

(一財) 港湾空港総合技術センター
令和 7 年度 研究開発助成 成果報告書

助成番号 : 令和 7 年 2 月 25 日付 第 15- 5 号

研究開発項目 : (8) 港湾, 海岸, 空港及び海洋施設の建設・維持管理に関する
ものに関するもの

火山堆積物を用いた海水練りコンクリートの
港湾構造物への適応に関する基礎的研究

令和 8 年 4 月 30 日

九州大学

福永隆之

目次

第1章 はじめに.....	1
第2章 既往の研究.....	2
2.1 はじめに.....	2
2.2 シラス.....	2
2.2.1 シラスの概要.....	2
2.2.2 シラスを細骨材として利用した検討.....	3
2.2.3 シラスを混和材として利用した検討.....	11
2.3 海水練りコンクリート.....	13
2.3.1 建設材料における海水利用の概要 ¹⁹⁾	13
【参考文献】.....	16
第3章 異なる暴露環境下における海水練りシラスコンクリートの 水和反応性に関する 検討.....	18
3.1 はじめに.....	18
3.2 本実験で使用了材料について.....	18
3.2.1 シラスについて.....	18
3.2.2 海水について.....	20
3.3 実験概要.....	20
3.3.1 使用材料.....	20
3.3.2 配合.....	20
3.3.3 圧縮強度試験.....	22
3.3.4 細孔空隙量試験.....	22
3.3.5 XRD 試験.....	23
3.3.6 水酸化カルシウム生成量.....	24
3.3.7 シラスの反応率試験.....	24
3.4 結果と考察.....	26
3.4.1 圧縮強度試験結果.....	26
3.4.2 細孔空隙量試験結果.....	27
3.4.3 水和物の同定について.....	29
3.4.4 CH およびシラスの反応について.....	29
3.5 本章のまとめ.....	31
【参考文献】.....	31
第4章 海水練りシラスコンクリートに対する犠牲陽極方式電気防食の適用.....	32
4.1 はじめに.....	32
4.2 実験概要.....	32

4.2.1	供試体概要	32
4.2.2	電気防食概要	34
4.3	測定項目	34
4.3.1	初期塩化物イオン含有量の定量	34
4.3.2	電気防食	34
4.4	結果と考察	35
4.4.1	塩化物イオン含有量の測定結果	35
4.4.2	防食電流の経時変化	35
4.4.3	自然電位	35
4.4.4	復極量	37
4.4.5	腐食速度	38
4.4.6	コンクリート抵抗	38
4.5	まとめ	39
	【参考文献】	39
第 5 章	結論	40
5.1	本研究の結論	40
5.2	今後の課題	41

第1章 はじめに

島国である日本は 993 の港湾を有しており、その多くはコンクリート構造物である。港湾は、国民生活と産業活動を支える重要な物流生産基盤である。そのため、これらのコンクリート構造物の維持管理は重要である。

近年、離島や過疎化地域において、少子高齢化や財政的な理由により、コンクリートプラント自体の運営が確保できなくなっている現状である。その結果、その地域のインフラ維持のためには都度、簡易プラント等を設置しての維持工事も想定され、その場合に海岸線に近い地域では海水も使いこなす必要性が考えられる。

また、日本は離島を多く有しており、その中でも九州地方は長崎県や鹿児島県など多くの離島を有する地域である。離島における淡水の確保は生活するうえで重要である。特に、九州地方における離島は、サンゴ礁が隆起してできた島が多数あり、淡水の確保が難しい。そのため、地域によっては、人の健康や生活の必要なところにのみ水利用し、それ以外の産業では、海水を利用せざるを得ない状況となってきた。

前述したようにコンクリートの練混ぜ水に海水を用いる技術の開発は、重要である。しかし、海水を練混ぜ水に使用した研究は、強度などの物理的性質を報告する研究が主であり、海水を用いた際のセメントの反応性や地域の素材を用いた検討はなされていない。加えて、海水練りの研究では、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの副産物を用いた検討が主である。しかし、CO₂ 排出削減の観点から、高炉の閉鎖や石炭火力発電所の減少により、これら混和材の生産量が低下し、将来的に混和材の確保が難しくなる可能性がある。そのため、これらの代替材料が望まれている。

代替材料の一つの答えとして火山堆積物の活用が挙げられる。日本は、111 もの活火山を有しており、その年代で噴火を起こしている。これらの材料は、フライアッシュと同等の性質を有しているが、あまり活用されていないのが現状である。そのため、これらの材料を活用する技術が今後必要になってくる

そこで本研究の目的は、港湾構造物を対象とした、火山堆積物と海水を組合せたコンクリートの活用方法の提案である。具体的には、火山堆積物をもちいた海水練りコンクリートを作製し、(1)火砕流堆積物を用いた海水練りの特性把握、(2)海水練りコンクリートの耐久性の定量評価および最終目標の(3)火砕流堆積物と海水を用いた環境低負荷型建設材料の提案を目指す。

第2章 既往の研究

2.1 はじめに

本章では、シラスの一般的な性質ならびにシラスおよび海水の建設材料への利用に関する既往の研究や報告について調査および整理を行い、シラスおよび海水を建設材料に使用することになった経緯や建設材料への活用方法、海水練りシラスコンクリートの既往の研究での課題について提示した。防食に関しては、既往の研究のうち、本研究に関連するものについて述べた。2.2ではシラスの概要及び建設材料への利用に関して述べた。2.3では塩害と海水練りコンクリートに関して述べた。2.4ではコンクリート中鉄筋の腐食および測定手法に関して述べた。2.5では電気防食工法に関して述べた。2.6では海水練りシラスコンクリートの物性および腐食特性に関して述べた。

2.2 シラス

2.2.1 シラスの概要

シラスは、一般にカルデラから高温のマグマが多量のガスを含んで噴出する際に、火山ガラスを主な成分とする熔融物質の破片および粒子が高温のガス状態となって流下し、堆積、熔融してできた発泡状の物質、いわゆる火砕流堆積物の総称として使用されるが、もともと軽石を含む白色砂質堆積物を示す鹿児島県地方の方言に由来し、その語源は「白砂」または「白洲」であり、正式な岩石名は「軽石凝灰角岩」という¹⁾。既往の研究^{例えば 1), 2), 3), 4) など}よりシラスの組成は大部分が火山ガラスであり、約80%含まれている。その他には輝石、斜長石が含まれている。また、主な組成である火山ガラスは中に多くの気泡が含まれており、空隙の多い発砲状のものである。

南九州には多く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⁵⁾。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。この火砕流は広範囲に降り注ぎ、近年の報告では、鹿児島県におけるシラスの堆積物は750億 m³といわれている⁶⁾。

このように堆積したシラスは、大きく次の3種類に区分できる。浸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、浸食、運搬作用により水中およ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シラスを地山シラスという。噴出源によってシラスの堆積年代が異なり、物性も異なる。

表-2.1 南九州で起きた大規模噴火⁵⁾

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
鬼海アホカヤ噴火	約 7300 年前	鬼海カルデラ	幸屋火砕流

2.2.2 シラスを細骨材として利用した検討

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まとめる。

半溶結状態で固化したシラス地層は、乱さない状態では粒子間にかかなり強い固結力を持つ岩状の性質を示すが、一度乱すとこの固結力は完全に失われ、ミクロンオーダーの微粒子分から数 10cm にも及ぶ軽石塊までを含んだ粒状態になることから、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きた^{(例えば 7), 8), 9) など}。しかしながら、福島ら⁷⁾が、シラスは、微粒子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、近年では環境保全、海洋資源の保護の観点から採取に関して規制されるようになり、年々採取が困難になりつつある。このような中、国土交通省九州地方整備局では、九州地区におけるコンクリート構造物建設の今後の在り方を検討するため、2002 年に「九州地区長寿命コンクリート構造物検討委員会」を設置し、その検討項目の 1 つとして、九州地区で発生する低品位・代替骨材の土木コンクリート構造物への適応性について検討を開始した。その成果は、2005 年の施行案を経て、2008 年 3 月に「九州地区における土木コンクリート構造物の設計施工指針(案)」に盛り込まれるに至った¹⁰⁾。

この骨材資源に関する問題は、九州各県でも独自の検討を余儀なくされた。鹿児島県では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、シラスを細骨材として利用するための研究が本格的に行われるようになった¹¹⁾。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、鹿児島県により「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))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。

2.2.2.1 シラス細骨材について

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が含まれている。マニュアル(案)では、このうち、地山シラスで呼び寸法 5mm の網ふるいにとどまるものを除去したものをシラス細骨材と称している。このため、シラス細骨材中には、0.15mm 以下の粒径のものが全体の 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、単位水量の増加を引き起こす。しかし、武若ら¹²⁾は、シラスの微粒分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と報告している。さらに、福永¹³⁾はシラスのポズラン反応は材齢 91 日以降に顕著に現れ始めると報告しており、硬化コンクリートの材齢後期における品質改善への寄与が期待できる。加えて、微粒分を除去しないことでエネルギーやコストが削減でき、廃棄物を出ないことから、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¹¹⁾。

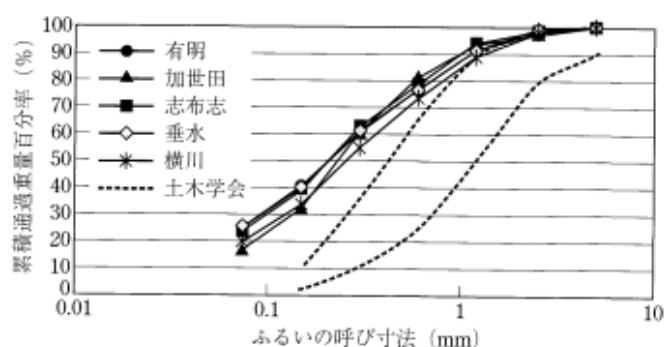


図-2.1 シラスの粒度分布¹⁰⁾

2.2.2.2 シラス細骨材の品質について

2.2.1 に述べたように、シラスは南九州に広範囲に分布しており、その堆積年代や噴出カルデラの違いによって数種類に分類され、それぞれ大きく品質が異なることが知られている。前田ら¹⁴⁾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、全体の 60%を占め、最も広範囲に分布している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、表乾密度は川砂と比べて 2 割ほど小さく、吸水率は産地によってバラつきが大きく、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 画像を示す。シラスの粒子は角ばっており、表面には凹凸が多く確認でき、さらに密度、吸水率の結果を踏まえると、多孔質で吸水性のある材料であることが分かる。また、粗粒率は川砂と比べおよそ半分の値であり、微粒分混入率が大きいことから、全体的に粒径は小さく、75 μ m 以下の微粒分を多く含んでいることが分かる。次に、鹿児島県各地に堆積したシラスの物性値を図-2.3 に示す。図-2.3 に示すように、シラスは発生源が同じでも物性値のばらつきが大きい材料である。

表-2.2 一般的なシラス細骨材の諸物性値 ¹⁴⁾

	一般的な 川砂	シラス		
		最少～最大	平均	標準偏差
表乾密度 (g/cm ³)	2.5～2.7	2.1 ～ 2.3	2.18	0.04
吸水率 (%)	1～3	2.5 ～ 11.3	4.97	1.61
粗粒率	2～3.5	1.1 ～ 2.1	1.46	0.21
実積率 (%)	55～65	47～64	55.1	3.36
微粒分量 (%)	～5	16～28	23.8	4.27

