

火山灰を活性フィラーとするジオポリマーの実用化に関する研究

添田 政司^{*1}・尾上 幸造^{*2}

^{*1} 福岡大学 工学部 教授

^{*2} 宮崎大学 工学教育研究部 助教

概要: 新燃岳火山灰および桜島火山灰を活性フィラーに用いたジオポリマーモルタルを作製し、加熱養生における保持時間が曲げ強度および圧縮強度に及ぼす影響について検討した。また、材齢 56 日までの強度変化に及ぼす養生条件の影響について検討した。さらに、水中養生時における固化体からの溶出元素の濃度に及ぼす保持時間の影響について調べた。

1. はじめに

九州地方は古来より火山活動が活発な地域である。18 世紀以降に日本で発生した 20 件の大規模火山災害¹⁾ (10 人以上の死者・行方不明者が出た火山活動)のうち、7 件が九州に存在する火山(桜島 3 件、雲仙岳 2 件、阿蘇山 1 件、口永良部島 1 件)によるものである。最近でも、鹿児島県の桜島の火山活動が活発化している。また、2011 年 1 月には鹿児島県と宮崎県の境界に位置する霧島連山・新燃岳において爆発的な噴火が発生し、近隣市町村は大量の降灰に見舞われ、農業被害や土砂災害リスクを引き起こし、周辺住民の日常生活や経済活動に深刻な影響を及ぼした。現在、新燃岳の火山活動は小康状態にあるが、将来において再度大規模な噴火を生じる可能性もあり、計画的な防災対策や火山灰の処理方法の確立が急務となっている。

火山災害後の迅速な現状復旧においては、公共土木施設やライフラインの復旧に加え、火山灰の除去やがれきの処理が求められる。また、計画的な火山防災対策として、火山災害や 2 次的な土砂災害に対する安全性の確保、避難路・避難所・延焼遮断帯・ライフライン・貯水槽・都市公園等、社会基盤施設を整備することが不可欠である。ここで、居住区における火山灰の除去と 2 次的な土砂災害発生の抑制の観点から、火山灰を単に埋め立てるだけでなく、その特徴を活かし資源として活用することができれば有意義であり、資源循環・低炭素化社会の推進にも寄与できると考えられる。新燃岳の噴火後、宮崎県内においては県主導による土木事業への火山灰の活用²⁾の他、レンガや染料等の材料としての利用や副産物系固化体へのポゾラン材としての活用³⁾がお

こなわれてきている。

一方、セメントに依存しない次世代コンクリートとして近年、ジオポリマーバインダー⁴⁾による固化技術が注目されている。ジオポリマーとは、Davidovits⁵⁾により考案された無機ポリマーであり、通常のセメントコンクリートと比較して材料製造時における CO₂ 排出量が 80% 程度低減されると言われている⁶⁾。建設分野においてはケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス)や NaOH をベースとするジオポリマー溶液、活性フィラー、さらに必要に応じて不活性フィラー(コンクリートにおける骨材に相当)を混合し、活性フィラーから溶出した金属イオンと水ガラス成分のポリマー反応により硬化させたものをジオポリマーと呼び、研究⁷⁾が進められている。活性フィラーの代表的な例としては、焼成カオリンや、火力発電所から発生する石炭灰などが挙げられ、Al³⁺や Si⁴⁺の溶出源となる。その他、高炉スラグ微粉末、下水汚泥溶融スラグ⁸⁾、フェロニッケルスラグ⁹⁾等を活性フィラーに用いた研究も報告されている。

ここで、火山灰の主な化学成分はシリカとアルミナであり、活性フィラーとなり得る可能性がある。事実、国内外で火山灰を活性フィラーとして用いたジオポリマーに関する研究¹⁰⁾が多数報告されている。国内における火山灰のジオポリマーへの活用例として、松岡ら¹¹⁾は、活性フィラーからの Si 溶出量が積算温度と正の一次関係にあること、火山灰を粉砕することで Si 溶出量が増大すること、活性フィラーからの Si 溶出量とジオポリマーモルタルの圧縮強度との間には良好な正の一次関係があることを示し、新燃岳火山灰がジオポリマーの活性フィラーとして機能することを報告している。また、Takeda ら

