

論文 高温度履歴を受けた低水結合材比シリカフューム混和セメントの強度および水和反応特性

三谷 裕二^{*1}・番地 成朋^{*1}・谷村 充^{*2}・丸山 一平^{*3}

要旨：中庸熱ポルトランドセメントにシリカフュームを内割りで 7.5～17.5%混和した水結合材比 13～20%のセメントペーストを用い、材齢初期に高温度履歴を受けた場合の強度発現性と硬化体の空隙構造や結合材の水和反応との関係について検討した。その結果、若材齢の圧縮強度はシリカフューム置換率が大きいほど高く、材齢 7 日程度で圧縮強度がほぼ最大値に達すること、強度発現プロセスと空隙量、シリカフューム反応率の挙動に高い相関性があること、材齢 1～2 日以降においてシリカフュームのポゾラン反応が卓越し、水酸化カルシウムが消費されること、などが明らかとなった。

キーワード：超高強度コンクリート、シリカフューム、強度特性、空隙構造、水和反応特性、温度依存性

1. はじめに

構造物のさらなる高層化および長スパン化等への要求が高まる中、コンクリートの高強度化技術は飛躍的に進歩し、最近では設計基準強度 150N/mm²の超高強度コンクリートが実用化されている^{1), 2)}。

超高強度コンクリートでは、長期強度および流動性を確保するために、ベースセメントに低発熱型のセメントを用い、水結合材比が 20%以下の領域になるとシリカフュームを混和して用いることが多い。その一方で、単位結合材量が多く、部材内部は水和熱による高温度履歴を受けするため、この種のコンクリートの構造体強度を適切に評価・確保する上では、材齢初期に高温度履歴を受けた場合の強度発現メカニズムを明確にすることが重要であるが、現状では不明な点が多い。

著者らはこれまでに、中庸熱ポルトランドセメントにシリカフュームを混和した水結合材比 16.5%、シリカフューム置換率 7.5～17.5%のセメントペーストを対象に、高温度履歴下における若材齢（材齢 7 日まで）の強度特性と空隙構造および水酸化カルシウム量との関連性について実験的に把握した³⁾。

本研究では、既往の研究からのデータ拡充を図り、セメントペーストを用いたより広い範囲の水結合材比（13～20%）について、材齢 91 日までの圧縮強度、空隙量、シリカフューム反応率、および水酸化カルシウム量を実験的に把握し、材齢初期に高温度履歴を受けた場合の長期材齢までの強度発現性について、空隙構造の変化やセメントおよびシリカフュームの水和反応進行の観点から検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配（調）合

表 - 1、表 - 2 に使用材料およびセメントペーストの配（調）合の水準を示す。セメントには中庸熱ポルトランドセメントを、シリカフュームには一般に用いられているものより比表面積の小さいものを用いた。また、混和剤は超高強度コンクリート用のポリカルボン酸系高性能減水剤を用いた。

セメントペーストの水結合材比（W/B）は 13、16.5、20%の 3 水準とし、セメントに対するシリカフュームの置換率（質量比）は W/B=13、20%の場合が 12.5、17.5%の 2 水準、W/B=16.5%の場合が 7.5、12.5、17.5%の 3 水準とした。なお、混和剤の添加量はセメントペーストのフローが 250±20mm になるように調整した。

2.2 養生条件および作製供試体

図 - 1 に設定した養生温度パターンを示す。W/B=13%には最高温度 80（80 履歴）、W/B=16.5%には最高温度 70（70 履歴）および 45（45 履歴）、W/B=20%には最高温度 70 の温度履歴をそれぞれ設定した。また、

表 - 1 使用材料

材料	物理的特性など
セメント	中庸熱ポルトランドセメント 密度：3.23g/cm ³ 、ブレン比表面積：3320cm ² /g
シリカフューム	密度：2.34g/cm ³ 、BET 比表面積：10.1m ² /g
混和剤	ポリカルボン酸系高性能減水剤

