

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：15501
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2015～2017
課題番号：15K14066
研究課題名(和文) ジオポリマーセメントの製造と利用技術の開発

研究課題名(英文) Development of Geopolymer Cement

研究代表者

李 柱国 (Li, Zhuguo)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：50432737

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、まず緑泥石および鉄平石を700～1000℃で仮焼きし、仮焼き微粉末によるジオポリマーセメント(GC)の作製を試みた。仮焼き微粉末を単独に用いたGCの反応性は劣り、高炉スラグ微粉末(BFS)を混合する必要がある。BFSを40%混合すれば、強さが45N/mm²のGCを作製可能である。次に、碎石場の廃棄物である碎石粉を用いたGCを検討した。BFSの混合で圧縮強度が60MPa、曲げ強度が10MPa以上のGCを作製できることを明らかにした。また、酒石酸塩を主成分とした遅延剤を開発し、フライアッシュとBFSを併用したGCの可使時間を延長し、それを利用したコンクリートの各種性能を詳細に調べた。

研究成果の概要(英文)：In this study, chlorite and iron ore were calcined at 700～1000℃, and the production of geopolymer cement (GC) using the calcination fine powders was firstly attempted. The reactivity of GC using any of the calcined fine powders alone is inferior and blending of ground granulated blast furnace slag (BFS) is necessary. If mixing 40% BFS, it possible to produce GC with compressive strength of more than 45 MPa. Next, GC using crushed stone powder, which is waste of crushed stone factory, was examined. It was clarified that GC with compressive strength of 60 MPa and flexural strength of 10 MPa or more can be produced by mixing BFS. In addition, we developed a retarder with main ingredient of tartrate to prolong the handling time of GC using fly ash and BFS in combination, and investigated various performances of concrete utilizing fly ash & BFS based GC.

研究分野：建築材料

キーワード：ジオポリマー セメント 仮焼き 緑泥石 碎石粉 遅延剤 フライアッシュ 高炉スラグ微粉末

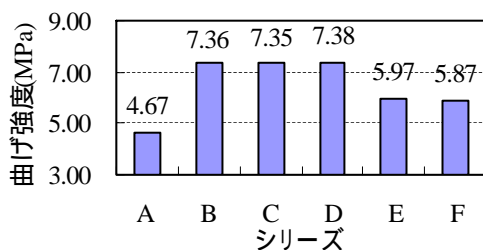
1. 研究開始当初の背景

ポルトランドセメント(OPC)の製造過程では、主原料である石灰石の化学分解とエネルギーの消費によって、CO₂が大量に排出される。セメント産業のCO₂排出量は日本の総排出量の4%強を占めている。1トンのセメント製造に排出されるCO₂のうち、半分以上は石灰石の分解によるものであるため、廃棄物リサイクル燃料や再生可能エネルギーでセメントをつくるとしても、CO₂を最大4割程度しか減らせない。したがって、OPCの代替物に着目する革新的な研究開発と戦略的な取組みが必要になる。

ジオポリマー(以下、GPと略称)は、非晶質のアルミノシリケート鉱物粉末(以下、活性フィラーと略称)がアルカリ溶液(水ガラス、NaOH等)に刺激されて縮重合反応を生じ硬化する無機材料である。OPCに比べ、GPセメントのCO₂排出原単位が大幅に減少する。GP系コンクリート(GPCと略称)は、常温で硬化可能であり、強度発現が早く、高強度のもの(70~100MPa)が容易に作られる。また、耐硫酸塩腐食性・耐火性・アルカリ骨材反応抵抗性が優れ、自己収縮が殆ど生じず、更に重金属と放射性元素を固定する機能を有する。コンクリートの環境負荷削減と廃棄物の利用拡大を図るために、GPは現在注目されており、GPCの研究開発が活発に行われている。海外ではGPCの実用化は着々に進んでいる。

活性フィラーとして、当初はメタカオリン(MK)が知られていたが、日本ではカオリン資源は殆どなく、廃棄物利用の観点から最近では水砕高炉スラグ(BFS)とフライアッシュ(FA)の混合物を主に使っている。常温養生の圧縮強度が30MPa以上のGPCは、一般にBFSの単独使用またはBFSとFAの混合使用で製造する。しかし、可使時間は45分以内で、打込み作業に不便が生じる。また、FAの性質が不安定である。例えば、FAの化学組成は石炭の産地と種類によって異なる。利用者は廃棄物で作ったコンクリートの品質・性能に不安を抱く。安定した性質を有し、凝結時間が長い活性フィラーを大量に供給できれば、GPCの実用化と大量使用が期待できる。

