論文　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

小泉　信一[*1]・井元　晴丈[*1]・馬場　勇介[*1]・山﨑　遥平[*2]

要旨：本研究では，コンクリートの生産の効率化や合理化を図ることを目的に開発した C-S-H 系早強剤を用いたコンクリートの凝結促進・強度増進効果や耐久性について実験的検討を行った。その結果，C-S-H 系早強剤は凝結促進，初期強度増進効果に優れること，ブリーディングを大幅に抑制することおよび中性化の抑制効果があることを確認した。さらに，W/C=40%において C-S-H 系早強剤と新規に開発した高性能減水剤を併用した場合に，従来の高性能減水剤を用いたコンクリートに比べて長期強度が 10N/mm^2 以上高くなった。

キーワード：C-S-H，早強剤，高性能減水剤，ブリーディング，凝結，圧縮強度，耐久性

1. はじめに

近年の東日本大震災や大型台風などの災害による被災地域での復興および 2020 年の東京オリンピック開催に向けて整備されるインフラをはじめとして，コンクリート製品の重要性は今後ますます高まるものと想定される。

こうしたコンクリート製品において，高性能減水剤は高い減水性や可使時間調整による施工性・生産性向上，初期強度発現性向上などに対して重要な役割を果たしてきた。さらに近年では，時代の要求に即して，生産性，経済性，耐久性，美観および環境配慮に対する要求がより高度化している。中でも，コンクリート製品においては生産性の向上に対するニーズが高く，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。ここで，セメントの初期の水和反応を促進させるためには，1) 液相中のカルシウムイオン（Ca^{2+}）や水酸基（OH^-）のイオン濃度が結晶核生成に十分な値になるまでの期間である誘導期を短縮すること，2) 結晶核生成後の加速期以降，セメント粒子表面に生成した水和物層によって阻害される Ca^{2+}や OH^-の拡散を促すことが重要である。代表的な硬化促進剤としては塩化カルシウムや硝酸塩，亜硝酸塩などが知られており，これらは，1) Ca^{2+}濃度を上昇させて核生成までの時間を短縮する効果と 2) セメント粒子からのイオンの溶出を促進させる効果によってセメントの水和反応を促進させている[1)]。

本研究では，このような従来の硬化促進メカニズムとは異なり，カルシウムシリケート水和物（C-S-H）の種結晶を液相中に導入することによって凝結・硬化を促進させる新規な C-S-H 系早強剤を用いたコンクリートの凝結・硬化促進効果ならびに耐久性について実験的検討を行った。さらに，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[2)]を併用した場合の凝結・硬化促進効果についても併せて検討した。

2. 試験概要

2.1 使用材料および試験水準

早強剤には C-S-H のナノ粒子のサスペンションからなる液状の C-S-H 系早強剤（ACX）を用いた。ACX は C-S-H の種結晶を液相中に導入することにより，以下の 2 つの働きによって硬化促進作用を示すことを著者らは報告している[3)]。

1) セメントからの Ca^{2+}や OH^-の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るため誘導期から加速期への移行を早める
2) C-S-H の種結晶で水和物が成長することによって，同じ水和度で比較した場合に Ca^{2+}や OH^-の拡散阻害の原因となるセメント粒子表面に生成した水和物層の厚さが薄くなるため，イオンの拡散が阻害されにくく水和反応がしやすい環境となる

なお，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）[4)]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[2)]。

その他の使用した水，セメントおよび骨材は**表－1** に示した通りである。

試験水準を**表－2** に示す。Phase 1 では試験温度 20℃と

*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　修士(理学)

表－1　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	青梅産硬質砂岩砕石 （表乾密度: 2.65g/cm^3，MS: 20mm）

表－2　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 45 50	2.0±0.5	SPC SPA	0 2 4	蒸気 標準	ブリーディング 凝結時間 圧縮強度
Phase 2	45	4.5±0.5	SPC	0 2 4	蒸気	促進中性化 凍結融解 乾燥収縮 細孔径分布
					標準	促進中性化 凍結融解

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。Phase 2 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。

2.2 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－3** 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－1** に示す蒸気養生とした。

2.3 試験項目

試験項目および試験方法を**表－4** 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，粗粉砕後，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。

