

論文 膨張材添加率が低水結合材比シリカフュームセメントモルタルの自己収縮および遅れ膨張に及ぼす影響

寺本 篤史*1・張 玉露*2・大久保 孝昭*3

要旨：エトリンガイト石灰複合型膨張材の添加率をパラメータとして、膨張材添加率が自己収縮低減に及ぼす影響及び、膨張材添加率と長期的な養生方法がその後の遅れ膨張の発生条件に及ぼす影響を明らかにするため実験的検討を実施した。その結果、膨張材の添加率の増加に伴って若材齢時の自己収縮ひずみ量は減少し、結合材に対して7%の膨張材を添加することで材齢7日までほぼ無収縮状態を再現できた。一方で、7%の膨張材を添加したモルタルにおいて材齢7日まで20℃で養生した試験体はその後、水中、湿気、気乾の条件によらず過大な遅れ膨張が発生し、水中、湿気養生のものについては亀甲状のひび割れが多数発生した。

キーワード：超高強度モルタル、膨張材、自己収縮、遅れ膨張、高温養生

1. はじめに

超高強度コンクリートは、密実な内部構造を有するため劣化因子の進入を抑制し、比較的簡便な維持管理で長寿命のコンクリート構造物が生産可能である。ただし超高強度コンクリートの技術的な課題として、コンクリートが十分に硬化していない段階に生じるひび割れの発生が問題となっている。

低水セメント比のコンクリートにおいて、初期に発生するひび割れの主な原因は自己収縮によるもので、自己収縮はコンクリートの引張強度が十分に発揮される前に生じるため、施工後にひび割れ防止措置をとることが難しい。そのため自己収縮ひび割れの抑制手法としては、膨張材や収縮低減剤のように、調合設計時に考慮できる対策が一般的である。

著者らは、膨張材による自己収縮低減手法の高度化を目的として、水結合材比16.5%のシリカフュームプレミックスセメントに、膨張材及び収縮低減剤を混和したセメントペーストを用いて、自己収縮低減メカニズムに関する実験的検討を実施した^{1) 2)}。従来の文献^{例えは3)}では、膨張材は、膨張性を有するとされる水和生成物（水酸化カルシウム、エトリンガイト）が空隙を作りながら生成することでコンクリートに膨張性を付与するとされているが、著者らの研究では、水結合材比16.5%程度の超高強度セメントペーストの自己収縮低減に対しては、エトリンガイト石灰複合型および石灰系早強性膨張材の2種類の膨張材いずれも自己収縮の低減に有効であることは確認されたが、材齢約24時間以降の収縮低減量は水酸化カルシウムの生成量とは高い相関性がみられるものの、エトリンガイト生成量とは相関性がないことが

明らかになり、低水結合材比の自己収縮に対しては、膨張材の種類によらず水酸化カルシウムの生成が効果的であると推察された。

水酸化カルシウムの生成量は、ある範囲内においては膨張材の添加量と相関関係にあるため、多量の膨張材を添加することでより大きな自己収縮低減効果を得ることは容易である。しかし、多量に膨張材を使用した場合、長期的には膨張材の遅れ膨張によってポップアウトや亀甲状のひび割れが発生する事例が報告されている。

この遅れ膨張によるコンクリートの劣化は、エトリンガイト石灰複合型および石灰系早強性膨張材のいずれについても発生事例が確認されており、例えば、鈴木ら⁴⁾の研究では、水結合材比15%、単位膨張材量35kg/m³で材齢100日以上において、陣内ら⁵⁾の研究では水結合材比15%、単位膨張材量40kg/m³の条件で7日間封緘後気中養生環境において、郭ら⁶⁾の研究では、水結合材比16.5%、単位膨張材量40kg/m³で7日間封緘後気中養生約50日後において、それぞれ遅れ膨張が発生している。

以上の発生条件から、郭らは、極めて水結合材比の小さいコンクリートに多量の膨張材を混和した場合、未反応の膨張材が残ったまま硬化し、硬化後、骨材内部から緩やかに供給される水によって膨張材が反応し、過度な膨張圧が生じた結果、ひび割れ等の劣化に発展するとの推測を述べている。しかし、上記の研究では、具体的にどの水和生成物が内部膨張圧に寄与しているかは明らかになっていない。

