

論文 寒冷環境下施工における超速硬セメント系材料の耐久性評価

佐藤実果子*1・山本誠*2・皆川浩*3・久田真*4

要旨: 寒冷環境下施工が超速硬セメント系材料の耐久性に与える影響を検討した。その結果、耐寒剤及び硬化促進剤の添加により寒冷環境下においても超速硬セメントは十分な強度発現性を有し、特に材齢初期にエトリンタイトの生成を促すために硫酸塩を添加することが効果的である知見を得た。また、寒冷環境下施工における超速硬セメント系材料は中性化抵抗性に劣るが、塩化物イオン浸透抵抗性に関しては優れていることを確認した。しかし、寒冷地対応の配合での 20 °C 環境施工では、高含水のモノサルフェートを生成し、塩化物イオンが作用することでひび割れが生じる可能性が示唆された。

キーワード: 超速硬セメント, 耐寒剤, 補修材, 寒冷環境, 減水剤, 硬化促進剤

1. はじめに

緊急性の高い災害復旧工事, あるいは, 補正予算の恒常化等による年度末工期の工事など, 冬季において氷点下環境になることのある北日本においても冬季施工を余儀なくされ, このような厳しい環境下においても補修材の強度確保が求められる。しかしながら, 寒冷地冬季施工を特段の配慮なしに実施すると, 低温下での養生による強度発現の遅延や初期凍害に起因するコンクリートや補修材料の品質低下が懸念される。土木学会制定のコンクリート標準示方書では, 「日平均気温が 4 °C 以下になることが予想される時は, 寒中コンクリートとしての施工を行わなければならない」¹⁾と定めている。寒中コンクリートの施工の原則は, 所要の圧縮強度が得られる期間までの養生環境温度を 5 °C 以上に保つことであり, 具体的な対応策として材料の加熱, あるいは養生での保温や給熱などが挙げられる。しかしながら, これらの作業では, 多大な労力と設備が必要となり, 緊急対応時のボトルネックとなる可能性がある。

超速硬セメントは, 普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントと比較して水和反応の速度が速く, 初期強度発現性に優れている。さらには, 既報²⁾に基づく, 超速硬セメントを使用した補修材は 5 °C 程度の低温環境においても 6 時間の圧縮強度が 20 N/mm²前後を示し, 極めて早期に強度が発現するため養生期間を短期間に抑えられ, 緊急対応に適した材料である。しかしながら, 超速硬セメント系補修材を主眼においた寒中コンクリート施工の研究³⁾は少なく, 特に氷点下環境での施工における検討は非常に少ないため, 著者らは継続して氷点下環境における超速硬セメント施工の研究を行って

いる⁴⁾。

これまでの検討では, 超速硬セメント系補修材に化学混和剤として耐寒剤を添加すると寒冷環境施工においても若材齢でも圧縮強度発現性を確保することができること, 硬化促進剤を耐寒剤と併用して添加すると, それらの種類によってはさらなる圧縮強度の増進が期待されることを確認した⁴⁾。しかしながら, これまでの検討では材齢 7 日での圧縮強度のみと限られた項目の検討であり, その後の圧縮強度の変化や物質透過性などの耐久性に関連する評価は十分ではなかった。

そこで, 本研究では, 氷点下を含む寒冷環境下において打込み及び養生を行った超速硬セメント系材料の物質透過性を含めた耐久性評価を行った。さらに, 化学分析により水和生成物を同定し, その結果を考慮して圧縮強度や物質透過性の実験結果の考察を行った。また, 氷点下での打込み後に冬季の気温変化を想定した養生温度の履歴の影響も検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に本研究で使用した材料と配合を示す。結合材はカルシウムアルミネート系超速硬セメントを使用した。また, 比較として早強セメントも使用した。細骨材は豊浦砂を使用した。添加した化学混和剤は, 耐寒剤については, これまでの検討⁴⁾で最も強度発現性の良好であった亜硝酸リチウムを使用した。一方, 硬化促進剤については, 最も効果が確認できた硫酸リチウム, 硫酸ナトリウムを使用し, これらの比較として炭酸リチウムをも使用した。

