

膨張材について

コンクリートのひび割れ対策の一環として膨張材が有効に活用されてきています。開発当時より、コンクリート二次製品の分野で広く用いられていますが、コンクリートの体積変化(自己収縮、乾燥収縮や温度収縮)に起因するひび割れ制御に効果を発揮するため、最近では現場打ちコンクリートへの使用が増えており、特に建築分野での使用率が高まっています。また、時代のニーズに応えた新しい膨張材の開発も進んでいます。今回は膨張材を取り上げ、その開発の歴史、膨張材の現状や膨張メカニズムに関する知見などについて述べます。

Q1

膨張材が開発されたのはいつ頃でしょうか。

A1

日本では、1960年～1970年代の半ばまでにセメント各社が相次いで膨張材を開発し、1980年にJIS A 6202「コンクリート用膨張材」が制定されました。

解説

コンクリートには、乾燥によって収縮する、圧縮強度に比べて引張強度が小さい、という二つの基本的性質がありますが、乾燥収縮によるひび割れの発生は、セメントコンクリートの発祥期から宿命的なものとされてきました(図-1)。その対策として、あらかじめコンクリートを膨張させることによって乾燥による収縮を補えばよい、というのが膨張材の発想の原点になっています。

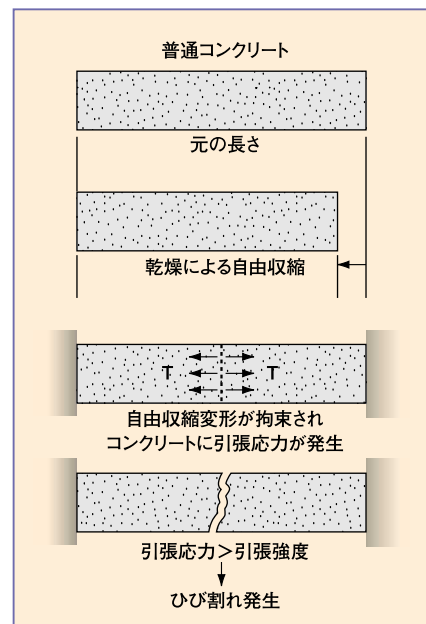


図-1 収縮ひび割れの発生メカニズム

膨張材の開発の歴史は古く、1930年代に、H.Lossierによってエトリンガイトの膨張力を利用した膨張セメントの研究が開始されました。その後、H.Lafumaが研究を引き継ぎ、1954年にはコンクリートに発生する乾燥収縮を補償するという膨張セメントを、世界で初めて発表しました。アメリカにおいては、A.Kleinらの研究によって膨張セメントが工業化され、今日の膨張セメントあるいは膨張材の基礎が作られました。1976年には、収縮補償セメントとしてACI (American Concrete Institute) 基準が制定されています。

一方、わが国においては、欧米諸国が膨張セメントとして発展したのとは異なり、混和材としてセメントに添加する膨張材の研究が進められました。膨張材の開発に伴う膨張コンクリートの研究が活発に行われ、1978年には日本建築学会が「膨張材を使用するコンクリートの調査設計・施工指針案・同解説」を制定し、翌年には土木学会から「膨張コンクリートの設計・施工指針(案)」が発刊されました。後者については、1993年に改訂版として「膨張コンクリート設計施工指針」となり、また、土木学会「コンクリート標準示方書(施工編)」にも取り入れられています。

表-1 膨張材の物理的性質および化学成分

銘柄	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)							計
			ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
A	3.14	3500	0.4	9.6	2.5	1.3	67.3	0.4	18.0	99.5
B	3.16	3460	0.6	5.6	1.4	0.9	75.2	0.6	15.2	99.5
C	3.19	4730	0.6	5.1	1.3	0.9	78.4	0.8	12.8	99.8
D	2.91	2500	0.8	4.0	10.0	1.0	51.2	0.6	31.9	99.5
E	3.01	2800	1.0	1.5	13.0	0.5	51.2	1.5	29.3	99.5
F	3.01	5220	1.2	4.5	1.2	0.2	62.4	0.8	28.9	99.2
G	3.10	2800	1.1	1.7	5.5	2.6	70.3	0.5	18.2	99.9

