

# 改質石炭灰 (CfFA) を用いた耐寒促進剤コンクリートの 流動性と初期強度発現性に関する実験的検討

An experimental study on the fluidity and the initial strength development of cold resistance accelerator concrete using fly ash

北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科 ○学生員 町田康介 (Kosuke Machida)  
北見工業大学 工学部 社会環境工学科 正員 崔 希燮 (Heesup Choi)  
北見工業大学 工学部 社会環境工学科 正員 井上真澄 (Masumi Inoue)

## 1. はじめに

寒中コンクリート施工を行う場合には、硬化前のコンクリートが凍結作用を受けることで終局強度や耐久性が著しく低下する「初期凍害」を防止することが必要である<sup>1)</sup>。このため、日本建築学会：寒中コンクリート施工指針・同解説では  $5\text{N/mm}^2$  の圧縮強度が得られるまでの期間、適切な温度管理をすることが定められている<sup>1)</sup>。既存の寒中コンクリート施工における養生方法として、一般的にはヒーターと雪寒仮囲いを併用した給熱養生が行われるが、急傾斜や狭隘、強風など仮囲いの設置が困難な現場では、簡易なシート養生のみで初期凍害を防止することを目的として耐寒促進剤が使用されている<sup>1)2)</sup>。

現在我が国で汎用的に使用されている耐寒促進剤として無塩化・無アルカリ型の亜硝酸カルシウムや硝酸カルシウムが使用されている。亜硝酸・硝酸塩系耐寒促進剤には、フレッシュコンクリートの凍結温度を低下させるとともにセメントの水和反応にも影響を与える効果がある。CN と  $\text{C}_3\text{A}$  の水和促進によりエトリンガイト ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) の生成速度の上昇とともに亜硝酸塩系水和物 ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) を生成し、 $\text{C}_3\text{S}$  や  $\beta\text{C}_2\text{S}$  の水和促進により  $\text{C-S-H}$  や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の生成速度の上昇により、初期強度の増進に寄与すると報告されている<sup>3)4)5)</sup>。一方で、亜硝酸塩系耐寒促進剤の添加量が増加するほど、水和物の生成または生成促進による凝結・硬化が練混ぜ直後からの流動性を悪化させるという報告がある<sup>4)6)</sup>。そのため、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したコンクリートに対して、良好な流動性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。

一方、フライアッシュは石炭火力発電所で副産される石炭灰のうち品質規格を満たすもので、一般に高品質なフライアッシュは粒子が微細な真球状である<sup>7)</sup>。そのた

め、混和材として用いるとセメント粒子に入り込むことでボールベアリング的作用を示し、流動性向上効果があると知られている<sup>8)</sup>。

そこで、本研究では初期凍害防止のため亜硝酸系耐寒促進剤を添加したセメントペーストに対して無機粉体のフライアッシュを用いた場合の流動性改善効果ならびに初期強度発現性を明らかにすることを目的として多様な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に本実験で用いた使用材料を示す。セメントは普通ポルトランドセメント（以下 OPC）を使用し、フライアッシュは一定の粒形を得るために、李<sup>9)</sup>らが開発した石炭灰改質処理システムによって製造される改質石炭灰（Carbon-free Fly Ash; CfFA）を使用した。表-2に実験に使用した CfFA の品質を示す。また、耐寒促進剤は、亜硝酸カルシウムおよび硝酸カルシウムを主成分とする濃度 45% の混合水溶液（以下 CN）を用いた。

本実験では、水結合材比 46%、CN の添加率は「耐寒剤運用マニュアル（案）」<sup>2)</sup>において標準添加量がセメント質量に対して固形分量で 2~3% とされていることから、結合材に対して 0%、1%、3%、5% で内割置換とした。また、CfFA の混入量による流動性向上効果と初期強度発現性について実験的に検討を行うために、内割の置換率<sup>10)</sup>をセメント質量の 0%、5%、10%、15%、20% の 5 種類とした。

### 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、荷卸し時のコンクリート温度が  $+10 \sim +20^\circ\text{C}$  の範

表-1 使用材料

材料 (略号)	材料特性
セメント(C)	普通ポルトランドセメント, 密度: $3.16 \text{ g/cm}^3$
亜硝酸系耐寒促進剤(CN)	主成分 亜硝酸カルシウム, 硝酸カルシウム, 密度: $1.43 \text{ g/cm}^3$
フライアッシュ(CfFA)	密度: $2.16 \text{ g/cm}^3$ , 比表面積 $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$

