

論文 初期高温養生したモルタルの強度発現性に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響

名和 豊春^{*1}・成田 弾^{*2}・大沼 博志^{*3}・三上 隆^{*4}

要旨：本研究では，高性能 AE 減水剤の化学構造が初期高温養生した高強度モルタルの強度発現性に及ぼす影響について検討を行った。グラフト鎖が長い高性能 AE 減水剤を添加した高強度モルタルは，初期に最高温度 80 までの高温履歴を受けても 20 封かん養生とほぼ同じ強度発現性を示した。なお，この改善効果は，ペースト - 骨材界面の性状変化と密接に関連しており，高性能 AE 減水剤のグラフト鎖が長いとモルタル中の骨材下部へのブリーディングの滞留が抑制されるため遷移帯の形成が阻害され，エトリンサイトからモノサルフェート水和物への転化に伴う微視的構造変化の影響を受けないことに起因するものと推論された。

キーワード：初期高温養生，強度発現，高性能 AE 減水剤，グラフト鎖，モノサルフェート

1. はじめに

近年，鉄筋コンクリート構造物の高層化，長大化に伴い，高強度コンクリートを施工するケースが増えてきている。高強度コンクリートでは単位セメント量が多いため，部材断面があまり大きくなくても，初期に高温状態を履歴する。

また，施工の合理化の観点から，柱や梁などの構造部材のプレキャスト化が進められ，生産効率を上げるために人為的に加熱養生して初期強度の発現を促進させた高強度プレキャストコンクリートの生産が推し進められてきている。しかし，このような初期に高温履歴を受けたコンクリートは，一般に長期材齢の強度が伸びなくなることが知られている^{1), 2), 3)}。

コンクリートの強度発現は，基本的にセメントの水和反応による微細構造の形成に依存している。したがって，初期に高温養生されたコンクリートの長期強度が低下する原因を解明するためには，初期高温履歴がセメントの水和反応や微細構造の形成に，どのような影響を与えるかを明らかにする必要がある。

一方，高強度コンクリートの施工性の改善に用いられている高性能 AE 減水剤もセメントの水和

反応に大きな影響を及ぼす。したがって，高性能 AE 減水剤も初期高温養生した高強度コンクリートの強度発現に大きな影響を及ぼすことが予想される。しかし，温度と高性能 AE 減水剤の影響を組み合わせ高強度コンクリートの強度発現性を体系的に検討した研究は例を見ない。本研究は，このような背景に基づいて，高強度コンクリート中のモルタルに着目し，初期に高温履歴を受ける高強度モルタルの強度発現性に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響を水和反応も考慮しながら検討したものである。

2. 実験の概要

2.1 使用材料および調査

セメントは普通セメント（密度 3.16g/cm³，比表面積 3320cm²/g），細骨材は勇払産陸砂（密度 2.71g/cm³），粗骨材は常盤産 2005 砕石（密度 2.68g/cm³，実積率 57.5%）を用いた。高性能 AE 減水剤は，主鎖がメタクリル酸でポリエチレンオキシド（PEO）をグラフト鎖とする共重合体を用い，グラフト鎖長が PEO モル数で 9 および 68（以下 MP-9 および MP-68 と呼ぶ）の 2 種類とした。モルタルは温度 20 で 5L のホバートミキサを

*1 北海道大学助教授 大学院工学研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

*2 北海道大学 大学院工学研究科社会基盤工学専攻

*3 北海道大学教授 大学院工学研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

*4 北海道大学教授 大学院工学研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

表 - 1 コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	高性能 AE 減水剤		単体量 (kg/m ³)			
		種類	添加量 (C×wt%)	W	C	S	G
30	53.1	MP-9	0.30	175	583	889	777
		MP-68	0.16				

用いて作製した。モルタルの調合は、練上り直後のスランプフローが 65 ± 5 cm、空気量が 1.0 ± 0.5 %となるように決定した表 - 1 に示すコンクリートの調合において、粗骨材を除いたものとした。また、コンクリートから粗骨材および細骨材を除いた調合のセメントペーストも、モルタルと同様な方法でホバートミキサを用いて作製した。

