

研究助成実施報告書

助成実施年度	2019 年度
研究課題（タイトル）	地球温暖化防止と資源有効利用のための低炭素型建材の性能評価
研究者名※	寺井 雅和
所属組織※	近畿大学 工学部 准教授
研究種別	研究助成
研究分野	建築技術
助成金額	150 万円
発表論文等	

※研究者名、所属組織は申請当時の名称となります。

() は、報告書提出時所属先。

大林財団 2019 年度研究助成実施報告書

所属機関名

近畿大学工学部

申請者氏名

寺井 雅和

研究課題	地球温暖化防止と資源有効利用のための低炭素型建材の性能評価
<p>(概要)</p> <p>本研究は、環境負荷低減、産業廃棄物の有効活用の観点から、これまで建設材料として広く使用されているコンクリートに代わる、ジオポリマー建材の開発を行った。ジオポリマーの作製に用いる主原料として、活性フィラーは高炉スラグ微粉末、アルカリ溶液には水ガラスを用いて、ペースト、モルタル、コンクリート供試体を作製し、水ガラス水溶液濃度が圧縮強度に与える影響を実験によって調べた結果、以下のことが明らかとなった。ジオポリマーの単位体積質量は、セメント系硬化体とほぼ同程度である。単位水量と強度との相関性は見られず、水量が増加しても流動性は高くない。表面から内部にかけて緑青～紺・黒色が認められ、色が濃くなるほど強度発現は大きい。Ca を多く含む高炉スラグ微粉末ベースのジオポリマーでは、白華が生じやすい。本研究の結果、ジオポリマーは将来コンクリートの代替材料になる可能性があることを確認した。</p>	

1. 研究の目的

本研究は、環境負荷低減、産業廃棄物の有効活用の観点から、土を骨材としたジオポリマー硬化材料の開発と活用を目的としている。コンクリートで使用されるセメントは、その製造工程において大量の CO₂ を排出することが知られている。日本国内のセメント需要は頭打ちとなっているが、近年の新興国におけるセメント生産量・使用量の増加状況を見ると、セメント製造時の CO₂ を抑制するか、セメントそのものの使用を削減できないのであれば、これに代わる代替材料の開発が必要となってきている。そこで、最近セメントの代替材料としてジオポリマーが期待されている。ジオポリマーは 1970 年代に発見された新しい材料であり、セメントの代替材料としてコンクリートの製造分野で研究が進められてきた。同じ構造物を建設した場合、セメント比較すると約 80% の CO₂ 排出量を削減できるとの報告があり、この数値が確かなものであれば、今後有効な建設材料になり得る可能性がある。ジオポリマーを建設分野で使用することで特に期待されるのは、フライアッシュや高炉スラグなどの産業副産物を大量に利用可能である点（資源の有効利用）、および石灰石の焼成を行わないので製造段階での二酸化炭素排出量を大きく削減できる点である（地球温暖化対策）。

フライアッシュを活性フィラーに、苛性ソーダをアルカリ溶液として製造されたジオポリマーは、硬化時間が長い、強度が低い、高温養生が必要というデメリットがあるため、高炉スラグ微粉末を一定割合混入する方法で製造される。高炉スラグ微粉末は、常温で硬化し高強度化できるというメリットがある一方で、高粘度で短い可使時間というデメリットがあり、大量に混入し過ぎると施工性が悪くなるため実用的ではない。しかし、高炉スラグ微粉末は常温環境下で硬化するので建設現場施工に向いていると考えられる。フライアッシュベースジオポリマーの対比から高炉スラグ微粉末 100% の

実験結果も得られているが、高炉スラグ微粉末のみを活性フィラーに使用し、高炉スラグ微粉末の品質がジオポリマーの性状に与える影響に関して詳細に検討された報告は少ない。また、苛性ソーダはアルカリが強く、劇薬に指定されるなど取扱いに注意が必要となる。さらに現場施工にコンクリートを適用するには、溶液の低アルカリ化の必要がある。従来の研究例の多くが、水ガラスと苛性ソーダの混合割合でアルカリ濃度を調整しており、水ガラスだけでジオポリマーを作製した報告は少ない。

