

論文 シリカフューム混合セメントにおける加熱養生時の強度発現性に及ぼす最高温度の影響

石中 正人^{*1}・中山 英明^{*2}・鳴瀬 浩康^{*3}

要旨：本研究では、シリカフュームを混合したセメントを用い、最高温度を変化させて加熱養生したセメントペーストの水和反応や微細構造を調査し、強度発現性との関係について検討した。その結果、シリカフュームは、材齢初期に高温履歴を受けると反応が促進し、材齢初期から緻密な組織を形成し、良好な強度発現性を示すことが確認された。この現象は、特に 70℃ を超える高温履歴を受けた場合で、温度が高くなるほど顕著になった。シリカフュームを使用した超高強度プレキャストコンクリートでは、シリカフュームの効果的な反応を考慮した場合、最高温度を 90℃ 程度とする加熱養生方法が最適であると判断された。

キーワード：超高強度コンクリート、シリカフューム、養生温度、水和反応、細孔径分布、強度発現性

1. はじめに

RC 建築物の高層化に伴い、コンクリートの設計基準強度は増加傾向にあり、既に、150N/mm²級の超高強度コンクリートが実用化されている¹⁾。超高強度コンクリートは、超高層 RC 建築物の下層階の柱などに使用されるが、近年、施工や品質管理の合理化を目的に、現場打設していた柱や梁部材をプレキャスト化するケースが増加しており、プレキャストコンクリートにおいても、超高強度化が進むと考えられる。また、超高強度コンクリートでは、施工性を確保するためシリカフュームの使用が不可欠であるが、シリカフュームを使用した水セメント比 20%程度以下の超高強度コンクリートでは、自己発熱による高温履歴を受けると強度発現性に優れ、長期材齢においても高温履歴を受けていないものと同等以上の強度を発現することが知られている。既往の研究^{2)~5)}によると、シリカフュームは、高温履歴を受けると反応が促進され、材齢初期から強度発現性に優れることが明らかになっている。そのため、加熱養生を行うプレキャストコンクリートにシリカフュームを使用した超高強度コンクリートを適用することは有効と考えられる。しかし、超高強度コンクリートにおける加熱養生時の詳細な温度履歴と強度発現性や水和反応との関係については、十分明らかになっていない。そこで、本研究では、低熱ポル

トランドセメントにシリカフュームを混合したセメントを用い、最高温度を変化させて加熱養生した場合の水和反応や微細構造と強度発現性との関係について調査し、超高強度プレキャストコンクリートの強度発現性に最適な養生方法について検討した。実験では、最高温度を 20~90℃ に変化させて加熱養生した水結合材比 15%のセメントペーストにおける圧縮強度、結合水量、Ca(OH)₂量、シリカフューム反応率および細孔径分布を測定し、最高温度との関係などを調査した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料を表-1 に示す。シリカフュームは、低熱ポルトランドセメントに内割で 18%混合した。低熱ポルトランドセメントおよびシリカフュームの性質を表-2~表-4 に示す。

表-1 使用材料

| 材料 | 記号 | 種類 |
|------|----|----------------|
| セメント | C | 低熱ポルトランドセメント |
| 混和材 | SF | シリカフューム |
| 混和剤 | SP | ポリカルボン酸系高性能減水剤 |
| 水 | W | 上水道水 |

表-2 低熱ポルトランドセメントの物理的性質

| 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (cm ² /g) | 凝結(h-m) | | 安定性 | 圧縮強さ(N/mm ²) | | | 水和熱(J/g) | |
|----------------------------|------------------------------|---------|------|-----|--------------------------|------|------|----------|------|
| | | 始発 | 終結 | | 7 日 | 28 日 | 91 日 | 7 日 | 28 日 |
| 3.24 | 3590 | 4-30 | 5-55 | 良 | 11.8 | 55.2 | 85.6 | 180 | 265 |

*1 (株) 宇部三菱セメント研究所 (正会員)

*2 (株) 宇部三菱セメント研究所 主席研究員

*3 (株) 宇部三菱セメント研究所 グループリーダー (正会員)

