

# 論文 フライアッシュ系ジオポリマーの部分吸水と表層の変状の関係

一宮 一夫\*1・原田 耕司\*2・津郷 俊二\*3・池田 攻\*4

**要旨:** 歩車道境界ブロックにフライアッシュと高炉スラグ微粉末併用系のジオポリマーを適用したところ、設置後間もなくしてエフロレッセンスを伴う表層劣化が発生した。土壤中の水分の吸い上げが主な原因と仮定し、ブロック全面に表面含浸材を塗布したうえで再度設置したが、含浸材浸透部がはく離した。本研究では、表層劣化メカニズム解明等を目的にフライアッシュと高炉スラグ微粉末併用系のジオポリマーモルタルの部分吸水試験を実施した。その結果、高炉スラグ微粉末を添加すると吸水膨張応力が作用すること、表面含浸材を使用すると母材の引張強度が低い場合にはサブフロレッセンスが発生することなどを示した。

**キーワード:** ジオポリマー, 部分吸水, エフロレッセンス, サブフロレッセンス, フライアッシュ

## 1. はじめに

ジオポリマー（以下、GP という）は固化に必ずしもカルシウムを必要としないことから耐酸性や高温抵抗性に優れ、強酸性温泉地や道路トンネルのセグメント等への適用が期待できる。

筆者らは強酸性温泉地として知られる大分県別府明礬地区での温泉水ならびに実験室内での硫酸へのフライアッシュ（以下、FA という）と高炉スラグ微粉末（以下、BS という）併用系の GP モルタルの浸漬試験を実施し、その優れた耐酸性を確認した<sup>1)</sup>。その結果を受けて別府明礬地区の歩車道境界ブロック（以下、ブロックという）に GP を適用したところ、設置後間もなくエフロレッセンス（白華）を伴う表層劣化が発生した<sup>2), 3)</sup>。劣化の主な原因が温泉土壤に含まれる水分の吸い上げや温泉蒸気であると仮定し、シラン系表面含浸材（以下、含浸材という）を塗布したブロックを再度設置したところ、含浸材塗布部にひび割れが生じ、その後は図-1 のように含浸材塗布部がはく離した。

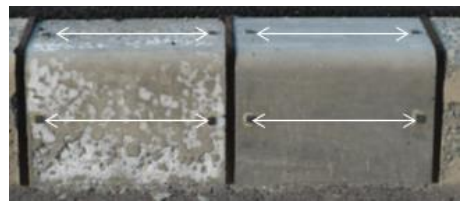
本研究は、FA をベースとし、固化促進のために一部を BS で置換させた GP モルタルや GP ペーストの供試体を用いて、ブロックの劣化の原因解明ならびに表層劣化を抑制できる工法開発のための基礎データ収集を目的に行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 GP モルタルの使用材料ならびに配合

表-1 に GP モルタルの使用材料、表-2 に FA と BS の化学成分、表-3 に GP モルタルの配（調）合を示す。

アルカリ溶液は、水ガラス、苛性ソーダ、水道水の混合溶液で、 $A/W (Na/H_2O) = 0.126$ 、 $Si/A (Si/Na) = 0.613$  に調整して用いた。FA に対する BS の容積置換率（以下、BS



(a) 設置 1 月後



(b) 設置 1 年後

図-1 ブロック設置後の表面状態  
(左：含浸材無塗布, 右：含浸材塗布)

表-1 GP モルタルの使用材料

項目	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 <sup>3</sup> 比表面積 5327cm <sup>2</sup> /g
	BS	高炉スラグ <sup>®</sup> 微粉末, 密度 2.92 g/cm <sup>3</sup> 比表面積 4009cm <sup>2</sup> /g
アルカリ 溶液	AW	水ガラス, 苛性ソーダ, 水の混合液 A/W (Na/H <sub>2</sub> O) 0.126, Si/A (Si/Na) 0.613
細骨材	S	混合珪砂, 密度 2.64 g/cm <sup>3</sup>

