

アロフェンやハロイサイトを含む風化火山噴出物の ポゾラン反応性評価に関する検討

福島悠太・後藤 卓・山下牧生

アロフェンおよびハロイサイトは、か焼温度の違いにより混合材として用いたセメントの強度発現性が異なる。水酸化カルシウムと反応させた際の累積発熱量およびイオン溶出量を指標とし、各混合材のか焼温度とポゾラン反応性の関係性を評価した。ハロイサイトでは、累積発熱量およびイオン溶出量が増えると圧縮強さも増加する傾向があった。一方、アロフェンでは、イオン溶出量との間には明確な関係は認められず、累積発熱量が高まるほど圧縮強さも増加する傾向が認められた。これらの結果から累積発熱量はポゾラン反応性を定量的に評価する指標として有効である可能性が示唆された。

キーワード：アロフェン、ハロイサイト、か焼、ポゾラン反応性

1 緒 言

火山地帯に多く分布するアロフェンやハロイサイトのような 1:1 型の粘土鉱物は、セメントの代替材料として注目されている。これらは加熱処理（以下、か焼）によりポゾラン反応性が強まり、セメントに内割置換しても圧縮強さを維持できると報告されている⁽¹⁾。アロフェンやハロイサイトは、火山灰由来の土壌が長期間にわたって水分による浸食を受けることで、ケイ素 (Si) やアルカリ金属 (Na、K) が溶出して生成する粘土鉱物である⁽²⁾。このような生成過程を経るため、産地や堆積層の厚さなどによって含有量や $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なり、これらに応じてポゾラン反応性も異なる可能性がある。また、か焼条件によっても反応性に影響を及ぼす。そのため、セメントの混合材として利用する場合、品質の安定性を確保するための制御手法の確立が重要な課題となる。

近年、メタカオリンなどのポゾラン反応性を簡易に定量評価する方法が検討されている⁽³⁾。rapid relevant and reliable (R^3) test（以下、 R^3 test）⁽⁴⁾と呼ばれる方法は、混合材にアルカリ水溶液を加えた際の発熱量を評価するもので、圧縮強さには高い相関があることが報告されている。このような指標から粘土鉱物を使用したセメントの強さ発現特性の予測が可能となれば、効率的な品質管理が可能となる

と考えられる。しかし、従来のフライアッシュ、シリカフューム、カオリナイトなどと比較して高い比表面積を有するアロフェンやハロイサイトについては、既存のポゾラン反応性試験の適用性について検討事例はない。

本研究では、アロフェンやハロイサイトを含む材料を対象に、イオン溶出量および累積発熱量とポゾラン反応性との関係を調査し、これらの手法の適用可能性を検討した。

2 実験概要

2.1 使用材料

表 1 に、使用した粘土鉱物を示す。各粘土鉱物は電気炉を用いて、400～1000℃までの範囲で 7 水準の条件で熱処理を行った。加熱条件は、目標温度までの昇温速度を 15℃/min とし、目標温度に到達してから 1 時間保持した。その後、電気炉から取り出し、室温で放冷した。

表 1 使用した粘土鉱物

粘土鉱物	記事
アロフェン	セカード P1：含有量 73% ^{*1} (品川ゼネラル社製)
ハロイサイト	DRAGONITE-HP：含有量 87% ^{*2} (ファイマテックス社製)

*1：酸-アルカリ交互溶解法⁽⁵⁾による

*2：XRD リートベルト解析による

2.2 分析方法

粘土鉱物の BET 比表面積は、ガス吸着量測定装置 BELSORPmax-X(マイクロトラック・ベル社製)による-196℃における窒素吸着量から BET 多点法により算出した。試料は測定前に 105℃で 1 時間排気処理した。構成物の測定には、粉末 X 線回折(XRD)装置(D2 Phaser : Bruker 社製)を使用した。測定条件は、ターゲット Cu-K α 、管電圧 30 kV、管電流 10 mA、走査範囲 5–65 deg.2 θ 、ステップ幅 0.02°とした。

