

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

伊代田岳史^{*1} 水野博貴^{*2} 杉山知巳^{*3}

*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

*2 芝浦工業大学 大学院理工学研究科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

*3 BASF ジャパン株式会社 技術開発センター(〒253-0071 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2722)

要旨：型枠転用を早めるために有効な材料である C-S-H 系硬化促進剤を用いたコンクリートの研究が進められている。しかし圧縮強度発現性を見た場合、一般強度配合である水セメント比における強度発現はその効果があまり認められないが、物質移動抵抗性が向上した。そこで、(1)C-S-H 系硬化促進剤の添加方法の検討、(2)C-S-H 系硬化促進剤の寄与する空隙についての検討を実験的に実施した。その結果、種核となる C-S-H ナノ粒子が析出サイトを作ることから、従来のセメント量に対する添加よりも単位水量に対する添加が効果的であること、またその効果は低添加で遷移帯領域に認められ、高添加によりモルタル部の改質が行われることがわかった。

キーワード：C-S-H 系硬化促進剤、圧縮強度、物質移動抵抗性、遷移帯、添加量

1. はじめに

コンクリートの型枠転用性を高める手段の 1 つとして、硬化促進剤を添加する方法がある。一般的に使用されている亜硝酸系の硬化促進剤の硬化促進メカニズムは、セメント粒子からのイオンの溶出を促すことでセメントの水和反応を促進させ、強度発現を早める。一方近年、従来の硬化促進剤とは異なる硬化促進メカニズムをもつ C-S-H 系硬化促進剤が開発され検討¹⁻⁴⁾が加えられている。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によって、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。また適用範囲として、二次製品における生産時間の短縮、あるいは蒸気養生の短縮・削除などの可能性が多く検討されており、低水セメント比における高温養生を含む検討結果が多く報告されている。これによると、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、長期にわたって強度発現を妨げないと報告されている。これは、セメントの水和反応を早めたものではないため、長期材齢における強度発現を妨げないと説明されている。一方、現場での施工に用いられるようなある程度高水セメント比コンクリートにおける検討事例は多くなく、耐久性の検討はまだ充分ではない。

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、練り混ぜ水に溶解して用いられる。通常の硬化促進剤においても、その添加方法はセメント質量に対してある一定量を添加する。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 の生成核であるため、その混入量が重要となると考える。そこで、C-S-H 系硬化促進剤の添加方法についてはセメント質量に対して一定量加えるよりも、単位水量に対する濃度が重要であると考えた。本研究の一つ目の目的は、まず高炉スラグ微粉末の含有量を違えたセメントを用いた高水セメント比コンクリートにおける硬化促進剤の効果を確認した。その上で、水セメント比を変化させたコンクリートを用いて、C-S-H 系硬化促進剤の単位水量中に占める割合を変化させて、圧縮強度発現性および物質移動抵抗性に与える影響を検討した。

続いて、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、おそらくコンクリート中の空隙が緻密化していることが考えられる。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。そこで本研究では、二つ目の目的として C-S-H 系硬化促進剤の添加によって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. セメント種類の相違における強度発現

2.1 試験概要

モルタルおよびコンクリート試験に用いた使用材料と

その物理的性質を Table 1 に示す。ここでは、高炉スラグ微粉末の混入量を変えたセメントを用いた W/C 50 % での強度発現性を確認するために、W/C 50 % のモルタルおよびコンクリートを作製し、硬化促進剤を無混入およびセメント質量に対して 2 % (C×2 %) において圧縮強度を測定した。セメントとして、普通ポルトランドセメント(OPC)および OPC に高炉スラグ微粉末を 50 % 置換した BB ならびに 70 % 置換した BC の三種類を用意した。作製したモルタルは Table 2 に示す JIS に準拠したセメント砂比が 1 : 3 のものを、コンクリートは Table 3 に示した計画配合で作製した。作製した試験体

Table 1 Materials

Material	Symbol	Types and physical properties
Water	W	Tap Water
Binder	OPC	Ordinary Portland cement (Density : 3.16g/cm ³)
	BFS	Blast furnace slag (Density : 2.91g/cm ³)
Sand	S	Mauntain sand (Density : 2.62g/cm ³)
Coarse aggregate	G	Limestone (Density : 2.70g/cm ³)
Admimxture	SP	High performance AE water reducing agent
	AE	AE agent
	ACX	C-S-H accelerated agent (C-S-H nano particle)

