

高強度セメント硬化体の強度発現と微細構造に関する実験研究

Experimental Study on Strength Development and Microstructure of High-Strength Cement Matrix

河上 浩司 HIROSHI KAWAKAMI

西本 好克 YOSHIKATSU NISHIMOTO

松田 拓 TAKU MATSUDA

普通ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントおよび低熱ポルトランドセメント+シリカフェュームを結合材としたモルタルを練り混ぜ、20℃一定と最高温度を60℃まで加熱した封かん供試体の強度確認と化学分析を行った。その結果、加熱養生では若材齢強度は20℃一定養生より高いが、強度増加量は小さかった。化学分析の結果、セメント単体を使用したときは強度増加に伴い細孔量が減少した。一方、シリカフェ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た。

キーワード：高強度モルタル，圧縮強度，細孔径分布，養生，シリカフェューム

A series of tests and chemical analysis were conducted to evaluate the strength development and microstructure of high-strength cement matrix. These tests utilized specimens made with three different kinds of binder, which were cured by sealed curing of 20℃ constant and 60℃ in the highest temperature. The results indicated that the strength at an early age of the specimen heated to 60℃ was higher than one heated to a constant 20℃, however the strength increase in the heated specimen was smaller. Additional observations were that while in the specimen that used cement alone, the amount of pore decreased in line with increasing strength, in the specimen mixed with silica-fume, the decrease in the amount of pore and also the minimization of excellence pore size were observed in line with increases in strength.

Key Words: High-Strength Mortar, Compressive Strength, Pore Size Distribution, Curing, Silica-Fume

1. はじめに

近年、高強度コンクリートの研究対象は設計基準強度（以下、 F_c とする） 100N/mm^2 以上に到達している。これまで、 $F_c60\text{N/mm}^2$ 級の高強度コンクリートは、比較的断面の大きい構造体に打設すると初期高温履歴を受けて長期強度が阻害されると認識されてきた。 $F_c100\text{N/mm}^2$ 以上のいわゆる超高強度コンクリートでも初期高温履歴を受けるが、シリカフェュームなどを混合した結合材を用いた場合、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みられる^{1),2)}。

しかし、多くの報告は超高強度コンクリートにおいて構造体コンクリートが高強度化したという現象の確認にとどまっており、高強度化の現象を内部組織と関係づけた報告はまだ少ない^{3),4)}。たとえば陣内らは文献3)において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、後の水で埋まりやすいため高強度化すると考察している。一方、普通ポルトランドセメントとシリカフェュームならびにスラグ石膏を混合した特殊結合材の場合、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日より小さくなったと報告している。また、菅原らは文献4)において、低熱セメントとシリカフェューム（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℃養生より高強度化することを確認し、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ェュームが活性化した可能性を報告している。

今回、筆者らは結合材として低熱セメントとシリカフェュームを練混ぜ時に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い、温度履歴の影響についての検討を行った。本報ではその結果を報告する。

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+シリカフェューム (LSF) : 30.0, 25.0, 20.0, 16.7, 14.3%
養生と試験材齢	標準養生 : 28, 91日
	20℃封かん養生 : 3, 7, 28, 91, 182日
	60℃加熱10時間保持(封かん) : 3, 7, 28, 91日
	60℃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 3.330cm 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 3.280cm ² /g C ₂ S 56%
混和材	シリカフェューム	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

記号	W/B (%)	質量比(セメント:1.0)				混和剤 B×%	空気量 (%)
		W	C	SF	S		
N36	36.7	0.37	1.0	0	2.31	1.00	5.8
N28	28.1	0.28	1.0	0	1.60	1.20	1.8
L36	36.7	0.37	1.0	0	2.34	0.90	2.8
L28	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 化学分析との対応

	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
N28	20℃封			○				○	
	60℃70h								
L28	20℃封	○	○	○	○	○	○	○	○
	60℃70h	○	○		○	○	○		○
LSF25	20℃封						○	○	○
	60℃70h						○	○	○
LSF16	標準養生				○				○
	20℃封		○	○	○		○	○	○
	60℃70h	○	○		○	○	○		○

