

論文 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

林 千晶*1・久保 善司*2・渡邊 晋也*3

要旨: 超速硬セメントを用いて、低温火災による高温履歴が過膨張に与える影響を検討した。同時に、高温履歴によるエトリングタイトの変質挙動を明らかにし、膨張との対応を検討した。その結果、硬化後に過度の高温履歴を受けた場合、温度が高いほど、また加熱時間が長いほど加熱後のエトリングタイト量は減少し、膨張量が増加した。硬化過程で高温履歴を受けた場合、加熱後のエトリングタイト生成量に大きな影響は見られず、膨張も顕著ではなかった。

キーワード: DEF, エトリングタイト, 超速硬セメント, 過膨張, XRD

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の劣化は維持管理において大きな問題となっている。その劣化の一つとして、硬化後のコンクリートにおいてエトリングタイトが遅延生成することで、コンクリートに膨張が生じる DEF (Delayed Ettringite Formation: エトリングタイトの遅延生成) による劣化が挙げられる。国内においてもコンクリート二次製品や構造物で、DEF による劣化の可能性が示唆される劣化事例が報告されている¹⁾²⁾³⁾。他方、エトリングタイト (以下、Ett) は多量に生成されることで早期の強度確保が可能となることから、緊急補修が必要な箇所に用いられるセメントなどではその生成反応が活用される場合もある。しかし、Ett は DEF の発生要因でもあり、コンクリートの膨張・破壊による劣化を引き起こす要因となり得る。したがって、早期強度発現を目的に Ett を用いる速硬系材料では DEF による過膨張の発生が懸念される。

DEF は、Ett の加熱による熱分解と、再水和による再生成の二つの過程からなる。DEF の発生には高温履歴、コンクリート中に含まれるアルミネート量および硫酸塩量、再水和時の水分供給条件などが大きな影響を与えるとされており、複数の条件が重なることで発生する⁴⁾。DEF の発生リスク低減のためには、それらの要因について影響の程度を把握し、適切に制御する必要がある。

供用後の硬化コンクリートが受ける高温履歴の一例として、車両事故で引き起こされた火災などによる高温履歴が挙げられる。一般的なコンクリートの火災については、受熱温度が 300℃以下の場合、コンクリート強度の著しい低下に寄与しないと報告もされており⁵⁾、直接的な劣化は危惧されない。一方、速硬系材料を使用した箇所では、300℃以下であっても高温履歴を受けることによる DEF およびその膨張の発生が懸念される。川

口ら⁶⁾は、速硬系材料を用いたセメント硬化体に低温火災 (300℃以下) を想定した 200℃の高温履歴を与え、再水和後の過膨張に対する影響の検討を行った。その結果、再水和後一日以内に急激な過膨張が発生し、ひび割れを生じたことを報告し、速硬系材料を用いたセメント硬化体では、低温火災による高温履歴が過膨張を引き起こす可能性が高いことを明らかにしている。そのため、そのリスクを把握するためには、高温履歴の程度と過膨張発生との関係性を明確にする必要がある。

本研究では、超速硬セメントを用いて、Ett を多量に含有する超速硬セメント硬化体が高温履歴を受け、その後雨水などの接水により再水和した場合に生じる過膨張について、XRD や熱分析を行ってその発生メカニズムを検討することとした。膨張発生の可能性および膨張の程度を予測するには、硬化体中の Ett 分解量と膨張有無の関係性を把握することが重要と考えられることから、加

