

論文 火山ガラス微粉末を使用したアルカリ活性材料に関する基礎的検討

大迫 雄馬*1・尾上 幸造*2・新 大軌*3・福永 隆之*4

要旨：2020年にJIS A 6209として制定されたコンクリート用火山ガラス微粉末（VGP）について、アルカリ活性材料（AAM）の活性フィラーとしてのポテンシャルについて調べるとともに、VGPを用いたAAMの力学的性質および反応生成物について検討した。その結果、VGPはガラス化率が高く、高温環境下でアルカリ溶液中に非晶質部が溶出するが、塩基度が低く反応性は低いことを明らかとした。VGPの一部をフライアッシュもしくは高炉スラグ微粉末に置換することで、AAMの流動性と圧縮強度が改善された。また、置換する活性フィラーによって、反応生成物に違いが生じることを示した。

キーワード：アルカリ活性材料，コンクリート用火山ガラス微粉末，反応機構，力学的性質，反応生成物

1. はじめに

ジオポリマー（GP）を含むアルカリ活性材料（AAM）とは、土木学会コンクリート委員会「新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究小委員会（233委員会）」¹⁾において、Si, Al, Ca成分を多く含む粉体（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る固化体と定義されている。このうち、GPとは縮重合反応により非晶質のアルミノけい酸塩（N-A-S-H）を生成するものを指す。GPの大きな利点の一つに、原料由来のCO₂排出量を大きく削減できることがある。過去に行われた試算²⁾によると、セメントコンクリートと比較して約6割近くCO₂排出量が削減できるとされており、地球環境負荷の低減に大きく寄与する。また、現在国内において検討されているGPは、活性フィラーをフライアッシュ（FA）とし、その一部を高炉スラグ微粉末（GGBS）で置換するものが主流となっている。ここで、我が国は現在、2015年のパリ協定における取り決めに関連して、温室効果ガス排出量を2030年までに46%削減、2050年には完全なカーボンニュートラルを実現することを目標としており、2019年にはエネルギーミックスの32%を占めていた石炭火力発電も2030年度には約19%にまで減少させることが計画されている³⁾。それに伴い、今後石炭火力発電の副産物であるFAも減産が想定され、FAに代わる新たな活性フィラーの確保が必要となる。

一方、2020年に「コンクリート用火山ガラス微粉末（VGP）」がJIS A 6209⁴⁾として制定された。この火山ガラス微粉末は、「火山噴出物を原料とし、選別、分級、粉碎などによって製造されたアルミノけい酸塩ガラス（火山ガラス）を主成分とした微粉末」と定義⁴⁾されており、

原料や製造方法については特定されていない。友寄ら⁵⁾は、南九州の入戸火砕流を原料とした場合には、密度と粒径を要因とした乾式選別によりJISに適合する混和材が製造できると報告しており、現在流通しているVGPは南九州に広く分布しているシラスが原料として製造されている。これまでVGPは、友寄ら⁶⁾によって、主にコンクリート用の混和材としての検討が行われてきた。VGPは、大部分が非晶質でありその主成分はFAと同様にシリカ（SiO₂）とアルミナ（Al₂O₃）から構成されており、また、既往の研究⁷⁾よりFAと同様にボゾラン活性を有することが報告されていることなどから、FAに代わる新たなGPの活性フィラーとして使用できる可能性がある。火山灰を活性フィラーとしたGPを含むAAMの研究例としては、国内では福永ら⁸⁾が鹿児島県内の異なる4産地で得たシラスを使用したGPを作製し、圧縮強度と反応生成物について検討した例や、勝野ら⁹⁾が火山灰ベースのGPを常温養生したものについて、圧縮強度と凍結融解に対する抵抗性について検討した例があり、また海外では、Kouamo¹⁰⁾らが西カメルーン産の火山灰ベースのGPについて、アルミナを添加した場合の影響をメタカオリンベースのGPと比較した研究例など、シラスや火山灰をベースにAAMを作製した研究例は存在する。しかしながら、JISに制定されたVGPをベースにしたAAMについて検討した研究は見当たらない。

