

論文 硫酸塩系硬化促進剤と高炉スラグ微粉末を併用したコンクリートの強度発現性に関する実験的研究

守屋 健一*1・田中 徹*2・猪瀬 亮*3・西 祐宜*4

要旨：本研究では、ポルトランドセメントの一部を高炉スラグ微粉末に置き換えたコンクリートに硫酸塩系化合物を主成分とした硬化促進剤を添加した際の初期強度発現性と中性化抵抗性の把握を目的として、レディーミクストコンクリート工場で製造したコンクリートを用いて検討試験を行った。この結果、セメントの一部を高炉スラグ微粉末に置き換えたコンクリートに硬化促進剤を添加することで、初期強度を改善できることが確認できた。また、硬化促進剤が中性化速度に及ぼす影響については、前養生方法により変化することが確認された。

キーワード：高炉スラグ微粉末, 硬化促進剤, 圧縮強度

1. はじめに

近年、地球環境に対する配慮や、資源の有効利用の観点から環境負荷低減を目的とした副産物のより強い活用が求められている。特に、高炉における銑鉄の製造過程で副産物として発生する高炉スラグ微粉末は、二酸化炭素排出原単位が少ないことから、コンクリートの使用材料に起因する二酸化炭素排出量削減を目的にポルトランドセメントの一部に置き換える具体的な検討が行われている¹⁾。高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、長期強度の増進、アルカリ骨材反応の抑制、水密性の向上、および塩化物イオン浸透に対する抵抗性に優れ、コンクリート用混和材として有用である²⁾。しかしながら、高炉スラグ微粉末を大量に使用したコンクリートは初期強度発現が著しく遅れ、施工時の課題となることが多い。

初期強度の改善方法として、汎用的に入手が難しい比

表面積 $10000\text{cm}^2/\text{g}$ を超える高炉スラグ微粉末を利用した場合に初期強度の改善がみられること³⁾、亜硝酸系硬化促進剤を用いた場合に添加量を増やすと初期強度は増加するが、中長期的な強度は無添加と比べて低下するとともに、拘束環境下ではひび割れ発生の可能性が高まり水密性および塩化物イオン浸透に対する抵抗性が下がる懸念が存在すること⁴⁾などが報告されている。また、耐久性の向上を目的に、早強ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を結合材としたコンクリートに $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和すると、塩化物イオン浸透に対する抵抗性は上がる一方、中性化抵抗性は無混和と変わらず初期強度発現性は低下すること⁵⁾も報告されており、初期強度発現性の改善と耐久性の向上を同時に満たせていない。

本研究では、ポルトランドセメントの一部を高炉スラグ微粉末に置き換えたコンクリートに硫酸塩系化合物を

表-1 コンクリートの使用材料

材料	記号	種類	品質・主成分
セメント	N	普通ポルトランドセメント	密度: $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ 比表面積: $3260\text{cm}^2/\text{g}$
	H	早強ポルトランドセメント	密度: $3.14\text{g}/\text{cm}^3$ 比表面積: $4540\text{cm}^2/\text{g}$
	BB	高炉セメント B 種	密度: $3.04\text{g}/\text{cm}^3$ 比表面積: $3780\text{cm}^2/\text{g}$
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末 4000(せっこう添加)	密度: $2.89\text{g}/\text{cm}^3$ 比表面積: $4550\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	S1	八王子市美山産 砕砂	表乾密度: $2.63\text{g}/\text{cm}^3$ F.M.:3.10
	S2	君津市久留里産 山砂	表乾密度: $2.59\text{g}/\text{cm}^3$ F.M.:1.70
粗骨材	G	八王子市美山産 砕石 2005	表乾密度: $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 実積率:58.6%
化学混和剤	Ad1	高性能 AE 減水剤 (標準形I種)	ポリカルボン酸系化合物, リグニンスルホン酸塩
	Ad2	高性能 AE 減水剤 (標準形I種)	ポリカルボン酸系化合物
促進剤	ACS	硬化促進剤	特殊硫酸塩系化合物

