九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

シラスを混和材として利用したセメント系材料の耐塩害性に関する研究

福永，隆之
鹿児島工業高等専門学校技術室

武若，耕司
鹿児島大学大学院理工学研究科

山口，明伸
鹿児島大学大学院理工学研究科

審良，善和
鹿児島大学大学院理工学研究科

https://hdl.handle.net/2324/7173482

出版情報：Concrete Research and Technology. 29, pp.21-31, 2018-05-15. Japan Concrete Institute
バージョン：
権利関係：© 2018 Japan Concrete Institute

KYUSHU UNIVERSITY

コンクリート工学論文集　第29巻，21-31，2018年

シラスを混和材として利用した セメント系材料の耐塩害性に関する研究

福永隆之*1・武若耕司*2・山口明伸*3・審良善和*4

概要：本研究の目的は，鹿児島県各地に分布するシラスを混和材として利用したセメント系材料の耐塩害性能の評価である。その際，主に，試験前後の生成物の変化や各種塩化物イオン量に着目することにより，シラスを用いた供試体の塩化物イオンとの反応性および塩分浸透特性について明らかにすることを試みた。その結果，シラスを混和した供試体は，塩水浸漬環境下において，シラスの反応率が促進されることを確認した。加えて，塩化物イオン固定化率の上昇および見掛けの拡散係数が低下する結果を得た。これは，シラスを混和することにより，ポゾラン反応生成物が生成され，その水和物によって，内部組織の緻密化および塩化物イオンの固定が起きたためと考察した。また，シラス中の微粒分の含有割合が大きいほどシラスの反応率および耐塩害性能が高いことが示された。

キーワード：シラス，混和材，ポゾラン反応，塩害抵抗性

1. はじめに

南九州には火砕流堆積物の一種であるシラスが大量に堆積されている。そのなかで，鹿児島県本土に存在するシラスの堆積量は約750億m^3と言われている[1)]。シラスは，通常の土砂に比べ細粒部が多いことや，粒子の形状が悪く，含水率が高いといった特徴を有する。このため，あまり建設材料として有効利用されていなかった。このシラスを有効利用するため，様々な研究が行われている[2), 3)]。その結果，シラスの細粒部はシリカとアルミナが主成分の非晶質粉体であり，ポゾラン反応を有することが明らかになっている[4)]。武若ら[5)]は，シラスのポゾラン反応に着目し，コンクリートを始めとしたシラスを利用した建設材料の力学特性および耐久性を研究している。その中で，シラスを細骨材として利用したシラスコンクリートは，海洋暴露環境下で優れた遮塩性能を有することを報告している[6)]。そこで，この特徴を活かし，シラスを天然ポゾラン材料（混和材）としての利用可能性について検討を進めている。しかし，シラスを用いたコンクリートの遮塩機構やシラスと塩化物イオンとの反応性，また，鹿児島県各地に分布するシラスはその堆積時期や堆積地が異なり，産地の違いによる諸特性の違いなどは十分に明らかになっていない。そこで本研究では，シラスを混和材として利用したセメント系材料の塩化物イオンとの反応性や耐塩害性能について検討を行った。具体的には，鹿児島県各地のシラスを採取し，採取したシラスを用いて作製したペーストおよびモルタルを用いて塩水浸漬試験を実施し，その後，各種検討を行った。

2. 実験で使用したシラスについて

火砕流堆積物の一種であるシラスの物理・化学的性質は，堆積した年代や堆積した場所の環境および，発生元となるカルデラからの距離によって異なる。そこで本研究では，産地の異なるシラスを採取した。**図－1** に採取したシラスの地点を，**表－1** に採取したシラスの概要を示す。本実験で使用したシラスは，由来となる火砕流や堆積地が異なる4種類のシラスである。阿多シラスは，代表的な火砕流である入戸火砕流と異なる阿多火砕流が由来となっている。加えて堆積時期が入戸火砕流よりも約7万年早い。横川シラスおよび串良シラスは，同じ入戸火砕流だが，堆積した場所が異なる。横川シラスは，カルデラから比較的近い場所に，串良シラスは，カルデラから比較的遠い場所に堆積している。吉田シラスは，堆積時期が他のシラスよりも約40万年以上早い。加えて湖や川などに直接堆積したものである。

*1 鹿児島工業高等専門学校　技術職員　技術室　修(工)　(正会員)　〒899-5193　鹿児島県霧島市隼人町真孝1460-1
*2 鹿児島大学教授　大学院理工学研究科　工博　(正会員)　〒890-0065　鹿児島県鹿児島市郡元1-21-40
*3 鹿児島大学教授　大学院理工学研究科　博(工)　(正会員)　〒890-0065　鹿児島県鹿児島市郡元1-21-40
*4 鹿児島大学准教授　大学院理工学研究科　博(工)　(正会員)　〒890-0065　鹿児島県鹿児島市郡元1-21-40

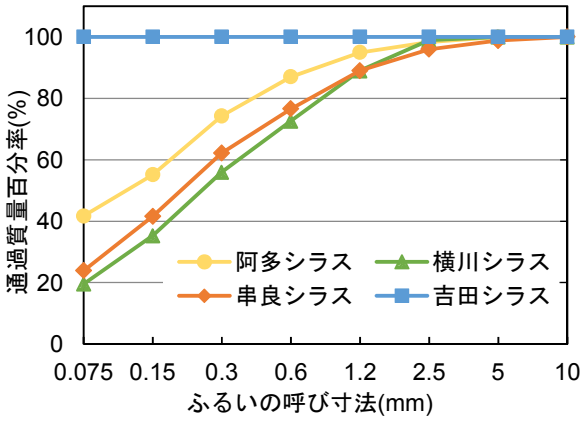
図－1　シラスの採取場所

表－1　採取したシラスの概要

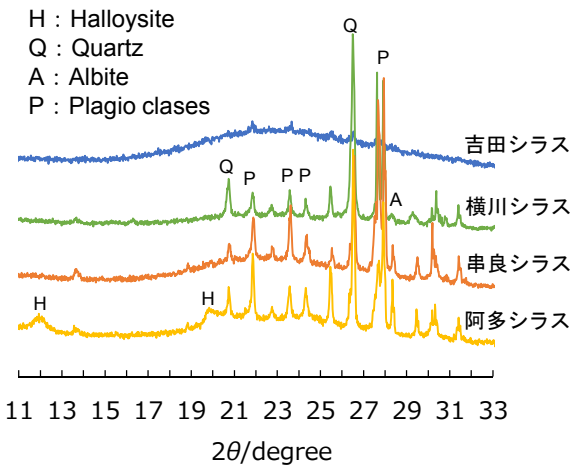
採取した シラス名	堆積時期 （火砕流の種類）	堆積地
阿多シラス	10 万年前 （阿多火砕流）	陸地
串良シラス	3 万年前 （入戸火砕流）	陸地
横川シラス		陸地
吉田シラス	50 万年前 （不明）	湖や川

