

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04443

研究課題名(和文) 極寒冷地における混合セメントコンクリートの性能改善方法の開発

研究課題名(英文) Development of frost resist concrete in cold region

研究代表者

名和 豊春 (Nawa, Toyoharu)

北海道大学・工学研究院・招へい教員

研究者番号：30292056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,570,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硬化促進剤と疎水性の凍害抑制剤を用いた高炉セメントコンクリートの初期強度発現とスケーリング抵抗性について評価を行うことを目的とした。その結果、適切な空気量と凍害抑制剤を加えた高炉セメントコンクリートにおいてスケーリング抵抗性が向上することを明らかにした。また、凍害抑制剤と亜硝酸系の硬化促進剤を併用した高炉セメントコンクリートの初期強度発現が向上することを確認した。このことから硬化促進剤と凍害抑制剤の併用により、高炉セメントコンクリートの初期強度発現とスケーリング抵抗性を改善可能なことを本研究より明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

建設業界においても地球温暖化防止のためにCO2排出削減が求められており、特にコンクリート分野においては、その解決法としてさらなる高炉セメントの使用が要求される。そこで本研究では高炉セメント使用時の欠点である初期強度発現とスケーリング抵抗性の向上を目的として行った。その結果、開発した凍害抑制剤と硬化促進剤を用いることによってそれらの欠点を同時に解消することが可能となり、今後さらなる高炉セメントの利用がコンクリート産業において見込めることができる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to evaluate initial strength development and scaling resistance of blast furnace slag cement concrete using accelerator and frost damage inhibitor. As a result, it has been clarified that the scaling resistance is improved in blast furnace slag cement concrete added with an appropriate amount of air and a frost damage inhibitor. In addition, it has been confirmed that the development of the initial strength of blast furnace slag cement concrete using a nitrite-based accelerator is improved. From above mentioned, it was possible to clarify from this study that the combination of accelerator and frost damage inhibitor can improve the initial strength development and the scaling resistance of blast furnace slag cement concrete.

研究分野：建築材料

キーワード：コンクリート 寒冷地 初期強度改善 高炉スラグ微粉末 凍害 凍害抑制剤 スケーリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物のライフサイクルにおける温室効果ガス排出量の大半は、セメント製造時の原料の石灰石の熱分解に由来する。そのため、セメントの使用量を低減する混合セメントの利用拡大が喫緊の課題であり、国の施策による利用の拡大が図られ、使用量は全セメントの約 25%となるものの、現在頭打ちとなっている。特に寒冷地の建築分野での利用が進まず、申請者らの調査によれば、凍結融解抵抗性の低下、初期強度発現の遅れへの懸念が主要因となっている。高炉セメントやフライアッシュセメント等混合セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性を確保するための対策として、エントレインドエアを一定量以上導入する、セメント量を増加させコンクリートを高強度化する手法が取られている。しかし、高炉セメントの凍結融解作用に伴うスケーリング現象は、空気の連行によっても、改善されない事が実構造物で検証されている。フライアッシュコンクリートは、残存する未燃カーボンにより空気量の安定管理が困難であり、空気連行に依存しない新たな改善策が期待される。

寒冷地における凍結融解作用による劣化は、コンクリート表面から内部に向かって氷晶が浸透する、氷晶に対して未凍結水が移動する、の何れかの水分移動に起因し、「氷晶浸透」および「水分移動」を遮断する物質をコンクリート中に導入することで凍害劣化を抑制できることを明らかにした。遮断物質は媒体である未凍結水と一緒に移動しない疎水性化合物である。なお、最も重要なのは、コンクリート中での疎水性化合物が安定した分散状態を作り出すことである。また、アルカリ中での挙動を報告しているものはほとんどない。そのため、本研究では乳化剤を疎水性化合物に吸着させる乳化技術を応用し、疎水性化合物を安定してセメントサスペンション中に分散させる技術を開発する。一方、混合セメントの初期強度増進の遅れは、セメントに比して反応速度の遅い混合材をセメントと置換していることから避けられない現象である。混合材の反応速度は温度依存性が強く、低温ではさらに遅延する。寒冷期の施工において、工程に遅れを生じないためには、強度増進の遅れに応じて、発注するコンクリートの強度を高くする必要が生じ、結果的にポルトランドセメント量が増加し、温室効果ガス低減に寄与できないこととなる。ポルトランドセメントの使用量を変えずして、初期強度発現を遅延させないためには、混合材の反応促進がカギとなる。

