論文　水酸化カルシウム微粉末を添加したコンクリートの強度発現に及ぼす蒸気養生条件の影響

新見　龍男[*1]・加藤　弘義[*2]・茶林　敬司[*3]・土井　宏行[*3]

要旨：コンクリート製品工場における工程の短縮およびコストの低減を目的として，凝結促進効果のある水酸化カルシウム微粉末（以下，$Ca(OH)_2$微粉末）を添加したコンクリートを作製し蒸気養生を行い，水酸化カルシウム微粉末の添加および養生条件がコンクリートの強度発現に及ぼす影響について実験的に検討を行った。その結果，$Ca(OH)_2$微粉末を添加することにより初期強度が増加し，最高温度が 80℃の条件では養生時間を短縮しても 24 時間脱型と同程度の強度が得られた。

キーワード：$Ca(OH)_2$微粉末，凝結促進，蒸気養生，前置時間，最高温度，二次養生

1. はじめに

コンクリート製品工場では型枠の回転率の向上と製品の早期出荷を図ることを目的とした促進養生として，一般に常圧蒸気養生が採用されている。常圧蒸気養生を行う場合，コンクリートの品質に悪影響を及ぼさないために養生条件に十分な配慮が必要であり，そのために型枠の回転は 1 日 1 サイクルが限度である[1)]。しかし，近年，コンクリートの早期強度を高め早期脱型を行うことによる型枠の回転率の向上，養生期間の短縮，早期出荷など工程の短縮およびコストの低減を目的とした硬化促進剤の研究が種々行われている[1), 2)]。

一方，筆者らは，微粉砕された$Ca(OH)_2$は，セメント硬化体の凝結を促進させる効果があることを報告しており[3)，4)]，$Ca(OH)_2$微粉末を添加したコンクリートに蒸気養生を行うことによる早期強度の増加，養生時間の短縮が期待できると考えられる。そこで本研究では，$Ca(OH)_2$微粉末の添加および養生条件がコンクリートの強度発現に及ぼす影響について実験的に検討を行った。

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（以下，OPC）を使用した。セメントの化学成分を**表－1** に示す。なお，密度は 3.16g/cm^3，ブレーン比表面積は 3160cm^2/gであった。

微粉砕$Ca(OH)_2$は，純度 99.4%の$Ca(OH)_2$とイオン交換水を$Ca(OH)_2$固形分濃度が 20.0 質量%濃度となるように混合し，湿式粉砕機により平均粒径 0.25μmになるまで粉砕した。粉砕後のスラリーに，$Ca(OH)_2$固形分に対して 7.0 質量%のポリカルボン酸エーテル系高性能AE減水剤を添加した。平均粒径は，レーザー散乱・回折式粒度分析計で測定した結果より算出した。

細骨材は，海砂（表乾密度：2.56 g/cm^3，粗粒率： 2.96）と丘砂（表乾密度：2.61g/ cm^3，粗粒率：1.29）の混合砂（表乾密度：2.57 g/ cm^3，粗粒率： 2.71）を使用し，混合割合は，体積比で海砂：丘砂＝75：25 とした。

表－1　普通ポルトランドセメントの化学成分

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
20.9	5.7	3.1	63.9	0.23	0.41	2.0

mass%

*1 (株)トクヤマ　セメント開発グループ　(正会員)
*2 (株)トクヤマ　セメント開発グループ　博(工)　(正会員)
*3(株)トクヤマ　セメント開発グループ

表－2　コンクリートの配合

配合名	W/C（%）	kg/m^3					
		水	セメント	細骨材	粗骨材	$Ca(OH)_2$ 微粉末	高性能 AE 減水剤
OPC0%	45	160	356	870	995	0	Cx1.23%
OPC2%				861		8	Cx1.05%
OPC4%				851		16	Cx0.60%

粗骨材は，硬質砂岩砕石（最大寸法：20mm，表乾密度：2.70g/cm^3，粗粒率：6.79，実績率：60.5%）を使用した。

混和剤は，ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。練混ぜ水は，コンクリートには上水道水を，ペーストには純水を使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 コンクリート試験