研究協力者・山口大学名誉教授 池田攻先生は以前指導された卒業研究の結果による



C : FA	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
固液比	1.5	1.5	1.45	1.4	1.35	1.3

[注] C : 緑泥石の焼成粉末, FA: フライアッシュ
固液比 : アルカリ溶液と粉体の質量比

図1 組成が異なるGPペーストの曲げ強度(常温養生)

と、活性フィラーがMgO成分を含有すれば、GPの強度は大幅に向上し、MgOを含む粘土鉱物の緑泥石を700で仮焼すれば、仮焼き粉末とFAの混合物の強度発現性に優れ(図1参照)凝結時間が1.5間以上の活性フィラーを焼成できる。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究は、緑泥石を仮焼することより、強度発現性に優れ、かつ凝結時間が長いジオポリマーセメント(GC)を製造することを目指している。緑泥石の合理的な仮焼温度と時間、どのような成分を有するFAを緑泥石の仮焼物にどの程度添加するかについて詳細に検討した上で、GCの要求性能(強度、凝結時間など)を達成するように、SiO₂、Al₂O₃およびMgOの最適な組成比率を明らかにする。

3. 研究の方法

ジオポリマーセメント(GC)の製法を開発するために、GCペーストの凝結時間と圧縮強度の測定結果に基づいて、仮焼工程における緑泥石の仮焼温度と時間、焼成後のフライアッシュや高炉スラグ微粉末の添加率およびGCの粉末度について詳細に検討して最適化を行う。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による硬化体の内部構造の観察およびX線回折(XRD)による成分分析によって、GCの硬化機構を解明する。

緑泥石以外の岩石を仮焼きした後および仮焼きしないままの微粉末を用いてGCを製造する可能性について上記と同様な方法で検討した。

なお、品質安定であり、かつ可使時間が長い活性フィラーするのは、本研究の最終目的である。岩石の仮焼き粉末を用いるGCのコストに配慮して、本研究ではフライアッシュの品質変動がGPCの性能に与える影響を考察し、BFSとFAを併用したGCの可使時間を延長するために、遅延剤の開発を行った。さらに、遅延剤を添加し、BFSとFAを併用したGPCの凝結硬化特性、流動性、空気量、力学的性能、耐久性および乾燥収縮などの性能を考察する。これらの考察結果に基づいて、GCを用いたコンクリートの性能の影響要因を定量的に検討した。

4. 研究成果

4.1 緑泥石などの岩石の仮焼き微粉末を用いたジオポリマーセメント

3産地(岐阜県、福岡県、埼玉県)の緑泥石(それぞれ、熊谷、大坪、浅見と表記する)を用いてGCの作製に試みた。X線回折分析(XRD)によって、3種類の緑泥石の主成分は、クロライトであるが、熊谷に陽起石、大坪と浅見に石英・長石・方解石が含まれている。また、大坪に白雲母が存在する。また、蛍光X線分析で、化学分析を行った。緑泥石を比表面積が1500cm²/gになるまで粉碎した後、電気炉を

使用して700、800、900および1000で加熱を行った。焼成温度が設定温度に到達した後に5時間維持された。焼成後にさらに比表面積が3500cm²/gになるまでミルで粉碎した。結果として、3種類の緑泥石の仮焼き微粉末を単独に使用したGCの強度は小さかった。常温環境に高強度GCを作るために、高炉スラグ微粉末を混入した。

3種類の緑泥石の仮焼き微粉末によるGCでは、浅見緑泥石のほうが曲げ強度は高かった。また、1000の焼成温度の場合、緑泥石の産地に拘わらず、強度は高いことがわかった。XRD分析によって、緑泥石の1000仮焼き微粉末に曹達長石および石英などの化合物が多く含まれる。常温養生されたGPペーストにこれらの化合物にまだ存在すると判明した。即ち、緑泥石の仮焼き微粉末の常温下の縮重合反応性は低いことが認められた。

緑泥石の仮焼き微粉末を単独に使用する場合には活性度は低いが、BFSと併用すると、FAと同等の活性度がある。また、FAよりも可使時間が長く実用性が高い。

緑泥石の仮焼き微粉末とBFSを併用する場合、BFSの混合率が高いほど、可使時間は短くなるが、強度は大きい。JIS4000級のBFSを50%以下混合すれば、可使時間は1.5時間以上である。40~50%の混合率で高強度の固化体を作製できる。なお、8024時間養生直後と20養生7日材齢の強度は同等である。