熱量測定には、コンダクションカロリメーター(TAM Air: TA インスツルメンツ社製)を使用した。測定は、F. Avet et al. の報告⁽⁴⁾にある R³ test の条件とした。加熱処理した粘土鉱物と水酸化カルシウムの比率を 1 対 3、アルカリ水溶液と固体比を 1.2 とした。すべての材料は 40℃で 24 時間静置した。測定に際しては、アルカリ水溶液を添加後にペンシルミキサーで 60 秒間混合、反応温度を 40℃として 2 日間の累積発熱量を測定した。ここで、アルカリ水溶液は材齢 28 日における普通セメントの細孔溶液を模擬したもので、NaOH 0.3mol/L、KOH 0.19mol/L となるように試薬とイオン交換水を用いて調製した。

粘土鉱物から溶出するイオンのイオン溶出量は A. D'Elia et al. の報告⁽⁶⁾を参考に測定した。各条件で処理した粘土鉱物 0.5g に対して 3 mol の NaOH 水溶液を加え、室温、300rpm で 5 時間攪拌した。攪拌後は遠心分離により固液を分離し、上澄み液を採取した。この上澄み液をイオン交換水で 500 倍希釈したものを検液とし、ICP 発行分光分析装置(日立ハイテク社製)で測定した。

圧縮強さは JIS R 5201 に準拠して作製したモルタルを用いて評価した。普通ポルトランドセメントに対する粘土鉱物の置換率を 10%、水結合材比を 50%とした。供試体は水中で 7, 28 日間養生後、圧縮強さを測定した。

3 実験結果および考察

3.1 前処理による粘土鉱物の結晶構造への影響

加熱処理した各粘土鉱物の XRD パターンを図 1 に示す。ハロイサイトには、典型的な回折ピーク(2 θ =12°, 20°, 26°, 35°)の他に石英(2 θ =21°, 26°)が認められた。700℃の処理で 2 θ =12°の回折ピークは顕著に減少し、900℃処理にてその他のハロイサイトのピークも完全に消失した。このことから、加熱処理によってハロイサイトの結晶構造が破壊さ

れたと考えられる。1000℃では 900℃と比べて XRD パターンの差異はほとんど見られなかった。

アロフェンは、典型的な XRD パターン(2 θ =25°を中心としたブロード状のパターン)とイモゴライト局所構造に由来する回折ピーク(2 θ =40°)の他に、斜長石およびカリ長石由来のピークが認められた。未加熱のアロフェンに見られる 2 θ =20~25°のブロード状の回折は、加熱温度の上昇に伴い低角側ヘシフトした。加熱処理によるブロード状のピークの変化は、シリカ四面体の面間隔の変化によるものと考えられる⁽⁷⁾。また、1000℃処理にてムライト(2 θ =16°, 26°, 33°, 34°)のピークが認められた。

3.2 窒素吸着による各種粘土鉱物の構造評価

図 2 に各粘土鉱物とその加熱物の比表面積を示す。ハロイサイトは、加熱により比表面積に大きな変化は見られなかった。一方、アロフェンは、800℃以上の加熱で比表面積は大きく減少した。アロフェンの BET 法による比表面積は、粒子間に生じる細孔を反映しており、中空構造の外側表面を示すと考えられる。このため処理温度の上昇に伴う比表面積の減少は、アロフェン粒子同士が焼結反応によって結合するためと考えられる。

