

論文 各種アルカリ刺激材を用いた環境負荷低減コンクリートの基礎性状に関する研究

鈴木 成^{*1}・藤原 浩己^{*2}・丸岡 正知^{*3}・岩田 正幸^{*4}

要旨：本研究は、土木材料由来の二酸化炭素排出量の削減を目的としている。セメント無使用または使用量を大幅に減じ、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を主材料としたコンクリートにおいて3種類の消石灰と生コンスラッジ粉、2種類のセメントをアルカリ刺激材として用い比較検討を行った。その結果、セメントを用いた配合において標準水中養生、材齢28日で60N/mm²以上の圧縮強度が得られ、乾燥収縮量の低減が確認できた一方、中性化の進行が速くなる結果となった。また、全ての配合で十分な凍結融解抵抗性を有していないことが確認できた。

キーワード：環境負荷低減、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、アルカリ刺激材、耐久性

1. はじめに

現在、地球温暖化が深刻化し、その原因はCO₂を中心とする温室効果ガスの排出であると指摘されており、社会的な取り組みとしてCO₂排出量の削減が求められている。セメント産業から排出されるCO₂は、日本の総排出量の約4%を占めており¹⁾、セメントを1t製造するに当たり、約0.8tのCO₂を排出していると言われている²⁾。また、循環型社会形成推進基本法が制定され、産業副産物の再利用が活発化している。

さらに建設部門では近年、コンクリート構造物の高層化・大スパン化、高耐久化に伴い、高強度コンクリートの需要が高まっており、一部では、設計基準強度が200N/mm²を超える超高強度コンクリートが実施工で用いられている³⁾。しかし、一般に高強度コンクリートは多量のセメントを必要とするため、CO₂排出による環境負荷が大きく、また水和発熱による温度ひび割れや自己収縮によるコンクリート構造物のひび割れ等を生じさせる恐れがある。

本研究は、ポルトランドセメントを無使用または、使用量を大幅に減じ、代替として産業副産物である高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを主材料とした、標準水中養生材齢28日で60N/mm²以上の圧縮強度を有する高強度コンクリートの開発を目的としている。

実験では高い強度発現性や良好なフレッシュ性状を得るため、各種アルカリ刺激材について検討を行った。アルカリ刺激材として品質の異なる3種類の消石灰と、生コンスラッジを乾燥・粉砕した生コンスラッジ粉、さらに2種類のセメントを使用した際の諸性状について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料を表-1に示す。

主材料をボゾラン物質であるフライアッシュと潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末とした。また、その他の混和材料として、自己収縮抑制および初期強度確保の目的で無水石膏を使用した。

フライアッシュは一般にセメントの水和によって生成される水酸化カルシウムと緩やかに反応し、カルシウムシリケート水和物等を生成し、コンクリートの耐久性や水密性を高める。高炉スラグ微粉末はガラス質であり活性が高く、アルカリ水溶液のもとでは安定な水和物を生成し、硬化体組織を緻密化する。環境負荷低減コンクリートは上記の主材料を用いているため、一般のセメントコンクリートのようなアルカリの供給がなく、そのままでは硬化しない。そこでアルカリ刺激材として、比表面積が46m²/g以上と粒子が非常に細かく、高い反応が期待できる多孔性高比表面積消石灰(TK)および、コストと入手のしやすさを考慮し、より一般的な特号消石灰(CHs)と特号消石灰より純度が低く低コストである1号消石灰(CH1)の3種類の消石灰を使用した。消石灰の物性値を表-2に示す。また、生コン工場などにおいてミキサーの洗浄時や、現場からの残りコン・戻りコンなどの処理の際に発生する生コンスラッジの脱水ケーキを200℃で24時間乾燥し、微粉砕した生コンスラッジ(SD)を使用した。さらに、最も一般的なアルカリ刺激材として、普通ポルトランドセメント(OPC)および、高エーライトセメント(HAC)の2種類のセメントを使用した。なお、本実験で使用した高エーライトセメントとは、OPC

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科地球環境デザイン学専攻 (学生会員)