表-3 低熱ポルトランドセメントの化学成分および鉱物組成

| 化学成分 (%) | | | | | 鉱物組成 (%) | | |
|----------|-----------------|----------|---------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| MgO | SO ₃ | ig. loss | Na ₂ Oeq | Cl ⁻ | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A |
| 0.78 | 2.49 | 0.70 | 0.41 | 0.005 | 23 | 57 | 3 |

表-4 シリカフュームの品質

| 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (m ² /g) | 活性度指数 (%) | | 化学成分 (%) | | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|--------------|------|------------------|-----|-----------------|-----------------|----------|-----|
| | | | | SiO ₂ | MgO | SO ₃ | Cl ⁻ | ig. loss | 湿分 |
| | | 7 日 | 28 日 | | | | | | |
| 2.24 | 16.6 | 97 | 114 | 94.5 | 1.0 | 0.1 | 0.02 | 1.4 | 0.3 |

2.2 調合

セメントペーストの調合を表-5 に示す。水結合材比 (W/B) は 15% とした。セメントペーストの練上がり温度は、20 ± 2 とした。

表-5 セメントペーストの調合

| W/B (%) | SP 添加率 (B × %) | 単位量 (kg/m ³) | | |
|------------|----------------------|--------------------------|-----|-----|
| | | C | SF | W |
| 15 | 1.5 | 1661 | 365 | 304 |

2.3 練混ぜ

セメントペーストの練混ぜは、ホバートミキサ (容量 12 L) を使用した。練混ぜ方法は、セメント + シリカフューム、水および混和剤を入れ、低速で 180 秒間練り混ぜ、次に練り鉢やパドルに付着したセメントペーストをかき落とし、その後、中速で 90 秒間練り混ぜた。

2.4 養生方法

供試体は、加熱養生、20 封かん養生および標準養生とした。加熱養生する供試体は、封かん状態のまま蒸気養生槽にて加熱養生し、その後、所定の材齢まで 20 封かん養生した。加熱養生条件および加熱養生の温度パターンを表-6 および図-1 に示す。加熱養生する供試体は、構造体内部を想定したこと、および温度の影響を調査することから封かん養生とした。

表-6 加熱養生条件

| 開始 温度 () | 前養生 時間 (h) | 温度 勾配 (/h) | 最高 温度 () | 最高温度 継続時間 (h) |
|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|---------------------|
| 20 | 12 | 15 | 45, 60, 75, 90 | 3 |

2.5 試験項目および試験方法

セメントペーストの試験項目および試験方法は、以下の通りとした。なお、試料の乾燥は、アセトンで水とを

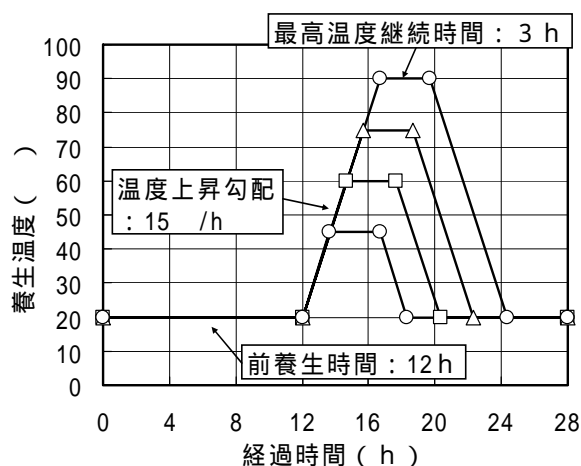


図-1 温度養生パターン

停止させた後、(2) ~ (4) は 105 °C で乾燥し、(5) は D-乾燥した。

(1) 0 打フロー、空気量および圧縮強度

JASS 5T 701-2005「高強度コンクリート用セメントの品質規準 (案)」に準拠。圧縮強度試験において、供試体の寸法は直径 5cm 高さ 10cm、また、個数は 3 個とした。