膨張材多量使用時の遅れ膨張と似たような劣化を示す現象として、遅れエトリンガイト生成(DEF)が挙げられる。DEFは材齢初期に高温養生を行ったコンクリー

*1 広島大学 工学研究院社会環境空間部門 助教 博(工) (正会員)

*2 広島大学 工学研究科 (学生会員)

*3 広島大学 工学研究院社会環境空間部門 教授 博(工) (正会員)

トにおいて，“数か月から数年の時間を経てコンクリート内部で発生する硫酸塩がアルミネート系水和物等と反応することにより，エトリンガイトを生成し，コンクリートの膨張劣化を引き起こす”⁷⁾というものであり，エトリンガイトが膨張圧の主たる原因であることが分かっている。

超高強度コンクリートを対象とした膨張材の遅れ膨張は，①初期高温履歴を行っていない，②水結合材比が極めて小さいコンクリートにも発生している，③外部からの水分供給を要しないといった点で DEF とは発生条件が明確に異なるが，いずれもコンクリートの硬化後に膨張性水和物が生成し，過度な膨張圧によりコンクリート組織を破壊するという点では一致している。また膨張材には一定量の硫酸塩が含まれていることから，DEF と同様の条件で遅れ膨張が発生する可能性も考えられる。

以上の観点から，超高強度コンクリートを材齢初期から長期にわたり，ひび割れ・劣化を生じさせない合理的な調合設計法を確立するためには，収縮低減メカニズムの解明と併せて，遅れ膨張の発生条件を明らかにすることが求められている。

本検討では，膨張材を比較的多量に使用した場合の膨張材による自己収縮低減効果を確認するとともに，膨張材の混和による有害な遅れ膨張が発生する条件を明らかにすることを目的として以下の実験的検討を行った。

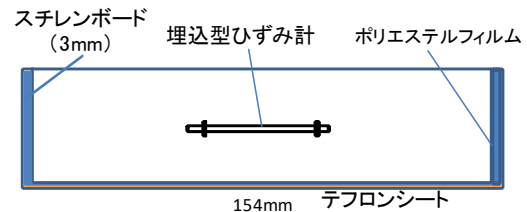
2. 実験概要

本実験では，エトリンガイト石灰複合型膨張材の添加率をパラメータとして複数の超高強度モルタル試験体を作成し，膨張材の添加率が自己収縮低減量に及ぼす影響について検討するとともに，膨張材の添加率と長期的な養生条件がその後の遅れ膨張の発生条件に及ぼす影響を明らかにするため，二つのシリーズに分けた実験を実施した。シリーズ1は材齢7日以前の自己収縮試験であり，シリーズ2は材齢7日以降の養生条件が遅れ膨張に及ぼす影響に関する検討である。

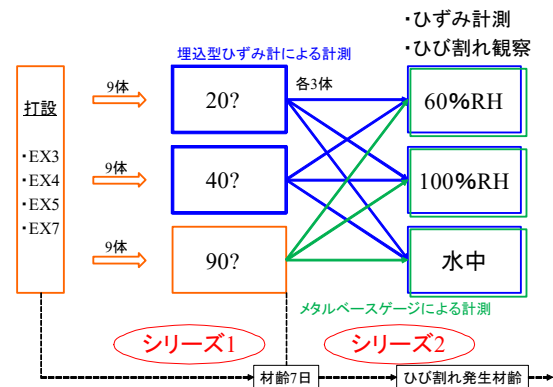
2.1 使用材料及び調合

本実験で使用した膨張材は，低添加型エトリンガイト石灰複合型膨張材（密度：3.05g/cm³）であり，セメントは市販のシリカフェウムプレミックスセメントである。

調合条件は，すべての調合で水結合材比を16.5%とし，膨張材添加率は結合材質量に対して内割で3%，4%，5%，7%の計4水準（試験体記号：EX3，EX4，EX5，EX7）とした。また，DEFによるひび割れは骨材とセメントペーストの界面に多くみられることから，セメントペーストよりモルタルのほうが遅れ膨張によるひび割れが発生しやすい¹⁸⁾ため，モルタル試験体を使用した。しかし，本実験程度の低水結合材比の条件で多量に砂を混和し