置換率という) は、0, 10, 20, 30%の 4 水準とした。

### 2.2 供試体形状ならびに養生方法

供試体は円柱 (φ5×10cm) と角柱 (4×4×16cm) の 2 種類を実験の目的に応じて使い分けた。GP は反応促進のために、一般に給熱養生が施される。本研究では、プログラム式恒温恒湿装置を用い、図-2 の条件で蒸気養生

\*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-2 活性フィラーの化学成分 (wt. %)

	FA	BS
SiO <sub>2</sub>	52.29	31.11
TiO <sub>2</sub>	1.40	0.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.34	16.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.37	0.31
MnO	—	0.26
CaO	2.53	41.44
MgO	1.51	5.87
K <sub>2</sub> O	1.03	0.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.67	—
SO <sub>3</sub>	0.76	2.84

表-3 GP モルタルの配 (調) 合 (kg/m<sup>3</sup>)

記号	BS 置換率 (vol.%)	AW	FA	BS	S
BS0	0	295.0	640.3	0.0	1311.2
BS10	10	295.0	576.4	79.2	1311.2
BS20	20	295.0	512.3	158.4	1311.2
BS30	30	295.0	448.2	237.7	1311.2

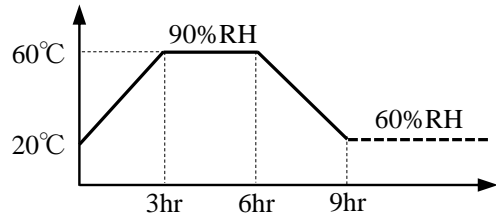


図-2 蒸気養生条件

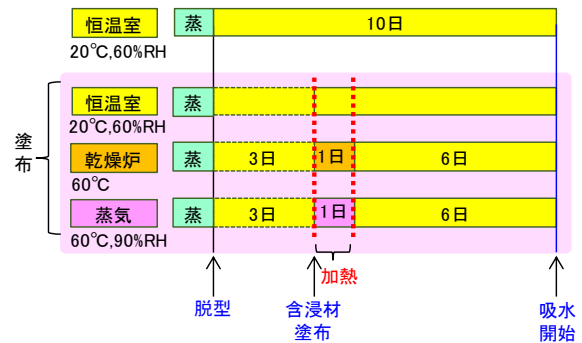


図-3 供試体の養生条件の流れ

生 (一次養生) をし、材齢 1 日で脱型した。

### 2.3 表面含浸材の塗布

従来のコンクリート用のシラン系含浸材を塗布してエフロレッセンス抑制効果を調べた。使用した含浸材の主成分はアルキルアルコキシシランで、含浸材に関する国内規格である土木学会の表面含浸材の試験方法 (案) : JSCE-K 571-2005<sup>4)</sup> の性能評価値は、透水抑制率が 85%、吸水抑制率が 92%、透湿比が 92% である。従来のコンクリートへの一般的な使用目的には十分な性能であるが、供試体内部への水の侵入を完全には遮断できない。

図-3 に含浸材の塗布の時期、塗布後すぐの養生 (三次養生) 条件を示す。供試体脱型後 3 日間恒温室 (20°C, 60%RH) で貯蔵 (二次養生) した後に刷毛を用いて供試体全面に均等に塗布した。三次養生条件は以下の 3 水準 (いずれも 24 時間) に設定し、終了後は材齢 11 日まで恒温室 (20°C, 60%RH) で静置 (四次養生) させた。

- (1) 常温養生 : 20°C, 60%RH, 恒温室を使用
- (2) 給熱養生 : 60°C, 湿度不明, 乾燥炉を使用
- (3) 給熱養生 : 60°C, 90%RH, 環境試験装置を使用

