

C-S-H 硬化促進剤の添加方法と空隙改質メカニズムの検討

伊代田 岳史 (芝浦工業大学工学部土木工学科)

水野 博貴 (芝浦工業大学大学院理工学研究科建設工学専攻)

杉山 知巳 (BASF ジャパン株式会社技術開発センター)

1. はじめに

コンクリートの型枠転用性を高める場合や冬季施工における硬化促進を考えた場合、硬化促進剤の利用を検討することがある。一般的には亜硝酸塩系の硬化促進剤を用いることが多いが、この硬化促進メカニズムは、セメント粒子からのイオン溶出を促すことによってセメント水和反応を促進させて、強度発現性を早めるものである。一方、近年ではこのような硬化促進メカニズムとは異なる C-S-H 系硬化促進剤が開発され、これまでに検討¹⁾⁴⁾が進められてきている。この C-S-H 系硬化促進剤はカルシウムシリケート系水和物 (以下 C-S-H と称す) のナノ粒子を主成分とした硬化促進剤であり、C-S-H の種結晶を液相中に導入することで、セメントからの C-S-H の生成を待つことなく硬化を促進させるメカニズムを有している。このような硬化促進剤の適用範囲として、二次製品における生産性向上や蒸気養生時間の短縮などの可能性が多く検討されてきており、低水セメント比での高温養生を含む事例の検討結果は多く報告²⁾⁴⁾されている。報告によると、C-S-H 系硬化促進剤の添加により、圧縮強度が早期に発現し、さらに長期にわたる強度発現を妨げないとされている。これは、従来の促進剤と異なり、セメントの水和反応を早めたものではないことから、セメントの水和は継続的に進行すると考えられている。一方で、現場における施工では、ある程度の高水セメント比のコンクリートが用いられているが、このようなケースでの適用事例や検討事例は多くなく、耐久性への検討も十分ではない。

一般的に、混和剤はコンクリートの容積に含まれないものであり、練り混ぜ水の中に溶解して用いられる。一般的な硬化促進剤においてもその方法はセメント質量に対してある一定量の割合で添加している。これは、従来の硬化促進剤がセメントに対して作用するためであると考えられる。しかし、C-S-H 系硬化促進剤は C-S-H の生成核を混和することから、その混入量が重要であると考えられる。そこでこの混和剤の添加方法はセメント質量に対して検討するよりも、単位水量中の濃度が重要であると考えた。

一方、C-S-H 系硬化促進剤の添加による強度発現や耐久性の向上の原因は、コンクリート中の空隙の緻密化が考えられる。しかし、C-S-H 系硬化促進剤の添加によって、コンクリート中のどの領域の空隙が緻密化しているかは不明瞭であり、検討が必要である。特に強度と物質移動抵抗性では、その寄与する空隙径も異なることが考えられる。

以上のことから本研究では C-S-H 系硬化促進剤の添加方法の検討と添加により緻密化する空隙領域を明らかにするために、水セメント比および骨材量を変化させて、大きさや量の異なる空隙を有するコンクリートを作製し、C-S-H 系硬化促進剤の添加による空隙の改質について検討した。

2. 単位水量中の濃度一定における強度発現試験概要

2.1 試験概要

ここでは C-S-H 系硬化促進剤の硬化促進メカニズムに着目した。セメントから溶出したイオン

と作用し硬化促進するメカニズムであることから、C-S-H系硬化促進剤はC-S-Hの生成核量つまり、使用水中の固形分率であるC-S-Hの濃度が大きく影響するのではないかと考えた。そこで、通常の混和剤のようにセメント質量に対して添加するのではなく、単位水量中の濃度を一定とすることが必要であると考えた⁵⁾。ここでは既往の研究¹⁾においてC-S-H系硬化促進剤の強度発現が報告されているW/C40%のC×4%の使用水中の濃度を基準とした。表1の計画配合におけるC-S-H系硬化促進剤の添加量を全て同じにするため、単位水量を170 kg/m³に固定した上で、水セメント比を40, 60, 70%と変化させたコンクリートでC-S-H系硬化促進剤をW×10%添加したもの、通常な添加量であるC×4%、無添加(以下ACX0%とする)の計3パターンでJISに準拠した圧縮強度試験を実施した。試験体は、恒温恒湿(20°C, RH60%)環境下で封緘養生を実施し、所定材齢(1, 3, 7, 28日)で脱型したものを、圧縮強度試験に用いた。

