

論文 コルゲートチューブ法の供試体で作製した膨張材混入モルタルの拘束の有無による内部組織構造の変化

斉藤 史恩*1・渡辺 暁央*2・土門 寛幸*3・近藤 崇*4

要旨: 膨張材を混入したモルタルを作製し, ASTM C1698 のコルゲートチューブに打設した。PC 鋼材を使用した拘束器具に設置して小型ロードセルを使って拘束応力を評価した。材齢 7 日および材齢 28 日の測定を行い, 試験終了後の供試体から試料を採取して反射電子像観察を行った。反射電子像で得られる未水和セメント, 水酸化カルシウムおよび毛細管空隙の相について 2 点相関関数を適用して内部組織構造を評価した。拘束により水酸化カルシウムの大きさや割合が増加し, 毛細管空隙が微細になる過程を示した。

キーワード: 2 点相関関数, 反射電子像, 膨張材, 水酸化カルシウム, 毛細管空隙

1. はじめに

拘束を受けて乾燥収縮などによるひび割れの発生が懸念される部位のコンクリート構造物には, それを防止する目的で膨張材などが使用される。北海道開発局発注の案件の橋梁の地覆・壁高欄のように, 膨張材入りコンクリートの使用を標準とすることが規定^{1,2)}されているものもあり, ひび割れ抑制を目的とした膨張材の使用が広がっている。一方で膨張材の使用は, セメントの水和反応との競合反応となり, 内部組織構造がセメント単味のコンクリートと異なるものとなる。膨張機能の要因である水酸化カルシウムやエトリンガイトが相対的に多く生成される。また, 膨張作用が拘束されることにより, ケミカルプレスが発生し, 毛細管空隙構造が緻密となる³⁾。逆に膨張作用が拘束されなければ, 毛細管空隙量は多くなることが知られている⁴⁾。

著者らも膨張作用が拘束されることによる強度変化や内部組織の変化を把握する研究を実施しており, 軽量型枠と鋼製拘束型枠を利用して, 拘束されることにより, 強度増大や毛細管空隙率が小さくなることを示した^{5,6)}。しかし, ここで課題となるのが, 軽量型枠においても拘束が発生しているため, 厳密な拘束度の相違による影響を的確に示せていないことである。そのため, 相対的に拘束度が高くなると強度が高く, 毛細管空隙率が小さいという結論を得るにとどまっている。

そこで, 本研究では, 拘束度を数値として示し, 拘束の相違が内部組織に与える影響を明らかにすることを目標とする最初の実験として, 膨張を拘束することにより発生する拘束応力の測定方法の検討と, 既知拘束応力下で得られる内部組織を明らかにすることを目的とした。著者らの研究で使用している ASTM C1698 のコルゲート

チューブ法は, 伸縮性を有することから自由膨張を評価している。このコルゲートチューブ供試体を拘束して, 小型ロードセルにて拘束応力を評価し, その供試体から試料を採取することで, 拘束応力と内部組織の関連性を検討した。内部組織の評価は, 既往研究と同様に, 反射電子像に対して 2 点相関関数を適用することで, 供試体の拘束の有無による未水和セメント, 水酸化カルシウムおよび毛細管空隙の空間分布特性の変化を定量的に評価し, 膨張特性との関係性について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³) およびセメント強さ試験用標準砂を使用した。膨張材は, 一般工事の 20kg/m³ 添加用の製品であり, 石灰系膨張材の T 社製およびエトリンガイト系膨張材の D 社製を使用した。JIS R5201 に従い, 水/セメント比が 0.5, 骨材/セメント比が 3.0 の標準モルタルに対して, 膨張材をセメント質量の 10%置換した配合とした (表-1)。膨張材の置換率は, JIS A6202 付属書 A において 20kg/m³ 添加用の製品 (膨張材 20 型) で 6.7%となっているが, 著者らが実施している焼成貝殻粉末を使用した膨張性モルタルに関する一連の研究^{例えぼ⁷⁾}との整合性を得るため 10%とした。

