

論 文

[1060] 高性能収縮低減材を用いた CFRC の諸特性

正会員○依田和久（鹿島技術研究所）

正会員 末永龍夫（鹿島技術研究所）

玉木俊之（電気化学工業）

八木 徹（電気化学工業）

1. はじめに

炭素繊維補強コンクリート（以降 CFRC という）は、高層ビルのカーテンウォール等に用いられている。既存の CFRC は蒸気養生やオートクレーブ養生などの促進養生が必要であるため、カーテンウォールの仕上げ種類や部材形状に制約を受けていた。今回開発した CFRC はこれらの制約を受けないよう促進養生を不要にするため結合材の一部に高性能収縮低減材を用い、部材の寸法安定性や早強性を確保したものである。

この高性能収縮低減材による CFRC の基礎物性および耐久性に関する一部の結果についてすでに報告した [1] 、 [2] 。

しかし、今まで報告した高性能収縮低減材による CFRC では基礎物性および耐凍害性を共に満足したものが得られていない。

そこで基礎物性および耐久性に優れた CFRC を得るため、高性能収縮低減材の化学成分の変更の他、フライアッシュを混入して単位セメント量の低減をはかったものを開発した。本報告では、この新しく得られた CFRC の物性を既存の高性能収縮低減材によるものなどと比較検討した。また、CFRC の耐凍害性の評価方法として新しい知見を得たので一考察を試みた。

2. 実験計画

(1) 実験の概要

実験は、表 1 の実験の組み合わせに示す通り、結合材として普通ポルトランドセメントと高性能収縮低減材を組み合わせた CFRC 3 種類と普通セメントのみの CFRC 1 種類、計 4 種類の諸物性を比較検討し、新しく開発した高性能収縮低減材 d C による CFRC （以降 D 5 という）の性状を明らかにする。

表 1 実験の組み合わせ

| CFRC の種類 | 高性能収縮低減材等 |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| D 2 | 早強性および寸法安定性に優れているが耐凍害性に劣る高性能収縮低減材（以降 d A という）を用いた CFRC |
| D 4 | 耐凍害性の向上のため d A より緻密な水和組織となるように化学成分を変更したが基礎物性に若干問題のある高性能収縮低減材（以降 d B という）を用いた CFRC |
| D 5 | d B の化学成分をさらに変更し基礎物性および耐凍害性とも優れたものを得るために開発した高性能収縮低減材（以降 d C という）を用い、かつフライアッシュ混入により D 2 、 D 4 よりも単位セメント量の低減を計った CFRC |
| N | 比較用として結合材を普通ポルトランドセメントのみとした CFRC |

(2) 使用材料

表2に実験に使用した材料を示す。

「高性能収縮低減材」とは、石灰石とボーキサイトの主原料を電炉溶融法により1600~1700°Cの溶融状態から急冷して得られる特殊クリンカを微粉碎したカルシウムアルミニネート系セメント鉱物とせっこう（無機硫酸塩）を主成分としたものである。同混和材と普通セメントによる結合材の水和反応の形態は初期にエトリンガイトの針状結晶、その後にカルシウムシリケート水和物が生成する。これより、早強性、寸法安定性および長期材令での組織の緻密化が期待できる。

表2 使用材料

| 材料 | 種類 |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| セメント | 普通ポルトランドセメント（比重3.16、比表面積3160cm ² /g、D社製） |
| 高性能収縮低減材 | d A 全てD社製で標準的な性質は、比重2.90、比表面積5500cm ² /g、 d B 化学成分(%) : Al ₂ O ₃ 18~20, CaO 38~41, SO ₃ 32~35 d C であり、各タイプは化学成分が若干異なる |
| 混和材 | フライアッシュ（比重2.11、比表面積3570cm ² /g、J社製） |
| 骨材 | 7号硅石（C社製） シラスバルーン（S社製） |
| 混和剤 | 増粘剤（メチルセルロース、S社製） 消泡剤（ポリエーテル系、S社製） 凝結調節剤（有機酸、D社製） A E 剤（ロジン系、D社製） |
| 繊維 | 汎用ピッチ系炭素繊維（繊維径18μm、繊維長3.0mm、K社製） |
| 水 | 水道水 |

