

論文 無機塩および有機酸塩系添加剤による高炉セメントを用いたコンクリートの強度特性および遮塩性に関する実験的検討

橋本 学^{*1}・水野浩平^{*2}・佐川桂一郎^{*3}・川上博行^{*4}

要旨：高炉セメントを用いたコンクリートの初期強度の発現性および遮塩性の向上を目的とした、高炉セメント用の無機塩および有機酸塩系添加剤に関する実験的検討を行った。その結果、圧縮強度について、添加剤を混和することで、材齢1日において3倍以上の強度発現性を有すること、環境温度10℃においても20℃の無混和のものと同程度であることが確認された。また、コンクリートの遮塩性に関して、添加剤を混和することで塩化物イオンの実効拡散係数が1/3以下となり、高い遮塩性を有することが確認された。今回実験で使用した添加剤は、特に、冬期施工時の初期強度の改善や遮塩性の確保に有効となり得ることが分かった。

キーワード：高炉セメント、添加剤、海洋コンクリート、初期強度、細孔構造、遮塩性

1. はじめに

高炉セメントは化学抵抗性、耐熱性、水密性およびアルカリシリカ反応抑制などに有効なセメントとして、100年以上の歴史を持つ混合セメントの一種である。最近では、普通セメントに比べCO₂の排出量が少ないことから、環境負荷低減の観点からも利用促進が図られている。上記に示した高炉セメントの特長を活かすものとして、海洋コンクリート構造物への適用に関して有効であり、これまでに、ドック、シーバース、海上橋、護岸など数多くの実績が認められる。

高炉セメントを使用したコンクリートは、海洋雰囲気環境条件のもと、水酸化カルシウムの溶脱を低減させ、硫酸塩に対する抵抗性を向上させるとともに、塩化物イオンや溶存酸素などの浸透に対する抵抗性が高くなり、鉄筋を保護する性能を向上させることができる。しかしながら、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ、初期の強度発現性が低いことから、十分な養生が行うことができない場合に、海水中に含まれる各種塩類がコンクリート表面付近の組織を弛緩させ、表面の劣化を生じさせる恐れがある。特に、冬期施工時には、養生期間を通常よりも長くする等の十分な配慮が必要になる。

さらに、コンクリート標準示方書[施工編]「寒中コンクリート」の章では、冬期施工時に用いるセメントの種類は、普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントを標準とする¹⁾ことが記載されており、冬期に高炉セメントが扱いつらい状況に置かれている。このような背景から、低温時や若材齢時での強度特性、耐久性を

改善・向上させる技術が望まれており、これらの技術開発によって、高炉セメントの汎用性がさらに広がるものと考えられる。

著者らは、クリンカ鉱物に由来する水和反応の促進に加えて、アルカリ性の刺激剤によって高炉スラグから溶出するSiO₂、Al₂O₃、CaO、MgOなどの水和反応である潜在水硬性に着目し、その水和反応を促進させ、セメントペースト相の水和生成物の緻密化を図るための検討²⁾を進めている。本論文では、高炉セメント用に開発した添加剤について、コンクリートに適用した際の強度特性、遮塩性の向上効果に関する実験的検討を行った。

2. 無機塩および有機酸塩系添加剤

高炉スラグは、高石灰アルミノシリケートガラス質であり、注水直後にCa²⁺が溶出し、その表面に透過性の低い不定形のASH₆膜を形成する。この膜が高炉スラグ粒子への水の浸透および粒子からのイオンの溶出を抑制するため水和が進行しない。しかし、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)や水酸化ナトリウム(Na(OH))といったpH12以上の強アルカリの刺激剤を用いることで、高炉スラグにOH⁻が吸着し、スラグのガラス質を構成している不規則な-O-Si-O-Al-O-の3次元網状構造体の鎖状結合が切断される。その際に、網状構造内に取り込まれていたCa、Mg、Alなどのイオンが溶出し、けい酸カルシウム水和物やアルミン酸カルシウム水和物を生成して硬化する、いわゆる潜在水硬性を示す⁴⁾。

本検討で使用した添加剤は、無機塩および有機酸塩の複合体からなる水溶液であり、けい酸カルシウム(C₃S)

