

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18913

研究課題名(和文) 金属酸化物の添加による反応促進効果を付与した高性能ジオポリマー開発への挑戦

研究課題名(英文) Development of high performance geopolymer with additional metal oxide

研究代表者

五十嵐 豪 (Igarashi, Go)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：10733107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーの各種性状に、酸化亜鉛の添加率の変化が及ぼす影響について検討を行った。その結果、5.0 mass%の範囲内では、酸化亜鉛の添加率が増えるほど、フロー値が大きくなり、終結時間が長くなること、自己ひずみが小さくなることが明らかになった。また、酸化亜鉛を添加すると、その添加率によらず圧縮強度およびヤング率は小さくなること、中性化抵抗性が低下することが明らかになった。一方、酸化亜鉛の添加が始発時間、質量含水率、総空隙量、塩分浸透抵抗性に及ぼす影響は明確には確認されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジオポリマーは、セメント・コンクリートと比較して、耐火、耐酸、耐アルカリ骨材反応といった性能向上が期待されるのに加えて、産業廃棄物を活性フィラーとして用いた場合、二酸化炭素排出量の削減が期待される。本研究では、高炉スラグ微粉末を活性フィラーとしたジオポリマーの課題であったフレッシュ性状に着目し、酸化亜鉛の添加量によってフレッシュ性状が制御できることを示した。本研究は、今後の国内の人口減少や、生身の人間が作業できないような施工環境を見据えて、建築・建設の施工現場でのオートメーション化に応用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The effects of the amount of zinc oxide on the properties of based ground fine blast furnace slag based geopolymer has been investigated. As a result, the fresh flowability increases, the final setting time becomes longer and the autogenous shrinkage decreases, as the amount of zinc oxide increases up to 5.0 mass%. On the other hand, compressive strength, Young's modulus and carbonation resistance decreases, when zinc oxide was added. Furthermore, the addition of zinc oxide rarely affects on the initial setting time, the development of moisture content and total pore volume, and resistance to salt penetration.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：ジオポリマー アルカリ活性スラグ フレッシュ性状 酸化亜鉛 機械的性質 寸法安定性 高炉スラグ微粉末 物質浸透抵抗性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ジオポリマー(GP)とは、アルカリシリカ粉末とアルカリ溶液との縮重合反応によって形成される固化体のことで、前者にフライアッシュや高炉スラグ微粉末といった産業廃棄物を利用できることから、二酸化炭素排出量を削減できる。加えて、耐火、耐酸、耐ASR等にも優れていることから、近年、セメントの代替として注目を浴びている。GPはまた、重金属や放射性物質の固定能力に優れ、廃棄物の処理にも期待できるといった利点が挙げられる。

ここで、高炉スラグ微粉末(BFS)を活性フィラーとしたジオポリマー(AAS)に着目すると、高炉スラグ微粉末の置換率を大きくすると、組織が緻密化し、塩分浸透抵抗性が大きくなる¹⁾、強度増進する^{2),3)}といった利点がある一方で、フロー値が小さくなる^{3),4),5)}、凝結時間が著しく短くなる^{5),6),7)}など、フレッシュ性状の課題が報告されている。今後、国内の人口減少といった背景や、生身の人間が作業できないような施工環境を見据えて、GPの3Dプリンティング技術の開発・適用を考えると、フレッシュ性状を自由自在に操作できる性能が求められてくる。これまでに、岡田らは、GPに有機系凝結遅延剤として、L-酒石酸ナトリウム(LST)、グルコン酸ナトリウム(GNA)を添加する検討を行っており、LSTは、フレッシュ性状と高温履歴養生下における圧縮強度に影響を及ぼさない汎用性ある凝結遅延剤であることを確認している^{8),9)}。

一方で、無機系の混和剤を用いた検討では、Garg and Whiteは、AASに酸化亜鉛を添加することにより、初期の水和反応が遅延することを報告しており¹⁰⁾、酸化亜鉛の添加率によってフレッシュ性状を操作できる可能性が示された。ただし、AASは Zn^{2+} を含め、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} といった重金属の高い固定能力を持ち、固化処理にも期待できる一方で、 Zn^{2+} が存在すると、無添加に比べて約20%圧縮強度が低下するとの報告がある¹¹⁾。