### 2.4 部分吸水試験

部分吸水試験は、安定した乾燥環境を得ることができるところから冷蔵庫内 (4°C, 30%RH) で行った。供試体は図-4 のように円柱は下端部 1cm, 角柱は 2cm を水道水に浸漬させ、外観観察、質量測定を定期的に行った。

### 2.5 細孔径分布測定試験

表-3 から細骨材を除いた配 (調) 合の GP ペースト固

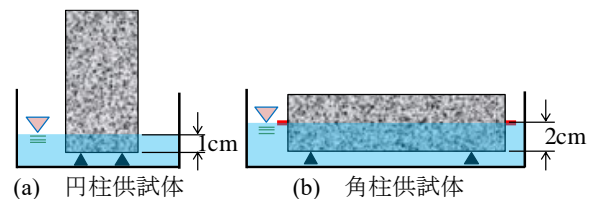


図-4 部分吸水試験の様子

化体ならびに W/C=50% の OPC ペースト固化体の細孔径分布を水銀圧入法により測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 エフロレッセンス

図-5 に円柱供試体の外観と割裂断面の状態を示す。なお、割裂断面には現像剤 (水漏れ検査剤) を噴霧して含水領域を明確にした<sup>5)</sup>。

まず、上段の外観では BS 置換率が増えるほどエフロレッセンスは減少する。発生範囲も BS 置換率が高いほど狭かつ下方に位置する。なお、BS20 に関して、これまでの事例では BS10 と BS30 の中間的な発生状況はほとんどであるが、本実験ではエフロレッセンスは顕在化していない。下段の割裂断面に示す含水分布は上に凸となり、BS で置換した場合は BS 置換率の増加に伴い最大高さは低下する。図-6 はエフロレッセンスとサブフロレッセンスの発生場所の関係である。エフロレッセンスは表面の含水部と乾燥部の境界付近の乾燥部に発生し、図-5 の白色の析出物の発生位置と一致する。

