

液状 C-S-H 系早強剤を用いたコンクリートの特性

CONCRETE PROPERTY WITH USING THE LIQUID TYPE OF C-S-H ACCELERATOR

太田 晃*・井元晴丈**・小泉信一**

by Akira OHTA, Harutake IMOTO, Shinichi KOIZUMI

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⁾、主要な建設用原材料の一つであるコンクリートにおいてもこれらへの対応が求められている。

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⁾、これを用いたコンクリートに与える特性を把握する為、コンクリートの初期硬化性状、ブリーディング抑制効果、強度発現性および耐久性に及ぼす効果の一部を今までに報告してきた^{2), 3)}。今般これらの報告を体系化し整理した。

2. セメントの水和反応促進に関する検討

2. 1 試験概要

(1) 液状 C-S-H 系早強剤

C-S-H系早強剤（図中記号：ACX）の外観を写真1に、成分と物性を表1に、乾燥させた得られた固形物の粉末 X線回折図形（線源：CuK α ）を図1に示す。

(2) セメントの水和反応

ここでは、C-S-H系早強剤がセメントの初期水和反応に及ぼす影響を確認するため、C-S-H系早強剤を普通ポルトランドセメント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。

セメントは市販の普通ポルトランドセメント（密度 3.16 g/cm³、比表面積 3,370 cm²/g）を用いた。使用した普通ポルトランドセメントの化学組成の分析値を表2に示す。

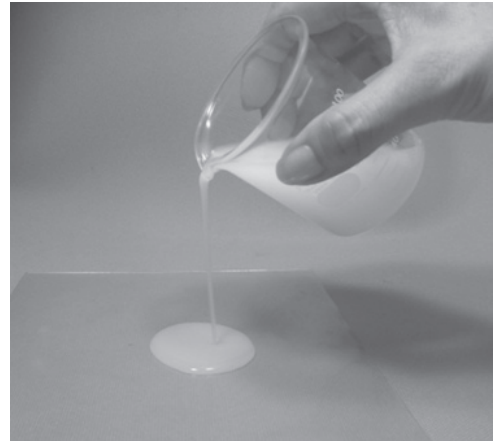


写真1 C-S-H系早強剤の外観

表1 C-S-H系早強剤の物性

外観	乳白色液体（サスペンション）
主成分	カルシウムシリケート水和物
pH	11程度

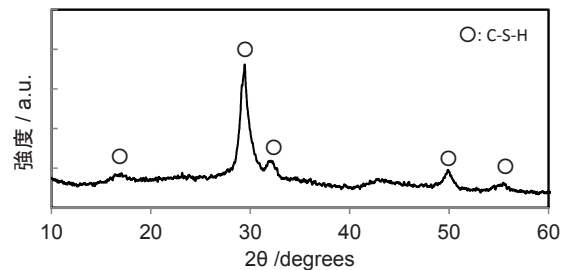


図1 粉末 X線回折図形

なお、早強剤の添加量は、無添加、C×2%およびC×4%とした。セメントペーストの水セメント比(W/C)は50.0%、環境温度は20℃および5℃とした。さらに、環境温度20℃および5℃で作製したセメントペースト硬化体中のC₃Sの反応率を粉末X線回折内部標準法⁴⁾により測定した。セメントペースト硬化体は、W/C=40.0%で練り混ぜ、測定材齢まで封かん養生した後に、大量のアセトンと混合して粉碎して水和を停止させた。

早強剤の添加量は、無添加およびC×4%とした。測定材齢は、1、3、7および28日とした。

2. 2 結果・考察

水和発熱速度の測定結果を図2に示す。いずれの環境温度においても、C-S-H系早強剤を添加す

* BASF ジャパン(株) 建設化学品事業部 ネットワーキング、役員付技術顧問、博士(工学)、(〒253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-1-70、** BASF ジャパン(株) 建設化学品事業部 技術開発センター、シニアスペシャリスト、博士(工学)、(〒253-0071 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2722)

ることにより、無添加の場合の注水後の反応の停滞している誘導期が短縮し、その後の発熱速度が加速度的に高まる加速期への移行が早まっている。また、C-S-H系早強剤の添加により、加速期から減速期に移行する発熱速度が最大となるピークの時間が早まり、また、ピーク時の発熱速度も高くなっている。このピークはポルトランドセメントの主要構成化合物のうち最も多く含まれる C_3S の反応によるものである⁵⁾。よって、C-S-H系早強剤の添加によって、 C_3S の初期水和反応が促進されるといえる。

C-S-H系早強剤の水和促進メカニズムについて以下に考察を行う。 C_3S の反応が停滞する誘導期は、溶液中のイオン濃度が核生成できる十分な値になるまでの期間であり、ほかの化学反応でもよくみられる核生成律速であると言われている⁵⁾。C-S-H系早強剤をセメントペーストに添加すると、C-S-Hのナノ粒子が液相に導入される。このナノ粒子は、水和物が生成するための核、すなわち種結晶として働くと考えられる。その結果、セメントからのイオン溶出による核生成を待たずに種結晶からの結晶成長が可能となり、誘導期から加速期への移行を早めているものと推察される²⁾。また、セメントの反応は粒子表面で進行し、表面上に水和物を生成しながら反応が進行する。この表面に生成する水和物はセメント粒子からのイオンの拡散を阻害する。C-S-H系早強剤を添加すると、C-S-Hの種結晶で水和物が成長することで拡散阻害の原因となるセメント粒子表面に生成する水和物層の厚さが薄くなると考えられる²⁾。その概略図を図3に示す。その結果、イオンの拡散が促進されることでセメントの初期水和反応が促進されるものと推察される。

図4にC-S-H系早強剤を添加したセメントペースト硬化体の材齢1日、3日、7日および28日における C_3S の反応率を示す。無添加のコンクリートと比較して、C-S-H系早強剤を添加したコンクリートはいずれの材齢においても高い反応率を示しており、C-S-H系早強剤を添加することで C_3S の反応が促進されていることが確認できる。なお、材齢の経過に伴い無添加、添加の場合で同様に反応が進行し反応率が増加している。無添加と添加した場合の反応率の差は材齢の経過とともに小さくなっていくが、材齢28日においても、C-S-H系早強剤を添加した場合には依然として反応率は高い値を示す。

3. コンクリートの凝結・初期硬化性状

3. 1 試験概要

C-S-H系早強剤のコンクリートのフレッシュ性

表2 普通ポルトランドセメントの化学組成

化学組成 (mass%)										
LOI	Insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
2.80	0.29	20.08	5.36	2.89	64.29	1.13	2.43	0.25	0.40	0.01

