

## 水素イオン型ジオポリマーによるアルカリシリカ反応の抑制

佐藤 隆恒\* 上原 元樹\*

Suppression of Alkali Silica Reaction using H<sup>+</sup>-Type Geopolymer

Takatsune SATO Motoki UEHARA

We prepared a H<sup>+</sup>-form geopolymer powder by grinding a Na<sup>+</sup>-form geopolymer hardened paste and processing it with sulfuric acid. At pH 7, the extent of cation exchange with Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions of the H<sup>+</sup>-form geopolymer powder was one-fourth of that of the original Na<sup>+</sup>-form geopolymer at the same pH. The ion-exchange capacity of the H<sup>+</sup>-form geopolymer powder shows pH dependence, that is, has a tendency to increase with the increase of pH. 10 mass% addition of the H<sup>+</sup>-form geopolymer reduced both pH and soluble alkali quantity of the hardened cement pastes more compared to the non-addition one. Further, the injection of cement paste of 40 mass% addition of the H<sup>+</sup>-form geopolymer suppressed expansion of ASR more compared to that of the non-addition one.

キーワード：ジオポリマー，石炭灰，水素イオン，イオン交換，pH，アルカリシリカ反応

## 1. はじめに

ジオポリマー (GP) 硬化体とは、ケイ素やアルミニウム成分を含む非晶質粉体とケイ酸アルカリ溶液の反応によって生じるケイ酸塩ポリマーである。ゼオライト類似のナノ細孔を有するが、ゼオライトとは異なり非晶質である<sup>1)</sup>。Davidovits は、この反応が岩石の生じる過程と似ていることから、生成した硬化体を地球ポリマー、すなわち“ジオポリマー”と命名した<sup>2)</sup>。一般的にポルトランドセメントを使用したコンクリートは、酸性溶液中で溶解するが、GP 硬化体は酸に対する耐久性が高く<sup>3)</sup>、酸性水によりポルトランドセメントを用いたコンクリートが使用できない箇所への適用研究が進められている<sup>4)</sup>。また、筆者らは、トンネル内の漏水や道床における湧水の滞留等で、コンクリートまくらぎの使用が困難な箇所に使用する GP 硬化体によるプレストレストまくらぎや短まくらぎを開発している<sup>5) 6)</sup>。

このように、GP 硬化体の研究は、主にポルトランドセメントコンクリートの代替材料として進められている。一方、GP 硬化体は陽イオン交換能を持つことから、重金属の吸着など、そのイオン交換能を活かした研究も進められており<sup>7) 8) 9)</sup>、特に、筆者らは、この陽イオン交換能の有効利用法の一つとして、コンクリートのアルカリシリカ反応抑制材料への応用を検討している。ここで、アルカリシリカ反応 (ASR) とは、数 nm から 100 $\mu$ m 程度の直径を有するコンクリート細孔中の溶液がアルカリ成分により高 pH となったとき、骨材中のクリストバライト、微小石英や火山ガラスなどのシリカ成分が溶解してアルカリシリカゲルが生じる反応である。

\* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室

生じたアルカリシリカゲルが吸水膨張することで、コンクリート躯体に膨張力が生じてひび割れを引き起こし、時には内部の鉄筋が破断することもある<sup>10)</sup>。筆者らは、この ASR を抑制する材料として、Li-EDI 型ゼオライトを含むひび割れ注入材を開発した<sup>11) 12)</sup>。これはリチウム (Li) 成分を放出し、カリウム (K) やナトリウム (Na) などのアルカリ成分を吸着することで ASR ゲルの膨張を抑制するが、Li 材料が高コストであることから、低コスト化が望まれている。一方、岩月他は、プロピオン酸カルシウムがコンクリート内部における pH の上昇を抑制することで、ASR を抑制することを示した<sup>13)</sup>。したがって、イオン交換能が大きく、交換性陽イオンが水素イオン (H<sup>+</sup>) である物質は、コンクリート躯体に H<sup>+</sup> を放出し、Na<sup>+</sup> イオンや K<sup>+</sup> イオンを吸着することで pH を低下させ、ASR を抑制することが期待される。しかし、酸性環境でゼオライトは壊れやすく、イオン交換能の大きな H<sup>+</sup> 型イオン交換物質の安価な作製は難しい。一方、酸に対する耐性が大きい GP 硬化体は、酸処理による安価な H<sup>+</sup> 型イオン交換材料の作製が可能と期待される。そこで、筆者らは、GP 硬化体の酸処理による H<sup>+</sup> 型への転換を試み、その ASR 抑制効果を検討した。

