

令和7年度 卒業論文

高炉スラグと水酸化ナトリウム水溶液からなる
ジオポリマーペーストの Winter-Chambon 基準による
ゲル化点測定

名古屋大学 工学部 物理工学科

増淵研究室

082220262 鈴置晃洋

要旨

ジオポリマーとは、高アルカリ条件においてアルミノケイ酸塩が重縮合することによって三次元ネットワーク構造をつくる三次元無機ポリマーである。近年、この材料は建築の分野で大きな注目を集めている。しかしながら、この材料は社会において実際に活用されている場面は少ない。その原因としてはこの材料の力学特性や固化挙動への基礎知識が不足しているからである。多くの研究では、この材料の最終的な力学特性に注目しており、固化過程をレオロジーの観点から調べた研究は少ない。そこで本研究では、固化過程でも重要なゲル化点に注目して研究を行った。具体的には、高炉スラグを原料として水酸化ナトリウムで活性化させたジオポリマーペーストを対象として、そのゲル化点を実験的に評価したことに加えて、反応熱測定を行うことでジオポリマーペーストのレオロジー測定と反応熱測定を比較し、その経時変化を評価した。その結果、ジオポリマーペーストの反応進行度は試料によって異なるが最終的な物性は変化しないことが示唆された。

目次

要旨	1
第1章 緒言	3
1.1 ジオポリマーの概要	3
1.2 ジオポリマーの反応機構	4
1.3 ジオポリマーペーストの物性	5
1.4 線形粘弾性測定	6
1.5 固化現象の評価方法	7
1.6 本研究の目的	8
第2章 実験手順	9
2.1 ジオポリマーの作成方法	9
2.2 実験方法	10
第3章 実験結果・解析	12
3.1 今回使用したジオポリマーペースト	12
3.2 混合後待機時間違いにおけるひずみ分散測定	13
3.3 周波数違いにおける時間掃引測定	15
3.4 反応熱の測定	22
第4章 考察	25
4.1 ゲル化点が測定できなかった原因について	25
第5章 結論	27
謝辞	28
参考文献	29

第1章

緒言

1.1 ジオポリマーの概要

ジオポリマーとは、1991年、J.Davidovitsによって提唱された無機ポリマー材料である [1]。ジオポリマーは高アルカリ条件下においてアルミノケイ酸塩が化学的に活性化され、溶解および縮重合を経て三次元ネットワーク構造を形成する材料である。

ジオポリマーはコンクリートの代替材料として注目されており、その理由としてジオポリマーの原料および反応機構の特徴が挙げられる。ジオポリマーの原料として、フライアッシュ、メタカオリン、高炉スラグなどのアルミノケイ酸塩材料が用いられる。ここで、メタカオリンはカオリナイトを焼成することで得られる非晶質材料であるのに対して、フライアッシュや高炉スラグは工業製品の副産物である。これらの材料を利用していることから、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートと比較して、二酸化炭素の排出を大幅に低減できる可能性があり、ある試算ではおよそ80%の二酸化炭素を削減できると言われている [2]。

またジオポリマーの反応機構の特徴に着目し、月や火星における建設材料としてジオポリマー系コンクリートを応用する研究も検討されている。ジオポリマーの反応において重要な要素は、原料中にSi,Alが含まれている点であり、これらは月や火星の表面物質にも豊富に存在していることが知られている。そのため、現地資源を原料として利用し、地球からはアルカリ活性剤のみを運搬することで、宇宙空間での建設材料として利用できる可能性が示唆されている [3]。

このようにして実用化が期待されているジオポリマーであるが、実際に建造物に使用されている例が一部存在する。例として、オーストラリアのブリストンウェルキャンプ空港が挙げられる。この空港の建設時には約 $40,000m^3$ のジオポリマーコンクリートが使用されたことが報告されている [4]。これは2015年当時の世界最大規模のジオポリマーコンクリートの実用例とされており、使用場所として空港の誘導路、駐機場、航空機の旋回部などの航空機の交通量が多い部分で使用された。

このことから見ても、ジオポリマーコンクリートの強度に関する問題は概ね解決されてると言っていだろう。しかしながら、ジオポリマーコンクリートの存在が普及してるとは言い難い。この原因の一つとして、ジオポリマーの反応の複雑さや、固化過程の知識不足が挙げられる。そこで、以下では現在理解されている、ジオポリマーの反応機構について述べる。

1.2 ジオポリマーの反応機構

ジオポリマーの反応機構を完全に解明することは依然として困難であるが、これまでの研究に基づくと、その反応過程は以下のように整理することができる [5]。まず、高アルカリ条件下にアルミノケイ酸塩をさらすと、アルミノケイ酸塩中の Al および Si はそれぞれアルミン酸イオンおよびケイ酸イオンとして溶出する。これらの溶出種は、脱水反応を伴った縮重合反応を経て結合することで、アルミノケイ酸ネットワーク構造を形成する。以下にジオポリマーにおける縮重合反応の概略を示す。

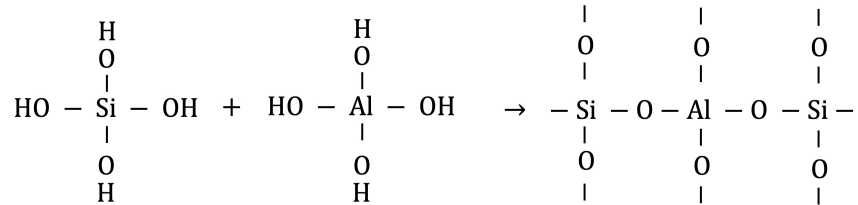


図 1.1 ジオポリマーの縮重合の概略図

図 1.1 のような構造が骨格の基本となっている。この時、Al に注目すると負電荷を帯びていることから、溶液中に存在する Na^+ や K^+ などのアルカリ金属が全体の電荷を補償するためにネットワーク内に取り込まれるとされている [1]。よって全体の構造としては以下のように書ける。

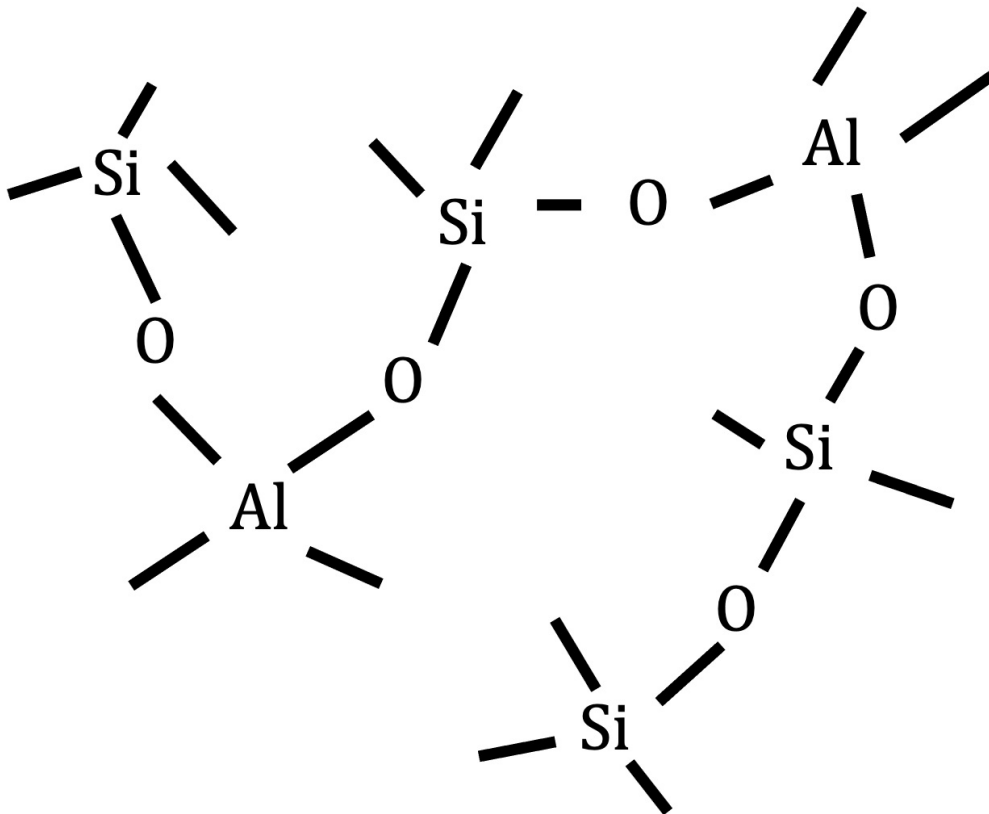


図 1.2 ジオポリマー構造の概略図

また、図 1.2 のような構造は経験式として次のようにかける。

$$M_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1.1)$$

ここで M はアルカリ金属、 $z=1,2,3$ のいずれかが入る。 n は重縮合度を示している。またこの構造は Si/Al 比によって名称が異なっている。Si/Al 比が 1 の時の構造をポリシアレイト、Si/Al 比が 2 の時の構造をポリシアレイトシロキソ、Si/Al 比が 3 の時の構造をリシアレイトジシロキソと呼ぶ [6]。図 1.2 のような構造は非晶質から半結晶質までの幅広い形態をとるとされている [1]。

この反応の硬化挙動は温度変化に対して敏感であり、使用する原料の種類によって反応が進行しやすい温度が異なることが知られている。20 °C 付近では高炉スラグを原料としたジオポリマーがよく反応し、60 °C 以上になると、フライアッシュを原料としたジオポリマーの反応がよく起こるとされている [2]。

