

10. 無収縮高流動コンクリート「FILLCRETE」の開発 (その2. フィルクリートのアルミニウム粉末による膨張制御と微細構造)

Development of Shrinkage Compensating High Fluidity Concrete “FILLCRETE”
(Part 2. Expansive Control by Aluminum Powder and Microstructure of FILLCRETE)

山崎 順二* 石原誠一郎*
立松 和彦* 高見 錦一*²
内井 栄二*

要 旨

無収縮高流動コンクリートのアルミニウム粉末による膨張性能とその制御手法、各種の混和材料がマトリックスの微細構造に及ぼす影響、および供試体の拘束の有無がフィルクリートの微細構造に及ぼす影響について検討した。その結果、コンクリート温度が10～35℃の範囲におけるアルミニウム粉末による膨張量は、水素残存率を設定することによって目標値±0.5%に制御できることがわかった。また、混和材料を使用した場合の微細構造の変化は、供試体を拘束養生しない場合、膨張材を使用した時に細孔量が増大する傾向にあったが、供試体を拘束養生することによってコンクリートの細孔構造および気泡組織が改善され、凍結融解抵抗性が向上することがわかった。

キーワード：アルミニウム粉末／膨張材／収縮低減剤／水素残存率／細孔構造／気泡組織／凍結融解抵抗性

1. はじめに

今回開発した無収縮高流動コンクリート（以下「フィルクリート」）は、（その1）で述べたように、主として逆打ち工法の打継ぎ部などに使用するコンクリートである。後打ちコンクリートを先打ち部のコンクリート（上階の梁など）と一体化させ、耐久面で問題が生じないように打継ぐためには、初期のブリーディングによる沈降の防止および水和・乾燥に伴う収縮を抑制することが要求される。

これらの要求性能を満足させるため、今回開発したフィルクリートには、初期のブリーディングによる沈降を防止するためにアルミニウム粉末を、水和および乾燥に伴う体積減少を抑制するために膨張材および乾燥収縮低減剤を使用している。さらに、分離低減剤を添加してコンクリートを高流動化することで、後打ち部分への充填性やワーカビリティの向上を図っている。

アルミニウム粉末によるコンクリートの膨張量は、コンクリート温度、凝結開始時間、マトリックスの粘性などによって異なる。また、膨張材、乾燥収縮低減剤および分離低減剤が、コンクリートの微細構造にどのような影響を及ぼすかについては、まだ明確化されていない。

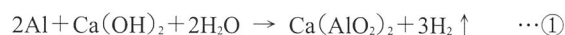
そこで本報（その2）では、（その1）の基本特性に引き続き、アルミニウム粉末によるフレッシュコンクリー

トの膨張機構と膨張量の制御方法、混入する各種の混和材料がマトリックスの微細構造に与える影響について検討する。さらに、供試体の拘束の有無がフィルクリートの微細構造に及ぼす影響を、凍結融解抵抗性との関連性から検討する。

2. フィルクリートの膨張機構とその制御

2.1 アルミニウム粉末の発泡機構

アルミニウム粉末は、セメント中のアルカリ（Ca、Na）との反応によって水素ガス（H₂）を発生する。その反応は以下の化学反応式で示される。



または、



式①および式②より、化学量論的には、2molのアルミニウムから3molの水素ガスが発生することになる。

一方、標準状態（0℃・1atm）における気体1molの体積は、気体の状態方程式PV=nRT（R=0.082, T=273K, P=1, n=1）より、22.4(ℓ)となるため、1(g)のアルミニウム粉末から発生する水素ガスの量は、1.24(ℓ)となる。つまり、コンクリート温度を20℃とすると、水素ガス発生量は、理論上1.33(ℓ)となる。

*建築工法・材料研究室 *²東京分室

2.2 コンクリートの膨張量の制御

フレッシュコンクリートの膨張をアルミニウム粉末の発泡性に期待する場合は、その膨張量を制御することが一般に困難であるといわれている。その理由は、以下に示すようなことなどが考えられる。

- (a) コンクリート温度によってアルミニウムの（化学）反応速度が異なる。
- (b) コンクリートの水セメント比の違いによってマトリックスの粘性が異なる。
- (c) セメントの種類や混和材料の種類によって膨張量が異なる。
- (d) アルミニウム粉末の発泡時間とコンクリートの凝結開始時間のタイミングによって膨張量が異なる。

