

論文 早強性混和材を使用したコンクリートの強度発現と耐久性およびそのメカニズム

佐藤 誠^{*1}・米田 正彦^{*2}・中村 裕^{*3}・鈴木 基行^{*4}

要旨：生石灰系の早強性混和材を使用したコンクリートの強度発現のメカニズムについて、水和発熱の観点から考察を行った。その結果、強度発現が促進される主要因は、混和材の発熱および水酸化カルシウムの過飽和によるエーライトの水和促進であると推察された。また、混和材を使用しない蒸気養生コンクリートと比較した場合の、耐久性の調査とそのメカニズムについての考察を行った。その結果、混和材を使用した場合、塩化物の浸透性は低くなるものの、中性化速度は増加することがわかった。その要因は蒸気養生と混和材の働きによる、細孔構造の変化であると推察された。凍結融解抵抗性については同等であった。

キーワード：早強性混和材、強度発現、耐久性、水酸化カルシウム、過飽和、細孔構造

1. はじめに

コンクリート製品の製造の際には、通常は蒸気養生が行われる。その際には多量のエネルギーが必要となるので、蒸気養生を必要としないコンクリートが開発されれば、省エネルギーや製造原価低減に貢献するところが大い。そこで筆者らは、生石灰系の混和材に着目し、研究を進めてきた。この混和材には、使用しない場合と比較してコンクリートの強度発現を促進する作用があるので、早強性混和材と定義する。

そしてその混和材の強度発現性能が、常温では蒸気養生の代替手段となるに充分であることを示し、強度発現が促進される要因は、発熱によるセメントの水和促進と、エトリンガイトの生成によって、強度を支配する $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の細孔量が減少するためであるということは既報¹⁾で述べた。

一方、コンクリートの性能においては、強度発現性のみならず、耐久性も非常に重要であることから、本研究では蒸気養生を行った普通コンクリートと耐久性の比較を行った。

また、強度や耐久性といった工学的性能を確

認するのみならず、その要因を微視的、化学的に考察することは、コンクリート材料を、理論的に制御できるよう発展させていくために重要であると考えられる。

以上のようなことから、本研究では既報で推測した水和の促進を水和発熱の観点から確認するとともに、主要な耐久性能を調査し、そのメカニズムについても検討を加えたものである。

2. 実験の概要

2.1 使用材料と供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメントを使用した。骨材には、岩手県米里産の 5mm 以下砕砂と $G_{\text{max}}20\text{mm}$ の碎石を使用した。また、AEコンクリートとし、空気量が $5.5 \pm 1\%$ 、スランプが $8 \pm 2.5\text{cm}$ となるように、AE剤及び減水剤の量で調整した。

早強性混和材には、生石灰と石膏を主成分とする混和材料を使用した。セメント(C)と混和材の化学成分を表-1に示す。また、コンクリートは表-2の配合を基本配合として、混和材を $10, 20, 35\text{kg/m}^3$ と変化させて細骨材と容積置

*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 (株)前田先端技術研究所 事業グループ 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－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)
セメント	2.09	20.6	5.12	2.7	64.0	2.1	2.1	0.55	0.007	3320
混和材	0.48	1.5	0.81	0.4	89.7	1.2	6.1	0.67	0.001	5100

表－2 コンクリートの基本配合

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	AE 剤 AE	減水剤 WR
47	8.0	5.5	47.7	150	323	907	1024	0.21	3.07

換して調製した。

調製したコンクリートで作製した供試体の、材齢初期(24h まで)の強度発現性状を、図－1 に示す。この図から、混和材単位量が多い配合ほど、単位時間の強度の伸びが大きくなり、同一材齢における強度の発現が促進されていることが確認できる。本研究の中では、このような性質を指して早強性と呼ぶこととする。

2.2 試験内容

(1) 水和発熱速度測定

混和材がセメントの水和反応に及ぼす影響を調べるため、コンダクションカロリメータによる水和発熱速度の測定を行った。セメント単体（以下 PC）、セメントと混和材を 9:1 で混合したもの（以下 MI）でそれぞれ試験を行った。水粉体比は、水和発熱速度はあまり水セメント比の影響を受けないとされる²⁾ことから、コンクリートの場合と異なる 70%とした。

