高機能ジオポリマーをコンクリートに利用する

ジオポリマーは主にセメントコンクリートの代替として研究されていますが，ジオポリマーには，成形体としてイオン交換能を有し，酸に比較的強いことなど，多くの機能を有しています。本記事では交換性陽イオンを水素イオン化したジオポリマーの作製とコンクリートに生じるアルカリシリカ反応抑制材へのジオポリマーの適用について紹介します。

上原　元樹
Motoki Uehara
材料技術研究部
コンクリート材料研究室
室長
[専門分野]無機材料，新材料探索

佐藤　隆恒
Takatsune Sato
材料技術研究部
コンクリート材料研究室
副主任研究員
[専門分野]無機材料，岩石地質

ジオポリマーとは

ジオポリマーとはどんな材料でしょうか。実は今のところ，全ての人が納得しているはっきりとした定義はありません。各研究者が，自身の研究内容に沿った形で定義していることが多いようです。おそらく，今後学会などで共通認識が確立されていくものと考えられます。

その研究は，主に1980年代頃から進められ，材料としてケイ素（Si）やアルミニウム（Al）を主成分とする非晶質（☞参照）粉体とアルカリ成分とを重合硬化させることから始まりました。この反応が岩石の生じる反応と似ていることから地球（ジオ）の重合体（ポリマー），すなわち「ジオポリマー」と名付けられました。主に使われる非晶質粉体は，陶磁器の材料や紙のコート剤として使われるカオリンを焼成したメタカオリンや石炭火力発電の副産物である石炭灰（☞参照）などです。特にコンクリート材料であるセメント硬化体の代替として使う場合，産業副産物の使用により環境負荷が低減し，かつ安価な石炭灰が多く使われます。

☞ 非晶質とは

周期的な原子配列を有する物質を結晶質と言います。代表的なものは水晶などです。非晶質とは，結晶質の反対の意味で使われ，周期的な原子配列を持ちません。代表的なものはガラスやゴムなどです。ただし，ごく近い範囲での原子の配列は存在するため，それを出発材料にした場合，その程度により単純に同じ化学組成の物質を混合したものとは反応性が異なります。

☞ 石炭灰

石炭火力発電で石炭を燃焼した際に生じる灰が石炭灰です。その中で浮遊する灰を集めた細かな球状の粒子をフライアッシュといいます。フライアッシュは結晶質として石英やムライトを含み，残りは Si や Al の酸化物を主成分とする非晶質です。

☞ 高炉スラグ

製鉄業で鉄鉱石から鉄を取り出す溶鉱炉を高炉と呼びます。この鉄を取り出すときに副産物として生じるのが高炉スラグです。特に溶融したスラグを急冷したものは，Si，Ca，Al の酸化物を多く含む非晶質となり，高炉セメントの材料となります。

ただし，実際には火力発電の炭種や焼成温度の違いにより石炭灰の反応性も異なってきます。さらに，石炭灰単体で使用するだけでなく，カルシウム（Ca）を多く含む高炉スラグ（☞参照）も一緒に使われることが多くなってきています。現実的には，石炭灰などのSi-Al系と高炉スラグなどのCa-Si-Al系の材料が，使い道により異なる配合で複合的に使われていくだろうと考えられます。その場合，その配合により生成物の強度や化学的特性が大きく異なりますが，現在それらをひと括りに「ジオポリマー」として扱われており，評価が混乱する要因となっています。そこで，鉄道総研では下記に紹介する各種試作に加えて，ジオポリマーの実用化のために，この配合と硬化体特性の相関を明らかにする研究も進めています。

