

# 論文 硫酸塩とアルカリ成分を混和し加熱養生する超速硬コンクリートの寸法安定性

前田 拓海\*1・岩崎 昌浩\*2・森 泰一郎\*3・小島 正朗\*4

**要旨:** 超速硬性混和材と、さらに意図的に硫酸塩、アルカリ成分を混和した超速硬モルタルおよびコンクリートについて、寸法安定性を検討した。その結果、超速硬性混和材のみを用いたモルタルおよびコンクリート試験体では、材齢 180 日の時点で、養生温度 60~90°Cにおいて顕著な膨張は確認されなかった。しかし、90°Cで蒸気養生を行った試験体では、XRD や硫酸イオン量の測定結果から、遅れ膨張が生じる危険性が示唆された。一方、硫酸塩をさらに意図的に混和したモルタルおよびコンクリート試験体では、材齢初期の段階からエトリンガイトが多量に生成することで過膨張が確認された。

**キーワード:** 超速硬性混和材, 超速硬コンクリート, 加熱養生, 寸法安定性, エトリンガイト

## 1. はじめに

近年、広く一般的に用いられる建設手法の一つとして、プレキャスト工法が挙げられる。プレキャスト工法は、コンクリート構造物の建設現場で求められる高品質と短工期を両立し、建設現場の工程や天候の影響を受けることなく、安定してプレキャストコンクリート部材を製造できる。従来のプレキャストコンクリート部材は、脱型後、吊り上げに必要な強度である 12N/mm<sup>2</sup>が発現するまでに約 1 日程度の時間を要するが、脱型・吊り上げに要する強度を早期に発現できれば製造期間の短縮に繋がる。早期脱型を目的とした混和材料はこれまでも検討されており<sup>1-4)</sup>、筆者らも、超速硬性混和材と加熱養生を併用し、経済性、速硬性能、品質を両立する超速硬コンクリートを開発し、実用化している<sup>5,6)</sup>。既往の研究結果では、セメント中の硫酸塩量や全アルカリ量が過剰であり、一定温度以上の高温履歴を受けるとエトリンガイトの遅延生成によって、数年後にコンクリートが膨張破壊することが知られている<sup>7,8)</sup>。これを踏まえ、これまでに筆者らは、超速硬コンクリートの材齢 2 年での耐久性の評価を実施してきた<sup>9,10)</sup>。

本報では膨張条件を把握する目的で、超速硬性混和材を用い、さらに意図的に硫酸塩とアルカリ成分を混和して蒸気養生を施したコンクリートの耐久性評価を目的と

して、材齢 180 日が経過した時点での試験体の物理的性質と分析結果の経過を報告する。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および調合

#### (1) 使用材料

表-1 に、使用材料の化学成分と密度を示す。セメントに早強ポルトランドセメント (HPC)、超速硬性混和材 (Ad.) として、CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>を主成分とするエトリンガイト生成系を用いた。細骨材には新潟県姫川産川砂 (S, 表乾密度: 2.61g/cm<sup>3</sup>)、粗骨材には新潟県姫川産川砂利 (G, 表乾密度: 2.66g/cm<sup>3</sup>)、混和剤にはポリカルボン酸系の高性能減水剤 (NV) を用いた。また、硫酸塩とアルカリ成分には、無水せっこう (CaSO<sub>4</sub>) と水酸化ナトリウム (NaOH) の一級試薬をそれぞれ用いた。

#### (2) モルタル・セメントペーストの調合

表-2 に、モルタルの調合を示す。水結合材比は 50mass%とし、超速硬性混和材は早強ポルトランドセメントに対して内割りりで 5mass%添加した。モルタルの練り混ぜは、JIS R 5201 に準じ、20°C, 60%RH.の恒温室内で行った。また、硫酸塩とアルカリ成分を過剰に含んだコンクリートの耐久性への影響を評価するため、一部の調合で材料中の SO<sub>3</sub>が 37.7kg/m<sup>3</sup>, 全アルカリ量 (R<sub>2</sub>O)

