

論文 消石灰とアミノ酸を反応刺激材とする産業副産物固化体の物性に関する基礎的検討

中村 遥人*1・上田 隆雄*2

要旨：脱炭素社会の形成に貢献可能な建設材料として本研究では、セメントを用いずにフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェームといった産業副産物に消石灰とアミノ酸によるアルカリ刺激を与えて作製した固化体の基礎物性を検討した。また、二酸化炭素の固定を目的として消石灰の代わりに炭酸カルシウムを添加した配合も併せて検討した。この結果、消石灰割合を低下させ、炭酸カルシウムを増量させた配合も含めて、材齢 28 日で 30 N/mm²以上の圧縮強度を示した。さらに、アミノ酸を添加することで、細孔溶液中の OH⁻濃度が大きく上昇し、練混ぜ水に人工海水を用いた場合でも、鉄筋腐食環境が顕著に改善された。

キーワード：フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェーム、消石灰、アルギニン、鉄筋腐食

1. はじめに

地球温暖化の防止を目的として、温室効果ガスの排出削減が地球規模での大きな課題となっており、日本では、2050 年にカーボンニュートラルを実現することを目標として掲げ、あらゆる産業がその達成に向けて努力を行っている。これまで、重要な建設材料であるコンクリートに欠かせぬ材料として用いてきたセメントは、その生産過程で大量の二酸化炭素（以下 CO₂とする）を排出することから、脱炭素が可能となる新たな建設材料の研究開発が進んでいる。

低炭素型建設材料に関する様々な検討が進む中、近年はセメントを用いないコンクリートやモルタルが提案されている。その代表的な材料として、ジオポリマーが挙げられる¹⁾。ジオポリマーはフライアッシュを代表とするアルミナシリカ粉末とアルカリシリカ溶液の縮重合反応により生成する固化体であるが、危険性が比較的高い高アルカリ性溶液を反応刺激材として用いることや、高温養生が必要になる場合があるなど、施工時の課題点がある。これに対して、アルカリ性溶液を用いずに、消石灰や膨張材などのカルシウム系刺激材を用いて、高炉スラグ微粉末やフライアッシュの反応を促進させた固化体も報告されている^{2), 3)}。この場合、低水粉体比で作製することで、高強度や高い物質移動抵抗性を得ることも可能であるが、中性化抵抗性が低く、鉄筋を補強材として用いた場合にはその腐食促進が懸念される。

一方、近年アミノ酸の一種であるアルギニンを添加することで、海洋環境においてその表面に藻類が繁茂し、海洋生態系を活性化可能な環境活性コンクリートが報告されている⁴⁾。著者らはこのアルギニン添加コンクリートの塩害抵抗性⁵⁾や自己治癒性能⁶⁾について検討を行った結果、高塩基性のアルギニン添加によって、細孔溶

液中の OH⁻濃度は上昇し、それに伴って、コンクリート中の鉄筋腐食環境の改善や、フライアッシュのポゾラン反応促進効果⁷⁾が期待されることを報告した。

そこで本研究では、セメントを用いず、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェームといった産業副産物に対して、消石灰とアルギニンをアルカリ刺激材として用いたモルタルについて、基礎物性とモルタル中の鉄筋腐食性状を検討した。一部の配合では、CO₂固定を考慮して消石灰を炭酸カルシウム（以下 CaCO₃とする）で置換添加した。また、アルギニンを添加することで、海洋環境において藻類成長を促せば、将来的にブルーカーボン⁸⁾の吸収にも貢献できると考えられる。

2. 実験概要

2.1 モルタル配合及び使用材料

本実験で用いたモルタルの配合を表-1に示す。なお配合名は、普通モルタルを N、セメントを用いず、消石灰を刺激材とした固化体を H とする。さらに、消石灰の 50%を CaCO₃で置換した場合は HC、75%を CaCO₃で置換した場合は HC2 とする。また、アルギニンを H 配合の粉体質量の 3%混入した場合は A を付し、練混ぜ水として人工海水 (SW) を用いた場合は S を付している。N 配合の W/P は 55%とし、セメントを用いないモルタルの W/P はすべて 43%とした。セメントを用いないモルタルの W/P は、混和剤を添加せずに施工が可能な最小の W/P として選定した。H 配合について、粉体の質量比は高炉スラグ微粉末 (BFS) : フライアッシュ (FA) : シリカフェーム (SF) : 消石灰 (Ca(OH)₂) = 2 : 1 : 1 : 2 とし、この配合を基準として、上述のように、消石灰の一部を CaCO₃と置換したり、全体の体積に対して所定量のアルギニンを添加したりした。S/P および粉体の質量比は消

