

研究助成実施報告書

助成実施年度	2021 年度
研究課題（タイトル）	細孔内水分状態に基づく高耐久性メタカオリンジオポリマーの開発
研究者名※	胡桃澤 清文
所属組織※	北海道大学大学院 工学研究院・環境循環システム部門 准教授
研究種別	研究助成
研究分野	建築技術
助成金額	150 万円
発表論文等	

※研究者名、所属組織は申請当時の名称となります。

() は、報告書提出時所属先。

大林財団 2021 年度研究助成実施報告書

所属機関名 北海道大学大学院工学研究院
 申請者氏名 胡桃澤清文

研究課題	細孔内水分状態に基づく高耐久性メタカオリンジオポリマーの開発
<p>(概要) ※最大 10 行まで</p> <p>コンクリートを製造する際に使用されるセメントは CO₂ を製造時に排出するため、セメントを使用しないコンクリートを製造することが可能となれば CO₂ 排出削減に大きく寄与することが可能である。そこで本研究ではセメントを全く使用しないセメントフリーの固化体であるジオポリマーコンクリートの創製を目指す特に、強度発現などの検討は数多く行われてきているが、耐久性にかかわる透水性、拡散性についての検討は不十分であり、本研究ではこの点について詳細な検討を行った。その結果、用いるアルカリ刺激剤の種類によって拡散性能と透水性が異なることを明らかにした。また、これらの物性発現は空隙量だけでは説明することができず、内部に存在している水分の状態も影響を及ぼしていることを明らかにした。本研究の成果より、必要とされる性能に合わせて用いるアルカリ刺激剤を変えジオポリマーを作成することが必要であることが示された。</p>	

1. 研究の目的	(注) 必要なページ数をご使用ください。
<p>コンクリートを製造する際に使用されるセメントは CO₂ を製造時に排出するため、セメントを使用しないコンクリートを製造することが可能となれば CO₂ 排出削減に大きく寄与することが可能である。そこで本研究ではセメントを全く使用しないセメントフリーの固化体であるジオポリマーコンクリートの創製を目指す。ジオポリマーはメタカオリン、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末などに刺激剤として水ガラスを混和して製造される材料であり、CO₂ の削減量がセメントを使用するよりも約 80% も低減できると報告されている。海外においてはいくつかの施工実績があるが日本においてはまだほとんど施工されていない。これはいまだジオポリマーコンクリートの物性が定量的に明らかにされていないことが問題である。そこで本研究ではジオポリマーコンクリートを普及させるためにその基礎的物性を微細構造の観点から明らかにすることを目的とする。特に、強度発現などの検討は数多く行われてきているが、耐久性にかかわる透水性、拡散性についての検討は不十分であり、本研究ではこの点について詳細な検討を行う。本研究では活性フィラーとして安定的な組成を有すメタカオリンを用いる。メタカオリンはカオリンを焼成した材料であり、国内においても容易に製造が可能な材料であり、90% 以上が SiO₂ と Al₂O₃ で構成されており反応性が高いのが特徴である。これを用いることによってジオポリマーの基本構造を容易に理解することができ、ジオポリマーの特性把握を容易にすることが可能である</p>	

2. 研究の経過	(注) 必要なページ数をご使用ください。
----------	----------------------

使用材料と配合条件： 本研究では活性フィラーとしてメタカオリンを使用する。また、アルカリ刺激剤としてカリウム系、ナトリウム系の両方を用い、メタカオリン中の Al_2O_3 に対する溶液中の各成分が異なるように配合を行った。その配合を表 1 に示す。なお、アルカリ溶液は作製時に熱が発生するため、練り混ぜ前日に作製を行った。モルタル試料はメタカオリンと細骨材を質量比で 1:3 とし、微細構造測定用には砂を混和しないペースト試料を用いる。モルタルミキサーにより 5 分間の低速練り混ぜ、手混ぜにより 1 分間の練り返し、再度モルタルミキサーにより 10 分間の高速練り混ぜを行い、十分に練り混ぜを行った。モルタルについては溶液を加える前にメタカオリンと細骨材のみで 1 分間の空練りを行った。3 日後に脱型し、所定の材齢 28 日まで 20°C で封かん養生を行った。