このようにして生成するゲルの種類は、反応に用いる原料中のカルシウム含有量に強く依存するとされている [7]。例えば、メタカオリンやフライアッシュなどのカルシウムの含有量が少ない原料を用いた場合、主として、N-A-S-H ゲルと呼ばれる反応生成物が形成される。ここで、N-A-S-H とはセメント化学における酸化物略号を用いて表現されており、このゲルは、 $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ を主成分とすることを示している。このゲルは図 1.1 に示すように、Si-Al の結合を主骨格とした三次元アルミノケイ酸ネットワーク構造を特徴とする。

一方、高炉スラグなどのカルシウム含有量が高い原料を用いた場合には、C-A-S-H ゲルと呼ばれる反応生成物が形成される [7]。C-A-S-H も同様に、セメント化学における酸化物略号を用いており、このゲルは $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ を主成分としていることを示している。C-A-S-H ゲルは天然鉱物のトバモライトに類似した層状構造を基盤とし、カルシウム層とシリケート鎖が積層した構造を有する。この構造中では Al が Si の一部分を置換することで成り立っている。

さらに、カルシウム含有量が少ない原料と多い原料を併用した場合には、N-C-A-S-H ゲルと呼ばれる反応生成物が形成される。このゲルは N-A-S-H ゲル中に Ca^{2+} が取り込まれることで Na^+ の一部が Ca^{2+} に置換される。N-C-A-S-H ゲルの特徴は、三次元アルミノケイ酸ネットワークを維持しつつ、局所的に C-A-S-H ゲルに類似した構造を併せ持つ点にあり、N-A-C-H ゲルと C-A-S-H ゲルの中間的な性質を示す。これらの三種類のゲルは、ジオポリマーの硬化後の物性に大きく関与することが報告されており [7]、生成するゲルの違いが力学特性の発現における重要な要因となっている。次に、ジオポリマーペーストの物性について述べる。

1.3 ジオポリマーペーストの物性

ジオポリマーペーストの物性として重要な要素として、ペーストの流動性と硬化時間が挙げられる。まず、ペーストの流動性は、ジオポリマーコンクリートを実用化した際の、ポンプによる押し出し輸送にとって重要視されている。近年の研究では、従来のセメントペーストと同様に降伏性流体的な挙動が見られることが示唆されている [8]。降伏性流体の特徴としては、降伏挙動が見られる塑性物質である。ここで、降伏挙動とは、ある応力 σ_y までは弾性体と同様の振る舞いをするが、その値を超えると、構造が壊れて回復しない変形が起こることである。この時のある応力 σ_y の値のことを降伏値または降伏応力と呼び、構造が壊れて回復しない変形を示す性質を塑性と呼ぶ。塑性は固体粒子分散系のレオロジーにおいてよく見られる性質である。

次にジオポリマーペーストの弾性率 G について述べる。先述したように、ジオポリマー硬化条件やアルカリ活性剤の選択に強く依存しているが、高炉スラグを原料としたジオポリマーペーストは、弾性率

$G \approx 12\text{-}47\text{GPa}$ にも達すると示唆されている [7]。

またジオポリマーペーストの粘度 η についての先行研究 [9] によると、フライアッシュを原料としたジオポリマーペーストでは経時変化によって、粘度が上昇することがわかっている。また、高速せん断を印加したのちに、低速せん断を印加すると粘度の回復が見られた。この性質は、ジオポリマーが 3D プリンターへの応用できる可能性を示唆している。

今回の研究対象である高炉スラグと水酸化ナトリウム水溶液からなるジオポリマーペーストの反応では混合後、最初の 1 時間に多くの生成物を形成した後、12 時間以内に構造の大部分が形成され、反応熱は、初期に鋭いピークを持ち、それ以降微量の熱量を放出していると言われている [10]。また、反応熱が放出される期間としては、これを正確に測定した研究はないが、ジオポリマーコンクリートの圧縮強度が混合後 28 日後まで上昇していることから 28 日以上反応が起きていることが示唆されている [7]。

1.4 線形粘弾性測定

本研究で実施したずり変形の線形粘弾性測定について述べる。[11] レオロジーにおける線形粘弾性理論において、動的粘弾性測定は重要な測定手法の一つである。本測定では、材料に微小な変形を与え、その応答を解析することにより力学特性を評価する。なお、ここでの微小な変形は、材料の応答が線形に近似できる領域で行う必要があり、この領域は線形粘弾性領域と呼ばれている。本研究では、ひずみ振幅に対して力学応答が一定値を示す範囲として定義し、事前にひずみ振幅依存性測定を行い、線形粘弾性領域内の条件で測定を実施した。動的粘弾性測定の利点は、材料構造を破壊することなく力学応答を取得できる点に加え、粘性と弾性の両方の性質を同時に評価できる点にある。動的粘弾性測定では、材料に対して正弦波状のひずみを印加する。この時、ひずみ振幅を γ_0 [無次元]、角周波数を ω [rad/s] とすると、印加するひずみは次式で表される。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.2)$$

他にも応力を正弦波として印加する測定方法も存在するが、本研究では主にひずみ制御による動的粘弾性測定を対象とする。ひずみを正弦波で印加した場合、材料の応答として生じる応力は、元のひずみに対して位相差 δ [rad] ずれて返ってくる。ここで応力振幅を σ_0 [Pa] とした時、このときの応力は次式で表される。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.3)$$

位相差 δ の値に基づいて、材料の力学的性質を分類することができる。すなわち、位相差が $0 < \delta < \pi/2$ の場合を粘弾性体、 $\delta = 0$ の場合を弾性体、 $\delta = \pi/2$ の場合を粘性体と呼ぶ。ここで式 (1.3) を変形させると次式で表される。

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (1.4)$$

ただし G', G'' はそれぞれ次式で定義される。

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (1.5)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (1.6)$$

ここで G' は貯蔵弾性率 [Pa], G'' は損失弾性率 [Pa] と呼び、それぞれ材料の弾性的性質および粘性的性質を表している。また G', G'' と虚数単位 i を用いて複素弾性率 G^* は次式で定義される。

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.7)$$

このとき、複素弾性率の大きさ $|G^*|$ は次式で表される。

$$|G^*| = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \quad (1.8)$$

また、貯蔵弾性率と損失弾性率の比として損失正接 $\tan \delta$ は次式で定義される。

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.9)$$

式 (1.5), 式 (1.6) より G', G'' はそれぞれ周波数に依存した関数であるため、 $\tan \delta$ も周波数に依存した関数である。よって測定した周波数では、式 (1.9) からわかるように粘性項と弾性項の比になっていることから $\tan \delta > 1$ であれば粘性的挙動が支配的で、 $\tan \delta < 1$ であれば弾性的挙動が支配的であることを示している。

1.5 固化現象の評価方法

ジオポリマーの硬化過程は前述したように、アルカリ活性剤と混合させた後、三次元ネットワーク構造を形成していくことで強度が発生する。これはレオロジーにおける、液体から固体への転移であり、この現象は固化である。この固化過程を定量的に評価するために、液体が流れなくなりゲルに転移するゲル化点を定義することはとても重要である。しかし、従来の研究の多くは、貯蔵弾性率と損失弾性率の交差点 ($G' = G''$) をゲル化点とみなしている研究が多い。この場合、ゲル化点は材料固有の値であるはずが、貯蔵弾性率と損失弾性率はそれぞれ周波数に依存するため周波数によって異なる値を取ることになるので、厳密な定義と言い難い。そこで本研究では、ゲル化の定義として、Winter と Chambon によって提唱されたゲル化点の定義である Winter-Chambon の基準を用いて固化現象を評価する。Winter-Chambon の基準とは、周波数によらず貯蔵弾性率と損失弾性率が周波数に関して同じ冪指数で表される時間をゲル化点と定義したものである [12]。具体的には次式の条件を満たす。

$$G'(\omega) \propto \omega^\alpha \quad (1.10)$$

$$G''(\omega) \propto \omega^\alpha \quad (1.11)$$

ここで指数 α を臨界指数と呼び、この値の範囲は $0 < \alpha < 1$ である。この時の損失正接の値を考えると式 (1.9) より次式で表される。

$$\tan \delta(t = t_{gel}) = \frac{\alpha\pi}{2} \quad (1.12)$$

ここで $t = t_{gel}$ はゲル化時間である。式 (1.12) より、この式に角周波数が含まれていないことから、ゲル化する物質の線形粘弾性測定によって、 $\tan \delta$ の経時変化を複数の周波数で測定した時、横軸 時間, 縦軸 $\tan \delta$ でプロットすることで全ての周波数においてゲル化時間 t_{gel} において、ある定点を通ることを示している。この定点が臨界ゲルができた点、ゲル化点である。この法則から、実験手法によってゲル化点を特定することが可能になった。

1.6 本研究の目的

多くの研究では硬化後の力学特性に注目して調べているが、ジオポリマーの固化現象における指標のひとつであるゲル化点について調べている研究は少ない。そこで本研究では、Winter-Chambon の基準を用いることで高炉スラグと水酸化ナトリウムらなるジオポリマーペーストのゲル化点を実験的に求めることに加えて、反応熱測定を行いレオロジー測定と反応熱の観点からジオポリマーペーストの経時変化を測定した。

第2章

実験手順

2.1 ジオポリマーの作成方法

本実験で作成したジオポリマーは、高炉スラグ（新日鐵高炉セメント株式会社）を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化させた。以下の表に高炉スラグの詳細な成分表について示す。

表 2.1 高炉スラグの成分組成

成分	含有率 [%]
SiO ₂	34.56
Al ₂ O ₃	14.68
FeO	0.32
CaO	41.61
MgO	7.01
TiO ₂	0.57
MnO	0.30
S ₂ O ₃	0.63
Na ₂ O	0.34
K ₂ O	0.27
P ₂ O ₅	0.01
ig.loss	0.04