本研究では、ジオポリマーを現場施工の構造物へ活用することを背景とし、高炉スラグ微粉末および水ガラスのみを使用したジオポリマー材料の基本的性質を探るために、ジオポリマーペースト、モルタル、コンクリート供試体を作製し、材料のフレッシュ性状（配合手法と施工条件）と水ガラス水溶液濃度が力学特性（圧縮強度・割裂強度）に与える影響を調べる。また、供試体作製の結果、白華が発生したが、このことについて養生条件と配合の関係についても検証を行った。

2. 研究の経過

ジオポリマーの作製に用いる材料の主なものとして、粉体（活性フィラー）とアルカリ溶液がある。活性フィラーにはフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、メタカオリン等がよく使用されるが、下水汚泥や都市ごみ焼却灰、もみ殻灰など産業廃棄物としてこれまでは処分されてきたものも活用することができる。このように多様な原料から製造されるジオポリマーなので、配合設計手法が確立されていない。そこで、始めに様々な配合でジオポリマー供試体を作製し、フレッシュ性状（フロー値；下写真）と硬化性状（圧縮強度など）に関するデータを集めた。

次に、ジオポリマーでは、脱水縮重合反応による固化が進行するに伴い自己収縮や乾燥収縮が生じることが知られている。また、カルシウム含有率が高ければ収縮ひずみは大きくなるといった報告がある。高炉スラグ微粉末はCa含有率が高いので収縮量が大きいと考えられ、材齢とともに供試体（長さ、質量、体積）がどのように変化するのか、配合設計 $W/P=0.6$, $v_w=50\%$ のモルタルで、養生条件が異なる3種類（気中、水中、封緘）の供試体で実測した。



本研究では、資源の有効利用の観点から、砂の代わりに土を骨材としたジオポリマー硬化材料の開発を狙っていた。しかし、土は石（砂）に比べて強度と硬さが小さく、硬化体としては使用できないことが試作段階で明らかになったため本実験からは除外した。ただし、土は様々な種類があり、ジオポリマーの反応成分であるシリカを含有しているものがあり、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ同様、活性フィラーとなり得ることは確認することができた。また、本研究では、ジオポリマーを利用した土質構造物の設計および施工性についても検証する計画であったが、大型構造物を製造することが難しいことが明らかとなったため、この検証も本実験では実施出来なかった。製造困難の一番の要因は、ジオポリマーは硬化速度が極めて速いことで、コンクリートの打ち継ぎが出来ないことである。フライアッシュベースのジオポリマーは硬化速度が緩やかなため、比較的小さな構造物（コンクリート二次部材）は製造実績があるが、本研究で対象とした高炉スラグ微粉末ベースのジオポリマーは、硬化速度の問題を解決しないと構造物製造は困難である。以上を踏まえて、本研究では、将来、竹筋ジオポリマーコンクリート構造部材を製造するにあたり必要となる竹材とジオポリマーコンクリートの付着性状を確認するための試験体を複数製作し（下写真）、実験を行った。



3. 研究の成果

1. 実験概要

1.1 実験要因と水準

表-1に使用材料を、表-2に試験体要因・水準、表-3に調合表を示す。粉体（活性フィラー）は、高炉スラグ微粉末を使用する。アルカリ溶液は、水ガラス3号と水道水の混合溶液であるが、溶液濃度がジオポリマーのフレッシュ性状や硬化性状に及ぼす影響を確認するために、溶液に対する水の容積割合（以下、 v_w ）を設計値として0, 25, 50, 75（%）に変化させた。ただし、流動性が低くフロー試験が出来そうがなかったものに対しては追加で水を加えたため、 v_w は表-3に示すように設計値から増加したのものがある。供試体は、粉体とアルカリ溶液のみのペースト、それに砕砂を加えたモルタル、さらに粗骨材を加えたコンクリートも作製した。モルタルはペーストの容積比率40%となる骨材量を、コンクリートでは細骨材率45%となるように粗骨材量を算定した。

