

論文 無塩化物型凝結促進剤を用いたコンクリートの特性

露木 尚光^{*1}・梅村 靖弘^{*2}

要旨：高機能性を持たせたコンクリートでは、高性能 AE 減水剤、増粘剤、混和材の多量添加により凝結遅延の問題が生じる場合がある。この問題の解消には凝結促進剤の使用があり従来から塩化カルシウム (CaCl_2) が知られているが、鉄筋腐食の問題があり現在は使われていない。また、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 等のアルミニウムを含む化合物では、流動性が大きく低下して粘稠性がなくなるなどの欠点が生じる。本研究は、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) と硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) を主要成分とする無塩化物型凝結促進剤を提案し、凝結や流動性及び強度に与える影響などについて検討した。

キーワード：凝結促進剤、高性能 AE 減水剤、増粘剤、混和材、高流動コンクリート

1. はじめに

近年、高機能性コンクリートなどの要求が高まり、打設時においても種々の混和材の混和や混和剤の添加が不可欠である。その結果、混和材の配合量が多いと初期強度の立ち上がりが悪いなどの問題が生じ、型枠の脱型に時間がかかる場合が発生している。また、高性能 AE 減水剤、増粘剤、混和材の添加量によっては異常遅延を生じる場合もある^{1), 2)}。従来から凝結促進剤として塩化カルシウム (CaCl_2) が知られているが、鉄筋を腐食させるため現在は使われていない。また、ポルトランドセメントの促進剤としてアルミニウムを含む化合物、例えばアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) などがあるが、実際にこれを添加して混練すると流動性が急激に低下し粘稠性がなくなるなどの欠点が生じる。したがって、流動性をある程度確保しながら凝結を促進させることが望まれる。著者らは、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) と硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) を主要成分とする凝結促進剤を提案しており³⁾、本研究は、この凝結促進剤が増粘剤や混和材の種類が異なる高流動コンクリートの流動性、凝結性状及び強度に与える影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 無塩化型凝結促進剤

凝結促進剤は一級純薬の硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) と硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 及び 0.3% 濃度の過酸化水素水 (H_2O_2) から構成されている。硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) は含有するアルミニウムイオン (Al^{3+}) をセメントから溶出するカルシウムイオン (Ca^{2+}) と反応を起させ凝結を促進させるための添加剤であり、この $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中の SO_4^{2-} と H_2O_2 は Al^{3+} と Ca^{2+} の反応速度を緩和させ、急激な凝結の進行を弱め、流動性を確保するためのものである。硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) は、含有するバリウムイオン (Ba^{2+}) と流動性を確保するために使用した SO_4^{2-} を結合固定化させ、凝結遅延効果を弱めて、再度、凝結を促進させるための添加剤である。

2.2 使用材料

表-1 に使用した材料の一覧を示し、表-2 に使用した普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末とフライアッシュの化学成分を示す。

2.3 コンクリートの配合

本実験では、高性能 AE 減水剤と 2 種類の増粘剤を使用した高流動コンクリートとさらに混和

*1 日本大学 理工学部化学教室教授 工博 (正会員)

*2 日本大学 理工学部土木工学科助教授 博 (工) (正会員)

材として高炉スラグ微粉末またはフライアッシュを使用した高流動コンクリートへの凝結促進剤の適用性を検討した。高性能 AE 減水剤と増粘剤を使用した高流動コンクリートについての実験をシリーズ 1, 高性能 AE 減水剤と増粘剤及び高炉スラグ微粉末及びフライアッシュを使用した実験をシリーズ 2 とした。実験シリーズ 1 の配合を表—3 に実験シリーズ 2 の配合を表—4 に示す。実験シリーズ 1, 2 ともスランプフローは 65 ± 5 cm, 空気量 $4.5 \pm 1\%$ を目標値とした。凝結促進剤の主成分である硫酸アルミニウム (AS) と硝酸バリウム (BN) の添加割合は質量比 1:2 とした。実験シリーズ 1 では、増粘剤としてセルロースを使用した配合を US 系配合, ウェランガムを使用した配合を WS 系配合とした。実験シリーズ 2 では、増粘剤はセルロースを使用し、セメントにフライアッシュを内割り 30% 混和した配合を FAS 系配合, 同じく高炉スラグ微粉末を混和した配合を BSS 系配合とした。

