論文　150N/mm^2 級コンクリートの強度発現性に及ぼすセメント－シリカフューム系結合材の水和反応

菅俣 匠[*1]・小泉 信一[*2]・原田 健二[*3]・岡澤 智[*4]

要旨：150N/mm^2 を超える強度領域で，セメント-シリカフューム(SF)系結合材の強度発現性と水和反応に関して，ペーストレベルで検討を行った。ペーストでは，標準養生の圧縮強度が高温履歴の強度と同等になる材齢がコンクリートの 1 年に対して 4 週に縮まり，強度発現性に及ぼす標準養生の効果がコンクリートよりも高まった。コンクリートではポロシチーが減少しても約 190 N/mm^2 を境に強度の頭打ちが生じたが，ペーストでは材齢 1 年で最大 240 N/mm^2 を得た。標準養生よりも高温履歴時の結合材の反応率が高く，SF は材齢 7 日の簡易断熱養生終了時に全体の 60%が反応したのに対し，標準養生では材齢 1 年でも 50%に留まった。

キーワード：150N/mm^2 級，シリカフューム，反応率，高温履歴，ポロシチー，インクボトル

1. はじめに

近年，高層鉄筋コンクリート造建物を中心として設計基準強度で 100N/mm^2 を超えるコンクリートの適用事例が増加しており [1)]，施工実績では 130N/mm^2 までが報告されている [2)]。今後は 150N/mm^2 級のコンクリートが実用化されるべく，研究報告も盛んである [3)]。しかし，従来の 80 N/mm^2 級の場合と異なり，シリカフュームを併用した該強度領域の標準養生供試体の強度発現性は，材齢初期に高温履歴を受けた構造体コンクリートに比べて材齢が経過しても上回りにくいといった報告もあり [4)]，結果的に非常に低水結合材比となる 150N/mm^2 級に関しては，水和反応のメカニズムを含めた養生条件による強度発現性の明確化が重要であると思われる。

このような考えのもと既に著者らも，(1)実構造物の強度発現性に近い簡易断熱養生供試体による圧縮強度は，材齢 91 日においても標準養生した場合に比べて 30N/mm^2 程度上回り，設計基準強度 120 N/mm^2 級以下での強度補正値($_mS_n$)を用いた管理法が適用し難くなること，この一因として，(2)該強度領域では結合材の水和反応に必要な水量が非常に少なく，水結合材比に応じたポテンシャルの強度を発現するには，従来の 80 N/mm^2 級の強度領域よりも長期の材齢を要すること，(3)その一方で，最高温度が 70℃程度に達する簡易断熱養生のような温度履歴を受けるとシリカフュームの活性度が高まり，材齢初期に極めて緻密な硬化体組織を形成し，標準養生との強度差がさらに開くためであることを報告している [5)]。

これを踏まえ本研究では，該強度領域におけるセメントマトリックス自身の水和反応および強度発現性が標準養生と簡易断熱養生でどのような挙動を示すのかを明らかにする目的で，ペーストレベルで標準養生と簡易断熱養生したセメント-シリカフューム系結合材の強度発現性や細孔構造をコンクリートの場合と比較するとともに，水酸化カルシウム生成量および未反応シリカフューム量の分析から，養生条件による水和反応速度の違いを明確にすることを試みた。

*1 ㈱エヌエムビー 中央研究所 主任研究員 博(工) (正会員)
*2 ㈱エヌエムビー 中央研究所 (正会員)
*3 ㈱エヌエムビー 中央研究所 主席研究員 (正会員)
*4 ㈱エヌエムビー 中央研究所 所長 (正会員)

