

# 論文 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

松本 健一\*1・丸山 一平\*2・谷村 充\*3

要旨：シリカフュームを混和した低水結合材比のセメントペーストを用い、高温度履歴の有無による若材齢時強度特性を実験的に把握し、強度発現プロセスを水和反応や細孔構造形成の観点から検討した。その結果、シリカフュームの置換率 7.5% ~ 17.5% の範囲では、置換率が大きいほど高温履歴を受ける系でのポゾラン反応は促進され、初期材齢での硬化体空隙量は減少し、圧縮強度が増進すること、また、圧縮強度は硬化体の空隙量で一義的に表現でき、圧縮強度と静弾性係数に一定の曲線関係が成り立つことが明らかとなった。

キーワード：超高強度コンクリート、シリカフューム、力学特性、温度依存性、若材齢

## 1. はじめに

コンクリートの高強度化技術は構造物の超高層化、部材の断面縮小・長スパン化を目指して大きく進歩し、今では設計基準強度( $F_c$ ) $100\text{N}/\text{mm}^2$  超の高強度コンクリートが実用化されている。超高強度コンクリート用のセメントとしては、良好な流動性と長期強度発現性を確保できる点でピーライト含有量が多い低発熱形のセメントが好まれて使用されており、水結合材比が 20% 程度よりも小さい領域では、シリカフュームが多用されている。超高強度コンクリートの特徴として、単位結合材量が多く、実部材レベルではその水和反応によって明らかな高温度履歴を受けるために、初期材齢での強度は高くなるものの、長期材齢での強度の進展が小さくなることが知られている。しかしながら、このような低水結合材比領域で高温度履歴を受ける場合の強度発現特性のメカニズムについては未解明な部分が多く、定量化されるまでは至っていない。

本研究では、シリカフュームを混和した低水結合材比のセメントペーストを用い、高温度履歴の有無による材齢 7 日までの強度特性を実験的に把握するとともに、その強度発現プロセスについて硬化体の細孔構造形成や結合材の水和反応進行の観点から基礎的に検討を行った。なお、丸山ら<sup>1)</sup>はセメントの水和反応モデルを構築し、普通強度のコンクリートの強度予測を可能としているが、

シリカフュームを用いた低水結合材比領域へのモデルの拡張が課題として残されている。本研究による検討は、水和反応モデル拡張のための基礎データに資することも意図している。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究で用いた材料の種類および物理的特性を表 - 1 に示す。用いたセメントは  $C_3S$  量：39%、 $C_3A$  量：4% である。シリカフューム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。比表面積の小さいシリカフュームについては、コンクリートの超高強度発現性を確保しつつ、流動性の向上に有効であることが明らかにされている<sup>2)~5)</sup>。また、高性能減水剤は超高強度コンクリート用として一般的なものを用いた。

### 2.2 供試体作製・養生方法

圧縮強度用および水和解析用供試体はいずれも水結合材比 (W/B) が 16.5% のセメントペーストとした。結合材はシリカフュームをベースセメントに対して 7.5%、12.5% および 17.5% (質量比) で置換し、練り混ぜ直前に袋内で充分混合して用いた。ペーストは 20 環境にて練り混ぜおよび打ち込みを行った。圧縮強度試験用供試体は  $5 \times 10\text{cm}$  の金属製軽量型枠に、水和解析用供試体は 70mL ポリ容器に打ち込み、密封して養生を行った。

表 - 1 使用材料

種類	物理的特性等
セメント	中庸熟ポルトランドセメント / 密度: $3.23\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面積(ブレ-ン透過法): $3320\text{cm}^2/\text{g}$
シリカフューム	密度: $2.34\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面積(BET法): $10.1\text{m}^2/\text{g}$
高性能減水剤	ポリカルボン酸系

\*1 太平洋セメント(株) 中央研究所 工修 (正会員)

\*2 名古屋大学大学院 環境学研究科 博士(工学) (正会員)

\*3 太平洋セメント(株) 中央研究所 博士(工学) (正会員)

供試体養生温度のパターンを図-1に示す。20一定(水準),最高温度45(水準),最高温度70(水準)の3水準とした。水準および水準の昇温開始材齢は0.5日,最高温度到達材齢は1.25日,最高温度保持時間を0.5日とし,その後は材齢7日で20となるよう,一定の速度で降温させた。