2.2 供試体の形状・寸法および養生方法

練り上がったモルタルおよびセメントペーストを、 5×10 cm の円柱形型枠に詰めて供試体を作製した。打込み後は型枠とともに封かん状態として、所定の材齢まで封かん養生を行った。

養生条件は、20℃一定とした養生(以下20℃封かん養生と呼ぶ)および養生最高温度を60℃、80℃とした高温養生(以下、60℃高温養生、80℃高温養生と呼ぶ)の3水準とした。図 - 1 に高温養生の温度変動パターンを示す。

2.3 実験方法

(1) 圧縮強度

所定の材齢においてモルタルおよびセメントペーストの圧縮強度試験を行った。供試体の載荷速度は毎秒 0.2 N/mm^2 とした。圧縮強度は3本の供試体の試験結果の平均値として求めた。

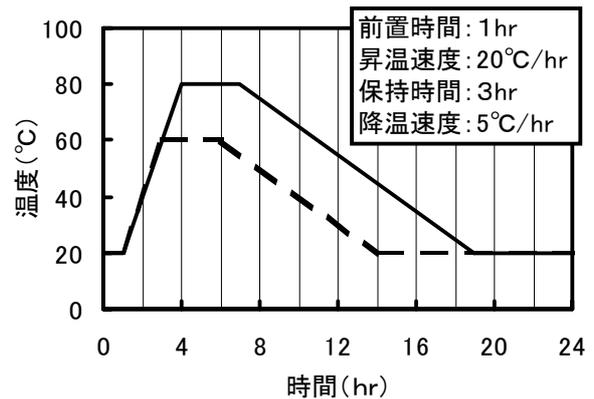


図 - 1 高温養生の温度変動パターン

(2) 水和解析

所定の材齢に達した硬化セメントペーストを粉碎し、これを大量のアセトン中にて1日間浸漬して水和を停止した。その後、40℃で4時間乾燥させて、さらに粉碎して試料を作製し、結合水量を求めた。結合水量は1000℃での強熱減量から求め、未水和のセメントの強熱減量を補正して、未水和のセメントに対する重量百分率で示した。また、示差走査熱量分析(DSC)を用いてカルシウムアルミネート水和物の同定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 モルタルの強度発現

図 - 2 に、養生条件ごとにモルタルの強度発現に及ぼす高性能AE減水剤の影響を示す。図より、高性能AE減水剤の種類によって強度発現が著しく異なり、グラフト鎖が長いMP-68の方がMP-9に比べ、同じ材齢での圧縮強度は高い傾向を示した。なお、20℃封かん養生の場合、MP-9とMP-