(2) 凍結融解試験

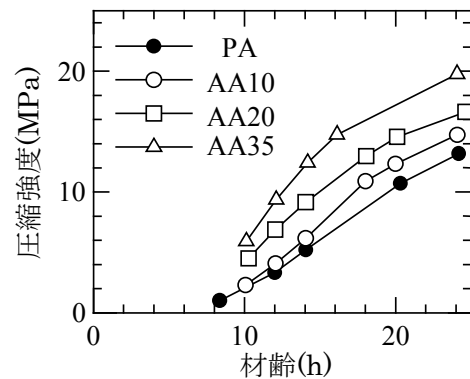
凍結融解試験は、JIS A-1148 に準じ、水中凍結水中融解法で行った。また、試験開始材齢を 14 日、試験開始までの養生を気中養生とした点は規格と異なる。

(3) 促進中性化試験

各配合について促進中性化試験を行った。供試体は、10×10×40cm の鋼製型枠に打設後、カッターで 10cm の立方体に切断し、切断面をエポキシ樹脂でコートし、材齢 14 日より促進試験を行った。促進条件は、CO₂ 濃度 5%、雰囲気温度 30℃、湿度 60%である。

表－3 配合，養生条件の略称

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 圧縮強度発現

促進 1, 2, 3, 6 ヶ月で供試体を割裂し、フェノールフタレイン法により中性化深さを測定した。なお、吹付け直後は変色域が安定しなかったため、測定は翌日に実施した。また、混和材を使用した配合では変色域が不明瞭であったが、わずかでも中性化が確認された場合は、その深さまで全て中性化したものとして測定を行った。

(4) 促進塩化物浸透試験

AASHTO T-277 に定める方法に従い、通過電気量を指標とする促進塩化物浸透試験を行った。試験体は、φ10×20cm の供試体の中央部を 5cm の厚さに成型し、4h 脱気した後、蒸留水に 18h 浸漬したものをを用いた。また、測定材齢は 4,

11, 25 日とした。

(5) その他の試験

上記の試験に加え、材齢 14 日(凍結融解と中性化の試験開始材齢)における細孔径分布と水酸化カルシウム量、材齢 12, 18, 24h の熱分析による結合水量の測定を行った。

3. 実験結果と考察

以下においては、コンクリートの配合や養生条件は表-3 に示すような略称を用いて表す。

3.1 水和発熱速度

図-2, 3 に水和発熱速度の測定結果を示す。

図-2 の加水直後のピークは、主にセメントの接触湿潤熱と、セメント中の C_3A および遊離石灰の水和によるとされる²⁾。MI の方が PC より大きなピークを示すのは、セメント中の CaO に加え、混和材中に CaO が多量に存在することによるものと見られる。

図-3 では、MI のほうが早く加速期が始まり、第 2 ピークにおける MI の発熱速度は、PC の約 1.6 倍になっている。その後減速期に至るまで一貫して MI の方が大きな水和発熱速度を示しており、混和材を使用すると系全体の水和発熱速度が大きくなることがわかる。

さらに、MI の水和発熱速度は、セメント+混和材系の発熱であるから、セメントの水和が促進されているかどうか確認するため、結合水量を測定した。ただし、この混和材を使用した場合、 CaO は水酸化カルシウムを生成し、一部の石膏はセメント中の C_3A の水和でエトリンガイトに取り込まれ、それ以外は二水石膏になると考えられる。従って、PA と AA35 の水和を、水酸化カルシウムへの結合水を含む全体の結合水量(W)で直接比較することはできない。

セメントの水和において、通常は W の大小関係によって水和の進行を比較するが、W と水酸化カルシウムの生成量はほぼ比例する³⁾ので、水酸化カルシウムへの結合水を除いた結合水量(W')でも比較できると考えられる。この場合、混和材から発生する水酸化カルシウムの影響を

