

# 論文 ジルコニア起源シリカ質微粉末混合セメントを用いた 超高強度コンクリートの性状

神代泰道<sup>\*1</sup>・一瀬賢一<sup>\*2</sup>・都築正則<sup>\*3</sup>・齋藤 賢<sup>\*4</sup>

要旨：ジルコニア起源シリカ質微粉末を用いた混合セメントを試作し，超高強度コンクリートへの適用性を検討した。まず，セメントの種類が，フレッシュ，凝結，圧縮強度，自己収縮の各種性状に及ぼす影響を比較検討した。つぎに試作した混合セメントを用いて，市中のレディーミクストコンクリート工場にて水結合材比14%の超高強度コンクリートを製造した。その結果，従来のシリカフューム混合セメントに比べて，流動性が改善され，自己収縮ひずみも低減できた。また，材齢91日における構造体コンクリート強度は189N/mm<sup>2</sup>に達した。

キーワード：超高強度コンクリート，ジルコニア起源，混合セメント，自己収縮，圧縮強度

## 1. はじめに

近年，首都圏では，40層以上の超高層RC造が計画され，コンクリートの設計基準強度（以下 $F_c$ ）も100N/mm<sup>2</sup>クラスまで実用化されている。さらに $F_c=100\text{N/mm}^2$ を超える超高強度コンクリートについても多くの研究開発が行われている。一方，高強度化に伴う水結合材比（以下 $W/B$ ）の低下は，流動性の低下や自己収縮ひずみの増大を招き，品質の低下が懸念される。今後の超高強度コンクリートの調合設計に際しては，高強度化だけでなく，高品質化も配慮すべきと考える。一方，筆者らは平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 程度のジルコニア起源シリカ質微粉末（以下ZFF）を超高強度コンクリートの混和材として用いた場合，従来のシリカフュームを用いた場合に比べ，流動性の改善及び自己収縮ひずみの低減が図れることを報告した<sup>1)</sup>。本論文では，より品質の高い $F_c=150\text{N/mm}^2$ を超える超高強度コンクリートの調合の確立を目指すため，ZFFを用いた混合セメントを試作し，適用性を確認した。

まずベースとなるセメントの違いがコンクリートの性状に及ぼす影響について検討した。次に中庸熱ポルトランドセメントをベースとした混合セメントを試作し，市中のレディーミクス

トコンクリート工場において， $W/B=14\%$ の超高強度コンクリートを製造し，従来のシリカフューム混合セメントを用いた場合とコンクリートの性状を比較した。

## 2. セメント種類による性状比較

### 2.1 検討概要

ここではZFFと組み合わせるセメントの種類が，コンクリートの性状に及ぼす影響について検討した。また，自己収縮ひずみの補償のため，膨張材の効果について検討した。ZFFの品質を表-1にJIS A 6207（コンクリート用シリカフューム）及び日本建築学会の規格値<sup>2)</sup>と比較して示す。ZFFは， $\text{SiO}_2$ を主成分とし，その他はジルコニアを3～5%含み， $\text{MgO}$ や $\text{SO}_3$ はほとんど含まれない。また比表面積は10m<sup>2</sup>/g以下とシリカフュームより小さく，平均粒径は1 $\mu\text{m}$ 程度でシリカフュームに比べて大きいことが特徴である。

コンクリートの使用材料を表-2に示す。セメントは中庸熱ポルトランドセメント(M)，高ビークライト系セメント(HB)及び低熱ポルトランドセメント(L)の3種類とした。各セメントの組成化合物の構成割合を表-3に示す。また，比較と

\*1 (株)大林組 技術研究所 建築材料研究室  
\*2 同 グループ長 工博(正会員)，\*3 同 研究員 工修(正会員)  
\*4 日本シ-カ(株) 第一事業本部(正会員)

して低熱ポルトランドセメントをベースとし、内割で10%のシリカフェームが置換されている混合セメント(以下SPC)についても実験に用いた。混合されているセメント及びシリカフェームは、それぞれのJIS規格を満たすものである。また、膨張材は、超高強度コンクリートの自己収縮ひずみの低減効果を確認している石灰系膨張材を用い<sup>3)</sup>、混入率を結合材量の2.5%及び5%とした。細骨材及び粗骨材は安山岩系の砕砂及び砕石を用い、高性能減水剤は超高強度用のポリカルボン酸系のものを用いた。

