

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00628

研究課題名(和文) 産業系副産物によるバインダーレス型ジオポリマーコンクリート

研究課題名(英文) Binderless type geopolymer concrete with industrial wastes

研究代表者

小泉 公志郎 (KOIZUMI, Koshiro)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：10312042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セメント等の結合(バインダー)材を用いないジオポリマーコンクリートを産業系副産物から作製することを目的とした。ポゾラン材料であるフライアッシュとシリカフェームから成るペースト硬化体の試製を通じ、反応(ポゾラン反応)により生成するケイ酸系ゲルは膨張性があり、成型体が骨格(マトリックス)を形成した後に空隙を埋める効果はあるものの、初期のマトリックス形成能が若干弱いことが判明した。バインダー材を利用せずに硬化体を得るには、全体を型枠等で完全拘束させて硬化体を作製するか、ケイ酸系ゲルでマトリックスを形成できるように初期のポゾラン反応をより緻密にコントロールする必要があることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は産業系副産物を主原料としたジオポリマー硬化体の作製を目的としたもので、廃棄物の有用再資源化の観点から、今後の循環型社会を形成していく上で極めて重要な課題となる。また低炭素社会を目指す点からも、セメントを利用しない構造体の製造は今後益々需要が増えてくることが予想され、近い将来での実現化が望まれる。

ただし、いわゆる「廃棄物」を有用資源として有効活用するためには、材料そのものの化学的な物性の理解をすることは必須であり、それらを上手く組み合わせた材料設計を行わないと構造体の形成に至らない可能性があることが知見として得られた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to prepare geopolymer concrete without cement or other bonding materials (binder) from industrial by-products. It was found that the silica gel produced by the reaction (pozzolanic reaction) is expansive, and that the initial matrix formation ability is a little weak, although it is effective to fill the voids after the molded body forms a skeleton (matrix), through the trial manufacture of paste materials consisting of fly ash and silica fume.

In order to obtain the cured material without the use of binder material, it was found that either the entire cured material should be completely restrained by a formwork or the initial pozzolanic reaction should be more closely controlled so that the matrix can be formed with a silicate gel.

研究分野：環境素材工学

キーワード：産業系副産物 ジオポリマー フライアッシュ シリカフェーム ポゾラン反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2011年の東日本大震災以降、エネルギー計画の見直しに伴い石炭火力発電の需要が回復傾向にあり、その副産物である石炭灰(フライアッシュ)の発生量が増加傾向にあった。発生するフライアッシュの過半数はセメントの混和材料やセメント原材料の粘土代替品として活用されてきたが、それも頭打ち傾向にあり、セメント関連以外の新規有効活用方法が求められていた。

フライアッシュ等を含む産業系副産物の有効活用方法の一例として、これらのポゾラン材料を主原料とし、かつセメントを用いることなく硬化体を作製する「ジオポリマーコンクリート」に関する研究報告例が多くなりつつある状況であったが、詳細な硬化メカニズム等に不明な点が多くあり、かつ様々な材料をケースバイケースで配合して性能を評価する必要性があったため実用化の目処がたたない状況であった。

### 2. 研究の目的

申請者らはフライアッシュを大量に用いたプレキャストコンクリートに関する研究および超強度コンクリートの材料配合における強度発現のメカニズムに関する研究の知見をもとに、フライアッシュとシリカフュームの組み合わせをベースとしたジオポリマー硬化体を作製することを最終的な目的とした。ただし現状におけるジオポリマー硬化体の材料配合では、水ガラスもしくは高炉水砕スラグのような「バインダー材料(結合材)」の利用がほぼ必須であるため、申請者らはそれらを用いることの無いジオポリマー硬化体である「無結合材(バインダーレス)型ジオポリマー硬化体」の作製を最終目的とした。すなわち、セメントや高炉水砕スラグのような水と混ぜれば自動的に水和反応によって硬化し硬化体を形成可能であるバインダー成分を用いない代わりに、フライアッシュやシリカフュームのようなポゾラン活性を有する材料をアルカリ刺激することで反応を促進させ、これにより生ずるケイ酸ゲルにバインダーの役割を担わせることを基本コンセプトとするものである。従来の研究では異なる性質の材料配合が複雑であるがゆえに、ジオポリマー硬化体の詳細な硬化メカニズムの解明が困難な状況であったが、本研究では材料配合を単純化することで、その解決を目指すことを初期の目的の一つとしている。さらに本検討の過程でシリカフュームやフライアッシュのようなポゾラン材料の生成するケイ酸ゲルがどのような特性を有するのか検討する必要性が生じたことから、セメント等の水硬性材料が水和反応によって生成するケイ酸ゲルの性質との比較検討を目的とした。

