

論文 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

井元 晴丈*1・花房 賢治*2・小泉 信一*1・杉山 知巳*2

要旨 : C-S-H 系早強剤が高炉セメント (B 種) を使用したコンクリートの凝結・硬化性状に及ぼす影響について検討した。C-S-H 系早強剤の添加により、凝結が促進され初期強度発現性が向上した。さらに、標準養生条件においては、材齢 7 日以降の強度発現性も C-S-H 系早強剤の添加により向上した。高炉セメントの水和反応を解析した結果、C-S-H 系早強剤の添加で高炉スラグの初期水和は促進されたが、長期的な反応は、無添加と同等であった。高炉スラグの反応が同等である標準養生の材齢 91 日においても、細孔径分布は C-S-H 系早強剤の添加により径が小さい方にシフトすることが確認された。

キーワード : C-S-H 系早強剤, 高炉セメント, 凝結, 圧縮強度, 水和反応, 細孔径分布

1. はじめに

近年、建設業界では、持続可能な発展に向けて、構造物の更なる耐久性向上、環境対策としてのエネルギーの効率化、CO₂ 削減および工期短縮等による工事全体のコスト削減が求められており¹⁾、主要な建設材料の一つであるコンクリートにおいても対応が求められている。コンクリートの性能の一つである凝結・硬化性状は、コンクリート打設後の仕上げ時間や脱型時間などに影響を及ぼす。よって、凝結・硬化性状を促進することは、施工工期の短縮や製造工程の効率化につながる。近年の東日本大震災における被災地域での復興需要によるコンクリートの需要の増加に伴い、凝結や硬化性状を促進する硬化促進剤や早強剤 (材) に対する関心が高まっている。著者らは、カルシウムシリケート水和物 (以下、C-S-H と記す) のナノ粒子 (粒子サイズ: 数十~数百 nm) を有効成分とし液体中で安定的に分散させた液状のサスペンションからなる新しい液状の早強剤 (以下、C-S-H 系早強剤) を開発し²⁾、ポルトランドセメントを使用したコンクリートの凝結や強度発現性などの硬化物性に及ぼす影響について報告している³⁾⁴⁾。

一方、銑鉄製造時に副生する高炉スラグをセメントに混合した高炉セメントは、産業副生物の有効利用とクリーンカー削減による省資源、省エネルギー、CO₂ 削減の観点から、30%以上の置換率のものがグリーン購入法における特定調達品目に指定されるなど環境負荷低減対策としての利用が推奨されている。そのようなセメントに対して、C-S-H 系早強剤の効果を確認することは、環境負荷低減と製造・施工の効率化の観点から重要であると考えられる。

ここでは、C-S-H 系早強剤が、高炉セメント (B 種) を使用したコンクリートの凝結および硬化性状に及ぼす

表-1 使用材料の種類および物理的性質

材料	記号	種類および物理的性質
練混ぜ水	W	上水道水
セメント	N	普通ポルトランドセメント (密度:3.16 g/cm ³ , 比表面積:3,370cm ² /g)
	BB	高炉セメント (B 種) (密度:3.04 g/cm ³ , 比表面積:3,860cm ² /g)
細骨材	S	大井川水系陸砂 (表乾密度: 2.59g/cm ³ , FM: 2.57)
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩砕石 表乾密度: 2.66g/cm ³ , 最大寸法: 20mm
混和剤	SP	高性能減水剤 ポリカルボン酸エーテル系化合物
早強剤	ACX	C-S-H 系早強剤 (C-S-H ナノ粒子のサスペンション, 粒子サイズ: 数十~数百 nm)

