

論文 カルシウムサルホアルミネート系早強材を使用したコンクリートの初期強度発現性および中性化抵抗性に関する検討

田中 館 悠登^{*1}・伊藤 慎也^{*2}・樋口 隆行^{*3}・伊代田 岳史^{*4}

要旨: コンクリートの強度発現性および中性化抵抗性におけるカルシウムサルホアルミネート系早強材 (EA) が及ぼす影響を検討した。EA の添加により、エトリンタイトの生成量が増加する傾向を示した。EA の添加により、高炉スラグ微粉末 (GGBS) の置換率に関わらず凝結が促進され、始発および終結時間が短縮した。蒸気養生後の脱型強度は、EA の添加により増加し、水結合材比が 45 %かつ GGBS 置換率が高置換においても、15 N/mm² 以上の強度発現性を示した。促進中性化試験において、GGBS の置換の有無に関わらず、EA の添加による中性化抵抗性の極端な低下は確認されなかった。

キーワード: 早強材, 高炉スラグ微粉末, プレキャストコンクリート, 中性化

1. はじめに

近年、建設現場における作業負担の軽減や施工期間の短縮を目的として、プレキャスト製品 (部材) の利用が促進されている。コンクリート構造物のライフサイクル全体を通じた CO₂ 排出量の削減が社会的な課題となっており、炭酸化混和材¹⁾や高炉スラグ微粉末 (以下 GGBS)、フライアッシュなど産業副産物を活用したコンクリート材料^{2,3)}の開発が進められている。こうした背景を受け、国土交通省は「国土交通省土木工事の脱炭素アクションプラン」⁴⁾を策定し、カーボンニュートラル実現に向け3つの削減方針を掲げ、その一つとして低炭素コンクリートの普及促進を重要な施策と位置付けている。セメント使用量を45%以下とし、セメントをGGBSやフライアッシュなどの産業副産物で置換することを推奨している。しかし、GGBSは普通ポルトランドセメントと比較して初期強度の発現性が低く、プレキャスト製品の製造サイクルの遅延が生じる。そのため、蒸気養生温度の上昇や養生時間の延長などが課題となっている。

以上の背景より、筆者ら⁵⁾は蒸気養生温度や蒸気養生時間の短縮を目的としたプレキャスト製品向けを想定した早強材 (以下 EA) を開発し GGBS の置換率が高い条件においても強度発現性を向上させることを明らかにした。これまでの検討は、シールド工法の RC セグメント

などの低水結合材比配合を想定し、主に水結合材比 40%未満のコンクリートを対象とし EA の添加効果を評価しており、水結合材比が 40 %以上かつ GGBS 置換率が高い条件における評価が乏しい。加えて、GGBS 置換配合では中性化抵抗性の低下が懸念され、水結合材比が高くなることにより更なる中性化抵抗性の低下が懸念される。EA の添加が中性化抵抗性に及ぼす影響に関し把握する必要がある。

以上より、本論文では水結合材比が 40 %以上かつセメントの一部を GGBS で置換した配合の水和反応、凝結、初期材齢の強度発現性および中性化抵抗性に EA の添加が及ぼす影響について評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

(1) 使用材料

セメントは市販の普通ポルトランドセメント (以下 OPC)および GGBS は石こうを含有するタイプを用いた。カルシウムサルホアルミネート系の早強材を含めた各種粉体材料の特性を表-1 に示す。細骨材は新潟県姫川水系の川砂 (以下 S, 密度: 2.63 g/cm³)、粗骨材は新潟県姫川水系の川砂利 (以下 G, 密度: 2.68 g/cm³, 最大粒径: 25 mm)、減水剤はポリカルボン酸系の高性能減水剤を使

表-1 材料特性

	密度 (g/cm ³)	ブレン比表 面積 (cm ² /g)	化学組成 (%)						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
OPC	3.14	3,430	20.15	5.28	2.90	65.10	1.00	2.27	0.51
GGBS	2.80	4,250	31.25	14.31	0.49	44.05	5.06	2.09	0.33
EA	2.52	2,990	1.85	1.91	0.46	50.55	0.65	21.78	1.76

*1 デンカ (株) 青海インフラ技術研究部 研究員 博士(工学) (正会員)

*2 デンカ (株) 青海インフラ技術研究部 グループリーダー 博士(工学) (正会員)