2. 実験方法

(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ェュームを質量比で9:1で混合したLSFのほか、普通セメントと低熱セメントを加えた3種類とした。養生は標準養生、20℃封かんおよび加熱養生とした。内部組織の分析は細孔径分布と水酸化カルシウム量の確認を行った。

加熱養生の設定温度履歴の概要を図-1に示す。加熱養生とは、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低下させた後、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。内部組織の分析は細孔径分布と水酸化カルシウム量の確認を行った。

(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。以後、調合記号は結合材の種類と水結合材比の整数部分との組み合わせで示す。今回、内部組織の分析を行う上では、セメントペーストを用いるの

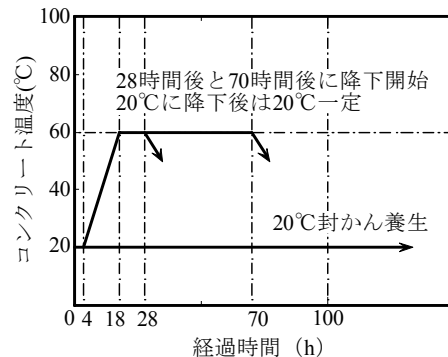


図-1 加熱養生の設定温度履歴

が望ましいと考えられたが、骨材との界面がなくなり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採用した。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種類を混合して使用した。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いた状態で、質量比を固定した値を採用した。なお、供試体はφ50mm、H100mmの円柱供試体とした。

(3) 内部組織分析の概要

今回、一部の供試体では内部組織の分析を行った。加

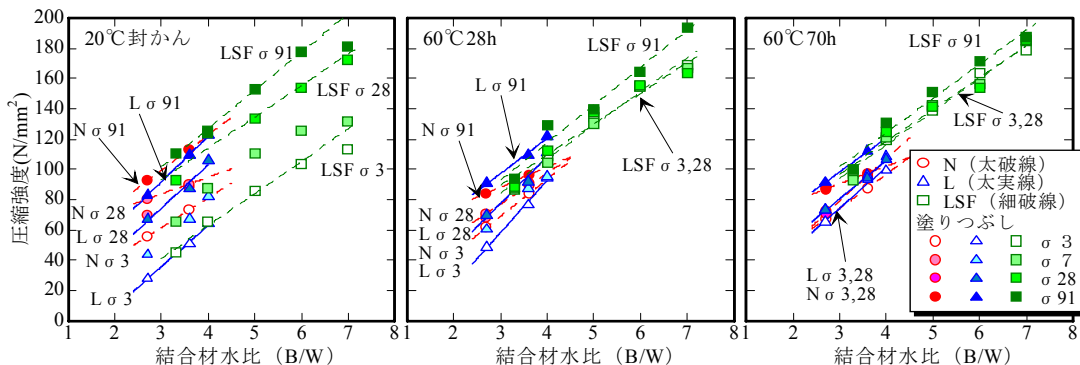


図-3 結合材水比と圧縮強度

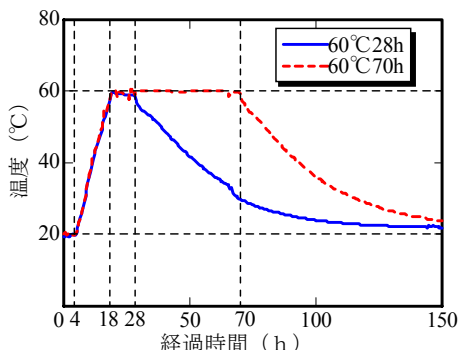


図-2 温度履歴

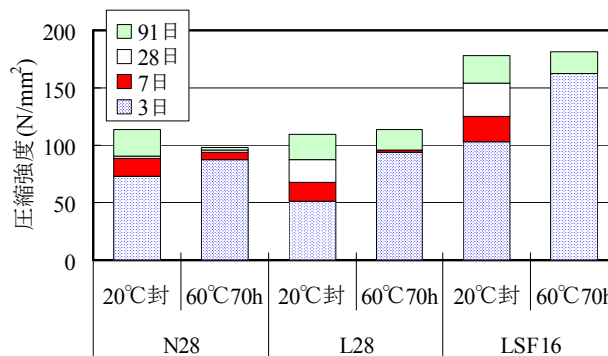


図-4 強度発現

熱養生供試体については70時間後まで加熱したものを分析に供した。分析内容と供試体種類との対応を表-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⁾。

