

研究速報 ジオポリマーの物性および耐久性に関する検討

試験研究センター 材料部 材料試験室 丹羽 大地、中山 健一、島根大学 吉田 夏樹

1. はじめに

建設業界におけるカーボンニュートラルへの取組みの一つに、セメントに替わる材料として、CO₂排出削減が期待できる「ジオポリマー」が注目されています。日本国内のジオポリマー（以下、GP）は、主にフライアッシュ（以下、FA）と高炉スラグ微粉末を活性フィラーとし、ケイ酸ナトリウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ刺激剤を加えて製造されます。セメントに比べてCO₂排出量が80%程度削減できる可能性もあり、研究報告が増加しています¹⁾。

また、GPは耐酸性や耐火性に優れることが知られていますが、耐久性に関する検討は十分に行われておらず、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）を使用した鉄筋コンクリートにおける基礎的な問題である中性化（炭酸化）についても不明な点が残されています。

筆者らは、GPの耐久性試験方法を確立することを目的とし、各種検討を行っています²⁾。本稿では、GPの中性化を評価するための準備として、GPのpH測定方法を検討した結果を報告します。

2. 実験方法

(1) 試料の作製

硬化体には、活性フィラーにFAを使用したGPのペーストと、比較用としてOPCのペーストを用いました。各硬化体の配合条件を表-1に示します。ペーストの練混ぜはJIS R 5201に示す方法に準じ、φ50×100mmの型枠に打ち込みました。GPは、成型後に高温養生（60℃で24時間の封緘養生）を行ってから脱型し、20℃で材齢28日まで封緘養生を行いました。OPC硬化体は、20℃で24時間の封緘養生を行ってから脱型し、材齢28日まで20℃の標準水中養生を行いました。

その後、硬化体を粉砕し、150μmふるいを通過した粉体を試験対象としました。

(2) pH計の検討

アルカリ刺激剤で硬化させるGPはOPCよりpHが高いものと推察され、pH測定に一般的に用いるガラス電極式pH計では、高pH域で測定精度が不十分になることや、ガラス電極を浸食する可能性が懸念されていました。そこで、高pHに対応する測定方法として、文献を参考³⁾にして、酸化被膜を形成させたW（タングステン）ワイヤーをセンサとし、Ag/AgClを参照電極としたpH計を作製しました（以下、W型pH計と呼ぶ）。

(3) 試料のpH測定方法の検討

Plusquellecらの文献⁴⁾において、OPCを用いたコンクリートのpH測定方法として、硬化体に圧力をかけて細孔溶液を抽出する方法（以下、圧搾法）や、粉体に水を加えて成分を溶出させ、吸引ろ過後にpHを測定する方法（以下、温水抽出法）などが提案されています。しかし、圧搾法は、ある程度の大きさの硬化体が必要なことや、抽出作業が簡易ではないことから、少量の粉体には不向きです。一方、温水抽出法は簡易な方法ですが、OPCと同じ方法がGPに適用できるか、不明な点があります。

そこで本研究では、比較的簡易な温水抽出法を用い、粉体に対して加える水の割合を変化させることで適当な水/粉体比（質量比）を検討しました。具体的には、水/粉体比を0.5、1、2、5、10、30および50と変化させ、

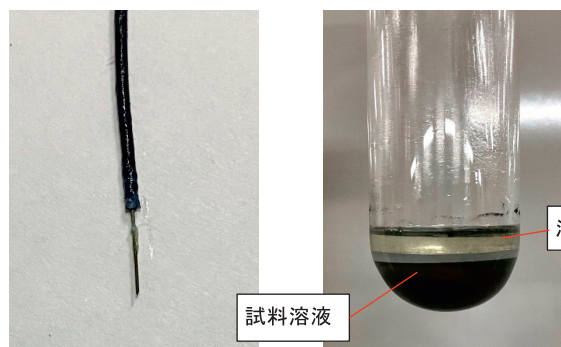


写真-1 Wセンサ

写真-2 細孔溶液測定用の試料

表-1 各硬化体の配合条件

記号	粉体		水 蒸留水 (kg/m ³)	アルカリ刺激剤				水/粉体 (体積比)
	FA (kg/m ³)	OPC (kg/m ³)		10mol NaOH 水溶液(kg/m ³)	水ガラス3号 (kg/m ³)	Al/W モル比	Si/Al モル比	
GP 硬化体	1186	—	—	488	154	0.25	0.13	0.60
OPC 硬化体	—	1223	612	—	—	—	—	1.575