2. 試験概要

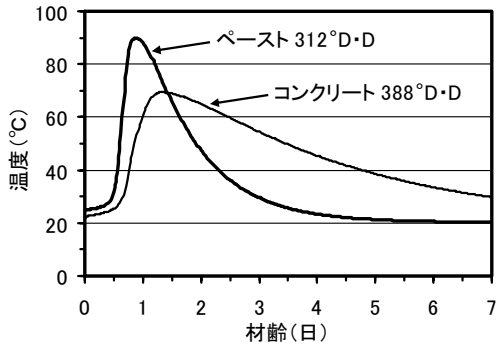
2.1 標準養生および簡易断熱養生の強度発現性

ペーストは，シリカフュームが 10%プレミックスされた市販のセメント(密度 3.08g/cm^3，ブレーン 5600cm^2/g)を使用し，水セメント比(以下，W/C と称す)14%の配合で練り混ぜた。コンクリートはペーストと同じ W/C で，安山岩系の細骨材(表乾密度 2.63g/cm^3，F.M.2.76)および粗骨材(表乾密度 2.63g/cm^3，実積率 60%，F.M.6.68，M.S.20mm)を用い，単位水量 160kg/m^3，単位粗骨材かさ容積 0.53 の配合で練り混ぜた。混和剤はポリカルボン酸系の高性能減水剤を用いた。養生条件は標準養生(材齢 7, 28, 91 日, 6 ヶ月，1 年)の他に，断熱箱(ペースト：外寸 70x70x60cm，内寸 30x30x20cm，コンクリート：外寸 80x80x80cm，内寸 40x40x40cm)に供試体(ペースト：φ5x10cm，コンクリート：φ10x20cm)を 10 本納めた簡易断熱養生を材齢 7 日まで行い，その後材齢 91 日および 1 年まで 20℃の封かん養生した場合(以下，[簡-封]と称す)と標準養生した場合(以下，[簡-標]と称す)の 3 水準を設けた。試験体数は各材齢で 3 本とした。簡易断熱養生時の温度履歴を**図－1**に示す。コンクリートでは材齢 1.3 日程度で最高温度約 70℃であったのに対し，ペーストでは約 0.9 日で最高 90℃を得た。但しその後の温度の低下度合いはコンクリートより大きく，結果的にコンクリートの積算温度 388°D•D に対して 312°D•D であった。

2.2 セメント-シリカフューム系結合材の水和反応

(1) 細孔径分布

コンクリートはφ10x20cm の供試体の中心部 5cm をカッターで切り出し，粗粉砕後，粗骨材を除いたモルタル部分 2.5～5mm に調整したものを，ペーストはφ5x10cm の供試体を粗粉砕し，2.5～5mm に調整したものをそれぞれ試料とした。試験材齢は，標準養生が 28 日，6 ヶ月，1 年，[簡-封]および[簡-標]が 7，91 日，1 年とした。試料を真空凍結乾燥装置で 14 日間 D 乾燥し，Quantachrome 社製水銀圧入式ポロシメータ



図－1 簡易断熱養生時の温度履歴

PoreMaster 60 を用いて，加圧条件下で測定を行った。また，材齢 1 年の水準については，島津製作所製水銀圧入式ポロシメータ オートポア 9520 型を用い，加圧時の細孔量を測定後，平均径 1.6nm～1.6μm の範囲について減圧時および再度加圧させたヒステリシスの測定も行い，該強度領域の細孔の形状について検討を加えた。なお，いずれの測定値も 2 回の平均とした。

(2) 水酸化カルシウム生成量

(1)と同じ材齢において，ペーストの供試体を粗粉砕後，アセトンに浸したまま振動ミルで微粉砕し，105℃で 3 時間乾燥後デシケータ内に保存した試料を用いた。熱重量-示差熱分析(TG-DTA)により 450℃付近の吸熱ピークに伴う質量減少を測定した。この測定結果に，別途求めた強熱減量分を補正して，結合材(セメント+シリカフューム)に対する量で表した。

