

短時間で高い剛性が得られる吹付けコンクリートの強度発現メカニズムに関する考察

高橋圭一¹・中谷篤史¹・熊坂博夫²・栗田守朗³・石井 卓⁴

1 正会員 清水建設株式会社 技術研究所 社会基盤技術センター (〒135-8530 江東区越中島 3-4-17)
E-mail:keichi.takahashi@shimz.co.jp

2 正会員 工博 清水建設株式会社 技術研究所 社会基盤技術センター (〒135-8530 江東区越中島 3-4-17)

3 フェロー会員 工博 清水建設株式会社 技術研究所 社会基盤技術センター (〒135-8530 江東区越中島 3-4-17)

4 正会員 工博 清水建設株式会社 技術研究所 (〒135-8530 江東区越中島 3-4-17)

短時間高剛性吹付けコンクリートの初期材齢時の強度発現を支配するエトリンガイトに着目し、その生成と成長過程のデータ取得を目的とした試験を実施した。その結果、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察より、初期材齢時にエトリンガイトが生成していることを確認した。次に、総細孔量が材齢6時間～1日で急激に減少することから、エトリンガイトの生成と成長が著しいことが分かった。加えて、0.1 μm 付近の細孔径の減少量が材齢3日でほぼ収束したことより、本吹付けコンクリートのエトリンガイト生成反応は材齢3日でほぼ終了していることが分かった。これらより、トンネルの掘削時における安定性評価と支保設計においては、吹き付け後3日までの地山の挙動評価が特に重要であることが分かった。

Key Words : shotcrete, strength development, ettringite, pore size distribution, SEM

1. はじめに

山岳トンネルの標準工法では、吹付けコンクリートは鋼製支保工やロックボルトとともに主要な支保工の部材の一つとして位置づけられている。この吹付けコンクリートは、トンネル掘進直後にトンネルの周壁面に面的に吹き付けられ、掘削によって生じる切羽近傍の地山の変形を抑制することで迅速にトンネルの安定化を図るために用いられている。

大深度におけるトンネル建設では、吹付けコンクリートが十分に強度発現していない初期材齢時に、切羽進行（掘削）に伴って、周辺地山から大きな地圧を受ける。このため、吹付けコンクリートには初期材齢時より大きな応力またはひずみが作用することとなり、吹付けコンクリートが降伏して塑性ひずみが生じる状態に達する場合もあると考えられる。従来より、吹付けコンクリート部材が降伏状態となった場合には、支保工としての機能を失うという考えがある。しかしながら、切羽近傍の吹付けコンクリートは、強度増加がまだ進行している状態である。このため、著者らは短時間で高い剛性が得られ

る吹付けコンクリート（本報告では“短時間高剛性吹付けコンクリート”と称する）^{1)・3)～8)}を一度降伏させ、数時間後に再載荷した試験から、材齢とともに強度の増加や回復が期待できることを確認し、報告している¹⁾。

セメントの水和過程を粉末X線回折 (XRD) で測定した例によれば、普通セメントではエトリンガイトの生成は9時間程度で収束するのに対して、エトリンガイト系混和材を添加した場合には、2日間程度継続するとともに生成量は大きい²⁾。

短時間高剛性吹付けコンクリートで用いているエトリンガイト系高強度混和材によりエトリンガイトの生成と成長が、初期材齢時における強度発現特性に大きく影響するものと考えられる。

本報告では、短時間高剛性吹付けコンクリートの初期材齢時の強度発現特性を支配すると想定されるエトリンガイトの生成と成長過程に着目し、基礎的なデータの取得を目的とした試験を実施し、その試験結果について考察している。

2. 実験概要

エトリンガイトの生成と成長過程を把握する目的で、短時間高剛性吹付けコンクリートの圧縮強度試験、細孔径分布の測定、エトリンガイトの形態観察およびエトリンガイトの定量測定を実施した。

(1) 使用材料および配合

短時間高剛性吹付けコンクリートは、既往の報告³⁾と同様の特性を持つ材料を使用した。表-1に使用した材料を示す。表中のセメント（C）には、普通ポルトランドセメントを用いた。骨材には、近隣で入手可能な細骨材（S）と最大寸法13mmの粗骨材（G）を用いた。混和材には、エトリンガイトを生成する高強度混和材（Σ）と超急硬性セメント鉱物が主成分の初期高強度用の粉体急結材を用いた。また、練混ぜ後のコンクリートの流動性の確保を目的として高性能減水剤（SP）を用いている。なお、数10秒で凝結する特性を抑制して試験体を作製し易くする目的で遅延剤を添加した。

表-2にコンクリートの配合を示す。配合は水粉体比を28.5%とし、既往の報告と同様にスランプが20～25cmの範囲となるように高性能減水剤の添加量を決定した。遅延剤の添加量は同表には示していないがセメント量の5.0%相当を添加した。

