

耐寒促進剤の利用効果と機構に関する研究

Study on effect and mechanism of accelerator for freeze protection

地方独立行政法人北海道立総合研究機構 北方建築総合研究所
株式会社フローリック

Hokkaido Research Organization Northern Regional Building Research Institute
FLOWRIC Co.,Ltd

概要 Abstract

耐寒促進剤の利用効果と機構に関する研究 Study on effect and mechanism of accelerator for freeze protection

谷口 円¹⁾、中村 暢²⁾、小池晶子³⁾、西 祐宜⁴⁾、光石尚道⁵⁾
Madoka Taniguchi*, Tohru Nakamura**, Shoko Koike***, Hironobu Nishi****,
Naomichi Mitsuishi*****

キーワード : 耐寒促進剤、寒中コンクリート、効果、機構

Keywords : Accelerator for freeze protection, Cold Weather Concreting, Effect, Mechanism

1. 研究概要

1) 研究の背景

北海道で建設工事の通年施工を行うにあたり、寒中コンクリート工事が必要不可欠である。初期凍害を予防すること、低温による強度発現の遅れに対する対策が必要となる。

初期凍害の最も重要な対策は、硬化前のコンクリート中の水分を凍らせないことである。そのため、採暖によりコンクリート温度を0℃以上に保つことが必須となる。また、耐寒促進剤の利用も有効な対策である。耐寒促進剤は、凍結温度が低く、硬化を早める機能を持つたとされ、初期凍害が軽減でき、必要な採暖養生を軽減できると考えられる。現行の耐寒促進剤の利用には、1990年代に施工ガイドラインが示され、効果を活用しながら、採暖養生と合わせて施工する必要性も示されている。

近年、耐寒促進剤の出荷量が増加し、中には厳冬期に誤った使用方法から初期凍害の発生が疑われる事例がある。このため、耐寒促進剤の安全な利用拡大に向けて、使用限界等をより詳細に明らかにすることが求められている。なお、本研究では、初期凍害を、まだ固まらないコンクリート中の水が一度凍結することにより、その後の強度回復が望めないダメージを受ける現象と定義した。

2) 研究の目的

コンクリートの通年施工の合理化をめざし、耐寒促進剤の安全な利用拡大を図るため、耐寒促進剤の作用機構を検討し、初期凍害防止に係る使用限界を明らかにする。

2. 研究内容

1) 耐寒促進剤の使用限界 (2012~2014年度)

- ・ねらい：耐寒促進剤を使用したモルタルによる前養生時間を変えた強度増進実験を行い、初期凍害を防止するために必要な前養生時間と耐寒促進剤の効果を検討する。
- ・試験項目等：圧縮強度試験、貫入抵抗試験ほか

2) 耐寒促進剤使用コンクリートの氷点下を含む強度増進性状 (2012~2013年度)

- ・ねらい：耐寒促進剤を使用したコンクリートの初期養生後の氷点下温度での強度増進を検討する。

1) 環境研究部建築技術 G 主査 2) 環境研究部建築技術 G 研究職員 3) 株式会社フローリック技術本部コンクリート研究所研究員
4) 株式会社フローリック技術本部コンクリート研究所主任研究員 5) 株式会社フローリック 営業本部東京支店営業第一部部長
1) Chief, Building technique Group 2) Researcher, Building technique Group 3) Researcher, Research Laboratory Technical Department, FLOWRIC Co., Ltd. 4) Sales Manager, Tokyo branch Sales Department, FLOWRIC Co., Ltd

- ・試験項目等：圧縮強度試験ほか

3) 耐寒促進剤の作用機構 (2012~2014 年度)

- ・ねらい：耐寒促進剤がセメント鉱物の水和に与える影響について検討する。同時に耐寒促進剤使用による融点降下の計測を行い、作用機構に関する検討を行う。
- ・試験項目等：熱分析、X線回折ほか

3. 研究成果

1) 耐寒促進剤の使用限界

図1に前養生温度 10℃における凍結までの前置き時間と強度回復比を示す。

- ・本研究での定義に基づき、強度回復比（凍結なしコンクリートの 20℃28 日強度に対する一度凍結させたコンクリートの 20℃28 日圧縮強度の比）が 1 以上で初期凍害を受けていないとした。

- ・耐寒促進剤なしでは、前養生時間 24 時間程度以上で強度回復比はほぼ 1 となった。

- ・耐寒促進剤ありでは、前養生時間 12 時間程度以上で強度回復比はほぼ 1 となった。

- ・耐寒促進剤の使用により初期凍害を防止するために必要な前養生時間が短縮できることが明らかとなった。

- ・耐寒促進剤を使用すると初期凍害予防に必要な最低養生期間は、明らかに短くなると予想されるが、実際の施工現場では気象条件等に留意して使用する必要がある。

2) 耐寒促進剤使用コンクリートの氷点下を含む強度増進性状

図2に初期養生（5 N/mm²発現まで）後、氷点下温度で養生したコンクリートの圧縮強度を示す。ここで圧縮強度は、同じコンクリートの標準養生（20℃28日）で得られる強度に対する比で示した。

- ・耐寒促進剤ありの-5℃で養生したコンクリートは、なしの-2℃よりも強度増進が大きかった

- ・-10℃では、強度増進が小さかった。

- ・耐寒促進剤の使用により、氷点下での強度の伸びが大きいことが明らかとなった。

3) 耐寒促進剤の作用機構

図3に養生時間とセメント鉱物の反応率の関係を示す。

- ・耐寒促進剤ありではなしに比して、セメントの成分であるアルミネート、エーライトの反応率が高かった。

- ・耐寒促進剤の使用により、セメント鉱物の水和が促進されることから、凝結・硬化が早くなり、マトリックス部分が凍結に耐えられるだけの強度を持つものと考えられる。

4. 今後の見通し

本研究で得られた耐寒促進剤の使用限界に関するデータと管理手法、氷点下の強度増進データは、より安全で合理的な寒中コンクリート工事を旨とし、耐寒促進剤メーカーの技術資料等として広く建築土木業界に提供され、活用される。