図－1 試験体概要



図－2 実験の流れ

た場合，流動性が著しく損なわれる可能性があるため，本実験では十分な流動性が保たれる範囲となるよう，すべての調合について砂結合材比 53.4%となるように細骨材を混和した。使用した細骨材は東広島市黒瀬町産砕砂（密度：2.61g/cm³，吸水率1.07%）である。減水剤には，ポリカルボン酸系高性能減水剤（SP）を使用し，SP混和量は結合材質量に対して3.1%添加した。調合に際しSP質量の30%を固形分，70%を水分として扱った。

2.2 自己収縮試験

シリーズ1の自己収縮試験では，埋込型ひずみ計を使用してモルタルの水和によって生じる一軸長さ変化試験を実施した。使用した埋込型ひずみ計はエンジニアリングプラスチック製（評点間距離50mm）であり，試験体の寸法は40×40×154mmとし，試験体両端にはスチレンボード(3mm)を，底面には摩擦の影響を取り除くためテフロンシートを設置した。また，試験体全面をポリエステルフィルムで覆うことで乾燥及び摩擦の影響を極力少なくした。試験体の概要を図－1に示す。

打設後，型枠上面をポリエステルフィルム及びアルミテープを使用して封緘し，20℃および40℃の環境に静置し，自己収縮ひずみの計測を行った。試験体は，同一の調合条件について，20℃および40℃条件でそれぞれ各9体作成した。なお，本論文ではそれぞれの養生温度の試験体記号を“20”，“40”と表記する。

2.3 遅れ膨張発生条件に関する試験

材齢7日において，20℃，40℃条件で養生した同一

調合の各 9 体の試験体を型枠から取り出し、いずれも 20℃となるよう恒温槽で空冷した。その後、各 3 体ずつの試験体をそれぞれ、20℃環境で、相対湿度 60% (記号：60RH)、相対湿度 100% (記号：100RH)、水中 (記号：water) の 3 つの異なる環境に静置した。

上記の 20℃、40℃条件で 7 日まで封緘養生した試験体に加えて、埋込型ひずみ計を設置しない同一寸法のモルタルを 9 体作成し 90℃の恒温槽で材齢 7 日まで養生を行った (90℃条件、記号：-90)。90℃で養生を行った試験体は材齢 7 日に恒温槽から取り出し、20℃まで空冷した後、相対する側面にそれぞれメタルベースゲージを貼り付け防水処理を施した後、20℃、40℃条件の試験体と同様に、3 体の試験体をそれぞれ、20℃環境で、相対湿度 60%、相対湿度 100%、水中の 3 つの異なる環境に静置した。以降、90℃条件の試験体については両側面のメタルベースゲージの平均値を、また、20℃、40℃条件については引き続き、試験体中央に設置した埋込型ひずみ計でひずみの計測を実施した。併せて、定期的に試験体の外観観察を実施し、ひび割れ発生の有無を調査した。

以上の実験の流れを取りまとめたものが図-2 である。

2.4 質量含水率、結合水量

長さ変化測定用の試験体と同時に、アルミ製バッグで封緘養生を施した試験体を作成し、20℃及び 40℃で養生材齢 168 時間まで養生を実施したのち、質量含水率と強熱減量の測定を実施した。

所定の材齢においてアルミ製バッグで封緘養生を施した試験体をハンマーで約 1g 程度に砕き、その時点の質量を測定した。次に、定温乾燥機により 105℃で 24 時間以上乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定した。秤量には 0.1mg まで測定可能な電子天秤を用いて、質量含水率を求めた。また、105℃乾燥終了後の試験体を 1000℃で 3 時間加熱し、105℃乾燥後の試験体質量との差分を取ることで強熱減量を算出した。質量含水率、結合水量の算出は、試験片 3 体の平均値としてそれぞれ有効数字 3 桁にて算出した

また長さ変化用試験体で遅れ膨張によるひび割れが確認された時点において、長さ変化用試験体そのものをハンマーで砕き、上記と同様の手法で、それぞれ質量含水率と強熱減量の測定を実施した。

3. 測定結果及び考察

3.1 自己収縮ひずみ

図-3、図-4 にそれぞれ各調合の自己収縮ひずみの試験結果を示す。本実験のように、水結合材比が 20%を下回るようなセメントペースト、モルタル、コンクリートでは、材齢 1 日前後をめぐりに自己収縮の進行速度が急

