

論文 早強性混和材を使用したコンクリートの強度発現メカニズム

佐藤 誠^{*1}・米田 正彦^{*2}・秋山 充良^{*3}・鈴木 基行^{*4}

要旨：早強性混和材を使用したコンクリートの、強度発現メカニズムを検討した。細孔径分布に関する検討では、初期の同一材齢で比較すると、混和材の添加量とともに全細孔量は増大するものの、強度発現に関わる毛細管空隙量は、逆に減少していることが明らかになった。また、同一材齢で比較した場合、結合水量が混和材の量とともに増加していることが判明した。これらの現象は、ともに水和の促進と、エトリンガイトの生成を示すと考えられることから、混和材中の、生石灰の反応熱によるセメント水和の促進と、硫酸イオンの働きによる、エトリンガイトの生成が初期強度発現の要因であると推定される。

キーワード：早強性混和材，強度発現，細孔径分布，結合水量，エトリンガイト

1. はじめに

現在、コンクリート製品の大部分は、打設後蒸気養生を行って初期強度発現を促進し、早期に脱型して出荷されている。しかし、蒸気養生は過酷な温度環境下でセメントの水和を促進させるため、長期強度の低下、耐久性の低下、エネルギーの浪費など、さまざまな問題が生じる。

そのため、蒸気養生を必要としない強度発現特性を持つコンクリートが望まれるところであるが、早強セメントコンクリートは発熱量、自己収縮が大きく、ひび割れ抵抗性に劣るため、使用の場が限定されてしまう。

そこで、筆者らは膨張性を持ち、早強セメントの持つ欠点を解消できるような早強性混和材に着目した。これまでに、この混和材を用いたコンクリートの強度発現特性に関する研究を行い、常温で十分に蒸気養生の代替となることを示した¹⁾。

本研究では、この早強性混和材を用いたコンクリートの強度発現メカニズムの解明を目的として、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の定量や、細孔径分布、結合水量の測定を行い考察した。

2. 実験の概要

2.1 使用材料

セメントには、普通ポルトランドセメントを使用した。細骨材(S)には、岩手県米里産の5mm以下砕砂(比重：2.75，F.M.：2.94)を、粗骨材(G)には、岩手県米里産の最大粗骨材寸法20mm(比重：2.84)の砕石を使用した。減水剤には、ナフタレインスルホン酸系の高性能減水剤を使用し、AE剤も併用した。練混ぜ水には、水道水を使用した。早強性混和材は、CaOを主成分とし、水和に伴って膨張性を示す。その化学成分の試験結果を表-1に示す。

表 - 1 混和材の化学成分及び比表面積

Ig .loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	R ₂ O (%)	Cl (%)	比表面積 (cm ² /g)
0.48	1.5	0.81	0.4	89.7	1.2	6.1	0.67	0.001	5100

*1 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 (株)前田先端技術研究所 事業グループ

*3 東北大学大学院講師 工学研究科土木工学専攻 博(工) (正会員)

*4 東北大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻 工博 (正会員)

表 - 2 コンクリートの示方配合

配合名	水セメント比 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m ³)				
					水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	混和材 A
PS,PA	47	6.0	5.0	47.7	150	323	907	1024	0
AA10	47	8.0	5.8	47.5	150	323	898	1024	10
AA20	47	7.0	5.6	47.2	150	323	889	1024	20
AA35	47	9.5	5.5	46.9	150	323	876	1024	35

2.2 供試体の作製及び養生方法

コンクリートの練混ぜには、表 - 2 の配合(設計基準強度 30MPa:配合名 PS または PA をベース配合とした)を用い、混和材の強度発現に及ぼす添加量の影響を探るため、添加量を 10, 20, 35kg/m³ と変化させ、細骨材と容積置換して使用した。