また物質移動抵抗性を確認するために、透気試験を実施した。供試体は、φ100×50 mmの円柱供試体を各材齢2本作製し、恒温恒湿(20°C, 60%RH)環境下で封緘養生を実施し、所定材齢(7, 28日)で脱型した。試料としたコンクリートは、空隙中に含まれている水分を取り除くため、恒量となるまで40°C乾燥炉で静置した。40°Cに設定した目的はコンクリート中の結合水まで取り除くことを避けるためである。試験体に一定圧力である0.2N/cm²を与えることで透過した空気を水上置換法により計測し、得られた透気量から透気係数を算出した。

表1 コンクリートの計画配合(単位水量添加検討)

W/C (%)	s/a (%)	air (%)	単位量(kg/m ³)				ACX添加量		混和剤		フレッシュ性状			
			W	結合材		S	G	Ratio (%)	Dosage (kg/m ³)	SP	AE	CT (°C)	Slump (cm)	air (%)
				OPC	BFS									
40	44	4.5	170	213	213	743	975	0	-	0.40%	4.5A	20.8	13.0	4.0
								C×4%	17.0	0.30%	2.5A	22.5	10.5	4.5
								W×10%	17.0					
60	48		170	142	142	870	971	0	-	0.40%	3.5A	20.8	19.5	3.9
								C×4%	11.4	0.30%	4.5A	21.1	18.0	3.6
								W×10%	17.0					
70	50		170	121	121	923	952	0	-	0.30%	4.25A	20.5	15.5	4.7
								C×4%	9.7		5.5A	20.4	13.5	4.6
								W×10%	17.0		6.0A	20.5	12.0	4.6

2.2 単位水量中の濃度一定における強度発現結果

圧縮強度の試験結果の一部を図1に示す。図よりW/C40%では強度増進が認められたが、W/C60%においてC×4%添加したものはACX0%のものと比較してC-S-H系硬化促進剤の添加による強度発現性は顕著に確認できなかった。また、W/C70%においてもW/C60%と同様にC-S-H系硬化促進剤の添加による強度発現性は顕著ではなかった。一方、W×10%添加したものはいずれのW/Cにおいて強度発現性が確認できた。ACX0%に対して、標準添加量のC×4%は増加率が同程度または下回るのに対し、W×10%であればACX0%のものと比較して2割程度の強度の増加が確認できた。以上の結果から、C-S-H系硬化促進剤をセメント質量に対する割合で添加した場合には、高水セメント比では強度発現が認められないが、単位水量に対する一定割合で添加した場合、すべての水セメント比において同程度の割合でC-S-H系硬化促進剤の強度発現性が確認でき

た. このように強度特性においては, 単位水量中の濃度一定での添加による増加が得られたことから, 混和剤の濃度一定で作製したコンクリートの C-S-H 系硬化促進剤による物質移動抵抗性の確認を行った.

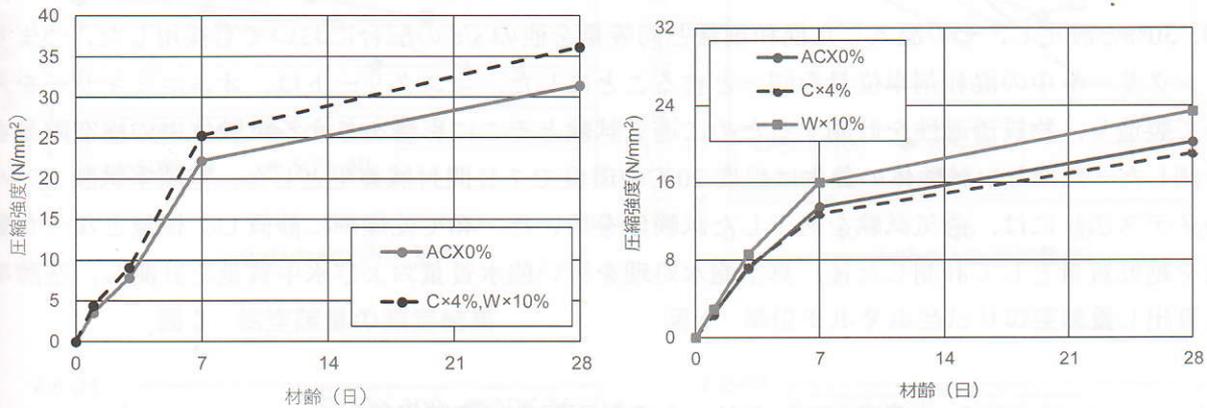


図1 圧縮強度の発現性 (左: W/C40%, 右: W/C60%)

2.3 透気試験結果

透気試験の結果を図2に示す. 図より W/C40, 60%ともに ACX0%と比較して C-S-H 系硬化促進剤の添加量によらず硬化促進剤を添加することで透気係数の減少が認められた. また, 緻密な空隙構造を持つ W/C40%よりも空隙量の多い W/C60%においては透気係数の改善効果が大きい結果となった. したがって, 水セメント比が高く空隙が大きいほど C-S-H 系硬化促進剤を添加することで空隙が緻密化し, 透気係数が小さくなることが分かった.

