

正会員 ○戸川一夫 (和歌山工業高等専門学校)

同上 中本純次 (同上)

同上 中野錦一 (大阪セメント株式会社)

1. まえがき: 本研究は現在我国で市販されているカルシウムサルホアルミネート系および石灰系の膨張材をそれぞれ用いた膨張コンクリートの練り混ぜ時間あるいは材令/日以降の養生条件と膨張収縮特性との関係を究明するとともに、膨張収縮特性を供試体埋込みペーストのX線回折、示差熱分析、空隙量およびコンクリートの重量変化の特性と関係づけて考察したものである。

2. 実験概要: 1) 使用材料. セメントは普通ポルトランドセメント(大阪セメントK.K製)細骨材は川砂, 粗骨材は最大寸法20mmの硬質砂岩砕石, 膨張材はカルシウムサルホアルミネート系のCSA(電気化学工業K.K製)と石灰系のエクспан(小野田セメントK.K製)を使用した。コンクリートの配合はセメント+膨張材(C+E) = $400 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, 単位水量 $W = 180 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, $\frac{W}{(C+E)} = 45\%$, $S/a = 43\%$, 単位細骨材量 $S = 738 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, 単位粗骨材量 $G = 1002 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ であり, 単位膨張材量はCSAで $60 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$, エクспанで $55 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$ である。拘束用PC鋼棒(高周波熱錬製C種/号SBPR $\frac{1}{10}/25$, $E = 2.04 \times 10^6 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$)はひずみゲージを貼付する中央部80mm部分を除いて全長にネジ切りを施し, 鋼棒両端は $\phi 5$ mmの半球のくぼみをつけている。2) 供試体形状寸法. 供試体は 910×40 cmの中心部にPC鋼棒を挿入し, 図-1に示すように, 外径89mm, 幅10mm, 肉厚2.9mmのスチールリングで軸直角方向の拘束をしている。供試体両端には $110 \times 110 \times 25$ mmの鋼板をセットし, 鋼板は2個のナットで固定している。3) 長さ変化測定.

供試体の長さ変化はPC鋼棒の長さ変化をコンクリート打込時よりダイヤルゲージ(精度 $\frac{1}{100}$ mm)と3線式の電気抵抗線ひずみゲージによつて測定する方法およびコンクリートの長さ変化を材令/日よりホイットモア測長器で測定する方法の3方法を併用した。4) 打込み, 練り混ぜおよび養生方法. コンクリートは内径10cmになるように組み立てたプラスチック型わくに幅30cmのコンクリート打込口をもうけて打設し, 打込み締め固め後ホイットモアプラグを埋め込んだ。練り混ぜ時間は強制練りミキサーに全材料を同時に投入して注水後/分

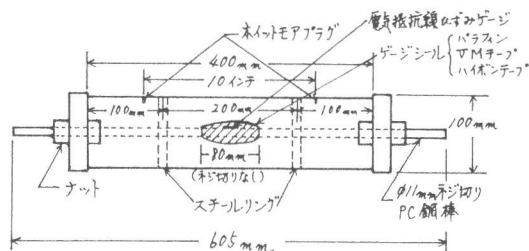


図-1 供試体

3分および、20分の3段階を計画し、同一種のコンクリートは同一バッチからえられることにし、所定の各練り混ぜ時間経過時に逐次所定の量をミキサーから取り出して供試体を製作することにした。養生方法はコンクリート供試体製作直後より材令/日までぬれ布とビニールシートで供試体をつつみ、材令/日から材令/4日まで水中養生($20 \pm 2^\circ$)を継続し、以降気中養生($20 \pm 2^\circ$, RH50%)を14日間、引き続き水中養生を14日間行なうという乾湿練り返し養生を計2サイクル行ない、以後は気中養生とした。なお、セメントと膨張材はミキサーに投入前にあらかじめよく混ぜ合せておいた。