影響について、高炉セメントの水和反応と空隙構造の評価と併せて検討を行った。

2. 高炉セメントを使用したコンクリートの凝結および硬化物性に及ぼす影響

2.1 試験概要

ここでは、C-S-H 系早強剤が高炉セメント (B 種) (以下、BB と記す) を使用したコンクリートの凝結および硬化性状に及ぼす影響について検討を行った。使用材料の種類および物理的性質を表-1 に、コンクリートの配合を表-2 に示す。試験温度は 20℃とし、コンクリートの目標スランブおよび空気量はそれぞれ 12±1.5cm および 2.0±0.5%とした。水セメント比 (W/C) は、35%, 40% および 45%とした。W/C に関わらず、単位水量 (W) および単位粗骨材量 (G) を一定とし、所定のスランブおよび空気量を満足するように高性能減水剤 (SP) 使用量を調整した。養生条件は、標準養生と、図-1 に示す蒸気養生とした。試験項目および試験方法を表-3 に示す。

*1 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部 博士(工学) (正会員)

*2 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部

表-2 コンクリートの配合

記号	目標スランブ(cm)	目標空気量(%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					ACX (C×%)
					W	BB	N	S	G	
B35X0	12.0 ±1.5	2.0 ±0.5	35.0	45.3	160	457	-	785	975	0.0
B35X2										2.0
B35X4										4.0
B40X0			40.0	46.8	160	400	-	834	975	0.0
B40X2										2.0
B40X4										4.0
N40X0			45.0	47.9	160	356	-	871	975	0.0
B45X0										2.0
B45X4										4.0

2.2 結果・考察

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状の測定結果を表-4 に示す。いずれの W/C においても、C-S-H 系早強剤の添加量に関わらず、SP の添加量の調整により、目標のフレッシュ性状が得られた。なお、SP 添加量は、いずれの W/C においても C-S-H 系早強剤添加量の増加に伴い低下する傾向が見られた。これは、既に報告しているように、N に C-S-H 系早強剤を添加した場合にも確認されている^{3),4)}が、C-S-H 系早強剤に添加されている C-S-H ナノ粒子をサスペンションとして安定化させるための成分によるものと考えられる。

(2) 凝結時間

図-2 に凝結時間を示す。N と比較して BB の凝結の始発・終結時間はいずれも若干遅れているがほぼ同等であった。また、いずれの W/C においても、BB に C-S-H 系早強剤を添加することで、凝結の始発時間、終結時間がともに短縮された。既に筆者らは、N に C-S-H 系早強剤を添加した場合、C-S-H 系早強剤の C-S-H ナノ粒子が種結晶として作用することで、C₃S の反応の誘導期が短縮され、凝結の始発・終結時間が著しく早まることを報告している³⁾。BB においても、それと同様に C₃S の反応を早める効果により凝結を早めているものと推察される。

なお、W/C が凝結時間に及ぼす影響について、W/C=45%と W/C=40%の場合で比較すると、W/C が低い W/C=40%の方が凝結が促進されているが、W/C=40%と W/C=35%の比較では、W/C が低い W/C=35%の方が凝結が遅延している結果となった。一般にセメントの反応が同等である場合、セメント粒子間距離の小さい低 W/C のものほど凝結が早くなる。W/C=35%で凝結が遅延している理由については、SP 使用量の増加に伴う、SP のセメント粒子表面への吸着量の増加によるイオンの拡散阻害に起因しているものと推察される。

(3) 強度発現性

標準養生における材齢 24 時間、3 日および 7 日での圧

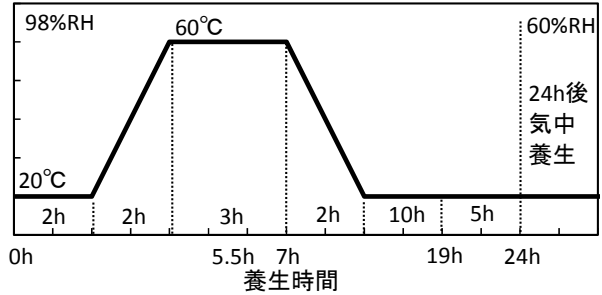


図-1 蒸気養生条件

表-3 測定項目および測定方法

測定項目	測定方法
スランブ	JIS A 1101:2005
空気量	JIS A 1128:2005
凝結時間	JIS A 1147:2007
圧縮強度	JIS A 1108:2012 供試体寸法: φ10×20 cm 蒸気養生: 5.5h, 7h, 19h, 14d 標準養生: 1d, 3d, 7d, 28d, 91d

