論文　無塩化物型凝結促進剤を用いた高流動コンクリートの特性

梅村　靖弘[*1]・露木　尚光[*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。本研究は，塩化カルシウムに代わる凝結促進剤として，硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）と硝酸バリウム（$Ba(NO_3)_2$）を主要成分とする無塩化物型凝結促進剤を提案し，フライアッシュと高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートに適用した場合の凝結や流動性及び圧縮強度に与える影響について検討した。

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，高性能 AE 減水剤，増粘剤，混和材などの混和材料の使用が不可欠である。しかし，これら混和材料の種類の違いや配合組み合わせによっては大きく凝結遅延を生じ，さらに初期強度の立ち上がりが悪化し型枠の脱型に時間がかかるなどの問題が発生している [1), 2)]。これらの問題の解消には，従来から凝結促進剤の使用があり，塩化カルシウム（$CaCl_2$）が広く知られているが，鉄筋腐食の問題があり現在は使われていない。著者らは，硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）と硝酸バリウム（$Ba(NO_3)_2$）を主要成分とする無塩化物型凝結促進剤を提案しており [3)]，本研究は，この無塩化物型凝結促進剤をフライアッシュと高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートへ適用した場合の凝結や流動性及び圧縮強度に与える影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 無塩化物型凝結促進剤

無塩化物型凝結促進剤（SA）は一級純薬の硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$：AS）と硝酸バリウム（$Ba(NO_3)_2$：BA）から構成されている。フレッシュコンクリート中において，AS 中のアルミニウムイオン（Al^{3+}）はセメントから溶出するカルシウムイオン（Ca^{2+}）と反応し，急激に凝結反応を促進させ，一方，硫酸イオン（SO_4^{2-}）はその凝結促進反応を抑制し，フレッシュコンクリートの初期の流動性を保持させるものである。さらに BA 中のバリウムイオン（Ba^{2+}）は，凝結遅延作用をもつ SO_4^{2-}と徐々に結合し，硫酸バリウム（$BaSO_4$）として SO_4^{2-}を固定化させ，凝結反応を徐々に加速させるためのものである。

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（C）とフライアッシュ（FA）及び高炉スラグ微粉末（BS）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（SP）と増粘剤（VA）を使用した高流動コンクリートへの SA の適用性に関する実験をシリーズ 1，同様に SP と VA 及び FA を使用した実験をシリーズ 2 とした。さらに，SP と VA 及び BS を使用した実験をシリーズ 3 とした。各実験シリーズの配合を**表－3**，

*1 日本大学　理工学部土木工学科助教授　博（工）(正会員)
*2 日本大学　理工学部一般教育学科化学教室教授　工博　(正会員)

表－４，表－５に示す。実験シリーズ 2 における FA 置換率は 15%と 30%とした。実験シリーズ 3 における BS の置換率は 30%，50%，70%とした。SA の主成分である AS と BA の添加割合は質量比 1：1.5 とした。また，比較対照の凝結促進剤として亜硝酸カルシウム（$Ca(NO_2)_2$：CN）を取り上げた。実験シリーズ 1 において，基準となる SA 無添加の配合 PLS0 におけるスランプフローは 65±5cm，空気量は 4.5±1%を目標値とした。実験シリーズ 2，3 における SA 無添加の配合は，配合 PLS0 を基準にして，そのセメントの一部を混和材で内割り置換しており，材料分離が生じず，スランプフローが 65cm 以上，空気量が 4.5±1%範囲内であれば，単位水量と混和剤量の調整は実施しなかった。CN の添加率は，各実験シリーズにおいて目標スランプフロー値と空気量を確保できる最大添加率とした。

2.4 流動性試験

コンクリートの練混ぜは，最初に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，予め SP と SA を添加した水を加えて 60 秒間練混ぜた後，さらに粗骨材を加えて 120 秒間練混ぜる方法とした。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を行った。

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 により材齢 1 日，3 日，7 日，28 日で行った。試験供試体は，材齢 1 日目に脱型後，試験材齢まで標準養生を行った。