### 3. 研究の方法

フライアッシュ(市販の種灰; FA)とシリカフューム(SF)の混合粉末にアルカリ刺激剤として10M[mol/L]の水酸化ナトリウム水溶液を用いて混練し硬化体の試製を行った。研究当初はFA:SF=50:50~90:10(質量比)の配合で最適な配合比率の検討を行ったが、SFの吸水傾向が強くSFの配合率の高い系では均一な硬化体を得ることが困難であったことから、最終的にはFA:SF=92:8~99:2(質量比)の範囲で検討した。また硬化体の作製にあたり、バインダーとなるケイ酸ゲルの生成を促進させるため、混練ペーストを80℃に加熱することによりポゾラン反応による硬化を促進した。

研究の過程で、主材料であるFAとSFの混練試料の加熱の際、その配合により硬化体が異常に膨張を起こす現象が確認された。そのため、膨張を引き起こさずに安定に硬化体を生成できる条件(併せて、膨張の起こるメカニズムの解明)を検討する必要性に迫られた。すなわち前述のFA:SFの配合率の検討や硬化体作成用の型枠の試製、混練試料の加熱方法等、多岐にわたり試行錯誤の検討を実施した。

最終的な硬化体の作製方法としては、FAとSFを任意の割合で混合した乾燥粉末300gに対して10Mの水酸化ナトリウム水溶液を150mL添加(水粉体比; W/P=0.5)し、容積250mLのポリ容器中に密充填したうえで密閉する「完全拘束型」にて成形し、容器ごと80℃の恒温槽中でポゾラン反応の促進を促し硬化体を得た。容器から脱型し得られたジオポリマー硬化よりダイヤモンドカッターで15mmの立方体を16片切り出し、硬化体の一軸圧縮試験強度を測定(4材齢×各4点)した。また強度測定後の硬化体は微粉碎した後、透過型電子顕微鏡による組織観察と粉末X線回折による分析を実施した。また、生成したケイ酸ゲルの性質を比較検討するため、その鎖長分布をトリメチルシリル誘導体化法を用いて検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) フライアッシュとシリカフュームから成るジオポリマー硬化体の試製に関する検討

直接的なバインダー材料を用いない本研究における硬化体の試製では、乾燥状態におけるフライアッシュ(FA)とシリカフューム(SF)混合粉末の空隙(充填率)[A]とポゾラン反応によって生じるケイ酸ゲルの容積とその空隙に対する充填率[B]のバランスが検討当初からの課題であった。この最適配合を推算するためにFA:SF=50:50~90:10(質量比)、水粉体比(W/P)=0.5のペーストを試製したが、シリカフュームの配合率が高くなるに従い試料の均一な混合・混練が困難となった。これは主に粒子径(シリカフュームの平均粒子径はフライアッシュに比べておよそ100分の1程度)の細かいシリカフュームが水を取り込む性能(吸水性)が高いため混練水が粉体試料全体に均一に分散されなくなる影響と思われる。実際にはシリカフュームの配合率が30%(FA:SF=70:30)を超えると均一なペースト状に混練を行うことが不可能であった。また比較的均一なペーストを混練可能であったFA:SF=80:20およびFA:SF=90:10の配合について、モ-

ルド缶 (50mm × 100mm(h)) に充填した後、即座に 80 の恒温槽で 24 時間の過熱を施したが、モールド缶上部よりペースト試料が溢れるほどの膨張が確認された。この結果より以下の知見を得た。

シリカフュームの吸水能が強いため、その配合率が高すぎると均一なペーストを得ることが不可能である。

シリカフュームから生成するケイ酸ゲルの量 [ B ] が想定よりも多く異常膨張を引き起こす。これはシリカフュームのポゾラン活性が想定よりもかなり高いことを示唆する。

さらに小粒子径のシリカフューム粉末が大粒子径のフライアッシュの空隙に入り込むことで元々の粒子間空隙 [ A ] を狭める効果も相まって、特にシリカフュームの配合率の高い系では [ B ] >> [ A ] となり異常膨張を引き起こす原因となった。

以上のことから、フライアッシュとシリカフュームをベースとするバインダーレス型ジオポリマーの作製にはさらに以下について検討する必要があることが判明した。

- ・フライアッシュとシリカフュームの配合率の再検討 (シリカフュームの配合率の低減化)
- ・加熱養生によるポゾラン反応の促進方法および硬化体の成型方法の再検討

