

様 式 C - 1 9、F - 1 9、Z - 1 9 (共通)

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 2 8 年 6 月 5 日現在

機関番号：14101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630255

研究課題名（和文）廃棄物粉体の高活性化技術を組み込んだ安全かつ高性能なジオポリマーの開発研究

研究課題名（英文）Development of safe and high-performance geopolymer incorporating advanced activation technique of waste powders

研究代表者

畑中 重光（Hatanaka, Shigemitsu）

三重大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：00183088

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高炉スラグおよびフライアッシュを用いたジオポリマーの圧縮強度、流動性および乾燥収縮特性に及ぼす影響要因の把握を行った。高炉スラグを用いた場合の凝結の遅延に対しては、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比の低減、石こうの添加などが効果的であった。フライアッシュの高活性化技術として微粉砕の影響を検討したが、圧縮強度の改善効果は見られなかった。乾燥収縮率は、普通セメントの硬化体と比べて、高炉スラグを用いたジオポリマーでは大きくなり、フライアッシュを用いたジオポリマーでは小さい。硬化体の固体NMR分析結果から、粉体種類に依存する生成硬化体の相違を確認した。

研究成果の概要（英文）：In the present study, influencing factors have been grasped on the compressive strength, fluidity, and drying shrinkage of geopolymer with blast furnace slag and fly ash. When blast furnace slag is used in geopolymer, setting time is retarded. In order to stop or decrease the retardation, it was found effective to reduce $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, to add gypsum, etc. Effect of pulverization as one of the activation techniques was examined, and no outstanding effect was observed. As for drying shrinkage, that of geopolymer with blast furnace slag was larger, while geopolymer with fly ash was smaller, respectively, compared with that of ordinary Portland cement. From the NMR analysis on hardened geopolymer solids, it was confirmed that different type hardened solids were produced, comparing the blast furnace slag used geopolymer and fly ash used one.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：ジオポリマー 高炉スラグ フライアッシュ 水ガラス 圧縮強度 凝結 乾燥収縮率 固体NMR分析

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物に使用されるセメントは、その製造工程において地球温暖化の要因とされる CO_2 ガスを大量に排出するため、セメントの使用量削減に向けた早急な対策が望まれている。これに対して、セメントを使用せずに同等の硬化体強度が得られ、また CO_2 ガスの排出量を大幅に削減できるジオポリマーに関する研究・開発が、国内外を問わず進められている。

ジオポリマーとは、一般に、アルミニウムシリケート粉末(活性フィラーと呼ばれ、フライアッシュなどが用いられている)とアルカリシリカ溶液(水ガラスと水酸化ナトリウム水溶液などの混合液)を練り混ぜ、蒸気養生して重合反応させることで得られる硬化体である。ジオポリマーの固化技術を発展的に活用できれば、セメント代替としての CO_2 ガスの削減効果や、石炭火力発電所から大量排出されるフライアッシュなどの産業廃棄物の高度な有効活用につながる。しかし、既存技術では、強アルカリ溶液の使用や初期の高温養生が必要不可欠で、実用化に向けた課題も多い。

2. 研究の目的

本申請研究では、申請者らがこれまでに検討してきた強アルカリ溶液を使用しないジオポリマーの製造技術および廃棄物粉体の高活性化技術を応用し、より安全で建設現場にも適用でき、かつ高強度化も可能な新たなジオポリマー系の新材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

本申請研究は、2年計画で実施する。研究初年度(平成26年度)は、活性フィラーとして用いる廃棄物粉体に高活性化処理を施し、得られる効果について各種分析を行うことで明らかにする。また、廃棄物粉体と水ガラスを使用したジオポリマーの製造に関して、ハンドリング時間や圧縮強度などの試験を行い、適切な調合条件を決定する。

研究次年度(平成27年度)は、前年度の検討結果から選定された調合をもとにジオポリマー硬化体を製造し、乾燥収縮試験などを行うことにより、それらの耐久性について評価する。また、硬化体内部における反応を可能な限り把握するために、ジオポリマーの生成に関する分析を行う。

4. 研究成果

(1) ジオポリマーペーストの凝結特性および圧縮強度発現性に関する研究

本研究では、各種調合のジオポリマーの凝結特性および圧縮強度発現性に関する基礎的な実験を行った。使用粉体としては、高炉スラグ微粉末(二水石こう無添加)およびフライアッシュ(JIS 種)を使用した。使用溶液としては、水ガラス2号の原液および 10mol/L の水酸化ナトリウムを使用した。凝結試験結果の例を図-1に示す。

