

論文 シラスを混和材として利用したモルタル供試体の遮塩性について

福永 隆之^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口 明伸^{*3}・審良 善和^{*4}

要旨：建設分野においては、火砕流堆積物の一種であるシラスを細骨材として利用したシラスコンクリートが実用化されているが、細骨材以外では十分に利用されているとは言えず、さらなる建設分野での活用方法の検討が望まれている。そこで本研究では、鹿児島県各地のシラスを採取し、採取したシラスを微粉碎したものを混和材として利用した。モルタル供試体を塩水浸漬することにより、シラスを混和した供試体の遮塩性能について検討した。その結果、シラスを混和することにより、遮塩性能が向上すること、シラス中の粒径 150 μ m 以下の微粒分の含有割合が大きいほど、耐塩害性能が向上することが明らかとなった。

キーワード：シラス, 混和材, 微粒分, ポゾラン反応, 見かけの拡散係数

1. はじめに

南九州には火砕流堆積物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 m³ とされている¹⁾。シラスは、通常の土砂に比べ微粒分が多く、粒子の形状が悪いといった特徴を有し、JIS の規定に満足しない材料である。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。近年、これまで使用されてきた天然の材料が枯渇してきたことから、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), 5)}。武若らは、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⁶⁾。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⁷⁾。現状では、シラスは細骨材としての利用が主であり、土木・建築分野での利用は限定的であり、シラスの更なる有効的な利用方法が望まれている。シラスの他の活用方法として混和

材としての利用が挙げられるが、これに関する研究^{4), 5)}は少ない。加えて、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、採取した数種類のシラスを用いて作製した供試体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。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よりも 7 万年早く発生した阿多火砕流が由来となっている。横川シラスおよび串良シラスは、両者とも代表的な火砕

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	噴火場所から堆積地までの推定距離 (km)	備考
阿多シラス	10 万年前 (阿多火砕流)	陸地	40	呼び寸法 5mm のふるいを通過した試料を使用
串良シラス	3 万年前 (入戸火砕流)	陸地	20	
横川シラス			40	
吉田シラス	50 万年前 (不明)	湖や川	不明	

*1 鹿児島工業高等専門学校 技術室 博士(工学) (正会員)

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科教授 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科准教授 博士(工学) (正会員)

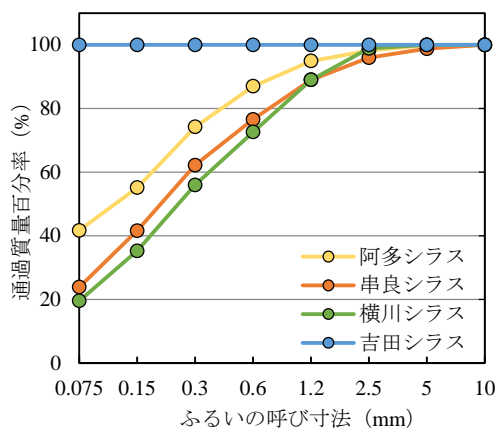


図-1 各シラスのふるい分け試験結果

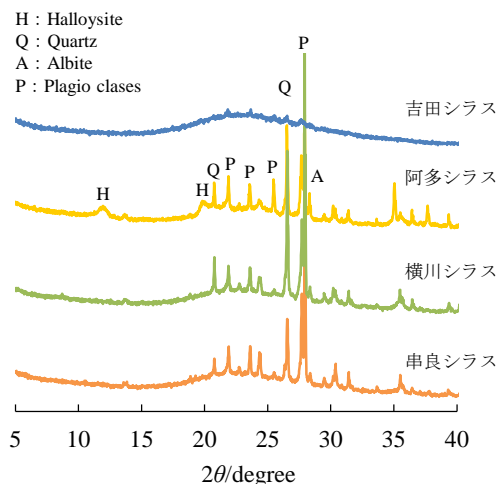


図-2 各シラスの XRD パターン

表-2 採取したシラスの化学組成および密度

試料名	化学組成 (mass%)						密度 (g/cm ³)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
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

流である入戸火砕流だが、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。

図-1に各シラスのふるい分け試験の結果を示す。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。特に吉田シラスは、75μm以下の微粒分のみで構成されていることが確認できる。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-2に粒径5mm以下の各シラスの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、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、鉍

