

# 硬化促進剤を添加した高炉スラグ微粉末含有コンクリートの スランプ保持性能と初期強度発現に及ぼす遅延剤の影響

Influence of setting agent on slump retention and early strength development of blast furnace slag concrete using accelerator

北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科 ○学生員 外川浩輔 (Sotokawa Kousuke)  
北見工業大学工学部社会環境系 正員 井上真澄 (Masumi Inoue)  
北見工業大学工学部社会環境系 正員 崔希燮 (Heesup Choi)  
日産化学(株) 正員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

## 1. はじめに

一般に高炉スラグ微粉末を混和材として使用したコンクリートは、同程度の強度を有する普通ポルトランドセメントのみを使用した場合と比較して、水密性や長期強度発現に優れ、アルカリシリカ反応の抑制や塩害対策などに有効であるとされる<sup>1)</sup>。しかしながら、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは強度発現が遅いため初期強度が小さいことが広く知られており、普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートよりも初期養生を長くする必要のあることから、型枠の存置期間の延長や工期の長期化など施工上の課題がある。

この初期強度発現性を改善するため各方面で検討が進められているが、有効な方策の一つとして亜硝酸塩系硬化促進剤を添加して初期強度発現を改善する手法がある。亜硝酸塩系硬化促進剤は高炉スラグ微粉末の潜在水硬性の促進とともに、セメントの水和にも影響を与え、エトリンガイト( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )の生成速度の上昇とともに、亜硝酸イオンがセメント中の  $C_3A$  と急激に反応することで亜硝酸塩系水和物( $C_3A \cdot 3Ca(NO_2)_2 \cdot 10H_2O$ )を生成し、初期強度増進に寄与すると報告されている<sup>2,3)</sup>。一方で、亜硝酸塩系硬化促進剤を添加した場合には、その添加量によっては練混ぜ直後からのスランプロスが大きくなり、打込み時に作業性に支障をきたす恐れがある<sup>4)</sup>。そのため、亜硝酸塩系硬化促進剤による初期強度発現改善効果を損なわない範囲で、良好なスランプ保持性能を確保するために適切な対策を講ずる必要がある。

そこで本研究では、初期強度発現改善のために亜硝酸塩系硬化促進剤を添加した高炉スラグ微粉末混合コンクリートのスランプの経時変化を把握した上で、スラン

プロスを抑制を目的として遅延剤を添加した場合のフレッシュ性状および初期強度発現性を明らかにすることを目的として実験的検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

表-1 に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメント(以下、OPC と称す)を、高炉スラグ微粉末(以下、BFS と称す)は比表面積  $4000\text{cm}^2/\text{g}$  のものを使用し、高炉セメント B 種を想定して質量比 OPC : BFS=50 : 50 で混合して使用した。細骨材は常呂産陸砂、粗骨材は北見産砕石を使用した。亜硝酸塩系硬化促進剤には亜硝酸カルシウム 30%水溶液(以下、CN と称す)を使用した。混和剤には AE 減水剤と、スランプロスを抑制を目的にグルコン酸ナトリウム(以下、SG と称す)を遅延剤として使用した。

表-2 にコンクリートの配合を示す。水結合材比(W/B)は 50%、s/a は 47%で一定とした。CN の添加率は、結合材質量に対する亜硝酸塩固形分の割合として決定し、その添加率は 0%、1.5%、3.0%とした。また、スランプの経時変化の測定結果を踏まえて CN を 3.0%添加した配合では、スランプロスを抑制を目的として SG を結合材質量に対する固形分割合として 0~0.06%の範囲で添加した。AE 減水剤は、全配合で結合材質量に対して 1%添加した。練混ぜ直後の目標スランプは  $18 \pm 2.5\text{cm}$  とした。なお、OPC のみを結合材として使用した普通コンクリートも作製し、比較検討した。

### 2.2 実験方法

各材料の温度管理とコンクリートの練混ぜは、温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度  $85 \pm 5\%$  の恒温恒湿室内で行った。練上

