

令和元年6月14日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06439

研究課題名(和文) アルカリアクティブイテッドセメント系新規汎用建設材料の開発

研究課題名(英文) Development of Alkaline Activated Cement as Construction Material

研究代表者

新 大軌 (ATARASHI, DAIKI)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・准教授

研究者番号：70431393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アルカリアクティブイテッドセメントの反応メカニズムおよび反応生成物を解明した。さらに、膨張材を用いたアルカリアクティブイテッドセメントの耐久性向上について検討を行った。以上の結果を統合し、汎用性を有するアルカリアクティブイテッドセメントの材料設計を進めた。また、高炉スラグを併用したアルカリアクティブイテッドセメントのイオン交換能についても検討を行い、ゼオライト様の生成物による陽イオンの固定だけでなく、カルシウムアルミネート層状化合物AFm(Na)が主に生成することから、陰イオンである重金属の酸素酸イオンや塩化物イオンを固定できることが期待された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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を全く使用せず、二酸化炭素排出量を大きく低減できるフライアッシュや高炉水砕スラグを利用したアルカリアクティブイテッドセメントが注目されている。本研究の成果は、アルカリアクティブイテッドセメントの汎用的な利用に、大きく貢献したものと結論付けることができる。

研究成果の概要(英文)：In late year, emission of fly-ash is increasing and its effective use is important. Therefore, alkaline activated cement is attracting attention as the new effective usage method of fly-ash. On the other hand, alkaline activated cement attracts the great attention as the countermeasure of CO2 emission reduction in this field. However, alkaline activated cement has a huge problem of shrinkage property. In this study, the influence of expansion additives on the reaction mechanism of geo-polymer was investigated for improving the shrinkage resistance of geo-polymer. And, the reaction mechanism of fly ash based alkaline activated cement was also investigated. We also discussed the reaction mechanism and durability of fly ash based alkaline activated cement with alkaline activator.

研究分野：建設材料、無機材料工学、セメント化学

キーワード：建設材料 廃棄物有効利用 二酸化炭素排出削減 資源循環型社会 低炭素社会 アルカリアクティブイテッドセメント 耐久性 反応メカニズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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。セメントクリンカーを1トン焼成する際に発生する二酸化炭素は約1.1トンといわれており、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いる。このため、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、ジオポリマーとも総称されているアルカリアクティブイテッドセメント(以降、AAC)である。AACは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(以降、OPC)を全く使用せず、アルミナシリカ粉末とアルカリ溶液を混合し、OPCとは異なる反応を生じ硬化するセメントの総称であり、前者にはフライアッシュなどの産業副産物、後者には水ガラスと苛性ソーダの混合液などが用いられている。また、近年では反応性を向上させ初期強度を付与するために高炉スラグ微粉末を添加したものやシリカ源としてシリカフュムなどの超微粒子を使用したAACについても研究が進められている。

AACは、産業廃棄物を多量かつ有効に利用することが可能であり、OPCと比較して製造時の二酸化炭素排出量を大きく低減できる点が長所である。また、通常のセメント・コンクリートの弱点であるアルカリ骨材反応、強酸、高温に対する抵抗性にも優れていることが報告されており、骨材の枯渇問題への対応や特殊環境でのセメント・コンクリートの代替としての利用が期待されている。たとえば温泉水によるセメント・コンクリートの硫酸劣化が著しい大分の別府明礬温泉ではAAC(ジオポリマー)を用いて作製した縁石を設置し、その耐久性を評価する試みが大分工業高等専門学校の一宮一夫教授らの主導ですでに始まっている。また、オーストラリアでは空港の滑走路に適用した例があり、かつて米軍でも高温での耐久性が優れることから軍事施設の滑走路への適用が検討されていたとの報告もある。国際的にもAACに関連した、基礎物性や応用に関する研究が進められている。

しかしながら現在のAAC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、長期的な安定性には不明な点も多い。日本では40年ほど前にオイルショックのためにセメント系材料の安定供給が危ぶまれ、AACが注目された時期があった。しかし、この際に長期耐久性に対して不明な点が多数報告され、広範な使用には至らなかったようである。この理由の一つは、AAC硬化体のマトリックスを構成している生成物が判然としなかったこととされている。硬化体の中性化抵抗性、凍結融解抵抗性、高温抵抗性などの長期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。また、アルカリアクティブイテッドセメント(AAC)に使用されるアルミナシリカ粉末やアルカリ溶液は多様であり構成材料自体の品質のバラツキも大きく、材料の組合せによって生成する生成物も異なるものと推定される。しかし、現状の土木・建築分野の観点からの研究ではAACの初期強度を向上させる観点での配合や材料設計に関する研究にとどまっており、反応生成物の観点から耐久性について議論した例はない。従って、汎用性のある現在の普通セメントと比較して、セメント・コンクリート並みの性能を発揮できる配合や材料設計は不明確であり、AACを現行のセメント代替として汎用的なセメント系建設材料として使用するためには、AACの硬化・反応メカニズムを明確にし、反応生成物を解明することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、アルミナシリカ粉末としては現在石炭火力発電所から大量に発生しており、その有効利用方法の確立が求められているフライアッシュ、製鉄所から副生する高炉水砕スラグおよびコンクリートの収縮補償として用いられる膨張材を、アルカリ溶液としては、現在アルカリアクティブイテッドセメント(AAC)に広範に利用されている水酸化ナトリウムを使用し、下記の検討を行った。