*1 戸田建設株(株) 技術研究所 社会基盤再生部 修士(工学) (正会員)

*2 戸田建設株(株) 技術研究所 工修 (正会員)

*3 (株)フローリック 技術本部 コンクリート研究所 修士(工学) (正会員)

*4 (株)フローリック 技術本部 コンクリート研究所 博士(工学) (正会員)

主成分とした硬化促進剤を添加した際の初期強度発現性と中性化抵抗性の把握を目的として、レディーミクストコンクリート工場（以下、生コン工場）で製造したコンクリートを用いて検討試験を行った。

2. 試験概要

2.1 コンクリートの使用材料

表－1 にコンクリートの使用材料を示す。

セメントは、普通ポルトランドセメント（以下、Nセメント）、早強ポルトランドセメント（以下、Hセメント）、および、高炉セメント B 種（以下、BB セメント）を使用し、高炉スラグ微粉末は、JIS A 6206 に規定された比表面積が $4550\text{cm}^2/\text{g}$ でせつこうが添加されているもの（以下、BFS）を用いた。硬化促進剤は、硫酸塩系化合物（以下、促進剤）を主成分とした粉体を用いた。

2.2 コンクリートの配合

表－2 にコンクリートの配合を示す。

結合材の種類として、Nセメントの 70%を BFS で置き換えたコンクリート（以下、N70）、Hセメントの 70%を BFS で置き換えたコンクリート（以下、H70）、および BB セメントのみを使用したコンクリート（以下、BB）の 3 種類とし、水結合材比は全て 45%（以下、W/B45）とした。単位水量は全ての配合で $175\text{kg}/\text{m}^3$ とし、細骨材率は

N70、および H70 は 50.5%、BB は 47.5%とした。練混ぜに使用した化学混和剤は N70、および H70 は高炉スラグ高含有コンクリート用の高性能 AE 減水剤（以下、Ad1）を使用し、BB は一般的な高性能 AE 減水剤（以下、Ad2）を用いた。目標スランブは 21cm、目標空気量は 4.5%とし、化学混和剤の添加率によって目標値となるよう調整した。

促進剤は W/B45-N70、W/B45-H70、および W/B45-BB の 3 配合において $2.92\text{kg}/\text{m}^3$ 添加（以下、促進剤あり）し、W/B45-N70、および W/B45-BB の 2 配合は促進剤無添加（以下、促進剤なし）とした水準も試験した。なお、促進剤は模擬体の打設前、現着時のフレッシュ試験後にアジテータ車に添加した。

2.3 試験項目および方法

(1) フレッシュ試験

表－3 に試験項目および試験方法を示す。

フレッシュ試験はスランブ、空気量、コンクリート温度を測定し、試験時期は現着時、促進剤添加後、および現着 30 分後とした。

(2) 供試体による圧縮強度

供試体による圧縮強度の養生条件は、標準養生、 20°C 封緘養生および模擬体同一養生とし、材齢 1、4、13 週で試験を行った。模擬体同一養生の供試体は、材齢 1 週で

表－2 コンクリートの配合

No.	記号	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)										ACS (kg/m^3)
				W	N	H	BB	BFS	S1	S2	G	Ad1	Ad2	
1	W/B45-N70-促進剤なし	45	50.5	175	117	-	-	272	559	301	851	3.31	-	-
2	W/B45-N70-促進剤あり	45	50.5	175	117	-	-	272	559	301	851	3.31	-	2.92
3	W/B45-H70-促進剤あり	45	50.5	175	-	117	-	272	559	301	851	3.31	-	2.92
4	W/B45-BB-促進剤なし	45	47.5	175	-	-	389	-	529	284	909	-	2.82	-
5	W/B45-BB-促進剤あり	45	47.5	175	-	-	389	-	529	284	909	-	2.82	2.92