表-1 使用材料

材料	略号	主な性質
セメント	C	普通ポルトランドセメント、密度： $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積： $3090\text{cm}^2/\text{g}$
高炉スラグ微粉末	BFS	密度： $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 、石膏無添加
細骨材	S	常呂産陸砂、密度： $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率：1.29%、F.M.：2.71
粗骨材	G	北見産砕石、密度： $2.83\text{g}/\text{cm}^3$ 、吸水率：1.70%、F.M.：6.64
亜硝酸塩系硬化促進剤	CN	亜硝酸カルシウム 30%水溶液、密度： $1.30\text{g}/\text{cm}^3$
遅延剤	SG	グルコン酸ナトリウム、密度： $1.80\text{g}/\text{cm}^3$
AE 減水剤	AE	主成分：リグニンスルホン酸とポリカルボン酸エーテルの複合体、密度： $1.05\text{g}/\text{cm}^3$

表-2 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				混和剤(B×%)					
			W	B		S	G	CN	SG	AE		
				C	BFS							
N	50	47	158	316	0	845	1046	0	0	1		
CN0						840	1039					
CN1.5						837	1036	1.5				
CN3						158	158	835	1032		3	
CN3(0.02)											0.02	
CN3(0.04)											0.04	
CN3(0.06)											0.06	

がり直後、15分後、30分後、45分後、60分後の計5回のスランブ(JIS A 1101)測定し、試験直前にはスコップを用いてコンクリートを切り返した。その後、凝結試験(JIS A 1147)を行った。

圧縮強度試験用供試体は、コンクリートをφ100×200の型枠に打込み後、同恒温恒湿室内で保管し、翌日に脱型した。その後、20±1℃の水中養生を行い、所定材齢(1、3、7、28日)において圧縮強度試験(JIS A 1108)を行った。

3. 実験結果

3.1 スランブ試験

図-1 に BFS 混合コンクリートの CN 添加量を変化させた場合のスランブの経時変化を示す。図中には普通コンクリートの結果も比較した。CN 無添加の CN0 では、練混ぜ直後のスランブ値 18cm に対して 60 分後は 2cm のスランブロスを生じた。これに対して CN1.5 では、練混ぜ直後 18.5cm に対して 4.5cm のスランブロス、CN3 では練混ぜ直後 15.5cm から 11cm のスランブロスを生じており、CN の添加量を増やすことでスランブロスが著しくなることを確認した。これは、CN に含有する亜硝酸イオンがセメント中のアルミネート相と反応してエトリンガイトや AFm 相といった亜硝酸塩系水和物を生成することに加え、それらの形成過程で水分が大量に消費されることによるものと推察される<sup>9)</sup>。

次にスランブロスが顕著に確認された CN3 の配合に対して遅延剤(SG)を添加した場合のスランブの経時変化を図-2 に示す。SG を 0.04%および 0.06%添加した CN3(0.04)と CN 3(0.06)では、練混ぜ直後のスランブ値に対して 60 分後はそれぞれ 5.5cm と 3.5cm のスランブ低下に抑制されており、CN 添加による BFS 混合コンクリートのスランブロスは SG を添加することで改善できることを確認した。

3.2 凝結特性

図-3 に凝結試験結果として貫入抵抗値の経時変化を示す。BFS を混合した CN0 と OPC のみを使用した N を比較すると、凝結時間は CN0 の方が遅れている。これに対して BFS を混合したコンクリートに CN を添加した CN1.5 および CN3 では、亜硝酸イオンの硬化促進作用により凝結が早まる傾向を示した。また、CN3 に遅延剤を添加した場合の凝結時間は遅延する傾向にあるも

