

論文 高ビーライト系セメントを用いたモルタルの蒸気養生における強度発現性

坂部 大*¹・名和豊春*²・大久保正弘*³

要旨：蒸気養生下における最高温度が強度発現性に与える影響について検討を行った。高ビーライト系セメントを用いたモルタルは、蒸気養生時の最高温度が高くなると圧縮強度が大きくなる傾向にあった。他方、普通セメントでは最高温度50~60℃程度までは最高温度の上昇とともに強度発現性が大きくなるが、70℃以上の最高温度では強度発現性が低下する傾向を示しこの傾向は前養生時間が短いとより顕著になった。この原因について水和解析を行い検討したところ、蒸気養生中に普通セメントは70℃以上の最高温度でエトリンガイトからモノサルフェートへの転化がおきており強度発現性の低下に影響を与えていることが示唆された。
 キーワード：高ビーライト系セメント、蒸気養生、最高温度、前養生時間、強度発現性

1. はじめに

コンクリート製品工場では、製品の大型化や多様化に伴い振動台の大型化や、振動締め固め作業にかかる時間が長くなり、振動および騒音による作業環境の悪化や、周辺への騒音などの問題が表面化してきている。また、いわゆる3Kによる従業員の不足や、高齢化も深刻となってきている。これらの背景から、振動締め固めなしで打設することができる高流動コンクリートを、コンクリート製品に適用しようとする研究が活発に行われている。一方、著者らは既報[1]にて、高ビーライト系ポルトランドセメントを用いた高流動コンクリートの製造が、水セメント比30~40%の範囲で可能であることを報告した。

本研究は、高ビーライト系ポルトランドセメントを用いた高流動コンクリートを、コンクリート製品へ適用するため、その蒸気養生下における強度発現性についてモルタルにより検討したもので、併せて蒸気養生中のセメントの水和性状も検討したものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（記号：N）および高ビーライト

系ポルトランドセメント（記号：HF）を使用した。骨材は鹿島産陸砂および両神産7号砕石を用いた。表-1にセメントの物性を、表-2に骨材の物性を示す。混和剤は市販のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を使用した。

2. 2 実験方法

(1) 練り混ぜ方法

モルタルの練り混ぜにはモルタルミキサ(回転数：141回転/分、容量10ℓ)を使用した。セメントと骨材を投入しから練りを20秒間行った後、水と混和剤を投入し1分間練り混ぜ、途中かきおとし

表-1 セメントの化学成分

セメントの種類	比重	比表面積 (cm ² /g)	化学成分(%)						構成化合物(%)			
			ig. loss	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq	Cl ⁻	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
HF	3.20	4210	0.6	0.8	2.6	0.2	0.004	33	49	4	9	
N	3.16	3410	0.6	1.6	2.0	0.41	0.004	53	20	8	9	

表-2 骨材の物性値

骨材種類	鹿島産陸砂	両神産7号砕石
比重	2.62	2.64
粗粒率	2.46	4.92
吸水率(%)	1.02	1.81

*1 秩父小野田(株)中央研究所セメント・コンクリート研究所 (正会員)

*2 秩父小野田(株)中央研究所セメント・コンクリート研究所参事補、工博(正会員)

*3 秩父小野田(株)中央研究所セメント・コンクリート研究所

を行い、さらに2分間練り混ぜを行った。

(2) モルタル配合

モルタルの配合は、既報[1]の高流動コンクリート配合において、細骨材を鹿島産陸砂に、粗骨材を7号砕石に置き換えた配合とした。表-3にモルタルの配合を示す。なお、混和剤添加量は、図-1に示すJASS 15 M-103に準じて行った標準砂モルタルフロー試験結果から、各セメントのフロー値がほぼ最大かつ一定となる添加量とした。

(3) 蒸気養生条件

蒸気養生条件は、前養生時間を0時間および2時間とし、最高温度を40~90℃の範囲で変えて養生を行った。練り混ぜ、および前養生温度は20℃、昇温速度は18℃/hr、最高温度の保持時間は3時間、降温速度は5℃/hr、終了温度は20℃である。図-2に蒸気養生条件を示す。蒸気養生後は、温度20℃、湿度65%で気中養生を行った。

