

## 流動性と収縮特性を改善したメタカオリンジオポリマーの開発

Rheology and shrinkage of metakaolin-based geopolymer

北海道大学大学院工学研究院 准教授 胡桃澤清文

### （研究計画ないし研究手法の概略）

研究の背景と目的：セメントコンクリートを製造する際に使用されるセメントはCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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などのアルカリシリカ粉末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、CO<sub>2</sub>の削減量がセメントを使用するよりも約70%も低減できると報告されている。しかしながらジオポリマーを作製する際には水ガラスの粘性が高く均一に練り混ぜができない、またワーカビリティがよくないとの問題点があげられている。さらには硬化する際に収縮が生じるためにひび割れが発生する場合もあり実用化するためにはこれらの問題点を解決する必要がある。そこで本研究ではジオポリマーコンクリートの流動性の改善と収縮の低減を行うことを目的とする。高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混和したコンクリートの流動性や収縮挙動などを測定した研究は数多く存在しているが、メタカオリンを用いてジオポリマーとして検討した例は日本国内では、ほとんど行われていない。そこでメタカオリンを活性フィラーとして使用したジオポリマーの検討を行う。メタカオリンはその主成分がアルミニウムとシリカによって構成されており、カルシウムやマグネシウムを含む高炉スラグや鉄分や未燃カーボンなどの成分を含むフライアッシュを用いて製造される硬化体よりもジオポリマーの硬化体として検討を行いやすく反応機構を解明しやすいという利点がある。

### （実験調査によって得られた新しい知見）

#### ○試験体作製と実験概要

本研究では、メタカオリンを活性フィラーとして用いてジオポリマーを作製した。用いるアルカリ刺激剤は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム溶液、ケイ酸カリウム溶液を所定の配合となるように作製した。なお、アルカリ刺激剤は作製時に発熱するため、練り混ぜを行う前日に作製し室温にて静置した。表1に作製したジオポリマーの組成を示す。Kと表記しているものはカリウムを使用しており、Nと表記しているものはナトリウムを使用している。末尾の数字は使用した水のモル量を示している。いずれの試験体もメタカオリンに含まれているアルミニウムの1モルに対してアルカリ量が1モルになるようにアルカリ刺激剤を用意した。ここで示している組成はすべてのメタカオリンが反応した場合の組成を示している。

試験体はメタカオリンと砂を最初に30秒間ミキサーで攪拌し、その後アルカリ刺激剤を加え5分間低速で練り混ぜ、へらで練り返した後に10分間高速回転で練り混ぜた。圧縮強度試験体はφ50×100mmの円柱型枠に打設し、乾燥収縮試験用の試験体は40×40×160mmの角柱型枠に打設した。いずれの試験体もラップにて水分が逸散しないようにした。

フロー試験はセメントモルタル試験と同様に練り混ぜ直後にフロー値を測定した。圧縮強度試験は材齢 28 日後に行い、圧縮強度試験前に超音波速度を測定した。また、乾燥収縮試験はあらかじめ埋め込んだプラグゲージを用いて材齢 7 日から測定を開始した。また、固体 NMR 測定およびプロトン NMR 測定を行った。

表 1 作製したメタカオリンジオポリマーの組成

表記	組成
KS11	$K_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$
K1.5S11	$K_2O \cdot 3.5SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$
K1.75S11	$K_2O \cdot 3.75SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$
NS11	$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$
N1.5S11	$Na_2O \cdot 3.5SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$
N1.75S11	$Na_2O \cdot 3.75SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$
KS9	$K_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 9H_2O$
NS12	$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$
NS15	$K_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 15H_2O$
KNS11	$0.5K_2O \cdot 0.5Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$

### ○実験結果

図 1 にフローの測定結果を示す。同一の水量であれば、ナトリウム系のものよりカリウム系のアルカリ刺激剤を用いる方がフロー値は向上し、水量が多いほどフロー値が大きくなることが示された。また、加える S i の量が増えるとフローは低下する傾向が見られた。このことから流動性を確保するにはカリウム系のアルカリ刺激剤を使用し、S i 量を可能な限り下げて水量を増やすことが必要であることが示された。

