

報告 高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリート用高性能減水剤の開発

玉木 伸二^{*1}・黒田 萌^{*2}・橋本 学^{*3}・辻 大二郎^{*4}

要旨: 高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリート(W/C=24~17%)に対応した高性能減水剤を開発し、室内および実規模実験において、コンクリートのフレッシュ性状(流動性, 流動保持性, 空気量, Lフロー初速度), 強度発現性(標準水中養生圧縮強度, 簡易断熱養生圧縮強度)におよぼす影響を確認した。その結果, 開発した高性能減水剤は, 新規に開発したポリマーおよび流動保持剤を併用することにより, 高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリートにおいて, 低粘性で高い流動保持性を示すとともに, 十分な強度発現性を示すことが確認された。

キーワード: 二酸化炭素, 高炉スラグ, 高炉スラグ高含有セメント, 高強度コンクリート, 混和剤, 減水剤

1. はじめに

近年, 地球環境保護の観点からセメント・コンクリートの製造エネルギーとCO₂の削減を目的として, 製造プロセスで焼成が不要である高炉スラグ微粉末を多量に含有する高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートに大きな期待が寄せられている^{1),2)}。

筆者らの研究グループでは, 高いCO₂削減効果を目指し高炉スラグ微粉末の含有量を60%以上としたセメントの開発を行い, 同時に土木および建築用途に幅広く対応したコンクリートの実用化を検討している。既報では土木用コンクリートや場所打ち杭用コンクリート, 水セメント比(以下W/Cと表記)22%までの建築用コンクリートなどについて報告した^{例えは3)}。

本報告では, 高炉スラグ高含有セメントを使用した高強度コンクリート用高性能減水剤の開発について報告する。高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリート用化学混和剤には, コンクリートに対して流動性とともにより高い流動保持性が求められる。これは, 同等の流動性を得るために用いる化学混和剤の添加量が普通ポルトランドセメントや高炉セメントB種を用いた場合より少

なくなるためである⁴⁾。高強度コンクリート用高性能減水剤にも同様の課題が想定されたため, 使用するポリマーの分子設計の最適化を中心に改善を試みた。同時に, 開発した高性能減水剤のコンクリートの強度, 粘性に与える影響を評価した。

2. 実験概要

高性能減水剤の開発, 評価実験に用いたセメント, その他使用材料, モルタル調合, コンクリート(室内, 実機)調合, 練混ぜ方法, 試験項目について以下に示す。

2.1 使用材料

(1)セメント

使用したセメントの物理的性質と化学成分を表-1に示す。高炉スラグ高含有セメントはシリカフェュームを含まないもの(以下BCH1と表記, 目標圧縮強度80N/mm²以上)とシリカフェュームを10%含有した(以下BCH2と表記, 目標圧縮強度100N/mm²以上)2種類を使用した。シリカフェューム以外の成分は, いずれも普通ポルトランドセメント, 高炉スラグ微粉末および無水石膏を構成成分としており, 所望する強度により使い分けを行った。

表-1 セメントの物理的性質と化学成分

記号	内容	混合した高炉スラグ微粉末		セメントの物性と化学成分							
		比表面積 (cm ² /g)	混合量 (mass%)	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分(%)					
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
BCH1	高炉スラグ高含有セメント (スラグ粉末度 6000 級)	6660	60~65	2.98	5540	28.2	11.1	1.3	48.9	4.33	3.62
BCH2	高炉スラグ高含有セメント (スラグ粉末度 4000 級)	4700	55~60	2.89	—	35.0	9.9	1.1	44.2	4.06	3.09
M	中庸熟ポルトランドセメント (市販品)	—	—	3.21	3300	—	—	—	—	1.02	2.24

*1 竹本油脂(株) 第三事業部 研究開発部 化学グループ マネージャー 工修(正会員)

*2 竹本油脂(株) 第三事業部 研究開発部 コンクリートグループ 研究員 工修(正会員)

*3 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 工修(正会員)

*4 (株)竹中工務店 技術研究所 建設材料部 研究主任 工修(正会員)

なお、比較用セメントとして、中庸熟ポルトランドセメント（以下 M と表記）を使用した。

(2) 化学混和剤

使用した化学混和剤を表-2 に、ポリマーの構造を図-1 に示す。比較用には、既存品を用いた。既存品の SP1 はメタクリル酸を基本骨格とするポリマーであり、開発品の ESP1, ESP2 はマレイン酸を基本骨格とするポリマーである。ESP1 は ESP2 と比較して質量平均分子量(ブルラン換算)がやや小さく、重合時のマレイン酸比率を調整し初期分散力を高めた設計となっている。

