

論文 シリカフュームとフライアッシュを併用した超高強度コンクリートに関する研究

松田 拓^{*1}・本田 和也^{*2} 蓮尾 孝一^{*3}・野口 貴文^{*4}

要旨: 超高強度コンクリートを対象に、セメントの一部をシリカフュームに加えてフライアッシュで置換することの効果を実験的に検討した。その結果、セメントの一部をシリカフュームで置換したコンクリートに比べ、粘性が低減され、20℃条件と高温条件いずれもより高い強度を得ることが可能とわかった。また、高温条件ではフライアッシュも材齢初期からポゾラン反応して強度と収縮に影響していることを示し、高温条件での強度と自己収縮の増進におけるポゾラン反応の影響を、水分消費と SEM 画像の観察結果から考察した。
キーワード: 超高強度コンクリート, シリカフューム, フライアッシュ, 自己収縮, 高温履歴

1. はじめに

高強度コンクリートは単位結合材量が多いため、粘性の増大や流動性の低下が課題となる。一般に、低水結合材比（以下、*W/B*）条件においてセメントにシリカフューム（以下、*SF*）を混和すると、流動性と圧縮強度（以下、強度）が高まる。この理由は微細な球状粒子である *SF* が、フレッシュ時にはセメント粒子間を充填し、硬化時にはポゾラン反応して水和物の微細空隙を充填するためと考えられている。また従来、*SF* よりも寸法が大きくポゾラン反応性を有す球状粒子であるフライアッシュ（以下、*FA*）を、*SF* と混合使用することで、流動性と強度が改善可能なことが報告されている¹⁾。

一方、セメントに *SF* を混和したコンクリートは高温条件でポゾラン反応が活発に行われ、著しく強度増進する。このため超高強度コンクリートの製造には加熱養生が採用されることが多い²⁾。強度領域は異なるが、セメントに *FA* を混和したコンクリートも高温でポゾラン反応が促進されることや³⁾、急激に強度増進すること⁴⁾が報告されている。すなわち、低 *W/B* 条件でセメントに *SF* と *FA* を混和すれば、*SF* のみを混和するよりも高い流動性に加え、これを加熱養生することで更に高い強度が得られる可能性がある。またこのとき、*SF* と *FA* がセメントに対し内割り置換で使用されるのであれば、 CO_2 排出量からみた環境側面において望ましい。ただしこの検討においては、高温条件で急激に増進する自己収縮ひずみ（以下、自己収縮）の特性を把握する必要がある。

以上の背景から、本研究は *W/B=0.20* 以下の超高強度コンクリートを対象に、セメントの一部を *SF* に加え、更に *FA* で置換することの効果を実験的に検討したものである。

表-1 使用材料

名称および種類		物性	記号
結合材 (B)	低熱ポルトランドセメント	密度:3.24g/cm ³ , 比表面積:3300cm ² /g, C ₂ S:55%	L
	シリカフューム	密度:2.20g/cm ³ , 比表面積:16.4m ² /g, SiO ₂ :94.6%	SF
	フライアッシュ	密度:2.44g/cm ³ , 比表面積:8500cm ² /g, SiO ₂ :56.5 %	FA
細骨材	フェロニッケルスラグ	表乾密度:2.90g/cm ³ , 吸水率:2.44%, F.M.:2.2	S
粗骨材	硬質砂岩 砕石	表乾密度:2.66g/cm ³ , 吸水率:0.84%, 最大寸法:13mm	G
化学混和剤	高性能減水剤	ポリカルボン酸系	SP
	消泡剤	ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系	NonAE

2. 実験概要

使用材料を表-1に、実験シリーズごとの調合条件およびフレッシュ性状を表-2に示す。*FA* は *JIS A 6201* の *I* 種を使用した。本稿では、結合材（以下、*B*）として、質量比で低熱ポルトランドセメント（以下、*L*）：*SF* = 9 : 1, *L* : *SF* : *FA* = 7 : 1 : 2, *L* : *FA* = 8 : 2, および *L* 単味の 4 種類を使用したコンクリートを対象とし、それぞれ“*LSF* 調合”, “*LSFFA* 調合”, “*LFA* 調合”, “*L* 調合”と呼称する。シリーズ 1 と 2 では *W/B=0.20* の調合において、結合材中に *SF* と *FA* のどちらも存在しない場合、どちらか一方が存在する場合、どちらも存在する場合、のフレッシュ性状・強度・自己収縮への影響も確認した。