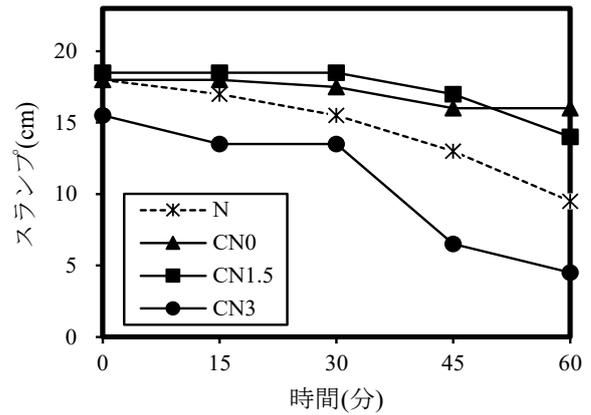


図-1 スランブの経時変化(CN 添加量による比較)

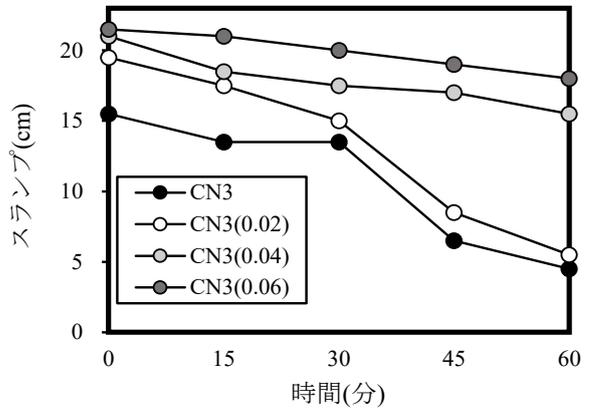


図-2 スランブの経時変化(SG 添加量による比較)

の、遅延剤を 0.02%および 0.04%添加した配合では、CN0 の始発・終結時間よりは早く、OPC を用いた N に近い凝結特性を示した。一方で遅延剤を 0.06%に増量した場合は、凝結が著しく遅延した。

3.3 初期強度発現性

図-4 に材齢 7 日までの圧縮強度試験結果を示す。材齢 1 日強度に着目すると BFS を混合した CN0 は、OPC のみを使用した N に比べて圧縮強度が大きく低下した。この初期強度発現性を改善するために硬化促進剤として CN を添加すると、CN の添加量を増やすことで初期強度発現性が改善され、CN3 の場合には OPC のみを用い

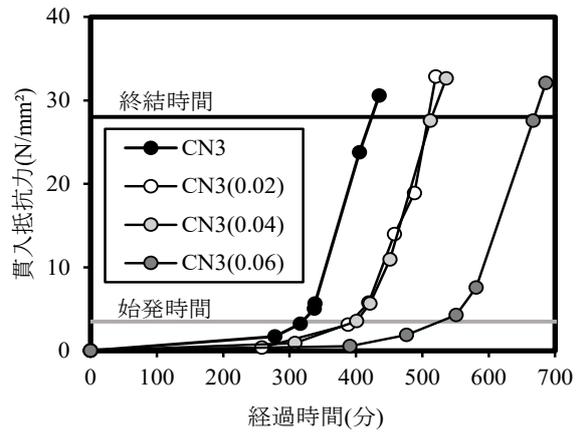
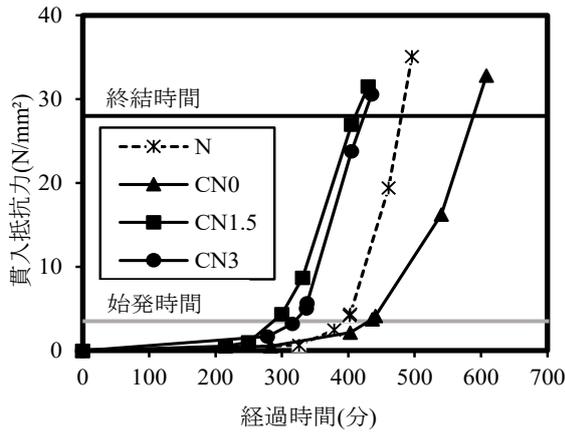