3.3 粘土鉱物のポゾラン反応性評価

3.3.1 累積発熱量

図 3 に粘土鉱物とその加熱物の累積発熱量を示す。各粘土鉱物いずれにおいても処理温度の上昇に伴い累積発熱量は増加した。ハロイサイトの累積発熱量は、か焼温度 600℃以降から増加し 900℃で最大となるが 1000℃で処理した場合には低下した。アロフェンの累積発熱量は、未加熱でも 170J/g 以上の発熱量を示した。R. Snellings et al.⁽⁸⁾は、種々の SCMs における累積発熱量と活性化について調査を行っており、110J/g 以上の発熱量を示す材料にポゾラン反応性があることを報告している。そのため、アロフェンは未加熱の状態でも一定のポゾラン反応性を有していると考えられる。また、累積発熱量は 700℃以降から増加し 900℃で最大となった。これは、アロフェンの結晶構造が壊れることによりセメントとの反応性が向上したためと考えられる。

3.3.2 イオン溶出量

図 4 に各粘土鉱物の Si および Al イオンの溶出量

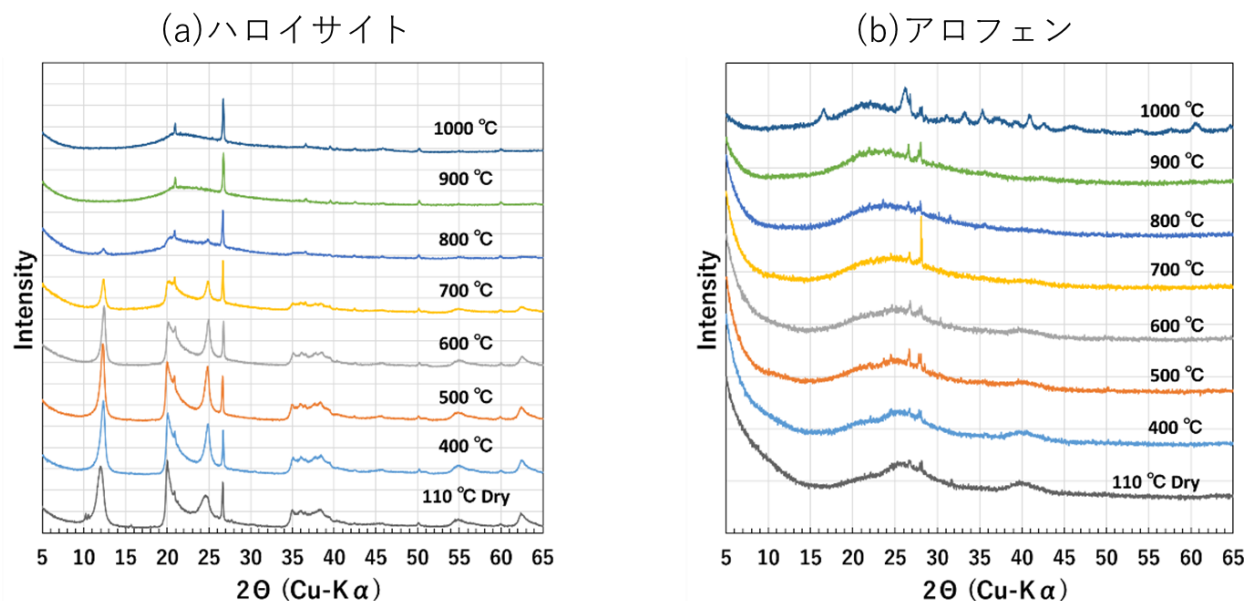


図1 各種粘土鉱物とその加熱物の XRD パターン

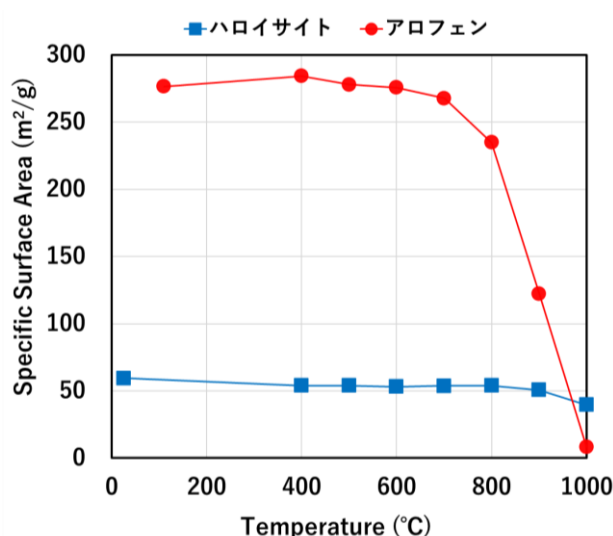


図2 処理温度と比表面積の関係

を示す。ハロイサイトからのイオン溶出量は、未処理時には各々500ppm程であるが、処理温度が500°Cを超えると増加し、800～900°Cで最大(各々2600ppm程度)となった。