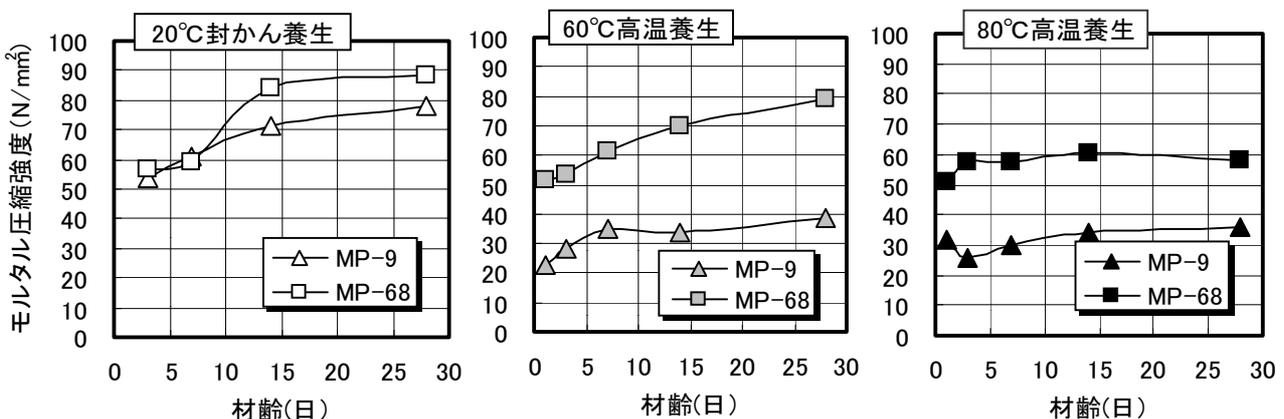


図 - 2 モルタルの強度発現に及ぼす高性能AE減水剤の影響

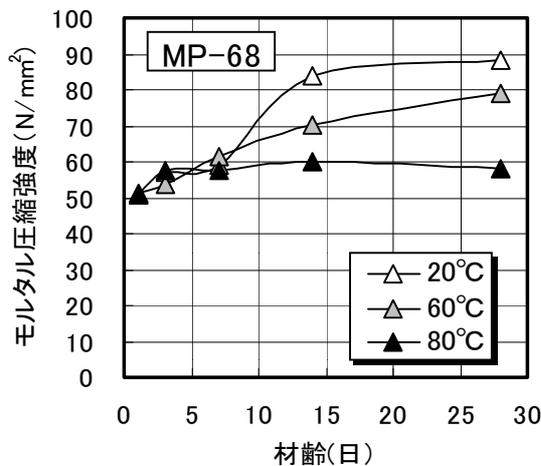
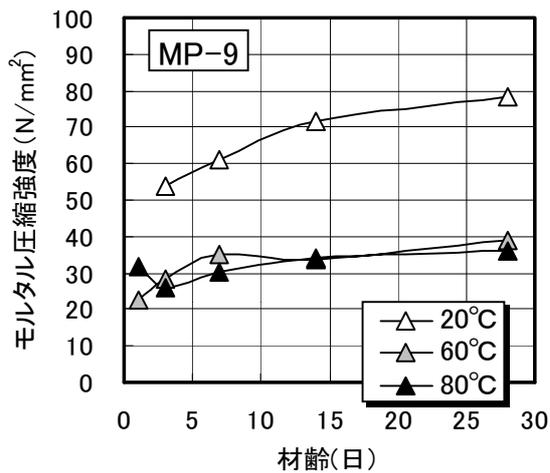


図 - 3 モルタルの強度発現に及ぼす養生条件の影響

68の圧縮強度は初期では同一材齢では同程度であるのに対し、高温養生の場合、初期材齢から明らかに強度差が生じるのが認められた。

図 - 3 に、高性能 AE 減水剤ごとに養生条件が強度発現に及ぼす影響を示す。図より明らかに、グラフト鎖長が短い MP-9 では高温養生における圧縮強度は 20 封かん養生に比べかなり低く、さらにその低下率は 60 および 80 高温養生でほぼ同じであるのが認められた。他方、グラフト鎖が長い MP-68 では、材齢 7 日以降において 20 封かん養生と比較して強度は低減し、養生最高温度が高いほど強度が低下する傾向が認められた。

3.2 セメントペーストの強度発現

モルタルの強度発現は、その構成要素であるセメントペーストの強度発現に大きく影響される。図 - 4 に、高性能 AE 減水剤ごとのセメントペーストの強度発現を示す。図より、セメントペーストでもモルタルと同じように養生の最高温度の影響を受け、最高温度が高いほど長期材齢での強度が低下する傾向が認められる。これより、初期高温養生された高強度モルタルの長期強度低下に、セメントペーストの強度低下が関与しているものと考えられる。

