

論文 膨張材を用いたセメント硬化体の透気性評価に関する一考察

李 春鶴^{*1}・田中 佳宏^{*2}・辻 幸和^{*3}・郭 度連^{*4}

要旨:セメント硬化体の耐久性評価において、その透気性は非常に重要な指標である。また、膨張材を用いたセメント硬化体は、作製および養生時の水分供給などの影響を強く受ける。従って本研究では、任意の条件における膨張材を用いたセメント硬化体の透気性を定量的に評価するために様々な検討を行った。その結果、仕事量の概念を導入することで、異なる水結合材比、異なる膨張材の置換率、異なる養生の膨張モルタルの透気性を、一つの枠組みで評価・予測することが実現できたことを報告する。

キーワード:膨張材, 透気性, 酸素拡散係数, 仕事量, 評価

1. はじめに

膨張材は、コンクリートの収縮補償やひび割れ幅の制御などの目的で広く使われており、その評価手法も一般化されている^{1) 2) 3)}が、透気性評価への検討はほとんどされていない。近年、コンクリートの収縮量の増大が問題になっており、膨張コンクリートの有用性が改めて注目されている。また、コンクリート用膨張材は、セメントの水和とともに、膨張材の水和物も生成され、セメントマトリックスを押しよけて膨張する⁴⁾ため、拘束によりその状態の変化が生じると推測される。従って、材料設計、内的小および外的拘束作用を適切にすることで高耐久・緻密なコンクリートの製造が可能であると考えられる。

著者らは、既往の研究で、拘束状態で透気性の評価ができる酸素拡散装置を用いて、膨張モルタルの外的拘束による細孔構造の変化および透気性の変化について検討を行い、膨張モルタルの透気性を支配する要因の抽出を行うとともに、仕事量の概念を適用することで、拘束による膨張モルタルの透気性を評価する方法について試み

た⁵⁾。しかしながら、ここでは、水結合材比が50%のモルタルのみについての検討であり、一般性への検討が欠けている。

本研究では、異なる水結合材比、異なる置換率、異なる養生における膨張モルタルの透気性を、一つの枠組みで的確に評価・予測する手法を検討する。その結果、膨張材を用いたセメント硬化体の任意の条件による透気性の定量的な評価が可能になり、耐久設計や寿命予測が期待できる。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究で使用したセメントは、普通ポルトランドセメントである。細骨材は、密度が2.64g/cm³、粗粒率が2.44、吸水率が0.20%未満のセメント強さ試験用標準砂を用いた。

本研究では、異なる膨張材の膨張機構による影響を検討するために、エトリンガイト・石灰複合系膨張材とエーライト・酸化カルシウムを主成分とする「石灰系膨張

Table 1 Properties of cement and expansive additive (%)

	Cement		Expansive additive	
	Ordinary portland cement	Type A	Type B	
Density(g/cm ³)	3.16	3.10	3.16	
specific surface area(cm ² /g)	3270	3860	3500	

Table 2 Chemical composition of cement and expansive additive (%)

		Ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Cement		1.87	20.54	5.44	3.04	64.12	1.29	2.21
Expansive additive	Type A	1.9	1.0	0.8	7.2	70.8	-	18.5
	Type B	<3.0	4.8	1.2	0.8	76.3	-	15.4

*1 宮崎大学 工学教育研究部准教授 博士 (工学) (正会員)

*2 栃木県庁 真岡土木事務所 修士 (工学)

*3 前橋工科大学 学長 工学博士 (正会員)

*4 太平洋マテリアル株式会社 開発研究所 博士 (工学) (正会員)

Table 3 Mix proportion of mortar

Name	W/B (%)	Content (kg/m ³)				fine aggregate
		Water	Binder			
			Cement	Expansive additive		
		Type A		Type B		
Ex-40-6.5	40	233	546	38	-	1536
Ex-40-8.0			537	47	-	
Ex-40-10.0			525	58	-	
Ex-50-6.5	50	253	473	-	33	1518
Ex-50-8.0			465	-	41	
Ex-50-10.0			455	-	51	
Ex-60-6.5	60	274	427	30	-	1536
Ex-60-8.0			420	37	-	
Ex-60-10.0			411	46	-	

