

論文 ジオポリマーにおける膨張材の水和反応に関する研究

中村 丞吾*1・新 大軌*2・宇城 将貴*3・島崎 大樹*4

要旨: ジオポリマーに対してエトリンガイト・石灰複合(P-CSA)系膨張材とカルシウムサルフォアルミネート(CSA)系膨張材の2種類を混和し、長さ変化率、反応生成物、フライアッシュ(FA)ガラス相の反応性を評価した。ジオポリマーに膨張材を添加した場合、セメントに膨張材を添加した場合と比べ同等以上の膨張量が確認され、P-CSA系膨張材よりもCSA系膨張材の方が膨張量は小さいことが確認された。これはセメントに膨張材を添加した系とは異なり、エトリンガイトの生成量が減少しNa型のAFmが生成したためであり、複合して生成するCHが主に膨張に寄与することが推察された。

キーワード: ジオポリマー, 膨張材, 乾燥収縮

1. はじめに

現在、日本では2011年3月11日の東日本大震災による原子力発電所の稼働率の低下によって、石炭火力発電所の稼働率が増加している。石炭火力発電所の副産物として年間約1260万tもの石炭灰が排出されており、その有効利用が重要である。現在の日本の石炭灰の有効活用の現状は、セメントなどの原料として利用していることが大半であるが、それにも限界があり、有効利用方法を開発することが重要である。

フライアッシュ(以下、FA)の有効利用の方法としてジオポリマーが現在注目されている。ジオポリマーとはFAやメタカオリンなどケイ素(Si)やアルミニウム(Al)を含む非晶質物質と、ケイ酸ナトリウムや水酸化ナトリウムを用いたケイ酸アルカリ溶液との反応によって得られる非晶質の縮重合体である。原料にセメントを使用しないため、セメント製造時のCO₂を削減することができ、FAを有効利用することができる。また、原田ら¹⁾は普通ポルトランドセメント(OPC)と比較してジオポリマーでは耐酸性が高いことを、Prabirら²⁾は耐火性が高いことを報告している。

現在使用されているジオポリマーにはFA、高炉スラグ(以下、BFS)、メタカオリンなど、様々なガラス質を持つ活性フィラーが原料として使用されている。しかし、FAのみを使用したジオポリマーでは初期強度が低く、実用化が難しいなどの問題点がある。このため、現在一般的に使用されているものはFAにBFSを少量添加した、ハイブリッド型(以下、HB型)であり、初期反応性の高いBFSを使用することでジオポリマーの初期強度を改善している。たとえば米倉ら³⁾はFA80%、BFS20%の割合で混合したHB型ジオポリマーが最も圧縮強度が高いことを報告している。

また前川ら⁴⁾は、HB型ジオポリマーではセメントコンクリートと比較してジオポリマーコンクリートの方が乾燥収縮が小さくなることを指摘している。一方で三島ら⁵⁾は、ジオポリマーコンクリートでは気中養生などの養生条件によってセメントコンクリートと比較して乾燥収縮が大きいことを指摘している。このため、ジオポリマーコンクリートに収縮抵抗性を付与することも重要であると考えられる。そこで、本研究ではジオポリマーに膨

表-1 原料の化学組成

原料名	CaO	f-CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	密度(g/cm ³)	ブレン比表面積(cm ² /g)
FA	3.58		59.33	25.15	5.33	1.31		2.27	3420
BFS	42.8		33.58	15.08	0.54	5.9	0.1	2.92	6260
P-CSA系膨張材	67.58	46.3		4.94	1	1.1	19.91	3.01	3960
CSA系膨張材	52.22	20.1		13.38	0.38	1.77	28.52	2.91	3820

*1 島根大学 総合理工学研究科 総合理工学専攻 修士課程1年 (学生会員)

*2 島根大学 総合理工学研究科 物質化学領域 准教授 (正会員)