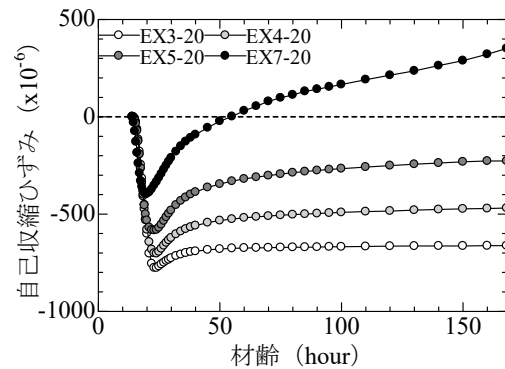


図-3 自己収縮ひずみの試験結果 (20℃条件)

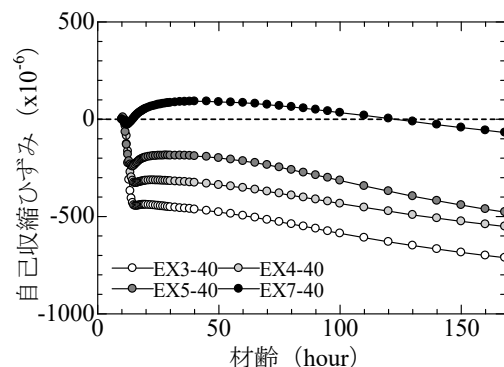


図-4 自己収縮ひずみの試験結果 (40℃条件)

表-1 屈曲点時の自己収縮ひずみ量 (x 10⁻⁶)

	EX3	EX4	EX5	EX7
20℃	-783	-664	-576	-436
40℃	-480	-337	-257	-24

激に変化することが知られている。著者らはその点を“屈曲点”と呼んでいるが、屈曲点は、エトリンガイトの生成ピーク材齢や、線膨張係数が極小値を取る材齢と概ね一致すること⁹⁾、屈曲点以前の材齢では、40℃以下の養生温度では、温度が低いほど自己収縮ひずみ量が大きくなること、その後の材齢では、アレニウス則の有効材齢により自己収縮進行速度の温度依存性が評価できること¹⁰⁾といった特徴を有している。

また、膨張材を添加したセメントペーストでは屈曲点により明確に生じること、膨張材を添加した場合でも、エトリンガイトの生成ピーク材齢と一致することも報告されている⁹⁾。

膨張材の添加率をパラメータとした本実験においても、屈曲点は明確に存在していることが分かる。表-1 は屈曲点材齢における自己収縮ひずみ量を示したものであるが、これまでの研究¹⁰⁾のとおり、屈曲点以前の自己収縮ひずみ量は、温度の影響を受け、低温養生 (20℃条件) のほうが高温養生 (40℃条件) のものより屈曲点

以前の自己収縮ひずみは大きくなっている。

また、屈曲点時の自己収縮ひずみ量は、膨張材の添加率に応じて線形的に減少し、40℃条件では結合材あたり7%の膨張材を添加することで屈曲点以前の自己収縮ひずみをほぼ相殺できることが確認できる。

表－1の屈曲点を原点に取り直し、以降のひずみ挙動について示したものが図－5、図－6である。20℃条件では、膨張材添加率に応じて、材齢7日まで膨張が継続しているのに対して、40℃条件では、いずれの調合も材齢50時間以降収縮挙動を示している。結果として、材齢7日時点では、すべての調合で、40℃条件のほうが収縮量が大きい結果となった。

このように、膨張材を混和した超高強度モルタルの自己収縮は若材齢において収縮と膨張の駆動力が同時に発生する複雑な挙動をとる。このような複雑な挙動を予測する手法は現時点ではなく、収縮成分と膨張成分を分離して個別に考慮する必要があると考えられるが、いずれにせよ養生温度によって自己収縮ひずみの終局値は異なる値をとるため、温度の影響をアレニウス則などの速度論だけで表現することは不可能である。