材」の2種類の膨張材を用いた。

Table 1 に、使用したセメントと膨張材の物理的特性を、Table 2 に、セメントと膨張材の化学成分をそれぞれ示す。

Table 3 に、本研究で用いた供試体の配合を示す。モルタルの配合は、水結合材比が 40, 50, 60% の 3 種類とし、異なる水結合材比の影響を検討するために、水結合材比が 40, 60% のシリーズは、エトリンガイト・石灰複合系膨張材 (Type A) を用いた。また、異なる種類の膨張材の影響を検討するために、水結合材比が 50% のシリーズは、エーライト・酸化カルシウムを主成分とする「石灰系膨張材」(Type B) を用いた。なお、膨張材の置換率は、JIS に規定されている内割りでセメントの 10.0% 置換を現在の低添加型膨張材の標準添加量を考慮することにより算出される 6.5% を基準とした。また、ケミカルプレストレスを考慮して添加量を増加した 8.0, 10.0% の供試体も作製した。

2.2 供試体の概要

練混ぜは、モルタルミキサを使用した。セメントと水を混合後 1 分間練り混ぜ、次に標準砂を投入後 1 分間練り混ぜ、さらに掻き落とし後に 1 分間練り混ぜた。

供試体は、直径が 50mm, 高さが 100mm, 厚さが 0.22mm, ヤング率が $2.05 \times 10^5 \text{N/mm}^2$ の鋼製モールドに打ち込み、24 時間の封緘養生後、モールドのままモルタル供試体を厚さ 15mm のサイズで 3 体ずつ切り取り、所定の養生、曝露に供した。拘束膨張量の測定のため、一部分のモールドの中央部分には、予め円周方向の一軸ひずみゲージを貼付けている。

2.3 養生および曝露

養生および曝露条件は 2 種類とした。1 種類目は、24 時間の封緘養生後、材齢 7 日まで $20 \pm 3^\circ\text{C}$ の水中養生とし、

その後、温度が $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 相対湿度が $60 \pm 5\%$ の気中曝露に供する養生 (WD と称する。), 2 種類目は、24 時間の封緘養生後、ずっと気中曝露(上記と同様な条件)に供する養生 (D と称する。) の 2 種類とした。

最も緻密になるとと思われる供試体の数日間の質量変化率が 0.05% ぐらいの範囲に収束した材齢 57 日(水結合材比が 50%), 63 日(水結合材比が 40, 60%)にて所定の酸素拡散試験と飽水度の計測を行った。これにより、場所毎の含水率は異なるが、水分移動はほとんど無くて安定していると考えられる。

2.4 測定項目

本研究では、酸素拡散試験、飽水度、拘束状態での膨張量の測定を行い、酸素拡散係数を透気性の指標とした。

酸素拡散係数の測定には、白川らが提案する気体拡散係数測定方法⁶⁾を用いた。この試験方法は、JCI により提案されている「酸素の拡散係数試験方法 (案)」^{7),8)}において、測定する拡散係数が供試体厚さの影響を受けて変化するという課題を、拡散セルの形状を変えることにより改善したもので、以下の式(1)により、酸素拡散係数が求められる。

$$D_e = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_b)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_b} \left(\frac{M_b}{M_N} \right)^{1/2} (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A} \quad (1)$$

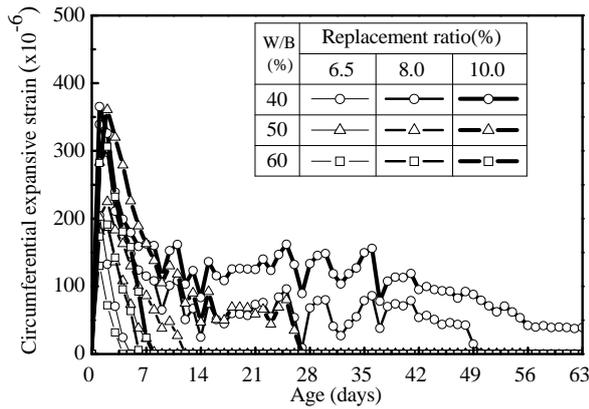
ここに D_e : 酸素拡散係数 ($\times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$)