試験体の仕様と水準を表-3に、試験体に与えた温度履歴を図-1に示す。試験体は全て封かん養生とした。20℃一定と 90℃加熱は、試験体を一定温度に制御した環境に所定の期間存置（移設）する条件である。60℃履歴と 90℃履歴はコンクリート内部の温度履歴を模擬する条件である。具体的には、試験体を 20℃に制御した温度

*1 三井住友建設 (株) 技術開発センター 博士 (工学) (正会員)

*2 住友大阪セメント (株) セメント・コンクリート研究所 修士 (工学) (正会員)

*3 三井住友建設 (株) 技術開発センター (正会員)

*4 東京大学大学院工学系研究科建築学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

表-2 調合条件およびフレッシュ性状

実験シリーズ	No.	コンクリート名称	W/B	W/C	置換率 [B×%]		W	G	SP添加量 [B×%]	フレッシュ性状			
					SF	FA				スランプフロー		温度 [°C]	空気量 [%]
										50cm通過 [sec.]	フロー値 [cm]		
1	1	L-0.20	0.20	0	0	150	851	0.95	8.02	89.0	28.0	1.5	
	2	LSF-0.20							7.07	68.5	26.0	2.3	
	3	LSFFA-0.20							3.08	84.5	27.0	1.2	
	4	LSF-0.17	0.17	10	0				6.09	77.0	26.0	1.9	
	5	LSFFA-0.17							3.05	89.3	27.0	1.5	
	6	LSF-0.13	0.13	10	0				25.0	65.8	29.0	2.3	
	7	LSFFA-0.13							8.08	81.0	29.0	2.2	
	8	LSF-0.12	0.12	10	0				58.0	57.5	31.0	3.0	
	9	LSFFA-0.12							14.1	74.0	30.5	2.4	
2	10	L-0.20	0.20	0	0	150	851	0.95	8.64	89.8	25.5	1.1	
	11	LSF-0.20							7.01	62.5	26.0	1.4	
	12	LFA-0.20							9.42	69.8	28.0	1.2	
	13	LSFFA-0.20	0.12	10	0				3.03	83.8	27.0	1.4	
	14	LSF-0.12							31.6	60.8	31.0	1.8	
15	LSFFA-0.12	14.0	71.8	31.5	2.5								
3	16	LSF-0.12	0.12	10	0	150	851	2.00	24.5	64.6	30.5	2.2	
	17	LSFFA-0.12							8.80	73.5	26.0	2.1	

表-3 試験体の仕様と水準

実験シリーズ	試験項目	試験体寸法 [mm]	養生条件	試験(測定)材齢 [日]
1	圧縮強度	φ100×200 円柱	20°C一定	7, 28, 56, 91, 470
	自己収縮ひずみ	□100×100×400角柱	90°C加熱	7
2	圧縮強度	φ100×200 円柱	20°C一定	28, (LFA-0.20は91も実施)
			60°C履歴	7
			90°C加熱	
	自己収縮ひずみ	□100×100×400角柱	20°C一定	凝結始発～384
3	一軸拘束応力	□100×100×850角柱	60°C履歴	凝結始発～8
			20°C一定	凝結始発～384
	圧縮強度	φ100×200 円柱	20°C一定	0.7, 7, 28, 56, 91
			90°C履歴	温度が40, 60, 75, 90°Cに到達時および3, 7, 28, 56, 91日
	自己収縮ひずみ	□100×100×400角柱	20°C一定	凝結始発～150
			90°C履歴	凝結始発～28

※試験体は全て封かん条件

可変制御槽内に存置し、凝結始発より槽内温度を上昇させた。自己収縮は凝結始発を起点とし、試験体温度の実測値より線膨張係数を $10.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と仮定して求めた。一軸拘束試験体は文献⁵⁾と同じ仕様で、コンクリート角柱にD32の異形棒鋼を配置したものである(図-2)。

また、一部の強度試験体を試験後に粉砕・105°C乾燥し、蒸発水率(調合上の水量に対する蒸発水量[wt%])(骨材吸水量を補正)を測定した。ただしシリーズ3では、試験体と同じバッチのコンクリートをウェットスクリーニングしたモルタル試料を作製し、これを試験体と同条件で養生して強度試験時に粉砕・105°C乾燥し、蒸発水率を求めた。このモルタル試料について、一部の水準で走査電子顕微鏡による画像を撮影した。