(2) 結合水量

コンクリートの試験・分析マニュアル (日本コンクリート工学協会) C-3 に準拠。600 °C における強熱減量から定量。

(3) Ca(OH)₂ 量

コンクリートの試験・分析マニュアル (日本コンクリート工学協会) D-3 に準拠。熱分析装置 (TG-DTA) により定量。

(4) シリカフューム反応率

不溶残分から定量。セメントの不溶残分から、所定の材齢でのセメントペーストの不溶残分を引いたものを、セメントの不溶残分で除して算定。

(5) 細孔径分布

コンクリートの試験・分析マニュアル (日本コンクリート工学協会) F-3 に準拠。水銀圧入式測定装置 (ポロ

シメーター)により定量。

3. 実験結果

3.1 0打フローおよび空気量

セメントペーストの0打フローおよび空気量の一例を表-7に示す。0打フローが290mmあり、セメントペーストの流動性は良好であった。

表-7 0打フローおよび空気量の一例

| 0打フロー (mm) | 空気量 (%) |
|------------|---------|
| 290 | 0.9 |

3.2 圧縮強度

加熱養生、20 封かん養生および標準養生したセメントペーストの各材齢における圧縮強度を図-2に示す。加熱養生の場合、最高温度が高いものほど材齢1日の圧縮強度は高く、特に最高温度75 以上で顕著になった。最高温度を90 にした場合の材齢1日の圧縮強度は、20 ~75 で養生したものの材齢28日強度と同等であった。一方、材齢の経過に伴う強度の増進は、最高温度が低いものほど大きくなった。そのため、材齢28日では、圧縮強度は170~190N/mm²の範囲となり、最高温度の違いによる差が小さくなった。また、これらの傾向は、コンクリートの場合と一致した⁶⁾。

養生方法で比較すると、標準養生は、材齢7日の強度発現性が20 封かん養生や最高温度45~75 の加熱養生と同等であった。また、材齢28日では、標準養生の圧縮強度は200N/mm²以上となり、最も高くなった。

3.3 結合水量

加熱養生、20 封かん養生および標準養生した場合の各材齢における結合水量を図-3に示す。加熱養生の場合、最高温度が高いものほど、材齢1日の結合水量は多くなった。しかし、材齢7日および28日では、最高温度にかかわらず、結合水量は5%前後となった。また、標準養生および20 封かん養生の結合水量も5%程度であった。既往の研究での材齢28日における結合水量の値は、シリカフュームを添加した水結合材比25%および16%のモルタルで約4~5%^{2),3)}である。これらの結果から類推して、本研究における結合水量の値はほぼ妥当であると判断された。

結合水量と圧縮強度の関係を図-4に示す。結合水量が多くなるにつれ圧縮強度は高くなる傾向を示した。すなわち、セメントやシリカフュームによる水和反応の進行により強度が増進していることが認められる。材齢毎で見ると、結合水量と圧縮強度は、材齢1日では高い相関を示した。しかし、材齢7日および28日では、材齢の経過に伴う強度の増進が結合水量に反映されず、相関は