*1 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

*2 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 研究員 工修

*3 花王(株)テクノケミカル研究所 第1研究室 理修

*4 花王(株)テクノケミカル研究所 第1研究室 工修

および間隙相の水和反応を促進させつつ、カルシウムイオンとけい酸イオンとの間に錯体を形成することで、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性を促進させることができる。それに伴い、セメントペースト相の細孔構造を緻密化させ、特に、高炉セメントを用いたコンクリートの材齢初期の強度増進を図ることができるものと考えた。以降に実験概要について述べる。

3. 実験概要

前述のとおり高炉セメントは、遮塩性や耐海水性に対して有効なセメントとされており、今回の実験では、その特性を活かすことのできる海洋コンクリートを対象として検討した。さらに、実験では冬期施工を想定し、環境温度 10°C の条件においても併せて検討した。

3.1 使用材料およびコンクリートの配合

表-1 セメントの物性値

品 質	種 類	高炉セメント B 種 JIS R 5211	
		JIS 規格値	物性値
密 度	g/cm ³	—	3.04
比表面積	cm ² /g	3000 以上	4030
凝 結	水量 %	—	29.0
	始発 h-min	60min 以上	2-50
	終結 h-min	10h 以下	4-00
安定性	パット法	良	良
	3d	10.0 以上	21.4
圧縮強さ (N/mm ²)	7d	17.5 以上	35.9
	28d	42.5 以上	62.5
	酸化マグネシウム	6.0 以下	3.65
化学成分 (%)	三酸化硫黄	4.0 以下	2.26
	強熱減量	5.0 以下	1.56
	塩化物イオン	—	0.010

表-2 使用材料

材 料	記号	摘 要
水	W	水道水
セメント	BB	高炉セメント B 種,密度:3.04g/cm ³
細骨材	S	砕砂 八王子美山産,密度:2.63g/cm ³ 粗粒率:2.96, 君津吉野産, 密度:2.60g/cm ³ 粗粒率:1.67
粗骨材	G	砕石 青梅産,2010,密度:2.65g/cm ³ 実積率:63.1%, 青梅産 1005,密度:2.64g/cm ³ 実積率:61.9%
混和剤	Ad1	AE 減水剤(主成分:ポリカルボン酸型特殊界面活性剤および天然樹脂酸塩誘導体)
	AE	AE 剤(主成分:変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤)
添加剤	Ad2	無機塩および有機酸塩の複合体

表-3 コンクリートの配合

試験ケース	W/C (%)	s/a (%)	空気量 (%)	スランブ (cm)	単位量 (kg/cm ³)						
					W	BB	S	G	Ad1 C×%	AE* (A)	Ad2 C×%
リファレンス	45.0	43.0	4.5	15.0	165	367	758	1009	0.30	3.0	-
添加剤あり	45.0	43.0	4.5	15.0	165	367	758	1009	0.30	0.5	1.20

*1A=C×0.001%

表-4 実験項目

項 目	実験方法	摘 要
水和熱	JIS R 5203	溶解熱方法による
スランブ	JIS A 1101	15.0cm
空気量	JIS A 1128	4.5%
練上がり温度	温度計による	10°C,20°C
凝結試験	JIS A 1147	10°C,20°C
ブリーディング	JIS A 1123	10°C,20°C
圧縮強度	JIS A 1108	20°C:1,3,7,28,56,91,182 日
		10°C:12,3,7,28,日
静弾性係数	JIS A 1149	20°C:1,3,7,28,56,91,182 日
		10°C:12,3,7,28,日
電気泳動試験	JSCE-G571-2013	3,7 日
細孔径分布	水銀圧入法	3,7,28 日

実験では高炉セメント B 種を使用し、使用したセメントの物性値を表-1 に示す。また、使用材料を表-2 に、コンクリートの配合を表-3 に示す。海洋コンクリートを想定していることから、水セメント比は W/C=45% として検討した。検討した配合は、添加剤なしの「リファレンス」のケースと、添加剤 (Ad2) を混和した「添加剤あり」の 2 ケースについて検討を行った。AE 減水剤 (Ad1) は、ポリカルボン酸を主成分とする一般市販品のものを使用し、添加剤は、セメントの質量に対し C×1.2wt% を混和した。空気調整剤 (AE) は、練上がり時の空気量が 4.5% となるように添加量を調整した。