表-2 膨張材の化学反応式

銘柄	化学反応式(主成分、生成物)
A, B, C	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
D, E	$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 6CaO + 8CaSO_4 + 96H_2O \rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O)$
F	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 32H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$
G	$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 6CaO + 8CaSO_4 + 96H_2O \rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

Q2

膨張材の種類にはどのようなものがあるのでしょうか。

A2

国内で流通している膨張材は大きく「石灰系」、「エトリンガイト系」に分類され、最近では「エトリンガイト・石灰複合系」の膨張材もあります。

解説

膨張材は、「セメント及び水とともに練り混ぜた後、水和反応によってエトリンガイト(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)などを生成し、コンクリート又はモルタルを膨張させる混和材」と定義されています。市販されている代表的な膨張材の物理的性質および化学成分を表-1に、また、それらの主な化学反応式を表-2に示します。A～Cは酸化カルシウム(生石灰)が水和して水酸化カルシウム

を生成し、膨張を起こすものです。DおよびEはHauyne(アウイン)と呼ばれるカルシウムサルホアルミネート・酸化カルシウム・無水石膏と水が反応して膨張成分であるエトリンガイトを生成するものです。Fはアルミン酸三カルシウム・石膏と水が反応して同様にエトリンガイトを生成するものです。Gはエトリンガイトと水酸化カルシウムをともに生成して膨張成分を生成するものです。盛岡らは、膨張材の水和に伴う相組成の変化を定量的に検討し、エトリンガイト系膨張材に含まれる遊離石灰は初期に反応して水酸化カルシウムを生成し、アウインと無水石膏はその後反応してエトリンガイトを生成すること、石灰系膨張材に含まれる遊離石灰はエトリンガイト系のものよりもやや水和がゆっくりと進行することや、水和生成物の主体は水酸化カルシウムとゲル相であることなどを示しています(図-2)。

BおよびGに分類されるものは、最近開発

された新しい膨張材であり、膨張材の使用量を従来のものに比べて2/3程度に少なくしても同等の膨張性能が得られるものです(図-3)。低添加型膨張材は市場に投入されてから5年近くが経過しましたが、今日では従来の膨張材よりも多く使用されるようになっています(図-4)。

また、近年ではコンクリートの大型化に伴い、セメントの水和熱による温度ひび割れが問題となるケースが多いため、グルコースのポリマー(デキストリン、セルロース誘導体など)を主成分とした遅延成分をあらかじめ添加した水和熱抑制型の膨張材が開発されています。さらに、特に早期脱型強度が必要なコンクリート製品向けとして、膨張材の水和反応熱を利用し、セメント成分中のエーライトの水和反応を促進することができる早強性を付与した膨張材も開発されています。

JIS A 6202に規定されている膨張材の品質を表-3に示します。MgO含有量は長

期的な過膨張によりコンクリートを崩壊させる危険性があるため、ポルトランドセメントと同様に5%以下と定められています。物理的性質に関する試験は、水結合材比0.50、セメントと砂の割合が1:3のモルタルを用いて行われます。セメントに対する膨張材の置換率は圧縮強さ試験の場合は5%、膨張性試験の場合は10%としています。膨張性は、一軸拘束器具と4×4×16cmの型枠を用いて作製したモルタル供試体の長さ変化より評価されます(材齢7日:水中養生、材齢28日:材齢7日まで水中養生した後、湿度58±1%の条件で乾燥)。圧縮強さの規定値は、普通ポルトランドセメントの規定値と同一となっています。なお、水和熱抑制型の膨張材については、強熱減量の規定値(3.0%以下)を外れますが、これは遅延成分として添加している有機物質の燃焼に伴うものであり、製品の風化の指標として規定されているものとは意味合いが異なります。

