種々の H^+型ジオポリマー粉体によるアルカリシリカ反応の抑制

（公財）鉄道総合技術研究所　正会員　○佐藤　隆恒
（公財）鉄道総合技術研究所　正会員　上原　元樹
早稲田大学　小田　慎太郎
早稲田大学　山﨑　淳司

１．目的

ジオポリマー硬化体(GP)は，フライアッシュ(FA)やメタカオリン(MK)などの非晶質粉体とケイ酸アルカリ溶液との重合反応により硬化したものである．GP は非晶質ではあるがゼオライト類似のアルミノシリケート構造を有するため，陽イオン交換能を持つことが知られている [1]．一方，ジオポリマー硬化体は一般的なゼオライトと異なり耐酸性が高く，酸によるイオン交換処理で，ナトリウムイオン（Na^+）型 GP 粉体（以下，Na-GP）の Na^+が水素イオン（H^+）にイオン交換して H^+型 GP 粉体（以下，H-GP）を得ることができる．筆者らは，これまでにアルカリシリカ反応(ASR)の抑制材料としてリチウムを含有するゼオライト（Li-EDI 型ゼオライト）を開発している [2]が，ASR がコンクリート躯体の pH 上昇によって引き起こされることから，H^+を交換性陽イオンとして持つイオン交換物質は，H^+の放出とアルカリ成分の吸着により効果的な ASR の抑制が期待される．本研究では，H-GP を用いた ASR 抑制材料の開発を目的として，種々の配合で作製した H-GP のアルカリ吸着，H^+放出による pH 低減効果，ASR 膨張抑制効果を検討した．

２．試料作製および試験

2.1 Na-GP および H-GP の作製

作製した GP ペーストの配合を**表 1** に示す．配合記述は上原ら [3]に従い，使用溶液におけるアルカリ／水（以下，A/W 比）とケイ素／アルカリ（以下，Si/A 比）の各モル比で示した．使用溶液は，SiO_2 微粉末を水酸化ナトリウム溶液に溶かして溶液配合を調整したケイ酸ナトリウム溶液である．この溶液と FA または MK をモルタルミキサーで混合し，型枠に充填後，ラップで密閉した後，恒温槽で 80℃-10h 加温養生した．養生後，GP ペーストを 75μm 未満に粉砕したものを Na-GP とした．さらに Na-GP を固液比 1:50，0.1mol/l の硝酸で 10 分間処理後，吸引ろ過，洗浄することにより，H-GP とした．

表 1　GP ペーストの配合

試番	A/W（モル比）	Si/A（モル比）	FA,MK (g)	NaOH (g)	SiO_2 (g)	水 (g)
FA-1	0.50	0.10	500	171.6	27.5	142.4
FA-2	0.50	0.25	500	171.6	68.6	138.7
FA-3	0.50	0.40	500	171.6	109.9	135.0
MK-1	0.15	0.25	500	144.4	56.0	412.7
MK-2	0.15	0.40	500	144.4	89.5	410.7
MK-3	0.15	1.00	500	144.4	223.9	402.6

試番名 FA-：出発材料に FA を使用
試番名 MK-：出発材料に MK を使用

2.2 H-GP のイオン交換試験

種々の配合で作製した H-GP を 0.1 mol/l NaCl, $CaCl_2$ および KCl 水溶液を使用して 3 時間攪拌し（固液比 1:500）イオン交換処理を行った．イオン交換処理後の H-GP の化学組成を蛍光 X 線分析で測定し，そのイオン交換特性を検討した．

2.3 H-GP 添加セメントペーストの pH 試験

R_2O 量が 1.2%となるよう NaOH を添加したセメントに H-GP を 10 質量%添加して密閉養生することでセメントペースト(W/C=30%)を作製した．このセメントペーストを材齢 7 日，28 日の時点で 75μm 未満に粉砕し，固液比 1:1 の条件で 1 分間攪拌したときのろ液の pH を測定した．

2.4 ASR 抑制試験

H-GP を添加した ASR 抑制用ひび割れ注入材を想定して，NaOH の添加によりセメントに対して R_2O 量 1.6%とし，反応性骨材を使用したモルタル(4×4×16cm)を作製した．このモルタル供試体にφ6mm の孔を 36 箇所ドリル削孔し，そこに H-GP を 40 質量%添加したセメントペーストを注入した試料のモルタル膨張率を測定することで ASR 抑制効果を検討した．