*1 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 住友大阪セメント (株) セメント・コンクリート研究所 (正会員)

*3 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

*4 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 使用材料と配合

記号	結合材	耐寒剤	硬化促進剤	W/C (%)	S/C	単用量 (kg/m ³)			耐寒剤 (kg)	硬化促進剤 (kg)
						W	C	S		
H-0	早強セメント	亜硝酸リチウム	なし	35	1.0	328	937	937	37.48	0
C-0	超速硬セメント		なし							0
C-Li ₂ CO ₃			炭酸リチウム							9.37
C-Li ₂ SO ₄			硫酸リチウム							14.20
C-Na ₂ SO ₄			硫酸ナトリウム							19.57

本研究では W/C を 35 %, S/C を 1.0 のモルタル供試体を作製した。耐寒剤については、耐寒剤運用マニュアル (案)⁵⁾ で標準添加量とされている結合材比 4 % で添加した。また硬化促進剤については炭酸リチウムを結合材比 1 % で添加した際の練混ぜ水における mol 濃度 (0.14 mol/L) で統一して添加した。

2.2 供試体の作製・養生方法

表-2 に各施工条件の供試体作製・養生時の温度などの要因を示す。モルタルの練混ぜはモルタル用ハンドミキサーを使用した。打込みは JIS R 5201 に準拠して行い、内寸法 40×40×160 mm 及びφ50×100 mm の鋼製型枠で作製した。材料と型枠は、養生方法毎に設定した温度で恒温槽内に 1 日間静置し、材料および型枠の温度を練混ぜの環境温度と等しくなるようにした。ただし、本研究での配合は寒冷地対応であり、20 °C 施工では瞬時に硬化してしまうため、作業時間の確保のため reference の材料温度を 0 °C とした。また、耐寒剤を添加した練混ぜ水の温度は 5 °C とした。施工条件は -10 °C 恒温、温度変動、reference の 3 水準とした。-10 °C 恒温と温度変動は打込み条件が同じであり、24 時間脱型後の養生温度を -10 °C 恒温では -10 °C 一定、温度変動では冬季の気温変化を想定して -10 °C から 5 °C の温度変化を与えて養生を行った。また reference として 20 °C 打込み・20 °C 養生のものを作製した。

2.3 測定項目

(1) 粉末 X 線回折

各打込み及び養生を行ったセメントペースト供試体の材齢 28 日において、15 分間減圧下で 2-プロパノールに浸せきさせ水和停止処理を 2 回行った。その後 11 %RH にて 7 日間の乾燥処理を施し、乾燥させた試料を粉砕し測定用試料を作製した。粉末 X 線回折装置を用いて、材齢 28 日における水和生成物の同定を行った。

(2) 熱重量・示差熱分析

(1) と同様に作製した測定用試料を用いて、熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) による 400~500 °C の減量より、材齢 28 日における水酸化カルシウム (以下 CH) の定量を

表-2 供試体作製・養生方法

	-10 °C 恒温	温度変動	reference
配合	W/C=35 %, S/C=1.0		
材料温度	-10 °C		0 °C
打込み温度	-10 °C		20 °C
練混ぜ水温度	5 °C		
型枠	鋼製型枠		
養生方法	封緘		
養生温度	-10 °C 恒温		20 °C 恒温