表-4 フレッシュ性状の測定結果

記号	W/C (%)	ACX (C×%)	SP (C×%)	スランブ (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 (°C)
B35X0	35.0	0.0	0.575	12.0	1.8	20
B35X2		2.0	0.500	12.0	1.8	20
B35X4		4.0	0.425	11.5	2.1	20
B40X0	40.0	0.0	0.500	11.5	1.9	20
B40X2		2.0	0.450	11.5	2.0	20
B40X4		4.0	0.400	11.0	2.0	20
N40X0	45.0	0.0	0.650	11.5	2.0	20
B45X0		0.0	0.550	11.5	2.0	20
B45X2		2.0	0.500	11.5	2.1	20
B45X4	4.0	0.450	12.5	2.1	20	

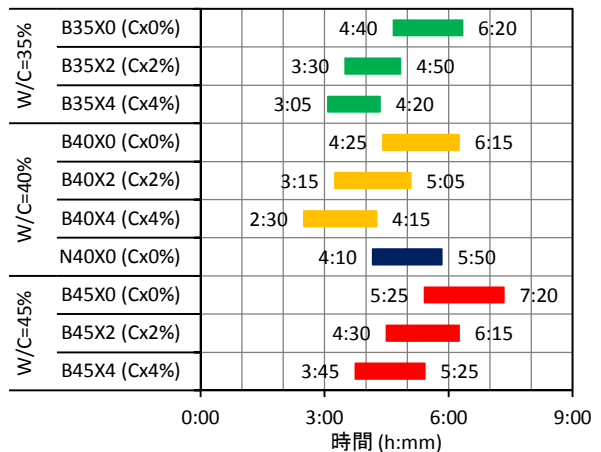


図-2 凝結時間

縮強度と W/C の関係を図-3 に示す。いずれの材齢においても、C-S-H 系早強剤の添加量に関わらず、W/C の低下に伴い圧縮強度は増加し、且つ、いずれの W/C においても、BB に C-S-H 系早強剤を添加することで圧縮強度は増加した。よって、BB においても、C-S-H 系早強剤は

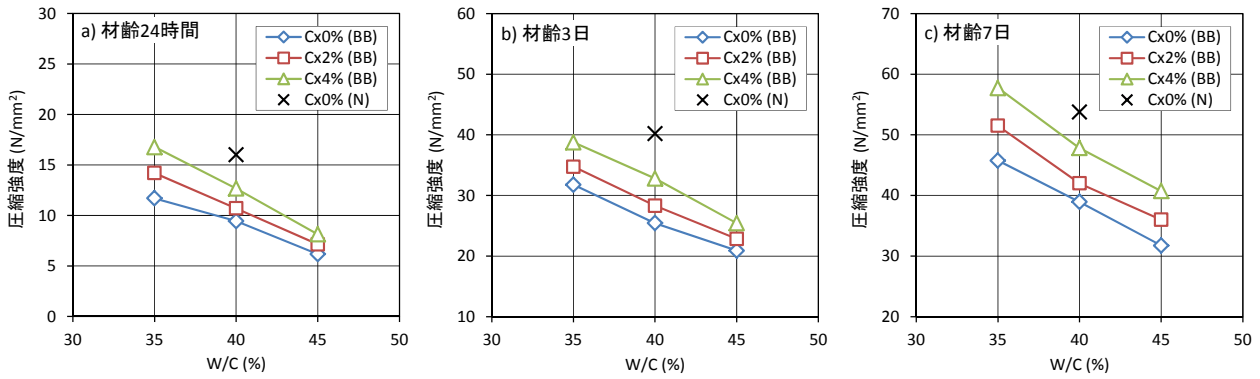


図-3 W/Cと圧縮強度の関係に及ぼすC-S-H系早強剤の添加量の影響(標準養生)