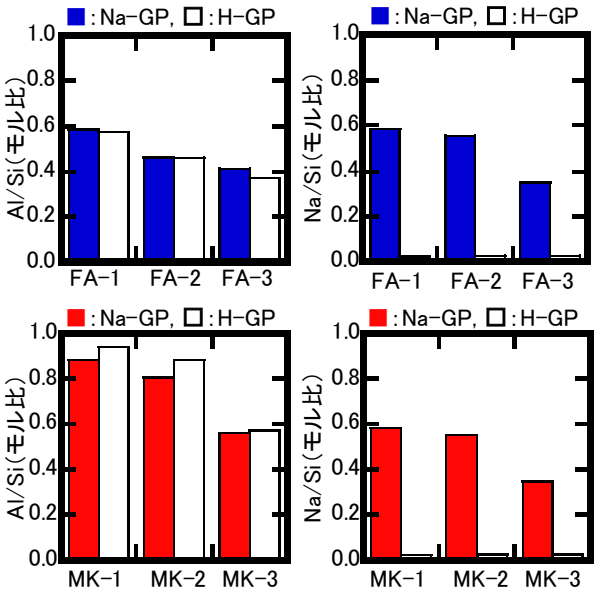

図 1　酸処理前後の Al, Na 量(Si に対するモル比)
（試番は表 1 に従う）

キーワード：ジオポリマー，H^+型，イオン交換，pH，アルカリシリカ反応
連絡先：〒185-8540　東京都国分寺市光町 2-8-38　TEL042-573-7338

3. 結果と考察

図1は作製したNa-GPおよびH-GPのアルミニウム(Al)量とNa量をSiに対するモル比で示したものである. Alは GP 構造を構成する元素であり, 酸処理により, その構造が壊れる場合は, Al の溶脱が生じる. Na-GP と比較して H-GP の Al 量が減少していないことから, 今回の酸処理においてH-GPはNa-GPの構造を維持していることが推察される. 一方, Na 量は酸処理により減少し, ほとんど認められなくなったことから, 酸処理により GP の構造を維持したまま, Na^+と H^+がイオン交換した, いわゆる H-GP が作製できた.

図2に FA および MK を出発材料にした H-GP の陽イオン交換試験結果を示す. FA ベースの H-GP については, Na-GP のイオン交換能[1]と比較してイオン交換容量が小さいものの ASR に影響する Na や K に対してイオン交換能を有し, かつ高 Si/A 比配合試料ほど, 交換量が大きい傾向であった. MK ベースの H-GP も FA ベースの物と同様に高 Si/A 比配合試料（例えば MK-3）で交換量が大きい傾向を示したが, 全体的には FA ベースの試料と比較してイオン交換量は小さかった. 一般的に Al 量の多い MK ベースの GP の方が, イオン交換容量が大きくなるはずであるが, 作製時の A/W 比が低かったこと等, 作製条件が異なるため, 今後, 高 A/W 比で作製した MK ベースの H-GP も検討していく予定である.

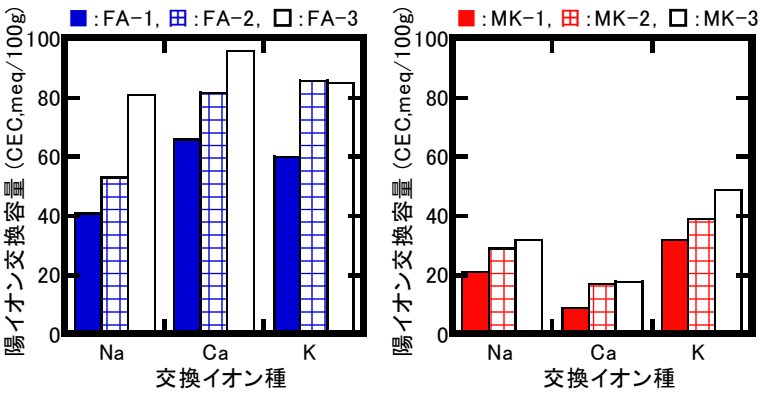

図2 陽イオン交換試験結果（試番は表1に従う）

図3 にアルカリを添加したセメントペーストに, 種々の H-GP を添加した際の硬化体 pH を示す. その結果, 無添加ペーストと比較して FA, MK それぞれの H-GP を添加した試料で, セメントペーストの pH が低くなることがわかった.

