

海水と石膏を活用し早期強度発現性を向上した

高炉 C 種コンクリートの開発

XU JIALE¹, 濱田 秀則²

九州大学大学院 工学府土木工学専攻, 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門

概要:セメント分野では,セメントを高炉スラグ微粉末(BFS)に置換することでセメント由来のCO₂を削減できる。CO₂削減の観点から,高炉C種セメントの普及が望まれている。しかし,BFSを大量に使用すると初期強度の低いが課題となる。そのため,本研究は海水を初期強度の増進方法として,海水,石膏添加量およびセメントの種類が初期強度および鉄筋腐食性状に与える影響を検討した。

1. はじめに

コンクリートの構成材料であるセメントは,主原料である石灰石を焼成して製造するため,大量のCO₂が排出される。そのため,セメント産業のCO₂排出量は世界中の総排出量の8%を占めている¹⁾。地球温暖化防止の観点からセメントの使用量を抑えて,CO₂排出量を削減することが重要である。セメントの一部を異なる材料で置換する混和材の使用はCO₂削減の対策として有効である。混和材である高炉スラグ微粉末(BFS)は潜在水硬性を有することから,アルカリ成分を有するセメントによって反応して,コンクリートの長期強度を増進し,アルカリ骨材反応を抑制するなど様々な性能を改善できる。近年はCO₂削減の観点から,セメントをBFSで大量に置換することが望まれる。しかし,BFSを大量に使用したコンクリートの初期強度は普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートよりも低く,養生期間を長くとる必要があり,現場では活用しにくい。現場で活用するためには,初期強度の増進方法が必要である。そのため,無機塩類・刺激剤などの添加品を使用して初期強度の増進に関する研究が行われている。坂井ら²⁾は亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)が高炉スラグ高含有セメントの水和反応や強度発現性に及ぼす影響について検討した。Ca(NO₂)₂の添加により,水和生成物としてNitrite AFmが生成して,結合材とした普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグの反応が促進されるため,初期の圧縮強度は無添加より増進することを示した。安達ら³⁾は各種膨張材を刺激剤として利用した研究を行っている。その結果,膨張材はアルカリ成分を含

有するため,BFSの水和反応を促進して,初期強度を増進することを報告している。以上の研究は,無機塩類,刺激剤を活用してBFSの反応を促進することを報告している。しかし,適切な添加量について詳細の検討が必要であり,実際にコンクリートを作製して長期の耐久性状はまだ明らかにでない。

持続可能な社会の形成のためには,循環型材料の積極的な利用が望まれている。その一例として,都市ごみ焼却灰を主原料としたエコセメントが挙げられる。エコセメントは,都市ごみの埋め立て処分地の逼迫を解決する有効な方法である。しかし,エコセメントは都市ごみを主原料としているため,塩化物イオン量やアルカリ成分が高く,コンクリートの耐久性が低い。そのため,使用用途が限られている。エコセメントを活用するために,長塩ら⁴⁾はエコセメントにBFSを50%置換した供試体を海洋環境で暴露して塩分浸透性状を検討した。その結果,5年間BFSを混合したエコセメントコンクリートは無混合と比較すると,組織が緻密化して塩化物イオンの浸透を抑制され,その耐久性を向上する。そのため,BFSとエコセメントの併用が期待されている。しかし,BFSを高置換する例の検討は少ない。

一方,開発途上国では爆発的な人口増加,工業化および生活の質の向上により水の消費が急増している。そのため,2050年には50億以上の人々が1年に1ヶ月以上に水不足な状態になると予測されている。このような将来的な水不足時代を勘案すると,種々の分野において淡水の確保を検討しなければならない。コンクリート分野では,近年水資源不足の間

題を改善するために、海水を練混ぜ水としたコンクリートに関する研究が行われている。竹田ら⁵⁾は海水を練混ぜ水として使用することで、コンクリートの初期強度が増加することを示している。しかし、塩素の影響で鉄筋の腐食が懸念されるために、鉄筋コンクリートを使用する場合は対策が必要であることを報告している。その上で、西田ら⁶⁾は高炉スラグと併用することで鉄筋の腐食を抑えることを報告している。しかしながら、以上の海水練りコンクリートについて研究には高炉セメントC種と海水の併用に関する検討は少ない。