実験の結果、凝結時間および圧縮強度を考慮すると、水ガラスの種類は水ガラス2

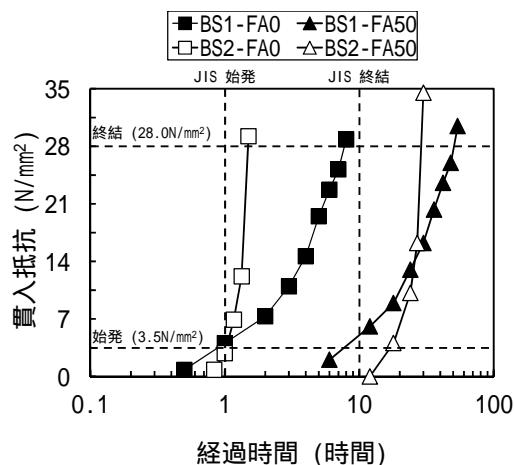


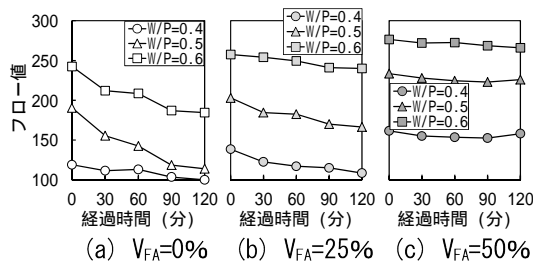
図-1 プロクター貫入試験による貫入抵抗値の測定結果の例

号を用いることが適切であること、フライアッシュの置換率は溶液に水ガラス2号を用いる場合には0~50%の範囲、溶液に水ガラス2号と水酸化ナトリウムを混合して用いる場合には50~100%の範囲とすることが適切であることなどが明らかとなった。

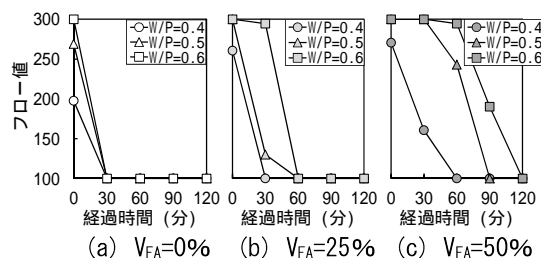
(2) ジオポリマーペーストのフロー値および圧縮強度発現性に関する研究

本実験では、粉体として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたジオポリマーペーストのフロー値の経時変化を測定することで、ジオポリマーの流動性の制御のための基礎データを得るとともに、圧縮強度の発現性を把握することを目的とした。

図-2に、実験結果の例として、高炉スラグ微粉末に対するフライアッシュの容積置換率がペーストフロー値に及ぼす影響を示す。本実験の結果によれば、フライアッシュの置換率が増加するほどペーストのフロー値は大きくなること、溶液に水ガラス2号を使用



(i) 溶液に水ガラス2号を使用したシリーズ



(ii) 溶液に水ガラス2号および水酸化ナトリウムを使用したシリーズ

図-2 高炉スラグに対するフライアッシュの容積置換率 V_{FA} がペーストフロー値に及ぼす影響

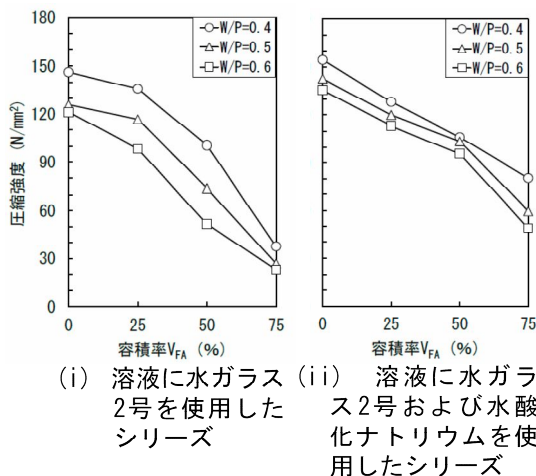


図-3 高炉スラグに対するフライアッシュの容積置換率 V_{FA} が圧縮強度に及ぼす影響

した場合にはフロー値の経時変化が緩やかであるのに対し、水ガラス2号および水酸化ナトリウムを使用するとフロー値の経時変化は急激となり、実用上の問題があることなどが明らかとなった。