(4) 強度発現性

圧縮強度試験は、5×10cmの六角柱供試体を用いてJIS A1180に準じて行った。

(5) 水和性状の解析

蒸気養生中のペーストの水和解析を行うため、蒸気養生中の所定の時間、および材齢1日において試料を採取し、多量のアセトンに1日間浸漬して水和停止を行い、40℃で1時間乾燥した後粉砕し、水酸化カルシウム生成量の定量、およびカルシウムアルミネート水和物の同定に供した。水酸化カルシウム生成量は1000℃での減量から未水和セメントのlossを補正して未水和セメントに対する百分率で示した。水酸化カルシウムの定量は熱重量分析(TG)で、カルシウムアルミネート水和物の同定は示差走査熱量分析(DSC)およびX線回折により行った。

3. 実験結果

3.1 強度発現性

図-3に、前養生時間を2時間とし、最高温度を変化させた高流動モルタルの蒸気養生での圧縮強度を示す。高ビーライト系セメントを用いた場合、材齢1日における圧縮強度は、蒸気養生中の最高温度が高くなるにつれて大きくなり、40~80℃の範囲で10℃上昇につき3~4MPaとほぼ一定の割合で強度が増大した。しかし、材齢14日になると最高温度にかかわらずほぼ一定となり、45MPa前後の強度を示した。他方、普通セメントを用いた場合、最高温度50℃までは高ビーライト系セメントと同様に、材齢1日における圧縮強度は温度の上昇に伴い増大した。しかし、

表-3 モルタル配合

セメント 種別	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 添加量 (Cx%)
		W	C	S1*1	S2*2	
HF	35	170	486	888	842	1.35
N	35	170	486	886	840	2.50

*1:鹿島産陸砂, *2:両神産道路用7号砕石

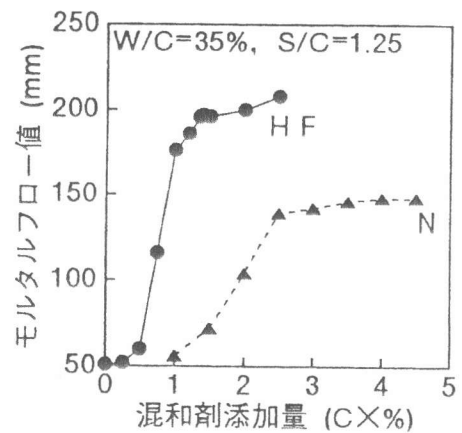


図-1 混和剤添加量とモルタルフロー値の関係

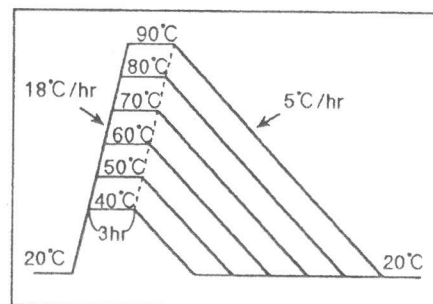


図-2 蒸気養生条件

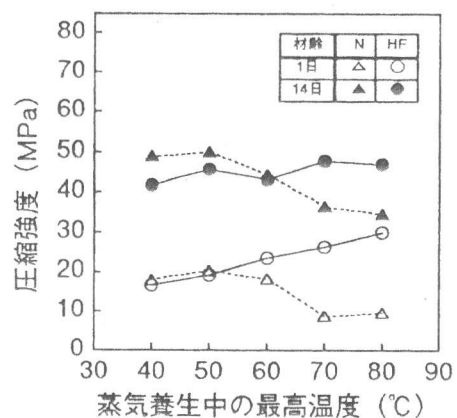


図-3 蒸気養生中の最高温度と圧縮強度の関係 (前養生2hr)

最高温度が50℃を超えると強度が低下し、70℃以上では最高温度にかかわらず10MPa程度の強度を示した。材齢14日においても同様の傾向が認められ、最高温度50℃までは高ビーライト系セメントより高い強度を得られたが、最高温度が50℃を超えると強度は低下し、ほぼ38MPa前後に収束する傾向を示した。