そこで本研究では、高炉セメントC種の初期強度の増進を目的として、エコセメント、石膏および海水を利用した供試体を作製し、強度性状および耐久性について検討した。

2. 使用材料および配合

本研究では、セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの三種類を作製した。結合材として、エコセメントと普通ポルトランドセメント単味(それぞれE, N)とその質量の70%をBFSで置換したもの(以下, E70, N70)とした。BFSは高炉スラグ微粉末4000(石膏無添加のB1および石膏2%添加のB2)を利用した。細骨材はモルタル供試体にはセメント強さ試験用標準砂を、コンクリート供試体には除塩した海砂を使用した。粗骨材は砕石2005を利用した。練混ぜ水は水道水(FW)および海水(SW)とした。海水の採水地は糸島市である。セメントの鉱物組成を表-1に示す。エコセメント中の間隙相(C₃A, C₄AF)の含有量は普通ポルトランドセメントより多い。また、現在のエコセメントのアルカリ成分と塩化物イオンは開発当初のエコセメントと比較して小さくなっている。海水の成分を表-2に示す。ナトリウムイオンおよび塩分イオンは多く占めている。モルタル供試体はJIS R 5201に準拠して水結合材比 W/B=0.5, 標準砂と結合材比

S/B=3として作製した。打設24時間後に脱型して養生した。供試体は20°C封かん養生を施した。比較用として、水道水練りのN/E70-2-FWおよびOPC/EC単味(N/E100-0-FW)を作製した。セメントペースト供試体の水セメント比, BFS置換率および養生条件はモルタル供試体と同一である。コンクリートの配合を表-3に示す。細骨材と全骨材の比s/aは46%として、混和剤はAE減水剤およびAE剤を使用した。添加量はスランプ12cm, 空気量4.5%となるように調整した。供試体の寸法は図-1に示すような100x100x150mmの角柱とした。供試体にはかぶり40mmの位置にD19の異形鉄筋(黒皮付き)を埋設した。供試体は打設後に7日まで20°C封かん養生を、7日から28日までは、気中養生した。気中養生期間中に供試体の底面以外の5面はエポキシ樹脂により被覆した。材齢28日に達した供試体は室外気中および乾湿繰り返し(7日海水浸漬, 7日乾燥)環境に移動した。

表-1 セメントの鉱物組成(%)

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
OPC	57	17	8	9	3.4
EC	47	16	11	13	6.6

表-2 海水の成分(mg/L)

Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
272	1060	307	10743	18323	2571

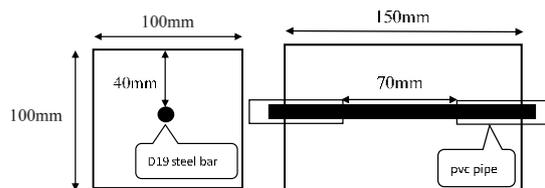


図-1 供試体の様子

表-3 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)								スランプ(cm)	空気量(%)		
			W		B				SS	G				
			FW	SW	N	E	B1	B2						
N100-0-FW	50	46	170	-	340	-	0	0	791	991	10.0	4.2		
N70-0-SW					102	-	238				9.5	4.6		
N70-2-SW			-	170	102	-		238			784	982	9.5	5.2
E70-0-SW					-	102	238						9.5	5.8
E70-2-SW						102		238					9.5	5.0

3. 実験項目

(1)セメント強さ試験

JIS R 5201 に準拠して、材齢に達したモルタルは圧縮試験を実施した。

(2)細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメーターを使用した。材齢に達したペースト供試体を約 5mm の立方体片に切り出し、試料とした。切り出した試料をアセトンで水和停止させた後、真空凍結乾燥機を用いて乾燥させて測定した。測定範囲は 5nm~200 μ m とした。

(3)XRD 分析

セメントペースト供試体の反応生成物の経変化を粉末 X 線回折法により測定した。試料はアセトンによる水和停止を実施したのち、150 μ m 以下に微粉碎した。生成物同定のため、粉碎した試料に対して、内部標準試料として Al₂O₃ を内割りで 10% 置換した。

