

論文 天然ゼオライトを用いたコンクリートの収縮ひび割れ特性評価

後藤 壮*1・兵頭 彦次*2

要旨: 本報では、天然ゼオライトを混合材としたコンクリートの収縮ひび割れ特性について検討を行った。その結果、天然ゼオライトを混合したコンクリートの無拘束および一軸拘束下での収縮ひずみは、無混合のコンクリートと比較して初期はわずかに大きくなるが、364日時点では同程度となった。また、天然ゼオライトの混合率が高くなるにつれてひび割れ発生材齢が早くなり、ひび割れ発生時における応力強度比も小さくなった。さらにクリープ係数を解析的に同定した結果、天然ゼオライトを15%混合したコンクリートのクリープ係数は無混合のコンクリートと比較して0.7倍となった。

キーワード: 天然ゼオライト, 乾燥収縮, 収縮ひび割れ, クリープ

1. はじめに

セメント産業から排出される二酸化炭素量は、国内では電力、鉄鋼、化学に次ぐ4番目となっており、セメント製造工程においても大幅な二酸化炭素排出量の低減が求められている。その対策の一つとして、高炉スラグ微粉末（以下、BFS）やフライアッシュ（以下、FA）等の Supplementary Cementitious Materials（以下、SCMs）の利用によるセメントのクリンカファクタの低減が挙げられる。一方で、BFSやFAは産業副産物であり、今後の火力発電所の縮小や高炉から電炉への移行等によってその発生量は減少すると予想されている¹⁾²⁾。そのため、産業副産物以外のSCMsについても活用を検討することは重要である。

産業副産物以外のSCMsとしては天然ポゾランが挙げられ、代表的なものに火山ガラス、ゼオライト、粘土等がある。そのなかでもゼオライトは、他の天然ポゾランやFAと比較して良好なポゾラン活性を示すことが知られているため³⁾、海外では古くから研究が行われており学術論文の数も増加傾向にある⁴⁾。一方国内では、ゼオライトの採掘量が15万トン程度（2011年集計）と少ないため⁵⁾、SCMsとして活用した研究は少ない^{例えば6),7)}。

天然ゼオライトがコンクリートの物性に与える影響は化学組成、鉱物種、純度等によっても異なるが、一般的に、ゼオライトが練混ぜ水や化学混和剤を吸着することによる流動性の悪化や、塩分浸透やASR等に対する耐久性の向上が挙げられる^{8),9)}。乾燥収縮については、ゼオライトの混合により減少する傾向が報告されているが、初期の乾燥収縮ひずみが増加する傾向も報告されており一様な傾向にない^{9),10)}。また収縮ひび割れについては、高強度の配合やセメントペーストを対象とした検討が一部みられるが¹¹⁻¹³⁾、普通強度のコンクリートを対象とした知見は少ない。

そこで本研究では、天然ゼオライトを混合材としたコンクリート（以下、ゼオライトコンクリート）の収縮ひび割れ特性について検討を行った。また、実験で得られた収縮拘束応力の挙動に対して、クリープの重ね合わせの原理に基づく step-by-step 法を適用してクリープ係数を解析的に同定し、天然ゼオライトがクリープ特性に及ぼす影響についても評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配(調)合

コンクリートの使用材料を表-1に、化学組成を表-2に示す。セメントにはポルトランドセメント、混合材には天然ゼオライトおよび石灰石微粉末、細骨材および粗骨材にはそれぞれ山砂と砂岩砕石を使用した。本試験で使用した天然ゼオライトは、ゼオライト鉱物としてCa型のClinoptilolite、その他の鉱物としてAlbite, Quartz等を含有していた。なお、天然ゼオライトの吸水率は、微粉砕前の10~5mmの岩石をJIS A 1109「細骨材の密度及び吸水率試験方法」に準拠して測定したものである。