(3) 調合

表3にCFRCの調合を示す。目標値を以下に示す。なお、目標値は現在カーテンウォールで実用化されているCFRCの製造上の管理目標値を参考に決定した。

(a) フロー値：練り上がり時 200±20mmとする。

(b) 比重：1.55とする（材令28日）。

(c) 脱型時圧縮強度：100kgf/cm²

表3 CFRCの調合*

| 種類 | 水結合材比 W/(C+A) (%) | 骨材結合材比 S**/(C+A) | 繊維混入率 (Vf) (vol%) | 水 W | セメント C | 高性能 収縮低 減材A | フライ アッシュ FA | 7号 硅石 S1 | シラス バルーン S2 | A E 剤*** (希釀液・ 市販品) |
|-----|-------------------------|---------------------|-------------------------|--------|-----------|-------------------|-------------------|----------------|-------------------|---------------------------|
| D 2 | 44.0 | 0.100 | 2.0 | 480 | 873 | 218 | - | - | 109 | (3.27) |
| D 4 | 44.0 | 0.100 | 2.0 | 480 | 916 | 175 | - | - | 109 | (3.27) |
| D 5 | 50.0 | 0.231 | 2.0 | 400 | 656 | 144 | 267 | 185 | - | 2.40 |
| N | 50.0 | 0.231 | 2.0 | 400 | 800 | - | 267 | 185 | - | 2.40 |

*各CFRCともに増粘剤、凝結調節剤および消泡剤を外割りで適宜混入した。

(単位はkg/m³)

**ここでいうSは7号硅石またはシラスバルーンを示す。

*** A E 剤は通常D 5およびNのみ混入し、D 2およびD 4については凍結融解試験時の混入量((C+A)×0.3%)。

(4) 練り混ぜ

練り混ぜはオムニミキサを用いて5分30秒練り混ぜた。

(5) 試験体の成形および養生

試験体は、20°C・80%RHの試験室にて規定のモールドに成形後、そのまま静置し翌日脱型後、試験材令まで20°C・80%RHの条件室に存置した。なお、CFRCの内、Nのみ成形後前置き6時間、昇温速度10°C/hr、40°C恒温8時間の蒸気養生を行った。

(6) 試験項目および試験方法

表4にフレッシュ時および硬化時の試験項目および試験方法を示す。

表4 試験項目および試験方法

| | 試験項目 | 試験体形状 | 試験方法 | 試験条件 |
|----------------|--------------------------------|----------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| フシ レュ ツ時 | フロー値(mm) | — | JIS A 5201 | 練り上がり直後及び60分経過後に測定した。 |
| | 温度(°C) | — | — | 摺状温度計にて測定した。 |
| | 単位容積重量(kg/m ³) | — | JIS A 1116 | 練り上がり直後に測定した。 |
| 硬 化 時 | 比重 | 40×40×160 (mm) | — | 材令28日の曲げ強度用試験体の重量をノギスで求めた体積で除して求めた。 |
| | 曲げ強度 (kgf/cm ²) | 40×40×160 (mm) | JIS A 1106 | 材令1、7、28、91日について、オートグラフ試験機を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/分で載荷し試験した。 |
| | 圧縮強度 (kgf/cm ²) | φ50×100 (mm) | JIS A 1108 | 材令1、7、28、91日について、インストロン試験機を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/分で載荷し試験した。 |
| | 長さ変化 | 同上 | JIS A 1129 | 脱型時に基長を測定し、その後適宜測定した。 |
| | 凍結融解 | 100×100 ×400 (mm) | JIS 原案 | 水中凍結水中融解試験方法(A法)を準拠した。 試験体は、材令14日まで20°C・80%RHの条件室に存置し、その後2日間標準養生を行い開始した。 |
| | 細孔径分布 (全細孔量) | — | — | 水銀圧入式ポロシティーメータを用いて18~50000Åの範囲の開放空隙量およびその寸法分布を測定した。 |
| | 示差走査熱量計による熱分析 | — | — | 示差走査熱量計を用いて、0~-30°Cの範囲における硬化体の発熱ピーク温度とその時の発生熱量を調べた。 |