2.4 流動性試験

コンクリートの練混ぜ方法は、セメントと高炉スラグ微粉末及びフライアッシュ、細骨材、増粘剤を 30 秒間空練し、水と高性能 AE 減水剤を入れてモルタルを 60 秒間練混ぜた後、さらに粗骨材を入れて 120 秒間練混ぜた。流動性試験としてスランプフロー試験を JIS A 1150 により行った。流動性の経時変化を練混ぜ直後、30、60 分経過ごとに測定した。

2.5 凝結試験

コンクリートの凝結試験は、JIS A 1147 によりプロクター貫入抵抗試験装置で行った。

2.6 圧縮強度試験

コンクリートの圧縮強度試験は、JIS A 1108 により行った。凝結促進剤添加による初期強度から長期強度への影響を調べるため、材齢 1 日、3 日、7 日、28 日、91 日での圧縮強度試験を行った。試験供試体は、材齢 1 日目に脱型後、試験材齢まで水中標準養生を行った。したがって、材齢 1 日の試験は脱型直後に行った。

表—1 使用材料

材料名	略号	備考
水	W	水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度=3.16g/cm ³ ブレーン値 3270cm ² /g
細骨材	S	陸砂 表乾密度=2.65g/cm ³ F.M.=2.45
粗骨材	G	碎石 表乾密度=2.71g/cm ³ F.M.=6.68
フライアッシュ	FA	密度=2.26g/cm ³ ブレーン値 3990cm ² /g
高炉スラグ微粉末	BS	密度=2.88g/cm ³ ブレーン値 4670cm ² /g
高性能AE減水剤	SP	ポリカルボン酸系(標準形)
増粘剤	VA	V1 セルロース V2 ウェランガム
	AE	AE
凝結促進剤	AS	硫酸アルミニウム 一級純薬
	BN	硝酸バリウム 一級純薬
	H	過酸化水素水 0.3%濃度

表—2 セメントと混和材の化学成分

種別	化学組成 (wt%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
C	21.2	4.8	3.0	64.5	1.6	0.5	2.1	0.3	0.4	0.2	0.2
FA	50.1	27.9	6.0	7.5	2.8	1.1	0.3	-	-	-	-
BS	31.6	14.7	0.2	41.4	7.2	0.2	2.0	0.9	0.2	-	0.2

表—3 コンクリート配合 (シリーズ1)

配合名	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤				凝結促進剤			
		W	C	S	G	SP (x C%)	AE (x C%)	VA1 (x W%)	VA2 (x W%)	AS (x C%)	BN (x C%)	H (x W%)	
US0	33	149	450	877	883	2	0.005	0.075	0	0	0	0	
US4										0.4	0.8	0.02	
US5										0.5	1		
US6										0.6	1.2		
US7										0.7	1.4		
US8										0.8	1.6		
WS0										0	0		0
WS4										0.4	0.8		0.02
WS5	0.5	1											
WS6	0.6	1.2											
WS7	0.7	1.4											
WS8	0.8	1.6											

表—4 コンクリート配合 (シリーズ2)

配合名	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)					混和剤			凝結促進剤				
		W	B			S	G	SP (x B%)	AE (x B%)	VA1 (x W%)	AS (x B%)	BN (x B%)	H (x W%)	
			C	FA	BS									
FAS0	33	149	315	135	0	839	868	2	0.005	0.075	0	0	0	
FAS4											0.4	0.8	0.02	
FAS5											0.5	1		
FAS6											0.6	1.2		
FAS7											0.7	1.4		
FAS8											0.8	1.6		
BSS0											0	0		0
BSS4											0.4	0.8		0.02
BSS5	0.5	1												
BSS6	0.6	1.2												
BSS7	0.7	1.4												
BSS8	0.8	1.6												

