

論文 高強度・超速硬グラウトモルタルの水和解析

樋口 隆行^{*1}・盛岡 実^{*2}・長谷川 聖史^{*3}・伊達 重之^{*4}

要旨：無機系窒素化合物からなる凝結促進剤を，超速硬セメントと急硬性混和材からなる結合材に添加すると，材齢 20 分までの初期水和が抑制された。凝結促進剤を組み合わせた配合の液相中には，硝酸イオンをはじめとするアニオンが多く含まれた。材齢 4 時間の水和生成物は，超速硬セメント単独の場合，急硬性混和材を併用した場合，凝結促進剤を併用した場合，いずれもエトリンサイトが主体であった。XRD で解析したエトリンサイトのピーク強度は，急硬性混和材を使用した場合に高く，強度発現性と密接に関連することが分かった。
キーワード：高強度，超速硬，水和，凝結促進剤，エトリンサイト

1. はじめに

超速硬セメントが開発されて久しい^{1), 2)}。超速硬セメントにはセメントタイプのものと急硬性混和材をポルトランドセメントに混和したタイプがあり，短時間で $20 \sim 30 \text{N/mm}^2$ 程度の実用強度を発現可能な水硬性材料である。しかし，近年では合理化施工や新たなニーズへの対応から，短時間でより高強度を発現する超速硬材料の開発が強く求められている。例えば，プレキャスト床版工法において，床版と床版の間詰めを使用されるグラウトモルタルが挙げられる。コンクリート製品であるプレキャスト床版の圧縮強度は 40N/mm^2 を超えるため，間詰めを使用するグラウトモルタルも 40N/mm^2 を超えることが必要とされる。プレキャスト床版工法による道路の造成工事では，道路供用時間がグラウトモルタルの強度発現性に委ねられるため，より短時間で 40N/mm^2 を発現するグラウトモルタルが必要とされている。

超速硬セメントの水和反応を定量的な観点から検討した研究^{3), 4), 5)}によると，短時間の強度発現性はエトリンサイトの生成量に依存する。したがって，短時間でより高強度を発現させるためには，効率良くエトリンサイトを生成する

材料設計の確立が必要である。ただし，エトリンサイトの生成量の増加に伴い，可使時間の確保は困難になるものと思われる。施工トラブルを回避するために一定の可使時間を確保することは重要である。十分な作業時間の確保と短時間で高強度を発現するという相反する要求性能を満たすためには，水和反応を理解した上で材料設計を行う必要がある。

著者らは超速硬セメントと急硬性混和材と凝結促進剤を組み合わせることによって，一定の可使時間を確保し，短時間で高強度を発現する高強度・超速硬グラウトモルタルを開発した⁶⁾。本報ではこの材料の水和機構について報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1 に本研究で使用した結合材を示す。超速硬セメントは市販品の中で強度発現性の良好なものを選定した（以下，A と表す）。急硬性混和材は非晶質カルシウムアルミネートと無水セッコウを主成分とするものを用いた（以下，B と表す）。また，凝結促進剤は無機系窒素化合物を選定した（以下，C と表す）。凝結遅延剤は，オキシカルボン酸系化合物を用いた（以下，R と

*1 電気化学工業(株)セメント・特混研究所（正会員）

*2 電気化学工業(株)セメント・特混研究所 グループリーダー 博士(工)(正会員)

*3 石川島建材工業(株)技術研究所（正会員）

*4 石川島建材工業(株)技術研究所 課長代理（正会員）

表-1 使用材料の構成化合物と化学成分 (mass%)

表記	使用材料	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃
A	超速硬セメント C ₃ S-C ₁₂ A ₇ 固溶体-無水セッコウ系	58.9	11.7	13.5	1.2	11.4
B	急硬性混和材 カルシウムアルミネート-無水セッコウ系	41.4	21.0	5.1	1.5	29.1