## 2. 実験

## 2.1 試料作製

2.1.1 Na<sup>+</sup> 型 GP 粉体の作製

H<sup>+</sup> 型 GP 硬化体を直接作製する方法がないため、まず、Na<sup>+</sup> 型 GP 硬化体を作製し、それを酸処理することにより H<sup>+</sup> 型 GP の作製を行った。使用原料として、粉体は JIS A6201 I 種フライアッシュ、溶液として水酸化ナト

## 特集：材料技術

リウム (NaOH) とシリカ微粉末を混合したケイ酸アルカリ溶液を用いた。表 1 に示すとおり、配合は Na/H<sub>2</sub>O (モル比, 以下 A/W 比) を 0.10 ~ 0.50, Si/Na (モル比, 以下 Si/A 比) を 0.40, 水/粉体 (質量比, 以下 W/B 比) を 0.30 となるように調製した。

GP 硬化体の作製については、各材料をモルタルミキサーで 3 分間攪拌した後、φ5 × 10cm のモールドに充填・密閉し、80℃で 48 時間加熱することにより種々の配合の GP 硬化体を作製した。その後、硬化体を粉砕して 75μm のふるいを全通させた粉末試料を純水で洗浄後、以下の実験に供した。なお、試料名は試料作製時のケイ酸ナトリウム溶液の配合で用いた A/W 比に準じて、例えば A/W 比 = 0.1 で作製したものを、0.1GP と記述することとする。

表 1 GP の配合

試料名	0.1GP	0.2GP	0.3GP	0.4GP	0.5GP
フライアッシュ	1000	1000	1000	1000	1000
NaOH	68.7	137.3	205.6	275.0	342.6
シリカ粉末	42.6	85.1	127.6	170.5	212.6
水	297.4	294.7	292.0	290.0	286.8
処理条件	℃	80	80	80	80
	時間	48	48	48	48

単位：g

2.1.2 H<sup>+</sup> 型 GP 粉体の作製

表 1 に示す配合で作製した 0.1 ~ 0.5GP の Na<sup>+</sup> 型 GP の酸処理により、Na<sup>+</sup> と H<sup>+</sup> をイオン交換し、H<sup>+</sup> 化を試みた。酸処理条件は、酸濃度 0.1 ~ 4.0 規定 (以下, M) の硫酸を用いて、固液比 1 : 10 の割合で 1 時間攪拌とした。その後、各試料を吸引濾過し、純水で洗浄した。なお、試料名は酸処理時の酸濃度に準じて、例えば A/W 比 = 0.2 を 4.0M の硫酸で処理したものを 0.2GP-4.0M と記述することとする。

## 2.2 イオン交換試験

各種 H<sup>+</sup> 型 GP 試料のイオン交換特性を調べるため、1.0M の塩化ナトリウム (NaCl) 及び塩化カリウム (KCl) 溶液を使用し、固液比 1 : 250 の割合で 1 時間攪拌し、Na<sup>+</sup> 及び K<sup>+</sup> に対する H<sup>+</sup> の交換量を測定した。なお、溶液の pH 調整には、水酸化ナトリウム (NaOH) 及び水酸化カリウム (KOH) 溶液を用いた。

2.3 H<sup>+</sup> 型 GP を添加したセメント硬化体の pH 変化及び可溶性アルカリ量の測定

H<sup>+</sup> 型 GP 試料を普通ポルトランドセメントに添加し、その硬化体の pH と可溶性アルカリ量を測定することで ASR 抑制に効果的な pH の低減とアルカリ吸着能を調べた。本試験では、0.5GP-0.4M 試料と普通ポルトランドセメント (等価アルカリ量 (R<sub>2</sub>O) = 0.52%, R<sub>2</sub>O は

