論文　新規セメント用硬化促進剤の開発

吉浪　雄亮[*1]・川上　博行[*2]・吉川　洋平[*3]・濱井　利正[*4]

要旨：近年，CO_2 排出量削減が求められる中，建設業界では代替粉体を使用するケースが増える傾向にあるが，初期強度の低下を招く場合が多く，これを補う硬化促進技術の確立は重要である。本研究では，新規のセメント用硬化促進剤を開発し，主な含有成分である A 成分（ポリオール系）と B 成分（硫酸塩系）を一定割合で併用することで高い硬化促進効果が得られることを見出した。本硬化促進剤は，従来より高い促進作用を持つことで知られる塩化カルシウムに匹敵する促進効果を示し，40％高炉スラグを含有した場合でも普通ポルトランドセメントとほぼ同等の圧縮強度が得られた。

キーワード：セメント，硬化促進剤，初期強度，XRD/Rietveld 解析，水和発熱速度，高炉スラグ

1. はじめに

近年，世界的に CO_2 排出量削減が求められる中，建設業界の果たすべき役割は大きい。特にコンクリート業界は，その主要成分であるセメントの使用により，多くの CO_2 を排出しているため，セメントと共に，炭酸カルシウム，フライアッシュ，高炉スラグをセメントの代替粉体として使用するケースが増える傾向にある[1,2]。しかし，こうした代替粉体の使用は初期強度の低下を招き，生産性が低下するため，特にコンクリート二次製品では使用が限られているのが実情であり，これを補う硬化促進技術の確立が重要であるといえる。

コンクリートの硬化促進剤としては，塩化カルシウムが最も古くから知られている[3]。塩化カルシウムはシリケート相（C_3S,C_2S）の水和反応および間隙相（C_3A,C_4AF）と石膏($CaSO_4$)の反応を共に促進しているとされており，安価でかつ高い硬化促進効果を示すことが知られているが，現在では鉄筋腐食の観点から使用が制限されている。

そこで近年では塩素フリーの硬化促進剤として様々な無機化合物，有機化合物の効果が報告され，実際に使用されている。無機化合物としては硝酸塩や亜硝酸塩[4,5]，チオシアン酸塩[6]，有機化合物としてはアルカノールアミン[7-9]などが代表的な例である。

これら塩素フリー硬化促進剤の作用機構については不明な点が多いが，多くがシリケート相あるいは間隙相の水和反応を促進するとされている。しかしそれらの硬化促進効果は塩化カルシウムに劣る。またこうした化合物はほとんど単体で評価されており，二種以上の化合物を用いた併用効果について研究した例はこれまでに少ない[10]。

本研究では塩素フリーで，A成分（ポリオール系）とB成分（硫酸塩系）をある一定割合で含有する硬化促進剤を使用することで，シリケート相および間隙相を共に促進し，高い促進効果が得られることを見出し，またその作用機構について検討したので報告する。

2. 実験概要

2.1 配合およびセメントの鉱物組成

モルタル配合およびコンクリート配合を**表－１**および**表－２**に，使用したセメントの鉱物組成を**表－３**に示す。

2.2 モルタル試験

モルタルはセメントと砂をモルタルミキサーで63rpm，10 秒間攪拌した後，減水剤を含む水を加え 63rpm，2 分間攪拌して調製した。調製したモルタルをコーン（φ100mm×φ70mm×高さ 60mm）に充填後，コーンを垂直に引き上げたときのモルタルの広がりを流動性の指標とし，目標フローを 160-200mm とした。圧縮強度はモルタルをプラスチック容器（φ50mm×高さ 100mm）に充填して気中養生（20℃±0.5℃）にて養生し，所定の時間後圧縮強度を測定した。

