

論文 高強度コンクリートの圧縮強度発現と微細構造に関する実験研究

河上 浩司^{*1}・西本 好克^{*2}・榎田 佳寛^{*3}

要旨：普通セメント，低熱セメントそして低熱セメント+シリカフュームを結合材としたモルタルを練り混ぜ，20℃封かん養生と最高温度 60℃まで加熱したモデル温度履歴を与えた加熱供試体の強度確認と化学分析を行った。その結果，結合材種類によらず 20℃封かんでは材齢に伴い強度が増加したが，加熱供試体では材齢に伴う強度増加は小さかった。化学分析の結果，普通セメントや低熱セメントでは強度増加に伴い細孔量が減少した。一方，シリカフュームを混入すると，強度の増加に伴い細孔量の減少と卓越細孔径の極小化がみられ組織の緻密化を確認できた。また，0.014 μm 程度以上の累積細孔量と強度との相関が高かった。

キーワード：高強度コンクリート，圧縮強度，結合材，細孔径分布，水酸化カルシウム

1. はじめに

これまで，60N/mm² 級の高強度コンクリートを構造体に打設すると，初期高温履歴を受け長期強度増加が阻害されると認識されてきた。100N/mm² 以上のコンクリートでも初期高温履歴を受けるが，シリカフューム等を混合した結合材を用いると，材齢 91 日程度までの構造体コンクリートは，標準養生や 20℃封かん養生と同等以上の強度が得られたという報告がある^{1),2)}。

しかし，高強度化と内部組織とを関連付けた報告は少ない^{3),4)}。陣内等は総細孔量と強度とを検討し，普通ポルトランドセメント（普通セメント：記号N）や低熱ポルトランドセメント（低熱セメント：L）の場合，20℃水中養生では若材齢での卓越細孔径は比較的大きく，後の水とで埋まりやすいため高強度化すると考察している。一方，3成分混合結合材の場合，加熱供試体の若材齢における総細孔量と卓越細孔径は，標準養生 91 日より小さいと報告している。また，菅俣等は低熱セメントとシリカフューム（SF）のプレミックス結合材で試験を行い，低水結合材比領域では高温履歴を受けると 20℃養生より高強度化し，細孔径や水酸化カルシウム量などの分析結果から，高温によりシリカフュームが活性化した可能性を報告している。

今回，筆者等は結合材として低熱セメントとシリカフュームを混合した結合材でモルタルを練り混ぜ，マトリックス部分における圧縮強度の確認と内部組織の分析を行った。本論では，温度履歴の影響についての検討結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 要因と水準

実験の要因と水準を表-1に示す。結合材は，低熱セメントとシリカフュームを質量比 9:1 で混合した LSF を主として，普通セメントと低熱セメントを加えた 3 種類とした。目標練り上がり温度は 20℃とし，養生は標準養生，20℃封かんそして加熱養生とした。加熱養生は，封かん供試体に打設 4 時間後から 18 時間後までに 60℃まで上昇させ（昇温速度 2.86℃/hr），28 時間後あるいは 70 時間後から 100mm 厚の発泡スチロール製養生箱で温度を降下させた後，20℃で養生する方法である。温度履歴は熱電対をセットしたダミー供試体で測定した。

2.2 モルタル

使用材料を表-2に，セメント質量に対する比で表した調合を表-3に示す。今回は内部組

*1 三井住友建設（株） 技術研究所 修士（工学）（正会員）

*2 三井住友建設（株） 技術研究所（正会員）

*3 宇都宮大学教授 工学部建設学科 工博（正会員）

織の分析を行うため、ペーストを用いる方が望ましいと考えられたが、破壊性状がコンクリートと異なる可能性が考えられたのでモルタルを用いた。ただし、細骨材は化学分析への影響を小さくするという観点から、十分な強度発現を確認した上で、吸水率が低く品質が安定している珪砂とし、粒度の違う3種類を混合して用いた。モルタルの調合は、同じ水結合材比に対応するコンクリートから粗骨材を取り除き、その他の材料の質量比を維持した値とした。供試体は、φ50mm, h100mmの円柱供試体とした。

2.3 内部組織分析の概要

今回、一部の供試体で内部組織の分析を行った。なお、加熱養生の分析は70時間後まで加熱した供試体を用いた。分析内容と供試体との対応を表-4に示す。本論において報告する分析内容とその手法について、概要を以下に示す⁵⁾。