行った。

(3) 圧縮強度

40×40×160 mm のモルタル角柱供試体を用いて JIS R 5201 に準拠して材齢 3, 7, 14, 28 日の圧縮強度を測定した。

(4) 促進中性化深さ

材齢 28 日の 40×40×160 mm のモルタル角柱供試体を使用し、打込み側面以外の 5 面にエポキシ樹脂を塗布し、JIS A 1153 に準拠し温度 20±2 °C で相対湿度 60±5 %, 二酸化炭素濃度を 5±0.2 % の環境で促進中性化試験を実施した。供試体は、測定時期 (4, 8, 13, 26 週) に達した時点で割裂し、その断面にフェノールフタレイン 1 % 水溶液を噴霧して、赤色に呈色した部分を健全部と判断し、開放面から健全部までの深さを中性化深さとして測定した。

(5) 塩化物イオン浸透深さ

材齢 28 日のφ50×100 mm のモルタル円柱供試体を使用し、打込み底面以外にエポキシ樹脂を塗布し、温度 20 ±2 °C で 10 % NaCl 水溶液中に浸せきさせた。測定時期 (4, 13, 26 週) に達した時点で割裂し、その断面に 0.1 N 硝酸銀溶液を噴霧して、蛍光を発する部分を塩化物イオン浸透域とし、塩化物イオンが浸透した深さを測定した。

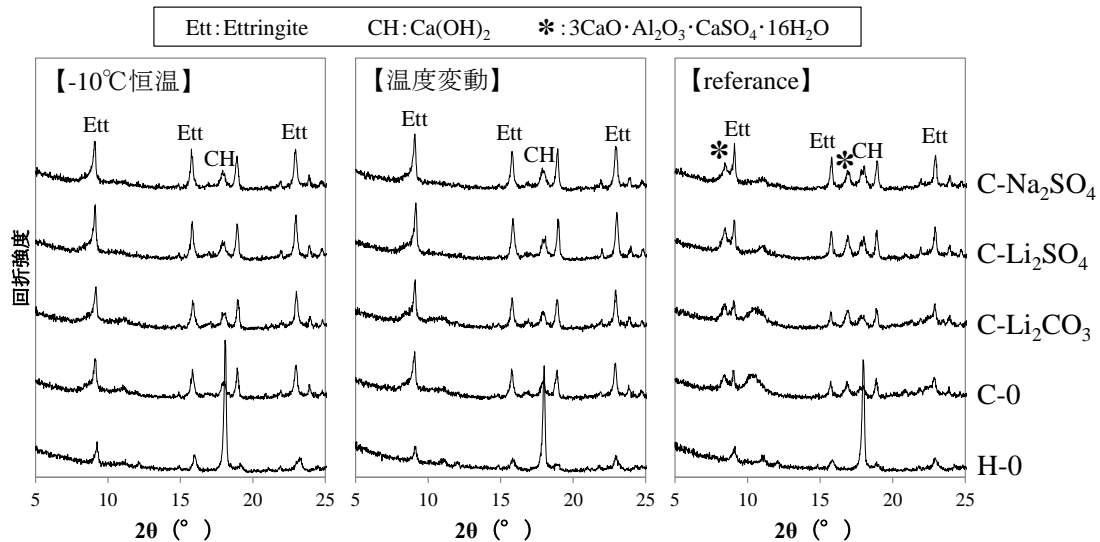


図-1 材齢 28 日の粉末 X 線回折パターン

3. 実験結果および考察

3.1 セメント水和物

(1) 粉末 X 線回折

図-1 に各打込み及び養生条件下で施工を行ったセメントペースト試料の XRD による回折強度の結果を示す。

全ての施工条件において、エトリンガイト（以下 Ett）及び CH の生成が確認された。H-0 に関しては、CH のピークが最も強く出ており、施工条件の違いによる生成物の変化は認められなかった。一方、超速硬セメント系材料に関しては早強セメントと比較して CH のピークは小さく、Ett のピークが強いことが確認できる。