(2) 試験体の作製および養生方法

試験体の作製は、以下の手順で行った。

- G + S + (C + Σ + 遅延材) + Wをホバートミキサーへ4リットル投入
- 中速（140回転／min）で4分間練混ぜ
- 急結材を投入し、高速（285回転／min）

表-1 使用材料

材 料	詳 細
セメント (C)	普通ポルトランドセメント、密度：3.15g/cm ³
細骨材 (S)	山砂、密度：2.61g/cm ³ 、粗粒率：2.62
粗骨材 (G)	碎石、密度：2.61g/cm ³ 、粗粒率：6.75 最大寸法：13mm
高強度混和材 (Σ)	エトリンガイト系混和材、密度：2.53g/cm ³
粉体急結材	超急硬性セメント鉱物、密度：2.80g/cm ³
高性能減水剤 (SP)	ポリエチレングリコール系
遅延剤	有機酸系（試験体作製を容易にするため）

表-2 コンクリートの配合

W/(C+Σ) (%)	単 位 量 (kg/m ³)						急結材 C×%
	W	C	Σ	S	G	SP	
28.5	185	550	99.5	941	637	22	12

で20秒間練混ぜ

- φ 50 × 100mmの型枠に詰めて、室温20℃、湿度60%で封緘養生

(3) 試験方法

a) 圧縮強度試験

圧縮強度試験を材齢3, 6時間, 1, 3および7日で実施した。また、荷重は、コンクリートの圧縮強度試験方法（JIS A1108：2006）に準じた荷重制御で行った。試験体数は、1水準当たり3本とした。

b) 細孔径分布の測定

エトリンガイトの生成状況を細孔径分布の変化から推定するため、水銀圧入式ポロシメータを用いて、細孔径分布を材齢3, 6時間, 1, 2, 3, 4, 5, 6および7日で測定した。

試験体（φ 50 × 100mm）を粗砕し、ふるい寸法2.5mm以上5.0mm以下のモルタル部分を採取後、直ちにアセトンに30分浸漬して水和反応を停止させた。その後、48時間以上真空デシケータで乾燥させてから測定試料とした。なお、試験回数は、1水準当たり2回とした。

c) エトリンガイトの形態観察

エトリンガイトの生成状況を確認するため、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用し、エトリンガイトの形態観察を材齢3, 6時間, 1, 2, 3, 4, 5, 6および7日で測定した。

試験体（φ 50 × 100mm）の中心部分をコンクリートカッターで切断して約10 × 10 × 10mmとした後、直ちにアセトンに30分浸漬して水和反応を停止させた。その後、48時間以上真空デシケータで乾燥させて試料とした。なお、観察面はエトリンガイトの生成状況を観察しやすいように割裂して粗面とした。

d) エトリンガイトの定量測定

各材齢でエトリンガイトの生成量を定量的に評価するため、示差熱-熱重量同時測定（TG-DTA）を材齢3, 6時間, 1, 2, 3, 4, 5, 6および7日で実施した。

試験体（φ 50 × 100mm）の中心付近をコンクリートカッターで厚さ約10mmに切断した後、ハンマーで5mm程度の大きさに砕き、直ちにアセトンに30

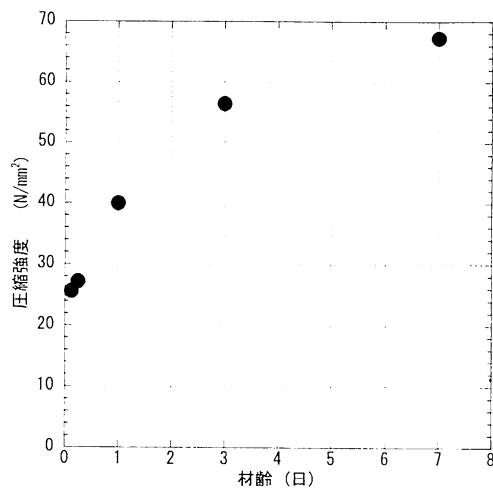


図-1 材齢と圧縮強度の関係

分浸漬して水和反応を停止させた。その後、48 時間以上真空デシケータで乾燥後、振動ミルで 10 秒間粉碎して試料とした。なお、昇温速度は 20℃/min, 最高温度は 300℃とした。

3. 実験結果および考察

(1) 圧縮強度の発現特性

図-1 に短時間高剛性吹付けコンクリートの材齢 3 時間から 7 日までの材齢と圧縮強度の関係を示す。

図-1 より、今回作製した試験体の圧縮強度は、材齢 3 日まで急激に増加するが、その後、強度の増加は小さいことが分かる。なお、既往の報告の圧縮強度³⁾と比較するとほぼ同様の傾向を示していることから、コンクリートの凝結を抑制して試験体を作製しやすくする目的で使用した遅延材は、強度発現特性に及ぼす影響が小さいと考えられる。