表 - 2 配（調）合の水準

		水結合材比（W/B）		
		13%	16.5%	20%
シリカフューム 置換率	7.5%	-		-
	12.5%			
	17.5%			
養生条件		80 履歴, 20 養生	70 履歴, 45 履歴, 20 養生	70 履歴, 20 養生

*1 太平洋セメント（株） 中央研究所 工修（正会員）

*2 太平洋セメント（株） 中央研究所 博士(工学)（正会員）

*3 名古屋大学 環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博士(工学)（正会員）

全ての W/B について 20 一定の養生も設けた。

2.3 作製供試体

セメントペーストは 20 の恒温室内で練り混ぜ、強度試験用および空隙測定・水和解析用として、 $5 \times 10\text{cm}$ (金属製軽量型枠)および 70ml(ポリプロピレン製容器)の供試体作製し、密閉した後に所定の条件下で養生した。なお、供試体は試験材齢まで密閉した状態を保持した。

2.4 試験方法

(1) 圧縮強度

圧縮強度試験は土木学会規準「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法 (JSCE-G505-1999)」⁴⁾に準拠し、同時に静弾性係数を測定した。試験材齢は 1, 2 (W/B=16.5%のみ), 3, 7, 28, 91 日とした。

(2) 空隙構造

供試体を約 5mm 角に切断し、アセトンに浸漬して真空アスピレータを用いての水和停止処理を 2 回行った後、D-乾燥した試料を用いた。空隙構造は水銀圧入式ポロシメータを用いて測定し、試験材齢は 1, 2, 3, 7, 28, 91 日とした。

(3) シリカフューム反応率

3mm ふるいを全通するまで粗砕したものを上述 (2) 空隙構造用試料と同様の水和停止処理をした後、ディスクミルで微粉碎し、R.H.15%乾燥した試料を用いた。シリカフューム反応率は、既往の文献⁵⁾を参考に、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法により不溶残分を測定し、測定結果からシリカフューム単体の不溶残分を補正して定量した。試験材齢は 0.5, 1, 1.25, 1.75, 2, 3, 7, 28, 91 日とした。

(4) 水酸化カルシウム量

上述 (3) シリカフューム反応率と同じ試料を用い、示差熱分析装置 (TG-DTA) により 450 付近の質量減量を測定⁶⁾し、その結果より水酸化カルシウム量を算出した。試験材齢は 0.5, 1, 1.25, 1.75, 2, 3, 7, 28, 91 日とした。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度および静弾性係数

図 - 2 にセメントペースト圧縮強度の経時変化を示す。いずれの W/B においても、20 養生下における材齢 1 日の圧縮強度はシリカフューム置換率が大きいほど低い傾向にあり、シリカフューム置換に伴うペースメント量の減少が起因していると推察される。一方、温度履歴 (45, 70, 80 履歴) 下では、シリカフュームの置換率が大きいほど、材齢 7 日以前の圧縮強度が高い傾向を示した。しかしながら、材齢 91 日の圧縮強度は、W/B および養生条件に拘らず、シリカフューム置換率の違い