¹²⁾ は、粉砕し 200 μ m 以下に分級した新燃岳火山灰、NaOH および水ガラスを混合したジオポリマー硬化体を作製し、NaOH 水溶液の濃度が 13.5mol/L のときに最大の圧縮強度 (80.1Mpa) を得ることができ、さらに 50℃・80%R.H. の条件下で養生した場合には 3 日以上養生しても強度の増進はみられないため、3 日間の養生で十分であることを報告している。これらの研究結果は火山灰を活性フィラーとするジオポリマーの建設材料としての適用可能性を示唆するものであるが、その実用化に関しては配合設計法や製造方法 (養生方法等) の確立、長期的な強度特性、物理的・化学的な安定性、耐久性の解明等の課題も多い。

上記の背景を踏まえ、本研究では新燃岳火山灰 (以下、VA-smd) および桜島火山灰 (以下、VA-skj) を活性フィラーに用いたジオポリマーモルタルを作製し、加熱養生における保持時間が曲げ強度および圧縮強度に及ぼす影響について検討した。また、材齢 56 日までの強度変化に及ぼす養生条件 (気中または水中) の影響について検討した。さらに、水中養生時に養生水が茶褐色を呈することが観察された (図-1) ため、供試体を 28 日間浸漬させたイオン交換水中に存在する元素の定量をおこない、それらの濃度に及ぼす加熱養生時の保持時間の影響について調べた。

2. 実験概要

使用材料として、ジオポリマー溶液 (比重:1.27)、ディスクミルで粉砕し 150 μ m 以下に分級した VA-smd (密度:2.56g/cm³, 平均粒径:2.23 μ m) と VA-skj (密度:2.66g/cm³, 平均粒径:80.56 μ m)、高炉スラグ微粉末 (比表面積:4280cm²/g, 密度:2.89g/cm³) および標準砂 (密度:2.64g/cm³) を用いた。表-1 に VA-smd と VA-skj の主要な化学成分を示す。両者について SiO₂ や Al₂O₃ などの主要な成分が類似していることがわかる。ジオポリマー溶液として、既往の文献⁸⁾を参考にイオン交換水:NaOH:水ガラス=265:100:787 の質量比で混合したものを使用した。

表-2 にジオポリマーモルタルの配合を示す。既往の研究¹¹⁾より、ジオポリマーモルタルの圧縮強度は高炉スラグ微粉末 (BFS) の容積置換率 (=BFS/(BFS+VA)) が増大するほど線形的に増加することが明らかとなっている。ただし、予備実験において

高炉スラグ微粉末の置換率が高くなるにつれ、硬化が促進され型枠への打設が困難となることも確認された。本研究においては、ジオポリマーモルタルの作業性を損なわない範囲で高い強度発現が得られたスラグ置換率 30% を採用した。モルタルミキサを用い JIS R 5201¹³⁾ と同様の手順で練り混ぜたのち、40×40×160 (mm) ×3 の鋼製型枠に打設し、これをラップフィルムで密封し、恒温恒湿装置 (80℃, 90%R.H.) に入れ加熱養生した。図-2 にジオポリマーモルタルの加熱養生条件を示す。20℃, 60%R.H. から 3 時間かけて 80℃, 90%R.H. まで上昇させ、その後所定の時間 (12, 48, 72 時間) 保持し、再び 3 時間かけて



図-1 養生水の着色状況

表-1 使用した火山灰の主要な化学成分

	VA-smd	VA-skj
SiO ₂	58.9	54.7
Al ₂ O ₃	19.4	16.8
Fe ₂ O ₃	8.6	11.2
CaO	7.7	10.6
MgO	1.7	1.1
SO ₃	0.5	1.9
(mass%)		

表-2 ジオポリマーモルタルの配合

呼び名	GP溶液	BFS	VA-smd (g)	VA-skj	標準砂
VA-smd	367	173.4	358.4	0	1350
VA-skj	367	173.4	0	372.4	1350