C_N : 窒素ガス中の酸素濃度 (%)

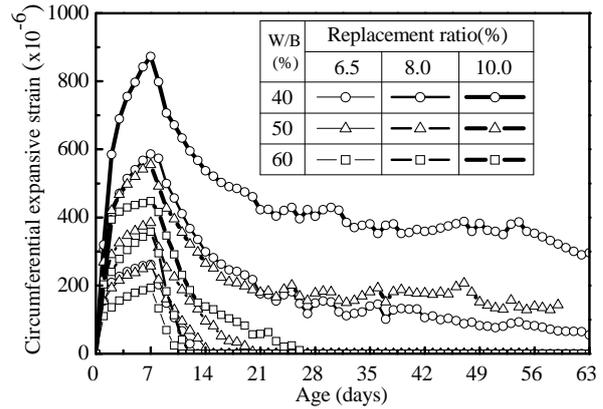
C_b : 窒素ガスボンベ中の酸素濃度 (%)

R_N, R_b : 窒素ガスおよび酸素ガスの流 (m^3/s)

M_N, M_b : 窒素および酸素の分子量

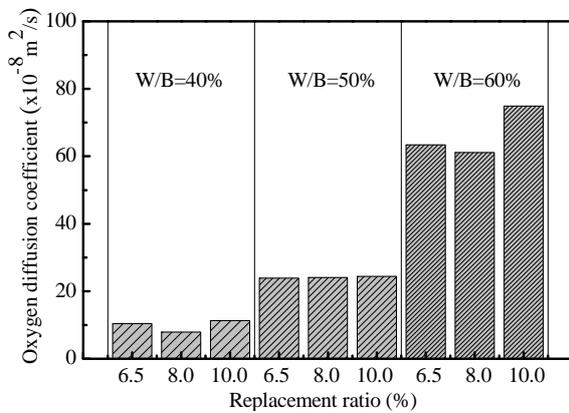


(a)Curing D

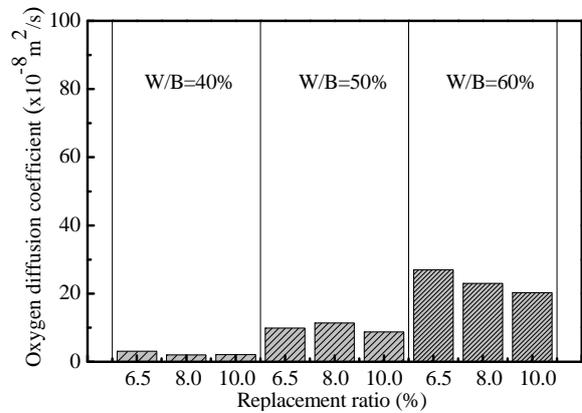


(b)Curing WD

Fig. 1 Circumferential expansive strain



(a)Curing D



(b)Curing WD

Fig. 2 Oxygen diffusion coefficient

A_c : 供試体断面積(m^2)

δ_N, δ_O : 境界膜厚さ= $2.1 \times 10^{-3}(m)$

L : 供試体厚さ(m)

式(1)での境界膜厚さ δ とは、酸素の移動過程に関して供試体表面に形成される濃度境界層と同一の抵抗を有する薄膜を仮定したものである。本研究では、白川らの研究⁶⁾に従って、境界膜厚さを $2.1 \times 10^{-3}m$ とした。既往の研究結果⁷⁾により、式(1)から算出される酸素拡散係数は、供試体の厚さ、断面積、気体の流量に関わらず、固有値として求められると考えられる。