表－2　採取したシラスの化学組成及び密度

	化学組成 (mass%)						密度
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	(g/cm^3)
阿多シラス	72.1	19.4	2.0	3.9	1.8	3.3	2.44
串良シラス	79.7	12.6	2.1	2.5	2.5	4.2	2.49
横川シラス	80.4	12.5	2.0	2.3	3.7	6.5	2.48
吉田シラス	81.6	10.9	1.7	2.0	3.0	5.2	2.37
フライアッシュ II 種	65.8	18.5	5.2	5.8	1.6	0.4	2.29



図－2　ふるい分け試験結果

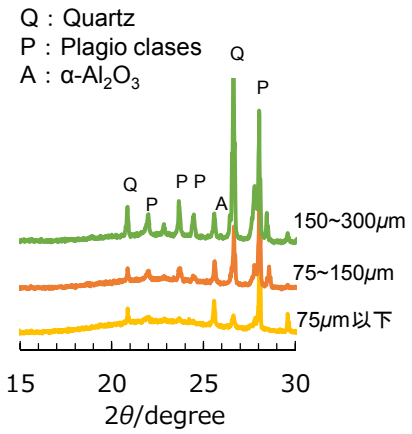


図－3　各シラスの XRD パターン

図－2 に各シラスのふるい分け試験の結果を示す。特に吉田シラスは，川や湖に堆積される際に自然分級されており，全て 75μm 以下の微粒分のみとなっている。それ以外のシラスは，火砕流がそのまま堆積した状態にあり，微粒分や軽石などが混合した状態にあるが，いずれのシラスも 75μm 以下の微粒分を多く含むことが確認できる。なお，堆積地までの距離により串良シラスに比べ横川シラスの方が若干微粒分量が少なくなる傾向にある。**表－2** に採取したシラスの化学組成を示す。また比較用として JIS II 種のフライアッシュの化学組成も表す。**表－2** より全てのシラスはフライアッシュと比較してシリカの含有率が高いことが確認できる。また，阿多シラスは他のシラスに比べアルミナの含有率が高い。**図－3** に各シラスの XRD パターンを示す。吉田シラスは，全体的に非晶質のガラスであることが確認できる。これは，吉田シラスの堆積した環境が，湖や川などの水が存在する環境のため，発生した火砕流が堆積した際，火砕流が急冷され，全体的に非晶質となったためと推察される。吉田シラス以外のシラスは，石英，曹長石(Albite，図中 A)および曹長石や灰長石 (Anorthite) が混晶している斜長石類(Plagio clases，図中 P) を含んでいることを確認した。横川シラスと串良シラスは，鉱物組成がほぼ同じである。これは，由来となる火砕流が一緒のため，同じ鉱物組成になったと推察される。一方，阿多シラスは，

横川シラスと串良シラスと比較して，曹長石を多く含有している。加えて，粘土鉱物であるハロイサイト(Halloysite，図中 H)も含有していることを確認した。灰長石や曹長石などの斜長石類は，風化することにより，ハロイサイトを経てメタカオリンへ変質することが報告されている [7]。阿多火砕流は，入戸火砕流よりも約 7 万年先に堆積している。このことから，阿多火砕流由来の阿多シラスは，入戸火砕流由来のシラスよりも風化が進行し，斜長石類がハロイサイトに変化したと考えられる。

次に，シラスの粒径ごとによるシラスの鉱物組成を確認するため，本実験で用いた粉砕前のシラスに対して，ふるい分け試験を実施し，各ふるいにとどまった粒径ごとの試料に対して XRD の測定を行った。一例として，**図－4** に横川シラスの各粒径の XRD パターンを示す。粒径が細かいほど，石英や斜長石類などの結晶質であるピークが減少し，非晶質であるブロードが顕著に現れることが確認できる。これより，串良シラスおよび横川シラスは，微粒分の割合が低いため，非晶質の割合も低いと考えられる。



図－4　横川シラスの各粒径の XRD パターン

3.　実験概要

3.1　使用材料

表－3 に使用した材料を示す。セメントは普通ポルトランドセメント（以下，OPC）を用い，混和材として，シラス，JIS II 種のフライアッシュ（以下，FA）を用いた。また，シラスを混和した結合材と同等の OPC 量の配合の検討を行うため，常温では OPC と反応しないと考えられる珪砂 9 号も併せて混和材の原料として使用した。混和材の原料であるシラスについては，前述した 4 種類のシラスに対して振動ミル機を用いて微粉砕を行い，粒度を調整した試料を使用した。なお，粉砕する際，試料のフィード量を 1 時間当たり 4.5kg とした。粉砕後の比表面積は，吉田シラスを除いて 4500 cm^2/g から 5500 cm^2/g の間となった。吉田シラスに関しては，採取した時点で粒径が細かかったため，ブレーン値が 6000 cm^2/g と他のシラスよりも大きくなった。また，モルタル供試体には，細骨材として富士川産の川砂を用いた。なお，練混ぜ水に関しては，ペースト供試体には蒸留水を，モルタル供試体には水道水を使用した。

3.2　供試体作製方法

供試体はペースト，およびモルタルの 2 種類を作製した。各供試体の配合を**表－4，5** に示す。結合材としては FA，シラスおよび珪砂を OPC に 20mass%混和したものを使用した。ペーストおよびモルタル供試体の水結合材比は同水準となるよう 0.5 とした。ペースト供試体は，一定条件で練混ぜた。練混ぜ後，ブリーディングがなくなるまで定期的に練返しを行い，フリーディングが確認できなくなった後，ペーストを φ50×100mm のモールド缶に打設し，上面に封を施した。モルタル供試体の細骨材・結合材比は，0.3 とし，ペースト供試体と同様に練混ぜ，40×40×160mm の型枠に打設し，所定の締固めを行った。打設後，ペースト供試体は，材齢 28 日まで封緘養生を施した。モルタル供試体は，打設 24 時間後に脱型を行い，材齢 28 日まで水中養生を行った。

表－3　本実験に使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g / cm³)	比表面積 (cm² / g)	備考
結合材	セメント	普通ポルトランド	3.15	3370	
	シラス	阿多シラス	2.44	5344	振動ミル機で全粒径を微粉砕 全ての試料のフィード速度は 4.5 kg/h に固定
		串良シラス	2.49	5171	
		横川シラス	2.48	4486	
		吉田シラス	2.37	5984	
	フライアッシュ	JIS II 種	2.29	3990	
	珪砂	珪砂 9 号	2.66	－	粒径の範囲が 0.01～0.04mm のもの
細骨材	川砂	富士川産	2.64	－	吸水率：1.76 %

表－4　ペースト供試体の配合

NO.	W / B	単位量(kg / m^3)						
		W	結合材					珪砂
			OPC	シラス				
				阿多	串良	横川	吉田	
1	0.5	612	1223	－	－	－	－	－
2		598	957	239	－	－	－	－
3		599	959	－	240	－	－	－
4		599	959	－	－	240	－	－
5		596	951	－	－	－	239	－
6		603	964	－	－	－	－	241

表－5　モルタル供試体の配合

NO.	W / B	置換率	S / B	単位量(kg / m^3)							
				W	結合材						S
					OPC	シラス				FA	
						阿多	串良	横川	吉田		
1	0.5	0.2	3	256	512	－	－	－	－	－	1535
2				254	406	101	－	－	－	－	1521
3				254	406	－	101	－	－	－	1522
4				254	406	－	－	101	－	－	1522
5				253	405	－	－	－	101	－	1519
6				253	405	－	－	－	－	101	1517

