

アロフェンやハロイサイトを含む風化火山噴出物および そのか焼物を混合したセメントの基礎性状

福島悠太・山下牧生・大崎雅史・伊藤貴康・斎藤 豪

海外では、脱炭素社会に向けた新たな低炭素化セメントとして、カオリン等の粘土鉱物をか焼して用いたLC³ (Limestone Calcined Clay Cement) の利用が期待されている。しかし、カオリンは国内での産出量が少なく、これに代わる材料の利用が望まれる。本稿では、国内で採取可能なアロフェンやハロイサイトを含む風化火山噴出物について、セメント混合材としての利用可能性を調査した。その結果、か焼した風化火山噴出物を混合すると、セメントの圧縮強さは増大した。ポゾラン反応により生成するセメント水和物の違いや組織の緻密化が強度発現性に影響した可能性がある。か焼した風化火山噴出物を混合した新たな低炭素型セメントが提案できるが、その配合設計では、粘土鉱物の種類と量、またこれらとセメントとの反応性を考慮する必要がある。

キーワード：Supplementary Cementitious Materials (SCMs)、アロフェン、ハロイサイト、強度、粘土鉱物量

1 緒言

2050年の脱炭素社会を目指し、セメント・コンクリート業界では、地球温暖化対策技術・新材料の探索を進めており、その一つとして、Supplementary Cementitious Materials (SCMs) の活用が考えられる。現在、SCMsとして利用されているフライアッシュや高炉スラグは、発電における再生可能エネルギーの利用促進や、製鉄製造方式の変更などにより、将来的に安定した品質や供給量が確保できない可能性がある。

近年、粘土がSCMsとして着目されている。粘土は世界的に豊富な資源であり、特に粘土の一種であるカオリナイトは、か焼によってポゾラン反応性が高まることが示されている。Scrivenerらは、焼成粘土と石灰石の混合物を用いたLimestone calcined clay cement (LC³) を提案しており、クリンカーを50%置換しても普通ポルトランドセメントと同程度の強度性状を有することを報告している⁽¹⁾。しかし、日本国内ではカオリナイトの産出量が少なく、安定供給が難しいため、日本でも採取可能な新たなソースを調査する必要がある。

溶岩を除く火山噴出物はテフラ (tephra、火山砕屑物) と呼ばれる。テフラは北海道、北部関東～

関東、九州南部に分布している。第四紀 (258万8000年前から現在) に噴出したテフラは1,000km³と見積もられている⁽²⁾。テフラは地表水による酸化、水和、溶脱といった風化を受けてアロフェン、ハロイサイトと呼ばれる粘土鉱物を生成する。アロフェンが含まれる火山灰質土壌の一種である黒ボク土は国土面積の31% (図1) を占めており⁽³⁾、資源利用できる可能性がある。

近藤らは、800°Cでか焼したアロフェンをエー

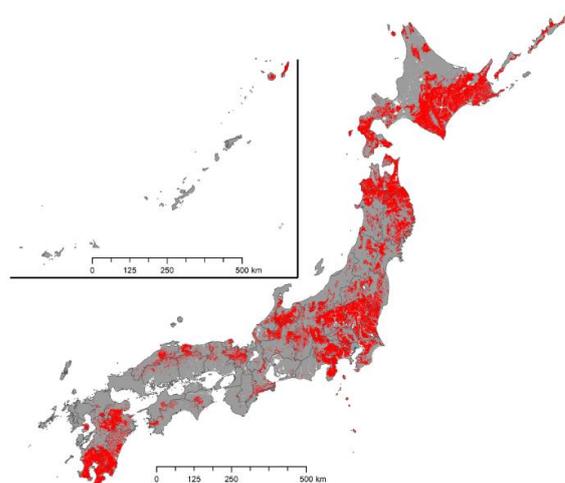


図1 黒ボク土の分布⁽³⁾

ライトの内割で30%置換した場合、か焼カオリナイトで置換したものと同等の強度発現性を得ている⁽⁴⁾。アロフェンはカオリナイトと同様の層状ケイ酸塩構造 (1:1構造) を有しており、同様の1:1構造を有するハロイサイトも、SCMsとして利用できる可能性がある。