*2 宇都宮大学大学院 工学研究科地球環境デザイン学専攻 工博 (正会員)

*3 宇都宮大学大学院 工学研究科地球環境デザイン学専攻 工博 (正会員)

*4 ニチハ(株) 工修

表－１ 使用材料

材料	記号	材料名	密度(g/cm ³)
結合材	FAⅡ	フライアッシュJISⅡ種規格品	2.20
	BS4	高炉スラグ微粉末(ブレン値4000cm ² /g)	2.90
	AG	無水セッコウ	2.90
アルカリ刺激材	TK	多孔質高比表面積消石灰	2.24
	CH	特号消石灰	2.24
	CH1	1号消石灰	2.24
	SD	生コンスラッジ	2.21
	OPC	普通ポルトランドセメント	3.16
	HAC	高エーライトセメント	3.16
水	W	上水道水	1.00
細骨材	S	鬼怒川産川砂	2.54
粗骨材	G	笠間産砕石	2.66
高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系高性能減水剤	1.08
消泡剤	DF	ポリアルキレングリコール誘導体	1.00

表－２ 消石灰の物性値

品質	JIS規格	多孔性高比表面積消石	特号消石	1号消石灰
BET比表面積 cm ² /g	—	469000	15000	12000
平均粒径 μm	—	6.0	9.4	12.0
CaO %	72.5以上	73.4	73.9	70.0以上

表－３ セメントの物性値

試料	lg-loss (%)	化学成分 (%)							ブレン値 (cm ² /g)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	
SD	—	—	—	—	—	—	—	—	5040
OPC	0.99	20.69	5.52	3.14	63.44	2.03	2.27	0.30	3330
HAC	1.06	19.24	5.37	3.42	64.82	1.91	2.80	0.28	4780

と比較して C₃S (エーライト) を多く含む鉱物組成を有し、初期の水和反応により多くの水酸化カルシウムを生成し、強度の増加が期待できる。表－３ に化学成分、ブレン値を示す。

2.2 実験条件

本研究の配合条件を表－４ に示す。配合条件は既往の超高強度コンクリートの研究⁴⁾を基に水粉体比を 20%、細骨材粉体比を 32%、粗骨材絶対容積割合(Xv)を 37.5%とした。またスランプフロー値は 650±50mm、空気量は 2.0%以下とした。本実験で用いたコンクリートは、わずかな高性能減水剤の添加量の違いや練混ぜ時間の変化で大きくスランプフロー値が変動するため、材料が分離しない程度の添加量を事前に決定し、その後練混ぜ時間でスランプフロー値を調整した。また、高強度であり密実な硬化組織を有するコンクリートとすることで、耐凍害性を確保できるとし、空気量は一般的な値より小さく設定した。また、粉体構成を表－５ に示す。混合割合は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、無水石膏、アルカリ刺激材を全ての配合で一定とした。

表－４ 配合条件

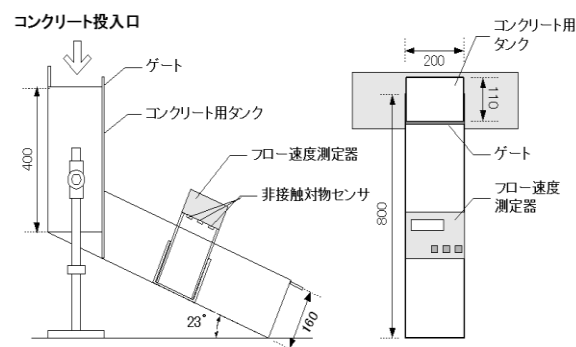
スランプフロー値 (mm)	空気量 (%)	水粉体比 (%)	細骨材粉体比 (%)	Xv (%)
650±50	2.0以下	20.0	32.0	37.5

表－５ 粉体構成

配合No.	アルカリ刺激材	W/P (%)	質量比 (%)			
			FAⅡ	BS4	AG	刺激材
No. 1	TK	20	40	40	10	10
No. 2	CHs					
No. 3	CH1					
No. 4	SD					
No. 5	OPC					
No. 6	HAC					