以上、蒸気養生中の高流動モルタルの強度発現に及ぼす最高温度の影響は、セメントの種類によって異なることが判明した。著者らは既報[1]において、最高温度を65℃と一定とした場合でも前養生時間が1時間以下では、高ビーライト系セメントと普通セメントとで蒸気養生下のモルタル強度が相違することを示した。このため、次にセメントの種類による蒸気養生での強度発現性の相違の原因を調べるため、前養生0時間における強度発現性に及ぼす最高温度の影響について検討を行った。

図-4に前養生0時間で、蒸気養生の最高温度を変化させたモルタルの圧縮強度と最高温度の関係を示す。高ビーライト系セメントは、図-3の前養生2時間の普通セメントに近い挙動を示した。すなわち、材齢1日および材齢14日ともに最高温度60~70℃を境に、強度発現性が若干低下する傾向が認められた。他方、普通セメントでは前養生2時間の結果の確認であり、最高温度60℃程度までは最高温度の上昇とともに強度が大きくなり、高ビーライト系セメントと同等の強度を得た。しかし、最高温度が60℃を超えると強度が著しく低下する傾向が得られた。

したがって、前養生0時間においては、高ビーライト系セメントおよび普通セメントとも、最高温度が70℃以上に高くなると、強度が低下する傾向が示された。しかし、図より明らかのように強度低下の割合はセメントによって異なり、高ビーライト系セメントでは蒸気養生中の最高温度が70℃以上でも、60℃以下とほぼ同程度の強度発現性を示すのに対し、普通セメントでは70℃以上では強度が著しく低下し、材齢1日で1~2MPa程度、材齢14日も25MPa程度の低い強度を示した。

以上の結果より、高ビーライト系セメントの蒸気養生下における強度発現性は普通セメントと異なることが分かった。この原因について検討するため、次に蒸気養生の前養生時間および最高温度を変えたセメントペーストの水和性状を、熱分析およびX線回折により調べた。

3. 2 蒸気養生におけるセメントの水和性状

(1) 水酸化カルシウム生成量

セメント硬化体の強度発現性は、主に C_3S 等のシリケート相の水和に依存するとされている。このため、蒸気養生を行ったペースト中の C_3S の水和を、水酸化カルシウム生成量から調べてみた。図-5に、高ビーライト系セメントの結果を示す。前養生0時間の場合、材齢1日の水酸化カルシウム生成量は、蒸気養生中の最高温度が60℃までは増加する傾向にあり、60℃以上の最高温度ではほぼ一定量となった。また、材齢14日では最高温度70℃までは水酸化カルシウム生成量は増大するが、その割合はかなり少なくなる傾向を示した。一方、前養生が2時間となると材齢1日における水酸化カルシ

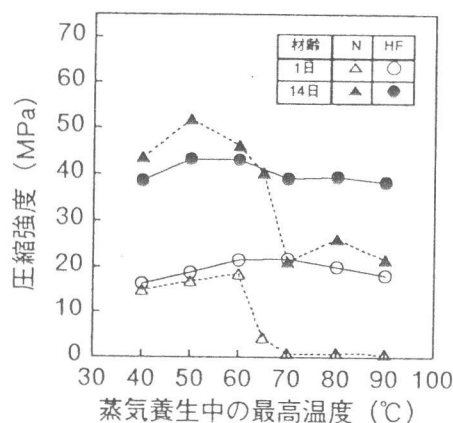


図-4 蒸気養生中の最高温度と圧縮強度の関係 (前養生0hr)

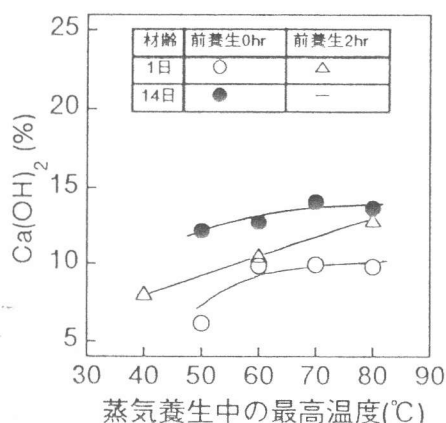


図-5 蒸気養生中の最高温度を変えた時の $Ca(OH)_2$ 生成量 (HF)

