

## 高炉セメントコンクリートの強度発現性に及ぼすC-S-H系早強剤の効果

BASFジャパン(株) 博士(工学) ○井元 晴文  
 BASFジャパン(株) 博士(工学) 小泉 信一  
 BASFジャパン(株) 杉山 知巳  
 BASFジャパン(株) 正会員 修士(工学) 小山 広光

### 1. はじめに

高炉セメントは、環境負荷低減対策としての利用が推奨されている。その硬化体は、長期強度の増進が大きく、かつ耐海水性や化学抵抗性に優れているが、初期強度が低いなどの特徴を有している。そのようなセメントに対して、凝結・硬化を促進可能な早強剤の効果を確認することは、環境負荷低減と製造・施工の効率化の観点から重要である。ここでは、C-S-H系早強剤<sup>1)</sup>が、高炉セメントB種(BB)を使用したコンクリートの凝結および硬化性状に及ぼす効果について、高炉スラグの水和反応と空隙構造の評価と併せて検討を行った。

### 2. 実験概要

本試験で使用した材料を表-1に示す。コンクリートの配合を表-2に示す。試験温度は20℃とした。フレッシュコンクリートのスランブおよび空気量が目標値になるように、混和剤の使用量を調整した。コンクリートの評価は、スランブ(JIS A 1101)、空気量(JIS A 1128)、凝結時間(JIS A 1147)、圧縮強度(JIS A 1108)、および水銀圧入法による細孔径分布とした。養生条件は、標準養生と、図-1に示す蒸気養生(24時間で脱型後、60%RHで気中養生)とした。

C-S-H系早強剤を添加したペースト硬化体の高炉スラグの反応率の定量を行った。ペースト硬化体は、W/C=40%、20℃の条件で作製して所定材齢まで封かん養生した。養生温度履歴は、コンクリートの養生条件と同一とした。所定材齢となった硬化体は、アセトンと混合して粉砕して水和を停止させ、105℃で24時間乾燥させた

のち、目開き150μmのふるいを全通するまで粉砕して、測定用の試料とした。高炉スラグの反応率は、サリチル酸-アセトン-メタノール溶液を用いた選択溶解除法<sup>2)</sup>により求めた。

表-1 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	N	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)
	BB	高炉セメント(B種) (密度:3.04 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積:3,860cm <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	青梅産硬質砂岩砕石 表乾密度:2.66g/cm <sup>3</sup> 、最大寸法:20mm
混和剤	SP	高性能減水剤 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-2 コンクリートの配合

記号	目標スランブ(cm)	目標空気量(%)	W/C(%)	s/a(%)	単用量(kg/m <sup>3</sup> )					ACX(C×%)
					W	BB	N	S	G	
B35X0	12.0 ±1.5	2.0 ±0.5	35.0	45.3	160	457	-	785	975	0.0
B35X2										2.0
B35X4										4.0
B40X0										0.0
B40X2			2.0							
B40X4			4.0							
N40X0			0.0							
B45X0			0.0							
B45X2			2.0							
B45X4			4.0							

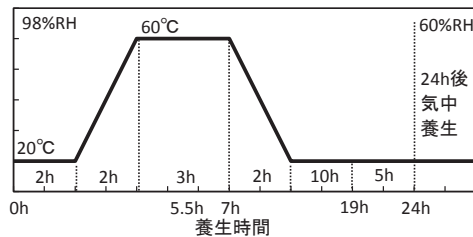


図-1 蒸気養生条件

### 3. 結果・考察

コンクリートのフレッシュ性状の測定結果を表-3に示す。いずれのW/Cにおいても、C-S-H系早強剤の添加量に関わらず、SPの添加量の調整により、目標のフレッシュ性状が得られた。なお、SP添加量は、いずれのW/CにおいてもC-S-H系早強剤添加量の増加に伴い低下する傾向が見られた。これは、既に報告しているように、NにC-S-H系早強剤を添加した場合にも確認されている<sup>1)</sup>が、C-S-H系早強剤に添加されている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。

