

論文 各種硬化促進材料が高炉スラグ微粉末を用いたモルタル圧縮強さ発現性に与える影響

川谷 千晶*1・竹入 陽太*1・伊代田 岳史*2

要旨：PCa 製品における環境負荷低減を目的に、供給制約のある GGBS6000 品の代替として、GGBS4000 品に硬化促進材料を併用した場合のモルタルの圧縮強さ発現性を評価した。GGBS 置換率を 50% (BB 配合), 70% (BC 配合) とし、蒸気養生および常温養生を施した。その結果, BB-4000 配合に促進材 β および促進材 z を添加し蒸気養生を施すことで, 材齢 17 時間の強度発現率が GGBS6000 品の 90~100%以上に達し, GGBS6000 品の代替が可能であることが示された。X 線回折分析により, 促進材 β および促進材 z は初期材齢において生成したエトリンガイトを残置させることで初期強度発現に寄与していると考えられる。

キーワード：プレキャストコンクリート, 高炉スラグ微粉末, 硬化促進材料, 初期強度

1. はじめに

2050 年のカーボンニュートラル社会の実現に向けて, 建設業界において二酸化炭素 (CO₂) 排出量の削減は急務である。特に, コンクリート構造物の製造過程における CO₂ 排出量の大部分はセメントの製造に起因することから, セメントを製鉄時の副産物である高炉スラグ微粉末 (以下, GGBS) に置換することは有効な手段である。特に, プレキャストコンクリート製品の製造においては, 工場での大量生産が行われるため, 環境負荷低減への取り組みが強く求められている。さらに, プレキャストコンクリート製品の製造では, 初期強度確保のために蒸気養生が一般的に用いられている¹⁾が, この工程では石油や天然ガスなどの化石燃料を消費し, エネルギー由来の CO₂ 排出が発生する。したがって, 環境負荷を総合的に低減するためには, セメント使用量の削減に加えて, 蒸気養生の廃止または低温化によるエネルギー消費の削減も重要な課題である。しかし, GGBS の置換率を高めることは初期強度発現の遅延を引き起こすことから, 特に常温養生条件下では初期強度不足が顕著となる。このため, GGBS の高置換率化による環境負荷低減と, 初期強度確保による生産性維持を同時に実現する技術の開発が求められる。現在, 一部では, 初期強度の確保を目的として比表面積 6000cm²/g の GGBS (以下, GGBS6000 品) が蒸気養生と組み合わせて使用されているが, 製造工場が少なく, 供給量が限定的である。一方, 比表面積 4000cm²/g の GGBS (以下, GGBS4000 品) は流通量が多く安定供給が可能であるが, GGBS6000 品と比較して初期の水和反応速度が遅く初期強度が大幅に低下する。このため, GGBS4000 品を混合した硬化体の初期強度改善の手法として, 硬化促進材料の併用が有効であると考え

られる。本研究では, GGBS4000 品に主成分の異なる硬化促進材料 α , β , γ , z を添加したモルタルを対象に, GGBS 置換率を 50% (BB 配合) および 70% (BC 配合) とした条件下で, 蒸気養生および常温養生を施した場合の圧縮強さ発現性を評価した。評価の基準値を, GGBS6000 品を用いた硬化促進材料無添加配合の蒸気養生時における材齢 17 時間の圧縮強さとし, GGBS4000 品の各配合における強度発現率を算出することで, GGBS6000 品の代替可能性を定量的に検討した。さらに, X 線回折分析により水和生成物を定量し, 硬化促進材料の作用機構を明らかにすることを目的とした。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

