

都市型廃棄物を原料として製造された セメント硬化体の細孔溶液組成

河合研至¹・松本健一²・田澤榮一³・横山滋⁴

¹正会員 工博 広島大学助教授 大学院工学研究科社会環境システム専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山一丁目 4-1)

E-mail:kkawai@hiroshima-u.ac.jp

²学生会員 広島大学大学院生 大学院工学研究科構造工学専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山一丁目 4-1)

³フェロー会員 工博 広島大学名誉教授 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山一丁目 4-1)

⁴工修 太平洋セメント株式会社 研究本部 (〒285-8655 千葉県佐倉市大作二丁目 4-2)

原料の約 50%に都市型廃棄物を利用して製造されたセメントは、普通ポルトランドセメントと比較して、 C_3A と塩素が概して多く含まれる。塩素が多いことから、鉄筋コンクリートに適用した場合には、鉄筋腐食を引き起こすことが懸念されている。本研究では、セメント硬化体に含まれる細孔溶液に着目し、細孔溶液の組成ならびにその経時変化の観点から鉄筋腐食の可能性について検討を行った。その結果、都市型廃棄物を原料として製造されるセメントでは、細孔溶液中の塩化物イオン濃度が普通ポルトランドセメントの場合と比較して高くなるものの塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度の比は低く、鉄筋が腐食する指標とされる値は大きく下回ることが明らかになった。これらより、鉄筋腐食の可能性に関しては、普通ポルトランドセメントと同様に考えてもよいと考えられる。

Key Words : eco-cement, municipal solid wastes, pore solution, chloride content, calcium aluminate content

1. はじめに

環境負荷低減への意識の高まりから、セメント・コンクリート分野においても完全リサイクルコンクリートの提唱¹⁾やコンクリートがらの再利用²⁾、セメント製品用骨材としてのガラスカレットの利用³⁾など、資源の有効利用に向けた取組みが数多くなされ始めている⁴⁾。

セメントの製造においては、焼成用燃料としての廃タイヤ、廃パチンコ台の利用⁵⁾やセメント原料としての下水汚泥の利用⁶⁾など、これまでも積極的に資源の有効利用が試みられ実用化している。さらに平成 5 年～8 年に実施された経済産業省(当時、通商産業省)の「生活産業廃棄物等高度処理・有効利用技術研究開発事業」における 1 テーマとして、「都市型総合廃棄物利用エコセメント生産技術」が実証研究され⁷⁾、都市ごみ焼却灰や下水汚泥を原料としたセメントの製造が開発された⁸⁾⁹⁾。

このセメントでは、都市ごみ焼却灰や生石灰混合処理した脱水汚泥ケーキなどの廃棄物を当初は原料の約 60%

に使用し、焼成温度が 1000～1300℃と低く燃料消費量や CO₂ 発生量が少ないことから、環境負荷低減に寄与する画期的なセメントとして注目されるに至った。

開発過程の中で原料とする廃棄物の最適な配分等が検討され、現在では原料中における廃棄物の利用割合が約 50%となり、そのほとんどを都市ごみ焼却灰から供給するに至っているが、都市ごみ焼却灰は通常 16～25%のアルミナと 5～10%の塩素を含有することから、このセメントの特徴は、カルシウムアルミネート系の鉱物と塩素を多量に含有することにある。そのため、開発当初のセメントでは、塩素含有量が 1%程度にまで達する場合があり、鉄筋の発錆が懸念され用途は無筋コンクリートに限定されると考えられていた。

それ以降、セメント製造工程における効率的な塩素除去の開発が進められ、塩素バイパスシステムにより塩素含有量が普通ポルトランドセメントの JIS 規格を満足する程度にまで低減することが可能となった¹⁰⁾。これらの製造技術の開発と並行して、廃棄物の有効利用技術の一

表-1 使用したセメントの物理的特性および化学的特性

| | 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (cm ² /g) | 鉱物組成 (wt%) | | | | |
|--------|----------------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|---|-------------------|
| | | | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₁₁ A ₇ •CaCl ₂ | C ₄ AF |
| EC200 | 3.13 | 4,300 | 51.9 | 22.2 | 18.5 | 0.5 | 6.9 |
| EC400 | 3.13 | 4,300 | 53.1 | 19.0 | 20.3 | 0.9 | 6.6 |
| EC540 | 3.16 | 4,660 | 52.2 | 9.6 | 13.3 | ---- | 13.7 |
| EC700 | 3.16 | 4,300 | 53.6 | 20.4 | 17.8 | 1.9 | 6.3 |
| EC5000 | 3.13 | 4,300 | 68.1 | 4.5 | ---- | 24.1 | 3.3 |
| EC8000 | 3.13 | 4,300 | | | | | |
| NC1 | 3.15 | 3,220 | 50.2 | 24.4 | 8.5 | ---- | 9.4 |
| NC2 | 3.16 | 3,280 | 56.2 | 24.3 | 9.6 | ---- | 10.0 |
| NC3 | 3.15 | 3,440 | 62.5 | 12.5 | 8.4 | ---- | 8.9 |

| | 化学組成 (%) | | | | | | | | | |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | R ₂ O | Cl |
| EC200 | 18.8 | 8.3 | 1.9 | 63.1 | 1.4 | 4.5 | | | 0.05 | 0.02 |
| EC400 | 19.1 | 8.1 | 2.0 | 62.7 | 1.4 | 4.5 | | | 0.05 | 0.04 |
| EC540 | 17.1 | 7.9 | 4.4 | 61.4 | 1.8 | 3.7 | 0.24 | 0.02 | 0.25 | 0.054 |
| EC700 | 18.9 | 8.1 | 1.9 | 62.8 | 1.5 | 4.5 | | | 0.04 | 0.07 |
| EC5000 | 15.4 | 10.0 | 2.5 | 58.7 | 1.7 | 7.2 | 0.7 | 0.01 | 0.71 | 0.5 |
| EC8000 | 15.0 | 10.5 | 2.6 | 56.7 | 1.7 | 9.2 | | | 0.78 | 0.8 |
| NC1 | 21.7 | 5.2 | 3.1 | 64.0 | 1.0 | 2.2 | 0.37 | 0.39 | 0.63 | 0.005 |
| NC2 | 22.0 | 5.4 | 3.1 | 64.1 | 1.3 | 2.1 | | | 0.63 | 0.003 |
| NC3 | 20.8 | 5.0 | 2.9 | 64.9 | 1.2 | 2.0 | | | 0.64 | 0.003 |