コンクリートの調合は、表-4に示すように水結合材比を17%、ZFFの置換率を10%とした。スランプフロー及び空気量の目標値はそれぞれ67.5±10cm及び2±1.5%とした。

コンクリートの練混ぜには、パン型ミキサ(100L)を用いて、細骨材、セメント及びZFFを投入後15秒間空練りし、モルタルの状態に120秒間、粗骨材を投入後60秒間練混ぜ、5分間静置してから排出した。SPCの場合も練混ぜ時間は同じとした。

フレッシュコンクリートの試験項目は、スランプフロー試験におけるスランプフロー、50cmフロー到達時間(以下、50cmフロー時間)及び0ポート流下時間とした。また凝結試験も行った。自己収縮ひずみの測定は、高流動コンクリートの自己収縮試験法に準じ、100×100×400mmの型枠に埋込み型ひずみ計(弾性係数40N/mm<sup>2</sup>、測温機能付き)を埋設して行った。材齢1日で脱型後、ポリフィルムで密封し、20℃、60%RHの条件で養生した。自己収縮ひずみは、コンクリートの熱膨張係数を10×10<sup>-6</sup>/℃と仮定し、測定された実ひずみから温度変化による熱膨張を除去した。起点は凝結の始発とした。圧縮強度は、標準水中養生を行った供試体について所定の材齢で試験した。

## 2.2 フレッシュ及び凝結性状

フレッシュコンクリートの試験結果を表-5に示す。スランプフローは目標値の上

表-1 ZFFの品質

項目	ZFF	JIS規格	学会規格 <sup>2)</sup>
SiO <sub>2</sub> (%)	94.7	85以上	85以上
Zr O <sub>2</sub> (%)	3.9	—	—
MgO (%)	0.0	5.0以下	5.0以下
SO <sub>3</sub> (%)	0.0	3.0以下	3.0以下
強熱減量 (%)	0.1	5.0以下	5.0以下
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	8.7	15以上	10以上
湿分 (%)	0.28	3.0以下	3.0以下
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.4	—	—
活性度指数 (%)	7日	108	95以上
	28日	114	105以上

表-2 コンクリートの使用材料

分類	概要
セメント	M 密度 3.21g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 3,160cm <sup>2</sup> /g
	HB 密度 3.20g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 4,170cm <sup>2</sup> /g
	L 密度 3.22g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 3,410cm <sup>2</sup> /g
	SPC シリカフェーム混合セメント(低熱セメントベース) 密度 3.08g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 5,870cm <sup>2</sup> /g
細骨材	砕砂(安山岩系), 密度 2.63g/cm <sup>3</sup> 吸水率 2.04%, FM2.70
粗骨材	砕石(安山岩系), 密度 2.64g/cm <sup>3</sup> 吸水率 1.89%, FM6.69
混和剤	高性能減水剤(SP): ポリカルボン酸系化合物
膨張材	石灰系膨張材, 密度 3.19g/cm <sup>3</sup>

表-3 セメントの組成化合物の構成割合

セメント記号	種類	C <sub>3</sub> S (%)	C <sub>2</sub> S (%)	C <sub>3</sub> A (%)	C <sub>4</sub> AF (%)
M	中庸熱ポルトランドセメント	43	36	4	13
HB	高ヒートライト系セメント	34	47	3	8
L	低熱ポルトランドセメント	29	52	3	9

表-4 コンクリートの調合

調合	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )					
			水	セメント	ZFF	膨張材	細骨材	粗骨材
M-ZFF	17	39.8	155	821	91	—	556	845
HB-ZFF		39.7	155	821	91	—	554	845
L-ZFF		39.9	155	821	91	—	558	845
SPC		39.5	155	912	—	—	549	845
HB-ZFF-EX2.5		39.8	155	798	91	23	547	845
HB-ZFF-EX5		39.7	155	775	91	46	547	845