酸素拡散試験は、一つのシリーズにおいて、15mm ずつカットしたモールドの上、中、下の3体ずつ行い、その平均値を酸素拡散係数とする。なお、水結合材比が50%のシリーズは、骨材の体積率がほかのシリーズと異なるため、水結合材比が50%の酸素拡散係数の計測値に、水結合材比が50%のシリーズに対する、水結合材比が40%、60%のシリーズのセメントペースト体積率(=1-骨材の体積率)の比を乗じて、酸素拡散係数の補正を行い、検討に供した。

飽水度の計測は、酸素拡散試験に合わせて供試体片の質量を測定後、24時間の減圧吸水を行い、表乾質量を測定した。その後105℃で24時間の炉乾燥を行い、絶乾質量を測定した。飽水度は、式(2)より算出した。

$$S = \frac{W - W_d}{W_w - W_d} \times 100 \quad (2)$$

ここに S : 飽水度(%)

W : 養生完了後の供試体片質量(g)

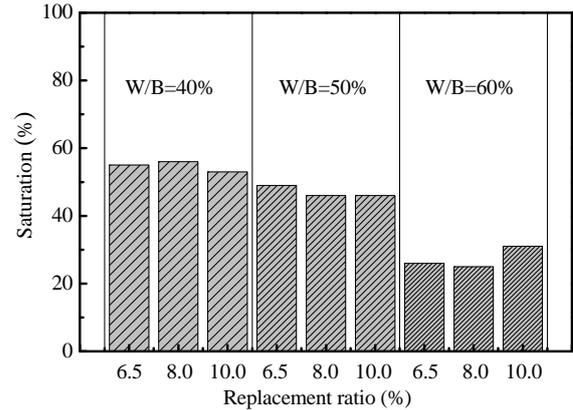
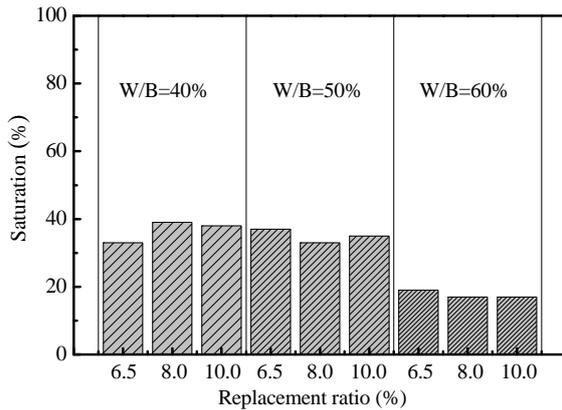
W_d : 供試体片の絶乾質量(g)

W_w : 供試体片の表乾質量(g)

3. 実験結果および考察

3.1 拘束膨張量の測定結果

円周方向の拘束膨張量の測定結果を Fig. 1 に示す。図に示すように、水分供給状態にかかわらず、円周方向の拘束膨張量は水結合材比が大きいほど小さく、膨張材の添加量が大きいほど大きくなるなどの一定の傾向を示していることが見て取れる。水結合材比が40%の置換率



