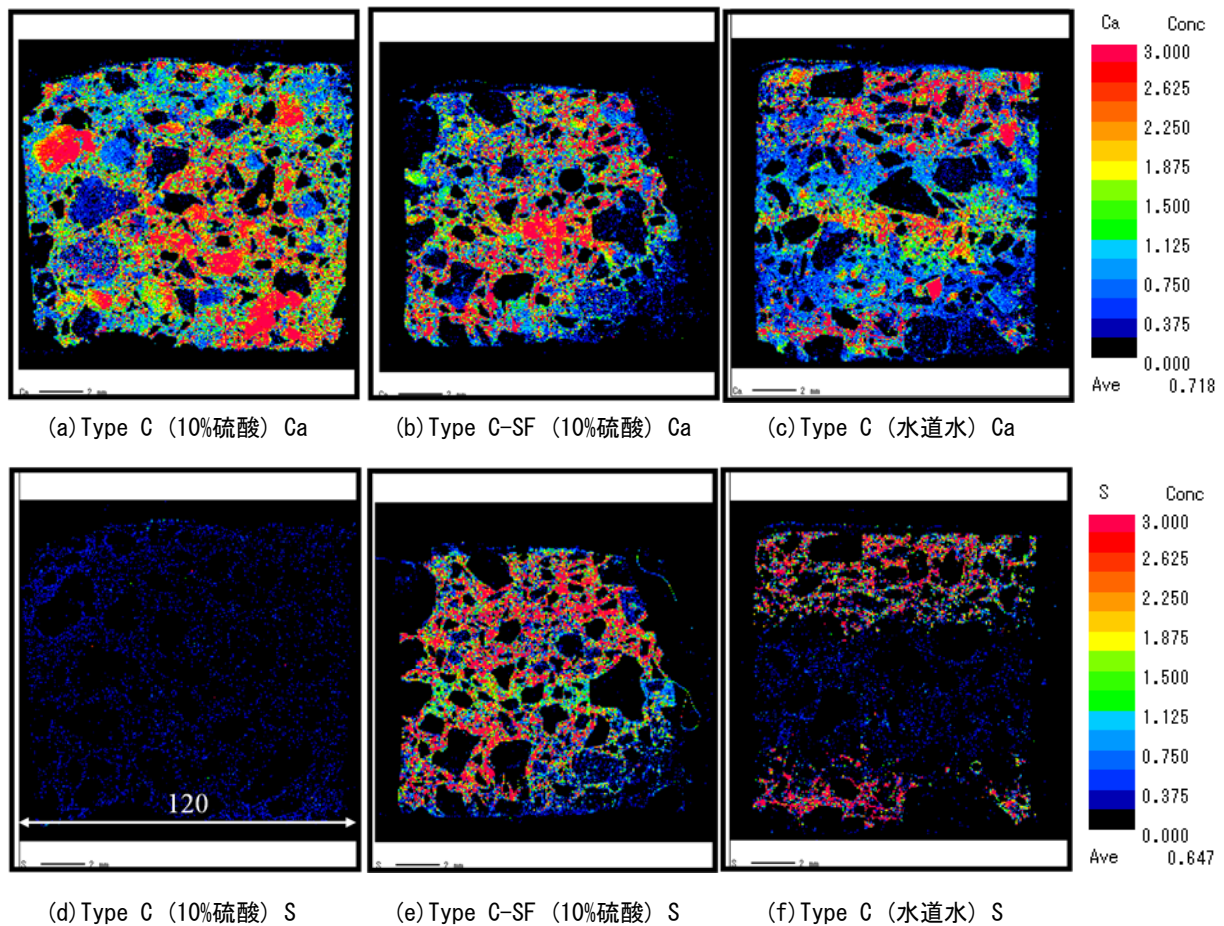


図-7 EPMAによるCaとSの濃度分布 (測定対象面：図-3の赤色部)