5) X線回折, 空隙量, 示差熱重量および重量変化各測定法. X線回折には理学電気K.K製のX線回折装置(大阪セメントK.K所在), 空隙量測定には水銀圧入式ボロシメータ(島津製作所製 $900/910$ シリーズ, 京都大学岡田研究室所在), 示差熱天秤は理学電気社製D-CIH(大阪

表-1 X線回折結果

	エトリンガイト(mm)	C ₃ A(mm)	C ₄ A ₃ H ₃ (mm)	C ₂ S(mm)
注水後時間	CSA+セメント	CSA+セメント	CSA+セメント	CSA+セメント
3分	6	6	3.4	2.9
15分	6	5	4.1	9
30分	6	7	3.6	1.3
60分	4	4	3.8	1.7
90分	1.2	6	3.0	1.2

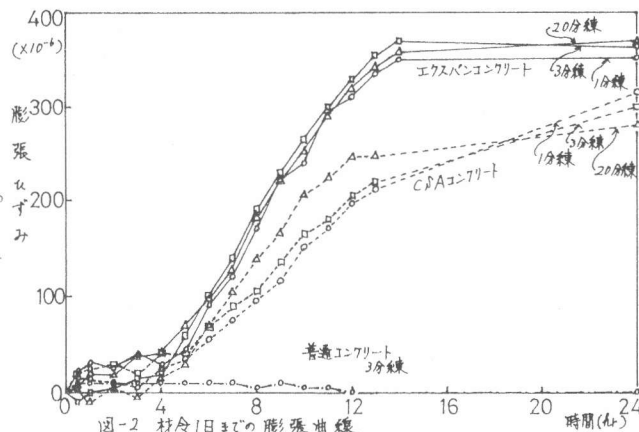


図-2 材令1日までの膨張曲線

セメントK.K所在)，重量測定には卓上台秤（秤量20kg，感度 $1/20000$ ）をそれぞれ使用した。

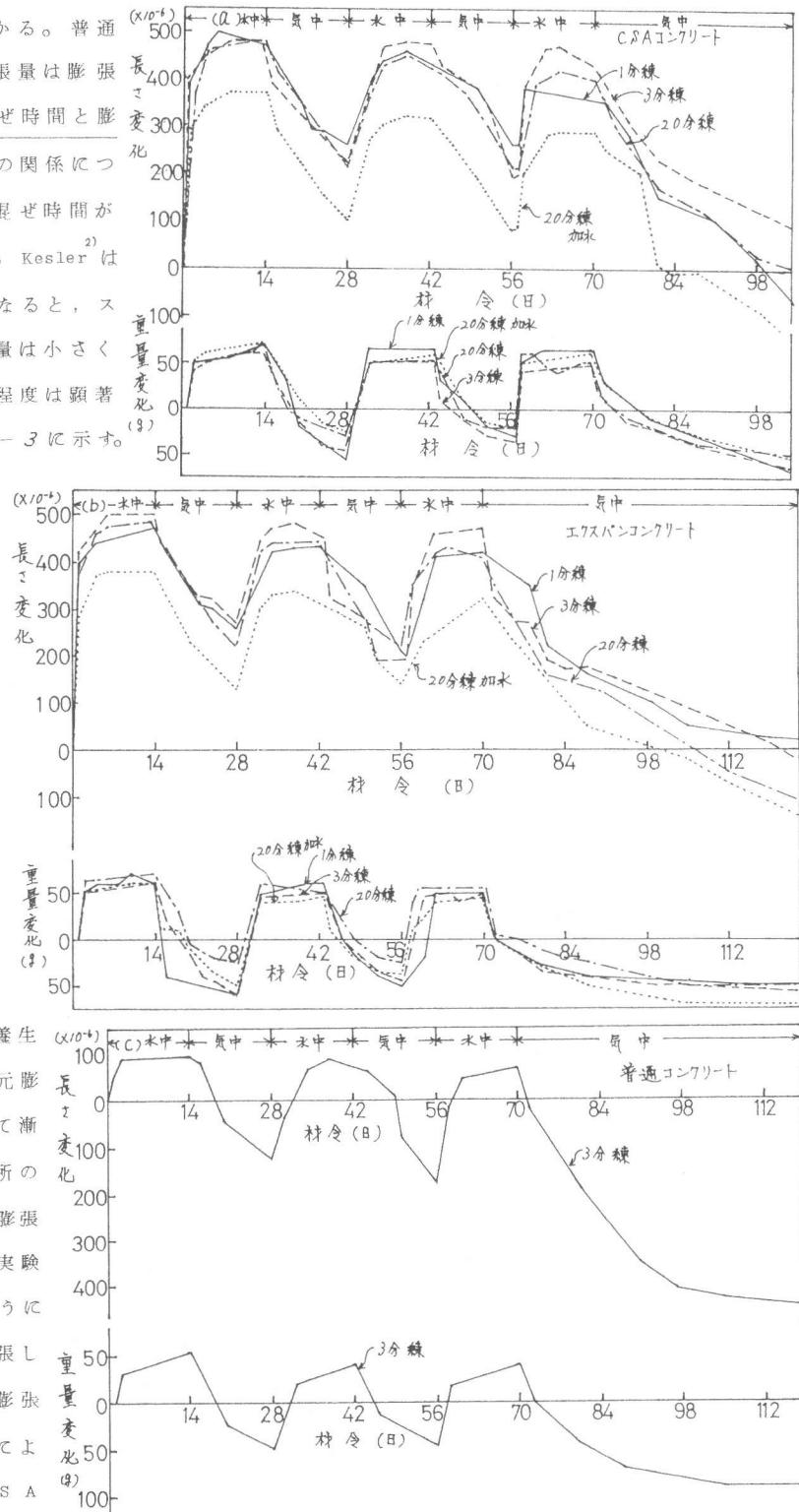
3. 結果と考察： 1) 膨張セメントペーストのX線回折結果ならびに材令/日までの膨張コンクリートの膨張特性，X線回折結果から，エトリンガイトは両膨張セメントペーストともに注水後3分から生成されており，90分まで，両ペーストともにほぼ同量生成されている。