

学 位 論 文 の 要 旨

氏 名

Dhruva Narayana Katpady

学位論文題目

Experimental Study on Reactivity of Pyroclastic Flow Deposit called Shirasu and its Practical Use as Cementitious Material

(火砕流堆積物であるシラスの反応性とセメント系材料としての実用化に関する研究)

本研究は、火山灰などの未利用天然資源や建設資材などのリサイクルおよび再利用が主な目的である。火砕流堆積物であるシラスを、未利用天然資源の有効活用およびCO₂非排出材料の観点から、モルタルおよびコンクリートの結合材または細骨材として用いた。また、シラスに加え、産業廃棄物である廃石膏およびフライアッシュを用いて、以下に示す3種類の新たな建設材料の開発を試みた。

- (1) セメントの代替材料として、セメントの一部をシラスの150 μ m以下である微粒分で置換し、その置換率を変化させることでポズラン反応性に関する検討を行った。
- (2) 透水性舗装材の開発に関しては、細骨材としてシラスを用い、結合材の一部として、廃石膏ボードからリサイクルされた廃石膏を使用した。
- (3) ジオポリマーモルタルの構成物であるアルミノシリケートの原料として75 μ m以下であるシラスの微粒分を、アルカリ活性剤としてはNaOHとNa₂SiO₃の混合溶液を用いて、シラスの重合反応性について検討した

第1章では、まず、研究の背景として、セメント産業におけるCO₂排出量が全体の約5%と高く、セメントの製造過程で環境に有害な重金属を放出することに加え、実際の構造物に用いた場合、有害な重金属や化学物質が溶出されることを述べた。次に、ポズラン材料をコンクリートに使用することで、コンクリートの品質の向上や構造物の耐用年数を伸ばすだけでなく、CO₂の排出量を抑制できることから、コンクリート

へのセメント使用に関わる問題を解決できることを示した。

次に、本研究の目的として、シラスと呼ばれる未利用天然資源を新たな建築材料として有効活用することを考えるに至った経緯を示した。すなわち、シラスはセメントの水和生成物である水酸化カルシウムと化学的に反応し、セメントが水と反応して硬化する際に生成する化合物と同様な物質を形成する天然ポズラン材料と考えられることを述べ、未利用資源の有効活用の観点と併せて、シラスは、環境保全と持続可能なコンクリート構造物構築の観点から、コンクリート用の細骨材または結合材として有効に活用できる可能性がある材料であることを示した。

最後に、シラスを使用した新たな建設材料の開発に関する基本戦略を述べた。

第2章では、シラスの概要とこれを用いた建設材料に関する既往の研究を取りまとめて示した。

ここでは、まず、シラスが、その鉱物組成の80%を火山ガラスが占める火砕流堆積物の総称であり、非常に多量の微粒分を含む多孔質材料であることを示した上で、堆積層が異なる数種類のシラスについて、それぞれの物理的特性および化学的特性の違いを説明した。また、既往の研究結果より、砂の代わりに細骨材としてシラスを用いたコンクリート（以下、シラスコンクリートと称す）が、海洋環境や温泉環境等の過酷な環境で長期の耐久性を示すことならびに、これがシラスのポズラン反応性によって発揮されていると考えられていることを示した。そして、これらのことから、シラスをコンクリートの結合材として使用することで、フライアッシュなどの既往のポズラン材料を用いたコンクリートと同様の特性を有することが期待でき、そのために、本研究では、シラスをモルタル、透過性舗装材およびジオポリマーに使用した場合の挙動を検討することにした旨、説明を加えた。

第3章は、結合材として使用したシラスのポズラン反応性に関する研究結果について示した。すなわち、ここでは、粒径が $150\mu\text{m}$ 以下であるシラスの微粒分でセメントの一部を置換した結合材を用いてモルタルを作成し、同様に、従来から結合材の一部に置換して使用されているフライアッシュを用いたモルタルの性能との比較検討を行った。なお、検討にあたっては、シラスあるいはフライアッシュを使用したモルタルそれぞれについて、水結合材比（以下、W/Bと称す）を40%、50%、60%の3水準とし、シラスまたはフライアッシュのセメントに対する置換率も、10%、20%および30%にそれぞれ固定したうえで、実験的検討を行った。