写真－１ 練上がり状況



図－１ 傾斜フロー試験装置

2.3 試験項目

(1) フレッシュ性状

(a) 練混ぜ時間

コンクリートの練混ぜには公称容量 90 L の強制二軸ミキサーを使用した。練混ぜ方法はまず粉体と骨材を投入し空練りを 1 分間行い、その後、水と減水剤を投入して目標とする流動性が得られたと目視により判断した後、ミキサーを止め(写真－１)、その後消泡剤を投入しさらに 1 分間練混ぜを行った。

水と減水剤を投入してからコンクリートが目標とする流動性を示すまでの時間を練混ぜ時間とし、コンクリートの作製しやすさの指標とした。

(b) スランプフロー試験

JIS A 1150「コンクリートのスランプフロー試験方法」に準拠した。コンクリートの流動性は所定のスランプフローを得るのに要した SP 添加率で評価した。

(c) 傾斜フロー試験

傾斜フロー試験⁶⁾は、スランプ・スランプフロー試験だけでは評価できない塑性粘度を簡易的に評価する試験である。傾斜フロー試験装置を図-1に示す。試験方法は、傾斜部に非接触式対物センサを備えた速度測定器を設置し、タンク内にコンクリートを3層に分け、各層10回突き棒で突き、上端まで満ちし上面をならす。その後、ゲートを開き、コンクリートの流動先端がセンサー下部を通過する時の流入速度 V_1 (cm/sec)、流出速度 V_2 (cm/sec)を読み取り、2つの平均値を流動先端速度 V (cm/sec)とし、粘性の評価とした。

(d) 空気量試験

JIS A 1128「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法(空気室圧力法)」に準拠した。

(e) 凝結時間試験

JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠した。

(2) 硬化性状

(a) 圧縮強度試験

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した。測定は脱型直後の材齢1日、標準水中養生材齢7、28日とした。

(b) 静弾性係数試験

JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準拠した。測定は標準水中養生材齢28日に行った。

(3) 耐久性状

(a) 乾燥収縮試験

JIS A 1129-3「モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法(ダイヤルゲージ法)」に準拠した。試験体は10×10×40cmの角柱試験体とした。材齢7日まで標準水中養生を行った後、測定を開始した。乾燥条件は温度20℃、湿度60%とした。測定材齢は、1日、3日、7日、14日、21日、28日、42日、56日、70日、91日とした。

(b) 自己収縮試験

JCI 自己収縮委員会「セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの自己収縮および自己膨張試験方法(案)」に準拠した。養生は20℃、湿度60%で行い、脱型以降の測定は、3日、7日、14日、21日、28日、42日、56日、70日、91日とした。

(c) 促進中性化試験

JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠した。測定は促進期間1、4、8、17、26週に行った。

(d) 凍結融解試験

表-6 フレッシュ性状試験結果

配合No.	アルカリ刺激材	SP (%)	DF (%)	練り時間 (min)	スランプフロー値 (mm)	流動先端速度 (cm/s)	空気量 (%)	温度 (°C)
No. 1	TK	1.20	0.80	8.5	658	1.7	1.5	13
No. 2	CHs	0.70	0.80	6.5	643	0.3	1.5	12
No. 3	CHI	0.80	0.80	8.0	645	0.3	1.4	23
No. 4	SD	1.05	0.80	14.0	690	0.2	2.7	11
No. 5	OPC	0.65	0.80	8.5	710	0.65	1.6	15
No. 6	HAC	0.60	0.80	6.0	678	0.55	1.8	15

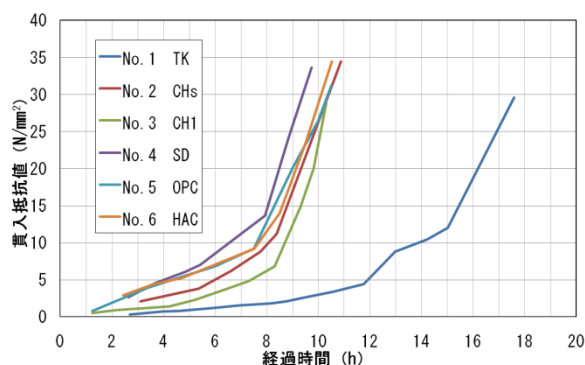


図-2 凝結時間試験結果

JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験」に準拠した。本研究では、水中凍結融解試験方法とした。