*3 デンカ株式会社 (株) セメント・特混研究部 特混海外技術開発室

*4 デンカ株式会社 (株) セメント・特混研究部 特混海外技術開発室

表-2 モルタル配合例

水準	水道水 (g)	5mol/L NaOH溶液 (g)	OPC (g)	FA (g)	BFS (g)	P-CSA系 膨張材 (g)	CSA系 膨張材 (g)	標準砂 (g)
Ref.	337.5	337.5	675	540	135			1350
P-CSA系 膨張材	3.0%	337.5		523.8	131	20.3		1350
	6.0%	337.5	634.5	507.6	126.9	40.5		1350
	9.0%	337.5		491.4	122.9	60.8		1350
CSA系 膨張材	4.5%	337.5		515.7	128.9		30.4	1350
	9.0%	337.5	614.3	491.4	122.9		60.8	1350
	13.5%	337.5		467.1	116.8		91.1	1350

張材を一部置換したジオポリマーの長さ変化率の測定、水和物の変化を解析し、諸特性について検討を行った。

2. 使用材料

実験に使用した材料を表-1に示す。活性フィラーとしてはフライアッシュ2種と一般的に用いられる高炉スラグ粉末度4000よりも反応性が高く初期強度増進が期待できる粉末度6000の高炉スラグを用いた。膨張材は通常セメントに用いられるエトリンガイト・石灰複合系膨張材(以下、P-CSA系膨張材)と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)を用いた。P-CSA系膨張材は $f\text{-CaO}$ と $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ が主に反応して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以下、CH)とエトリンガイト(以下、AFt)を、CSA系膨張材は $\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ が主に反応してAFtを生成し、これら水和物の生成過程で毛細管空隙が増加することで膨張する材料である⁹⁾。練混ぜ水としては、一般的には水ガラスが用いられるが、ジオポリマー中の膨張材の反応を単純化し詳細に検討するために水酸化ナトリウム水溶液を用いた。水酸化ナトリウムは特級試薬を用い5mol/Lに調整した水酸化ナトリウム水溶液を用いた。次に長さ変化率の測定に用いたジオポリマーモルタルと比較用のOPCモルタルの材料と配合比を表-2に示す。ジオポリマーに膨張材をどの程度置換することによって膨張を導入することができるかを検討するためにP-CSA系膨張材では3.0%、6.0%、9.0%ジオポリマーに膨張材を置換し、CSA系膨張材4.5%、9.0%、13.5%ジオポリマーに膨張材を置換し検討した。また、比較のためOPCモルタルにP-CSA系膨張材では6.0%、CSA系膨張材では9.0%置換した供試体も作製し検討した。