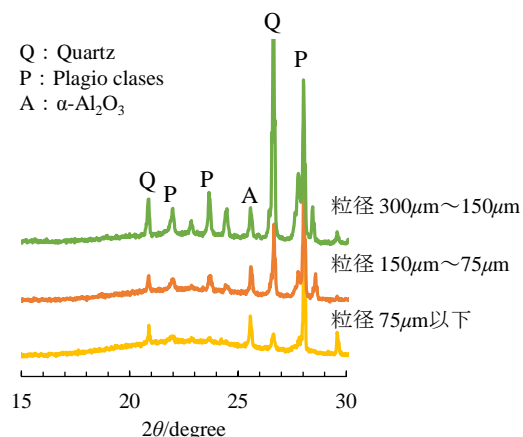


図-3 横川シラスの粒径ごとの XRD パターン

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、同じ鉍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、粘土鉍物であるハロイサイト(Halloysite)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、ハロイサイトに変質することが報告されている⁸⁾。阿多火砕流は、入戸火砕流よりも約70000年前に噴火が発生している。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-3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。

普通ポルトランドセメント（以下、OPC）を用い、混和材として、シラスおよびJIS II種のフライアッシュ（以下、FA）を用いた。混和材の原料であるシラスは、前述した4種類のシラスを使用し、これらのシラスに対して振動ミル機を用いて微粉砕を行い、粒径を調整した試料を使用した。なお、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4500cm²/gから5500cm²/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、ブレン値が6000cm²/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、練混ぜ水は、水道水を使用した。

3. 実験概要

3.1 使用材料

表-3に本実験で使用した材料を示す。セメントは普

表-3 本実験に使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /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		
細骨材	川砂	富士川産	2.64	—	吸水率：1.76%

表-4 モルタル供試体の配(調)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	—	3	256	512	—	—	—	—	—	1535	
2		0.1		255	458	51	—	—	—	—	1528	
3				254	459	—	51	—	—	—	1529	
4				255	459	—	—	51	—	—	1529	
5				255	458	—	—	—	51	—	1527	
6		0.2		254	406	101	—	—	—	—	1521	
7				254	406	—	101	—	—	—	1522	
8				254	406	—	—	101	—	—	1522	
9				253	405	—	—	—	101	—	1519	
10		0.3		253	405	—	—	—	—	101	1517	
11				252	353	151	—	—	—	—	1514	
12				253	354	—	152	—	—	—	1516	
13				253	354	—	—	152	—	—	1515	
14				252	353	—	—	—	151	—	1511	

3.2 供試体作製方法

本研究では、モルタル供試体を作製し実験を行った。配(調)合を表-4に示す。結合材として、OPC単味のもの、FAおよび各シラスをOPCに10, 20および30mass%混和したものを使用した。モルタル供試体の細骨材・結合材比は、0.3とし、JIS R 5201に準拠し供試体を作製した。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。なお、供試体の形状は4×4×16cmとした。

3.3 塩水による浸漬試験

材齢28日に達した後、試験面以外の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間隔で切断した後、粉砕することにより試料を調整した。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。また、塩分浸透特性を明らかにするため、見掛けの拡散係数および表面塩化物イオン量を求めた。見掛けの拡散係数は、土木学会規準のSCE-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. 実験結果

図-4に各供試体の全塩化物イオン分布を、図-5に可溶性塩化物イオン分布をそれぞれ示す。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。また、シラスの混和率が増加することによって、塩化物イオンの浸透深さは、大幅に小さくなっている。各シラスの遮塩性についてみると、混和率の違いに関わらず、吉田シラス、串良シラス、横川シラス、阿多シラスの順に高いことが確認できる。特に、吉田シラスを用いた供試体は、混和率20%の結果から、フライアッシュよりも高い遮塩性を有していることを確認した。一方、シラス中で最も遮塩性が低い阿多シラスにおいても、OPCと同程度あるいはOPC以上の遮塩性があることを確認した。また、シラスを混和した供試体は、表面の塩化物イオン濃度がOPCよりも高いことから、シラスのポズラン反応により、コンクリート組織がより緻密化され、塩分浸透を防いでいると考えられる。

