

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

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

2018年3月

福永 隆之

Fukunaga, Takayuki



## 目次

第1章 序論	3
1.1 本論文の背景と目的	3
1.2 本論文の構成	4
第1章の参考文献	5
第2章 既往の研究	7
2.1 概説	9
2.2 シラスの概要	9
2.3 シラスの建設材料への活用方法	10
2.3.1 シラスコンクリートの概要	10
2.3.2 シラス中の微粒分を除去した細骨材へ利用した検討	20
2.3.3 シラスを混和材として利用した検討	21
2.3.4 シラスをジオポリマーとして利用した研究	22
2.4 本章のまとめ	23
第2章の参考文献	24
第3章 シラスの反応性について	27
3.1 概説	29
3.2 本実験で使用したシラスの諸物性	29
3.2.1 使用したシラスについて	29
(1) シラスの粒度について	30
(2) シラスの化学組成および鉱物組成について	31
(3) 粒度の違いによるシラスの組成について	32
3.3 シラスとセメントとの反応について	37
3.3.1 試験概要	37
3.3.1.1 使用材料	37
3.3.1.2 供試体作製方法	37
3.3.2 測定項目	39
3.3.3 実験結果および考察	40
(1) 阿多シラスの反応について	40
(2) 入戸火砕流由来のシラスの反応について	45
(3) 吉田シラスの反応について	53
(4) セメントと反応するシラスの成分について	58
(5) シラスを混和した供試体の物理的性質について	64

3.4 本章のまとめ	68
第3章の参考文献	69
<b>第4章 混和材料への適応可能性について</b>	<b>71</b>
4.1 概説	73
4.2 シラスを混和材として用いたモルタル供試体の圧縮強度について	73
4.2.1 試験概要	73
4.2.1.1 使用材料	73
4.2.1.2 供試体作製方法	73
4.2.1.3 圧縮強度試験	73
4.2.2 実験結果および考察	75
4.3 シラスを用いたペースト供試体の塩水環境下での反応について	78
4.3.1 試験概要	78
4.3.1.1 使用材料	78
4.3.1.2 供試体作製方法	79
4.3.1.3 塩水浸漬試験	79
4.3.3 測定項目	79
4.3.4 実験結果および考察	80
(1) 浸漬後の塩化物イオン量	80
(2) 浸漬前後水和生成物	82
4.4 シラスを混和材として用いたモルタル供試体の遮塩性能について	88
4.4.1 試験概要	88
4.4.1.1 使用材料	88
4.4.1.2 供試体作製方法	88
4.4.1.3 塩水浸漬試験	88
4.4.1.2 測定項目	89
4.4.2 実験結果および考察	90
(1) 塩分浸透性について	90
(2) 遮塩性能を決定づける要因の検討	96
4.5 本章のまとめ	102
第4章の参考文献	104
<b>第5章 廃石膏を用いた地盤改良材への適用可能性について</b>	<b>105</b>
5.1 概説	107
5.2 本実験で使用した廃石膏について	107
5.3 シラスのフッ素に対する不溶効果の検討	109
5.3.1 試験概要	109

5.2.1.1 使用材料	109
5.2.1.2 フッ素含有量の測定方法試験方法	109
5.2.1.3 試験方法	110
5.3.2 試験結果および考察	111
5.4 シラスを地盤改良材へ用いた検討	112
5.4.1 試験概要	112
5.4.1.1 使用材料	112
5.4.1.2 供試体作製方法	112
5.4.1.3 試験方法	113
5.4.2 実験結果および考察	113
(1) 地盤改良材のフッ素溶出について	113
(2) 地盤改良材の強度特性	116
5.5 本章のまとめ	117
第5章の参考文献	118
<b>第6章 ジオポリマー硬化体への適用可能性について</b>	<b>119</b>
6.1 概説	121
6.2 シラスをジオポリマーの活性フィラーとして利用した場合の反応について	121
6.2.1 試験概要	121
6.2.1.1 使用材料	121
6.2.1.2 供試体作製方法	122
6.2.1.3 試験方法	122
6.2.1 実験結果および考察	122
6.3 本章のまとめ	127
第6章の参考文献	128
<b>第7章 結論</b>	<b>129</b>
7.1 本研究の総括	131
<b>謝辞</b>	<b>135</b>



# 第 1 章

## 序論





## 第1章 序論

### 1.1 本論文の背景と目的

火山大国である日本は、全国に110もの活火山が存在する<sup>1)</sup>。とりわけ鹿児島県には、霧島火山山脈と呼ばれる11の活火山が連なっている<sup>2)</sup>。これらの活火山はカルデラの形成を伴うような大規模な火山噴火から、小規模なものまで、大小さまざまな噴火を起こしてきた。これまで、多くの火砕流が噴出し、堆積することにより、鹿児島県の地層が形成されてきた。現在の鹿児島県の地形に大きな影響を与えたのは、約3万年前に始良カルデラから噴火した入戸火砕流である。この火砕流は、鹿児島県本土全域から熊本・宮崎両県の南部地域まで到達し、南九州全域に堆積したといわれる。この入戸火砕流が堆積した際に形成されたものがシラスと呼ばれるものである。この火砕流堆積物であるシラスは、鹿児島県本土の約50%である3427km<sup>2</sup>を占め、鹿児島湾周辺で厚さ数10~200mのシラス台地を形成している。その厚さを平均50mとすると、埋蔵量は、約750億m<sup>3</sup>ほど堆積しているといわれている<sup>2), 3)</sup>。この無尽蔵に堆積しているシラスを産業に活かすことが望まれている。

建設分野において、戦前からシラスを建設材料として利用するための検討<sup>4)</sup>がなされてきた。しかし、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、コンクリート用細骨材のJISの項目が不適合のため、建設材料として、あまり活用されていなかった。

しかし、日本社会の高度経済成長期以降のコンクリート生産量の急激な増加に伴って、川砂の枯渇が懸念され始め海砂が代用されていたが、環境保全や海洋資源の保護の立場から海砂の採集を規制するようになり、海砂の代替材料が望まれている。このような背景から、海砂の代替材料としてのシラスが注目され、シラスを骨材の材料として有効活用するための研究<sup>5), 6), 7)</sup>が盛んに行われている。その結果、シラスは石炭灰と同様にポゾラン反応を起こす材料ということが明らかになっている。そして、近年では、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、鹿児島県では、シラスを細骨材として用いるコンクリートの設計施工マニュアルが制定され、コンクリート二次製品としての利用や、港湾施設や温泉地帯の橋梁の基礎部など様々な場所に使用されている。加えて最近では、シラスコンクリートは海洋環境下で優れた遮塩性能を持つことが報告されている<sup>8), 9)</sup>。

このようにシラスを建設材料に使用すると優れた性能を発揮することが明らかになっている。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望まれている。

そこで本研究では、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検討を行い、そのメカニズムを明らかにするとともに、鹿児島県各地に堆積するシラスを建設材料へ活用するため方法を提案した。

## 1.2 本論文の構成

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、本研究で使用した数種類のシラスの物性を試験により明確にするとともに、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およびモルタルの圧縮強度と内部空隙量の測定、および水和生成物の同定等より、シラス微粒分とセメントの反応性についての定量化を試みた。

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て、シラスを混和材として利用したセメント系材料を評価した。

第5章は、第3章の結果を受け、シラスを地盤改良材の原料として活用するために、建設廃材である廃石膏とシラスおよびセメントを利用した地盤改良材を作製し、作製した地盤改良材について圧縮強度や水和生成物などからシラスを用いた地盤改良材の適応を試みた。

第6章は、シラスをジオポリマーの活性フィラーとして利用するために、シラスを用いてジオポリマーモルタルを作製し、圧縮強度や反応生成物などを明らかにし、シラスのジオポリマーへの適応を検討した。

第7章は、各章で得られた結果を取り纏めて結論とした。

参考文献

- 1) 井村隆介：南九州の巨大噴火と環境変化，日本生態学会誌，No.66，pp.707-714，2016
- 2) 鹿児島県地質図編集委員会編：鹿児島県の地質図，鹿児島県企画部企画調整課，pp1～3，1990
- 3) 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，pp.177，2000
- 4) 福島彌六，井村隆介：石灰或はセメント凝結材としての本邦産岩石風化物に関する調査及試験（第3報）火山灰砂「シラス」に就て（鹿児島県），大日本窯業協会誌，No.51，pp.36-42，1943
- 5) 武若耕司，松本進，川俣孝治：しらすのコンクリート用細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報告集，Vol.9，No.1，pp.7-12，1987
- 6) 川俣孝治，武若耕司，松本進：しらすを細骨材として用いたコンクリートの実用性に関する検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.10，No.2，pp.577-582，1988
- 7) 武若耕司：シ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
- 8) 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報告集，Vol.11，No.1，pp.551-556，1989
- 9) 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シ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



## 第 2 章

### 既往の研究



## 第2章 既往の研究

### 2.1 概説

本章では、シラスの一般的な性質およびシラスを建設材料への利用に関する既往の研究、報告について調査および整理を行い、シラスを建設材料へ使用することになった経緯やシラスを建設材料へ活用方法および課題について提示する。

### 2.2 シラスの概要

シラスは、一般に火山噴出物の一種である南九州に多量に存在する火砕流堆積物の総称として使用されるが、もともと白色砂質堆積物を指す鹿児島地方の方言に由来し、その語源は「白砂」または「白州」であり、正式な岩石名は「軽石凝灰角岩」と言う<sup>1)</sup>。地質学的には火砕流堆積物の非溶結部のことを指す。既往の研究<sup>例えば、1), 2), 3), 4)</sup>より、シラスの組成の大部分は火山ガラスで約80%含まれており、その他、輝石や斜長石がわずかに含まれている。火山ガラスの中には気泡が多く含まれており、空隙の多い発泡状のものである。近年の報告<sup>5)</sup>では、鹿児島県におけるシラスの堆積量は、750億m<sup>3</sup>とされている。

鹿児島県には多数のカルデラが存在する。カルデラの存在は、同じような大規模噴火と火砕流の発生が起きていたことを示している。南九州で発生した噴火マグニチュードが7を超えるような大規模噴火を表-2.1に示す<sup>6)</sup>。表に示すように、様々な年代において各カルデラから噴火による火砕流が発生していることが確認できる。そのなかで、最大規模と言われているのは、約3万年前に始良カルデラで起きた巨大噴火によって発生した入戸火砕流である。この火砕流の噴出量は約200km<sup>3</sup>に達し、それに加えて始良Tn火山灰と呼ばれる火山灰約150km<sup>3</sup>が日本全国に降り注いだと言われている<sup>6)</sup>。この入戸火砕流は、鹿児島県広域に分布しており、現在の鹿児島県の台地を形成している。

このように堆積したシラスは、一般に台地を構成している。堆積したシラスのうち、侵食および運搬作用を受けていないシラスを一次シラスといい、侵食、運搬作用により水中及び陸上に再度堆積したシラスを二次シラスという。さらに、地山に堆積した一次シラスを地山シラスという。また、噴出源によってシラスの堆積年代が異なることから、その物性も異なることが報告されている。また、二次シラスは堆積した環境によって複数の噴出源が由来となるシラスが混在している場所もある。

表-2.1 南九州で起きた大規模噴火<sup>6)</sup>

噴火名	噴火が発生した時期	カルデラ名	火砕流名
加久藤噴火	約30万年前	加久藤カルデラ	加久藤火砕流
阿多噴火	約10万年前	阿多カルデラ	阿多火砕流
始良Tn噴火	約3万年前	始良カルデラ	入戸火砕流
鬼海アカホヤ噴火	約7300年前	鬼海カルデラ	幸屋火砕流

### 2.3 シラスの建設材料への活用方法

シラスはこれまでに、様々な分野で天然資源として利用されている。ここでは、建設材料に限定して既往の研究を取りまとめる。

#### 2.3.1 シラスコンクリートの概要

2.2 で述べたように鹿児島県には、シラスが大量に堆積している。このシラスは乱した状態では、砂状になることから、このシラスを細骨材に使用する研究が古くからなされていた<sup>例えば7),8),9)など</sup>。しかしながら、福島らは、シラスは、微粒分が多くて流動性が悪くなるため施工には向いていないと報告しているように、シラスは建設材料として活用されなかった。しかし、戦後の復興と経済の高度成長に伴う建設ラッシュにより、枯渇化が生じた川砂や陸砂に代わって骨材需要を支えた海砂も、近年では海洋環境保護の観点から年々採取が困難になりつつある。鹿児島県でも同様に海砂採取が厳しい状況となったため、コンクリート構造物の持続的な建設を維持するために、平成10年に鹿児島県公共事業等骨材確保対策協議会が発足され、その中で、海砂採取量の漸減が提言され、海砂の不足分を補うための代替材料が望まれるようになった<sup>10)</sup>。このような背景から、シラスを細骨材への利用するための研究が本格的に行われるようになった。そして2001年に鹿児島県において、シラスコンクリート設置委員会が設置され、実構造物を対象としたシラスコンクリートを用いたモデル工事を行ってきた。その結果、2006年1月に、鹿児島県より「2005年制定 シラスを細骨材として用いるコンクリートの設計施工マニュアル(案)」(以下、マニュアル(案)と称す)が制定され、実構造物としての実用化がなされた。本項では、シラスを細骨材として活用したシラスコンクリートについて示す。

##### (1) シラス細骨材について<sup>10),11)</sup>

乱した状態のシラスには、ミクロンオーダーの微粒子から数10cmにも及ぶ軽石塊まで含まれている。マニュアル(案)では、このうちした状態の地山シラスのうち、呼び寸法5mmの網ふるいを通過するものをシラス細骨材と定義している。このため、シラス細骨材中には、粒径が0.15mm以下のものが全体の20%~40%、0.075mm以下に限定しても10%~30%含まれる(図-2.1)。これらの微粒分は、フレッシュコンクリートの流動性を阻害し、単位水量の増大を引き起こすことが明らかである。しかし、武若ら<sup>12)</sup>は、シラスの微粒分ではポズラン反応を起こし、硬化コンクリートの品質向上が期待できることを報告している。加えて、微粒分を除去しないため、エネルギーおよびコストの削減ができることから、マニュアル(案)では、微粒分を除去しないシラスを使用することとしている<sup>11)</sup>。



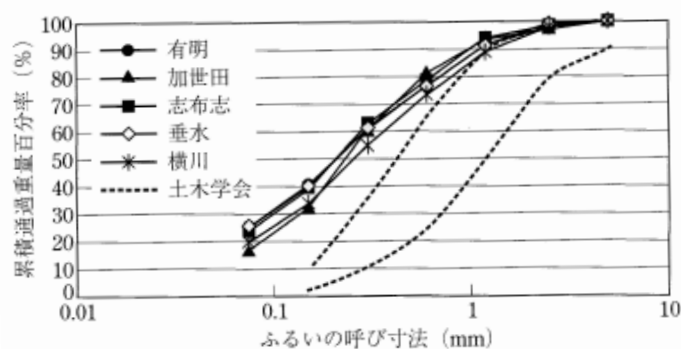


図-2.1 シラスの粒度分布<sup>10)</sup>

表-2.2 一般的なシラスの物性<sup>13)</sup>

	一般的な川砂	シラス	
		最小～最大	平均
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.5～2.65	2.0～2.25	2.18
吸水率 (%)	1～3	2.5～9.2	4.97
粗粒率	2～3.5	1.1～1.9	1.46
実積率 (%)	55～65	49～63	55.1
微粒分混入率 (%)	0～5	17～35	23.8

(2) シラス細骨材の品質について

2.2 に述べたように、鹿児島県では、複数の火砕流が発生しシラスが形成されていることから、産地によってばらつきが大きいことが知られている。前田ら<sup>13)</sup>は、シラスを細骨材として使用するために、産地ごとの物性の違いを把握すべく、入戸火砕流由来のシラスを鹿児島県各地から採取し、これらの諸物性を定量的に評価した。その結果を表-2.2 に示す。表より、密度は川砂と比べ2割ほど小さく、吸水率は産地によってばらつきが大きく、川砂と比較して、2～4 倍大きいことが分かる。図-2.2 にシラスの SEM 写真を示す。シラスの粒子は角ばっており、その表面には凹凸が多く見受けられ、密度、吸水率の結果と合わせると、多孔質で吸水性のある材料である事が分かる。また粗粒率は川砂と比べ小さく、微粒分混入率は大きいことから、全体的に粒径は小さく、75 $\mu$ m 以下の微粒分を多く含んでいることが分かる。またシラスの物性にはかなりのばらつきがある事が分かる。そこで、地域ごとの各物性値の分布を図-2.3 に示す。図-2.3 に示すように、発生源が同じ入戸火砕流由来のシラスでも、発生源から堆積地までの距離に応じて、値が異なることが確認できる。

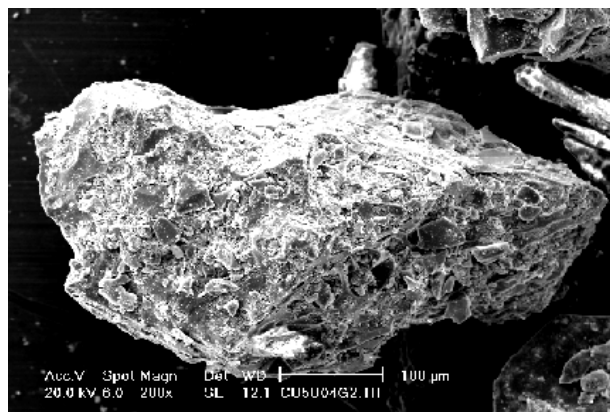


図-2.2 シラスのSEM図<sup>12)</sup>

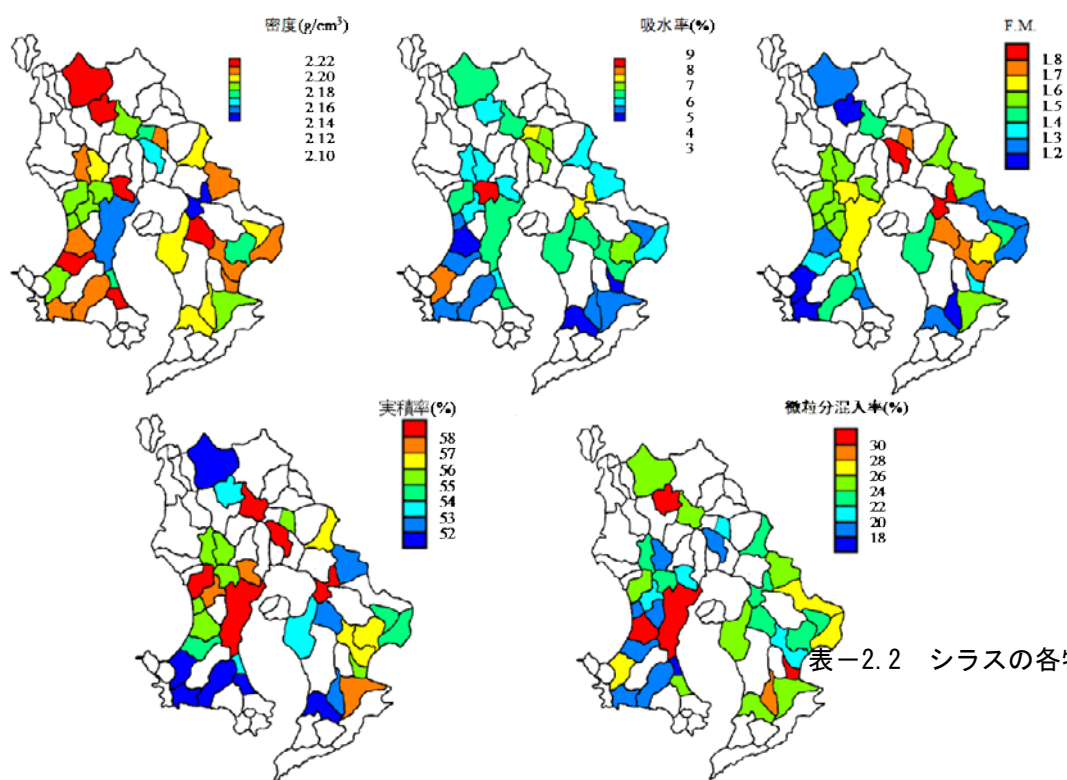


表-2.2 シラスの各物性値

図-2.3 鹿児島県各地における入戸火砕流由来のシラスの物性値<sup>13)</sup>

各地域で採取したシラスの化学組成を表-2.3<sup>10)</sup>に示す。全てのシラスにおいて、 $\text{SiO}_2$ の含有量が70%程度含まれており、次いで $\text{Al}_2\text{O}_3$ が14%程度含まれている。また、NaやKといったアルカリ分が全体の7%程度含まれている。また鉱物組成においては火山ガラスが60%近くを占めることから、 $\text{SiO}_2$ やアルカリ分の多くは、この火山ガラスを構成していると報告している<sup>10)</sup>。一般に非晶質シリカを60%以上、含むものは、ポゾラン反応を起こすものは多い。

以上の両性質より、前田ら<sup>13)</sup>は、天然材料であるシラスがポゾラン反応性を有していると報告している。しかし、これらの報告は、入戸火砕流由来のシラスが対象となっているため、他の火砕流由来のシラスに関する検討が行われていない。

表-2.3 産地の異なるシラスの化学組成

シラスの産地	有明	加世田	志布志	垂水	横川
$\text{SiO}_2$	69.83%	70.01%	69.86%	69.18%	67.65%
$\text{TiO}_2$	0.28%	0.23%	0.29%	0.26%	0.24%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14.46%	14.35%	14.43%	14.41%	14.19%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.62%	2.27%	2.68%	2.92%	2.47%
MnO	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%	0.06%
MgO	0.60%	0.51%	0.61%	0.71%	0.71%
CaO	2.61%	2.64%	2.47%	3.23%	2.58%
$\text{Na}_2\text{O}$	3.79%	3.81%	3.67%	3.84%	3.96%
$\text{K}_2\text{O}$	2.61%	3.82%	2.65%	3.45%	3.73%
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.05%	0.03%	0.04%	0.04%	0.03%
lg. Loss	2.09%	2.26%	1.95%	1.89%	1.93%
火山ガラス含有量	59.3%	66.2%	59.0%	58.6%	—

## (3) シラスコンクリートの配合設計について

武若<sup>8)</sup>や川俣ら<sup>14)</sup>は、シラスコンクリートのフレッシュ性状について、検討を行い、以下のように報告をしている。

- ① シラスコンクリートは、単位水量の増加にともなるスランプ値の直線的な増加傾向が確認できるが、所要のコンシステンシーを得るために必要な単位水量は、シラスコンクリートが川砂使用に比べ、10%程度増大する。
- ② 単位水量一定の法則は成り立たず、スランプ値を一定とする単位水量の値は水セメント比の減少に伴い増加する。
- ③ 所要のコンシステンシーを得るための最適細骨材率は、粗骨材の最大寸法の減少に伴って増加し、その増加の割合は通常のコンクリートとほぼ同様であるが、この場合必要となる単位水量の増加は川砂使用の場合に比べ約2倍程度大きくなる。
- ④ シラスコンクリートにおいても、AE剤を使用することによりAEコンクリートとすることは可能であり、またAEコンクリートとすることによりワーカビリティは改善され、空気量の増加に伴う単位水量の減少の割合は、川砂使用の場合とほぼ同程度である。

シラスコンクリートのフレッシュ性状については、以上のような結果が得られており、これらの結果により、表-2.4のような配合設計資料が提案されている<sup>11)</sup>。表-2.4に示すように、シラスコンクリートはシラスに含まれる微粒分の影響によって、所定の流動性を得るための単位水量が大きくなる。特に水セメント比が小さくなるとその傾向が著しくなることが報告されている<sup>11)</sup>。これよりマニュアル(案)では、シラスの単位水量を低減させるために、高性能AE減水剤あるいは、これと同等の性能をもつ減水剤を用いることを原則としている。しかし、(2)と同様にこれらの報告は、入戸火砕流由来のシラスが対象となっているため、他の火砕流由来のシラスに関する検討が行われていない。

表-2.4 プレーンシラスコンクリートの配合設計資料<sup>11)</sup>

骨材最大寸法 (mm)	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	目標スランプ (cm)
20	50	32	230	10
区 分		細骨材率の補正	単位水量の補正	
スランプ1cmの増減に対し		補正しない	3 kg/m <sup>3</sup> 増減	
水セメント比 5%の増減に対し	水セメント比 50%以上	1% 増減	2~3 kg/m <sup>3</sup> 減増	
	水セメント比 50%未満	1% 増減	3~4 kg/m <sup>3</sup> 減増	
細骨材率1%の増減に対し		—	1.5 kg/m <sup>3</sup> 減増	
実積率1%増減に対し		補正しない	2.1 kg/m <sup>3</sup> 減増	
骨材最大寸法13mmの場合		補正しない	10 kg/m <sup>3</sup> 増	
骨材最大寸法40mmの場合		補正しない	5 kg/m <sup>3</sup> 減	
O.P.Cから高炉B種に変えた場合		補正しない	2 kg/m <sup>3</sup> 減	

(4) 高流動シラスコンクリートの開発<sup>15), 16), 17)</sup>

シラスコンクリートに使用するシラス細骨材は、微粒分が多量に含まれるため、結果としてコンクリート中のモルタル分の粘性を増加させる。奥地らは、石灰系微粉末などの混入により粘性を増加させる粉体系高流動コンクリートの概念をもとに、高流動シラスコンクリートに関する研究を行った。その結果シラスを細骨材として用いることにより、その他の粉体や増粘剤を混入することなしに高流動コンクリートを作製できることや、高性能AE減水剤を添加することにより、高流動コンクリートとして十分な性能を発揮することを報告している。

(5) シラスコンクリートの各種物性について<sup>8), 14)</sup>

シラスコンクリートに用いられるシラス細骨材は、川砂と比較して軽量かつ脆弱である一方、シラス中の微粒分がポズラン反応を発揮する。そのため、圧縮強度は、同一水セメント比の場合、比較的初期の材齢では、普通砂コンクリートに比較して0~15%程度劣るが、材齢1, 3年程度で同程度かそれ以降では高い結果となることが報告されている(図-2.4)<sup>11)</sup>。また、武若らは、シラスコンクリートの弾性係数およびクリープひずみ特性について検討を行い報告している<sup>14)</sup>。そのなかで、シラスコンクリートの弾性係数は、同一強度の普通砂コンクリートと比較して10~15%程度小さい値を示し(図-2.5)、クリープひずみは同一材齢で同一載荷状態の普通砂コンクリートよりも3割程度小さいことを合わせて報告している。

小出<sup>18)</sup>らはシラスコンクリートの収縮特性について検討を行い、シラスコンクリートは、高性能AE減水剤を使用しても、一般のコンクリートに比べて単位水量はかなり高いが、実用的な水セメント比の範囲では、最大でも同一強度の普通コンクリートに比較し、乾燥収縮量の10%程度にとどまると報告している(図-2.6)。また、拘束時の収縮ひび割れ発生時間は、普通コンクリートと大差はないことも併せて報告している。

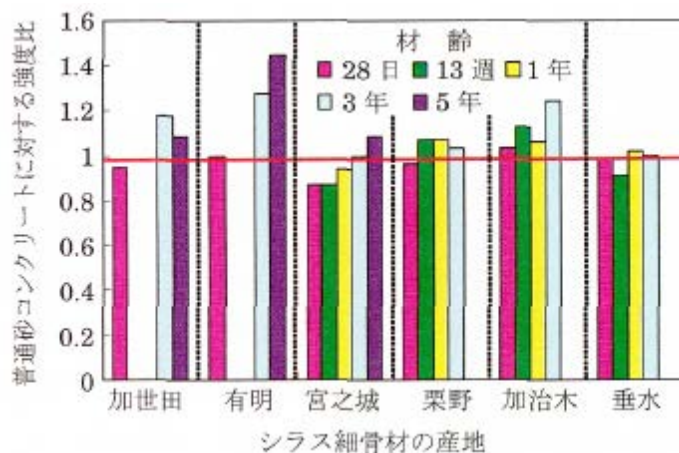


図-2.4 シラスコンクリートと普通砂コンクリートの圧縮強度比の経時変化 (鹿児島県のモデル工事にいて W/C を同一として用いたものを比較)<sup>14)</sup>

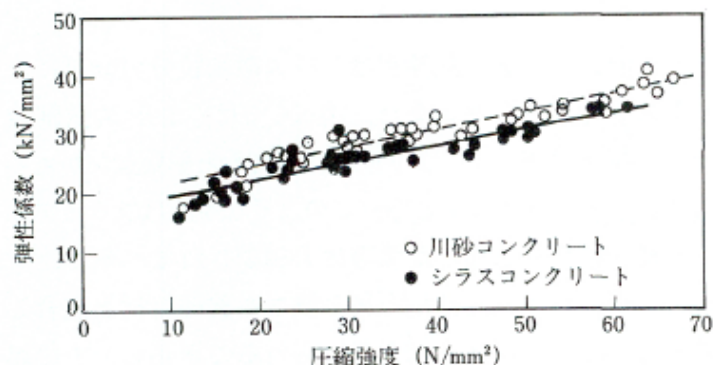


図-2.5 圧縮強度と弾性係数の関係<sup>14)</sup>

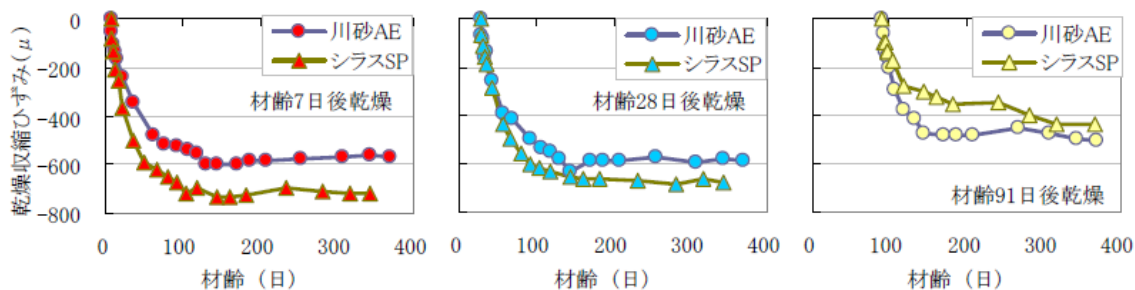


図-2.6 乾燥収縮ひずみの経時変化 (W/C=60%の場合)<sup>18)</sup>

#### (6) シラスコンクリートの遮塩性能について

里山らは、シラスコンクリートを用いた供試体を作製し、実海洋環境下での長期暴露を実施し、暴露開始10年目の経過を報告<sup>19)</sup>している。図-2.7示すようにシラスコンクリートは、高炉セメント使用したコンクリートよりも高い遮塩性を示すことが確認できる。また、W/Cに関わらず高い遮塩性を有しており、暴露10年を経過後も塩分は3cmぐらいまでしか進行していないことが確認できる。また、これらの結果から算出した見掛けの拡散係数(図-2.8)については、シラスコンクリートはいずれのW/Cにおいても同程度の拡散係数であることから、W/Cに関わらず高い遮塩性を有していることを確認している。これは、今回の配合ではW/Cが増加するにつれてシラスの質量が増加していたため、W/Cが高い配合の方がよりポゾラン反応を起こし緻密化していると報告している。更に、これらの結果を基にひび割れ発生までの期間の予測を行い、結合材にOPCに用いた場合、進展期までを約3.6倍、結合材に高炉スラグB種を用いた場合は、加速期までを約1.7倍までひび割れ発生の期間を延長できると報告している(図-2.9)。

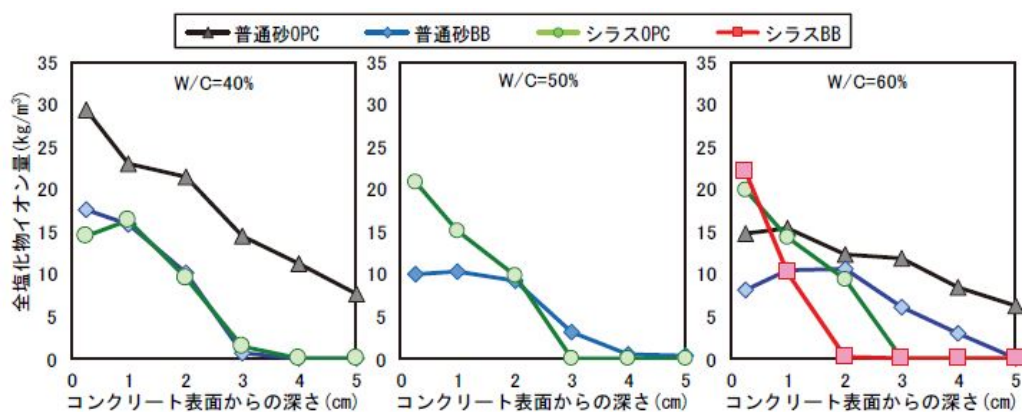


図-2.7 海洋環境下に10年暴露したシラスコンクリートの全塩化物イオン量分布<sup>19)</sup>

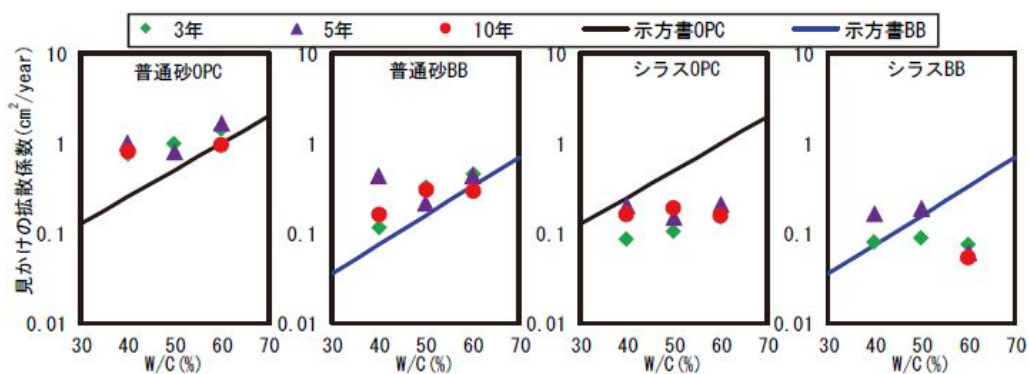


図-2.8 海洋環境下に10年暴露した供試体の見掛けの拡散係数<sup>19)</sup>

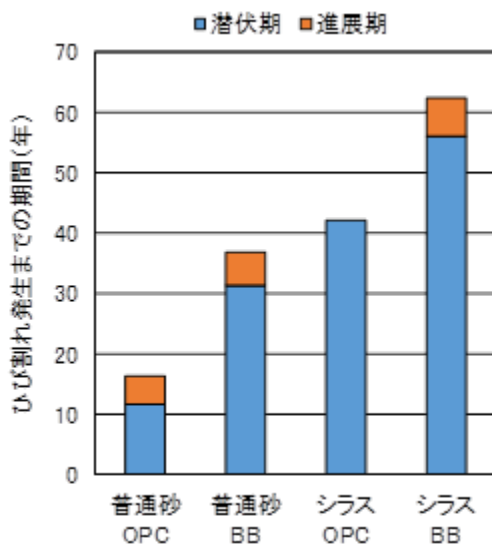


図-2.9 ひび割れ発生までの期間<sup>19)</sup>

(7) シラスコンクリートの耐硫酸塩性について

武若ら<sup>20)</sup>は、シラス細骨材の混合率を変化させ、温泉環境下を想定した硫酸塩水溶液中へ供試体を浸漬し、コンクリートの耐硫酸塩性を評価した。図-2.10にその浸漬試験後の写真を、図-2.11に質量変化および相対弾性係数を示す。図-2.10および11に示すように、細骨材がシラスのみで構成されているシラスコンクリートは、他の供試体と比較して、表面の欠損がないことが確認できる。

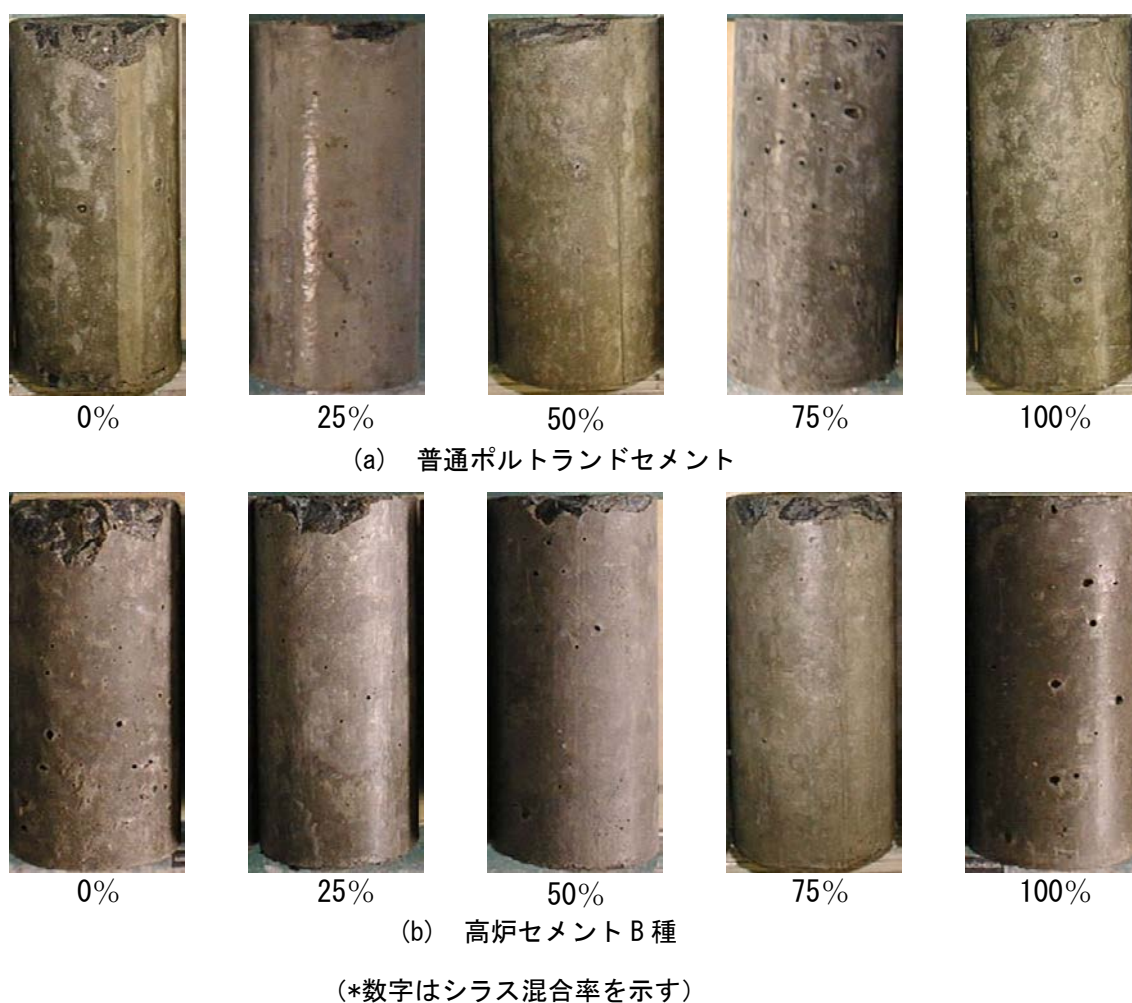


図-2.10 硫酸塩浸漬試験後の供試体の状態 (10NaSO<sub>4</sub>水溶液浸漬 242 日)<sup>20)</sup>



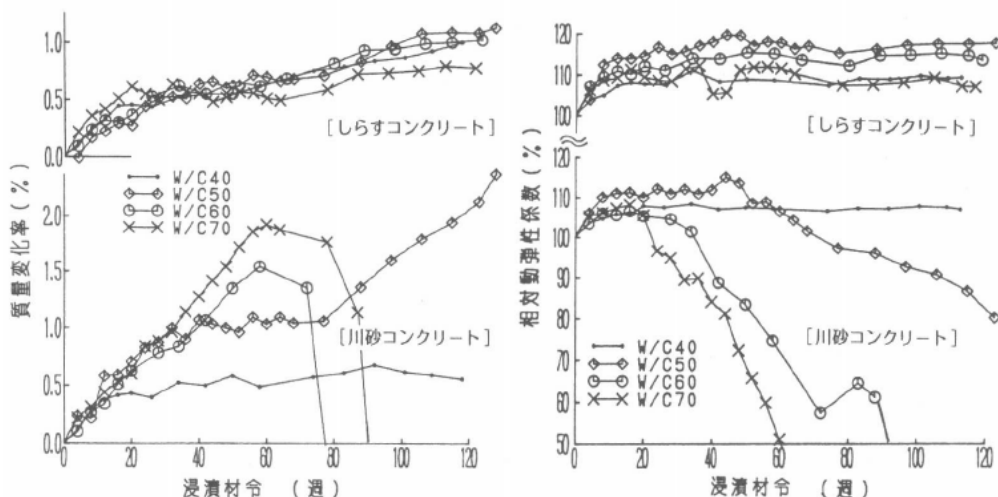


図-2.11 硫酸塩浸に浸漬した供試体の質量変化および相対動弾性係数の変化<sup>20)</sup>

(8) アルカリ骨材反応に対する耐久性

武若ら<sup>8), 14)</sup>は、シラスコンクリートのアルカリ骨材反応性について検討を行い、これを報告している。この中で、まず、鹿児島県各地のシラスをJISに規定された化学法で分析すると、シラスは、無害ではないと判定され、潜在的にはアルカリ骨材反応性を有するという結果を得た(図-2.12)。しかし、モルタルバー法によって膨張量を測定すると、いずれのシラスにおいても、有害な膨張は確認できない結果となった(図-2.13)。これらの結果から、武若らは、アルカリ骨材反応に関して、シラス中の非晶質部は、潜在的に反応性を有しているものの、コンクリート中では有害な膨張を生じさせることはなく、ポズラン反応を生じさせる役割を担っていると報告している。

