

論文 シリカフュームセメント硬化体の水和反応への水結合材比の影響

佐藤 正己^{*1}・梅村 靖弘^{*2}・阿部 忠^{*3}・木田 哲量^{*3}

要旨：低熱セメント(LC)等の低間隙質セメントは、シリカフューム(SF)と併用して超高強度コンクリート用途が増えているが圧縮強度発現性と水和反応に関する知見は普通や中庸熱と比較して少ない。本研究では、検討例の多い水結合材比(W/B)30%と超高強度コンクリートで用いられる 22, 15%配合における W/B の水和反応挙動への影響について検討した。実験は、LC に SF を 10, 20mass%添加し、圧縮強度、セメント鉱物、SF 反応率、C-S-H 生成量を求めた。その結果、W/B=15%配合の水和反応は、22%以上の配合に比べ SF の反応率は著しく低く、C-S-H 生成量も少ないが圧縮強度発現性は優れていることを確認した。

キーワード：高強度、シリカフューム、水結合材比、選択溶解法、XRD/リートベルト法、鉱物反応率、C-S-H

1. はじめに

近年、120N/mm²を超える超高強度コンクリートの施工実績が増えてきている。このような超高強度コンクリートは、水結合材比(W/B)が極めて低く、単位水量を低減できる低熱ポルトランドセメント(LC)、中庸熱ポルトランドセメント(MC)に代表される低間隙質セメントとシリカフューム(SF)といった混和材料の添加が不可欠となっている。一方、コンクリートの標準示方書が仕様規定型から性能照査型へ移行したことで、コンクリート構造物に対して長期的な性能保証が求められるようになってきている。そこで、W/B=20%以下の超高強度コンクリートに関する研究として、圧縮強度と SF 反応率、空隙構造に関する研究¹⁾が積極的に行われており知見も多い。しかし、SF の反応特性に着目した研究成果²⁾や MC と SF を併用した際の反応特性については、報告されている³⁾が LC を用いた知見は非常に少ない。また、一般的な高強度コンクリートレベルと超高強度コンクリートレベルの W/B を水和反応の視点から同時に評価した報告も少ない。また、SF の強度発現性は、JIS A 6207 に従い圧縮強度を指標とした活性度指数で評価されるが、試験条件は W/B=50%、減水剤未使用であり実際に使用されている配合条件と異なる。したがって、現在新たな評価手法として建築学会から JASS 5M-701:2005「高強度コンクリート用セメントの品質基準」⁴⁾の中に水結合材比 30%の方法が規格化されている。しかし、従来から評価基準と

されている活性度指数は、あくまでも圧縮強度を主眼に置いた評価方法であり水和反応の観点からの評価が考慮されておらず超高強度コンクリートの強度発現性との相関性が低い原因となっている⁵⁾。そこで、本研究では LC に SF を 10, 20mass%添加し、W/B=30, 22, 15%配合における圧縮強度、熱分析による水酸化カルシウム(CH)の定量、選択溶解法による SF 反応率、XRD/リートベルト法により相組成を測定しシリカフュームセメントの反応率、C-S-H 生成量を求め、W/B が圧縮強度発現性、LC および SF の水和反応性へ与える影響を明らかにし、低水結合材比配合における水和反応挙動について検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体作製

表-1 にセメントとシリカフュームの物性値および化学組成を示す。使用材料は低熱ポルトランドセメント(LC, $\rho=3.22\text{g/cm}^3$), シリカフューム(SF, $\rho=2.20\text{g/cm}^3$), ISO 標準砂(S, $\rho=2.63\text{g/cm}^3$), 練混ぜ水として蒸留水を使用した。SP は超高強度用高性能減水剤(ポリカルボン酸系グラフトコポリマーを主成分とするアニオン型高分子界面活性剤)、消泡剤はポリエーテル系抑泡剤(DEF)を用いた。表-2 に配合条件を示す。配合はコンクリート配合をベースに決定し、W/B=30, 22, 15%, SF 添加量は内割で 10, 20mass%とした。ペースト配合はモルタル配合から細骨材を除いたものとした。また、SP は固形分