### 2.3 試験方法

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)」<sup>6)</sup>に準拠した方法により材齢1,2,3,7日について実施し,同時に静弾性係数の測定を実施した。水和解析用供試体は各種分析試料用として3mmふるいを全通するまで粗砕したもの,ならびに硬化体空隙構造測定用として5mm角寸法に切断したものを作製し,それぞれアセトンに浸漬して真空アスピレータによる水和停止処理を2回実施した。各種分析用の試料はディスクミルで粉碎後にR.H.15%環境下に保存した。空隙構造測定用試料はD-dry保存した。水和物定量には示差熱重量分析(TG-DTA)により水酸化カルシウム量を測定し,空隙構造については水銀圧入式ポロシメータを用いて空隙分布および空隙量を測定した。なお,水酸化カルシウムの測定は材齢1.25日および1.75日についても実施した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ペーストの圧縮強度特性

セメントペーストの圧縮強度を図-2に示す。材齢1日の圧縮強度は各水準共シリカフュームの置換率が大きいほど低くなる傾向が認められ,シリカフュームによるベースセメントの希釈による影響が現れているものと思われる。但し,最高温度を70とした水準では置換率による材齢1日強度の差が小さくなっており,養生材齢0.5~1日間に与えられた熱履歴によって,セメントの水和反応に加えてシリカフュームのポゾラン反応も既に促進されている事が推察される。水準では材齢1日における各配合間の強度差は水準と同程度であり,材齢2日ではシリカフューム置換率によらず圧縮強度が等しくなり,水準においても材齢3日でシリカフューム置換率によらず圧縮強度が等しくなっている。その後は概ねシリカフューム置換率が大きい程,圧縮強度も高くなる傾向を示した。このことはシリカフュームによるセメントの希釈効果よりもシリカフュームが増えることによるポゾラン反応の効果の方が初期強度発現に寄与していることを示唆している。また,水準では,材齢2日以降の圧縮強度の伸びが水準やよりも小さい傾向を示している。

強度発現に寄与するシリカフュームのポゾラン反応

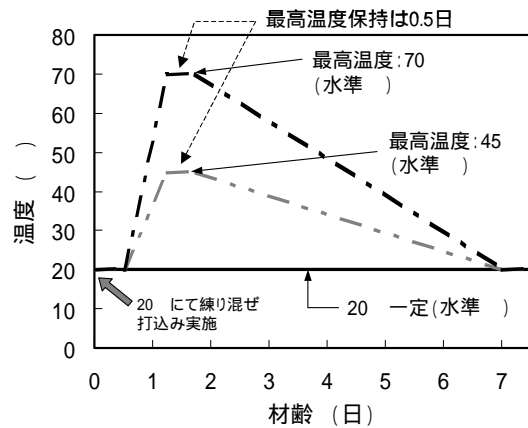


図-1 供試体養生温度パターン

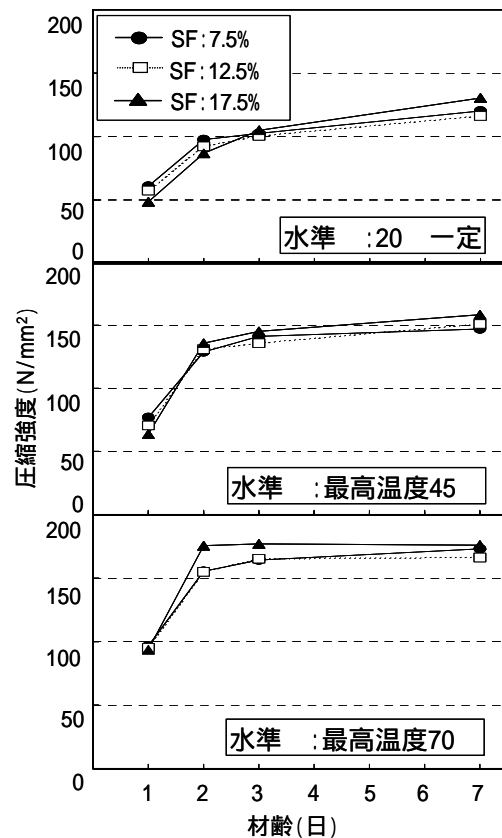


図-2 圧縮強度

の温度による影響や置換率による影響を見るために,水準に対する水準の圧縮強度比を図-3に示す。材齢2日までは圧縮強度比が大きく,その後は材齢の経過に応じて圧縮強度比が徐々に低下する傾向にある。材齢1日および2日で圧縮強度比がシリカフューム置換率に応じて大きくなるが,材齢3日以降は低下し,7日では置換率によらずほぼ同程度となった。材齢1~2日の初期材齢においてはシリカフューム量が多い程,ポゾラン反応による影響が顕著であるために,圧縮強度が増進したと推察される。

