

亜硝酸塩系硬化促進剤を添加した高炉スラグ含有モルタルの収縮ひび割れ挙動に関する研究

Study on Shrinkage Cracking Behavior of Mortar Containing Blast Furnace Slag Added Nitrite-based accelerator

北見工業大学大学院 工学研究科 社会環境工学専攻 ○学生員 富田悠輔 (Yusuke Tomita)
北見工業大学 工学部 社会環境工学系 正 員 崔 希燮 (Heesup Choi)
北見工業大学 工学部 社会環境工学系 正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)
日産化学株式会社 正 員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

1. はじめに

地球環境保護の観点からエネルギーとCO₂排出量を抑制するために高炉スラグ微粉末(BFS)の利用が期待されている。BFSを使用したコンクリートは化学物質に対する抵抗性が高いことや、水和熱の抑制が可能なことから、高強度コンクリートに使用されることが多い¹⁾。しかし、初期強度が低下することや、収縮が増加することからひび割れ抵抗性に劣るとの指摘もされている²⁾。

BFSを普通ポルトランドセメント(OPC)に混和することで、BFSの潜在水硬性によって硬化体を形成することが知られている¹⁾。また、適当量の石膏を用いることで刺激剤としての役割を果たし、潜在水硬性を促進させることにより初期強度が増加することや、材齢初期にエトリンガイト生成量が増加することにより、収縮が低減されるなどの報告がされている³⁾。

一方、寒中コンクリート施工においてBFSを用いる場合はOPCを用いたコンクリートよりも低温時における凝結および硬化が遅延し、初期強度の発現が小さくなるため、初期凍害を受けやすい傾向を示す³⁾。そのため十分な強度(5N/mm²)を発現するまで給熱養生(雪寒仮囲いおよびジェットヒーター)などにより温度管理を行う必要がある⁴⁾。しかし、雪寒仮囲いは極めて熱効率が低い空間であり、ジェットヒーターによるCO₂の排出などの問題が発生するため、初期凍害を防ぐためにCa(NO₂)₂を使用する場合が増加している⁵⁾。

Ca(NO₂)₂、Ca(NO₃)₂を主成分とした硬化促進剤(CN)はコンクリートに添加することで、硬化促進や凍結点低下等の性能を発揮することで低温環境下におけるコンクリートの初期強度の低下を改善することができ⁶⁾、寒中コ

ンクリート施工におけるBFSを含有したセメントの短所を改善できる可能性がある。そのため、近年では環境負荷低減型寒中コンクリート施工技術として、BFS含有セメントとCNを併用したコンクリートに関する研究がおこなわれている⁷⁾。しかし、多くの研究はBFS含有セメントを用いたコンクリートの初期凍害防止の観点から、コンクリートの強度発現性に関する検討が多く、コンクリートの劣化の起点となるような収縮ひび割れに関する研究は少ない。特に、CNを添加したコンクリートは収縮が大きくなり、ひび割れ発生が早くなることが報告されていることから、より収縮ひび割れに対する検討が必要になる⁸⁾。

そこで本研究では、低温環境下で、BFSを含有したモルタルを用いて実験を行い、CN添加率および石膏の有無による収縮ひび割れ挙動に及ぼす影響を把握することを目的として、各種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Ca(NO₂)₂、Ca(NO₃)₂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。水結合材比(W/B)は「耐寒剤運用マニュアル(案)」を参考に50%とし、砂結合材比(S/B)は2.5とした。CN添加量の変化による違いを明確にするため、CNの置換率はCNを固形物換算し、結合材に対して0%、3%、5%で内割置換した。石膏を混合するケースでは、初期強度増進や収縮低減効果²⁾を期待し、SO₃量が3.6%となるように調整した。

表-1 使用材料

セメント(C)	普通ポルトランドセメント, 密度: 3.16g/cm ³ , 比表面積: 3340 cm ² /g
高炉スラグ微粉末(BFS)	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: Ca(NO ₂) ₂ ・Ca(NO ₃) ₂ , 密度: 1.43g/cm ³
石膏(CS)	密度: 2.64g/cm ³