表-1 使用材料

使用材料	記号	物理的特性など
ポルトランドセメント	C	密度: 3.14 g/cm ³ ブレン比表面積: 4440 cm ² /g
天然ゼオライト	B Z	密度: 2.34 g/cm ³ , 吸水率: 11.48% ブレン比表面積: 12470 cm ² /g
石灰石微粉末	L	密度: 2.70 g/cm ³ ブレン比表面積: 5050 cm ² /g
細骨材	S	静岡県掛川市産山砂 表乾密度: 2.56 g/cm ³ , 吸水率: 2.58% 実積率: 65.0%, 粗粒率: 2.75
粗骨材	G	茨城県桜川市産砕石(砕石2005) 表乾密度: 2.64 g/cm ³ , 吸水率: 0.75% 実積率: 61.1%, 粗粒率: 6.60
混和剤	SP	高性能AE減水剤 標準形I種 ポリカルボン酸系
	DF	空気量調整剤 ポリアルキレングリコール誘導体系

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所 修士(工学) (正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所 博士(工学) (正会員)

表-2 使用材料の化学組成

使用材料	In sol. (%)	化学組成 (%)									
		Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
C	-	2.61	21.01	3.95	3.40	62.88	2.01	2.73	0.30	0.50	0.004
Z	66.20	9.42	66.86	12.28	1.64	3.41	0.46	0.01	1.89	3.75	0.000

表-3 配(調)合

水準	W/B (%)	B (%)			Gかさ容積 (m ³ /m ³)	目標値		W	単位数 (kg/m ³)				
		C	Z	L		スランプ (cm)	空気量 (%)		B	S	G		
												C	Z
PL	50	100	0	0	0.62	18±1.5	≤2.0	180	360	0	0	785	1000
Z7		93	7	0					335	25	0	778	
Z15		85	15	0					306	54	0	770	
Z7L7		86	7	7					310	25	25	774	

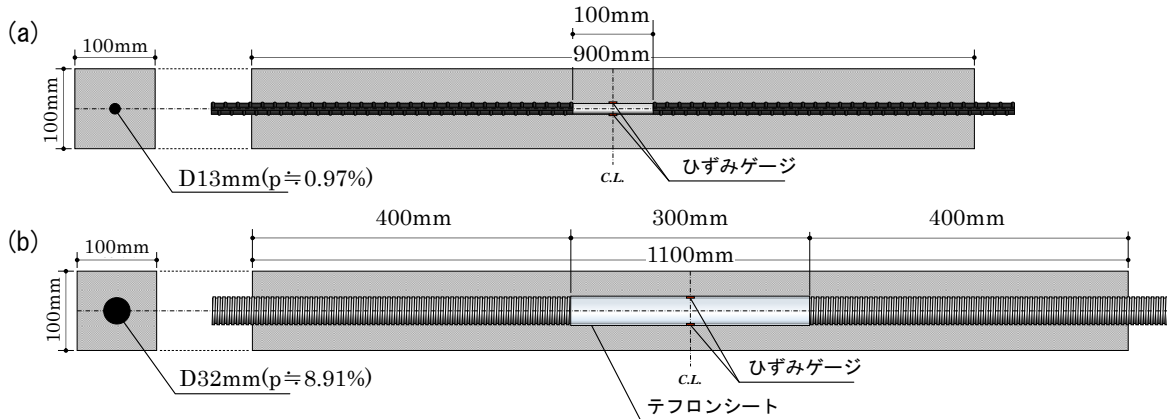


図-1 拘束試験体 (a)一軸拘束, (b)拘束ひび割れ

コンクリートの配(調)合を表-3に示す。本試験では、ゼオライトの混合率を0, 7および15%とした。また、石灰石微粉末による流動性改善効果を期待し、ゼオライト-石灰石微粉末系の三成分コンクリートについても検討を実施した。フレッシュコンクリートの目標値は、スランプが18±1.5cm, 空気量が≤2.0%とし、これらの範囲内となるよう、高性能 AE 減水剤および空気量調整剤の添加量を調整した。なお、コンクリートの練混ぜから打設・成型までの作業は20℃・80%RHに管理された恒温恒湿室にて実施した。