表-1 セメント、シリカフュームの物性値および化学組成

種類	ブレン比表面積 (cm ² /g)	BET比表面積 (m ² /g)	ig.loss (%)	化学組成 (%)							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
LC	3470	-	1.04	21.80	4.49	2.90	63.90	1.84	2.26	0.20	0.38
SF	-	22	1.94	96.90	0.40	0.10	0.20	0.30	-	0.20	-

*1 日本大学 理工学部 土木工学科 助手 修士(工学) (正会員)

*2 日本大学 理工学部 土木工学科 教授 博士(工学) (正会員)

*3 日本大学 生産工学部 土木工学科 教授 工学博士 (正会員)

表－2 配合条件

水準	W/B (%)	S/B (%)	単位量(kg/m ³)			SP (B × mass%)	DEF (B × mass%)	
			W	B				S
				C	SF			
SF0-30	30	1.70	239	797	－	1354	0.65	0.20
SF10-30		1.74	234	701	78		1.20	0.20
SF20-30		1.78	229	610	152		1.70	0.20
SF0-22	22	1.00	236	1064	－	1064	1.05	0.07
SF10-22		1.03	230	932	104		1.30	0.05
SF20-22		1.05	223	808	202		1.80	0.06
SF10-15	15	0.40	240	1437	160	639	4.00	0.20
SF20-15		0.41	233	1240	310		4.00	0.25

を外割として添加した。圧縮強度はモルタル配合、分析はペースト配合とした。フロー値は、フローコーン(JIS R 5201)を用い 0 打で測定し、SP 添加量で 250±20mm に調整した。空気量は、モルタルエアメータにて測定し、DEF を用い 3.0%以下に調整した。練混ぜは、モルタルミキサを用い注水後 5 分間、かき落しを行い 5 分間静置した後、1 分間行った。

2.2 養生及び試料調整

モルタル供試体は、φ 50×100mm の軽量型枠に打設後、型枠上面をラップとアルミテープで被い所定材齢まで 20℃封緘養生を施した。分析に用いたペースト試料は、250ml ポリ瓶に打設後、1 日までローテータにセットしブリーディングや分離を防いだ。ダイヤモンドカッターでカットしアルミテープで被い各材齢試料とした。分析には上記のペースト試料を、脱型後、ハンマーで粗砕しエタノールおよびアセトンで水和停止を行なった後、遊星ミキサで平均粒形 15μm 程度まで粉碎したものをを用い、測定までは真空デシケーターで保存した。

2.3 測定項目

(1) 圧縮強度

JIS A 1108 に準拠して、φ 50×100mm 円柱供試体により圧縮強度の測定を材齢 7, 28, 91 日に行った。

(2) 水酸化カルシウム量および水和物の間隙量

ペースト試料を用い熱重量-示差熱重量分析計(TG-DTA)により測定した。水酸化カルシウム(CH)量は 400～450℃付近、間隙水(H)量は 20～105℃の吸熱ピーク、質量減少量から求めた。CH 量は、非晶質を含むためリートベルト法で求めた測定値は過小評価される³⁾ため、相組成を求める際に使用した。H 量についても相組成算出に使用した。

(3) 選択溶解法によるシリカフェームの反応率

SF の反応率は、浅賀ら⁶⁾が行った選択溶解法を参考に未反応 SF 量を測定し求めた。ビーカーに粉末試料 0.4g を入れ、2/3N 塩酸 30ml を加えてマグネティックスターラで 20 分攪拌した後、50ml の遠沈管に移し、蒸留水を加えて 4000rpm で 5 分間の遠心分離と上澄みの除去を行い、この作業を 3 回繰返した。次に 5%炭酸ナトリウム