(a)Curing D

(b)Curing WD

Fig. 3 Saturation

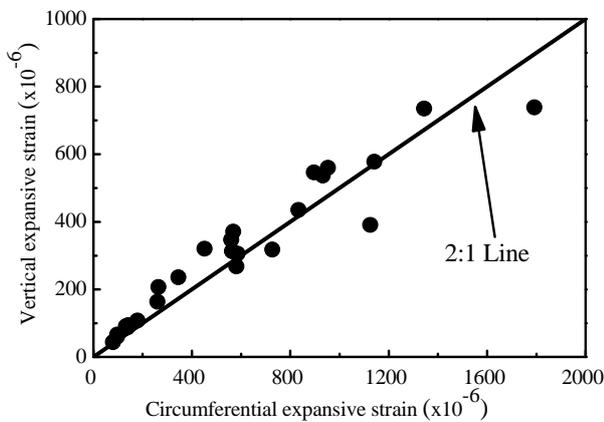


Fig. 4 Relationship between vertical and circumferential expansive strain

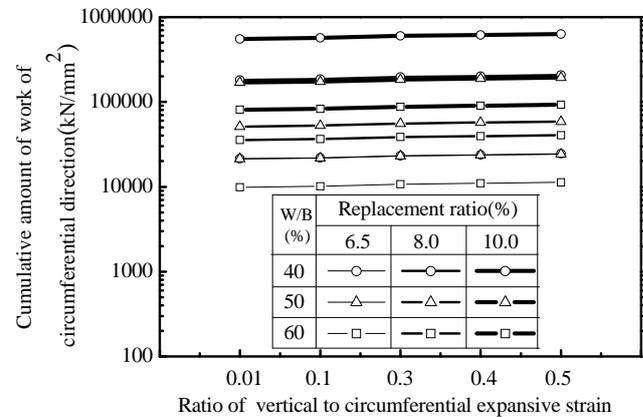


Fig. 5 parametric study

10.0%の供試体を除いて、酸素拡散係数の測定材齢時においては、円周ひずみが0付近で収束している。これは、今回の試験体が厚さ15mmと極めて薄く、膨張材混和により生じる膨張より乾燥収縮が大きかったことや膨張量が軸方向に逃げたためだと考えられる。

3.2 酸素拡散係数および飽水度の結果

飽水度および酸素拡散係数の測定結果を Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ示す。いずれの水結合材比においても、膨張材の置換率による飽水度と酸素拡散係数の変化は顕著ではない。ただし、水結合材比が大きい場合、飽水度が小さく酸素拡散係数が大きい。

また、同一な水結合材比において、初期に水中養生を行った養生WDがずっと気中曝露をした養生Dより飽水度が大きく酸素拡散係数が小さいことが見て取れる。すなわち、初期からずっと気中曝露をさせた養生Dは初期に水中養生をさせたWDより、全体的に飽水度は0.4~0.8倍程度に減少し、酸素拡散係数は2~8倍程度に増加している。これ以降の酸素拡散係数についての検討は、Fig. 3に示すような含水状態についての検討である。

3.3 仕事量の算定

モールドの仕事量は既往の文献²⁾の式(3)を用いて算定した。式(3)に示すように、円周方向の仕事量の算定において、軸方向の膨張ひずみが必要であるが、本研究では、実験上の問題で軸方向の膨張ひずみを計測していない。従って、まず軸方向の膨張ひずみについて検討する。

$$U_r = \frac{t}{r} \cdot \frac{E_s}{1-\nu^2} (\epsilon_{sr} + \nu \cdot \epsilon_{sl}) \cdot \epsilon_{sr} \quad (3)$$

ここに U_r : 単位体積当たりの膨張コンクリートが鋼管に対してなす円周方向の仕事量(10^{-6}N/mm^2)

ϵ_{sr} : 鋼管の円周方向の膨張ひずみ

ϵ_{sl} : 鋼管の軸方向の膨張ひずみ

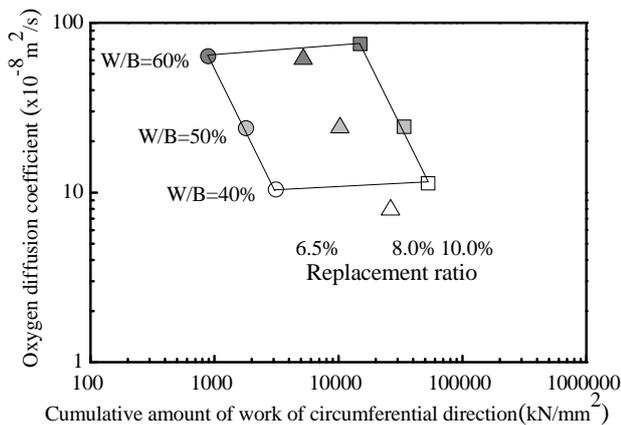
E_s : 鋼管のヤング係数(N/mm^2)