溶液と粉体の質量比（W/P）は、既往の研究でよく作製されている0.5と0.6の2水準を設定した。本研究では、ジオポリマーの形状変化（長さや体積変化）も検討したが、養生条件による違いを比較するために、同一調合で作製した供試体を、気中のほか水中と封緘でも養生した。

1.2 供試体作製方法

本実験では、各調合3本ずつ円柱供試体（ $\phi 50 \times 100\text{mm}$ ）を作製し、強度等実験値は3本の平均値としている。ペーストとモルタルの練混ぜには、小型のモルタルミキサーを使用した。粉体に溶液を投入後、60秒間練り混ぜ、30秒間掻き落としをした後、さらに90秒間練り混ぜた。コンクリートの練混ぜでは、モルタルを先に手練りし、そこに粗骨材を投入して手練りで作製した。練上がり直後にフロー試験を行った後、モールドに2層に分けて打込み、各層をジグギングで空気を抜いて締め固めた。

1.3 養生方法

打設後、表面をコテ仕上げして、約20℃の室内に静置した。材齢2日目に脱型し、室温20±2℃、湿度55±5%程度の室内で気中養生とした。水中養生するものは、材齢2日目に脱型後すぐに水温15℃程度の水槽に沈めた。封緘養生は、脱型せずに型枠上面をビニールシートで密封した後、気中養生と同じ室内で試験材齢まで養生した。

表-1 使用材料

種類	材料	記号
粉体	高炉スラグ微粉末	BS
溶液	水ガラス3号 SiO ₂ : 29.49%, Na ₂ O: 9.51% 比重1.412g/cm ³ , 粘度187mPa·s	WG
水	水道水	W
細骨材	砕砂 表乾密度2.57g/cm ³	S
粗骨材	砕石2005 表乾密度2.65g/cm ³	G

表-2 実験の要因と水準

要因	水準
溶液に対する水の容積比率 v_w (%)	0, 25, 50, 75
溶液/粉体質量比 (W/P)	0.5, 0.6
養生方法	気中, 水中, 封緘

表-3 調合表

供試体	溶液/粉体 体積比 W/P	溶液に対 する水の 容積比率 v_w (%)	単位量(g/2ℓ)				
			BS	WG	W	S	G
ペースト	0.5	0	3078	1539	0	-	-
		25	3078	1279	260		
		55	3078	956	583		
		81	3078	544	995		
	0.6	0	2798	1679	0	-	-
		27	2798	1395	284		
		55	2798	1043	636		
		81	2798	593	1086		
		20	1736	868	0		
モルタル	0.5	46	1736	721	147	2570	-
		62	1736	539	329		
		85	1736	307	561		
		0	1578	947	0		
	0.6	27	1578	787	160	2570	-
		53	1578	588	359		
		80	1578	335	612		
		22	1215	608	0		
		43	1215	505	103		
コンク リート	0.5	69	1215	377	230	1471	1853
		82	1215	215	393		
		22	1105	663	0		
		43	1105	551	112		
	0.6	69	1105	412	251	1471	1853
		82	1105	234	429		

※ v_w : 設計値は 0,25,50,75 であるが, 表中の数値は追加加水を含む

2. 実験結果および考察

2.1 フレッシュ性状

図-1 にフロー試験の結果, 写真-1 にフロー試験の例を示す。W/P=0.5, $v_w=0\%$ の実験では粘性が極めて高くフロー試験が行えなかったためデータがない。ペーストは, $v_w=50\%$ まではフロー値が増加するが, 75%になると低下した。水量が多くなると流動性が大きくなると考えられたが, 固化が急速に進みフロー試験中にパサパサになりフローが出なかった。モルタルでは v_w が増加してもフローは増加しなかった。フローコーンの下部内径は 100mm であるが, 極めて粘性が高く, 15 回の落下運動を行っても 100mm 以上に広がることはなかった。