ウム生成量は、蒸気養生中の最高温度が高くなるのに伴い明らかに一定の割合で増大した。これらの結果と、図-3および図-4の強度試験結果を比較すると、高ビーライト系セメントを用いた高流動モルタルの強度発現性は、水酸化カルシウムの生成量の挙動とよく対応しているように考えられたため、次に強度と水酸化カルシウム生成量の関係について検討した。

図-6に、材齢1日のモルタル圧縮強度と水酸化カルシウム生成量を示す。前養生時間や最高温度により若干の差があるものの、水酸化カルシウム生成量が増加すると強度が増大する傾向を示し、ほぼ直線関係にあると言えた。図には標準水中養生の結果も示してあるが、蒸気養生の結果とよく対応していた。これらより、高ビーライト系セメントの蒸気養生における強度発現性は、シリケート相の水和から説明されるものと考えられる。

次に、普通セメントについても同様に水酸化カルシウム生成量と強度発現の関係について検討した。図-7に、前養生0時間における水酸化カルシウム生成量を示す。材齢1日における水酸化カルシウム生成量は、最高温度70℃で若干多い傾向にあるものの、ほぼ一定の値を示した。なお、この傾向は材齢14日においても変わらず、また材齢1日からの生成量の伸びは最高温度にかかわらずほぼ一定であった。

図-8に、材齢1日におけるモルタル圧縮強度と水酸化カルシウム生成量の関係を示す。前養生2時間においては、最高温度が60℃までは、モルタル圧縮強度と水酸化カルシウム生成量の関係は図-6に示した高ビーライト系セメントと同じ関係(図中の直線)を示すのが認められた。しかし、最高温度が80℃では水酸化カルシウム生成量と強度の関係が逸脱し、同一の水酸化カルシウム生成量での強度は高ビーライト系セメントより低下するのが判った。

この傾向は前養生0時間の場合も認められ、最高温度60℃までは高ビーライト系セメントと同様な関係を示すが、それ以上最高温度が増大すると、水酸化カルシウム生成量に関係なく著しく低い強度を示した。これらより、図-4における普通セメントの最高温度が70℃以上の著しい強度の低下と水酸化カルシウム生成量是对応しない結果となった。したがって、普通セメントを用いた場合の蒸気養生下における強度発現性、特に最高温度70℃以上での前養生0時間における強度の著しい低下は、シリケート相の水和から説明することは困難であると言える。

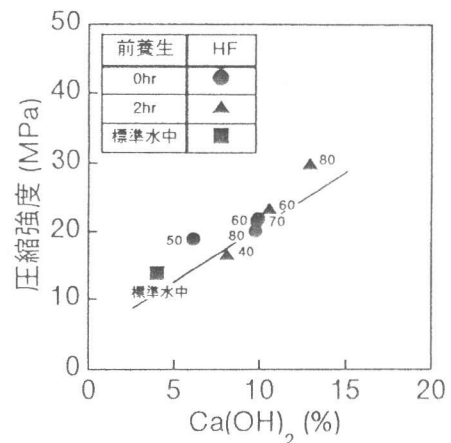


図-6 圧縮強度とCa(OH)₂生成量の関係 (HF,材齢1日)

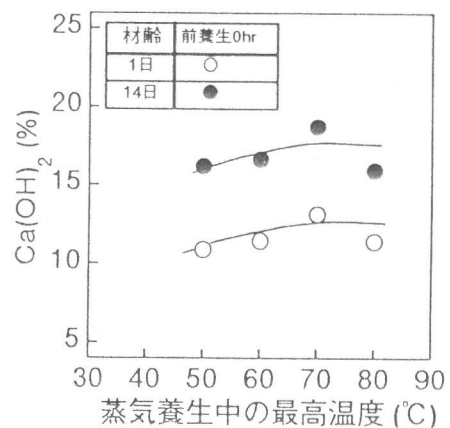


図-7 蒸気養生中の最高温度を変えた時のCa(OH)₂生成量 (N)

