論文 加熱した超速硬セメント硬化体の過膨張メカニズムの研究

森 寬晃*1·江里口 玲*2·渡邉 晋也*3·久保 善司*4

要旨:超速硬セメント硬化体を対象に、65℃~150℃の加熱を行って過膨張の発生有無を確認するとともに、 拘束がある条件での膨張挙動や加熱による硬化体強度の変化を検討した。その結果、過膨張は120℃以上の加 熱で生じ、一軸方向の拘束では過大な膨張によるひび割れ発生を防げないこと、100℃以下の加熱では緩やか な膨張は生じるものの、硬化体強度は低下しないことが分かった。そして、XRD/リートベルト法で算出した 相組成の変化を調べ、加熱による水和生成物の量的変化を把握することで過膨張メカニズムの推定を行った。 キーワード:超速硬セメント、高温履歴、膨張、鉄筋拘束、エトリンガイト、XRD/リートベルト法

1. はじめに

速硬型補修材料あるいは超速硬セメントを用いた硬化 体を対象に行った既往の検討^{1),2)}において,200℃前後の 高温履歴を与えた後に水中養生を行うことで,わずか数 日内で大きなひび割れを伴って膨張破壊する現象(以下, 過膨張と呼ぶ)が報告されている。この過膨張は,速硬 セメント硬化体の主要な水和物であるエトリンガイトの 分解・再生成によって生じると説明されているが,メカ ニズムの詳細は明らかになっていない。

エトリンガイトの分解・再生成に起因するコンクリー トの劣化現象として、コンクリート製品等での発生が確 認されているエトリンガイトの遅延生成³⁾(以下, DEF とする)がある。これはセメント水和の初期に生じるエ トリンガイトが、想定より高い温度での蒸気養生によっ てモノサルフェートに変質し、その後の湿潤環境下で再 生成する現象である。

エトリンガイトの分解・再生成がセメント硬化体の膨 張破壊を引き起こす点では類似の現象であるが, DEF は セメント硬化過程に受ける熱履歴あるいは水和による熱 に起因し,発生までに比較的長い時間を要するのに対し て,上述の検討で確認された速硬系セメント材料の過膨 張は硬化後に受ける熱に起因すること,さらに加熱後に 水が供給されると直ちに生じる点で異なっている。

本検討では,超速硬セメント硬化体を対象に,加熱温 度を 65℃~150℃に変化させ,過膨張が生じる温度を明 らかにすることとした。また,実際の使用条件下での膨 張挙動を把握する目的で,鉄筋拘束を想定した膨張拘束 試験を行うとともに,加熱とその後の水中養生による硬 化体強度の変化を調べた。そして,過膨張メカニズムを 推定するために,XRD/リートベルト法によって,加熱前 後と劣化後のセメントペースト相組成を検討した。

2. 実験概要

2.1 加熱条件の違いが過膨張に与える影響

(1) 使用材料とモルタル配合

セメント(C)は、林ら¹⁾が使用したものと同じカルシ ウムサルフォアルミネート3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄(以下, CSA とする)を主成分とする超速硬セメントを用いた。 CSA は、石こうが存在し、かつ水酸化カルシウムが無い 場合は、以下の反応が急速に進み、エトリンガイト3CaO· Al₂O₃·3CaSO₄·32 H₂O(以下,Ettとする)を多量に生成 することで早期強度を発現する。

 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 2 CaSO_4 + 38 H_2O$

 $\rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \quad (1)$

細骨材(S)は静岡県産山砂(表乾密度2.58g/cm³,吸 水率2.29%)を使用した。モルタル配合は,水セメント 比を40%,S/C=2.0とし,ホバートミキサ(容量5L)を 用いて練混ぜを行った。混和剤としてナフタレンスルホ ン酸系の高性能減水剤をC×0.4%添加して流動性を確保 し,凝結調整のために専用遅延剤をC×0.6%添加して, 可使時間を確保した。