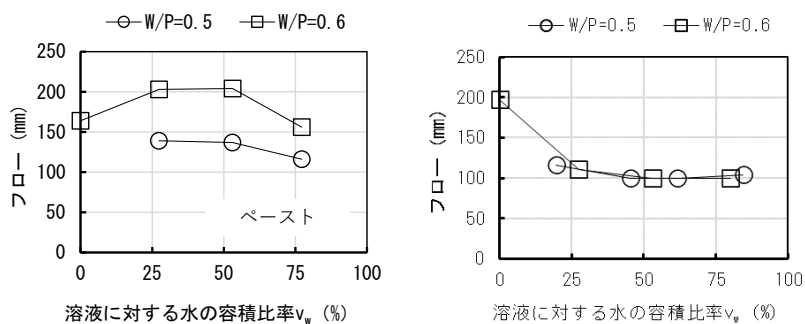


図-1 フロー試験の結果 (左: ペースト, 右: モルタル)



写真-1 フロー試験 (左: ペースト, 右: モルタル)

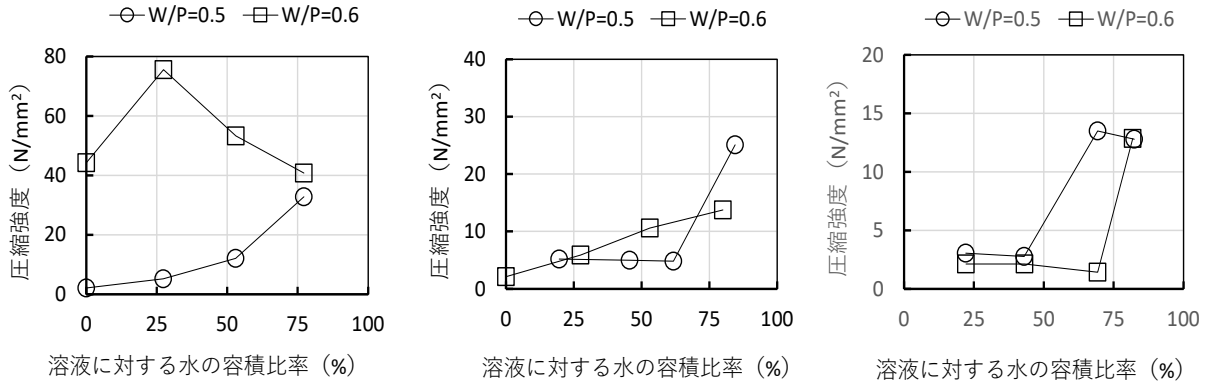


図-3 圧縮強度 (左からペースト, モルタル, コンクリート)

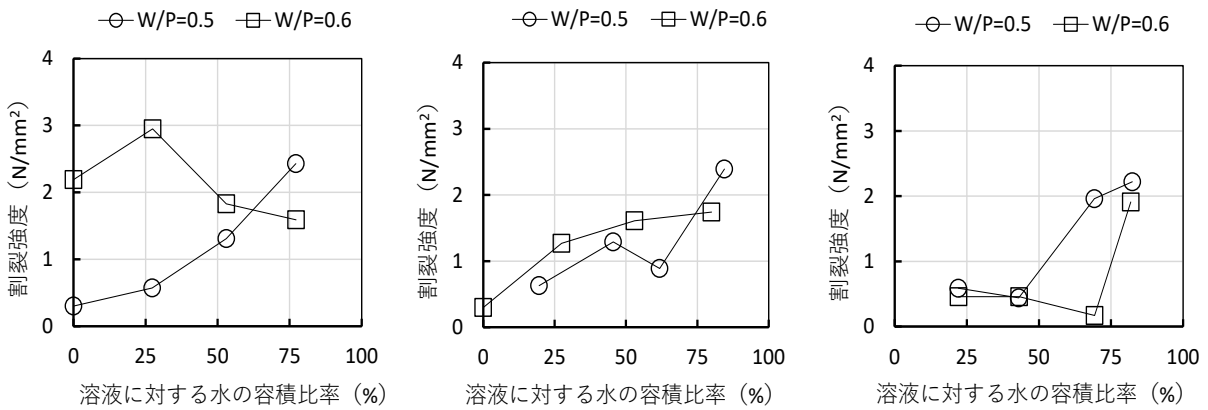


図-4 割裂強度 (左からペースト, モルタル, コンクリート)