Table 2 Mix proportions of Mortar

Cement types	ACX (%)	Unit amount (kg/m ³)			
		W	OPC	BFS	S
N	0	225	450	0	1350
	2				
BB	0		225	225	
	2		135	315	
BC	0				
	2				

Table 3 Mix proportions of Concrete

Cement types	ACX (%)	W/C (%)	s/a (%)	Unit amount (kg/m ³)				
				W	OPC	BFS	S	G
N	0	50	48	170	340	0	839	955
	2							
BB	0			170	170	170	833	948
	2			165	99	231	861	954
BC	0							
	2							

はいずれも恒温恒湿室(温度 20℃、相対湿度 60% RH) の環境で封緘養生を実施し、所定の材齢にて圧縮試験を実施した。

加えて周囲温度による強度発現性を検討するために、Table 2 の BB と同一配合によるモルタル試験において養生温度を変化させて強度発現性を検討した。温度設定は 20、40、60℃ とし、温度環境を一定として水中標準養生を実施した。硬化促進剤の無添加と C×4% としたモルタルにおける強度発現を測定した。なお、強度発現性試験は試験体を 3 本作製し、その平均値とした。

2.2 モルタルの強度発現結果

Fig. 1 は各種セメントを用いた硬化促進剤の添加の有無による圧縮強度の発現を示したものである。記号はセメント種と ACX の添加量を示している。これより、W/C 50% のモルタルに 2% 程度の効果促進剤の添加ではいずれのセメントにおいても硬化促進剤を添加した場合の強度発現の促進効果は顕著には認められなかった。

2.3 コンクリートの強度発現結果

Fig. 2 にコンクリートによる硬化促進剤の有無による強度発現性を示した。ここでも記号はセメント種類と ACX の添加量を示している。こちらにおいては、若干ではあるが添加した方が強度増進しているようにも見られるが、特に初期においては顕著な差ではなかった。

2.4 周囲温度における強度発現性

Fig. 3 に周囲温度を 20、40、60℃ と変化させた BB モルタルの強度発現の結果を示す。いずれの材齢においても硬化促進剤の添加による早期強度発現性は認められず、

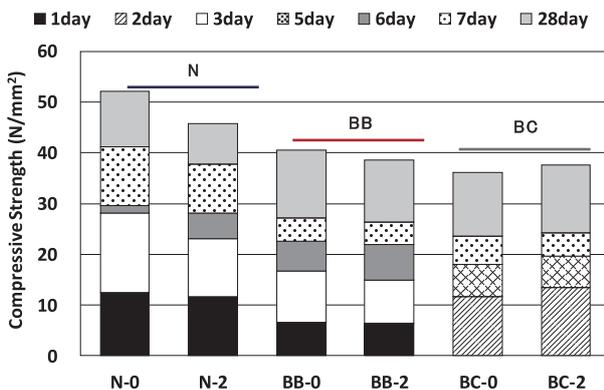


Fig. 1 Results of compressive strength (Mortar)

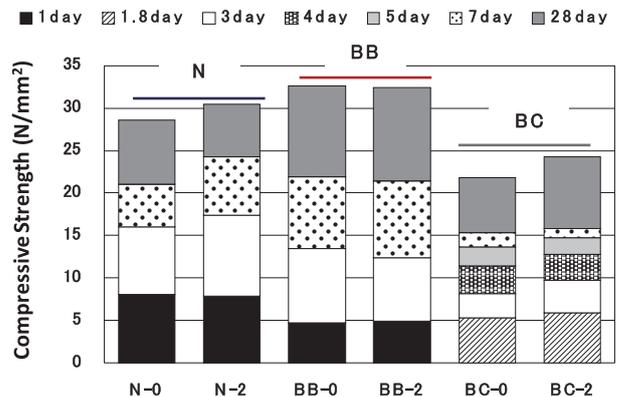


Fig. 2 Results of compressive strength (Concrete)

高温環境においても水セメント比 50 %では強度発現性に顕著な差が認められなかった。以上より、水セメント比が高い場合における強度発現性はセメント種類および高温環境においても顕著に認められない結果であった。

3. 単位水量中の濃度一定における強度発現

3.1 試験概要

2章のように通常添加量である C×2 %および C×4 %では、W/C 50 %での C-S-H 系硬化促進剤による強度発現は確認できなかった。そこで、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⁾。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/C 40 %の C×4 %の使用水中の濃度を基準とした。ここで Table 4 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 170kg/m³ に固定した上で、水セメント比を 40、60、70 %と変化したコンクリートで C-S-H 系硬化促進剤を W×10 %添加したもの、通常の添加量である C×4 %、無添加(以下 ACX 0 %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℃、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、φ100×50mm の円柱供試体を各材齢 2 本作製し、恒温恒湿(20℃、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℃乾燥炉で静置した。40℃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。透気試験の概略を Fig. 4 に示す。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、式[1]を用いて透気係数を算出した。