*3 デンカ (株) 青海インフラ技術研究部 部長 博士(工学) (正会員)

*4 芝浦工業大学 工学部 教授 博士(工学) (正会員)

用した。

(2) ペーストおよびコンクリート配合

ペーストの配合比率を表-2 に示す。OPC 配合、OPC を GGBS で 50 %および 75 %で質量置換した配合を評価した。EA を添加する配合は、EA 添加量を OPC に対して 5%とし、EA をセメントに質量置換した。水結合材（OPC、GGBS および EA の合算）比を 40 %とした。

コンクリート配合を表-3 に示す。基本配合を単位水量 160 kg/m³，単位セメント量 400 kg，細骨材率 44.0 %とした。基本配合に対してセメントを GGBS で 50 %および 75 %で置換した配合を評価した。並びに単位水量 180 kg の配合についても同様の GGBS 置換率配合を評価した。EA の添加量は粉体に対して 5%に相当する 20 kg/m³とし、細骨材に対して体積基準で置き換えた。本試験では、空気量による圧縮強度の変動を抑制するため、AE 助剤を添加しなかった。フレッシュ時の空気量が 2.5 ~ 3.0 %を示したことから、本論文においては圧縮強度の比較において空気量の影響を無視する。スランブが 18.0 ± 2.5 cm の範囲となるよう高性能減水剤で調整した。

表-2 ペースト配合比率

No.	配合名	W	OPC	GGBS	EA
1	OPC-PL	40	100	0	0
2	OPC-EA	40	95	0	5
3	G50-PL	40	50	50	0
4	G50-EA	40	45	50	5
5	G75-PL	40	25	75	0
6	G75-EA	40	20	75	5

(3) 養生方法

練混ぜおよび打設は 20 °C 80 %RH の環境で行った。

養生は標準水中養生と最高温度が 50 °C の蒸気養生を施した。標準水中養生は 20°C環境下で材齢 18 時間まで型枠内養生させ脱型後に水中養生した。蒸気養生の条件を図-1 に示す。60 °Cを超える高温蒸気養生による、温度収縮やエトリングライトの遅延生成等を懸念し最高温度を 50 °Cとした。注水から 3 時間まで 20 °C環境で養生し、15 °C/時間の昇温速度で 50 °Cまで昇温させ、50 °C到達後 2 時間保持し、3 °C/時間で 20 °Cまで冷却させ、その後 20°C環境下で養生した。材齢 18 時間で脱型し、脱型後は 20 °C 60 %RH の環境で保管した。

2.2 試験項目

(1) ペースト水と解析

水と解析に用いるペースト試験体を次に示す手順により分析の前処理を行った。各材齢においてアセトンに浸漬させ、デシケーター内で減圧してアセトン除去することで水とを停止し、メノー乳鉢で 150 μm 以下に粉

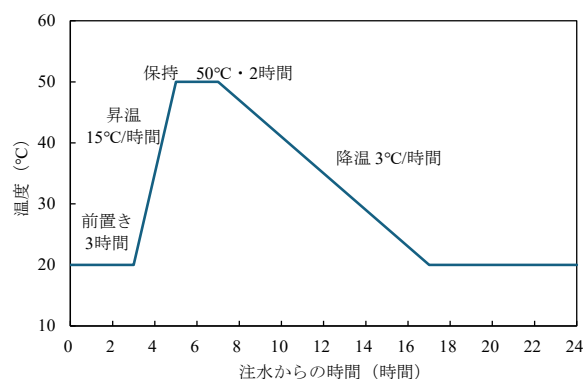
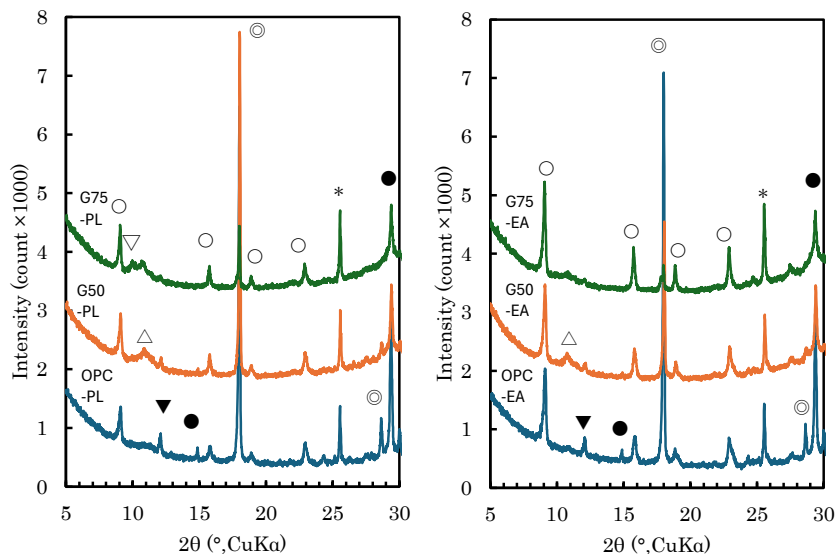