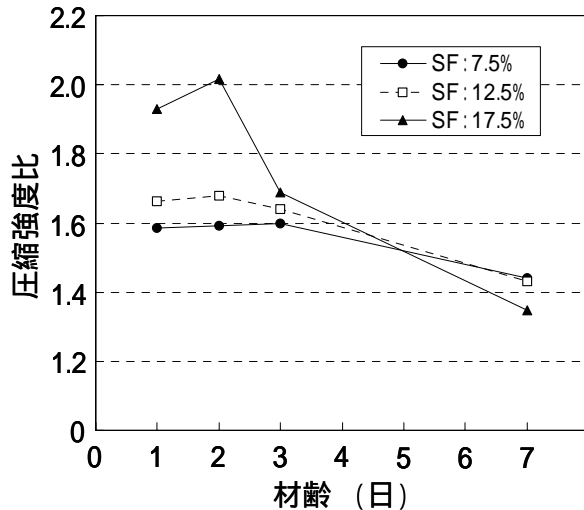


図 - 3 圧縮強度比 (水準 に対する水準 )

静弾性係数と材齢の関係を図 - 4 に示す。静弾性係数は材齢の経過に応じて増大する傾向を示している。シリカフューム置換率の違いによる差はあまり明確ではなかった。水準 のシリカフューム置換率 17.5%の配合では材齢 2 日以降の静弾性係数は他の置換水準よりも小さくなる傾向であったが、この原因については明確ではない。また、圧縮強度と静弾性係数の関係を図 - 5 に示す。圧縮強度と静弾性係数は上に凸な曲線関係を示しており、シリカフュームの置換率や養生温度に拘らず、静弾性係数を圧縮強度との関係で表現することができる。

### 3.2 ペースト硬化体の空隙構造

セメントペースト硬化体の空隙分布をシリカフュームの置換率毎に図 - 6 ~ 図 - 8 に示す。シリカフュームの置換率と空隙量の間には必ずしも一定の傾向にはないものの、材齢 1 日において置換率 7.5% と 17.5% では相対的に 17.5% の場合で空隙量が多い傾向にある。また、シリカフュームの置換率によらず、いずれの材齢でも空隙量は養生温度が高くなるほど減少しており、圧縮強度の大小関係と一致している。杉山ら<sup>7)</sup>が述べているように、初期での高温履歴の影響を受け、硬化体の空隙量が減少することによってペーストの初期強度が増大しているものと考えられる。20 一定で養生した水準 では 5 ~ 50nm の空隙量が徐々に減少しているが、3 ~ 5nm の空隙量は材齢 1 日から 7 日にかけて変化していない。一方で水準

では材齢の経過と共に 5 ~ 50nm の空隙が減少し、3 ~ 5nm の空隙は増加する。また、水準 は材齢 1 日から 2 日にかけて急激に空隙量が減少するが、それ以降は空隙量及び空隙分布に大きな変化が生じていない。このことは 3.1 にて述べたように水準 における材齢 2 日以降の圧縮強度の伸びが小さいことも傾向が一致する。鳥居ら<sup>8)</sup>はシリカフュームを混入したセメントモルタルを用いた試験において、初期に高温履歴を与えると、水和反