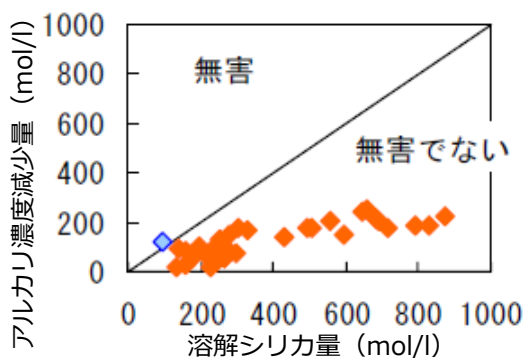


図-2.12 化学法の試験結果<sup>8)</sup>

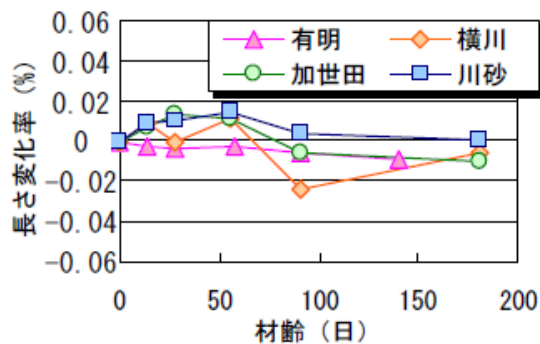


図-2.13 モルタルバー法の試験結果<sup>8)</sup>

2.3.2 シラス中の微粒分を除去した細骨材への利用した検討

袖山ら<sup>21)</sup>は、シラスの結晶質、軽石質および火山ガラス質の鉱物組成を示し、それらの特性を活かした全量活用を提案し、その中で細骨材としての利用を研究している（図-2.14）。具体的には、エアテーブルを用いた乾式比重選別により、入戸火砕流由来のシラスを結晶質、軽石質および火山ガラス質に選別し、結晶質と軽石質について、骨材としてのJIS適合性を評価している。その中で、シラスを比重選択し、粒度調整を行うことで、結晶質の骨材は、JIS A 5308の付属書Aに記されている粒度（図-2.15）、密度および吸水率の規定を適合し海砂、川砂の無塩の代替材料として利用できる可能性を報告している。また、軽石質のシラスを利用することにより、JIS A 5002の天然軽量細骨材に適合することも報告している。

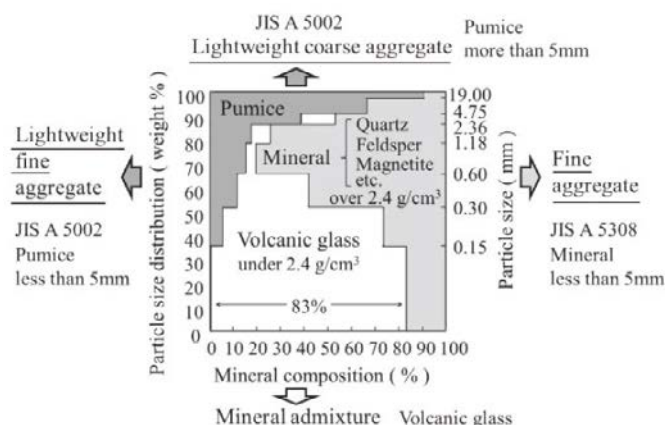
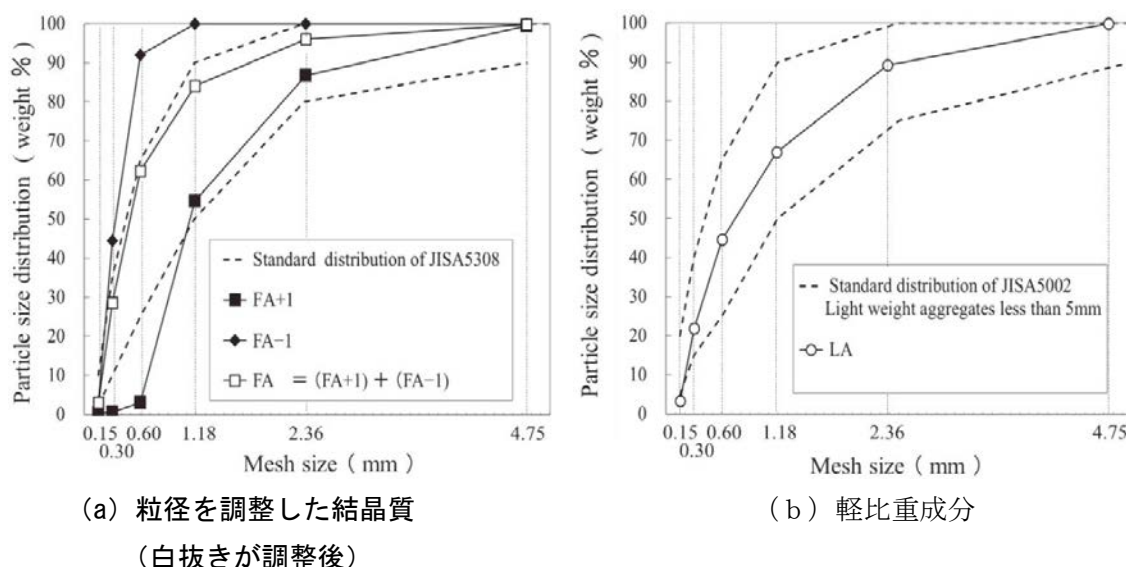


図-2.14 袖山らが提案したシラスの全量活用<sup>21)</sup>



(a) 粒径を調整した結晶質  
(白抜きが調整後)

(b) 軽比重成分

図-2.15 分級し、調整したシラスの粒度分布<sup>21)</sup>

### 2.3.3 シラスを混和材として利用した検討

2.2や2.3.1に示すようにシラス中には、非晶質が含まれており、ポズラン活性を持つことが明らかとなっている。そのため、シラスを混和材として利用するための研究がなされている。武若ら<sup>12)</sup>は、コンクリート用シリカ質混和材の開発を目的として、非晶質の含有割合が異なる入戸火砕流由来のシラスを所定のブレン値に調整し、実験的検討を行っている。武若らによると、非晶質の含有割合が高いシラスのブレン値を5000cm<sup>2</sup>/g以上の粉末度に粉砕するためには、数時間の粉砕が必要であるが、粉砕後の粒度は、比較的均一に粉砕されている。一方、結晶質の含有割合が多く、なると同一のブレン値を得るための粉砕時間は相対的に短くなるが、粉砕後の粒子の状況は不均一であると報告している（図-2.16参照）。また、シラスのポズラン反応によって、水酸化カルシウム含有割合が低下することを確認している。更に、シラス中に含まれる非晶質の割合が、90%以上のシラスを利用することにより、材齢1年以上において普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュを混和した供試体の圧縮強度を上回ることを報告している。（図-2.17参照）

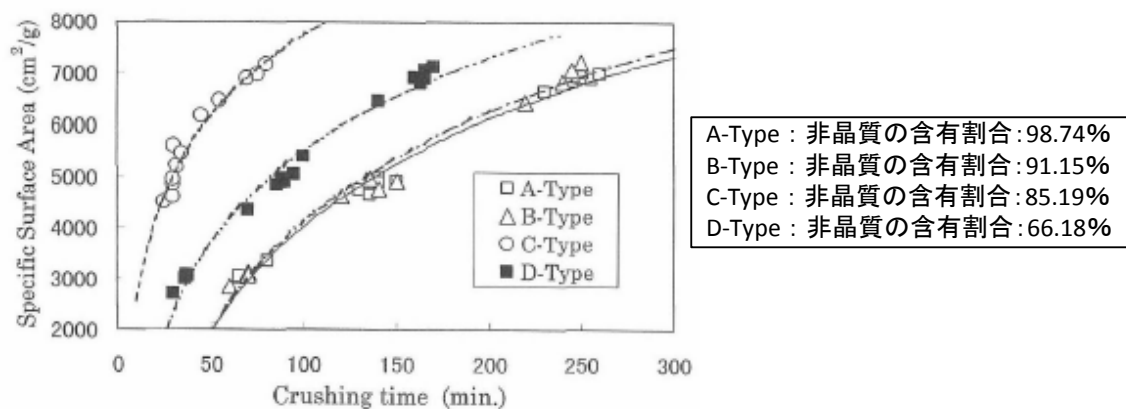


図-2.16 各シラスの粉砕時間とブレン値の関係<sup>12)</sup>

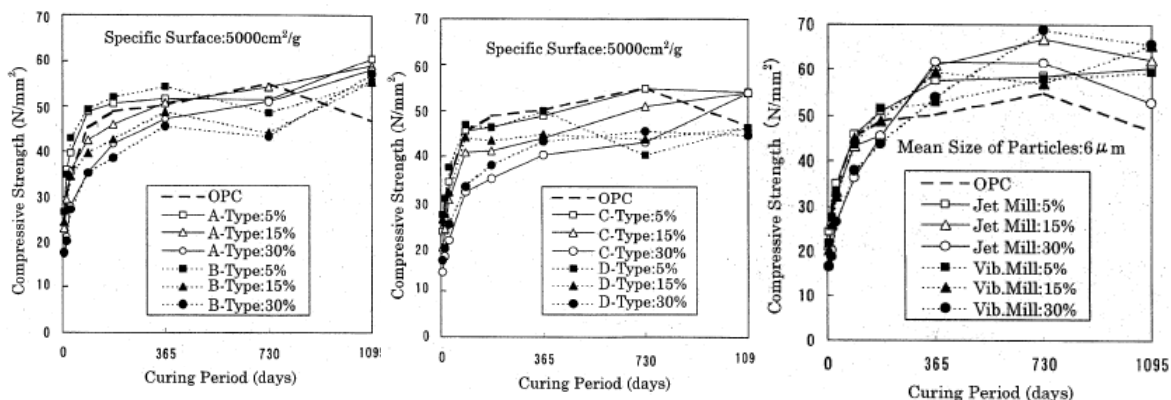


図-2.17 各シラスとフライアッシュを用いた供試体の圧縮強度<sup>12)</sup>

友寄ら<sup>22), 23)</sup>は、入戸火砕流由来のシラスに含まれる非晶質部をコンクリート混和材に活用する研究を実施している。具体的には、入戸火砕流由来のシラスを比重選別することによって入手した非晶質部を粉砕し、コンクリート混和材として用いた作製の供試体の評価を行った。その結果、シラスの粒径が  $35\mu\text{m}$  以下の微粒分を平均粒径  $1\mu\text{m}$  まで粉砕することによりシリカフェームの活性度指数の JIS 基準値を満たすことを報告している。また、粉砕の度合いによってフライアッシュ I 種、II 種、III 種相当の活性度指数およびフロー値比の性能を示すこと可能性があることを報告している。(図-2.18)

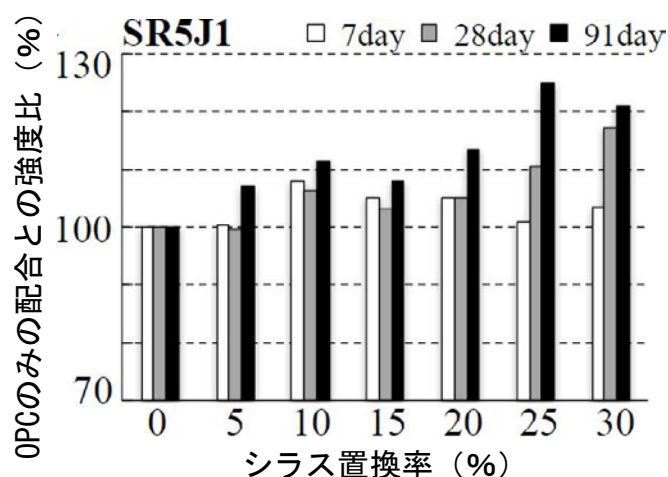


図-2.18 シラスの平均粒径を  $1\mu\text{m}$  まで粉砕したモルタルの強度比

#### 2.3.4 シラスをジオポリマーとして利用した検討

建設材料の代表であるセメントは、その製造工程で、多量の  $\text{CO}_2$  を排出しており、その排出量は全世界の  $\text{CO}_2$  排出量の 10% を占めていると言われている<sup>24)</sup>。そのためセメントの代替材料としてジオポリマーの利用が注目されている。ジオポリマーは、アルミナシリカ粉末(以下、活性フィラーと称す)とアルカリシリカ溶液(以下、GP 溶液と称す)との反応によって形成される非晶質の縮重合体の総称である<sup>25)</sup>。一般的に活性フィラーとして、シリカやアルミニウムを主成分とするフライアッシュや高炉スラグ微粉末を、GP 溶液として、水ガラスおよび水酸化ナトリウムまたは、水酸化カリウムを混合した溶液が用いられる。このように、ジオポリマー硬化体はセメントを使用しないため、セメントの代替材料としてさまざまな検討が行われてきている<sup>26), 27)</sup>。近年では、産業廃棄物の焼却スラグなどの非晶質材料を活性フィラーに用いる研究も行われており<sup>28), 29)</sup>、産業廃棄物の有効利用にも期待できる技術である。

Dhruva ら<sup>30), 31)</sup>は、シラスをジオポリマーモルタルの活性フィラーとして利用するために、粒径が  $75\mu\text{m}$  以下のシラス微粒分を用いてジオポリマー硬化体を作製し、活性フィラーにフライアッシュを用いた配合との比較、検討を行っている。その結果、シラスを用いて作製したジオポリマーは、養生温度の上昇とともに増加する傾向を示した。しかし、シラスを

用いた供試体は、フライアッシュを用いた供試体に比べ強度発現までの期間を要することを報告している。これは、シラスはフライアッシュと比較して、活性フィラーの性質が異なり、フライアッシュ用の GP 溶液では、反応時間に時間を有するため、シラス用の GP 溶液の配合が必要であることを合わせて報告している。

### 2.4 本章のまとめ

これまでに紹介した事例にあるように、シラスを建設材料にするために多くの検討がなされてきた。しかし、既存の研究の多くは入戸火砕流由来のシラスを利用した検討が多く、入戸火砕流由来のシラス以外を用いた検討が少ない点やシラスのポゾラン反応がどのようなメカニズムで現象が起きているかの報告は少ない。そこで本研究では以上の点にも着目して検討を行った。

参考文献

- 1) 大庭昇：シラス（その1），粉体工学研究誌，No.13，No.7，pp.387-395，1976
- 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について（I），岩石鉱物鉱床学会誌，第58巻，第3号，pp.81-97，1967
- 3) 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について（II），岩石鉱物鉱床学会誌，第58巻，第4号，pp.152-160，1967
- 4) 大庭昇：シラス（その2），粉体工学研究誌，Vol.13，No.9，pp.387-395，1976
- 5) 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，pp.177，2000
- 6) 井村隆介：南九州の巨大噴火と環境変化，日本生態学会誌，No.66，pp.707-714，2016
- 7) 福島彌六，井村隆介：石灰或はセメント凝結材としての本邦産岩石風化物に関する調査及試験（第3報）火山灰砂「シラス」に就て（鹿児島県），大日本窯業協会誌，No.51，pp.36-42，1943
- 8) 武若耕司，松本進，川俣孝治：しらすのコンクリート用細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報告集，Vol.9，No.1，pp.7-12，1987
- 9) 黒岩忠春：未利用資源と副産物のコンクリートへの利用—九州工業技術試験所における研究—，コンクリート工学，No.14，pp.63-65，1976
- 10) 武若耕司：シラスコンクリートの特徴とその実用化の現状，コンクリート工学，No.42，pp.38-47，2004
- 11) 鹿児島県土木部：[2005年制定] シラスを細骨材として用いるコンクリートの設計施工マニュアル（案），2006
- 12) 武若耕司：シ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
- 13) 前田聡，武若耕司，山口明伸，淵田和樹：コンクリート用細骨材のシラスの特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.2069-2074，2006
- 14) 川俣孝治，武若耕司，松本進：しらすを細骨材として用いたコンクリートの実用性に関する検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.10，No.2，pp.577-582，1988
- 15) 奥地栄祐，緒方直，山口明伸，武若耕司：しらすを使用した高流動コンクリートに関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.877-882，2000
- 16) 奥地栄祐，武若耕司，山口明伸，竹内一真：しらすを使用した高流動コンクリートの配合設計に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.985-990，2001
- 17) 奥地栄祐，武若耕司，山口明伸：細骨材にシラスを利用した高流動コンクリートに関する実験的研究，土木学会論文集，No.781，V-66，pp.35-44，2005
- 18) 小出美佐都，武若耕司，山口明伸，二河端規：シラスコンクリートの収縮特性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.535-540，2009
- 19) 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シ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

参考文献

- 20) 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報告集，Vol.11，No.1，pp.551-556，1989
- 21) 袖山研一，友寄篤，野口貴文，東和朗：乾式比重選別と粉砕によるシラスの建設材料への全量活用，材料，Vol.66，No.8，pp.574-581，2017
- 22) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：比重選別・分級したシ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
- 23) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：入戸シラスから乾式比重選別した火山ガラス質に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.151-156，2017
- 24) Jos Oliver, Greet Janssens-Maenhout, Marilena Muntean, Jeroen Peters: Trends in global CO2 emissions : 2013 report, No.1148, 31-10-2013
- 25) Norio, Y. and Ko, I. : Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis the matrix compositions, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.118, No.1374, pp.107-112, 2010
- 26) 池田攻：二酸化炭素問題とジオポリマー技術，耐火物，Vol.58，No.8，pp.396-400，2006
- 27) 一宮一夫，津郷俊二，原田耕司，池田攻：ジオポリマーモルタルの配合ならびに製造法に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.575-580，2011
- 28) 五十嵐祐太，Sanjay PAREEK：フライアッシュおよび電気炉酸化スラグを使用したジオポリマーモルタルにおける高濃度塩酸溶液に対する抵抗性，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.2319-2324，2016
- 29) 李柱国，池田攻：製紙スラッジ焼却灰を用いたジオポリマー及びその放射性汚染水の処理への応用に関する研究コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.2337-2342，2016
- 30) Dhruva Narayana Katpady, Koji takewaka, Toshinobu Yamaguchi : Experimental study on reactivity of pyroclastic flow deposit called Shirasu as binder in mortar and geopolymer, First International Conference on Concrete Sustainability, S1-6-4, pp.308-314, 2013
- 31) Dhruva Narayana Katpady, Koji takewaka, Toshinobu Yamaguchi : Development of geopolymer with pyroclastic deposit called Shirasu, Advance in Materials Research, Vol.4, No.3, pp.179-192, 2015





## 第 3 章

### シラスの反応性について



## 第3章 シラスの反応性について

### 3.1 概説

建設材料として用いるためには使用する材料の特性を把握することは極めて重要である。本章では、実験に使用したシラスの物性を明らかにした後、セメントとの反応を見ることによって、シラスの建設材料への適応を検討する際の指標となることを目的に検討を行った。

### 3.2 本実験で使用したシラスの諸物性

#### 3.2.1 使用したシラスについて

本実験では、堆積地や堆積環境の異なる4種類のシラスを対象とした。使用したシラスの採取地を図-3.1にシラスの概要を表-3.1に示す。採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、10万年前の阿多火砕流が由来となっており、代表的な火砕流である入戸火砕流よりも7万年ほど早く堆積している。全体的に赤みがかった色をしている。代表的な火砕流である入戸火砕流を由来とするシラスとして、串良シラスと横川シラスを使用した。この2種類のシラスは火砕流からの発生場所と堆積地までの距離が異なる。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、由来となる火砕流は、不明だが、採取した場所の周辺の地層から約50万年前に発生した国分群層由来だと推察される。加えて湖や川などに直接堆積したものである。以上、4種類のシラスを本実験で使用した。

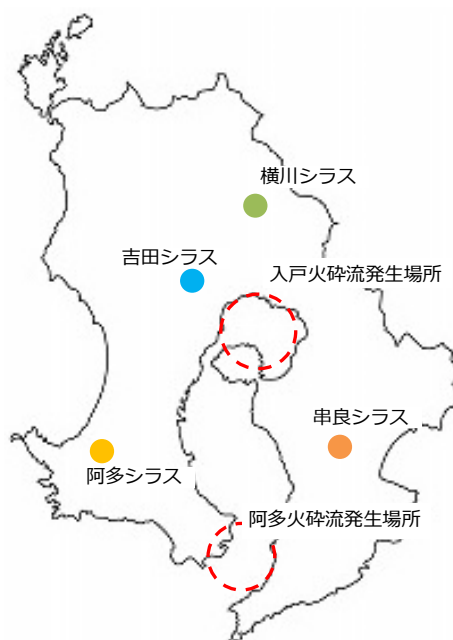


図-3.1 シラスの採取場所

表-3.1 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	備考
阿多シラス	10万年前 (阿多火砕流)	陸地	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	呼び寸法 5mm のふるいを通過した試料を使用
横川シラス			シラス細骨材を利用
吉田シラス	50万年前 (不明)	湖や川	呼び寸法 5mm のふるいを通過した試料を使用

(1) シラスの粒度について

図-3.2 に各シラスのふるい分け試験の結果を示す。図-3.3 より、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 75 $\mu\text{m}$  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 75 $\mu\text{m}$  以下の微粒分を多く含むことが確認できる。阿多火砕流が由来である阿多シラスは、入戸火砕流由来の串良シラス、横川シラスと比較して微粒分が多く含まれていることが確認できる。これは、阿多火砕流の堆積時期が、入戸火砕流の堆積時期より、7万年ほど先に堆積しているため、シラスが風化し粒径が細かくなったと考えられる。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。

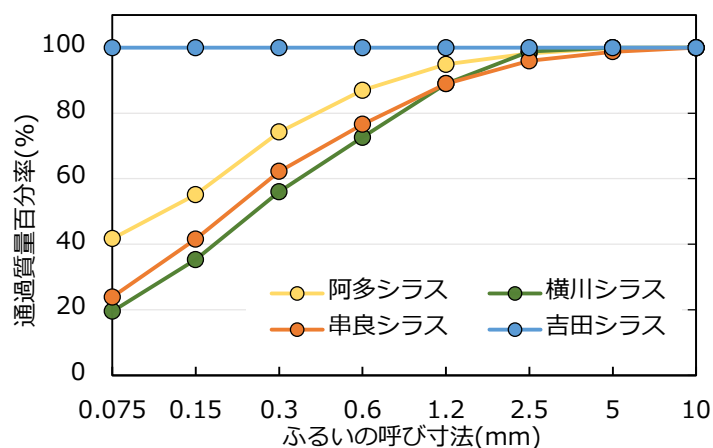


図-3.2 各シラスのふるい分け試験の結果

表-3.2 採取したシラスの化学組成及び密度

	化学組成 (mass%)					L.O.I (%)	非結晶質の 割合 (mass%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O		
阿多シラス	72.1	19.4	2.0	3.9	1.8	4.12	58.5
串良シラス	79.7	12.6	2.1	2.5	2.5	1.81	65.6
横川シラス	80.4	12.5	2.0	2.3	3.7	2.84	54.8
吉田シラス	81.6	10.9	1.7	2.0	3.0	4.86	94.6

## (2) シラスの化学組成および鉱物組成について

採取したシラスの化学組成、強熱減量およびガラス質の割合を表-3.2に示す。なお、ガラス質の割合は、諫山ら<sup>1)</sup>により、密度が2.4g/cm<sup>3</sup>以上を結晶鉱物、それ以下をガラス質に分離できると報告しており、本研究では、重液分離によって比重2.4g/cm<sup>3</sup>以下に分離した粒子の割合のことを指す。表より、全てのシラスの主成分は、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが確認できる。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くシリカの含有量が少ないことが確認できる。これも堆積時期の差による影響だと考えられる。強熱減量をみると、阿多シラスは、入戸火砕流由来のシラスと比較して、強熱減量が大きいことが確認できる。これは、阿多シラス中に含まれている鉱物が風化することによって粘土鉱物へ変化したため、強熱減量が大きくなったと推察される。また、吉田シラスも強熱減量の値が大きいこれは、既往の研究<sup>2)</sup>により、吉田シラスのガラス質の粒子内部に水分が残っており、これが高温域で発砲し蒸発したため強熱減量が大きくなったと考えられる。ガラス質の割合をしてみると、吉田シラスのガラス質の割合が大きい。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、全体的に非結晶質となったためと推察される。

図-3.3に各シラスのXRDパターンを示す。吉田シラスは、XRDの結果からも全体的に非結晶質のガラスであることが確認できる。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、ハロイサイトに変質することが報告されている<sup>3)</sup>。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。

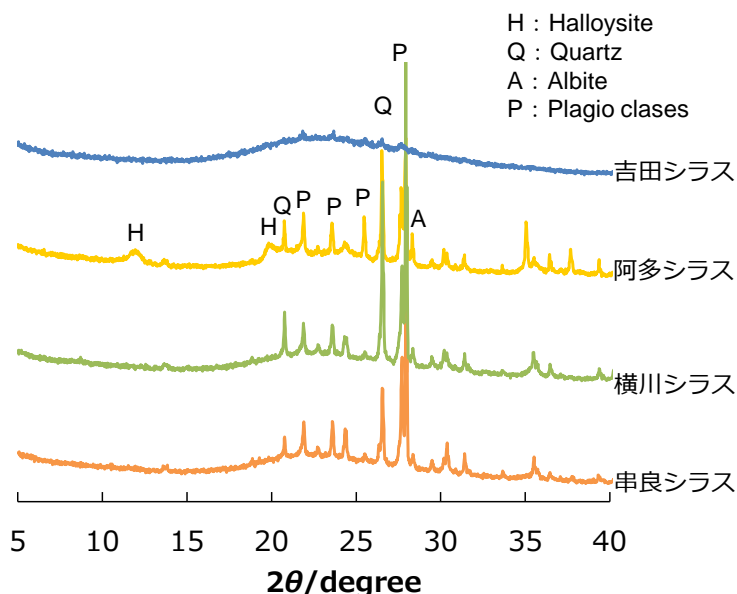


図-3.3 各シラスのXRDパターン

### (3) 粒度の違いによるシラスの組成について

阿多シラス、串良シラスおよび横川シラスの各粒径ごとのXRDパターンを図-3.4, 3.5 および3.6に示す。図-3.4から3.6より、シラスは粒径によって、含まれている物質の種類が異なることが確認できる。シラスの粒径が大きいほど、石英や斜長石類が多く含まれている。一方、シラスの粒径が細かい場合、火山ガラスなどの非結晶質が多く含まれている。図-3.4より、阿多シラスは、粒径が細かくなると、粘土鉱物であるハロイサイトの含有量が増加する。加えて、 $2\theta=20^\circ$  付近にハローが目立つようになってきていることが確認できる。図-3.5および図-3.6に示す入戸火砕流由来の串良シラスおよび横川シラスに着目すると、阿多シラスと同様に、粒径が大きい場合は、結晶質のみで構成されていることを確認した。そして、粒径が細かくなるにつれ結晶質の割合が減少する。その後、粒径が $150\mu\text{m}$ 以下になると、 $2\theta=23^\circ$  付近を頂点とするブロードが発生する。特に $75\mu\text{m}$ 以下の粒径では、結晶質のピークが小さくなり、吉田シラスのXRDパターンと一致することが確認できる。これより、粒径が細かいほど非結晶質の割合が大きくなると推察される。シラスの由来となる火砕流が一緒の場合、堆積地の違いによる鉱物組成の大きな違いは確認できなかった。これは、前田<sup>4)</sup>らの報告と一致する。

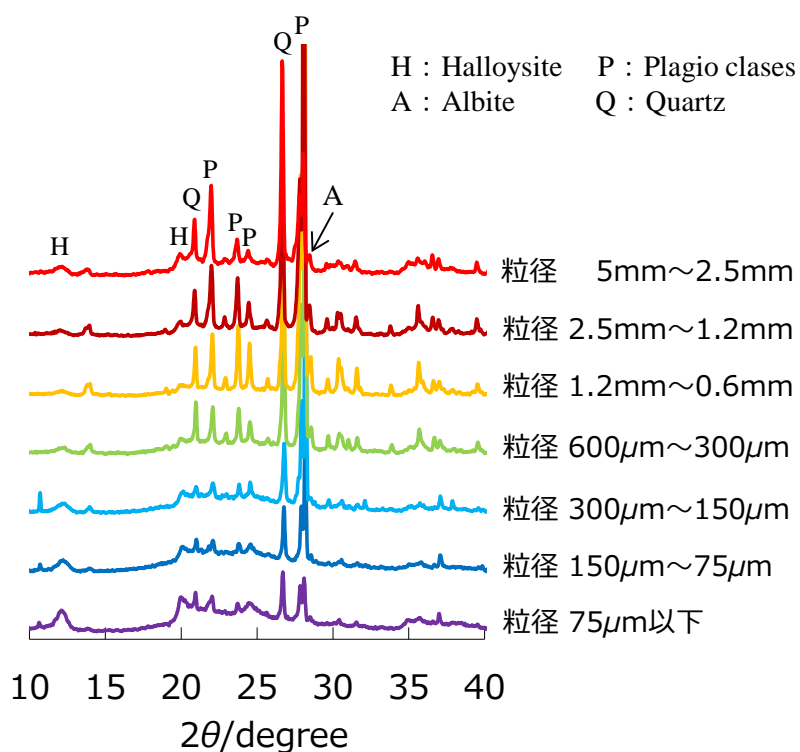


図-3.4 阿多シラスの各粒径ごとの XRD パターン

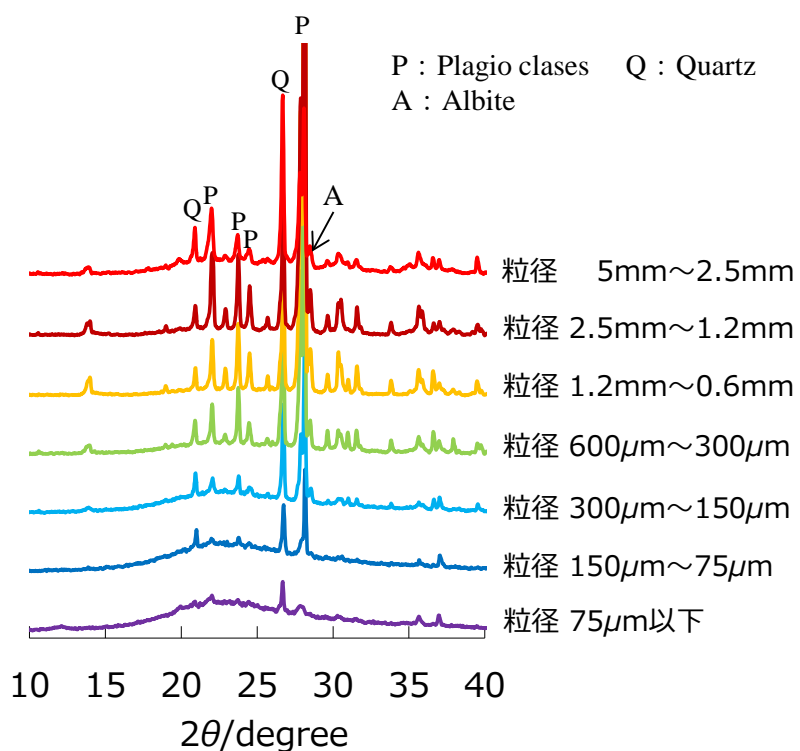


図-3.5 串良シラスの各粒径ごとの XRD パターン

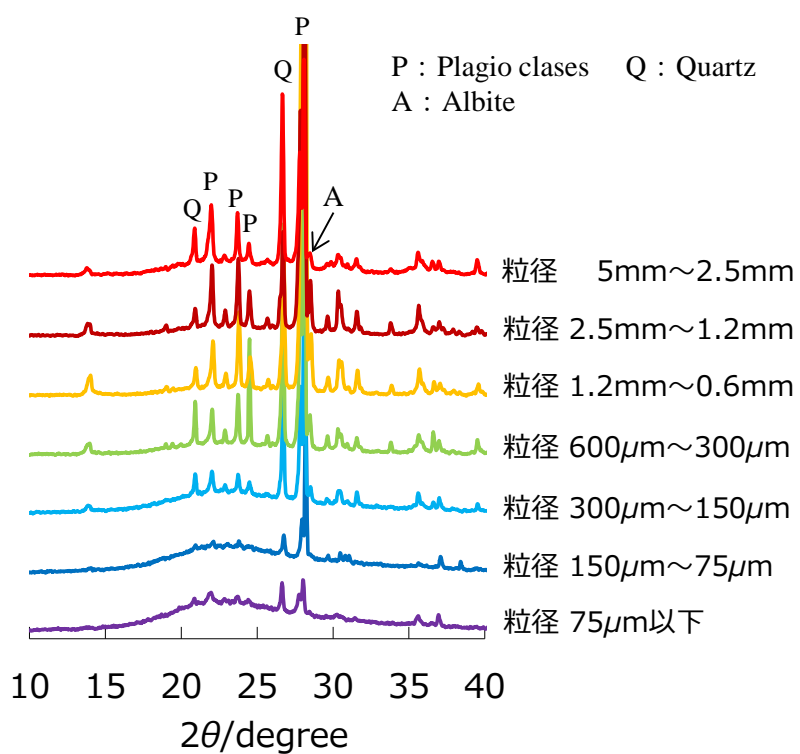


図-3.6 横川シラスの各粒径ごとの XRD パターン



図-3.7に粒径ごとの非結晶質の割合を示す。図より、阿多シラスに着目すると、阿多シラス中の粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の非結晶質の割合は、大きな変化はなく、概ね70%程度となっている。粒径が $600\mu\text{m}$ 以上になると非結晶質の割合は低下する結果を得た。これは、阿多シラスは堆積時期が入戸火砕流よりも7万年早く、斜長石類などの鉱物が風化しハロイサイトに変質したため、入戸火砕流由来のシラスとは異なる結果を得たと推察される。一方、入戸火砕流由来の串良シラスおよび横川シラスについて着目すると、阿多シラスと同様、シラスの粒径が $300\mu\text{m}$ 以下では、非結晶質の割合が80%以上含まれていることが確認できる。一方、シラスの粒径が $300\mu\text{m}$ 以上となると、非結晶質の割合が急激に低下することが確認できる。これは、図-3.5および図-3.6のXRDパターンと一致する。加えて、袖山<sup>9)</sup>らが入戸火砕流を対象に実施した成分分析の結果と一致する。しかし、表-3.2では、串良シラスの非結晶質の含有割合が横川シラスのそれよりも高い結果となるが、図-3.7の各粒径ごとの非結晶質の含有割合では、横川シラスの方が串良シラスよりも高い結果となる。この現象について、図-3.2より示すふるい分け試験の結果より、両シラス間の各粒度の含有割合が異なるため、このような結果になったと考えられる。

図-3.2のふるい分け試験の結果と図-3.7の各粒径中の非結晶質の割合より算出した、各シラスの非結晶質の割合を図-3.8に示す。図より、シラスの非結晶質は、シラス中の60%程度占めていることが確認できる。加えて、シラスの粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の非結晶質が80%以上含んでいることが確認できる。

以上より、各粒度のXRDパターンと非結晶質の割合は、似たような関係になり、入戸火砕流由来のシラスでは、各粒度の非結晶質の割合はおおむね一致しており、全体粒径における非結晶質の割合が異なるのは、堆積した粒度が異なるためと推察した。これより、ふるい分け試験などの粒径ごとで、おおよその組成は分類できる。ただし、阿多シラスなど、風化したシラスは異なる傾向となる。

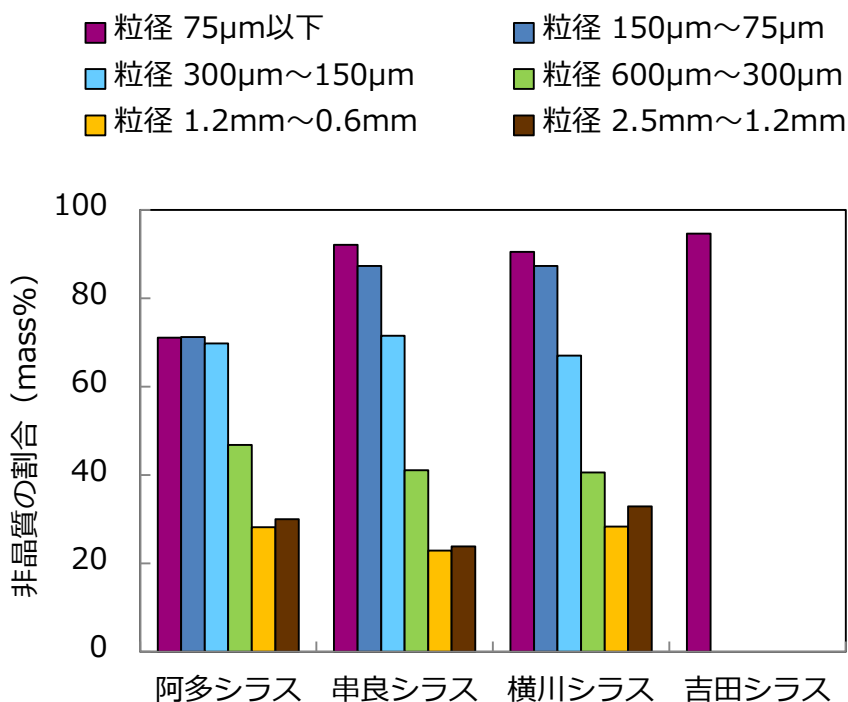


図-3.7 シラスの各粒径中の非結晶質の割合

- 粒径1.2mm~2.5mmの非結晶質の割合
- 粒径0.6mm~1.2mmの非結晶質の割合
- 粒径300μm~600μmの非結晶質の割合
- 粒径150μm~300μmの非結晶質の割合
- 粒径75μm~150μmの非結晶質の割合
- 粒径75μm以下の非結晶質の割合

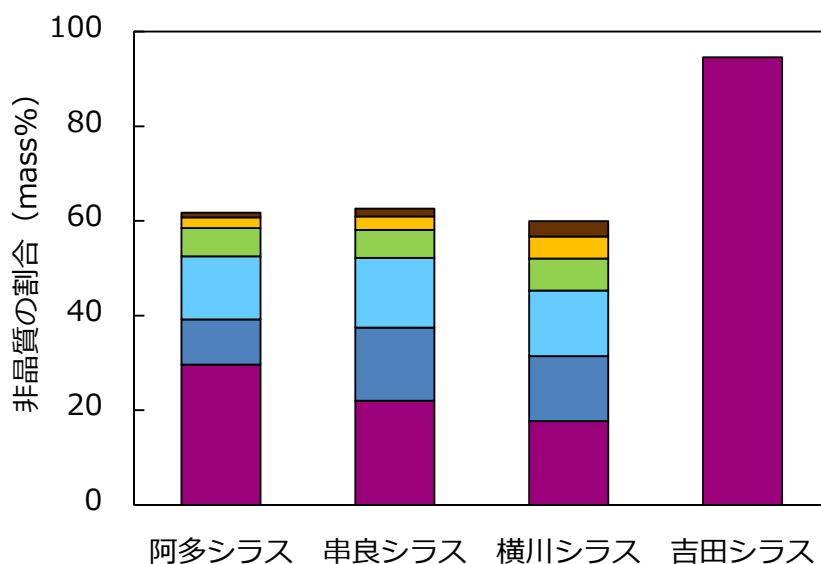


図-3.8 粒度分布と各粒径における非結晶質の割合から算出した各シラスの非結晶質の割合

### 3.3 シラスとセメントの反応について

#### 3.3.1 試験概要

##### 3.3.1.1 使用材料

本実験で使用した材料を表-3.3に示す。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。粉砕したシラスの写真を図-3.9に示す。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<sup>2</sup>/gから5500 cm<sup>2</sup>/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6000 cm<sup>2</sup>/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。

##### 3.3.1.2 供試体作製方法

各種検討を行うため、ペースト供試体を作製した。配合を表-3.4に示す。結合材として、シラスをOPCに10、20および30mass%混和したものとFAをOPCに20mass%置換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、ブリージングがなくなるまで定期的に練返しを行い、ブリージングが確認できなくなった後、ペーストを10×10×80mmの型枠に打設し、上面に封を施した。打設24時間後に脱型を行い、所定の材齢まで水中養生を実施した。

表-3.3 本実験に使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	備考
結合材	セメント	普通ポルトランド	3.15	3370	振動ミル機で5mm以下を微粉砕(4.5kg/h)
	シラス	阿多シラス	2.44	5344	
		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		



(a) 阿多シラス (b) 串良シラス (c) 横川シラス (d) 吉田シラス

図-3.9 粉碎後のシラスの写真

表-3.4 ペースト供試体の配合

NO.	W/B	混和材の 混和率(%)	単位量(kg / m <sup>3</sup> )						
			W	結合材					
				OPC	シラス				FA
					阿多	串良	横川	吉田	
1	0.5	—	612	1223	—	—	—	—	—
2		10	605	1089	121	—	—	—	—
3			605	1090	—	121	—	—	—
4			605	1090	—	—	121	—	—
5			604	1087	—	—	—	121	—
6			598	957	239	—	—	—	—
7		20	599	959	—	240	—	—	—
8			599	959	—	—	240	—	—
9			596	951	—	—	—	239	—
10			603	964	—	—	—	—	241
11		30	592	828	355	—	—	—	—
12			593	830	—	356	—	—	—
13			593	831	—	—	356	—	—
14			589	825	—	—	—	353	—

## 3.3.2 測定項目

## (1) 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, 練混ぜ前, 材齢 7 日, 28 日, 91 日, 185 日, 365 日および 730 日である。また, 生成物の同定のため, 150 $\mu$ m 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。

## (2) 水酸化カルシウム生成量

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 $^{\circ}$ C 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。

## (3) シラスの反応率の算出

ペースト供試体中のシラスの反応率を求めるため, 大沢ら<sup>6)</sup>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により定量した。具体的には, 試料を 150 $\mu$ m 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 $^{\circ}$ C 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い, 同様に遠心分離操作を行い, 上澄み液を捨てる操作を 3 回繰り返して行った。次に 5% 炭酸ナトリウム水溶液を 30ml 加え, 80 $^{\circ}$ C 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 $^{\circ}$ C 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。

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

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 (-)

なお, ここで求まるシラスの反応率とは, 混和したシラスが全て反応すると仮定したときに算出される反応率である。そのため, 反応しない物質がシラス中に含有されていた場合, シラスの反応率は, 100%にはならない。

#### (4) 水銀圧入式ポロシメータによる細孔空隙の測定

島津製作所の水銀圧入式ポロシメータ, AutoPoreⅢを用いて, ペースト供試体の細孔径空隙の測定を行った. なお, 試料は測定前に D-dry 法 (平衡蒸気圧  $6.666 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ) による乾燥を 24 時間実施した.