施工条件で比較した場合、20 °Cでの打込み及び養生を行った reference では、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の生成が確認された。この生成物は、高含水のモノサルフェート（Monosulfoaluminate with high water content⁶⁾）である。また、同様に超速硬セメント系材料の reference では、10.3 ° 付近にゆるやかなピークが確認された。この範囲では種々の AFm 相のピークが存在することから、このピークは結晶性の低い AFm 相ではないかと推察される。また、硫酸塩を添加することでピークは小さくなっており、Ett の回折強度は大きくなっていることから、硫酸塩の添加により、このピークで確認できる結晶相を生成するアルミナの一部は Ett になったと考えられる。しかしながら、-10 °C 恒温及び温度変動では上記に示した結晶性の低い AFm 相のピークは確認されず、またこれら両施工条件での生成物の違いは確認されなかったことから、低温領域では、結晶性の低い AFm 相よりも Ett の方が熱力学的に安定していると考えられる。

(2) 熱重量・示差熱分析

図-2 に TG-DTA により測定した、材齢 28 日における CH 量を示す。

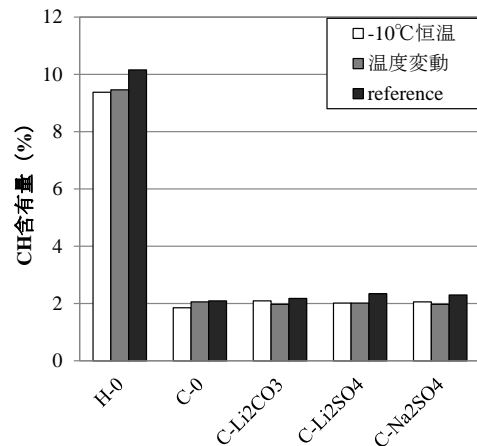


図-2 CH 量

材齢 28 日での CH の生成量は、早強セメントの方が超速硬セメント系材料より多量に生成しており、これは図-1 での粉末 X 線回折のピークの強さの関係とも一致する。また、打込み及び養生時の温度や硬化促進剤種類による CH 量の違いはほとんど確認されず、早強セメントでは約 10 %、超速硬セメント系材料は約 2 % である。

3.2 圧縮強度

図-3 に各条件下で打込み及び養生を行った際の材齢 28 日までの圧縮強度を示す。

施工条件に関わらず、材齢 28 日までの圧縮強度は早強セメントが最も良好であり、-10 °C 恒温での材齢 28 日圧縮強度は 55.2 N/mm² であった。一方、超速硬セメント系材料は早強セメントには劣るものの、-10 °C 施工での硬化促進剤無添加時の材齢 28 日圧縮強度においても 27.7 N/mm² であり、合成作用を考慮しない設計を行う床版コンクリートの設計基準強度である 24 N/mm² 以上⁷⁾ を満たしており、十分な強度発現を有していると言える。

