

フライアッシュを用いたジオポリマーの配合および 製造方法の最適化に関する研究紹介

2024年6月

熊本大学大学院先端科学研究部（工学系）
土木建築学部門 土木デザイン分野 教授
尾上 幸造

略歴

- 氏名： 尾上 幸造（おのうえ こうぞう）
所属： 熊本大学大学院 先端科学研究部（工学系）
土木建築学部門 土木デザイン分野 教授
学位： 博士（工学） 2006年 九州大学（指導教員：松下 博通 先生）
専門： コンクリート工学（コンクリート材料）
資格： コンクリート診断士（2011年）
技術士（建設部門、2022年）





<http://bluestyle.livedoor.biz/>

コンクリートと鉄：都市や生活空間の創造に欠かせない基本的な建設材料



塩害

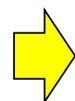


疲労



アルカリシリカ反応

コンクリートは様々な要因で劣化する



人々の安全な暮らしを守るため、コンクリートの高耐久化が不可欠！！

温故知新



ローマのパンテオン
(約1900年前)



エジプトのピラミッド
(約4700年前)



古代ローマコンクリートはなぜ現存するのか？

- **圧縮**を受け持つ部材として利用された
- **鉄筋**が入っていなかった
- 海水と**火山灰**の組合せ（化学反応）



ピラミッドはどのように作られたのか？

Science In Egyptology Symposia, 1984 pp. 511-520

X-Ray Analysis ...page -2-

X-Ray Analysis and X-Ray Diffraction of Casing Stones from the Pyramids of Egypt, and the Limestone of the Associated Quarries.

J. Davidovits

Institute for Applied Archaeological Sciences, Barry University,
11300 N.E. Second Avenue, MIAMI SHORES, Florida 33161 USA.

SUMMARY

The hypothesis that the limestone that constitutes the major pyramids of the Old Kingdom of Egypt is man-made stone, is discussed. Samples from six different sites at the traditionally associated quarries of Turah and Mokattam have been studied using thin-section, chemical X-Ray analysis and X-Ray diffraction. The results were compared with pyramid casing stones of Cheops, Teti and Seneferu. The quarry samples are pure limestone consisting of 96-99% Calcite, 0.5-2.5% Quartz, and very small amount of dolomite, gypsum and iron-alumino-silicate. On the other hand the Cheops and Teti casing stones are limestone consisting of: calcite 85-90% and a high amount of special minerals such as Opal CT, hydroxy-apatite, a silico-aluminate, which are not found in the quarries. The pyramid casing stones are light in density and contain numerous trapped air bubbles, unlike the quarry samples which are uniformly dense. If the casing stones were natural limestone, quarries different from those traditionally associated with the pyramid sites must be found, but where? X-Ray diffraction of a red casing stone coating is the first proof to demonstrate the fact that a complicated man-made geopolymeric system was produced in Egypt 4,700 years ago.

4700年も前に人工のジオポリマーが製造されていた！？

ジオポリマー

- 1970年代にフランスのDavidovits博士が命名
- 次世代コンクリート
- セメントに依存しない（CO₂を6割削減）
- 火災や酸に強い



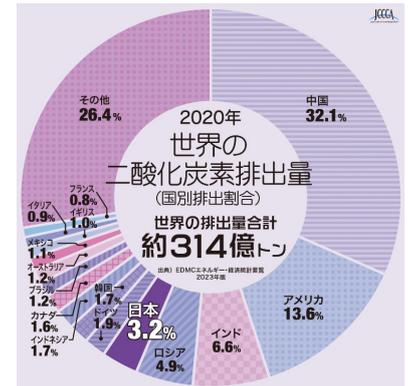
原料：炭酸ナトリウム、石灰石、水、カオリン粘土

[How the pyramids were build in Egypt \(YouTube\)](#)

品質変動の抑制に着目したジオポリマーの配合・製造方法の最適化

背景

- コンクリートは地球上で水に次ぐ使用量 (140億m³/年)
- 2020年の世界のCO₂排出量は約314億トン
- 全世界のセメント産業では約8%のCO₂を排出 (国に見立てると世界第3位)
- 開発途上国を中心としたセメント需要の増加



(JCCCAのHPより)

セメント代替材料開発の必要性

ジオポリマーに着目

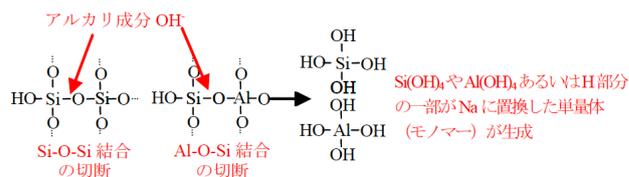
ジオポリマーとは

フランスのJ. Davidovits博士により命名

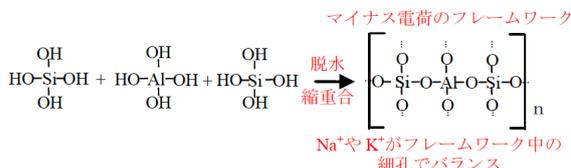
- Si、Al、Caを多く含む粉体 (活性フィラー) と水ガラスなどのアルカリシリカ溶液の縮重合反応によってできる硬化体
- セメント代替材料として注目、世界的に研究が活発化