初期強度発現性を向上させる効果があると言える。なお、W/C=40%のNを基準として考えた場合、それと同等の初期強度発現性を得るためには、BBのW/Cを35%としてC-S-H系早強剤をC×4%程度添加することで可能となる。

図-4に、標準養生での材齢91日までの圧縮強度の経時変化を示す。いずれのW/Cにおいても、BBの圧縮強度は経時で増加する傾向が見られた。W/C=40%においては、材齢91日で、C-S-H系早強剤無添加のBBの圧縮強度が、Nの圧縮強度と同等となった。また、いずれのW/Cにおいても、BBにC-S-H系早強剤を添加することで、圧縮強度の経時に伴う増加が無添加のものよりも大きくなる傾向がみられ、その傾向は低W/Cなものほど高い。よって、C-S-H系早強剤は、BBの初期強度発現性の向上のみならず、長期的な強度発現性を向上させる効果があると言える。

蒸気養生における材齢5.5時間、7時間、19時間および14日での圧縮強度とW/Cの関係を図-5に示す。蒸気養生条件においても、標準養生の場合と同様に、いずれのW/Cにおいても、BBにC-S-H系早強剤を添加することで圧縮強度は増加する傾向が得られた。一方、W/C=40%のNとの比較においては、蒸気養生の場合、標準養生と異なりW/Cを低下させなくても、同一のW/CでBBにC-S-H系早強剤をC×4%添加することで、Nと同等以上の強度発現性を示すことが確認された。蒸気養生と標準養生で、NとBBで強度発現性が異なる理由については、BBの反応の温度依存性が、ポルトランドセメントよりも高い⁵⁾ことに起因しているものと考えられる。

2.3 まとめ

C-S-H系早強剤がBBを使用したコンクリートの凝結および硬化性状に及ぼす影響について検討を行い、BBにおいても、C-S-H系早強剤添加による凝結促進および強度増進効果を確認した。標準養生では、C-S-H系早強剤による長期的な強度増進効果が見られた。蒸気養生で

