

若材齢における高強度コンクリートの 内部組織の特徴と自己収縮拘束特性

五十嵐心一¹・川村満紀²・森下隆志³

¹正会員 博(工) 金沢大学大学院助教授 自然科学研究科 (〒920-8667金沢市小立野2-40-20)

²フェロー会員 工博 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 (〒920-8667金沢市小立野2-40-20)

³正会員 修(工) 飛鳥建設(株) 大阪支店土木部 (〒540-0034大阪市中央区島町2-22-21)

低水結合材比の高強度コンクリートの内部組織の形成過程を蛍光顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡観察により明らかにし、その特徴と自己収縮拘束特性の関係を考察した。自己収縮拘束特性の試験方法としては、独自に作製したコンピューター制御式一軸引張型拘束収縮試験装置を使用し、拘束応力の発現およびクリープによる応力緩和の定量的な評価を行った。密封養生された高強度コンクリートは、若材齢においてはその内部組織は全体的に多孔質であり、さらに局所的により多孔質な領域が存在する。若材齢においては、シリカフュームコンクリートは普通コンクリートよりも単位引張クリープは大きく、これはCSHゲル量の増大とセメントゲル中のハドリー粒子の存在と関連すると推定される。

Key Words : *autogenous shrinkage, silica fume, tensile creep, restraining stress, Hadley grain*

1. 序論

セメントの水和反応は水分を消費して、それまで水分が占めていた空間を固体で充填しながら連続した骨格構造を形成する過程である。理論的には、この過程において外部から系への水分の供給がなく、かつ水セメント比が化学量論的に決定されるある値よりも小さい場合、水分の消費にともない系は実質的な乾燥状態に陥る。コンクリートがまだプラスチックな状態にて、乾燥を生じることによってひびわれが発生する現象としては、古くからプラスチック収縮ひびわれが知られており、これを避けるためにコンクリート表面の乾燥を防ぐ手段が講じられる。しかし、水セメント比が著しく低い場合は、表面からの水分の逸散を抑制しても、場合によっては水中養生下にあっても、セメントの水和反応にともなうコンクリート内部での水分消費により乾燥が進行して、自己収縮を生じることになる¹⁾。この自己収縮が拘束されると引張応力が誘起されるが、それがまだ強度発現の十分ではない若材齢のコンクリートの引張強度を上回るならば、コンクリート内部にひびわれを生じさせる危険性があり、これがその後のコンクリートの力学的特性および耐久性に重大な影響

を及ぼしうることが指摘されている²⁾。

自己乾燥や自己収縮は現象としては知られながらも、通常のコンクリートでは問題となることはないので、それらがコンクリートの物性に及ぼす影響については十分に考慮されてこなかった。しかし、近年の低水セメント比の高強度コンクリートの開発にともない、自己収縮現象の重要性が認識され、国内外で積極的に研究が進められてきた。わが国においても、田澤ら³⁾が早くからこの現象に着目しており、その後の活発な研究活動の成果は日本コンクリート工学協会自己収縮研究委員会報告書⁴⁾としてまとめられている。このような活発な研究活動によって、自己収縮のメカニズムやそれらに影響を及ぼす配合要因や環境条件、および供試体寸法効果、収縮の予測式や抑制方法、さらには標準的な試験方法の提示など、自己収縮に関わる種々の要因と、それがもたらす影響について詳細な検討がなされている。現在では、個々の影響要因を若材齢コンクリートの力学特性パラメータへの影響として理解し、発生応力を精度よく推定し、これにもとづいて若材齢におけるコンクリートのひびわれ発生の危険性に対する適切な評価手法を確立すべく、鋭意研究が進められている。

表-1 コンクリートの配合

記号	W/B	単位量(kg/m ³)					高性能減水剤 (%wt.B)
		水	セメント	シリカフェーム	細骨材	粗骨材	
PC	0.25	145	581	0	559	1086	1.7
SF	0.25	142	510	57	559	1086	2.6
PC	0.33	168	509	0	559	1086	1.3
SF	0.33	165	449	50	559	1086	2.0

若材齢におけるコンクリートの力学的特性の関心の対象としては、収縮の外的または内的拘束により発生する応力が引張となることから、これまでに検討例が多いとはいえない引張強度と弾性係数、水和の進行にともない発熱過程から冷却過程へと変化することから、熱膨張係数の定量的な評価と熱応力の把握、および継続して応力を受けることからコンクリートの粘弾性特性の解明などが挙げられる。しかし、この時期は活発なセメント水和反応の進行にともない、コンクリートの内部組織が急速に形成されていく過程であり、それらの力学特性は時間の進行とともに大きく変化する。したがって、若材齢におけるコンクリートの力学的特性の把握には、それらの測定だけでは不十分であり、その時点における微視的構造と水和反応の特徴を若材齢コンクリートの力学特性に関連づけることによって、コンクリートの特性が合理的に理解される。例えば、Takahashiら⁵⁾は各種セメントを使用したセメントペーストの自己収縮を測定して、自己収縮とエトリングイト生成の関係性を明らかにしている。また、高炉スラグやシリカフェームの混入により、自己収縮が増大することは実験的に明らかにされているが¹⁾、この増大は内部相対湿度の低下と細孔構造の特徴から説明できるようである^{6,7)}。また、このような自己収縮が拘束された場合における内部応力の発現に関しては、楊ら⁸⁾が若材齢コンクリートの引張クリープ特性に関してMC-90式⁹⁾を修正することで自己収縮応力の予測が可能であることを解析的に示している。しかし、そのような応力発現やクリープ特性を発揮するメカニズムをコンクリート内部組織の特徴と関連づけて詳細に検討した例はないようである。

本研究においては、自己収縮の拘束にともなって発生する引張応力の発現特性を、若材齢において形成されているコンクリート内部の微視的構造の特徴と関連づけながら論ずることを目的とする。これまで検討例の少ない引張拘束応力の経時変化に関しては、独自に作製したサーボ制御式一軸引張型拘束収縮試験装置を用いて定量的な評価を行い、若材齢に

におけるコンクリートの引張クリープ特性と細孔構造および蛍光顕微鏡観察により明らかにされた微視的構造の特徴との関連を明らかにする。さらに、自己乾燥を効果的に抑制する手段であるとされる打設直後からの水中養生¹⁰⁾が組織形成におよぼす影響を明らかにし、その抑制効果と細孔構造の変化から、これまで実験的に明らかにされているシリカフェーム混入の影響について考察する。

2. 実験方法

(1) 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドである。使用した骨材は石川県手取川産の川砂利（密度：2.57g/cm³、吸水率：2.73%）および川砂（密度：2.57g/cm³、吸水率：2.29%）であり、粗骨材の最大寸法は10mmである。使用したシリカフェームは市販の粉体品であり、その比表面積は20.0 m²/g、SiO₂含有量は90.8%である。水結合材比は0.25および0.33であり、シリカフェームの置換率は10%とした。ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を使用して、スランプ値が10±2cmになるように使用量を調整した。また、それぞれのコンクリート中のセメントペーストマトリックスに対応したセメントペースト供試体を用いた実験を行う場合は、ブリーディングを生じないように高性能AE減水剤量を減じた。以上の配合を表-1に示す。