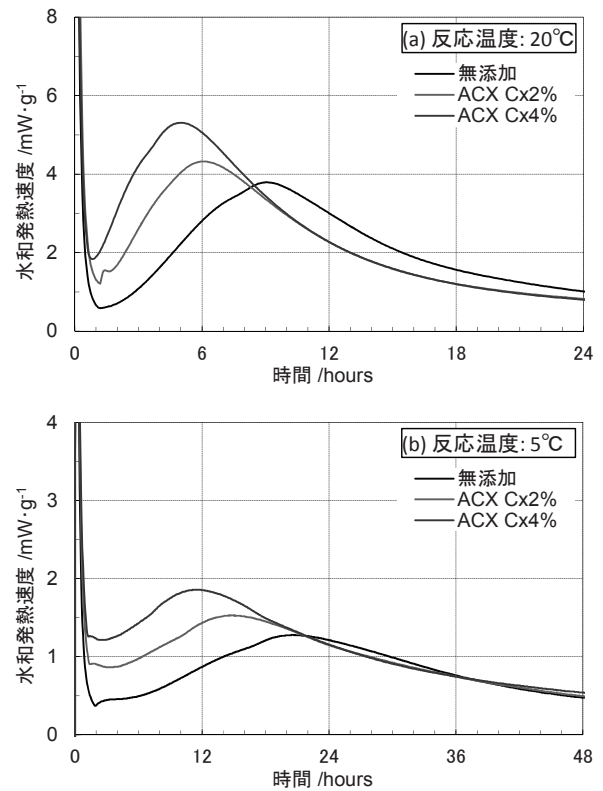


図2 水和発熱速度 ((a) 20°C, (b) 5°C)

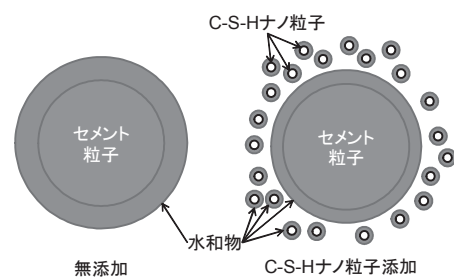


図3 ナノ粒子による拡散阻害低減の概略図

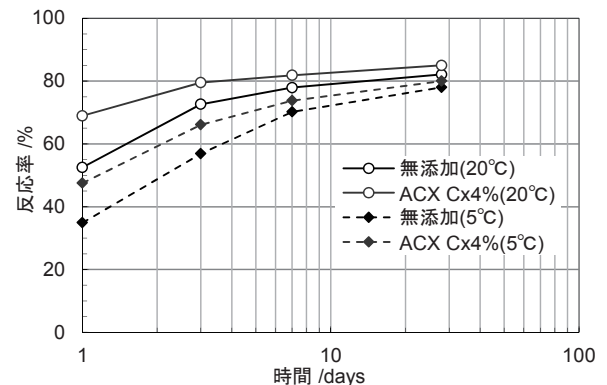


図4 エーライトの反応率

状および硬化性状への効果についてコンクリート試験により確認を行った。使用材料の種類および物理的性質を表3に、コンクリートの配合を表4に示す。なお、コンクリートの目標スランプは 12 ± 1.5 cmとした。試験は環境温度 20°C および 5°C で実施した。

コンクリートは、容量55リットルのパン形強制練りミキサを用いて、材料を一括で90秒間練り混ぜた。また、空気量の調整の為、空気量調整剤を別途添加した。練り後、直ちにフレッシュ性状を確認し、供試体の作製を行った。フレッシュ性状および硬化性状の測定項目および測定方法は表5に示す通りである。

3. 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6に示す。いずれの環境温度においても、C-S-H系早強剤を添加しても無添加の場合と同様のフレッシュ性状が得られた。なお、混和剤使用量は、C-S-H系早強剤の添加により低下する³⁾が、これは、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分散成分による影響と考えられた。

(2) 凝結時間

図5に凝結時間を示す。いずれの環境温度においても、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³⁾。これは、2. 2で示したC-S-H系早強剤による誘導期の短縮と対応するものであると考えられた。

C-S-H系早強剤を添加した場合の凝結時間を無添加の場合の凝結時間で除した値でC-S-H系早強剤の凝結促進効果を比較すると、環境温度 20°C の場合および 5°C の場合いずれにおいても、始発時間がC-S-H系早強剤 $C \times 2\%$ および $C \times 4\%$ の添加でそれぞれ無添加の場合の $3/4$ 程度および $1/2$ 程度であった³⁾。凝結が大きく遅延する低温環境において、C-S-H系早強剤はより大きく時間を短縮できることから、低温環境におけるC-S-H系早強剤の使用はより効果的であるといえる。

(3) 圧縮強度

図6～9に圧縮強度の測定結果を示す。いずれの環境温度においても、各材齢においてC-S-H系早強剤の添加量の増加にともない圧縮強度は増加する傾向を示している³⁾。従って、C-S-H系早強剤をコンクリートに添加することでコンクリートの凝結が促進され、初期強度発現性が向上された事が確認された。

4. コンクリートのブリーディング抑制への効果

4. 1 はじめに

C-S-H系早強剤の添加がコンクリートのブリー

表3 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	C	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm^3 , 比表面積: $3,370 \text{ cm}^2/\text{g}$)
細骨材	S	大井川水系陸砂 (表乾密度: 2.59 g/cm^3 , FM: 2.57)
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩砕砂 表乾密度: 2.66 g/cm^3 , 最大寸法: 20mm
混和剤	SP	高性能 AE 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)

表4 コンクリートの配合

環境温度 ($^{\circ}\text{C}$)	空気量 (%)	W/C (%)	単位量 (kg/m^3)				使用量 (C%)	
			W	C	S	G	SP	ACX
20	4.5 ± 0.5	40.0	160	400	770	987	0.8	0.0
							0.7	2.0
							0.6	4.0
5	4.5 ± 0.5	40.0	160	400	770	987	0.5	0.0
							0.45	2.0
							0.4	4.0

表5 測定項目および測定方法

測定項目	測定方法
スランプ	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 1107:2012 供試体寸法: $\phi 10 \times 20 \text{ cm}$ 養生方法: 材齢1日で脱型後、各環境温度で水中養生

表6 フレッシュ性状の測定結果

環境温度 ($^{\circ}\text{C}$)	使用量 (C%)		スランプ (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	SP	ACX			
20°C	0.8	0.0	12.5	4.2	22
	0.7	2.0	12.0	4.3	21
	0.6	4.0	12.0	4.5	21
5°C	0.5	0.0	12.0	4.3	8
	0.45	2.0	12.5	4.5	8
	0.4	4.0	12.5	4.4	8