表 1 使用したアルカリ刺激剤

表記	アルカリ種類	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	水量(mol)
KS11	カリウム	1	11
K1.5S11		1.5	
K1.75S11		1.75	
KS9		1	9
NS11	ナトリウム	1	11
N1.5S11		1.5	
K1.75S11		1.75	
NS12		1	12
NS15		1	15
KNS11	カリウム+ナトリウム (0.5mol ずつ)	1	11

実験方法： 一軸圧縮試験は、測定には円柱供試体を用いた。表面乾燥状態で一軸圧縮強度を全自動圧縮試験機により測定を行った。測定により得られた破壊時の最大荷重を端面の断面積で除すことで一軸圧縮強度を算出した。

透水試験には、測定には円柱供試体($\phi 150\text{mm} \times 150\text{mm}$)を用い、インプット法によって透水試験を行う。水圧 3.0MPa 、24 時間および 72 時間の条件で加圧し、試料の浸透深さから既往の研究の式により水の拡散係数を算出した。

拡散試験では作製した円柱モルタル供試体を塩化セシウム水溶液に浸漬し、浸漬後に断面の塩化物イオンの濃度を EPMA によって測定を行う。EPMA によって得られた濃度分布から拡散係数を算出した。また、異なる濃度の CsCl 溶液に粉砕した試料を浸漬し、セシウムの吸着量を測定した。

微細構造の測定では、細孔径測定を水銀圧入法(MIP)により測定した。ジオポリマーペーストを作製し 5mm 程度に粗粉砕し、凍結乾燥後、MIP により試料中の細孔径を 3nm から $300\mu\text{m}$ の範囲で測定を行う。比表面積測定では窒素ガス吸着により測定を行った。比表面積は微細な細孔を含む試料ほど大きくなるため、MIP の測定下限値 (直径 3nm) よりも微細な細孔を評価することができる。また、細孔容積は、試料に吸着した窒素分子の量により評価を行った。微細構造中のシリカとアルミの化学

結合状態がジオポリマーの物性を決定する上で重要な役割を担っているため、固体核磁気共鳴装置によってそれぞれの化学シフトを測定した。

本研究では硬化時から非破壊で水分の状態を測定可能な装置であるプロトン NMR 測定を適用し、内部の水分がどのように状態変化するかを明らかにした。また、低温示差走査型熱量計（低温 DSC）も用いて水分の運動性について検討を行った。低温 DSC では内部に含まれている水の凍結する温度によって運動性が異なることが明らかに示ることができる。すなわち -10°C 付近で凍結する水は比較的大きな水に近い状態であるのに対して、 -40°C 付近で凍結する水は運動性が低く固体表面からの拘束を強く受けていることを示している。

3. 研究の成果

(注) 必要なページ数をご使用ください。

図1に水の拡散係数の測定結果を示す。水の浸透性には明確な傾向は示されなかった。ただし、水量が多い試験体ほど高い水の拡散係数を示した。アルカリの違いによる比較を行うと同一の Si/Al 比で同一の水量である場合でも KS11 が高い値であるのに対して、シリカ量が高い場合にはナトリウムの方が高い値を示した。特にナトリウムではシリカの量を多くすると 1000 倍近く高い値となった。このことからアルカリの違いと加えるシリカ量によって水の浸透性は大きく変化することが示された。

