

論文 シラスを利用したジオポリマーの性質について

福永 隆之^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口 明伸^{*3}・審良 善和^{*4}

要旨: ジオポリマーはシリカやアルミナからなる非晶質の活性フィラーとアルカリシリカ溶液との反応によって硬化する建設材料である。一方、南九州に広く分布するシラスは、シリカとアルミナの非晶質粉体である。そこで本研究では、鹿児島県各地のシラスを採取し、採取したシラスを活性フィラーとしジオポリマー供試体を作製し、圧縮強度や反応生成物を確認した。その結果、シラスはフライアッシュに比べ活性が低いため、反応時期が遅い点やシラスの堆積地によって圧縮強度や反応時期および、反応生成物に違いが出るということが明らかになった。

キーワード: ジオポリマー, シラス, 反応生成物, 反応機構, 圧縮強度

1. はじめに

建設材料の代表であるセメントは、その製造工程で、多量の CO₂ を排出しており、その排出量は全世界の CO₂ 排出量の 10% を占めていると言われている¹⁾。そのためセメントの代替材料としてジオポリマーの利用が注目されている。ジオポリマーは、アルミナシリカ粉末(以下活性フィラーと称す)とアルカリシリカ溶液(以下、GP 溶液と称す)との反応によって形成される非晶質の縮重合体の総称である²⁾。一般的に活性フィラーとして、シリカやアルミニウムを主成分とするフライアッシュや高炉スラグ微粉末を、GP 溶液として、水ガラスおよび水酸化ナトリウムまたは、水酸化カリウムを混合した溶液が用いられる。このように、ジオポリマー硬化体はセメントを使用しないため、セメントの代替材料としてさまざまな検討が行われてきている^{3), 4)}。近年では、産業廃棄物の焼却スラグなどの非晶質材料を活性フィラーに用いる研究も行われており^{5), 6)}、産業廃棄物の有効利用にも期待できる技術である。

南九州には火砕流堆積物の一種であるシラスが大量に堆積されている。そのなかで、鹿児島県本土に存在するシラスの堆積量は約 750 億 m³ とされている⁷⁾。シラスは、通常の土砂に比べ細粒部が多いことや、粒子の形状が悪く、含水率が高いといった特徴を有する。そのため、あまり建設材料として有効利用されていなかった。このシラスを有効利用するため、様々な研究が行われている^{8), 9)}。その結果、シラスの細粒部はシリカとアルミナが主成分の非晶質粉体であり、ポゾラン活性を有することが明らかになった¹⁰⁾。そして、近年ではコンクリート用の細骨材としてシラスを利用する研究開発が行われてきており、実際に実用化されてきている^{11), 12)}。しかし、細

骨材での利用が主のため、土木・建築分野での利用は限定的であり、シラスの有効な利用方法が望まれている。

そこで本研究では、シラスの細粒部が持つシリカとアルミナの非晶質粉体に着目し、シラスをジオポリマー硬化体の活性フィラーとして活用できるか検討を行った。具体的には、鹿児島県各地のシラスを採取し、採取した数種類のシラスを用いて、ジオポリマーモルタルおよびジオポリマーペーストを作製し、圧縮強度や反応生成物の確認を行い、シラスがジオポリマー硬化体へ与える影響の検討を行った。

2. 実験で使用したシラスについて

火砕流堆積物の一種であるシラスの物理・化学的性質は、堆積した年代や堆積した場所の環境および、発生源となるカルデラからの距離によって異なる。そこで本研究では、産地の異なるシラスを採取した。表-1 に採取したシラスの概要を、図-1 に採取したシラスの場所を示す。本実験で使用したシラスは、由来となる火砕流や堆積地が異なる 4 種類のシラスである。阿多シラスは、代表的な火砕流である入戸火砕流と異なる阿多火砕流が

表-1 採取したシラスの概要

採取したシラス名	噴火時期	堆積地	由来となるカルデラ(火砕流名)
阿多シラス	10 万年前	陸地	阿多カルデラ(阿多火砕流)
串良シラス	3 万年前	陸地	始良カルデラ(入戸火砕流)
横川シラス		陸地	
吉田シラス	50 万年前	湖や川	始良カルデラ(不明)

