

論文 消石灰とアミノ酸を反応刺激材とするノンセメントコンクリートの物性と中性化抵抗性に関する検討

赤坂 瞭*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硬化体の基礎物性と中性化抵抗性を検討した。この結果、消石灰の60%を炭酸カルシウムで置換した配合も含めて、材齢28日で30 N/mm²以上、120日で50 N/mm²以上の圧縮強度を示した。セメントを用いないことで中性化速度は大きくなり、炭酸化に伴う細孔組織の粗大化が認められた。中性化していない場合は、アミノ酸の添加により細孔溶液中のOH⁻濃度が大きく上昇し、鉄筋腐食環境が改善される可能性が示された。

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

2050年カーボンニュートラルの実現達成に向けて、建設産業においても様々な取り組みが行われている。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として、セメントを用いないコンクリートやモルタルの研究開発が進められてきた¹⁾。

セメントを用いないコンクリートやモルタルの代表的な材料として、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ジオポリマーが挙げられる²⁾。ただし、作業員への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、アルカリ性溶液の代わりに、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^{3),4)}。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、中性化抵抗性能が低く、鉄筋を補強材として用いた場合にはその防食性能などの耐久性が懸念される。

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⁵⁾。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、コンクリート中の鉄筋腐食環境の改善や、フライアッシュのボゾラン反応促進効果⁷⁾が期待されることを報告した。さらに、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の基礎物性を検討⁷⁾し、十分な強度発現性と、人工海水を練混ぜ水として用いた場合でもアルギニンによる防食性能向上が確認された。このような硬化体を海洋環境で用いれば、藻類成長によるブルーカーボン⁸⁾の吸収にも貢献できる可能性がある。

そこで本研究では、実用化のための基礎的検討として、消石灰とアルギニンをアルカリ刺激剤としたセメントを用いないコンクリートについて、基礎物性と中性化抵抗性能を検討した。なお、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。

2. 実験概要

2.1 モルタル配合及び使用材料

本実験で用いたコンクリートの配合を表-1に示す。なお配合名は、普通コンクリートをN、セメントを用いず、消石灰を刺激材とした硬化体をHとする。さらに、消石灰の60%をCaCO₃で置換した場合はHCとする。また、アルギニン(Arg)をH配合の粉体質量の3%混入した場合はA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コンクリートのW/Pは著者らのモルタル配合に関する既往の検討⁷⁾で採用した43%で統一した。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(CH)=2:1:1:2とし、この配合を基準として、上述のように、消石灰の一部を石灰石微粉末(CO)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。これらの配合条件も著者らの既往の

*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)

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 $10 \mu\text{A}$ 、周波数 800 Hz と 0.1 Hz のインピーダンス値の差から求め、コンクリート抵抗は高周波数側 (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

本実験で用いた各配合のモルタルフロー値およびコンクリートのスランプ値と空気量を図-2 に示す。これによると、普通セメント配合の N 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。一方で、著者らの過去の検討⁵⁾でも見られたように、アルギニンを添加した配合は流動性が向上する減水効果が見られる。

表-1 に示したように、セメントを用いないコンクリートでは、流動性確保のため SP 剤を用いた。スランプ 12 cm 、空気量 5% を目標として H と HA 配合は $C \times 1.2\%$ 、HC と HCA 配合は $C \times 0.9\%$ の添加量としたが、図-2 下図に示すように、同じ SP 剤添加量ではアルギニンの添加により、スランプ値と空気量が增大し、消石灰の一部を石灰石微粉末で置換した HC 配合は、消石灰の場合に対して、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。

各種コンクリートの材齢 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、普通コンクリート N に対して、セメントを用いない各種配合コンクリートは 28 日強度が低いものの、いずれの配合でも 30 N/mm^2 を上回る強度を示している。また、材齢 120 日においては、セメントを用いないコンクリートは顕著な強度増進を示しており、いずれの配合も N 配合より高い 50 N/mm^2 以上の強度を示している。アルギニンを添加した HA および HCA はそれぞれアルギニン無添加の H および HC よりやや強度が低下しているが、これは図-2 に示したように、アルギニンの添加によって空気量が增大したことが一因となっていると考えられる。ただし、特に HA は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ンを添加することで、各種結合材の長期的反応を促進したものと考えられる。一方で、消石灰に対する石灰石微粉末の置換率を増加させた HC 配合では、