Geo : ギリシア語で土地、地理、地球など

Polymer : 複数のモノマーが重合 (結合して鎖状や網状になる) してできた化合物



(1) 活性フィラーから Si, Al の溶出 モノマー (単量体) の生成



JSCE361委員会
報告書より

(2) 水ガラス中、活性フィラーから溶出したモノマーの脱水縮重合によりポリマー化

エジプトのピラミッドや南米の遺跡がジオポリマーだったのではないかと、いう説もある。

委員会活動

	委員会	学会	委員長
2014～ 2016	建設材料としてのジオポリマーに関する研究委員会	日本コンクリート工学会九州支部	大分高専 一宮教授
2015～ 2017	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	日本コンクリート工学会	〃
2019～ 2022	土木分野におけるジオポリマー技術の実用化推進のための研究小委員会	土木学会	〃

研究の経緯

	活性フィラー	所属機関	研究資金
2015	Trass（ドイツのライン川近辺で産出する天然ポゾラン）+ GGBS	フライベルク工科大学	フンボルト財団
2016～ 2018	九州産FA + GGBS	熊本大学	科研費基盤(C)
2019～ 2021	四国産FA + GGBS	〃	科研費基盤(C)
2022～ 現在	火山ガラス微粉末（南九州のシラスを原料とした天然ポゾラン）+ GGBS	〃	科研費基盤(B)

FA：フライアッシュ、GGBS：高炉スラグ微粉末

ジオポリマーの特徴（長所）

- セメントを使用しない ⇒ CO₂排出量を大幅削減
- 主原料は産業副産物* ⇒ 産業副産物の大量消費
- 重金属を固定できる ⇒ 環境汚染問題に貢献
- 放射性物質を固定できる ⇒ 原発問題に貢献
- 耐酸性に優れる ⇒ 下水道のメンテナンスフリー化
- 高温抵抗性に優れる ⇒ トンネルの火災対策
- アルカリシリカ反応が生じない ⇒ 反応性骨材の利用が可能
- 調湿性に優れる ⇒ 快適な住環境の実現

*フライアッシュ、高炉スラグ微粉末など

How to cite this paper :

J. Davidovits, (2015), False Values on CO₂ Emission For Geopolymer Cement/Concrete published In Scientific Papers, *Technical Paper #24, Geopolymer Institute Library*, www.geopolymer.org.

False Values on CO₂ Emission for Geopolymer Cement/Concrete published in Scientific Papers

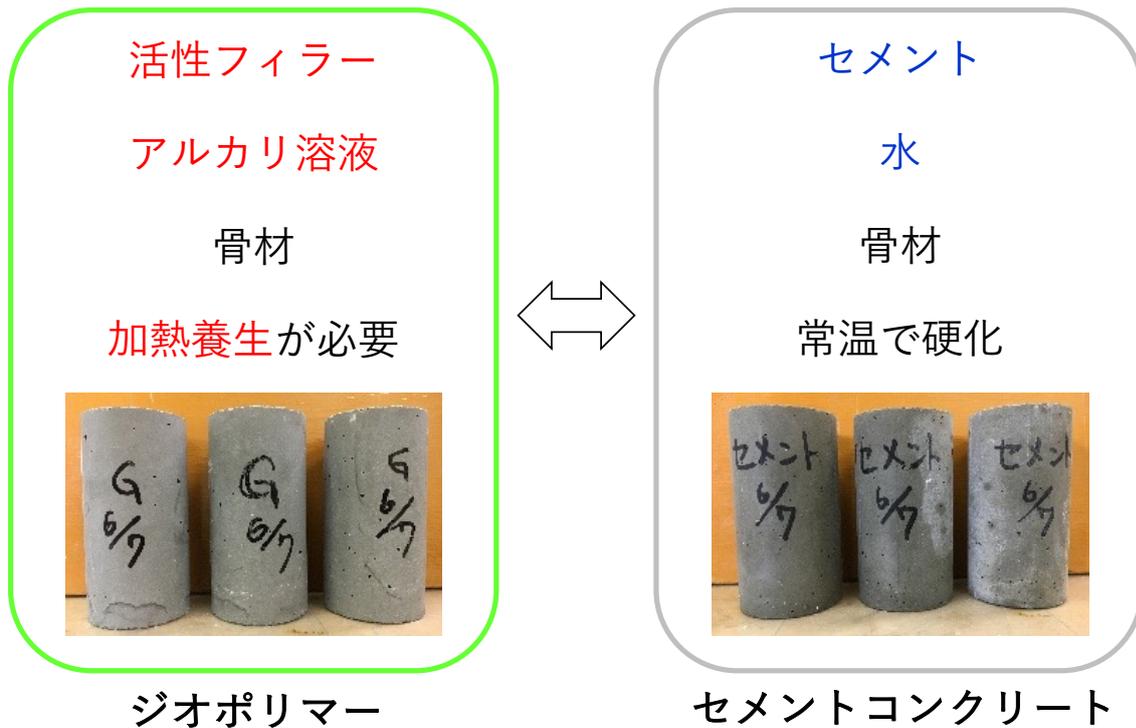
Joseph Davidovits

Adapted from the article originally published in Elsevier's internet site *materialstoday* at <http://www.materialstoday.com/polymers-soft-materials/features/environmental-implications-of-geopolymers/>, 29 June 2015, titled *Environmental implications of Geopolymers*. See also the presentation at the Geopolymer Camp 2015.

The greenhouse gas emissions during the life cycle of Geopolymer Type 2 concrete are approximately 62%-66% lower than emissions from the reference concrete. The Type 2 geopolymer cement has ca. 80% lower embodied greenhouse gas intensity than an equivalent amount of ordinary Portland cement binder used in reference concrete of a similar strength, confirming the data published by the Geopolymer Institute, where the reductions are in the range of 70 % to 90 %.