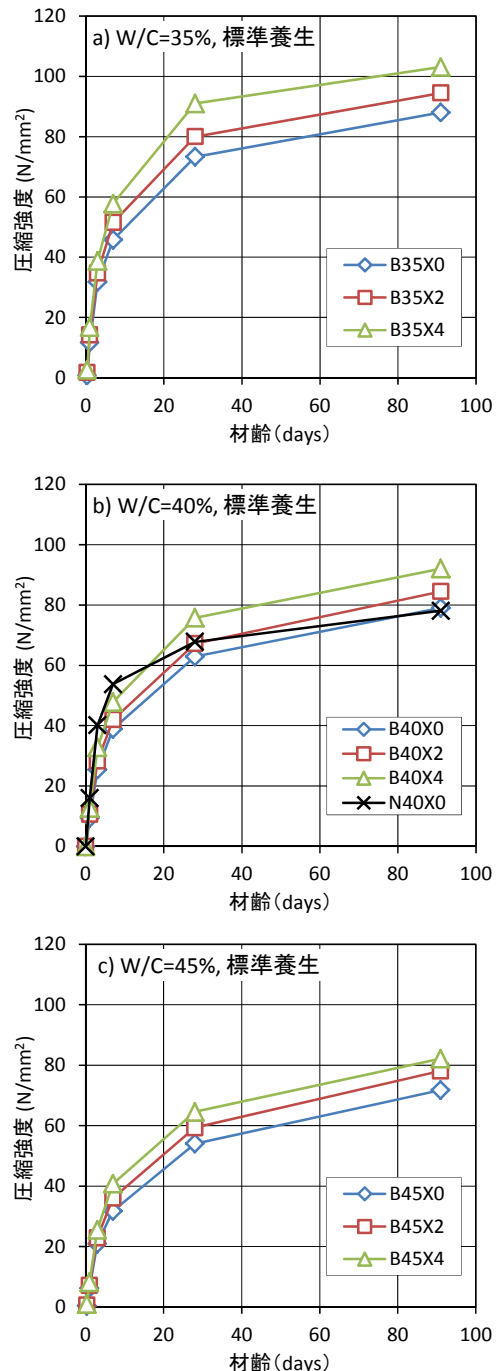


図-4 圧縮強度(標準養生)

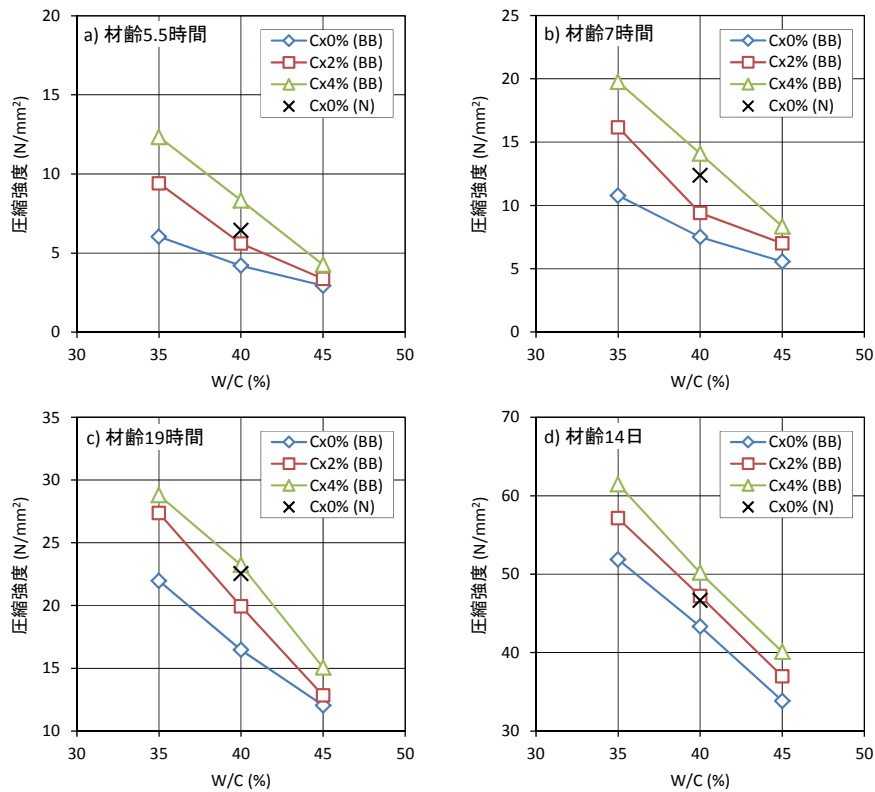


図-5 W/C と圧縮強度の関係に及ぼす C-S-H 系早強剤の添加量の影響 (蒸気養生)

は、初期材齢から C-S-H 系早強剤添加によって高い強度増進効果が確認された。

3. 高炉セメントの水和反応と空隙構造

3.1 試験概要

前章にて BB においても、C-S-H 系早強剤添加による凝結促進および強度増進効果を確認できたことから、その硬化性状について水和反応の観点から検討するため、C-S-H 系早強剤の添加が BB の水和反応と空隙構造に及ぼす影響について検討を行った。本検討において、使用材料は、すべて表-1 に示したものと同一のものを用いた。