図-3に、圧縮強度試験結果を示す。本実験の結果からは、圧縮強度は溶液/粉体質量比が大きくなるほど、およびフライアッシュの容積置換率が大きくなるほど小さくなること、フライアッシュの容積置換率が50%以上の条件では、水酸化ナトリウムを添加することで圧縮強度の改善効果が顕著となることなどが明らかとなった。

(3) 水ガラス溶液の濃度が高炉スラグ使用ジオポリマーの物性に与える影響

本実験では、常温養生で十分な圧縮強度が得られることから現場打設が可能と考えられる、粉体として高炉スラグを用いたジオポリマーの基本的物性を調べた。また、実用化において大きな問題となるコスト面および環境負荷面で影響の大きい水ガラスの量を減らすことを目的として、水ガラスの一部を水で置換した場合の物性に与える影響について検討した。

図-4に圧縮強度に及ぼす水ガラス溶液に対する水の置換率の影響を示す。実験の結果からは、水ガラス溶液の濃度がある程度以上低下すると急結するおそれが高くなると

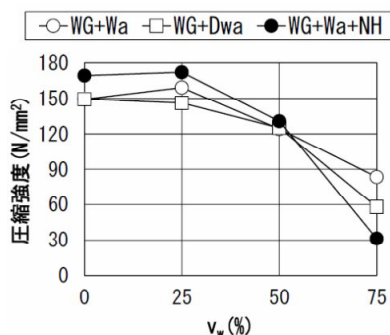


図-4 水ガラス溶液に対する水の置換率と高炉スラグジオポリマーの圧縮強度の関係 (WG: 水ガラス2号、D_{wa}: 蒸留水、NH: 水酸化ナトリウム)

もに、圧縮強度が低下することが明らかとなった。この実験結果を受けて、溶液濃度を低減した際の急結防止対策として、凝結遅延剤の適用性についても検討した。その結果、凝結遅延剤として用いたグルコン酸ナトリウムおよびL-酒石酸ナトリウムはいずれも凝結遅延効果を持つこと、および後者は強度発現性において前者に優れていることを確認した。

さらに、水ガラス濃度を低減した高炉スラグジオポリマーの実験結果に基づき、同じ圧縮強度レベル(40~60N/mm²程度)の普通ポルトランドセメントペーストおよび高炉スラグジオポリマーペーストのコスト比較を行った。結果を図-5に示す。高炉スラグジオポリマーペーストは、普通ポルトランドセメントペーストと比べて材料価格が2~3倍と高くなる結果となった。

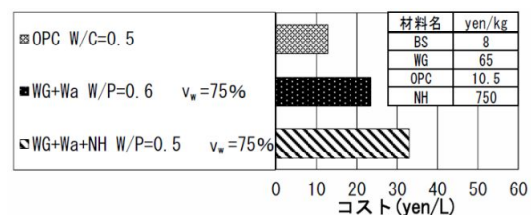


図-5 圧縮強度レベル40~60N/mm²におけるペーストのコスト比較

(4) 高炉スラグ添加型ジオポリマーペーストの圧縮強度に及ぼす養生方法およびフライアッシュの微粉碎の影響

本実験では、粉体として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたジオポリマーの圧縮強度発現性に関する基礎的な実験を行った。

養生方法の影響に関しては、粉体にフライアッシュを単独で使用する場合には、高温養生を行うことで圧縮強度が増加するのに対し、粉体に高炉スラグ微粉末を使用する場合には、常温養生が最も圧縮強度が高く、高温養生を行うことで圧縮強度が減少する傾向がみられた。

フライアッシュの微粉碎の影響に関しては、図-6に使用したフライアッシュの粒度分布を、図-7に圧縮強度試験結果を示す。本実験の範囲では、フライアッシュの微粉碎による活性度の改善効果はみられなかった。

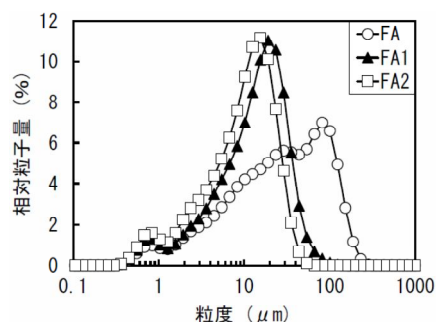


図-6 フライアッシュの粒度分布の比較 (FA: JIS II種、FA1, FA2: 微粉碎フライアッシュ)

