

# 論文 硬化促進形の混和剤がモルタルの凝結および硬化後の特性に及ぼす影響

水谷 巧<sup>\*1</sup>・福井 拓人<sup>\*2</sup>・上野 敦<sup>\*3</sup>・河野 亜沙子<sup>4</sup>

**要旨**：コンクリートの硬化促進を目的に開発された C-S-H 種結晶混和剤は、従来の硬化促進剤とは作用機構が異なるため、凝結特性、硬化後の特性が異なることが想定される。本研究では、種結晶混和剤と促進形の AE 減水剤を用いて、エコセメントを用いたモルタルの凝結特性、硬化後の特性について検討を行った。その結果、種結晶混和剤を添加したモルタルは、温度環境によらず凝結促進効果を発揮し、硬化後の特性へ悪影響を及ぼさないことが示された。また、種結晶混和剤をセメント×10%添加した場合、30℃環境であっても、W/C50%では約 120 分、W/C30%では約 60 分の間、無添加のもの以上の流動性を保持することがわかった。

**キーワード**：種結晶混和剤、AE 減水剤促進形、凝結、圧縮強度、細孔径分布

## 1. はじめに

近年の東日本大震災や頻発する大型災害による被災地の復興や鉄道インフラの拡大をはじめとして、プレキャストコンクリート製品の需要は今後ますます高まることが想定される。また、近年ではコンクリートに対して、経済性、環境保全、景観への配慮に対する要求も高度なものになっており、プレキャストコンクリートにおいては、工程の効率化などの観点から、凝結や硬化を促進する硬化促進剤への関心が高まっている。このような背景から、近年、新しい硬化促進剤として、数十～数百 nm の C-S-H のナノ粒子の懸濁液である種結晶混和剤（以下、ACX）が開発されており、プレキャストコンクリートへの適用を想定した検討が多く報告されている<sup>2)6)</sup>。

ロダン化合物系（チオシアン酸化合物系）などに代表される硬化促進剤の硬化促進メカニズムは、セメント鉱物から液相へのカルシウムイオン（Ca<sup>2+</sup>）と水酸化物イオン（OH<sup>-</sup>）の溶出速度を高めることによって液相中のカルシウムイオンが過飽和に到達するまでの時間を短縮する<sup>6)</sup> という化学的な作用である。

一方、ACX は、C-S-H の種結晶を液相中に導入することによって、セメントの水和による核の生成を待つことなく硬化を促進させる<sup>7)</sup> といった物理的な要素が強い作用であり、化学的作用である従来の硬化促進剤とは硬化促進のメカニズムが異なる。硬化促進という点では同様の効果を持つ両者であるが、凝結特性、硬化後の特性は異なることも予測される。

なお、ACX を用いた検討としては、早強ポルトランドセメントや高炉スラグセメント、フライアッシュセメントなどを用いた多くの検討がされている<sup>8)~11)</sup>が、エコセ

メントを用いた検討は未だ十分にされていない。そこで、筆者らの既往の検討<sup>12)</sup>および本研究では、東京都で使用しているプレキャストコンクリート製品を想定し、結合材として密度 3.15g/cm<sup>3</sup> の普通エコセメントを用いた。

筆者らの既往の検討<sup>12)</sup>では、ACX と促進形の AE 減水剤（以下、WRE）を用いたモルタルを対象に、5℃および 20℃の環境下で凝結特性および硬化後の特性について検討した。その結果、ACX は 5℃、20℃環境ともに同等の凝結促進効果を発揮するが WRE は 5℃環境では、凝結促進効果が減少することが示されている。

本研究では、ACX に関する基礎データの充実の観点から、硬化促進形の混和剤として ACX を用いたモルタルと促進形の AE 減水剤を用いたモルタルを対象に、凝結特性および硬化後の特性について検討した。凝結特性は、5<sup>8)</sup>、10、20<sup>8)</sup>、30℃環境で試験した。硬化後の特性は、20℃環境のみを対象とし、圧縮強度、静弾性係数および細孔径分布の測定を行った。また、実施工における可使時間の把握を目的に、30℃環境でモルタルフローの経時変化を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料およびモルタルの配合