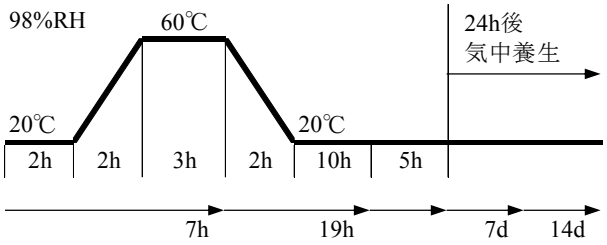
3. 試験結果

3.1 混和剤使用量

Phase 1 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－2** に示す。凡例は，『高性能減水剤種類 -

表－3　コンクリートの配（調）合

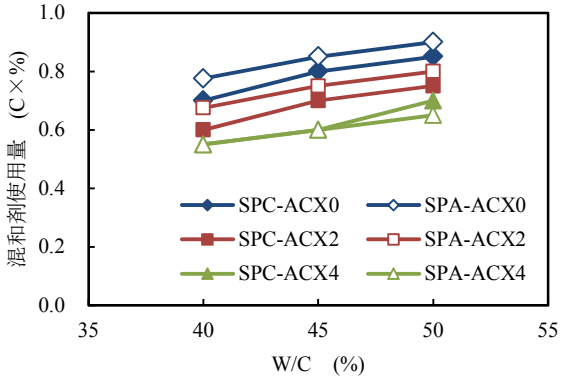
区分	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3) W	C	S	G
Phase 1	12±2.5	2.0±0.5	40	47.0	160	400	843	975
			45	48.0	160	356	880	975
			50	48.8	160	320	908	975
Phase 2	12±2.5	4.5±0.5	45	45.0	154	342	807	1010



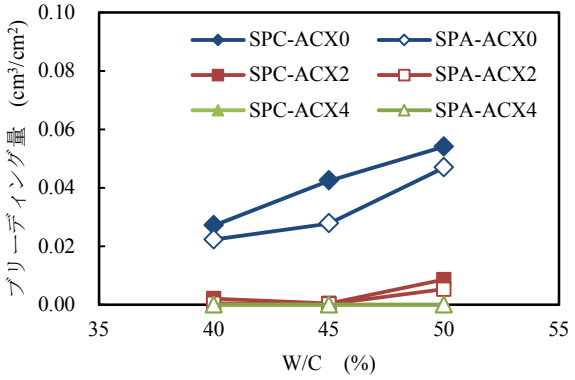
図－1　蒸気養生条件

表－4　試験項目および試験方法

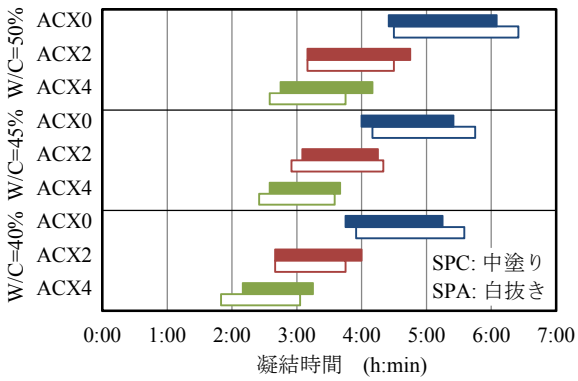
試験項目	試験方法
スランプ	JIS A 1101
空気量	JIS A 1128
ブリーディング	JIS A 1123
凝結時間	JIS A 1147
圧縮強度	JIS A 1107　φ10×20cm 蒸気養生: 7h, 19h, 7d, 14d 標準養生: 1d, 3d, 7d, 28d, 91d, 180d
促進中性化	JIS A 1152, JIS A 1153 蒸気養生: 14d～，標準養生: 28d～
凍結融解	JIS A 1148(A 法) 蒸気養生: 14d～，標準養生: 28d～
乾燥収縮	JIS A 1129-3　蒸気養生: 1d～
細孔径分布	水銀圧入法