(2) 細孔径分布

図-2(a)～図-2(f) に短時間高剛性吹付けコンクリートの材齢 3, 6 時間, 1, 2, 3 および 7 日における細孔径分布測定結果をそれぞれ示す。

材齢 3 時間と 6 時間の図-2(a) および (b) より、細孔直径 0.1 ～ 0.2 μm の間に大きなピークが認められる。その後、材齢 2 日までの間に、そのピーク値は半分程度に減少した。さらに、材齢 3 日以降では、約 1/5 まで減少した。

この結果は、セメントに無水石膏を混和してエトリンガイトを生成させると、細孔直径が 0.075 ～

0.75 μm の空隙(本報告では“毛細管空隙”と称する)が著しく減少するという報告⁹⁾と整合している。

以上より、本試験においてもエトリンガイトが生成することにより、毛細管空隙が減少したものと考えられる。また、その生成は材齢 3 日程度までと考えられる。

(3) 細孔径分布と圧縮強度の関係

図-3 に短時間高剛性吹付けコンクリートの各材齢における全細孔量の変化を、図-4 に毛細管空隙と圧縮強度の関係をそれぞれ示す。

図-3 より、材齢 3 時間および 6 時間では全細孔量が 0.07cm³/g 以上あるが、材齢 1 日以降急激に減少していることが分かる。

一般的に、コンクリート中の全細孔量と圧縮強度の間には負の関係があることが知られている¹⁰⁾。図-4 に示すとおり、材齢 3 日まで毛細管空隙と圧縮強度の間に、負の関係が同様に認められることから、エトリンガイトが成長して毛細管空隙を減少させ、圧縮強度の発現に寄与していると考えられる。なお、材齢 3 日以降には、細孔量と圧縮強度の間に負の関係が認められない。これは急結材と高強度混和材の反応が収束し、エトリンガイトの生成以外のセメントの水和反応が活発化するためと考えられる。

(4) SEM によるエトリンガイトの形態観察

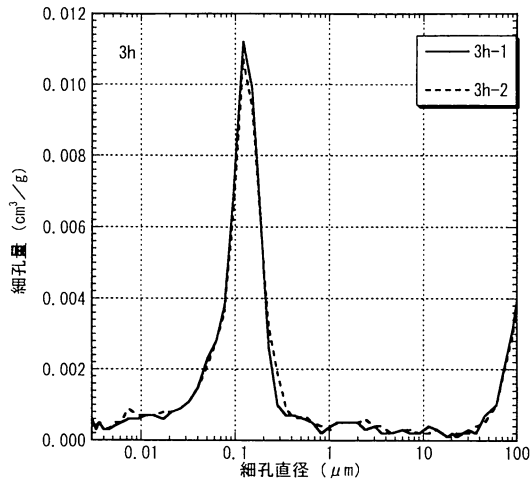
写真-1～写真-5 に短時間高剛性吹付けコンクリートの材齢 3, 6 時間, 1, 2 および 7 日における細孔直径 100 μm 程度の空隙を 300 ～ 3000 倍に拡大したものをそれぞれ示す。

写真-1～写真-5 に示すとおり、空隙内の針状結晶であるエトリンガイトが観察できる。また、写真-3(b) に示すとおり、材齢が進行するとともにエトリンガイトの針状結晶同士が絡み合いながら増加し、緻密化している。これより、毛細管空隙内でもエトリンガイトの緻密化が進行し、短時間高剛性吹付けコンクリートの初期材齢時における圧縮強度の発現に大きく影響しているものと考えられる。

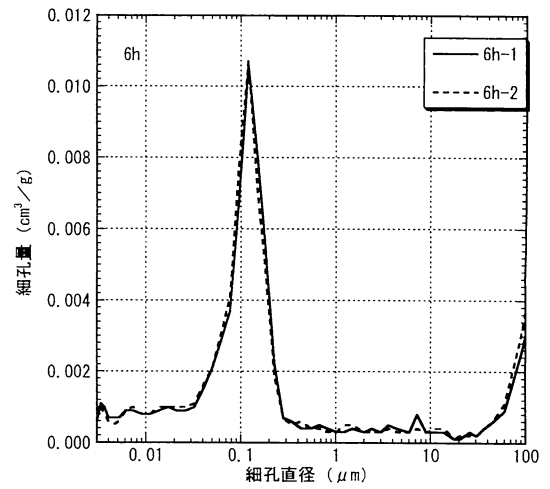
(5) エトリンガイトの定量測定

図-5 に短時間高剛性吹付けコンクリートの各材齢における示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) 結果を示す。図中の TG は、加熱による試料の重量変化を表し、DTA は、安定な標準試料とともに試料を一定速度で加熱し、両者の温度差の変化を測定して物質のエネルギーの出入りを検出したものである。