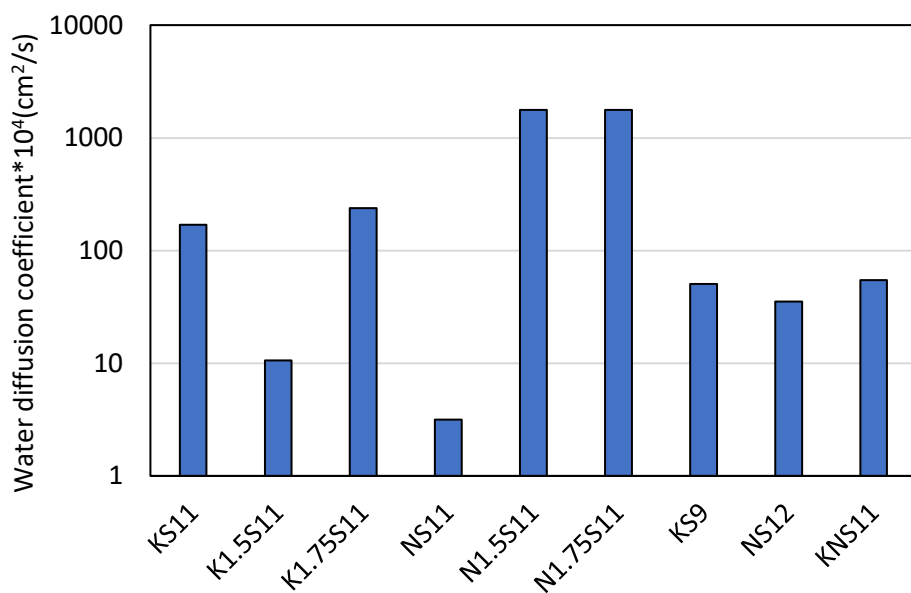


図1 水の拡散係数測定結果

図2にセシウムの見かけの拡散係数の測定結果を示す。アルカリの違いに着目するとナトリウム系の刺激剤を使用した方が拡散係数は低くなることが示された。シリカ量の違いは明確ではなく、水の拡散係数ほど大きな変化は見られなかった。加える水量の影響は水が多いほど拡散係数は高い傾向にあり、これは水の拡散係数と同様の傾向であることが示された。このことからセシウムの拡散に関してはアルカリの違いが大きく影響を及ぼしていることが示された。

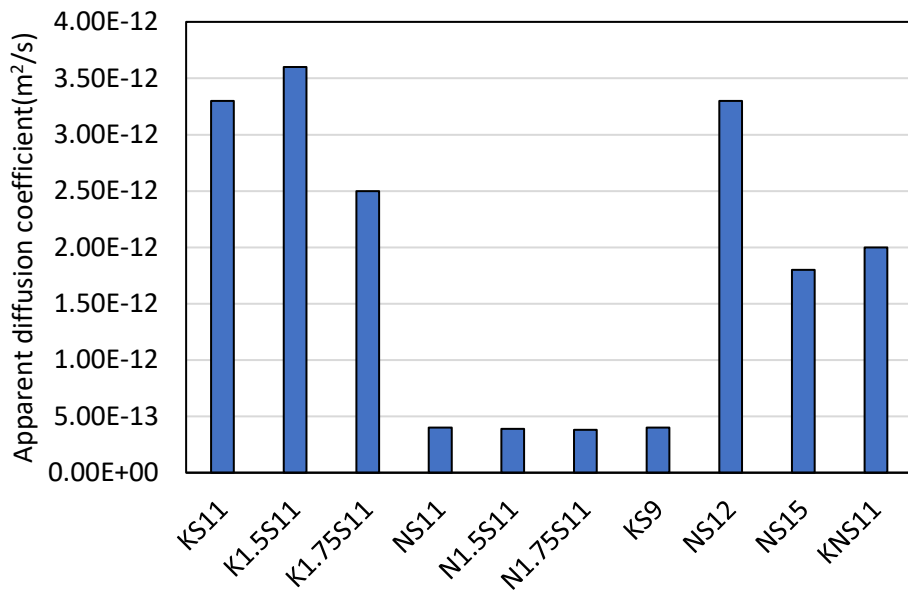


図2 セシウムの見かけの拡散係数

図3に吸着試験から得られたセシウムの飽和吸着量を示す。飽和吸着量は等温吸着線をラングミュア吸着式により近似し求めた。この結果からナトリウム系の刺激剤を用いた方がセシウムの吸着量が高いことがわかる。また、シリカ量が高い方が吸着量は高い傾向が示された。水量の影響は明確には示されなかった。