表-5 フレッシュコンクリートの試験結果

調合	SP (B×%)	スランプフロー (cm)	50cmフロー時間 (S)	0ポート流下時間 (S)	練上がり温度 (°C)	空気量 (%)
M-ZFF	1.02	76.0	6.1	23.0	28.7	1.0
HB-ZFF	1.00	68.0	9.3	29.6	27.5	1.2
L-ZFF	0.85	79.5	6.7	23.6	26.6	1.1
SPC	1.70	72.0	9.5	40.0	14.0	1.0
HB-ZFF-EX2.5	1.02	62.0	10.2	35.0	28.6	1.1
HB-ZFF-EX5	1.05	71.5	7.4	32.0	29.2	0.8

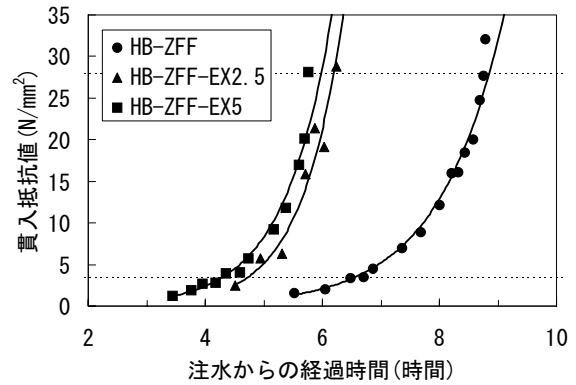
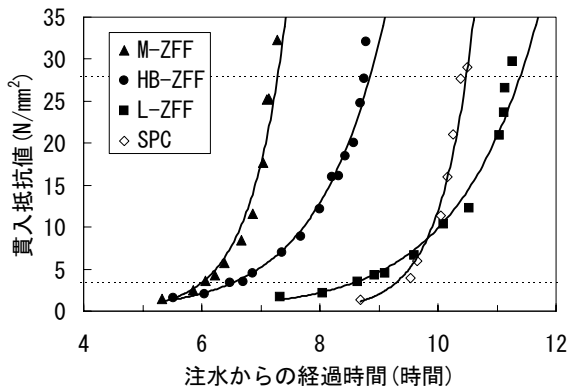


図 - 1 凝結試験結果

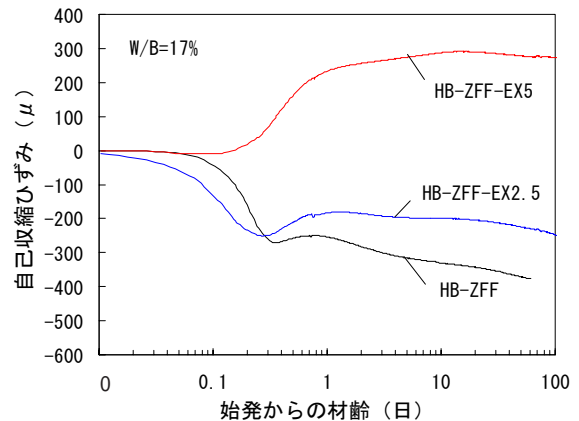
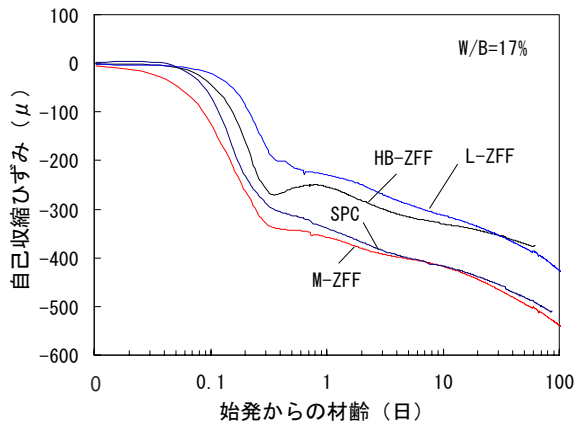