表－3 試験項目および試験方法

概要	試験項目	試験方法	備考
フレッシュ試験	スランブ	JIS A 1101	現着時、促進剤添加後、30 分後
	空気量	JIS A 1128	現着時、促進剤添加後、30 分後
	コンクリート温度	JIS A 1156	現着時、促進剤添加後、30 分後
供試体による圧縮強度	圧縮強度(材齢 24 時間)	JIS A 1108	養生温度：10、 20°C
	圧縮強度(標準養生)	JIS A 1108	材齢 1、4、13 週
	静弾性係数(標準養生)	JIS A 1149	材齢 4、13 週
	圧縮強度(20°C 封緘養生)	JIS A 1108	材齢 1、4、13 週
	圧縮強度(模擬体同一養生)	JIS A 1108	材齢 1、4、13 週 材齢 1 週脱型後、模擬体と同一養生
中性化	促進中性化	JIS A 1153	1 週脱型⇒4 週気中⇒促進試験 4 週水中⇒4 週気中⇒促進試験
模擬体による試験 □1m×1m 柱	模擬体温度測定	-	各模擬体で測定
	圧縮強度	JIS A 1107	材齢 4、13 週

脱型を行い、模擬体と同じ条件で養生を行った。なお、静弾性係数は、材齢 4、13 週の圧縮強度試験時に標準養生の供試体で測定した。

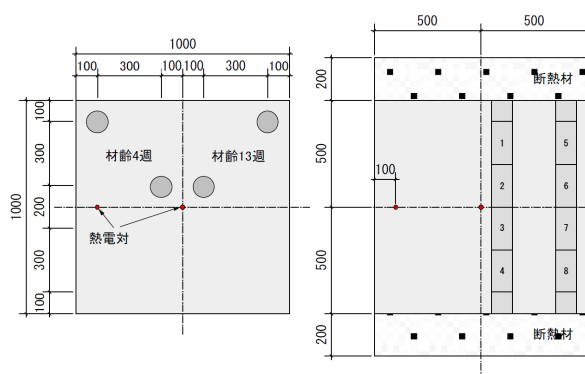
材齢 24 時間の圧縮強度は、養生温度の影響を確認するために環境温度 10℃および 20℃で養生を行った。

(3) 促進中性化

促進中性化試験は、JISA 1153 に準拠して実施した。前養生の条件が中性化速度に及ぼす影響を把握するために、材齢 4 週まで標準養生した後に 20℃、60%R.H.に材齢 8 週まで保管した汎用的な前養生、および材齢 1 週まで 20℃環境下で封緘養生し、その後脱型を行い、材齢 5 週まで 20℃、60%R.H.で保管した 2 種類の前養生とした。

(4) 模擬体による試験

模擬体は図-1 に示す□1m×1m の試験体とし、コンクリートは 1 層 0.5m の 2 層でパイプレータを用いて打設し、材齢 1 週で脱型を行った。圧縮強度試験の供試体は材齢 4 週と 13 週の前日に模擬体からφ100mm のコアを中央部と外周部でそれぞれ 1 本コア試験体を採取し、φ100×200mm の供試体を成型し、圧縮強度試験を行った。また、図-1 に示す位置でコンクリート温度を測定し、外気温についても測定を行った。



平面図

断面図

図-1 模擬体の形状・寸法

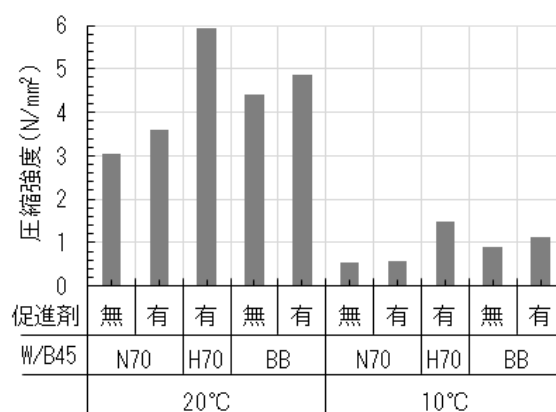


図-2 材齢 24 時間圧縮強度 (環境温度 10、20℃養生)

