

# フライアッシュ-高炉スラグ微粉末系ジオポリマーの 薬品抵抗性に関する調査

技術本部 技術研究所 小島利広

**概要：** 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モルタル試験体とセメントモルタル試験体を塩酸、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムの各水溶液に浸漬し、外観、質量、圧縮強度の経時変化を調べた。

セメントモルタルが早期にスケーリングやひび割れおよび膨張などの劣化症状を発生したのに比較し、ジオポリマーは外観上の変化が少なくセメントモルタルよりも高い薬品抵抗性を示した。

ジオポリマーの酸浸漬では、高炉スラグ微粉末の混合割合が増加するほど劣化が進行した。フライアッシュ単味では外観の変化および質量変化は認められなかったが、圧縮強度は他のジオポリマー同様に浸漬 52 週間までに 80%程度低下した。

硫酸塩浸漬ではイオン種によって傾向が異なった。硫酸ナトリウム浸漬では外観劣化と質量変化および圧縮強度低下は認められず高い硫酸塩抵抗性を示した。一方、硫酸マグネシウムでは、高炉スラグ微粉末単味のジオポリマーがセメントモルタルと同様にスケーリングにより断面欠損し強度が低下した。

**Key Words：** ジオポリマー、薬品抵抗性、質量、圧縮強度

## 1. はじめに

ジオポリマーはセメントを使用せず、産業廃棄物であるフライアッシュや高炉スラグ微粉末を使用するため、環境負荷低減型の材料と認識され国内でも建設資材への適用が検討されている<sup>1) 2)</sup>。ジオポリマーはセメントとは異なる反応で硬化し、高い耐酸性や耐熱性などのセメントにない特長を有する材料でもある。そのため、実用化ではそれら特長を活かし、セメントコンクリートでは対応できない環境や用途での使用が考えられる。一宮らは温泉地においてジオポリマーで製造した舗装ブロックを試験施工している<sup>3)</sup>。また、佐藤らは化学的耐久性が要求される地域用を想定し、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コンクリートで、PC 短枕木を試作している<sup>4) 5)</sup>。

セメントコンクリートでは適用できない環境での構造物の構築にジオポリマーを適用するためには、ジオポリマーの構造用材料としての薬品抵抗性を明らかにする必要がある。本報告では、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モルタル試験体とセメントモルタル試験体を塩酸、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムの各水溶液に 52 週間浸漬し、その間の外観、質量、圧縮強度を測定してジオポリマーの薬品抵抗性を調査した。



小島利広

## 2. 実験概要

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、フライアッシュに対する高炉スラグ微粉末の混合割合を変化させたジオポリマーモルタルの耐薬品性をセメントモルタルと比較調査した。耐薬品性の試験は JIS 原案<sup>6)</sup>を参考に実施し、塩酸 2%水溶液、硫酸 5%水溶液、硫酸ナトリウム 10%水溶液、硫酸マグネシウム 10%水溶液を入れた試験槽にそれぞれ試験体を浸漬し、所定の浸漬期間で試験体の外観観察と質量および圧縮強度を測定した。試験槽は室温 20℃の室内に設置した。薬液は上水道水(小田原市)を使って所定の濃度に調製し、試験体の浸漬開始から 1 か月間は 1 回/週、その後は 1 回/4 週の頻度で交換した。試験体の薬液浸漬は 52 週間とした。

### 2.1 試験体製作

試験には、Φ5×10cm の円柱試験体を各配合作製し供した。加熱養生後の材齢 1 日で脱型し、直ちに上端面を研磨した。研磨後に、配合種別と試験体ナンバーを打ち込んだプラスチックテープを研磨面に貼り付けた。その後、薬液に浸漬する試験体は、端面に加熱溶融したパラフィン塗布して被覆した。外観観察および質量測定用試験体では、上端面のみパラフィンで被覆し、圧縮強度測定用試験体では上下の両端面をパラフィンで被覆した。その後、薬液浸漬を開始する材齢 7 日まで 20℃、相対湿度 60%の室内で保管した。

#### 2.1.1 使用材料と配合

表-1 に示すように活性フィラーにはフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いた。フライアッシュは JIS 規格の II 種を、高炉スラグ微粉末は JIS 規格の 4000 で石こう無添加のものを用いた。

アルカリ溶液には珪酸ナトリウム(水ガラス,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )と水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )を用いた。珪酸ナトリウムは JIS 規格 1 号で、 $\text{SiO}_2$ 濃度が 32.50%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度が 15.53% ( $\text{NaOH}$ 換算 20.04%)である。なお、ポーマ度(15℃) 53.5°B'e から密度を 1.59g/cm<sup>3</sup>とした。L-酒石酸は既往の研究<sup>7)</sup>から BFS を混和したジオポリマーの凝結遅延剤として採用した。細骨材には珪砂 5 号を、混練水には精製水を採用した。珪砂の密度は 2.59g/cm<sup>3</sup>であった。フライアッシュ(以下、FA と略記する。)と高炉スラグ微粉末(以下、BFS と略記する。)の品質を表-2 に、化学組成と BSF の塩基度を表-3 に示した。なお、比較用に用いたセメントモルタルには早強ポルトランドセメントを使用した。セメントの品質を表-4 に示した。

