

亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグ含有セメント系材料の収縮ひび割れ特性に関する研究

Study on shrinkage cracking properties of cement-based materials containing blast furnace slag to which calcium nitrite was added

北見工業大学 工学部 社会環境工学科 ○学生員 富田悠輔 (Yusuke Tomita)

北見工業大学 工学部 社会環境工学科 正 員 崔 希燮 (Choi Heesup)

北見工業大学 工学部 社会環境工学科 正 員 井上 真澄(inoue masumi)

日産化学（株） 正員 須藤裕司(Yuhji Sudoh)

1. はじめに

厳冬期に寒中コンクリートの施工を行う場合には、初期凍害防止のためにコンクリート強度が 5N/mm^2 となるまで雪寒仮囲いおよびジェットヒーターを用いた給熱養生などにより温度管理を行う必要がある。特に、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べて、低温時における凝結および硬化が遅延し、初期強度発現が小さくなるなど、施工上の問題が発生する可能性がある¹⁾。そのため、北海道では 11 月ごろから普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントを用いるのが一般的であり、²⁾、寒中施工において高炉スラグ微粉末の使用が避けられているのが現状である。

現在、無塩化・無アルカリタイプの硬化促進剤(CN)の主成分として使用されている亜硝酸カルシウム・硝酸カルシウムは、高炉スラグ微粉末に対して使用することで、初期強度が増進することが知られている³⁾。これは、高炉スラグ微粉末に CN を添加することで水和が促進され、CN 中の亜硝酸・硝酸イオンが高炉スラグ微粉末から溶け出したカルシウムおよびアルミニウムイオンと反応し、亜硝酸・硝酸系の水和物が生成されることにより、セメント硬化体の空隙を充填することによるものとされている⁴⁾。このことから、低温環境下においても高炉スラグ微粉末に対して CN を使用することで水和が促進され、凝結硬化の遅延や、初期強度発現性を改善し、寒中コンクリート施工において注意が必要である初期凍害を

防ぐことが可能になると考えられる。

一方で、セメントが水和反応を起こすと、水和物が生成される。一般的に、水和物の体積は、セメントと水の体積の和よりも小さくなり、収縮が発生する。高炉スラグ微粉末に対して CN を添加すると水和が促進されることで初期強度改善効果があるが、水和反応に伴う収縮が発生し、ひび割れ発生の懸念が高まると予想される。しかし、この点について物理的に評価した研究が非常に少ないのが現状である。そこで本研究では、低温環境下において CN を高炉スラグ含有コンクリートに添加した際の強度発現性や、収縮挙動およびひび割れ発生・進展を明らかにすることを目的として、モルタルを用いて実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を、表-2 に本実験で使用する CN の成分を示す。使用する CN は亜硝酸カルシウムと硝酸カルシウムの濃度 45% 混合水溶液である。表-3 に本実験で使用したモルタル配合を示す。水セメント比は「耐寒剤運用マニュアル(案)」を参考に 50% とし⁵⁾、S/C は 2.5 とした。高炉スラグ含有セメントに CN を添加した際の違いを明確にするため、CN の添加量を 0%、1%、3%、5% とした。高炉スラグの置換率は、低温環境下での水和反応を考慮し、50% とした。

表-1 使用材料

普通ポルトランドセメント(C)	普通ポルトランドセメント、密度：3.16g/cm ³
高炉スラグ微粉末(B)	高炉スラグ 4000、密度：2.91g/cm ³ 、比表面積：3940cm ² /g
細骨材(S)	5号珪砂、絶乾密度：2.61g/cm ³ 、吸水率：0.26%、F.M：2.16
亜硝酸塩系硬化促進剤(CN)	主成分：亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム 密度：1.43g/cm ³

表-2 CN 成分

混和剂名	成分	成分割合	pH	密度
CN	Ca(NO ₂) ₂	23.02%	9.3	1.43
	Ca(NO ₃) ₂	22.81%		

表-3 モルタル配合

	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)				CN (C×%)
			W	C	B	S	
CN0	50	2.5	281	281	281	1407	0
CN7							1
CN9							3
CN11							5