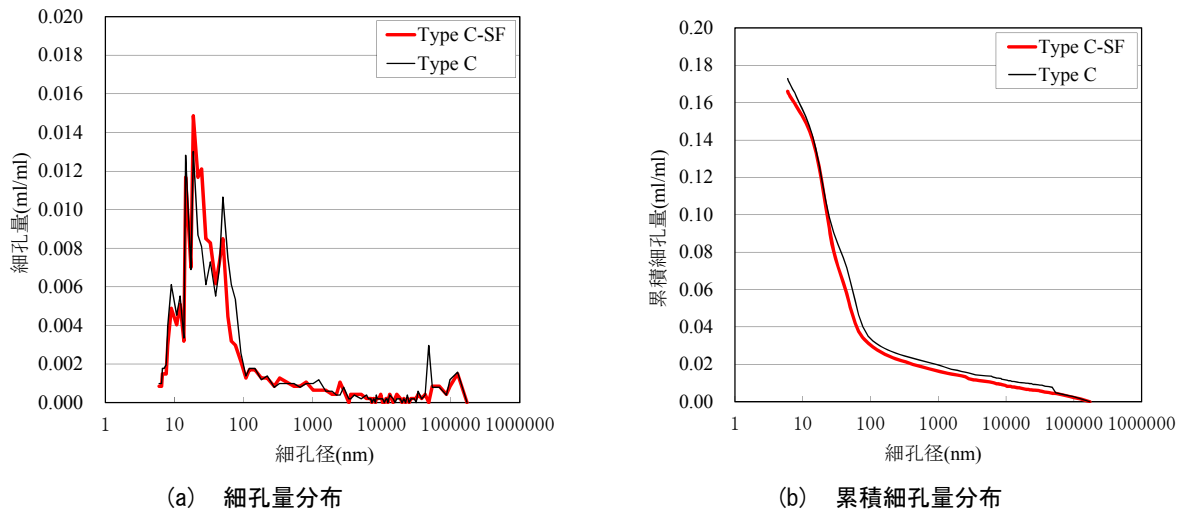


図-8 シリカヒュームの有無による細孔径分布の比較

果を示す。本 EPMA での分析元素は、Ca ならびに S である。同図中の凡例が示す数値は、質量百分率を表す。

Ca については、同図(a)より、Type C を水道水に浸漬させた場合については、断面全体に Ca が分布している。同図(b)より、Type C を  $H_2SO_4$  溶液に浸漬させた場合、全体的に Ca が分布しているが、浸漬時に溶液と接する上下面の縁部分で少ない傾向がみられる。同図(c)より、Type C-SF を  $H_2SO_4$  溶液に浸漬させた場合には、水道水同様に、断面全体に Ca が多くみられる。Ca は3水準と

もに、細骨材の影響などを受けて、空間的に多少のばらつきを有しながらも、概ね全体に存在していることがわかった。S については、同図(d)より、Type C を水道水に浸漬させた場合では、全体的に S が 0.375%未満を示しており、ほとんど存在していない。一方、同図(b)より、Type C を  $H_2SO_4$  溶液に浸漬させた場合、上下縁からそれぞれ 5mm 程度の領域では、2.625%以上の領域が広く確認され、S が比較的多く確認された。中心部の 2mm 幅の領域では、1.5%前後と相対的に少ない傾向がみられる。同図(c)

より、Type C-SF を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬させた場合、上下縁からそれぞれ 3mm 程度の領域で 2.625%以上の領域が存在し、S が多くみられる。しかしながら、中央部 6mm 程度の領域では 0.375%未満となっており、ほとんど S が存在していない。

以上より、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬させた場合、浸漬水と接する上下面から S の濃度が上昇していく傾向がみられた。また、シリカヒュームを混和した場合、無混和の場合と比較して S の浸入深さが小さかった。