フライアッシュ使用をベースとし、高炉スラグ微粉末を容積比で内割混和した。

表-1 使用材料

種類	記号	仕様など
フライアッシュ	FA	JIS A 6201 II 種, 密度 2.43g/cm <sup>3</sup>
高炉スラグ微粉末	BFS	石こう無添加, 比表面積 4.000cm <sup>2</sup> , 密度 2.91g/cm <sup>3</sup>
セメント	H	早強ポルトランドセメント, 密度 3.14g/cm <sup>3</sup>
珪砂	S	珪砂5号, 密度 2.59g/cm <sup>3</sup>
混練水	W	精製水
高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸系
珪酸ナトリウム(水ガラス)	—	1号, $\text{SiO}_2$ 32.50%, $\text{Na}_2\text{O}$ 15.53%, ポーマ度(15℃) 53.5°B'e
水酸化ナトリウム	—	試薬 1 級
L-酒石酸	—	試薬 1 級
固形パラフィン	—	試薬 1 級, 融点 48~50℃
塩酸	—	試薬 1 級
硫酸	—	試薬 1 級
硫酸ナトリウム	—	試薬 1 級, 無水
硫酸マグネシウム	—	試薬特級, 無水

表-2 フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の品質

記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	強熱減量 (%)	湿分 (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	フロー値比 (%)	活性度指数			備考
							7日 (%)	28日 (%)	91日 (%)	
FA	2.43	4.670	2.0	0.2	55.3	110	—	93	105	JIS A 6201
BFS	2.91	4.070	0.08	—	—	99	66	94	115	JIS A 6206

表-3 フライアッシュと高炉スラグ微粉末の化学組成

記号	化学組成 (%)														塩基度
	ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	S	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	
FA	2.0	55.34	22.31	7.73	2.92	1.39	1.27	0.06	—	0.15	0.33	2.08	—	—	—
BFS	0.08	34.88	14.11	0.30	43.48	5.81	0.55	0.13	0.64	—	0.28	0.31	0.02	0.004	1.82

表-4 セメントの品質

記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	凝結			安定性	圧縮強さ (N/mm <sup>2</sup> )			
			水量 (%)	始発 (h-min)	終結 (h-min)		1日	3日	7日	28日
H	3.14	4,200	30.0	1-30	2-35	良	28.2	47.4	60.0	70.7

記号	化学成分 (%)				
	ig. loss	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
H	0.69	1.03	3.05	0.48	0.004

表-5 に試験体製作に用いた配合を示す。活性フィラーを FA 単味とした配合を配合記号 FA-100, BFS 単味を BFS-100, セメントモルタルを H-100 とした。FA に対して BFS を混合する配合では, BFS の混合割合を容積比 20%, 30%, 40% とし, それぞれ BFS-20, BFS-30, BFS-40 とした。

FA-100 と BFS-100 および H-100 は, 薬液浸漬開始する材齢 7 日の圧縮強度が 60N/mm<sup>2</sup> 程度となるように珪酸ナトリウム添加量とアルカリ水比 (A/W) および水セメント比を設定した。BFS を混合する配合は, 材齢 7 日の圧縮強度が FA 単味よりも高くなるが, 珪酸ナトリウム添加量と A/W を FA-100 と同一とした。

表-5 配合

配合記号	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )								A/W (モル比)	Si/A (モル比)
	活性フィラー		セメント H	アルカリ溶液			L-酒石酸	細骨材 S		
	FA	BFS		珪酸ナトリウム	水酸化ナトリウム	W				
FA-100	621	—	—	145	67	173	—	1242	0.18	0.32
BFS-20	514	128	—	145	67	173	6	1242	0.18	0.32
BFS-30	457	196	—	145	67	173	6	1242	0.18	0.32
BFS-40	399	266	—	145	67	173	6	1242	0.18	0.32
BFS-100	—	711	—	119	87	222	12	1188	0.18	0.23
H-100	—	—	790	—	—	276	—	1223	—	—

### 2.1.2 練混ぜと養生条件

練混ぜの手順を図-1 に示す。練混ぜは室温 20℃ の室内で行い, 公称容積 20ℓ のモルタルミキサを用いて各配合 5.8ℓ を練り混ぜた。先ず, ミキサに活性フィラーと細骨材を投入し空練りした。空練りの時間は活性フィラーの種類によって変え, フライアッシュ単味およびセメントでは 30 秒, フライアッシュに高炉スラグ微粉末を混和した系では 60 秒間とした。空練り終了後にアルカリ溶液を添加して 60 秒間練り混ぜた。パドルの回転速度は空練りを含め全て低速とした。

練り上がったジオポリマーモルタルおよびセメントモルタルは, プラスチック製型枠に 2 層に分けて投入し, 各層をテーブルバイブレーターで振動締固めた。上端面をナイフで平滑に仕上げ, ビニル袋を被せて封緘し恒温恒湿槽に入れて給熱養生した。