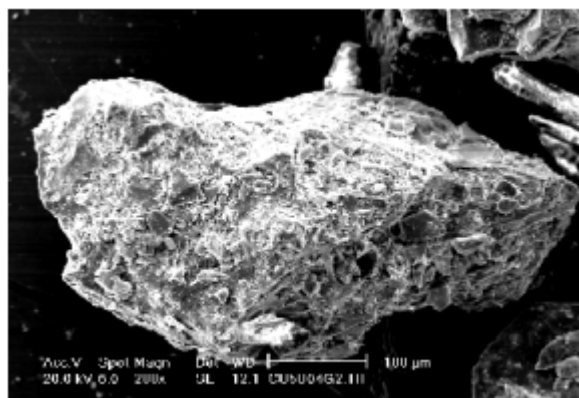


図-2.2 シラスの SEM 画像 ¹²⁾

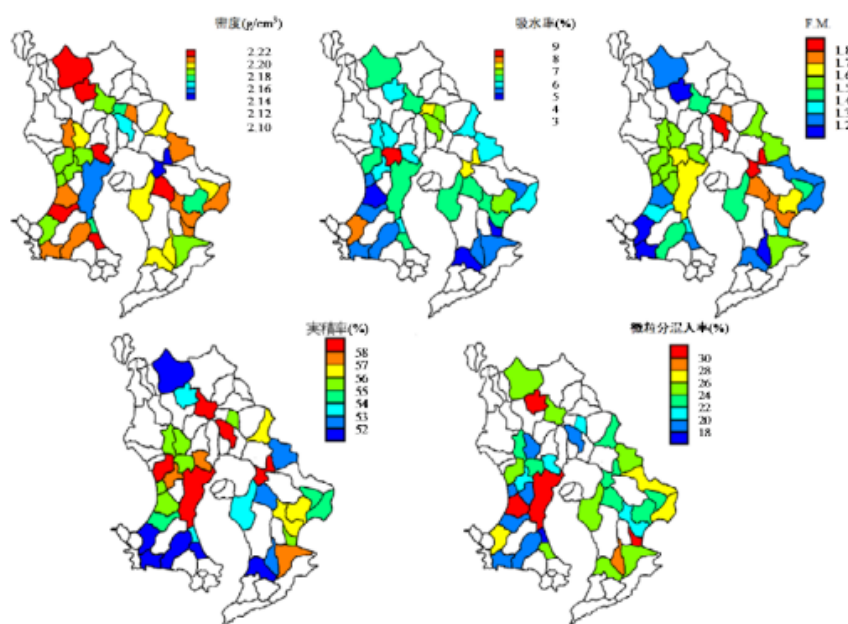


図-2.3 鹿児島県各地における入戸火砕流由来のシラスの物性値 ¹⁴⁾

各地域で採取したシラスの化学組成を表-2.3 に示す。すべてのシラスにおいて、SiO₂ が 70%程度含まれており、次いで Al₂O₃ 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 7%程度含まれている。武若 ¹⁰⁾は、シラスの鉱物組成において、火山ガラ

スが 60%近くを占めることから、 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。一般に非晶質シリカを 60%以上含む骨材には、ポゾラン反応を起こすものが多い。

前田ら¹⁴⁾は、シラス自身のアルカリ反応性についても評価している。シラスを構成する主な鉱物である火山ガラスは約 60%含まれているため、ほとんどのシラスが潜在的にアルカリシリカ反応性を有しているが、天然材料であるシラスは同時にポゾラン反応性を有しているため、実用にあたっては有害な反応が生じるものはないと評価している。しかし、これらの報告は、入戸火砕流由来のシラスが対象のため、ほかの火砕流由来のシラスに関する検討は行われていない。

表-2.3 一般的なシラス細骨材の諸物性値¹⁰⁾

シラスの産地	有明	加世田	志布志	垂水	横川
SiO_2	69.83%	70.01%	69.86%	69.18%	67.65%
TiO_2	0.28%	0.23%	0.29%	0.26%	0.24%
Al_2O_3	14.46%	14.35%	14.43%	14.41%	14.19%
Fe_2O_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%
Na_2O	3.79%	3.81%	3.67%	3.84%	3.96%
K_2O	2.61%	3.82%	2.65%	3.45%	3.73%
P_2O_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%	—

2.2.2.3 シラスコンクリートの配合設計について

武若ら⁸⁾や川俣ら¹⁵⁾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、以下のように報告している。

- ① シラスコンクリートは、単位水量の増加に伴う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。

これらのフレッシュ性状の結果により、表-2.4のような配合設計資料が提案されている¹¹⁾。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¹¹⁾。これにより、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持つ減水剤を用いることを原則としている。ただし、これは入戸火砕流由来のシラスが対象であり、ほかの火砕流由来のシラスに関する検討は行われていない。

表-2.4 プレーンシラスコンクリートの配合設計資料¹¹⁾

骨材最大寸法 (mm)	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位水量 (kg/m ³)	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 1 cm の増減に対し		補正しない	3 kg/m ³ 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 ³ 減増
	水セメント比 50% 未満	1% 増減	3~4 kg/m ³ 減増
細骨材率 1% の増減に対し		—	1.5 kg/m ³ 減増
実積率 1% 増減に対し		補正しない	2.1 kg/m ³ 減増
骨材最大寸法 13 mm の場合		補正しない	10 kg/m ³ 増
骨材最大寸法 40 mm の場合		補正しない	5 kg/m ³ 減
O.P.C から高炉 B 種に変えた場合		補正しない	2 kg/m ³ 減

2.2.2.4 シラスコンクリートの各種物性について

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、シラス中の微粒部がポゾラン反応を発揮し、長期強度の発現に寄与する。武若ら¹⁰⁾は、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と比較して 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している（図-2.4）。また、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% 程度小さい値を示すことが報告されている（図-2.5）¹¹⁾。

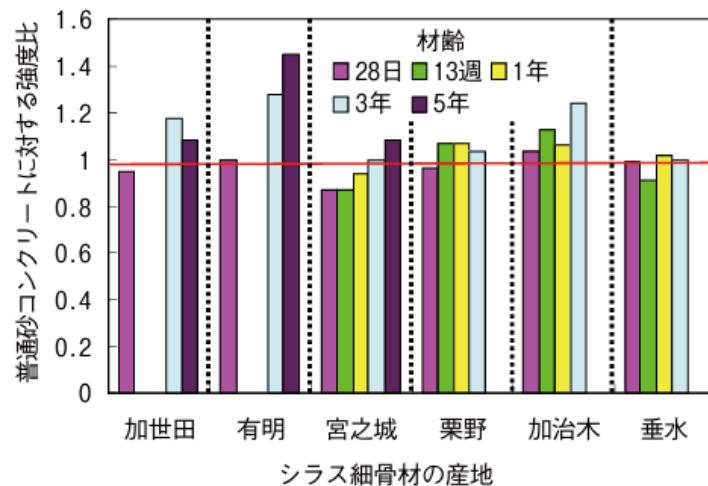


図-2.4 シラスコンクリートと普通砂コンクリートの圧縮強度比の経時変化
(鹿児島県のモデル工事において W/C を同一として用いたものを比較¹⁰⁾)

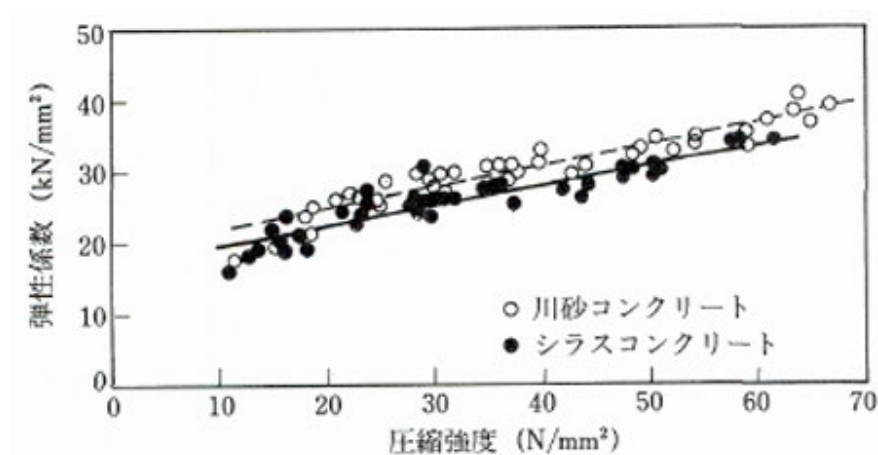


図-2.5 圧縮強度と弾性係数の関係¹¹⁾

2.2.2.5 シラスコンクリートの遮塩性能について

里山ら¹⁶⁾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年目の経過を報告している。図-2.6に示すように、シラスコンクリートは、高炉セメントを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年経過後も塩分は3cm程度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かけの拡散係数(図-2.7)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が確認できる。さらに、これらの結果をもとにひび割れ発生までの期間の予測を行い、結合材にOPCを用いた場合、進展期までを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1.7倍まで、ひび割れ発生までの期間を遅らせることができると報告している。(図2.8)

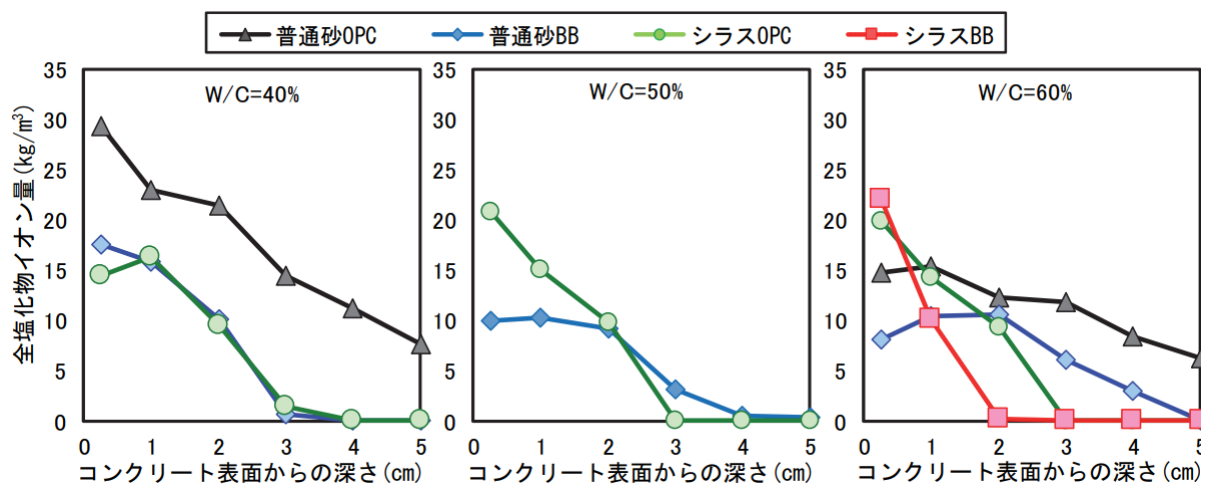


図-2.6 海洋環境下に 10 年暴露したシリスカンクリートの全塩化物イオン量分布 ¹⁶⁾

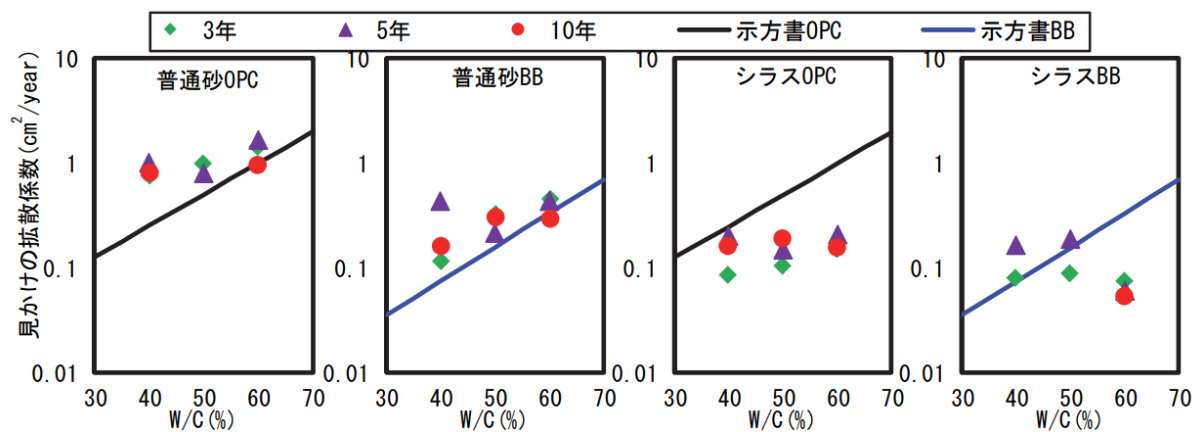


図-2.7 海洋環境下に 10 年暴露した供試体の見かけの拡散係数 ¹⁶⁾

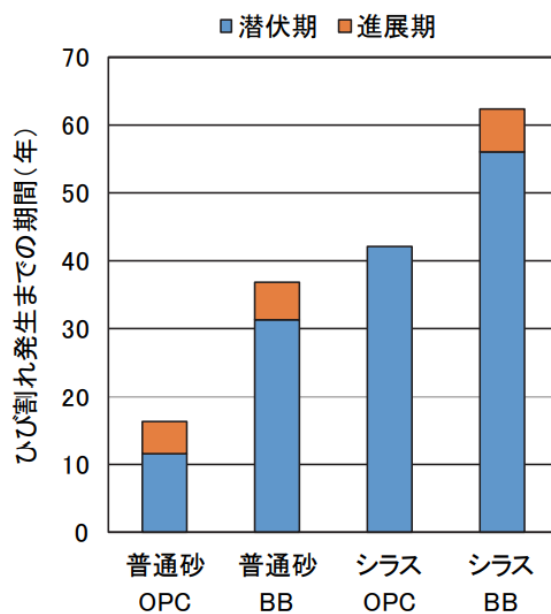


図-2.8 ひび割れ発生までの期間 ¹⁶⁾

2.2.2.6 アルカリ骨材反応に対する耐久性

前田ら¹⁴⁾は、シラスコンクリートのアルカリ骨材反応性について以下のように報告している。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-2.9）。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-2.10）。これらの結果より、アルカリ骨材反応に関して、シラスに含まれる非晶質部は、潜在的にアルカリ骨材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量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。