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 におけるスランプフロー値の経時変化を示す。図中の値は SA 無添加のスランプフロー値を 100%とした場合の各添

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 3290cm^2/g
細骨材	S		陸砂 表乾密度=2.64g/cm^3 FM=2.45
粗骨材	G		砕石 表乾密度=2.58g/cm^3 FM=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
増粘剤	VA		セルロース
AE剤	AE		ポリアルキレングリコール誘導体
凝結促進剤	SA	AS	硫酸アルミニウム　一級純薬
		BA	硝酸バリウム　一級純薬
		CN	亜硝酸カルシウム

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_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	TiO_2	Na_2O	P_2O_2	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	33.1	13.9	0.3	42.3	6.9	0.31	1.0	1.3	0.31	－	0.39

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 (×C%)	AE (×C%)	VA (×C%)	AS (×C%)	BA (×C%)	CN (×C%)
PLS0	38	158	450	844	871	2	0.025	0.075	0	0	0
PLS2									0.2	0.3	
PLS4									0.4	0.6	
PLS6									0.6	0.9	
PLS8									0.8	1.2	
PLC3									0	0	0.3

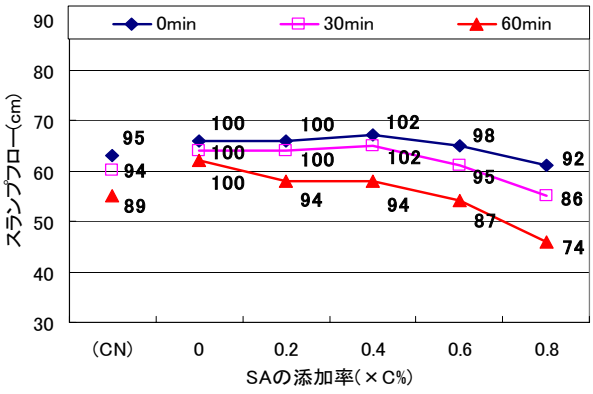
表－４　コンクリート配合（シリーズ２）

配合名	W/B (%)	単位量(kg/m^3)					混和剤			凝結促進剤			
		W	B		S	G	SP (×B%)	AE (×B%)	VA (×B%)	AS (×B%)	BA (×B%)	CN (×B%)	
			C	FA									
F15S0	38	158	382.5	67.5	844	871	2	0.025	0.075	0	0	0	
F15S2										0.2	0.3		
F15S4										0.4	0.6		
F15S6										0.6	0.9		
F15S8										0.8	1.2		
F30S0	38	158	315	135	844	871	2	0.025	0.075	0	0	0	
F30S2										0.2	0.3		
F30S4										0.4	0.6		
F30S6										0.6	0.9		
F30S8										0.8	1.2		
F30C3										0	0	0..3	