2.2 実験条件および方法

日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」では、荷下ろし時のコンクリート温度が $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように配慮することが規定されている。そこで本実験では CN を添加した高炉スラグ含有セメントの収縮およびひび割れ発生・進展の解明を目的として、モルタルの練り上がり温度 $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ となるように、温度 $10.0^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $85\%\pm 5\%$ の恒温恒湿室で材料管理を行い、練り混ぜを行った。その後の各実験についても同室内で行った。

フレッシュ性状については、JIS R 5201「フロー試験」に準拠し、練り上がり直後、30 分後、60 分後にテーブルフロー試験を行った。

圧縮強度は、 $\phi 5\times 10\text{cm}$ の型枠にモルタルを打込んだ後、材齢 1 日で脱型して恒温恒湿室で封緘養生を行い、所定の材齢(1 日、3 日、7 日、28 日)にて圧縮強度試験を行った。

内部温度は、 $\phi 10\times 20\text{cm}$ の型枠中央に熱電対を設置し、打込み直後からのモルタル温度の経時変化を測定した。

空隙構造の経時変化は、水銀圧入ポロシメーター(MIP)を用いて空隙量および空隙径の測定を行った。MIP 用の試料は、圧縮強度試験終了後の試験体中央部から約 5mm 角のものを採取した。採取した試料はアセトンに 4 時間浸漬することで水和停止し、真空チャンバー内にて 3 日間乾燥させたものを使用した。

拘束収縮試験は、AASHTO PP34-98 で提案されているリング型拘束試験を参考にし、実験を行った。リング試験概要を図-1 に示す。本実験では外部リングからの拘束を最小限に抑えるため、外部リングとモルタルの間にテフロンシートを設けた。材齢 1 日で試験体上下面を脱型した。拘束収縮ひずみはひずみゲージを内部リングの内側中央(37.5mm)に 3 か所貼り付け、打込み直後からひずみの経時変化を測定した。ひび割れの発生については、目視および取得したデータから推定した。

3. 物理特性

3.1 フレッシュ性状

図-2 にテーブルフロー試験の結果を示す。練り混ぜ直後のフロー値は CN0 が 173mm、CN1 が 172mm、CN3 が 170mm、CN5 が 168mm となっており、CN 添加量が増えるほどフロー値が低下する傾向が見られた。ここで、図-3 の練り混ぜ直後から 2 時間までの温度履歴を見てみると、CN 添加量が多いものほど温度が上昇していることがわかる。CN は、高炉スラグ含有セメントに対して添加すること水和を促進させ、通常の水和反応に加えて CN 中に含まれる亜硝酸イオン、硝酸イオンがセメント中の C_3A と急激に反応し、エトリンガイトの生成速度の増加や、亜硝酸・硝酸系水和物が生成されることが知られている⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。このことから、CN 添加量が増えるとモルタルの水和を促進されることで水和物生成とともに温度が上昇し、流動性が低下したのではないかと考えられる。

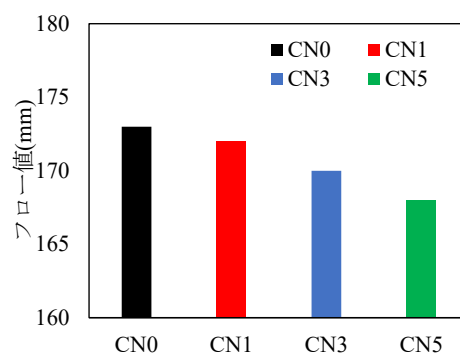


図-2 フロー値

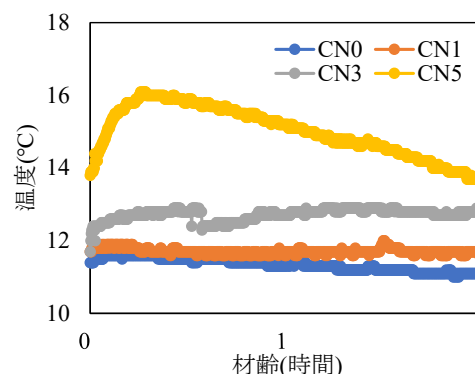


図-3 温度履歴(～2 時間)