*1 徳島大学大学院 創成科学研究科理工学専攻 社会基盤デザインコース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部社会基盤デザイン系教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 モルタルの配合

配合名	W/P (%)	S/P	単位量(kg/m ³)									
			C	W	SW	S	BFS	FA	SF	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Arg
N	55	3	467	257	—	1401	0	0	0	0	0	0
NS	55	3	470	—	259	1411	0	0	0	0	0	0
H	43	2	0	253	—	1176	196	98	98	196	0	0
HA	43	2	0	250	—	1165	189	94	94	189	0	17
HC	43	2	0	255	—	1184	197	99	99	99	99	0
HCA	43	2	0	252	—	1173	190	95	95	95	95	17
HC2	43	2	0	256	—	1189	198	99	99	50	149	0
HC2A	43	2	0	253	—	1178	191	95	95	48	143	17
HCS	43	2	0	—	256	1192	199	99	99	99	99	0
HCAS	43	2	0	—	254	1181	191	96	96	96	96	17
HC2S	43	2	0	—	257	1197	199	100	100	50	150	0
HC2AS	43	2	0	—	255	1185	192	96	96	48	144	17

石灰で火山灰のポズラン反応を促したと考えられるローマンコンクリートの推定配合⁹⁾を参考に決定した。

また、人工海水 (Cl⁻濃度: 2%) を用いた配合も、海水使用がローマンコンクリートの強度発現に寄与した可能性が指摘されていることと、鉄筋腐食への抵抗性検討の観点から検討に加えた。この場合のモルタル中 Cl⁻濃度は 5.0 kg/m³ 程度となる。

本実験では、JIS A 6206 で規定された高炉スラグ微粉末 (密度 2.90 g/cm³, 比表面積 4500 cm²/g), JIS A 6201 で規定されたⅡ種フライアッシュ (密度: 2.33 g/cm³, 比表面積: 3240 cm²/g), JIS A 6207 で規定されたシリカフューム (密度: 2.23 g/cm³, 比表面積: 15.6 m²/g), JIS R 9001 に規定された工業用消石灰 (密度 2.27 g/cm³, 比表面積: 8800 cm²/g), および、コンクリート用石灰石微粉末 (密度 2.71 g/cm³, 比表面積: 3650 cm²/g) を用いた。セメントは普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm³, 比表面積: 3280 cm²/g), 細骨材は徳島県阿波市市場産砂岩砕砂 (表乾密度: 2.57 g/cm³, F.M.: 2.79) を用いた。

2.2 供試体の作製および養生

本実験で用いたモルタル供試体は、強度試験用の 40×40×160 mm 角柱、細孔溶液抽出用の φ50×100 mm の円柱と、図-1 に示すように、40×40×160 mm の角柱モルタルの正方形断面中央に丸鋼 φ5 SR 235 を 1 本配した鉄筋腐食測定用の鉄筋モルタル供試体とした。

これらの供試体は、モルタル打設日翌日に脱型し、20℃の恒温室中で 28 日間または 120 日間の封緘養生を

行った後に、各種試験を実施した。なお、鉄筋モルタル供試体については、養生終了後に図-1 に示したように、暴露面以外のモルタル表面にエポキシ樹脂を塗布した後に、鉄筋腐食促進試験を実施した。なお、各要因供試体は 3 体ずつ用意した。