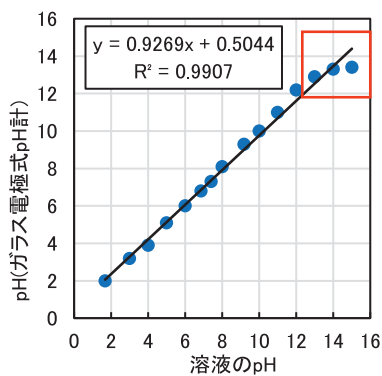


図-1 ガラス電極式pH計の検量線

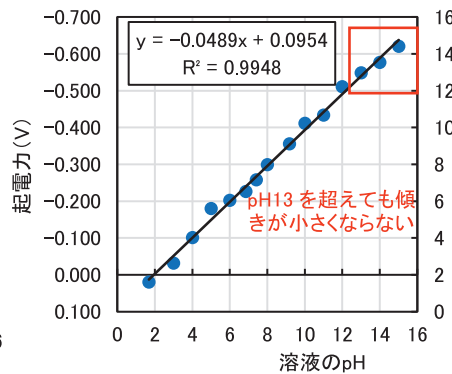


図-2 W型pH計の検量線

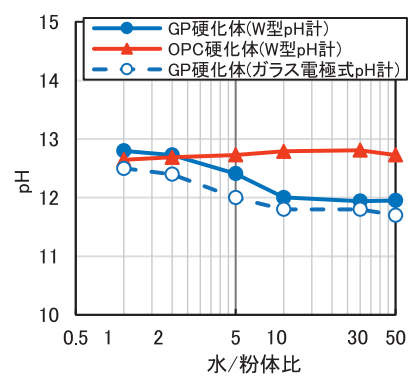


図-3 水/粉体比とpHの関係

粉体に40℃の蒸留水を加えて攪拌し、20℃まで冷却したものを試料溶液としました。

(4) 検量線の作成および試料のpHの測定

W型pH計では、センサおよび参照電極をpH1.68～15.0の溶液に浸せきさせて検量線を作成しました。今回の実験条件では、1回の測定値が安定するまで24時間を要しました。なお、測定の際には溶液が蒸発しないよう、溶液の表面に油を静かに加えました(写真-2)。また、比較用としてガラス電極式pH計(測定範囲：pH0～14、分解能：0.1)を使用しました。試料溶液の測定は、検量線と同様の方法で実施しました。

3. 実験結果および考察

図-1および図-2に、ガラス電極式pH計およびW型pH計の検量線を示します。ガラス電極式pH計は、pH13を超えるとその特性により直線性が失われて傾きが小さくなり、分解能が下がり望ましくない結果になりました。これは既知のとおりです。一方で、W型pH計の検量線は、pH13以上の高pHであっても直線の傾きは小さくならず、分解能が下がらないことがわかりました。

図-3に、水/粉体比を変化させてpHを測定した結果を示します。OPC硬化体は水/粉体比を変化させてもpHはほぼ同様の値でした。一方で、GP硬化体は、pH計の種類に関わらず、水/粉体比が大きくなるとpHが小さくなりました。これは、OPCとFA系GPでは、pHを決定する主成分が違うためと考えられます。OPCのpHを決定する主成分は、NaOH、KOHおよびCa(OH)₂と考えられます。この中のCa(OH)₂の水への溶解度は0.129g/100g(25℃)⁵⁾と小さく、今回の実験条件の範囲では水/粉体比を変化させても、Ca(OH)₂が飽和状態で溶け残るため、水による希釈の影響はみられなかったと推察されます。それに対して、FA系GPにはCa(OH)₂はほぼ含まれず、Na系の刺激剤で硬化させたGPのpH

を決定する主成分はNaOHと考えられます。NaOHの水への溶解度は52.2g/100g(20℃)⁵⁾と非常に大きく、水/粉体比を大きくした場合、水による希釈の影響でpHが小さくなったと考えられます。

なお、GPでは、水/粉体比が小さくなるほどpHは一定値に近づき、実際の(細孔溶液の)pH値に近くなるものと推察されます。これより、可能な限り水/粉体比を低くしてpHを評価することが望ましいと言えます。ただし、本実験において、水/粉体比0.5では攪拌が困難になり、pH測定は行えませんでした。水/粉体比1程度が妥当と考えられます。

4. まとめ

W型pH計はpH13以上の高pHにおいても検量線の直線の傾きが小さくならず、高pHになるGPのpH測定に適していることがわかりました。また、GPのpHを温水抽出法で測定する場合、抽出時の水/粉体比を可能な限り低くする必要があり、水/粉体比1程度が妥当であることがわかりました。

今後は、圧搾法と温水抽出法の比較、活性フィラーの種類、配合条件の影響に関する実験や、W型pH計の改良などに取り組みたいと考えています。

【参考文献】

- 1) 一宮一夫, 池田攻, 上原元樹, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.794-800, 2021
- 2) 吉田夏樹, 中山健一, 丹羽大地, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1060-1065, 2022
- 3) Mitja Kolar, Ales Doliska, Franc Svegli, Kurt Kalcher, Acta Chimica Slovenica, Vol.57, pp.813-820, 2010
- 4) G.Plusquellec, M.R. Geiker, J. Lindgard, J.Duchesne, B.Fournier, K. De Weerd, Cement and Concrete Research, Vol.96, pp.13-26, 2017
- 5) 国立天文台, 理科年表, 2022