表-2 CfFA の品質

二酸化けい素(%)	強熱減量(%)	湿分(%)	密度( $\text{g/cm}^3$ )	比表面積( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	フロー値(%)
67.1	0.95	0.08	2.16	3800	105.2

囲になるように考慮されることが規定されている。そこで本実験では、コンクリートの練上がり温度を+10℃～+20℃とするために、温度+10.0±1℃、湿度85±5%恒温恒湿室内でミキサと材料の管理を行い、練混ぜから養生まですべて同室内で行った。

セメントペーストのフロー試験はセメントの物理試験方法(JIS R 5201)に準じて、モルタル用のフローコーンと鋼製フロー板を用いて、鉛直に持ち上げた直後の広がりを0打フロー値として測定した<sup>10)</sup>。なお、測定時間は既往研究<sup>4)</sup>においてCNを添加したセメントペーストが練上がりから一定時間が経過した後にフローの低下が見られなかったことを参考に接水5分後を練上がり直後とし、各ケースの練上がり～30分後までのフローを10分間隔で測定した。

圧縮強度試験は、練混ぜ直後にΦ50×100mmの型枠へ打込み、封緘養生を行った試験体を用いて、所定の材齢(1日、3日)にてJSCE-G 531を参考に行った<sup>11)</sup>。

3. 実験結果および考察

3.1 フロー試験

本試験ではCfFAの置換による流動性の経時変化のみを確認するために目標フロー値は設定せず、実験を行った。得られたフロー値を用いて、練上がり直後のフロー値を100%とした経時変化率を算出し、CNの添加率ごとにCfFAの置換率の違いが流動性へ与える影響について評価した。図-1(a), 1(b), 1(c), 1(d)にCN0, CN1, CN3, CN5のケースごとの練上がりから30分までの練上がり

表-3 ペーストの配合

配合名	W/B	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			CN (B×%)
		W	C	CfFA	
CN0-0	46	592	1288	0	0
CN0-5		587	1212	64	
CN0-10		581	1138	126	
CN0-15		576	1065	188	
CN0-20		571	993	248	
CN1-0		592	1288	0	1
CN1-5		587	1212	64	
CN1-10		581	1138	126	
CN1-15		576	1065	188	
CN1-20		571	993	248	
CN3-0		592	1288	0	3
CN3-5		587	1212	64	
CN3-10		581	1138	126	
CN3-15		576	1065	188	
CN3-20		571	993	248	
CN5-0		592	1288	0	5
CN5-5		587	1212	64	
CN5-10		581	1138	126	
CN5-15		576	1065	188	
CN5-20		571	993	248	