表す)。そして、高性能 AE 減水剤はポリカルボン酸塩系のものを採用した(以下、SP と表す)。

表-2 に基本配合を示した。B は A に 20mass% 内割置換して使用し、B を配合しない場合も検討した。C は A と B の合計に対して 1mass% 添加した。また、SP は A と B の合計に対して 3mass% を練り混ぜ水に置換して用いた。R は A と B の合計に対して 0.6mass% を外割で配合した。なお、水結合材比は 20 分間の可使用時間を満足するように設定した。

2.2 試料の調製方法

圧縮強さおよび流動性の評価はモルタルで実施し、結合材と細骨材の比率は 1 : 1.5 とした。また水和解析はペースト試料を用いて行った。

2.3 試験方法

(1) モルタル物性評価試験

(a) J₁₄ 漏斗流下値と可使用時間

J₁₄ 漏斗流下値は JSCE-F 531 1994 「PC グラウトの流動性試験方法」に準じて測定した。経時変化を確認するために、練り上げてから 20 分まで 5 分おきに測定した。可使用時間は J₁₄ 漏斗流下値が 15 秒を超え、実質的に十分な流し込みができなくなった時点とした。

(b) 圧縮強さ

圧縮強さの測定は 40mm × 40mm × 160mm の供試体を作成し、JIS R 5201 に準じて行った。

(2) 水和反応解析

(a) 結合水量

所定材齢のペースト供試体をアセトンにて水和停止後、アスピレータで 20 乾燥⁷⁾を行って試料とした。試料を 1000 で 30 分間強熱した際の減量を測定して、結合水量を求めた。

(b) 比表面積

表-2 配合割合

結合材 の表記	配合割合(mass%)					水 (mass%)
	A	B	C	R	SP	
A	100	-	-	0.6	3	48,50
A+B	80	20	-	0.6	3	46,48
A+C	100	-	1	0.6	3	42
A+B+C	80	20	1	0.6	3	42

結合水量の測定に用いた試料について BET 法にて測定した。

(c) 水和生成物の確認

結合水量の測定に用いた試料について 粉末 X 線回折法(XRD)により測定し、水和生成物の確認を行った。

(d) 液相中の有機態炭素量

SP および R の消費挙動を追跡する目的で、液相中の有機態炭素量を測定した。有機態炭素量は有機態炭素分析装置(TOC)にて定量した。

(e) 液相中のイオン濃度

液相中の SO₄²⁻イオンおよび NO₃⁻イオン濃度をイオンクロマトグラフィー(IC)で定量し、液相中の OH⁻イオン濃度を pH 計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 モルタル物性評価試験結果

(1) 流動性の経時変化

図-1 にグラウトモルタルの J₁₄ 漏斗流下値の経時変化を示した。図には結合材の種類とともに水結合材比も併記している。A や A+B は水結合材比を高めに設定したが、J₁₄ 漏斗流下値の経時変化は大きかった。このため、目標とする 20 分の可使用時間を満足するための水結合材比は、A が 50mass%、A+B が 48mass%となった。一方、