本研究では、アロフェンやハロイサイトを含む風化火山噴出物のか焼物をセメントに置換して作製した硬化体の性能を評価した。

2 実験概要

2.1 使用材料

表1に使用材料およびその化学成分等を示す。ベースセメントには、普通ポルトランドセメント (以下、OPC) を用いた。アロフェンを含む鹿沼土 (以下、KN)、さつま土 (以下、SA)、黒ボク土 (以

下、KB) およびハロイサイトを含む DRAGONITE-HP (製品名、以下、HA) を使用した。鹿沼土、さつま土および黒ボク土中に含まれるアロフェン含有量は、酸-アルカリ交互溶解法⁽⁶⁾より、各々63、40 および 27%であった。DRAGONITE-HP 中のハロイサイト含有量は、XRD リートベルト解析により 87%と定量された。

2.2 モルタルの調製

か焼前の KN および HA、か焼した鹿沼土 (以下、CKN)、さつま土 (以下、CSA)、黒ボク土 (以下、CKB) およびハロイサイト高含有物 (以下、CHA) を使用した。砂は JIS R 5201 の標準砂 (セメント協会) を使用し、JIS R 5201 に準拠してモルタルを練り混ぜた。なお、風化火山噴出物またはそのか焼物をセメント内割 50%置換したものについて

表1 (a) 使用材料

記号	材料	粘土鉱物含有量*1	BET (m ² /g)	備考
OPC	普通ポルトランドセメント	—	—	当社製
KN	鹿沼土	アロフェン：63%	190	あかぎ園芸社製
CKN	鹿沼土のか焼物	—	47	KNを900℃, 1hか焼
HA	DRAGONITE-HP	ハロイサイト：87%	64	ファイマテック社製
CHA	DRAGONITE-HPのか焼物	—	56	HAを800℃1hか焼
SA	さつま土	アロフェン：40%	130	山一軽石社製
CSA	さつま土のか焼物	—	32	SAを900℃, 1hか焼
KB	黒ボク土	アロフェン：27%	27	鹿児島県
CKB	黒ボク土のか焼物	—	18	KBを900℃, 1hか焼

*1：アロフェン量は酸-アルカリ交互溶解法⁽⁵⁾、ハロイサイト量は XRD リートベルト解析による

表1 (b) 化学成分 (単位：%、XRF 分析による)

記号	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
OPC	2.7	20.2	5.5	3.1	64.3	2.0	0.3	0.3	0.3	0.1
KN	17.6	42.5	33.8	2.3	1.3	0.0	0.9	0.6	0.3	0.1
CKN	0.8	54.6	36.0	2.7	1.8	0.2	0.0	1.6	1.1	0.4
HA	19.1	40.2	38.4	0.6	0.1	0.17	0.0	0.0	0.0	0.0
CHA	0.8	50.7	45.6	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SA	21.7	49.1	22.1	2.1	0.8	0.1	0.0	1.5	1.8	0.2
CSA	1.0	62.0	28.1	2.7	1.0	0.1	0.0	1.9	2.3	0.3
KB	2.4	56.5	27.9	7.1	1.4	0.1	1.4	1.4	0.8	0.2
CKB	1.0	57.3	27.0	7.1	1.6	0.6	0.1	1.5	1.5	0.9

は、AE 減水剤 AP101F を 0.2~1.0%外割添加し、ハイパワーミキサー（丸東製作所製）を使用して練り混ぜた。その後、40×40×160mm の型枠に型詰めし、20°Cの恒温室で1日静置、脱型後、所定材齢まで水中養生した。モルタル圧縮強さは、JIS R 5201 に準拠して、材齢7および28日で測定した。