(2) 一軸引張型拘束試験

練り混ぜたコンクリートを恒温室（室温18℃）内に置かれた図-1の模式図に示すような拘束収縮試験装置の型枠に直接打設した。供試体は両端部に拡幅部を有しており、その寸法は50×50×1018mmである。打設の際は、型枠面と供試体間にはテフロンシートを配置して、両者が付着しないようにした。可動グリップ部供試体型枠と供試体直線部型枠の間には、幅が約2mmのスリットが導入されている。

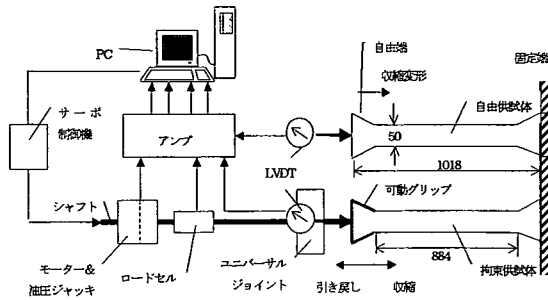


図-1 一軸引張型拘束収縮試験装置

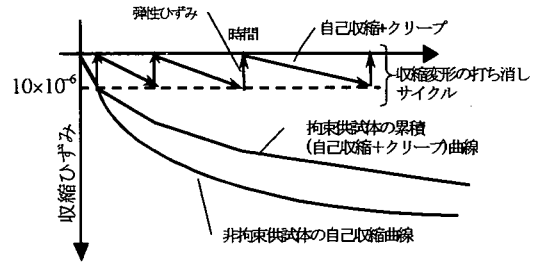


図-2 ひずみ分離の考え方

供試体の他端は固定されているので、供試体の変形により可動グリップが変位する。収縮変位の場合は、このスリットが閉じるまで可動グリップは移動でき、したがってこれが最大許容収縮変位に相当する。コンクリート打設後、突き棒による締め固めを行い、直ちに密封した。ただし、打設直後から水分を供給する場合（以後、湿潤養生と称する）には、打設した供試体表面を十分に水分を含ませた厚手のスポンジで覆ってから密封した。十分な水分を与えるために、1日1回定時にスポンジに水を供給した。

本試験装置では全く同一の2本の供試体を設置し、そのうち1本の供試体（非拘束供試体）は自由な変形を許し、その変形量を可動グリップ部に設置した変位計により打設直後から自動計測して、これを自己収縮とした。拘束供試体では、供試体の変形の拘束開始材齢を12時間とし、自己収縮を生じて収縮ひずみが 10×10^{-6} に達するたびに、自動的にモーターの駆動によりグリップを引き戻し、供試体を初期位置まで引き戻した。この過程でのグリップの変位とロードセルにて測定される拘束応力の変化を連続的に記録した。なお、拘束開始材齢については、荷重の負担が可能な内部骨格構造の形成時に対応すると考えられる凝結終結時間をもって開始時刻とすべきであるが、予備試験によって、終結時間（約9.5時間）における弾性係数が低いために発生応力は小さいことを確認し、より安定な計測ができるようにするために12時間とした。試験体の数はそれぞれの配合について3本であり、試験は7日間継続した。

本試験装置の特長は、双子供試体を使用することにより、拘束供試体で測定されたひずみを累積収縮ひずみ (ϵ_{sh})、累積弾性ひずみ (ϵ_{el}) および累積クリープひずみ (ϵ_{cr}) の各成分に分けて評価できる点であり、以下のようにして累積ひずみからクリープひずみが求められる¹¹⁾ (図-2参照)。

拘束供試体では長さ変化は生じていないので、累積ひずみを ϵ_{total} とすると、各材齢において

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{sh} + \epsilon_{el} + \epsilon_{cr} = 0 \quad (1)$$

式(1)を変形して、

$$\epsilon_{el} = -(\epsilon_{sh} + \epsilon_{cr}) \quad (2)$$

式(2)より、任意時刻における累積弾性ひずみと累積(クリープ+収縮)ひずみは、絶対値が等しく符号が反対となる。よって、着目時点までの累積弾性ひずみ ϵ_{el} の大きさは、累積ひずみ ϵ_{total} の1/2であり、その符号を逆転したものが累積(クリープひずみ+収縮ひずみ)になる。累積収縮ひずみは自由供試体の変形から求められ、累積弾性ひずみはグリップの稼動回数と1回の稼動により与えた引張りひずみ 10×10^{-6} の積として、グリップの稼動記録から計算される。結局、任意時刻 τ_k における累積クリープひずみ $\epsilon_{cr}(\tau_k)$ は、次式により与えられることになる。

$$\epsilon_{cr}(\tau_k) = -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^k (\epsilon(\tau_i) - \epsilon(\tau_{i-1})) - \epsilon_{sh}(\tau_k) \quad (3)$$

ここに、

$\epsilon_{cr}(\tau_k)$: 時刻 τ_k におけるクリープひずみ

$\epsilon_{sh}(\tau_k)$: 時刻 τ_k における収縮ひずみ

$\epsilon(\tau_i)$: 時刻 τ_i における全ひずみ

また、以上の方法により求めたクリープひずみに対して、作用している拘束応力の相違を考慮するために、その時刻において発生している拘束応力で除した値をここでは単位クリープとした^{12),13)}。このようにして求めた単位クリープは、一定荷重の作用下で求めた単位クリープとは異なるが、それらの定性的な傾向は対応することが示されている¹²⁾。なお、予

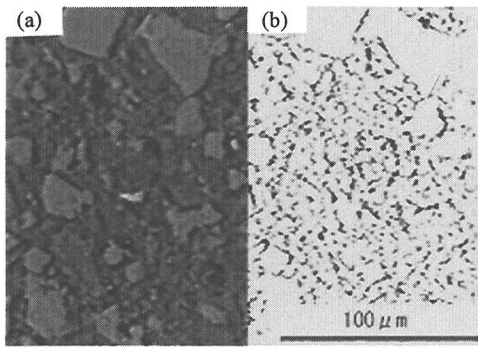


図-3 反射電子像(a)と細孔の抽出像(b)(シリカフューム無混入, 材齢 24 時間)

備試験によりコンクリートの温度変化を調べたが、シリカフューム混入、無混入とも温度上昇量はほぼ等しく、約 1~2℃程度であったことから、本実験においては温度応力の影響を無視することにした。

(3) 強度試験

JSCF-F506 に従って直径 50mm, 高さ 100mm の円柱供試体を作製し、直ちに密封して 18℃の恒温室に静置した。材齢 24 時間にて脱型し、再び密封して 18℃の恒温室にて密封養生を継続した。所定材齢にて JIS A 1113 および 1108 に従って割裂引張強度および圧縮強度を求めた。また、拘束収縮試験後の供試体の強度を求めるために、拘束供試体および非拘束供試体それぞれに対して、BS 1881 にしたがって割裂引張強度を求めた。

(4) 蛍光顕微鏡観察

一軸引張型拘束試験終了後の供試体中心部から、厚さ約 10mm の薄板を切り出した。切り出された薄板をエタノールに 24 時間浸漬して水分との置換を行った後、蛍光染料を含有した低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後、耐水研磨紙を用いて表面を注意深く研磨して、蛍光顕微鏡用試料とした。

(5) 微小硬度測定

粗骨材の体積率が 10%の供試体を作製し、一軸引張型拘束試験と同一条件で養生を行った。材齢 7 日にて厚さ約 10mm の薄板を切り出し、耐水研磨紙を用いて表面を注意深く研磨した。微小硬度計(最大荷重 9.807N)を用い、試験荷重を 98.07mN として、骨材周囲の数箇所ではピッカース硬度を測定した。測定は、骨材表面から放射状に一定間隔で行い、ピッカース硬度の骨材表面からの距離にもなる変化を

