

ジオポリマーの劣化メカニズムの解明と耐久性向上のための材料設計

Study on the deterioration Mechanism of hardened geo-polymer and material design for long term durability

島根大学大学院総合理工学研究科 准教授 新 大軌

(研究計画ないし研究手法の概略)

研究計画および波及効果

低炭素社会を実現するために、建設産業からの二酸化炭素排出量を削減することが急務となっている。セメントから排出される二酸化炭素量は建設産業からの排出量の40%を占めているとされており、セメント使用量を削減した建設材料の開発が強く求められている。この気運の中で注目されているのがジオポリマーであり、現在汎用的に使用されている普通ポルトランドセメント（OPC）を全く使用せず、フライアッシュ、高炉水砕スラグなどの産業副産物と水ガラスや苛性ソーダのアルカリ混合液などが用いられる。しかしながら現在のジオポリマーに関する研究は初期強度発現性を追及した材料設計となっている場合が多く、ジオポリマーを結合材として用いたコンクリートでは乾燥収縮特性、中性化抵抗性などの耐久性がセメントを用いたコンクリートと比較して劣るとの研究報告も存在する。耐久性は言うまでもなく硬化体のマトリックスを構成している生成物によって大きく変化することから、今後ジオポリマーを汎用的な建設材料として使用するためにはジオポリマーの反応生成物を明確にし、劣化メカニズムを解明することが重要である。また、劣化メカニズムが明確となれば、材料の配合や混和材の使用など材料設計を適切にすることでジオポリマーを用いたコンクリートの耐久性を向上させることも可能になると考えられる。本研究では、ジオポリマーの反応生成物を解明し、さらにその結果から耐久性向上のための材料設計を行うことを目的とする。

本研究の成果から建設分野へのジオポリマーの適用が進み、二酸化炭素排出量を削減することが可能になると考えられる。また、現在インフラ整備が急激に進んでいる東南アジアやアフリカなどの発展途上国では将来的にコンクリートを製造するために必要なセメントが不足することが懸念されており、ジオポリマーはOPCの代替材料になりうるとの観点から、これに関連したテーマの研究が産学官連携で進められている。したがって、ジオポリマー技術を確立し日本発の技術として海外へ輸出して行くことも、今後の日本の国策として重要であると考えられる。

研究手法

本研究では、粉体材料としてフライアッシュおよび高炉水砕スラグ、アルカリ溶液として水酸化ナトリウムを使用しジオポリマー硬化体を作製し、下記の検討を行った。

- ・配合の適正化および混合材使用によるジオポリマーの材料設計

高炉水砕スラグおよびフライアッシュの配合比を変化させ、反応生成物、乾燥収縮特性への影響について検討を行った。また、ジオポリマーの乾燥収縮についてはセメントと比較して大きいことが指摘されていることから、収縮の抑制について膨張材の併用についても検討を行った。

(実験調査によって得られた新しい知見)

ジオポリマーモルタルとOPCモルタルに膨張材を用いた際の長さ変化率を図-1に示す。

これまでに、ジオポリマーに膨張材を用いた報告は無いが、ジオポリマーに膨張材を使用することにより材齢初期にOPCモルタルと同等の膨張が導入できることが確認され、ジオポリマーに膨張材を添加するほど膨張量が大きい傾向が得られた。また、エトリンガイト・石灰複合系膨張材（以下、P-CSA系膨張材）よりもカルシウムサルフォアルミネート系膨張材（以下、CSA系膨張材）の方が膨張量は小さく膨張材の効果が低下することが明らかになった。

以上のように、P-CSA系膨張材とCSA系膨張材で膨張の効果が異なるため、ジオポリマー中での膨張材の反応を解析するため、XRDにより生成物の同定を行った。その結果を図-2に示す。

セメントの場合は膨張材を添加することで、エトリンガイトが生成した。一方ジオポリマーではCSA系、P-CSA系のいずれの膨張材を用いてもセメントの系と比較してエトリンガイトは少量生成しているが、主な生成物としては $\text{AFm}(\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 15\text{H}_2\text{O})(\text{AFm}(\text{Na}))$ が確認された。