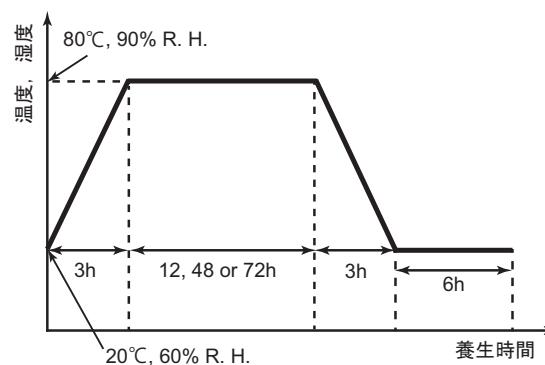


図-2 加熱養生条件

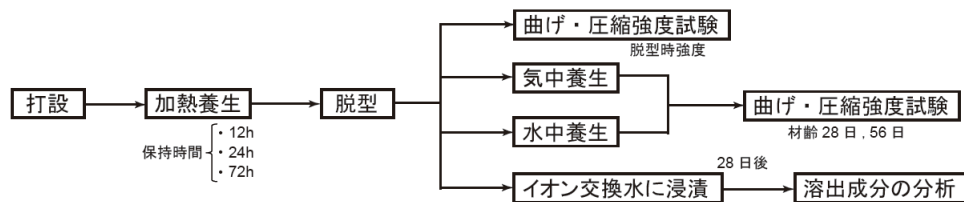


図-3 実験の流れ

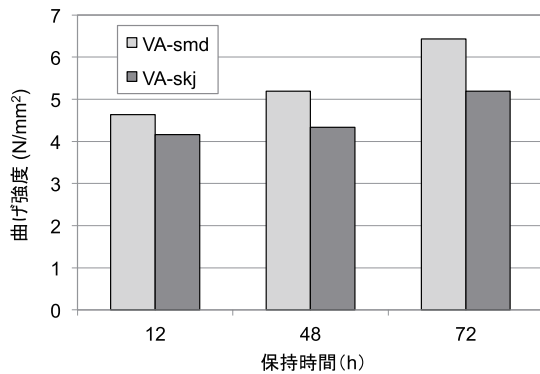


図-4 加熱養生時の保持時間がジオポリマーモルタルの曲げ強度に及ぼす影響

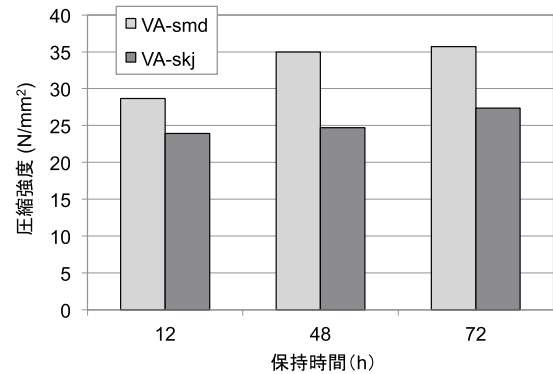


図-5 加熱養生時の保持時間がジオポリマーモルタルの圧縮強度に及ぼす影響

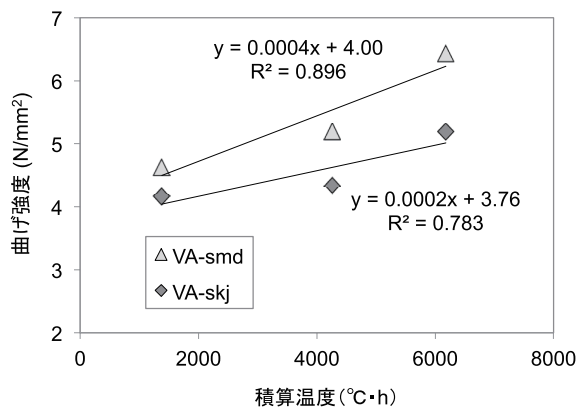


図-6 加熱養生時の積算温度とジオポリマーモルタルの曲げ強度の関係

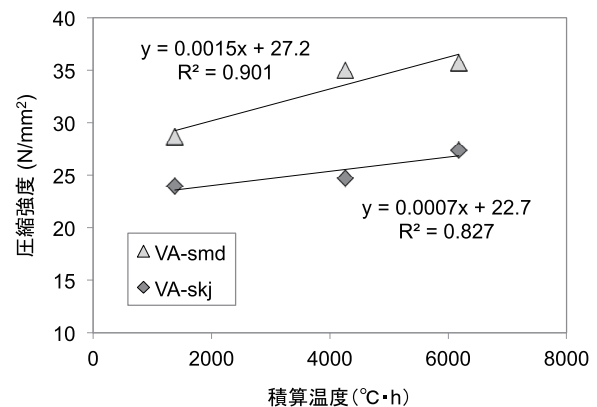


図-7 加熱養生時の積算温度とジオポリマーモルタルの圧縮強度の関係

20℃, 60%R.H. まで降下させ, 6 時間後に取り出し脱型した。

図-3 に実験の流れを示す。脱型後, 直ちに脱型時強度 (曲げ強度および圧縮強度) を JIS R 5201 に準じて測定した。また, その後 20℃・60%R.H. の恒温恒湿室内で気中養生および 20℃環境で水中養生したジオポリマーモルタルについて材齢 28 日および 56 日で曲げ強度および圧縮強度を測定した。また, 水中養生中に養生水が茶褐色を呈した原因について調べるため, ジオポリマーモルタル (40×40×160mm, 3 体) を 2L のイオン交換水に 28 日間浸漬させ, その後, 試料水を 100mL 採取し, ICP 発光分析装置 (島津製作所製 ICPS-1800) で数種類の元素 (Na, Mg,

Al, Si, K, Ca, Fe, P) を定量した。

3. 実験結果

図-4 に加熱養生時の保持時間がジオポリマーモルタルの曲げ強度に及ぼす影響を, 図-5 に加熱養生時の保持時間がジオポリマーモルタルの圧縮強度に及ぼす影響を示す。曲げ強度は供試体 3 体から得られた平均値, 圧縮強度は供試体 6 体から得られた平均値であり, とともに脱型時の数値である。火山灰の種類によらず, 保持時間が長くなるにつれて脱型時におけるジオポリマーモルタルの曲げ強度および圧縮強度が増大することが分かる。

図-6 に加熱養生開始時から終了時までの積算温

