

# 論文 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

井元 晴丈\*1・小泉 信一\*1・花房 賢治\*2・馬場 勇介\*1

**要旨:** カルシウムシリケート水和物のナノ粒子を主成分とする液状の早強剤 (C-S-H 系早強剤) を開発した。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、コンクリートに C-S-H 系早強剤を添加すると、ブリーディング低減、凝結促進および初期強度発現性の向上が確認された。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って粉体の保水性能が増加する効果によるものと推察された。

**キーワード:** カルシウムシリケート水和物, 早強剤, ブリーディング, 凝結, 強度発現性

## 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、CO<sub>2</sub>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<sup>1)</sup>、主要な建設材料の一つであるコンクリートにおいても対応が求められている。コンクリートの性能の一つである凝結・硬化性状は、コンクリートを打設後の仕上げ時間や脱型時間など影響を及ぼすことから、コンクリートの凝結・硬化性状の促進は、施工工期の短縮や製造工程の効率化につながる。近年の東日本大震災における被災地域での復興需要によるコンクリートへの需要の増加に伴い、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。

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) を開発した<sup>2)</sup>。C-S-H 系早強剤の外観を写真-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: CuKα) を図-1 に示す。

ここでは、C-S-H 系早強剤によるセメントの水和反応促進とそのメカニズム、さらにコンクリートの初期硬化性状に対する効果について報告する。また、C-S-H 系早強剤を使用することによりコンクリートのブリーディングを著しく抑制する効果が確認されたため、C-S-H 系早強剤によるブリーディング抑制メカニズムについて考察した。

## 2. セメント水和反応促進に関する検討

### 2.1 試験概要

C-S-H 系早強剤の普通ポルトランドセメントの初期水和反応に及ぼす効果について検討を行った。セメントは



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

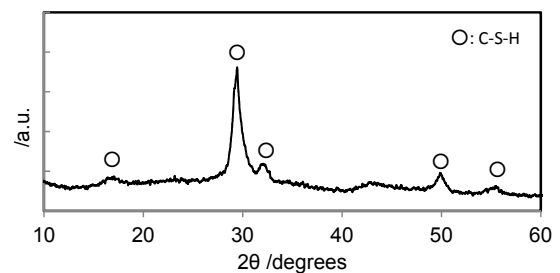


図-1 粉末 X 線回折図形

市販の普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm<sup>3</sup>, 比表面積 3,370 cm<sup>2</sup>/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。C-S-H 系早強剤 (図中記号: ACX) は、表-1 に示したのものを用いた。

なお、セメントの反応は発熱を伴うため、セメントの反応の追跡に水和反応速度曲線が一般的に用いられる<sup>3)</sup>。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。なお、早強剤の添加量は、無添

\*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

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°Cおよび5°Cとした。

さらに, 環境温度20°Cおよび5°Cで作製したセメントペースト硬化体中のC<sub>3</sub>Sの反応率を粉末X線回折内部標準法<sup>4)</sup>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, 大量のアセトンと混合して粉砕して水和を停止させた。なお, 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<sub>3</sub>Sの反応によるものである。よって, C-S-H系早強剤の添加によって, C<sub>3</sub>S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<sub>3</sub>S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<sup>3)</sup>。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<sup>2)</sup>。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<sup>2)</sup>。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<sub>3</sub>S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<sub>3</sub>Sの反応が促進されていることが確認

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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl
2.80	0.29	20.08	5.36	2.89	64.29	1.13	2.43	0.25	0.40	0.01