3.2 実験概要

実験項目の一覧を表-4 に示す。圧縮強度および静弾性係数の測定材齢は、初期材齢に加え、環境温度 20°C の条件では長期材齢 (91 日および 182 日) についても確認した。セメントの水和熱は JIS R 5203 の溶解熱方法により算出した。電気泳動試験は JSCE-G571-2013 に従い、材齢 3 日、7 日にて実施した。細孔構造は水銀圧入式のポロシメータ (S 社製、オートポア型) にて材齢 3 日、7 日および 28 日にて測定した。

練混ぜは容量 100L の強制二軸式ミキサを用い、練混ぜ時間は、全材料投入後、90 秒とした。添加剤 (Ad2) は、AE 減水剤 (Ad1) や AE 剤 (AE) と同様に、予め計量したものを練混ぜ水の一部として混和した。

4. 実験結果

4.1 フレッシュ性状

表-5 フレッシュ性状試験の結果

試験ケース	スランプ (cm)	空気量 (%)
リファレンス	15.0 (11.5)	4.6
添加剤あり	14.0 (11.0)	3.5

()は静置 30 分後の値

(1) スランプおよび空気量

環境温度 20℃のときのフレッシュ性状試験の結果を表-5 に示す。AE 減水剤を同一の添加量とした場合、スランプはリファレンスの 15.0cm に対し、添加剤ありでは 14.0cm となり、同程度の値であった。また、空気量が $4.5 \pm 1.0\%$ の範囲に収まるように AE 剤の添加量を調整したところ、AE 剤の添加量はリファレンスの 3.0A (空気量: 4.6%) に対し、添加剤ありでは 0.5A (空気量: 3.5%) となった。これは添加剤の有する空気連行性によって、AE 剤の添加量が低減したものと考えられる。

スランプの経時変化を静置 30 分にて測定したところ、リファレンスの 11.5cm に対し、添加剤ありでは 11.0cm となり、経時 30 分においても同程度の結果が得られた。この理由として、添加剤には有機酸塩が含まれることから、早強性に加え、副次的に減水効果と界面活性作用を有しているものと推察される。その減水効果によって、注水後 1 時間程度であれば、水和の促進効果よりも減水効果の方が卓越したものと考えられる。

以上の結果より、添加剤を混和することで空気の連行性が認められるものの、フレッシュ性状に与える影響は小さいことが確認された。

(2) ブリーディング

ブリーディング試験の結果を図-1 に示す。最終ブリーディング量は環境温度が 10℃および 20℃ともに、リファレンスの $0.10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 程度に対し、添加剤ありでは $0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 程度となり、ブリーディング量が半減する結果が得られた。また、ブリーディングの終了時間について、環境温度 20℃はリファレンスの 300 分に対し、添加剤ありでは 270 分と 30 分低減した。10℃の場合では、リファレンスの 420 分に対し、添加剤ありは 360 分と 60 分低減し、20℃のリファレンスと比較しても、添加剤によってブリーディング量が低減し、ブリーディングの終了時間も同程度となる結果であった。

(3) 凝結特性

凝結試験の結果を図-2 に示す。凝結について環境温度 10℃および 20℃条件ともに、リファレンスに対して、添加剤ありのケースの始発と終結の時間が早くなることが確認された。10℃の添加剤ありのケースでは、終結が 11 時間 30 分であり、10℃のリファレンスの 16 時間に対し、5 時間程度終結の時間が早くなり、20℃のリファレンスとの比較では 8 時間 30 分に対し、3 時間程度遅くなる結果であった。