Na<sub>2</sub>O 量 + 0.658K<sub>2</sub>O 量を表す) の混合物に対して NaCl を添加して R<sub>2</sub>O 量を粉体の 1.2% となるよう調整し、W/B 比 = 50% のセメントペーストを作製した。また、比較のために H<sup>+</sup> 型 GP 粉体無添加のセメントペーストも、R<sub>2</sub>O 量を 1.2% になるように作製した。これら作製した硬化体は、室温で 28 日間湿空養生した後、75μm 以下に粉砕し、固液比 1 : 1 の割合でよく攪拌して pH を測定した。また、この粉体を固液比 1 : 30 の割合で、30℃ 30 分攪拌して濾過した濾液中の Na<sup>+</sup> 量を原子吸光法により測定し、可溶性の Na<sub>2</sub>O 量を求めた。

## 2.4 ASR 膨張抑制効果確認試験

ASR 抑制剤として H<sup>+</sup> 型 GP をひび割れ注入材に添加することを想定し、モルタルの ASR 膨張抑制試験を行った。表 2 の配合で、反応性骨材を使用したモルタル供試体 (40mm × 40mm × 160mm) を作製後、6mmφ の孔をドリルで 36 箇所開けた。その孔に表 3 の配合で作製した H<sup>+</sup> 型 GP 添加セメントペーストを注入し、JIS A1146 モルタルバー法に準じてその膨張率を測定した。なお、本試験で使用した試料は、種々の配合で最もイオン交換量のある 0.5GP を選定し、0.1M の酸濃度で、固液比 1 : 50 の条件で Na<sup>+</sup> のほぼ全量を H<sup>+</sup> と交換した 0.5GP-0.1M を使用した。

表 2 母材モルタル (R<sub>2</sub>O=1.6%) の配合

NPセメント	水	NaOH	骨材
600	300	8.3	1350

骨材は ASR 反応性骨材を使用。単位：g

表 3 注入ペーストの配合

試料名	BBセメント	0.5GP-0.1M	水
無添加	300	0	127.1
H <sup>+</sup> 型 GP	180	120	153.0

単位：g

## 3. 結果と考察

3.1 Na<sup>+</sup> 型 GP 粉体の作製結果

図 1 に出発材料のフライアッシュ (FA) 及びそれから作製した 0.1 ~ 0.5GP 試料の粉末 X 線回折図を示す。Na<sup>+</sup> 型 GP 試料で結晶質物質の石英やムライトの強度が、出発材料のフライアッシュのそれらと比較して変化が小さいことから、フライアッシュの非晶質部分が反応したことがわかった。また、A/W 比が大きくなるにつれて、2θ = 20° ~ 30° 付近に盛り上がりとして認められる非晶質ハローの最大強度位置が高角度側へ移動した。これは既存の結果<sup>14) 15)</sup> と一致しており、いわゆる GP 構造が生じたものとされる。

図 2 は GP の骨格構造中において、酸処理時に影響の

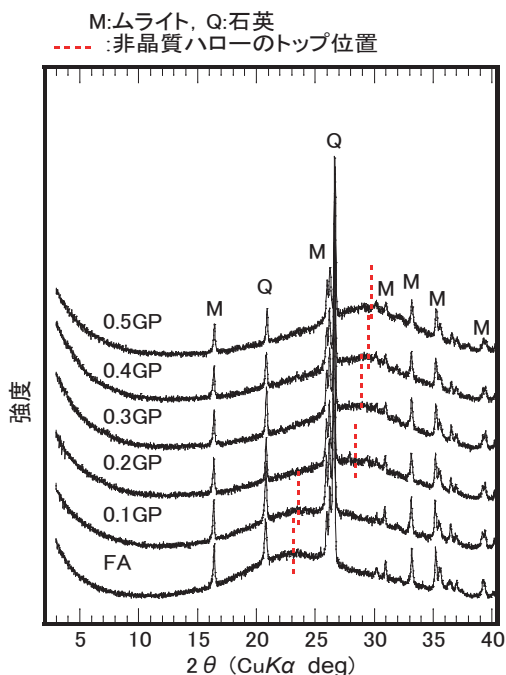


図1 出発材料と種々の配合で作製した GP の粉末 X 線回折図

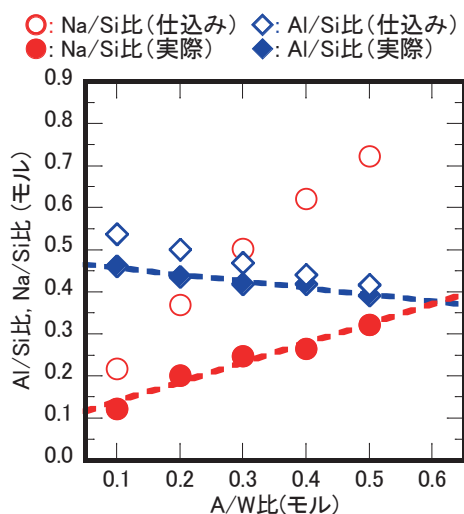


図2 GP の各配合における仕込みと実際の Al, Na/Si 比 (モル)