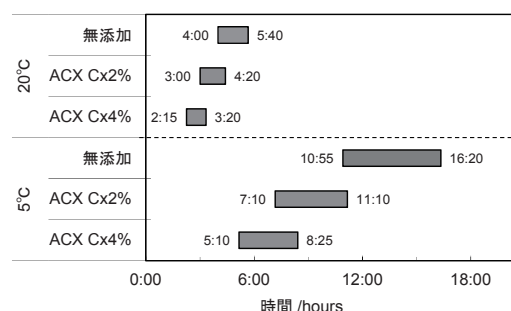


図5 凝結時間測定結果

ディング性状に及ぼす影響について検討を行った。なお、コンクリートに粉末度の高い無機系微粉末を添加するとブリーディングが抑制されることが知られている。その抑制効果は、微粉末の粉末度が高いものほど高い。その理由としては、微粉末

が添加されることによって粉体の保水性状が高まることによると報告されている^{6), 7)}。C-S-H系早強剤は前述のようにC-S-Hナノ粒子のサスペンションであることから、微粒子による保水性能への効果の観点から考察を加えた。

4. 2 試験概要

(1) コンクリート試験

使用材料は前述の表3に示したものと、比較用の無機微粉末としてシリカフェーム（記号:SF、比表面積: 16.5m²/g、二酸化ケイ素含有量93.65%）を使用した。コンクリートの配合を表7に示す。シリカフェームは目開き2.8mmの篩を通過したものを扱い、セメント置換で添加量を2.0%と4.0%とした。コンクリートの目標スランプは12±1.5cm、目標空気量は、2.0±0.5%とした。試験は環境温度20°Cで実施した。

コンクリートは、容量55リットルのパン形強制練りミキサを用いて、材料を一括で90秒間練り混ぜた。また、空気量の調整の為、空気量調整剤を別途添加した。練り混ぜ後、空気量2.0±0.2%、スランプ12±0.5cmであることを確認した。その後直ちにブリーディング試験および凝結試験を行った。ブリーディングおよび凝結時間の測定方法は表8に示した通りである。

(2) 水和発熱速度の測定

W/C=40%のセメントペーストについて、水和発熱

速度の測定を行った。セメントは表3に記載の普通ポルトランドセメントを用いた。試験水準は、混和材料無添加の普通ポルトランドセメントペーストと、普通ポルトランドセメントにC-S-H系早強剤をC×2%およびC×4%添加したセメントペースト、および、普通ポルトランドセメントにシリカフェームを2%および4%内割置換で添加したセメントペーストの5水準とした。なお、それぞれの水準において、ポリカルボン酸エーテル系化合物(PCE)を添加して、練混ぜ直後のペーストフロー(JASS 15 M-103)が180±2.5mmとなるように調整したセメントペーストの水和発熱速度の測定を行った。反応温度は20°Cとした。また、反応性について評価するために、C-S-H系早強剤のC-S-Hの比表面積の測定を行った。サスペンションから分離させたC-S-Hを純水で洗浄したのちに、D乾燥処理したものについて水蒸気吸着試験を行いBET法により比表面積を算出した。比表面積は、C-S-H系早強剤の単位質量あたりの表面積として求めた。

(3) 保水性能評価

(2)と同一配合・水準のセメントペーストについて、遠心分離機による分離抵抗性評価により保水性能について評価を行った。なお、各水準では、練混ぜ直後のペーストフロー(JASS 15 M-103)は180±2.5mmとなるように、PCEを添加してフローを調整することで、流動性がペーストの分離抵

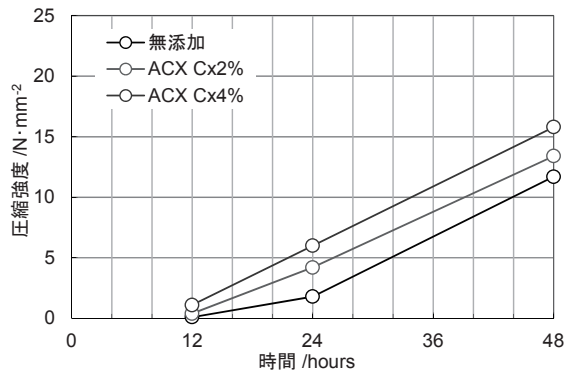


図6 圧縮強度 (20°C, 24時間まで)

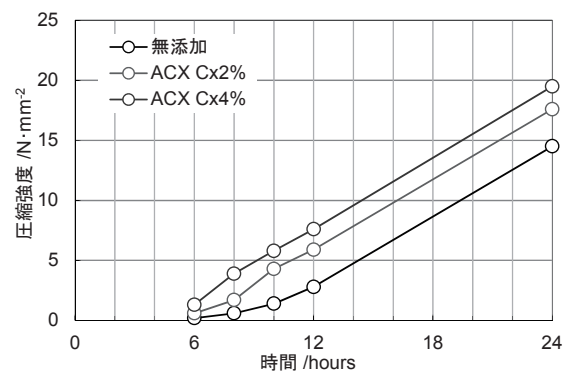


図8 圧縮強度 (5°C, 48時間まで)

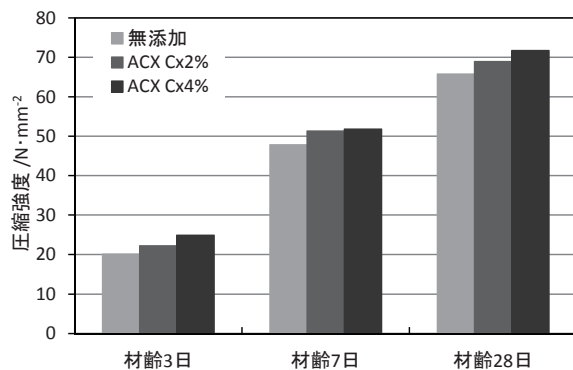


図7 圧縮強度測定結果 (20°C, 材齢28日まで)

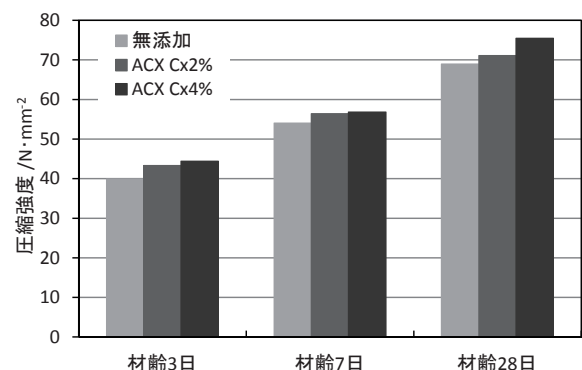


図9 圧縮強度測定結果 (5°C, 材齢28日まで)