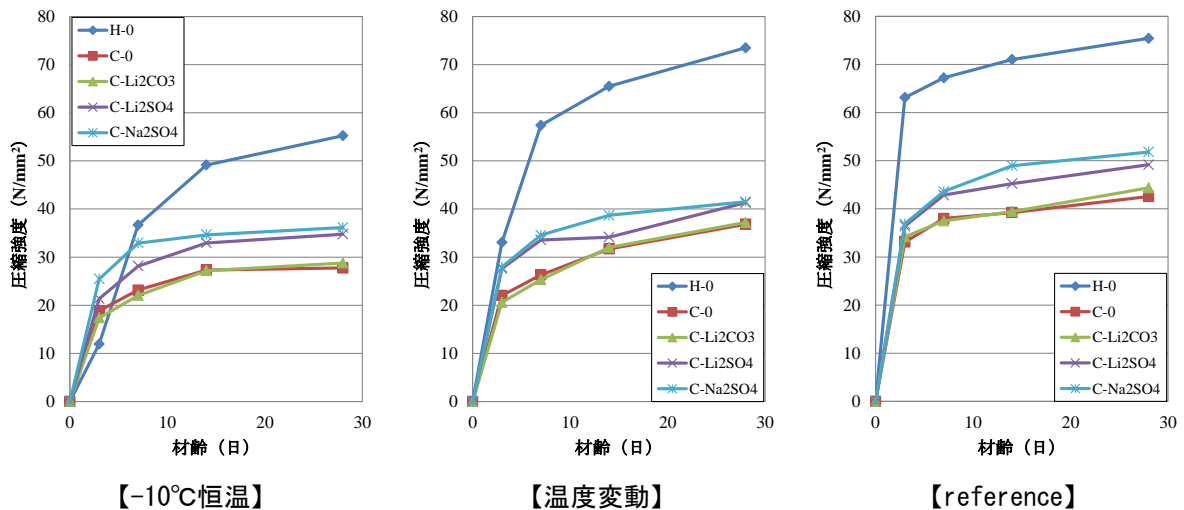


図-3 各打込み及び養生での圧縮強度

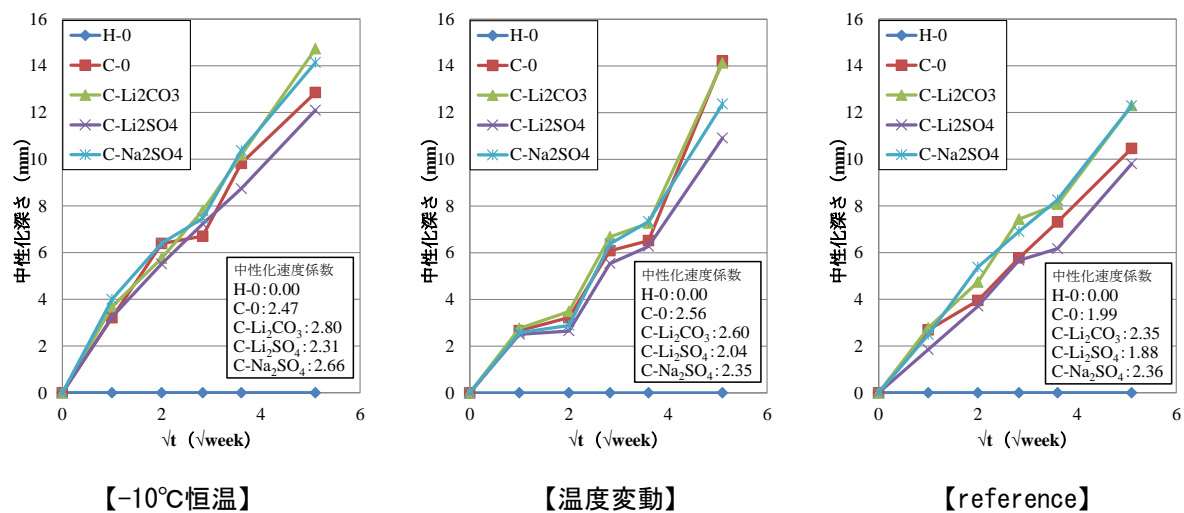


図-4 各打込み及び養生での促進中性化試験

さらに、硬化促進剤種類に着目すると、 Li_2SO_4 及び Na_2SO_4 などの硫酸アルカリを添加したものが硬化促進剤無添加時を常に上回る結果となった。その理由として、3.1の化学分析結果で確認できる通り、超速硬セメント系材料は Ett を多量に生成しており、硫酸塩を添加することでセメント中の未反応のカルシウムアルミネートと SO_4^{2-} が反応することで Ett がさらに生成されるためだと考えられる。また、 Ett は材齢極初期に生成されるため初期強度の発現性に寄与し、 -10°C 恒温の超速硬セメント系材料の材齢3日圧縮強度は $\text{C-Na}_2\text{SO}_4$ が最も大きく 25.4 N/mm^2 であり、同材齢の圧縮強度が 11.9 N/mm^2 である早強セメントを上回る結果を示している。したがって、施工時の環境がより厳しい状況の場合、超速硬セメント系材料を使用することで材齢初期における強度を確保できる可能性がある。