2.3 コンクリート試験

コンクリートは容量 60L の強制二軸型を用いて練混ぜ量を 30L とした。コンクリートは粗骨材，細骨材およびセメントを投入して 10 秒間空練りを行った後，水（減水剤含有）を投入し 90 秒間練り混ぜた。目標スランプを 18±2.5cm とし,コンクリートの練り上がり温度と実験室内の温度は 20.0℃±0.5℃に保った。圧縮強度はコンクリートをプラスチック容器（φ100mm×高さ 200mm）に充填して気中養生（20℃±0.5℃）にて養生し，所定の時間後圧縮強度を測定した。

2.4 水和発熱速度測定

*1 花王（株）　テクノケミカル研究センター化学品研究所　研究員　理修　(正会員)
*2 花王（株）　テクノケミカル研究センター化学品研究所　研究員　工修
*3 花王（株）　エコイノベーション研究所　研究員　農修
*4 花王（株）　テクノケミカル研究センター化学品研究所　主任研究員

水和発熱速度はナフタレン系高性能 AE 減水剤を用いて 2.1 と同様の方法で調製したモルタルを 30 g 採取し，50mL のプラスチック容器へ入れカロリーメーター（東京理工製 SCM-12）で測定した。

2.5 XRD/Rietveld 解析

XRD に用いるペーストは W/C=40.0%のセメントと水をハンドミキサーにて攪拌した後，50mL のプラスチック容器に入れて 20±0.5℃にて養生し，8 時間後多量のアセトンにより水和を停止させ，乾燥させた。XRD の測定は内部標準物質としてコランダム(α-Al_2O_3)を 10wt%添加して行った。XRD の測定条件はターゲット CuKα，管電流 40mA，管電圧 200kV，走査範囲 5～70deg.2θ，走査条件はステップ走査，ステップ幅 0.02deg.とした。

リートベルト解析ソフトにはリガクの PDXL Ver.1.6 を使用した。定量に際しては炭酸カルシウム，石膏（Gypsum, Bassanite, Anhydrate ），水酸化カルシウム，エトリンガイト，モノサルフェート，および C_3S，C_2S，C_3A（cubic），C_4AF の各セメント鉱物，および内部標準物質の α-Al_2O_3 を定量対象とした。

鉱物の水和量および各セメント鉱物の水和率はリートベルト解析により得られた測定値を強熱減量および非晶質（C-S-H）量で補正し算出した。なお C-S-H 量は下記の式（1）[11] によって求めた。

$$G = \frac{100(A-R)}{\frac{A(100-R)}{100}} \qquad (1)$$

※G：C-S-H 量(mass%), R：コランダムの添加率(mass%)
A：コランダムの測定値(mass%)

3. 実験結果

3.1 モルタル圧縮強度測定

A 成分および B 成分の合計添加量を 1.0(C×%)と一定の元，A/B のモル比を変化させ，8 時間後，10 時間後および 16 時間後の初期強度を測定した。測定結果を**図－1**

表－1　モルタル配合

W/C	s/p	単位量 (g)		
		W	C	S
0.40	0.96	320	800	1400
使用材料				
セメント(C)		普通ポルトランドセメント　（密度 = 3.16 g/cm^3, ブレーン値 = 3320 cm^2/g）		
細骨材(S)		山砂　（密度 = 2.55 g/cm^3, 粗粒率 = 2.54）		
混和剤		ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤		
		ナフタレン系高性能減水剤		
硬化促進剤		A 成分 (ポリオール系)		
		B 成分（硫酸塩系）		