(1) 配合

コンクリート供試体の配合条件を**表－2** に示す。W/C=45%，スランプ 12±1.5cm，空気量を 2.5±0.5%，練上がり温度 20℃±1℃とし，$Ca(OH)_2$微粉末はセメント質量の 0, 2 および 4%となるように外割で添加した（以下，OPC0%，OPC2%，OPC4%）。

表－3　蒸気養生条件

No.	前置時間（hr）	昇温速度（℃/hr）	最高温度（℃）	保持時間（hr）	降温速度（℃/hr）	脱型時間（hr）	二次養生
a-1	1	45	65	4	4.5	24	気中
a-2	1	45	65	2	4.5	6	気中 水中
b-1	1	60	80	2	4.5	24	気中
b-2	1	60	80	2	4.5	6	気中 水中
b-4	0	60	80	2	－	3	気中
b-3	1	60	80	2	－	4	気中
b-5	2	60	80	2	－	5	気中

表－4　ペーストの配合

配合名	W/C（%）	kg/m^3			
		水	セメント	$Ca(OH)_2$ 微粉末	高性能 AE 減水剤
OPC0%	45	582	1305	0	C×0.3%
OPC4%		574	1275	51	－

(2) 蒸気養生条件

表－3 に蒸気養生条件を示す。基本となる蒸気養生条件は，前置時間を 1 時間とし，1 時間で最高温度 65℃および 80℃まで上昇し，所定の保持時間経過後，24 時間で脱型した。また，養生時間の短縮を目的として，各々の温度で 2 時間保持したあと降温 2 時間で脱型する 6 時間養生，80℃の条件では降温 0 時間で脱型する 4 時間養生も行った。なお，最高温度 80℃の降温時間 0 時間の条件について前置時間の影響をみる目的で前置 0 時間および 2 時間で蒸気養生を行った。

蒸気養生後の二次養生は，温度 20℃，湿度 65%で気中養生を行い，一部配合で材齢 1 日から 28 日まで水中養生を行った。

(3) コンクリートの圧縮強度

φ10×20cm の円柱供試体を作製し，JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し，脱型直後，材齢 1，7，14，28 日の圧縮強

度を測定した。

2.2.2 ペースト試験

(1) 配合

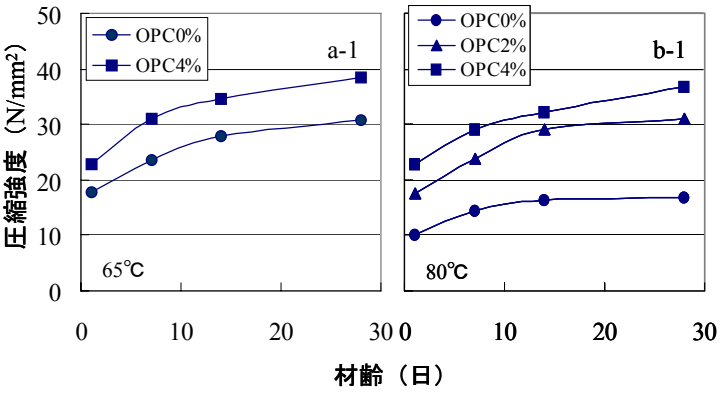
ペーストの配合条件を**表－4** に示す。ペーストにおいては，$Ca(OH)_2$微粉末は外割でセメント質量の 0，4%として添加した。比較用のOPC0%には，$Ca(OH)_2$微粉末スラリーに添加されているポリカルボン酸系高性能AE減水剤をOPC4%と同量添加した。また，供試体のサイズは 2×2×2cmとし試験に供した。

