

# 初期高温履歴による超高強度コンクリートの 強度・自己収縮特性の不連続な変化とその機構

## Mechanism of Discontinuous Change on Strength and Autogenous Shrinkage Properties of Ultra-High-Strength Concrete under Early Heat Curing

松田 拓 TAKU MATSUDA  
蓮尾 孝一 KOICHI HASUO

ポルトランドセメントにシリカフェームを混入した結合材による超高強度コンクリートおよびペーストを、初期高温履歴の最高温度 ( $T_{max}$ ) を変化させた条件で養生し、圧縮強度、自己収縮ひずみ、一軸拘束応力、反応生成物量を測定した。その結果、超高強度硬化体の生成プロセスは特定の閾値温度で不連続に変化することが明らかとなり、過去に提案した「強度・自己収縮の予測式を  $T_{max}$  の範囲で使い分ける方法」の物理化学的妥当性を示すことができた。また、既往の研究と併せその機構を考察した。

キーワード：超高強度、初期高温履歴、圧縮強度、自己収縮ひずみ

Ultra-High-Strength concrete and paste using low-heat portland cement and silica fume was subjected to thermal histories with different maximum temperatures " $T_{max}$ " in early age and their properties such as strength, autogenous shrinkage, uni-axial restraint stress, and hydration products were measured. The followings were obtained; 1) There exist the specific temperature  $T_{max}$  which characterize the discontinuity of the hydration process changes, 2) Using the proposed different two equations for  $T_{max}$  ranges to estimate strength and autogenous shrinkage is physicochemically valid. Also, comparing these test results with previous studies, the mechanism of discontinuous change was discussed.

**Key Words:** Ultra-High-Strength, Early Heat Curing, Compressive Strength, Autogenous Shrinkage

### 1. はじめに

コンクリート強度が高いほど、構造物の高層化、大スパン化、あるいは部材断面を縮小しての空間有効活用などの効果が期待できる。一般に、コンクリート強度を高めるには水結合材比 ( $W/B$ ) を低下させることが有効であり、ポルトランドセメントに高純度の非晶質シリカ質微粉末 (シリカフェーム) を混合した結合材により  $W/B = 0.15$  程度の超高強度コンクリートが製造可能である<sup>1)</sup>。昨今、国内の建築分野ではより低い  $W/B$  ( $\leq 0.13$  程度) の  $200 \sim 300 \text{ N/mm}^2$  級の超高強度コンクリートが実用化されており<sup>2)3)</sup>、当社においても同様な強度レベルの超高強度コンクリートの開発を進めている。超高強度コンクリートの圧縮強度や自己収縮・クリープ特性については、初期材齢時の水和反応に伴う温度条件 (以下、初期高温履歴という。) の影響が非常に大きいことが、これ

までの筆者らの研究<sup>4)</sup>をはじめ明らかにされている<sup>5)</sup>。既報<sup>6)7)</sup>において、筆者らは超高強度コンクリートの圧縮強度 (以下、強度という。) と自己収縮ひずみ (以下、自己収縮という。) が初期高温履歴の最高温度 (以下、 $T_{max}$  という。) が高いと著しく増進する事実を示し、構造体コンクリートの強度管理やひび割れ検証ではそれらの予測式を  $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$  と  $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$  で使い分ける方法を提案した。この提案において、筆者らは超高強度硬化体の生成プロセスは特定の温度条件で変化することを推論した。この推論が検証されその機構が解明されれば、既報<sup>6)7)</sup>の提案に物理化学的理由を与えるだけでなく、新材料の開発やメカニズムに立脚した反応モデルの構築、あるいはコンクリート構造物の安定性や耐久性の長期予測に資する非常に重要な知見となる。

本稿は、上記推論を検証すべく実施した検討の一部である。過去の研究で  $200 \text{ N/mm}^2$  級の構造体強度発現を確

表-1 実験の要因と水準

	試料	測定項目	試験体仕様もしくは分析試料の前処理条件	温度履歴の与え方	$T_{max}$ [°C]
実験-1	ペースト	圧縮強度 [N/mm <sup>2</sup> ]	φ50mm×100mm円柱	温度可変制御槽を使用	20, 45, 60, 90
		自己収縮ひずみ [ $\times 10^{-6}$ ]	□100mm×100mm×400mm角柱		
		Ca(OH) <sub>2</sub> 含有量 [wt%]	圧縮試験後の試料を粉砕・分級		
		結合水率 [wt%]			
実験-2	コンクリート	自己収縮ひずみ [ $\times 10^{-6}$ ]	□100mm×100mm×400mm角柱	厚みの異なる断熱材で覆う	24, 36, 48, 58
		一軸拘束応力 [N/mm <sup>2</sup> ]	□100mm×100mm×1500mm角柱, 拘束器具は異形棒鋼D16		

認した超高強度コンクリート<sup>8)</sup>とそのペースト試料に  $T_{max}$  の異なる初期高温履歴を与え、①強度・自己収縮・一軸拘束応力といった物理特性の時間変化に加え、②ペースト試料の結合水率と水酸化カルシウム含有量の時間変化を確認した。その結果から、異なる  $T_{max}$  条件における超高強度硬化体の生成プロセスを検証し、これが強度・自己収縮特性に及ぼす機構を考察した。

## 2. 実験計画および手順

### (1) 実験概要および実験シリーズごとの目的

実験の要因と水準を表-1に示す。実験は2シリーズ実施した。実験-1では、ペースト試料に  $T_{max}$  の異なる初期高温履歴を与え、若材齢から長期材齢にかけ強度・自己収縮・Ca(OH)<sub>2</sub>含有量・結合水率を測定した。実験-2では、実験-1のペーストに骨材を加えたコンクリート試料に  $T_{max}$  の異なる初期高温履歴を与え、自己収縮および鉄筋拘束(一軸拘束)時の挙動を確認した。実験-1の目的は、「特定の温度条件下で反応プロセスが変化する」推論とその機構を反応生成物の変化から検証・考察することである。実験-2には、研究開発目的のひとつである「異なる初期高温履歴条件下での自己収縮応力」を直接確認することと、初期高温履歴条件下の拘束ひずみ挙動から実験-1の考察を間接的に検証する目的がある。