s/p : 細骨材/ペースト容積比

表－2　コンクリート配合

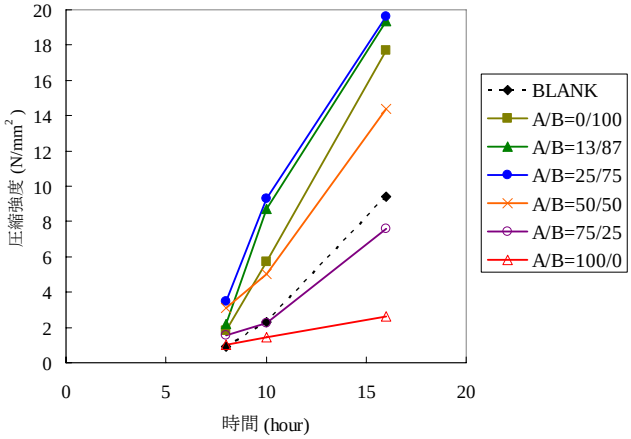
配合 No	W/P	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)					
			W	C	BFS	S	G	Air
1	0.40	42.1	165	413	0	709	992	4.5
2	0.40	42.1	165	248	165	703	985	4.5
使用材料								
セメント(C)			普通ポルトランドセメント　（密度 = 3.16 g/cm^3, ブレーン値 = 3320 cm^2/g）					
高炉スラグ微粉末(BFS)			（密度 = 2.91 g/cm^3, ブレーン値 = 4120 cm^2/g, SO_3 = 1.10%）					
細骨材(S)			山砂:川砂= 70 : 30　（密度 = 2.55 g/cm^3, 粗粒率 = 2.66）					
粗骨材(G)			砕石　（密度 = 2.60 g/cm^3,　最大寸法 = 20 mm)					
混和剤			ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤					
硬化促進剤			新規硬化促進剤　(A 成分 = 3.6%, B 成分 = 16.4%, 水を含む他成分 = 80.0%)					
			塩化カルシウム（20%水溶液）					

表－３　セメント鉱物組成　（%）

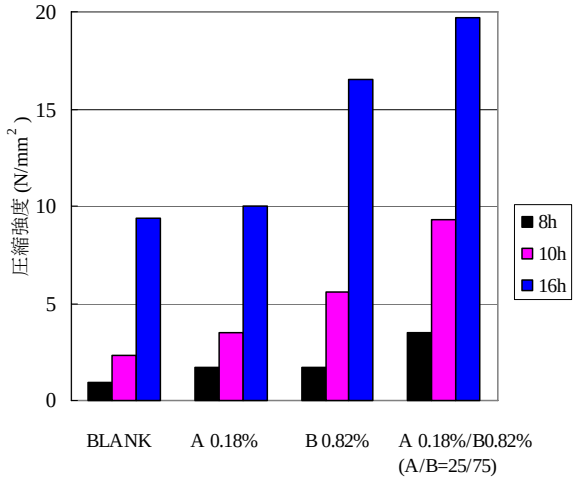
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Gypsum	Bassanite	Anhydrite	Calcite
58.9	19.3	8.08	7.72	0.26	1.86	0.42	3.46

および**図－２**に示す。A/B=25/75 において，最も初期強度が高くなっている。

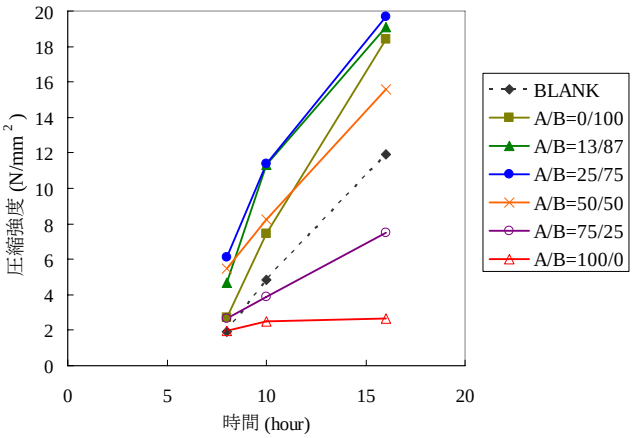
またそのときの添加量と同等量の A 成分，B 成分をそれぞれ単独で添加した場合と比較した結果を**図－３**および**図－４**に示す。A/B=25/75 のモル比で併用した場合の強度が極めて高く，A 成分と B 成分を併用することで相乗効果を発現していると考えられる。なお,**図－１**および**図－２**では A 成分単独使用時に初期強度は低下しているが，A 成分は一定添加量以下では初期強度を若干向上させる効果があるため, **図－３**の 8, 10, 16h および**図－４**の 8, 10h において, A を 0.18%添加時の強度が BLANK と比較して若干向上している。また,ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤使用時に A 成分を添加した場合, 含まれる硫酸イオンの影響により流動性が低下するため,減水剤の添加量を調整した。