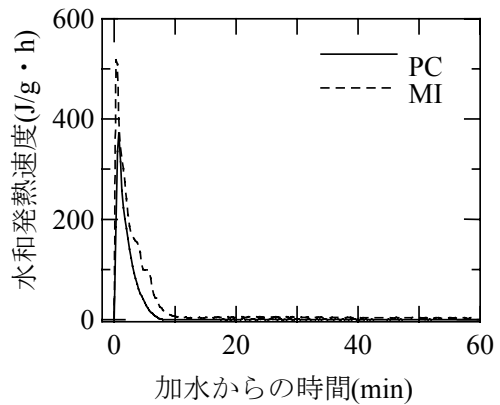


図-2 加水後 1h までの水和発熱速度

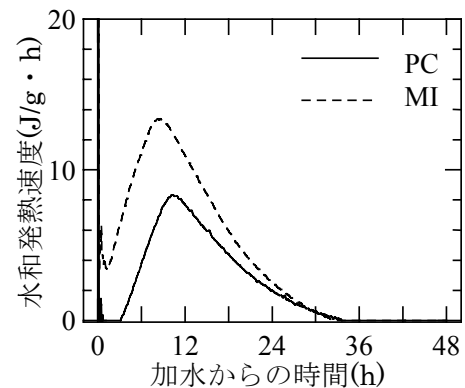


図-3 加水後 48h までの水和発熱速度

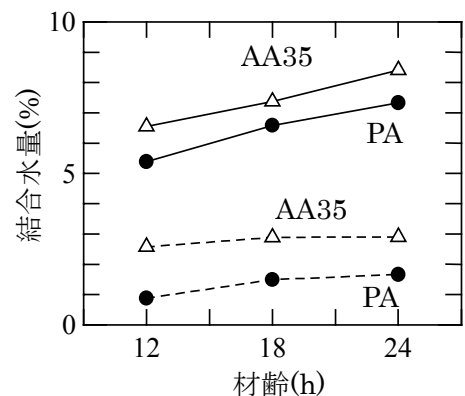


図-4 W' と水酸化カルシウムの結合水量

排除できるので、今回のような場合、W を用いるよりも実際のセメントの水和を比較するのに適していると考えられる。

そこで図-4 には、PA および AA35 について、W' を実線で、水酸化カルシウムの結合水量を破線で示す。なお、除いた水酸化カルシウム量は、セメントから生成したものと混和材から生成したものの合計で、両者は区別していない。

この図より、AA35 の結合水量は PA よりも多く、セメントの水和が促進されていることが確認できる。また、AA35 では PA よりも水酸化カ

ルシウム生成量が増加していることもわかる。

ただし、二水石膏の結合水量が W' に与える影響については、混和材中の二水石膏がせいぜい 10% であることから計算すると、結合水量として測定されるのは最大 0.25% 程度であると推測されたので、図-4 における W' の大小関係を逆転することはないと判断した。

以上より、MI が PC と比較して大きな水和発熱を示す理由は、混和材の反応と、セメントの水和促進のためでもあることが確認された。

ところで、全発熱量の多くを占める第 2 ピークは、主にエーライトの反応によるとされる²⁾。また、河野ら⁴⁾も、CaO 結晶を含むセメント組成物において、エーライトの反応が促進されると述べていることから、セメント中のエーライトの水和反応が促進されたものと考えられる。

水和反応は高温で活発になるので、混和材中の生石灰の水和発熱は、エーライトの水和が促進される 1 つの要因である。しかし、強度試験用の供試体を作製した際に、養生中の供試体の温度変化を測定したが、最高温度、積算温度共に大きな違いはなかった。従って、原因を単純に発熱のみには求められず、水和反応が促進されているのには、熱とは別な化学的要因が存在していると考えられる。

川田ら⁵⁾は、エーライトの水和反応には水酸化カルシウムの過飽和度が影響し、過飽和度が最大値になると反応は加速期に入り、低下するとともに反応速度も低下すると述べている。

このことと AA35 の水酸化カルシウムの生成量増加から、生石灰を含む混和材は、加速期における水和反応で、水酸化カルシウムを供給して過飽和度を高く保ち、それによってセメント(特にエーライト)の反応速度を高く保っており、その結果としてセメント成分の水和が促進されているものと考えられる。

3.2 耐久性

耐久性の評価に関する項は、混和材を使用して気中養生を行ったコンクリートの耐久性を、混和材を使用せずに蒸気養生を行った場合と比

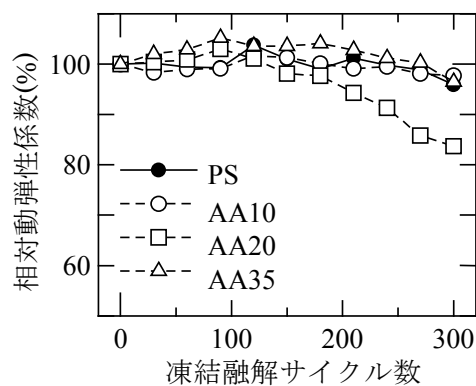


図-5 凍結融解試験

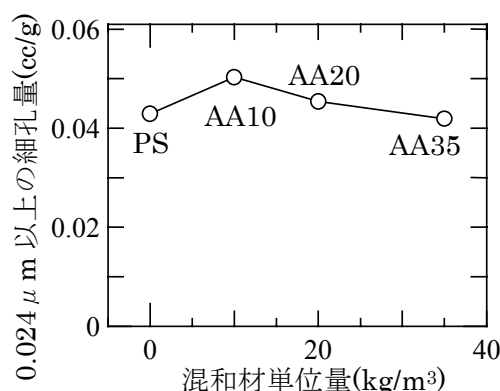


図-6 凍結融解に関わる細孔量

較したものである。

(1) 凍結融解試験

図-5 に相対動弾性係数の変化を示す。AA20 以外は相対動弾性係数の低下はほとんど見られず、300 サイクル終了後にも 95% 以上を示した。AA20 のみは比較的相対動弾性係数の低下が大きかったものの、300 サイクル終了時で 80% 以上を示している。この原因は、打設時の締め固め等による実験誤差であると考えられる。