### 3.3.3 実験結果および考察

#### (1) 阿多シラスの反応について

OPC および阿多シラスを混和した配合の XRD パターンを図-3.10 および図-3.11 に示す. 図-3.10 より, 阿多シラスを 10% 混和した配合は, 材齢 7 日において, エトリンガイトに加えアルミネート系水和物である  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (以下,  $\text{C}_4\text{AH}$ ) が生成し, その後, 材齢の経過に伴い  $\text{C}_4\text{AH}$  は減少し, アルミネート系水和物 (以下, AFm 系水和物) の水和物が増加することを確認した. 阿多シラスの混和量が 20% の場合,  $\text{C}_4\text{AH}$  の生成量が増加し, 材齢 730 日において含有されていることが確認できる. 阿多シラスを 30% 混和した配合は, 他の配合と異なり, 水和初期にエトリンガイトの生成が確認できず生成が確認できるのは, 材齢 1 年が経過してからである. 材齢 2 年では,  $\text{C}_4\text{AH}$  や AFm 系水和物に加えて, モノサルフェートの生成も確認した. これらの現象について, 川村らはセメントにカオリンを混和すると  $\text{C}_4\text{AH}$  や  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  が生成すると報告している<sup>7)</sup>. さらに, 内村はカオリナイト族であるハロイサイトは, セメントの主成分である水酸化カルシウム (以下 CH) との反応性がカオリンよりも高いことを報告している<sup>8)</sup>. 本研究で用いた阿多シラスは, 斜長石類が風化することにより, 生成したハロイサイトが含有されている. 加えて, 阿多シラスの混和量が大きいほど  $\text{C}_4\text{AH}$  のピークが大きく, 長期間にわたって存在している. 以上より, 阿多シラス中のハロイサイトは, セメント水和物である CH が生成された時期以降に, 反応をし,  $\text{C}_4\text{AH}$  などを生成したと推察される. また, 阿多シラスを 30% 混和した配合において, 材齢初期にエトリンガイトが生成されない点については, シラスの混和量が増加することにより, セメント中の  $\text{C}_3\text{A}$  およびニ水石膏量が減少したため, エトリンガイトが生成できなかったと考えられる. 材齢が経過時にエトリンガイトやモノサルフェートが生成されるのは, ハロイサイトが反応することにより, 生成した  $\text{C}_4\text{AH}$  および AFm 系水和物が細孔溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  と反応するためだと考えられる.

図-3.11 より, 高角側において, 阿多シラスを混和した配合は, 混和量が増加することにより,  $2\theta=29.4^\circ$  付近に現れる C-S-H のピークが  $2\theta=28.7^\circ$  付近に現れる CH のピークよりも高くなっていくことが確認できる. これより, 阿多シラス中の成分が反応することにより, C-S-H が生成されていると考えられる. しかし, XRD では, 非結晶質の水和物は測定できないため, 非結晶質の C-S-H も定量する必要がある.

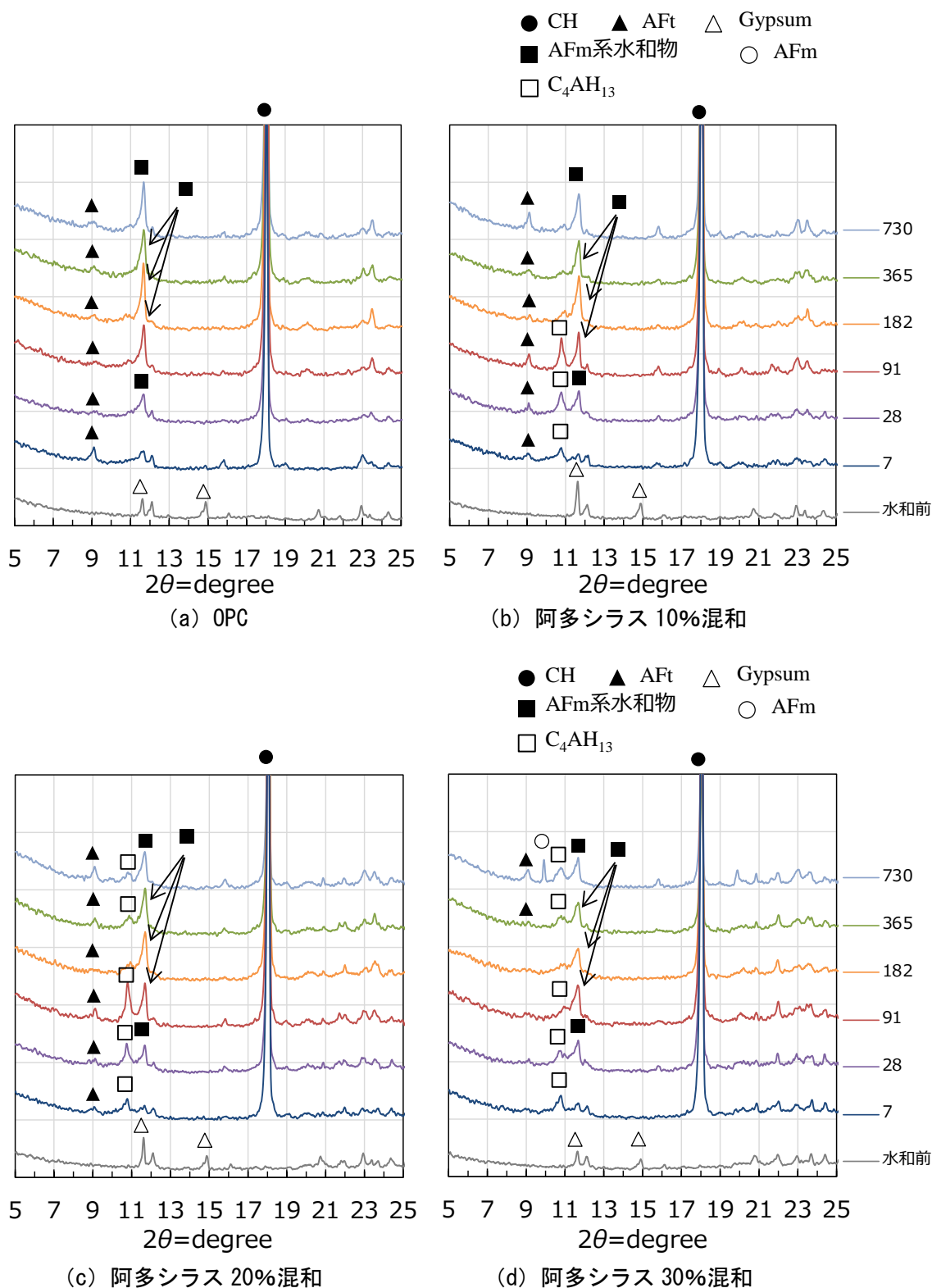


図-3.10 OPC および阿多シラスを混和した配合のXRDパターン（低角側）

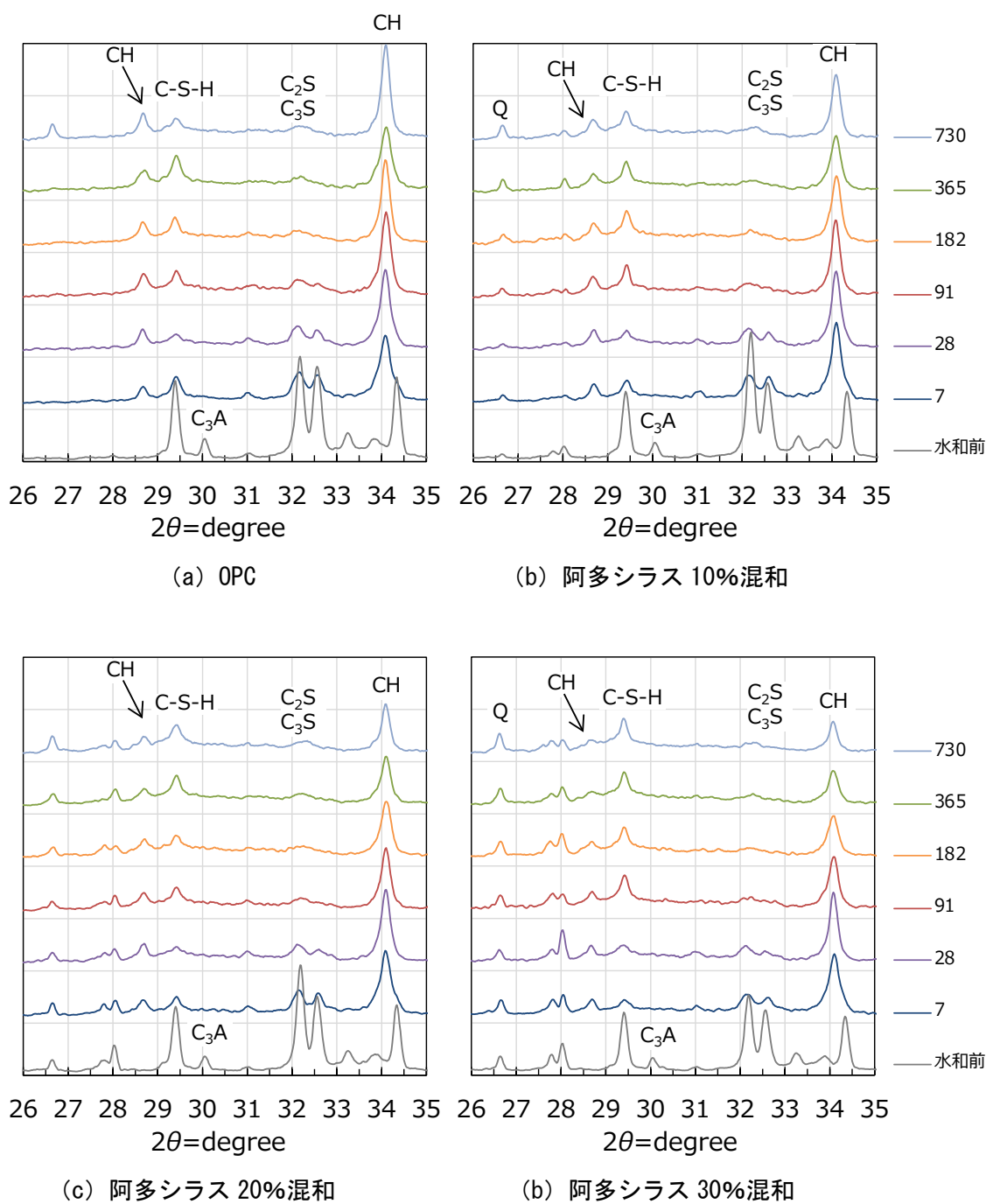


図-3.11 OPC および阿多シラスを混和した配合の XRD パターン (高角側)



図-3.12 に阿多シラスを混和した配合の CH 量の推移を示す。図より、全ての混和率において、材齢 28 日までは、供試体中の CH 含有量は増加傾向にあることが確認できる。その後、材齢 91 日以降に OPC も含めて CH 量が減少傾向にある。特に阿多シラスを 30% 混和した配合の CH 量は、材齢 28 日以降減少傾向にある。ここで、阿多シラスを用いた配合の CH 量の減少量は、OPC 中の CH の減少量よりも大きい。また、材齢 1 年から 2 年にかけて、阿多シラスを 30% 混和した配合の CH 量は、他の配合の CH 量が増加傾向にあるのに対して、CH 量が減少しているのが確認できる。以上より、阿多シラスを用いた供試体中の CH は、何らかの反応をしていると考えられる。

次に、図-3.13 および図-3.14 に選択溶解法で求めたシラスの反応量及び反応率の推移を示す。図より、材齢の経過に伴い、シラスの反応量が増加していることが確認できる。また、材齢 2 年におけるシラスの反応率は、混和率に関わらず、ほぼ同じ値になることが確認できる。

図-3.15 に材齢 91 日以降の阿多シラスの反応量と CH の消費量を示す。なお、CH の消費量は、OPC 中の CH 量から、シラスを用いた配合の CH 量を差し引いたものである。図より、供試体中の CH 消費量と、シラスの消費量は、高い相関があることが確認できる。

以上より、阿多シラスは、材齢 91 日以降に、ポゾラン反応をしていると推察した。

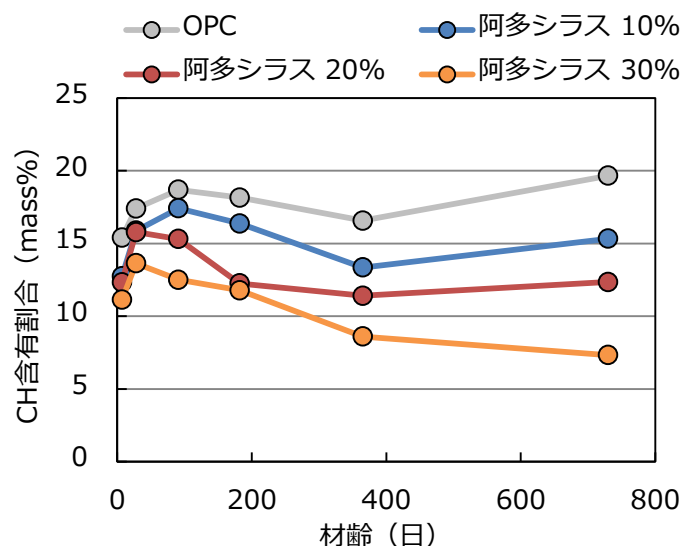


図-3.12 阿多シラスを混和した配合の CH 含有量の推移

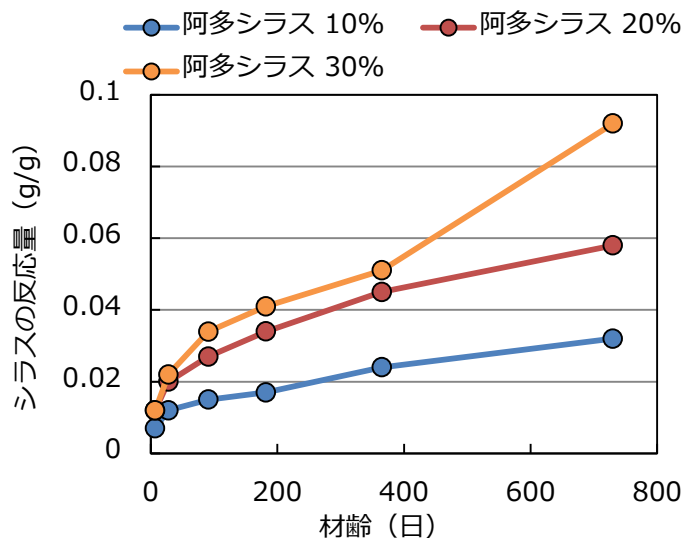


図-3.13 阿多シラスを混和した配合のシラスの反応量の推移

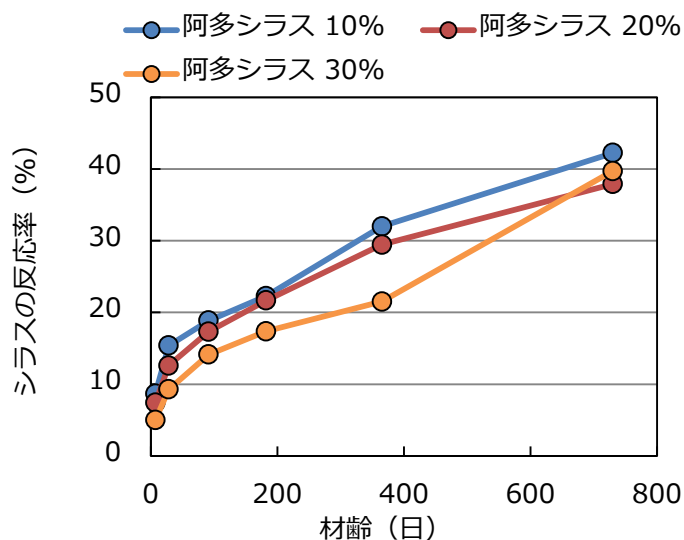


図-3.14 阿多シラスを混和した配合のシラスの反応量の推移

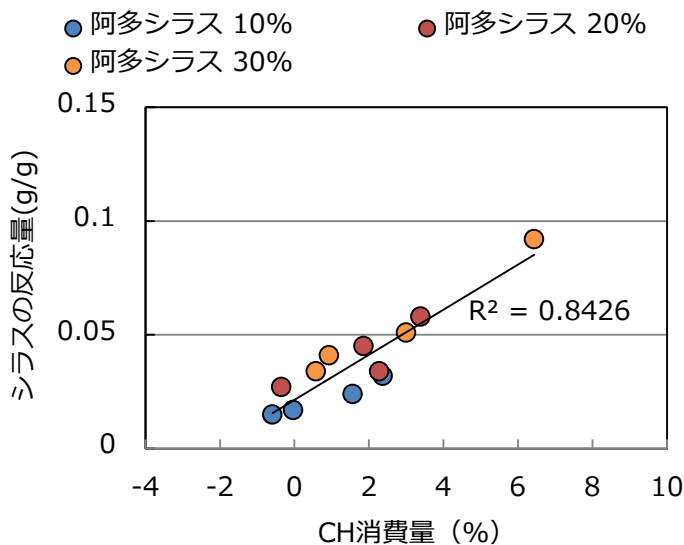


図-3.15 材齢91日以降における供試体中のCH消費量と阿多シラスの反応率の関係

(2) 入戸火砕流由来のシラスの反応について

串良シラスを混和した配合 XRD パターンを図-3.16 および図-3.17 に示す。図-3.16 より、串良シラスを混和した配合は、阿多シラス同様、材齢初期において、エトリンサイトおよび  $C_4AH$  の生成を確認した。しかし、阿多シラスと異なり、材齢6ヵ月では、 $C_4AH$  が消失し、AFm 系水和物が増加する傾向となった。これについて、串良シラスは、ハロイサイトなどの粘土鉱物が含有していないため、アルミナゲルなどの供給が少ないため、 $C_4AH$  が消失し、より化学的に安定な AFm 系水和物に変化したと考えられる。

図-3.17 の高角側のパターンを見ると、串良シラスを混和した配合は、阿多シラスを混和した配合と同様に、混和量が増加することにより、 $2\theta=29.4^\circ$  付近に現れる C-S-H のピークが、 $2\theta=28.7^\circ$  付近に現れる CH のピークよりも高くなっていくことが確認できる。特に、串良シラスを30%混和した配合の材齢2年以降は、 $2\theta=28.7^\circ$  に出現する CH のピークは確認できない。同時に、 $2\theta=29.4^\circ$  付近を頂点としたブロードも確認できる。

横川シラスを混和した配合の XRD パターンを図-3.18 および図-3.19 に示す。図-3.18 より、横川シラスを混和した配合は、串良シラスと同様に材齢初期において、エトリンサイトおよび  $C_4AH$  の生成した後、材齢6ヵ月において、 $C_4AH$  が消失し、AFm 系水和物が増加する傾向となった。また、図-3.19 の高角側をみると横川シラスを混和した配合は、多少のピーク高さに違いはあるものの、生成される水和物や生成時期などは串良シラスを用いた配合と似た傾向をもつことが確認できる。

以上より、由来となる火砕流が同じ場合は、反応によって生成される水和物は同じと推察される。

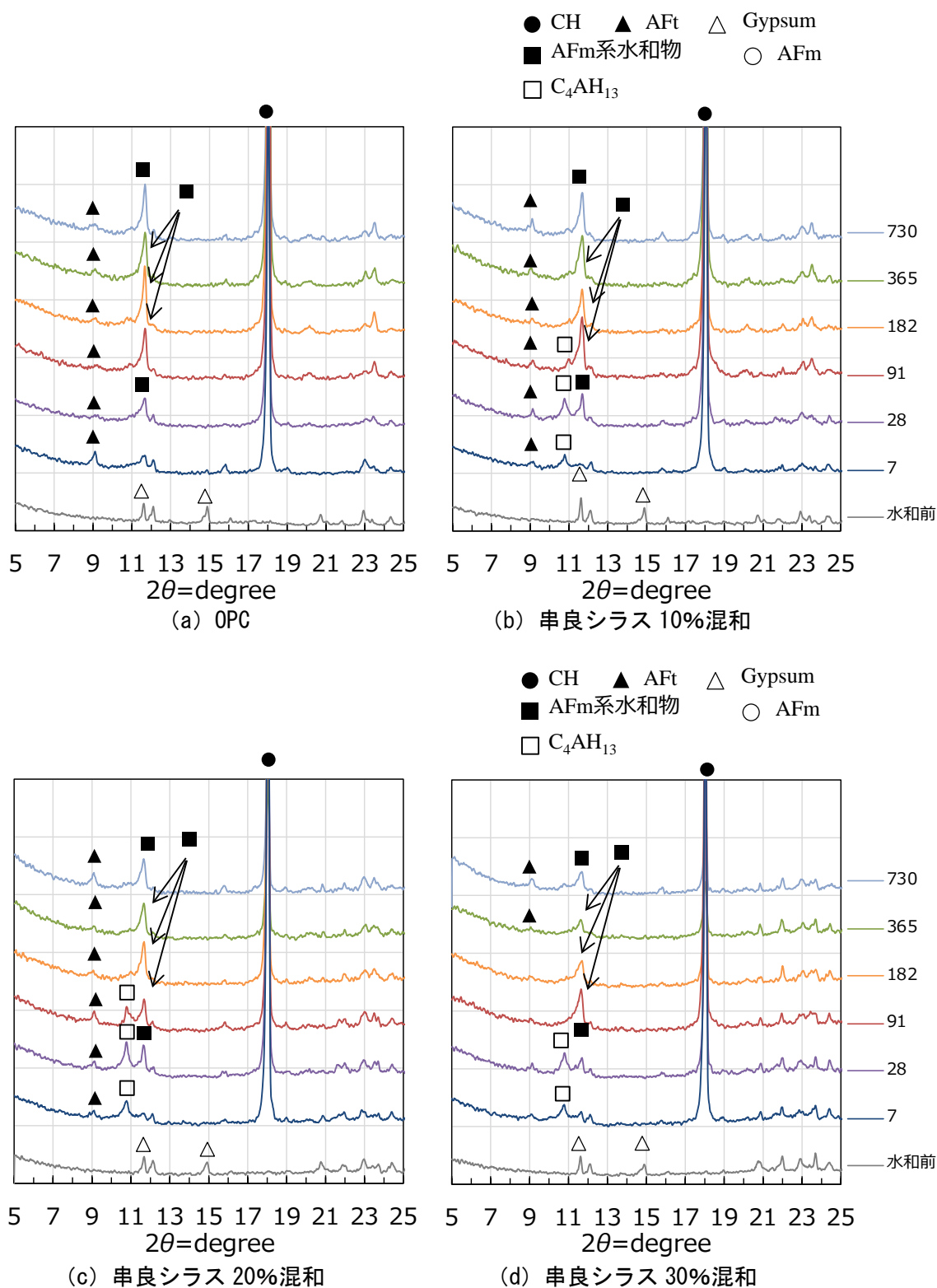


図-3.15 OPC および串良シラスを混和した配合の XRD パターン (低角側)

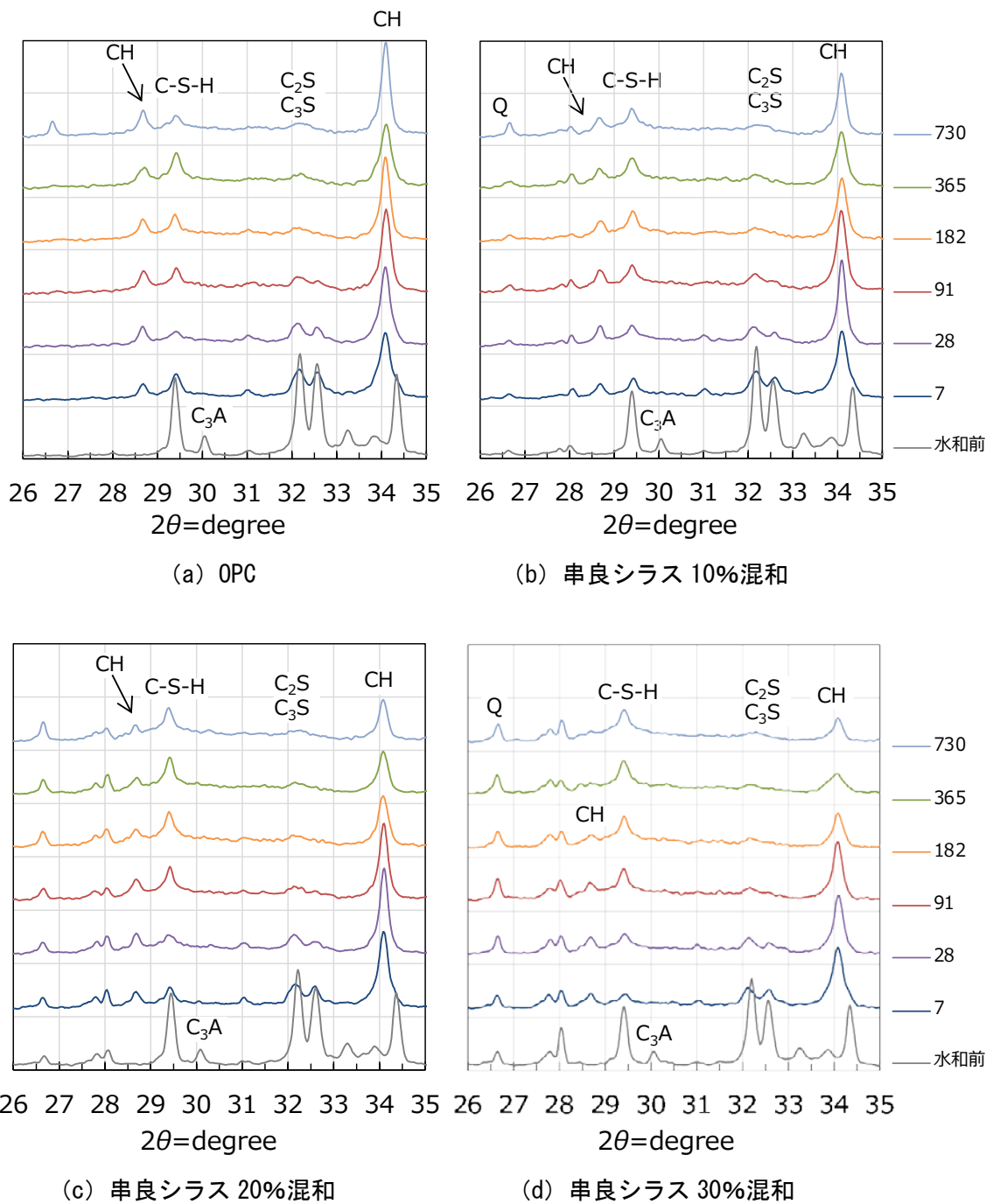


図-3.17 OPC および串良シラスを混和した配合の XRD パターン (高角側)

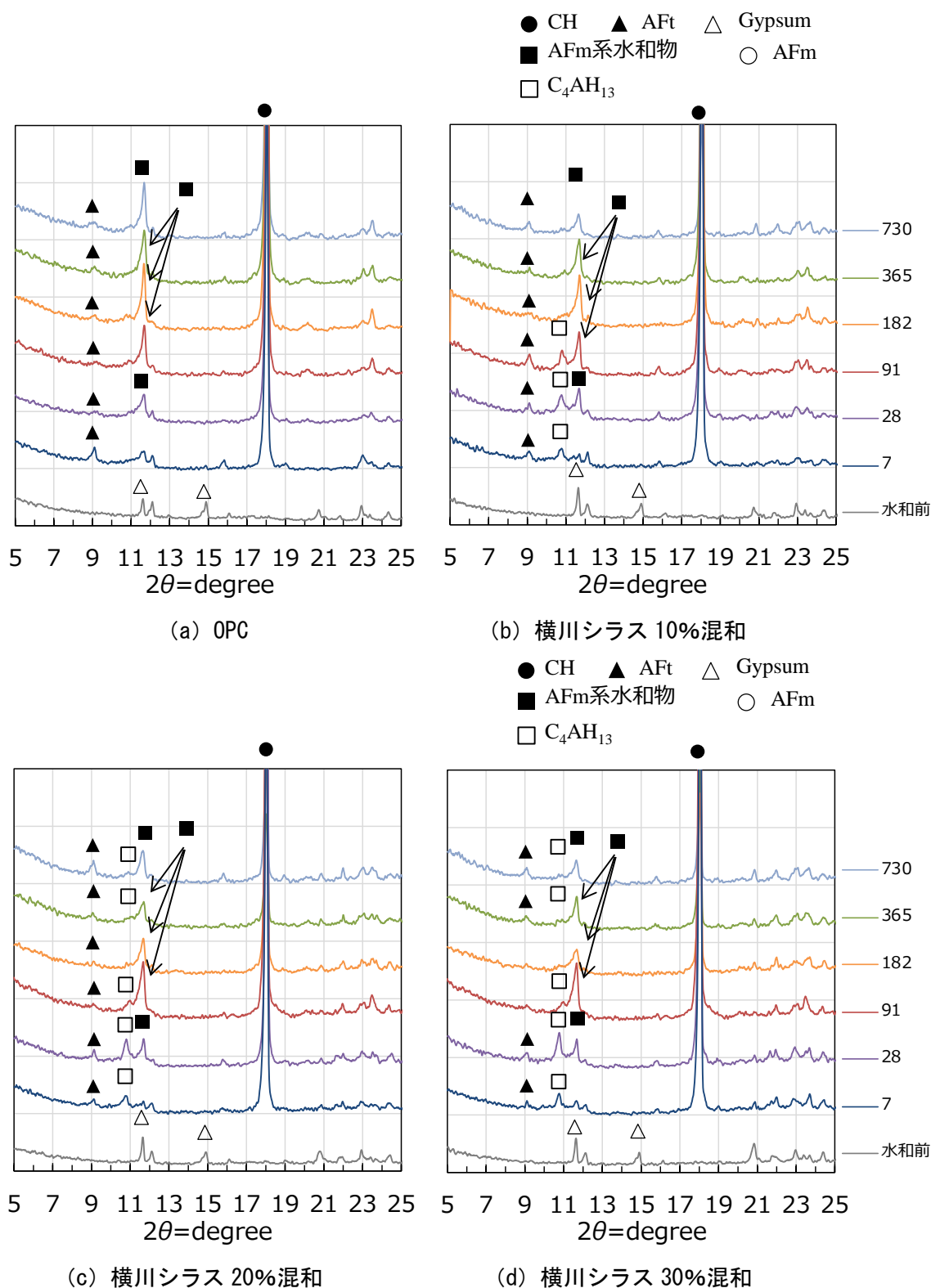


図-3.18 OPC および横川シラスを混和した配合の XRD パターン (低角側)

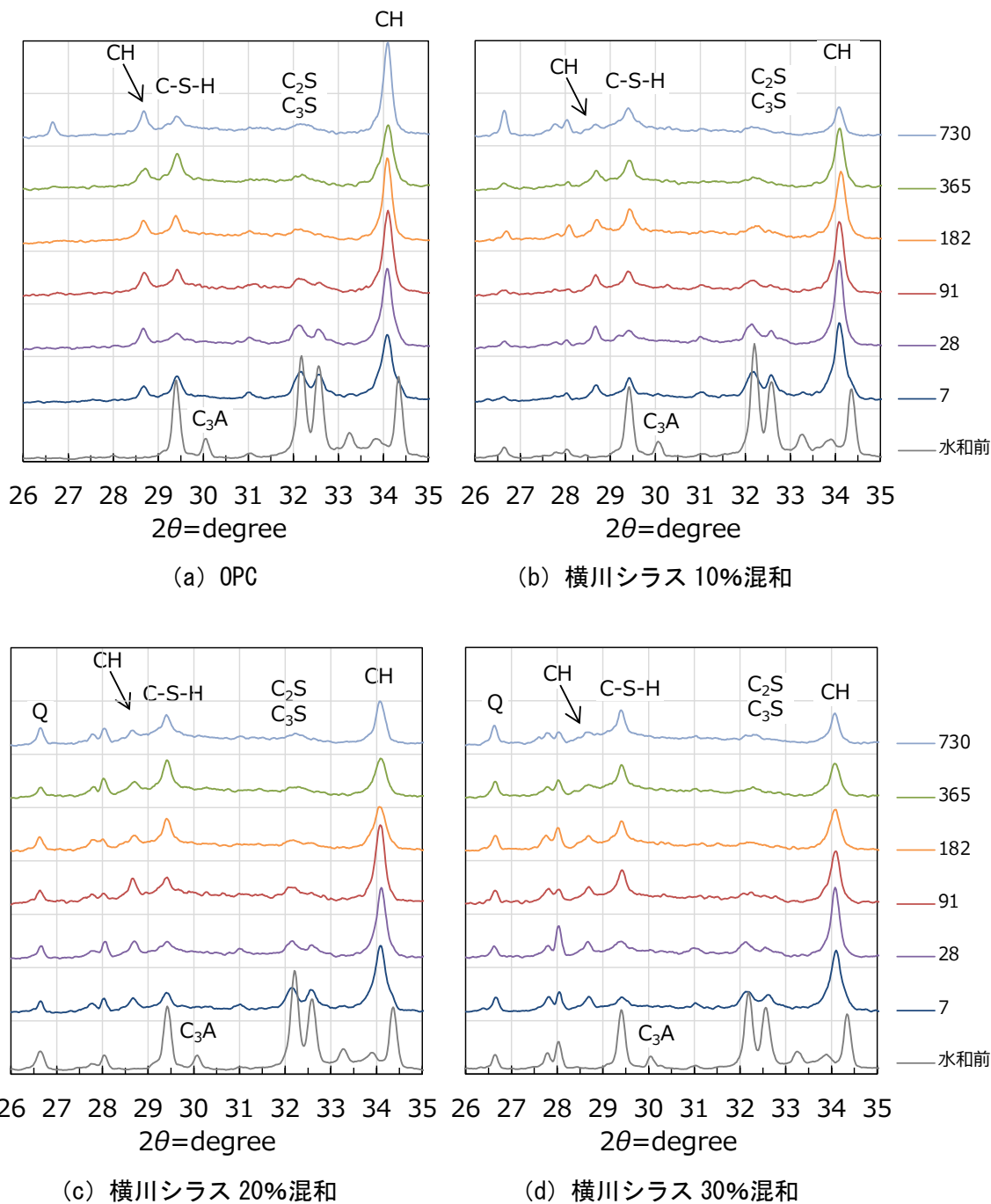


図-3.19 OPC および横川シラスを混和した配合のXRDパターン（高角側）

図-3.20 に各シラスを混和した配合の CH 量の推移を示す。図より、串良シラスを混和した配合の CH 含有量は、シラスの混和率に関わらず、材齢 28 日から 1 年までは、OPC の CH 量よりも減少量が大きいことが確認できる。このことから、供試体中の CH が反応していると考えられる。また、材齢 1 年から 2 年についても、OPC の CH 量は増加しているが、串良シラスを用いた配合では、ほとんど変化がないことから、この時期も反応していると推察できる。一方、横川シラスは、串良シラスよりも反応の減少する時期が遅いが、材齢 91 日までは、全ての混和率で、CH 含有量が低下していることが確認できる。

図-3.21 および図-3.22 に選択溶解法で求めたシラスの反応量及び反応率の推移を示す。図-3.21 より材齢の経過に伴い、シラスの反応量が増加していることが確認できる。また、反応率をみると、串良シラスと横川シラスの両方とも混和率に関わらず、同じように反応していることが確認できる。また、2 種類のシラスの反応率を比較すると、串良シラスの方が、反応する時期が早いことが確認できる。図-3.23 に材齢 91 日以降のシラスの反応量と CH の消費量を示す。図より、串良シラスおよび横川シラスの両シラスとも供試体中の CH 消費量と、シラスの消費量は、密接に関係しているといえる。特に串良シラスの相関は高いことが確認できる。串良シラスが、横川シラスよりも相関が高い理由として、表-3.2 にあるように、串良シラスの方が横川シラスよりも非結晶質の割合が、大きいいため反応しにくいと考えられる。

以上より、入戸火砕流由来のシラスは、材齢 91 日以降にポゾラン反応を起こしていると考えられる。

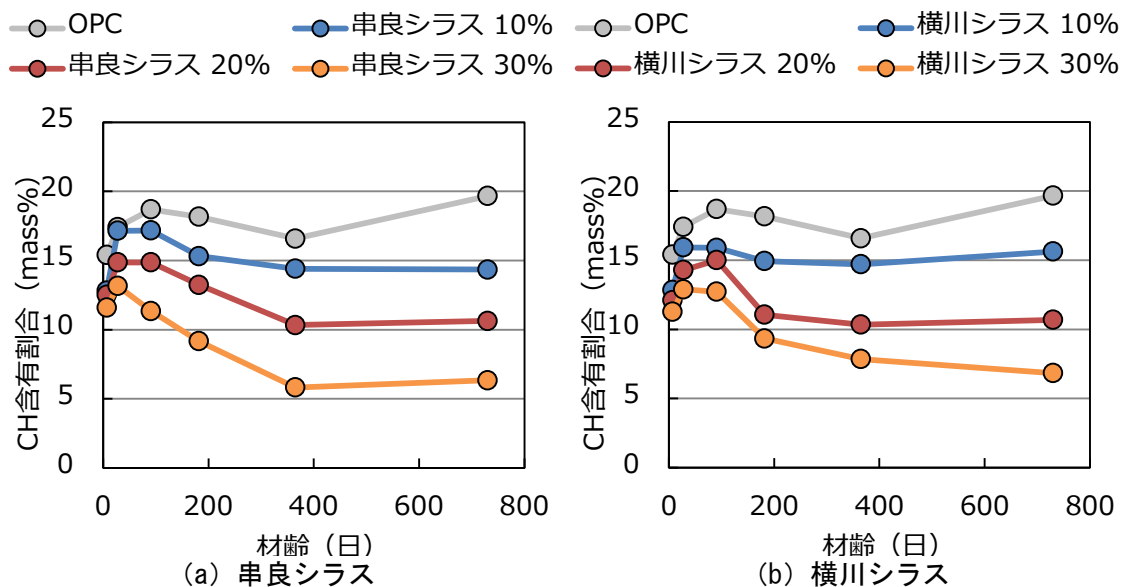


図-3.20 シラスを混和した配合の CH 含有量の推移



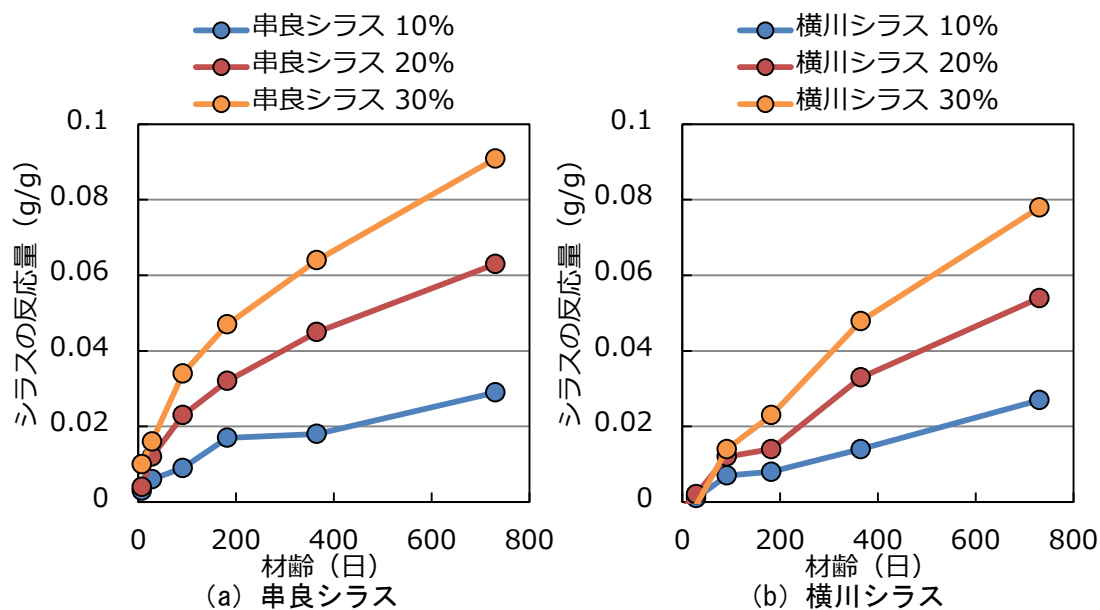


図-3.21 シラスを混和した配合のシラスの反応量の推移

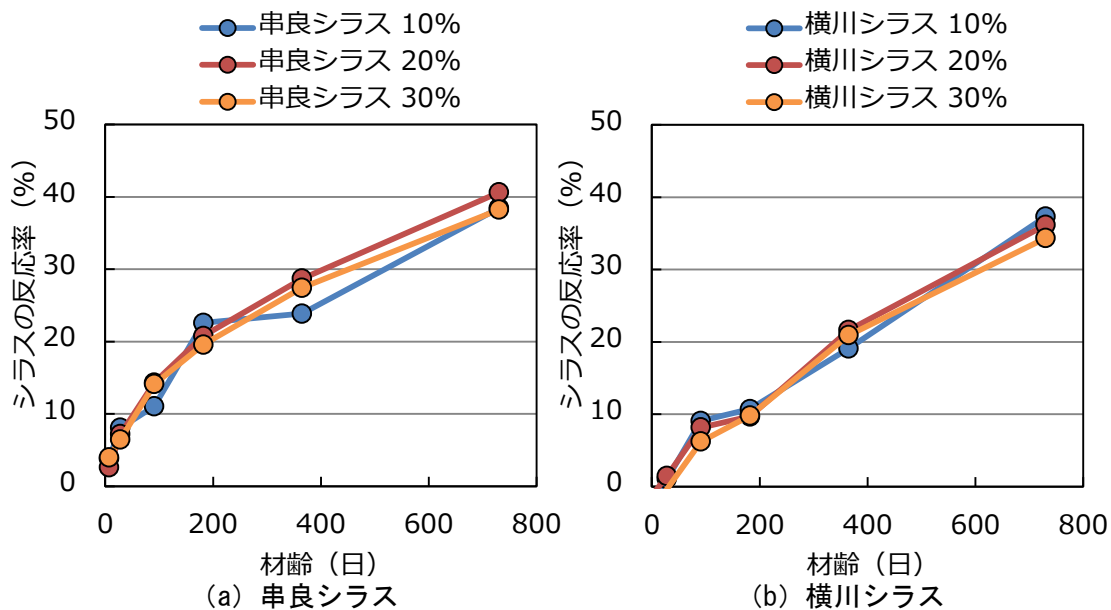


図-3.22 シラスを混和した配合のシラスの反応率の推移

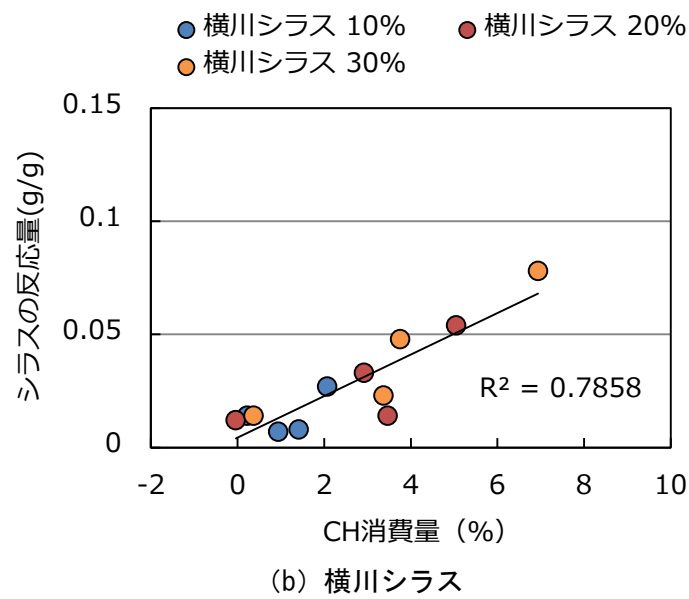
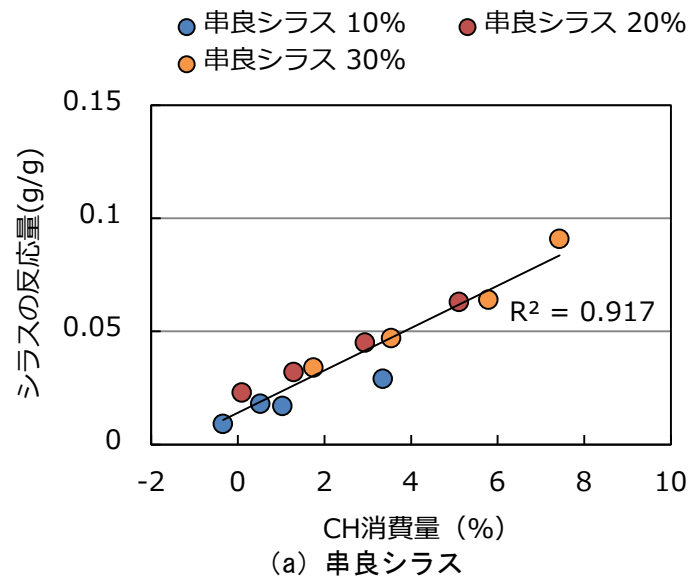