そこで本研究では、ガラス化率、塩基度、アルカリ処理時の反応性の検討を通じVGPのAAMにおける活性フィラーとしてのポテンシャル評価を行った。また、VGPを使用したAAMモルタルおよびペーストを作製し力学的性質の検討や反応生成物の確認を行い、VGPベースのAAMについて新たな知見を得ることを目的とした。

*1 熊本大学 工学部土木建築学科 (学生会員)

*2 熊本大学大学院 先端科学研究部 (工学系) 准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 島根大学 学術研究院 環境システム科学系 准教授 博士 (工学) (正会員)

*4 九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門 助教 博士 (工学) (正会員)

表-1 活性フィラーの化学組成

	化学組成(mass%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	強熱減量
VGP	74.3	12.6	0.04	0.19	0.28	1.39	3.35	1.78	0.05	3.75	2.25
FA	68.12	23.17	0.44	0.53	0.0	2.06	1.69	1.11	0.02	0.0	2.21
GGBS	31.11	13.01	0.01	0.31	0.01	52.93	0.36	0.21	0.09	0.0	0.52

表-2 AAM モルタルの配合条件および単位量

シリーズ名	設計パラメータ					1 バッチあたりの量 (g)*					
	L/P	SS/SH	SH 濃度(M)	GGBS/P	FA/P	VGP	SS	SH	FA	GGBS	細骨材
VGP	1.4	1.0	6	0	0	368.6	140.3	140.3	0	0	1350
FA25				0	25	271.6			90.5		
FA50				0	50	178.0			178.0		
FA75				0	75	87.5			262.4		
GGBS25				25	0	289.1			0	96.4	
GGBS50				50	0	202.0			0	202.0	
GGBS75				75	0	106.1			0	318.3	

※1 バッチ=880ml

2. 実験概要

2.1 使用材料

VGP は比表面積が I 種で 80,000 g/cm³ 以上, II 種で 40,000 g/cm³ 以上, III 種で 10,000 g/cm³ 以上と非常に細かい。本研究では, 施工性を考慮し, 活性フィラーとして最も比表面積が小さい鹿児島県串良市を産地とするシラスを原料とした JIS III 種相当品の VGP (密度: 2.40 g/cm³, BET 比表面積: 32,000 cm²/g) を使用した。また, 比較用および AAM モルタル作製時に活性フィラーの一部を置換する目的で JIS A 6201¹⁾における II 種の FA (密度: 2.24 g/cm³, ブレーン比表面積: 3,530 cm²/g) GGBS (密度: 2.91 g/cm³, ブレーン比表面積: 3,980 cm²/g) を使用した。表-1 に活性フィラーの化学組成を示す。アルカリ溶液には, 旧 JIS K 1408 の 3 号水ガラス (SS, 密度: 1.41 g/cm³) と 6 M, 9 M および 12 M の水酸化ナトリウム水溶液 (SH, 密度: 6 M で 1.21 g/cm³, 9 M で 1.30 g/cm³, 12 M で 1.39 g/cm³) を使用した。また, 細骨材には標準砂 (密度: 2.64 g/cm³) を使用した。

2.2 検討項目

(1) VGP のガラス化率および塩基度

AAM に用いる活性フィラーの性質として, 「ガラスの量」および「ガラスの質」が重要であるとされている¹⁾。このうちガラスの量は活性フィラーのガラス化率により, ガラスの質は, 非晶質相の塩基度 ((CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂) を用いて評価されるのが一般的である。そこで, 本研究でもこの 2 つの指標を用いて VGP の活性フィラーとしてのポテンシャル評価を実施した。

本研究で使用した VGP に内部標準物質として MgO を内割で 10 mass%混合した試料について, X 線回折装置 (ブルカー・エイエックスエス社製 D2 PHASER 2nd Gen) を用い, 測定条件を管球: CuK α , 管電圧: 30.0 kV 管電流: 10.0 mA, 測定範囲: 3.00-65.15° (2 θ), ステップ時間: 0.50 s, ステップ幅: 0.032°, スキャン速度: 3.84°/分として, X 線回折分析を実施した。そして, 測定データについてリートベルト解析を行い, VGP の結晶相の鉱物の割合とガラス化率を求めた。また塩基度は, リートベルト解析の結果より結晶相の化学組成を仮定し, 減じることで得られた非晶質相の化学組成を用いて算出した。