図-1 蒸気養生条件

表-3 コンクリート配合

No.	配合名	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						空気量 (%)	スランブ (cm)
				W	OPC	GGBS	EA	S	G		
1	40-OPC-PL	40.0	44.0	160	400	0	0	789	1020	2.8	17.0
2	40-OPC-EA	38.1	43.3	160	400	0	20	767	1018	2.9	19.5
3	40-G50-PL	40.0	44.0	160	200	200	0	786	1016	2.5	19.0
4	40-G50-EA	38.1	43.3	160	200	200	20	759	1008	3.0	19.0
5	40-G75-PL	40.0	44.0	160	100	300	0	780	1008	2.7	17.5
6	40-G75-EA	38.1	43.3	160	100	300	20	756	1004	3.0	20.0
7	45-OPC-PL	45.0	42.0	180	400	0	0	766	990	2.8	16.0
8	45-OPC-EA	42.9	43.3	180	400	0	20	748	993	2.6	17.5
9	45-G50-PL	45.0	42.0	180	200	200	0	762	984	2.6	17.0
10	45-G50-EA	42.9	43.3	180	200	200	20	742	986	2.5	17.0
11	45-G75-PL	45.0	42.0	180	100	300	0	757	979	2.7	16.0
12	45-G75-EA	42.9	43.3	180	100	300	20	734	976	2.9	16.5

※結合材：B = OPC + GGBS+EA



●: C₃S, ▼: C₄AF, ◎: CH, ○: AFt, ▽: AFm, △: Hc, *: Corundum
(1) PL 配合 (2) EA 配合

図-2 XRD 分析

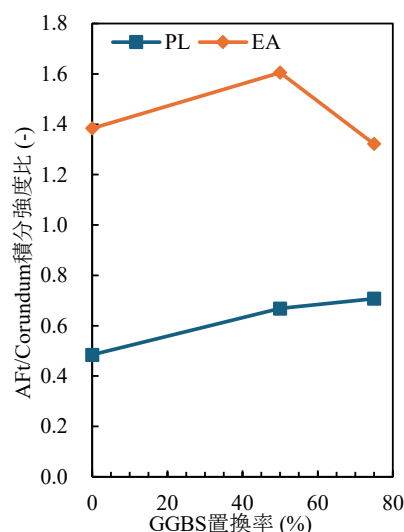


図-3 AFt/Corundum 積分強度比

砕した。

粉末 X 線回折 (XRD) は、リガク社製 SmartLab を使用した。ピーク処理および鉱物の同定はソフトウェア (リガク社製 SmartLab studio II) により実施した。測定条件は、X 線源 CuKα ($\lambda=1.54186 \text{ \AA}$)、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、測定範囲 $2\theta=5\sim75^\circ$ 、ステップ幅 0.01° スキャン速度 $2.5^\circ/\text{min}$ とした。内部標準試料としてコランダム (Al_2O_3) の試薬を 10% 混合させた。

熱分析 (TG-DTA) は、NETZSCH 社 STA2500 を使用した。測定は窒素雰囲気下において昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $20\sim1000^\circ\text{C}$ まで昇温を行った。結合水量の算定は、セメントに含有される炭酸カルシウムの影響を排除するため $105\sim600^\circ\text{C}$ の範囲での重量の減少量から算出した。結合水量は無水物換算とした。