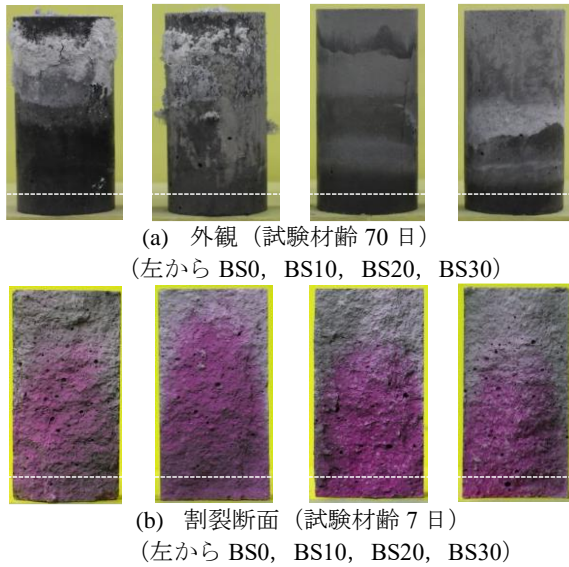


図-5 円柱供試体の外観と吸水状況

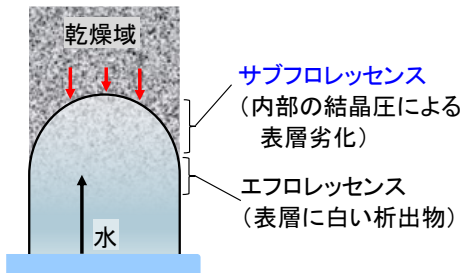


図-6 エフロレッセンスとサブフロレッセンスの発生位置の関係

図-7にBS置換率ごとの材齢7日における圧縮強度の比較、図-8にBS置換率ごとの部分吸水に伴う供試体質量の変化を示す。まず、圧縮強度はBS0が20N/mm<sup>2</sup>であるのに対して、BS置換した配合ではBS置換率が高いほど強度がほぼ直線的に上昇し、BS30では70N/mm<sup>2</sup>に達している。セメント固化体の圧縮強度は空隙量と強い相関関係があり、圧縮強度が高いほど空隙量が減少することでエフロレッセンスが抑制される傾向にある。一方、FA-BS併用系GPではFAとBSからの生成物が異なるために、空隙のみでなくFAとBSからの生成物の生成割合も影響するからセメント固化体よりも複雑である。具体的にはFAからはNa由来のN-A-S-H、BSからはCa由来のC-A-S-Hが生成され、生成速度は後者の方が速く、強度への寄与度が高いために、BS置換率に比例して強度が上昇したものと考えられる。BS置換率ごとの空隙状態は、図-8に示す部分吸水に伴う供試体質量の変化から推定できる。試験材齢70日の吸水率(質量変化率)は二極化しており、BS0とBS10が5~6%であるのに対し、BS20とBS30は1%程度に止まっている。図-7に示した圧縮強度がBS置換率と強い線形関係にあるのに対して吸水

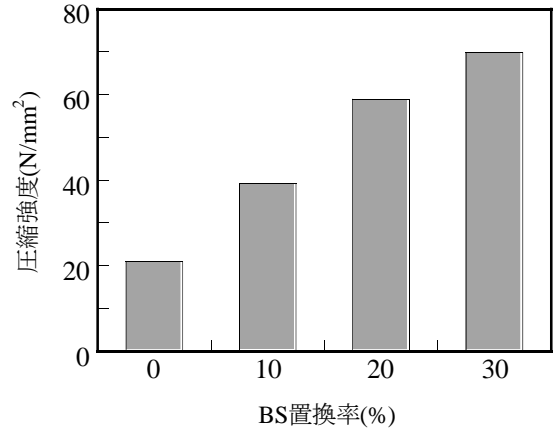


図-7 BS置換率ごとの圧縮強度  
(モルタル, 試験材齢 7 日)

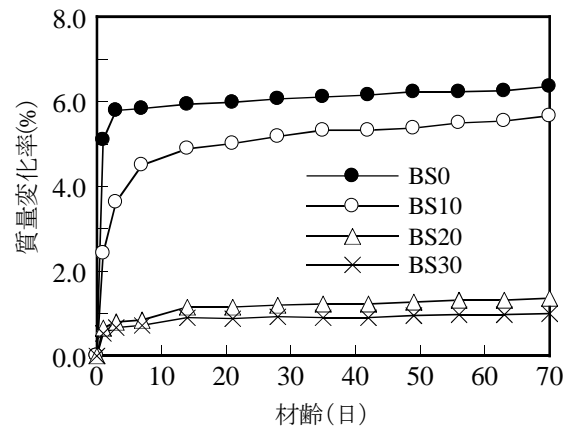


図-8 BS置換率ごとの部分吸水に伴う供試体質量の変化 (モルタル)

率の結果は異なることから、BS置換に伴い形成される空隙構造はBS10とBS20の間で大きく変化するようである。また、BS20とBS30の吸水率が同水準かつ極めて低水準であることから、BS置換率を20%以上にしてもエフロレッセンスの更なる抑制は期待できない可能性がある。

### 3.2 吸水膨張

図-9は、図-5で示したモルタルから細骨材を除いた配(調)合のペーストで製作した円柱供試体の試験材齢7日における外観と割裂断面(BS20とBS30は破壊状況)である。モルタルによる部分吸水実験の結果を受け、より詳細な吸水メカニズム検討を目的に行ったが、ペーストでの結果はモルタルとは大きく異なった。

まず、BS0では析出物は供試体上端に集中して発生している。割裂断面の全面が呈色しており、析出物の発生場所と一致する。BS10では供試体高さの半分までが含水状態にあるが、エフロレッセンスの発生までには至っていない。一方、BS20では供試体上半分に明確なひび割れが認められる。下半分にも同様にひび割れが存在したようで、強度試験前に自己崩壊した。この結果は供試体内