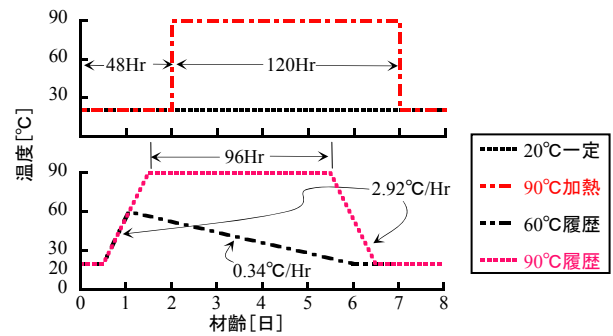


図-1 試験体与えた温度履歴

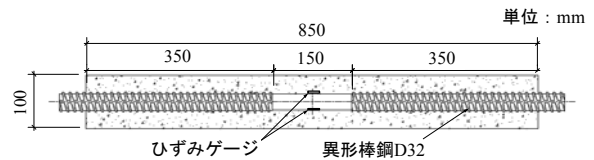


図-2 一軸拘束試験体

3. 実験結果

3.1 フレッシュ性状

コンクリートの練混ぜには強制二軸ミキサを使用し、W/Bが同じ調合では材料の投入順序と練混ぜ時間を同じとした。SPの添加量は同W/BのL, LFA調合同W/BのLSF, LSFFA調合とでそれぞれで同量とした。コンクリートの温度は25.5~31.5°Cの範囲にあり、空気量は1.1~3.0%の範囲で単位粉体量が増加すると多くなる傾向にあった。スランプフローは調合No.10の89.8cmのように比較的大きなものもあったが、材料分離は確認されなかった(写真-1)。50cmフロー通過時間を図-3に示す。

(a)を見ると、通過時間はW/Bが小さいほど長く、またLSFFA調合はLSF調合より短い。(b)はW/B=0.20の結果を抽出したものであるが、LSFFA調合の通過時間は他より明らかに短い。以上から、超低W/B条件において、

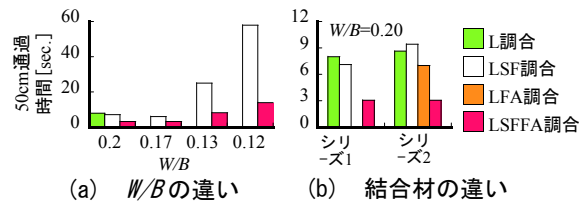


図-3 50cm フロー通過時間

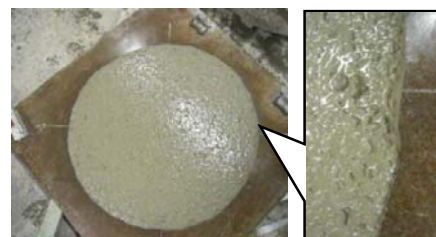


写真-1 スランプフローの状況(調合No.10)