2. 研究の目的

本研究は、開発した疎水性化合物によるコンクリートの凍害抑制機構と硬化促進剤による混合セメントの水和促進機構を解明、活用し、混合セメントの利用拡大を図る上で課題である普通コンクリートに比して劣っている凍結融解抵抗性と初期強度増進を改善する新規化学混和剤を開発するものである。

3. 研究の方法

セメントは、高炉セメント B 種 (密度 3.04g/cm³, 比表面積 3,910cm²/g) を用いた。細骨材は、掛川産の山砂 (表乾密度 2.57g/cm³, 吸水率 2.14%, 粗粒率 2.58) を、粗骨材は、青梅産硬質砂岩砕石 (表乾密度 2.65g/cm³, 吸水率 0.69%, 粗骨材最大寸法 20mm) を用いた。また、空気量とスランプを調整するために、AE 減水剤 (リグニンスルホン酸塩とオキシカルボン酸塩系)、AE 助剤 (樹脂酸塩系) および消泡剤 (ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系) を適宜用いた。コンクリートの硬化促進剤として、亜硝酸塩 (記号 Ea) とジエタノールアミン (DEA, 記号 Eb) の 2 種類を選定し、添加量はそれぞれセメント質量の 3.5% と 0.3% とした。また、凍害抑制剤は、毛細管空隙の連続性を遮断し、氷晶の浸透抑制に寄与する可能性が報告されている疎水性化合物 (乳化剤を混合した炭化水素系化合物) を用い、添加量はセメント質量の 1.0% とした。なお、硬化促進剤と凍害抑制剤は練混ぜ水の一部として、硬化促進剤は練混ぜ水と同時に投入し (強制二軸ミキサで 90 秒攪拌)、凍害抑制剤は練り上がり後に添加した (30 秒攪拌)。コンクリートの配合を表-1 に示す。水セメント比は 1 水準とした。また、スケーリング抵抗性に及ぼす空気量の影響を確認するため、目標空気量は 4.0% を標準として設定し、比較として Non-AE コンクリートを想定して 2.0% とした場合についても検討した。なお、空気量とスランプの実測値は表-1 に併記した。

表-1 配合

記号	セメントの種類	目標空気量 (%)	凍害抑制剤添加量 (C×%)	促進剤 (亜硝酸) C×%	促進剤 (DEA) C×%	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m ³)				AE 減水剤 C×%	AE 助剤 C×%	消泡剤 (AE減水剤×%)	実測 空気量 (%)	実測 スランプ (cm)
								水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G					
A4.0	高炉セメント B種	4.0	-	-	-	52.5	46.5	170	324	810	962	1.2	0.004	-	4.3	15.7
A2.0-Ea		2.0	1.0	3.5	-								-	0.15	2.2	13.8
A4.0-Ea		4.0	1.0	3.5	-								0.004	-	4.3	15.4
A2.0-Eb		2.0	1.0	-	0.3								-	0.15	2.2	13.4
A4.0-Eb		4.0	1.0	-	0.3								0.004	-	3.9	15.3

4. 研究成果

(1) コンクリートの圧縮強度

図-1 に圧縮強度を示す。材齢 1 日ではほぼ差は無いが、材齢 7 日以降は硬化促進剤と凍害抑制剤を用いたものは基準配合 A4.0 より概ね強度は高かった。しかし、硬化促進剤 Eb を用いたものは Ea より強度は低く、Eb の材齢 28 日では A4.0 より低かった。なお、一般的な傾向と同様、空気量は少ない方が強度は高かった。

(2) スケーリング抵抗性

図-2 に凍結融解サイクルとスケーリング量の関係を示す。空気量が2.0%程度と少ない場合には、スケーリング量は増加傾向を示し、凍害抑制剤だけでは必ずしもスケーリングを抑制できないことが確認された。一方、空気量が4.0%程度の場合、硬化促進剤 Ea を用いたものは凍結融解サイクルの進行とともにスケーリング量は増加の傾向を示したが、Eb を用いたものはスケーリング量が少なく、A4.0 より劣化は大きく抑制された。