表-1 使用材料

材料	化学成分 (mass%)						Density (g/cm <sup>3</sup> )
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	LOI	
HPC	65.4	5.0	20.1	3.1	0.46	1.5	3.12
超速硬性混和材	51.6	7.0	0.3	28.1	2.53	5.1	2.72

\*1 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 研究員 (正会員)

\*2 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 前任研究員

\*3 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 前任研究員 (正会員)

\*4 株式会社竹中工務店 技術研究所 建設材料部 主任研究員 (正会員)

表-2 モルタルの調査

調査 No.	(%)		(g)						(kg/m <sup>3</sup> )			
	W/B	W	HPC	Ad.	S	NV	CaSO <sub>4</sub>	NaOH	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O		
1	No Add.		50	416	789	42	1866	2.49	—	—	24.1	3.13
2	Add. CaSO <sub>4</sub> +NaOH								34.82	3.42	37.7	4.90
3	Add. CaSO <sub>4</sub>								34.82	—	37.7	3.13
4	Add. NaOH								—	3.42	24.1	4.90

表-3 コンクリートの調査

調査 No.	(%)		(kg/m <sup>3</sup> )						(g)		(cm)	(%)	(kg/m <sup>3</sup> )			
	W/B	s/a	W	HPC	Ad.	S	G	NV	CaSO <sub>4</sub>	NaOH	Slump	Air	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O		
1	No Add.		50	47	180	342	18	809	930	1.08	—	—	18.5	4.0	15.6	2.03
2	Add. CaSO <sub>4</sub> +NaOH										37.49	3.70	12.0	4.0	37.7	4.90
3	Add. CaSO <sub>4</sub>										37.49	—	11.0	3.8	37.7	2.03
4	Add. NaOH										—	3.70	11.5	3.9	15.6	4.90
5	No Add.		30	47	180	570	30	714	821	4.20	—	—	21.0	4.2	26.0	3.38
6	Add. CaSO <sub>4</sub> +NaOH										19.77	1.94	4.5	4.8	37.7	4.90
7	Add. CaSO <sub>4</sub>										19.77	—	4.0	5.2	37.7	3.38
8	Add. NaOH										—	1.94	7.0	4.8	26.0	4.90

量が 4.90kg/m<sup>3</sup> となるよう、無水せっこうと水酸化ナトリウムを添加した。セメントペーストの調査は、モルタルの調査から細骨材を除いたものとした。

(3) コンクリートの調査

表-3 に、コンクリートの調査を示す。水結合材比は 30mass%と 50mass%の 2 水準、s/a は 47%とした。超速硬性混和材と無水せっこう、水酸化ナトリウムについては、モルタルの調査と同様に添加した。各使用材料の単位量は、粗骨材を除いたコンクリートの調査と、モルタルの調査が同一となるように設計した。練り混ぜは、25~30℃環境下の室内で行った。

2.2 養生条件

モルタル、セメントペースト、コンクリート試験体は、練り混ぜ後、30℃-45min の前置き養生を施した後、40℃で 75min 保持し、90℃の温度まで 30min かけて昇温し、蒸気養生を 1hrs. 施した。無水せっこうと水酸化ナトリウムを混和していない調査 No.1 (No Add.) については、養生温度 60℃、70℃、80℃、90℃の 4 水準の温度で蒸気養生を施した。注水から 3.5hrs. で脱型し、蒸気養生後の試験体は 20℃の水槽内で水中養生を施した。

2.3 モルタル物性評価

(1) 長さ変化率

JIS A 1129-3 ダイヤルゲージ法に準拠した。蒸気養生後、20℃の水槽内で水中養生を施したモルタルの材齢

180 日までの長さ変化率を測定した。

2.4 コンクリート物性評価

(1) 長さ変化率

JIS A 1129-3 ダイヤルゲージ法に準拠した。蒸気養生後、20℃の水槽内で水中養生を施したコンクリートの材齢 120 日までの長さ変化率を測定した。

(2) 圧縮強度

JIS A 1108 に準拠した。蒸気養生後、材齢 3.5 時間、1 日、28 日における圧縮強度を測定した。本試験では、水結合材比 50mass%の調査 No.1~4 について評価した。