(2) 蒸気養生条件

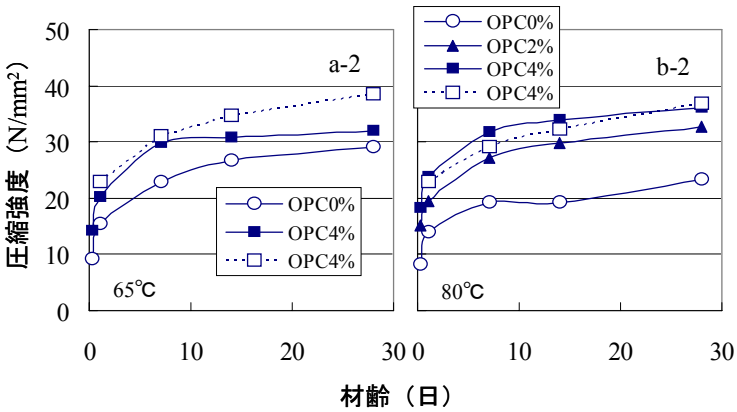
蒸気養生は，コンクリート試験と同様の条件で行った。

(3) ペースト硬化体の分析試験

脱型直後，材齢 1，7，14，28 日の供試体を用いて分析試験を行った。所定の材齢経過後，試料を採取，粉砕して多量のアセトンに 24 時間浸し水和停止を行い，24 時間真空乾燥した後，示差熱熱質量分析により結合水量の定量を，XRDにより硬化体内部の組成を観察した。結合水量は, 105℃から 1000℃の質量減量値より，あらかじめ添加する$Ca(OH)_2$微粉末による減量分を差し引いて求めた。



図－1　条件 a-1, b-1 における強度試験結果



図－2　6 時間養生における圧縮強度

3. 結果と考察

3.1 コンクリート試験

3.1.1 水酸化カルシウム微粉末の影響

基本となる養生条件において$Ca(OH)_2$微粉末の添加の影響を検討した。

図－1 に，蒸気養生条件a-1 およびb-1 における圧縮強度試験結果を示す。いずれの養生条件においても，$Ca(OH)_2$微粉末を添加することにより初期強度は高くなり，b-1 では添加量が増えるごとに初期強度も高くなった。

条件a-1 とb-1 で比較した場合，最高温度が高く保持時間が短い条件b-1 で初期強度において$Ca(OH)_2$添加の影響が明確に見られ，脱型時でOPC4%はOPC0%のおよそ 2 倍の強度が確認された。OPC0%はその後の強度発現も悪く，材齢 28 日においても 7N/mm^{2}程度しか増加しなかったが，OPC4%は条件a-1 における同配合のコンクリートと同程度の強度が得られた。

C_3Sの水和速度は注水後 2～3 時間後までは核生成が十分でないために温度には影響せず，一旦形成されると温度に応じて急激に水和が進行する[5]とされている。OPC0%ではa-1，b-1 共に前置時間が 1 時間であるため，温度上昇がC_3Sの水和促進に繋がらなかったと考えられる。$Ca(OH)_2$微粉末を添加することでC_3Sの水和が促進されることは既報で述べており[3]，そのために$Ca(OH)_2$微粉末を添加するとOPC0%よりも強度発現性が得られたと考えられる。

3.1.2 脱型時間の影響

図－2 に，蒸気養生条件a-2 およびb-2 におけ

る圧縮強度試験結果を示す。いずれ養生条件においても，$Ca(OH)_2$微粉末添加量が高いほど初期強度が高くなり，条件b-2 においてはOPC2%でOPC0%の 2 倍近くの強度が得られた。条件a-1およびb-1 と同様に，$Ca(OH)_2$微粉末による初期強度の増進効果が確認された。

材齢 1 日以降は，条件a-2 では，蒸気養生時間を短くすることにより，いずれの配合でもa-1に比べて強度が低下する傾向にあった。しかし，条件b-2 においては蒸気養生条件の短縮が強度低下につながらず，$Ca(OH)_2$微粉末を添加した系では，材齢 28 日において条件b-1 と同程度の強度が得られた。また，養生条件b-2 において最高温度で保持後，冷却せずに脱型を行った場合（図－3，条件b-3）においても，OPC4%は条件b-1 およびb-2 より 1 割程度低くなるものの高い強度発現性を示した。OPC0%は強度発現が見られず，材齢 28 日においても圧縮強度はわずか10N/mm^{2}程度だった。

以上のように，最高温度が 65℃の条件では，いずれの配合でも早期脱型により長期材齢における強度増進が低下する傾向にあったが，80℃の条件ではその影響が見られなかった。これは昇温速度や最高温度の違いにより，脱型時における水和の進行状態が異なっており，水和性状の違いが長期の強度増進に影響を及ぼしたものと推定されるが，今後詳細な検討が必要である。