コンクリートの練り混ぜは、20 - 80%R.H.の恒温室で行い、容量 50l の強制練りパン型ミキサを用いて、空練り 1 分、本練り 3 分でコンクリートを調製した。調製直後にスランプ(目標範囲 8.0 ± 2.5cm)及び空気量(目標範囲 5.5 ± 1.0%)を測定した後、10 × 20cm の鋼製型枠に振動締固めで打設、成形した。

その後、表 - 3 に従い、早強性混和材を添加したコンクリート(配合名: AA10, 20, 35)及び無添加のコンクリート(配合名: PA)は、成形から翌日(24 時間)まで 20 - 80%R.H.に静置して試験用供試体とした。また、混和材無添加のコンクリート(配合名: PS)については、蒸気養生(前置き 3 時間 20 /h 昇温 65 - 3 時間保持、自然徐冷)にも供し、24 時間で脱型して供試体を作製した。

24 時間(材齢 1 日)で脱型した供試体は、いずれも 20 - 80~90%R.H.の湿空室に移し、所定の材齢まで湿空養生した。また、若材齢(24 時間以前)での強度測定に使用した供試体は、20 - 80%R.H.湿空室に所定の時間材齢まで静置して供試体とした。

2.3 試験内容

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、10 × 20cm の供試体を使用し、24 時間以前の時間材齢強度及び材齢 1 日以

表 - 3 養生パラメータ

略称	混和材	蒸気養生
PS	0kg	あり
PA	0kg	なし
AA10	10kg	なし
AA20	20kg	なし
AA35	35kg	なし

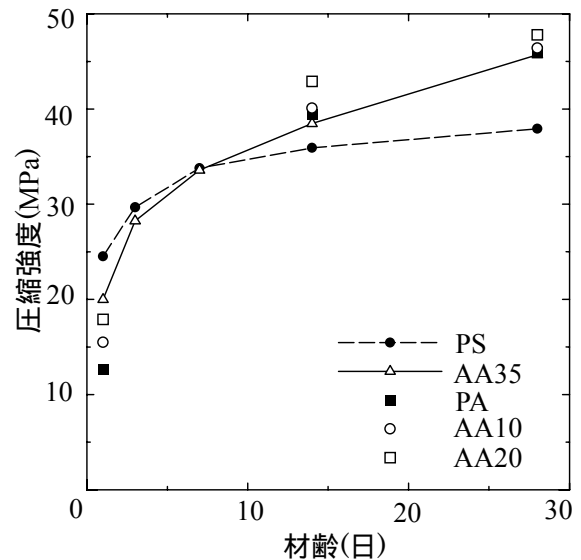


図 - 1 材齢 1 日以降の圧縮強度発現

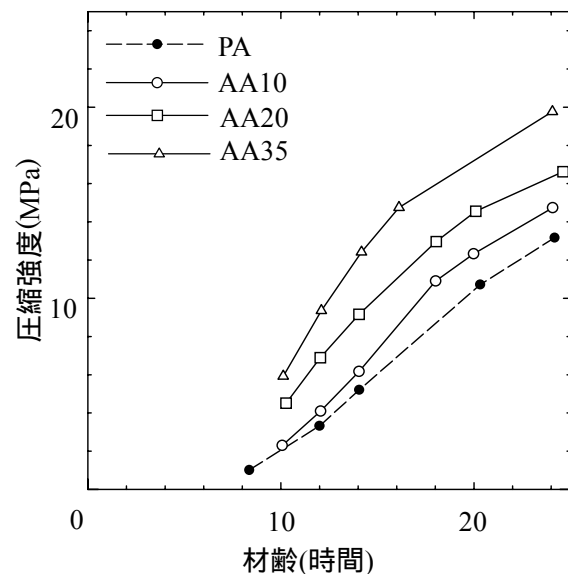


図 - 2 材齢初期の強度発現

降の強度とともに JIS A1108 に準じて行った。時間材齢強度の測定は 5~6 材齢を選定し、各 2 本の供試体で、材齢 1 日以降の強度の測定は材齢 1 日(脱型時)、3 日、7 日、14 日、28 日で行い、各 3 本の供試体で試験した。