(2) アルカリ処理時の反応性

VGP の非晶質部分がアルカリ溶液に溶出する条件を確認した。具体的には, 非晶質部の溶出に及ぼす SH のモル濃度や反応時の温度の影響について検討した。VGP および比較用の FA を SH と十分に反応させるために, モル濃度が 6 M, 9 M および 12 M の SH とそれぞれ固液比 (g/ml) 1:100 で混合し, 60°Cまたは 80°Cの環境で 24 時間反応させた。その後, メンブレンフィルタを用いて溶液を吸引ろ過した残渣を乾燥させた試料と粉末状態の VGP および FA について, X 線回折装置 (リガク社製, MiniFlex) を使用して行った。測定条件は, 管球: CuK α , 管電圧: 40.0 kV, 管電流: 15.0 mA, 測定範囲: 5.00-65.00° (2 θ), ステップ時間: 0.06 s, ステップ幅: 0.01°, スキャン速度: 10°/分とした。

(3) AAM モルタルのフロー値および圧縮強度

VGP ベースの AAM モルタルについて, その力学的性

質について検討するために、JIS R 5201¹²⁾に準拠したモルタルフロー試験および、φ50×100 mm の円柱供試体を作製し、JIS A 1108¹³⁾に準拠した圧縮強度試験を材齢 2, 7, 14 および 28 日で実施した。AAM モルタルの配合を表-2 に示す。設計パラメータとして、アルカリ溶液と活性フィラーの容積比(L/P)を1.4, SS と SH の質量比(SS/SH)を1.0, および SH のモル濃度を 6 M で固定し、VGP の一部を FA または GGBS で質量置換した。練混ぜは、アルカリ溶液と活性フィラーをモルタルミキサの練り鉢に投入し、低速で 60 秒練り混ぜ、標準砂を投入し低速で 30 秒練り混ぜた後、掻き落とし時間 15 秒を含めた 90 秒間休止し、最後に高速で 60 秒間練り混ぜた。打設後 3 時間前置きし、その後、昇降温速度を 20 °C/h, 最高保持温度を 80 °C とし、昇降温時間および最高温度保持時間を含めて 24 時間、加熱養生を行った。加熱養生終了後に脱型し、所定材齢まで 20 °C の室内にて気中養生を行った。

(4) XRD による AAM ペーストの生成物の確認

(3) で検討した配合のうち、VGP, FA50 および GGBS50 の配合について、AAM ペーストを作製した。アルカリ溶液と活性フィラーをモルタルミキサの練り鉢に投入し、低速で 60 秒間練り混ぜた後、掻き落としを含め 60 秒間休止し、最後に高速で 60 秒間練り混ぜた。養生はモルタル作製と同様の要領で行い、その後、材齢 4 日で試料を粉碎し、材齢 19 日時点の AAM ペーストの生成物を (1) と同様の X 線回折装置および測定条件を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1 VGP のガラス化率および塩基度

図-1 に VGP III 種の XRD パターンを示す。大部分が非晶質相から構成されており、主な結晶相として石英 (Quartz, SiO₂) と曹長石 (Albite, NaAlSi₃O₈) が含まれていることが分かった。よって、石英と曹長石を対象にリートベルト解析を行ったところ、結晶相の割合は、石英が約 3.9%、曹長石が約 10.4%となり、全体のガラス化率は約 84.7%となった。この結果から、表-5 に示すように、非晶質相の化学組成を決定し、塩基度を得た。また、比較として、土木分野における新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究小委員会が国内で流通する 5 種類の FA についてそのガラス化率と塩基度について調査した結果を表-6 に示す。この結果と本実験の VGP III 種を比較すると、VGP のガラス化率はいずれの FA よりも高いが、塩基度は FA よりも低い結果となった。塩基度が低くなった原因として、FA と比較し VGP は酸化ケイ素に富む一方でアルミナに乏しいことが挙げられる。