度と曲げ強度の関係を示す。また図-7に積算温度と圧縮強度の関係を示す。火山灰の種類によらず、積算温度が増大するにつれ曲げ強度および圧縮強度が増大することがわかる。このことから、火山灰を用いたジオポリマーモルタルの脱型時強度は、積算温度を用いることである程度予測可能である。なお、VA-smdの方がVA-skjよりも強度が高い結果となったが、これは前者において SiO_2 や Al_2O_3 が多く含まれていることや、平均粒径の違いが影響しているものと考えられる。

本研究で対象としたようなジオポリマーは、硬化を促進させるため加熱養生をおこなうことが一般的である。そのため、当面はプレキャスト無筋コンクリート製品や鉄筋コンクリート製品の代替品としての適用が想定される。いくつか例を挙げると、JIS A 5371「プレキャスト無筋コンクリート製品」¹⁴⁾の附属書B「舗装・境界ブロック類」によれば、曲げ強度は平板で3又は4 N/mm^2 以上、インターロッキングブロックで3又は5 N/mm^2 以上、圧縮強度は境界ブロックで24 N/mm^2 以上、インターロッキングブ

ロックで17又は32 N/mm^2 以上と規定されている。また、JIS A 5372「プレキャスト鉄筋コンクリート製品」¹⁵⁾の附属書C「暗きょ類」によれば、圧縮強度は組合せ暗きょブロックで24 N/mm^2 以上、鉄筋コンクリートボックスカルバートで35 N/mm^2 以上と規定されている。本実験条件下において、所要の強度を満足する積算温度をまとめると表-3のようである。要求性能や使用する活性フィラーの種類によって適切な積算温度を設定する必要があるといえる。

図-8～図-11に材齢にともなう曲げ強度および圧縮強度の変化を示す。図中の凡例において、12h, 48h, 72hはそれぞれ加熱養生時における保持時間を表し、気中および水中は脱型後の養生条件を表す。一宮ら⁷⁾は、フライアッシュと高炉スラグ微粉末を

表-3 所要の強度を満足するために必要な加熱養生時の積算温度 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}$)

	曲げ強度(N/mm^2)		圧縮強度(N/mm^2)		
	4	5	24	32	35
VA-smd	—	2500	—	3200	5200
VA-skj	1200	6200	1857	13286	17571