通常のセメントコンクリートと比較して、ジオポリマーコンクリートのLCCO₂は62%~66%低い

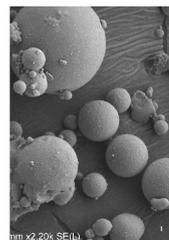
ジオポリマーとセメントコンクリートの違い



活性フィラー

ケイ素・アルミニウム系

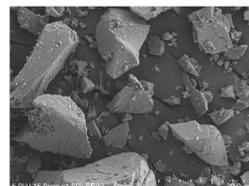
- メタカオリン・・・カオリンを前処理、燃焼、微粉化したもの
- フライアッシュ (FA)・・・火力発電所における微粉炭燃焼によって発生する石炭灰のうち、浮遊している粒子を捕集したもの
- 火山灰 など



FAの電子顕微鏡画像

カルシウム系

- 高炉スラグ微粉末 (GGBS)・・・高炉にて鉄鉄を製造する際に副産する溶融状態の高炉スラグを水で急冷し微粉碎したもの



GGBSの電子顕微鏡画像

ジオポリマーの適用事例

国内

- クリーク斜面保護工、実施工、佐賀県、2009年
- 歩車道境界ブロック、試験施工、大分県、2015・2016年
- PCまくらぎ、試験施工、鉄道営業線、2017年
- 機械架台、実施工、茨城県、2018年
- 片斜マンホール、実施工、茨城県、2019・2020年
- 鉄筋コンクリート擁壁、実施工、茨城県、2020年 など



海外

- 空港舗装、オーストラリア（ブリスベンウェストウェルキャンプエアポート）、実施工、2014年
- トラックヤード、タイ（メモ火力発電所）、実施工、2016年 など

国内外での適用事例が増えつつあるが、普及するには至っていない

ジオポリマーの特徴（短所）

- 粘性が高く施工性に劣る場合がある
- 設計パラメータが多く、配合設計法が未確立
- 品質のばらつき

ジオポリマーの設計パラメータ

- 活性フィラーの種類
- 練混ぜ方法（材料の投入順序）
- 水酸化ナトリウム水溶液の濃度
- 水ガラスと水酸化ナトリウム水溶液の比率
- 練混ぜ時間
- 養生時間、保持温度、積算温度 など

問題点と従来型のアプローチ

品質のばらつきに関する問題点

- フライアッシュ・・・JIS化されているものの、燃焼温度によって品質が変動、発電所やロットの違いによっても品質が異なる
- 同じ材料や配合（レシピ）でもジオポリマーの流動性や強度にバラツキ

<従来型のアプローチ>

フライアッシュの成分によって配合を調整する

- ジオポリマー反応は非常に複雑かつ成分の寄与度が不明
- 他の使用材料（アルカリ溶液など）との交互作用
- 製造機関や環境条件（温度、湿度）によっても品質が変動
- 都度配合条件を変えるのは煩雑（生産性向上に逆行）



➡ 「正解」を見つけるアプローチ
(究極的には理想だが、現時点では困難)

21

課題解決へのアプローチ

<本研究>



材料物性やその他のノイズに影響を受けにくい配合設計法を提案できないだろうか？

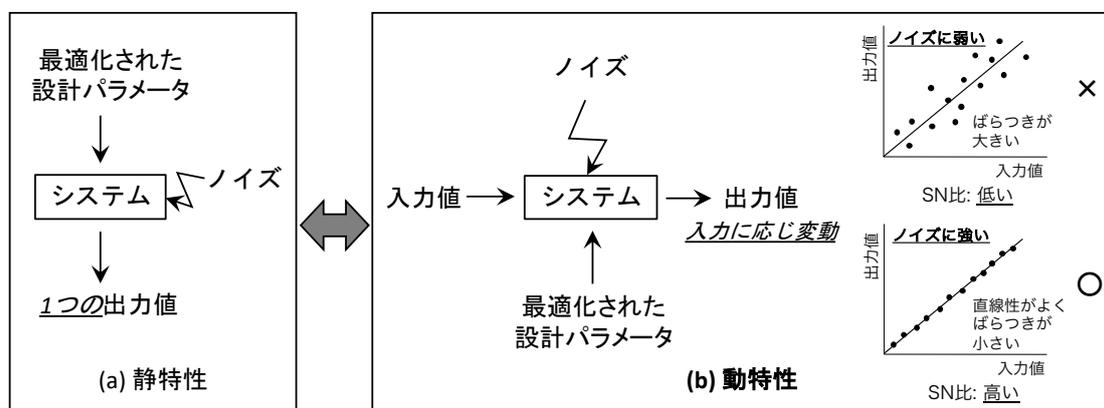


品質工学的アプローチ（タグチメソッド）

タグチメソッド (TM)

- 実験計画法から発展した技術で、田口玄一博士が1950年代から構築してきた手法と考え方の体系
- システムを構成する設計パラメータを最適化することで入出力関係を安定化させる手法
- 設計パラメータの数が多い場合に威力を発揮
- 製品強度などの物性値を最大化することではなく 品質のばらつきを抑制 することに主眼を置いている

静特性と動特性

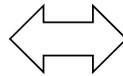


- 「静特性」はシステムにより一つの値を出力
- 「動特性」は入力値に応じた値を出力
- 着想した2015年の時点で実験数を減らすことを主目的に「静特性」を適用した事例は海外に存在したが、「動特性」を適用した研究は皆無
- **品質変動の抑制に特化した研究は当該分野では本研究が初**