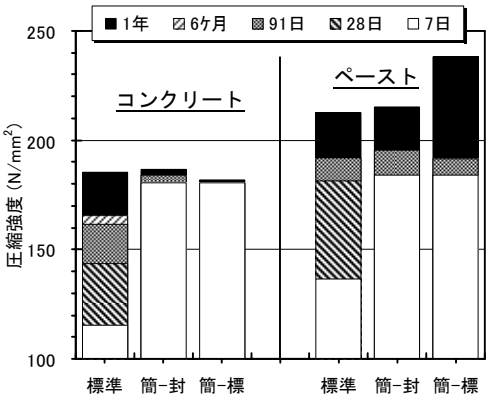
(3) 未反応シリカフューム量

(2)と同じ試料を用いて，既往の文献[6)]を参考に，HCl-Na_2CO_3 選択溶解法によって不溶残分を測定した。測定結果からシリカフューム単体の不溶残分を補正した量で表した。いずれの測定値も 3 回の平均とした。

3. 試験結果

3.1 圧縮強度と総細孔容積の関係

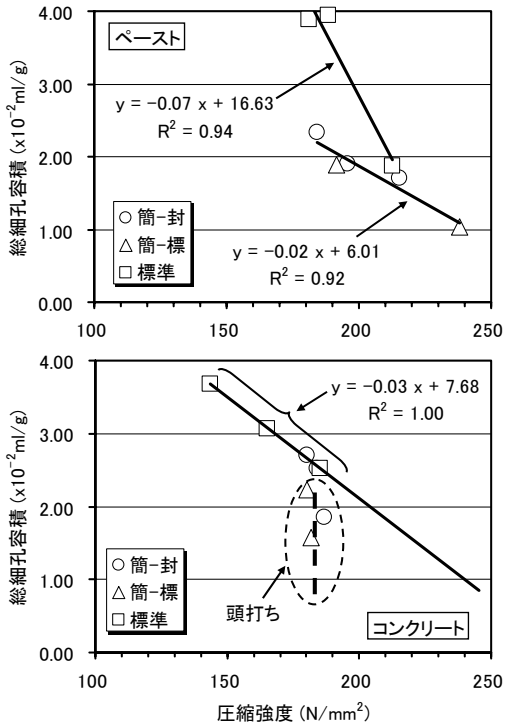
材齢 1 年までのコンクリートとペーストの圧縮強度試験結果を**図－2**に示す。標準養生したコンクリートの圧縮強度は，材齢 91 日までは既報[5)]の結果と同様に，[簡-封]の場合に比べて 23N/mm^2 下回ったが，その後の強度増進で，材



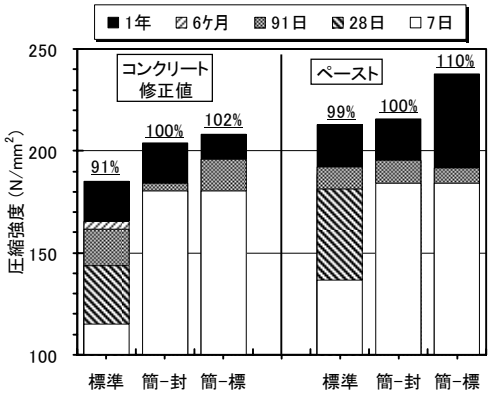
図－２ 圧縮強度試験結果

齢 1 年で同等となった。また，[簡-標]の圧縮強度は何れの材齢においても[簡-封]の場合と同等であり，簡易断熱養生後の水の供給が強度発現性に与える効果はコンクリートではほとんど認められなかった。一方，ペーストでは，標準養生した強度は材齢 28 日の時点で簡易断熱養生した材齢 7 日強度(184 N/mm^2)と同等の強度発現性が得られ, 材齢 1 年でも 213 N/mm^2 を得た。また，[簡-封]と[簡-標]の比較では，材齢 91 日では差がないものの，材齢 1 年では[簡-封]の 216 N/mm^2 に対して[簡-標]では 238 N/mm^2 であり，コンクリートと異なって，ペーストでは明らかに標準養生による強度の増進が認められた。

