

論文 微粉砕水酸化カルシウムスラリーを用いた早強コンクリートの諸特性

加藤 弘義^{*1}・茶林 敬司^{*2}・佃 美伸^{*3}・土井 宏行^{*2}

要旨：ポルトランドセメントの凝結促進効果を有する微粉砕水酸化カルシウムスラリー（以下微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を添加した早強コンクリートの各種特性を検討した。その結果、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の効果により、材齢 1 日以内の初期材齢において高い強度増進効果を有することを明らかにした。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による強度増進効果は、早強ポルトランドセメント中のエーライトの水和促進によるものと推定した。

キーワード：微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，早強コンクリート，凝結，初期強度，促進，エーライト

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化に伴う補修工事の増大や、工期短縮、コンクリート構造物の早期供用開始などの要求に対応する技術として、材齢 1 日において高い強度発現性を示す超早強コンクリートが開発され、早期交通開放を目的としたコンクリート舗装を中心に多くの施工実績が報告されている^{1),2),3)}。超早強コンクリートは、一般の生コンクリート工場で製造され、特別な施工、養生を必要としないことを特徴とする³⁾。

筆者らは、微小な水酸化カルシウム（以下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）はポルトランドセメントの凝結促進効果を有することを明らかにし、セメント中のエーライトの水和促進が凝結促進効果の一因であると推定した^{4),5)}。この知見をもとに、エーライト含有量の多い早強ポルトランドセメントを使用した早強コンクリートに微粉砕した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを添加することにより、材齢 1 日以前の初期材齢において高い強度発現性を期待できる、すなわち上述した超早強コンクリートに要求される強度特性を発揮する可能性があるものと考えた。

本研究では、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー（以下微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を添加した早強コンクリートの

各種特性、特に微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による初期強度の増進効果について検討し、強度増進効果のメカニズムについて考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、早強ポルトランドセメントを使用した。セメントの化学成分を表-1 に示す。なお、密度は $3.14\text{g}/\text{cm}^3$ ，ブレン比表面積は $4620\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、純度 99.4%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とイオン交換水を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固形分濃度が 20.0 質量%となるように混合し、湿式粉砕機により平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ になるまで粉砕し使用した。粉砕後のスラリーに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

混和剤は、ポリカルボン酸エーテル系の高性能 AE 減水剤を、水は、上水道水を使用した。

表-1 セメントの化学成分（質量%）

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
20.0	4.9	2.8	64.7	0.22	0.41	3.1

*1 (株) トクヤマ セメント開発グループ 博(工) (正会員)

*2 (株) トクヤマ セメント開発グループ

*3 (株) トクヤマ セメント営業技術グループ

表-2 コンクリートの配合

配合名	温度 (°C)	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	細骨 材率 (%)	単位量 (kg/m ³)					
						W	C	CH	S	G	PC
CH0%	20	18±2.5	4.5±1.5	40	42.0	152	380	0	735	1068	3.04
CH1%								4	734	1065	2.66
CH3%								12	730	1059	2.28
CH5%								19	717	1062	1.90
CH0%-10°C	10				42.0			0	735	1066	2.66
CH5%-10°C					41.5			19	717	1062	1.52

注) CH : Ca(OH)₂, PC : ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

細骨材は、海砂（表乾密度：2.56g/cm³，粗粒率：2.96）と丘砂（表乾密度：2.61g/cm³，粗粒率：1.29）の混合砂（質量混合比／海砂：丘砂＝85：15，表乾密度：2.57g/cm³，粗粒率：2.71）を使用した。粗骨材は、硬質砂岩碎石（最大寸法：20mm，表乾密度：2.70g/cm³，粗粒率：6.79，実積率：60.5%）を使用した。

2.2 コンクリートの配合及び練り混ぜ方法

コンクリートの配合を表-2に示す。また，各配合のフレッシュコンクリートの試験結果を表-3に示す。試験温度は20±1及び10±1°Cとした。10°Cでは，低温環境下での特性を検討した。微粉砕 Ca(OH)₂ 使用量は，Ca(OH)₂ の固形分で4，12 及び 19kg/m³とし，微粉砕 Ca(OH)₂ 中の水及び高性能 AE 減水剤は単位水量の一部とした。