表-2 CN成分

混和材名	成分	成分割合	pH	密度
CN	Ca(NO ₂) ₂	23.02%	9.3	1.43g/cm ³
	Ca(NO ₃) ₂	22.81%		

表-3 モルタル配合

配合名	W/B (%)	S/B	単位量(kg/m ³)					CN (B×%)
			W	C	BFS	S	CS	
CN0	50	2.5	280	280	280	1398	0	0
CN3								3
CN5								5
CSCN0			279	265	265	1396	28	0
CSCN3								3
CSCN5								5

2.2 実験条件および実験方法

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℃～20℃の範囲となるように配慮することが規定されている。本実験では CN を添加した BFS 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、モルタルの練上がり温度が 10℃～20℃となるように、温度 10.0℃±1℃、湿度 85%±5%の恒温恒湿室で材料管理を行い、練り混ぜから養生まですべて同室内で行った。

圧縮強度は、φ50×100mm の型枠を使用し、供試体を作成した。型枠にモルタルを打ち込んだ後、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(初期材齢：1 日、3 日、初期以降：7 日、28 日)にて圧縮強度試験を行った。

自由収縮試験は、JCI-SAS2-2「セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの自己収縮および自己膨張試験方法(改訂版 2002)」を参考に行った。型枠は 100×100×400mm のものを使用し、供試体を作成した。型枠とモルタルの付着によって自由な膨張・収縮が抑制されるのを防ぐため、型枠内側にスチレンボードおよびテフロンシートを設けた。測定は凝結始発時点を経点とし、材齢 1 日で拘束試験体と同様の乾燥面露出面積比にするため、試験体の上下面のみを脱型し、モルタルの両端に設置したゲージプラグに LVDT(変位計)を接触させ、ひずみの経時変化を測定した。

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。試験体の高さはモルタルリングの断面に均等な乾燥収縮を誘発するため、152mm から既往研究を参考に 75mm とし⁸⁾、供試体を作成した。拘束収縮試験概要を図-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、試験体上下面を露出させ、恒温恒湿室で養生を行った。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確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

図-2 に CS 無しの場合の圧縮強度の経時変化を示す。初期材齢では CN 添加率が増加すると強度が増加する傾向が見られた。一般に BFS は潜在水硬性を持ち、アルカリ刺激剤を添加することで初期に OPC から OH⁻供給

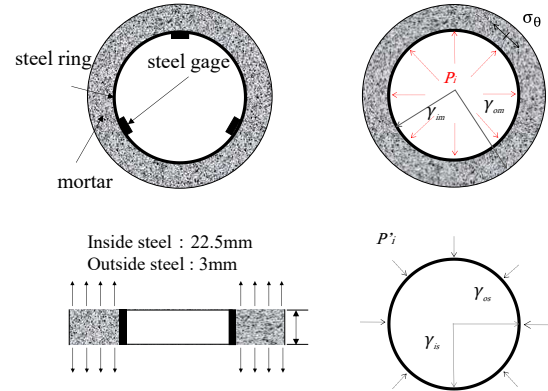


図-1 拘束収縮試験体概要

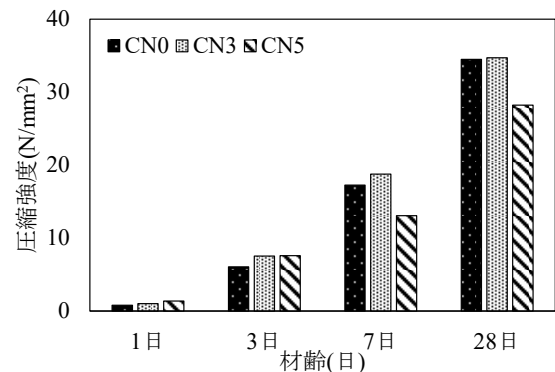


図-2 圧縮強度(CN)

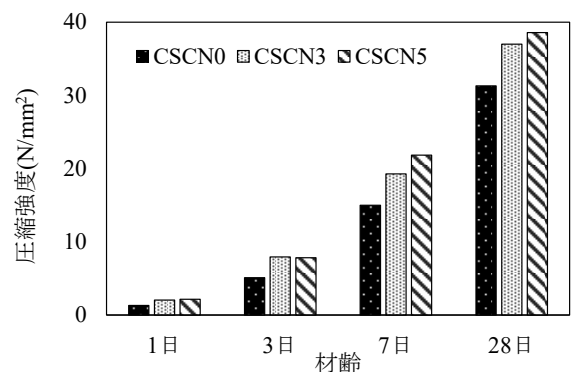


図-3 圧縮強度(CSCN)