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

ここで、K：透気係数[cm⁴N・s]
 L：供試体厚さ[cm]
 P1：載荷圧力 0.2[N/cm²]
 P2：流出側圧力 0.1[N/cm²]
 Q：透気量[cm³/s]
 A：透気面積[cm²]

3.2 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 Fig. 5、6 に示す。図より W/C 40 %では強度増進が認められたが、W/C 60 %において C×4 %添加したものは ACX 0 %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/C 70 %においても W/C 60 %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

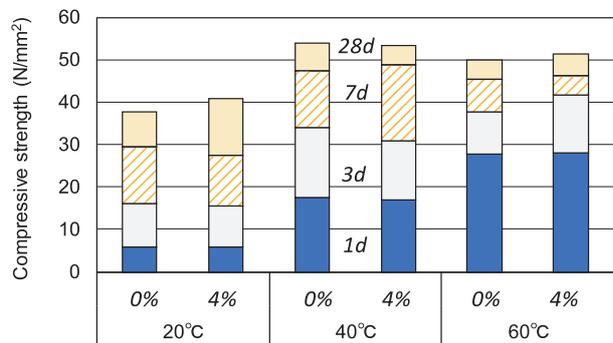


Fig. 3 Results of Compressive strength on different temperatures (Mortar)

Table 4 Mix properties for same concentration of ACX

W/C (%)	s/a (%)	air (%)	Unit amount (kg/m ³)				ACX		Admixture		Fresh properties			
			W	Binder		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					
								W×10 %	17.0					
60	48	4.5	170	142	142	870	971	0	—	0.30 %	4.5A	21.1	18.0	3.6
								C×4 %	11.4					
								W×10 %	17.0					
70	50	4.5	170	121	121	923	952	0	—	0.30 %	4.25A	20.5	15.5	4.7
								C×4 %	9.7					
								W×10 %	17.0					
											6.0A	20.5	12.0	4.6

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。ACX 0%の強度を基準とした時の強度の増加率を Table 5 に示す。表より ACX 0%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 ACX 0%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

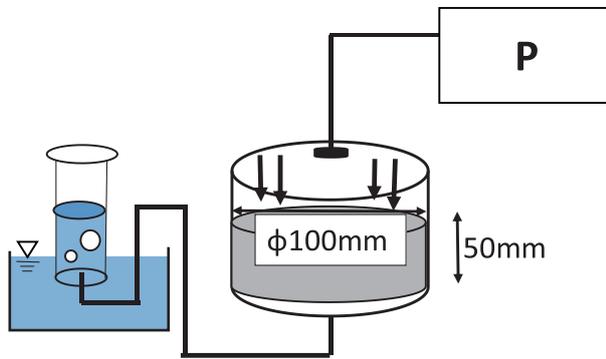


Fig. 4 Outline of air permeability test

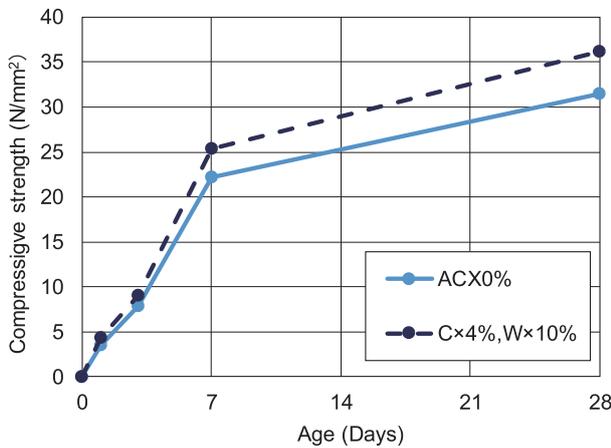


Fig. 5 Results of compressive strength on W/C 40 %

Table 5 Progress ratio of Compressive strength

age	W/C40 %		W/C60 %		W/C70 %	
	C×4 % W×10 %	C×4 %	W×10 %	C×4 %	W×10 %	W×10 %
1d	1.24	0.97	1.24	0.95	1.18	
3d	1.16	1.04	1.21	1.09	1.16	
7d	1.14	0.95	1.19	1.10	1.19	
28d	1.15	0.95	1.17	—	—	