給熱養生の条件は槽内温度 80℃, 湿度 80% を 10 時間保持とした。

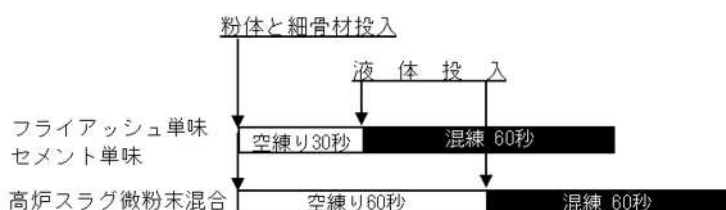


図-1 練混ぜ手順

## 2.2 試験項目と試験方法

### 2.2.1 外観観察および質量測定

材齢 7 日の溶液浸漬の直前に各試験体の質量を測定し初期値とした。所定の浸漬期間で、溶液から測定用試験体を取り出し、上水道水で洗って外観を観察した。試験体表面が脆弱化している場合は軽くプラスチックブラシでこすりながら脆弱部を流水で洗い流した。その後、ウエスで水をふき取り、試験体の質量を電子天秤で 0.1g まで測定し記録した。最後に、試験体の外観写真を撮影し再び溶液に浸漬した。試験体は 3 本を 1 組とし、各試験体の初期値に対する変化率の平均値を質量変化率とした。

### 2.2.2 圧縮強度測定

圧縮強度は、給熱養生終了後の材齢 1 日、材齢 7 日の薬液浸漬前、薬液浸漬 1 週間、4 週間、8 週間、52 週間で測定した。薬液に浸漬した試験体は、薬液から取り出した後、前項と同様に脆弱な部分はブラシで軽くこすりながら上水道水で洗い流し、その後ウエスで水をふき取った。両端面のパラフィンおよびプラスチックテープをナイフやヘラで削ぎ取り、圧縮強度を測定した。試験体は各水準 3 本を 1 組とし、それら 3 本の平均値を圧縮強度試験結果とした。

## 3. 試験結果と考察

### 3.1 外観観察と質量変化

#### 3.1.1 塩酸浸漬

塩酸 2% 溶液に浸漬した試験体では、写真-1 および図-2(A)に示すように H-100 (セメントモルタル) の表面からの劣化が最も激しく、質量減少も大きかった。セメントモルタルに比較してジオポリマーモルタルの劣化は緩慢であった。

フライアッシュ-高炉スラグ微粉末混合系のジオポリマーにおいては、高炉スラグ微粉末の混合割合の増加に伴い耐酸性が低下するとされており、本実験でも写真-2 および図-2(B)に示すように同様の結果となった。

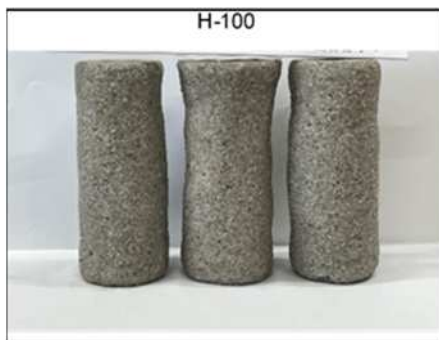


写真-1 H-100  
(塩酸 2% 溶液浸漬 28 週間)

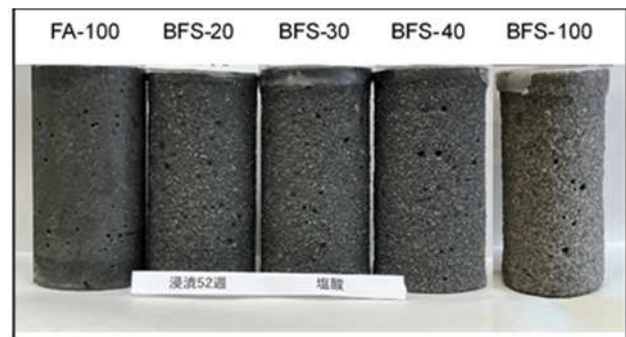


写真-2 高炉スラグ微粉末混合割合と試験体外観  
(塩酸 2% 溶液浸漬 52 週間)

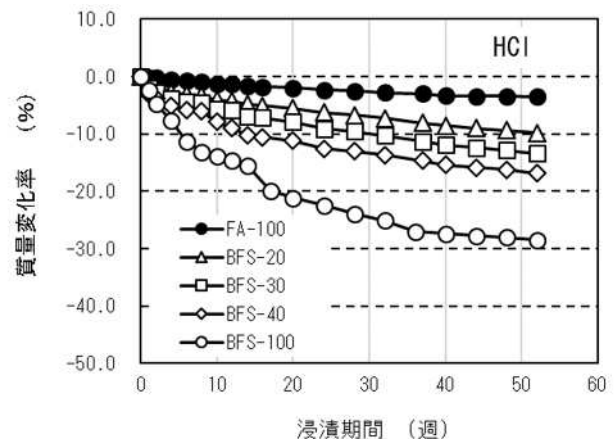
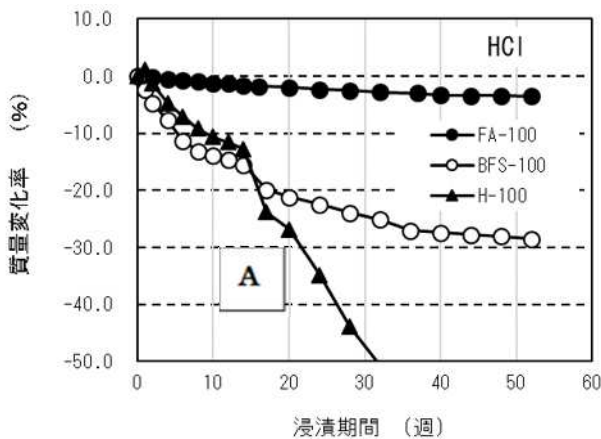