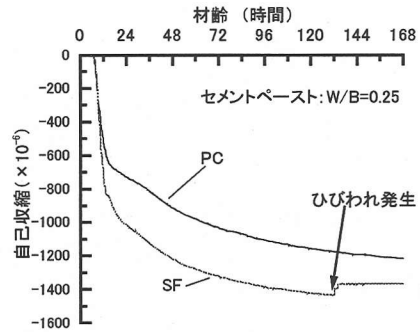


図-4 セメントペーストの自己収縮

求めた。

(6) ポロシティおよび細孔径分布の測定

(3) と同様にして直径 50mm, 高さ 100mm の円柱供試体を作製し、直ちに密封して 18℃の恒温室にて養生を行った。材齢 12 時間および 24 時間にて、供試体中心部から厚さ約 10mm の薄板を切り出し、エタノールに浸漬した。(4) と同様にしてエポキシ樹脂の含浸を行い、耐水研磨紙を用いて研磨して、電子顕微鏡用試料とした。

4 分割反射電子検出器を備えた走査型電子顕微鏡(分解能 4.0Å)を用いて観察倍率 500 倍にてモルタルマトリックス部分の反射電子像をコンピューターに取り込んだ。それぞれの像は 1148×1000 ピクセルからなり、1 ピクセルは約 0.22×0.22 μm に相当する。取り込んだ画像に対して、骨材粒子除去およびその他のノイズ除去などの 1 次フィルター処理¹⁴⁾を行った。その画像のグレーレベルに基づいて、白色を未水和セメント粒子、黒色を毛细管空隙として抽出するように二値化を行い、それぞれの面積を求めた。求めた面積率は体積率に等しいとして、ポロシティおよび細孔径分布を計算した。なお、ポロシティを求める一般的な方法である水銀圧入法の既往のデータとの直接比較が可能なように、ポロシティは単位質量当りの空隙の体積(cc/g)として計算した。CSH や水酸化カルシウムなどの水和反応生成物の体積は、全体の体積から、未水和セメントおよび細孔の体積を差し引くことにより求めた。反射電子像の例および細孔を二値化した像の例を図-3 に示す。

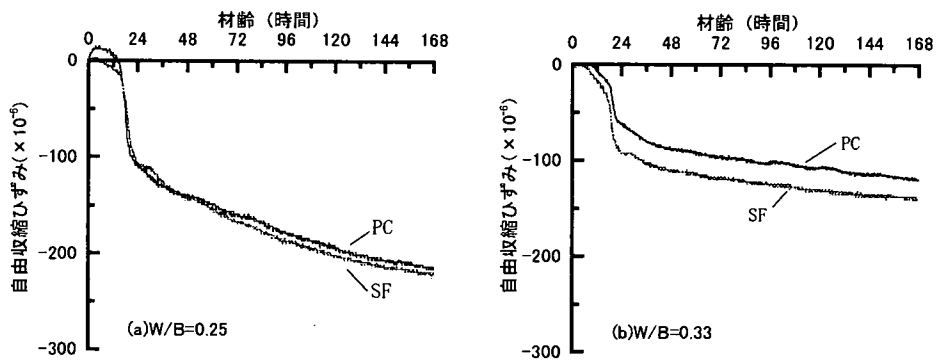


図-5 コンクリートの自己収縮

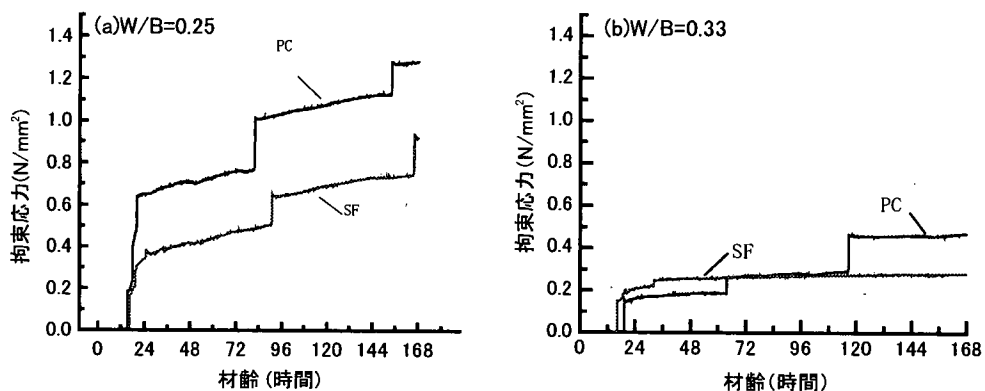


図-6 コンクリートの拘束応力

3. 自己収縮と拘束応力¹⁵⁾

(1) 密封養生下での自己収縮拘束挙動

a) 自己収縮ひずみおよび拘束応力の変化

図-4 は水結合材比が 0.25 のセメントペーストの自己収縮ひずみの材齢にともなう変化を示したものである。いずれのセメントペーストとも打設後 10 時間から 15 時間において、自己収縮ひずみは著しく増大するが、それ以降は増大割合は急速に低下している。また、シリカフュームを含有したセメントペーストの方が大きな自己収縮を示し、材齢 5.5 日において本試験装置の限界ひずみ(約 1900×10^{-6})に近い値を示して供試体は破断した。これに対して、図-5 は水結合材比が 0.25 および 0.33 の非拘束コンクリート供試体の自由な変位から求めた自己収縮ひずみの経時変化を示したものである。シリカフューム混入の有無による相違はほとんどなく、いずれのコンクリートも材齢 24 時間程度まで著しい増大を示

した後は、緩やかに増大している。一般に、シリカフュームの混入によりセメントペーストの自己収縮は増大することが知られているが¹⁾、コンクリートの場合は、骨材量に相当するセメントペーストマトリックス量の減少および骨材の収縮拘束効果のために、必ずしもシリカフュームを含有したコンクリートが大きな値を示すとは限らないようである。

図-6 は自己収縮を完全に拘束したときにコンクリート供試体に発生した拘束応力の時間にもなう変化を示したものである。本試験装置においては、可動グリップの引き戻しごとに応力が加わるため、拘束応力は階段状に変化する。水結合材比 0.25 では、シリカフューム混入の有無に関わらず拘束応力は材齢 15 時間付近にて急速に増大するが、シリカフューム無混入コンクリートの方が大きな値に達しており、その後の拘束応力の増大量も、シリカフューム無混入コンクリートが大きくなっている。また、水結合材比 0.33 では、発生する拘束応力は 0.25 に比べてかなり小さく、やはり材齢 120 時間においては、シリ