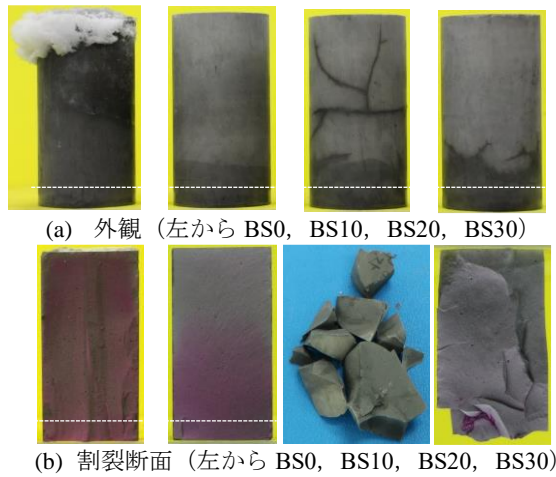


図-9 円柱供試体の外観と吸水状況  
(ペースト, 試験材齢 7日)

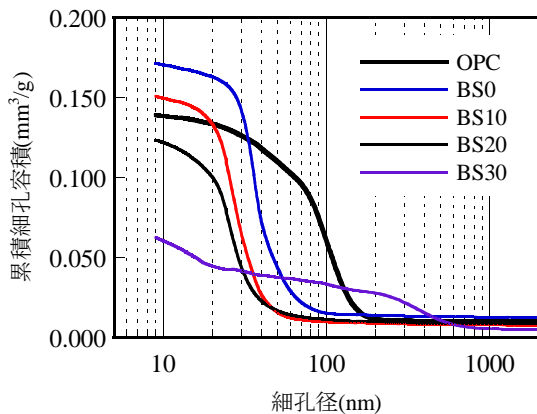


図-10 BS置換率ごとの累積細孔容積  
(ペースト)

部での膨張力の作用を示唆するものである。BS30の場合も、BS20に比べて少ないが供試体表面にひび割れが認められることから、膨張していることが分かる。

図-10、図-11にBS置換率ごとの細孔の分布特性を示す。両図は、BS置換率が高くなると細孔容積、平均的な直径ともに減少して、吸水しにくくなることを示しており、図-9の結果と合致する。

図-12、図-13は、図-4(b)の方法で測定したモルタル角柱供試体を半浸漬させた場合の長さ変化と質量変化率の結果である。長さ変化は、BS0ではほとんど見受けられないが、BSを添加した配(調)合では吸水により膨張し、膨張量はBS添加率が高いほど大きい。その一方で、質量増加はBS置換率が高いほど小さい。前述のようにFA-BS併用系GPでは、Na由来のN-A-S-HとCa由来のC-A-S-Hが生成され、BS置換率が高いほどC-A-S-Hの割合が高くなる。C-A-S-Hの構造は、吸水により膨張する粘土鉱物のスメクタイトの構造に近く、同様のメカニズムにより膨張した可能性がある。

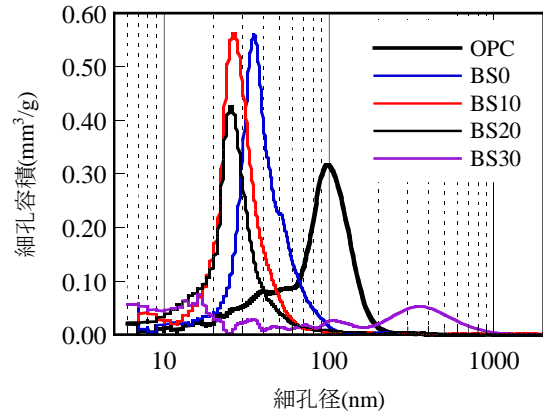


図-11 BS置換率ごとの細孔径分布  
(ペースト)