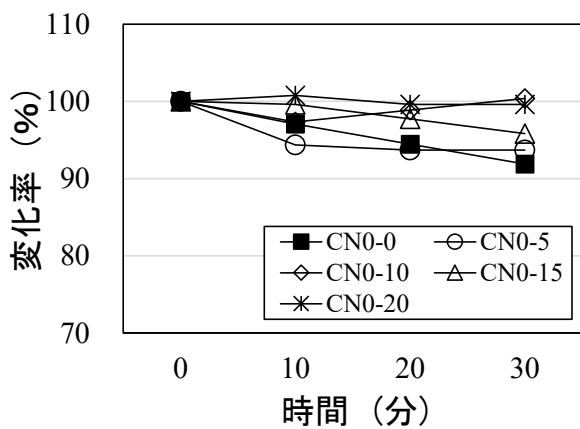


図-2(a) CN0 ケースにおけるフロー値の経時変化率

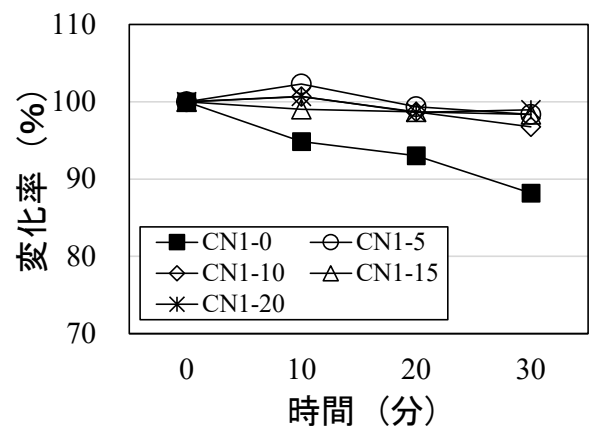


図-2(c) CN3 ケースにおけるフロー値の経時変化率

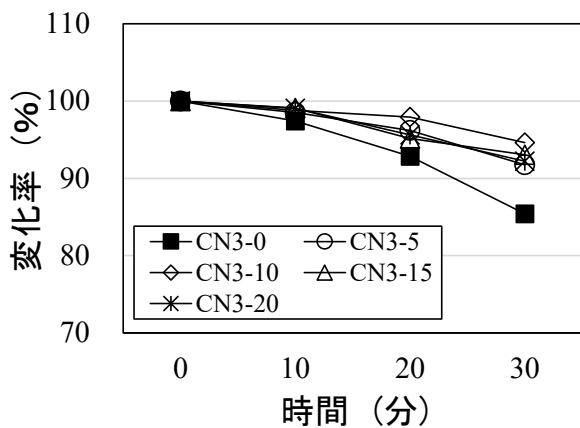


図-2(b) CN1 ケースにおけるフロー値の経時変化率

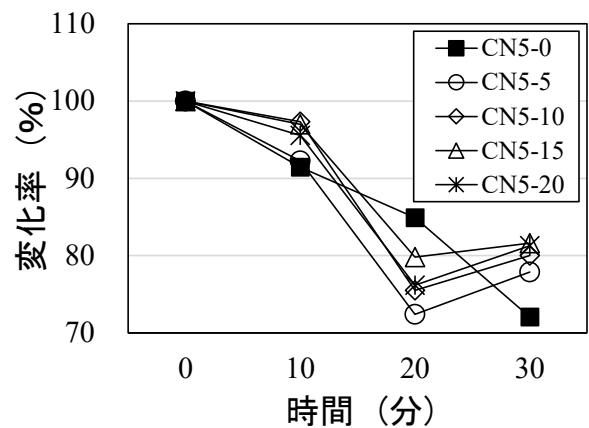


図-2(d) CN5 ケースにおけるフロー値の経時変化率

からの経時変化率の結果を示した。

図-1(a)に示すように CN0 のケースでは、CN0-0 の練上がり直後から 30 分までのフロー値の低下率が 8.1%であった。CN0-5 では低下率が 6.3%であったものの、CN0-10 では上昇率 0.4%、CN0-15 では低下率 4.2%、CN0-20 では低下率 0.4%であり、CfFA による流動性向上の傾向を確認することができた。図-1(b)に示すように CN1 のケースでは、CN1-0 の練上がり直後から 30 分までのフロー値の低下率が 11.8%であった。一方、CN1-5 では低下率 1.6%、CN1-10 では低下率 3.2%、CN1-15 では低下率 1.7%、CN1-20 では低下率 1.0%であった。また、図-1(c)に示すように CN3 のケースでは、CN3-0 の練上がり直後から 30 分までのフロー値の低下率が 14.6%であった。一方、CN3-5 では低下率 8.2%、CN3-10 では低下率 5.4%、CN3-15 では低下率 6.9%、CN3-20 では低下率 7.8%であった。CN1、CN3 のケースにおいては CfFA を置換したすべてのケースについて良好な流動性改善の傾向を確認することができた。図-1(d)に示すように CN5 のケースでは、全体として流動性の低下が確認されたが、20 分から 30 分においては CfFA を置換したすべてのケースについて流動性の回復とみられる動きを確認した。

以上の結果をまとめると、CN の添加に伴う流動性低下に対して CfFA の置換率による差異は認められなかったものの、置換による流動性改善の傾向があることを確認した。CN の添加については、エトリンガイトの生成速度上昇や亜硝酸系水和物の生成による凝結・硬化が促進し、H<sub>2</sub>O が消費されることによって流動性が低下したものと考えられる<sup>4)</sup>。CfFA の置換による流動性改善

効果については、CfFA の微細な真球状の粒形によって、セメント粒子に対してボールベアリング効果を果たし、適正な粒度分布を構成したことが寄与していると類推できる<sup>12)</sup>。

一方、CN の添加率が 5% の場合、接水直後においては CfFA の置換による流動性改善効果が起きずに、急激に流動性の低下が生じた。これは、CN の水和促進による凝結・硬化の促進に加え、セメントよりも密度の小さな CfFA の置換による粉体量の増加が影響したと考えられる<sup>13)</sup>。