による差がほとんどなかった。

次に、同一配 (調) 合の強度発現性について養生条件

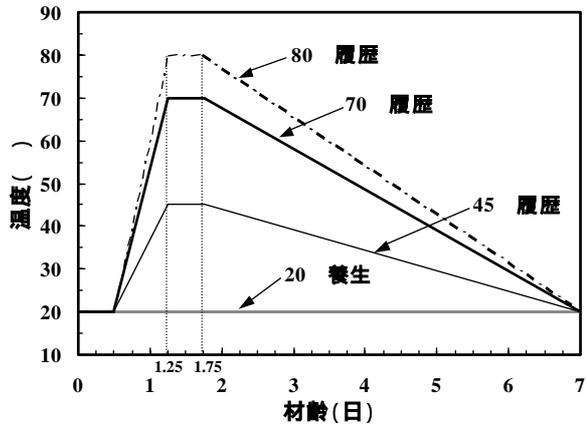


図 - 1 養生温度パターン

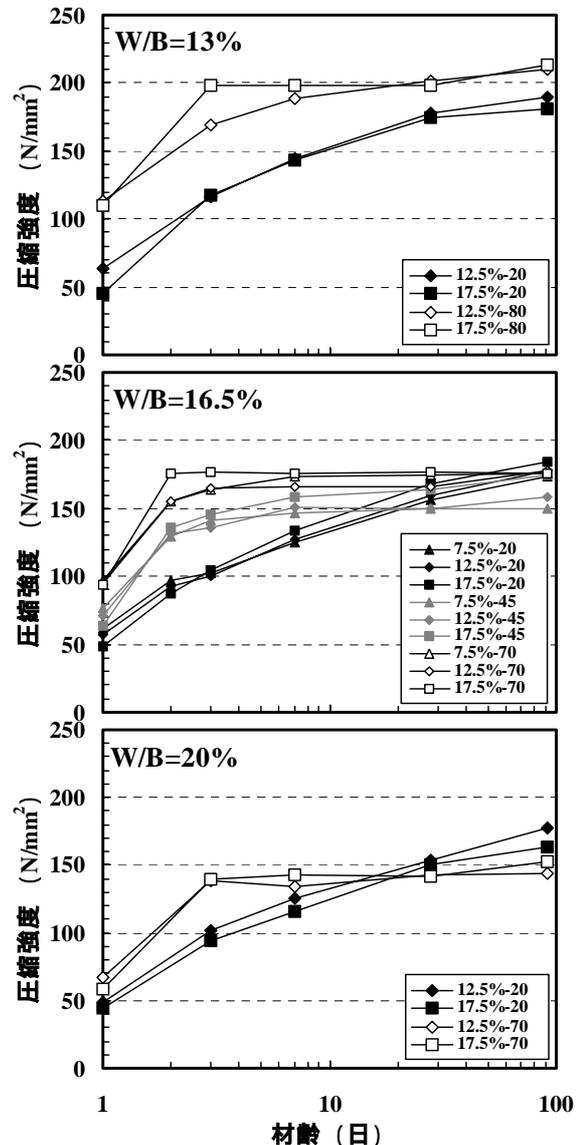


図 - 2 圧縮強度の経時変化

で比較すると、高温度履歴（70，80 履歴）を受けた場合の圧縮強度は材齢7日の時点でほぼ最大に達しているのに対し、20 養生下では材齢91日まで強度の増進が認められた。そのため、材齢7日の圧縮強度は、高温度履歴下の方が20 養生下よりW/B=13, 16.5, 20%でそれぞれ約35, 30, 15%高いものの、材齢の経過に伴って両者の差は小さくなり、W/B=20%では材齢28日、W/B=16.5%では材齢91日において、20 養生の圧縮強度が高温度履歴を受けた場合とほぼ同等になった。一方で、W/B=13%については、材齢91日においても高温度履歴下の圧縮強度が20 養生下より約15%高かった。既往の研究⁷⁾でも同様の結果が得られており、W/Bが小さいほど、高温度履歴が若材齢時の強度発現に及ぼす作用が大きく、20 下で養生した強度が、高温度履歴を受けた場合の強度を長期材齢においても下回る可能性が高くなると考えられる。

図-3に静弾性係数と圧縮強度の関係を示す。W/B, シリカフェーム置換率および養生条件に拘らず、静弾性係数は圧縮強度によりほぼ一義的に表現することができる。

3.2 空隙構造

図-4に各養生条件下における空隙量の経時変化を示す。20 養生の場合、空隙量が材齢91日まで徐々に減少する傾向があるのに対し、70, 80 履歴下では、材齢1~3日までに急激な総空隙量の減少、および5nm以

下の空隙量の増加が見られるものの、それ以降の材齢では空隙構造がほとんど変化しなかった。これは、高温度履歴を受けた場合の圧縮強度が材齢3~7日で最大値に達し、その後ほとんど増進が見られなかった結果と一致しており、水和反応がほぼ終了している可能性が示唆される。