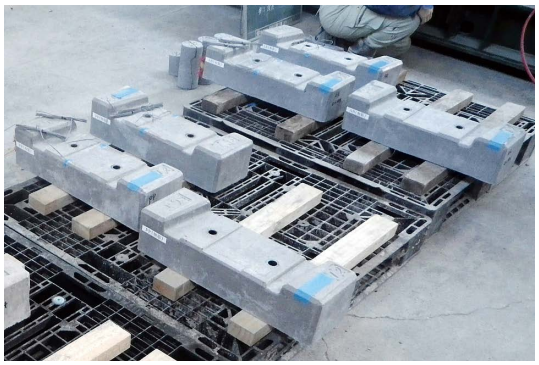

図1　試作したジオポリマー短まくらぎ

図2　試作したジオポリマー外壁材

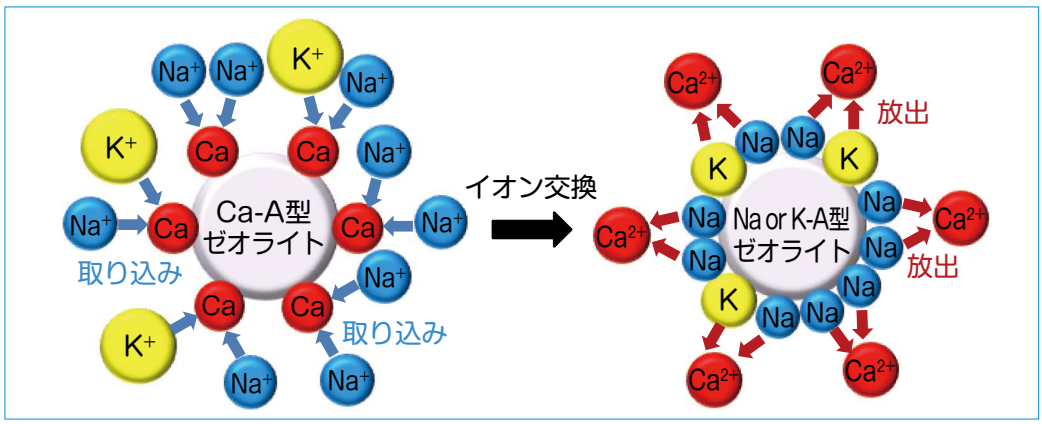

図3　Ca-A型ゼオライトのコンクリート中でのイオン交換模式図

ジオポリマーの硬化体としての利用

ジオポリマーは，主にコンクリートに使うセメント硬化体の代替として研究が進められています。この材料は酸に侵されにくく化学的耐久性が高いのが特徴です。地下鉄トンネルなどでは漏水により化学的耐久性が求められることがあることから，この特徴を活かして主に地下鉄などで用いられる短まくらぎをジオポリマーで試作しました[1]（**図1**）。特に短まくらぎの鉄筋組み立て工程の削減も考慮し，ジオポリマー短まくらぎは繊維補強を行い，鉄筋数を減らしました。この繊維補強ジオポリマー短まくらぎは，鉄筋数を減らしても市販で最も要求スペックの高い鉄筋短まくらぎと同等の性能となることを確認しており，現在，実用化を目指しています。

また，ジオポリマーの外壁材も試作しています（**図2**）。ジオポリマーはその成り立ちが岩石に近く，磨くと岩石調の肌合いとなります。また，ジオポリマー硬化体そのものに着色が可能なうえに型枠への追随性がよく，細かい紋様にも充填できるため，セメント硬化体ではできない，シャープなエッジの造形も可能です。これらジオポリマーの意匠性の良さを活かした外壁材の実用化を目指した検討も現在進めており，長期的な暴露試験を行っています。

ジオポリマーの機能性の利用（陽イオン交換能）

メタカオリンや石炭灰などのSi-Al系材料から作製したジオポリマーは，その機能性の一つとして，陽イオン交換能を有しています。陽イオン交換能は，その交換イオン種によりさまざまな用途に用いられ，アルカリイオンを取り込む場合は，ASR（アルカリシリカ反応）の抑制にも利用可能です。陽イオン交換能とは接触している溶液に含まれるイオンを取り込み，代わりに自らの持つ別種のイオンを放出する機能です（**図3**）。この機能で有名なのはゼオライトです。**図3**は，鉄道総研で開発したカルシウム（Ca）-A型ゼオライトのコンクリート中でのイオン交換模式図です。このCa-A型ゼオライトはコンクリート中のナトリウムイオン（Na^+）やカリウムイオン（K^+）を取り込み，カルシウムイオン（Ca^{2+}）を放出します。反対に広く市販されているNa-A型ゼオライトは，**図3**の矢印の反対方向の反応を利用して粉末洗剤のビルダー（助剤）として使われています。すなわち，洗剤水中ではCa^{2+}を取り込みNa^+を放出することで，軟水化し洗剤の効果を高めています。このように，自分自身の骨格構造はそのままで，特別な陽イオンだけをその溶液濃度に応じて交換する材料がイオン交換材です。ジオポリマー