表-1 配合表

供試体	水	セメント	膨張材	標準砂
T, D	225g	405g	45g	1350g

(T: T 社製膨張材モルタル, D: D 社製膨張材モルタル)

*1 苫小牧工業高等専門学校 専攻科 創造工学専攻 (学生会員)

*2 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科都市・環境系准教授 博士(工学) (正会員)

*3 苫小牧工業高等専門学校 技術教育支援センター (正会員)

*4 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科都市・環境系教授 博士(工学)

2.2 長さ変化試験

モルタルの練り混ぜ直後からの自由膨張量を計測する手法として、ASTM C1698 に準じたモルタルの長さ変化試験 (図-1) を実施した。直径約 30mm、長さ約 425 mm のポリエチレン製コルゲートチューブを振動台の上に鉛直に設置し、振動を加えながらモルタルを上部から注ぎ込んだ。その後、コルゲートチューブにテフロン製の栓をして長さ変化測定用の供試体とし、20°Cの恒温室で30°の角度に固定した台に設置した。レーザー変位計とデータロガーを用いて、供試体設置後(練混ぜの注水から10分後)を変化率ゼロとし、フレッシュ状態から凝結、硬化に至る過程について、30分おきに長さ変化の測定を行った。なお、打込み温度はいずれも20°Cであり、供試体設置時から各設定温度の環境となる。また、傾斜設置しても硬化過程で空気が上がってこないことを確認している。本研究では膨張材を混入していない供試体を使用した補正は実施しておらず、単純な計測による評価を実施した。本試験を膨張材の混入しないモルタルに適用した場合、終結までのフレッシュ時の収縮が測定されるのみで、その後の長さ変化が生じない。そのため、硬化後の膨張率の補正は必要ないと判断するとともに、フレッシュ時の収縮に関する情報を明瞭にする観点からも、現時点で不用意な補正を実施することを避けるべきと考え、測定データをそのまま評価した。

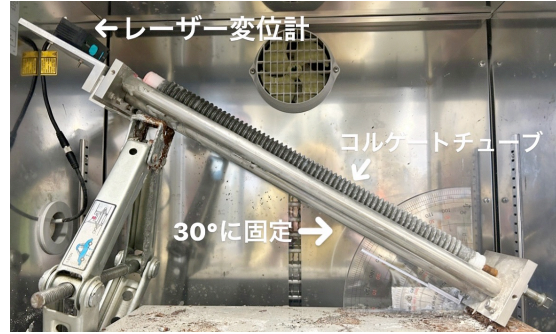


図-1 長さ変化試験装置⁶⁾

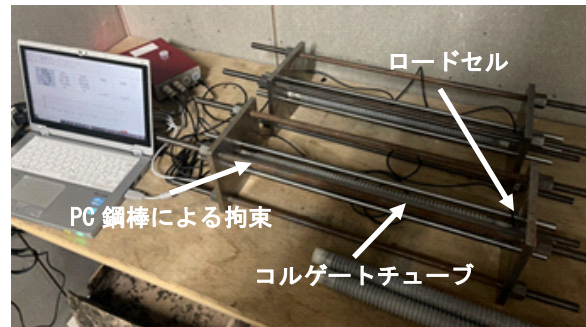


図-2 拘束試験装置

2.3 拘束応力の測定

長さ変化試験と同じ手順でコルゲートチューブ供試体を作製し、凝結終了時(終結)に直径11mmのPC鋼棒4本により製作した拘束装置に設置し(図-2)、小型ロードセルによって膨張材の膨張により発生する拘束力の経時変化を測定した。この装置は、図-3に示すように、コルゲートチューブ供試体が膨張の拘束により軸線上から脱落しないように、コルゲートチューブの直線性を確保するためのガイドとして丸鋼を配置して、そこに打設したコルゲートチューブ供試体を設置した。PC鋼材の両端部はねじ切りを施しており、終結時刻にコルゲートチューブ供試体の両端に拘束板が接するように、小型ロードセルの数値がゼロとなっていることを確認しながら、PC鋼材と拘束板をPCナットで締め付け、拘束板の間隔を固定した。拘束力は、コルゲートチューブの凸部および凹部の断面積の平均値で除して、拘束応力を算出した。