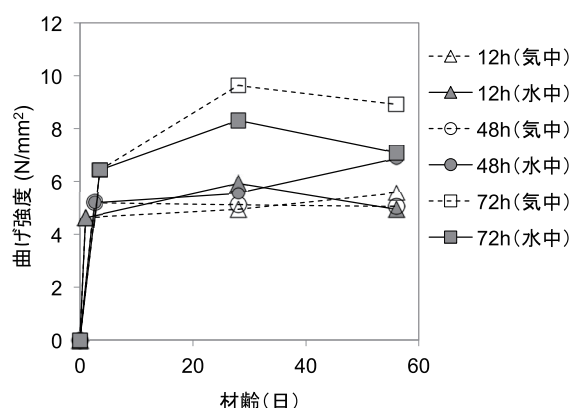


図-8 材齢にともなうジオポリマーモルタルの曲げ強度の変化 (VA-smd)

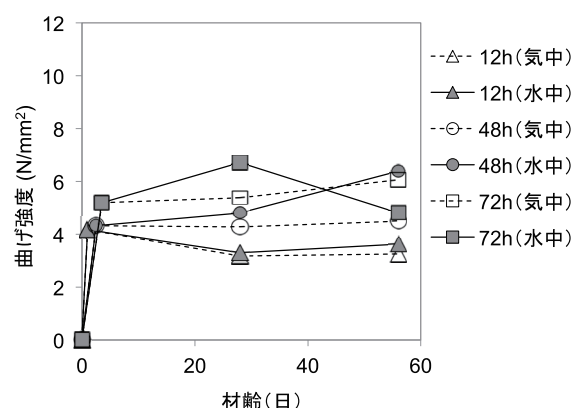


図-9 材齢にともなうジオポリマーモルタルの曲げ強度の変化 (VA-skj)

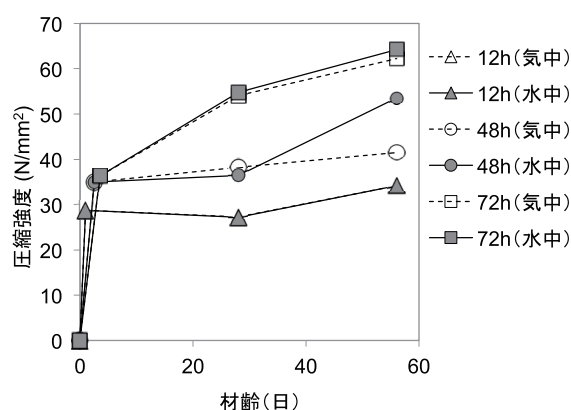


図-10 材齢にともなうジオポリマーモルタルの圧縮強度の変化 (VA-smd)

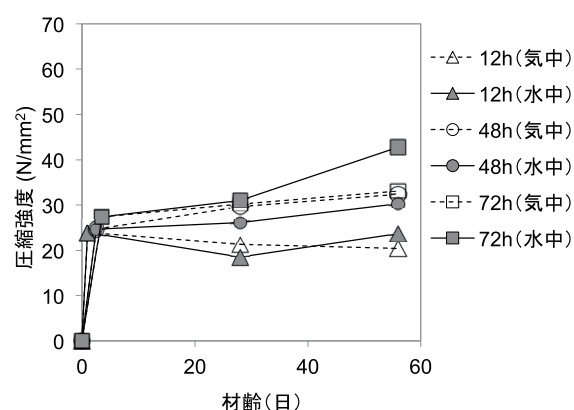


図-11 材齢にともなうジオポリマーモルタルの圧縮強度の変化 (VA-skj)