溶液を 30ml 加え、80℃に加熱し、時折ガラス棒で攪拌しながら 20 分間保持した。その後、塩酸と同様、蒸留水を加えて 3 回遠心分離と上澄みの除去を行った。上澄みの除去後 105℃の乾燥後、質量を測定した。

(4) 粉末 X 線回折/リートベルト解析による各鉱物および非晶質の定量

XRD/リートベルト法によるセメント鉱物および水和物の定量は、星野ら⁷⁾の手法に準じて行った。粉末 X 線回折装置 Bruker AXS 社製 D8-Focus にて測定し、リートベルト解析ソフトは TOPAS(Bruker AXS)を使用した。定量は、ユーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、間隙質(C₃A, C₄AF)、二水石こう(Gyp)、半水石こう(Bas)、水酸化カルシウム(CH)、エトリンガイト(Aft)の各セメント鉱物、水和生成物と内部標準物質として α-Al₂O₃(10mass%)を定量対象とし各鉱物および非晶質含有量を同時に定量した。測定は、材齢 7, 28, 91 日で実施した。各鉱物の結晶構造に関するパラメーターは C₃S, C₂S, cubic-C₃A, C₄AF については Nist テクニカルノート⁸⁾と同様とし、Gyp, Bas, CH, Aft, α-Al₂O₃ に関しては ICSD Database と同様とした。水和したセメントペーストに含まれる非晶質相は C-S-H だけでなく、カルシウムアルミネート水和物(C-A-H)、カルシウムフェライト水和物(C-F-H)も含まれると考えられるが本報では、星野ら⁷⁾と同様に C-S-H が大半を占めるという仮定とし C-S-H 量を内部標準 α-Al₂O₃ の定量値と 2.3(3)で求めた未反応 SF 量から式(1)に従い算出した。SF は、XRD の測定により主成分であるシリカに結晶質シリカ(石英)のピークが認められずほぼ 100%ガラス化していると考えられ非晶質とした。

さらに TG-DATA により測定した CH 量に置き換え、H 量を用いて相組成を求めた。

$$C-S-H = \left\{ \frac{100}{A-R} \right\} \left/ \left\{ \frac{A \times (100-R)}{100} \right\} \right. - SF \quad (1)$$

ここに、C-S-H : C-S-H 量(mass%), R : α-Al₂O₃ の混合率(mass%), A : α-Al₂O₃ の定量値(mass%), SF : 2.3(3)で求めた未反応 SF 量(mass%)である。

3. 試験結果および考察

3.1 圧縮強度

図-1、図-2に圧縮強度試験結果を示す。圧縮強度へのW/Bの影響は、SF0では、W/B=30%と比較した強度差がW/B=22%において全材齢で約30N/mm²となり、材齢7日における差が変化しなかった。SF10では、W/B=30%と比較した強度差がW/B=22%において材齢7、28日で約20N/mm²、材齢91日で約30N/mm²となり、W/B=15%において材齢7日で約30N/mm²、材齢28日で約45N/mm²、材齢91日で約50N/mm²と材齢の進行に伴い強度差が増加した。SF20では、W/B=30%と比較した強度差がW/B=22%においても材齢7、28日で約20N/mm²増加したが、材齢91日で約30N/mm²となり、W/B=15%が材齢7日で約30N/mm²、材齢28日で約40N/mm²、材齢91日で約55N/mm²と材齢の進行に伴い強度増進量がさらに増加した。また、W/B=30、22%配合において、SF添加の有無により圧縮強度に顕著な差が生じなかった。図-2に示すように、各W/Bにおいて、SF添加量の影響は添加量の増加に伴ってW/B=30%ではSF0と比較して全材齢で4~8N/mm²増加し、W/B=22%では材齢7日で4~7N/mm²低下し、材齢28日でほぼ同等、材齢91日で5~7N/mm²上回った。W/B=15%では両配合とも材齢7、28日ではほぼ同等であり、材齢91日でSF20がSF10