(1) 細孔径分布

アセトンに浸せきして水和を停止させた後 D-

乾燥を行い、恒量になった試料を用いて水銀圧入式ポロシメータにより計測した。測定範囲は平均直径 0.0043~250 μm の範囲である。

(2) 水酸化カルシウム量

試料 20~30mg 程度をはかり取り、熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) により 450°C 付近の吸熱ピークから水酸化カルシウム生成量を測定し、結合材量に対する生成率を算出した。

3. 試験結果

モルタルの空気量を表-3中に示す。空気量は概ね2%前後であり、また、分離も無く性状は良好であった。ダミー供試体による加熱供試体の温度測定結果を図-1に示す。供試体内部の温度履歴に時間差はほとんどなく、想定した温度履歴を与えることができた。

3.1 圧縮強度

20°C封かん養生と加熱養生について結合材水比と圧縮強度との関係を、温度履歴別に図-2

表-1 要因と水準

要因	水準
結合材種類と水結合材比	普通ポルトランドセメント (N) : 36.7, 28.1%
	低熱ポルトランドセメント (L) : 36.7, 28.1, 25%
	L+シリカフューム (LSF) : 30, 25, 20, 16.7, 14.3%
養生と試験材齢	標準養生 : 28, 91日
	20°C封かん養生 : 3, 7, 28, 91, 182日
	60°C加熱10時間保持(封かん) : 3, 7, 28, 91日
	60°C加熱52時間保持(封かん) : 3, 7, 28, 91日
内部組織分析項目	細孔径分布, 水酸化カルシウム量

表-2 使用材料

種類	名称	記号	諸物性
セメント	普通ポルトランドセメント	N	密度 3.15g/cm ³ 比表面積 3330cm ² /g
	低熱ポルトランドセメント	L	密度 3.24g/cm ³ 比表面積 3280cm ² /g C ₂ S 56%
混和材	シリカフューム	SF	密度 2.20g/cm ³ 比表面積 22.0m ² /g SiO ₂ 97%
細骨材	珪砂 (八草・陣屋混合)	S	密度 2.66g/cm ³ SiO ₂ 91.7~98.2% lg. loss 0.2%
混和剤	超高強度コンクリート用高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸系

表-3 調合 (質量比)

記号	W/B (%)	質量比 (セメント:1.0)				混和剤 B×%	空気量 (%)
		W	C	SF	S		
N40	36.7	0.37	1.0	0	2.31	1.00	5.8
N30	28.1	0.28	1.0	0	1.60	1.20	1.8
L40	36.7	0.37	1.0	0	2.34	0.90	2.8
L30	28.1	0.28	1.0	0	1.63	1.10	4.0
L25	25.0	0.25	1.0	0	1.22	1.20	2.5
LSF30	30.0	0.33	1.0	0.11	2.00	1.40	2.7
LSF25	25.0	0.28	1.0	0.11	1.52	1.60	2.0
LSF20	20.0	0.22	1.0	0.11	1.03	1.80	1.7
LSF16	16.7	0.19	1.0	0.11	0.70	2.00	2.3
LSF14	14.3	0.16	1.0	0.11	0.47	2.20	2.4

表-4 化学分析の対応表

	試験内容	試験内容と試験材齢							
		細孔径分布				水酸化カルシウム			
		3日	7日	28日	91日	3日	7日	28日	91日
N30	20°C封			○					○
	60°C70h								
L30	20°C封		○	○	○	○	○	○	○
	60°C70h	○	○		○	○	○	○	○
LSF25	20°C封					○	○	○	○
	60°C70h					○	○	○	○
LSF16	標準養生				○				○
	20°C封		○	○	○		○	○	○
	60°C70h	○	○	○	○	○	○	○	○

に、強度発現の例を図-3に示す。結合材の種類や温度履歴によらず、結合材水比と圧縮強度の間には概ね直線関係が成立している。20℃封かん養生では材齢に伴い強度が増加するが、LSFでは若材齢からB/W6.0と7.0の強度差が小さく、強度の頭打ち傾向がみられた。

図-3を例に検討を行うと、普通セメントの場合、加熱養生すると若材齢での強度発現はやや大きいですが、その後の強度増加量は小さいため、材齢91日では20℃封かんの方が強度は高くなった。ただし、図-2より結合材水比が小さい場合は加熱養生を行っても、材齢28日から91日までに若干の強度増加を確認できた。