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。

3.3 透気試験結果

透気試験の結果を Fig. 7 に示す。図より W/C 40、60 %ともに ACX 0%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/C 40 %よりも空隙量の多い W/C 60 %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、高水セメント比ほど 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。

4. 緻密化している空隙径の検討

3章で得られた結果のように、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。

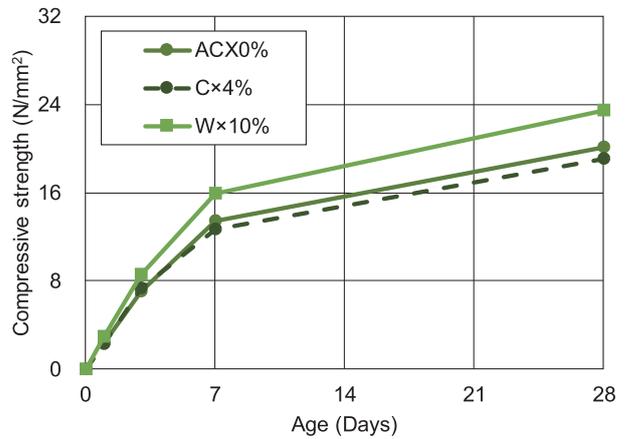


Fig. 6 Results of compressive strength on W/C 60 %

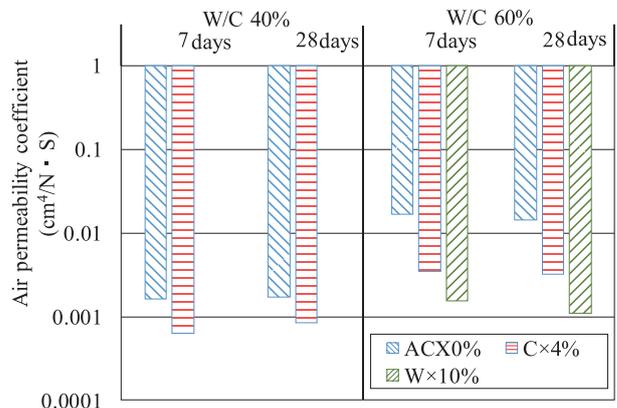


Fig. 7 Results of Air permeability test

4.1 実験概要

対象とする空隙は物質の移動経路となり、耐久性に影響を与えると考えられるコンクリート中の粗骨材界面の遷移帯とそれ以外の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/C 50%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⁶⁾を期待した。なお粗骨材の混和のないモルタル(s/a 100%)も作製し、粗骨材周囲の遷移帯がないものも作製した。基本的には粗骨材が多い、s/a 40%ほど遷移帯量が多いと考えている。作製したコンクリートの計画配合を Table 6 に示す。なお、C-S-H 系硬化促進剤の添加については、s/a 48%のコンクリートにおける添加量を単位水量に対して W×0、10、20、30%と設定し、その混入した混和剤量をそのまま他の s/a の配合においても採用した。つまり

Table 6 Mix proportions of Concrete

Symbol	W/C	s/a (%)	air (%)	Unit amount (kg/m ³)				ACX	
				W	C	S	G	Ratio (%)	Dosage (kg)
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
30%-48	30%	48		170	567	762	850	W×0%	—
								W×16%	28
								W×34%	57

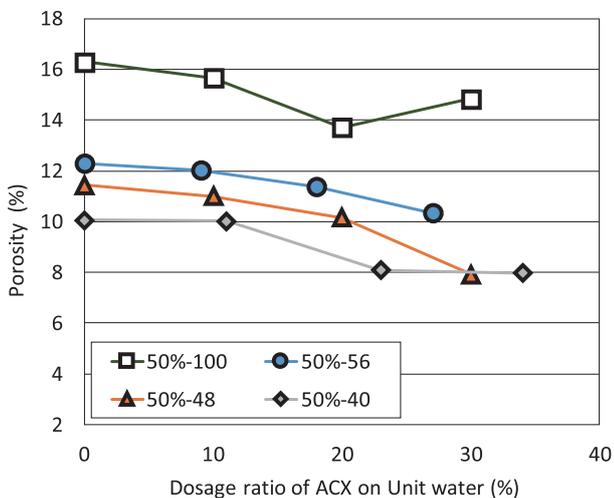


Fig. 8 Results of Total amount of porosity

コンクリート中の単位量を同一とすることにした。そのため、添加率はそれぞれの s/a によって変化している。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に影響を与える試験体中の総空隙量の計測のために空隙率試験を実施した。透気試験においては、3.1 同様の方法で実施した。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。一方、空隙率試験(アルキメデス法)については、試験体は上記透気試験で使用したものをを用いた。40℃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。