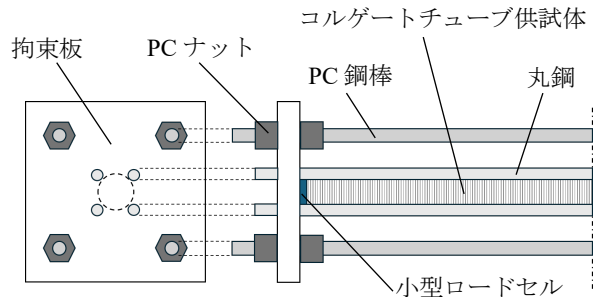


図-3 拘束装置概略図

2.4 反射電子像観察及び画像解析方法

材齢7日および28日のコルゲートチューブ供試体中心部から、厚さ約1mm、10mm×10mm程度の試料を切り出し、エタノールに浸漬して水和反応を停止させた。エタノール浸漬後の試料は、真空樹脂含浸装置を用いて樹脂含浸を行った。樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダ

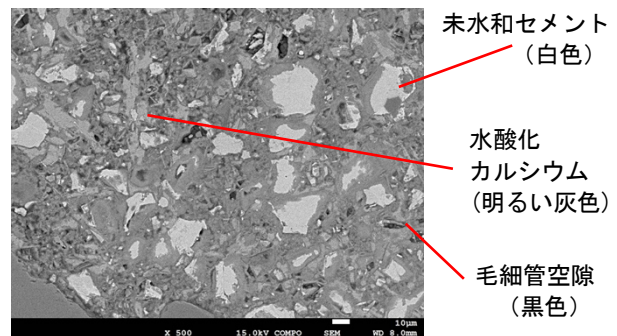


図-4 反射電子像の例⁶⁾

イヤモンドスラリーによる鏡面研磨を行い観察用の試料を作製した。白金蒸着を施した後、反射電子検出器を備えた電界放型走査電子顕微鏡により倍率500倍で反射電子像を取得し(図-4)、汎用画像処理ソフトによりグレースケールに基づく2値化処理を行い、未水和セメント、水酸化カルシウムおよび毛細管空隙の相を抽出した。

反射電子像の取得枚数は供試体の条件ごとに 10 枚とした。また、この画像における 1 画素はおよそ $0.19 \times 0.19 \mu\text{m}$ に相当する。

2.5 2 点相関関数⁸⁾

(1) 定義

セメントペースト中に任意の座標系を考え、着目相を Y とする。またその空間において任意の点の位置を $x_i (i=1, 2, \dots)$ とする。このとき、次のような指示関数 $I(x_i)$ を定義する。

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 (x_i \in Y) \\ 0 (x_i \notin Y) \end{cases} \quad (1)$$

点 x_i が着目相 Y 上にある確率を $P\{I(x_i)=1\}$ と書くことにすると、任意の距離 r 離れたセメントペースト中の 2 点 x_i, x_{i+r} が同じ相である同時確率 $P\{I(x_i)=1, I(x_{i+r})=1\}$ を用いて 2 点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ は以下のように定義される⁹⁾。

$$\begin{aligned} S_2^{(P)}(r) &= \langle I(x_i), I(x_{i+r}) \rangle \\ &= P\{I(x_i) = 1, I(x_{i+r}) = 1\} \end{aligned} \quad (2)$$

さらに、2 点が同一相に載る確率だけでなく、この 2 点間を結ぶ直線経路全体が同一相に載る確率である 2 点間経路相関関数を求めることにより、2 次元な連続性を評価することが可能となる。2 点間経路相関関数の定義は次式で表される。

$$\begin{aligned} L_2^{(P)}(r) &= \langle I(x_i), \dots, I(x_j), \dots, I(x_{i+r}) \rangle \\ &= P\{I(x_i) = 1, \dots, I(x_j) = 1, \dots, I(x_{i+r}) = 1\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、点 x_j は点 x_i と点 x_{i+r} を結ぶ直線上の点である。