低熱セメントの場合、加熱養生すると若材齢での強度発現が非常に顕著である。また、長期的にもある程度の強度増加がみられ、材齢91日でも20℃封かん強度と同等の強度が得られた。

LSFの場合、加熱養生すると材齢3日までの強度発現が非常に顕著で、以降の強度増加量は

小さい。しかし、LSFでも加熱養生の材齢91日強度は20℃封かんとほぼ同等であった。また、2通りの加熱時間で強度発現を比較すると、傾向は一緒となったが、得られた強度は全体的に70時間の方が高い傾向がみられた。

標準養生と20℃封かん養生の材齢28, 91日強度の関係を図-4に示す。セメント単体の場合、20℃封かん養生の強度は標準養生に比べ5%程度低いですが、LSFでは両者の強度はほぼ1:1となった。LSFのみ20℃封かん養生と標準養生の強度

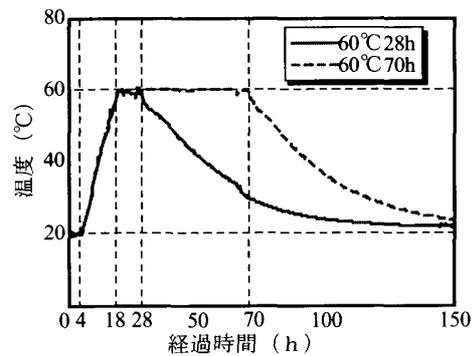


図-1 温度履歴

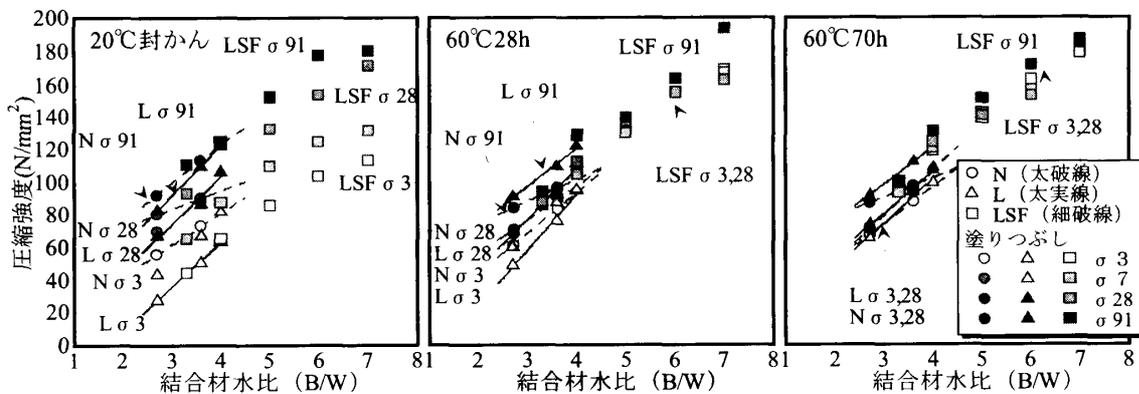


図-2 結合材水比と圧縮強度

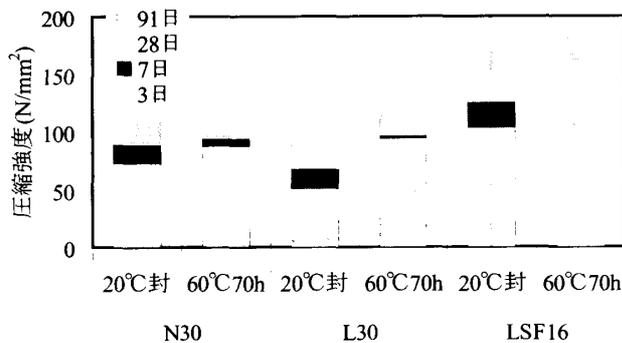


図-3 強度発現

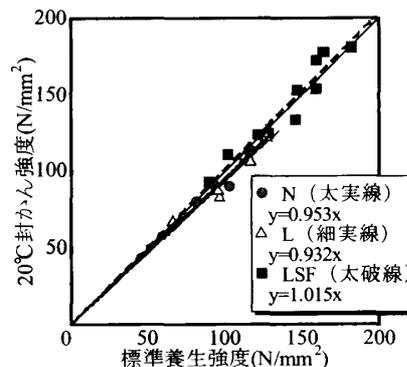


図-4 強度比較 (モルタル)