3.2 強度特性

図-4 に圧縮強度の経時変化を示す。材齢 1 日の圧縮強度は CN0 が $1.1\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN1 が $0.6\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN3 が $1.0\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN5 が $1.4\text{N}/\text{mm}^2$ となり、CN 添加量が多い CN5 が最も強度が大きい結果となった。ここで図-5 の練り混ぜ直後から 24 時間までの温度履歴を見ると、約 10 時間～24 時間に現れる二つ目の温度ピークは CN5 が最も早く温度ピークが発生する結果となった。このことから、CN 添加量が増えると高炉スラグ含有セメントの水和が促進され、亜硝酸・硝酸系水和物が生成されることで強度が増進したのではないかと考えられる⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。しかし、CN1 では、二つ目の温度ピークがあまり見えない。このことから、材齢 1 日までは CN1 の場合、他のケースと比較して水和が進まず、強度が最も低い結果となったのではないかと推測される。一方、材齢 28 日では、CN0 が $34.5\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN1 が $35.8\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN3 が $34.7\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN5 が $28.2\text{N}/\text{mm}^2$ となり、CN1 が最も強度が大きく、CN5 が最も強度が小さくなった。これは、CN 添加量が増加することによって高炉スラグ含有セメントの初期水和が促進されるが、亜硝酸・硝酸系水和物が生成されるが、その際、 H_2O が多量に消費される¹⁰⁾ことから、長期的な強度に影響を及ぼす C-S-H などの生成量が相対的に減少することで強度が低下したものと考えられる。

3.3 空隙構造

図-6 と図-7 に空隙分布の経時変化を示す。まず、図-6 の材齢 1 日の空隙分布を見ると、CN0 と CN1 では空隙径が $0.5\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ に多く分布しているのに対して、CN3 と CN5 は $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ に分布しており、CN0、CN1 と比較して空隙径が小さいものが増える結

果となった。特に、CN3 と CN5 のケースでは、乾燥収縮に大きく影響を及ぼすとされる $0.05\mu\text{m}$ 以下の空隙¹¹⁾が CN0 と CN1 と比較して多くなる結果となった。この材齢 1 日の空隙径の変化は、CN 添加による水和促進によるものであると考えられる。次に、図-7 の材齢 28 日の空隙分布を見ると、CN 添加量によって若干の差は見られるが、材齢 1 日ほどの明確な差は見られなかった。

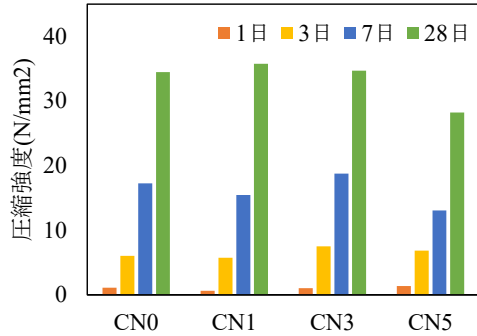


図-4 圧縮強度

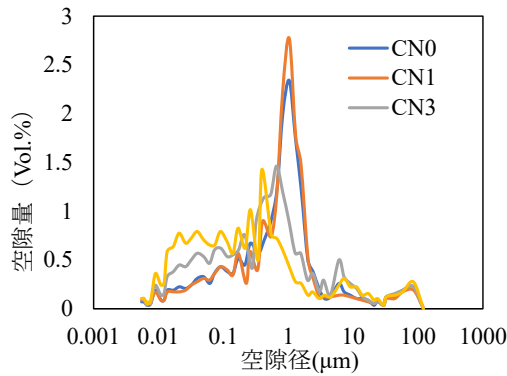


図-6 空隙構造(1日)