コンクリートの膨張量は、発生する水素ガスの量によって増減するが、発生した水素ガスがすべてフレッシュコンクリートの膨張に寄与すると仮定すれば、その膨張量を制御することは容易である。しかし、発生した水素ガスは、上述の理由からすべてがコンクリートの膨張に寄与せず、一部は空气中に逸散すると考えられる。一方、混入するアルミニウム粉末の量に対してセメント中の水酸化アルカリの量は十分（アルミニウム粉末に対して過飽和）であり、添加したアルミニウム粉末はすべて反応できると考えられる。

したがって、コンクリート中に残る水素ガスの量を正確に把握できれば、コンクリートの膨張量を予測し制御することができる。

2.3 水素残存率の定義

空气中に逸散せずにコンクリートの内部に残った水素ガスのみが、フレッシュコンクリートの膨張に寄与する。そこで、コンクリート中に残る水素ガス量の、混入したアルミニウム粉末全量から発生する水素ガス量（理論発生量）に対する割合を、「水素残存率」と定義する。これより、目標膨張率に対するアルミニウム粉末の添加量は、設定膨張率、コンクリート容積および水素残存率を含んだ式③で表現できる。

$$Al = \{ex / (1.33 \times AH_2)\} \times V \quad \dots \textcircled{3}$$

ここに、

Al：アルミニウム粉末の添加量（g）

ex：設定膨張率（%）

AH₂：水素残存率（%）

V：コンクリート容積（m³）

式③より、アルミニウム粉末の使用量は、単位セメント量や水セメント比に関係なく、目標とする膨張量（設

定膨張量）とコンクリート容積に対して設定することができる。ただし、水素残存率はコンクリートの使用材料や種類によって異なるため、膨張させるコンクリートごとに試験練りを行って設定する必要がある。

3. フィルクリートの水素残存率の設定

3.1 実験概要

フィルクリートの水素残存率を設定するために、フィルクリート A に、コンクリート 35 (ℓ) 当たりアルミニウム粉末を 2 (g)、4 (g)、6 (g) 添加し、それぞれの膨張率を測定した。

フィルクリート A の調合および使用材料は（その 1）の表-1 および表-2 に、自由膨張率の測定方法は（その 1）の図-1 に示した通りである。なお、膨張率測定時の室温は約 20℃ であった。

3.2 実験結果および考察

(1) 水素残存率

図-1 にフィルクリート A の膨張率とアルミニウム粉末添加量との関係を示す。図中の点線は、水素の理論発生量から計算したコンクリートの理論膨張率である。

実膨張率を測定した結果、フィルクリート A の膨張率は、アルミニウム粉末の添加量が 4 (g) になるまでは、添加量との間に比例関係が認められた。その時のコンクリートの膨張率は約 8.5% であり、実施工での膨張率の設定範囲（1.5±0.5%）を十分に包含している。

ここで、図-1 より、理論膨張率と実膨張率の差が、水素ガスの逸散による膨張量の損失と考えられる。水素残存率は、理論膨張率に対する実膨張率の割合であるので、アルミニウム粉末の各添加量での水素残存率の平均値を求めると、52.4% となる。

これより、膨張に寄与する水素ガスの量は、水素残存率を用いることによってほぼ正確に表現でき、設定膨張

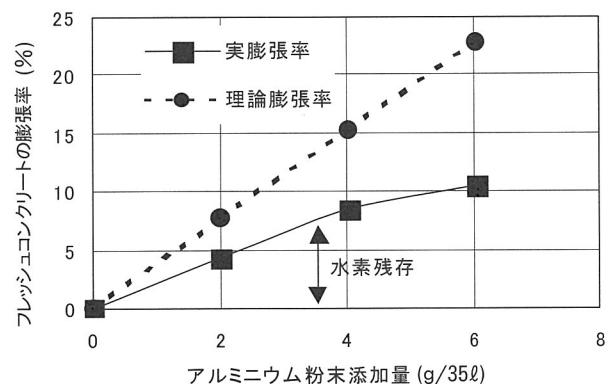


図-1 フィルクリート A の自由膨張率と Al 粉末添加量

率に対するアルミニウム粉末の添加量を式③を用いて計算することによって、フィルクリートAの膨張量をほぼ正確に設定できる。

(2) フィルクリートAの膨張率とコンクリート温度の関係

アルミニウム粉末によるフレッシュコンクリートの膨張は化学反応によって生じるため、コンクリート温度や環境温度の影響を受ける。そのため、化学反応速度とコンクリートの凝結開始時間とのタイミングによって膨張率が異なることが予測できる。