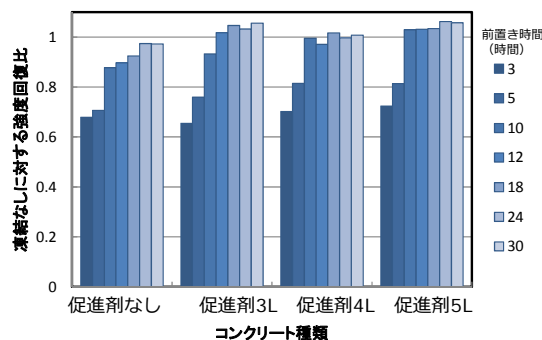
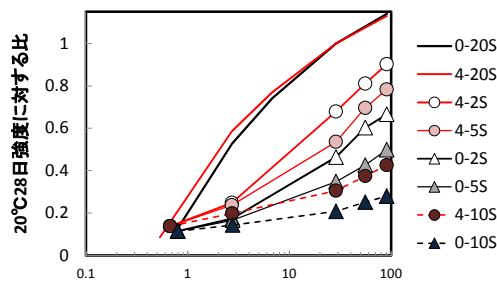


図1 凍結までの前置き時間と強度回復比



記号		養生温度		記号		養生温度	
0-20S	なし	20℃	4-20S	あり	20℃		
0-2S		-2℃	4-2S		-2℃		
0-5S		-5℃	4-5S		-5℃		
0-10S		-10℃	4-10S		-10℃		

図2 氷点下の強度増進

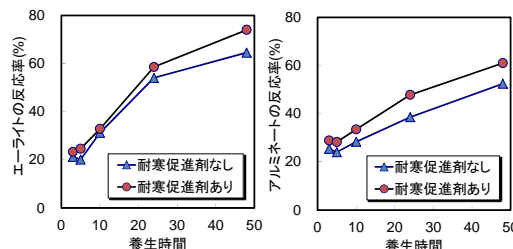


図3 養生時間とセメント鉱物の反応率

目 次

1.	はじめに 1
2.	使用限界に関する検討2
3.	氷点下の強度増進に関する検討6
4.	作用機構に関する検討8
5.	まとめ 11

1. はじめに

北海道で通年施工を行うにあたり、寒中コンクリート工事が必要不可欠である。初期凍害を予防すること、低温による強度発現の遅れに対する対策が必要となる。

初期養生を終了したコンクリートの低温による強度発現の遅れは、工期を守り、工事を進める上で大きな問題となる。しかしながら、その遅れを把握し、予測する手法を確立することで、適切な採暖、強度割増等の対策が可能となり、夏期と変わらない工程で工事を進捗することが可能となる。そのため、我が国では積算温度方式がとられ、異なる温度条件におけるコンクリートの強度発現を予測し、強度管理を行いながら、施工を行う手法が確立されている¹⁾。これにより、寒中コンクリート工事は、北海道の特に鉄筋コンクリート構造物の建築工事においては、すでに当たり前前の技術として広く普及し、当たり前前のこととして工事が執り行われている。近年では、高強度コンクリートや低発熱コンクリートなど、コンクリートの種類が拡張する中、広範なコンクリートでの寒中コンクリート工事を可能とする強度予測手法が提案されており、幅広い建築物での施工が可能となっている²⁾。

寒中コンクリートのもっとも留意する点は、“初期凍害をうけないこと”である。初期凍害とは、日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」の定義では、コンクリートの打ち込み後から硬化の初期段階で、凍結または数回の凍結融解の繰り返しを受け、組織が破壊し、強度低下、破損、ひび割れを起こす被害とされている。この対策は、硬化前の柔らかいコンクリート中の水分を凍らせないことである。そのため、養生上屋で囲い、採暖を行いある程度のコンクリート強度が発現するまで、温度を凍結温度以上に保つことが必須となる。

また、有効な対策のひとつとして、耐寒促進剤の利用が知られている。耐寒促進剤は、コンクリートの凍結温度を下げ、硬化を早める機能を持つ化学混和剤の一種である。耐寒促進剤は、前日の機能の複合的効果で 0℃以下となっても、初期凍害が軽減でき、必要な採暖養生を軽減できると考えられる。

無塩化、無アルカリ型耐寒促進剤が 1980 年代以降開発され、1990 年代には安全な利用のための施工ガイドラインが示された³⁾。耐寒促進剤は、うまく利用することで、採暖養生の軽減が図れることが示

されている。このことは、省力化、省 CO2、コスト削減に寄与することは想像に難くない。しかしながら、どんな条件においても、初期凍害を防ぐことができるものではなく、施工条件、気象条件、利用効果等を適切に検討し、施工する手順が示されている。

近年、耐寒促進剤の出荷量が増加している。土木工事の通年施工の拡大による影響が大きい、住宅基礎等簡易なコンクリート工事での利用も増加している。住宅基礎等では、寒中コンクリート工事への理解の低さから、厳冬期に誤った使用方法が行われ、初期凍害の発生が疑われた事例等がある。

以上をふまえ、寒中コンクリート工事における建築物の品質確保と省力化をめざし、耐寒促進剤の安全な利用技術の確立に向けて、使用限界等をより詳細に明らかにするために本研究を行うこととした。

[参考文献]

- 1) 寒中コンクリート施工指針・同解説、日本建築学会、2010
- 2) 谷口円、桂修、濱幸雄、吉野利幸：水セメント比の適用範囲を拡張したコンクリート強度予測式の提案、日本建築学会構造系論文集、Vol. 74, No. 641, pp.1205-1210, 2009
- 3) 寒冷期におけるコンクリート工事の新技术ガイド、財団法人北海道建築指導センター