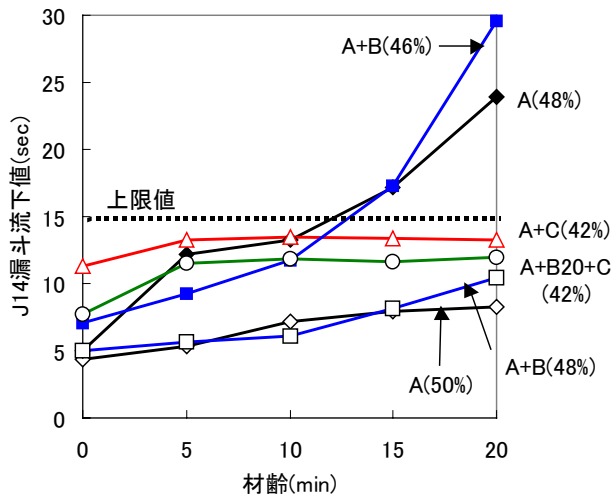


図-1 流動性の経時変化

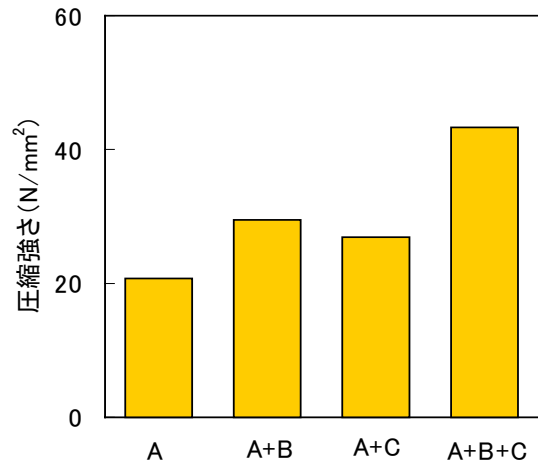


図-2 材齢 4 時間の圧縮強さ

A+C や A+B+C は水結合材比を 42%と低めに設定したものの、 J_{14} 漏斗流下値の経時変化は小さく、可使用時間も 20 分以上確保できることが明らかとなった。なお、A+B+C で凝結遅延剤 R を配合しない場合は、グラウトモルタルの流動性が練り混ぜ直後から損なわれ、 J_{14} 漏斗流下値の測定が困難であった。ゆえに、凝結遅延剤 R は必須成分であることが確認された。

(2) 圧縮強さ

図-2 にグラウトモルタルの材齢 4 時間の圧縮強さを示した。A や A+B に着目すると、目標物性である 40N/mm^2 を満足しておらず $20 \sim 30\text{N/mm}^2$ 程度に留まっている。また A+C も要求物性を満足していない。一方 A+B+C は 40N/mm^2 以上の圧縮強さを発現している。つまり、A+B+C は 20 分以上の可使用時間に加え、圧縮強さの観点からも 4 時間で 40N/mm^2 以上という要求物性を満足していることが確認された。

3.2 水和反応解析結果

(1) 結合水量

図-3 に材齢 20 分までの結合水量の変化を示す。A や A+B は材齢 10 分以降、A+C や A+B+C に比べ大きな値を示している。つまり、A や A+B は水和が速く進行した。このため、図-1 に示すように流動性の経時変化が大きく、所定の流動性を確保するための水結合材比は高くなったと考えられる。また、凝結促進剤 C が A や A+B の初期水和を抑制していることも明らかとなった。