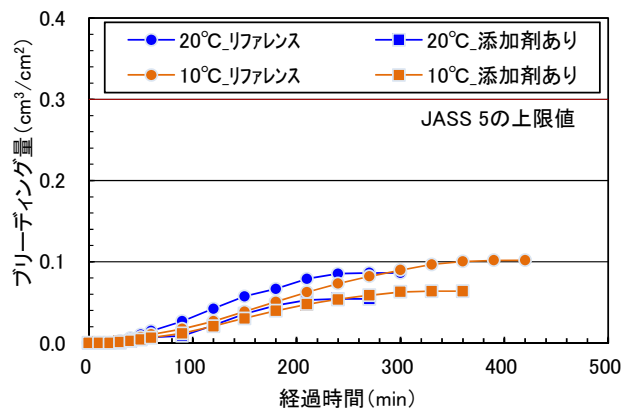


図-1 ブリーディング試験の結果

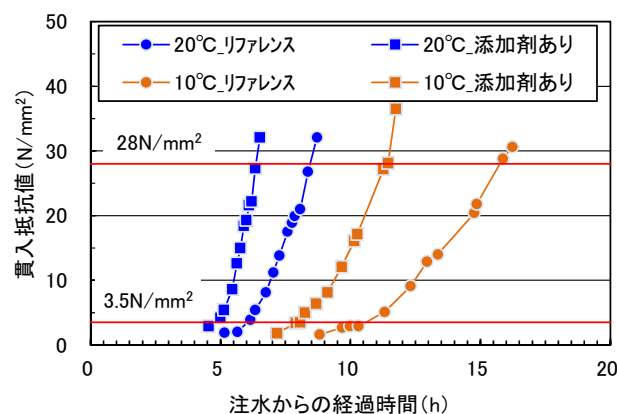


図-2 凝結試験の結果

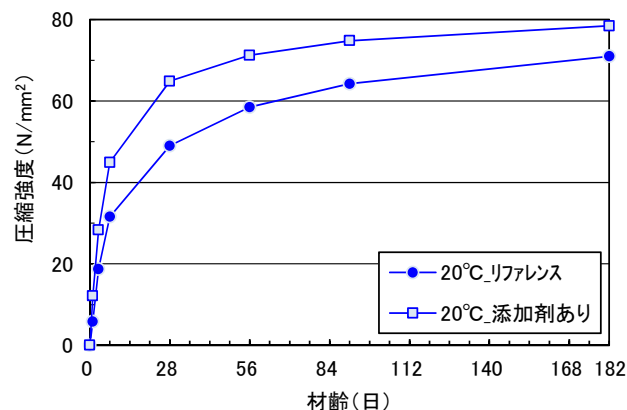


図-3 材齢と圧縮強度の関係 (20℃)

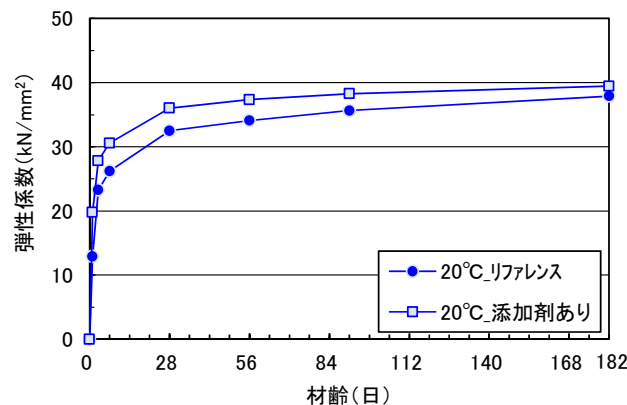


図-4 材齢と静弾性係数の関係 (20℃)

環境温度 20℃のときの材齢と圧縮強度の関係を図-3に、材齢と静弾性係数の関係を図-4に示す。圧縮強度は、材齢 1 日におけるリファレンスの 5.9N/mm² に対して、添加剤ありのケースでは 12.1N/mm² が得られており、リファレンスに対する強度比で 2 倍以上の強度増進が認められた。また、材齢 182 日においては、リファレンスの 71.0N/mm² に対し、添加剤ありで 78.5N/mm² となり、リファレンスに対する強度比で 1.1 倍程度と材齢初期に比べ強度差が小さくなる傾向を示した。

静弾性係数については、圧縮強度の結果と同様に、添加剤ありのケースではリファレンスに対して、大きくなる傾向を示した。材齢 1 日時点のリファレンスの静弾性係数が 12.9kN/mm² に対し、添加剤ありでは 19.8kN/mm² となり、リファレンスに対する比で 1.5 倍程度であった。