小さい Si 量を基準として、各試料中の Al/Si 比および Na/Si 比を蛍光 X 線により求めた結果である。作製時の A/W 比が大きくなるにしたがって GP に含まれる Na 量は、ほぼ直線的に上昇したが、Na 量は仕込み組成と比較しておよそ半分程度になった。これは GP の骨格に取り込まれなかった余剰の Na が洗浄により溶出したためと考えられる。

### 3.2 酸処理試験結果

図3及び図4はNa<sup>+</sup>型GPである0.1GP～0.5GPを各酸濃度で処理した試料のAl/Si比(モル)及びNa/Si比(モル)を表したものである。各試料ともNaは処理

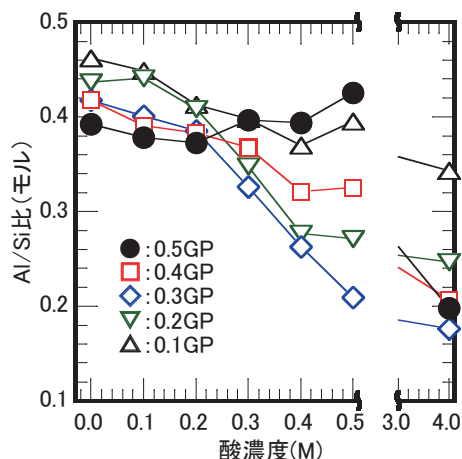


図3 各酸濃度で処理した各Na<sup>+</sup>型GPのAl/Si比(モル)

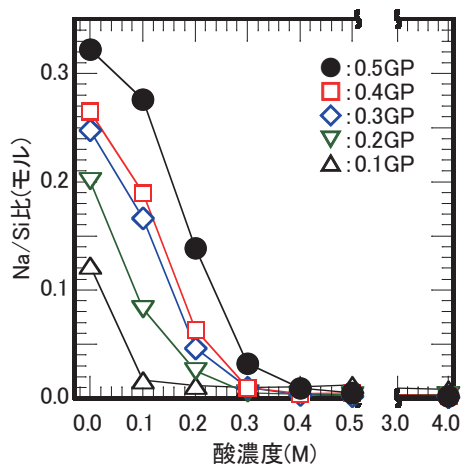


図4 各酸濃度で処理した各Na<sup>+</sup>型GPのNa/Si比(モル)

濃度に応じて溶出し、0.5GPでは0.4Mで、0.4GP及び0.3GPでは0.3Mで、0.2GPでは0.2M～0.3M、0.1GPでは0.1Mの酸処理で、ほぼNaが認められなくなった。一方、Alは0.5GPでは酸処理濃度が0.5Mまでほとんど低下しなかったが、0.4GPでは0.4M以上で、0.3GPでは0.3M以上で、0.2GPでは0.2M～0.3Mにかけて、0.1GPでは0.1～0.2MにかけてAlの溶出量が多くなった。Alの溶出が大きくなる酸濃度は、GP中のNaが完全に溶出する酸濃度よりやや高い酸濃度領域と一致する。ただし、高い酸濃度(4.0M)におけるAlの溶出量は0.3GP ≥ 0.5GP ≥ 0.4GP > 0.2GP > 0.1GPの順のように、比較的lowアルカリ領域で作製した試料で少なくなった。これは、図1のX線回折結果に示すように、0.1GPのような低A/W比で作製したものは、GPの反応があまり進んでいないことから、未反応フライアッシュのAlが酸処理時に残存したものと考えられる。一方で、高A/W比で作製した試料ほどGPの反応は進んでおり、酸濃度0.5Mまではその骨格構造を維持し、Alの溶脱量が少なかった。しかし、4.0Mのような酸濃度の高い領域では、上述の理由により低A/W比で作製したものと比較して、Al溶脱量が大きくなったものと推察される。