(2) コンクリートの凝結試験と圧縮強度試験

JIS A 1147: コンクリートの凝結時間試験方法に準じてコンクリートの凝結試験を行った。水結合材比が 40% のシリーズについて実施した。 20°C 80%RH 環境の室内で実施した。 JIS A 1108: コンクリートの圧縮強度試験方法に準じて、直径: 100 mm、高さ: 200 mm の円柱供試体で強度測定を行った。材齢 18 時間強度は、アンボンディキャッピングにより測定した。

(3) コンクリートの促進中性化試験

40-G0-Plain, 40-G0-EA, 40-G50-Plain および 40-G50-EA の 4 配合について中性化抵抗性を評価した。本試験では、プレキャスト製品を想定し蒸気養生を施した試験体に関して評価した。前養生方法は、前述の最高温度 50°C の蒸気養生終了後、材齢 14 日まで 20°C 60%RH の環境で保

管した。中性化の促進条件および測定方法は JIS A 1153: コンクリートの促進中性化試験に準拠し、温度 20°C 、相対湿度 60%、二酸化炭素濃度 5.0% で実施した。

3. 実験結果

3.1 ペースト分析

蒸気養生終了後のペーストの XRD プロファイルの結果を図-2 に示す。 Plain 配合では、GGBS の置換率の増加に伴う、エトリンガイト (以下、AFt) のピーク強度の変化は小さく、水酸化カルシウム (以下、CH) のピーク強度が低くなる結果を示した。 OPC および GGBS に含有される二水石こうや無水石こうは確認されず、反応して AFt の生成に寄与していると推察される。 GGBS を置換した配合では、カルシウムアルミネート系の水和物と考えられる $10\sim12^\circ$ 付近のピークが確認され、GGBS を 50% 置換した配合ではヘミカーボネート (以下、Hc)、GGBS を 75% 置換した配合では、モノサルフェート (以下、AFm) および Hc を確認した。 Hc に含まれる炭酸イオンは、セメントの微量成分から供給されたと推察される。

EA を添加した配合は、 Plain 配合に比べて、GGBS 置換率に関わらず AFt のピーク強度が高い傾向を示し、カルシウムアルミネート系の水和物と考えられる $10\sim12^\circ$ 付近のピークが小さい結果となった。

水和により生成した AFt 量を半定量的に比較するため、XRD から求めた AFt と Al_2O_3 (標準物質) との積分強度比を図-3 に示す。積分強度比は、AFt については $2\theta=9.1^\circ$ (100) 付近のピークの積分強度を使用し、 Al_2O_3 については $2\theta=43.3^\circ$ (113) 付近のピークの積分強度を使

用し求めた。EA を添加することで積分強度比が増加する傾向を示した。Plain 配合では、GGBS 置換率の増加に伴い積分強度比が高くなる傾向を示した。OPC の一部を GGBS で置換すると、硬化体内部の Al_2O_3 量が増加するため、AFt が生成しやすい傾向となったと推察される。

蒸気養生終了後のペーストの結合水量および CH 量の結果を図-4 に示す。EA の添加による結合水量の変化は、OPC 配合において差は小さいものの、GGBS 置換率 50 %および 70 %配合において 1.5 %程度の増加を確認した。CH 量は、EA 添加により低下する傾向を示した。これは、EA を OPC に置換して添加しているため相対的に CH 量が低下していると推察される。このことから、EA 添加による結合水量の増加は、AFt やスラグの反応由来と推察される。

3.2 コンクリートの物性試験

(1) コンクリートの凝結試験

始発および終結時間を図-5 に示す。始発および終結時間は、材齢と貫入抵抗値との関係を累乗関数と仮定し、近似式と決定係数から算出して求めた。累乗関数により求めた近似式の決定係数が最も低い配合で 0.98 以上であったことから累乗関数と仮定することは妥当と判断し