圧縮強度と総細孔容積の関係を**図－３**に示す。ペーストでは総細孔容積が小さくなるほど圧縮強度が高まる傾向が養生方法毎に高い相関で得られたのに対し，コンクリートでは 180N/mm^2 を超えた領域で，総細孔容積は減少しているにもかかわらず骨材の界面の影響と見て取れる強度に頭打ちの傾向が認められた。この影響が無かった場合に得られると仮定される圧縮強度を**図－３**の相関が高かった 5 水準の近似式(Y=-0.03X+7.68)から求めると，**図－４**のように養生条件による強度発現性の順列が低い順に，標準，[簡-封]，[簡-標]と，ペーストと同様の傾向になった。ただし，コンクリートとペーストの[簡-封]をそれぞれ基準とすると，**図－４**中の強度比で示したように，コンクリートでは標準養生が 91%, [簡-標]が 102%であったのに対し，ペーストではそれぞれ 99%，110%と，標準養生



図－３ 圧縮強度と総細孔容積の関係



図－４ 圧縮強度の比較

した場合の強度発現性が高くなる傾向にあった。該強度領域の硬化体組織は非常に緻密であるにもかかわらず，ペーストにおいては圧縮強度に及ぼす標準(水中)養生の効果が有効に作用することが，**図－４**からも認められた。

このように, 水結合材比 14%のセメント-シリカフューム系マトリックスでは，材齢初期に高温履歴を受けて水和反応が著しく進行した場合でも，その後の水の供給でさらに顕著な強度増進が認められた。言い換えれば，該強度領域の結合材は依然として多くの未水和部分が残存していると推測された。そこで次に，結合材の水和反応を明確にするため, 水酸化カルシウム(以

下，$Ca(OH)_2$と称す)生成量および未反応シリカフューム量の分析を行った。

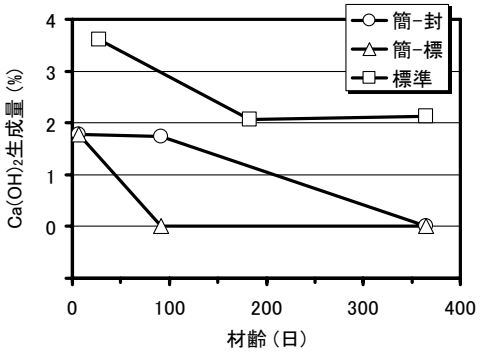
3.2 結合材の水和反応

図－５，６に，材齢１年までの$Ca(OH)_2$生成量および未反応シリカフューム量の測定結果を示す。$Ca(OH)_2$生成量は，いずれの材齢も高温履歴を受けた[簡-封]および[簡-標]の方が標準養生よりも少ない傾向にあった。特に[簡-標]は簡易断熱養生終了後の材齢7日後から91日まで標準養生した間に，[簡-封]は封かん養生の材齢91日から1年の間に，それぞれ$Ca(OH)_2$量がシリカフュームのポゾラン反応によって完全に消費された。一方，未反応シリカフューム量はいずれの養生方法においても緩やかに減少し，材齢1年においてもなおポゾラン反応の進行が認められた。未反応量は$Ca(OH)_2$量と同様に，[簡-標]，[簡-封]，標準養生の順に少ない傾向にあった。シリカフュームの結合材置換率10%に対する反応率は，材齢7日時の簡易断熱養生終了時が約60%，その後封かん養生した材齢1年の[簡-封]が約75%，標準養生した[簡-標]が約80%に達したのに対し，標準養生のみでは材齢1年でも約50%に留まった。高温履歴と標準養生による結合材の水和反応の違いが，強度発現性に影響を及ぼしていることを明確に示すとともに，簡易断熱養生後に標準養生した場合が最も結合材の反応が高く，材齢1年後の強度発現性の傾向と一致した。