図-3 に練上がり空気量、硬化コンクリートの空気量および気泡間隔係数を示す。硬化コンクリートの空気量は練上がり空気量よりも減少したが、硬化促進剤 Ea を用いたものは比較的差が大きく、硬化後の気泡組織に影響を及ぼしている可能性が示唆された。また、気泡間隔係数は、硬化後の空気量が多いほど小さかった。

図-4 に凍結融解 50 サイクル時点のスケーリング量と気泡間隔係数の関係を示す。両者には比較的良好な相関があり、スケーリング量が抑制されたのは、微細な空気を適量確保できたことが主な要因と考えられるが、A4.0-Eb は他の配合と同程度の気泡間隔係数でもスケーリング量が少なく、気泡以外の要素が影響していると考えられ、これについてはより詳細な検討が必要である。

(3) 耐凍結融解性

図-5 に硬化後の空気量及び気泡間隔係数と耐久性指数の関係を示す。既往の研究にて指摘されているように空気量が硬化後においても3%以上確保できている試験体では促進剤や凍害抑制剤の有無にかかわらず耐久性指数が80%以上であった。また、気泡間隔係数が300 μm 以下で耐久性指数が80%以上であった。このことからコンクリート硬化後において十分に空気量を確保することができることが示された。

(4) 促進剤による高炉スラグ微粉末の反応性

前項までにおいて高炉セメントを使用したコンクリートは亜硝酸系の促進剤を混和することによって強度の改善がなされることが明らかとなった。ここでは促進剤による高炉スラグ微粉末の反応性について検討を行った。試験体は高炉スラグ微粉末 (BFS)、水酸カルシウム (CH) にイオン交換水を用い硬化体を作製した。促進剤として亜硝酸カルシウム (CN) と DEA および市販の亜硝酸系の促進剤 (DF) を加えた。高炉スラグ固化体の圧縮強度の結果を図-6 に示す。亜硝酸系の促進剤を加えた試料では材齢3日において無混和の試料に対して2倍の圧縮強度を得ることができた。また、材齢28日においては無混和の試料と同等の強度であった。図-7 に材齢3日のX線回折測定を行った結果を示す。亜硝酸系の促進剤を加えた試料では10°付近のピークが異なることが示された。無混和とDEAの試料ではC4AH13とハイドロタルサイトのピークであったが、