また、施工条件が -10°C 恒温と温度変動の結果を比較すると、総じて温度変動の方が圧縮強度が上回る結果に

なった。したがって、打込み時の温度が氷点下であってもその後の養生温度が上昇することにより強度は改善される可能性があることが確認できた。

3.3 物質透過性

(1) 中性化抵抗性

図-4に促進中性化試験による中性化深さを示す。なお横軸は \sqrt{t} (t : week) とする。

H-0は、施工条件に関わらずほとんど中性化していないことから、本実験系において早強セメントは中性化抵抗性に優れていると言える。これは、図-2で示した通り、早強セメントは CH の生成量が多いためであると考えられる。一方、超速硬セメント系材料は硬化促進剤種類に関わらず、一様に直線的に増加している。一般に中性化深さは経過時間の平方根に比例するとされており、特に -10°C 恒温と reference においてこの傾向が確認できる。グラフ中の直線の傾きは促進中性化速度係数を表しており、図中に近似して得た中性化速度係数を示す。中

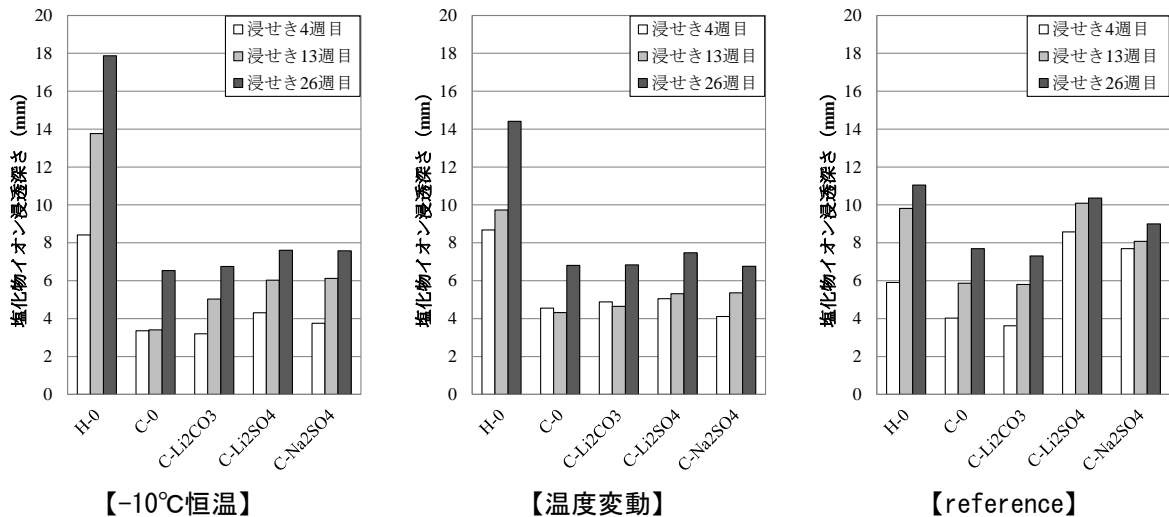


図-5 各打込み及び養生での塩化物イオン浸透深さ

性化速度係数は-10℃恒温の方がreferenceよりも大きいと言える。したがって、中性化抵抗性は寒冷環境下施工により20℃環境施工よりも若干低下してしまう可能性があることが示唆された。

(2) 塩化物イオン浸透抵抗性

図-5に浸せき4, 13, 26週目の塩化物イオン浸透深さを示す。図-5より、超速硬セメント系材料の塩化物イオン浸透深さは、施工条件に関わらず、総じて早強セメントよりも小さい。この理由として、平尾ら⁸⁾は、3MのCIが作用した場合、エトリンガイトが一部CIと反応し、フリーデル氏塩を生成することを報告していることを踏まえると、超速硬セメント系材料もCI固定化能を有しており、かつAl₂O₃の量が早強セメントと比較して非常に多いことから、本研究で用いた濃度のCIが作用するケースでは、超速硬セメントのCI固定化能が早強セメントのそれに勝ったと考えられる。