表7 コンクリートの配合

W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					使用量 (C×%)	
		W	C	SF	S	G	SP	ACX
50.0	48.8	160	320	-	908	975	0.85	0.0
							0.75	2.0
	0.65		4.0					
	0.925		-					
	48.8		313.6	6.4 (2%置換)	907			
	48.7		307.2	12.8 (4%置換)	905			

表8 試験項目と試験方法

測定項目	測定方法
ブリーディング	JIS A 1123:2012
凝結時間	JIS A 1147:2007

抗性に及ぼす影響を除去した。

調整したペーストは、練混ぜ直後、30分後、60分後および90分後に、遠心分離機により遠心力を作用させて浮き水を発生させた。なお、作用させる遠心力および作用時間は、永峯らの報告を参考にしてそれぞれ928Gおよび10分間とした⁸⁾。浮き水の測定は、遠心力を作用させる時間を加味して、遠心分離機に設置してから15分後とした。この時の浮き水として分離されなかったペーストの水が粉体に拘束されている水分(拘束水)と仮定した。粉体単位質量当りの拘束水量を保水率として求めた。

4. 3 結果・考察

図10にブリーディング量の経時変化を示す。C-S-H系早強剤を添加することによりブリーディング量は低減し、さらにブリーディング発生が終了する時間が早まった。なお、C×2%添加した場合の終了時間は120分、C×4%添加するとブリーディングの発生は確認されなかった。一方、シリカフェームをセメントに置換するとその置換率の増加にともないブリーディング量は低減されが、シリカフェームを4%置換した場合においても、C-S-H系早強剤をC×2%添加した場合よりもブリーディング量は多く、また終了時間も遅かった。C-S-H系早強剤のブリーディング抑制効果は、C-S-H系早強剤の2倍量のシリカフェームを置換した場合よりも大きいことが確認された³⁾。

図11に凝結時間の測定結果を示す。C-S-H系早強剤は、3.2(2)で述べたのと同様にW/C=50%のコンクリートにおいても凝結時間を著しく促進したが、シリカフェームを2%および4%置換した場合には凝結の促進はわずかであった。このことは、今回試験した系において、シリカフェームが、C₃S

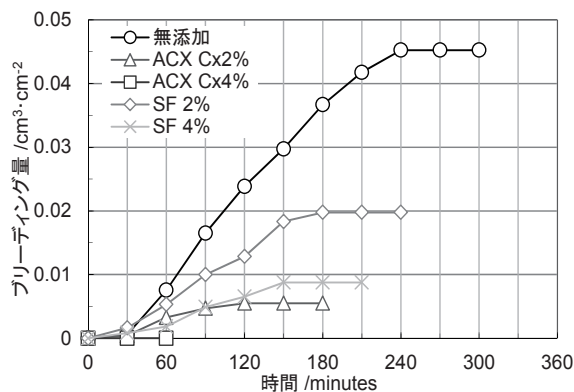


図10 ブリーディング量測定結果

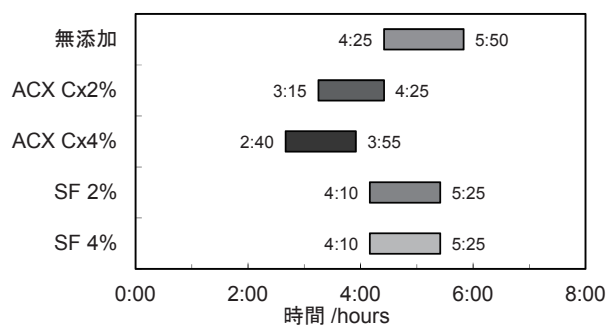


図11 凝結時間測定結果

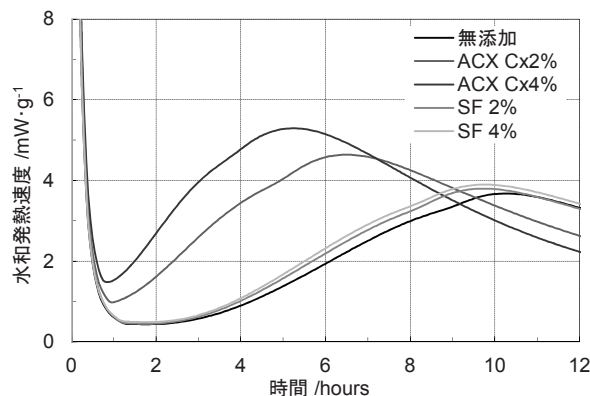


図12 水和発熱速度測定結果

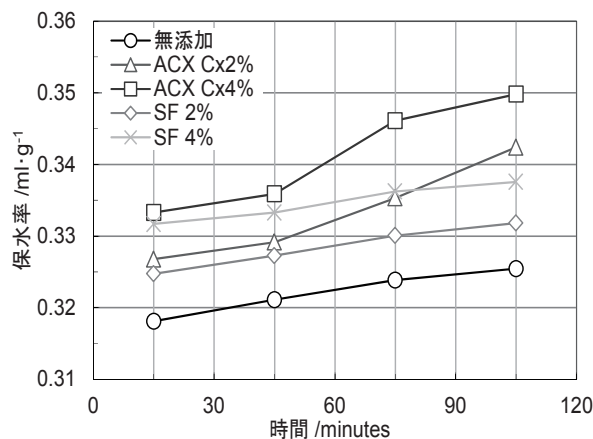


図13 保水性能評価試験結果

の反応を開始させる種結晶として作用しないということが推察される。図12にC-S-H 早強剤を添加、およびSFを置換したセメントペーストの水和発熱速度曲線を示す。PCEを添加してフローを調整したセメントペーストにおいても、2.2(2)で述べたのと同様にC-S-H系早強剤の添加により誘導期が大幅に短縮された³⁾。一方、シリカフュームを置換した場合には誘導期の短縮はほとんど生じておらずまたC₃Sの反応に起因すると推察される第二ピークの促進も僅かであった。このことから、シリカフュームの種結晶としての作用はほとんどないと考えられる。なお、C-S-H系早強剤に含まれるC-S-Hの比表面積は、サスペンション単位質量当りで19m²/gであり、シリカフュームと大きな差はない。このことから、種結晶としての作用は、微粒分の組成に依存しているものと推察された。