図-2に、設定膨張率を1.5%としてアルミニウム粉末を添加した場合のフィルクリートAの自由膨張率と、添加時のコンクリート温度との関係を示す。

フィルクリートAの膨張率は、コンクリート温度が20℃の場合にはほぼ設定値通りの膨張率を示した。また、膨張率はアルミニウム粉末添加時のコンクリート温度に比例して徐々に増大する傾向を示し、その度合いは10℃あたり約0.4%であった。設定膨張率を1.5%とした場合、コンクリート温度が15℃以下になると、膨張率が約1.0%程度に減少することが図-2から予測されるため、目標膨張率に0.5%を加えた値を設定膨張率とし、逆に30℃を超える場合は、目標膨張率から0.5%を減じた値を設定膨張率とすることが必要となる。すなわち、コンクリート温度が15～30℃の範囲において、フィルクリートの膨張率は $1.5 \pm 0.5\%$ の範囲内にあり、水素残存率を用いることによって、設定膨張率 $\pm 0.5\%$ の範囲内でフィルクリートの膨張率を制御できることになる。

(3) 最大膨張到達時間とコンクリート温度の関係

図-3に、フィルクリートAが最大膨張率に到達するまでの時間と、アルミニウム粉末添加時のコンクリート温度との関係を示す。図中には、設定膨張率を1.0%および2.0%とした場合の値も併せて示した。

両者の間には明確な関係は認められないが、温度が高い場合には最大膨張率に達するまでの時間が早くなり、逆に低い場合はそれまでの時間が長くなる傾向にある。一方、外気温が高い場合はコンクリートの凝結時間が短くなるが、フィルクリートAが最大膨張に到達するまでの時間は最低でも2時間程度であることから、膨張途中で凝結を開始（始発）することはないと考えられる。また、低温期においては、アルミニウム粉末の発泡速度が遅いために膨張もゆっくりと長い間継続するが、図-3から最大膨張に達するまでの時間は最大10時間程度であることから、フィルクリートが凝結を開始するまでに所定の膨張量を得ることができると考えられる。一方、フィルクリートBは分離低減剤を用いないために気泡の安定

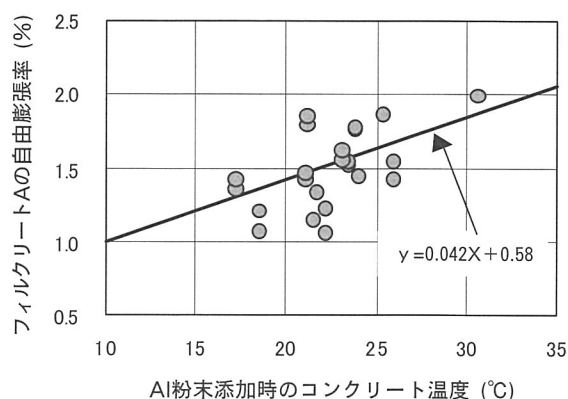


図-2 フィルクリートAの自由膨張率とアルミニウム粉末添加時のコンクリート温度の関係

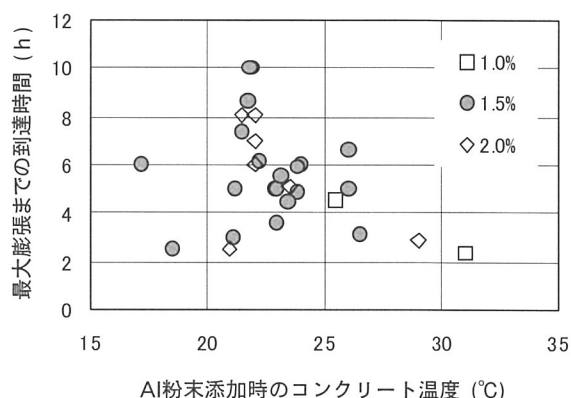


図-3 最大膨張までの到達時間とアルミニウム粉末添加時のコンクリート温度

性が悪く、フィルクリートAよりも水素残存率が小さくなり、膨張率が0～0.5%の範囲で小さくなる傾向にあった。そのため、フィルクリートBについては、水素残存率を調整し、目標膨張率に0.5%を加えた値を設定膨張率とすることにより、適正な目標膨張率を得ることができると考えられる。