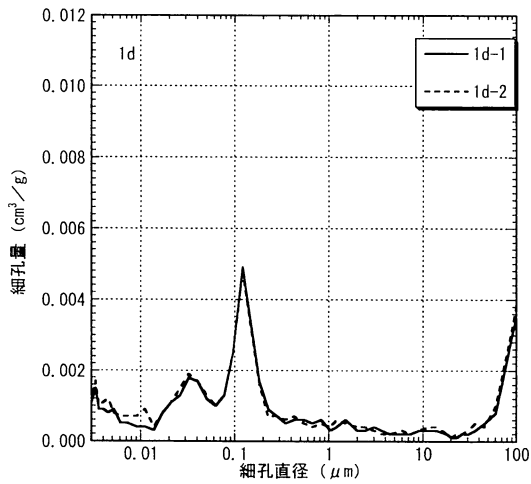
エトリンガイトの化学式は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot$



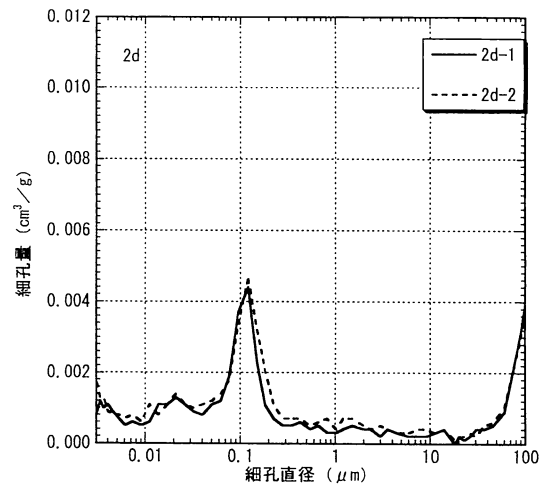
(a) 材齢 3 時間



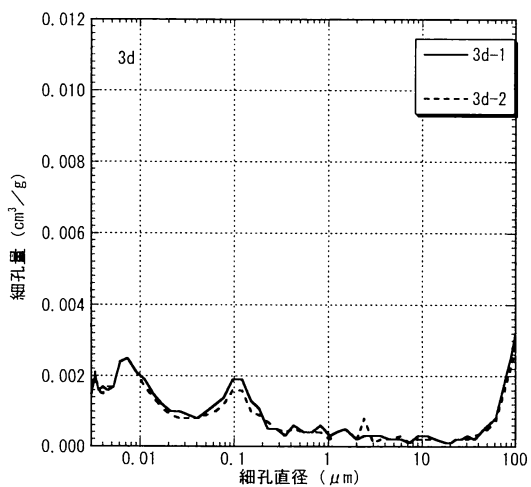
(b) 材齢 6 時間



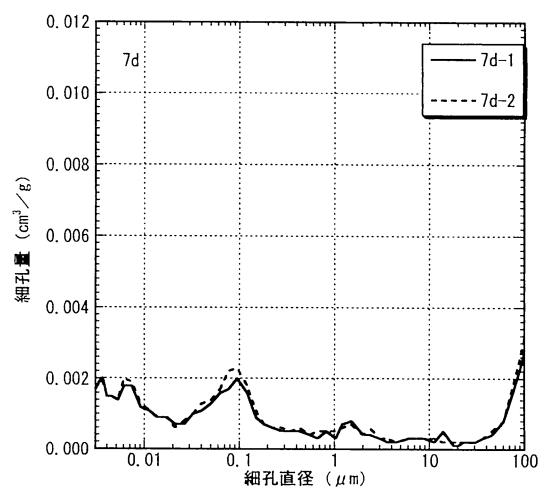
(c) 材齢 1 日



(d) 材齢 2 日



(e) 材齢 3 日



(f) 材齢 7 日

図-2 各材齢時の細孔直径と細孔量の関係

32H₂O であり、質量の約 46%が水分子であるため、加熱により分解しやすい。特に 32 である水分子のうち、26 分子は 100℃以下の加熱でも可逆的に脱水すると言われている¹¹⁾。図-5 中の DTA の曲線にも 100℃付近に吸熱ピークが認められることより、短時間高剛性吹付けコンクリート中にも初期材齢時よりエトリンガイトが存在していることが確認できる。

表-3 に、70 ～ 112℃までの水分子の減量率から求めたエトリンガイトの換算値を示す。なお、試料の水和停止に真空デシケータを使用すると、エトリンガイトの結晶水 32H₂O が 15.5H₂O になると言われている¹²⁾ ため、エトリンガイトの換算には、15.5H₂O を用いた。

表-3 より、エトリンガイトの生成は、材齢 4 日程度で終了していると推測された。

エトリンガイトの生成期間は、細孔径分布の測定結果では材齢 3 日程度までであり、TG-DTA の結果では材齢 4 日程度となり、計測方法により違いが生じている。これは、TG-DTA の試験では、エトリンガイトに換算する際、各材齢でのエトリンガイト以外のセメント水和物中の結合水を考慮していないためと考えられる。