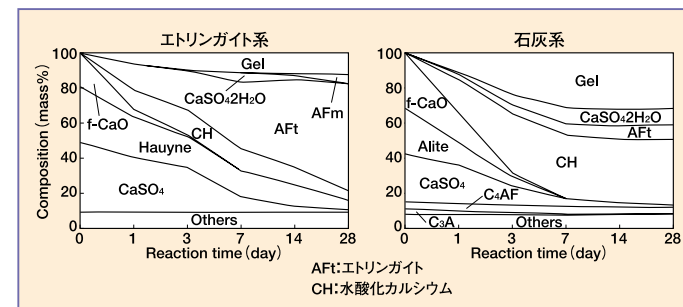


図-2 膨張材の水和に伴う相組成の変化

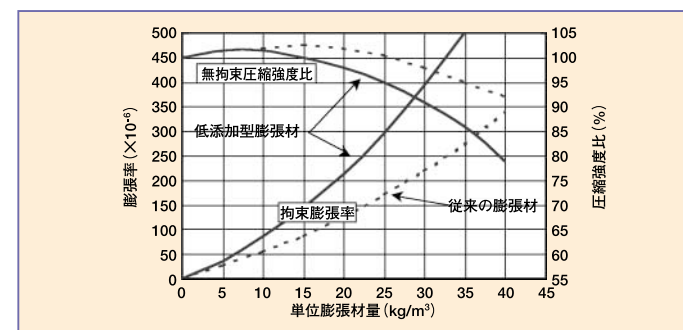


図-3 単位膨張材量と拘束膨張率および圧縮強度比

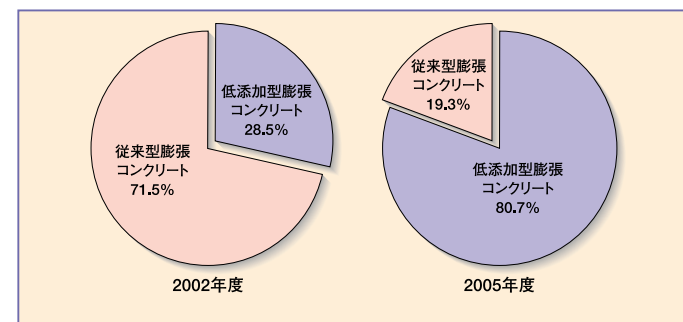


図-4 低添加型膨張材の使用割合(膨張材協会資料より)

表-3 膨張材の品質

項目		規定値	
化学成分	酸化マグネシウム	% 5.0以下	
	強熱減量	% 3.0以下	
	全アルカリ	% 0.75以下	
	塩化物イオン	% 0.05以下	
物理的性質	比表面積	cm ² /g 2000以上	
	1.2mmふるい残分	% 0.5以下	
		凝結	始発 min 60以後 終結 h 10以内
	膨張性(長さ変化率)%	材齢 7日	0.025以上
		材齢 28日	-0.015以上
	圧縮強さ N/mm ²	材齢 3日	12.5以上
材齢 7日		22.5以上	
材齢 28日	42.5以上		

Q3

膨張材の膨張メカニズムはどのように考えられているのでしょうか。

A3

反応性生物である水酸化カルシウムやエトリンガイトが空隙を残しながら結晶を生成するために、コンクリートが体積膨張するという空隙説が有力視されていますが、未だ明らかになっていない点も残されています。

解説

膨張材の膨張メカニズムについてはこれまで様々な説が提唱されています。水和生成物の形態に着目したものとしては結晶成長説、膨潤説、粉化説などがあり、水和生成物の生成パターンに着目したものとしてはTopo-chemical reaction説(粒子表面に水和物が造膜するように生成する反応)やThrough-solution reaction説(水和物が液相中で生成する反応)などがあります。しかしながら、膨張材の理論的な水和反応は、表-4に示すように必ず化学収縮を伴うものであるにも拘わらず、明らかな体積膨張を生じるという矛盾を十分に説明できるものでは