その結果、圧縮および曲げ強度試験の経時変化に関する実験より、W/B=40%とし、シラスの置換率を10%としたものが最も高い強度を有していた。また、フライアッシュモルタルの圧縮強度は、養生期間の短い材齢91日ではOPCおよびシラスモルタルよりも高い値を示したが、より養生期間の長い材齢1年では、フライアッシュモルタルとシラスモルタルシラスの圧縮強度はほぼ同程度となり、シラスは長期的なポズラン反応性を有し、シラスを用いた場合、1年以上の長期材齢においても強度が増進することが確認された。また、これによって、シラスの結合材として用いた場合、長期的に構造物の安全性と耐久性を確保できる可能性が示唆された。

なお、一般に、シラスは多孔質物質に分類される。このため、シラスを結合材として使用する場合にシラス自身の吸水が、強度特性に影響することと考えられたため、ここでは、その検討も行ったが、結果的には、シラス微粒分の吸水率は小さく、これを結合材として使用する場合には、この吸水の影響は無視できることも確認された。

第4章では、シラスを使用した透水性舗装材の開発に関する研究結果を取りまとめて示した。

透水性舗装は、雨水などを透過しやすい構造とすることで水溜りを減らすとともに、その雨水中の汚染物質などを舗装中に取り込む効果が期待される、環境に優しい材料

および技術である。この透水性舗装材としては、これまで、結合材としてセメントを使用し、細骨材に砂を用いたものの研究が行われ、既に実用化もされている。本研究では、まず、透水性舗装用の固化材として廃石膏を用い、細骨材としてシラスを用いた透水性舗装に関する検討を行った。検討では、まず、シラスの割合を混合物の総重量の75%で固定し、固化材中の廃石膏置換率を変化させた場合の検討を行った。次に、固化材中の廃石膏置換率を15%に固定し、混合物の総重量に対するシラスの比率を変化させ検討も実施した。これらの検討により、透水性舗装材として必要な強度および透水性の両方の目標値を満たす最適な条件が、廃石膏置換率を15%以上とし、シラスの混合比率を75%以下とすることであることを明確にした。また、この検討結果をもとに、シラスおよび廃石膏を用いた透水性舗装材の適した配合と施工方法を提案することができた。

第5章では、近年、セメントを使用しない結合材として注目されているジオポリマーを取り上げ、シラスを用いたジオポリマーの開発に関する検討結果を取りまとめた。ジオポリマーは、アルミノケイ酸塩材料を高温下でアルカリと重合反応させて生成される長鎖ポリマーであり、高い強度と化学的侵食抵抗性、ならびに耐火性を有している。これまでの研究では、フライアッシュやメタカオリンを材料としたジオポリマーに関する検討が多く行われており、フライアッシュジオポリマーが、メタカオリンジオポリマーよりも強度が高く、耐久性も優れていることが確認されている。

そこで本研究では、ジオポリマーモルタルの構成物であるアルミノシリケートの原料として、粒径が $75\mu\text{m}$ 以下のシラス微粒分を用いたものを開発し、これを用いて作成したモルタルの性能を、比表面積 $3990\text{cm}^2/\text{g}$ のフライアッシュを使用した場合と比較した。なお、アルカリ活性剤としては NaOH と Na_2SiO_3 の混合溶液を使用した。また、併せて、アルミノシリケートの原料として火山灰やシラスバルーン（流動砂床炉でシラスを急速加熱することにより製造される微細中空物質の総称）を使用したジオポリ

マーについても検討を行った。なお、いずれの場合も、細骨材としては川砂またはシラスを使用した。さらに、ポリマーは高温により形成されることから、温度条件がジオポリマーの性能に及びず影響についても検討した。

これらの検討結果より、ジオポリマーの強度は、養生温度の上昇とともに増加する傾向を示した。また、配合条件を同一とした場合には、シラスジオポリマーとフライアッシュジオポリマーの圧縮強度には大きな差が認められたものの、いずれの場合も、シリカと水酸化物の比率を変化させた場合に、圧縮強度が最大となる比率が存在し、その比率はポリマーの種類ごとに異なることを確認した。したがって、ジオポリマーの配合設計にあたっては、ペースト容積やアルミノシリケートと骨材の比率とともに、アルミノシリケート原料ごとに最適となるシリカと水酸化物の比率を決める必要があることが、明らかとなった。