以上のことより、エトリンガイトの定量分析においては、エトリンガイト以外のセメント水和物中の結合水の影響を考慮し、測定範囲や測定方法を見直す必要があるものと考えられる。

4. まとめ

短時間高剛性吹付けコンクリートの初期材齢時の強度発現の特性を支配すると想定されるエトリンガイトの生成と成長過程に着目した。この生成と生長過程を把握する目的で、圧縮強度試験、細孔径分布の測定、SEM によるエトリンガイトの形態観察および TG-DTA によるエトリンガイトの定量測定を実施した。本試験で得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 圧縮強度試験より、今回用いた短時間高剛性吹付けコンクリートの強度発現特性は遅延剤を加えていないこれまでの配合のものと同じ特性であることが確認できた。
- (2) 細孔径分布の測定より、エトリンガイトが生成することにより、短時間高剛性吹付けコンクリート中の毛細管空隙は減少したものと考えられる。また、その生成は材齢 3 日程度までで終了することが明らかになった。

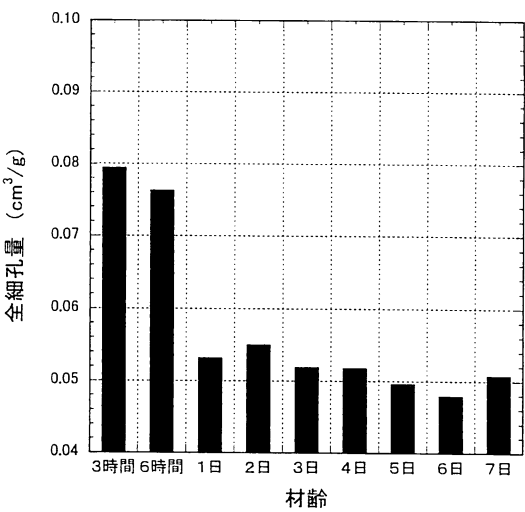


図-3 材齢と全細孔量との関係

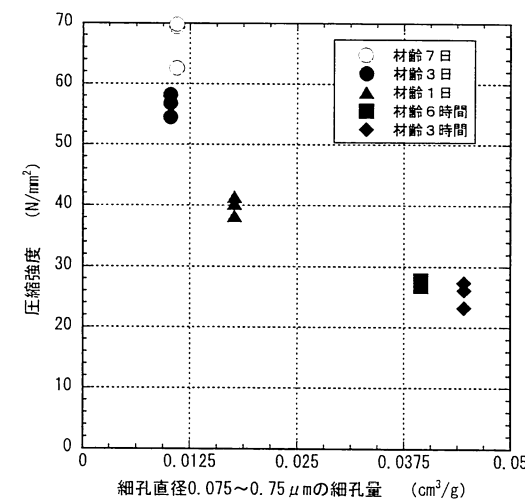


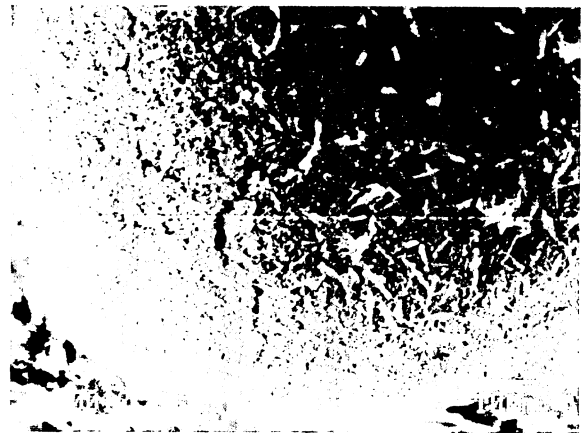
図-4 毛細管空隙と圧縮強度との関係

表-3 エトリンガイトの定量分析結果

材 齢	水分子減量率 (%)	エトリンガイト換算値 (%)
3 時間	1.74	5.97
6 時間	1.53	5.25
1 日	2.42	8.30
2 日	2.37	8.13
3 日	2.54	8.71
4 日	2.60	8.92
5 日	2.20	7.55
6 日	2.23	7.65
7 日	1.89	6.48