2.5 セメントペーストの解析

(1) 粉末 X 線回折

エトリングait生成量の調査を目的として、粉末 X 線回折による分析を行った。セメントペースト硬化体をメノウ製乳鉢で手粉碎し、90μm 篩を通過した粉体を多量のアセトンで水和を停止させた後、40℃乾燥を 24hrs. 施したものを解析試料とした。

(2) 溶出イオン

セメントペースト硬化体をメノウ製乳鉢で手粉碎し、90μm 篩を通過した粉体をそれぞれ水粉体質量比 1:10 の割合で調製し、24 時間攪拌後、上澄み液を吸引ろ過したものを用いた。溶出した硫酸イオンの測定には、イオンクロマトグラフィーを用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 モルタル物性

##### (1) 長さ変化率

図-1 に、硫酸塩とアルカリ成分を混和していない調合 No.1 (No Add.) で、養生温度 60~90℃とした場合のモルタルの長さ変化率を示す。どの養生温度においても、初期の材齢 7 日までに 80~130μ 程度の膨張挙動を示した。その後、材齢 180 日までの期間では、長さ変化率に大きな変化はなく、養生温度による影響や遅れ膨張などは確認されなかった。

図-2 に、硫酸塩とアルカリ成分を意図的に混和したものを含む調合 No.1~4 で、養生温度 90℃とした場合のモルタルの長さ変化率を示す。無水せっこうを混和した系 (Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH, Add. CaSO<sub>4</sub>) は、無混和 (No Add.) に比べて長さ変化率が大きくなる事が分かる。この膨張傾向は材齢経過とともに進行し、材齢 180 日時点で、Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH については約 660μ 程度、Add. CaSO<sub>4</sub> については約 500μ 程度の膨張が確認された。無水せっこうと水酸化ナトリウムを混和した Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH が最も大きい膨張を示した。硫酸塩である無水せっこうが混和されたモルタルが高温履歴を受けると過膨張の危

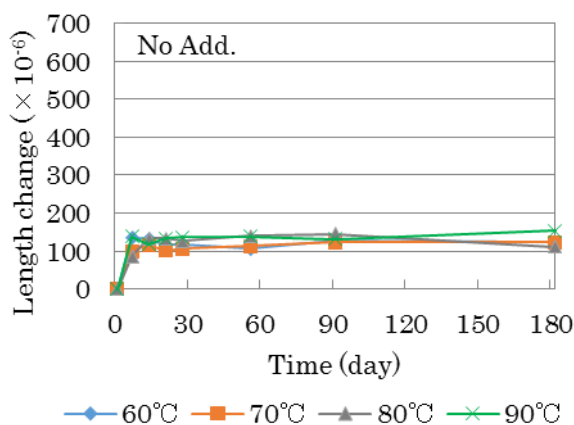


図-1 モルタルの長さ変化率 (養生温度比較)

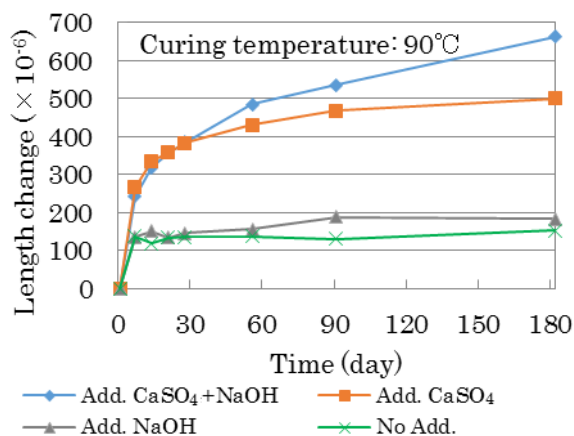


図-2 モルタルの長さ変化率 (90℃)

険性があり、アルカリ成分である水酸化ナトリウムはその膨張を助長することを示唆した。但し、これらの傾向は材齢初期の段階から生じており、遅れ膨張などは確認されなかった。一方、水酸化ナトリウムを混和した Add. NaOH については、材齢 180 日までの長さ変化率は、無混和の No Add. よりも約 30~60μ 程度大きい値を示した。