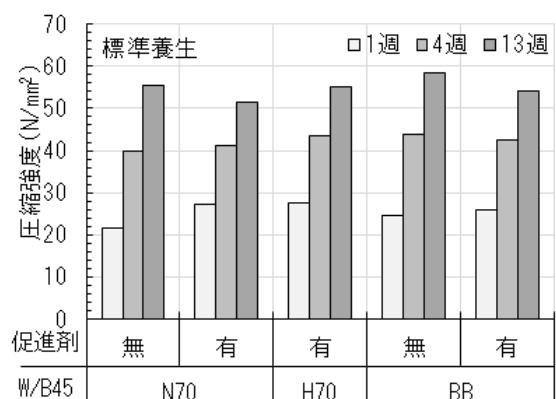


図-3 圧縮強度 (標準養生)

3. 実機試験の結果および考察

3.1 フレッシュ試験

表-4 にフレッシュ試験結果を示す。

スランプおよび空気量は現着時には出荷から 60 分程度経過していたが、全ての配合で目標を満足した。また、促進剤を添加することで空気量が増加する傾向を示したが、促進剤添加 30 分後においても急激なスランプの変化は確認されなかった。

3.2 供試体による圧縮強度

図-2 に材齢 24 時間の圧縮強度 (環境温度 10、20℃養生)、図-3 に圧縮強度 (標準養生)、図-4 に圧縮強度 (20℃封緘養生)、図-5 に圧縮強度 (模擬体同一養生) を示す。

環境温度 20℃で養生した材齢 24 時間の圧縮強度は

表-4 フレッシュ試験結果

No.	記号	現着			促進剤添加後			現着 30 分		
		スランプ (cm)	空気量 (%)	CT (°C)	スランプ (cm)	空気量 (%)	CT (°C)	スランプ (cm)	空気量 (%)	CT (°C)
1	W/B45-N70-促進剤なし	22.0	4.7	15	-	-	-	20.5	5.0	15
2	W/B45-N70-促進剤あり	23.0	4.0	14	23.0	5.0	14	23.0	5.0	14
3	W/B45-H70-促進剤あり	23.0	3.4	14	23.0	4.6	13	23.0	4.7	13
4	W/B45-BB-促進剤なし	22.0	4.0	15	-	-	-	22.0	4.5	15
5	W/B45-BB-促進剤あり	21.0	4.0	15	23.0	4.9	15	22.0	4.8	15

W/B45-N70-促進剤なしは 3.03N/mm^2 、促進剤を添加することで 1.18 倍の 3.59N/mm^2 となり、さらに H セメントに変更した W/B45-H70-促進剤ありは、W/B45-N70-促進剤なしと比較して、1.96 倍の 5.95N/mm^2 となり、H セメントと促進剤を併用することで、初期強度を大幅に改善できることが確認できた。また、W/B45-BB-促進剤なしは 4.42N/mm^2 であり促進剤を添加することで 1.10 倍の 4.85N/mm^2 となった。

環境温度 10°C で養生した材齢 24 時間の圧縮強度は、 20°C と比較して、いずれの配合も強度は低くなったが、H セメントに変更した W/B45-H70-促進剤ありは、W/B45-N70-促進剤なしと比較して、2.68 倍の 1.49N/mm^2 となり、環境温度 10°C においても、H セメントと促進剤を併用することで、初期強度を改善できることが確認できた。