一方、referenceのC-Li₂SO₄及びC-Na₂SO₄において浸せき4週目の段階で供試体浸せき面に微細な亀甲状のひび割れが確認できた。また同材料の割裂面では、写真-1に示されるように、浸せき面より並行して約8~10mmの位置において水平のひび割れが存在しており、その水平ひび割れ深さまで塩化物イオンの浸透を確認した。そのためreferenceのC-Li₂SO₄及びC-Na₂SO₄の塩化物イオン浸透深さは浸せき4週目から著しく大きい結果となった。-10℃恒温及び温度変動ではこのようなひび割れは目視では確認できなかったため、図-1においてreferenceでのみ確認できた結晶性の低いAFm相が原因になっている可能性が考えられる。そこで、ひび割れが生じたC-Na₂SO₄の浸せき面から5mmの部分と供試体の中心部5mmの健全部、そして比較としてひび割れが生じなかったC-0の同部分を粉末X線回折にて測定を行った。

図-6は、上記の粉末X線回折結果であるが、両材料

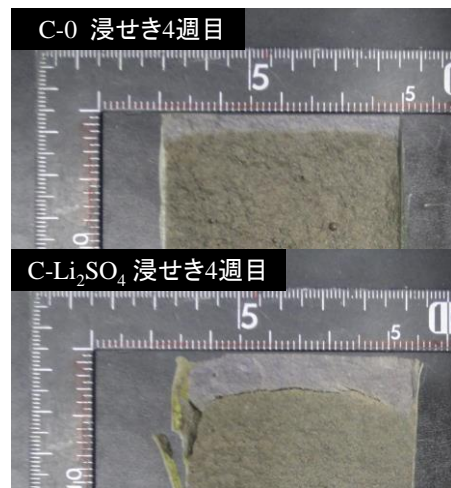


写真-1 塩水浸せきによるひび割れの様子

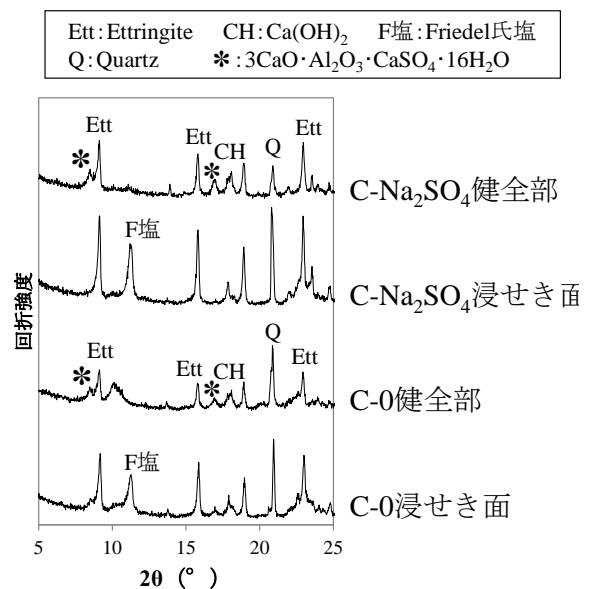


図-6 referenceにおける塩水浸せきさせたモルタル供試体の粉末X線回折パターン

において浸せき面ではフリーデル氏塩の生成が確認され、健全部では図-1でも確認された $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ が存在していた。ひび割れが生じなかった C-0 の浸せき面部分では、回折強度は健全部より小さくなっているものの $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ は残存している。一方で、ひび割れが生じた C- Na_2SO_4 の浸せき面部分では $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ のピークは消失していた。宮本ら⁹⁾は、系外から侵入した Cl^- の作用によってモノサルフェートがフリーデル氏塩に変質する過程で、モノサルフェートから空隙水中に SO_4^{2-} がリリースされるが、この SO_4^{2-} が AFm 相に作用して Ett を生成することを報告している。宮本らは塩酸の作用による検討であるが、塩水的作用である本研究においても同様の現象が生じている可能性が考えられる。すなわち、超速硬セメント系材料の reference で生成された $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ に Cl^- が作用してフリーデル氏塩が生成されるとき、その過程で SO_4^{2-} が空隙水中にリリースされ、この SO_4^{2-} がセメント中の AFm 相に作用して Ett が生成される。この際、膨張圧が生じてひび割れが生じた可能性が考えられる。