コンクリートの練り混ぜは，100l パン型ミキサにより行った。セメント及び骨材投入の後，空練りを 30 秒行い，水，混和剤及び微粉砕 Ca(OH)₂ を投入後，本練りを 90 秒行った。

2.3 試験項目及び方法

(1) スランプの経時変化

配合 CH0%及び CH5%について，練り上がりから 60 分までのスランプの経時変化を測定した。試験温度は 20±1°Cとした。

(2) コンクリートの凝結時間

配合 CH0%及び CH5%について，JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠し測定した。試料は，粗骨材を除去したモルタルとし

表-3 フレッシュコンクリートの性状

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)
CH0%	19.5	4.5
CH1%	18.5	4.1
CH3%	19.5	5.0
CH5%	20.0	4.9
CH0%-10°C	19.5	4.9
CH5%-10°C	19.5	4.4

た。試験温度は 20±1 及び 10±1°Cとした。

(3) コンクリートの圧縮強度

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した。材齢は 6，12 時間，1，3，7 及び 28 日とした。材齢 1 日で脱型し，以降は 20°C水中養生とした。CH0%-10°C及び CH5%-10°Cは，材齢 1 日で脱型し，以降 10°C水中養生を行った。

(4) コンクリートの曲げ強度

配合 CH0%及び CH5%について，JIS A 1106「コンクリートの曲げ強度試験方法」に準拠し測定した。試験材齢は 12 時間，1，3，7 及び 28 日とした。材齢 1 日で脱型後，20°C水中養生とした。

(5) コンクリートの断熱温度上昇量

配合 CH0%及び CH5%について，空気循環式断熱温度上昇測定装置により測定した。練り上がり温度は 20±1°Cとし，材齢 7 日まで測定した。

(6) セメントペーストの水和発熱速度

双子型コンダクションカロリーメータにより

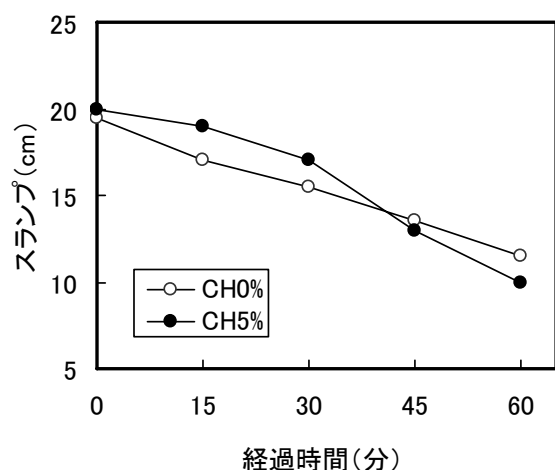


図-1 スランプの経時変化

セメントペーストの水和発熱速度を測定した。水セメント比は 45%とし、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加（配合名：CH0%）及び微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を固形分換算でセメント質量の外割 5.0%添加したもの（配合名：CH5%）について検討した。試験温度は 20℃とした。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有水はペースト水量の一部とした。また、CH0%には、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に含有されるものと同一の高性能 AE 減水剤を、CH5%と同量になるよう添加した。

(7) ペースト硬化体による水和反応の観察

セメントペースト硬化体により、XRD による水和物及び未水和物の評価を行った。ペーストの配合は、水和発熱速度の測定と同一とした。20℃密封養生を行い、材齢 1, 3, 6, 12, 18 時間、1, 3 及び 7 日においてアセトン浸漬により水和を停止した後、20℃で 24 時間真空乾燥処理を行った。水和物及び未水和物の評価は、内部標準物質として塩化カリウムを 5%内割添加し、相対積分強度比を求めることにより行った。