2.2 硬化性状

(a) 単位体積質量と強度

図-2に単位体積質量と圧縮強度の関係を示す。単位体積質量は $1.7\sim 2.3\text{g/cm}^3$ の範囲となっているが、それぞれの平均値では、ペースト 1.89g/cm^3 、モルタル 1.96g/cm^3 、コンクリート 2.22g/cm^3 となり、セメントコンクリート硬化体とほぼ同程度の値となった。

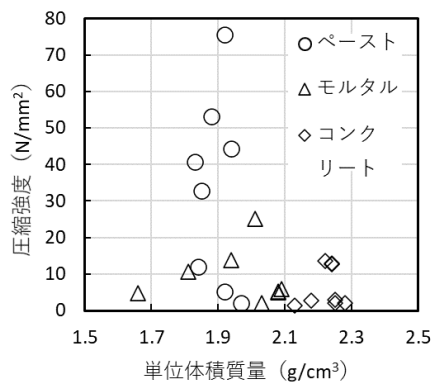


図-2 単位体積質量と圧縮強度の関係

図-3に圧縮強度，図-4に割裂強度を示す。溶液に対する水の容積比率 (v_w) が増加すると単位水量が増加するので強度は低下すると考えられるが，全般的には v_w が増加すると強度が増える傾向が確認できる。 $W/P=0.5$ のモルタルや $W/P=0.6$ のコンクリートは， v_w の増加とともに緩やかに強度は低下しているが，モルタルのフローは水量に関係なく出ていない (図-1)。また，ある v_w を境界に急に強度向上が見られるものがあり，水量と強度に相関性は見られなかった。

圧縮強度と割裂強度には類似の傾向があることがわかる。そこで，圧縮強度と割裂強度の相関関係を図-5に示す。両者には高い相関性が見られ，ペーストの割裂強度は圧縮強度の約 1/17，モルタルとコンクリートは約 1/6 となった。既往の研究ではジオポリマーコンクリートの引張強度は，その圧縮強度と比べて 1/9~1/17 であり，同一強度で比較した場合，セメントコンクリート (1/8~1/10) よりも小さい傾向であるとされているが，高炉スラグ微粉末と WG を用いた本実験ではやや高い割裂強度が得られた。

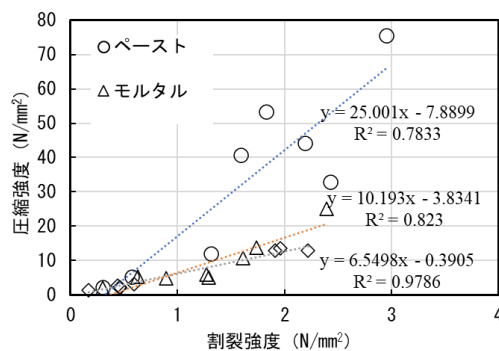


図-5 割裂強度と圧縮強度の相関

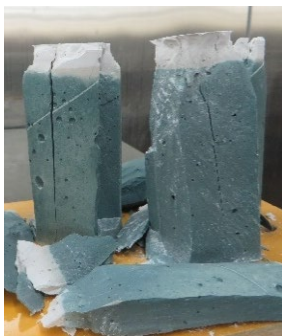


写真-2 変色した供試体 (W/P=0.5 ペースト)

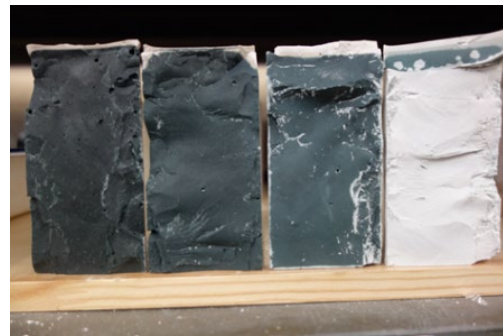


写真-3 供試体の断面 (W/P=0.6 ペースト)