2.3 分析試料の調製

各材料で OPC を 50%置換したセメントに水粉体比 50%となるように水を加えたペーストを3分間練り混ぜ、20°C、60%RH で所定材齢まで養生した。養生後のサンプルは 5mm 以下に粗砕し、アセトンを用いて水和停止し、デシケーター内で真空乾燥した。

2.4 分析項目

(1) 示差熱分析 (TG-DTA)

加熱による重量減少および吸発熱ピークの確認には熱分析装置 (NETZSCH 社製 TG-DTA2000S) を用いた。測定条件は、温度範囲：30~1000°C、昇温速度:10°C/min、測定雰囲気：Air、リファレンス：Al₂O₃とした。

(2) X線回折

粉末 X線回折装置 (Bruker 社製 D2 Phaser) を用いてセメント水和物を同定した。測定条件は、ターゲット：CuK α 、管電圧：30kV、管電流：10mA、走査範囲：2 θ =5~60°、ステップ幅：0.02°、ステップ速度：1.2s/step とした。

(3) 細孔分布 (MIP)

セメントペーストの細孔径分布は、水銀圧入式ポロシメータ (Micrometrics 社製 Auto PoreIV) を用いて測定した。測定条件は、サンプル量：1g、圧入圧 1.5~60000psi とした。

(4) Al-NMR 測定

Al-NMR 測定は、JNM-ECZ800R (18.79T) (ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー社および日本電子社製) を使用し、シングルパルス法を用いた。測定条件は、MAS 周波数：20kHz、パルス幅：90° (0.6 μ s)、繰返し待ち時間：1s、積算回数：256回とした。

3 結果および考察

3.1 材料のキャラクタリゼーション

(1) 熱分析

表2にか焼前の風化火山噴出物 (KNおよびHA)

の熱分析結果を示す。KNの場合、100~200°Cの間で脱水ピークを確認した。これは、アロフェン構造中に吸着した水の脱離ならびにSi-OHの部分的な脱水素化⁽⁸⁾に起因する。また、重量減少は900°C付近まで続いており、これは結晶構造中のOH基の脱離によるものと考えられる。カオリナイトの場合、非晶質化する温度域でか焼するとセメントとの反応が向上するとされている。そこで、アロフェンを含むKN、SAならびにKBはOH基の脱離が終了し結晶構造が破壊される可能性が高い900°C、1hでのか焼が適当と判断した。

一方で、HAの場合、重量減少は650°C付近まで続いた。500~600°Cの脱水ピークは結晶構造中のOH基の脱離に起因するピークであり、このOH基の脱離がHAの結晶構造に影響することが考えられる。これらのピークはカオリナイトと同様の傾向があるため、か焼温度は800°C、1hとするのが適当と判断した。

(2) XRDプロファイル

図2に熱分析結果をもとに重量減少が終了した温度でか焼した風化火山噴出物のXRDプロファイルを示す。KNの場合、か焼により40°付近のハローピークが消滅した。これは、イモゴライト構造に起因するピークであるため⁽⁷⁾、結晶構造の一部が壊れたことが考えられる。HAの場合、結晶構造ピークが消滅し、非晶質ピークが得られたため、結晶構造に影響を及ぼすことが考えられる。

3.2 圧縮強さ試験結果

(1) か焼による影響

図3に各材料でOPC内割50%置換したセメントの材齢7および28日におけるOPCに対する強度比を示す。か焼前のKNおよびHAと比べて、か焼後のCKNおよびCHAを使用した場合、圧縮強さは大きく向上し、特にCHAを使用したモルタルは、OPC相当の強度発現性が得られた。この結果より、アロフェンやハロイサイトを含む風化火山噴出物は、か焼により反応性が向上することが分かった。