差が小さいことから、シリカフュームを混入したことが強度差の減少に影響したと考えられる。

3.2 内部組織の分析結果

本論では、内部組織に関する主な検討は低熱セメントとLSFについて行う。

(1) 細孔径分布

表-4に示した供試体について、細孔径分布を測定した結果を図-5に示す。L30とN30では直径 $0.010\sim 0.020\mu\text{m}$ の間に卓越細孔径が確認できる。また、L30において材齢との関係をみると材齢に伴い卓越細孔径は若干小さくなるが、卓越細孔径での細孔量の減少が顕著である。

細孔径分布の形状と図-3に示した圧縮強度との比較を行う。L30をみると、加熱養生材齢3日と 20°C 封かん材齢28日では細孔径分布とともに強度もほぼ等しい。同一結合材では細孔径分布と強度とに良い対応がみられた。一方、結合

材種類について 20°C 封かん養生を例に比較すると、L30とN30の28日強度は同等であるが、細孔量はL30のほうが多く、セメントの組成により細孔量と強度の関係が異なると推測される。

LSF16では、加熱養生を行うと材齢3日から91日まで細孔径分布に大きな変化はない。若材齢からピーク径は $0.010\mu\text{m}$ 以下であることから、組織の緻密化が進行していると考えられ、材齢による強度増加が小さいことと対応していると考えられる。一方、 20°C 封かん養生では、材齢7日ではL30とN30と同じ直径 $0.015\mu\text{m}$ 付近で卓越しているが細孔量は同一材齢のL30より少ない。材齢28日ではピークは $0.010\mu\text{m}$ 以下にシフトし、更に、材齢91日の分布は加熱養生とほぼ同様となった。シリカフュームのポズラン反応は 20°C 環境下では材齢7日以降に大きな影響を与えられとされる。また、標準養生につ