また、高温度履歴を受けた場合のシリカフェーム置換率と空隙量の関係については、シリカフェーム置換率が大きいほど材齢3~7日の空隙量が少なく、長期材齢の空隙量は大きな差がない傾向があり、シリカフェーム置換率が

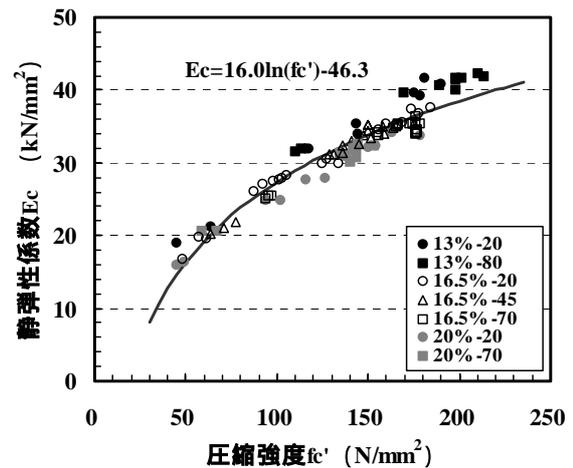


図-3 静弾性係数と圧縮強度の関係

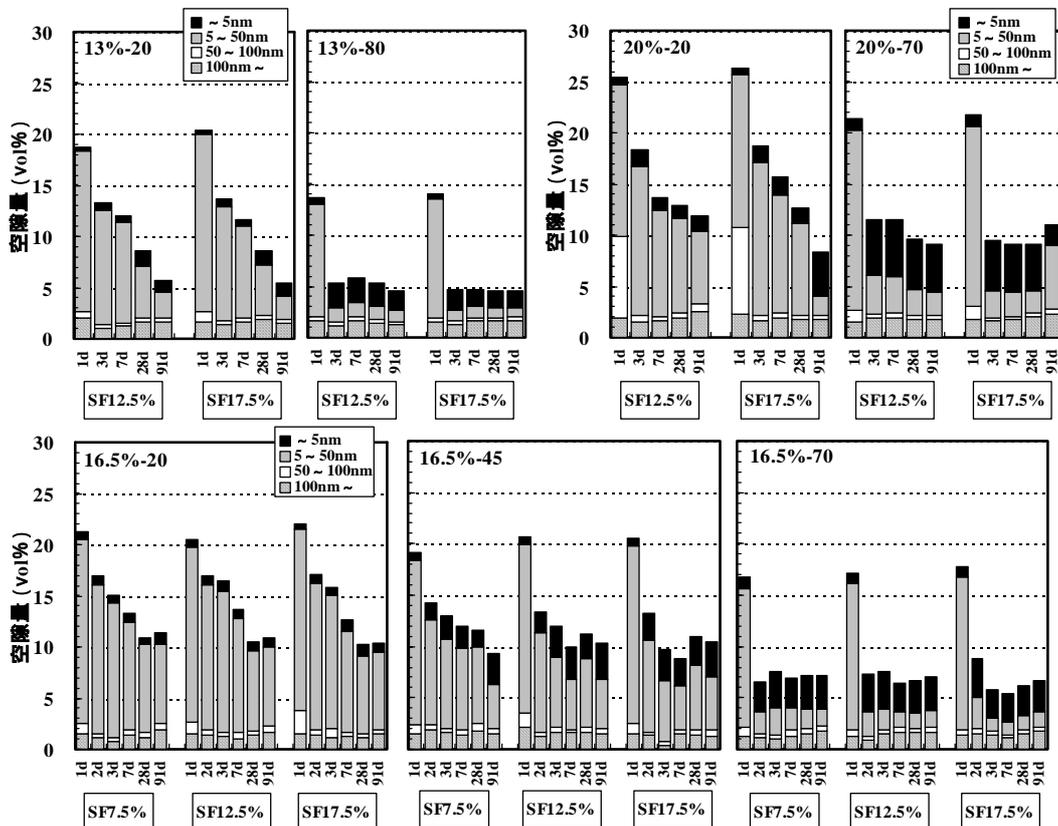


図-4 空隙量の経時変化

大きいほど若材齢の圧縮強度は高いものの、長期材齢の強度はほぼ同等であった結果と良く対応している。

図 - 5 に圧縮強度と空隙量の関係を示す。材齢 91 日までについて、水結合材比、シリカフューム置換率および養生条件に拘らず、圧縮強度の増加と空隙量の減少は概ね良く対応している。しかしながら、長期材齢の空隙量および空隙分布と圧縮強度の関係について、例えば W/B=16.5%の材齢 91 日圧縮強度は、70 履歴と 20 養生でほぼ同等であるものの、総空隙量は 70 履歴の方が少なく、20 養生では 5nm 以下の空隙が少ない傾向にある。既往の研究⁸⁾では、シリカフュームを混和すると、無混和の場合と比較して圧縮強度と空隙量の相関性が低くなるとの知見もあるため、圧縮強度と空隙構造の関係については、養生条件と生成される水和物の違いの観点を含め、今後より詳細に検討する必要がある。

3.3 シリカフューム反応率

図 - 6 にシリカフューム反応率の経時変化を示す。W/B に拘らず、材齢初期に高温履歴を受ける場合、材齢 3~7 日の時点でシリカフューム反応率がほぼ最大値に達し、その後はほとんど増加しなかった。これより、熱履歴を受けることでシリカフュームのポゾラン反応