#### 3.2 コンクリート物性

##### (1) 長さ変化率

図-3 に、硫酸塩とアルカリ成分を混和していない調合 No.1 (No Add.) で、養生温度 60~90℃とした場合のコンクリートの長さ変化率を示す。どの養生温度においても、材齢経過に伴う長さ変化率に大きな変化は確認されなかった。この傾向はモルタルでの試験結果と一致しており、材齢 120 日までの期間では養生温度による影響は少なく、遅れ膨張などは認められなかった。

図-4 に、硫酸塩とアルカリ成分を意図的に混和したものを含む調合 No.1~4 (W/B50mass%) で、養生温度を 90℃とした場合のコンクリートの長さ変化率を示す。無水せっこうを混和した系 (Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH, Add. CaSO<sub>4</sub>) では、無混和 (No Add.) に対して膨張量が大きくなる傾向はモルタルの試験結果と同等と言えるが、モ

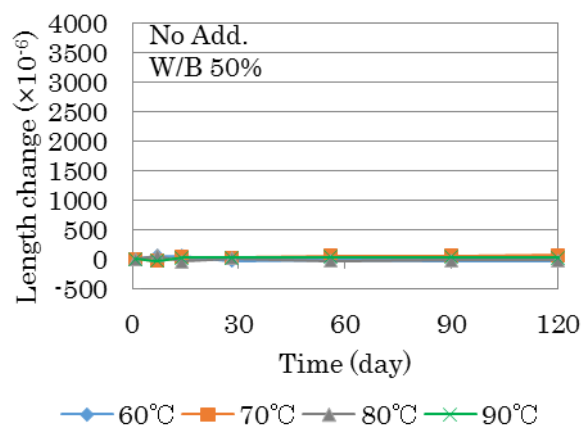


図-3 コンクリートの長さ変化率 (養生温度比較)

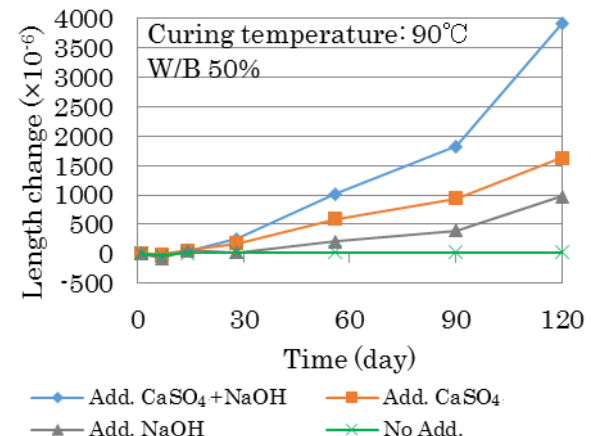


図-4 コンクリートの長さ変化率 (90℃, W/B50%)

ルタルに比べてコンクリートの方が、材齢 30 日以降における長さ変化率の急激な変化が認められた。この傾向は無水せっこうと水酸化ナトリウムを混和した Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH で特に顕著であり、材齢 120 日時点で、約 4,000×10<sup>-6</sup> 程度まで膨張が大きくなり、ひび割れが確認された。また、無水せっこうを混和した Add. CaSO<sub>4</sub> では約 1,600μ 程度、水酸化ナトリウムを混和した Add. NaOH では、約 1,000μ 程度の膨張が確認された。

図-5 に、硫酸塩とアルカリ成分をさらに意図的に混和したものを含む調合 No.5~8 (W/B30mass%) で、養生温度 90℃とした場合のコンクリートの長さ変化率を示す。無水せっこうを混和した系 (Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH, Add. CaSO<sub>4</sub>) では、材齢経過に伴い膨張が確認されたが、材齢 120 日における膨張量は水結合材比 50mass% に比べて極めて小さく、Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH で約 10 分の 1 程度、Add. CaSO<sub>4</sub> では約 4 分の 1 程度であった。また、無添加の No Add. と水酸化ナトリウムを混和した Add. NaOH では、顕著な膨張は確認されなかった。