(*)EC8000の鉱物組成は、EC5000に近いものであるが分析が行われておらず明らかでない。また、Na₂O、K₂Oの項が空白のセメントに関しては、R₂Oの値のみ明らかとなっており、それぞれの分析値は不明。なお、Clに関しては分析方法の相違により測定精度が異なっている。

つとしての位置付けを確たるものとするため、この種のセメントの規格化が強く要望され、2000年には標準情報(TR)としての制定が行われた¹³⁾。現状では、0.05%付近を目標塩素含有量としたセメントの製造が中心となっている。

本研究では、普通ポルトランドセメントと比較して塩素含有量が大きく、また鉱物組成ならびにその構成比率の異なる、都市型廃棄物を原料として製造されたセメントについて塩素含有量の異なる数種のセメントを使用し、セメント硬化体に含まれる細孔溶液に着目し、細孔溶液の組成ならびにその経時変化の観点から主に鉄筋腐食の可能性について検討を行った。

2. 実験概要

(1) 使用材料

セメントには、都市型廃棄物を原料として製造されたセメント(以下、EC)6種類ならびに普通ポルトランドセメント(以下、NC)3種類を使用した。それぞれのECは塩素含有量が異なる。ここでは便宜上、塩素含有量が0.5%ならびに0.8%のECを高塩素型EC、その他のECを低塩素型ECと呼ぶこととする。使用したセメント

の物理的特性および化学的特性を表-1に示す。なお、W/C=0.35の供試体については高性能減水剤としてポリカルボン酸塩系を、セメントとしてEC5000またはEC8000を使用した供試体では高性能減水剤としてリグニンスルホン酸塩系、凝結遅延剤としてクエン酸を使用した。

(2) 供試体の種類と養生方法

供試体はすべてセメントペーストとし、水セメント比は0.35、0.40、0.50の3種類とした。ミキサーを用いてセメントペーストを練り混ぜた後、若材齢用の試料はバットに受けてラップフィルムで覆い、細孔溶液の抽出まで20°Cの環境下で静置した。なお、抽出時には予めハンドスコップを用いて練り返しを行った。それ以外の抽出用試料はφ50×100mmの型枠に打設後、上面をパラフィン製フィルムで覆い密封し、抽出材齢に達するまで20°Cの環境下で保存した。

(3) 細孔溶液の抽出方法

細孔溶液の抽出は、材齢6時間までは遠心分離、それ以降は高圧抽出により行った。高圧抽出においては、基本的に供試体1体から細孔溶液を抽出したが、抽出量が極めて少ない場合には供試体2体について抽出を行い、

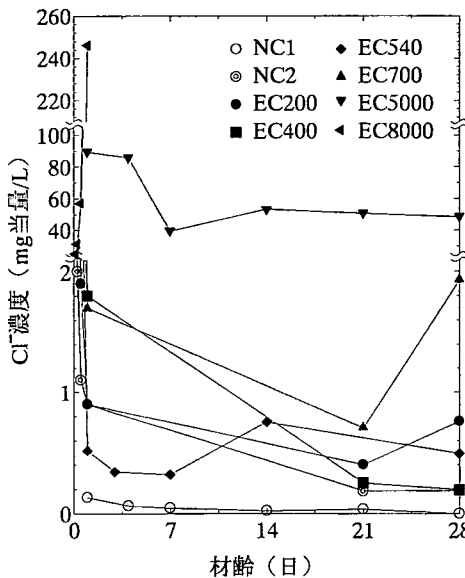


図-1 細孔溶液中のCl⁻濃度の経時変化

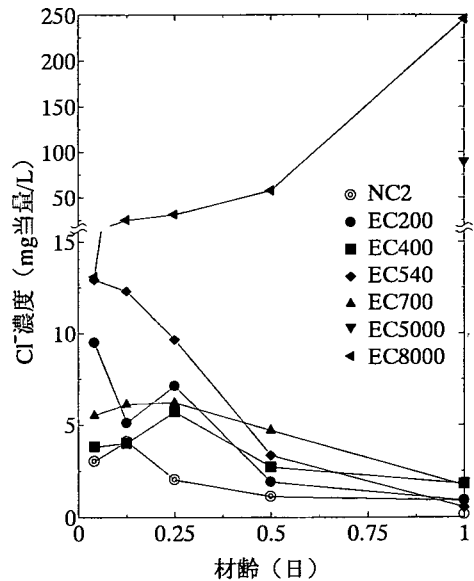


図-2 細孔溶液中のCl⁻濃度の経時変化(材齢1日まで)

両者の抽出液を混合して細孔溶液とした。ただし、EC8000を用いたセメントペーストの細孔溶液抽出は、材齢1日までである。

遠心分離では、セメントペーストを適当量だけ容器にとった後遠心分離機に取り付け、3,000rpmで10分間の回転を行った。遠心分離を行った容器の上澄み液を吸引ろ過し分析に供した。

高圧抽出では、Longuet et al¹²⁾によって考案され Barneyback and Diamond¹³⁾によって改良された細孔溶液抽出装置を用いて、最大で約500N/mm²までの加圧と除荷を繰り返しながら供試体中の細孔溶液を抽出した後、溶液については吸引ろ過を行い分析に供した。

(4) 細孔溶液の分析方法

細孔溶液抽出後、直ちにフェノールフタレインを指示薬として塩酸による中和滴定を行い、溶液のOH⁻濃度を定量した。残りの溶液について、適当な倍率で希釈を行った後、Na⁺濃度、K⁺濃度は原子吸光度法、Ca²⁺濃度はフレイム光度法、Cl⁻濃度、SO₄²⁻濃度はイオンクロマトグラフィにより定量を行った。