(e) 水銀圧入による細孔径分布の測定

水銀圧入式ポロシメータ(細孔径範囲は、約0.003～380μm)を用いて、標準水中養生材齢28日における細孔径分布の測定を行った。

3. 実験結果および考察

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状試験結果の一覧を表-6に示す。また、凝結時間試験結果を図-2に示す。

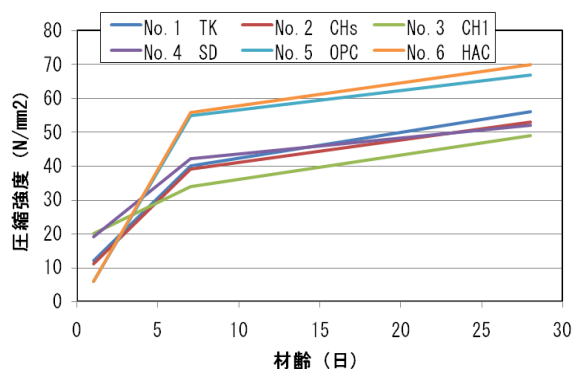
刺激材にTK、SDを使用した場合、練混ぜ時間とSP添加率は共に大きく、他の配合と比較して練混ぜ性に劣っていると言える。これは、TKに関しては、粒子が非常に細かく比表面積が大きいため、多くの自由水および減水剤を吸着したためだと考えられる。SDに関しては吸水性が高いためであると考えられる。

先端流動速度は、刺激材にTKを用いた配合が他の配合と比較して最も大きくなる結果となった。本実験では水セメント比が小さく、各配合でダイラタンシー性状の様な挙動が確認された。TKを用いるとダイラタンシー性状が顕著となり、ビンガム流体における降伏値は小さくなり、自重のみでも十分に流動したのではないかと考えられるが、今後詳細の検討が必要である。

次に凝結時間を見ると、環境負荷低減コンクリートは全体的に凝結が遅くなる結果となった。また、消石灰であるTK、CHsを使用した配合で大きな差が生じる結果

表－7 硬化性状試験結果

配合No.	アルカリ刺激材	圧縮強度 (N/mm ²)			静弾性係数 (k N/mm ²)
		1日	7日	28日	
No. 1	TK	12	40	56	35.5
No. 2	CHs	11	39	53	35.7
No. 3	CH1	20	34	49	32.0
No. 4	SD	19	42	52	39.4
No. 5	OPC	6	55	67	38.3
No. 6	HAC	6	56	70	37.6



図－3 各配合における圧縮強度

となった。これは、No.1 が No.2 と比較して SP 添加率が大きくなったためであると考えられる。また、刺激材にセメントを使用した配合 No.5 と No.6 においては大きな差異はなく、今回のセメント使用量における C₃S の含有量の違いは、凝結性状に影響を及ぼさないとと言える。

(2) 硬化性状

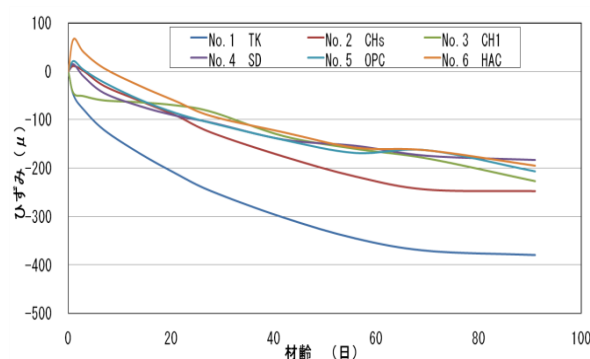
硬化性状試験結果を表－7 に示す。また、各配合における圧縮強度を図－3 に示す。刺激材に TK, CHs, CH1, SD を使用した場合には、目標としていた標準水中養生材齢 28 日で 60N/mm² を満足することができなかった。しかし、刺激材にセメントを使用した配合では 70 N/mm² 程度の圧縮強度が得られた。材齢 7 日から 28 日にかけての圧縮強度の増加の程度は、すべての配合で概ね同様の傾向を示した。