次に、生成物を詳細に確認するためモデル的にCSA系膨張材単体を5mol/L水酸化ナトリウムで練り混ぜ60°Cで封緘養生したものについて、粉末X線回折装置で生成物を同定し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて生成物の形状を観察した結果を図-3と図-4に示す。XRDパターンからはCSA膨張材と水酸化ナトリウムのみでもエトリンガイトの生成は確認されず、AFm(Na)が生成することが確認された。また、SEMによる生成物の観察結果からは、図-4に示すように六角板状のAFmと推定される生成物が確認できた。

羽原らは高pH環境下ではエトリンガイトの安定域が小さくなり不安定となるためエトリンガイトの分解が促進されることを報告している。本研究で作製したジオポリマーでは練り混ぜ水として5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を使用しているため、ジオポリマー中のpHは14以上とかなり高い環境となっている。そのため膨張材によって生成されるエトリンガイトは安定して存在することができず、Na型のAFm(Na)を生成したと推定される。以上より、ジオポリマーに膨張材を添加した場合にはエトリンガイトではなくAFm(Na)が主生成物であると考えられる。次に、このAFm(Na)が膨張に寄与するかを確認するため、CSA系膨張材のジオポリマーへの置換率を30%もしくは50%とし、

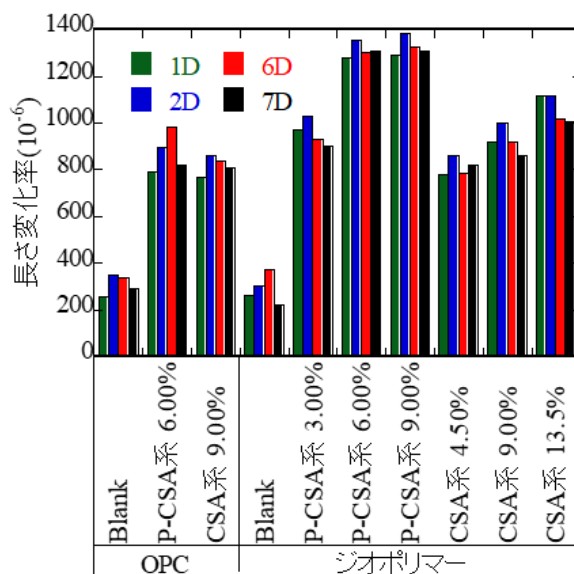


図 - 1 ジオポリマーモルタルと OPC モルタルの長さ変化率

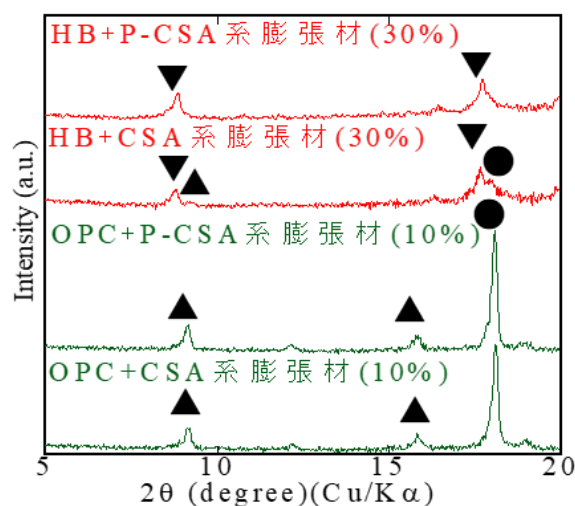


図 - 2 ジオポリマーと OPC に膨張材を置換した際の生成物の比較
● : CH ▲ : AFt ▼ : AFm(Na)

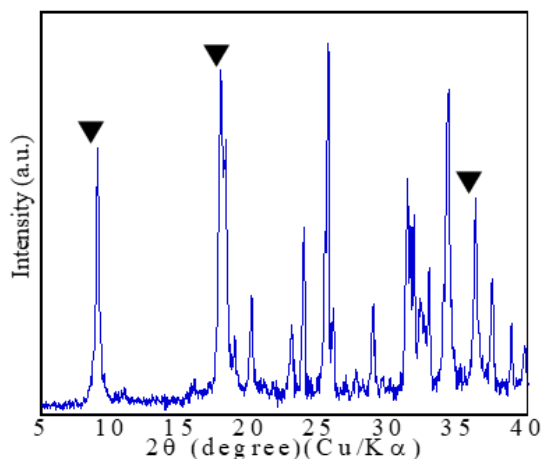


図 - 3 CSA系膨張材に水酸化ナトリウムを使用した際のXRDパターン
▼ : AFm(Na)