3. 実験方法

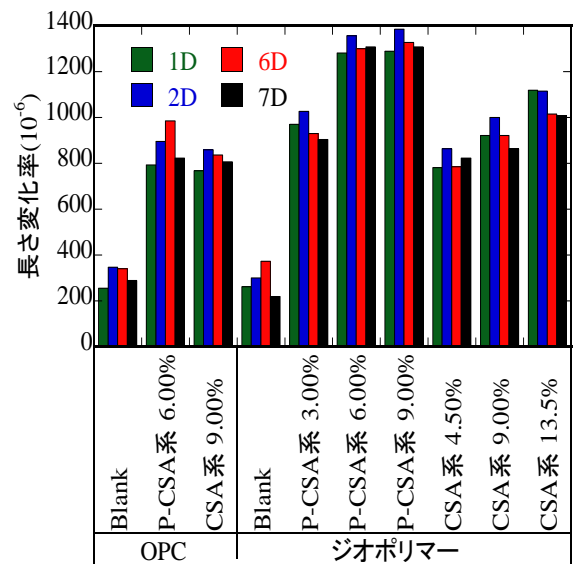


図-1 ジオポリマーモルタルと OPC モルタルの長さ変化率

3.1 モルタルの長さ変化の測定

ジオポリマー硬化体に膨張材を置換した際の効果を把握するために、養生条件を60°Cの封緘養生で作製したジオポリマーモルタル、比較用にJIS A 6202に準じて作製したOPCモルタルを用いて長さ変化率を測定した。モルタルの作製方法としては、モルタルミキサを用いて液体、粉体を投入して低速練りで30秒、標準砂を30秒かけて投入し高速練りで30秒、90秒の休止後に60秒高速練りを行い作製した。なお、試験体は60°C環境から取り出し後直ちに測定を行った。その結果より、加温養生時の2種類の膨張材がジオポリマーに与える影響を確認した。

3.2 水和反応の解析

水和反応の解析では、ジオポリマー中での膨張材の反

応を詳細に検討するため、FA80%、BFS20%の割合で混合したHB型ジオポリマーに対し膨張材を30%置換したジオポリマーペーストを用いた。アルカリ刺激剤として5mol/Lの水酸化ナトリウムを水/粉体比が、体積比で1:1となるように調整し、手練りで10分間練混ぜを行った後60°Cの環境で1, 3, 7, 14, 28日封緘養生し、ペーストを作製した。ジオポリマー中での膨張材の反応を確認するため、粉末X線回折装置(以降、XRD)を用いて生成物を同定、MgO内部標準法を用いてMgOのピークと目的生成物のピークの強度比から生成物の積分強度を、FAのガラス相(22°)のピーク強度変化から反応率を解析した。示差熱天秤を用いて膨張材によって生成したCH量を定量した。以上の測定より加温養生時の膨張材の水和反応の検討を行った。

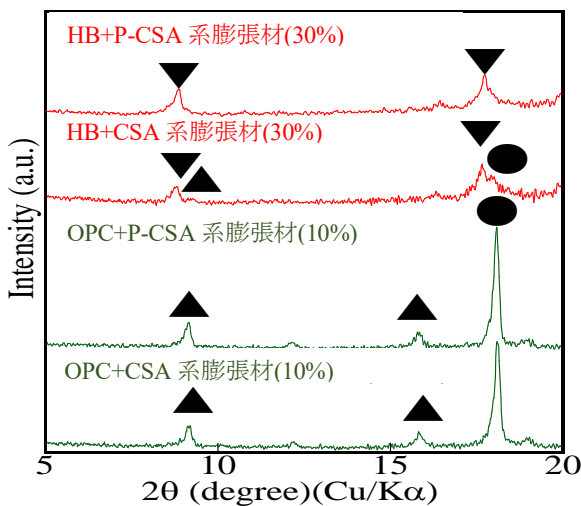


図-2 ジオポリマーと OPC に膨張材を置換した際の生成物の比較
● : CH ▲ : AFt ▼ : AFm(Na)

4. ジオポリマーに対する膨張材の効果

4.1 ジオポリマーの長さ変化と生成物

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、P-CSA 系膨張材よりも 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、エトリンサイトが生成した。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サイトは少量生成し

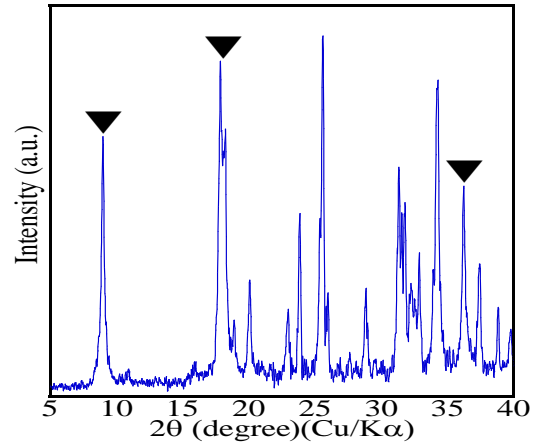


図-3 CSA系膨張材に水酸化ナトリウムを使用した際の XRD パターン
▼ : AFm(Na)

