

論文 C-S-H 系硬化促進剤の空隙改質メカニズムの検討

白石 真由奈*1・杉山 知巳*2・伊代田 岳史*3

要旨：近年開発された C-S-H 系硬化促進剤に関する様々な研究が行われており、添加することにより強度発現や耐久性向上が確認されている。しかしそのメカニズムは解明されていないことが多いため、本研究では添加量だけでなく水セメント比、細骨材比などを変化させることにより、どの空隙領域がどのように改質されるのかを検討した。その結果、C-S-H 系硬化促進剤は液相中に導入した C-S-H ナノ粒子が析出サイトを作ることから、単位水量に対する添加が効果的であることがわかった。また添加量により効果が異なり、少量添加では粗骨材界面の遷移帯に作用し、添加量が多くなると毛細管空隙に作用することが確認された。

キーワード：C-S-H 系硬化促進剤、物質移動抵抗性、透気係数、遷移帯、空隙

1. はじめに

現在、建設業の人手不足が問題視されており施工サイクルの効率化が求められている。そのため構造物の施工・製造の現場では、コンクリートの型枠の回転を早めることと寒冷期の初期凍害防止を目的として、硬化促進剤が利用されることがある。一般的に亜硝酸塩系の硬化促進剤が用いられており、これはセメント粒子からのイオン溶出を促しセメントの水和反応を促進させることで強度発現性を早めるものである。しかし硝酸化合物は鋼材腐食が発生する懸念があったため、硝酸化合物を含まない C-S-H 系硬化促進剤が開発された。これは従来の硬化促進メカニズムとは異なり、カルシウムシリケート水和物（以下、C-S-H とする）のナノ粒子を主成分とし、C-S-H の種結晶をコンクリートの液相中へ導入することでセメントの水和反応を促進させるというメカニズム¹⁾であり、コンクリートの凝結と初期強度発現性を向上する。

一般的に混和剤はコンクリートの容積には含まずに練り混ぜ水の中に溶解して用いられるものである。従来の硬化促進剤においても同様に考えられており、セメントに対して作用すると考えられていることから、セメント

質量に対するある一定割合を添加している。しかし C-S-H ナノ粒子を液相中へ導入することにより、セメントから溶出したイオンと作用し硬化するという C-S-H 系硬化促進剤の作用機構を考慮すると、一般的に用いられる混和剤の添加方法であるセメント質量に対して添加量を検討する方法ではなく、単位水量に対して検討し、単位水量中の濃度を一定とすることが重要であると考えられる。

表-1 使用材料とその物理的性質

材料	表記	使用材料と物理的性質
水	W	水道水
結合材	OPC	普通ポルトランドセメント (密度:3.16g/cm ³)
	BFS	高炉スラグ微粉末 (密度:2.91g/cm ³)
細骨材	S	山砂 (密度:2.62g/cm ³)
粗骨材	G	石灰岩 (密度:2.70g/cm ³)
混和剤	SP	高性能AE減水剤
	AE	AE剤
	ACX	C-S-H系硬化促進剤

表-2 コンクリートの計画配合

W/C (%)	s/a (%)	空気量 (%)	単位量(kg/m³)					ACX		混和剤	
			W	OPC	BFS	S	G	添加率 (%)	添加量 (kg/m³)	SP	AE
40	44	4.5	170	213	213	743	975	0	-	0.40%	4.5A
								C×4% W×10%	17.0	0.30%	2.5A
60	48			142	142	870	971	0	-	0.40%	3.5A
								C×4% W×10%	11.4 17.0	0.30%	4.5A 5.0A

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 ポゾリスソリューションズ(株) セールス&マーケティング 技術開発センター AS 技術開発 (正会員)

*3 芝浦工業大学 工学部先進国際課程(兼務 土木工学科) 教授 博士(工学) (正会員)