(2) 計算方法

本研究では、反射電子像から未水和セメント、水酸化カルシウムおよび毛細管空隙の相を抽出した画像内の任意の点に線分を引いたとき、その線分の両端部がどちらも着目相上にある確率を求めることにより 2 点相関関数を計算した。

図-5 は図-4 の反射電子像に対して未水和セメント相を抽出し、2 値化処理を行った画像の一部を拡大し、2 点相関関数の求め方を模式的に示したものである。図のように未水和セメント相を抽出した 2 値画像（白色が着目相）の任意の座標 x_i から長さ r の線分を引く。この線分の長さ r が 2 点間距離に相当し、線分の両端部が着目相（白色の相）に重なるか否かを判定する。その後、別の任意の座標に同じ長さの線分を移動させ同じ操作を繰り返す。この操作を総点数が 10000 点となるまで繰り返し確率を求める。線分の長さは最大 200 画素 (= $200 \times 0.19 \mu\text{m} = 38 \mu\text{m}$) まで変化させて同様の操作を行い、各 2 点間距離に応じた確率を求める。さらに、この一連の操作を供試体の条件ごとに取得した反射電子像 10 枚に対して行い、その平均値を 2 点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ とした。

なお、2 点相関関数は、 $r=0$ において着目相の面積率 (=

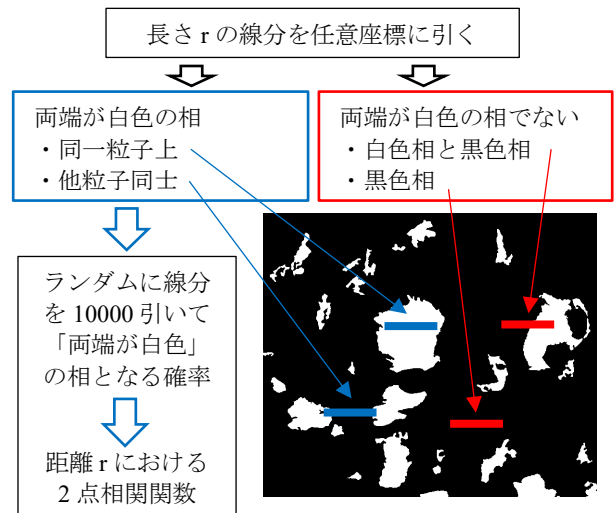


図-5 未水和セメントの抽出画像と 2 点相関関数の求め方の模式図⁶⁾

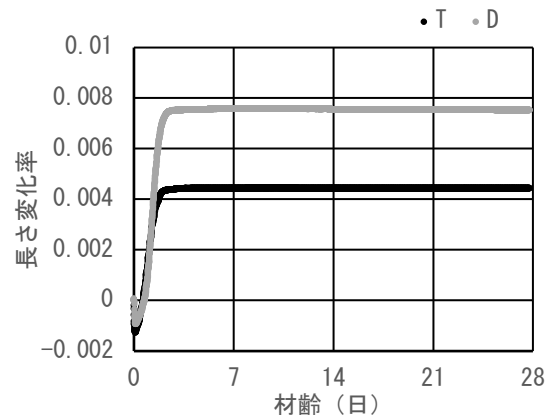


図-6 長さ変化率（自由膨張）

体積率) を示し、この点における勾配は比表面積に関する情報を有している。 r の増大とともに 2 点相関関数は減少し、理論上は体積率の 2 乗に収束する。関数が最初に 2 乗値に収束する距離は、着目相の 3 次元構造を特徴付ける距離であり、構造距離と呼ぶ。しかし、実際の解析では統計的な変動により、体積率の 2 乗に収束していないこともあり、構造距離を決定できない場合も多い。そこで本研究では、関数の変化率がほぼ一定となる部分を直線にて近似し、この直線が関数値と一致する点に対応する距離を構造距離とした。構造距離は、同一相の分布の均質性（相と相の平均的な間隔）を示すパラメータとなる。また、2 点間経路相関関数は、同一相が隣接する確率に依存するので、相の直線的な連続性を示すものであり、関数値がゼロに収束する 2 点間距離は対象とする相の最大の寸法を反映したパラメータとなる⁹⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 コルゲートチューブ法による自由膨張率