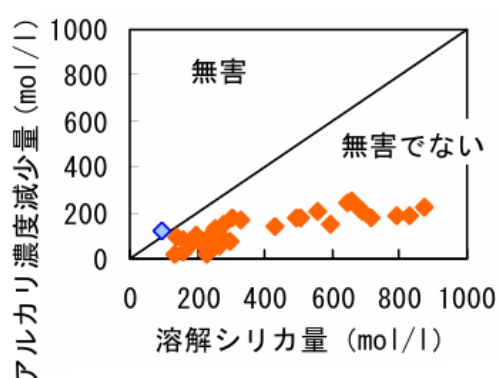


図-2.9 化学法の試験結果¹⁴⁾

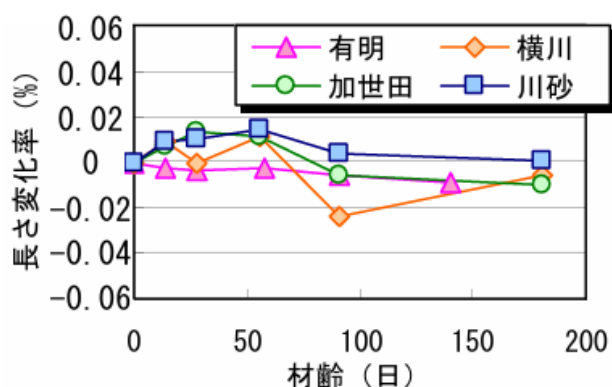


図-2.10 モルタルバー法の試験結果¹⁴⁾

2.2.3 シラスを混和材として利用した検討

シラス中には、非晶質が含まれており、ポゾラン活性を有している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¹²⁾は、コンクリート用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ーン値に調整し、実験的検討を行っている。この検討によると、非晶質の含有割合が高いシラスのブレーン値を $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 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、粉砕後の粒子の状況は、比較的均一である。一方、結晶質の含有割合が多くなると、同一のブレー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-2.11）。また、シラスのポゾラン反応によって、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。さらに、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-2.12）

表-2.5 図-2.11, 12 に用いられたモルタルの条件¹²⁾

Type of Cement	Mineral Admixture Blended			Type of Fine Aggregate	Curing Period in Water
	Type	Specific Surface (cm ² /g)**	Content (%)****		
Ordinary Portland Cement (OPC)	None			Toyoura Sand	7 days 14 days 28 days 3 months 6 months 1 year 2 years 3years
	A-Type Shirasu*	3000 5000 7000 6 μ m***	5 15 30		
	A-Type Shirasu Milled by Jet Mill	6 μ m ***			
	B-Type Shirasu*	3000 5000 7000			
	C-Type Shirasu*	3000 5000 7000			
	D-Type Shirasu*	3000 5000 7000			
	Fly-Ash	5000			

* Milled by vibration mill ** Target value
*** Mean size of Particles **** % by cement weight

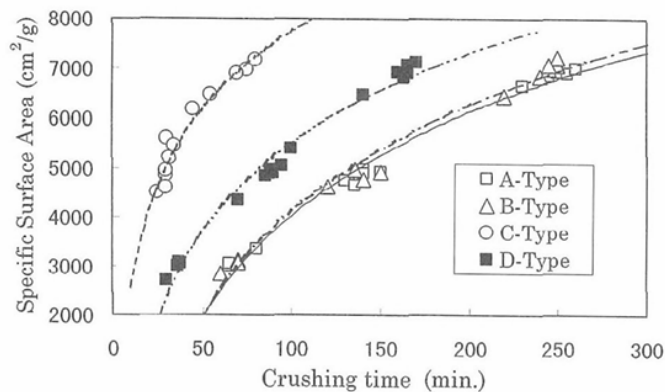


図-2.11 各シラスの粉砕時間とブレン値の関係¹²⁾

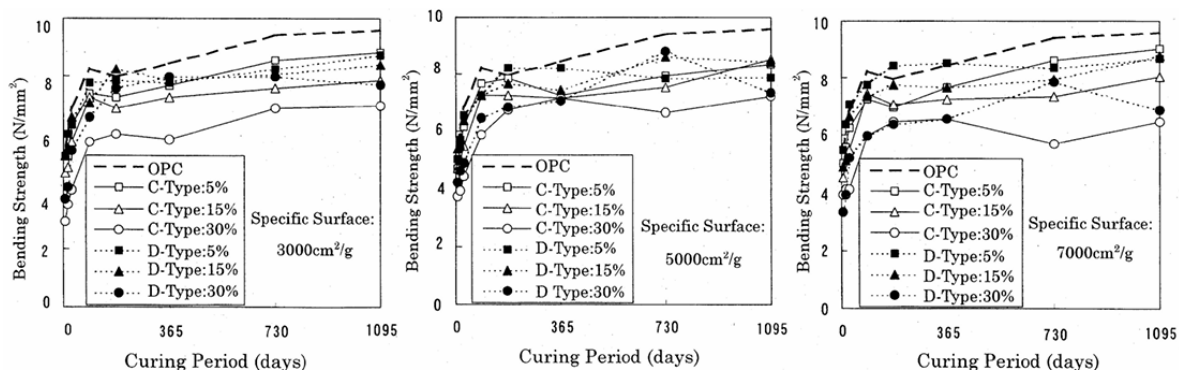


図-2.12 各シラスとフライアッシュを用いた供試体の圧縮強度¹²⁾

友寄ら^{17),18)}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て作製した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可能性があることを報告している (図-2.13)。

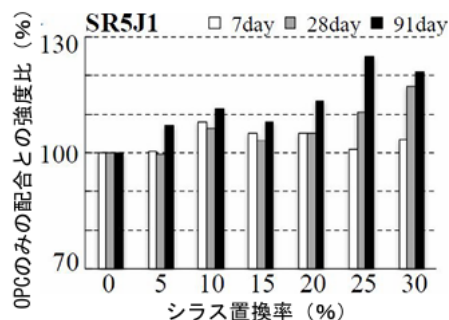


図-2.13 シラスの平均粒径を $1\mu\text{m}$ まで粉砕したモルタルの強度比¹⁷⁾

また、福永¹³⁾は阿多シラス、串良シラス、横川シラス、吉田シラスの4つのシラスの混和剤への適応可能性について、10、20、30%と異なる3つの混和率でセメントペーストおよびモルタルを作製し、圧縮強度および塩化物イオン反応性について検討し、シラスを混和材として用いた場合、材齢の経過に伴い強度が増加し、材齢2年以降も強度の発現が起こると報告している。また、シラスを混和した場合、塩水浸漬環境下では、塩水により供試体内部のアルカリ濃度が高まることでシラスの反応率および反応速度が促進されることを報告している。

2.3 海水練りコンクリート

2.3.1 建設材料における海水利用の概要¹⁹⁾

コンクリート材料における練混ぜ水および養生水に海水を淡水の代替材料として用いることは、世界的な人口増加や急激な都市化による、将来的な飲用水不足への解決や、水道設備のない遠隔離島での施工、東日本大震災のような激甚災害発生時の緊急工事、上水道設備が未整備の発展途上国における沿岸部の土木事業など淡水の供給が困難となる場合の解決策の一つとして期待されている。無筋コンクリートの材料として海水を用いることは特に不都合がないことが報告されており、また既に民間により高性能なコンクリートの材料としての研究・実用も進められている。ただし、海水練りコンクリートは、コンクリート体積当たり約 3kg/m^3 の塩化物イオン量となり鉄筋腐食の懸念から、日本を含む各国の基準値を超えており、鉄筋コンクリートの練混ぜ水としての利用は現状認められていない。しかし、コンクリート構造物の設計法が「仕様規定型」から「性能照査型」へと移行しつつある中で、今後は性能照査型の考えに合致した海水利用の在り方を考えていくことが望まれる。性能照査型においては「施工中および設計耐用期間中、構造物の性能が、要求性能を満足していることを確認することを原則とする」という考えであり、海水利用のコンクリートにおいてもこの原則に従えばいいと考えられる。そのため、現行の大部分の基準・規格では海水利用のコンクリートの適用は制限されているのが実態であるが、性能照査を適用することにより、海水利用のコンクリートの性能を正しく評価した上で実構造物に適用していくことが可能になると考えられている。

2.3.3.1 海水練り OPC の反応性

斎藤²¹⁾らは、練混ぜ水に海水を用いた場合の普通ポルトランドセメント（以下、OPC）中の構成鉱物の反応性について報告している。図-2.14に OPC 供試体の各構成鉱物反応率の経時変化を示す。シリケート相である C_3S および C_2S の反応率における海水練り（SW）と蒸留水練り（DW）の相違に着目すると、反応初期である材齢3日では、シリケート相の反応率は同等、もしくは蒸留水練りよりも海水練りが高い値を示している。しかし、材齢7日または28日において同等の反応率となり、材齢91日で海水練りよ

りも蒸留水練りのほうが高い反応率を示すことから、海水練りは蒸留水練りと比較し、材齢初期におけるシリケート相の反応を促進する一方、材齢後期における反応を若干低下させる傾向にあることを報告している。一方、間隙相である C_3A および C_4AF の反応率はシリケート相とは異なり、反応初期の材齢 3 日から、海水練りの各間隙相の反応率は蒸留水練りと比較して低い値を示している。また、材齢の経過に伴い海水練りの供試体の反応は大きく停滞し、材齢 91 日では蒸留水練りと海水練りで各間隙相の反応率に 35% 程度の大きな差が生じている。このことから、間隙相である C_3A および C_4AF の反応性状は、反応初期から海水練りの影響を顕著に受ける傾向にあることを報告し、その理由を C_3A 周囲の緻密なゲル水和物の生成と絡めて考察している。材齢 91 日時点で間隙相の水和反応により生成するアルミネート系水和物総和量は、蒸留水練りが 17% 程度であるのに対し、海水練りは 11% と留まり、間隙相反応率との整合性が確認されている。相組成の変化に関しては、蒸留水練りの場合は材齢の経過に伴いエトリンガイトからモノサルフェートへの転化が生じているのに対し、海水練りでは材齢経過後エトリンガイトやモノサルフェートが生成せず、Friedel 塩が最も多く生成すると報告している。