ν : 鋼管のポアソン比

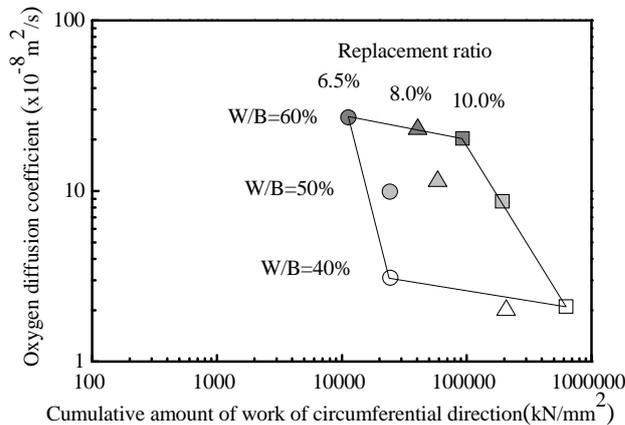
t : 鋼管の厚さ(mm)

r : 鋼管の内半径(mm)

水結合材比が30~60%、膨張材の置換単位量が



(a)Curing D



(b)Curing WD

Fig. 6 Relationship between oxygen diffusion coefficient and circumferential amount of work

20~70kg/m³の膨張コンクリートを作製して、拘束膨張実験を行った既往の研究⁹⁾の結果を Fig. 4 に示す。図に示すように、軸方向の膨張ひずみは、円周方向の膨張ひずみの半分程度になることが見て取れる。

軸方向の膨張ひずみと円周方向の膨張ひずみの比をパラメーターとして、Fig. 1(b)の円周方向の拘束膨張量を用いて感度解析を行った。具体的には、軸方向の膨張ひずみと円周方向の膨張ひずみの比に Fig. 1(b)の円周方向の拘束膨張量をかけて、それぞれの軸方向の膨張ひずみを算定し、軸方向および円周方向の膨張ひずみを式(3)に代入して円周方向の累積仕事を算定することである。その結果を Fig. 5 に示す。図に示すように、軸方向の膨張ひずみと円周方向の膨張ひずみの比が 0.01~0.5 まで変化しても、累積仕事量の変化は非常に小さいことから、円周方向の累積仕事量において、軸方向の膨張ひずみの貢献度は非常に小さいことが考えられる。

既往の研究と以上の感度解析を通じて、本研究では、軸方向の膨張ひずみを円周方向の膨張ひずみの半分になるという仮定を設けて、仕事量の算定を行う。既往の研究と本研究においては、供試体寸法と養生条件が異なるが、感度解析の結果が示したように、円周方向の累積仕事量において軸方向の膨張ひずみの貢献度は非常に小さいことから、式(3)による仕事量の算定範囲内では、軸方向の膨張ひずみを円周方向の膨張ひずみの半分とする既往の研究結果を用いて算定した累積仕事量は、工学的に有意義であることが考えられる。

3.4 酸素拡散係数と仕事量の関係

Fig. 1 に示したように、初期の水分供給が十分行われる場合、膨張材の水和に伴い、全体の膨張ひずみは大きくなり、空隙は膨張材の水和物により緻密になると考えられ、酸素拡散係数が小さくなると推測される。その後、乾燥段階においては、膨張材の水和も停滞し、マトリックス全体としては、収縮するが、乾燥や収縮ひび割れによる細孔も粗大化し、酸素拡散係数は大きくなると推測される。従って、膨張履歴および乾燥履歴が異なるとそ

れに伴って異なる細孔構造が形成され、酸素拡散係数が変化すると考えられる。これは、ある時点の細孔構造および酸素拡散係数は、その時点までの膨張履歴および乾燥履歴により決められ、透気性の評価においてもその時点までのすべての履歴を考慮しなければいけないと考えられる。従って、本研究では、酸素拡散測定時までの円周方向の累積仕事を算定し、酸素拡散係数との関連を検討することとした。