4. 混和材料がマトリックスの微細構造に及ぼす影響

4.1 実験概要

フィルクリートの製造には、アルミニウム粉末、膨張材、収縮低減剤および分離低減剤を使用する。これらの混和材料がマトリックスの細孔構造に与える影響を評価するために、水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔径分布の測定を行った。測定した細孔径の範囲は1nm～70,000nmである。

それぞれの混和材料の影響を確認するため、表-1に示す混和材料の組合せで供試体を作製した。測定に用い

た供試体は、設定膨張率を1.5%としたアルミニウム粉末(Al粉末)と収縮低減剤7.5kg/m³を添加したセメントペースト、石灰系膨張材30kg/m³と収縮低減剤7.5kg/m³を混入したモルタルの2シリーズとし、各材料の混入・無混入の組合せで計8種類とした。

セメントペーストおよびモルタル供試体は、4×4×16 cmに成形し、打込み後1日で脱型して材齢4週まで無拘束の状態標準水中養生を行った。無拘束の状態で養生したのは、個々の材料の影響が明確に把握できるように考慮したためである。養生終了後、供試体を3～5mm角にチップングし、水和反応を停止させるために測定前日までアセトンに浸漬した。測定前日に105℃の乾燥機で試料を絶乾状態にし、細孔径分布の測定を行った。

4.2 実験結果および考察

図-4に、アルミニウム粉末(A)および収縮低減剤(T)を混入したセメントペーストの細孔量の変化を示す。細孔径が1～6nmおよび100～500nmの範囲において、収縮低減剤を用いた場合(TおよびAT)に細孔量がやや増加しているが、PlainPと比較して、ペースト試料では細孔径分布には大きな変化はみられなかった。

図-5に膨張材(L)および収縮低減剤(T)を混入したモルタルの細孔量の変化を、図-6にそれらの細孔径分布を示す。膨張材を混入することによって、500nm～70μm(70,000nm)の細孔量が増大している。これは、混入した膨張材が石灰系であるため、無拘束の状態で数μmの大きさの六角柱状結晶である水酸化カルシウムを生成したためと考えられる。また、収縮低減剤を混入した場合、PlainMと比較して100～500nmの範囲の細孔量が減少し、2μm以上の細孔量がやや増大する傾向にあった。これは、空気連行剤によって混入された微細な気泡が、収縮低減剤の表面張力低下作用によって凝集し、逸散せずにマトリックス内にごくわずかに残留したためと推察される。

表-2に各試料の全細孔量を示す。供試体を拘束しない場合、収縮低減剤の有無に関わらず、膨張材を混入することによって全細孔量が増大する傾向にあった。

5. 拘束の有無がコンクリートの微細構造に及ぼす影響

5.1 実験概要

一般に、膨張材を使用するコンクリートはケミカルプレストレスをマトリックスに導入するため、長さ変化試験や凍結融解抵抗性試験を行う場合は、JIS A 6202に示される拘束養生した供試体を用いる。拘束養生を行わない場合は、石灰系膨張材を使用すると水酸化カルシウムの生成による構造弛緩が生じ、特に凍結融解抵抗性が低