(3) 骨材

使用した骨材を表-3 に示す。粗骨材の最大寸法は、いずれも 20mm とした。

2.2 調合

モルタルおよびコンクリートの調合を表-4 に示す。

2.3 練混ぜ方法

(1) モルタル試験

20℃の環境下で、ホバートミキサ(満容量 5L)を使用した。練混ぜは、細骨材とセメントを 15 秒空練りした後注水し、12 分間練り混ぜた。

(2) コンクリート試験(室内)

20℃の環境下で、強制二軸ミキサ(55L, 100L)を使用した。練混ぜは、細骨材とセメントを 15 秒間空練りした後注水し、5 分間練り混ぜた。その後、粗骨材を投入し、更に 2 分間練り混ぜた。

(3) コンクリート試験(実機)

BCH2 を用いた実機実験は生コン工場の強制二軸バッチャープラント(容積 3m³)で行い、モルタルを 5 分間練り混ぜた後、粗骨材を投入し、更に 2 分間練り混ぜた。その後、アジテータ車において有機繊維(PP 繊維, 外割 1kg/m³)を手投入し 2 分間練り混ぜた。

2.4 試験項目

試験項目を表-5 に、L フロー初速度を測定した L 型フロー試験器を図-2 に示す。

3. 減水成分の検討

3.1 実験の概要

高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリートにおける減水成分(ポリマー)の最適化を行った。まず、実験 1 ではセメントとして BCH1 を用い、モルタル試験によりセメントの基礎的特性(流動性, 流動保持性, モルタルの粘性)の把握および減水成分のスクリーニングを行った。W/C は 20% に設定した。流動性および流動保持性の評価はモルタルフローにより行い、粘性の評価はモルタルフローが 200mm に到達するまでの時間を計測することにより行った。次に、実験 2 ではセメントとして BCH1, BCH2 を用い、コンクリート試験でコンク

表-2 化学混和剤

セメント	W/C (%)	記号	概要		固形分 (%)	質量平均分子量
BCH1	24%	SP1	既存品	高性能減水剤	30	31000
		ESP1	開発品	高性能減水剤	30	38000
BCH2	17%	ESP2	開発品	高性能減水剤	30	41000
		FR	—	流動保持剤	30	—
M	23%	SP2	既存品	高性能 AE 減水剤	21	—

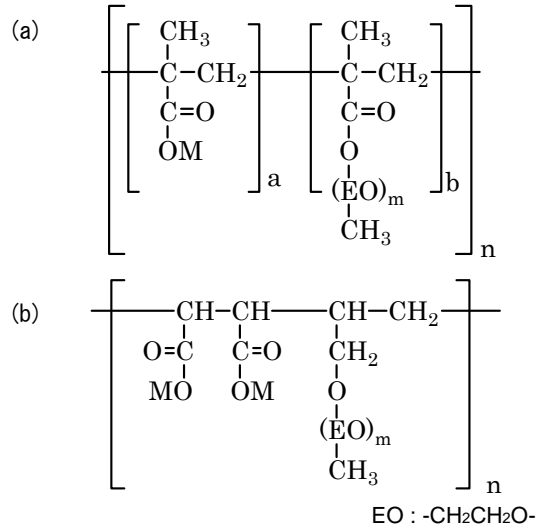


図-1 高性能減水剤用ポリマーの構造

(a) SP1 (b) ESP1, ESP2

表-3 使用骨材

分類	記号	名称	使用	概要
細骨材	S1	岩瀬産砕砂	実験 1	表乾密度:2.61g/cm ³ 吸水率 :1.47%
	S2	大井川産陸砂	実験 2	表乾密度:2.59g/cm ³ 吸水率 :1.85%
	S3	君津産山砂	実験 3	表乾密度:2.62g/cm ³ 吸水率 :1.28%
	S4	君津産山砂	実験 4	表乾密度:2.61g/cm ³ 吸水率 :1.56%
粗骨材	G1	岡崎産砕石	実験 2	表乾密度:2.68g/cm ³ 吸水率 :0.43%
	G2	八王子産硬質砂岩砕石	実験 3	表乾密度:2.67g/cm ³ 吸水率 :0.72%
	G3	大月産安山岩	実験 4	表乾密度:2.61g/cm ³ 吸水率 :2.25%