3.2 材齢7日以降のひずみ履歴

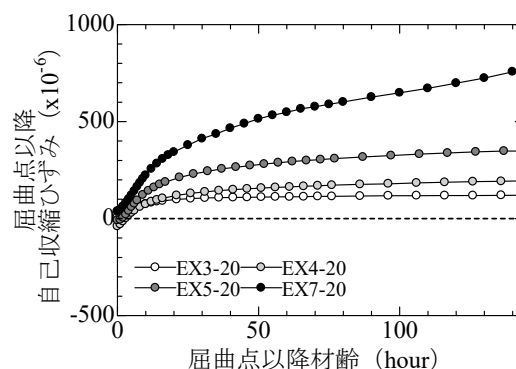
次に、材齢7日まで20℃、40℃、90℃で養生した各調合のモルタル試験体を、材齢7日時点において、20℃相対湿度60%、20℃相対湿度100%、20℃水中という3つの異なる水分環境に移動し、その後のひずみ変化を取得した。その結果が図－7から図－9である。

図－7は、20℃60%RH環境下における、その後のひずみ変化を示したものであるが、EX7-20-60RHで顕著な膨張が認められた。同様にEX7の調合では、図－8のEX7-20-100RHや、図－9のEX7-20-waterでも同様に顕著な膨張が確認され、既往の研究の通り、多量の膨張材を使用することで、その後の養生条件によらず遅れ膨張が発生する結果が再現された。

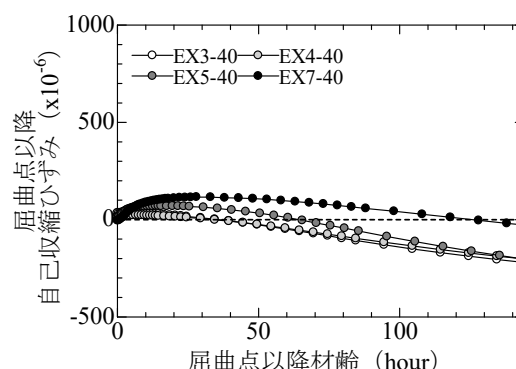
またEX7よりは膨張材添加率が少ない、EX5-20-60RHやEX4-20-60RHにおいても同様の膨張傾向が生じつつあり、引き続き測定を継続している。

ひずみ計測で大きな膨張が確認されたEX7-20-100RHとEX7-20-waterでは、材齢36日に養生槽から取り出して外観を確認したところでは、試験体3本ともに顕著なひび割れが認められた。代表としてEX7-20-waterの外観を写真－1に示す。写真のように、試験体全体に亀甲状のひび割れが発生し、典型的な膨張破壊を起こしている。

顕著なひび割れがみられたEX7-20-100RHとEX7-20-waterでは、ひび割れ発生を確認した日に試験体をハンマーで砕き、質量含水率、強熱減量の測定と併せて水和停止作業を実施した。水和停止作業は、試験片を