標準養生の場合、W/B45-N70-促進剤ありの材齢 1, 4 週の圧縮強度は W/B45-N70-促進剤なしと比較して高くなり、促進剤の効果が確認されたが、材齢 13 週は促進剤を添加することで、4 週以降の強度増進が小さく、材齢 13 週の圧縮強度は低くなった。また、H セメントを使用した W/B45-H70-促進剤ありは、W/B45-N70-促進剤なしと比較して、材齢 1, 4 週の圧縮強度は高くなり、材齢 13 週の圧縮強度は同程度であった。一方、W/B45-BB の材齢 1, 4 週の圧縮強度は、促進剤の添加有無の影響は見られなかったが、促進剤を添加した場合、4 週以降の強度増進が小さく、材齢 13 週の圧縮強度が低くなった。

20°C 封緘養生および模擬体同一養生の圧縮強度は、いずれの材齢においても標準養生と比較して低くなる傾向を示したが、促進剤の添加有無の影響は同様な傾向を示した。

図-6 に圧縮強度と静弾性係数の関係（標準養生）を示す。図中に土木学会コンクリート標準示方書の算出式⁹⁾をあわせて示す。

標準養生の圧縮強度と静弾性係数の関係は、コンクリート標準示方書の算出式よりも全体的に小さい値を示したが、標準養生を行った供試体においては、促進剤の添加有無の影響はなかった。

3.3 促進中性化

図-7 に促進材齢と中性化深さの関係（4 週標準）、図-8 に圧縮強度と中性化速度係数の関係（4 週標準）、図-9 に促進材齢と中性化深さの関係（1 週封緘）、図-10 に圧縮強度と中性化速度係数の関係（1 週封緘）を示す。

図-7 および図-8 に示すように、前養生 4 週標準養生では、W/B45-N70 の系は促進剤の添加により中性化深さ(中性化速度係数)は増加する傾向を示す。セメントを H セメントに変更した促進剤添加の系において、W/B45-N70-促進剤ありの水準より減少するものの、W/B45-N70-促進剤なしの水準よりも中性化速度係数は速い結果とな