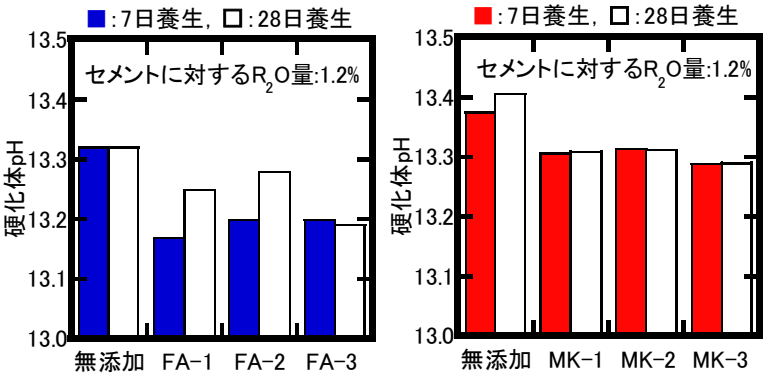

図3 pH 試験結果（試番は表1に従う）

図4 は, 孔を開けたモルタル供試体に H-GP 添加ペーストを注入したときの膨張試験結果である. 無添加ペーストを注入したモルタルの膨張率が 0.37% であるのに対し, H-GP を添加したセメントペーストを注入したモルタルの膨張率は, FA ベースのもので 0.11%~0.12%と無添加ペーストを注入した試料と比較して小さくなった. また, 出発 Na-GP における配合が高 Si/A 比の H-GP ペーストを注入した試料ほど, その抑制効果は大きく, 既開発の Li-EDI 型ゼオライトを使用した際の膨張抑制効果に匹敵した. これは図2～3で示したように, 高 Si/A 比の H-GP でイオン交換容量が大きく, セメントペースト中で pH を下げる効果が高かったことと一致する. 一方で, FA ベースのものと比較して MK ベースの試料を注入したモルタルは, 膨張抑制効果がやや小さい傾向を示した.

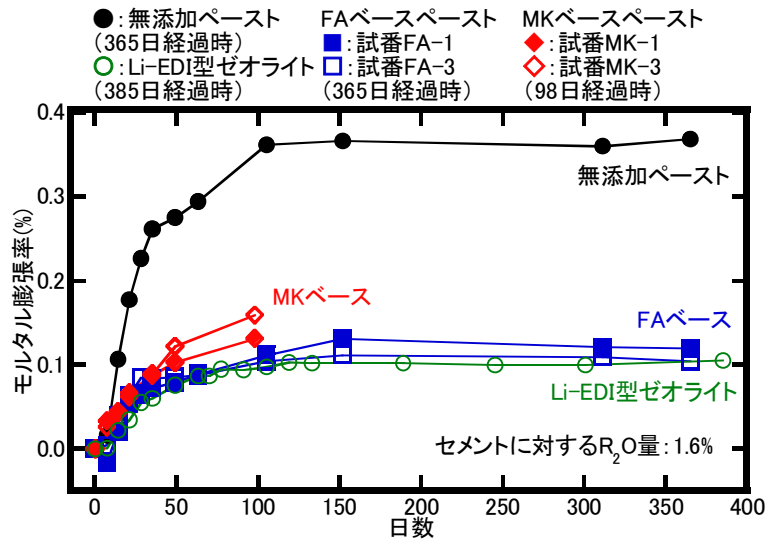

図4 モルタル膨張試験結果 （試番は表1に従う）

4. まとめ

種々の Na-GP から H-GP を作製し, そのイオン交換特性, セメントペーストに対する pH 低減効果および ASR 膨張抑制効果を検討した. その結果, FA を出発材料とした場合, 作製配合の Si/A 比が高い試料でイオン交換能, pH 低減効果と ASR 膨張抑制効果が認められた. 一方, MK を出発材料とした場合については, 膨張抑制効果は認められるものの, そのイオン交換能等の諸特性との関係が不明であることから, 今後, 種々の配合で作製した Na-GP および H-GP の生成物詳細を検討する.

参考文献

1) 例えば Uehara et al.：Ion-exchange properties of hardened geopolymer paste prepared from fly ash, Clay Science, 2009.
2) 上原他：イオン交換物質を使用したアルカリシリカ反応抑制材料, Journal of the Inorganic Materials, 2015.
3) 上原他：ジオポリマー硬化体と pH, 塩分浸透, 及び鉄筋腐食特性, 第 59 回粘土科学討論会講演要旨集, 2015.