

令和元年6月19日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06441

研究課題名(和文)天然資源のサステナビリティと硫酸土壌環境への適用を想定したジオポリマーの展開

研究課題名(英文) Development of geopolymer for natural resource sustainability and application to sulfuric acid soil environment

研究代表者

合田 寛基 (GODA, Hiroki)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20346860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：フライアッシュをはじめとする活性フィラーとアルカリシリカ溶液を主材料とするジオポリマーコンクリートに関して、本申請では、建設分野への適用に向けた実用化研究を執り行った。研究テーマは3テーマとし、まず、ジオポリマーコンクリートの緻密化手法の確立として、養生方法と表面含浸材に着目し、白華抑制効果に基づいた評価を行った。次に、アルカリシリカ反応抑制効果メカニズムの解明として、全骨材に対する反応性骨材の混入率や静置温度が膨張挙動に及ぼす影響について検討した。また、コンクリートはり試験を対象とした屋外暴露試験による長期耐久性及耐荷特性の評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

製造時における二酸化炭素の排出量が少なく資源材料の有効活用が広く行えることから次世代の建設材料として期待されるジオポリマーコンクリートについて、実用材料であることを確認するために、緻密な構造にするための方法を明らかにするとともに、セメントコンクリートへの適用が困難な天然資源である反応性骨材をジオポリマーに使用可能かについて実験した。また、硫酸泉を有する温泉地域のようにセメントコンクリートの適用が困難な地域への適用性について調べるとともに建設部材としての設計方法の妥当性について実験を行った。以上の成果として、養生方法や表面含浸材によって緻密で耐久性の高いジオポリマーを作製できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Geopolymer concrete is a construction material mainly composed of fly ash and other active fillers and alkali silica solution. In this application, practical application research for application to the construction field of geopolymer concrete was conducted. This research consists of three themes. First, as the establishment of the densification method of geopolymer concrete, the evaluation was based on the whitening effect, focusing on the curing method and the surface impregnation material. Next, as the elucidation mechanism of the alkali-silica reaction suppression effect, the influence of the mixing ratio of reactive aggregate to the whole aggregate and the standing temperature on the expansion behavior was examined. In addition, long-term durability and load-bearing characteristics were evaluated by outdoor exposure tests for concrete beam tests.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：ジオポリマー 耐久性 緻密化 白華 ASR 反応性骨材 硫酸抵抗性 曲げせん断耐力

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 , CK - 19 ( 共通 )

### 1 . 研究開始当初の背景

ジオポリマーは、硫酸泉地域における砂防ダムや下水構造物といった重要インフラへの適用が期待されるとともに、セメントコンクリートに適用できない反応性骨材や、増加する産業副産物の有効利用等、今後のインフラに関わる社会問題への一方策の提案が期待されている。ジオポリマーコンクリートに関する解決課題として、以下が挙げられる。

- (1) 固化時における原因未特定の不良(ひび割れ他)がある。
- (2) 反応性骨材の適用性に関する知見が限定条件下のものである。
- (3) 長期耐久性ならびに耐荷特性に対する検討事例が極めて少ない。
- (4) モルタルバーやコンクリートバーといった小型供試体を対象としているものが多く、実用上の課題解決が不十分である。

### 2 . 研究の目的

- (1) ジオポリマーコンクリートの緻密化手法の確立として、養生方法と表面含浸材に着目し、白華抑制効果に基づいて評価した。
- (2) アルカリシリカ反応抑制効果メカニズムの解明として、全骨材に対する反応性骨材の混入率や静置温度が膨張挙動に及ぼす影響について検討した。
- (3) コンクリートはり試験を対象とした屋外暴露試験による長期耐久性と耐荷特性を評価した。

### 3 . 研究の方法

(1) ジオポリマーコンクリートを緻密化させる手法として、養生時間に着目した養生方法およびケイ酸塩系表面含浸材に着目し、表層のコンクリートの緻密性をポロシティメータによる細孔空隙量により、物理的に評価した。一方、空隙構造が一因とされる白華現象を対象に、白華の発生が使用しやすい低温環境下で静置した場合の白華抑制効果をもとに緻密性について化学的に評価した。

(2) コンクリートプリズムを対象とする膨張促進試験を用いて、全骨材に対する反応性骨材の混入率を 0 ~ 100% に変化させ、静置温度を 20 ~ 60 に変化させながら、16 週間にわたる静置後の膨張率と圧縮強度特性に基づいて ASR の抑制効果について評価した。