図-3.23 材齢 91 日以降における供試体中の CH 消費量とシラスの反応量の関係

### (3) 吉田シラスの反応について

OPC および吉田シラスを混和した配合の XRD パターンを図-3.24 および図-3.25 に示す。図-3.24 より、 $2\theta=5^{\circ} \sim 15^{\circ}$  の低角側のピークに着目すると、吉田シラスを混和した供試体は、OPC のみの配合と比較して、アルミネート系の水和物が少ないことが確認できる。これは、吉田シラスの主成分が非結晶質であるため、材齢初期では、非結晶質部が反応しないためだと考えられる。一方、図-3.25 に示す高角側を見ると、吉田シラスを混和した配合は、混和量が増加することにより、 $2\theta=29.4^{\circ}$  付近に現れる C-S-H のピークが  $2\theta=28.7^{\circ}$  付近に現れる CH のピークよりも高くなっていくことが確認できる。特に、吉田シラスを 30% 混和した配合の材齢 2 年以降は、 $2\theta=28.7^{\circ}$  に出現する CH のピークは確認できない。同時に、 $2\theta=29.4^{\circ}$  付近を頂点としたブロードも確認できる。

以上より、吉田シラスを混和した供試体は、水和初期では、アルミネート系の水和物は生成できない。これは、非結晶質のみで構成されているため、非結晶質の反応が遅く反応したとしても、その反応は、アルミネート系の水和物への影響がないと推察した。

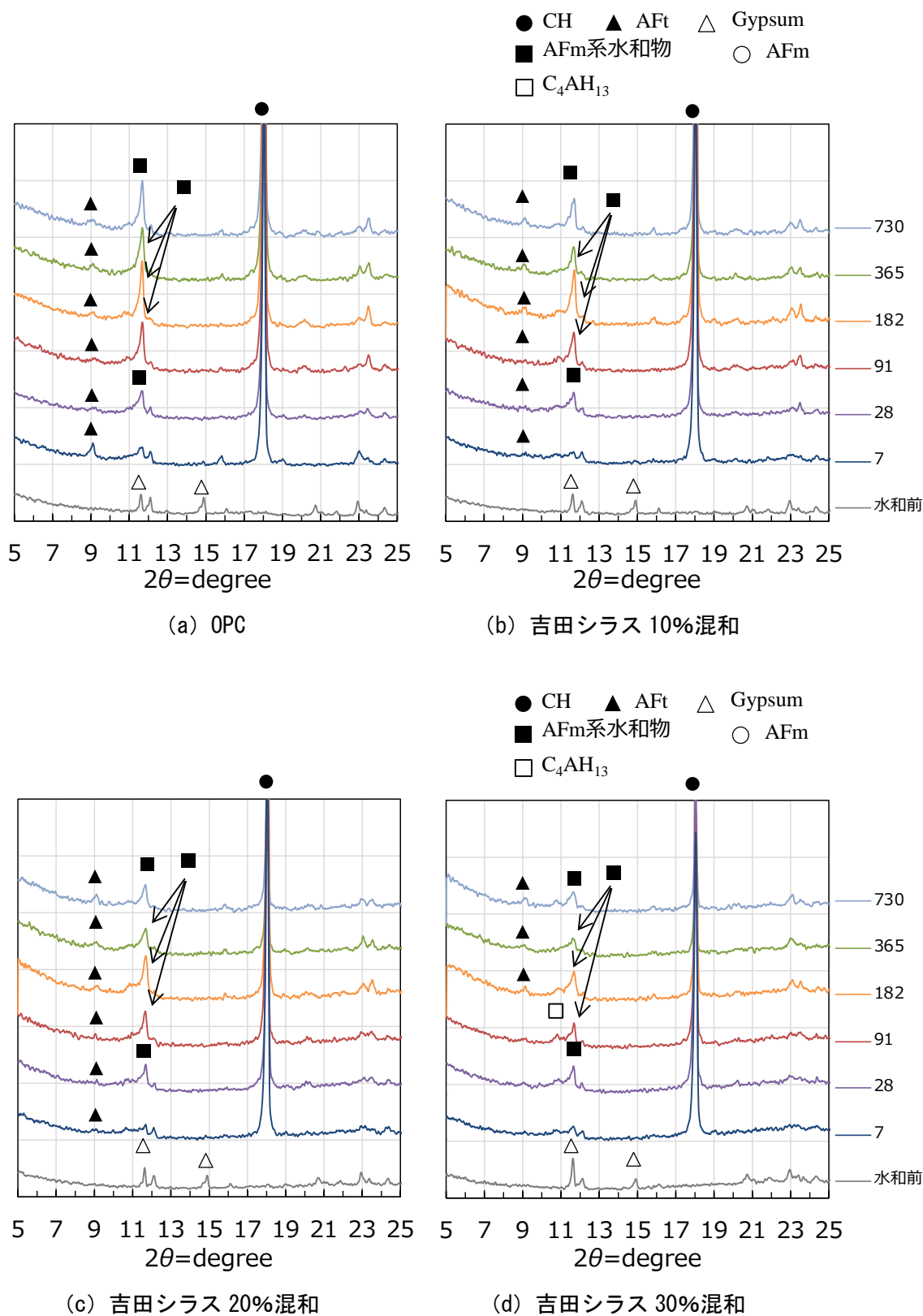
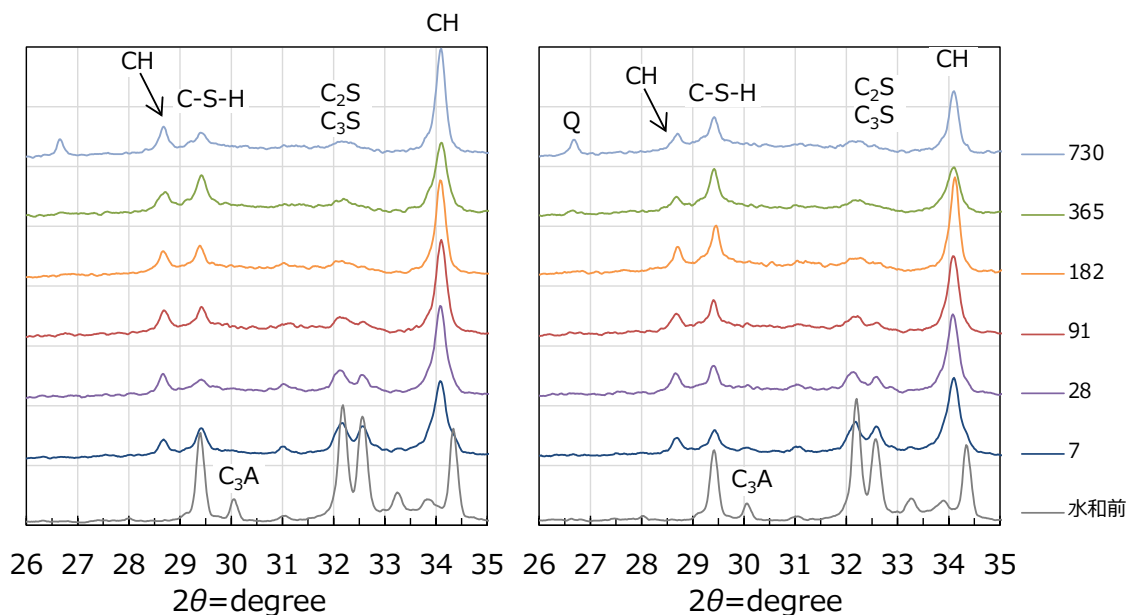
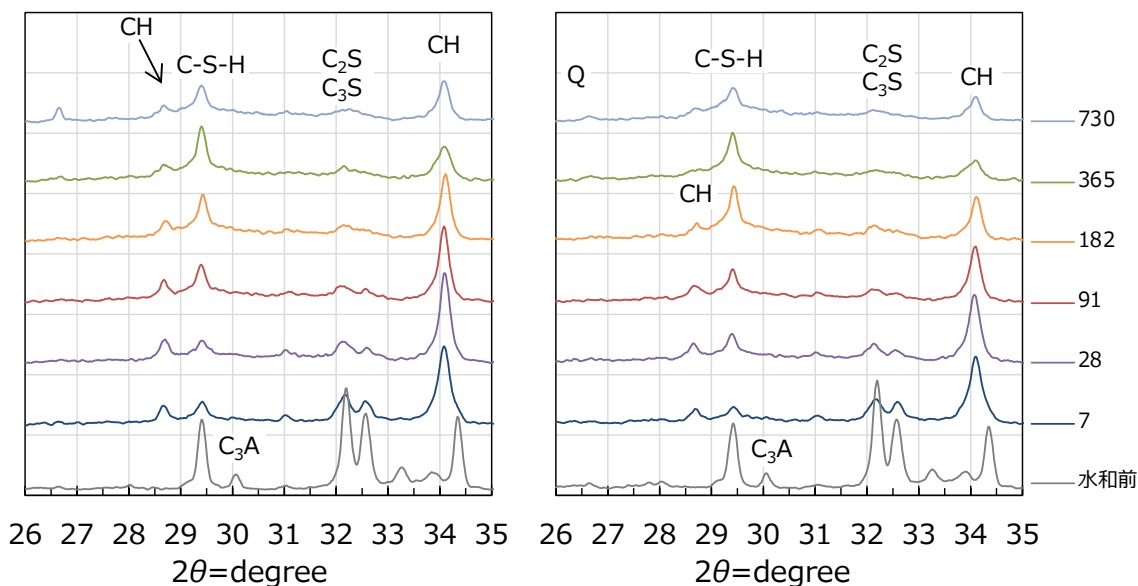


図-3.24 OPC および吉田シラスを混和した配合のXRDパターン（低角側）



(a) OPC

(b) 吉田シラス 10%混和



(c) 吉田シラス 20%混和

(d) 吉田シラス 30%混和

図-3.25 OPC および吉田シラスを混和した配合の XRD パターン (低角側)

図-3.26 に吉田シラスを混和した配合の CH 量の推移を示す。図より、全ての混和率において、材齢 28 日以降に CH 量が減少傾向にあることが確認できる。特に吉田シラスを 30% 混和した配合の CH 量は、材齢 7 日以降減少傾向にあることが確認できる。また、材齢 1 年から 2 年にかけて、吉田シラスを 20% および 30% 混和した配合の CH 量は、他の配合の CH 量が増加傾向にあるのに対して、CH 量に変化していない。しかし、OPC のみの配合では、CH が増加していることから、この時期に関しても CH 量が何らかの反応をしていると考えられる。

次に、図-3.27 および図-3.28 に選択溶解法で求めたシラスの反応量及び反応率の推移を示す。図-3.27 より、材齢の経過に伴い、シラスの反応量が増加していることが確認できる。特に、材齢 7 日から 6 ヶ月にかけて、急激に反応し、その後緩やかに増加している。図-3.28 より、吉田シラスを用いた供試体の反応率は、材齢 91 日までは混和率に関わらず、同程度に増加するが、材齢 91 日以降に反応率に差が出始める。最終的に、混和率 10% の供試体の反応率が最も高くなる。

図-3.29 に材齢 91 日以降の吉田シラスの反応量と CH の消費量を示す。図より、供試体中の CH 消費量とシラスの消費量は、高い相関があることが確認できる。

以上より、吉田シラスは、供試体中の CH を消費させながら反応していると推察できる。

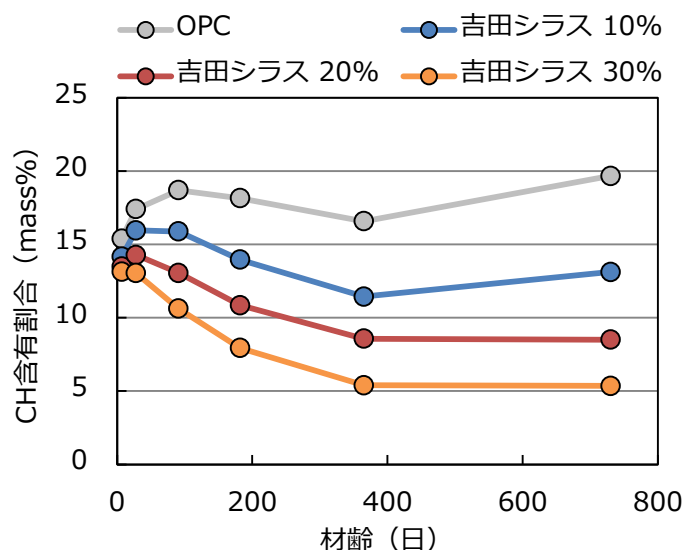


図-3.26 吉田シラスを混和した配合の CH 含有量の推移

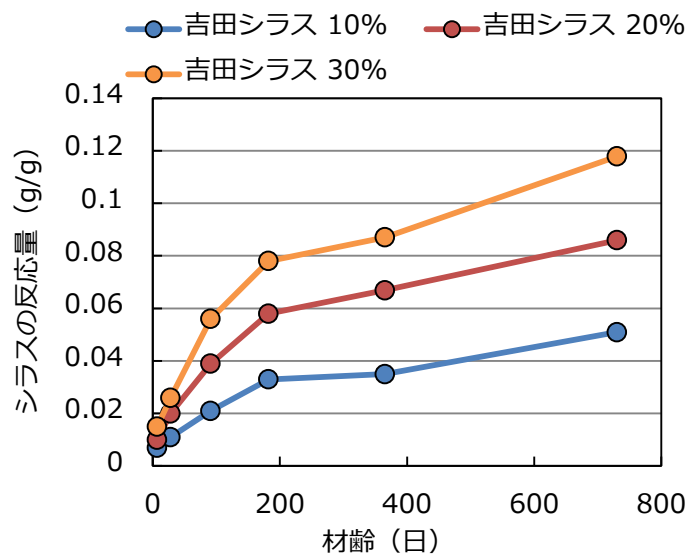


図-3.27 吉田シラスを混和した配合のシラスの反応量の推移

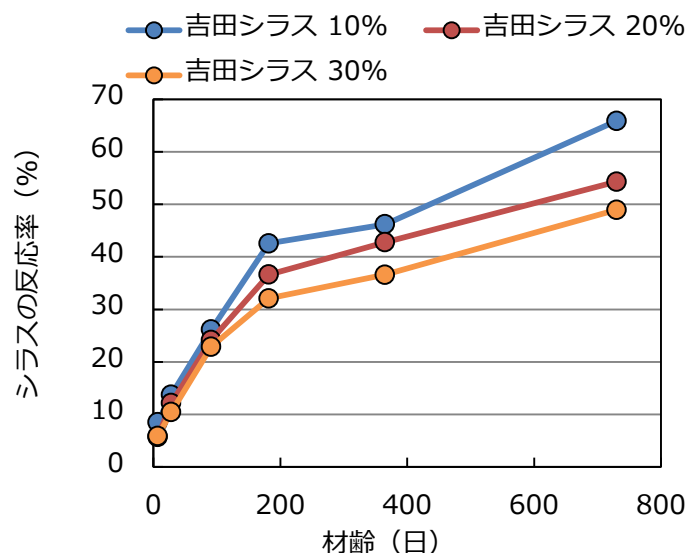


図-3.28 吉田シラスを混和した配合のシラスの反応量の推移

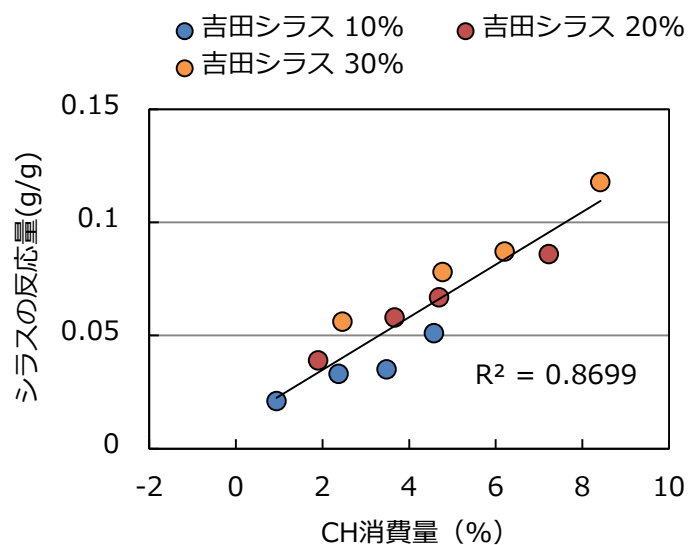


図-3.29 材齢 91 日以降における供試体中の CH 消費量と吉田シラスの反応率の関係

#### (4) セメントと反応するシラスの成分について

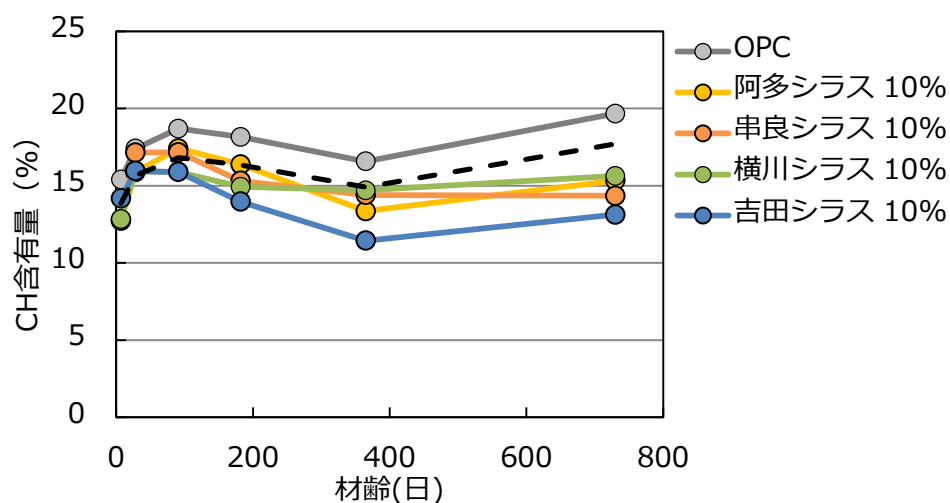
各供試体の混和率ごとの材齢とCH量の関係を図-3.30の(a)から(c)に示す。なお、図中の破線は、(a)では、OPCのCH量の90%、(b)では80%、(c)では、70%の値を示す。すなわち、シラスを混和した配合と同等のOPC量の場合に生成すると考えられるCH量を表している。図より、全ての混和率において、材齢91日以降、材齢の経過とともに、CH量が低下していることが確認できる。特に吉田シラスを用いた配合のCH量は、材齢28日以降急激に低下していることが確認できる。これより、シラスを用いた配合は、CHと反応していると考えられる。

選択溶解法による各配合のシラスの反応率の推移を図-3.31の(a)から(c)に示す。図より、入戸火砕流由来である串良シラスと横川シラスに着目すると、材齢初期の反応は低いものの、材齢の経過とともに増加していき、最終的に、阿多シラスの反応率と同程度になることが確認できる。また、串良シラスは横川シラスよりも反応率が高いことが分かる。これは、非結晶質の含有割合が串良シラスより横川シラスの方が高いため、反応率が高くなったと考えられる。次に吉田シラスを用いた配合に着目すると吉田シラスを用いた配合は、材齢28日以降、急激に反応していることや他のシラスよりも反応していることが確認できる。これは、吉田シラスの非結晶質の含有割合が大きいため、シラスの反応率が高かったと推察される。最後に阿多シラスを用いた配合に着目すると、全ての混和率において、材齢初期の反応率が高いことを確認した。これは、阿多シラス中に含まれているハロイサイトが供試体中のCHと反応し、 $C_4AH$ を生成したため、阿多シラスの反応率が高くなったと推察される。しかし、材齢の経過にするにつれて、阿多シラスの反応率の増加は緩やかになる。そのため、阿多シラスのポゾラン反応は、他のシラスのポゾラン反応と反応機構が異なる可能性が考えられる。

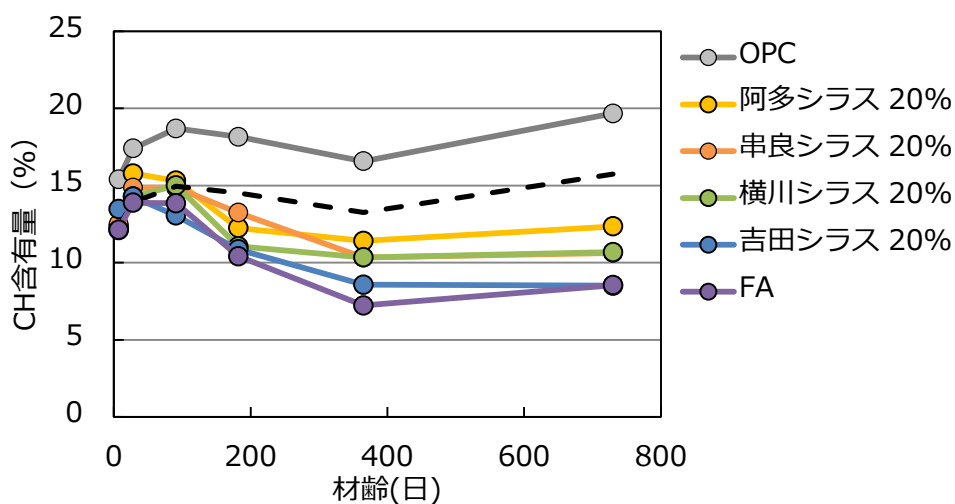
シラスの反応量とCHの消費量の関係を図-3.32に示す。なお、(a)に表示されている数字は、4種類のシラスの結果を用いたときの相関の値を(b)に表示されている数字は、阿多シラス以外のシラスの結果を用いたときの相関の値を表示している。図より、供試体中のCH消費量とシラスの消費量は、高い相関があることが確認できる。特に図-3.32(b)について、若干ではあるが阿多シラスを除いた場合、相関の値が大きくなる。また、非結晶質の含有割合が大きいシラスほど、シラスの反応量とCHの消費量が大きくなっている結果を得た。

以上の結果より、シラスのポゾラン反応は、シラス中の非結晶質部が大きく関係していると推察した。そのため、阿多シラスの各粒径ごとのガラス質の割合が他のシラスのそれと異なることから、阿多シラスのポゾラン反応は、それ以外のポゾラン反応と反応機構が異なる可能性がある。

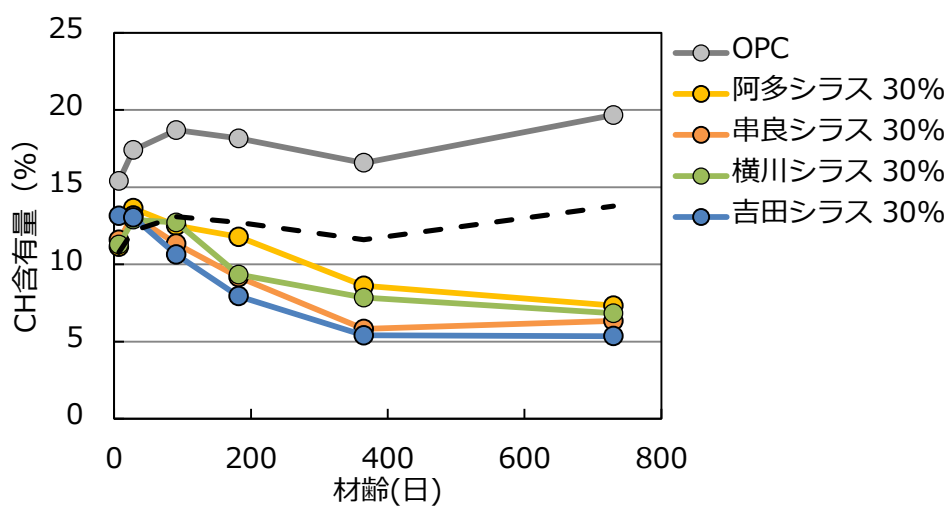




(a) 混和率 10%

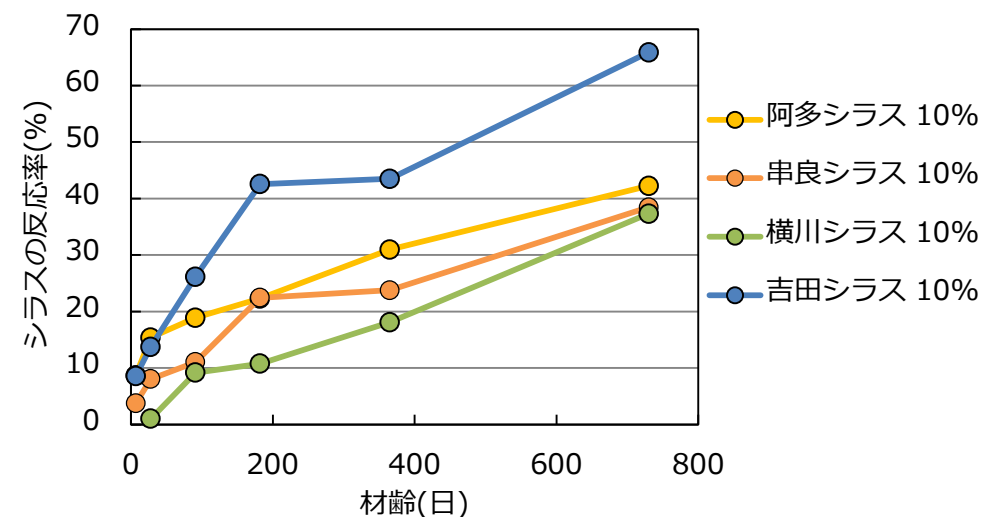


(b) 混和率 20%

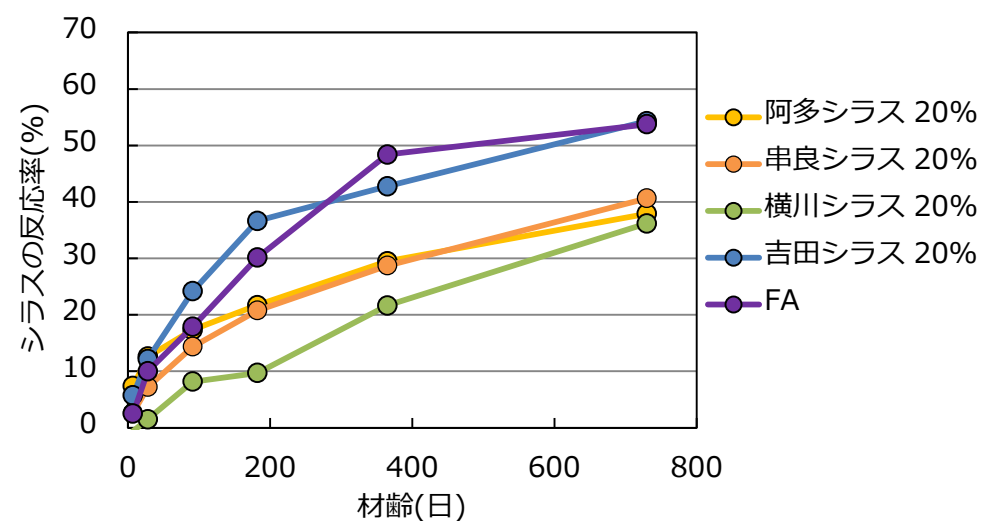


(c) 混和率 30%

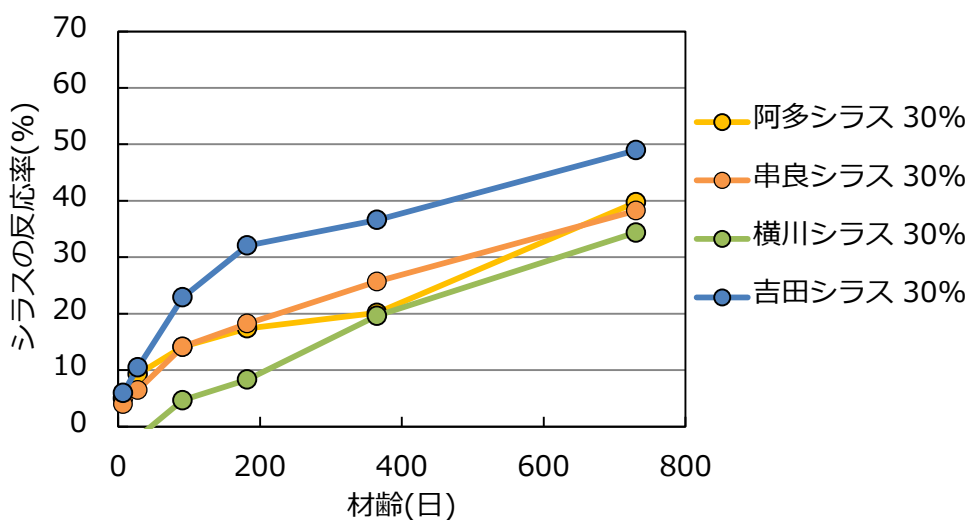
図-3.30 各供試体の CH 含有量の推移



(a) 混和率 10%

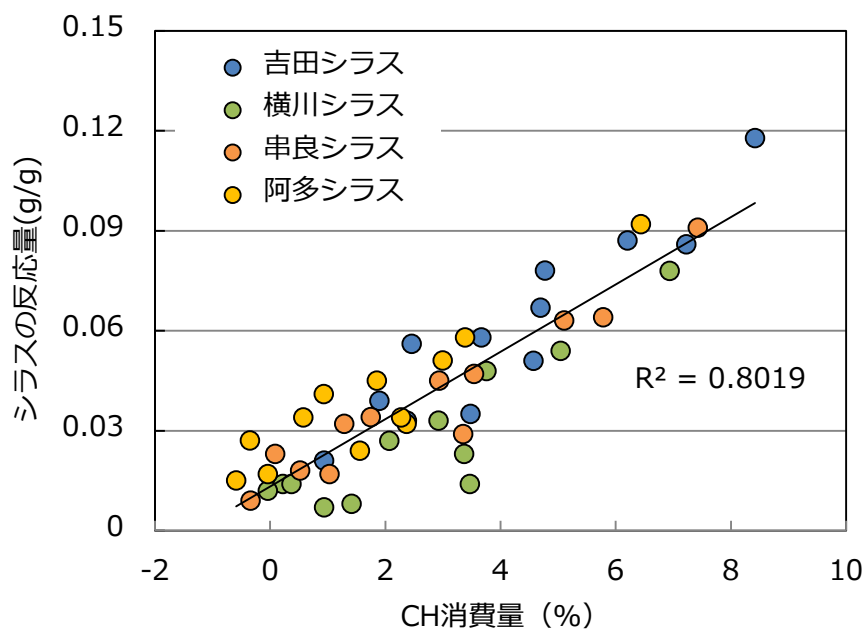


(b) 混和率 20%

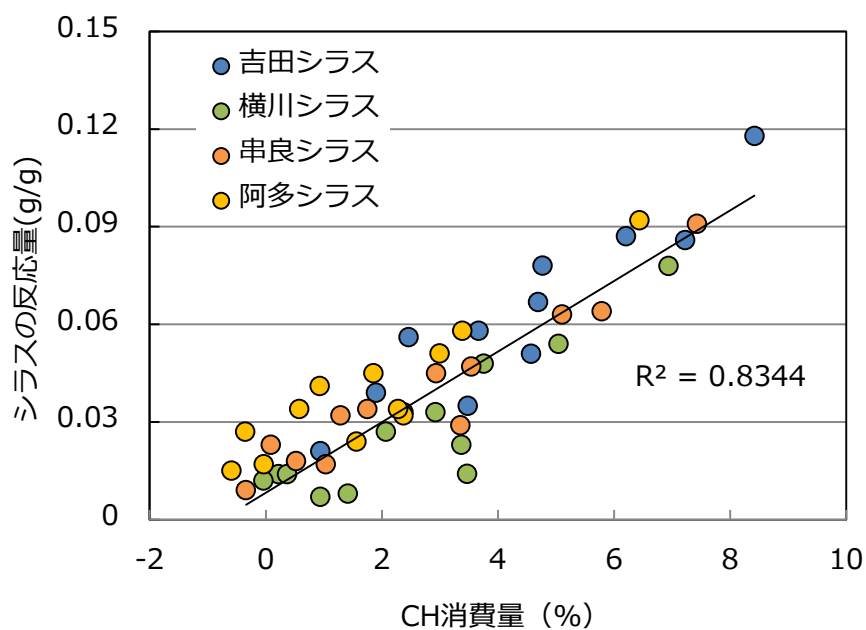


(c) 混和率 30%

図-3.31 各供試体のシラスの反応率の推移



(a) 全てのシラスを除くシラスで相関をとった場合



(b) 阿多シラスを除くシラスで相関をとった場合

図-3.32 各供試体のシラスの反応率とCH消費量の関係

図-3.33 にシラスを 30%混和した供試体の試料 1g 中に含まれる結晶鉱物の量を、図-3.34 に試料 1g に含まれる非結晶質の量を示す。図より、結晶鉱物は、材齢が 2 年経過した後もあまり変化がないことが確認できる。一方、非結晶質の量は、材齢の経過に伴い、非結晶質が減少していることが確認できる。これより、シラスの主な反応は、シラス中の非結晶質と CH が反応していると推察される。

本実験で使用したシラスと材齢 2 年のペースト供試体に含まれる反応しなかったシラスの XRD パターンを図-3.35 に示す。図より、材齢 2 年におけるシラス未反応部の XRD パターンと原料を比較すると、非結晶質部の変化は確認できないが、結晶質部のピークの増加が確認できる。これは、シラスの非結晶質部が反応し、減少したことにより結晶質が相対的に増加したと推察される。

以上より、材齢 2 年時において、シラスのポゾラン反応は、CH と非結晶質部が反応している。そのため、非結晶質が多く含まれている吉田シラスが反応率および反応量が高くなったと言える。