JISに規定されている普通ポルトランドセメントと同等な性能を有するジオポリマーセメントの配合は、緑泥石の仮焼き微粉末(60%) + JIS4000級のBFS(40%) + 0号液である。0号アルカリ溶液は、JIS1号水ガラスを1:1の体積比で水で希釈した後に、モル濃度が10Mの水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液と1:3の体積比で混合したものである。

上記の緑泥石以外、2種類の鉄平石(火成岩)を使って実験した。それぞれ「丹波石(T)」と「諏訪石(S)」であった。岩石のXRD分析の結果によって、丹波石と諏訪石の主成分はそれぞれ石英と長石であるが、丹波石に長石、諏訪石に石英と頑火輝石が含まれている。緑泥石と同様に、鉄平石の仮焼き微粉末を単独使用したGCの強度は極めて小さい。XRDの結果によって、GP中の結晶化合物は殆ど原料の岩石仮焼き微粉末中のものと同じであり、GP硬化反応における仮焼き微粉末の参加度は低いことが伺える。また、浅見緑泥石と2種類の鉄平石の仮焼き微粉末からCa、Al、Siイオンの溶出は少ない。これは仮焼き粉末の反応性が低い理由であると推察している。

岩石の合理的な仮焼き温度と時間は、それぞれ浅見緑泥石の場合は10001時間、丹波石の場合は7003時間、諏訪石の場合は7003時間である。

鉄平石の仮焼き微粉末にBFSを混合すれば、実用上に要求される強度と可使時間を実現できる。いずれの岩石仮焼き微粉末の20%がJIS4000級BFSに代替されて作製したGP

は、材齢28日の圧縮強度が30N/mm²以上であった。また、仮焼き微粉末の40%がJIS4000級のBFSに代替される場合、45N/mm²以上の高強度硬化体を作製できた。さらに、MgOを10%添加することで圧縮強度は丹波石の場合には22.6%、諏訪石の場合には5%増加することがわかった。

諏訪石の仮焼き微粉末と20%のJIS4000級のBFSを混合したGCの可使時間は90分であった。いずれの仮焼き微粉末を用いたGPペーストは、高い耐酸性抵抗性を有しており、5%濃度の硫酸溶液に8週間浸漬した場合、その質量減少率は1%程度しかなかった。

4.2 碎石粉を用いたジオポリマーセメント

天然骨材の枯渇に伴って、碎石と砕砂の利用が拡大しつつある。碎石と砕砂の生産に伴い、大量の石粉は排出されているが、有効な利用方法はまだない。GCの製造コストとエネルギー消費量に配慮して、石粉を用いたGCを検討した。用いた石粉は石灰石と珪酸質岩石の微粉で、それぞれの比表面積が7200cm²/gおよび7020cm²/gであった。

石灰石微粉と珪酸質石粉のいずれを使っても、GCの可使時間は90分程度を有し、圧縮強度と曲げ強度が共に高いGP硬化体を作製することができる。石灰石微粉と珪酸質石粉およびこれらを用いたGP硬化体のXRD分析の結果によって、石灰石微粉が硬化反応に寄与するが、珪酸質石粉は硬化反応に関与しないことが認められた。石灰石微粉は珪酸質石粉より、作製したGPの強度が高く、BFSの粉末度と酒石酸塩を主成分とした遅延剤の添加有無の影響は小さかった。

BFSの混合率が高いほど、GP硬化体の強度は高くなる。JIS4000級のBFSを40%混合すると、8024時間の高温養生と20の常温養生に拘わらず、28日材齢のGPモルタルの圧縮強度は60MPaを超え、曲げ強度は10MPaを上回った。50%のBFS混合率で、曲げ強度は16.0MPaで、圧縮強度は82.4MPaであった。また、2種類の石粉を用いたGPペースト硬化体を5%硫酸溶液に8週間浸漬した後の質量減少率は3%以下であった。

石粉を用いたGCは、品質が安定である廃棄物をリサイクルし、曲げ強度が高い(圧縮強度の1/5~1/6程度)などの特徴があるため、実用化されやすい。本研究では、さらに珪酸質石粉を用いたGCを使って、コンクリートの性能を考察した。コンクリートの調合を表1に示す。実験結果として、コンクリートの可使時間は100分程度で、8024時間の養生履歴を有した28日材齢、常温養生28日材齢