(3) RC コンクリートはりおよびジオポリマーモルタルを対象に、屋外環境および硫酸環境への曝露試験を実施した。硫酸環境は 5% , 10% とし、高炉スラグ微粉末の混入率を変化させた。RC コンクリートはりについては、材料、配合および養生方法を変化させ、暴露中の外観変化、静的載荷曲げ耐力やせん断耐力の計算方法の妥当性について評価した。

表-1 に、本研究における使用材料および配合の一例を示す。

表-1 使用材料例

材料種別	記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	備考
フライアッシュ II 種	FA	1.95	比表面積 3680 mm <sup>2</sup> /g
高炉スラグ 微粉末	BFS	2.91	比表面積 4180 mm <sup>2</sup> /g
アルカリ シリカ溶液	GPW	1.40	水ガラス 苛性ソーダ
細骨材	S	2.56	珪砂
粗骨材	G	2.71	北部九州産 碎石

表-2 配合の一例

GPW/P	BFS/P	GPW	FA	BFS	S	G
%		kg/m <sup>3</sup>				
65	30	330	353	152	559	846

### 4 . 研究成果

図-1 にポロシティメータを用いた細孔量分布を示す。同図より、保持 9h 無塗布の供試体と比較して、保持 72h 無塗布および保持 9h 表面含浸材塗布の供試体では、200 ~ 800nm の細孔量が少ないことが確認された。

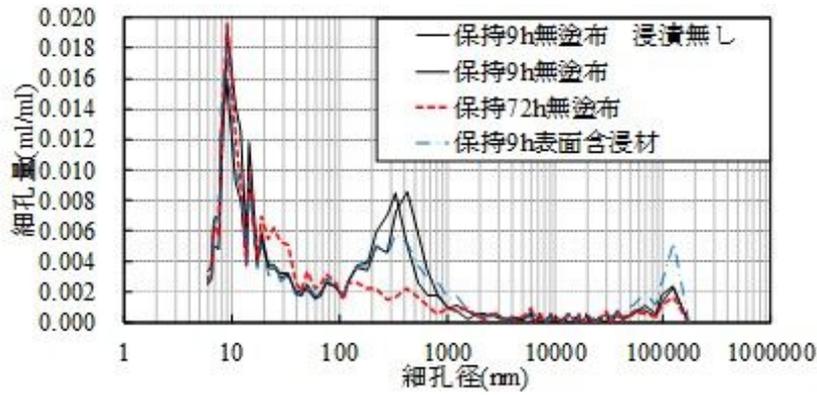


図-1 細孔量分布

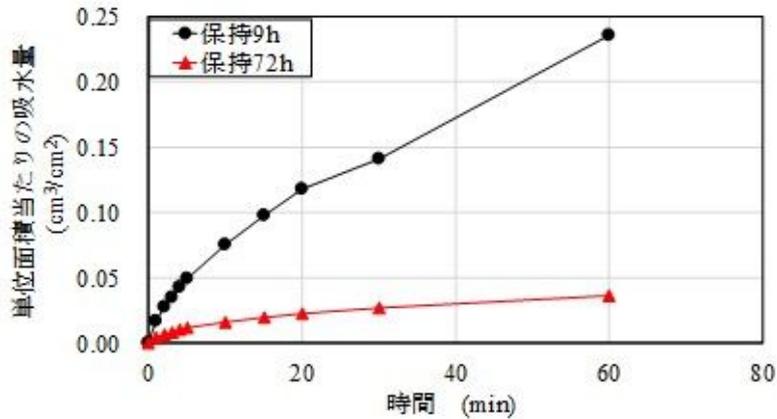


図-2 吸水試験結果

図-2 に吸水試験結果を示す。同図より、保持 9h 無塗布供試体と比較して、保持 72h 無塗布の供試体では単位面積当たりの吸水速度が約 20%と明らかに小さいことがわかる。保持時間の長期化により、ジオポリマーの縮合重合反応およびスラグ由来の水和生成物が進行し、硬化太祖は気が緻密化したことが原因と考えられる。