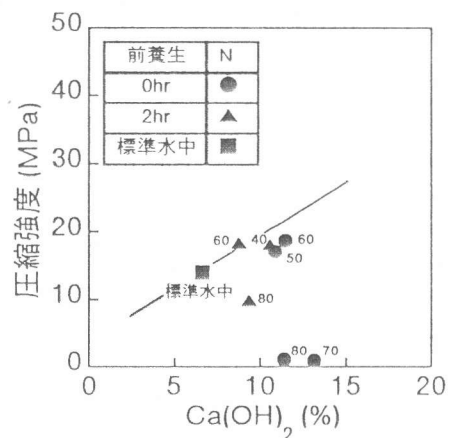


図-8 圧縮強度とCa(OH)₂生成量の関係 (N,材齢1日)

著者らは既報[1]にて、蒸気養生下での強度発現性に及ぼす前養生時間の影響について検討し、強度発現性とカルシウムアルミネート水和物の生成との間には、密接な関係があることを示した。このため、次に蒸気養生中のセメントペーストのアルミネートの水和性状について示差熱分析により検討した。

(2) 蒸気養生中のペーストのアルミネート水和物

図-9に、前養生を0時間とし最高温度を変えて蒸気養生中のペーストを、所定の時間で採取し水和停止を行った試料のDSC曲線を示す。普通セメントを用いたモルタルで良好な強度発現性を示した最高温度60℃の試料のDSC曲線と、著しい強度低下を示した70℃および80℃の試料のDSC曲線を比較すると、最高温度60℃においては、蒸気養生中の最高温度に達してから3時間(練り混ぜ後、5時間13分)でもせっこうが残留しており、アルミネート相の水和物としてはエトリンガイト(AFt)のみが認められた。最高温度70℃では、最高温度に達してから2時間(練り混ぜ後、4時間47分)でせっこうが消失し、降温開始から1時間後(練り混ぜ後、6時間47分)にはモノサルフェート(AFm)の生成が認められ、また約300℃にも吸熱ピークが生じた。最高温度80℃では、最高温度に達してから1時間(練り混ぜ後、4時間20分)でせっこうが消失し、同2時間後(練り混ぜ後、5時間20分)にはAFtが分解し、AFmのピークの他に、約300℃にも吸熱ピークが生じた。Ramachandranら[2]によれば、この約300℃の吸熱ピークは C_3AH_6 であり、この結果はScrivenerら[3]の結果とも一致した。なお、材齢1日では300℃における吸熱ピークは消失し、AFtとAFmのみが認められた。

高ビーライト系セメントでは最高温度80℃であっても、最高温度に達してから3時間後(練り混ぜ後、6時間20分)にせっこうの残留が認められ、またアルミネート相の水和によるAFtが認められたが、AFmの生成は認められなかった。

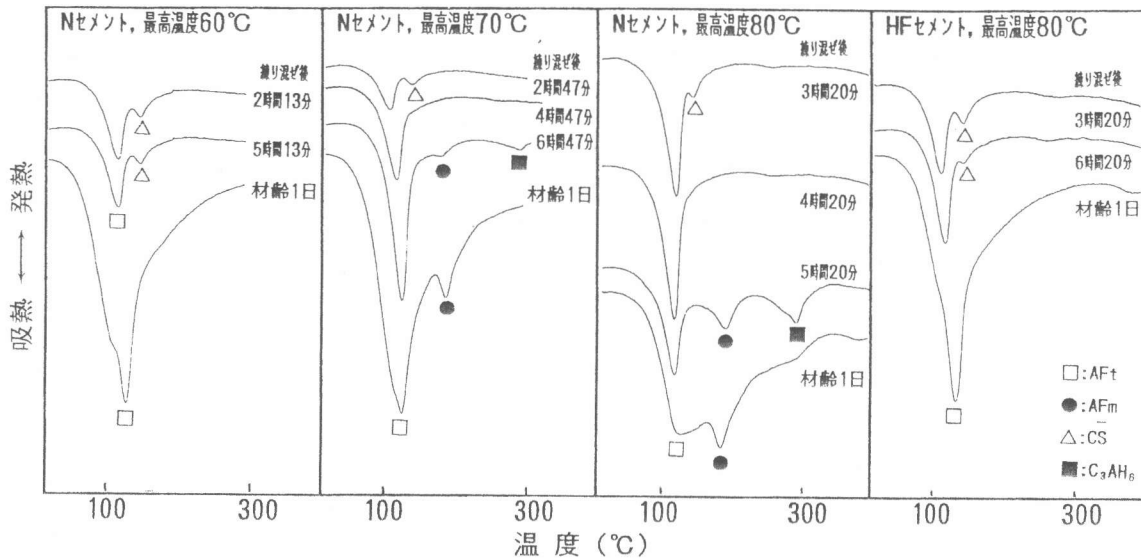


図-9 最高温度を変えて蒸気養生したセメントペーストのDSC曲線(前養生0時間)

