

論文 亜硝酸リチウムを添加した高炉スラグ微粉末高置換コンクリートの諸性能に関する研究

牛田 潤^{*1}・樋原 弘貴^{*2}・橋本 涼太^{*3}・湯地 輝^{*4}

要旨：低炭素社会の構築に向けて、セメントの代わりに CO₂ 排出量の少ない高炉スラグ微粉末を高置換したコンクリートの活用が期待されているが、初期強度の確保や収縮量の増加、腐食発生限界塩化物イオン量の低下等の耐久性能の低下が懸念される。本研究では、普通セメントの 80%を高炉スラグ微粉末で置換したコンクリートに改善剤として亜硝酸リチウムを添加したコンクリートの諸特性について検討を行った。亜硝酸リチウムを添加することで強度が増進し、乾燥収縮や中性化の進行、塩化物イオンの浸透が抑制され、高炉セメント B 種と同等もしくはそれ以上の強度と諸性能が得られることが分かった。

キーワード：亜硝酸リチウム、圧縮強度、高炉スラグ微粉末、乾燥収縮

1. はじめに

2022 年における CO₂ 排出量のうち約 13%が建設業界からの排出と報告されており¹⁾、今日に至るまで CO₂ 削減に関する様々な取り組みが行われている。特に、セメントの CO₂ 排出量は、製造時にセメント 1t あたり約 760kg と多く、市中配合のコンクリート 1m³ あたりでは約 270kg の CO₂ 排出量となる。そのため、CO₂ 排出量が少ない高炉スラグ微粉末（以下、BFS と記す）やフライアッシュをセメントに高置換する低炭素型コンクリートが注目されている²⁾。しかし、例えばセメントの一部を BFS で 80%置換した場合には、CO₂ 排出量を 20%程度に削減できる一方で、初期強度の低下³⁾、自己収縮の増大⁴⁾によるひび割れの発生、中性化や塩化物イオンの浸透による各種劣化に対する抵抗性の低下⁵⁾が大きな課題となっている。この課題解決に向けて様々な添加剤による改善策が検討されているが、施工性と耐久性の両立が難しい。最近では、構造体としてセメントに BFS を 60%以上置換したコンクリートの使用実績が多く報告されてきているが、BFS 置換率が 80%以上の使用は中々進んでいない。そこで、上述の課題に対する改善策として亜硝酸リチウムに注目しており、セメントの 70%~90%を BFS で置換したコンクリートに亜硝酸リチウムを添加すると中性化や複合劣化環境においても高い防せい機能が得られることを確認している⁶⁾。また、亜硝酸リチウムは、亜硝酸カルシウムのようにコンクリートの流動性を著しく損ねることがないため⁷⁾、これまでと同様の施工が可

能である。しかしながら、亜硝酸リチウムの添加による初期強度の改善や収縮量の低減と言った効果については未だ十分な検討が行われていない。そこで本研究は、水結合材比が異なる BFS 置換 80%のコンクリートに亜硝酸リチウムの添加量を変えたコンクリートを作製し、強度や収縮、物質移動抵抗性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびコンクリート配合

表-1 には、使用材料の物性を示す。結合材には普通ポルトランドセメント（略号：OPC）、石膏入り高炉スラグ微粉末 4000 ブレーン（略号：BFS）、細骨材には除塩してある福岡県玄界灘産海砂（略号：S）、粗骨材に福岡県産砕石（略号：G）をそれぞれ用いた。また化学混和剤

表-1 使用材料の物性

使用材料	種類・物性
普通ポルトランドセメント(OPC)	密度:3.15 g/cm ³ 比表面積:3340 cm ² /g
高炉スラグ微粉末(BFS)	密度:2.91 g/cm ³ 比表面積:4260 cm ² /g
海砂(S)	表乾密度:2.58 g/cm ³ 吸水率:1.40%
砕石(G)	表乾密度:2.67 g/cm ³ 吸水率:1.10%
亜硝酸リチウム(Li)	密度:1.25 g/cm ³ （濃度 40%）