(b) 発色と臭気

強度発現が大きな供試体では，表面から内部にかけて緑青～濃紺～黒色が認められた (写真-2, 3)。色が濃くなるほど強度発現は大きかった。発色の原因は，高炉スラグ微粉末に含有されている硫化物から固化過程で生じた HS^- や S^{2-} によって反応領域が還元性雰囲気となることで，酸化数が低い Fe や Mn などが他の水和物に固溶するために発色することが，高炉スラグ微粉末や高炉スラグ微粉末セメントを使用したセメントコンクリートの施工で確認されている。なお，この青色はコンクリートの表面が空気に触れることによって次第に薄れていくとされているが，本実験供試体では消えることがなく，材齢とともに青色が深く，紺色から黒色に変わっていることが確認された。成分分析を行っていないが，高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーの強度発現機構を明らかにするには，この着色物質

の解明が必要であると思われる。

また、供試体養生中に腐卵臭を確認した。硫化水素 (H_2S) は、特異臭 (腐卵臭) が特徴である無色のガスで、また、水分を含む硫化水素は炭素鋼を腐食させる、という化学的性質を有しているが、幾つかの供試体では金属製型枠の内部に部分的であるが錆が生じていた。これらのことから、高炉スラグ微粉末の固化過程で硫化水素が発生していたのではと考えられる。ジオポリマーの固化反応生成物の生成割合や組成等は、養生温度やアルカリ濃度の影響を強く受けるため複雑であるが、生成物の色や pH (H_2S は酸性を示す) も判断の指標になると考えられる。



写真-4 供試体上面に発生した白華 写真-5 ひび割れ部に発生した白華

2.3 白華現象

供試体の養生中に、エフロレッセンス (白華) が生じた (写真-4)。セメント硬化体では、コンクリート中の物質が、外部から侵入してきた水分などと反応してできた析出物が結晶化したものを白華と称するが、ジオポリマーでも同様の現象が確認されている。白華の原因物質はコンクリート中の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 等であるが、高炉スラグ微粉末にはフライアッシュに比べて CaO が多く含まれており、高炉スラグ微粉末ベースのジオポリマーでは原因物質が多く含まれる可能性が高いと考えられる。また、硬化体内部の Ca は外部ににじみ出て炭酸ガスと反応しなければ結晶化しないが、その通り道となるのがひび割れであり、写真-5を見ると、圧縮試験後に生じたひび割れ部分から生成していることがわかる。養生中に生じた白華は、供試体上面が多く、収縮に伴い側面に生じたひび割れからも確認できたものがあった。ペーストでは白華は生じず、モルタルでは数体に白華が生じたものがあったが、多くはコンクリートであった。その理由は収縮したとき内部に粗骨材があると変形が拘束されるので、大きなひび割れが発生しやすかったと考えられる。また、水中養生と封緘養生したものでは、析出物が炭酸ガスに触れることはないため白華は生じていない。

ジオポリマーでは、脱水縮重合反応による固化が進行するに伴い自己収縮や乾燥収縮が生じることが知られている。また、カルシウム含有率が高ければ収縮ひずみは大きくなるという報告がある¹⁰⁾。高炉スラグ微粉末は Ca 含有率が高いので収縮量が大きいと考えられ、材齢とともに供試体 (長さ、質量、体積) がどのように変化するか、養生条件が異なる3種類 (気中、水中、封緘) の供試体で実測した。供試体は、配合設計 $W/P=0.6$ 、 $v_w=50\%$ のモルタルである。

図-6に3つの養生条件における強度推移を、図-7~9に長さ変化、質量変化、体積変化の推移を示す。気中養生したものは、材齢とともに強度は大きくなり、長さ変化、質量の減少、体積の収縮量いずれも3養生の中で最も大きかった。封緘養生も強度は緩やかに高くなるが、28日材齢の圧縮強度は水中養生したものと変わらず、気中に比べると2割弱しか出なかった。試験体の形状変化はほと

んど無かった。水中養生は強度が出なかったが、形状変化は気中養生と同じ傾向で進んだ。気中養生における長さは4週材齢で2%程度縮んだことになり、セメントモルタルは約0.1%程度である知見に対して、20倍収縮が大きいことがわかる。