図－5 自己収縮ひずみの試験結果（20℃条件）

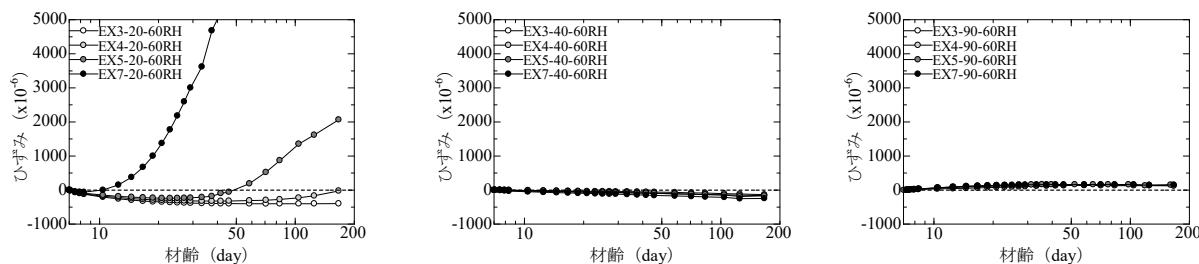


図－6 自己収縮ひずみの試験結果（40℃条件）

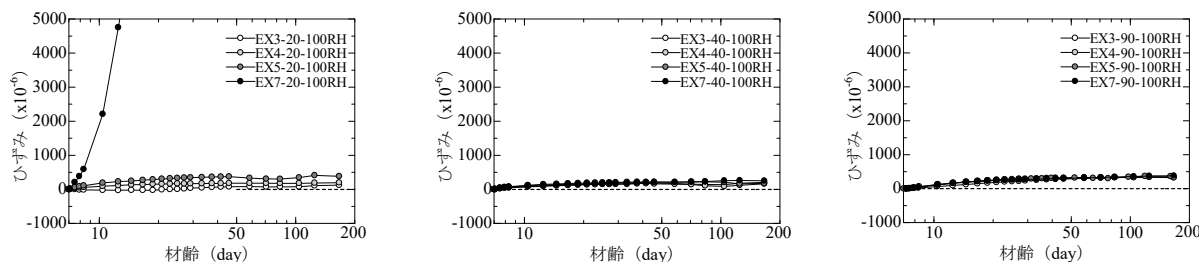


写真－1 遅れ膨張ひび割れ

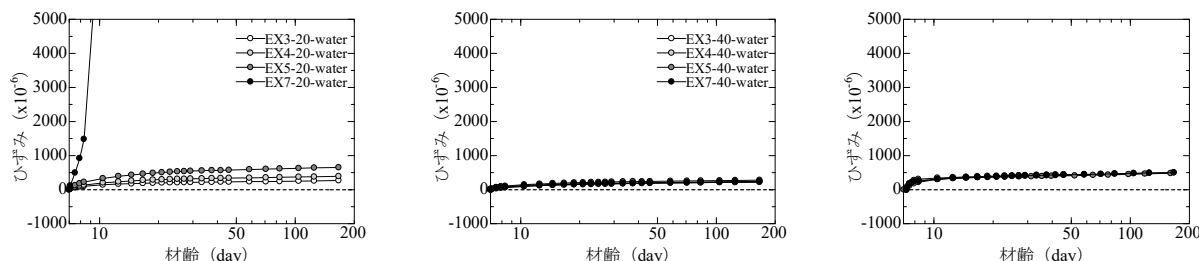
ハンマーで厚さ5mm以下の小片に粉砕し、アセトンに30分程度浸漬させ、吸引濾過により粉末試料とアセトン进行分離し、その後、再度アセトンに6時間浸漬後、アセトンの分離作業を行いこれを水和停止試料とした。しかしながら、材齢146日の時点で 9000×10^{-6} 以上のひずみ値を示しているEX7-20-60RHについては、現時点で外観上のひび割れは見られていないため、3体の試験体のうち、1体を破壊し分析用試料とし、残りの2体は引き続きひずみ計測を実施している。



図－7 相対湿度 60%環境における長期的なひずみ変化



図－8 相対湿度 100%環境における長期的なひずみ変化



図－9 水中環境における長期的なひずみ変化

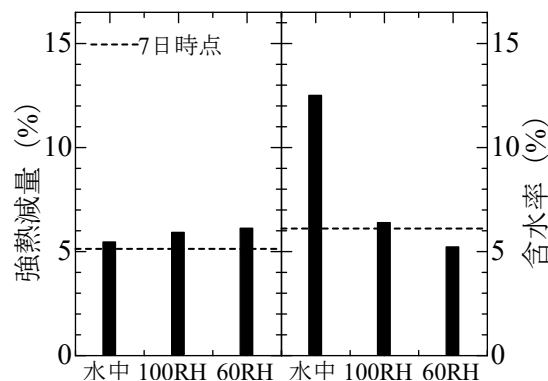
また、EX7-20-100RH の比較対象として、EX7-20 も材齢 7 日時点で上記と同様の手順で、質量含水率、強熱減量の測定並びに水和停止を行った

質量含水率、強熱減量の測定結果を図－10 に示す。

図より、強熱減量については、いずれの養生条件においても材齢 7 日時点より増加しているが、養生条件で大きな差異はみられない。一方、質量含水率は、水中養生では大きく増加し、相対湿度 60% 環境では減少傾向を示している。この質量含水率の大幅な増加に関しては、ひび割れ発生により試験体の透水性が増加したことも影響していると考えられる。

ここで着目すべきは、質量含水率が低下している相対湿度 60% 環境においても、図－7 左図 EX7-20-60RH のように、顕著な膨張が発生している点である。既往の研究のうち、陣内らや郭らの研究においても、気乾環境下で遅れ膨張が発生している事例が確認されているが、相対湿度 60% という、モルタル内部の相対湿度を下回っているであろう環境においても、モルタルマトリクス中に多量の未反応膨張材が残余している場合には遅れ膨張の危険性があることを示唆している。