なお、今回の検討においては、シラスの重合反応性はフライアッシュに比べ低いことが確認された。これは、シラスは天然資源であり、不純物もフライアッシュに比べて多く含んでいるため、重合反応中のシラス粒子の溶解も遅いことが考えられた。しかし、ただし、長期的強度については、フライアッシュと同程度となることも確認された。

第6章では、本研究で行った実験結果を取りまとめ、以下の結論を得た。

- (1) シラスのポゾラン反応性に関する研究では、結合材中のシラスの置換率を10%～20%とした場合、比較的良いポゾラン反応性が示され、強度低下を最小限に抑える傾向が認められた。
- (2) シラスと廃石膏を使用した透水性舗装材の研究から、結合材中の廃石膏置換率を15%以上とし、シラスの混合比率を75%以下とすることで、強度および透水性のいずれも目標値も満足する舗装材を製造できることを確認した。また、細骨材としてシラスを用いることで、良好な透過性が付与されたことが示唆された。

- (3) シラスジオポリマーの強度は、フライアッシュジオポリマーと比較して相対的に低いものの、比較的良好な結果が得られた。両者の強度特性に差が生じた原因は、アルミノシリケートの特性が異なる事に起因すると考えられたが、シリカと水酸化物の比率において、強度が最大となる値が存在することが確認されたことから、この比率を適切に定めることでポリマー性能を有効に発揮させることができることを明らかとした。
- (4) コンクリート用結合材としてシラスを利用することで、セメント量を削減でき、結果として、セメントの製造工程で発生する総熱量やCO₂量を低減させ、またコストの削減にも繋がる。また、シラスの長期的ポゾラン反応により、構造物の耐用期間の向上にも貢献できる。また、セメントを全く使用しない結合材であるジオポリマーをシラス微粒分により作製することが可能であることも確認された。これらの結果から、未利用天然資源であるシラスをコンクリート構成材料として有効に活用することで、社会資本としての構造物と自然環境の両側面の持続可能性に寄与することを示すことができた。

Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Experimental Study on Reactivity of Pyroclastic Flow Deposit called Shirasu and its Practical Use as Cementitious Material

Name: Dhruva Narayana Katpady

Utilization of unused natural resources like volcanic ash and recycling and reusing of industrial wastes as construction material is the major aim of the research. Shirasu, which is a pyroclastic flow deposit, is used as one of the binders in mortar or concrete and also as fine aggregate from the view points of effective use of unused natural resource and CO₂ free material. In this study, following three types of new materials are developed in which Shirasu and additionally, recycled wastes like gypsum and fly ash are used;

- (1) Study on pozzolanic reactivity of Shirasu as a cement replacement material is done by using fine particles of Shirasu (size under 150 μ m) with different replacement ratios.
- (2) The research on permeable pavement using Shirasu as fine aggregate with recycled gypsum from used plasterboards as one of the binders is done.
- (3) Geopolymer mortar is made with Shirasu of size under 75 μ m as aluminosilicate source, and mixture of NaOH and Na₂SiO₃ solutions as alkaline activators to study the reactivity of Shirasu in polymerization reaction.

Chapter 1

Cement industry produces about 5% of global man made CO₂ emissions and its production process also releases volatile heavy metals which are hazardous in nature. Cement used in concrete construction and pavement materials in practice also leaches out harmful heavy metals and other chemicals. Utilization of pozzolans in concrete can solve the problems involved in use of cement in concrete. Pozzolans not only improve quality of concrete and extend service life of structures but also reduce CO₂ emission significantly. Therefore, in this study unused natural resource called Shirasu is used in production of new construction materials. Shirasu is a natural pozzolanic material that chemically reacts with calcium hydroxide to form compounds possessing cementitious properties. Shirasu is utilized as binder material and also as fine aggregate in different construction materials from the view point of sustainable concrete. This chapter explains the experimental strategy on development of new construction materials using Shirasu.