が急速に進行し、そのことが上述した材齢初期における空隙構造の緻密化、ひいては圧縮強度の増大に影響しているものと考えられる。

一方、20 養生の場合、シリカフューム反応率は長期材齢まで緩やかに増加する傾向にあり、W/B=20%では材齢 91 日で高温養生の場合と同等以上となった。しか

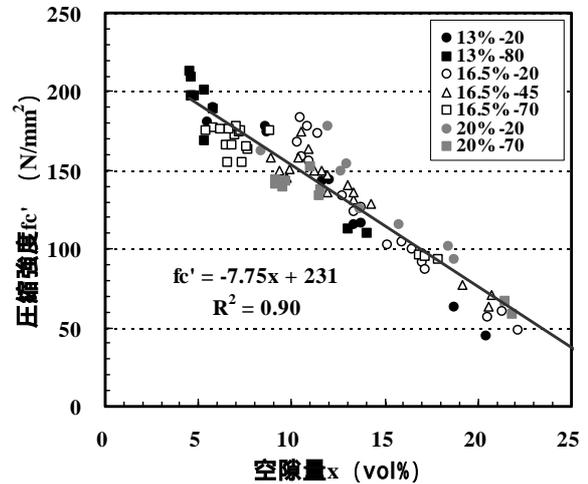


図 - 5 圧縮強度と空隙量の関係

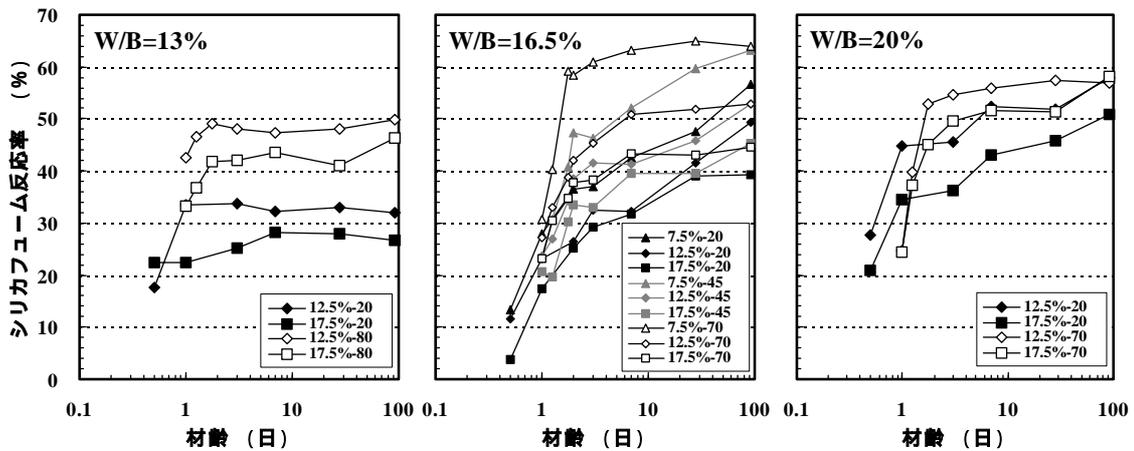


図 - 6 シリカフューム反応率の経時変化

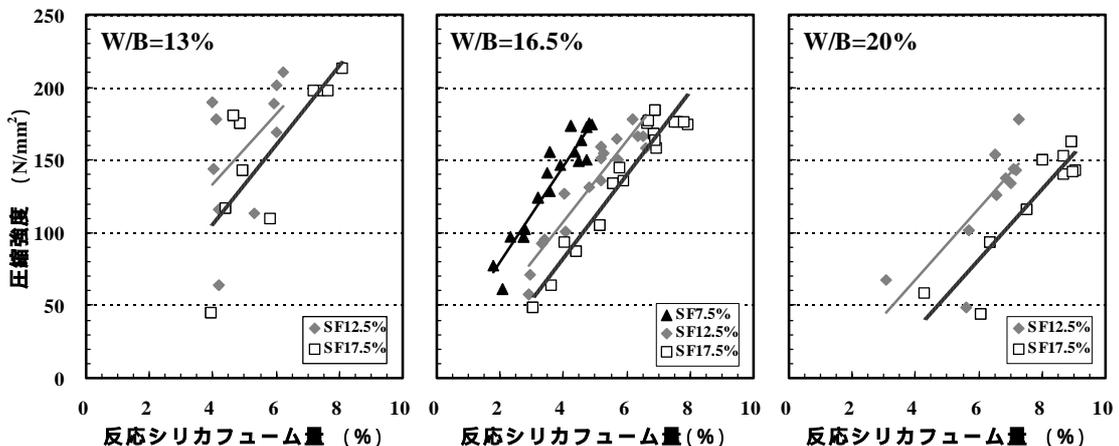


図 - 7 圧縮強度と反応シリカフューム量の関係

しながら、W/B=13%および16.5%では材齢91日でも高温履歴を受けた場合より反応率が低く、このことが、20養生の材齢91日圧縮強度が高温履歴を受けた場合と同等あるいは下回る結果となった一因と推察される。

図-7は圧縮強度と反応シリカフューム量(シリカフューム置換率×シリカフューム反応率)の関係を示したものである。同一配(調)合における両者の関係は、W/B=13%ではばらつきが見られるものの、16.5、20%では概ね良く対応しており、圧縮強度と反応シリカフューム量は、養生条件によらず比較的高い相関関係が得られた。

3.4 水酸化カルシウム量

図-8にセメントに対する水酸化カルシウム量(質量比)の経時変化を示す。20養生下では、いずれのW/Bにおいても、材齢7日まで水酸化カルシウム量が増加し、シリカフューム置換率による差はほとんどなかった。また、材齢7~91日までは徐々に減少し、減少量はシリカフューム置換率が大きいほど増大する傾向が見られた。これは材齢7日以降では、シリカフュームのポゾラン反応に伴う水酸化カルシウムの消費速度がセメントの水和による水酸化カルシウムの生成速度を上回り、特にシリカフュームの置換率が大きいほど、ポゾラン反応に消費される量が多くなるためと考えられる。

一方、材齢初期に高温履歴を受けた場合には、シリカフューム置換率に拘らず、材齢1~2日程度から水酸化カルシウム量が減少しており、高温条件下ではセメントの水和反応とシリカフュームのポゾラン反応の双方が促進されるものの、ポゾラン反応に伴う水酸化カルシウムの消費速度が卓越したためと推察できる。また、水酸化カルシウム量は材齢1~2日から減少し始めるもの