a) 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。

b) 水酸化カルシウム量

試料20~ 30mg 程度を計り取り、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. 実験結果

モルタルの空気量を表-3中に示す。空気量はおおむね 2% 前後であり、また、分離もなくフレッシュ性状は良好であった。加熱供試体の温度測定結果を図-2に示す。供試体内部に図-1に示した想定温度履歴に近い履歴を与えることができた。

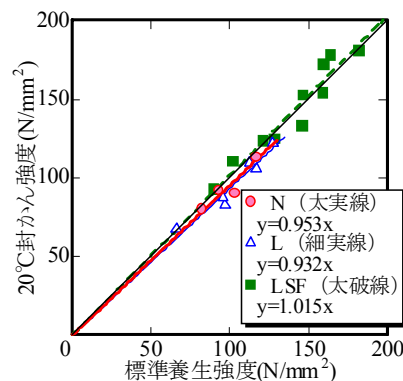


図-5 強度比較 (モルタル)

(1) 圧縮強度

20°C 封かん養生と加熱養生供試体における結合材水比と圧縮強度との関係を、温度履歴別に図-3に、強度発現の例を図-4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おおむね直線関係が成立している。20°C 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。加熱供試体は若材齢から強度発現が顕著で、長期材齢での強度増加量は20°C 封かん養生と比べ小さい。LSF では加熱時間によらず材齢 3 日での強度発現が顕著となる。加熱時間で得られた