3. 結果と考察

3.1 スランプの経時変化

スランプの経時変化を図-1 に示す。練り上がり時のスランプは、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の有無に関わらず同等であった。いずれの配合も時間の経過に伴いスランプが低下しており、低下の傾向は微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の有無に関わらずほ

表-4 コンクリートの凝結試験結果

配合名	凝結時間 (h : m)	
	始発	終結
CH0%	5 : 00	6 : 55
CH5%	2 : 40	3 : 40
CH0%-10℃	7 : 15	11 : 15
CH5%-10℃	4 : 00	6 : 00

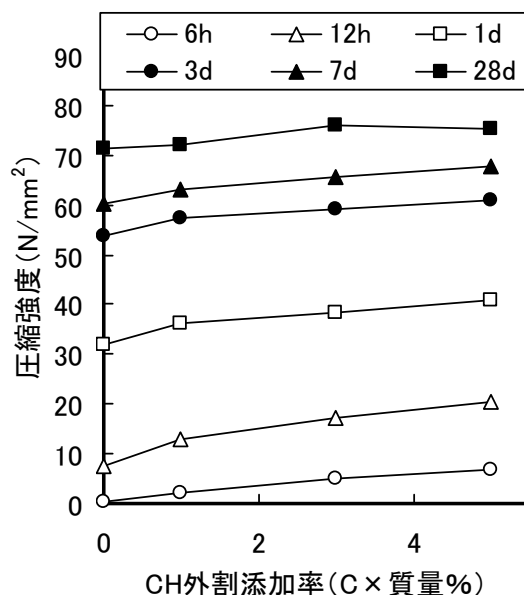


図-2 微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量と圧縮強度

ぼ同等であった。経過時間 60 分までは、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加による著しい流動性の低下は認められなかった。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合も、高性能 AE 減水剤添加量の調整により任意の流動性が得られるものと考えられる。

3.2 コンクリートの凝結時間

コンクリートの凝結試験結果を表-4 に示す。20℃の場合、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加により、始発が約 2 時間、終結が約 3 時間短縮されており、始発から終結に至るまでの時間も短縮される傾向にあった。10℃の場合も同様に、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加により凝結時間が短縮された。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、すでに報告した普通ポルトランドセメントに対する凝結促進効果^{4),5)}と同様に、早強ポルトランドセメントに対しても高い凝結促進効果を有することが示された。

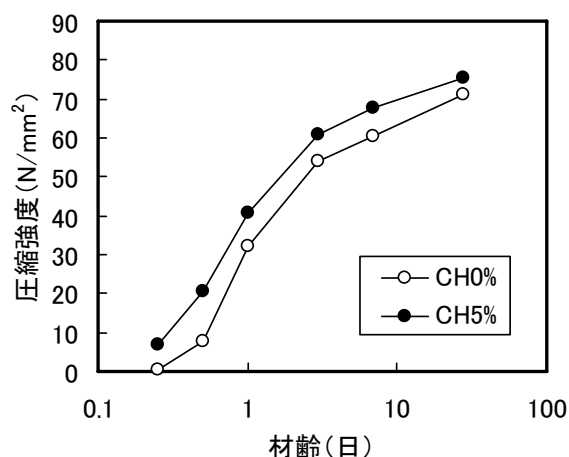


図-3 材齢と圧縮強度の関係 (20°C)