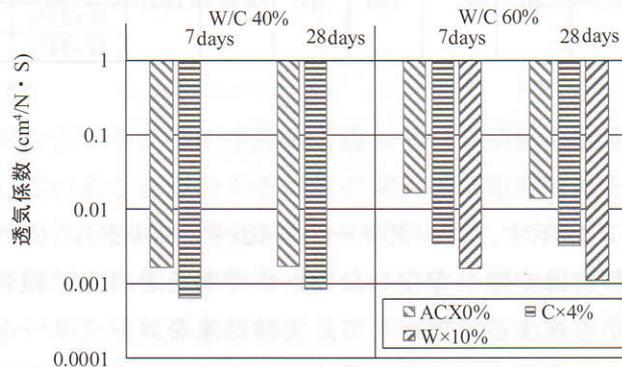


図2 透気試験結果

3. 緻密化している空隙径の検討

以上より高 W/C における C-S-H 系硬化促進剤の低添加では物質移動抵抗性のみが改質し, 高 W/C の高添加および低 W/C においては, 物質移動抵抗性および強度発現性が改質することが確認できた. そこで, ここではどのようなメカニズムでどの領域の空隙を改質し, 強度増進および物質移動特性の改質が起こるかを遷移帯とモルタル部の空隙に着目して検討することとした.

3.1 実験概要

対象とする空隙はコンクリート中の粗骨材界面の遷移帯とモルタル中の毛細管空隙とした. ここで, 遷移帯量を変化させるために, W/C50%のコンクリート中の粗骨材量を変動させ, s/a を 40,

48, 56%と設定した。これにより粗骨材量が多くなることで、骨材下面に形成される内部ブリーディングによる遷移帯量を増加させることを期待した。なお同時にモルタル (s/a100%) も作製し、粗骨材周囲の遷移帯がないものも作製した。作製したコンクリートの計画配合を表 2 に示す。なお、C-S-H 系硬化促進剤の添加については、s/a48%のコンクリートにおける添加量を W×0, 10, 20, 30%と設定し、その混入した混和剤量と同等量を他の s/a の配合においても採用した。つまりコンクリート中の混和剤単位量を同一とすることにした。コンクリートは、オムニミキサーを用いて製造し、物質透過性を計測するために透気試験とそこに影響を与える試験体中の総空隙量を計測した。ただし、試験体の養生は温度 20°Cの環境で 7 日間封緘養生とした。空隙率試験 (アルキメデス法) には、透気試験を終了した試験体を用いた。40°C乾燥炉に静置し、恒量となった質量を絶乾質量として計測した後、真空飽水処理を行い飽水質量および水中質量を計測し、空隙率を算出した。

表 2 コンクリートの計画配合 (空隙径検討)

記号	W/C (%)	s/a (%)	air (%)	単位量 (kg/m ³)				ACX混和剤	
				W	C	S	G	Ratio (%)	Dosage (kg/m ³)
50%-56		56		190	380	951	761	W×0%	-
								W×9%	17
								W×18%	34
								W×27%	51
50%-48	50%	48	4.5	170	340	852	951	W×0%	-
								W×10%	17
								W×20%	34
								W×30%	51
50%-40		40		150	300	752	1141	W×0%	-
								W×11%	17
								W×23%	34
								W×34%	51

3.2 実験結果

(1) 空隙率試験

空隙率試験の結果を図 3 に示す。コンクリートと比べてモルタル (50%-100) は空隙量が多い結果であった。これは粗骨材は空隙が存在しないためであると考え、粗骨材を除いたモルタル部分に遷移帯と毛細管空隙が存在すると仮定して、実験結果をコンクリート中の単位モルタルあたりでの評価することとした。整理した結果を図 4 に示す。C-S-H 系硬化促進剤を添加していない場合、コンクリートはモルタルと比べて多くの空隙が存在することがわかる。このモルタルとの差が粗骨材界面の遷移帯を主体とする空隙であると考えられる。ついで、C-S-H 系硬化促進剤の添加によっていずれの配合においても空隙率が減少していることが分かる。