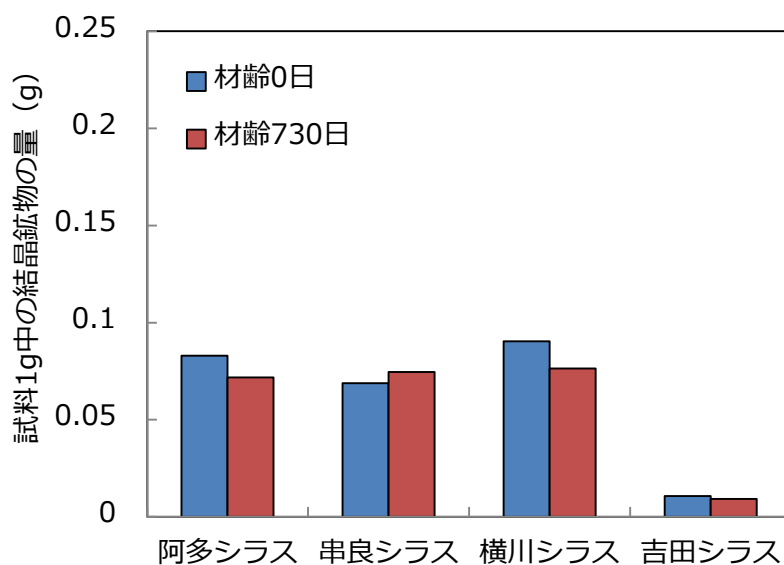


図-3.33 シラスの混和率 30% の供試体の試料 1g 中に含まれる結晶鉱物の量

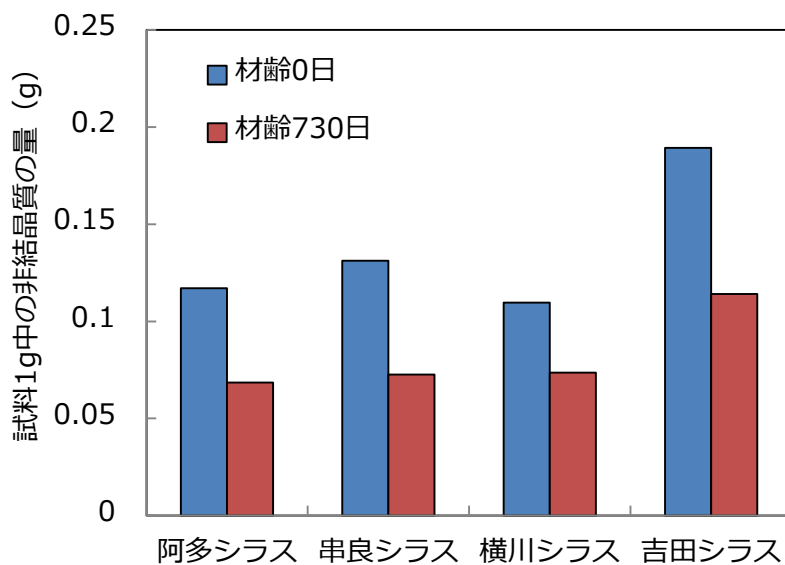


図-3.34 シラスの混和率30%の供試体の試料1g中に含まれる非結晶質の量

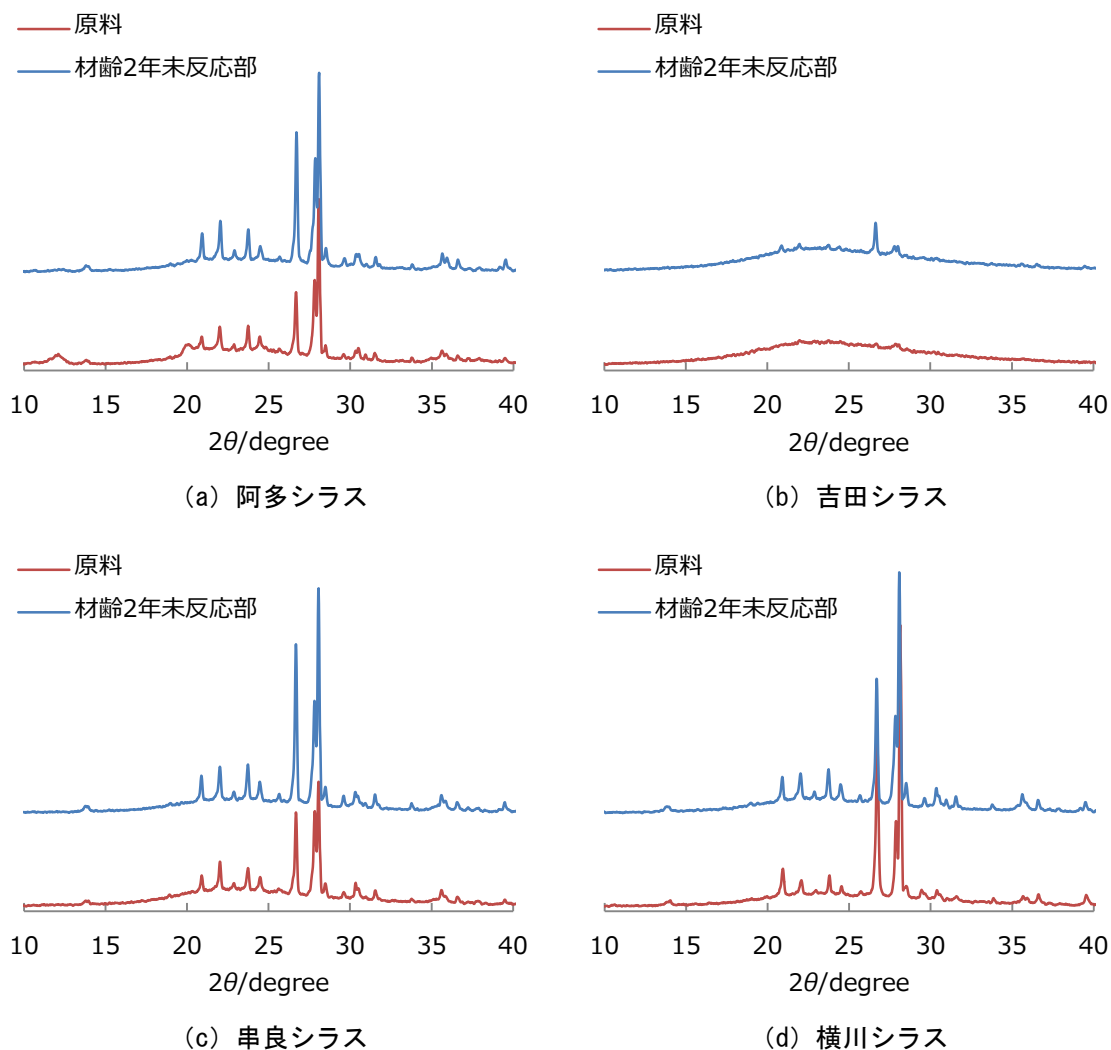


図-3.35 各シラスの原料と材齢2年における未反応部のXRDパターン

(5) シラスを混和した供試体の物理的性質について

図-3.36 にシラスを 20% 混和した供試体および OPC を結合材として用いた、ペースト供試体の材齢 28 日と材齢 730 日の間で生じた細孔空隙分布の変化を示す。図より、シラスを混和した供試体は、40~200nm における細孔空隙量の減少傾向が認められ、OPC に比べてシラスを混和した供試体の方が、その減少率が大きくなった。一方、200nm 以上の範囲では、空隙量の変化は少なかった。そこで、細孔容積量の変化の傾向に従い、6~10nm, 10~40nm, 40~200nm, 200nm 以上の各範囲における細孔容積率の累積値を区分細孔空隙率として求め、経時的な変化を評価した。OPC の区分空隙量の経時変化を図-3.37 に、各シラス混合ペーストの区分空隙量の経時変化を図-3.38 に示す。材齢 28 日における OPC の全細孔量はいずれのシラス混合ペーストよりも低い値を示し、特にシラスを混和したペーストに比べて、40~200nm の空隙量は少ない値となった。また、OPC の総空隙量は、材齢 28 日以降の経時的な変化はないことが確認できる。次にシラスを用いた供試体に着目すると、阿多シラス以外のシラスを混和したペースト供試体は、全細孔空隙量が材齢 1 年まで減少傾向を維持した。微細な細孔径となる 6~40nm の区分細孔量は、材齢 28 日では、いずれのシラスを混和したペースト供試体においても、0.12~0.15 cm<sup>3</sup>/g の間であった。若干の変動があるが、材齢の経過とともに緩やかに増加する傾向となった。比較的大きな細孔径となる 40~200nm の区分細孔量に関しては、材齢 28 日では、0.12~0.15 cm<sup>3</sup>/g の間であった。しかし、材齢の経過に伴い、空隙量は減少していき最終的に材齢 2 年では、0.02~0.03 cm<sup>3</sup>/g と極めて小さな値となった。一方で阿多シラスを用いた供試体は、材齢 182 日までは、総細孔量が減少するものの、それ以降の総空隙量は変化しない結果を得た。また、区分空隙径ごとを確認すると、他のシラスほどではないが、6~40nm の区分細孔量は増加し、40~200nm の区分細孔量は、若干低下傾向となった。このことから、阿多シラスのポゾラン反応は、他のシラスと反応機構がことなると推察される。

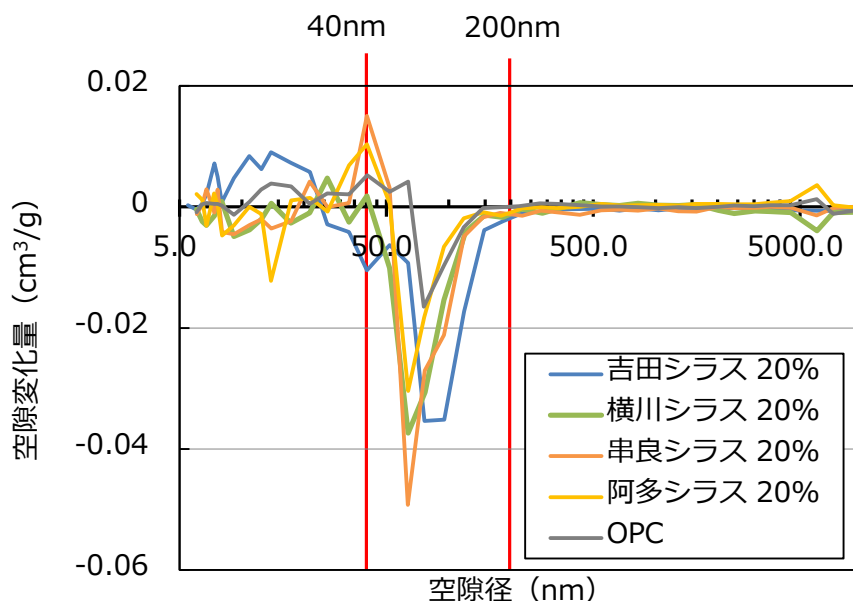


図-3.36 材齢 28 日と材齢 730 日の細孔空隙分布の変化

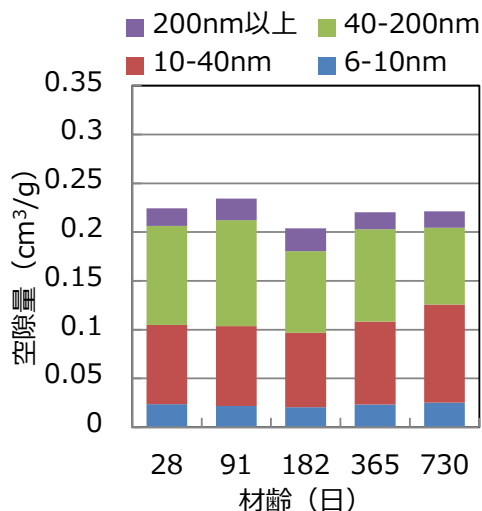


図-3.37 OPC ペースト供試体の区分空隙量

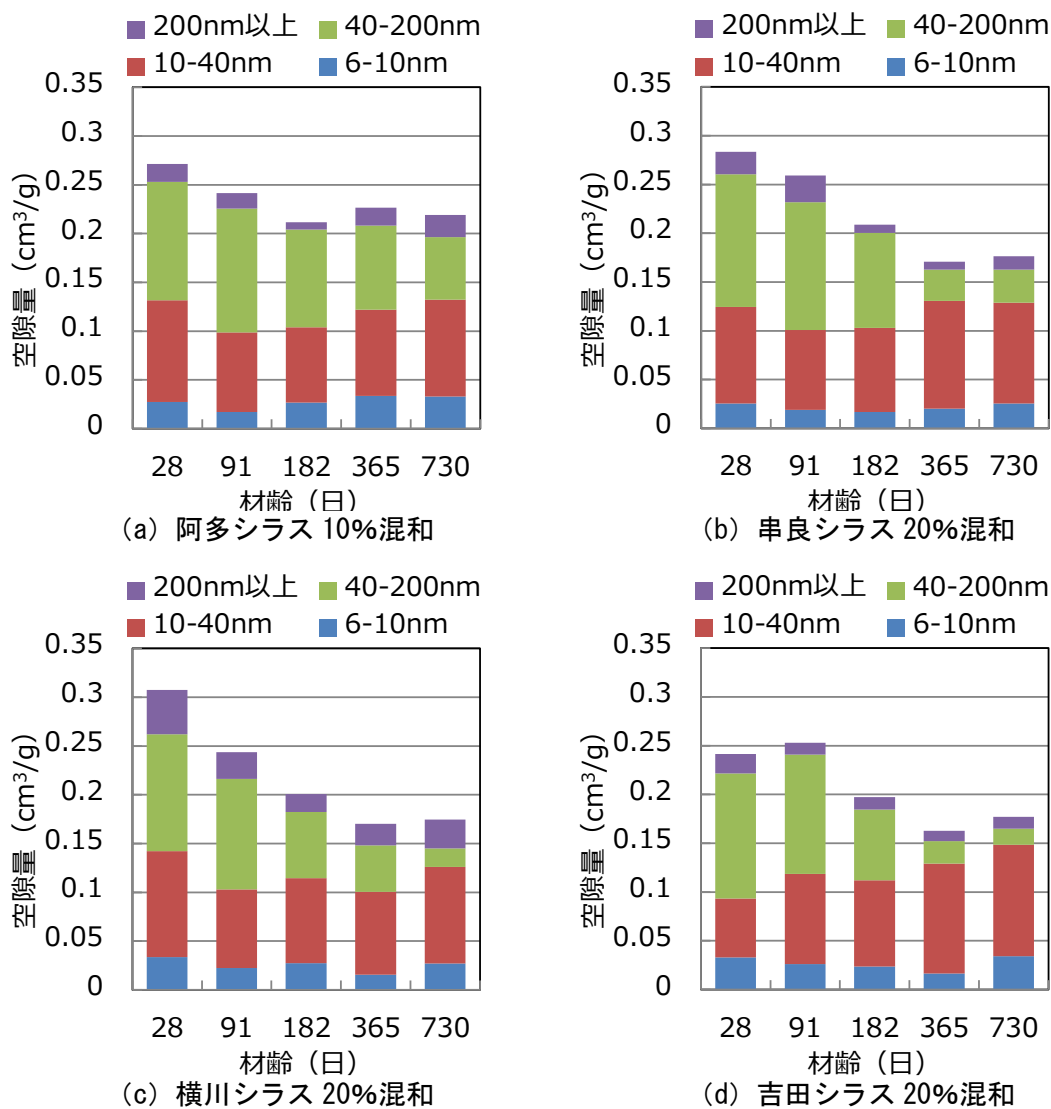


図-3.38 シラスを 20%混和したペースト供試体の区分空隙量

吉田シラスの混和率を変化させた場合の区分細孔空隙量を図-3.39 から図-3.41 に示す。図より、シラスの混和率が高い配合の総空隙量の方が大きくなることを確認できる。これは、材齢が経過しても同様の関係を保っている。微細な細孔径となる6~40nmの区分細孔量は、材齢28日では、シラスの混和率によって差は確認できない。しかし、材齢の経過とともに細孔量が増加することが確認できる。また、その空隙量は混和率が増加するに伴い、空隙量が増加していることが確認できる。比較的大きな細孔径となる40~200nmの区分細孔量に関しては、材齢28日では、全ての混和率に関わらずほぼ同等の量である。しかし、材齢の経過とともに、空隙量は大幅に低下していることが確認できる。特に30%混和した配合の材齢2年における空隙量は、わずかにしか残らないことが確認できる。

以上の結果より、ポゾラン反応が起きることによって、新たに生成したC-S-Hは、40~200nmの空隙を埋め、6~40nm空隙が増加すると推察される。

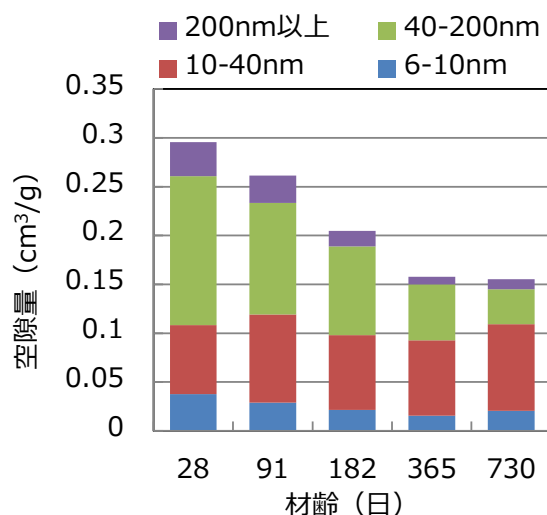


図-3.39 吉田シラスを30%混和したペースト供試体の区分空隙量

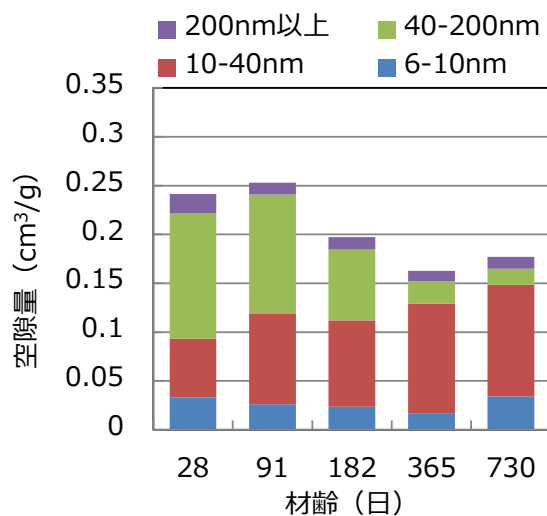


図-3.40 吉田シラスを30%混和したペースト供試体の区分空隙量



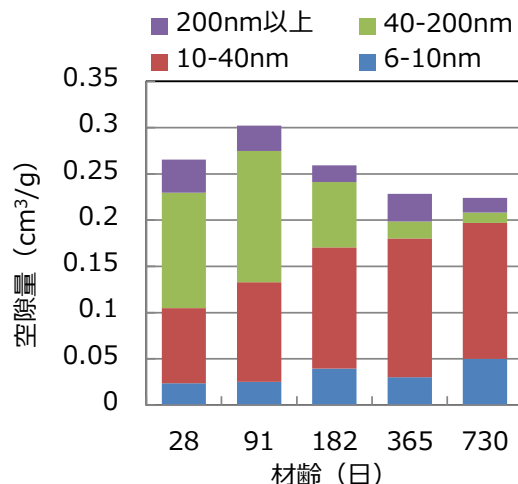


図-3.41 吉田シラスを30%混和したペースト供試体の区分空隙量

供試体中のポゾラン反応によるシラスの反応量と空隙径が40~200nmの区分空隙量の関係を図-3.42および図-3.43に示す。図より、阿多シラス以外のシラスを用いた配合は、シラスの反応量が増加するに伴い、空隙量が低下する傾向にある。一方で、阿多シラスを用いた配合は、シラスの反応量が増加すると、空隙量も低下するが、ある一定の反応量を超えると、空隙量は変化しないことが確認できる。このことから、阿多シラスのポゾラン反応機構は異なると考えられる。また、図-3.43より、シラスの混和率に関わらず、シラスの反応量が増加することにより、空隙量も低下することが確認できる。

以上の結果より、ポゾラン反応が起きることによって、新たに生成したC-S-Hは、40~200nmの空隙を埋め、6~40nm空隙が増加すると推察される。

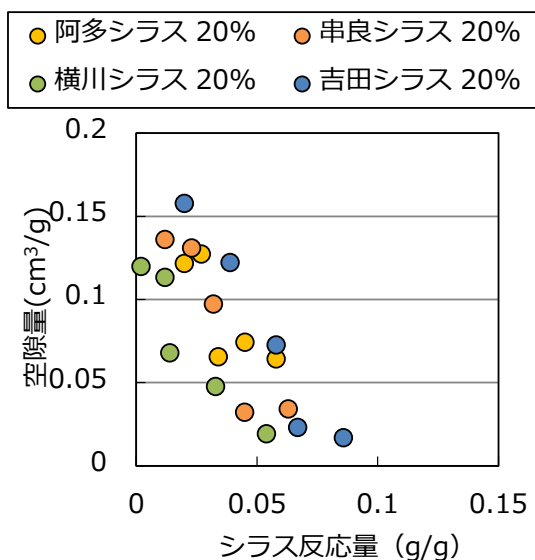


図-3.42 各種シラスの反応量と空隙量の関係

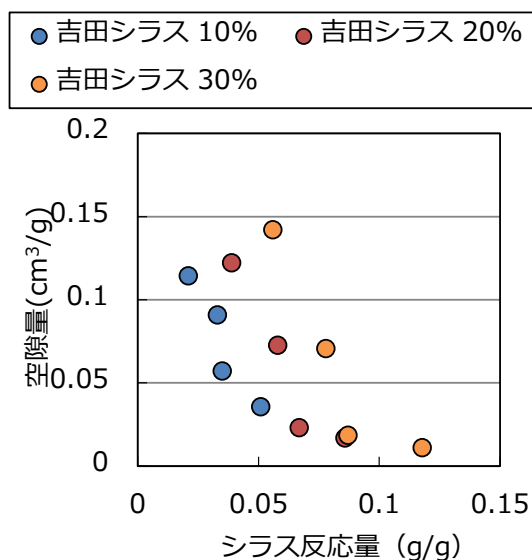


図-3.43 混和率の異なる吉田シラスの反応量と空隙量の関係

### 3.4 本章のまとめ

本章では、本実験で使用するシラスの性質を明らかにした後、シラスと建設材料の代表であるセメントなどとの反応性を確認するために、シラスを粉砕し、セメントの一部を置換し作製したペースト供試体に対して各種試験を行い、シラスの反応性を検討し、以下の結論を得た。

#### 1) シラスの性質について

##### (1) 堆積地ごとのシラスの性質

- ・シラスには、石英や斜長石類などの結晶鉱物、ガラス質などの非結晶質および斜長石類が風化したハロイサイトなどの粘土鉱物が含まれている。
- ・シラスを構成している鉱物は、シラスの堆積時期により大まかに分類できる。
- ・代表的なシラスである入戸火砕流由来のシラスに含まれる鉱物は、結晶鉱物と非結晶質で構成されている。
- ・入戸火砕流由来のシラスよりも先に堆積しているシラスは、結晶鉱物、非結晶質およびハロイサイトなどの粘土鉱物で構成されている。

##### (2) 粒径ごとの性質

- ・シラス中の鉱物は、粒径によって選別できる。
- ・シラスの粒径が 300 $\mu\text{m}$  以上だと結晶質が多く含まれる。
- ・シラスの粒径が 300 $\mu\text{m}$  以下になると、非結晶質が含まれるようになり、粒径が 150 $\mu\text{m}$  以下になると非結晶質の含有割合は 80%以上となる。
- ・ハロイサイトなどの粘土鉱物は、粒径が 300 $\mu\text{m}$  以下の時に含有割合が多くなる。

#### 2) シラスとセメントの反応について

##### (1) 各鉱物の反応性について

- ・石英や斜長石類などの結晶鉱物は、セメントとの反応性は低い。
- ・非結晶質の大部分は、水酸化カルシウムと反応することにより、ポゾラン反応を起こし、C-S-H を生成する。
- ・非結晶質の一部と、ハロイサイトなどの粘土鉱物は、セメント水和物と反応し、アルミネート系水和物を生成する。

##### (2) シラスのポゾラン反応について

- ・シラスのポゾラン反応によって、総空隙量が低下する。これは、シラス中の非結晶質が水酸化カルシウムと反応し、C-S-H を生成することによって、供試体中の 40nm~200nm の比較的粗大な空隙径を埋めることにより、6nm~40nm の空隙が増加するためである。
- ・シラスのポゾラン反応は、材齢 91 日以降に顕著に現れ始める。

参考文献

- 1) 諫山幸男, 黒岩忠治ほか: 火山灰砂 (シラス) の有効利用に関する研究 (第1報) -産状および性状調査, 日本工業会誌, No.84, No.959, pp.189-190, 1968
- 2) 木村邦夫, 陣内和彦, 立山博: 水熱処理したシラス粉砕物を原料とする微粒シラスバルーン, 日本セラミックス協会学術論文誌, 第99巻, 1196号, pp.1240-1244, 1991
- 3) 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
- 4) 前田聡, 武若耕司, 山口明伸, 淵田和樹: コンクリート用細骨材のシラスの特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1, pp.2069-2074, 2006
- 5) 袖山研一, 友寄篤, 野口貴文, 東和朗: 乾式比重選別と粉砕によるシラスの建設材料への全量活用, 材料, Vol.66, No.8, pp.574-581, 2017
- 6) 大沢栄也, 坂井悦郎, 大門正機: フライアッシュ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
- 7) 川村満紀, 榎場重正, 杉浦精治, 中野寿: ソイルセメントにおける粘土鉱物とセメントの相互作用の役割, 土木学会論文集, 第169号, pp.31-43, 1969
- 8) 内藤幸雄: セメント・水砕を用いた深層混合処理工法による海底軟弱堆積土地盤の改良について (第1報), 愛知工業大学研究報告 B, Vol.15, pp.151-159, 1980



## 第 4 章

### 混和材料への適用可能性について



## 第4章 混和材への適応可能性について

### 4.1 概説

第3章よりセメントにシラスを混和した供試体はポゾラン反応を起こすことにより、C-S-Hが生成し、空隙構造が緻密になることが確認できた。また、粘土鉱物は、CHと反応することにより、 $C_4AH$ が生成することも確認できた。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対塩害抵抗性を評価した。

### 4.2 シラスを混和材として用いたモルタル供試体の圧縮強度について

#### 4.2.1 試験概要

##### 4.2.1.1 使用材料

本実験で使用した材料を表-4.1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、第3章で使用したシラス、JIS II種のフライアッシュ（以下、FA）を用いた。また、細骨材として、富士川産の川砂を使用した。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 $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ から $5500\text{ cm}^2/\text{g}$ 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 $6000\text{ cm}^2/\text{g}$ と他のシラスよりも大きくなった。なお、練混ぜ水に関しては、蒸留水を使用した。

##### 4.2.1.2 供試体作製方法

モルタル供試体の配合を表-4.2に示す。結合材として、FAと各シラスを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、ペースト供試体と同様に練混ぜ、直径50mm、高さ100mmの型枠に打設し、所定の締固めを行った。打設後、モルタル供試体は、打設24時間後に脱型を行い、所定の材齢まで水中養生を行った。

##### 4.2.1.3 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、JIS A 1108に準拠し、直径50mm、高さ100mmの円柱供試体を用い、材齢7日、28日、91日、185日、365日および730日に実施した。

表-4.1 本実験で使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	備考
結合材	セメント	普通ポルトランド	3.15	3370	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
	シラス	阿多シラス	2.44	5344	
		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-4.2 モルタル供試体の配合

NO.	W/B	置換率	S/B	単位量(kg/m <sup>3</sup> )								
				W	結合材				FA	S		
					OPC	シラス						
						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		253		405	—	—	—	—	101	1517		
11		0.3		252	353	151	—	—	—	—	1514	
12				253	354	—	152	—	—	—	1516	
13				253	354	—	—	152	—	—	1515	
14				252	353	—	—	—	151	—	1511	

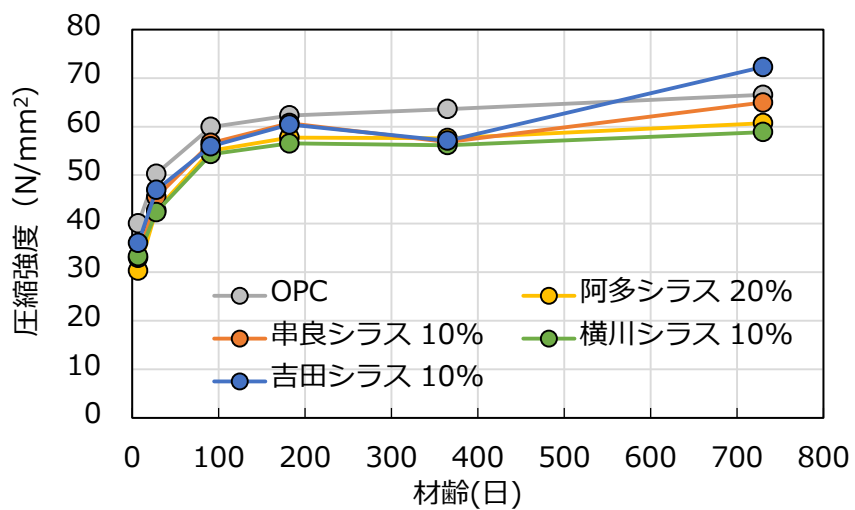


#### 4.2.2 実験結果および考察

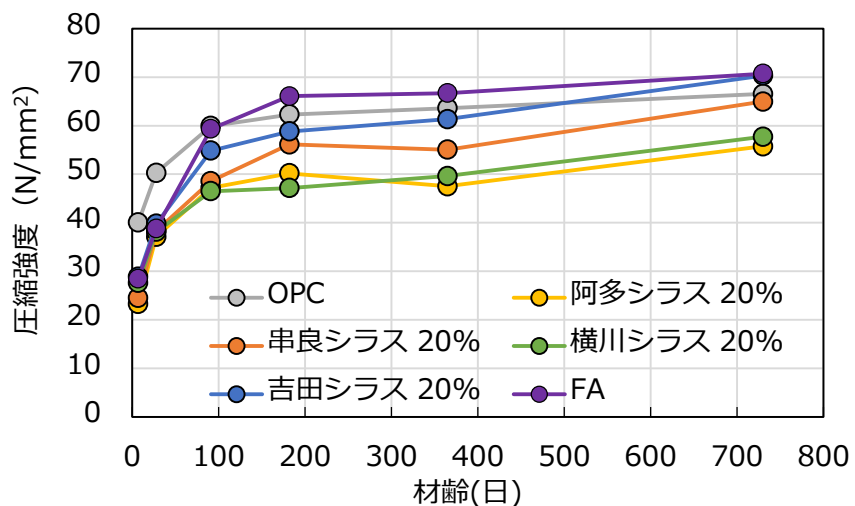
材齢2年までの圧縮強度を図-4.1に示す。図より、材齢初期は、シラスを混和した配合は、OPCのみの配合よりも圧縮強度が低いことが確認できる。これは、初期強度に影響を及ぼす要因としてOPCの混合量が最も影響を及ぼすためである。そのため、シラスを混和した配合は、混和率が増加するほど初期強度が低下していることが確認できる。一方長期材齢を着目すると、OPCのみの配合は、材齢182日以降、圧縮強度の増加は緩やかになっているが、シラスを混和した配合は、長期的に圧縮強度が増加していることが確認できる。特に、シラスの混和率が高い方が、強度の伸びが大きいことが確認できる。図-4.1(a)より、シラスの混和率が10%の場合、吉田シラスを混和した配合のみ強度の増加が確認できるが、そのほかのシラスは、あまり強度の増加がみられない。これは、シラスの混和率が10%と低く、かつ吉田シラス以外のシラスは、 $150\mu\text{m}$ 以下の割合が低いため、結合材中の非結晶質の割合が、極めて小さくなったためと考えられる。次にシラスを20%混和した配合の圧縮強度に着目すると、材齢28日まで概ね同じ値だが、吉田シラスは材齢28日から材齢91日にかけて急激に増加し、その後も緩やかに増加し続け、最終的に材齢2年ではFAと同等の値となった。入戸火砕流由来のシラスを比較すると、串良シラスの方が横川シラスよりも強度の増加し始める時期が早く、その後の強度も大きくなる。これは、串良シラスの方が横川シラスよりも $150\mu\text{m}$ 以下の割合が低いためと考えられる。最後に、シラスの混和率が30%の配合に着目すると、シラス混和率20%よりもOPC量が少ないため、強度は低くなるものの全体的な傾向は、シラスを20%混和した配合と同様な傾向である。また、全てのシラスの中で、吉田シラスを用いた配合が最も高い結果となった。吉田シラスは、全量がほぼ非結晶質で構成されている。以上より、シラスの成分の中で圧縮強度に影響を与えるのは非結晶質であると考えられる。

図-4.2にシラスの圧縮強度とシラスの反応量の関係を示す。図より、全ての混和率において、シラスの反応量の増加に伴い、圧縮強度が増加していることが確認できる。これより、供試体の圧縮強度とシラスの反応は、密接な関係があると推察される。

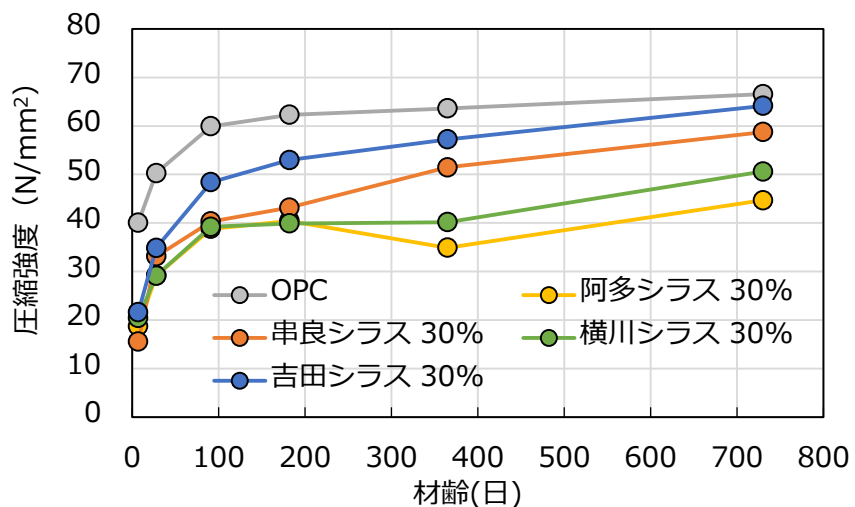
以上より、シラスがポゾラン反応をすることによって、長期的な圧縮強度の増加に寄与すると推察した。また、圧縮強度の要因となるのは、シラス中の非結晶質の割合である。



(a) 混和率 10%



(b) 混和率 20%



(c) 混和率 30%

図-4.1 各供試体の圧縮強度の推移

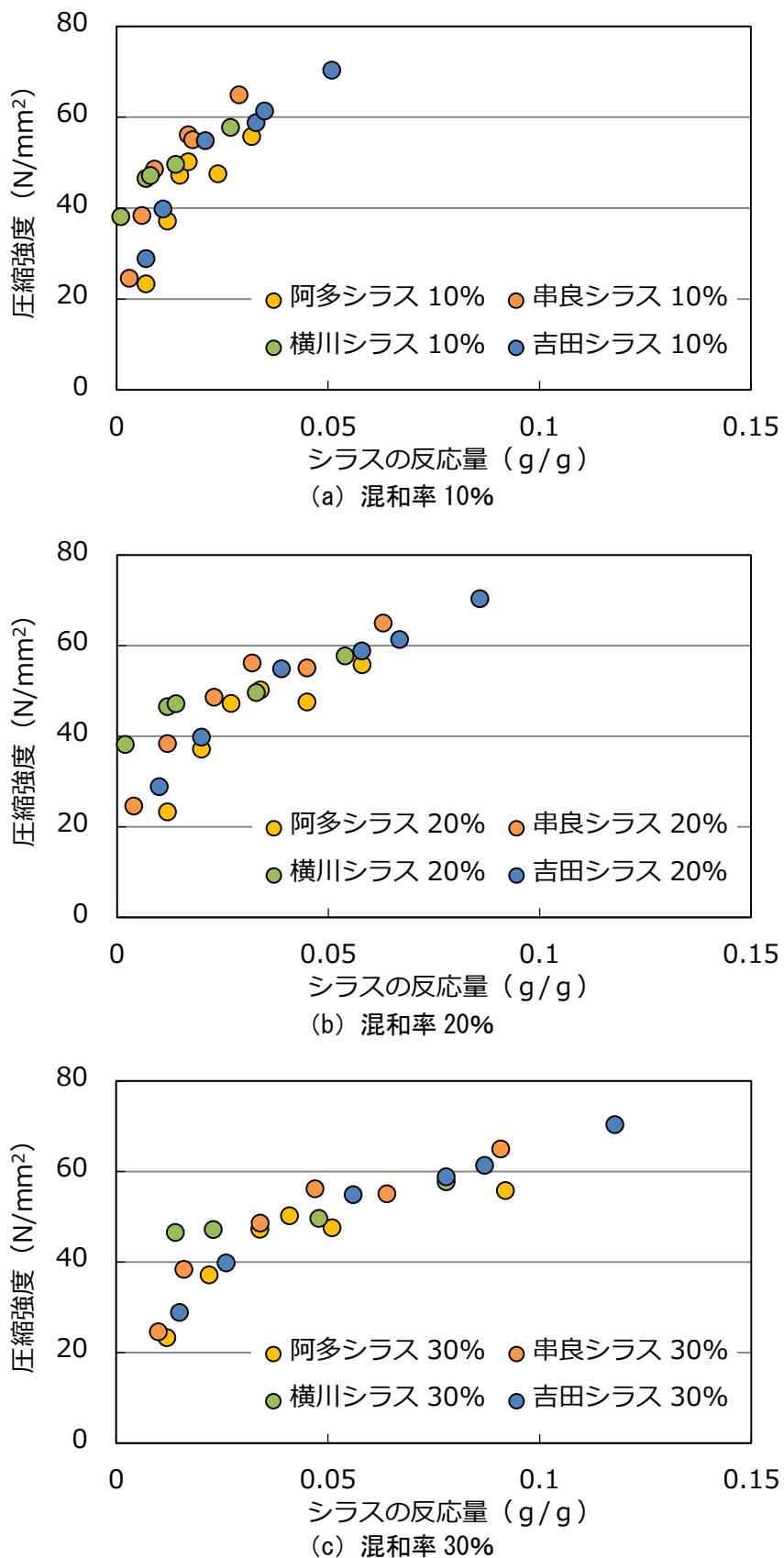


図-4.2 各供試体のシリカの反応量と圧縮強度の関係

## 4.3 シラスを用いたペースト供試体の塩水環境下での反応について

## 4.3.1 試験概要

## 4.3.1.1 使用材料

本実験で使用した材料を表-4.3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、第3章で使用したシラス、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<sup>2</sup>/gから5500 cm<sup>2</sup>/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6000 cm<sup>2</sup>/gと他のシラスよりも大きくなった。なお、練混ぜ水に関しては、蒸留水を使用した。

表-4.3 本実験で使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /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	第3章で使用したシラスを粉砕
		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	—		

表-4.4 ペースト供試体の配合

W/B	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
	W	結合材					珪砂
		OPC	シラス				
			阿多	串良	横川	吉田	
0.5	612	1223	—	—	—	—	—
	598	957	239	—	—	—	—
	599	959	—	240	—	—	—
	599	959	—	—	240	—	—
	596	951	—	—	—	239	—
	603	964	—	—	—	—	241

#### 4.3.1.2 供試体作製方法

ペースト供試体を作製した。供試体の配合を表-4.4に示す。結合材として、FA、シラスおよび珪砂をOPCに20mass%混和したものを使用した。ペースト供試体の水結合材比は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、ブリージングがなくなるまで定期的に練返しを行い、フリージ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。打設後、材齢28日まで封緘養生を施した。

#### 4.3.1.3 塩水浸漬試験

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、作製した供試体をNaCl濃度3mass%の塩水溶液に浸漬した。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%)を用いて真空飽和处理を施した。なお、真空飽和处理は、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以下に粉碎し、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处理を行わず、そのまま水中養生を行った比較用供試体も準備した。

#### 4.3.3 測定項目

##### (1) 浸漬試験後の各種塩化物イオンの測定

ペースト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。

## (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

3.3.2の(1)と同様の装置を用いて測定を実施した。なお、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、150 $\mu$ m以下に粉碎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。

## (3) 水酸化カルシウム生成量

3.3.2の(2)と同様である。

## (4) 浸漬試験前後のシラスの反応率の算出

3.3.2の(3)同様である。

## 4.3.4 実験結果および考察

### (1) 浸漬後の塩化物イオン量

図-4.3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-4.3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-4.4に可溶性塩化物イオン量を示す。図-4.4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量の変化がなく、全体的に低い傾向を得た。これは、シラス混和材による緻密化または細孔構造の変化によるものと推察される。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図-4.5および図-4.6に示す。図-4.5および図-4.6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。

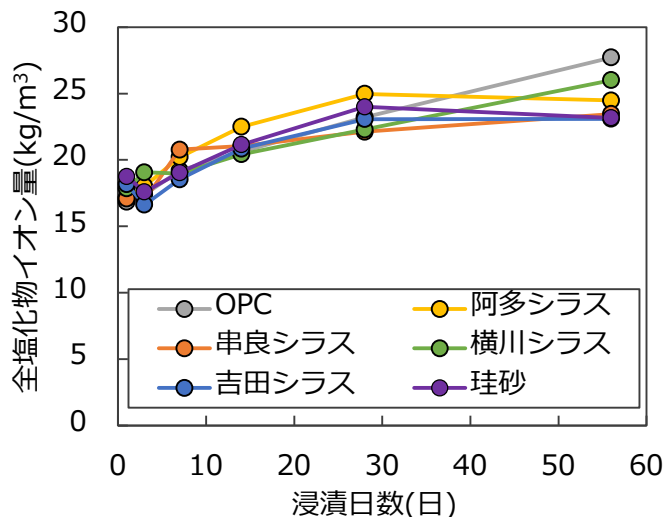


図-4.3 各供試体の全塩化物イオン量

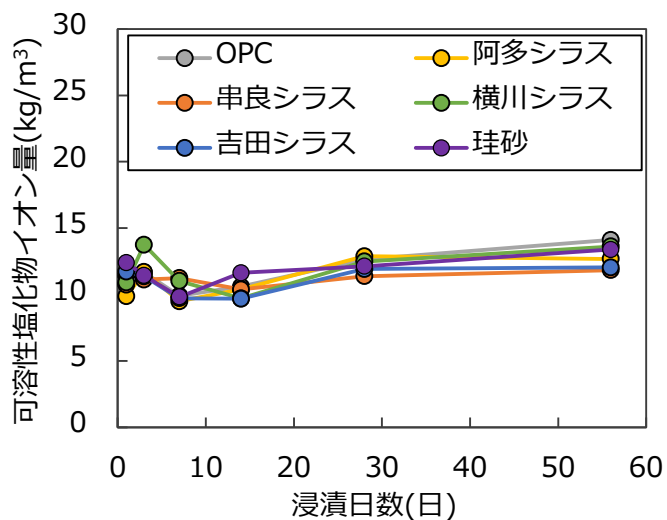


図-4.4 各供試体の可溶性塩化物イオン量

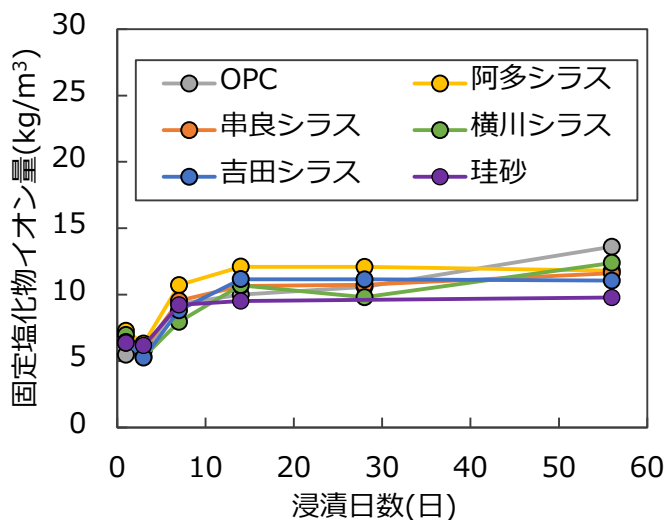


図-4.5 各供試体の固定塩化物イオン量

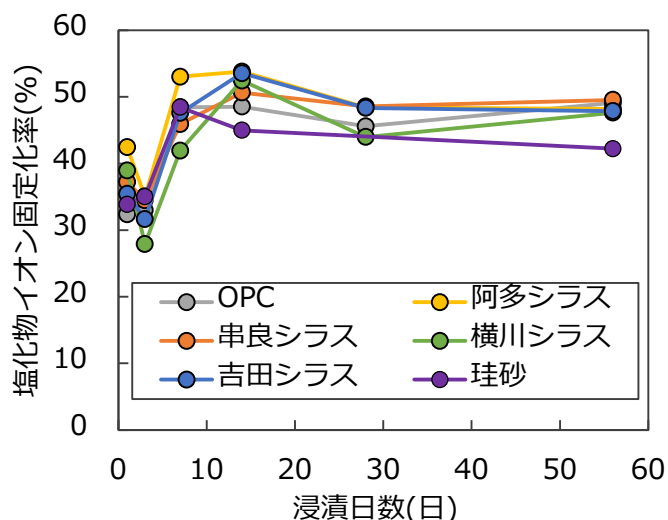


図-4.6 各供試体の塩化物イオン固定化率

## (2) 浸漬前後の水和生成物

塩水浸漬前後の XRD パターンを図-4.7 に示す。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。また、図-4.8 に XRD の結果より算出したフリーデル氏塩のピーク強度比を示す。図-4.8 より、阿多シラスを用いた配合は、浸漬直後からフリーデル氏塩が生成され、その生成量はシラス未混和の配合よりも多い。しかし、材齢の経過が経過してもフリーデル氏塩のピーク強度が増加しないことも確認できる。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。また、阿多シラスを用いた配合は、浸漬開始前にアルミネート系水和物が最も多く生成されている。これは、3.3 で述べたように、阿多シラス中に含まれているハロイサイトがセメントと反応することにより、 $C_4AH$  を始めとしたアルミネート系水和物が多く生成されたと考えられる。このことから、阿多シラスを用いた配合は初期の塩化物固定能力が高くなったと推察した。