*1 鹿児島工業高等専門学校 技術室 修士(工学) (正会員)

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科教授 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科准教授 博士(工学) (正会員)

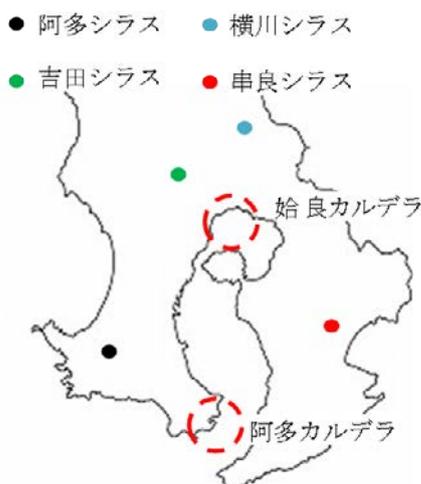


図-1 採取したシラスの場所

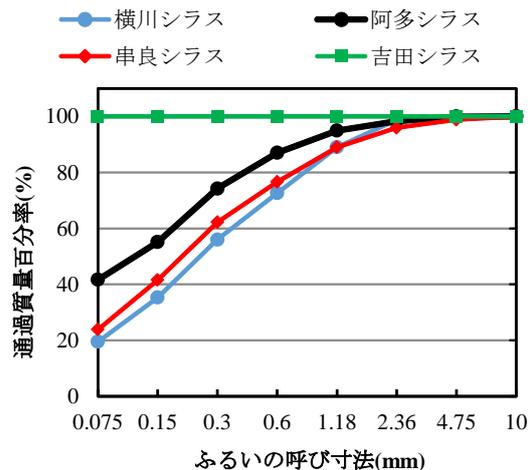


図-2 各シラスの粒度分布

表-2 採取したシラスの化学組成及び密度

	化学組成 (mass%)						密度 (g/cm ³)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
阿多シラス	64.9	20.2	3.5	5.9	0.9	3.3	2.44
串良シラス	70.2	14.3	4.5	4.4	1.2	4.2	2.49
横川シラス	64.2	11.1	9.9	3.7	0.9	6.5	2.48
吉田シラス	72.9	12.7	3.2	3.6	0.9	5.2	2.37
フライアッシュⅡ種	56.6	22.8	7.3	4.0	7.4	1.0	2.29

由来となっている。加えて堆積時期が入戸火砕流よりも約7万年早い。横川シラスおよび串良シラスは、同じ入戸火砕流だが、堆積した場所が異なる。横川シラスは、カルデラから比較的近い場所に、串良シラスは、カルデラから比較的遠い場所に堆積している。吉田シラスは、堆積時期が他のシラスよりも約40万年以上早い。加えて湖や川などに直接堆積したものである。図-2に各シラスのふるい分け試験の結果を示す。いずれのシラスも75 μ m以下の微粒分を多く含むことが確認できる。特に吉田シラスは、75 μ m以下の微粒分のみで構成されていることが確認できる。表-2に採取したシラスの化学組成を示す。また比較用としてJISⅡ種のフライアッシュの化学組成も表す。表-2より全てのシラスはフライアッシュと比較してシリカの含有率が高いことが確認できる。また、阿多シラスは他のシラスに比べアルミナの含有率が高い。

図-3に各シラスのXRDパターンを示す。吉田シラスは、全体的に非晶質のガラスであることが確認できる。これは、吉田シラスの堆積した環境が、湖や川などの水が存在する環境のため、始良カルデラから発生した火砕流が堆積した際、火砕流が急冷され、全体的に非晶質となったためと推察される。吉田シラス以外のシラスは、