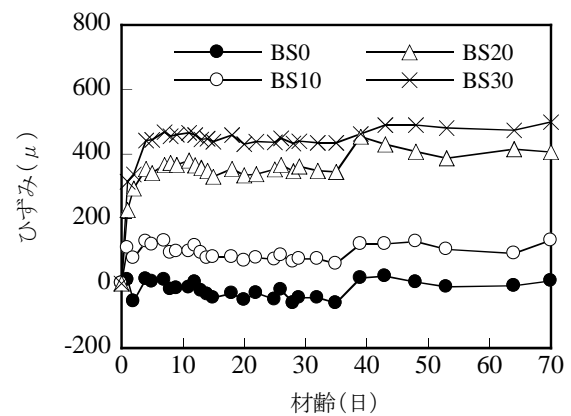


図-12 BS置換率ごとの長さ変化  
(モルタル, 角柱)

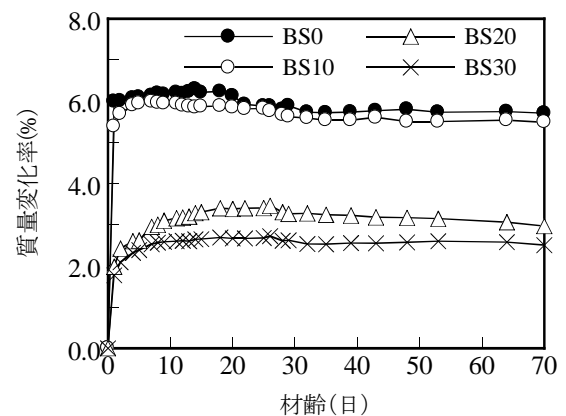


図-13 BS置換率ごとの質量変化  
(モルタル, 角柱)

### 3.3 表面含浸材の効果とサブフロレッセンス

図-14に含浸材の塗布の有無、塗布後の養生条件を変化させた場合のBS置換率ごとの外観の比較を示す。

無塗布の場合は、前述のようにいずれの配(調)合においてもエフロレッセンスまたは縞模様などの変状が認められる。一方で、表面の変状の程度はBS20以上で抑制される。

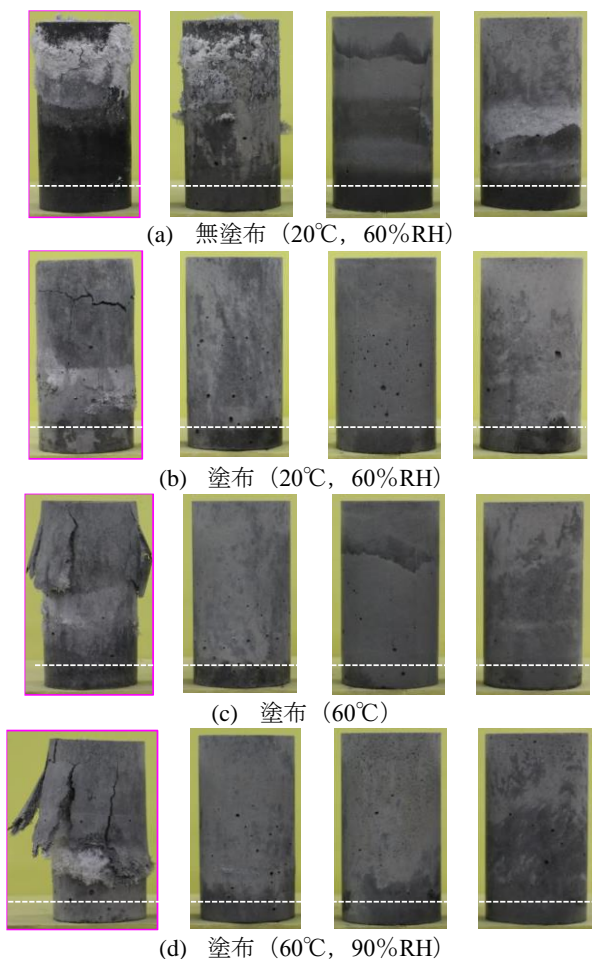


図-14 試験材齢 16 週の外観の比較  
(左から BS0, BS10, BS20, BS30)