図-2 浸漬期間と質量変化率 (塩酸 2% 水溶液)

### 3.1.2 硫酸浸漬

硫酸 5%溶液に浸漬した試験体では、塩酸浸漬と同様にセメント単味の H-100 の劣化が最も激しく、ジオポリマーモルタルの劣化は緩慢であった。

セメント単味とジオポリマーでは写真-3 と写真-4 で認められるように劣化症状が異なった。すなわち、セメント単味では表面から崩落して断面欠損を起こし図-3(A)に示すように質量減少したが、ジオポリマーでは試験体は膨張し、図-3(B)のように質量減少は少なかった。試験体の膨張は、一宮らの結果<sup>8)</sup>と同様にフライアッシュに対する高炉スラグ微粉末の混合が増加するに従い大きくなる傾向を示した。



写真-3 H-100  
(硫酸 5%溶液浸漬 6 週間)

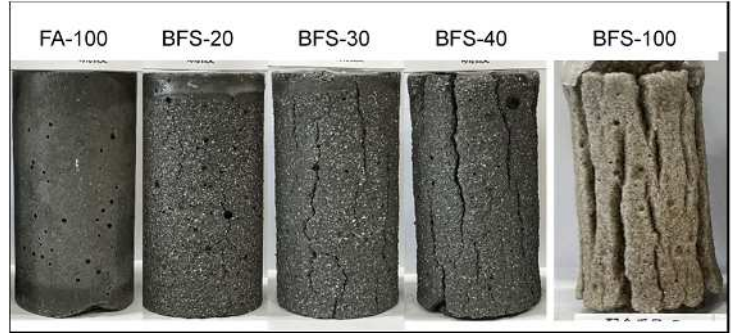


写真-4 高炉スラグ微粉末混合割合と試験体外観  
(硫酸 5%溶液浸漬 24 週間)

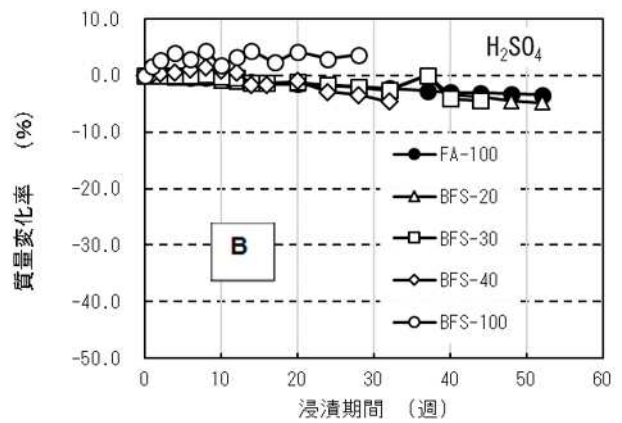
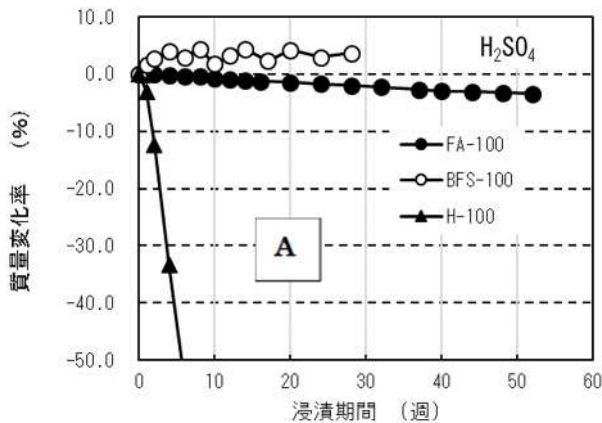


図-3 浸漬期間と質量変化率 (硫酸 5%水溶液)

### 3.1.3 硫酸ナトリウム浸漬

硫酸ナトリウム 10%溶液に浸漬したセメント単味の H-100 には、写真-5 に示すように表面に細かなひび割れが認められた。ジオポリマーモルタルでは、ひび割れも観察されず外観上の劣化はなかった。

配合種別毎の質量変化率の推移を示す図-4 では、セメント単味の H-100 のみ質量が漸増傾向を示した。ジオポリマーでは、高炉スラグ微粉末の混和率に関わらず全ての配合で劣化症状は認められず、高い抵抗性を確認した。