図 - 2 自己収縮試験結果

限を若干超えるものがあったが、分離は認められなかった。各調合の高性能減水剤の添加率を比較すると ZFFを用いた場合は、いずれもSPCに比べて2/3以下の添加率で、同程度のスランプフローが得られた。また50cmフロー時間及びOロート流下時間は短くなる傾向を示した。これはZFFの粒子径がシリカフュームに比べて大きいため、拘束水及び高性能減水剤の吸着が少なくなったことが考えられる。セメントの種類による違いとしては、L-ZFFでの添加率が少なくなる傾向であり、組成化合物として $C_3A$ 及び $C_4AF$ を主体とする間隙質が少なく、 $C_2S$ が多いためと考えられる。膨張材を混入した場合は、高性能減水剤の添加率が0.05～0.1%程度増加したものの、スランプフロー及びOロート流下時間の大きな変化はなく、今回の使用範囲であれば、流動性にほとんど影響はないと考える。図 - 1に凝結試験結果を示す。セメントの種類による凝結性状では、M-ZFFの始発が最も早

く、HB-ZFF、L-ZFFの順となった。これはセメントの組成化合物として $C_3S$ の含有率の影響と考えられる。また、SPCの始発が最も遅くなったが、練上がり温度が低かったこととZFFを混入したコンクリートに比べて高性能減水剤の添加率が多いためと考えられる。また、膨張材を添加した場合には、膨張材の置換率の増加に伴って、始発は2時間程度早まった。

### 2.3 自己収縮ひずみ

図 - 2に自己収縮ひずみの測定結果を示す。セメント種類を比較すると、M-ZFFの自己収縮ひずみが最も大きくなった。セメントの組成化合物として間隙質である $C_3A$ 及び $C_4AF$ の含有量が多いほど自己収縮ひずみは大きくなる<sup>4)</sup>とされ、間隙質の含有率の影響と考えられる。一方、SPCは低熱セメントベースのセメントであるが、自己収縮ひずみはL-ZFF及びHB-ZFFより大きく、M-ZFFと同程度であった。膨張材を混入した場合には、混入率の増加に応じて自己

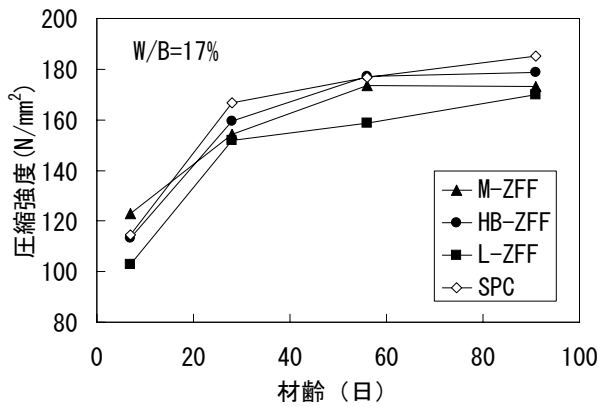


図 - 3 圧縮強度の発現性状

収縮ひずみが低減でき、混入率5%では膨張側の値を示した。

## 2.4 硬化コンクリートの性状

圧縮強度の発現性状を図 - 3 に示す。材齢7日においては、 $C_3S$ の含有率の高いM-ZFFが最も強度が高く、HB-ZFF、L-ZFFと $C_3S$ の含有率の順となった。膨張材を用いた場合、材齢7日の初期強度はほぼ同様であるが、それ以降は、混入率の大きいものほど強度は小さくなる傾向であり、無混入に比べ、材齢91日で混入率2.5%で98%、同5%で94%となった。このように膨張材を添加する場合には圧縮強度が若干低下することを考慮する必要がある。

## 3. 混合セメントの試作

ここでは、中庸熟ポルトランドセメントをベースセメントとして、ZFFと膨張材をプレミックスして、ジルコニア起源シリカ微粉末混合セメント(以下ZFM)の試作を行った。中庸熟セメントをベースとした場合、自己収縮ひずみが他のセメントより大きくなる傾向であるが、その大きさはSPCと同程度であること、また、膨張材により補償することとして、採用した。前報<sup>1)</sup>の検討結果からZFFの置換率を15%とし、機械式攪拌機を用いて混合した。

