シリカフュームとフライアッシュを併用した超高強度コンクリートの硬化メカニズムと材料特性が強度に及ぼす影響

野村 博史* 野口 貴文**
武藤 貴彦* 奥野 翔矢*

Strength Evolution Mechanism of Ultra-High-Strength Concrete with Silica Fume and Fly Ash, and Influence of Material Characteristics on Strength

by

Hiroshi NOMURA*, Takafumi NOGUCHI**,
Takahiko MUTOU* and Shoya OKUNO*

The relationship between compressive strength and cement hydration reaction was investigated to clarify the strength evolution mechanism of ultra-high-strength concrete with silica fume and fly ash. Compressive strength of concrete and pore volume of cement paste were measured. In addition, an index of C-S-H volume was estimated based on XRD/Rietveld analysis, thermogravimetric analysis and pozzolanic reaction analysis. As a result, it was recognized that a higher compressive strength was associated with a lower pore volume. Moreover, a lower pore volume was associated with a higher C-S-H volume. Therefore, it can be said that gel pore and capillary pore of cement paste were filled up with C-S-H when concrete with a low water-to-binder ratio received a heat treatment of 70 to 90°C and that a compressive strength of 200 N/mm²-class was caused by the solidity of micro structure in cement paste. With regard to the material characteristics, it was revealed that pozzolanic reactivity of admixture and mineral composition of Portland cement affected compressive strength of ultra-high-strength concrete. In contrast, Blaine specific surface area of Portland cement had little effect on it.

Key words:

Ultra-high-strength, Strength evolution mechanism, Pore volume, C-S-H volume, XRD/Rietveld analysis, Pozzolanic reaction analysis

1 緒 言

高強度コンクリートは、土地および空間の有効利用を進める上で構造物の高層化および大スパン化を実現するのに重要な役割を担う建築材料だといえる。近年、設計基準強度 Fc100 N/mm² を超えるコンクリートが実用化されるようになり、更には Fc200 N/mm² 級の超高強度コンクリートの研究開発が相次いで進められている。

鳴瀬ら¹⁾は、高ビーライト系セメントにシリカフューム（以下、SF）を添加して 260~290 N/mm² の強度発現を達成する等、ベースセメントの特殊化を検討した事例がある一方、梅本ら²⁾は、シリカフュームプレミックスセメントに比表面積の異なる別銘柄の SF を添加して 170~230 N/mm² の強度発現を達成した。また蓮尾ら³⁾は、低熱ポルトランドセメント（以下、LC）に SF およびフライアッシュ（以下、FA）を併用して 220~250 N/mm² の強度発現を達成する等、結合材に関しては、単一の SF を用いた 2 成分系よりも複数のポゾラン材を併用した 3 成分系結合材の優位性が示されつつある。

しかしながら、超高強度コンクリートの更なる性能向上を図る上で、例えば強度や流動性に対しどのような結合材を使用するのが最適なのか、材料設計の観点から十分には解明されていない。超高強度コンクリートの硬化メカニズムに関する研究において、硬化体の強度又は空隙と SF 等のポゾラン反応との関係を示した事例⁴⁾は多く、両者が極めて高い相関を示すが故に、硬化メカニズムに関してはこれまでポゾラン反応だけが着目されてきた傾向があった。一方、セメントの水和反応を含めて考察した事例は少ない。小泉ら⁵⁾は SF 反応率に加えて、セメントペーストの反射電子像に対し画像解析を適用してセメントの反応率を求めた。その結果、ペーストの圧縮強度および空隙が「消費したセメントとシリカフュームの体積割合の和と概ね対応していること」を示したものの、セメントの反応に関してその内訳は不明であった。そこで本研究では、超高強度ペーストに XRD/リートベルト解析を適用してセメントの水和反応について定量評価を行うこととした。

† 原稿受理 平成 28 年 4 月 11 日 Received Apr. 11, 2016

©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 〒551-0021 大阪市大正区南恩加島
Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd. Cement/Concrete Research Laboratory, Taisho-ku, Osaka 551-0021

** 東京大学 大学院工学系研究科 〒113-8656 東京都文京区本郷
The University of Tokyo Graduate School of Engineering, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Table 1 Material used; Binder materials.