図-6および図-7に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量およ

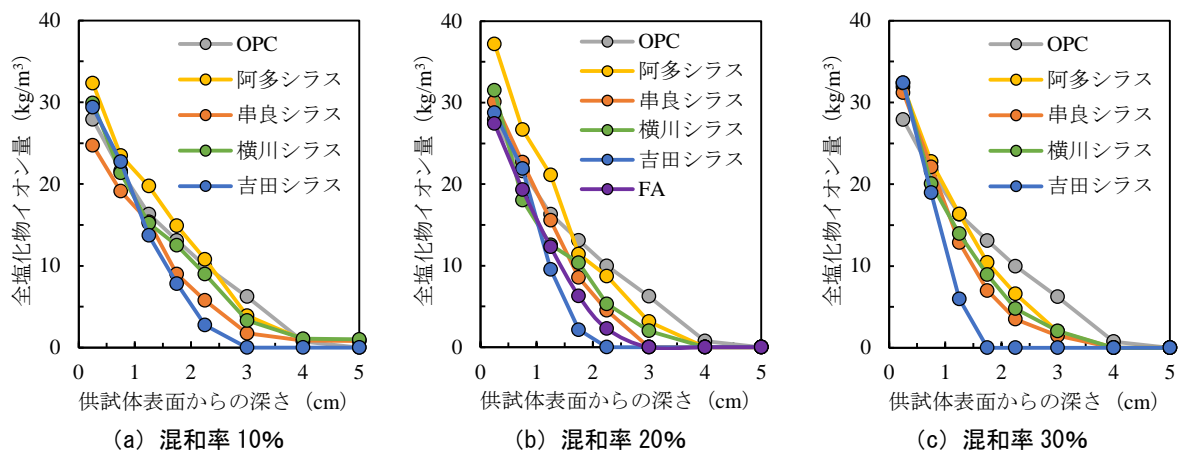


図-4 各供試体の全塩化物イオン分布

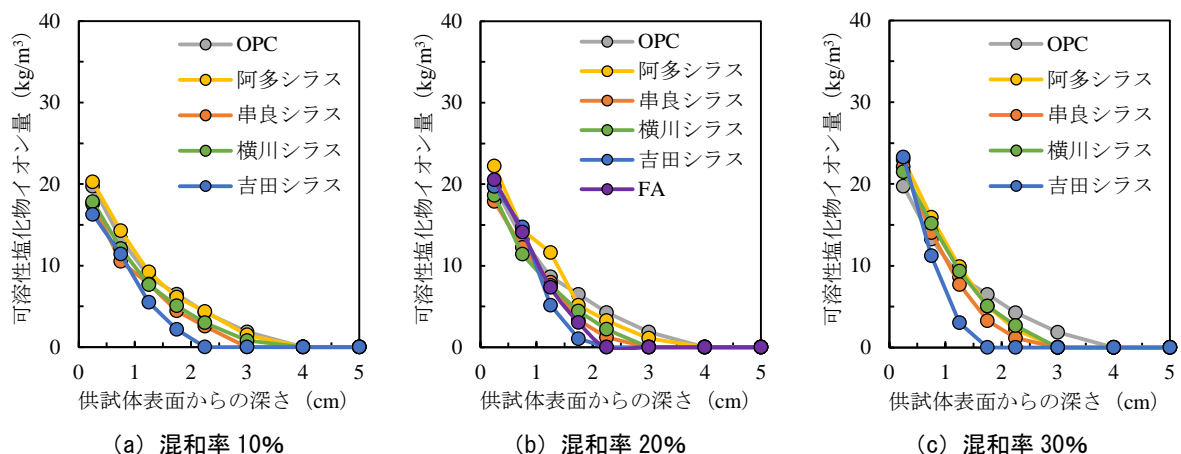


図-5 各供試体の可溶性塩化物イオン分布

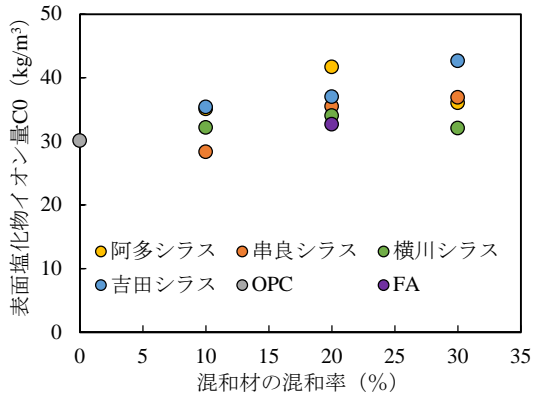


図-6 表面塩化物イオン量 C0

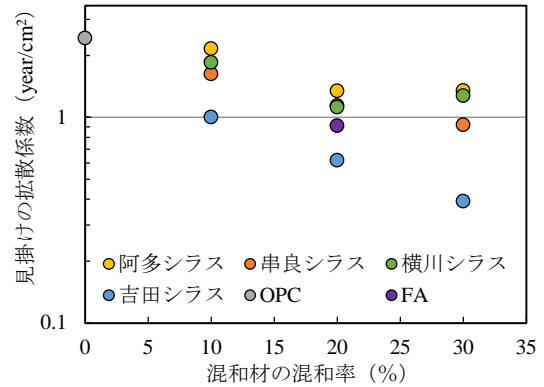
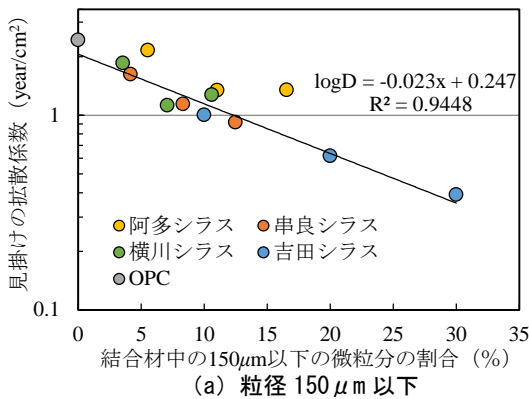
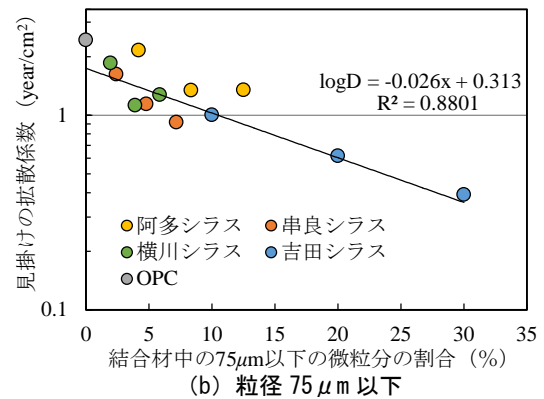


図-7 見掛けの拡散係数

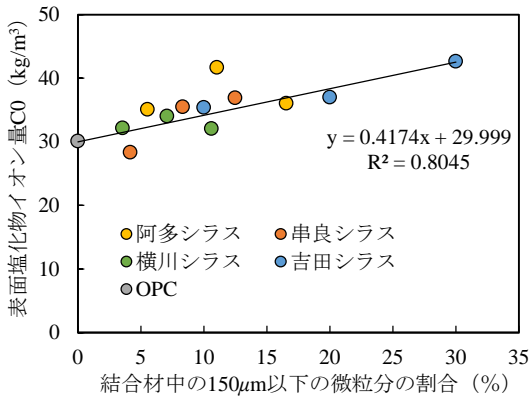


(a) 粒径 150µm 以下