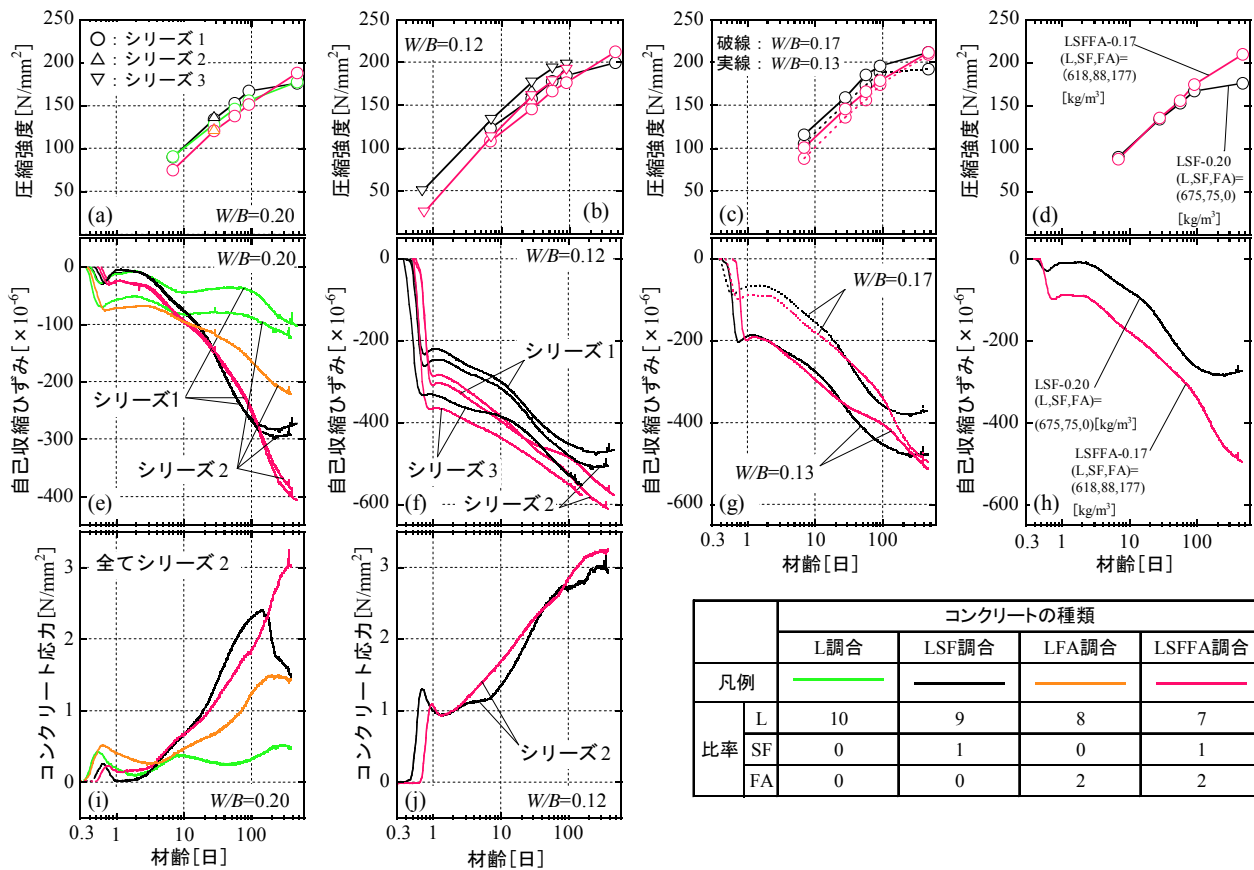


図-4 20°C一定条件での測定結果

セメントの一部をSFに加えFAで置換すると、SFのみまたはFAのみで置換するよりも粘性が低減され、コンクリートの流動性を改善可能とわかった。

3.2 20°C条件における強度・収縮性状

20°C一定条件での強度、自己収縮、一軸拘束試験によるコンクリート応力の測定結果を図-4に示す。まず自己収縮の結果(e)を見る。L調合、LSF調合、LFA調合、LSFFA調合いずれの結果も最初に急激に収縮するが、材齢1日以前に挙動が膨張側に変化する屈曲点が現れ、その後材齢2~3日のうちに再び収縮挙動に転じている。それ以降の挙動は、ポズラン材料(SFもしくはFA)の有無で傾向が異なる。すなわち、L調合は材齢10日から60日付近にかけ再度、僅かに膨張側に挙動し、その後収縮している。一方、LSF、LFA、LSFFA調合にこのような傾向は見られず、これらのコンクリートの自己収縮は材齢10日付近以降、L調合よりも大きくなる。LSF、LFA、LSFFA調合の自己収縮を比較すると、材齢100日付近ではLSF調合>LSFFA調合>LFA調合である。しかし、LSF調合の自己収縮は他より早く停滞し始めるため、470日時点ではLSFFA調合の自己収縮が最も大きい。以上の傾向は、コンクリート応力の結果(i)にも現れていることから、各コンクリートの自己収縮の停滞や再進行は確かに生じたと推察される。また強度の結果(a)を見ると、材齢91日まではLSFFA調合<LSF調合である。しかし自

己収縮の結果(e)と対応する形で、LSF調合の材齢91日から470日の強度増進はLSFFA調合より緩やかとなり、材齢470日時点の強度はLSFFA調合>LSF調合となっている。この傾向は、(b)(c)(f)(g)(j)を見るとW/B=0.20~0.12の範囲で同様とわかる。本実験の範囲ではSFとFAの効果の差異について定量的な評価は難しいが、少なくとも材齢10日付近以降、SF、FAどちらもポズラン反応し、これが強度と自己収縮に影響していると推察される。

本検討から、超低W/B条件においてLの一部をSFに加えFAで置換すると、材齢100日を越える長期において強度と自己収縮が大きくなるとわかった。(d)(h)は、LSFFA-0.17とLSF-0.20の強度と自己収縮である。LSFFA-0.17の単位セメント量はLSF-0.20より少ないが、20°C一定・材齢470日でLSF-0.20より強度が30N/mm²以上高く、自己収縮は200×10⁻⁶以上大きい。

3.3 高温条件における強度・自己収縮性状

90°C加熱・材齢7日の強度結果(シリーズ1)を図-5に、20°C一定・材齢28日、60°C履歴・材齢7日、90°C加熱・材齢7日の強度結果(シリーズ2)を図-6にそれぞれ示す。この検討の範囲では、LFA調合は、20°Cと高温いずれの条件でもL調合より高強度となることは無い。一方、LSFFA調合は、60°C履歴ではL調合およびLSF調合同程度の強度だが、90°C加熱で明らかにそれらより高い強度が得られるとわかる。