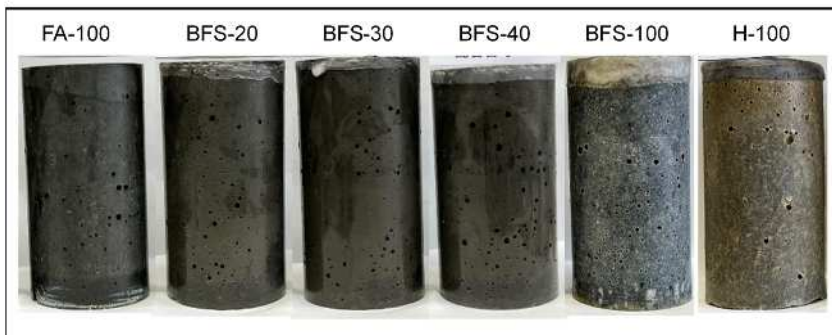


写真-5 試験体外観 (硫酸ナトリウム 10%溶液浸漬 52 週間)

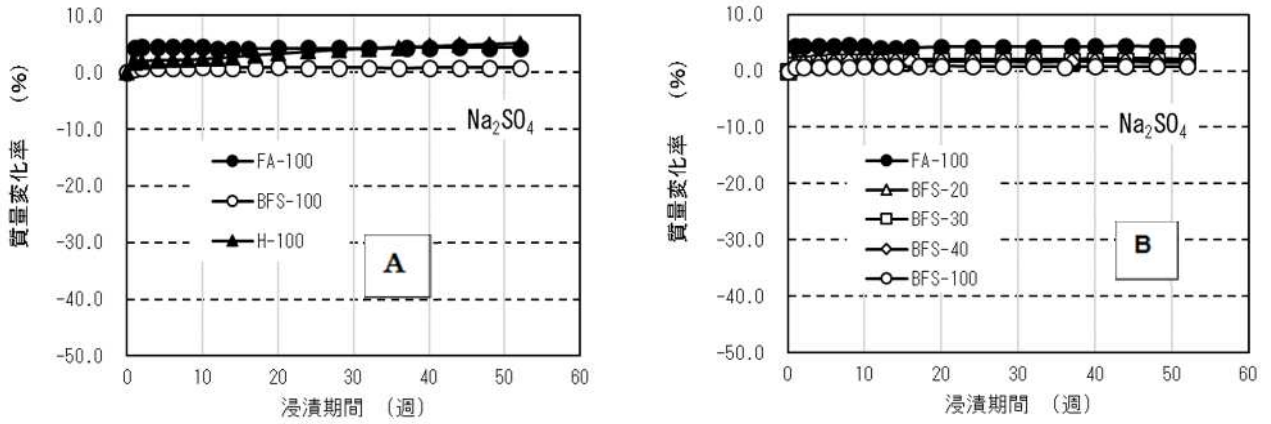


図-4 浸漬期間と質量変化率 (硫酸ナトリウム 10%水溶液)

3.1.4 硫酸マグネシウム浸漬

硫酸マグネシウム 10%溶液への浸漬では、セメント単味の H-100 のみ、写真-6 および図-5 に示すように表面スケーリングの進行によって質量が漸減傾向を示した。

一方、ジオポリマーモルタルでは表面のスケーリングやひび割れといった劣化症状は観察されず、浸漬期間の経過に伴う質量変化も認められず高い抵抗性を確認した。

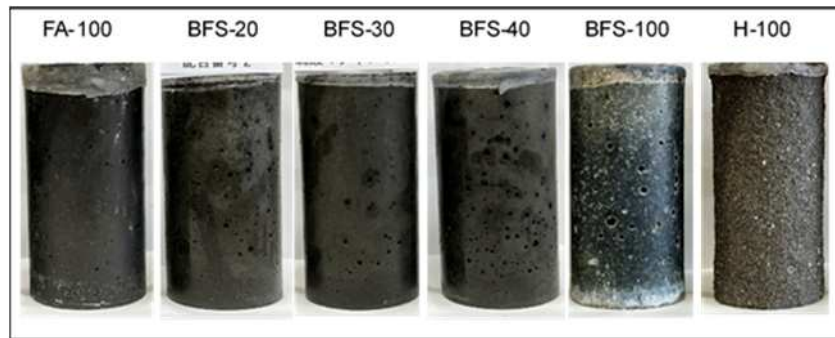


写真-6 試験体外観 (硫酸マグネシウム 10%溶液浸漬 52 週間)