3.2 VGP のアルカリ処理時の反応性

図-2 に VGP および FA のアルカリ処理後の質量減少

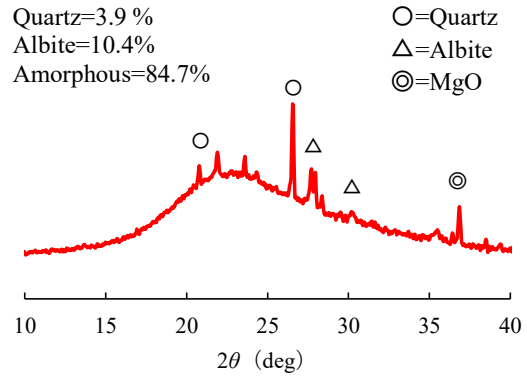


図-1 VGP III 種の XRD パターン

表-5 VGP の塩基度に関する非晶質相の化学組成および塩基度

ガラス化率 (%)	非晶質相の化学組成 (mass%)				塩基度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	
84.7	62.6	11.3	0.3	1.4	0.21

表-6 5 種類の FA のガラス化率と塩基度¹⁾

	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5
ガラス化率 (%)	70.3	77.1	62.7	77.8	74.7
塩基度	0.38	0.48	0.25	0.52	0.49

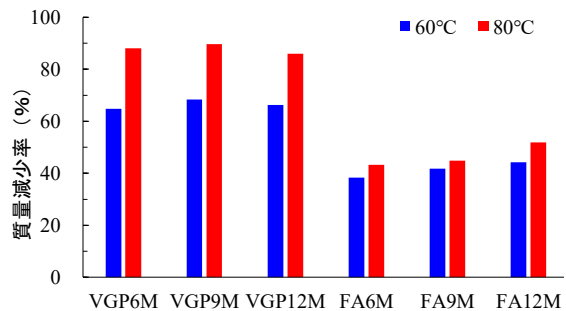


図-2 VGP または FA のアルカリ処理後の質量減少率

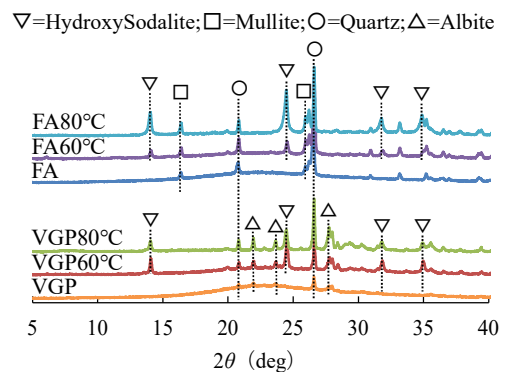


図-3 アルカリ処理後の XRD パターン (SH 濃度 6M)

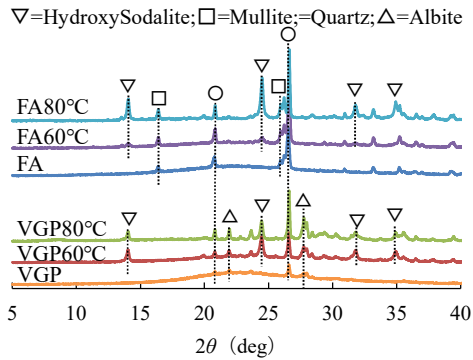


図-4 アルカリ処理後のXRDパターン
(SH 濃度 9M)

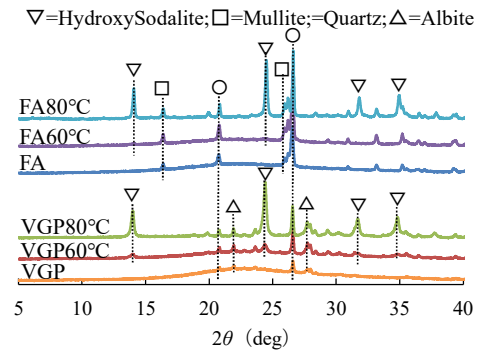


図-5 アルカリ処理後のXRDパターン
(SH 濃度 12M)