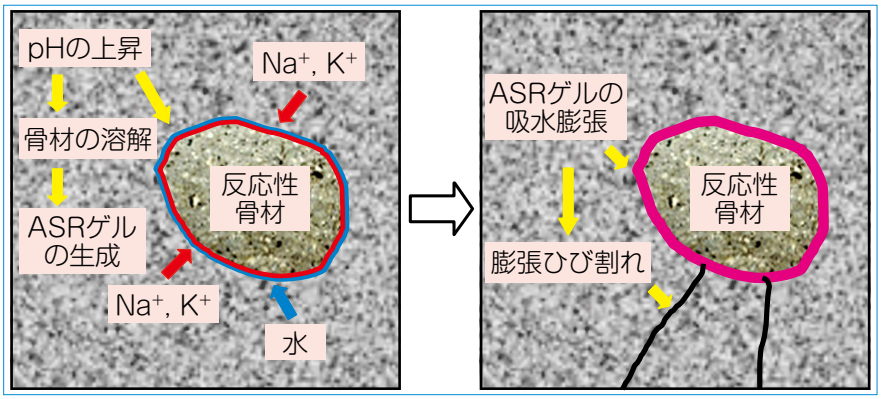

図4　ASRの模式図

図5　ASRによるひび割れ

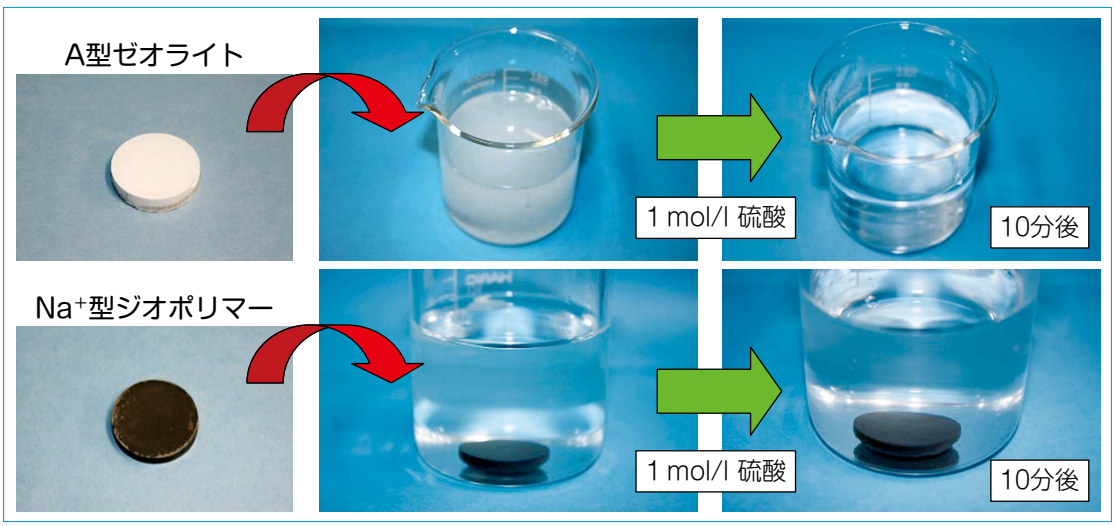

図6　A型ゼオライトとジオポリマーの酸に対する抵抗性比較

は，ゼオライトに匹敵するイオン交換能力を持つうえに，硬化体として自由に成形できる特徴を有する点で非常に珍しいものです。

ASR抑制材へのジオポリマーの利用

ASRは，**図4**に示すようにコンクリート躯体のpHがアルカリ成分（Na^+やK^+）により上昇し，骨材中のSi成分が溶け出すことで生じます。ここで，生じたアルカリシリカゲルが吸水膨張して**図5**に示すようコンクリート躯体にひび割れが生じます。したがって，(1) pHの上昇の原因となるアルカリ成分を抑制する，(2) ゲルの生成および吸水膨張の原因となる水の供給を抑える，(3) アルカリと反応する骨材を使わない，の3点のいずれかを実行すればASRは抑制されます。