図13に保水性能評価試験結果を示す。ペースト中の粉体の保水率は、C-S-H系早強剤およびシリカフュームの添加により向上していることが確認できる。なお、粉体の保水量はブリーディング量と相関があることが報告されている⁵⁾。よって、C-S-H系早強剤を添加したコンクリートのブリーディングが抑制される理由としては、粉体の保水性能を向上させる効果によると推察される。保水性能の経時変化について、無添加とシリカフューム置換の場合では同等の傾きでの緩やかな上昇を示している。これは、シリカフュームを置換した場合においても無添加の場合と反応の進行に変化がないことによるものと推察され、水和発熱速度の測定結果と対応している。一方、C-S-H系早強剤が添加された場合で、45分以降に保水性能の傾きが大きくなり、保水性能が無添加およびシリカフューム置換の場合よりも著しく増加する傾向が見られた。これは、C-S-H系早強剤による誘導期の短縮によるものと考えられ、水和発熱速度の測定結果と対応している。

5. C-S-H系早強剤を用いたコンクリートの耐久性に関する検討

5.1 はじめに

更に本研究では、C-S-H系早強剤(ACX)を用いたコンクリートの耐久性について実験的検討と、コンクリート製品の生産性や黒ずみ低減によるコンクリート表面の美観向上に対して効果が確認されている新規高性能減水剤⁹⁾を併用した場合の凝結・硬化促進効果¹⁰⁾についても併せて検討した。

5.2 試験概要

(1) 使用材料および試験水準

ACXはこれ自身ではAE減水剤や高性能減水剤ほどの減水性を有していない。そのため、一般的な使用条件では各種の減水性を有する混和剤と併用する必要がある。

高性能減水剤には、コンクリート製品の初期強度発現性に優れた従来品(SPC)¹¹⁾に加え、さらに早期強度発現性に優れることが報告されている新規品(SPA)を用いた。なお、SPAを用いた場合に早期強度発現性に優れる理由としては、所要の流動性を得るためのセメント粒子表面への吸着量がSPCに比べて低いことから、セメントの水和反応を阻害しにくいものと推察している⁹⁾。

その他の使用した水、セメントおよび骨材は表9に示した通りである。

試験水準を表10に示す。Phase1では試験温度20℃とし、空気量を2.0±0.5%とした条件で、水セメント(W/C)、高性能減水剤の種類、ACX使用量および養生条件をパラメータとして凝結・硬化促進効果を検討した。Phase2では空気量を4.5±0.5%とした条件でACXを用いたコンクリートの各種耐久性について検討した。

(2) コンクリートの配(調)合および養生条件

コンクリートの配(調)合を表11に示す。W/CにかかわらずW、Gを一定とし、所要のスランプ、空気量を満足するように混和剤の使用量を調整した。

養生条件は標準養生と図14に示す蒸気養生とした。

(3) 試験項目

試験項目および試験方法を表12に示す。蒸気養生条件における促進中性化と凍結融解は、蒸気養生後に材齢14dまで気中養生した供試体を用い、また、乾燥収縮は蒸気養生24h後を基長とした。細孔径分布は、φ10×20cmの供試体の中心部5cmをカッターで切り出し、粗粉碎後、粗骨材を除いたモルタル部分を2.5~5mmに調整して14日間D-乾燥したものを測定用試料とした。

5.3 試験結果

(1) 混和剤使用量

Phase1において所要のスランプを得るための混和剤使用量を図15に示す。凡例は、『高性能減水剤種類-ACX使用量』で記した。ACXの添加の有無にかかわらず、W/Cが低くなる程SPC、SPAともに使用量が減少した。また、既存の無機化合物からなる硬化促進剤を使用した場合、使用量の増加に

表 9 使用材料

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	C	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm ³)
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	青梅産硬質砂岩碎石 (表乾密度: 2.65g/cm ³ , MS: 20mm)

表 10 試験水準

区分	W/C (%)	目標空気量 (%)	高性能減水剤	ACX (C×%)	養生条件	測定項目
Phase 1	40	2.0±0.5	SPC SPA	0	蒸気標準	ブリーディング 凝結時間 圧縮強度
	45			2		
	50			4		
Phase 2	45	4.5±0.5	SPC	0	蒸気標準	促進中性化 凍結融解 乾燥収縮 細孔径分布
				2		
				4		

表 11 コンクリートの配(調)合

区分	目標スランブ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
					W	C	S	G
Phase 1	12±2.5	2.0±0.5	40	47.0	160	400	843	975
			45	48.0	160	356	880	975
			50	48.8	160	320	908	975
Phase 2	12±2.5	4.5±0.5	45	45.0	154	342	807	1010

に伴いコンクリートのこわばりやスランブロスが大きくなるため¹²⁾、結果的に所要のスランブを得るための混和剤使用量は増加する傾向にある。これに対して、ACX を添加した場合には使用量の増加に伴い、SPC、SPA とともに使用量が低減された¹⁰⁾。

(2) ブリーディング、凝結特性

ブリーディング量を図 16 に示す。ACX 無添加の高性能減水剤単味の場合、W/C の低下に伴いブリーディングが減少傾向にあり、また、SPC に比べて SPA のブリーディングがやや低減される傾向にあった。一方、ACX を添加した系においては、W/C=50% の ACX: C×2% で SPC、SPA とともに僅かにブリーディングが確認されたものの、ACX を添加したその他の系ではブリーディングが発生せず大幅なブリーディングの抑制効果が確認された¹⁰⁾。なお、ブリーディングが終了するまでの時間も、ACX 無添加の 210~270 分に対して、ブリーディングが僅かに発生した W/C=50% の ACX: C×2% では SPC、SPA

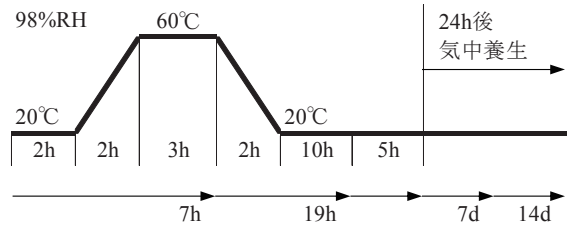


図 14 蒸気養生条件

表 12 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法
スランブ	JIS A 1101
空気量	JIS A 1128
ブリーディング	JIS A 1123
凝結時間	JIS A 1147
圧縮強度	JIS A 1107 φ 10×20cm 蒸気養生: 7h, 19h, 7d, 14d 標準養生: 1d, 3d, 7d, 28d, 91d, 180d
促進中性化	JIS A 1152, JIS A 1153 蒸気養生: 14d~, 標準養生: 28d~
凍結融解	JIS A 1148(A 法) 蒸気養生: 14d~, 標準養生: 28d~
乾燥収縮	JIS A 1129-3 蒸気養生: 1d~
細孔径分布	水銀圧入法

