

[36] 急結剤を添加した場合の高炉セメントの凝結、硬化性状

近藤光明（新日鐵化学株式会社戸畑製造所 セメント部）

富沢年道（新日鐵化学株式会社技術研究所）

正会員 ○永淵 強（新日鐵化学株式会社技術研究所）

正会員 近田孝夫（新日鐵化学株式会社 本社 セメント部）

1. まえがき

近年、NATM工法における一次履工などに吹付けコンクリートが施工されるケースが増大している。吹付けコンクリートに求められる性能は、急硬性、強度発現性、粉塵抑止性などが代表的であり特に、急硬性が重要視され、その観点から急結剤が使用される場合が多くなっている。

国内においても数種類の急結剤が市販されているが、それらの作用および特性については不明な点が多く、また普通ポルトランドセメント以外のセメントとの組み合わせについては報告がなされていない現状である。

筆者らは、高炉セメントの特性把握の一環として、急結剤を添加した場合の凝結、硬化性状について普通ポルトランドセメントと比較実験を行ない、その結果、同等あるいは優れた性状を有することが判明した。

本報告は、実験結果を報告し、それについての若干の考察を加え、高炉セメントの特性に関する一資料を提供しようとするものである。

2. 実験概要

2-1 使用材料

本実験には、市販されている高炉セメントB種と普通ポルトランドセメントを使用し、各々5銘柄9品種（B-1～9と略記）、6銘柄7品種（N-1～7と略記）であり、その化学成分を表-1に示す。

急結剤は、市販されているもののうち代表的な3銘柄3品種を選択したが、2品種は、炭酸ソーダおよびアルミン酸塩を主成分とし、残り1品種は、カルシウムアルミネート鉱物を主成分とするものであって、

各々急結剤A, B, Cと略称する。

2-2 配合および練り混ぜ

実験はすべてペーストで行ない、急結剤の添加率は一般的添加率である5%とし、水/結合材（セメント+急結剤）比は一般的には30~40%であるが、この水比では硬化が早く成型困難であったため、種々検討の結果47.6%とした。

吹付け機での練り混ぜをモデル化することははなはだ困難であるため、ある程度均一な練り混ぜが可能であり、かつ実機での練り混ぜにより近似させるべくホバートミキサーによる10秒間の練り混ぜとした。

すなわち、急結剤とセメントを充分ドライミックスし、ホバートミキサーに予め水を入れて低速で回転させながら、その混合試料を投入して投入完了後10秒間練り混ぜた。

2-3 凝結実験

JIS-R5201に準じて、混り練り後すばやくペーストをコーンに詰め、ピカー針標準棒の貫入値を測定した。貫入値 2.0mmとなった時点を硬化と定義し、ホバートミキサーへの試料投入完了後から硬化

表-1 各種セメントの化学成分

項目 セメント名	Ig.loss (%)	Insof (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Mn ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	TOTAL (%)
B-1	0.8	0.3	25.9	10.9	1.5	53.9	3.5	0.6	2.2	99.6
B-2	0.7	0.1	26.4	9.6	1.6	53.6	3.8	0.2	2.1	99.0
B-3	0.9	0.3	26.2	9.3	2.0	54.3	3.5	0.3	2.4	99.2
B-4	0.7	0.2	26.3	10.1	1.6	54.0	3.4	0.5	2.2	99.0
B-5	0.9	0.6	25.5	7.7	2.2	56.5	2.7	0.5	2.0	99.1
B-6	0.8	0.1	26.3	9.2	2.0	54.5	3.9	0.3	2.6	99.7
B-7	1.0	0.2	26.8	11.1	1.7	51.8	4.0	0.2	2.5	99.3
B-8	1.0	0.2	26.7	9.8	1.7	52.2	2.7	0.5	2.3	99.0
B-9	0.7	0.2	26.6	9.8	1.6	54.5	3.0	0.6	2.4	99.4
N-1	0.4	0.2	22.8	6.1	3.0	63.5	1.4	0.1	1.7	99.2
N-2	0.7	0.2	21.9	5.8	2.9	63.7	1.4	0.2	2.2	99.0
N-3	0.7	0.2	21.8	5.5	2.9	63.8	1.8	0.6	1.8	99.1
N-4	0.8	0.1	22.1	5.5	2.8	64.1	1.4	0.3	2.1	99.2
N-5	0.6	0.1	22.1	5.3	3.0	64.5	1.4	0.4	1.8	99.2
N-6	0.6	0.1	22.2	5.9	2.6	63.7	1.6	0.2	2.2	99.1
N-7	0.7	0.1	22.1	5.6	2.9	64.1	1.1	0.2	2.3	99.1