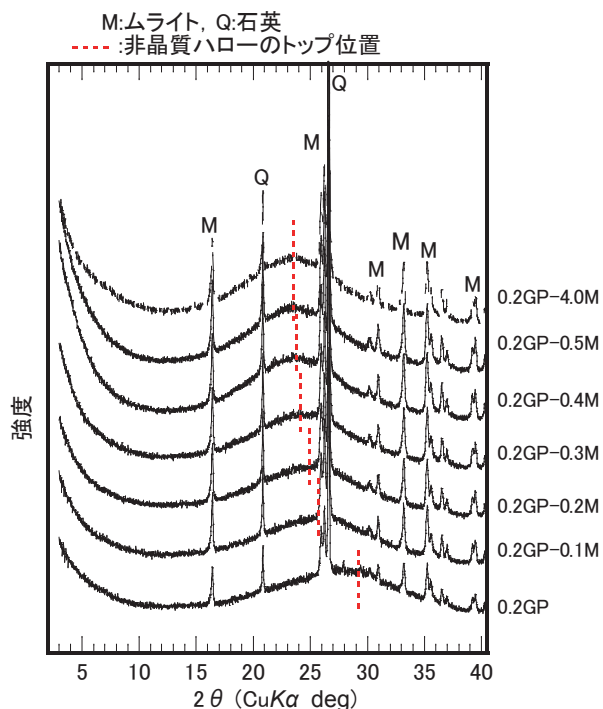


図5 各酸濃度で処理した 0.2GP の粉末 X 線回折図

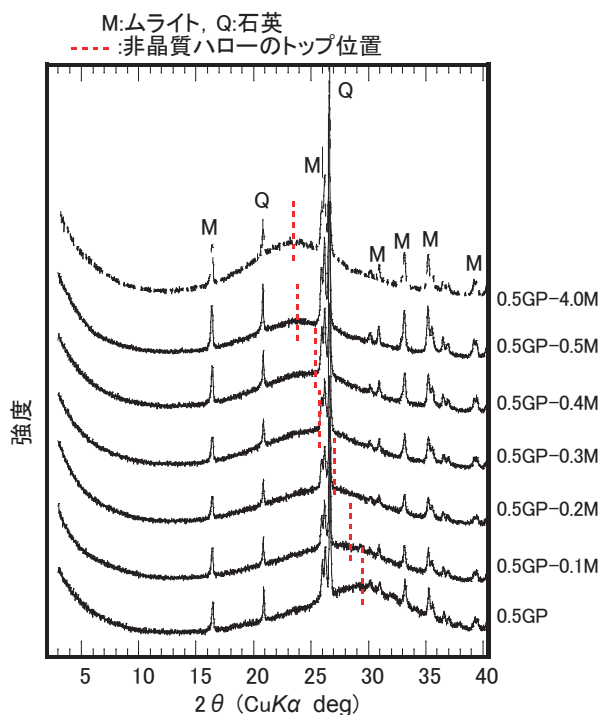


図6 各酸濃度で処理した 0.5GP の粉末 X 線回折図

図5及び図6は0.2GP及び0.5GPの酸処理試料の粉末X線回折図である。酸処理により、非晶質ハローの頂点位置は低角度側へ移動することがわかった。ここで、酸処理試料の0.5GP-0.5MはAlの溶脱がほとんど無いことから、大きな構造変化は生じていないものと推察され、非晶質ハローの低角度側への移動は、交換性陽イオンがH<sup>+</sup>になることによる、Si-O-SiあるいはSi-O-Al等の結合角の変化により平均面間隔の変化が生じるため

と推察される。一方、多量のAlが溶脱した0.2GP-0.4M～4.0M試料、0.5GP-4.0M試料で非晶質ハローが移動していることから、GPの構造が壊れ、いわゆるシリカゲルに近い構造を示している。これらのことより、GPの骨格構造を壊さずに、ほぼ全量のNaをHで交換する、つまりAl/Si比の減少を最小限に抑えながら、Na/Si比を小さくする硫酸濃度の処理条件はGP配合のA/W比に依存し、これが大きくなると比較的高濃度までGPの骨格構造が壊れないことがわかった。