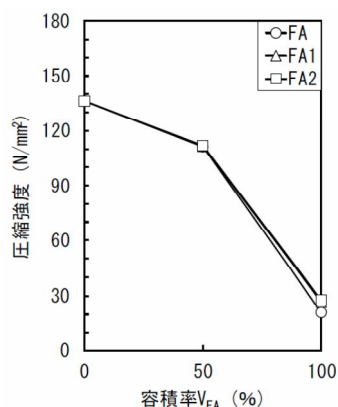


図-7 圧縮強度に及ぼすフライアッシュの微粉碎の影響

(5) ジオポリマーの乾燥収縮特性

本実験では、ジオポリマーをポーラスコンクリートの材料として使用したポーラスジオポリマーコンクリートの耐久性に関する基礎的研究として、フライアッシュ、高炉スラグ、普通ポルトランドセメント（比較試験用）を用いて作製したペースト・モルタルおよびポーラスコンクリート硬化体の乾燥収縮特性に関する実験を行った。

ペーストおよびモルタルの乾燥収縮試験結果を図-8に示す。図によれば、乾燥収縮率の大きいものから順に、高炉スラグジオポリマー、普通ポルトランドセメント、フライアッシュジオポリマーとなり、高炉スラグジオポリマーはフライアッシュジオポリマーの約7倍と、非常に大きな値となった。また、普通ポルトランドセメントと、高炉スラグとフライアッシュを等量混合したものは、両者の中間値となった。ペーストとモルタルの比較からは、細骨材を用いることで、一様に乾

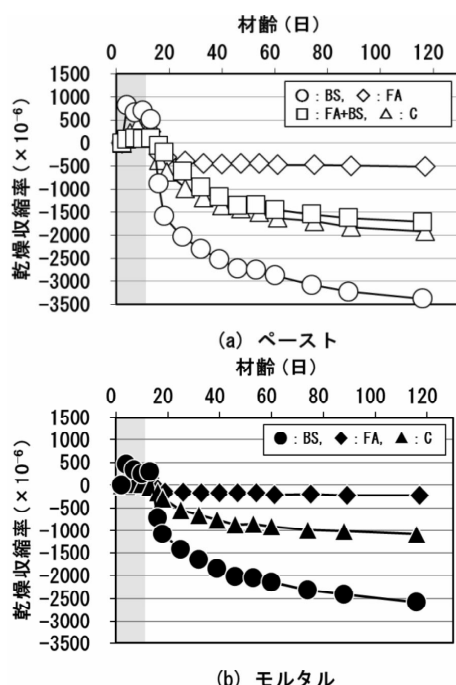


図-8 乾燥収縮試験結果 (BS: 高炉スラグ微粉末ジオポリマー、FA: フライアッシュジオポリマー、C: 普通ポルトランドセメント)

燥収縮率は小さくなるが、使用粉体による乾燥収縮率の大小関係はペーストとモルタルで一致した。また、同時に行った質量変化率の測定結果からは、乾燥収縮率の最も小さいフライアッシュジオポリマーが極端に大きくなった。

(6) ジオポリマーの核磁気共鳴分析

本実験では、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、フライアッシュジオポリマーペースト硬化体、高炉スラグジオポリマーペースト硬化体、および普通ポルトランドセメントペースト硬化体に対して、核磁気共鳴分析を行った。

測定結果を図-9に示す。FAペーストのスペクトルには、-89.4ppm付近にピークが確認できたが、FA粉末のピークと異なることから、ジオポリマーの生成によるものと考えられる。一方、BSペーストのスペクトルには、-79.1ppm付近にピークが出現したが、他のピークとは一致しなかった。ただし、Cペーストの-77.5ppmに近い位置にあり、C-S-Hゲルの生成に起因するピークの可能性が考えられる。以上のことから、各粉末を使用したペーストの反応生成物は同一ではなく、これらの差異が乾燥収縮率や質量減少率、圧縮強度などに影響を及ぼしていると推察される。

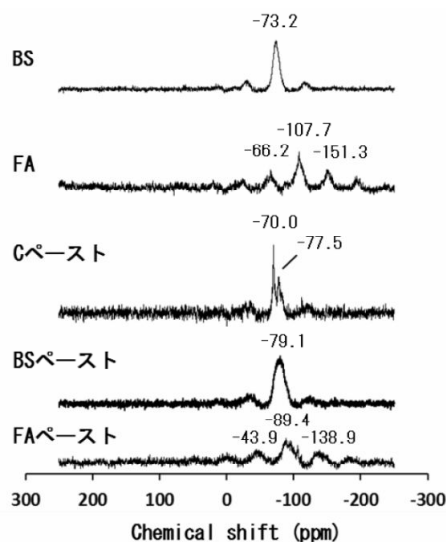


図-9 核磁気共鳴分析による²⁹Si-NMRスペクトル (BS: 高炉スラグ微粉末、FA: フライアッシュ、C: 普通ポルトランドセメント)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