(a) 300 倍

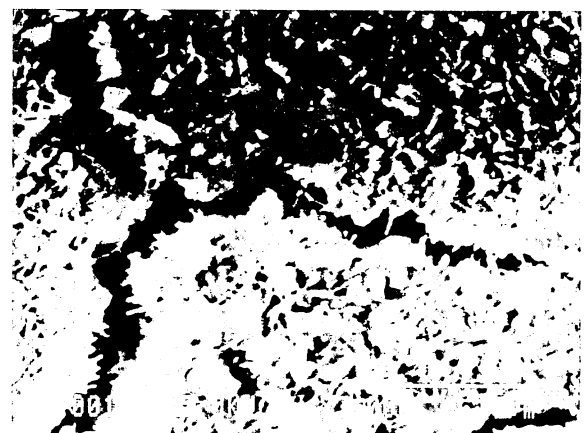


(b) 1000 倍

写真-1 材齢 3 時間のエトリンガイトの形態



(a) 300 倍

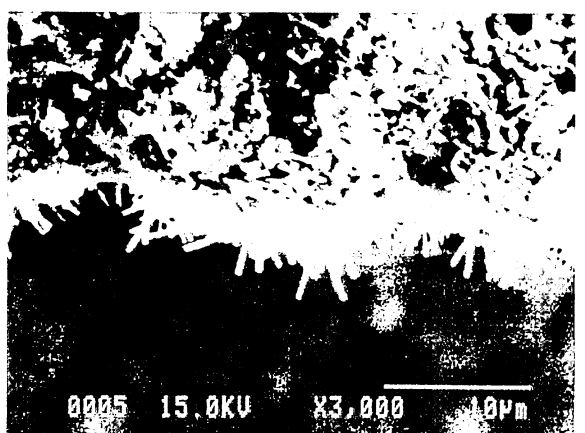


(b) 3000 倍

写真-2 材齢 6 時間のエトリンガイトの形態

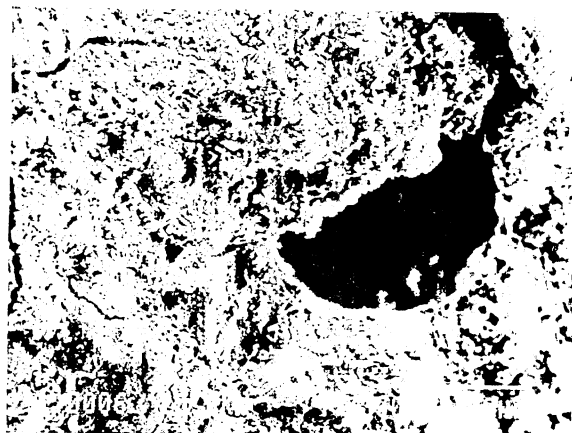


(a) 300 倍

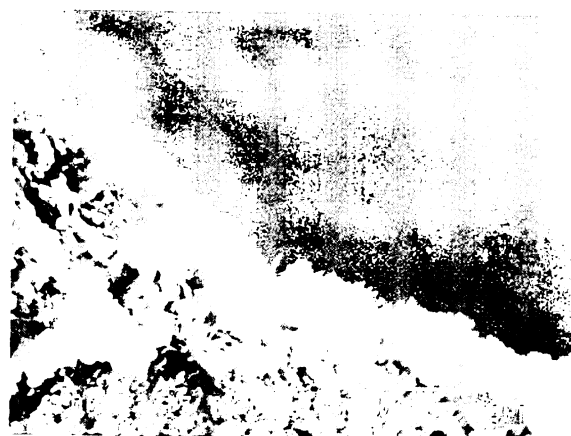


(b) 3000 倍

写真-3 材齢 1 日のエトリンガイトの形態



(a) 300 倍

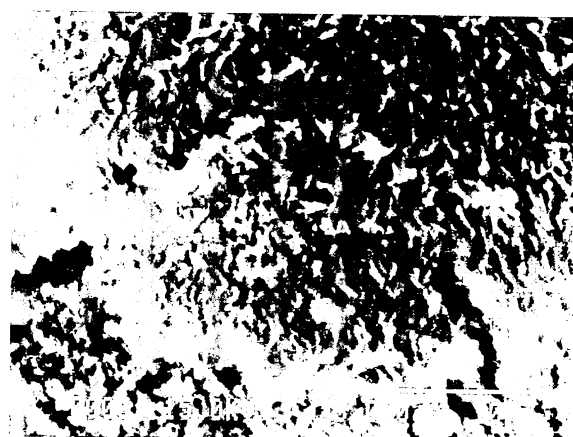


(b) 3000 倍

写真-4 材齢2日のエトリンガイトの形態



(a) 300 倍



(b) 3000 倍

写真-5 材齢7日のエトリンガイトの形態

- (3) 同様に、材齢3日まで毛細管空隙と圧縮強度に負の関係が認められることから、エトリンガイトが成長し、毛細管空隙を減少させ、短時間高剛性吹付けコンクリートの圧縮強度の発現に大きく影響していることが明らかになった。
- (4) SEMにより針状の結晶であるエトリンガイトの形態が観察できた。また、材齢が経過すると針状結晶同士が絡み合いながら増加し、緻密化しているのが観察された。このことより、毛細管空隙内でエトリンガイトの緻密化が進行し、短時間高剛性吹付けコンクリートの初期材齢時における圧縮強度の発現に大きく影響しているものと考えられる。
- (5) DTA 曲線の 100℃付近に吸熱ピークが認められたことより、初期材齢時より、短時間高剛性吹