一方で、材齢 7 日までを 40℃、もしくは 90℃で養生した試験体については、材齢 146 日までの間で遅れ膨張



図－10 材齢 7 日時点とひび割れ発生時における強熱減量および質量含水率の比較

の傾向は見られなかった。また、20℃条件では、相対湿度 100%や、水中養生といった水が外部から供給される条件においては、膨張材添加率が高いほどその後の膨張量が大きくなる傾向がみられたが、40℃条件、90℃条件では、その後のひずみ挙動に関して混和材添加率の影響がほとんどみられない。この結果は、材齢 7 日までの高温養生によって、モルタル中の未反応の膨張材が相対的に少なくなった可能性を示唆している。

今後は残っているすべての試験体で引き続きひずみ計測を実施することと併せて、膨張がみられたものに対しては適宜水和停止試料を使用して XRD や熱分析によって内部に存在する水和生成物を定量し、どの水和生成物が遅れ膨張を引き起こしたかを明らかにする予定である。

4. まとめ

水結合材比 16.5%のシリカフュームプレミックスセメントモルタルに対して、膨張材添加率をパラメータとして、標準使用量より多量に使用した場合の、若材齢の自己収縮ひずみに対する収縮低減効果、並びに、既往の研究で報告されている、膨張材を多量に使用した場合に生じる遅れ膨張の発生条件を明らかにするための実験的検討を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 水結合材比 16.5%, 砂結合材比 53.6%の超高強度モルタルの自己収縮挙動に対して、膨張材の添加率の増加に伴って屈曲点時の自己収縮ひずみ量を減少させる効果があり、40℃条件では、結合材に対して 7%の膨張材を添加することでほぼ無収縮状態を再現できる。
- (2) 温度条件が異なる条件では膨張材による膨張も含めた自己収縮ひずみは、異なる終局値を有するため温度依存性をアレニウス則などの速度論だけで評価することはできない。
- (3) 結合材に対して 7%の膨張材を添加したモルタルにおいて、材齢 7 日まで 20℃で養生した試験体は、その後、水中、湿気、気乾の条件によらず、その後過大な遅れ膨張が発生し、水中、湿気養生のものについては亀甲状のひび割れが多数発生した。
- (4) 材齢 7 日まで 40℃および 90℃で養生した試験体については、結合材に対して 7%の膨張材を添加した試験体においても、材齢 146 日まで遅れ膨張は発生していない。これは、高温養生によって未反応の膨張材が相対的に少なくなったためだと推察される。

謝辞：本研究は科学研究費補助金（15K18156、代表：寺本篤史）の助成を受け実施した。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 寺本篤史，堀田和宏，大久保孝昭，丸山一平：膨張材及び収縮低減剤を使用した低水結合材比シリカフュームセメントペーストの若材齢体積変化に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.439-444，2015.7
- 2) 寺本篤史，張玉露，大久保孝昭，丸山一平：膨張材種類が低水結合材比シリカフュームセメントペーストの若材齢体積変化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol. 38，No. 1，pp. 525-530，2016. 7
- 3) 日本建築学会：膨張材・収縮低減剤を使用したコンクリートに関する技術の現状，2013
- 4) 鈴木雅博，中瀬博一，丸山一平，佐藤良一：超高強度コンクリートの自己応力に及ぼす温度履歴の影響，セメント・コンクリート論文集，N0.59，pp.375-382，2005
- 5) 陣内浩，黒岩秀介，並木哲，渡邊悟士：超高強度コンクリートの長さ変化に関する基礎的研究，日本建築学会大会学術講演会梗概集，pp.393-394，2005
- 6) 郭度連，谷村充，佐竹伸也，柴垣昌範：膨張材による超高強度コンクリートの収縮低減，Vol.30，No.1，pp.471-476，2008
- 7) マスコンクリートのひび割れ制御指針改定調査委員会報告書，2014
- 8) 羽原俊祐，福田峻也，小山田哲也，藤原忠司：コンクリートの DEF による硫酸塩膨張現象についてー材料，蒸気養生及び保管条件の影響ー，セメント・コンクリート論文集，N0.60，pp.335-341，2006
- 9) 寺本篤史，丸山一平：超高強度セメントペーストの若材齢自己収縮メカニズムに関する研究，第 66 回セメント技術大会講演要旨，2012
- 10) 寺本篤史，丸山一平：超低水セメント比シリカフュームコンクリートの自己収縮温度依存性に関する研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.634，pp.2069-2076，2008.12