

生物付着特性に着目した環境型ジオポリマーコンクリートの 性能評価

合田 寛基¹, 原田 耕司²

1. 九州工業大学大学院工学研究院建設社会工学研究系 准教授
2. 西松建設技術研究所土木技術グループ 主席研究員

概要：未燃カーボン量の異なるフライアッシュを活性フィラーとしたジオポリマーおよび比較用のセメントコンクリートを対象に、基礎物性として硬化体内の空隙量および内在物質の拡散特性を評価するとともに、海洋生物の付着特性に着目した曝露試験を実施し、鋼材の腐食状況と併せて、海洋生物の付着抵抗性について実験検討した。

1. はじめに

Davidovits が提唱したジオポリマー(以下、GP)は、活性フィラーと称されるアルミナシリカ粉末とアルカリ溶液との化学反応により生成される非晶質縮重合体を示す。フライアッシュや高炉スラグ微粉末を活性フィラーとして大量に使用可能で、製造時の CO₂ が少ないことから、サステナビリティや環境性評価の点で優位性が報告されており、低炭素社会への貢献が見込まれている。ここで、GP の構成元素はセメントコンクリート(C-S-H)と異なり、Ca の代わりに Na や K を多く含む構造(N-A-S-H)であることから、固化体の性状がセメントコンクリートと大きく異なる。2010 年以降、国内でも精力的に基礎研究から耐久性に関する研究が報告されている。2017 年には、日本コンクリート工学会の研究専門委員会にて材料特性に関する基礎研究や実用化に向けた取り組みの成果が取り纏められた。

一方、海水中にある海洋構造物あるいは海水を冷却水として使用するエンジンプラント(写真-1)や火力発電プラントのコンデンサ等各種冷却器、河口付近に設置される堰や水門といったゲート設備(写真-2)では、フジツボや紫イ貝をはじめとする多くの海洋生物が付着する。海洋構造物の維持管理においては、付着する海生生物の清掃と処理に多大な労力と費用を用しており、海生生物の付着は美観を損なうだけでなく、ゲート設備の場合、海生生物と鉄鋼の界面ですき間腐食の発生、運転時に水密ゴムを破損させるリスクといったように、海洋構造物の機能を著しく低下さ