3.3　塩水による浸漬試験

各供試体養生後，塩化物イオンとの反応性を明らかにすることを目的として，ペースト供試体を NaCl 濃度 3mass%の塩水溶液に浸漬した。ペースト供試体は，材齢 28 日に達した後，湿式切断機を用いて厚さ 3mm に切断した。ここで，供試体への塩化物イオン浸透を促進し，供試体内外での自由塩化物イオン濃度を一定にするため，浸漬溶液（NaCl 濃度 3mass%）を用いて真空飽和処理を実施した。なお，真空飽和処理は，土木学会規準の JSCE-G 571-2013 に準拠し実施した。その後，所定の日数まで，水温 20℃，NaCl 濃度 3mass%の塩水に浸漬した。所定の日数に達した供試体に対して，水和停止を行った後，150μm 以下に粉砕し，全塩化物イオン量，可溶性塩化物イオン量，水和生成物の同定およびシラスの反応率を算出した。なお，塩化物イオンとの反応を明らかにするために，封緘養生 28 日後に塩水による真空飽和処理を行わず，そのまま水中養生を行った比較用供試体も準備した。

一方，モルタル供試体は材齢 28 日に達した後，暴露面以外の 5 面をエポキシ樹脂で被覆し，水温 20℃，NaCl 濃度 10mass%の塩水に 1 年間浸漬した。その後，浸漬面から 25mm までは 5mm 間隔で，25mm から 55mm までは 10mm 間隔で切断し，深さ方向ごとの全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量分布を測定した。

4.　測定項目

表－6 にペーストおよびモルタル供試体と測定項目との対応表を示す。本研究では，塩水浸漬を実施したペースト供試体と水中浸漬を実施したペースト供試体を用いて，塩化物イオンとの反応性を明らかにした。また，モルタル供試体を用いて塩化物イオン量分布や見掛けの拡散係数を明らかにした。これらの結果を基にシラスを混和材として利用したセメント系材料の耐塩害性能を評価した。

4.1　浸漬試験後の各種塩化物イオンの測定および塩分浸透特性

ペーストおよびモルタル供試体中の全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量は，JIS A 1154 に準拠して各種塩化物イオン量を測定した。固定塩化物イオン量は，全塩化物イオン量から可溶性塩化物イオン量を差し引くことにより算出した。算出した固定塩化物イオン量から，塩化物イオン固定化率を求めた。また，モルタル供試体から塩分浸透特性を明らかにするため，見掛けの拡散係数を求めた。見掛けの拡散係数は，土木学会規準の

表－6　各供試体の測定項目との対応

供試体種類	浸漬方法	NaCl 濃度 (mass%)	測定項目					
			各種塩化物イオン量	塩化物イオン量分布	見掛けの拡散係数	XRD	CH 量	シラスの反応率
ペースト	水中	－	×	×	×	○	○	○
	塩水	3	○	×	×	○	○	○
モルタル	塩水	10	○	○	○	×	×	×

※表中の○は実施，×は未実施を表す。

JSCE-G572-2003 で示される方法に準拠し，各塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式の解にフィッティングさせて算出した。

4.2　粉末 X 線回折法(XRD)による浸漬試験前後の反応生成物の変化

ペースト供試体の浸漬試験前後の反応生成物の経時変化を粉末 X 線回折法(以下，XRD)により測定した。測定材齢は，浸漬開始前，浸漬 1 日，3 日，7 日，14 日,28 日および 56 日である。また，生成物の同定のため，150μm 以下に粉砕した試料に対して内部標準試料として，MgO を内割で 10 mass%置換した試料を用いた。

4.3　水酸化カルシウム生成量

浸漬試験前後のペースト供試体を粉砕処理した試料に対し示差熱分析（TG-DTA）を行い，吸熱ピークが表れていた 400～490℃の減量を水酸化カルシウム（以下，CH）による減量とみなし，無水物換算した含有率を算出した。

4.4　浸漬試験前後のシラスの反応率の算出

ペースト供試体の浸漬前後のシラスの反応率を，大沢らによって提案された塩酸および炭酸ナトリウム溶液を用いた選択溶解法[8]により定量した。試料を 150μm 以下に粉砕し，得られた粉体を RH11%で乾燥させ，選択溶解法に用いる試料を調整した。調整した試料約 1g を遠沈管に入れ，2mol/L の塩酸を 30ml 加えた後，60℃のウォーターバス内で 15 分間保持した。その後，遠心分離機により固液分離し上澄み液を捨てた。残った固相に対して温水洗浄を行った後，同様に遠心分離操作を行い，上澄み液を捨てる操作を 3 回繰り返し行った。次に 5%炭酸ナトリウム水溶液を 30ml 加え，80℃のウォーターバス内で 20 分間保持した。その後は，先ほどと同様に遠心分離操作，温水洗浄を行った。不溶残分は，105℃で一日乾燥後，不溶残分量を測定し以下の式(1)により反応率を求めた。

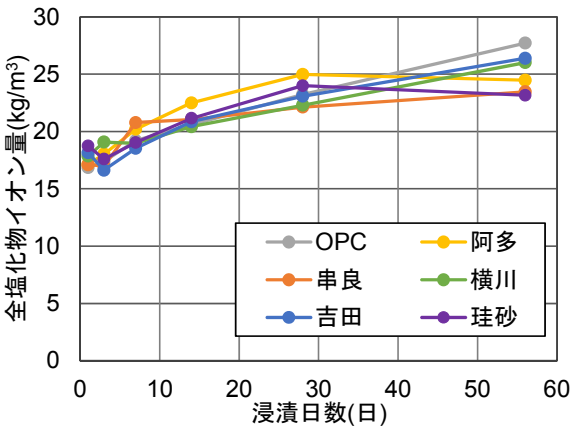
$$a = 100 - \frac{X\left(100 - Ig'\right)}{mk_1k_2\left(100 - Ig\right)} \times 100 \qquad (1)$$

ここに，a：シラスの反応率（%）
X：不溶残分量（g）
m：試料量（g）
Ig：水和試料の強熱減量（%）
Ig'：不溶残分の強熱減量（%）
k_1：シラスの置換率（ - ）
k_2：シラスのみの不溶残分率（ - ）

5.　実験結果および考察

5.1　ペースト供試体の浸漬後の塩化物イオン量

図－5 にペースト供試体の全塩化物イオン量の経時変化を示す。**図－5** より，阿多シラスを用いた配合は，浸漬初期にかけて，全塩化物イオン量が高くなり，その後材齢 28 日から 56 日にかけて，一定となることを確認した。浸漬 56 日において，OPC の全塩化物イオン量は，全ての配合中で，最も高い結果となった。また，珪砂を用いた配合の全塩化物イオン量は，全配合中で最も低い値となった。**図－6** に可溶性塩化物イオン量を示す。**図－6** より，浸漬初期において，可溶性塩化物イオン量に大きな差がないことが確認できる。浸漬 56 日において，珪砂を用いた配合が最も大きくなると予想したが，OPC とほぼ同程度であり，OPC の可溶性塩化物イオン量が最も高い値となった。シラスを用いた配合は，浸漬 28 日から浸漬 56 日にかけて，可溶性塩化物イオンの変化がなく，全体的に低い傾向を得た。これは，シラス混和材による