Chapter 2

This section explains the natural condition of Shirasu deposit. Shirasu is sandy but porous material with large amount of very fine particles and has 80% of volcanic glasses in its mineral composition. The properties of Shirasu are presented in this chapter based on type or location of deposit. Past researches on Shirasu as fine aggregate in concrete (called as “Shirasu concrete”) confirmed Shirasu’s pozzolanic reactivity and consequently showed long term durability of the concrete concerned to chemical attack in harsh environments. It is expected that Shirasu as cement replacement material in concrete may also have the same properties exhibited in Shirasu concrete where Shirasu is used as fine aggregate. Based on the past researches on effective use of Shirasu, the present study is carried out to examine the behavior of Shirasu as cement replacement material, fine aggregate and also as aluminosilicate source in geopolymer.

Chapter 3

Study on pozzolanic reactivity of Shirasu as binder is done by using fine particles of Shirasu of size under 150 μ m. Mortars with fly ash as binder are also made for comparative study. Two types of Shirasu and fly ashes each (having different properties) are used in the research as binders. Three types of water binder ratio (here-in-after called “W/B”), i.e., 40%, 50% and 60% are set and replacement ratios of Shirasu or fly ash are fixed at 10%, 20% and 30% for each W/B. From the experiments on compressive and bending strength tests with the material age, Shirasu/fly ash replacement of 10% with W/B=40% has the highest strength up to 1 year curing period. As the replacement ratio increases, there is decrease in strength for both Shirasu and fly ash mortars. The compressive strength of fly ash mortars is higher than OPC and Shirasu mortars at 91 days of curing period. But at longer curing periods (1 year), Shirasu mortar has almost equal strength when compared to fly ash mortar confirming the long term pozzolanic reactivity of Shirasu. Shirasu as cement replacement material in mortar has higher reactivity, and the strength of mortar is expected to increase at much longer durations of curing beyond 1 year and to gain higher than the one of ordinary Portland cement mortar. Also, strengths on mortars with mix proportions considering water absorption of Shirasu are almost similar to that of mortars with mix proportions without considering water absorption. Shirasu is porous, but pores in fine particles are lesser which results in lesser water absorption. Therefore, when using fine particles of Shirasu as binder, it is not necessary to consider water absorption.

Chapter 4

Permeable pavement is a sustainable material and technique that allows the movement of storm water through the surface and reduces runoff. In addition to reducing runoff, they effectively trap and filter pollutants from the water. Previous researches have been carried out on permeable pavement where cement is used as binder and sand as fine aggregate and is practically used. However, harmful chemicals can be leached out from cement used in permeable pavements. To solve the problems encountered in ordinary pavement materials using cement and to effectively utilize unused natural resource and recycled materials, a study on permeable pavement using Shirasu as fine aggregate with recycled gypsum as one of the binders for permeable pavement is done. Two types of Shirasu are used as fine aggregates and permeable pavements are made with different mix proportions. In the case of mix proportions with variation in gypsum, percentage of Shirasu is maintained at 75% of total weight of mixture while the gypsum/binder ratio is varied. In addition, the pavements with the mix proportions in which gypsum/binder ratio is kept constant at 15% and Shirasu percentage is varied from total mixture are also examined. Strength and permeability test results are compared with target values based on the data of good permeable pavement with commercial materials to obtain the optimum replacement levels of gypsum and Shirasu ratio. From the experimental results, both strength and permeability of the mortar reach target value when gypsum/binder is 15% or more. Whereas, in the case of mix proportion with variation in Shirasu ratio, the target value is reached when Shirasu ratio is 75% or less. Consequently, the most suitable mix proportion and construction methods for permeable pavement using Shirasu and recycled gypsum can be proposed. Past researches confirmed that Hexavalent chromium is leached from cement used in permeable pavement. Therefore in this research permeable pavement using gypsum and/or magnesium oxide as binders with Shirasu as fine aggregate is attempted and hexavalent chromium leached from the specimens are analyzed. Though the permeable pavements made of cement is observed to leach hexavalent chromium from the experimental results, the combination of gypsum and MgO as binders and Shirasu as fine aggregate is observed to leach very less amount of hexavalent chromium.

