

論文

[1078] 超高強度コンクリートの微細構造および水和反応に及ぼす
混練方法の影響

正会員 柿崎正義 (鹿島技術研究所)

正会員 仁木孟伯 (三菱マテリアルセメント研究所)

正会員○今橋太一 (三菱マテリアルセメント研究所)

栩木 隆 (秩父セメント中央研究所)

1. まえがき

近年、高性能減水剤の発達により高強度のコンクリートを得ることが容易となり、超高層鉄筋コンクリート造建築物では設計基準強度41~47MPaの高強度現場打ちコンクリートが使われるようになってきた。また、シリカフェーム、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末などの混和材を併用すれば、100MPa以上の超高強度のコンクリートを得ることも可能となり、ここ数年多くの研究がなされている。

一般に、高強度や超高強度現場打ちコンクリートは通常のコンクリートに比べて単位セメント量が過大となり、施工性の改善を高性能減水剤の能力に大きく依存しているため、コンシステンシー(あるいはワーカビリティ)の性状が通常のコンクリートと異なる。また、練り混ぜ方法によっては、同一調合のコンクリートでも流動性や強度に違いを生じる場合もある[1]~[4]。さらに、コンクリートの性状について、その微細構造や水和反応に関する研究も数多く実施されている。しかし、これらの結果は、通常のコンクリートを対象にした評価であり、超高強度コンクリートに関する研究はまだ少ない。

本研究は、経済的で高品質な超高強度コンクリートを開発することを目的に、シリカフェームを混入したコンクリートの練り混ぜ方法・時間・速度等の要因が、その細孔構造、気泡組織、水和反応などに及ぼす影響を検討したものである。

表1 コンクリートの調合

水結 合材 比 (%)	最大 粗骨材 寸法 (mm)	単位 水量 (kg/ m ³)	単 位 量 (kg/m ³)				高性 能AE 減水 剤 (%)	空気 量調 整剤 (%)
			セメ ント	シリカ フェーム	細骨材	粗骨材		
25	10	165	581	79	692	850	2.8	0.012

高性能AE減水剤及び空気量調整剤は、結合材量に対する重量百分率

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメントを用いた。骨材は、川砂と硬質砂岩の碎石を用いた。混和剤は、主成分がポリカルボン酸エーテル系複合物の高性能AE減水剤と空気量調整剤を用いた。混和材は、顆粒状シリカフェーム(比重2.23, 比表面積約232,000cm²/g, SiO₂97%, Al₂O₃ 0.09%, Fe₂O₃ 0.09%, CaO

表2 試験項目と試験方法

試験項目	試験方法
圧縮強度	JIS A 1108
細孔構造	モルタル部分について水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔半径75~75000Åの全細孔量, 細孔径分布を測定
^[5] 気泡組織	画像解析装置を用いて硬化コンクリート中の直径10~800μmの気泡数, 分布, 気泡表面間距離を調べた。
水和組織	モルタル部分について走査型電子顕微鏡(SEM 30~10000倍)を用いて水和組織の観察を実施
化学分析	モルタル部分について示差熱分析, JIS R 5202に準じて強熱減量(400, 600, 1000°C), 不溶残分, CaO量の測定

0.11%)を単位セメント量の内割りで12%用いた。練り混ぜ水は、水道水を用いた。

2.2 コンクリートの調合

表1にコンクリートの調合を示す。

2.3 検討項目及び試験方法

表2に試験項目と試験方法を、検討項目とその概要を以下に示す。尚、セメントとシリカフェームの含量を結合材量とした。

(1) 有効細孔量は、細孔量から細骨材の影響を除いた硬化単位ペースト量当たりの細孔量。

(2) 結合水率は、1000℃の強熱減量を結合水量とし、硬化ペースト中のセメント量に対する結合水量の比で求めた。(3) 有効

結合材比は、完全結合水率を37%と仮定し、これと結合水率との比を水和進行率とし、これより水和した結合材量を求め、単位水量と水和した結合材量との比として求めた。(4) 単位ペースト量当たりのCa(OH)₂量は、400と600℃の強熱減量の差をCa(OH)₂からの脱水量として求めた。