Binder materials	Material name	Density (g/cm ³)	Specific surface area (m ² /g)	Average * grain size (μm)	Chemical composition (%)			Mineral composition (%)**				Series	
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	(1)	(2)
Low-heat Portland cement	LC-a1	3.22	0.39	4.8	26.1	2.7	63.5	31	51	2	10	*	*
	LC-a2	3.23	0.39	4.7	26.1	2.7	63.2	29	53	1	10	*	*
	LC-a3	3.23	0.39	4.7	26.2	2.8	63.2	28	54	2	10	*	
	LC-a3'	3.23	0.48	3.8	26.2	2.8	63.2	28	54	2	10	*	
Moderate-heat Portland cement	MC-a	3.22	0.33	5.6	24.6	3.4	64.9	46	36	4	10	*	
Silica fume and its substitute	SF-a1	2.34	19.8	0.1	92.0	0.8	0.2					*	*
	SF-a2	2.29	19.7	0.1	94.1	0.3	0.1					*	
	SF-b	2.35	5.6	0.5	91.7	1.5	0.0					*	*
	CC-a	2.73	16.3	0.1	0.1	0.1	55.4					*	*
Fly ash and its substitute	CC-b	2.72	9.1	0.2	0.1	0.1	55.3					*	*
	FA-a1	2.40	1.6	1.6	57.7	27.7	2.8					*	*
	FA-a2	2.47	1.7	1.5	56.5	27.3	3.1					*	
	FA-b	2.52	1.5	1.5	62.9	26.7	0.7					*	*
	CC-c	2.74	2.6	0.9	0.1	0.0	55.2					*	*
	CC-d	2.73	1.2	1.9	0.9	0.1	54.7					*	*

*Calculated value; Average grain size = $6 / (\text{Density} \times \text{Specific surface area})$, **Calculated value by Bouge's formulas

またポゾラン反応については、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法⁶⁾により定量評価される事例⁷⁾が多いものの、上述の3成分系結合材を用いた場合、どちらがどれだけ反応したのかその内訳までは明らかにすることができない。そこで本研究では、大沢ら⁸⁾の分析方法を参考にポゾラン反応量を求めると共に、選択溶解残渣の化学組成に基づきその内訳を推定した。

更に本研究では、結合材料の物理化学特性としてSFおよびFAのポゾラン活性、セメントの鉱物組成(品種)およびブレン比表面積が強度に及ぼす影響について評価を行ったので、その結果を報告する。

2 実験概要

2・1 材料および調査

使用材料のうち結合材料をTable 1に、SFおよびFAの活性度指数(JIS A 6207およびJIS A 6201)をTable 2に、結合材料の組合せをTable 3に示す。なお結合材料の密度はピクノメータにより計測した。またセメントの比表面積はブレン空気透過法、SFその他の比表面積はBET法によりそれぞれ計測した。

松田ら⁹⁾は、単一のSFを用いた2成分系よりもSFとFAを併用した3成分系結合材の方が、フレッシュコンクリートの流動性に優れ、且つ硬化後の強度発現性にも優れることを示した。そこで本研究では、LCをベースセメントとし、SFおよびFAをそれぞれ重量比で10%および20%内割混合したものを結合材の基準調査とした。結合材

料の一部には、同一銘柄で製造ロットが異なるもの(材料名称に-a1, -a2, -a3を付記)を使用した。これらの品質に大差はなく試験目的および水結合材比(以下、W/B)によって材料を切り替えた。

即ちW/B16%では、SFおよびFAの使用の有無が強度に及ぼす影響を評価すべく、基準調査に対して何れか一方ないし両方を非ポゾラン材の代替品に置換した他、比較のためSFのみを混合した2成分系結合材を使用した。SFおよびFAの代替品には、平均粒径がそれぞれ同程度のタンカル(CC-a, CC-b, CC-cおよびCC-d)を使用した。なおタンカル等の石灰石微粉末は、セメント中のアルミネート相と反応してモノカーボネート等を生成するが、強度発現にはほとんど寄与しないため不活性の無機粉体¹⁰⁾として使用されることが多い。

またW/B14%では、セメントの鉱物組成およびブレン比表面積が強度に及ぼす影響を評価すべく、基準調査に対してLCを中庸熟ポルトランドセメント(以下、MC)に置換した他、LC-a3に粉砕処理を施したLC-a3'(ブレン0.1 m²/g増)に置換した。

Table 3 Combinations of the binder materials.

W/B	Binder type	Binder materials			Series	
		A	B	C	(1)	(2)
16%	LSF	LC-a1	SF-a1	FA-a1	*	*
	LS	LC-a1	SF-a1	—	*	*
	LCF	LC-a1	CC-a	FA-a1	*	*
	LSC	LC-a1	SF-a1	CC-d	*	*
	LCC	LC-a1	CC-b	CC-c	*	*
	MSF	MC-a	SF-a2	FA-a2	*	
14%	LSF	LC-a3	SF-a2	FA-a2	*	
	L'SF	LC-a3'	SF-a2	FA-a2	*	
	LSF	LC-a2	SF-a1	FA-a1	*	*
12%	LSbF	LC-a2	SF-b	FA-a1	*	*
	LCF	LC-a2	CC-a	FA-a1	*	*
	LSFb	LC-a2	SF-a1	FA-b	*	*

Table 2 Activity index of silica fume and fly ash.