*1 福岡大学大学院 工学研究科建設工学専攻（学生会員）

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科准教授 博士(工学)（正会員）

*3 福岡大学 工学部社会デザイン工学科助教 博士(工学)（正会員）

*4 東洋建設株式会社 研究統括部・美浦研究所 博士(工学)（正会員）

表-2 OPC および BFS の化学組成

試料	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	MgO [%]	SO ₃ [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	TiO ₂ [%]	塩基度
OPC	20.86	5.08	3.17	64.08	1.05	2.45	0.29	0.40	0.24	-
BFS4000	34.61	12.88	0.49	43.11	5.63	1.33	0.12	0.20	0.47	1.78

表-3 コンクリートの配合とフレッシュ性状試験結果

配合名	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)								スランプ (cm)	空気量 (%)
			W	Li	B		S	G	AE 減水剤	AE 剤		
					OPC	BFS						
40-L5	40	42	157	10	83	330	705	1007	2.3	0.9	11.5	3.5
40-L10		41	150	21	84	334	684	1019	2.7	1.0	10.0	3.2
40-L20		40	135	42	85	338	664	1030	3.2	1.1	8.0	3.0
50-B50	50	45	164	-	164	164	792	1002	1.3	0.8	14.5	3.2
50-B80		45	164	-	66	262	789	999	1.3	0.8	10.5	3.8
50-L5		44	157	10	66	264	770	1014	1.7	0.8	14.0	5.0
50-L10		44	146	20	65	259	776	1022	2.1	0.7	10.0	4.0
50-L20		43	134	42	67	267	784	991	2.0	0.8	12.5	5.8
60-L5	60	46	154	10	54	216	833	1012	1.3	0.6	12.0	5.5
60-L10		46	146	20	54	216	833	1012	1.5	0.6	13.0	5.0
60-L20		45	129	40	54	215	816	1033	1.6	0.6	12.5	4.5

には、AE 剤および AE 減水剤を併用し、亜硝酸リチウム水溶液（略号：Li）は濃度 40%のものをを用いた。表-2 には、本実験で使用した OPC および BFS の化学組成を示している。

表-3 には、本実験で用いたコンクリート配合を示す。配合はセメントの 80%を BFS で置換した配合とし、水結合材比を 40, 50, 60%とした。亜硝酸リチウム水溶液の添加率は、練り混ぜ水の体積比で 5%, 10%, 20%とした。今回の実験では、亜硝酸リチウム水溶液は練り混ぜ水の一部とする考えで配合設計を行っている。練り混ぜ水の総重量は亜硝酸リチウムの添加率で異なっているが、練り混ぜ水の体積は同じである。また、水結合材比 50%シリーズでは、亜硝酸リチウムを添加しない BFS 置換率 50%（配合名：50-B50）および BFS 置換率 80%（配合名：80-B80）を比較用として設けた。いずれの配合においてもスランプは 12±2.5cm, 空気量は 4.5±1.5%になるように AE 剤および AE 減水剤で調整を行った。練り混ぜ時には、亜硝酸リチウムの添加量に従って粘性が増加し、同一のスランプを得るために化学混和剤量を増やす必要

があった。今回の検討範囲では、化学混和剤のみで十分に所定のスランプと空気量を得ることが可能であった。ただし、配合名 40-L20 は、材料分離が生じている状況であった。