表-1 混和材料の組合せと試料記号

		Al粉末:A		石灰系膨張材:L	
		無混入	混入	無混入	混入
収縮低減剤:T	無混	PlainP	A	PlainM	L
	混入	T	AT	T	LT

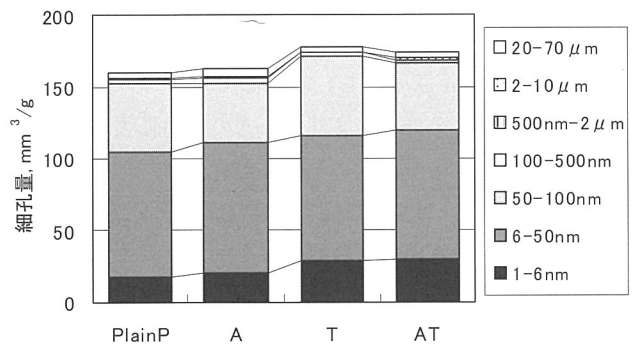


図-4 Al粉末および収縮低減剤がセメントペーストマトリックスの細孔量に及ぼす影響

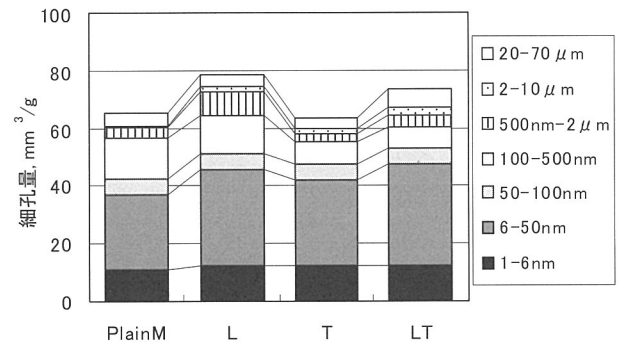


図-5 膨張材および収縮低減剤がモルタルマトリックスの細孔量に及ぼす影響

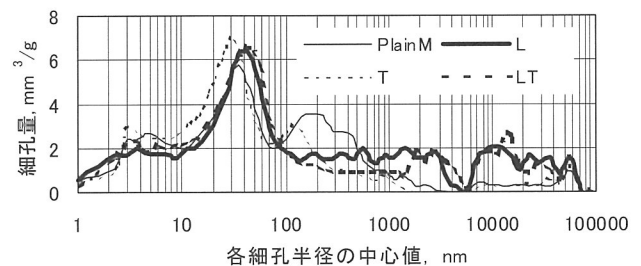


図-6 膨張材および収縮低減剤がモルタルマトリックスの細孔径分布に及ぼす影響

表-2 ペーストおよびモルタル試料の全細孔量

(単位: mm³/g)

		Al粉末:A		石灰系膨張材:L	
		無混入	混入	無混入	混入
収縮低減剤:T	無混	159.8	162.0	65.2	78.4
	混入	177.2	173.4	63.2	77.8

下する危険性がある。

そこで、拘束の有無がフィルクリートの微細構造に及ぼす影響について検討するため、(その1)の表-1に示したFIL-AおよびFIL-B1について、水銀圧入法による細孔径分布の測定およびASTM C 457 (リニアトラバース法)による気泡分布の測定を行った。水銀圧入法により測定した細孔径の範囲は1~70,000nm、リニアトラバース法によって測定した気泡径の範囲は10~3,000 μ mである。測定に用いた試料は、拘束養生した供試体および無拘束の供試体とも、水和を十分に進行させた。

細孔径分布測定用の試料は、材齢26週間を経過したコンクリート供試体の粗骨材部分を除いたモルタル部分から、4.1と同様に3~5mm角に成形した。なお、測定時の試料は絶乾状態とした。

気泡分布の測定は、 ϕ 10 $\times$ 20cmの円柱供試体を用い、両端の5cmずつをカットした高さ10cmの上下面で行い、両面の平均値をその供試体の気泡分布とした。測定面は鏡面研磨し、円の中央部60mm角の部分をトラバース長780mmとして測定した。

5.2 実験結果および考察

表-3に細孔径分布測定結果から得られた全細孔量を、図-7に拘束・無拘束の違いがFIL-AおよびFIL-B1の細孔量に及ぼす影響を示す。供試体を拘束養生することによって、全細孔量がやや小さくなるのがわかる。また、FIL-AおよびFIL-B1とも、拘束することによって1~6nmの微細な細孔量および2~70 μ mの粗大な細孔量が著しく減少している。

FIL-AおよびFIL-B1の細孔径分布に及ぼす拘束の有無

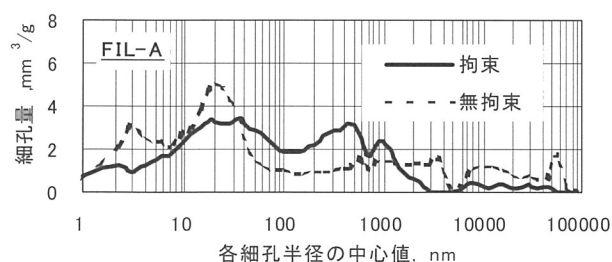


図-8 拘束の有無が細孔径分布に及ぼす影響(FIL-A)