2. 使用限界に関する検討

ここでは初期凍害を、硬化初期段階で1度の凍結を受け、凍結後に回復養生(20°C封緘 28日)を行っても凍結を受けないコンクリートの20°C28日での強度と同等の強度が得られない現象と定義し、初期凍害を受けないために必要な最低養生期間(0°C以上に保たなければならない期間)について実験室の一定温度条件において検討した。

(1) 実験概要

1) 使用材料と調合

実験はシリーズ1とシリーズ2に分かれ、シリーズ1は北方建築総合研究所で実施し、2は株式会社フローリックで実施した。

表-1にコンクリートの調合とフレッシュコンクリートの試験結果を合わせて示す。使用セメントは普通ポルトランドセメントとした。AE減水剤は標準形I種、耐寒促進剤はAE減水剤促進形I種(以下AADとする)を使用した。骨材は、シリーズ1では、細骨材は比布産陸砂、粗骨材は当麻産砕石、シリーズ2では、掛川産山砂、青梅産砕石とした。

コンクリートの調合は、目標空気量 $4.5 \pm 1.5\%$ 、目標スランプ $18 \pm 2.5\text{cm}$ とし、試験練を行い決定した。

2) 実験計画

作製したコンクリートは、水セメント比0.45、0.50、0.55の3種類、耐寒促進剤の添加量をW/C0.5では、セメント100kgに対して0,3,4,5L、W/C0.45、0.55は4Lとした。

図-2.1に実験フローを示す。コンクリートは10°C(シリーズ2では20°C)で打設後すぐに初期養生(3, 5, 10, 12, 18, 24, 30時間)を行った。所定の初期養生後、-15°Cの恒温室に移し、24時間以上凍結させた。その後、20°Cの恒温室に移動し、回復養生を行った。同時に、打設直後から20°Cで養生した供試体も作製した。試験体は $\phi 100\text{mm}$ 円柱試験体、養生は封緘養生とした。

測定項目は、圧縮強度とし、JIS A 1108に準じて計測を行った。20°C養生では1, 3, 7, 28日、凍結ありは凍結期間を材齢に含めず、28日で測定した。また、シリーズ1では、圧縮強度試験は1材齢の

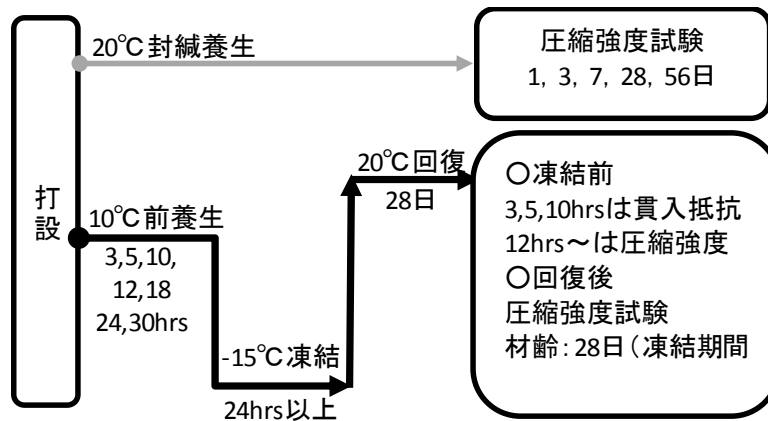


図-2.1 実験フロー

表-2.1 コンクリートの調合とフレッシュ試験結果

シリーズ	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤		フレッシュ試験結果		
		W	C	S	G	AE (C×%)	AAD (L/(C=100kg))	スランプ (cm)	空気量 (%)	温度 (°C)
1	45	178	396	731	1063	-	4	16.5	4.0	13.5
	50		356	763	1063	1	-	18.0	5.1	11.5
			-	-	-	-	3	16.5	3.9	14.0
			-	-	-	-	4	17.5	4.5	16.0
			-	-	-	-	5	14.5	4.1	15.5
55	324	789	1063	-	4	15.0	4.6	9.0		
2	50	180	360	743	991	1	-	17	4.9	21
						-	3	19.5	4.9	23
						-	4	20.5	4.6	20
						-	5	20	4.5	22

試験体を5本とした。凍結開始時のコンクリートの硬化程度を把握するため、凝結までは貫入抵抗値をJIS A 1147に準じて測定し、12時間以降は圧縮強度を測定した。

3)結果および考察

図-2.2 に凝結試験結果を示す。環境温度 10℃、20℃とも AAD が無添加のものよりも AAD を添加したもので始発および終結時間が早まる結果となった。また、AAD の添加量が多くなるほど凝結時間が早く、AAD による凝結促進効果が確認された。特に、シリーズ1の 10℃環境での終結は、AAD=0L と比べ、10~150分早くなり、AAD 添加量による差が認められた。一方、20℃環境では AAD 添加量による差は僅かであった。

図-2.3 にシリーズ1の 20℃で封緘養生したコンクリートの材齢と圧縮強度の関係を示す。W/C0.5のコンクリートでみると、AAD の有無により、コンクリート強度に差が認められた。同じ調合であるが

強度が異なる結果となっており、使用した AE 減水剤成分が異なったことが原因と考えられる。

図-2.4 にそれぞれのコンクリートの材齢 28 日の強度を1としたときの強度比と材齢の関係を示す。

W/C0.5の結果から、AADの添加量が多くなるほど若材齢における強度比が高く、早期の強度発現が大きいことが明解であった。また、W/Cの異なるAADを添加したコンクリートにおいても、同等の材齢と強度比の関係となっていた。