次に、環境温度 10℃のときの材齢と圧縮強度の関係を図-5に示す。その際に、比較用として 20℃のリファレンスの結果についても併記する。また、図-6に環境温度 10℃と 20℃のリファレンスに対する 10℃のときの添加剤ありの強度比を示す。図より材齢 1 日における圧縮強度は、10℃のリファレンスの 1.17N/mm² に対して、添加剤ありでは 3.96N/mm² が得られており、10℃のリファレンスに対する強度比で 3 倍以上の強度増進が認められる。また、20℃のリファレンスとの比較においても、材齢 3 日のリファレンスに対する強度比で 0.9 となり、10℃環境下でも、材齢初期において十分な強度発現性を有していることが確認された。

添加剤を混和したときの強度増進効果について、セメントの水和熱より考察した。図-7に環境温度 20℃のときのリファレンスと添加剤ありの水和熱の比較を示す。
 (i) の水和熱の結果より、添加剤を混和することでエーライトの水和による第 2 ピークとモノサルフェートへの転化による第 3 ピークが、リファレンスに対して早まることが確認される。これによって、材齢初期の水和反応が促進され、強度が増進したものと考えられる。また、
 (ii) の水和熱の総量の結果より、第 2 ピークおよび第 3 ピークの水和熱が高くなったことで、水和熱の総量としても添加剤ありのケースはリファレンスと比較して大きくなっている。この傾向は 48 時間以降も同様となることから、材齢 28 日以降の材齢において添加剤ありのケースの強度が高くなった理由の一つとして考えられる。以上の結果より、添加剤を混和することで、セメントペースト相の水和反応が促進され、強度が増進したものと考えられた。

4.3 細孔構造

図-8に材齢 3 日、7 日および 28 日の環境温度 10℃のリファレンスと添加剤ありの細孔構造の比較を示す。また、20℃のリファレンスの結果についても併せて示す。

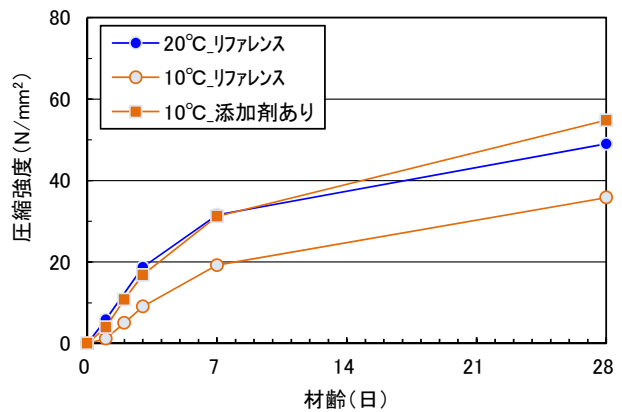


図-5 材齢と圧縮強度の関係 (10℃)

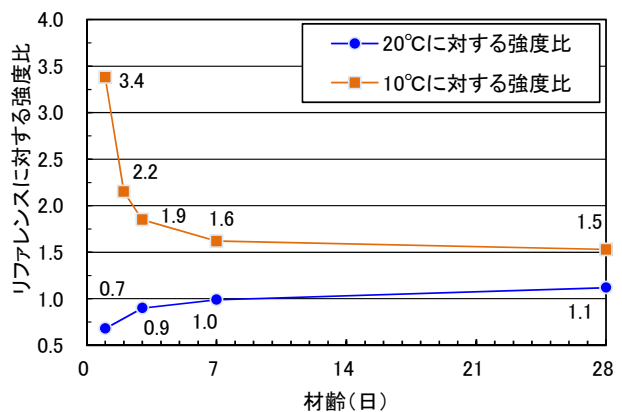
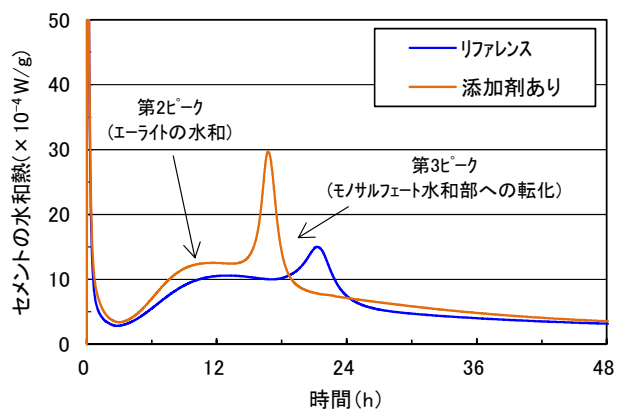
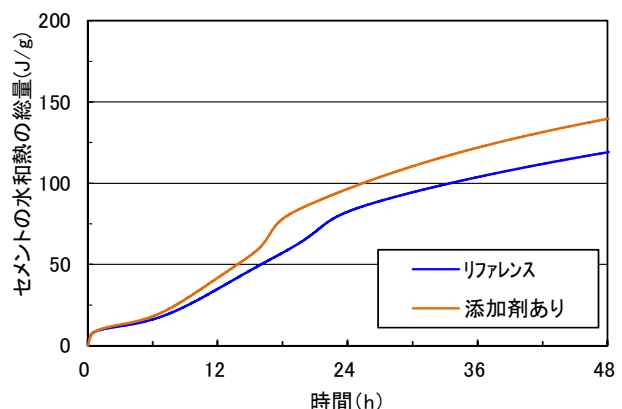