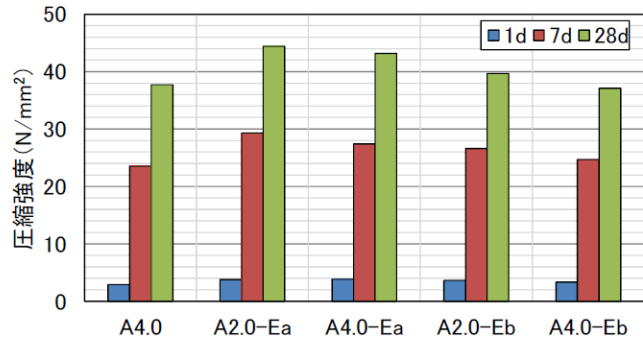


図-1 コンクリートの圧縮強度

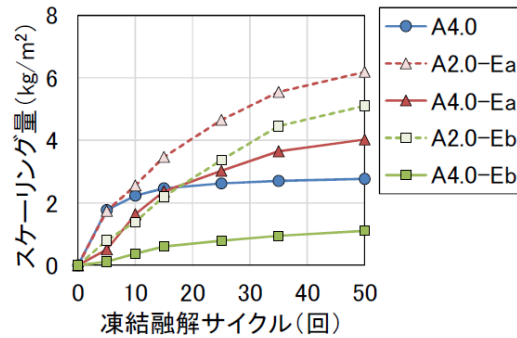


図-2 凍結融解サイクルとスケーリング量の関係

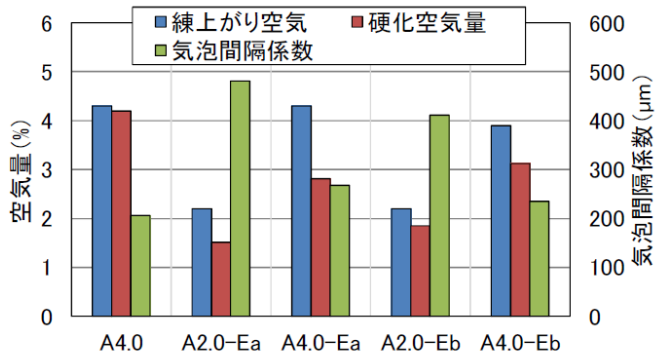


図-3 各空気量と気泡間隔係数

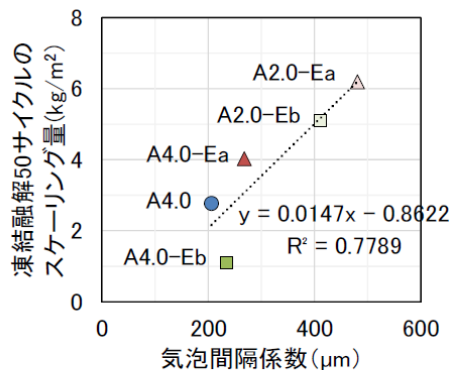


図-4 凍結融解 50 サイクル時のスケーリング量と気泡間隔係数の関係

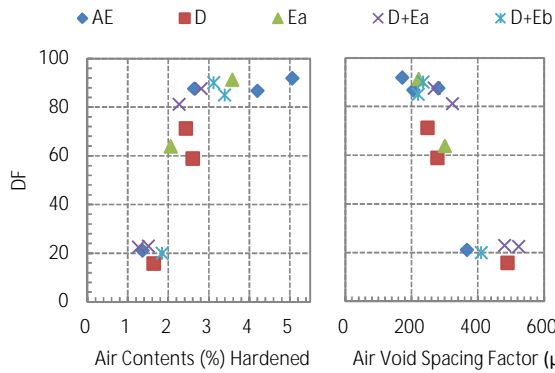


図-5 空気量及び気泡間隔係数と耐久性指数の関係 (AE: AE 剤、D: 凍害抑制剤、Ea: 亜硝酸系、Eb: DEA)

亜硝酸系の促進剤では亜硝酸を層間を含むモノサルフェートのピークが確認できた。このことから亜硝酸系の促進剤の強度増進はこの水和物の生成によるものであることが示唆された。

(5) まとめ

硬化促進剤と凍害抑制剤の併用により、高炉セメントコンクリートの初期強度とスケーリング抵抗性を改善可能なことを確認することができた。また、硬化後の空気量を適切に確保することが可能であれば耐凍害性を向上することが可能であることを示した。ただし、スケーリングの劣化抑制機構についてはさらに詳細な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計13件)

ABE Yumetoki, MORINAGA Yuka, YOSHIDA Satoshi, NAWA Toyoharu: THE EFFECT OF SEEDING OF SYNTHETIC C-S-H WITH DIFFERENT C/S ON EARLY HYDRATION REACTION OF ALITE, Cement Science and Concrete Technology, 72, 10-17, 2019 <https://doi.org/10.14250/cement.72.10>(査読有)

OJIMA Mami, SASAKI Kenta, KURUMISAWA Kiyofumi: EFFECT OF ACCELERATING ADMIXTURE ON EARLY STRENGTH DEVELOPMENT OF BLAST-FURNACE SLAG CEMENT PASTE, Cement Science and Concrete Technology, 72, 114-121, 2019 <https://doi.org/10.14250/cement.72.114>(査読有)

遠藤裕丈、安中新太郎: 凍害の進行に及ぼす水の塩分濃度の影響に関する基礎実験、コンクリート工学年次論文、40、765-770、2018(査読有)

森永 祐加、堀江 諒、名和 豊春: 高炉スラグ微粉末の添加が凍結融解過程における膨張-収縮挙動に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、71、331-338、2017 <https://doi.org/10.14250/cement.71.331>(査読有)

小林 創、吉田 慧史、Elakneswaran Yogarajah、名和 豊春: 29Si MAS-NMR 及び 27Al MAS-NMR を用いた C-A-S-H の構造検討、セメント・コンクリート論文集、71、93-100、2017 <https://doi.org/10.14250/cement.71.93>(査読有)

阿部 夢時、小山 達也、森永 祐加、名和 豊春: エーライトの初期水和反応に及ぼす CaCl₂ の影響、セメント・コンクリート論文集、71、2-9、2017 <https://doi.org/10.14250/cement.71.2>(査読有)

佐川孝広、中島航介: 高炉セメント B 種の強度発現と水和反応に及ぼす無水石膏と石灰石微粉末の影響、コンクリート工学年次論文集、39、121-126、2017(査読有)