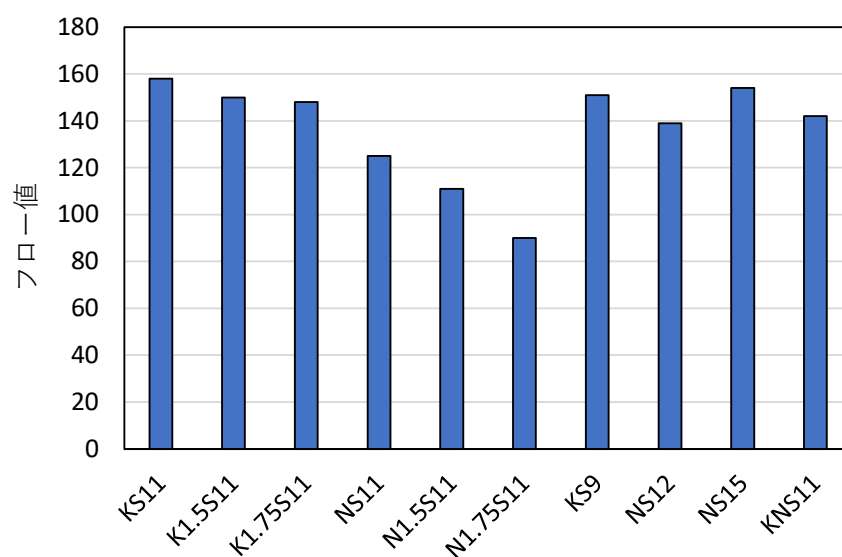


図 1 メタカオリンジオポリマーのフロー測定結果

図2に材齢28日のメタカオリンジオポリマーの圧縮強度と超音波速度の測定結果を示す。ナトリウム系とカリウム系を比較すると強度も超音波速度もナトリウム系の方が高い傾向であった。カリウム系とナトリウム系いずれにおいても Si/Al の高い試料では高い強度発現が見られた。ただし、これ以上 Si/Al 比をあまり高くすると強度発現があまりよくないとの報告もあることから、この 3.75 程度の Si/Al 比が強度発現のよい比率であることが示唆された。また、水量は減らすことによって強度発現が高くなる傾向があるが、あまり減らしすぎると流動性が確保できないため適切な水量を設定する必要がある。また、ナトリウムとカリウムを 0.5 モルずつ加えた試料は強度発現が高くはなかった。これに関しては今後検討を行う必要がある。圧縮強度発現と超音波速度は同様の傾向を示しており、超音波速度の測定を行うことによって強度の推定が可能であると考えられる。

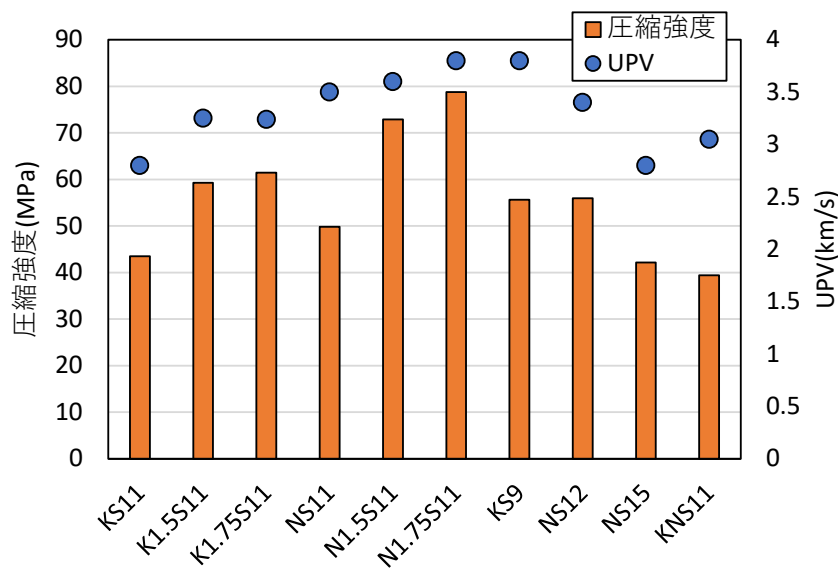


図2 メタカオリンジオポリマーの圧縮強度と超音波速度試験結果

図3にメタカオリンジオポリマーの乾燥収縮量の経時変化を示す。ナトリウム系のアルカリ刺激剤を使用した試験体はカリウム系のものより初期から乾燥収縮が高く、長期的にも高い傾向が示された。カリウム系では水量が多い試験体ほど収縮量は高い傾向が初期では示されたが、長期的にみると水量の少ない試験体の方の収縮量が多い結果となった。ナトリウム系では水量の多い試験体の方が初期から収縮量が小さくその傾向は長期でも同様であり、カリウム系とは異なる傾向が示された。Si/Al の影響もナトリウム系とカリウム系で異なり、ナトリウム系は Si/Al が高い試料の方の収縮量が低く、カリウム系では収縮量が高い傾向が示された。