2.2 実験方法

(1) 強度特性

圧縮強度試験は、JISA 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」、ヤング係数は、JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」、引張強度は、JIS A 1113「コンクリートの割裂引張強度試験方法」に準拠して測定した。養生条件については、収縮特性を測定する試験体と合わせるため、材齢7日まで20℃・湿潤養生を行った後に各試験材齢まで20℃・60%RHにて保管した。各試験は、材齢3, 7, 14, 28日に実施した。

(2) 収縮特性

無拘束の収縮試験は、100×100×400mmの試験体を用

表-4 フレッシュ性状

水準	SP添加率 (B×%)	スランプ (cm)	空気量 (%)
PL	0.85	18.5	1.3
Z7	1.40	19.0	1.1
Z15	2.00	18.0	1.0
Z7L7	1.40	18.0	1.2

い、試験体中央部に埋設した低弾性型のひずみ計（見かけの弾性係数: 40 N/mm²）により収縮ひずみを測定した。

一軸拘束試験は、図-1(a)に示す100×100×900mmの試験体を用い、鉄筋比は0.97% (D13)とした。鉄筋の中央対称面に貼付した電気抵抗式ひずみゲージ(ゲージ長: 5mm)を用いて鉄筋ひずみを測定した。

拘束ひび割れ試験は、日本コンクリート工学会「混和材料から見た収縮ひび割れ低減と耐久性改善研究委員会」より提案されている試験法に準拠して測定した¹⁴⁾。試験体は図-1(b)に示す100×100×1100mmとし、鉄筋比は8.91% (D32)とした。鉄筋の中央対称面に貼付した電気抵抗式ひずみゲージ(ゲージ長: 5mm)を用いて鉄筋ひずみを測定した。