(2)長さ変化測定供試体の作製

モルタル供試体の作製は,JISA1146「骨材のアルカリ シリカ反応性試験方法(モルタルバー法)」を参考に,寸 法を40×40×160mmとし,両端部にゲージプラグを埋 め込んでその間の長さ変化を測定した。また,鉄筋等に よる拘束によって過大な膨張を抑制できるかどうか確認 するために,JISA6202附属書A「膨張材のモルタルに よる膨張性試験方法」の拘束膨張試験を参考に,拘束供 試体を作製した。拘束供試体は,断面中央の拘束棒(断 面積9.87mm²,拘束筋比 0.62%)に端版が固定されてお り,膨張が生じると膨張拘束力が反力としてモルタルに

*1 太平洋セメント(株)中央研究所 研究推進チーム 主席研究員 修士(工学) (正会員) *2 太平洋セメント(株)中央研究所 インキュベーション推進チーム リーダー (正会員) *3 (一社)日本建設機械施工協会 施工技術総合研究所 副主幹 博士(工学)(正会員) *4 金沢大学 理工学域 地球社会基盤学系 准教授 博士(工学)(正会員) 作用する。

供試体数は,同一条件の試験に対して3体とした。所 定の型枠に超速硬モルタルを打込み,翌日に脱型して, その後,加熱材齢まで気中養生を行った。

(3)供試体の加熱方法と養生

加熱条件は、最高温度を 65℃~150℃で 6 段階に変化 させ、各温度での 6 時間保持とした。最高温度 100℃以 上では乾燥機を、それ以下の温度では蒸気養生槽を用い、 プログラム運転することで行った。昇温速度は 20℃/h、 降温速度は 5~6℃/h とした。なお、加熱材齢は 7 日を基 本として、最高温度 80℃では加熱材齢 1 日と 28 日も水 準に加えた。試験水準の一覧を表-1 に、温度プログラ ムパターンを図-1 に示す。

加熱終了後は、供試体表面温度が室温程度に下がるの を確認してから20℃恒温室へ移動した。半日以上保管し てから供試体の測長を行い、その後、恒温室の水槽内で 水中養生を行った。

(4) 膨張率測定

加熱直前と加熱後の測長を行い,所定材齢ごとに水槽 から取り出し,供試体表面の水を拭き取ってから測長を 行った。長さ変化率の算出方法は JIS A 1146 あるいは JIS A 6202 附属書 A に従い,本検討での膨張率は加熱前の測 定値を基準とした。

(5) モルタル強度試験

加熱した超速硬セメント硬化体の基本的な力学特性を 把握するため、モルタルの圧縮強度試験を実施した。各 水準で φ5×10mm を9体作製し、翌日に脱型した後、長 さ変化測定供試体と同様の加熱を与え、その後は水中養 生を行った。圧縮強度試験は、JISA1108「コンクリート の圧縮強度試験方法」を参考に、加熱後(材齢9日)と、 材齢 28 日および 91 日に実施した。試験時には供試体質 量を測定して、見掛けの密度を算出した。

2.2 セメントペーストによる水和反応解析

加熱した超速硬セメントペーストの水和反応解析を 行い,加熱前後および水中浸せき後の各種水和物および 各鉱物の相組成変化を調べた。加熱温度は,既往の検討 ¹⁾で過膨張が確認された 200℃,本検討で過膨張が生じな かった 80℃(拘束無しの膨張率が約0.2%)とした。

(1) 試料の作製

超速硬セメントを使用して、W/C=0.4 のセメントペー ストを3分間練混ぜた後、φ20×50mmの密閉容器に打 込み、封緘状態で所定材齢まで保管した。加熱後の試料 は、材齢3日で脱型して、硬化体のまま加熱したものを 用いた。加熱終了後、粉砕とアセトンによる水和停止を 行い、相対湿度11%の環境下に7日間静置して、分析用 試料とした。水中浸せき後の試料は、加熱後の硬化体を 7日間水中に浸せきしたものを用いた。比較として、加

表-1 試験水準

加熱条件			モルタル強度
最高温度(℃)	保持時間(h)	材齢 (d)	材齢 (d)
加熱なし			1,7,28,91
65		7	
80	6	1,7,28	加熱後,28,91
90		7	
105			
120		1	
150			



図-1 温度プログラムパターン

熱せずに封緘状態で保管した試料(材齢1日,7日および28日)を用意した。

XRD 測定用の試料は, 非晶質定量用の内部標準として α-Al₂O₃(コランダム, 平均粒径 0.4 μ)を内割で 10%添 加し, 均一になるよう乳鉢で混合した。