2.4 練り混ぜ方法と時間

表3に練り混ぜ方法と時間を示す。ミキサは、可変速型強制二軸ミキサ(容量100ℓ, 羽回転数60, 80rpm)を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 細孔構造

(1) 有効細孔量

シリカフェームを混入した超高強度コンクリートの有効細孔量は、通常のコンクリートのそれより小さくなる傾向を示し、材令7日の有効細孔量は88~98mm³/gでS法が小さく、また、材令28日の有効細孔量は65~70mm³/gでS法, P法, M法の違いによる影響が少なく、材令

表3 コンクリートの練り混ぜ方法

練り混ぜ方法	記号	材料投入方法	練り混ぜ時間(秒)				
			①	②	③	④	合計
一括投入法(従来)	So	(S+C+SF+G+WAd)→ ^①	210	—	—	—	210
準一括投入法(S法)	S210	(S+C+SF+G+WAd1)→ ^① (WAd2)→ ^②	120	90	—	—	210
	S135		45	90	—	—	135
	S180		90	90	—	—	180
	S225		135	90	—	—	225
	S270		180	90	—	—	270
先練法(P法)	P180	(C+SF+WAd1)→ ^① (S)→ ^②	30	30	30	90	180
	P225	(G)→ ^③ (WAd2)→ ^④	75	30	30	90	225
	P270	(G)→ ^③ (WAd2)→ ^④	120	30	30	90	270
先練法(M法)	M180	(S+C+SF)→ ^① (WAd1)→ ^②	30	30	30	90	180
	M225	(G)→ ^③ (WAd2)→ ^④	30	75	30	90	225
	M270	(G)→ ^③ (WAd2)→ ^④	30	120	30	90	270

*表中の記号の意味は以下の通りである。
C:セメント SF:シリカフェーム S:細骨材 G:粗骨材 W:水 Ad:混和剤
WAd:水+混和剤 WAd1:一次水(混和剤含む) WAd2:二次水(混和剤含む)
①~④は材料投入後の練り混ぜ時間
なお、水・混和剤(高性能A/E減水剤)・空気量調整剤それぞれの一次水、二次水における分割比は4:6とした。