各試験体は、材齢7日まで20℃・湿潤養生を行った後に20℃・60%RHにて保管した。なお無拘束の収縮試験

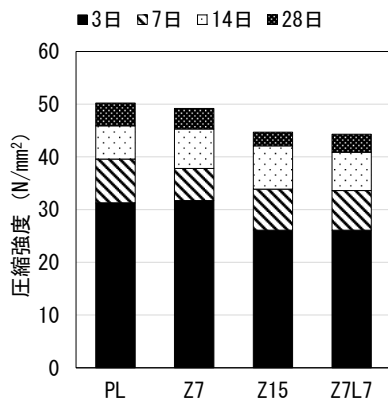


図-2 圧縮強度

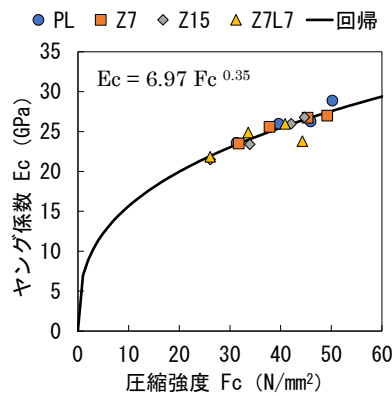


図-3 ヤング係数

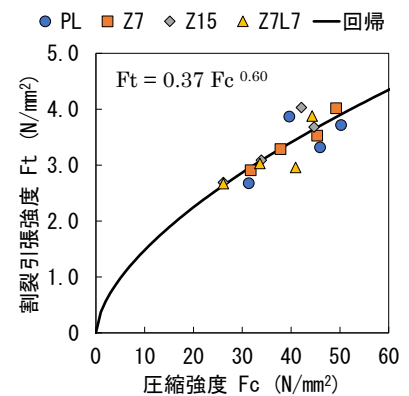


図-4 引張強度

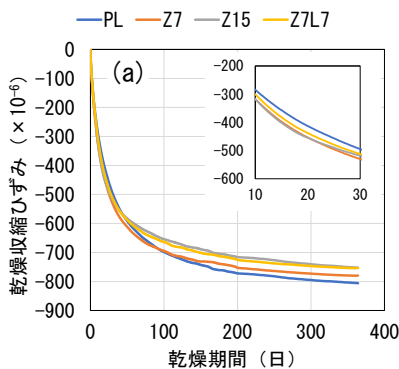


図-5 乾燥収縮ひずみ (a)脱型7日, (b)脱型28日

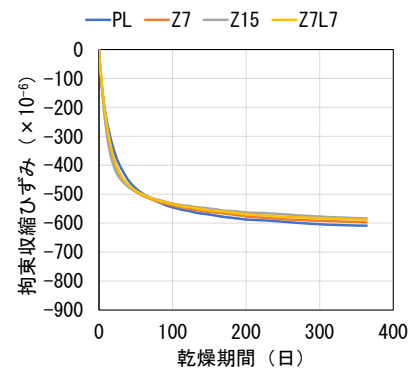
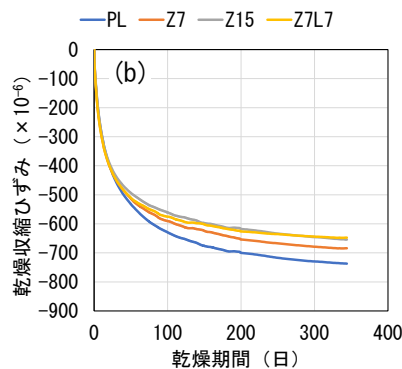


図-6 拘束収縮ひずみ

では脱型材齢の影響を評価するため、脱型材齢7日に加え28日の試験体も用意した。

3. 実験結果

3.1 フレッシュ性状

各水準のスランブおよび空気量試験の結果を表-4に示す。目標スランブを得るために必要な化学混和剤量はゼオライトの混合率が高くなるにつれて増加し、PLと比較してZ7では1.7倍、Z15では2.4倍となった。これは既往の研究と同様の傾向であり^{9),8)}、ゼオライトが練混ぜ水や化学混和剤を吸着した影響であると考えられる。また、Z7およびZ7L7の化学混和剤量は同等であり、石灰石微粉末の混合による流動性の向上はみられなかった。これは、石灰石微粉末の混合率が低く粒度分布の改善効果やセメントの希釈効果が小さかったことや、ゼオライトによる練混ぜ水および化学混和剤の吸着効果が卓越した可能性が考えられる。

3.2 強度特性

各水準の圧縮強度を図-2に示す。PLとZ7は同等の圧縮強度を示すが、Z15およびZ7L7ではいずれの材齢においても圧縮強度はPLよりも低くなった。ゼオライトの混合が圧縮強度に与える影響については、水結合材比や養生条件によって異なることが報告されており、水結合材比が低い場合や湿潤養生の場合に強度増進効果が

大きくなる^{15),16)}。本研究では、水結合材比が0.50であり、また養生条件についても材齢7日から20℃・60%RHで保管を行ったため、ゼオライトの混合による圧縮強度の増加がみられなかったと考えられる。

各水準のヤング係数および割裂引張強度を図-3および図-4に示す。ゼオライトの混合に関わらず、圧縮強度とヤング係数および引張強度の関係は図中に示す1つの曲線で表現できる結果であった。

3.3 収縮特性

脱型材齢7日の無拘束の試験体における収縮ひずみ(以下、乾燥収縮ひずみ)を図-5(a)に示す。いずれの水準においても、364日時点の乾燥収縮ひずみは-750~800 μ 程度であった。一方、収縮速度はゼオライトの有無によって異なっており、ゼオライトコンクリートはPLと比較して初期の乾燥収縮ひずみはわずかに大きい、材齢とともに収縮速度は遅くなった。PLについては、初期の乾燥収縮ひずみは小さいが材齢の後期においても収縮が継続した。このような傾向は文献¹⁰⁾でも確認されており、ゼオライトコンクリートはゼオライトに取り込まれていた水分によって乾燥過程においても内部相対湿度を高く保つことができるため、材齢後期の乾燥収縮ひずみが小さくなったと考えられる。図-5(b)に、脱型材齢28日の乾燥収縮ひずみを示す。脱型材齢28日では、図