使用材料を表-1 に、モルタルの配合を表-2 に示す。硬化促進形の混和剤として、ACX および WRE を用いた。モルタルの W/C は 30 および 50%とし、ACX の使用量をセメント質量×0、5、10%とした。（以下、ACX\*%とする）W/C50%の配合は、一般的なコンクリートのモルタル相を想定し、セメントと細骨材の質量比を 1 : 3 とし、

\*1 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市基盤環境学域（学生会員）

\*2 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市基盤環境学域

\*3 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市基盤環境学域准教 博士（工学）（正会員）

\*4 太平洋プレコン工業(株) 営業本部 技術営業部（正会員）

AE減水剤標準形をC×0.4%で使用した。また、WREについても、一般的なコンクリートへの適用を想定し、W/C50%の場合のみで使用することとし、使用量は、WRと同じとした。W/C30%の配合では、実際に使用された高流動コンクリートの配合を参考に、セメントと細骨材の体積比を算出し、エコセメント、標準砂を用いて同様の体積比でセメントと細骨材の単位量を決定し、高性能AE減水剤標準形をC×1%で用いた。

## 2.2 試験項目および方法

### 2.2.1 凝結時間

モルタルの凝結試験は、JIS A 1147 に準拠して行った。温度条件は、材料保管温度および試験温度を5, 10, 20, 30℃の4水準で行った。20℃環境では、練混ぜ以外の全行程を20℃、60%R.H.の恒温恒湿室にて行った。他の温度条件では、材料温度の調整およびモルタル試料の静置をそれぞれの温度の恒温槽で行い、貫入試験のみ20℃の恒温恒湿室で行った。結合材の接水時間から、貫入抵抗値が3.5N/mm<sup>2</sup>となる時刻までの時間を凝結始発時間、貫入抵抗値が28N/mm<sup>2</sup>となるまでの時間までを凝結終結時間とした。

### 2.2.2 圧縮強度

モルタルの圧縮強度試験は JSCE-G 505 に準拠した。供試体は、φ50mm×100mmの円柱供試体を用いた。試験の材齢は3日、7日、28日とし、モルタルを打込んだ24時間後に脱型し、所定の期間20℃で水中養生した。供試体の作製には振動台を用いた。

### 2.2.3 静弾性係数

モルタルの静弾性係数試験は、JIS A1149 に準拠して行った。試験は圧縮強度試験と同じ供試体で行い、ひずみの測定にはゲージ長30mmの抵抗線型ひずみゲージを用いた。

### 2.2.4 細孔径分布

モルタルの細孔径分布は水銀圧入法にて測定した。測定した材齢は、3日、28日の2水準とし、測定試料は圧縮試験後の円柱供試体の側部を2.5～5.0mmの大きさに細分化したモルタル片とした。採取したモルタル片を24時間アセトンに浸漬したのち、デシケータを用いて真空状態で7日間以上保管したものを水銀圧入ポロシメータ

により細孔径分布の測定を行った。

### 2.2.5 モルタルのフロー

各W/Cの、ACX無添加、ACX10%、WRE0.4%を対象にモルタルのフローの経時変化を測定した。接水直後から120分に達するまで、30分ごとにフローを測定した。温度条件は30℃一定とし、材料温度の調整および静置を30℃に設定した恒温槽で行い、試験時のみ20℃の恒温恒湿室で行った。W/C50%では、モルタルのフロー試験をJIS R 5201に準拠し、15打フローを測定した。W/C30%は流動性が高いため、JIS A 1101に規定のスランブコーンの1/2の寸法を持つものを使用し、突き、振動を行わずに0打のフローを測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 凝結時間

図-1にW/C50%での凝結試験結果を示す。バー左側に凝結始発時間を、右側に凝結終結時間を示す。温度によらず、ACXの添加量が増えると、凝結始発時間、終結時間が顕著に短くなっている。WREは、20, 30℃環境においては凝結促進効果が顕著に現れ、ACX10%とほぼ同等であるが、5および10℃の環境では、20および30℃の環境の場合ほど顕著な効果を示していない。図-2にW/C30%での凝結試験結果を示す。温度によらず、ACXの使用に伴う凝結促進効果は、W/C50%の結果と同様であり、始発、終結ともに時間が短くなっている。