前述の結果より、シリカフュームの粉体配合比率を減じ FA:SF=92:8 ~ 99:2(質量比)にて再度検討を行ったところ、いずれも概ね均一な混合粉末のペーストが得られることを確認した。しかしながらそのまま 80 での加熱養生を実施すると、いずれの配合でも硬化後の試料で膨張する (モールド缶から溢れ出るほどではないが、試料上部がはみ出し「キノコ状」に膨れ上がる状態で、シリカフューム配合率が高いほど膨張する率が高い) 傾向が見られた。

高温養生の際に膨張が発生する問題については、原因が不明であったもののシリカフュームのポゾラン反応によるケイ酸ゲルの生成と相関があることが予想された。従って、シリカフュームの配合率をより低下させることで膨張による影響を低減できることは予想されたが、本研究ではあくまでも「バインダーレス型」を目指していることから、バインダー (所謂「のり」替わり) となるケイ酸ゲルの生成は不可欠であり、これ以上のシリカフューム配合率の低減は無意味である。また、養生温度を下げると (一般的にはポゾラン反応は 65 程度から発現するが、ケイ酸ゲルの生成量も低くなり) 十分な初期強度が発現しないと想定されるため本研究の条件としては不向きであると思われた。試行錯誤の結果、硬化体を形成するための型枠の形状を「完全拘束型」すなわち型枠上部にも「フタ」をして型枠全体を密閉し、膨張因子と思われるイ酸ゲルを容積内に押し込める (元々の粒子間の空隙をより低減できることを想定) 手法を執ることにより異常膨張を抑えることが可能となった。この手法によりほぼ均一な性状のジオポリマー硬化体を得ることが可能となり、これより切り出したキューブ状 (15mm の立方体) の硬化体で強度発現を測定したところ、図 1 のような結果が得られた。硬化後の材齢 (反応期間) が長くなると強度の増進が認められ、以後の更なる強度増進も期待できる傾向が認められた。ただし、本結果で得られた測定値は一般的なセメントペーストの硬化体などに比べてかなり低い値であること、またシリカフュームの配合率が高くなるほど強度が低下する傾向が認められ、さらに参照として用いたシリカフュームを添加しない系 (フライアッシュ 100%) の硬化体強度が最も高いことから、以下のような知見を得た。

- ・シリカフュームの配合率は 2wt% であっても、空隙を充填するためのケイ酸ゲルの生成量は過剰である可能性がある。(シリカフューム配合量はフライアッシュに対して 1wt% がそれ以下が最適配合である可能性)
- ・非拘束型の型枠 (モールド缶) ではシリカフューム配合量にほぼ比例して異常膨張が確認されたことから、加熱養生によるポゾラン反応により生成したケイ酸ゲルは、硬化体の初期のマトリックス (骨格) 形成に対する寄与度が極めて低い。(非拘束でも安定した形状の硬化体を得るには初期

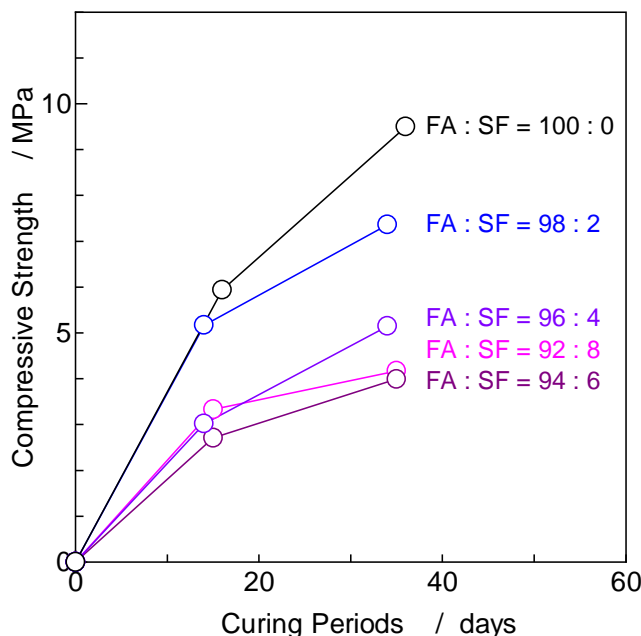


図 1 ジオポリマー硬化体の強度発現におけるシリカフューム添加率の影響

に構造体の骨格を形成できるような何らかの物質（材料）が不可欠）

- ・ただし、完全拘束型の型枠にて養生を行えば硬化体を形成できることから、ケイ酸ゲル自体が初期のマトリックスを形成することは不可能ではない。

以上の結果より、本研究におけるバインダーレス型ジオポリマーの作製には次のような内容をさらに検討する必要があるとの結論に至った。

- ・硬化体形成に至る初期段階での骨格形成メカニズムにおける材料の役割（セメントや高炉水砕スラグなどの水硬性材料とフライアッシュ、シリカフューム等のポゾラン材料の反応性の相違）
- ・ポゾラン材料により生成するケイ酸ゲルのより詳細な特性（特に高温養生の履歴とケイ酸ゲルの生成量について要検討）