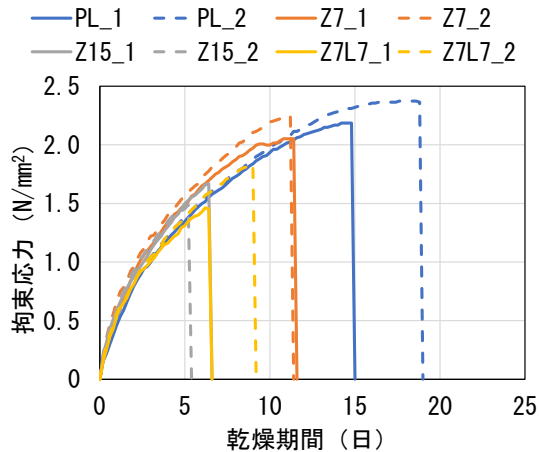


図-7 拘束応力(拘束ひび割れ試験)

—5(a) でみられたゼオライトコンクリートにおける初期の乾燥収縮ひずみの増大は確認されず、いずれの乾燥期間においても PL と比較して乾燥収縮ひずみは小さくなった。図-5(a), (b)の結果から、ゼオライトコンクリートは十分な養生期間を設けることにより、初期・長期ともに乾燥収縮ひずみを小さくできることが示唆された。

一軸拘束試験体の収縮ひずみ(以下、拘束収縮ひずみ)を図-6 に示す。拘束収縮ひずみは乾燥収縮ひずみと同様の傾向を示しており、ゼオライトコンクリートは初期の拘束収縮ひずみがわずかに大きい材齢とともに収縮速度は遅くなり、いずれの水準においても 364 日時点の拘束収縮ひずみは -600μ 程度であった。

拘束ひび割れ試験体の拘束応力を図-7 に示す。なお拘束応力は鉄筋ひずみを用い、コンクリートと鉄筋の力の釣合い条件およびひずみの適合条件より算出した。拘束応力の増加速度はいずれの水準もおおむね同程度であり、ゼオライトの混合による明確な差はみられなかった。一方、ひび割れ発生までの期間は $Z15 < Z7L7 < Z7 < PL$ の順であり、ゼオライトの混合率が高いほど早期にひび割れが発生する結果となった。これは既往の研究とは異なる結果であり、文献 11)においては、ゼオライトを混合することによりひび割れ発生までの期間が長くなる傾向にあった。本研究と差がみられた要因は水結合材比の違いであると考えられ、文献 11)では低水結合材比 ($W/B=0.18$) で検討を行っており、ゼオライトからの水分供給により自己収縮が抑制されることによってひび割れ発生までの期間が長くなると述べられている。一方本研究では、水結合材比が 0.50 であり自己収縮による影響が小さかったため、既往の研究とは傾向が異なると考えられる。

ひび割れ発生時における応力強度比を表-5 に示す。表中の引張強度については、図-4 に示した回帰式により算出した。なお、回帰式中の圧縮強度(F_c)については、式(1)を用いて任意の材齢における値を求めた。

表-5 ひび割れ発生時の応力強度比

水準	引張応力 (N/mm^2)	引張強度 (N/mm^2)	応力強度比(-)	
			-	平均
PL	2.19	3.83	0.57	0.59
	2.37	3.86	0.61	
Z7	2.05	3.73	0.55	0.58
	2.25	3.73	0.60	
Z15	1.49	3.41	0.44	0.46
	1.67	3.45	0.48	
Z7L7	1.46	3.41	0.43	0.48
	1.84	3.48	0.53	