ここで、3.2 の項目で述べた圧縮強度と比較すると、空隙径分布と圧縮強度に明確な関連性が見られないことから、高炉スラグ含有セメントに CN を添加することによる強度の変化は、水和促進によって空隙構造が変化することよりも CN を添加することによる水和生成物の変化による影響が大きいと推測される。

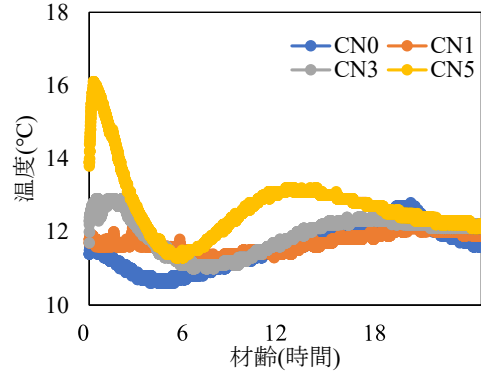


図-5 温度履歴(～24時間)

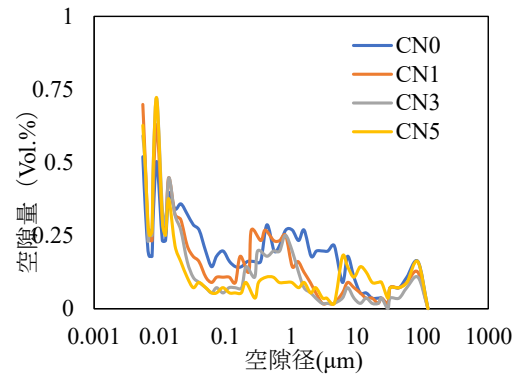


図-7 空隙構造(28日)

4. 収縮ひび割れ特性

4.1 拘束収縮ひずみ

図-8 に拘束収縮ひずみの経時変化を示す。ひび割れ発生時点は拘束収縮ひずみが 0 になる時点である。いずれのケースでも材齢 2 日までは同様の傾向を示したが、CN3、CN5 では材齢 2 日以降、急激に拘束収縮ひずみが大きくなった。その後、各ケースとも拘束収縮ひずみが増大し、貫通ひび割れが発生した。ひび割れが発生した時点の拘束収縮ひずみは CN0 が -21μ 、CN1 が -20μ 、CN3 が -21μ 、CN5 が -17μ であった。ひび割れの発生日は CN0 が 8.2 日、CN1 が 7.0 日、CN3 が 4.0 日、CN5 が 3.1 日となっており、CN 添加量が増えるとひび割れが早く発生した。

4.2 拘束引張応力およびひび割れポテンシャル

拘束引張応力はリング試験体に打込んだモルタルが線形挙動することで収縮が全断面で均等に発生すると仮定して、モルタルと鋼材リングの半径および鋼材リングの拘束収縮ひずみと弾性係数を用い、式(1)から求めることができる¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾。

$$\sigma_{\theta\text{imax}} = \frac{(\gamma_{os}^2 - \gamma_{is}^2)}{2\gamma_{os}^2} \cdot \frac{(\gamma_{im}^2 + \gamma_{om}^2)}{(\gamma_{om}^2 - \gamma_{im}^2)} \cdot E_{st} \cdot \varepsilon_{st} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_{\theta\text{imax}}$ は拘束引張応力、 γ_{is} 、 γ_{os} は鋼材の内部および外部の半径、 γ_{ic} 、 γ_{oc} はモルタルの内部および外部の半径、 E_{st} は内部鋼材リングの弾性係数、 ε_{st} は拘束収縮ひずみを示す。式(1)から求めた拘束引張応力を図-9 に示す。拘束引張応力は拘束収縮ひずみの増加とともに増加する傾向を示し、ひび割れ発生時点の最大拘束引張応力は、CN0 が 1.6N/mm^2 、CN1 が 1.5N/mm^2 、CN3 が 1.6N/mm^2 、CN5 が 1.3N/mm^2 となっていた。これらのことから、CN 添加量が増えると、モルタルのひずみによって発生する内部鋼材リングの応力がより小さい値でひび割れが発生することを確認した。