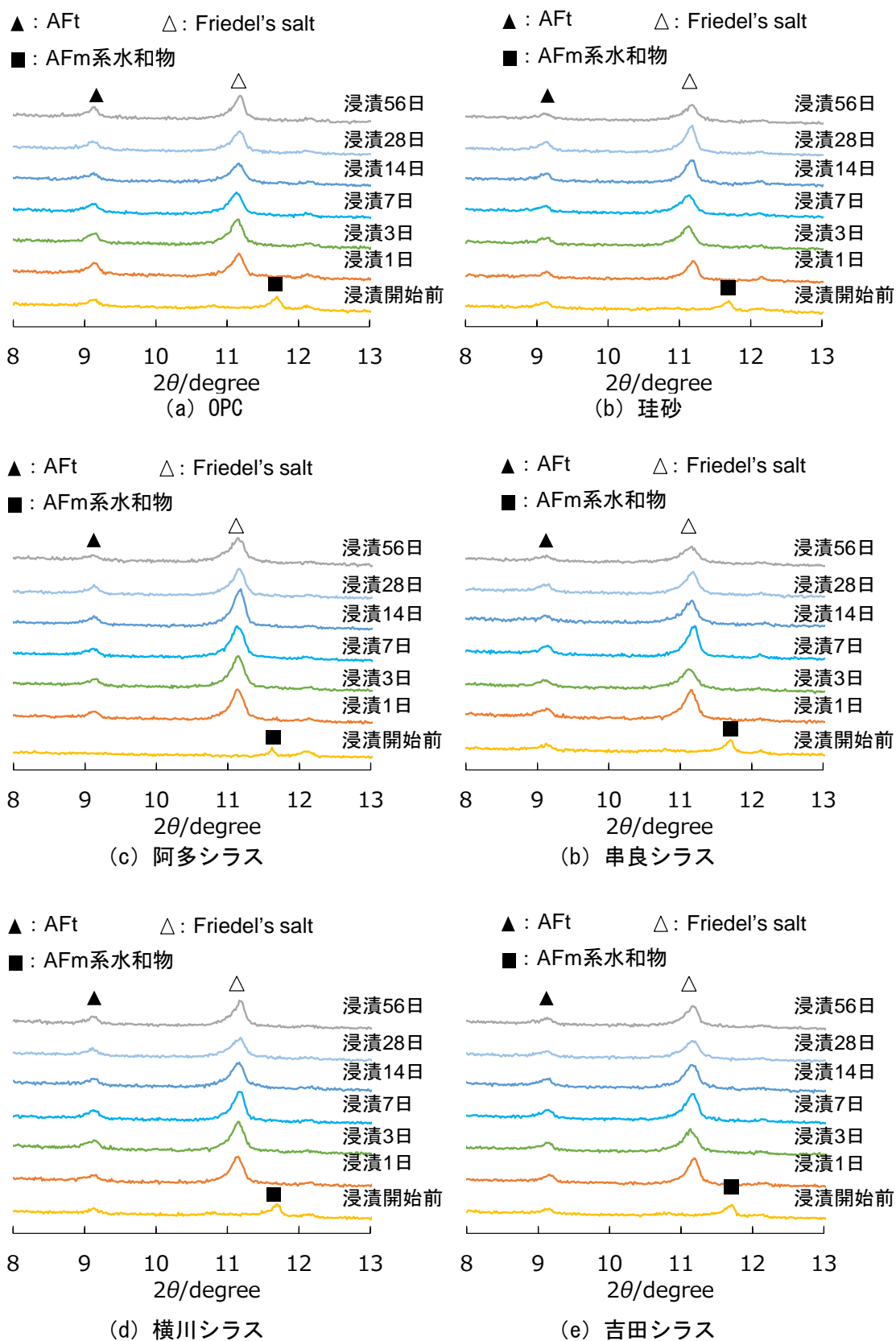


図-4.7 浸漬前後における各材料の XRD パターン

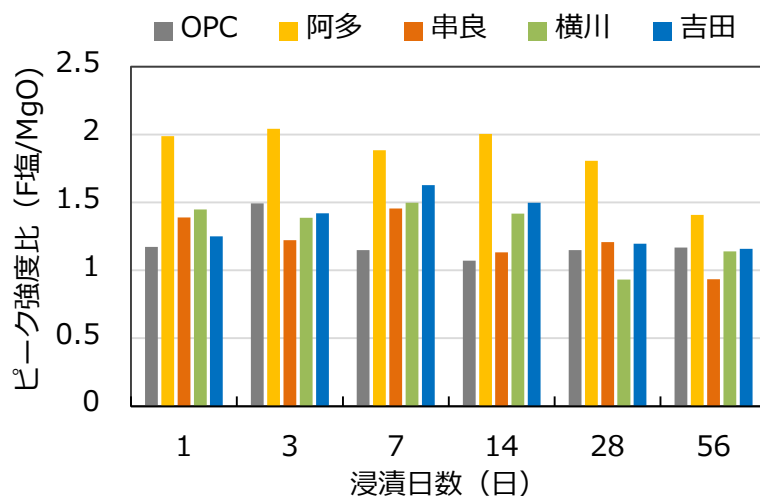


図-4.8 浸漬後のフリーデル氏塩のピーク強度比

図-4.9 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-4.8 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（真空飽和処理前）の CH 量を表している。図-4.9 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、水中浸漬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、真空飽和し塩水に浸漬した供試体は、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。井元ら<sup>1)</sup>は、塩化ナトリウムを Cl 質量換算で 10000ppm および 20000ppm となるように調整した溶液に浸漬させた OPC 硬化体の溶脱挙動を研究し、その結果、CH の溶脱は、純水よりも NaCl 水溶液の方が深く進行することを報告している。また、藏重<sup>2)</sup>からも海水と同程度の塩化ナトリウム水溶液に OPC 供試体を浸漬することによって、CH が溶脱することを報告している。本実験で使用した NaCl 水溶液の濃度は 3% であり、Cl 質量換算すると約 18000ppm 程度とこの範囲に入ることから、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 含有量が減少したと考えられる。

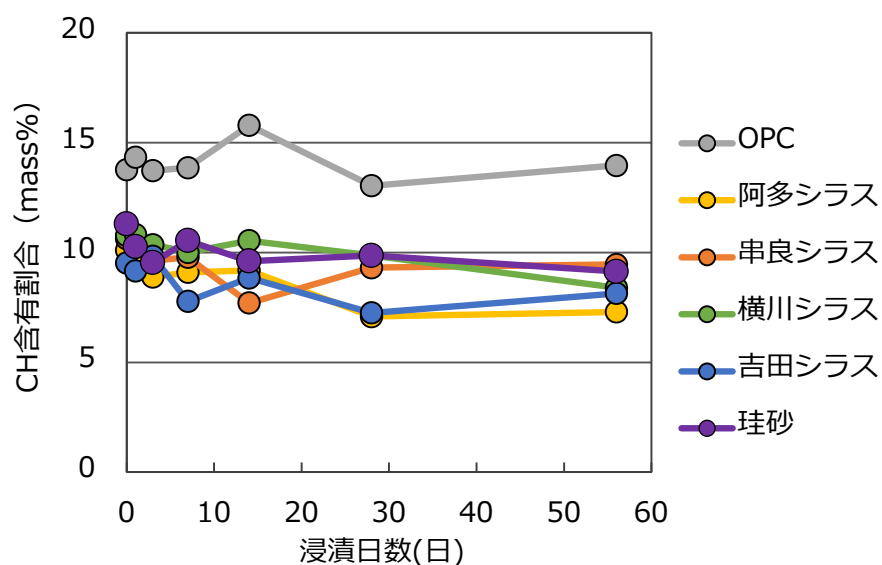


図-4.9 水中浸漬した CH 含有量の推移

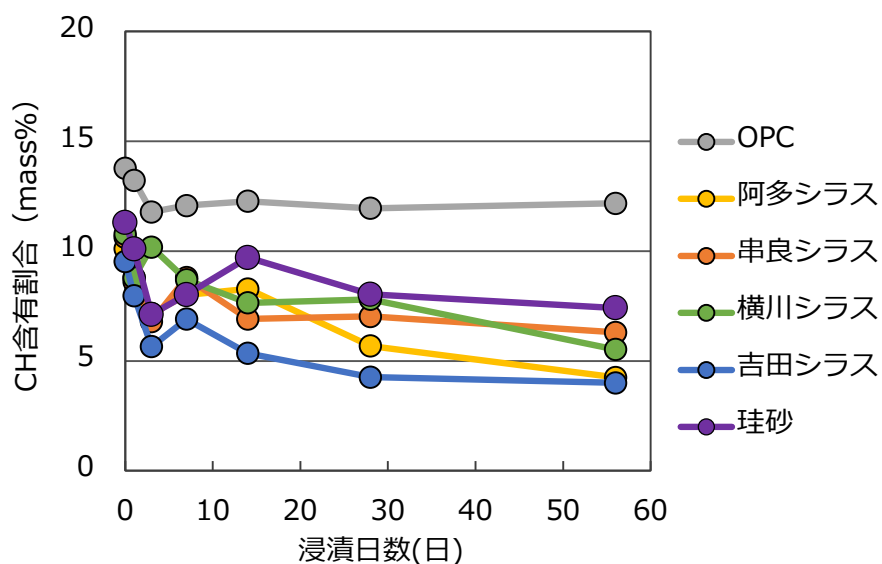


図-4.10 塩水浸漬した CH 含有量の推移

図-4.11 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-4.12 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-4.11、図-4.12 とともに、浸漬日数 0 日は、材齢 28 日の反応率を示している。図-4.11 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<sup>3), 4)</sup>。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、3章で述べているように、吉田シラスの特徴として、全て非結晶質な成分で構成されているためと推察した。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。一方、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-4.8**の浸漬初期のCH量の急激な現象からも推察できる。ここで、CHとシラスの反応率の関係を明らかにするために、**図-4.13**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と水中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示す。図より、CH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。また、水中に浸漬した供試体よりも、CH含有割合の低下やシラスの反応率は多岐変化している。これより、供試体内部のシラスがポゾラン反応を起こし、新たな水和物を生成したと考えられる。

**図-4.5**、**図-4.10**および**図-4.12**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、新たな水和物が生成され、この生成された水和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、新たに生成された水和物の同定ができなかったことから、今後、生成された水和物を詳細に検討する必要がある。

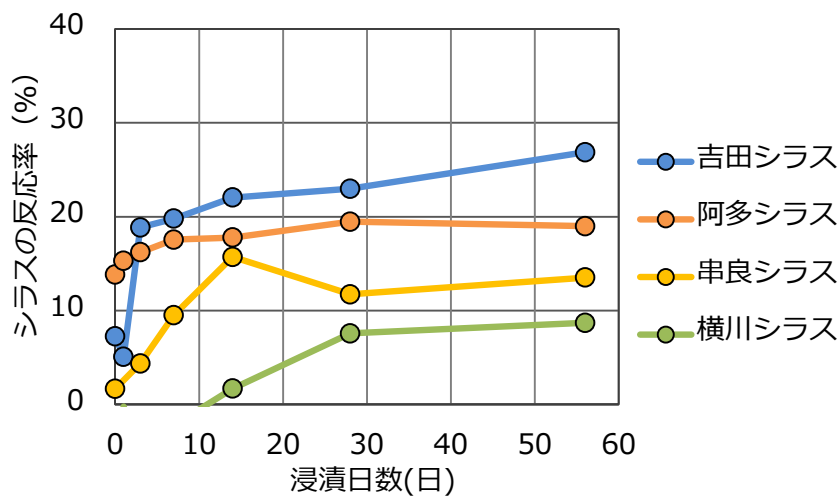


図-4.11 水中に養生したシラスの反応率

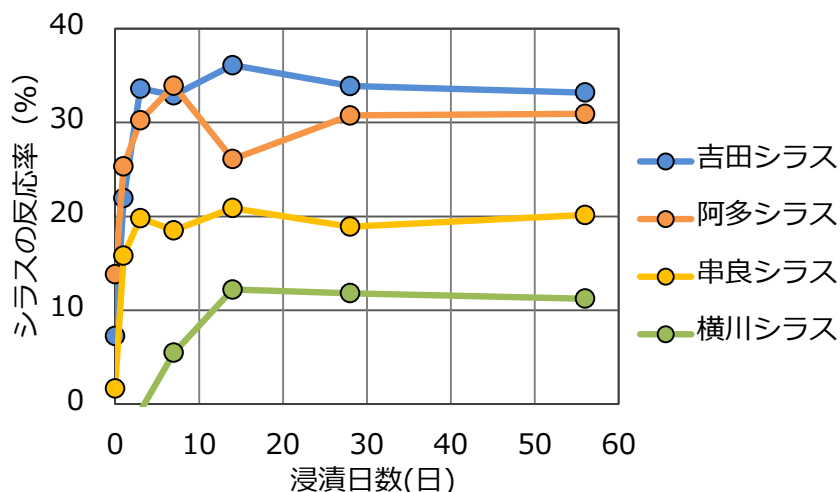


図-4.12 塩水浸漬したシラスの反応率

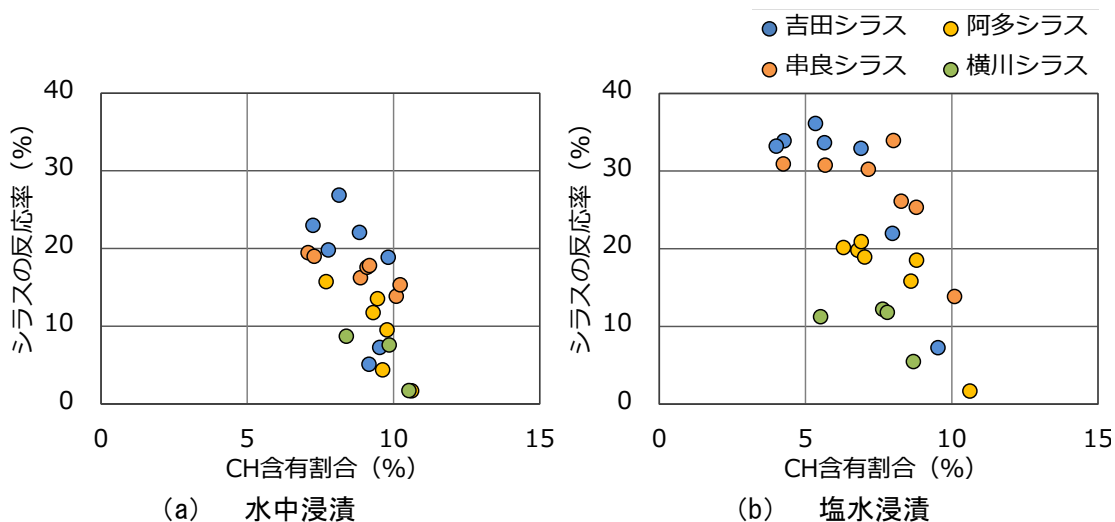


図-4.13 ペースト供試体中のCH量とシラスの反応率の関係

#### 4.4 シラスを混和材として用いたモルタル供試体の遮塩性能性について

##### 4.4.1 試験概要

##### 4.4.1.1 使用材料

使用した材料を表-4.5に示す。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、細骨材は富士川産の川砂を使用した。試料の調整方法は4.2.1.1と同様に行った。

##### 4.4.1.2 供試体作製方法

モルタル供試体を作製した。供試体の配合を表-4.6に示す。結合材として、FAと各シラスを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、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、モルタル供試体は、打設24時間後に脱型を行い、所定の材齢まで水中養生を行った。

##### 4.4.1.3 塩水浸漬試験

モルタル供試体は所定の材齢に達した後、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。本試験では、養生28日および91日の供試体を試験供試体として使用した。

表-4.5 本実験で使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /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-4.6 モルタル供試体の配合

NO.	W / B	置換率	S / B	単位量(kg / m <sup>3</sup> )								
				W	結合材					FA	S	
					シラス							
					OPC	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				254	406	101	—	—	—	—	1521	
7		0.2		—	254	406	—	101	—	—	—	1522
8					254	406	—	—	101	—	—	1522
9					253	405	—	—	—	101	—	1519
10					253	405	—	—	—	—	101	1517
11		0.3		—	252	353	151	—	—	—	—	1514
12					253	354	—	152	—	—	—	1516
13					253	354	—	—	152	—	—	1515
14					252	353	—	—	—	151	—	1511

#### 4.4.1.5 測定項目

##### (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性

モルタル供試体中の各種塩化物イオンは4.3.3の(1)と同様の方法で実施した。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、フィックの拡散方程式の解をフィッティングすることにより算出した。

#### 4.4.2 実験結果および考察

##### (1) 塩分浸透特性について

図-4.14 に養生 28 日における混和率が 10%の各モルタル供試体の全塩化物イオン分布と可溶性塩化物イオン分布を，図-4.15 に混和率が 20%の各モルタル供試体の全塩化物イオン分布と可溶性塩化物イオン分布を，図-4.16 に混和率が 30%の各モルタル供試体の全塩化物イオン分布と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。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，混和率 10%と比較して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配合は，10%混和しただけでもフライアッシュと同程度の遮塩性を持ち，混和率が 30%となるとフライアッシュ以上の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-4.17 および図-4.18 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び見掛けの拡散係数を示す。図-4.17 より全配合において，表面塩化物イオン量は  $30\text{kg/m}^3$  と高いことが確認できる。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。各配合を比較すると，シラスを用いた日号は，OPC のみの配合よりも，表面塩化物イオン量が大きい。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 よりも値が低下する傾向を得た。また，シラスの混和率が増加するに伴い，見掛けの拡散係数が低下する傾向にある。特に，吉田シラスを混和した配合の見掛けの拡散係数は，全てのシラスの中で，最も低いことが確認できる。これより，シラス中の非結晶質が見掛けの拡散係数に影響を与えていると考えられる。



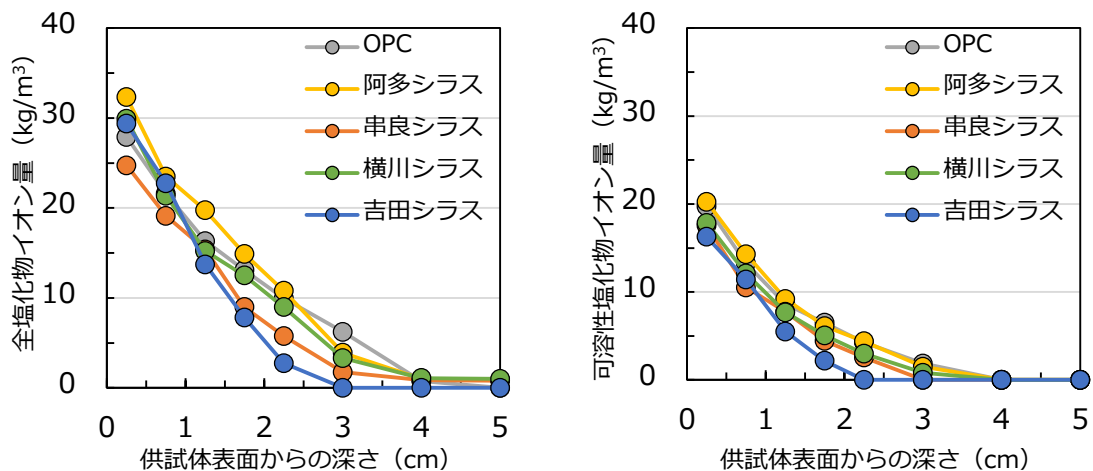


図-4.14 シラスを10%混和した供試体の塩分浸透性状（浸漬1年，養生28日）

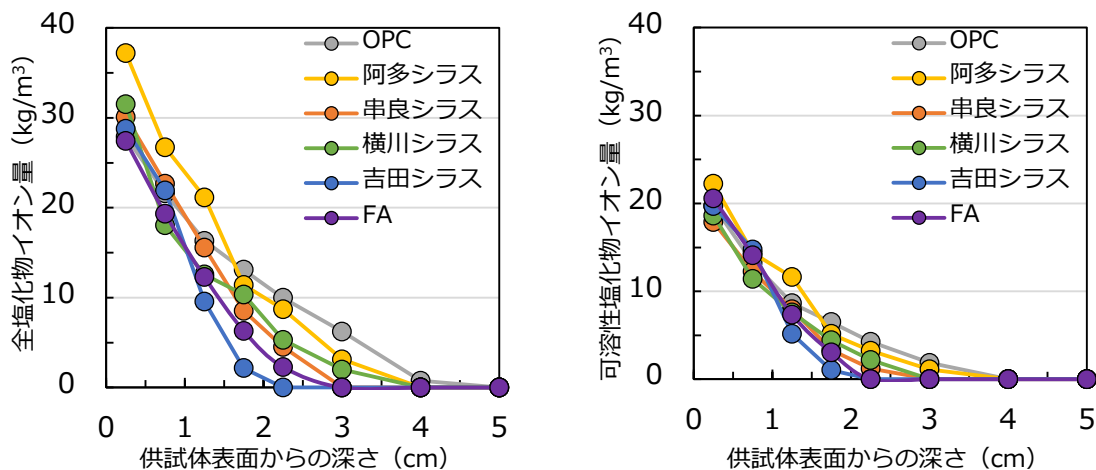


図-4.15 シラスを20%混和した供試体の塩分浸透性状（浸漬1年，養生28日）

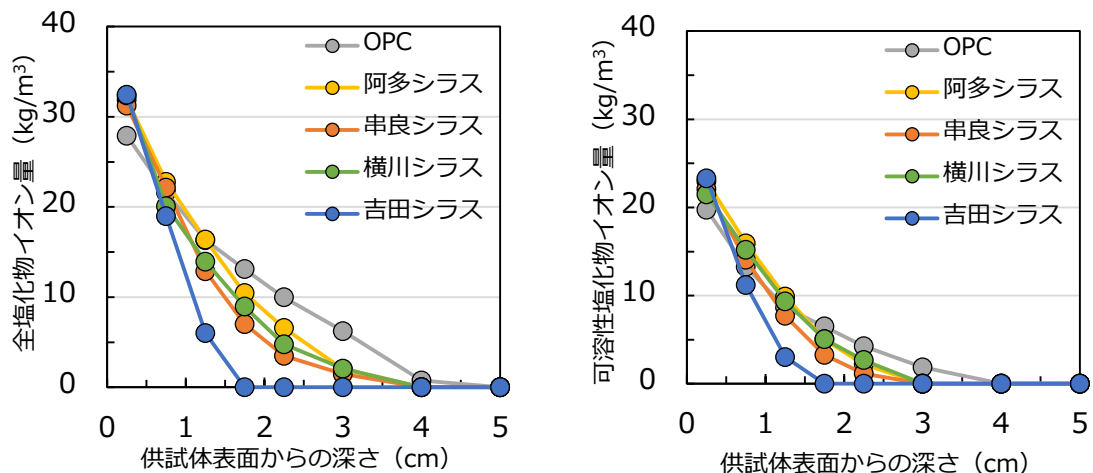


図-4.16 シラスを30%混和した供試体の塩分浸透性状（浸漬1年，養生28日）

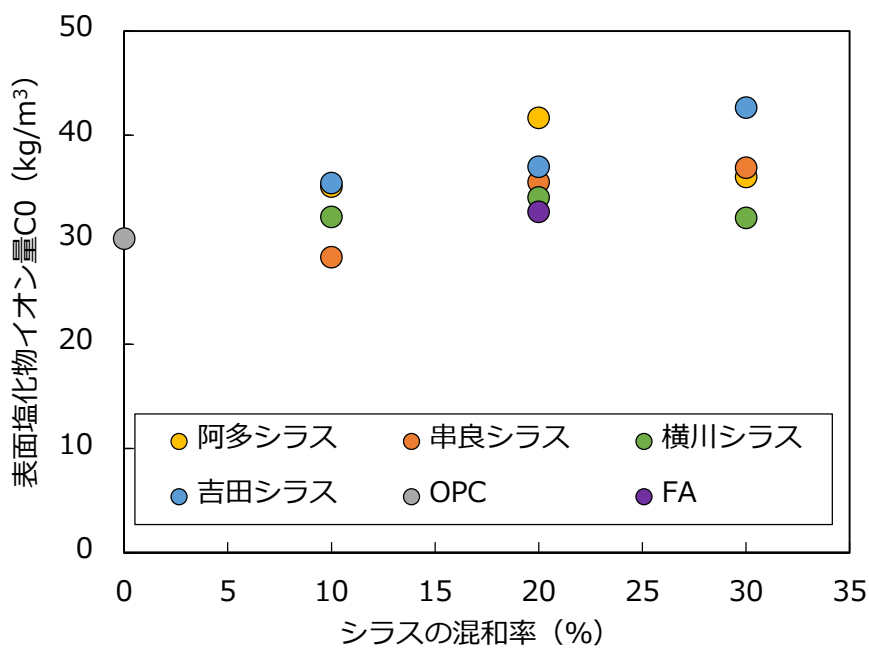


図-4.17 シラスの混和率と表面塩化物イオン量の関係（浸漬1年，養生28日）

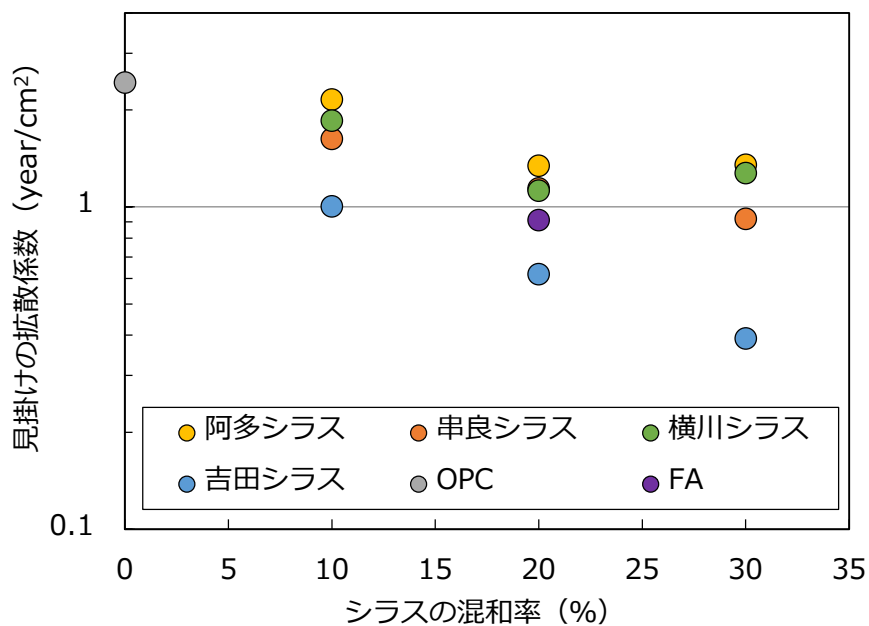


図-4.18 シラスの混和率と見掛けの拡散係数の関係（浸漬1年，養生28日）

養生 91 日におけるシラス混和率が 10%, 20% および 30% の時の各モルタル供試体の全塩化物イオン分布と可溶性塩化物イオン分布を、**図-4.19**, **図-4.20** および **図-4.21** にそれぞれ示す。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量および見掛けの拡散係数を **図-4.22**, **図-23** に示す。図より、養生 28 日の結果と比較すると、シラスの混和率に関わらず、養生 91 日では全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量が減少している。これは、浸漬開始時期が材齢 91 日と遅いために、浸漬開始前にポゾラン反応が進行し、供試体内部が緻密化することによって、塩化物イオンの浸透を抑制していると推察される。各シラスの遮塩性についてみると、材齢 28 日と同様な傾向を得た。すなわち、吉田シラスが最も遮塩性を持ち、次いで串良シラス、横川シラス、阿多シラスの順となる。また、吉田シラスを 20% 混和した供試体の塩化物イオン浸透性状は、吉田シラスを 30% 混和した供試体の塩化物イオンの浸透性状と同様な傾向となる。これは、吉田シラスを 20% 以上混和した供試体の空隙量が少なるため、浸漬期間が 1 年の範囲では、塩化物イオンが浸透できなかつたと推察される。表面塩化物イオン量をみるとシラスの混和率が 10% の場合、OPC と同程度になる。また、シラスの混和率が増加すると、表面塩化物イオン量が大幅に増加している。特に吉田シラスを混和した供試体の表面塩化物イオン量は、全てのシラスの中で大きいことが確認でき、これは、塩化物イオン分布の結果より、表面塩化物イオンの浸透を抑制しているため、表面の塩化物イオン量が増加したと考えられる。また、28 日養生と比較して 91 日養生の串良シラス、横川シラス、阿多シラスの拡散係数が大きいことが確認できる。これは、91 日養生の表面塩化物イオン濃度が小さいことによると考えられる。しかし、塩化物イオンの浸透性状および既往の研究<sup>5)</sup>より、シラスコンクリートなどの遮塩性の高い供試体の表面塩化物イオン量が高いと報告されている。以上より、実際の遮塩性は 91 日養生の方が大きいことが予想できる。

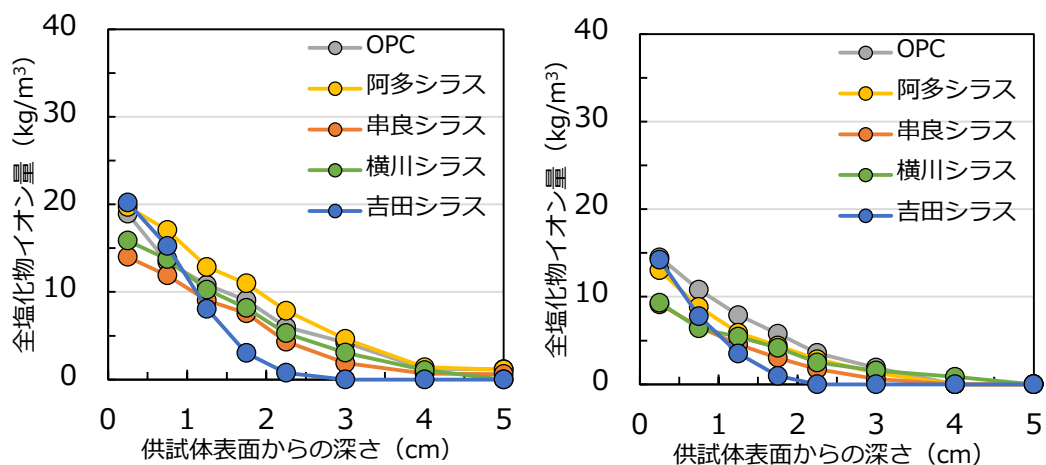


図-4.19 シラスを10%混和した供試体の塩分浸透性状（浸漬1年）

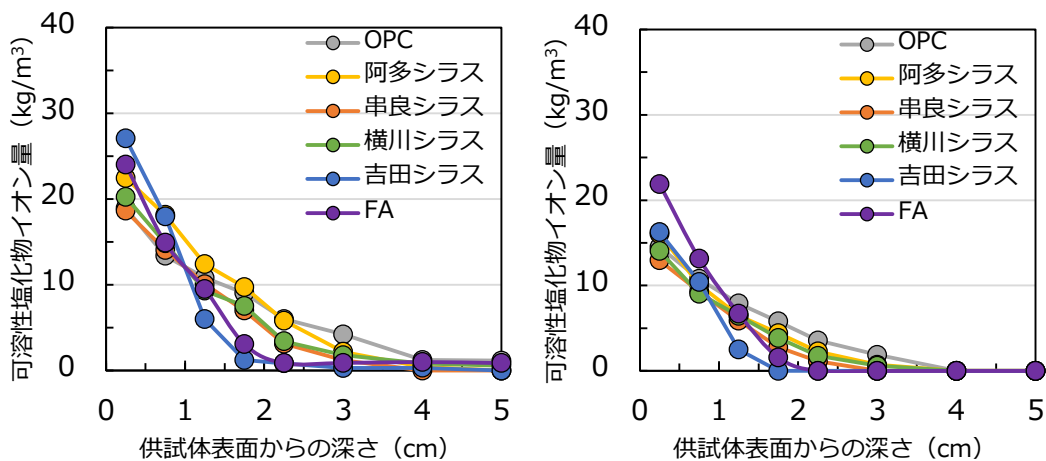


図-4.20 シラスを20%混和した供試体の塩分浸透性状（浸漬1年）

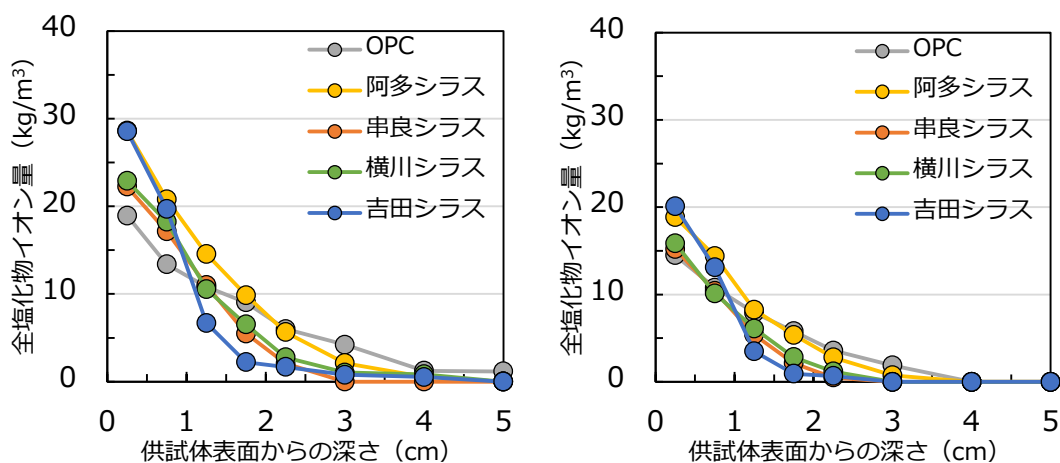


図-4.21 シラスを30%混和した供試体の塩分浸透性状（浸漬1年）

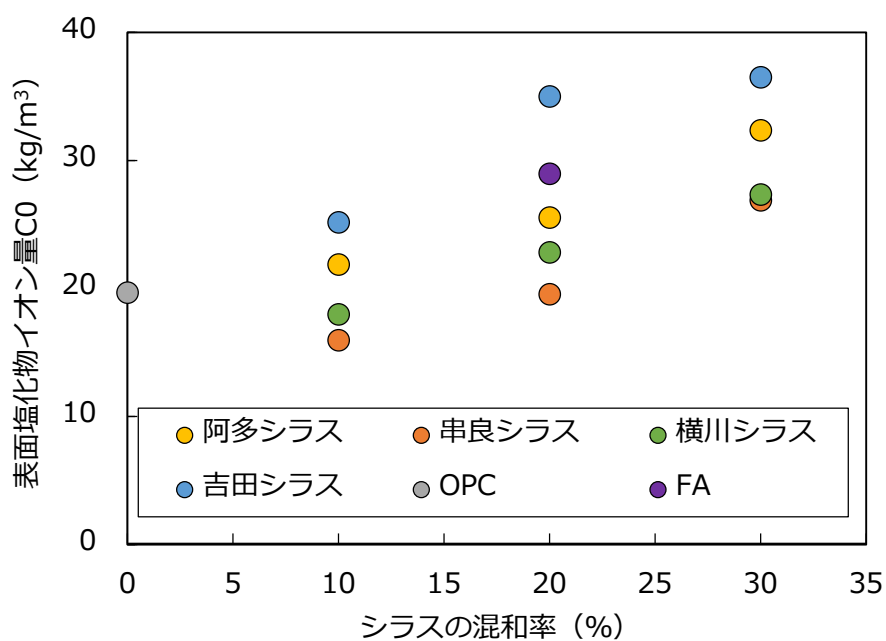


図-4.22 シラスの混和率と表面塩化物イオン量の関係（浸漬1年，養生91日）

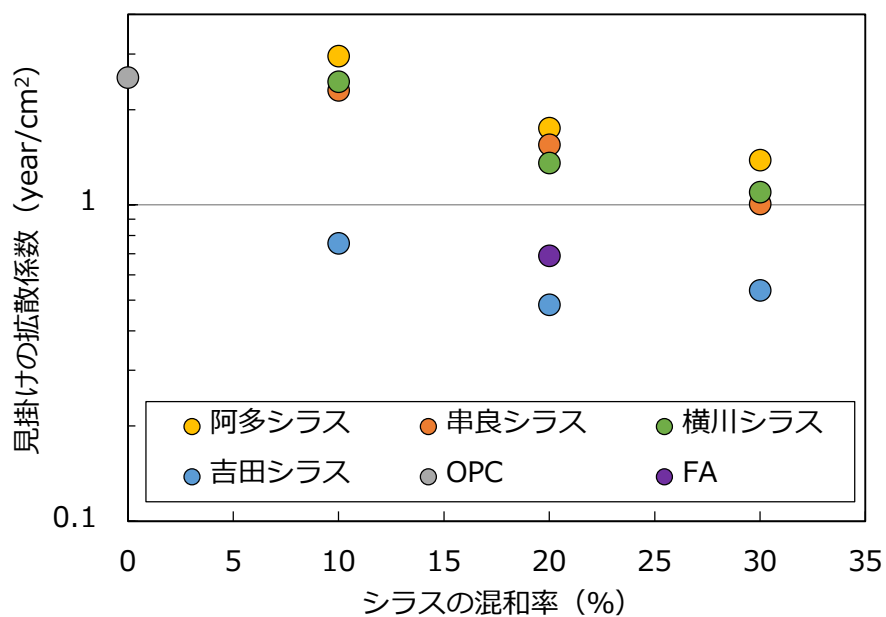
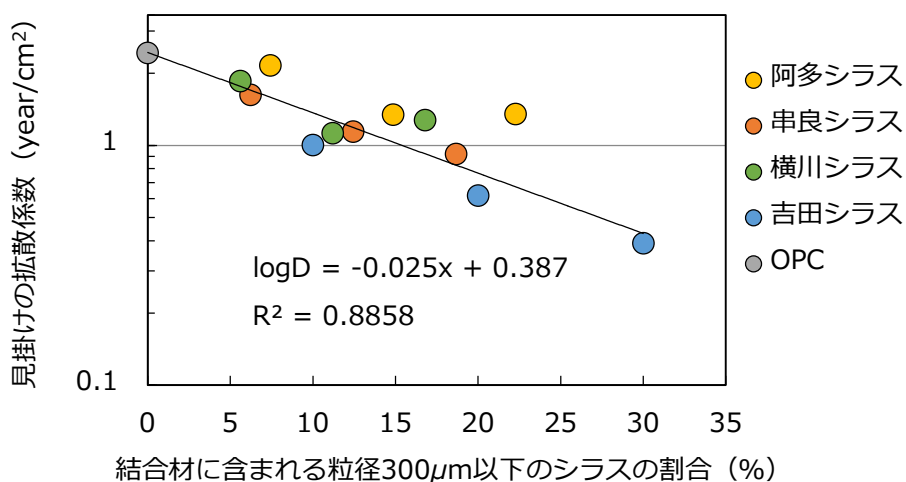


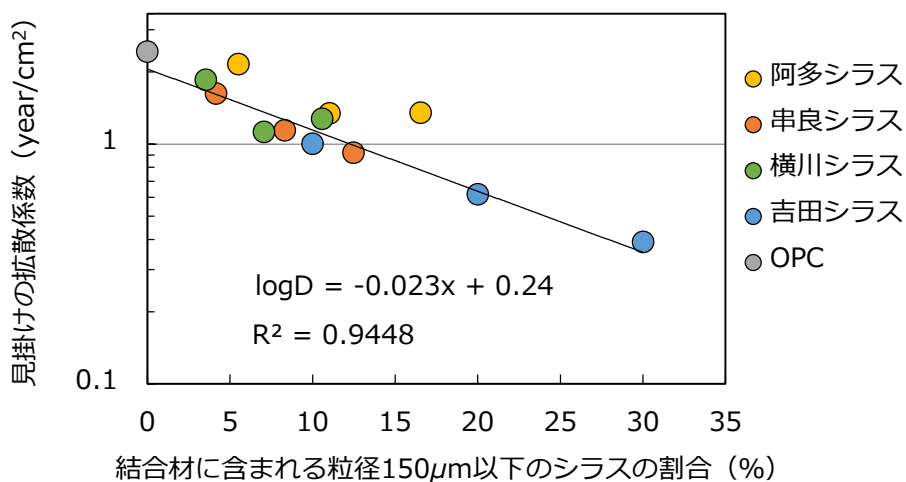
図-4.23 シラスの混和率と見掛けの拡散係数の関係（浸漬1年，養生91日）

## (2) 遮塩性能を決定づける要因の検討

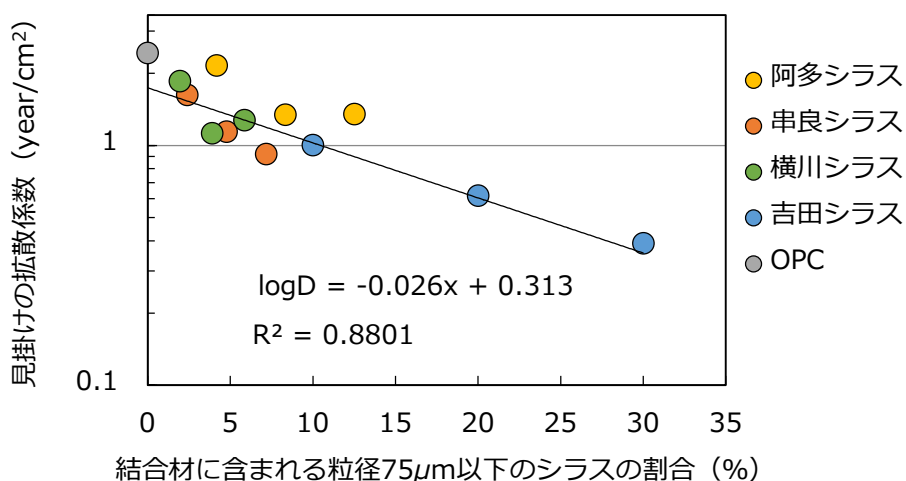
これまでの結果より、シラスを混和すると遮塩性が高まることが示された。特に、非結晶質である吉田シラスを用いた供試体の遮塩性能は高い。これより、シラス中の非結晶質が遮塩性能を決定づけると考えられる。また、第3章の結果より、非結晶質の割合は、シラスの粒径  $300\mu\text{m}$  以下に多く含有している。そこで、養生期間 28 日の供試体中の非結晶質と見掛けの拡散係数の関係を明らかにするため、**図-4.24** に結合材中の非結晶質の割合と見掛けの拡散係数の関係を、**図-4.25** に結合材中の非結晶質の割合と表面塩化物イオン量の関係をそれぞれ示す。また参考値として、シラスを含まない OPC 中の非結晶質の割合は、0 として図にプロットしている。なお、グラフ上の近似式と相関は、阿多シラス以外の配合以外の点を基に算出した。これは、第3章の結果より、阿多シラス中の非結晶質の割合は、ハロイサイトなどの粘土鉱物を含有しており、他のシラスと反応機構が異なるためである。**図-4.24** および**図-4.25** 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、結合材中の非結晶質の増加と強い相関があることが確認できる。また、粒径ごとに算出した近似式の相関に着目すると、非結晶質の割合が最も高い粒径  $75\mu\text{m}$  以下の相関は、 $150\mu\text{m}$  以下の相関よりも低い結果となった。