表一1 に結合材の物理特性と化学組成を示す。セメントには早強ポルトランドセメント (HPC) を使用した。高炉スラグ微粉末 (GGBS) は, 4 つの生産工場 (工場 A, B, C, D) の GGBS4000 品 (ブレーン比表面積約 4000cm²/g 級) および, 工場 A, B の GGBS6000 品 (ブレーン比表面積約 6000cm²/g 級) を使用した。各工場の GGBS は, 化学組成において主に SiO₂ (約 32~34%), CaO (約 43~45%), Al₂O₃ (約 12~14%), MgO (約 5~7%) を含有しており, 塩基度は 1.76~1.89 の範囲であった。細骨材 (S) は混合砂 (千葉県君津産, 表乾密度: 2.61g/cm³, 吸水率: 1.77%) を使用した。化学混和剤はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。硬化促進材料 (以下, 促進材料) は GGBS 混合セメントに効果があるとされる 4 種類を用いた²⁾³⁾⁴⁾。このうち, 促進剤 α , β , γ は化学混和剤 (液体), 促進材 z は早強混和材 (粉体) である。表一2 に促進材料の詳細および添加量を示す。

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科社会基盤学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学工学部 教授 土木工学課程担当 博士 (工学) (正会員)

表一 セメント及び高炉スラグ微粉末の物理特性と化学成分

分類	GGBS 工場	比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	化学成分 (%)											塩基度
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	
HPC	-	4760	3.13	20.17	5.23	2.52	65.07	0.91	2.89	0.21	0.37	-	-	-	-
GGBS	A	3950	2.91	33.88	12.1	0.24	44.92	6.20	2.14	0.22	0.29	0.50	0.17	0.02	1.81
		6280	2.91	33.64	13.04	0.26	43.69	5.50	2.81	0.22	0.28	0.55	0.16	0.02	1.81
		4160	2.88	33.11	12.16	0.37	42.70	6.49	1.98	0.23	0.33	0.54	0.18	-	1.78
	B	6200	2.87	32.19	12.05	0.33	43.19	6.25	2.73	0.23	0.31	0.51	0.19	-	1.78
		4480	2.89	32.98	13.16	0.31	43.27	5.11	2.09	0.24	0.27	0.60	0.22	-	1.76
	D	4520	2.88	32.08	13.58	0.40	43.50	5.46	1.74	0.24	0.30	0.50	0.22	-	1.89

表二 硬化促進材料の主成分および添加量

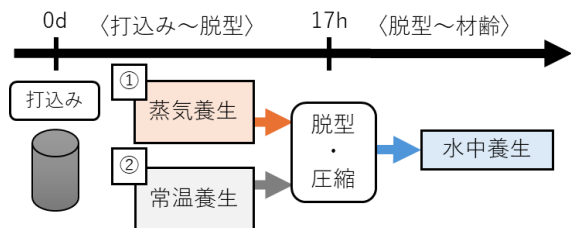
分類	種類	主成分	添加量 (B×wt%)	備考
化学混和剤	α	カルシウムシリケート水和物	4.0	結合材質量に対し水置換方式で添加
	β	無機系窒素化合物 (亜硝酸塩, 硝酸塩)	4.0	
	γ	非塩素系無機化合物と特殊界面活性剤	1.5	
早強混和材	z	カルシウムサルホアルミネート系水和物	3.7	結合材単位量に対して内割で 20kg/m ³

表三 モルタルの配合

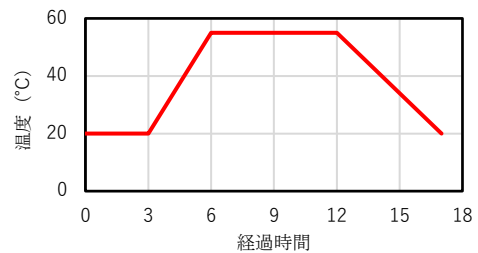
水準	GGBS 置換率 (%)	比表面積 (cm ² /g)	W/B (%)	S/B	単位体積質量 (kg/m ³)			高性能 AE 減水剤 (B×wt%)
					Water	HPC	GGBS	
HPC	0	-	40	3	214	535	-	2.2
BB-4000	50	4000			213	266	266	2.0
BB-6000	50	6000			212	159	371	1.8
BC-4000	70	4000						