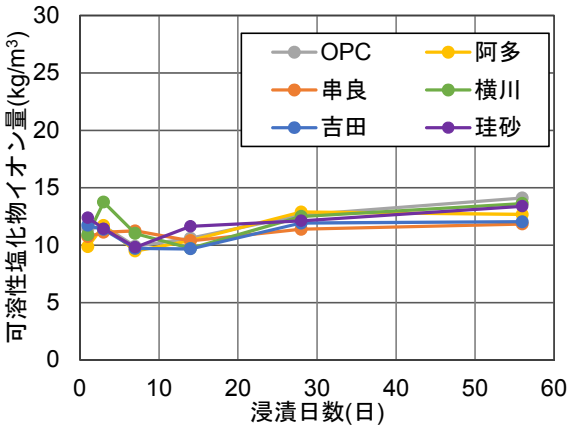
図－5　各供試体の全塩化物イオン量

緻密化または細孔構造の変化によるものと推察される。

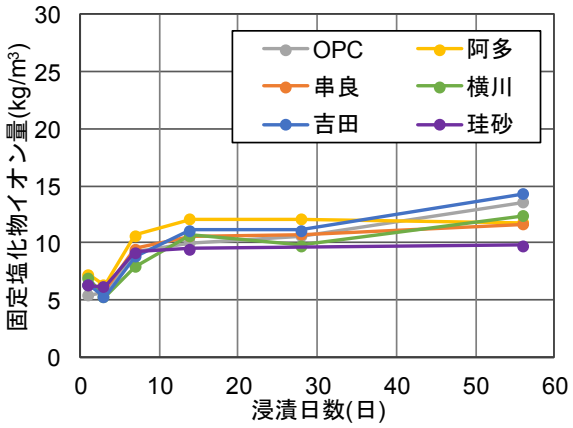
図－7 および**図－8** に全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量から算出した固定塩化物イオン量および塩化物イオン固定化率を示す。**図－7** および**図－8** より，阿多シラスを用いた配合は，浸漬 14 日までは，塩化物イオン固定化率が高く，その後一定となった。吉田シラスを用いた配合は，浸漬初期における塩化物イオン固定化率は低いが，浸漬日数の経過に伴い，固定化率が増加し，浸漬 56 日においては，最も塩化物イオンの固定化率が高い結果を得た。これらの結果から，阿多シラスは，セメントとの反応によって浸漬初期に塩化物イオンを固定できる水和物を生成する可能性が高いと考えられる。一方，阿多以外のシラスは，阿多シラスのように初期に急激に固定化することはないが，セメントとの反応によって，徐々に塩化物イオンを固定化させ，浸漬日数 56 日時点でも固定塩化物イオン量が増加する傾向にあった。いずれにしても，シラスを用いた全ての配合の塩化物イオン固定化率は，珪砂を用いた配合よりも大きいことから，シラスを混和材として用いることにより，塩化物イオンの固定化能力が向上することが確認できる。この固定化能力は，固定化率の結果から，阿多，串良，横川シラスは OPC と同程度，吉田シラスは OPC 以上の固定化能力を示すと推察される。

5.2　ペースト供試体の浸漬後の水和生成物

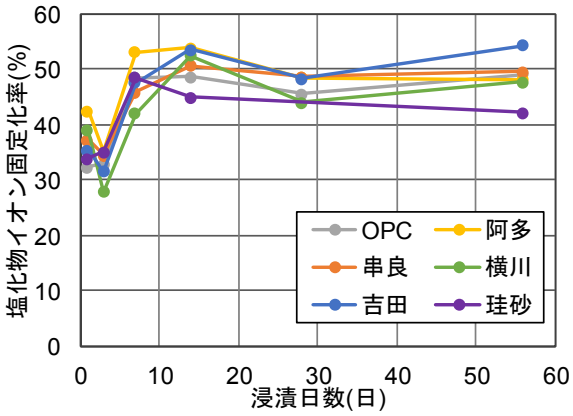
図－9 から**図-14** に塩水浸漬前後の XRD パターンを示す。図より，浸漬試験開始前（材齢 28 日）において，全ての配合で，エトリンガイトおよびアルミネート系水和物の生成を確認した。その後，浸漬 1 日目において，フリーデル氏塩の生成を確認した。しかし，全ての配合において，浸漬日数の経過に伴って水和物に大きな変化は確認できなかった。これより，浸漬初期の塩化物イオンの固定は，フリーデル氏塩が影響を及ぼしていると考えられる。一方，浸漬日数の増加に伴う，塩化物イオン固定化能力の増加は，フリーデル氏塩以外の水和物または塩化物イオンの吸着が影響を与えていると考えられる。