図-6 は長さ変化試験の結果を示したものである。打

込み後数時間の収縮は、フレッシュ時のセメントの水和反応による収縮であり、収縮終了時が凝結の終了(終結)である¹⁰⁾。この時点が膨張拘束試験装置のコルゲートチューブ供試体を固定する時間であり、この後に生じる膨張挙動を拘束し、膨張による拘束荷重の測定を開始することになる。長さ変化試験における急激な膨張は材齢2日程度までであり、材齢3日以降の長さ変化率の変化はほとんど認められない。TとDを比較するとDの方が大きい膨張率を示す。これは、Tが石灰系膨張材のため膨張機構が水酸化カルシウムの生成であるのに対して、Dがエトリンガイト系膨張材であり水酸化カルシウムとエトリンガイトとの複合的な生成が発生しており、反応機構の相違が長さ変化率の違いとして現れたものと考えられる。

3.2 コルゲートチューブ法による拘束応力

図-7は、拘束試験の結果である。TとDで大きな相違はないものの、若干Dの方が大きい拘束応力を示している。材齢1日半程度で最大の応力度を記録し、その後は徐々に応力度が低下する。最大応力度は約0.6N/mm²であり、材齢28日は約0.4N/mm²程度となっている。この応力度の数値については今後検討する必要があるが、現段階では参考値として扱うことが適切である。試験方法の課題として、コルゲートチューブの断面積の設定や拘束具として使用しているPC鋼棒のひずみ測定を行っていないため、妥当な拘束応力度の値ではないと考えられるためである。

長さ変化試験における急激な膨張は材齢2日まで続いているが、拘束した場合はそれより半日ほど早い段階で膨張圧のピークを迎えている。膨張は拘束の有無により膨張材の反応過程が異なる可能性がある。拘束環境では膨張圧により内部組織の空間(水隙)が狭められ、反応に必要な空間が不足して、自由膨張より早くに膨張材の反応が停止していることが考えられる。また、長さ変化試験では明らかにDの膨張量が大きいですが、拘束応力では差がほとんどないことから、長さ変化試験の結果のみで膨張材の性能を評価できないと考えられる。

3.3 2点相関関数による内部組織評価

図-8は供試体の条件の変化に伴う未水和セメント(未反応膨張材も含まれる)、水酸化カルシウムおよび毛細管空隙の相の2点相関関数の変化を示したものである。凡例は、長さ変化試験(自由膨張)から得た試料をFree、拘束試験から得た試料をRestraintと表記し、その後に膨張材の種類T、D、そして材齢の順で示している。

未水和セメントについては、体積率に相当する $r=0$ の2点相関関数を比較すると、材齢7日では、膨張材Tより膨張材Dの方の未水和セメントが少なく、反応の進行が早いと判断される。また、拘束の有無で比較すると、