3. 実験結果および考察

(1) 細孔溶液中の塩素の挙動

W/C=0.50で作製した供試体について、細孔溶液中のCl⁻濃度の経時変化を図-1に、材齢1日までの結果を拡大したものを図-2に示す。

表-2 EC5000とNC1の細孔溶液抽出量の比較

| 材 齢 (日) | 抽出量 (g) | | NC1 |
|------------|-----------------|-----------------|------|
| | EC5000 (1体目) | EC5000 (2体目) | |
| 1 | 37.4 | 28.5 | 48.1 |
| 4 | 3.79 | 1.54 | 18.5 |
| 7 | 4.70 | 1.80 | 15.1 |
| 14 | 3.04 | 0.414 | 13.0 |
| 21 | 0.211 | 0.624 | 5.06 |
| 28 | 0.333 | 0 | 10.9 |

EC8000における初期の細孔溶液中のCl⁻濃度は非常に高い。混練後1時間から材齢1日までは濃度が増加し続け、材齢1日では246mg当量/Lに達する。一方、低塩素型ECならびにNCでは混練直後から細孔溶液中のCl⁻濃度が減少している。セメント中のカルシウムアルミネート系鉱物の形態の相違により、塩素の挙動が異なることがわかる。すなわち、主にC₃Aとしてアルミネート相が存在するセメントでは、細孔溶液中に溶出したCl⁻が直ちにC₃Aと反応を開始しフリーデル氏塩を形成し始めるのに対し、カルシウムアルミネート相がC₁₁A₇・CaCl₂で構成されているセメントでは、Cl⁻の溶出が先行しフリーデル氏塩が形成されていないことが推察される。

また、図-1に示すように、EC5000においてもNCや低塩素型ECと比較して、材齢1日以降の細孔溶液中のCl⁻濃度が非常に高い値で推移している。ただし、表-2に示すように¹⁴⁾、EC5000ではNCと比較して細孔溶液

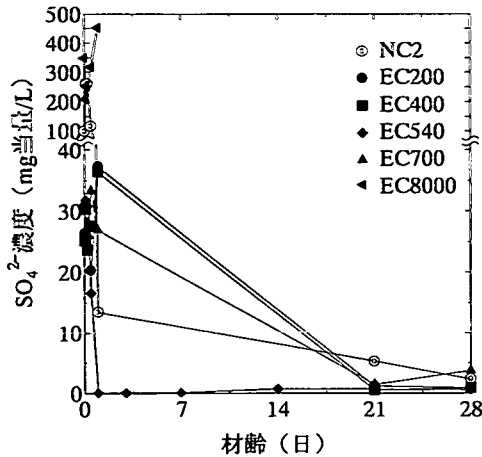


図-3 細孔溶液中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化

の抽出量が極めて少ない。材齢 28 日においては、2 体のうち 1 体に関してはまったく抽出することができなかった。EC5000 はカルシウムアルミネート相としてカルシウムクロロアルミネートを主成分としていることから、NC や低塩素型 EC と比較して、水和反応が非常に速やかに進行し、密封養生で外部からの水分の供給がないため、内部において自己乾燥状態が形成されていることが考えられる。このことは細孔溶液の連続性が保たれにくいことを示しており、細孔溶液を介して塩化物イオンや電子、溶存酸素の移動が生じにくくなっている。したがって、 Cl^- 濃度が高い値であっても鉄筋の腐食は進行しにくい状態となっていると言える¹⁵⁾。

低塩素型 EC に関しては、 Cl^- 濃度が材齢初期から徐々に減少しており、内部でフリーデル氏塩としての固定が進行していることがうかがえる。また、細孔溶液中における濃度は NC と比較して高くなっているが、EC の塩素含有量が NC の 4 倍～20 倍程度であることを勘案したとき、低い値で推移していると言える。このことは、EC の C_3A 含有量が高いこともあわせて考えたとき、EC においてフリーデル氏塩として固定可能な塩素量が NC よりも多くなっていることが推察される。なお、図-1 にみられるように、細孔溶液中の Cl^- 濃度は低塩素型 EC の塩素含有量に比例して増加していない。材齢 28 日において EC200 や EC700 において比較的高い値を示している。これは、EC200 および EC700 が他の低塩素型 EC と比較して若干カルシウムアルミネート相が少なくなっていることなどがフリーデル氏塩としての固定に影響しているためと思われるが、本研究の範囲では詳細を明らかにすることはできなかった。

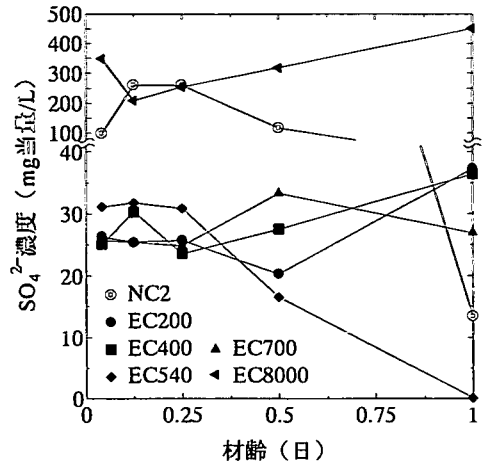


図-4 細孔溶液中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化 (材齢 1 日まで)

(2) 細孔溶液中の硫酸イオンの挙動

W/C=0.50 で作製した供試体について、細孔溶液中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化を図-3 に、材齢 1 日までの結果を拡大したものを図-4 に示す。