このことから本研究の一つ目の目的として、水セメント比（以下、W/C とする）を変化させたコンクリートを用いて C-S-H 系硬化促進剤の添加による効果を確認した上で、適切な添加方法を検討した。

また C-S-H 系硬化促進剤の添加による効果として、強度発現や耐久性向上が確認され、コンクリート中の空隙の緻密化が考えられると報告¹⁾されている。しかしそのメカニズムや、どの領域の空隙が緻密になることで強度発現や耐久性向上が確認されたかは明確ではない。このことから本研究の二つ目の目的として、C-S-H 系硬化促進剤を添加することにより緻密化する空隙領域を明確にするために粗骨材量を変化させ遷移帯とモルタル部分に着目し検討を行った。

2. C-S-H 系硬化促進剤の添加方法検討

2.1 試験概要

本検討における実験で用いた使用材料とその物理的性質を表-1、計画配合を表-2 に示す。ここでは既往の研究²⁾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%のセメント質量に対して 4%(以下、C×4%とする)添加の単位水量中の濃度を基準とし、W×10%添加したものと無添加（以下、ACX0%とする）の計 3 パターンとした。C-S-H 系硬化促進剤の添加量を揃えるため単位水量を 170kg/m³に固定した上で、水結合材比を 40、60%と変化させコンクリートを作製し、強度特性を確認するために圧縮強度試験を行い、物質移動抵抗性を評価するために透気試験を実施した。

(1) 圧縮強度試験

恒温恒湿室（温度：20±1℃、相対湿度：60±5%）にて 1, 3, 7, 28 日間封緘養生を施した後に JIS A 1108 に準拠し試験を実施した。

(2) 透気試験

恒温恒湿室に 7, 28 日間封緘養生を施した φ100×50mm の円柱供試体を用いた。空隙中の水分を取り除き絶乾状態にするため、質量が恒量となるまで 40℃の炉で乾燥処理を行った。その後 0.2N/cm²の一定圧力で空気を透過させ水上置換法（図-1 参照）により透気量を計測し、その値から下記の式(1)を用いて透気係数を算出した。

$$K = \frac{2LP_1}{P_1^2 - P_2^2} \cdot \frac{Q}{A} \quad (1)$$

ここで、K：透気係数(cm⁴/(N・s))

L：試験体厚さ(cm)

Q：透気量(cm³/s)

A：透気面積(cm²)

P₁：载荷圧力(N/cm²)

P₂：流出側圧力(N/cm²)

とし、P₂は大気圧として 0.1(N/cm²)とした。

2.2 試験結果

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験の結果を図-2 に示す。C×4%添加した場合、W/C40%では C-S-H 系硬化促進剤を添加することにより圧縮強度増進が確認されたが、W/C60%では ACX0%と比較するとあまり差がなく、強度増進が認められなかった。一方で W×10%添加した場合、W/C40%、60%のどちらにおいても強度増進が確認された。以上のことから、セメント質量に対する割合で C-S-H 系硬化促進剤を添加すると W/C が高い場合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することで単位水量中の C-S-H 系硬化促進剤の濃度一定とすると、W/C の高低に関わらずすべての W/C において強度発現が認められた。