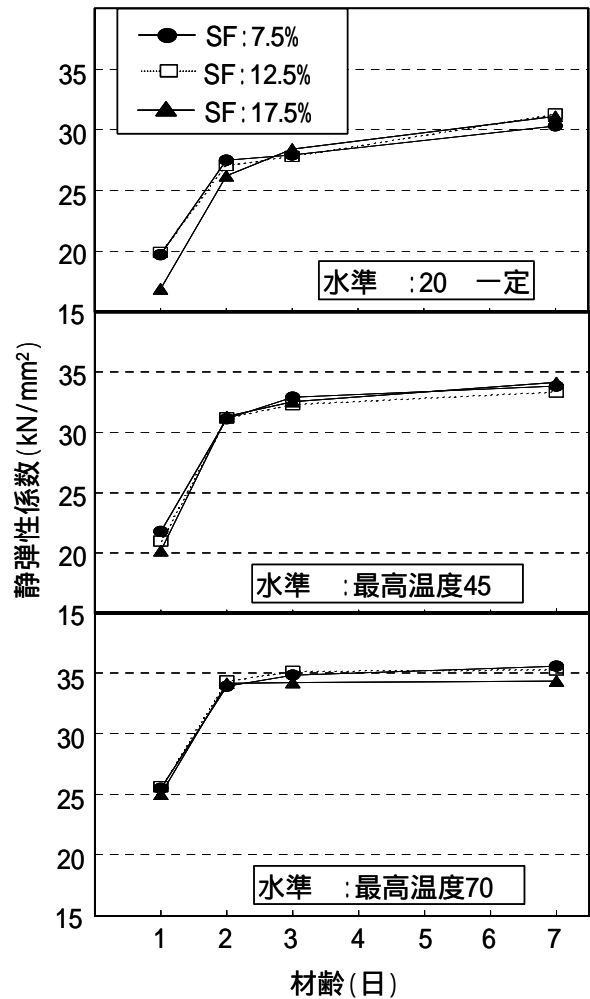


図 - 4 静弾性係数

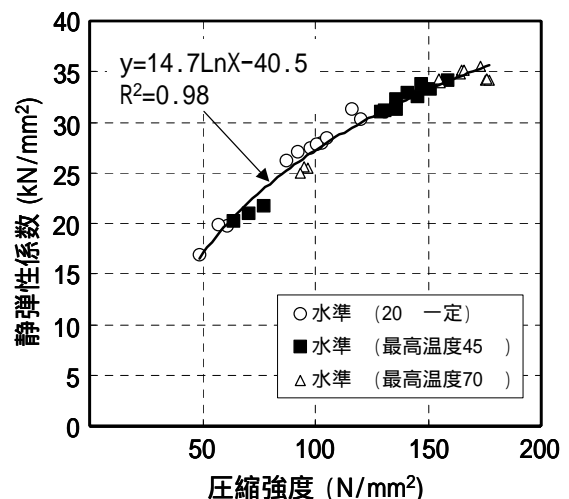


図 - 5 圧縮強度と静弾性係数の関係

応が促進されて硬化体内部は乾燥状態となり、水和反応が抑制されると述べている。本研究においては水結合材比が 16.5% と低いことや、初期材齢で最大 70 の温度履歴を受ける点を勘案すると、ペースト硬化体細孔構造に材齢 2 日以降の変化が殆ど生じていない理由として、高温履歴を受けて急速に水和反応やシリカフュームのポゾ

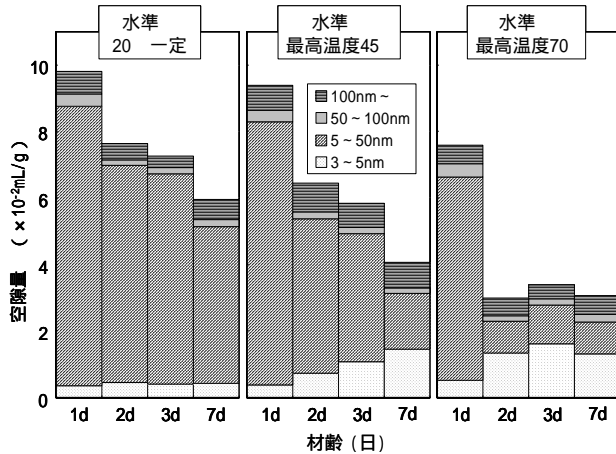


図 - 6 空隙分布 (シリカフェーム置換率 7.5%)