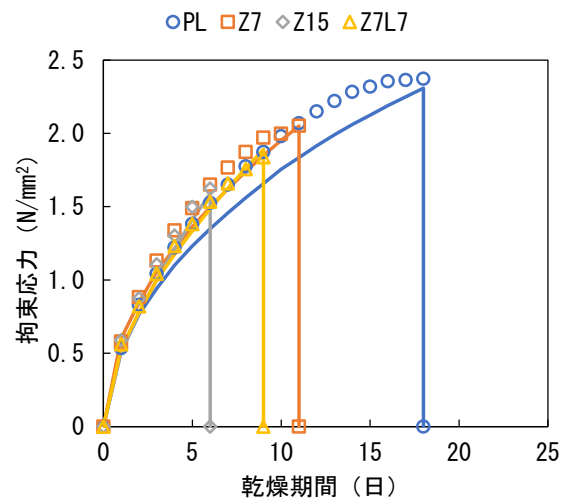


図-8 実験値と解析値の比較

$$F_c = \frac{t_e}{(a + b \times t_e)} \quad (1)$$

ここで、 F_c は圧縮強度(N/mm^2)、 t_e は有効材齢(日)、 a および b は係数を表す。各係数については、水準ごとに圧縮強度の測定結果から最小二乗法を用いて算出した。

ひび割れ発生時の応力強度比は、 $Z15 < Z7L7 < Z7 < PL$ の順であり、ひび割れ発生までの期間と対応する結果であった。

4. クリープ特性に関する検討

4.1 クリープ係数の算出方法

コンクリートの収縮ひび割れ特性に与える影響要因の検討として、無拘束および一軸拘束試験の結果を用いてクリープ係数を算出した。本検討では、クリープの重ね合わせの原理に基づく step-by-step 法¹⁷⁾による逆解析を行うことでクリープ係数を同定し、ゼオライトの混合が引張クリープ特性に及ぼす影響について評価を行った。step-by-step 法の基本式は式(2)~(4)に示すものであり、応力変動の影響を逐次的に重ね合わせる方法である。解析における自由ひずみには、脱型材齢 7 日の無拘束の収縮試験で測定した乾燥収縮ひずみを用いた。ヤング係数については、図-3 に示した回帰式により算出し、回帰式