図-2.5に10℃環境での材齢2日までの圧縮強度を示す。

W/C0.5のとき、AAD無添加は材齢1日を経過しても1N/mm²程度であった。一方、AADを添加したコンクリートは約4~6N/mm²を示し、AAD添加量が多いほど強度が高く、初期の強度増進が速かった。これにより、初期凍害を防ぐために必要とされる5.0N/mm²を得るための養生期間は、AADの添加により大幅に短縮することが可能と考えられる。

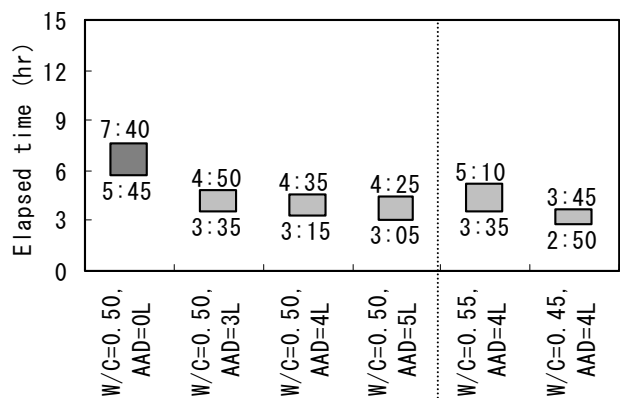
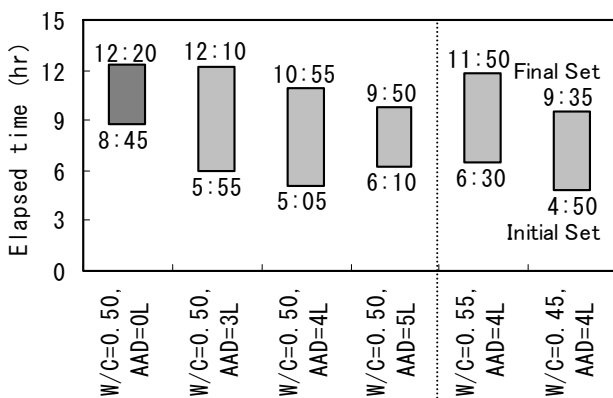


図-2.2 凝結試験結果 (左: シリーズ1 10℃, 右: シリーズ2 20℃)

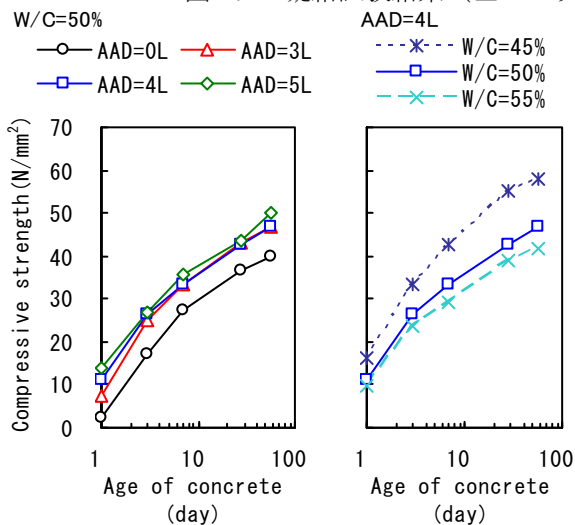


図-2.3 圧縮強度試験結果 (シリーズ1)

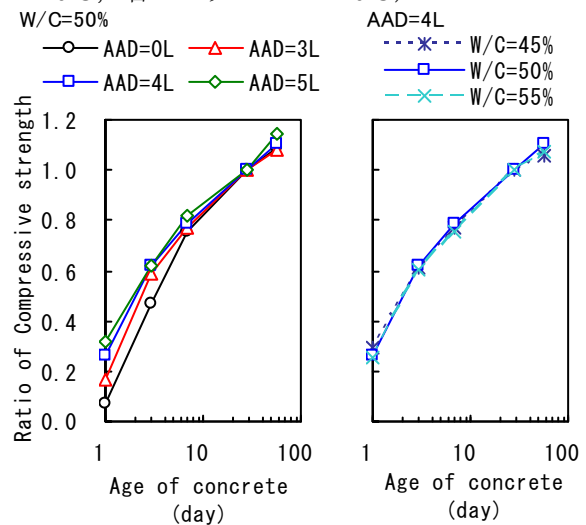


図-2.4 材齢と 20℃28日強度に対する比の関係 (シリーズ1)

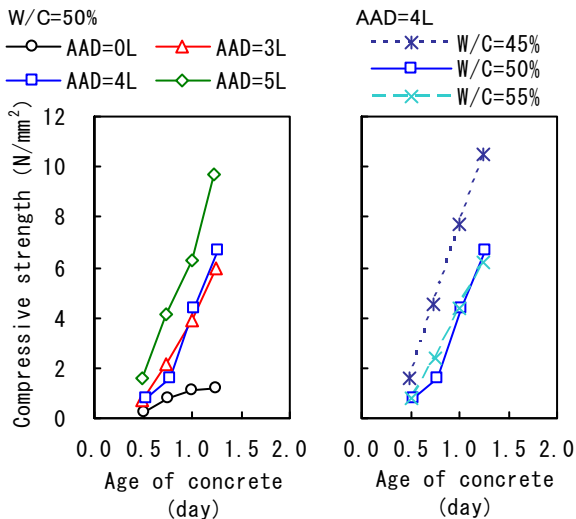


図-2.5 極初期材齢の圧縮強度増進

次に初期凍害を受けないために必要な最低養生条件について検討する。本検討で定義した初期凍害の判断を明確にするため、凍結させた後、回復養生を行ったコンクリートの強度と凍結させずに 20℃で 28 日間養生したコンクリート強度の比をとり判断することとした。この比を、回復比とし、回復比が 1 となれば、初期凍害を受けていない、と判断することとした。