「最適解」の探索

<本研究のアプローチ>

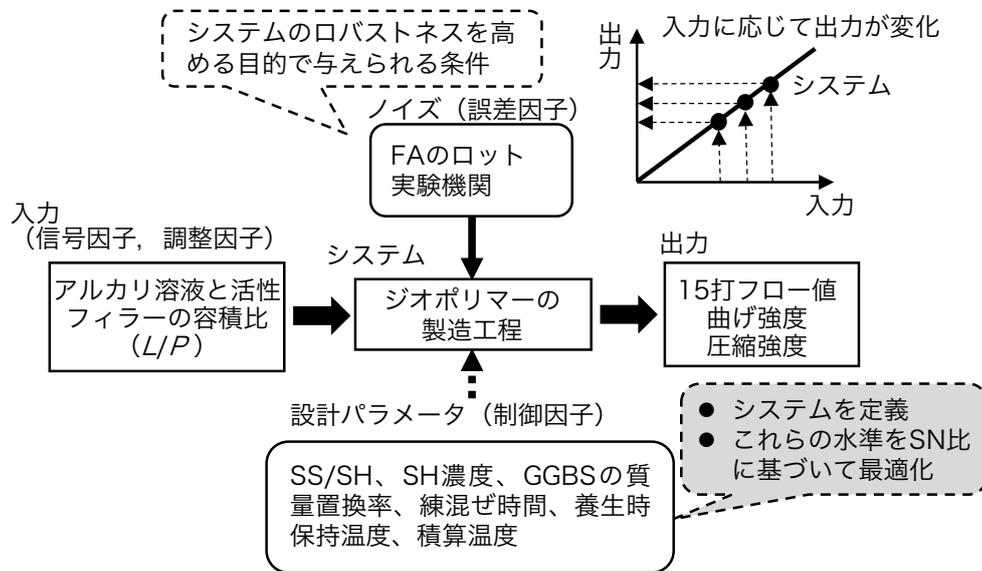
「最適解」を見つけるアプローチ
 品質の「バラツキを最小化」
 ノイズに「鈍感」(ロバストネス)
 再現性が「高い」
 材料設計が「シンプル」
 生産性が「高い」



<従来型のアプローチ>

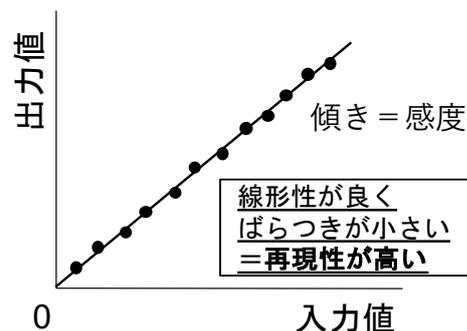
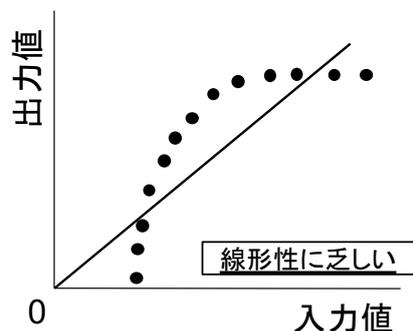
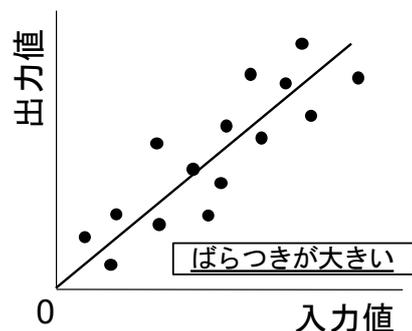
「正解」を見つけるアプローチ
 品質の「絶対値を最大化」
 ノイズに「敏感」
 再現性が「低い」
 材料設計が「複雑」
 生産性が「低い」

システムの最適化



SN比 (シグナルノイズ比) : これが高いほどシステムのノイズに対する耐性が高くなる

SN比について



使用材料

- フライアッシュ (FA、JIS II種)
- 高炉スラグ微粉末 (GGBS、4000ブレン)
- 水ガラス (3号)
- 水酸化ナトリウム水溶液 (6, 9, 12 mol/L)
- 標準砂

ノイズ条件

- フライアッシュの産地 (2ヶ所) とロット (2) の計4種類
- 実験機関 (熊本大学、九州大学) の2箇所

上記の組合せにより計8パターンのノイズ条件を設定

設計パラメータと直交表 (四国産FA + GGBS)

