

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04558

研究課題名(和文) タグチメソッドと反応生成物分析によるばらつきの少ないジオポリマーの製造方法の提案

研究課題名(英文) Proposal of production method of geopolymer with less variation by Taguchi method and reaction product analysis

研究代表者

尾上 幸造 (ONOUE, Kozo)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授

研究者番号：50435111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、タグチメソッドにおける動特性のパラメータ設計に着目し、フライアッシュベースジオポリマーの配合および製造方法の最適化に適用した。また、反応生成物の観点から、最適条件と最悪条件の違いについても考察した。計432回の最適化実験の結果よりSN比を算定し、最適設計パラメータ水準の組合せを見出した。反応生成物分析の結果より、最適条件においてフライアッシュ反応率が高くなることがわかった。硫酸浸漬実験の結果より、最適条件下で作製したジオポリマーモルタルは最悪条件下で作製したものよりも高い硫酸抵抗性を示すことがわかった。さらに、再現性の確認実験より、最適条件の優位性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により提案された最適設計パラメータ水準を用い、フライアッシュの種類や実験機関毎に入出力関係(ここで、入力粉体とアルカリ溶液の容積比、出力は曲げ強度や圧縮強度)に関する線形近似式を予め取得しておくことで、要求性能に応じた再現性の高い配合設計が可能となる。このことは、材料設計段階における予備実験の労力を軽減し、生産性の向上につながると思われる。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we focused on the parameter design of dynamic characteristics in the Taguchi method and applied it to the optimization of the mix proportion and manufacturing method of fly ash-based geopolymer. We also considered the difference between the optimum and worst conditions from the viewpoint of reaction products. The SN ratio was calculated from the results of a total of 432 optimization experiments, and a combination of optimal design parameter levels was found. From the results of the reaction product analysis, it was found that the fly ash reaction rate was high under the optimum conditions. From the results of the sulfuric acid immersion experiment, it was found that the geopolymer mortar prepared under the optimum conditions showed higher sulfuric acid resistance than the one prepared under the worst conditions. Furthermore, the reproducibility confirmation experiment showed the superiority of the optimum conditions.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：ジオポリマー フライアッシュ 最適化 タグチメソッド 動特性 再現性

1. 研究開始当初の背景

環境負荷低減および産業副産物の有効利用の観点から、セメントに依存しないジオポリマーによる固化技術が世界的に注目され、国内外で活発な研究が展開されている。わが国においては、「セメントクリンカーを使用せず、非晶質のケイ酸アルミニウムを主成分とした原料（活性フィラー）とアルカリ金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物水溶液を用いて硬化させたもの」をジオポリマーと定義し、研究が進められている。

セメントコンクリートの配合設計においては、セメント水比と強度間の線形関係、単位水量一定の法則、最適細骨材率の存在など基本的な法則が知られている。また、材料は水、セメント、細骨材、粗骨材、混和材および混和剤であり、比較的シンプルに配合設計を行うことが可能である。一方、ジオポリマーの製造工程においては、水ガラスと水酸化ナトリウム水溶液の混合比率、水酸化ナトリウム水溶液の濃度、高炉スラグ微粉末の置換率、練混ぜ時間、加熱養生時の保持温度や積算温度など考慮すべき設計パラメータが多岐にわたり、設計方法が確立されていない。また、同じ材料と配合で作製したにもかかわらず品質が安定しないといった「ばらつき」が生じることも実用化への大きな障壁となっている。

2. 研究の目的

本研究課題では、上記の課題（配合設計法の確立、品質のばらつき抑制）を同時に解決することを目的として、タグチメソッドにおける動特性のパラメータ設計に着目し、これをフライアッシュベースジオポリマーの配合および製造方法の最適化に適用することとした。また、反応生成物の観点から、最適条件と最悪条件の違いについても考察することとした。