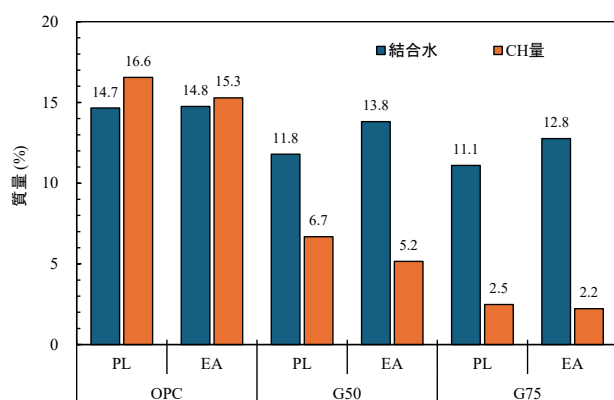


図-4 熱分析結果

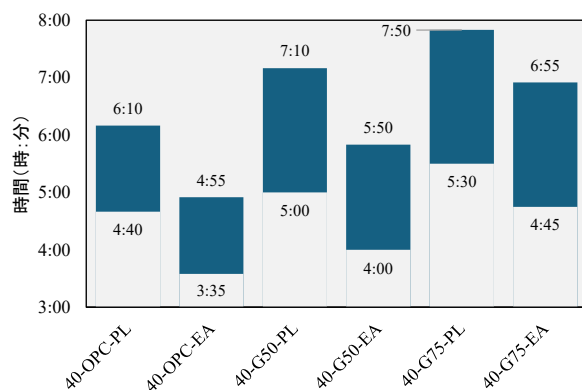


図-5 凝結試験 始発および終結時間

た。GGBS 置換率の増加に伴い、始発および終結時間は長くなる傾向を示した。始発から終結までの時間は、Plain 配合の OPC は 90 分程度、G50 は 130 分程度、G75 は 140 分程度と GGBS 置換率が高くなるほど長くなる傾向を示した。EA の添加によりすべての GGBS 置換率において始発および終結時間は短くなる結果となった。GGBS 置換率が高くなるほど、EA 添加による短縮効果は小さくなる傾向を示した。EA 添加による始発から終結までの時間の短縮効果は 10 分程度であった。EA を添加することにより、水結合材比の低下および AFt の生成によりコンクリート内部の水分が結合水として消費される傾向となるため、凝結が促進されたと推察される。

貫入抵抗値が 5 N/mm^2 までの経時変化を図-6 に示す。プレキャスト製品の製造時におけるコテ仕上げのタイミングを貫入抵抗値が $0.5 \sim 1.5 \text{ N/mm}^2$ 程度とした場合、EA 添加により 0.5 ～ 1.0 時間短縮する結果を示した。GGBS 置換率 75 %に EA を添加した配合の貫入抵抗値が 1.5 N/mm^2 までの時間は、OPC の Plain 配合と同等の値を示した。この結果より、GGBS 置換率が高い配合においても EA を添加することで表面仕上げタイミングや前養生時間など製造管理項目について OPC 配合と同等の条件で実施することが可能であることが示唆された。

(2) コンクリートの圧縮強度

脱型強度を図-7 に示す。GGBS 置換で圧縮強度は低下する傾向を示し、蒸気養生を施した場合は GGBS 置換率 50 %と 75 %での圧縮強度の差が小さく、GGBS 置換率が 75 %の方が高くなる傾向を示した。一方で 20°C 養生の場合は、GGBS 置換率の増加に伴い圧縮強度の低下を示した。養生条件により GGBS 置換率の影響は異なることが確認された。この結果は OPC と GGBS との反応の温度依存の違いによって生じている可能性が推察される。プレキャスト製品を想定し高炉スラグ微粉末を高置換した配合における、強度発現の温度依存性については既往の研究^{6,7)}で指摘されている。GGBS の置換率ごと