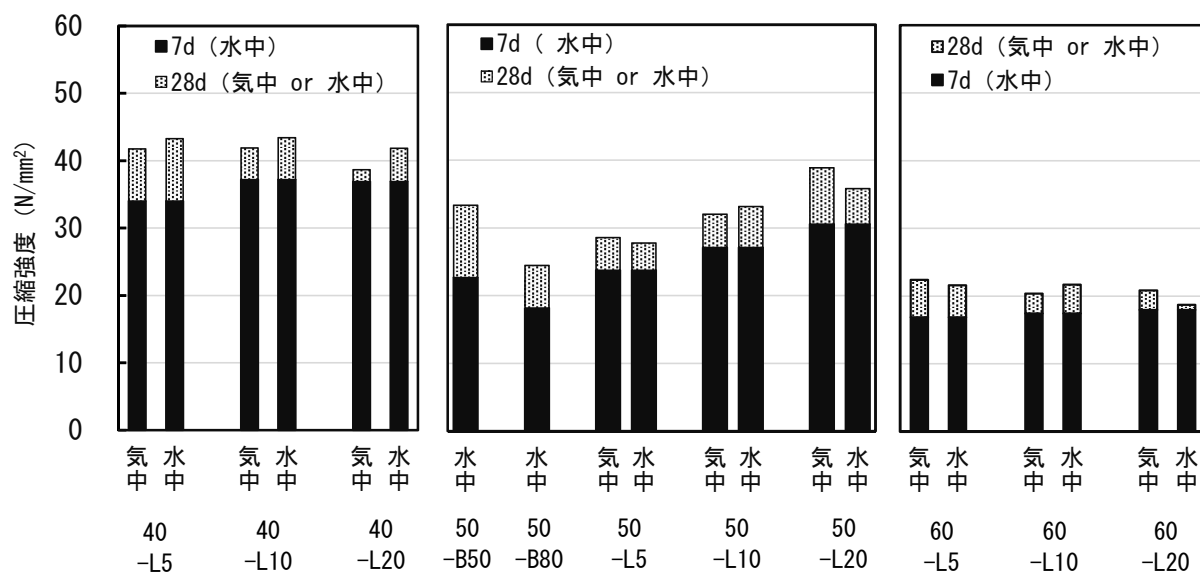
2.2 試験概要と試験方法

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は φ100×200 mm の円柱供試体で作製し、7 日間の温度 20℃の水中養生を行った。その後は、気中養生あるいは水中養生を材齢 28 日まで行った。なお、比較用の 50-B50, 50-B80 は水中養生のみとしている。測定は、打設面を研磨機で成形し JIS A 1108 に準拠して、材齢 7 日, 28 日で行った。なお、測定値は 3 体の平均とした。

(2) 乾燥収縮試験

乾燥収縮試験は W/B50%シリーズのみで実施した。100×100×400 mm の角柱供試体を作製して、7 日間の水中養生を行った後に、打設面から見て左右の長方形コンクリート面の両側の中心位置にひずみゲージを貼り付け、ひずみゲージのリード線をデータロガーに接続して定期



図ー1 圧縮強度試験結果

的に測定を行った。試験環境は、JIS A 1129「モルタル及びコンクリートの乾燥による自由収縮ひずみ試験方法」に準拠して温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ とし、測定値は1水準2供試体のひずみゲージ4本の平均値とした。

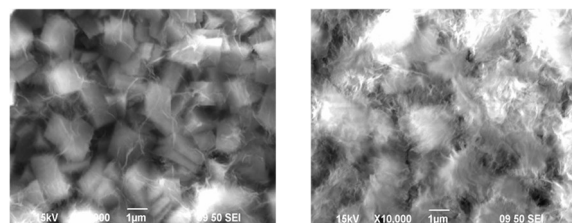
(3) 走査電子顕微鏡による水和物の観察

BFS と亜硝酸リチウムの反応性を確認するために、重量比 100 : 50 で BFS と水、BFS と亜硝酸リチウム水溶液をそれぞれ混合したものを密閉容器に入れて 72 時間保管した。その後は、炉乾燥機で絶乾にした後に真空脱気を行ったものを走査電子顕微鏡によって水和物の観察を行った。試験結果は写真ー1 に示す。

さらに、配合 40-L20 における骨材と化学混和剤を除いた配合でペースト供試体を作製した。ビニール製の密閉袋にペーストを入れて、ブリーディングの発生が確認されなくなるまで定期的に揉み返しを行ってから、 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ の型枠の中に高さ 10 mm まで詰めた。その後、型枠ごと密閉してから材齢 28 日まで温度 20°C 環境に静置した。測定は、材齢 28 日に硬化したペースト供試体を 10 mm 程度の角に切出した後に脱気処理を行い、炭素蒸着を行ってから走査電子顕微鏡によって結晶観察を行った。試験結果は写真ー2 に示す。