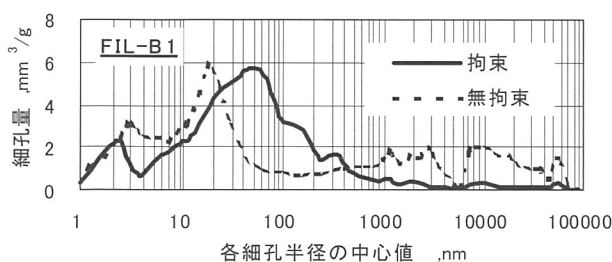


図-9 拘束の有無が細孔径分布に及ぼす影響(FIL-B1)

による影響を、それぞれ図-8および図-9に示す。また、リニアトラバース法によって測定されたFIL-AおよびFIL-B1の気泡比率に及ぼす拘束の有無による影響を、それぞれ図-10および図-11に示す。さらに、リニアトラバース法によってカウントされた気泡を、それぞれ各気泡径の中心値を直径とする球とみなし、気泡個数から各範囲の気泡体積を求めて総和した全範囲の気泡体積の値

表-3 細孔径分布測定による全細孔量

	拘 束	無拘束
FIL-A	70.2 (mm³/g)	75.3 (mm³/g)
FIL-B1	75.3 (mm³/g)	79.4 (mm³/g)

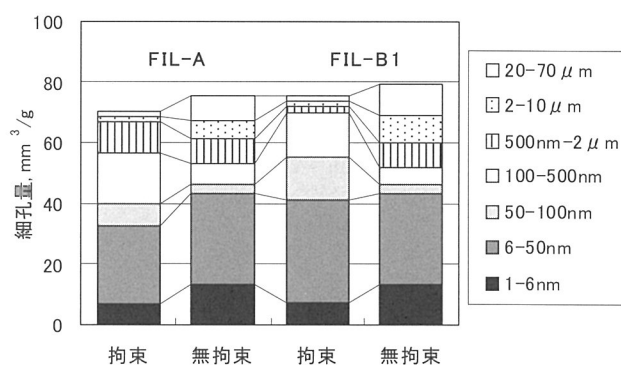


図-7 拘束・無拘束の違いが細孔量に及ぼす影響

表-4 リニアトラバース法による見かけの全気泡量

	拘 束	無拘束
FIL-A	7.58 (mm³/780mm)	11.8 (mm³/780mm)
FIL-B1	4.33 (mm³/780mm)	3.37 (mm³/780mm)

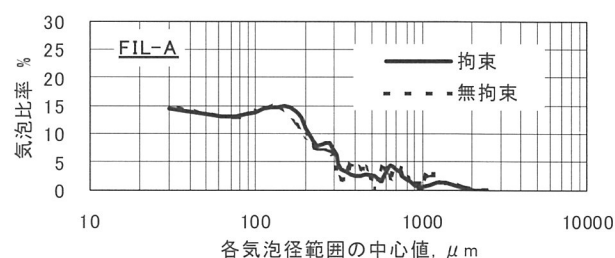


図-10 拘束の有無が気泡比率に及ぼす影響(FIL-A)

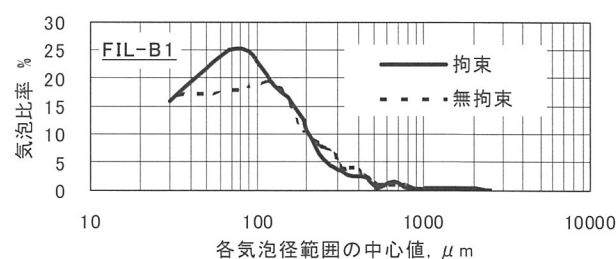


図-11 拘束の有無が気泡比率に及ぼす影響(FIL-B1)

を、トラバース長780mm当たりの見かけの全気泡量として表-4に示す。

FIL-Aについては、図-8より、供試体を拘束養生することによって2000nm～100 μ mの細孔がほぼ消失している。また図-10より、FIL-Aの気泡比率は拘束の有無に関わらずほとんど差はないが、表-4より見かけの全気泡量が減少していることから、拘束することによって10 μ m～3,000 μ mの気泡が全体的に減少し、マトリックスが緻密化されていることがわかる。FIL-B1についても、図-9より、拘束養生することによって400nm～100 μ mの細孔が減少するとともに20～400nmの細孔が増加し、図-11より100 μ m以下の気泡が増大していることから、大きな細孔が微細な細孔に移行することによるマトリックスの緻密化がうかがえる。