(2) 細孔径分布の測定

材齢 18 時間、24 時間、14 日で、圧縮強度試験を行った供試体を粗砕してモルタル部分を採取、アセトンに浸漬して水和を停止後、D-dry で乾燥し、水銀圧入式ポロシメータで細孔径分布を測定した。

(3) 水酸化カルシウム定量と結合水量測定

材齢 12、18、24 時間、14 日で圧縮強度試験を行った供試体を粗砕してモルタル部分を採取、アセトンに 1 時間浸漬して水和を停止させ、40℃ で乾燥後、シリカゲルデシケータに保存して試料とした。これを試験直前に微粉碎して TG-DTA 試験により水酸化カルシウム定量、及び結合水量の測定を行った。試験は窒素雰囲気で行い、昇温速度は 10℃/分、最高温度は 1000℃ で試験を行った。結合水量は室温から 600℃ までの減量で定義した。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度の発現特性

図 - 1 に材齢 1 日から 28 日までの圧縮強度測定結果を示す。この試験は、都合上 PA、AA10、および AA20 の材齢 3 日、7 日の試験を行っていない。気中養生のみで作製した AA35 の強度は、材齢 1 日では蒸気養生を行った PS に比べて低いものの、材齢 7 日以降では PS より高くなっており、良好な強度発現をしていることがわかる。

図 - 2 には PA と AA シリーズの 24 時間までの初期材齢の強度発現を測定したものを示す。強度を発現する材齢は、どの配合もほぼ同一であるが、混和材の使用量が多くなるにつれて強度の増進が速くなることがわかる。また、通常コンクリートの脱型に必要な強度は 10MPa とされる²⁾が、単位量が 20kg 以上になると、材齢

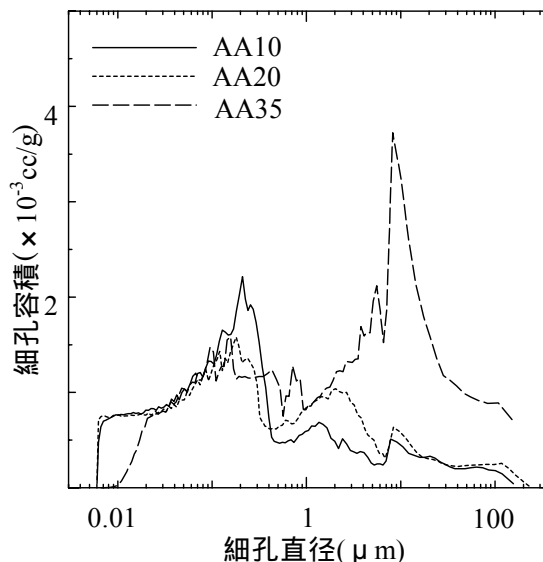


図 - 3 細孔径分布(材齢 18 時間)

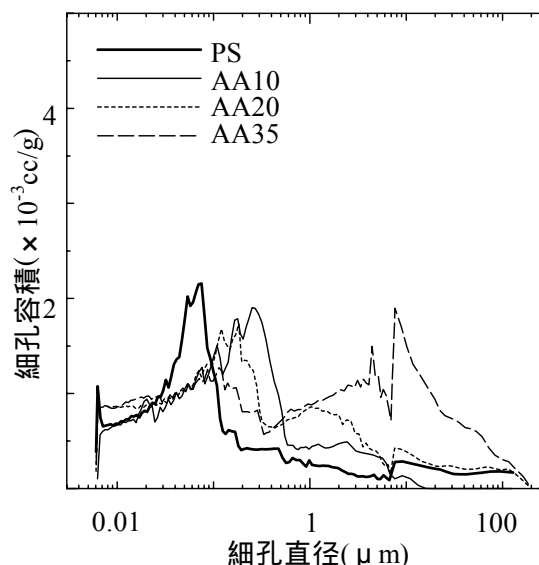


図 - 4 細孔径分布(材齢 24 時間)