率を示す。まず、VGPとFAを比較すると、反応時の温度やSHのモル濃度によらず、質量減少率はVGPの方が大きい結果となった。また、温度による違いを見るときいずれの場合においても80°Cの場合に質量減少率が大きくなる傾向にある。また、SHのモル濃度による質量減少率の違いによる影響は、VGPの場合にはほぼ見られなかったのに対し、FAの場合にはモル濃度の上昇に伴い質量減少率が増加していた。図-3~5にアルカリ処理後のVGPおよびFAのXRDパターンを示す。VGPとFAのいずれも、 $2\theta = 22^\circ$ 付近のブロードなピークが60°Cでは減少しており80°Cになるとほぼ消失している。この結果から、VGPはFAと同様に加熱を伴うアルカリ反応によって、非晶質部がアルカリ溶液中に溶出し、その溶出量は、反応温度を高めることで増加することが分かった。しかしながら、SHのモル濃度の違いによるブロードなピークの減少については大きな違いが見られなかったことから、本実験の条件ではSS濃度が6Mから12Mの間では非晶質部の溶出量はSS濃度に依存しないと言える。また、VGPとFAのいずれも反応前に存在していた石英、曹長石およびムライト(Mullite)に加え、アルカリ処理後に一部でヒドロキシソーダライト(Hydroxy Sodalite)の生成を確認した。この現象に関連して、村山ら¹⁴⁾は、FAを用いた場合にアルカリ水熱反応によって生成されるゼオライトは、SH濃度の増加に伴いP型ゼオライトからヒドロキシソーダライトに変化すると報告しており、本研究においても同様の現象が起きたものと推測される。

3.3 AAMモルタルのフロー値および圧縮強度

図-6および図-7に本研究で得られたモルタルのフロー値を示す。棒グラフ中に示す点線は、0打フロー値を表している。モルタルのフロー値については、VGPを単体で使用したものが最もフロー値が低い結果となった。図-8にVGP単体のモルタルの15打フローの様子を示す。これは2.1で述べたようにVGPの比表面積が高いことによる影響と考えられる。しかし、FAもしくはGGBSで置換した場合には、フロー値が増加する傾向が

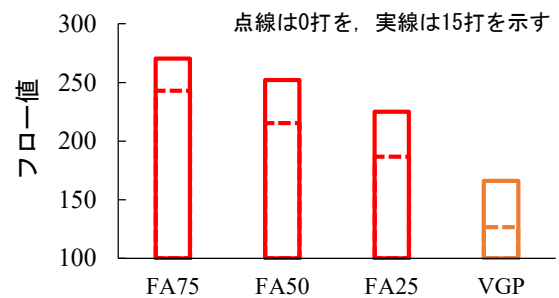


図-6 VGP単体とFA置換のフロー値比較

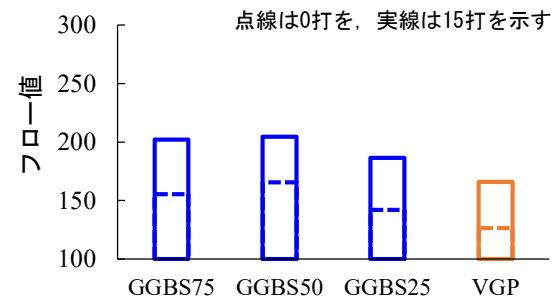


図-7 VGP単体とGGBS置換のフロー値比較



図-8 VGP単体のモルタルの15打フロー

見られた。また、FA 置換の場合は、置換率の増加に伴い、フロー値は増加していく傾向にあるが、GGBS 置換の場合は GGBS50 の場合が最大となっている。これは、FA の粒子形状が球形であるため、FA 粒子の増加に伴い流動性が向上したのに対し、GGBS の粒子形状は尖部の多い形状となっているため、GGBS の置換率が 50%以上では流動性の向上が見られなかったのではないかと考えられる。次に圧縮強度について、図-9 に示すように VGP 単体で作製した供試体については、加熱養生終了後も硬化しておらず、その後材齢 28 日まで脱型を行わず気中養生を行ったところ、28 日時点でも強度発現しなかった。圧縮強度試験の結果を図-10 に示す。グラフ中のエラーバーは標準誤差を表す。FA 置換したものについては、いずれの配合も材齢の増加に伴い若干の強度増進が見られたが、全体として低強度であった。一方で GGBS 置換したものは、材齢 2 日の時点で FA よりも高い強度を示したが、その後 28 日にかけて強度増進は見られず、全体として強度低下が確認された。この現象について Onoue ら¹⁵⁾は、ドイツの天然ポゾランである Trass に GGBS を質量比で 50%置換した AAM モルタルについて、加熱養生終了後に気中養生をした場合には強度が材齢とともに低下したが、水中養生の場合は材齢増加に伴い強度が増加したと報告している。よって本研究において GGBS 置換した AAM についても、脱型前後の養生方法と置換率による強度の変化およびそのメカニズムに関し今後検討する必要がある。ここで、AAM の用途として、プレキャスト製品が想定される。JISA 5371「プレキャスト無筋コンクリート製品」¹⁶⁾の附属書 B「舗装・境界ブロック類」によれば、インターロッキングブロックで 17 または 32 N/mm² 以上と規定されている。これらの規定について、本実験の設計パラメータでは、図-10 に示すように GGBS 置換率が 25%以上の場合、その所定強度を満たすことが分かった。