2.3 各種試験

所定の期間の封緘養生が終了した角柱供試体を用いて、JIS R 5201 に準じた方法に従って、曲げ強度および圧縮強度試験を実施した。

所定の封緘養生が終了した円柱モルタル供試体を用いて、1200 kN 以下の載荷重で行った高压抽出法により 5 ml 以上の細孔溶液抽出を行った。さらに、抽出された細孔溶液の 100 倍希釈液に対して、Cl⁻濃度を電位差滴定法、OH⁻濃度を 0.01 mol/l 塩酸による直接滴定法 (指示薬: フェノールフタレイン) により求めた。

海水練り鉄筋モルタル供試体は、鉄筋腐食の促進を目的として、40℃、95%R.H.の湿潤環境に 4 日、20℃、60% R.H.の乾燥環境に 4 日の乾湿繰返しを行い、電気化学的鉄筋腐食指標を湿潤保管終了後に 20℃環境で測定した。水道水練り鉄筋モルタル供試体は、10%NaCl 水溶液にモルタル部分を浸漬 4 日、20℃、60%R.H.の乾燥環境に 3 日の繰返しとし、電気化学的鉄筋腐食指標を浸漬期間終了後に 20℃環境で測定した。

電気化学的鉄筋腐食指標として、モルタル中铁筋の自然電位、分極抵抗、モルタル液抵抗をそれぞれ測定した。

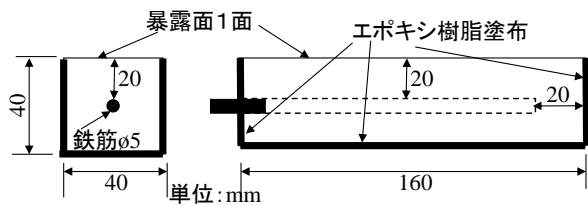


図-1 鉄筋モルタル供試体の外観

鉄筋の電気化学的鉄筋腐食指標値を測定する前日には、すべての供試体を湿潤状態のまま 20℃の恒温室に移動した。電気化学的鉄筋腐食指標の測定を行う際の照合電極は、飽和銀塩化銀電極 (Ag/AgCl)、対極にはチタンメッシュを用いて、供試体中の鉄筋全長の平均値として測定を行った。分極抵抗は矩形波電流分極法で印加電流 10 μ A、周波数 800 Hz と 0.1 Hz のインピーダンス値の差から求め、モルタル液抵抗は高周波数側 (800 Hz) のインピーダンス値として求めた。

3. 流動性および強度特性

本実験で用いた各種モルタルのフロー値を図-2 に示す。これによると、普通セメントモルタルの N や NS に対して、セメントを用いないその他のモルタルは流動性が低下したが、それらの中でも、石灰石微粉末を混和せず、カルシウム成分として消石灰のみを用いた H 配合の流動性が最も低く、型枠への充填が困難な状況であった。この H 配合を含め、すべての配合について、アルギニンを追加することで流動性が向上している。同様の傾向は、アルギニンを追加したコンクリートに関する著者らの過去の検討⁵⁾においても確認されており、アルギニンが減水効果を有していることがわかる。また、消石灰を石灰石微粉末で置換した HC や HC2 は、消石灰のみの場合に対して、流動性が向上している。これは、消石灰より比表面積の小さい石灰石微粉末で置換することにより練混ぜ水の捕捉効果が緩和されたためと考えられる。

各種モルタルの材齢 28 日および 120 日における強度試験結果と強度増加率を図-3 に示す。強度増加率は下式により求めた。

$$\text{強度増加率} = (f_{120} - f_{28}) / f_{28} \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここに、 f_{28} : 材齢 28 日における強度、 f_{120} : 材齢 120 日における強度

図-3 によると、普通セメントモルタル N または NS に対して、セメントを用いない各種配合モルタルは 28 日強度が低いものの、水道水練り配合はいずれの配合でも 30 N/mm² を上回る強度を示している。また、アルギニンを追加した HA および HCA はそれぞれアルギニン無添加の H および HC より顕著に大きな強度増進を示していることから、消石灰に加えて塩基性の高いアルギニ

