

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 強度発現性と収縮特性に及ぼす遅延剤の影響

Influence of retarder on strength development and shrinkage properties of blast furnace slag concrete using accelerator

北見工業大学大学院工学研究科	○学生員	外川浩輔 (Sotokawa Kosuke)
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科	非会員	飯塚玲央 (Reo Iizuka)
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¹⁾。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、エトリンライト($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)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²⁾³⁾。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⁴⁾。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。

著者らは、亜硝酸塩系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にスランプロス抑制を目的と

して遅延剤を添加した場合のフレッシュ性状と初期強度発現性を実験的に検討し、亜硝酸塩系硬化促進剤による初期強度増進をさせつつ、良好なスランプ保持性能を確保できることを報告している⁵⁾。しかし、硬化促進剤と遅延剤を併用した高炉スラグ微粉末含有コンクリートの長期強度発現性や収縮特性については明らかになっていない。特に、亜硝酸塩系硬化促進剤を添加したセメント系材料は収縮ひずみ量が増加する傾向にあることが指摘されていることから、収縮特性に及ぼす影響を把握する必要がある⁶⁾。

そこで本研究では、亜硝酸塩系硬化促進剤と遅延剤を併用した高炉スラグ微粉末含有コンクリートの強度発現性および収縮特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 AE 助剤、スランプロス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

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： $4000\text{cm}^2/\text{g}$
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	Ad1	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： $1.05\text{g}/\text{cm}^3$
AE 助剤	Ad2	天然樹脂酸塩、密度： $1.09\text{g}/\text{cm}^3$

表-2 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				混和剤(B×%)				
			W	B		S	G	CN	SG	Ad1	Ad2
				OPC	BFS						
CN0	50	47	150	150	150	856	1059	0	0	1	1
CN1.5						853	1056	1.5			
CN2						853	1055	2			
CN2(0.01)								0.01			
CN2(0.02)								0.02			

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%、2.0%とした。また、スランブの経時変化の測定結果を踏まえて CN を 2.0%添加した配合では、スランブ抑制を目的として SG を結合材質量に対する固形分割合として 0~0.02%の範囲で添加した。AE 減水剤と AE 助剤は、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ブは 18±2.5cm、目標空気量は 4.5±1.5%とした。

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±1℃、湿度 85±5%の恒温恒湿室内で行った。練上がり直後、15分後、30分後、45分後、60分後の計5回のスランブ(JIS A 1101)測定と練上がり直後、30分後、60分後の計3回の空気量測定(JIS A 1128)を行った。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。

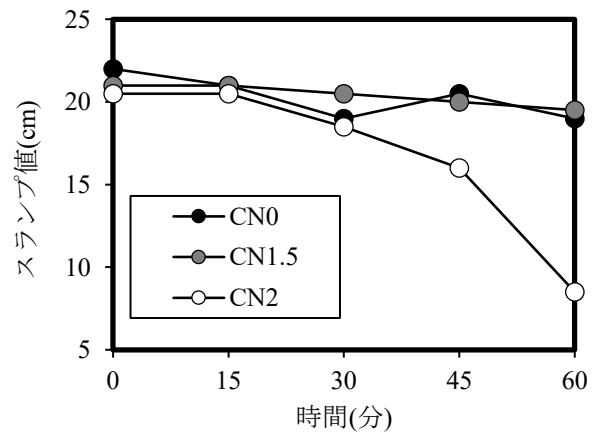
圧縮強度試験用供試体は、コンクリートをφ100×200の型枠に打込み後、同恒温恒湿室内で保管し、翌日に脱型した。その後、20±1℃の水中養生を行い、所定材齢(1、3、7、28日)において圧縮強度試験(JIS A 1108)を行った。

乾燥収縮試験用供試体は、コンクリートを 100×100×400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、材齢7日まで水中養生(20±1℃)を行い、養生後に恒温恒湿室(20±1℃、RH60±5%)にて長さ変化及び質量の測定(JIS A 1129-3)を行った。

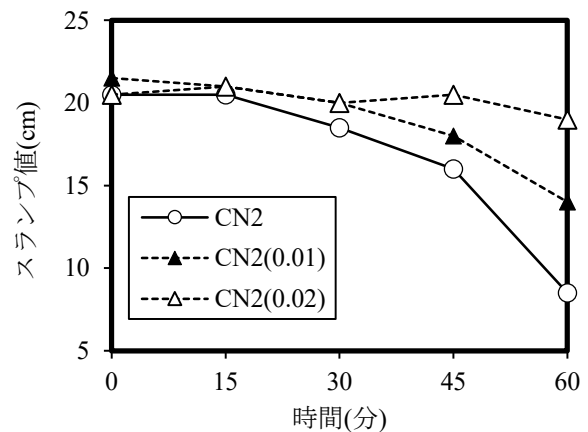
3. 実験結果および考察

3.1 フレッシュ性状

図-1 にスランブの経時変化を、図-2 に空気量の経時変化を示す。CN 無添加の CN0 では、練混ぜ直後のスランブ値 22.0cm に対して 60 分後は 3cm のスランブロス、CN1.5 では、練混ぜ直後のスランブ値 21.0cm に対して 60 分後は 1.5cm のスランブロスを生じた。これに対して CN を多量添加した CN2 では、練混ぜ直後 20.5cm に対して 12cm 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⁹⁾。