以上より、FIL-AおよびFIL-B1とも、供試体を拘束養生することによって、水酸化カルシウムの生成にともない生じたと思われる500nm～70 μ mの細孔が減少しており、膨張材によるケミカルプレストレスがマトリックスに良好に導入されていることが示唆できる。さらに、拘束によるマトリックスの改善効果（緻密化）は、FIL-AよりもFIL-B1の方が卓越していることがわかる。

5.3 フィルクリートの微細構造と凍結融解抵抗性

コンクリートの凍結融解抵抗性の低下は、細孔中の水分に起因するため、コンクリートの微細構造と密接な関係がある。（その1）の図-11に示したASTM C 666（A法）による凍結融解試験結果において、FIL-Aは、拘束した場合でも200サイクルで相対動弾性係数が80%以下、270サイクルで60%以下となった。FIL-B1においては、拘束の有無に関わらず300サイクル終了時に80%以上の相対動弾性係数を有したが、拘束無しの場合に若干低くなる傾向があった。

凍結融解抵抗性に影響する細孔の範囲はまだ明確にはなっていないが、国府¹⁾は、膨張コンクリートにおいては24～7500nmの細孔容積が小さいほど耐凍害性が高いとしており、鎌田²⁾は、硬化セメントペーストの耐凍害性は20nm以上の中程度の細孔量と相関が高いことを指摘し、このことがコンクリートにも適用できるとしている。また、細孔径の凍結点降下によって大きな細孔内の水分から凍結するため、大きな細孔量が少ない方が凍結融解抵抗性は向上すると考えられる。図-8および図-9において、FIL-Aには、拘束養生した場合でも200～3000nmの細孔量がFIL-B1よりも多くなっている。

一方、凍結融解抵抗性は細孔構造のみでなく気泡組織の影響を大きく受け、特に凍結応力の緩和機構を評価で

表-5 拘束の有無による気泡組織の違い

	FIL-A		FIL-B1	
	拘束	無拘束	拘束	無拘束
硬化後の空気量(%)	4.0	5.0	4.2	4.8
平均弦長 (μ m)	261	292	169	188
比表面積(mm ² /mm ³)	15.42	13.80	23.79	21.34
気泡間隔係数(μ m)	366	373	240	254

きる気泡間隔係数の大きさが重要な指標となる。表-5に拘束の有無による気泡組織の違いを示す。FIL-B1は、拘束の有無に関わらず気泡間隔係数が250 μ m程度であり、無拘束の場合でも、水分の凍結による応力を気泡間のキャピラリー空隙を通じて緩和できると考えられる。

これより、FIL-Aには200nm以上の細孔量がFIL-B1よりも多く、かつ気泡間隔係数も大きいことから、凍結融解抵抗性が低下したと考えられる。反対に、FIL-B1は、無拘束の場合でも気泡間隔係数が小さいために、高い凍結融解抵抗性を有すると判断できた。

6. まとめ

フィルクリートのアルミニウム粉末による膨張制御と微細構造について検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) アルミニウム粉末によるフィルクリートの膨張率は、水素残存率を設定することによって制御できる。
- (2) コンクリート温度の高低によって膨張量は増減するが、その差は10～35℃の範囲においてほぼ1.0%である。
- (3) 供試体を拘束しない場合、膨張材および収縮軽減剤を混入することによって500nm以上の比較的大きな細孔が増加し、全細孔量も増大しているが、この傾向は膨張材を混入したものの方が顕著である。
- (4) 供試体を拘束することによって細孔構造および気泡組織が改善され、フィルクリートの凍結融解抵抗性が向上する。

今後は、各種の混和材料を用いたコンクリートの微細構造の変化が耐久性に及ぼす影響について、さらに詳細な検討を行いたい。

[参考文献]

- 1) 国府勝郎：膨張コンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎研究、土木学会論文報告集・第334号、pp.145-154、1983.6.
- 2) 鎌田英治他：コンクリートの耐凍害性に及ぼす細孔構造の役割についての統計的解析、日本建築学会構造系論文集第487号、1-9、pp.1-9、Sep.1996.