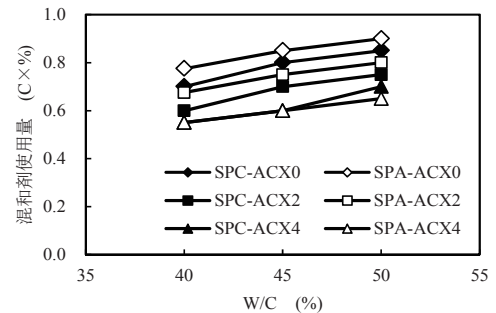


図 15 混和剤使用量

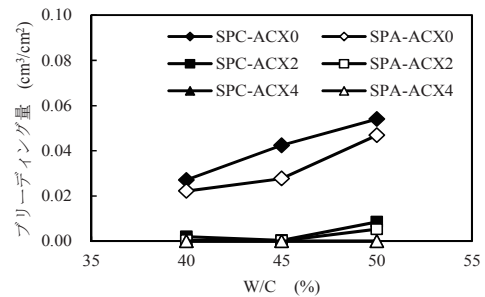


図 16 ブリーディング量

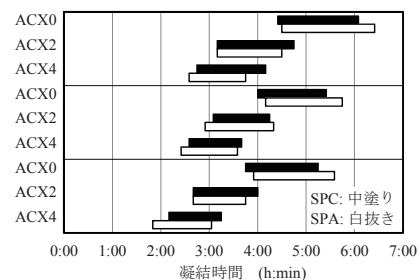


図 17 凝結時間

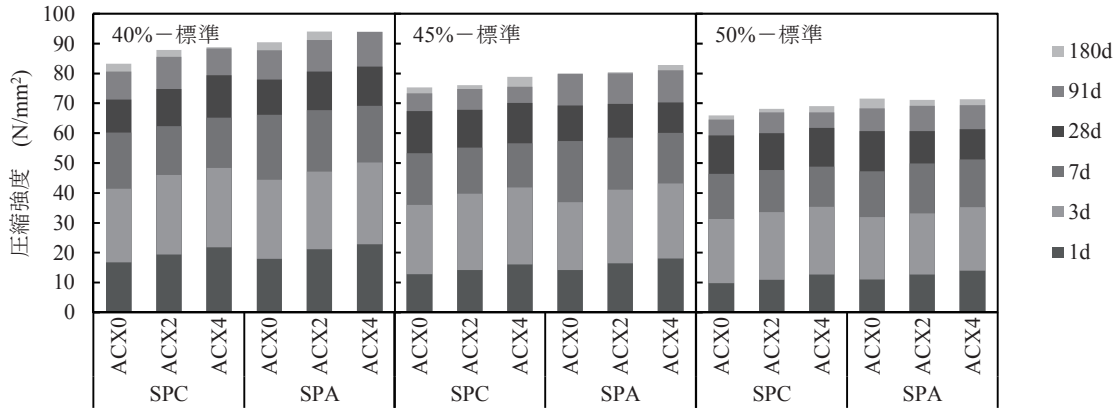


図 1 8 (a) 圧縮強度試験結果 (蒸気養生)

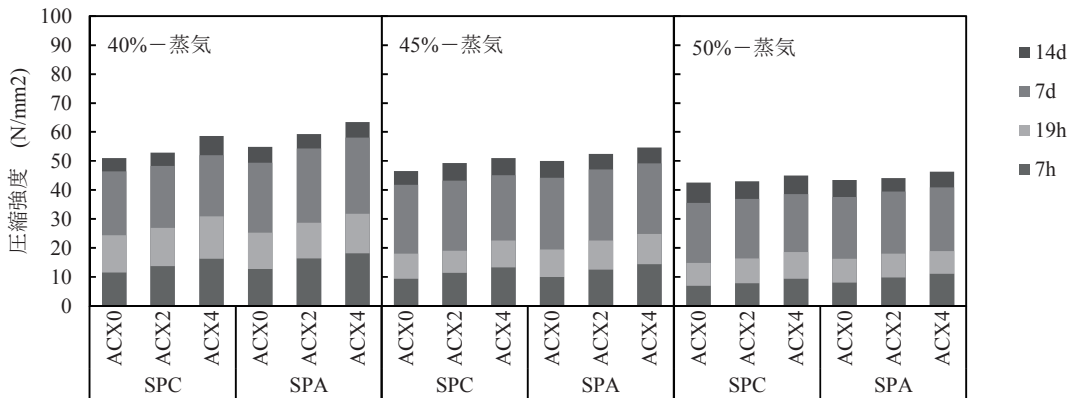


図 1 8 (b) 圧縮強度試験結果 (標準養生)

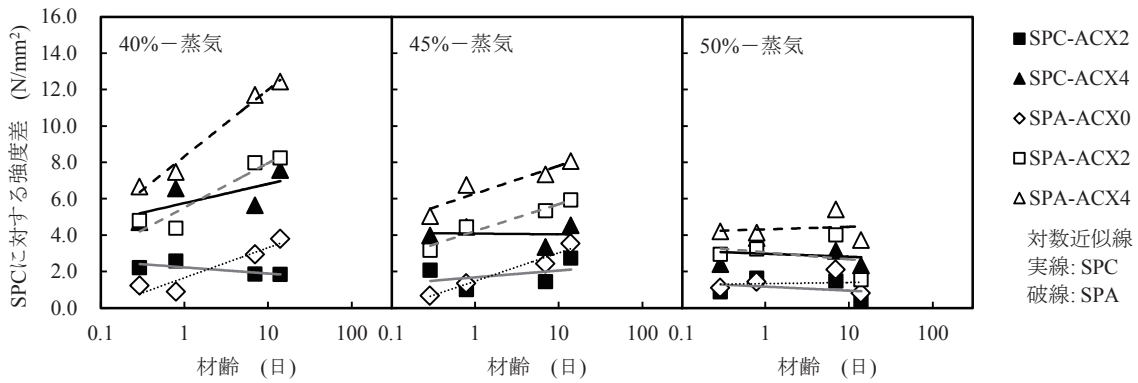


図 1 9 SPC 単味に対する圧縮強度差 (蒸気養生)