### 3.3 イオン交換試験結果

0.5GP及び前節で酸処理した試料に関してNa交換試験を行った試料のNa交換量を図7に、K交換試験を行った試料のK交換量を図8に、それぞれSiに対するモル比で示す。各イオン交換試験とも、高い酸濃度で処理した試料でイオン交換量の低下が認められた。特に、Alの溶脱が顕著であった4.0M酸処理の試料でイオン交換量が減少した。一方で、Alの溶脱が少ない0.5M以下の酸処理試料でも、イオン交換量が減少した。

ここで図2から0.5GPにおけるNa/Si比は0.32である。一方、0.5GPのpH7付近でのK置換量はおよそ0.32であり、酸処理していないNa<sup>+</sup>型GPは、ほぼ全量のNaがKと交換した。これに対し、H<sup>+</sup>型GPの0.5GP-0.5MのNa/Si比とK/Si比は0.062及び0.076と小さく、交換性陽イオンはNaに対して19%、Kに対して24%に低下した。

一方、GP構造が壊れてAlが溶脱したシリカゲルに近い構造と考えられる4.0M酸処理試料では、pHの増加に対して直線的にNa/Si比とK/Si比が増加した。また図9及び図10に示されるようにpH9～11の領域でAl/Si比が変わらない各H<sup>+</sup>型GPもpHの増加につれてイオン交換量が増加するpH依存性が認められた。これはH<sup>+</sup>型GPが非晶質構造を有することから、GPのネットワーク構造の端面に存在するシラノール基によって変位電化（負電荷の優勢）が生じるためと考えられる。ただし、pH12.5の試験では、Al量のSi量に対する相対的な増加が認められており、この領域でSiの溶出が生じたものと考えられる。したがって、pH12.5におけるNaやKの吸着量増加は、Si溶脱により相対的にNaやK量が増加した効果も加味された結果である。

### 3.4 セメント中のpH低減効果及びアルカリ成分吸着結果

表4は、H<sup>+</sup>型GPをASR抑制剤として使用することを考慮して、アルカリ源としてNaClを添加した普通ポルトランドセメントに0.5GP-0.4Mを粉体全体量に対して10%添加した試料と無添加試料についてpH及び可溶性のNa成分をNa<sub>2</sub>O量として表したものである。一

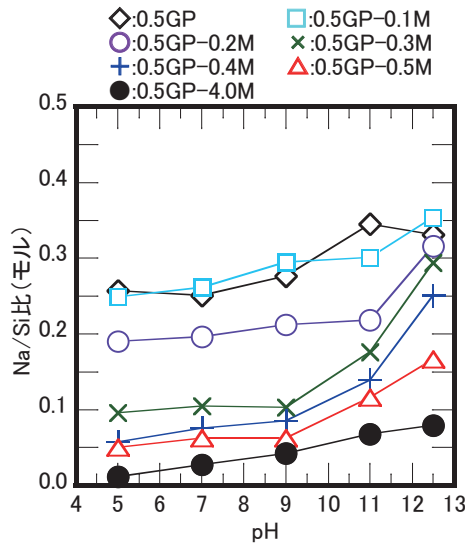


図7 各 pH の NaCl 溶液で処理した 0.5GP 試料の Na/Si 比 (モル)

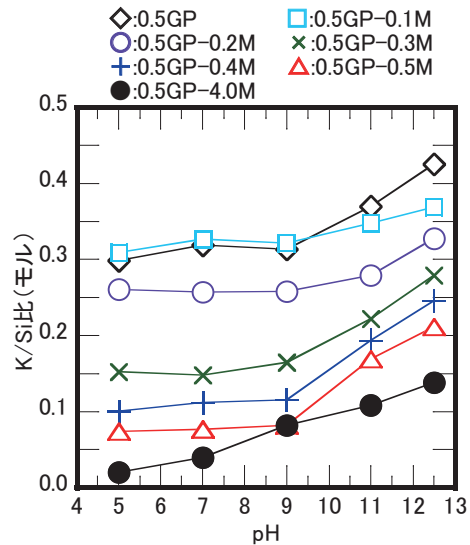


図8 各 pH の KCl 溶液で処理した 0.5GP 試料の K/Si 比 (モル)