アロフェンからのイオン溶出量は、未処理の状態でハロイサイトの4～6倍を示した。加熱処理の影響は小さく、900°C以降は減少する傾向を示した。N. Werling et. al⁽⁹⁾は、同種の粘土鉱物であれば比表面積が大きいほどイオン溶出量が増加すると報告している。したがって、アロフェンでは、焼結反応に伴う比表面積の低下により、イオン溶出量の減少が

生じたと考えられる。また、1000°Cでの溶出量の大きな減少は、NaOHと反応するSiおよびAlが安定な結晶であるムライトの生成に使用されたためと考えられる。

3.4 圧縮強さ

各粘土鉱物およびその加熱物をセメントに10%置換したモルタルの圧縮強さから、粘土鉱物の活性度を調べた。図5には基準モルタルに対する圧縮強さ比を示し、石英微粉末を10%置換した場合の圧縮強さ比を併記した。図5(a)に示すようにハロイサイトの材齢7日における圧縮強さ比は未加熱で80%であるが、処理温度の上昇に伴って上昇し900°C処理にて最大118%となった。この傾向は材齢28日においても概ね同様であり、700°C以上の処理を行うことで圧縮強さ比が100%を上回ることから高いポズラン反応性を示していると考えられる。また、この結果は3.3節で確認されたポズラン反応性テストの結果と整合した。

図5(b)に示すようにアロフェンを使用したモルタルの材齢7日強さに着目すると、未加熱であっても基準と同等の圧縮強さを維持しており400～900°C処理では103～116%を示した。材齢28日では、600～900°Cにおいて処理温度の上昇に伴い圧縮強さが向上しており、ポズラン反応性が増加したものと考えられる。アロフェンを用いた場合には、ハロイサイトの様な加熱による顕著な強さ増加は