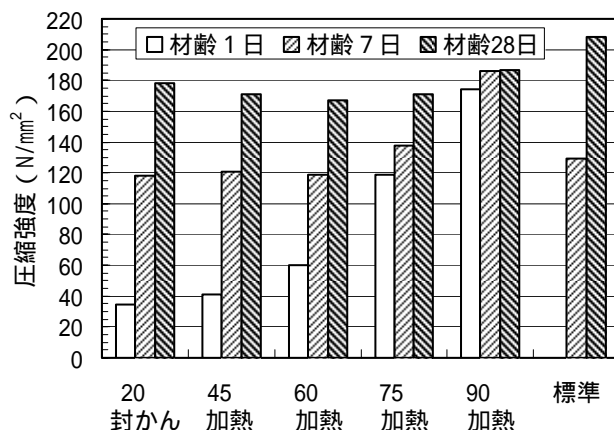


図-2 各材齢における養生方法別の圧縮強度

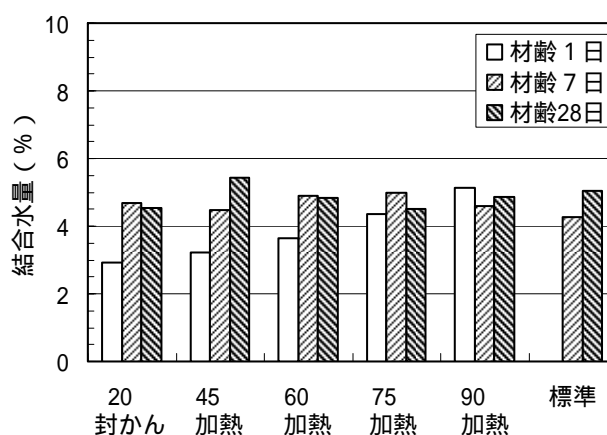


図-3 各材齢における養生方法別の結合水量

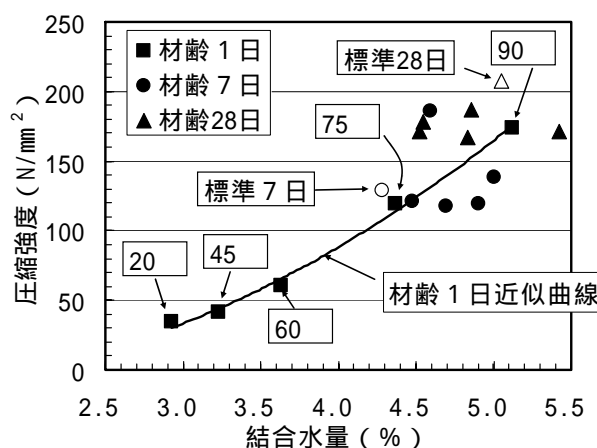


図-4 各材齢における結合水量と圧縮強度の関係

低かった。この原因については明確でない。

3.4 Ca(OH)₂量

加熱養生、20 封かん養生および標準養生した場合の各材齢におけるCa(OH)₂量を図-5に示す。加熱養生の場合、最高温度が90 では、いずれの材齢においても

Ca(OH)_2 量は0%であった。20 ～75 の範囲では、材齢7日および28日において、最高温度が高くなるほど、また、材齢の経過とともに Ca(OH)_2 量は少なくなった。これは、ポルトランドセメント単味の場合と異なる傾向⁴⁾となった。本結果より、養生温度が高いほど、また材齢の経過により、セメントの水和反応が進み、 Ca(OH)_2 の生成量は増加するが、シリカフュームのボゾラン反応も活発となるため、 Ca(OH)_2 量が消費されたものと考えられる。また、材齢1日では、 Ca(OH)_2 量は最高温度が60 の場合に最も多くなった。これは、最高温度が60 まででは、温度が高いほどセメントの水和反応が活発になるが、シリカフュームのボゾラン反応はそれほど活発にならなかったことによると考えられる。

養生方法で比較すると、標準養生と20 封かん養生では、 Ca(OH)_2 量に大差がなかった。

3.5 シリカフューム反応率

加熱養生、20 封かん養生および標準養生した場合の各材齢におけるシリカフューム反応率を図-6 に示す。シリカフューム反応率は、最高温度60 までではほとんど差がなかったが、60 を超えると最高温度の上昇とともに増加した。この傾向は、70 程度の高温環境下ではシリカフュームの活性度が高まるという既往の研究⁵⁾とほぼ一致する。シリカフューム反応率は、いずれの養生条件においても、材齢の経過とともに増加するものの、60 以下では、材齢28日においても90 の材齢1日よりも小さかった。

養生方法で比較すると、標準養生と20 封かん養生の材齢28日におけるシリカフューム反応率は最高温度が60 の場合と同等であった。

シリカフューム反応率と圧縮強度の関係を図-7 に示す。シリカフューム反応率が高くなるほど、圧縮強度は増加する傾向を示した。また、加熱養生および20 封かん養生におけるシリカフューム反応率と圧縮強度は、概ね良好な相関を示した。なお、材齢28日における標準養生のシリカフューム反応率に対する圧縮強度はこの回帰曲線を大きく上回った。これは、標準養生の場合、外部から水分が供給されるため、材齢の経過とともにセメントの水和反応が進行したことが影響していると考えられる。

3.6 細孔径分布

加熱養生、20 封かん養生および標準養生した場合の各材齢におけるセメントペーストの細孔半径と細孔量の関係を図-8 に、また、総細孔量を図-9 に示す。材齢1日における最高温度20 ～60 の細孔径分布は、0.01 ～0.03 μm の細孔が多かった。最高温度75 では細孔半径0.01 μm 以下の細孔が多く、最高温度90 では極僅かな細孔が存在するだけであった。材齢1日における総細