注 1) BB-4000, BC-4000 配合: A, B, C, D の 4 工場
 注 2) BB-6000 配合: A, B の 2 工場

注 3) 各配合について, 硬化促進材料 (α, β, γ, z) および無添加の 5 水準を設定
 注 4) 早強混和材 z は BB-4000, BC-4000 の A, C のみで実施



図一 養生条件



図二 温度プログラム

2.2 供試体配合

モルタルの配合を表三に示す。水結合材比 (W/B) を 40%, 砂結合材比 (S/B) を 3.0 と定めた。GGBS 置換率は HPC に対して 0, 50, 70% の 3 水準とした。促進材料は, GGBS 置換率や GGBS 工場にかかわらずそれぞれ一定量を添加した。液体の促進剤 (促進剤 α, β, γ) は結合材質量に対し一定割合を水置換方式で添加し, 粉体の促進材 (促進材 z) は結合材単位量に対して内割で 20kg/m³ (約 3.7%) を置換した。比較用に促進材料を添加しない配合 (無添加) を設定した。高性能 AE 減水剤は促進材料の種類にかかわらず, GGBS 置換率 0, 50, 70% に対しそれぞれ 2.2, 2.0, 1.8% を添加した。促進材料の作用機構の解析に用いたセメントペースト供試体は, モルタル供試体と同様の結合材構成 (HPC, GGBS, 促進材料の比率) で作製した。W/B は 40% とし, 高性能 AE 減水剤は添加せず, 練混ぜには水道水を使用した。

2.3 供試体作製と養生方法

(1) モルタル供試体の作製

モルタル供試体は, φ 50mm×100mm の円柱型枠 (プラスチック製) を用いて作製した。練混ぜは JISR5201「セメントの物理試験方法」に準拠して行った。型枠への打込み後, 表面を平滑に仕上げ, ラップフィルムで覆い, 養生を開始した。

(2) セメントペースト供試体の作製

セメントペースト供試体は, 40×48mm のチャック付きポリ袋に約 4g ずつ打込み, 厚さ約 1.5mm 程度の薄片供試体を作製した。練混ぜは手動で行い, 材齢 0.5 時間以内に打込みを完了した。

(3) 養生条件

養生条件を図一に示す。打込み後から脱型までの初期養生において, 以下の 2 つの条件で実施した。

① 蒸気養生条件

蒸気養生は、図－2 のように、次の温度プログラムで実施した。打込み後に前置き養生 20℃、相対湿度 99%RH で 3 時間とし、11.7℃/h の昇温速度で 20℃から 55℃まで 3 時間かけて昇温、55℃で 6 時間保持し、その後 7.0℃/h の降温速度で 20℃まで冷却を行った。

② 常温養生条件

常温養生は、モルタル供試体ではプラスチック型枠をラップフィルムで密封、セメントペースト供試体はチャック付きポリ袋から取り出さずに、20℃、相対湿度 60%RH 程度の室内に静置した。

打込みから 17 時間で脱型後、すべての供試体を 20℃±2℃の水中養生槽に移し、材齢 7 日および 14 日まで水中養生を継続した。

2.4 試験項目

(1) フロー試験および空気量試験

モルタルのフロー試験は、JISR5201「セメントの物理試験方法」に準拠して実施した。空気量は、質量法 (JISA1116) により算出した。

(2) 圧縮強さ試験

φ50×100mm の円柱供試体を用いて、脱型直後 (材齢 17 時間) および材齢 7 日、14 日に圧縮強さ試験を実施した。試験は JISR5201 に準拠し、各材齢につき 3 本の供試体の平均値を算出した。万能試験機を用い、荷重速度を 1.2kN/s (約 0.6MPa/s 相当) で載荷した。

(3) XRD 分析

蒸気養生および常温養生をそれぞれ施したセメントペースト供試体を、材齢 17 時間で脱型した後、アセトンに浸漬させ、デシケーター内で真空処理を施すことで水和停止させた。その後、乳鉢で 150 μm 以下に粉碎した。内部標準試料として Al₂O₃を質量比で 10%混合させた。XRD 分析は、X 線回折装置を用いて行い、各ピークの積分強度を内部標準との積分強度比により定量評価した。