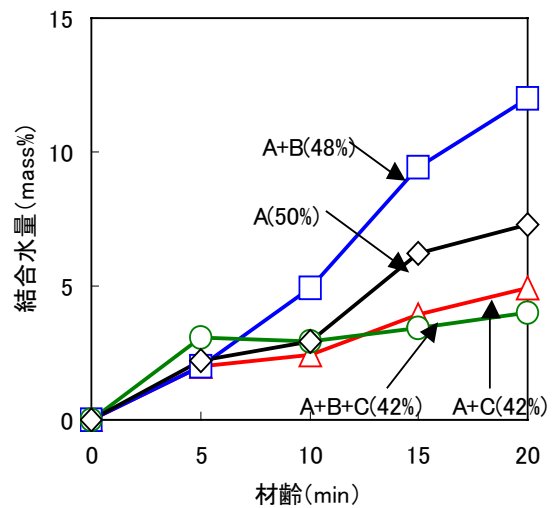


図-3 材齢 20 分までの結合水量

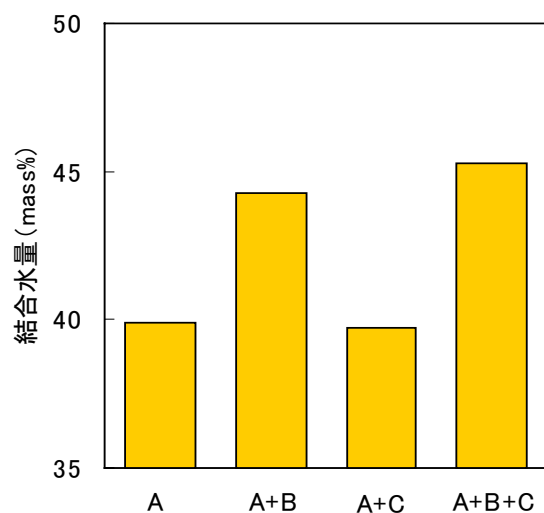


図-4 材齢 4 時間の結合水量

図-4 に材齢 4 時間の結合水量を示す。A と A+C は同等の値を示している。また、A+B と

A+B+C もほぼ同等の値を示している。つまり、凝結促進剤 C が材齢 4 時間までの水和におよぼす影響は小さいと言える。ゆえに、凝結促進剤 C は材齢 20 分までの初期水和を抑制する一方で、その後の水和には悪影響を及ぼさないと考えられる。また、A や A+C に比べ、A+B や A+B+C は大きな値を示している。これは、図-2 の圧縮強さの結果と関連している。超速硬セメントに急硬性混和材を配合することによって、初期の水和物生成量が増加したと考えられる。

(2) 比表面積

図-5 に未水和試料および水和 20 分後の試料の BET 比表面積値を示す。なお、水和試料の BET 比表面積から未水和試料の BET 比表面積を差し引いた値を BET 比表面積の増加量と定義して併記している。未水和試料の比表面積に大差はない。しかし、水和 20 分では A+C や A+B+C に比べ A や A+B は大きな値を示している。図-3 の