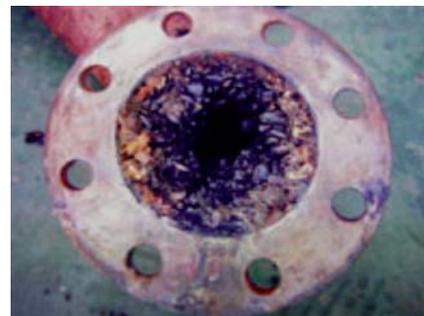


写真-1 エンジンプラントでの海洋生物着例¹⁾



写真-2 ゲートでの海洋生物着例²⁾

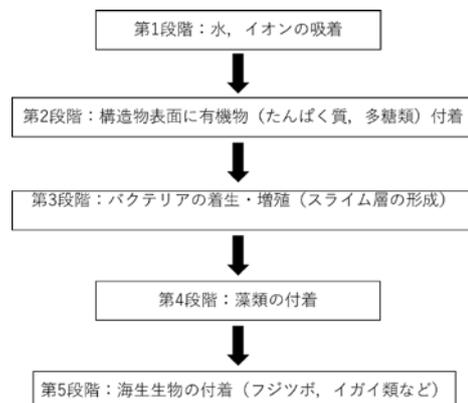


図-1 海洋生物の付着フロー

せることが懸念される^{3),4),5),6)}。

そこで本研究では、ジオポリマーの①細孔量、②溶出特性、③海洋生物付着抵抗性について、実際に海洋環境で暴露した実験をもとに評価検討した。

2. 実験内容

2.1 使用材料

表-1 に本研究で使用した材料を示す。本研究で使用したアルカリシリカ溶液は、1号水ガラスに苛性ソーダおよび水を加えた汎用品(アルカリ水比 A/W=0.099)とした。活性フィラーは電力会社から供給されるフライアッシュⅡ種、中型石炭火力発電施設から産出される未燃カーボンの多い(約13%)フライアッシュ、同フライアッシュを浮遊選鉱法により改質(未燃カーボン量約1%)したフライアッシュおよび石膏を添加していない高炉スラグ微粉末をそれぞれ使用した。表-2 に活性フィラーの化学分析結果を示す。骨材については、北九州産のものを使用した。なお、計量および練混ぜ時、骨材は表乾状態とし、予め20℃の環境で静置させた。

2.2 配合および作製方法

表-3 に細孔量の計測およびイオンの溶出試験で使用したモルタルの配合を示す。同検討における供試体は、φ50mm×100mmの円柱とした。練混ぜにはモルタル用ハイパワーミキサーを低速モードで使用した。最初に活性フィラーと細骨材を

表-1 使用材料の特性値

記号	品名	密度
		g/cm ³
AS	アルカリシリカ溶液	1.40
FA(Ⅱ)	フライアッシュⅡ種	2.27
LFA	強熱減量の多いフライアッシュ	2.14
MFAS	LFAを改質したフライアッシュ	2.21
BFS	高炉スラグ微粉末	2.91
S(NS)	細骨材(海砂)	2.56
G(NS)	粗骨材(砕石)	2.70

※各材料の数値は代表値

表-2 使用した活性フィラーの化学成分表一覧

サンプル	化学成分(%)														
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	S	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
ポルトランドセメント	2.07	20.00	5.57	-	2.84	64.16	1.27	0.28	0.08	-	2.63	0.25	0.39	0.11	99.65
高炉スラグ微粉末	-0.12	34.74	13.95	0.31	-	43.70	5.59	0.57	0.14	0.60	-	0.25	0.29	0.01	100.15
フライアッシュ	2.46	60.78	21.92	-	4.65	2.98	1.20	1.11	0.03	-	0.58	0.69	1.14	0.23	97.77

表-3 モルタルの配合

Case		%		kg/m ³						
		AS/P	AS	W	C	FA	LFA	MFAS	BFS	S
I	Ⅱ種	58	414	-	-	500	-	-	214	1050
II	原灰	75	467	-	-	-	374	-	249	1039
III	改質灰	68	445	-	-	-	-	458	196	1044
IV	OPC	50	-	318	636	-	-	-	-	1229

表-4 コンクリートの配合

Case		AS/P	s/a	BFS/P	Air	GP	W	C	FA-Type2	FA-L	FA-MFAS	BFS	S	G 2005	
		%					kg/m ³								
I	Ⅱ種FA	58	41	30	2.5	300	-	-	362	-	-	156	574	431	
II	原灰	75	41	40	2.5	335	-	-	-	270	-	177	574	431	
III	改質灰	68	41	30	2.5	322	-	-	-	-	329	144	574	431	
IV	OPC	50	48	-	6.0	-	165	330	-	-	-	-	824	471	

低速で 30 秒間練り混ぜ、その後 GP 溶液を加え低速で 60 秒間練り混ぜた。その後、30 秒間搔落しを行い、さらに低速で 60 秒間練り混ぜた後、排出した。練混ぜ終了後、プラスチック製型枠にモルタルを 2 層に分けて充填した。充填時、各層にて十分充填されるまで突き棒で突き固め、テーブルバイブレータで各層 10 秒間加振した。最後に成型を行い、乾燥収縮対策として養生材塗布とともに供試体上面をラップで被覆し、封緘処理を行った。養生方法は常温養生と加温養生の 2 種類とした。常温養生では、所定の材齢まで 20℃の恒温室内に静置させた。一方、加温養生では、プログラム式恒温槽を用いて最高温度 70℃、同保持時間 12 時間の養生を行った後、所定の材齢まで 20℃の恒温室内に静置させた。

