

令和 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变化と化学的变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。物理的变化は圧縮強度、pH、中和深度から分析され、化学的变化は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、圧縮強度が低下することが観察される。しかし、Naの濃度が高い場合、炭酸化の加速によって圧縮強度が低下は見えない。

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、さらに問題点とその原因を考察していることで、これからの研究および開発のための基礎データとしての役割が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

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Na₂CO₃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NaHCO₃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NaHCO₃が生成していると考えられる。

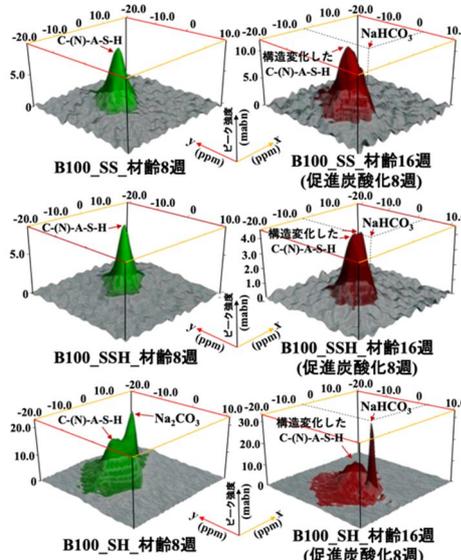


図3 炭酸化前後での²³Na 3QMAS NMRの測定結果

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(φ50×100mm)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。²³Na 3QMAS NMRの結果において炭酸化によってNaHCO₃が大量に生成されることが確認されたことから、NaHCO₃の生成による緻密化であると考えられる。

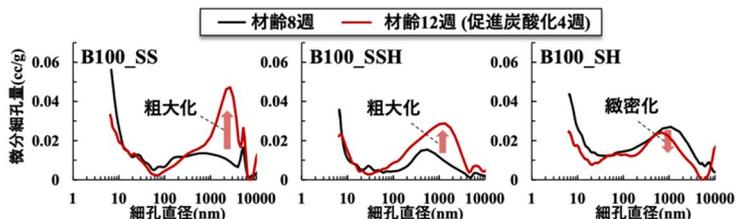


図4 炭酸化による細孔分布変化

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。

B100 SS		B100 SSH		B100 SH	
気中養生	促進炭酸化	気中養生	促進炭酸化	気中養生	促進炭酸化

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。

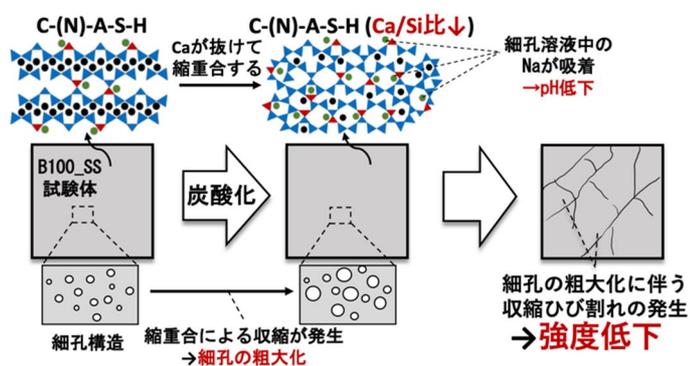


図 6 炭酸化による圧縮強度低下のメカニズム

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 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}=0.074$ 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 NaHCO_3 や Na_2CO_3 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 CO_2 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 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}=0.074$) または水酸化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}/\text{B}=0.123$) 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 Physical and Chemical Relationships in Accelerated Carbonation Conditions of Alkali-Activated Cement Based on Type of Binder and Alkali Activator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 671 ~ 671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13040671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 山崎雄斗, 金志訓, 濱幸雄, 角谷慧祐	4. 巻 42
2. 論文標題 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	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 1798 ~ 1803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 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
---------	---------