3. 実験結果と考察

3.1 流動性試験結果

図-1に実験シリーズ1で増粘剤としてセルロースを用いた配合(US系配合)に凝結促進剤を添加した場合のスランプフロー値の経時変化を示す。図中の値は凝結促進剤無添加の配合のスランプフロー値を100%とした場合の各添加率でのスランプフロー値の比率を示す。また、凝結促進剤(SA)の添加率は、硫酸アルミニウム(AS)の添加率をもって表記をする。また、図-2に増粘剤としてウェランガムを用いた配合(WS系配合)の場合を示す。US系配合の場合、練混ぜ直後において、SA添加率が0.4%では、無添加と同じスランプフロー値となった。添加率が0.5~0.8%では、同程度のスランプフロー値となり無添加と比較して約20%程度の低下となった。30分経過後では、添加率0.4%では、無添加と比較して約30%低下した。60分経過後では、

無添加と添加率0.4%が同じスランプフロー値となった。一方WS系配合の場合、練混ぜ直後において、添加率0.4%では、無添加と同じスランプフロー値となった。添加率が0.5%では無添加と比較して約10%低下し、0.6~0.8%では、同程度のスランプフロー値となり約20%程度の低下となった。30分経過後では、添加率0.4%は無添加と比較して約35%低下し、添加率0.5%は約45%低下となった。60分経過後では、無添加に対して添加率0.4%は約20%低下となった。図-3に実験シリーズ2でフライアッシュを混和した配合(FAS系配合)にSAを添加した場合のスランプフロー値の経時変化を示す。図中の値はSA無添加の配合のスランプフロー値を100%とした場合の各添加率でのスランプフロー値の比率を示す。また、図-4に高炉スラグ微粉末を混和した配合(BSS系配合)の場合を示す。