(5)BFS 反応率の測定

BFS 反応率はサリチル酸-アセトン-メタノール選択溶解法を用いて、式(1)に示すように算出した。

$$\alpha(t) = 100 - \frac{x(t) \cdot (100 - \text{Ig}'(t)) - mk_1k_2(100 - \text{Ig}(t))}{mk_3k_4(100 - \text{Ig}(t))} \times 100 \quad (1)$$

$\alpha(t)$: BFS の反応率(%)

t : 水和時間(day)

x(t) : 不溶残分量(mg)

m : 試料量(mg)

Ig(t) : 水和試料の ig.loss(%)

Ig'(t) : 不溶残分の ig.loss(%)

k₁ : 無水物換算した OPC の含有率(%)

k₂ : OPC/EC のみの不溶残分率(%)

k₃ : 無水物換算した BFS の含有率(%)

k₄ : BFS のみの不溶残分率(%)

(6)鉄筋の自然電位

JSCE-E601-2018 「コンクリート構造物における自然電位測定方法(案)」に準拠して、鉄筋の自然電位を測定した。照合電極は飽和カロメル電極を使用した。得られた結果は測定温度により飽和硫酸銅電極(vs.CSE)に換算した。自然電位法による腐食可能性の判定は ASTM-C876 により、表-4 に示す。

(7)分極抵抗

分極抵抗は交流インピーダンス法で測定する装置(SRI-CM-III)を使用した。条件は高低 2 周波(10Hz と 10mHz)の交流電流とした。判定基準は表-5 に示す。

表-4 自然電位の判定

自然電位(mV vs. CSE)	腐食状態
-200 ≤ E	90%以上の確率腐食なし
-350 ≤ E ≤ -200	不確定
E ≤ -350	90%以上の確率腐食あり

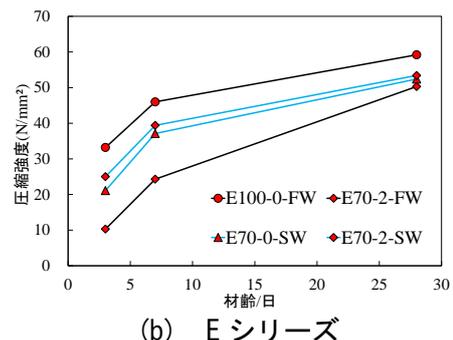
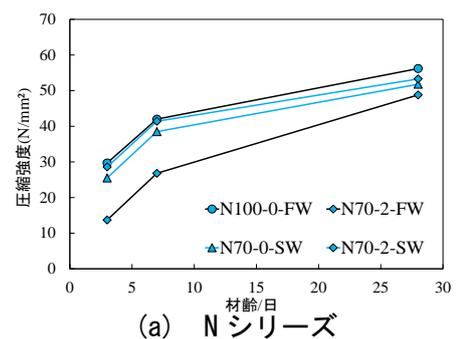
表-5 分極抵抗の判定

I _{corr} (μ A/cm ²)	腐食速度判定	R _{ct} (k Ω · cm ²)
<0.2	不働状態	>130
0.2~0.5	低~中程度	52~130
0.5~1	中~高程度	26~52
>1	高い腐食速度	<26

4. 実験結果

4. 1 モルタルの圧縮強度

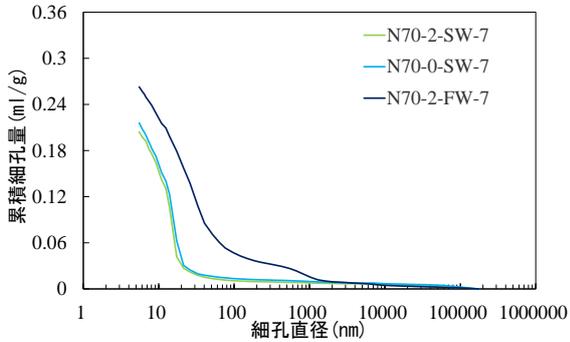
図-2 に供試体の圧縮強度を示す。(a) (b) より、セメントの種類によらず、海水を練混ぜ水として使用すると、初期強度(材齢 7 日まで)が向上した。石膏の有無から見ると、石膏 2% 添加の初期強度が石膏無添加より高くなった。高炉セメント C 種を使用した配合と水道水練り N/E 単味と比較する。N シリーズの場合、海水および石膏 2% 添加を使用することで、N 単味と同等の初期強度を得られた。E シリーズの場合、海水および石膏 2% 添加を使用しても E 単味より低い結果を示した。セメントの種類が高炉セメント C 種の強度に与える影響を (c) に示す。同じ配合の場合、セメントを E に変換すると、初期強度が低くなった。