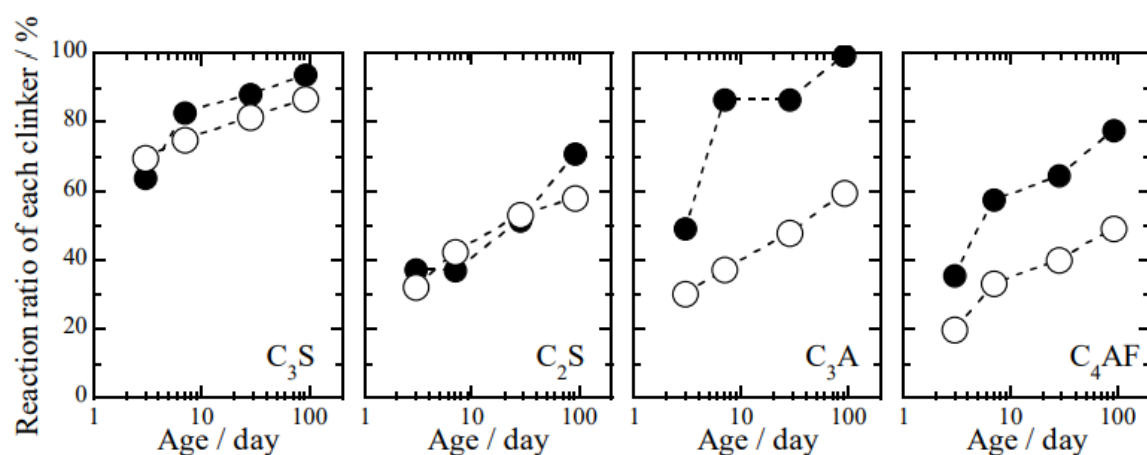


図-2.14 OPC ペースト中のクリンカー反応率の経時変化 ●:DW ○:SW²¹⁾

2.3.3.3 海水練り OPC の強度特性

池部²⁴⁾は、各種セメントを用い、JIS R 5201 に準じて圧縮強度、曲げ強度を評価している。材齢 3 日まで細骨材に碎石の圧縮強度および曲げ強度は海水を用いた場合のほうが淡水よりも大きくなるが、材齢の進行に伴い、材齢 7 日ではその差が小さくなり、あるいは中には下回ったものもあり、材齢 28 日では、ほとんどが淡水よりも下回ったとしている。同様に、明石ら²²⁾も、材齢 7 日までは淡水モルタルよりも海水モルタルのほうが大きい曲げ・圧縮強度を示すが、材齢 28 日では同程度か、淡水モルタルのほうが大きい値を示すとしている。また、竹田ら²⁵⁾の $W/C=50\%$ のモルタルによる試験結果でも、OPC を用いた条件では、材齢 7 日の圧縮強度は、上水道水と海水による差異はほとんどないが、材齢 28 日では海水のほうが小さくなることが示されている (図-2.19, 20)。

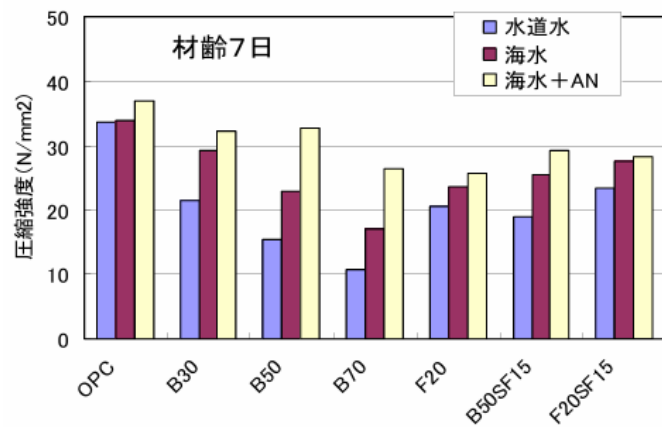


図-2.19 圧縮強度（材齢 7 日）²⁵⁾

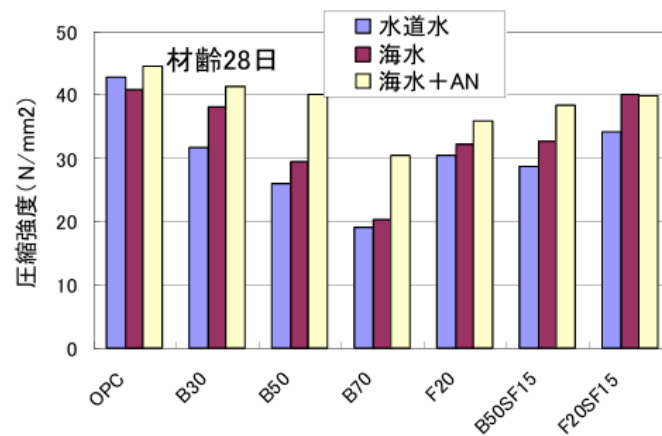


図-2.20 圧縮強度（材齢 28 日）²⁵⁾

【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) 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
- 6) 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
- 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，Vol.42，No.3，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) 福永隆之：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，鹿児島大学博士論文，pp.27-70，2018
- 14) 前田総，武若耕司，山口明伸，湊田和樹：コンクリート用細骨材のシラスの諸物性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.2069-2074，2006
- 15) 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
- 16) 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
- 17) 友寄篤，野口貴文，神山研一，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
- 18) 友寄篤，野口貴文，神山研一，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

- 19) 大即信明, 濱田秀則, 竹田宣典, 今本啓一, 山路徹, 羽渕貴士, 西田孝弘: 委員会報告書 コンクリート分野における海水の有効利用研究委員会報告書, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, 2014
- 20) 斎藤豪, 菊池道生, 多田直央, 佐伯竜彦: 海水練りセメントペースト供試体の水和反応解析, Journal of Society of Inorganic Materials, Japan, セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学/無機マテリアル学会編, Vol.21, pp.231-241, 2014
- 21) 池部緑: 各種セメントの淡水, 海水練り比較試験, セメント・コンクリート, No.146, pp.16-22, 1959

第3章 異なる暴露環境下における海水練りシラスコンクリートの 水和反応性に関する検討

3.1 はじめに

これまでに、海水を練混ぜ水および養生水として利用した際の封緘養生での圧縮強度は検討されている。本章では、海水を練混ぜに用いたシラスコンクリートの暴露環境の違いが強度や反応性について及ぼす影響を明らかにするため、ペースト・モルタル・コンクリート供試体にて、養生条件を変更し、強度の測定および反応性の定量を行った。

3.2 本実験で使用した材料について

3.2.1 シラスについて

表-3.1 にシラスの化学組成を示す。本実験では、細骨材として横川シラスを用いた。横川シラスは、約 3 万年前に始良カルデラで生じた入戸火砕流によって南九州に堆積した火砕流堆積物であり、そのまま堆積した状態で、150 μ m 以下の微粒分や軽石などが混合している。一方、吉田シラスは、約 50 万年前に発生した国分郡層由来だと推測されており、湖や川などに直接堆積したものである。そのため、発生した火砕流が堆積した際、火砕流が急冷され、約 95% が非晶質で構成されている。横川シラスの各粒度の XRD パターンを図-3.1 に、吉田シラスの XRD パターンを図-3.2 に示す。吉田シラスは、ほとんどが非晶質で構成されているため、ピークが表れていないことがわかる。また、シラス中の非晶質がポゾラン反応を起こすため、シラスの中で最もポゾラン反応を起こしやすいといわれている。横川シラスの 150 μ m 以下の粒径においては、吉田シラスの XRD パターンと近似している。このことより、横川シラスの 150 μ m 以下の微粒分がポゾラン反応を起こすとして実験を行った。本実験で使用した横川シラスの物性を表-3.2 に示す。横川シラスの 150 μ m 以下の微粒分は、約 30mass% である。横川シラスを写真-3.1 に示す。

表-3.1 シラスの化学組成

シラスの名称	化学組成 (mass%)					非晶質の割合 (mass%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	
横川シラス ¹⁾	64.2	11.1	9.9	3.7	6.5	54.8
横川シラス微粒分	73.6	13.2	1.7	2.1	3.21	
吉田シラス ¹⁾	81.6	10.9	1.7	2.0	3.0	94.6

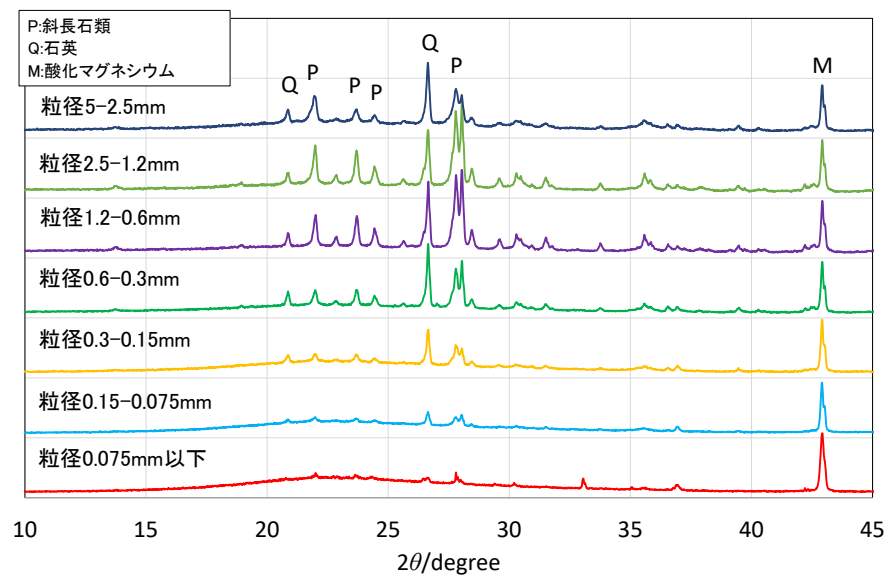


図-3.1 横川シラスの各粒度の XRD パターン ²⁾

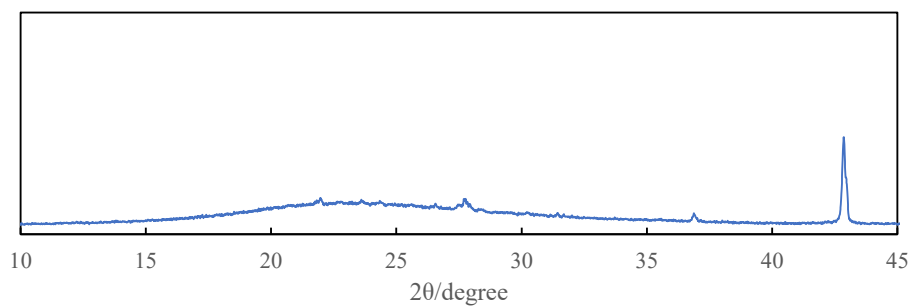


図-3.2 吉田シラスの XRD パターン ¹⁾

表-3.2 横川シラスの物性

絶乾密度 (g/cm ³)	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	微粒分量 (mass%)
2.05	2.16	5.81	30



写真-3.1 使用した横川シラス

3.2.2 海水について

本実験では、練混ぜ水に福岡県糸島市の芥屋漁港で採取した海水を用いた。海水の成分を、表-3.3 に示す。

表-3.3 採取した海水の成分²⁾

種類	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
濃度 (mg/l)	12047	303	1278	296	17203	2504

3.3 実験概要

3.3.1 使用材料

本実験で使用した材料を、表-3.4 に示す。セメントは普通ポルトランドセメント（以下、OPC）を用いた。練混ぜ水には、水道水と福岡県糸島市の芥屋漁港で採取した海水を使用した。細骨材には、横川シラスを用いた。混和剤は、モルタル供試体において、ポリカルボン酸系化合物を主成分とする高性能 AE 減水剤（チューポール HP-8）、消泡剤（AFK-2）を使用した。また、コンクリート供試体において、ポリカルボン酸系化合物を主成分とする高性能 AE 減水剤（フローリック SF500S）、樹脂塩酸を主成分とする AE 剤（フローリック AE-4）を使用した。

表-3.4 使用材料

使用材料	種別	記号	密度 (g/cm ³)	備考
結合材	OPC	C	3.16	普通ポルトランドセメント
練混ぜ水	海水	SW	1.03	表 3.3 に記載の通り
	水道水	FW	1.00	水道水との比較のため
細骨材	横川シラス	S	2.16	表 3.2 に記載の通り
粗骨材	石灰石碎石	G	2.69	粒径 5mm~20mm

3.3.2 配合

本実験で用いたコンクリート供試体の配合を表-3.5 に示す。既往の研究³⁾より、単位水量を 198 kg/m³、細骨材率を 35%とし、配合設計を行った。目標スランプ値を 12±2cm、目標空気量を 4.5±1.5%とし、混和剤により調整した。供試体寸法は、φ100×200mm の円柱供試体とした。養生条件は、材齢 28 日まで封緘養生とし、海洋暴露開始まで封緘養生を継続した。また、比較として用いた淡水練り供試体は、実機練りにて作製し、細骨材に砕砂を用いており、材齢 28 日まで気中養生し、その後水中養生を行った。

表-3.5 コンクリート供試体配合表

配合名	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				高性能 AE 減水剤 (C*wt%)	AE 剤 (C*wt%)	Cl ⁻ 量 (kg/m ³)
			W	C	S	G			
S-SW	50	35	198	396	482	1115	2.0	0.002	3.31
S-FW					478	1104			—