量が増加し、潜在水硬性が促進されることで強度増加に寄与することが知られている⁹⁾。そのため、CN 添加率の増加による初期強度の増加は、CN がアルカリ刺激剤としての役割を持ち、Ca(OH)₂生成速度を増加させ⁹⁾、OH⁻の供給量を増加させることで、BFS の潜在水硬性を促進させたことに起因すると考えられる。しかし、初期以

降では、CN 添加率が増加すると、強度が低下する傾向が見られた。CN 添加率が増加すると OPC は初期材齢において水和が促進され、多量の水和物を生成するとともに、水を多量に消費することで初期以降の C-S-H や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの生成量が相対的に減少することで強度低下を引き起こすことが知られている⁹⁾。このことから、初期以降では、CN 添加率が増加することによって BFS の潜在水硬性が促進されることによる強度増加の影響よりも、OPC と CN の反応による影響が大きいと考えられる。

図-3 の CS を混合した場合を見ると、CN 添加率が増加しても材齢 28 日まで強度が増加する傾向が見られ、CS 無しの場合と同等またはそれ以上の圧縮強度が得られた。また、初期以降の強度が低下する CN の欠点を改善することができた。一般に、CS はアルカリ刺激剤としての役割を持ち¹⁰⁾、 OH^- の供給量を増加させることで BFS の潜在水硬性を促進させる。さらに、CN 添加率の増加は OPC の水和反応を促進させ、初期材齢から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成速度を増加させる⁹⁾。このことから CS を混合したモルタルに CN を添加した場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量が CS 無しの場合よりも増加し、 OH^- 供給量が増加することで、BFS の潜在水硬性を促進させ、材齢 1 日から 28 日まで良好な強度発現が得られたと考えられる。

3.2 収縮ひび割れ特性

3.2.1 自由収縮ひずみ

図-4 に自由収縮ひずみの結果を示す。本実験における自由収縮ひずみは、モルタルの自己収縮および乾燥収縮が含まれている。

CS 無しの場合、CN 添加率が増加すると、自由収縮ひずみは増加する傾向が見られた。一般に BFS は潜在水硬性の促進とともに強度を増加させるが、それとともに初期および長期収縮を増加させることが知られている¹¹⁾。このことから、本研究で使用した CN がアルカリ刺激剤として BFS の潜在水硬性を促進させることで収縮が増加したと考えられる。

CS を混合した場合、CN 添加率が増加すると自由収縮ひずみが増加する傾向は CS 無しの場合と同様であったが、CSCN0 のみ初期に膨張が見られ、CSCN5 は、CS 無しの場合よりも早く収縮が確認された。CN 添加率の増加は OPC の水和反応を促進させ、エトリンガイト生成速度が増加することが知られている⁹⁾。このことから、本実験において CSCN0 のみ膨張が確認されたのは、CSCN0 では膨張が見られた材齢 4 日までエトリンガイトの生成が続いたが、CSCN3 および CSCN5 では測定開始までにエトリンガイトの生成速度が増加し⁹⁾、CN 添加による収縮量の増加がエトリンガイト生成による膨張量よりも大きくなったためであると考えられる。この点については今後メカニズムを検討する必要がある。その後、CS を混合した場合、CS 無しの場合と比較して、収縮が低減されていることが確認された。この収縮低減効果は、CS を混合することで初期にエトリンガイト生成量の増加による膨張効果が、自由収縮ひずみを低減させたのではないかと考えられる²⁾。

3.2.2 拘束収縮ひずみおよび拘束引張応力

リング型拘束試験による拘束収縮ひずみの結果を図-5 に示す。また、各ケースにおけるひび割れ発生日を表-4 に示す。

CS 無しおよび CS を混合した場合も同様に、拘束収縮ひずみは自由収縮ひずみと同様の傾向を示し、CN 添加率が増加するほど拘束収縮ひずみが増加する傾向が見られ、それに伴いひび割れの発生も早くなった。また、CS 無しの場合よりも CS を混合した場合の方がひび割れの発生が 1 日以上遅延されることが確認され、CS 無しの場合よりも CS を混合した場合の方が、最大拘束収縮ひずみが大きくなる結果となった。