の、材齢3~7日以降はほとんど変化しなかった。これは、上述の高温履歴を受けた場合のシリカフューム反応率が材齢3日程度までに急激に進み、その後は材齢91日までは微増となる挙動と良く対応している。図-9はセメントに対する水酸化カルシウム量とシリカフューム反応量の関係を示したものである。温度履歴(45, 70, 80)下における水酸化カルシウムが減少する過程を見ると、シリカフューム置換率によらず、シリカフュームのポゾラン反応とそれに伴う水酸化カルシウムの消費には高い相関関係が認められた。なお、20養生下についてはより長期材齢のデータを収集し、上述と同様の関係を評価する予定である。

4. まとめ

中庸熟ポルトランドセメントにシリカフュームを内割りで7.5~17.5%置換した水結合材比13~20%のセメントペーストについて、材齢初期に高温履歴を受けた場合の強度特性、空隙構造および水和反応特性について検討した。本研究より得られた知見を以下に示す。

- (1) シリカフュームの置換率が大きいほど、高温履歴下における若材齢の圧縮強度は高くなり、シリカフューム反応率および空隙構造の緻密化の状況と良く対応していた。
- (2) 高温履歴下の圧縮強度は、材齢7日程度でほぼ最大値に達しており、それとほぼ同時期において、空隙構造、シリカフューム反応率、水酸化カルシウム量の変化も小さくなる。
- (3) 静弾性係数は、水結合材比、シリカフューム置換率、および養生条件に拘らず、圧縮強度との関係で一義的に表すことができる。
- (4) 圧縮強度と空隙量には概ね良い相関性がある。