実験-1, 2ともに、自己収縮は十分硬化した試験体の線膨張係数(ペースト: 14.0, コンクリート: 10.0[  $\mu$

表-2 使用材料

名称および種類	物性
結合材 (B)	低熱ポルトランドセメント(L) 密度: 3.24g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 3300cm <sup>2</sup> /g, C <sub>2</sub> S: 55%
	早強ポルトランドセメント(H) 密度: 3.13g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 4550cm <sup>2</sup> /g, C <sub>3</sub> S: 66%
	シリカ質微粉末(SF) 表乾密度: 2.25g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 10.2m <sup>2</sup> /g, SiO <sub>2</sub> :
細骨材 (S)	フェロニッケルスラグ 表乾密度: 2.90g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 0.76%, F.M.: 2.2
粗骨材 (G)	硬質砂岩1305 表乾密度: 2.66g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 0.84%, 最大寸法: 13mm
化学混和剤	高性能減水剤(SP) ポリカルボン酸系
	消泡剤(NonAE) ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系

表-3 調合条件

種類	W/B	単位量[kg/m <sup>3</sup> ]					目標空気量 [%]	
		W	B			S		G
			L	H	SF			
ペースト	0.13	273	1470	209	420	0	0	2.0
コンクリート		150	808	115	231	366	851	1.5

[°C])を別途確認し、全ひずみから温度ひずみを差し引き求めた。線膨張係数を一定値として算出した自己収縮の考え方については、3.(6)で説明を加える。

### (2) 使用材料および実験水準

使用材料を表-2に、調合条件を表-3にそれぞれ示す。結合材には、低熱ポルトランドセメントとシリカ質微粉末と早強ポルトランドセメントを質量比7:2:1で混合したものを使用した。実験-1, 2ともに水結合材比W/Bは0.13である。本研究で使用したシリカ質微粉末は、JIS A 6207に規定されたシリカフェームと比べBET比表面積が小さいが、SiO<sub>2</sub>含有量は同等以上である。細骨材はフェロニッケルスラグ細骨材を、粗骨材には茨城県桜川産硬質砂岩砕石(6号)を使用した。化学混和剤にはポリカルボン酸系の高性能減水剤を使用した。 $T_{max}$ の水準は実験-1では20, 45, 60, 90°Cとし、実験-2では24, 36, 48, 58°Cとした(表-1)。

### (3) 試験体の作製と養生方法および試験材齢

実験-1における圧縮強度測定用の試験体は円柱供試体(φ50×100mm)とした。実験-1, 2ともに、自己収縮測定用の試験体は角柱(□100×100×400mm)で、中心部に熱電対内蔵型の埋込み型ひずみ計を設置した。実験-2における一軸拘束応力測定用の試験体は、「コンクリートの自己収縮応力試験方法<sup>9)</sup>」を参考に試験体寸法

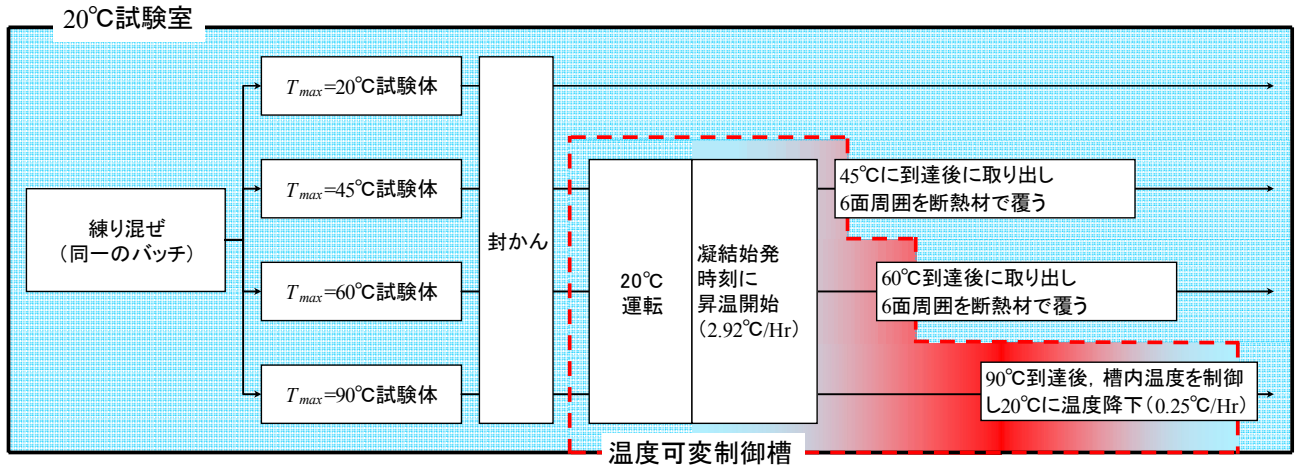


図-1 実験-1のフロー及び試験体の養生条件

は $100 \times 100 \times 1500\text{mm}$ 、拘束器具は異形棒鋼D16とした。実験-1, 2ともに、各試験体は打設後に直ちに封かんした。以下、試験体に初期高温履歴を与えた手順を実験-1, 2ごとに記述する。

実験-1における各試験体の養生条件を図-1に示す。

$T_{max}=45, 60, 90^\circ\text{C}$ の試験体はあらかじめ $20^\circ\text{C}$ に制御された温度可変制御槽の槽内で養生し、凝結始発時刻に $2.92^\circ\text{C/hr}$ で昇温を開始した。 $T_{max}=45, 60^\circ\text{C}$ の試験体は所定温度到達時点で取り出し6面周囲を断熱材で覆った。 $T_{max}=90^\circ\text{C}$ の試験体は取り出さず、 $90^\circ\text{C}$ 到達後に槽内温度を $0.25^\circ\text{C/hr}$ で下げた。いずれの試験体も温度降下後は $20^\circ\text{C}$ 一定の雰囲気温度に存置した。 $T_{max}=20^\circ\text{C}$ の試験体は、雰囲気温度 $20^\circ\text{C}$ の室内で養生した。