3. 実験結果および考察

表5にCFRCの実験結果を示す。

(1) フレッシュ時のCFRCの性状

D5のフロー値は、189mmで他のCFRCと同等でかつ目標値200±20mmの範囲にある。また、60分後のフローダウンもほとんど見られない。その他、D5の単位容積重量および練り上がり温度も他のCFRCと同等である。

表5 CFRCの実験結果

| 種類 | 練り上がり直後 | | | 60分後 | 曲げ強度(kgf/cm ²) | | | | 圧縮強度(kgf/cm ²) | | | | | |
|----|--------------|------------|--------------------------------|------|----------------------------|-----|-----|-----|----------------------------|-----|-----|-----|-----|--|
| | フロー値 (mm) | 温度 (°C) | 単位容積重量 (kg/m ³) | | フロー値 (mm) | 材令 | | | | 材令 | | | | |
| | | | | | | 1日 | 7日 | 28日 | 91日 | 1日 | 7日 | 28日 | 91日 | |
| D2 | 184 | 25.2 | 1653 | 179 | 131 | 139 | 148 | 152 | 185 | 275 | 294 | 306 | | |
| D4 | 192 | 24.3 | 1642 | 184 | 123 | 125 | 164 | 165 | 172 | 286 | 465 | 488 | | |
| D5 | 189 | 23.8 | 1645 | 182 | 131 | 137 | 151 | 167 | 129 | 224 | 311 | 345 | | |
| N | 192 | 24.1 | 1632 | 187 | 70 | 102 | 125 | 138 | 75 | 156 | 283 | 473 | | |

(2) 曲げ強度

(a) 材令と曲げ強度

D 5 の曲げ強度は、材令 1 日で 131kgf/cm^2 であり、N に比べ約 60kgf/cm^2 大きく早強性である。その後も強度は微増し、材令 91 日で 167kgf/cm^2 である。このように強度の発現傾向は他の高性能収縮低減材による C F R C と同等である。

(b) 曲げ応力度 - たわみ曲線での初期ひびわれ強度

図 1 に材令 28 日曲げ応力度 - たわみ曲線の一例を示す。

繊維補強コンクリートの初期ひびわれ強度(first crack strength)は小林によって「初期の曲線の立上がりが線形から非線形に移行する点（すなわち、比例限界応力度）」と定義されている [3]。これより、D 5 の初期ひびわれ強度は、 $70 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ の範囲にあり、他の高性能収縮低減材による C F R C と同等である。

また、材令 28 日での D 5 の比重は 1.51 で、目標値と同等である。

(3) 圧縮強度

D 5 の圧縮強度は材令 1 日で 129kgf/cm^2 であり、目標値を満たしているものの他の高性能収縮低減材による C F R C より低く、材令 91 日では 345kgf/cm^2 で D 2 より高い。D 5 の初期強度が D 2、D 4 に比べ低いのは、水結合材比が 6 % 高く、フライアッシュを除くペースト量が少ないためと考えられる。また、長期材令で D 5 の強度が他のものと同等になっているのはフライアッシュが反応し組織が緻密になったと考えられるが、詳細は検討中である。

(4) 長さ変化率

図 2 に各 C F R C の長さ変化率を示す。

D 5 の材令 6 ヶ月での長さ変化率は、 -4.32×10^{-4} と D 2 より大きく、D 4 と同等である。このことは (3) と同様に組織の構造が影響していると考えられる。なお、D 5 の長さ変化率は、前報 [2] で報告した既存の C F R C (図中の A 1 および A 2) と比べ小さい。これより低収縮性であるといえる。