表-4に海洋曝露試験におけるコンクリートの配合を示す。コンクリートの配合は前述のモルタル配合を参考に決定した。ジオポリマーコンクリートの練混ぜにはパン型強制練りミキサを使用した。GP コンクリートの練混ぜ方法では、最初に活性フィラーと細骨材を 30 秒間練り混ぜ、その後アルカリ溶液を加え、60 秒練り混ぜた後に搔落しを行った。その後、粗骨材を投入し、低速で 60 秒練り混ぜた後に排出した。供試体は、φ 100mm×200mm の円柱および、100×100×200mm の角柱とした。練混ぜ終了後にプラモールドおよび木製型枠に、2 層に分けて充填した。養生方法は加温養生とした。OPC コンクリートの練混ぜでは、最初にセメント、細骨材、粗骨材を低速で 30 秒練り混ぜ、その後、水と混和剤を加え、60 秒練り混ぜた後に搔き落とした。その後、再度低速で 60 秒練り混ぜた後に排出した。養生は 20℃RH60%の常温養生とした。

2. 3 試験方法

細孔量試験では、アルキメデス法を用いて、試料の開気孔の量（見かけの空隙率）の測定を行った。試験に用いる試料は、モルタルの円柱供試体を対象に、モルタルカッターを用いて 5mm 角に立方体にカットした。カットした供試体片を、水中に入れた後、真空減圧により脱気し、開気孔内を水で充填した。その際の水中質量を測定した後、表面の過剰水分を湿布等でぬぐい、飽水質量を測定した。その後、110℃環境下で 24 時間静置させ、供試体片中の自由水を逸散させ、乾燥質量を測定し、空隙量を算出した。

溶出試験では、溶出対象イオンをカルシウムイオン(Ca²⁺)とし、φ 50mm×100mm の円柱供試体を精製水に浸漬させることで溶脱する Ca²⁺の量をイオンクロマトグラフィで測定することにより、各供試体から溶出する Ca²⁺の定量的評価を行った。供試体の脱型および研磨を行った後、浸漬液である精製水に浸漬させた。固液比は質量比で 1:5 とし、浸漬期間は 4 週間、浸漬温度は 20℃、80℃の 2 種類で行った。

自然電位および分極抵抗の測定では、100×100×200mm のコンクリート角柱にφ 16mm の丸鋼を埋設(かぶり厚さ 10mm)したものとした。自然電位の測定では、照合電極として飽和カロメル電極(SCE)を用い、測点を鉄筋かぶり位置とし、3ヶ所測定して得られた値の平均値を測定値とした。測定値をもとに、飽和硫酸動電極(CSE)基準に変換を行った。

分極抵抗の測定は、高低 2 周波交流インピーダンス法で測定するものとし、10Hz と 10mHz の 2 種類の交流電流を印加した。測定は、鉄筋のかぶり位置とし、3ヶ所測定して得られた値の平均値を測定値とした。