酸素拡散係数の測定結果と酸素拡散試験時までの円周方向の累積仕事量の関係を Fig. 6 に示す。図に示すように、それぞれの養生・曝露環境において、簡単な関係式に表すことはできないが、最外部の四つの点を結びつけた台形に、ほかのデータが大凡載っていることが見て取れる。すなわち、水分供給程度や膨張材の種類に関わらず、水結合材比、膨張材の置換率により、一律した傾向を示していると考えられる。これは、膨張材の種類に関わらず、膨張材による仕事量を導入することによって、水結合材比や膨張材の置換率、養生・曝露環境の影響評価が出来るかと推察する。詳細は、以下に説明する。

まず、全体的な傾向として、養生環境、水結合材比、置換率の順で酸素拡散係数に影響を及ぼしている。

次に、異なる養生環境において、水結合材比、膨張材の置換率の影響が異なることが見て取れる。すなわち、ずっと乾燥を受けた養生 D の場合、各水結合材比において膨張材の置換率の影響は大凡同等かあるいは、膨張材の置換率の増加に伴い累積仕事量も増加するものの、酸素拡散係数は若干であるが増加の傾向がある。一方で、材齢初期に水分供給があった養生 WD の場合は、膨張材の置換率の増加に伴い、累積仕事量は増加し、酸素拡散係数は低下する傾向がある。これは、養生 D では、膨張材の水和に必要な水分が不足したため、乾燥による細孔の粗大化の影響が大きい一方で、養生 WD においては、膨張材の水和により細孔が緻密になり、酸素拡散係数が小さくなったと考えられる。

また、養生 WD において、水結合材比が小さくなれば

なるほど同一な水結合材比における膨張材置換率の影響が大きく現れている。これは、セメントペーストのマトリックスの強度と膨張圧のバランスによる結果だと考えられる。すなわち、水結合材比が小さく、セメントペーストのマトリックス強度が相対的に大きい場合、膨張材の水和により、細孔の緻密化が顕著に出ると推測される。

上述のように、水結合材比が 40%~60%の範囲、かつ膨張材の置換率が 6.5%~10%の範囲内で、また、養生 D と養生 WD の水分供給程度の範囲において、酸素拡散係数と累積仕事量には Fig. 6 のような関係が成立つ。従って、上記の範囲内の配合や養生・曝露環境において、仕事量を計測することで、酸素拡散係数の推定が可能であると考えられる。

4. まとめ

本研究を通じて、以下の知見を得た。

- 1) 養生環境、水結合材比、置換率の順に、膨張モルタルの透気性に影響を及ぼしている。
- 2) 材齢経過による異なる膨張履歴および乾燥履歴の影響を累積仕事量にて評価できることが示唆された。
- 3) 膨張材の種類、水結合材比、置換率、養生・曝露環境に関わらず、累積仕事量の概念を用いることで膨張モルタルの透気性が評価できる。

参考文献

- 1) 辻幸和：コンクリートにおけるケミカルプレス

トレスの利用に関する基礎研究，土木学会論文集，第 235 号，pp.111-124，1975.3

- 2) 辻幸和：コンクリート工学における膨張エネルギーの評価方法，コンクリート工学，Vol.26，No.10，pp.5-13，1988.10
- 3) 半井健一郎，森田卓，辻幸和：低鉄筋比領域における膨張コンクリートのなす仕事量の再評価，セメント・コンクリート論文集，Vol.64，pp.154-161，2010
- 4) 盛岡実：コンクリート用膨張材，クリップボード[セメント化学編]，pp.133-134，2008
- 5) 李春鶴，田中佳宏，横塚清規：膨張モルタルの細孔構造および酸素拡散係数に関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.111-117，2011
- 6) 白川敏夫，島添洋治，麻生実：コンクリート中への酸素ガスの拡散に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.665-670，1995.7
- 7) 小林一輔，出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-106，1986.12
- 8) 酸素の拡散係数試験方法（案），耐久性診断研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1986
- 9) 栗原勇典，半井健一郎：軽量型枠法を用いた膨張コンクリートの性能評価における自己収縮の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1906-1911，2012.7