までの時間をもって、凝結（急硬性）の判定基準とした。

また、貫入値 2.0mmとしたのは、硬化にかなり時間を要するものもありフリージングによって貫入面が沈下し、貫入値 0mmであってもピカー針の指標が 0 とならないためである。

一方、貫入値 2.0mmの時点ではコーンを引き上げてもペーストは落下せず、十分な附着性を示すものと考えられる。

なお、実験は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 5\% \text{RH}$ の恒温恒湿室内で行った。

2-4 圧縮強度実験

実験は2-3と同様、恒温恒湿室

内で行ない練り混ぜ後即座に $\phi 5 \times 10 \text{cm}$ の型枠に詰め、テーブルバイブレーターで5秒間締め固めた。供試体は成型後6時間で脱型し、載荷材令まで 20°C 湿空養生とした。

載荷材令は6時間、1日、7日、28日とし、一軸圧縮試験により破壊強度を求めた。

3. 実験結果

3-1 凝結実験結果

各種セメントについて、急結剤 A, B, Cを添加した場合の、ホバートミキサーへの試料投入完了後からの経過時間とピカー針標準貫入値との関係を各々図-1~3に示し、貫入値 2.0mm到達時間を表-2に示す。

これらの図および表から、高炉セメントB種、普通ポルトランドセメントとも、かなりのバラツキを示しているが前者のバラツキは後者のその範囲内であり、またいずれの急結剤の場合も、総体的に高炉セメントB種の方が硬化が早い傾向であり、急結剤を添加した場合の急硬性については、普通ポルトランドセメントと比較して高炉セメントB種は同等もしくは、それ以上であると考えられる。

一方、このバラツキについては、本実験範囲内ではセメントの化学成分との相関は見い出されず、セメントの焼成、冷却方法ならびに原材料の違いが原因と思われるが、セメント鉱物および石コウの形態に差が生じそれらの溶解性や反応性が異なる為と推察される。

また、各々の急結剤の作用が異なるようであり、 $A < B < C$ の順で急硬性が勝る傾向である。

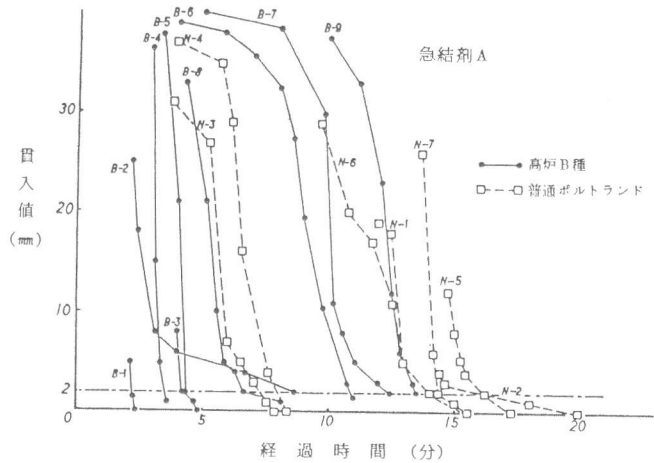


図-1 貫入値と経過時間との関係

表-2 貫入値 2.0mm 到達時間(秒)

セメント名	急結剤A	急結剤B	急結剤C
B-1	132	120	48
B-2	359	72	56
B-3	251	154	41
B-4	210	90	59
B-5	258	258	49
B-6	653	132	54
B-7	744	179	50
B-8	396	—	38
B-9	810	—	37
N-1	840	222	95
N-2	972	594	41
N-3	435	136	34
N-4	477	108	36
N-5	972	372	47
N-6	840	312	62
N-7	864	324	68