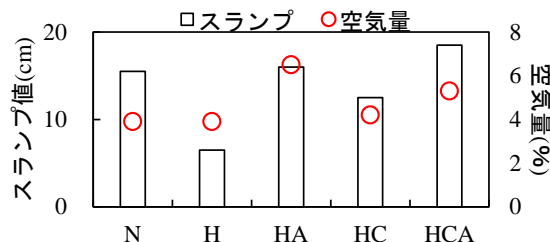
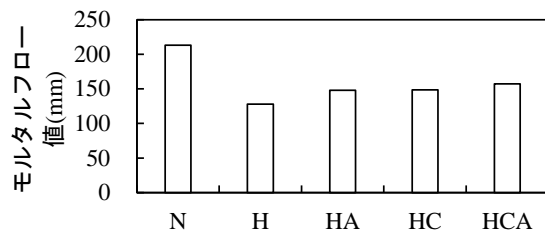


図-2 モルタルおよびコンクリートのフレッシュ性状

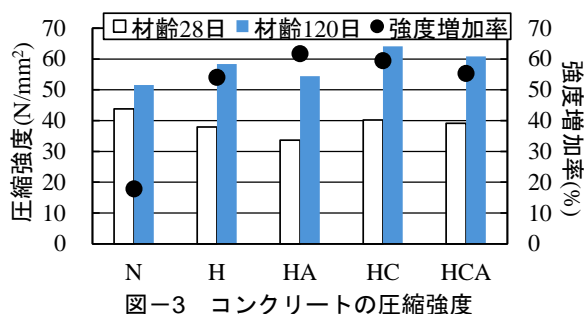


図-3 コンクリートの圧縮強度

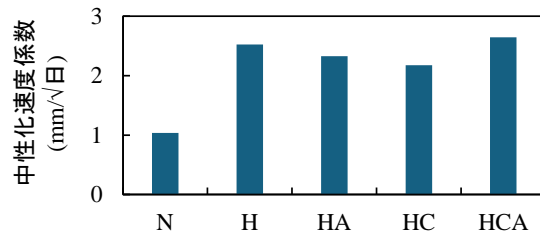


図-4 コンクリートの中性化速度係数

アルギニンの添加によって強度増加率がやや低下しており、消石灰による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 供給量が不十分な場合には、アルギニンを添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。

4. 促進中性化試験

4.1 コンクリートの中性化速度係数

各配合コンクリートの促進中性化試験を実施した結果、促進中性化時間の平方根に比例して中性化深さが大きくなった。中性化深さの予測式として \sqrt{t} 則を適用した時に、得られた中性化速度係数を図-4 に示す。これによると、普通コンクリートの N 配合に対して、セメントを用いない各種配合コンクリートはいずれも 2 倍以上の中性化速度係数を示している。これにより、90 日の促進中性化によって、N 配合は 10 mm 程度の中性化深さであるのに対して、セメントを用いない各種コンクリート