(2)XRD/リートベルト法による鉱物定量

粉末 X 線回折の測定は、管電圧 35kV, 管電流 350mA, 走査範囲 2 θ =5~65°, ステップ幅 0.0234°, スキャン スピード 0.13sec/step の条件で行った。リートベルト解析 ソフトは TOPAS (BrukerAXS 社製)を使用した。定量す る鉱物相として、星野ら ⁴⁾が普通ポルトランドセメント の水和解析で用いたセメント各鉱物および各種水和物に 加えて、超速硬セメントの主成分である CSA および無水 石こうを設定した。なお、非晶質水和物の含有量は、コ ランダムの定量値から算出し、水和試料における各結晶 鉱物の定量値は、試料質量から ig.loss (TG-DTA にて定 量)分を減じた乾燥試料の質量として表記した。セメン ト粉体の定量値合計は 100%、そして、セメントペースト 中の未水和セメント鉱物と各種水和物の定量値の合算は 100%を超えることになる。

3. 実験結果および考察

3.1 加熱条件の違いによる膨張挙動について

(1) 加熱温度が膨張率に与える影響

加熱温度を変えた拘束無し供試体の膨張率変化を図ー 2 に、拘束供試体の膨張率変化を図ー3 に、打込みから約 70 日目までの結果を示す。

最高温度 120℃と 150℃の拘束無し供試体は,浸水後 わずか1日で大きなひび割れが生じて,最終的に膨張率 1%に達した。120℃の拘束無し供試体のひび割れ状況を 写真-1に示す。供試体の縦横に比較的幅の大きなひび 割れが複数見られ,過膨張現象が生じたと考えられる。 既往の検討¹⁾では 150℃で 9 時間保持の条件で過膨張が 発生したが,本検討では 120℃で 6 時間保持の条件でも 過膨張が生じた。

120℃と150℃の加熱条件では、拘束供試体にも浸水後 4 日以内に軸方向に大きなひび割れが発生した。120℃の 拘束供試体のひび割れ状況を写真-2 に示す。軸方向に 連続したひび割れは、120℃では打込み面と底面の 2 面 に、150℃では側面を含めた全4面に発生していた。120℃ よりも 150℃の方がひび割れ幅は大きく、これらの供試 体では軸直角方向へのはらみ出しが生じていた。過膨張 が生じる条件では、一軸方向の拘束(拘束筋比 0.62%) によって、過大な膨張によるひび割れ発生を抑制出来な いことが分かった。

次に、65℃~90℃の膨張率変化を見ると、温度が高い ほど膨張率は大きくなる傾向があり、80℃の拘束無しで は約 0.2%、90℃の拘束無しでは約 0.5%に達している。 但し、これらの供試体では、一軸方向の拘束によって膨 張率は約半分に抑えられ、軸方向ひび割れも生じていな いことから、過膨張は生じていないと判断した。

105℃加熱では、拘束無しは90℃とほぼ同じ膨張率で、 膨張速度も変わらないが、拘束供試体の膨張率は90℃よ りもやや小さい。この原因は不明だが、105℃の拘束供試 体では浸水後7日程度で側面にひび割れを確認しており、 何らかの影響を与えた可能性がある。

(2) 加熱によるモルタルカ学特性の変化

加熱とその後の水中養生によるモルタル強度の変化を 図-4に、見かけ密度の変化を図-5に示す。

90℃~120℃の加熱を行うと、加熱直後のモルタル強 度は低下する傾向があり、特に 120℃と 105℃の強度低 下が大きく、加熱前の約半分となった。120℃では、モル タル供試体の見かけ密度がかなり低下しており、水分蒸 発が大きかったと考えられる。硬化体中の空隙水が蒸発 するほか、Ett の結合水の脱水なども生じている可能性が 高い。120℃加熱した供試体を水中に浸せきすると、大量 の気泡が供試体内部から連続的に排出されるのを確認し た。高温加熱の影響で硬化体組織は粗な状態となり、外



図-2 拘束無し供試体の膨張率変化(加熱材齢7日)



図-3 拘束供試体の膨張率変化(加熱材齢7日)



写真-1 120℃加熱の拘束無し供試体(浸水7日後)