Binder materials	Material name	Age (day)	Activity index (%)
Silica fume	SF-a1	28	120
	SF-b	28	112
Fly ash	FA-a1	28	92
	FA-b	28	96

Table 4 Materials used; Aggregates and Chemical admixtures.

Materials	Mark	Density (g/cm ³)	Grain size (mm)
Coarse aggregate	G	2.63	13-5
Ferronickel slag fine aggregate	FNS	2.89	5-0
Air entraining and high-range water reducing agents	SP	-	-
Deforming agents	DA	-	-

Table 5 Mixing proportions of concrete.

W/B	Binder type	W (kg/m ³)	Binder materials (kg/m ³)			FNS (kg/m ³)	G (kg/m ³)
			A	B	C		
16%	LSF	135	591	84	169	894	672
	LS	135	760	84	0	922	692
	LCF	135	591	84	169	903	678
	LSC	135	591	84	169	906	675
	LCC	135	591	84	169	915	681
14%	MSF	135	676	97	193	825	615
	LSF	135	676	97	193	827	615
	L'SF	135	676	97	193	827	615
12%	LSF	135	788	113	225	742	551
	LSbF	135	788	113	225	744	552
	LCF	135	788	113	225	754	559
	LSFb	135	788	113	225	747	553

更に W/B12%では、SF および FA のポゾラン活性の違いが強度に及ぼす影響を評価すべく、基準調合に対してそれぞれを別銘柄品 (SF-b および FA-b) に置換した他、比較のため SF をタンカルに置換した結合材を使用した。なお SF-a1 および SF-a2 はフェロシリコン製造時の、SF-b は電融ジルコニア製造時の副産物であり互いに起源が異なる。また FA は何れも JIS I 種に適合するものだが、FA-b は未燃カーボンを除去するため加熱処理された特殊品である。

使用材料のうち骨材および化学混和剤を Table 4 に示す。骨材は、既往研究^{11), 12)}において 200N/mm²級の強度発現に関して実績のある、硬質砂岩 6 号砕石およびフェロニッケルスラグ細骨材を使用した。化学混和剤は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (以下、SP) およびポリオキシアルキレンアルキルエーテル系消泡剤 (以下、DA) を使用した。

コンクリート調合を Table 5 に示す。本研究では、松田ら⁹⁾の報告を参考に、単位水量 W=135 kg/m³、細骨材比率 s/a=55%で一定として単位量を決定した。また基準調合 (LSF) におけるスランブフローおよび空気量の目標値をそれぞれ 750±100mm および 2.0%として、SP および DA の添加量を SP/B=2.4%および DA/B=0.09%でそれぞれ一定とし、固形分補正を行わずに練混ぜ水の一部とみなした。

2・2 試験方法

本研究では、シリーズ(1)として結合材料の物理化学特性が強度に及ぼす影響を評価すべくコンクリート試験を行い、シリーズ(2)として超高強度コンクリートの硬化メカニズムを解明すべくシリーズ(1)と同一結合材を用いたセメントペーストの各種分析を行った。

2・2・1 コンクリート試験 (シリーズ(1))

コンクリートの練混ぜは、強制2軸型ミキサ (容量55 L) を使用して1回の練混ぜ量を30 L とした。材料の投入方法は、結合材および骨材を空練りした後、練混ぜ水および化学混和剤を一括投入した。練混ぜ状態の目視確認とミキサ電流値により練上がり进行を判断して調合毎に練混ぜ時間を決定した。練上がり時のフレッシュ性状として空気量 (JIS A 1128)、スランブフロー (JIS A 1150) および50 cm フロー時間を計測した。供試体は簡易鋼製型枠 (φ100×200 mm) を用いて作製した。直ちに振動台に載せ30秒間加振成形を行うと共に、ビニルカバーおよびビニルテープで封緘状態にして材齢2日まで20℃室内で静置した。次いで超高強度プレキャストコンクリートの製造検討に関する既往研究¹³⁾を参考に、90℃-120時間又は70℃-120時間の加熱養生を施した他、比較用として供試体の一部は20℃一定で封緘養生を行った。加熱養生後の供試体は封緘状態のまま20℃室内で放冷させ、材齢8日に20℃養生を含むすべての供試体について脱型および端面研磨を施して圧縮強度試験 (JIS A 1108) を実施した。

2・2・2 ペースト各種分析 (シリーズ(2))