3. 実験結果

3.1 フレッシュ性状

表－4 に、フレッシュモルタルのフローおよび空気量を示す。いずれの配合も概ね同等のフレッシュ性状を示したが、促進剤 β を添加した配合ではフロー値がやや小

さくなる傾向が見られた。また、促進剤 γ を添加した配合では空気量が増加する傾向が認められた。

3.2 圧縮強さ

3.2.1 HPC 配合の圧縮強さ (促進材料効果の検証)

図－3 に HPC 配合 (GGBS 置換率 0%) の圧縮強さを示す。蒸気養生・常温養生のいずれの条件においても、促進材料を添加した配合と無添加の配合との間に有意な強度差は認められなかった。ただし、促進剤 γ を添加した配合では、空気量の増加 (表－4) に起因すると考えられる強度低下が見られた。これらの結果から、本研究で使用した促進材料は、HPC 単独では効果を発揮せず、GGBS の潜在水硬性を活性化する機構を前提とする場合にのみ効果が顕在化することが示唆された。

3.2.2 GGBS6000 品の圧縮強さ (基準値の設定)

図－4 に、BB-6000 配合の圧縮強さを示す。蒸気養生条件において、無添加の配合では工場 A と B の間で初期強度および長期強度に顕著な差は認められなかった。一方、促進材料を添加した配合では、工場による強度発現性に差が見られた。工場 A では、促進剤 γ を添加した配合の初期強度および長期強度が他の促進材料と比較して小さい値を示した。工場 B では、初期強度において促進剤 β を添加した配合が最も小さい値を示したが、長期強度では促進剤 β が促進剤 α および γ よりも大きい値を示した。特に工場 B では、材齢 7 日の強度増進が顕著であった。常温養生条件においても、蒸気養生と同様に、無添加では工場による差は小さいが、促進材料の効果は工場により異なる傾向が認められた。蒸気養生では初期強度が大きく、長期強度の増進は比較的小さい。一方、常温養生では初期強度は小さいが、長期強度では蒸気養生と同等またはそれ以上の値に達した。

3.2.3 GGBS4000 品の圧縮強さ

(1) BB-4000 配合の強度発現性

図－5 に、BB-4000 配合の圧縮強さを示す。促進剤無添加の材齢 17 時間の強度に着目すると、例えば、工場 A は 17.9N/mm²であったのに対し、工場 B は 27.5N/mm²であり、両工場間に約 10N/mm²の差が見られた。このような工場差は、促進材料を添加した場合にも残存する傾向が認められた。また、全体的な傾向として、促進剤 β お

表－4 フレッシュ試験結果 (平均値±標準偏差)

水準	減水剤 (B×wt%)	15 打フロー (mm)		空気量 (%)	
		β 以外	β	γ 以外	γ
HPC	2.2	190.5±28.5	144.8±0.0	4.0±1.9	12.2
BB-4000	2	193.4±18.4	144.8±6.3	8.7±5.0	9.1±4.9
BB-6000	2	177.1±28.6	156.6±20.4	4.0±3.1	5.8±3.4
BC-4000	1.8	185.3±33.3	145.6±16.7	4.5±1.7	7.3±1.5