- ・AACの反応メカニズムおよび反応生成物に及ぼすアルミナシリカ粉末およびアルカリ溶液の影響を検討する。
- ・AAC硬化体中に存在する反応生成物を解析し、生成物が耐久性および特性に及ぼす影響について検討する。

以上の研究成果を統合し、AACの反応メカニズムおよび生成物を明確にし、現在の普通セメントの代替材料として使用可能な汎用性を有するAACの材料設計を進める。

本研究の成果から我が国の建設分野へのアルカリアクティブイテッドセメントの適用に向けた提案が可能となり、建設産業からの二酸化炭素排出量を削減し、低炭素社会の実現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、アルカリアクティブイテッドセメントは従来の普通ポルトランドセメントの代替材料となる新材料と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が進められている。したがって、アルカリアクティブイテッドセメント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。

3. 研究の方法

反応の解析

粉体として JIS フライアッシュ 種灰、高炉水砕スラグを用い、アルカリ刺激剤としては 5mol/l の水酸化ナトリウム溶液を用いて、60 °C の環境で封緘養生し、アルカリアクティブイテッドセメント (AAC) ペーストを作製した。フライアッシュと高炉水砕スラグを併用したハイブリッド型 AAC については高炉スラグの置換率を 20% とした。所定の材齢経過後、粉末 X 線回折装置を用いて生成物を同定、解析した。

また、AAC に膨張材を添加した際の、AAC 中での膨張材の反応特性についても同様に調整し、解析を行った。

モルタルの長さ変化の測定

アルカリアクティブイテッドセメント (AAC) 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 の封緘養生で作成した AAC 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。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、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。

4. 研究成果

2016 年度は、アルカリアクティブイテッドセメント (AAC) の反応メカニズムおよび反応生成物について詳細に検討を加えた。

図 1 にフライアッシュを主原料とし、60 °C の環境下で養生した AAC の反応生成物について XRD による解析を行った結果を示す。

22 度のフライアッシュ中の非晶質相由来のブロードなピークは養生日数が経過すると減少しており、NaOH 水溶液中でフライアッシュ中の非晶質相の溶解反応が進んでいるものと考えられる。一方、養生日数が経過すると 32 度付近にブロードなピークが出現し、増加しており、これは反応が進行したことにより生成した非晶質のジオポリマー生成物に由来すると考えられる。また、6~12 度付近に結晶性の高いピークが出現し、これは Sodium Alumino Silicate Hydrate (NASH) ($14\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) であると同定された。

一方、60 °C 環境下で養生したフライアッシュと高炉水砕スラグを併用したハイブリッド型 AAC について、XRD によって解析を行った結果を図 2 に示す。

フライアッシュ単体の場合と同様に、養生 3 日までは 22 度のフライアッシュ原料中の非晶質相由来のブロードなピークは養生日数が経過すると減少し 31 度付近にフライアッシュの反応により生成した非晶質のジオポリマー生成物に由来するブロードなピークが出現し、増加することが確認された。しかし、養生 7 日ではフライアッシュ単体とは異なり、unknown 相の生成が確認された。フライアッシュ単体の反応ではこの生成物は確認されていないことから、これは高炉水砕スラグが反応したことにより生成したカルシウムシリケート水和物によるものと考えられる。このカルシウムシリケート水和物は反応初期から生成しているものと考えられ、フライアッシュに高炉水砕スラグを併用することで、アルカリアクティブイテッドセメントの初期強度を増進させることが可能であることが明らかとなった。

また、フライアッシュを用いたアルカリアクティブイテッドセメントでは耐酸性が非常に優れることも明らかとなり、これは反応生成物が非晶質物質であり酸に溶解しにくいためであると考えられた。