塗布の場合は、図-14(b)の塗布後に恒温室で養生させた場合は BS0 で供試体上端から 2cm 付近に横方向のひび割れが生じた。BS10 ではエフロレッセンスの前兆と思われる表面の白色化が認められるが、BS20 と BS30 での変化はない。塗布後に 60°C の熱を与えた(c)と(d)では、BS0 では供試体上端から 2cm 付近を基点に、サブフロレッセンスが原因と考えられる膨張ひび割れを生じた。

図-15 は BS0 の含浸材の塗布条件ごとの表面の変状の経時変化である。含浸材を塗布した場合の表面の変化は(c)が最も早く 1 週の段階で認められる。9 週になると(c), (d)のいずれも膨張ひび割れが顕著となる。(c), (d)の変状の時期と(a)の無塗布のエフロレッセンスの顕在化の時期が一致することから、(c), (d)の変状もエフロレッセンスを構成する炭酸ナトリウムの結晶化が原因である可能性が高い。

ジオポリマーにおけるサブフロレッセンスの発生条件については Zhang らの研究<sup>9)</sup>がある。細孔内の初期生成物をナトロン ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) と仮定し、ナトロンの推定液体界面自由エネルギーを  $\gamma_{\text{CL}}=0.09\text{N/m}$ 、半径  $r$  の閉じ込められた球状結晶内の圧力( $p$ )を次式で記述すると、円

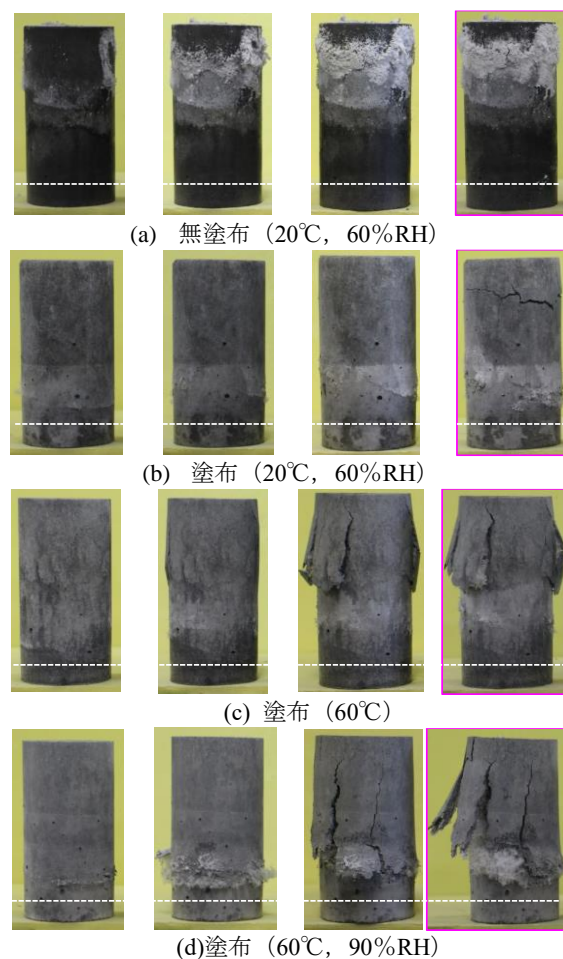


図-15 BS0 の外観の比較  
(左から 1 週, 4 週, 9 週, 16 週)