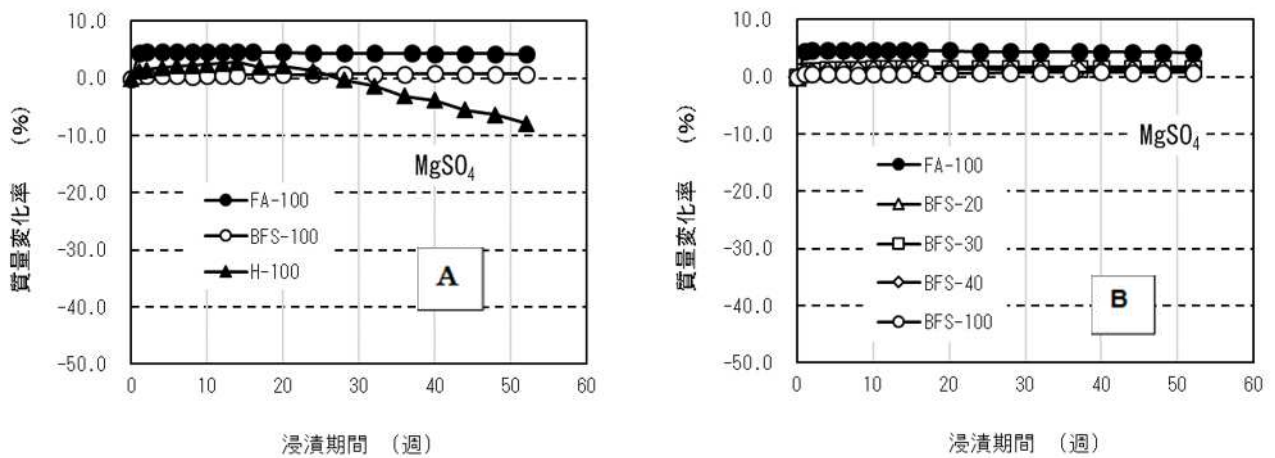


図-5 浸漬期間と質量変化率 (硫酸マグネシウム 10%水溶液)

### 3.2 圧縮強度

フライアッシュ単味の FA-100 と高炉スラグ微粉末単味の BFS-100 およびセメント単味の H-100 の材齢 7 日における圧縮強度は、予定した通りに 60N/mm<sup>2</sup> 程度となった。フライアッシュに高炉スラグ微粉末を混合した BFS-20, BFS-30, BFS-40 の材齢 7 日の圧縮強度は 90N/mm<sup>2</sup> 程度となった。

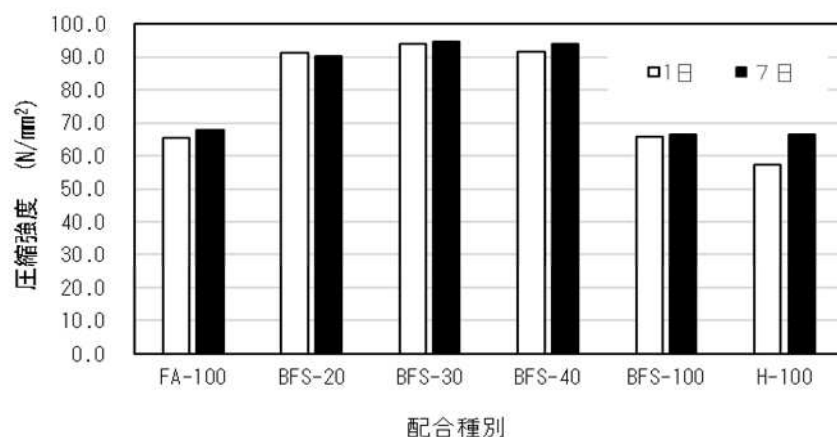


図-6 薬液浸漬前の配合種別と圧縮強度

薬液への浸漬期間と圧縮強度変化率の推移を薬液種類毎に図-7～図-10 に示す。

セメントモルタルの H-100 は、塩酸浸漬では浸漬 8 週間、硫酸浸漬では浸漬 4 週間まで圧縮強度を測定した。その後は劣化の進行で浸漬 52 週間での測定は不能であった。同様に、高炉スラグ微粉末単味の BFS-100 も塩酸浸漬と硫酸浸漬で共に浸漬 8 週間まで測定し、浸漬 52 週間での圧縮強度測定はできなかった。硫酸塩浸漬では、硫酸ナトリウムおよび硫酸マグネシウムのいずれに浸漬した場合も、H-100 は浸漬 1 週間で圧縮強度が低下し、浸漬 8 週間まで再び強度が増進した後、52 週間浸漬後には再び低下して浸漬開始時の 80% 程度となった。

ジオポリマーにおいては、塩酸浸漬と硫酸浸漬のいずれにおいても、今回試験に供した配合のジオポリマーモルタルの圧縮強度は浸漬期間が長くなるにつれて低下し、52 週間の浸漬によって 80% 程度低下した。五十嵐らは、活性フィラーをフライアッシュ単味とし、水酸化ナトリウム水溶液および水ガラスから成るアルカリ溶液および珪砂を用いたジオポリマーモルタルを塩酸 35% 水溶液に 28 日間浸漬して圧縮強度を測定している。試験体の質量変化はほとんど見受けられず、圧縮強度もほとんど低下していなかった<sup>9)</sup>。今回の実験では、図-2 に示したようにフライアッシュ単味の質量変化はわずかであるが、4 週間の浸漬で圧縮強度が 30% 程度低下した。浸漬した塩酸水溶液濃度の違いによるものと推測される。ジオポリマーペーストを 28 日間硫酸水溶液に浸漬した吉田らは、BFS 置換率が 70% は二水石膏生成量が多く外観劣化が顕著に表れたと報告<sup>10)</sup>している。一方、フライアッシュ単味では、二水石膏生成量が少なくひび割れ発生もなかった。本実験でも、BFS の混合割合の上昇に伴い試験体の膨張が顕著となり、吉田らを支持する結果となった。フライアッシュ単味には外観劣化は認められなかったが、先述の通り圧縮強度の低下は大きく耐久性に疑問が残った。