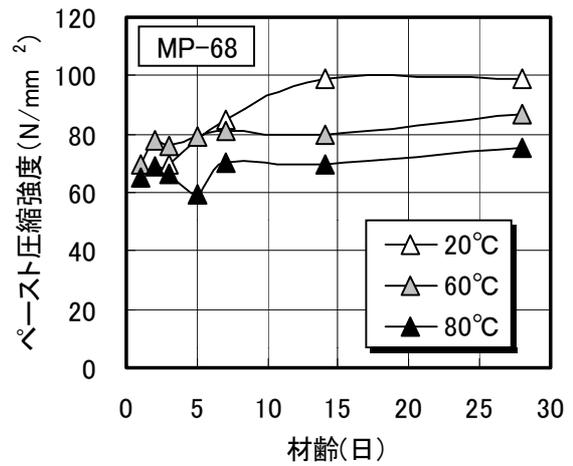
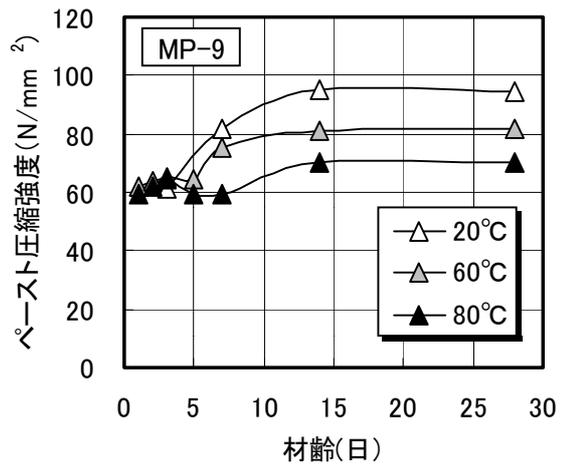


図 - 4 セメントペーストの強度発現に及ぼす養生条件の影響

セメントペーストは、水和の進行に伴う毛細管空隙量および空隙径の減少によって強度を発現する。したがって、高温養生における長期材齢での圧縮強度の低下の原因として、高温養生では初期に生成した水和物が著しく緻密化し、長期材齢での水和反応速度が低下することが予想される。

図 - 5 に、材齢 3 日および 28 日でのセメントペーストの結合水量と圧縮強度の関係を示す。図より、材齢 28 日の結合水量は 80 高温養生で最も少ないことが確認される。

また、結合水量と圧縮強度の関係は養生温度によって異なり、同一結合水量における圧縮強度は、20 封かん養生 > 60 高温養生 > 80 高温

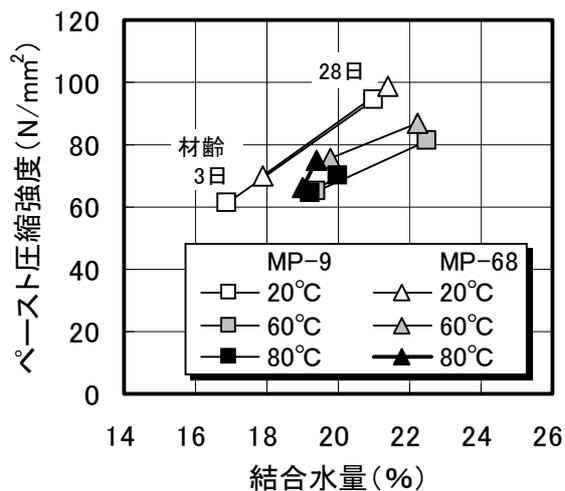


図-5 結合水量とセメントペースト強度の関係

養生の順となり，最高養生温度が高いほど低い傾向を示した。これより，高温養生を受けたペーストの長期材齢での強度低下は，水和反応の抑制よりは，むしろ CSH 等の水和生成物の構造変化に伴う微細構造の変化に大きく影響されると推論されるが，機構の解明には微細構造のより詳細な実験データが必要であり，今後の課題としたい。

なお，図-6に示した養生条件ごとのセメントペーストの強度発現からは，モルタルで認められた高性能AE減水剤の化学構造による強度発現性の差異は認められない。したがって，初期高温養生でのセメントペーストの長期強度低下は，図-3に示した養生最高温度の増大によるモルタルの長期強度の低下を良く説明するものの，図-2に示した高性能AE減水剤の影響については説明し得ないことが分かる。

3.3 セメントペースト - 骨材界面の影響

モルタルおよびコンクリートの強度発現は，セメントペーストの強度のほかに，セメントペースト - 骨材界面の性状の影響も受ける。事実，杉山ら⁴⁾は，高温履歴の影響により長期的な強度増進が停滞する傾向は，セメントペーストよりもコンクリートにおいて顕著に認められ，高温履歴を受けたコンクリートの強度発現にはコンクリート中の粗骨材が大きく関与することを報告している。また著者の一人は，ペースト界面の組織からみたブリーディング率が強度発現に及ぼす影響について検討し，水セメント比が小さい高強度コンク