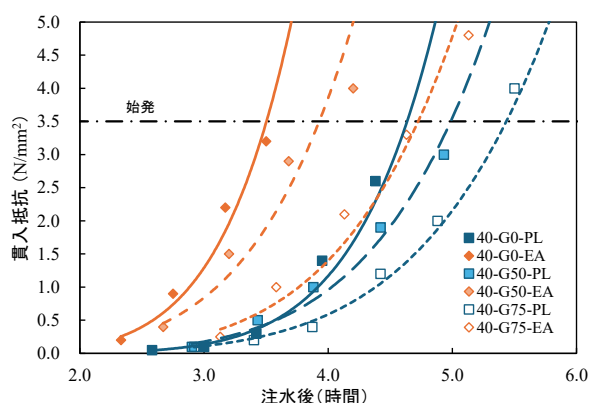


図-6 凝結試験 貫入抵抗値

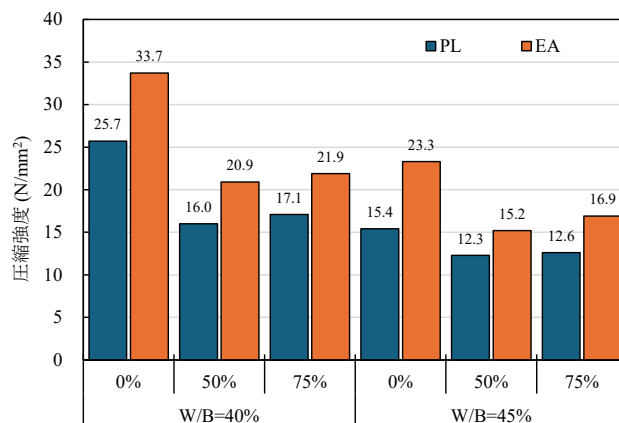
の見かけの活性化エネルギーを算出した研究⁷⁾によると、GGBS 置換率の増加により見かけの活性化エネルギーが増加し、ポルトランドセメントが 32 kJ/mol で、GGBS 置換率が 70 %で 50 kJ/mol 以上を示しており、GGBS の反応において温度影響が高い事が分かる。50 °C 蒸気養生により、GGBS の反応が活性化したため、AFt の生成が増加傾向を示し、GGBS 置換率 50 %と GGBS 置換率 75 %の圧縮強度が同等を示したことが推察される。

蒸気養生における、EA の添加により圧縮強度が増加する結果となった。EA の添加量による強度増加量は、水結合材比が 40 %のシリーズで、OPC 配合が 8 N/mm² 程度、GGBS を 50 %および 70 %置換した配合が 5 N/mm² 程度の増加を示し、GGBS で置換した配合に比べて OPC 配合の方が高くなる結果となった。Plain 配合に対する圧縮強度比は、OPC 配合で 1.31 倍、GGBS 置換率 50 %配合で 1.31 倍、GGBS 置換率 75 %で 1.28 倍を示した。水結合材比が 45 %のシリーズにおける EA の添加量による強度増加量は、OPC 配合が 8 N/mm² 程度、GGBS 置換率 50 %配合で 3 N/mm² 程度、GGBS 置換率 75 %配合で 4 N/mm² 程度を示した。水結合材比が高い条件かつ GGBS で置換する場合では、EA の添加効果が減少する傾向となった。EA を添加した配合は圧縮強度が 15 N/mm² 以上を示し、今回の蒸気養生条件下でのプレキャスト製品の製造においては脱型および吊上げが可能であることが示唆された。EA 添加による圧縮強度の増加は、XRD および熱分析から EA 添加による AFt 生成の増加および結合水量の増加によるものと推察される。

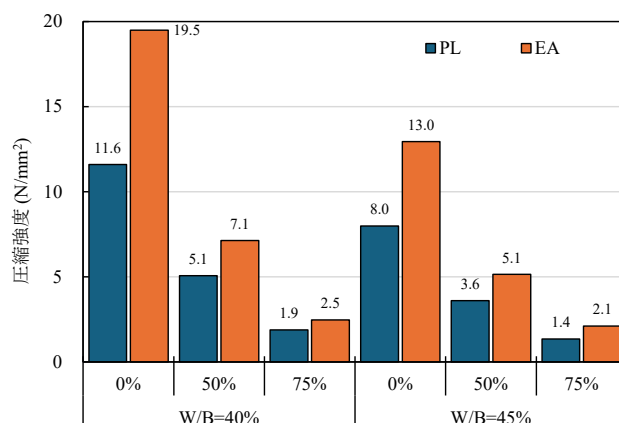
20 °C 養生における EA の添加効果は、OPC 配合において 5 N/mm² 以上の増加を示し添加効果が顕著となった。一方、GGBS 置換率が 50 %および 75 %では、2 N/mm² 程度の強度増加と優位な添加効果は確認されなかった。以上の結果より、水結合材比が 40 %以上の領域において、OPC の一部を GGBS で置換する配合において、EA の添加効果および蒸気養生による GGBS の反応を活性化させることが有効であることが示唆された。