写真-2 120℃加熱の拘束供試体(浸水70日程度)

からの水分供給がスムーズになったことが早期に膨張を 引き起こす原因の一つであった可能性がある。

なお,120℃の場合,強度試験用のφ50×100mmの供 試体には浸水7日程度で網目状のひび割れが表面に生じ ており,材齢91日時点でも加熱前の強度まで回復しな かった。

これに対して、90℃や 105℃は加熱直後にモルタル強 度は低下したが、その後の水中養生によって強度は回復





図-6 加熱材齢と膨張率の変化(加熱温度80℃)

し、材齢 91 日時点では気中養生の供試体よりも強度は 大きかった。さらに、65℃や 80℃では加熱直後にも強度 低下は見られなかった。

(3) 加熱材齢が膨張率に与える影響

加熱温度 80℃で,加熱材齢を変えた拘束有り無し供試 体の膨張率変化を図-6に,加熱直後と浸水 28 日および 91 日のモルタル強度を図-7に示す。

加熱材齢が大きいと膨張率は小さくなり,例えば,加 熱材齢 28 日では膨張率は 0.1%以下である。これに対し て,加熱材齢 1 日の膨張率は打込みから 70 日後に 0.3% を超えたが,供試体表面にひび割れは確認されていない。 加熱材齢 1 日~28 日で,加熱後の強度はほとんど変わら ず,その後の浸水による強度回復は,むしろ加熱材齢 1 日が最も大きかった。若材齢では弾性係数が小さいため に,硬化体としての変形し易さが,膨張率の増加に影響 した可能性がある。

加熱温度 80℃の条件では,若材齢で熱を受けた場合で も過膨張が生じることは無く,拘束無しで生じる比較的 大きな膨張について一軸方向の拘束(拘束筋比 0.62%) によって抑えられること,さらに硬化体としての強度も 低下しないことが分かった。



図-5 加熱温度と見掛け密度の変化



図-7 加熱材齢とモルタル強度

以上のことより,超速硬セメントが施工される部材に ついて,火害などで 100℃以上の熱を受ける場合には, その後の水分供給の状況によっては過膨張が生じる可能 性がある。過膨張が生じると,一軸方向の拘束だけでは 過大な膨張によるひび割れ発生を抑制することは難しい ため,影響部位ははつり取って補修することを前提とす べきである。

一方,100℃以下の熱では、過膨張が生じるリスクは小 さいものの、その後の水分供給によって緩やかに膨張す る可能性がある。しかしながら、この膨張は内部鉄筋に よる拘束によって抑制できる上に、膨張によって硬化体 強度が低下することも無いことが分かった。施工から十 分に材齢が経過した後の受熱であれば、これら部材への 影響はさらに小さくなると考えられる。但し、拘束によ って膨張が抑制された状態での部材としての性能につい ては確認しておく必要がある。

3.2 過膨張のメカニズムに関する考察

(1) 加熱による XRD パターンの変化

80℃および 200℃で加熱後の超速硬セメントペーストの XRD パターンを図-8 に,加熱後,約7日間水中に浸





すべての試料において、未水和 CSA と水和生成物 Ett を検出した。80℃加熱後の試料では、CSA と Ett の他に、 モノサルフェート(以下, Ms とする)のピークが確認さ れ、Ett のピーク高さはやや減少していた。これに対して、 200℃加熱後の試料では Ett のピークはほとんど消失し、 その後浸水した試料では、Ett のピークが出現した。

200℃加熱における Ett ピークの消失は,既往の検討¹⁾ でも確認されており,新たな鉱物ピークの出現もないこ とから,Ett が結合水を失って非晶質のメタエトリンガイ ト⁵⁾に変質したと考えられる。

(2) 超速硬セメント硬化体の相組成

XRD/リートベルト法により求めた硬化セメントペー ストの相組成変化を、図-10から図-12に示す。図-10 は封緘養生を行った試料の相組成を、図-11と図-12は 80℃および 200℃の加熱を行った試料の相組成を表す。 なお、ポルトランダイト(CH)はいずれの試料でも定量 されなかったため凡例表示を省いた。その他には、非晶 質である C-S-H や、加熱によって生成したと考えられる メタエトリンガイトなどが含まれる。