図-2.6 に初期養生期間と強度回復比の関係を示す。ここでは水セメント比 0.5 について示した。AAD 無添加では、前養生期間が短いほど回復比が小さい結果となった。また、前養生期間が 30 時間のもので、回復比が 1 に達していなかった。AAD を添加すると、使用量に関わらず前養生 12 時間以降のもので回復比 1 となった。

強度試験結果の平均値のみの比で結果の差の有無を論じることは難しい。そのため、圧縮強度試験の試験体数を 5 本としたシリーズ 1 において、凍結を受けたコンクリートの回復養生後と凍結を受けないコンクリートの 20℃28 日の圧縮強度試験結果を用いて統計的検定を行うこととした。20℃28 日養生を行ったコンクリート強度データ群について、帰無仮説を初期の凍結有無により平均値に差がない、とした検定を行った。

表-2.2 に検定結果を示す。

AAD を使用しないコンクリートでは、24 時間までに凍結を受けたコンクリートで平均値に差のある結果となった。AAD を使用すると 3L で 12 時間まで、4L で 10~12 時間、5L で 10 時間以降の凍結では、平均に差があるとはいえない、または低下しな

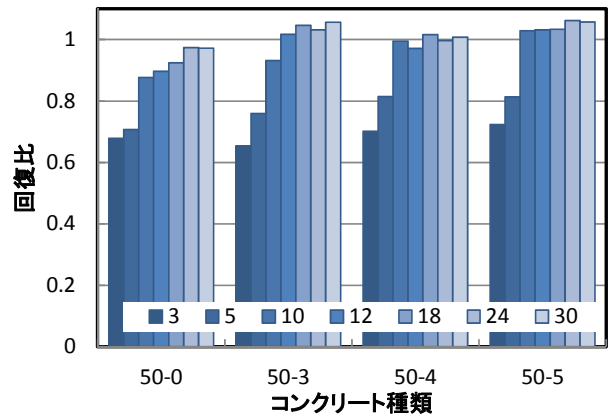


図-2.6 初期養生期間と強度回復比

表-2.2 検定結果

記号	凍結開始時間(hour)						
	3	5	10	12	18	24	30
50-0	**	**	**	**	*	*	-
50-3	**	**	**	-	(-**)	-	(-**)
50-4	**	**	-	*	(-*)	-	-
50-5	**	**	(-*)	(-*)	-	(-*)	(-**)

注)凍結なしに対し、低下したもののpが***>0.01, **>0.05, 増加したもののpは(-*)>0.01, (-**)>0.05であらわす。

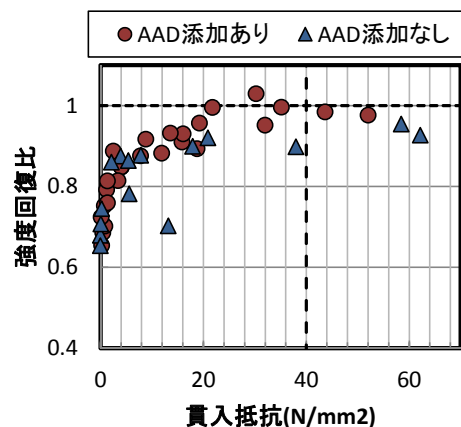


図-2.7 貫入抵抗と強度回復比

い結果となった。AAD を使用することで、初期凍害を受けないために必要な最低養生期間が短縮できると考えられる。

最低養生期間を明確に管理するためには、閾値となる物性値の明示が望ましい。明解なのは圧縮強度であるが、若材齢では計測が難しい。

図-2.7 に凍結開始時の貫入抵抗値と回復比の関係について示す。シリーズ 1, 2 のすべてのデータについて、プロットした。

AAD 無添加では、凍結開始時の貫入抵抗値 60N/mm²以上となっても、圧縮強度比は 0.95 程度であった。

AAD を添加した場合は、添加量に関わらず、貫入抵抗値 40N/mm²を超えると圧縮強度比 1.0 となる

傾向を示した。

以上から、耐寒剤の有無にかかわらず、前養生期間の短い（3～10 時間）ものは、凍結による明らかなダメージをうけていた。耐寒促進剤なしでは、前養生時間 24 時間程度以上で強度回復比はほぼ 1 となった。耐寒促進剤ありでは、前養生時間 12 時間程度以上で強度回復比はほぼ 1 となった。

一定温度での実験室実験では、耐寒促進剤の使用により初期凍害を防止するために必要な前養生時間が短縮できること明らかとなった。

ただし、実際の施工現場においては、一定温度環境を維持できることはほとんどなく、必ず変動する。耐寒促進剤を使用すると初期凍害予防に必要な最低養生期間は、明らかに短くなると予想されるが、気象条件等に留意して使用する必要がある。

3. 氷点下の強度増進に関する検討

ここでは、初期養生を行ったコンクリートの氷点下温度での強度増進について、検討を行った。

(1) 実験概要

1) 使用材料と調合

実験は北方建築総合研究所で実施した。

表-3.1 にコンクリートの調合を示す。使用セメントは普通ポルトランドセメントとした。AE 減水剤は標準形 I 種、耐寒促進剤は AE 減水剤 促進形 I 種（以下 AAD とする）を使用した。細骨材は比布産陸砂、粗骨材は当麻産砕石とした。

コンクリートの調合は、目標空気量 $4.5 \pm 1.5\%$ 、目標スランプ $18 \pm 2.5\text{cm}$ とし、試験練を行い決定した。

2) 実験計画

作製したコンクリートは、水セメント比 0.5、耐寒促進剤の添加量を 0L およびセメント 100kg に対して 4.5L とした。

コンクリートは 20°C で打設後すぐに初期養生を行った。シリーズ 1 では、20°C で材齢 1 日まで養生し、圧縮強度を確認した後、-2、-5、-10°C に調整した恒温槽に移動させ、所定の材齢まで養生を行った。