表1 GPコンクリートの調合(1m³)

AS	AS/AF	4000級 BFS(kg)	珪酸質砕 石粉(kg)	AS (kg)	海砂 (kg)	碎石 (kg)
0号液	0.6	133	200	200	822	1080

[注] AS: アルカリ溶液, P: 石粉, AF: 活性フィラー(PとBFS), AS/AF: アルカリ溶液とフィラーの質量比, 砂と碎石は表面乾燥状態であった。

と 56 日材齢の圧縮強度はそれぞれ 40.6MPa, 41.4 MPa および 41.7 であった。80 24 時間の養生履歴を有した 28 日材齢と常温養生 28 日材齢の中酸化速度係数はそれぞれ 7.45mm/週^{0.5}と 9.7145mm/週^{0.5}であり、凍結融解試験では 300 サイクル後の相対弾性係数はそれぞれ 88%と 92%であった。

4.3 遅延剤を用いた BFS と FA の併用型ジオポリマーセメント

東邦化学工業(株)のご協力をいただいて BFS と FA を併用したジオポリマーの凝結時間を延長する遅延剤を開発した。その主成分は酒石酸ナトリウムである。この遅延剤の添加効果を検証し、一連の研究で他の性能に与える影響を考察した。遅延剤の添加率(活性フィラーの質量比)を 5%とする場合、BFS と FA を併用したジオポリマーコンクリートの可使時間を 1.8~2.3 倍延長することができる。そのメカニズムについて考察を行った。結果として、酒石酸ナトリウムの混入で BFS からの Ca イオンの溶出を抑える理由である。

BFS と FA を併用したジオポリマーコンクリートの圧縮強度と静弾性係数は、遅延剤の添加で常温養生の場合には 20~30% 低下し、高温養生の場合には低下しない。また、遅延剤の添加は、コンクリートの流動性、空気量、練混ぜ後の温度および耐酸性に影響を及ぼさない。なお、遅延剤を添加したコンクリートの収縮ひずみは若干増加し、耐凍害性が若干劣化するが、中性化抵抗性は改善される。しかし、体積変化、耐凍害性および中性化抵抗性などの耐久性問題は、他の混和剤、例えば、収縮低減剤、AE 剤などの添加で解決しうる。

なお、フライアッシュの排出源とグレードの影響を調査した。排出源が異なった 2 種類の JIS II 種 FA と石炭原粉を実験に用いた。圧縮強度、静弾性係数および乾燥収縮の実験結果によって、石炭灰の成分と物理性能は排出源とグレードによる異なるが、BFS を 30%以上添加する場合に、この違いが力学性能と体積変化に与える影響はそれほど大きくないため、適切な調合設計でコンクリートの目標性能に達成可能である。

したがって、遅延剤の開発で BFS と FA を併用したジオポリマーセメントの現場施工への実用化は可能となる。

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 6 件)

- 1) Z. Li, and S.Li: Carbonation Resistance of Fly Ash and Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete, *Construction and Building Materials*, Vol.163, pp.668-680, 2018, 査読有
- 2) 高垣内仁志・李柱国・永井伴英・岡田朋

久:フライアッシュと高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーコンクリートの耐硫酸性に関する実験的考察, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 39, No.1, pp.774-779, 2017.7, 査読有