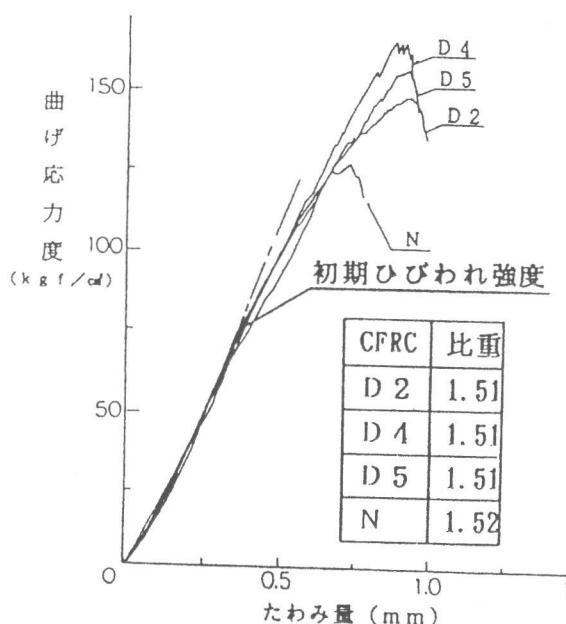


図 1 曲げ応力度 - たわみ曲線 (材令 28 日)

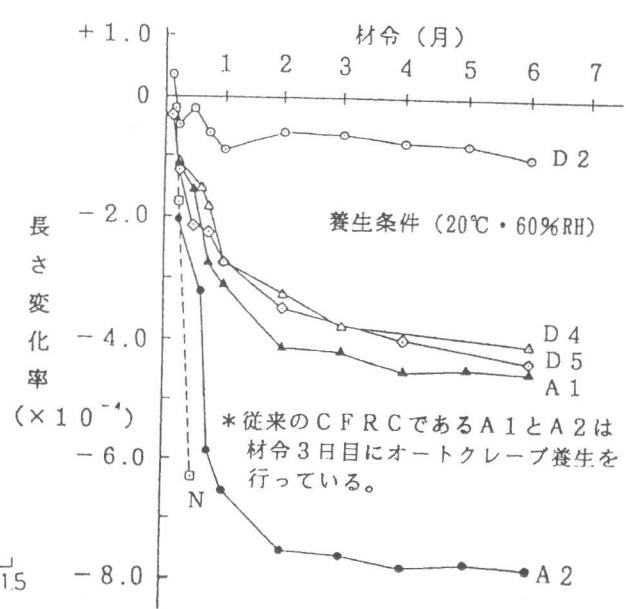


図 2 長さ変化率

(5) 耐凍害性

(a) 重量変化率

図3に各C F R Cの重量変化率を示す。

D 5の重量変化率は、300サイクルまで変化がみられない。なお、D 2は180サイクルで54%とかなり重量の減少がみられる。その劣化形態はスケーリングである。

(b) 相対動弾性係数

図4に各C F R Cの凍結融解試験による各サイクルでの相対動弾性係数（300サイクルまで実施）を示す。D 5の相対動弾性係数は、重量変化率と同様に300サイクルまで変化がみられない。これらによりD 5は耐凍害性に優れていると考えられる。