FAS系配合では、練混ぜ直後では、SA無添加

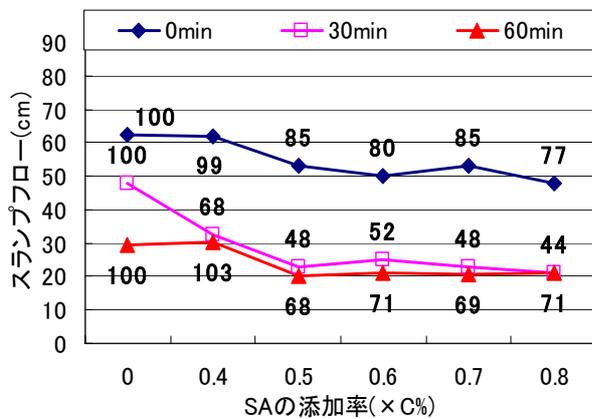


図-1 US系配合の流動性の経時変化

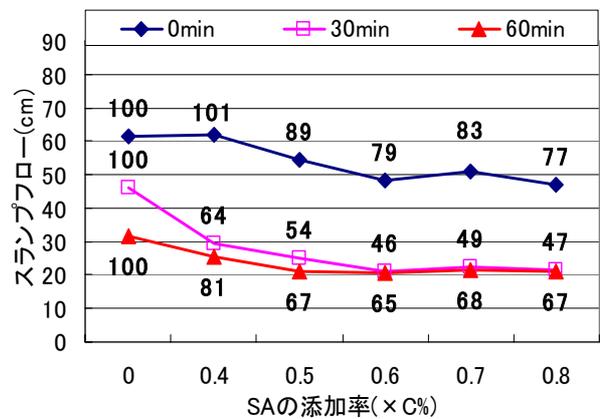


図-2 WS系配合の流動性の経時変化

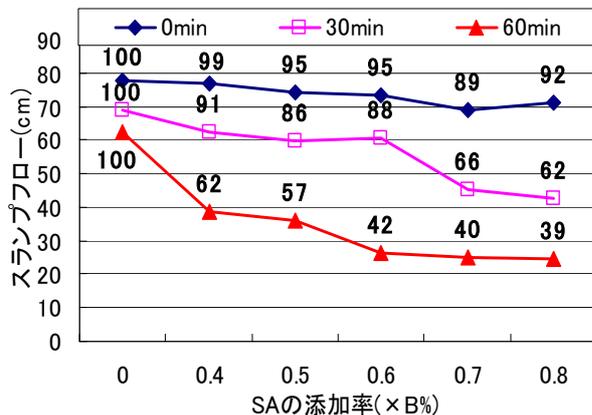


図-3 FAS系配合の流動性の経時変化

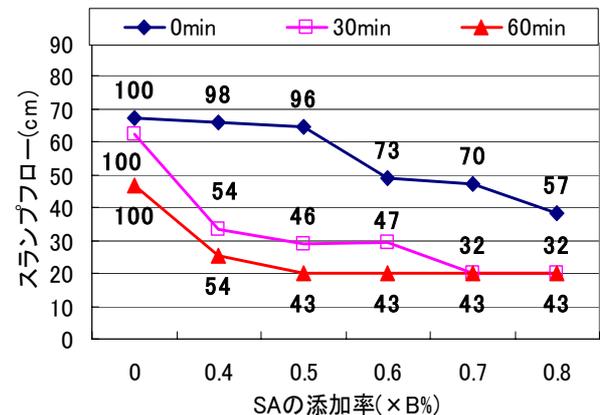


図-4 BSS系配合の流動性の経時変化

と比較して添加率 0.4%では同等のスランプフロー値となり、添加率が 0.5~0.8%では 5~10%程度のスランプフロー低下に止まった。30 分経過後においても、フライアッシュによるスランプフロー保持性能は良好で、添加率が 0.4~0.6%の範囲においても無添加と比較して 9~14%の低下に止まったが、添加率が 0.7%以上では約 40%と急激に低下した。60 分経過後では、SA 無添加と比較して、添加率が 0.4%、0.5%では無添加と比較して約 40%の低下となった。BSS 系配合では、練混ぜ直後では、SA 無添加と比較して添加率 0.4%、0.5%では無添加と同程度のスランプフロー値となった。しかし、添加率 0.6%以上では約 30%以上と大きく低下した。30 分経過後においては、添加率が 0.4~0.6%では約 50%と大きく低下した。以上の結果から、流動保持性能を改善する必要が認められ、今後の課題として、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) と硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) の適正添加割合を検討する必要性が認められた。

3.2 凝結試験結果

図-5 に実験シリーズ 1 でセルロースを用いた配合 (US 系配合) に凝結促進剤を添加した場合の凝結時間を示す。図中に示した値は凝結促進剤無添加の配合の凝結始発時間と終結時間を各々 100%とした場合の各添加率での凝結始発時間と終結時間の比率を示す。また、図-6 にウェランガムを用いた配合 (WS 系配合) の場合を示す。SA を添加しない場合の US 系配合と WS 系配合を比較すると、ウェランガムは凝結始発時間が 30 分程度早くなったが、終結時間は同じになり増粘剤の違いによる大きな影響は認められなかった。SA を添加した場合、凝結始発時間はセルロースよりもウェランガムが 8%早くなったが、終結時間は同じになった。両増粘剤とも SA の添加率にほぼ比例して凝結時間は短縮し、始発から終結までの時間は 30 分程度の差はあるが大きな変動はなかった。このことは、凝結始発から終結までのプロクター貫入抵抗値の増加率がほぼ一定であることを示しており、

凝結促進剤が凝結始発から終結までの水和硬化過程に影響を及ぼしていないことが推察される。SA の添加が 0.4%の場合では、無添加と比較して始発時間がセルロースでは 30%、ウェランガムでは 38%短縮した。