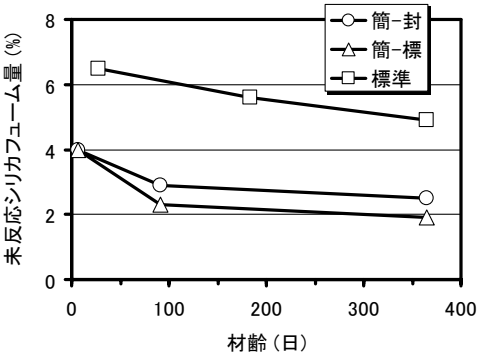
$Ca(OH)_2$生成量と未反応シリカフューム量の関係を**図－７**に示す。全体的に$Ca(OH)_2$量が少ないと未反応シリカフューム量が少ない，言い換えればシリカフュームの反応率が高まる傾向にあり，シリカフュームによる$Ca(OH)_2$の消費とポゾラン反応の関係が高い相関で表された。

3.3 シリカフューム反応率と強度および総細孔容積の関係

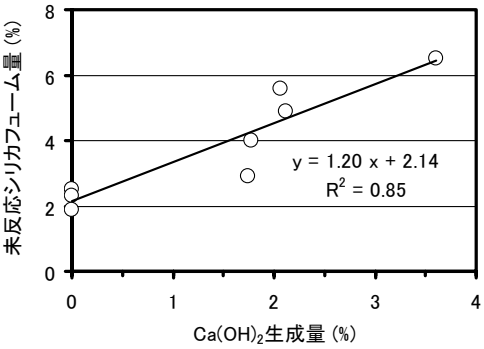
未反応シリカフューム量から換算した，シリカフューム全量に対する反応率と圧縮強度および総細孔容積の関係を**図－８，９**に示す。いずれも養生条件毎に比較的高い相関が得られた。



図－５ $Ca(OH)_2$生成量の測定結果



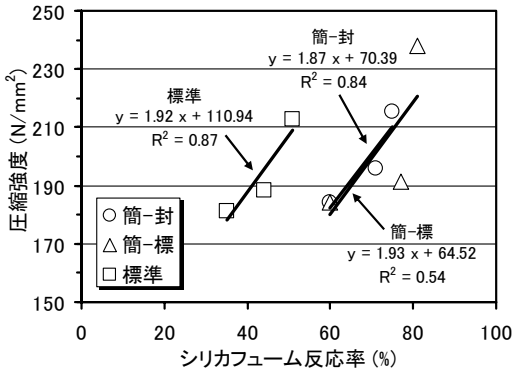
図－６ 未反応シリカフューム量の測定結果



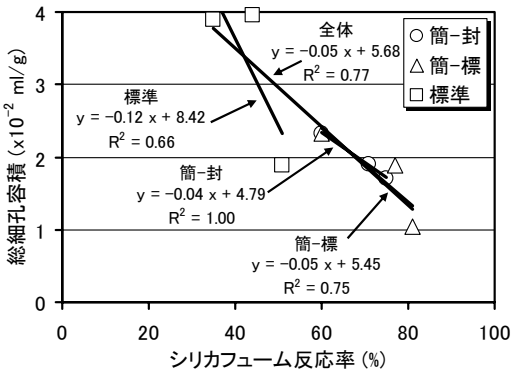
図－７ $Ca(OH)_2$生成量と未反応シリカフューム量の関係

圧縮強度との関係では，簡易断熱養生と標準養生で同じ圧縮強度に対してシリカフュームの反応率に差が認められたが，総細孔容積との関係では，養生条件にかかわらず全体で高い相関が得られた。すなわち，硬化体組織の緻密化は，材齢による結合材の水和反応に応じて進行しているのに対し，強度発現性は，単に結合材の水和反応による組織の緻密化だけでなく，その他の要因も関係している可能性が示唆された。ただし，今回の範囲内では，言及するには到らなかった。