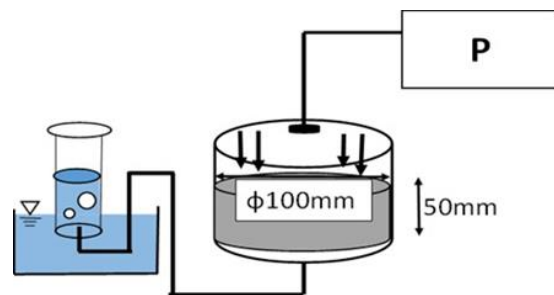


図-1 透気試験概要

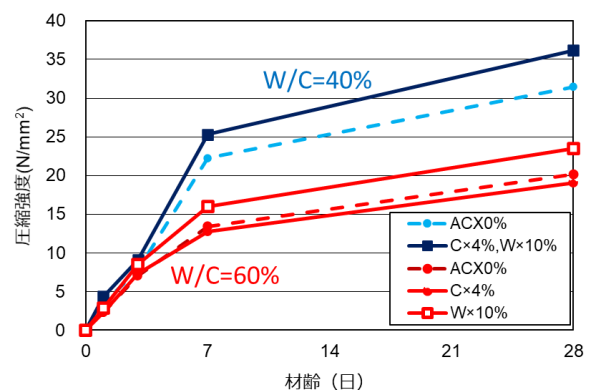


図-2 圧縮強度試験結果

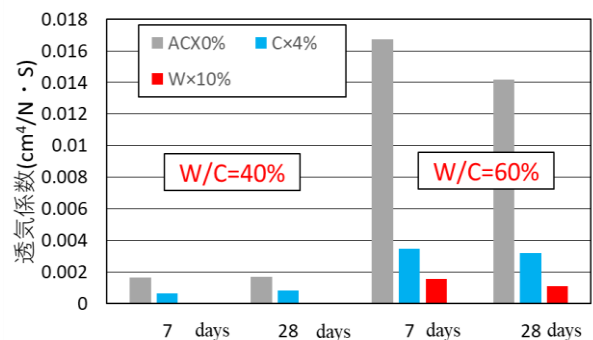


図-3 透気試験結果

(2) 透気試験

試験結果を図-3 に示す。C×4%添加と W×10%添加のどちらにおいても W/C の高低に関わらず、C-S-H 系硬化促進剤の添加による透気係数の減少が確認された。また W/C60%において C×4%添加よりも W×10%の方がより大きく透気係数が減少し、ACX0%との差は W/C40%の場合よりも大きい。このことから、C-S-H 系硬化促進剤の添加により物質移動抵抗性の向上が認められるが、セメント質量に対する割合で添加する場合よりも単位水量に対する割合で添加した場合に大きな効果が得られた。また W/C が高く空隙量が多い方が物質移動抵抗性の向上が顕著にみられ、空隙が緻密になったと考えられる。

以上の試験結果より、セメント質量に対する割合で C-S-H 系硬化促進剤を添加する方法に比べて、単位水量に対する一定割合で添加する方法では強度発現性および物質移動抵抗性の改善が確認された。また高 W/C において C-S-H 系硬化促進剤を少量添加した場合には、物質移動抵抗性の向上は認められたが強度増進は認められない。一方、低 W/C における添加、高 W/C における多量添加の場合には強度発現性および物質移動抵抗性の改善が認められた。このことから C-S-H 系硬化促進剤の添加量によって改質される空隙領域が異なると考えられる。そこで3章では、改質される空隙領域とそのメカニズムを調査するため、遷移帯とモルタル部の空隙に着目し検討を行った。

3. 空隙改質メカニズムの検討

3.1 試験概要

本検討における実験に用いた使用材料とその物理的性質を表-1、計画配合を表-3 に示す。物質移動経路となり、また硬化体の耐久性に影響を及ぼすと考えられる空隙として、本研究で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を対象として検討した。コンクリート中の粗骨材量が多くなるほど遷移帯量が多くなると考え、遷移帯量を変化させるために W/C50%のコンクリートにおいて s/a を 40, 48, 56%とし粗骨材量を変化させた。ここで、全ての配合において空気量を 4.5 ±1.5%と設定し、s/a が変化した場合に空気量が一定となるよう単位水量を調整した。また粗骨材界面の遷移帯を含まない s/a100%のモルタルも作製した。ここで C-S-H 系硬化促進剤の添加量は、コンクリート中の単位量を同一とするために、s/a48%において単位水量に対して 0, 10, 20, 30%添加し、その混和剤量をその他の s/a の配合において使用した。透気試験と空隙率試験を実施し、透気試験は 2.1 (2) と同様に実施した。ただし試験体の養生は温度 20℃の環境で 7 日間封緘養生とした。空隙率試験では、上記透気試験で使用した試験体を質量が恒量となるまで 40℃の乾燥炉に静置し、その質量を絶乾質量として計測後、真空飽水处理を行い飽水質量および水中質量を計測し、アルキメデス法を用いて空隙率を算出した。