本実験条件において、毛細管空隙範囲内である 200 ~ 800nm の細孔量が異なることによって、吸水速度の低下や白華の発生量の減少が確認された。これは養生時間の長期化にともなうジオポリマーの縮重合促進および高炉スラグ微粉末の反応促進、ケイ酸塩系表面含浸材による含浸材と母材間の化学反応によって、細孔組織の緻密化が進行したものと考えられる。細孔組織の緻密化は白華抑制の一方策として有効であると考えられるとともに、養生時間の長期化とケイ酸塩系表面含浸材塗布は白華抑制に一定の効果が期待できると考えられる。

また、図-4 に示す通り、表層の細孔空隙量と白華の発生に相関が確認されたことから、細孔空隙量の緻密化により耐久性が向上すると結論付けられる。

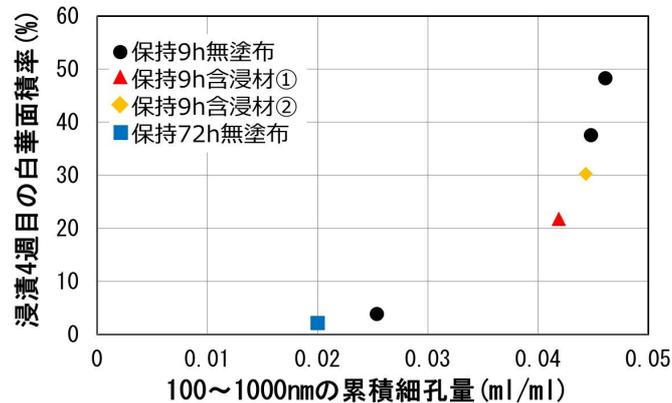


図-3 細孔量と白華の関係

以上より、養生時間の長期化ならびにケイ酸塩系表面含浸材の塗布により、養生時間が短い無塗布のコンクリートよりも 200 ~ 800nm の細孔量が減少し、緻密化することが確認された。また、コンクリート表面の白華発生量および吸水速度がそれぞれ低下し、耐久性が向上した。

(2)ASR 抵抗性

小型コンクリートプリズムを用いた ASR 促進試験方法(JCI - TC115FS)を参照の上、実験供試体の寸法(75×75×250mm)を決定した。活性フィラーは FA と BFS を使用した。BFS は全粉体の質量比で 30%置換した。また、過年度に実施した OPC を対象とするペシマム試験結果を参照し、反応性骨材置換率を細骨材、粗骨材ともに体積比で 40%とした。

図-4 に各静置環境下での材齢と膨張量の関係を示す。同図より、材齢 12 週時において、いずれも膨張量が 300 μ以下であった。各供試体の膨張の特徴についてみると、20 環境下での膨張量が最も大きくなっている。また、材齢 10 週までは 40 環境下での膨張量は 60 環境下での膨張量よりも大きかったが、材齢 12 週時では 60 環境下での膨張量の方が僅かに大きくなっている。曝露環境下では材齢 12 週まで僅かな膨張と収縮を繰り返している。

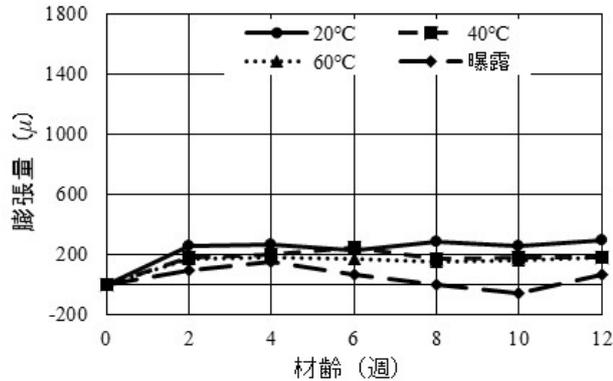


図-4 膨張の経時変化

図-5 各静置環境下での膨張量を示す。大きな膨張は確認されなかったが、同図より、各材齢において、20 環境下での膨張量が最も大きく、60 環境下での膨張量が最も小さくなっている。本研究環境下においては最も膨張量が大きくなる静置温度は 20 となった。