ではありませんでした。この矛盾を説明するものとして、硬化体の微細構造に着目した空隙説があります。古くは山崎や磯貝らの研究によって、膨張材を混和したことによる水和初期の体積増加量が空隙の増加量にほぼ等しくなり、また、空隙の増加は細孔半径7.5~140nm程度の細かい毛細管空隙の増大によってもたらされることが示唆されていました。最近の詳細な研究結果からも、膨張性水和物が毛細管空隙を作り出しながら膨張現象をもたらすことが明らかになっています。

膨張力の発生機構について、古くはIsh-ShalomとBenturが臨界水和率(Critical degree of hydration)という概念を提唱しています。生石灰の水和によりその周囲に水酸化カルシウムが生成しますが、水和が進んで水酸化カルシウム同士が接触するようになる点を臨界水和率と呼んでいます。この時点までは膨張が生じませんが、さらに水和が進行すると、水酸化カルシウム同士が互いに押し合うことにより膨張力を持つというものです。セメントと共に用いる膨張材でも類似した現象が起きていると考えられます。〈セメント+膨張材〉の系では、図-5のモデルで示されるように、膨張性水和物がセメントマトリックスを介して力の伝達が行われるため、硬化体の組織形成が始まる凝結

表-4 膨張材の水和反応と体積変化

(a) 石灰系

水和反応式*	CaO	+	H	→	CH
質量 (g)	56.08		18.02		74.1
密度 (g/cm ³)	3.34		1.00		2.24
体積 (cm ³)	16.8		18.0		33.1
			34.8		33.1
体積変化率 (%)	(33.1-34.8) × 100/34.8 = -4.89 (収縮)				

(b) エトリンガイト系

水和反応式*	6CaO	+	C ₄ A ₃ S̄	+	8C ₂ S̄	+	96H	→	3(C ₆ A ₃ S̄H ₁₂)
質量 (g)	336.48		610.27		1089.2		1729.9		3765.87
密度 (g/cm ³)	3.34		2.61		2.96		1.00		1.73
体積 (cm ³)	100.7		233.8		368.0		1729.9		2176.8
			2432.4						2176.8
体積変化率 (%)	(2176.8-2432.4) × 100/2432.4 = -10.51 (収縮)								

(*) C=CaO, A=Al₂O₃, H=H₂O, S̄=SO₃

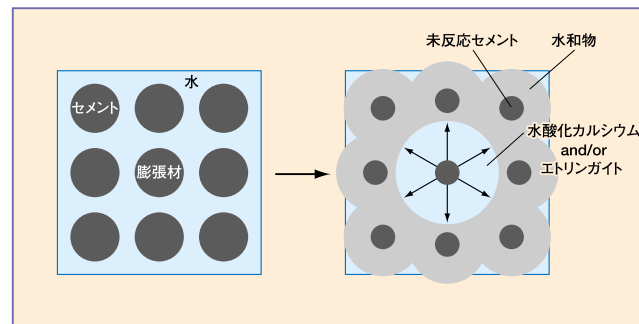


図-5 膨張材を混和したセメントペーストの凝結硬化のモデル(盛岡、坂井)

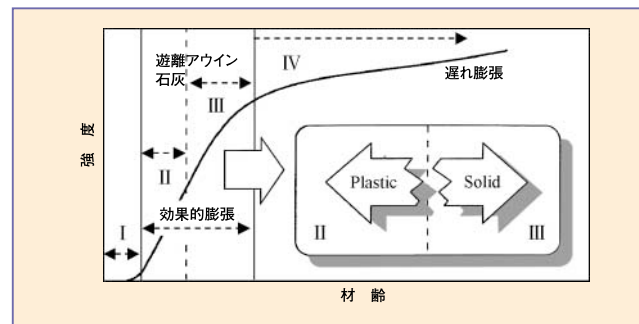


図-6 強度発現と膨張のタイミングの関係(盛岡ら)