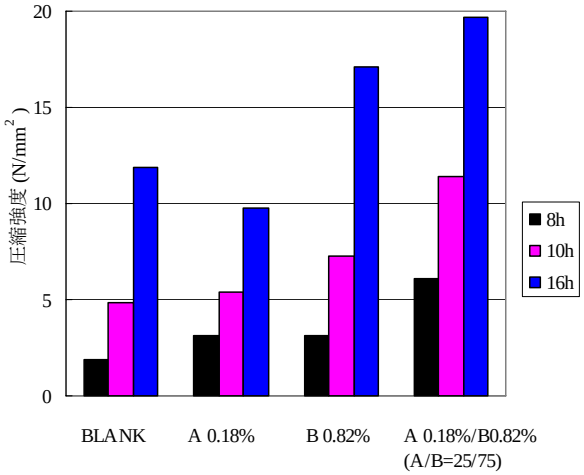
図－１　ナフタレン系高性能 AE 減水剤を用いた場合の初期強度（モルタルフロー160-200mm，A+B の添加率: 1.0%, A/B:モル比，混和剤添加量は全て 0.5(C×solid%))



図－３　ナフタレン系高性能 AE 減水剤を用いた場合の初期強度（モルタルフロー160-200mm，A+B の添加率: 1.0%, A/B:モル比)



図－２　ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合の初期強度(モルタルフロー160-200mm，A+B の添加率: 1.0%，A/B:モル比，混和剤添加量は 0.18-0.25(C×solid%))



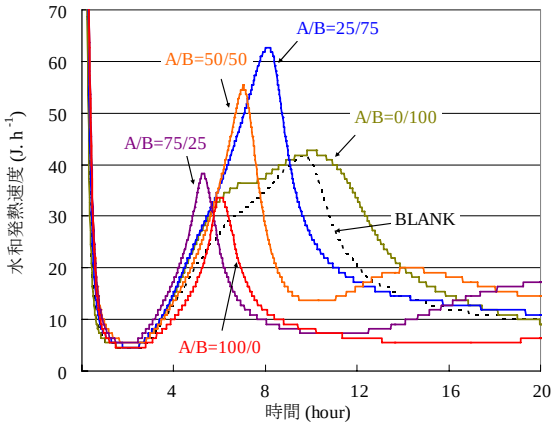
図－４　ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合の初期強度（モルタルフロー160-200mm，A+B の添加率: 1.0 %, A/B:モル比)

3.2　水和発熱速度測定

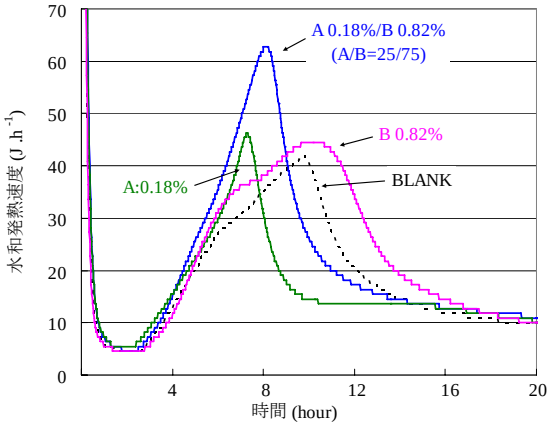
強度向上効果について詳細に調べるために，水和発熱速度測定を行った。結果を**図－５**および**図－６に示す。**初期の発熱速度には接水直後に現れる第一ピークと接水数時間後に現れる第二ピークがある。一般に初期強度は測定時間までの発熱量とある程度の相関があるとされていることから，数時間後に現れる第二ピークの面積を増加させ，かつ早い時間に発現させることが初期強度向上の一つの目安となると考えられる。**図－５**は A/B のモル比を変化させた結果を示しているが，A 成分および B 成分を A/B=25/75 のモル比で併用した場合には，BLANK と比較して第二ピークの面積が増加し，かつ早い時間に現れており，接水から 8～12 時間までの発熱量が最も大きくなっている。また，**図－６**は A 成分および B 成分を単独で添加した場合と比較した結果を示している。A 成分は第二ピークを早い時間に発現させており，また B 成分はピーク面積を増加させている。A,B を 25/75 のモル比で併用した場合，A 成分および B 成分のこうした効果により，第二ピークの面積が増加し，かつ早い時間に現れたと考えられる。