表-4 モルタルおよびコンクリートの調合

実験 No.	W/C (%)	セメント	目標スランプ*フロー(mm)	目標空気量(%)	単位量(kg/m ³)			
					W	C	S	G
実験 1	20	BCH1	350±25	2.0 以下	237	1184	903	-
実験 2	24	BCH1	700±100	2.0±1.0	160	667	720	852
	17	BCH2			150	882	519	862
実験 3	22	BCH1	600±100		185	841	508	850
実験 4	20	BCH2	600±100 (注水後 90 分)		148	740	654	851
	17			148	871	536	851	
	23	M		170	739	664	851	

* 実験 1 はモルタルフロー

リートの性状確認を行った。W/CはBCH1で24%、BCH2で17%に設定した。

3.2 実験1結果

モルタル試験の結果を表-6に示す。いずれの水準も、材料が団粒化するまでに要した時間は40~45秒であり、練混ぜに必要な時間は同等であった。目標フローを満足する混和剤添加量はメタクリル酸系減水剤であるSP1が最も少なく、初期分散性に優れていた。時間経過によるモルタルフローの変化を見るとマレイン酸系減水剤であるESP1、ESP2が高い流動保持性を示すのに対し、SP1は練上がり40分後で約90mmの大幅なフロー低下を示した。詳細については更なる検討が必要であるが、銘柄を変更したメタクリル酸系減水剤でも同様の傾向を示したことから、セメントへの吸着点となるメタクリル酸とマレイン酸に由来するポリマーの構造の違いが影響していると考察する。

またESP2は、10分後のフローやポリマーの構造および使用した添加量から流動保持性に問題はないと考えるが、粉末度の高い高炉セメントに見られる強いダイラタンシー性が確認された⁵⁾。モルタルフローの200mm到達時間からも、粘性が極めて高く、実用化は困難であることが確認された。初期分散力が小さいためポリマー添加量が多く、分子量も比較的大きなESP2は、複数の微粉末に吸着し橋架け凝集してしまう⁶⁾ことにより粘性が増加した可能性が考えられる。

3.3 実験1まとめ

セメントとしてBCH1を使用し、モルタル試験で高炉スラグ高含有セメントに対する減水剤の特性を確認した。その結果、当初想定された流動保持性が低下する課題が確認され、開発したマレイン酸系減水剤であるESP1、ESP2が流動保持性に対し効果的であることが確認された。中でもESP1は添加量増加も少なく、モルタルの粘性も抑えることが可能であった。

3.4 実験2結果

モルタル試験により効果の確認されたESP1を用い、コンクリート試験により、コンクリートとしての性状確認を行った。セメントはBCH1、BCH2を使用した。容量55Lの強制二軸ミキサを用い、30L練り混ぜた。

(1)BCH1による検討

BCH1では練混ぜ時の負荷を考慮しW/Cを24%に設定した。フレッシュ試験結果を表-7、圧縮強度試験の結果を図-3に示す。練上がり直後の目標スランブフローを満足する減水剤添加量はSP1がC×0.50%に対し、ESP1がC×0.55%とやや多く、モルタル試験と同様の傾向を示した。ESP1の練上がり直後のLフロー初速度を測定したところ、SP1以上であり、コンクリートの粘性に悪影響を及ぼさないことが確認された。

表-5 試験項目

試験項目	試験方法
モルタルフロー	JIS R 5201 フローコーンを持ち上げた後、モルタルが停止した時のフローを測定 (実験1)
モルタルの粘性	フローコーンを持ち上げた直後からモルタルフローが200mmまで広がるまでの時間を計測 (実験1)
モルタルフローの経時変化	練上がり後10分、40分で測定 (実験1)
スランブフロー	JIS A 1150 (実験2, 3, 4)
スランブフローの経時変化	練上がり後*, 所定時間経過後測定 (実験2, 3, 4)
空気量	JIS A 1128 (実験2, 3, 4)
温度測定(C.T.)	JIS A 1156 (実験2, 3, 4)
Lフロー初速度(V ₁)	図-2に示すL型フロー試験器によりa点(試験器右端から80mm)+30mmとa点+80mmの間を通過する速度V ₁ (cm/s)を計測 (実験2, 3, 4)
圧縮強度	JIS A 1108 (実験2, 3, 4) 標準水中養生: 20°C 簡易断熱養生: 外気温(発泡スチロール製の簡易断熱容器を使用した)