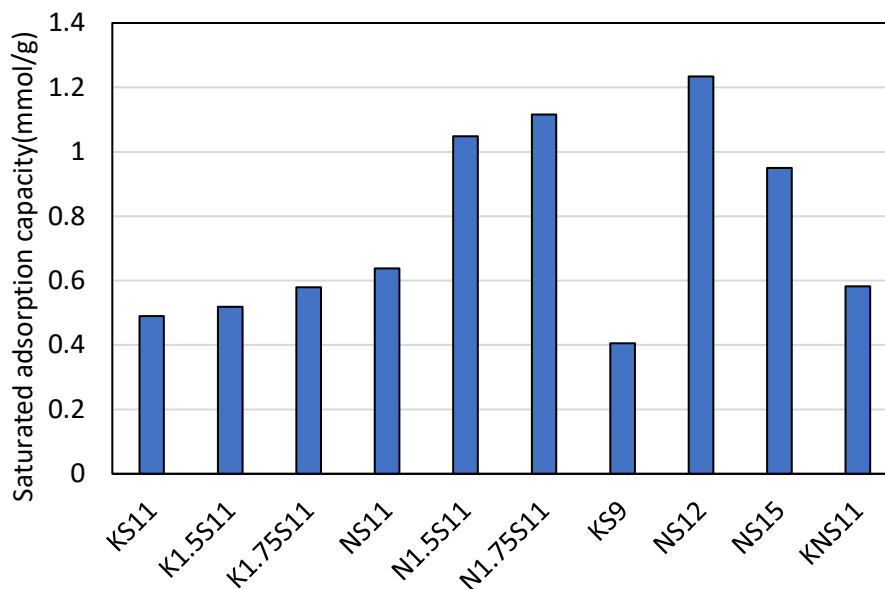


図3 セシウムの飽和吸着量測定結果

図4にMIPによって測定された総空隙量とBET比表面積の結果を示す。空隙量はアルカリの違いによって大きな差は見られなかったが、シリカ量が増加すると空隙量が低下する傾向が見られた。また、水分量が多いと空隙量が増加する傾向が見られた。BET比表面積はカリウム系の刺激剤を用いると高

い値を示す傾向が見られたが、シリカ量の影響は明確ではない。水量の違いも比表面積への影響は大きくない結果であった。セメント系材料では一般に空隙量が高いほど比表面積が小さい傾向がみられるが、メタカオリンジオポリマーでは明確な傾向は見られなかった。

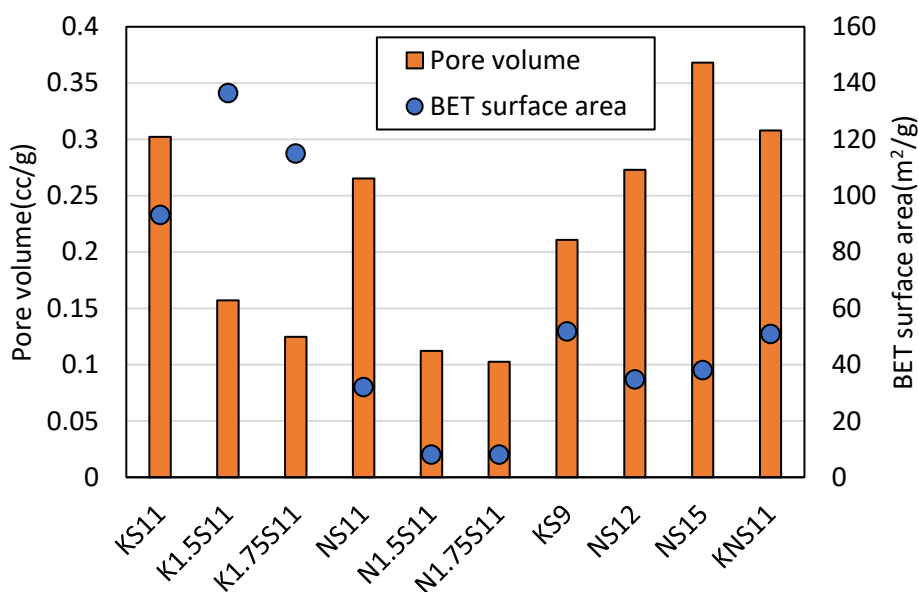


図4 MIPによって測定された総空隙量と BET 比表面積の測定結果

図5に総空隙量と水の拡散係数の関係を示す。多孔体では空隙量が増加するほど水の浸透が大きくなるのが一般であるが、その傾向は見られなかった。特に空隙率が小さいシリカ量の多い試験体に関して空隙量が少ないにも関わらず高い水の浸透性を示しておりこの点について再度検討が必要である。