3.1.3 前置時間の影響

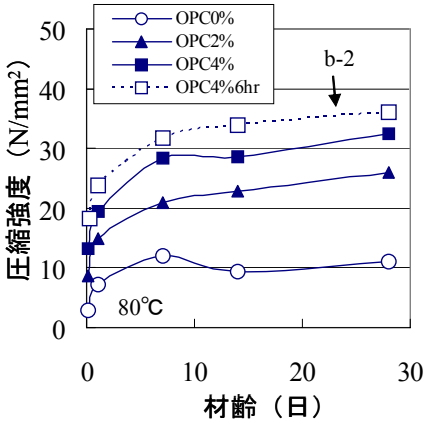
蒸気養生条件b-3 におけるOPC4%に対して，前置時間を変化させた系について検討を行った（図－4）。その結果，前置時間を設けない場合（b-4）は脱型直後の強度は低く強度増進もやや鈍いがある程度の強度発現性を有し，前置時間を 2 時間とした場合（b-5）は，材齢 28 日においても 1 割程度高い強度が得られた。また，脱型直後におけるb-3 の強度はb-5 の強度とほぼ同等であった。このことから，水和反応を促進させる効果を有する$Ca(OH)_2$微粉末を 4%添加した場合でも，強度を発現させるためには前置時間は 1 時間程度必要であると考えられる。

3.1.4 二次養生の影響

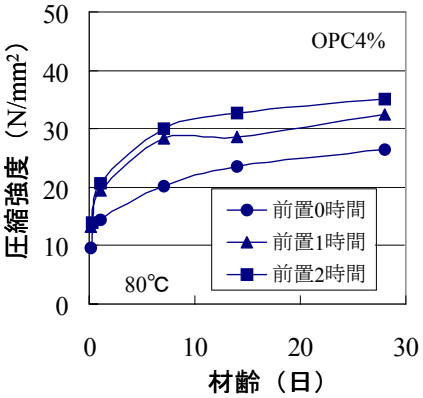
養生条件 a-2，b-2 について，二次養生として材齢 1 日から水中養生を行った（図－5）。

条件 a-2 では，水中養生を開始後の強度増進が大きく，気中養生と異なり材齢 7 日以降も強度の伸びが確認された。OPC4%は OPC0%と比較して長期的な強度増進がやや低いものの，材齢 28 日強度は OPC0%と同程度であった。