*実験4は注水後

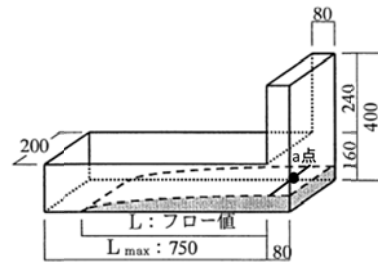


図-2 L型フロー試験器

表-6 モルタル試験結果(実験1)

No.	W/C (%)	セメント	混和剤種類	添加量 (C×%)	経過時間(min)	フロー(mm)	200mm到達(s)
1-1	20	BCH1	SP1	0.70	0	370	2.5
					10	330	3.8
					40	282	10.0
1-2	20	BCH1	ESP1	0.75	0	350	3.4
					10	355	3.7
					40	350	4.7
1-3	20	BCH1	ESP2	1.15	0	325	12.0
					10	342	12.3

表-7 コンクリート試験結果(実験2, BCH1)

No.	W/C (%)	セメント	混和剤種類	添加量 (C×%)	経過時間 (min)	スランブフロー (mm)	空気量 (%)	C.T. (°C)	V ₁ (cm/s)
2-1	24	BCH1	SP1	0.50	0	785	1.0	20	3.7
					45	SL1.5	—	19	—
2-2	24	BCH1	ESP1	0.55	0	800	1.6	20	4.5
					45	670	—	20	—
					90	350	1.8	19	—

また、ESP1 の流動保持性は SP1 から大幅に改善されていた。しかし、練上がり 90 分後で 450mm の低下が確認され、更に改善が必要であることが同時に確認された。圧縮強度は SP1 と比較し材齢 91 日で約 10% 向上し、目標とした 80N/mm² 以上の強度を示した。

(2) BCH2 による検討

フレッシュ試験結果を表-8、圧縮強度試験結果を図-4 に示す。BCH2 はシリカフェームを 10% 含有し、流動性の向上が期待されたため、W/C を 17% に設定した。

練上がり直後の目標スランブフローを満足する減水剤添加量は SP1, ESP1 とともに C×0.95 であったが、SP1 の流動性がやや高い。流動保持性は、SP1 で大きく流動性の低下が見られたのに対し、ESP1 では目標スランブフロー範囲内の低下であった。実験 1 と比較し、W/C の低減により減水剤添加量が増加したことが原因であると考えられる。

ESP1 の練上がり直後の L フロー初速度を測定したところ、SP1 以上であった。また、圧縮強度は SP1 と ESP1 で同等であった。材齢 91 日で 120N/mm² を超え、目標強度を満足した。

3.5 実験 2 まとめ

開発したマレイン酸系減水剤 ESP1 は、既存品である SP1 と比較し、高炉スラグ高含有セメント(BCH1, BCH2) を用いた高強度コンクリートの粘性を増加させることなく高い流動保持性を示した。しかし、実用化に向け、流動保持性に更に改善が必要であることが確認された。

4. 流動保持性の改善

4.1 実験の概要

実験 1, 2 において、実用化を考慮した場合、ESP1 に流動保持性が不足することが確認された。筆者らは高炉スラグ高含有セメントを用いた一般強度コンクリートの混和剤開発において特定の流動保持剤(FR)の効果が高いことを確認している⁷⁾。実験 3 では、高強度コンクリートにおいても同様の効果が期待できると考え、適用を検討した。セメントは BCH1 を使用し、W/C=22%、容量 100L の強制二軸ミキサーを用い、60L 練り混ぜた。

4.2 実験 3 結果

フレッシュ試験の結果を表-9、図-5、図-6 に、圧縮強度試験の結果を図-7 に示す。FR は ESP1 と一液化し、全体の 7%、11% 混合して使用した。

実験 3 では流動性の低下は大きいものの、練上がり 90 分後において ESP1 単独でも目標スランブフローの範囲を満足した。W/C の低減や用いた骨材を変更したことが影響したと考えられる。更に FR を混合することにより、流動保持性は改善し、練上がり 90 分後までスランブフローを目標値内に十分に保持させることができた。また、