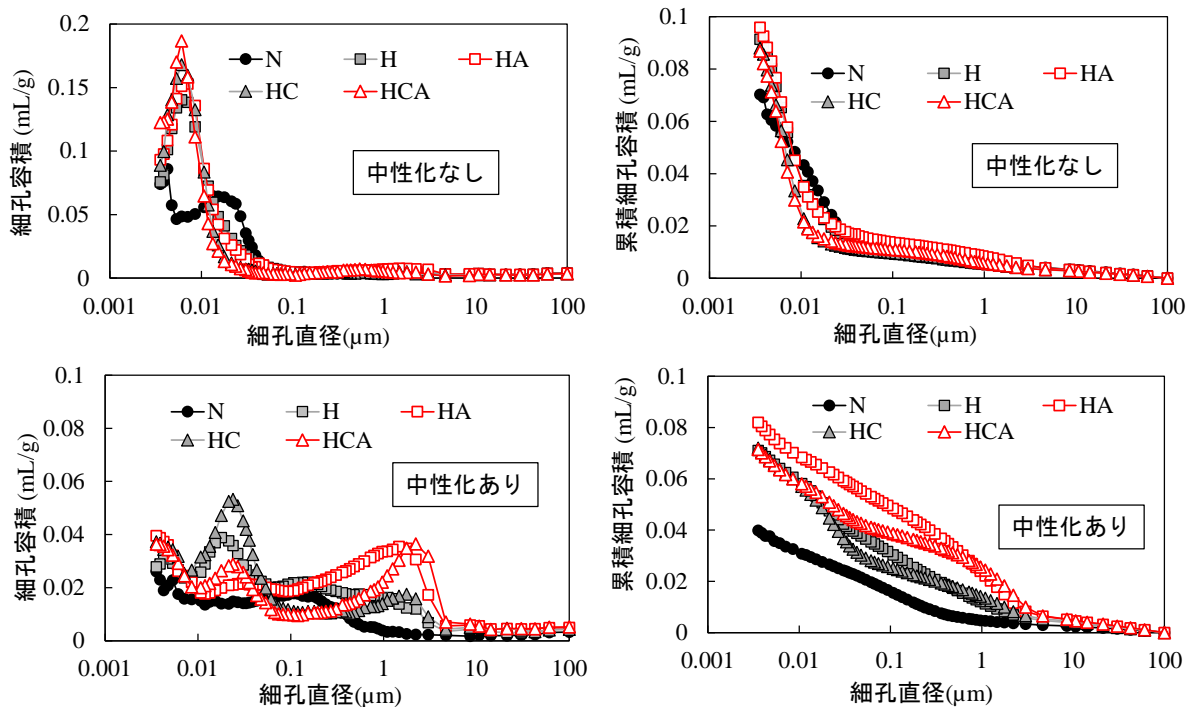


図-5 細孔径分布曲線

はいずれも 20 mm の中性化深さに達していた。これは、アルカリ刺激のための消石灰を混和しているものの、コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が非常に小さいことが主要原因と考えられる。また、セメントを用いないコンクリートに高塩基性のアルギニンを添加した場合でも、顕著な中性化速度抑制効果は認められない。

4.2 モルタル細孔径分布曲線

各配合モルタルで、中性化していない場合と、中性化した場合の中性化部分について、細孔径分布測定結果を図-5 に示す。これによると、中性化をしていない場合には、普通モルタルの N 配合に対して、セメントを用いない各種モルタルは、直径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の細孔量が減少し、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下の細孔量が増大していることから、緻密な細孔構造が形成されていると言える。これは、シリカフェームをはじめとする各種混和材の反応とフィラー効果によるものと考えられ、図-3 に示した高い強度発現性との相関性も認められる。

一方、中性化した場合、N 配合では全体的に細孔量が減少している。これは、セメント硬化体が炭酸化すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が CaCO_3 に変化することで体積が増加し、細孔組織が緻密化したためと考えられる。これに対して、セメントを用いない各種モルタルの場合は、直径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の細孔量と、直径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の細孔量が増大しており、中性化によって、粗大な細孔組織となっている。特にアルギニンを添加した HA と HCA 配合では、直径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の細孔量が顕著に増加している。一般に、高炉スラグ微粉末などの混和材を用いた場合には、C-S-H の炭酸化に伴って多孔化することが報告⁹⁾されて

おり、セメントを用いない場合はこのような効果が顕著に表れている可能性がある。アルギニンを添加した場合の中性化に伴う細孔構造変化のメカニズムは不明であるが、著者らの過去の検討⁶⁾では、アルギニンを添加した場合にモルタル細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度が上昇する傾向を示したことから、アルギニンの添加によって炭酸化反応が促進された可能性もあり、今後さらに検討を進める予定である。

4.3 電気化学的鉄筋腐食指標

養生終了後促進中性化期間中におけるコンクリート中の鉄筋自然電位、鉄筋分極抵抗、およびコンクリート抵抗の経時変化を図-6 に示す。なお、N 以外のセメントを用いない各種コンクリートは、いずれも促進中性化 90 日までに中性化深さが目標の 20 mm に達したため、グラフの最終プロットは中性化完了後乾湿繰返しの水供給開始後の値となる。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。

図-6 の上図によると、普通コンクリート N 配合は、促進中性化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、促進中性化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, HC 配合の供試体についても、図-4 に示したように中性化速度は大きいものの、N 配合と同様の貴な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。ただし、HC 配合については、中性化完了後に水分供給を開始すると大きく電位が卑変しているこ

とから、この時点で腐食が開始した可能性がある。一方、HA および HCA 配合については、促進中性化 60 日の時点で ASTM 判定基準の腐食領域 ($E < -0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$) の電位を示している。図-5 に示したように、これらの供試体は、中性化の進行により細孔構造が粗大化しており、鉄筋周辺の pH が低下すると鉄筋腐食の進行しやすい状況が形成されるものと考えられる。