2. 研究の目的

本研究では、上記に示した無機系凝結遅延剤である酸化亜鉛に着目して、酸化亜鉛の添加率による、AASのフレッシュ性状と機械的性質、自己ひずみ性状の変化を取得することを目的として実験的検討を行い、考察を試みた。

3. 研究の方法

3.1 使用材料、配(調)合および供試体の作製

使用材料は、結合材として石こう入り高炉スラグ微粉末(記号BFS、密度 2.91 g/cm^3 、比表面積 $4230\text{ cm}^2/\text{g}$ 、成分は表-1)、混和材料として酸化亜鉛(記号Z、密度 5.61 g/cm^3)、アルカリ刺激材としてメタケイ酸ナトリウム九水和物(記号AA、密度 2.61 g/cm^3)を使用した。加えて、AASの対照実験として早強ポルトランドセメント(記号H、密度 3.14 g/cm^3 、比表面積 $4480\text{ cm}^2/\text{g}$)を用い、セメント硬化体を作製した。表-2に示した配(調)合のように水粉体比は $W/B=0.30$ 一定とする。Garg and Whiteは、酸化亜鉛添加率をBFSの0.0から1.0 mass%の範囲で実験しているが¹⁰⁾、本研究では、酸化亜鉛添加による各種性状への影響を、より顕著にするために、BFSに対して酸化亜鉛を0、2.5、5.0 mass%で内割として置換した。アルカリ刺激材は、GPの環境負荷に大きく影響するため^{12),13),14)}、材齢1日で脱型できる最少量を目値として、粉体量に対して1.0 mass%に設定した。

練り混ぜには10Lオムニミキサーを用いた。粉体をミキサーに投入し、1分間空練り後、AAをあらかじめ溶解させた水を投入し、6分間練り混ぜた。養生は 20°C 一定で封緘養生とした。

表-1 高炉スラグ微粉末試験成績表

化学成分 (mass %)														
LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	S	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Total
0.14	33.46	13.64	0.34	44.21	5.41	2.00	0.54	0.16	-	0.24	0.31	0.02	0.003	100.47

表-2 配(調)合表(粉体を100としたときの質量百分率として整理)

	W	H	BFS	Z	AA
H	30.0	100.0	0.0	0.0	0.0
Z0.0		0.0	100.0		
Z2.5			97.5	2.5	1.0
Z5.0			95.0	5.0	

3.2 フロー試験および凝結試験

フロー値は、JIS R 5201 に準じて測定した。凝結時間は、ピカー針装置を用いて、JIS R 5201 を参考にしたものの、標準軟度供試体の調整は行わず、表-2に示した配(調)合で試験を実施した。計測は、Hについては、測定は15分ごととし、AASのシリーズ(Z0.0、Z2.5、Z5.0)については強度が弱く、数値のばらつきも大きかったため、始発用標準針による測定を15分ごと、3回ずつ行い、その平均値を測定値とした。始発・終結の判定は、JIS R 5201 の判定値を基準に、貫入深さの経時変化の変化率から判定した。

3.3 圧縮試験

圧縮試験は JIS A 1108 を、ヤング率は JIS A 1149 を参考にして測定した。測定は材齢 1, 3, 7, 14, 28 日で半径 50 mm × 高さ 100 mm 円柱試験体を用いて行った。載荷には 1000 kN 万能試験機を用い、ひずみの計測にはコンプレッソメータまたはひずみゲージを用いた。圧縮強度およびヤング率の測定結果は、それぞれ 3 体の平均値として整理した。