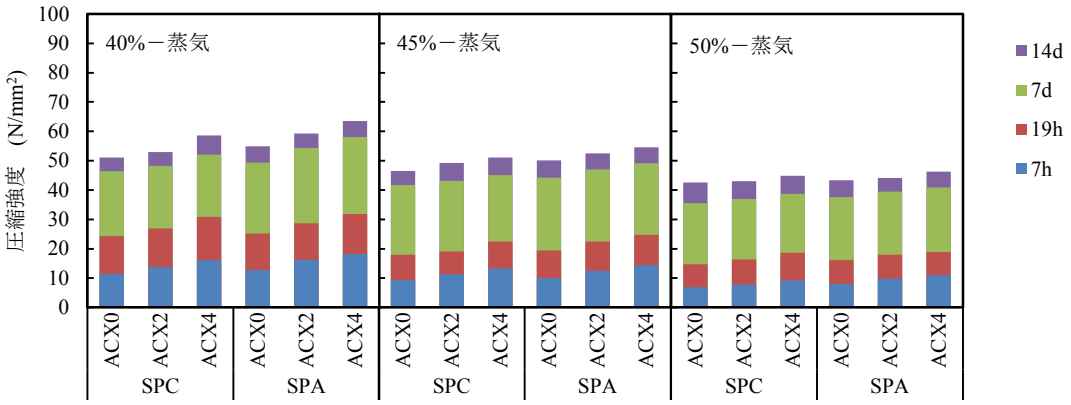
図－2　混和剤使用量



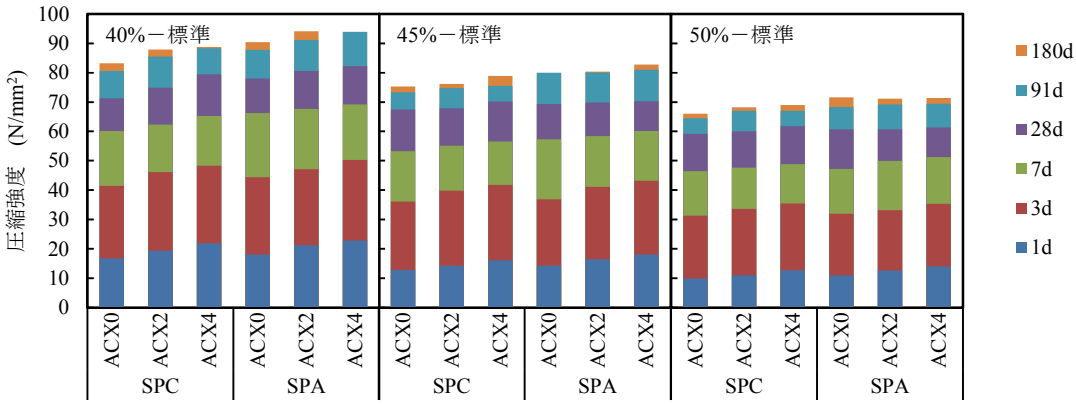
図－3　ブリーディング量



図－4　凝結時間



図－5　圧縮強度試験結果（蒸気養生）

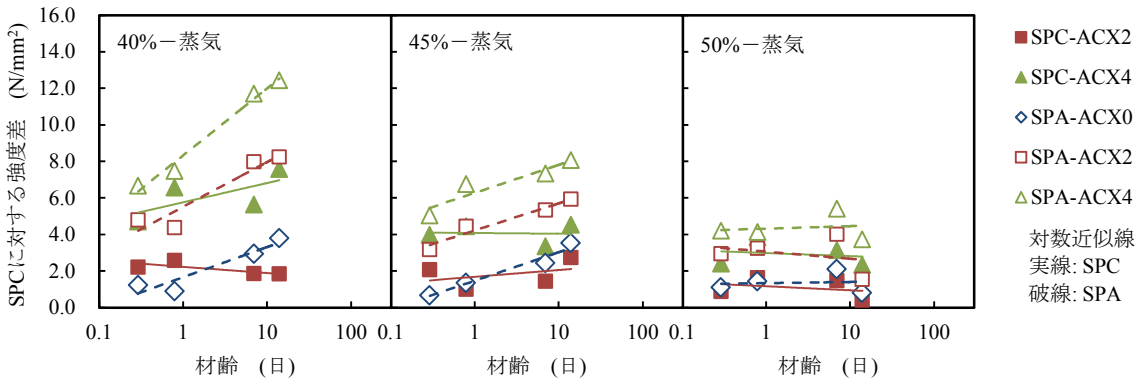


図－6　圧縮強度試験結果（標準養生）

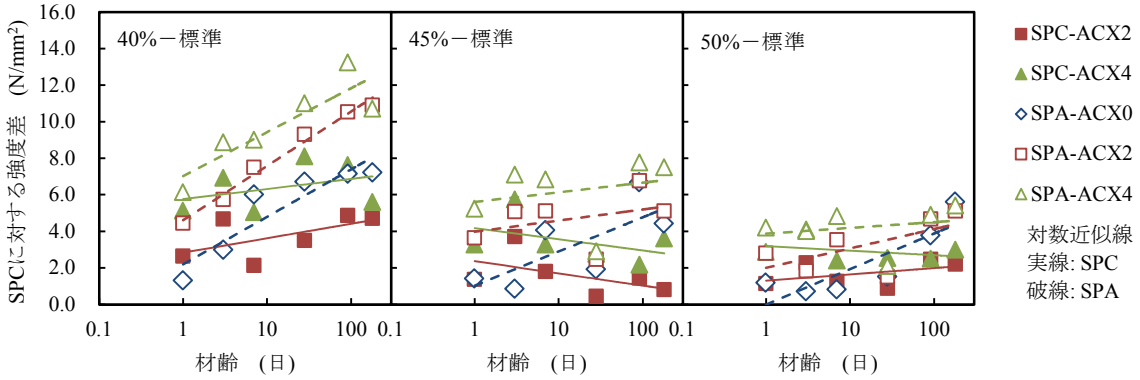
ACX 使用量』で記した。ACX の添加の有無にかかわらず，W/C が低くなる程 SPC，SPA ともに使用量が減少した。また，既存の無機化合物からなる硬化促進剤を使用した場合，使用量の増加に伴いコンクリートのこわばりやスランプロスが大きくなるため [5]，結果的に所要のスランプを得るための混和剤使用量は増加する傾向にある。これに対して，ACX を添加した場合には使用量の増加に伴い，SPC, SPA ともに使用量が低減された。

3.2 ブリーディング，凝結特性

ブリーディング量を**図－3** 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に大幅なブリーディングの抑制効果が確認された。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 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



図－7　SPC 単味に対する圧縮強度差（蒸気養生）



図－8　SPC 単味に対する圧縮強度差（標準養生）

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－4** 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。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。