図-6 の中図によると、N 配合供試体の分極抵抗に対して、セメントを用いない各種コンクリート供試体の値は HA 配合の場合を除いて概ね大きい値を示しており、中性化の進行は早いものの、鉄筋腐食速度は抑制されていることがわかる。また、セメントを用いない各種コンクリート供試体は、中性化完了後に水分供給を開始した後も、分極抵抗は低下していないことから、図-5 に示したような中性化に伴う細孔組織の粗大化は進行しているものの、各種混和材の反応生成物により、鉄筋腐食電流の流れにくい硬化体が形成されているものと考えられる。なお、モルタル供試体を用いた著者らの過去の検討⁷⁾では、 Cl^- の混入によるセメントを用いないモルタル中の鉄筋分極抵抗はアルギニンの添加により増大したが、本実験条件のように中性化進行条件では、前述した細孔組織の粗大化の影響が大きいことから、分極抵抗の増大傾向は見られなかったものと考えられる。

図-6 の下図より、かぶりコンクリートの電気抵抗であるコンクリート抵抗は、分極抵抗の場合と同様に、N 配合の場合と比較して、セメントを用いない各種配合コンクリートは大きな抵抗値を示している。特に石灰石微粉末を混和した配合のコンクリート抵抗が大きく、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、電流の流れにくい硬化体組織が形成されたものと考えられる。ただし、アルギニンを添加した配合では、やや小さいコンクリート抵抗を示している。著者らの既往の検討⁹⁾では、アルギニンを添加することで、コンクリート抵抗が増大する傾向を示していたが、本研究の促進中性化環境においては、図-5 に示したような中性化に伴う細孔組織の粗大化の影響が卓越したものと推察される。なお、石灰石微粉末は、一般に活性度は低いですが、セメント中の C_3A 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、本研究の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。

5. モルタル細孔溶液中の各種イオン濃度

5.0 kg/m^3 の Cl^- を添加したモルタルから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。ここで、「中性化なし」は材齢 120 日

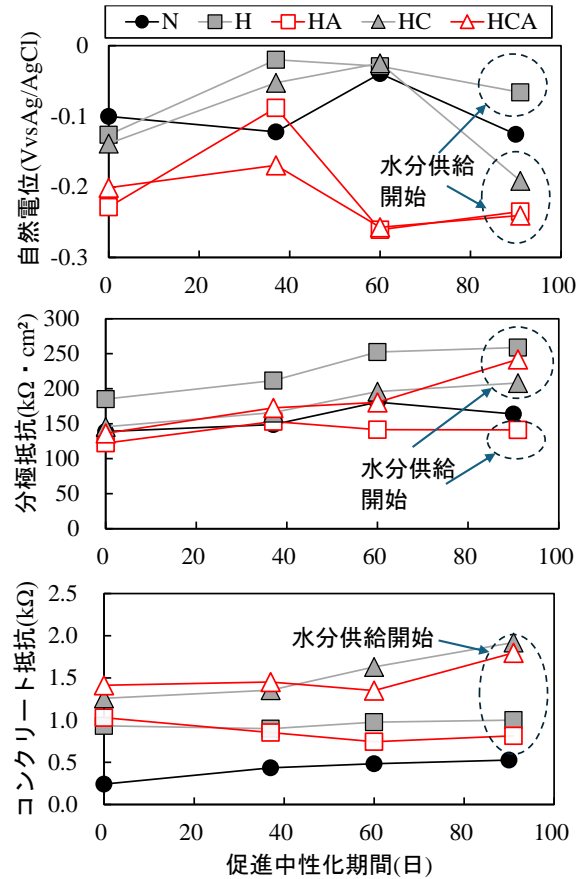


図-6 促進中性化期間中における電気化学的鋼材腐食指標の経時変化

まで封緘養生をおこなった供試体、「中性化あり」は 28 日間の封緘養生と気中乾燥終了後に 60 日間の促進中性化を行った供試体を示している。また、「中性化あり」の場合は、 OH^- は検出されず、 Cl^- 濃度のみ示している。