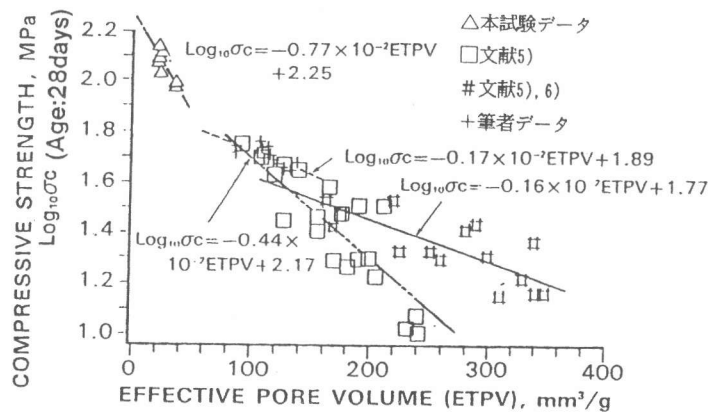


図1 有効細孔量と圧縮強度の関係

9 1 日の有効細孔量は $55\sim 60\text{mm}^3/\text{g}$ でS法, P法, M法ともほぼ同程度であった。図1に有効細孔量と圧縮強度の関係を示す。有効細孔量と圧縮強度の間には負の相関関係が認められ、両者の関係は材令, 放置条件によって異なると指摘されているが[6]、細孔径の範囲 $75\sim 75000\text{\AA}$ で同一材令の場合には、本実験の超高強度コンクリートと筆者らの実験した通常のコンクリートとは同様の傾向を示した。また、文献[6][7]における両者の関係とは異なる傾向である。この相違は、水銀圧入ポロシメータで測定した細孔径の検討範囲の違いによるものと考えられる。本実験の細孔径の検討範囲は $75\sim 75000\text{\AA}$ であるのに対して文献[6][7]の細孔径の検討範囲は広範囲に測定されている。特に、有効細孔量が $130\sim 350\text{mm}^3/\text{g}$ のとき、鎌田ら[6]の有効細孔量が多いのは、細孔径の測定範囲が $32\text{\AA}\sim 56\mu\text{m}$ と広いために、コンクリート中の連行空気泡の一部が加算されているものと考えられる。

(2) 細孔径分布

図2に練り混ぜ方法の違いによる細孔径分布の測定例を示す。これより、細孔径分布は細孔量($11.73\sim 11.89\text{mm}^3/\text{g}$)がほぼ同じ場合でも、練り混ぜ方法によって異なっており、練り混ぜS法は $75\sim 75000\text{\AA}$ の範囲でほぼ均一に分布しているが、練り混ぜP法は 750\AA 前後で多くなり、練り混ぜM法は 75\AA 前後で多くなる傾向を示した。

また、圧縮強度は、有効細孔量が同程度の場合でも、M法が最も大きく、次いでS法, P法が小さくなる傾向にあり、より小さい細孔径の細孔量が多い方が大きくなる傾向を示した。

3. 2 気泡組織

(1) 気泡径分布

図3, 4に気泡径分布の測定例を示す。これより、気泡径分布は練り混ぜ方法によって違いが認められ、また、練り混ぜ時間による気泡総個数(空気量)は常速(ミキサ回転数: 60rpm)のとき、練り混ぜ時間が長くなるにつれて増加するが、高速(ミキサ回転数: 80rpm)では、練り混ぜ時間による影響は小さい。一方、練り混ぜ速度による気泡総個数は高速の方が常速よりも増加し、特に気泡径 $10\sim 30\mu\text{m}$ の部分で増加している。また、気泡表面間距離は、圧縮強度が同じでも高速による練り混ぜの方が常速のそれより短くなる傾向を示した。これは、高速の練り混ぜによって気泡の総個数が増加した為である。

