研究成果報告書 科学研究費助成事業

кЕ

今和 4 年 6月 6 日現在 機関番号: 10103 研究種目: 若手研究 研究期間: 2019~2021 課題番号: 19K15132 研究課題名(和文)アルカリ活性セメントの(C,N)-A-S-Hナノストラクチャー解析と高性能化 研究課題名(英文)(C, N)-A-S-H nanostructure analysis of alkali activated cement paste 研究代表者 金 志訓(KIM, Jihoon) 室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教 研究者番号:60827632 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、アルカリ活性セメントの加速炭酸化条件による物理的変化と化学的変化 の関係を調査した。アルカリ活性化セメントは、バインダーとして高炉スラグとフライアッシュを、アルカリ 活性剤としてケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを用いて調製されました。物理的変化は圧縮強度、pH、中 和実度から分析され、化学的変化はXRD、TG-DTG、および29Si MAS NMRから分析されました。 C-(N)-A-S-H構造 は炭酸化によって変化することが示され、圧縮強度が 合、炭酸化の加速によって圧縮強度が低下は見えない。 圧縮強度が低下することが観察される。 しかし、Naの濃度が高い場

研究成果の学術的意義や社会的意義 建設産業でのCO2排出量低減のために、一般的なセメントの使用量を減らすことができるアルカリ活性セメント は重要な研究である。しかし、その普通セメントと比べて、その長期的な評価はされてない状態であり、また構 造物の安全な利用のためには物理的および化学的な特徴を十分把握しておく必要がある。その観点から、この研 究の成果はコンクリート系材料の劣化現象である炭酸化に対するアルカリ活性セメントの挙動を確認しており、 さらに問題点となっ できると考えられる。

研究成果の概要(英文): In this study, we investigated the relationship between the physical and chemical changes by accelerated carbonation conditions of alkali-activated cements. Alkali-activated cements were prepared from binders composed of blast furnace slag and fly ash as well as alkali activators sodium silicate and sodium hydroxide. Physical changes were analyzed from compressive strength, pH, and neutralization depth, and chemical changes were analyzed from XRD, TG-DTG, and 29Si MAS NMR. The C-(N)-A-S-H structure is noted to change via carbonation, and the compressive strength is observed to decrease. However, in the case of Na-rich specimens, the compressive strength does not decrease by accelerated carbonation. This work is expected to contribute to the field of alkali-activated cements in the future.

研究分野: 建築材料

キーワード: セメント アルカリ活性セメント ジオポリマー 炭酸化 NMR

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、研究者個人に帰属します。



### 1.研究開始当初の背景

高炉スラグ(BFS)、フライアッシュ(FA)などアルミノシリケート系材料のアルカリ刺激反応を 通じて形成されるアルカリ活性セメント(AAC)は、CO2 排出低減型建築材料・環境配慮型建築材 料として魅力的な特性を持っており、ポルトランドセメント(OPC)の代替建築材料として活用さ れている。AAC の場合、OPC と比べてはるかに多くの配合変数が存在する。例えば、原材料、 アルカリ活性剤および化学添加剤の量によって多様な微細構造を持つ AAC の製造が可能であ る。一方、AAC の主要な縮重合反応生成物であるアルカリ性アルミノシリケート水和物(N-A-S-H)およびカルシウムアルミノシリケート(C-A-S-H)は、OPC の水和反応生成物であるカルシウム シリケート水和物(C-S-H)と比べて顕著な構造的な違いを見せており、これは建築物の耐久性お よび力学的特性に大きな影響を及ぼす。特に、刺激剤として活用されるアルカリ活性化剤の種類 と濃度は、部分的に誘導される Ca/Si/Al/Na の比率によって、微細構造および結晶性の変化に影 響を与えており、申請者の先行研究では、C-A-S-H および(C、N)-A-S-H での Na の結合による 炭酸化挙動および AI 系水和物での影響も確認されている。このように、生成物質の鉱物学的特 性および微細構造の違いは、AAC の性能を評価において既存の方法をそのまま適用するには無 理があり、AAC の微細構造分析に関する多くの研究が行われているが、150 年以上活用されて きた OPC に比べて非常に少ない実情である。

### 2.研究の目的

本研究は、AACの重合反応生成ゲルである(C, N)-A-S-Hの Ca/Si および Al、Na の比率による ナノストラクチャーを明確にし、各劣化条件による化学的•物理的な変化の観測を通じて実活用 の基礎になるデータを構築し、AACの高性能化を目的とする。

## 3.研究の方法

AAC の原材料(BFS、FA など)およびアルカリ刺激剤(Na<sub>2</sub>O•SiO<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O、NaOH など)による縮重 合反応生成物の合成から、材齢によるナノストラクチャーの発展および物理的特性を固体 NMR、 XRD など測定から観測する。得られた構造モデルによる劣化への影響を定量化し、炭酸化など 各劣化条件によるナノストラクチャーの変化挙動と物理的特性変化の関係性を確立する。