図-3にW/C50%での各温度のACX無添加のものを基準としたときの凝結始発時間比を示す。W/C50%の場合、ACX5%、10%のものは、5～30℃環境においてほぼ同等の凝結促進効果がほぼ同等となるとわかる。WRE0.4%

表-1 使用材料

材料	記号	種類
練混ぜ水	W	上水道水
セメント	C	普通エコセメント
細骨材	S	セメント強さ試験用標準砂
種結晶混和剤	ACX	C-S-H種結晶混和剤(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)
AE減水剤促進形	WRE	リグニンスルホン酸化合物とロダン化合物
AE減水剤標準形	WR	リグニンスルホン酸化合物とポリオール複合体
高性能AE減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物

表-2 モルタルの配合

種別	W/C (%)	単位量(g/L)						
		W	C	S	ACX	WR	WRE	SP
50-無添加	50	252	508	1526	C×0%	C×0.4%	-	-
50-ACX5%		227			C×5%		-	-
50-ACX10%		201			C×10%		-	-
50-WRE0.4%		252			-		-	C×0.4%
30-無添加	30	270	932	1108	C×0%	-	-	C×1%
30-ACX5%		224			C×5%	-	-	
30-ACX10%		177			C×10%	-	-	

では、20、30℃環境よりも5、10℃環境の比が大きい。すなわち、W/C50%の場合、ACXは、5～30℃環境で同等の凝結促進効果を示すが、WREは5、10℃環境の場合、この効果が減少することがわかる。図-4にW/C30%での凝結始発時間比を示す。ACXによる凝結促進効果が、5℃環境において他の環境温度のものより低くなっている。これは、基準としている5℃のACX無添加の凝結始発時間がW/C50%の場合と比較して顕著に短いことによるものと考えられる。図-5に各温度のACX無添加のものを

基準としたときの各水準の凝結始発から終結までに要する時間の比を示す。ACX5%、10%は、環境温度によらずWRE0.4%のものよりも凝結始発—終結時間比が低く、凝

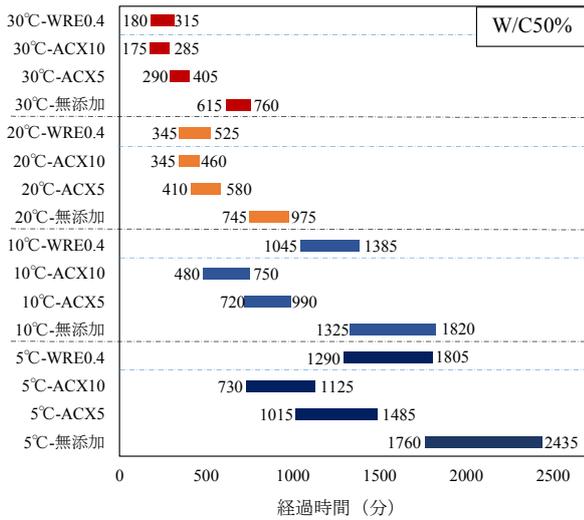


図-1 凝結試験結果 (W/C50%)

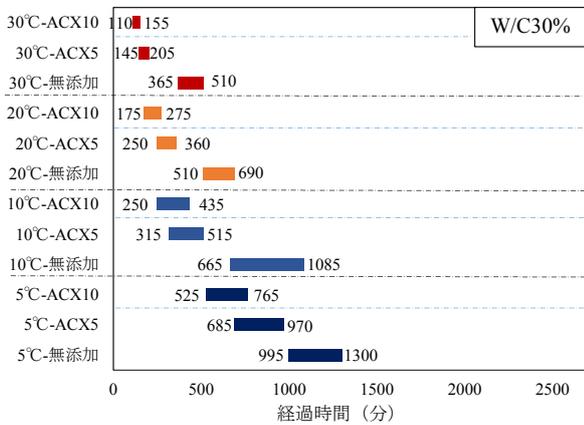


図-2 凝結試験結果 (W/C30%)