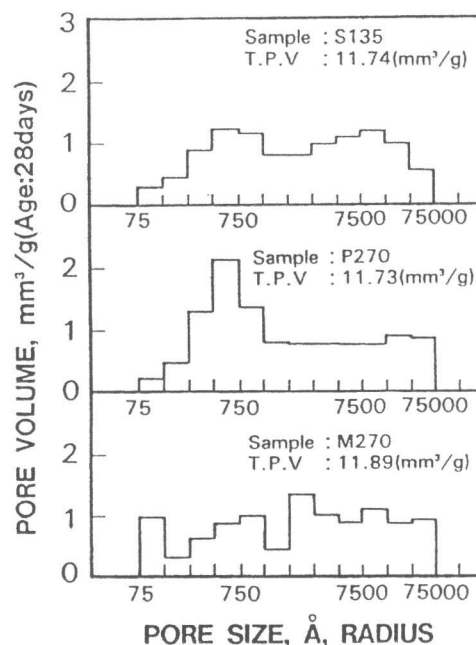


図2 練り混ぜ方法と細孔径分布の関係

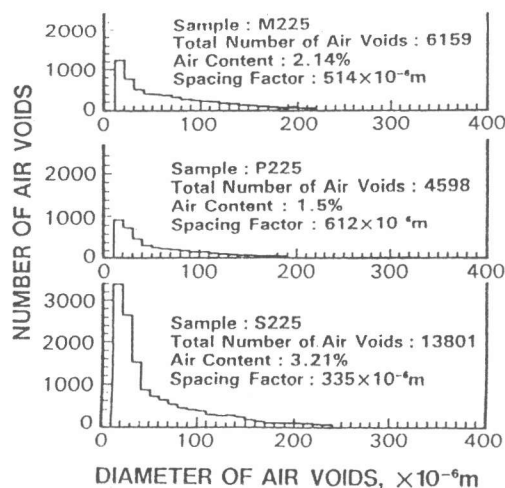


図3 練り混ぜ方法と気泡径分布の関係

3. 3 水和反応

(1) 水和生成物

写真1にシリカフェームを用いたコンクリート、写真2に通常コンクリート[7]の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果を示す。シリカフェームコンクリートは、練り混ぜ方法、時間、速度の違いに拘らず、通常コンクリートと比べて、殆ど空隙が見られない密実な組織を示した。

(2) 示差熱分析

示差熱分析(DTA)の結果、DTA曲線は練り混ぜ方法や速度による相違が殆どなく、加熱変化量にも大きな違いが認められなかった。

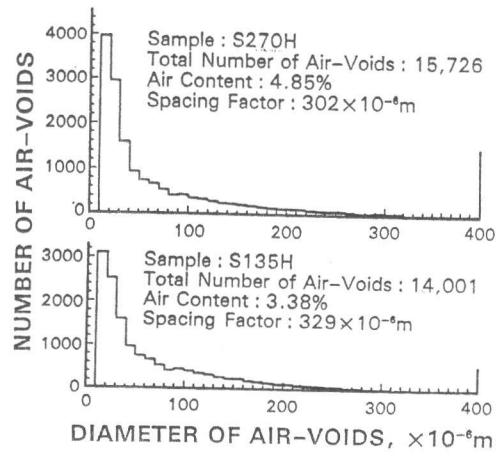
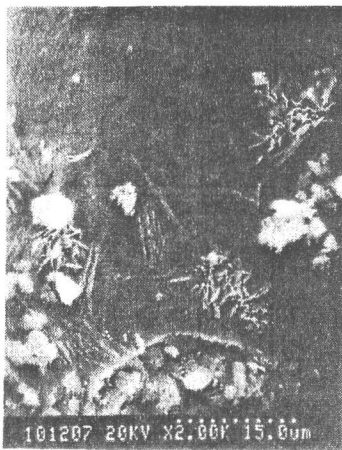


図4 練り混ぜ方法と気泡径分布の関係

試料 ; S225H(W/C=25%)



15.0 μm

写真1 SEM観察結果(シリカフェームコンクリート)

(W/C=65%)



写真2 SEM観察結果(通常コンクリート)

(3) 結合水率

結合水率は、練り混ぜ方法や養生条件の違いによる影響が認められなかった。図5に材令(対数)と結合水率の関係を示す。これより、コンクリートの結合水率は、圧縮強度や有効細孔量の場合と傾向が異なり、材令7日で9.3~10.2%、材令28日で約11%となり、材令28~91日の間では増加が認められなかった。岡村ら⁸⁾によると、シリカフェームの反応率は、材令7日で40~65%、材令28日で85~90%となり、早い時期から強度発現に寄与している。これと、本実験の早期材令の強

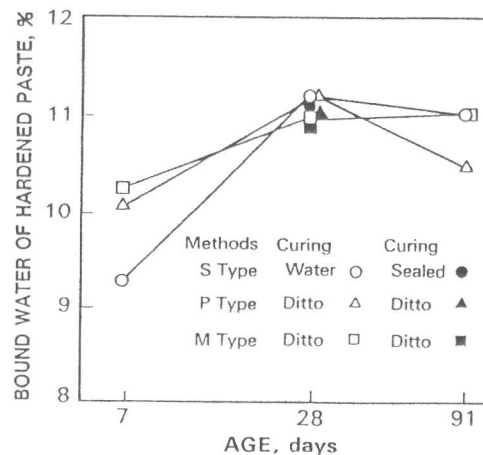


図5 材令と結合水率の関係

度発現とはほぼ同じ傾向を示した。

(4) 有効結合材水比と圧縮強度の関係

コンクリートの圧縮強度は、セメントの水和反応の進行と密接な関係があり、有効結合材水比(C/W)に従い、増加すると指摘されている[9][10]。そこで、本実験の結果と既往研究の結果を有効結合材水比と圧縮強度の関係でまとめると、図6の様に表わされる。これより、本実験の超高強度コンクリートは、既往研究の結果から求めた最小二乗法による回帰式(図6参照)の延長線上にあることが