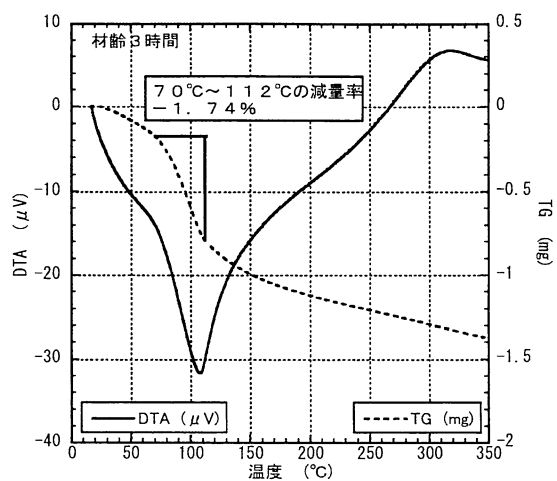
付けコンクリート中には、エトリンガイトが存在していることが確認できた。

- (6) TG-DTA 試験結果から、エトリンガイトの生成は材齢4日程度で終了することが分かった。

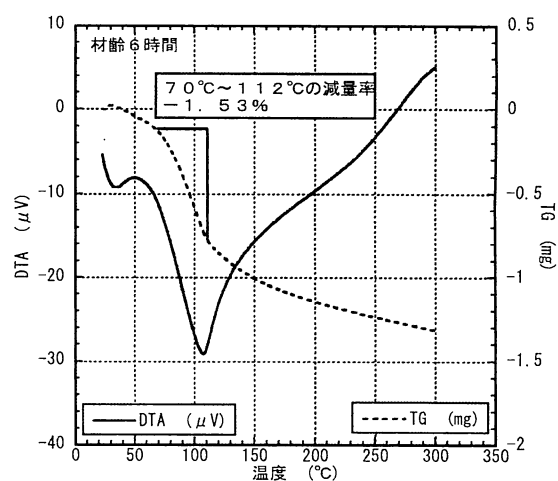
謝辞：今回の試験実施に当たり、電気化学工業の入内島克明氏、岩崎昌浩氏には貴重な意見並びに、試験体作製方法についてご指導頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

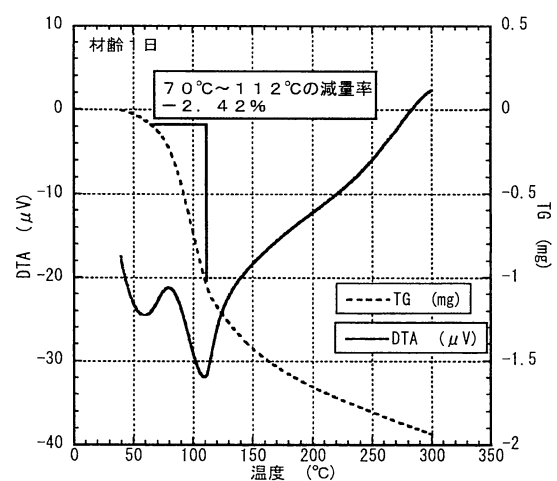
- 1) 中谷篤史, 高橋圭一, 熊坂博夫, 岩崎昌浩, 寺島勲: 若材齢時に載荷を受けた吹付けコンクリートの力学特性について, 第17回トンネル工学論文集, 第17巻, pp. 21-30, 2007.