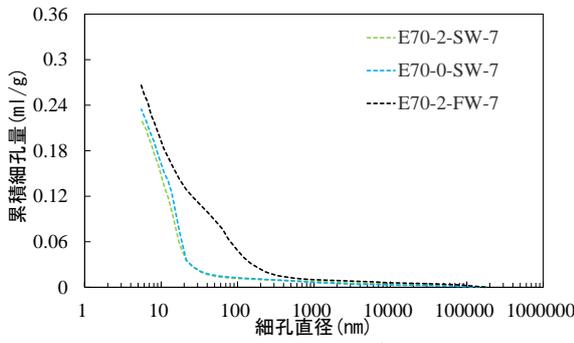
4. 2 空隙構造

図-3 に材齢 7 日の各配合の累積細孔量を示す。練混ぜ水の種類から見ると、セメントの種類によらず、海水を練混ぜ水として使用すると、累積細孔量が多く減少し、組織が緻密化した。石膏の有無から見ると、石膏 2% 添加の累積細孔量が石膏無添加より少ない。つまり、石膏 2% 添加が初期の組織の緻密化に寄与すると考えられる。セメントの種類から見ると、海水練りの場合、石膏の有無によらず、セメントを E に変換すると、累積細孔量が少なくなった。これは、E シリーズに初期強度が低くなった理由と考える。

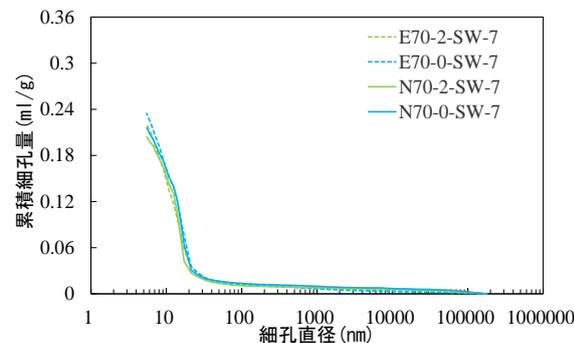
図-4 に材齢 7 日の各配合の細孔径分布を示す。練混ぜ水から見ると、海水を用いることで、20nm 以上の細孔が大きく減少し、10~20nm の細孔が多くなっており、組織が緻密化した。石膏の有無から見ると、石膏の添