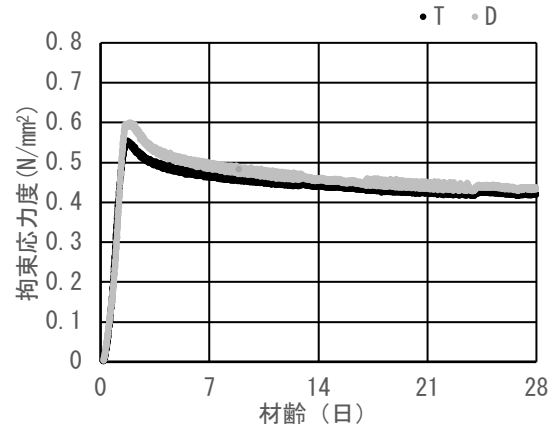
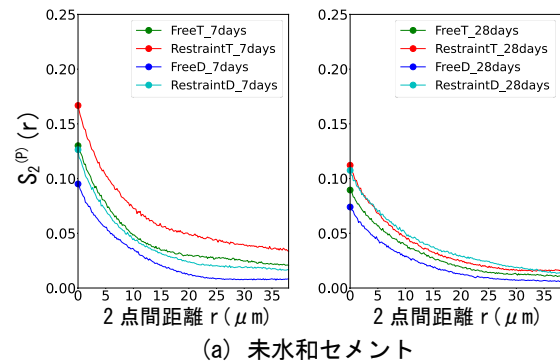
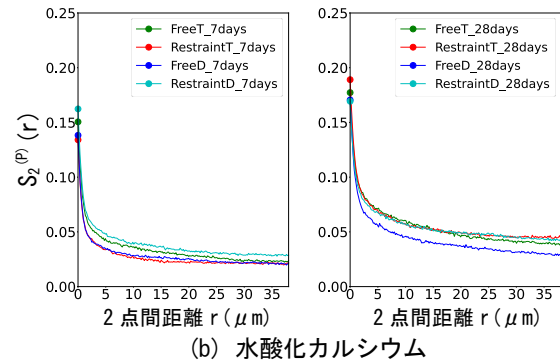


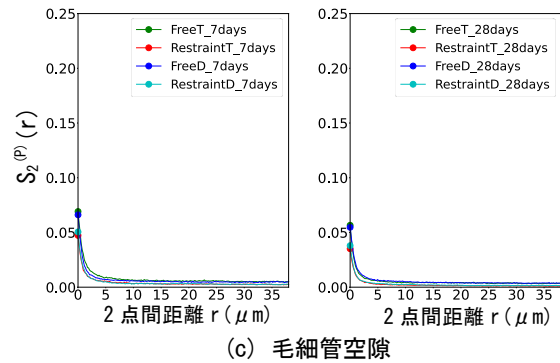
図-7 拘束応力(終結をゼロ)



(a) 未水和セメント



(b) 水酸化カルシウム



(c) 毛細管空隙

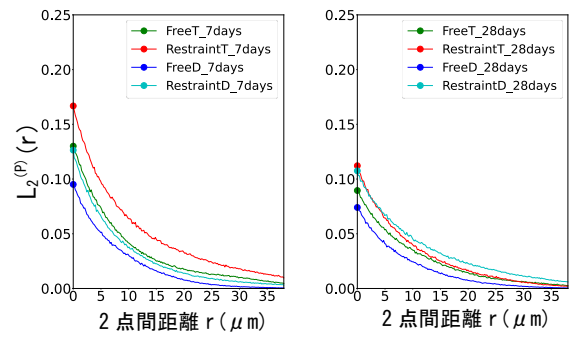
図-8 各相の2点相関関数の変化

拘束試験後の供試体の方の未水和セメントが多く存在しており、拘束環境下では反応に必要な空間が限られてしまうため、自由膨張時より反応が遅れる傾向にあるものと推察される。材齢 28 日になると、反応が進行するため $r=0$ の 2 点相関関数の値は材齢 7 日と比較して小さくなる。この段階においても拘束試験後の供試体の方の未水和セメントが多くなっており、拘束環境においてはセメントおよび膨張材の水和反応が自由膨張環境に比べて遅れることがわかる。