3.2 試験結果

(1) 空隙率試験

物質は空隙内を移動することと、粗骨材には空隙が存在しないことから、コンクリート中の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考え、空隙率試験結果をコンクリート中の単位モルタルあたりで評価した。その結果を図-4 に示す。C-S-H 系硬化促進剤が無添加の場合において、モルタル (50%-100) よりもコンクリートは s/a の値に関わらず空隙が多く存在することがわかる。これは粗骨材界面に遷移帯が存在するため、粗骨材を含まないモルタルよりも空隙率が大きくなったと考えられる。また C-S-H 系硬化促進剤を添加することで全配合において空隙率が小さくなり、空隙の緻密化に大きく影響することが確認された。

表-3 コンクリートの計画配合

記号	W/C (%)	s/a (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)				ACX	
				W	C	S	G	添加率 (%)	添加量 (kg/m ³)
50%-56	50%	56	4.5	190	380	951	761	W×0%	-
								W×9%	17
								W×18%	34
								W×27%	51
50%-48		48		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

(2) 透気試験

試験結果を図-5 に示す。空隙率試験結果と同様に単位モルタルあたりで物質移動抵抗性を評価した。図-4 において、C-S-H 系硬化促進剤が無添加の場合にコンクリートにはモルタルよりも多くの空隙が存在することが確認されたが、透気係数にも大きな差が確認された。しかし C-S-H 系硬化促進剤の添加量を増加させることによりコンクリートの透気係数がモルタルと同程度まで小さくなり、また全配合において C-S-H 系硬化促進剤の添加量が多くなるほど透気係数が減少する結果となった。粗骨材量を変化させたコンクリートを比較すると、s/a40% の場合に C-S-H 系硬化促進剤の添加により透気係数が大きく減少し、物質移動抵抗性が大きく改善されることがわかる。これは s/a40% のコンクリートが今回用いた配合の中で最も粗骨材界面の遷移帯量が多いためであると考えられる。

(3) 空隙率と透気係数の関係

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。図-4, 5 において、C-S-H 系硬化促進剤が無添加の場合に空隙率および透気係数が最も大きい結果であったことから、図-6 では空隙率および透気係数が最も大きい配合が C-S-H 系硬化促進剤が無添加の場合であり、空隙率および透気係数が小さくなるほど添加量が多い配合の結果を示しているといえる。ここでは全配合において空隙率だけでなく透気係数も改善する傾向が確認された。また添加量の増加に伴い空隙率および透気係数がどのように変化したか傾向を見ると、少量添加では無添加の場合と比較して透気係数の減少量は大きい一方で、空隙率の減少量は小さいことが確認された。特に遷移帯量が多いと考えられる s/a40% でその傾向が顕著であった。しかし添加量が多くなるとどの配合においても空隙率、透気係数ともに改善する傾向が確認された。

3.3 空隙改質メカニズムの検討における考察

上記試験結果から、少量添加の場合には粗骨材界面の遷移帯に存在した C-S-H の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、添加量が多くなるとモルタル中の毛細管空隙を緻密化させる水和反応が起きていると考えられる。そのため、高 W/C の場合に少量添加すると大きな空隙中に水和物が生成されるため物質移動抵抗性の向上は認められるが、空隙の連結性があり強度発現性は認められない。一方、低 W/C および添加量が多くなると遷移帯部分ではなくモルタルの毛細管空隙を緻密化するため空隙の連結性はなく、物質移動抵抗性だけでなく強度発現性も向上すると考えられる。そこで、コンクリートの内部構造の異方性を考慮し、粗骨材下面の空隙に関して物質移動抵抗性を評価する必要があると考えられる。