拘束引張応力はリング試験体に打ち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} は鋼材の弾性係数(200000N/mm²)、 ε_{st} は拘束収縮ひずみを示している。

式(1)から求めた拘束引張応力を図-6 に示す。

拘束引張応力は、CS 無しおよび CS を混合した場合も同様に、拘束収縮ひずみが増加するとともに増加する傾向が確認された。また、ひび割れ発生時の最大拘束引張応力は、CS を混合したケースの方が大きくなる傾向を示した。これらの傾向は、モルタルが引張クリープによる応力緩和が減少したこと起因すると考えられる。これらのことから、BFS 含有モルタルに CN を添加した場合でも CS を適切に混合させることで拘束条件下での収縮ひび割れ発生抑制に効果が見込めることが予想される。

3.2.3 ひび割れポテンシャル

ひび割れポテンシャルは拘束引張応力と引張強度の応力強度比(拘束引張応力/引張強度)であり、各材齢における応力強度比によって算出した。図-7 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^{8), 15)}。

$$f = 0.291 \cdot F_c^{0.658} \quad (2)$$

ここで F_c は圧縮強度を、 f は圧縮強度より算出した引張強度を示している。

これらの結果から、CS 無しの場合も CS を混合した場合も同様に、CN 添加率が増加すると、モルタルの収縮ひずみが増加するとともにひび割れ発生の可能性が高くなることが示された。また、CS を混合した場合、初期には CS 無しの場合よりひび割れポテンシャルが増加するものの、その後、CS 無しの場合のひび割れポテンシャルが急激に増加し、ひび割れが発生した。このことから、BFS モルタルに CN を添加する場合でも、CS を混合することで拘束条件下における収縮ひび割れ発生抑制に効果が見込めることが確認された。