本研究において、高ビーライト系セメントを用いたモルタルは、蒸気養生中の最高温度にかかわらず著しい強度の低下は起こらなかった。また、同一条件で養生したペーストには、AFtの生成のみが認められた。普通セメントを用いたモルタルは、著しい強度の低下がおきた条件下、すなわち最高温度70℃以上では、同一条件で養生したペーストにAFtからAFmへの転化が生じていることが認められた。さらに普通セメントの材齢1日におけるシリケート相の水和は、最高温度にかかわらずほぼ同程度であった。これらのことを考え合わせると、普通セメントの最高温度70℃以上の強度低下は、蒸気養生中のアルミネート相の水和性状の影響を受けているようである。

Teramotoら[4]は、蒸気養生下におけるセメントの水和について検討し、AFtからAFmへの転化が起こる際に体積変化が起こることを示している。本研究においてシリケート相の水和が、強度低下が起きなかった条件と大差ないにもかかわらず著しい強度の低下がおきた条件では、AFmの生成が認められていた。なお、AFtからAFmへの転化が認められなかった高ビーライト系セメントでは、強度発現はシリケート相の水和とよい相関が認められた。

以上の結果から、蒸気養生下におけるセメントの強度発現は、主に C_3S の水和による空隙の充填効果とアルミネート水和物のAFtからAFmへの転化に支配されるものと推論される。すなわち、高ビーライト系セメントのようにAFtからAFmへの転化が生じない場合には、 C_3S の水和により強度発現が支配される。一方、普通セメントのようにアルミネート水和物のAFtからAFmへの転化が起きる場合には、この効果が C_3S の水和より卓越し強度低下が生じるものと考えられる。

4. まとめ

蒸気養生中の最高温度域が強度発現性に与える影響について検討を行った。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 高ビーライト系セメントを用いたモルタルの蒸気養生強度は、最高温度の影響を受けにくく、最高温度60℃以上において前養生なしでも材齢1日で20MPa、材齢14日では40MPa程度の圧縮強度を得た。
- (2) 普通セメントを用いたモルタルは、70℃以上の最高温度では強度発現性が低下する傾向を示し、その低下率は前養生時間が短いとより顕著になった。
- (3) 高ビーライト系セメントを用いたモルタルの強度発現は、蒸気養生中のシリケート相の水和から説明された。一方、普通セメントを用いたモルタルの最高温度70℃以上での強度低下は、エトリンガイトのモノサルフェートへの転移に伴う構造的な変化が関与していることが示唆された。

[参考文献]

- 1) 名和豊春、江口 仁、大久保正弘、坂部 大：高ビーライト系ポルトランドセメントを用いたモルタル・コンクリートの流動性と蒸気養生下での強度発現性について、セメント・コンクリート論文集、No. 48、pp. 136-141、1994
- 2) Ramachandran, V. S. and Feldman, R. F. : Significance of Low Water-Solid Ratio and Temperature on the Physico-mechanical Characteristics of Hydrates of Tricalcium Aluminate, J. appl. Chem. Biotechnol., Vol. 23, pp. 625-633, 1973
- 3) Scrivener, K. L. and Wieker, W. : ADVANCES IN HYDRATION AT LOW, AMBIENT AND ELEVATED TEMPERATURE, 9th Int. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, pp. 449-482, 1992
- 4) Teramoto, H. and Kawada, N. : Heat of Hydration of Portland Cement during Steam Curing under Atmospheric Pressure, Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem. PART III PROPERTIES OF CEMENT PASTE AND CONCRETE, Vol. 3, pp. 486-502, 1968