シリーズ 2 では、20°C で 5.0N/mm^2 の圧縮強度が得られるまで養生し、圧縮強度を確認した後、-2、-5、-10°C に調整した恒温槽に移動させ、所定の材齢まで養生を行った。

同時に、打設直後から 20°C で養生した供試体も作製した。試験体は $\phi 100\text{mm}$ 円柱試験体、打設面には塩化ビニルで覆ったまま封緘養生とした。

測定項目は、圧縮強度とし、JIS A 1108 に準じて計測を行った。20°C 養生では 1、3、7、28、91 日、氷点下温度のものは、3、28、56、91 日で測定した。

(2) 実験結果および考察

図-3.1 にシリーズ 1 の材齢と 20°C 封緘 28 日圧縮強度を 1 とした時の強度比の関係を示す。ADD の添加の有無にかかわらず、強度比は材齢とともに増加した。コンクリート温度が氷点下となっても、温度に依存した強度増進が認められた。

ADD を添加したものでは、材齢 1 日までに得られる強度が無添加に比べ大きい結果となった。-2°C、-5°C で養生したものは、AAD 無添加に比べ大きい強度増進を示していた。AAD 添加では、-5°C で養生したものが無添加のもの -2°C 養生と同程度以上の強度比を示していた。

-10°C では強度の増加は小さかったが、AAD の有無にかかわらず、傾きに大差がなかった。

図-3.2 にシリーズ 2 の材齢と 20°C 封緘 28 日圧縮強度を 1 とした時の強度比の関係を示す。ADD の添加の有無にかかわらず、凍結開始時の強度は 5N/mm^2 程度であった。強度比は材齢とともに増加した。コンクリート温度が氷点下となっても、温度に依存した強度増進が認められた。

凍結開始強度が同程度であったが、AAD 添加では、氷点下温度でも強度増進が大きかった。材齢 28 日以降では、-5°C で養生したものが無添加の -2°C 養生より高い強度比を示していた。

-10°C では強度の増加は小さかったが、AAD 添加のもので長期的な強度の伸びがわずかに大きい傾向

表-3.1 調合表

W/C (%)	Gv (m^3/m^3)	s/a (%)	単位量(kg/m^3)				S ($\text{C} \times \%$)	AFP ($\text{L}/\text{C}:100\text{kg}$)
			W	C	S	G		
50	0.63	44.6	178	356	763	1063	1.0	0
							-	4

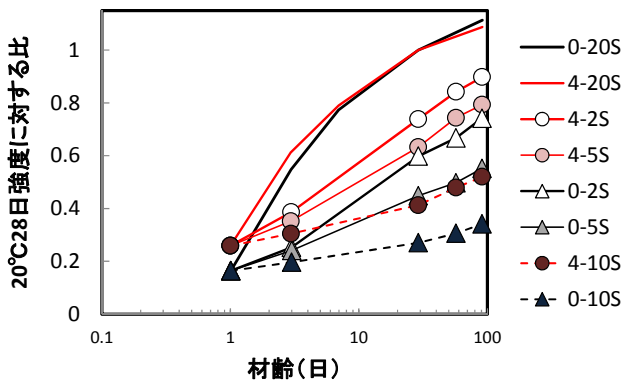


図-3.1 材齢と強度比の関係 (シリーズ 1)

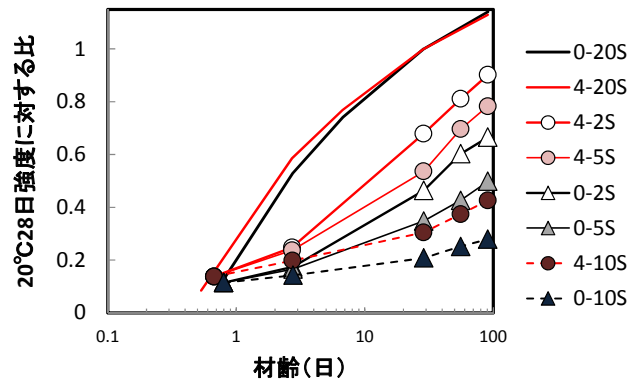


図-3.2 材齢と強度比の関係 (シリーズ 2)

が認められた。

以上から、初期養生を行った後、氷点下温度とした耐寒促進剤を使用したコンクリートでは、無添加のものに比べ、強度増進が進行し、高い強度が得られることが分かった。

4. 作用機構に関する検討

(1)凍結温度の計測

1)実験概要

凍結温度の計測は、2. 使用限界に関する検討における実験の際に実施した。測定対象は水セメント比 0.5 のコンクリートとし、耐寒促進剤を 0,3,4,5L 添加した 4 種類とした。

温度計測には、T 熱電対を用いた。熱電対は使用前にキャリブレーションを行った。凍結点の判断を明解にするため、電極を使用し、電極間の電圧計測を行った。電圧の大幅な変化が生じた点を凍結点として、その際の温度を凍結温度とした。

熱電対と電極は、感電部がそれぞれ接触しないよう注意して、ビニルテープでまとめた。写真-4.1 に予備実験におけるセンサーの外観を示す。

作製したセンサーは、φ100×200mm の円柱試験体の中央となるよう打設したコンクリートに埋め込んだ。埋め込み直後から、1 分間隔でデータロガーを用いて計測を行った。

2)実験結果

図-4.1 に凍結温度を示す。凍結開始時間の異なるコンクリートの結果をプロットした。凍結温度は、温度低下を開始したのち、低下過程において、電圧が急激に変化した時の温度とした。