図-7 より、N 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 H 配合の場合は、 OH^- 濃度が大きく低下している。また、消石灰の一部を石灰石微粉末で置換した HC 配合では、 OH^- 濃度はさらに低下しており、HC の細孔溶液中 OH^- 濃度は 0.026 mol/l と極めて低い値となっている。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、著者らによる既往の検討結果⁹⁾と同様の結果が得られた。

図-7 より、N 配合に対して、セメントを用いない各種モルタルは、細孔溶液中 Cl^- 濃度が低下している。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^- 固定化能力が向上することを示している。またアルギニンを添加した HA や HCA 配合は、アルギニン無添加の場合よりも細孔溶液中の Cl^- 濃度が低下している。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

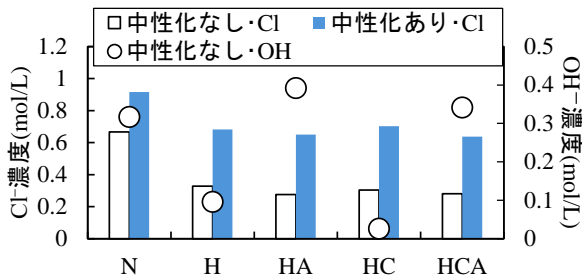


図-7 モルタル細孔溶液中の各種イオン濃度

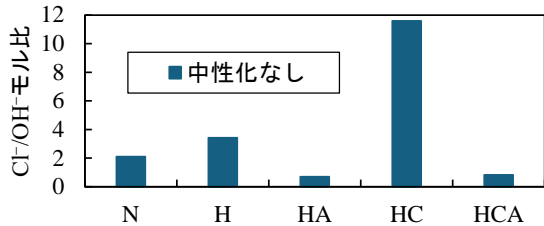


図-8 モルタル細孔溶液中の Cl^-/OH^- モル比

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。

一方で、中性化ありの場合には、フリーデル氏塩として固定されていた Cl^- が、モルタルの炭酸化反応により遊離するため、すべての配合条件で細孔溶液中の Cl^- 濃度は大きく上昇している。ただし、中性化した場合でも、セメントを用いない各種配合の場合の Cl^- 濃度は N 配合の値より小さいことから、一部の固定された Cl^- は炭酸化後も残存している可能性がある。

図-7 に示したように、H および HC 配合は細孔溶液中の OH^- 濃度が大きく低下するため、図-8 において Cl^-/OH^- モル比は N 配合より大きくなり、モルタル中の鉄筋腐食環境は厳しくなっている。これに対して、中性化の影響が無い場合には、アルギニンの添加によって、 OH^- 濃度が上昇するため、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。ただし、4. に示したように、セメントを用いない場合には、コンクリートの中性化は極めて速く、細孔構造の粗大化も見られることから、今後 RC 供試体を乾湿繰返し環境で保管した上で、コンクリート中の実際の鉄筋腐食状況を確認する必要がある。

6. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 本実験の配合条件で、セメントを用いない各種コンクリートは材齢 28 日で 30 N/mm^2 以上、材齢 120 日で 50 N/mm^2 以上の圧縮強度を示した。
- (2) セメントを用いない各種コンクリートの中性化速度係数は N 配合の 2 倍以上となり、特にアルギニンを添加した場合には、直径 $1\sim 10 \mu\text{m}$ 範囲の細孔量が

増大した。

- (3) 促進中性化期間中にアルギニンを添加したセメントを用いないコンクリート中の鉄筋自然電位は低下したが、分極抵抗やコンクリート抵抗は比較的大きい値を維持する傾向を示した。
- (4) 中性化していない場合でも、セメントを用いないモルタル細孔溶液中の OH^- 濃度は低く、 Cl^-/OH^- モル比は N 配合の場合より上昇したが、アルギニンを添加することで、 OH^- 濃度は顕著に上昇し、 Cl^-/OH^- モル比は低下した。

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) 土木学会：コンクリート技術を活用したカーボンニュートラルの実現に向けて、コンクリートライブラリー165, 2023.10
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 中村遥人, 上田隆雄：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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 45, No.1, pp. 1684-1689, 2023.7
- 8) 佐伯竜彦, 関谷 輝：混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp. 729-734, 2002.7
- 9) 上田隆雄, 谷口沙耶佳, 飯干富広, 江里口玲：アミノ酸を添加した断面修復材の補修効果と自己治癒性能に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No. 72, pp. 336-343, 2019.3.
- 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