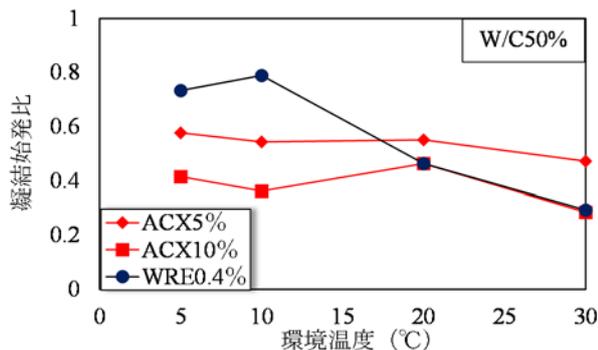


図-3 凝結始発比 (W/C50%)

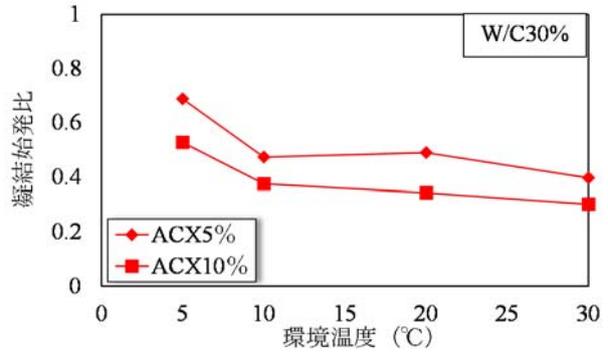


図-4 凝結始発比 (W/C30%)

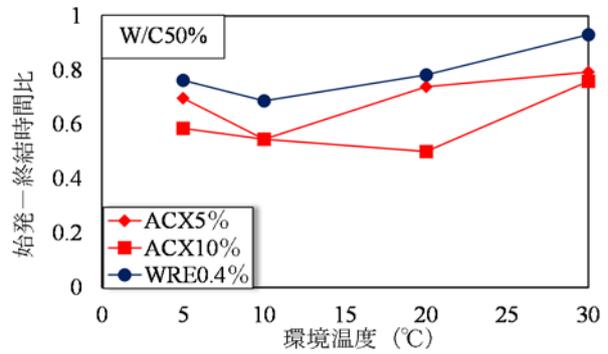


図-5 凝結始発—終結時間比 (W/C50%)

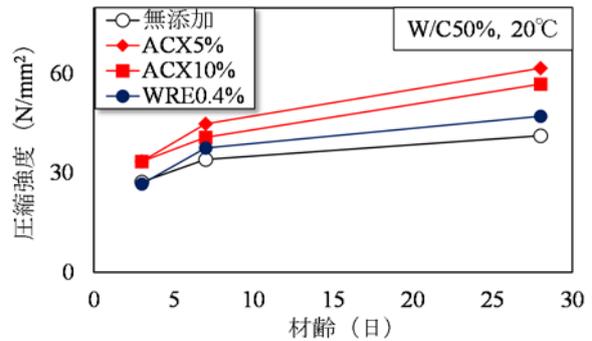


図-6 圧縮強度 (W/C50%)

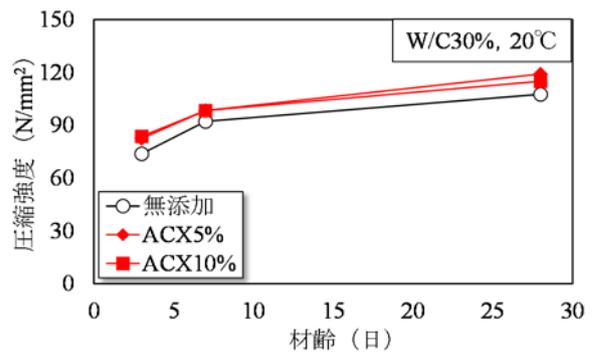


図-7 圧縮強度 (W/C30%)