(a) N シリーズ

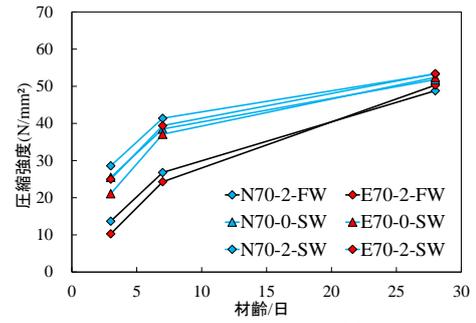


(b) E シリーズ



(c) N と E の比較

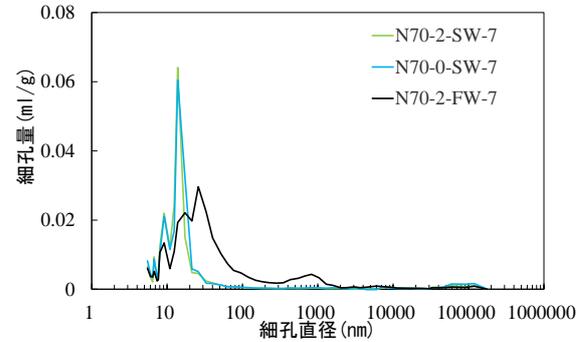
図-3 累積細孔量の結果



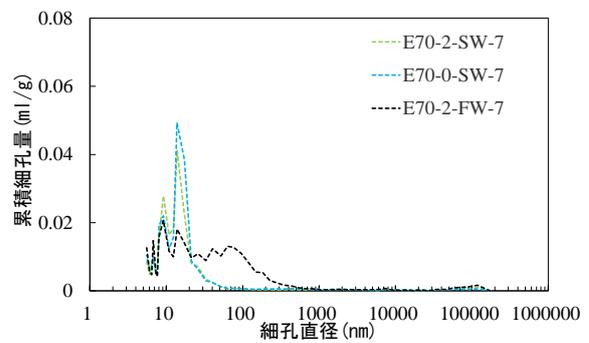
(c) N と E の比較

図-2 圧縮強度の結果

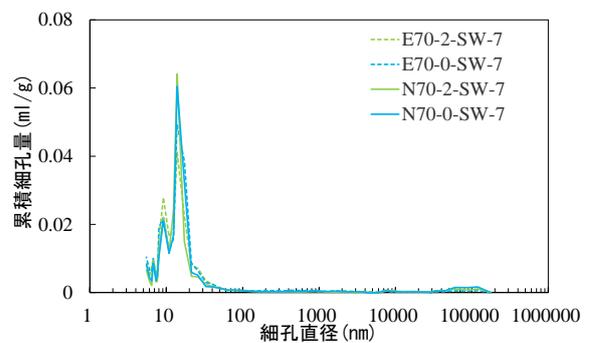
加が主に 10~20nm の細孔量に影響を与え、無添加より少なくなった。セメントの種類から見ると、セメントを E に変換することで、10~20nm の細孔量が減少し、20~40nm の細孔量が多くなった。



(a) N シリーズ



(b) E シリーズ



(c) N と E の比較

図-4 細孔径分布の結果

4. 3 XRD パターン

図-5に材齢7日の各配合のXRDパターンを示す。図中のAFtはエトリンガイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), Msはモノサルフェート($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Fsはフリーデル氏塩($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), C_4AH_{13} は($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)である。海水練りの方は、フリーデル氏塩が生成した。これは、海水中のCl濃度が高いため、 C_3A 由来である C_4AH_{13} およびモノサルフェートがClと反応したと考える。石膏の有無から見ると、セメントの種類によらず石膏2%添加の方はエトリンガイトが石膏無添加より多く生成した。材齢初期にエトリンガイトが細孔空隙に充填することで強度に寄与する。これより、石膏2%添加の場合、初期強度の発現が無添加より大きくなったと推察した。

4. 4 BFS 反応率

BFSの混合割合が異なるため、反応率の結果から反応量に換算した。図-6にBFS反応量の結果を示す。練混ぜ水から見ると、水道水練りと比較して、海水を使用することでBFSの反応を促進できる。また、海水練りの場合、石膏2%の添加がBFSの反応量に与える影響が少ない。セメントの種類から見ると、練混ぜ水および石膏の有無によらず、セメントをEに変換すると、BFS反応量が低くなる傾向になった。

4. 5 鉄筋の腐食性状

図-7に自然電位の結果を示す。室外気中の条件において、海水を練混ぜ水として使用すると、セメントの種類によらず材齢に経って鉄筋の自然電位は $-200\text{mV} \sim -350\text{mV}$ 「不確定」の範囲内変化した。水道水練りのN単味が長期にわたって -200mV より貴の値を示した。乾湿循環の条件において、配合によらず、材齢とともに自然電位は卑化した。海水練りの方が材齢120日以降に -350mV 「90%以上腐食あり」以下になったが、210日以降に自然が貴化した。330日時点では、全ての配合の腐食判定は「不確定」とした。また、海水練りの場合にセメントの種類、石膏2%の添加は鉄筋の自然電位に与える影響が小さい。

図-8に分極抵抗の結果を示す。室外気中の条件において、海水練りの場合に経時的に分極抵抗は $1000\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上となった。これは、BFSの大量の使用することで塩化物イオンの固定および組織の緻密化により鉄筋の不動態化がより進行したと考えられる。促進環境に