わかる。このことから、超高強度コンクリートの圧縮強度は、同一材料を用いた場合、水和進行率から求まる有効結合材水比によって推定できるものと考えられる。

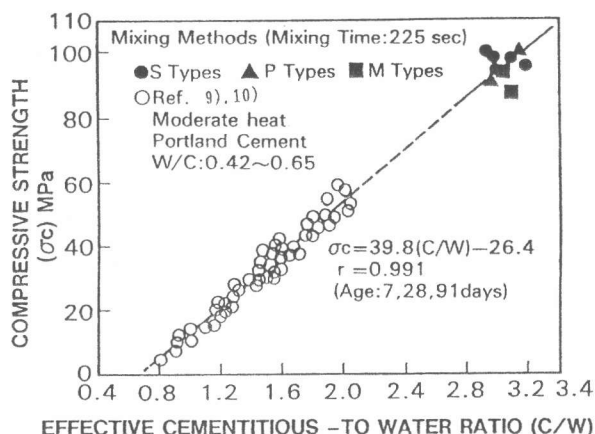


図6 有効結合材水比と圧縮強度の関係

(5) 単位ペースト量当たりのCa(OH)₂量と圧縮強度の関係

図7に単位ペースト量当たりのCa(OH)₂量(C/P)と圧縮強度の関係を示す。これより、圧縮強度が94~100MPaのコンクリートは、Ca(OH)₂からの脱水量が1.0~1.4%(Ca(OH)₂量:4.12~5.77%に相当する)、C/P量が12.8~15.2%となり、Ca(OH)₂量及びC/P量の増加につれて強度がやや低下する傾向を示した。これは、シリカフェームコンクリートのCa(OH)₂量が高强度コンクリート(低水結合材比)で減少しているのは、シリカフェームのSiO₂(0.97)とCa(OH)₂のCa²⁺イオンがポゾラン反応を起こしている為であり、その反応で生成されるケイ酸カルシウム水和物がコンクリートの強度発現に寄与していると指摘されている[11]。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下の通りである。

(1) シリカフェームコンクリートの細孔量は、通常のコンクリートより小さい。

有効細孔量は、材令7日でS法が小さく、材令28日で養生方法やS法、P法、M法の違いによる影響が少なく、材令91日でS法、P法、M法ともほぼ同程度である。また、有効細孔量と圧縮強度は負の相関関係があり、圧縮強度が100~140MPaの有効細孔量は15~25 mm³/gである。

(2) 細孔径分布は、全細孔量がほぼ同じ場合でも、練り混ぜ方法によって異なり、全細孔量が同程度の場合でも、小さい細孔径の細孔量が多いものほど圧縮強度は大きくなる。同一細孔