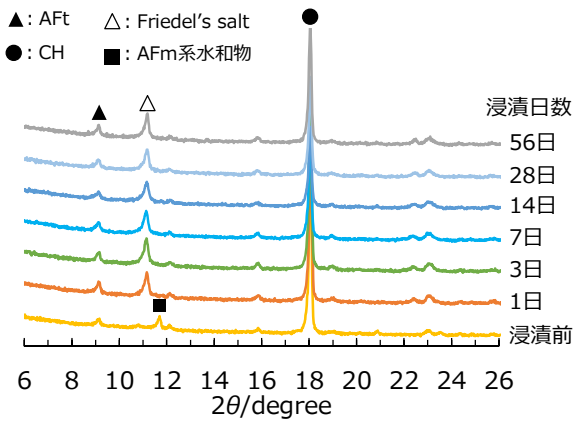
図－6　各供試体の可溶性塩化物イオン量



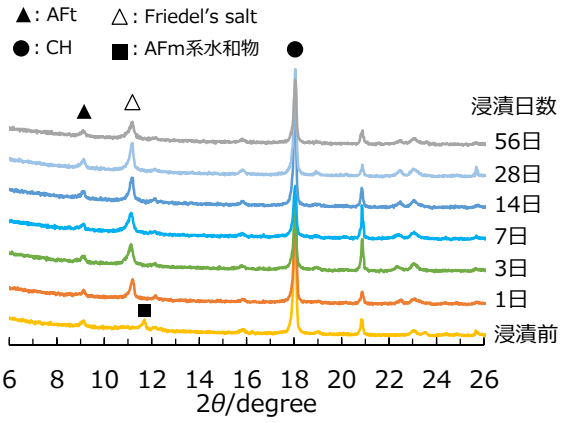
図－7　各供試体の固定塩化物イオン量



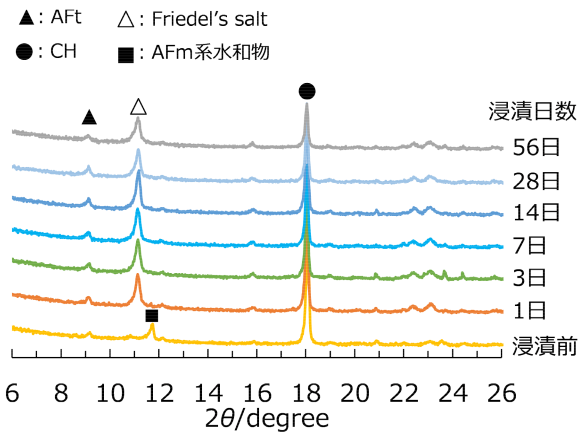
図－8　各供試体の塩化物イオン固定化率



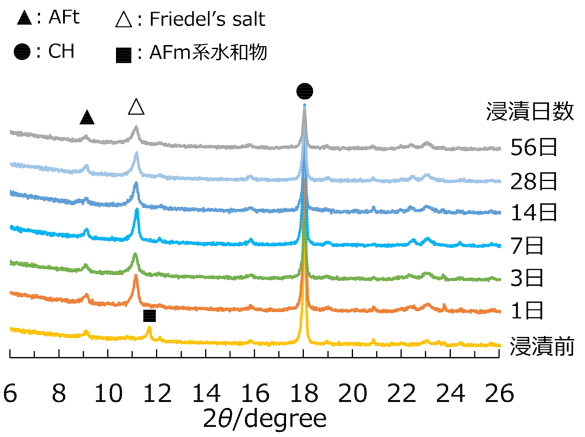
図－9　OPC の XRD パターン



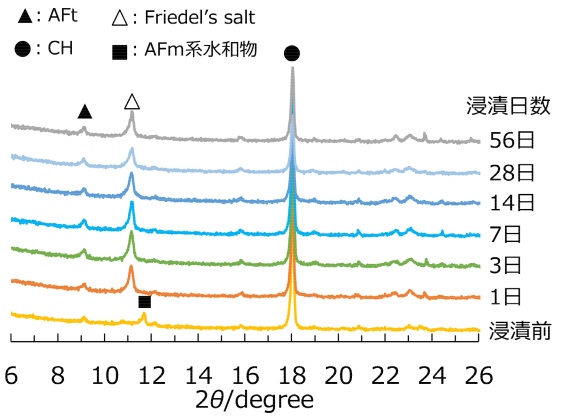
図－10　珪砂を用いた配合の XRD パターン



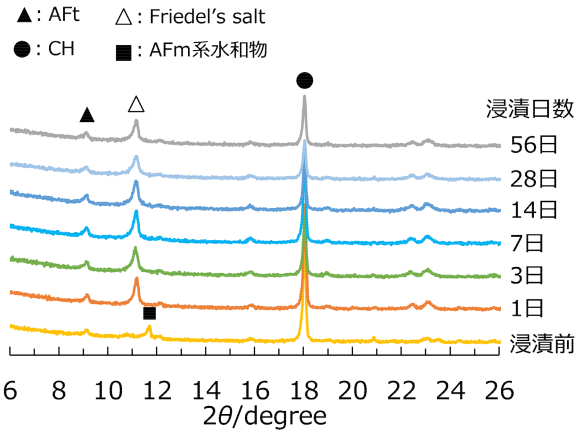
図－11　阿多シラスを用いた配合の XRD パターン



図－12　串良シラスを用いた配合の XRD パターン

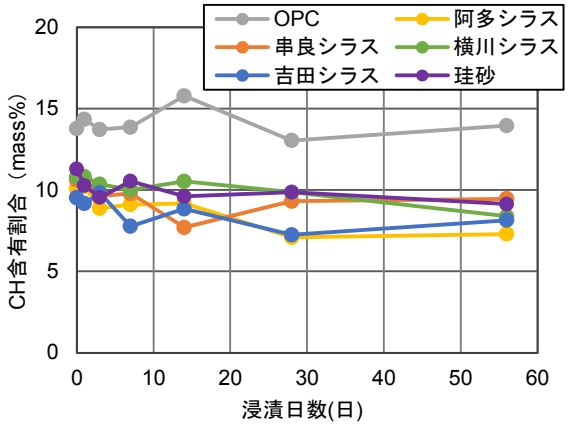


図－13　横川シラスを用いた配合の XRD パターン

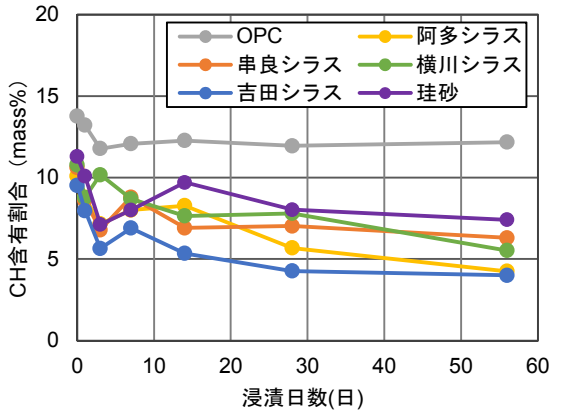


図－14　吉田シラスを用いた配合の XRD パターン

図－15 に封緘養生 28 日後に水中浸漬を実施したペースト供試体の CH 量の推移を，**図－16** に塩水浸漬試験前後の CH 量の推移を示す。なお，図中の浸漬日数 0 日は，材齢 28 日の CH 量を表している。**図－15** より，水中養生 3 日程度までは，全ての配合において CH 量は，ほぼ一定量となっているが，養生期間が経過するに伴い若干ではあるが，シラスを用いた配合において CH 量が減少する傾向にあることが確認できる。一方，**図－16** より，いずれの配合も塩水浸漬初期に急激な CH 量の減少が認められる。既往の研究 [9), 10)]では，NaCl 溶液に浸漬することにより，セメント硬化体中の Ca が溶脱することを報告している。本実験でも同様な現象が起きたと考えられる。しかし，シラスを混和した配合は，OPC のみの配合と比較して，CH 量の低下が大きい。これより，シラスを混和した供試体は，NaCl 溶液による溶脱に加えて，シラスと反応している可能性が高いと推察される。また，長期的にみると，シラスを用いた配合は，塩水に浸漬することにより，水中浸漬と比べ明らかに CH 量が低下することが確認できる。OPC を用いた配合では，CH 量の低下があまり見られないことから，供試体中の CH はシラスと反応し，CH 量が減少したと考えられる。