(2) 粘土鉱物量が強度へ及ぼす影響

図4に風化火山噴出物中に含まれる粘土鉱物量と強度比との関係を示す。この結果、粘土鉱物量と強度には正の相関があり、粘土鉱物量が増加するとともに圧縮強さは直線的に増加する傾向があった。そのため、アロフェンやハロイサイトを含む風化火山噴出物をか焼したものとセメントの

表 2 熱分析結果

試料	TG		DTA	
	温度域 (°C)	減少量 (%)	吸発熱ピーク (°C)	反応
KN	30~900	23	100~200 (吸熱)	脱水
			950~1000 (発熱)	結晶化
HA	30~650	15	150~200 (吸熱)	脱水
			500~600 (吸熱)	
			950~1000 (発熱)	結晶化

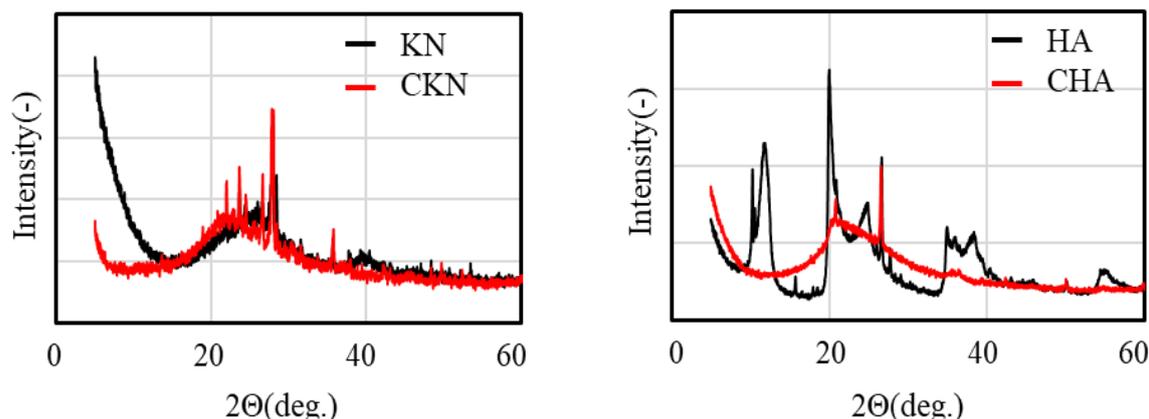


図 2 か焼前後の風化火山噴出物の XRD プロファイル

反応は、風化火山噴出物中に含まれる粘土鉱物量に影響することが考えられる。

3.3 水和生成物解析

か焼した風化火山噴出物を使用することで強度が大きく向上した。これらの材料のか焼前後でセメント水和物の生成量の違いを確認するため、材齢 7 および 28 日におけるペースト硬化体中のセメント水和物を同定した (図 5)。KN ならびに HA を使用した場合、エトリングライト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 以下、Et)、モノカーボネイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 以下、Mc) およびヘミカーボネイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 以下、Hc) が認められた。

CKN ならびに CHA を使用した場合、材齢 28 日にストラトリングライト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 以下、St) が認められた。か焼前後の材料の使用で異なるセメント水和物が生成しており、これが強度へ影響した可能性がある。また、St のピーク強度は CHA と比べて CKN を使用した方が高かった。CKN 中に含まれるアロフェン含有量は、CHA 中に含まれるハロイサイト含有量と比べて