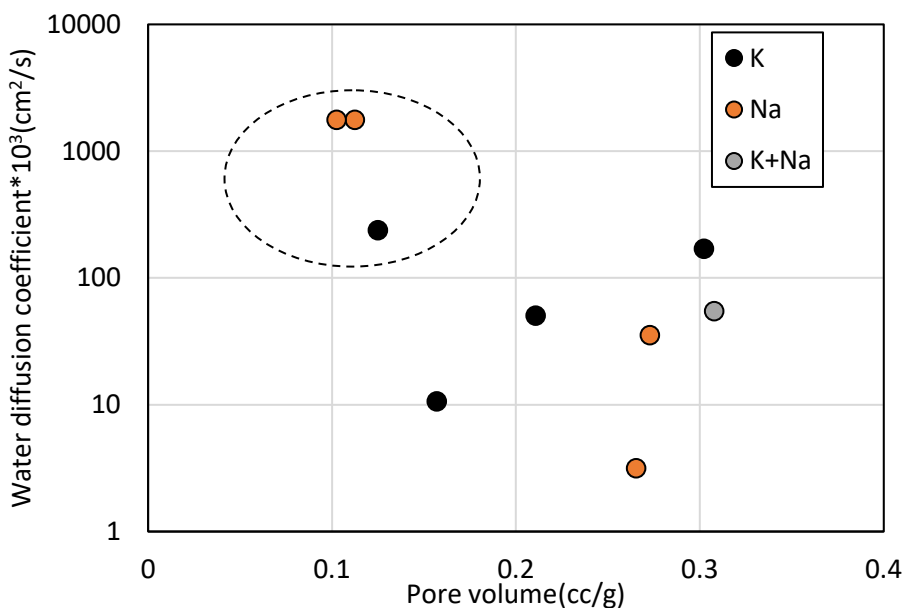


図5 総空隙量と水の拡散係数の関係

図6に空隙量と拡散係数の関係を示す。一般には空隙量が多いほど拡散係数が高い傾向が示され

るが本研究においては明確な傾向は示されなかった。同一のアルカリを使用した試料の中でも、同一の空隙量において拡散係数の高い試料と低い試料があった。このことから空隙量だけではジオポリマーの拡散係数を説明することはできないことが示された。

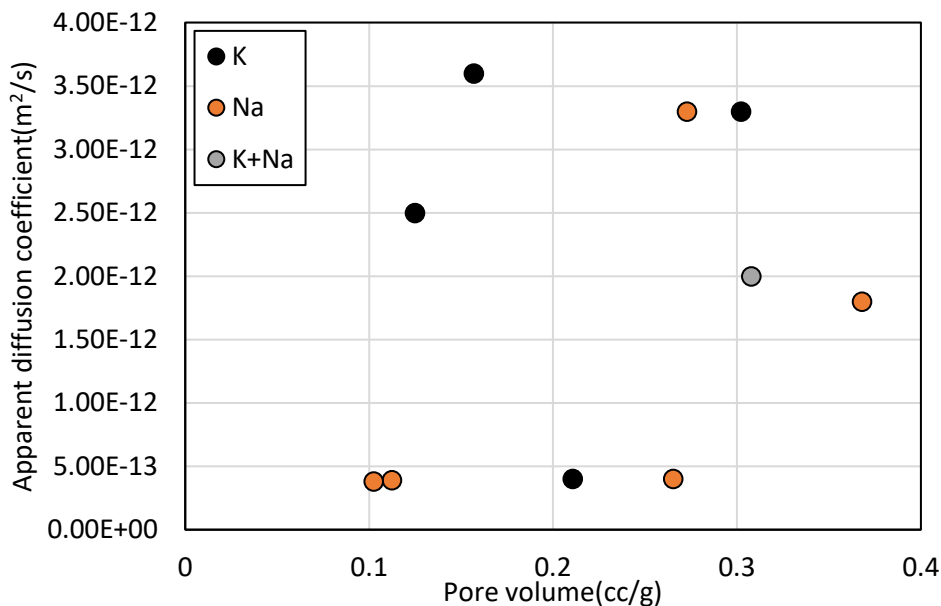


図6 総空隙量とセシウムの拡散係数の関係

図7に BET 比表面積とセシウムの拡散係数の関係を示す。表面積の増加とともに拡散係数が高くなる傾向が見られた。このことからセシウムの拡散は表面積に関係があり、セシウムと表面のアルカリが置換しそのことによって拡散が進行していると考えられる。しかし詳細なメカニズムは今後検討が必要である。