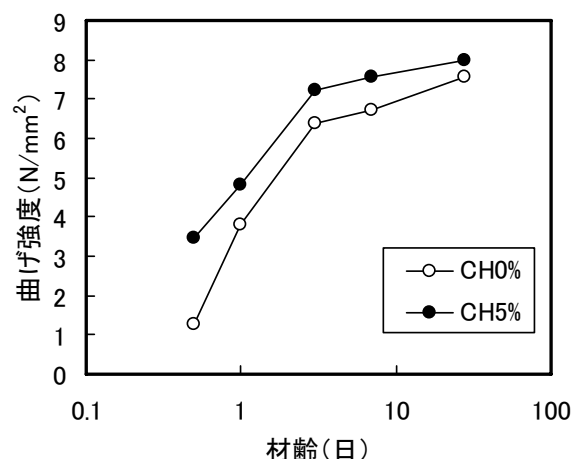


図-5 材齢と曲げ強度の関係

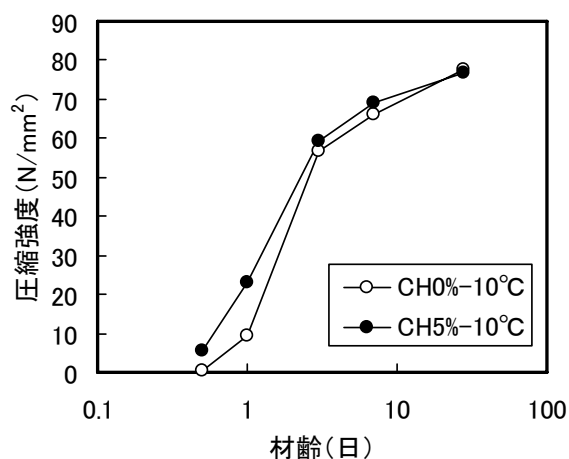


図-4 材齢と圧縮強度の関係 (10°C)

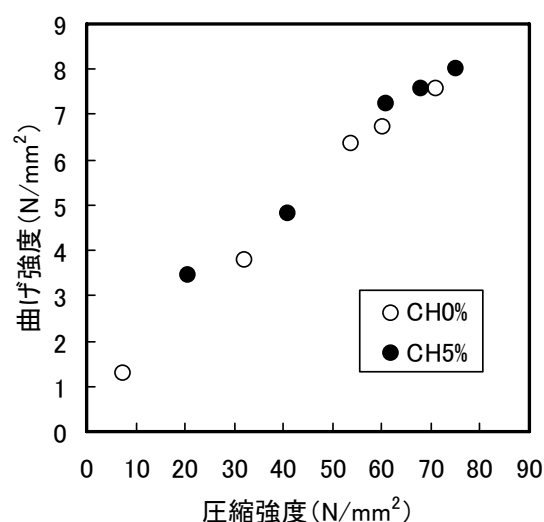


図-6 圧縮強度と曲げ強度の関係

3.3 コンクリートの圧縮強度

セメントに対する微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の固形分換算外割添加率と圧縮強度の関係を図-2 に、材齢と圧縮強度の関係を図-3 に示す。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することにより、材齢 6 時間から圧縮強度の増進効果が得られた。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による強度増進効果は材齢 1 日までの初期材齢において特に顕著に認められており、添加率 5% の場合、材齢 12 時間で 20N/mm^2 、材齢 1 日で 40N/mm^2 を超える高い圧縮強度を示している。初期材齢における強度発現性は、すでに報告されている超早強コンクリートと同等以上であると考えられる^{1),2),3)}。初期材齢に比べて効果は小さいが、材齢 1 日以降も微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加による強度増進効果は認められた。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

の添加により、凝結促進効果だけでなく、初期材齢における強度増進効果が得られることが示された。

10°C の場合の材齢と圧縮強度の関係を図-4 に示す。20°C の場合と同様に、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することにより、圧縮強度の増進効果が認められており、材齢 12 時間及び 1 日においてその効果が顕著に認められた。低温環境下においても、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加により、初期強度の増進効果が得られることが示された。

3.4 コンクリートの曲げ強度

材齢と曲げ強度の関係を図-5 に示す。圧縮強度の場合と同様に、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加する