時が臨界水和率に相当することが考えられます。凝結以前ではまだ膨張材を囲むセメントマトリックスが軟らかいため、膨張材の反応による体積膨張が吸収されてしまい、膨張力を生じないというものです。実際に測定を行ってみても、凝結以前に明らかな膨張を生じることはありませんので、定性的な説明として一定の妥当性があるといえます。このように考えると、膨張材を混和したコンクリートに有効な膨張を与えるためには、膨張材の水和とともに、膨張力を発揮させるための場の形成が重要な因子になることがわかります。セメントが水和して硬化体組織が形成されなければ膨張力は得られず、膨張材の水和反応とセメントの水和反応のタイミングがうまく噛み合う必要があります。セメント硬化体の強度発現と膨張のタイミングの関係を模式的に図-6に示しますが、塑性流動を生じるI期では効果的な膨張が得られず、十分に強度が発現し脆性化したIV期では膨張破壊を生じる危険性が高まるといえます。したがって、これらの間に、有効な膨張を生じる期間が存在することになります。両者の関係は、セメントの種類、水セメント比、養生温度などの影響を受けて複雑化します。

Q4

膨張コンクリートの種類にはどのようなものがあるのでしょうか。

A4

土木学会、日本建築学会の両学会とも膨張コンクリートに関する設計施工指針を制定しており、その中で膨張コンクリートの種類や用途が定められています。膨張コンクリートの種類については、その膨張力の大きさによって収縮補償用コンクリートとケミカルプレストレス用コンクリートとに大別されています。

解説

膨張コンクリートは、膨張材をセメント、水、細骨材、粗骨材およびその他の混和材料とともに練り混ぜたもので、硬化開始後も体積膨張を生じるコンクリートの総称です。表-5に、収縮補償用コンクリートおよびケミカルプレストレス用コンクリートの膨張率の標準値を示します。これらの膨張率は、JIS A 6202附属書2(参考)に規定するA法あるいはB法に定められた試験によって求められます。膨張材は通常、セメントに置き換えて配(調)合されますが、使用目的により単位膨張材量が異なることになります。施工現場で打設される工事向け用途では、乾燥収縮の補償を目的とする場合が多く、一軸拘束膨張率で150~250×10⁻⁶程度の膨張量が得られるように、通常は30kg/m³、低添加型膨張材では20kg/m³が標準的な使用量となります。一方、コンクリート製品分野では、膨張材によるケミカルプレストレスを効果的に製品の外圧強度増進に活用しており、600~1000×10⁻⁶と大きな一軸拘束膨張率を得るため、単位膨張材量は40~

表-5 膨張コンクリートの一軸拘束膨張率の標準値

種別	規格	標準値	試験方法	基準材齢
収縮補償用コンクリート	土木学会「膨張コンクリートの設計施工指針」および「コンクリート標準示方書[施工編]」	150×10 ⁻⁶ ~250×10 ⁻⁶	JIS A 6202附属書2(参考)のA法	7日
ケミカルプレストレス用コンクリート		200×10 ⁻⁶ ~700×10 ⁻⁶ 工場製品に用いる場合: 200×10 ⁻⁶ ~1000×10 ⁻⁶		7日
乾燥収縮抑制のひび割れの抑制	日本建築学会「膨張材を使用するコンクリートの調合設計・施工指針案・同解説」	膨張率:150×10 ⁻⁶ 以上	JIS A 6202附属書2(参考)のA法またはB法	7日
		収縮率:450×10 ⁻⁶ 以下	JIS A 6202附属書2(参考)のB法	6か月