## （２）水硬性材料・ポゾラン材料より生成するケイ酸ゲルの性質の相違に関する検討

セメントもしくは高炉水砕スラグのような水硬性材料とフライアッシュやシリカフューム等のポゾラン材料をそれぞれ単独で反応させることを試み、生成するケイ酸ゲルの性質を比較検討した。水硬性材料／ポゾラン材料共に、各々の反応によって生成するケイ酸ゲルの形状はトリメチルシリル誘導体によるシロキサン鎖の鎖長分布の傾向から、いずれも比較的短い単純鎖タイプのケイ酸塩（Single Chain Silicates）の集合体であることが分かった。しかしながら、両者のケイ酸ゲル（塩）の生成メカニズムには以下の相違が認められる。

- ・水硬性材料（セメント、高炉水砕スラグなど）を構成するケイ酸塩は未水和の状態において Single Chain Silicates を構成しており、水和反応によって末端金属（一般的にはカルシウムイオン）が水中に溶脱（脱離）することにより、残ったシリケート（水酸基）末端同志が脱水縮合することで、材齢の経過とともにより長鎖の Single Chain Silicates を形成（鎖長分布は長鎖側にシフト）する傾向にある。
- ・ポゾラン材料（フライアッシュ、シリカフュームなど）は未反応状態では一般的にガラス状態とも称される不規則な三次元状の巨大なランダム鎖（Random Long Silicates）を形成しており、シリケート末端は極めて少なく水和反応のような脱水縮合のような挙動は示さない。アルカリ刺激によりポゾラン反応が起こる際はシロキサン鎖の少ない末端もしくは鎖中が切断され、単量体単位でケイ酸イオン（オルトケイ酸イオン）が水溶液中に溶出する。しかしアルカリ条件下では単量体のオルトケイ酸イオンよりも二量体のピロケイ酸イオンが安定なため、二量体（ダイマー）タイプの Single Chain Silicates が優位に生成する傾向にある。

これら双方の反応により生成する Single Chain Silicates はその生成過程こそメカニズムが異なるものの、いずれもケイ酸ゲルであることに相違はないため、中長期的にはアルカリ刺激が続く限りはその平衡状態は長鎖長化が進展する傾向にある。しかしながら、その周囲に金属イオン（例えばセメント中であればカルシウムイオン、本研究においてはアルカリ刺激剤のナトリウムイオンなど）が過剰に存在する場合は、アルカリ刺激下であっても、脱水縮合よりも金属イオンとの結合が優位となるケースもあり、この場合は脱水縮合とは逆に加水分解によってより短鎖長のケイ酸イオンを形成する方向に平衡がシフトする傾向にあることが分かった。（本内容については、「第15回セメント化学国際会議（ICCC2019）」にて発表を行った。例えば図2など）

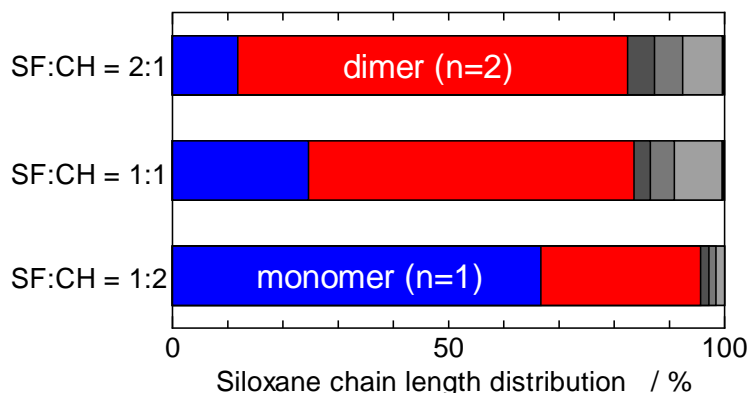


図2 シリカフュームのケイ酸鎖長分布における水酸化カルシウム添加量の影響

以上のことから、バインダーレス型ジオポリマーの作製においては、主材料となるポゾラン材料から生成するケイ酸ゲルは基本的にはセメント等の水硬性材料の水和反応によって生成するケ