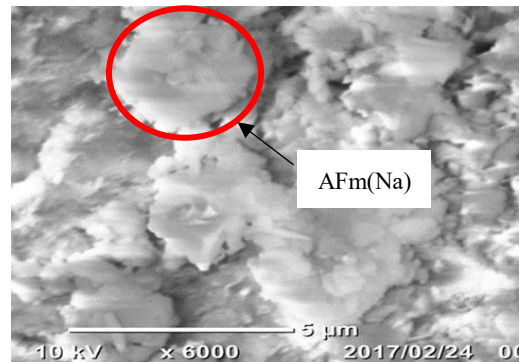


図-4 $\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (AFm(Na))

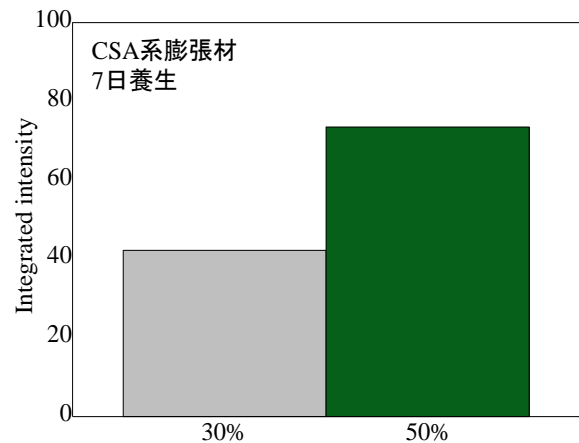


図-5 膨張材置換量の異なる HB 型ジオポリマーの AFm(Na)の積分強度の比較

ているが、主な生成物は Na 型の AFm(NaCa₄Al₂O₆(SO₄)_{1.5} · 15H₂O)(AFm(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 系膨張材を 5mol/L の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 と写真-1 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タ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⁷⁾は高 pH 環境下ではエトリンタイトの安定域が小さくなり不安定となるためエトリンタ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タイトは安定して存在することができず、Na 型の AFm(Na)を生成したのではないかと考えられる。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タイトではなく 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

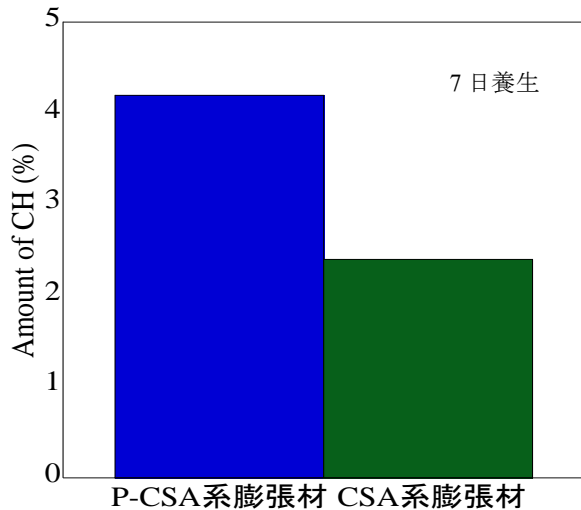


図-6 HB+各膨張材(30%置換)の CH 量比較

ポリマーへの置換率を 30%もしくは 50%とし、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 - 4 に示す。この結果から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明らかとなった。しかし、CSA 系膨張材を使用したジオポリマ