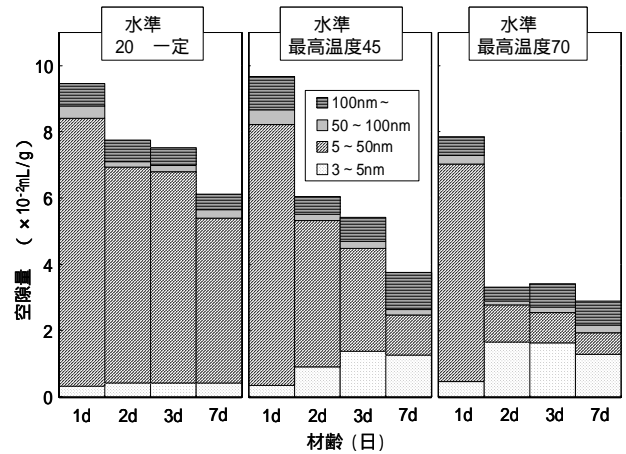


図 - 7 空隙分布 (シリカフェーム置換率 12.5%)

ラン反応が進行し、硬化体内部が自己乾燥状態となることによって、水和反応やポゾラン反応の進行が緩慢になっている可能性が考えられる。

圧縮強度と空隙量との関係を図 - 9 に示す。水準は相対的にややばらつきが確認されたものの、概して養生温度やシリカフェーム置換率によらず空隙量が少なくなるほど圧縮強度が高くなる傾向が高い相関関係で得られている。材齢 7 日までについては、セメントペーストの圧縮強度は硬化体の空隙量でほぼ一義的に表現することができると考えられる。セメントペーストの圧縮強度と空隙量の相関性については幾つかの報告があり、一般に圧縮強度と空隙量との間に高い相関関係が成り立つとされているが、シリカフェームを混入し、初期に熱履歴を与えると圧縮強度と空隙量の相関性が低くなり、強度を空隙量からのみでは説明できないとする知見<sup>9)</sup>や、コンクリートやモルタル、ペーストが温度履歴を受けると長期材齢の圧縮強度と空隙量の間には明確な相関関係が成立しないとする知見<sup>8)</sup>もあることから、長期材齢での圧縮強度と空隙量の関係についても今後検討する必要がある。

### 3.3 水酸化カルシウム生成量

ペースト硬化体中の水酸化カルシウム生成量をセメントに対する質量百分率で図 - 10 に示す。20 一定での養生ではシリカフェーム置換率によらず材齢 3 日までは増加し、材齢 7 日では置換率 7.5% の場合は増加するものの、置換率 12.5% および 17.5% では材齢 3 日よりも僅かに低下した。置換率 12.5% と 17.5% の間には明確な差は確認できなかったが、シリカフェーム置換率を 12.5% 以上混入した場合に 20 一定で養生する時、材齢 3 日以降でシリカフェームのポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費速度が、セメントの水和によって生成する水酸化カルシウムの生成速度を上回っていることが考えられる。

図 - 10 のように、ある材齢を基点として水酸化カルシ

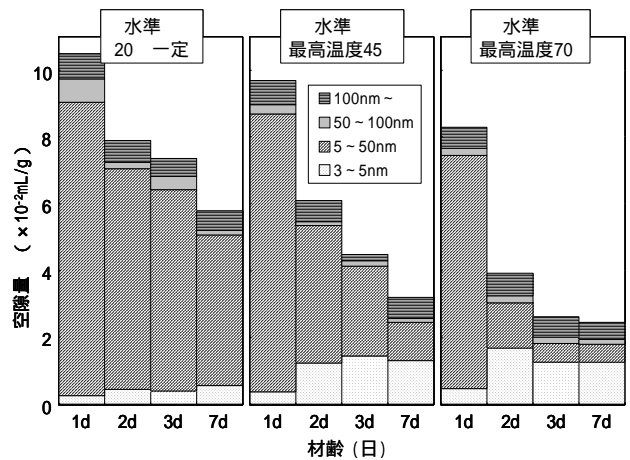


図 - 8 空隙分布 (シリカフェーム置換率 17.5%)

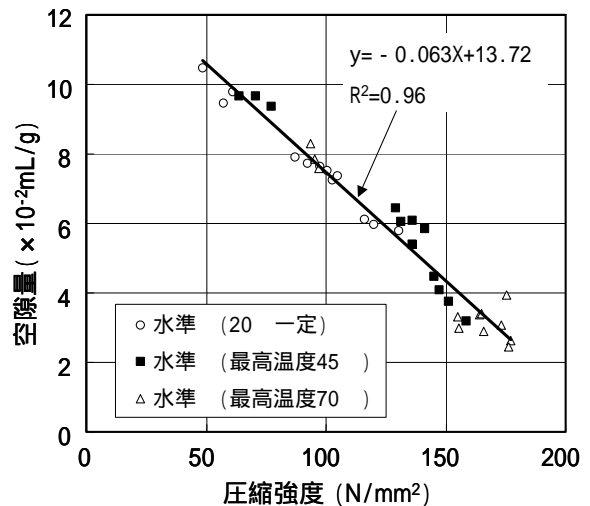


図 - 9 圧縮強度と空隙量

ウムの量が低下する傾向は自己発熱による温度履歴を考慮した水準 や水準 において、より顕著に現れている。水準 では材齢 1.75 日、水準 では材齢 1.25 日をピークとしてその後の水酸化カルシウム量が減少し始めている。