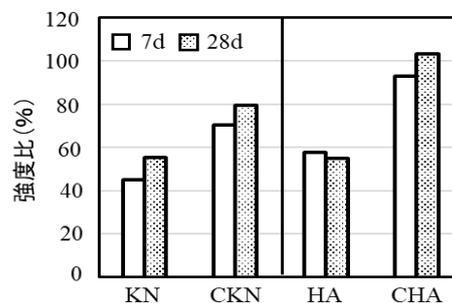


図 3 モルタル圧縮強さ試験結果

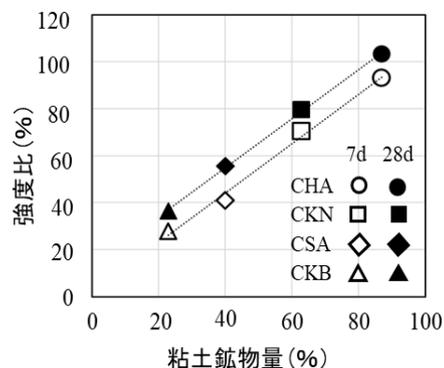


図 4 火山噴出物中の粘土鉱物量とか焼物を混合したセメントの強度比の関係

小さいが、Stのピーク強度は高い。風化火山噴出物中の粘土種の違いまたは構成元素比の違いによりStの生成量が変化したと考えられる。

3.4 空隙量

図6にMIPより求めた材齢7および28日におけるセメントペーストの細孔径分布を示す。か焼粘土を使用したペーストは、材齢28日時点では、OPCと比べて100nm付近まで細孔容量は低下しており、構造が緻密化される傾向があった。これは、か焼した風化火山噴出物を使用することにより、ポズラン反応が進行したためと考えられる。図7に示す

ように細孔容量と強度比の関係には、負の相関が認められた。風化火山噴出物中の粘土鉱物量が多いほど材齢の経過に伴いポズラン反応により組織が緻密化すると考えられる。

3.5 AI-NMR測定

図8にか焼前後の鹿沼土およびハロイサイトのAI配位数を示す。ピーク面積比は、AI-NMR測定により得られたAI配位数のピーク面積の和を100として算出した。KNは、AI(VI)とわずかなAI(IV)のピークが確認された。このAI(VI)は、粘土鉱物の結晶構造中に存在するAI正八面体構造

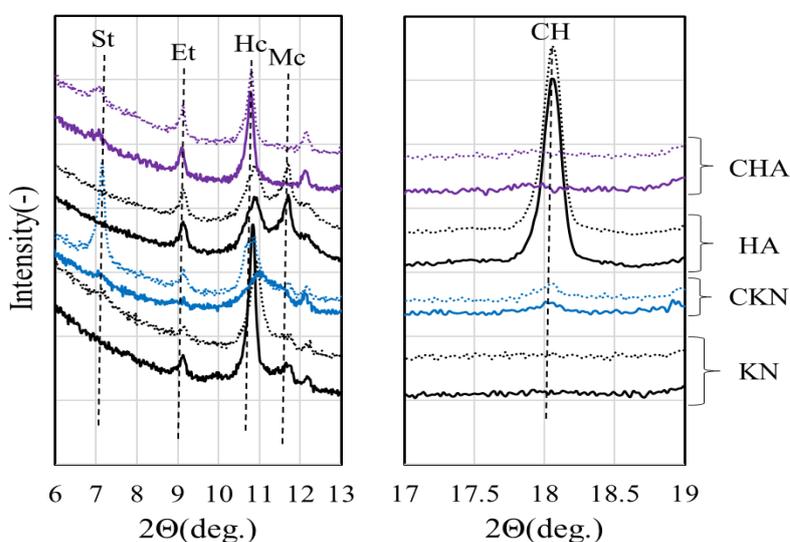


図5 セメントペーストのXRDプロファイル
(実線：材齢7日、点線：材齢28日)