(a) CN 添加量による比較



(b) 遅延剤添加量による比較

図-1 スランブ試験結果

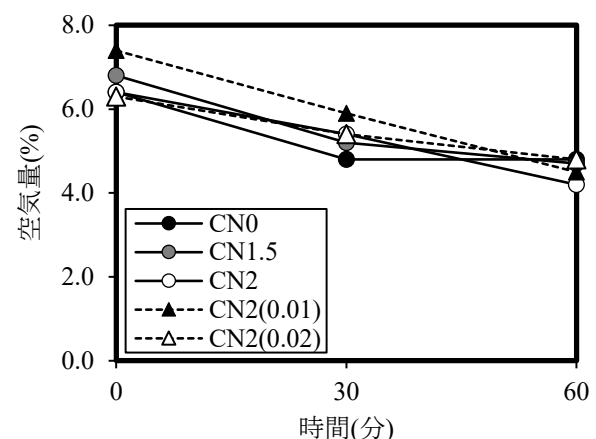


図-2 空気量試験結果

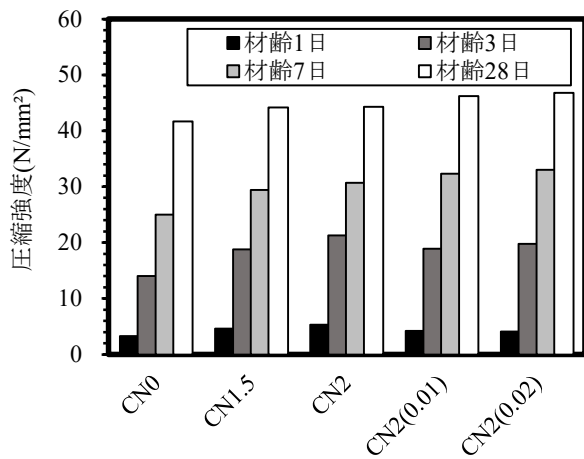


図-3 圧縮強度試験結果

スランプロスが顕著に確認された CN2 のケースに対して遅延剤を添加した場合、遅延剤を 0.02%添加した CN 2(0.02)では、練混ぜ直後のスランプ値に対して 60 分後は 1.5cm のスランプ低下に抑制されており、CN を添加した BFS 含有コンクリートのスランプロスは遅延剤を添加することで改善できることを確認した。

3.2 強度発現性

図-3 に材齢 28 日までの圧縮強度試験結果を示す。材齢 1、3 日強度に着目すると BFS 含有コンクリートに CN を添加することで初期強度発現性が改善された。材齢 3 日では CN 無添加に対して CN1.5 が約 1.3 倍、CN2 が約 1.5 倍の強度が得られており、CN の添加量増加に伴い強度も増加傾向にあった。これは、CN に含有する亜硝酸イオンがセメント中のエーライト(C₃S)の水和反応を促進し OH⁻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³⁾。一方、初期強度発現性が改善された CN2 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 CN2(0.01)および CN2(0.02)に着目すると、CN2 と同等の圧縮強度が得られており、CN による初期強度発現性の改善効果に及ぼす影響は確認されなかった。

材齢 7、28 日に着目すると、CN を添加した配合では、CN 無添加のケースに比べ強度が増加する傾向にある。さらに遅延剤を添加した CN2(0.01)と CN2(0.02)は遅延剤無添加の CN2 と同等の強度が得られた。

3.3 収縮特性

図-4 に乾燥日数 14 日までの乾燥収縮ひずみの経時変化を示す。CN を添加した CN2 の乾燥収縮ひずみは、CN 無添加の CN0 に比べて増加傾向にある。既報告によると、亜硝酸塩の添加はセメントペースト硬化体の細孔構造に影響を与え、乾燥収縮が増大する傾向があることが報告されており⁷⁾、コンクリート硬化体を対象とした本実験においても同様な傾向が示された。CN と遅延剤を添加した CN2(0.02)では CN2 と同程度の乾燥収縮ひずみが示しているが、現時点では材齢 14 日までのデータに留まっており、引き続き経時計測を行い検討する必要がある。今後、乾燥収縮ひずみについては継続測定と

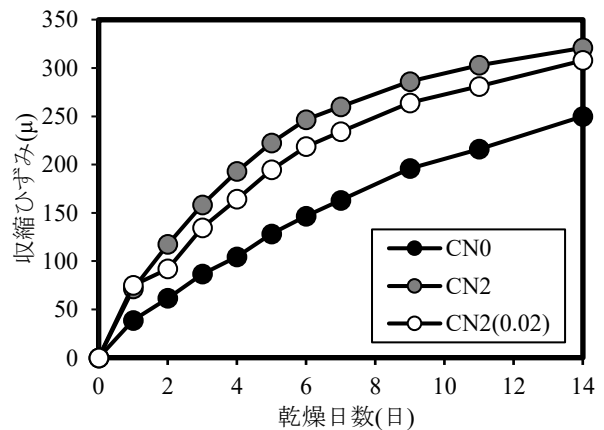


図-4 乾燥収縮ひずみの経時変化

ともに、自己収縮ひずみの検討も行う予定である。

4. まとめ

本研究では、亜硝酸塩系硬化促進剤(CN)と遅延剤を併用した高炉スラグ微粉末(BFS)含有コンクリートの強度発現性と収縮特性につい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 含有コンクリートに CN と遅延剤を併用した場合、練混ぜから 60 分後もスランプや空気量を保持できるとともに、遅延剤を添加していない場合と同様に初期強度発現性改善効果が得られた。
- (2) 材齢 14 日までの乾燥収縮ひずみの結果によると、CN を添加することにより増加傾向にある。また、CN に加えて遅延剤を添加した場合には遅延剤無添加の場合と同程度の乾燥収縮を示した。

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) 外川浩輔、井上真澄、崔希燮、須藤裕司：硬化促進剤を用い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、土木学会第 77 回年次学術講演会講演概要集、V-393、2022
- 6) 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
- 7) 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