実験-2では、自己収縮試験体と鉄筋拘束試験体を一組とし、 $20^\circ\text{C}$ に調節した室内に一組みずつ、試験体と同じコンクリートで作製した $\phi 100 \times 200\text{mm}$ 円柱供試体と一緒に、厚さの異なる断熱材(0, 50, 100, 400mm)で6面周囲を覆うことで発熱させた。断熱材の厚さと円柱供試体の数を調節することで容器ごとの $T_{max}$ に差を与えた。各試験体の温度は中心部に埋め込んだ熱電対で測定した。実験-1の強度試験材齢は0.8 ~ 1.6, 5, 14, 28, 47, 91日、自己収縮の測定は材齢240日まで実施した。実験-2の自己収縮測定は、材齢91日まで実施した。コンクリートに作用する拘束応力は、鉄筋に貼ったひずみゲージで測定した鉄筋応力を鉄筋とコンクリートの断面積比で換算し求めた。

#### (4) 分析試験

結合水率は、圧縮試験後のペースト硬化体の破片(ジョークラッシャー粉砕後に $2.5\text{-}1.2\text{mm}$ に分級)約160gについて $105^\circ\text{C}$ 乾燥で恒量までの質量変化から求めた未蒸発水量の結合材質量に対する百分率とした。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含

有量の測定は、圧縮試験後の破片を粉碎・分級(2.5-1.2mm)した試料をアセトンで水和停止後にD-乾燥<sup>10)</sup>した試料を用い、示差熱分析(TG-DTA)を実施した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は、未蒸発水量を含めたペースト硬化体質量に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 質量の百分率として求めた。

### 3. 実験-1の結果および考察

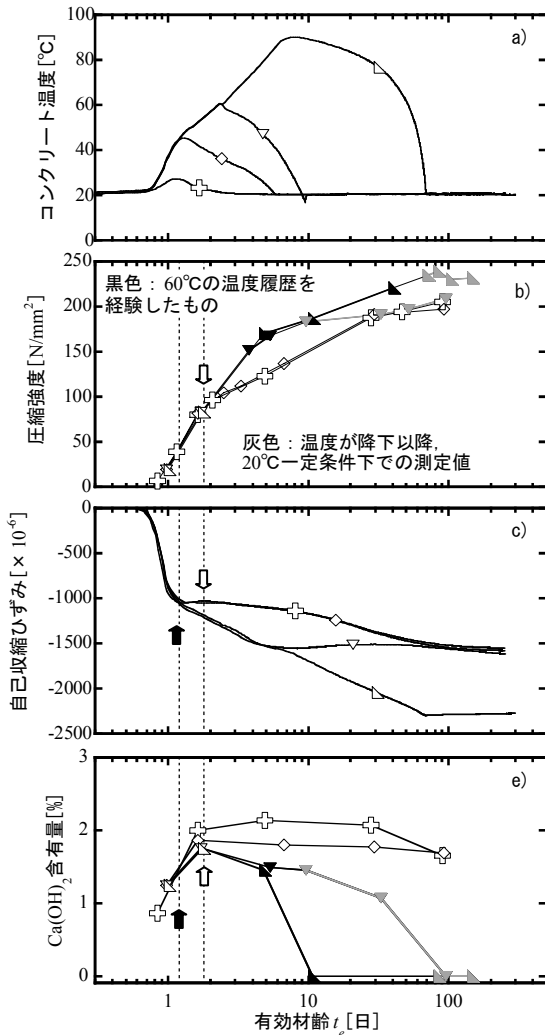
#### (1) 強度・自己収縮・ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の測定結果

コンクリート温度、強度、自己収縮、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の測定結果と有効材齢との関係を図-2(1)に示す。

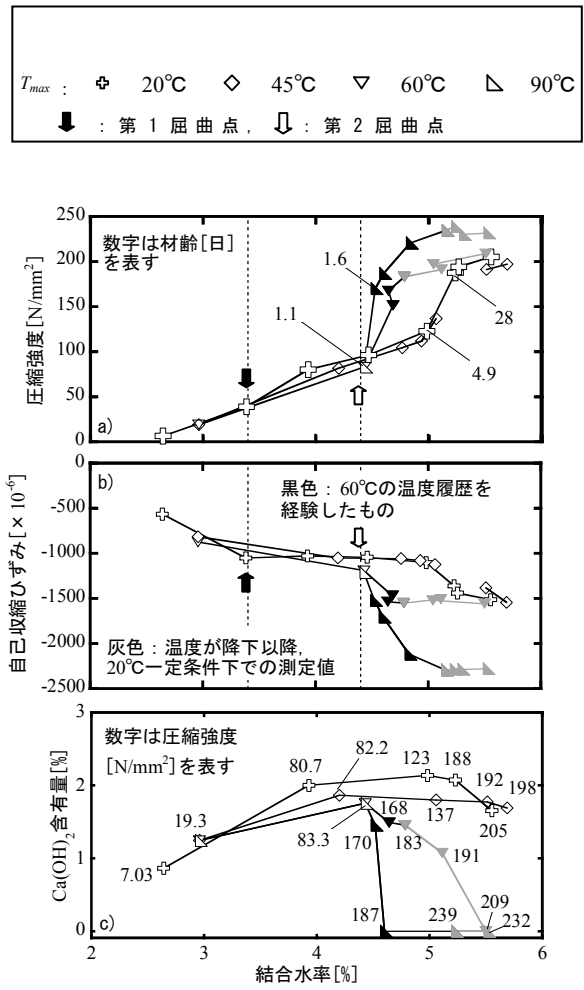
ペーストの強度・自己収縮増進特性への初期高温履歴の影響は、既報<sup>6),7)</sup>と同様であった。すなわち、

- ①強度・自己収縮と有効材齢との関係は、初期材齢においては温度条件によらず、それぞれ同一の関係にある(同一の曲線上にある)。
- ②強度は約 $55^\circ\text{C}$ 、自己収縮は約 $45^\circ\text{C}$ を超えた付近で著しく増進し、それ以降、有効材齢との関係は $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$ 条件と $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件それぞれで同一の曲線となる。
- ③ $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件の強度・自己収縮増進は、温度降下以降に停滞する。

次に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量みると、 $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$ 条件の結果は若材齢から長期材齢にかけおおむね同等である。一方、 $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件の結果は強度・自己収縮が急激に増進するときに減少することから、この付近でシリカ質微粉末のポズラン反応が活発になるとわかる。また $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件において、高温で強度・自己収縮が増進した以降の結果は、強度・自己収縮が同等であっても $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$ 条件よりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は少ない。換言すれば、 $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$ 条件と $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件とでは、強度・自己収縮が同等であっても反応生成物の構成比率が異なる。このことから、冒頭の推論「超高強度硬化体の生成プロセスが特