國府⁶⁾は膨張材を使用した AE コンクリートの凍結融解抵抗性を調査し、膨張材の使用によって 0.024 μm 以上の細孔量が増加した場合、AE 剤の種類によっては耐久性が低下するものの、空気連行性状の良好な AE 剤を用いれば、十分な耐久性を得られるとしている。

これを踏まえると、この試験で使用した AE 剤は 1 種類のみなので、細孔構造によっては、AA シリーズの高い耐久性が、他の AE 剤を使用した場合は得られない可能性がある。そこで、図-6 には、試験開始時(材齢 14 日)の、各配合の 0.024 μm 以上の細孔量を示す。該当の細孔

量はどの配合もそれほど差は見られない。

よって、混和材は膨張作用を持っているものの、凍結融解抵抗性能を低下させるような細孔を増加させることはないので、本実験で使った AE 剤は 1 種類のみであるが、他の AE 剤を使用した場合でも、混和材の使用量にかかわらず、混和材を使用しない場合と同等の凍結融解抵抗性能を示すことが期待できる。

(2) 促進中性化試験

各材齢における促進試験の結果から、式-(1)の、通常使用される放物線則に近似することにより、中性化係数を求めた。

$$X = K\sqrt{t} \quad (1)$$

X : 中性化深さ(mm)

t : 促進期間(月)

K : 中性化係数(月/ $\sqrt{\text{mm}}$)

図-7 に、促進期間と中性化深さの関係を、表-4 にその凡例と中性化係数を示す。これらの結果からは、PS と比較して、AA シリーズの中性化速度は大きいことがわかる。これは、山本ら⁷⁾の結果とも一致する。

中性化速度は、硬化体中の空隙量が増大するほど、あるいは水酸化カルシウムが少なくなるほど速く進行すると言われる。そこで、表-5 には各配合の空隙率と水酸化カルシウム量を示すが、空隙率と係数の間には明確な相関は見られないことがわかる。また、AA10 と AA20 の係数の値はほぼ同一であり、混和材単位量と係数にも明確な関係を見て取ることはできない。

そこで、星野ら⁸⁾の方法を参考に中性化係数の補正を行った。なお、星野らはアルカリ量として単位セメント量を用いているが、ここでは水酸化カルシウム量を用いて補正した。

図-8 には、混和材単位量と、補正した中性化係数の関係を示す。この関係を見ると、混和材単位量と係数が直線関係にあることが見て取れる。これは、非拘束条件で試験を行ったため、混和材の膨張作用によって、AA シリーズには CO_2 の侵入しやすい空隙構造が形成され、中性

表-4 中性化試験の凡例と係数

略称	実測値	近似曲線	係数 K
PS	●	——	5.45
AA10	○	— —	7.31
AA20	□	- - - -	7.36
AA35	△	- - - -	9.18

表-5 空隙率と水酸化カルシウム量

略称	空隙率(%)	CH(%)
PS	17.0	9.06
AA10	20.4	9.84
AA20	19.4	11.62
AA35	18.6	11.27

※CH:水酸化カルシウム

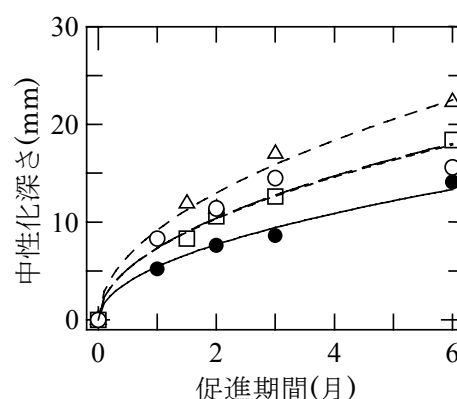


図-7 促進中性化試験結果

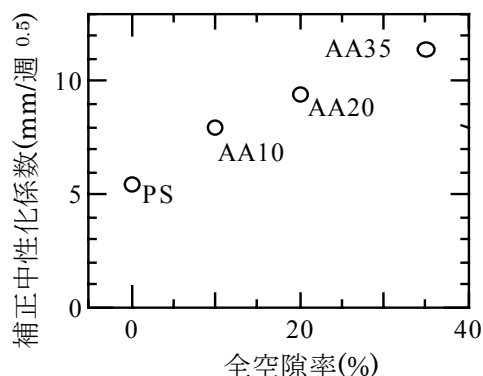


図-8 混和材単位量と補正中性化係数

化が速くなったものと考えられる。

(3) 促進塩化物浸透試験

測定結果を図-9 に示す。結果からは、AA35 は、材齢を通じてあまり通過電気量に変化が見られないのに対し、PS では材齢 4 日と 11 日はあまり変わらないものの、25 日になると大幅に通過電気量が増加していることがわかる。