図 - 4 に混合セメントの粒度分布の測定結果を示す。測定は、レーザー回折法の散乱法により、湿式で超音波を照射して分散させて行った。粒度曲線は、中庸熟セメントのピーク(20 $\mu m$ )から細かい方に向かって滑らかに減少し、

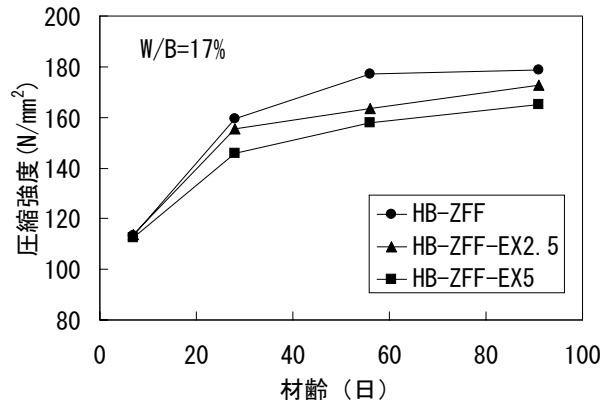


図 - 4 ZFMの粒度分布

ZFFのピーク(1 $\mu m$ )を示した。ZFMの密度をJIS R 5201に従い測定した結果、3.03g/cm<sup>3</sup>であった。

## 4. 実機試験練り

### 4.1 検討概要

ここでは試作したZFMを用いて $F_c=150N/mm^2$ を想定したW/B=14%のコンクリートについて、市中のレディーミクストコンクリート工場において製造を行い、各種性状を確認した。なお、比較としてSPCについても実施した。コンクリートの調合を表 - 6 に示す。SPCの場合、膨張材を練混ぜ時に混入した。細骨材、粗骨材等の使用材料については表 - 2 と同じとした。

コンクリートの練混ぜは、容量3.25m<sup>3</sup>の水平2軸強制練りミキサを使用し、モルタル先練りとし、1バッチ目の練混ぜ状況を確認しながら練混ぜ時間を決定した。練混ぜ量は、1バッチあたり1.0m<sup>3</sup>とし、アジテータートラックに2バッチ分積載した。ベースコンクリートのフレ



フレッシュ性状を確認後、爆裂防止用の有機繊維(混入量 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ )をアジテータトラック内に投入し、2分間高速攪拌した。繊維混入後、フレッシュ性状を確認し、強度管理用供試体(標準水中養生、簡易断熱養生)、自己収縮ひずみ用試験体( $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ )、マスブロック(寸法: $1000\text{mm}$ 角,上下: $200\text{mm}$ の断熱材)をそれぞれ作製した。簡易断熱養生は材齢7日まで養生し、以後現場封緘とした。また、マスブロックは材齢7日で脱型した。

#### 4.2 フレッシュ性状及び自己収縮ひずみ

フレッシュコンクリートの試験結果を表-7に示す。ZFMを用いた場合は、SPCに比べて、練混ぜ時間をほぼ半分に短縮できた。また、高性能減水剤の添加率もほぼ半減し、50cmフロー時間も短くなった。また、有機繊維混入後のスランプフローの低下も小さく、SPCを用いた場合に比べて、流動性は著しく改善された。図-5に自己収縮ひずみの測定結果を示す。いずれの場合も膨張材なしの場合の $700\mu$ 程度<sup>3)</sup>より低減した。ZFMを用いた場合では、SPCよりも $200\mu$ 程度小さくなった。

#### 4.3 温度履歴及び強度発現性状

マスブロック、簡易断熱及び外気温の温度履歴曲線を図-6に示す。最高温度はSPCの方が3程度高いが、打込み温度の違いと考えられ、ほぼ同様の温度履歴を示した。簡易断熱の温度履歴はマスブロックの外周部に近い履歴を示した。標準養生、簡易断熱養生及びマスブロック