図-2に凝結時間を示す。Nと比較してBBの凝結の始発・終結時間はいずれも若干遅れているがほぼ同等であった。また、いずれのW/Cにおいても、BBに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。既に筆者らは、NにC-S-H系早強剤を添加した場合、C-S-H系早強剤のC-S-Hナノ粒子が種結晶として作用することで、C<sub>3</sub>Sの反応の誘導期が短縮され、凝結の始発・終結時間が著しく早まることを報告している<sup>1)</sup>。BBにおいても、それと同様にC<sub>3</sub>Sの反応を早める効果により凝結を早めているものと推察される。

なお、W/Cが凝結時間に及ぼす影響について、W/C=45%とW/C=40%の場合で比較すると、W/Cが低いW/C=40%の方が凝結が促進されているが、W/C=40%とW/C=35%の比較では、W/Cが低いW/C=35%の方が凝結が遅延している結果となった。一般にセメントの反応が同等である場合、セメント粒子間距離の小さい低W/Cのものほど凝結が早くなる。W/C=35%で凝結が遅延している理由については、SP使用量の増加に伴う、SPのセメント粒子表面への吸着量の増加によるイオンの拡散阻害に起因しているものと推察される。

標準養生における材齢1日の圧縮強度とW/Cの関係を図-3に示す。C-S-H系早強剤の添加量に関わらず、W/Cの低下に伴い圧縮強度は増加し、且つ、いずれのW/Cにおいても、BBにC-S-H系早強剤を添加することで圧縮強度は増加した。よって、BBにおいても、C-S-H系早強剤は初期強度発現性を向上させる効果があると言える。なお、W/C=40%のNを基準として考えた場合、それと同等の初期強度発現性を得るためには、BBのW/Cを35%としてC-S-H系早強剤をC×4%程度添加することで可能となる。

表-3 フレッシュ性状の測定結果

記号	W/C (%)	ACX (C×%)	SP (C×%)	スラン プ (cm)	空気量 (%)	コンク リート 温度 (°C)
B35X0	35.0	0.0	0.575	12.0	1.8	20
B35X2		2.0	0.500	12.0	1.8	20
B35X4		4.0	0.425	11.5	2.1	20
B40X0	40.0	0.0	0.500	11.5	1.9	20
B40X2		2.0	0.450	11.5	2.0	20
B40X4		4.0	0.400	11.0	2.0	20
N40X0		0.0	0.650	11.5	2.0	20
B45X0	45.0	0.0	0.550	11.5	2.0	20
B45X2		2.0	0.500	11.5	2.1	20
B45X4		4.0	0.450	12.5	2.1	20

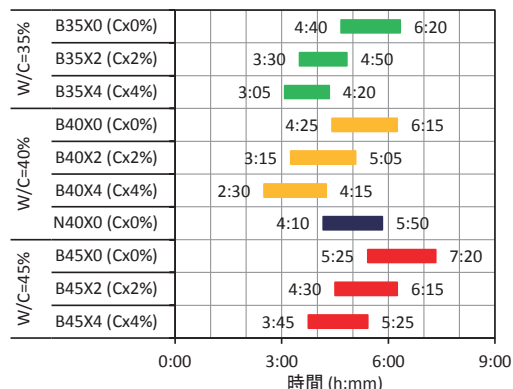


図-2 凝結時間

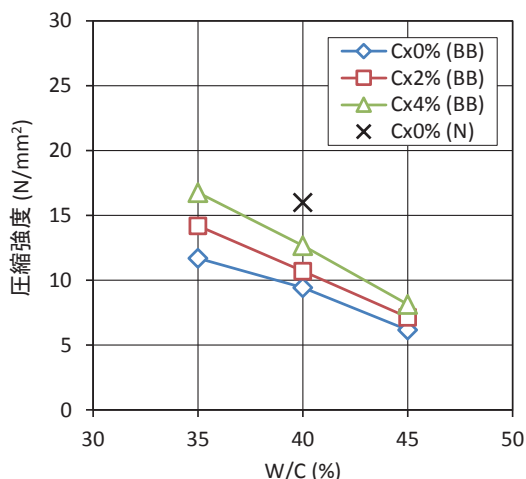


図-3 圧縮強度 (標準養生, 材齢 1日)

