

学位論文の要旨

氏名

福永 隆之

学位論文題目

シラスを建設材料に利用した際の反応性と活用方法に関する基礎的研究

南九州には多数のカルデラが存在し、様々な年代で噴火を起こしている。この噴火により、カルデラから火砕流が発生し、シラス台地が形成された。この火砕流堆積物であるシラスは、鹿児島県本土に約750億 m^3 堆積していると言われている。一般的なシラスは、通常の土砂に比べ細粒分が多い点や含水率が高いといった特徴を有しており、そのため、これまでは、シラスがコンクリート用骨材などの建設用資材として活用されることは殆どなかった。しかし、これまで使用されていた天然の材料が枯渇してきたことから、南九州では、これまで利用されていなかったシラスを資材として有効利用することが望まれてきており、このため、シラスを有効利用するため、様々な研究が行われはじめた。そして、その結果として、シリカとアルミナが主成分であるシラス微粒分は非結晶質粉体であり、ポゾラン反応を有することが明らかになるとともに、シラスを細骨材の代替品として利用したシラスコンクリートが提案され、実用化されるに至った。また、このシラスコンクリートが、海洋環境下で優れた遮塩性能を持つこと等、シラスの建設材料としての優れた性能が実証された。

しかし、シラスのポゾラン反応メカニズムや、堆積地の違いによるシラスの反応特性の違いなどについては、未だ定量的な評価がなされていない。加えて現状では、シラスは細骨材としての利用が主であり、シラスをより付加価値の高い建設材料、例えば、混和材等としての有効活用もまた、望まれている。このような背景から、本研究の目的は、シラスを建設材料へ使用した際の反応性について実験的に検討しその定量化を試みるとともに、シラスの建設材料への活用方法を提案することである。

本論文は、以下に示すように7章からなる。

第1章は、本論文の背景および目的を明確にし、論文の構成を示した。

第2章は、シラスの概要とシラスを用いた建設材料に関する既往の研究を整理し、シラスを建設材料へと用いることになった経緯、シラスを建設材料へ用いた既往の知見、シラスの建設材料に使用したこれまでの活用方法と其中でのシラス使用における課題について提示した。

第3章は、本研究で使用した産地の異なる数種類のシラスの物性を試験により明確にするるとともに、建設材料の代表であるセメントとシラス微粒分を併用した場合のシラスのポゾラン反応性を確認するため、セメントの一部をシラスで置換して作製したセメントペーストを用いて内部空隙量の測定、および水和生成物の同定等により、シラス微粒分中の成分並びに、その成分とセメントのポゾラン反応性についての定量化を試み、その結果、以下の結論を得た。

・シラスは、堆積した環境および年代により、鉱物組成やその含有割合が異なる。

別記様式第3号-2

- ・シラス中の粒径 $150\mu\text{m}$ 以上の中には、石英や斜長石類が多く含有されているのに対し、粒径が $150\mu\text{m}$ 以下のシラスは、非結晶質部や斜長石類が風化した粘土鉱物が多く含まれている。これより、シラスの鉱物は、粒径によって分類することができる。
- ・シラスのポゾラン反応は、材齢91日以降、シラス中の非結晶質が水酸化カルシウムと反応することによりC-S-Hが生成され、供試体内部の $40\sim 200\text{nm}$ の空隙量が低下し、 $6\text{nm}\sim 40\text{nm}$ の空隙量が増加する。
- ・シラスとセメント水和物が反応することにより、アルミネート系の水和物および、C-S-Hが生成される。

第4章は、第3章の結果を受け、高耐久性を目指すセメント硬化体へのシラスの適用を目指し、シラスを混和材として利用したセメント系材料の物性や耐塩害抵抗性を評価し、以下の結果を得た。

- ・シラスを混和材として利用することで、セメント硬化体の塩化物イオンの固定能力が向上する。
- ・シラスを混和したセメント硬化体では、塩水浸漬環境下において、シラスの反応率および反応速度が促進されることを確認した。これは、塩水浸漬を行うことによって供試体内部の細孔溶液中のアルカリ濃度が高まり、反応が促進されるためである。
- ・シラスを混和材として利用した供試体の圧縮強度および遮塩性能は、結合材セメントならびに混和材として用いるシラスの中に含まれる粒径 $150\mu\text{m}$ 以下の微粒分の含有割合によって決定される。

第5章は、シラス中に含まれる粘土鉱物の有効活用を目的として、産業廃棄物である廃石膏とシラスおよびセメントを用いた地盤改良材の開発のための各種検討を行い、以下の結論が得られた。

- ・シラス中の粘土鉱物は、フッ素などの陰イオンの有害物質を固定するとともに、シラス中の粘土鉱物とセメントが反応することでエトリンガイトが生成される。このエトリンガイトが生成する際に、フッ素などの有害物質を吸着する特性を有することが明らかとなった。
- ・上記のように、粘土鉱物を含有するシラスやセメントを廃石膏に混和することにより、廃石膏中に含まれるフッ素の溶出量を低減する結果が得られたことから、産業廃棄物である廃石膏を地盤改良材として有効活用するにあたっては、粘土鉱物を含有するシラスを併用することが、環境保全の観点から有効であることが考えられた。

