# 論文　海水を使用したセメント硬化体の強度および内部組成に関する研究

片野　啓三郎[*1]・竹田　宣典[*2]・小林　久美子[*3]・大即　信明[*4]

**要旨**：練混ぜ水として海水を使用したコンクリートは，真水を使用した場合と比較して若材齢における強度発現性が向上することが知られているが，その化学組成やメカニズムは明らかにされていない。また，亜硝酸カルシウムを含む特殊混和剤を海水に添加することで圧縮強度がさらに増加したことから，海水や特殊混和剤がセメント硬化体の内部組成や水和に及ぼす影響について化学分析をもとに検討した。その結果，海水や特殊混和剤を使用することで高炉スラグ微粉末の水和反応が促進され，硬化体の組織が緻密になることが分かった。

**キーワード**：海水，高炉スラグ微粉末，亜硝酸カルシウム，圧縮強度，反応率

## 1. はじめに

離島や沿岸など，真水の入手が困難な地域において，コンクリートの練混ぜ水に海水を使用することは，材料の地産地消化を図ることができ，建設コストと建設時の$CO_2$排出量を削減できる。練混ぜ水として海水，結合材として普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは，通常の真水を使用した場合と比較して圧縮強度と水密性が向上し，特に若材齢においてその効果が卓越することが知られている[1),2),3),4)]。また，鉄筋防錆剤としてコンクリートに添加する亜硝酸系の特殊混和剤を使用することで，組織が緻密化し，圧縮強度および水密性がさらに向上することが分かった[5),6)]。本研究では，普通ポルトランドセメント，高炉スラグ微粉末，海水および亜硝酸系の特殊混和剤の使用がセメント硬化体の水和反応や内部組成に及ぼす影響を明らかにすることを目的として，セメントペースト硬化体の物理的および化学的分析を実施した。このことにより，海水および特殊混和剤を使用することで組織が緻密化し，圧縮強度が増加する要因を考察した。

## 2. 実験概要

モルタルの圧縮強度試験を実施し，海水や亜硝酸カルシウムを主成分とする特殊混和剤の使用が圧縮強度に及ぼす影響を確認した。また，細孔径分布を測定することで，モルタルの組織の緻密さを評価した。次に，海水や特殊混和剤の使用が水和反応や内部組成に及ぼす影響を評価するために，セメントペーストを用いた各種分析を実施した。

表－1　使用材料

| 分類 | 種類 | 記号 | 摘要 |
|---|---|---|---|
| 水（W） | 真水 | WT | 上水道水 |
| | 海水 | WS | 静岡市清水港にて採取，塩化物イオン濃度 1.83% |
| 結合材（B） | 普通ポルトランドセメント | OPC | 密度 3.16g/cm$^3$，比表面積 3300cm$^2$/g |
| | 高炉スラグ微粉末 | BBFS | 密度 2.89g/cm$^3$，比表面積 3400cm$^2$/g |
| 細骨材 | 陸砂 | S | 密度 2.62g/cm$^3$，千葉県木更津市産 |
| 混和剤 | 特殊混和剤 | P1 | 亜硝酸カルシウムを含む |

表－2　モルタルおよびセメントペーストの示方配合と品質

| 種別 | 記号 | W/B | S/B | 混練水 | 単位量（kg/m$^3$） W | B OPC | B BBFS | S | P1（kg/m$^3$） | フレッシュ品質 空気量（%） | 温度（℃） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| モルタル | TB | 0.50 | 3.0 | 真水 | 253 | 253 | 253 | 1518 | — | 2.9 | 20.6 |
| | SB | | | 海水 | 253 | 253 | 253 | 1518 | — | 3.9 | 20.9 |
| | SB-P1 | | | 海水 | 253※ | 253 | 253 | 1518 | 12.9 | 3.7 | 18.0 |
| セメントペースト | TB | 0.50 | — | 真水 | 602 | 602 | 602 | 0 | — | 0.9 | 20.6 |
| | SB | | | 海水 | 602 | 602 | 602 | 0 | — | 0.6 | 21.5 |
| | SB-P1 | | | 海水 | 602※ | 602 | 602 | 0 | 31.0 | 1.0 | 22.2 |