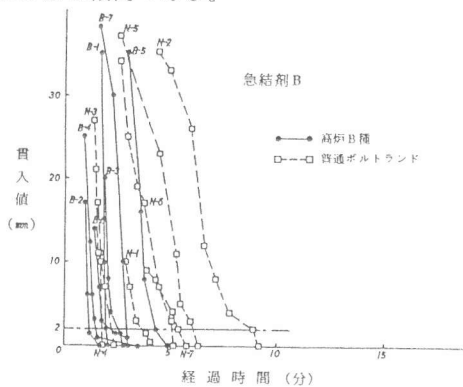


図-2 貫入値と経過時間との関係

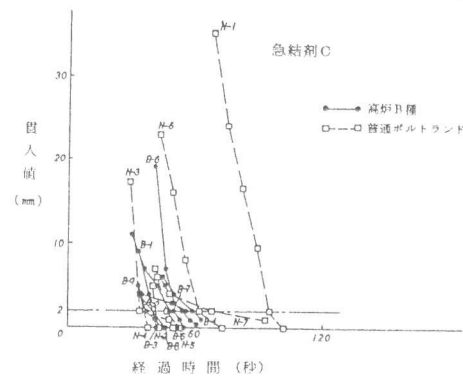


図-3 貫入値と経過時間との関係

3-2 圧縮強度実験結果

各種セメントの急結剤A, B, Cを添加した場合のB-1~9およびN-1~7の圧縮強度について各材令ごとの最大値, 最小値ならびに平均値を図-4~6に示す。

これらの図より、凝結実験の場合と同様かなりのバラツキを示しており、平均値は、いずれの急結剤の場合も、7日以前の初期材令において高炉セメントB種の方が低い強度を示しているが、その差は小さくバラツキを考慮すれば大差ないと言える。一方、急結剤A, Bの場合、28日材令において、高炉セメントB種の方が強度が高くなる傾向であり、急結剤Cと作用が異なることも伺える。

しかし、総体的に、バラツキを考えれば、急結剤の種類および材令にかかわらず、急結剤を添加した場合の高炉セメントB種の強度発現性は、普通ポルトランドセメントのそれと大差ないと考えられる。

また、平均的には、各材令とも急結剤の違いによる強度差は小さく、一般的に急結剤を添加すると無添加の場合に比して強度が低下することが知られているが、セメントの強度発現に及ぼす影響に顕著な差はないと思われる。

4. 急結剤の急硬作用に関する実験的考察

本実験において、急結剤の作用についての考察的実験として急硬性という観点から、セメント中の C_3A と石コウに着目してX線回析を行なった。すなわち、合成 C_3A 、純葉の二水石コウ、急結剤の3者を本実験の普通ポルトランドセメントの場合の比率に近似させて2:1:1.5に配合し、水/結合材比40%で練り混ぜ、1.5時間後の硬化物のX線解析を行なった。その結果を図-7に示す。

急結剤の急硬作用についての報告はあまりなされていないが、例えば、 $\cdot K_2CO_3$ は石コウと反応して $K_2SO_4 \cdot 3K_2CO_3 \cdot 2CaCO_3 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ などの塩(不溶性であって硬化の補助となる)を生成して石コウは凝結遅延の役目を果たさなくなり、 C_3A が急激に反応して急硬に至るとし Na_2CO_3 も同様の作用を有する。¹⁾ アルミン酸塩は、 C_3A と石コウとの水和反応を促進して急硬性を示す。²⁾ カルシウムアルミネート鉱物- $CaSO_4$ 系において、エトリンガイトを初期に生成し超速硬セメント混和材とすることができる。³⁾ などの報告がある。

図-7において、急結剤Aの場合、 $NaCa(CO_3) \cdot 5H_2O$ なる複塩とエトリンガイトが同定され、急結剤Cについては、エトリンガイトが同定され、かなり多量に生成していると思われる。一方、急結剤Bについても3者の割合を変化させると急結剤Aの場合と同様の複塩が同定され、エトリンガイトも同定された。また、純葉の二水石コウと Na_2CO_3 を水で練り混ぜるとやはり急硬性を示し、 $NaCa(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ が同定された。