XRDのAFm(Na)のピークのMgO内部標準法を用いて算出した積分強度からAFm(Na)の生成物量を推定し比較した結果を図-5に示す。膨張材置換率が増加するにしたがいAFm(Na)生成量は増加することがわかる。しかし、CSA系膨張材を使用したジオポリマーでは、50%置換した系ではペーストレベルでは膨張が確認できなかったため、AFm(Na)は膨張への寄与は低いと考えられる。そこで、膨張材が作用した理由としてCHが重要であると考え、ジオポリマーにP-CSAもしくはCSA系膨張材を30%置換し7日間60°Cで封緘養生した試料に対してCH生成量を定量した結果を図-6に示す。

P-CSA系膨張材を使用したサンプルでは、CSA系膨張材を使用したサンプルよりCH量が約2倍多いことが確認された。以上、図-5と図-6の結果よりジオポリマーに膨張材を使用した系での膨張にはCHが主に影響を与えると考えられ、CSA系膨張材よりもCHを多く生成するP-CSA系膨張材のほうが効果的であると考えられた。

謝辞：本研究を遂行するにあたりご協力をいただ

いたデンカ株式会社の宇城正貴氏、島崎大樹氏、島根大学大学院修士課程の中村丞吾氏に感謝いたします。

(発表論文)

・中村丞吾、新大軌、宇城正貴、島崎大樹：ジオポリマーにおける膨張材の水和反応に関する研究、コンクリート工学年次論文集（2018）投稿中

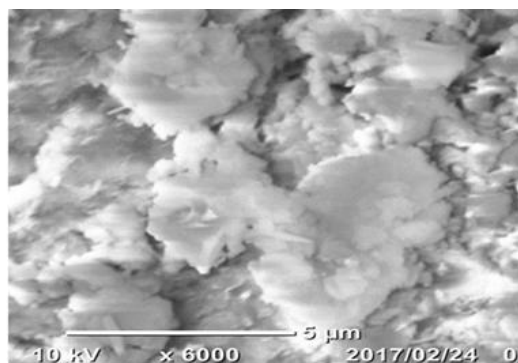


図 - 4 $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (AFm(Na))

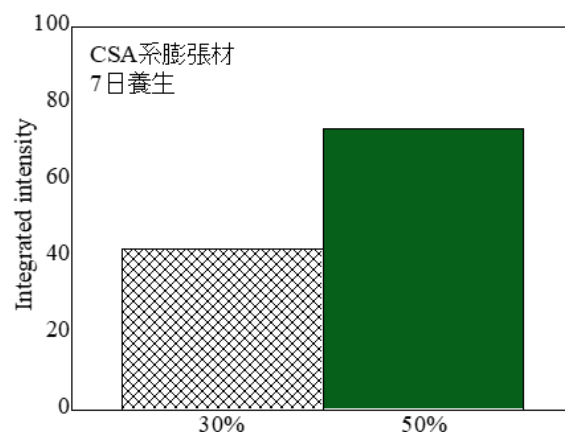


図 - 5 膨張材置換量の異なるHB型ジオポリマーのAFm(Na)の積分強度の比較

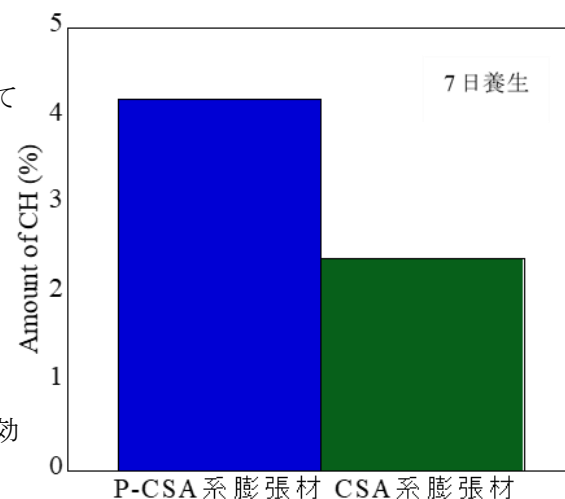


図 - 6 HB+各膨張材(30%置換)のCH量比較