蒸気養生における材齢7時間での圧縮強度とW/Cの関係を図-4に示す。蒸気養生条件においても、標準養生の場合と同様に、いずれのW/Cにおいても、BBにC-S-H系早強剤を添加することで圧縮強度は増加する傾向が得られた。一方、W/C=40%のNとの比較においては、蒸気養生の場合、標準養生と異なりW/Cを低下させなくても、同一のW/CでBBにC-S-H系早強剤をC×4%添加することで、Nと同等以上の強度発現性を示すことが確認された。なお、蒸気養生と標準養生で、NとBBで強度発現性が異なっている。その理由は、BBの反応の温度依存性が、ポルトランドセメントよりも高い<sup>3)</sup>ことに起因しているものと考えられる。

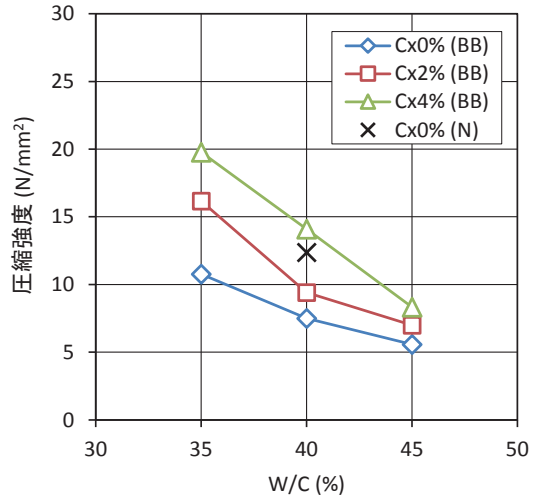


図-4 圧縮強度 (蒸気養生, 材齢7時間)

図-5に、標準養生での材齢91日までの圧縮強度の経時変化を示す。いずれのW/Cにおいても、BBの圧縮強度は経時で増加する傾向が見られた。W/C=40%においては、材齢91日で、C-S-H系早強剤無添加のBBの圧縮強度が、Nの圧縮強度と同等となった。また、いずれのW/Cにおいても、BBにC-S-H系早強剤を添加することで、圧縮強度の経時に伴う増加が無添加のものよりも大きくなる傾向がみられ、その傾向は低W/Cなものほど高い。よって、C-S-H系早強剤は、BBの初期強度発現性の向上のみならず、長期的な強度発現性を向上させる効果があると言える。

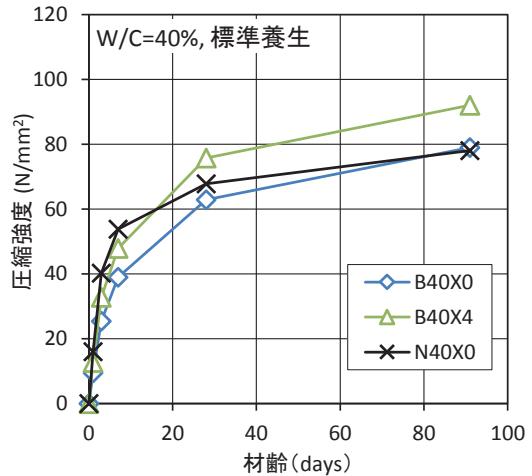


図-5 強度発現性 (標準養生)

図-6に標準養生および蒸気養生したBBペースト供試体 (W/C=40%) の高炉スラグの反応率の定量結果を示す。高炉スラグの反応率は、標準養生で材齢1日から材齢7日、蒸気養生で、材齢5.5時間から19時間では、C-S-H系早強剤の添加により増加した。しかし、それ以降の材齢における高炉スラグの反応率は、C-S-H系早強剤が添加されていても、無添加のものと同様な値を示した。C-S-H系早強剤の添加により、BBの高炉スラグの初期反応は促進されるが、長期的な反応は同等になると言える。なお、C-S-H系早強剤による高炉スラグの初期水和の促進については、C-S-H系早強剤によるC<sub>3</sub>Sの反応の促進により、スラグの水和反応を刺激する水酸化カルシウムの生成量が増加することに起因しているものと考えられる。