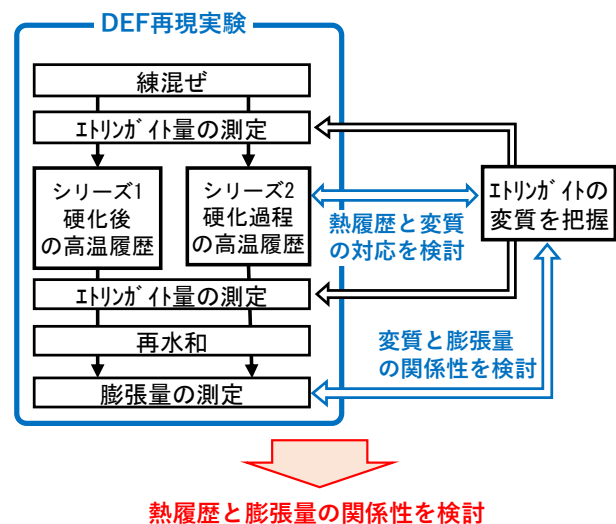


図-1 研究の流れ

*1 金沢大学 理工学域 環境デザイン学類 (学生会員)

*2 金沢大学 理工研究域 地球社会基盤学系 准教授 博士 (工学) (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 主任研究員 博士 (工学) (正会員)

表-1 蛍光 X 線回折分析結果

(mass.%)												
Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
1.79	13.98	13.94	1.98	54.72	1.05	11.6	0.2	0.25	0.46	0.17	0.05	0.007

熱温度と加熱時間を変化させた実験を行い、Ett の高温履歴による変質と膨張量の関係を検討した。さらに、DEF といわれる現象は水和発熱や高温養生のように初期材齢時に受ける高温履歴によることが一般的である。同様に超速硬セメントが硬化過程で高温履歴を受ける場合には一般的な DEF への懸念もあるため、その際に膨張が発生するかについても追加検討を行った。研究フローを図-1 に示す。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

(1) 使用材料

早期に多量のエトリンガイトを生成することが特徴である超速硬セメントを使用した。蛍光 X 線回折によって得られた化学成分分析結果を表-1 に示す。Zhang⁷⁾らによって、セメントの SO₃/Al₂O₃ (モル比) が約 0.8~1.4 の範囲のとき DEF 膨張が発生しやすいことが報告されている。使用した超速硬セメントの SO₃/Al₂O₃ (モル比) は 1.06 であり、DEF による膨張が発生する可能性が高い。

(2) 配合および供試体作製

水セメント比 (W/C) =40%のセメントペーストおよびモルタルを作製した。なお、凝結遅延剤として専用遅延剤を添加している。添加量として可使時間を 30 分確保する推奨量を使用した。モルタルの骨材には標準砂を使用した。セメントペーストおよびモルタルは両者とも 3 分間の練混ぜを行い、φ50×100mm の円柱供試体を作製した。

2.2 養生・加熱条件

養生および加熱条件の概要を表-2 および図-2 に示す。以降、文中および図中において、各条件は〔前養生時間〕-〔加熱温度〕-〔加熱時間〕と示す。なお、両

表-2 養生・加熱条件

実験シリーズ	前養生条件	加熱条件	再水和条件
シリーズ1 硬化後 高温履歴	28 日間 封緘(23℃)	70℃,12 時間	水中浸漬 (23℃)
		150℃,9 時間	
		200℃,3 時間	
		200℃,6 時間	
シリーズ2 硬化過程 高温履歴	30 分間 気中(23℃)	90℃,3 時間	
		90℃,12 時間	
	3 時間 気中(23℃)	90℃,3 時間	

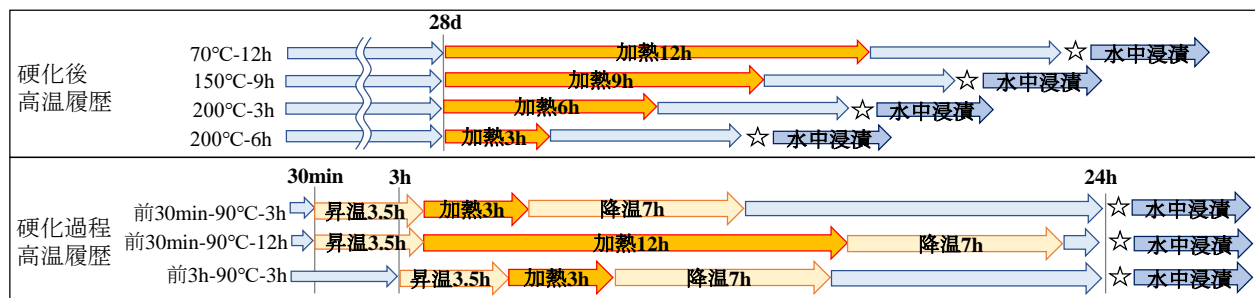
シリーズとも比較対象として、加熱を行わないものの、その他の養生条件を同一とする供試体も作製した。