また、実験時の流動性を確保するためにコンクリートで使用されている分散剤であるシーカ[®] ビスコクリート[®] SP8 HU（シーカ・ジャパン株式会社）を加えた（以降 8HU と呼ぶ）。ここで水酸化ナトリウム水溶液は、事前に 12wt% となるように調整したものを用意した。本実験での試料調整は、スラグ 10 g に対して、水酸化ナトリウムを水/スラグの重量比 $w/s=35\%$ となるように加えて、8HU を 0.4 wt% 加えた。それぞれの試料を ARE-310(株式会社シンキー) で混練させた。混練時の条件は、2000rpm で 30 秒混合後、2200rpm で 30 秒脱泡させた。今回の実験では、実験ごとに試料を作成し直している。

2.2 実験方法

2.2.1 混合後待機時間違いにおけるひずみ分散測定

本実験の測定では MCR301(Anton Paar) を使用した。本実験では、50mm のパラレルプレートを使用して測定を行った。下図はレオメーターのパラレルプレートの模式図である。測定時の条件は室温 (25 °C)、試料の乾燥を防ぐために、測定中はソルベントトラップを用いた。まずひずみ分散測定を行う前に、試料作成時の履歴を消すために大振幅振動せん断 (LAOS) を印加した。この時、印加したひずみはひずみ振幅 $\gamma_0 = 1000\%$ 、角周波数 $\omega = 10rad/s$ で 300 秒間加えた。その後待機時間が経過後に、ひずみ分散測定を行った。ひずみ分散測定は、正弦波のひずみを印加した。この時のひずみ振幅を $\gamma_0 = 0.01\ 100\%$ 、角周波数 $\omega = 10rad/s$ とした。ここで待機時間はひずみ分散測定の測定開始時刻が混合後 $t = 18, 25, 30, 60, 120$ 分 となるように設定して行った。

2.2.2 周波数違いの時間掃引測定

本実験の測定では MCR301(Anton Paar) を使用した。本実験で使用した治具は 50mm のパラレルプレートを使用した。測定時の条件は室温 (25 °C)、試料の乾燥を防ぐために、測定中はソルベントトラップを用いた。異なる周波数における時間掃引測定を行い、Winter-Chambon の基準を用いて、ゲル化点の測定を行った。まず、時間掃引測定を行う前に試料作成時の履歴を消すために大振幅振動せん断 (LAOS) を印加した。この時、印加したひずみはひずみ振幅 $\gamma_0 = 1000\%$ 、角周波数 $\omega = 10rad/s$ で 300 秒間加えた。その後、時間掃引測定として、振動ひずみをひずみ振幅を $\gamma_0 = 0.01\%$ として正弦波を加えた。この時、加える正弦波の角周波数 $\omega = 10, 20, 30, 50, 100rad/s$ の 5 つの角周波数で行った。それぞれの実験について複数回行った。

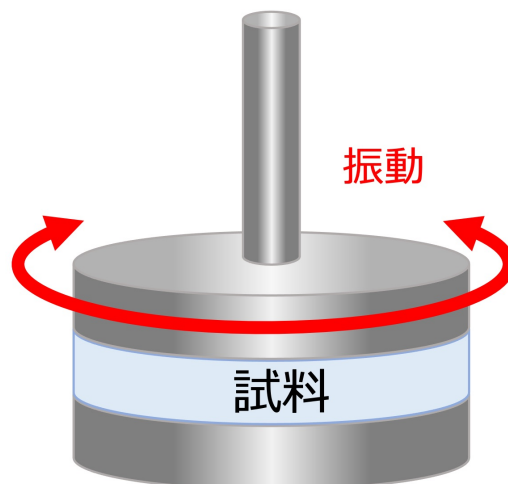


図 2.1 レオメーターの概略図

2.2.3 反応熱測定実験

今回作成したジオポリマーの特徴的な反応時間を見積もるために、本実験では TAM Air (TA Instruments) を使用した反応熱測定を行った。下図は本実験で使用した TAM Air の画像である。本実験は室温が 20 °C に管理された恒温室内で行った。この装置は微量の熱の変化を検出することから、試料を実験する 1 時間以上前に恒温室内に静置後に実験を開始した。今回の実験の比較対象として、標準砂を使用した。上記で作成したペースト試料と標準砂を用いて 90 時間反応熱の測定を行なった。



図 2.2 TAM Air の正面からの画像



図 2.3 TAM Air の上からの画像

第3章

実験結果・解析

3.1 今回使用したジオポリマーペースト

今回作成したジオポリマーペーストの反応前と反応後は以下のようになった。

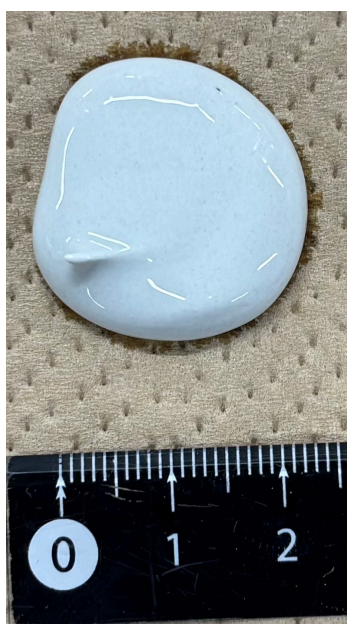


図 3.1 混合後 5 分後のジオポリマーペースト



図 3.2 混合後 2 時間 30 分後のジオポリマーペースト

図 3.1 からわかるように反応前はペースト状であるが、図 3.2 からわかるように反応後は固まって固体となっている。

3.2 混合後待機時間違いにおけるひずみ分散測定

本実験では、試料を混合後レオメーターにロードするまでに6分かかった。その後、試料作成時の履歴を消すためのLAOSを5分間与えた後に待機時間を設定している。その結果以下のようなグラフになった。

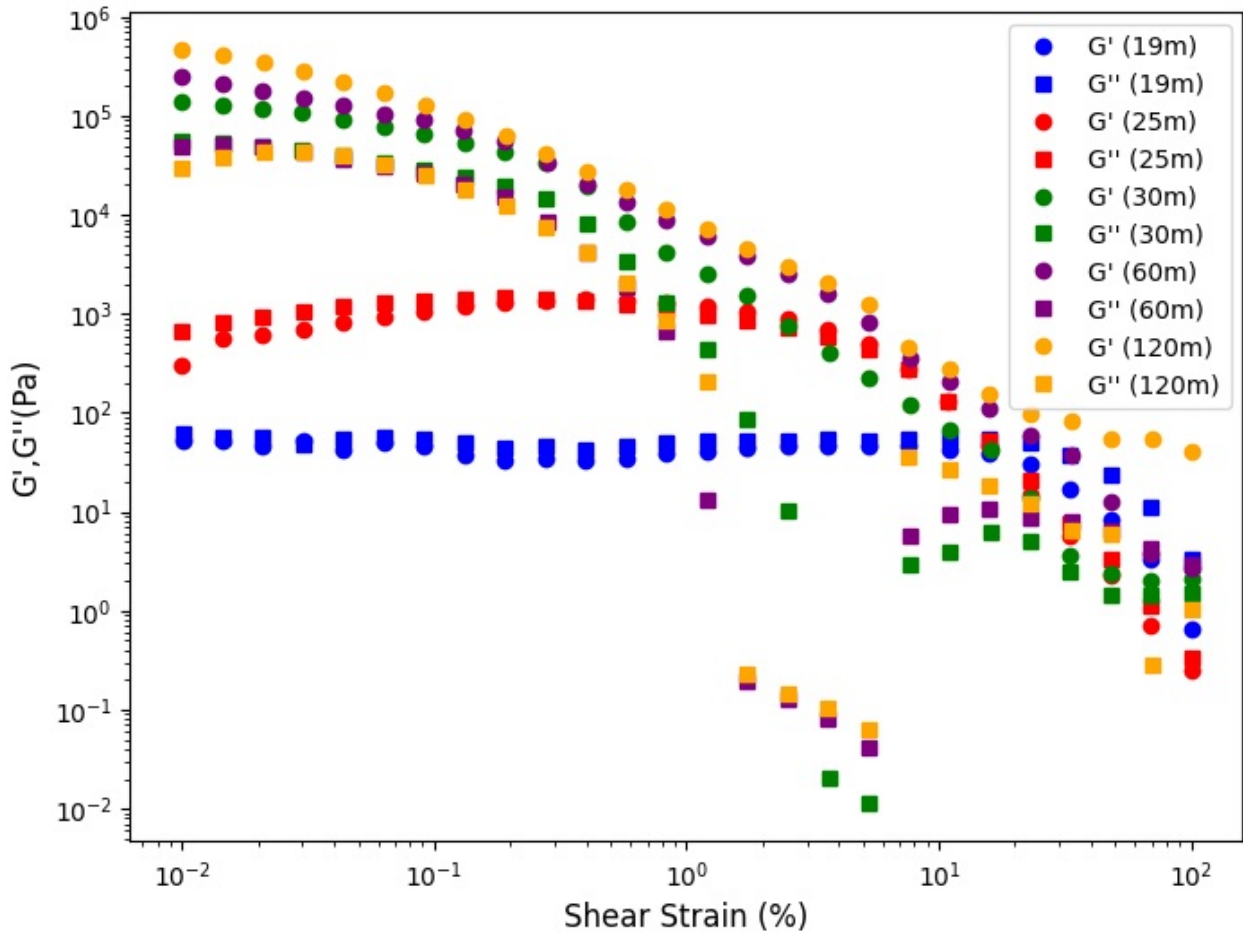


図 3.3 混合後異なる待機時間における G' , G''

横軸せん断ひずみ、縦軸貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' を示している。丸のマーカは G' 、四角のマーカは G'' をそれぞれ示している。ここでグラフの凡例中の数字は混合後のひずみ分散測定を開始した時間となっている。