静弾性係数に関しては、消石灰を刺激材として用いた 3 配合が若干小さくなる結果となった。

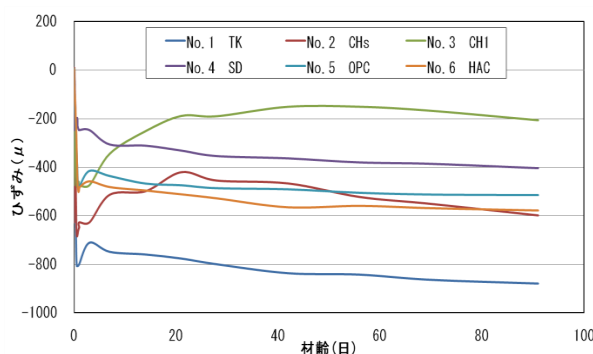
(3) 耐久性状

(a) 乾燥収縮試験

乾燥収縮試験結果を図－4 に示す。アルカリ刺激材に消石灰 (TK, CHs) を使用した 2 配合で長さ変化率が增大する傾向が確認され、特に TK を使用した配合 No.1 の長さ変化率がより大きいことが分かる。乾燥収縮はセメントペーストを構成するゲル粒子間に作用する表面張力の作用や、粒子間に存在する水が形成するメニスカスに生じる毛細管張力作用によるものとされている。した



図－4 乾燥収縮試験結果



図－5 自己収縮試験結果

がって TK を使用したことによって粉体の微粒分が増加し、微細空隙が増加したため配合 No.1 の長さ変化率が増大したと考えられる。

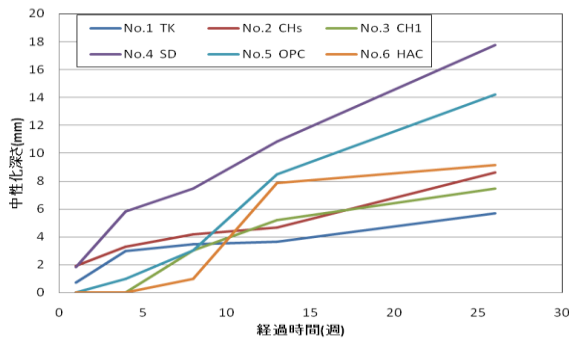
また、アルカリ刺激材にセメントを使用した配合 No.5 と No.6 では共に長さ変化率が小さい。これは、静弾性係数が大きいためであると考えられる。また、No.6 は初期に膨張を示していることが確認された。したがって、HAC には何らかの膨張作用を示すものが含まれる可能性が高く、今後の検討が必要であると考えられる。

(b) 自己収縮試験

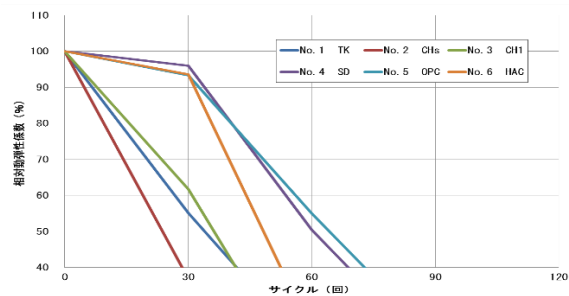
自己収縮試験結果を図－5 に示す。全ての配合で材齢 1 日から 3 日目に膨張を示し、CHs と CH1 を用いた配合において長期的な膨張が確認された。初期における膨張は酸化カルシウムと水とが反応しているものだと考えられる。長期的な膨張は未反応の無水石膏が徐々に反応したことによる 2 次膨張だと考えられるが詳細な検討が必要である。