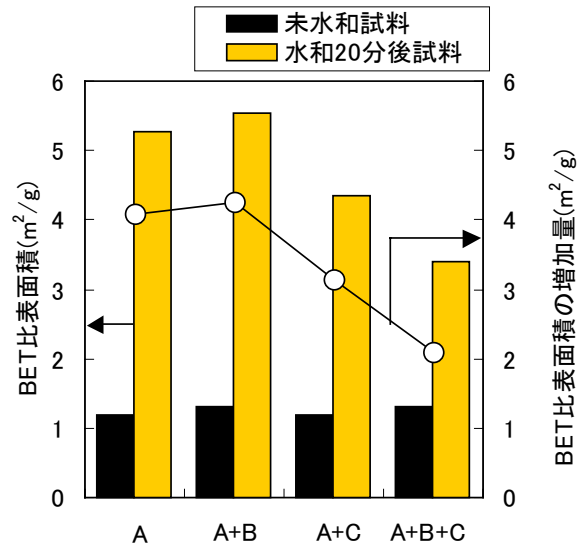


図-5 BET 比表面積および BET 比表面積の増加量

結合水量の結果と関連しており、水和の進行が早いもの程、比表面積も高いものと考えられる。

(3) 水和生成物の確認

図-6 に練り混ぜから 20 分経過した水和試料

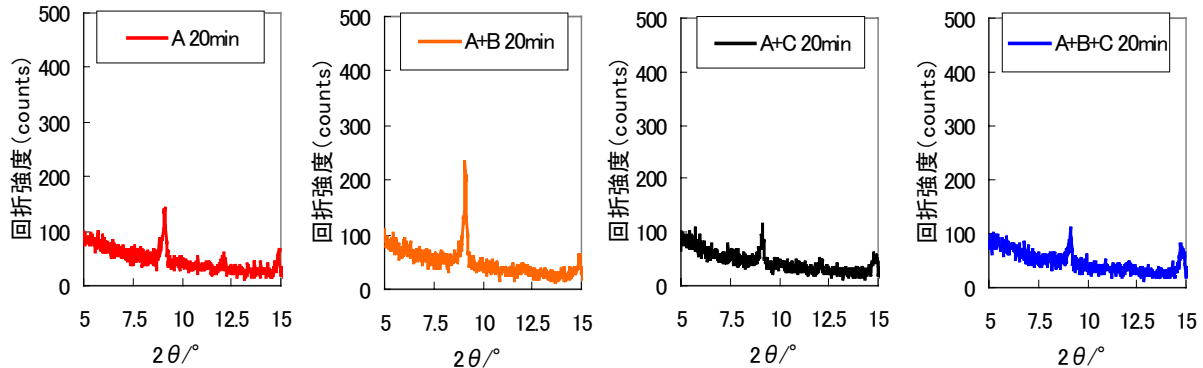


図-6 エトリンガイトのピーク強度 (材齢 20 分)

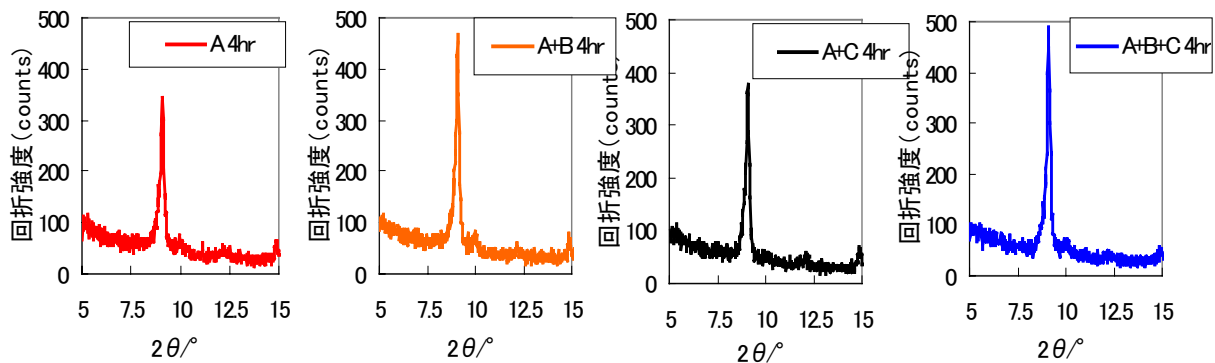


図-7 エトリンガイトのピーク強度 (材齢 4 時間)

の XRD 測定結果を示す。いずれの配合でもエトリンタイトのピークが認められ、ピーク強度は A+B, A, A+C, A+B+C の順で大きい値を示した。図-3 の結合水量や図-5 の比表面積の結果と関連し、凝結促進剤 C を加えていない配合ではエトリンタイトの生成が顕著なことが分かる。

図-7 に材齢 4 時間の XRD 測定結果を示す。水和 20 分後と同様、すべての配合でエトリンタイトの生成が認められた。また、A+B や A+B+C のピーク強度は A や A+C よりも大きい値を示した。これは、急硬性混和材の配合によって、エトリンタイトの生成量が増加したためと考えられ、図-4 の結合水量の結果とも一致している。

(4) 液相中の有機態炭素量

図-8 に練り混ぜから 20 分までの液相中の有機態炭素量を示す。配合によらず時間の経過に伴って値が減少している。つまり SP や R が液相から減少している。これは結合材の水和に伴って SP や R が消費されるためと考えられる。材齢 20 分で比較すると、A+C や A+B+C に比べ A や A+B の有機態炭素量が少ない傾向が認められた。図-3 や図-5 で示したように、凝結促進剤 C の配合によって初期水和の進行や比表面積の増加が抑制されたため、A+C や A+B+C では SP や R がゆっくり消費されたものと考えられる。このため、水結合材比を低めに設定したにも関わらず、流動性が確保されたと考えられる。