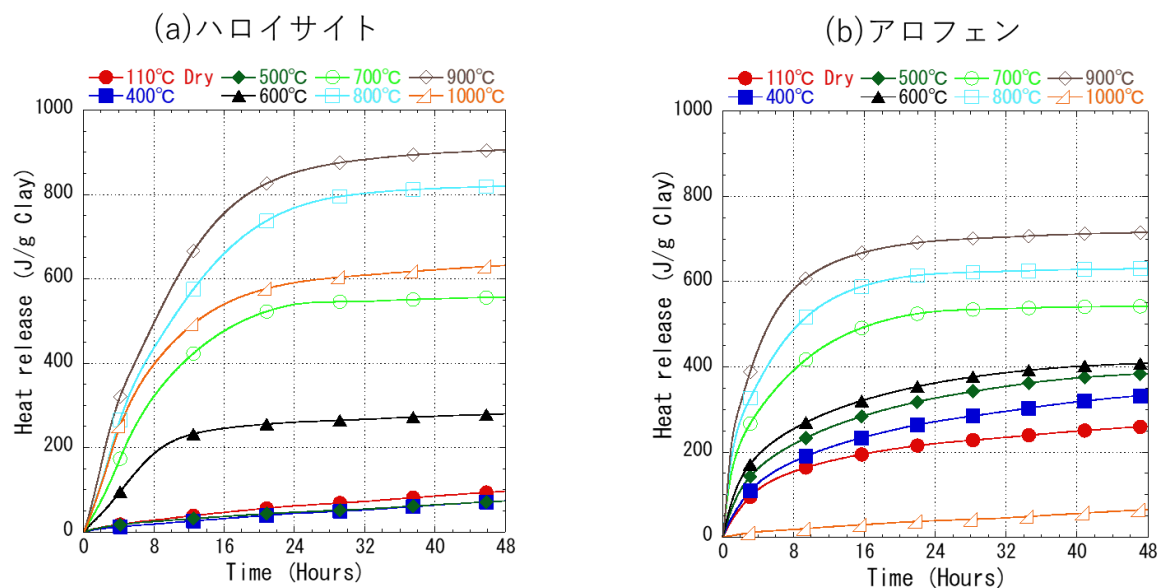


図3 水酸化カルシウム-加熱処理粘土における累積発熱量

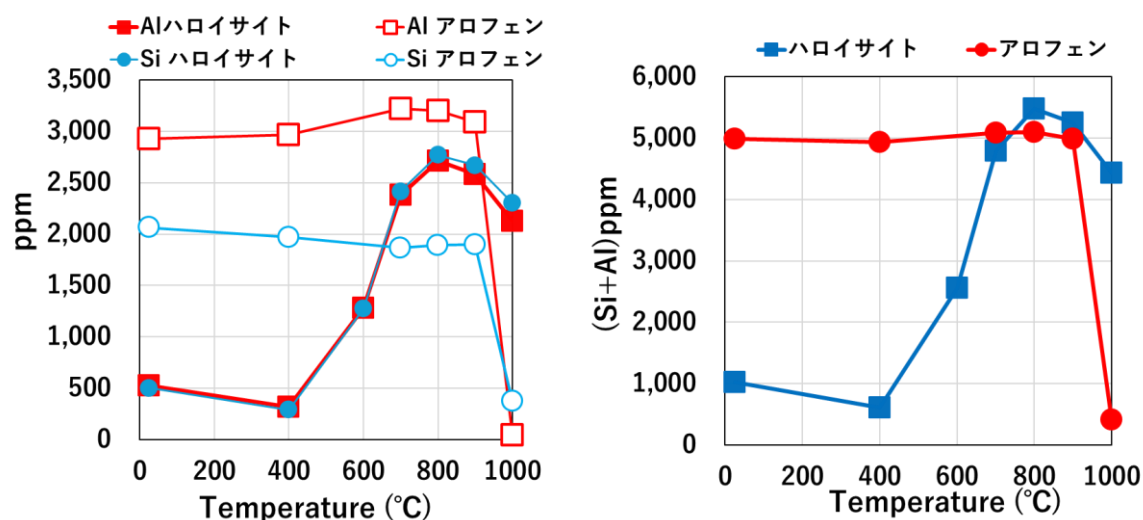


図4 各種粘土鉱物のイオン溶出量

確認されなかったが、配合条件によっては他種の粘土鉱物よりも低い加熱温度であっても所定の強さを満足できる可能性がある。

3.5 ポゾラン反応性の評価方法

図6に各粘土鉱物およびその加熱物の累積発熱量と圧縮強さ比、図7にイオン溶出量と圧縮強さ比との関係を示す。

ハロイサイトおよびアロフェンいずれでも累積発熱量の増加に伴い、圧縮強さ比は増加する関係が認められた。ハロイサイトのSiおよびAlのイオン

溶出量と圧縮強さ比には直線関係が認められたが、アロフェンについてはイオン溶出量と圧縮強さ比に相関は認められなかった。3.3.2で考察したようにイオン溶出量は比表面積の影響が大きいため、相関が得られなかったことが考えられる。これらの結果よりイオン溶出量と比べて累積発熱量の方がポゾラン反応性を評価できる可能性がある。