3種類の異なる方法で養生した供試体の材齢4週における強度は、気中 4.87 N/mm²、水中 0.85 N/mm²、封緘 0.87 N/mm²であった。水中養生と封緘養生は極めて強度が低く、固化反応が進んでいなかったと考えられる。既往の文献では、気中養生に対して水中養生や封緘養生の方が圧縮強度は高くなり、ジオポリマーの硬化反応促進には外部からの水分供給は特に必要ではなく、乾燥を防ぐことが重要であると指摘されているが、本実験結果はこれとは全く逆になっており、その要因については今後検討することが必要である。

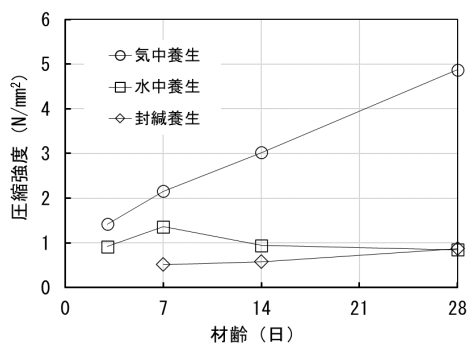


図-6 強度発現の推移

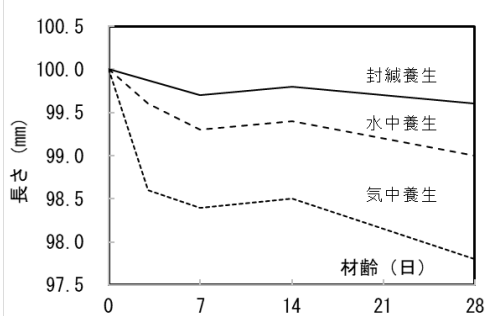


図-7 長さの変化

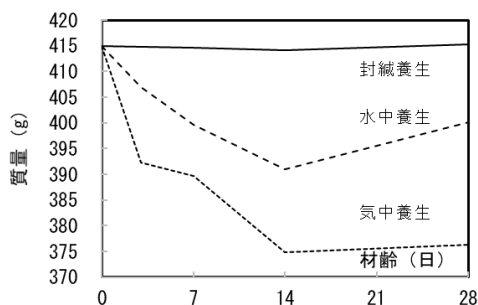


図-8 質量の変化

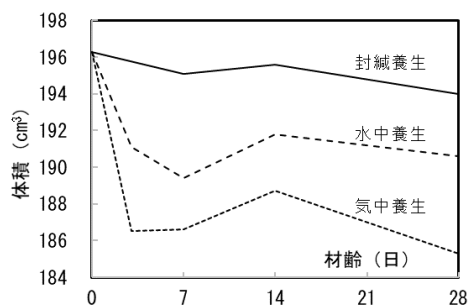


図-9 体積の変化

3. まとめ

本研究では、CO₂ 排出量削減や産業廃棄物の有効利用の観点から、常温で硬化する高炉スラグ微粉末とアルカリ濃度が低く扱いやすい水ガラスを用いてジオポリマーペースト、モルタル、コンクリートの供試体を作製し、水ガラス水溶液濃度が圧縮強度に与える影響を検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) ジオポリマーの単位体積質量は、ペースト 1.89g/cm³、モルタル 1.96g/cm³、コンクリート 2.22g/cm³ となり、セメント系硬化体とほぼ同程度の値となった。
- 2) アルカリ溶液に対する水の容積比率 v_w が増加すると単位水量が増加するので、強度は低下するが流動性は大きくなると考えられたが、 v_w と強度との相関性は見られず、粘度が高く流動性も大きくならなかった。

- 3) ペーストの割裂強度は圧縮強度の約 1/17, モルタルとコンクリートは約 1/6 となった。
- 4) 表面から内部にかけて緑青色～濃紺色が認められた供試体があり, 色が濃くなるほど強度発現は大きかった。
- 5) 供試体に, エフロレッセンス (白華) が発生したものがあつたが, 高炉スラグ微粉末には Ca イオンが多く含まれているので白華が生じやすいと考えられる。気中養生したジオポリマーは材齢にともなう収縮が大きいので, 粗骨材があるコンクリートではひび割れが生じ, そこから Ca イオンが析出して白華が生じたと考えられる。