(1) 有効材齢との関係



(2) 結合水率との関係

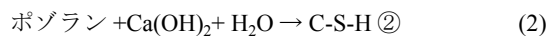
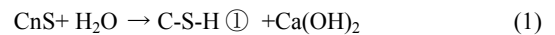
図-2 諸物性値の測定結果 (実験-1)

スが特定の温度条件で不連続に変化する」ことがわかった。

また、 $T_{max}=60^\circ\text{C}$  の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含有量は温度が降下以降緩やかに減少するのに対し、 $T_{max}=90^\circ\text{C}$  条件の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含有量は温度が降下以前に 0 となり、それ以降変化しない。この結果から、高温条件で活発に行われるポズラン反応は、温度が降下することで停滞すると考えられる。その結果として、 $T_{max}=60^\circ\text{C}$  条件と  $T_{max}=90^\circ\text{C}$  条件においても、温度が降下した以降では強度・自己収縮が同等であっても反応生成物の構成比率は異なっている。温度が降下することで反応が停滞する理由については、今後の検討課題とする。

次に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含有量と強度・自己収縮特性の変化との関係を見る。セメントの水和反応による  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成とポズラン反応による  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  消費は、いずれも水を必要とする反応であり、結合水率の増加を伴う<sup>11)</sup>。ここで、C-S-H (けい酸カルシウム水和物) を「セメントの水和反応で生成される C-S-H ①」と「シリカ質微粉末

のポズラン反応で生成される C-S-H ②」と区別し定義すると、それぞれの反応は式 (1)(2) で説明される。



ここに、CnS : エーライトもしくはビーライト、  
H<sub>2</sub>O : 水

既往の研究において、1)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶粒子は収縮を妨げ、これがポズラン反応により消費されると収縮が増進すること<sup>12), 13)</sup>、2) C-S-H ①に比べ C-S-H ②は比表面積が大きく緻密であり、強度に対して大きく寄与すること<sup>14)</sup>が指摘されている。これらの知見より、 $T_{max}$  が高温条件で強度・自己収縮が著しく増進する理由として、著しいポズラン反応による  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の体積減少とそれに伴う C-S-H ②の生成が考えられる。

(2) エトリンガイトによる自己収縮の拘束

図-2(1)において、 $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$ の場合の自己収縮には、既往の研究<sup>15)</sup>で指摘される「収縮が一旦終了する点(第1屈曲点, 黒矢印)」と、「再び収縮が始まる点(第2屈曲点, 白矢印)」がみられた。第1~第2屈曲点にかけては、エトリンガイトの生成による成長圧でペーストの収縮が拘束され自己収縮が停滞する時期であり、第2屈曲点はエトリンガイトがモノサルフェートに転化あるいは溶解し再び自己収縮が増進し始める時点と説明されている。 $T_{max} \leq 45^\circ\text{C}$ 条件と $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件との分岐点は、自己収縮・強度・ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量いずれも第1屈曲点もしくは第2屈曲点となっていることから、強度・自己収縮の増進と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の変化(ポズラン反応の進行)に、エトリンガイトの存在が関与することが考えられる。例えば、 $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件の自己収縮は、第1屈曲点以降では一時的に拘束されることなく(第2屈曲点がみられること無く)増進する。この理由は、高温になると不連続的な物理化学的変化が起こり、その結果エトリンガイトのペースト拘束効果が失われると考えることができる。

(3) 結合水率と諸物性値との関係

強度・自己収縮および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量と結合水率との関係を図-2(2)に示す。図中には、図-2(1)に見られた第1, 第2屈曲点の時点と併記している。各測定値と結合水率との関係への $T_{max}$ の影響は、各測定値と有効材齢との関係と同様であった。すなわち、

①強度・自己収縮・ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量と結合水率との関係は、注水直後から第2屈曲点までは温度条件によらずおおむね同一の関係にある。

②第2屈曲点で、 $T_{max} \geq 60^\circ\text{C}$ 条件の強度・自己収縮は著しく増進し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は減少する。

本実験結果で注目する点は、②の変化が「非常に短期間に結合水率がほとんど増加することなく」起こる事実である。 $T_{max}=90^\circ\text{C}$ の結果を例にとると、材齢1.1→1.6日で $83.3 \rightarrow 170\text{N/mm}^2$ の変化に対し、結合水率の変化は $4.43 \rightarrow 4.52\%$ でしかない。強度・自己収縮といった物理特性が増進するためには相応の水が必要との前提に立てば、 $45 \sim 60^\circ\text{C}$ にある特定の温度を閾値として、何らかの形で系に水を供給する物理化学的変化が起こっていると考えることができる。この物理化学的変化をきっかけに、ポズラン反応が活発に行われる。

(4) 閾値温度における物理化学的変化

本稿では、 $45 \sim 60^\circ\text{C}$ の間にある閾値温度で起こっていると考えられる不連続な変化の理由に、温度によるエト

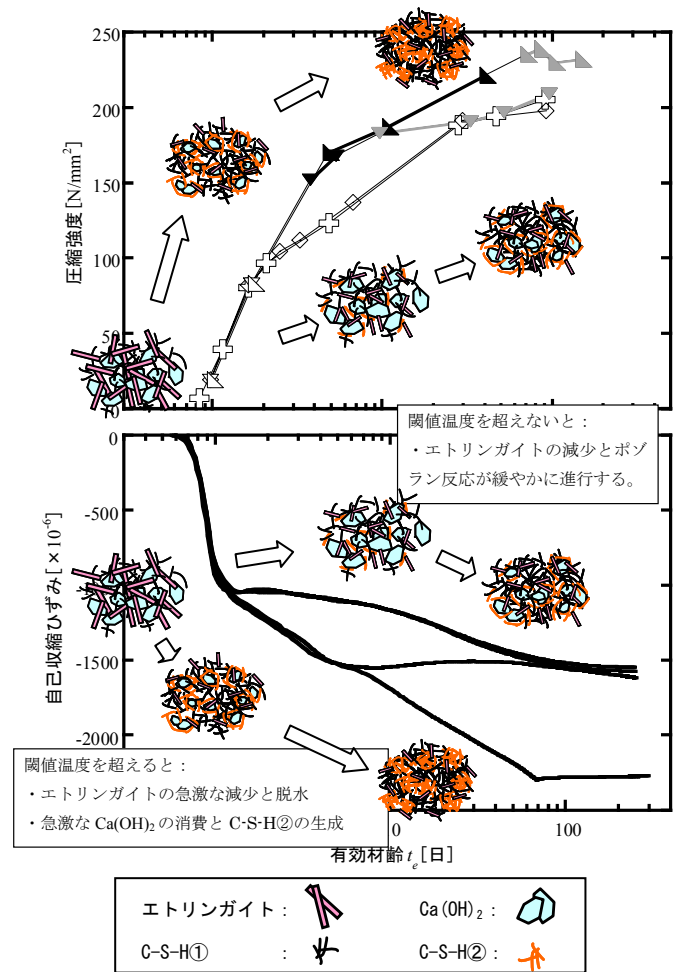


図-3 閾値温度を越えたときの反応機構(模式図)