またCa(OH)₂はC S Aセメントペーストの方がエクスパンセメントペーストよりも多量に生成されている（表一/参照）。材令/日までの長さ変化（電気抵抗線ひずみゲージによる結果，以下，長さ変化の考察はひずみゲージによるものである）を図一2に示す。両膨張コンクリートともに打込み直後よりわずかに膨張し，注水後4時間くらいで著しい膨張が開始することがわかる。また，膨張量は練り混ぜ時間に影響されないことがわかる。普通

コンクリートは若干の膨張を示すが，膨張量は膨張コンクリートほど顕著でない。2) 練り混ぜ時間と膨張量との関係，練り混ぜ時間と膨張量との関係については，中村¹⁾は自由膨張について練り混ぜ時間が長いほど膨張量は小さくなるとしている。Kesler²⁾は拘束膨張について，練り混ぜ時間が長くなると，スランプ合せのために加水した場合は膨張量は小さくなり，加水しない場合は膨張量の減少の程度は顕著でないと報告している。本実験結果を図一3に示す。

拘束膨張について，両膨張コンクリートともに練り混ぜ時間を1～20分と変化させても膨張量に差がないことがわかる。しかしながら，20分練り混ぜてスランプ合せのために加水（ 6 kg/m^3 ）したものは両膨張コンクリートともに膨張量は 80×10^{-6} 程度低下することが示されている。

3) 乾湿繰り返し養生と膨張収縮特性との関係，初期水中養生以後の乾湿繰り返し養生条件が膨張コンクリートの膨張特性におよぼす影響について，Mikhailov³⁾は膨張コンクリートは初期の水中養生で膨