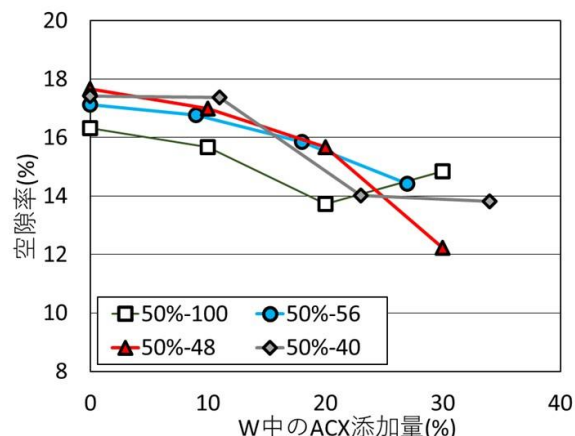


図-4 単位モルタルあたりの空隙率

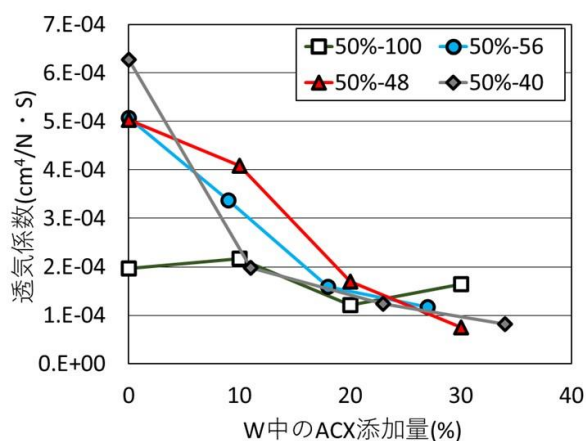


図-5 単位モルタルあたりの透気係数

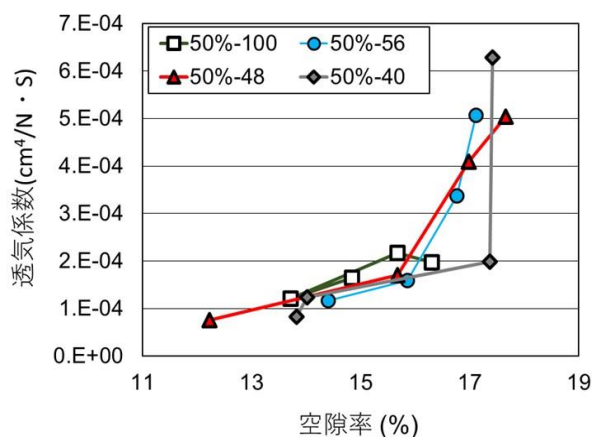


図-6 単位モルタルあたりの空隙率と透気係数の関係

4. 粗骨材下面の空隙改質効果に関する検討

4.1 試験概要

3章において、試験結果から C-S-H 系硬化促進剤を添加することで粗骨材界面の遷移帯が緻密になると推測した。しかしコンクリートの内部構造の異方性を考慮する

必要があると考え、打設方向およびその直交方向からコアを採取し、C-S-H 系硬化促進剤の添加により粗骨材界面の空隙の物質移動抵抗性を評価した。採取したコアからφ100×50mmの試験体を作製し、7日間封緘養生を施した後に2.1(2)と同様に透気試験を実施した。異方向からの透気試験の概要を図-7、使用材料とその物理的性質を表-1、計画配合を表-4に示す。