(4) 中性化促進試験

中性化促進試験は、7 日間の水中養生を経て 21 日間の気中養生を行った $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ で作製した円柱コンクリートを用いた。コンクリートカッターで $\phi 100 \times 100 \text{ mm}$ に切断した後に、切断面以外をアルミテープで被覆して、温度 20°C 、湿度 60%、 CO_2 濃度 5% の中性化促進環境に 56 日間静置させた。促進終了後は、供試体を割裂して、



i) BFS+水

ii) BFS+Li (5%)

写真ー1 BFS の反応性 (材齢 3 日)

割裂面にフェノールフタレイン溶液を散布し、その呈色状況から中性化深さをノギスにて測定を行った。

(5) 塩水浸漬試験

塩水浸漬試験には、7 日間の水中養生を経て 21 日間の気中養生を行った $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の円柱コンクリートを用いた。供試体は、コンクリートカッターで中心部を切断し $\phi 100 \times 100 \text{ mm}$ にした後に、切断面以外をアルミテープで被覆して、濃度 10% の NaCl 水溶液に 91 日間浸漬させた。その後、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」および JSCE-G572「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (案)」に準拠して深さごとの粉体試料を採取して電位差滴定装置を用いて全塩化物イオン量の測定を行った。また、併せて JSCE-G573-2010「実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法」に準拠して割裂面に 0.1 mol/l の硝酸銀溶液を噴霧することで塩化物イオンの浸透深さを測定した。

3. 結果および考察

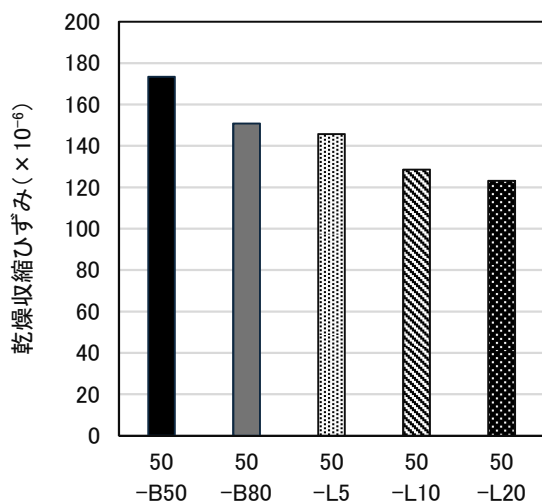


図-2 乾燥収縮ひずみ（試験材齢 78 日）

図-1 には、材齢 7 日および 28 日における圧縮強度を水結合材比ごとに示す。W/B60%シリーズにおけるコンクリートの圧縮強度は、亜硝酸リチウムの添加量に関わらず同程度であり、亜硝酸リチウムの添加に伴う強度増進を確認できなかった。一方の、W/B50%シリーズは、亜硝酸リチウムの添加量に伴う圧縮強度の増加を確認できた。これは、亜硝酸リチウムの反応媒体であるセメントや BFS の使用量の多い W/B50%において強度増進効果が顕著に現れたものと思われる。また、亜硝酸リチウムを BFS80%置換したコンクリートに 5%添加した 50-L5 の圧縮強度は、材齢 7 日強度で高炉セメント B 種相当の 50-B50 と同等であった。さらに、亜硝酸リチウムを 10%添加した B80-10 では、材齢 7 日強度で高炉セメント B 種相当（50-B50）を上回り、材齢 28 日で同等であった。また、50-L20 のように初期強度が大きく発現したものでも材齢 7 日以降も強度増進する結果を示した。これは、初期に強度発現を示すが以降の強度が伸びない亜硝酸カルシウムの特徴とは異なっていた⁸⁾。亜硝酸リチウムには、写真-1 に示すように BFS 自体の反応性を促進させる特徴も有することから、比較的初期に形成されたセメント水和物の結晶格子内を BFS による反応生成物が徐々に充填していったことで材齢 7 日以降も適度な強度発現を示したものと推察している。W/B40%シリーズでは、材齢 7 日強度において亜硝酸リチウムの添加率の増加に伴って増加傾向が確認された。また、材齢 28 日においては、亜硝酸リチウムの添加率が 5%（40-L5）と少量であっても 40 N/mm² 以上の強度を示し、今回の結果では亜硝酸リチウムの添加量に関わらず全ての配合で同等であった。