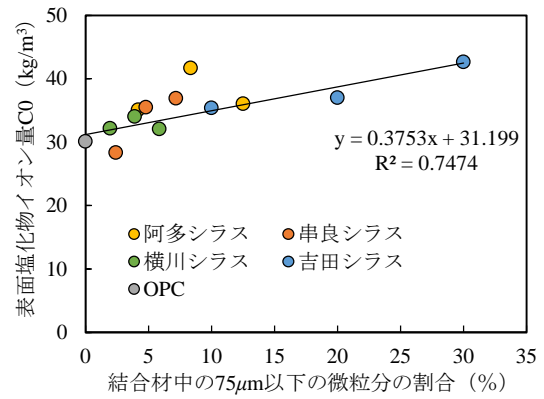


(b) 粒径 75µm 以下

図-8 結合材中に占めるシラスの微粒分の割合と見掛けの拡散係数の関係



(a) 粒径 150µm 以下



(b) 粒径 75µm 以下

図-9 結合材中に占めるシラスの微粒分の割合と表面塩化物イオン量の関係

び見掛けの拡散係数を示す。図-6 より、全ての供試体の表面塩化物イオン量は、 30kg/m^3 と高い。これは、塩水浸漬に用いた塩水の NaCl 濃度が 10% と高い塩水を使用したためだと考えられる。各供試体を比較すると、シラスを用いた供試体は OPC のみの配合よりも、表面塩化物イオン量が多い。また、シラスの混和量が増加するに伴い、表面塩化物イオン量も増加する傾向を得た。これは、シラスを混和することにより、供試体が緻密化し、塩化物イオンが供試体表層に蓄積されたためと考えられる。次に、見掛けの拡散係数を見てみると、シラスを混和することにより、OPC よりも値が低くなる結果を得た。また、シラスの混和率が増加するごとに、見掛けの拡散