耐寒促進剤の添加のないコンクリートの凍結温度が-0.5℃程度、耐寒促進剤を添加したものでは、添

加量が 4 L 以上で - 1.0℃以下の凍結温度の低下となった。

凍結開始時間が長くなると（材齢が進行すると）凍結温度が低くなる傾向が認められた。また、促進剤の濃度が高くなると凍結温度も低くなる傾向が認められた。



写真-4.1 センサーの状況

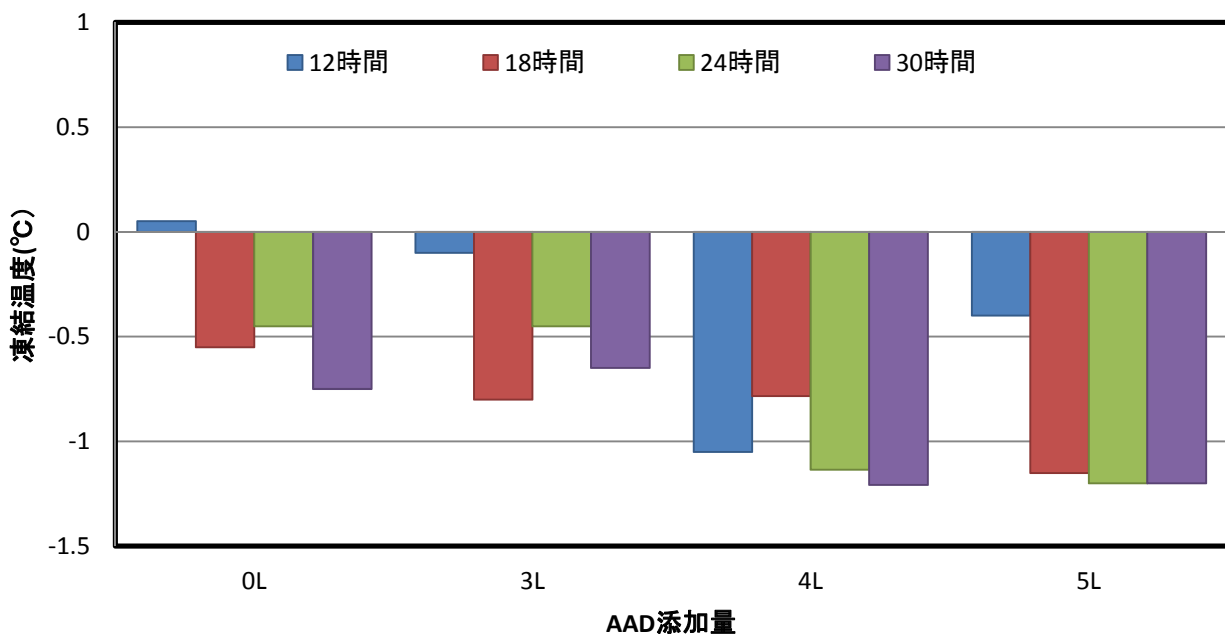


図-4.1 コンクリートの凍結温度

(2) 水和反応解析

1) 実験概要

水和反応解析はペースト試料を用いて行った。W/C0.5とし、研究用普通ポルトランドセメント(N)および低熱ポルトランドセメント(L)を使用した。AADの減水成分を除いた促進成分のみを4L/セメント100kg使用したもの(以下N4, L4)と無添加のもの(以下N0, L0)を作製した。

ペーストはホバートミキサーを用いて90秒練り混ぜた。練混ぜ後、試料はチャック付ビニル袋に入れ20℃に調整した恒温槽で封緘養生を行った。材齢1,3,5,10,24,48hに達した試料は5mm以下に粉碎し、アセトンに浸漬させて水和を停止した後に、アスピレーターでアセトンのにおいが感じられなくなるまで、吸引した後、40℃乾燥炉で1日間乾燥した。

乾燥後、試料を遊星ボールミルで粉碎し、内部標準物質としてコランダムを内割で10%添加し、X線回折の計測を行った。

X線回折の測定条件は、ターゲットCuK α 、管電圧40kV、管電流30mA、走査範囲5~63deg. 2 θ 、ステップ幅0.02deg.とした。リートベルト解析は、SIROQUANT Ver.3を用い、解析対象をC3S(mono)、 β -C2S、C3A(cubic)、C4AF、二水石膏、炭酸カルシウム、コランダム、水酸化カルシウム(以下CH)、AFtとした。セメント鉱物の反応率は、得られた定量値を内部標準物質および結合水量にて補正し、未水和試料中の鉱物量との比により算出した。

膏、炭酸カルシウム、コランダム、水酸化カルシウム(以下CH)、AFtとした。セメント鉱物の反応率は、得られた定量値を内部標準物質および結合水量にて補正し、未水和試料中の鉱物量との比により算出した。

2) 実験結果および考察

図-4.2にNでの水和解析の結果を示す。N4で材齢初期から、C3S、C3Aの反応率とも高く、水酸化カルシウムの生成量も大きかった。また、AFtの生成量は、材齢初期のN4で高かった。ただし、C3A反応量に対するAFtの生成量がN0とN4で異なっていた。また、C-S-HのC/S比は大きな差がない結果となった。

図-4.3にLでの水和解析の結果を示す。L0に対し、L4ではC3Sの反応率は、材齢初期にわずかに高いが、大きく変わらない。しかしながら、生成する水酸化カルシウム量は増大していた。生成したC-S-HのC/S比をみると、L4でC/Sの低くなっていた。C3Aの反応はやや増大し、生成AFt量も増大した。また、Nと同様にC3A反応率とAFt生成量の関係が変化していた。