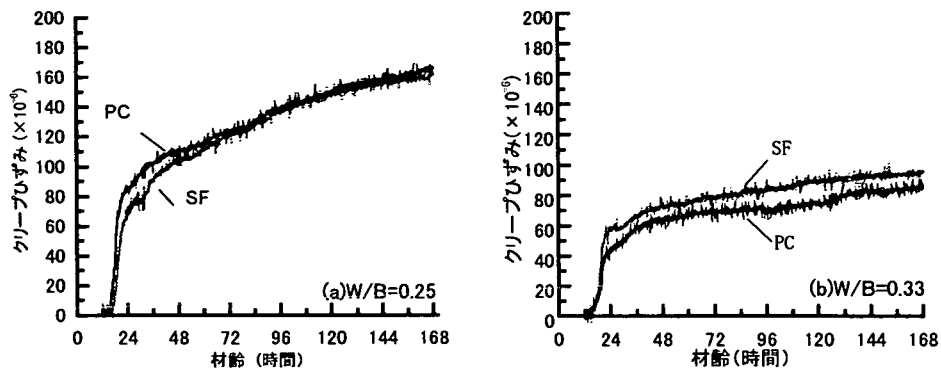


図-7 コンクリートの累積クリープひずみ

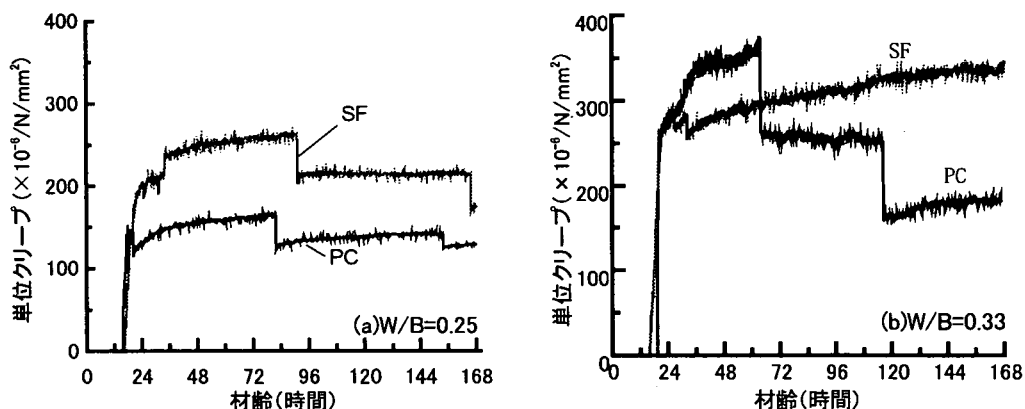


図-8 コンクリートの単位クリープひずみ

カフューム混入コンクリートの発生応力が無混入よりも低くなっている。図-5と図-6の結果より、従来から指摘されているように⁴⁾、自己収縮自体の大きさだけでは拘束応力の発現特性を把握することはできず、若材齢におけるコンクリートの粘弾性特性を考慮することが必要であることがわかる。

b) クリープひずみと単位クリープ

図-7は拘束供試体にて拘束されているひずみ成分を分離して得られたクリープひずみの変化を示したものである。いずれのコンクリートも拘束開始直後にクリープひずみは急速に増大し、シリカフューム混入の有無による相違は認められない。水結合材比が0.33の場合も同様の変化の傾向を示し、またシリカフューム混入による相違も認められないが、クリープひずみの絶対値は0.25の場合よりも小さくなっている。これらのクリープひずみと図-5の自己収縮ひずみを比較すると明らかなように、クリープひ

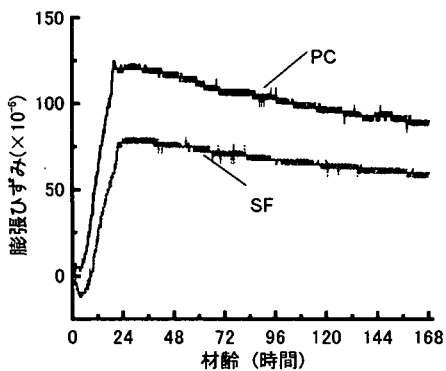


図-9 湿潤養生されたコンクリートの長さ変化

ずみは自己収縮ひずみの約 70~80%を占めており、本実験のように変位が拘束される条件のもとでは、相当の応力が緩和されることになる。

図-8 は単位クリープひずみの経時変化を示したものである。水結合材比が 0.25 の場合、シリカフュームの有無によってクリープひずみに大きな差が認められなかったにもかかわらず、実際に供試体に発生していた拘束応力に相違があったため、結果として単位クリープひずみはシリカフュームコンクリートの方が大きくなっている。一方、水結合材比が 0.33 の場合、材齢の進行にともなう変化の傾向が 0.25 の場合とは若干異なるが、シリカフューム無混入コンクリートはより長期において拘束応力の増大を生じていたために、単位クリープは材齢の進行にともない大きく低下し、最終的にはシリカフュームコンクリートの方が大きな単位クリープを示している。

コンクリートの圧縮クリープにおいては、一般的には、載荷応力レベルが等しい場合は、水セメント比の大きい方がクリープは大きくなる。また、シリカフュームを混入すると、より緻密な内部組織が形成されて強度が増大するとともに水分の移動が妨げられるなどの理由により、クリープひずみは小さくなる。しかし、図-7 および図-8 に示した若材齢における水セメント比と引張クリープの関係は従来の圧縮クリープの場合とは明らかに異なり、水セメント比の大きい方が単位クリープが大きくなることは通常の硬化コンクリートの特性と一致するが、シリカフュームを混入した場合にはクリープ変形は逆に増大している。

シリカフュームコンクリートがシリカフューム無混入コンクリートよりも大きなクリープを示すことに関してはこれまでも報告されている。例えば、Bissonnette and Pigeon¹⁶⁾はシリカフュームを混入すると若材齢における引張荷重下でのクリープが大きくなるとしている。また、Pane and Hansen¹⁷⁾も高炉スラグやフライアッシュとは異なり、シリカフュームの混入により引張クリープが増大することを示しており、その増大の理由としてシリカフュームの高いポズラン反応性を挙げている。本研究を含めた若材齢の引張クリープに関する研究結果から、シリカフュームの混入によるコンクリートのクリープの増大は若材齢の引張荷重下特有の現象のようである。

(2) 水中養生による収縮抑制

自己収縮の発生機構としては、自己乾燥にともなう毛細管張力の発生により説明される場合が多い。したがって、自己収縮を抑制するための第一義的な方法は自己乾燥の抑制であり、その方法として打設

直後からの水中浸漬¹⁰⁾や飽水した軽量骨材の使用^{18),19)}が挙げられる。図-9 はコンクリートの打設直後に、供試体表面にスポンジにより水分を十分に供給した場合の長さ変化を示したものである。密封養生の場合とは対照的に、いずれのコンクリートも材齢 24 時間までに急激な膨張を示し、その膨張量はシリカフューム無混入の方が大きくなっている。いずれのコンクリートも 24 時間以後は膨張量の変化は小さく、若干の収縮傾向も認められたが、拘束収縮試験においては引張の拘束応力の発生は認められず、コンクリート打設直後からの水分供給は自己収縮の抑制に効果的であることがわかる。また、一般にこのような養生を行っても、水セメント比が低い場合には、有意なほどの強度低下は現われないことが報告されている¹⁸⁾。

4. 若材齢における細孔構造

前述のように、自己収縮は毛細管張力の発生から説明される場合が多く、その挙動は内部の細孔構造の特徴を反映したものとなる。図-10 は反射電子像の画像解析により求めた毛細管空隙分布を示したものである。材齢 12 時間および 24 時間という若材齢において、既にシリカフューム混入コンクリートの方が $0.2\mu\text{m}$ 以上の粗大な径の細孔のポロシティーは小さくなっている。一般に水結合材比が等しいときは、シリカフュームの混入により細孔径分布は相違するが、全細孔量はほとんど変化しないと考えられるので²⁰⁾、本画像解析における検出限界($0.2\mu\text{m}$)以下の範囲の寸法の細孔も考慮に入れると、シリカフューム混入コンクリートは無混入コンクリートよりも直径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の細孔を多く含むことがわかる。Park ら²¹⁾は水銀圧入法を用いて若材齢のセメントペーストのポロシティーを測定しており、水セメント比が 0.25 の場合、材齢 12 および 24 時間にて、それぞれおよそ 0.12cc/g および 0.08cc/g という値を報告している。本実験における画像解析法と水銀圧入法の結果より得られる細孔径分布を直接比較することはできないが、ポロシティーの比較は可能であると仮定するならば、それらの全細孔容積と図-10 の累積細孔容積の比較より、シリカフューム混入コンクリートは無混入に比較して約 40% も多くの微細な空隙を含んでいることになる。