表-1 に示す化学組成と図-4 に示す結果を比較したとき、 SO_4^{2-} の溶出は NC に比べて EC の方が遅いことがわかる。いずれのセメントにおいても、添加された石膏は二水石膏と半水石膏の形態で存在しているが、NC の方が溶解性の高い半水石膏として存在する量が多いことを示唆しているものと考えられる。また、低塩素型 EC と NC のいずれも長期的には SO_4^{2-} 濃度が低下しており、エトリンガイトが生成されていることがわかるが、濃度の低下する時期が異なる。細孔溶液組成の経時変化に関する結果のみでは判断できないが、EC では材齢 1 日程度までエトリンガイトの生成が進行しつつ徐々に SO_4^{2-} の溶出が継続していることが予想される。ただし、EC540 では材齢初期から 1 日までの間に Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度のいずれも急激に減少しており、 C_3A とともに C_4AF の含有量が高くなっていることが、この結果に影響しているものと思われる。

材齢 28 日では、低塩素型 EC と NC のいずれにおいても SO_4^{2-} 濃度に大きな相違は見られない。

(3) 細孔溶液中の水酸化物イオン濃度の変化

W/C=0.50 で作製した供試体について、細孔溶液中の OH^- 濃度の経時変化を図-5 に、材齢 1 日までの結果を拡大したものを図-6 に示す。

材齢 1 日までの低塩素型 EC では、塩素含有量に関係なくほぼ同じ値を示しており、NC の半分程度となっている。また、NC では材齢 1 日以降濃度が上昇しているのに対して、低塩素型 EC では EC540 を除いてほとんど

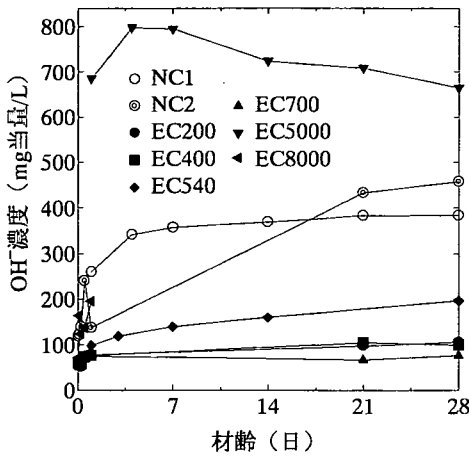


図-5 細孔溶液中のOH濃度の経時変化

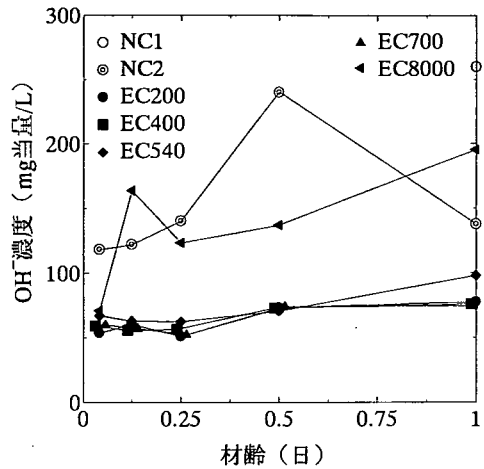
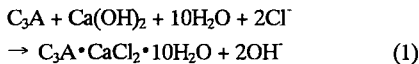


図-6 細孔溶液中のOH濃度の経時変化(材齢1日まで)

変化が見られない。低塩素型 EC と NC のアルカリ含有量の相違を反映した結果と思われる。

一方、高塩素型 EC では、EC8000 で混練後 1 時間における OH 濃度は NC よりも低いが、材齢 1 日以降では EC5000 において NC の倍程度の値を示している。セメント中の SO_3 はアルカリの中でも特にカリウムと選択的に反応してアルカリ硫酸塩を形成する¹⁶⁾。そのため、セメント中の水溶性アルカリは Na_2O よりも K_2O に由来している比率が高い¹⁷⁾。したがって、極初期における細孔溶液中の OH 濃度の上昇は、カルシウムとともにカリウムに依存する割合が高くなるが、高塩素型 EC では概して K_2O の含有量が NC と比較して少ないため、極初期の OH 濃度の上昇が遅延しているものと思われる。一方、長期材齢でみたとき、EC5000 のアルカリ含有量が NC よりも高くなっていることが OH 濃度を高くしている一因と思われるが、それとともにフリーデル氏塩の生成量が NC よりも多くなるため、式(1)の反応により OH がより多く生成されることも OH 濃度を高くしている原因ではないかと考えられる。



Gouda¹⁸⁾や Hausmann¹⁹⁾は、アルカリ水溶液中の軟鋼が腐食し始める限界状態は $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ で表現できるとの実験結果を示し、以降、鉄筋腐食との関連において細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ に着目した研究が行われているが、腐食を引き起こすとされる $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の値は研究者によって異なっている。Gouda の実験によれば 0.3~0.4、Hausmann の実験によれば 0.6~1.0 となっており、米澤らの実験²⁰⁾では約 5 という値を示している。米澤らが指摘

しているように²⁰⁾、腐食を引き起こす $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の限界値は、鋼の表面状態や成分あるいは熱処理等によって大きく変化しうるものであり、上記の値は水溶液中に浸漬した鋼による結果であるが、コンクリート中ではコンクリートとの付着の良否によっても当然相違することとなる。しかし、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ で示される値が鉄筋腐食を引き起こす状態を考える指標として有効であることは否めないものと思われる。

本研究において、図-1、図-2ならびに図-5、図-6 で得られた結果を用いて、 $W/C=0.50$ で作製した供試体について細孔溶液中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ を計算した結果を図-7 に、材齢 1 日までを拡大したものを図-8 に示す。

EC8000 では材齢初期に $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が比較的大きな値を示しているが、それ以外の EC ではいずれの材齢においても腐食の限界とされる値を下回っている。特に低塩素型 EC では、NC よりも高いものの、腐食の限界とされる値は大きく下回っている。図-9 は、試薬の NaCl と NaOH を用いて表-3 に示す溶液を調製し、その溶液中への鉄筋の浸漬、大気中への暴露をそれぞれ 24 時間ずつ行い、これを 8 週間続けたときの鉄筋の腐食減量を示したものである²¹⁾。図-9 に示すように、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が 0.01 前後のときには NC を用いたセメントペーストの場合の結果とほとんど変わりがなく、NC を用いたセメントペーストで外部から海水が浸入することを模した場合の方が腐食はより発生しやすいことがわかる。