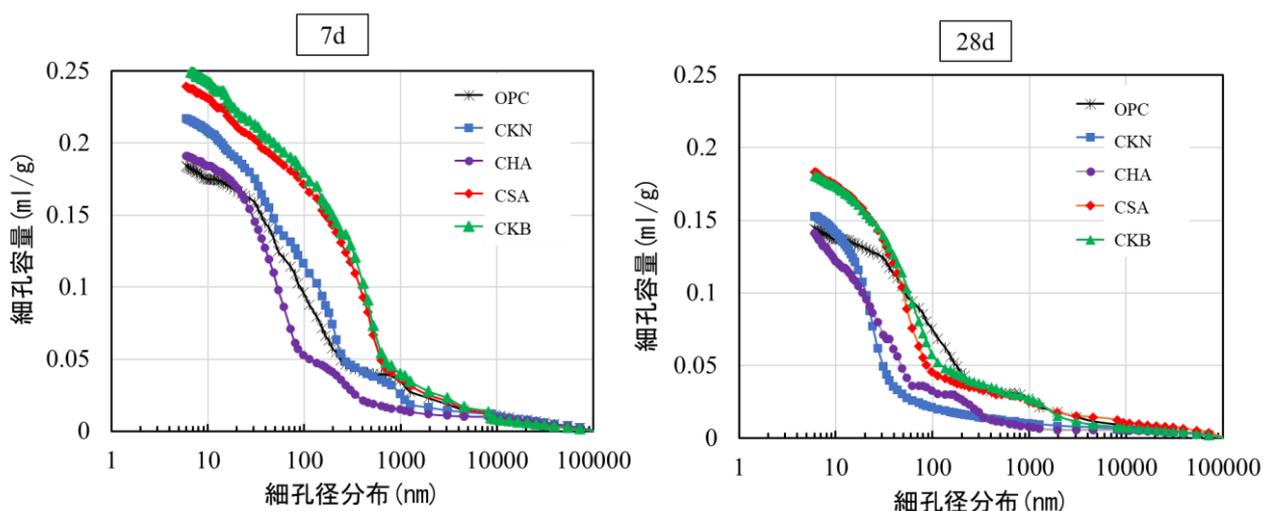


図6 セメントペーストの細孔径分布

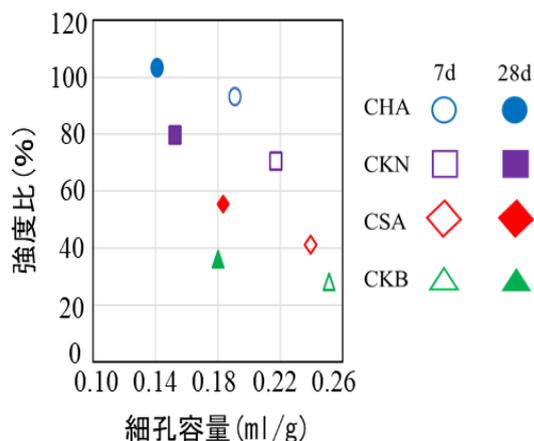


図7 細孔容量と強度比の関係

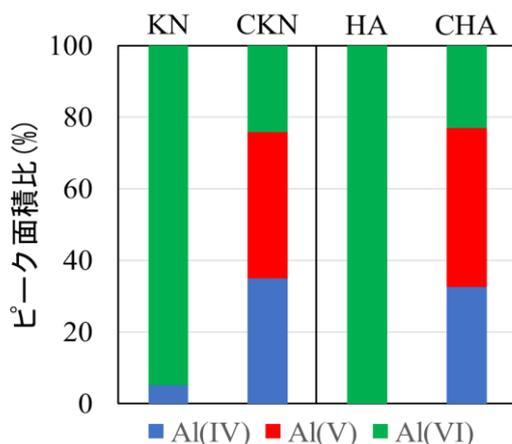


図8 Al 配位数

を示し、Al (IV) は Al 正四面体構造を示す。か焼により、Al (VI) のピークが低下し、新たに Al (V) の割合が増加した。これは、加熱により結晶構造の一部が破壊されることで、生成したと考えられる。

HA には、Al (VI) ピークのみが確認された。これは KN と同様に粘土鉱物の Al 正八面体構造のピークであり、か焼により Al (V) 、Al (IV) の割合が増加したと思われる。1:1 構造はか焼により Al (V) を生成し、それが反応性に寄与すると考えられる。