図-7 に実験シリーズ 2 でフライアッシュを混和した配合 (FAS 系配合) に凝結促進剤を添加した場合の凝結時間を示す。また、図-8 に高炉スラグ微粉末を混和した配合 (BSS 系配合) の場合を示す。添加率 0.4~0.6%では、FAS 系配合は BSS 系配合と比較して、始発時間が約 1.5 時間遅延した。しかし、始発から終結までの時間は約 2 時間となり同程度となった。さらに、FAS 系配合は、添加率 0.7%以上で始発から終結まで 1~1.5 時間遅延した。この原因としては、この凝結促進剤は、主成分となっている硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) のアルミニウムイオン (Al^{3+}) がセメントから溶出するカルシウムイオン (Ca^{2+}) と急速に反応して凝結を促進させており、 Ca^{2+} を急激に消費する。表-2 に示すようにフライアッシュと高炉スラグに含有するカルシウム量は各々 7.5%と 41.4%であることから、セメントをフライアッシュで内割り置換した場合には、水和反応で溶出する Ca^{2+} 量は減少する。したがって、凝結促進剤を 0.7%以上添加すると (Al^{3+}) と反応結合する (Ca^{2+}) が急速に不足して凝結が遅延したと考えられる。

3.1 節の流動性の結果と併せて考察すると、初期流動性を維持しながら、凝結促進効果として凝結終結時間を 30%短縮させ、一般的な一日作業時間である 8 時間以内に収めるには、US 系配合と WS 系配合および BSS 系配合では添加率を 0.4%、FAS 系配合では添加率を 0.5%にする必要がある。また、今後、流動保持性能を改善する必要性から、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) と硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) の添加割合を変化させた場合の凝結時間への影響についても検討していく必要がある。