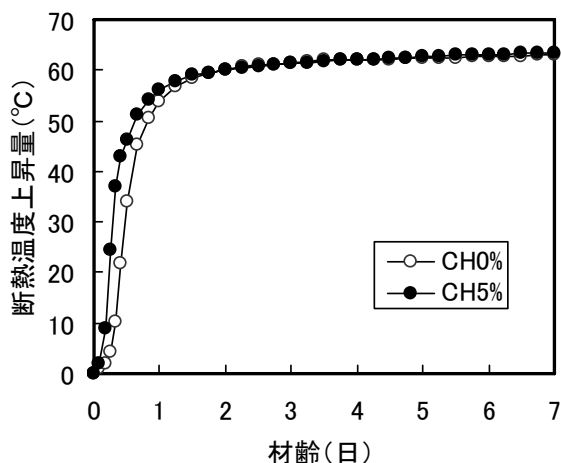


図-7 コンクリートの断熱温度上昇量

ことにより曲げ強度の増進効果が得られており、特に材齢 12 時間においてその効果が顕著に認められた。曲げ強度についても、圧縮強度と同様に、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加による強度増進効果が得られることが示された。

圧縮強度と曲げ強度の関係を図-6 に示す。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の有無に関わらず、両者はほぼ同様の傾向を示した。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合も、圧縮強度と曲げ強度の関係は従来のコンクリートと同様であると考えられる。

超早強コンクリートの適用例として早期交通開放を目的としたコンクリート舗装の報告が多いが^{2),3)}、図-5 及び 6 の結果から微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した早強コンクリートもこの分野への適用が期待できるものと考えられる。

3.5 コンクリートの断熱温度上昇量

コンクリートの断熱温度上昇試験結果を図-7 に示す。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加により、初期の温度上昇量が高くなる傾向にあるが、材齢 1 日以降は無添加の場合とほぼ同様の傾向を示した。これは、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により、セメントの初期水和が促進されていることを示唆している⁴⁾。

3.6 微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による凝結促進及び強度増進効果のメカニズムについて

微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による凝結促進及び初期強度の増進効果のメカニズムを、XRD によるエトリンガイト及び未水和エーライトの相対積分強度

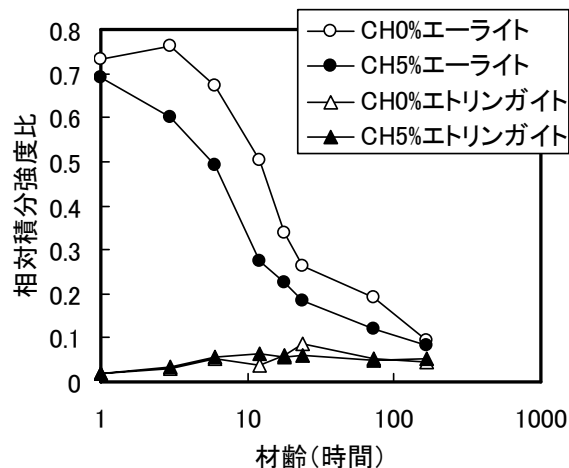


図-8 エトリンガイト及び未水和エーライトの相対積分強度比

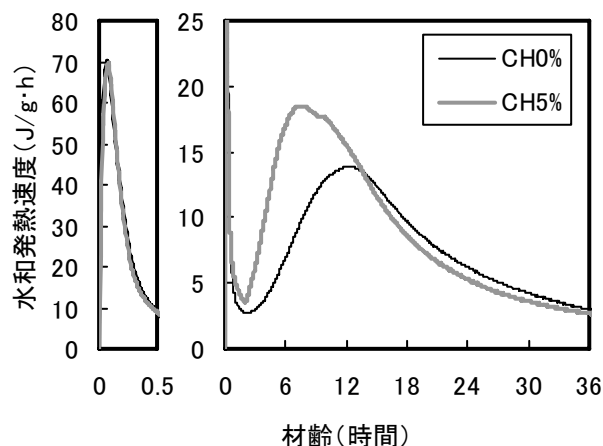


図-9 セメントペーストの水和発熱速度

比（以下強度比と略す）の変化と水和発熱速度より考察した。

XRD によるエトリンガイト及び未水和エーライトの強度比の変化を図-8 に示す。エトリンガイトの強度比は、微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加の場合は材齢 1 日で最大となり、その後は減少している。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合は、材齢 1 日の強度比が無添加に比べて低いものの、その他の材齢においては、無添加の場合とほぼ同様の傾向を示した。微粉砕 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、初期水和と生成物のひとつであるエトリンガイトの生成に大きな影響を与えないものと推定される。エトリンガイトの生成はコンクリートの初期強度発現に寄与するとされているが¹⁾、図-8 より微粉