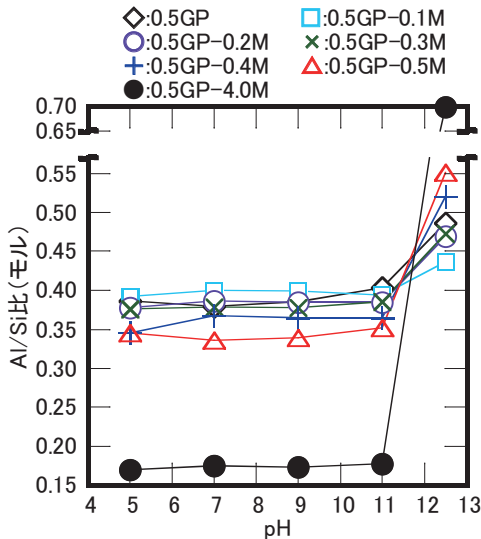


図9 各 pH の NaCl 溶液で処理した 0.5GP 試料の Al/Si 比 (モル)

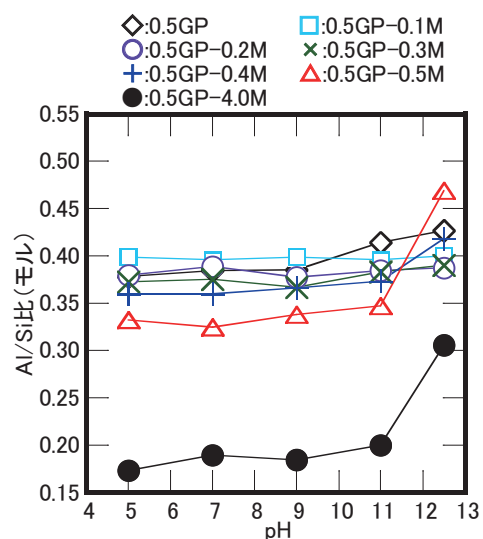


図10 各 pH の KCl 溶液で処理した 0.5GP 試料の Al/Si 比 (モル)

表4 GP 添加ペーストの pH 及び可溶性 Na<sub>2</sub>O 量

試料	無添加	0.5GP-0.4M 10% 添加
等価アルカリ量	1.2%	1.2%
0.5GP-0.4M	0%	10%
pH	13.03	12.74
可溶性 Na <sub>2</sub> O 量	0.60	0.41

一般的に海水などの外的要因で NaCl がコンクリート躯体に浸透した場合、Cl 成分はセメントペースト中に生じる水酸化カルシウム等に固定されるため、細孔溶液の pH が上昇することが分かっている<sup>16)</sup>。本試験でも、NaCl を添加した試料の pH は高かったものの、0.5GP-0.4M を添加した試料で、無添加試料と比較して pH の

低下が認められた。一方で、可溶性の Na<sub>2</sub>O 量について、0.5GP-0.4M を添加したものでは、無添加試料と比較して、0.60 質量% から 0.41 質量% へおよそ 30% 減少した。このことから、H<sup>+</sup> 型 GP がセメント中の Na を固定し、H<sup>+</sup> を放出することで pH を下げる新規 ASR 抑制材料として期待できることがわかった。

### 3.5 ひび割れ注入材としての利用を考慮した ASR 膨張抑制試験結果

図 11 は H<sup>+</sup> 型 GP を ASR ひび割れ注入材に添加して使用することを考慮した、注入施工試験体の膨張試験結果である。無添加のセメントペーストを注入した試験体と比較して、材齢 365 日で約 70% 膨張が抑制されることから、H<sup>+</sup> 型 GP が ASR 膨張抑制に効果があること

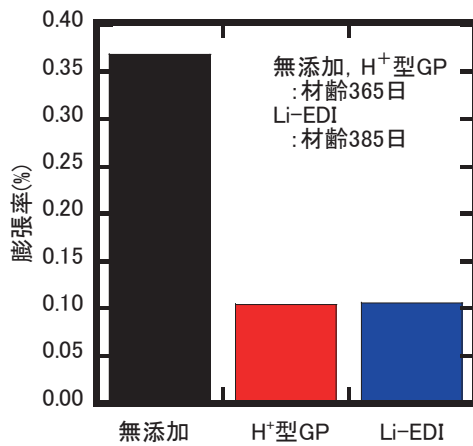


図 11 ペーストを注入したモルタルの膨張試験結果

がわかった。また、既開発の Li-EDI 型ゼオライトを使用した同様の試験結果<sup>11)</sup>と比較して、H<sup>+</sup>型 GP を使用した試験体はそれに匹敵することが分かった。今後、よりイオン交換能の高い出発材料、配合により、効果的な ASR 抑制を確認していく。