(5) 液相中のアニオン濃度

図-9 に、練り混ぜ直後の液相中のアニオン濃度を示す。SO₄²⁻イオンはいずれの配合でも同等の値を示した。一方、NO₃⁻イオンは A+C や A+B+C では確認されたが、A や A+B では検出されなかった。凝結促進剤 C から液相中に NO₃⁻イオンが供給されたと考えられる。SO₄²⁻イオンをはじめとするアニオンは、本材料に含まれるカルシウムアルミネートの初期水和を強く抑制することが知られている^{8),9)}。なお、NO₃⁻イオンがカルシウムアルミネートの初期水和に及ぼす影響については今後詳細な検討が必要である。

図-10 に練り混ぜ直後の液相の pH を示す。

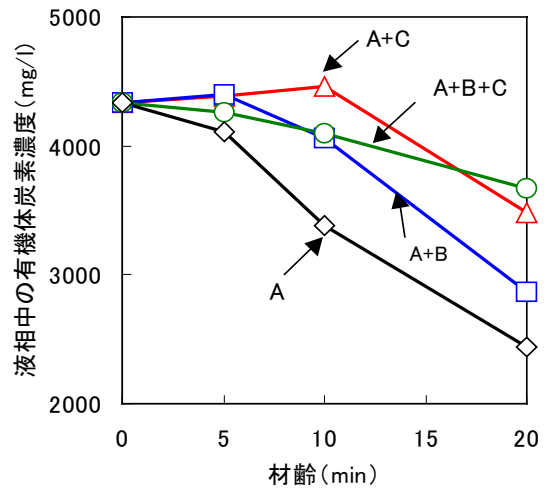


図-8 液相中の有機体炭素濃度

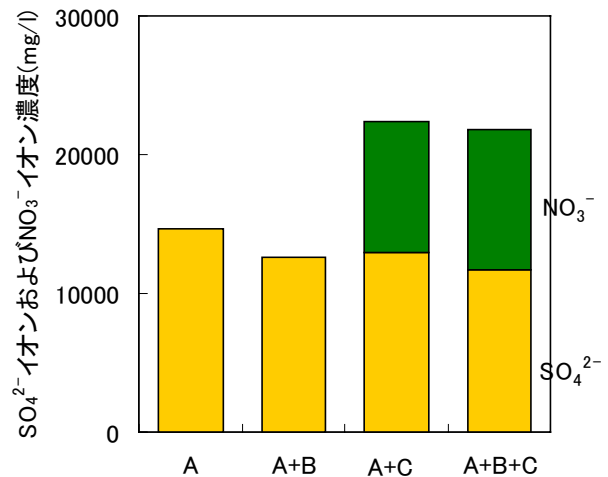


図-9 練り混ぜ直後の液相中のアニオン濃度

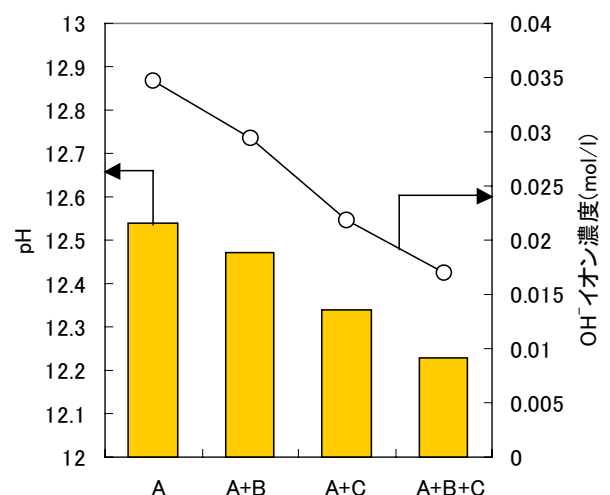


図-10 練り混ぜ直後の液相中の水酸化物イオン濃度

図には pH を水酸化物イオン濃度に換算した値も併記した。A や A+B に比べ A+C や A+B+C で

は pH が小さい。また，急硬性混和材 B の有無に着目すると，A に比べ A+B の pH は小さく，また A+C に比べ A+B+C の pH も小さい値を示した。