写真-2、写真-3 に静岡県内の船着き場棧橋付近で実施した海洋曝露試験供試体および曝露状況を示す。



写真-2 海洋曝露試験の供試体例

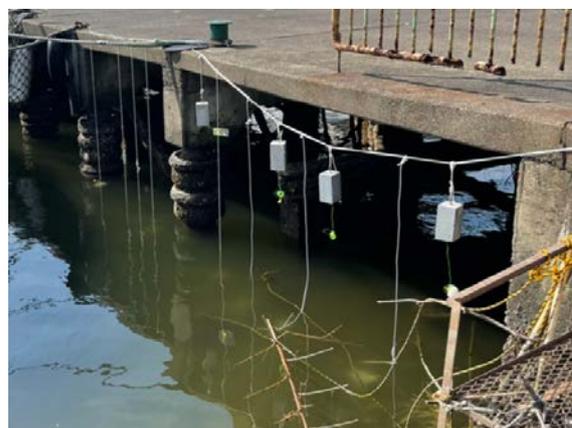


写真-3 海洋曝露試験状況

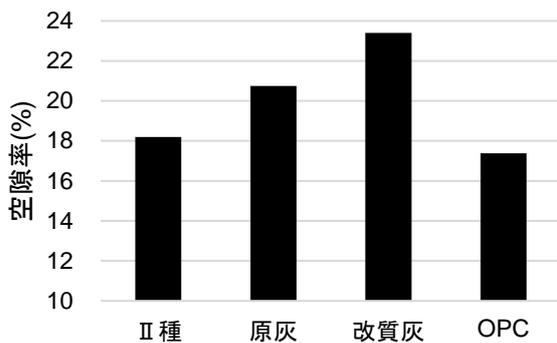


図-1 モルタルの細孔量

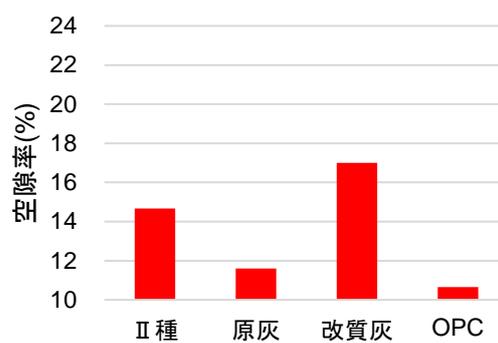


図-2 コンクリートの細孔量

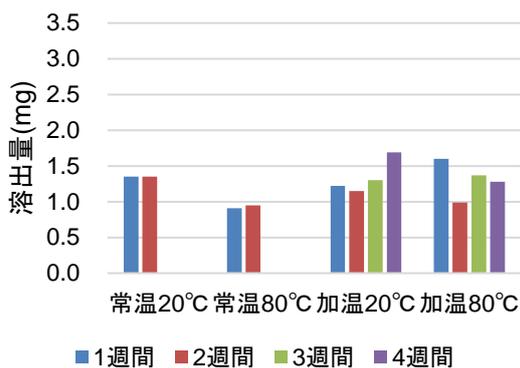


図-3 FA II種のCa²⁺溶出量

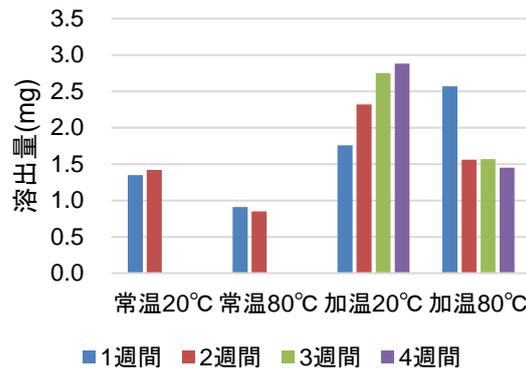


図-4 原灰のCa²⁺溶出量

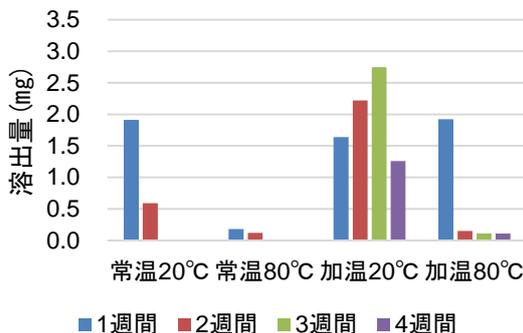


図-5 改質灰のCa²⁺溶出量

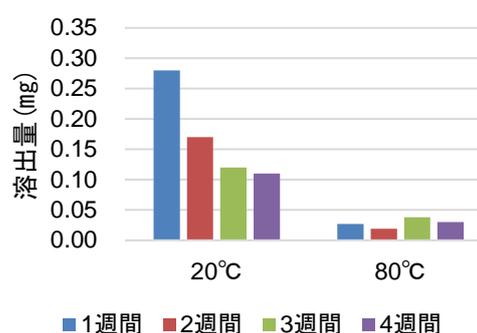


図-6 OPCのCa²⁺溶出量

3. 結果および考察

3.1 細孔量の評価

図-1, 図-2は、フライアッシュII種, 原灰, 改質灰をそれぞれ使用したジオポリマーおよびOPCを対象に実施した, アルキメデス法によるモルタルおよびコンクリートの細孔量を示す。図-1より, ジオポリマーモルタルは, 総じてOPCよりも空隙量が多い。ジオポリマーの中で比較すると, フライアッシュII種が最も小さく原灰, 改質灰の順に大きい。同一灰である原灰と改質灰でみられる細孔量の相違については, 未燃カーボンにより活性フィラーの表面が被覆されていることでアルカリ溶液によるフィラーの溶解が一部阻

害されたことで縮合重合反応が停滞し, 細孔量に影響したものと推察される。図-2より, コンクリートでも概ねモルタルと同様の特徴がみられる。以上より, ジオポリマーはOPCよりも細孔量が多いことから, 各種イオンを含有する自由水が移動しやすい環境にあると考えられる。

3.2 Ca²⁺溶出量の評価

図-3~図-6は, フライアッシュII種, 原灰, 改質灰をそれぞれ使用したジオポリマーおよびOPCを対象に実施した, イオンクロマトグラフによるCa²⁺の溶出試験結果を示す。図-3~図-5における「常温」は, モルタル作製中の20°C環境での養生を, 「加温」は70°C環境での養生をそれぞれ