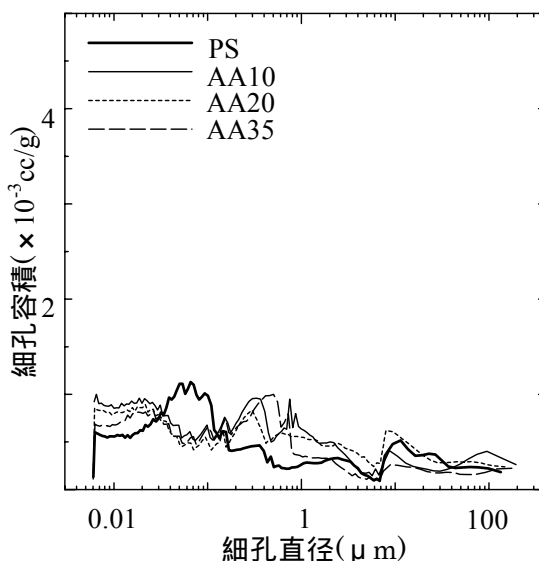


図 - 5 細孔径分布(材齢 14 日)

約 16 時間以内で脱型に必要な強度を発現している。

3.2 細孔径分布

図 - 3~5 にそれぞれ材齢 18 時間, 24 時間, 14 日における各配合の細孔径分布測定結果を示す。材齢 18 時間の PS は, 蒸気養生中のため測定していない。

図 - 3 から, 材齢 18 時間では, AA シリーズ内でも, 混和材の添加量によって細孔径分布が異なり, 添加量が多いほど, 直径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔が多くなっていることがわかる。この傾向は材齢 24 時間でも同様であることが図 - 4 よりわかる。また, 図 - 4 から, AA シリーズは PS と比較しても直径 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔が多くなっていることもみとれる。

これは混和材の膨張作用に起因していると考えられる。しかし, 膨張材を加えることによって空隙が増加するという報告³⁾はあるが, この報告では, 空隙の増加は直径 $1\mu\text{m}$ 程度以下の細孔で特に顕著であるとしており, 本実験とは異なった結果となっている。この点については, 膨張材の成分, 空隙形成の要因, 強度への影響などの観点から, さらなる検討が必要である。

それに対し, 毛細管空隙に相当する大きさの細孔($0.05\sim 2\mu\text{m}$)は, 混和材の添加量が多くなるほど減少している。これは, 後述する生石灰の反応による水和の促進で, 水和物の生成量が増加したことが, 一つの理由として考えられる。また, 混和材を使用したコンクリートでは, 混和材由来の硫酸イオンの働きによってエトリンガイトが生成していると考えられる。セメントに無水石膏を混和することによって, エトリンガイトが生成し, $0.075\sim 0.75\mu\text{m}$ の空隙が著しく減少するという報告⁴⁾があることから, 本実験でも, エトリンガイトが生成することによって, 毛細管空隙が減少していると考えられる。

材齢 14 日になると, AA 配合は $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の比較的粗大な細孔が PS 配合と比較すると多いものの, AA シリーズ内の配合間の差は小さくなっていることがわかる。