一方、図-11 は画像解析から求めたセメントペースト相の各相の体積率を示したものである。シリカフュームが全く未反応であると仮定しても、シリカフュームコンクリートの方が生成されている CSH

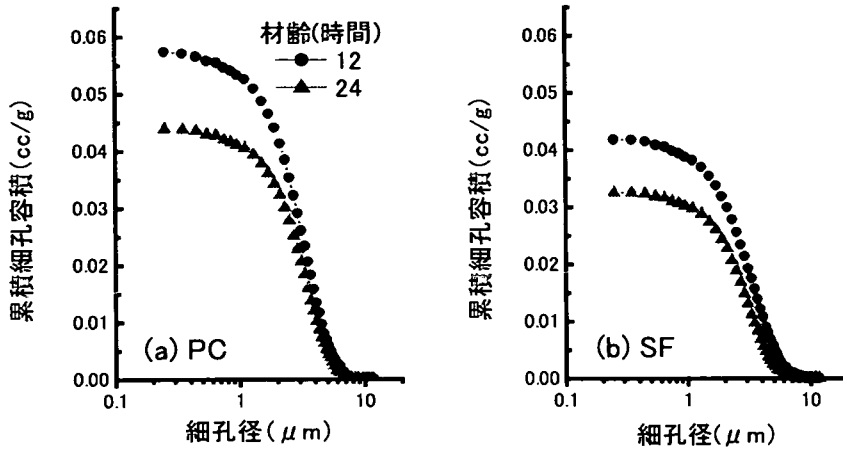


図-10 コンクリートの細孔径分布 (W/B=0.25)

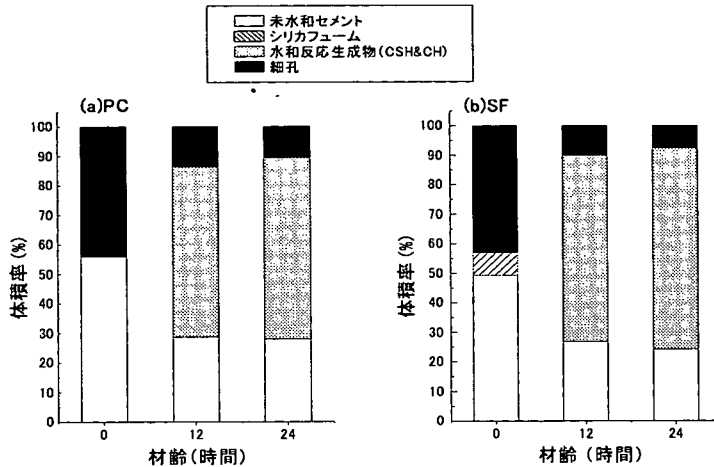


図-11 コンクリート中の構成相の比較 (W/B=0.25)

の量は大きくなるようである。しかし、実際にはシリカフュームのポズラン反応はかなり早期にて開始することが知られており、例えば、24時間以内にて添加量の約 1/2 以上が反応しているという報告もある²²⁾。さらには、シリカフュームの粒子径が反応生成物の寸法と同じオーダーにあることを考慮すると、未反応のシリカフューム自体も細孔の細分化に寄与していることになる。以上の若材齢の細孔構造の特徴とポズラン反応の進行を考えると、シリカフュームを含有した系では材齢 24 時間以内の若材齢にて既に自己収縮を増大させるような細孔構造が形成されていることになり⁷⁾、毛細管張力の発生という観

点からこの特徴は、図-4 に示したセメントペーストの自己収縮の傾向と対応している。

5. 蛍光顕微鏡観察と微小硬度測定¹⁵⁾

(1) 密封養生と湿潤養生による蛍光顕微鏡像の相違

a) シリカフューム無混入コンクリート

図-12 に密封養生および湿潤養生を行ったシリカフューム無混入コンクリートの蛍光顕微鏡写真を示す。収縮を拘束した供試体と無拘束の供試体では蛍

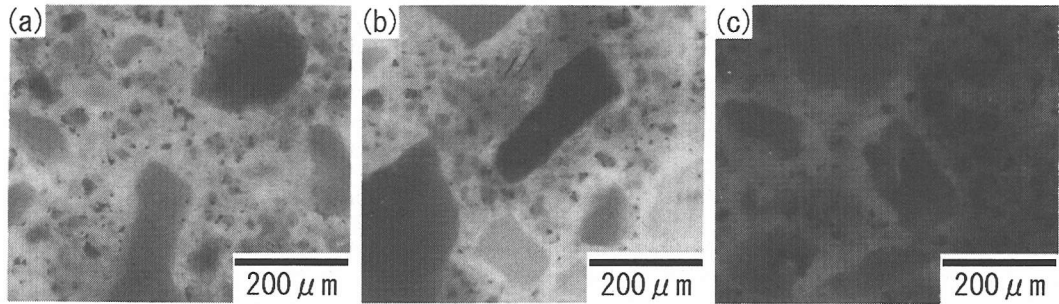


図-12 シリカフェーム無混入コンクリートの蛍光顕微鏡写真 (W/B=0.25)
 (a)密封(非拘束供試体) (b)密封(拘束供試体) (c)湿潤養生供試体

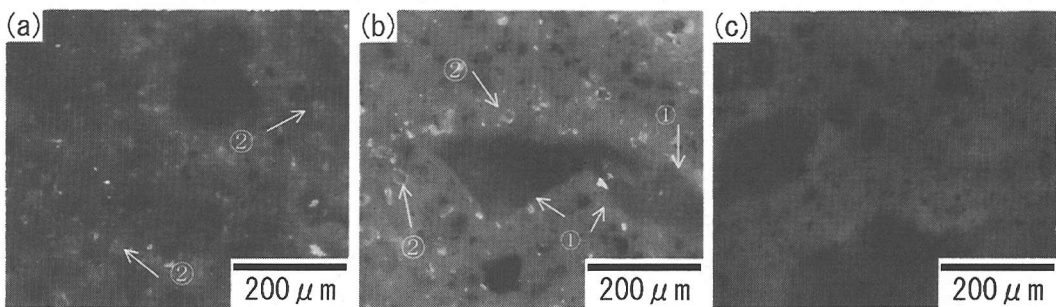


図-13 シリカフェーム混入コンクリートの蛍光顕微鏡写真 (W/B=0.25)
 (a)密封(非拘束供試体) (b)密封(拘束供試体：長時間露出) (c)湿潤養生供試体