3.4 水銀圧入式による細孔構造のヒステリシス

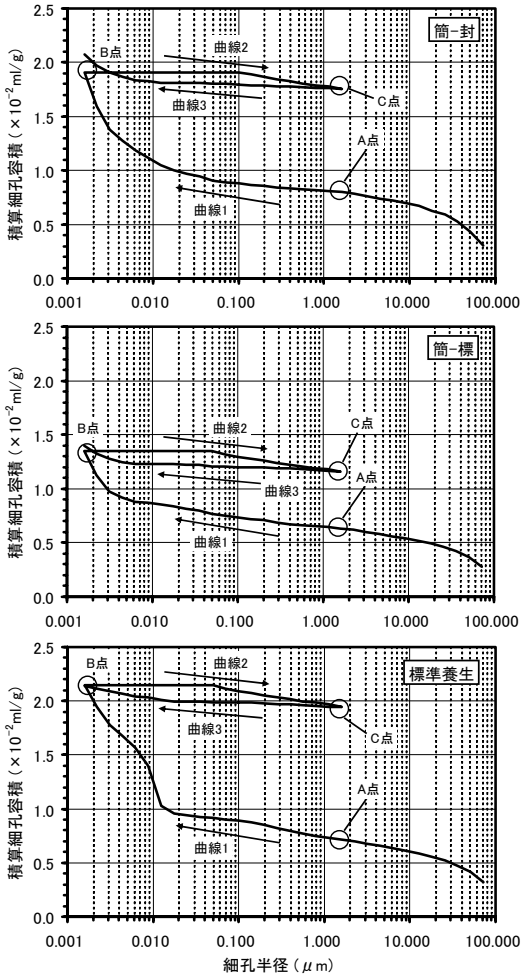


図－８ シリカフューム反応率と圧縮強度の関係



図－９ シリカフューム反応率と総細孔容積の関係

既に述べたように,該強度領域の細孔構造は,一般的なコンクリートに比べて非常に緻密であるが，水銀圧入法による測定には，インクボトル状と称される細孔の形状に注意を要する場合があり [7]，特に該強度領域のような非常に緻密な硬化体組織の形状について検討することは興味深い。そこで，細孔径分布の測定で加圧過程と減圧過程を繰り返した場合の積算細孔量曲線におけるヒステリシスを求めた(**図－10**)。**図－10** 中の各養生条件における曲線 1 は最初の加圧過程を，曲線 2 はその後の減圧過程を，さらに曲線 3 は再度加圧した過程を示す。これより，水銀と試料が同じ接触角と見なせる曲線 1 と 3 を比較すると，平均細孔半径 1.6μm～1.6nm 間の細孔容積の差(A 点と C 点の差)がインクボトルの細孔量とみなせ，**表－１**に示す様に，[簡-封]は 0.95，[簡-標]は 0.53，標準養生は 1.23(x10^{-2}ml/g)と算出された。さらに 1.6μm～1.6nm 間の細孔容積に対するインクボトル細孔量の割合は，比較的少ない[簡-標]で 74%，[簡-封]および標準養生では 85%に達した。これは，



図－10 積算細孔量曲線におけるヒステリシス

表－１ インクボトル細孔量の計算

養生方法	測定点	細孔容積	C 点～A 点の差(1)	B 点～A 点の差(2)	ｲﾝｸﾎﾞﾄﾙの占有率 (1)/(2)
		(x10^{-2}ml/g)			
簡-封	A 点 B 点 C 点	0.80 1.91 1.75	0.95	1.11	85.6%
簡-標	A 点 B 点 C 点	0.63 1.35 1.16	0.53	0.72	73.6%
標準	A 点 B 点 C 点	0.71 2.15 1.94	1.23	1.44	85.4%

図－10 を細孔径分布で表した**図－11** でも明らかなように，測定された細孔容積のほとんどがインクボトル状の細孔であると考えられた。今後データ数を増やし，インクボトル状の細孔と強度にどのような関係があるか確認する予定である。なお，**図－10** に示したヒステリシス曲線のうち，B 点の曲線 1 と 3 の最高圧力における細孔容積にずれが生じ，曲線 3 の方が若干高い側に位置した。これは，高圧により試料が部分的に破壊されたために生じたと推測された。