3.3 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－5, 6** 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－7, 8** 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。名和ら [6)]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ガ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。SPA の初期強度の増進効果は，セメント粒子への吸着量が SPC よりもさらに少ないために水和阻害を受けにくくしていることが一因として考えられる [2)]が，長期強度に及ぼす影響については今後の課題である。

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

表－5　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 (℃)	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 凍結融解 乾燥収縮 細孔径分布
2.00	0.70	11.0	4.7	22		
4.00	0.65	12.0	5.0	22		
0.00	0.80	12.5	5.0	22	標準	促進中性化 凍結融解
2.00	0.70	11.0	4.5	22		
4.00	0.65	11.5	4.0	22		

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。

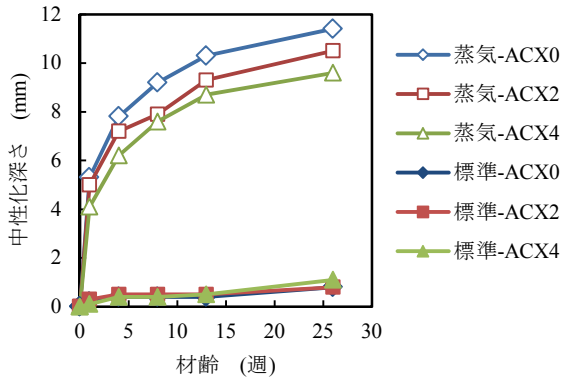
SPA と ACX を併用した場合，SPA, ACX 両者の特長が組み合わされ，SPC 単味に対して初期強度の増進効果が非常に高く，その後も長期強度の増進効果が大きい結果であった。特に，W/C が低くなるにつれて材齢の経過に伴う SPA+ACX の強度増進効果が優れる傾向にあり，W/C=40%において蒸気養生：14d，標準養生：28d 以降の圧縮強度が SPC 単味に比べて 10N/mm^2 以上高くなった。