硫酸ナトリウム浸漬では、高炉スラグ微粉末単味の BFS-100 の強度変化が H-100 と同様に浸漬 1 週間で圧縮強度が低下した。その後は浸漬期間が 52 週間になるまで強度が増進し、浸漬開始時の強度まで回復した。フライアッシュ単味および高炉スラグ微粉末を混合したジオポリマーは、全浸漬期間にわたって強度は変化しなかった。

硫酸マグネシウム浸漬では、高炉スラグ微粉末単味の BFS-100 がセメントモルタルの H-100 と同様の变化をした。すなわち、浸漬 1 週間で圧縮強度が低下し、浸漬 8 週間まで再び強度が増進した後、52 週間浸漬後には再び低下し、浸漬開始時の約 60% の圧縮強度となった。フライアッシュ単味および高炉スラグ微粉末を混合したジオポリマーも浸漬開始から一旦は圧縮強度が低下したが、浸漬 52 週間後には浸漬開始時の強度まで回復した。

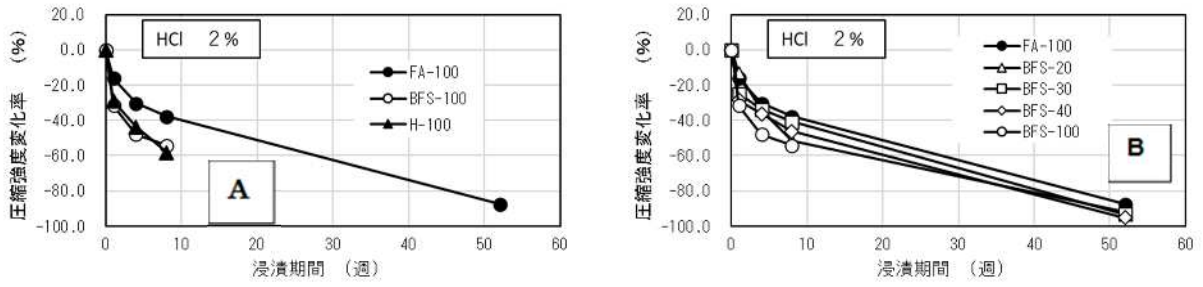


図-7 浸漬期間と圧縮強度変化率 (塩酸 2%水溶液)

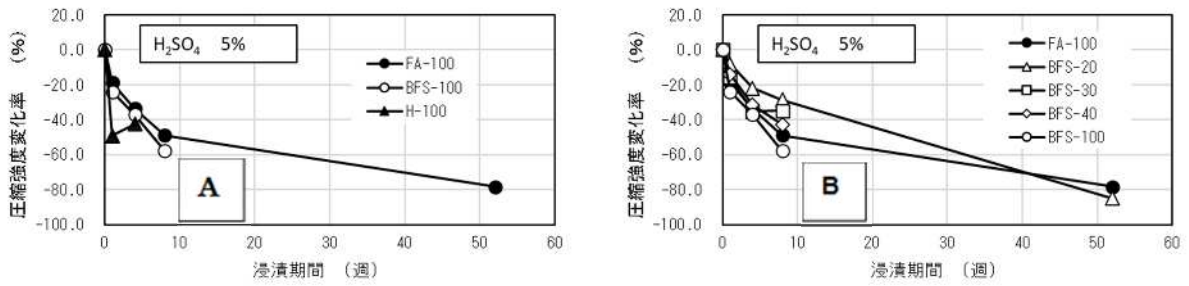


図-8 浸漬期間と圧縮強度変化率 (硫酸 5%水溶液)

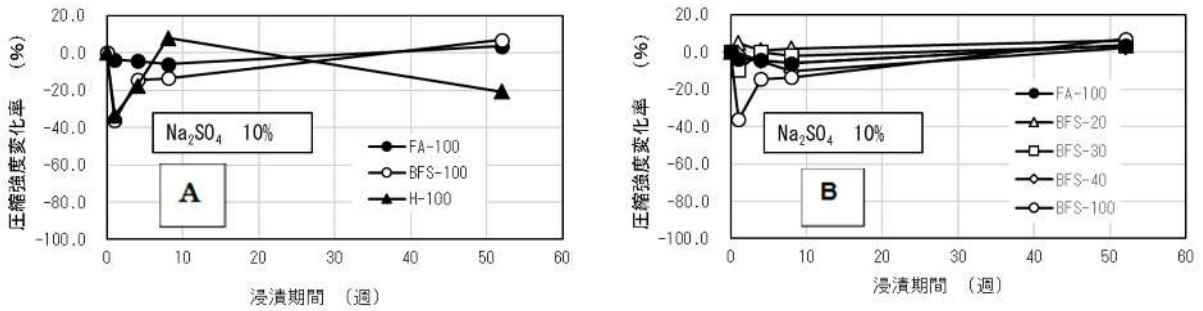


図-9 浸漬期間と圧縮強度変化率 (硫酸ナトリウム 10%水溶液)