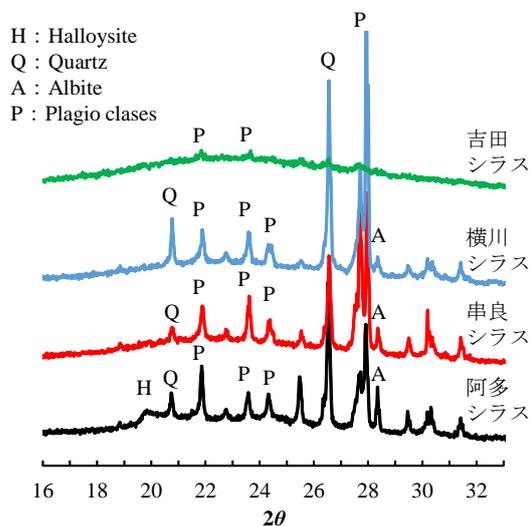


図-3 各シラスのXRDパターン

石英、曹長石(albite, 図中 A)および、曹長石や灰長石(Anorthite)が混晶している斜長石類(Plagio classes, 図中 P)を含んでいることを確認した。横川シラスと串良シラスは、鉱物組成がほぼ同じである。これは、由来となるカルデラが一緒のため、同じ鉱物組成になったと推察される。一方、阿多シラスは、横川シラスと串良シラス

表-3 本実験に使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	備考
活性 ファイラー	フライアッシュ	JIS II種	2.29	3990	振動ミル機で全粒径を微粉碎 全ての試料のフィード速度は4.5 kg/hに固定
	シラス	阿多シラス	2.44	5344	
		串良シラス	2.49	5171	
		横川シラス	2.48	4486	
		吉田シラス	2.37	5984	
GP 溶液	ジオポリマー溶液	水ガラス 3号, 水酸化ナトリウム	1.34	—	水ガラスと蒸留水を質量比で1:1と なるように混合後、溶液のpHが13.8 となるようにNa(OH)を添加
細骨材	川砂	富士川産	2.64	—	吸水率: 1.76%

表-4 実験で使用した配合

NO.	W/B	ペースト 容積比	単定量(kg/m ³)						細骨材	
			GP 溶液	活性ファイラー						
				FA	シラス					
					阿多	串良	横川			吉田
1	0.5	0.5	309	617	—	—	—	—	1315	
2			319	—	639	—	—	—		
3			322	—	—	645	—	—		
4			323	—	—	—	644	—		
5			314	—	—	—	—	629		

※W/BはGP溶液(W)と活性ファイラー(B)の質量比を示す。

と比較して、曹長石を多く含有している。加えて、粘土鉱物であるハロイサイト(Halloysite)も含有していることを確認した。灰長石や曹長石などの斜長石類は、風化することにより、ハロイサイトに変質することが報告されている¹³⁾。阿多カルデラは、始良カルデラよりも約7万年先に噴火が発生している。このことから、阿多カルデラ由来の阿多シラスは、始良カルデラ由来のシラスよりも風化が進行し、斜長石類がハロイサイトに変化したと考えられる。このように、本実験で使用するシラスは、鉱物組成が異なるため、ジオポリマーの硬化やジオポリマーの組成に違いが生じる可能性が高いと予想される。

3. 実験概要

3.1 使用材料

表-3に使用した材料を示すに示す。GP溶液は、3号水ガラスに蒸留水を質量比で1:1となるように混合し、その後水酸化ナトリウムを添加し、pHが13.8となるように調整した水溶液を用いた。活性ファイラーは、シラスに加えて比較用としてJIS II種のフライアッシュを用いた。シラスについては前述した4種類のシラスに対して振動ミル機を用いて微粉碎を行い、粒度を調整した試料

を使用した。なお、粉碎する際、試料のフィード量を、1時間当たり4.5kgとした。粉碎後の比表面積は、吉田シラスを除いて4500から5500cm²/gの間となった。吉田シラスに関しては、採取した時点で粒径が細かかったため、ブレン値が6000cm²/gと他のシラスよりも大きくなった。なお、使用材料はいずれも練混ぜ前に20℃の室内に24時間以上保管した。