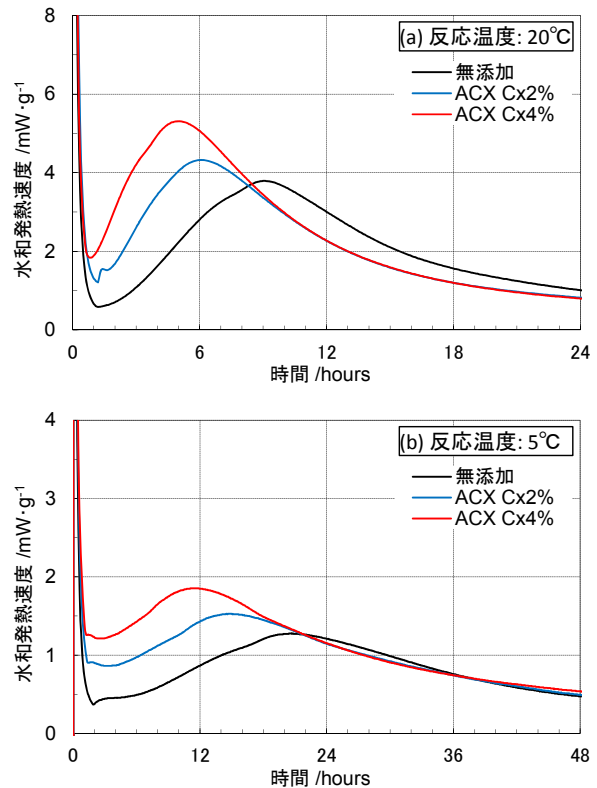


図-2 水和発熱速度 ((a) 20°C, (b) 5°C)

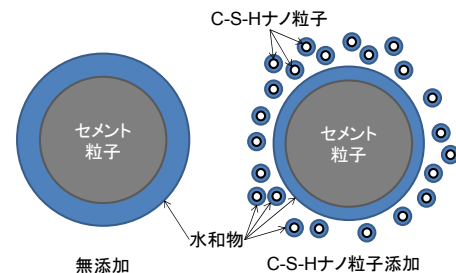


図-3 ナノ粒子による拡散阻害低減の概略図

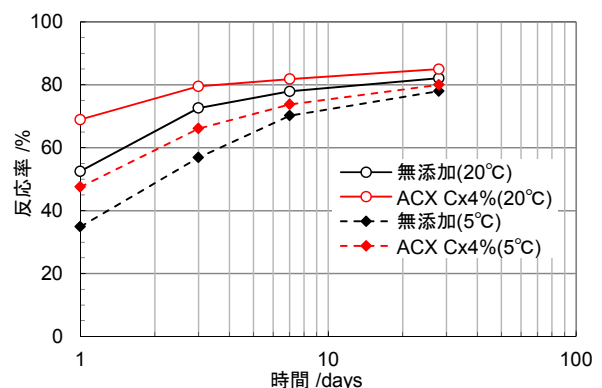


図-4 エーライトの反応率

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では依然として反応率は高い値を示す。

### 2.3 まとめ

C-S-H ナノ粒子のサスペンションである C-S-H 系早強剤は、環境温度 20℃および 5℃のいずれの環境においても、種結晶としての作用によって、普通ポルトランドセメントの C<sub>3</sub>S の初期水和反応を促進させることを定量的に示した。

## 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ブは 12±1.5cm とした。試験は環境温度 20℃および 5℃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。練上り後、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成分によるものと考えられる。

#### (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。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思われる。

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℃の場合および 5℃の場合いずれにおいても、始発時間が C-S-H 系早強剤 C×2% および C×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。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

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 <sup>3</sup> , 比表面積:3,370cm <sup>2</sup> /g)
細骨材	S	大井川水系陸砂 (表乾密度: 2.59g/cm <sup>3</sup> , FM: 2.57)
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩砕砂 表乾密度: 2.66g/cm <sup>3</sup> , 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 (°C)	空気量 (%)	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				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
スランブ	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: φ10 x 20 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 (°C)	使用量 (C×%)		スランブ (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 (°C)
	SP	ACX			
20℃	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℃	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

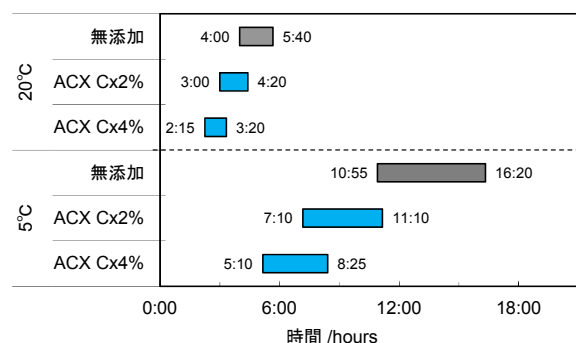


図-5 凝結時間測定結果

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

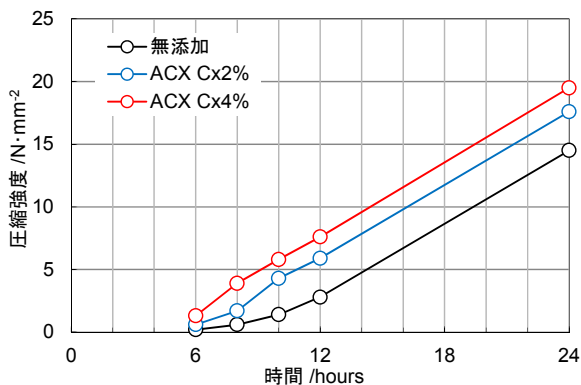


図-6 圧縮強度 (20°C, 24 時間まで)