### 3.3 細孔量分布

図-8 (a), (b)は、Type C ならびに Type C-SF を対象とした細孔量分布を示す。同図(a)より、Type C と Type C-SF の細孔量分布を比較すると、10~100nm で若干の相違があるものの、両者は概ね同一の細孔量を有していることがみてとれる。また、同図(b)より、累積細孔量についても両者の相違は 4%程度であり、顕著な差はみられないことがわかった。

### 3.4 化学的浸食に対する GP の抵抗性評価

本研究では、強度を担保するために高炉スラグ微粉末を全粉体比に対して 10%混和した GP を対象として化学的浸食に関する実験を行い、わずかではあるが酸に浸漬させた時に質量変化をはじめとする変状がみられた。

GP が 10%塩酸環境下に置かれた場合、浸漬溶液が強酸から中性側に移行するとともに、浸漬面からの劣化がみられたことから、モルタル表面から水溶性の  $\text{CaCl}_2$  が溶液中に溶出した可能性が考えられる。

一方、GP が硫酸塩環境下に置かれた場合、ポップアウトで確認された白色析出物を対象とした XRD の結果より、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が生じていたことから、浸漬溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  と GP 中の  $\text{Ca}^{+}$  が化学反応して、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を生成したと考えられる。 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は浸漬面表層あるいはその近傍で生成され、ポップアウトを生じた可能性が考えられる。

GP が酸環境下と硫酸塩環境下での各抵抗性についてみると、浸漬期間中の質量の変化より、塩酸と硫酸に浸漬させた供試体の質量が同様に減少する傾向がみられる一方、硫酸塩での質量変化がみられなかったことから、酸性環境下に対する抵抗性よりも硫酸塩に対する抵抗性が高いと考えられる。

また、GP にシリカヒュームを混和し、三成分系の GP とした場合、EPMA の結果から、断面中央では S がみられなかった。このことから、シリカヒュームが S の浸入を遅延あるいは抑制させている可能性が考えられる。一方、細孔径分布の結果より、シリカヒュームの有無による相違がみられなかったことから、シリカヒューム混和

時の細孔径分布と耐硫酸抵抗性の改善効果の間には、必ずしも相関はないと考えられる。

本研究成果より、GP が酸環境下よりも硫酸塩環境下で高い抵抗性を示すことが確認された。また、酸環境下では、S の浸入が見られる領域で、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が生成される場合がみられた。

シリカヒュームなどの混和材や配合、養生方法の工夫により、より高い化学的浸食抵抗性を有する GP の開発が可能であると考えられる。

## 4. まとめ

本研究条件下において得られた知見を示す。

- (1) 同配合の場合、フライアッシュ II 種を使用したジオポリマーは、フライアッシュの種類に関わらず、圧縮強度特性ならびに曲げ強度特性が概ね同じである。
- (2) 70℃環境下で給熱した場合、最高温度の保持時間が増加するにしたがって、ジオポリマーの強度が増加する一方、24 時間以降は収束傾向がみられる。
- (3) シリカヒュームを粉体に対してフライアッシュに対して 5%混和した際、圧縮強度への影響はほとんどみられない。
- (4) ジオポリマーの硫酸塩環境に対する抵抗性は、酸性環境よりも高い。
- (5) シリカヒュームには、硫酸イオンの浸入遅延作用の可能性を有する。

## 参考文献

- 1) John L.Provis, Jannie S. L. van Deventer:Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications, CRC Press, 2011
- 2) Norio, Y. and Ko, I. : Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis the matrix compositions, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118[2], pp.107-112, 2010
- 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
- 4) 吉田強志, 合田寛基, 原田耕司, 日比野誠: 温度履歴に着目したジオポリマーの材料特性に関する基礎的研究, 九州橋梁・構造工学研究会シンポジウム論文集, Vol.2, pp.17-22, 2014
- 5) 合田寛基, 原田耕司, 津郷俊二, 日比野誠: フライアッシュ系ジオポリマーの耐食性に関する基礎的研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文集, vol.15, pp.173-178, 2014