まず測定開始時の G' 、 G'' の数値に注目すると、経時変化によって数値が上昇していることがわかる。またその上昇幅については、混合後 19 分後の試料から混合後 25 分後の試料までの弾性率の上昇はおよそ 1 桁程度であるのに対して、混合後 25 分後の試料から混合後 60 後の試料は G'' に関しては 2 桁、 G' に関しては 3 桁程度上昇している。また、混合後 19 分と混合後 25 分の試料は測定開始時の G' 、 G'' がおよそ等しいのに対して混合後 30 分、60 分、120 分の試料は G' 、 G'' の数値が異なっており、 G' の方が G'' より大きいことから固体的な振る舞いをしていることがわかる。

次にジオポリマーの線形域について考える。線形域は 3.3 における G' 、 G'' の平坦部分の範囲である。また、線形域を越えると G' 、 G'' が減少する理由は非線形の変形が起こること、構造が破壊されるからである。今回作成したジオポリマーペーストは、混合後 19 分の試料では線形域のひずみが 10% 程までであるが、混合後 25 分後の試料では線形域のひずみが 1% 程度までしかない。その後待機時間を長くしていくと、混合後 60 分、120 分では線形域と考えられる範囲は 0.01% 程度までしかないことがわかる。

3.3 周波数違いにおける時間掃引測定

今回の実験では、試料をレオメーターにロードするのに6分かかり、試料作成時の履歴を消すためのLAOSを5分与えたことから、時間掃引測定は混合後11分後に開始された。周波数違いにおける時間掃引測定の結果は以下のようになった。

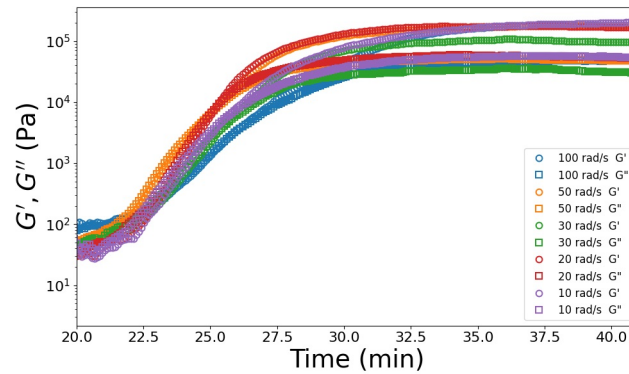


図 3.4 異なる周波数における G' , G'' の経時変化

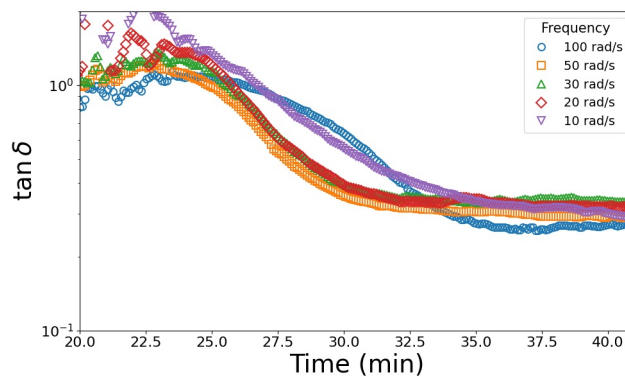


図 3.5 異なる周波数における $\tan\delta$ の経時変化

図 3.4 は異なる周波数における G' , G'' の経時変化で、図 3.5 は異なる周波数における $\tan\delta$ の経時変化である。角周波数 $\omega=10\text{rad/s}$ の実験を 6 回行い、それ以外の角周波数ではそれぞれ 3 回ずつ行なった結果の平均値を示している。図 3.4、図 3.5 は 11-20 分は試料が液体状でありデータが大きく時間変動しているため横軸は 20 分から表示している。図 3.4 より測定終了時の G' , G'' の値より、 $\omega=30\text{rad/s}$ 以外の試料はおおよそ同程度の強度がある試料ができていると言える。また図 3.5 より、今回の測定では先行研究のように異なる周波数における $\tan\delta$ が 1 点で交差しなかった。

また、以下にそれぞれの周波数で測定した時間掃引測定の結果を示す。

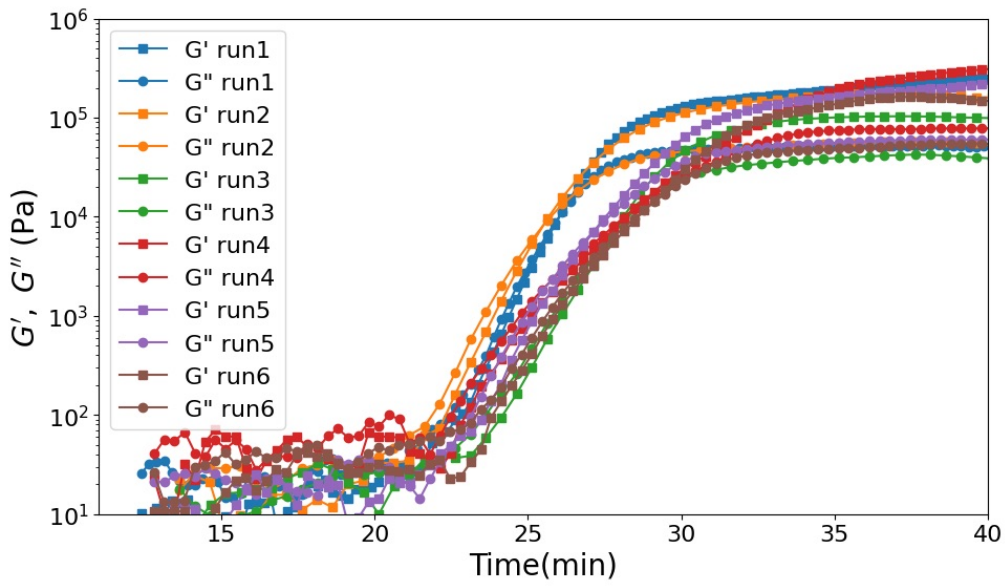


図 3.6 $\omega = 10 \text{ rad/s}$ における G' , G'' の経時変化

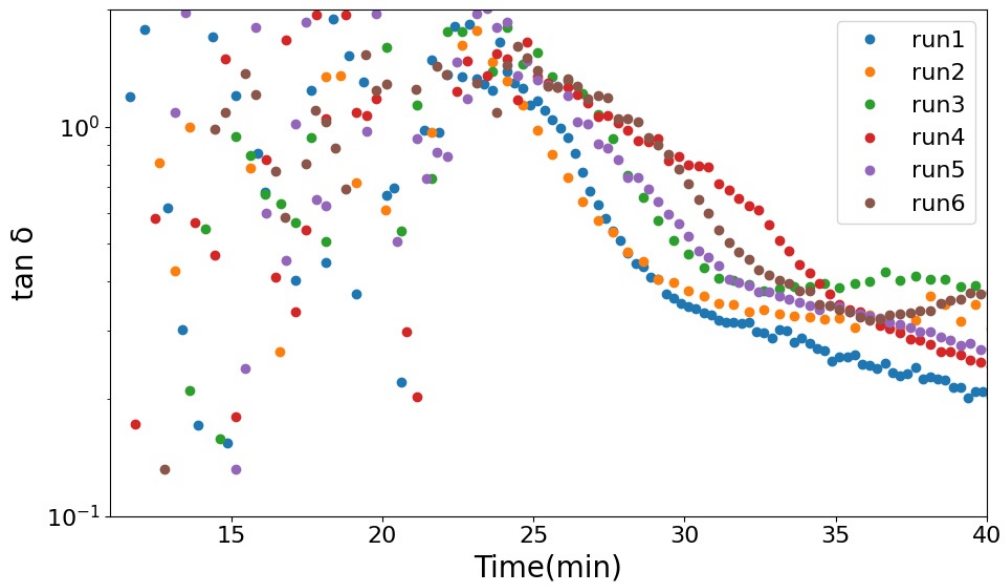


図 3.7 $\omega = 10 \text{ rad/s}$ における $\tan \delta$ の経時変化

図 3.7 より 20 分以前の測定結果の $\tan \delta$ のデータが大きく時間変動している。また、図 3.6 より $\omega=10\text{rad/s}$ の測定結果は測定終了時の G', G'' の数値が測定によって数値が異なっていることから、測定終了時の $\tan \delta$ の数値が測定によって異なる。