光顕微鏡像に特徴的な相違点は認められず、拘束条件に関わらず密封養生を行ったコンクリートは非常に明度が高くなっている。また、モルタルマトリックス全体の明度に比べて、さらに明度の高い局所的な領域が骨材周囲に存在している。これに対して、打設直後から水分を供給した場合は、モルタルマトリックス全体の明度が著しく低下し、また骨材周囲のより多孔質な領域は減少している。蛍光顕微鏡写真においては、多孔質な領域に多量の蛍光染料含有樹脂が侵入することにより明度が増大するので、密封養生においては、相対湿度の低下のため、水和反応の十分な進行が妨げられて組織全体が非常に多孔質になり、さらに、骨材周囲にはより多孔質な組織が形成されていたと考えられる。これに対して、打設直後のプラスチックな状態からの湿潤養生を行うと、本実験の供試体断面寸法の範囲内では、十分な水分供給下で水和反応が進行したようであり、緻密な組織が形成されている。

b) シリカフェーム混入コンクリート

シリカフェームを混入したコンクリートの蛍光顕微鏡写真を図-13に示す。図-13(a)に示すように、図

-12のシリカフェーム無混入コンクリートと同じ撮影条件では、モルタルマトリックス全体の明度は著しく低下して、明らかにシリカフェームを混入することによって組織が緻密化されることがわかる。しかし、これを長時間露出のもとで撮影すると(図-13(b))、やはり骨材の周囲(例えば、図中矢印①)には、セメントマトリックスよりも明度の高い領域が存在している。しかし、このようなシリカフェーム混入系においても、打設直後から水分を十分に供給すると(図-13(c))、マトリックス全体の明度は低下し、また骨材周囲の多孔質領域は減少して、組織は緻密になる。

以上のような蛍光像全体の明るさの変化の他に、シリカフェームの混入の有無による蛍光顕微鏡観察結果の顕著な相違点としては、図-13(a)および(b)にて示されるように、モルタルマトリックス中に多量に残存している未水和セメント粒子の中に、その周囲を幅の狭い蛍光領域で縁取られたセメント粒子が多数存在していることが挙げられる(例えば、図中矢印②)。これらの粒子を電子顕微鏡にて観察したところ、その特徴はハドリー(Hadley)粒子²³⁾に類似し

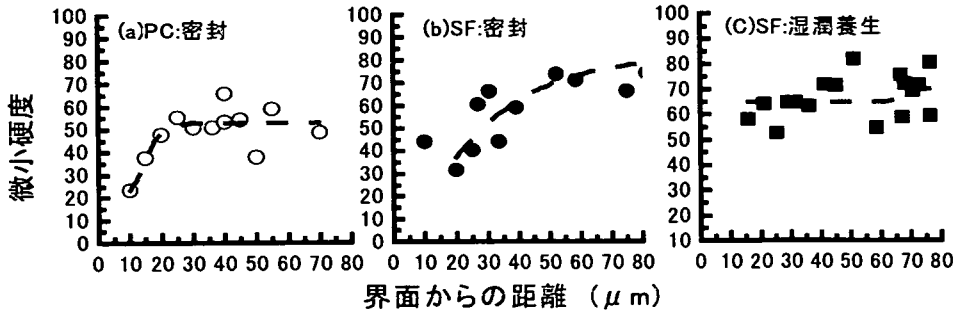


図-14 骨材-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

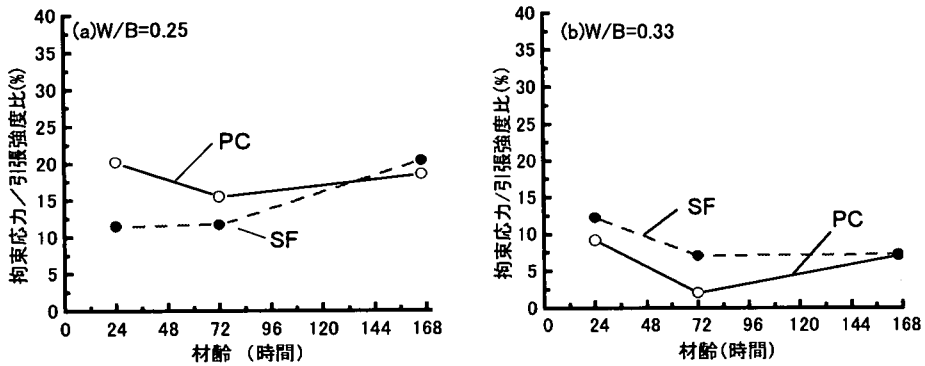


図-15 拘束応力/引張強度比の変化

ており、未反応のセメント粒子核の周囲にセメント水和物で充填されていない空隙が存在していた。しかし、このハドリー粒子も打設直後から水分を供給するとそれらの大部分は消失している(図-13(c))。よって、明度の高い骨材周囲領域およびハドリー粒子の存在のいずれも水分供給量によって影響を受ける現象であり、自己乾燥にも関係した現象であるといえる。

(2) 骨材周囲の微小硬度分布

図-12 および 13 に示したように、密封養生を行ったコンクリートにおいては、骨材の周囲に蛍光度の高い領域が存在していた。図-14 は骨材界面付近の微小硬度測定結果を示したものであるが、骨材近傍はセメントマトリックスよりも低い微小硬度を示し、骨材周囲にはマトリックスよりも強度の低い領域が形成されている。シリカフュームを混入すると、セメントマトリックス全体の硬度は増大するが、骨材粒子-セメントペーストマトリックス界面付近では、微小硬度は低下している。しかし、図-14(c)に示す

ように、打設直後から十分な水分を与えると、界面近傍における微小硬度の低下は抑制され、界面近傍の微小硬度値はセメントマトリックスと同程度の値を示している。

6. 考察

(1) 自己乾燥と拘束応力による内部ひびわれの可能性

一般に、自己収縮の拘束によって引き起こされる内部応力が、コンクリートの引張応力よりも大きくなるとひびわれや完全な供試体の破断を生じさせる²⁴⁾。しかし、図-13 および 14 の蛍光顕微鏡写真に示したように、本実験において収縮が完全に拘束されていたにも関わらず、まったくひびわれは観察されなかった。図-15 は水結合材比が 0.25 の場合の、拘束応力と材齢 1,3 および 7 日における割裂引張強度の比の変化を示したものである。シリカフューム無混入のコンクリートでは、材齢の進行にともない拘

表-2 割裂引張強度試験結果 (N/mm²)

水結合材比	0.25		0.33	
	PC	SF	PC	SF
非拘束供試体	4.99	5.03	3.84	3.88
拘束供試体	4.24	4.45	3.64	3.78

束応力/引張強度比はわずかに低下する傾向が認められ、最も高い拘束応力/引張強度比を示す材齢1日でも高々20%程度であり、コンクリート中に微細なひびわれが発生すると考えられる応力レベルより低い。また、シリカフェームを混入した場合は、材齢の進行にともない応力/強度比は増大する傾向があるが、やはり発生する応力レベルは20%以下であり、本実験期間中には重大なひびわれの発生はなかったものと判断される。

試験期間中に重大な損傷がなかったことは拘束供試体の強度試験結果からも示される。表-2は拘束収縮試験終了後の供試体を用いて行った割裂引張強度試験結果を示したものである。自由な収縮を許した密封供試体と収縮を完全に拘束して引張応力を作用させた供試体の割裂引張強度には有意な差は認められない。