(a) シリスの粒径が 300  $\mu$ m 以下の割合



(b) シリスの粒径が 150  $\mu$ m 以下の割合



(c) シリスの粒径が 75  $\mu$ m 以下の割合

図-4.24 結合材中の非結晶質の割合と見掛けの拡散係数の関係 (養生 28 日)

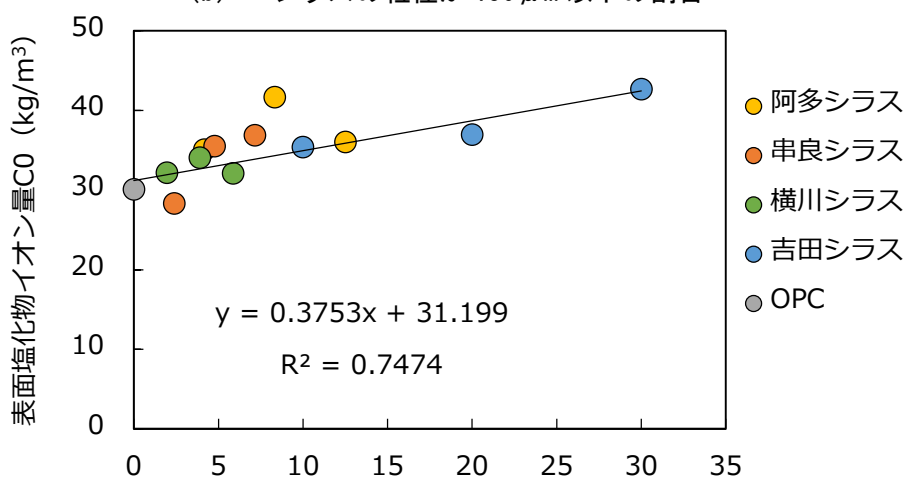
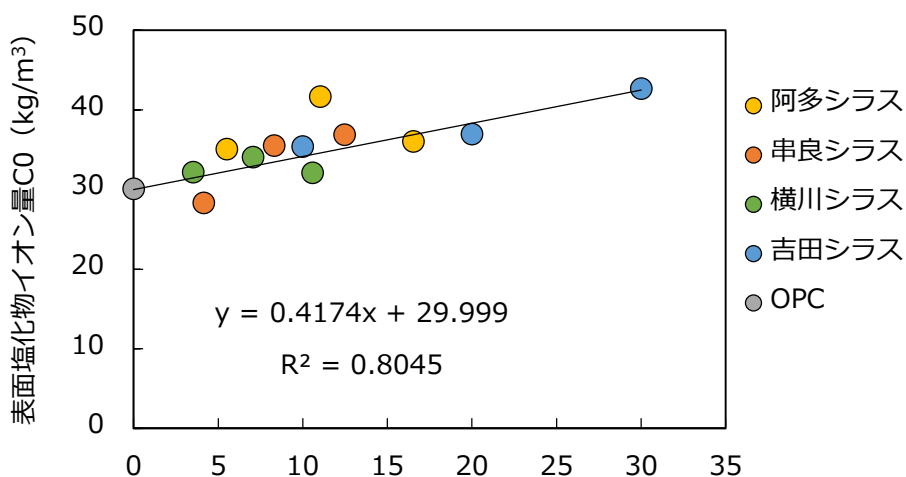
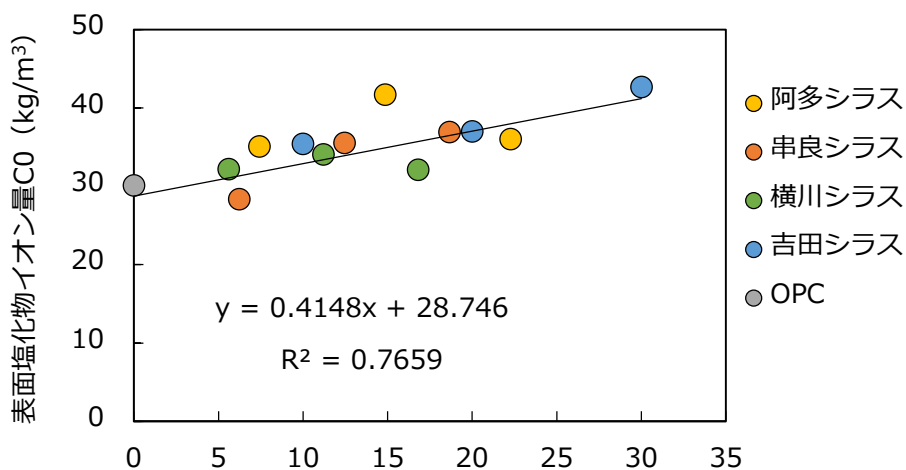
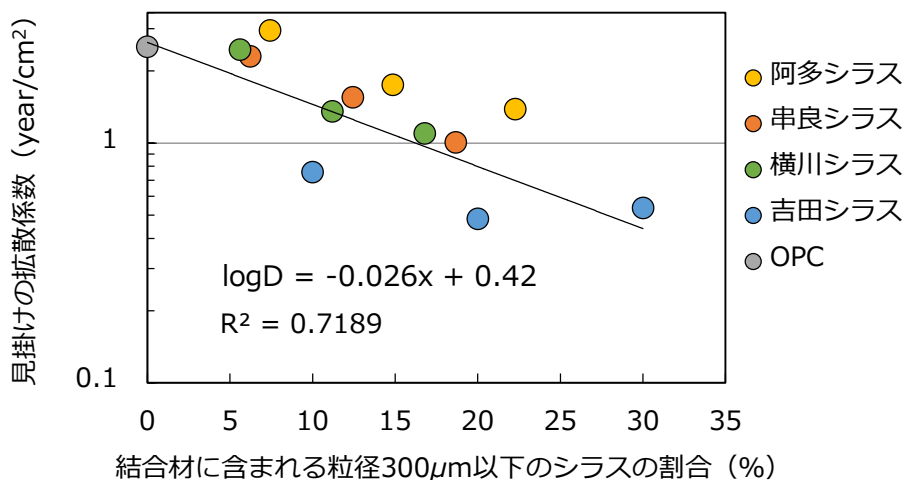


図-4.25 結合材中の非結晶質の割合と見掛けの拡散係数の関係 (養生 28 日)

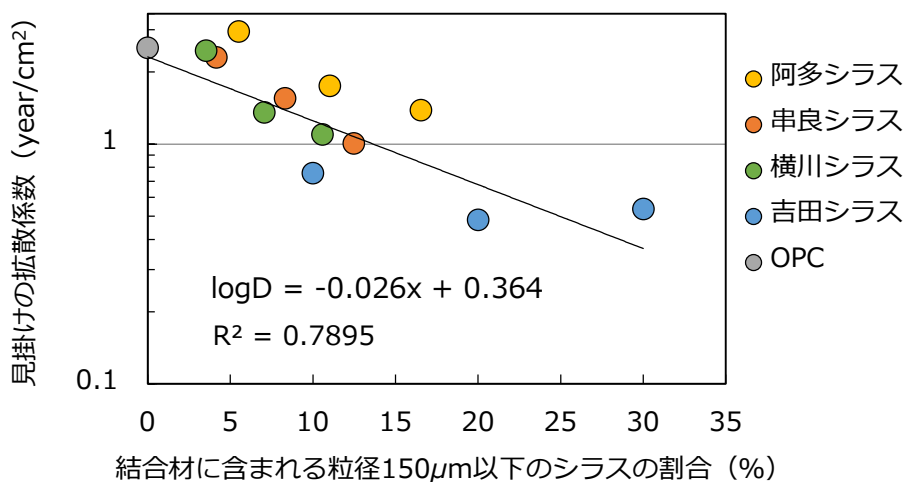


養生期間 91 日で 1 年間浸漬した供試体の結合材中の非結晶質の割合と見掛けの拡散係数の関係を、図-4.26 に結合材中の非結晶質の割合と見掛けの拡散係数の関係を、図-4.27 に結合材中の非結晶質の割合と表面塩化物イオン量の関係をそれぞれ示す。図-4.26 より結合材中の微粒分の割合と見掛けの拡散係数は、相関があることが確認できる。また、養生期間が 28 日の場合と同様に、見掛けの拡散係数は、結合材中に含まれる  $150\mu\text{m}$  以下の微粒分の割合と相関が高いことを確認した。しかし、材齢 28 日の結果よりも相関は低い結果となった。これは、浸漬開始前の材齢が 91 日と遅いために、ポズラン反応が進行することによって供試体が緻密化することにより、塩水が浸透しなかったためと考えられる。そのため、吉田シラスを 20% 混和した供試体の見掛けの拡散係数が吉田シラスを 30% 混和した見掛けの拡散係数と同様な値を得た。

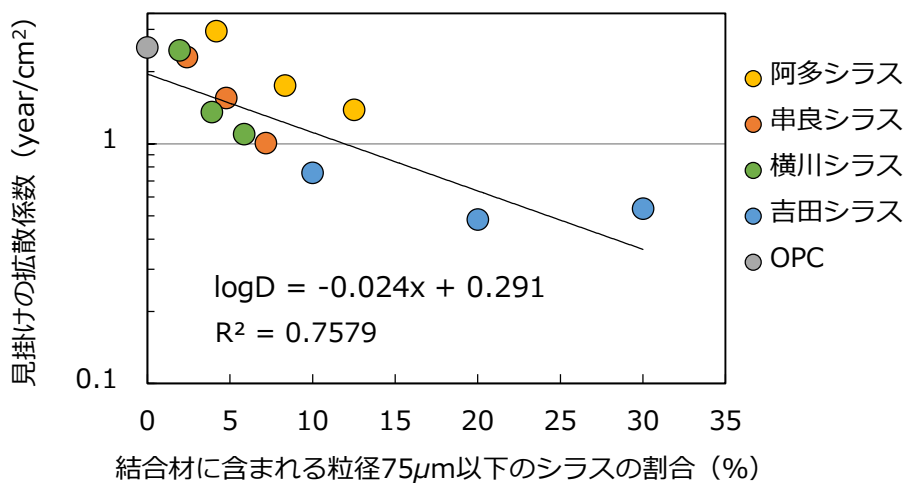
以上より、シラスを混和した供試体の遮塩性能は、結合材中の  $150\mu\text{m}$  以下の割合が、密接に関係していると推察した。また、結合材中の  $150\mu\text{m}$  以下の微粒分の割合が明らかになれば、目標となる見掛けの拡散係数、および表面塩化物イオン量を算出することができ、塩化物イオンの浸透予測が可能になると考えられる。



(a) シラスの粒径が 300  $\mu$  m 以下の割合



(b) シラスの粒径が 150  $\mu$  m 以下の割合



(c) シラスの粒径が 75  $\mu$  m 以下の割合

図-4.26 結合材中の非結晶質の割合と見掛けの拡散係数の関係 (養生 28 日)

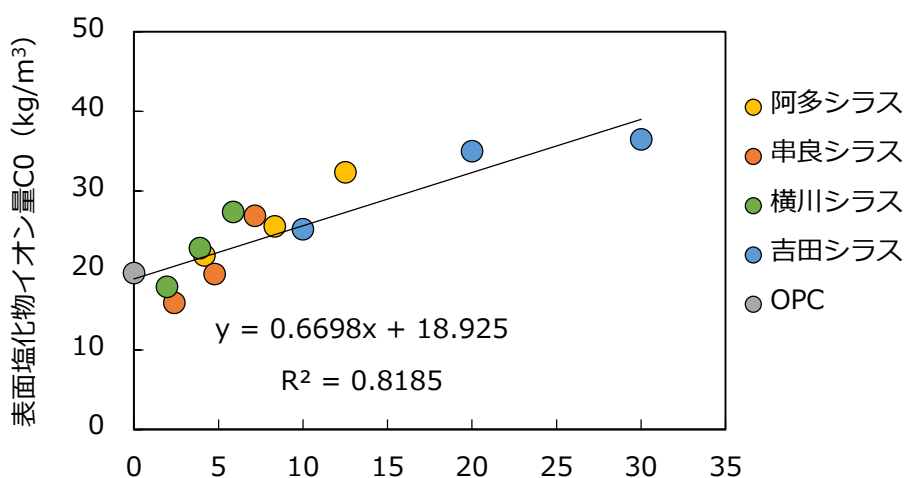
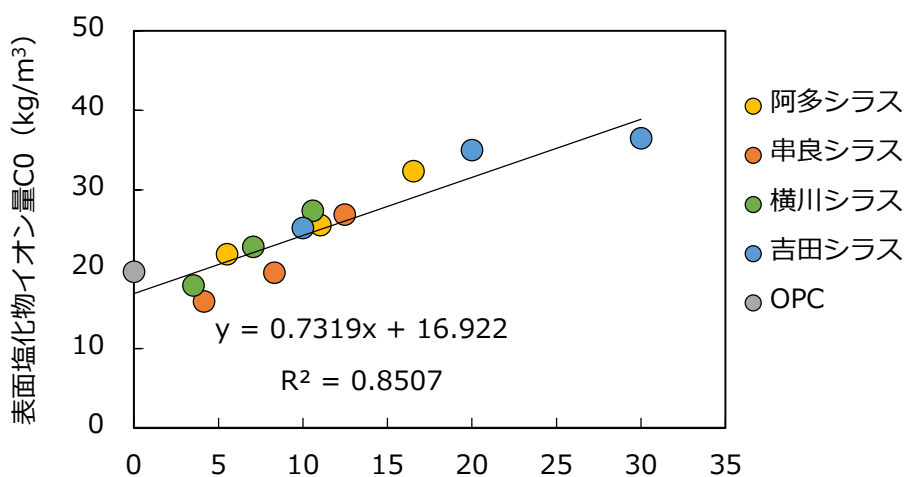
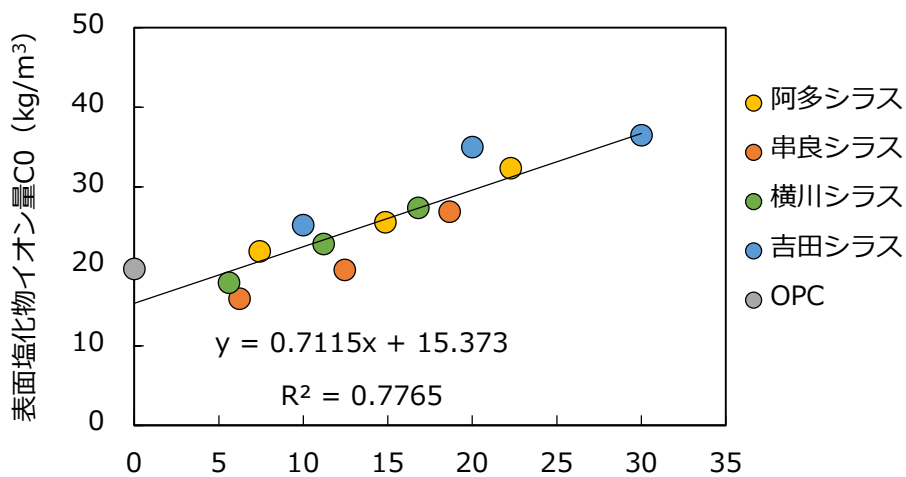


図-4.28 結合材中の 75  $\mu$ m 以下のシラスの割合と表面塩化物イオン量の関係(養生 91 日)

#### 4.5 本章のまとめ

本章では、シラスを用いた高耐久性のセメント硬化体の開発を目指して検討を行った。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、以下の結論を得た。

##### 1) シラスを用いた配合の圧縮強度について

- ・シラスを用いた配合は、初期の圧縮強度は OPC 単味の配合より低いが、材齢の経過に伴い、徐々に増加し、材齢2年時点においても増加する傾向にある。

##### 2) シラスを用いた配合の塩化物イオン反応性について

- ・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、アルミネート相が生成され塩化物イオンを固定したためである。
- ・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って、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) シラスを用いた配合の遮塩性能について

- ・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、優れた遮塩性能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、C-S-H が生成され、この C-S-H によって供試体内部の構造が緻密化されたことにより、遮塩抵抗性が向上したと推察される。
- ・シラスを混和した供試体の遮塩性能は、結合材中のシラスの粒径  $150\mu\text{m}$  以下の割合が、密接に関係している。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、塩化物イオンの浸透予測がある程度予測できる。

##### 4) シラスを混和材として利用した際の各鉱物の役割について

- ・非結晶質の大部分は、水酸化カルシウムと反応することにより、C-S-H を生成する。この C-S-H が長期的な圧縮強度の増進と遮塩性能の向上に寄与する。
- ・ハロイサイトなどの粘土鉱物と非結晶質の一部は、セメント鉱物と反応し、アルミネート系水和物を生成する。このアルミネート系水和物が塩化物イオンと反応することにより、フリーデル氏塩を生成し、塩化物イオンを固定する。

##### 5) 本実験で使用した各シラスの混和材へ適応可能性について

- ・吉田シラスは、非結晶質のみで構成されているため、吉田シラスを混和することにより、大幅な圧縮強度の増加および遮塩性能の向上に寄与する。

- ・串良シラスおよび横川シラスは、結晶鉱物と非結晶鉱物で構成されている。また、非結晶質の量が吉田シラスよりも少ない。そのため、吉田シラスを混和した配合よりも圧縮強度の増加と遮塩性の向上に寄与は小さいが、一定の効果はある。
- ・阿多シラスは、非結晶質の含有割合が低いため、圧縮強度の向上や遮塩性の向上への寄与へは低い。しかし、ハロイサイトなどの粘土鉱物を含むことから、塩化物イオンの固定などには効果がある。

**6) 現行のシラスコンクリートに本実験で使用したシラスの混和材へ適応可能性について**

現行のシラスコンクリートで使用されているシラス細骨材は、入戸火砕流由来のシラスとシラスコンクリートマニュアルで定義されている<sup>6)</sup>。本章で得られた結果をシラス細骨材に含まれる各鉱物に適応すると、各鉱物の役割は以下のようなになる。

- ・石英や斜長石類などの結晶鉱物は、細骨材として機能している
- ・非結晶質は、混和材として機能し、長期的な圧縮強度の増進や遮塩性の向上に寄与する。
- ・シラス細骨材は、入戸火砕流が由来のシラスを使用すると定義されている。そのため、ハロイサイトなどの粘土鉱物は含まれていない。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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シ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
- 6) 鹿児島県土木部: [2005年制定] シラスを細骨材として用いるコンクリートの設計施工マニュアル(案), 2006

## 第 5 章

# 廃石膏を用いた地盤改良材への 適用可能性について





## 第5章 地盤改良材への適用可能性について

### 5.1 概説

近年、廃石膏ボードの年間排出量は100万tを超えており、特に今後建物の老朽化により解体系廃石膏ボード排出量の増大が懸念とされている。現在、廃石膏ボードの再資源化用途としては、廃石膏ボードを大量に使用することができる地盤改良材への活用が注目されている。しかし、廃石膏ボードに含まれるフッ素の溶出が問題となっている。亀井ら<sup>1), 2)</sup>は地盤改良材として廃石膏、石炭灰などの混合材料およびセメントを使用し軟弱粘性土を安定処理土化するものがある。この成果によればエトリンガイトの生成によって、フッ素溶出量が土壤環境基準値以下になるとしている。第3章より、シラス中の粘土鉱物は、セメント水和物と反応してエトリンガイトが生成されることが明らかになっている。

そこで本章では、シラスを用いて廃石膏に含まれるフッ素を不溶化することを目的に各種検討を試みた。

### 5.2 本実験で使用した廃石膏について

本実験では、廃石膏ボードから紙くずを除去した廃石膏を地盤改良材の原料として用いた。表-5.1に地盤改良材に使用した原料の化学組成を、図-5.1に加熱前の廃石膏と140°Cで加熱処理した廃石膏のXRDパターンを示す。本実験で使用した廃石膏は、二水石膏(図中G)、半水石膏(図中B)および無水石膏(図中AH)を含んでいることが確認できる。また、140°Cの加熱処理を行うことで、二水石膏のピークがなくなり、半水石膏および無水石膏のピークが増加していることが確認できる。廃石膏を用いた地盤改良材は、加水によって半水石膏が二水石膏に変化する際に凝結し硬化することから、本実験では、廃石膏を140°Cで加熱して二水石膏が含有しない状態にした廃石膏を地盤改良材の混合材料として使用した。

熱処理を実施した廃石膏に対して、環境省告示第18号試験に基づき溶出試験を行った結果、土壤環境基準を超過する7.5 mg/Lのフッ素の溶出を確認した。なお作製した検液は、シラスのフッ素不溶化の検討で使用した。

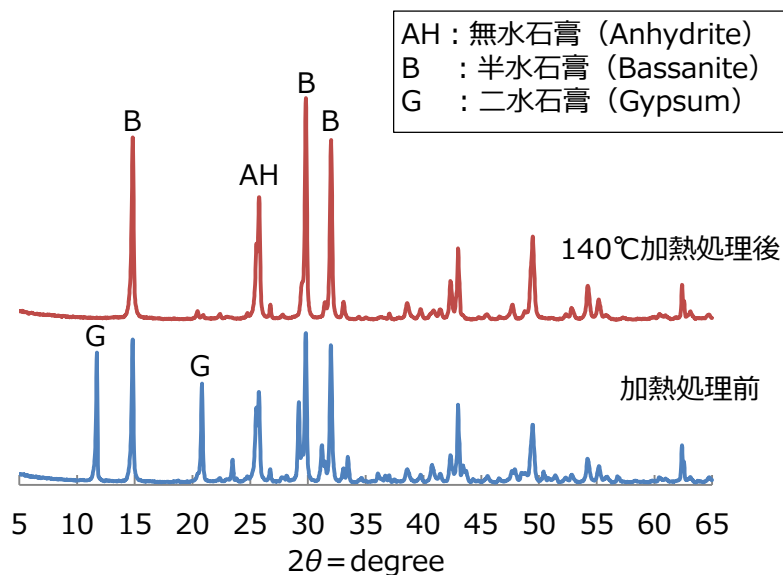


図-5.1 加熱処理前後の廃石膏の XRD パターン

表-5.1 地盤改良材の原料の化学組成

使用材料	化学組成 (mass %)					備考	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>		
廃石膏 (半水石膏)	1.6	0.0	0.2	74.6	23.4	・原紙屑と分離後, 140℃で加熱し, 半水石膏へ調整 ・環境省告示第 18 号試験によるフッ素の溶出量 : 7.5mg/L	
混合材料	吉田シラス	81.7	10.9	2.0	1.7	0.1	150μm 以下に粉砕
	阿多シラス	72.8	19.2	3.3	2.0	0.3	150μm 以下に粉砕
	日木山シラス	71.2	16.8	6.9	1.6	0.2	150μm 以下に粉砕
セメント	20.6	4.1	3.3	67.2	3.0	普通ポルトランドセメントを使用	

### 5.3 シラスのフッ素に対する不溶効果の検討

#### 5.3.1 試験概要

##### 5.3.1.1 使用材料

本実験に用いた材料を表-5.1に示す。廃石膏は、5.2で説明した廃石膏を利用した。既往の研究より、フライアッシュのような非晶質や粘土鉱物がセメントと反応することにより、フッ素を固定化できると報告されている。そこで本章では、第3章の結果を受けて、非晶質部が多く含まれる吉田シラスと粘土鉱物であるハロイサイトを含む阿多シラスを利用した。加えて、粘土鉱物の多い日木山シラスを使用した。

図-5.2に使用したシラスのXRDパターンを示す。図より、吉田シラスは、非晶質が主成分であり、阿多シラスは粘土鉱物であるハロイサイトを含むシラスである。また、日木山シラスは $2\theta=8^\circ$ にピークがあることから、ハロイサイトに加えて非晶質の粘土を含有していると推察される。実験で使用したシラスは、粒径5mm以下のシラスを粒径 $150\mu\text{m}$ 以下まで粉砕し使用した。

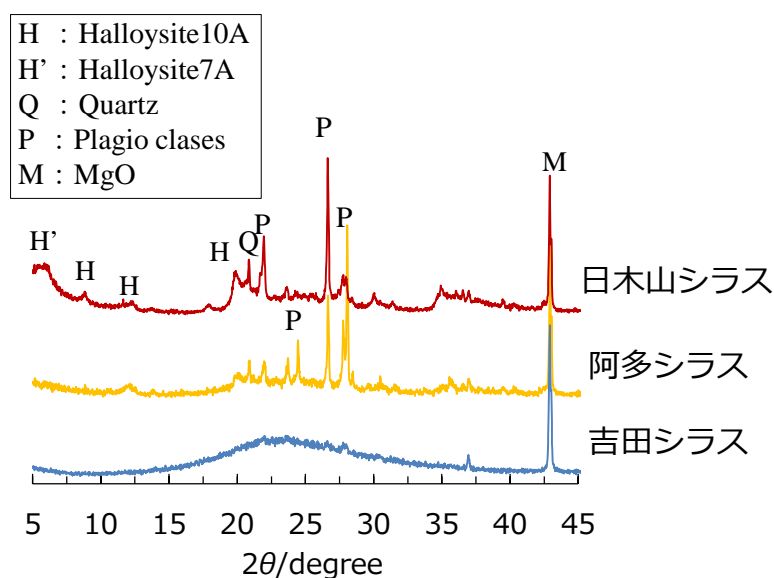


図-5.2 シラスのXRDパターン

##### 5.3.1.2 フッ素含有量の測定方法

本実験では、フッ素の含有量の測定方法として、環境庁告示第18号試験に倣い検液を作製した。具体的には、蒸留水に塩酸を添加しpHを5.8から6.3に調整した溶媒と粒径を2mm以下に調整した試料の固液比が1:10の割合となるように混合し、6時間の振とうさせた。その後、遠心分離後により固液分離を行い、上澄み水を採取した。採取した上澄み液の浮遊分を除去するために、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて浮遊分を除去した。

この除去した上澄み液を検液とし、フッ素濃度の測定に使用した。フッ素濃度は東興化学研究所製ハンディイオンメータ TiN-5101 を用いて測定した。なお、事前の検討により、フッ素イオン濃度の測定に妨害となる物質が共存しないことを確認した。

### 5.3.1.3 試験方法

#### (1) シラスのフッ素除去および不溶効果の検討

環境庁告示 18 号に基づき作製した廃石膏由来のフッ素含有水と各シラスを混合し、スターラーで1分間攪拌した後、遠心分離器で固液分離を行い、上澄み水を採水した。その後、採水した上澄み水を孔径  $0.45\mu\text{m}$  のメンブランフィルターに通して浮遊分除去した上澄み水を検液とした。なお、フッ素含有水のフッ素濃度は  $7.5\text{ppm}$  であり、シラスの混合割合は、フッ素含有水に対して 40, 60, 80 および  $100\text{kg/m}^3$  とした。また、フッ素の測定と同時にフッ素含有水の pH の測定も実施した。

#### (2) シラスと廃石膏を混合した粉体のフッ素除去および不溶効果の検討

シラス混合による廃石膏からのフッ素不溶化の効果を確認するために、シラスと廃石膏を混合した粉体のフッ素溶出量を測定した。試験方法は、シラスと廃石膏を混合した粉体に対して、環境庁告示 18 号に基づき検液を作製し、検液のフッ素溶出量を測定した。なお、シラスの混合割合は、粉体に対して 20, 30 および 40 mass% とした。シラス混合によるフッ素溶出量の減少効果について比較を行うため、廃石膏のみの溶出試験も実施した。その際、環境庁告示 18 号で指定する検液の作製では、溶媒に対して試料を重量体積比で 10% 混合すると定められているが、本検討では、シラスを混和した粉体と同等の廃石膏量とするために、廃石膏と溶媒の重量体積比を 6%, 7% および 8% とした。なお、上記に記す項目以外は、環境庁告示 18 号に定める検液の作製方法に準拠した。

### 5.3.2 試験結果および考察

図-5.3 にシラスの添加量と溶液中のフッ素濃度の関係を示す。図より、吉田シラスの添加量を増加させた場合、若干ではあるが、フッ素濃度が低下していることを確認した。一方、阿多シラスおよび日木山シラスは、添加量が増加するに伴い、フッ素濃度が低下していることが確認できる。特に、日木山シラスは添加量が増加することにより、フッ素濃度が低下し続け、最終的に  $100\text{kg/m}^3$  添加することにより、溶液中のフッ素濃度が大幅に低下することが確認できる。これより、土壤環境基準値以下にすることができる可能性があると考えられる。

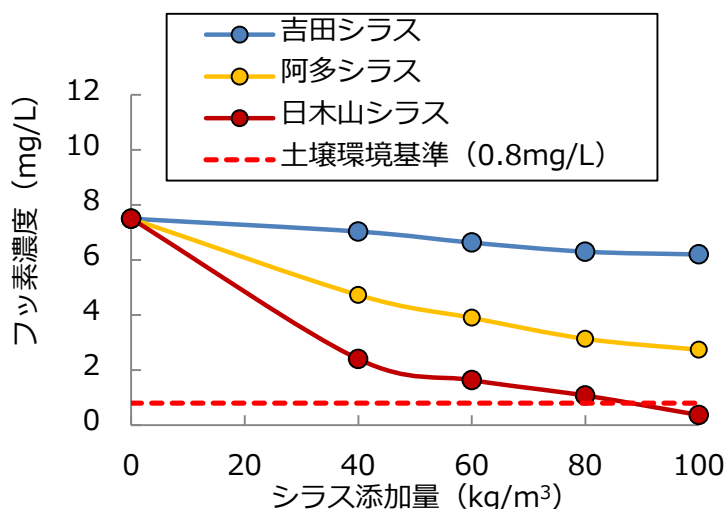


図-5.3 シラスの添加量と溶液中のフッ素濃度

図-5.4 にシラスと廃石膏を混合した粉体のフッ素溶出量を示す。図より、吉田シラスを混合した配合は、シラス未混和の配合と同等の溶出量であることが確認できる。一方、阿多シラス、日木山シラスを混合した配合はフッ素の溶出量が低下している。特に、日木山シラスを混合した配合は、シラスの混合量が増加するに伴いフッ素溶出量が低下し続け、最終的に日木山シラスを 40% 混和した配合は、未混和の配合と比べ、半分以下の溶出量となっていることが確認できる。2種類の試験結果から、阿多シラスと日木山シラスはフッ素に対して除去・不溶化効果を示すことが確認できる。特に日木山シラスは、フッ素の除去不溶化能力が高いことが確認できる。この現象について、武島ら<sup>3)</sup>は、非晶質系粘土を含有する火山性風化粘土が、陰イオンの重金属を吸着することを報告している。また、杉田らは、粘土鉱物の中で最もフッ素吸着効果があるのは、カオリナイトであるということを報告している。これより、本実験で使用した日木山シラスや阿多シラスはハロイサイトなどの粘土鉱物を含むことから、フッ素の除去能力が高いと考えられる。特に日木山シラスは、ハロイサイトに加え、非晶質の粘土鉱物を含むことから、他のシラスよりもフッ素の固定能力が高いと考えられる。

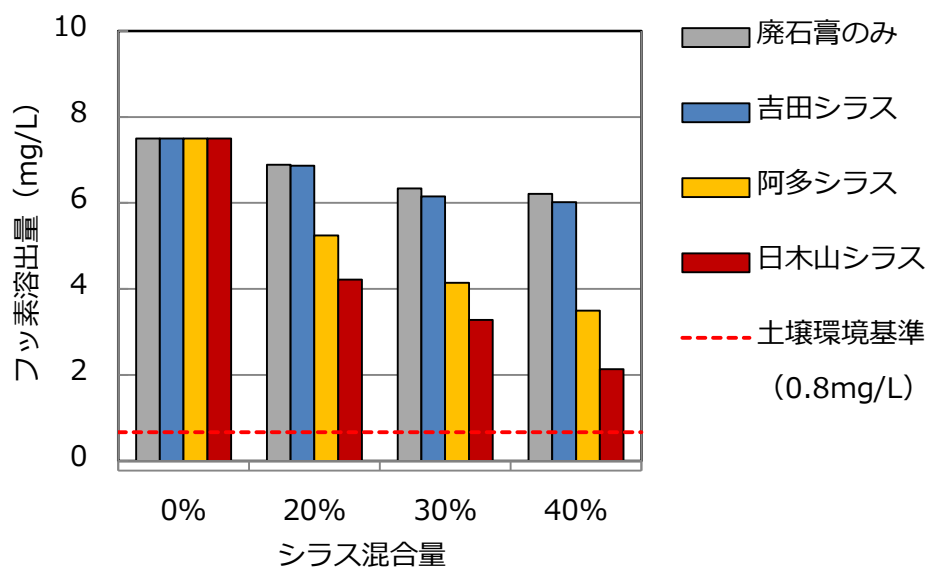


図-5.4 シラスの混合量とフッ素の溶出量の関係

#### 5.4 シラスを地盤改良材へ用いた検討

##### 5.4.1 試験概要

##### 5.4.1.1 使用材料

5.3.1.1 で使用した材料および普通ポルトランドセメントを使用した。

##### 5.4.1.2 供試体作製方法

表-5.2 に廃石膏及びシリラスを利用した地盤改良材の配合条件を示す。供試体は安定処理土の締固めをしない供試体作製方法 (JGS 0821-2009) に基づき作製した。締固めを行わない工法は、高含水比であり、かつ多量の安定材の添加を必要とする粘性土の改良を目的として、浅層、深層地盤の両方を対象としている。ただし、本研究では地盤改良材としてのフッ素の溶出量を確認するため、軟弱地盤等は想定せずに供試体の作製を行った。溶出試験の方法が溶媒に対して重量体積比で粉体を混合することから、供試体作製時の水分の含有はなるべく少ない方が良くと考え、廃石膏のみの配合で練り混ぜおよび粹詰めが可能な範囲であった水・安定材比 70%を全配合に適用した。セメントは、安定材に対して外割りで 1 および 5 mass% 添加した。

供試体の作製は、安定材およびセメントを空練りし、十分に混ざったのを確認した後、水を投入し練り混ぜた。練り混ぜ後、直径 50mm、高さ 100mm の軽量モールドに打設した。養生方法は温度 20°C の恒温室で、十分な湿度を保った容器の中で所定の材齢まで気中養生とした。

表-5.2 地盤改良材の配合条件 (mass%)

混合した シラス	地盤改良材		セメント	水・安定材比
	安定材			
	廃石膏	混合材料		
なし	100	0	0	70
吉田シラス	70	30		
阿多シラス				
日木山シラス				
なし	100	0	1	
吉田シラス	70	30		
阿多シラス				
日木山シラス				
なし	100	0	5	
吉田シラス	70	30		
阿多シラス				
日木山シラス				

#### 5.4.1.3 試験方法

##### (1) フッ素溶出量

5.3.1.3と同様に行った。なお、材齢7日に測定を実施した。

##### (2) XRDによる生成物の確認

圧縮強度試験が終了した供試体に対し、3.3.2の(1)と同様に行った。

##### (3) 圧縮強度

4.2.1.3と同様に行った。なお、材齢7日に測定を実施した。

#### 5.4.2 試験結果および考察

##### (1) 地盤改良材のフッ素溶出について

図-5.5に地盤改良材のみを硬化させた供試体の溶出試験結果を示す。図より、材齢7日における供試体は、セメント添加量の増加に伴い、フッ素溶出量が減少している。特にセメント添加量が5%の配合では、フッ素溶出量が大きく減少している。吉田シラスを配合した供試体の溶出量は、廃石膏のみ配合よりも低い値となっているが、あまり改善は見られない。一方、阿多シラスを混合した配合は、シラス未混和の供試体と比較して半分程度、日木山シラスを混合した配合のフッ素の溶出量は未混和の配合と比較して、半分以下となっていることが確認できる。

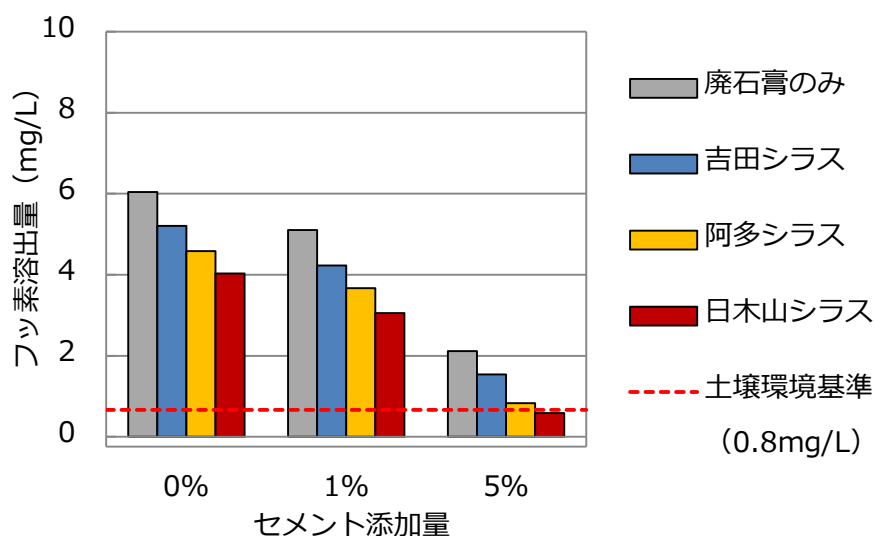


図-5.5 作製した硬化体のフッ素溶出量

図-5.6 に各シラスを混合した配合の XRD パターン ( $2\theta = 5^\circ \sim 20^\circ$ ) をセメント添加量ごとに示す。図より、セメント添加量が 5% のとき  $2\theta = 9.1^\circ$  付近でエトリンガイト (Ettringite, 図中 E) のピークが出現する。これらの傾向は全ての配合において確認した。既往の研究<sup>12)</sup>より、エトリンガイトはフッ素や六価クロムを不溶化する水和物であることが知られている。また、橋本ら<sup>4)</sup>はエトリンガイトのフッ素固定化能力は、エトリンガイト表面の Ca と化学的に結合した状態で固定されると報告している。このことから、セメント添加量 5% の配合においてフッ素の溶出量が減少した現象はエトリンガイト生成によってエトリンガイト表面の Ca とフッ素が化学的に結合されたためと推察した。このことから、セメント添加量 5% の配合においてフッ素の溶出量が減少した現象は、シラスの持つフッ素固定能力に加えて、セメント水和物であるエトリンガイトが生成されることによって廃石膏中のフッ素が吸着されたためと推察した。そこで、図-5.7 にセメント添加量が 5% の配合のエトリンガイトのピーク強度比を示す。図より、シラスを混合した配合は、廃石膏のみの配合より、エトリンガイトのピーク強度比が高いことが確認できる。これは、セメント由来の  $C_3A$  の反応に加えて、シラス中に含まれている鉱物および非晶質と廃石膏が反応し、エトリンガイトが生成されたためと考えられる。また、シラスを混合した配合はシラスの種類においてエトリンガイト生成量にあまり差がないことが分かる。しかし、吉田シラスは同程度のエトリンガイト生成量にも関わらず、フッ素の溶出量は土壌環境基準以上であった。このことから日木山シラスや阿多シラスを混合した配合で確認できたフッ素の不溶化は、エトリンガイトの生成による吸着に加えて、シラスに含まれる粘土鉱物や非晶質粘土が関係している可能性が高いと推察できる。吉田シラスを用いた配合がフッ素を固定化できなかった原因として、本実験では、添加したセメント量が安定材に対して外割で、1、5%程度と少量だったため、硬化体内部のアルカリ濃度が低く、非晶質部が反応できなかった点が挙げら