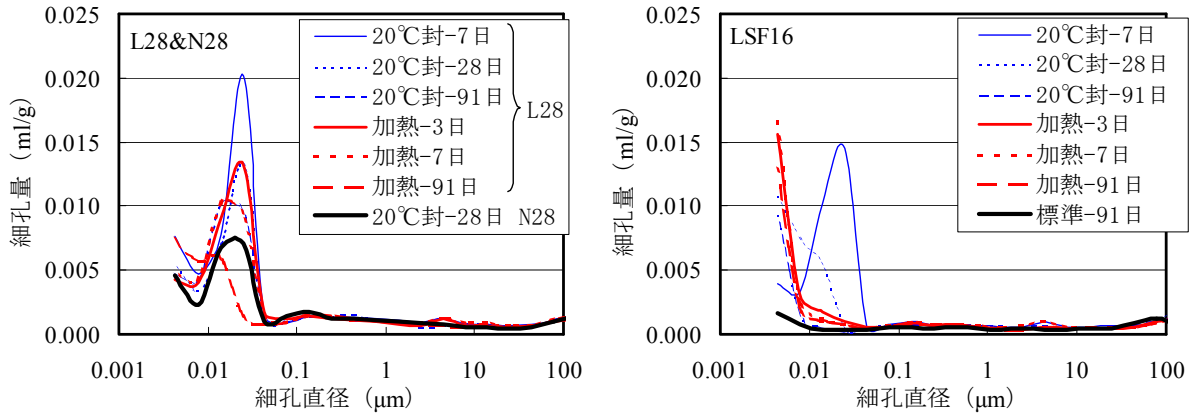


図-6 細孔径分布

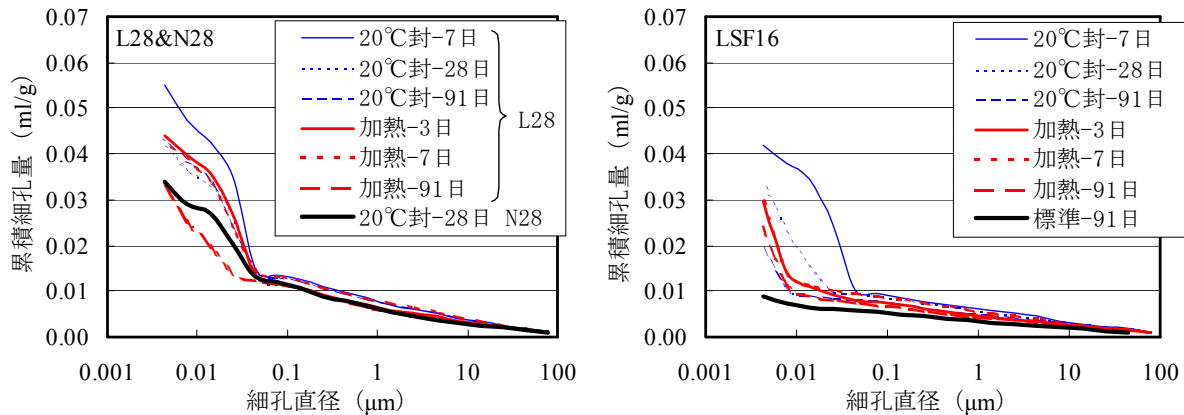


図-7 累積細孔径分布

強度の関係を比較すると全体的に70時間のほうが強度が高い傾向がみられた。

図-4に示した供試体を例に検討を行うと、普通セメントでは、加熱養生供試体では若材齢での強度発現はやや大きい、その後の強度増加量は小さいため、材齢91日では20℃封かんのほうが強度は高くなった。低熱セメントの場合、加熱養生供試体では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、加熱養生供試体では3日間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でも材齢91日強度は20℃封かんとはほぼ同等であった。

標準養生と20℃封かん養生の材齢28、91日強度の関係を図-5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普通セメントで5%程度、低熱セメントでは7%程度低い、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差が小さいことから、シリカフェ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。

(2) 内部組織の分析結果

主な検討は低熱セメントとLSFについて行う。

a) 細孔径分布

表-4に示した調査について、細孔径分布の測定結果を図-6に示す。N28とL28では、直径0.010～0.020 μm付近に卓越細孔径が確認できる。また、L28について材齢との関係を見ると、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より顕著である。細孔径分布の形状と圧縮強度との比較をみると、加熱養生材齢3日と20℃封かん材齢28日では細孔径分布はほぼ等しい。図-4をみると両者は強度もほぼ等しく、同一の調査では細孔径分布と強度で良い対応がみられた。一方、結合材種類の影響を20℃封かん養生を例に検討すると、N28とL28の28日強度は同等(図-4)であるが、ピークでの細孔量はL28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について、加熱養生を行った場合は材齢3日から91日まで細孔径分布に大きな変化はない。若材齢の時点でピーク径は0.010 μm以下とすでに組織の緻密化が相当進行しており、長期材齢まで強度増加量が小さいことと対応していると考えられる。一方、20℃封かん養生

の材齢7日では、N28やL28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L28より少ない。材齢28日では先述のピークは消失し $0.010 \mu\text{m}$ 以下で卓越するようになり、材齢91日になると細孔径分布は加熱養生とほぼ同様となった。シリカフェームのポズラン反応は、 20°C 環境下では材齢7日以降の組織の形成に大きな影響を与えると考えられる。また、標準養生についても材齢91日の細孔量は極めて少ない。

続いて、 $0.0043 \sim 78.1 \mu\text{m}$ の範囲で大きい空隙からの細孔量を積算した累積細孔量を図-7に示す。結合材種類や材齢によらず、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の細孔量に大きな違いはない。累積細孔量に大きな差が生じるのは $0.020 \mu\text{m}$ 付近以下であることを確認できる。また、L28やN28とLSF16では $0.005 \mu\text{m}$ 付近までの累積総細孔量がほとんど同じであっても、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-8に示す。検討対象は 60N/mm^2 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 $0.014 \mu\text{m}$ 付近で寄与率が急激に大きくなる。寄与率の結果より低熱セメントについては $0.014 \sim 0.020 \mu\text{m}$ 程度、LSFでは $0.010 \mu\text{m}$ 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 $0.014 \mu\text{m}$ 以上の累積細孔量と圧縮強度との関係を回帰線とともに図-9に示す。回帰線の傾きは近くなったが、LSFのほうが同一累積細孔量の時に得られる強度はより高くなっている。この理由として、シリカフェームの有無により生成する水和物が異なり、シリカフェームを混入したときの水和物の強度そのものが高いということが考えられるが、詳細な検討については今後の課題としたい。

b) 水和酸化カルシウム量

セメントの水和反応に伴い水和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ズランは水和酸化カルシウムや水と反応し、水和物を生成する。上述の理由から、水和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。水和酸化カルシウム量の結合材量に対する比を表-5に示す。