3.4 XRD による AAM ペーストの生成物の確認

図-11 に AAM ペーストの XRD パターンを示す。VGP 単体を使用した AAM ペーストは、粉末状態の VGP と比較して 2θ =約 22°付近のブロードなピークは減少しているが、N-A-S-H など新たな生成物は確認されず、 2θ =約 26°の石英のピークは減少が見られた。一方、FA 置換したものは、同様に 2θ =約 22°付近のブロードなピークが減少し、N-A-S-H など新たな生成物は確認され無かったが、 2θ =約 21°と約 26°のピークは増加が見られた。この現象について Guo ら¹⁷⁾は、FA を用いた GP について FA 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 に似た反応物が生成されると報告している。よって、本研究において、VGP 単体では、3.1 および 3.2 に示した結果と関連して非晶質相の溶出量は多



図-9 28 日経過後の VGP 供試体

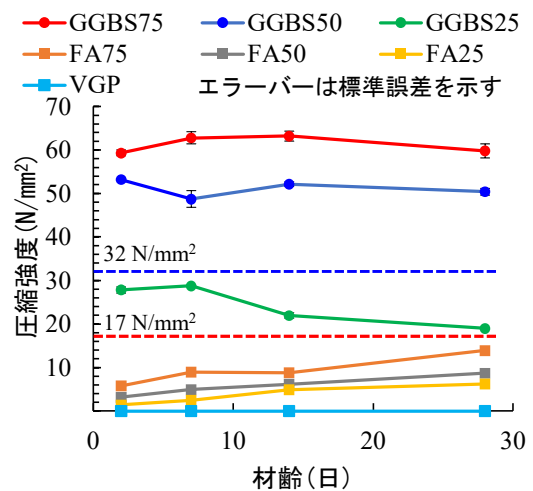


図-10 モルタルの圧縮強度

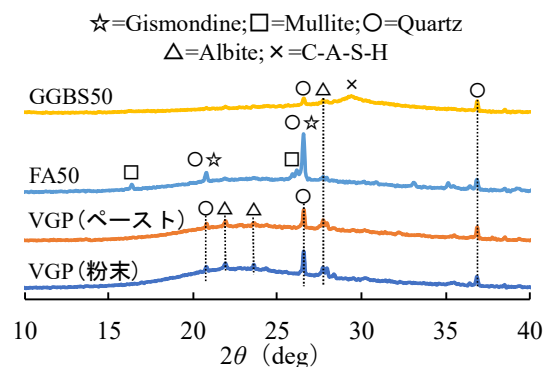


図-11 AAM ペーストの XRD パターン

いが、アルミナの量が乏しいために十分な縮重合反応が起らずゼオライト相の生成物が生成されなかった。しかし FA 置換の場合は、VGP に比べてアルミナの量が多いため縮重合反応が進行し、ゼオライトに類似した Gismondine が生成したと推察する。また、GGBS 置換のペーストについては、 2θ =約 22°付近のブロードなピークにかわり、新たに 2θ =約 29°付近にアルミナケイ酸カルシウム水和物 (C-A-S-H) によるブロードなピークが発生している。また、ゼオライト相の生成物や N-A-S-H の生成が見られないことから、GGBS 置換の主な反応機構は縮重合反応ではなく、水和反応であることが分かった。