#### 4. まとめ

フライアッシュをケイ酸 Na 溶液で硬化させた、いわゆる GP 硬化体について交換性陽イオンの H<sup>+</sup>化を試み、その諸性質を検討した。その結果、

- (1) Na<sup>+</sup>型 GP 硬化体の粉碎物を硫酸処理することにより、交換性陽イオンのほぼ全量を H<sup>+</sup>化した、H<sup>+</sup>型 GP 粉体が得られた。
- (2) H<sup>+</sup>型 GP の Na<sup>+</sup>や K<sup>+</sup>に対するイオン交換量は、pH7 で元の Na<sup>+</sup>型 GP の 1/4 程度であった。
- (3) H<sup>+</sup>型 GP のイオン交換特性には pH 依存性があり、高 pH 領域で増加する傾向が認められた。ただし、pH12.5 では、一部 Si の溶出が認められたことから、セメント硬化体での反応は、陽イオン交換に加えて Si の溶出によるアルカリ物質の消費機構も考慮する必要があることがわかった。
- (4) ASR を生じたモルタルに H<sup>+</sup>型 GP を添加したセメントペーストを注入した場合、無添加のものを注入した試験体と比較して、膨張を抑制できることがわかった。

今後、コンクリートにおける低 pH 化、アルカリ吸着の作用機序の検討に加えて、添加量、pH 変化および膨張量との相関を検討することで、ASR 抑制材料としての効果的な使用方法を検討していく。

#### 文 献

1) J. L. Provis, J. S. J. Van Denventer : Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications,

pp.1-11, Woodhead Publishing, 2009.

2) J. Davidovits : Geopolymers and Geopolymeric New Materials, J. Therm. Anal., Vol.35, pp.429-441, 1989.

3) T. Bakharev : Resistance of geopolymer materials to acid attack, Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.658-670, 2005.

4) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻 : ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.3 3, No.1, pp.1937-1942, 2011

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 まくらぎの試作, 土木学会第 71 回年次学術講演会, pp.411-412, 2016

6) 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ぎの試作, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.2023-2028, 2013

7) 上原元樹, 山崎淳司 : ジオポリマー硬化体のイオン交換特性, 鉄道総研報告, Vol.25, No.10, pp.45-50, 2011

8) T. W. Cheng, M. L. Lee, M. S. Ko, T. H. Ueng, S. F. Yang : The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, Applied Clay Science, Vol.56, pp.90-96, 2012.

9) 井上元基, 天野未津紀, 野口美由貴, 本郷照久, 山崎章弘 : ポリビニルアルコールのネットワーク構造を利用したジオポリマー粉末の調製 : Review of Asian Pacific Studies, No.40, 241-247, 2015

10) 鳥居和之 : アルカリシリカ反応により劣化したコンクリート構造物の鉄筋破断の特徴, 材料と環境, Vol.59, No.4, pp.117-120, 2010

11) 上原元樹, 水野 清, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭 : Li 含有ゼオライトを用いたアルカリシリカ反応抑制材料の開発, 鉄道総研報告, Vol.25, No.10, pp.5-10, 2011

12) 水野清, 上原元樹, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭 : リチウム含有ゼオライト添加注入材の開発とアルカリシリカ反応抑制効果, 第 11 回コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, Vol.11, pp.493-500, 2011

13) 岩月栄治, 森野奎二, 多賀玄治 : プロピオン酸カルシウムの ASR 抑制効果に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.318-323, 2008

14) 上原元樹 : ジオポリマー法による環境負荷低減コンクリートの開発, 鉄道総研報告, Vol.22, No.4, pp.41-46, 2008

15) M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, A. Palomo : An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.671-679, 2007.

16) 宇野祐一, 小林一輔 : 塩化ナトリウムの混入がモルタルの諸性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.12, No.1, pp.462-470, 1990