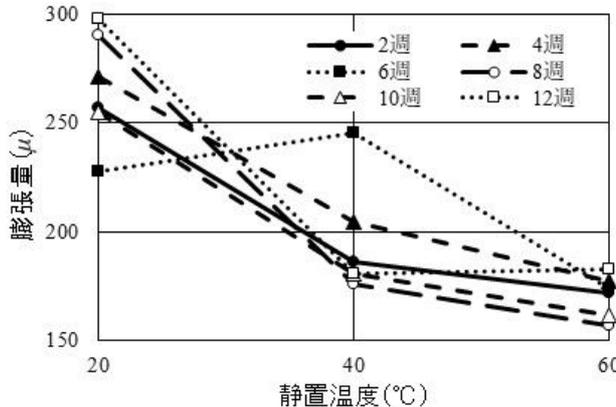


図-5 静置温度と膨張量の関係

図-6 に各静置環境下での膨張量と質量変化率の関係(脱型後、すぐに測定した質量を 1 としている)を示す。同図より、20, 40, 60 環境下では概ね膨張量の増加にともなし、質量変化率も増加していき、膨張量と質量変化率に正の相関関係がうかがえることから ASR による膨張の可能性が考えられる。曝露に関してみると、規則性は確認されなかった。

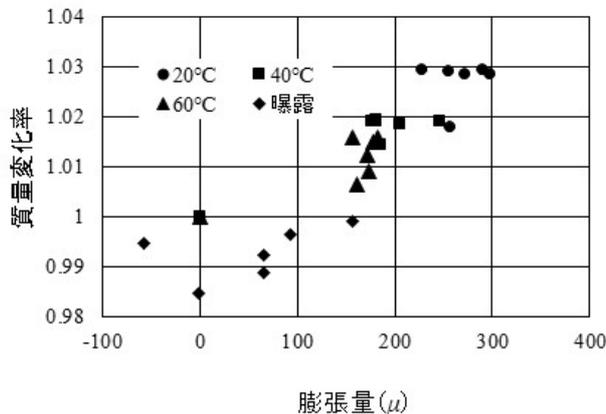


図-6 静置温度と質量変化率の関係

以上より、本実験環境下において、材齢 12 週段階では膨張はいずれも 300 μ以下であった。また、供試体表面にひび割れは確認されなかった。膨張量は有害でない範囲であったが、その

中で比較すると、最も膨張量が大きくなった静置温度は 20 であった。OPC と同様に、膨張量と質量変化率に正の相関関係がうかがえることから、質量変化が顕著に大きい場合は膨張している可能性が考えられる。すなわち、ジオポリマーは、実用的な配合であれば、ASR 抑制効果が大きいことが示唆された。

### (3) コンクリートの耐荷性能，暴露試験

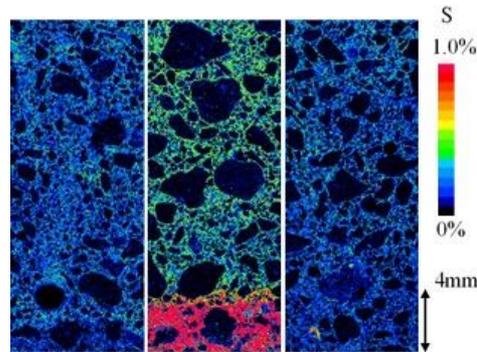


写真-1 EPMA の面分析 (左から浸漬前,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ )

硫酸に対する抵抗性として、表面からの S の侵入について EPMA の面分析を実施した。写真-1 より、 $H_2SO_4$  に浸漬させた供試体は、未浸漬と比較して、質量百分率で 1% 以上の S が約 4mm の深さまで確認された。一方、 $Na_2SO_4$  に浸漬させた供試体では、1% 以上の S の領域が概ね 0mm であった。引掻き深さは EPMA と同程度であったことから、 $SO_4^{2-}$  により化学変化をともなう物理的な強度低下を呈することが確認された。すなわち、GP の  $H_2SO_4$  による劣化は、硫酸内の H+ が GP の組織である、Al と Si の鎖を切り離し、 $SO_4^{2-}$  が侵入することにより GP 内部で  $CaSO_4$  が形成されることにより生じると考えられる。