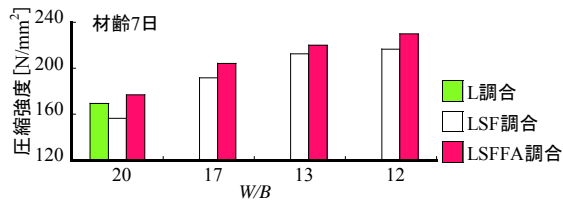


図-5 圧縮強度試験結果 (90 加熱, シリーズ 1)

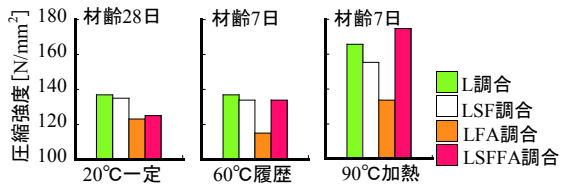


図-6 圧縮強度試験結果 (W/B = 0.20, シリーズ 2)

60°C履歴での温度, 自己収縮, 一軸拘束試験によるコンクリート応力の測定結果を図-7 に示す。拘束応力の測定値は, 測定器に不具合が生じたため材齢 5 日付近までである。図中には 20°C一定の結果も併記している。ポズラン材料の有無によらず, いずれのコンクリートの自己収縮も高温で養生されると初期に急激に進行している。しかし, L 調合の自己収縮は温度降下時に膨張側へ挙動し, コンクリート応力が低下している。セメント単味の調合による同様な現象は, 過去にも報告がある⁶⁾。温度降下過程における自己収縮特性は, 結合材がセメント単味のコンクリートと, セメントの一部をポズラン材料で置換したコンクリートとで異なると考えられる。本結果から, LFA 調合の高温条件での自己収縮特性は, LSF 調合と同様とわかった。すなわち, SF と FA どちらも高温条件では材齢初期よりポズラン反応し, その結果自己収縮が大きくなると推察される。しかし 60°C履歴では, SF に加えて FA が存在する LSFFA 調合の自己収縮は, LSF 調合同程度 (もしくはそれ以下) となっている。

90°C履歴での温度, 強度, 蒸発水率, ひずみの測定結果を図-8 に示す。温度の結果(a)中のプロットは, 強度と蒸発水率を測定した時点を表す。ひずみの結果(c)には, コンクリートの自己収縮に加え, 全ひずみを併記している。この理由は, 温度が 90°C一定となる期間では, 全ひずみで自己収縮の進行を直接的に評価出来るためである。LSFFA 調合の強度は 90°Cに到達した時点では LSF 調合より低いとそれ以降大きく増進し, 材齢 7 日時点で LSF 調合を超えている。また, 蒸発水率の減少量と全ひずみの収縮増分 (もしくは自己収縮の増分) のどちらも, 90°C到達以降, LSF 調合より LSFFA 調合のほうが大きい。

以上から, L の一部を SF に加え FA で置換したコンクリートの強度と自己収縮は, 60°C履歴では L の一部を SF で置換しただけのコンクリートと同等以下だが, 90°C履歴のように継続的な高温養生を実施すると, 材齢 3~7 日程度でそれを上回るとわかった。今後, SF と FA が共