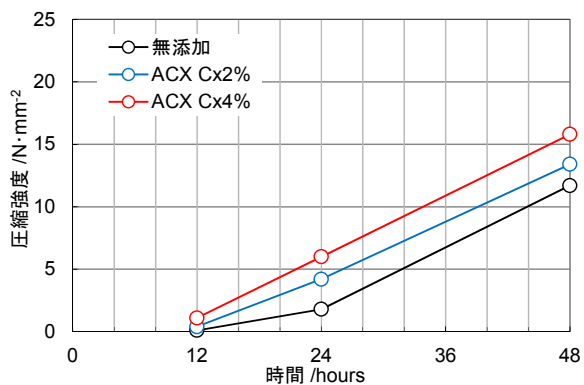


図-8 圧縮強度 (5°C, 48 時間まで)

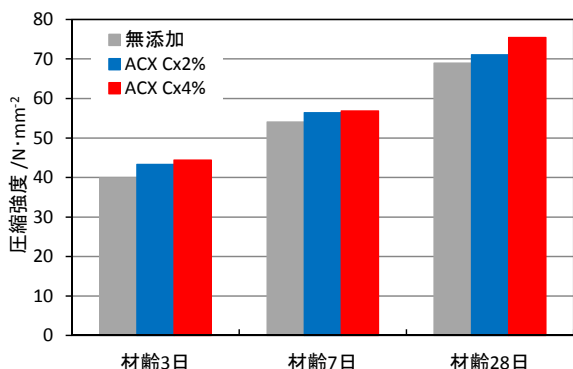


図-7 圧縮強度測定結果 (20°C, 材齢 28 日まで)

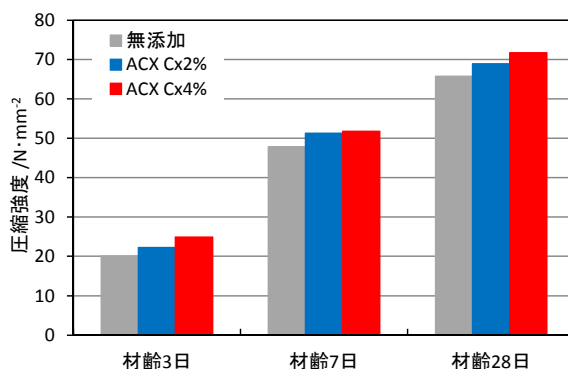


図-9 圧縮強度測定結果 (5°C, 材齢 28 日まで)

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。なお、C-S-H 系早強剤による圧縮強度の増加は、いずれの環境温度の場合においても、C×4%の添加でおおよそ 5N/mm<sup>2</sup> 程度であり、環境温度による差は見られなかった。

### 3.3 まとめ

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ることを確認した。

## 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が高まることによると報告されている<sup>5)6)</sup>。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。

表-7 コンクリートの配合

W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				使用量 (C×%)		
		W	C	SF	S	SP	ACX	
50.0	48.8	160	320	-	908	975	0.85	0.0
							0.75	2.0
	48.8		313.6	6.4 (2%置換)	907	975	0.65	4.0
							0.925	-
48.7	307.2	12.8 (4%置換)	905	975	1.0	-		

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

### 4.2 試験概要

#### (1) コンクリート試験

使用材料は前述の表-4 に示したものと、比較用の無機微粉末としてシリカフューム (記号:SF, 比表面積: 16.5m<sup>2</sup>/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。シリカフュームは目開き 2.8mm の篩を通過したのを用い、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  $2.0 \pm 0.2\%$ 、スランプ  $12 \pm 0.5\text{cm}$  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-4 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  $180 \pm 2.5\text{mm}$  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  $20^\circ\text{C}$  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  $180 \pm 2.5\text{mm}$  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<sup>7)</sup>。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