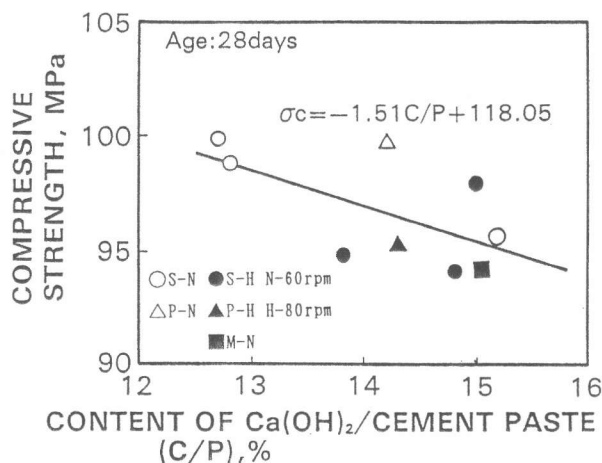


図7 C/Pと圧縮強度の関係

- 量の場合、圧縮強度は練り混ぜM法が最も大きく、次いで練り混ぜS法，P法が小さい。
- (3) 気泡径分布は練り混ぜ方法によって顕著な違いが認められ、練り混ぜ時間が長く、高速（ミキサ回転数：80rpm）による練り混ぜほど気泡径10～30 μ mの部分で増加している。
 - (4) 走査型電子顕微鏡でコンクリートの組織を観察した結果、練り混ぜ方法の違いに拘らず、シリカフェームコンクリートは密実な水和組織である。
 - (5) 超高強度コンクリートの示差熱分析では、練り混ぜ方法の違いによる影響は認められない。
 - (6) 結合材の水和進行率から求まるコンクリートの有効結合材水比は、圧縮強度が100MPa程度の時2.9～3.3となる。また、本実験結果は既往研究結果から求めた回帰式の延長線上にある。
 - (7) 水結合材比0.25の水和進行率は、材令28日で0.74～0.82となり、シリカフェームを混入しないものより大きい。
 - (8) コンクリート中の単位ペースト量当たりに残存する水酸化カルシウム（C/P）は、圧縮強度が94～100MPaのとき13～15%となり、練り混ぜ方法・時間・速度による違いが認められなかったが、その残存量が少ないほど圧縮強度は大きい傾向が認められる。

<謝辞> 本研究の実施にあたりましては、芝浦工大建築学科 枝広英俊講師に御指導を頂きました。また、芝浦工大建築学科卒研究生 伊藤克二君，海田健太郎君に助力を頂きました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) Masayoshi Kakizaki and Hidetoshi Eda Hiro: Study on Ultra high-strength cast-in-place concrete using mineral admixture, Effect of using different mixing methods on flowability of concrete, Transactions of AIJ, PP11～21, No. 401, July, 1989
- 2) 柿崎正義, 枝広英俊: シリカフェーム, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末を用いた超高強度現場打ちコンクリート研究(その4), 日本建築学会学術講演梗概集, PP739～740, 昭和62年10月
- 3) 依田和久, 柿崎正義, 枝広英俊: 超高強度現場打ちコンクリートの開発研究(その1, 調合と製造方法), 日本建築学会学術講演梗概集, PP237～238, 1989. 10
- 4) 羽木隆, 柿崎正義, 他四名: 超高強度現場打ちコンクリートの開発研究(その2, 強度性状と細構造), 日本建築学会学術講演梗概集, PP239～240, 1989. 10
- 5) 仁木孟伯, 地頭蘭博, 原田克己: 画像解析装置を用いた硬化コンクリート中の気泡組織測定方法について, セメント技術年報, No. 39, 昭和60年
- 6) 吉野利幸, 鎌田英治, 他二名: 空隙構造依存性に基づくコンクリート強度推定法に関する研究(第一報), 日本建築学会論文報告, 第312号, PP9～16, 昭和57年2月
- 7) II, 住宅く体材料の耐久性向上技術の開発, 通産省, 新住宅開発プロジェクト研究開発, 事業研究成果報告, 昭和59年
- 8) 岡村隆吉: シリカフェーム, セメント・コンクリート, No. 515, PP46～48, Jan, 1990
- 9) 関慎吾, 笠原清, 他二名: セメントの水和結晶の面より見たるコンクリートの圧縮強度, コンクリートジャーナル, Vol. 6, No. 4, PP31～38, April, 1968
- 10) 関慎吾, 笠原清, 他二名: セメントの水和進行率から求まるコンクリートの有効セメント水比と圧縮強度との関係について, 土木学会論文集, No. 146, PP38～46, 昭和42年
- 11) 蓑巖, 西岡紀昭, 坂井悦郎: 超高強度セメントの硬化とその焼成機構, セメントコンクリート, No. 503, PP18～23, Jan., 1989