※　水＋特殊混和剤

*1 株式会社大林組　技術研究所　生産技術研究部　工修　(正会員)
*2 株式会社大林組　技術研究所　生産技術研究部　工博　(正会員)
*3 太平洋マテリアル株式会社　開発研究所　基盤研究グループ　(正会員)
*4 東京工業大学　大学院理工学研究科　教授　工博　(正会員)

### 2.1 モルタルおよびセメントペーストの配合

モルタルおよびセメントペーストの使用材料を**表－1**に，各実験水準の示方配合および品質を**表－2** に示す。練混ぜ水は真水（WT）または海水（WS）とし，結合材として普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を50%ずつ混合したものを使用した。実験水準は，練混ぜ水をパラメータとし，TB（真水練り），SB（海水練り），SB-P1（海水練り＋特殊混和剤）の 3 水準とした。フレッシュモルタルおよびセメントペーストの品質試験は空気量（JIS A 1128 に準拠）および温度（熱電温度計による）とした。いずれのモルタルおよびセメントペーストも材料分離による粉体や骨材の沈降はなかった。

試験体は，モルタルまたはセメントペーストを直径50mm，高さ 100mm の型枠に打ち込み，所定の材齢まで標準養生に供することで作製した。

### 2.2 試験項目と方法

試験項目を**表－3** に示す。また，各試験の概要を以下に示す。

#### (1) 圧縮強度

材齢 7，28，91 日，6 ヶ月，1 年で JSCE G 505 に準拠して圧縮強度試験を実施した。

#### (2) 細孔径分布

材齢 28 日の硬化モルタル試験体を高さ 50mm の位置において切断し，切断面中央部の深さ 10mm の部分を細孔径分布測定用の試料とした。細孔径分布は，水銀圧入式ポロシメータにより，半径 3～60,000nm の細孔を測定した。

#### (3) 水和生成物および未反応鉱物の分析

セメントペースト試験体は，中心部分を採取，微粉砕し，これを乾燥させて分析用試料とした。分析用試料を用い，X 線回折装置によって水和生成物および未反応鉱物の分析を行った。測定は，管球：Cu，管電圧：45kV，管電流：40mA，走査軸：2θ/θ，走査速度：0.4～2.0°/min，走査範囲：5～60° の条件で行った。定量に際しては，内部標準物質として $Al_2O_3$ を 10%混合した試料を測定対象とした。

#### (4) 結合水量

分析用試料を用い，JIS R 5202「セメントの化学分析方法」に準拠して測定を行った。分析用試料を 1g 採取し，約 975℃で加熱した後の減量から，結合水量を求めた。