4 結言

本研究では、アロフェンとハロイサイトを対象としたポゾラン反応性評価の適用性について調査を

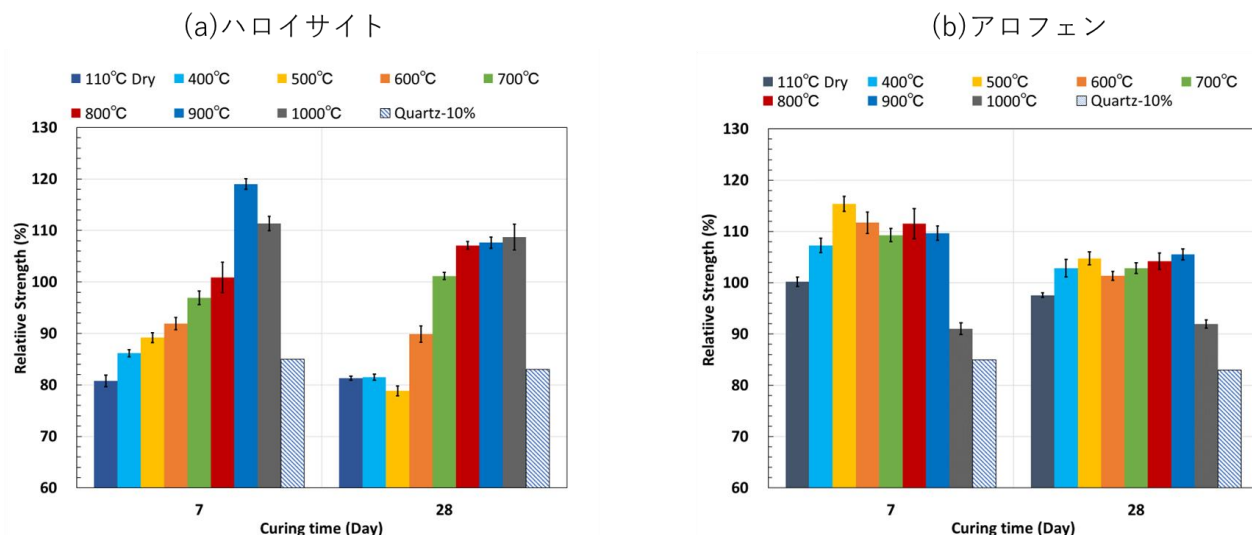


図5 圧縮強さ比（置換率 10%、材齢 7 日および 28 日）

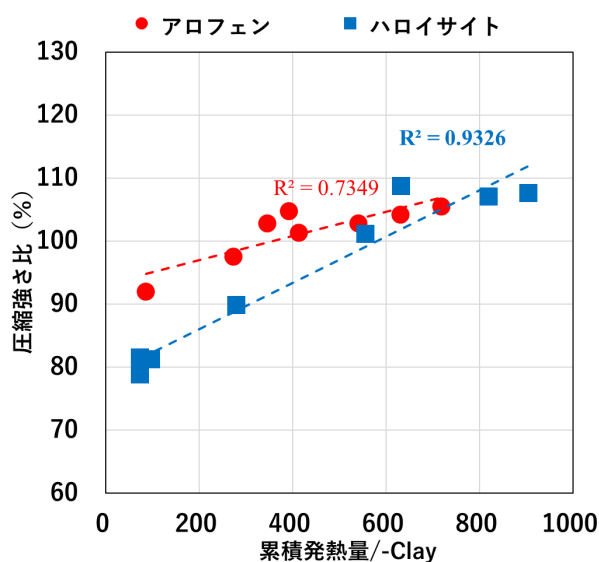


図6 累積発熱量と圧縮強さ比の関係

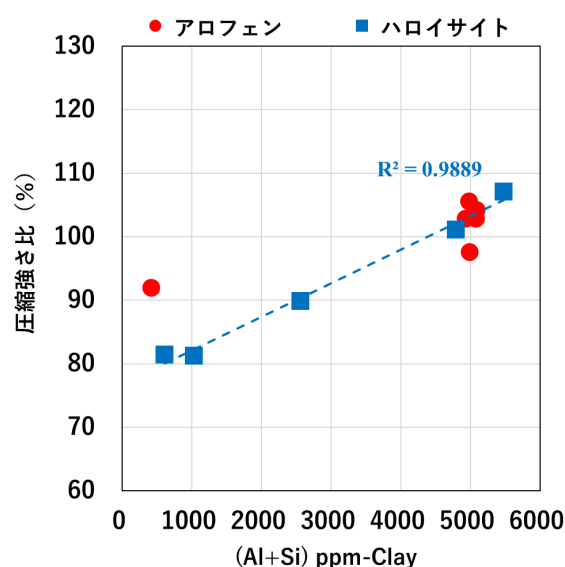


図7 イオン溶出量と圧縮強さ比の関係

行った。加えて、結晶構造および物質性状がアロフェンのポゾラン反応性に及ぼす影響についても評価した。得られた知見を以下に示す。

- (1) アロフェンを対象としたイオン溶出試験においては、加熱処理の有無に関わらず一定量のイオン溶出が生じるため最適な処理温度を評価することが困難であった。
- (2) アロフェンを対象とした発熱量測定においては、累積発熱量は700～900℃の間で増加する傾向があった。このことから、結晶構造が壊れることによる、反応性の向上を示唆するものと考えられる。
- (3) アロフェンを対象とした場合、イオン溶出量と

比べて、累積発熱量の方が圧縮強さとの関連性が高く、ポゾラン反応性を評価するのに適した手法であると考えられる。

参考文献

- (1) 福島悠太、伊藤貴康、大崎雅史、斎藤豪：「アロフェン及びハロイサイトを含む煅焼粘土のセメント混和材への適用検討」セメント・コンクリート論文集、Vol.77, pp.550-557 (2023)
- (2) P. Delmelle : “Volcanic Soils”, The Encyclopedia of Volcanoes, Chapter72, pp.1253-1264 (2015)
- (3) S. Donatello, M. Tyrer and C.R. Cheeseman : Comparison of test methods to assess pozzolanic

- activity, *Cement & Concrete Composites*. Vol. 32, pp. 121–127 (2010)
- (4) F. Avet, R. Snellings, A. Alujas Diaz, M. Ben Haha, and K. Scrivener : Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays., *Cement and Concrete Research*, Vol. 85, pp. 1–11 (2016)