係数は、低下する傾向にある。特に吉田シラスを用いた供試体の見掛けの拡散係数は、この傾向が大きい。

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、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。図-3 に示したように、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ラスに比べ低い結果となったと考えられる。そこで、見掛けの拡散係数と微粒分の関係を明らかにするため、図-8 に各ラスの微粒分が結合材中に占める割合と見掛けの拡散係数の関係を、図-9 に各ラスの微粒分が結合材中に占める割合と表面塩化物イオン量の関係をそれぞれ示す。また参考値として、ラスを含まない OPC の微粒分の割合は、0 として図にプロットしている。なお、グラフ上の近似式は、阿多ラス以外の供試体をプロットした点を基に算出した。これは、既往の研究により、阿多ラスは、ハロイサイトなど風化した粘土を含有しているため、セメントの反応性が、他のラスと異なる^{9), 10)}ためである。図より、見掛けの拡散係数および表面塩化物イオン量と結合材中の微粒分の割合の関係は、結合材中の OPC の含有量が異なるにも関わらず、高い相関を得ている。また、粒径ごとに算出した近似式の決定係数に着目すると、非晶質の割合が最も高い粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の決定係数は、 $150\mu\text{m}$ 以下の決定係数よりも低い結果となった。しかし、このような結果となった理由は明らかになっていないため、今後より詳細に検討する必要がある。

以上より、本実験での範囲では、ラスに含まれる $150\mu\text{m}$ 以下の微粒分の含有量が見掛けの拡散係数や表面塩化物イオン量などの遮塩性に関係しており、これらの関係から得た近似式を用いることより、ラスを混和材として用いた配合の遮塩性能を評価できると考えられる。

5. まとめ

本研究では、南九州に広く分布するラスを混和材として利用するために、鹿児島県内各地のラスを混和材として利用したモルタル供試体を作製し、各種検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) ラスを用いたモルタル供試体は、OPC 単味の配合と比較して、高い遮塩性を有している。特に吉田ラスなど非晶質が多く含まれるラスを混和することにより、塩分の浸透を大幅に防ぐことができる。
- (2) 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、優れた遮塩性能を有する結果を得た。また、ラスの混和率が増加することにより、見掛けの拡散係数は、低下する傾向を得た。
- (3) 以上より、ラスを混和した供試体の遮塩性能は、結合材中の $150\mu\text{m}$ 以下の割合が、密接に関係していると推察した。また、結合材中の $150\mu\text{m}$ 以下の微粒分の割合が分かれば、目標となる遮塩性能を得るために必要なラスの混和量が算出できる可能性が高いことが明らかとなった。

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。また、本研究は、国土交通省九州地方整備局鹿児島港湾空港工事事務所との共同研究により実施している研究の一部であることを付記する。

参考文献

- 1) 横山勝三：ラス学—九州南部の巨大火砕流堆積物—，古今書院，2003
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 武若耕司：ラスを利用したコンクリート用混和材の開発に関する研究，材料，Vol.48，No.11，pp.1300-1307，1999
- 5) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：比重選別・分級したラスの活用に関するコンクリート分野における実験的研究，セメントコンクリート論文集，Vol.70，pp.580-587，2016
- 6) 前田聡，武若耕司，山口明伸，湊田和樹：コンクリート用細骨材のラスの特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.2069-2074，2006
- 7) 里山永光，武若耕司，山口明伸，審良善和：干満帯に長期暴露した供試体によるラスコンクリートの耐久性評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.775-780，2017
- 8) 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
- 9) 福永隆之，武若耕司，審良善和，里山永光：ラスを混和したセメントの塩化物イオンとの反応性に関する一考察，第 71 回セメント技術大会講演要旨，71 巻，pp.10-11，2017
- 10) 福永隆之，里山永光，武若耕司，山口明伸：各地域のラスを混和材として利用した際にセメントに与える影響について，土木学会第 72 回年次学術講演会講演概要集，V-373，2017