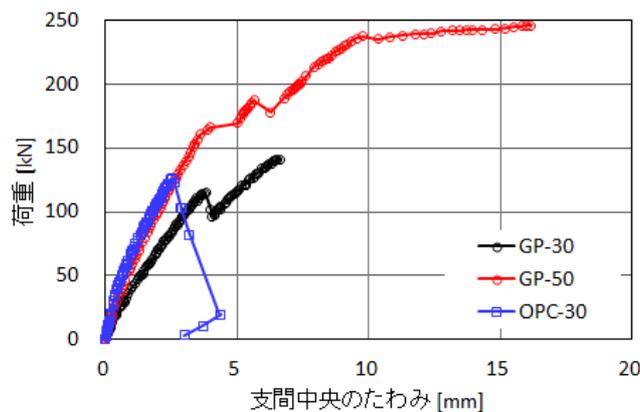


図-7 せん断破壊先行型 RC はりの P- 関係

a/d=2.8 でせん断スパンにせん断補強筋を配置していない RC はりを対象とした曲げ試験の荷重-たわみ関係(P- )を図-7 に示す。設計基準強度 30MPa の普通ポルトランドセメントコンクリートを使用した OPC-30 では、斜め引張りひび割れ発生とともに直ちに終局に至った。一方、設計基準強度 30MPa, 50MPa のジオポリマーコンクリート GP-30, GP-50 では、いずれも斜め引張りひび割れ発生時に一旦荷重が低下したものの、その後再度増加に転じた。特に、GP-50 ではたわみが 15mm 以上を示し、主筋降伏後に上縁が圧壊して曲げ引張破壊した後に斜め引張りひび割れが卓越して終局に至った。ひび割れ本数では、GP-30 は OPC-30 の約 1.5 倍となった。ひび割れ幅では、GP-30 は OPC-30 よりもそれぞれのひび割れ幅が小さい。GP のひび割れ幅が小さく、ひび割れ本数が多い傾向と、高い付着強度とは相関があると考えられ、GP は OPC と比較してひび割れ分散性が高いと推察される。

RC コンクリートはりの屋外暴露を実施したところ、作製時の養生時間の短い試験体では、一部にモルタル部の溶脱がみられ、骨材の洗出しが確認された。本傾向は、前掲の緻密化の結果と一致しており、加温養生による成型が必要な場合は、十分な養生時間を確保することが望ましいことが示された。

### (4) 総括

ジオポリマーコンクリートの材料特性として、養生時間の長期化およびケイ酸塩系表面含浸材等の塗布により、緻密化により表面が改質されて、白華をはじめとする劣化に対する抵抗性が向上することが分かった。また、実用的な強度を有するコンクリートを対象に反応性骨材を

使用した場合、養生温度や反応性骨材の混入率に関わらず、高い抵抗性を示すことが示された。硫酸に対する抵抗性は、浸漬温度環境に依存性があるものの、OPC と比較して一様に高す。劣化のメカニズムとしては、表層から侵入したS(硫黄)が1%を超過する範囲で、二水石膏の生成による物理的な圧縮強度の低下が確認されることが示された。屋外暴露に対して抵抗性の大きいジオポリマーコンクリートを加温養生によって作製するためには、養生温度および養生時間を十分にとることが望ましいことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2件)

合田寛基, 原田耕司, 佐川康貴, 西崎丈能: ジオポリマーコンクリートはりの曲げせん断特性, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol.39, No.1, pp.2089-2094, 2017

深野雄三, 合田寛基, 原田耕司, 日比野誠: ジオポリマーモルタルの化学的侵食に対する抵抗性, 土木構造・材料論文集, 査読有, Vol.32, CD-R, 2017

### 〔学会発表〕(計 4件)

新貝勝信, 合田寛基, 原田耕司, 佐川康貴, 日比野誠: 配合がジオポリマーのASR抵抗性に及ぼす影響, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.74, (印刷中), 2019

新貝勝信, 合田寛基, 原田耕司, 佐川康貴, 日比野誠: 供用中の周辺環境がジオポリマーのASR抵抗性に及ぼす影響, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集, Vol.30, V-025, pp.739-740, 2019

合田寛基, 原田耕司, 日比野誠, 白木笑加: ジオポリマーの白華における温度依存性に関する基礎的研究, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.73, V-281, pp.561-562, 2018

合田寛基, 原田耕司, 日比野誠, 白木笑加: ジオポリマーの白華現象に関する基礎的研究, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集, Vol.30, V-031, pp.673-674, 2018

### 〔図書〕(計 0件)

### 〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

### 〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名: 佐川 康貴

ローマ字氏名: SAGAWA, Yasutaka

所属研究機関名: 九州大学大学院

部局名: 工学研究院

職名: 准教授

研究者番号: 11325508

研究分担者氏名: 原田 耕司

ローマ字氏名: HARADA, Koji

所属研究機関名: 西松建設株式会社

部局名: 技術研究所

職名: 上席研究員

研究者番号: 30544233

### (2)研究協力者

なし