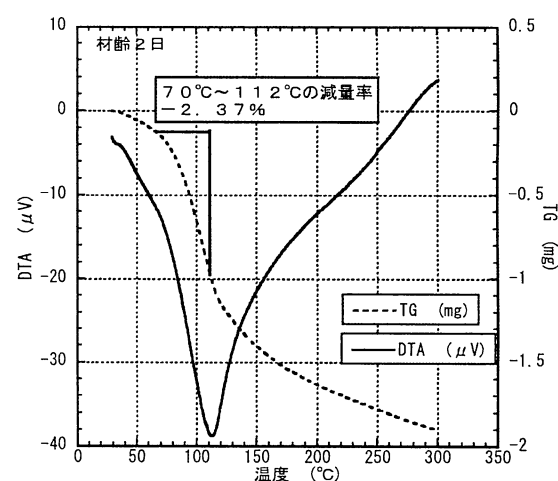
a) 材齢 3 時間



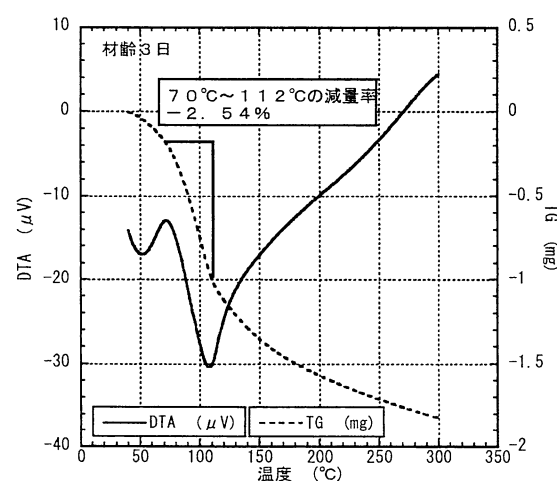
b) 材齢 6 時間



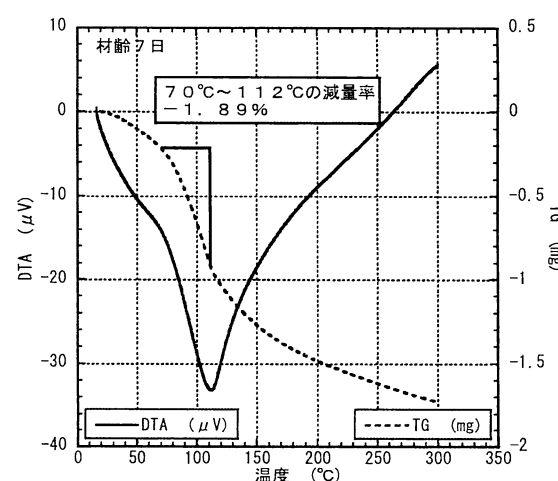
c) 材齢 1 日



d) 材齢 2 日



e) 材齢 3 日



f) 材齢 7 日

図-5 各材齢時の温度と示差熱-熱重量との関係

- 2) コンクリート混和材料ハンドブック, (社) 日本材料学会, pp. 381
- 3) 栗田守朗, 石田積, 岩崎昌浩, 藤野晃: 短時間高強度吹付けコンクリートの基礎的性状, コンクリート工学年次論文集, vol. 28, No. 1, pp. 1337-1342, 2006.
- 4) 石井卓, 熊坂博夫, 栗田守朗, 石田積, 岩崎昌浩: 材齢 3 時間で 18kN/mm² の剛性を発揮する吹付けコンクリート, 土木学会第 61 回年次学術講演会, CS05-037, pp. 279-280, 2006.
- 5) 中谷篤史, 高橋圭一, 熊坂博夫, 石田積, 岩崎昌浩: 小型載荷試験装置を用いた吹付けコンクリートの若材齢における応力～ひずみ特性に関する検討, トンネル工学報告集, 第 15 巻, pp. 23-27, 2005.
- 6) 久湊豊, 登坂敏雄, 石井卓, 石田積: 短時間高剛性吹付けコンクリートの施工試験ー北陸新幹線 第 2 魚津トンネルー, トンネルと地下, 第 38 巻 12 号, pp. 7-13, 2007.
- 7) 中谷篤史, 熊坂博夫, 高橋圭一, 石井卓, 岩崎昌浩, 寺島勲: 短時間に高い剛性が得られる吹付けコンクリートの応力～ひずみ特性に関する検討, 土木学会第 62 回年次学術講演会, VI-153, pp. 305-306, 2007.
- 8) 中谷篤史, 熊坂博夫, 高橋圭一, 石井卓, 岩崎昌浩, 寺島勲: 地層処分坑道と同規模の断面における短時間高剛性吹付けコンクリートの吹付け施工試験, 土木学会第 63 回年次学術講演会, CS05-31, pp. 229-230, 2008.
- 9) 松永嘉久, 渡辺芳春, 中川晃次, 坂井悦郎: エトリンガイト系混和材料の作用と多孔性制御, 石膏と石灰, No. 240, pp. 324-330, 1992.
- 10) 佐藤誠, 米田正彦, 秋山充良, 鈴木基行: 早強性混和材を使用したコンクリートの強度発現メカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp. 267-272, 2002.
- 11) 後藤誠史, 大門正機: エトリンガイト, コンクリート技術者のためのセメント化学雑論, セメント協会, pp. 55-60, 1985.
- 12) 笠井芳夫, 池田尚治編: コンクリートの試験方法 (下), 技術書院, pp. 10-14, 1993.

A REVIEW OF STRENGTH DEVELOPMENT MECHANISM OF ULTRA-EARLY-HIGH-STIFFNESS SHOTCRETE

Keichi Takahashi, Atsushi Nakaya, Hiroo Kumasaka,

Morio Kurita and Takashi Ishii

This study focused on ettringite, which determines the characteristics of early-age strength development and restoration of ultra-early-high-stiffness shotcrete. Tests were conducted to collect data on the process of generation and growth of ettringite. As a result, the generation of ettringite at an early age was confirmed by monitoring with a scanning electron microscope. It was also found that the total number of pores decreased drastically at an age of six to 24 hours and that ettringite was generated and grew considerably. The measurement of pore size distribution shows that the reduction of pore sizes around 0.1 μ m nearly ceased at an age of three days. Then, the reaction of high-strength admixtures nearly ended at an age of three days. Thus, it was found that behavioral evaluation up to an age of three days after shotcreting is especially important in stability evaluation and support design during tunnel excavation.