#### (5) 高炉スラグの微粉末の反応率

分析用試料を用い，サリチル酸－アセトン－メタノール選択溶解法[7),8)]にて高炉スラグ微粉末の残分率を求め，結合材あたりの反応率を算出した。

**表－3　試験項目**

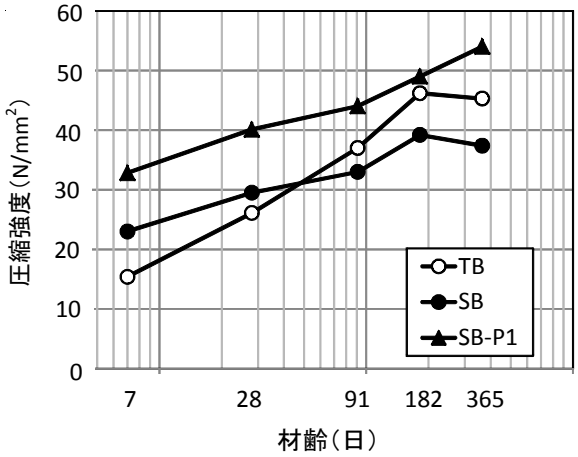
| 項目 | 対象 | 試験方法 | 試験材齢 |
|---|---|---|---|
| 圧縮強度 | モルタル | JSCE G 505 | 7，28 日，3 ヶ月，6 ヶ月，1 年 |
| 細孔径分布 | モルタル | 水銀圧入法 | 28 日 |
| 水和生成物 | セメントペースト | 粉末 X 線回折法（XRD） | 7 日，10 ヶ月 |
| 結合水量 | セメントペースト | JIS R 5202「セメントの化学分析法」 | 7 日，10 ヶ月 |
| 高炉スラグ微粉末の反応率 | セメントペースト | サリチル酸―アセトン―メタノール選択溶解法 | 7 日，28 日 |

## 3. 実験結果

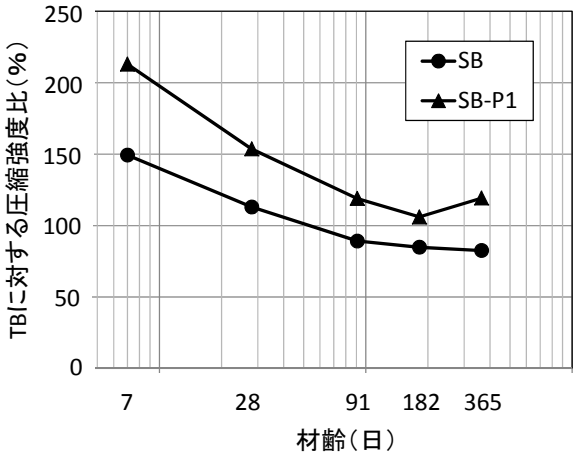
### 3.1 圧縮強度

モルタルの圧縮強度試験結果を**図－1** に示す。また，各材齢における TB（真水練り）の圧縮強度に対する圧縮強度比を**図－2** に示す。

TB（真水練り）と SB（海水練り）を比較すると，海水を使用した場合は材齢初期の強度増進が顕著で，材齢 7 日で約 50%，材齢 28 日で約 15%高かった。しかし，材齢 91 日以降では逆転し，約 10～15%低い結果となった。したがって，海水を使用することで初期の強度発現は大きくなるが，長期においては真水を使用した場合と同等か，小さくなることが分かった。




**図－1　モルタルの圧縮強度**




**図－2　TB に対するモルタルの圧縮強度比**

SB-P1（海水練り＋特殊混和剤）の圧縮強度は，他の水準と比較して材齢に関わらず高い水準にあった。特に材齢初期の強度増進が顕著で，材齢 7 日で TB（真水練り）に対して約 110%，材齢 28 日で約 50%増加した。また，材齢 91 日以降では約 5～20%増加した。したがって，海水および特殊混和剤を使用することで，初期材齢の強度が著しく増加し，長期材齢においても真水を使用した場合より強度が増加することが分かった。