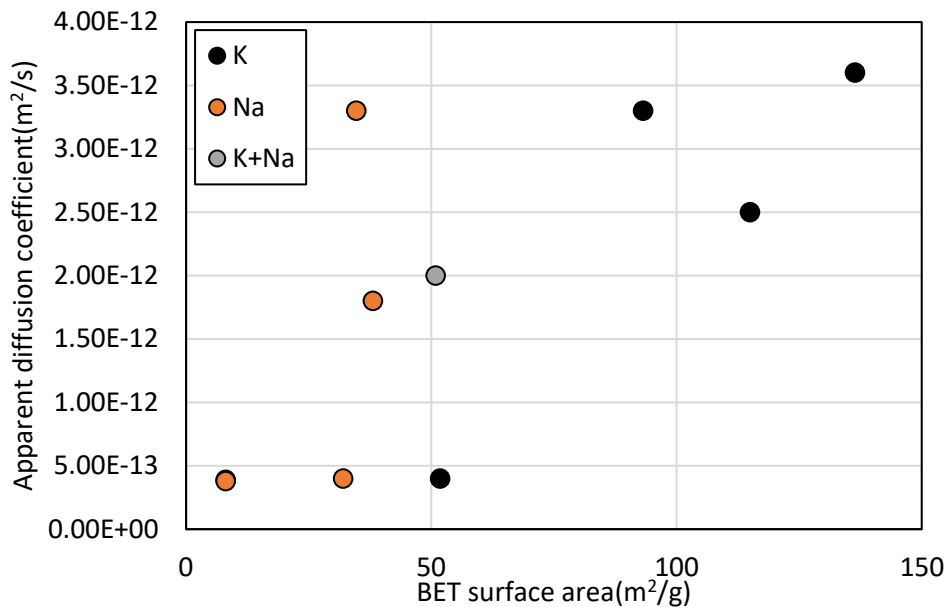


図7 BET 比表面積とセシウムの拡散係数の関係

図8にプロトン NMR によって CPMG 測定を行った結果を示す。CPMG 測定では自由水の信号を得ることができ、小さい細孔にあるプロトンほど早く減衰する傾向となる。信号の減衰が早いのはナトリウム

ム系の試料であり、最も早い減衰を示したのは NS11 の試料であった。このことから細孔内部に存在している水の運動性はナトリウム系では低く、移動が細孔壁面によって拘束されている可能性が高い。

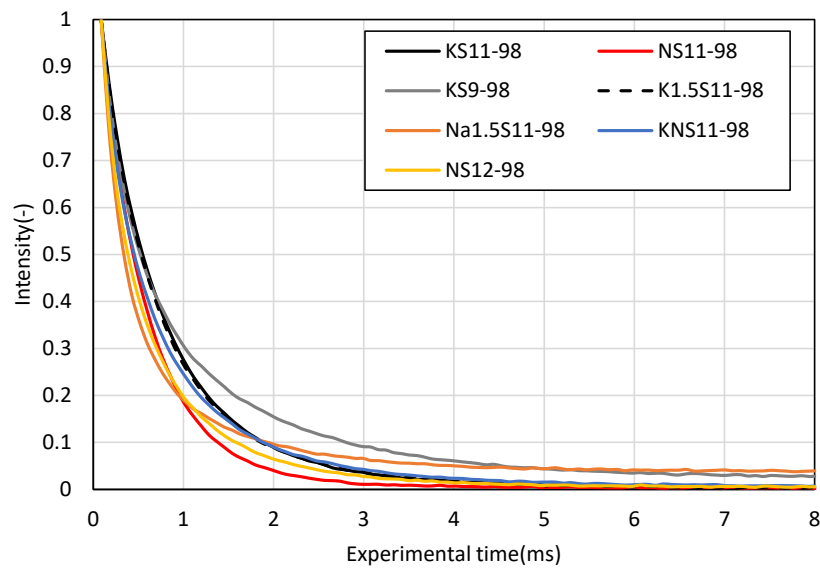


図8 プロトン NMR による CPMG 測定結果

図9 にプロトン NMR によって Solid echo 測定を行った結果を示す。この測定では減衰の早い固体の水と減衰の遅い自由水の分離ができる。この測定結果からもナトリウム系の試料の方が早期に減衰が進んでいる結果であった。したがってナトリウム系の試料では固体のような水分が多く存在していることが示された。