4.研究成果

1) アルカリ刺激剤の Na 濃度がジオポリマーの炭酸化に及ぼす影響の検討

BFS を用いた AAC の炭酸化による圧縮強度の結果、一 部の試験体が炭酸化により圧縮強度が低下することする が確認された(図1)。炭酸化による圧縮強度の低下は、材 料の耐久性の観点において重大な問題であり、炭酸化に よる圧縮強度低下メカニズムについて検討が必要であ る。さらに炭酸化による強度低下の要因として Na 濃度に よる影響が考えられ、アルカリ刺激剤にケイ酸ナトリウ ムを用いた場合でも Na 濃度を上げることで強度低下を防 止できる可能性が考えられるため、新たに Na 濃度を増加



止できる可能性が考えられるため、新たに Na 濃度を増加 図 1 炭酸化よる圧縮強度の変化(例) させたケイ酸ナトリウムを用いて実験を行う。また炭酸化前後での Na の結合状態や NaHCO3 の 生成程度について評価するため <sup>23</sup>Na 3QMAS NMR を用いた詳細な分析を行い、Na 濃度による影 響について検討を行う。表 1 に Na 濃度による試験体の調合表を示す。

役_1 ヽー ヘー 武徳仲の 詞 ロ (g)									
計除休	水始今村比	独合材	アルカリ刺激剤		Na <sub>2</sub> O/	SiO <sub>2</sub> /			
市以祠央   平	小和口勺儿		SS	SH	Binder	Na <sub>2</sub> O			
B100_SS		BFS	0	-	0.045	2.028			
B100_SSH	0.4	BFS	0	0	0.074	1.000			
B100_SH		BFS	_	0	0.123	0.123			

# 表\_1 ペースト試験体の調合 (g)

① 圧縮強度

<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR

図2に材齢による圧縮強度の変化を示す。強度低下の防 止策として新たに追加した B100\_SSH では炭酸化によ る圧縮強度の低下がないことを確認し、アルカリ刺激剤 にケイ酸ナトリウムを用いた場合でも、Na 濃度を上げ ることで炭酸化による圧縮強度の低下を防ぐことが可 能である。



#### 図 2 Na 濃度の異なる試験体の炭酸化よる圧縮

図 3 に<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR による炭酸化前後での Na の結合状態の変化を示す。<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR

では Na のピークを 3 次元で示すことが可能であり、 ピークの発生した座標から生成物の定性および定量 を行う。

材齢 8 週では、すべての試験体で C-(N)-A-S-H のピ ークが確認でき、さらに B100\_SH では Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピ ークを確認し、XRD の白華でも確認されたように B100\_SH では促進炭酸化前の材齢 8 週においても表 面部は炭酸化生成物が生成される。

促進炭酸化 8 週の結果では、すべての試験体で炭酸 化によって構造変化した C-(N)-A-S-H のピークと NaHCO<sub>3</sub> のピークを確認した。B100\_SS では炭酸化に よって構造変化した C-(N)-A-S-H のピークが1つ確 認できるが、B100\_SSH では構造変化した C-(N)-A-S-H のピークが2つ確認でき、Na 濃度の差により炭酸 化後の C-(N)-A-S-H 構造の変化に差が生じる。

また B100\_SS や B100\_SSH においても NaHCO3 の生 成が確認できるが、B100\_SH での NaHCO3 のピーク 強度は 32.7mabn と、B100\_SS の 5.2mabn や B100\_SSH の 3.0mabn に比べてかなり多い。B100\_SH はほかの 試験体に比べて Na 濃度が高いため炭酸化によって 大量の NaHCO<sub>3</sub>が生成していると考えられる。



図 3 炭酸化前後での<sup>23</sup>Na 3QMAS NMRの測定結果

細孔構造分析

図4に炭酸化前後でのモルタル試験体の水銀圧入法による細孔構造分析の結果を示す。 促進 炭酸化によって圧縮強度が低下した B100\_SS では、炭酸化によって C-(N)-A-S-H の重合収縮 に伴う細孔の粗大化が予想されていたが、予想通り炭酸化によって細孔が粗大化する結果を確 認した。炭酸化によって、100-4000nm 付近の細孔の粗大化および 10nm 付近の細孔の減少が確 認でき、炭酸化によって圧縮強度が低下する原因であると考えられる。しかし 炭酸化によって 強度が低下しなかった B100\_SSH においても、炭酸化によって 200-4000nm 付近の細孔の粗大 化が確認できる。モルタル試験体レベル(φ50×100nm)で考えると、炭酸化によって表面部の細孔 のみが変化し、試験体内部まで細孔の粗大化および収縮ひび割れが進行していない可能性が考 えられるが、これについては次のひび割れ観察の結果で検討を行う。一方 B100\_SH の結果では、