以上の結果より、超早硬性混和材を用いて蒸気養生を施したコンクリート試験体では、意図的に硫酸塩とアルカリ成分を混和した場合に特に大きな膨張が生じ、その膨張量は、水結合材比 50mass% の方が 30mass% よりも大きいことが分かる。既往の研究結果<sup>11)</sup>によれば、遅れ膨張に及ぼす水結合材比の影響について、高水結合材比であるほど物質移動が容易となるため、アルカリ溶出が早期に生じ、遅れ膨張が生じやすい。一方、最終膨張率は、低水結合材比であるほど組織が緻密になるために大きくなることが明らかにされている。本コンクリート試験体においても、同様の傾向を示したと考えられる。

### (2) 圧縮強度

図-6 に、硫酸塩とアルカリ成分を混和していない調合 No.1 (No Add.) で、養生温度 60~90℃とした場合のコンクリートの圧縮強度を示す。材齢 3.5hrs. に着目すると、養生温度が高くなるにつれて圧縮強度が増加し、養生温

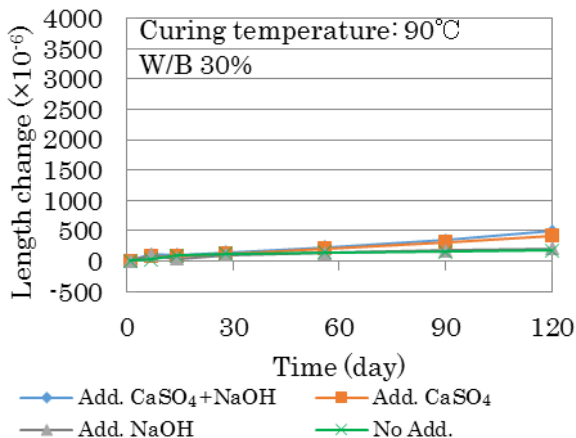


図-5 コンクリートの長さ変化率 (90℃, W/B30%)

度が 80℃以上だと、早期に吊り上げに必要な強度である 12N/mm<sup>2</sup>以上の強度が発現されていることが分かる。その後、材齢 1 日の圧縮強度は 30N/mm<sup>2</sup>程度、材齢 28 日の圧縮強度は 45 N/mm<sup>2</sup>程度の値を示した。

図-7 に、硫酸塩とアルカリ成分をさらに意図的に混和したものを含む調合 No.1~4 で、養生温度 90℃とした場合のコンクリートの圧縮強度を示す。材齢 3.5hrs. では、水酸化ナトリウムを混和した Add. NaOH の圧縮強度が最も大きく、材齢 28 日では、無水せっこうを混和した系 (Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH, Add. CaSO<sub>4</sub>) の圧縮強度が大きい結果となった。

### 3.3 セメントペーストの分析結果

#### (1) 粉末 X 線回折

図-8 に、硫酸塩とアルカリ成分を混和していない調合 No.1 (No Add.) で、養生温度 60~90℃とした場合のセメントペースト硬化体の XRD パターンを示す。養生温度の違いに着目すると、材齢 1 日では、養生温度 60℃, 70℃, 80℃でエトリンガイト (AFt) のピークが確認されたが、養生温度 90℃においては、エトリンガイトのピークが確認されなかった。また、材齢 1 日においては、どの養生温度でも、モノサルフェート (AFm) の生成は確認されなかった。

図-9 に、養生温度 90℃における XRD 回折パターンを

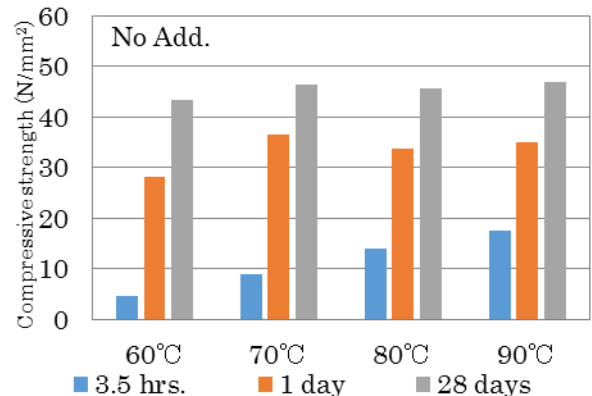


図-6 コンクリートの圧縮強度 (養生温度比較)