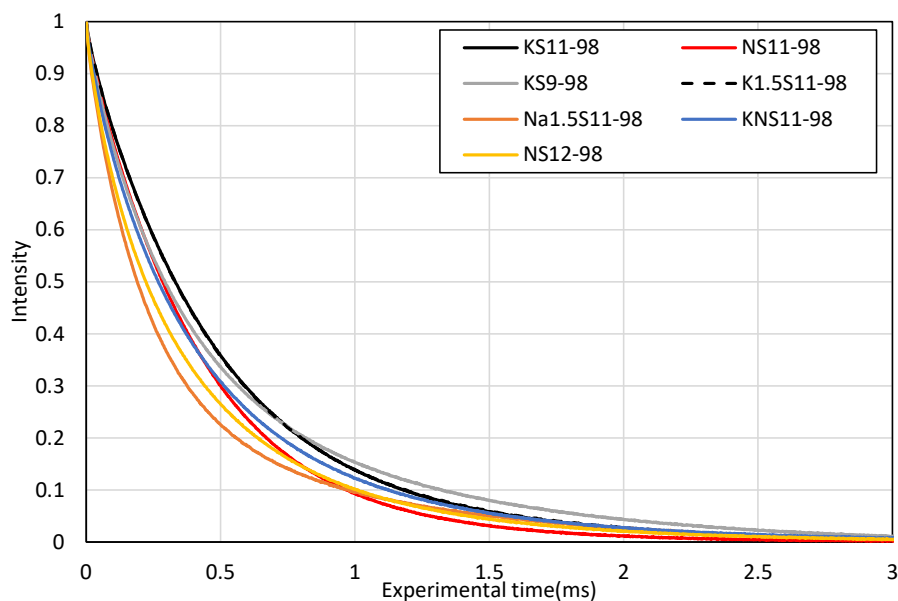


図9 プロトン NMR による Solid echo 測定結果

上述のプロトン NMR の結果より、ナトリウム系の試料において水の拡散係数やセシウム系の拡散係数が低いのは内部に存在している水の運動性が細孔壁面によって影響され移動が制限されている可能性が示された。ただし、シリカ量の多い試料などでは異なる傾向も示されたことから今後検討が必要であ

る。

図 10, 11 に低温 DSC によって測定された熱量の結果を示す。いずれの試料も -20°C 付近に高いピークを示す。これは比較的大きな空隙内に存在する自由水の凍結に起因する発熱であると考えられる。いくつかの試料では $-30\sim-50^{\circ}\text{C}$ の間にピークが見られる。これは比較的小さい空隙内に存在する水の存在を示している。ただし、図 11 にある試料ではこのピークは見られなかった。このことから水分量が多く、ナトリウム系の刺激剤を使用した試料は比較的精細な構造であることが示された。これは水銀圧入の結果とほとんど一致する結果であった。ただし、一部異なる結果もあり今後検討を必要とする。