図-6 リファレンスに対する強度比

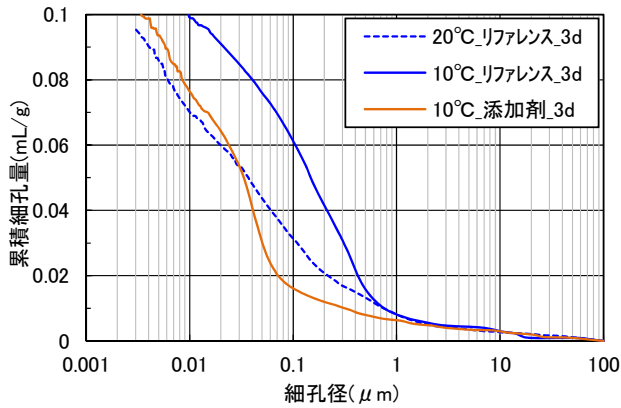


(i) セメントの水和熱

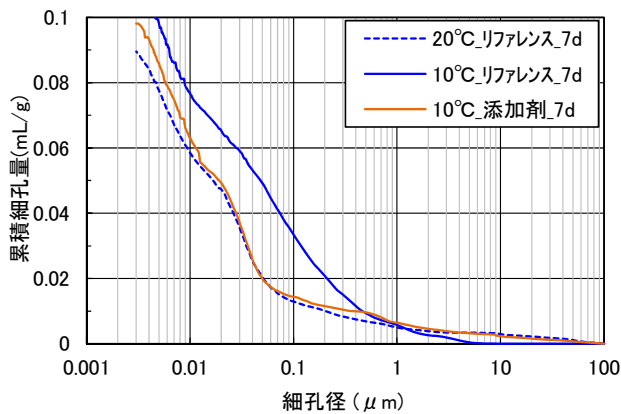


(ii) 水和熱の総量

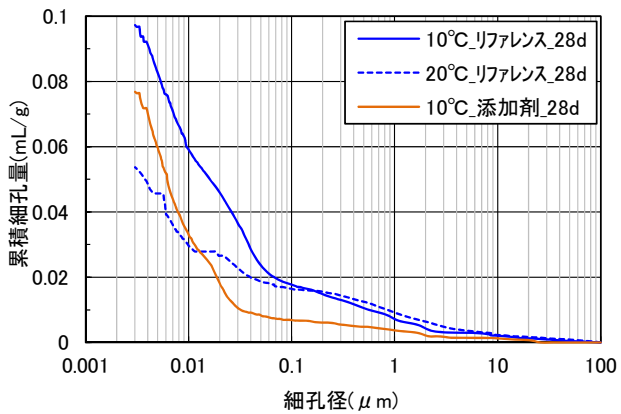
図-7 セメント水和熱の測定結果 (20℃)



(i) 材齢 3 日



(ii) 材齢 7 日



(iii) 材齢 28 日

図-8 材齢ごとの細孔径分布の比較

図より、10°Cおよび20°Cのリファレンス、10°Cの添加剤について、材齢の経過に伴い累積細孔量が少なくなっていることが確認される。また、材齢1日を除く20°Cでのリファレンスと10°Cの添加剤ありの比較において、累積細孔量としては同程度であるから、前述の圧縮強度と相関があるものと考えられる。そこで、累積細孔量と圧縮強度との関係について整理することとした。