リンガイトの変化を考える。何故なら、エトリンガイトは1分子中に有する多量の水が高温条件で容易に脱水される性質を持つ<sup>16)</sup>からである。閾値温度におけるエトリンガイトの脱水をきっかけに、放出された水が反応に使われることとペーストの機械的拘束が緩和されることで、ポズラン反応が進行すると考えれば、これまでの考察に矛盾しない。以上より、閾値温度を超えたときに強度・自己収縮が増進する機構は次のように説明できる。

- ①エトリンガイトが脱水しポズラン反応が活発化する。
- ②緻密で比表面積の大きいポズラン由来のC-S-H②が生成され空隙を充填するため、強度が増進する。
- ③エトリンガイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子の減少によるペースト拘束効果の緩和で、自己収縮が増進する。

図-3は、上記を模式化したものである。

また、式(2)の反応では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの水( $\text{H}_2\text{O}$ )の供給も考えられる。本稿の結合水率は、乾燥法で測定した蒸発水量と調合上の水量との差から求めている。すなわち、C-S-H②生成時に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から水が供給されても測定上結合水量は増加しない。つまり、C-S-H②が多量に生成する系では測定される結合水の増加量はC-S-H①生

成時に比べ少なく、閾値温度での反応で結合水量の増加量が少なくなるもうひとつの理由と考えられる。

(5) Ca(OH)<sub>2</sub> 含有量と自己収縮変化との関係

自己収縮は「時間とともに様々な反応生成物が生成する過程で、空隙を含めそれらが相互作用しつつ3次元的に組み合わせることで硬化体の構造が形成される際の、全体の体積変化から定まるひずみ」である。したがって、各反応性生物の体積変化を単純に足し合わせることで自己収縮を評価出来ない。しかし、閾値温度に達した直後（例えば前述した図-2の  $T_{max}=90^{\circ}\text{C}$  条件の材齢 1.1→1.6 日）のように非常に短期間で急激な自己収縮の増進に限定すると、Ca(OH)<sub>2</sub> の体積減少が自己収縮の支配的要因となることが考えられる。そこで、本来の自己収縮の現象を限定的に捉えることは承知の上、実験結果において Ca(OH)<sub>2</sub> の体積変化からペースト硬化体のひずみ変化を仮定し、自己収縮の急激な増進との対応を確認する。

Ca(OH)<sub>2</sub> のペースト硬化体中の質量比  $M_{CH}$  [%] を体積比からひずみ量に換算することで、ペースト硬化体中の Ca(OH)<sub>2</sub> に起因するひずみ  $\epsilon_{CH}$  [ $\times 10^{-6}$ ] を式 (3) により算出した。

$$\epsilon_{CH} = \frac{M_{CH}}{100} \times \frac{1}{\rho_{CH}} \times \frac{1}{3} \quad (3)$$

ここに、 $\rho_{CH}$  : Ca(OH)<sub>2</sub> の密度 (=2.24 [g/cm<sup>3</sup>])

なお、空隙を含んだ Ca(OH)<sub>2</sub> 以外の要因より定まるひずみを  $\epsilon_X$  [ $\times 10^{-6}$ ] と定義し、自己収縮  $\epsilon_c$  [ $\times 10^{-6}$ ] を式 (4) で与えた。

$$\epsilon_c = \epsilon_{CH} + \epsilon_X \quad (4)$$

$\epsilon_c$  から  $\epsilon_{CH}$  を差し引いた  $\epsilon_X$  の結果について、有効材齢および結合水率との関係を図-4に示す。図中のプロットは、60°Cの温度履歴（すなわち閾値温度）を経験し、かつ温度が20°Cに降下以前の結果を「塗りつぶし」、温度降下以降の結果を「灰色」で示している。 $T_{max} \geq 60^{\circ}\text{C}$  条件の60°Cを経験前後の変化（白抜き→塗りつぶし）をみると、そのときに見られる自己収縮の急激な増進によるギャップが解消されている（図中の破線で囲った箇所）。これより、閾値温度に達した時点のごく短期間に限定すると、ポゾラン反応による Ca(OH)<sub>2</sub> の急激な減少による体積変化は自己収縮の増進量と同等とわかった。本結果は、Ca(OH)<sub>2</sub> がペーストを拘束していることを裏付けるものと考えられる。

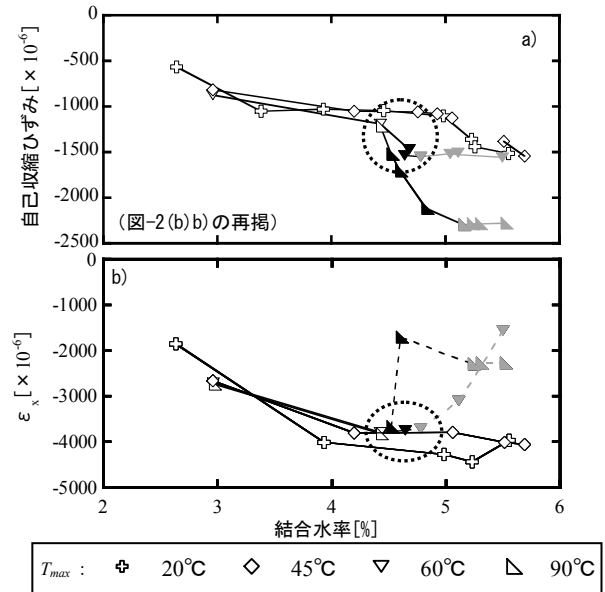


図-4 Ca(OH)<sub>2</sub> 量変化の自己収縮への影響

なお、3 (1) で記述したように、 $T_{max}=60^{\circ}\text{C}$  条件と  $T_{max}=90^{\circ}\text{C}$  条件において、温度降下以降の範囲では、強度・自己収縮が同等であっても反応生成物の構成比率は異なる。そのため、60°Cを経験した直後より後の結果（図-4 b)の破線部分）が  $T_{max}=60^{\circ}\text{C}$  および  $90^{\circ}\text{C}$  条件と同じにはならないと考えられる。