(1) 硬化後における高温履歴 実験シリーズ 1

300℃以下の低温火災による高温履歴を想定した加熱を与えるシリーズについては、室温 23℃の恒温室にて材齢 28 日まで封緘養生を行い、脱型した。その後、異なる加熱条件として、恒温槽にて 70℃・12 時間、150℃・9 時間、200℃・3 時間、および 200℃・6 時間の加熱を行った。加熱は乾燥状態で行った。所定温度にした恒温槽に供試体をそのまま入れ、加熱終了後、自然冷却を行った。その後、23℃での水中浸漬を実施した。

(2) 硬化過程における高温履歴 実験シリーズ 2

硬化過程に受ける高温履歴を想定した加熱を与えるシリーズについては、室温 23℃、相対湿度 85%の恒温恒湿室にて 30 分および 3 時間の前養生を行った。前養生後、恒温槽にて 90℃の加熱を行った。加熱時間は、通常蒸気養生で行われる 3 時間を標準としたが、既往の DEF 再現実験⁸⁾で 12 時間の加熱が多く用いられていることから、



☆：粉末試料作製

図-2 高温履歴のフロー図

前養生 30 分については、比較のため 90℃・12 時間の水準も用意した。加熱は封緘状態で行い、加熱の前後で供試体の質量を測定することで、封緘状態が保たれたことを確認した。加熱過程において 20℃/h で昇温し、所定温度を保持した後、10℃/h で 20℃まで降温を行った。その後脱型し、23℃での水中浸漬を実施した。

2.3 試験項目

(1) 分析用粉末試料の作製方法

所定材齢においてセメントペースト供試体を、ジョークラッシャーにて粉碎した後、アセトン浸漬によって水和を停止させた。水和停止の条件として、粉碎試料 30g に対してアセトン 100ml を用い、浸漬した状態で 30 分以上スターラーを用いて攪拌した。水和停止後、自然乾燥させ、メノウ乳鉢にて細かく粉碎した。粉碎した試料は 10 μ m のメッシュに通過させ、粉末試料を作製した。試料は、シリーズ 1 では材齢 28 日（加熱前）および加熱後（再水和前）に、シリーズ 2 では材齢 1 日（再水和前）および 28 日（再水和後）において作製した。

(2) 圧縮試験

シリーズ 1 では材齢 28 日（加熱前）および加熱後において、シリーズ 2 では材齢 1 日（再水和前）および材齢 28 日（再水和後）において圧縮試験を行い、圧縮強度を測定した。

(3) 膨張率の測定

膨張率の測定は変位計（感度 0.001mm）によって実施した。加熱後のモルタル供試体を水槽に静置し、供試体上面にガラス板を敷き、変位計を接触させた。供試体全体が水に漬かるようにし、液固比は約 8.0 を維持した。なお、浸漬用の水にはイオン交換水を用いた。膨張率の測定は 10 分間隔とした。

(4) 水和生成物の同定

作製した粉末試料を用いて、粉末 X 線回折（XRD：X-Ray Diffraction）による水和生成物の同定を行った。測定条件は、X 線光源 Cu-K α 、管電圧 40kV、管電流 15mA、走査範囲 2 θ =5~80°、ステップ幅 0.01°、スキャンスピード 2.5°/min とした。

さらに、DTA(示差熱分析)によって、主に Ett とモノサルフェート（以下、Ms）の同定を行った。測定条件は、試料量約 30mg、昇温温度 10℃/min、基準物質を Al₂O₃ とした。DTA における吸熱ピーク（Ett：100℃付近、Ms：200℃付近）⁹⁾によって含有量の相対比較を行った。