### 3.2 圧縮強度試験

本研究においては初期強度を材齢 3 日までと定義して、図-2(a)、2(b)、2(c)、2(d)に CN の添加率がそれぞれ CN0、CN1、CN3、CN5 のケースごとの材齢 3 日までの圧縮強度試験結果を示した。図-2(a)に示すように CN0 のケースでは、CN0-0 が材齢 1 日において 3.4MPa、材齢 3 日において 15.7MPa の圧縮強度が得られた。一方、CfFA を置換したすべてのケースについて CN0-0 を下回る結果となった。図-2(b)に示すように CN1 のケースでは、CN1-0 は材齢 1 日において 1.5MPa、材齢 3 日において 8.9MPa の圧縮強度が得られた。一方、材齢 3 日において CfFA を置換した CN1-5、CN1-10 のケースでそれぞれ 8.9MPa、9.2MPa の圧縮強度が得られ、CN1-0 を上回る結果となった。図-2(c)に示すように CN3 のケースでは、CN3-0 は材齢 1 日において 3.8MPa、材齢 3 日において 13.8MPa の圧縮強度が得られた。一方、材齢 3 日において CfFA を置換した CN3-5、CN3-10 のケースでそれぞれ 15.0MPa、13.8MPa の圧縮強度が得られ、CN3-0 と同

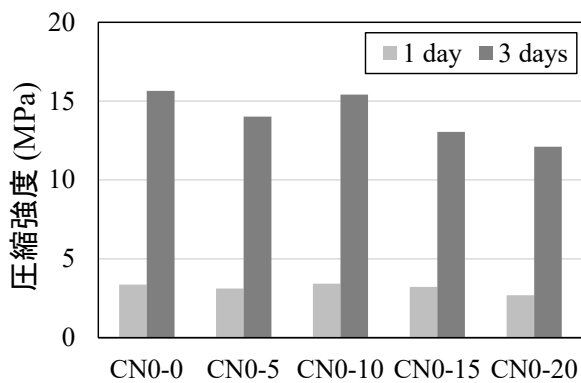


図-3(a) CN0 ケースにおける圧縮強度

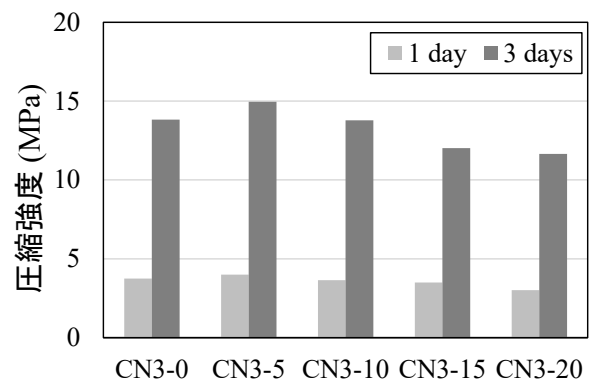


図-3(c) CN3 ケースにおける圧縮強度

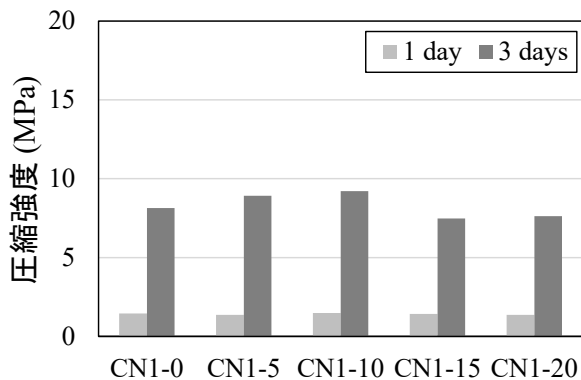


図-3(b) CN1 ケースにおける圧縮強度

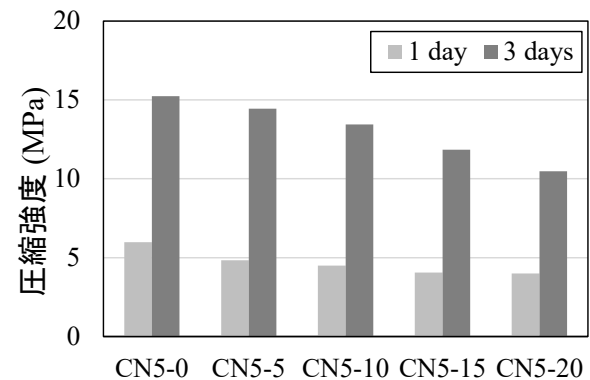


図-3(d) CN5 ケースにおける圧縮強度

等または上回る結果となった。図-2(d) に示すように CN5 のケースでは、CN5-0 は材齢1日において 6.0MPa、材齢 3 日において 15.2MPa の圧縮強度が得られた。一方、CfFA を置換したすべてのケースについて CN5-0 を下回る結果となった。