封緘養生試料の相組成を見ると,材齢1日で CSA の約7割が水和して,多量のEtt が生成していることが分かる。その後 CSA の水和はほとんど進まず,材齢28日時点で未水和 CSA が残存している。

次に,80℃加熱では,加熱前後で Ett 量はさほど変わ らないが,Msが出現して,その後の水中浸せきで生成量 が増えている。合成 Ett を用いて,乾燥や加熱による Ett の結合水量を調べた野澤ら⁵⁾は,Ett がメタエトリンガイ トに変化するには 80℃で 12 時間以上の加熱が必要だと している。本検討では,硬化体のまま 80℃で6時間の加 熱であったため,メタエトリンガイトへの変化は限定的 であった可能性がある。

Q.Zhou らの研究 ^のでは, Ett の結合水の脱水は 60℃程 度の温度でも生じるが, 平衡に達する時間(脱水速度) は飽和水蒸気圧によって変化し, 飽和水蒸気圧が高い場 合には 100℃以下の温度で脱水が進まないことが報告さ





図-11 80℃加熱による相組成変化



れている。硬化体の状態で加熱を受ける場合には,硬化 体組織の閉じた空間内で水蒸気圧が高くなり易く,単体 Ett の場合よりもメタエトリンガイト化は生じ難いこと が考えられる。

これに対して,200℃加熱では,加熱直後に Ett がほと んど消失して,その他の割合が大きく増加した。その後 の浸水によって,加熱前とほぼ同量の Ett が再生成した。 再生成した Ett は,元の Ett よりも密度が低下すること や,格子定数が変化するなど,結晶構造も変化すること が報告されている⁵⁾。以上により,過膨張のメカニズム として,超速硬セメント硬化体中の Ett が一旦消失して 再生成し,加熱前より体積が増加することで,硬化体組 織を膨張破壊させたものと推察される。

5. まとめ

本研究では、超速硬セメント硬化体を対象に、65℃~ 150℃の加熱を行って過膨張の発生有無を確認するとと もに、拘束がある条件での膨張挙動や硬化体強度の変化 を実験的に把握した。また、XRD/リートベルト法により 加熱前後のセメントペースト相組成の変化を調べ、過膨 張メカニズムの推定を行った。得られた結果を以下に示 す。

- (1) 超速硬セメント硬化体の過膨張は、120℃の加熱を6時間行うことで生じた。過膨張が生じる温度条件では、一軸方向の拘束だけでは、過大な膨張による軸方向ひび割れの発生を抑制することは困難であった。
- (2) 100℃以下の加熱では過膨張は生じなかったが、その 後の水分供給によって緩やかに膨張した。この膨張 は一軸方向の鉄筋拘束による抑制が可能であった。 加熱直後に強度が低下する場合もあるが、その後、強

度は回復する傾向であった。

(3) 200℃の加熱では、硬化体中のEttはほぼ全量がメタ エトリンガイトに変質し、その後の再水和によって ほぼ等量のEttが再生成した。一方、80℃加熱では メタエトリンガイトへの変質は限定的で、一部はMs に変化した。

参考文献

- 林千晶,久保善司,渡邉晋也:高温履歴を受けた超 速硬セメント硬化体の過膨張現象に関する研究,コ ンクリート工学論文集, Vol.49, No.1, pp.455-460, 2020
- 川口勇作,久保善司,渡邉晋也:加熱履歴を受けた 速硬型補修材料の DEF に関する基礎的研究,コンク リート工学論文集, Vol.48, No.1, pp.1679-1684, 2020
- 平尾宙:硫酸塩劣化事例-エトリンガイトの遅延生成 (DEF) に関する研究-,コンクリート工学, Vol.44, No.7, pp.44-51, 2006
- 4) 星野清一,平尾宙,山田一夫:X線回折/リートベル ト法によるセメントペーストの水和反応解析,コン クリート工学年次論文集,,Vol.28, No.1, pp.41-46, 2006
- 5) 野澤里渚子,斎藤豪,佐藤賢之介,佐伯竜彦:乾燥 条件および温度履歴がエトリンガイト結晶中の水 分状態に及ぼす影響, Cement Science and Concrete Technology, Vol.70, No.1, 2016
- Q.Zhou, F.P.Glasser: Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 °C , Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.1333-1339, May. 2001