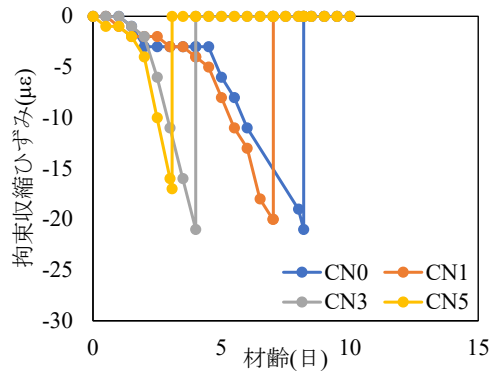
一方、ひび割れポテンシャルは拘束引張応力/引張強度で各材齢における応力強度比によって算出した。図-10 に引張強度を、図-11 に各ケースのひび割れポテンシャルを示す。引張強度は圧縮強度の結果を利用して式(2)から算出した¹⁵⁾¹⁶⁾。

$$\text{引張強度 } \sigma_B = 0.291 \cdot F_c^{0.658} \quad (2)$$

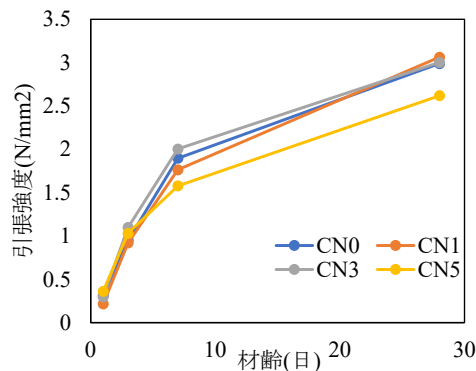
ここで F_c は圧縮強度を示す。

ひび割れ発生時のひび割れポテンシャルは、CN0 が 0.7、CN1 が 0.8、CN3 が 1.1、CN5 が 1.2 となり、CN 添加量が増えると、ひび割れ発生時のひび割れポテンシ

ヤルが大きくなる結果となった。これは、CN を添加することでモルタルの収縮量が増大し、内部リングの拘束によって発生する拘束引張応力がモルタルが有している引張強度よりも大きくなったためである。この結果から、