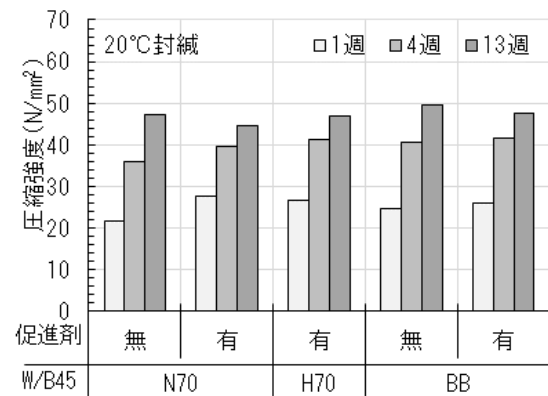


図-4 圧縮強度（ 20°C 封緘養生）

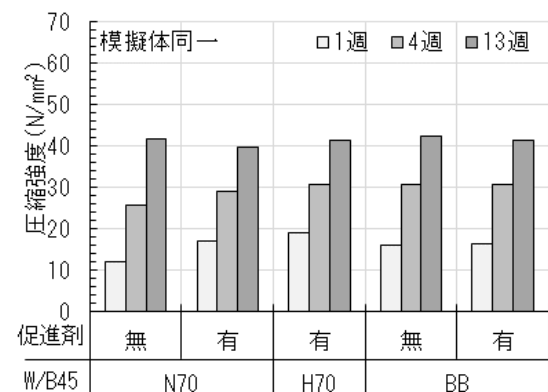


図-5 圧縮強度（模擬体同一養生）

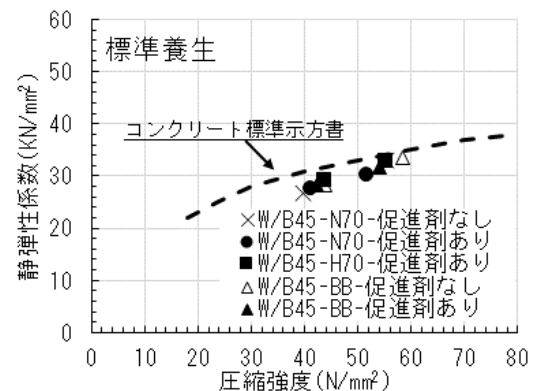


図-6 圧縮強度と静弾性係数の関係（標準養生）

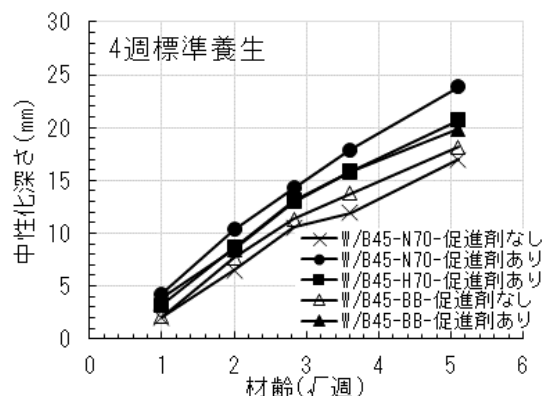


図-7 促進材齢と中性化深さの関係（4 週標準）

った。BB 配合に関しては、促進剤の添加により中性化速度係数は若干増加する傾向が確認された。

図-9 および図-10 に示すように、前養生 1 週封緘養生では、W/B45-N70 の系は促進剤の添加による中性化深さ（中性化速度係数）に差異はない。セメントを H セメントに変更した促進剤添加の系においては、W/B45-N70-促進剤なしおよび促進剤ありよりも中性化速度係数は遅くなる傾向を示した。BB 配合の 1 週封緘に関しては促進剤を添加することで中性化速度係数は遅くなり、4 週標準養生と逆の傾向を示した。図-8 および図-10 に示すように、圧縮強度と中性化速度係数の間に明確な関係性は認められない。実験結果からは、①前養生期間の水分供給時間が短いほど促進剤が中性化速度低下に及ぼす影響は軽減、②圧縮強度に関わらず H セメントを使用することで中性化速度係数は減少、③BB は前養生方法により促進剤が中性化速度に及ぼす影響が逆転し、水分供給時間が短いほど促進剤を添加することで中性化速度は減少するという現象が確認できる。中性化の進行は、促進中性化開始時の強度と水分状況により変化することを考慮すれば、強度の増加に伴い中性化速度が減少するケース（図-8 の赤・青矢印、図-10 の青矢印）は、水和に伴う組織の緻密化を理由に考察ができる。即ち、促進剤の有無による強度増減がそのまま中性化速度に影響を及ぼしていると考えられる。一方、前養生 4 週の W/B45-N70-促進剤あり、前養生 1 週封緘養生の H セメントに関しては、前述の考察は成り立たない。本現象については、空隙の連続性や生成水和物のマトリクス強度が影響している可能性もある。今後の研究課題としたい。

3.4 模擬体による試験

(1) 温度

図-11 に経過日数と温度の関係を示す。

模擬体外周部のコンクリートの温度は W/B45-N70-促進剤なしが最も低く、硬化促進剤を添加することで、若干高くなり、H セメントを用いた W/B45-H70-促進剤ありと BB セメントを用いた W/B45-BB-促進剤ありが最も高くなった。また、模擬体中央部のコンクリートは、外周部と同様の関係性となり、最高温度は外周部と比較して 5.8～7.7℃程度高くなった。

(2) 圧縮強度

図-12 にコア供試体の圧縮強度（模擬体中央部）、図-13 にコア供試体の圧縮強度（模擬体外周部）を示す。

模擬体中央部の材齢 4 週の圧縮強度は、外周部に比べて高くなったが、外周部は材齢 4 週から材齢 13 週までの強度増進が大きく、材齢 13 週においては強度差が小さかった。特に W/B45-N70 は模擬体中央部と比較して外周部の材齢 4 週の圧縮強度が低く、材齢 13 週までの強度増進が大きくなった。これは、外気温が低いことから