(3) 中性化抵抗性

中性化期間と中性化深さの関係を図-8 に示す。OPC 配合は、中性化期間 4 週間では中性化が確認されず、8 週目以降で確認され、26 週目で 8 mm 程度を示した。GGBS 置換率 50 %は、中性化 1 週目で 4 mm 程度を示し、26 週で 16 mm 程度の中性化を示した。中性化 26 週時点での中性化速度定数は、OPC 配合で 1.5 程度、GGBS 置換率 50 %配合で 3 程度となった。OPC 配合および GGBS 置換率 50 %配合において、EA 添加による極端な中性化抵抗性の低下は確認されなかった。本論文では、JIS A 1153 とは異なり、湿潤養生または水中養生を行わず、蒸気養生後に材齢 14 日まで 20 °C 60 %RH で養生し



(1) 50 °C 蒸気養生 18 時間強度



(2) 20 °C 養生 18 時間強度

図-7 脱型強度

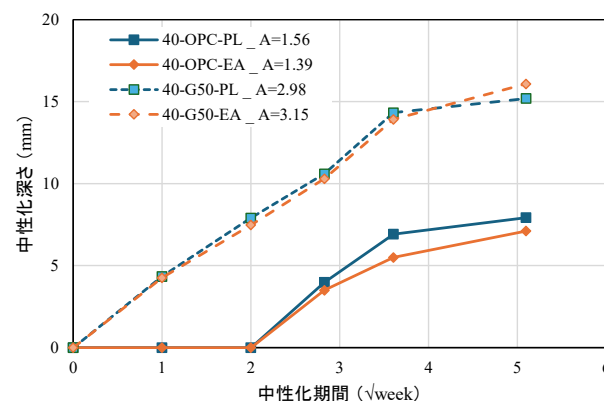


図-8 促進中性化試験結果

た後に促進中性化試験を実施しており、OPC や GGBS の反応が十分に進行せず細孔構造の緻密化が進まず、中性化が進行しやすかったと推察される。

4. まとめ

水結合材比が 40 %以上かつセメントの一部を GGBS で置換した配合への EA の添加が及ぼす影響について本研究で得られた結果を以下に示す。

- 1) EA を添加することにより, AFt の生成が増加する傾向を示した。GGBS 置換配合は, 結合水量が増加する結果となった。
- 2) GGBS 置換率に関わらず, 始発および終結時間は EA の添加により短縮された。GGBS 置換率が 75 %に EA を添加した配合の貫入抵抗値 1.5 N/mm² まで時間は, OPC の Plain 配合と同程度の結果を示した。
- 3) 50℃蒸気養生では, 水結合材比 45 % で GGBS 置換率が高い配合においても EA の添加により, 15 N/mm² 以上の強度発現性を示した。GGBS 置換率の影響は, 蒸気養生の有無で傾向が異なり, GGBS 置換率が 75 %で蒸気養生による圧縮強度の向上が顕著となった。これは GGBS の温度依存性が高いことが影響していると推察される。
- 4) 中性化抵抗性において, GGBS の置換の有無に関わらず, EA の添加による中性化抵抗性の極端な低下は確認されなかった。

参考文献

- 1) T. Higuchi et al. : Development of a new ecological concrete with CO₂ emissions below zero, Construction and Building Materials, Vol.67, pp.338-343, 2014
- 2) 米澤敏夫ほか：エネルギー・CO₂ ミニマム (ECM) セメント・コンクリートシステム, コンクリート工学, Vol.48, No.9, pp.69-73, 2010
- 3) 宮原茂禎, 荻野正貴, 岡本礼子, 丸屋剛：高炉スラグ微粉末とカルシウム系刺激材を使用した環境配慮型コンクリートの水和反応と組織形成, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1969-1974, 2013
- 4) 国土交通省土木工事の脱炭素アクションプランを公表しました！ :https://www.mlit.go.jp/report/press/kanbo08_hh_001200.html (閲覧日:2024年1月15日)
- 5) 田中館悠登, 前田拓海, 樋口隆行, 荒木昭俊：高炉スラグ微粉末を使用したモルタルの強度発現性に及ぼすカルシウムサルホアルミネート系早強材の影響, セメント技術大会, Vol.77, pp.122-123, 2023
- 6) 田中館悠登, 樋口隆行, 荒木昭俊：プレキャストコンクリートの初期強度発現性に及ぼすカルシウムサルホアルミネート系早強材の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, pp. 223-224, 2024
- 7) F. Kanavaris, M. Soutsos, J. Chen, : Enabling sustainable rapid construction with high volume GGBS concrete through elevated temperature curing and maturity testing, Journal of Building Engineering, Volume.63, Article No. 105434, 2023