これらのことから、特に低塩素型 EC の場合には、EC を用いるがために腐食が懸念されることは考え難く、鉄筋コンクリートにおいても NC と同様に使用が可能であり、外部から塩分が容易に浸透しないよう緻密なコンクリートとすることの方が重要であると考えられる。

表-3 鉄筋腐食のシミュレーションに用いた溶液の種類

| 番号 | Cl ⁻ 濃度 (mg 等量/L) | OH ⁻ 濃度 (mg 等量/L) | [Cl ⁻]/[OH ⁻] | 備考 |
|----|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--|
| 1 | 500 | 530 | 0.94 | [Cl ⁻]は海水中の塩化物イオン濃度, [OH ⁻]はNC3を用いたセメントペーストの材齢28日における濃度に調整 |
| 2 | 50 | 5,000 | 0.01 | [Cl ⁻]/[OH ⁻]=0.01とし, Cl ⁻ 濃度を高めに設定 |
| 3 | 5 | 500 | 0.01 | [Cl ⁻]/[OH ⁻]=0.01とし, Cl ⁻ 濃度を低めに設定 |
| 4 | 2.6 | 360 | 0.0072 | 塩素含有量約0.1%のECを用いたセメントペーストの材齢28日細孔溶液組成に相当 ²⁾ |
| 5 | 0.65 | 220 | 0.003 | E540を用いたセメントペーストの材齢28日細孔溶液組成に相当 |
| 6 | 0.15 | 530 | 0.0003 | NC3を用いたセメントペーストの材齢28日細孔溶液組成に相当 |

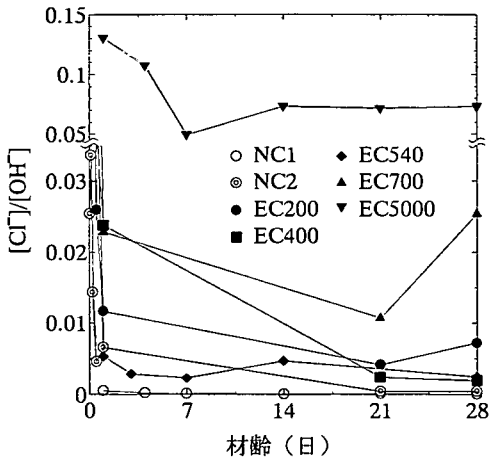


図-7 細孔溶液中の[Cl⁻]/[OH⁻]の経時変化

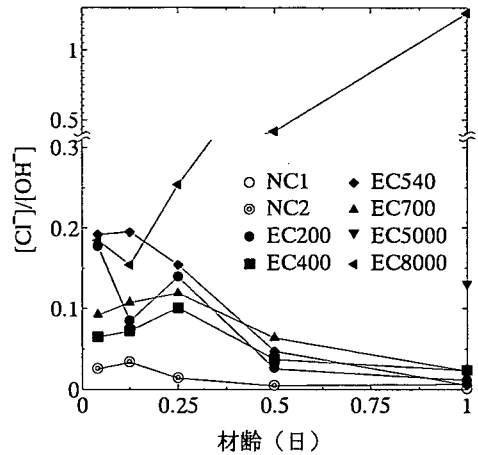


図-8 細孔溶液中の[Cl⁻]/[OH⁻]の経時変化 (材齢1日まで)

(4) 細孔溶液中の陽イオン濃度の変化

W/C=0.50 で作製した供試体について、細孔溶液中のNa⁺濃度、K⁺濃度、Ca²⁺濃度の経時変化をそれぞれ図-10、図-12、図-14に、材齢1日までの結果を拡大したものをそれぞれ図-11、図-13、図-15に示す。

表-1に示されるように、低塩素型ECはNCと比較してアルカリ含有量が低く、特にK₂Oの含有量は低塩素型EC、高塩素型ECともに著しく低い。図-10～図-13の結果はそれらを反映したものとなっているが、概してECにおける細孔溶液中へのアルカリの溶出がNCと比較して遅くなっている。低塩素型ECに含まれるNa₂O量はNCと同オーダーであるにもかかわらず材齢1日におけるNa⁺の溶出量はEC540を除いてNCの約1/10、低塩素型ECのK₂O量はNCの1/20～1/10であるがK⁺の溶出量はEC540を除いて約1/100となっている。前述したSO₄²⁻濃度の結果と合わせて考えたとき、低塩素型ECではアルカリ硫酸塩として存在しているアルカリがNCと比較して少なく、カルシウムシリケート相やカルシウムアルミネート相に固溶して存在していることが推察される。