4.まとめ

氷点下を含む寒冷環境における打込み及び養生が超速硬セメント系材料の耐久性に与える影響を検討した。

以下に、本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) 超速硬セメント系材料は施工時の温度に関わらず、材齢 28 日においてエトリングライトと水酸化カルシウムが存在する。一方、AFm 相は 20 °C 環境下では生成されるが、5 °C 以下の寒冷環境下では生成されなかった。
- (2) 材齢 28 日での CH の生成量は早強セメントの方が超速硬セメント系材料より多量に生成しており、施工条件及び硬化促進剤種類による違いはほとんど確認できなかった。
- (3) 施工時の環境温度に関わらず超速硬セメントに硬化促進剤として硫酸塩を添加することで強度増進が期待できる。また打込み及び養生温度が -10 °C と厳しい場合、超速硬セメント系材料を使用することで材齢 3 日において 20 N/mm² 以上の圧縮強度を発現することが確認できた。
- (4) 打込み時の温度が氷点下であっても、その後の養生温度が上昇することにより材齢 28 日までの圧縮強度は改善される。
- (5) CH の生成量が多く、かつ圧縮強度が卓越した早強セメントは超速硬セメント系材料と比較して、中性化抵抗性に極めて優れている。CH の生成量が少ない超速硬セメント系材料は硬化促進剤種類によらず、経過時間の平方根に比例して中性化

は進行する。

- (6) 超速硬セメント系材料の方が早強セメントよりも塩化物イオン浸透深さは小さく、塩化物イオン浸透抵抗性は超速硬セメント系材料の方が優れている。
- (7) 超速硬セメントに硫酸塩を添加した場合、20 °C 環境施工では生成された $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ に Cl^- が作用しフリーデル氏塩が生成され、その過程で SO_4^{2-} が空隙水中にリリースされ、セメント中の AFm 相に作用し Ett を生成する。その膨張圧によるひび割れが生じてしまう恐れがあることが示唆された。一方、寒冷環境下施工では $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ をほとんど生成しないため、 Cl^- 作用によるひび割れは生じなかった。

謝辞

本研究の遂行にあたりご助力を賜りました住友大阪セメント（株）若杉三紀夫氏、山田宏氏をはじめ関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書 [施工編]，pp.156-164，2012
- 2) 郭然植ら：超速硬セメントを利用したコンクリートに関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，V-21，No.2，pp.217-222，1999
- 3) 中嶋ら：超速硬セメントコンクリートの低温時の強度発現性と耐久性に関する研究，土木学会論文集，No.466，V-9，pp.21-30，1993
- 4) 佐藤ら：耐寒剤と各種混和剤を併用した超速硬セメント系補修材の寒冷環境下における強度発現性，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，日本材料学会，第 13 巻，pp.333-340，2013
- 5) 通年施工推進協議会：耐寒剤運用マニュアル（案），2005
- 6) M. Balonis and F.P. Glasser：The Density of Cement Phases，Meston Building，University of Aberdeen，2009
- 7) 日本道路協会：道路橋示方書・同解説（I 共通編 II 鋼橋編），p.315，2002
- 8) 平尾ら：塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響，コンクリート工学年次論文集，V-26，No.1，pp.855-860，2004
- 9) 宮本ら：低濃度の酸の作用に伴うセメント水和物の変質挙動，材料，No.62，pp.327-334，2013