

硫酸水溶液に浸せきさせたジオポリマー硬化体の劣化現象に関する研究

試験研究センター 建材部 材料試験室 吉田 夏樹、中山 健一、丹羽 大地

1. はじめに

ジオポリマーとは、高炉スラグ微粉末 (BFS) やフライアッシュ (FA) に、水酸化ナトリウムやケイ酸ナトリウムなどのアルカリ刺激剤を加えることで硬化するアルカリ活性化材料であり、セメント系材料の代替として用いることで、CO₂排出削減の効果が期待されています¹⁾。また、ジオポリマーは、耐火性や耐酸性などの耐久性に優れることが知られています^{1) 2)}。

本研究では、下水関連構造物などで求められる「耐硫酸性」に着目しました。国内では、活性フィラーにBFSおよびFAを単独または混合したジオポリマーの研究が多くなされていますが、耐硫酸性に優れた材料設計を行うには、劣化メカニズムを詳細に検討しておく必要があります。本報では、BFS単独およびFA単独を活性フィラーとしたジオポリマーを硫酸水溶液に浸せきさせた結果³⁾をご紹介します。

2. 実験条件

2.1 試験体の作製

活性フィラーにBFSとFAを用いてジオポリマーペースト試験体を作製し、比較用として、セメント (OPC) ペースト試験体を作製しました。BFS、FA、OPCの分析結果を表-1に、配合条件を表-2に示します。1×1×1cmの大きさに成形したものを浸せき試験に供しました。

2.2 硫酸水溶液への浸せき方法

pH1に調整した20℃の硫酸水溶液に試験体を浸せき

させました。試験体1個あたりの溶液量は200mLとし、1週間に1回の頻度で溶液交換を行いました。

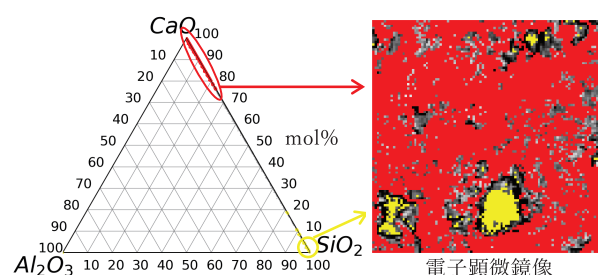
2.3 分析方法

8週間浸せきさせた試験体について、断面を対象としてEPMA (電子線マイクロアナライザ) により微小部の面分析を行い、得られた定量的データを視覚的に解析しました。分析条件は全て同一であり、図-1中に示します。pH1の硫酸の浸透で組織が化学的に変化した「侵食領域」と、硫酸による侵食を受けていない「健全領域」を判断し、それぞれを分析対象としました。

3. 実験結果

3.1 OPC試験体の分析結果

侵食領域において、26.07μm角の範囲を面分析し、SiO₂、Al₂O₃、CaO含有率の三角図を描いた結果を図-1の左図に示します。三角図は、3成分の含有率を表す



電圧: 15kV、電流: 5×10⁻⁸A、測定時間: 40.0msec/pixel、ピクセル数: 100×100pixel、ピクセル寸法: 260.7nm、走査: ビームスキャン

図-1 OPC侵食領域の元素分析結果

表-1 BFS、FA、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
BFS	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
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
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 ペースト試験体の配合条件

試験体名	粉体 (kg/m ³)			アルカリ刺激剤 (kg/m ³)		
	BFS	FA	OPC	蒸留水	7mol NaOH	JIS1号水ガラス
BFS試験体	1506	-	-	90	377	176
FA試験体	-	1161	-	90	376	176
OPC試験体	-	-	1223	612	-	-

グラフであり、例えば、上の頂点はCaOが100%、右下の頂点はSiO₂が100%含まれることを示しています。図-1のデータ群はCaOとSiO₂を結んだ直線上に分布することが分かります。CaO近傍のデータ群は主に二水石膏(CaSO₄・2H₂O)と判断され、別途、SO₃/CaOモル比を計算すると約1.0でした。三角図でデータ頻度が比較的高い2つの領域(赤と黄に着色)を右図の電子顕微鏡像に重ねると、二水石膏(赤色)の中に非晶質SiO₂と思われる物質(黄色)が点在していることが分かりました。なお、二水石膏の生成は、膨張劣化を導きます。

3.2 BFS試験体の分析結果

前節と同様の手法で、まず健全領域について分析した結果を図-2に示します。データ頻度の高い領域が2つ認められ(青と緑に着色)、反射電子像に重ねると、青色は未反応のBFS粒子(角ばって見える粒子)、緑色はBFS粒子の間を埋めるジオポリマーの水和物と分かります。