鉄道総研ではまず前述 (1) の対策から，Ca^{2+}を放出し，アルカリ成分を取り込むことでASRを抑制するCa-A型ゼオライトのASR抑制材を実用化しました。続いて，アルカリ成分を取り込むことは同様ですが，生じるゲルの膨張性を小さくする効果の高いリチウムイオン（Li^+）を放出することで，よりASR抑制効果を高めたLi-EDI型ゼオライト[2]の合成法を開発しました。これは，現在コンクリートのASR抑制用ひび割れ注入材として実用化を進めています。ただし，Liはコンクリート用の材料としては高価なため，将来的にはより廉価な材料も求められています。

そこで，筆者らは，アルカリ成分としてNa^+やK^+を取り入れ，水素イオン（H^+）を放出して，コンクリートのpHを下げるような物質があればASRの抑制が簡単なのではないかと考えました。

ところで，現在ASR抑制用イオン交換材として使用しているゼオライトの交換性陽イオンをH^+とするには，酸処理が簡単ですが，実際には酸に弱いものも多く，比較的複雑な処理が必要です。酸処理に強いゼオライトもありますが，そのような種類のゼオライトはそもそものイオン交換能が小さいことが多く，今回の目的にはふさわしくありません。**図6**はA型ゼオライトとジオポリマー粉体の錠剤を硫酸に浸漬した際の写真です。今までASR用材料として使用してきたイオン交換能の大きいA型ゼオライトは，酸に弱く完全に溶けてしまいます。一方，ジオポリマーは酸に侵されることなくその構造を維持します。

図7はH^+型ジオポリマーの作製法の概略です。初めに一般的なジオポリマー硬化体の作製法と同じように，Na^+型のジオポリマーを作製します。それを75μm以下に粉砕し，その粉体を硝酸あるいは硫酸溶液に漬けることで