3.2 配合および練混ぜ方法について

本実験では、GP溶液と活性ファイラーおよび細骨材を混合して作製したジオポリマーモルタルと、化学分析用に、GP溶液と活性ファイラーのみを混合したジオポリマーペースト(以下、ペーストと称す)を作製した。表-4に、ジオポリマーモルタルの配合を示す。なお、本実験ではアルカリ溶液活性ファイラー比(W/B)を0.5に、ジオポリマーモルタル中のジオポリマーペースト比を0.5とした。モルタルの練混ぜは、活性ファイラーと細骨材を空練りした後、GP溶液を投入し、行った。

養生方法は、練混ぜ直後に封緘養生を行い、その後、乾燥炉を用いて加熱養生を行った。具体的には3時間かけて、90℃まで昇温させ、その後、所定の材齢まで加熱

養生を継続した。脱型は、打設後 24 時間後に行った。

3.3 試験項目

(1) 圧縮強度

圧縮強度試験は、JIS A 1108 に準拠し、直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を用い、材齢 1 日、3 日、7 日、14 日および、28 日に行った。

(2) XRD による生成物の確認

3.2 の要領で作製したジオポリマーペーストの生成物の経時変化を粉末エックス線回析装置(PANalytical 社製、X'Pert PRO MPD)を用いて測定した。測定材齢は、0 日、1 日、3 日および、7 日である。なお 0 日は、活性フィラー単体の測定結果である。また、生成物の同定のため、内部標準試料として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内割で 10 mass% 置換した試料を用いた。

4. 実験結果

図-4 に圧縮強度と材齢の関係を示す。なお、各点上に記している線は、標準誤差を表している。活性フィラーにフライアッシュを用いた配合は、材齢 3 日まで強度が増加することを確認した。活性フィラーにシラスを用いた配合は、材齢 1 日における強度は発現しなかった。阿多シラスおよび吉田シラスを用いた配合は、材齢 3 日目に強度が増加し、串良シラスと横川シラスを用いた配合は、材齢 7 日に強度が発現した。しかし、すべての配合において、材齢の経過とともに強度がわずかながら低下している。圧縮強度の低下について Heah ら¹⁴⁾は、ジオポリマーを長時間、加熱養生することで、内部に生成されたアルミノシリケート構造が熱分解して、圧縮強度が低下することを指摘している。そのため、本実験でも同様な現象が起き圧縮強度が低下したと考えられる。しかし、フライアッシュおよび吉田シラスを用いた配合は、材齢 14 日から 28 日にかけて、強度が若干増加している。この原因は不明であるため、今後詳しく検討する必要がある。

図-5 にフライアッシュと吉田シラスそれぞれのペーストの各材齢における XRD パターンを示す。フライアッシュを用いた配合は、材齢 0 日から 1 日にかけて、 $2\theta = 22^\circ$ 付近のブロードが消失している。これより、フライアッシュ中の非晶質部が反応し、何らかの生成物に変化したと考えられる。しかし、材齢 1 日以降において、新たなピークは確認できなかった。この現象において、Guo ら¹⁵⁾は、フライアッシュを用いたジオポリマー供試体は、フライアッシュ中に含まれる石英と同じ角度にゼオライトの一種である Gismondine に似た結晶構造の反応物(図中 G)が生成されると報告している。これより、本実験に用いたフライアッシュでも同様な反応が起き、圧縮強度