第6章は、シラスをジオポリマー硬化体の活性フィラーとして利用するために、粒径を調整したシラスを用いてジオポリマーモルタルを作製し、その圧縮強度特性や反応生成物などを明らかにし、シラスのジオポリマーモルタルへの適用可能性を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- ・ジオポリマー硬化体では、シラス中の非結晶質部と粘土鉱物が反応することで圧縮強度が増加することが明らかとなった。
- ・シラスをジオポリマー硬化体の活性フィラーとして利用するためには、微粒分および粘土鉱物を含むシラスが最適であると考えられた。

第7章は、各章で得られた結果を取りまとめるとともに、シラスの建設材料への活用方法の提案を行い、結論とした。

Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Fundamental study on reactivity of pyroclastic flow deposit called “Shirasu” and its practical methods for use in construction material

Name: Takayuki Fukunaga

There are several calderas in the South Kyushu, and the eruption is caused respectively in various ages. The eruption caused a pyroclastic flow from the caldera, and the Shirasu Plateau was formed. Shirasu, the pyroclastic flow deposit, is deposited 75 billion m³ in Kagoshima. Shirasu has many fine grain parts compared to normal soil and has high water content. Therefore, Shirasu was not used as a construction material. However, due to the depletion of natural resources, effective use of Shirasu is desired, and various researches are being conducted. As a result, the Shirasu granule fraction silica and alumina is the main component is an amorphous powder, it was revealed to have a pozzolanic reaction. Then, Shirasu concrete which was used as a substitute of the fine aggregate was proposed, and it came to be commercialized. In addition, it was demonstrated that this Shirasu concrete has excellent performance as a construction material of Shirasu, such as having superior insulation performance in marine environment. However, there has been no quantitative evaluation of the Pozzolanic reaction mechanism of Shirasu and the difference in the reaction characteristics of Shirasu due to the difference in sedimentary areas

From this background, the purpose of this study is to examine the reactivity of the use of Shirasu to the construction material, and propose a method of utilization to the construction material of Shirasu.

This doctoral dissertation consists of 7 main chapters and the contents of each chapter are briefly explained as follows;

Chapter 1

Clarifies background and purpose of the dissertation, and shows the composition of the paper.

Chapter 2

This section explains the natural condition of Shirasu deposit. And the latest research works on using Shirasu as a contraction material. In addition, future tasks are proposed.

Chapter 3

The physical properties of several different types of Shirasu used in this study are clarified by the test. In order to confirm the pozzolanic reactivity of Shirasu in combination with cement and Shirasu granules, which are representative of construction materials, a part of cement was substituted with Shirasu to prepare the specimen. Clarified hydration products and void diameters of prepared specimens, Clarified the mechanism of hydration reaction with the ingredients in the granule fraction of Shirasu.

As a result, the following conclusions were obtained.

- In the sedimentary environment and age, the mineral composition and the content of the Shirasu are different.
- More than 150 μm of particle size in Shirasu, although quartz and plagioclase are contained in a large amount,

on the other hand, the grain size is less than 150 μ m contained a large amount of amorphous and clay minerals that are weathered by plagioclase.

- The Pozzolanic reaction of Shirasu is Calcium Silicate Hydrate by Pozzolanic reaction since 91 days of age, the void amount of 40 ~ 200nm inside the specimen is reduced, the void amount of 6nm ~ 40nm is increased
- The Pozzolanic reaction of Shirasu is caused by calcium hydroxide in the amorphous and specimen in Shirasu.
- The aluminate ferrite hydrates and C-S-H are generated by the reaction of Shirasu and cement hydrate.

Chapter 4

Aims to evaluate the effect of Shirasu substitution on the chloride penetration resistance in OPC paste and mortar. To evaluate, salt water immersion test has been carried out. In addition, the consistency with concrete specimens exposed to the ocean for 10 years was examined.

As a result, the following conclusions were obtained.

- The use of Shirasu as admixture improves the fixation capacity of chloride ions in specimens.
- In the cement hardened body mixed with Shirasu, the reaction rate and the reaction rate of Shirasu are promoted in the brine immersion environment. The reason for this is that the alkali concentration in the pore solution inside the specimen is increased and the reaction is facilitated by the immersion of brine.
- Pozzolanic reaction rate increased under saline condition. In addition, it was seen that higher the content of fine particles in Shirasu, higher the pozzolanic reaction rate and chloride resistance.
- The insulation performance of the specimen using Shirasu as admixture is determined by the content of the particle size of less than 150 μ m contained in the Shirasu used as the binder cement and admixture.

Chapter 5

In order to use Shirasu as a ground improvement material, the ground improvement material was fabricated using waste gypsum, Shirasu, and cement, and the adaptability to the ground improvement material was evaluated. As a result, the following conclusions were obtained.

- Clay minerals in Shirasu fix fluorine
- Clay minerals in Shirasu react with cement and produce ettringite, and this ettringite is fixed to fluorine.
- By mixing the cement and gypsum with Shirasu containing clay minerals, to obtain the results of the elution amount of fluorine is reduced.

Chapter 6

Geopolymer mortar is made with Crushed Shirasu as aluminosilicate source, and mixture of NaOH and Na₂SiO₃ solutions as alkaline activators to study the reactivity of Shirasu in polymerization reaction.

As a result, the following conclusions were obtained.

- The geopolymer showed that the compressive strength was increased by the reaction of the amorphous part and clay minerals in the Shirasu.
- In order to use Shirasu as an active filler of geopolymer, it was considered that Shirasu containing granules and clay minerals was optimal.

Chapter 7

The results obtained in each chapter were taken together, and the proposal of the method of utilization to the construction material of Shirasu was concluded.