図-9に0.01 μm以上の累積細孔量と圧縮強度の関係を示す。累積細孔量については既往の研究⁵⁾より、特に0.01 μm以上の累積細孔量と圧縮強度の関係に相関があるとされていることから、既往の研究に倣い結果を整理

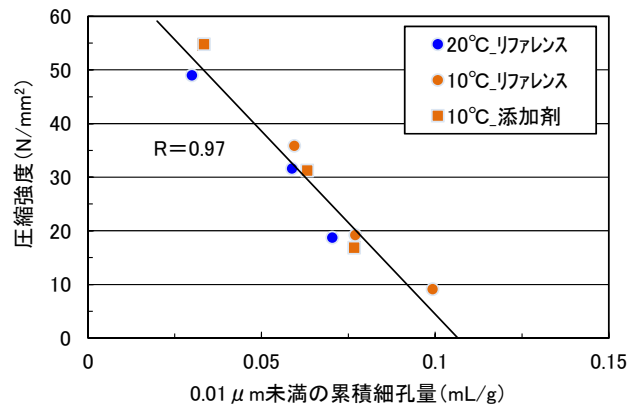


図-9 0.01 μm以上の累積細孔量と圧縮強度の関係

した。図より、0.01 μm以上の累積細孔量と圧縮強度の関係は、相関係数で0.97と高い相関が認められることが確認された。

以上の結果より、添加剤を混和することで水和生成物の細孔構造が緻密化し、圧縮強度が増進したものと考えられる。この効果は、環境温度10°Cの条件においても効果が得られることが、細孔構造からも確認された。

4.4 遮塩性

図-10に環境温度10°Cのときの材齢3日、7日のリファレンスと添加剤ありのケースについて、電気泳動試験の結果を示す。材齢3日の結果より、塩化物イオンの浸透が定常状態となるまでの期間は、リファレンスに対して添加剤ありのケースでは長くなる傾向が認められる。前述のように、添加剤によって水和生成物が緻密化したことで、塩化物イオンの流束が定常状態となるまでにある程度の期間を要したものと考えられた。

次に、塩化物イオン濃度の増加割合が定常状態となったときの傾きより、実効拡散係数を算出した。表-6に算出した塩化物イオンの実効拡散係数を示す。なお、材齢7日については定常状態に至っておらず、現在も測定中であることから、今回は材齢3日のみの結果を示す。材齢3日の塩化物イオンの実効拡散係数は、リファレンスの0.79 cm²/年に対し、添加剤ありのケースでは0.25 cm²/年で1/3以下となることから、高い遮塩性を有していることが確認された。

今回算出した塩化物イオン拡散係数について、既往の文献^{6),7),8),9)}と照らし合わせた結果を図-11に示す。既往の文献では材齢28日にて実験を開始しており、本実験では環境温度が10°Cの条件でかつ、材齢3日であることを鑑みると、添加剤の使用により、低温かつ材齢初期であっても高い遮塩性が得られるものと考えられる。

5. まとめ

高炉セメント用の添加剤について、コンクリートに適

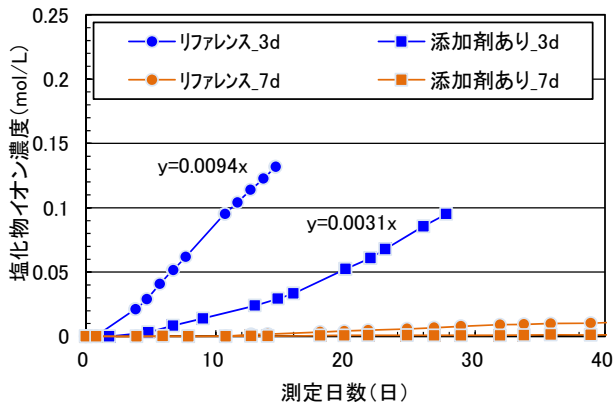


図-10 電気泳動試験の結果(10°C)