前川明弘、三島直生、畑中重光、坪内徹朗：ポーラスジオポリマーコンクリートの乾燥収縮特性に関する基礎的研究、建設分野におけるジオポリマー技術の現状と課題に関するシンポジウム論文集、2016.6(査読有)(掲載決定)

坪内徹朗、市川敬悟、三島直生、畑中重光：アルカリシリカ溶液の濃度が高炉スラグ使用ジオポリマーの物性に与える影響、コンクリート工学年次論文集 Vol.38(1)、2016.7(査読有)(掲載決定)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光：高炉スラグ微粉末添加型ジオポリマーペーストの圧縮強度発現性に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集 Vol.38(1)、2016.7(査読有)(掲載決定)
 前川明弘、坪内徹朗、三島直生、畑中重光：ポーラスジオポリマーコンクリートの圧縮強度および乾燥収縮特性に関する実験的研究(その2：乾燥収縮特性)、日本建築学会大会学術講演梗概集(材料施工) 2016.8(査読無)(掲載決定)
 坪内徹朗、前川明弘、三島直生、畑中重光：ポーラスジオポリマーコンクリートの圧縮強度および乾燥収縮特性に関する実験的研究(その1：実験概要および圧縮強度試験結果)、日本建築学会大会学術講演梗概集(材料施工) 2016.8(査読無)(掲載決定)
 坪内徹朗、市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光：溶液に対する水の置換がジオポリマーの物性に与える影響に関する基礎的研究、日本建築学会東海支部研究報告集、Vol.54、pp.85-88、2016.2(査読無)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光、犬飼利嗣：ジオポリマーペーストのフロー値および圧縮強度発現性に関する基礎的研究、日本建築学会東海支部研究報告集、Vol.54、pp.89-92、2016.2(査読無)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光：ジオポリマーペーストの凝結特性および圧縮強度発現性に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.37(1)、pp.1957-1962、2015.7(査読有)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光、犬飼利嗣：ジオポリマーペーストのフロー値に関する基礎的研究、日本建築学会大会学術講演梗概集(材料施工) pp.33-34、2015.8(査読無)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光、犬飼利嗣：ジオポリマーペーストの凝結特性に関する基礎的研究、日本建築学会東海支部研究報告集、Vol.53、pp.29-32、2015.2(査読無)

〔学会発表〕(計5件)

坪内徹朗、市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光：溶液に対する水の置換がジオポリマーの物性に与える影響に関する基礎的研究、第54回日本建築学会東海支部研究集会、2016年2月22日～2016年2月23日、名古屋大学(愛知県名古屋市)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重

光、犬飼利嗣：ジオポリマーペーストのフロー値および圧縮強度発現性に関する基礎的研究、第54回日本建築学会東海支部研究集会、2016年2月22日～2016年2月23日、名古屋大学(愛知県名古屋市)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光：ジオポリマーペーストの凝結特性および圧縮強度発現性に関する基礎的研究、コンクリート工学年次大会 2015、2015年7月14日～2015年7月16日、幕張メッセ(千葉県千葉市)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光、犬飼利嗣：ジオポリマーペーストのフロー値に関する基礎的研究、日本建築学会大会 2015、2015年9月4日～2015年9月6日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)
 市川敬悟、三島直生、前川明弘、畑中重光、犬飼利嗣：ジオポリマーペーストの凝結特性に関する基礎的研究、第53回日本建築学会東海支部研究集会、2015年2月23日～2015年2月24日、名城大学(愛知県名古屋市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
 出願状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

畑中 重光(HATANAKA Shigemitsu)
 三重大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00183088

(2)研究分担者

三島 直生(MISHIMA Naoki)
 三重大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：30335145

犬飼 利嗣 (INUKAI Toshitsugu)
岐阜工業高等専門学校・建築学科・教授
研究者番号：30548326

(4)研究協力者

前川 明弘 (MAEGAWA Akihiro)
三重県工業研究所・ものづくり研究課・主
幹研究員