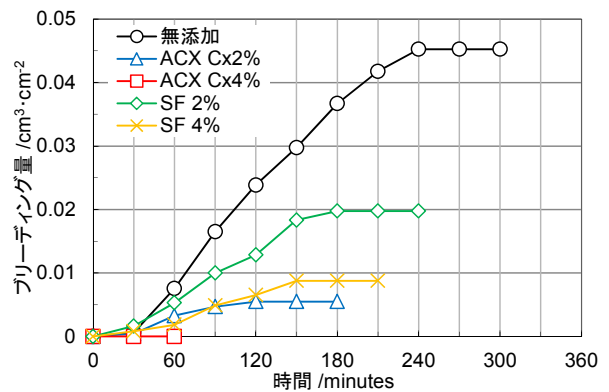


図-10 ブリーディング量測定結果

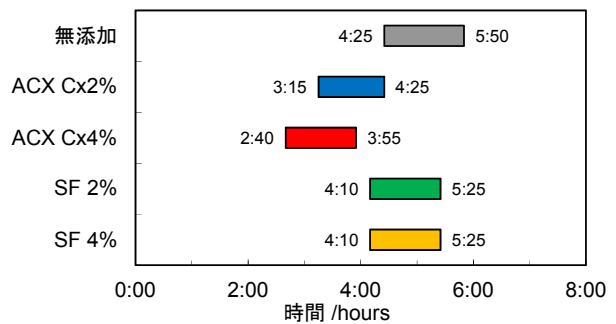


図-11 凝結時間測定結果

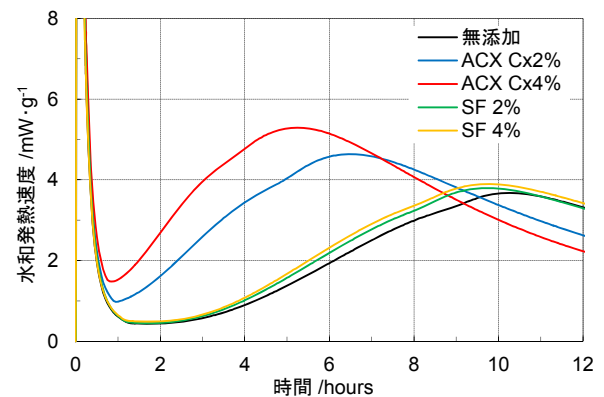


図-12 水和発熱速度測定結果

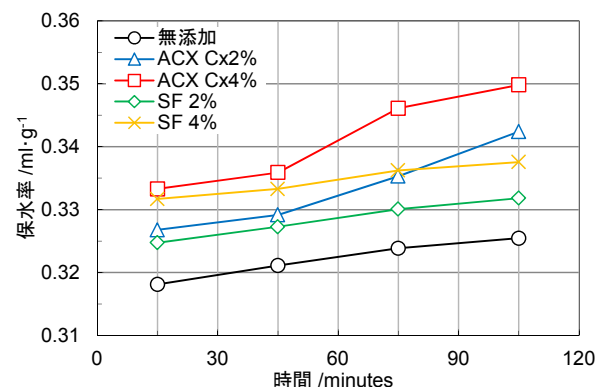


図-13 保水性能評価試験結果

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

ーディング抑制効果は、C-S-H 系早強剤の 2 倍量のシリカフュームを置換した場合よりも大きいことが確認された。

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、シリカフュームを 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、シリカフュームが、 $C_3S$  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。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  $C_3S$  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  $19m^2/g$  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<sup>5)</sup>。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。

#### 4.4 まとめ

C-S-H 系早強剤によるブリーディング抑制効果について以下のように整理した。

- 1) C-S-H 系早強剤によるブリーディング抑制は、粉体の保水性能を向上させる効果による。

- 2) その効果は、誘導期においては SF を同量置換した場合と同等である。
- 3) 誘導期終了後、反応が活発になることで保水性能が増加する。

#### 5. 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へ影響について検討を行い、以下の知見を得た。

- 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。

#### 参考文献

- 1) 例えば、特集\*CO<sub>2</sub>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) 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
- 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) 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
- 6) 上野敦, 国府勝郎, 宇治公隆: 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
- 7) 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