張し，乾燥に移すと収縮し，さらに水中養生にもどすと膨張は回復し，そのときの復元膨張量は乾湿の養生サイクルが増すにつれて漸減するとしている。小野田セメント研究所の報告⁴⁾でも復元膨張量は初期水中養生時の膨張量より小さくなることが読みとれる。本実験結果（図一3参照）でも上述の報告のように膨張コンクリートは初期水中養生時に膨張し，乾燥によつて収縮し，再湿潤によつて膨張が回復するが，2サイクル目の水中養生によつて復元する膨張量は初期膨張量よりC S Aコンクリートで 80×10^{-6} 程度，エクスパンコ



図一3 長さ変化および重量変化曲線

ンクリートで 60×10^{-6} 程度減少しており、復元膨張量は漸減することが明らかにされた。また、乾燥時に残留する膨張量は乾湿を繰り返していくと、減少していく傾向を示している。しかしながら、乾燥時の収縮速度は膨張コンクリートの方が普通コンクリートよりも小さく、この点、膨張コンクリートが普通コンクリートよりもひびわれ耐力が大きいことが期待される一因ともなろう。普通コンクリートは初期水中養生時にわずかに膨張し、乾湿くり返し養生のもとで、乾燥させると収縮し、水中養生にもどすと膨張するが、膨張コンクリートとくらべて復元膨張量は若干小さいことが示されている。したがって次節で述べる非結晶性エトリンガイトの生成特性(表-2, 図-4 参照)および重量変化特性と膨張特性との関係から再湿潤時の復元膨張について考察すると、再湿潤時にエトリンガイトは膨張コンクリートには検出されるが、普通コンクリートには検出されないこと、しかし、再湿潤時の重量は、膨張コンクリート、普通コンクリートともに初期水中養生時の重量まで復元することを考え合せると、再湿潤時の膨張回復は水分の物理的な吸水によるところが大きいと考えられる。 4) X

表-3 純薬エトリンガイトセメントベーストのエトリンガイトに関するX線回折結果

純薬エトリンガイト			セメントベースト	
持続応力 kg/cm ²	乾燥	湿潤	持続応力 0 kg/cm ²	
0 (材令90)	150 mm	スケール付	材令 1日	22 mm
20 (材令90)	100 mm	160 mm	4日	0 mm
40 (材令90)	50 mm	100 mm	7日	0 mm
			21日	0 mm

線回折結果、示差熱重量分析結果および空隙測定結果と膨張特性との関係、

表-2 X線回折、示差熱重量分析、空隙量試験結果

コンクリート種類*	X線回折 エトリンガイト	Ca(OH) ₂	空隙量 (%Vol)	エトリンガイト 脱水量 (%)
N-3-1	6	180.12	53.5	0.0
N-3-3	0	177.12E	36.6	0.0
N-3-10	0	173.12E	33.8	0.0
N-3-28	0	173.12E	31.5	0.0
N-3-42	0	170.12E	28.7	0.0
N-3-100	0	175.12E	14.8	0.0
E-3-1	23	171	77.3	2.7
E-3-3	13	149	54.6	3.8
E-3-10	11	182.12E	44.9	6.0
E-3-28	0	172.12E	43.4	3.5
E-3-42	20	174.12E	36.8	4.7
E-3-100	0	162.12E	33.7	4.7
C-3-1	27	185	65.4	3.7
C-3-3	21	138	43.9	3.8
C-3-10	13	144	42.4	5.5
C-3-28	0	166	43.0	4.0
C-3-42	20	174.12E	33.2	4.5
C-3-100	0	178.12E	27.9	5.2
E-20-1	15	176.12E	70.0	3.0
E-20-3	13	178.12E	54.1	3.3
E-20-10	10	173.12E	50.6	6.7
E-20-100	0	183.12E	30.7	1.2
C-20-1	30	182.12E	67.9	3.5
C-20-3	28	184.12E	50.8	3.3
C-20-10	23	183.12E	45.0	5.7
C-20-100	0	178.12E	25.7	5.0