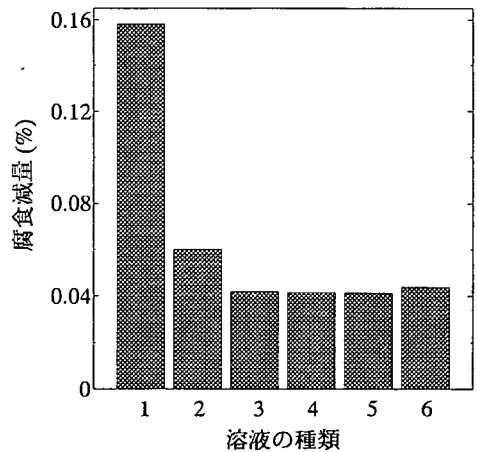


図-9 表-3に示す種類の溶液を用いて行った鉄筋腐食シミュレーションによる鉄筋の腐食減量

極初期材齢におけるCa²⁺濃度はNCとECとの間に大きな相違はみられない。ただし、材齢3時間以降NCで

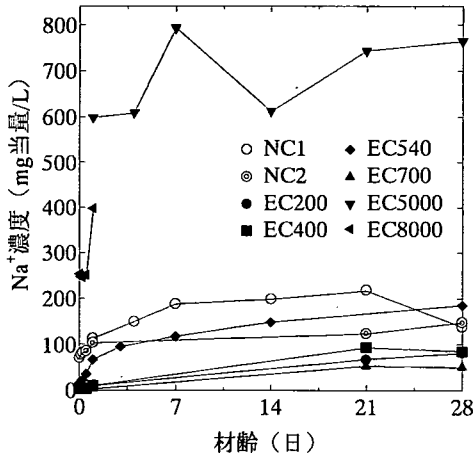


図-10 細孔溶液中のNa⁺濃度の経時変化

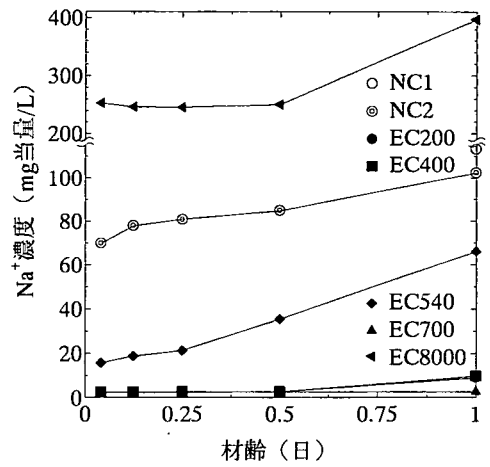


図-11 細孔溶液中のNa⁺濃度の経時変化(材齢1日まで)

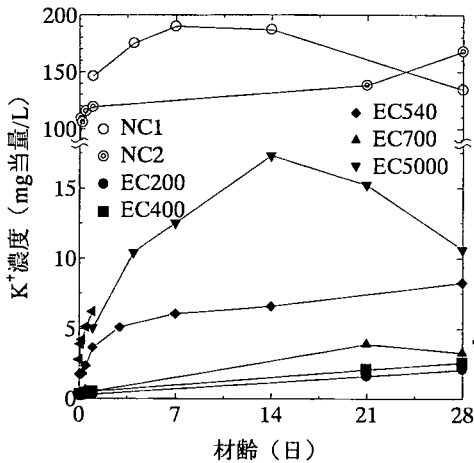


図-12 細孔溶液中のK⁺濃度の経時変化

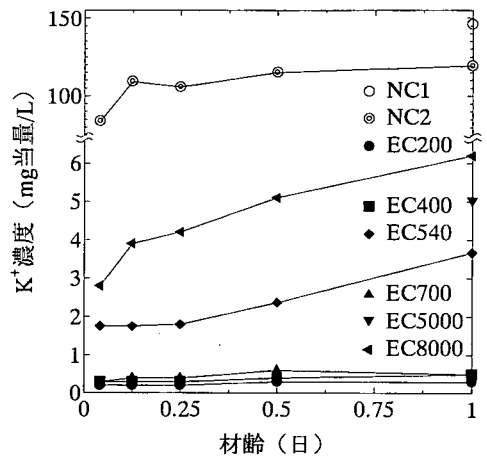


図-13 細孔溶液中のK⁺濃度の経時変化(材齢1日まで)

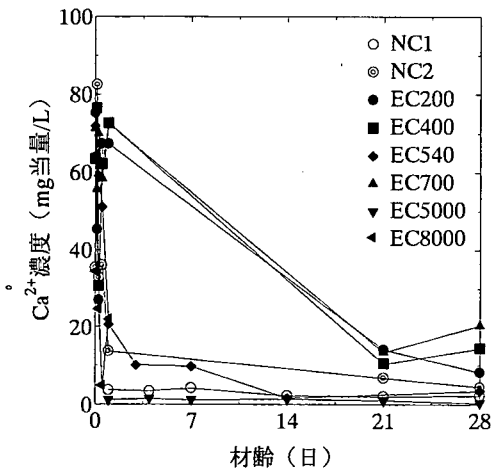


図-14 細孔溶液中のCa²⁺濃度の経時変化

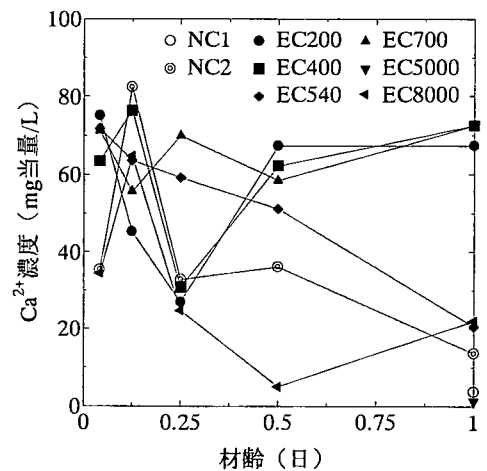


図-15 細孔溶液中のCa²⁺濃度の経時変化(材齢1日まで)