(6) 線膨張係数を一定値として求めた自己収縮

線膨張係数は材齢に伴い変化する物性であり、自己収縮の厳密な評価にはこれを考慮する必要があること<sup>17)</sup>が指摘されている。また、自己収縮を線膨張係数の時間変化を考慮して算出した場合でも、高温条件で急激に増進することが他の研究<sup>18)</sup>においても報告されている。一方、既報<sup>7)</sup>および本稿では、線膨張係数を一定値として自己収縮を求めている。このデータ整理方法では、自己収縮ひずみと温度ひずみを厳密には分離できていない。本節では、線膨張係数を一定値として算出した自己収縮の考え方について記述する。

まず、20°C一定条件と  $T_{max}=65^{\circ}\text{C}$  の初期高温履歴条件で超高強度硬化体の線膨張係数の時間変化を実測した既往の研究<sup>19)</sup>をみると、自己収縮は  $T_{max}=65^{\circ}\text{C}$  条件において、50°Cを超えたあたりから、a)線膨張係数を一定値として算出した場合、b)線膨張係数の実測値を用いて算出した場合、のいずれも増進することが報告されている。これより本研究では、線膨張係数を一定値として自己収縮を算出した場合でも、着目する不連続な変化（自己収縮の急激な増進）について、少なくともそれが起こる時期や温度条件を評価することは可能と考えている。

また、冒頭に記述した推論すなわち「特定の温度条件で超高強度硬化体の生成プロセスが変化する」を実験的に検証するには、同じバッチより採取した複数の試料に  $T_{max}$  の異なる温度履歴を与え、初期から長期にかけ「特定の指標」を連続的に観察する必要がある。全ての試験体において、線膨張係数を時間変化させずに同一の値として算出した（温度ひずみを同一の条件で仮定し差し引いた）自己収縮には、この「特定の指標」としての意義があると考えている。ここで先に引用した研究<sup>19)</sup>をみると、高温条件において、線膨張係数に実測値を用いて算出した自己収縮が急激に増進するときに線膨張係数も変化している。一方、本稿の実験においては、線膨張係数を一定値として算出した自己収縮の増進速度が閾値温度を境に変化している。これらは、厳密には「閾値温度を境に自己収縮と線膨張係数の両方の時間変化特性が変化する」ことを意味すると考えられる。これはすなわち、前述の推論「特定の温度条件で超高強度硬化体の生成プロセスが変化する」を裏付けるものと考えられる。本研究では、線膨張係数を一定値として自己収縮を算出することで反応プロセスを連続的に観察でき、これが閾値温度を境に変化することを認識できたと考えている。

#### 4. 実験-2の結果および考察

##### (1) 自己収縮と拘束応力

温度、自己収縮、拘束応力の測定結果を有効材齢で整理した結果を図-5に示す。各試験体の  $T_{max}$  実測値は24, 36, 48, 58℃となった。自己収縮と拘束応力の変化は対応しており、両者とも  $T_{max}=24, 36℃$  の場合と  $T_{max}=48, 58℃$  の場合とで増進の傾向が分かれる。すなわち自己収縮応力も強度・自己収縮と同様の閾値温度で著しく増進する。このことから、閾値温度において超高強度硬化体の生成プロセスが変化するすると推察でき、既報<sup>6),7)</sup>の提案「実務において強度・自己収縮の予測式を  $T_{max}$  の範囲で使い分ける方法」は適切といえる。また  $T_{max}=48, 58℃$  の結果をみると、自己収縮と拘束応力はともに約40℃を超えた付近から急激に増進しており、閾値温度は実験-1のペーストの結果（45～60℃の間）よりも低い。実験-1と2の結果から閾値温度は40～45℃付近にあり、結合材のロット・化学混和剤使用量の差異などの諸条件で多少変化すると考えられるが、今回の実験のみでは閾値温度を厳密に特定することは難しく、今後の課題としたい。一方これまでの研究で、実際の超高強度部材の製造・施工においては、閾値温度を超えない条件では到達できない高強度を確保するために、断熱型枠や蒸気養生で部材に熱を積極的に与えることが有効とわか

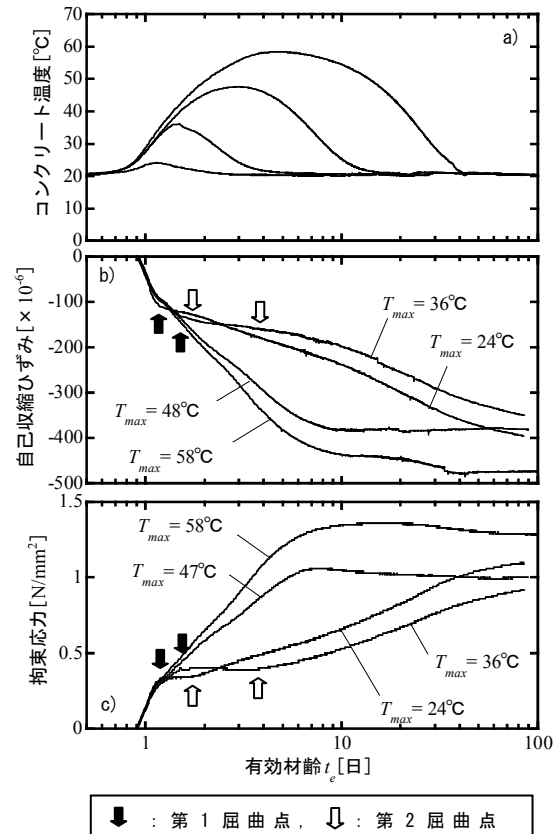


図-5 温度、強度、自己収縮の測定結果（実験-2）

っている<sup>2),3),8)</sup>。すなわち、実際の部材の品質管理は閾値温度を超えた条件を前提とすればよい。

また、 $T_{max}=24, 36℃$  の場合の自己収縮には第1・第2屈曲点が確認され、拘束応力も同時時点で屈曲点が確認された。一方、 $T_{max}=48, 58℃$  の場合には自己収縮と拘束応力ともに第1屈曲点以降では一時的に拘束されることなく増進する結果となった。