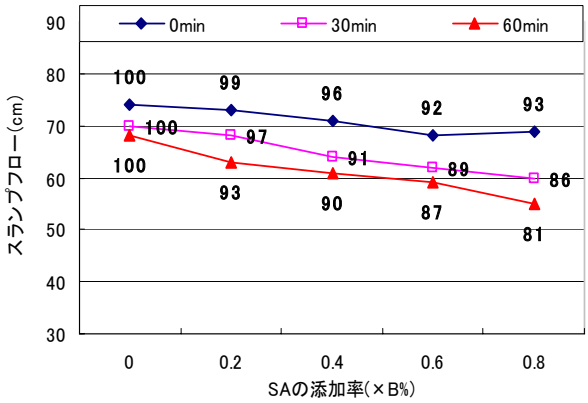
表－５　コンクリート配合（シリーズ３）

配合名	W/B (%)	単位量(kg/m^3)					混和剤			凝結促進剤			
		W	B		S	G	SP (×B%)	AE (×B%)	VA (×B%)	AS (×B%)	BA (×B%)	CN (×B%)	
			C	BS									
B30S0	38	158	315	135	844	871	2	0.025	0.075	0	0	0	
B30S2										0.2	0.3		
B30S4										0.4	0.6		
B30S6										0.6	0.9		
B30S8										0.8	1.2		
B50S0	38	158	225	225	844	871	2	0.025	0.075	0	0	0	
B50S2										0.2	0.3		
B50S4										0.4	0.6		
B50S6										0.6	0.9		
B50S8										0.8	1.2		
B50C3										0	0	0.3	
B70S0	38	158	135	315	844	871	2	0.025	0.075	0	0	0	
B70S2										0.2	0.3		
B70S4										0.4	0.6		
B70S6										0.6	0.9		
B70S8										0.8	1.2		

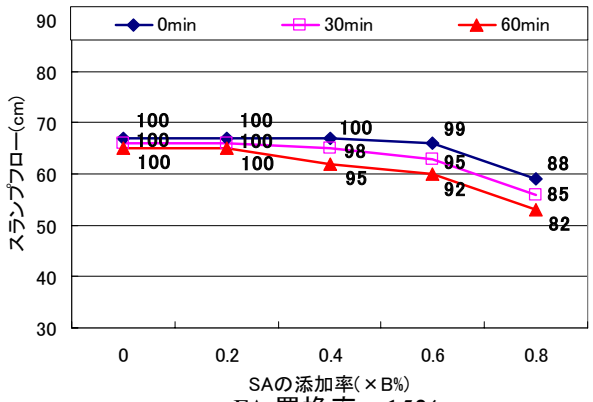
加率でのスランプフロー値の比率を示す。また, SA の添加率は, 主成分の AS の添加率をもって表記している。練混ぜ直後においては，SA 添加率 0.6%までは，無添加と比較してスランプ低下はなかった。30 分経過後では，添加率 0.4%までは，無添加と比較してスランプロスはなく，0.6%でも 5%程度の低下に止まり, 目標スランプフロー範囲内となった。さらに 60 分経過後では，添加率 0.4%までは無添加と比較して 6%の低下に止まった。一方, CN を添加した場合の 30 分, 60 分経過後のフローは，SA 添加率 0.6%の場合と同程度となった。**図－２**に FA を混和した実験シリーズ 2 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。FA を混和した場合は，混和していない実験シリーズ 1 と比較して，流動性が向上し，SA を添加した場合においても経時変化に伴う流動性の低下も小さく，流動保持性についても向上した。FA 置換率 15%では，SA 添加