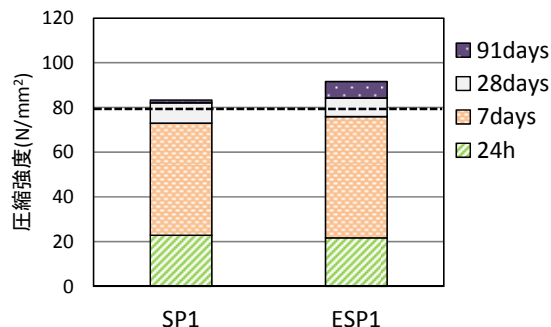


図-3 圧縮強度試験結果(標準水中養生)

表-8 コンクリート試験結果(実験 2, BCH2)

No.	W/C (%)	セメント	混和剤種類	添加量 (C×%)	経過時間 (min)	スランブフロー (mm)	空気量 (%)	C.T. (°C)	V ₁ (cm/s)
2-3	17	BCH2	SP1	0.95	0	730	1.6	22	4.5
					30	545	—	22	—
					60	340	1.2	21	—
2-4	17	BCH2	ESP1	0.95	0	675	2.0	22	6.2
					30	695	—	22	—
					60	620	—	22	—
					90	600	1.0	21	—

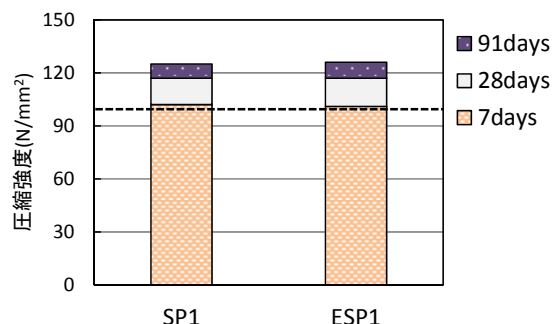


図-4 圧縮強度試験結果(標準水中養生)

表-9 コンクリート試験結果(実験 3)

No.	W/C (%)	セメント	混和剤種類	添加量 (C×%)	経過時間 (min)	スランブフロー (mm)	空気量 (%)	C.T. (°C)	V ₁ (cm/s)
3-1	22	BCH1	SP1	0.68	0	635	2.3	24	7.0
					45	SL5.0	1.9	—	—
3-2	22	BCH1	ESP1	0.65	0	690	2.5	22	14.7
					45	665	2.0	22	7.1
					90	520	2.0	22	3.0
3-3	22	BCH1	ESP1 :FR=	0.72	0	685	2.6	24	13.1
					45	675	2.0	22	7.5
					90	600	1.7	22	4.0
3-4	22	BCH1	ESP1 :FR=	0.75	0	695	2.2	23	13.1
					45	710	1.8	22	8.3
					90	640	1.8	22	7.8

混合比率を調整することにより流動保持性を制御することが可能であった。

Lフロー初速度の測定結果から、ESP1とFRを併用しても、SP1と比較し V_1 の値が大きく、低粘性のコンクリートを得られることが確認された。また、流動保持性を改善することにより練上がり90分後においても施工上の目安となる目標下限値3cm/sを上回り、十分な施工性を有していることを確認した。

圧縮強度試験の結果から、ESP1とFRを併用しても材齢28日で目標強度を満足し、既存品と比較して5~11%程度増加する傾向を示した。強度が向上した原因は定かではなく、今後の検討課題である。

4.3 実験3まとめ

BCH1を用いたW/C=22%の高強度コンクリートに対し、ESP1と流動保持剤(FR)を併用してすることにより、流動保持性の改善および十分な強度発現性を確認することができた。

5. 実機プラントによる検討

5.1 実験の概要

実験4として、生コン工場の実機プラントにより実規模実験を行った。セメントはBCH2を使用した。目標値は、圧縮強度100N/mm²以上、注水から120分後のLフロー初速度3cm/s以上とした。また、スランブフローおよび空気量の目標値は打設完了までの時間を考慮し、注水から90分後での数値とした。W/Cは20%、17%とし、Mを用いたW/C=23%のコンクリートを比較対象とした。MのW/Cの設定は、BCH2を使用したW/C=20%と強度レベルを一定とするためである。ただし、単位水量を調整することにより単位セメント量は約740kg/m³で一定とした。減水剤はFRをESP1と一液化して、全体の11%混合したものを使用し、コンクリート温度が30℃を越える事が想定されたため、遅延剤を別添して使用した。また、M用の減水剤は実施工場常用品(SP2)を使用した。