*コンクリート種類: 見方 C: C30A, E: エ7スパン, N: 普通
例 C-3-10: 3' 経, 30' 時間 3分, 10: 材令 10日

X線回折結果、示差熱分析結果および空隙量測定結果を表-2に示す。さらにえられた結果の凡例を、X線回折結果と示差熱分析結果について図-4に、空隙量測定結果について図-5に示す。表-2および図-4から膨張コンクリートは示差熱分析結果からえられた結晶性⁵⁾と非結晶性⁶⁾のエトリンガイトの生成量は初期水中養生中に材令の経過とともに増していき乾燥養生で減少し再湿潤で復元し、以降の乾燥養生でわずかに減少する傾向を示す。普通コンクリートではエトリンガイトは全く検出されなかつた。ところで、X線回折で検出できる結晶性⁵⁾のエトリンガイトについては、膨張コンクリートは水中養生中の材令/日で最も多く検出され、材令3日、材令10日で減少傾向にあり、乾燥養生に移すと消失し、再湿潤にもどすと再検出されることが示されている。また、普通コンクリートについては結晶性⁵⁾のエトリンガイトは材令/日では若干検出されてはいるが、材令3日以降になると消失し、再湿潤時にも検出できない。したがって、両膨張コンクリートの初期水中養生時の膨張には結晶性および非結晶性⁶⁾のエトリンガイトが寄与し、とくに非結晶性⁶⁾のエトリンガイトが多く生成されるほど膨張量が大きくなると考えられる。また、膨張コンクリートの膨張についてこれまでの報告にあるように、Ca(OH)₂の形成過程が膨張セメントベーストと普通セメントベーストとでは異なり、膨張セメントベーストではCa(OH)₂の形成反応⁷⁾であるのに対して、普通セメントベーストでは液相反応であり、固相反応により生成したCa(OH)₂は膨張に寄与すると考えられる(表-1, 2参照)。また、表-3には純薬エトリンガイトと普通セメントベーストのX線回折結果を示す。結晶性⁵⁾のエトリンガイトは乾燥状態(20±20°, R.H. 50%)におくと検出量は減少し、持続応力下におくとさらに減少することが明らかにされた。すなわち、結晶性⁵⁾のエトリンガイトはその存在が環境の湿度条件ならびに圧力条件に敏感に左右されることがわかった。したがって水中養生中材令/日から10日にかけて結晶性⁵⁾のエトリンガイトがみかけ上少なくなるのは生成されたエトリンガイトがケミカルプレストレスによる圧

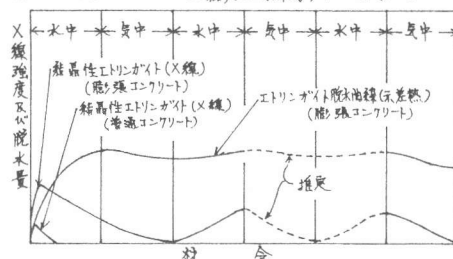


図-4 エトリンガイトの生成曲線凡例

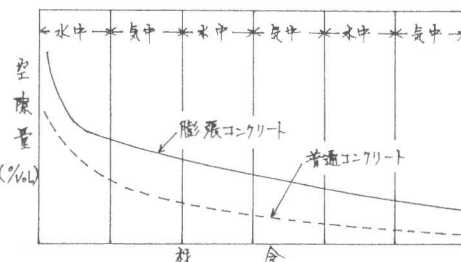


図-5 空隙量測定結果凡例

力下でしだいに非晶質化していくためであると考えられる。表-2と図-3の空隙量測定結果から、膨張コンクリートと普通コンクリートとを比較して、前者の方が後者よりもいつの材令においても空隙量は多いことが認められる。エトリンガイトが生成されること自体は化学反応式からみると硬化体を収縮側にさせることになるが、それにもかかわらず膨張コンクリートが膨張することは結果的に硬化体が空隙量の増加を併うこととなるわけである。なお、この節で述べたことは両膨張コンクリートについてともに言えることであり、膨張材の銘柄が異なっても結果に差は認められなかつた。