4. まとめ

本研究では、2020 年に JIS に制定された VGP を用い

た AAM について新たな知見を得ることを目的に、まず、VGP の活性フィラーとしてのポテンシャル評価としてガラス化率と塩基度の算出およびアルカリ処理による XRD パターンの変化に関する調査を行った。さらに、VGP ベースの AAM モルタルおよび AAM ペーストを作製し、各種検討を行った。本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) リートベルト解析の結果から、本実験で使用した VGP III 種のガラス化率は約 84.7%と FA よりも高い値を示した。しかし、塩基度については、酸化ケイ素に対するアルミナの量が少ないことが関連し、0.21 と FA よりも低い結果となった。
- (2) アルカリ処理を実施した結果、VGP は FA と同様に、非晶質相がアルカリ溶液に溶出し、反応時の温度が高温であるほど溶出量は増加することが分かった。一方で、溶出量は本実験の条件では SH のモル濃度には依存しないことが明らかとなった。
- (3) VGP 単体の AAM モルタルは、比表面積が高いことによる影響から流動性が低下したが、活性フィラーの一部を FA または GGBS で置換することで流動性は改善した。また、FA 置換したものは置換率の増加に伴い流動性は向上した。
- (4) VGP 単体のモルタルは、加熱養生後 28 日を経過しても強度発現に至らなかったが、FA または GGBS で置換したものは強度発現に至った。また、GGBS で置換したものは実用的な強度を満たした一方、気中養生では、一部の配合で強度低下が確認された。
- (5) 反応生成物分析より、本研究の配合における VGP 単体の AAM では、十分な縮重合反応あるいは水和反応が起こっていなかったことが確認された。また、FA 置換した場合にはゼオライト相の生成物が確認され、GGBS 置換の場合には C-A-S-H の生成が確認された。

謝辞

本研究は、科研費・基盤研究 (B) 22H01566 を受け実施しました。また、実験実施に際し熊本大学大学院博士前期課程 1 年の下條啓人氏、島根大学総合理工学部 4 年の高塚稜氏ならびに浅野洋斗氏の協力を得ました。ここに記し謝意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会：新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究報告書，2022
- 2) 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
- 3) 資源エネルギー庁，経済産業省：第 41 回 総合資源エネルギー調査会 電力・ガス事業分科会 電力・ガス基本政策小委員会 会議資料，2021
- 4) JIS A 6209 「コンクリート用火山ガラス微粉末」，2020
- 5) 友寄 篤，野口貴文，袖山研一，東 和朗：火山ガラス微粉末の起源・製造，コンクリート工学テクニカルレポート，vol. 58，No. 10，pp. 805-813，2020
- 6) 友寄 篤，野口貴文，袖山研一，東 和朗：比重選別・分級したシラスの活用に関するコンクリート分野における実験的研究，Cement Science and Concrete Technology，vol. 70，No. 1，pp. 580-587，2016
- 7) 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
- 8) 福永隆之，武若耕司，山口明伸，審良善和：シラスを利用したジオポリマーの性質について，コンクリート工学年次論文集，Vol. 39，No. 1，pp. 2107-2112，2017
- 9) 勝野太一，吉野千紘，佐川孝広：火山ガラス微粉末のジオポリマーへの適用，第 74 回セメント技術大会講演要旨，pp. 172-173，2020
- 10) Kouamo HT, Elimbi A, Mbey JA, Ngally Sabouang CJ, Njopwouo D: The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study, Construction and Building Materials, 35, pp. 960-969, 2012
- 11) JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」，2015
- 12) JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」，2015
- 13) JIS A 1108 「コンクリートの圧縮強度試験方法」，2018
- 14) 村山憲弘，山川洋亮，小川和夫，芝田隼次：石炭灰フライアッシュからのゼオライトのアルカリ水熱合成と生成物の陽イオン交換特性，資源と素材，Vol. 116，pp. 279-284，2000
- 15) 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, 144, pp. 357-372, 2017
- 16) 日本工業規格：JIS R 5201 「プレキャスト無筋コンクリート」，2010 改正
- 17) Guo X, Shi H, Warren AD : Compressive Strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, Cement and Concrete Composites , Vol. 32, pp. 142-147, 2010