この数時間後に現れる第二ピークは，エーライト(以下 C_3S)が C-S-H および $Ca(OH)_2$ を生成する反応および間隙相と石膏から生じたエトリンガイト（以下 Aft）が石膏の消費に伴いモノサルフェートを生じる反応を表すとされており，A 成分と B 成分のある一定割合での併用により，C_3S の水和反応および間隙相と石膏の反応が総じて促進されていると考えられる。

なお，A 成分の割合が大きくなると，第二ピークの一部は促進されているものの，一部が大きく遅延している。これは C_3S あるいは間隙相の反応のいずれかが大きく阻害されていることを示しており，A 成分の割合が大きい場合に初期強度が向上していない原因と考えられる。



図－５　ナフタレン系高性能 AE 減水剤を用いた場合の水和発熱速度（モルタルフロー160-200mm，A+B の添加率: 1.0%, A/B:モル比)



図－６　ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合の水和発熱速度（モルタルフロー160-200mm, A+B の添加率: 1.0%, A/B:モル比)

3.3 XRD/Rietveld 解析

次に硬化促進剤を用いた場合の水和反応をさらに詳細に調べるために，XRD/Rietveld 解析による各セメント鉱物の水和率，および水和生成物の定量を行った。水和８時間後の結果を**表－４**および**図－７**に示す。A 成分は添加量に応じて Aft の生成量が増えており，間隙相と石膏間の水和反応を促進しているが，逆に C_3S の水和率，水和生成物 C-S-H および $Ca(OH)_2$ の生成量が減少している。この結果と先ほど述べた発熱速度測定の結果を合わせて考えると，A 成分は間隙相の水和反応を促進する一方で C_3S の水和反応を阻害するために，単独での使用では初期強度の向上効果が小さく，過剰添加すると逆に初期強度が大きく低下すると考えられる。一方で，B 成分は C_3S の水和率，水和生成物 C-S-H および $Ca(OH)_2$ の生成量が増加しており，C_3S の水和を促進していることがわかる。

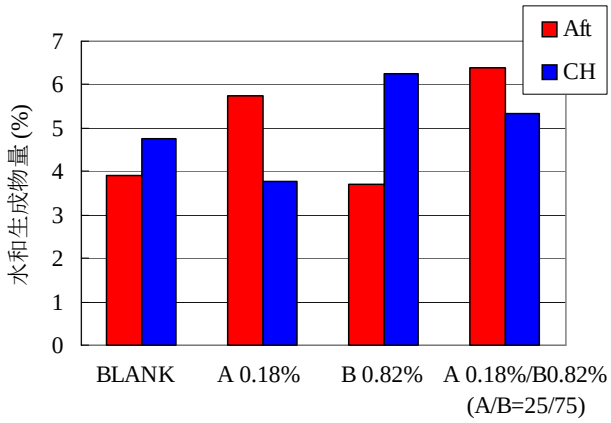
ここで A 成分および B 成分の併用した場合に注目すると，Aft の生成量は A 成分単独使用時と比較してさらに促進されており，また C_3S の水和率も BLANK と比較して増加している。すなわち，A/B 併用系では A 成分,B 成分それぞれの剤の特性により間隙相,C_3S の水和を共に促進するだけでなく，間隙相の水和については 2 成分の相乗効果が得られることから，硬化を大きく促進していると考えられる。この C_3A 水和促進の相乗効果についての詳細はまだ明らかとなっていないが，A 成分により間隙相と石膏の反応が促進されて消費された硫酸イオンが無機硫酸塩により補給され，より多くの Aft が短時間に形成されるためと考えている。