5.2 実験結果

表-10、図-8、図-9にフレッシュ試験結果、図-10に圧縮強度試験結果を示す。フレッシュ試験の結果からBCH2を用いたコンクリートは、目標としたスランブフロー特性およびLフロー初速度を満足した。これは、比較としたMと同等の結果であった。また、標準水中養生と簡易断熱養生での圧縮強度は、W/C=17%、20%において目標とした100N/mm²以上を達成した。

5.3 実験6まとめ

シリカフェームを10%含有した高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリートの、生コン工場における実規模試験を行った。その結果、開発した高性能減水剤を用いたコンクリートは、実施工において問題のない流動性、流動保持性、粘性、強度発現性を有していた。

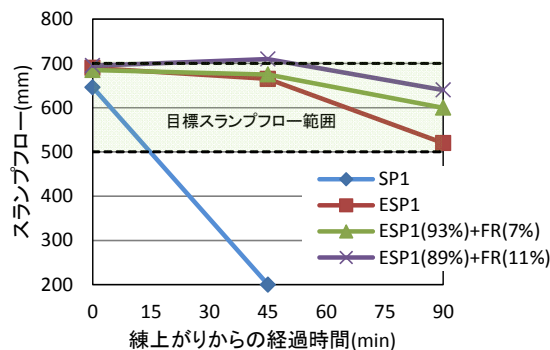


図-5 スランブフロー経時変化

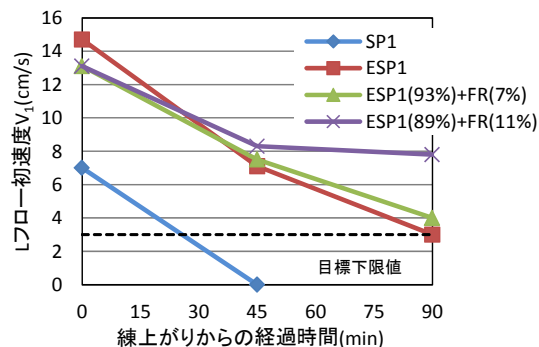


図-6 Lフロー初速度測定結果

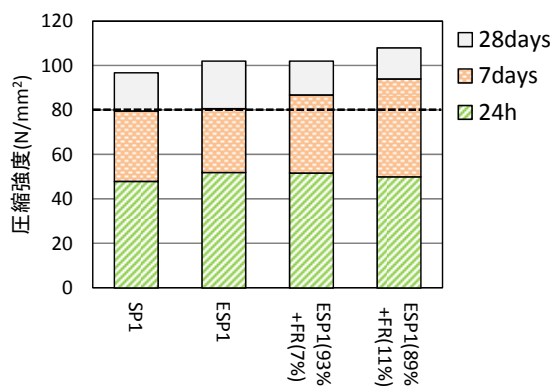


図-7 圧縮強度試験結果(標準水中養生)

表-10 コンクリート試験結果(実験4)

No.	W/C (%)	セメント	混和剤種類	添加量 (C×%)	経過時間 (min)	スランブフロー (mm)	空気量 (%)	C.T. (°C)	V ₁ (cm/s)
4-1	20	BCH2	ESP1 :FR=89:11	1.18	30	695	0.8	28	12.5
					60	680	1.2	30	11.1
					90	645	1.3	31	6.7
					120	645	1.5	30	4.0
4-2	17	BCH2	ESP1 :FR=89:11	1.18	30	720	1.5	29	5.6
					60	710	1.4	29	5.5
					90	700	1.9	30	—
					120	695	2.4	30	4.1
4-3	23	M	SP2	1.88	30	635	2.2	30	6.6
					60	690	2.3	31	8.3
					90	690	2.5	32	7.9
					120	665	2.3	33	7.4