表-4 ひび割れ発生日数

ケース	CN0	CN3	CN5	CSCN0	CSCN3	CSCN5
ひび割れ発生日	8.2 日	4.0 日	3.1 日	10.2 日	6.7 日	4.1 日

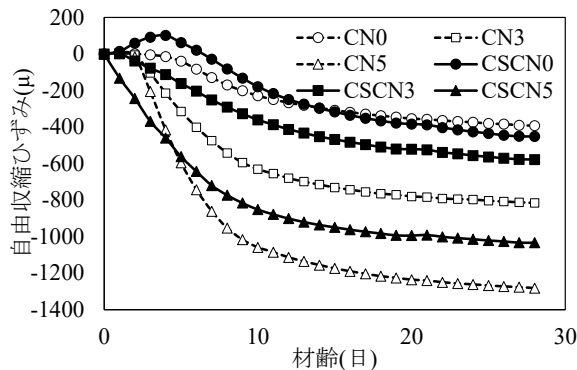


図-4 自由収縮ひずみ

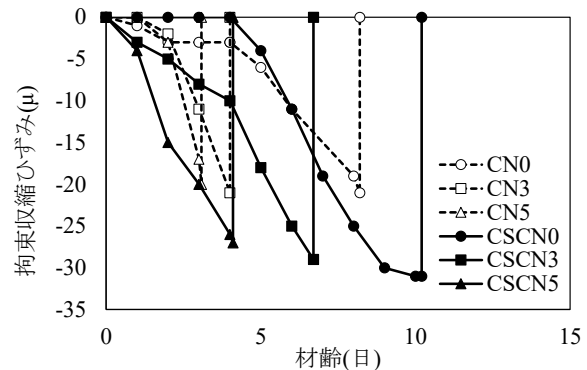


図-5 拘束収縮ひずみ

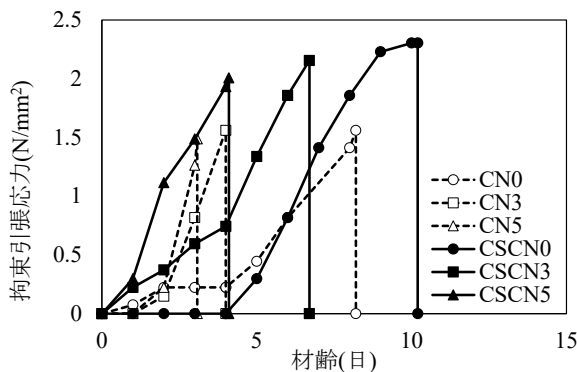


図-6 拘束引張応力

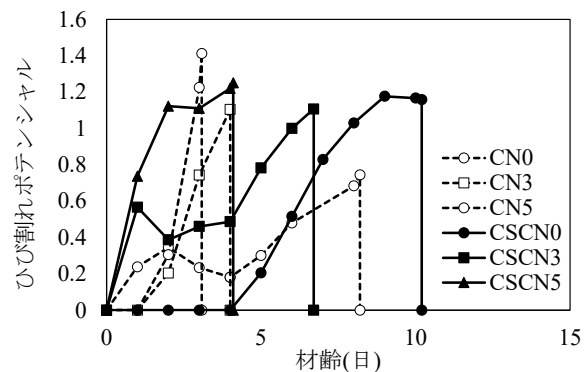


図-7 ひび割れポテンシャル

4. まとめ

本研究では、低温環境下における BFS 含有モルタルを用いた実験を行い、CN 添加率および石膏の有無による収縮ひび割れ挙動を把握することを目的として各種実験を行った。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- 1) CS を混合することで CN 添加率が増加すると初期以降、強度が低下するという欠点を改善できた。これは CS のアルカリ刺激剤としての効果と CN の水和促進効果が合わさった結果と考えられた。
- 2) CS を混合することで CN 添加率の増加による自由収縮ひずみの増加を低減することが確認された。
- 3) CS を混合することで CN 添加率の増加によるひび割れの発生を遅延させることが確認された。
- 4) ひび割れポテンシャルの結果から、CN を用いる場合は CS を混合することで拘束条件下における収縮ひび割れ発生の抑制が可能であることが確認された。

参考文献

- 1) 川村裕太, 他: 高炉スラグ微粉末を用いた高強度コンクリートの強度発現および収縮特性に及ぼす無水石膏の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol40, No.1, pp171-176, 2018
- 2) 辻大二郎, 他: 高炉スラグ微粉末を高含有した結合材を用いたコンクリートの収縮ひび割れ特性の向上に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol38, No.1, pp201-206, 2017
- 3) 土木学会: コンクリートライブラリー 第 151 号高炉ス

- ラグ微粉末を用いたコンクリートの設計・施工指針, 2018
- 4) 日本建築学会: 寒中コンクリート施工指針・同解説, 第 5 版第 1 刷, 2010.1
- 5) 谷口円, 他: 耐寒促進剤の利用効果と気候に関する研究, 地方独立行政法人北海道立総合研究機構, 北方建築総合研究所, 調査報告書, No.358, pp1-11, 2015.3
- 6) 浜幸雄, 鎌田英治: 耐寒促進剤を用いたコンクリートの特性, 公益社団法人日本コンクリート工学会, 37 巻, 11 号, pp.3-8, 1999
- 7) 野々村佳哲, 他: 耐寒促進剤の高炉セメントへの利用拡大に向けた基礎的検討, 寒地土木研究所月報, No.749, pp45-50, 2015.10
- 8) Hyeonggil Choi, et al.: Shrinkage properties of concretes using blast furnace slag and frost-resistant accelerator, Construction and Building Materials Vol.220 pp.1-9, 2019
- 9) Choi HS, et al.: 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
- 10) 近藤連一, 他: 種々の刺激剤による高炉水砕スラグの潜在水硬性, 社団法人日本鉄鋼協会, 鉄度鋼 65(13), 1825-1829, 1979
- 11) Lee, K.M., et al.: Autogenous Shrinkage of Concrete Containing Granulated Blast Furnace Slag, Cement and Concrete Research, 36(7), pp.1279-1285, 2009
- 12) Hossain AB, Weiss WJ.: Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.3, pp.531-540, 2004.
- 13) Weiss WJ, Fergeson S.: 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) Uğural AC, Fenster SK: Advanced Strength and Applied Elasticity, 3rd ed. America, New Jersey, Prentice Hall PTR, Inc., pp.327-334, 1995.
- 15) 野口貴文, 友澤史紀: 高強度コンクリートの圧縮強度と各種力学特性との関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.60, No.472, pp.11-16, 1995.