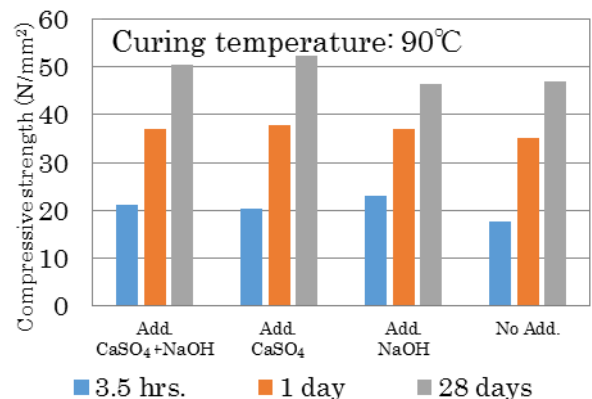


図-7 コンクリートの圧縮強度 (90℃条件)

示す。材齢1日に比べて、材齢28日、材齢91日におけるエトリングサイトのピーク強度が大きくなっていることが確認できる。材齢120日までの期間において、モルタルおよびコンクリートの長さ変化率の測定結果からは、どの養生温度においても遅れ膨張などは確認されなかったが、エトリングサイトの遅延生成による遅れ膨張の危険性が考えられるため、今後、長さ変化率については継続して調査する。

図-10、図-11、図-12に、硫酸塩とアルカリ成分を混和し、養生温度90℃とした場合のセメントペースト硬化体のXRDパターンを示す。無水せっこうを混和した系(Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH, Add. CaSO<sub>4</sub>)では、材齢1日において、無混和のNo Add.(図-9)よりもエトリングサイトのピーク強度が大きいことがわかる。図-1、図-2

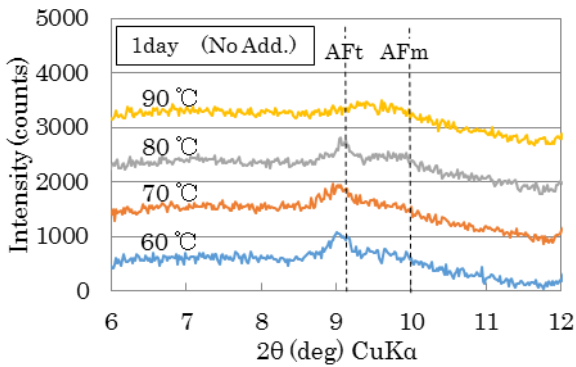


図-8 XRD 回折パターン (材齢1日)

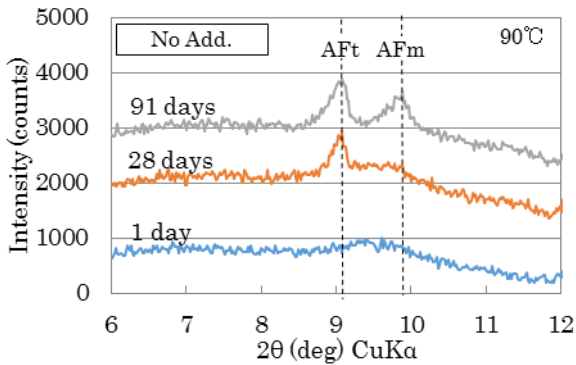


図-9 XRD 回折パターン (No Add.)

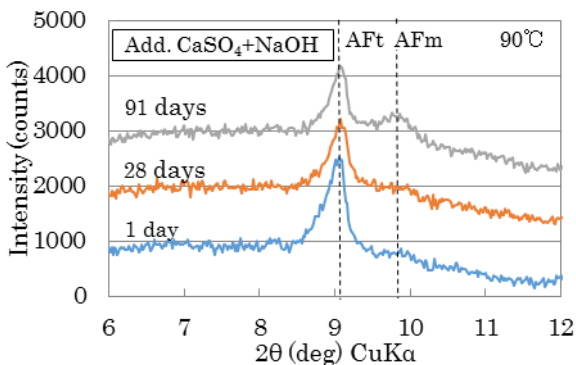


図-10 XRD 回折パターン (Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH)