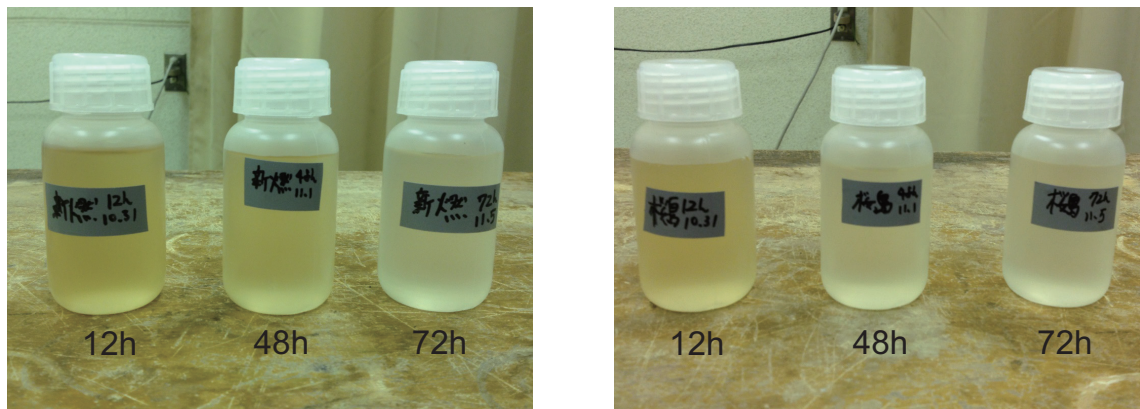


図-12 ジオポリマーモルタルを28日間浸漬したイオン交換水の着色状況（左：VA-smd，右：VA-skj）

表-4 ジオポリマーモルタルを28日間浸漬したイオン交換水中における主要な元素の濃度

	保持時間 (h)	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	P
		(mg/L)							
VA-smd	12	2838	1	1	929	80	4	0	176
	48	1098	0	1	319	27	2	0	52
	72	752	0	1	115	20	6	0	5
VA-skj	12	3075	1	6	1338	65	2	0	79
	48	1459	0	1	506	36	4	0	49
	72	1047	2	0	289	27	5	0	44

活性フィラーとするジオポリマーモルタルについて、蒸気養生後の材齢1日で既に28日強度の75%程度の強度を発現し、その後常温で貯蔵すると材齢7日までは強度が直線的に増進するが、それ以降の強度変化はないと報告している。本研究における実験結果について、曲げ強度に関しては脱型時に材齢28日とほぼ同等の強度を発現し、それ以降はあまり増進しないといえる。一方、圧縮強度に関しては、保持時間12時間の場合には曲げ強度とほぼ同様の傾向を示したが、保持時間が48時間、72時間と長くなるにつれ、特にVA-smdを用いた場合、材齢56日までに強度増進が収束しないケースも確認された。なお、材齢にともない強度が低下しているケースも認められる。この原因については、バッチが異なることに起因する誤差の範囲とも考えられるが、供試体の収縮・膨張による微細ひび割れの発生や吸湿による強度低下等も想定されるため、今後詳細に検討する必要があると考えている。なお、養生方法が気中であるか水中であるかの違いについては、本研究の範囲内で明確な影響は認められなかった。

図-12にジオポリマーモルタルを28日間浸漬したイオン交換水の着色状況を示す。同図中の12h, 48h, 72hは加熱養生時の保持時間を表す。保持時間が長くなるにつれて茶褐色が薄くなることがわかる。なお、このような養生水の呈色は、既往の研究

¹¹⁾においてフライアッシュを活性フィラーに用いたジオポリマーにおいても認められたことから、火山灰の影響によるものではないと考えられる。表-4に、ジオポリマーモルタルを28日間浸漬したイオン交換水中における主要な元素の分析結果を示す。Na, Si, K, Pについては保持時間が長くなるにつれ濃度が減少しており、これらはジオポリマー反応に寄与すると考えられることから、ジオポリマー反応が保持時間の増大にしたがって進行していたことを示しているものと考えられる。本研究の範囲において、茶褐色の原因を特定することはできなかったため、今後さらに検討する必要がある。ただし、実用的には加熱養生時の保持時間を長くすることで、ジオポリマーモルタルからの成分溶出を抑制することが可能であるといえる。

4. まとめ

本研究では新燃岳火山灰および桜島火山灰を用いたジオポリマーについて、硬化時の加熱養生条件（積算温度の違い）や脱型後の養生条件（気中、水中）が強度特性に及ぼす影響について検討した。本研究で得られた知見は以下の通りである。