4. 今後の課題

①**使用材料**：フライアッシュを活性フィラーに, 苛性ソーダをアルカリ溶液として製造されたジオポリマーは, 硬化時間が長い, 強度が低い, 高温養生が必要というデメリットがあるため, 高炉スラグ微粉末 (以下, 高炉スラグ微粉末) を一定割合混入する方法で製造される。高炉スラグ微粉末は, 常温で硬化し高強度化できるというメリットがある一方で, 高粘度で短い可使時間というデメリットがあり, 大量に混入し過ぎると施工性が悪くなるため実用的ではない。しかし, 高炉スラグ微粉末は常温環境下で硬化するので建設現場施工に向いていると考えられる。フライアッシュベースジオポリマーの対比から高炉スラグ微粉末 100%の実験結果も得られているが, 高炉スラグ微粉末のみを活性フィラーに使用し, 高炉スラグ微粉末の品質がジオポリマーの性状に与える影響に関して詳細に検討された報告は極めて少ない。また, 苛性ソーダはアルカリが強く, 劇薬に指定されるなど取扱いに注意が必要となる。さらに現場施工にコンクリートを適用するには, 溶液の低アルカリ化の必要がある。従来の研究例の多くが, 水ガラスと苛性ソーダの混合割合でアルカリ濃度を調整しており, 水ガラスだけでジオポリマーを作製した報告は少ない。そこで, 本研究では, 高炉スラグ微粉末と水ガラスを使用してジオポリマーを作製した。水ガラスは 1 号から 3 号まであり, 含有する SiO_2 と Na_2O の割合が異なる。本研究で使用した水ガラスは 3 号であつたが, 十分な強度が得られなかった。加水量など配合条件や製造過程に問題があつたのかもしれないが, 既往の研究で製造されているようなセメントコンクリート並みの強度は発現されなかった。

②**フレッシュ性状**：溶液に対する水の容積比率 (v_w) が増加すると単位水量が増加するので強度は低下すると考えられるが, 本実験では v_w が増加すると強度が増える傾向がみられた。また, モルタルフローは水量に関係なく出ていない。また, ある v_w を境界に急に強度向上が見られるものがあり, 水量と強度に相関性は見られなかった。ちょっとした水加減で軟らかくなったりパサパサになったりし, また時間を置くとすぐに凝固して施工性が失われるため, 小さな供試体を作製するのすら困難を極めた。セメントコンクリートのように, 少々水加減を間違えても配合設計に近い強度が得られるような材料ではないことを確認できたことは今後につながる成果であつた。

③**土の可能性**：本研究では, 資源の有効利用の観点から, 砂の代わりに土を骨材としたジオポリマー硬化材料の開発を狙っていた。砂の代わりに土を細骨材にしたジオポリマーペースト, モルタル, コンクリートを試作段階で作製し実験した。砂を使用したものに比べ 1/10～1/20 程度の強度発現で, とても建材として使用できるようなものは出来なかった。検証は十分ではないが, 土粒子は強度や硬さが小さいので, コンクリートのような圧縮材料には向いていないと思われる。しかし, ソイルセメントや版築など土を原料とした建設材料はあるので, 土を使ったジオポリマーの開発は引き続き研究し

たい。また、土は様々な種類があり、ジオポリマーの反応成分であるシリカを含有しているものがあり、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ同様、活性フィラーとなり得ることは確認することができた。

④養生条件：養生方法の違いについては、既往の文献では、気中養生に対して水中養生や封緘養生の方が圧縮強度は高くなり、「ジオポリマーの硬化反応促進には外部からの水分供給は特に必要ではなく、乾燥を防ぐことが重要である」と指摘されていたが、本実験結果はこれとは全く逆になっており、養生温度、湿度などと強度発現の関係については今後さらに検討することが必要である。

以上のことから、ジオポリマーを現場施工の構造物へ活用するためには、使用材料、配合設計、養生方法、製造方法など、明らかにしなければならない課題はまだ沢山あることが確認できた。