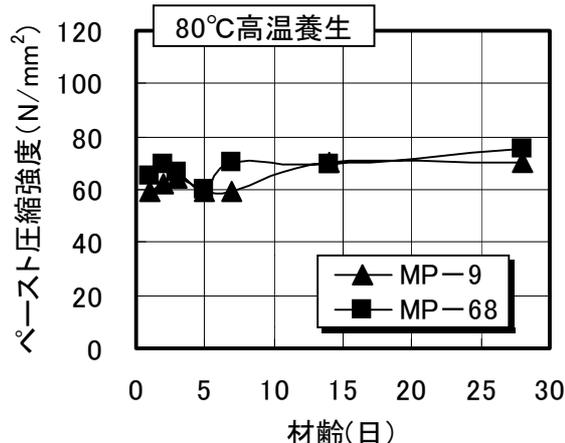
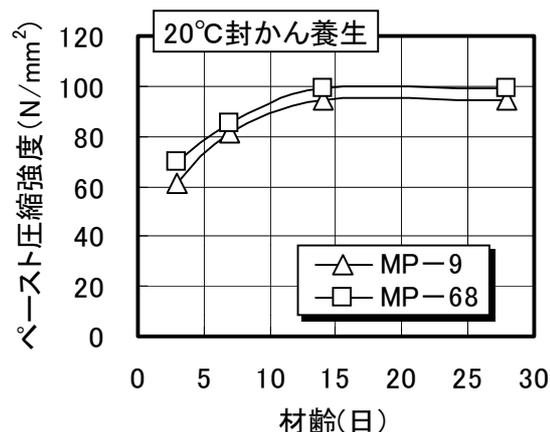


図-6 セメントペーストの強度発現に及ぼす高性能AE減水剤の影響

リートでは，自由水量が少ないため，ブリーディングは主に骨材下部に滞留して，遷移帯を形成し強度低下をもたらすことを明らかにした⁵⁾。

図-7に，本実験で得られたモルタル強度とセメントペースト強度の関係を示す。図より，ペースト強度に比べモルタル強度の方が低い傾向を示しペースト - 骨材界面の影響を受けることが確認される。さらに，養生最高温度の影響は高性能AE減水剤の種類により異なった。すなわち，グラフト鎖が短いMP-9の場合，最高温度が増大するほどペースト強度に対するモルタル強度が低下するのに対し，グラフト鎖が長いMP-68では最高温度が変化してもペースト強度に対するモルタル強度の比率は20 封かん養生とほぼ同等となることが認められた。

3.4 高性能AE減水剤が強度発現性に及ぼす影響の作用機構に関する考察

前節の結果より，高性能AE減水剤が初期高温養生したモルタルの長期強度の低下に及ぼす影響

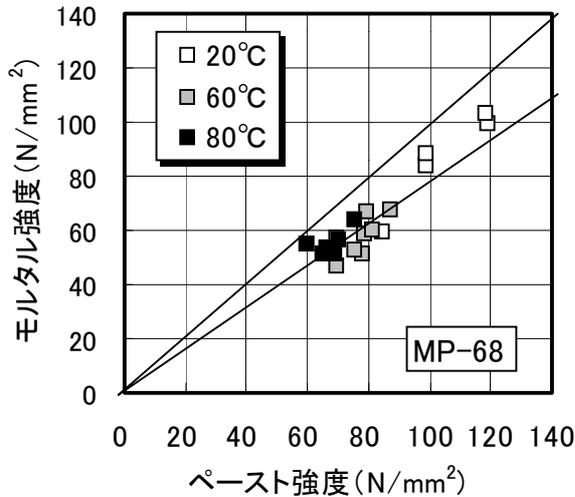
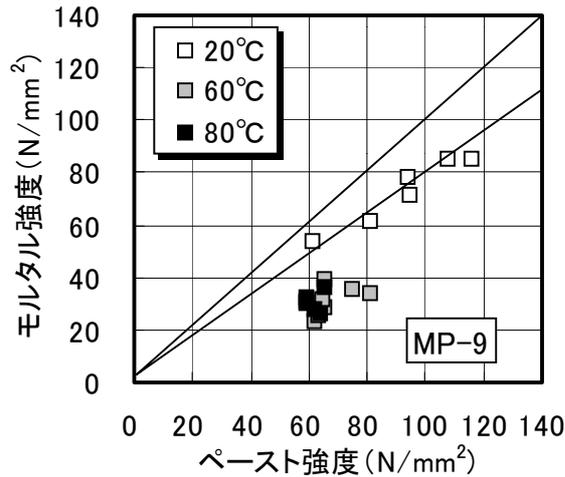