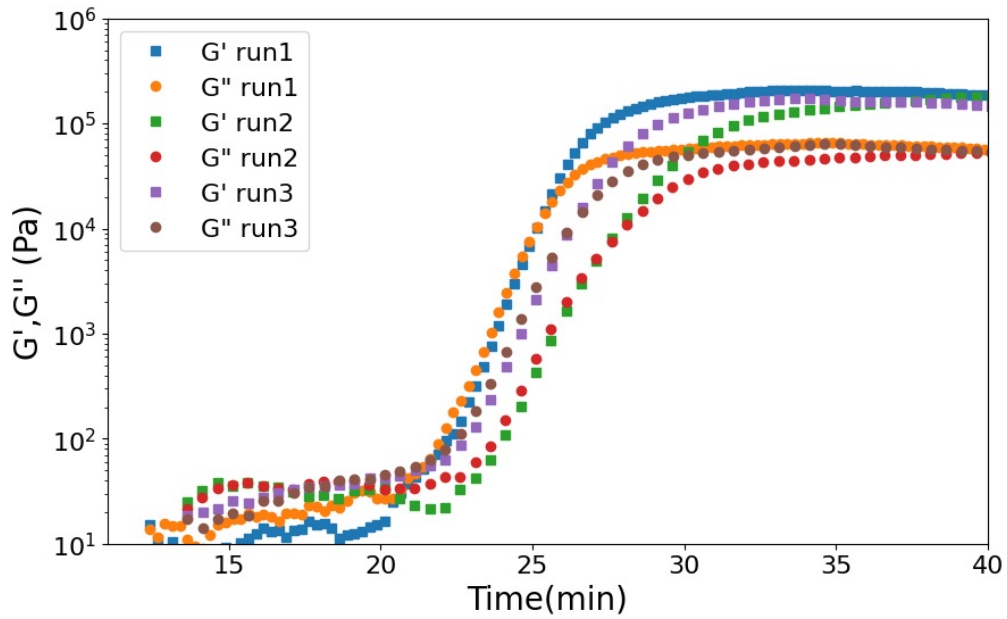


図 3.8 $\omega = 20 \text{ rad/s}$ における G' , G'' の経時変化

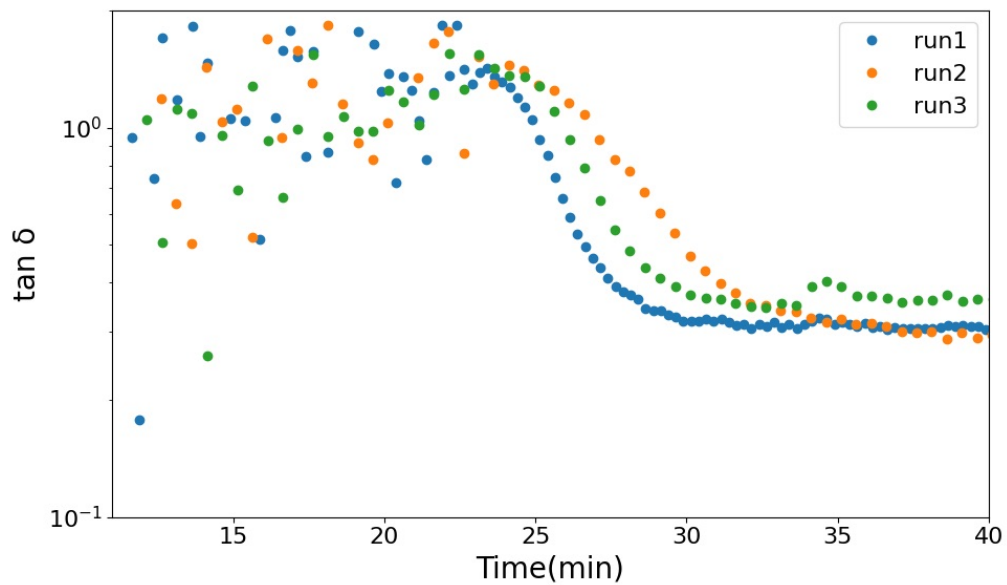


図 3.9 $\omega = 20 \text{ rad/s}$ における $\tan \delta$ の経時変化

$\omega=20\text{rad/s}$ の測定結果も同様に図 3.9 から混合後 20 分以前ではデータが大きく時間変動している。また、図 3.8 より測定終了時の G', G'' の数値はおおよそ一致しているが、 G', G'' の立ち上がる時間つまり反応による固化が進む時間が測定によってシフトしている。

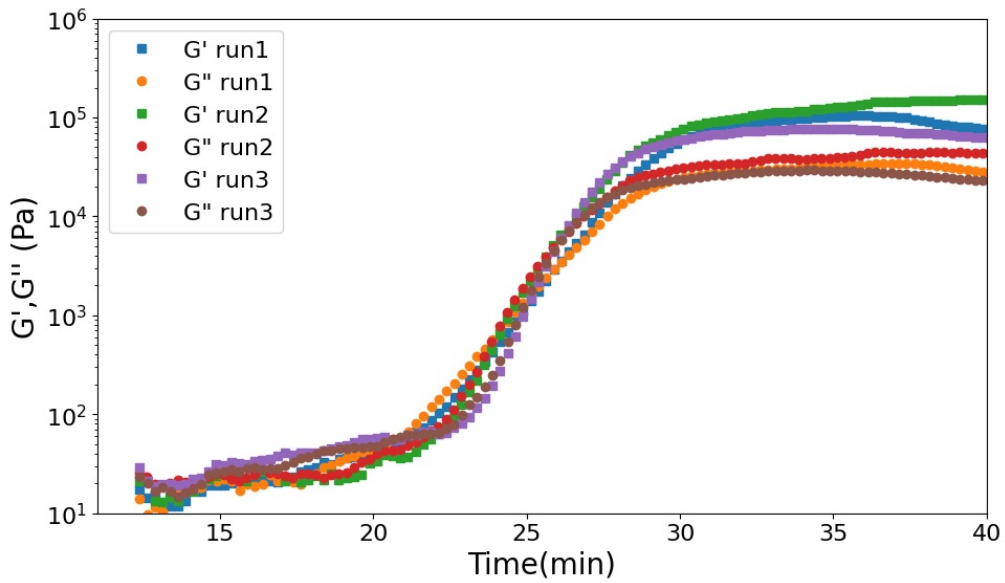


図 3.10 $\omega = 30 \text{ rad/s}$ における G' , G'' の経時変化

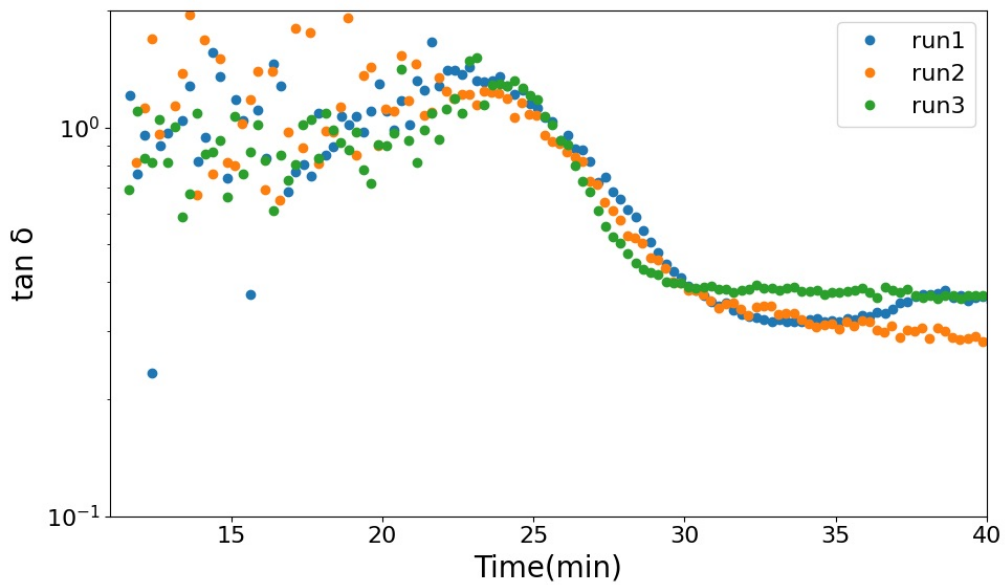


図 3.11 $\omega = 30 \text{ rad/s}$ における $\tan \delta$ の経時変化

$\omega=30\text{rad/s}$ の測定結果も同様に図 3.11 より混合後 20 分以前ではデータが大きく時間変動しているが、 $\omega=10,20\text{rad/s}$ の結果に比べて、時間変動は少ないと言える。また、図 3.10 より測定終了時の G',G'' の数値がどの測定でも異なっていることがわかる。それぞれの測定で G',G'' の立ち上がる時間は $\omega=10,20\text{rad/s}$ の結果に比べて幅は少ないがシフトしている。