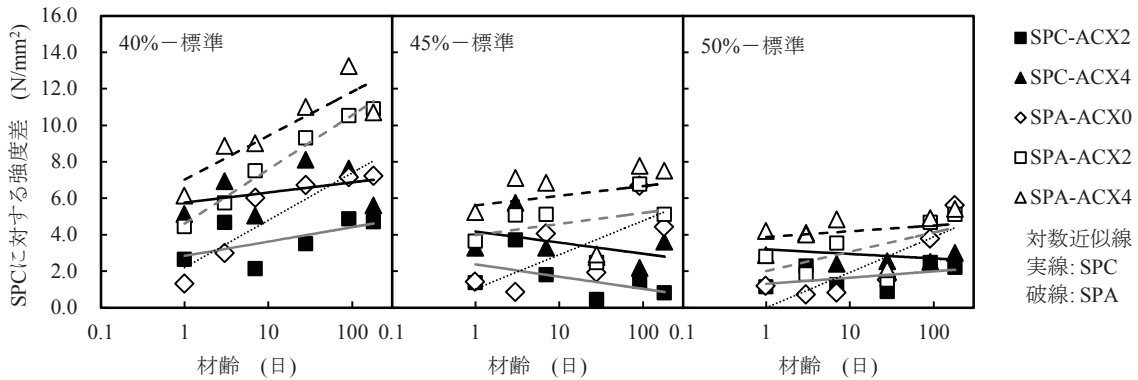


図 2 0 SPC 単味に対する圧縮強度差 (標準養生)

表 1 3 フレッシュコンクリート試験結果 (Phase 2)

ACX (C×%)	SPC (C×%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	コンクリート 温度 (°C)	養生 条件	測定用 供試体
0.00	0.80	12.0	4.4	22	蒸気	促進中性化
2.00	0.70	11.0	4.7	22		凍結融解
4.00	0.65	12.0	5.0	22		乾燥収縮 細孔径分布
0.00	0.80	12.5	5.0	22	標準	促進中性化
2.00	0.70	11.0	4.5	22		凍結融解
4.00	0.65	11.5	4.0	22		

ともに 150 分に短縮された。ACX のブリーディング抑制効果は、セメントの水和促進効果のみならず、C-S-H のナノ粒子のサスペンションを添加したことによる他の作用も考えられるため、ブリーディング抑制メカニズムについては現在検討中である。

凝結時間を図 1 7 に示す。W/C が低い程、凝結時間は早くなった。また、いずれの W/C においても ACX の使用量の増加に伴い始発は早く、始発から終結に至るまでの時間は短くなる傾向にあり、W/C=40~50% 程度の領域における凝結促進効果は概ね同等であった¹⁰⁾。この始発時間の短縮は液相中に C-S-H のナノ粒子を投入したことによる誘導期の短縮効果、始発から終結時間の短縮は液相中での結晶成長による加速期の短縮効果によるものであると考えられる。

以上の結果から、ACX を使用することによってブリーディングの少ない高品質なコンクリートが製造できるとともに、表面仕上げ作業に取り掛かるまでの時間を短縮することができるためコンクリート製品工場における生産の効率化や合理化に貢献できるものと考えられる。

(3) 強度発現性

蒸気養生、標準養生における圧縮強度試験結果を図 1 8 (a)、(b) に示す。図中にはそれぞれ『W/C - 養生方法』を表している。いずれの水準も材齢の進行に伴い強度が増進し、W/C が低くなるにつれて強度が増加する傾向にあることが確認出来る。

蒸気養生、標準養生における SPC 単味に対する圧縮強度差を図 1 9、2 0 に示す。凡例は、『高性能減水剤種類 - ACX 使用量』で記し、また、相対比較のため水準毎に対数近似線を示した。

SPA 単味 (SPA-ACX0) は、SPC 単味 (SPC-ACX0) よりも材齢 1 日以前の初期強度が高くなり、既報 2) と同様であった。また、その後も長期材齢にかけて強度の増進効果が優れる傾向にあり、初期強

度のみならず長期強度発現性に優れることが確認された¹⁰⁾。名和ら¹³⁾は高性能 AE 減水剤の分子構造がモルタルの長期強度発現性に影響を及ぼすことを指摘し、その理由として 1) ペースト-骨材界面に形成される遷移帯の生成と 2) 遷移帯中に多く存在するエトリングライトからモノサルフェート水和物への転化に伴う微視的構造変化への影響が原因であると考察している。

SPC に ACX を併用した場合、蒸気養生、標準養生ともに ACX : C×2% 使用することで W/C=40%、45% では SPA 単味を上回る初期強度が得られ、W/C=50% では SPA 単味と概ね同等であった。さらに、使用量の増加に伴い材齢 1 日以前の初期強度は増加する傾向にあり、W/C が低くなるにつれて効果が大きくなった。また、その後も ACX を添加した方が ACX 無添加に比べて強度が高く、長期強度も上回ることが確認された¹⁰⁾。

SPA と ACX を併用した場合、SPA、ACX 両者の特長が組み合わせられ、SPC 単味に対して初期強度の増進効果が非常に高く、その後も長期強度の増進効果が大きい結果であった。特に、W/C が低くなるにつれて材齢の経過に伴う SPA+ACX の強度増進効果が優れる傾向にあり、W/C=40% において蒸気養生 : 14d、標準養生 : 28d 以降の圧縮強度が SPC 単味に比べて 10N/mm² 以上高くなった。

(4) 耐久性

Phase 2 におけるフレッシュコンクリート試験結果を表 1 3 に示す。試験水準は SPC 単味、SPC に ACX をそれぞれ C×2%、C×4% 併用した 3 種類であるが、養生方法毎にコンクリートを練り混ぜて供試体を採取したため、各 2 バッチ実施した。いずれも所要のスランプ、空気量が得られた。

促進中性化試験結果を図 2 1 に示す。凡例は、『養生条件 - ACX 使用量』で記した。標準養生供試体ではほとんど中性化は進行しておらず、ACX 添加の有無による有意差は認められなかった。一方、蒸気養生供試体では ACX の添加量の増加に伴い中性化の進行が抑制される傾向にあることが確認された¹⁰⁾。これは、図 2 2 に示したように ACX の使用量の増加に伴い細孔径が細かい側にシフトしているため物質透過性が低くなったことが一因として考えられる。

凍結融解試験結果を図 2 3 に示す。ACX の有無にかかわらず、所要の空気量を連行させることにより蒸気養生、標準養生供試体ともに耐凍害性を示すことを確認した。なお、蒸気養生供試体において、相対動弾性係数が増加する傾向にあった¹⁰⁾。これは、蒸気養生後に 14d まで気中養生を実施してから凍結融解試験を行ったために供試体が試験開始時よりも吸水したことによるものと推察され