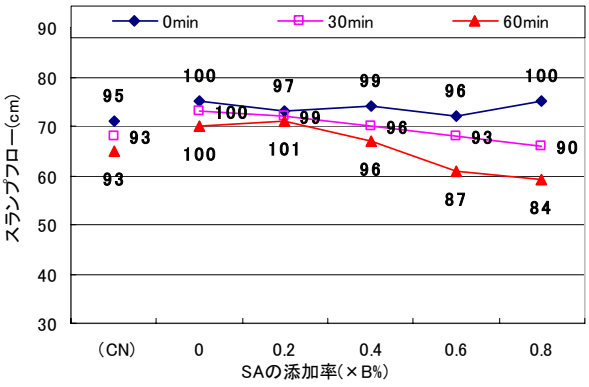
図－１　実験シリーズ１の流動性の経時変化



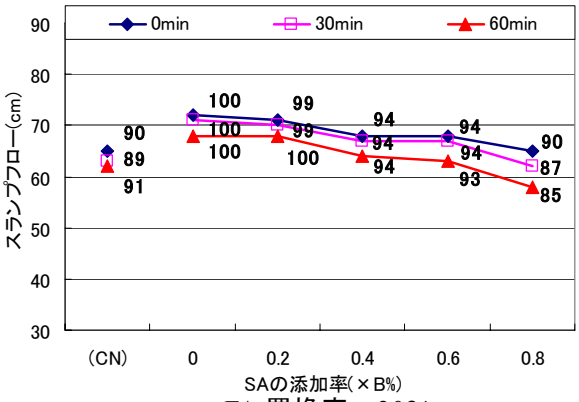
BS 置換率：30%



FA 置換率：15%

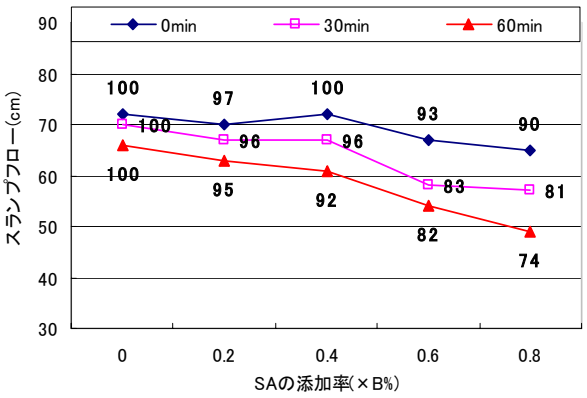


BS 置換率：50%



FA 置換率：30%

図－２　実験シリーズ２の流動性の経時変化



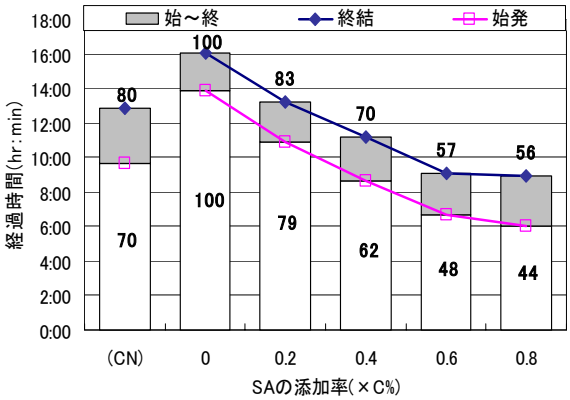
BS 置換率：70%

図－３　実験シリーズ３の流動性の経時変化

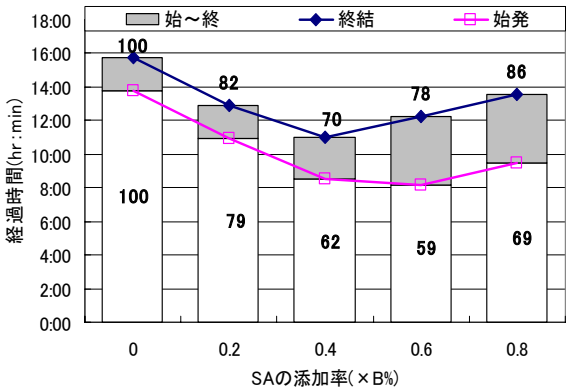
率 0.6%までは，60 分経過時においても，目標スランプフロー下限値である 60cm を保持できた。FA 置換率 30%では，60 分経過時においても，SA 添加率 0.8%まで目標スランプフローの下限値に近い流動性を確保できた。一方，比較対照の CN を添加した場合は SA 添加率 0.6%の場合と同程度の流動性となった。**図－３**に BS を混和した実験シリーズ 3 のスランプフロー値の経時変化を示す。BS を混和した場合は，FA を混和した場合と同様に流動性は向上したが，SA を添加した場合の流動保持性の向上は認められなかった。BS 置換率 30%では，SA 置換率 0.6%までは，60 分経過時においても，目標スランプフロー下限値である 60cm を保持できた。BS 置換率 50%では，60 分経過時において SA 置換率 0.8%まで目標スランプフロー下限値を保持でき，CN を添加した場合は SA 添加率 0.4～0.6%の範囲の場合と同程度となった。しかし，BS 置換率 70%では，60 分経過時において SA 添加率 0.4%までしか，目標スランプフローを保持できず，SA を添加した場合の流動保持性が低下した。