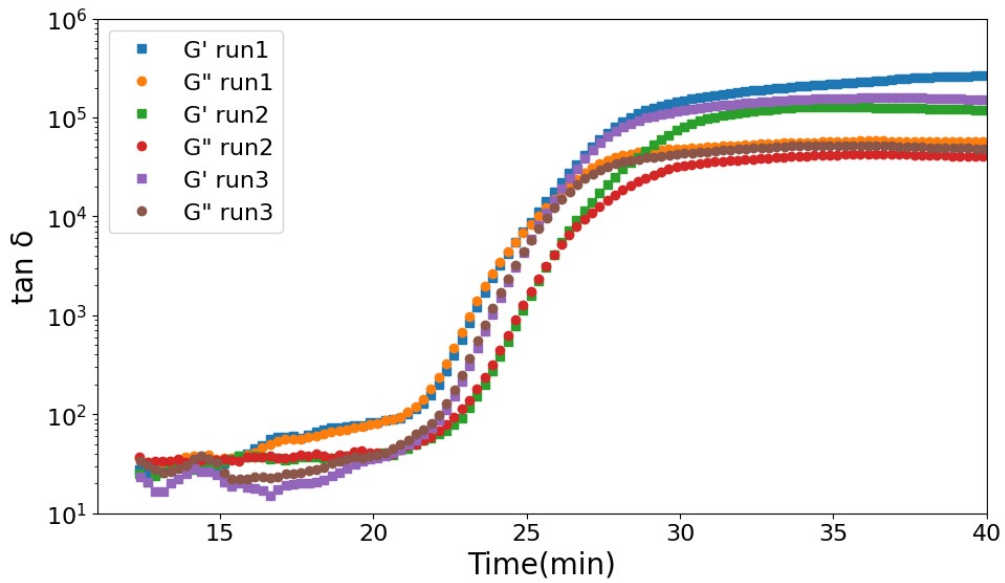


図 3.12 $\omega = 50 \text{ rad/s}$ における G' , G'' の経時変化

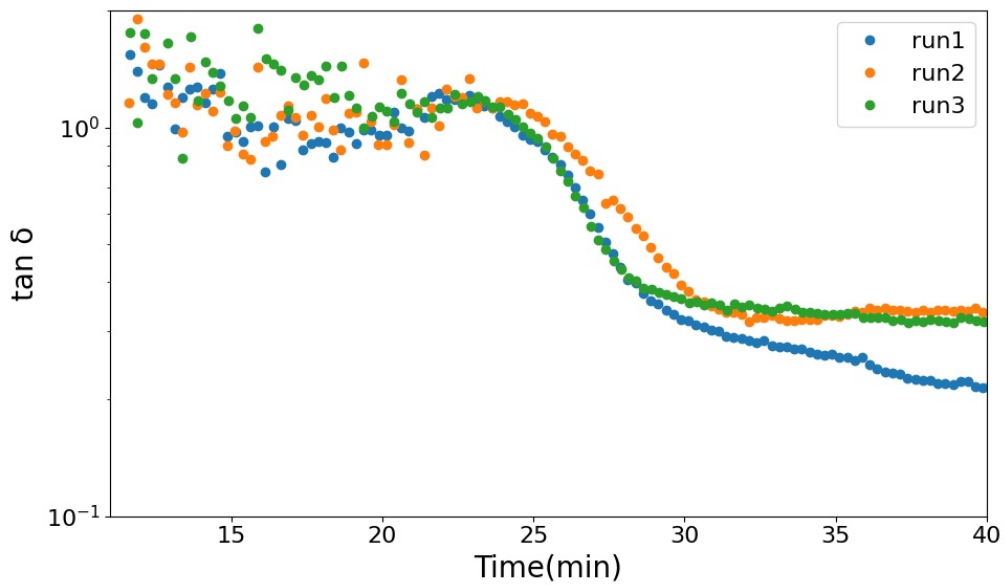


図 3.13 $\omega = 50 \text{ rad/s}$ における $\tan \delta$ の経時変化

$\omega=50\text{rad/s}$ の測定結果は、これまでの角周波数と比較すると図 3.13 より 20 分以前のデータの時間変動は少ないことがわかる。また、図 3.12 より測定終了時の G', G'' の数値が異なっている。それぞれの測定で G', G'' の立ち上がる時間はおよそ 1 分程度シフトしている。run1 は測定終了次まで G' のが上昇し続けていることから、 $\tan \delta$ が減少している。

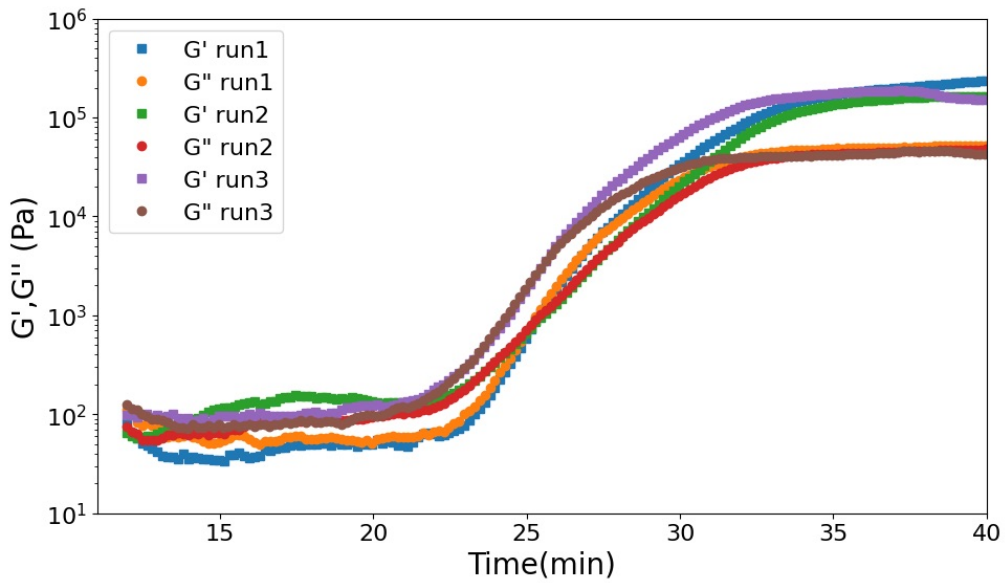


図 3.14 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ における G' , G'' の経時変化

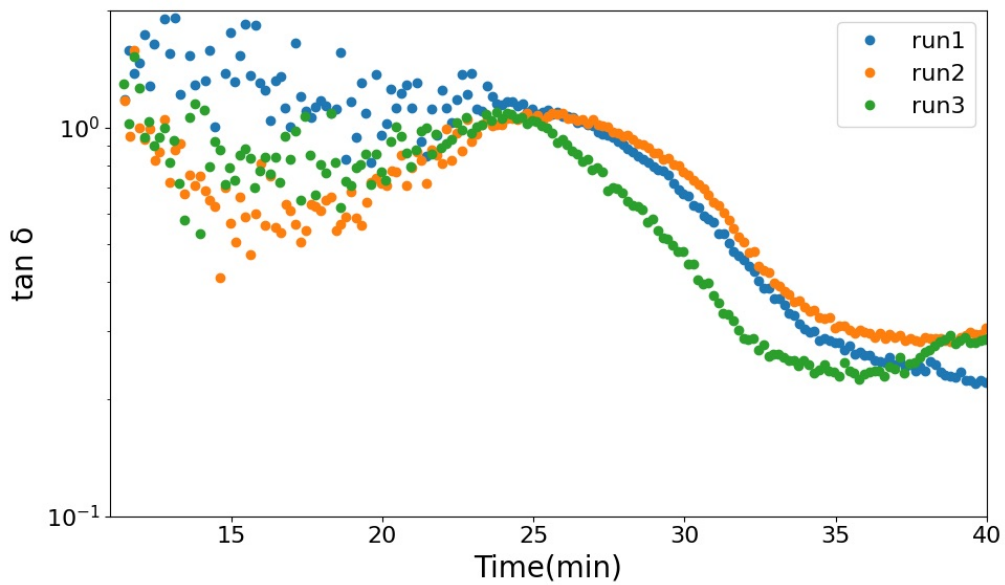


図 3.15 $\omega = 100 \text{ rad/s}$ における $\tan \delta$ の経時変化

$\omega=100\text{rad/s}$ の測定結果も $\omega=50\text{rad/s}$ と同様に図 3.15 より 20 分以前のデータは他の角周波数と比較して時間変化は少ないが、 $\omega=50\text{rad/s}$ に比べてデータの時間変化が大きいことがわかる。また、 G' , G'' の測定終了時の数値は概ね等しいと言えるが、 G' , G'' の立ち上がる時間にはばらつきがあることがわかる。

ここで図 3.5 に対して、 $\omega=10\text{rad/s}$ の結果から計算した標準誤差を用いて誤差幅を適用すると以下のようになった。

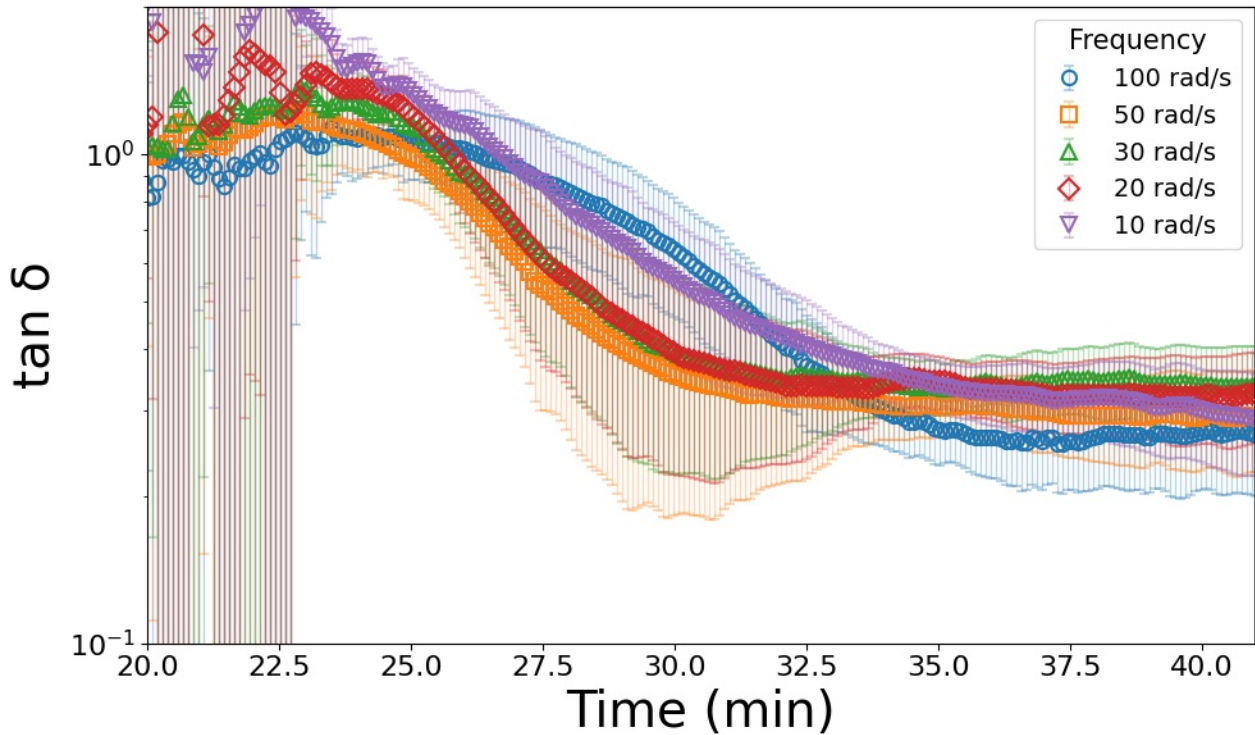


図 3.16 $\omega=10\text{rad/s}$ の結果から得た標準誤差を用いた異なる周波数における $\tan\delta$ の経時変化

図 3.16 から分かるように、23 分以前は誤差が大きく、意味のあるデータが取れていないことがわかる。またどの範囲でも誤差が大きいことがわかる。図 3.5 では交差していなかったが、誤差の範囲で考えた時、ゲル化点として考えられる範囲はゲル化時間 $t_{gel} \approx 33 - 34$ と言える。