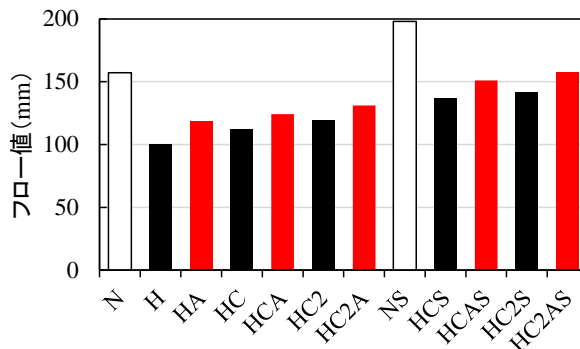


図-2 モルタルフロー値

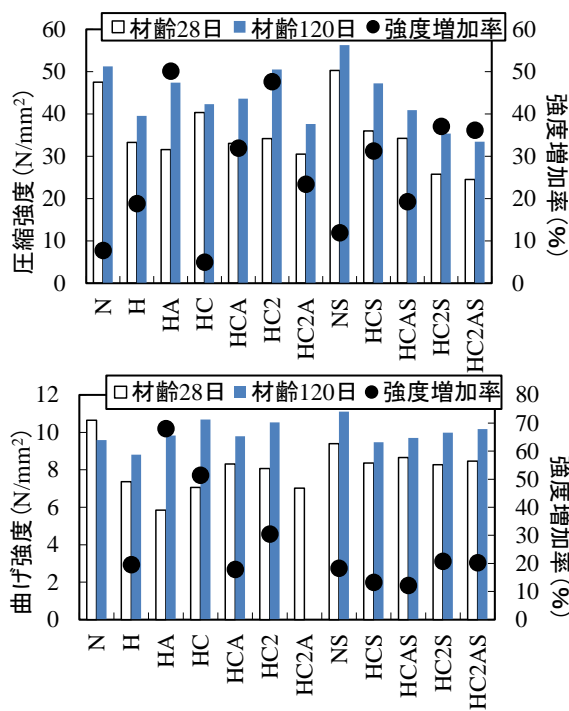


図-3 圧縮強度および曲げ強度

ンを追加することで、各種結合材の長期的反応を促進したものと考えられる。ただし、消石灰に対する石灰石微粉末の置換率を増加させた HC2 配合では、アルギニンの添加によって強度増加率が低下している。著者らの既往の検討⁵⁾では、アルギニンを追加することでコンクリートの圧縮強度は 3~10%程度低下する傾向を示しており、本実験でも消石灰による Ca(OH)₂ 供給量が不十分な場合には、アルギニンを追加することで強度増進が阻害される場合があるものと推察される。

一方、海水練りを行った場合には、水道水練りの場合と比較して、N 配合を除いて全体的に強度が低く、アルギニン添加の効果も低い結果となった。また、曲げ強度については、全体として圧縮強度と同様の傾向を示しているが、HC2A は材齢 120 日の曲げ試験時に有効な測定値が得られなかった。養生中の収縮等により、微細な欠陥が生じたものと推定される。

4. 塩水浸漬と乾燥の繰返し試験

養生終了後鉄筋腐食促進試験期間中におけるモルタル中の鉄筋自然電位、鉄筋分極抵抗、およびかぶりモルタル液抵抗の経時変化をそれぞれ、図-4、図-5、図-6に示す。各要因について供試体は2体ずつあり、グラフのプロットは2体の平均値を示した。

4.1 自然電位

図-4 上図によると、普通セメントを用いたN配合は、塩水浸透促進に伴う電位の大きな変化は見られない。ASTM C876-91の判定基準で「非腐食」と判定される $E > -0.09 \text{ V vs Ag/AgCl}$ の範囲に入っており、経時的な電位低下も見られないことから、塩水浸透による腐食は発生していないものと推定される。また、セメントを用いないH、HA、HC、HCA配合の供試体についても、やや不安定な電位の動きを示しているものの、N配合と同様の電位で推移しており、腐食の進行はほとんど無いものと推定される。一方、HC2およびHC2A配合については、開始直後から -0.3 V を下回る単なる自然電位を示しており、ASTM判定基準の腐食領域 ($E < -0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$) に入っている。これより、これらの供試体については、消石灰の混和量が少ないために十分に緻密な硬化体が形成されておらず、塩水が短期間で浸透することで腐食が進行しているものと考えられる。