3. 結果および考察

3.1 硬化後における高温履歴の影響 実験シリーズ 1

(1) 圧縮強度

材齢 28 日（加熱前）、および加熱後（再水和前）における圧縮試験結果を図-3 に示す。加熱後の強度は、加

熱前の強度に対して 70℃は約 80%、150℃は約 40%、200℃は約 25%まで低下し、温度の高いものの方が強度低下は顕著であった。加熱後の強度低下は、水和物の分解によるものと推察され、その分解程度は高温の 150℃あるいは 200℃のものの方が大きかったものと考えられる。

(2) 膨張率

再水和後における膨張率の経時変化を図-4 に示す。加熱を行わなかった 23℃のものでは、浸漬期間 100 日においても膨張率は約 0.07%であり、顕著な膨張を示さなかった。70℃-12h のものでは、浸漬期間 100 日において約 0.18%程度の膨張に留まり、顕著な膨張を示さなかった。一方、150℃-9h のものおよび 200℃-3h のものでは、浸漬期間 100 日においてそれぞれ約 1.59%および約 2.12%の膨張を示した。加熱温度が高いものほど膨張開始時期は早く、膨張率も大きくなる傾向が見られた。さらに、200℃-6h のものに関しては浸漬期間 1 日以内で約 0.6%の膨張を示し、浸漬期間 4 日には約 5.0%と、急激に大きな膨張を示した。200℃の高温履歴を与えた既往研究⁹⁾と同様の結果が得られた。既往の研究¹⁰⁾によれば、Ms や C-S-H 等の共存物質に強い前処理乾燥を与えて水和させると、Ett 生成量が増加するとされている。したがって、200℃程度の高温履歴によって、Ms が強い