モルタル供試体の配合を表-3.6に示す。配合名は、細骨材－練混ぜ水とし、コンクリート供試体の配合から粗骨材を除いたものとした。目標フロー値は、海水練りで190±5mm、淡水練りで200mm±5mmとし、混和剤により調整した。供試体寸法は、φ50×100mmの円柱供試体とした。打設の24時間後に脱型し、20±1℃の室内で28日間封緘養生を施した。その後、各供試体に封緘養生（20℃）、気中養生（外気温、室外）、海水養生（20℃）、水中養生（淡水練りのみ、20℃）をそれぞれ開始した。養生用の海水・水道水は、浸漬1週間後に入れ替え、その後2週間毎に海水の入れ替えを行った。

表-3.6 モルタル供試体配合表

配合名	W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)			高性能 AE 減水剤 (C*wt%)	消泡剤 (C*wt%)
			W	C	S		
S-SW	50	1.24	363	726	902	0.1	0.075
S-FW			359	718	893	0.1	0.075

ペースト供試体の配合を表-3.7に示す。ポズラン反応を示す横川シラスの微粒分を便宜的に混和材として考え、モルタル供試体の配合より150μm以上の骨材部を除外した、モルタルの細骨材重量の30%を外割で混合した。配合名は、シラス微粒分の混合により、混合あり（S0）、混合なし（S）、海水練り（SW）、淡水練り（FW）とした。供試体寸法は、20×20×80mmの角柱供試体とし、養生条件は、モルタル供試体と同様である。

表-3.7 ペースト 供試体配合表

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)		
		W	C	S 微粒分
S0-SW	50	624	1247	—
S0-FW		612	1225	
S-SW		513	1026	383
S-FW		506	1012	377

3.3.3 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、JIS A 1108 に準拠して行った。封緘養生の供試体は、試験 24 時間前に脱型し、海水養生、水中養生の供試体は 24 時間前に海水・淡水から取り出し、供試体上面の研磨を行った（写真-3.2）。研磨終了後、 $20\pm1^{\circ}\text{C}$ の室内に 24 時間静置した。その後、圧縮強度試験を行った（写真-3.3）。



写真-3.2 供試体研磨の様子



写真-3.3 圧縮強度試験の様子

3.3.4 細孔空隙量試験

各種実験で使用する試料の調整として、所定の材齢に達した供試体は、湿式カッターで 5mm 角の大きさになるように切り出し、試験片とした。試験片は、アセトンに浸漬させた状態で 1 時間真空暴気させ、その後アセトンを入れ替え同様に 24 時間真空暴気させ、試験片内に含まれる水分を除去し、供試体中の水和を停止させた。

細孔空隙量試験には、島津製作所の水銀圧入式ポロシメータ、AutoPoreIII（写真-3.4）

を用いた。ポロシメータとは、水銀の大きな表面張力およびほとんどの物質に対する濡れの悪さという性質を利用し、測定する試料の周りを水銀で充填して圧力をかけ、試料の細孔に圧入した水銀量および圧力から、平均細孔径を求める装置である。すなわち、最も基本的な測定値は圧力およびその圧力下における水銀の圧入容積の 2 つであり、圧力から細孔直径を、圧入容積から細孔容積を算出した。

測定のために、試験片は凍結乾燥機を用いて、 $-40^{\circ}\text{C}20\text{Pa}$ の環境で 2 日間乾燥させた。その後、水銀圧入式ポロシメータで細孔径と細孔量の関係を求めた。



写真-3.4 水銀圧入式ポロシメータ AutoPoreⅢ（島津製作所製）

3.3.5 XRD 試験

試料調整における水和停止の手順は 3.3.4 と同様である。水和停止した実験試料を、アセトンを用いた湿式により粉砕した。生成物の同定のため、 $150\mu\text{m}$ 以下に粉砕した試料に対して内部標準試料として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内割で 10mass%置換し、試料の調整とした。

調整した試料に対し、 0.5mm 深さの試料板に試料を充填し、開始 5° 、終了 65° 、ステップ 0.01 、スピード 10.0 に設定し、Rigaku 製の MiniFlex600-C（写真-3.5）を用い、ソフトウェア SmartLab Studio II によって全自動多目的 X 線解析装置による測定、および得られたデータの解析を行った。



写真-3.5 XRD 測定機器 MiniFlex600-C (Rigaku 製)

3.3.6 水酸化カルシウム生成量

試料調整における水和停止の手順は 3.3.5 と同様である。ペースト供試体をアセトンにより $150\mu\text{m}$ 以下に粉碎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 $400\sim 490^\circ\text{C}$ の減量を水酸化カルシウム (以下, CH) の減量とみなし、無水物換算した含有率を算出した。測定には、Rigaku 製の Thermo plus EVO2 (写真-3.6) を用いた。



写真-3.6 示差熱分析機器 Thermo plus EVO2 (Rigaku 製)

3.3.7 シラスの反応率試験

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⁴⁾によって提案された塩酸および炭酸ナトリウム水溶液を用いた選択溶解法により定量した。試料調整における水和停止の手順は 3.3.5 と同様である。ペースト供試体をアセトンにより $150\mu\text{m}$ 以下に粉碎処理した後、RH11%で乾燥させ、試料の調整とした。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°C のウォータースバス内で 15 分間保持した。その後、遠心分離器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回繰り返し行った。次に5%炭酸ナトリウム水溶液を30ml加え，80℃のウォーターバス内で20分間保持した。その後は，先ほどと同様に遠心分離操作，温水洗浄を行った。不溶残分は，105℃で一日乾燥後，不溶残分量を測定し，以下の式(1)により反応率を求めた。

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

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，混和したシラスがすべて反応すると仮定したときに算出される反応率である。

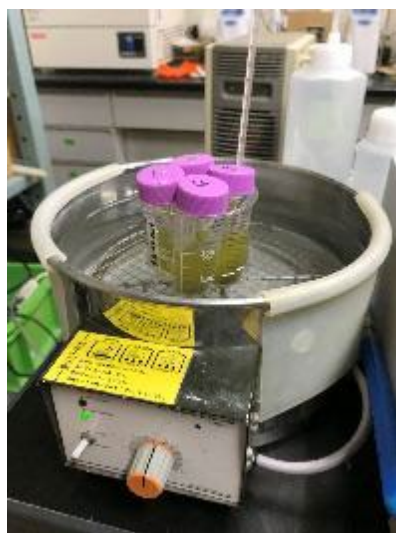


写真-3.7 反応率試験の様子

3.4 結果と考察

3.4.1 圧縮強度試験結果

材齢 2 年までのモルタル供試体の圧縮強度試験結果について、図-3.3 に練混ぜ水による封緘養生での圧縮強度の違いを、図-3.4 に暴露環境による圧縮強度の違いを示す。本実験では、供試体 3 本の平均値を図に記した。練混ぜ水、養生条件によらず、材齢 1 年以降もすべての条件で強度は増加した。これより、海水練りシラスモルタルはどの暴露環境にも適すると考えられる。しかし、その後材齢 2 年にかけて海水練り気中養生、海水養生では強度が減少した。シラスのポズラン反応による強度増加は今後も継続すると期待されるが、養生条件によって強度の増加傾向は異なると考えられる。

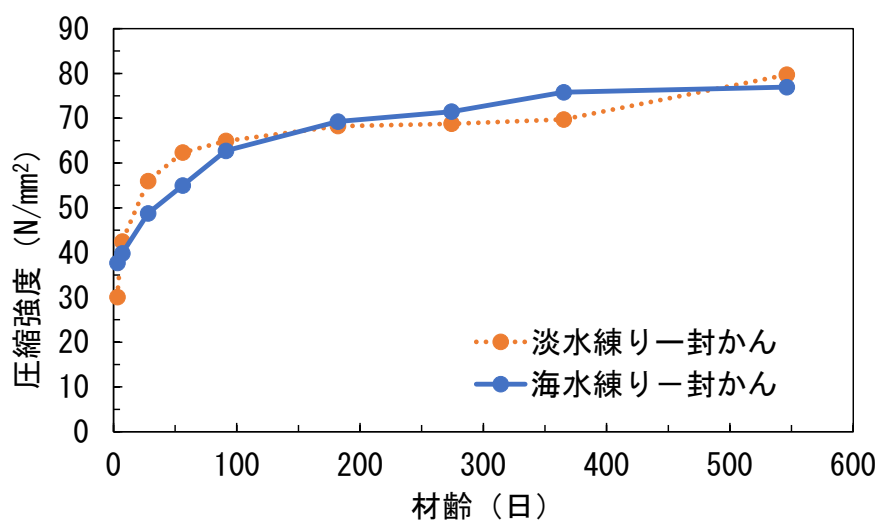


図-3.3 練混ぜ水が圧縮強度に与える影響（封かん養生）

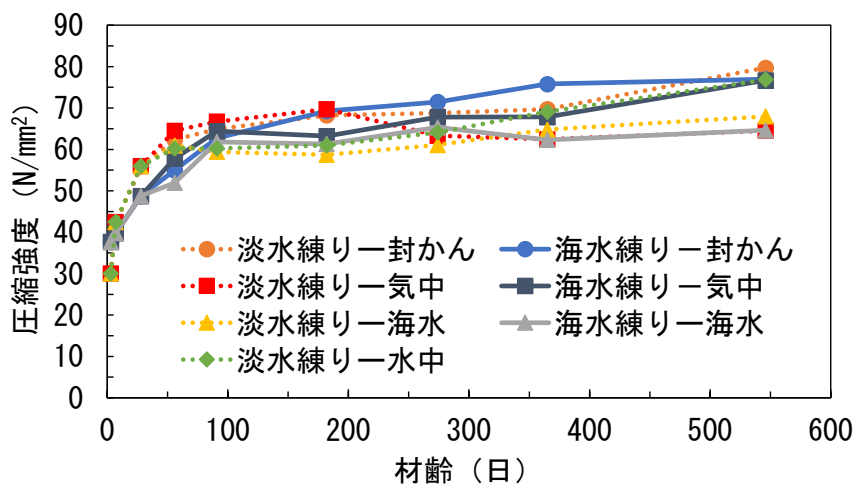


図-3.4 暴露環境ごとの圧縮強度の推移

3.4.2 細孔空隙量試験結果

図-3.5 に封緘養生の区分空隙量の経時変化を，図-3.6 に海水練り試験体の養生条件が異なる場合の区分空隙量の経時変化を，図-3.7 に淡水練り気中、海水、水中養生の区分空隙量の経時変化を示す。ポズラン反応による細孔空隙構造の変化は，海水練り供試体では材齢 91 日～9 か月以降に，淡水練り供試体では材齢 6 か月～9 か月以降に確認された。これにより，ポズラン反応が海水練りの方が淡水練りよりも早く進行すると考えられる。また，海水練り供試体では，材齢初期に微細な細孔空隙が多く，材齢初期にセメントの水和反応が促進され，材齢経過後も，淡水練りの同材齢よりも空隙構造が緻密化されていると考えられる。特に，海水養生では，練混ぜ水に関わらず細孔空隙量が小さく、細孔径 20nm 以下の区分細孔空隙量の割合が大きい状態で推移しており，海水によるセメントの水和反応およびシラスのポズラン反応どちらも封緘養生より促進されていると考えられる。また，淡水練り水中養生でも，材齢 6 か月以降細孔径 20nm 以下の区分細孔空隙量が増加し，材齢 2 年においては最も多くなっている。このことから，材齢経過後の細孔構造の緻密化には，水分供給の有無が関係していると考えられる。