を10N/mm²上回った。以上より、JASS 5M-701でも用いられているW/B=30%では、W/B=20%の配合で認められる若材齢での圧縮強度の低下を再現することができないことから、高いW/Bでは活性度指数を高く評価してしまう可能性が示唆された。

3.2 セメントおよびシリカフュームの水和反応

(1) 水和反応に伴うCH量の変化

図-3にTG-DTAにより求めたCH量を示す。CH量に関するW/Bの影響は、W/B=30%と比較してW/Bの低下に伴いSF0では約1.5mass%、SF10では1.0~1.5mass%減少した。一方、SF20におけるW/Bの影響は、各配合のCH量の差が約1.0mass%以内となり少なかった。SF添加量の影響は、SF0では材齢7日までで7.0~8.5mass%と大きく増加し以降の増加量は約1.5mass%であった。SF10では、材齢7日までで4.0~6.5mass%となり以降はSF10-22で若干低下したがほぼ停滞した。SF20では、材齢7日までで3.5~4.0mass%に増加し以降は材齢91までに2.0mass%低下した。この結果より、W/Bの減少に伴いCH生成量は減少した。CH量はSF0では増加傾向にあったが、SF添加配合において既往の研究³⁾のとおりにSF10ではCH生成量とSFのポズラン反応量消費量が釣り合うことにより変化が認められず、SF20ではポズラン反応量がCHの消費量を上回ったため減少した。

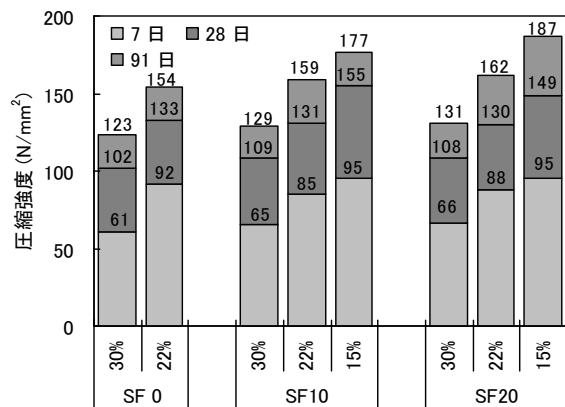


図-1 圧縮強度 (W/Bの影響)

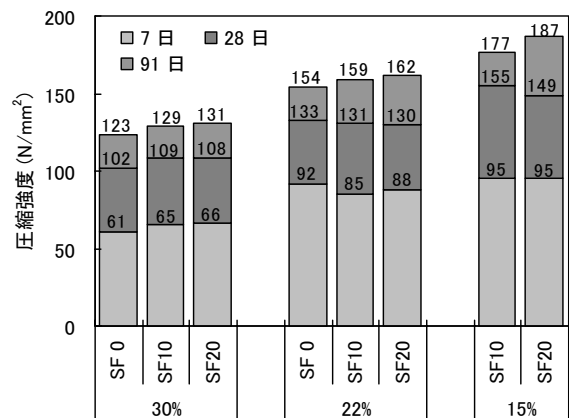


図-2 圧縮強度 (SF添加量の影響)