図-4 下図によると、海水練りの普通モルタルであるNS配合は、ASTM C876-91の判定基準で「不確定」と判定される $-0.09 \text{ V} > E > -0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$ の領域を推移しており、軽微な腐食が進行しているものと推定される。海水由来の Cl^- 量は 5.0 kg/m^3 程度で、セメント質量に対して1.0%程度となることから、一般にセメント水和物に固定される Cl^- 量が0.4%程度であることを考慮すると、固定されない Cl^- が細孔溶液中に存在するものの、鉄筋腐食を急速に促進するほど高濃度とは言えない。一方で、セメントを用いない各種配合供試体については、やや不安定な電位の動きであるが、概ねNSの場合と同程度かやや低い電位を示していることから、腐食促進の傾向が見られ、アルギンを添加した場合でも、電位が貴変する傾向は見られない。

4.2 分極抵抗

図-5 (上下図) によると、全体的な傾向として、普通セメントモルタルであるN配合やNS配合の分極抵抗が最も小さく、セメントを用いない配合の分極抵抗値が大きくなっている。これらの中でも、石灰石微粉末を添加したHCやHC2の値が大きく、さらにアルギンを添加したHCAやHC2Aの値が無添加の場合より大きい値を示している。分極抵抗は、その逆数が鉄筋腐食速度に比例することから、分極抵抗の定義からはN配合の鉄筋腐食速度が最も大きいことになる。ただし、前述したよ

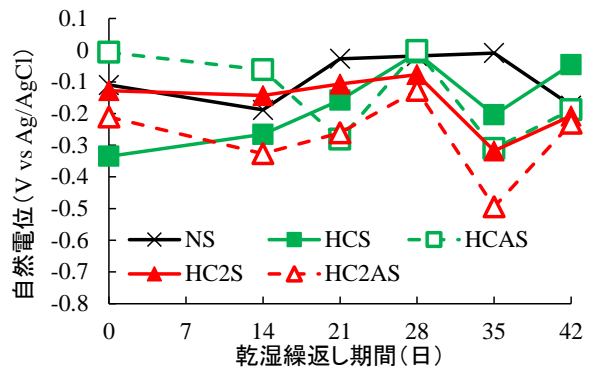
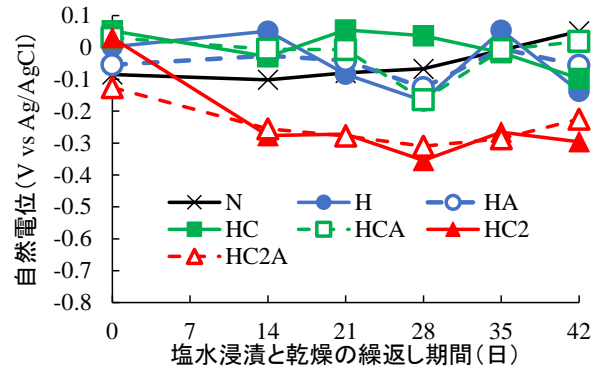


図-4 モルタル中鉄筋の自然電位の経時変化

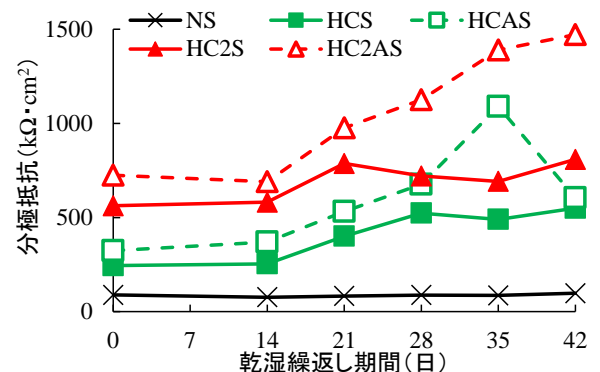
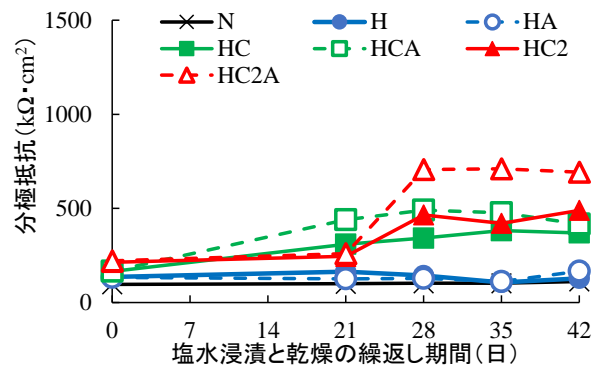