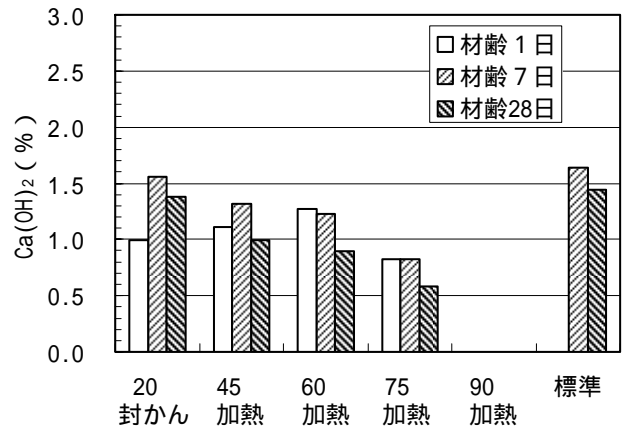


図-5 各材齢における養生方法別の Ca(OH)_2 量

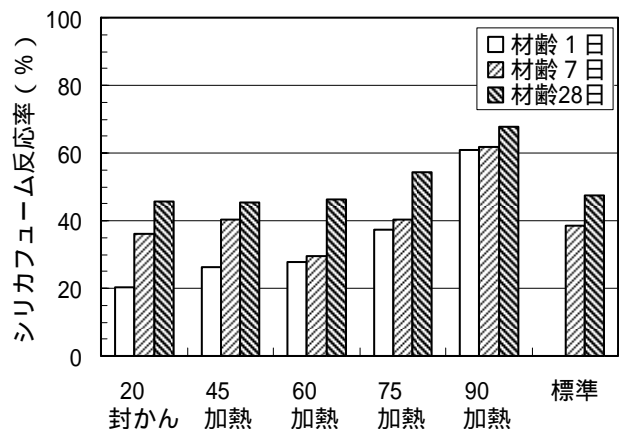


図-6 各材齢における養生方法別のシリカフューム反応率

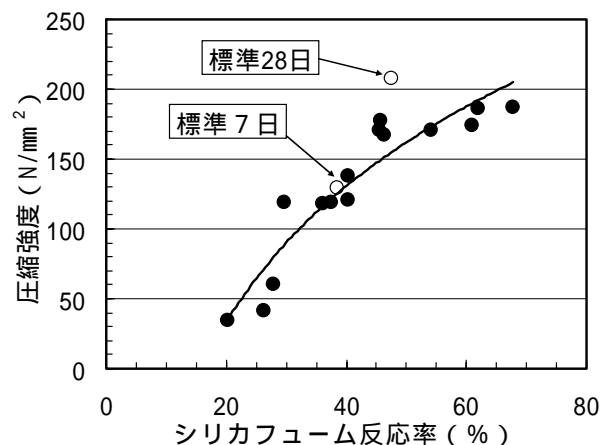


図-7 シリカフューム反応率と圧縮強度の関係

孔量は、20～60 まででは同等となり、60 を超えると最高温度の上昇とともに減少した。この傾向は、材齢初期に高温履歴を受けると組織が粗となる一般的な強度のコンクリートと傾向が異なる。これは、最高温度が60 を超えると、 Ca(OH)_2 量の減少やシリカフューム反応率の