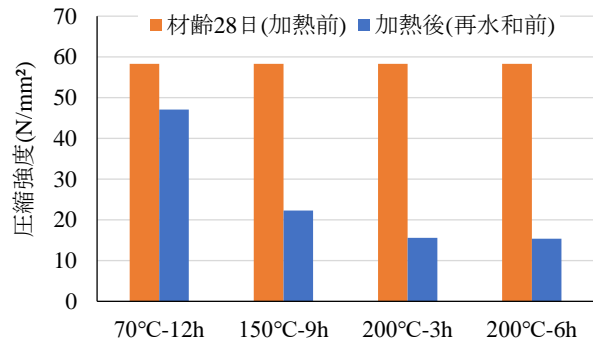


図-3 加熱前後の圧縮強度

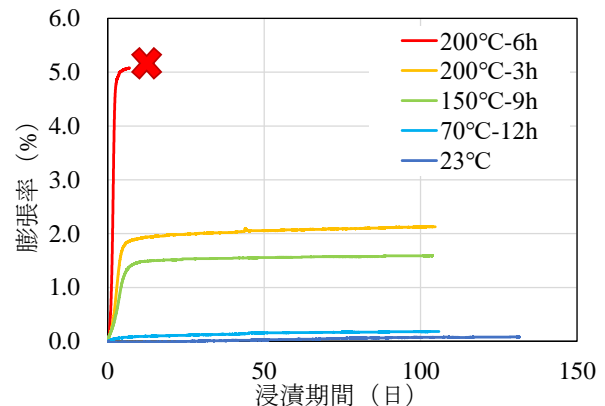


図-4 再水和後の膨張率

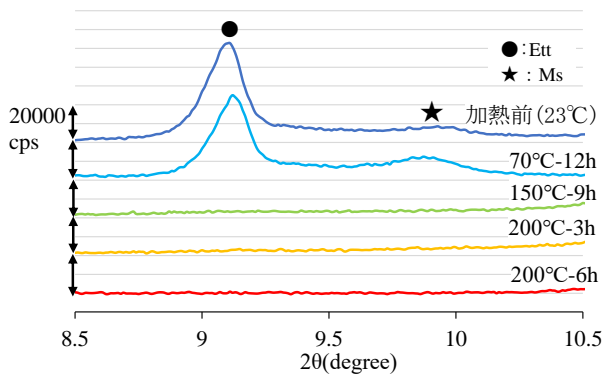


図-5 高温履歴直後（再水和前）の XRD

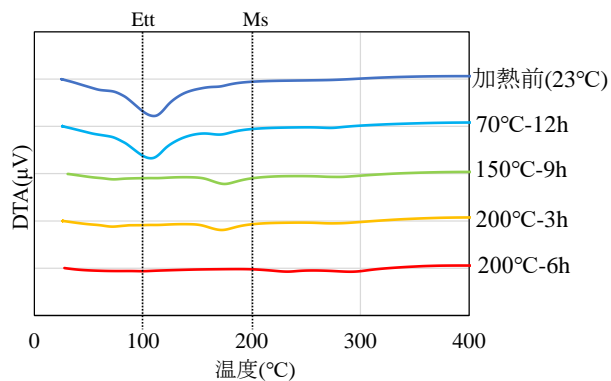


図-6 高温履歴直後（再水和前）の DTA

乾燥を受け、その後の Ett 生成に寄与した可能性が考えられる。

(3) 水和生成物

硬化後に高温履歴を与えた再水和前の供試体について、 $2\theta=8.5^\circ\sim 10.5^\circ$ の XRD パターンを図-5 に示す。加熱前のものおよび $70^\circ\text{C}-12\text{h}$ のものでは、Ett および Ms のピークが確認され、その存在が確認された。一方、 $150^\circ\text{C}-9\text{h}$ のもの、 $200^\circ\text{C}-3\text{h}$ のもの、および $200^\circ\text{C}-6\text{h}$ のものでは、Ett および Ms のピークは消失していた。なお、Ett および Ms の分解によって新たに生成したと考えられる鉱物ピークは認められなかった。既往研究^{11),12)}より、Ett や Ms は乾燥によって結合水が失われることで非晶質化し、XRD においてピークが消失することが明らかになっている。Ett の非晶質体はメタエトリンサイトと呼ばれ、 12mol/mol 程度の結合水量とされている^{13),14)}。メタエトリンサイトは再水和の際に急激に水分を吸収することで膨張を引き起こすことが指摘されており¹⁴⁾、前述した $200^\circ\text{C}-6\text{h}$ の過膨張には、メタエトリンサイトの再水和による膨張が寄与した可能性が高いと考えられる。

DTA の結果を図-6 に示す。 150°C のものおよび 200°C のものでは、Ett の吸熱ピークが消失しており、XRD の結果と同様、Ett が非晶質化したことを裏付けるものである。 $70^\circ\text{C}-12\text{h}$ よりも、 $200^\circ\text{C}-3\text{h}$ の方が明らかに Ett の分