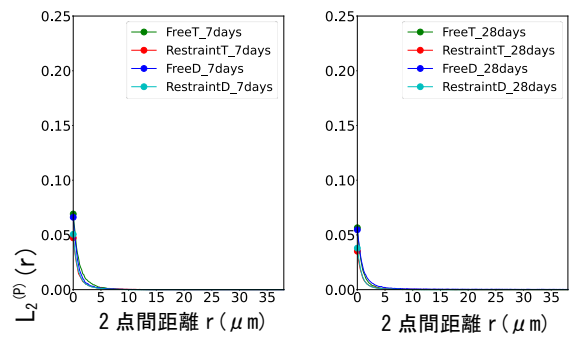
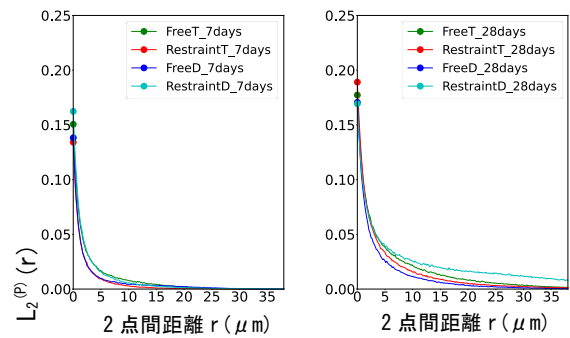
未水和セメントの構造距離に着目すると、材齢 7 日の自由膨張供試体の膨張材 D において約 $25\mu\text{m}$ 、拘束供試体の膨張材 D および自由膨張供試体の膨張材 T において約 $20\mu\text{m}$ を示している。拘束供試体の膨張材 T については明瞭な収束値が認められず、不明確である。これに対して、材齢 28 日は、すべての構造距離が約 $30\mu\text{m}$ を示している。構造距離は相と相の平均的な間隔を示しており、材齢 7 日においては膨張材 T より膨張材 D の方が反応の進行が早いと推察される。また材齢 7 日から 28 日でセメントの水和反応が進行したため、未反応粒子の間隔が広がったことを示しているといえる。

水酸化カルシウムに着目すると、 $r=0$ の 2 点相関関数の値は、材齢 7 日では $0.13\sim 0.16$ であり、材齢 28 日では $0.17\sim 0.19$ となり、材齢の進行で水酸化カルシウムが増加している様子がわかる。個別に見ると、拘束供試体では、材齢 7 日では膨張材 T が 0.13 と最も小さいが、材齢 28 日になると 0.19 と最も大きくなり増大幅が大きい。逆に材齢 7 日の拘束供試体の膨張材 D が 0.16 と最も大きい値であるが、材齢 28 日では 0.17 と最も小さくなっており増加は少ない。水酸化カルシウムは、セメントの水和反応によるものと、膨張材の反応によるものとが複合して生成されているが、セメントの反応が同程度と仮定するならば膨張材の種類による相違が現れた可能性も考えられる。しかし、その一方で自由膨張供試体の方では大きな変動は認められないため、水酸化カルシウムの生成が骨材界面などに偏る傾向など、画像中の相のばらつきが大きいことに起因していると考えられる。構造距離については、材齢 7 日および 28 日ともに約 $10\sim 15\mu\text{m}$ であり、水酸化カルシウムの相と相の間隔は材齢が進行しても大きく変化しないようである。この理由として、水酸化カルシウム相が他の相と異なり細長い形状であるため、相の面積が大きくなっても構造距離の変化としてあまり反映されなかったものと推察される。

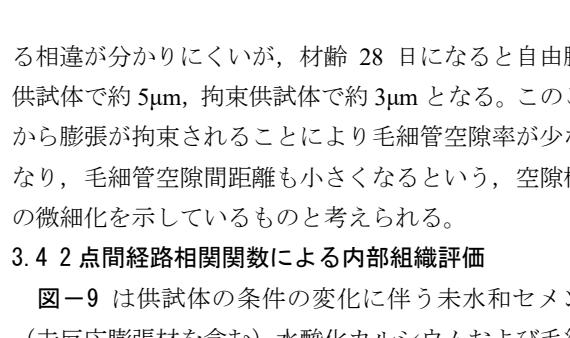
毛細管空隙に着目すると、 $r=0$ の値は拘束供試体と自由膨張供試体で明確に分かれており、拘束供試体の値が相対的に小さくなっている。なお、膨張材の種類による相違はほとんど認められない。また、構造距離に着目すると、材齢 7 日では $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度で、供試体の種類によ