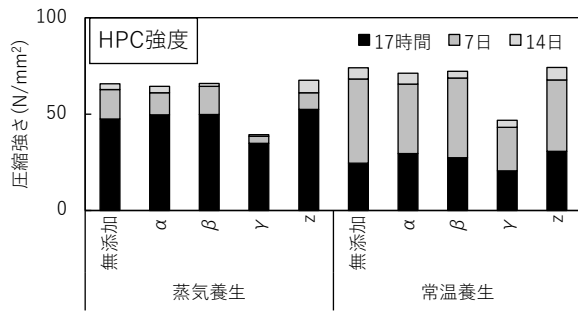


図-3 HPC 配合の圧縮強さ

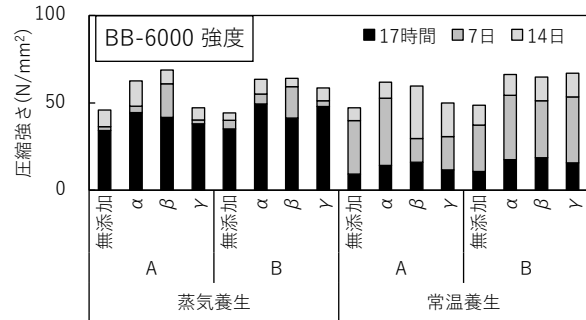


図-4 BB-6000 配合の圧縮強さ

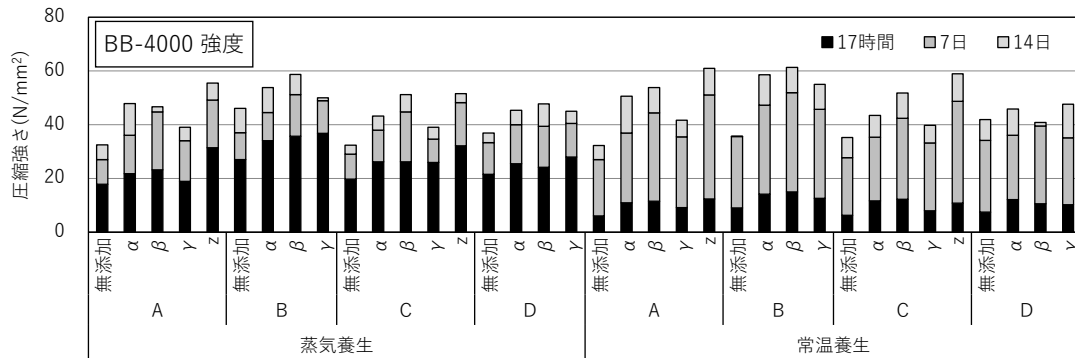


図-5 BB-4000 配合の圧縮強さ

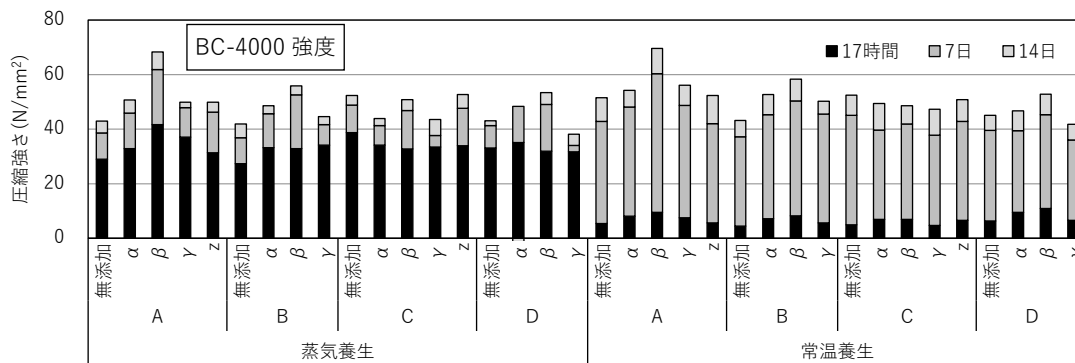


図-6 BC-4000 配合の圧縮強さ

よび促進材 z を添加した配合では初期強度および長期強度が大きい値を示したが、促進材料と工場の組み合わせにより効果に若干の差が見られた。

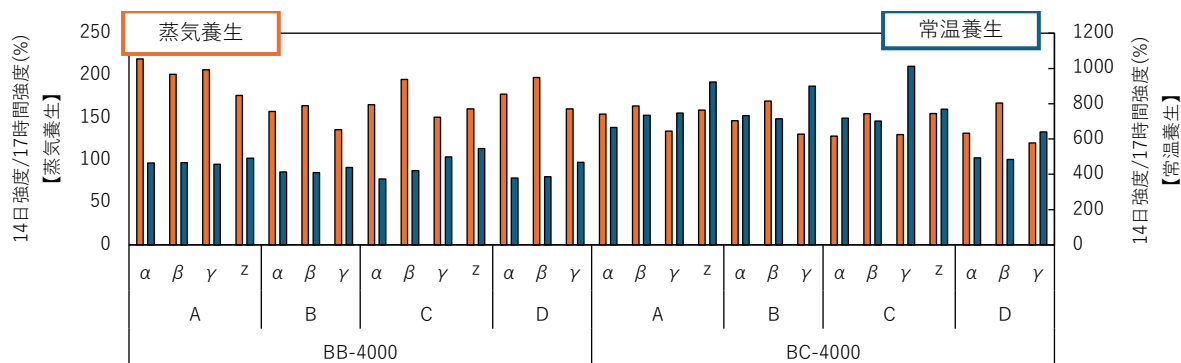
(2) BC-4000 配合の強度発現性

図-6 に BC-4000 配合の圧縮強さを示す。蒸気養生条件において、材齢 17 時間の強度を比較すると、BB-4000 配合では工場 B が最大値を示したのに対し、BC-4000 配合では工場 B が最小値を示した。工場 C は 38.7 N/mm^2 であったのに対し、工場 B は 27.3 N/mm^2 であり、 10 N/mm^2 以上の差が認められた。BB-4000 配合とは異なる傾向として、BC-4000 配合では促進材料添加による強度改善効果が小さいことが確認された。