3. 2 凝結試験結果

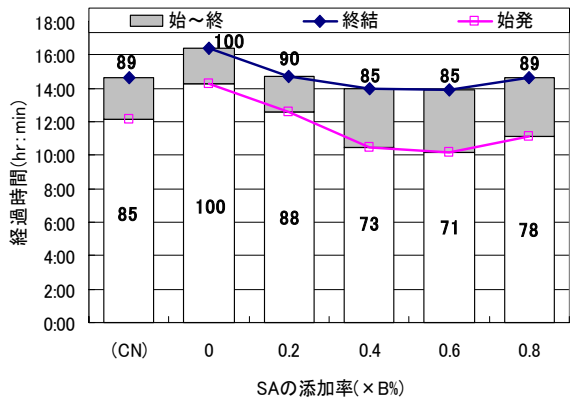
図－４に実験シリーズ 1 の凝結時間を示す。図中に示した値は SA 無添加の凝結始発時間と終結時間を各々100%とした場合の各添加率での凝結始発時間と終結時間の比率を示す。SA 添加率 0.6%までは，添加率にほぼ比例して凝結時間は短縮した。流動性が良好であった SA 添加率 0.4%では，無添加と比較して約 40%短縮した。一方，CN の場合は約 30%の短縮に止まった。**図－５**に FA を混和した実験シリーズ 2 の場合，**図－６**に BS を混和した実験シリーズ 3 の場合の凝結時間を示す。FA で置換した場合の SA の凝結促進効果は FA 置換率が増加すると凝結促進効果は小さくなり，添加率 0.6%以上で促進効果が限界となり，さらに凝結始発時間から終結時間まで遅延する傾向にあった。FA30%置換，SA 添加率 0.4%では無添加と比較して，約 30%短縮し CN を添加した場合は約 15%の短縮となり，その効果は SA と比較して小さかった。BS で置換した場合は，SA 添加率にほぼ比例して凝結時間は短縮し，BS 置換率 30%，50%，70%において，60 分経過時で目標スランプフロー値を確保できた場合の凝結時間は，各々約 35%，約 40%，約 25%の短縮となった。一方，CN を添加した場合（BS 置換率 50%時）は約 25%の短縮となり，FA と同様に SA の促進効果が優る結果となった。BS で置換した場合と比較して，FA で置換した場合に SA の凝結促進効果が小さくなった原因