堀江 諒、森永 祐加、名和 豊春: セメント硬化体の凍結融解時に発生する内部応力に及ぼす W/C の影響、セメント・コンクリート論文集、70、16-23、2016 <https://doi.org/10.14250/cement.70.16>(査読有)

石川 玲奈、名和 豊春、植田 晃平、梶尾 知広: 熱力学平衡論に基づく C3A-Gypsum-Portlandite 系の水和反応解析、セメント・コンクリート論文集、70、104-110、2016 <https://doi.org/10.14250/cement.70.104>(査読有)

梶尾 知広、植田 晃平、名和 豊春、森永 祐加: 27Al MAS-NMR 及び XRD・Rietveld 法を用いた C3A-Gypsum-Portlandite 系の水和反応解析、セメント・コンクリート論文集、70、111-118、

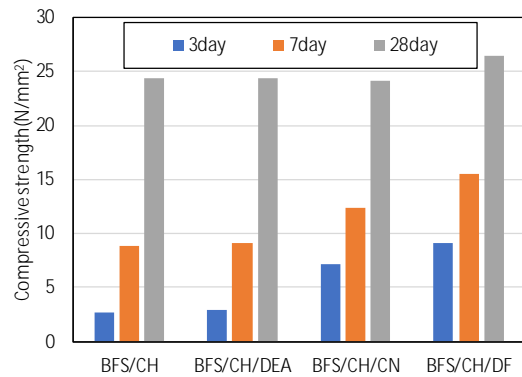


図-6 高炉スラグ固化体の圧縮強度試験結果

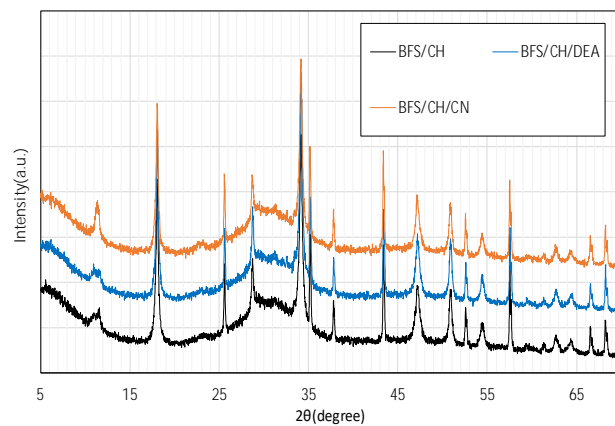


図 7 高炉スラグ固化体の X 線回折結果

2016 <https://doi.org/10.14250/cement.70.111>(査読有)

田中 健貴, 安藤 雅将, 葛間 夢輝, 名和 豊春: 原子間力顕微鏡を用いた Al₂O₃ 表面に吸着したグラフトポリマーの形態観察、セメント・コンクリート論文集、70、465-472、2016 <https://doi.org/10.14250/cement.70.465>(査読有)

毛利 真明, 山本 崇人, 森永 祐加, 名和 豊春: Ca-Al 層状複水酸化物へのポリカルボン酸系分散剤の吸着・収着メカニズムの解明、セメント・コンクリート論文集、70、47-53、2016 <https://doi.org/10.14250/cement.70.47>(査読有)

葛間 夢輝, 安藤 雅将, 田中 健貴, 名和 豊春: Al₂O₃ 粒子表面の活性サイトが楕型高分子の吸着挙動に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、70、473-480、2016 <https://doi.org/10.14250/cement.70.473>(査読有)

〔学会発表〕(計 21 件)

胡桃澤清文: 高炉スラグ微粉末の反応に及ぼす硬化促進剤の影響、第 73 回セメント技術大会、2019

山田優也、胡桃澤清文: 凍害抑制剤を用いた高炉セメント硬化体の初期強度改善、第 73 回セメント技術大会、2019

吉田 行、遠藤 裕丈、西 祐宜、猪瀬 亮、胡桃澤 清文: 硬化促進剤と凍害抑制剤を用いた高炉セメントコンクリートの強度とスケーリング抵抗性、土木学会全国大会、2019

小沢 優也、猪瀬 亮、安田 玲子、西 祐宜、谷口 円、佐川 孝広、胡桃澤 清文: 硬化促進剤および凍害劣化抑制剤が高炉セメントコンクリートの耐凍害性に及ぼす影響、日本建築学会学術講演会、2019