3.4 反応熱の測定

ジオポリマーの反応熱を測定した結果以下のようなになった。

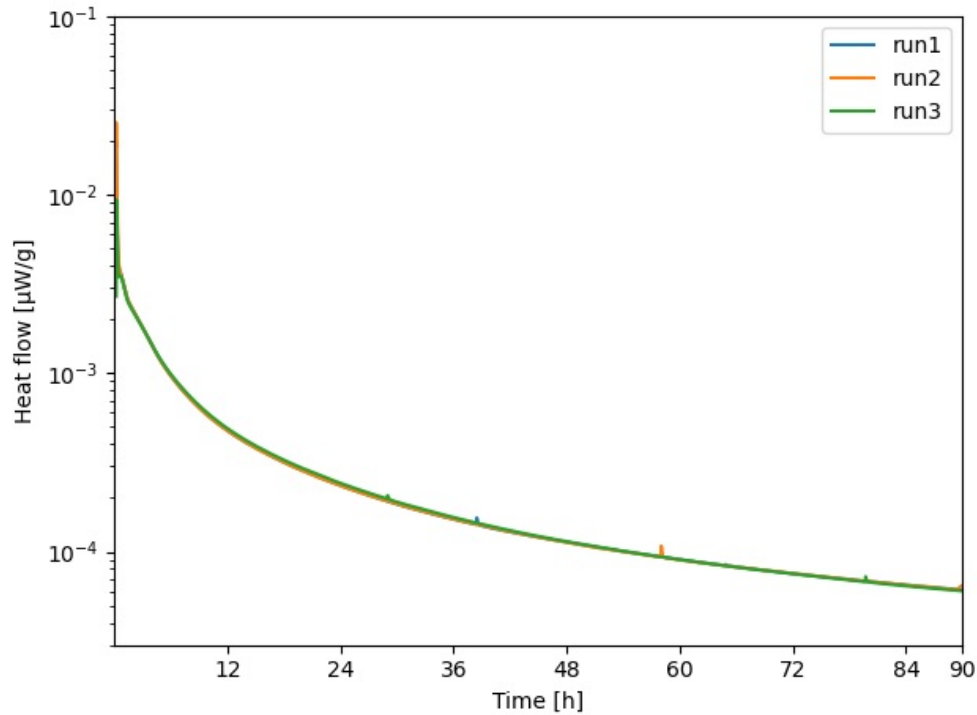


図 3.17 90 時間のジオポリマーの反応熱測定

図 3.17 は横軸時間、縦軸反応熱で、色の違いはサンプル違いを示している。今回の実験では同様な条件で3回測定を行なった。また縦軸はそれぞれの計量時の重さで規格化している。図 3.17 から分かるように、それぞれの試料によって初期ピーク時の反応熱が異なっていることがわかる。またこの結果からジオポリマーの反応は初期に反応が進んだ後に長時間反応が継続し続けおり、今回測定した90時間では全ての反応が終了していないことがわかった。このグラフの形状はおよそ先行研究 [10] のグラフと等しいことから同様なジオポリマーペーストが作成できたと考えられる。また今回の測定した時間内での反応熱の変化は以下のようなになった。

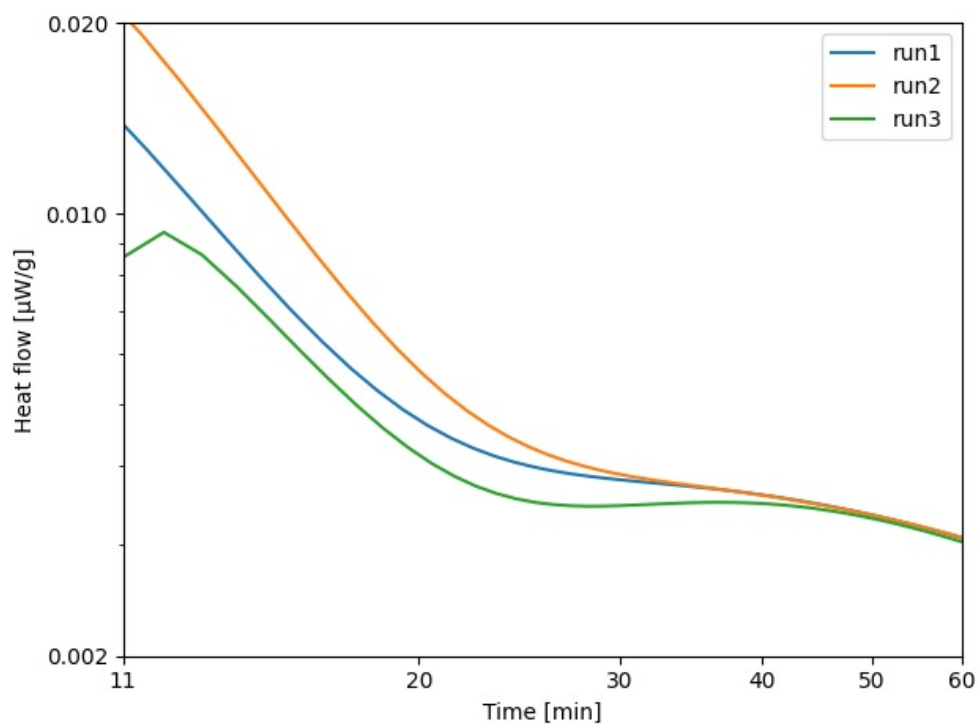


図 3.18 ジオポリマーを混合後 11 分後から 60 分までの反応熱測定

図 3.18 では短時間挙動を拡大して示す。今回の測定開始時刻である 11 分から 60 分を見ている。図 3.18 から、試料によって初期の反応熱のピークが異なっていることと、50 分以降の数値はおよそ一致していることが分かる。この初期の反応熱が異なる原因の一つとして装置のアーティファクトに由来する面も考えられる。TAM Air は微量の熱量の変化を追跡することから、測定時のビンの微量の温度変化もひろうことによって初期の反応熱のズレが生じたものと考えられる。このことから、初期の反応熱のピークを追うのは難しいと考えられる。また 1 時間以降の反応熱を拡大すると以下ようになった。

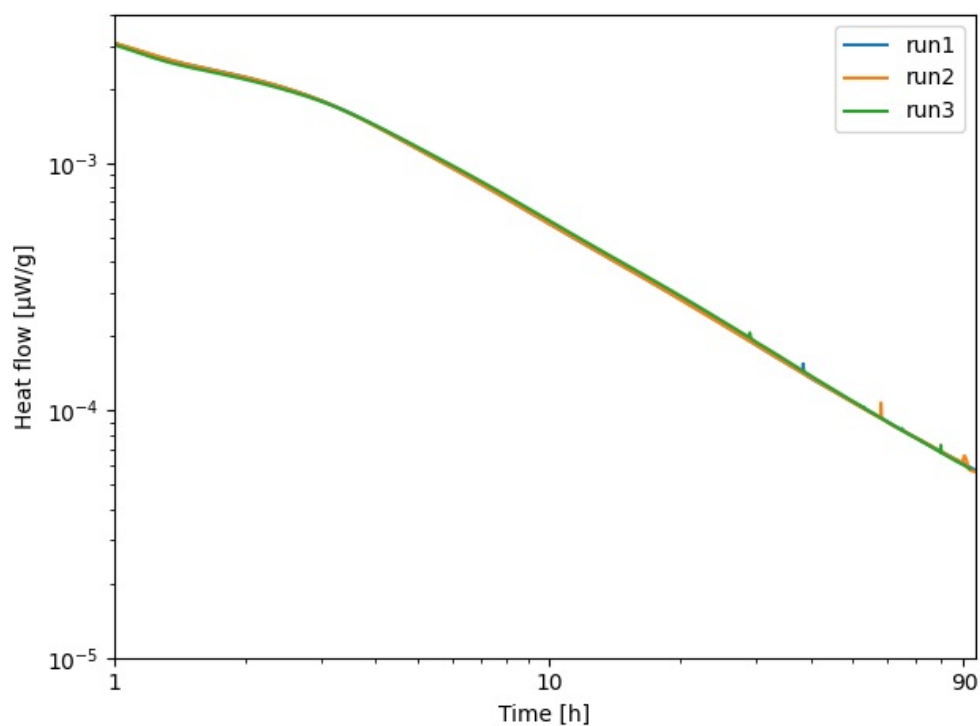


図 3.19 ジオポリマーを混合後 1 時間後から 90 時間までの反応熱測定

図 3.19 は図 3.17 の 1 時間以降の横軸を対数表示したものである。3 時間以降は両対数プロットで直線になっていることから指数関数的に反応熱が減少していることがわかる。また、反応の持続性については先述したように 28 日反応が続いてる可能性があることから今回反応が 90 時間続いたことは妥当性があると言えるだろう。

第 4 章

考察

4.1 ゲル化点が測定できなかった原因について

図 3.5 より異なる周波数における $\tan\delta$ の時間変化が 1 点で交差しなかった原因について考察する。まず原因の一つとして、試料間のランダム性が大きいことが挙げられる。今回の実験では測定ごとに試料を作り替えて、同様の調整方法で試料を作成している。しかし、図 3.6 の結果から分かるように G' , G'' の値が上昇する時間、つまり反応によって構造ができはじめて強度が現れる時間が試料間で異なっていることがわかる。以下の模式図のようなことが考えられる。