図-5 モルタル中鉄筋の分極抵抗の経時変化

うに HC2 および HC2A は、自然電位の値が低下しており、この結果からはこれらの配合は、腐食は生じているものの、腐食速度は抑制されていることになる。

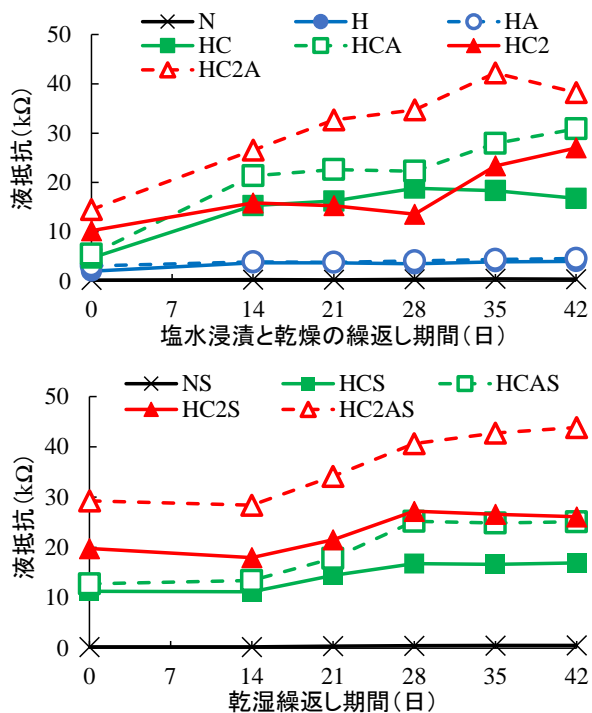


図-6 モルタル液抵抗の経時変化

これまでの著者らの検討^{5),7)}においても、アルギニン添加による鉄筋防食効果が確認されている。そのメカニズムについては、不明な部分も多いが、アルギニンの持つ高い塩基性が腐食の発生・進行を抑制していることや、各種鉱物質微粉末の反応を促進することで緻密な硬化体が形成されたことなどが原因と推定される。

一方、石灰石微粉末は、コンクリート用混和材としては活性度が低く一般に結合材とは見なされていない。ただし、セメント中のC₃Aなどのカルシウムアルミネートと反応してモノカーボネート水和物を形成することが報告¹⁰⁾されており、本研究におけるセメントを用いない配合条件において、このような反応が硬化体の物性に影響した可能性がある。

4.3 モルタル液抵抗

モルタル液抵抗はかぶりモルタルの電気抵抗であり、腐食電流の流れやすさを表している。図-6(上下図)より、図-5に示した分極抵抗の場合と同様に、普通セメントモルタルであるN配合やNS配合の場合と比較して、セメントを用いない各種配合は大きな液抵抗を示している。特に石灰石微粉末を混和した配合の液抵抗が大きく、また、経時的な増大も見られることから、各種結合材の反応が長期的に進行することで、緻密な細孔構造が形成されたものと考えられる。また、このような傾向はアルギニンを添加した配合で特に顕著に見られる。

著者らの既往の検討結果^{5),7)}でも、コンクリートにアルギニンを添加することで、液抵抗(コンクリート抵抗)が増大する傾向を示したが、本研究では、セメントを用