3.4 コンクリート試験

表－２に示すような，ポルトランドセメント（以下 OPC）および高炉スラグ（以下 BFS）を 100:0 および 60:40 としたコンクリート配合にて，本硬化促進剤を評価した。

表－４　接水 8 時間後におけるセメント鉱物反応率と水和生成物量

	セメント鉱物反応率 (%)				水和生成物量 (%)		
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	AFt	CH	C-S-H
BLANK	40.5	25.4	26.8	32.2	3.92	4.76	34.9
A 1.0%	36.7	30.3	32.8	40.0	9.40	1.71	33.4
A 0.18% / B 0.82%	47.1	24.0	31.0	35.8	6.79	5.72	37.5
B 1.0%	47.6	28.6	31.3	33.3	4.30	6.04	39.7
A 0.18%	39.1	25.0	32.1	36.0	5.73	3.77	36.2
B 0.82%	47.9	24.3	34.0	37.7	3.71	6.24	39.6



図－７　接水 8 時間後の水和生成物量

なお，比較として塩化カルシウムを同時に評価した。結果を表－５および図－８，図－９に示す。OPC 単独の配合（配合 No.1）において，モルタル試験同様，初期強度を大きく向上させている。また塩化カルシウムと比較すると若干強度発現が遅くなっているが，10 時間以降では塩化カルシウムに匹敵している。一方，28 日強度についても，24 時間までと比べて本硬化促進剤無添加の場合との強度差は縮まっているが，若干高くなっている。BFS を 40%含有する配合(配合 No.2)においても促進効果は十分にみられ，本硬化促進剤の使用により OPC 単独配合で硬化促進剤無添加の場合と同等の強度が得られることがわかった。またこの配合においても，28 日強度は OPC のみの配合と同様の傾向を示しており，硬化促進剤を添加した場合，無添加の場合と比較して高くなっている。