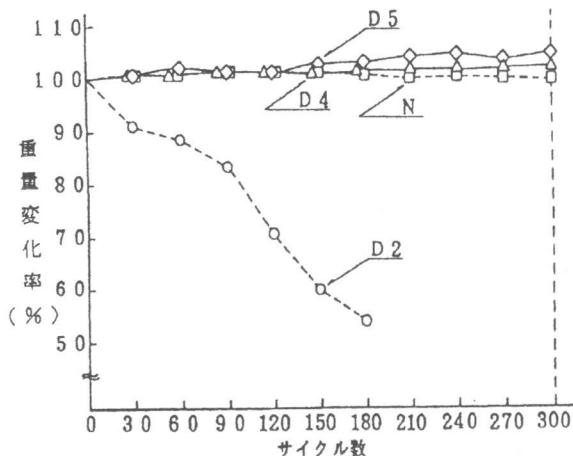


図3 重量変化率

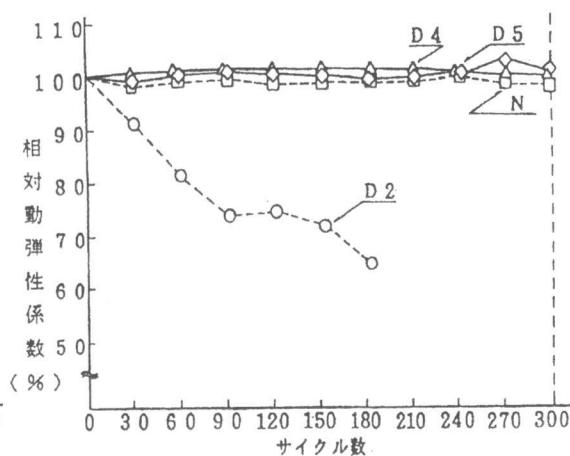


図4 相対動弾性係数

図5に各C F R Cの細孔径分布を示す。また、同図中の表に総細孔量および $10^2 \sim 10^4 \text{ } \text{\AA}$ の細孔量(cc/g)を示す。

これらより、耐凍害性に劣るD 2の総細孔量が最も多く、 $1000 \text{ } \text{\AA}$ の細孔径の量が突出して多い。鎌田によると、通常のコンクリートにおいて凍結融解試験での $-18^\circ\text{C} \sim -1^\circ\text{C}$ で凍結に関与する細孔半径を数 $100 \text{ } \text{\AA}$ から数 $1000 \text{ } \text{\AA}$ としている[4]。これよりやや広い範囲である $10^2 \sim 10^4 \text{ } \text{\AA}$ の細孔量を見ると、D 2のそれが最も多い。以上によりD 2は他のC F R Cに比べ、凍結融解を繰り返す頻度が多く、劣化しやすいと考えられる。ただし、総細孔量および $10^2 \sim 10^4 \text{ } \text{\AA}$ の細孔量の定量的な影響は本実験の結果から判然としない。また、 $10^2 \sim 10^4 \text{ } \text{\AA}$ 内のピークの有無も関連していると考えられ今後検討する必要がある。

一方、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry)（以降D S Cという）による熱分析試験を行った結果、図6に発熱ピーク温度（凍結温度に相当する）と熱量(mj/mg)および低温下でのD S Cによる各調合の熱変化を示す。これらの測定結果より、発熱ピーク温度は、耐凍害性に問題のあるD 2が -11.6°C であるのに対し、D 5およびNがそれぞれ -17.4°C および -18.2°C と低温側にシフトしている。また、発熱量もD 2が139 mj/mgであるのに対し、D 5およびNが85.7 mj/mgおよび87.3 mj/mgとD 2の0.6倍程度になっている。これは、D 2が他のC F R Cに比べ、高い温度で凍結が始まり、また、凍結量も多いと考えられる。つまり、本測定値からもD 2は凍結融解による劣化が著しいと考えられる。

なお、今後さらにデータを蓄積し、D S Cによる熱分析を広くセメント・コンクリートの耐凍害性を評価する一手法として検討する価値があると考える。

| CFRC | 総細孔量(cc/g) | $10^2 \sim 10^4$ Åの細孔量(cc/g) | CFRC | 発熱ピーク温度(°C) | 熱量(mj/mg) |
|------|------------|------------------------------|------|-------------|-----------|
| D 2 | 0.3595 | 0.301 | D 2 | -11.6 | 139.5 |
| D 4 | 0.2290 | 0.162 | D 5 | -17.4 | 85.7 |
| D 5 | 0.2721 | 0.204 | N | -18.2 | 87.3 |
| N | 0.2179 | 0.093 | | | |