##### (2) 拘束ひずみと拘束応力との関係

本研究では、実ひずみおよび拘束ひずみを以下に定義する。

$$\begin{aligned} \text{実ひずみ} &= \text{全ひずみ} + \text{拘束ひずみ} \\ &= \text{温度ひずみ} + \text{自己収縮ひずみ} \\ &\quad + \text{拘束ひずみ} \end{aligned} \quad (5)$$

拘束ひずみは部材内部あるいは外部からの拘束により発生するひずみで、応力発生に関わるひずみである。すなわち、「拘束試験体の実ひずみと、自由収縮試験体の実ひずみ（拘束ひずみは0）との差」から、コンクリートに作用する拘束ひずみが求まる。「拘束試験体の全ひずみと、自己収縮試験体の全ひずみとの差」から求めた拘束ひずみと、拘束応力との関係を

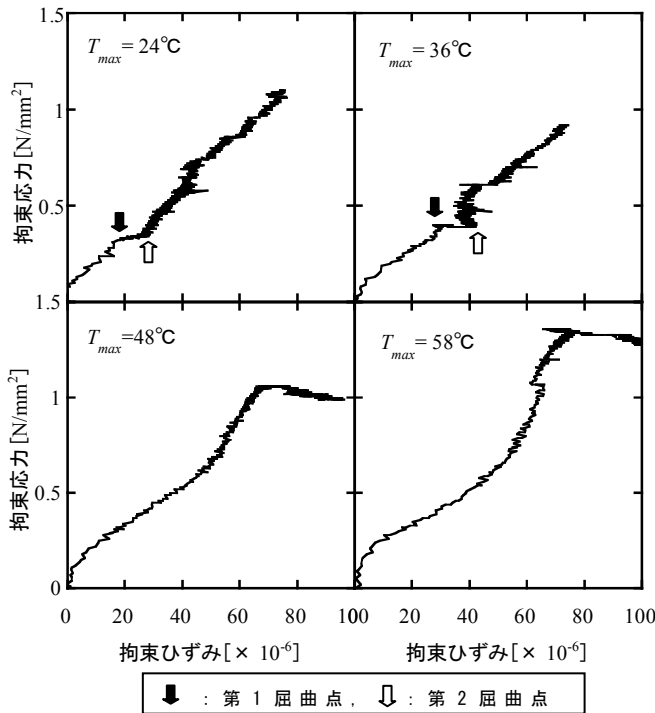


図-6 拘束ひずみと拘束応力との関係

図-6に示す。図中には第1屈曲点と第2屈曲点が見られた時点を示す。 $T_{max}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ の結果をみると、第1～第2屈曲点にかけ拘束ひずみが増加しても拘束応力は増加しない。これは、第1～第2屈曲点では鉄筋がペースト収縮を拘束するのをエトリンサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子が助ける働きをする(エトリンサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子が第1～第2屈曲点にかけての拘束応力増分を負担している)ためと考えられる。一方、 $T_{max}=48$ と $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合はその傾向が見られない。これは、閾値温度でエトリンサイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失したためと考えればよい。すなわち、拘束ひずみ挙動の変化から間接的に実験-1の考察に矛盾しない結果を得ることができた。

(3) 自己収縮ひずみと拘束応力との関係

最後に、自己収縮と拘束応力との関係について工学的に検討する。図-7に、自己収縮と拘束応力との関係を示す。前述したように、自己収縮は線膨張係数を(時間変化を考慮することなく)一定値として自由ひずみの実測値から算出した量であり、一方、拘束応力は実測値である。本稿では、両者を単純に比較しての力学的検討もしくはセメント化学的考察は行わない。注目したい点は、 $T_{max}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合の第1～第2屈曲点の範囲を除き「自己収縮の増分に対する拘束応力の増分」が $T_{max}$ によらずおおむね同一な直線関係となることである。つまり、自己収縮がわかれば $T_{max}$ によらず「応力解析することなく」およそのひび割れ検証ができる可能性がある。

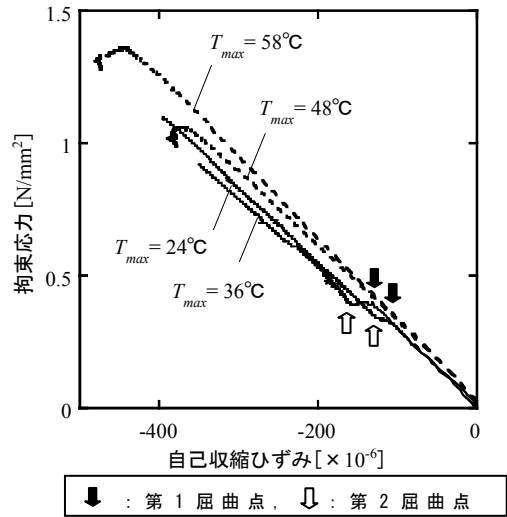


図-7 自己収縮ひずみと拘束応力との関係

そうであれば工学的に非常に有用である。今後、鋼材比などの拘束条件を変化させた検討により、本推論を検証する予定である。

5. まとめ

ポルトランドセメントにシリカ質微粉末を混入した結合材による超高強度コンクリートに及ぼす初期高温履歴の影響を実験的に検討した。得られた知見と今後の課題を以下に記述する。

- ①初期高温履歴の最高温度 $T_{max}$ が特定の閾値温度に達すると、強度・自己収縮・一軸拘束応力いずれも著しく増進する。また、強度・自己収縮と有効材齢との関係性は、閾値温度を境に異なる傾向を示す。
- ② $T_{max}$ が特定の閾値温度に達すると、 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 乾燥法により求めた結合水率の増加は停滞し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は減少する。
- ③超高強度硬化体の生成プロセスは特定の閾値温度で不連続に変化することが明らかとなり、既報<sup>5)</sup>で提案した「強度・自己収縮の予測式を温度履歴の範囲で使い分ける方法」の物理化学的妥当性を示すことができた。
- ④実験結果と既往の研究から、閾値温度に達したときに強度・自己収縮が急激に増進する機構は以下のように考えられる。
  - a)  $T_{max}$ が閾値温度を越えると、エトリンサイトが脱水しポズラン反応が活発化する。
  - b) ポズラン反応が活発になることでセメントの水和反応に伴う $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成よりも強度に寄与するC-S-Hの生成が促進され、強度が増進する。