C-S-H 系早強剤が BB の初期水和反応に及ぼす影響について確認するため、C-S-H 系早強剤を BB に添加したセメントペーストの水和発熱速度の測定を行った。なお、BB に対する C-S-H 系早強剤の添加量は、無添加、Cx2% および Cx4% とし、比較のため、C-S-H 系早強剤無添加の N について併せて評価した。ペーストの W/C は 50.0%、試験温度は 20°C とした。

さらに、C-S-H 系早強剤を添加した BB ペースト硬化体の水和反応の評価を目的に、BB ペースト硬化体の強熱減量の測定、および高炉スラグの反応率の半定量を行った。BB ペースト硬化体は、W/C=40%、20°C の条件で作製して所定材齢まで封かん養生した。養生温度履歴は、2. のコンクリート試験の養生条件(標準養生、蒸気養生)と同一とした。所定材齢となった硬化体は、大量のアセ

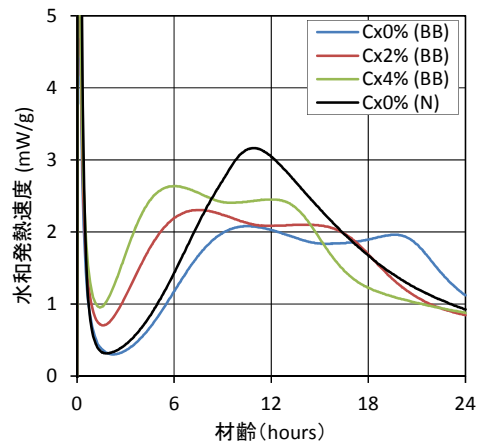


図-6 水和発熱速度

トンと混合して粉砕して水和を停止させ、105°C で 24 時間乾燥させたのち、目開き 150 μ m の篩を全通するまで粉砕して、測定用の試料とした。強熱減量は、マッフル炉にて 1000°C で 30 分間保持した際の減量により求めた。高炉スラグの反応率は、サリチル酸-アセトン-メタノール溶液を用いた選択溶解法⁶⁾により求めた。なお、高炉スラグの反応率を求める際には、BB に使用されている高炉スラグやクリンカーの不溶残分の実測値や、高炉スラグの置換率が必要である。今回使用した BB は市販品であり原料の入手が不可能であったため、高炉スラグとクリンカーの不溶残分としてはそれぞれ 99.3% および 21.6%⁶⁾を用いた。なお、使用した BB の不溶残分の実測