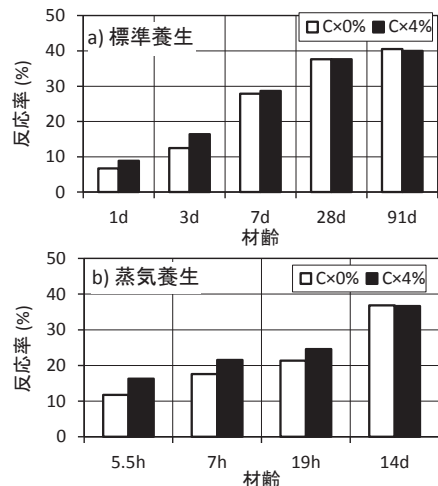


図-6 高炉スラグの反応率

以下に、BBの強度発現性について、高炉スラ

グの反応の観点から考察する。図-3および図-4に示した通り、C-S-H系早強剤無添加のBBの圧縮強度は、標準養生の材齢1日と蒸気養生の材齢7時間ではほぼ等しい。その時のW/C=40%のBBの高炉スラグの反応率(図-6)を比較すると、蒸気養生の場合で十数%ほど反応率が高い。一方で、その時点でのNの強度は蒸気養生の方が低い(図-3および図-4)。このことは、クリンカーの反応率は蒸気養生の方が低いことを示唆している。以上のことから、結果として高炉スラグの反応の強度への寄与は蒸気養生の方が高くなっていると考えられる。さらに、C-S-H早強剤の添加は、蒸気養生において強度に寄与している高炉スラグの反応がより促進されることで、高い強度増進効果を示しているものと思われる。一方、長期的には、C-S-H系早強剤の添加に関わらず高炉スラグの反応率は同等な値を示す。よって、標準養生で確認されたC-S-H系早強剤を添加することによるBBの強度発現性の向上については、高炉スラグの反応率からは説明できない。

図-7に、標準養生条件の材齢91日のBBコンクリート供試体から採取したモルタル部の細孔径分布を示す。なお、図中に積算空隙量も併せて記す。BBにC-S-H系早強剤を添加することで、細孔径分布が小さい径の方へシフトしていることが確認できる。また、積算空隙量もC-S-H系早強剤を添加したものの方が低い。このように、高炉スラグの反応率が同等であっても、C-S-H系早強剤を添加したBBは、無添加のものとは異なる空隙構造を示す。このことから、BBにC-S-H系早強剤を添加した場合に確認された標準養生の材齢7日以降の強度発現性の向上は、この空隙構造の変化に起因しているものと推察される。なお、C-S-H系早強剤の添加により空隙構造が変化する理由については、セメントクリンカーの構成化合物の反応や、水和物の組成の違いなどにより空隙の充てんのされ方が変化している可能性などが考えられる。そのため、今後、C-S-H系早強剤がBBの水和反応や組織形成に及ぼす影響について詳細に検討する必要があると思われる。

#### 4. まとめ

C-S-H系早強剤が、高炉セメント(B種)を使用したコンクリートに及ぼす効果について検討を行い、以下の知見を得た。

- 1) C-S-H系早強剤は、高炉セメントを使用したコンクリートの凝結を促進し、初期強度発現性を向上させる。標準養生において、C-S-H系早強剤の添加により長期的に強度増加する。
- 2) スラグの反応は、C-S-H系早強剤の添加により初期は促進されるが長期的には無添加と同等となる。
- 3) スラグの反応が同等であっても、細孔径分布はC-S-H系早強剤の添加により小さい径側にシフトする。

#### 参考文献

- 1) 井元晴丈, 小泉信一, 花房賢治, 馬場勇介: 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.2014.7
- 2) 近藤連一, 大沢栄也: 高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, Vol.77, pp.39-46, 1969.2
- 3) 二戸信和, 羽原俊祐, 鯉淵清, 坂井悦郎: 断熱温度上昇に及ぼす高炉セメントの水和反応の温度依存性の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.59-64, 2010.7

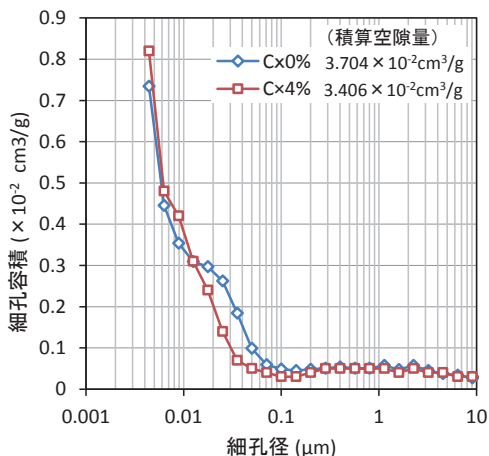


図-7 細孔径分布 (標準養生, 材齢 91 日)