3.4 質量含水率および総空隙量の測定

材齢 1, 3, 7, 14, 28 日で質量含水率および総空隙量の測定を行った(質量含水率のみ材齢 0 日でも実施)。質量含水率の取得には、封緘中の硬化体をハンマーで砕いた約 1 g の小片の質量を計測後、2-プロパノールに浸し、電動アスピレーターによって減圧乾燥させた。その後、定温乾燥機により 105°C、24 時間以上乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定し、算出した。総空隙量の取得には、同様に約 1 g の小片の質量を計測後、水に浸し、真空ポンプによって減圧吸水させ、表面乾燥飽水状態の質量および密度を測定した。その後、定温乾燥機により 105°C、24 時間以上乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定した。秤量には、0.1 mg まで測定可能な電子天秤を用い、測定結果は、それぞれ 3 体の平均値として整理した。

3.5 自己ひずみの測定

自己ひずみは、40 × 40 × 160 mm の角柱試験体の打込み時にモールドひずみゲージ (PMFL-50T-3TLJBT) を埋め込み、室温で測定した。打込み直後、上面をアルミテープで封緘し、脱型可能な強度になり次第、脱型を行った。脱型後は、ブチルゴム付きアルミテープを用いて封緘養生を継続した。測定結果は、2 体の平均値として整理した。

4. 研究成果

4.1 フロー試験および凝結試験

フロー値および凝結試験の測定結果を図 - 1, 図 - 2 にそれぞれ示す。これらの図に示されるように、酸化亜鉛の添加は、AAS の始発時間に影響しないことが確認された。一方で、酸化亜鉛の添加率が増えるほど、AAS のフロー値は大きくなり、終結時間は長くなった。H と比較すると、酸化亜鉛の添加によって、セメントペーストと同程度のフレッシュ性状を得られることが確認された。市川らは、水ガラス、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを用いた GP について、圧縮強度と凝結時間の間には、ほぼ反比例の関係があると報告している⁶⁾。本研究では、終結時間についてはその傾向が認められたが、始発時間についてはその傾向が認められなかった。酸化亜鉛添加率とフレッシュ性状の関係を図 - 3 に示す。図に示されるように、本研究で作製した AAS は、5.0 mass% の添加率の範囲内ではフロー値と終結時間の線形補完によって調節できることが示された。