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

L₁₈直交表

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

入力値：P/L = 0.6, 0.75, 0.9

実験回数

$$18 \times 3 \times 8 = 432$$

行数 入力値 ノイズ

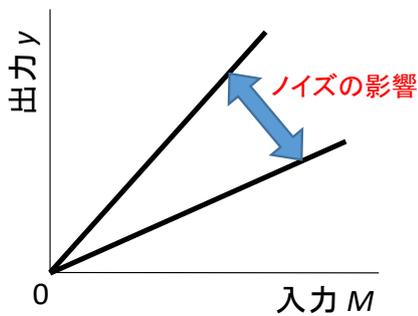
ちなみに、総当たりで実験を行うと、

$$2 \times 3^5 \times 3 \times 8 = 11664$$

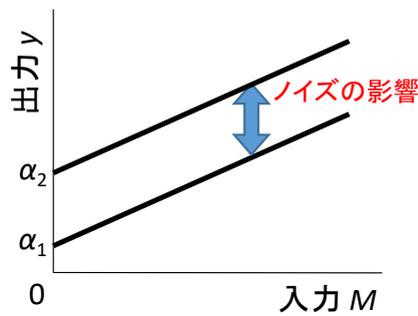
設計パラメータ 入力値 ノイズ
水準

実験効率: 27倍

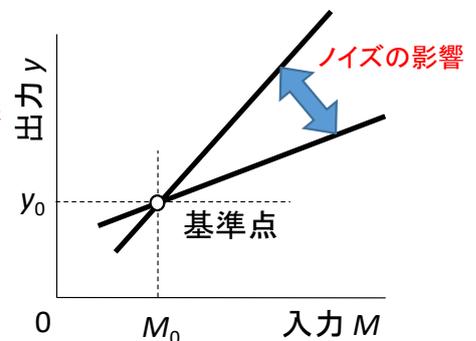
システムの理想機能



(a) ゼロ点比例式

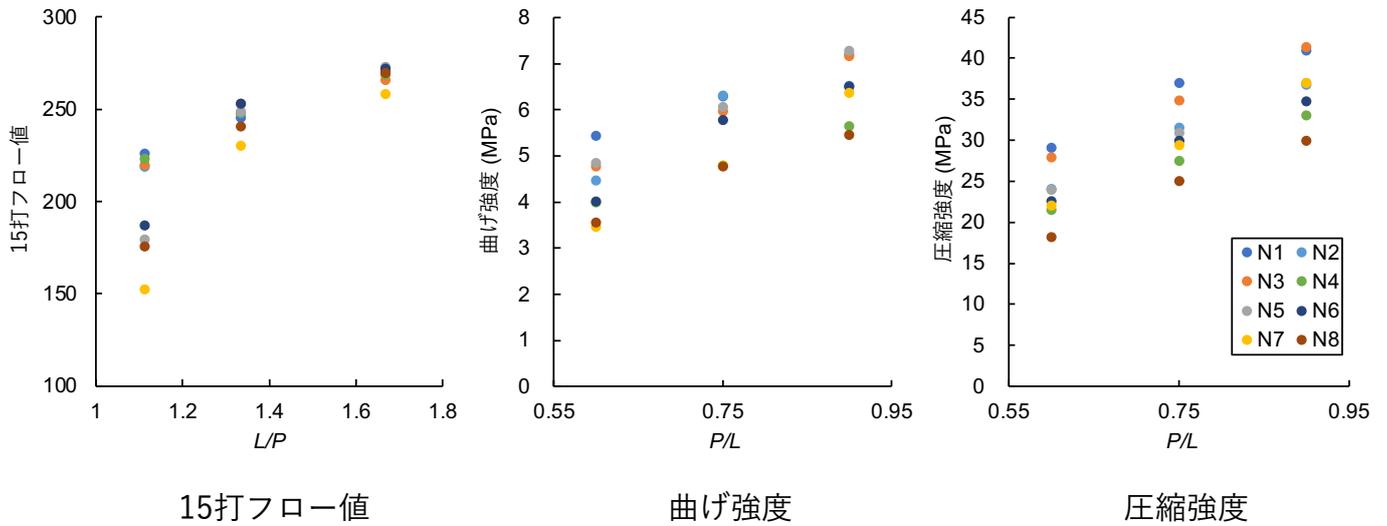


(b) 一次式



(c) 基準点比例式

実験結果の一例（実験No. 16）



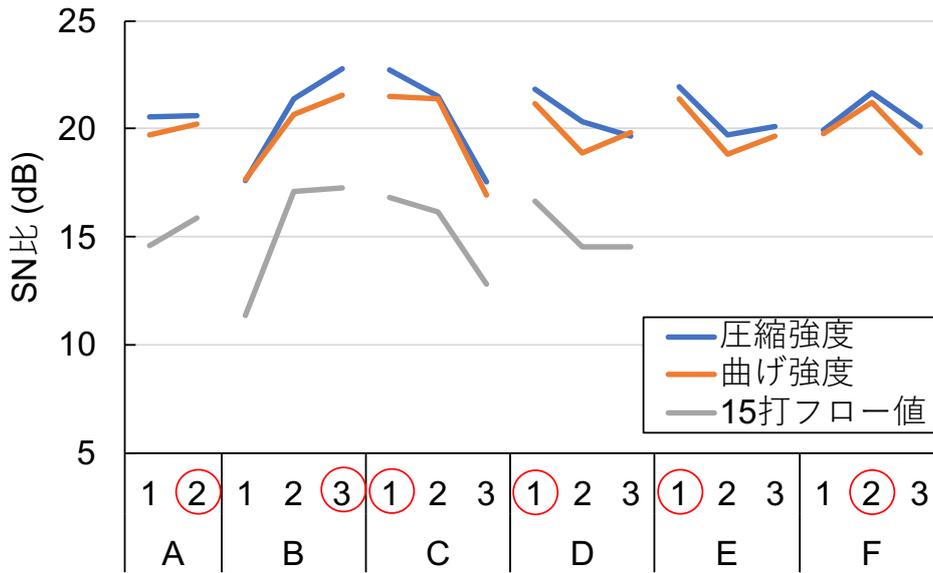
SN比の算定結果（四国産FA + GGBS）

Calculation results for SN ratios (dB).