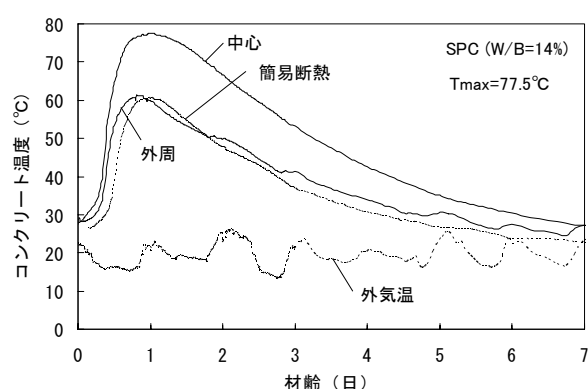
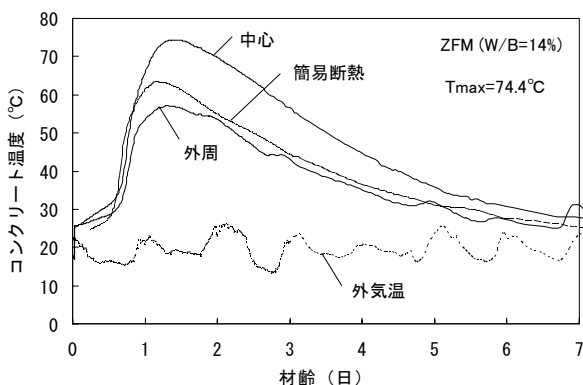


図-6 温度測定結果

表-6 コンクリートの調合表

調合	W/B (%)	s/a (%)	単位量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )				
			水	セメント	膨張材	細骨材	粗骨材
ZFM14	14	28.6	150	1072	—	359	894
SPC14	14	29.5	150	1042	30	376	894

表-7 フレッシュコンクリートの試験結果

調合	練混ぜ時間(s)		SP (B×%)	スランプフロー (cm)	50cmフロー時間 (S)	停止時間 (S)	空気量 (%)	練上がり温度 (°C)
	モルタル	コンクリート						
ZFM14	120	60	1.35	69.0	23.7	139.0	1.6	24.0
			F混入後	67.5	25.0	122.3	2.0	24.0
SPC14	230	120	2.60	65.5	37.0	173.2	1.5	26.0
			F混入後	61.5	44.8	165.7	1.9	27.0

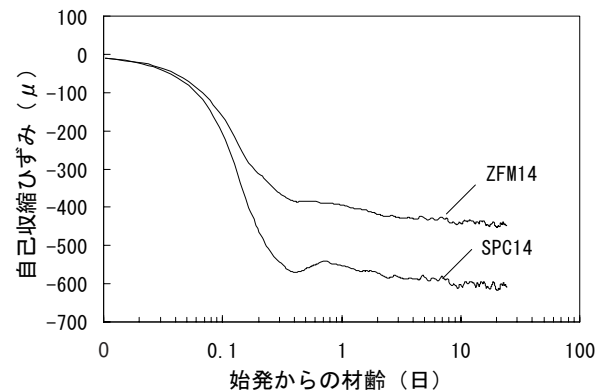


図-5 自己収縮ひずみ測定結果

から採取したコア供試体の強度発現性状を図-7に示す。標準水中養生の場合、ZFMでは材齢28日以降の強度増進が小さい傾向であるが、簡易断熱養生では、ZFMの方が材齢7日から高く、そのまま推移した。コア強度については、いずれの場合も材齢28日後からの強度増進は小さいものの、簡易断熱養生よりも若干高い傾向であった。材齢91日のコア強度はZFMで $189\text{N}/\text{mm}^2$ に達し、SPCで $180\text{N}/\text{mm}^2$ であった。