このことから、CN の添加量の増加に伴って初期強度発現が増大し、CN3 および CN5 の場合には材齢 1 日では CN0-0 と同等またはそれ以上の圧縮強度が得られた。また、材齢 3 日においても CN0-0 と同等の圧縮強度が得られた。これは CN を添加した場合、CN と  $C_3S$  が反応し、エトリンガイトの生成速度上昇や亜硝酸系水和物の生成、またセメント中の  $C_3S$  や  $\beta C_2S$  の溶解度が上昇し、C-S-H や  $Ca(OH)_2$  の生成速度が上昇したことによるものであると考えられる<sup>3)4)</sup>。

一般的にフライアッシュをセメントの一部として使用すると結合材中の  $C_3S$  量の減少によって初期強度発現が遅延することが報告されている<sup>12)</sup>が、CN を添加することで CfFA を置換していないものと比べて同等やそれ以上の初期強度発現が得られたケースが確認できた。CN の添加は  $C_3S$  や  $\beta C_2S$  の加水分解の促進によって  $Ca(OH)_2$  の生成速度上昇させるため、CfFA のポゾラン反応が促進し、C-S-H や C-A-S-H の生成速度上昇したことが初期強度発現に影響したと考えられる。

また、平野らの研究によるとフライアッシュを用いるとその種類や置換率に関係なく長期における強度が大きくなることが報告されており<sup>14)</sup>、本研究においても CfFA を置換したケースについては無置換のものに比べて長期的な強度は増進することが予想される。

以上より、亜硝酸塩系耐寒促進剤(CN)を添加したセメントペーストに無機粉体の CfFA を用いるとボールベアリング効果による流動性の改善をすることと、CfFA のポゾラン反応が初期から起こることによって初期強度発現の遅延を改善することが可能であると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤(CN)を添加したセメントペーストの流動性改善のため CfFA をした場合の流動性の向上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。

- (1) CN の添加量を増加させると良好な初期強度発現を得ることができた。
- (2) CN を添加したセメントペーストに CfFA を用いることで、流動性の改善傾向が確認できた。CfFA の粒形によってボールベアリング効果を引き起こし、適正な粒度分布となったことに起因すると考えられる。
- (3) CN を添加したセメントペーストに CfFA を用いることで、初期強度発現の遅延回復が確認された。CN の添加により  $C_3S$  や  $\beta C_2S$  の水和を促進され、 $Ca(OH)_2$  の生成速度が上昇することで初期からポゾラン反応が起こったことに起因するものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 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
- 2) 国土交通省：耐寒剤運用マニュアル（案）、通年施工推進協議会 2005.3
- 3) 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
- 4) 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の、コンクリート工学年次論文集, Vol43, No.1, 2021
- 5) 米山暁, 崔希燮, 井上真澄, 須藤裕司：亜硝酸塩系耐寒促進剤の添加によるセメント系複合材料の初期強度発現と水和物形成挙動に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, 2020
- 6) 岩澤実和, 井上真澄, 崔希燮, 須藤裕司：亜硝酸塩系硬化促進剤と各種減水剤を用いたモルタルのフレッシュ性状および強度発現性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, 2018
- 7) 長瀧重義, 大賀宏行, 三宅且仁：分級したフライアッシュのコンクリート混和材としての適用性, 東京工業大学土木工学科研究報告, (35), pp.17-32, 1985
- 8) 船本憲治, 松藤泰典, 小山智幸, 伊藤是清：フライアッシュ置換率40%までのコンクリートの初期性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol21, No.2, 1999
- 9) 李相培, 佐藤嘉昭, 山田高慶, 大谷俊浩：改質石炭灰(CfFA)を用いたコンクリートの特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, 2008
- 10) 土木学会：コンクリート標準示方書 規準編 JIS 規格集, 日本規格協会, 2010
- 11) 土木学会：コンクリート標準示方書 規準編 土木学会規準および関連規準, 土木学会, 2007
- 12) 松家武樹, 鈴木康範, 堺孝司, 福留和人：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を用いたローカーボンコンクリートに関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.64, 2010
- 13) 上野敦, 鈴木祥哲, 国府勝郎, 宇治公隆：高流動コンクリートにおける粉体特性が流動性および乾燥収縮性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol23, No.2, 2001
- 14) 平野利光, 畑元浩樹：石炭灰の利用(その2), 電力土木, (254), pp.69-75, 1994