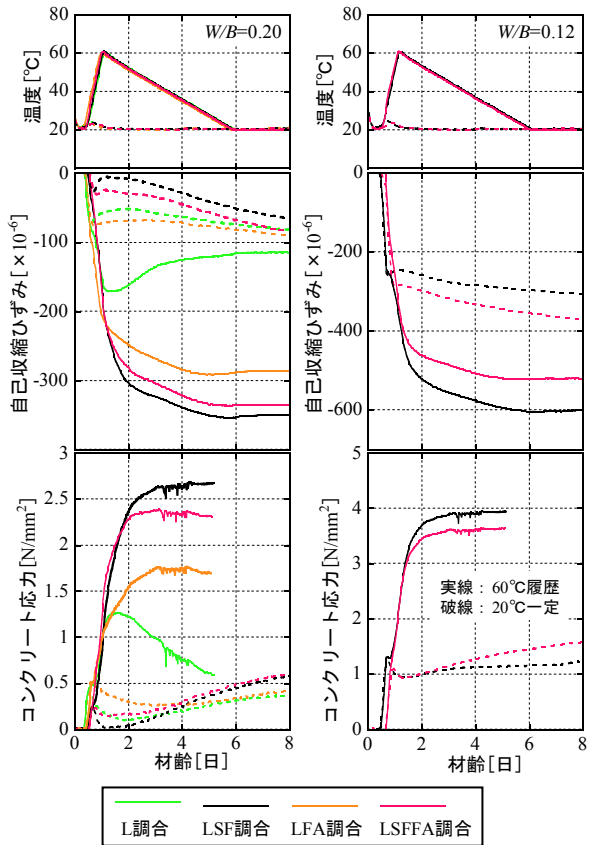


図-7 60°C履歴条件での測定結果

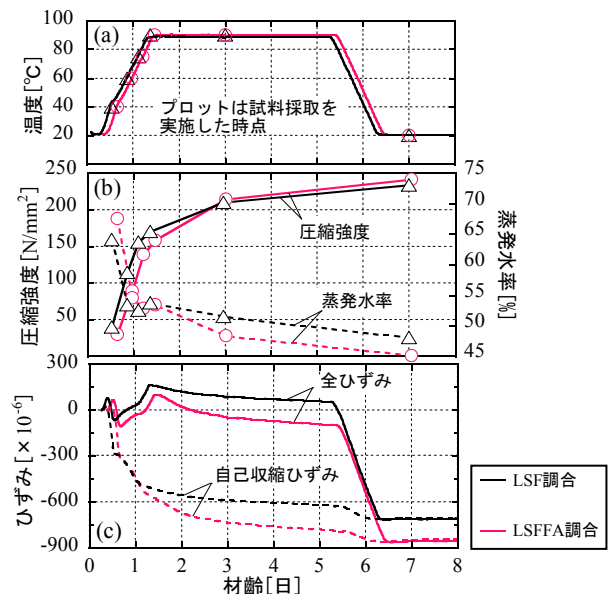


図-8 90°C履歴条件での測定結果

存しそれぞれポズラン反応して形成される組織構造と養生温度との関係について, 研究される必要がある。

4. 考察

本章では, 高温条件における物性の変化について, 蒸発水率の測定結果と画像観察の結果から考察する。

4.1 蒸発水率と強度との関係

蒸発水率と強度との関係を図-9 に示す。まず W/B=

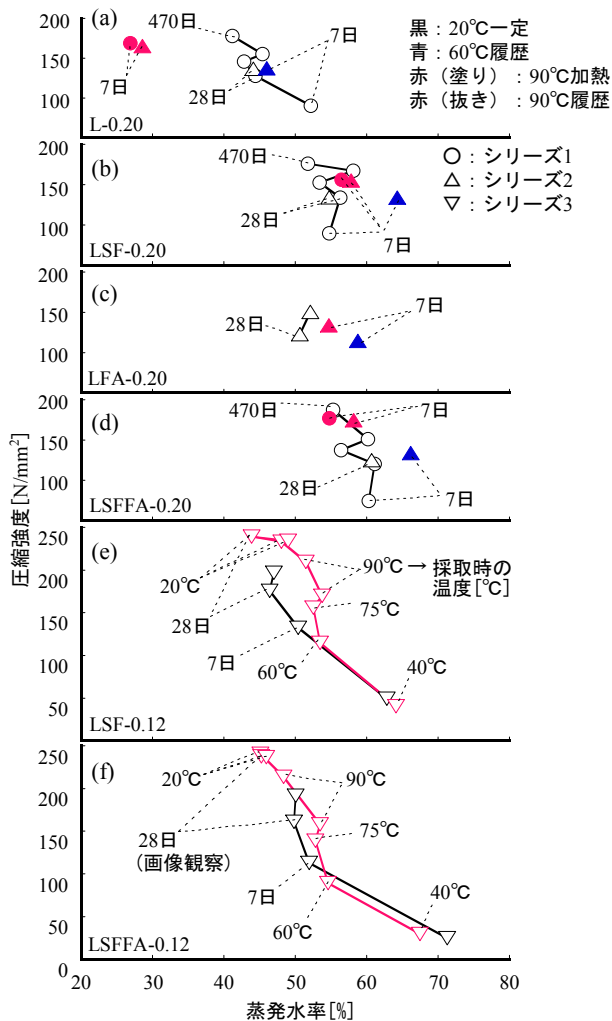


図-9 蒸発水率と圧縮強度との関係

0.20の結果(a)(b)(c)(d)を見る。20°C一定を見ると、L調合に比べLSF、LFA、LSFFA調合は強度増進に伴う蒸発水率の減少量が少ない。60°C履歴を見ると、L調合に比べLSF、LFA、LSFFA調合は、それぞれの調合において概ね強度が同等な20°C一定(材齢28日)よりも蒸発水率が大きい。90°C加熱を見ると、L調合の蒸発水率はLSF、LFA、LSFFA調合より明らかに小さい。これらは材齢に伴う水分消費の機構が、ポズラン材料の有無と温度条件により異なることと示唆するものであるが、この検討は今後の課題としたい。ポズラン材料が存在する系については、 $W/B=0.12$ の結果(e)(f)を見ると材齢初期からの変化がわかる。すなわち、90°C履歴において60°Cを超えた以降の高温条件では、20°C一定に比べ蒸発水率が減少せずに強度増進している。LとSFの系での同様な結果が過去にも報告されており、60°C程度に温度上昇するとポズラン反応が活発になるとわかっている^{7,8)}。すなわち、「FA調合の材齢28日時点において、60°C履歴の蒸発水率が20°C一定よりも大きい」という(c)の結果は、高温条件において、FAのポズラン反応もSFと同様に活発となることを、水分消費の観点から示唆するものである。

4.2 画像で確認される温度条件による反応形態の違い

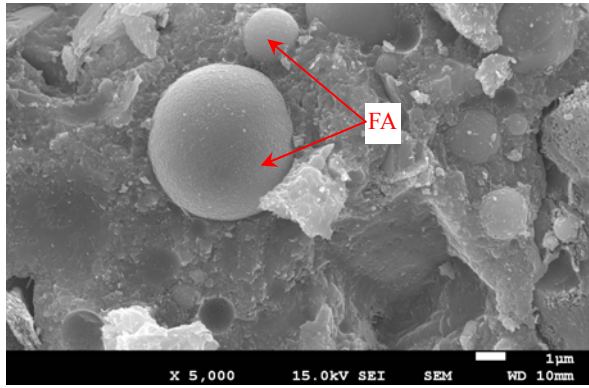