5) 重量変化特性と膨張収縮特性との関係、膨張コンクリートおよび普通コンクリートの重量変化を材令/日から乾湿繰返しの養生条件のもとで測定した。両膨張コンクリートは普通コンクリートにくらべて水中養生期間中に重量の増加が若干大きいことがわかる(図-3参照)。これは膨張コンクリートが普通コンクリートにくらべて空隙量が多く、そのために^乾張コンクリートが普通コンクリートよりも水分を吸収する能力が大きいためと考えられる。膨張コンクリート、普通コンクリートともに水中養生から気中養生に移すと、急速に重量減少がおこる。再び水中養生にもどすと重量増加が急速に生じ、4日程で重量の増加はとまる。水中養生中の重量の復元量は乾湿養生を繰り返すごとに小さくなり、これは復元膨張特性と同じ傾向を有する。また、気中養生時の重量減は乾湿の繰返しごとに小さくなる傾向があり、乾湿を繰り返していくと、コンクリートの重量の増減の振幅はしだいに小さくなることがわかつた。この結果はコンクリートの空隙量が材令の経過とともに少なくなつてコンクリートが密実化したことによるとして説明できよう。膨張コンクリートは普通コンクリートにくらべて乾燥時の重量減は乾湿養生のサイクルが増すごとに小さくなる傾向がある。これは膨張コンクリートが結合水を多くとる非結晶性のエトリンガイトを生成することにより普通コンクリートよりも水分を保有する能力がすぐれていることを物語っており、本実験で膨張コンクリートが普通コンクリートよりも乾燥収縮量が小さくなっていることに対する一つの説明となろう。

4. まとめ： 本実験結果を要約するとつぎのとおりである。なお、カルシウムサルホアルミネート系および石灰系と称する異なる銘柄の膨張材をそれぞれ使用した膨張コンクリート間で膨張収縮特性に差は認められず、膨張コンクリートの膨張収縮特性は以下の結論にしたがうであろう。

1) 膨張コンクリートの打込直後から材令長期までの拘束膨張特性は1~20分程度までの練りませ時間の変化にはまず影響されないと考えてよいであろう。ただし、20分練り混ぜたときスランブ合せのために加水した膨張コンクリートは加水しないものにくらべて、えられる膨張量は小さくなる傾向がある。

2) 膨張コンクリートは乾湿繰返し養生のもとでサイクルが増すごとに再湿潤時の復元膨張量は減少していく。再湿潤時の膨張量の回復は膨潤によると考えられる。

3) 膨張コンクリートの膨張の原動力は非結晶性のエトリンガイトと固相反応によつて生成された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であると考えられる。

4) 結晶性のエトリンガイトはその存左が環境の湿度ならびに圧力に敏感に左右され、乾燥下、あるいは圧力下では非晶質化する傾向があり、非晶質化しても再湿潤すると結晶化するようである。

5) 膨張コンクリートの膨張は空隙量の増大を併なう。

6) 膨張コンクリートは普通コンクリートよりも乾燥収縮速度は小さい。これは膨張コンクリートが普通コンクリートよりも水分保有能力がすぐれているためと考えられる。

参考文献

- 1) 中村孝則：ニューセラミックスの発展，化学工業社，PP307~336
- 2) C. E. Kesler: Jour. of the Construction Div. Proc. of ASCE, Vol. 102, No. 60, Mar. 1976
- 3) V. V. Mikhailov: Fourth International symp. on the Chemistry of Cement, Washington, D.C., 1960
- 4) 小野田セメント(株)：技術資料 E-5，「コンクリート製品用」膨張性混和材，小野田エクспан
- 5) 磯貝 純(他)：セメント技術年報31 PP66~70, 1977
- 6) R. H. Bogue: The Chemistry of Portland Cement, 664~666, 1955

謝 辞

本研究を行なうにあたり種々ご教授下さいました京都大学岡田教授，岐阜大学小柳教授に深謝いたします。