Flow value after 15 drops					Flexural strength							Compressive strength						
Total (N1-N8)					Total (N1-N8)							Total (N1-N8)						
	A	B	C	D	1	A	B	C	D	E	F	1	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	1	A	B	C	D	E	F	1	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	1	A	B	C	D	E	F	1	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

- FAの産地毎（N1～N4、N5～N8）で算定した際の最適水準（太字）と全体（N1～N8）で算定した際の最適水準がほぼ一致
- 出力の違いによらず最適水準がほぼ一致

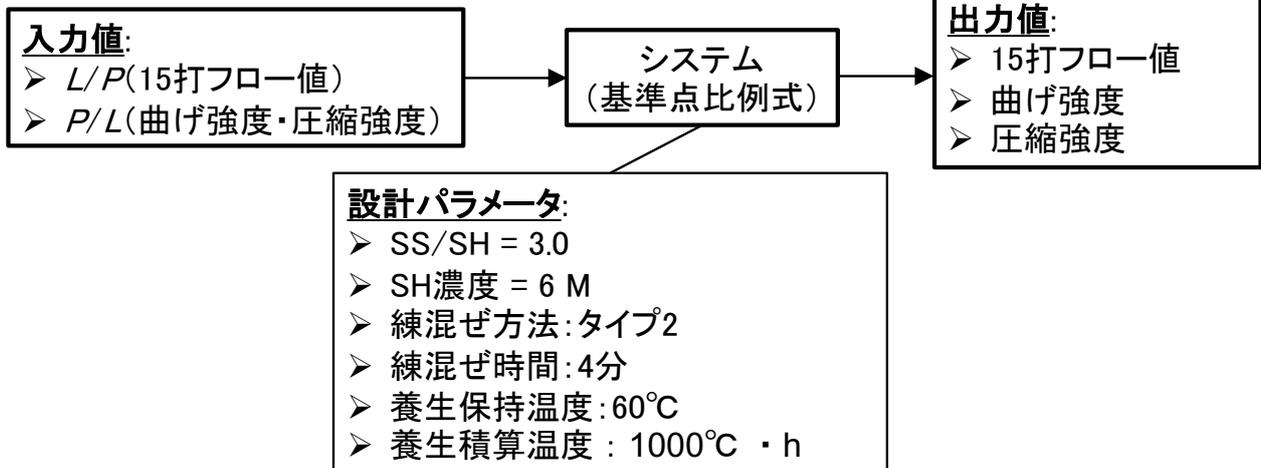
SN比の算定結果（四国産FA + GGBS）



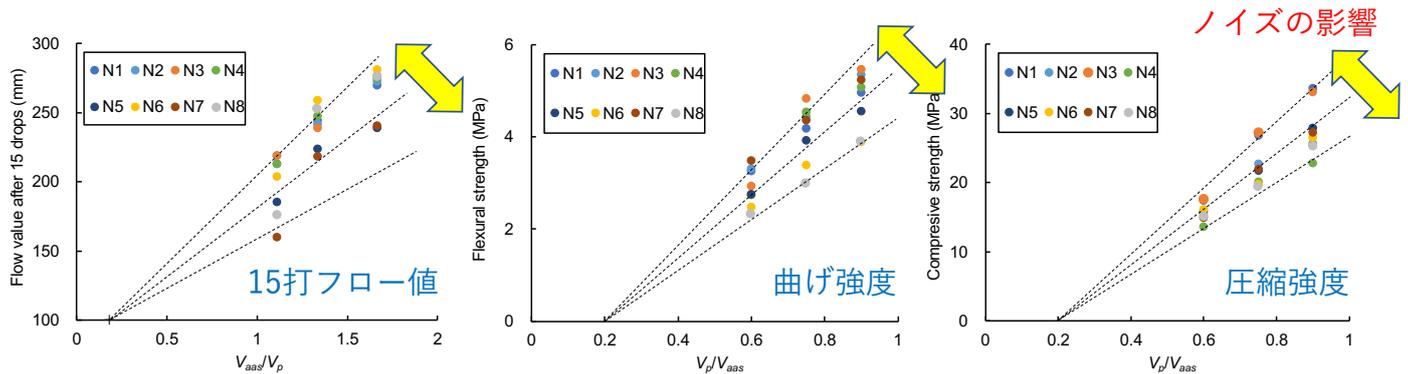
A~Fは設計パラメータ、
数字は水準を表す

SN比が高くなる水準を
最適水準として決定

最適化されたシステム（四国産FA + GGBS）



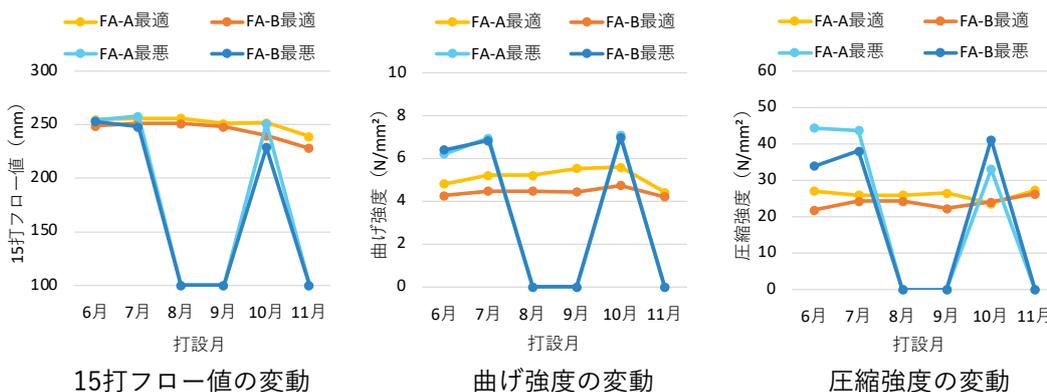
最適化されたシステム（四国産FA + GGBS）



- 実験データは基準点比例式に従う
- ノイズ条件毎に入出力関係は変化→予め関係式を得ておくことで要求性能に応じた材料設計が可能

再現性の検討（四国産FA + GGBS）

- 最適条件で高い品質安定性を確認
- アルカリ溶液のアルカリ濃度（A/W：アルカリ／水のモル比）が高すぎる場合、強度の絶対値は大きくなる一方で品質の再現性が低下