3. 研究の方法

図-1 に本研究におけるジオポリマーの製造システムを示す。動特性の特徴は、入力に応じて出力が変動することである。この入出力を規定するシステムは、設計パラメータの組合せにより構築される。本研究では、**粉体（活性フィラー）とアルカリ溶液の容積比 P/L を入力とし、モルタルの 15 打フロー値、曲げ強度および圧縮強度を出力に設定した**。最適化の過程においては、各設計パラメータの水準を過去の研究に基づいて 2~3 設定し、直交表を用い組合せ実験を行った。その結果に基づき、各設計パラメータ水準が SN 比（シグナルノイズ比）に及ぼす影響を定量化した。表-1 に、本研究の設計パラメータと水準を示す。

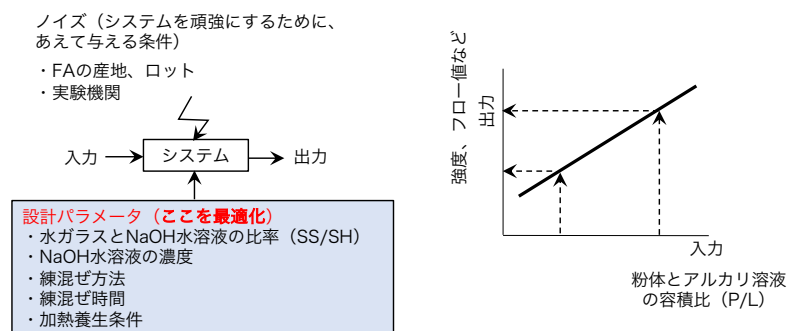


図-1 本研究におけるジオポリマーの製造システム

表-1 設計パラメータと水準

設計パラメータ	水準1	水準2	水準3
A:練混ぜ方法*	タイプ1	タイプ2	-
B:SS/SH*	1.0	2.0	3.0
C:NaOHaq濃度(M)	6	9	12
D:練混ぜ時間(分)	4	8	12
E:養生保持温度(°C)	60	75	90
F:養生積算温度(°C・h)	640	1000	1360

*タイプ1では高炉スラグ微粉末をフライアッシュと同時に投入し、タイプ2ではフライアッシュとアルカリ溶液を練り混ぜた後に高炉スラグ微粉末を添加した。

**水ガラス(SS)とNaOHaq(SH)の質量比

本研究では、表-2 に示す L₁₈直交表を用い、実験の組合せを作成した。表中のアルファベットは表-1 における設計パラメータの種類を、数字 1、2、3 はそれらの水準を表す。縦の No. 1～18 は実験番号であり、設計パラメータの組合せが 18 通りであることを意味する。入力値が 3 水準、後述するノイズ条件が 8 種類であったので、総実験回数は 432 回であった。総当たりで行うと $2 \times 3^5 \times 3 \times 8 = 11664$ 回となるので、**実験効率は $11664/432 = 27$ 倍**であった。

表-2 L₁₈直交表

No.	A		B		C		D		E		F	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1	1	1	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2	2	2	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3	2	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1	3	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2	2	1	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	3	2	1	3	2
13	2	2	1	2	3	1	3	2	2	1	3	2
14	2	2	2	3	1	2	1	3	2	1	3	2
15	2	2	3	1	2	3	2	1	2	3	2	1
16	2	3	1	3	2	3	1	2	3	1	2	3
17	2	3	2	1	3	1	2	3	2	1	3	2
18	2	3	3	2	1	2	3	1	3	2	1	3

本研究では、水ガラス（旧 JIS K 1408 における 3 号品）と水酸化ナトリウム水溶液を混合してアルカリ溶液とした。異なる 2 ヶ所の発電所から 2 ロットずつ計 4 種類のフライアッシュ（JIS II 種）を取り寄せ、実験に用いた。また、フライアッシュ質量の 15% を高炉スラグ微粉末（4000 ブレーン）で置換し活性フィラーとした。活性フィラーの密度と比表面積を表-3 に示す。

表-3 使用した活性フィラーの密度と比表面積

	ロット	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
FA-1	1	2.26	4040
	2	2.26	4010
FA-2	1	2.30	4210
	2	2.25	4200
高炉スラグ微粉末		2.91	4160