*経過時間は注水後

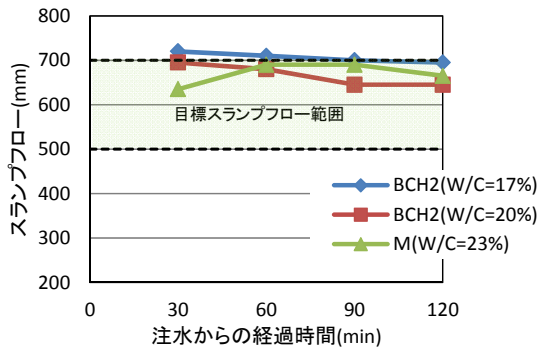


図-8 スランプフロー経時変化

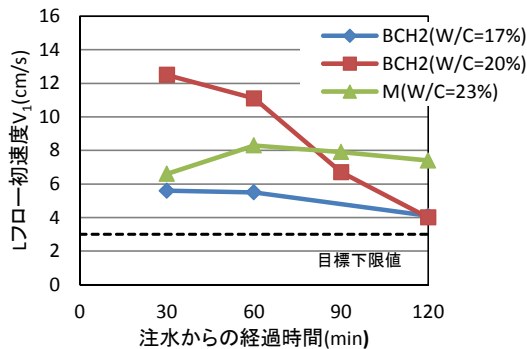


図-9 Lフロー初速度測定結果

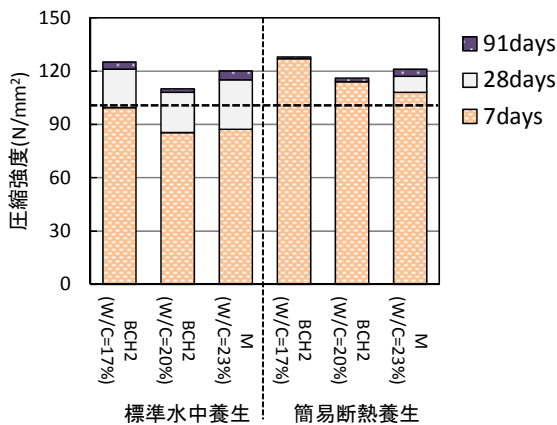


図-10 圧縮強度試験結果

6. まとめ

高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度用高性能減水剤の開発と、それを用いた室内および実規模での実験から、以下の知見が得られた。

- (1)ポリマーの構造、分子量の調整を行うことにより、開発を行った高性能減水剤(ESPI)は、高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリートの流動保持性を改善することが出来た。
- (2)高炉スラグ微粉末を60~65%含有するBCH1を使用した高強度コンクリートに対し、開発した高性能減水剤(ESPI)を用いることにより、目標とした80N/mm²以上の圧縮強度を得た。
- (3)高炉スラグ微粉末を55~60%、シリカフェームを10%含有するBCH2を使用した高強度コンクリートに対し、

開発した高性能減水剤(ESPI)を用いることにより、目標とした100N/mm²以上の圧縮強度を得た。

- (4)流動保持剤としてFRを減水剤の10%程度使用することにより、高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリートの流動保持性の制御が可能となり、実施工に対応可能なフレッシュ性(流動保持性、Lフロー初速度)、強度発現性を得た。

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成による「省エネルギー革新技術開発事業/実用化開発/エネルギー・CO₂ ミニマム(ECM)セメント・コンクリートシステムの研究開発」の一環として、東京工業大学坂井悦郎教授をはじめ、(株)竹中工務店、鹿島建設(株)、(株)デイ・シイ、日鉄住金高炉セメント(株)、太平洋セメント(株)、日鉄住金セメント(株)および竹本油脂による共同研究として実施した。本研究に関わられた関係各位に紙面を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 米澤敏男, 坂井悦郎, 鯉淵清, 木之下光男, 釜野博臣: エネルギー・CO₂ ミニマム(ECM)セメント・コンクリートシステム, コンクリート工学, Vol. 48, No. 9, pp. 69-73, 2010. 9
- 2) Toshio Yonezawa, Etsuo Sakai, Kiyoshi koibuchi, Mitsuo Kinoshita, "High-Slag Cement and Structures for Substantial Reduction of Energy・CO₂", Proceedings, fib Symposium Stockholm, pp. 463-466, 2012. 6
- 3) 辻大二郎, 小島正朗, 黒田萌, 坂田昇: 高炉スラグ高含有セメントを用いた高強度コンクリートの基礎物性, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 145-150, 2013. 7
- 4) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, pp. 485-490, 2010. 7
- 5) 浅賀喜与志, 鄭然植, 鶴見敬章, 大門正機: 振動式粘度計による微粉末スラグペーストのレオロジー特性の測定, 石膏と石灰, Vol. 224, pp. 3-8, 1990. 1
- 6) 古澤邦夫: 新しい分散・乳化の科学と応用技術の展開, テクノシステム, 2006. 6
- 7) 木之下光男, 黒田萌, 橋本学, 松下哲郎: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリート用多機能混和剤の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 121-126, 2013. 7