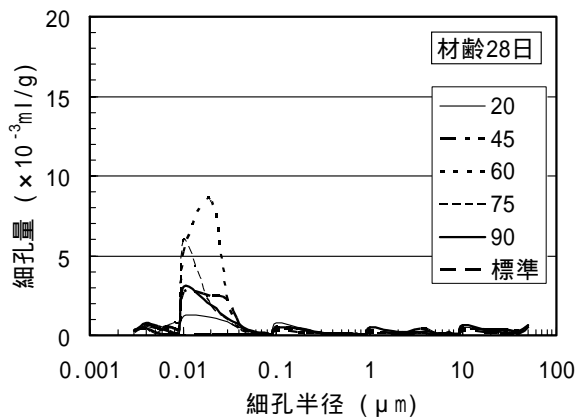
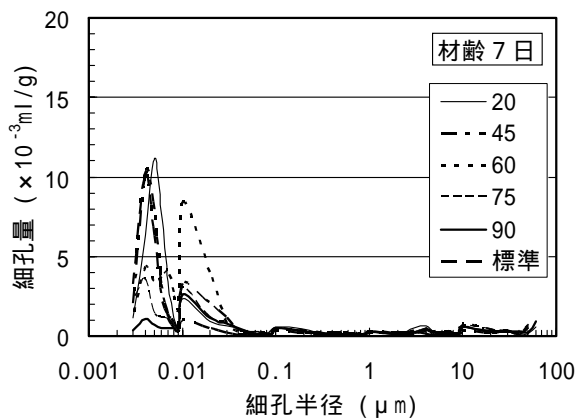
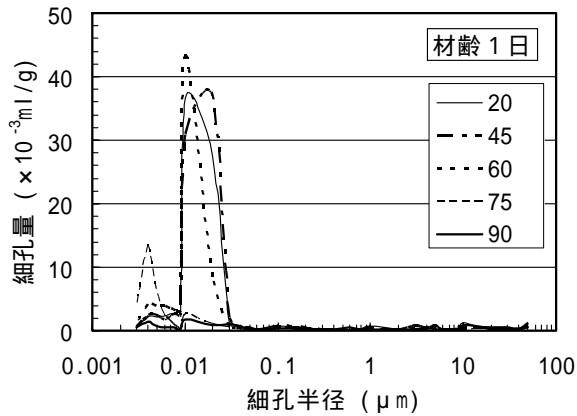


図-8 細孔半径と細孔量

増加が認められることからシリカフュームの反応による影響と考えられる。細孔量は、細孔量が少ない 90 の場合を除き、材齢の経過とともに減少し、材齢 28 日では最高温度の違いによる総細孔量の差は小さくなった。

養生方法の違いで比較すると、標準養生は、加熱養生および 20 封かん養生よりも総細孔量が少なくなった。これは、本実験では、セメントペーストを用いたことや供試体寸法が小さいことから、水結合材比が極めて小さいものの、水和反応が水分の供給により比較的速く進行