この傾向はシリカフェーム置換率によらず同じ傾向である。セメントの水和反応やシリカフェームのポゾラン反応の熱履歴による促進は同時に起こっていると考えられる。これらの点について杉山ら<sup>10)</sup>は種々のポルトランドセメントペーストに初期温度履歴を与え、セメントペーストのエーライトおよびピーライトの水和反応率を測定した結果、初期高温履歴を受けたコンクリートの初期強度発現の増大がエーライトの水和反応が促進されたことに起因すると述べている。また、菅保ら<sup>11)</sup>は低水結合材比のシリカフェーム混入セメントペースト硬化体中の水酸化カルシウム量と未反応シリカフェーム量の関係について検討し、水酸化カルシウムの消費量とシリカフェームのポゾラン反応の関係が比較的高い相関関係で得られることを示している。本研究においても初期に与えられる温度履歴によってシリカフェームのポゾラン反応に加えてエーライトの水和反応も促進していると考えられる。図-10の水準 および の材齢1日と1.25日の水酸化カルシウム量とシリカフェーム置換率との関係を図-11に示す。水酸化カルシウム量は材齢1日で水準（最高温度70）>水準（最高温度45）であるのに対し、材齢1.25日では水準（最高温度45）>水準（最高温度70）となっていることから、水準 では材齢1日まではエーライトの水和促進による水酸化カルシウム生成速度が速く、材齢1~1.25日の間でシリカフェームのポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費速度が卓越し始めていると考えられる。

水酸化カルシウム量がピークに達して以降は、いずれの置換率でもポゾラン反応によって消費され、徐々に水酸化カルシウム量は減少する。シリカフェーム量が多いほど、消費される水酸化カルシウム量も多く、このことは図-6~図-8の空隙構造が緻密化する傾向とも一致している。

なお、シリカフェームの反応率とセメントの水和反応に基づく諸物性との関連については今後、定量的な検討を行うこととしている。

#### 4. まとめ

低水粉体比（W/B=16.5%）のセメントペーストの材齢7日までの若材齢力学的特性に関し、セメントの水和反応やシリカフェームのポゾラン反応プロセスの観点から検討を行った結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) シリカフェーム置換率 7.5%~17.5%の範囲では、水和反応による熱履歴を受けると、置換率が大いほど初期材齢での硬化体の空隙構造は緻密化し、圧縮強度は増進する。
- (2) 全空隙量と圧縮強度の間に高い相関関係が成立し、養生条件によらず圧縮強度を一義的に表現することができる。