### 3.2 細孔径分布

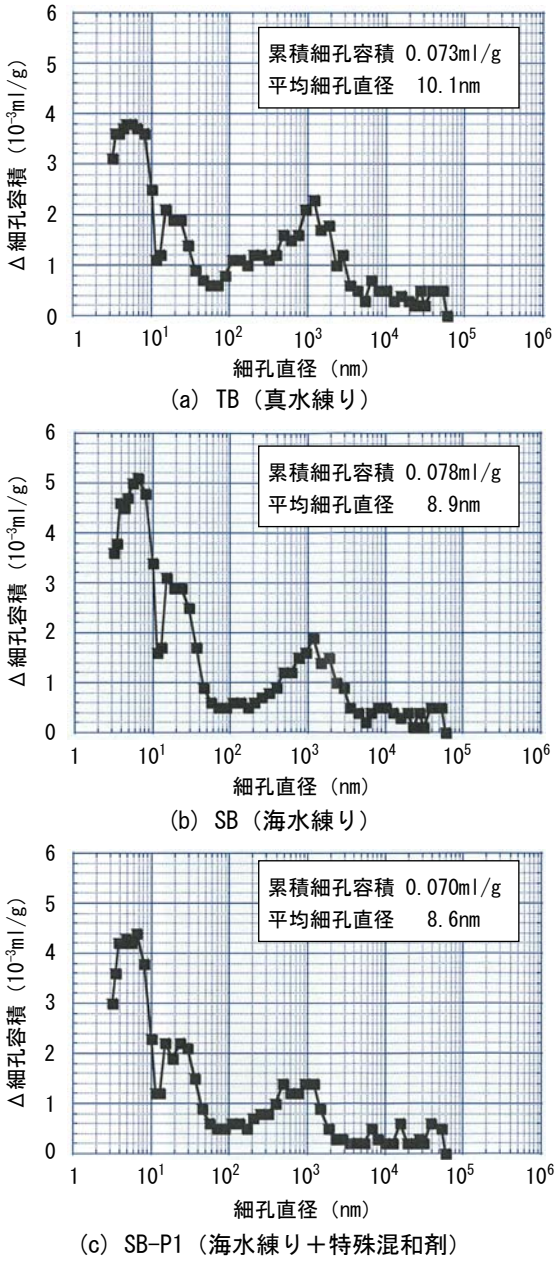
細孔径分布の測定結果を**図－3** に示す。SB（海水練り）の累積細孔容積は，TB（真水練り）の場合と大きな差はなかったが，細孔径分布は TB の場合よりも径の小さい方にシフトした。また，平均細孔径は 10.1nm から 8.9nm に減少した。

SB-P1（海水練り＋特殊混和剤）の場合は，4～8nm および 1,000nm 程度の径のピークが SB（海水練り）の場合より小さくなり，累積細孔容積も減少した。平均細孔径は SB の場合よりさらに減少して 8.6nm となった。

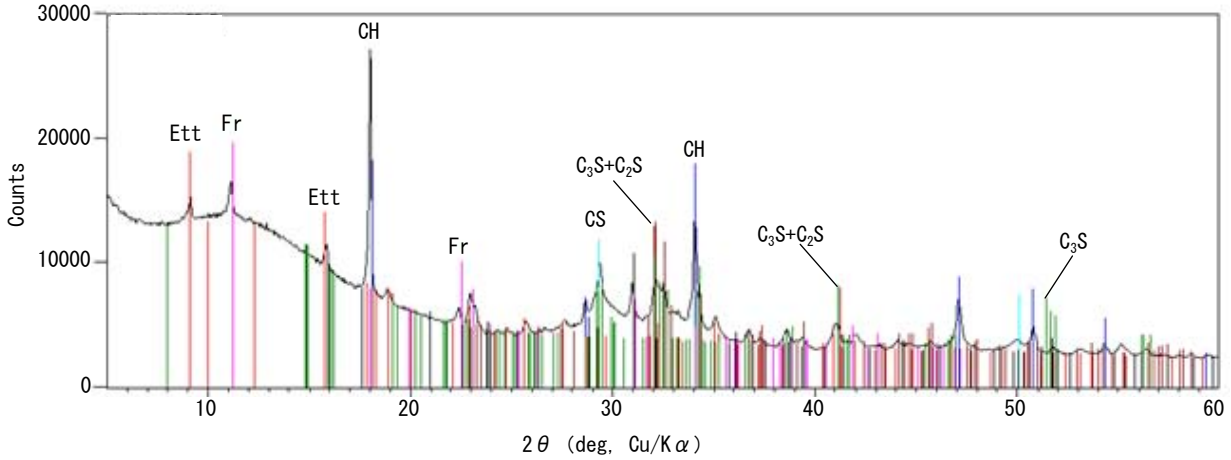
### 3.3 X 線回折

材齢 7 日における SB-P1（海水練り＋特殊混和剤）の X 線回折チャートを**図－4** に示す。水和生成物としてエトリンガイト，水酸化カルシウムおよび C-S-H が検出された。また，未反応のセメント鉱物（エーライトおよびビーライト）や，海水中の塩化物イオンに起因すると考えられるフリーデル氏塩が検出された。