結始発～終結に要する時間の短縮効果が高いとわかる。

### 3.2 圧縮強度試験

図-6に W/C50%での圧縮強度と材齢の関係を示す。ACX5%, 10%の圧縮強度は、いずれの材齢においても、無添加のものよりも高く、ACXの添加によって圧縮強度が増進していることがわかる。WREに着目すると、材齢3日では無添加のものと同等の強度であるが、材齢7日、28日時の圧縮強度は無添加のものより若干高くなる結果となった。図-7に W/C30%での圧縮強度と材齢の関係を示す。ACX5%, 10%の圧縮強度は、いずれの材齢においても、無添加のものよりも若干高い。図-8に各水準でACX無添加のものを基準としたときの圧縮強度比を示す。W/C30%では、ACXの添加によって若干の強度増進はあるが、W/C50%の場合ほど顕著ではない。これは、W/C30%でのACX無添加の圧縮強度がW/C50%のものと比較して顕著に高いことによるものと考えられる。また、W/C50%でACX添加量が5%の場合、ACX10%の場合と比較して若干圧縮強度が高い傾向にある。その差は小さいが、材齢7日以降で同様の傾向を示すため、作用機構の検討が今後の課題であると考えられる。しかしながら、W/C50%でACXを5%以上で使用しても、強度の低下量は若干であるので、ACX添加量が圧縮強度に及ぼす影響は顕著とはならないと考えられる。

### 3.3 静弾性係数

図-9および図-10に、W/C50%およびW/C30%での静弾性係数の測定結果を示す。ACXの添加によって、静弾性係数は同等もしくは若干増加することがわかる。WRE0.4%では、無添加のものと同等の値を示し、ACXほどの効果は現れていない。

### 3.4 細孔径分布

図-11に細孔径分布測定結果から算出した50nm以上の細孔容積とACX添加量の関係を示す。既往の研究により、50nm以上の細孔量が圧縮強度や透過性に影響を及ぼすとされている<sup>13)</sup>ことから、本研究では50nm以上の細孔量を検討の指標とした。W/C50%では、ACXを添加することで材齢3日、28日の50nm以上の細孔容積が減少しているが、W/C30%では、ACX添加量によらず50nm以上の細孔容積はほぼ同等である。これは、W/C30%での50nm以上の細孔容積が、無添加のもので0.02ml/g以下と顕著に少ないことによるものと考えられる。WREでは、無添加のものと比べて、50nm以上の細孔容積は若干減少するが、ACXほど顕著ではない。

### 3.5 フローの経時変化

図-12に W/C50%でのフロー試験の結果を示す。時

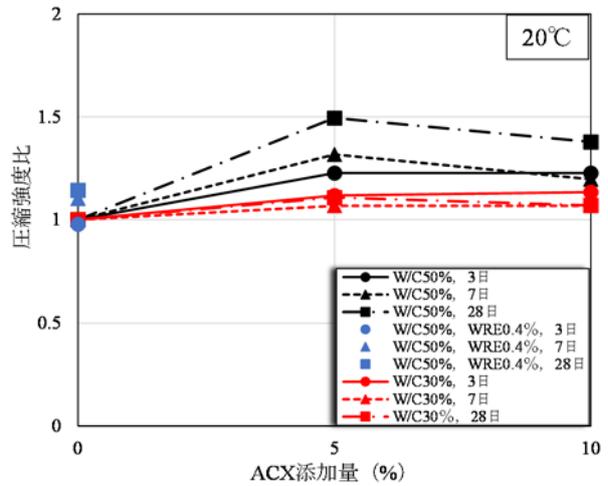


図-8 圧縮強度比

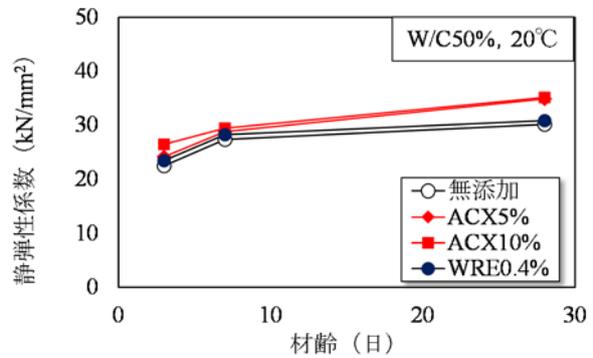


図-9 静弾性係数 (W/C50%)