(a) 未水和セメント



(b) 水酸化カルシウム



(c) 毛細管空隙

図-9 各相の 2 点間経路相関関数の変化

る相違が分かりにくいですが、材齢 28 日になると自由膨張供試体で約 $5\mu\text{m}$ 、拘束供試体で約 $3\mu\text{m}$ となる。このことから膨張が拘束されることにより毛細管空隙率が少なくなり、毛細管空隙間距離も小さくなるという、空隙構造の微細化を示しているものと考えられる。

3.4 2 点間経路相関関数による内部組織評価

図-9 は供試体の条件の変化に伴う未水和セメント（未反応膨張材を含む）、水酸化カルシウムおよび毛細管空隙の 2 点間経路相関関数の変化を示したものである。この図で確認すべき点は、2 点相関関数がゼロとなるときの 2 点間距離 r であり、各相の最大寸法である。未水和セメントでは、最大粒子径が $35\mu\text{m}$ を超えることがわ

かる。水酸化カルシウムについては、材齢7日ではいずれの供試体でも約20 μm であるが、材齢28日になると30 μm を超えるようになり、水酸化カルシウムの粒子寸法が大きくなることを示している。なお、材齢28日における膨張材Dの拘束供試体が40 μm を超えるなど、供試体の種類により差異が生じている。この理由については水酸化カルシウムの生成と成長過程に起因していると推察するが、今後の検討課題である。毛細管空隙では、材齢7日は6~7 μm であるが、材齢28日では最大でも5 μm であり、毛細管空隙の最大寸法も小さくなるのがわかる。

4. 結論

本研究では、膨張材を混入したモルタルにてコルゲートチューブ供試体を作製し、拘束の有無による内部組織評価を行った。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) ASTM C1698 のコルゲートチューブ供試体を拘束して、膨張拘束応力を評価した。長さ変化試験（自由膨張）において最大膨張率に達するより早い段階で拘束応力のピークに達しており、拘束により反応過程が異なる可能性を示した。
- (2) 拘束供試体の未水和セメント（未反応膨張材を含む）は、自由膨張供試体と比較して残存している量が多い。
- (3) 自由膨張供試体と拘束供試体との内部組織を比較すると、拘束をすることにより画像解析による毛細管空隙が減少しており、膨張圧によって内部組織が緻密になる。

謝辞

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C), 研究課題番号：22K04275, 研究代表者：渡辺暁央）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) 北海道開発局：令和6年度北海道開発局道路設計要領第1集道路 第2章共通, p.1-2-3, 2024
- 2) 北海道開発局：令和6年度北海道開発局道路設計要領第3集橋梁 第2章コンクリートの品質, p.3-2-2, 2024
- 3) 辻幸和, 丸山久一：膨張コンクリートの力学的特性に及ぼす拘束方法の影響に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.6, pp.341-344, 1984
- 4) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機：膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.169-174, 1998
- 5) 土門寛幸, 渡辺暁央, 近藤崇：養生温度の相違による膨張材混入モルタルにて作製した拘束供試体の圧縮強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.178-183, 2022.7
- 6) 齊藤史恩, 渡辺暁央, 土門寛幸, 近藤崇：養生温度の相違が膨張材による内部組織に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.139-144, 2024
- 7) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央：焼成ホッキ貝殻粉末および焼成ホタテ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性の相違について, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1567-1572, 2013
- 8) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央：毛細管空隙の空間分布特性の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.593-598, 2006.7
- 9) 内藤大輔, 五十嵐心一：養生温度による毛細管空隙構造の変化の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.561-566, 2008.7
- 10) 渡辺暁央, 近藤崇, 廣川一巳：水セメント比が異なるセメントペーストのフレッシュ時の収縮現象に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 37, No. 1, pp. 547-552, 2015