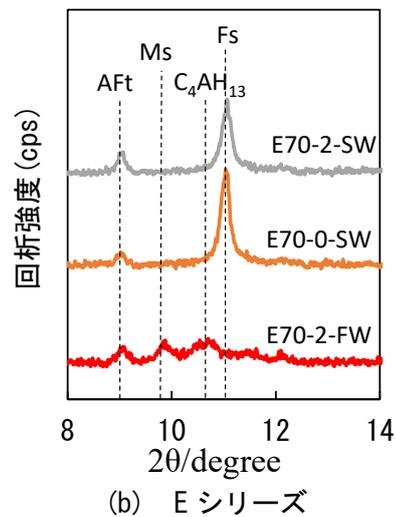
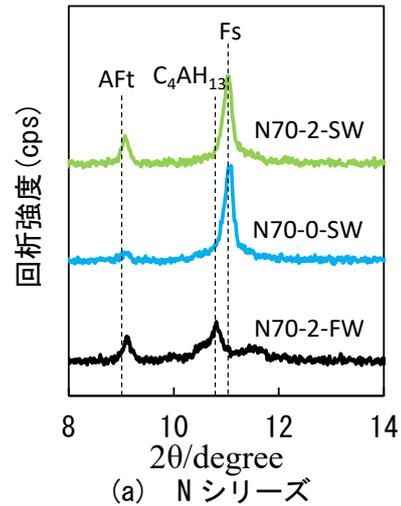


図-5 XRDパターン(材齢7日)

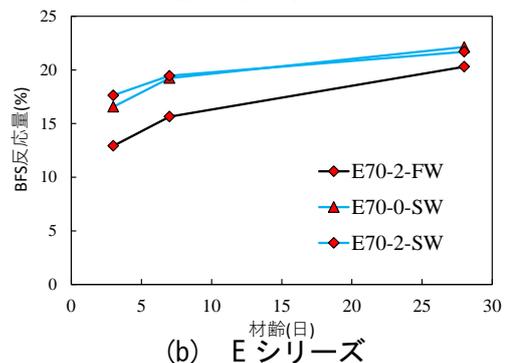
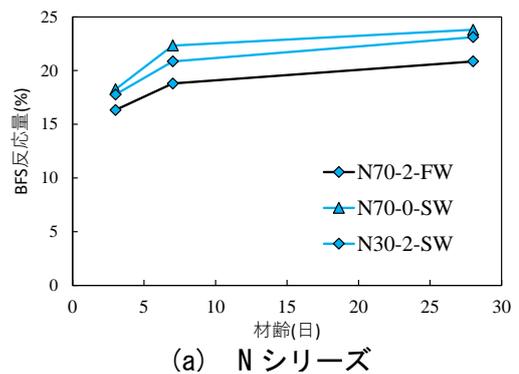
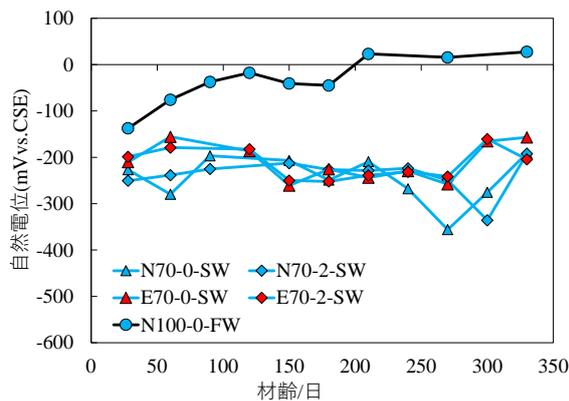
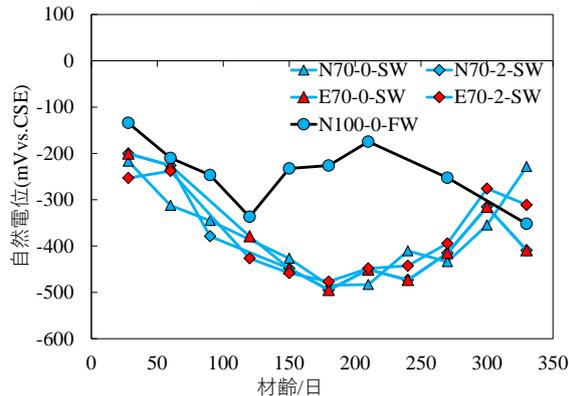