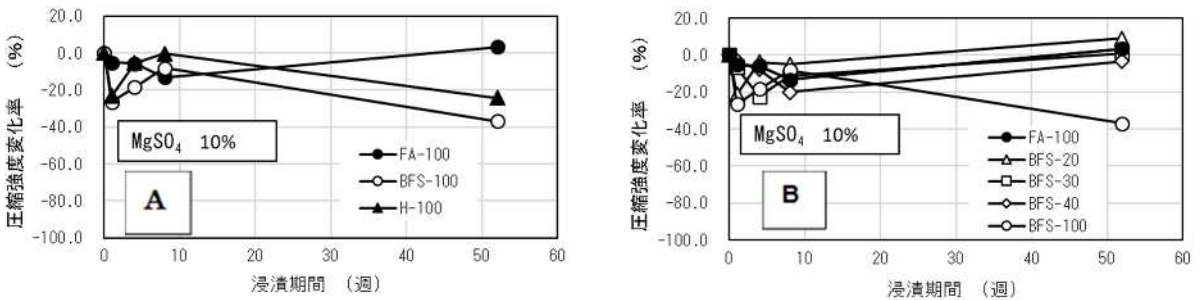


図-10 浸漬期間と圧縮強度変化率 (硫酸マグネシウム 10%水溶液)



#### 4. まとめ

セメントコンクリートでは適用できない環境での構造物の構築にジオポリマーを適用するために、ジオポリマーの薬品抵抗性を調査した。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モルタル試験体とセメントモルタル試験体を塩酸 2%水溶液、硫酸 5%水溶液、硫酸ナトリウム 10%水溶液、硫酸マグネシウム 10%水溶液の各水溶液に 52 週間浸漬し、その間の外観、質量、圧縮強度を測定した。その結果、以下の知見を得た。

- ・セメントモルタルでは早期にスケーリングやひび割れおよび膨張などの劣化症状が発生したのに比較し、ジオポリマーは外観上の劣化の進行が緩慢で少なく、セメントモルタルよりも高い薬品抵抗性を示した。
- ・塩酸および硫酸の酸浸漬では、高炉スラグ微粉末の混合割合が増加するほど劣化が進行した。フライアッシュ単味では外観の変化および質量変化は認められなかったが、圧縮強度は他のジオポリマー同様に浸漬 52 週間までに 80%程度低下した。
- ・硫酸塩浸漬ではイオン種によって傾向が異なった。硫酸ナトリウム浸漬では外観上の劣化症状と質量変化および圧縮強度低下が認められず高い硫酸塩抵抗性を示した。一方、硫酸マグネシウムでは、フライアッシュ単味および高炉スラグ微粉末を混合したジオポリマーが高い硫酸塩抵抗性を示したのに比べ、高炉スラグ微粉末単味のジオポリマーはセメントモルタルと同様にスケーリングにより断面欠損し強度が低下した。

既往の研究と同様にジオポリマーモルタルがセメントモルタルよりも薬品抵抗性の高いことが確認された。ただし、今回の実験範囲では、フライアッシュ単味のジオポリマーにおいても、約 1 年の酸浸漬によって圧縮強度が大きく低下し、長期安定性に疑問が残った。硫酸塩浸漬では、外観および質量変化もわずかで圧縮強度も低下せず、あらためて高い硫酸塩抵抗性を確認した。

#### 参考文献

- 1) 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
- 2) 土木学会：土木分野におけるジオポリマー技術の実用化推進のための研究小委員会(361 委員会)成果報告書，2022
- 3) 一宮一夫・原田耕司・津郷俊二・池田攻：別府明礬温泉におけるジオポリマー製歩道境界ブロックの表層劣化対策，土木学会第 73 回年次学術講演会講演要旨集(V)，pp.563-564，2018
- 4) 佐藤隆恒・大木信洋・東原実・上原元樹：石炭灰を原料とした短繊維補強ジオポリマー短まくら木の試作，コンクリート工学論文集，Vol.35，No.1，pp.2023-2028，2013
- 5) 大木信洋・東原実・佐藤隆恒・上原元樹：ジオポリマー法による環境負荷低減 PC まくらぎの実用化に向けた試作，土木学会第 73 回年次学術講演会講演要旨集(V)，pp.559-560，2018
- 6) JIS 原案「コンクリートの溶液浸漬による耐薬品性試験方法」，コンクリート工学，Vol.23，No.3，pp.59-62，1985
- 7) 岡田朋久・菅彰・橋爪進・李柱国：ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.37，No.1，pp.1975-1980，2015
- 8) 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，コンクリート工学論文集，Vol.35，No.1，pp.2005-2010，2013
- 9) 五十嵐祐太・Sanjay PAREEK：フライアッシュおよび電気炉酸化スラグを使用したジオポリマーモルタルにおける高濃度塩酸溶液に対する抵抗性，コンクリート工学論文集，Vol.38，No.1，pp.2319-2324，2016
- 10) 吉田夏樹・中山健一・丹羽大地：硫酸の浸食を受けたジオポリマーの組織変化および劣化現象の解析，コンクリート工学論文集，Vol.44，No.1，pp.1060-1065，2022