4.2 実験結果

(1) 空隙率試験

空隙率試験の結果を Fig. 8 に示す。コンクリートと比べてモルタル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に、直接比較すると空隙量が骨材量に反比例することとなる。物質移動を考慮した際、空隙内を物質が移動することから、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 Fig. 9 に示す。まず、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 Fig. 10 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

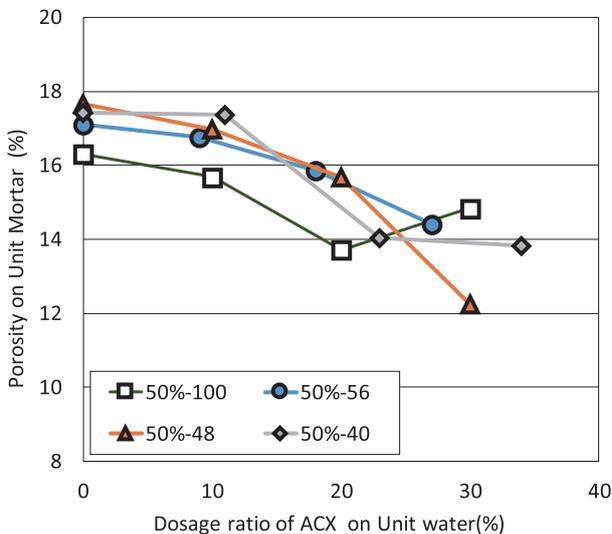


Fig. 9 Total porosity on Unit Mortar

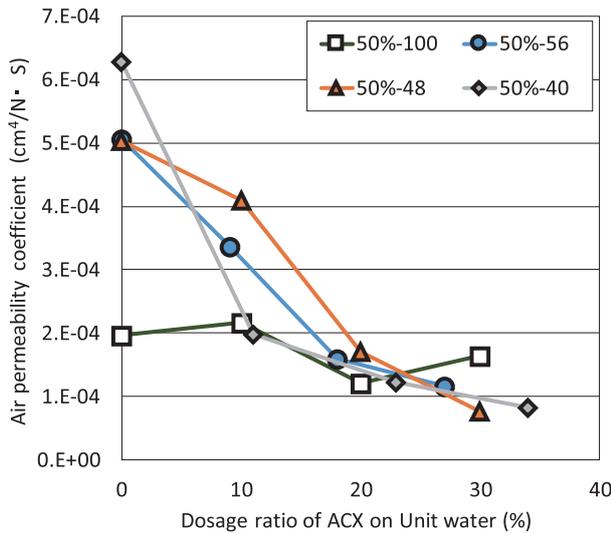


Fig. 10 Results for coefficient of Air permeability

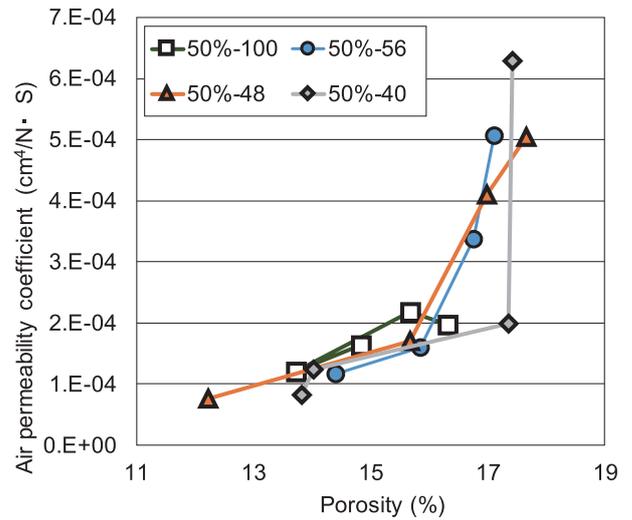


Fig. 11 Relationship between Total porosity and coefficient of air permeability

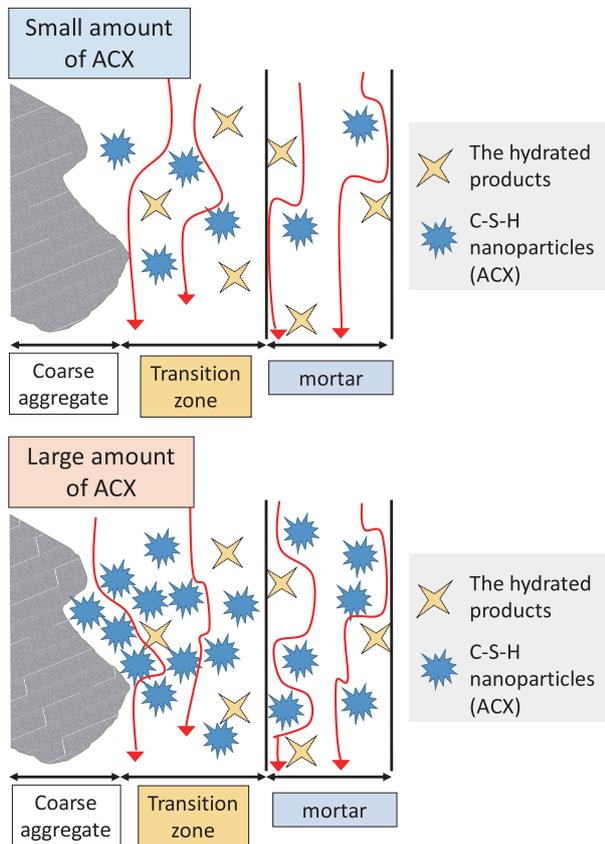


Fig. 12 Effective area for addition of C-S-H hardening accelerator

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。一方で W/C 30% のコンクリートにおいては C-S-H 系硬化促進剤の添加による透気係数の減少は W/C 50% と比較すると小さい結果となった。

4.3 緻密化空隙径の考察

まず単位モルタルあたりの空隙率と透気係数の関係を Fig. 11 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大きな差が認められなかった。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ることが考えられる。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。このことは、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 の核粒子からの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。Fig. 12 にこの状況を模式的に示した。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大きくなく、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。

5. まとめ

本研究により得られた成果を下記に記す。

- (1) C-S-H 系硬化促進剤は、C-S-H のナノ粒子がセメントから溶出したイオンによる生成核となることから、水セメント比が比較的高い配合での使用時には、

セメント質量による添加よりも単位水量中の濃度がある程度確保することが、強度発現や耐久性向上に寄与する。そのため、単位水量に対する添加を実施する方が効果的である。

- (2) C-S-H 系硬化促進剤が作用する領域として、高水セメント比のコンクリートのように遷移帯を生成する場合には、添加量が少ない場合には、大きな空隙を形成している遷移帯を選択的に緻密化して耐久性を向上させることに寄与する。添加量を増加することにより、モルタル部に存在する空隙の緻密に寄与することで、コンクリートの強度増進につながる。

謝辞：

本研究は、芝浦工業大学卒業生の南宏達氏および牛久保実梨女史の研究成果を取りまとめたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献：