表-6 塩化物イオンの実効拡散係数(10°C, 材齢3日)

試験ケース	塩化物イオンの実効拡散係数 (cm ² /年)
リファレンス	0.79
添加剤あり	0.25

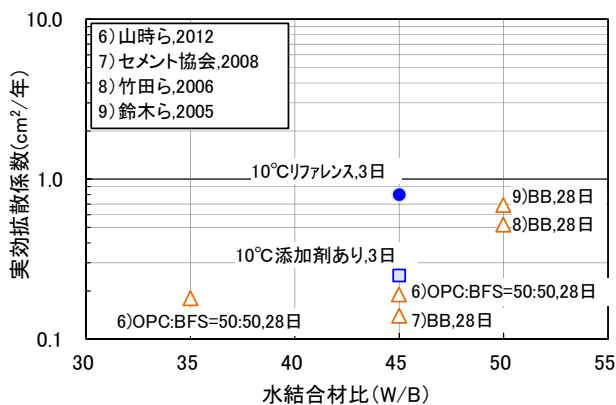


図-11 塩化物イオン実効拡散係数の既往の文献との関係

用した際の強度特性、遮塩性に関する実験的検討に關して以下の知見を得た。

- (1) コンクリートのフレッシュ性状は、添加剤を混和することで空気の連行性が認められるものの、リファレンスと同程度であり、フレッシュ性状に与える影響は小さいことが確認された。
- (2) コンクリートのフレッシュ性状に關して、ブリーディングは添加剤を混和することでリファレンスに対して半減すること、凝結時間についても早くなることが確認された。
- (3) コンクリートの圧縮強度について、添加剤を混和することで、材齢1日において3倍以上の強度発現性を有すること、環境温度10°Cにおいても20°Cのリファレンスと同程度であることが確認された。
- (4) コンクリートの細孔構造に關して、添加剤を混和することで、水和生成物の細孔構造が緻密化すること

が確認された。また、細孔構造のうち、0.01 μm以上の累積細孔量と圧縮強度には良好な相関があることが確認された。

- (5) コンクリートの遮塩性に關して、添加剤を混和することで塩化物イオンの実効拡散係数がリファレンスと比較して1/3以下となり、高い遮塩性を有することが確認された。

今回実験で使用した無機塩および有機酸塩系添加剤は、高炉セメントを用いたコンクリートに適用した際に、特に、冬期施工時のブリーディングの低減、凝結の促進、初期強度の発現性の向上、細孔構造の緻密化および遮塩性の向上などに有効となり得るものと考えられる。本実験で得られた知見をもとに、添加剤の実用化に向けて更なる検討を行っていく所存である。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書〔施工編〕寒中コンクリート, p.157, 2012年制定
- 2) 吉浪雄亮, 川上博行, 吉川洋平, 濱井利正：新規セメント用硬化促進剤の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.112-117, 2012
- 3) 川上博行, 長澤浩司, 佐川桂一郎：有機化合物のカルシウム/珪酸錯体形成能がC₃Sの水和反応に及ぼす影響, 第70回セメント技術大会講演要旨, pp.6-7, 2016
- 4) セメント協会：C&C エンサイクロペディア—セメント・コンクリート化学の基礎解説, pp.101-103, 1996
- 5) 水野浩平, 吉田亮, 梅原秀哲：高炉スラグ微粉末の置換率が異なるセメント硬化体の圧縮強度・透気係数と空隙構造の關係, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.523-528, 2015
- 6) 山時翔, 佐川康貴, 濱田秀則, 烏田慎也：高炉スラグ微粉末の粉末度およびコンクリートの水結合材比が実効拡散係数に及ぼす影響, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集, Vol.56, V-35, pp.793-794, 2012
- 7) セメント協会：各種セメントを用いたコンクリートの耐久性に關する研究, コンクリート専門委員会委員会報告ダイジェスト版, pp.63-78, 2008
- 8) 竹田宣典, 安田敏夫, 平田隆祥：電気泳動試験による表面保護材の塩化物イオン遮断性の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.965-970, 2006
- 9) 鈴木美樹, 長沼洋, 名和豊春：高浸透性を付与した表面改質剤がセメント硬化体の透水性および耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.829-834, 2005