炭酸化による細孔の粗大化は 確認できず、さらに 100-10000nm の範囲の細孔の緻密 化が確認できる。<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR の結果において炭酸化 によって NaHCO<sub>3</sub> が大量に生 成されることが確認されたこ とから、NaHCO<sub>3</sub>の生成による 緻密化であると考えられる。



ひび割れ観察

図 5 に材齢 12 週の各モルタル試験体のひび割れを見やすくするためにひび割れ部のみをトレ ースした図を示す。B100\_SS と B100\_SSH では促進炭酸化によりひび割れが生じることが確認 された。B100\_SS では炭酸化によって圧縮強度が低下したことに対して、C-(N)-A-S-H の炭酸化 による収縮ひび割れが予想されており、予想通りの結果となった。また促進炭酸化を行っていな くてもひび割れが生じているが、促進炭酸化を行った試験体はひび割れが内部まで進行してお りこの違いが圧縮強度への影響として表れたと考えられる。

また B100\_SSH においてもひび割れが生じていることが確認できるが、炭酸化による圧縮強度 の低下は確認されていない。これについても内部までひび割れが進行していないため圧縮強度 の低下がみられないと考えられる。しかし今回行った試験よりもより長期で検討を行った場合、 ひび割れが内部まで進行し圧縮強度が低下する可能性がある。

一方で B100\_SH ではひび割れが確認されなかった。B100\_SH では、炭酸化による圧縮強度の低下は見られず、B100\_SS に比べて収縮ひび割れが小さいもしくは生じていないと予想され

ていたが、予想通りの結果と なった。B100\_SH の試験体で も炭酸化による変化は確認さ れるが、炭酸化の進行は試験 体表面部のみで発生してお り、CO2 および炭酸化が内部 まで進行しないと考えられ る。



図 5 材齢 12 週のひび割れ観察結果(ひび割れ部のトレース)

## 2) 全体の考察

① 炭酸化による圧縮強度低下のメカニズム

以上の結果から B100\_SS での炭酸化による圧縮強度低下のメカニズムについて検討を行った。まず炭酸化によって C-(N)-A-S-H に含まれる Ca が溶出することで C-(N)-A-S-H の構造に変化が生じ、C-(N)-A-S-H がさらに重合され、それに伴った重合収縮が発生する。重合収縮によって細孔の粗大化および細孔の粗大化に伴って試験体全体にひび割れが発生し、試験体内部までひび割れが進行した結果、圧縮強度が低下すると考えられる(図 6)。また C-(N)-



A-S-H が縮重合し Na が吸着することで細孔溶液中の pH が低下する。

アルカリ刺激剤の Na 濃度が炭酸化後の圧縮強度に及ぼす影響 炭酸化による圧縮強度低下の防止策として、Na 濃度を上げたケイ酸ナトリウムとして Na2O/B=0.074 の B100\_SSH を追加し実験を行った結果、B100\_SSH では炭酸化によって圧縮強 度が低下せず、炭酸化による圧縮強度の低下を防ぐことができることを確認した。しかし炭酸化 により細孔構造が粗大化し、ひび割れが発生する結果を確認した。この原因として B100\_SSH の 場合、B100\_SS のようにひび割れが中心部までは進行しておらず、中心部は健全な状態であるた

め、圧縮強度が低下しなかったと考えられる。 また B100\_SH では、ひび割れ観察、pH および中性化領域の測定において pH の低下およびひび 割れは確認されなかった。この原因として炭酸化によって NaHCO3 や Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が試験体表面に大 量に生成されることで細孔構造が緻密化し CO2 の浸透を抑制していると考えられる。 これらの結果を踏まえると BFS ベースのジオポリマーの場合、耐炭酸化性を考慮すると Na 濃

度を上げたケイ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>O/B=0.074)または水酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O/B=0.123)を用いることが望ましい。

# 5.主な発表論文等

# 〔雑誌論文〕 計2件(うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件)

1.著者名 Yamazaki Yuto、Kim Jihoon、Kadoya Keisuke、Hama Yukio	4 . 巻 13
2. 論文標題	5.発行年
Physical and Chemical Relationships in Accelerated Carbonation Conditions of Alkali-Activated Cement Based on Type of Binder and Alkali Activator	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Polymers	671 ~ 671
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3390/polym13040671	有
「オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	該当する

1.者者名 山崎雄斗, 金志訓, 濱幸雄, 角谷慧祐	4.
2.論文標題	5 . 発行年
結合材およびアルカリ刺激剤の種類によるジオポリマーの炭酸化に関する研究	2020年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
コンクリート工学年次論文集	1798 ~ 1803
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
なし	有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6.研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

# 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------