大塚ら⁹⁾によれば、蒸気養生終了後のコンクリートには、多くの微細ひび割れが発生しており、気中で養生を続けると幅を増加させ、平均

幅が 0.06mm 以上になると、見かけ上の塩化物イオン拡散係数が急速に大きくなるとされる。

本実験では、同論文で示す蒸気養生の条件のうち、前置き時間を 3h としたことが比較的ひび割れの生じやすい条件に合致するので、昇温時にモルタル部ひび割れや骨材周辺の剥離を引き起こしたものとみられる。

その結果、材齢の経過とともに PS のひび割れ幅は増大し、材齢 11 日から 25 日の間に限界値を超えたために、急激に通過電気量が多くなったものと見られる。それに対し、蒸気養生の不要な AA35 は、このようなひび割れが生じないために、通過電気量がほぼ一定値を保っているものと推察される。

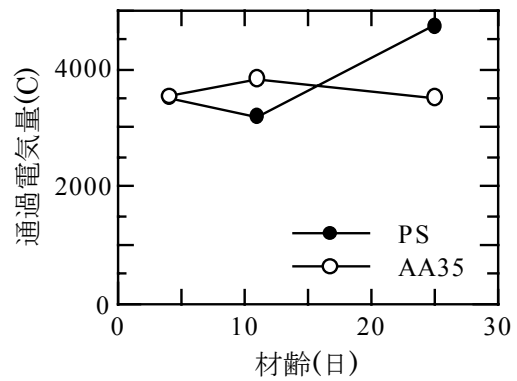
4. まとめ

今回得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 混和材の使用により、セメントの水和が促進されることが確認された。特にエーライトの水和が促進されているとみられ、生石灰の発熱と、水酸化カルシウムの過飽和度が高く保たれるためであると考えられる。
- (2) 混和材を使用したコンクリートは、通常のコンクリートと同等の凍結融解抵抗性を持つことが確認された。
- (3) 中性化速度は、混和材を使用した場合の方が早くなる傾向が見られる。原因は、混和材の膨張作用によって、CO₂ の侵入しやすい空隙が形成されたためと推察される。
- (4) 塩化物浸透性は、混和材を使用しない場合は、材齢が経過すると増加するのに対し、混和材を使用した場合、材齢によらずほぼ一定であることが確認された。これは蒸気養生中に発生する微細なひび割れが原因であると推察される。

参考文献

- 1) 佐藤誠，米田正彦，秋山充良，鈴木基行：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，コンクリート工学年次



図－9 促進塩化物浸透試験の結果

- 論文集，Vol.24，No.1，pp.267-272，2002.6
- 2) 内田清彦：水和熱と強さ発現，セメント・コンクリート，No.542，pp.41-48，1992.4
- 3) 佐伯竜彦，米山紘一，長滝重義：初期養生以降のセメントの水和の影響を考慮した中性化進行予測，土木学会論文集，No.508，V-26，pp.33-44，1995.2
- 4) 河野俊夫，佐藤和彦，五十嵐久博，前田直己：CaO 結晶を含む超早強性セメント組成物の強度特性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.2-9，2000.2
- 5) 川田尚哉，根元明洋：カルシウムシリケート相の初期の水和過程，セメント技術年報，No.20，pp.68-74，1967.1
- 6) 國府勝郎：膨張コンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎研究，土木学会論文報告集，No.334，pp.145-154，1983.6
- 7) 山本賢司，金尚奎，坂井悦郎：膨張材を混和したセメント硬化体の炭酸化における拘束状態の有無の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.169-174，2000.6
- 8) 星野清一，小川邦英，後藤孝治：石灰石微粉末を添加したモルタルの中性化速度に関する一考察，コンクリート工学論文集，Vol.11，No.3，pp.111-119，2000.9
- 9) 大塚浩司，庄谷征美，阿波稔：蒸気養生コンクリートの耐久性に及ぼす表面微細ひび割れの影響，土木学会論文集，No.585，V-38，pp.97-111，1998.2