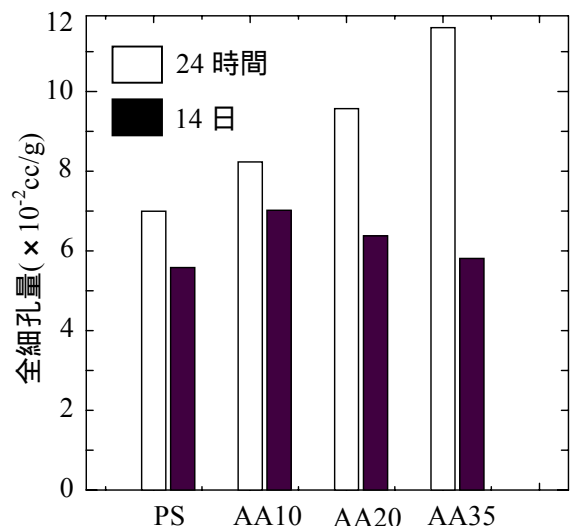


図 - 6 全細孔量

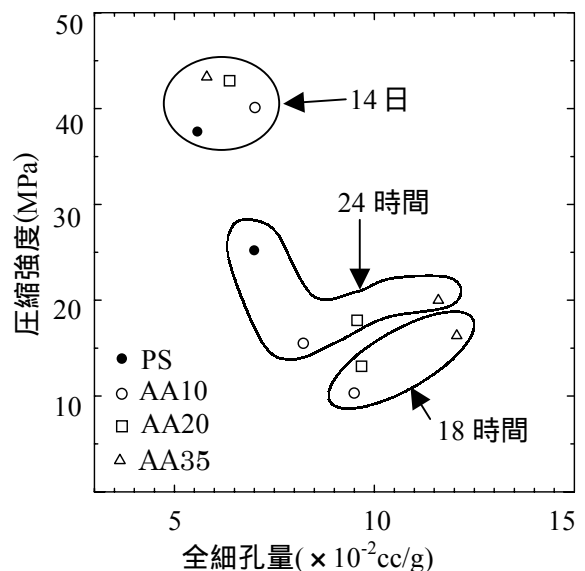


図 - 7 全細孔量と圧縮強度の関係

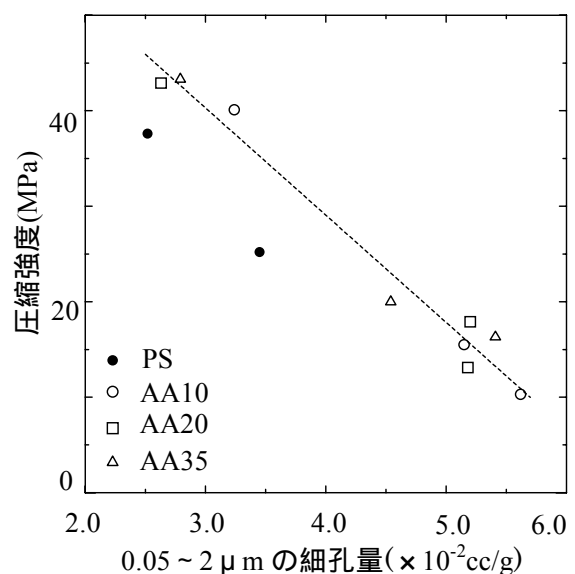


図 - 8 0.05 ~ 2 μm の細孔量と圧縮強度

3.3 細孔径分布と圧縮強度の関係

図-6に各配合の材齢24時間と14日における全細孔量を示す。材齢24時間では混和材が多いほど全細孔量が増加しているのに対し、14日ではあまり差がないことがわかる。

一般的に、コンクリート中の全細孔量と圧縮強度の間には、負の相関があることが知られている。表-2に示したように、今回の配合は混和材を細骨材と置換した以外は同一の配合を採用しているが、図-6の結果に、図-2の結果を併せて考えると、材齢24時間においては、全細孔量が多いほど圧縮強度が高いことになり、むしろ正の相関を示していることになる。

図-7に全細孔量と圧縮強度の関係を、全材齢についてプロットしたものを示す。同一配合内では材齢の経過とともに細孔量が減少し、強度が増加しているのので、細孔量と強度に負の相関は見られるものの、その関係は混和材の添加量ごとに異なっている。従って、全細孔量と圧縮強度の間に一定の関係はみられない。

図-8は毛細管空隙に相当する $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の細孔量と圧縮強度の関係を、全ての配合・材齢について示した。毛細管空隙量と圧縮強度の間にはよい相関があることが知られている⁵⁾。