以上より、急結剤A, Bの急硬作用は、石コウの凝結遅延効果をなくして C_3A の水和を促すとともにエトリンガイトを生成することにより、また、急結剤Cの急硬作用は、多量のエトリンガイトを生成することによるものと推察される。

この推論から、急結剤A, Bの作用に対する影響因子として SO_3 量、また、急結剤Cのそれは CaO 量があると予想され、同一クリンカーによってセメントを試製して凝結実験を行なった。すなわち、2-3と同一条件で、急結剤

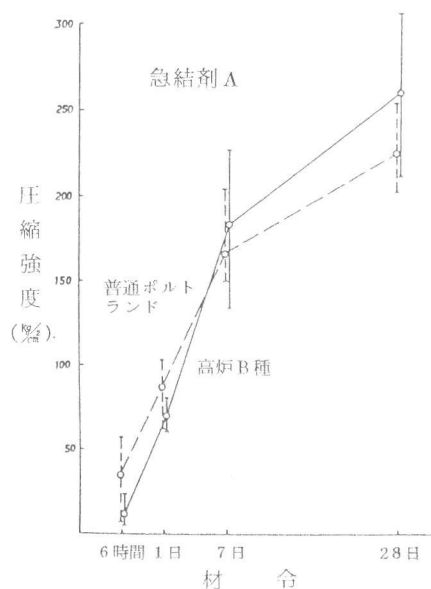


図-4 圧縮強度と材令との関係

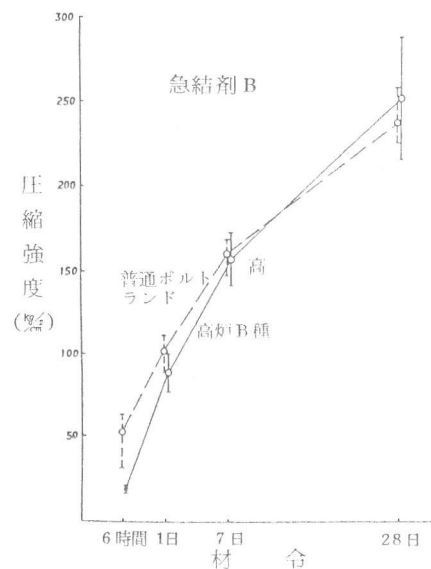


図-5 圧縮強度と材令との関係

A, Bについては、 SO_3 量を 1.0, 1.8, 2.2, 2.7, 3.7%としたセメントに添加し、急結剤Cについては SO_3 量を一定 (2.0%)にして、スラグを0, 30, 50, 60, 70%混入したセメントに添加して実験を行なった。それらの結果を貫入値 2.0mm到達時間を変数として図-8~10に示す。

これらの図より、急結剤A, Bについては、 SO_3 量の増加とともに、急硬性が勝り、急結剤Cについてはスラグ混入率が増加するほど、すなわちCaO量が減少するほど急硬性が勝る傾向である。

また、CaO量との関係については、液相中のCaO濃度が高いとモノサルフェートが卓越し、低いとエトリンガイトが卓越するという報告から類推されるところである。⁴⁾

したがって、以上のことから、高炉セメントの場合クリンカー粉に対する SO_3 量は普通ポルトランドセメントより多く、またCaO量は少ない為本実験で使用した急結剤の急硬作用に対しては有利と推察される。

5. 結論

普通ポルトランドセメントとの比較において、本実験範囲内では高炉セメントB種の方が急結剤の急硬作用に対して有利であり、また急結剤を添加した場合の強度発現性は大差ないと考えられる。

一方、急結剤の違いによって急硬性に差があるが、圧縮強度については材令によらず大差ないようであり急結剤の急硬作用と強度発現性に対する作用とは異なることが予想されるが、今後の検討課題であろう。