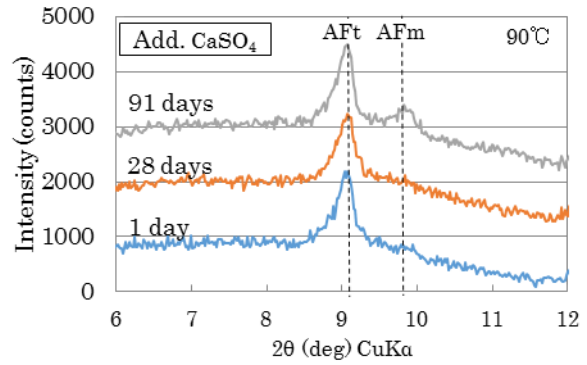


図-11 XRD 回折パターン (Add. CaSO<sub>4</sub>)

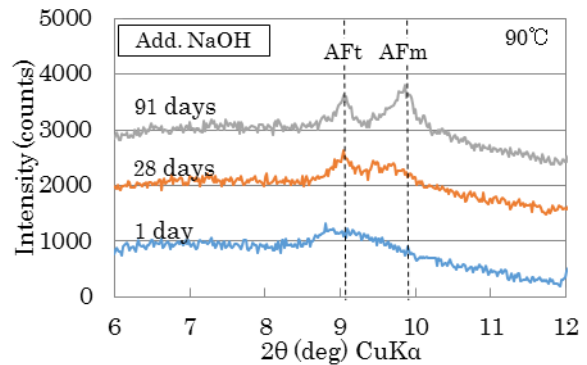


図-12 XRD 回折パターン (Add. NaOH)

におけるモルタルの長さ変化率と、図-3、図-4、図-5におけるコンクリートの長さ変化率の試験結果から、無水せっこうを混和したモルタルおよびコンクリートが大きな膨張を示したのは、材齢初期の段階からエトリングサイトが多量に生成したことが要因の一つと示唆された。以上の結果より、硫酸塩として無水せっこう、アルカリ成分として水酸化ナトリウムを混和したコンクリートの大きな膨張は、初期のエトリングサイト生成が関係していると考えられ、エトリングサイトの遅延生成による遅れ膨張のメカニズムとは異なると思われる。

## (2) 溶出イオン

図-13に、硫酸塩とアルカリ成分を混和していない混合No.1 (No Add.)で、養生温度60~90℃とした場合のセメントペースト硬化体から溶出する硫酸イオン濃度を示す。養生温度の違いに着目すると、養生温度が高くなるにつれて、溶出する硫酸イオン濃度が高くなることわかる。また、養生温度90℃では、溶出する硫酸イオン濃度が急激に高くなり、その値は133mg/lを示した。この結果は、80~90℃の温度を閾値として、セメントペースト中に硫酸イオンが多く存在したことを示唆している。

図-14に、硫酸塩として無水せっこう、アルカリ成分として水酸化ナトリウムを混和し、養生温度90℃とした場合のセメントペースト硬化体から溶出する硫酸イオン濃度を示す。無水せっこうを混和した系(Add. CaSO<sub>4</sub>+NaOH, Add. CaSO<sub>4</sub>)では、溶出する硫酸イオン