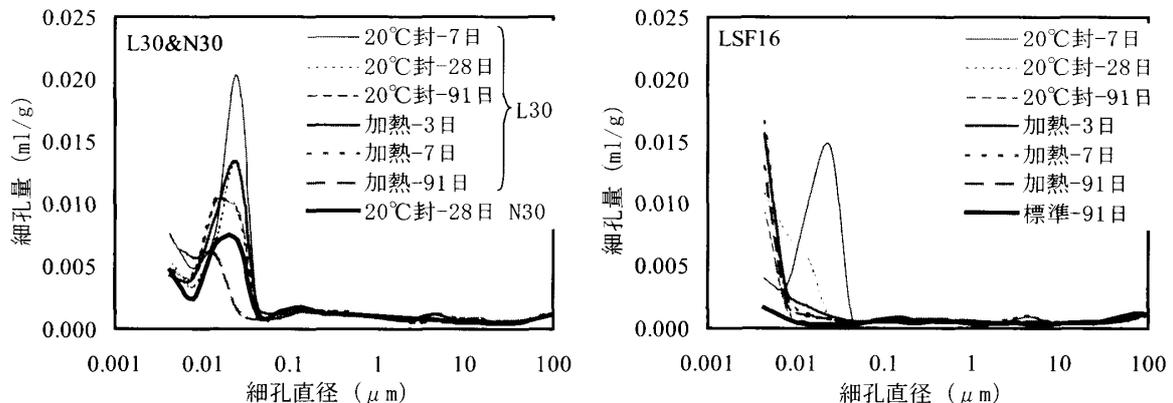


図-5 細孔径分布

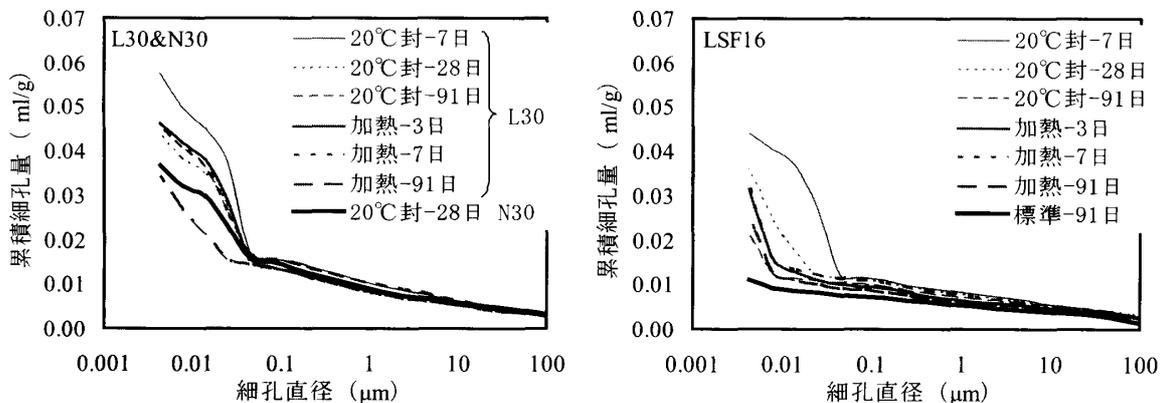


図-6 累積細孔量

いても材齢 91 日の細孔量は極めて少ない。

続いて、大きい空隙からの細孔量を積算した累積細孔量を図-6に示す。累積細孔量は、結合材種類や材齢によらず、1.0 μm 以上では大きな違いはなく、大きな差が生じるのは 0.020 μm 付近以下であると確認できる。また、L30 や N30 と LSF16 を比較すると 0.005 μm 付近までの累積総細孔量がほとんど同じでも、LSF のほうがより小さい細孔径での増加が顕著となっており、細孔径分布が異なっていることが確認できた。

累積細孔量と強度との関係を調べ、それぞれ得られた回帰式の寄与率を結合材別に整理した結果を図-7に示す。強度範囲は 60N/mm² 以上となるが、LSF や低熱セメントそれぞれの回帰式に関して、どちらも 0.020 μm 以下では寄与率が大きくなる。寄与率の結果より低熱セメントについては 0.014~0.020 μm 程度以上、LSF では 0.010 μm 程度以上の累積細孔量が、強度に対して大きな影響を及ぼしていることを確認できた。

続いて、寄与率が高かった 0.014 μm 以上の累積細孔量と圧縮強度との関係を回帰線と共に図-8に示す。回帰線の傾きは近くなったが、LSF のほうがより高強度側に分布している。

(2) 水和酸化カルシウム量

セメントの水和反応に伴い水酸化カルシウムが生成されるが、シリカフェームなどのポゾランは水酸化カルシウムや水と反応し、水和物を生成する。上記の理由から、水酸化カルシウムの量はセメントの水和度やシリカフェームの反応度の指標となると考えられる。水酸化カルシウム量の結合材量に対する比を表-5に示す。

L30 の 20°C 封かん養生では、材齢に伴い水酸化カルシウム量が増加し、セメントの水和反応の進行を裏付けている。一方、加熱養生をみると若材齢では比較的大きいがその後の増加量は少なく、初期高温履歴による水和の加速と、長期的な強度増加が小さくなることに対応していると考えられる。また、N30 と L30 では 20°C 封かん 28 日強度はほぼ同強度となったが、水酸化カルシウムの生成量は異なっている。これは C₃S

と C₂S では水和による水酸化カルシウム生成量が異なることと、セメント中の C₃S と C₂S の組成が異なるためと考えられる。

LSF25 や LSF16 の水酸化カルシウム量をみると、20°C 封かん養生では材齢に伴い減少し、ポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費されていくことを裏付けている。一方、加熱した場合は材齢 3 日以降の水酸化カルシウム量はほぼ 0% である。セメントの水和により生じた水酸化カルシウムが、すぐさまシリカフェームの反応により消費され高強度化したと考えられる。LSF16 の材齢 91 日では、養生方法によらず水酸化カルシウム量はほぼ 0% で一致した。