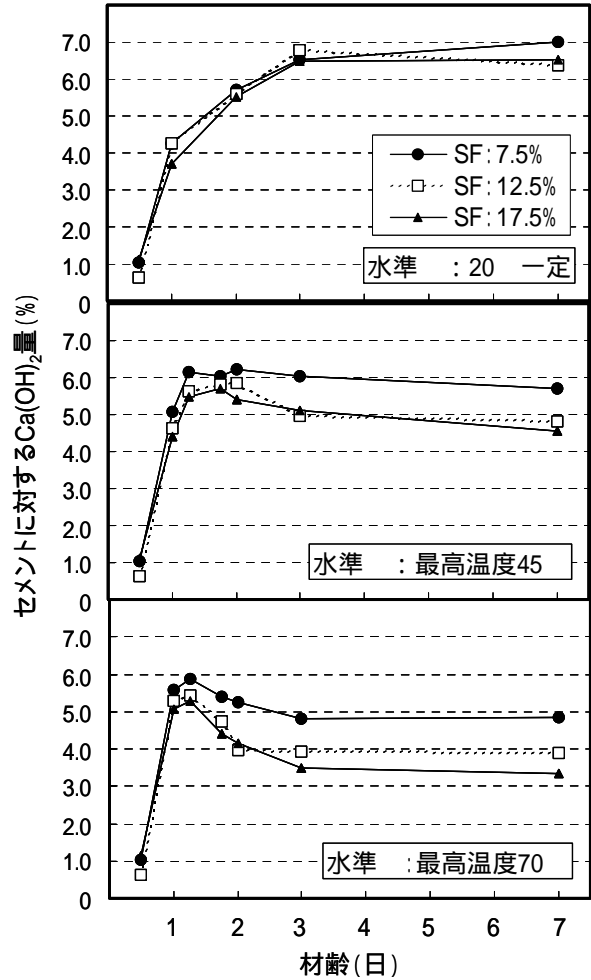


図-10 水酸化カルシウム生成量

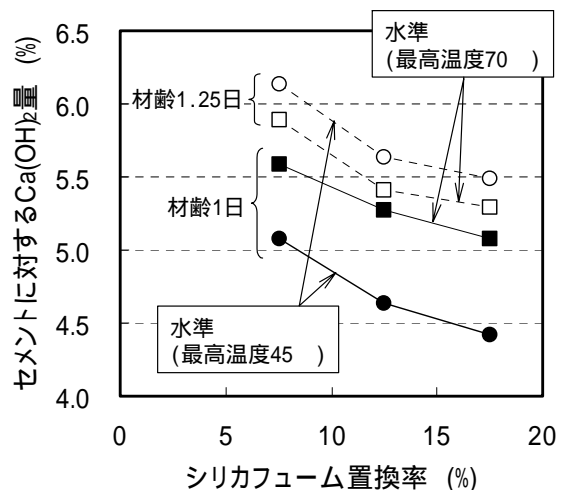


図-11 シリカフェーム置換率と水酸化カルシウム量（材齢1日および1.25日）

- (3) 圧縮強度と静弾性係数の関係は、シリカフェーム置換率や養生温度によらず、一定の曲線関係が成り立つ。
- (4) 高温履歴を受けることにより、材齢1日まではエーライトの水和反応の促進によって水酸化カルシウムは増加し、その後はシリカフェームのポゾラン反応を促進して、水酸化カルシウムを消費する。

謝辞：本研究は『平成19年度住宅・建築関連先導技術開発助成事業補助金「超高耐久コンクリート用セメントの高度な評価手法に関する技術開発」』によって行ったものである。関係各位に記して謝意を表す。

#### 【参考文献】

- 1) 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
- 2) 松井 淳, 中村 秀三: シリカフェームの BET 法による比表面積が超高強度コンクリートのフレッシュ性状に及ぼす影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集 pp489-490, 2004
- 3) 橋本 真幸, 谷村 充, 松本 健一: シリカフェームプレミックスセメントを用いた超高強度コンクリートの基本特性, 日本建築学会大会学術講演梗概集 pp49-50, 2006
- 4) シリカフェームプレミックスセメントを用いて製造した超高強度コンクリートの性状 - その 1 フレッシュコンクリートの性状 - , 日本建築学会大会学術講演梗概集 pp51-52, 2007
- 5) シリカフェームプレミックスセメントを用いて製造した超高強度コンクリートの性状 - その 2 圧縮強度特性 - , 日本建築学会大会学術講演梗概集 pp53-54, 2007
- 6) 土木学会: コンクリート標準示方書(規準編), pp.442-443, 1999.11
- 7) 杉山 央, 阿部 道彦, 前田 弘美: 高温履歴を受けたコンクリートの細孔径分布と強度発現, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.122-127, 1996
- 8) 鳥居 和之, 川村 満紀: 高温温度履歴を受ける超高強度コンクリートの微細組織と強度発現性, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.438-443, 1995
- 9) 大池 武, 中根 淳, 喜田 大三, 斉藤 裕司: シリカフェ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
- 10) 杉山 央, 榎田 佳寛: セメントの水和反応および微細組織形成に及ぼす初期高温履歴の影響, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.638-645, 2000
- 11) 菅俣 匠, 小泉 信一, 原田 健二, 岡澤 智: 150N/mm<sup>2</sup> 級コンクリートの強度発現性に及ぼすシリカフェーム反応率の影響, コンクリート工学論文集, Vol.18, No.2, pp.1-11, 2007