シリーズ3のLSFFA-0.12で、20°C一定と90°C履歴の、材齢28日時点での二次電子像と反射電子像を撮影した。試料は、蒸発水率の測定に使用した、ウェットスクリーニングモルタルを粉砕し105°C乾燥したものである。二次電子像と反射電子像の例を、図-10、図-11に示す。二次電子像でFA粒子をみると、90°C履歴は20°C一定に比べ輪郭が不明瞭なものが多くポズラン反応が進行していると推察される。このことから、LSFFA-0.12の強度と自己収縮が90°C履歴でLSF-0.12より大きくなる理由に、FAのポズラン反応が寄与していると推論される。次に反射電子像を見ると、温度条件によらず未反応のセメント粒子が残存している。そこで反射電子像から、既往の研究⁹⁾を参考に未反応セメント粒子の占める面積率[%](10視野の平均値)を算出した。それぞれの温度条件での、強度、自己収縮、蒸発水率、セメント面積率を表-4に示す。これによると、90°C履歴は20°C一定に比べ、強度と自己収縮が大きく蒸発水率が小さい(水分が消費されている)ものの、セメントの面積率は同等以上(反応率は同等以下)である。また3.3図-7の検討で、高温条件での自己収縮は、ポズラン材料が存在しないと小さいとわかっている。これらのことから以下を考察した。1) 高温条件では20°C条件に比べポズラン反応が加速し、水分はポズラン反応で優先的に消費される。このため、セメントの水和反応はポズラン反応ほどには加速しない。2) 高温条件で強度と自己収縮が著しく増進する要因として、セメントの水和反応よりもポズラン反応の効果が大きい。高温条件では、ポズラン反応による巨視的な体積減少が、自己収縮を著しく増進させる。

今後さらに検討を加え、本考察を検証する予定である。

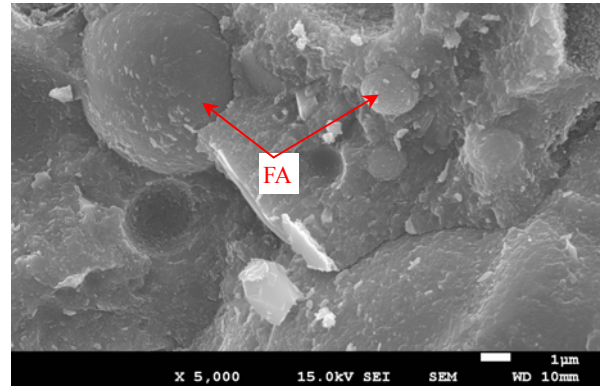
5. まとめ

セメントの一部をシリカフェームに加え更にフライアッシュで置換したコンクリートについて、今回の検討範囲より以下の知見と考察を得た。

- (1) セメントの一部をシリカフェームで置換したコンクリートよりも、低粘性で流動性の高いフレッシュ性状が得られる。
- (2) 20°C条件では100日程度、高温条件では90°C程度の養生を3~7日程度行うことで、セメントの一部をシリカフェームで置換したコンクリートより高い強度が得られる。この理由に、フライアッシュのポズラン反応が寄与していると考えられる。
- (3) 高温条件では常温条件に比べポズラン反応が加速するが、セメントの水和反応はポズラン反応ほど加速しない。高温条件では、ポズラン反応による巨視的な体積減少が、コンクリートの自己収縮を著しく増進させ