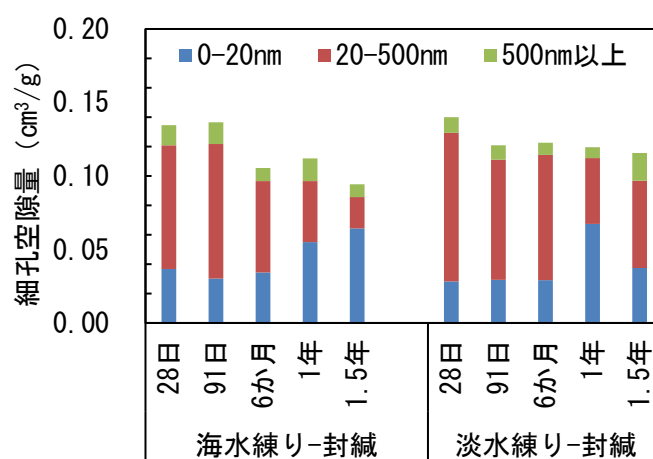


図-3.5 練混ぜ水の違いによる細孔空隙量の推移

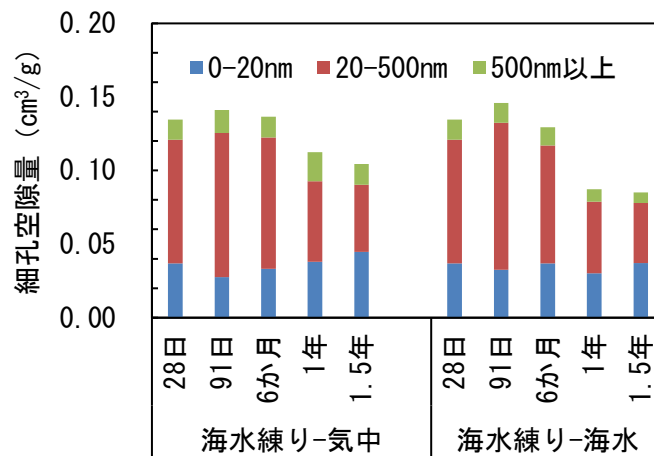


図-3.6 暴露環境の違が細孔空隙量へ与える影響（海水練り）

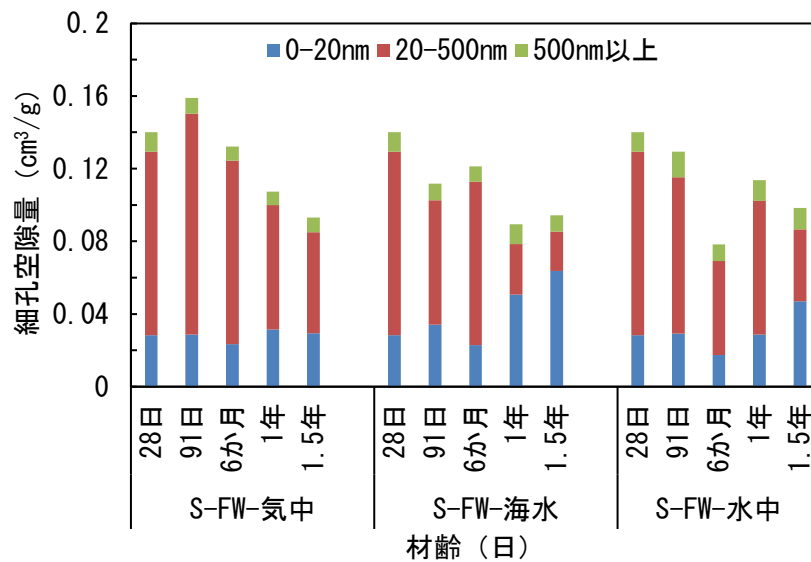


図-3.7 暴露環境の違が細孔空隙量へ与える影響（淡水練り）

3.4.3 水和物の同定について

図-3.8 に海水練りシラスペーストの各材齢および養生における XRD パターンを示す。20=29.4°付近に現れる C-S-H のピークについて、材齢 6 か月～1 年にピークが現れ、その後高くなった。しかし、海水練り OPC 供試体でも確認されたため、このピークの変化がポゾラン反応によるものと断定はできない。

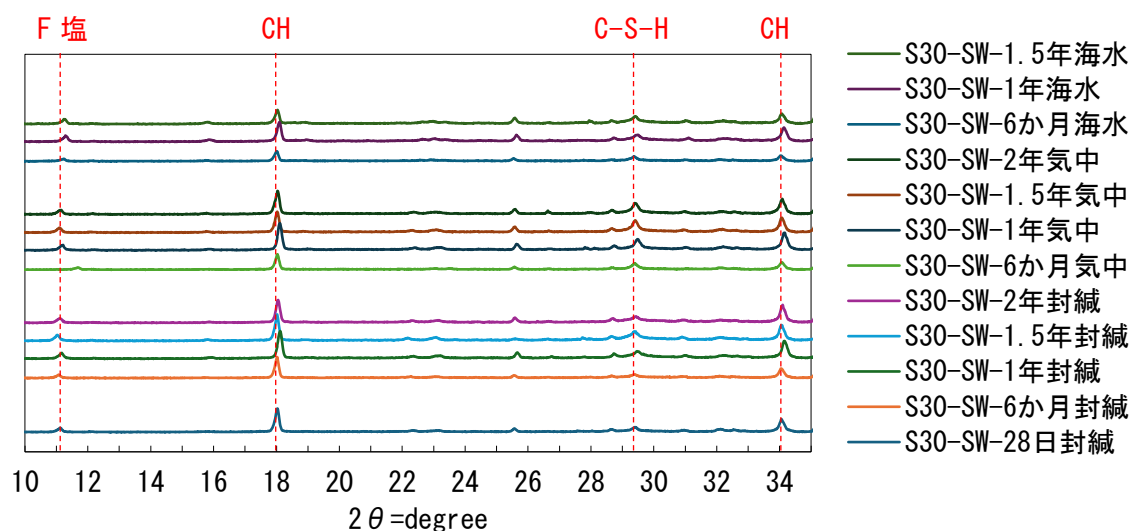


図-3.8 XRD パターン（海水練りシラスペースト）

3.4.4 CH およびシラスの反応について

図-3.9 に CH 含有量の推移を示す。CH 含有量は、材齢 28 日まで増加傾向にあった。海水養生では、材齢 28 日以降の CH 含有量の減少が顕著であり、これは、養生に用いた海水中に Ca^{2+} が溶脱したためと考えられる。また、気中養生の CH 含有量が封緘養生より少ない要因として、屋外で暴露したことによる炭酸化の影響が考えられる。また、材齢 1 年までは CH 含有量に変化が少なく、材齢 1 年以降に減少した要因として、セメントの水和反応が収束し、シラスのポゾラン反応による CH の消費が起きたためと考えられる。

図-3.10 にシラスの反応率の推移を示す。材齢 28 日以降、材齢の経過とともに、シラスの反応率が増加する傾向が確認された。反応率は、材齢 2 年時点で海水練り封緘養生、淡水練り封緘養生、海水練り海水養生、海水練り気中養生の順に高い結果となった。気中養生でシラスの反応率が低い要因として、セメントの水和によって生成された CH が、炭酸化によって消費されたことが考えられる。

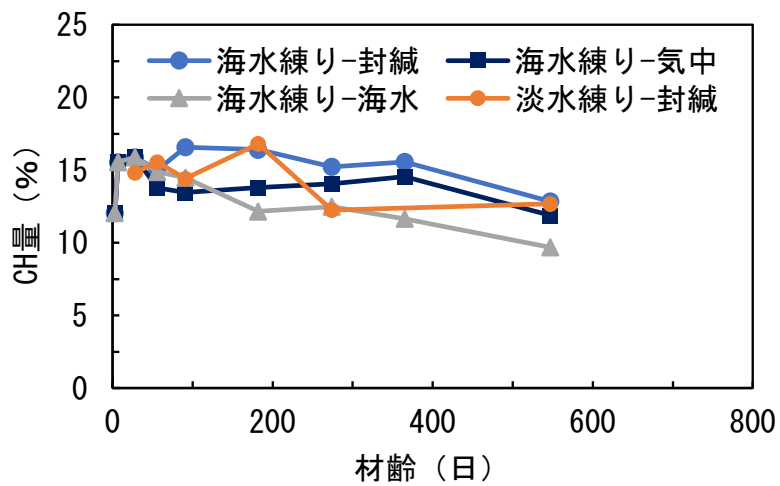


図-3.9 CH含有量の推移

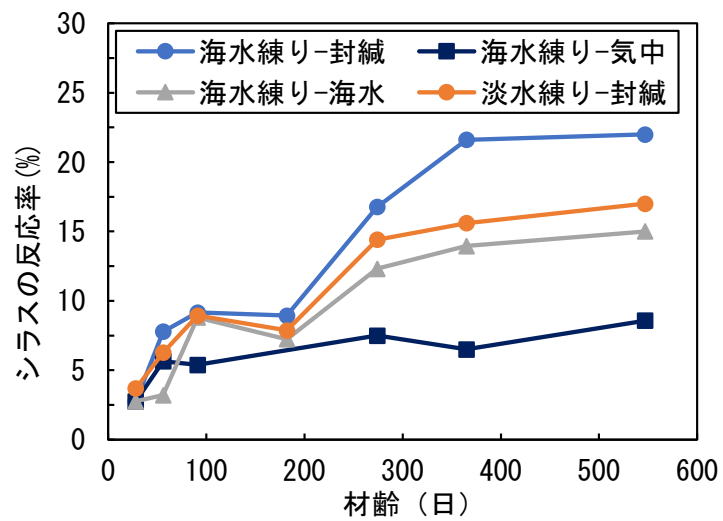


図-3.10 シラスの反応率の推移

3.5 本章のまとめ

本章では、海水を練混ぜに用いたシラスコンクリートの暴露環境の違いが強度や反応性について及ぼす影響について検討し、以下の知見を得た。

- ・海水練りシラスコンクリートは、材齢1年経過後もすべての養生条件で強度が増加しており、どの暴露環境にも適すると考えられる。また、淡水練り供試体と比較し、初期のセメントの水和反応の促進に加え、ポゾラン反応が促進されることで、空隙構造が緻密化され、同程度の圧縮強度においても高い剛性を示すことが確認された。
- ・シラスのポゾラン反応は、海水練りで促進されており、圧縮強度および細孔構造との相関がみられた。しかし、気中養生では、乾燥および炭酸化の影響により、ポゾラン反応の進行が抑制され、長期的な強度増加は望めない可能性がある。

【参考文献】

- 1) 福永隆之：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，鹿児島大学博士論文，pp.27-70，2018
- 2) 藤井瞬：火砕流堆積物を用いた海水練りコンクリートのポゾラン反応性および圧縮強度にかかわる研究，pp.29-70，2022
- 3) 猿渡幸子，審良善和，山口明伸，外園真大：海水で練り混ぜたシラスおよび普通コンクリートの腐食特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.47，No.1，2025
- 4) 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
- 5) 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4章 海水練りシラスコンクリートに対する犠牲陽極方式電気防食の適用

4.1 はじめに

第4章では、シラス混和材を用いた海水練りコンクリート供試体に対し、長期にわたり犠牲陽極方式電気防食を適用した。その結果、腐食速度は $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に収束し、犠牲陽極の亜鉛の損耗量も微小であるため、今後も長期的に通電が可能であり、有効であると考えられた。

本章では、海水練りシラスコンクリート供試体に対し、犠牲陽極方式電気防食を適用した場合の防食効果について検討を行った。

4.2 実験概要

4.2.1 供試体概要

供試体の使用材料および配合は 3.3 と同一である。供試体は角型を製作し、角型の形状及び寸法を図-5.1，供試体写真を写真-5.1 に示す。供試体寸法は $100\times 100\times 300\text{ mm}$ とし、D13 鉄筋を2本、デンカ製亜鉛犠牲陽極（写真-4.3）を1本コンクリート中に埋設した。鉄筋の種類は、異形黒皮鉄筋、黒皮を除去した磨き異形鉄筋、エポキシ鉄筋とし、エポキシ鉄筋では犠牲陽極を埋設していない。鉄筋は 250 mm の長さでコンクリートと接するように端部をエポキシ樹脂により被覆した。供試体は、黒皮異形鉄筋では6体、磨き異形鉄筋では6体、エポキシ鉄筋では2体製作した。鉄筋かぶりは 30 mm とし、陽極は鉄筋に結束バンドにて固定し、陽極を固定した側の鉄筋と接続した。陽極と接続しない鉄筋は、末尾に「-C」をつけて区別した。供試体および鉄筋の寸法は、使用した陽極の防食可能半径 30 cm 以内となるものとして設定した。海洋環境での暴露における、かぶりの影響を考慮し、測定に使用する1面および向かい合う面を除く4面をエポキシ樹脂により被覆した。打設後は28日間、 20°C の環境において、練混ぜと同じ種類の水で湿布養生を行い、材齢120日から通電を開始した。材齢28日以降は屋外と同程度の気温となる室内に静置した。また、海洋環境暴露後の塩化物イオン浸透抵抗性について検討するため、同配合の $\phi 100\times 200\text{ mm}$ の円柱供試体を作製した。