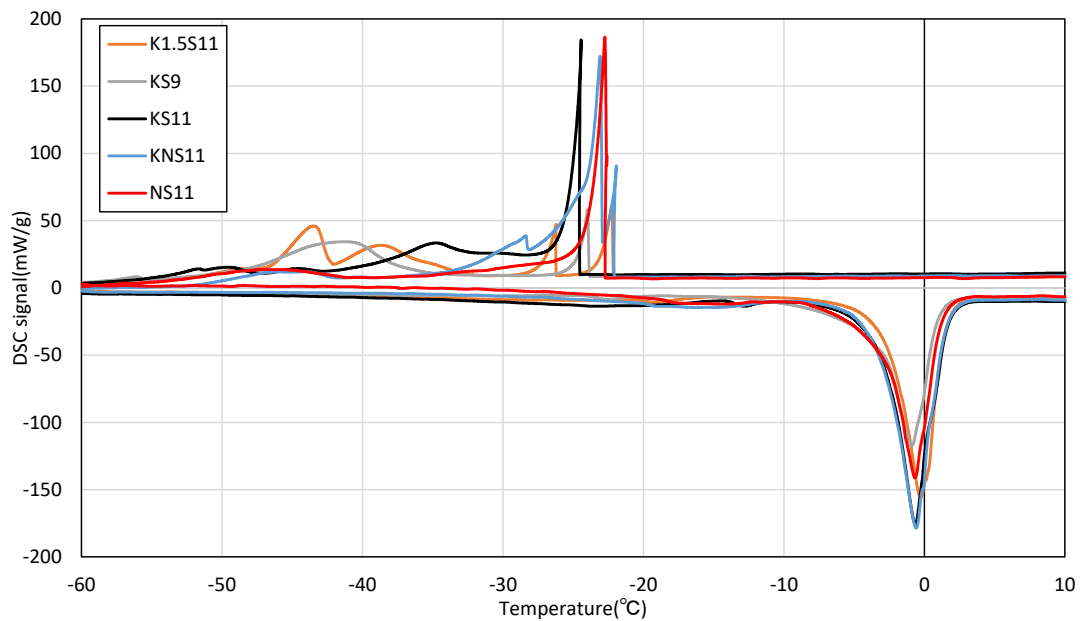


図 10 低温 DSC 測定結果

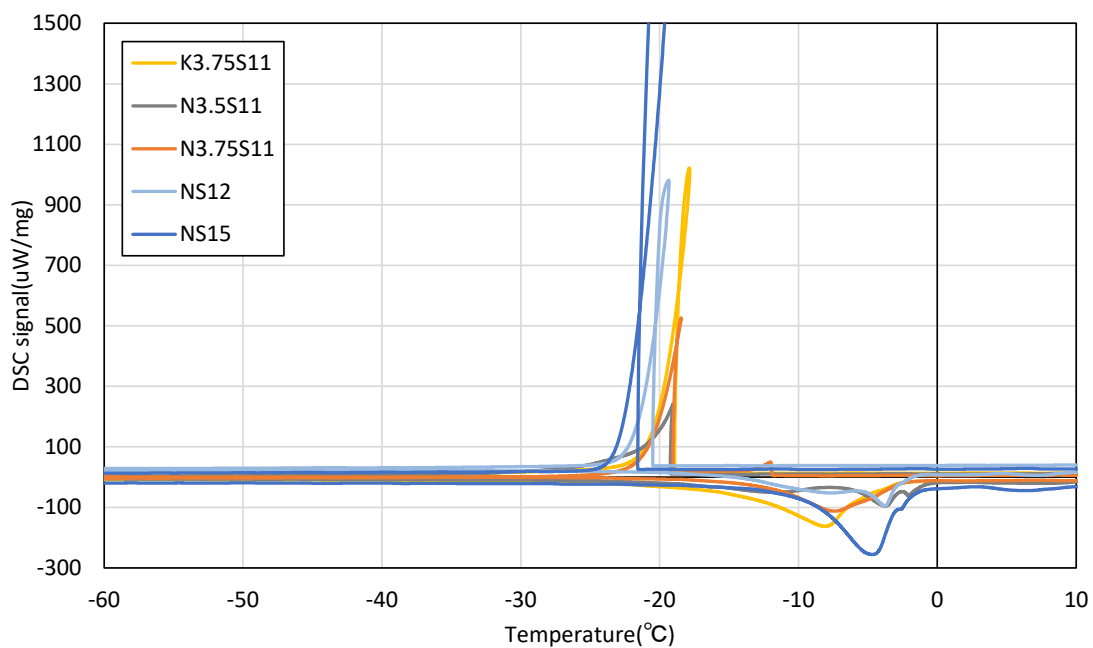


図 11 低温 DSC 測定結果

まとめ

ジオポリマーの透水性能は使用するアルカリ刺激剤の違いによって大きく異なることが示された。また、セシウム拡散係数についてもアルカリ刺激剤の違いによって異なることが示された。これらの性能は空隙量だけでは説明することができず、吸着量や空隙中に存在する水の運動性などのその他の要因を検討する必要があることが示された。

4. 今後の課題

(注) 必要なページ数をご使用ください。

メタカオリンジオポリマーの透水性や拡散性は使用するアルカリ刺激剤によって変化することが確認できた。これには空隙構造だけでなく、水の存在状態が影響を及ぼしていると考えられ、すべての試料の性能を説明することができなかったためさらに検討を行う必要がある。また、使用するアルカリ刺激剤によって反応初期から空隙構造形成がどのように形成されるかをその場観察によって明らかにする予定である。