70kg/m³と多くなります。建築物については、一般にスレンダーな部材が多いため乾燥収縮の抑制が重要になります。そのため、膨張率に加えて、20℃・相対湿度60%の条件で乾燥されたコンクリートの材齢6か月における収縮率の規定も設けています。収縮補償用コンクリートの長さ変化を測定した例を図-7に示します。なお、コンクリート強度の面からは、膨張力の大きなケミカルプレストレス用コンクリートは、適切な拘束体が配置されている限り強度低下の問題は生じませんが、拘束体の配置が不適切である場合には注意を要します。これに対して、収縮補償用コンクリートは、拘束体がない無拘束状態であっても強度の低下が生じないような範囲で膨張材を混和したコンクリートに位置づけられます。

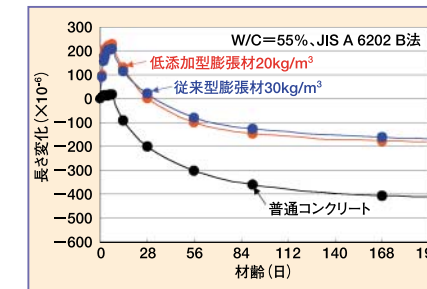


図-7 収縮補償用コンクリートの長さ変化の測定例

また、土木学会では、膨張コンクリートを用いた鉄筋コンクリートをその機能の面から、収縮補償コンクリートとケミカルプレストレストコンクリートとに分類しています。膨張コンクリートの膨張を鉄筋などで拘束することにより、コンクリートには圧縮応力(ケミカルプレストレス)が導入され、一方、鉄筋などには初期引張ひずみ(ケミカルプレストレン)が導入されます。収縮補償コンクリートは、乾燥収縮などによって発生する引張応力を相殺もしくは低減させる程度の小さなケミカルプレストレスを付与した鉄筋コンクリートであり、ケミカルプレストレストコンクリートは、乾燥収縮により打ち

ケミカルプレストレスの発生メカニズムを模式的に図-8に示します。収縮補償コンクリート、ケミカルプレストレストコンクリートのいずれの場合も、コンクリートの膨張が鉄筋などで拘束されることによりコンクリートに圧縮応力が生じ、様々な要因によって発生する引張応力に抵抗する点は同じです。

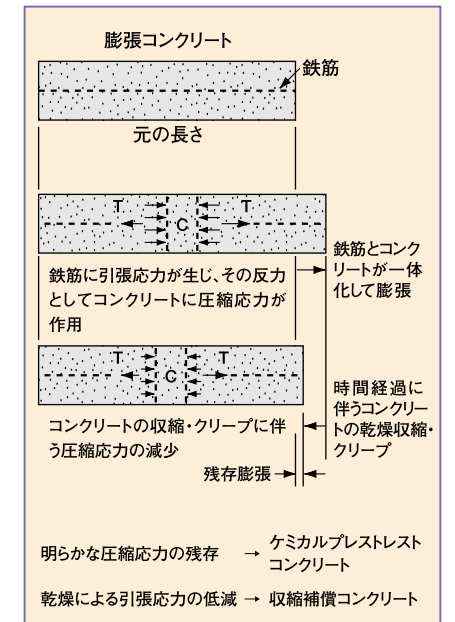


図-8 ケミカルプレストレスの発生メカニズム

なお、膨張コンクリートの乾燥収縮について、古くは膨張材を用いないコンクリートに比べて2~3割程度小さくなるとした報告もありますが、最近の知見では、両者はほぼ同じか膨張材を混和した場合が若干小さい程度であるとされています。膨張材の基本的機能は、コンクリートの初期硬化過程において有意な膨張を付与するものであり、乾燥収縮そのものの低減はあまり期待しないものとして扱う方が安全側であるといえます。

太平洋セメント株式会社
中央研究所研究開発部コンクリート技術チーム
谷村 充

縮により打ち消されてもおケミカルプレストレスが残存するように、あらかじめ大きなケミカルプレストレスを付与した鉄筋コンクリートです。