(c) 促進中性化試験

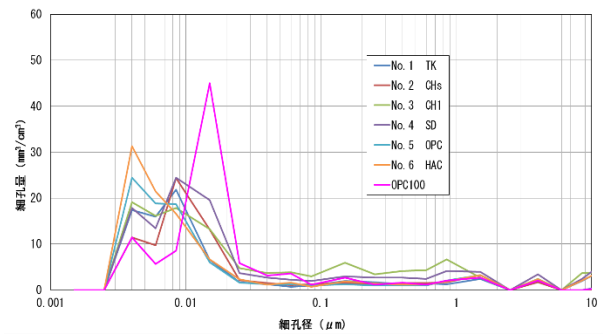
中性化深さの推移を図－6 に示す。SD 及びセメントを刺激材として用いた 3 配合において、中性化の進行が速いことが確認された。一般に試験開始時の圧縮強度が小さいほど中性化速度は大きくなる傾向にある⁶⁾が、消石灰を用いた 3 配合と SD 及びセメントを用いた 3 配合では、後者の生成される水酸化カルシウム量はアルカリ刺激材の質量に対し 3 分の 1 程度となるため中性化が促進



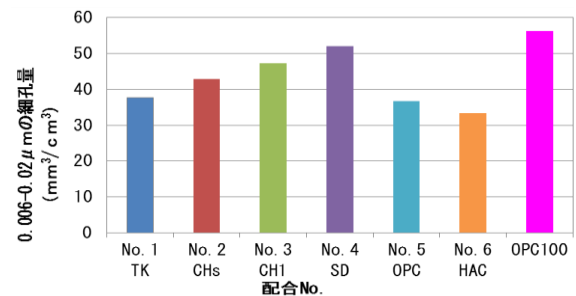
図－6 中性化試験結果



図－7 凍結融解試験結果



図－8 細孔径分布



図－9 0.006～0.02 μm の細孔量

したと考えられる。一方、既往の研究⁶⁾では、 $W/C=55\%$ の普通コンクリートの場合、材齢 26 週における中性化深さは 20mm 程度であり、一般的な普通コンクリート程度の中性化抵抗性は有していると考えられる。

(d) 凍結融解試験

凍結融解試験結果を図－7 に示す。今回の配合条件ではアルカリ刺激材の種類によらず、凍結融解抵抗性を有する配合は得られなかった。特に、アルカリ刺激材に消石灰(TK, CHs, CH1)を用いた 3 配合は 30 サイクルで測定した相対動弾性係数が 60%を下回った。一般的に、凍結融解抵抗性の向上には、AE 剤を使用し 3～6%程度のエントレインドエアを連行することが効果的である。しかし本実験では、より高強度なコンクリートとするため消泡剤を使用し、密実な硬化組織を有するコンクリートとすることで、耐凍害性の向上を目指した。しかしながら、アルカリ刺激材にセメントを使用し、標準水中養生材齢 28 日強度が 70N/mm^2 程度ある配合 No.5 および No.6 でも凍結融解抵抗性が大きく劣る結果となった。

(e) 水銀圧入による細孔径分布の測定

細孔径分布測定結果を図－8 に 0.006～0.02μm の細孔量を図－9 示す。ここでは、全粉体を OPC としたコンクリートと比較を行った。既往の研究⁷⁾より、硬化体の凍結融解抵抗性の悪化に関与する空隙は直径 0.1～1μm の空隙であり、この空隙に存在する水が凍結膨張により硬化体組織を破壊すると報告されている。アルカリ刺激材に CH1 を使用した配合 No.3 のみ 0.1～1μm 細孔量が若干

大きくなる結果が得られ、そのほかの配合は概ね同量であった。しかしながら、本実験の範囲内では、この径の細孔量が減少しても、凍結融解抵抗性に寄与しないものと思われる。

次に、0.006～0.02μm の空隙は-43℃まで凍結しないため、凍結融解による組織劣化を軽減すると報告されている⁸⁾。この径の細孔量は配合 No.4 と OPC が同程度となり、その他の配合は比較的小さい結果となった。0.006～0.02μm の空隙は-43℃まで凍結しないとされるため、この範囲の細孔量が多い方が凍結融解に対して有利であると考えられるが、本実験ではその傾向が確認できず、0.006～0.02μm 細孔量と凍結融解抵抗性の関連性は低いと考えられる。したがって本実験の範囲内においては、細孔径分布と凍結融解抵抗性についての関係は確認されなかった。