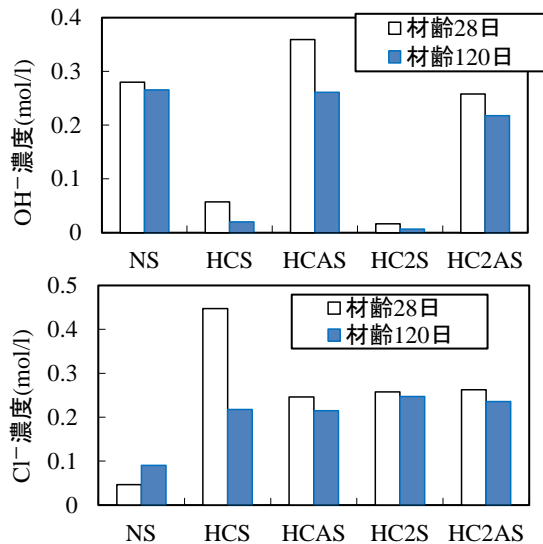


図-7 モルタル細孔溶液中の各種イオン濃度

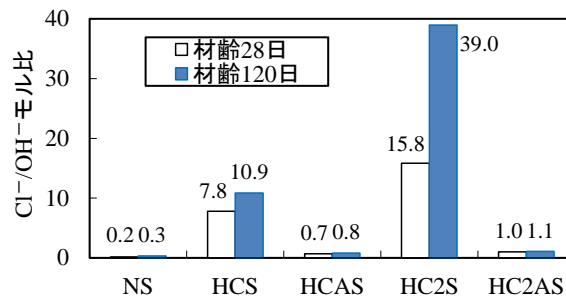


図-8 モルタル細孔溶液中のCl⁻/OH⁻モル比

いない各種モルタル配合の中でも石灰石微粉末を混和した配合において、アルギニンの添加によって液抵抗が増大した。ただし、図-3に示したように、アルギニンの添加によって、長期強度の増進が促進される傾向も認められることから、アルギニンがフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェームのみならず、前述のような石灰石微粉末の反応を促進した可能性もある。これらの反応の詳細は不明な点が多く、今後さらに検討を進める必要がある。

5. モルタル細孔溶液中の各種イオン濃度

海水練りを行ったモルタルから材齢28日および120日で抽出した細孔溶液中のOH⁻およびCl⁻濃度を図-7に、Cl⁻/OH⁻モル比を図-8に示す。図-7上図より、普通セメントモルタルNS配合のOH⁻濃度に対して、消石灰のみをアルカリ刺激材として用いたHCSやHC2Sの場合は、OH⁻濃度が大きく低下しており、特に消石灰から石灰石微粉末への置換割合の大きいHC2Sで顕著な低下が見られる。長期材齢では各種鉱物質微粉末の反応が進むため、OH⁻濃度はさらに低下しており、HC2Sの細孔溶液中OH⁻濃度は0.0063 mol/lと極めて低い値とな

っている。この値をpH値に換算すると11.8程度となり、鉄筋の不動態を維持できる限界程度の値と言える。一方、これらの配合に、アルギニンを添加した場合には細孔溶液中の OH^- 濃度が大きく上昇している。このような OH^- 濃度上昇は、アルギニンの有する高い塩基性に起因するものと考えられ、普通セメントモルタルに関する、著者らによる既往の検討結果^{5),7)}と同様の結果が得られた。

図-7 下図より、NS 配合の場合に対して、セメントを用いない各種モルタルは、細孔溶液中 Cl^- 濃度が上昇している。これは、消石灰をアルカリ刺激材とする硬化体の場合には、普通セメントモルタルに比べて Cl^- 固定化能力が低下することを示している。またアルギニンを添加した HCAS は、28 日材齢でアルギニン無添加の HCS よりも細孔溶液中の Cl^- 濃度が大きく低下している。アルギニンの影響を受けた水和物が Cl^- を取り込んで固定化した可能性や、 OH^- 濃度上昇の刺激を受けて生成したポゾラン反応生成物や高炉スラグ水和物が Cl^- 固定化に寄与した可能性もある。なお、NS 配合の材齢の長期化に伴う Cl^- 濃度上昇は、細孔構造の緻密化による Cl^- 濃縮の影響と考えられ、これとは逆に、HC2S 配合の Cl^- 濃度が材齢 28 日で HCS の場合より低いのは、比較的疎な細孔組織による希釈効果によるものと推定される。