久保田 凜太郎、小林 創、Elakneswaran Yogarajah、名和 豊春: Triple Layer Model を考慮した C-A-S-H の表面錯体反応機構の検討、第 72 回セメント技術大会、2018

阿部 夢時、森永 祐加、吉田 慧史、名和 豊春: C/S の異なる合成 C-S-H の seeding がエーライトの初期水和反応に及ぼす影響、第 72 回セメント技術大会、2018

森永 祐加、阿部 夢時、名和 豊春: 無機添加剤がエーライトの初期水和反応に及ぼす影響、第 72 回セメント技術大会、2018

葛間 夢輝、名和 豊春: 相互作用力に基づいた立体障害モデルによる楕形高分子の吸着層厚の推定、第 72 回セメント技術大会、2018

Yuki Kuzuma, Toyoharu Nawa: Theoretical study on the conformation of adsorbed comb-like copolymer, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers、2018

小島 真実、佐々木 健太、胡桃澤 清文: 硬化促進剤が高炉セメント硬化体の初期強度発現に及ぼす効果、資源・素材 2018、2018

小林創、吉田慧史、名和豊春、Elakneswaran Yogarajah: Ca/(Si+Al)比が C-A-S-H の表面電荷に及ぼす影響、第 71 回セメント技術大会、2017

森永祐加、堀江諒、名和豊春: 高炉スラグの添加が凍結融解での膨張-収縮に及ぼす影響、第 71 回セメント技術大会、2017

阿部夢時、小山達也、森永祐加、名和豊春: エーライトの初期水和反応に及ぼす CaCl₂ の影響、第 71 回セメント技術大会、2017

小山達也、森永祐加、朴俊範、名和豊春: ショ糖の添加が C₃S の水和反応機構へ及ぼす影響、第 70 回セメント技術大会、2016

山本崇人、毛利真明、森永祐加、名和豊春: Ca-Al 層状複水酸化物へのポリカルボン酸系分散剤の吸着・収着メカニズムの解明、第 70 回セメント技術大会、2016

石川玲奈、名和豊春、植田晃平: 27Al MAS-NMR 及び XRD・Rietveld 法による C₃A-Ca(OH)₂-Gypsum 系の水和反応解析、第 70 回セメント技術大会、2016

梶尾知広、名和豊春、植田晃平: 27Al MAS-NMR 及び XRD・Rietveld 法による C₃A-Ca(OH)₂-Gypsum 系の非晶質成分の同定、第 70 回セメント技術大会、2016

葛間夢輝、安藤雅将、田中健貴、名和豊春: Al₂O₃ 粒子表面の活性サイトが楕形高分子の吸着挙動に及ぼす影響、第 70 回セメント技術大会、2016

森永祐加、堀江諒、名和豊春、宮本正紀: ¹H NMR と低温 DSC を用いたセメント硬化体の細孔構造に関する研究、第 70 回セメント技術大会、2016

堀江諒、森永祐加、名和豊春: セメント硬化体の凍結融解時における内部応力発生に関する一考察、第 70 回セメント技術大会、2016

②田中健貴、安藤雅将、名和豊春: 原子間力顕微鏡を用いたアルミナ表面におけるグラフトポリマーの吸着層の観察、第 70 回セメント技術大会、2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：胡桃澤 清文

ローマ字氏名：Kurumisawa Kiyofumi

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院工学研究院

職名：准教授

研究者番号（8桁）：40373574

研究分担者氏名：吉田 行

ローマ字氏名：Yoshida Susumu

所属研究機関名：土木研究所（寒地土木研究所）

部局名：耐寒材料チーム

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：10414187

研究分担者氏名：谷口 円

ローマ字氏名：Taniguchi Madoka

所属研究機関名：北海道道立総合研究機構

部局名：建築研究本部北方建築総合研究所

職名：主査

研究者番号（8桁）：20462351

研究分担者氏名：遠藤 裕丈

ローマ字氏名：Endo Hirotake

所属研究機関名：土木研究所（寒地土木研究所）

部局名：耐寒材料チーム

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：60414190

研究分担者氏名：佐川 孝広

ローマ字氏名：Sagawa Takahiro

所属研究機関名：前橋工科大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90621045

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：西 祐宜

ローマ字氏名：Nishi Hironobu

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。