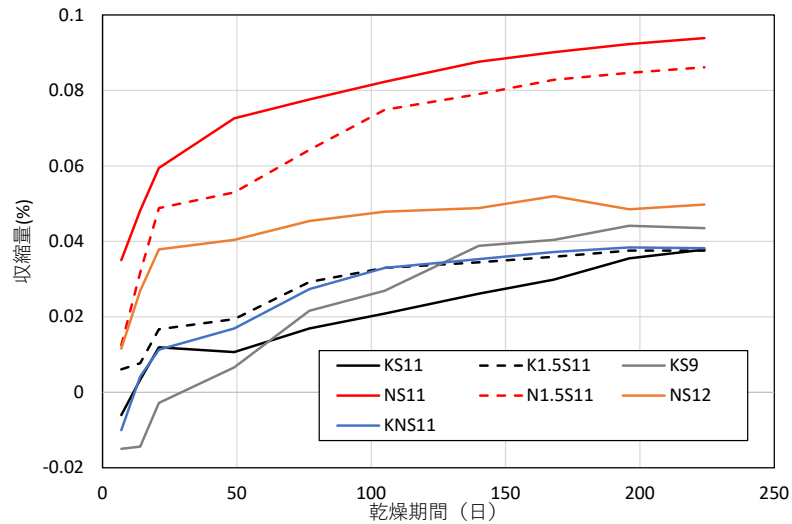


図 3 メタカオリンジオポリマーの収縮量の経時変化

図 4 に乾燥期間 224 日後の乾燥収縮量を示す。乾燥収縮量はナトリウム系の方が高い傾向が示されそれは 2 倍程度高い値であった。ただし、ナトリウム系でも水量を少し高くした NS12 においてはカリウム系の値より少し高い値であった。このことから乾燥収縮を低減させるためにカリウム系のアルカリ刺激剤を用いることが有効であることが示された。

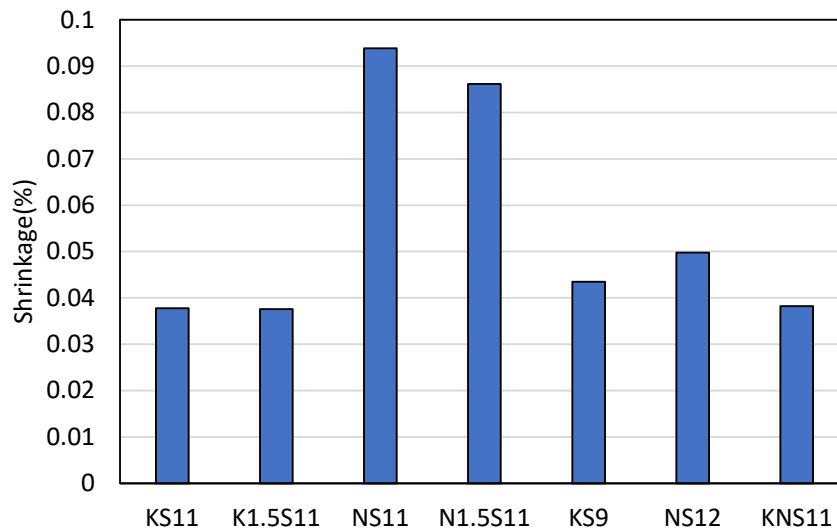


図 4 メタカオリンジオポリマーの 224 日における乾燥収縮量

図 5 に Al の固体 NMR の測定結果を示す。ここに示されていない試料も含めてすべての試験体において 60ppm 付近にピークがあり、Al は 4 配位の状態で存在していることが示された。また、図 6 に Si の NMR 測定結果を示す。これらの測定結果もすべての試料の測定結果において -87ppm 付近にピークが示され、アルカリ刺激剤の違いによる差はわずかであった。この結果からメタカオリンジオポリマーの微細構造を形成している骨格部分はアルカリ刺激剤の違いによる差はほとんどないことが示された。