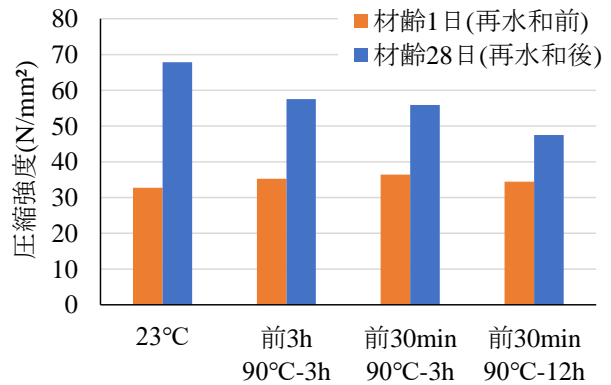


図-7 再水和前後の圧縮強度

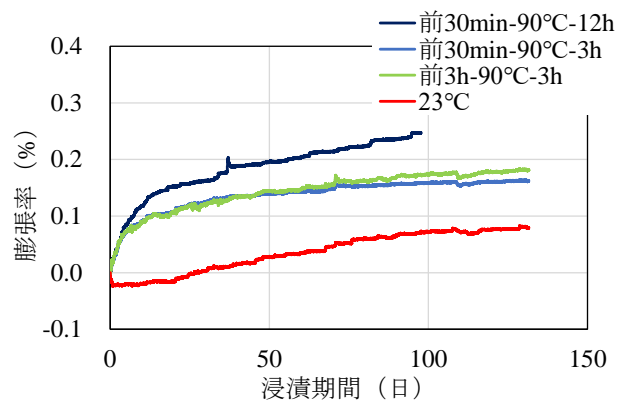


図-8 再水和後の膨張率

解量が多く、低温で長時間よりも高温で短時間の高温履歴を受ける方が Ett の分解は生じやすいものと考えられる。Ett の分解量は再水和後の膨張量に影響すると考えられ、Ett の分解量に対する加熱温度と加熱時間の関係性については今後さらなる検討が必要である。

3.2 硬化過程における高温履歴の影響 実験シリーズ 2

(1) 圧縮強度

材齢 1 日（再水和前），および 28 日（再水和後）における圧縮試験結果を図-7 に示す。材齢 1 日では，加熱の有無にかかわらずほぼ同等の強度が得られた。材齢 28 日では，加熱を行ったものの強度が加熱なしのものより若干小さかった。その理由として，加熱によって一部の Ett が分解され，再水和後にわずかな膨張が発生し，その影響によって強度低下を生じたものと推察される。

(2) 膨張率

再水和後における膨張率の経時変化を図-8 に示す。加熱なしの 23°C のものは，浸漬期間 130 日において膨張率が約 0.08%であり，顕著な膨張を示さなかった。わずかな膨張率の増加は，水中浸漬の際に水分を吸収したことおよび水和反応が進行していることによる可能性が高い。なお，再水和開始直後からわずかに収縮を示した原因は不明である。前 30min- $90^\circ\text{C}-3\text{h}$ のもの，および前 3h- $90^\circ\text{C}-3\text{h}$ のものでは，材齢 130 日においてそれぞれ約