(1) 試料調整

ペーストの練混ぜは、コンクリートと同じミキサを使用して1回の練混ぜ量を20 L とした。コンクリートと同様に材料を投入し、練混ぜ状態の目視確認とミキサ電流値により練上がり进行を判断して調合毎に練混ぜ時間を決定した。練上がり直後の試料を少量 (約 30 mL) 採取して液体窒素に投入した後、D-乾燥による水和停止を行った。次いで粗粉碎およびふるい分けを行いφ1.4~0.5 mm に粒度調整を行った。また加熱養生を施す供試体は、簡易鋼製型枠 (φ50×100 mm) を用いて作製した。直ちに振動台に載せ30秒間加振成型を行うと共に、ビニルカバーおよびビニルテープで封緘状態にして材齢2日まで20℃室内で静置した。その後、コンクリートと同様に温度履歴の異なる3通りの養生を行った。材齢8日に供試体を脱型し粗粉碎およびふるい分けによりφ1.4~0.5 mm に粒度調整したものをアセトンに浸漬させて水和停止を行った。次いでアスピレータを用いて吸引脱気を行った後、飽和塩化リチウム溶液による調湿乾燥を行った。

(2) 細孔容積

上記の粒度調整試料を用いて、N₂ 吸着によるペースト硬化体の細孔容積 (BJH 法) を測定した。

(3) ポゾラン反応量

上記の粒度調整試料を更に粉碎して、大沢ら⁸⁾の分析方法 (式(1)参照) を参考に HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法によるポゾラン反応率を求めた。なお補正係数 k₂ については、練上がり直後に採取した試料の選択溶解残渣率から未水和試料の残渣率を式(2)により推定した。

また結合材に SF および FA を併用した場合のポゾラン反応率についてその内訳を推定するため、選択溶解残渣の化学組成 (SiO₂ および Al₂O₃) を定量分析した。次いでポゾラン材の化学組成を用いて行列式(3)を解くと共に式

(4)により反応率の内訳を推定した。またポゾラン材の調査比率と反応率の積を結合材 1g 当りのポゾラン反応量 (g/g)として求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{X(1 - Ig')/k_2}{(1 - Ig)/k_1} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{R_m \times (1 - Ig_0)}{(1 - Ig_m) \times k_0} \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} H(Si) \\ H(Al) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_i(Si) & P_j(Si) \\ P_i(Al) & P_j(Al) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_i \\ f_j \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\alpha_i = \frac{k_{0i}}{k_{0i} + k_{0j}} - (1 - \alpha) \frac{f_i}{f_i + f_j} \quad (4)$$

ここで, α : ポゾラン反応率 (合計)

α_i : ポゾラン材 P_i の反応率 (内訳)

X : 水和試料の残渣率

R_m : 練上がり直後試料の残渣率

k_0 : ポゾラン材の調査比率 (合計)

k_{0i}, k_{0j} : ポゾラン材 P_i, P_j の調査比率 (内訳)

k_1 : ポゾラン材の強熱ベースの調査比率

k_2 : 未水和試料の残渣率

Ig_0 : 未水和試料 1g 当りの強熱減量(g/g)

Ig : 水和試料 1g 当りの強熱減量(g/g)

Ig' : 水和試料溶解残渣 1g 当りの強熱減量(g/g)

Ig_m : 練上がり直後試料 1g 当りの強熱減量(g/g)

f_i, f_j : 水和試料溶解残渣中ポゾラン材 P_i, P_j の比率

$H(Si)$: 水和試料溶解残渣の SiO_2 (%)

$H(Al)$: 水和試料溶解残渣の Al_2O_3 (%)

$P_i(Si), P_j(Si)$: ポゾラン材 P_i, P_j の SiO_2 (%)

$P_i(Al), P_j(Al)$: ポゾラン材 P_i, P_j の Al_2O_3 (%)

(4)水酸化カルシウム量

ポゾラン反応量と同じ粉碎試料を用いて, 熱重量分析を行い 450°C付近の重量減少から水酸化カルシウム (以下, CH) を定量した。

(5)クリンカー鉱物反応量

ポゾラン反応量と同じ粉碎試料を用いて, XRD/リートベルト解析を行った。粉末 X 線回折の測定は, X 線源 Cu-K α , 管電圧 45 kV, 管電流 40 mA, 走査範囲 2 θ =5~70°, 走査速度 2.2°/min の条件で行い, 内部標準物質としてルチルを 10%添加した。定量鉱物は C_3S ($M_1 \cdot M_3$ 相), C_2S ($\beta \cdot \alpha'$ 相), C_3A (cubic $\cdot$ orthorhombic), C_4AF , 石こう (二水 $\cdot$ 半水 $\cdot$ 無水), 石英, ムライト, カルサイト, ポルトランダイト, エトリンサイト, モノサルフェートおよびルチルとして, 更に非晶質相量を式(5)により算定した。またクリンカー鉱物反応量は, 練上がり直後の試料と水和試料の差から算定し C_3S , C_2S , C_3A および C_4AF