参考文献

- 1) E.Niel: "The Influence of Alkali-Carbonate on the Hydration of Cement," Proce of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo 1968
- 2) 能町ら: "吹付け用急結剤がセメントの発熱速度に及ぼす影響について" 日曹マスターズ研究所報, No.4, 1981
- 3) 中川: "セメント業界の研究動向", セラミックス, 9(10)1974
- 4) 近藤: "フランス, ベルギーのスラグ系セメント(2)", 窯業協会誌63(712), 1955

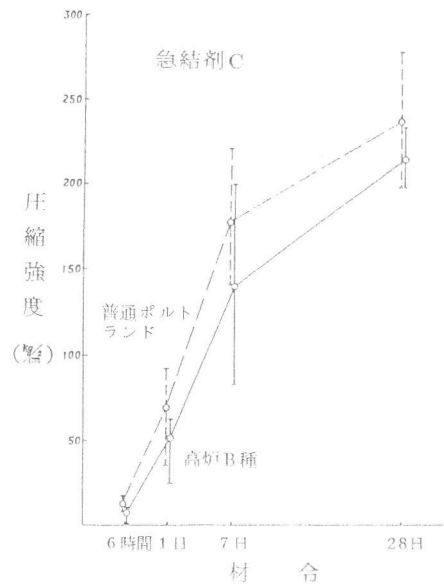


図-6 圧縮強度と材令との関係

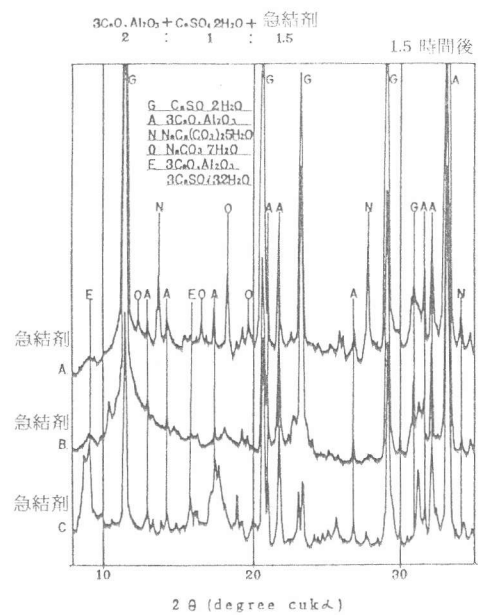


図-7 X線回折

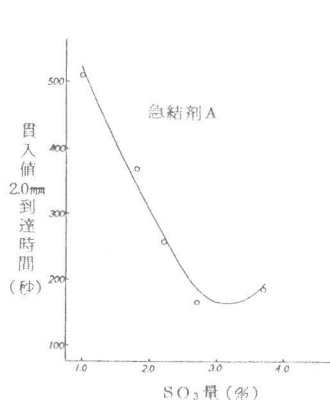


図-8 SO_3 量~貫入値2.0mm到達時間

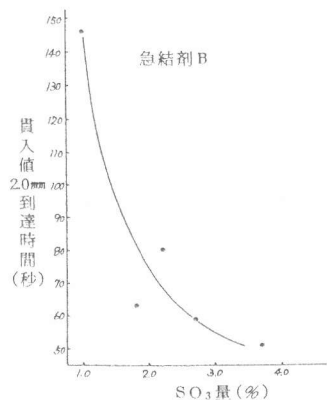


図-9 SO_3 量~貫入値2.0mm到達時間

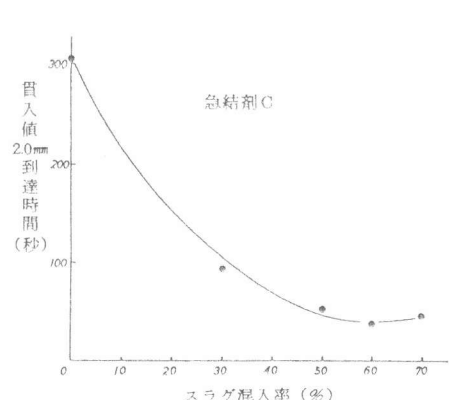


図-10 スラグ混入率~貫入値2.0mm到達時間