- (1) 火山灰を活性フィラーとして用いたジオポリマーモルタルの曲げ強度および圧縮強度は、加熱養生時の保持時間が長いほど増大する。また、加

熱養生時の積算温度を指標とすることで、脱型時の強度をある程度予測可能である。

- (2) 要求性能や活性フィラーの種類に応じて必要な加熱養生時の積算温度が異なる。
- (3) 火山灰を活性フィラーとして用いたジオポリマーモルタルの曲げ強度は、脱型時に材齢 28 日とほぼ同等の強度を発現し、それ以降はあまり増進しない。圧縮強度に関しては、特に新燃岳火山灰を用いた場合、保持時間が長くなるにつれ強度増進が認められた。
- (4) 脱型後の養生条件が気中であるか水中であるかの違いは、火山灰を活性フィラーとして用いたジオポリマーモルタルのその後の強度発現に影響を及ぼさない。
- (5) 加熱養生時の保持時間が長いほど、ジオポリマーモルタルの供試体を 28 日間浸漬させたイオン交換水の茶褐色が薄くなることが確認された。供試体養生後のイオン交換水中における Na, Si, K, P の濃度が保持時間の増大につれて減少することから、ジオポリマー反応が保持時間の増大にともない進行することが示唆された。本研究の範囲において、養生水が茶褐色を呈した原因を特定することはできなかったが、実用的には加熱養生時の保持時間を長くすることで、ジオポリマーモルタルからの成分溶出を抑制することが可能であることが明らかとなった。

今後の課題として、火山灰を活性フィラーとするジオポリマーの配合設計法、最適な製造方法や養生方法、長期的な強度特性、物理的・化学的な安定性、耐久性等について明らかにする必要がある。

謝辞:本研究は、平成 25 年度九州建設技術管理協会・建設技術研究開発助成を受け実施した。また、実験に際し宮崎大学工学部 4 年生（当時）の中村周平氏の協力を得た。ここに付記し謝意を表す。

参考文献

- 1) 気象庁ホームページ (http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/kaisetsu/volcano_disaster.htm), 2014 年 6 月 2 日確認
- 2) 満留康裕：新燃岳噴火に伴う火山灰をコンクリートに有効活用（宮崎県の取り組み）、セメント・コンクリート, No.782, pp.14-20, 2012
- 3) 本田寛樹, 尾上幸造, 金丸寛生, 小川雅, 松岡史也：火山灰を混入した鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出性および圧縮強度, 土木学会第 67 回年次学術講演会概要集 V-551, pp.1101-1102, 2012
- 4) 池田攻：ジオポリマーバインダーによる鉱物質粉体の常温固化と材料化, 資源と素材, Vol.114, pp.497-500, 1998
- 5) J. Davidovits: US Patent No. 4349386 "Mineral polymers and methods of making them", 1982
- 6) J. Davidovits: GEOPOLYMERS, *Journal of Thermal Analysis*, Vol.37, pp. 1633-1656, 1991
- 7) 例えば, 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, No.1, pp.575-580, 2011
- 8) Norio Yamaguchi, Ko Ikeda: Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis to the matrix compositions, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 118, No. 2, pp. 107-112, 2010
- 9) 例えば, Ioannis Maragkos, Ioanna P. Giannopoulou, Dimitrios Panias: Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Minerals Engineering*, Vol. 22, Issue 2, pp. 196-203, 2009
- 10) 例 え ば, Patrick N. Lemougna, Kenneth J.D. MacKenzie, U.F. Chinje Melo: Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash, *Ceramics International*, Vol. 37, Issue 8, pp. 3011-3018, 2011
- 11) 松岡 史也, 尾上 幸造, Y.S. Kim, C.W. Lee : 新燃岳火山灰を用いたジオポリマーモルタルに関する基礎的研究, 平成 24 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集 V-23, pp.735-736, 2013
- 12) Hayami Takeda, Shinobu Hashimoto, Haruka Kanie, Sawano Honda, Yuji Iwamoto: Fabrication and characterization of hardened bodies from Japanese volcanic ash using geopolymerization, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 4071-4076, 2014
- 13) 日本工業規格 : JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」, 1997 改正
- 14) 日本工業規格 : JIS A 5371 「プレキャスト無筋コンクリート製品」, 2010 改正
- 15) 日本工業規格 : JIS A 5372 「プレキャスト鉄筋コンクリート製品」, 2010 改正