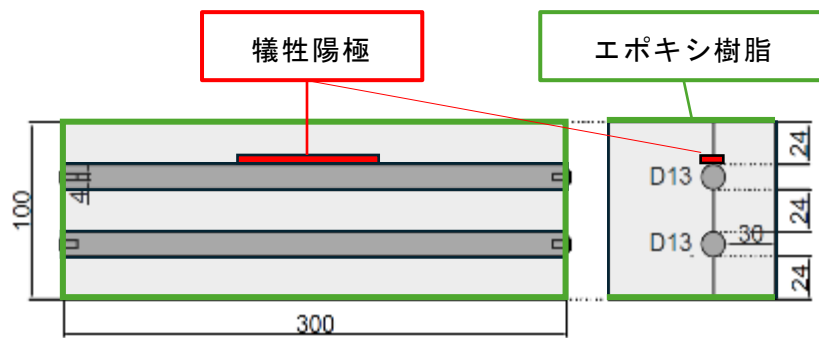


図-4.1 角型供試体寸法 (mm)



写真-4.1 角型供試体 (上：無防食供試体, エポキシ鉄筋 下：防食供試体)

4.2.2 電気防食概要

本実験では、角柱供試体内に埋設した犠牲陽極と犠牲陽極に近い側の鉄筋を、鉄筋電位が安定した材齢 120 日から電氣的に接続し、通電を行った。

4.3 測定項目

4.3.1 初期塩化物イオン含有量の定量

初期塩化物イオン含有量の定量は、JIS A 1154 : 2020 に準拠し、材齢 28 日の供試体を用いて硝酸銀滴定法により行った。試料は、円柱供試体の中央厚さ 10mm を乾式カッターにより切り出し、150 μ m 以下に微粉碎したものをを用いた。以下に、抽出操作を示す。

試料を 2 個の乾いたビーカー（200mL）に約 10g はかりとり、時計皿で覆った。これらの試料をはかりとったビーカー（200mL）の縁から、硝酸（1+6）70mL を徐々に加えて、溶液の pH を 3 以下とした。時計皿で覆ったまま、ビーカーを加熱し、5 分間静かに煮沸した後、炭酸カルシウム（試薬）15g を加えて pH を約 7 に調整し、再加熱した。その後、常温まで冷却し、吸引ろ過にて塩化物イオンを抽出した。可溶性塩化物イオン含有量を定量する場合は、試料を 50℃で 30 分間保温振盪させ、温水抽出した。吸引ろ過のろ液および洗液を全量フラスコ（200mL）に移し、水を加えて 200mL に定容して試験溶液とした。試験溶液より 10mL 分取し、ウラニン溶液を指示薬として、硝酸銀溶液で滴定して塩化物イオンを定量した。

4.3.2 電気防食

測定項目は自然電位、腐食速度、コンクリート抵抗である。なお、4.3 に記す方法で測定した。図に表示する温度は、自然電位測定時の室温である。電極および供試体の温度は、室温と同等として評価した。

4.4 結果と考察

4.4.1 塩化物イオン含有量の測定結果

円柱供試体での電位差滴定法の結果，初期全塩化物イオン含有量は 1.67%， 3.66kg/m^3 ，可溶性塩化物イオン含有量は 1.34%であった。これは，JIS A 5308 に示されるコンクリートの塩化物含有量の基準 0.30 kg/m^3 を 10 倍以上上回る結果となった。

4.4.2 防食電流の経時変化

防食電流の測定結果を図-4.2 に示す。通電開始後，経時的に防食電流が減少する傾向が示された。防食電流は，磨き異形鉄筋が黒皮異形鉄筋の 2 倍程度であった。これは，磨き異形鉄筋では黒皮が除してあるために，鉄筋表面の反応が活性化し，不働態皮膜の形成のためにより多くの防食電流を必要としたためだと考えられる。

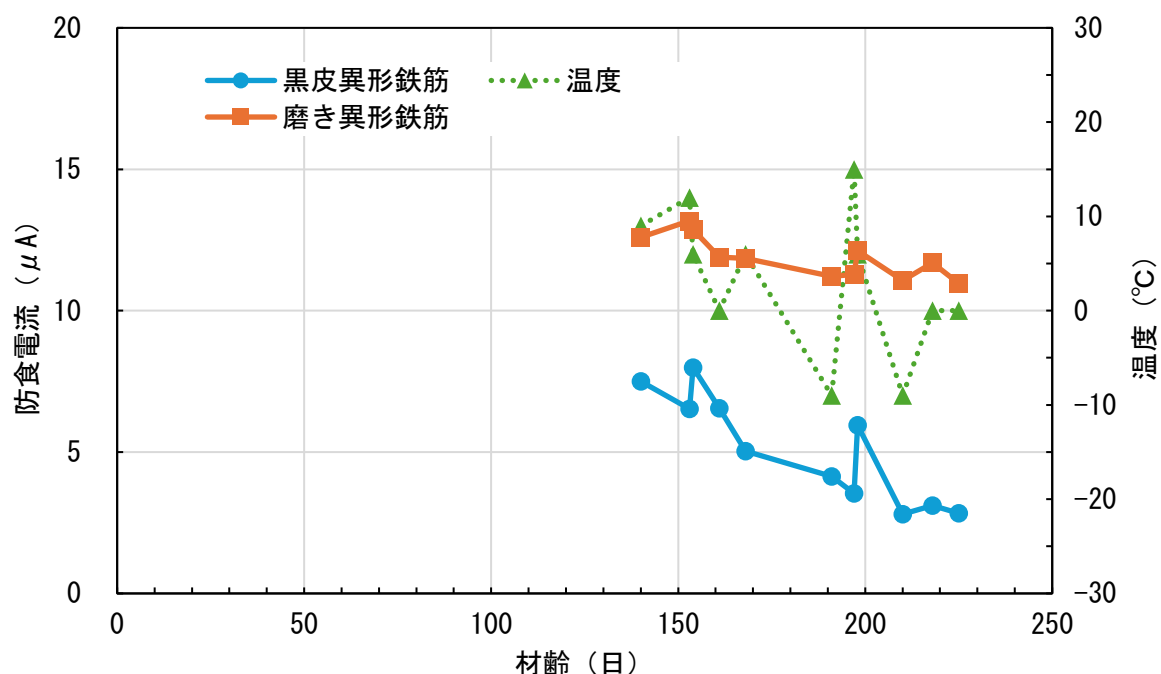


図-4.2 防食電流の経時変化

4.4.3 自然電位

鉄筋の自然電位を図-4.4 に示す。なお，自然電位の図中の点線は腐食評価の基準²⁾を示す。-200mV 以上では 90%以上の確率で非腐食，-200mV～-350mV では腐食不確定，-350mV 以下では 90%以上の確率で腐食となる。自然電位は電気防食の有無，練混ぜ水の種類によらず，材齢 50 日にかけて腐食の判定基準²⁾となる -350mV vs. CSE より貴の値を

示し、腐食は発生していないと考えられる。これはコンクリートの水和反応の進行に伴い、鉄筋表面の不動態化が進行しているためと考えられる。材齢 150 日以降においては、無防食の鉄筋はすべて -200mV vs. CSE より貴の値を示した。気温の低下に伴い、反応速度が低下し、後述のように腐食速度の低下も確認されていることから、温度の低下に伴いアノード分極曲線が低電流密度側にシフトし、アノード分極曲線とカソード分極曲線の交点で示される自然電位が貴化したと考えられる。通電中の鉄筋のインスタントオフ電位を図-4.5 に示す。通電開始後、電位はゆるやかに貴側に移行した。今後も通電を継続することにより、長期間にわたって鉄筋の腐食を抑制できる可能性がある。

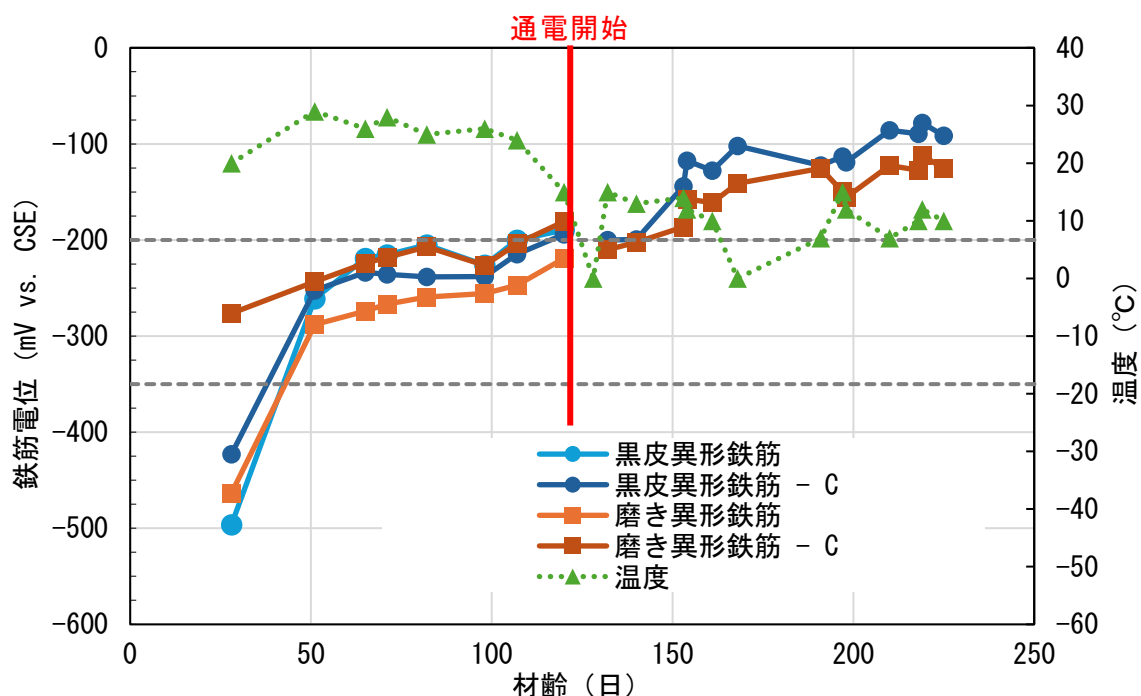


図-4.3 鉄筋の自然電位の経時変化

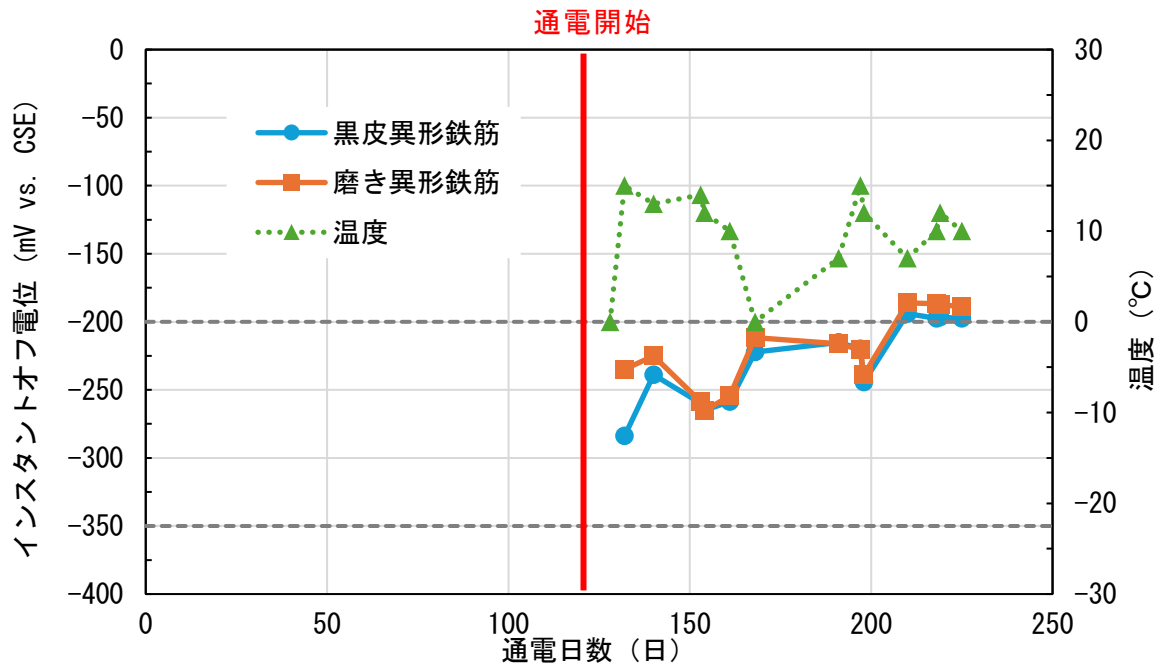


図-4.4 鉄筋のインスタントオフ電位の経時変化

4.4.4 復極量

鉄筋の復極量の経時変化を図-4.5に示す。通电開始から材齢225日までは防食基準³⁾の100mVを上回る復極量が示された。材齢200日での復極量は100mV程度であるが、これは、冬季の温度の低下によるものだと考えられる。