次に、侵食領域を分析した結果を図-3に示します。BFS粉末はCaを多く含むため、OPCと同様に二水石膏(赤色)が生成し、それと共に非晶質シリカ(黄色)が生成していました。なお、OPCと比較すると、BFS粉末のCaO量はやや低く、SiO₂量が高いため、BFS試験体の二水石膏量(赤色)は少なく、非晶質シリカ量(黄色)は多いことが明らかです。

3.3 FA試験体の分析結果

健全領域の分析結果を図-4に示します。データ頻度の高い領域(黄緑色)は水和物と考えられます。

次に、侵食領域を分析した結果を図-5に示します。OPC、BFSと異なる点は、FAの粉末はCaO量が低く、SiO₂量が高いことであり、これに対応するように、二水石膏の生成は認められず、非晶質シリカを主体とする物質(黄色)が大部分を占め、その中にFA粒子が残存していました。一方で、OPC、BFSと同様に、健全領域の主要水和物は、侵食領域では残存していませんでした。

4. まとめ

- (1) BFSのジオポリマーがpH1の硫酸と反応すると、OPCと同様に二水石膏と非晶質シリカを生成することが分かりました。水和物は完全に分解し、二水石膏の生成による膨張劣化が生じます。
- (2) FAのジオポリマーでは、OPCやBFSと異なり、二水石膏の生成は認められませんでした。非晶質シリカを主体とする物質が生成することが分かりました。二水石膏は生成しないため、膨張劣化は生じません。

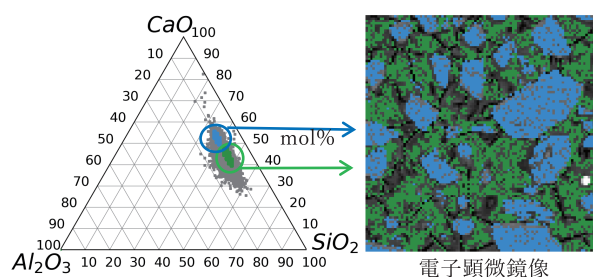


図-2 BFS健全領域の元素分析結果

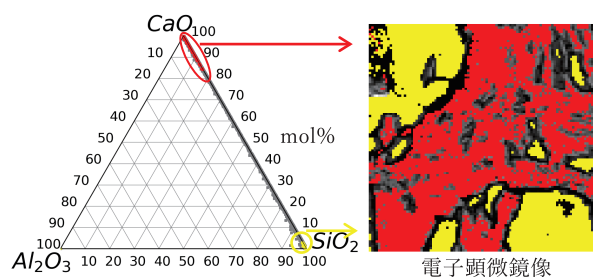


図-3 BFS侵食領域の元素分析結果

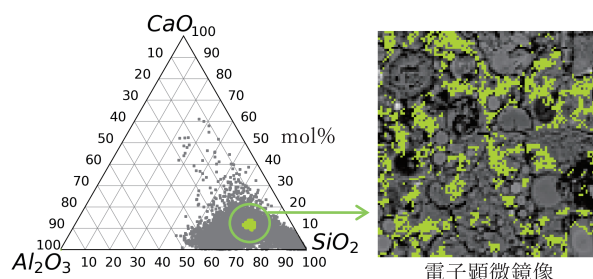


図-4 FA健全領域の元素分析結果

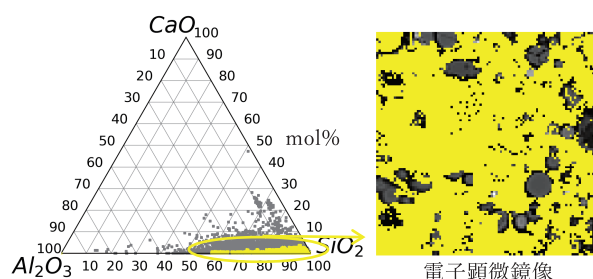


図-5 FA侵食領域の元素分析結果

【参考文献】

- 1) Provis, J.L., Deventer, V. (Eds.), RILEM TC 224-AAM, Springer/RILEM, 2014.
- 2) Allahverdi, A., Škvára, F., Journal Ceramics-Silikáty, Vol.49, No.4, pp. 225-229, 2005.
- 3) 吉田夏樹, 中山健一, 丹羽大地, 土木学会第76回年次学術講演会, 講演番号V-369, 2021.