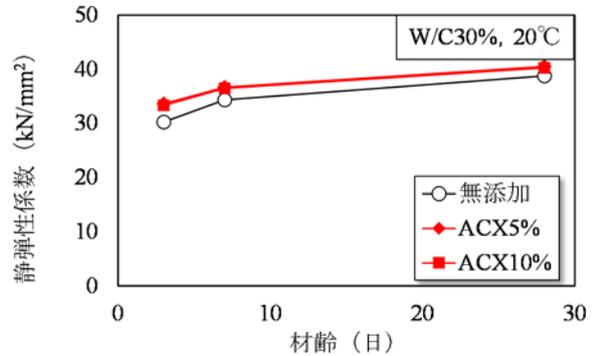


図-10 静弾性係数 (W/C30%)

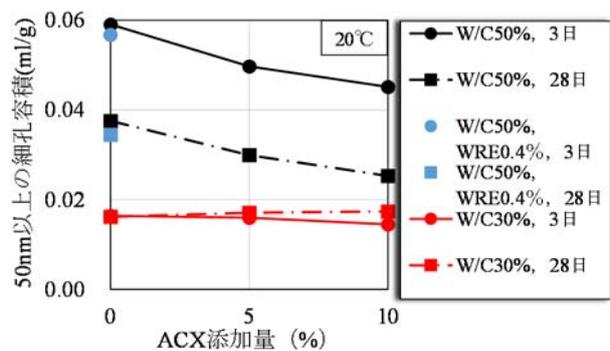


図-11 50nm以上の細孔容積

間の経過に伴いフローが減少しており、その傾向はいずれの水準もほぼ同等であった。また、ACX10%のフローが無添加のものよりも高くなっているが、これは、ACXを懸濁体として維持するための何らかの混和材料による影響と考えられるが、明確なことは不明である。図-13にW/C30%でのフロー試験の結果を示す。ACX10%では、練混ぜ60分後までは無添加のものよりも高いフローを示した。しかし、練混ぜ90分後では、ACX10%のフローが100mmとなり、流動しない状態となった。よって、本配合では、30℃環境でのACXを10%使用した時の可使用時間は60分程度であることがわかった。これは、30℃環境での凝結始発時間が無添加では365分なのに対し、ACX10%の配合では110分と顕著に短いことによるものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究は、硬化促進形の混和剤として種結晶混和剤（ACX）と促進形のAE減水剤（WRE）を用いて5～30℃の温度条件下でのモルタルの凝結特性および硬化後の特性について検討を行った。本研究の範囲で得られた知見を以下に示す。

- (1) 温度によらず、凝結始発から終結に要する時間の短縮効果は、WREよりもACXの方が高い。
- (2) W/C50%の場合、ACXは、5～30℃環境で同等の凝結促進効果を示すが、WREは5、10℃環境の場合、凝結促進効果が減少する。
- (3) W/C50%で添加量が5%の場合、ACX10%の場合と比較して若干圧縮強度が高い傾向にあるが、その差は小さい。
- (4) ACXが圧縮強度および50nm以上の細孔容積に及ぼす影響は、W/Cが30%の場合よりもW/Cが50%の場合に顕著になる。
- (5) W/C50%の場合、ACX、WREを用いたモルタルのフローは、時間の経過とともに無添加のものと同様の減少傾向を示す。
- (6) W/C30%の場合、ACX10%では、練混ぜ60分後までは無添加のものよりも高いフローを示す。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、種結晶混和剤の開発過程から試料の提供をして下さったBASFジャパン、故土谷正氏に謝意を表す。本研究の一部は、東京都コンクリート製品協同組合からの研究助成により実施した。