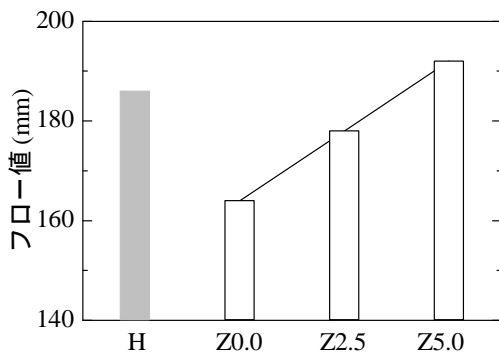


図 - 1 フロー値に酸化亜鉛が与える影響

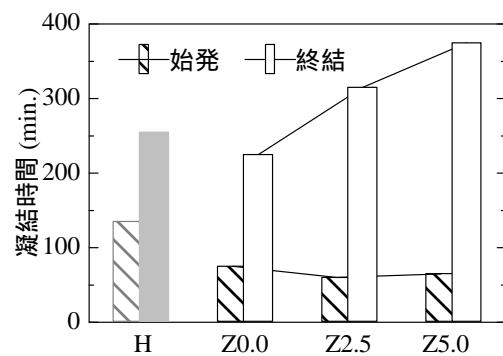


図 - 2 凝結時間に酸化亜鉛が与える影響

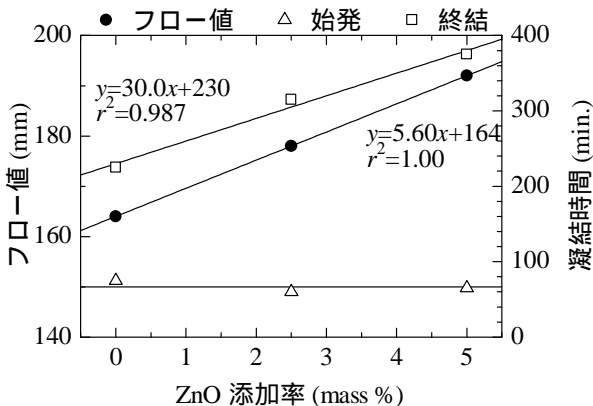


図 - 3 フレッシュ性状と酸化亜鉛添加率

4.2 圧縮試験

圧縮強度およびヤング率の経時変化を図 - 4, 図 - 5 にそれぞれ示す。本検討における AAS の機械的性質は、同水粉体比のセメント硬化体と比較して小さいことが確認された。これは、既往の AAS と比較して、アルカリ刺激材の添加量が少なく¹⁶⁾、高炉スラグ微粉末の水和反応が停滞していることが推察された。本検討における AAS を実用化するには、CO₂ 排出量を考慮しつつアルカリ刺激材量を増やし、適当な断面性能を設計する追加の検討が必要であるといえる。AAS に着目すると、酸化亜鉛を添加した Z2.5 と Z5.0 は、ほぼ同程度の圧縮強度だが、Z0.0 は、Z2.5 と Z5.0 の 2 倍程度の値となった。Deja は、Zn²⁺ の存在が、AAS の圧縮強度を低下させることを確認しているが、本検討でも同様の傾向が確認された¹¹⁾。Deja の報告に加えて、ヤング率についても酸化亜鉛の添加によって低下することが確認された。

圧縮強度とヤング率の関係について図 - 6 に示す。HCP(凡例 H のみ)と、AAS(凡例 Z0.0, Z2.5, Z5.0)をそれぞれ日本建築学会「鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説」¹⁷⁾中に示される推定式の関数系で回帰を行った。図に示されるとおり、AAS は、同じ関数系を適用できることが確認できるが、HCP よりも同じ圧縮強度に対してヤング率が下回る傾向が確認された。このことから、本検討における系の AAS の設計には、注意が必要になるといえる。

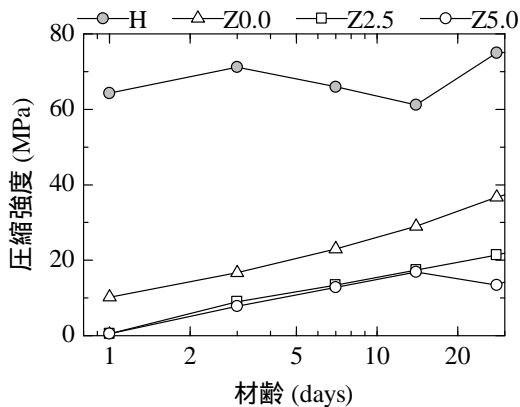


図 - 4 圧縮強度の経時変化

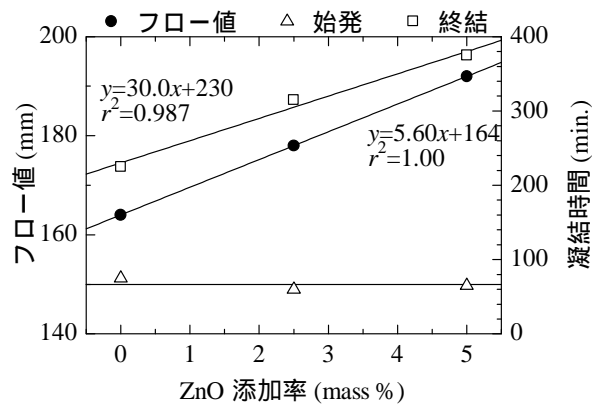


図 - 5 ヤング率の経時変化

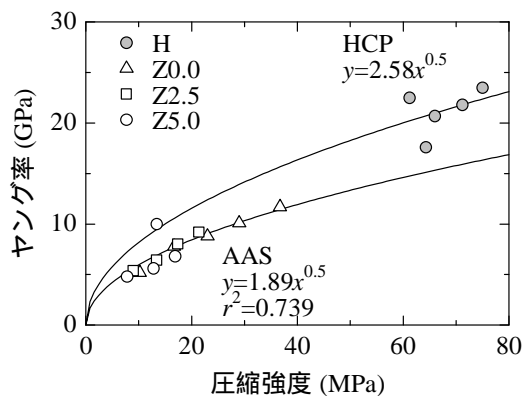


図 - 6 圧縮強度とヤング率の関係

4.3 質量含水率および総空隙量の測定

質量含水率および総空隙量の経時変化を、図 - 7, 図 - 8 にそれぞれ示す。本検討における生成相がセメントペーストと同類であると仮定すると、機械的性質の発現状況から鑑みても、高炉スラグ微粉末の反応はほとんど進んでいないと推察された。