(2) 透気試験

透気試験の結果を図 5 に示す。こちらも粗骨材は透気しないと考え、単位モルタルあたりの透気係数で表した。これより添加量を増加することによっていずれの配合においても透気係数が小さくなっていることが分かる。また、粗骨材量を変化させたコンクリートにおいては粗骨材量が一番多く、遷移帯量が最も多いと考えられる 50%-40 の透気係数は C-S-H 系硬化促進剤の添加により大きく改善する結果となった。

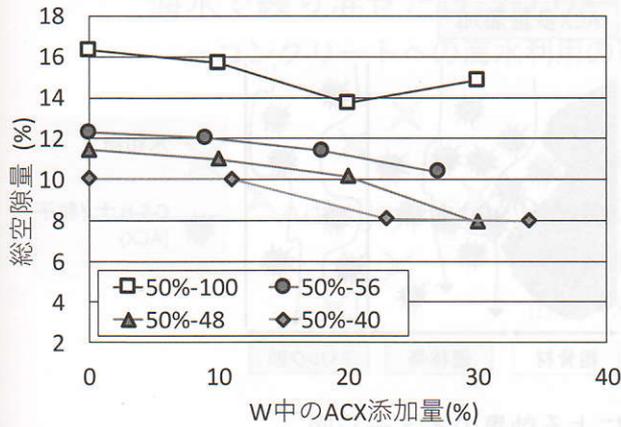


図3 総空隙量の測定結果

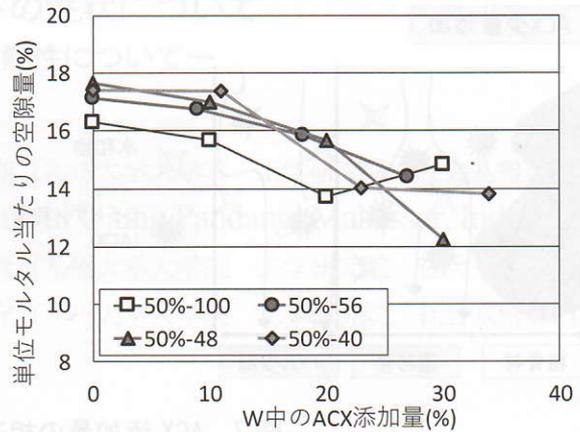


図4 単位モルタル当たりの空隙量

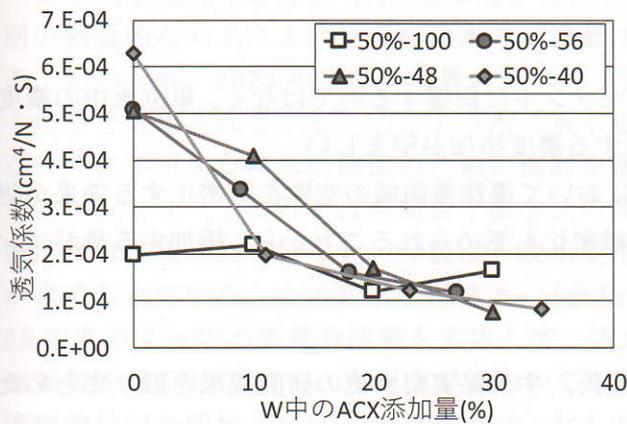


図5 単位モルタル当たりの透気係数

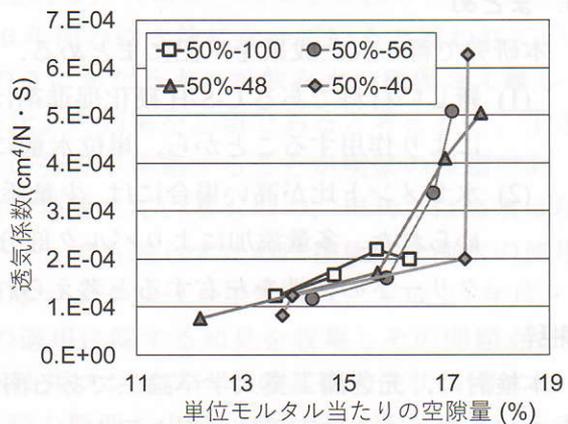


図6 空隙量と透気係数の関係

3.3 緻密化空隙径の考察

上記で得られた単位モルタルあたりの空隙率と透気係数の関係を図6に示す。空隙率の改善に伴って透気係数が改善していることが分かる。この関係は、粗骨材量を変化させた配合においても同様の傾向であった。また空隙率と透気係数との関係においては、C-S-H系硬化促進剤の無添加および少量添加と多量添加では傾向が異なった。C-S-H系硬化促進剤を少量添加することによって空隙の減少量は小さいが、透気係数の減少量は大きくなる結果となった。特に粗骨材量の一番多い50%-40においてその傾向は顕著であった。一方、添加量を増加すると、空隙の減少とともに透気係数が小さくなる関係を示し、モルタル、コンクリートのいずれでも同一の傾向となった。このことを考慮すると、図7に添加量の違いによる作用のイメージを示すように、少量添加時には粗骨材とセメント硬化体の間である遷移帯領域に存在したC-S-Hの種核粒子を生成サイトとしてセメントの水和反応が起こり、ある程度の添加量を超えるとモルタル中の空隙、つまり毛細管空隙を改質する水和反応が起こっていると推測できる。そこでW/Cの高い場合の少量添加では、大きな空隙中に水和物が形成されるため、強度への影響は小さくなく、物質透過性が改善されている。一方で、W/Cが低い状態およびある程度以上の添加により、遷移帯部分でなくモルタル自体の空隙を緻密化することから強度にも耐久性にも影響が及ぶものと想像できる。今後は、SEMなどを用いて、直接的に観察するなどの方法から、その効果のメカニズムを定量的に表現できるとよいと考える。