の減少量を合計した。なおすべての定量値を結合材 1g 当りに換算するため強熱減量で補正した。

$$A = \frac{100 \times (S_R - S)}{S_R \times (100 - S) / 100} \quad (5)$$

ここで, A : 非晶質相量(%)

S : 内部標準物質の添加率(%)

S_R : 内部標準物質の定量値(%)

(6)C-S-H 生成量および Ca/Si 比

C-S-H 生成量は, リートベルト解析によって得られた練上がり直後の試料に対する水和試料の非晶質相の増加量と, 選択溶解法によるポゾラン反応量の和により算定した (式(6)参照)。また C-S-H の Ca/Si 比は, C_3S および C_2S 反応量, ポゾラン反応量に加え, 熱重量分析による CH 残存量をもとに式(7)~(9)により算定した。なお C_3S , C_2S および CH に含まれる CaO 量および SiO_2 量はその化学式から算定し, ポゾラン反応については後述する選択溶解残渣の分析結果から反応量の全成分を SiO_2 として算定した。

$$W_{CSH} = W\Delta A + W\Delta P \quad (6)$$

$$(Ca/Si)_{CSH} = \frac{Ca_{CSH} / M_{CaO}}{Si_{CSH} / M_{SiO_2}} \quad (7)$$

$$Ca_{CSH} = Ca\Delta C_3S + Ca\Delta C_2S - Ca\Delta CH \quad (8)$$

$$Si_{CSH} = Si\Delta C_3S + Si\Delta C_2S + Si\Delta P \quad (9)$$

ここで, W_{CSH} : 結合材 1g 当りの C-S-H 生成量(g/g)

$W\Delta A$: 結合材 1g 当りの非晶質相の増加量(g/g)

$W\Delta P$: 結合材 1g 当りのポゾラン反応量(g/g)

$(Ca/Si)_{CSH}$: C-S-H の Ca/Si 比

Ca_{CSH} : CSH に含まれる CaO 量

Si_{CSH} : CSH に含まれる SiO_2 量

M_{CaO} : CaO 分子量

M_{SiO_2} : SiO_2 分子量

$Ca\Delta C_3S$: C_3S 反応量に含まれる CaO 量

$Ca\Delta C_2S$: C_2S 反応量に含まれる CaO 量

$Ca\Delta CH$: CH 残存量に含まれる CaO 量

$Si\Delta C_3S$: C_3S 反応量に含まれる SiO_2 量

$Si\Delta C_2S$: C_2S 反応量に含まれる SiO_2 量

$Si\Delta P$: ポゾラン反応量に含まれる SiO_2 量

須田ら¹⁴⁾は, C-S-H の組成と物理的性質の関係について検討を行い, C-S-H の密度は Ca/Si 比と比例関係にあることを明らかにした。従って C-S-H 生成体積は式(10)のように表すことができる。本研究では, 便宜的に密度係数 $K=1$ とおき, C-S-H 生成量を Ca/Si 比で除した値を C-S-H 生成体積を示す指標として算定した。

$$V_{CSH} = \frac{W_{CSH}}{D_{CSH}} = \frac{W_{CSH}}{K \times (Ca/Si)_{CSH}} \quad (10)$$

ここで, V_{CSH} : 結合材 1g 当りの C-S-H 生成体積(cm^3/g)

D_{CSH} : C-S-H の密度(g/cm^3)

K : 密度係数(g/cm^3)

3 実験結果

3・1 コンクリート試験

コンクリートの練混ぜ時間およびフレッシュ性状を Table 6 に示す. 何れの W/B においてもコンクリートの練混ぜ性および流動性は, 結合材料の種類又は割合によって大きく異なったが, 供試体の成型に悪影響を及ぼすものはなかった. コンクリートの圧縮強度を Fig. 1~Fig. 3 に示す.

W/B16%では, 2成分系の LS を除くと 20℃養生品の圧縮強度は約 100 N/mm^2 と同等であり, 材齢 8 日時点でポゾラン材使用の有無による差異は認められなかった (Fig. 1 参照). なお LS はセメントの単位量が多いために, 3成分系よりも初期強度が増進したと考えられる. 一方, 加熱養生品では SF および FA を併用した LSF の圧縮強度が最も高く, 次いで SF のみを使用した LS および LSC が高かった. これより FA のポゾラン反応が, 超高強度コンクリートの強度発現に寄与している可能性が考えられるが, FA のみを使用した LCF と両方を非ポゾラン材で置換した LCC の圧縮強度に差異は認められなかった. 従って SF および FA が強度に及ぼす影響は, 加熱養生を施したときに

Table 6 Mixing time and fresh properties of concrete.