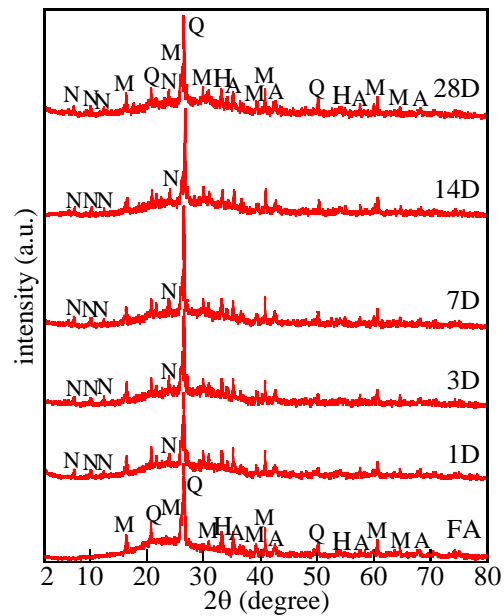


図 1 フライアッシュを用いた AAC 硬化体の XRD パターン変化

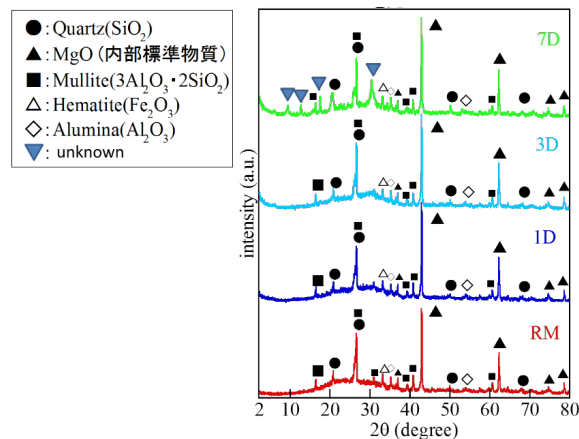


図 2 フライアッシュと高炉水砕スラグを用いたハイブリッド型 AAC の 60 度養生による XRD パターンの変化

2017年度は、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 AAC 硬化体を作製し、耐久性向上を目的とし膨張材を併用した際の膨張特性を検討した。

AAC 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 3 に示す。これまでに、AAC に膨張材を用いた報告は無いが、AAC 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、AAC 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。このように AAC 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収縮抵抗性を改善することに効果的であることが明らかとなった。

2018年度は、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 AAC 硬化体を作製し、膨張材を併用した際の化学的反応性およびイオン交換能を検討した。

の結果のように、P-CSA 系膨張材と CSA 系膨張材で膨張の効果が異なるため、AAC 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 4 に示す。

OPC の場合は既往の研究と同様に、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 AAC では CSA 系、P-CSA 系のいずれの膨張材を用いてもエトリンガイトは生成せず Na 型の AFm(NaCa₄Al₂O₆(SO₄)_{1.5} · 15H₂O)(AFm(Na))が主な生成物として確認された。AAC に膨張材を使用すると、セメント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、カルシウムアルミネート層状化合物 AFm(Na)が主に生成したと考えられる。また、AFm(Na)は膨張への寄与は小さく、AAC の膨張では CH が特に膨張に寄与するものと考えられた

AFm は陰イオン交換能を有するため、陰イオンである重金属の酸素酸イオンや塩化物イオンを固定できることが期待できる。また、高炉スラグの反応生成物にも AFm が存在することから、陰イオン固定能が期待された。さらに、フライアッシュの反応性生成物としては陽イオン交換能を有するゼオライト様の生成物が確認され、陽イオンの固定も期待できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

中村丞吾, 新大軌, 宇城将貴, 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, Vol.40, pp.1833-1838 (2018)

〔学会発表〕(計 3 件)

新大軌: 建設分野におけるジオポリマー技術の動向, 日本セラミックス協会 2018 年秋季シンポジウム (招待講演) (2018)

中村丞吾, 宇城将貴, 島崎大樹, 森泰一郎, 新大軌: 膨張材を混和したジオポリマーの水和反応, 日本セラミックス協会 2018 年年会 (2018)

新大軌, 大橋直人, 井町翔太郎, 尾添大輝, 景山そら, 竹田朝陽, 舟木芳, 中村丞吾: 建設材料としてのジオポリマーの反応機構と耐久性に関する研究, 日本セラミックス協会 2017 年秋季シンポジウム (2017)

〔図書〕(計 0 件)

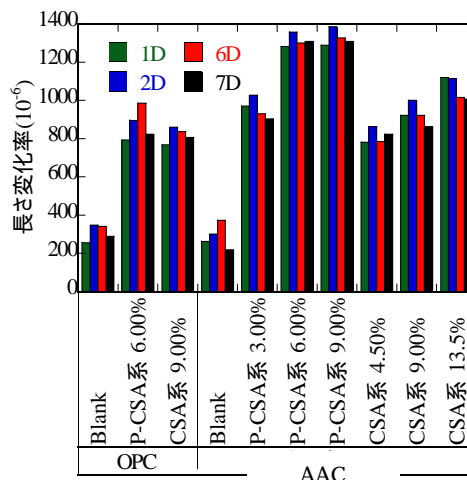


図 3 OPC、AAC モルタルの長さ変化率

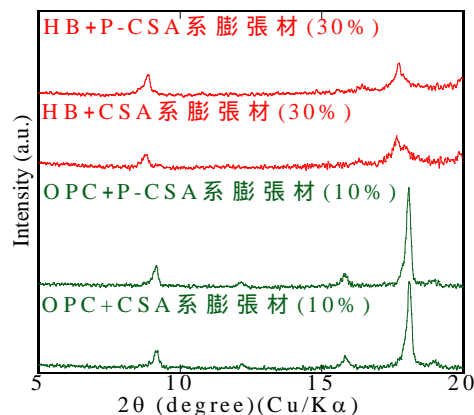


図 4 OPC と AAC に膨張材を置換した際の生成物の比較
: CH : AFt : AFm(Na)

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

5. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。