筒状細孔内の結晶化圧力を近似できるとしている。

$$p = 2\gamma_{\text{CL}}/r \quad (1)$$

図-16 は式(1)で計算した結晶化圧力( $p$ )と細孔径の関係である。図中の水平方向の破線は、BS30 と BS0 の引張強度の推定値で、 $p$  が GP の引張強度を上回るとサブフロレッセンスによる膨張ひび割れが発生する。なお GP の引張強度の推定値算出においては南らの研究<sup>7)</sup>を参考に引張強度/圧縮強度=1/17 と仮定した。細孔径 100nm 以下で  $p$  が引張強度を上回っており、最も引張強度が低い BS0 においてサブフロレッセンスの影響が顕在化したものと考えられる。また、加熱による含浸材の透湿性(透気性)の低下が膨張ひび割れの促進要因となった可能性もある。

#### 4. まとめ

本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 円柱供試体下端部から吸水させた場合の供試体内部の含水状況は、上に凸の状態であり、エフロレッ

センなどの表層の変状は供試体の含水部に近い乾燥部を中心として発生する。

- (2) FA-BS 併用系 GP の空隙構造は BS 置換率 10% と 20% の間に閾点があり、BS 置換率 20% 以上の空隙構造の差異は小さく、BS 置換率を 20% 以上において BS 置換率を高めてもエフロレッセンス抑制の大きな効果は期待できない。
- (3) FA-BS 併用系 GP では、Na 由来の N-A-S-H と Ca 由来の C-A-S-H が生成され、BS 置換率が高いほど C-A-S-H の割合が高くなる。C-A-S-H は、吸水により膨張する特性を有しており、BS 置換率 20% 以上では吸水膨張圧が有害な影響を及ぼす可能性がある。
- (4) 母材強度が低い場合に表面含浸材を塗布するとサブフロレッセンスによる膨張ひび割れが発生する可能性があるため事前の検討が必要である。
- (5) 部分吸水に伴う GP の表層劣化を確実に抑制するための配（調）合、養生方法などについての検討が引き続き必要であり、迅速かつ簡便な性能推定法として、本実験で使用した「冷蔵庫内における供試体下端部を浸水させる部分吸水試験」は有効である。

**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, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻: 活性フィラーにフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーの耐酸性と高温特性, コンクリート工学年次論文集, vol.35, No.1, pp.2005-2010, 2013
- 2) 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

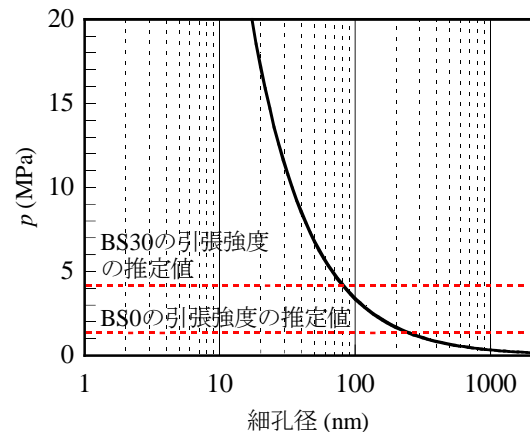


図-16 GP 生成物の結晶圧力と細孔径の関係

- 3) 一宮一夫, 原田耕司, 津郷俊二, 池田攻: 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, コンクリート工学年次論文集, vol.41, No.1, pp.1973-1978, 2019
- 4) 伊達重之, 御領園悠司, 橋本紳一郎, 宮里心一: シラン系浸透性吸水防止剤の性能評価) 欧州規格-EN1504-2) との比較-, コンクリート工学, Vol.50, No.4, pp.331-337, 2012.4
- 5) 鎌田知久, 岸利治: 短期的な水分浸透に及ぼす空隙構造の影響, 令和元年度土木学会全国大会第 74 回年次学術講演会, V-464-467, 2019
- 6) Zuhua Zhang, John L. Provis, Xue Ma, Andrew Reid, Hao Wang: Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers, Cement and Concrete Composites, pp.165-177, 2018
- 7) 南浩輔, 松林卓, 舟橋政司: ジオポリマー硬化体の諸物性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1987-1992, 2013