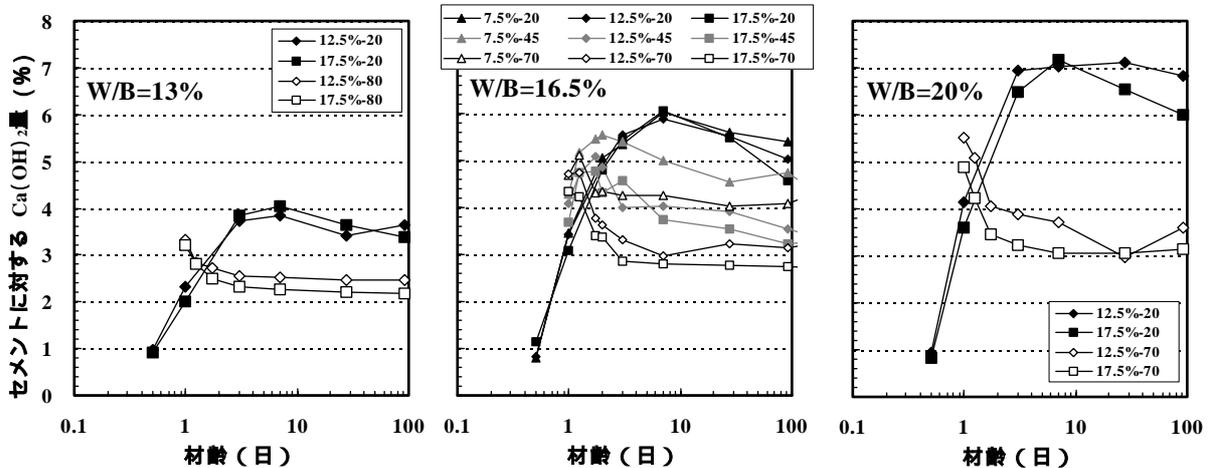


図-8 水酸化カルシウム量の経時変化

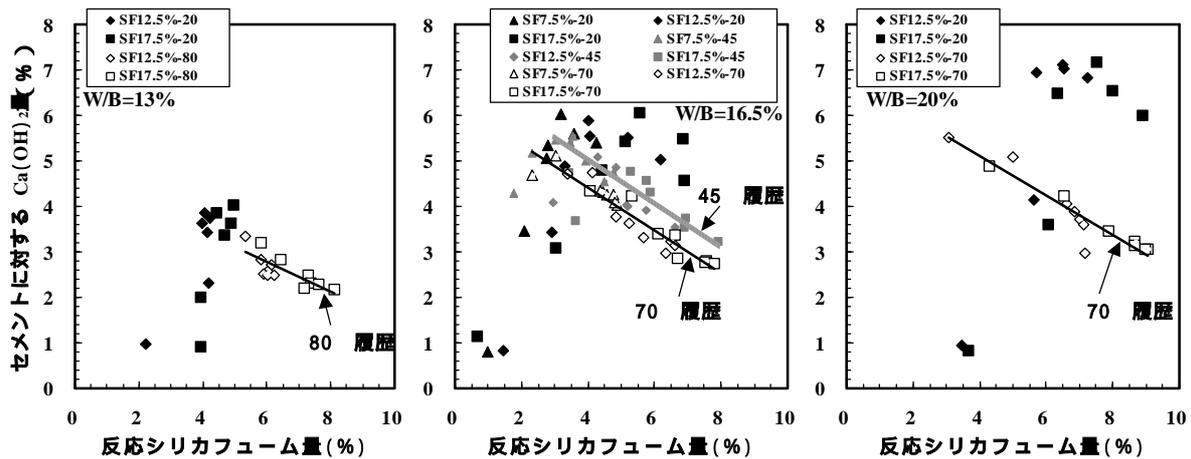


図 - 9 水酸化カルシウム量と反応シリカフューム量の関係

- (5) 圧縮強度と反応シリカフューム量（置換率×反応率）には、養生条件に拘らず、水結合材比・シリカフューム置換率ごとに概ね直線的な関係がある。
- (6) 材齢初期に高温履歴を受けた場合、材齢1～2日程度までは、セメントの水和促進に伴って水酸化カルシウム量が増加するものの、それ以降はシリカフュームのポゾラン反応が卓越し、水酸化カルシウムが消費されていく。また、材齢1～2日から水酸化カルシウム量は減少し始めるが、材齢7日以降はほとんど変化しない。
- (7) 水酸化カルシウム量と反応シリカフューム量には良い相関性が認められた。

これまでに筆者らは、セメントの水和反応モデルを構築し、それに基づくコンクリート強度予測式を提案している⁹⁾。本実験より得られた結果は、当モデルを低水結合材領域やシリカフュームを用いたコンクリートへ拡張する上での基礎データに資する予定である。

謝辞：本研究は平成19-20年度国土交通省住宅局「住宅・建築関連先端技術開発助成事業」の一環として実施したことを付記する。

参考文献

1) 陣内浩，黒岩秀介，寺内利恵子，阿部剛士：設計基準強度 150N/mm²の低収縮型超高強度コンクリートの製造と施工，セメント・コンクリート No.723，pp.18-24，2007.3

2) 三井建郎，小島正朗，高尾全，佐藤敏之：設計基準強度 150N/mm² 超高強度コンクリートによる超高層集合住宅の施工，セメント・コンクリート No.723，pp.25-31，2007.3

3) 松本健一，丸山一平，谷村充：低水結合材比におけるシリカフューム混入セメント硬化体の若材齢時力学特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.2，pp.103-108，2008.7

4) 土木学会，コンクリート標準示方書（規準編），pp.442-443，1999.11

5) 浅賀喜与志，大沢栄也，上西義介，太田京一郎，大門正機：セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量，窯業協会誌 90，pp.397-400，1982

6) 日本コンクリート工学協会，コンクリートの試験・分析マニュアル，pp.80-81，2000.5

7) 小泉信一，大島正記，菅俣匠：Fc150N/mm²級の強度発現性に及ぼす養生条件の影響に関する一考察

8) 大池武，中根淳，喜田大三，斉藤裕司：シリカフューム混入セメントペーストの高温履歴による強度発現特性と微細構造に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.12，No.1，pp.237-240，1990

9) 丸山一平，野口貴文，松下哲郎：水和反応モデルにもとづく養生条件のコンクリート強度への影響に関する解析的検討，第61回セメント技術大会講演要旨，pp.78-79，2007.5