図－15　水中に浸漬した供試体の CH 量の推移



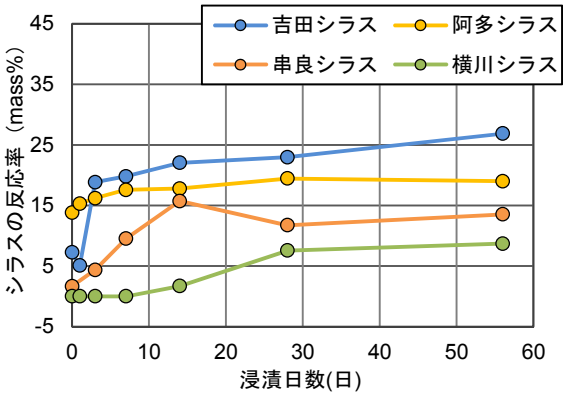
図－16　塩水浸漬試験前後の CH 量の推移

図－17 に封緘養生 28 日後に水中養生を実施したペースト供試体中の各シラスの反応率の推移を，図－18 に封緘養生後，塩水浸漬したペースト供試体中の各シラスの反応率を示す。ここで，図－17，図－18 ともに，浸漬日数 0 日は，材齢 28 日の反応率を示している。図－17 より，水中養生開始時（材齢 28 日）のシラスの反応率をみると阿多シラスの反応率が最も高い，これの現象について，カオリンの一種であるメタカオリンなどの粘土鉱物は，材齢初期において反応することが報告されている[11),12)]。そのため，カオリンの一種であるハロイサイトもメタカオリンと同様に水和初期に反応したため，阿多シラスの反応率が高くなったと推察される。しかし，その後の反応率はあまり増加しておらず，概ね一定となっていることが確認できる。このことから，阿多シラスはポゾラン反応性の低いシラスと考えられる。次に，吉田シラスをみると，水中養生開始 1 日目から 3 日目にかけて，反応率が大幅に増加している。その後，反応は緩やかに増加していき，反応率が 4 種類のシラスの中で最も高くなった。反応率が高くなった理由として，図－3 の XRD パターンより，吉田シラスの特徴であるが，全て非晶質な鉱物で構成されているためであると推察した。また，串良シラスおよび横川シラスを用いた配合では，水中に浸漬してから徐々に反応が進み，28 日以降，反応率が概ね一定となっていることを確認した。図－18 より，塩水に浸漬した供試体の反応率をみると，水中に浸漬したシラスの反応率に比べ，反応速度および，反応率が上昇していることが確認できる。これは，塩水に浸漬することにより，供試体内部のアルカリ濃度が増加したため，シラスの反応率および反応速度が増加したと考えられる。これは，図－16 の浸漬初期における CH 量の急激な減少からも推察できる。ここで，CH 量とシラスの反応率の関係を明らかにするために，塩水浸漬を実施した供試体の CH 量とシラスの反応率の関係を図－19 に示す。図より，CH 量の低下に伴いシラスの反応率が増加していることが確認できる。これより，供試体内部のシラスがポゾラン反応を起こし，ポゾラン反応生成物を生成したと考えられる。

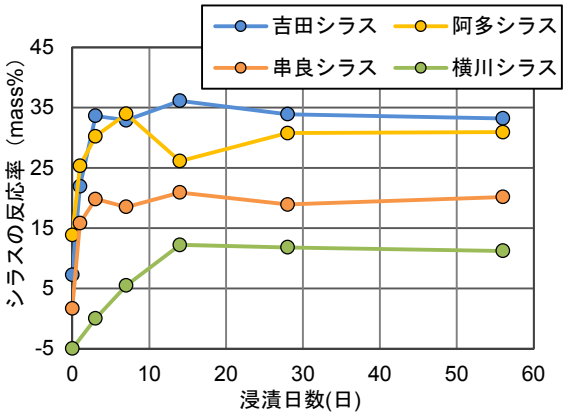
図－8，図－16 および図－18 より，シラスの反応率が増加した時期と，塩化物イオンの固定化率が増加した時期が一致することから，供試体中のシラスが CH と反応し，ポゾラン反応生成物が生成され，このポゾラン反応生成物によって塩化物イオンの固定率が上昇したと推察される。しかし，本実験の範囲では，新たにポゾラン反応生成物の同定ができなかったことから，今後，ポゾラン反応生成物を詳細に検討する必要がある。

5.3　モルタル供試体の塩分浸透特性

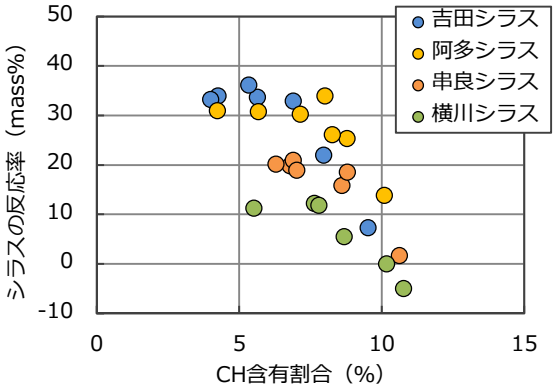
図－20 に養生 28 日後，塩水に 1 年浸漬した各モルタル供試体の全塩化物イオン量分布を，図－21 に可溶性塩化物イオン量分布を示す。また，得られた塩化物イオン量分布から拡散方程式を用いて推定した表面塩化物イオン濃度および見掛けの拡散係数を図－22 および図－23 に示す。図より，全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量ともに，シラスを混和材として利用したモルタル供試体は，モルタル内部への塩化物イオンの浸透を抑制していることが確認できる。用いたシラスによりその効果に差があるが，明らかに OPC よりも遮塩性が向上していると考えられる。阿多シラスを除くシラスを混和材