- 1) 井元晴丈ほか：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) 小泉信一ほか：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、pp. 154-159 (2014)
- 3) 恩田陽介ほか：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) 小山広光ほか：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、コンクリート工学、Vol. 53、No. 7、pp. 614-621 (2017)
- 5) 中西縁ほか：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) 田籠滉貴ほか：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)

INVESTIGATION OF MECHANISM ON PROGRESS FOR STRENGTH AND AIR PERMEABILITY OF CONCRETE USING C-S-H HARDENING ACCELERATOR

Takeshi IYODA^{*1}, Hiroki MIZUNO^{*2} and Tomomi SUGIYAMA^{*3}

*1 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Dept. of Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

*2 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

*3 BASF JAPAN Ltd. (2722, Hagisono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-0071, Japan)

ABSTRACT : Research on concrete using a C-S-H hardening accelerator, which is an effective material for accelerating the conversion of a framework, is underway. Forces on the progress of compressive strength, the strength development at the high water cement ratio were not so effective, however the durability performance was improved. Therefore, two experiment were investigated (1) examination of the method of adding the C-S-H hardening accelerator and (2) the cavity position contributed by the C-S-H hardening accelerator were experimentally investigated. As a result, the addition of C-S-H nanoparticles as the seed nuclei makes a precipitation site compared with the conventional addition to cement amount. The addition is effective for unit water amount, the effect is recognized in the transition zone region with low addition, It was found that the mortar part was modified by high addition.

KEY WORDS : C-S-H hardening accelerator, Compressive strength, Air permeability, Interfacial Tradition Zone, Addition amount of ACX