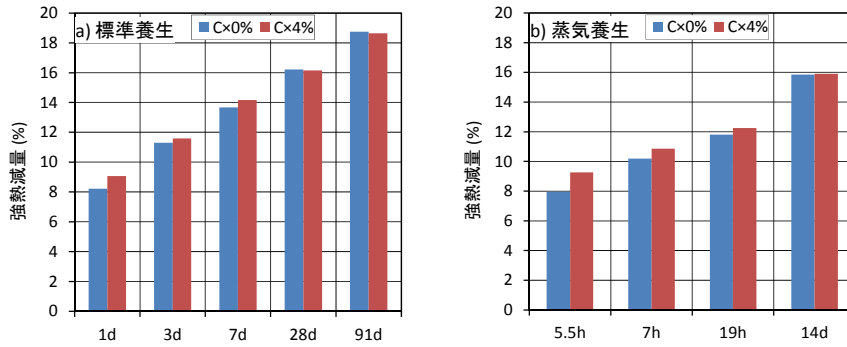


図-7 強熱減量測定結果

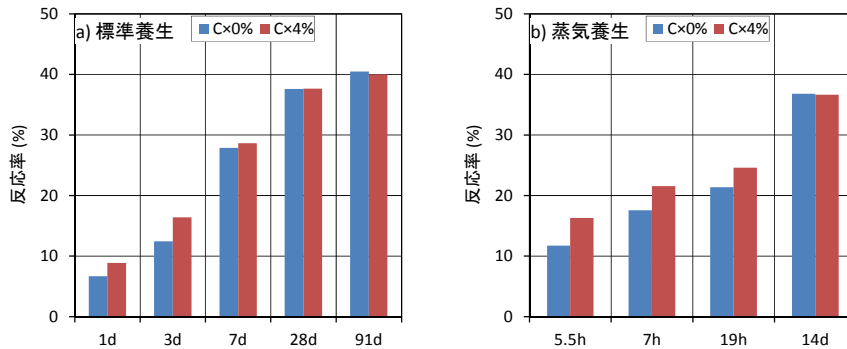


図-8 高炉スラグの反応率（半定量）

値から、上記不溶残分を用いて BB のスラグの置換率を求めたところ、41%であった。

空隙構造は水銀圧入法で測定した細孔径分布により評価した。2.で標準養生を施した BB を使用したコンクリート供試体からモルタル部を取り出したものを 2.5~5.0mm に粉砕しアセトンで水和停止した後、D 乾燥を 14 日間施して試料を調整した。

3.2 結果・考察

(1) 水和発熱速度

図-6 に水和発熱速度の測定結果を示す。C-S-H 系早強剤無添加の BB と N を比較すると、誘導期から加速期への移行時期である第二ピークの立ち上がりや、第二ピークの出現時間は、N の方が若干早いものの、BB とほぼ同等である。この第二ピークは、 C_3S の反応に起因するものである。BB に C-S-H 系早強剤を添加することで、誘導期が短縮され、かつ、第二ピークの発熱速度も高くなっている。よって、BB に C-S-H 系早強剤を添加しても C_3S の初期水和反応が促進されていることが確認できる。なお、C-S-H 系早強剤無添加の BB で 18 時間から 24 時間に確認される第三ピークについても、C-S-H 系早強剤の添加によりピーク出現時間が早くなっている。このピークは、N の場合では明確に確認されていないことから、高炉スラグの反応に起因する発熱ピークであると考えられる。よって、高炉スラグの反応も C-S-H 系早強剤の添加により促進されていることが示唆される。

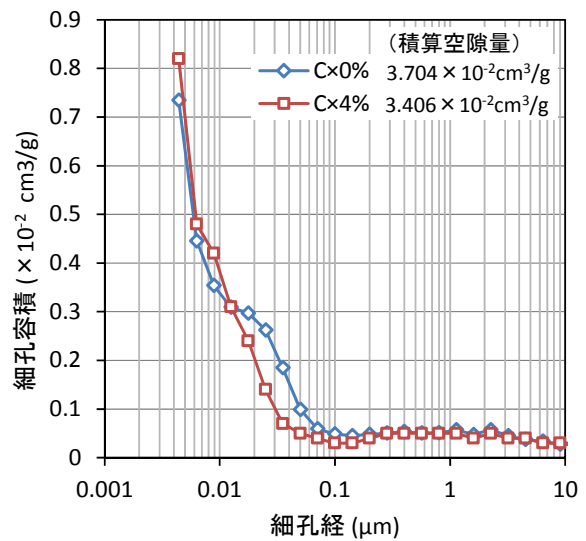


図-9 細孔径分布
(W/C=40%, 標準養生, 材齢 91 日)

(2) 水和反応解析

図-7 に強熱減量の測定結果を示す。強熱減量は、標準養生で材齢 1 日から 7 日、蒸気養生で材齢 19 時間まで C-S-H 系早強剤を添加したものの方が、無添加よりも高い値を示した。これは、C-S-H 系早強剤が添加されたことによってセメントの水和反応が促進されていることと考えられる。しかし、それ以降の材齢では、強熱減量は C-S-H 系早強剤の添加に関わらず同等であった。