れる。加えて、材齢7日の供試体に対して溶出試験を実施したため、非晶質部と反応するCHが生成される前に試験を開始した可能性も挙げられる。

以上より、廃石膏ボードなど有害物質を含有する廃棄物を再利用する際は、ハロイサイトなどの粘土鉱物の使用が優れている。

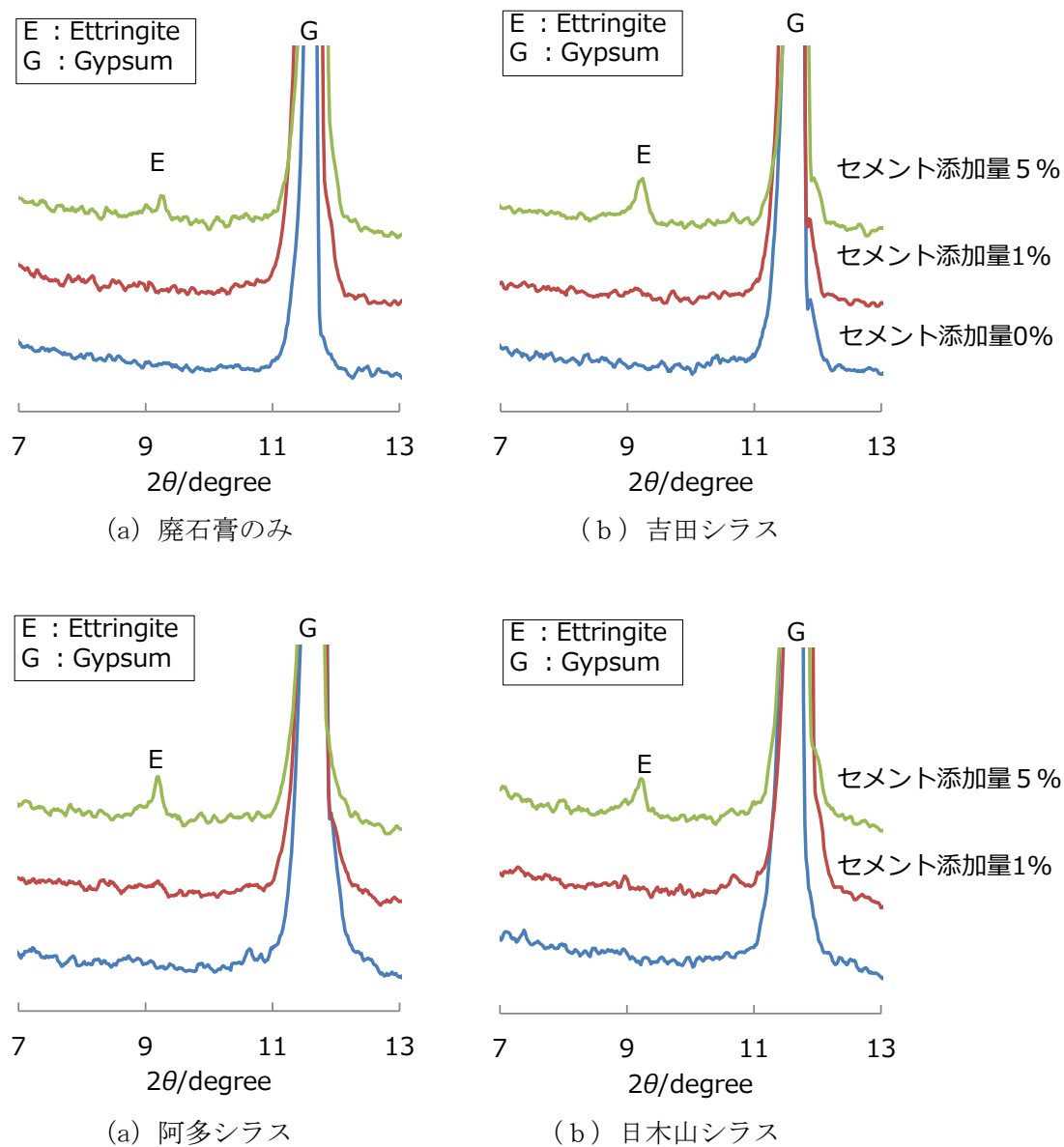


図-5.6 各配合のXRDパターン

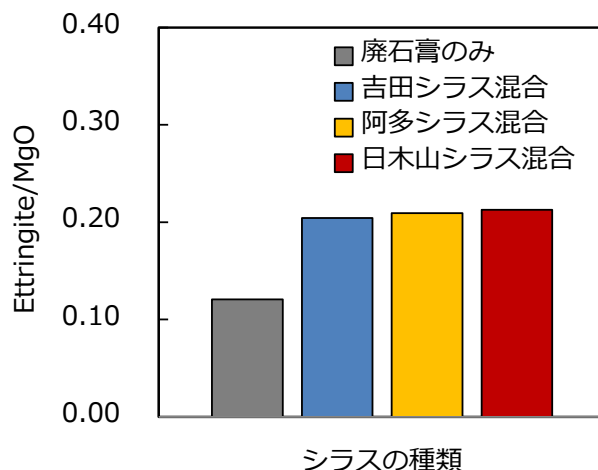


図-5.7 セメント添加5%時の各配合のエトリンガイトのピーク強度比

## (2) 地盤改良材の強度特性

材齢7日の一軸圧縮試験の結果を図-5.8に示す。図より、セメント添加量1%の供試体は未添加の供試体と比較して、強度の変化が小さい。一方、セメント添加量を5%としたとき、廃石膏のみの配合は、強度の伸びが大きい。一方、シルスを混合した配合ではあまり強度が増加していない。また、廃石膏のみの配合と比較すると、圧縮強度は半分程度となっている。このことから、フッ素の不溶化のみを念頭においてシルスの混合量を増加することは地盤改良材として強度発現の性能を低下させしまうことになるため、シルスを混合材料として利用する際は適切な混合量を設定しなければならない。ただし、阿多シルスと日木山シルスを混合した配合は、地盤改良材の段階でフッ素を不溶化する配合となっている。このことから軟弱地盤に対して地盤改良材として多量の添加ができると考えられるため、必要に応じた強度に設定できる可能性が高いと考えられる。

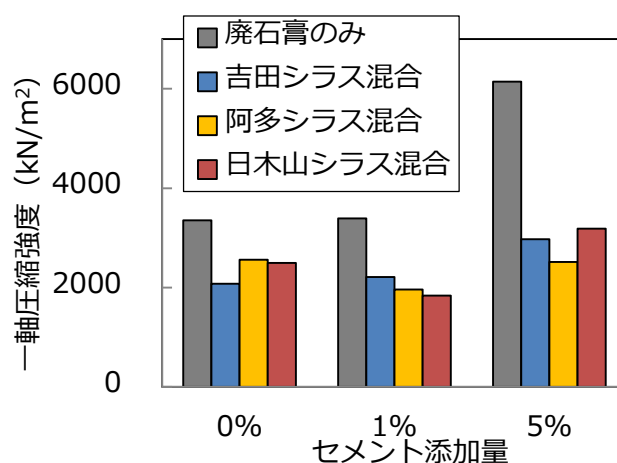


図-5.8 材齢7日における一軸圧縮強度

## 5.5 本章のまとめ

本章では、シラスと廃石膏を地盤改良材の安定材として利用した地盤改良材を作製し、その性能を評価した。その際、主に、シラスのフッ素固定化能力や、作製した地盤改良材のフッ素固定能力および一軸圧縮強度に着目することにより、シラスと廃石膏を用いた地盤改良材の特性を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) シラスを用いた配合のフッ素の吸着性能について

- ・粘土鉱物および非晶質粘土を含有しているシラスは、フッ素含有水中のフッ素を吸着することを確認した。また、廃石膏と混合することでフッ素の溶出を低減することが明らかになった。これは、シラスに含まれる粘土鉱物および非晶質粘土が、陰イオンを固定する能力を有しており、フッ素を吸着したためと考えられる。
- ・廃石膏に粘土鉱物・非晶質粘土を含有するシラスを混合し、5%のセメントを添加することで、地盤改良材としての配合段階でフッ素の溶出量が大幅に抑えられる結果を得た。これは、粘土シラスの持つフッ素吸着能力に加えて、セメントを添加したことにより、エトリンガイトが生成され、生成されたエトリンガイト表面のCaと化学的に結合する性質と粘土鉱物・非晶質粘土の固定化能力によりフッ素を固定したためと考えられる。

### 2) シラスを地盤改良材として利用した際の各鉱物の役割について

- ・非結晶質の大部分は、反応しない。これはセメントの使用量が、全粉体の5%以下と極めて少ないため、生成されるCH量が少ないため、ポゾラン反応が起きないためである。
- ・ハロイサイトなどの粘土鉱物は、アルミネート系水和物を生成し、フッ素を固定するとともに、粘土自体がフッ素鉱物を固定化する、これより、フッ素の固定化能力は高い。

### 3) 本実験で使用した各シラスの廃石膏を用いた地盤改良材への適応可能性について

- ・吉田シラスは非結晶質のみで構成されているため、フッ素の固定化には寄与しない。
- ・串良シラスや横川シラスなどの入戸火砕流由来のシラスは、非結晶質の量が少ないため、フッ素の固定化は望めない。
- ・阿多シラスは、粘土鉱物を含有しているため、フッ素の固定化能力は高い。

参考文献

- 1) 亀井健史, 小川靖弘, 志比利秀: 半水石膏を利用したセメント安定処理土の一軸圧縮特性に及ぼす養生期間の影響—廃石膏ボードの有効利用—, 地盤工学ジャーナル, Vol.4, No. 1, pp.99-105, 2009.
- 2) 亀井健史, 蓬萊秀人: 高炉セメント B 種による半水石膏のフッ素不溶化技術の開発, 地盤工学ジャーナル, Vol. 4, No.1, pp.91-98, 2009.
- 3) 武島俊達・大島健太・和田信彦: 天然鉱物系複合資材の重金属吸着特性, Proceeding of the 16th Symposium on Geo-Environments And Geo-Technics, Vol.16, pp.73-76, 2006.
- 4) 橋本敦美・伊藤靖・佐藤道生・羽原俊祐: 合成したセメント水和生成物による微量元素(六価クロム、ヒ素、セレン、ホウ素、フッ素およびアルミニウム)の固定化について, セメント・コンクリート論文集, Vol. 66, pp.71-78, 2012.

## 第 6 章

### ジオポリマー硬化体への 適用可能性について



## 第6章 ジオポリマー硬化体への適用可能性について

### 6.1 概説

ジオポリマーは、シリカやアルミナからなる非晶質の活性フィラーとアルカリシリカ溶液との反応によって硬化する建設材料である。第3章で行った検討により、シラスはシリカやアルミナからなる非晶質粉体である点や、アルカリと反応することを示した。しかしながら、シラスの種類によっては、反応しやすい鉱物を含有しており、使用するシラスによっては、ジオポリマーの活性フィラーに最適なシラスもあると考えられる。そこで、本章では第3章使用したシラス活性フィラーとしジオポリマー供試体を作製し、圧縮強度および反応生成物からシラスのジオポリマー硬化体に関する反応性について検討を行った。

### 6.2 シラスをジオポリマーの活性フィラーとして利用した場合の反応について

#### 6.2.1 試験概要

##### 6.2.1.1 使用材料について

本実験に用いた材料を表-6.1に示す。ジオポリマー溶液の原料として、3号水ガラス、水酸化ナトリウムおよび蒸留水を使用した。ジオポリマー溶液は、3号水ガラスに蒸留水を質量比で1:1となるように混合し、その後水酸化ナトリウムを添加し、pHが13.8となるように調整した水溶液を用いた。活性フィラーは、シラスに加えて比較用としてJIS II種のフライアッシュを用いた。シラスについては第3章で使用した4種類のシラスに対して振

表 6.1 本実験に使用した材料

使用材料	種類	種別	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	備考
活性 フィラー	フライ アッシュ	JIS II種	2.29	3990	振動ミル機で全粒径を微 粉碎、全ての試料のフィー ド速度は 4.5 kg/h に固定
	シラス	阿多シラス	2.44	5344	
		串良シラス	2.49	5171	
		横川シラス	2.48	4486	
		吉田シラス	2.37	5984	
GP 溶液	ジオポリマ ー溶液	・水ガラス 3 号 ・NaOH	1.34	—	水ガラスと蒸留水を質量 比で 1 : 1 となるように混 合後、溶液の pH が 13.8 と なるように Na(OH) を添加
細骨材	川砂	富士川産	2.64	—	吸水率 : 1.76 %

動ミル機を用いて微粉碎を行い、粒度を調整した試料を使用した。なお、粉碎する際、試料のフィード量を、1時間当たり 4.5kg とした。粉碎後の比表面積は、吉田シラスを除いて 4500 から 5500 cm<sup>2</sup>/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

表 6.2 実験で使用した配合

W/B	ペースト 容積比	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						細骨材	
		GP 溶液	活性フィラー						
			FA	シラス					
				阿多	串良	横川			吉田
0.5	0.5	309	617	—	—	—	—	1315	
		319	—	639	—	—	—		
		322	—	—	645	—	—		
		323	—	—	—	644	—		
		314	—	—	—	—	629		

※W/B は GP 溶液(W)と活性フィラー(B)の質量比を示す。

ったため、ブレン値が 6000 cm<sup>2</sup>/g と他のシラスよりも大きくなった。なお、使用材料はいずれも練混ぜ前に 20℃の室内に 24 時間以上保管した。

#### 6.2.1.3 配合および供試体作製方法について

本実験では、GP 溶液と活性フィラーおよび細骨材を混合して作製したジオポリマーモルタルと、化学分析用に、GP 溶液と活性フィラーのみを混合したジオポリマーペースト(以下、ペーストと称す)を作製した。表-6.2 に、ジオポリマーモルタルの配合を示す。なお、本実験ではアルカリ溶液活性フィラー比(W/B)を 0.5 に、ジオポリマーモルタル中のジオポリマーペースト比を 0.5 とした。モルタルの練混ぜは、活性フィラーと細骨材を空練りした後、GP 溶液を投入することにより行った。

養生方法は、打設直後に封緘養生を行い、その後、乾燥炉を用いて加熱養生を行った。具体的には、封緘養生を実施した供試体を 20℃の乾燥炉に静置し、その後、3 時間かけて 90℃まで昇温させ、その後、所定の材齢まで加熱養生を継続した。なお、脱型は打設後 24 時間後に行った。

#### 6.2.1.2 試験方法

##### (1) 圧縮強度

3.3.2 の (4) と同様に行った。なお、材齢 1 日、3 日、7 日、14 日および 28 日に行った。

##### (2) XRD による生成物の確認

3.3.2 の (1) と同様に行った。測定材齢は、0 日、1 日、3 日および 7 日である。なお 0 日は、活性フィラー単体の測定結果である。また、生成物の同定のため、内部標準試料として  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内割で 10 mass% 置換した試料を用いた。



## 6.2.1 実験結果および考察

図-6.1 に圧縮強度と材齢の関係を示す。図より、活性フィラーにフライアッシュを用いた配合は、材齢1日までに強度が発現し、その後材齢3日まで強度が増加することを確認した。活性フィラーにシラスを用いた配合は、材齢1日における強度は発現しなかった。阿多シラスおよび吉田シラスを用いた配合は、材齢3日目に強度が増加し、串良シラスと横川シラスを用いた配合は、材齢7日に強度が発現した。しかし、すべての配合において、材齢の経過とともに強度がわずかながら低下している。圧縮強度の低下について Heah ら<sup>1)</sup>は、ジオポリマーを長時間、加熱養生することで、内部に生成されたアルミノシリケート構造が熱分解して、圧縮強度が低下することを指摘している。そのため、本実験でも同様な現象が起き圧縮強度が低下したと考えられる。しかし、フライアッシュおよび吉田シラスを用いた配合は、材齢14日から28日にかけて、強度が若干増加している。この原因は不明であるため、今後詳しく検討する必要がある。

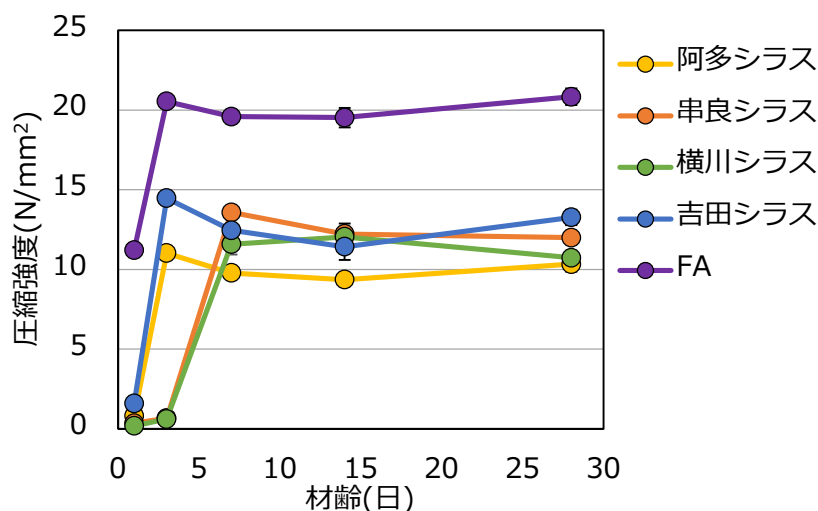


図-6.1 圧縮強度と材齢の関係

図-6.2 および図-6.3 フライアッシュと吉田シラスそれぞれのペーストの各材齢における XRD パターンを示す。フライアッシュを用いた配合は、材齢0日から1日にかけて、 $2\theta = 22^\circ$  付近を頂点とするハローが消失している。これより、フライアッシュ中の非結晶質が反応し、何らかの生成物に変化したと考えられる。しかし、材齢1日以降において、新たなピークは確認できなかった。この現象において、Guo ら<sup>2)</sup>は、フライアッシュを用いたジオポリマー供試体は、フライアッシュ中に含まれる石英と同じ角度にゼオライトの一種である Gismondine に似た結晶構造の反応物（図中 G）が生成されると報告している。これより、本実験に用いたフライアッシュでも同様な反応が起き、圧縮強度が増加したと推察される。吉田シラスを用いた配合も、フライアッシュと同じく材齢0日から材齢1日にかけて、 $2\theta = 22^\circ$  付近のブロードが消失し、 $2\theta = 26.6^\circ$  付近に Gismondine に似た結晶構造の反応物を確認した。これより、吉田シラスはフライアッシュと同様の反応を示すと考えら

れる。ただし、フライアッシュと吉田シラスは同様の反応を示すものの、反応生成物のピーク強度や強度発現の時期は両者で異なる。このことから、吉田シラスの反応性は、フライアッシュより低いと推察される。これについては、既往の研究において、フライアッシュと比較してシラスはポズラン活性が低いことが報告されている。これより、ジオポリマーの硬化に対してもシラスの活性は、フライアッシュの活性よりも低いため、強度の発現時期が遅くなる要因の一つと考えられる。

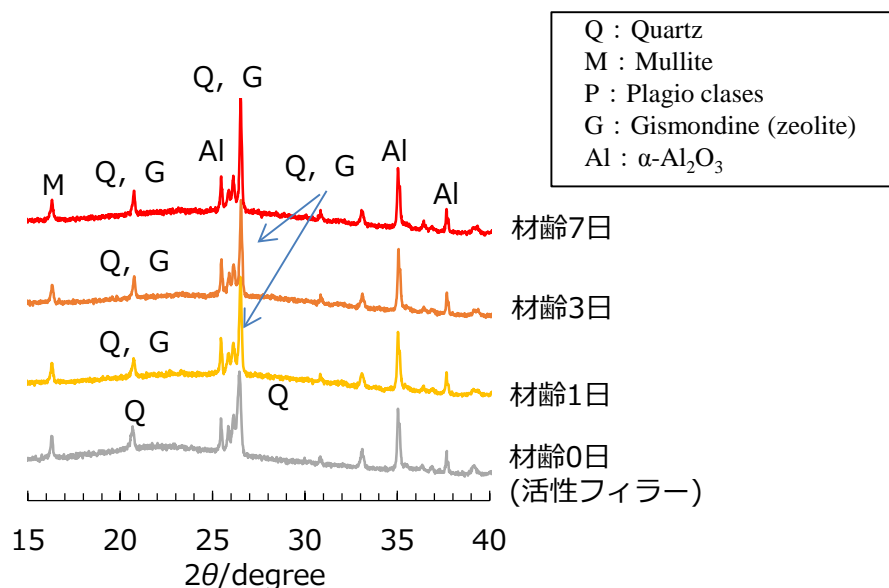


図-6.2 FA を用いた供試体の各材齢における XRD パターン

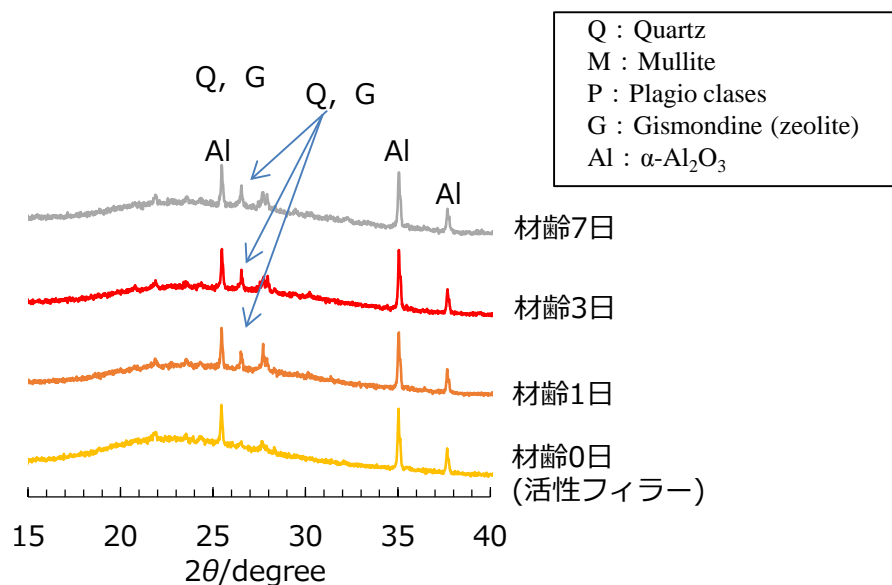


図-6.3 吉田シラスを用いた供試体の各材齢における XRD パターン

図-6.4, 図-6.4 および図-6.6 に, それぞれ, 阿多シラス, 串良シラス, 横川シラスの各材齢における XRD パターンを示す. 図より, 吉田シラスの反応と同様に, 材齢 0 日から 1 日にかけて,  $2\theta=22^\circ$  付近を頂点とするハローが消失しているが, Gismondine に似た結晶構造の反応物の生成は確認できなかった. これは, 吉田シラス以外のシラスは, 非晶質の割合が少ないため, 生成されなかったと考えられる. そのため, 3 種類のシラスは, 吉田シラスやフライアッシュなどの配合とは, 異なる反応を示すと予想される.

3 種類のシラス中に含まれている曹長石(図中 A)は, 材齢の経過とともに, ピーク強度が減少していることを確認した. 加えて, 材齢の経過に伴って  $2\theta=17.6^\circ$  付近および  $30.4^\circ$  付近にゼオライトの一種である Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物(図中 Z)のピークの出現を確認した. Mehta ら<sup>3)</sup>はこの Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物はジオポリマー中に生成されると報告している. そのため, 吉田シラスを除いた 3 種類のシラスの強度の発現は, シラスに含有している曹長石と GP 溶液の間で反応が起き, Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物が生成されることによると, 推察した. また, 阿多シラスは, 材齢 1 日から 3 日にかけてハロイサイトのピーク強度付近にハローが発生していることから, 非晶質の反応物が生成したと考えられる. 一方, 串良シラスと横川シラスには, 同様の反応は確認できなかった. これより, 阿多シラスが他の 2 種類のシラスより, 強度の発現時期が早い要因として, 阿多シラスのみに確認された非晶質の反応物が影響していると考えられる. しかし, 詳細はさらに検討する必要がある.

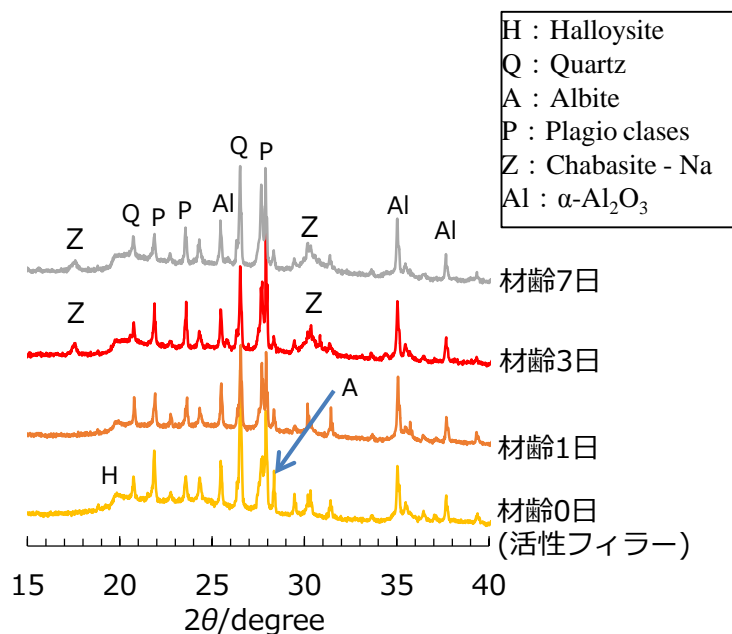


図-6.4 阿多シラスを用いた供試体の各材齢における XRD パターン

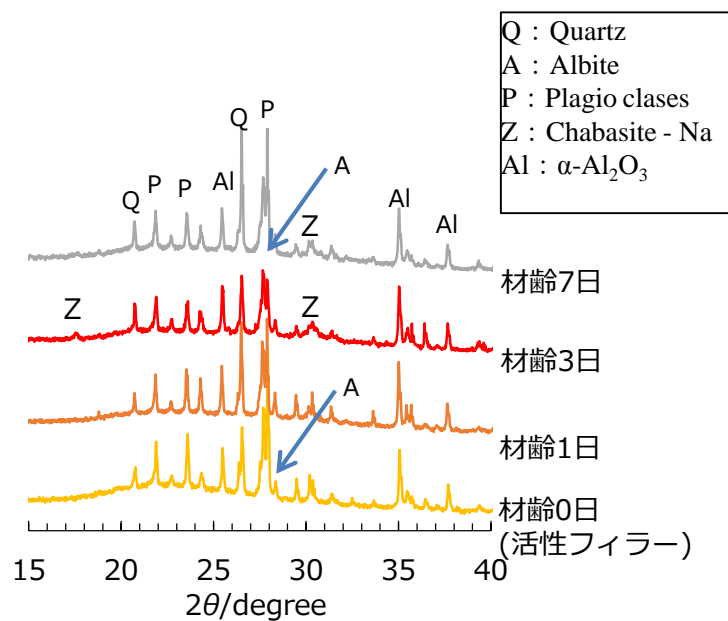


図-6.5 串良シラスを用いた供試体の各材齢における XRD パターン

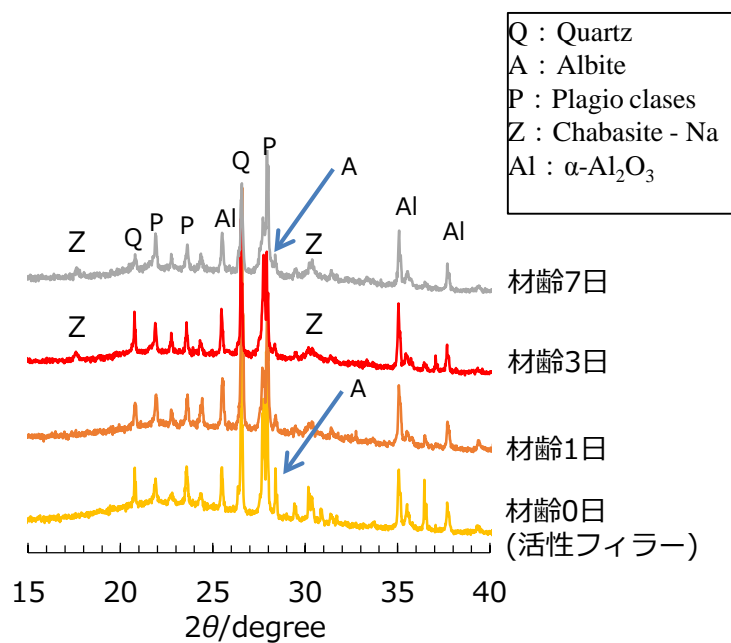


図-6.6 横川シラスを用いた供試体の各材齢における XRD パターン

### 6.3 本章のまとめ

本研究では、南九州に広く分布するシラスをジオポリマーの構成材料である活性フィラーに利用するために、鹿児島県内各地のシラスを利用してジオポリマーモルタルとジオポリマーペーストを作製し、各種検討を行った。得られた結果を以下に示す。

#### 1) シラスのジオポリマー硬化体への効果について

- ・吉田シラスに含まれる非結晶質は、反応することにより、Gismondine に似た結晶構造の反応物を確認した。これは、フライアッシュと同様の反応物である。しかし、強度発現時期はフライアッシュよりも遅い。これは、非結晶質の性質によると推察される。
- ・吉田シラスを除いた3種類のシラスは、シラス中の曹長石が、GP 溶液と反応することにより、ゼオライトの一種である Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物が生成され圧縮強度が増加したと考えられる。
- ・阿多シラスは、材齢1日から3日にかけてハロイサイトのピーク強度付近に発生した非晶質の生成物により、串良シラスや横川シラスよりも早く強度が増加したと考えられる。

#### 2) 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した際の各鉱物の役割について

- ・非結晶質は、ジオポリマー溶液と反応し、Gismondine に似た結晶構造の反応物を生成する。これが初期の強度に寄与する。
- ・ハロイサイトなどの粘土鉱物は、GP 溶液と反応し、Chabasite-Na の結晶構造に似た反応物が生成する。この生成物が圧縮強度の増加へ寄与する。
- ・石英や斜長石などの結晶鉱物の反応性は低いため、活性フィラーとしては向いていない。しかし、細骨材としての可能性が考えられる。

#### 3) 本実験で使用した各シラスのジオポリマー硬化体への適応可能性について

- ・吉田シラスは、非結晶質で構成されているため、ジオポリマー硬化体の圧縮強度向上へ寄与する。これより、吉田シラスはジオポリマー硬化体へ向いている。
- ・串良シラスや横川シラスなどの入戸火砕流由来のシラスは、非結晶質の含有割合が引くため、活性フィラーには向いていない。
- ・阿多シラスは、ハロイサイトなどの粘土鉱物を含むため、ジオポリマー硬化体の圧縮強度の向上へ寄与する。そのため、阿多シラスはジオポリマー硬化体へ向いている。

参考文献

- 1) Heah, C.Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M. and Liew, Y.M. : Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers, *Physics Procedia*, Vol. 22, pp. 305-311, 2011
- 2) Guo, X., Shi, H., Warren A. Dick : Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*, Vol.32, pp.142-147, 2010
- 3) Mehta, A., Siddique, R. : An overview of geopolymers derived from industrial by-products, *Construction and Building Material*, Vol.127, pp.183-198, 2016

## 第 7 章

### 結論





## 第7章 結論

### 7.1 本研究の総括

本研究では、シラスを建設材料へ使用するために、このシラスの物性ならびに、これをコンクリート等の建設材料に使用した際に生じる反応性に着目して実験的な検討を行うとともに、シラスの建設材料への活用方法を提案することを目的とした。以下に各章の内容を要約し、本研究の総括とする。

本章では、各章での検討内容と得られた結果について総括した。

第1章は、シラスが建設材料として開発される経緯について示す。そして、現在行われている研究

第2章は、火砕流堆積物であるシラスについて述べ、その後、これまで多くの研究者によって検討されてきたシラスの建設材料へ活用するための基礎的研究および実用化に向けた研究について整理した。そして、整理した中で現在行われている研究の課題点などを抽出した。

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およびモルタルの圧縮強度と内部空隙量の測定、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。
- ・シラス中の粒径  $300\mu\text{m}$  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  $300\mu\text{m}$  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。
- ・石英や斜長石類などの結晶鉱物は、セメントとの反応性は低い
- ・非結晶質の大部分は、セメント中の CH と反応することにより、C-S-H を生成する。
- ・ハロイサイトなどの粘土鉱物と非結晶質の一部は、セメント水和物と反応し、アルミネート系水和物を生成する。
- ・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 CH と反応し C-S-H を生成する。その際、供試体内部の  $40\sim 200\text{nm}$  の空隙量を埋めることにより、 $6\text{nm}\sim 40\text{nm}$  の空隙量が増加し、結果的に総空隙量が低下する。

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、長期的に圧縮強度が増加する。
- ・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。
- ・シラス中の非結晶質は、長期的な圧縮強度と遮塩性能の向上に寄与する C-S-H を生成する。
- ・シラス中の粘土鉱物は、塩化物イオンの固定などに寄与するアルミネート系水和物を生成する。

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。
- ・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、粘土鉱物を含む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、非結晶質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章は本章であり、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。

本論文の検討結果を総合的に判断して、シラスを建設材料に用いた際のシラス中の鉱物の適合性を表-8.1に示す。また、本論文で使用したシラスを表-8.1に適合し、建設材料への適合性をまとめたものを表-8.2に示す。

表-8.1 シラス中の鉱物の各建設材料への適合性

シラスの粒径		粒径 5~0.3mm	粒径 0.3mm 以下	粒径 0.3mm 以下
鉱物名		石英・斜長石類 などの結晶鉱物	ガラス質 などの非結晶質	ハロイサイト などの粘土鉱物
混和材	圧縮強度	× 効果なし	◎ 長期的に寄与	× 効果なし
	遮塩性	× 効果なし	◎ 遮塩性の向上	× 効果なし
	塩化物 イオン の固定	× 効果なし	△ 固定する生成物 の量は少ない	◎ 固定する生成物 の量が多い
シラスコンクリート		◎ 細骨材としての役割	◎ ・圧縮強度へ寄与 ・遮塩性能の向上	— シラスコンクリート には含まれていない
廃石膏を用いた 地盤改良材		× 効果なし	△ 固定する生成物	◎ フッ素を固定
ジオポリマー		△ 活性は低い	◎ 強度発現に寄与	◎ 強度発現に寄与
備考			二次シラスに多く含 まれる	入戸火砕流由来のシ ラスよりも先に堆積 したシラスに含まれ る

表-8.2 本実験で使用したシラスの各建設材料への適合性

	混和材	シラス コンクリート	廃石膏を用いた地 盤改良材	ジオポリマー
阿多シラス	○	×	◎	◎
入戸火砕流由来 のシラス	○ ※比較的容易に分 級できる場合は◎	◎	×	×
吉田シラス	◎	×	×	◎

以上より、シラスの粒度分布や堆積時期が明らかになれば、シラスの建設材料への有効活用が可能である。

最後に、鹿児島県では、厄介者と言われ続けてきたシラスが南九州になくなくてはならない有効な資源であることを広め、シラスを用いた建設材料を如何に社会基盤に活用していくことが求められている。したがって、本研究の成果が、シラスのさらなる建設材料への活用を加速させる一助になれば幸いであることをここに付記する。

## 謝 辞

本論文は、(主査) 武若耕司教授、(副査) 山口明伸教授、(副査) 審良善和准教授、(副査) 酒匂一成准教授のご指導の下、鹿児島大学大学院理工学研究科物質生産工学専攻建設システム工学講座コンクリート研究室において取りまとめたものです。

鹿児島大学大学院 教授 武若耕司 先生には、主指導教員および本論文における主査として、ミーティングやゼミ、国内の学会など様々な学びの機会を与えて頂き、平素から熱意をもってご指導して下さいました。また、論文の指導だけでなく、研究者として必要な心構え、姿勢など、熱心なご指導を賜りましたことに深く感謝申し上げます。武若先生の日々研究や勉強を欠かさず、探究心や勉学に対する姿勢を見習い今後も精進していきたいと思えます。今後もシラス関連でご相談させていただくこともあると思いますが、ご指導とご鞭撻の方向卒よろしく願いいたします。

鹿児島大学大学院 教授 山口明伸 先生には、本論文の副査として、学位論文として終着点や本研究の今後の展望などで多くのアドバイスを頂きました。特に、学会や公聴会などの発表練習のときに、私がうまく説明できないとき、山口先生は、欠点を的確に指摘し、解決の糸口を提示して、進むべき道を示して下さいました。また、研究の基本だけではなく、研究の面白さをご教授頂きました。深く感謝申し上げます。今後は、燃焼灰関連で共同研究を行うと思いますが、変わらずのご指導のほどよろしく願いいたします。

鹿児島大学大学院 准教授 審良善和 先生には、本論文の副査として、本研究の方向性等親身にご相談にのって頂きました。また、ご多忙の中、夜遅くまで論文添削など、親身に指導して下さいました。私が研究に関する質問をした際も、細部にまで説明して下さり、的確にアドバイスして下さいました。審良先生のご助言がなければ、本論文は完成しなかったと言っても過言ではありません。深く感謝申し上げます。今後とも研究でご相談させていただくと思いますが、その際はよろしく願いいたします。

鹿児島大学大学院 准教授 酒匂一成先生には、本論文における副査として、主に博士論文の在り方や研究の進め方に関して、様々なご助言を頂きました。特に専攻ゼミでは、的確かつ重要な指摘を受け、研究や論文の作成を進める上で大変勉強になりました。本当にありがとうございました。

鹿児島大学大学院 助教 小池賢太郎先生には、私が入学した際の博士課程3年生でした。入学後は、大学の先輩として実験装置の使い方や、実験設備などを教えていただきました。助教になられてからは、研究に関するご助言を多数いただきました。本当にありがとうございました。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 技術部 統括技術長 前村政博 技術専門職員には、私が社会人で大学に常駐していなかったため、研究室の学生さんたちに実験をして頂くときのサポートを快くして頂いていました。スムーズに実験ができたのも前村さんのおかげであります。本当にありがとうございました。

東京工業大学 名誉教授 大即信明 先生には、私が学生の時に取り組んだ修士論文のご指導を通じてコンクリート工学の奥深さを教えて頂きました。博士課程入学の際も事前に武若先生と山口先生にお声掛けしていただいたために、スムーズに入学することができました。また、入学後も度々研究についてのご相談にのって頂き、とても心強く感じました。厚くお礼申し上げます。

九州大学 工学研究院 教授 濱田秀則 先生には、本論文について主に塩水との反応性について、貴重なご意見を頂きました。また、水銀ポロシメータを快くお貸しして頂きました。厚くお礼申し上げます。シラスを用いた供試体の海水練りの研究など、今後ともよろしく願いたします。

九州大学 工学研究院 技術専門職員 山本大介 様には、水銀ポロシメータの使い方や測定を行う際の試料の前処理など、丁寧に教えていただきました。その結果、本論文の核となるデータが取れました。厚くお礼申し上げます。

鹿児島大学 名誉教授 北村良介 先生には、採取したシラスの性質やシラスの成り立ちなど、シラスの物性に関する面や地盤工学の面から、様々なご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

今回、私が論文を作成するにあたり、私が鹿児島工業高等専門学校 技術室に在籍しながら実施できた研究であり、多大なるサポートを頂いた技術室の皆様感謝する気持ちで溢れています。入学時に大学院への入学を快く受け入れて頂いた技術室長の大島英夫 事務部長（現東京工業高等専門学校 事務部長）、技術長の山下俊一 技術専門員、副技術長の木原正人 技術専門員に感謝いたします。特に、山下俊一技術長には、入学するに関して多大なる協力を頂きました。加えて、技術室業務関連の調整や業務に関する様々な相談に乗っていただき、大変感謝しております。木原正人副技術長には、同じ学科担当の上司として、

私が学科関連業務で悩んでいるときに適切なアドバイスを頂きました。木原副技術長のご助言のおかげで、今もスムーズに業務ができています。ありがとうございました。

また、技術室の皆様には、私の博士課程入学に際し、ご理解を頂きました。加えて不在中の業務を代行して頂くこともあり、大変ご迷惑をおかけいたしました。心からお礼申し上げます。

私の業務である学科支援先の都市環境デザイン工学科の教職員の皆様には、私の博士課程進学に際し、ご理解とご協力を頂きましたことを心からお礼申し上げます。

都市環境デザイン工学科 教授 池田正利 先生には、同じコンクリート分野を研究する先生として、論文の進展具合や研究に関するご助言をいただきました。また、材料実験室および関連機器類を快くお貸ししていただきました。本当にありがとうございました。

私が入学する前に惜しくも他界された都市環境デザイン工学科 教授 故 前野祐二先生からご生前に頂いたご助言や励ましの言葉は、研究の遂行に関して何よりの励ましとなりました。ここに感謝の意を表します。

今回の論文を取り纏めるにあたり、多数の供試体と膨大なデータ収集が必要でした。これらの作業を担っていただいたのが、武若・山口・審良・小池研究室の所属学生の皆様です。これまでに携わっていただいた主な学生さんは、村田純孝（現パシフィックコンサルタン株式会社）氏、里山永光氏、福永和生氏、岩井迫蘭氏、馬場崇吉郎氏、帆足理沙氏には、試料の調整から、日常のデータ収集を実施していただきました。特に、村田純孝氏は私が博士課程 1 年とき、共に研究を行ってきました。一年間という短い期間だけでしたが、村田君は、常に自分の意見を持ち、打合せの際に様々な提案をしていただき、こちらも勉強になりました。また、自身の研究テーマがありながらも、大量の供試体作製依頼や粉砕依頼も快く引き受けていただきました。この時期に作製した供試体がなければ、本論文は完成していないと言っても過言ではありません。村田君には、感謝の気持ちでいっぱいです。心からお礼申し上げます。ありがとうございました。里山永光氏は、村田君の後任として、私が博士課程 2 年から今までの間、共に研究を行ってきました。里山君には、供試体作製のご協力や学外での分析など私の無理なお願いにも快く対応していただき助かりました。心よりお礼申し上げます。ありがとうございました。

そして、私の博士課程生活を豊かにしていただいたコンクリート研究室の皆様にも心からお礼申し上げます。ありがとうございました。

最後に、私が社会人生活と学生生活の二足のわらじを始めることに理解を示していただいた両親をはじめ、陰ながら日常生活や研究の支えになっていた家族に心から感謝し、本論の結びといたします。

2018 年 3 月 福永 隆之