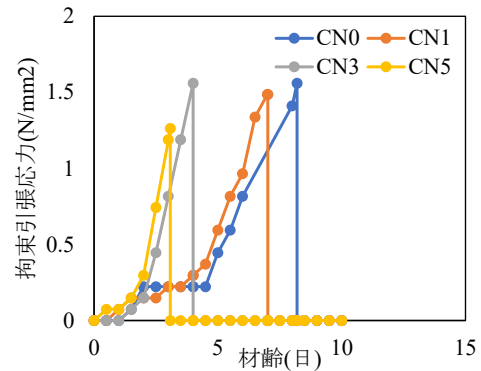


図—8 拘束収縮ひずみ

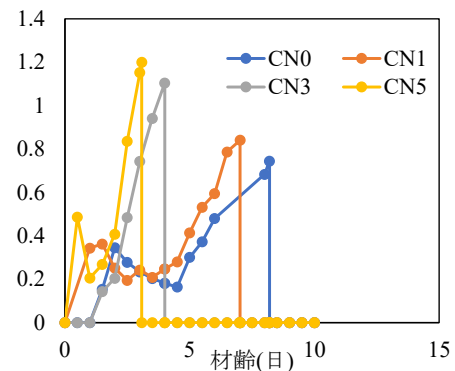


図—10 引張強度

本実験の拘束条件の範囲内では、高炉スラグ含有セメントに対して CN を添加するとひび割れ発生の可能性が非常に高くなることが示された。



図—9 拘束引張応力



図—11 ひび割れポテンシャル

5. まとめ

本研究は、低温環境下において高炉スラグ含有セメントに CN を添加した際の強度発現性や、収縮ひび割れ挙動を明確にするため各種実験を行った。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- 1) CN を添加すると練り混ぜ直後からモルタルの水和が促進され、練り混ぜ直後から温度が上昇し、流動性が低下した。
- 2) CN を添加することで水和が促進され、空隙構造が緻密化することで CN5 の強度が最も大きくなった。
- 3) CN 添加量が増えると、同材齢でのモルタルの収縮によって内部鋼材リングに生じる拘束収縮ひずみは大きくなり、拘束引張応力が大きくなることでひび割れが早く発生した。
- 4) ひび割れポテンシャルの結果から、CN 添加量が増えたとひび割れ発生時のひび割れポテンシャルの値が非常に大きくなることから、CN 添加量が増えたとひび割れ発生の可能性が非常に大きくなることが示された。

参考文献

- 1) 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、第1版・第2刷
- 2) 杉山隆文、井上真澄、小野寺収、澤村秀治：特集/コンクリートと異分野との融合/3. 産業副産物・未利用資源を用いたコンクリート、積雪寒冷地におけるコンクリート用混和材としての高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの利用、Vol. 54、No. 9、2016. 9、pp.907-913
- 3) 坂井悦朗、植田由紀子、相川豊、二戸信和：亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラ

グ含有セメントの水和、Cement Science and Concrete Technology、Vol.71、pp.62-67

- 4) 胡桃澤清文：高炉スラグ固化体の反応に及ぼす硬化促進剤の影響、Cement Science and Concrete Technology、Vol.73、pp.111-116
- 5) 通年施工推進協議会：耐寒剤運用マニュアル(案)
- 6) Ramachabran V. Concrete Asmixture Handbook Noyes Publications U.S. pp.741-799 1995
- 7) 浜 幸雄、鎌田 英治：無塩化・無アルカリ型防凍性混和剤による初期凍害の防止効果、コンクリート工学年次論文集 Vol.7 No.1 pp.113-122 1996.7
- 8) M.Balonis et Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and Aft cement hydrates Advanced in Cement Research Vol.23 issue 3 pp.129-143 2011
- 9) 大崎 修也、新 大軌、宋 玄眞、須藤裕司：高炉スラグの水和反応に及ぼす亜硝酸カルシウムの影響、Cement Science and Concrete Technology、Vol.73、pp.44-50
- 10) Heesup CHOI、Masumi INOUE、Hyeonggil CHOI、Jihoon KIM、Yuhji SUDOH、Sukmin KWON、Bokyeong LEE、Akira YONEYAMA Physicochemical Study on the Strength Development Characteristics of Cold Weather Concrete Using Nitrite・Nitrate-Based Accelerator、Journal of the Materials、Vol.12、No.17、pp.1-14、2019.
- 11) P. Kumar Mehta Paulo J. M. Monteiro CONCRETE Microstructure, Properties, and Materials Second Edition、Mc Graw Hill、1995
- 12) Hossain AB、Weiss Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens、Cement and Concrete Composites、Vol.26、No.5、pp.531-540、2004.
- 13) Weiss WJ、Ferguson Restrained Shrinkage Testing: The Impact of Specimen Geometry on Quality Control Testing for Material Performance Assessment: Concreep 6、Creep、Shrinkage、and Durability Mechanic of Concrete and other Quasi-Brittle Materials. Ulm FJ、Bazant ZP、and Wittman FH、eds.、Elsevier、Cambridge MA、pp.645-651、2001.
- 14) Ugural AC、Fenster Advanced Strength and Applied Elasticity、3rd ed. America、New Jersey、Prentice Hall PTR、Inc.、pp.327-334、1995.
- 15) Noguchi T、Tomozawa Relationship between compressive strength and various mechanical properties of high strength concrete、Journal of Structural and Construction Engineering、Vol.60、No.472、pp.11-16、1995.
- 16) Choi HG、Lim MK、Kitagaki R、Noguchi T、Kim Restrained shrinkage behavior of expansive mortar at early ages、Construction and Building Materials、Vol.84、No.1、pp.468-476、2015.