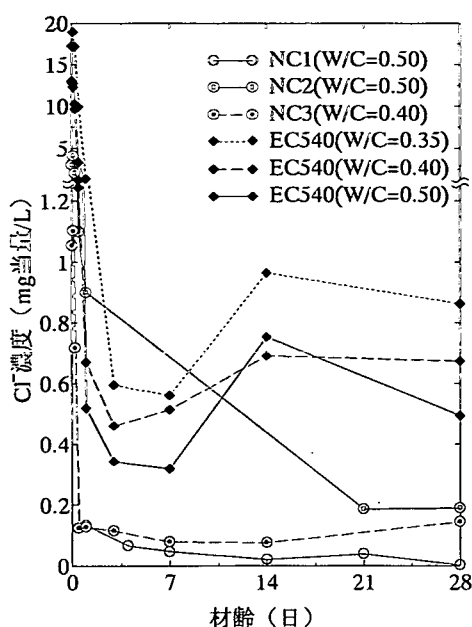


図-16 水セメント比の異なるセメント硬化体細孔溶液中の Cl⁻ 濃度の経時変化

は徐々に Ca²⁺濃度が低下しているのに対して、EC540を除く低塩素型 EC では材齢 1 日までほぼ一定の値で推移している。材齢初期における細孔溶液中では、CaSO₄あるいは Ca(OH)₂が飽和状態または過飽和状態となっているため、Ca²⁺の溶出は CaSO₄や Ca(OH)₂の溶解度によって左右されてくるものと思われる。図-4 に示されるように、NC や EC540 ではエトリンガイトの生成に伴って SO₄²⁻濃度が徐々に低下し、EC540を除く低塩素型 EC では SO₄²⁻濃度がほとんど変化していない。この傾向は Ca²⁺濃度の変化と比較的一致している。一方、図-6 に示した OH⁻濃度の結果と比較したとき、OH⁻濃度は全体的にやや上昇の傾向にある。式(1)で示したように、フリーデル氏塩の生成に伴う OH⁻の解離に起因していることが考えられるが、その影響は細孔溶液中の Ca²⁺濃度を変化させるには至っていない。Ca²⁺濃度は OH⁻濃度よりも SO₄²⁻濃度の変化の影響を大きく受けていることとなる。

(5) 水セメント比が細孔溶液組成に及ぼす影響

EC540を用い、W/C=0.35, 0.40, 0.50で作製した供試体について、細孔溶液中の Cl⁻濃度の経時変化を図-16に、材齢 1 日までの結果を拡大したものを図-17 にそれぞれ比較用として使用した NC と合わせて示す。

材齢 1 日まででは、W/C=0.40 と W/C=0.50 の供試体で Cl⁻濃度に大きな差がみられないが、長期材齢では水セメント比が低いほど Cl⁻濃度が高くなっている。いま、密封養生を行っていることから水分の逸散はないものとして、

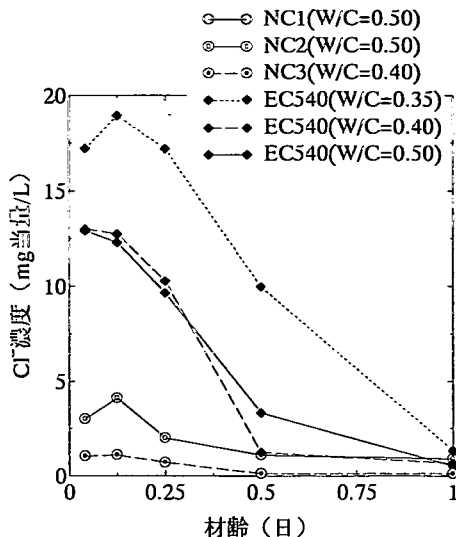


図-17 水セメント比の異なるセメント硬化体細孔溶液中の Cl⁻ 濃度の経時変化 (材齢 1 日まで)

配合比から W/C=0.35, 0.40 ならびに 0.50 の硬化体中に存在する単位容積あたりの水分量の比率を計算すると、およそ 1:1.06:1.16 となる。ここで、材齢 28 日の時点でセメント質量の 20%に相当する水分が水和に消費されたとすると、残りの水分量の比率はおよそ 1:1.24:1.63 となる。この比率の逆数はおよそ 1:0.81:0.61 となるが、材齢 28 日における W/C=0.35, 0.40 ならびに 0.50 の Cl⁻濃度の比率を計算すると、およそ 1:0.78:0.57 となり、上記の比率とほぼ一致する。すなわち、細孔溶液中に存在する Cl⁻の量は水セメント比に関わらずほぼ一定で、水セメント比の相違が希釈の程度の相違となっていることが推察される。一般に水セメント比が高いほど水和速度が大きくなることから、若材齢における水和が W/C=0.40 よりも W/C=0.50 の方が早く進行したために水分の消費量が相対的に後者の方が多くなり、その結果として細孔溶液中の見かけの Cl⁻濃度が高くなったために W/C=0.40 と W/C=0.50 の Cl⁻濃度がほぼ同じ値で推移したのではないかと考えられる。

(6) 細孔溶液組成からみた鉄筋腐食の可能性

以上の結果で示されるように、EC を用いたセメント硬化体の細孔溶液中の Cl⁻濃度は、NC と比較して高くはなるものの、特に低塩素型 EC においては含有量の相違ほどには顕著な濃度の上昇となっていない。また、十分な OH⁻濃度の供給があることから、鉄筋腐食の指標と考えられる [Cl⁻]/[OH⁻] も大きな値とはなっていない。高塩素型 EC に関しては、材齢初期に [Cl⁻]/[OH⁻] が 1 を超えるところまで達するものの、水和反応が極めて速やかに進行するために細孔溶液の減少が早く、細孔溶液の連続性

が保たれにくい状態となっている。本研究の範囲において、細孔溶液組成ならびに細孔溶液の連続性の観点から得られたこれらの結果を総合して勘案したとき、ECを用いたセメント硬化体により鉄筋腐食が生じる可能性は、NCの場合と大きく異なるものと判断される。ただし、この点に関しては、硬化体の緻密さの観点からさらに詳細な検討を要するとともに、先述のように、鉄筋コンクリートにおいて外部から塩分が容易に浸透しないよう緻密なコンクリートとすることの方が重要であると考えられる。

4. 結論

本研究は、都市ごみ焼却灰を原料の約50%に使用して製造されたセメントECについて、セメントのカルシウムアルミネートや塩素の含有量が高いことが鉄筋腐食に及ぼす影響を、セメント硬化体に含まれる細孔溶液組成に着目して検討を行ったものである。塩素含有量が0.02%~0.07%と比較的低い低塩素型ECならびに塩素含有量が0.5%~0.8%と比較的高い高塩素型ECについて、普通ポルトランドセメントNCと比較して実験を行い、以下の結論が得られた。