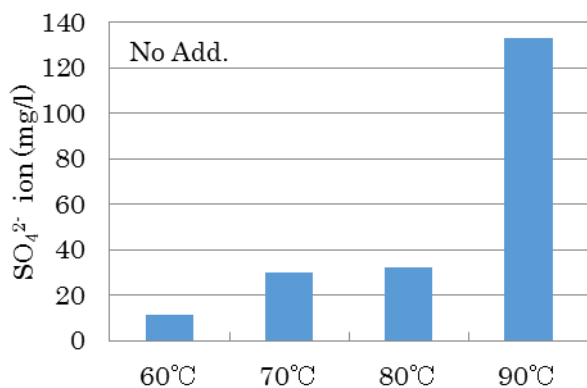


図-13 硫酸イオン濃度（養生温度比較，材齢1日）

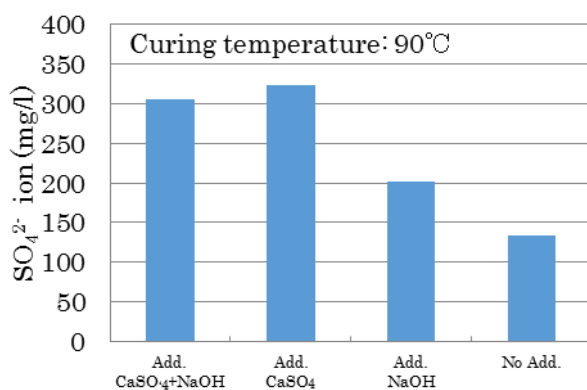


図-14 硫酸イオン濃度（90°C条件，材齢1日）

濃度が300~320mg/lの値を示し、無混和のNo Add.に対して約2.2~2.4倍に相当する値を示した。また、水酸化ナトリウムを混和したAdd. NaOHでは、硫酸イオン濃度が約200 mg/lと、無混和のNo Add.よりも大きい値を示した。

#### 4. まとめ

硫酸塩とアルカリ成分を主成分とする超速硬性混和材と、さらに意図的に硫酸塩とアルカリ成分を混和して加熱養生を施したモルタルおよびコンクリートの物性評価、セメントペースト硬化体の分析結果から、以下の知見が得られた。

- (1) 超速硬性混和材のみを用いたモルタルおよびコンクリート試験体では、材齢180日の時点で、養生温度60~90°Cにおいて顕著な膨張は確認されなかった。
- (2) 超速硬性混和材を混和して90°Cで蒸気養生を行った試験体では、XRDや硫酸イオン量の測定結果から、遅れ膨張が生じる危険性が考えられるため、今後、長さ変化率について調査を継続する。
- (3) 超速硬性混和材に、意図的に硫酸塩とアルカリ成分を混和した系、および、硫酸塩を混和した系におけ

るモルタルおよびコンクリート試験体では、材齢初期の段階からエトリンサイトが多量に生成したことが要因の一つと示唆された。

#### 参考文献

- 1) 松永嘉久，渡辺芳春，坂井悦郎，大門正機：超速強混和材の特性とコンクリート製品への適用，セメント・コンクリート論文集，Vol.52，pp.412-417，1998
- 2) 松永嘉久，山本賢司，盛岡実，渡辺芳春，坂井悦郎，大門正機：超速強コンクリート混和材によるコンクリート製品の製造効率の向上と環境負荷低減，Journal of the Society of Inorganic Materials Japan，Vol.8，pp.339-343，2001
- 3) 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，Vol.38，昭59
- 4) 小林哲夫，安藤豊，上杉郁雄：短時間脱型用混和材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
- 5) GBRC，（一財）日本建築総合試験所，建築技術認証性能証明番号：GBRC性能証明第13-22号
- 6) 小島正朗，石山直希，山本登昭，入内島克明：プレキャスト部材用超速硬コンクリートの開発と適用—やわらぎ森のスタジアムの施工—，コンクリート工学，Vol.52，No.7，pp.128-143
- 7) 山本賢司，吉野亮悦，渡辺芳春，坂井悦郎：エトリンサイト生成系高強度混和材における遅れ膨張の抑制，Journal of the Society of Inorganic Materials Japan，Vol.14，pp.75-82，2007
- 8) 羽原俊祐，福田俊也，小山田哲也，藤原忠司：DEFによるコンクリートの硫酸塩膨張現象について—材料，蒸気養生及び保管条件の影響—，セメント・コンクリート論文集，No.60，pp.335-341，2006
- 9) 栖原健太郎，入内島克明，小島正朗，畑信次，米澤敏男：超速硬性混和材と加熱養生を併用する超速硬コンクリートの開発（その5）超速硬コンクリートの耐久性の評価，日本建築学会学術講演概要集，A-1，材料施工，pp.597-598，2013，8
- 10) 下澤淳平，樋口隆行，入内島克明，小島正朗：超速硬性混和材と加熱養生を併用した超速硬コンクリートの寸法安定性，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.187-192，2015
- 11) 川端雄一郎，小川彰一，高橋晴香，佐川康貴：長期室内試験に基づくDEF膨張の影響要因の評価，セメント・コンクリート論文集，Vol.69，pp.527-534，2015