- (5) 北川靖夫 : 「土壌中のアロフェン及び非晶質無機成分の定量に関する研究」、農業技術研究所報告、No.29、pp.1-48 (1977)
- (6) A. D’Elia, D. Pinto, L.C. Giannossa, G. Ventruti and R.Laviano : Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination., *Applied Clay Science*, Vol. 152, pp. 9–21, 2018.
- (7) P. Du, P. Yuan, D. Liu, S. Wang, H. Song, and H. Guo : Calcination-induced changes in structure, morphology, and porosity of allophane, *Applied Clay Science*. Vol. 158, pp. 221–218 (2018)
- (8) Ruben Snellings, Prannoy Suraneni and Jørgen Skibsted : Future and emerging supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 171, Article. 107199, 2023.
- (9) N. Werling, J. Kaltenbach, P. G. Weidler, R. Schuhmann and F. Dehn. : Solubility of Calcined Kaolinite, Montmorillonite, and Illite in High Molar NaOH and Suitability as Precursors for Geopolymers, *Clays Clay Miner.* Vol. 70, pp. 270–289 (2022)
-

福島悠太・ふくしま ゆうた
研究所 セメント研究室
セメントグループ 研究員

後藤 卓・ごとう すぐる
研究所 セメント研究室
セメントグループ 主査

山下牧生・やました まきお
研究所 セメント研究室 室長