特に工場 C では、促進材料を添加した配合よりも無添加の配合が最も大きい強度を示した。これらの工場による強度発現性の違いは、GGBS の化学組成や比表面積だけでなく、粉碎方法などの製造工程上の違いに起因すると考えられる。また、初

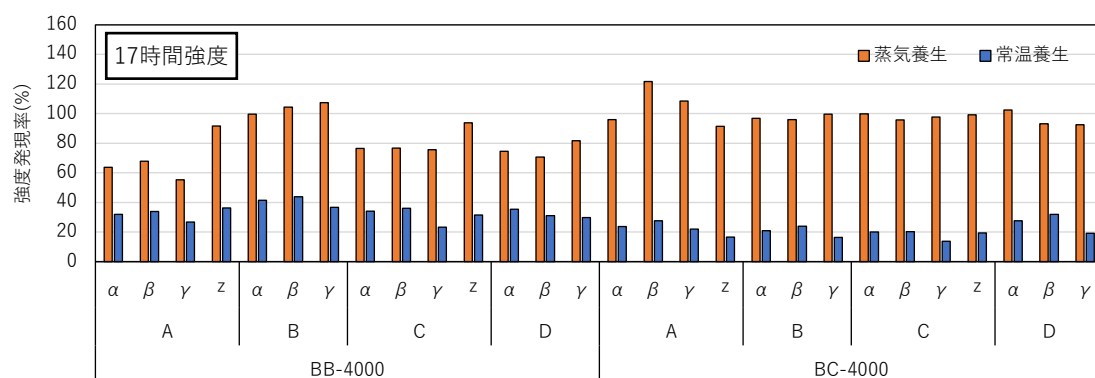
期強度では促進材料の種類による差は小さかったが、長期強度では促進剤 β および促進材 z で強度の増進が見られ、無添加を上回る傾向が認められた。常温養生条件では、初期強度が極端に小さくなった。しかし、長期強度の増進が顕著であり、蒸気養生と同等またはそれ以上の値を示す配合が多かった。促進材料添加による初期強度の改善効果は限定的であったが、促進剤 β を添加した配合では長期強度が比較的大きい値を示した。

(3) BB 配合と BC 配合の比較

図-7 に材齢 17 時間に対する材齢 14 日の強度比を示す。なお、無添加の配合は除外している。縦軸は左右それぞれ蒸気養生時、常温養生時を表しており、スケールが異なることに注意が必要である。蒸気養生では、BB-4000 配合の方が BC-4000 配合よりも長期強度の増進率がやや大きかった。常温養生では、逆に BC-4000 配合の方が強度増進率が大きかった。促進材料別では、蒸気養