れ示す。結果が表示されていない一部データについては、イオンクロマトグラフの故障により、測定が未実施のものを示す。図-3より、フライアッシュⅡ種ベースのGPにおけるCa²⁺の溶出量は1.5mg前後であった。作製時の養生環境および浸漬期間による明らかな特徴は確認されなかった。

図-4、図-5より、原灰および改質灰ベースのGPにおいても、1.5mg前後の結果が多かったものの、20℃加温のタイプでは、Ⅱ種ベースのGPよりも多く溶出していることが確認された。なお、改質灰の常温養生タイプおよび加温80℃の結果については、故障直前のイオンクロマトの結果であったことから、再度測定を実施し、データの信頼性について検証を行う必要がある。

図-6より、OPCのCa²⁺溶出量は、GPの10%程度であり、OPCと比べてGPのカルシウム溶出量が多いことが分かった。20℃環境で浸漬期間の長期化にともない溶出量が減少している理由については不明である。

3.3 各種供試体におけるCa²⁺の溶出特性

GPに多くのカルシウム溶出が見られた要因として、フライアッシュは細孔量大きい上に、硬化体はナトリウムベースのN-A-S-Hが支配的であり、C-A-S-Hに組み込まれないCa²⁺が溶出しやすい環境にあるものと推察される。一方、OPCでは細孔量が少ない上、C-S-Hに多くのCa²⁺が組み込まれていることもあり、溶出量が少なかったものと考えられる。

全体的な特徴として、細孔量試験によって求めた空隙率とGPの溶出量を比較すると、正の相関はみられなかった。各種供試体に含有されるCaの総含有量に対する溶出量は0.01%未満であり、溶出が硬化体組織に及ぼす影響は皆無であるといえる。このことから、フジツボなどのカルシウムを選択的に摂取する海洋生物は、コンクリートから溶出するカルシウムではなく、コンクリート表面に固定化されているカルシウムを取り込む傾向が強いと推察される。

3.4 海洋曝露試験の結果

図-7は、海洋曝露試験に使用したコンクリートの圧縮強度試験結果(JISA1108に準拠)を示す。同図より、いずれも25~35N/mm²を示し、一般的な海洋コンクリート構造物のコンクリートが有する圧縮強度と同程度を示している。次項で展開される海洋曝露試験の結果については、一般的な