材齢 7 日および 10 ヶ月における各水準の X 線回折結果から，水和生成物の生成量を標準物質（$Al_2O_3$）の積分強度比として求めた。これをもとに，各水和生成物の生成量の比較を TB（真水練り）の場合の積分強度に対する比として表した。なお，比較的強度が小さいために 2 ヶ所の回折ピークを測定したエトリンガイトについては，その平均値を示している。




**図－3 細孔径分布**




CH：水酸化カルシウム，CS：C-S-H，Ett：エトリンガイト，
Fr：フリーデル氏塩，$C_3S$：エーライト，$C_2S$：ビーライト

**図－4 X 線回折結果**

(1) エトリンガイト

エトリンガイトの生成量の比較を図－5 に示す。エトリンガイトの生成量は，材齢に関わらず海水を使用することで増加し，特殊混和剤の使用によってさらに増加した。

このことから，海水中に含まれる硫酸イオンと結合材中の成分との化学反応によりエトリンガイトの生成が助長され，エトリンガイトの針状結晶が硬化体組織の空隙を埋めることによって緻密化する可能性があると考えられる。また，エトリンガイトの生成量は材齢 7 日以降で大きな変化がないことから，海水や特殊混和剤の使用による初期材齢におけるエトリンガイトの生成が，圧縮強度が増加した要因の一つであると考えられる。

(2) 水酸化カルシウム

水酸化カルシウムの生成量の比較を図－6 に示す。水酸化カルシウムの生成量は，海水を使用することで増加した。また，その程度は材齢 7 日よりも材齢 10 ヶ月の方が大きかった。一方，特殊混和剤を使用した場合は，材齢 7 日において特殊混和剤を使用しない場合よりも少なく，材齢 10 ヶ月において TB < SB-P1 < SB であった。

このことから，海水を使用することで水酸化カルシウムの生成量は真水練りよりも増加し，特に長期材齢でその影響が顕著であることが分かった。しかし，特殊混和剤の使用した場合は，水酸化カルシウムの生成量は減少した。

(3) C-S-H

C-S-H の生成量の比較を図－7 に示す。C-S-H の生成量は，材齢 7 日において海水の使用によって増加した。しかし，材齢 10 ヶ月においては TB（真水練り）とほぼ同等であった。また，特殊混和剤の使用による影響については材齢に関わらず TB < SB-P1 < SB であった。

このことから，海水を使用することで C-S-H の生成量は初期材齢において増加し，長期材齢においては影響が小さいことが分かった。また，特殊混和剤の使用は C-S-H の生成に大きな影響を及ぼさないことが分かった。

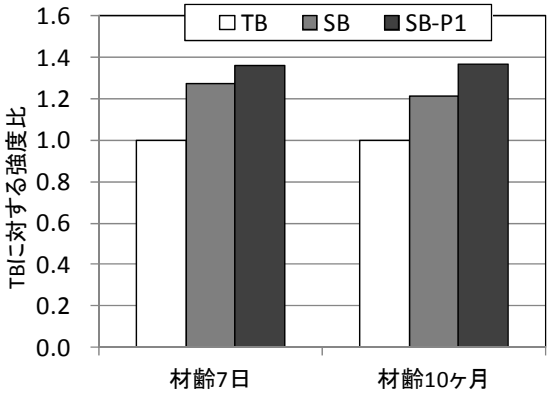
### 3.4 結合水量

セメントペーストの結合水量の測定結果を図－8 に示す。結合水量は，材齢 7 日において海水の使用によって増加し，特殊混和剤を使用することでさらに増加した。しかし，材齢 28 日においては材齢 7 日と比較して増加の割合が小さくなり，材齢 10 ヶ月においてはその差はほとんどなかった。SB（海水練り）の結合水量は，モルタルの圧縮強度の推移と類似している。