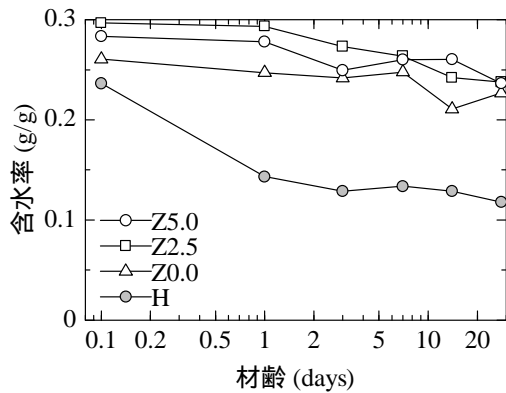


図 - 7 含水率の経時変化

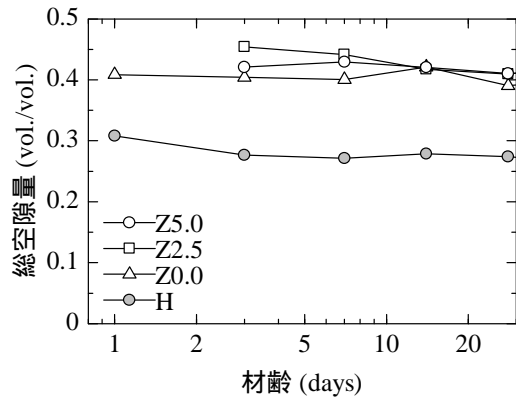


図 - 8 総空隙量の経時変化

4.4 自己ひずみの測定

自己ひずみの経時変化を図 - 9 に示す。28 日時点の自己ひずみに着目すると、AAS の収縮は、セメントペーストより大きいことが確認された。この傾向は、既往の AAS に関する研究でも確認されており^{18), 19)}、収縮メカニズムが異なると解釈されるのが通説であるが、本検討に示されるように、剛性がセメントペーストと比較して極めて小さい状況では、相対的に収縮駆動力が大きくなるため、一概に異なる収縮メカニズムと断定するのは早計であると推察された。しかし、本検討における AAS の自己ひずみは、セメントペーストよりも大きいことは紛れもない事実であり、坪内ら²⁰⁾が AAS の長期材齢における強度低下を確認しているように、長期供用を想定した構造物への適用を想定した場合、内部拘束、外部拘束によるひび割れに注意した設計が求められる。

極初期の自己ひずみに着目すると、セメントペースト、AAS のいずれも初期に膨張挙動が観測された。AAS で、膨張挙動が観測されたのは、高炉スラグ微粉末に添加された石こうによるエトリンガイトの生成が要因と考えられる。その後に見られる AAS の自己ひずみの傾向は、酸化亜鉛添加率が増えるほど、小さくなった。自己ひずみのメカニズムを分離圧と仮定した場合、剛性の発現と含水量の変化に着目すると、Z2.5 と Z5.0 の自己ひずみは同等であるほうががもっともらしいが、酸化亜鉛の添加率によって水分の吸着サイトの親水性が変化している可能性が推察された。