しかし、その一方において、密封養生されたコンクリートにおいては、骨材-セメントマトリックス界面領域の微小硬度が界面から離れたセメントマトリックスよりも低くなる傾向が認められ、この低下は水分を十分に供給することにより消失した。一般的に、微小硬度の低下として現われるような骨材周囲の領域としては、遷移帯の存在が挙げられるかもしれない。しかし、本研究のように著しく低い水結合材比で、さらにシリカフェームも使用している高強度コンクリートでは、遷移帯の形成原因である粒子の充填不足と局所的なブリージングは考えにくい。さらに、遷移帯は養生条件に関わらず形成されるものであり、本実験のように水中養生を行うことにより消失することはない。これらのことを考慮すると、骨材周囲に存在するセメントマトリックスよりも多孔質な領域としては、遷移帯形成以外の水分供給の有無により存在が影響される要因を考えるのが妥当である。このとき、骨材周囲の蛍光領域は損傷または欠陥の存在を示すと考えるならば、そのような損傷としては、骨材粒子が周囲のセメントペーストマトリックスの収縮を拘束することにより発生した微細ひびわれの累積した領域であることが考えられる。Dela and Stang²⁵⁾は収縮性のマトリックス中に剛な骨材が存在する場合、骨材が収縮を拘束することによ

り周囲にひびわれを発生させる可能性を解析的に示している。その場合、周囲の収縮を低減すれば損傷は低減すると考えられ、これは水中養生を行うことにより蛍光領域が消失した結果とも対応する。

(2) シリカフェームコンクリートの自己収縮と骨材の役割

図-4に示したように、シリカフェーム混入ペーストは無混入ペーストよりも大きな自己収縮を示し、その細孔構造としては、図-10に示したように、より微細な細孔組織が形成されかつ収縮を示すCSHゲルの量も増大していた。しかし、それと同じ配合のセメントペーストマトリックスを持ったコンクリートでは、必ずしもシリカフェームコンクリートがシリカフェーム無混入コンクリートよりも大きな自己収縮ひずみを示してはいない。

コンクリートの自己収縮とペーストの収縮の対応に関して、粗骨材粒子は収縮に対して希釈効果と拘束効果の2つの効果を持つと考えられる。実際、この希釈効果に基づき Tazawa and Miyazawa²⁶⁾はコンクリートの収縮量はペーストと骨材の体積率から計算できることを示している。しかし、本実験においては、シリカフェームコンクリートも普通コンクリートも骨材の体積率は等しいので、希釈則は成立していないようである。一方、図-15に示したように、本研究における拘束応力/引張強度比はあまり大きくはなく高々20%程度である。入矢ら²⁷⁾は応力/強度比が20%程度では、骨材の拘束効果が十分に作用し、マトリックスの変形を拘束すると報告している。実際、骨材粒子周囲に損傷と考えられる領域は存在するようであるが、図-14に示したようにシリカフェーム混入コンクリートの界面の微小硬度は無混入よりも高く、したがって骨材自身は周囲のマトリックスの変形の拘束度合いも高いものと考えられる。このため、本実験においては潜在的に収縮が大きいシリカフェームセメントペーストマトリックスであっても、骨材が十分に拘束の役割を果たし、結果としてシリカフェームの有無による自己収縮の差が現われなかったものと考えられる。

(3) 若材齢における引張クリープ特性と組織の対応

図-7においては、水セメント比の低い方がクリープひずみが大きく、一般的な硬化コンクリートの特性とは異なるように見える。しかし、この場合は、拘束されている自己収縮ひずみの大きさが異なることから、単位クリープひずみで比較すると、水セメント比の大きい方が大きなクリープを示し、一般的

な傾向と一致する。しかし、シリカフュームコンクリートに関しては、シリカフューム無混入コンクリートとほぼ等しい大きさの収縮ひずみが拘束されているにもかかわらず、拘束応力は低く、また蛍光顕微鏡観察からも示唆されるようにひびわれの発生も認められないが、大きな単位クリープを示していた。換言すれば、若材齢においてはこの大きなクリープ特性のために、拘束応力が緩和されていたことになり、その引張クリープ変形が増大した理由として、微細ひびわれ発生以外のメカニズムを考えなければならぬ。

図-14 から明らかなように、若材齢のシリカフュームセメントにおいては、幅の狭い多孔質領域（蛍光領域）で取り囲まれた未水和セメント粒子がセメントマトリックス全体に多数分布している様子が観察された。このようなハドリー粒子は一般に若材齢にて特徴的な空隙であり、Kjelsen and Atlasi²⁸⁾は、低水セメント比でシリカフュームを含有した系においては、ハドリー粒子が多く存在することを指摘している。シリカフュームの混入によるポゾラン反応の進行と水分が不足する条件下での水和の進行により、水和生成物による毛細管空隙の充填が進行するのに比べて、未反応核周囲の空隙の充填が十分には行われないことに関係していると考えられる。

未水和セメント粒子はセメントペーストマトリックスの容積変化を拘束する役割を果たすと考えられる。しかし、セメントペーストマトリックス中のセメントゲルと未反応核との間に空隙を有したこれらのハドリー粒子は、セメントペーストマトリックスの変形を拘束する効果は小さくなると考えられる²⁹⁾。特に、周囲のマトリックスの変形が引張である場合には、セメント粒子との荷重伝達がなされないため、その効果はより低下すると考えられる。また、先に述べたように、シリカフュームは材齢初期にて既にポゾラン反応を開始することや、セメントの水和反応を促進することによって、材齢初期に既に多量のCSHゲルが生成されている(図-10)。すなわち、シリカフュームの存在により、クリープ変形の原因になる多量のCSHゲルが生成され、同時に変形を拘束する未水和セメント粒子や水酸化カルシウム結晶の効果は前述のように減少する。よって、若材齢のシリカフュームコンクリートにおける単位クリープひずみの増大は、そのような低水結合材比における特徴的な微視的構造の形成に起因するセメントペーストマトリックスの変形拘束の低減を反映した結果と考えられる。

7. 結論

若材齢における高強度コンクリートの自己収縮とその拘束により発生する応力発現の特性を、反射電子像の画像解析、蛍光顕微鏡観察および微小硬度測定により明らかにされた内部組織の特徴と関連づけながら論じた。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 密封養生を行った高強度コンクリートの内部組織は十分な水分が供給されるコンクリートに比べて非常に多孔質である。自己乾燥にともなう水和反応の進行が抑制されるためと考えられる。
- (2) 密封養生を行った高強度コンクリート中の骨材粒子-セメントペーストマトリックス界面領域には、局所的にセメントペーストマトリックスに比べて多孔質な領域が存在している。
- (3) 打設直後のコンクリートがプラスチックな状態からの水分供給は、自己収縮の抑制に効果的であり、供試体は膨張を示して、拘束引張応力は発生しない。
- (4) 打設直後の水分供給により内部組織は緻密化して、骨材粒子界面の多孔質領域もかなり低減する。
- (5) 密封されたシリカフュームコンクリートの蛍光顕微鏡観察においては、未水和セメント粒子を核として周囲に空隙を有したハドリー粒子が多数分布しているのが特徴的であるが、それらの粒子は水分を供給することにより低減する。
- (6) シリカフュームコンクリートでは、材齢 24 時間以内の若材齢にて、すでにポゾラン反応は開始しているようであり、比較的粗大な毛細管空隙は減少し、より細分化された毛細管空隙構造が形成される。また、生成されるCSH量も増大する。
- (7) シリカフュームコンクリートは若材齢にてシリカフューム無混入コンクリートよりも大きな引張クリープ変形能を有する。また、これにより、変位拘束下では、かなり応力緩和が進行する。
- (8) 完全に自己収縮が拘束されるシリカフュームコンクリートの大きなクリープ変形能は、多数存在するハドリー粒子により、未水和セメント粒子のセメントゲルの変形を拘束する機能が低下するためと考えられる。