4 結言

低炭素型セメントの開発を目的として、日本で調達できる可能性のある風化火山噴出物に着目し、それらのか焼物のSCMsとしての性能を評価した。その結果、得られた知見は以下の通りであ

る。

- (1) アロフェンやハロイサイトを多く含む火山噴出物は、か焼により強度が大きく向上し、OPCの内割50%置換でもOPCと同程度の強度発現性が得られるものがあつた。
- (2) 風化火山噴出物中の粘土鉱物量と強度は正の相関があり、低炭素型セメントの品質設計において粘土鉱物量が重要な因子の一つであると考えられる。
- (3) 細孔径分布より、か焼した風化火山噴出物を使用したペーストは材齢の経過に伴って100nmまでの細孔量が減少した。
- (4) 風化火山噴出物中に含まれるアロフェンやハロイサイトのような粘土鉱物は、か焼することでAl (V) を形成し、それがセメントとの反応性に影響を与えると考えられる。

参考文献：

- (1) K. Scrivner et al.: “Calcined clay limestone cements (LC³) ” Cement. Concrete. Research., Vol. 114, pp. 49–56 (2018)
- (2) 貝塚爽平：「日本における第四紀の Tephra の分布」、第四紀研究、第3巻、第12号、pp.72-79 (1963)
- (3) 1963 農業・食品産業技術総合研究機構：「土壌インベントリー」、<https://soil-inventory.rad.naro.go.jp/explain/D.html>
- (4) 近藤祥太、斎藤 豪、鈴木一帆、伊藤貴康：「か焼アロフェンを用いた新たなセメント系材料の設計に関する検討」、セメント・コンクリート論文集 Vol.76,pp.561-569 (2022)
- (5) F. Bergaya et al.: “STRUCTURE AND MINERALOGY OF CLAY MINERALS” Clay Science, Vol. 1, pp. 19-86 (2006)
- (6) 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)
- (7) R. Fernandez et al.: “The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, Cement.” Concrete. Research., Vol. 41, pp. 113–122 (2011)
- (8) P. Du et al.: “Calcination-induced changes in structure, morphology, and porosity of

allophane.” Applied Clay Science, Vol. 158, pp. 211–218 (2018)

齋藤 豪・さいとう つよし
新潟大学 工学部 建設学科 准教授

- (9) M.D.Jackson et al.: “Assessment of material characteristics of ancient concretes Grande Aula, Markets of Trajan, Rome.” J. Arc. Science, Vol. 36, pp. 2481-2492 (2009)
- (10) Delmelle P. et al.: “Volcanic Soils, The Encyclopedia of Volcanoes.” Chapter72 : 1253-1264 (2015)
- (11) 奥村太河、高橋佑弥：「セメント系固化材によるアロフェン含有土の固化強度と添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の影響に関する実験的検討」、セメント・コンクリート論文集、Vol. 75、pp. 396–403 (2021)
- (12) 李 綜 揆 ら：「 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系水和物の合成」、無機マテリアル Vol. 4、pp. 196-204 (1997)
- (13) 逸見彰男：「アロフェンの化学特性と構造に関する研究」、日本土壌肥料学会 pp. 251-254 (1990)
- (14) VICTOR A. DRITS et al.: “Phase and structural features of tubular halloysite (7Å) .” Clay Minerals Vol 53, pp.691-720 (2018)
- (15) Ao-Bo Zhang et al.: “Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite.” colloids and Surfaces A. Vol. 396, pp. 182-188 (2012)
- (16) F.Avet et al.: “Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) .”Cement. Concrete. Research., Vol. 107, pp. 124–135 (2018)

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

山下牧生・やました まきお
研究所 セメント研究室 副室長

大崎雅史・おおさき まさし
研究所 セメント研究室 室長

伊藤貴康・いとう たかやす
技術戦略部 技術開発室 室長