結果は混和材を用いたコンクリートでも、この大きさの細孔と圧縮強度は良い相関を持ち、配合や材齢に依存しないことを示しており、これまでの説を裏付ける結果となっている。なお、図-8の近似直線ではPSが含まれていないが、これは蒸気養生を行ったコンクリートの場合、常温養生した場合とは細孔量と圧縮強度の関係が異なるという報告⁶⁾があることから除外してある。

以上のことから、細孔構造の観点からは、混和材の膨張作用によって全細孔量は増大するものの、その増分は主に圧縮強度に影響を与えにくい粗大な細孔であり、圧縮強度に関わる毛細管空隙は逆に減少し、強度の発現に貢献していることがわかる。

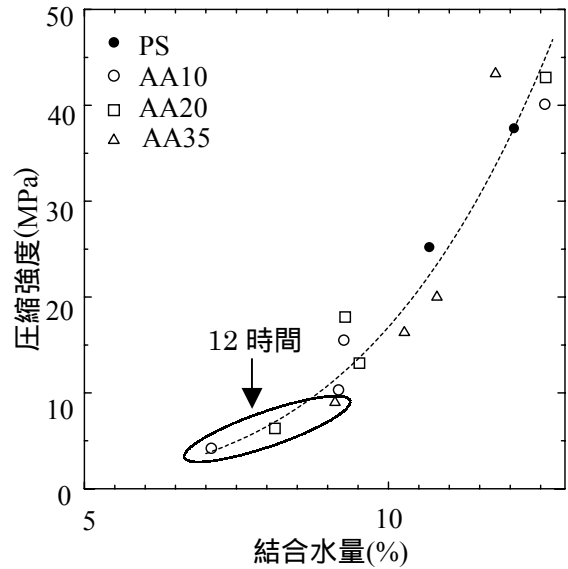


図-9 結合水量と圧縮強度の関係

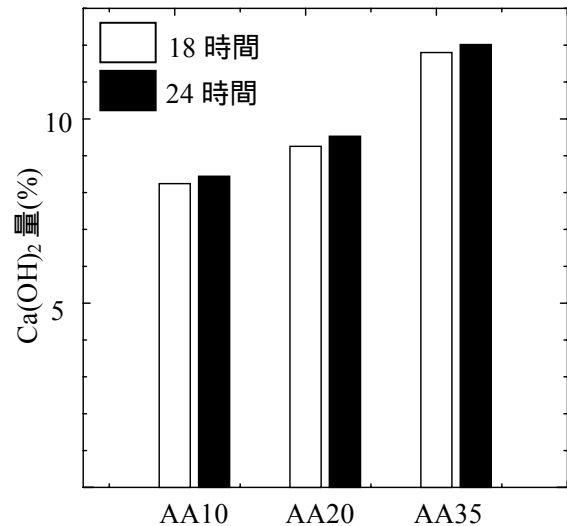


図-10 初期材齢のCa(OH)₂量

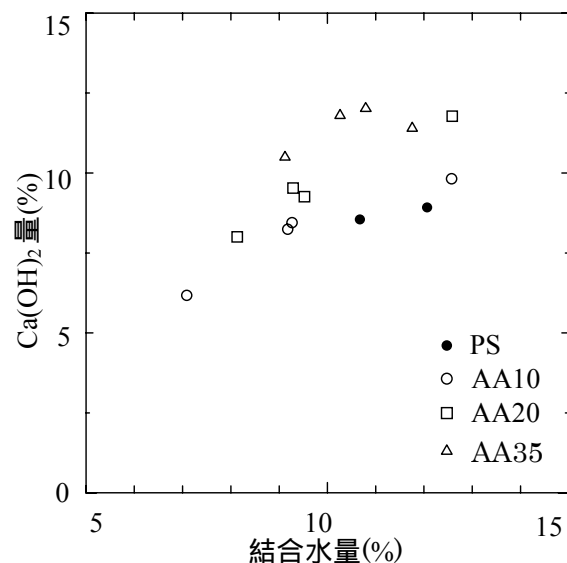


図-11 結合水量とCa(OH)₂量の関係

3.4 結合水量と水酸化カルシウム量

図-9には、結合水量と圧縮強度の関係を、全ての材齢・配合についてプロットしたものを示す。材齢・配合にかかわらず、結合水量と圧縮強度の間には一定の相関があることがわかる。