4. まとめ

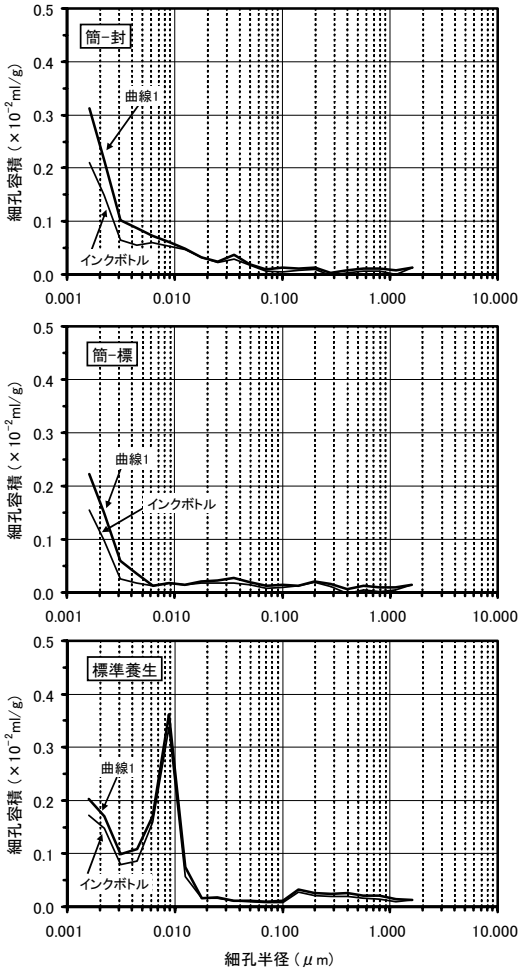
ペーストレベルで標準養生と簡易断熱養生したセメント-シリカフューム系結合材の強度発現性と水和反応に関して検討した結果，以下の知見が得られた。

(1) ペーストでは，標準養生の圧縮強度が高温履歴の強度と同等になる材齢がコンクリートの 1 年に対して 4 週に縮まり，強度発現性に及ぼす標準養生の効果がコンクリートよりも高まった。

(2) コンクリートではポロシチーが減少しても約 190 N/mm^2 を境に強度の頭打ちが生じたが，ペーストでは材齢初期に高温履歴を受けて水和反応が著しく進行した場合でも，その後の標準養生でさらに顕著な強度増進が認められ，材齢 1 年で最大約 240 N/mm^2 を得た。

(3) 標準養生と簡易断熱養生間で生じる強度発現性およびポロシチーの違いは，特にシリカフュームの反応量と極めて高い相関があることを示した。シリカフュームの反応率は材齢 7 日の簡易断熱養生終了時に約 60%，その後標準養生した場合では材齢 1 年で 80%を超えたが，標準養生のみの場合は材齢 1 年でも 50%程度に留まった。該強度領域では，水中養生よりも高温によるシリカフューム反応の依存性が高く，標準養生では材齢 1 年を経過してもなお，未反応部分の結合材が多く残存していることが明らかとなった。

(4) 水銀圧入法によるヒステリシスの測定から，非常に緻密な該強度領域の硬化体組織は，そのほとんどが，インクボトルと称される孔の入り口が小さく，中が広がった形状のものであると推測された。



図－11 インクボトル状の細孔径分布

参考文献

1) 高強度コンクリートの施工指針(案)・同解説，日本建築学会，2005

2) 黒岩秀介ほか：設計基準強度 130 N/mm^2 の超高強度コンクリートの施工について, コンクリートテクノ，Vol.23，No.6，pp.9-13，2004.1

3) たとえば都築正則ほか: 150 N/mm^2 を超える超高強度コンクリートの硬化性状, コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.1081-1086，2005

4) 陣内 浩ほか：実用化を迎えた[設計基準強度]150N/mm^2 級超高強度コンクリートの性能, セメント・コンクリート，No.678，pp.10-16，2003.8

5) 菅俣 匠ほか: セメント-シリカフューム系結合材の水和反応と強度発現性の関係に関する一考察, コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1287-1292，2004

6) 浅賀 喜与志ほか: セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量, 窯業協会誌 90, pp.397-400, 1982

7) セメント硬化体研究委員会報告書 第 9 章，セメント協会，pp.273-290，2001.5