図一七 蒸気養生及び常温養生における材齢 17 時間に対する材齢 14 日の強度比



図一八 強度発現率（材齢 17 時間）

生において促進剤 β および促進材 z で強度増進率が大きい傾向が見られた。常温養生では促進材 z で強度増進率が大きかった。促進剤 γ も強度増進率が大きかったが、これは初期強度が小さいことに起因するものであり、絶対強度は他の促進材料と比較して必ずしも大きくないため、促進剤 γ の評価には初期強度の絶対値を考慮する必要がある。

3.3 GGBS4000 品+硬化促進材料の強度発現率

3.3.1 評価方法

現在、プレキャストコンクリート工場で使用されている GGBS6000 品・蒸気養生の組み合わせに対して、GGBS4000 品と促進材料の組み合わせによる初期強度がどの程度であるかを評価するため、以下の式で強度発現率を算出した。

$$\text{強度発現率 (\%)} = \frac{\text{GGBS4000 品+促進材料の圧縮強度}}{\text{6000 品 (工場 A)・無添加・蒸気養生の圧縮強度}} \times 100$$

3.3.2 材齢 17 時間の強度発現率

図一八に BB 配合及び BC 配合の各養生条件における強度発現率を示す。工場 B の BB 配合では、促進剤 α 、 β 、 γ のいずれを添加した配合においても、基準値 (GGBS6000 品・無添加・蒸気養生) と同等またはそれ以上の強度発現率 (100%以上) を示した。一方、工場 A、

C、D の BB 配合では、促進剤 α 、 β 、 γ を添加した配合の強度発現率は 60~80%程度にとどまったが、促進材 z を添加した配合 (工場 A、C) では、強度発現率が 90%に達した。また、BC 配合では、工場 A・促進剤 β を除き、促進材料の種類による顕著な差は認められなかった。

3.3.3 GGBS4000 品の実用性に関する考察

BB 配合・蒸気養生では、促進剤 β および促進材 z を添加することで初期強度および長期強度の改善が認められた。特に促進材 z では、脱型時強度 (材齢 17 時間) が GGBS6000 品の 90%に達した。これらの結果から、適切な促進材料の選定により、GGBS4000 品の BB 配合での使用が可能であることが示唆された。さらには、常温養生でも促進材料による強度増進が認められたことから、蒸気養生温度を低減することも可能と考えられる。BC 配合の特徴として、養生条件にかかわらず、促進材料による強度増進効果が小さいことが挙げられる。常温養生を行った場合、初期強度は極端に小さいが、長期強度の増進は顕著であった。したがって、蒸気養生の廃止または蒸気養生温度の大幅な低減は、脱型時強度の確保が困難であると考えられる。一方、蒸気養生を行った場合、初期強度が大きく、長期強度の増進が小さい傾向が得られた。これより、BC 配合を用いる場合、初期強度確保のために蒸気養生が必須であると考えられるが、長期強度の増進が小さいことから、蒸気養生による温度履歴 (ヒー

トショック)の影響⁵⁾⁶⁾⁷⁾を考慮する必要がある。

4. XRD 分析による促進材料の作用機構

図-9 に代表として工場 A・BB-4000 配合・材齢 17 時間における水和生成物の積分強度比を示す。常温養生条件において、促進材料の種類により CH (水酸化カルシウム) 生成量に差が見られた。また, AFt (エトリンガイト) 生成量は, 特に促進剤 β および促進材 z では無添加の約 2 倍の値を示した。一方, 蒸気養生条件において, すべての配合で常温養生と比較して CH 生成量の減少が認められた。また, すべての配合で AFt および AFm (モノサルフェート) の生成が確認されたが, 促進剤 β および促進材 z を添加した配合では, 無添加および促進剤 α , γ と比較して AFm 生成量が減少し, AFt 生成量が増加した。特に促進材 z では, 無添加の約 1.8 倍の AFt 生成量を示した。CH の生成量は, 促進材料の種類によらず無添加と同程度であった。