- 3) 岡田朋久・李柱国・橋爪進・永井伴英: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーコンクリートの性能に及ぼす収縮低減剤の影響に関する研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 39, No.1, pp.792-797, 2017.7, 査読有
- 4) 田添雄大・李柱国・池田攻: 岩石の仮焼微粉末を用いたジオポリマーセメントに関する研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 39, No.1, pp.900-905, 2017.7, 査読有
- 5) 岡田朋久・李柱国・橋爪進・永井伴英: 凝結遅延剤を添加したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 38, No.1, pp.2295-2300, 2016.7, 査読有
- 6) 岡田朋久・菅彰・橋爪進・李柱国: ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 37, No.1, pp.1975-1980, 2015.7, 査読有
〔学会発表〕(計 17 件)
- 1) 山口拓臣・李柱国: 岩粉を用いたジオポリマーセメントに関する研究, 2017 年度日本建築学会中国支部研究報告集, Vol.41, pp.41-44, 2018.3, 査読無
- 2) 田添雄大・李柱国: 岩石の仮焼微粉末を用いたジオポリマーセメントに関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.733-734, 2017.8, 査読無
- 3) 橋爪進・李柱国ほか 5 名: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察(その 13 力学性能および耐久性に及ぼす収縮低減剤の影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.749-750, 2017.8, 査読無
- 4) 岡田朋久・李柱国ほか 3 名: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察(その 12 フレッシュ性状及び常温下の体積変化への収縮低減剤の影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.747-748, 2017.8, 査読無
- 5) 高垣内仁志・李柱国ほか 2 名: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察(その 11 耐硫酸性試験), 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.745-746, 2017.8, 査読無
- 6) 永井伴英・李柱国ほか 4 名: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察(その 10 高温養生場合の長さ変化), 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.743-744, 2017.8, 査読無
- 7) S. Li, Z. Li ほか 2 名: Experimental Study

- on The Properties of Geopolymer Concrete Using Fly Ash and Ground Granulated Blast Furnace Slag (Part 9: Carbonation Resistance), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (中国), pp.741-742, 2017.8, 査読無
- 8) 菅彰・李柱国ほか 4 名：フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察 (その 8 強度とヤング係数), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (中国), pp.739-740, 2017.8, 査読無
- 9) 李柱国・李莎ほか 8 名：フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察(その 7 2016 年実験の概要), 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.737-738, 2017.8, 査読無
- 10) 田添雄大・李柱国・池田攻：岩石の仮焼微粉末を用いたジオポリマーセメントに関する研究, 2016 年度日本建築学会中国支部研究報告集, Vol.40, pp.53-56, 2017.3, 査読無
- 11) 岡田朋久・李柱国ほか 2 名：高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察 その 6 凝結遅延剤の作用機構, 日本建築学会大会学術講演梗概集(九州), pp. 1493-1494, 2016.8, 査読無
- 12) 北里楨悟・李柱国ほか 4 名：フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察 その 2 可使時間と力学性能に及ぼす凝結遅延剤の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集(九州), pp. 1485-1486, 2016.8, 査読無
- 13) 李柱国・永井伴英ほか 4 名：フライアッシュと高炉スラグ微粉末を併用したジオポリマーコンクリートの性能に関する実験的考察 その 1 調合および実験方法, 日本建築学会大会学術講演梗概集(九州), pp. 1483-1484, 2016.8, 査読無
- 14) 岡田朋久・李柱国・橋爪進・北里楨悟：ジオポリマーの乾燥収縮による体積変化を制御する添加剤に関する研究, 「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, pp.67-72, 2016.6, 査読無
- 15) 岡田朋久・李柱国ほか 3 名：ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究 その 3:凝結遅延剤が流動性と圧縮強度に及ぼす影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), pp635-636, 2015.9, 査読無
- 16) 北里楨悟・李柱国ほか 3 名：ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究 その 2:凝結遅延剤が凝結時間に及ぼす影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), pp633-634, 2015.9, 査読無
- 17) 菅彰・李柱国ほか 3 名：ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する研究 その 1:研究の背景および概要, 日本建築学会大会学

術講演梗概集 (関東), pp631-632, 2015.9, 査読無

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称： ジオポリマー用混和剤及びジオポリマー硬化体
 発明者：李柱国・岡田朋久・北里楨悟・橋爪進・菅彰
 権利者：山口大学、東邦化学工業(株)
 種類：特許
 番号：特願 2016-096909
 出願年月日：2016 年 5 月 13 日
 国内外の別：国内

名称： 曲げ性能が高いジオポリマー硬化体及びその製造方法
 発明者：李柱国
 権利者：山口大学、神島化学工業(株)
 種類：特許
 番号：特願 2018-033771
 出願年月日：2018 年 2 月 27 日
 国内外の別：国内

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〕
 ホームページ等

6. 研究組織

- (1)研究代表者
 李 柱国 (LI Zhuguo)
 山口大学・大学院創成科学研究科・教授
 研究者番号：50432737
- (2)研究分担者
 坂本英輔 (SAKAMOTO Eisuke)
 広島工業大学・工学部建築工学科・准教授
 研究者番号：40583539
- (3)連携研究者
 なし
 研究者番号：
- (4)研究協力者
 池田 攻 (山口大学名誉教授)
 谷川恭雄 (名古屋大学名誉教授)