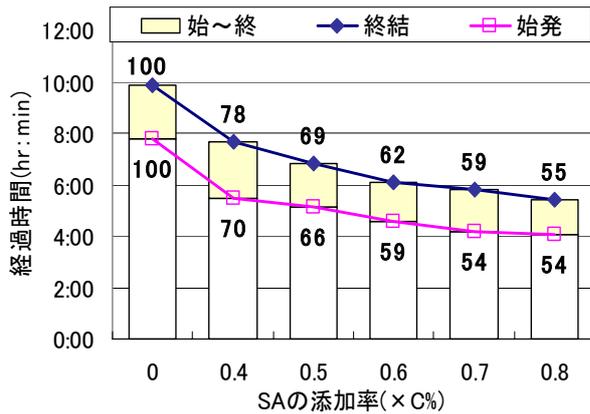


図-5 US系配合の凝結時間

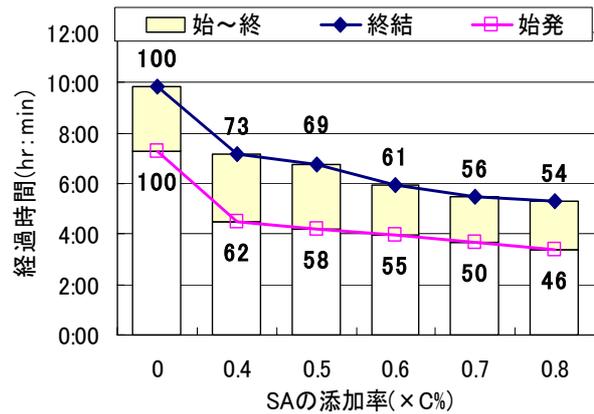


図-6 WS系配合の凝結時間

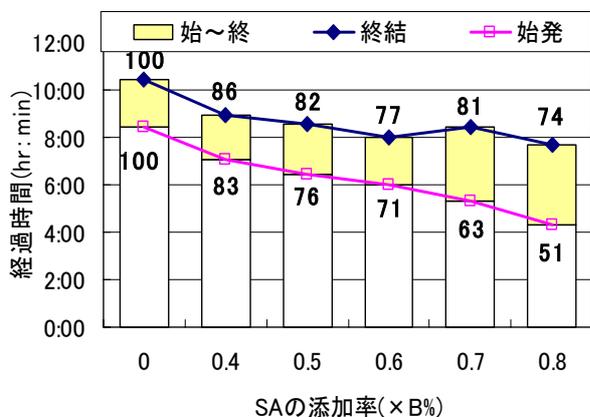


図-7 FAS系配合の凝結時間

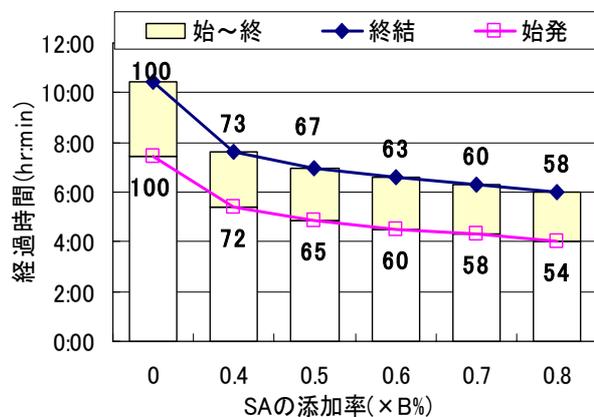


図-8 BSS系配合の凝結時間

3.3 圧縮強度試験結果

図-9に実験シリーズ1でセルロースを用いた配合(US系配合)に凝結促進剤を添加した場合の各材齢での圧縮強度を示す。図中に示した値は各材齢における凝結促進剤無添加の配合の圧縮強度を100%とした場合の各添加率での比率を示す。図-10にウェランガムを用いた配合(WS系配合)の場合を示す。さらに、図-11、図-12に実験シリーズ2でフライアッシュを混和した配合(FAS系配合)と高炉スラグ微粉末を混和した配合(BSS系配合)に凝結促進剤を添加した場合の圧縮強度を示す。US系配合、WS系配合はともに、材齢1日の圧縮強度は凝結促進剤添加率の増加に伴い低下した。しかし、材齢3日以降では強度低下への影響はなかった。また、FAS系配合においても同様な結果となった。これらの配合において材齢1日の強度が低下した理由としては、増粘剤系の配合ではセメ

ントから溶出する Ca^{2+} と増粘剤とが錯体を形成しセメント粒子表面に共沈体の被膜が形成され、初期強度発現が阻害されたものと推察される。さらに、FAS系配合では、セメントの一部がフライアッシュで置換され水和反応に必要な Ca^{2+} 溶出量が減少したことが要因といえる。BSS系配合は、材齢1日では強度が15~28%と増加したが、材齢3日以降は顕著な強度への影響はなかった。材齢1日強度が増加した理由として、高炉スラグ微粉末結晶が、フライアッシュよりもガラス化率が高く初期強度に関係する C_3A の水和生成物であるエトリンガイト(AFt相)とモノサルフェート(AFm相)の生成に必要な Al^{3+} を多く溶出したことと、さらにAFt相とAFm相の生成に必要な SO^{2-} が凝結促進剤から供給されたことが考えられる。