- c) エトリングタイトの減少と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶粒子の急激な減少により、ペーストの拘束が緩和され、自己収縮が増進する。

⑤一軸拘束条件において  $T_{max}$  が閾値温度より低い場合、拘束ひずみが増加しても拘束応力が増加しない時期が存在する。このことから④c)を間接的に裏付けることができる。このことから、 $T_{max}$  が閾値温度に達するとエトリングタイトと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によるペースト拘束効果が消失することで自己収縮が増進すると考えられる。

今回の実験で使用した「ポルトランドセメントと高純度な非晶質シリカ質微粉末を組み合わせた結合材」と同様な結合材であれば、他の結合材であっても同様な傾向（閾値温度を越えての急激な強度・自己収縮の増進）を示すと推測される。このことの一般性を高めるべく、使用材料や温度条件の検討範囲を広げて今後確認する予定である。また、本稿で行った実験のペースト試料については空隙構造を測定しており、閾値温度における空隙構造の変化を別途報告する予定である。

謝辞：本稿は、三井住友建設株式会社と東京大学および住友大阪セメント株式会社の共同研究成果について、既発表論文<sup>20),21),22)</sup>を再構成し考察を加えたものです。ここに、東京大学 野口貴文准教授ならびに住友大阪セメントの関係各位に感謝いたします。また、株式会社日本シーカの関係各位には材料の提供ならびに実験への協力をいただきました。感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 例えば、(社)日本建築学会：高強度コンクリート技術の現状(2009), p.44,2009
- 2) Keiki Yamamoto, S. Kuroiwa, H. Jinnai, K. Tsujiya, Y. Yoshida, S. Namiki : Development of 300 MPa precast high-strength concrete members, PROCEEDINGS of 9th International Symposium on High Performance Concrete Design, Verification & Utilization, pp.413-418, 2011.8
- 3) 三井健郎, 小島正朗, 米澤敏夫, 菅田昌宏, 三橋博三：設計基準強度 150 ~ 200N/mm<sup>2</sup> 超高強度繊維補強コンクリートの開発と実構造物への適用, 日本建築学会技術報告集, 第16巻 第32号, pp.21-26, 2010年2月
- 4) 松田拓, 河上浩司, 西本好克：超高強度コンクリートのクリープ特性に関する実験的研究, 三井住友建設技術開発センター報告, No.5, pp.157-164, 2007
- 5) 例えば, 三谷裕二, 番地成朋, 谷村充, 丸山一平：

- 高温度履歴を受けた低水結合材比シリカフェーム混和セメントの強度および水和反応特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.31, No.1, pp.1495-1500, 2009
- 6) 松田拓, 河上浩司, 蓮尾孝一, 西本好克：初期高温履歴を受ける超高強度コンクリートの強度発現特性, 三井住友建設技術開発センター報告, No.6, pp.161-168, 2008
  - 7) 松田拓, 蓮尾孝一：初期高温履歴を受ける超高強度コンクリートの自己収縮特性および予測手法, 三井住友建設技術開発センター報告, No.8, pp.135-145, 2010
  - 8) 蓮尾孝一, 松田拓, 河上浩司：200N/mm<sup>2</sup> 級超高強度コンクリートの構造体強度および力学特性評価に関する検討, 三井住友建設技術開発センター報告, No.7, pp.113-120, 2009
  - 9) (社)日本コンクリート工学協会：コンクリートの自己収縮研究委員会報告書, pp.58-60, 2002
  - 10) (社)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, p.31, 2000
  - 11) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro / 田澤榮一, 佐伯昇 監訳：Concrete Microstructure, Properties, and Materials / コンクリート工学 微視的構造と材料特性, 技報堂出版, pp.210-211, 1998
  - 12) O. Mejlhede Jensen, et al.: Autogenous Deformation and Change of the Relative Humidity in Silica Fume-Modified Cement Paste, ACI MATERIALS JOURNAL, Vol.93, No.6, pp.539-543, 1996
  - 13) 五十嵐心一, 川村満紀：画像解析による高強度コンクリートの微視的構造の解明, 土木学会第55回年次学術講演会, V-258, pp.516-517, 2000.9
  - 14) (社)セメント協会：C & C エンサイクロペディア, pp.104-105, 1996
  - 15) 高橋俊之, 中田英喜, 吉田孝三郎, 後藤誠史：セメントペーストの自己収縮に及ぼす水和反応の影響, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.2, pp.137-142, 1996
  - 16) (社)セメント協会：C & C エンサイクロペディア, pp.34-35, 1996
  - 17) 寺本篤史, 五十嵐豪, 丸山一平：温度履歴を受ける各種ポルトランドセメントペーストの若材齢体積変化, 日本建築学会構造系論文集, No.672, pp.153-159, 2012.2
  - 18) Ø. Bjøntegaard, E. J. Sellevold: Thermal dilation – autogenous shrinkage: how to separate?, PROCEEDINGS of International Workshop on Autogenous Shrinkage of

Concrete, pp.232-244. 1998

- 19) 寺本篤史, 宮治友也, 丸山一平, 鈴木雅博: 超高強度コンクリートの若材齢線膨張係数に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.633-638, 2008
- 20) 松田拓, 野口貴文, 蓮尾孝一, 小出貴夫, 鈴木康範: 200N/mm<sup>2</sup> 級超高強度コンクリートの強度・自己収縮特性における初期高温履歴の影響メカニズム, 日本建築学会構造系論文集, No.666, pp.1383-1392, 2011.8
- 21) 松田拓, 野口貴文, 蓮尾孝一, 小出貴夫: 初期高温履歴による 200N/mm<sup>2</sup> 級超高強度コンクリートの反応生成物変化及び強度・自己収縮増進特性への影響, 第65回セメント技術大会講演要旨, pp.62-63, 2011
- 22) 松田拓, 野口貴文, 蓮尾孝一, 小出貴夫:  
200N/mm<sup>2</sup> 級超高強度コンクリートの一軸拘束挙動に及ぼす初期高温履歴の影響, 第65回セメント技術大会講演要旨, pp.64-65, 2011