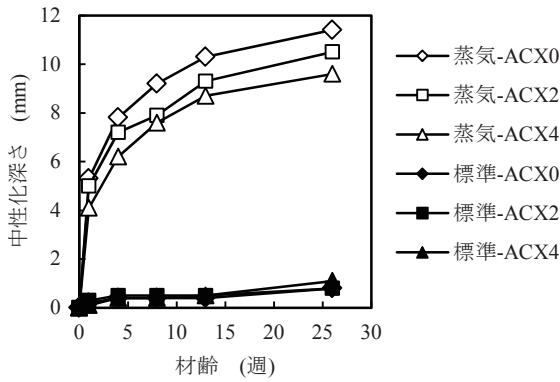


図 2.1 促進中性化試験結果

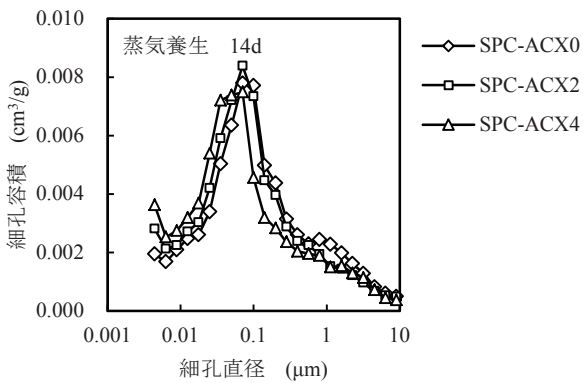


図 2.2 細孔径分布

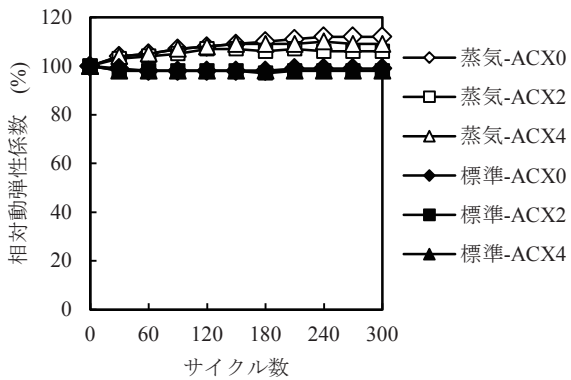


図 2.3 凍結融解試験結果

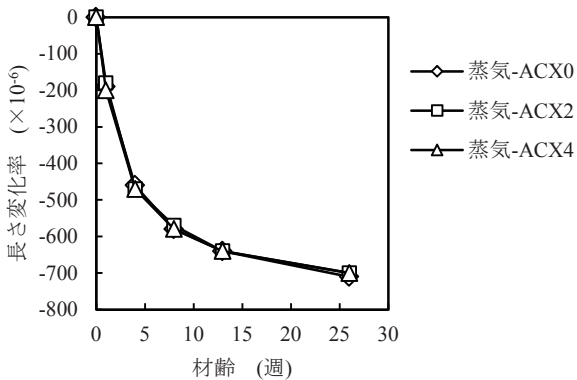


図 2.4 乾燥収縮試験結果

る。

乾燥収縮試験結果を図 2.4 に示す。図 2.2 で示したように ACX を添加することで細孔組織が変化したものの、乾燥収縮に及ぼす影響は確認されなかった。引き続き、収縮特性への影響について検討する予定である。

6. まとめ

開発した C-S-H 系早強剤がセメントの初期水和反応とコンクリートの初期物性、耐久性について実験的検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- 1) 普通ポルトランドセメントに C-S-H 系早強剤を添加するとエーライトの初期水和反応が促進される。
- 2) コンクリートに C-S-H 系早強剤を添加すると、ブリーディング量が低減し、さらに凝結時間が短縮され、初期強度発現性が向上する。
- 3) C-S-H 系早強剤を添加することによりセメントペーストの粉体の保水性は増加する。
- 4) C-S-H 系早強剤によるブリーディング低減は、ナノ粒子のサスペンションを添加したことによる粉体の保水性能が増加する効果によるものであると推察された。
- 5) ACX の使用量の増加に伴い、ブリーディング抑制効果、凝結促進効果が高まる傾向が確認されたため、表面仕上げに取り掛かるまでの時間短縮に貢献できる。
- 6) ACX を添加することにより、材齢初期の強度増進効果が確認され、長期材齢においても早強剤無添加の強度を上回る。
- 7) ACX、SPA とともに W/C が低くなる程、強度増進効果が高くなる。
- 8) SPA と ACX を併用すると、SPC 単味に対する初期強度、長期強度の増進効果が非常に高くなり、W/C=40%における長期強度が 10N/mm² 以上高くなった。
- 9) ACX を添加することにより中性化が抑制される傾向にあり、耐凍害性、乾燥収縮におよぼす影響は認められない。

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. et al: 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) 井元ほか: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. 2248-2253, 2014. 7
 - 4) 石崎倫朗ほか:ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定, セメント技術年報, No. 42, pp. 40-43, 1988
 - 5) 大門正機編訳: JME 材料科学セメントの科学, 内田老鶴圃, pp. 48-51, 1989
 - 6) 庄谷征美ほか: 鉱物質微粉末の保水性能とその混和によるコンクリートのブリーディング抑制について, セメントコンクリート論文集, No. 52, pp. 368-373, 1998
 - 7) 上野敦ほか: コンクリートの流動性およびブリーディング性状に及ぼす粉体材料の影響評価に関する検討, 土木学会論文集, No. 725, V-58, pp. 213-225, 2003. 2
 - 8) 永峯秀則, 岸利治: フレッシュコンクリートの粘性に寄与する水に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol. 25, No. 1, pp. 917-922, 2003. 7
 - 9) 佐藤勝太他: 新規な高性能減水剤を用いたコンクリートの強度発現性および黒ずみ低減効果に関する一考察, 土木学会第 68 回年次学術講演会講演概要集, 第 V 部門, pp. 1105-1106, 2013
 - 10) 小泉他, 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
 - 11) 矢口 稔, 永峯秀則, 松尾茂美: 新規なポリカルボン酸系混和剤の初期強度発現性について, 土木学会第 54 回年次学術講演会講演概要集, 第 V 部門, pp. 1018-1019, 1999
 - 12) (社) 日本コンクリート工学協会北海道支部: コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書, pp. 76-79, 2011. 3
 - 13) 名和豊春, 成田 弾, 大沼博志, 三上 隆: 初期高温養生したモルタルの強度発現性に及ぼす高性能 A E 減水剤の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp. 333-338, 2002

(2015年2月20日受付 2015年3月6日受理)