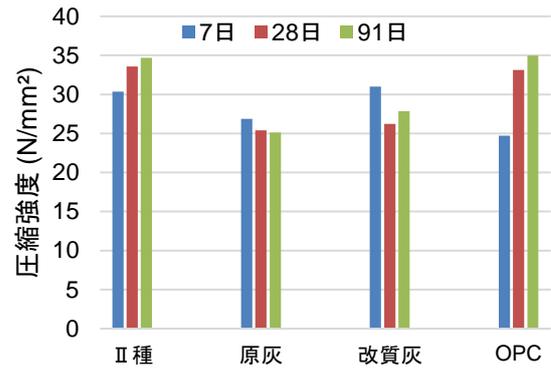


図-7 圧縮強度試験結果

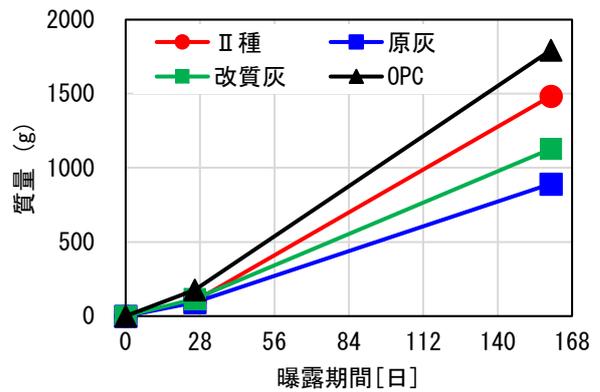


図-8 曝露期間中の質量変化

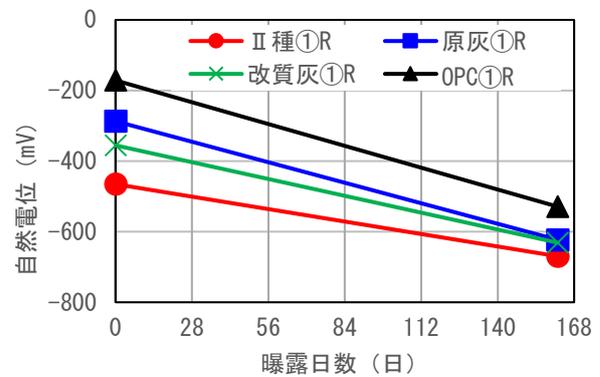


図-9 曝露期間中の自然電位

コンクリート構造物の結果として評価可能であると考えられる。

図-8は、曝露期間中における角柱供試体の質量変化を示す。約半年間、OPCの質量増加が最も大きく、Ⅱ種、改質灰、原灰の順に小さくなった。質量増加の要因は、貝類、藻類の付着によるものである。曝露場所(干満帯、海面付近、海底付近)に関わらず、4種別の質量変化についてはOPCが最も大きくGPが小さい傾向がみられた。なお、曝露場所間の比較については、割愛する。