アルカリ／水のモル比
 最適：0.100
 最悪：0.170

設計パラメータの最適解

	Onoue & Bier [1]	Onoue et al. [2]	Onoue et al. [3]
活性フィラー	Trass + GGBS	FA + GGBS	FA + GGBS
水ガラスの等級	3号	3号	3号
SS/SH	0.75	2.0	3.0
NaOHaq濃度	6 M	6 M	6 M
A/W (モル比)	0.105	0.101	0.100
練混ぜ時間	4分	4 or 6分	4分
養生保持温度	90 °C	75 °C	60 °C
養生積算温度	540 °C・h	1000 °C・h	1000 °C・h

[1] Onoue K*, Bier TA: Optimization of alkali-activated mortar utilizing ground granulated blast-furnace slag and natural pozzolan from Germany with the dynamic approach of the Taguchi method, *Construction and Building Materials*, Vol. 144, pp. 357–372, 2017

[2] Onoue K*, Iwamoto T, Sagawa Y: Optimization of the design parameters of fly ash-based geopolymer using the dynamic approach of the Taguchi method, *Construction and Building Materials*, Vol. 219, pp. 1–10, 2019

[3] Onoue K*, Sagawa Y, Atarashi D, Takayama Y: Optimization of mix proportions and manufacturing conditions of fly ash-based geopolymer mortar by parameter design with dynamic characteristics, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 133, 104645, 2022

Optimum design parameters for geopolymers or alkali-activated mortars proposed in previous research and in this study.

Authors	SS/SH ratio	SH concentration	Curing regime	Strength level of geopolymer	Remarks
Olivia & Nikraz [22]	2.5	14 M	75 °C for 24 h	55 MPa at 28 days	
Riahi et al. [23]	2.5	8 M	90 °C for 4 h	31.0 MPa at 2 days 38.5 MPa at 7 days	97 wt% rice husk ash + FA and 3 wt% nano alumina + nano silica were used.
Nazari et al. [24]	1.5	14 M	25 °C for 6 h	43.1 MPa at 28 days	Portland cement was used as the aluminosilicate source.
Khalaj et al. [26]	1.5	14 M	25 °C for 2 h	7.73 MPa at 28 days	Portland cement was used as the aluminosilicate source.
Mijarsh et al. [27]	2.5	10 M	75 °C for 48 h	47 MPa at 7 days	Treated palm oil fuel ash was used.
Hadi et al. [30]	2.5	14 M	Ambient	60.4 MPa at 7 days	GGBS content was 450 kg/m ³ .
Onoue & Bier [34]	0.75	6 M	90 °C for 6 h	23.0 MPa–42.8 MPa at 8 days, corresponding to the input values	Trass and GGBS were used as activation powders. GGBS/(FA + GGBS) = 50%.
Onoue et al. [35]	2.0	6 M	75 °C for 13.3 h	28.8 MPa–47.1 MPa at 2 days, corresponding to the input values	GGBS/(FA + GGBS) = 15%.
Present study	3.0	6 M	60 °C for 16.7 h	13.6 MPa–33.7 MPa at 2 days, corresponding to the input values	GGBS/(FA + GGBS) = 15%. 本研究

Onoue K*, Sagawa Y, Atarashi D, Takayama Y: Optimization of mix proportions and manufacturing conditions of fly ash-based geopolymer mortar by parameter design with dynamic characteristics, *Cement and Concrete Composites* (IF = 9.930), Vol. 133, 104645, 2022

反応生成物の分析（四国産FA + GGBS）

■実験計画法（ L_{16} ）により、最適条件と最悪条件でFA反応率とC-A-S-H生成量に違いが出るのかどうかを分析。（XRD）

Optimum and worst-case levels of the design parameters.

Design parameters	Optimum levels	Worst-case levels
A: Mixing protocol	2	1
B: Mass ratio of SS/SH	3.0	1.0
C: SH concentration (M)	6	12
D: Mixing time (min)	4	12
E: Curing temperature (°C)	60	75
F: Cumulative temperature during heat curing (°C h)	1000	640