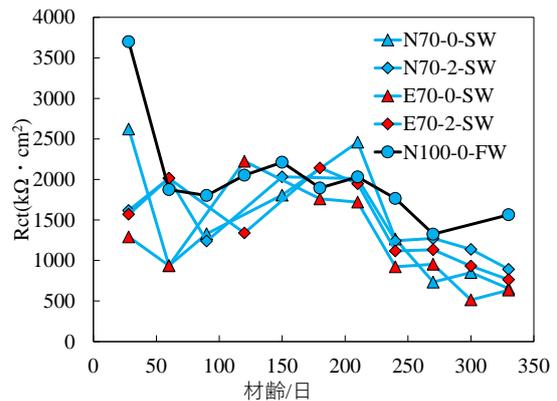
図-6 BFS反応量



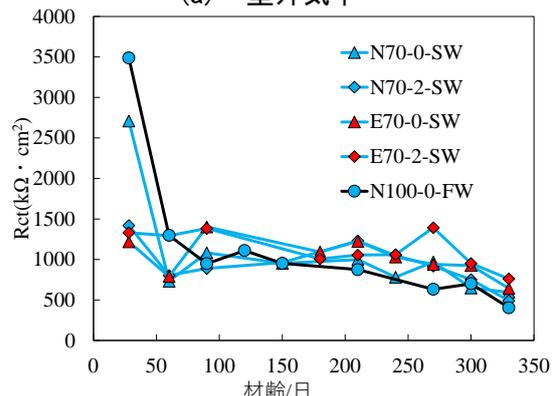
(a) 室外気中



(b) 乾湿繰り返し
図-7 自然電位



(a) 室外気中



(b) 乾湿繰り返し
図-8 分極抵抗

において、各配合が塩分の侵入により分極抵抗が減少して、500~1000kΩ・cm²の範囲に変化した。分極抵抗の結果から、現時点では各配合のコンクリート中の鉄筋が腐食なしと判断した。

5. まとめ

本研究は、海水練りおよび石膏の有無が高炉セメントC種の初期強度に与える影響を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1)海水を練混ぜ水として使用すると、BFSの反応を促進しており、組織が緻密化したことで初期強度が向上した。セメントをエコセメントに変換すると、初期強度がやや低くなった。これは、エコセメントを使用すると空隙量が多くなったためと考えられる。
- (2)海水練りの場合、石膏2%の添加により初期強度が向上した。これは、エトリングaitが無添加より多く生成したためと考える。
- (3)海水練りの場合、石膏の有無およびセメントの種類が鉄筋の腐食性状に与える影響が小さい。材齢330日では、海水練りの高炉セメントC種コンクリート中の鉄筋が腐食なしと判断した。

6. 謝辞

本研究は令和6年度九州建設技術管理協会による「建設技術研究開発助成」のもとで遂行さ

れたものである。ここに、謝意を表します。

7. 参考文献

- 1)Robbie M. Andrew : Global CO2 emissions from cement production, 1928 - 2018, Earth System Science Data, Article, Vol 11, No.4, ESSD 11, 1675-1710, 2019
- 2)坂井 悦郎, 植田 由紀子, 相川 豊, 二戸 信和 : 亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグ高含有セメントの水和, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, No.1, pp.62-67, 2017
- 3)安達 丈, 新 大軌, 森泰 一郎 : 高炉スラグ微粉末および高炉セメントの水和反応に及ぼす刺激材としての各種膨張材の効果, セメント・コンクリート論文集, Vol.74 No.1, pp.51-58, 2021
- 4)長塩 靖祐, 鶴澤 正美, 山路 徹, 審良 善和 : 5年間海洋環境下に暴露したエコセメントコンクリートの性状, コンクリート工学論文集 Vol.21, No.1, pp.35-48, 2010
- 5)竹田 宣典, 大即 信明 : 海水練りコンクリート, コンクリート工学, Vol.56, No.5, pp.525-530, 2016
- 6)西田 孝弘, 大即 信明, 小原 弘毅 : 練混ぜ水として海水を用いたコンクリートの物質移動抵抗性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.685-690, 2013