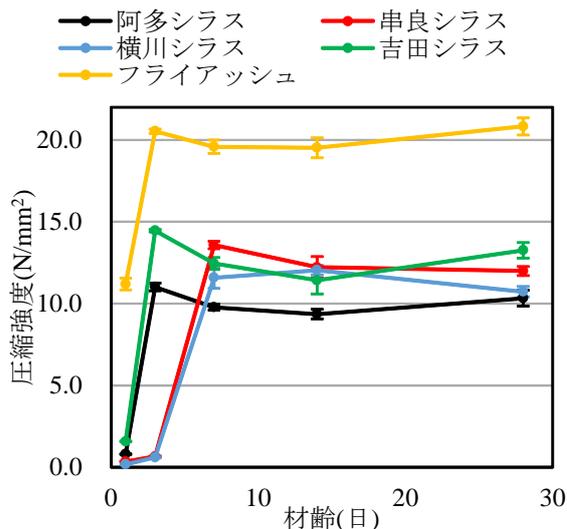
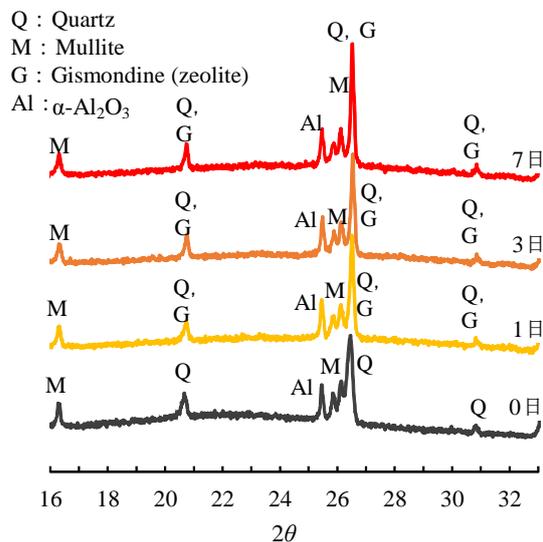
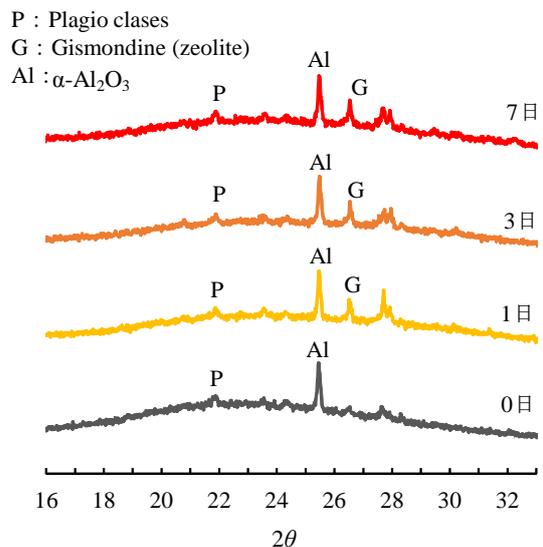


図-4 圧縮強度と材齢の関係



(a) フライアッシュ



(b) 吉田シラス

図-5 各材齢における XRD パターン

H : Halloysite Q : Quartz A : Albite
 P : Plagio clases Z : Chabasite - Na
 Al : α -Al₂O₃