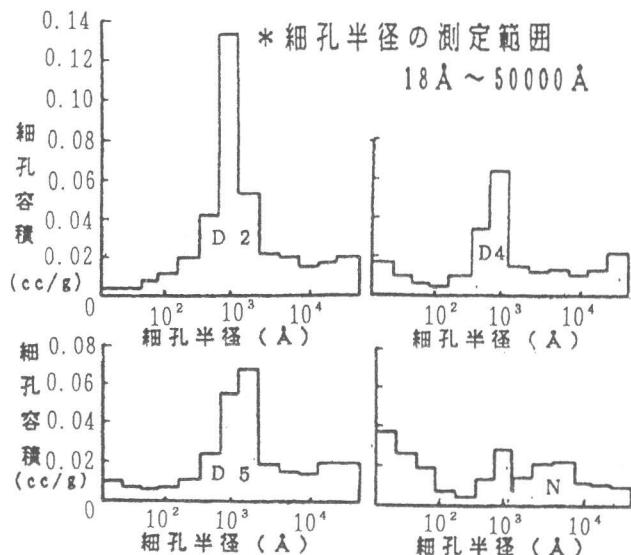


図5 細孔径分布

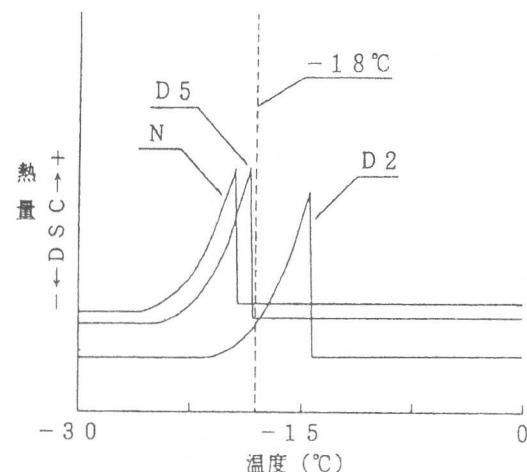


図6 低温DSCによる各CFRCの凍結温度

4.まとめ

本実験の結果、新しく得られた高性能収縮低減材を用いたCFRC(D5)は以下の点より基礎物性および耐久性に優れていることがわかった。

- (1)練り上がりの目標フロー値 200 ± 20 mmを満たし、60分後のフロー値の低下がほとんどない。
- (2)単位容積重量は 1645kg/m^3 で、既存の高性能収縮低減材によるCFRCと同等である。
- (3)曲げ強度は、材令1日で $123 \sim 131 \text{kgf/cm}^2$ であり、その後も微増している。
- (4)曲げたわみ性状における初期ひびわれ強度は $70 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ である。
- (5)圧縮強度は、材令1日で 129kgf/cm^2 であり、その後も増加している。
- (6)長さ変化率(材令6ヶ月)は、 -4.32×10^{-4} であり、既存のオートクレーブ養生を行ったものより低収縮性である。
- (7)凍結融解試験において重量変化率および相対動弾性係数が300サイクルまで変化しない。

その他、DSC(Differential Scanning Calorimetry)による熱分析試験を行った結果、発熱ピーク温度と耐凍害性との間に相関性があると考えられ、今後検討をする。

参考文献

- [1] 依田和久、末永龍夫、宇田川秀行、森本丈太郎：高性能収縮低減材を用いたCFRCの基礎物性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 12、No. 1、pp. 1053-1056、1990.6
- [2] 依田和久、末永龍夫、宇田川秀行、森本丈太郎：高性能収縮低減材を用いたCFRCの耐久性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 13、No. 1、pp. 757-760、1991.6
- [3] 小林一輔：繊維補強コンクリート、オーム社、p. 80
- [4] 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 10、No. 1、pp. 51-60、1988.6