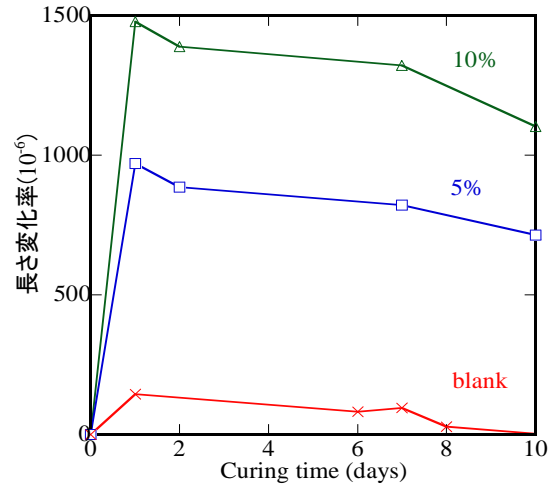


図-7 P-CSA 系膨張材を使用したジオポリマーモルタルの長さ変化率の経時変化

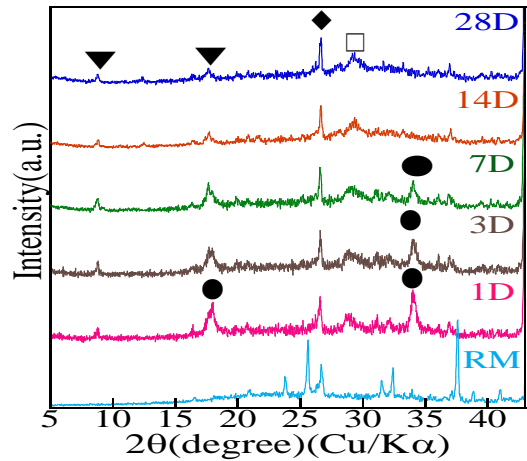


図-8 P-CSA 系膨張材を使用したジオポリマーの生成物の経時変化

▼AFm(Na) ●CH □C(A)SH ◆Quartz

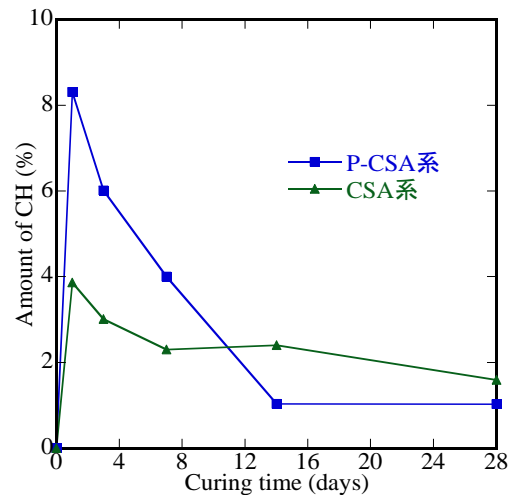


図-9 膨張材を使用したジオポリマーの中の CH 量の経時変化

一では、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。そのため図-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。

4.2 ジオポリマー中の膨張材の長期的な反応

P-CSA系膨張材を使用したジオポリマーモルタルの10日間の長さ変化の結果を図-7に示す。ジオポリマーへのP-CSA系膨張材を置換する量が多いほど材齢初期の膨張量が大きいが、収縮も大きいことが確認された。そこで、ジオポリマーペーストを用いてP-CSA系膨張材を使用したジオポリマーに対して粉末X線回折装置を用いて生成物の同定を行った結果を図-8に示す。この結果より7日目以降からCHのピークが急激に減少していることがわかる。そこで、膨張材によって生成したCH量の傾向を見るために、図-9にCHの分解温度を405~515°Cと仮定し示差熱天秤を用いてCH生成量の変化を定量した結果を示す。CH量は養生1日目に最大となり、養生3日目以降から減少し、養生14日目以降、CH量が