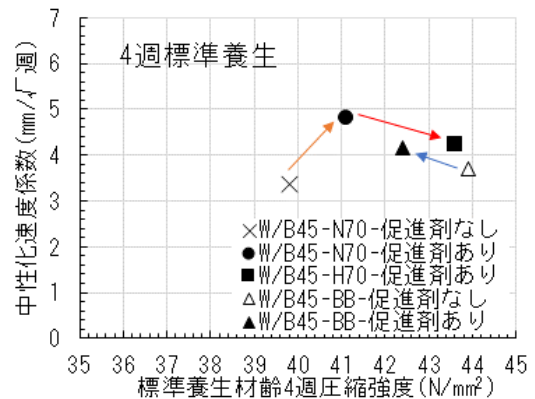


図-8 圧縮強度と中性化速度係数の関係（4 週標準）

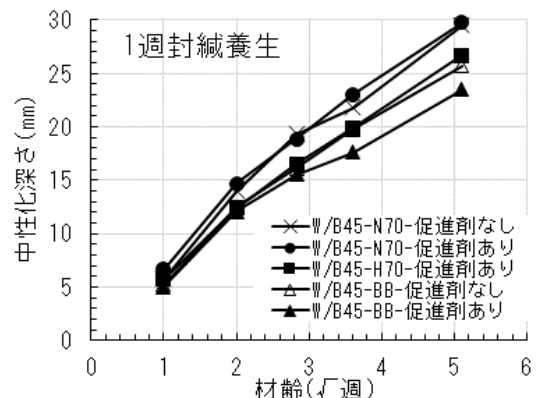


図-9 促進材齢と中性化深さの関係（1 週封緘）

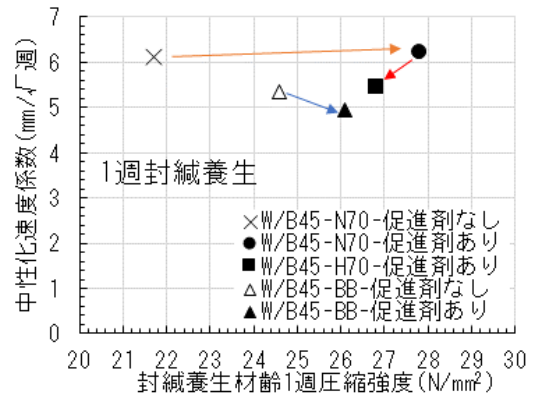


図-10 圧縮強度と中性化速度係数の関係（1 週封緘）

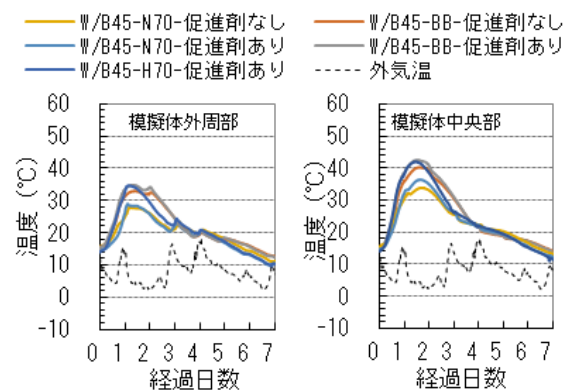


図-11 経過日数とコンクリート温度の関係（模擬体）

模擬体中央部の温度が影響したものと考えられる。

4. まとめ

本研究では、ポルトランドセメントの一部を高炉スラグ微粉末に置き換えたコンクリートに硫酸塩系化合物を主成分とした硬化促進剤を添加した際の初期強度発現性と中性化抵抗性の把握を目的として、レディーミクストコンクリート工場で製造したコンクリートを用いて検討試験を行った。