砕 Ca(OH)_2 による初期強度の増進効果とエトリンガイトの相関は小さいものと推定される。

未水和エーライトの強度比は、微粉碎 Ca(OH)_2 無添加の場合、材齢 3 時間までは変化がなく、材齢 3 時間以降に減少する傾向にあった。一方、微粉碎 Ca(OH)_2 を添加した場合は、材齢 1 時間以降から強度比の減少が認められ、材齢 6 時間から 12 時間にかけて大きく減少した。この結果は、微粉碎 Ca(OH)_2 により、特に材齢 1 日以前の初期材齢においてエーライトの水和反応が促進されていることを示唆するものと考えられる⁴⁾。強度比が大きく減少する材齢 6 時間から 12 時間にかけて微粉碎 Ca(OH)_2 による強度増進効果が顕著に認められたことから、強度増進とエーライトの水和促進との相関が推定される。

セメントペーストの水和発熱速度を図-9 に示す。接水直後の第一ピークについては、微粉碎 Ca(OH)_2 の添加による著しい変化は認められなかった。第二ピークについては、微粉碎 Ca(OH)_2 の添加により変化が認められ、第二ピークの発現時期が短時間側にシフトするとともに、ピーク高さが大きくなった。ただし、第二ピーク発現までの誘導期は確保された。これは、すでに報告した普通ポルトランドセメントに対する微小な Ca(OH)_2 の効果と同様の傾向である⁴⁾。

第二ピークは、主としてセメント中のエーライトの水和によるものと考えられている⁶⁾。微粉碎 Ca(OH)_2 の添加により、セメント中のエーライトの水和が活発になる時期が早められるとともに、水和反応性も高められているものと推定される。第二ピークの発現時期と図-8 に示したエーライトの強度比の減少が顕著となる時期はほぼ一致しており、このことから、微粉碎 Ca(OH)_2 によるエーライトの水和促進効果が推定される。

以上より、微粉碎 Ca(OH)_2 による凝結促進及び初期強度の増進効果は、主として早強ポルトランドセメント中のエーライトの水和反応が促進されることにより生じるものと推定される。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 微粉碎 Ca(OH)_2 の添加により、早強コンクリートの凝結始発及び終結時間が短縮され、始発から終結までの時間も短縮された。
- (2) 微粉碎 Ca(OH)_2 の添加により、早強コンクリートの初期強度の増進効果が得られた。特に、材齢 6 時間から 1 日においてその効果が顕著に認められた。微粉碎 Ca(OH)_2 による初期強度の増進効果は、圧縮強度、曲げ強度のいずれについても同様に認められた。
- (3) 微粉碎 Ca(OH)_2 は、早強ポルトランドセメント中のエーライトの水和を促進する効果を有するものと考えられた。微粉碎 Ca(OH)_2 による凝結促進及び初期強度の増進効果は、主として早強ポルトランドセメント中のエーライトの水和反応が促進されることにより生じるものと推定された。

参考文献

- 1) 河野広隆ほか：エトリンガイト系混和材を用いた超早強コンクリートの性質，セメント・コンクリート，No.548，pp.50-56，1992.9
- 2) 長岡誠一ほか：超早強コンクリート—その性能と施工例—，セメント・コンクリート，No.624，pp.49-56，1999.2
- 3) 「超早強コンクリート技術の開発」技術研究委員会：超早強コンクリート利用技術マニュアル，土木研究センター，2000
- 4) 加藤弘義ほか：微粉碎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.17-22，2004.12
- 5) 中村成春ほか：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.117-124，2005.12
- 6) C&C エンサイクロペディア，セメント協会，pp.34-35，1996