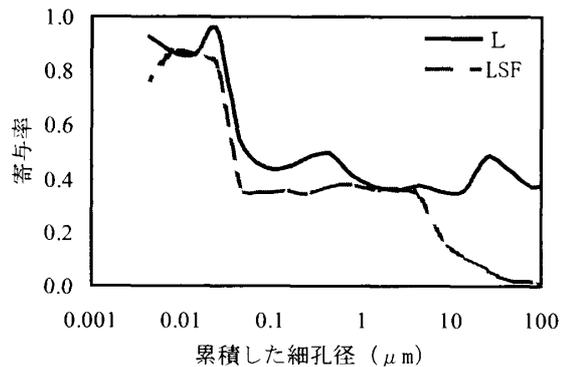


図-7 回帰式寄与率

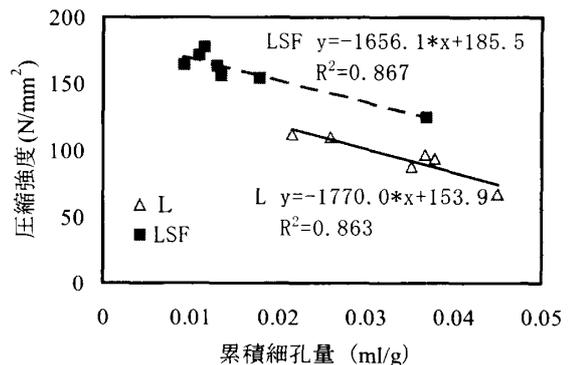


図-8 累積細孔量-圧縮強度

表-5 水酸化カルシウム量と結合材量の比

養生条件	水酸化カルシウム量/結合材量(%)			
	3日	7日	28日	91日
N30 20°C封	-	-	4.7	-
L30 20°C封	-	2.8	3.2	3.9
L30 60°C70h	3.0	3.0	-	3.1
LSF25 20°C封	-	1.7	1.5	0.7
LSF25 60°C70h	0.1	0.1	-	0.0
標準養生	-	-	-	0.0
LSF16 20°C封	-	1.5	1.2	0.0
LSF16 60°C70h	0.1	0.1	-	0.0

4. シリカフュームの効果に関する考察

20°C環境下では、比較的速いセメントの水和反応で生じた水酸化カルシウムを、シリカフュームが緩やかなポズラン反応により消費していく。また、0.015 μm 付近の細孔径ピークの消失はシリカフュームのマイクロフィラー効果により緻密化した結果と考えられる。すなわち、シリカフュームのポズラン反応は材齢7日以降の組織形成や強度発現に大きな影響を与えると推察される。一方、加熱養生を行った場合は、本来緩やかに進行するポズラン反応が高温履歴により加速し、若材齢からの緻密化、高強度化したと考えられる。

シリカフュームの有無により標準養生と20°C封かん養生の強度差の有無がみられた理由として、緻密化すると外部からの水の供給やマトリクス内の水分移動が困難になること。また、自由水と未水和セメントや未反応シリカフュームとの接点が少なくなり水和反応の進行の差が小さくなることが考えられる。

5. まとめ

モルタル供試体を用いマトリックス部分の強度発現と内部組織について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1)初期高温履歴を与えた場合、材齢3日までの初期強度発現速度は著しいが、その後の強度増加量は小さい。
- (2)低熱セメント+シリカフュームを結合材とした場合、材齢91日では加熱養生、標準養生、20°C封かん養生の強度は一致していた。また、細孔径分布、水酸化カルシウム量についてもほぼ一致し、強度の一致を裏付けた。
- (3)標準養生と20°C封かん養生の強度を比較すると、セメント単体では標準養生の方が強度は高くなったが、シリカフュームを混入した結合材ではほぼ同等となった。
- (4)材齢と細孔径分布との関係を検討すると、セメント単体ではピーク径での細孔量の減少が顕著だが、シリカフュームを混入した結合材

では、ピーク径自体が小さくなった。

- (5)低熱セメント+シリカフュームと低熱セメントでは0.014 μm 以上の累積細孔量と圧縮強度に高い相関がみられた。

本研究は、限られた条件下での検討である。温度条件と強度発現の加速化の現象については、その臨界温度など不明な点を多く残しており今後の課題としたい。

謝辞 本研究の実施にあたり、住友大阪セメント(株)鈴木康範氏、上原伸郎氏、(株)NMBの菅俣 匠氏に貴重なアドバイスを頂きました。また、(株)中研コンサルタントの近藤英彦氏には分析作業に関してご尽力いただきました。ここに付して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 河上浩司ほか: 結合材種類の異なる高強度コンクリートの強度発現性状に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第576号, pp.23-29, 2004.2
- 2) 陣内 浩ほか: 設計基準強度150N/mm²クラスの高強度コンクリートによる実大RC柱の施工性と構造体強度発現性状, 日本建築学会技術報告集, No.17, pp.1-5, 2003.6
- 3) 陣内 浩ほか: 初期に高温履歴を受ける高強度セメント硬化体の強度発現性状と微細構造, 日本建築学会構造系論文集, 第542号, pp.39-46, 2001.4
- 4) 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, 2004.7
- 5) 日本コンクリート工学協会: コンクリートの試験・分析マニュアル, 2000.5
- 6) 河上浩司ほか: 高強度コンクリートの強度発現に及ぼすコンクリート中の水分に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.1317-1322, 2004.7