図-3 貫入抵抗力の経時変化

た N と同等の圧縮強度が得られた。これは、CN に含有する亜硝酸イオンがセメント中のエアライト(C<sub>3</sub>S)の水和反応を促進し OH<sup>-</sup>の供給を速めることで BFS の潜在水硬性を促進することに加え、セメントの水和反応も CN の増加により促進されたことによるものと考えられる。

次に、N と同等の強度発現が得られた CN3 に対してスランプロス抑制を目的として遅延剤を添加した CN3(0.02)および CN3(0.04)に着目すると、良好な強度発現が得られており、N と同等の圧縮強度が得られた。一方で遅延剤を 0.06%に増量した CN3(0.06)では、強度発現が遅れており、材齢 1 日および 3 日ではその傾向が顕著である。凝結試験の結果が示すように、遅延剤を 0.06%添加した配合では凝結が大きく遅延しており、これが初期強度発現性に悪影響を及ぼしたのと考えられる。

以上より、亜硝酸塩系硬化促進剤(CN)を添加した BFS 混合コンクリートに対して遅延剤の添加率を適切に設定することにより、良好なスランプ保持性と初期強度発現性を得ることが可能であると考えられる。

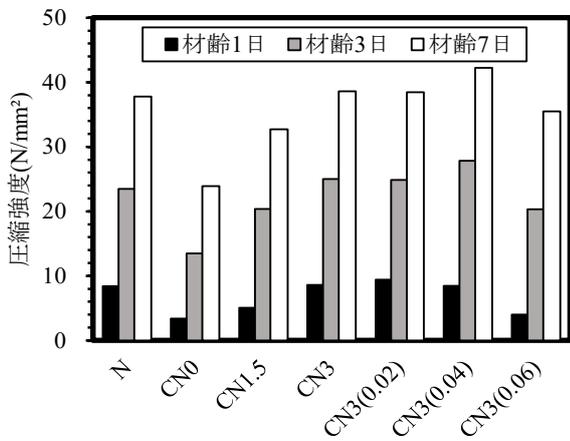


図-4 圧縮強度試験結果

#### 4. まとめ

本研究では、初期強度発現改善のため亜硝酸塩系硬化促進剤(CN)を添加した高炉スラグ微粉末混合コンクリートのスランブの経時変化を把握した上で、これに遅延剤を添加した場合のスランブロス抑制効果と初期強度発現性を明らかにすることを目的として実験的検討を行った。以下に本実験の範囲で得られた知見をまとめる。

- (1) BFS 混合コンクリートに遅延剤を適量添加することで、亜硝酸塩系硬化促進剤(CN)による初期強度改善効果を損なうことなく、コンクリートの良好なスランプ保持性能を確保できることを確認した。
- (2) BFS 混合コンクリートに亜硝酸塩系硬化促進剤(CN)を添加することにより、OPC のみを結合材として用いたコンクリートと同等の初期強度発現性が得られた。

#### 参考文献

- 1) 檀康弘：高炉スラグ微粉末、コンクリート工学、Vol.52、No.5、pp.387-392、2014.5
- 2) H.Choi、M.Inoue、H.Choi、J.Kim、Y.Sudoh、S.Kwon、B.Lee、A.Yoneyama：Physicochemical Study on the Strength Development Characteristics of Cold Weather Concrete Using Nitrite・Nitrate-Based Accelerator、Materials、Vol.12、No.17、pp.1-14、2019.
- 3) 富田悠輔、崔希燮、井上真澄、須藤裕司：亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグセメント系材料の収縮ひび割れ特性に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.43、No.1、pp.131-136、2021
- 4) 日本コンクリート工学会北海道支部：コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書、pp.76-79、2011.3
- 5) 米山暁、崔希燮、井上真澄、須藤裕司：耐寒促進剤を多量添加したセメント系材料の極初期材齢における水和特性とフレッシュ性状の相関関係に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.43、No.1、pp.119-124、2021