図－４　実験シリーズ１の凝結時間

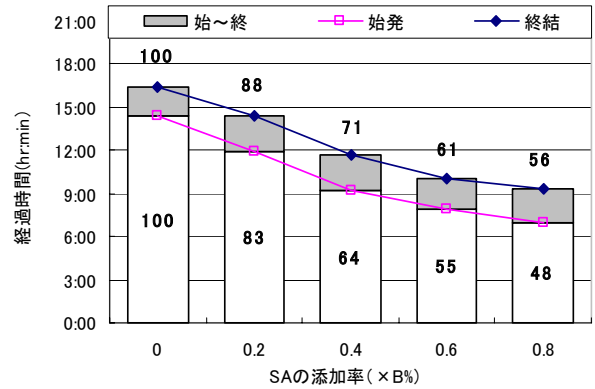


FA 置換率：15%

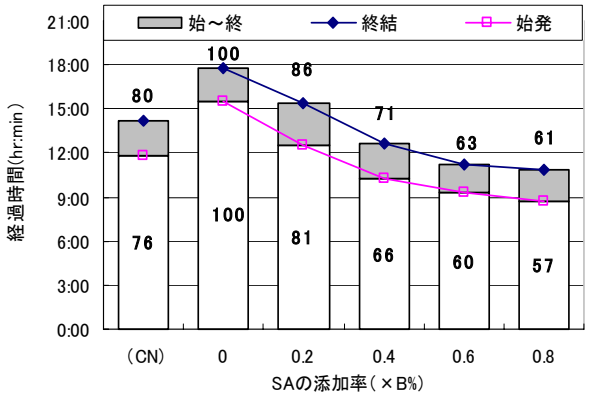


FA 置換率：30%

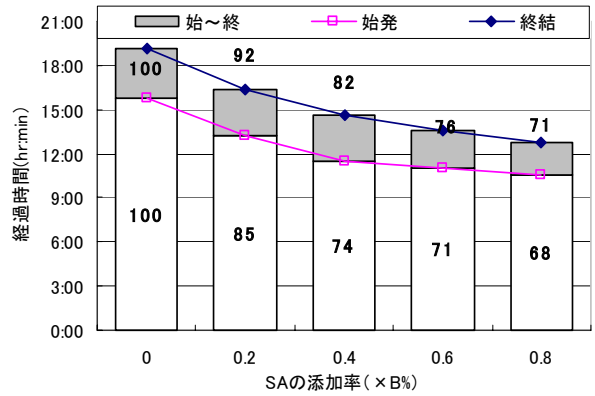
図－５　実験シリーズ２の凝結時間



BS 置換率：30%

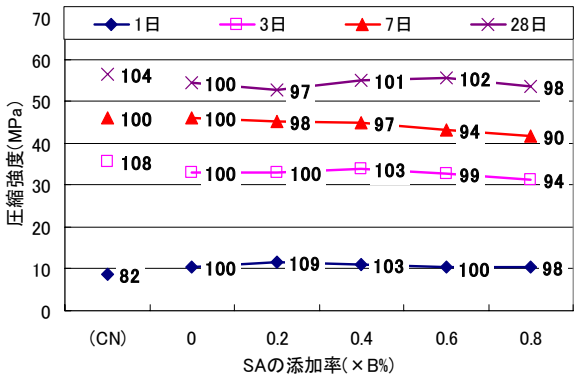


BS 置換率：50%

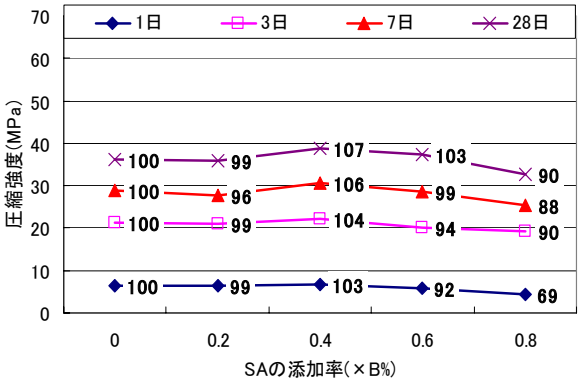


BS 置換率：70%

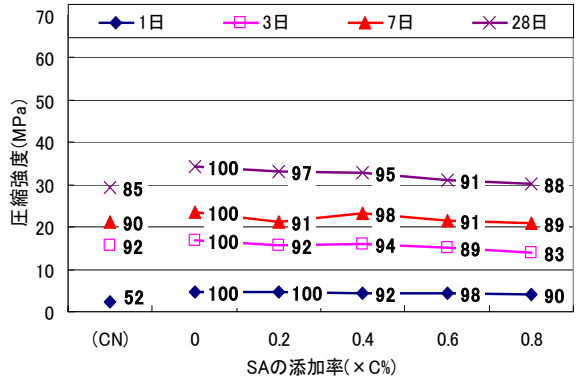
図－６　実験シリーズ３の凝結時間



図－７　実験シリーズ１の圧縮強度



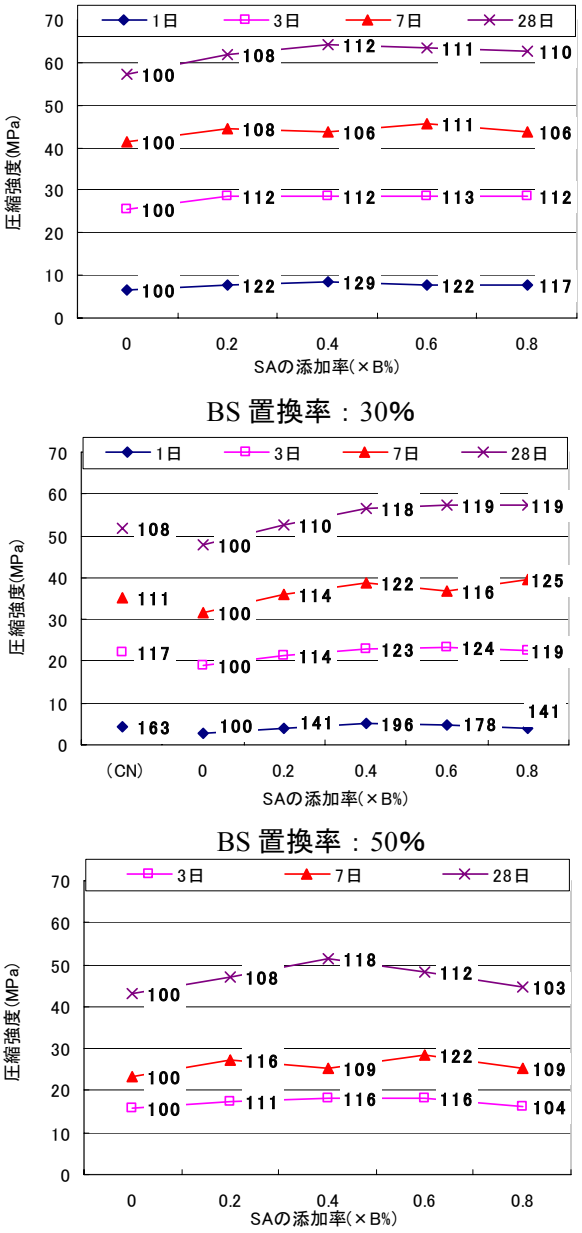
FA 置換率：15%



FA 置換率：30%

図－８　実験シリーズ２の圧縮強度

としては，凝結促進効果を発生させる Al^{3+} と Ca^{2+} の反応に必要なセメントまたは混和材から溶出する Ca^{2+} 量の不足が考えられる。同じ単位セメント量の場合，セメントの主要鉱物である C_3S から溶出する Ca^{2+} 量は同じであることから混和材から溶出する Ca^{2+} 量が SA の凝結促進効果に大きく影響しているものと考えられる。**表―２**に示すように FA と BS に含有する全カルシウム量は各々7.5%と 42.3%であることから，FA の場合は含有する Ca^{2+} 量が少なく，さらに，FA の粒子表面は BS の粒子表面と比較してガラス化率が小さいことから，セメントの水和反応で生じるアルカリの刺激により粒子表面構造が壊され難く，それに伴い粒子内部からの Ca^{2+} の溶出量が少なくなったため SA の凝結促進効果が小さくなったと推察できる。