- (1) 特に低塩素型ECの場合には、細孔溶液組成の観点からはECを用いるかために腐食が懸念されることは考え難く、鉄筋コンクリートにおいてもNCと同様に使用が可能であり、外部から塩分が容易に浸透しないよう緻密なコンクリートとすることの方が重要である。
- (2) 低塩素型ECではNCと同様に、材齢の経過に伴って細孔溶液中のCl⁻濃度が低下するが、高塩素型ECでは材齢の経過に伴う変化が見られない。
- (3) 低塩素型ECを用いた場合の細孔溶液中におけるCl⁻濃度は、NCと比較して高くなるが、ECとNCの塩素含有量の差ほどの相違とはならない。ECにおける固定可能な塩素量がNCよりも多くなっていることが推察された。
- (4) 細孔溶液中のSO₄²⁻濃度は、低塩素型ECとNCにおいていずれも長期的には低下するが、その傾向は異なり、セメント中に存在する石こう等硫酸塩の存在形態の相違を反映している。また、SO₄²⁻濃度の経時変化はほぼCa²⁺濃度の経時変化と一致する。
- (5) 細孔溶液中のOH⁻濃度は、セメント中のアルカリ含有量の相違を反映した結果となる。また、概してECにおける細孔溶液中へのアルカリの溶出がNCと比較して遅くなる。

謝辞：本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C)一般(平成12年度~13年度、課題番号12650461)、第14回(2000年度)セメント協会研究奨励金により行われたものである。また、原子吸光光度法、フレイム光度法ならびにイオンクロマトグラフィーによる分析にあたっては、東京大学生産技術研究所魚本研究室のご協力をいただいた。ここに記して深甚の謝意を表する。

参考文献

- 1) 友澤史紀、野口貴文、横田紀男、本田優、高橋茂：完全リサイクルコンクリート(エココンクリート)の研究、日本建築学会大会学術講演梗概集A、pp.341-342、1994年9月。
- 2) 河井徹、渡辺守成、長龍重義：コンクリートの再利用例—解体骨材を用いたプレバッドコンクリート工法—、コンクリート工学、Vol.29、No.7、pp.91-95、1991年7月。
- 3) 山本達：ガラスカレットの骨材への利用、コンクリート工学、Vol.34、No.7、pp.106-107、1996年7月。
- 4) 土木学会コンクリート委員会コンクリート資源有効利用小委員会：コンクリートライブラリー96資源有効利用の現状と課題、pp.89-140、1999年10月25日。
- 5) 日刊工業新聞1995年8月1日付記事より。
- 6) 山崎之典、石井準一郎、高橋良文、大同均：下水汚泥のセメント原料への有効利用、第48回セメント技術大会講演集、pp.86-91、1994。
- 7) 財団法人クリーン・ジャパン・センター：都市型総合廃棄物利用エコセメント生産技術 実証試験結果報告書、1997年9月10日。
- 8) 小野義徳、大森啓至、田熊靖久：都市ゴミ焼却灰から製造されるエコセメント、セメント・コンクリート、No.586、pp.1-8、1995年12月。
- 9) 内川浩、尾花博：都市型総合廃棄物を原料とする環境共存型セメント—エコセメント—、コンクリート工学、Vol.34、No.4、pp.57-63、1996年4月。
- 10) 上野直樹、原田宏、須藤勤三郎：塩素バイパスシステムによるセメントキルンの安定運転と廃棄物の有効利用、セメント・コンクリート、No.634、pp.28-35、1999年12月。
- 11) TR R 0002 エコセメント、財団法人日本規格協会、2000年5月31日。
- 12) Longuet, P., Burglen, L. and Zelwer, A. : La phase liquide du ciment hydraté, *Revue des Matériaux de Construction et de Travaux*, 676, pp.35-41, 1973.
- 13) Barneyback, R.S. Jr. and Diamond, S. : Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, No.2, pp.279-285, 1981.
- 14) 萩野千晶：カルシウムアルミネート系セメントの基礎的性状、広島大学修士論文、p.62、1997。
- 15) 田澤栄一、河合研至、小野義徳：都市廃棄物を利用したカルシウムクロロアルミネート系セメントの性質、セメン

- ト・コンクリート論文集, No.51, pp.696-701, 1997.
- 16) Jawed, I and Skalny, J. : Alkalis in cement : A review , I Forms of alkalis and their effect on clinker formation, *Cement and Concrete Research*, Vol.7, No.6, pp.719-730, 1977.
- 17) 河合研至, 小林一輔 : セメント中の水溶性アルカリ量, 土木学会論文集, No.433/V-15, pp.35-39, 1991年8月.
- 18) Gouda, V.K. : Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I Immersed in alkaline solution, *British Corrosion Journal*, Vol.5, pp.198-203, Sep 1970.
- 19) Hausmann, D.A. : Steel corrosion in concrete, *Materials Protection*, Vol.6, pp.19-23, Nov 1967.
- 20) 米澤敏男, Ashworth, V, Procter, R.P.M. : コンクリート中の鋼材腐食における塩素イオンの限界量について, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.141-144, 1986.
- 21) 河合研至, 田澤榮一, 松本健一, 横山滋 : 都市型廃棄物を利用したセメント水和物の塩素挙動, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.502-507, 2000.

(2001. 7. 2 受付)

PORE SOLUTION COMPOSITION OF HARDENED CEMENT PASTE MADE FROM MUNICIPAL SOLID WASTES

Kenji KAWAI, Ken-ichi MATSUMOTO, Ei-ichi TAZAWA and Shigeru YOKOYAMA

Cement manufactured from municipal solid wastes has been developed. About 50% of raw materials for this cement are wastes. This cement contains a larger amount of C_3A and chlorine than normal portland cement. Therefore steel corrosion is worried about when this cement is used for reinforced concrete. In this study, the possibility of steel corrosion for this cement is investigated in terms of pore solution composition and its changes. As a result, although the chloride ion concentration of pore solution for this cement is higher than for normal portland cement, the ratio of the chloride ion concentration relative to the hydroxide ion concentration is low. In addition, the amount of chloride accommodated by cement hydrates is high because of high C_3A content. It is concluded that the possibility of steel corrosion for this cement is as well as for normal portland cement.