既往の高流動コンクリートの耐久性に関する研究⁹⁾では、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を使用した 2 成分系 (OPC : BS=32 : 68) の配合と、さらにフライアッシュを加えた 3 成分系 (OPC : BS : FA=30 : 30 : 40) を比較しており、non-AE とした場合でも 2 成分系の配合は十分な凍結融解抵抗性を有しているが、3 成分系は劣っているとしている。これについて詳細は不明としながらも、水和組織の緻密さおよびフライアッシュの特性と混入量が起因していると著者は述べている。ポゾラン物質の混入は水和反応の遅れによって未水和水が増加することが示されており、凍結水量の増加に影響

していることも考えられる。さらに、既往の研究¹⁰⁾において凍結融解抵抗性が確認された配合は、本実験の配合条件においてフライアッシュの混合割合を20%としたものである。

したがって、本実験の配合条件においてはフライアッシュ等のポゾラン物質の混合割合が凍結融解抵抗性に関係すると考えられ、今後の検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、産業副産物であるフライアッシュ、高炉スラグ微粉末を主材料とし、6種類のアルカリ刺激材を比較検討した環境負荷低減コンクリートの基礎性状に関して実験を行った結果、以下のような知見が得られた。

- (1)アルカリ刺激材にTK、SDを使用した場合、他の配合と比較して練混ぜ時間の増大、必要SP添加率の増大が確認され、練混ぜ性能が悪化する。
- (2)全ての配合において、ダイラタンシー性状の様な挙動が確認された。
- (3)本実験範囲における環境負荷低減コンクリートは、凝結時間が遅くなる。
- (4)アルカリ刺激材にセメントを使用した場合、標準水中養生材齢28日において、70 N/mm²程度の圧縮強度が得られる。
- (5)アルカリ刺激材にセメントを使用した場合、乾燥収縮ひずみが小さくなる。
- (6)アルカリ刺激材にSD及びセメントを使用した場合、中性化の進行が速くなる。
- (7)本実験の配合条件ではアルカリ刺激材の種類によらず、凍結融解抵抗性を有する配合は得られなかった。フライアッシュ等のポゾラン物質の混合割合が凍結融解抵抗性に関係すると考えられる。

謝辞

本研究で使用した各種材料をご提供いただきました太平洋セメント(株)、(株)デイ・シイ、奥多摩工業(株)、

ジェイペック(株)、日本シーカ(株)、BASF ジャパン(株)、東武建設(株)関係者各位に深く感謝致します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費(2011年～2016年、基盤研究(C)、課題番号:23560547)によったものであり、ここに付して謝意を表します。

参考文献

- 1)セメント協会 <http://www.jassoc.or.jp/cement/1jpn/jg1.htm>
- 2) 樋口雅也：コンクリートの環境負荷評価における環境因子に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.2，pp.1531-1536，2002
- 3) 大成建設，
http://www.taisei.co.jp/about_us/release/2011/
- 4) 藤原浩巳，丸岡正知，藤村ゆい，廣島明男：超高強度コンクリートの硬化性状に及ぼす各種粉体材料の影響に関する実験的検討，セメント・コンクリート論文集，No.60，pp.441-446，2006
- 5) 渡辺有寿，藤原浩巳，丸岡正知，阿部果林，傾斜フロー試験によるコンクリートの粘性評価に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，2005
- 6) セメント協会，コンクリート委員会，委員会報告ダイジェスト版，2011.3，pp.79-80
- 7) セメント協会，わかりやすいセメント科学，1993，pp.78-104
- 8) 財団法人 材料科学技術振興財団，
http://www.mst.or.jp/tec_edx-sem.html
- 9) 梅沢健一，岡沢智，堀部勝芳，中川修：高流動コンクリートの強度および耐久性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.14，No.1，pp.959-964，1992
- 10) 小倉恵里香：クリンカーフリーコンクリートの微視的構造および耐久性に関する研究，宇都宮大学大学院博士前期課程修了論文，2009