図-8 に高炉スラグの反応率の半定量結果を示す。高炉スラグの反応率は、標準養生で材齢1日から材齢7日、蒸気養生で、材齢5.5時間から19時間では、C-S-H系早強剤の添加により増加する傾向が確認された。この結果は、C-S-H系早強剤によるC₃Sの反応の促進により、スラグの水和反応を刺激する水酸化カルシウムの生成量が増加することに起因しているものと考えられる。しかし、それ以降の材齢における高炉スラグの反応率は、強熱減量の測定結果と同様に、C-S-H系早強剤が添加されていても、無添加のものと同様な値を示した。C-S-H系早強剤の添加により、BBの高炉スラグの初期反応は促進されるが、長期的な反応は同等になると言える。

図-9 に、標準養生条件の材齢91日のBBコンクリート供試体から採取したモルタル部の細孔径分布を示す。なお、図中に積算空隙量も併せて記す。BBにC-S-H系早強剤を添加することで、細孔径分布が小さい径の方へシフトしていることが確認できる。また、積算空隙量もC-S-H系早強剤を添加したものの方が低い。このように、強熱減量や高炉スラグの反応率が同等であっても、C-S-H系早強剤を添加したBBは、無添加のものとは異なる空隙構造を示す。このことから、BBにC-S-H系早強剤を添加した場合に確認された標準養生の材齢7日以降の強度発現性の向上は、この空隙構造の変化に起因しているものと推察される。なお、C-S-H系早強剤の添加により空隙構造が変化する理由については、セメントクリンカーの構成化合物の反応や、水和物の組成の違いなどにより空隙の充てんのされ方が変化している可能性などが考えられる。そのため、今後、C-S-H系早強剤がBBの水和反応や組織形成に及ぼす影響について詳細に検討する必要があると思われる。

3.3 まとめ

BBペーストの水和反応解析により、C-S-H系早強剤の添加によりC₃Sと高炉スラグの初期水和が促進されることが確認された。強熱減量および高炉スラグの反応は、長期的にはC-S-H系早強剤を添加しても無添加の場合と同等になる。しかし、強熱減量や高炉スラグの反応率が同等であっても、C-S-H系早強剤が添加されたBBは、無添加のものよりも材齢91日で細孔径分布が小さい径側にシフトするなど、異なる空隙構造を示す。

4. まとめ

C-S-H系早強剤が、高炉セメント(B種)を使用したコンクリートの凝結および硬化性状に及ぼす影響について、高炉セメントペーストの水和反応と併せて検討を行い、以下の知見を得た。

- 1) C-S-H系早強剤は、高炉セメントを使用したコンクリートの凝結を促進し、初期強度発現性を向上させる。
- 2) 標準養生において、C-S-H系早強剤の添加により長期的に強度増加する。
- 3) 高炉スラグの反応は、C-S-H系早強剤の添加により初期は促進されるが、長期的には無添加と同等である。
- 4) スラグの反応が同等である材齢91日においても、細孔径分布はC-S-H系早強剤の添加により小さい径側にシフトする。

参考文献

- 1) 例えば、特集*CO₂削減に向けて、コンクリート工学、Vol.48, No.9, p.3, 2010.9
- 2) Imoto, H., Ohta, A., Feng, Q., Nicoleau, L.: Effect of a Calcium Silicate Hydrate-Type Accelerator on the Hydration and the Early Strength Development of Concrete Cured at 5 or at 20 Degrees Centigrade, Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT3), Kyoto, Japan, Aug. 2013.
- 3) 井元晴丈, 小泉信一, 花房賢治, 馬場勇介: C-S-H系早強剤を用いたコンクリートの初期硬化性状とブリーディング抑制効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.2014.7
- 4) 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, pp.154-159, 2014.7
- 5) 二戸信和, 羽原俊祐, 鯉渕清, 坂井悦郎: 断熱温度上昇に及ぼす高炉セメントの水和反応の温度依存性の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.59-64, 2010.7
- 6) 近藤連一, 大沢栄也: 高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, Vol.77, pp.39-46, 1969.2