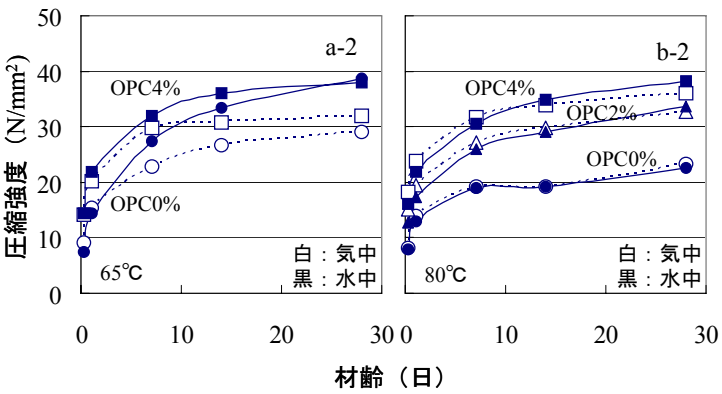
b-2 では，$Ca(OH)_2$微粉末添加の有無に関わら



図－3　4 時間養生における圧縮強度



図－4　前置時間と圧縮強度の関係

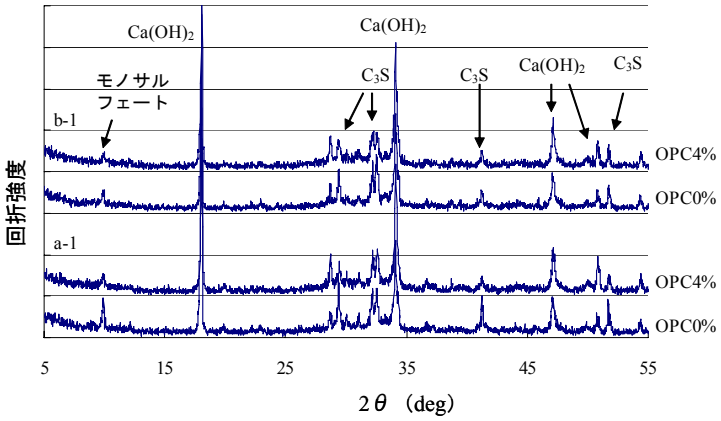


図－5　二次養生と圧縮強度の関係

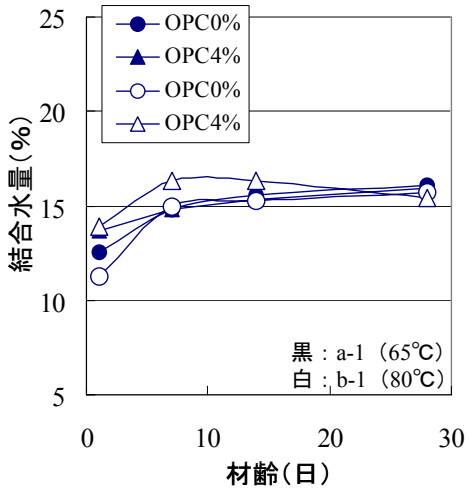
ず，水中養生を行った場合の強度増加は気中養生と比較してわずか1 割未満であり，水中養生の影響が見られなかった。

3.2 ペースト分析試験

図－6 に，条件a-1，b-1 で蒸気養生を行ったOPC0%およびOPC4%の脱型直後におけるXRDパターンを示す。$Ca(OH)_2$微粉末を添加したセメントペーストではC_3Sのピークが低く，$Ca(OH)_2$微粉末によりC_3Sの反応が促進されたことが窺える。$Ca(OH)_2$微粉末添加による水和促進は脱型直後の結合水量からも明らかである（図－7）。また，いずれの配合においても脱型直後にはモノサルフェートのピークが確認された。

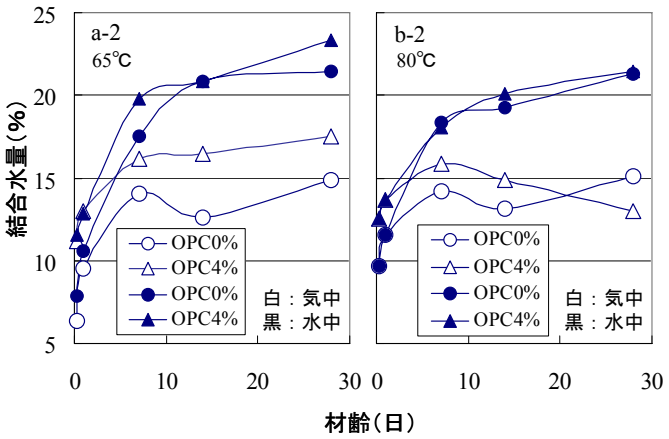


図－6　脱型直後における XRD パターン



図－7　条件 a-1, b-１における結合水量

セメント硬化体に加熱養生を行う場合，養生温度が高くなるとエトリンガイトからモノサルフェートへの転化が起こるとされている[5), 6), 7)]。また，最高温度が 70℃以上になると転化が著しくなり，モノサルフェートが大きく成長することにより水和物間に大きな空隙を作るため，また，モノサルフェートの凝集力による強度はCSHの強度に比べて著しく低いため，強度発現性はモノサルフェートへの転化とC_3Sの水和によるCSHの空隙充填効果に支配されるとされている[5), 6), 7)]。OPC4%は$Ca(OH)_2$微粉末により促進されたC_3Sの水和がモノサルフェートの転化よりも卓越してために，強度発現性が高かったと考えられる。



図－8　水中養生を行ったペーストの結合水量

二次養生に水中養生を行うと，いずれの配合においても結合水量の増加（図－8），未水和C_3Sのピークの低下（図－9）が確認され，気中養生との差異は明らかであった。しかし，最高温度 65℃では水中養生により大幅に強度が改善したものの，80℃の場合はほとんど見られなかったことから，最高温度 80℃で養生を行ったコンクリートは二次養生における水和の進行が強度発現に繋がらなかったと考えられ，二次養生により生成される水和生成物が最高温度 65℃の場合と