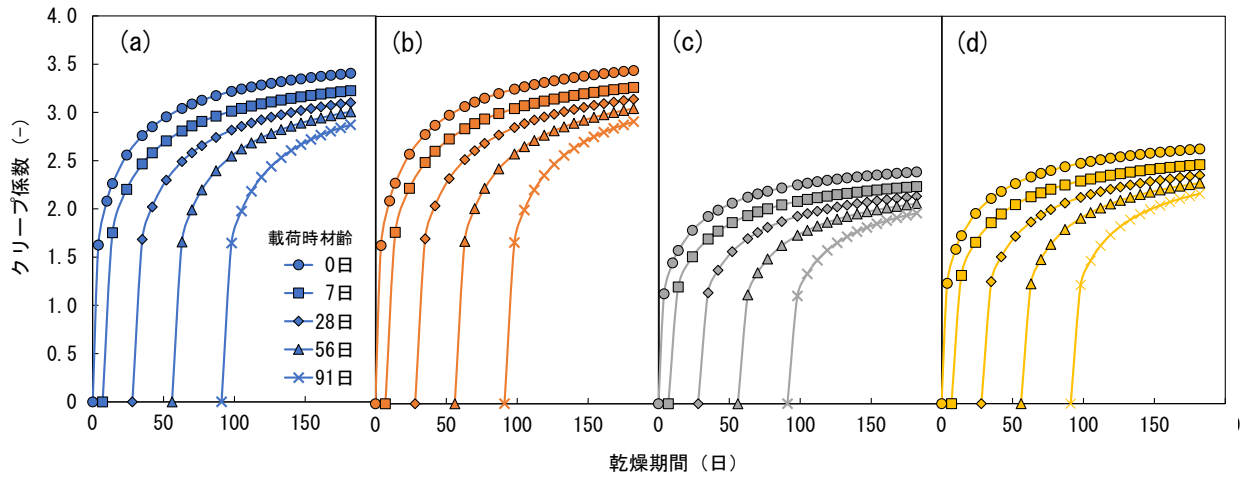


図-9 クリープ係数 (a) PL, (b) Z7, (c) Z15, (d) Z7L7

中の圧縮強度(F_c)については式(1)を用いて算出した。

$$\sigma(t_{i+1/2}) = \frac{1}{J(t_{i+1/2}, t_i)} \{ \varepsilon(t_{i+1/2}) - \varepsilon_e(t_{i-1/2}) - \varepsilon_f(t_{i+1/2}) \} \quad (2)$$

$$J(t_{i+1/2}, t_i) = \frac{1}{E(t_i)} + \frac{\varphi(t_{i+1/2}, t_j)}{E_c} \quad (3)$$

$$\varepsilon_e(t_{i-1/2}) = \sum_{j=1}^i \Delta\sigma(t_j) J(t_{i+1/2}, t_j) - J(t_{i+1/2}, t_i) \sigma(t_{i-1/2}) \quad (4)$$

ここで、 $\sigma(t_{i+1/2})$ はステップ $t_{i+1/2}$ でのコンクリートの応力(N/mm²)、 $\varepsilon(t_{i+1/2})$ はステップ $t_{i+1/2}$ での全ひずみ、 $\varepsilon_f(t_{i+1/2})$ はステップ $t_{i+1/2}$ での自由ひずみ、 $\varphi(t_{i+1/2}, t_j)$ はステップ t_j で荷重されたステップ $t_{i+1/2}$ でのクリープ係数、 $E(t_i)$ はステップ t_i でのヤング係数(N/mm²)、 E_c は基準としたヤング係数(N/mm²)である。

クリープ係数には荷重時材齢の影響を考慮した式(5)を用いた。

$$\varphi(t_e, t_0) = \varphi_0 \left[\frac{(t_e - t_0)/t_1}{\beta_H + (t_e - t_0)/t_1} \right]^{0.3} \quad (5)$$

ここで、 $\varphi(t_e, t_0)$ は荷重時材齢を考慮したクリープ係数、 φ_0 はクリープ係数の終局値、 β_H はクリープの進行速度を表す係数、 t_0 は荷重時有効材齢(日)、 t_e は有効材齢(日)、 t_1 は材齢を規格化するための単位で1日を表す。

4.2 クリープ係数の算出結果

4.1節にて算出したクリープ係数の予測精度について、拘束ひび割れ試験体(D32)の拘束応力を一軸拘束試験体(D13)から算出したクリープ係数を用いて予測することにより検証した。拘束ひび割れ試験体の実験値(図中のプロット)とクリープ係数を用いて予測した解析値(図中の実線)を図-8に示す。PLにおいては、ひび割れ発生までの拘束応力を低く予測する傾向にあったが、いず

れの水準においてもひび割れ発生時の応力を精度よく予測できる結果であった。以上より、step-by-step法を用いることによってゼオライトコンクリートのクリープ係数を予測可能であることが示唆された。

代表的な荷重時材齢のクリープ係数を図-9に示す。PLとZ7は同等のクリープ係数を示すが、Z15およびZ7L7ではクリープ係数が小さくなり、PLと比較してZ15では0.7倍、Z7L7では0.8倍となった。また、クリープ係数の大きさはZ15 < Z7L7 < Z7 = PLの順であり、ひび割れ発生材齢(図-7)および応力強度比(表-5)とおおむね対応する結果となった。以上より、ゼオライトコンクリートにおいてひび割れが早期に発生した要因の一つは、引張クリープ(引張伸び能力)の低下であると考えられる。なお、本研究では石灰石微粉末を混合したZ7L7についてもクリープ係数が小さくなっているため、混合材の種類が引張クリープに与える影響についてはより詳細な検討が必要である。