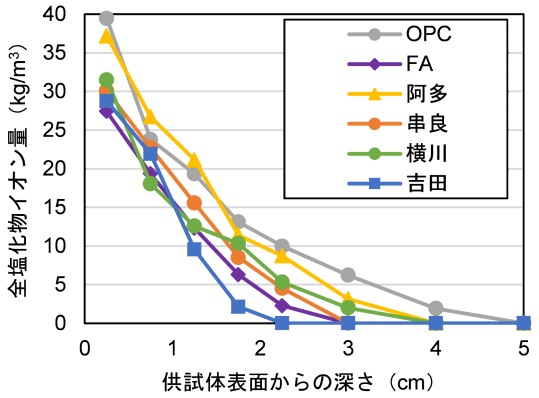
図－17　水中に養生したシラスの反応率



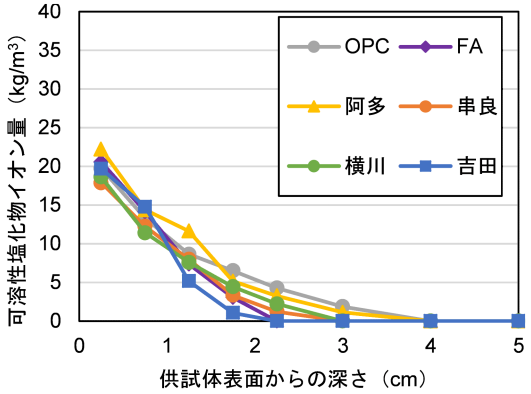
図－18　塩水浸漬したシラスの反応率



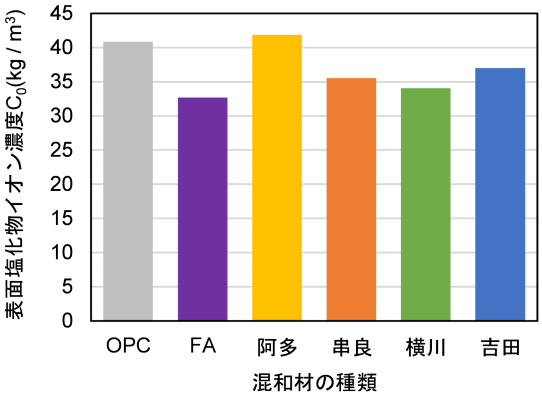
図－19　塩水浸漬したペースト供試体の CH 量とシラスの反応率の関係



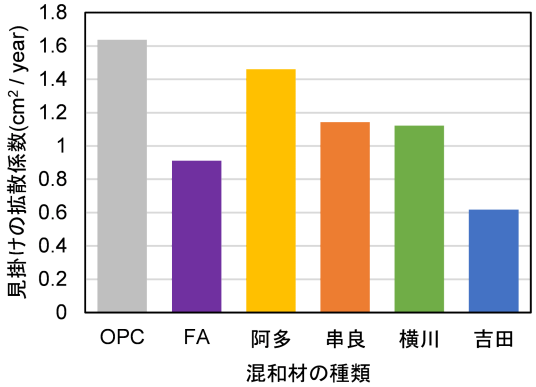
図－20　全塩化物イオン分布



図－21　可溶性塩化物イオン量分布



図－22　表面塩化物イオン濃度

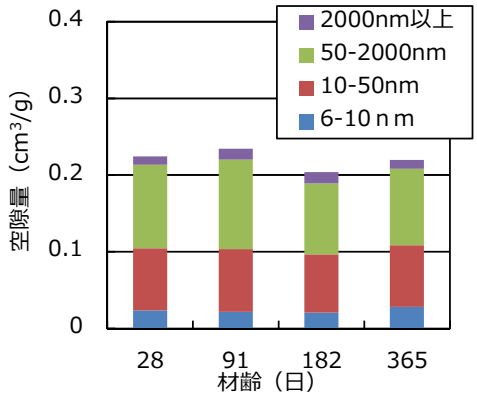


図－23　見掛けの拡散係数

として利用した配合では，表面塩化物イオン量が若干低下し，見かけの拡散係数が，OPC と比較して，串良シラスおよび横川シラスは 75%程度，吉田シラスは，40%程度に低減できると推察される。特に，吉田シラスを用いた配合は，FA を用いた配合よりも高い遮塩性も有する。

阿多シラスが他のシラスに比べ改善されなかった理由について，空隙率分布の結果を**図－24** および **25** に示す。なお，これらの結果は，本実験で用いた供試体と同配合のセメントペースト供試体に対して，水中浸漬を行った後の空隙量分布である。**図－24 および図－25** より，OPC を用いた供試体の総空隙量および空隙分布は，材齢によって変化しないことが確認できる。次に，シラスを用いた配合に着目すると，阿多シラス以外のシラスを用いた配合は，材齢の経過とともに，総空隙量が低下していることが確認できる。一方，阿多シラスを用いた供試体の総空隙量は，阿多シラスが反応することにより，材齢 91 日までは低下するものの，その後，総空隙量の変化はあまり見られない。また，比較的大きな細孔径となる 50nm から 2000nm の区分細孔量に着目すると，阿多シラス以外の配合は，材齢の経過に伴い，空隙量が低下するが，阿多シラスを用いた配合は，材齢 182 日以降低下しないことが確認できる。

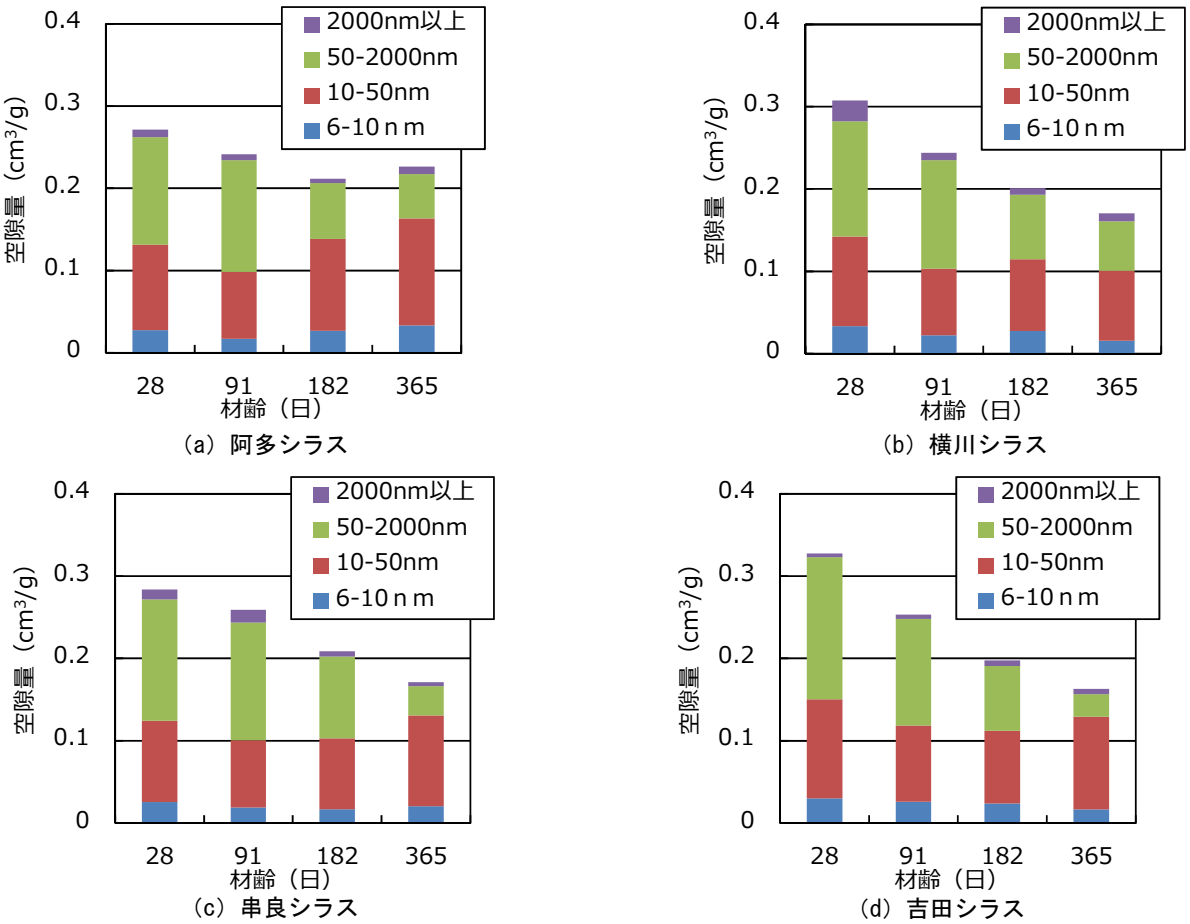
以上より，阿多シラスは，他のシラスと反応機構が異なることが予想されるとともに，長期的な緻密化が望めず，遮塩性があまり向上しなかったと考えられる。