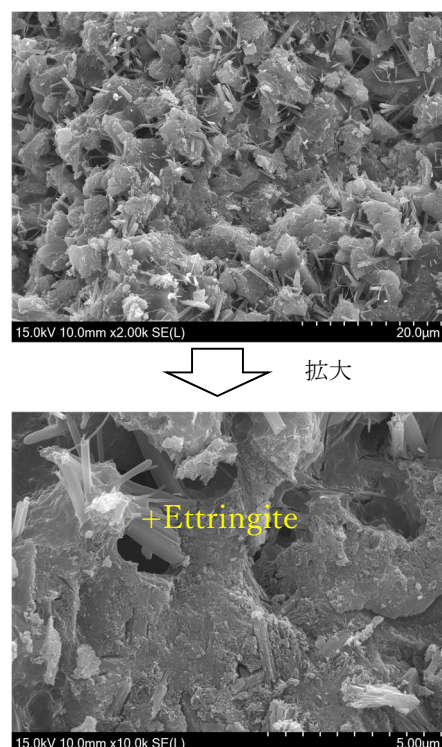


写真-2 亜硝酸リチウム添加ペーストの顕微鏡画像

ただし、W/B50%シリーズの様に亜硝酸リチウムの添加に伴う強度増進が明確ではなかった点については、2.1 で上述したように 40-L20 は打設時に材料分離が生じていたことから、試験体内の骨材分布のバラツキやブリーディングの影響により試験体上層の実質 W/B が増加したことで圧縮強度が小さくなったものと考えられる。以上のことから、所定の強度を得るためには、W/B を低くすることで亜硝酸リチウムの添加量を減らすことが可能であり、また、一般的なフーチングや RC 橋脚柱部、梁部などに求められる設計基準強度 24 N/mm² 以上を十分に満足できることから、セメントに BFS を 80%以上置換したコンクリートを様々な構造体に利用することが可能であると思われる。また、養生方法による圧縮強度の違いは、亜硝酸を添加したことでコンクリート自体の吸湿性が向上し⁹⁾、気中養生であっても十分な内部養生により、いずれの配合においても差がなかったと考えられる。このことは、養生工程の短縮や簡易化と言った生産性向上にも繋がるのが期待できる。

図-2 には、W/B50 シリーズにおける試験材齢 78 日での乾燥収縮ひずみを示す。乾燥収縮ひずみは、BFS50%置換した 50-B50 が最も大きく、次に BFS80%置換した 50-B80 であった。また、亜硝酸リチウムを添加することで収縮ひずみは 50-B80 > 50-L5 > 50-L10 > 50-L20 となり、亜硝酸リチウムによる収縮抑制効果を確認することがで

きた。圧縮強度が同等であった 50-B50 と 50-L10 を比較すると、乾燥収縮ひずみは 50-L10 の方が 50-B50 よりも小さく 2/3 程度となっている。さらに W/B50 シリーズでの圧縮強度は、亜硝酸リチウムの添加量が多いものほど大きかったことから、水と消費される結合水量も多いと考えられたが、むしろ亜硝酸リチウムの添加量にともなって収縮ひずみが低減した。この要因として一つ目は、亜硝酸リチウムの吸湿性により試験体内部の水分が逸散し難くなったことでの収縮が低減されたと考えられる。

二つ目は、写真-2 に示すように配合 40-L20 における骨材と化学混和剤を除いた配合でペースト供試体の材齢 28 日における電子顕微鏡による水和物の観察結果を見ると、亜硝酸リチウムを添加したものは、エトリンガイトが多く生成していた。今回の実験では、このエトリンガイトがいつの時点で生成されたのか等の解明には至っていないが、恐らく収縮抑制に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