4.2 試験結果

試験結果を図-8に示す。C-S-H 系硬化促進剤を添加しない場合、どちらの単位水量においても打設方向より直交方向の透気係数が大きくなった。これは粗骨材下面に大きな空隙が存在することが影響していると考えられる。一方、C-S-H 系硬化促進剤を添加すると打設方向と直交方向の差はみられなくなった。このことから打設方向と直交方向で透気係数を比較すると粗骨材下面に存在する遷移帯の物質透過性を評価でき、C-S-H 系硬化促進剤を添加することにより粗骨材下面の遷移帯における物質移動抵抗性が大幅に改善することが証明された。しかし粗骨材下面にはブリーディング水の一部分が拘束されることで空隙が生成されることを考慮すると、ブリーディング抑制により粗骨材下面の空隙が緻密化した可能性があると考えられる。そのため、C-S-H 系硬化促進剤の添加による遷移帯の改質効果と、ブリーディング抑制効果の検討を行った。

5. C-S-H 系硬化促進剤の遷移帯改質効果

5.1 試験概要

C-S-H 系硬化促進剤の添加による遷移帯の改質効果を評価するため、ブリーディング抑制効果のある水中不分離性混和剤(ASK)を使用し、C-S-H 系硬化促進剤を添加した場合と同等のブリーディング量であるコンクリートを作製した。コンクリートの計画配合を表-5に示す。水中不分離性混和剤の添加量はC-S-H 系硬化促進剤を添加した場合と同等のブリーディング量になるよう調整を行い、図-9に示すように、No.2と5、No.3と6、No.4

と7はそれぞれにおいてブリーディング量が同等となった。ここで、4.1と同様にコンクリートの内部構造の異方性を考慮し、粗骨材下面の物質移動抵抗性を評価するため、打設方向およびその直交方向からコアを採取後に水中養生を施し、2.1(2)と同様に透気試験を実施した。

表-4 コンクリートの計画配合

W/C (%)	s/a (%)	air (%)	単位量(kg/m ³)				ACX	
			W	C	S	G	添加率 (%)	添加量 (kg)
60	48	4.5	170	283	874	976	W×0	0
							W×5	8.5
			200	333	817	912	W×0	0
							W×5	10.0

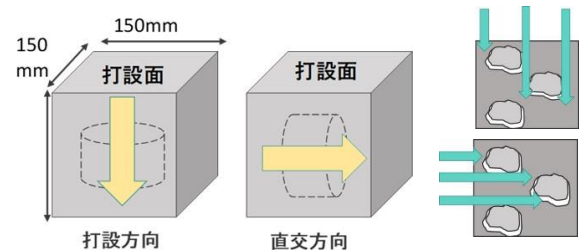


図-7 試験概要

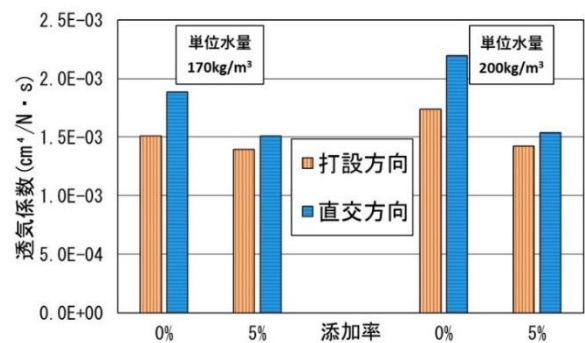


図-8 コンクリートコア透気試験結果

表-5 コンクリートの計画配合

No.	記号	W/C (%)	s/a (%)	空気量 (%)	単位量(kg/m ³)				ACX		ASK	
					W	OPC	S	G	添加率 (%)	添加量 (kg/m ³)	添加率 (%)	添加量 (kg/m ³)
1	N	70	48	4.5	190	271	847	953	-	-	-	-
2	ACX 3								W×3%	5.7	-	-
3	ACX 5								W×5%	9.5	-	-
4	ACX 7								W×7%	13.3	-	-
5	ASK 0.2								-	-	W×0.11%	0.2
6	ASK 0.3								-	-	W×0.16%	0.3
7	ASK 0.45								-	-	W×0.24%	0.45