システムのロバストネス（ノイズに対する耐性）を高めるためには、意図的にノイズ条件を与えて実験を行い、結果を解析することが必要である。本研究では、フライアッシュの産地とロットおよび実験機関の組合せにより表-4 に示す 8 種類のノイズ条件（N1～N8）を設定した。

表-4 本研究におけるノイズ条件

	FAの産地	FAのロット	実験機関
N1	1	1	熊本大学
N2	1	1	九州大学
N3	1	2	熊本大学
N4	1	2	九州大学
N5	2	1	熊本大学
N6	2	1	九州大学
N7	2	2	熊本大学
N8	2	2	九州大学

得られた実験結果を用いて SN 比を算定し、最適水準の組合せを求めた。さらに、最適条件と最悪条件における反応生成物分析を行うとともに、10%硫酸に対する抵抗性について検討した。

4. 研究成果

表-5 に SN 比の算定結果を示す。太字は各設計パラメータにおける SN 比の最大値である。ここで、15 打フロー値については養生条件は無関係であるため、設計パラメータ E と F については考慮していない。本研究では、主に圧縮強度の SN 比を優先して最適条件を判断した。FA1 のみの結果 (N1~N4) を解析して得られた最適条件は A₂B₃C₁D₁E₁F₂ であり、FA2 のみの結果 (N5~N8) を解析して得られた最適条件も同じく A₂B₃C₁D₁E₁F₂ となった。全シリーズ (N1~N8) を総合して得られた最適条件も A₂B₃C₁D₁E₁F₂ となり、FA の産地毎に解析した結果と一致した。なお、15 打フロー値および曲げ強度についても、総合で解析した結果は A₂B₃C₁D₁E₁F₂ で一致した。以上より、本研究では表-6 に示す組合せを最適条件と決定した。

表-5 SN 比の算定結果

15打フロー値 総合 (N1-N8)					曲げ強度 総合 (N1-N8)							圧縮強度 総合 (N1-N8)						
	A	B	C	D		A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	E	F
1	14.6	11.4	16.8	16.6	1	19.7	17.7	21.5	21.2	21.4	19.8	1	20.56	17.6	22.7	21.8	21.9	19.9
2	15.9	17.1	16.1	14.6	2	20.2	20.7	21.4	18.9	18.8	21.2	2	20.61	21.4	21.5	20.3	19.7	21.7
3	/	17.3	12.8	14.5	3	/	21.6	17.0	19.8	19.7	18.9	3	/	22.8	17.6	19.6	20.1	20.1

FA1 (N1-N4)					FA1 (N1-N4)							FA1 (N1-N4)						
	A	B	C	D		A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	E	F
1	22.0	17.6	25.3	23.7	1	21.2	18.7	22.9	22.3	23.2	21.8	1	20.3	17.3	22.9	21.3	21.7	19.6
2	24.4	25.8	22.9	22.4	2	21.4	22.2	22.8	20.4	19.6	21.7	2	20.9	21.9	21.7	20.6	19.7	21.5
3	/	26.2	21.4	23.6	3	/	23.0	18.3	21.3	21.2	20.4	3	/	22.7	17.2	19.9	20.4	20.7

FA2 (N5-N8)					FA2 (N5-N8)							FA2 (N5-N8)						
	A	B	C	D		A	B	C	D	E	F		A	B	C	D	E	F
1	14.9	13.4	16.6	16.7	1	20.9	17.6	23.0	21.9	22.7	20.1	1	21.9	18.4	24.3	23.6	23.8	21.2
2	15.2	16.0	16.9	14.7	2	20.1	21.4	21.9	19.8	19.1	21.8	2	22.1	23.2	22.9	21.0	20.8	24.1
3	/	15.8	11.6	13.8	3	/	22.4	16.5	19.7	19.6	19.5	3	/	24.3	18.7	21.4	21.3	20.6

表-6 最適設計パラメータ

設計パラメータ	最適水準	
A: 練混ぜ方法	2	タイプ2
B: SS/SH	3	3.0
C: NaOHaq濃度 (M)	1	6
D: 練混ぜ時間 (分)	1	4
E: 養生保持温度 (°C)	1	60
F: 養生積算温度 (°C・h)	2	1000