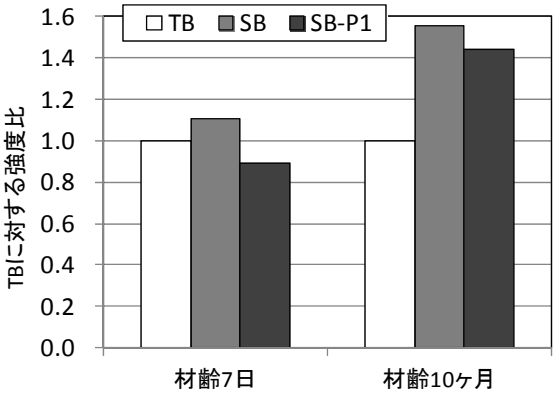
このことから，海水を使用した場合の圧縮強度の増加は結合水量が影響している可能性があると推察できる。

### 3.5 高炉スラグ微粉末の反応率

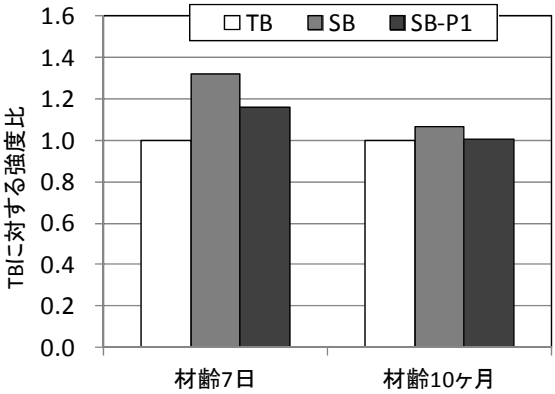
高炉スラグ微粉末の残分率より算出した反応率を図－



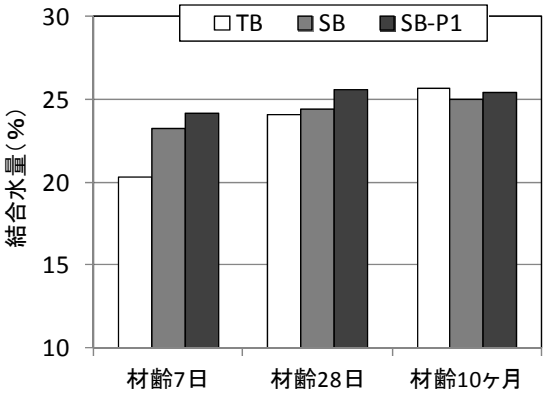

図－5　エトリンガイトの生成量の比較




図－6　水酸化カルシウムの生成量の比較



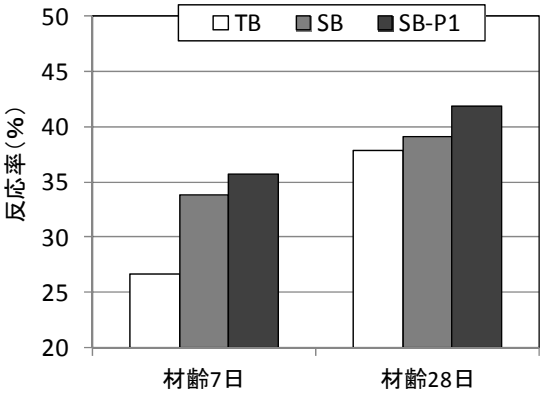

図－7　C-S-H の生成量の比較




図－8　結合水量

9 に示す。TB（真水練り）の反応率と比較すると，材齢 7 日において海水を使用した場合は 27%増加し，さらに特殊混和剤を使用することで 38%増加した。材齢 28 日においては海水を使用した場合は 3%増加し，さらに特殊混和剤を使用することで 11%増加した。すなわち，高炉スラグ微粉末の反応率は，結合水量と同様に海水や特殊混和剤の使用によって増加し，材齢 28 日においては材齢 7 日と比較して増加の割合が小さくなった。