普通セメントモルタル NS 配合に対して、セメントを用いない各種配合モルタルの場合には、図-7 に示したように、細孔溶液中の OH^- 濃度が低下し、 Cl^- 濃度は上昇するため、図-8 において Cl^-/OH^- モル比は大きくなり、モルタル中の鉄筋腐食環境は厳しくなっている。また、消石灰に対する石灰石微粉末の置換割合が大きいほど、大きな Cl^-/OH^- モル比を示している。これに対して、アルギニンを添加した場合には、 OH^- 濃度が上昇するため、今回の結果より、モルタル中の Cl^- 濃度が同じであっても、鉄筋の腐食状態はアルギニンの添加で緩和されるものと推定される。

一方で、4.2 および 4.3 に示したように鉄筋腐食促進試験では、セメントを用いないモルタルを用いた鉄筋モルタル供試体の分極抵抗や液抵抗は、石灰石微粉末の混和やアルギニンの添加で増大しており、このような細孔溶液中のイオン組成の変化との関係について、モルタル中における実際の鉄筋腐食状況を確認の上、検討の必要がある。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 今回の配合条件では、セメントを用いない各種モルタルについて、アルギニンの添加によって材齢 28 日圧縮強度が若干低下したが、材齢 28 日から 120 日への強度増加率が上昇した。

- (2) 鉄筋モルタル供試体の鉄筋腐食促進試験の結果、セメントを用いない配合の供試体の鉄筋分極抵抗および液抵抗は石灰石微粉末の混和によって増大し、アルギニンの添加によってさらに増大した。

- (3) モルタル細孔溶液中の OH^- 濃度はアルギニン添加により上昇し、 Cl^- 濃度が低下する場合もあった。これにより、セメントを用いない配合モルタルの細孔溶液中 Cl^-/OH^- モル比は顕著に低下した。

鉄筋腐食促進試験は今後 1 年程度継続した後に、モルタル中の鉄筋腐食状況を確認する予定である。

謝辞

本研究に用いたシリカフュームは太平洋セメント(株)、フライアッシュは四国電力(株)、消石灰はデンカ(株)、石灰石微粉末は麻生セメント(株)からご提供いただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会：建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書，2017.9
- 2) 宮原茂禎，荻野正貴，大脇英司，中村英佑：高炉スラグ微粉末を大量使用した環境配慮コンクリートの曝露試験および室内試験における耐久性，セメント・コンクリート論文集，Vol. 70, No. 1, pp. 443-449, 2016.12
- 3) 松田 拓，篠崎裕生，佐々木亘，野並優二：持続可能性に貢献する超低収縮・低炭素コンクリート，コンクリート工学，Vol. 58, No. 1, pp. 84-89, 2020.1
- 4) 上月康則ほか：アミノ酸混和コンクリート上の遷移初期の付着生物相に関する考察，土木学会論文集 B2(海岸工学)，Vol. 67, No. 2, pp. 1126-1130, 2011
- 5) 上田隆雄，佐藤和博，飯干富広，宮川豊章：アルギニンを混入したコンクリートの塩害抵抗性能に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol. 68, pp. 330-336, 2015.3
- 6) 上田隆雄，河野惇平，飯干富広，江里口玲：アミノ酸の添加がコンクリートの自己治癒性能に与える影響，セメント・コンクリート論文集，Vol. 70, pp. 321-327, 2017.3
- 7) 上田隆雄，河野惇平，飯干富広，江里口玲：アミノ酸の添加がフライアッシュコンクリートの塩害抵抗性能に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol. 38, No. 1, pp. 1221-1226, 2016.7
- 8) 久田 真，宮里心一，坂田 昇：環境配慮型コンクリートの全体像と今後の展望，コンクリート工学，Vol. 60, No. 10, pp. 881-887, 2022.10
- 9) 土木学会：古代ローマコンクリート，コンクリートライブラリー131，2009.4
- 10) 坂井悦郎，市川牧彦，大門正機：石灰石微粉末の特性とその利用，コンクリート工学，Vol. 36, No. 6, pp. 3-9, 1998.6