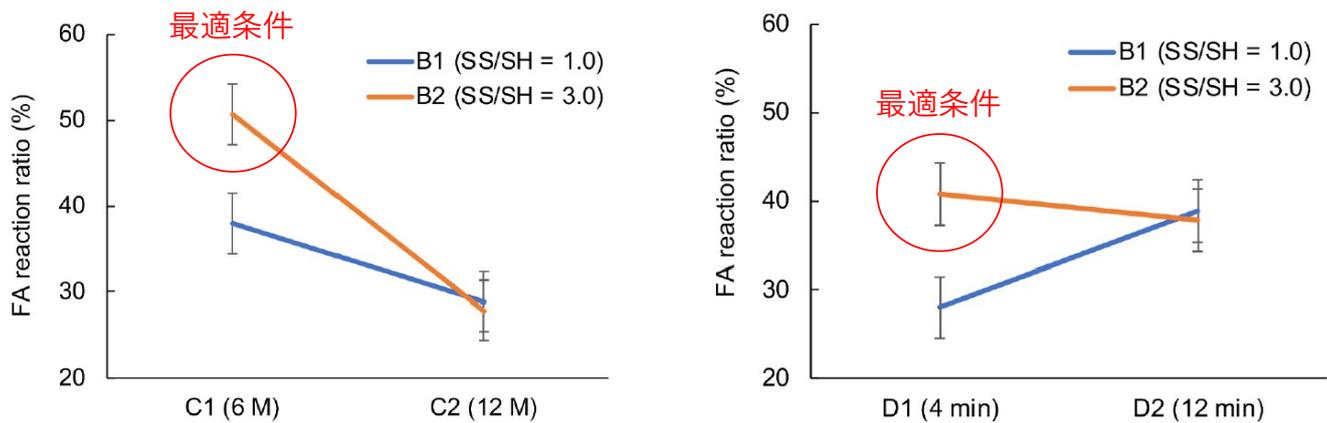
FA反応率に関する分散分析結果（四国産FA + GGBS）

Results of analysis of variance for FA reaction ratio.

	SS	f	V	F			
M	21,133.89	1	21,133.89	—			
B	135.14	1	135.14	7.30	*		
C	1016.02	1	1016.02	54.89	**	*5% significant	5.32
D	62.81	1	62.81	3.39		**1% significant	11.26
B × C	188.38	1	188.38	10.18	*		
B × D	191.13	1	191.13	10.33	*		
C × F	69.31	1	69.31	3.74			
D × F	177.56	1	177.56	9.59	*		
e	148.07	8	18.51				

- FA反応率に関して、パラメータB（SS/SH）とパラメータC（NaOHaq濃度）が有意となり、交互作用も有意となった
- パラメータD（練混ぜ時間）とパラメータF（積算温度）については、交互作用のみ有意

FA反応率に関する要因効果図（四国産FA + GGBS）



- 最適条件（SS/SH=3.0、NaOH水溶液濃度=6 M）でFA反応率が最大化
- SS/SH=3.0において練混ぜ時間4分でFA反応率が最大化

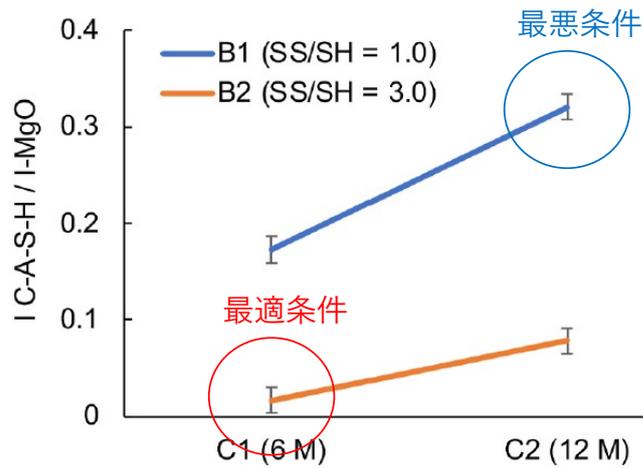
C-A-S-H強度に関する分散分析結果（四国産FA + GGBS）

Results of analysis of variance for C-A-S-H intensity.

	SS	f	V	F			
M	0.346,33	1	0.346,33				
B	0.159,20	1	0.159,20	428.33	**	*5% significant	4.84
C	0.044,10	1	0.044,10	118.65	**	**1% significant	9.65
D	0.001,60	1	0.001,60	4.30			
B × C	0.007,31	1	0.007,31	19.67	**		
e	0.004,09	11	0.000,37				

- C-A-S-H生成量に関しては、パラメータB（SS/SH）とパラメータC（NaOH水溶液濃度）が有意となり、それらの交互作用も有意となった

C-A-S-H強度に関する要因効果図（四国産FA + GGBS）



- 最適条件（SS/SH=3.0、NaOH水溶液濃度=6 M）でC-A-S-H生成量が最小化

硫酸抵抗性（10%硫酸水溶液）



まとめ

- タグチメソッドを用いて、ジオポリマーの配合および製造方法を最適化する方法について紹介
- タグチメソッドには「静特性」と「動特性」があり、要求性能に応じた設計を行う上で動特性の方が有利

まとめ

- 活性フィラーの種類によらず、最適条件においてアルカリ溶液の調整方法がほぼ一致した
- ジオポリマーの品質変動を抑制する観点からは、アルカリ溶液のアルカリ度をあまり高くしない方が有利となる
- 最適条件と最悪条件では反応生成物が異なる
- ジオポリマーは高い硫酸抵抗性を示す

謝辞

本研究を実施するにあたり、下記の方々に多大なご協力をいただきました。ここに記して深く御礼申し上げます。

安達 丈 様 (当時 島根大学大学院)
岩本 崇臣 様 (当時 熊本大学大学院)
上野 貴行 様 (当時 九州大学大学院)
榮徳 雄斗 様 (当時 九州大学大学院)
楠野 寿都 様 (当時 九州大学)
香島 和輝 様 (当時 九州大学大学院)
下條 啓人 様 (当時 熊本大学大学院)
高山 優司 様 (当時 熊本大学大学院)
中園 美紀 様 (当時 熊本大学)
薬師寺 弘幸 様 (当時 熊本大学大学院)
山口 瑶一郎 様 (当時 熊本大学)