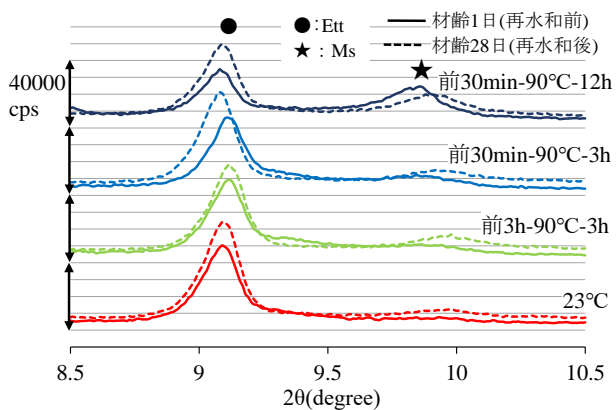


図-9 再水和前後のXRD

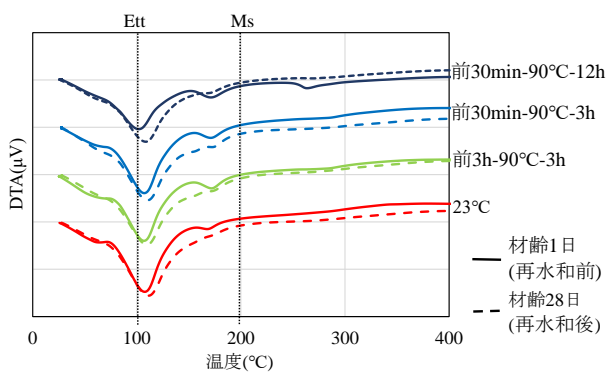


図-10 再水和前後のDTA

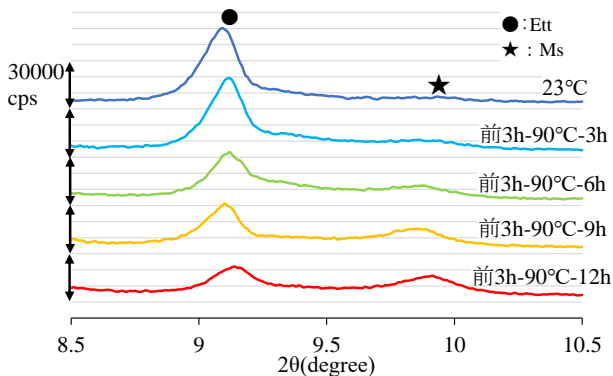


図-11 高温履歴直後(再水和前)のXRD

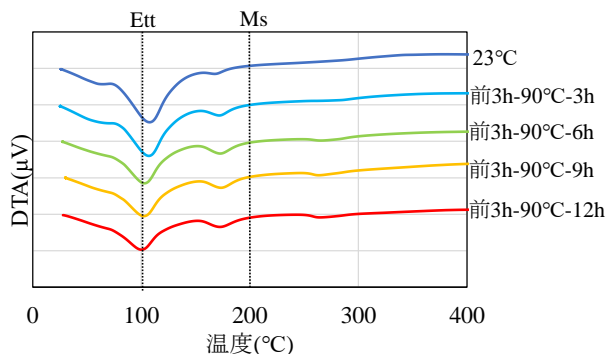


図-12 高温履歴直後(再水和前)のDTA

0.18%および約 0.16%の膨張率に達した。前 30min-90°C-12h のものでは、膨張開始初期は前 3h のものと概ね同じであったが、材齢 90 日において膨張率は約 0.24%に達した。

硬化過程での高温履歴に関して、前養生時間が 30 分と 3 時間では膨張挙動に違いは認められず、前養生時間の相違が膨張挙動に与える影響は小さいと推測される。また、高温履歴を受けたものは、23°Cのものよりも大きな膨張を示したが、顕著ではなかった。しかし、既往研究⁸⁾より、通常の DEF では膨張に時間がかかるため、今後も測定および観察を継続する必要があると考えられる。

(3) 水和生成物

硬化過程に高温履歴を与えた供試体の材齢 1 日（再水和前）および材齢 28 日（再水和後）について、 $2\theta=8.5^{\circ}\sim 10.5^{\circ}$ の XRD パターンを図-9 に示す。全要因について、Ett および Ms のピークが確認され、Ett や Ms は消失していなかった。前養生時間にかかわらず、90°C-3h のものでは、23°Cと同程度あるいは若干小さいピーク強度を示した。前 30min-90°C-12h のものでは、Ett ピーク強度が 90°C-3h よりも小さく、Ett 分解量が多いものと考えられる。上記の結果は、3.2(2)における膨張率の結果と一致していた。Ett と Ms については、材齢 1 日目よりも材齢 28 日目でピーク強度が大きくなる傾向にあり、水和進行に伴って Ett が増加するとともに、Ett が Ms への変化したものと考えられる。

DTA の結果を図-10 に示す。DTA 曲線においても Ett および Ms の吸熱ピークが確認され、顕著なピークの低下および消失などが認められなかった。Ett や Ms の非晶質化が生じていないことが確認された。

(4) 高温履歴によるエトリンガイトの変質

ここでは高温履歴によるセメント硬化体中の Ett の変質について検討を行う。既往研究¹⁴⁾より、Ett は 80°C で 12 時間加熱すると XRD においてピークが消失することから、セメントペースト供試体について 90°C で 3 時間、6 時間、9 時間、12 時間の加熱を行った。なお、前養生方法、高温履歴過程については 2.2(2)に示すものを適用した。

$2\theta=8.5^{\circ}\sim 10.5^{\circ}$ の XRD パターンを図-11 に示す。90°C-12h のもののピーク強度は、90°C-3h のもののピーク強度の約 60%にまで減少していた。加熱時間が長くなるほど、Ett のピーク強度は小さくなることが確認され、エトリンガイトの分解は進行しているものと考えられる。