図-11 に A+B+C の練り混ぜ水を水酸化カルシウム（以下 CH）の飽和溶液とした時の，材齢 20 分の結合水量を示す。図中には，練り混ぜ直後の液相の pH を併記する。CH の飽和溶液を使用すると液相の pH が上昇し，結合水量も高い値を示した。液相の pH が大きいとエトリンガイトをはじめとする水和物が生成しやすいものと考えられる。図-10 および図-11 の結果より，凝結促進剤 C や急硬性混和材 B の配合によって，液相中の pH の上昇が抑制されたことも，図-1 に示した流動性や可使時間の確保に深く関係していると考えられる。

4. 結論

- (1) 超速硬セメントと急硬性混和材からなる超速硬グラウト材の水和生成物は，エトリンガイトが主体であった。
- (2) 無機系窒素化合物からなる凝結促進剤は，超速硬セメントや超速硬グラウト材の材齢 20 分までの初期水和を抑制した。しかし，その後の水和反応には悪影響を及ぼさず，材齢 4 時間では無添加と同程度反応した。
- (3) 凝結促進剤を添加した配合は，液相中のアニオン濃度が高く，材齢 20 分までの初期水和の抑制と深く関連するものと考えられた。
- (4) 凝結促進剤を添加した配合，および急硬性混和材を添加した配合は，液相中の pH が低く，材齢 20 分までの初期水和の抑制と深く関連するものと考えられた。
- (5) 超速硬グラウトモルタルの流動性の経時変化や強度発現性は，結合水量や BET 比表面積，エトリンガイトの生成と密接に関連した。

謝辞：本研究を行うにあたり，姫川産業(株)の高松克修氏，電気化学工業(株)の木村好男氏，江口政孝氏，藤田一隆氏にご助力いただきました。ここに感謝の意を表します。

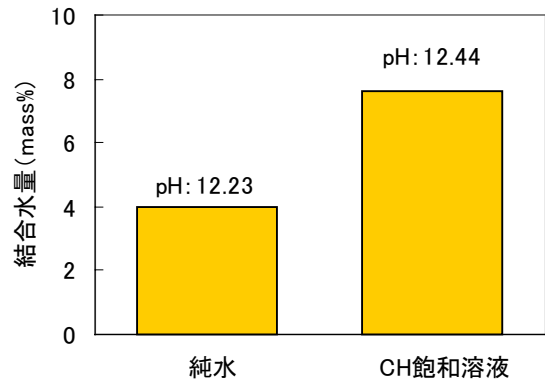


図-11 材齢 20 分の結合水量と液相中の水酸化物イオン濃度

参考文献

- 1) Greening, N.R., : 速硬ポルトランドセメント組成物，特開昭 47-39924 号公報，1972.10
- 2) 中川晃次：セメントの強度促進剤，特開昭 48-1024 号公報，1973.1
- 3) 二階堂泰之，伊藤巧，坂井悦郎，大門正機：超速硬セメントの初期水和におけるエトリンガイト生成と微細組織，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.319-324，1995.6
- 4) 狩野和弘，坂井悦郎，大門正機：超速硬セメント硬化体の相組成とエトリンガイト生成のモデル化，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.44-49，1997.12
- 5) 狩野和弘，坂井悦郎，大門正機：超速硬セメントの相組成モデルの利用による品質管理システム，セメント・コンクリート論文集，No.52，pp.16-21，1998.12
- 6) 伊達重之，長谷川聖史：高強度・超速硬グラウト，石川島播磨技報，第 44 巻，第 2 号，pp.191-192，2004.3
- 7) セメント協会，セメント硬化体研究委員会報告書，p273，2001
- 8) 中川晃次：非晶質アルミン酸カルシウムの急結・急硬作用と建設材料への応用，東京工業大学学位論文，1990
- 9) 名和豊春，江口仁：セメントの流動性に及ぼす硫酸アルカリの影響，セメント技術年報，No42，pp.52-55，1988