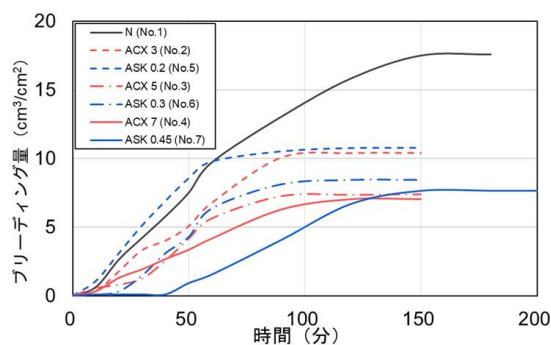


図-9 ブリーディング試験結果

め、物質移動抵抗性は向上するが強度発現性は認め

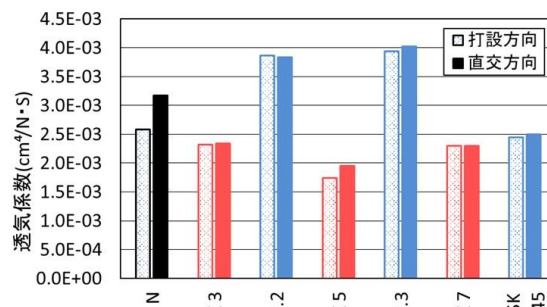


図-10 ACX, ASK 透気係数比較

5.2 試験結果

試験結果を図-10に示す。Nは打設方向と直交方向で透気係数に差が見られる一方、C-S-H系硬化促進剤および水中不分離性混和剤はどちらにおいても打設方向と直交方向での透気係数の差が見られず、ほぼ同等の結果であった。これは4章と同様の結果であり、2種の混和剤がどちらもブリーディング抑制効果を有しているためであると考えられる。しかし同等のブリーディング量とした配合において、C-S-H系硬化促進剤と水中不分離性混和剤の透気係数を比較すると大きな差が確認された。2種の混和剤はどちらもブリーディング抑制効果を有しているにもかかわらずこのように大きな差が確認されたのは、粗骨材下面の空隙改質がブリーディング抑制による効果だけではなく、C-S-H系硬化促進剤を添加したことによる反応改善効果であるためだと考えられる。また水中不分離性混和剤を添加した際にNよりも透気係数が大きい値となった理由として、打設時の環境条件によりブリーディング量が異なることが、骨材界面の空隙へ影響を及ぼしていることが考えられる。

6. まとめ

本研究で得られた結果を下記に記す。

- (1) C-S-H系硬化促進剤は、C-S-Hナノ粒子を液相中へ導入することによりセメントから溶出したイオンと作用するため、単位水量に対して添加することでコンクリートの強度発現性および物質移動抵抗性の向上が認められる。
- (2) C-S-H系硬化促進剤の添加により緻密化する空隙領域は添加量により異なる。少量添加すると、大きな空隙中に水和物が生成されるが空隙の連結性があるた

られない。一方、添加量が多くなると遷移帯部分ではなくモルタルの毛細管空隙を緻密にするため空隙の連結性はなく、物質移動抵抗性と強度発現性のどちらも向上する。

- (3) C-S-H系硬化促進剤を添加すると空隙が改質されるが、それはブリーディング抑制による空隙の緻密化よりも大きく、粗骨材界面の空隙改善に影響する。

謝辞

本研究の一部は2019年度コンクリート工学研究助成(研究代表者:伊代田岳史)にご支援いただいたことを付記する。

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, pp.175-180, 2015
- 2) 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, pp.699-700, 2017
- 3) 伊代田岳史, 水野博貴, 杉山知己: C-S-H系硬化促進剤を用いたコンクリートの強度および物質移動抵抗性発現メカニズムの検討, Cement Science and Concrete Technology, Vol.72, pp.204-210, 2019
- 4) 田竈混貴, 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