C3Aの反応量と生成AFt量の関係が、AAD無添加のものとは異なった原因として、AAD添加では水和

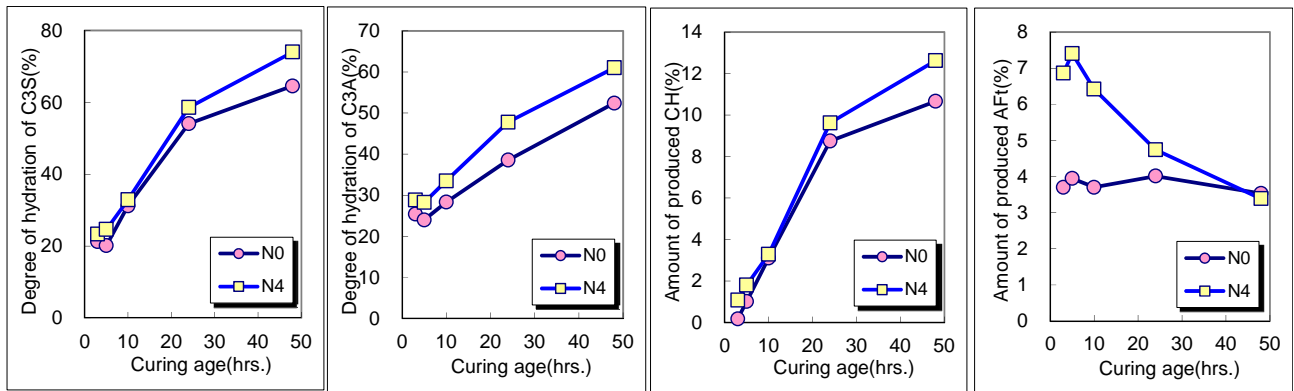


図-4.2 Nの水和解析結果

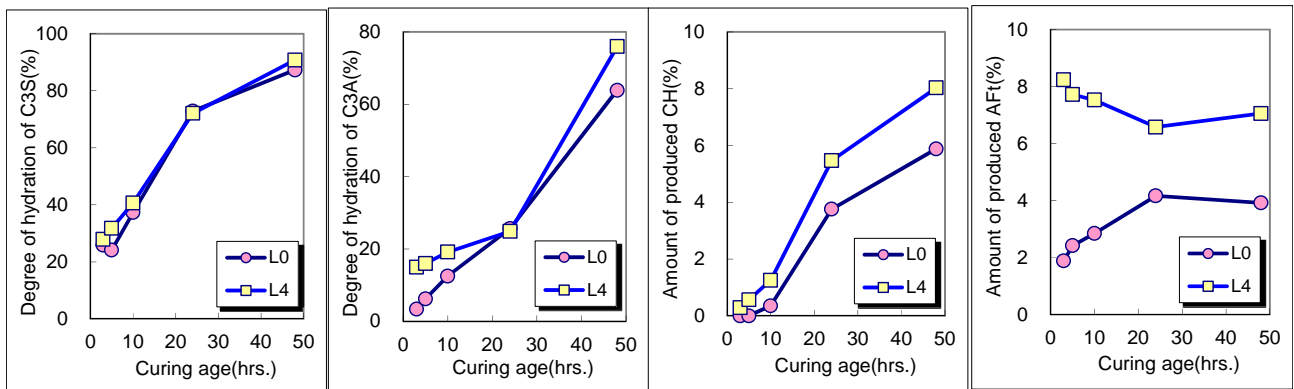


図-4.3 Lの水和解析結果

生成物が X 線回折において、結晶としてとらえられる Aft の形態を持って生成されている可能性がある。

以上から、耐寒促進剤の使用によりセメント鉱物の反応が促進され、凝結・硬化が早まった。これにより、凍結に耐えられるだけの組織が早く形成され、初期凍害を受けないために必要な最低養生期間が短縮できると考えられる。

5. まとめ

寒中コンクリート工事における建築物の品質確保と省力化をめざし、耐寒促進剤の安全な利用技術の確立に向けて、使用限界等をより詳細に明らかにするために各種検討を行った。

以下にその結果を要約する。

耐寒促進剤の添加により、早期の強度発現が大きかった。添加量が多いほど、若材齢における発現が大きかった。

初期凍害を受けないために必要な最低養生期間を明らかにするため、初期凍害を、硬化初期段階で1度の凍結を受け、凍結後に回復養生（20℃封緘 28日）を行っても凍結を受けないコンクリートの20℃ 28日での強度と同等の強度が得られない現象と定義した。

定義した初期凍害について、耐寒剤の有無にかかわらず、前養生期間の短い（3～10時間）ものは、凍結による明らかなダメージをうけていた。耐寒促進剤なしでは、前養生時間 24時間程度以上で強度回復比はほぼ1となった。耐寒促進剤ありでは、前養生時間 12時間程度以上で強度回復比はほぼ1となった。

一定温度での実験室実験では、耐寒促進剤の使用により初期凍害を防止するために必要な前養生時間が短縮できること明らかとなった。

ただし、実際の施工現場においては、一定温度環境を維持できることはほとんどなく、必ず変動する。耐寒促進剤を使用すると初期凍害予防に必要な最低養生期間は、明らかに短くなると予想されるが、気象条件等に留意して使用する必要がある。

初期養生後のコンクリートの氷点下の強度増進について検討した結果、耐寒促進剤を使用したものを-5℃で養生したコンクリートでは、使用しないもの-2℃で養生したコンクリートよりも強度が高い結果となった。

耐寒促進剤を使用したコンクリートでは、使用しないものに比べて、強度増進が大きいことが明らかとなった。

耐寒促進剤の作用機構に関する検討を行い、促進剤の添加によりコンクリートの凍結温度が若干低下すること、および濃度により低下度合が大きい傾向が確認された。

耐寒促進剤を使用した場合のセメントの水和反応についてペースト実験を行い、初期材齢からの水和の進行を解析した。その結果、普通ポルトランドセメントでは、エーライトとアルミネートの反応を促進し、生成される水酸化カルシウムやモノサルフェー量が多いことが分かった。また、低熱ポルトランドセメントを使用した検討では、エーライトの反応量は大きく変わらないものの、アルミネートの反応量がやや増加していた。また、普通ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントのいずれにおいても、耐寒促進剤を使用するとアルミネートの反応量に対し、生成しているモノサルフェート量が未使用と異なり、定量されるモノサルフェート量が増加していることが確認された。