謝辞：本研究を行うにあたり、多くの助言を賜りましたテクニオン-イスラエル工科大学 K. Kovler 博士、A. Bentur 教授に謝意を表します。また、本研究は平

成 12-13 年度日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(c)，課題番号 12650459，研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けて行われた結果をまとめたものであります。ここに記して、あわせて謝意を表します。

参考文献

- 1) 田澤栄一，宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響，土木学会論文集，No.502/V-25，pp.43-52，1994.
- 2) de Larrard, F. and Bostvironnois, J.-L.: On the long-term strength losses of silica-fume high strength concretes, Magazine of Concrete Research, Vol.43, No.155, pp.109-119, 1991.
- 3) 田澤栄一，宮澤伸吾，笠井哲朗：セメントの硬化収縮と硬化体内部の空隙について，セメント技術年報，Vol.40，pp.75-78，1986.
- 4) 自己収縮研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1996.
- 5) Takahashi, T., Nakata, H., Yoshida, K. and Goto, S.: Autogenous shrinkage of cement paste during hydration, Proc. of the 10th Intl. Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, Vol.2, 2ii070, 1997.
- 6) Jensen, O.M. and Hansen, P.F.: 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.
- 7) Baroghel-Bouny, V. and Kheirbek, A.: Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes - microstructural interpretations, Shrinkage of Concrete, Shrinkage 2000, Proc. Intl. RILEM Workshop, RILEM Proc. Vol.17, pp.115-141, 2000.
- 8) 楊楊，佐藤良一，今本啓一，許明：高強度コンクリートの自己収縮応力の予測，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19，No.1，pp.757-762，1997.
- 9) CEB-FIB, Model Code for Concrete Structures (MC-90), CEB, Thomas Telford, London, 1993.
- 10) Aitcin, P.-C.: The art and science of high-performance concrete, Proc. of Mario Collepardi Symp. on Advances in Concrete Science and Technology (ed. Mehta, P.K.), pp.107-121, 1997.
- 11) Kovler, K.: Testing system for determining the mechanical behavior of early age concrete under restrained and free Uniaxial shrinkage, Materials and Structures, Vol.27, No.170, pp.324-330, 1994.
- 12) Kovler, K., Igarashi, S., Bentur, A. : Tensile creep behavior of high strength concretes at early ages, Materials and Structures, Vol.312, No.219, pp.383-387, 1999.
- 13) Pigeon, M., Toma, G., Delagrave, A., Bissonnette, B., Marchand, J. and Prince, J.C.: Equipment for the analysis of the behavior of concrete under restrained shrinkage at early ages, Magazine of Concrete Research, Vol.52, No.4, pp.297-302, 2000.
- 14) Scrivener, K.L., Patel, H.H., Pratt, P.L. and Parrott, L.J.: Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and Thermogravimetric analysis, Materials Research Society Proceedings, Vol.85, pp.67-76, 1987.
- 15) 森下隆志，五十嵐心一，川村満紀：若材齢における高強度コンクリートの微視的構造が自己収縮拘束挙動に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.23, No.2, pp.709-714, 2001.
- 16) Bissonnette, B. and Pigeon, M.: Tensile creep at early ages of ordinary, silica fume and fiber reinforced concretes, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.5, pp.1075-1085, 1995.
- 17) Pane, I. and Hansen, W.: Early age creep and stress relaxation of concrete containing blended cement, Proc. of RILEM Intl. Conf. on Early Age Cracking in Cement Systems (eds. Kovler, K. and Bentur, A.), Haifa, pp.279-290, 2001.
- 18) Bentur, A., Igarashi, S. and Kovler, K. : Control of autogenous shrinkage and cracking of high strength concrete, Proc. 5th International Symposium on High Strength/High Performance Concrete, Sandefjord, Norway, Vol.2., pp.1017-1026, 1999.
- 19) Kohno, K., Okamoto, T., Ishikawa, Y. Shibata, T. and Mori, H. : Effects of artificial lightweight aggregate on autogenous shrinkage of concrete, Cement and Concrete Research, Vol.29, No.4, pp.611-614, 1999.
- 20) Zhang, M.-H. and Gjørsv, O.E.: Effect of silica fume on pore structure and chloride diffusivity of low porosity cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.21, No.6, pp.1006-1014, 1991.
- 21) Park, K.B., Noguchi, T. and Tomosawa, F.: A study on the hydration ratio and autogenous shrinkage of cement paste, Autogenous Shrinkage of Concrete, Proc. Intl. Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, AUTOSHRINK'98 (ed. Tazawa, E.), JCI, Tokyo, pp.281-290, 1998.
- 22) Wu, Z.-Q. and Young, J.F.: The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, J. Materials Science, Vol.19, No.11, pp.3477-3486, 1984.
- 23) Hadley, D.W.: The nature of paste - aggregate interface, Ph.D. Thesis, Purdue University, 1972.
- 24) Paillere, A.M., Buil, M. and Serrano, J.J.: Effect of fiber

- addition on the autogenous shrinkage of silica fume concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.86, No.2, pp.139-144, 1989.
- 25) Dela, B.F. and Stang, H.: Crack formation around aggregate in high-shrinkage cement paste, *Fracture Mechanics of Concrete Structures*, Proc. of FRAMCOS-3 (eds. Mihashi, H. and Rokugo, K.) , AEDIFICATIO, Freiburg, Vol.1, pp.233-242, 1998.
- 26) Tazawa, E. and Miyazawa, S.: Influence of constituents and composition on autogenous shrinkage of cementitious materials, *Magazine of Concrete Research*, Vol.49, No.178, pp.15-22, 1997.
- 27) 入矢桂史郎, 服部達也, 梅原秀哲: 若材齢コンクリートの圧縮クリープと引張クリープの比較に関する研究, *土木学会論文集*, No.599/V-40, pp.105-117, 1998.
- 28) Kjellsen, K.O. and Atlassi, E.H.: Pore structure of silica fume systems Presence of hollow-shell pores, *Cement and Concrete Research*, Vo.29, No.1, pp.133-142, 1999.
- 29) van Breugel, K. and Lokhorst, S.J.: The role of microstructural development on creep and relaxation of hardening concrete, *Proc. of RILEM Intl. Conf. on Early Age Cracking in Cement Systems* (eds. Kovler, K. and Bentur, A.), Haifa, pp.3-10, 2001.

(2001.7.17 受付)

FEATURES OF CHARACTERISTIC MICROSTRUCTURE AND THEIR EFFECTS ON RESTRAINED AUTOGENOUS SHRINKAGE BEHAVIOR IN HIGH STRENGTH CONCRETES AT EARLY AGES

Shin-ichi IGARASHI, Mitsunori KAWAMURA and Takashi MORISHITA

Fluorescence microscopic examinations were conducted to identify damages induced by restraining autogenous shrinkage. Characteristics of fluorescent areas and their correspondence to autogenous shrinkage behavior of high strength concretes were discussed. Silica fume concrete exhibited a greater creep potential when loaded at very early ages. The microstructure in sealed concretes was porous, especially in the interfacial regions around aggregate particles. In addition, sealed silica fume concretes contained many Hadley grains. These features of microstructure were not observed in water ponded concretes. The detected fluorescent areas may be defects caused by self-desiccation and autogenous shrinkage. The flaws had little effects on the development of strength. However, the presence of thin gaps around remnant cement particles may increase creep deformation to relieve internal stresses.