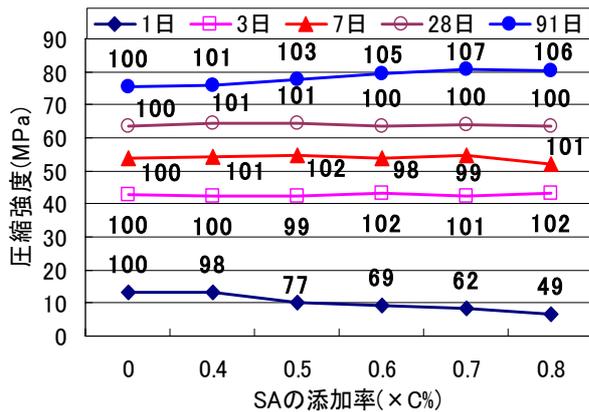


図-9 US系配合の圧縮強度

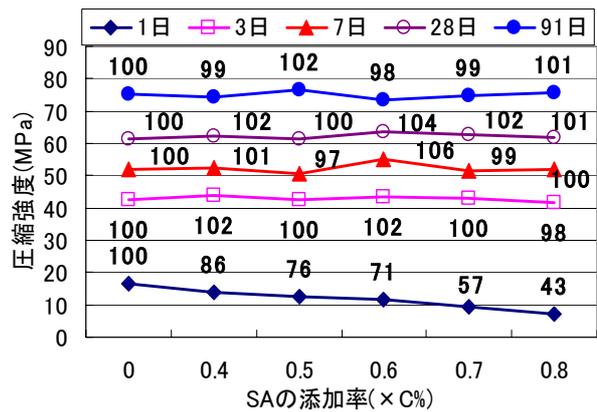


図-10 WS系配合の圧縮強度

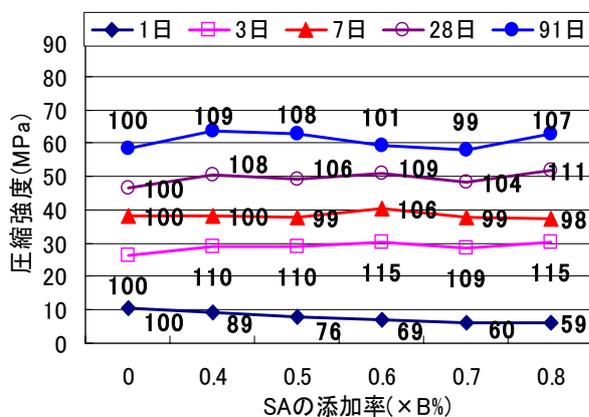


図-11 FAS系配合の圧縮強度

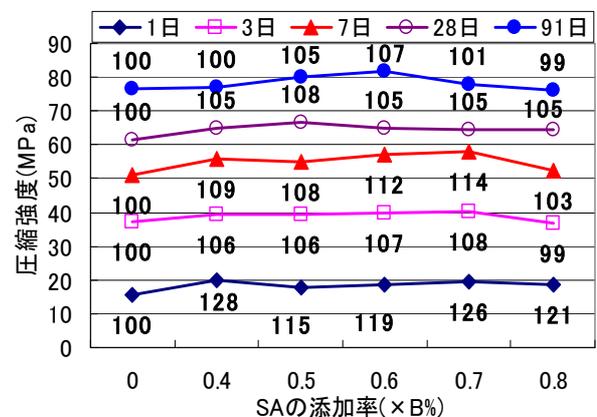


図-12 BSS系配合の圧縮強度

4. まとめ

今回提案した新規の無塩化型凝結促進剤を増粘剤のみまたは高炉スラグやフライアッシュを併用した一般の高流動コンクリートに適用した場合、凝結促進剤無添加のものと同等の初期流動性を確保しながら、約30%の凝結促進剤効果が得られた。しかし、流動保持性能に関しては、この凝結促進剤の主成分である硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3$)と硝酸バリウム($Ba(NO_3)_2$)の添加割合を調整し、保持性能を改善する必要性が認められた。また、増粘剤とフライアッシュの混和した場合、凝結促進剤添加量の増加とともに材齢1日強度が低下しており、この原因を調査し改善する必要性が認められた。

謝辞

本研究の一部は、平成15年度文部科学省研究費補助金(基盤研究(C)(2), 課題番号15560501)により実施した。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート技術シリーズ15 高流動コンクリートに関する技術の現状と課題, pp.143-144, 1996.12
- 2) 土木学会：コンクリートライブラリー94 フライアッシュを用いたコンクリートの施工指針(案), pp.196-197, 1999.4
- 3) 斉藤佳之, 梅村靖弘, 露木尚光：高性能AE減水剤を用いたコンクリートの凝結促進に関する研究, セメント技術大会講演要旨, Vol.56, pp.74-75, 2002.5