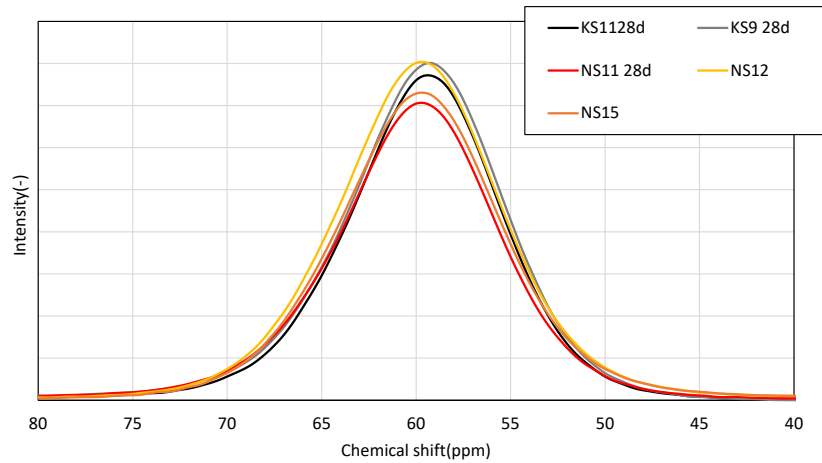


図 5 Al の固体 NMR 測定結果の例

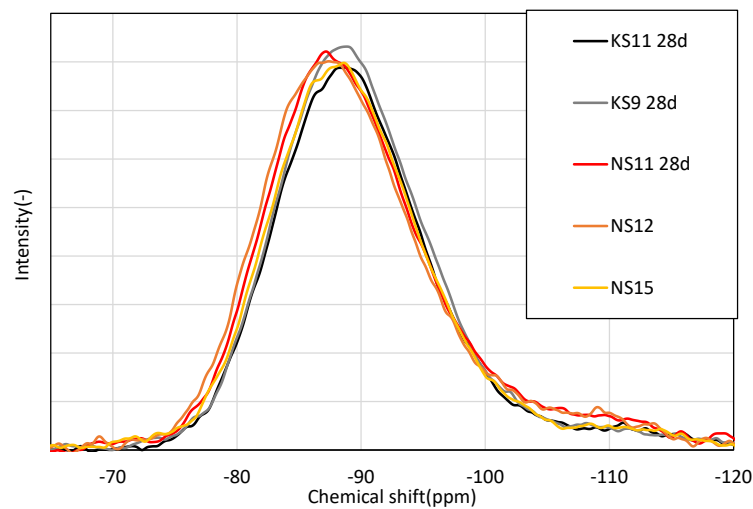


図 6 Si の固体 NMR 測定結果の例

図 7 に相対湿度 60% に静置したジオポリマー硬化体におけるプロトン NMR の CPMG による測定結果を示す。カリウム系の試験体では緩和時間が長くなっているのに対して、ナトリウム系の試験体では緩和時間が短くなっている。緩和時間が長い試験体では内部に自由に動ける水が多く存在していることを示している。したがって乾燥が進んでも内部に水分が保たれている状態であることがわかる。この結果と乾燥収縮の結果を比較すると、カリウム系では内部に水分が保たれ乾燥収縮がナトリウム系より小さくなったと考えられる。しかし、NS12 では緩和時間が早いにもかかわらず乾燥収縮が大きくないことからさらなる検討が必要である。

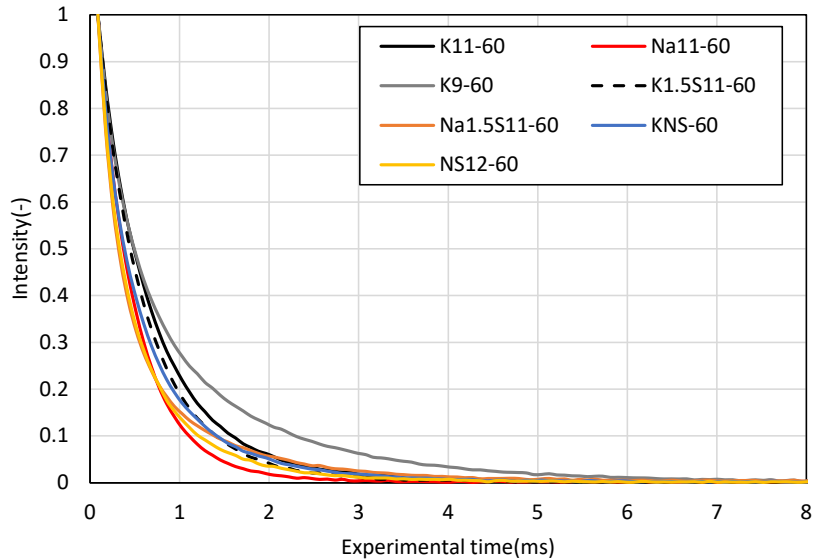


図 7 相対湿度 60%におけるプロトン NMR の CPMG 測定結果

○まとめ

本研究ではいくつかのアルカリ刺激剤を用いてメタカオリンジオポリマーを作製し、その流動性と乾燥収縮に関して検討を行った。その結果、フロー値はカリウム系を用い、水量を多くすることによって適切な流動性を確保することが出来ることを明らかにした。また、乾燥収縮量もカリウム系のアルカリ刺激剤を用いることによってこれを低減できることを明らかにした。ただし、ナトリウム系を用いることによって高い強度発現が得られことから要求される性能によってこれらの使い分けが必要であることが示された。

また、固体 NMR の測定結果からジオポリマーを形成している微細構造の骨格である Si と Al の結合状態はアルカリ刺激剤の違いによる差はほとんど見られなかった。一方、プロトン NMR の測定結果からは内部に存在している水の状態がアルカリ刺激剤の種類によって異なることが示され、この硬化体内部の水の存在状態の違いが乾燥収縮などの物性に影響を及ぼしていることが示唆された。

( 発表論文 )

胡桃澤清文：メタカオリンジオポリマーの収縮特性に関する検討、資源素材学会秋季大会 2023（投稿予定）