本検討で得られた結果を以下に示す。

- (1) Hセメントを用いた W/B45-H70-促進剤ありは、Nセメントを用いた W/B45-N70-促進剤なしと比較して、材齢 24 時間は 1.96 倍の 5.95N/mm^2 となり、Hセメントと硬化促進剤を併用することで、初期強度を大幅に改善できることが確認できた。
- (2) 材齢 1 週および 4 週の圧縮強度は、促進剤の添加有無の影響は見られなかったが、促進剤を添加した場合、4 週以降の強度増進が小さくなり、材齢 13 週の圧縮強度が低くなる傾向を示した。
- (3) 模擬体のコンクリート温度は、W/B45-N70-促進剤なしが最も低くなり、Hセメントを用いた W/B45-H70-促進剤ありは、BB セメントを用いた配合と同等以上の温度となった。
- (4) 促進剤が中性化速度に及ぼす影響は前養生方法により変化することが確認された。発現した圧縮強度に関わらず、前養生での水分供給時間が長いほど促進剤の添加により中性化速度は増加する傾向を示す。一方、水分供給時間が短い前養生 1 週封緘養生での促進剤の影響は、N70 の系は中性化速度に影響がなく、BB は中性化速度が低下する傾向を示した。

参考文献

- 1) 椎名貴快, 田中徹, 小池晶子, 中村英佑: 暑中環境下での高炉スラグ微粉末高含有コンクリートの基本特性と施工品質評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.157-162, 2017
- 2) 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート, コンクリート工学, Vol.52, No.5, pp.409-414, 2014.5

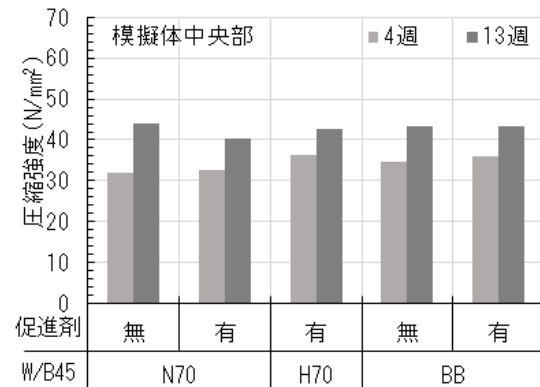


図-12 コア供試体の圧縮強度（模擬体中央部）

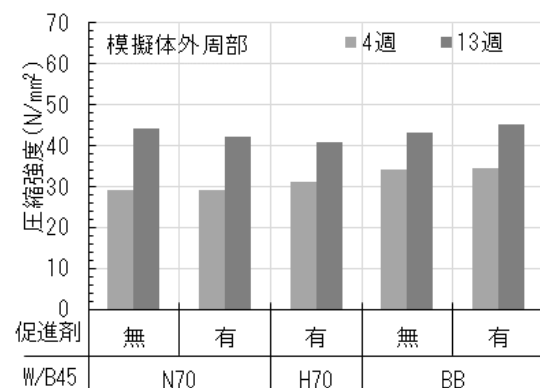


図-13 コア供試体の圧縮強度（模擬体外周部）

- 3) 宮澤祐介, 杉山央, 横室隆: 高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率がコンクリートの長期強度発現性に及ぼす影響, 日本建築学会構造系論文集, 第82巻, 第740号, pp.1517-1526, 2017.10
- 4) 富田悠輔, 崔希燮, 井上真澄, 須藤裕司: 亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグセメント系材料の収縮ひび割れ特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.131-136, 2021
- 5) 俵道和, 本間一也, 佐々木崇, 呉承寧: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ と高炉スラグ微粉末を併用した早強コンクリートの物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.88-93, 2022
- 6) 土木学会: 2022 年制定コンクリート標準示方書【設計編】, pp.45, 2023.3