このことから，海水および特殊混和剤の使用によって，高炉スラグ微粉末の反応が促進されることが，圧縮強度が増加した要因の一つであると考えられる。




図－9　高炉スラグ微粉末の反応率

## 4. まとめ

普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を結合材とし，練混ぜ水として海水および亜硝酸カルシウムを含む特殊混和剤を使用した場合のモルタルの圧縮強度を確認し，その水和反応や内部組成に及ぼす影響を明らかにするためにセメントペーストに関する各種の分析を行った。その結果得られた知見を以下に示す。

(1) 練混ぜ水に海水を使用したモルタルの圧縮強度は，初期材齢（7～28 日）において著しく増加し，長期においては真水を使用した場合と同等かそれ以下となる。また，海水および特殊混和剤を使用した場合，初期材齢における強度はさらに増加し，長期材齢においても真水の場合より高い強度水準を保つ。

(2) 材齢 28 日におけるモルタルの細孔径分布は，海水の使用により径の小さい方にシフトし，さらに特殊混和剤を使用することで，累積細孔容積が減少する。このことによって，海水や特殊混和剤を使用した場合の硬化体組織は緻密化する。

(3) 海水の使用により，初期材齢においてエトリンガイトの生成量が増加し，エトリンガイトの針状結晶が硬化体組織の空隙を埋めることで緻密化する可能性がある。特殊混和剤を使用することでさらにエトリンガイトの生成量が増加し，この影響が長期材齢においても圧縮強度が大きくなる要因であると考えられる。

(4) 海水を使用することで，初期材齢において C-S-H，長期材齢において水酸化カルシウムの生成量が増加する。

(5) 結合水量および高炉スラグ微粉末の反応率は海水や特殊混和剤を使用することで増加し，その増加程度は海水を使用したモルタルの圧縮強度と同様に材齢を経るにつれて緩やかになる。このことから，高炉スラグ微粉末の反応に及ぼす海水および特殊混和剤の作用が，硬化体組織の緻密化および圧縮強度の増加の要因になると考えられる。

## 参考文献


1) 枷場重正，川村満紀，山田祐定，高桑二郎：練混ぜ水に海水を使用したコンクリートの諸性質について，材料，第 42 巻，第 260 号，pp.425-431，1975.5

2) 森　好生，大即信明，下沢　治：海洋環境における海水練りコンクリートの 10 年試験，セメント技術年報 35，pp.341-344，1981.1

3) 大即信明，森　好生，関　博：海洋環境におけるコンクリート中の塩素に関する一考察，土木学会論文報告集，第 332 号，pp.107-118，1983.4

4) 福手　勤，山本邦夫，濱田秀則：海水を練混ぜ水とした海洋コンクリートの耐久性に関する研究，港湾技術研究所報告，第 29 巻，第 3 号，pp.57-89，1990.9

5) 竹田宣典，石関嘉一，青木　茂，大即信明：海水を使用したコンクリートの強度および水密性の向上効果，土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集，pp.581-582，2011.9

6) 竹田宣典，石関嘉一，青木　茂，入矢桂史郎：海水および海砂を使用したコンクリート（人工岩塩層）の開発，コンクリート工学，Vol.49，No.2，pp.17-22，2011.12

7) 近藤連一，大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究，窯業学会誌，Vol.77，No.2，pp.39-46，1969.2

8) 二戸信和，羽原俊祐，伊藤　匡，小山田哲也：選択溶解法組み合わせ法によるセメントペースト及びペースト中の高炉スラグの定量と反応の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.49-54，2009.7