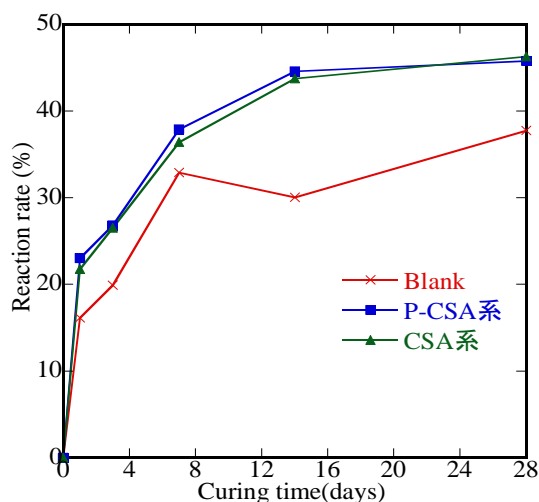


図-10 FAのガラス相(22°)の反応率の経時変化

ほぼ一定となった。ここでジオポリマー中のFAのガラス相が、膨張材によって生成したCHによって刺激される、ポズラン反応によく似た反応が起きていると考え、

粉末X線回折を用いてFAのガラス相に由来する22°におけるXRDの強度変化から反応率を推定した結果を図-10に示す。膨張材を使用したジオポリマーでは、膨張材を使用していないジオポリマーよりもFAの反応が高くなっていることが確認できる。この結果は図-9に示したCH量の変化と相関しているものと考えられる。通常、FAセメントで起こるポズラン反応の開始時期は20°C養生の場合28日以降であるが、養生温度が高い場合、FAのガラス相の反応率の経時変化時期が早くなることが報告されている。今回作製したジオポリマーの養生温度は60°C養生であるため、ポズラン反応に類似したCHが消費され、FAのガラス相の反応が促進されていると推定される反応が養生1日目から起きていると可能性があると考えられる。

以上の結果から、ジオポリマー中では膨張材によって生成したCHが消費され、FAのガラス相を刺激して反応を促進している可能性があり、ジオポリマーに膨張材を使用することによって、硬化体を膨張させるだけでなくFAのガラス相の反応を促進する可能性があることが示唆された。

5. まとめ

BFSを混合したFAベースのHB型ジオポリマーにP-CSA系膨張材とCSA系膨張材を用いた際の反応性、長期的な反応性の検討の結果は以下のとおりである。

- 1) ジオポリマーに膨張材を使用すると、セメントに添加した際と同等以上の膨張を導入することができ、CSA系膨張材よりもP-CSA系膨張材の方がより効果的である。しかし、ジオポリマーの膨張にはマトリックス形成時期が重要であり、置換量が増えすぎてしまうと膨張破壊が起こる。
- 2) ジオポリマーに膨張材を使用した場合は、OPCに膨張材を使用した場合と違い、高pH環境下であるためエトリンガイトが生成しにくく代替としてAFm(Na)が生成する。AFm(Na)は膨張には特に関与しないため、ジオポリマーの膨張ではCHが特に膨張に寄与する。
- 3) 膨張材を使用したジオポリマーモルタルは使用していないものと比較して収縮が大きくなる傾向があり、膨張材の置換量が多いほど収縮が大きくなる。
- 4) 膨張材を使用したジオポリマーでは膨張材から生成したCHが消費し、FAのガラス相の反応が促進される可能性がある。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人前田記念工学振興財団の平成29年度研究助成金によるものであり、ここに謝意を示します。

参考文献

- 1) 原田耕司ほか：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.33，No.1，2011
- 2) Prabir Kumar Sarker ほか：Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete, *Material and Design* 63 (2014) 584-592
- 3) 米倉英史ほか：フライアッシュを用いた低強度ジオポリマーへの高炉スラグ微粉末の添加による強度向上，農業農村工学会論文集，IDRE journal, NO.287, pp79~86(2013.10)
- 4) 前川明弘ほか：ジオポリマーを結合材として使用したポーラスコンクリートの基礎物性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.36, No.1, 2014
- 5) 三島直生ほか：ジオポリマーの圧縮強度に関する基礎的研究(その2：水ガラス/粉体比，粉体の混合使用，および養生条件の影響)，日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道)，pp.1385-1386, 2013
- 6) 盛岡実ほか：膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮と自己体積変化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，1999
- 7) Satish C.B.Mynenia, et al. : Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K, *Chem. Geol.*, Vol.148, Issues 1-2, 1998, pp.1-19