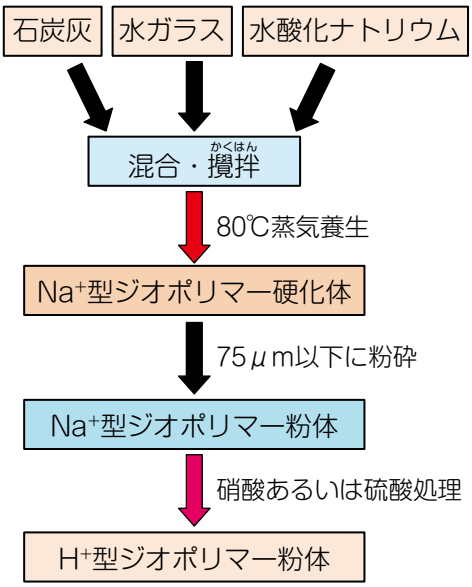

図7　H⁺型ジオポリマー粉体の作製法

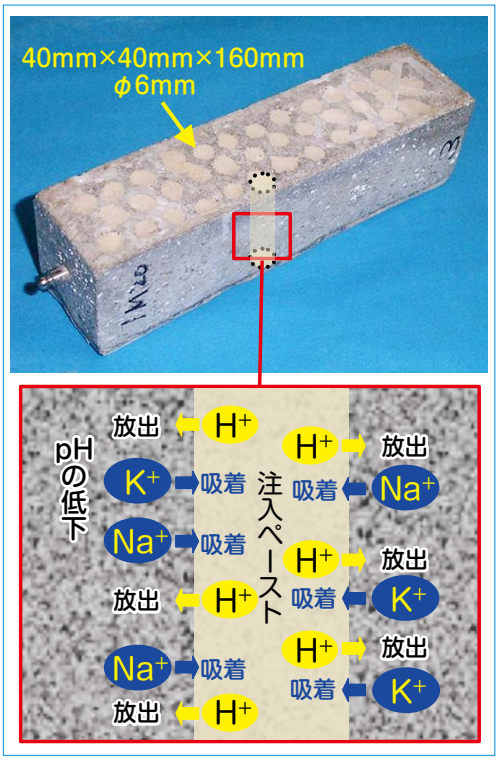

図8　ASR試験体の模式図

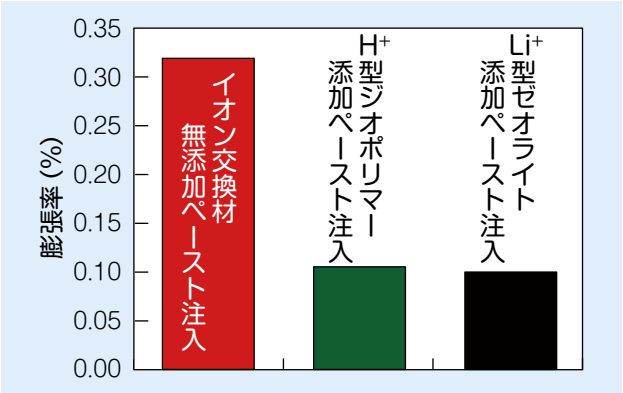

図9　ASR膨張抑制試験結果

H⁺型ジオポリマー粉体を作製できます。ASR抑制確認試験は，まずは現在市販しているASR用ひび割れ注入材への利用を考えて，**図8**の方法で行いました。すなわち，ひび割れ注入材として効果を発揮するためには，ひび割れ箇所の充填材から，ASRの生じている周りのコンクリートにH⁺を放出し，周りのコンクリートからはNa⁺やK⁺のアルカリ成分を吸着することで躯体のpHを低減することが必要です。そこで，アルカリ成分を添加してASR反応性骨材を使用した孔の空いたモルタルを作製し，そこにH⁺型ジオポリマー粉体を添加したセメントペーストを注入してASR抑制効果を検討しました（**図8**）。

ASRは吸水膨張によって引き起こされるため，40℃で相対湿度がおよそ100％の高湿度環境下に置き，その膨張挙動を観察します。**図9**は，その膨張挙動を観察した結果です。ここで，膨張率が小さいということはASRを良く抑制したということになります。図から明らかなように，イオン交換物質を添加していないセメントペーストを孔に注入したものと比較して，H⁺型ジオポリマーを添加したセメントペーストを注入したものは膨張率が小さく，Li⁺型ゼオライトのそれに匹敵する抑制効果が得られています。

ただし，実際にひび割れ注入材として使用するためには，微細なひび割れに注入できるよう粒子の微細化が必要です。また，現在最も抑制効果が高くなる作製配合などがわかっていないため，配合を明らかにしていくことが必要です。本材料は非常に強度が大きく，イオン交換能を有する硬化体が安価に得られるため，骨材の代替など既存のイオン交換物質とは異なる使い方も考えられます。

まとめ

現在，鉄道総研で研究開発を進めているジオポリマーのコンクリート代替としての利用法の他に，その機能性を利用したASR抑制材開発の概略を解説しました。ここではできるだけわかりやすく，ASR抑制効果に関してイオン交換という機能に絞って記述しています。しかし，実際には，イオン交換物質そのものがアルカリ環境で溶解することでアルカリ成分を消費してpHの低下が生じることもあり，コンクリート中でのASR抑制要因は複雑です。現在，筆者らは，ASRの発生および抑制機構など複雑な要因の研究を進めながら，新材料であるH⁺型ジオポリマーによるASR抑制法の開発を進めています。この研究は始まったばかりであり，先に示したように微細化技術，効果的な作製配合，ジオポリマー硬化体の特長を活かした使用方法を検討し，次世代の材料として開発を進めています。RRR

文　献

1) 上原ほか：ジオポリマー法による繊維補強短まくらぎの試作，鉄道総研報告，Vol.28，No.2，pp.11-16，2014
2) 上原ほか：Li含有ゼオライトを用いたアルカリシリカ反応抑制材料の開発，鉄道総研報告，Vol.25，No.10，pp.5-10，2011