Chapter 5

Geopolymer is a product of polymerization reaction of an alkali activated aluminosilicate material under high temperatures. The long chain polymers have high strength and resistant to chemical attack and fire. Extensive researches have been carried out on fly ash and metakaolin based geopolymers and it has been confirmed that fly ash geopolymer is much stronger and durable than metakaolin geopolymer. Therefore, in

this study, geopolymer mortar is made with Shirasu of size under $75\mu\text{m}$ as aluminosilicate source and mixture of NaOH and Na_2SiO_3 solutions as alkaline activators, and the properties of Shirasu geopolymer mortar is compared with fly ash (Blaine specific surface area of $3990\text{cm}^2/\text{g}$) based geopolymer. Also, other aluminosilicate sources like volcanic ash and Shirasu balloon (which is prepared by rapid heating of Shirasu under fluidized sand bed furnace) are tried to use. River sand or Shirasu is used as fine aggregate. Mix proportions with W/B of 40%, 50% and 60% are set for all geopolymers. Polymerization takes place at high temperatures. Therefore, specimens are heat cured in different temperature conditions and performance of Shirasu geopolymer mortar is compared with other geopolymer mortars. From the experimental investigations, the compressive strengths of Shirasu and fly ash geopolymers show different characteristics each other, though the strengths of all geopolymer mortar increase with increase in temperature of curing. It is thought that silica and hydroxide balance in the mixture affects the reactivity in polymerization reaction and strength gain. Therefore, silica to hydroxide ratio (“Si/OH”) is also considered in mix proportions of Shirasu or fly ash based geopolymer. From the results, peak compressive strength is obtained in both geopolymer mortars with mix proportions based on Si/OH and, it is suggested that Si/OH is one of the important parameters to be considered in geopolymer mix proportion. Therefore, for a specific aluminosilicate source, optimum Si/OH can be selected including other parameters like as paste volume and ratio of aggregate to aluminosilicate source. The overall results of the experimental study on geopolymer mortars show that fly ash has much higher reactivity in polymerization reaction. This is attributed to the fact that Shirasu is a natural deposit which has undergone various environmental changes and may contain impurities. Shirasu particles may not be easily available for dissolution process during polymerization though the long term strength of Shirasu geopolymer would be comparable to fly ash one.

Chapter 6

Based on the experimental results, the present study can be summarized as follows;

- (1) In the study on pozzolanic reactivity of Shirasu, even though higher strength is observed in fly ash mortars at early ages, Shirasu mortars almost attains the same strength as fly ash at 1 year of curing period, confirming Shirasu’s long term pozzolanic reactivity and strength gain. The development of strength of Shirasu mortar is expected even at extended curing periods of more than 1 year.
- (2) In the experimental study on permeable pavement using Shirasu as fine aggregate and gypsum as one of the binders along with cement, gypsum replacement of 15% and Shirasu ratio of up to 75% is possible to reach the target values of strength and permeability. This allows utilization of large amount Shirasu as fine aggregate. Shirasu as fine aggregate also helped in attaining good permeability due its porous nature.
- (3) Shirasu in geopolymer gave considerably good results as well as of fly ash ones. Difference in strength characteristics of geopolymer is attributed to the fact that the properties of aluminosilicate sources differ. Silica to hydroxide balance in the mix proportion is found to be one of important factors. Optimum Si/OH can be selected for a particular aluminosilicate source and by varying some of the parameters like paste volume and aggregate to aluminosilicate source ratio.

Utilization of Shirasu as one of the binders relatively reduces cement content, total heat generated and cost. Shirasu as cement replacement material in mortar has long term pozzolanic reaction. The strength is expected to increase with extended period of curing and to improve the service life of structure. Shirasu as replacement material not only improves the long term strength gain, but also reduce greenhouse emissions. Since concrete with no cement is also possible in geopolymer using Shirasu, significant reduction in cost, energy and CO_2 can be achieved. Hence, unused natural resource like Shirasu can be successfully used in producing construction material which contributes to sustainability of concrete and environment.