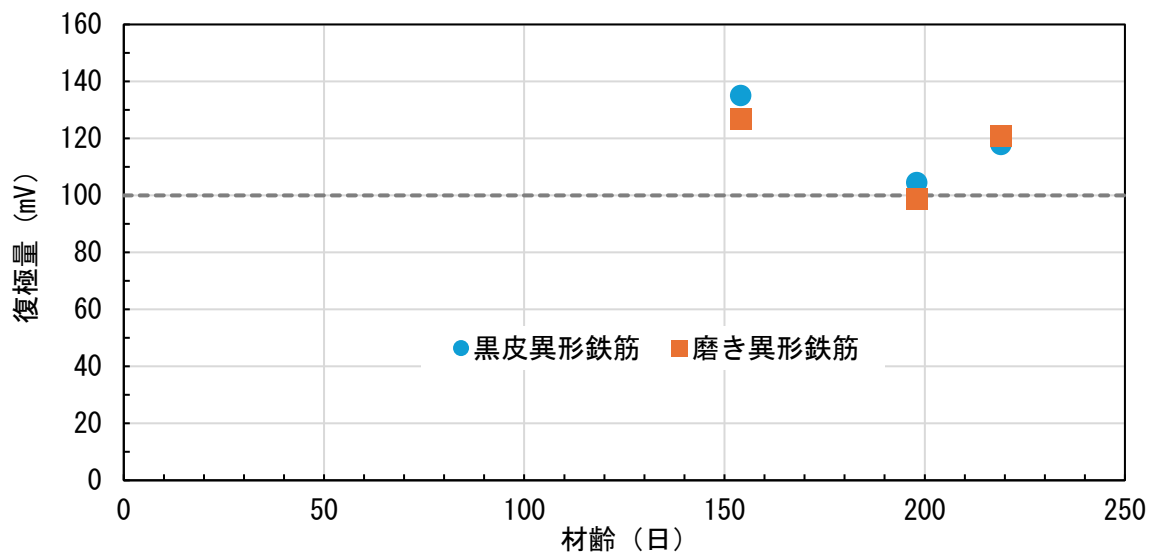


図-4.5 鉄筋の復極量の経時変化

4.4.5 腐食速度

ターフェル直線外挿法による腐食速度の測定結果を図-4.7に示す。なお、図中の点線は腐食速度の判定基準⁴⁾を示す。腐食速度が $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満で腐食なし、 $0.2\sim 0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で低～中の腐食速度となる。材齢700日においては $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満の腐食速度となり、腐食なしと判断された。これは自然電位および復極量の測定結果と符号する。通電を行った鉄筋は、通電開始後、鉄筋の種類に関わらず、腐食速度が低下した。また、防食状態にある鉄筋と比較し、無防食の鉄筋の方が、腐食速度が大きい傾向が確認された。しかし、材齢225日においては、腐食速度は小さいものの、防食無防食に関わらず腐食速度が同程度となっている。腐食速度は温度と比例関係にあるため⁵⁾、今後の気温の変化や長期的な通電による電気防食の有効性については引き続き検討を行う必要がある。

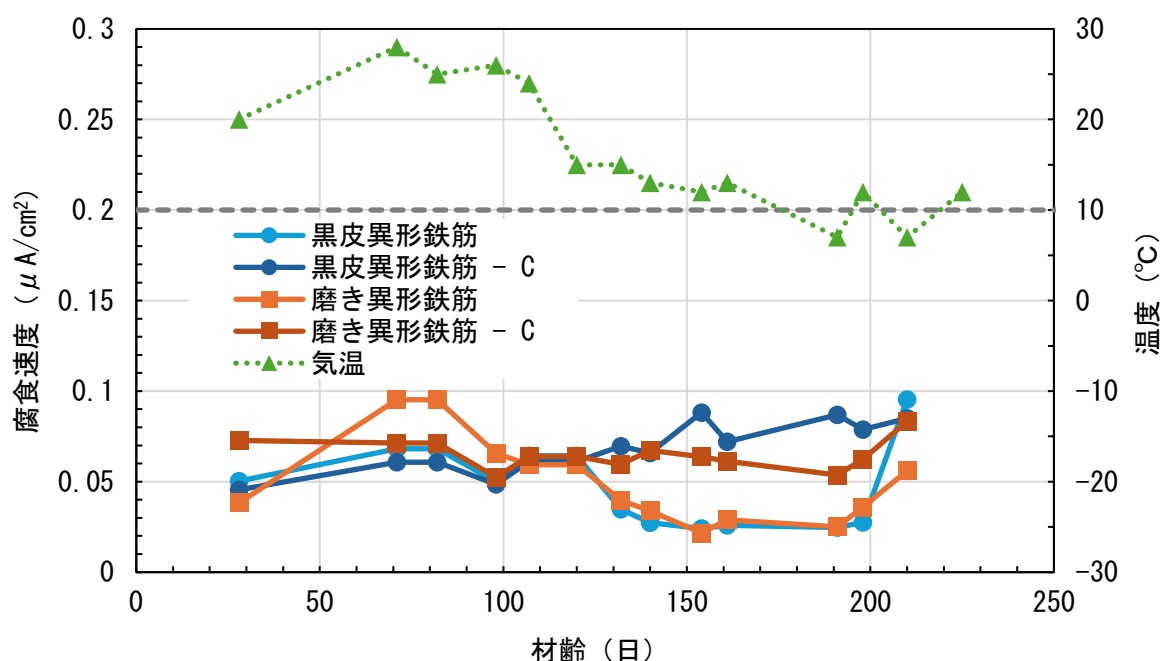


図-4.6 腐食速度の経時変化

4.4.6 コンクリート抵抗

コンクリート抵抗の経時変化を図-4.7に示す。経時的に抵抗が増加する傾向が確認された。これは水和反応の継続によりコンクリートが緻密化し、コンクリート抵抗が増加したと考えられる。コンクリートの緻密化は腐食因子となる酸素や水の浸透を抑制するため、腐食しにくい環境が形成され则认为られる。コンクリートの配合が同一の場合、通電の有無にかかわらず抵抗は同程度になった。

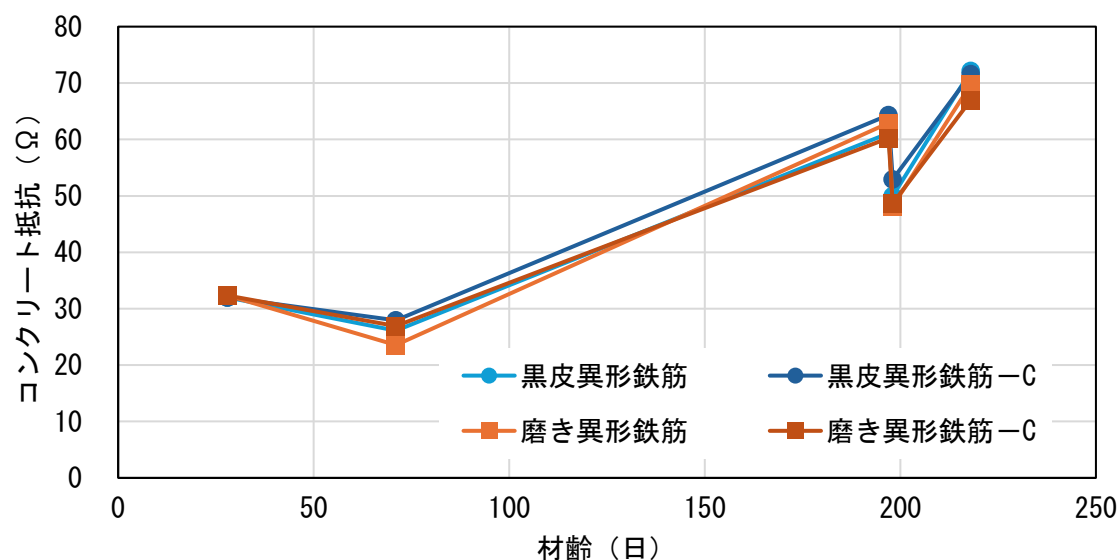


図-4.7 コンクリート抵抗の経時変化

4.5 まとめ

本章では、犠牲陽極方式電気防食を適用した、海水練りシラスコンクリートに対して電気化学的モニタリングを行い、以下の知見を得た。

- ・シラスの腐食が進行する乾燥しやすい気中環境においても、復極量、腐食速度ともに腐食なしの判定が得られた。よって、海水練りシラスコンクリートに対し、犠牲陽極方式電気防食は有効であると考えられる。

【参考文献】

- 1) 布田仁美, 篠田吉央, 松田芳範: コンクリート鉄道橋に適用した各種電気防食工法における長期検証結果, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1037-1042, 2010
- 2) ASTM : C876-15, Annual Book of ASTM Standards, Vol.04.02, pp.487-494, 2022
- 3) 土木学会: 電気化学的防食工法指針, コンクリートライブラリー157, pp.51, 2020
- 4) CEB : Working Party V/4.1, Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures Affected by Reinforcement Corrosion(draft.4), 1997
- 5) F N.SPELLER : CORROSION Causes and Prevention, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC, 1951

第 5 章 結論

5.1 本研究の結論

本研究では，異なる環境に海水練りシラスコンクリートを暴露し，その水和反応，ポゾラン反応および強度特性について検討し，腐食特性については，腐食に対する犠牲陽極方式電気防食の有効性を評価することを目的とした。

第 3 章では海水を練混ぜに用いたシラスコンクリートの暴露環境の違いが強度や反応性について及ぼす影響を明らかにするため，ペースト・モルタル・コンクリート供試体にて，養生条件を変更し，強度の測定および反応性の定量を行った。以下に得られた知見を示す。

- 1) 海水練りシラスコンクリートは，材齢 1 年経過後もすべての養生条件で強度が増加しており，どの暴露環境にも適すると考えられる。また，淡水練り供試体と比較し，初期のセメントの水和反応の促進に加え，ポゾラン反応が促進されることで，空隙構造が緻密化され，同程度の圧縮強度においても高い剛性を示すことが確認された。
- 2) シラスのポゾラン反応は，海水練りで促進されており，圧縮強度および細孔構造との相関がみられた。しかし，気中養生では，乾燥および炭酸化の影響により，ポゾラン反応の進行が抑制され，長期的な強度増加は望めない可能性がある。

第 4 章では，海水練りシラスコンクリート供試体に対し，犠牲陽極方式電気防食を適用した場合の防食効果について検討した。以下に得られた知見を示す。

- 1) シラスの腐食が進行する乾燥しやすい気中環境においても，復極量，腐食速度ともに腐食なしの判定が得られた。よって，海水練りシラスコンクリートに対し，犠牲陽極方式電気防食は有効であると考えられる。

以上より，海水練りシラスコンクリートは，長期的な強度増進が確認され，電気防食により鉄筋腐食も抑制できることから，鉄筋コンクリート構造物にも実用可能であり，様々な環境に適すると考えられる。

5.2 今後の課題

本研究では、鉄筋を埋設した海水練りシラスコンクリートへの犠牲陽極方式電気防食の適用は、屋内の乾燥環境にとどまっている。しかし、海水練りシラスコンクリートを実用する可能性の高い沿岸構造物では、塩分供給量の変動、湿潤・乾燥の繰り返し、温湿度の季節的変動といった複雑な環境作用を受ける。今後は、これらを想定し、より実環境に近い条件下で長期挙動を評価し、鉄筋腐食の抑制効果や電気防食の安定性を確認することが必要である。