イ酸ゲルと大きな相違は認められないことになる。よって加熱促進養生によるポゾラン反応で生成したケイ酸ゲルが初期の硬化体マトリックスを形成する能力が低かったのは、ケイ酸ゲルの形状（鎖長分布など）による影響ではない可能性が高い。

本研究で判明した点は以上であり、以下は今後の課題となるが、ジオポリマー硬化初期のケイ酸ゲルによるマトリックス形成にはカルシウムイオンの存在が重要である可能性がある。ただし、水酸化カルシウムの飽和水溶液程度のアルカリ刺激ではポゾラン材料の反応（ポゾラン反応）を早期に活性化するには弱すぎるため、何らかの工夫が必要となると考えられる。また本研究による検討では、加熱促進養生に問題があった可能性もあるが、常温によるポゾラン反応の発現には一般的に数カ月を要するため現実的ではない。ただし本研究で得られた知見から、シリカフェームのポゾラン活性はフライアッシュに比べると極めて速く発現すると考えられるため、ペスト混練後、加熱促進養生の前段階で常温における「前置時間」を設けることで、初期のマトリックス形成の時間を稼げる可能性もあり、今後改めて別の申請課題において検討を続けたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>須藤達也・吉澤千秋・小泉公志郎・渡辺哲哉         | 4. 巻<br>40              |
| 2. 論文標題<br>未エージング製鋼スラグを使用したコンクリートの性質   | 5. 発行年<br>2018年         |
| 3. 雑誌名<br>コンクリート工学年次論文集                | 6. 最初と最後の頁<br>1445-1460 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし          | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|   |                     |
|---|---------------------|
| 1. 著者名<br>田辺和康・吉澤千秋・小泉公志郎・須藤達也・渡辺哲哉       | 4. 巻<br>26          |
| 2. 論文標題<br>転炉スラグの膨張特性を利用した地盤改良効果に関する実験的考察 | 5. 発行年<br>2018年     |
| 3. 雑誌名<br>建設用原材料                          | 6. 最初と最後の頁<br>23-28 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし             | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>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<br>-           |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Koshiro Koizumi, Chiaki Yoshizawa, Tetsuya Sutou, Tetsuya Watanabe           | 4. 巻<br>1             |
| 2. 論文標題<br>Suppression Effect of Fly-Ash on Delayed Expansion of Raw LD Converter Slag | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Asian Institute of Low Carbon Design, 2019                        | 6. 最初と最後の頁<br>237-240 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし  | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>吉澤千秋・小泉公志郎・須藤達也・渡辺哲哉          |
| 2. 発表標題<br>製鋼スラグ細骨材を用いたコンクリートのF Aによる膨張抑制 |
| 3. 学会等名<br>土木学会 平成30年度 全国大会 第73回年次学術講演会  |
| 4. 発表年<br>2018年                          |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>小泉公志郎・須藤達也・吉澤千秋・渡辺哲哉               |
| 2. 発表標題<br>製鋼スラグ細骨材を用いたコンクリートのF Aによる膨張抑制メカニズム |
| 3. 学会等名<br>土木学会 平成30年度 全国大会 第73回年次学術講演会       |
| 4. 発表年<br>2018年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Koshiro Koizumi, Chiaki Yoshizawa, Tetsuya Sutou, Tetsuya Watanabe          |
| 2. 発表標題<br>Suppression effect of fly-ash on delayed expansion of raw LD converter slag |
| 3. 学会等名<br>Asian Institute of Low Carbon Design International Conference 2019 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Koshiro Koizumi, Masaki Sato, Yasuhiro Umemura   |
| 2. 発表標題<br>Comparison of silicate structures of various industrial wastes evaluated by hydration reactivity and pozzolanic activity |
| 3. 学会等名<br>15th International Congress on the Chemistry of Cement (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Masaki Sato, Koshiro Koizumi, Yasuhiro Umemura  |
| 2. 発表標題<br>Effect of carbonation on calcium silicate hydrate in cement paste with different water cement ratio |
| 3. 学会等名<br>15th International Congress on the Chemistry of Cement (国際学会)                                       |
| 4. 発表年<br>2019年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|               | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                    | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)            | 備考 |
|---------------|--|----------------------------------|----|
| 研究<br>分担<br>者 | 佐藤 正己<br><br>(SATO Masaki)<br><br>(50580164) | 日本大学・理工学部・准教授<br><br><br>(32665) |    |