W/B	Binder type	Mixing time (min)	Concrete temperature (°C)	Air content (%)	Slump flow (mm)	50 cm flow time (sec)
16%	LSF	4.5	21.8	1.9	800	8.6
	LS	5.5	23.0	2.5	702	15.5
	LCF	6.2	22.8	1.8	873	8.6
	LSC	8.0	22.6	2.0	738	8.9
	LCC	5.0	21.6	2.6	748	6.4
14%	MSF	7.5	22.8	2.3	715	9.8
	LSF	9.5	24.9	3.0	625	14.5
	L'SF	7.5	24.0	3.5	599	20.4
12%	LSF	18.0	24.6	3.3	712	22.9
	LSbF	22.5	24.8	2.6	720	22.1
	LCF	30.0	26.5	2.8	634	59.0
	LSFb	9.0	22.8	3.2	743	16.4

Fig. 1 Compressive strength of concrete (W/B16%).

Fig. 2 Compressive strength of concrete (W/B14%).

Fig. 3 Compressive strength of concrete (W/B12%).

現れ, ポゾラン反応による強度発現効果は FA に比べて SF の方が大きいといえる.

W/B14%のうち鉱物組成の影響について, MC-aはLC-a3に比べて C_3S 量が 18%多く C_2S 量が 18%少ない (Table 1 参照) といった差異に対し, MSF の圧縮強度は LSF に比べて 20℃養生品では 16%増進し, 90℃養生品では逆に 8%低下した (Fig. 2 参照). 浅賀ら¹⁵⁾は, エーライトの「長期における反応率は養生温度によっては影響されない」のに対し, ビーライトの「長期における反応率は養生温度が高いほど大きい」ことを示した. 従って MC と LC の強度が養生温度によって逆転する現象は, C_3S と C_2S で鉱物自体の強度寄与効果や水和反応の温度特性が異なることに起因すると推測される.

一方, プレーンの影響については, 養生温度によらずほとんど強度差が認められなかった (Fig. 2 参照). 一般に, 比表面積が大きいほどセメントの水和活性は高いと考えられるが, 低 W/B の調合条件であるが故にプレーンの影響が小さくなった可能性が考えられる.

W/B12%のうち SF を別銘柄品で置換した LSbF の圧縮強度は, LSF に対し約 10%の強度低下が認められた (Fig. 3 参照). また SF を非ポゾラン材で置換した LCF では加熱養生後の強度が更に低下した. 一方, FA を別銘柄で置換した LSFb の圧縮強度は LSF と同等であった. これらは, 各材料のポゾラン活性の相違に起因するものと考えられる. 即ち, SF-b の活性度指数は SF-a1 に比べて 8%小さいために明確な強度低下が認められたが, FA-b の活性度指数は FA-a1 に比べて 4%しか相違しないために強度差が現れなかったものと考えられる (Table 2 参照).

3・2 ペースト各種分析

3・2・1 細孔容積 代表例としてBJH法により解析したLSF (W/B12%) のペーストの細孔径分布をFig. 4に示す。これより20℃養生品では2 nm前後の細孔が最も多く40 nm程度までの細孔を有するのに対し、加熱養生品ではこれらのゲル空隙～毛細管空隙が大幅に減少したことが分かる。

次に、コンクリートの圧縮強度とペーストの総細孔容積の関係性をFig. 5に示す。これより W/Bによってやや傾向が異なるが、硬化体組織の緻密化がコンクリートの強度発現に大きく寄与していることが確認された。なおSFとFAの両方を非ポゾラン材で置換したLCC (図中◆印) について、20℃養生品では総細孔容積が0.06cm³/g程度と比較的多くの空隙を有するが、圧縮強度は100N/mm²に到達した。一方、加熱養生品ではセメントの水和反応が促進され総細孔容積が減少するも、ポゾラン反応が生じないために0.03 cm³/g程度にとどまっている。従って200 N/mm²級の圧縮強度を得るべく、総細孔容積を0.03 cm³/gから0.01 cm³/g以下に減少させるためには、ポゾラン反応の役割が大きいと考えられる。

3・2・2 ポゾラン反応量 ペーストの総細孔容積とポゾラン反応量の関係をFig. 6に示す。これよりSFとFAの両方を非ポゾラン材で置換したLCC (図中◆印) を除くと、W/Bによってやや傾向が異なるが、両者に強い相関性が認められた。但し、超高強度コンクリートの硬化メカニズム解明の観点からは、ポゾラン材の使用の有無に拘らず細孔容積を説明づける因子が必要である。

Fig. 4 Pore size distribution of sample LSF (W/B12%).