DTA の結果を図-12 に示す。XRD と同様に、加熱時間が長くなるにつれてエトリンガイトの吸熱ピークが小さくなり、エトリンガイトは分解されたが、消失までは至らなかったことが確認された。

3.1(3)でピークが消失しなかった 70°C-12h の示す膨張

が緩やかであったことを考慮すると、硬化過程における90°C-12hまでの高温履歴でも再水和後の膨張が緩やかである可能性が示唆される。したがって、超速硬セメントを用いた場合には、硬化過程に受ける程度の高温履歴が再水和後の過膨張に与える影響は小さいと推察される。

4. まとめ

本研究の範囲で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 150°C以上の過度の加熱を行うと、Ett や Ms は XRD において非晶質となることが確認され、再水和後の過膨張の原因となることが明らかとなった。
- (2) 硬化後に受ける高温履歴において、200°Cでは3時間の高温履歴でも急激に大きな膨張を示した。一方で、DEF 膨張発生の下限値付近とされる70°Cでは、12時間もの長時間の高温履歴を受けても、膨張は緩やかであった。
- (3) 同温度の加熱を受ける場合、加熱時間が長いほど Ett の分解量は増加する。
- (4) 低温で長時間の加熱履歴よりも、高温で短時間の加熱履歴を受けるほうが、過膨張に与える影響が大きい可能性が高い。
- (5) 超速硬セメントを用いた場合、硬化過程に受ける高温履歴による Ett の分解量は小さく、その後の過膨張に与える影響は小さい。
- (6) 前養生時間の相違が過膨張に与える影響は小さいと推察される。
- (7) Ett の分解量は再水和後の膨張量に影響するものの、Ett の分解量に対する加熱温度と加熱時間の関係性については今後さらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) 松下博通, 川端雄一郎: 御影石を模擬したコンクリート二次製品の異常膨張現象, コンクリート工学, Vol.43, No.12, pp.32-38, 2005.12
- 2) 鶴田孝司, 上田洋, 上原元樹, 笠裕一郎: 場所内コンクリート構造物におけるエトリンタイトの遅延生成に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, pp.679-684, No.1, 2015.7
- 3) 藤兼雅和, 中原浩慈, 仲村哲男: エトリンタイトの遅延生成 (DEF) によるコンクリート製品の劣化に関する報告, 土木技術資料, Vol.51, No.11, 2009.11
- 4) 羽原俊祐ほか: 研究委員会 エトリンタイトの遅延生成 (DEF) に関する研究委員会, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, 2019.7
- 5) 吉田正友, 池田憲一, 黒岩秀介, 坂口明弘: 「建物の火害診断および補修・補強方法指針 (案)・同解説」について, コンクリート工学, Vol.48, No.10, 2010.10
- 6) 川口勇作, 久保善司, 渡邊晋也: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.48, No.1, pp.1679-1684, 2019.7
- 7) Zhang Z., Olek J. and Diamond S.: Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF, Cement and Concrete Research, Vol.32, No.11, pp.1737-1742, Nov. 2002
- 8) 福田峻也, 羽原俊祐, 松尾久幸, 薄葉信一: モルタルおよびコンクリートにおける DEF 膨張について, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, 2008
- 9) セメント協会: セメント・コンクリート化学 解説付きデータ集, 2016
- 10) 品川英斗, 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦: モノサルの前処理乾燥および共存物質の種類がエトリンタイト生成に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, No.1, pp109-116, 2017.5
- 11) 吉良欣一, 間木野義雄, 村田義彦: エトリンタイトの脱水と再水和, Gypsum & Lime, No.170, 1981.1
- 12) 鈴木英介, 横田修, 菅野雅史, 町長治: モノサルフェートの熱分解と炭酸化, Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol.8, No.290, pp.17-25, 2001.1
- 13) Q.Zhou, E.E.Lachowski, F.P.Glasser: Metaettringite, a decomposition product of ettringite, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp703-710, Dec. 2004
- 14) 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タ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