5. まとめ

本研究では、天然ゼオライトを混合材としたコンクリートの収縮ひび割れ特性について検討を行った。また、クリープ係数を解析的に同定し、天然ゼオライトがクリープ特性に及ぼす影響についても評価した。本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) 目標スランプを得るために必要な化学混和剤量は天然ゼオライトの混合率が高くなるにつれて増加し、無混合のコンクリートと比較して天然ゼオライトの混合率が7%では1.7倍、15%では2.4倍となった。
- (2) 天然ゼオライトを混合したコンクリートの無拘束および一軸拘束下での収縮ひずみは、無混合のコンクリートと比較して初期はわずかに大きくなるが、364日時点では同程度となった。

- (3) 天然ゼオライトの混合率が高くなるにつれてひび割れ発生材齢が早くなり、ひび割れ発生時における応力強度比も小さくなった。
- (4) 天然ゼオライトを 15%混合したコンクリートのクリープ係数は、無混合のコンクリートと比較して 0.7 倍となった。

参考文献

- 1) 一般財団法人カーボンフロンティア機構：石炭灰全国実態調査報告書（2022 年度実績），2024
- 2) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：鉄鋼業における二酸化炭素排出削減に係る動向と原料炭需要への影響等調査，2022
- 3) Burak, U. et al. : Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan, *Cement and Concrete Research* Vol.40, pp.398-404, 2010
- 4) Shekarchi, M. et al. : Natural zeolite as a supplementary cementitious material – A holistic review of main properties and applications, *Construction and Building Materials*, Vol.409, 2023
- 5) Virta, R. L. : 2011 Minerals Yearbook - Zeolites, USGS, 2013
- 6) 王宗玉ほか：天然ゼオライトを用いたコンクリートの強度特性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.44，pp.210-215，1990
- 7) 飛内圭之ほか：天然ゼオライトおよび 3 種類のコンクリート用無機混和材のキャラクタリゼーション，*Gypsum & Lime*, No.244, pp.145-152, 1993
- 8) Jana, D. : A new look to an old pozzolan : clinoptilolite – a promising pozzolan in concrete, proceedings of the twenty-ninth conference on cement microscopy quebec city, pp.168-206, 2007
- 9) Najimi, M. et al. : An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan, *Construction and Building Materials*, Vol.35, pp.1023-1033, 2012
- 10) Milović, T. et al. : The effects of natural zeolite as fly ash alternative on frost resistance and shrinkage of blended cement mortars, *Sustainability*, Vol.14, No.5, 2022
- 11) Nguyen C.T. et al. : Effect of Zeolite on Shrinkage and Crack Resistance of High-Performance Cement-Based Concrete, *Materials*, Vol.13, 2020
- 12) 保木本智史ほか：ゼオライトを混入したセメントペーストのひび割れ抵抗性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.65，pp.176-183，2011
- 13) 木下貴文，大下栄吉：ゼオライトのイオン交換能に着目したセメントの耐ひび割れ性能向上に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.457-462，2009
- 14) 日本コンクリート工学会：混和材料から見た収縮ひび割れ低減と耐久性改善研究委員会報告書，pp.197-212，2010
- 15) Chan S.Y.N. and Ji X. : Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes, *Cement and Concrete Composites*, Vol.21, Issue4, pp.293-300, 1999
- 16) Pavlik V. and Užáková M. : Effect of curing conditions on the properties of lime, lime–metakaolin and lime–zeolite mortars, *Construction and Building Materials*, Vol.102, pp.14-25, 2016
- 17) CEB-FIP : Model Code 1990, Comite Euro-International du Beton, 1990