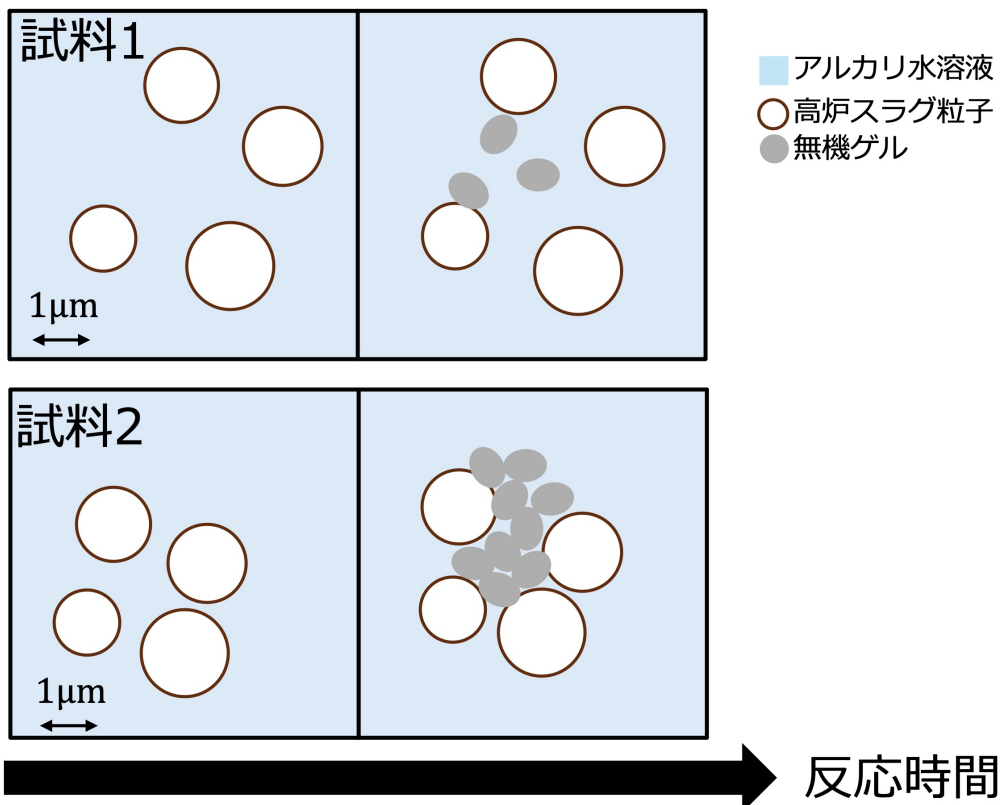


図 4.1 試料間の反応が異なる原因

図 4.1 より分散系であることから試料 1 と試料 2 のように試料間によって粒子の分散状態が異なる。この分散状態が異なる理由の一つとしては、高炉スラグ粒子のサイズ依存性があると考えられる。今回の試

料で粒径分布を測定していないが、粒径を揃える操作を行っていないことから、粒径分布がばらついており、これによって分散状態が試料間で異なっていると考えられる。また、図 3.18 から初期の反応の進行度が試料によって異なることを示している。この理由として、粒子表面の活性化状態が異なっていることが考えられる。粒子表面の活性化状態が高いほど反応が進行しやすく、これは粒子によって異なるので試料によって反応の進行度が異なると言える。したがって、図 4.1 のように、ある一定の反応時間において試料 1 では粒子表面の活性化状態が低いことや、粒子の分散による影響で粒子間の無機ゲル構造はほとんどできていない。一方、試料 2 のように粒子表面の活性化状態が高く、粒子間の分散状態の影響から同様の反応時間であっても粒子間の無機ゲル構造がある程度形成されることで強度が発生し、 G' , G'' の値が上昇する場合もある。このようにゲル化時間は試料により異なることが考えられる。

他の原因として、測定時の高炉スラグ粒子の沈降が挙げられる。今回の測定では図 2.2.2 のように試料を平行プレートに挟んで測定を行なっている。ペースト中の高炉スラグ粒子は重力の影響を受けて、ペースト中で沈降が発生することで、不均一な粒子の分散状態になることが考えられる。

しかしながら図 3.4 より測定終了時の G' , G'' の値はおおよそ等しいことや図 3.19 の結果より反応熱の測定終了時の反応熱が変わらないことから、最終的な物性はほとんど変わらないことが言える。つまりジオポリマーにおける反応は、反応初期の強度は、粒子間の無機ゲル形成によって大きく左右されることから強度が発生する時間はずれるが、今回の測定時間の範囲内では、最終的な物性は変わらないことから、どの試料においても粒子間を無機ゲル構造が埋め尽くすことを示唆している。

第5章

結論

高炉スラグと水酸化ナトリウム水溶液からなるジオポリマーペーストに対して、異なる周波数における時間掃引測定を行い、Winter-Chambon の基準を用いてゲル化点の決定を行うとともに、反応熱測定を行いレオロジー測定と関連させることでジオポリマーのレオロジー特性について考察した。その結果ゲル化点を一意に決めることができなかった。その原因としてジオポリマー反応は試料間のランダム性が挙げられる。今回測定した時間内でのジオポリマーの最終物性はおよそ等しいことから、ジオポリマー反応は試料によって粒子間の構造が形成される時間が異なるが、最終的に得られる硬化物の力学特性は変化しないことが示唆された。

今後の展望として、まず、ゲル化点測定の正確性を上げることが挙げられる。まず現状考えられる方法の一つとして、高炉スラグ粒子を分球することで粒径を揃えることが挙げられる。他には測定方法を変更することも考えられる。今回はジオポリマーの固化過程におけるゲル化点について注目し研究を行い、従来の方法である異なる周波数における時間掃引測定を行ったが、一つの試料に対して短時間で周波数分散測定を可能とした Chirp 測定を行うことでより正確にゲル化点測定を行うことも挙げられる。また、ジオポリマーの固化過程を整理する上で降伏応力にも注目していきたい。降伏強度によってジオポリマーの構造を評価する一つの指標になると考えられる。構造の観点から、散乱を用いた構造の直接観察を行うことでジオポリマーの構造の変化を直接観察できると考えられる。

謝辞

本論文を執筆するにあたり、多くの方々から多大なるご指導とご助力を賜りました。この場を借りて、心より感謝申し上げます。増渕雄一先生には、研究内容に関するご助言のみならず、プレゼンテーションの構成やスライド作成など、研究発表に必要な基礎についても丁寧にご指導いただきました。また、本論文につきましても幾度となくご添削いただきましたこと、深く感謝申し上げます。畝山多加志先生には、日々の研究を進めるにあたり多くのご助言をいただくとともに、学会予稿の添削などにおいても多大なるご指導を賜りました。石田崇人先生には、本研究を進める上で多くの論文や専門的知識をご教示いただいたほか、研究方針の相談や学会発表の準備などにおいても多くのご助言とご助力をいただきました。小井手祐介先生には、自分にはない多様な視点から貴重なご助言をいただきました。また、本研究で反応熱測定を行うにあたり、実験装置をお貸しいただいた名古屋大学大学院環境学研究科都市環境専攻の五十嵐豪先生、ならびに実験に立ち会い、装置の使用方法をご指導いただいたアイリアブドゥシャラム先生にこの場を借りて深く御礼申し上げます。研究室生活においては、大石達真先輩には研究の進め方や研究発表について多くの助言をいただいたほか、日々の研究室生活においても大変お世話になりました。晴椋和也先輩、永井聖人先輩、油野瑞貴先輩、福田悠司先輩には日々の研究生活において多くのご支援をいただきました。城田拓哉先輩、森口晴翔先輩、黒柳春気先輩、徳野弥葵先輩には、慣れない研究室生活の中で多くの助言をいただき、充実した日々を過ごすことができました。また、同期の岩根大和君、中宮真聡君、富山嘉俊君、長尾晴君には、共に研究に取り組む中で多くの時間を共有し、充実した研究室生活を送ることができました。最後に、研究生活を支えてくれた家族および友人に、この場を借りて心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Joseph Davidovits. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37(8):1633–1656, 1991.
- [2] 一宮一夫, 池田攻, and 上原元樹. 低炭素材料としてのジオポリマーの普及・活用. *コンクリート工学*, 59(9):794–800, 2021.
- [3] Jennifer N. Mills Norman J. Wagner, Maria Katarova. Comparison of lunar and martian regolith simulants-based geopolymer cements formed by alkali-activation for in-situ resource utilization. *Advances in Space Research*, 69:761–777, 2022.
- [4] Tom Glasby, John Day, Russell Genrich, and James Aldred. Efc geopolymer concrete aircraft pavements at brisbane west wellcamp airport. *Concrete*, 2015:1–9, 2015.
- [5] 一宮一夫, 畑中重光, and 新大軌. ジオポリマーの現状と今後の展望. *コンクリート工学*, 56(5):409–414, 2018.
- [6] Divya Khale and Rubina Chaudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of materials science*, 42(3):729–746, 2007.
- [7] Wenlin Tu and Mingzhong Zhang. Multiscale microstructure and micromechanical properties of alkali-activated concrete: A critical review. *Cement and Concrete Composites*, 152:105664, 2024.
- [8] F Puertas, C Varga, and MM Alonso. Rheology of alkali-activated slag pastes. effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites*, 53:279–288, 2014.
- [9] Biranchi Panda, Cise Unluer, and Ming Jen Tan. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3d printing. *Cement and Concrete Composites*, 94:307–314, 2018.
- [10] Robert J Thomas, Hailong Ye, Aleksandra Radlinska, and Sulapha Peethamparan. Alkali-activated slag cement concrete. *Concr. Int*, 38(1):33–38, 2016.
- [11] 高橋雅興. 初学者のための実用レオロジー 第 3 回 高分子の動的粘弾性. *日本レオロジー学会誌*, 49(2):135–146, 2021.
- [12] Francois Chambon and H Henning Winter. Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking pdms with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, 31(8):683–697, 1987.