異なる可能性がある。

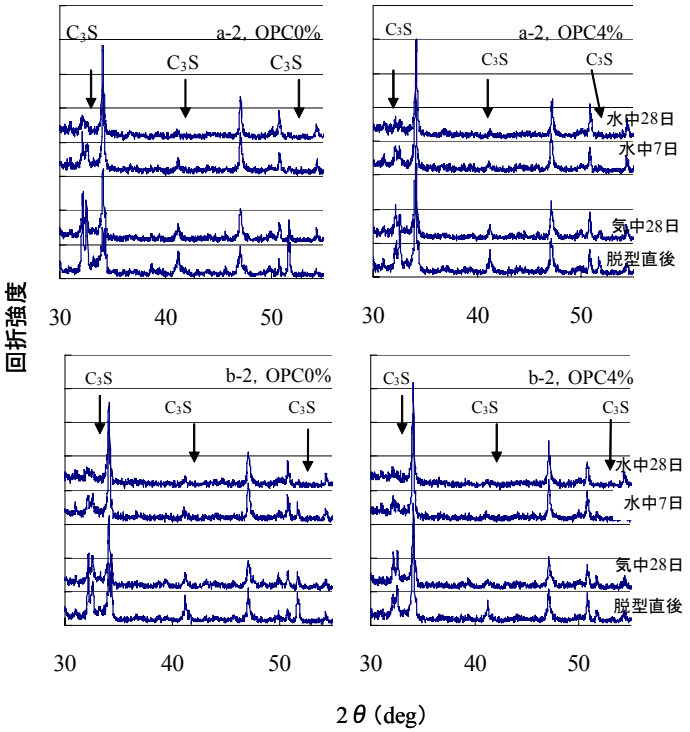
4. 結論

コンクリート製品工場における型枠からの早期脱型を目的として，凝結促進効果を有する$Ca(OH)_2$微粉末を添加したコンクリートの蒸気養生を行った結果，以下のことが明らかとなった。

(1) 蒸気養生条件に関わらず，$Ca(OH)_2$微粉末を添加することにより初期強度が増加した。最高温度 80℃の場合，その効果がより顕著に認められた。これは，$Ca(OH)_2$微粉末によりC_3Sの水和促進効果によるもの考えられる。

(2) 最高温度 80℃の条件では，$Ca(OH)_2$微粉末添加コンクリートは蒸気養生時間の短縮が強度発現性に及ぼす影響は小さく，4 時間養生においても高い強度発現性が得られ，長期材齢においても強度増進が認められた。$Ca(OH)_2$微粉末の添加は，早期脱型に有効であると考えられる。ただし，強度増進効果が一番効果の高い$Ca(OH)_2$微粉末を4%添加した場合でも1時間程度の前置時間が必要である。

(3) 二次養生に水中養生を行うことにより最高温度 65℃の条件では強度の改善が見られたが，80℃の条件ではその効果はほとんど見られなかったことから，水和の進行が強度発現に繋がらなかったと考えられる。



図－9　水中養生を行ったペーストの XRD パターン

参考文献

1) 小林哲夫，安藤豊，上杉郁雄：短時間脱型用混和剤を用いたコンクリートの諸特性，セメント・コンクリート論文集，No.44，pp.134-139，1990.12

2) 河野清，堀井克章，浅井洋：製品用硬練りコンクリートに対する無機系硬化促進剤の利用，セメント技術年報，No.38，pp.174-177，1984.12

3) 加藤弘義，多賀玄治，平中晋吾，土井宏行：微粉砕水酸化カルシウムによるポルトランドセメントの凝結促進効果に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.58，pp.17-22，2004.2

4) 中村成春，桝田佳寛，加藤弘義，土井宏行：水酸化カルシウム微粉末を混入したモルタル及びコンクリートの凝結及び力学特性，セメント・コンクリート論文集，No.59，pp.117-124，2005.2

5) 内川浩，宇智田俊一郎：加熱養生における超速硬セメントの水和，セメント技術年報，No.29，pp.61-66，1975.12

6) 坂部大，名和豊春，大久保正弘：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.469-474，1995.6

7) 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.501-506，1996.6