図-7 セメントペーストとモルタルの圧縮強度の関係

は、ペースト - 骨材界面の性状変化と密接に関連していることが示唆された。ペースト - 骨材界面には、遷移帯と呼ばれる厚さ50 ~ 100 μm のポーラスな領域が存在し、骨材界面から離れたセメントペーストに比べ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびエトリンガイトなどの大きな結晶性水和生成物が多く存在する点に特徴を有する。Sylla⁶⁾は60 以上の高温では遷移帯に多く含まれるエトリンガイトがモノサルフェートに転化することを報告している。本研究でも、高温養生したMP-9およびMP-68添加ペーストにおいて、図-8に示すようにエトリンガイトからモノサルフェートへの転化が認められた。

なお、遷移帯の形成には、モルタル内部のブリーディングが関与していることが知られている。星野ら⁷⁾は、 $W/C = 0.3$ でも骨材の下部近傍の水セメント比が増大することを確認している。

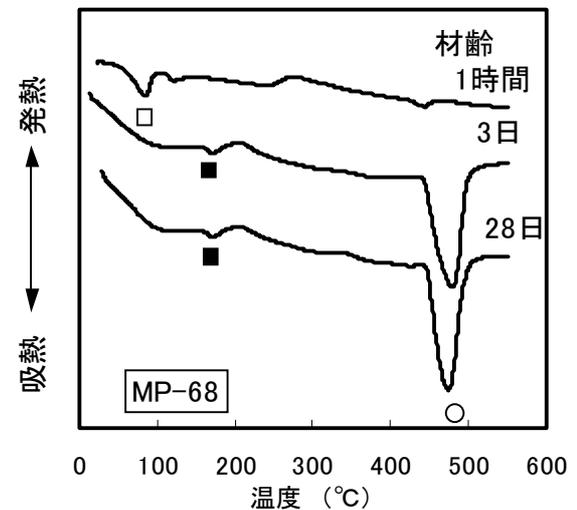
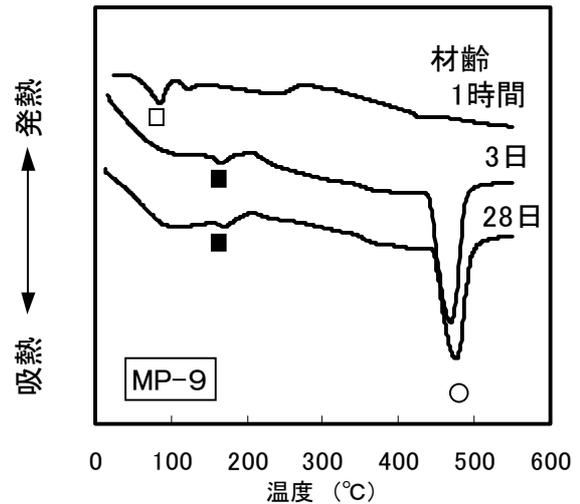


図-8 60 高温養生を受けたセメントペーストのDSC曲線(□:エトリンガイト, ■:モノサルフェート, ○:Ca(OH)₂)