図－24　水中養生を行ったペースト供試体の総空隙量（OPC）

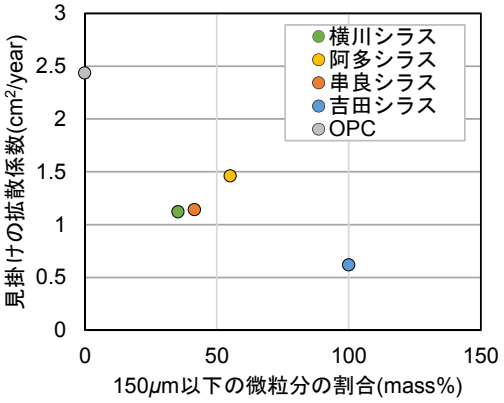
5.4　シラスに含まれる微粒分の検討

これまでの結果により，シラスを混和することにより，遮塩性が高まることが示された。しかし，シラスの種類によって，シラス自体の反応率や，遮塩性が異なる理由は明らかになっていない。本実験では，シラスの全粒径を粉砕して混和材として利用している。シラスの特徴として，シラスの微粒分に多くの非晶質を含み，粗粒分には軽石や斜長石類が多く含まれる。シラスの粒度分布により，粉砕した横川シラスおよび串良シラスの非晶質量は，少ないと予想される。一方，吉田シラスはほぼ全量が非晶質であると考えられるため，横川シラスおよび串良シラスの反応率および遮塩性は吉田シラスに比べ低い



（a）阿多シラス　（b）横川シラス　（c）串良シラス　（d）吉田シラス

図－25　水中養生を行ったペースト供試体の総空隙量



図－26　微粒分と見掛けの拡散係数の関係

結果となったと考えられる。そこで，**図－26** に各シラスの粒径 150μm 以下の微粒分の含有割合と，見掛けの拡散係数の関係を示す。また参考値として，150μm 以下の微粒分を含まない OPC の拡散係数も図にプロットしている。**図－26** より，阿多シラスを混和した供試体以外は，微粒分の含有割合が増加することによって見掛けの拡散係数は低下する傾向を得た。阿多シラスがこの傾向に当てはまらない理由としては，阿多シラスの微粒分は，1) ハロイサイトなどの風化した粘土鉱物を多く含有している点，2) ハロイサイト以外の鉱物は反応していないと考えられる点，以上 2 点が挙げられる。

以上より，本実験の範囲では，風化したシラスを除けば，シラスに含まれる微粒分の含有量が見掛けの拡散係数などの遮塩性に関係していると考えられる。しかし，サンプル数が少ないため，今後より詳細な検討が必要である。

6.　まとめ

本論文では，鹿児島県各地に分布するシラスを混和材として利用したセメント系材料の耐塩害性能を評価した。その際，主に，試験前後の生成物の変化や各種塩化物イオン量に着目することにより，シラスを用いた供試体の塩化物イオンとの反応性および遮塩性について明らかにすることを試みた。実験および考察から得られた知見を以下に示す。

1）シラスを用いたペースト供試体の塩化物イオン固定化能力は，OPC 単味のものより高い。これは，シラスを混和することにより供試体中のシラスが CH と反応し，ポゾラン反応生成物が生成され，このポゾラン反応生成物によって塩化物イオンの固定量が上昇したと推察される。しかし，本実験の範囲では，新たにポゾラン反応生成物の同定ができなかったことから，今後，ポゾラン反応生成物を詳細に検討する必要がある。

２）シラスを用いた供試体は，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り，供試体内部の細孔溶液中のアルカリ濃度が高まることにより，反応が促進されたと推察した。

３）シラスを用いたモルタル供試体の見掛けの拡散係数は, OPC 単味の配合と比較して, 大幅に低下し，優れた遮塩性を有する結果を得た。これは，シラスを混和することにより，供試体中のシラスがポゾラン反応によって，ポゾラン反応生成物が生成され，このポゾラン反応生成物によって供試体内部の構造が緻密化されたことにより，遮塩性が向上したと推察される。

４）シラスに含まれる 150μm 以下の微粒分の割合が大きいほど，遮塩性が高いことが明らかとなった。これは，150μm 以下の微粒分が，非晶質で構成されているためである。ただし，阿多シラスのような風化しているシラスは例外である。

５）阿多シラスのような風化したシラスは，混和材利用には向いていないと考えられる。風化したシラスは，ポゾラン反応性が低下するためである。

６）シラスは遮塩性を向上させる混和材としての利用できる可能性があることを確認することができた。全量のシラスから微粒分を取り出す分級システムが構築できれば，その効果はより向上するものと推察される。

謝辞：本研究の実験に際し，鹿児島大学大学院海洋土木工学専攻修士 2 年里山永光君の多大なる協力の下，行われた。ここに記し，謝意を表する。また，本研究は，国交省鹿児島港湾空港整備事務所との共同研究の成果の一部である。

参　考　文　献

1)　横山勝三：シラス学－九州南部の巨大火砕流堆積物－，古今書院，2003

2)　大庭昇，露木利貞，海老原紘子：シラスの鉱物組成，化学組成および成因，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol.58，No.3，pp.81-91，1967

3)　武若耕司，松本進，川俣孝治：しらすのコンクリート用骨材への利用に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.9, No.1, pp.7-12，1987

4)　武若耕司: しらすの利用によるコンクリートの耐久性改善に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.11, No.1, pp.551-556, 1989

5)　奥地栄祐，武若耕司，山口明伸，馬庭秀士：しらすを利用したプレテンション橋桁の実用性に関する研究, コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.2，pp.619-624，2002

6)　大園理貴，武若耕司，山口明伸，前園祐也：実海洋環境下で長期暴露を行ったシラスコンクリートの防食性能コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.988-993，2014

7)　長沢敬之助: カオリン鉱物の生成と変化に関する研究 -とくにカオリナイトとハロイサイトの産状と鉱物学的性質との関係について-, 静岡大学地球科学研究報告，Vol.3，pp.17-33，1978.3

8)　大沢栄也，坂井悦郎，大門正機：フライアッシューセメント系水和におけるフライアッシュの反応率, セメント・コンクリート論文集, No.53，pp.96-101，1999

9)　井元晴丈，藏重勲，廣永道彦，横関康祐：塩化ナトリウム水溶液に浸漬させた普通ポルトランドセメント硬化体の溶脱挙動, コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.903-908，2004

10)　藏重勲，廣永道彦，庭瀬一仁：塩化物・炭酸水素イオン共存溶液中におけるセメント硬化体の溶脱挙動, コンクリート工学年次論文集, Vol.29，No.1，pp.909-914，2007

11)　河合研至，井上英司，田澤栄一：各種混和材を含むモルタルの諸特性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.14，No.1，pp.297-302，1992

12)　山本大介，佐川康貴，坂口伸也，柏木武春：メタカオリン含有人工ポゾランを用いたコンクリートの強度発現性および塩分浸透抵抗性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.1933-1938，2015

（原稿受理年月日：2017 年 7 月 10 日）

Study on Chloride Penetration Resistance of Mortar Using Shirasu as Cement Replacement Material

By Takayuki Fukunaga, Koji Takewaka, Toshinobu Yamaguchi and Yoshikazu Akira

Concrete Research and Technology, Vol.29, 2018

Synopsis: This study aims to evaluate the effect of Shirasu substitution on the chloride penetration resistance in OPC paste and mortar. To evaluate said effect, a salt water immersion test was carried out. The results showed that use of Shirasu promotes high chloride resistance. This was considered to be due to the pozzolanic reaction leading to the formation of new hydrates and hence densification of the matrix and fixation of chloride ion. The pozzolanic reaction rate increased under saline condition. Further, higher content of fine particles in Shirasu was found to result in higher pozzolanic reaction rate and chloride resistance.

Keywords: Shirasu, admixture, Pozzolanic reaction, Chloride penetration resistance