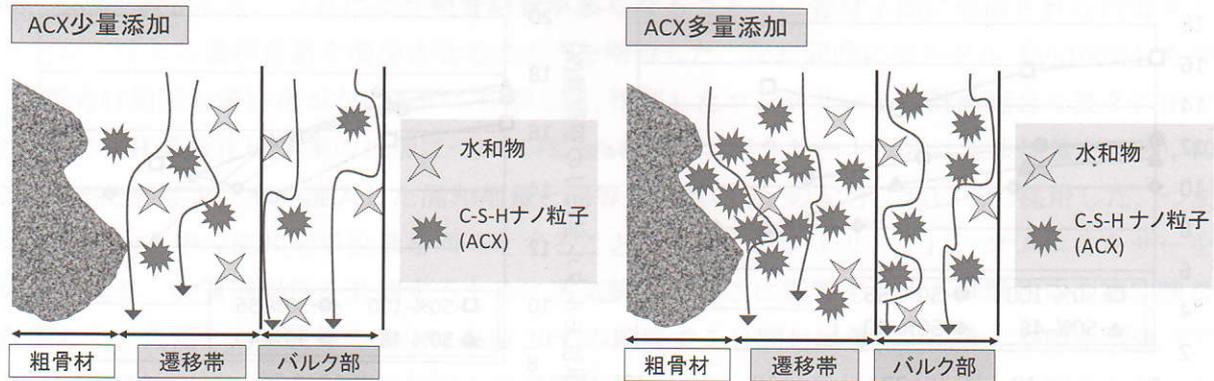


図7 ACX添加量の相違による効果のイメージ図

4. まとめ

本研究で得られた成果を下記にまとめる。

- (1) 新しい材料である C-S-H 硬化促進剤は、セメントに影響するのではなく、単位水中の濃度により作用することから、単位水量に対する濃度添加が望ましい。
- (2) 水セメント比が高い場合には、少量添加において遷移帯領域の空隙を緻密化する効果が認められた。多量添加によりバルク部分の緻密化も認められることから、添加する量がコンクリートの特性を左右すると考えられる。

謝辞

本検討は、元芝浦工業大学卒論生である南宏達氏、牛久保実梨女史の研究成果を取りまとめたものであり、ここに両氏に感謝を示す。

参考文献

- 1) 井元晴丈, 花房賢治, 小泉信一, 杉山知己: C-S-H系硬化促進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)
- 2) 小泉信一, 井元晴丈, 馬場勇介, 山崎遥平: C-S-H系早強剤を用いたコンクリートの強度発現性および耐久性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1(2014)
- 3) 恩田陽介, 石澤正大, 佐々木亘, 谷口秀明: 各種硬化促進剤を用いたコンクリートの強度発現性と発熱特性 三井住友建設技術研究開発報告, 第13号 pp.49-54(2015)
- 4) 小山広光, 井元晴丈, 小泉信一, 土屋正: C-S-H系ナノ粒子を含有する早強剤の特性と効果について, 会誌コンクリート工学 Vol.53, No.7, テクニカルレポート, 日本コンクリート工学会 (2017)
- 5) 中西縁, 南宏達, 杉山知己, 伊代田岳史: 単位水量中に占める C-S-H系硬化促進剤が強度・耐久性に与える影響, 土木学会年次大会 V-350(2017)
- 6) 田籠滉貴, 中西縁, 伊代田岳史: ブリーディングによる骨材界面空隙の生成が物質透過性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.111-116(2018)