したがって、本実験で取り扱った高強度モルタルにおいてもブリーディングにより骨材下部に遷移帯が形成されているものと考えられる。

他方、川上ら⁸⁾は本研究で用いたのと同様な高性能AE減水剤を添加した $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ サスペンションが有する自由水量を遠心分離機を用いて調べ、高性能AE減水剤の添加量が低い場合は、グラフト鎖長さが長いほど自由水量は小さくなる傾向を示すことを明らかにしている。

以上の結果を考え合わせると、初期高温養生を受けた高強度モルタルの強度発現に及ぼす高性能AE減水剤の影響は以下のように説明される。

モルタル内部のセメントペーストが有する自由水量は、高性能AE減水剤のグラフト鎖長の影響

を受け、本研究でもグラフト鎖が短いMP-9ほど自由水量が増大し、ペースト - 骨材界面に遷移帯が形成され易いと考えられる。遷移帯に多く存在するエトリンガイトは、60 以上の高温でモノサルフェートに転化し、モノサルフェートの結晶間結合力が小さいため⁹⁾、遷移帯の強度が著しく低下する。その結果、本研究で用いたグラフト鎖が短いMP-9を用いたモルタルでは高温を履歴すると著しい強度低下が生じたものと考えられる。

他方、グラフト鎖が長いMP-68では自由水量が少なく遷移帯の形成が抑制される結果、エトリンガイトがモノサルフェートに転化しても、あまり強度低下を示さないと考えられ、図 - 3 に示すモルタルの強度発現の挙動を良く説明できる。

以上の結果より、初期高温履歴を受けた高強度モルタルの強度発現は、遷移帯の生成とモノサルフェートの転化の2つの要因によって説明されるものと推論される。

4. まとめ

本研究は、高性能AE減水剤が初期高温養生した高強度モルタルの強度発現性に及ぼす影響について検討を行ったものであり、次のような結論を得た。

- (1) 初期に高温履歴を受けた高強度モルタルの強度発現は、高性能AE減水剤の化学構造の影響を受け、グラフト鎖が長いほど同一材齢での強度発現性に優れる結果となった。
- (2) 上記の高性能AE減水剤の影響はペースト - 骨材界面の性状変化と密接に関連しており、本論文で用いたグラフト鎖が長い高性能AE減水剤で長期強度の発現が阻害されないのは、ペースト内部の自由水が減少するため、遷移帯の形成が抑制され、エトリンガイトからモノサルフェート水和物への転化に伴う微視的構造変化の影響を受けないためと考えられた。

謝辞

本研究の実施にあたっては、戸田建設(株)の

庄司大輔氏に多大な御協力を頂きました。ここに記して深く感謝いたします。

また、本研究の一部は、平成13年度科学研究費(基盤研究(B)代表;名和豊春,基盤研究(B)代表;三上隆)によったものであることを付記する。

参考文献

- 1) 坂部 大ほか：高ピ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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.469-474，1995
- 2) 坂部 大ほか：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.501-506，1996
- 3) 杉山 央，榎田佳寛：初期高温履歴を受けたコンクリートの長期強度発現性，日本建築学会構造系論文集，No.515，pp.23-30，1999
- 4) 杉山 央ほか：高温履歴を受けたコンクリートの細孔径分布および強度発現に及ぼす骨材の影響，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.834-839，1997
- 5) 大澤勉，名和豊春，肥後康秀：骨材 - ペースト界面の組織からみたブリーディング率と強度発現性の関係，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.760-765，1997
- 6) Sylla, H.- M. ; Reaktionen im Zementstein durch Warmehbehandlung, Beton, Vol.38, pp.449-454, 1988
- 7) 星野政幸ほか：コンクリートの粗骨材周辺部硬化ペーストの強度に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.50，pp.180-185，1996
- 8) 川上晃ほか：櫛形高分子を添加したCaCO₃ - H₂Oサスペンションの流動特性，Journal of Ceramic Society of Japan，No.106，pp.1110-1113,1998
- 9) 内川浩，槻山興一：超速硬セメント水和硬化体ペーストの組織と強さ，窯業協会誌，Vol.83，No.6，pp.294-304，1975