3.4 耐久性

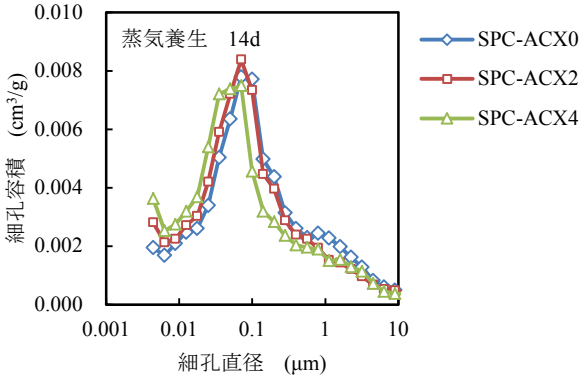
Phase 2 におけるフレッシュコンクリート試験結果を**表－5** に示す。試験水準は SPC 単味，SPC に ACX をそれぞれ C×2%，C×4%併用した 3 種類であるが，養生方法毎にコンクリートを練り混ぜて供試体を採取したため，各 2 バッチ実施した。いずれも所要のスランプ，空気量が得られた。

促進中性化試験結果を**図－9** 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。これは，**図－10** 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。

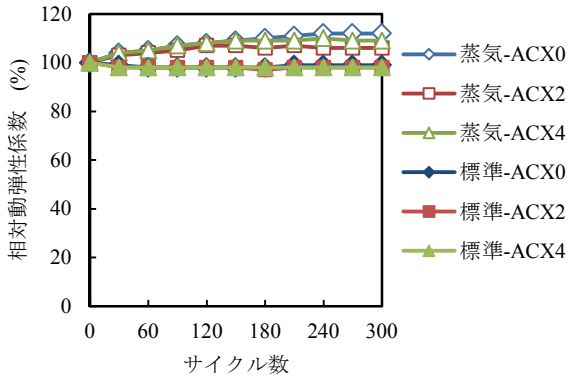
凍結融解試験結果を**図－11** に示す。ACX の有無にかかわらず，所要の空気量を連行させることにより蒸気養生，標準養生供試体ともに耐凍害性を示すことを確認した。なお，蒸気養生供試体において，相対動弾性係数が増加する傾向にあった。これは，蒸気養生後に 14d まで気中養生を実施してから凍結融解試験を行ったために供試体が試験開始時よりも吸水したことによるものと推察



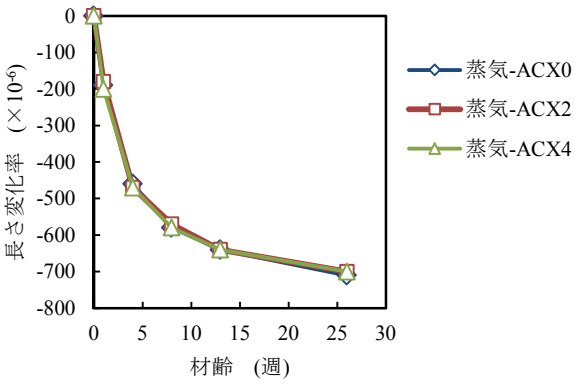
図－9　促進中性化試験結果



図－10　細孔径分布



図－11　凍結融解試験結果



図－12　乾燥収縮試験結果

される。

乾燥収縮試験結果を**図－12** に示す。図-10 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。

4. まとめ

本研究では，新たに開発したC-S-H系早強剤を用いたコンクリートの凝結促進・強度増進効果や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) 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。

(2) 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。

(3) ACX，SPAともにW/Cが低くなる程，強度増進効果が高くなる。

(4) 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/mm^{2}以上高くなった。

(5) 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，（社）日本材料学会編：コンクリート混和材料ハンドブック，pp.74-75，2004

2) 佐藤勝太，大野誠彦，馬場勇介，矢口　稔：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

3) Imoto, H., et al., Effect of Calcium Silicate Hydrates Type Accelerator on the Hydration and the Early Strength Development of Concrete Cured at 20 and 5 Degrees Centigrade, SCMT3, Kyoto, 2013

4) 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

5) （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

6) 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ＡＥ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