図-2 に、最適条件下で得られた入出力関係を示す。15 打フロー値のみ *PIL* の逆数である *LIP* をとっている。ノイズ条件により回帰直線の傾きは変化する（これは、理想機能の性質から考えると自然である）が、曲げ強度および圧縮強度については直線で良好に近似できており、フライアッシュの種類や実験機関毎にこれらの線形近似式を予め取得しておくことで、要求性能に応じた配合設計が可能となる。15 打フロー値については曲げ強度や圧縮強度に比べると線形近似がやや弱い結果となったが、これについても予め線形近似式を得ておくことである程度の流動性の予測が可能になると考えられる。

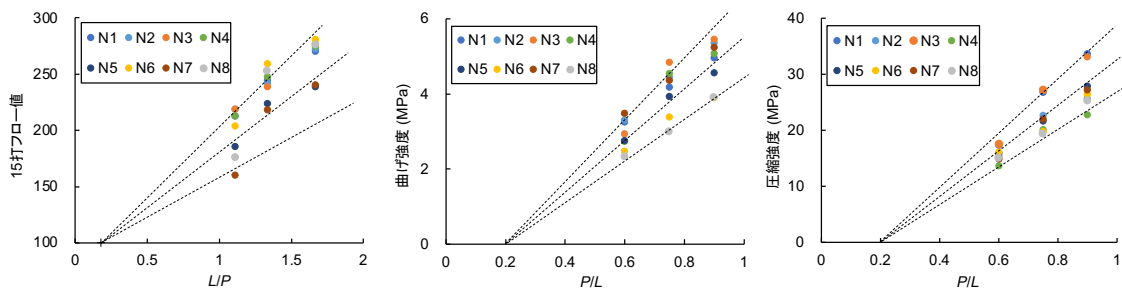


図-2 最適条件下で得られた入出力関係

最適条件および最悪条件をパラメータとし、実験計画法を適用して反応生成物に与える影響を分散分析により解析した結果、フライアッシュ反応率については設計パラメータ B (SS/SH) が 5%有意、設計パラメータ C (SH 濃度) が 1%有意、B と C、B と D (練混ぜ時間)、D と F (養生積算温度) の交互作用がそれぞれ 1%有意と判定された。また、C-A-S-H 強度について、設計パラメータ B と C がそれぞれ 1%有意、B と C の交互作用も 1%有意と判定された。

このように、反応生成物に及ぼすアルカリ溶液の調製方法の影響が大きいことが明らかとなった。交互作用が有意となった場合、個別の設計パラメータ水準と特性値 (フライアッシュ反応率、C-A-S-H 強度) の関係を調べることの意義は薄い。そのため、とくにアルカリ溶液の調製方法に着目し、特性値に及ぼす設計パラメータ間の交互作用を図-3~6 に示す。図-3 より、フライアッシュ反応率は SS/SH = 3.0、SH 濃度が 6 M のときに最大となった。これは、表-6 に示される最適条件と一致している。図-4 より、SS/SH = 3.0 の場合にはフライアッシュ反応率に与える練混ぜ時間の影響は小さく、4 分で十分であることが示唆される。図-5 より、養生積算温度が 1000°C_h である場合には練混ぜ時間がフライアッシュ反応率に与える影響は小さい一方で、養生積算温度が 640°C_h の場合には練混ぜ時間を 12 分とすることでフライアッシュ反応率は高くなるといえる。図-6 より、C-A-S-H 強度は最適条件 (SS/SH = 3.0、SH 濃度 = 6 M) では低く、最悪条件 (SS/SH = 1.0、SH 濃度 = 12 M) で高くなることが判明した。以上より、総じて 最適条件においてはフライアッシュ反応率が高く C-A-S-H 強度が低くなる一方で、最悪条件においてはその逆になることが明らかとなった。