添加量についてはモルタル試験と同様,効果促進剤使用時には含まれる硫酸イオンの影響により流動性が低下するため，減水剤の添加量を調整した。

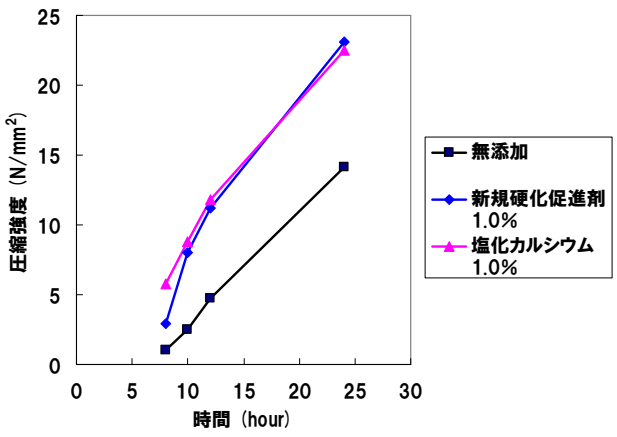
4. まとめ

１．A 成分と B 成分の一定割合での併用により，モルタルの硬化が大きく促進された。

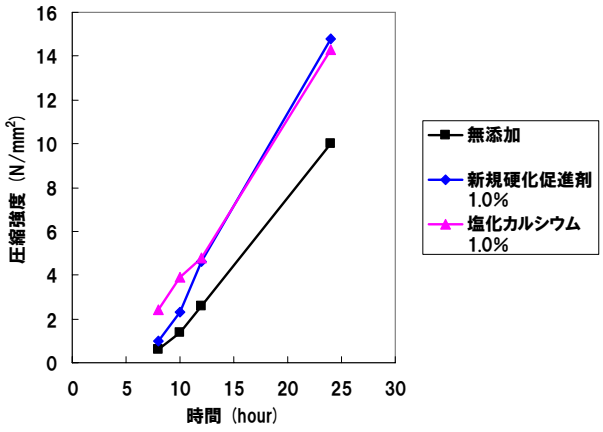
２．水和発熱速度測定により，初期強度が最も向上した A/B のモル比では，C_3S および間隙相の水和反応を示

表－５　コンクリート試験結果

配合 No	硬化促進剤 添加率 (C×solid%)	混和剤 添加率 (C×solid %)	スランプ (mm)	圧縮強度 (N/mm^2)					
				8h	10h	12h	24h	7d	28d
1	無添加	0.16	166	1.0	2.5	4.7	14.1	47.9	60.8
1	新規硬化促進剤 1.0%	0.23	160	2.9	8.0	11.2	23.1	53.3	64.4
1	塩化カルシウム 1.0%	0.16	170	5.8	8.8	11.8	22.5	50.6	64.6
2	無添加	0.16	172	0.6	1.4	2.6	10.0	43.9	64.7
2	新規硬化促進剤 1.0%	0.23	180	1.0	2.3	4.6	14.8	51.7	66.6
2	塩化カルシウム 1.0%	0.16	183	2.4	3.9	4.8	14.3	47.2	63.1



図－８　配合 No.１における初期強度



図－９　配合 No. ２における初期強度

す第二ピークが全体的に促進されており，このことから C_3S および間隙相が共に促進されていることが示唆された。

３．XRD/Rietveld 解析によりさらに詳細に調べたところ A 成分と B 成分の一定割合での併用により C_3S および間隙相が共に促進されており，特に C_3A の水和促進については併用による相乗効果が認められた。

４．A 成分と B 成分を主成分として含む硬化促進剤の効果をコンクリート試験においても確認した。その促進効果は塩化カルシウムに匹敵し，また BFS を含有した配合に適用することで OPC 単独の配合と同等の強度を示した。

参考文献

1) Jahren P, “CO_2-Emission-Trpile Focus”, Supplementary Papers Ninth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete and Tenth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues, SEVILLE, SPAIN, OCTOBER, 2009, pp 475-488.

2) 細谷俊夫：セメント産業における CO2 排出削減の取組み，コンクリート工学，Vol.48，No.9，pp.51-53，2010.9

3) Nasvik J. “Using calcium chloride for industrial floor construction”, Concr Constr World Concr 2007.

4) V. Tokar, U.S. patent No. 4,337,094, June 1982.

5) R.L. Angstadt and F.R. Hurley, U.S. Patent No. 3,427,175, Feb. 11. 1969.

6) P.A. Rosskopf, U.S. Patent No, 4,373,956, Feb. 15, 1983.

7) Heren Z, Őlmez H, “The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of Portland cement. ” Cement Concr Res 1996; 26(5):701-705.

8) Aiad I, Mohammed Abo-El-Enein SA. “Rheological properties of cement pastes admixed with some alkanolamines. ” Cement Concr Res 2003; 33:9-13.

9) Sandberg PJ, Doncaster F. “On the mechanism of strength enhancement of cement paste and mortar with triisopropanolamine.” Cement Concr Res 2004; 34:973-976.

10) Aggoun S et al, Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages, Construction and Building Materials, 22, 2008, pp 106-110

11) 野崎隆人：セメント分野における XRD/リートベルト法による鉱物組成の定量解析，Vol.48，No.4，pp.33-38，2010.4