次に、図-3 には、W/B50 シリーズにおける中性化促進試験期間 56 日での中性化深さを示す。中性化深さは、BFS 置換率 50% の 50-B50 が最も小さい結果を示し、BFS 置換率 80% (50-B80) になると CH の絶対量が少なくなることによって大きくなっている。亜硝酸リチウムを添加した場合には、圧縮強度が増加していることから緻密化していると考えられ、物質移動抵抗性の向上によって中性化が抑制されたと考えられる。また、中性化領域における炭素固定化量は、亜硝酸リチウムの添加に伴って増加するため¹⁰⁾、長期的な中性化の進行を抑制しつつも炭素固定化能力を損ねることなく供用することができる。また、BFS を高置換した場合には、中性化による鉄筋腐食も懸念されるが既に中性化と塩害劣化の複合環境下において高い防せい効果を確認しているため⁶⁾、低炭素化によって中性化が進行しても耐久性上の問題もなく供用が可能である。

図-4 には、浸漬 91 日間における W/B50% シリーズの全塩化物イオン量分布を示す。全塩化物イオン量は 50-B50 が最も内部まで浸透する結果を示し、50-B80 になるとさらに優れた塩化物イオン浸透抵抗性が確認された。ただし、50-B80 に亜硝酸リチウムを添加しても、浸漬期間が短いこともあり塩化物イオン量分布に明確な差を確認できなかった。

図-5 には、W/B50% シリーズにおける塩化物イオン浸透深さを示す。変色境界位置での塩化物イオン量は、1.5 ～ 4.5 kg/m³ との報告があることから¹¹⁾、全塩化物イオン

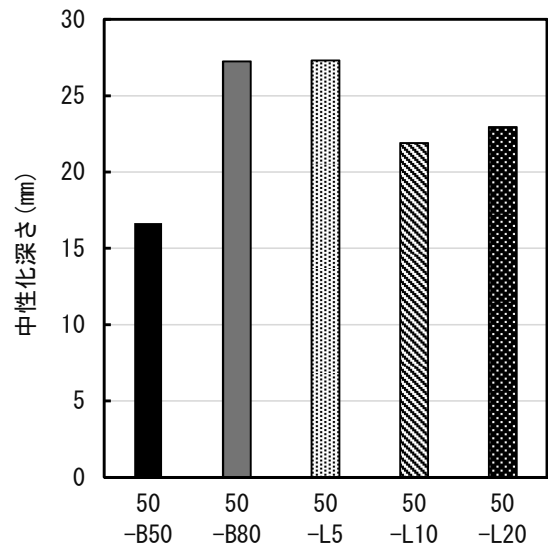


図-3 中性化試験結果 (W/B50%)

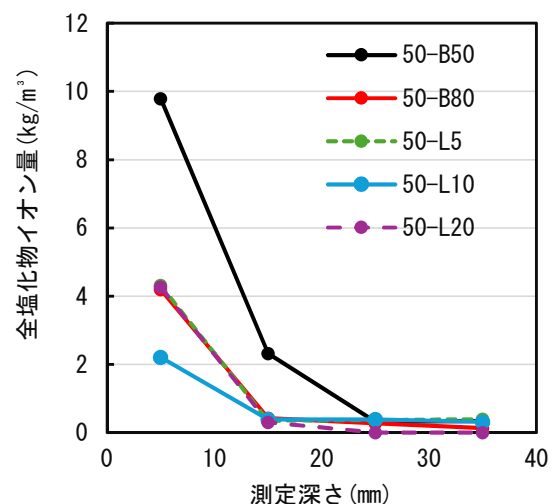


図-4 全塩化物イオン量 (W/B=50%)

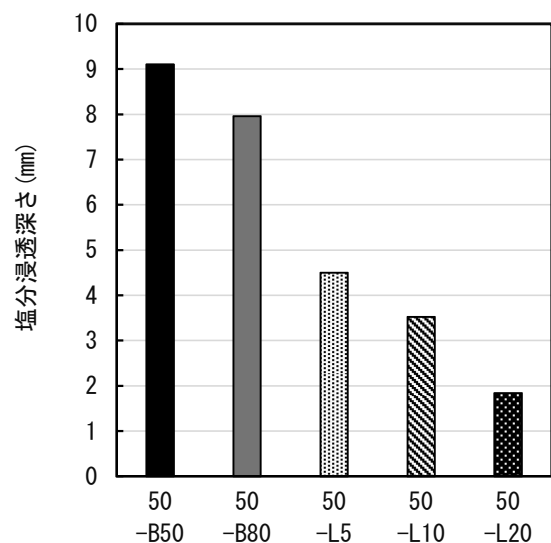


図-5 塩分浸透深さ (W/B=50%)