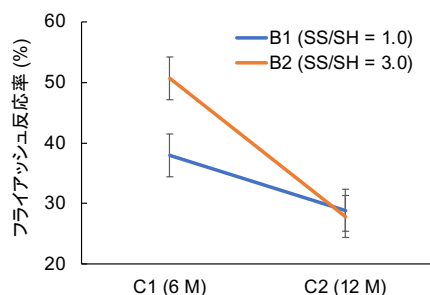


図-3 フライアッシュ反応率に関する設計パラメータ B と C の交互作用

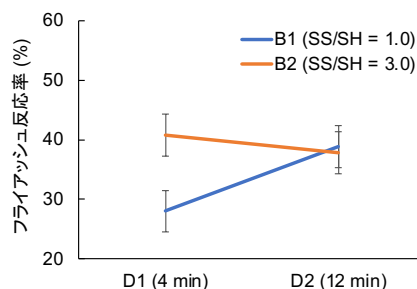


図-4 フライアッシュ反応率に関する設計パラメータ B と D の交互作用

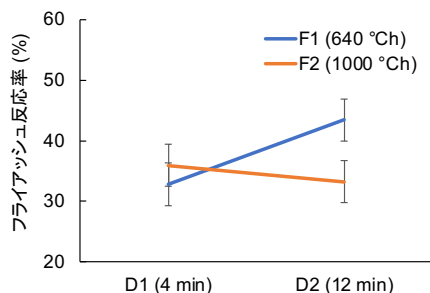


図-5 フライアッシュ反応率に関する設計パラメータ D と F の交互作用

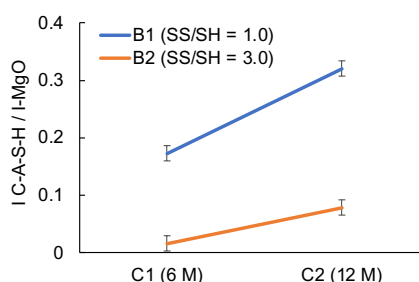


図-6 C-A-S-H 強度に関する設計パラメータ B と C の交互作用

その他の成果として、最適条件および最悪条件で作製したジオポリマーモルタルの 10%硫酸に対する抵抗性を調べた結果、最適条件で作製した供試体は最悪条件で作製した供試体よりも高い硫酸抵抗性を示すことが明らかとなった。これは、上述した通り最適条件では C-A-S-H 生成量が少なくなることと関連があると考えられる。

また、再現性確認のため、2021 年 6 月~11 月にかけて、毎月、最適条件と最悪条件でジオポリマーモルタルの打設を行い、15 打フロー値、曲げ強度および圧縮強度を測定した。その結果、最適条件については打設月によらずほぼ一定の測定値が得られたのに対し、最悪条件については 8 月、9 月、11 月においてモルタルが異常凝結し、型枠に打ち込むことができなかった。

このように、硫酸抵抗性や再現性に関する最適条件の優位性を確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 高山優司、尾上幸造、佐川康貴、新大軌、香島和輝	4. 巻 9
2. 論文標題 動特性のパラメータ設計によるフライアッシュベースジオポリマーの配合・製造方法の最適化に関する検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 第9回九州橋梁・構造工学研究会シンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 51-56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高山優司、尾上幸造、薬師寺弘幸、佐川康貴、香島和輝、榮徳雄斗
2. 発表標題 タグチメソッドによるフライアッシュを用いたジオポリマーの製造条件の最適化と再現性の検討
3. 学会等名 土木学会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 香島和輝、榮徳雄斗、佐川康貴、尾上幸造
2. 発表標題 フライアッシュの品質がジオポリマーモルタルのフレッシュ性状及び強度に与える影響
3. 学会等名 土木学会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下條啓人、尾上幸造、高山優司
2. 発表標題 アルカリ溶液の調製方法がフライアッシュベースジオポリマーの品質安定性に及ぼす影響
3. 学会等名 土木学会第77回年次学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐川 康貴 (SAGAWA Yasutaka) (10325508)	九州大学・工学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	新 大軌 (ATARASHI Daiki) (70431393)	島根大学・学術研究院環境システム科学系・准教授 (15201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------