図－９　実験シリーズ３の圧縮強度

3.3 圧縮強度試験結果

図－７に実験シリーズ 1 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 SA 無添加の圧縮強度を 100%とした場合の各添加率での比率を示す。同様に，**図－８**に FA を混和した実験シリーズ 2 の場合，**図－９**に BS を混和した実験シリーズ 3 の場合の各材齢での圧縮強度を示す。なお，実験シリーズ 3 において材齢 1 日での試験は，脱型が不可能なため実施していない。実験シリーズ 1，実験シリーズ 2 では，各材齢において SA を添加した場合の圧縮強度への影響は無かった。しかし，CN を用いた場合は，FA を混和した場合の材齢 1 日での発現強度が無添加と比較して大きく低下した。一方，BS を混和した場合では，SA 添加により材齢 1，3 日の初期材齢での強度が増加し，CN 添加よりその率は大きくなった。この理由としては，BS の粒子表面が，FA の粒子表面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_4^{2-}が無塩化物型凝結促進剤から多く供給されたことが考えられる。

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的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流動性を確保しながら，約 30～40%の凝結時間の短縮効果が得られた。この結果は，現在使用されている凝結促進剤である亜硝酸カルシウムよりも約 15%の性能向上となった。

謝　辞

本研究の一部は，平成 16 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