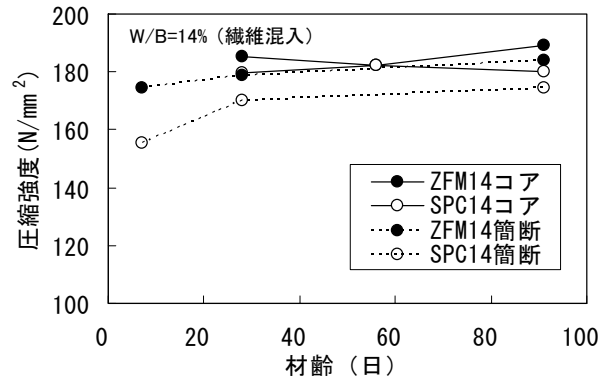
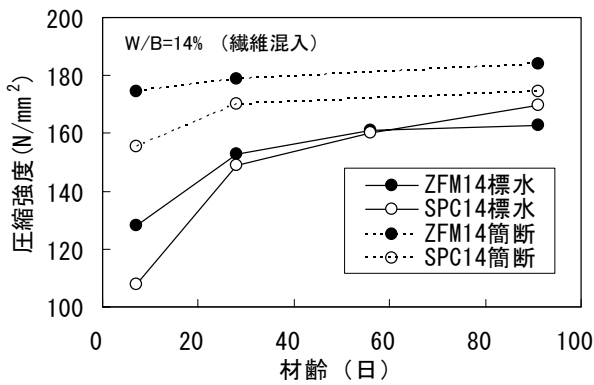


図 - 7 圧縮強度の発現性状

標準養生は、コア強度を上回ることなく、今後の $F_c=150\text{N/mm}^2$ クラスの調合設計においては、適切な強度管理方法の検討が必要である。

コア供試体の静弾性係数は、図 - 8 に示すように、実強度で $170\text{N/mm}^2$ を上回る場合でも、NewRC式 ( $\rho=25\text{kN/m}^3, k_1=k_2=0.95$ ) で評価できることを確認した。

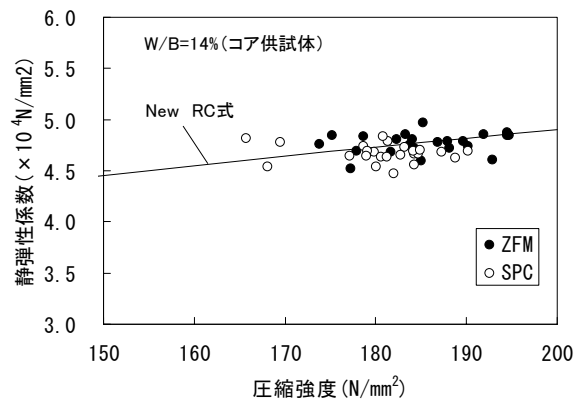


図 - 8 静弾性係数と圧縮強度の関係

## 5. まとめ

ジルコニア起源シリカ質微粉末を用いた混合セメントを試作し、超高強度コンクリートへの適用性について、従来のシリカフェーム混合セメントと比較検討した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) ベースセメントの組成化合物の構成割合は、高性能減水剤の添加率、凝結、自己収縮ひずみに影響する。
- (2) 膨張材の添加は、今回の使用範囲であれば、流動性に影響を及ぼすことなく、自己収縮ひずみを低減できた。なお、凝結は早まる傾向であった。
- (3) ジルコニア起源シリカ質微粉末混合セメントを試作し、市中のレディーミクストコンクリート工場では $W/B=14\%$ のコンクリートを製造できた。
- (4) 今回試作した混合セメントを用いることで流動性を改善でき、自己収縮ひずみを低減できた。構造体コンクリート強度は $189\text{N/mm}^2$ に達した。

## 謝辞

本実験の遂行にあたり、上陽レミコンの方々には多大なご協力をいただきました。末尾にて謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 神代泰道, 一瀬賢一, 都築正則, 齋藤賢: 特殊シリカ質微粉末を用いた超高強度コンクリートのフレッシュ及び硬化性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, p.p.213-218, 2004
- 2) 日本建築学会: シリカフェームを用いたコンクリートの調合設計・施工ガイドライン, pp.3-7, 1996
- 3) 都築正則, 一瀬賢一, 神代泰道, 川口徹: 超高強度コンクリートの自己収縮に及ぼす結合材の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, p.p.1299-1304, 2004
- 4) 田澤栄一, 宮澤伸吾, 佐藤剛: 自己収縮に及ぼすセメントの化学組成の影響, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.528-533, 1993