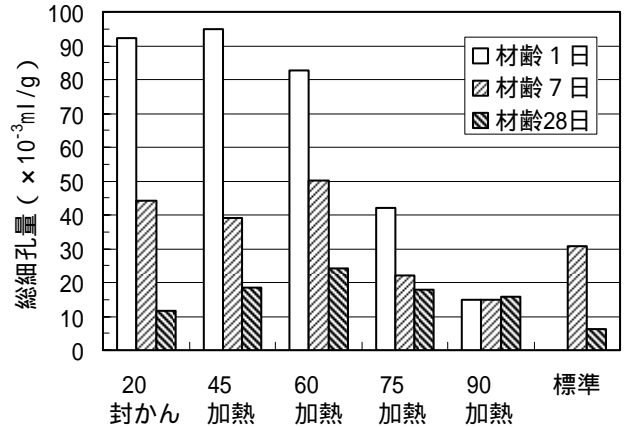


図-9 各材齢における養生方法別の総細孔量

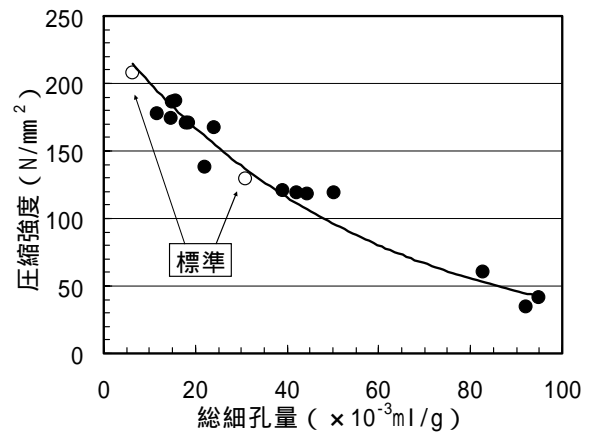


図-10 総細孔量と圧縮強度の関係

したためと考えられる。

総細孔量と圧縮強度の関係を図-10 に示す。総細孔量が小さくなるにつれ圧縮強度は増加する傾向を示した。両者は養生方法に関係なく、良好な相関を示した。

4. まとめ

加熱養生、20 封かん養生および標準養生したセメントペーストの水和反応や細孔構造と圧縮強度の関係を調査した結果、得られた知見を以下に示す。なお、高温養生したコンクリートでは、エトリンガイトの遅延生成 (DEF) が懸念される。しかし、本実験では、シリカフュームを使用し、かつ、水結合材比が極めて小さいため、組織が緻密で水の供給がほとんどないことやアルカリ濃度が低いことなどにより、その可能性は低いと考えられる^{7),8)}。

- (1) 結合水量は、材齢 1 日では最高温度が高いほど多くなり、圧縮強度とも高い相関を示した。しかし、材齢 7 日および 28 日では最高温度や養生方法に関係なく結合水量は一定となり、圧縮強度と明確な関係が認められなかった。

- (2) Ca(OH)_2 量は、最高温度が高くなるほど、また、材齢の経過により少なくなる傾向となった。最高温度 90 の場合、いずれの材齢においても Ca(OH)_2 量は 0% であった。
- (3) シリカフューム反応率は、最高温度が 70 以上になると、温度の上昇とともに増加した。特に材齢 1 日では、温度が高いほど増加割合も大きくなった。また、シリカフューム反応率と圧縮強度はほぼ良好な相関を示した。
- (4) 細孔径分布は、材齢 1 日では最高温度が 60 以上の場合、温度が高いほど、より小さい径にシフトし、総細孔量が減少した。ただし、材齢 28 日では最高温度による細孔径分布の違いは小さくなった。総細孔量と圧縮強度は、養生方法に関係なく良好な相関を示した。
- (5) 材齢初期に高温履歴を受けると、シリカフュームの反応が促進され、材齢初期から緻密な組織を形成し、良好な強度発現性を示すことが確認された。特に 70 を超える高温履歴を受けた場合で、温度が高くなるほどその傾向は顕著になった。このため、シリカフュームを使用した超高強度プレキャストコンクリートでは、シリカフュームの効果的な反応を考慮した場合、最高温度を 90 程度とする加熱養生方法が最適であると判断される。

参考文献

- 1) (仮称)武蔵小杉駅前グラウンド地区新築工事、コンクリートテクノ, Vol.25, No.5, pp.50-51, 2006.5
- 2) 鵜澤正美, 羽原俊祐, 内川 浩: 種々の条件で養生した高強度モルタルの微細構造と強度, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.96-102, 1998
- 3) 河上浩司, 西本好克, 榊田佳寛: 低熱ポルトランドセメントとシリカフュームを併用した結合材モルタルの圧縮強度と内部組織に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.599, pp.1-7, 2006.1
- 4) 鵜澤正美, 三浦 一, 井倫 孝, 越川茂雄: シリカフュームおよび珪石微粉末混合セメントを用いたモルタルの高温養生における強度発現性, セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.65-70, 2003
- 5) 菅俣 匠, 小泉信一, 原田健二, 岡澤 智: 150N/mm² 級コンクリートの強度発現性に及ぼすシリカフュームの反応率の影響, コンクリート工学論文集, 第 18 巻, 第 2 号, pp.1-11, 2007.5
- 6) 石中正人, 鳴瀬博康, 藤井和俊, 中瀬博一, 鈴木雅博: 超高強度プレキャストコンクリートに関する実験的研究(蒸気養生条件の検討), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.77-78, 2006
- 7) 羽原俊祐, 福田峻也, 小山田哲也, 藤原忠司: DEF によるコンクリートの硫酸塩膨張現象について - 材料, 蒸気養生及び保管条件の影響 -, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.335-341, 2006
- 8) 平尾 宙: 硫酸塩劣化事例 - エトリンガイトの遅延生成(DEF)に関する研究 -, コンクリート工学, Vol.44, No.7, pp.44-51, 2006.7

1) (仮称)武蔵小杉駅前グラウンド地区新築工事, コンク