また、図中に材齢12時間の例で示したように、同一材齢で比較すると、混和材量が多いほど結合水量が増加し、圧縮強度も高くなっている。結合水量の増加は、後述する生石灰の反応によって、コンクリートの水和が促進され、水和生成物が増加したことから、硫酸イオンの働きによって、水和物内に多量の水を取り入れるエトリンガイトが生成されたためと考えられる。

図-10には、各配合の材齢18、24時間における、水酸化カルシウムの定量結果を示す。どちらの材齢でも、混和材の増加とともに水酸化カルシウム量も増加している。

生成源としては2つ考えられ、セメントの反応による生成量が、水和の促進により増加した分と、混和材中の生石灰の水和反応によって生成された分があるものと推測される。

図-11には結合水量と水酸化カルシウム量の関係を、全材齢・配合について示した。結合水量が同程度の場合、水酸化カルシウムがセメントの水和から発生したもののみであれば、結合水量が同一のとき、水酸化カルシウム量も同一になるはずである。しかし、実際は混和材量が多くなると、結合水量が同程度でも水酸化カルシウム量が多くなっていることがわかる。従って、図-10に示すような混和材量の増加とともに水酸化カルシウム量の増加は、セメントの水和によって生成された分だけでなく、混和材中の生石灰の反応による分も存在する。

生石灰は、水和反応の際に多量の熱を発生するが、単独では反応は早期に終了する。しかし、石膏と共存する場合には、生石灰の反応は遅延され、長時間にわたって継続する⁷⁾。一般的にセメントの反応は高温で促進されるので、生石灰の反応熱によりセメントの水和反応が促進され、結合水量が増加しているものと考えられる。

4. まとめ

早強性混和材を使用したコンクリートの強度発現メカニズムに関し、次のような知見を得た。

- (1) 混和材を単位量で20kg以上用いることにより、十分に蒸気養生が不要となるような初期の強度発現特性を示した。
- (2) 強度発現が促進される理由は、水和が促進されていることと、強度を支配する毛細管空隙が減少していることであると考えられる。
- (3) 生石灰の発熱反応と、エトリンガイトの生成が、水和の促進と毛細管空隙の減少をもたらしていると考えられる。

参考文献

- 1) 佐藤 誠ほか：早強性混和材を用いたコンクリートの強度発現特性，土木学会第56回年次学術講演会講演概要集，部門V，CD-ROM，2001.10
- 2) 河野 俊夫，米田 正彦：蒸気養生のいらぬ超早強性コンクリートの開発，セメント・コンクリート，No.616，pp.34-40，1998.6
- 3) 盛岡 実，萩原 宏俊，坂井 悦郎，大門 正機：膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.169-174，1998.7
- 4) 松永 嘉久，渡辺 芳春，中川 晃次，坂井 悦郎：エトリンガイト系混和材料の作用と多孔性制御，石膏と石灰，No.240，pp.324-330，1992.9
- 5) P. Kumar Mehta，Pauro J. Monterio(田澤 榮一，佐伯 昇監訳)：コンクリート工学 微視構造と材料特性，技報堂出版，1998
- 6) 坂部 大，名和 豊春，田中 洋一，大久保 正弘：初期高温養生したセメント硬化体の強度発現と微細構造に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.501-506，1996.7
- 7) 山崎 之典，上赤 日出人，小林 三郎，広瀬 哲：膨張セメントの水和及び膨張機構，セメント技術年報，No.34，pp.93-97，1980.12