Fig. 5 Relation between compressive strength and pore volume.

次に、代表例としてLSF (W/B16%) の選択溶解残渣の化学組成をFig. 7に示す。また同図には比較のため、未水和のSF、FAおよび調合比率に基づき両者を混合したものの化学組成を図示してある。これより、20℃養生における溶解残渣の化学組成は未水和の結合材とほとんど変わらないが、加熱養生によってポゾラン反応が促進されるとFAの化学組成に近づいたことが分かる。即ち、ポゾラン反応で消費されたFAの成分はほとんどがSiO₂であることが示唆された。そこで、C-S-HのCa/Si比を算定するにあたっては、上述の通りポゾラン反応量の全成分をSiO₂として計算を行った。

次に、選択溶解残渣の化学組成から推定したポゾラン反応量の内訳をFig. 8に示す。これよりSFおよびFAを併用した3成分系結合材におけるポゾラン反応は、その

Fig. 6 Relation between pore volume and pozzolanic reaction amounts.

Fig. 7 Chemical composition of solution residue of hydrated LSF (W/B16%).

Fig. 8 Breakdown of pozzolanic reaction amounts.

大部分が SF によるものだが、FA も確実に反応に関与していることが判明した。

3・2・3 水酸化カルシウム量 ペーストの総細孔容積と CH 量の関係を Fig. 9 に示す。SF を用いた調合（図中◇印および□印）では、加熱養生品において CH が全量消費されたことから SF のポゾラン反応は CH 生成量が律速になるまで進行したと考えられる。一方、FA のみを用いた調合（図中×印）では、加熱養生を施しても CH が残存しており FA のポゾラン活性は SF に比べて低いことが示唆された。この結果は、上述のポゾラン反応量の内訳と整合する。

3・2・4 クリンカー鉱物反応量 ペーストの総細孔容積とクリンカー鉱物反応量の関係を Fig. 10 に示す。これより両者の相関性は調合によって異なるものの、同一調合においては養生温度が高くなるにつれセメントの水和反応が促進され、硬化体組織の緻密化が進行する傾向が認められた。しかしながら超高強度コンクリートの硬化メカニズム解明の観点からは、調合によらず細孔容積を説明づける因子が必要である。

3・2・5 C-S-H 生成体積 ペーストの総細孔容積と C-S-H 生成体積を示す指標との関係を Fig. 11 に示す。これより W/B によってやや傾向が異なるが、ポゾラン材の使用の有無に拘らず C-S-H の生成体積が大きいほど総細孔容積が減少する傾向が認められた。菅俣⁴⁾は、ペーストの圧縮強度および総細孔容積と SF 反応率の関係を示し、強度発現性を SF の反応だけで説明づけることは適切でなく「その他の要因も関係している可能性」を指摘した。本研究により「その他の要因」とは結合材の大部分を占めるセメントの水和反応に他ならず、強度と密接に関連する総細孔容積は、セメントとポゾラン材の水和反応を一括評価した指標により説明づけられることが示された。従って 100~200 N/mm² 級の超高強度コンクリートの強度発現は、セメントおよびポゾラン材の水和反応により生成した C-S-H がゲル空隙～毛細管空隙を充填して硬化体組織をより緻密にした結果、もたらされたものであると結論づけることができる。

4 結 言

本研究では、超高強度コンクリートの硬化メカニズムを解明すべく、超高強度ペーストに XRD/リートベルト解析を適用してセメントの水和反応について定量評価を行った。加えてポゾラン反応量および水酸化カルシウム量に係る分析結果を組み合わせた解析を行い、セメントおよびポゾラン材の反応を一括評価する形で C-S-H 生成量および Ca/Si 比を定量化した。

また、結合材料の物理化学特性が超高強度コンクリートの強度に及ぼす影響を評価すべく、加熱養生後の圧縮強度を評価した。

以下に、本研究で得られた知見を示す。

(1) コンクリートの圧縮強度と密接に関連するペーストの総細孔容積は、ポゾラン材の使用の有無に拘らず C-S-H

生成体積を示す指標と高い相関性を示した。即ち、硬化体の強度および空隙は水和反応によって説明づけることができ、超高強度コンクリートの強度発現は主として C-S-H 生成に伴うゲル空隙～毛細管空隙の充填によってもたらされることが判明した。

(2) 複数のポゾラン材を併用した 3 成分系結合材において、従来の分析方法だけでは不明であったポゾラン反応の内訳について、選択溶解残渣の化学組成に基づき推定する方法を提示した。またポゾラン反応にはシリカフェームだけでなくフライアッシュも確実に関与しており、その影響は比較的小さいものの超高強度コンクリートの強度発現に寄与していることを明らかにした。

(3) 超高強度コンクリートの強度は結合材料の化学特性によって異なり、本研究範囲において、SF のポゾラン活

Fig. 9 Relation between pore volume and CH amounts.