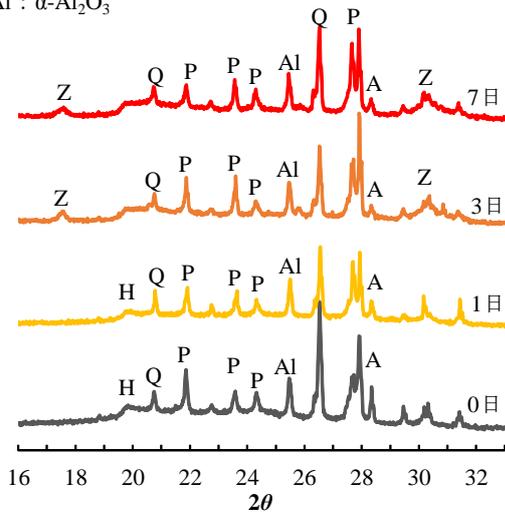


図-6 阿多シラスの各材齢の XRD パターン

Q : Quartz
 Z : Chabasite - Na
 P : Plagio clases
 A : Albite
 Al : α -Al₂O₃

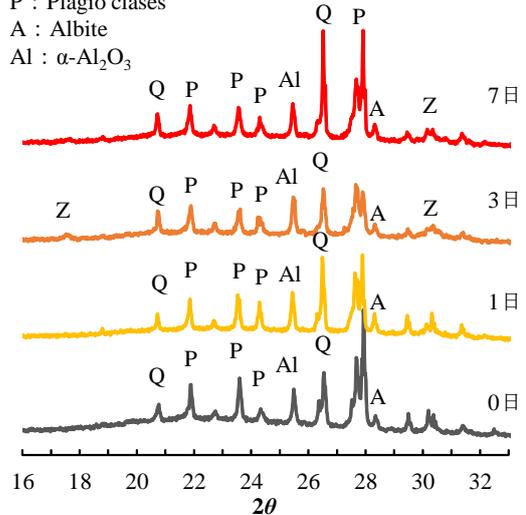


図-7 串良シラスの各材齢の XRD パターン

が増加したと推察される。

吉田シラスを用いた配合も、フライアッシュと同じく材齢 0 日から材齢 1 日にかけて、 $2\theta = 22^\circ$ 付近のブロードが消失し、 $2\theta = 26.6^\circ$ 付近に Gismondine に似た結晶構造の反応物を確認した。これより、吉田シラスはフライアッシュと同様の反応を示すと考えられる。ただし、フライアッシュと吉田シラスは同様の反応を示すものの、反応生成物のピーク強度や強度発現の時期は両者で異なる。このことから、吉田シラスの反応性は、フライアッシュより低いと推察される。これについては、既往の研究¹⁶⁾において、フライアッシュと比較してシラスはポゾラン活性が低いことが報告されている。これより、ジオポリマーの硬化に対してもシラスの活性は、フライアッシュの活性よりも低いため、強度の発現時期が遅くなる要因の一つと考えられる。

図-6、7 および図-8 に、それぞれ、阿多シラス、串良シラス、横川シラスの各材齢における XRD パターンを示す。3 種類のシラス中に含まれている曹長石(図中 A)は、材齢の経過とともに、ピーク強度が減少していることを確認した。加えて、材齢の経過に伴って $2\theta = 17.6^\circ$ 付近および 30.4° 付近にゼオライトの一種である Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物のピークの出現を確認した。Mehta ら¹⁷⁾はこの Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物はジオポリマー中に生成されると報告している。そのため、吉田シラスを除いた 3 種類のシラスの強度の発現は、シラスに含有している曹長石と GP 溶液の間で反応が起き、Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物が生成されことによると、推察した。また、阿多シラスは、材齢 1 日から 3 日にかけてハロイサイトのピーク強

Q : Quartz
 A : Albite
 P : Plagio clases
 Z : Chabasite - Na
 Al : α -Al₂O₃

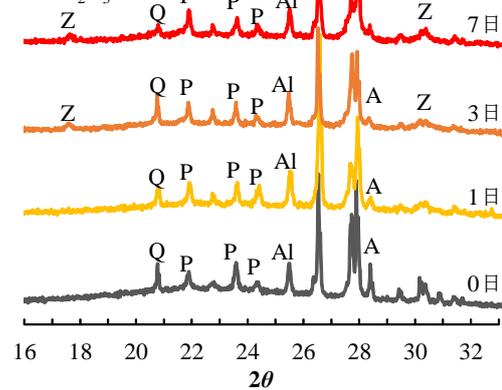


図-8 横川シラスの各材齢の XRD パターン

度付近にブロードが発生していることから、非晶質の反応物が生成したと考えられる。一方、串良シラスと横川シラスには、同様の反応は確認できなかった。これより、阿多シラスが他の 2 種類のシラスより、強度の発現時期が早い要因として、阿多シラスのみに確認された非晶質の反応物が影響していると考えられる。しかし、詳細はさらに検討する必要がある。

4. まとめ

本研究では、南九州に広く分布するシラスをジオポリマーの構成材料である活性フィラーに利用するために、鹿児島県内各地のシラスを利用してジオポリマーモルタルとジオポリマーペーストを作製し、各種検討を行った。