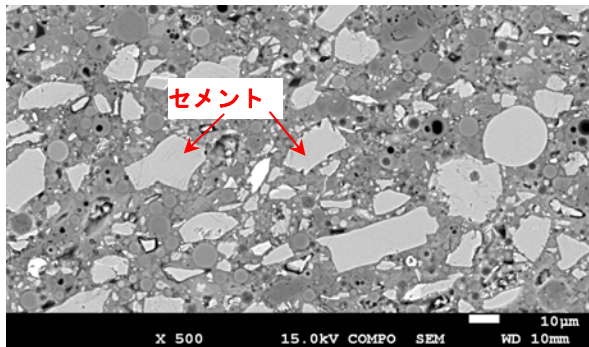


(a) 20°C一定

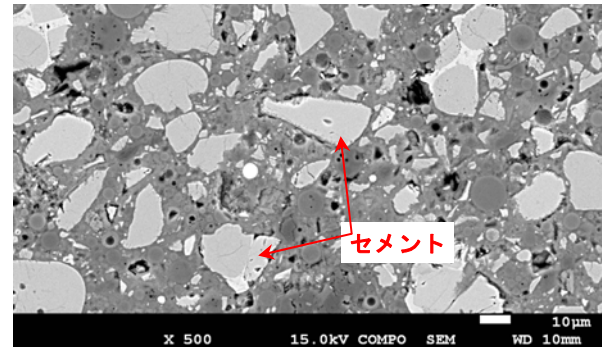


(b) 90°C履歴

図-10 材齢 28 日における二次電子像の例



(a) 20°C一定



(b) 90°C履歴

図-11 材齢 28 日における反射電子像の例

表-4 養生温度条件による物理量の差異 (材齢 28 日)

	圧縮強度 [N/mm ²]	自己収縮 ひずみ[×10 ⁻⁶]	蒸発水率 [%]	セメント 面積率[%]
20°C一定	161	-484	49.9	27.5
90°C履歴	238	-851	45.2	29.0

ていると考えられる。

今回、超高強度コンクリートにおいてセメントの一部をシリカフェームに加えフライアッシュで置換すると、その性能を高めることが可能とわかった。ただし現時点では、自己収縮が大きくなることに留意が必要である。

謝辞 ㈱日本シーカの関係各位に、化学混和剤の提供並びに実験への協力を頂きました。感謝いたします。

参考文献

- 1) たとえば、丸山武彦，伊東幸雄，土田信治，金井孝夫：シリカフェームと分級フライアッシュを用いた超高強度コンクリートの研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.14，No.1，pp.285-290，1992
- 2) たとえば，本間大輔，小島正朗，三井健郎：150 - 200N/mm² 級超高強度コンクリートの養生方法と強度発現性，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1234-1239，2012
- 3) たとえば，谷口 円，佐川孝弘，桂 修：フライアッシ

ユの反応速度に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.189-194，2007

- 4) 石川嘉崇：コンクリート用フライアッシュの JIS 化における活性度指数に関する一考察，日本建築学会技術報告集，Vol.18，No.40，pp.819-822，2012
- 5) 加納嘉，松田 拓，蓮尾孝一：超高強度コンクリートの自己収縮特性評価手法に関する検討 その1 実験概要および一軸拘束試験の有効性，日本建築学会大会学術講演梗概集（北海道），pp.57-51，2013
- 6) 早野博幸，丸山一平，野口貴文，榎木隆：調合設計および実環境条件を考慮した高強度コンクリートのひび割れポテンシャル評価に関する研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.73，No.623，pp.19-26，2008
- 7) 丸山一平，寺本篤史：低水セメント比時のシリカフェームを混和したセメント硬化体の収縮挙動に関する基礎研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.30，No.1，pp.579-584，2008
- 8) 松田 拓ほか：200N/mm² 級超高強度コンクリートの強度・自己収縮特性における初期高温履歴の影響メカニズム，日本建築学会構造系論文集，Vol.76，No.666，pp.1383-1392，2011
- 9) 五十嵐心一，渡辺暁央，川村満紀：反射電子の面解析によるセメント水和度の推定と強度に関する一考察，コンクリート工学論文集，Vol.14，pp.23-29，2003