L28の 20°C 封かん養生では、材齢に伴い水和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但其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、N28とL28では 20°C 封かん28

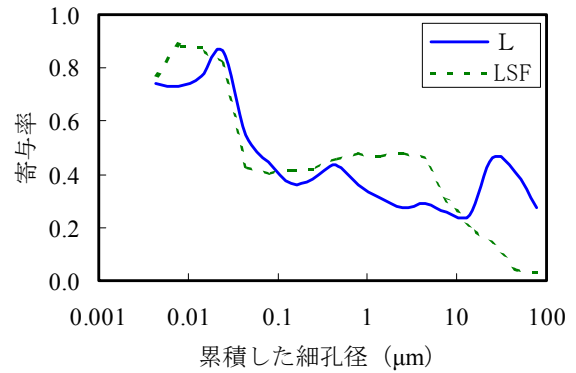


図-8 回帰式寄与率

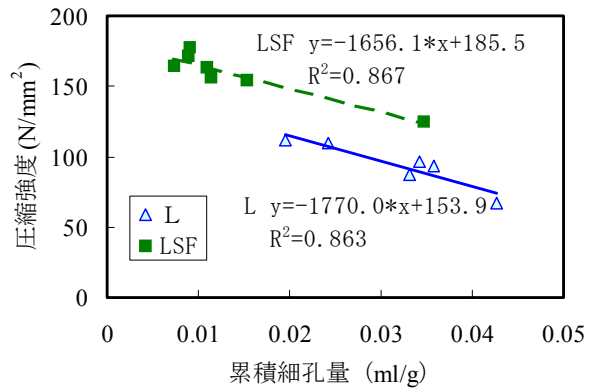


図-9 累積細孔量と圧縮強度との関係の例

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
N28	20°C 封	-	-	4.7	-
L28	20°C 封	-	2.8	3.2	3.9
	60°C 70h	3.0	3.0	-	3.1
LSF25	20°C 封	-	1.7	1.5	0.7
	60°C 70h	0.1	0.1	-	0.0
LSF16	標準養生	-	-	-	0.0
	20°C 封	-	1.5	1.2	0.0
	60°C 70h	0.1	0.1	-	0.0

日強度はほぼ同程度となったが、水和酸化カルシウムの生成量は異なっている。これは C_3S と C_2S では水和による水和酸化カルシウム生成量が異なることと、セメント中の C_3S と C_2S 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、ポズラン反応により水和酸化カルシウムが消費されていることを裏付けた。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和酸化カルシウムが、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和酸化カルシウム量はほぼ0%で一致した。

4. シリカフュームの効果に関する考察

20℃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、0.014 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ァイ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℃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、すべての結合材で材齢3日までの初期強度発現は著しくなったが、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（LSF）を結合材とした場合、材齢91日では加熱養生、標準養生、20℃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℃封かん養生の強度を比較すると、セメント単体（N，L）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、低熱セメント（L）では材齢に伴う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（LSF）では、材齢に伴ってピーク径自体が小さくなった。
- ⑤ LSF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と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：本研究の実施に当たり、宇都宮大学 榊田佳寛教授、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。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 河上浩司, 榊田佳寛, 西本好克, 蓮尾孝一: 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, 黒岩秀介, 早川光敬: 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, 杉山知己, 梅沢健一, 岡沢 智: 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) P.Kumar Mehta, Paulo J.M.Monteiro : コンクリート工学 微視構造と材料特性, 技報堂出版, 1998
- 7) 河上浩司, 西本好克, 榊田佳寛: 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, p.1317-1322, 2004.7