いずれの養生条件においても, 初期強度が大きい促進剤 β および促進材 z では, AFt 生成量が大きいことが確認された。しかし, 蒸気養生条件よりも常温養生条件の方が AFt 生成量が多いにもかかわらず, 蒸気養生の方が初期強度は大きかった。これら結果から, 促進剤 β および促進材 z において, 蒸気養生で強度が高かった理由として, 第一に高温環境下における CH の活性増進による C-S-H 生成量の増加が強度発現に寄与していると考えられる。そして, 反応初期において AFm に転移せずに AFt として残置することで無添加および促進剤 α , γ よりも高い初期強度を発揮したと推察する。

5. まとめ

本研究では, GGBS4000 品に硬化促進材料を添加したモルタルの圧縮強さ発現性を, GGBS6000 品を基準として評価し, 以下の知見を得た。

- (1) GGBS4000 品を用いた配合では, 蒸気養生時の材齢 17 時間における強度発現率は, BB-4000 配合で 60~80%程度, BC-4000 配合で約 90%以上であったが, GGBS 工場間でばらつきが認められた。硬化促進材料を添加することで, BB-4000 配合では促進剤 β および促進材 z で初期強度が改善され, 特に工場 B では 100%以上の強度発現率を示した。BC-4000 配合では促進材料による強度増進効果が小さく, 初期から長期への強度増進が限定的であった。
- (2) 常温養生では初期強度が極端に小さく, BB 配合で約 30%, BC 配合で約 20%の強度発現率にとどまり, GGBS6000 品の代替は困難であることが示された。
- (3) X 線回折分析の結果, 促進剤 β および促進材 z を添加した配合ではエトリンガイトの生成が大幅に促

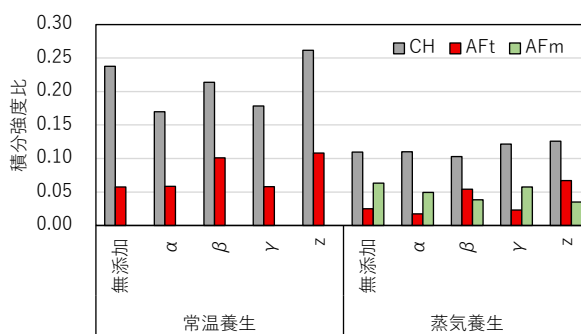


図-9 積分強度 (工場 A・BB-4000 配合・材齢 17 時間)

進されることが確認された。BB-4000 配合において初期強度が大きかった促進剤 β および促進材 z では, 高温環境下における C-S-H 生成量の増加や, エトリンガイトがモノサルフェートに転移しにくいことが強度発現に寄与していると考えられる。

参考文献

- 1) 公益社団法人日本材料学会 高耐久性 PC 構造物開発検討委員会: 高炉スラグ微粉末を使用した高耐久性プレキャストコンクリート構造物の開発, 1998.3
- 2) 井元晴丈, 花房 賢治, 小泉 信一, 杉山 知巳: C-S-H 系早強剤が高炉セメントを使用したコンクリートの強度発現性に及ぼす効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, 2015
- 3) 猪瀬亮, 松沢友弘, 西祐宜, 守屋健一: 高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの収縮特性におよぼす高炉スラグ専用硬化促進剤の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.47, No.1, pp.1470-1475, 2025
- 4) 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.77, pp.206-212, 2023
- 5) 伊代田岳史, 兼安真司, 檀康弘, 前田悦孝: 高炉スラグ微粉末を高含有したセメントの温度依存特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005
- 6) 青木 千里, 細田 暁, 藤原 浩一: 高温履歴を受けた高炉スラグ微粉末含有コンクリートの圧縮強度・弾性係数, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.161-166, 2006
- 7) 橋本涼太, 樋原 弘貴, 牛田 潤, 田中 孝一: 高炉スラグ微粉末を多量置換したプレキャストコンクリートにおける蒸気養生の効果に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.47, No.1, pp.258-263, 2025