得られた結果を以下に示す。

- (1) シラスを活性フィラーに用いた配合は、フライアッシュを活性フィラーに用いた配合よりも圧縮強度が低いことを確認した。
- (2) 全ての配合において、材齢の経過によって圧縮強度が低下することを確認した。これは、養生条件が所定の材齢に達するまで、加熱養生を行ったため、ジオポリマー硬化体に生成されているアルミのシリケート構造が熱分解したためだと考えられる。しかし、材齢 28 日において、圧縮強度が増加している配合もあるため、より詳細な検討が必要である。
- (3) 吉田シラスは、活性フィラーにフライアッシュを用いた配合と同じ生成物を確認した。また、強度の発現時期に差があることを確認した。これは、吉田シラスとフライアッシュの反応速度の違いによると考えられる。そのため、非晶質部の構造などより詳細な検討が必要である。
- (4) 吉田シラスを除いた 3 種類のシラスは、シラス中の曹長石が、GP 溶液と反応することにより、ゼオライトの一種である Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物が生成され圧縮強度が増加したと考えられる。
- (5) 阿多シラスは、材齢 1 日から 3 日にかけてハロイサイトのピーク強度付近に発生した非晶質の生成物により、串良シラスと横川シラスよりも早く強度が増加したと考えられる。しかし、この生成物の構造などの詳細な性質は明らかになっていないため、検討する必要がある。

参考文献

- 1) Jos Oliver, Greet Janssens-Maenhout, Marilena Muntean, Jeroen Peters: Trends in global CO2 emissions : 2013 report, No.1148, 31-10-2013
- 2) Norio, Y. and Ko, I. : Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis the matrix compositions, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.118, No1374, pp.107-112, 2010
- 3) 池田攻：二酸化炭素問題とジオポリマー技術，耐火物，Vol.58, No.8, pp396-400, 2006
- 4) 一宮一夫，津郷俊二，原田耕司，池田攻：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, No1, pp.575-580, 2011
- 5) 五十嵐祐太，Sanjay PAREEK：フライアッシュおよび電気炉酸化スラグを使用したジオポリマーモルタルにおける高濃度塩酸溶液に対する抵抗性，コンクリート工学年次論文集，Vol.38, No.1, pp.2319-2324, 2016
- 6) 李柱国，池田攻：製紙スラッジ焼却灰を用いたジオポリマー及びその放射性汚染水の処理への応用に関する研究コンクリート工学年次論文集，Vol.38, No.1, pp.2337-2342, 2016
- 7) 横山勝三：シラス学—九州南部の巨大火砕流堆積物—，古今書院，2003
- 8) 大庭昇，露木利貞，海老原紘子：シラスの鉱物組成、化学組成および成因，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol.58, No.3, pp.81-91, 1967
- 9) 武若耕司，松本進，川俣孝治：しらすのコンクリート用骨材への利用に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.9, No.1, pp.7-12, 1987
- 10) 武若耕司：しらすの利用によるコンクリートの耐久性改善に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.11, No.1, pp.551-556, 1989
- 11) 奥地栄祐，武若耕司，山口明伸，馬庭秀士：しらすを利用したプレテンション橋桁の実用性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.2, pp.619-624, 2002
- 12) 森高康行，武若耕司，山口明伸，多々良勇貴：温泉環境下に暴露したシラスコンクリート中の劣化モニタリングに関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31, No.1, pp.2071-2076, 2009
- 13) 長沢敬之助：カオリン鉱物の生成と変化に関する研究—とくにカオリナイトとハロイサイトの産状と鉱物学的性質との関係について—，静岡大学地球科学研究報告，Vol.3, pp.17-33, 1978.3
- 14) Heah, C.Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M. and Liew, Y.M. : Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers, Physics Procedia, Vol. 22, pp. 305-311, 2011
- 15) Guo, X., Shi, H., Warren A. Dick : Compressive strength an microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, Cement and Concrete Composites, Vol.32, pp.142-147, 2010
- 16) 武若耕司：しらすを利用したコンクリート用混和材の開発に関する研究，材料，Vol.48, No.11, pp.1300-1307, 1999.11
- 17) Mehta, A., Siddique, R. : An overview of geopolymers derived from industrial by-products, Construction and Building Material, Vol.127, pp.183-198, 2016