#### 参考文献

- 1) 小山広光, 井元晴丈, 小泉信一, 土谷正: C-S-Hナノ粒子を含有する早強剤の特性と効果について, コ

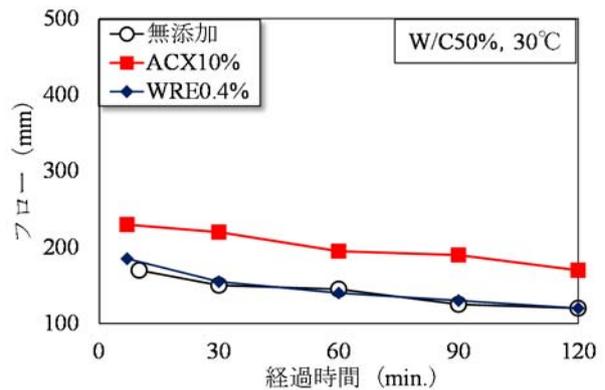


図-12 フロー試験結果(W/C50%)

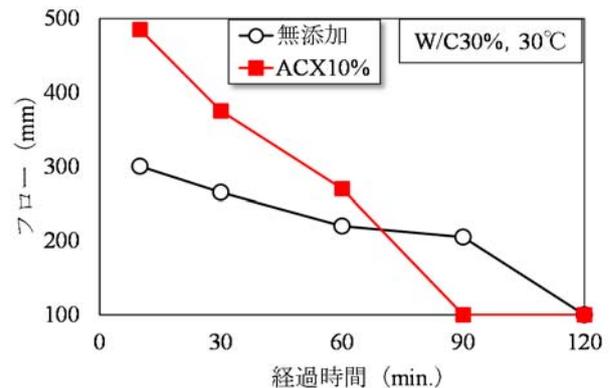


図-13 フロー試験結果(W/C30%)

- 2) シクリート工学, Vol.53, No.7, pp614-621, 2015.7.
- 2) 沖崎正平, 作榮二郎, 井元晴丈, 杉山知巳: C-S-H系早強剤を多量に添加したコンクリートの強度発現性 その1 凝結特性および強度発現性, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.603-604, 2016.8.
- 3) 中谷緑, 南宏達, 杉山知巳, 伊代田岳史: 単位水量中に占めるC-S-H系効果促進剤が強度・耐久性に与える影響, 土木学会第72回年次学術講演会, pp.1313-1314, 2017.9.
- 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.
- 5) 中村敏之, 北澤利春, 並木昌幸, 吳承寧: 蒸気養生で製造されるコンクリートの表層品質, プレストレストコンクリート工学会第23回シンポジウム論文集, pp.77-80, 2014.10.
- 6) 伊代田岳史, 水野博貴, 杉山知巳: 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, 2018.
- 7) セメント協会: わかりやすいセメント科学, 1993.
- 8) 木下茂, 石川嘉崇, 原孝志, 井元晴丈: C-S-H系早強剤を用いたフライアッシュコンクリートの強度

発現性および耐久性 その 1 実験概要およびモルタル強度発現性, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.29-30, 2016.8.

- 9) 大島正記, 馬場勇介, 小泉信一: C-S-H 系早強剤の基本性能 その 6: 高炉セメントへの適用, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.133-134, 2014.9.
- 10) 井元 晴丈, 小泉 信一, 馬場勇介, 作榮二郎: 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 C-S-H 系早強剤の効果, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.49-50, 2015.9.
- 11) 土谷正, 小泉信一, 阿合延明: C-S-H 系早強剤の基本性能 その 7: 早強ポルトランドセメントへの適用,

日本建築学会大会学術講演梗概集 pp.135-136, 2014.9.

- 12) 水谷巧, 上野敦, 宇治公孝, 河野亜沙子: 硬化促進形の混和材料がモルタルの凝結および硬化後の特性に及ぼす影響, 土木学会第 74 回年次学術講演会講演概要集, V-300,2019,8
- 13) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介; 混合セメントモルタルおよびコンクリートの硬化体構造が強度発現性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.330-335, 1990.