Fig. 10 Relation between pore volume and reaction amounts of clinker minerals.

Fig. 11 Relation between pore volume and index of C-S-H volume.

性が強度に及ぼす影響は活性度指数8%減に対し約10%の強度低下, セメントの鉱物組成が及ぼす影響はC₂S量18%減に対し約8%の強度低下がそれぞれ認められた。一方, セメントのブレン比表面積を0.1m²/g増加させても強度にはほとんど影響を及ぼさないことが判明した。

参 考 文 献

- 1) H. Naruse and M. Ishinaka, "Study of ultra-high-strength concrete using belite cement (part.2 properties of concrete)", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.769-770 (2012).
- 2) M. Umemoto, N. Hashi, Y. Ido and S. Migita, "Actual construction of Fc200N/mm² ultra-high-strength concrete (part 1 construction overview and a study on the effects of compression testing machine)", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.95-96 (2014).
- 3) K. Hasuo, T. Matsuda, K. Honda and T. Noguchi, "Study on ultra-high-strength concrete using silica fume and fly ash part 1 experiment summary and improvement of fluidity and strength", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.109-110 (2014).
- 4) T. Sugamata, S. Koizumi, K. Harada and S. Okazawa, "Hydration effect of cement-silica fume binder on the strength development of 150N/mm² class concrete", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.28, No.1, pp.1193-1198 (2006).
- 5) S. koizumi and Y. Masuda, "The strength efficiency of cement and silica fume on 200N/mm²-class high strength concrete", J. Struct. Constr. Eng., AIJ, Vol.77, No.679, pp.1367-1373 (2012).
- 6) K. Asaga, S. Ohsawa, G. Uwanishi, K. Ohta and M. Daimon, "Determination of uncombined quartz in hydrothermal reaction of quartz and Portland cement", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.90, No.1043, pp.397-400 (1982).
- 7) Y. Mitani, S. Banchi, M. Tanimura and I. Maruyama, "Strength and hydration properties of cement containing silica fume with low water-to-binder ratio under high temperature hysteresis: Part2 hydration reaction properties", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.915-916 (2009).
- 8) E. Ohsawa, E. Sakai and M. Daimon, "Reaction ratio of fly ash in the hydration of fly ash-cement system", Cement Science and Concrete Technology, Vol.53, pp.96-101 (1999).
- 9) T. Matsuda, K. Honda, K. Hasuo and T. Noguchi, "Study on ultra-high-strength concrete using silica fume and fly ash", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.36, No.1, pp.1462-1467 (2014).
- 10) Y. Kasai and E. Sakai, "A new edition: admixture for cement concrete", pp.13-19 (2007) Gijutsu Shoin.
- 11) H. Kawakami, T. Koide, Y. Nishimoto, K. Hasuo, T. Matsuda and Y. Suzuki, "Examination of materials using for 200N/mm² class ultra-high-strength concrete (part.2) examination of coarse aggregate and confirmation of mechanical characteristics", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.1081-1082 (2008).
- 12) T. Koide, H. Kawakami, K. Hasuo, Y. Nishimoto, Y. Suzuki and T. Matsuda, "Examination of materials using for 200N/mm² class ultra-high-strength concrete (part.3) examination of ferronickel slag aggregate", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.921-922 (2009).
- 13) K. Hasuo, T. Matsuda, T. Koide, K. Shibata, N. Katsuro and S. Matsumaru, "Study on 200N/mm² class ultra-high-strength precast concrete (part 1 examination factor and experiment summary)", Summaries of Technical Papers of Annual Meeting, AIJ, pp.991-992 (2010).
- 14) Y. Suda, Y. Tanaka and T. Saeki, "Fundamental study on chemical composition and physical properties", Japan Society of Civil Engineers Annual Meeting, E, Vol.66, No.4, pp.528-544 (2010).
- 15) K. Asaga, M. Daimon, K. Konishi and K. Yoshida, "Effect of curing temperature on the hydration of each compound of low heat cement", Annual Meeting of JCA, Vol.45, pp.60-65 (1991).