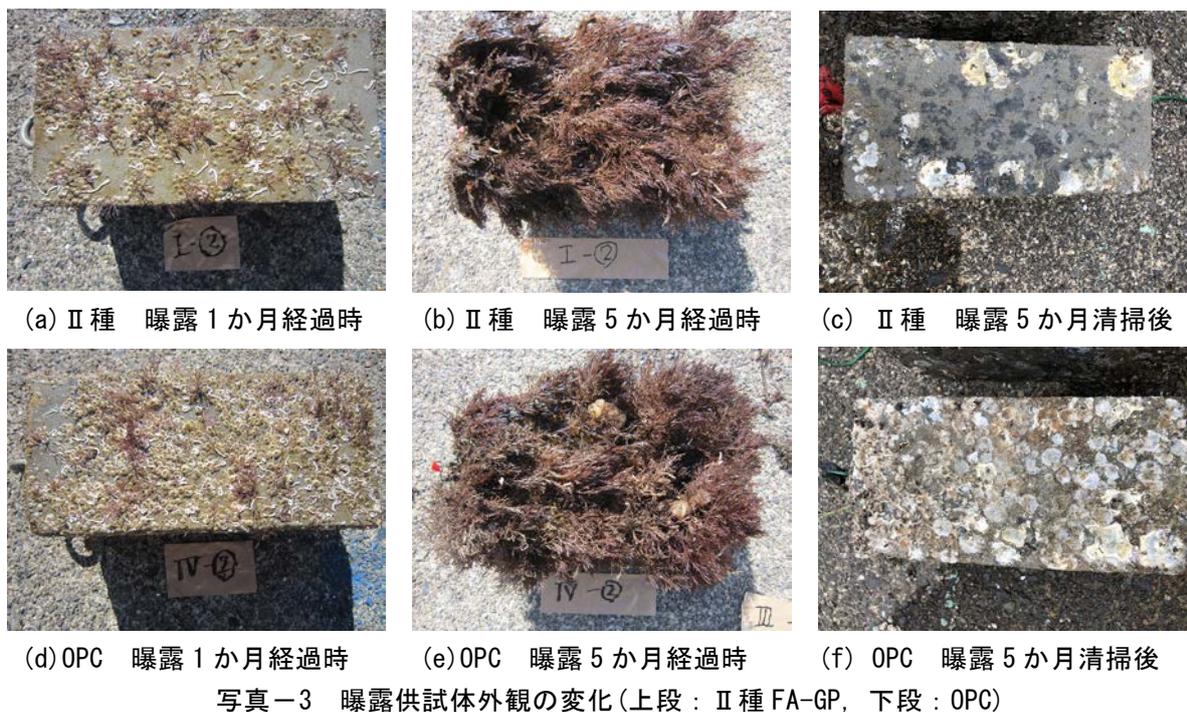


図-9は、曝露期間中の自然電位を示す。曝露試験前の自然電位は、OPCが最も貴であり、原灰、改質灰、II種の順に卑となった。供試体作製時点では、いずれの鋼材も腐食していな状態を確認している。一方、曝露期間中の自然電位については、全ての供試体が卑へと移行したが、自然電位の変化量はOPCが最も大きく、II種が最も小さかった。分極抵抗および内部に配筋された鋼材の腐食状況については、曝露期間および各種測定が終了し次第、供試体を解体した上で評価する。

写真-3は、曝露期間中における供試体表面の海洋生物付着状況を示す。曝露1か月時点では、表面に貝類と藻類が点在している。曝露5か月時点では、冬期に繁茂が進行した藻類がコンクリート全面に確認された。ただし、表面にはフジツボ等、カルシウムを摂食する生物が複数確認された。清掃後をみると、II種GPの方がOPCよりも表面が平滑であり、貝類の残骸が残りにくいことがわかる。また、清掃時にはスクイーパーを使用した。GPの方が明らかに小さい力で藻類や貝類を除去できた。コンクリート表面のカルシウム量が少ないGPの方が、貝類の接着力が小さかったことが要因と考えられる。

3. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

1) 同程度の圧縮強度を有する場合、細孔量およ

びカルシウムイオンの溶出量は、GPの方がOPCよりも大きい傾向がみられる。

2) 海洋曝露試験の結果、GPの方がOPCよりも貝類および藻類が多量に付着する傾向がみられる。また、清掃に要する労度はOPCの方がGPより大きく、清掃後の表面はGPの方が平滑となりやすい。

【謝辞】

本成果の一部は、九州建設技術管理協会の助成金に基づいて実施された。ここに帰して謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 日本油化工業株式会社 HP
- 2) ユーエルアクアティクス HP
- 3) 岩本祐之ら：藻礁コンクリート，500号記念特集号，Vol.45，No.5，2007
- 4) 鈴木裕明ら：藻場再生への挑戦—長崎県沿岸海域を中心として海藻付きコンクリートブロックを用いた藻場造成の取り組み，セメント・コンクリート，No.744，2009
- 5) 福島憲明ら：水門設備向け海生生物付着防止技術の開発，IHI技報，Vol.53，No.3，2013
- 6) 丸星剛ら：海生生物の付着によるコンクリート構造物の耐久性向上技術，大成建設技術センター報，No.35，2002