量分布との対応は難しいが、塩化物イオン浸透深さの結果を見ると、亜硝酸リチウムの添加に伴う塩化物イオンの浸透抑制を確認することができた。これは、亜硝酸リチウムの添加によって、コンクリートが緻密化したことで塩化物イオンの浸透が抑制されたと考えられる。今後とも継続して長期的な塩化物イオン浸透特性を評価していく予定である。

4. まとめ

本研究は、セメントの 80%以上を BFS で置換したコンクリートを構造体として利用することを目的とし、その改善策として亜硝酸リチウムを添加したコンクリートの諸特性を評価したものである。以下に、本研究で得られた知見を記す。

- (1) 亜硝酸リチウムを添加することでフレッシュコンクリートの粘性が増加するが、化学混和剤での調整で十分にスランプと空気量を満足できる。
- (2) 亜硝酸リチウムを添加することで、セメントの 80%以上を BFS で置換したコンクリートにおいても材齢 28 日で圧縮強度 40 N/mm² 以上を得ることが可能であった。
- (3) 亜硝酸リチウムの添加率に伴って乾燥収縮が低減する結果を示した。
- (4) 亜硝酸リチウムを添加することで中性化や塩化物イオンに対する抵抗性が向上し、高炉セメント B 種相当よりも高耐久なコンクリートを作製することが可能であった。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 22K04274 の助成より実施したものと、九州電力株式会社および株式会社九州高圧コンクリート工業との共同研究を受けて実施した成果を併せて掲載したものです。ここに付記し、各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 研究報告 インフラ建設分野の低炭素化にむけた我が国の現状と今後の展望（閲覧日：2025 年 1 月 9 日）
- 2) 土木研究所：低炭素型セメント結合材の利用技術

に関する共同研究報告書（Ⅲ）-混和材を高含有した低炭素型コンクリートの設計・施工マニュアル（案）-, 2016

- 3) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計・施工指針, コンクリートライブラリー151, 2018
- 4) 三浦智哉, 田澤栄一, 宮澤伸吾, 保利彰宏：コンクリートの自己収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp359-364, 1995
- 5) 松元淳一, 武若耕司, 山口明伸, 梅木真理：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の塩害と炭酸化の複合劣化機構に関する研究, 土木学会論文集 E, 65 巻, 3 号, pp.378-391, 2009
- 6) 牛田潤, 樋原弘貴, 橋本涼太, 中塚涼太：防せい剤を添加した低炭素型コンクリートの各種劣化環境における鉄筋防せい評価, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集 Vol.24, pp. 583-588, 2024
- 7) 行徳圭洋, 樋原弘貴, 添田政司, 大和竹史：亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究, 日本コンクリート工学年次論文集, Vol.34, pp.1684-1689, 2017
- 8) Balonis,M., Medala,M. and Gkasser,F.P. :Influence of calcium nitrite and nitrite on the constitution of AFm and Aft cement hydrate, Advanced in Cement Research, Vol.23, No.3, pp.129-143, 2011
- 9) 岩澤実和ほか：亜硝酸塩系硬化促進剤を多量添加したコンクリートの変形挙動に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.115-120, 2017
- 10) 湯地輝, 樋原弘貴, 牛田潤, 春口雅寛, 阿部稜：亜硝酸リチウムの添加が高炉スラグ高含有モルタルの中性化および炭素固定化に及ぼす影響, 令和 6 年度土木学会全国大会第 79 回年次学術講演会, V-488, 2024
- 11) 青木優介, 佐藤一也, 嶋野慶次：硝酸銀溶液噴霧法の諸条件の変化による影響と鋼材腐食原因推定方法としての実用性に関する考察, コンクリート工学年次論文集, 第 34 巻, No.1, pp.832-837, 2012.7