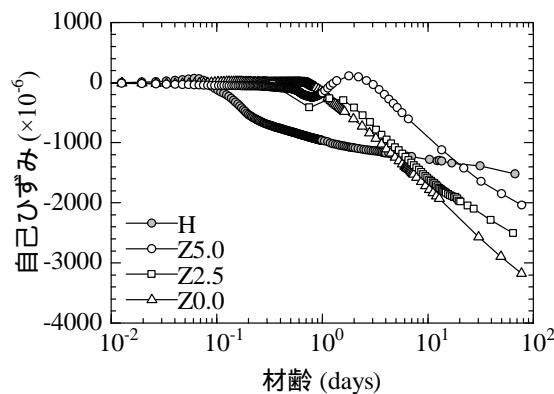


図 - 9 自己ひずみの経時変化

< 引用文献 >

- 1) 上原元樹, 南浩輔, 平田桃子, 山崎淳司: ジオポリマー硬化体の配合・作製法と諸性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1987-1992, 2015
- 2) 一宮一夫: ジオポリマーモルタルの配合ならびに製造法に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.575-580, 2011
- 3) 原田耕司, 合田寛基, 一宮一夫, 日比野誠: ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2236-2241, 2014
- 4) 市川敬悟ほか: 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(関東), pp.33-34, 2015.9
- 5) 木村亨, 沼尾達也, 小沼遥佑: 酸化カルシウム含有率が異なる活性フィラーを用いたジオポリマーモルタルの各種諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2289-2294, 2016
- 6) 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, No.1, pp.1957-1962, 2015
- 7) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田攻: ジオポリマーの諸特性に関する一考察, コンク

- リート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1894- 1899, 2012
- 8) 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
 - 9) 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
 - 10) Garg, N. and White, C. E.: Mechanism of zinc oxide retardation in alkali-activated materials: an in situ X-ray pair distribution function investigation, Journal of Materials Chemistry A, Vol.5, No.23, pp.11794-11804, Mar.2017
 - 11) Deja, J.: Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.1971-1979, 2002
 - 12) McLellan, B. C. et al.: Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, Journal of Cleaner Production, Vol.19, No.9-10, pp.1080-1090, 2011
 - 13) Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N.: An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, Journal of Cleaner Production, Vol.19, pp.1229-1238, 2011
 - 14) Davidovits, j.: False values on CO2 emission for geopolymer cement/ concrete published in scientific papers, Technical Paper #24, Geopolymer Institute Library, 2015, www.geopolymer.org.
 - 15) 伊藤将志, 半井健一郎, 林明彦, 河合研至: モルタル中のセシウムの浸透および溶出挙動における含水状態および浸せき条件の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, No.1, pp.210-215, 2013
 - 16) 日本コンクリート工学会: 建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書, 2017
 - 17) 日本建築学会: 鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説, pp.55-57, 2018
 - 18) He, J. et al.: Effect of carbonation on properties of alkali-activated slag binders, Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials, Vol.48, No.3, pp.330-337, 2018
 - 19) Collinsa, F. and Sanjayan, J. G.: Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1401-1406, 2000
 - 20) 坪内徹朗, 三島直生, 畑中重光, 前川明弘: 高炉スラグ微粉末添加型ジオポリマーペーストの長期圧縮強度に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), pp.721-722, 2017.8
 - 21) Bakhareva, T., Sanjayana, J. G., Cheng, Y.-B.: Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.1277 - 1283, 2001
 - 22) Song, K.-I. et al.: Carbonation characteristics of alkali-activated blast-furnace slag mortar, Advances in Materials Science and Engineering, Vol.2014, pp.1-11, 2014
 - 23) Li, N., Farzadnia, N., Shi, C.: Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.100, pp.214-226, 2017

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- 1) 古江翔子, 五十嵐豪, 西脇智哉: 酸化亜鉛を添加した高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーの性能発現挙動に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, 2019, 査読有, 採録決定

〔学会発表〕(計 2 件)

- 1) 古江翔子, 五十嵐豪, 西脇智哉: 高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーの酸化亜鉛添加によるフレッシュ性状の制御, 日本建築学会東北支部研究報告集, 2019, 登録済
- 2) 古江翔子, 五十嵐豪, 西脇智哉: 酸化亜鉛添加が高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーに及ぼす影響の検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2019, 登録済

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: セメント組成物及びその硬化体

発明者: 五十嵐 豪

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 特開 2018-193285

出願年: 2017

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織