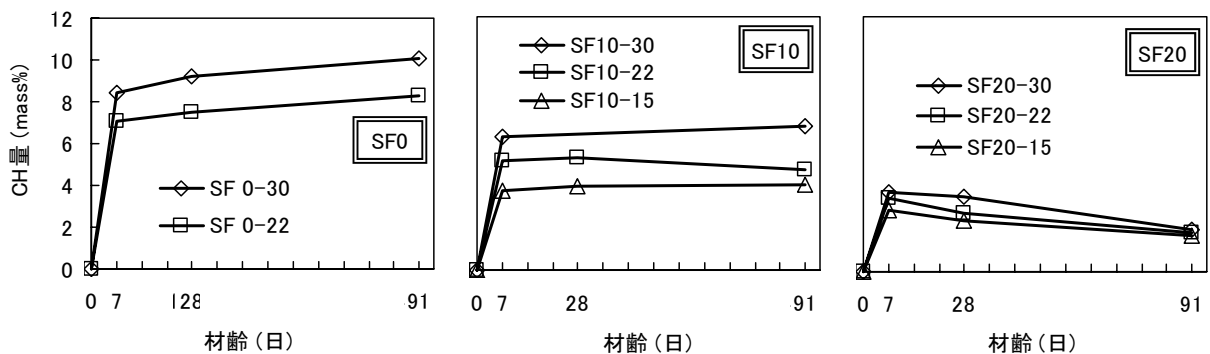


図-3 水酸化カルシウム量

(2) 水和反応に伴う SF 反応率の変化

図-4 に選択溶解法により求めた SF の反応率を示す。SF 反応率は、W/B=30, 22%においてほぼ同傾向を示し、材齢 7 日で大きく増加し以降は緩やかに増加した。W/B=15%は、材齢 7 日では約 5~15mass%程度しか反応しておらず、材齢 91 日においても SF10 で約 25mass%、SF20 では約 20mass%にしか達しなかった。SF 反応率に

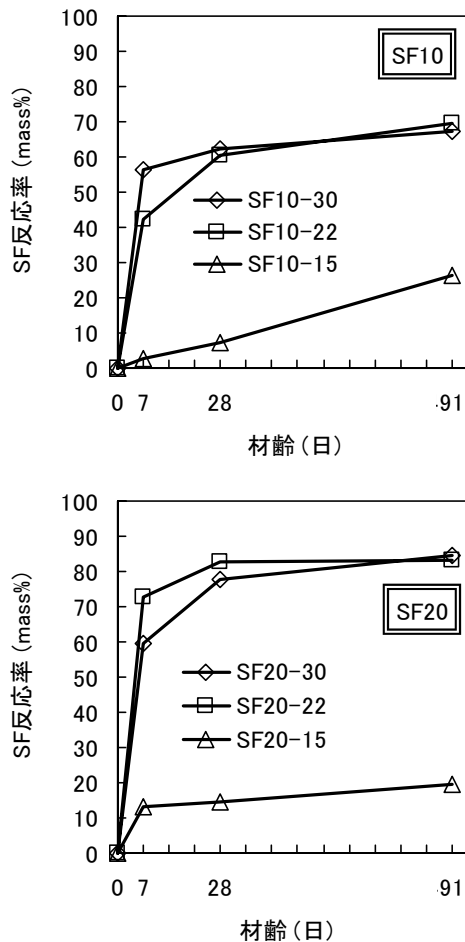


図-4 シリカフューム反応率

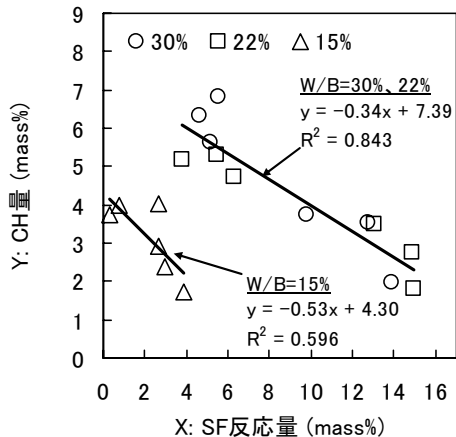


図-5 シリカフューム反応量と水酸化カルシウム量の関係

関する W/B の影響は、W/B=30, 22%では同等となり、W/B=15%では反応率が低下した。SF 添加量の影響は、W/B=30, 22%においては SF 添加量の増加に伴って反応率が増加し、SF20 の反応率は、材齢 7 日に SF10 を最大約 30mass%、材齢 91 日で約 15mass%上回った。W/B=15%においては、両配合ともに同傾向を示し、材齢 7 日では 10mass%以下とほとんど反応しておらず、材齢 91 日での反応率も 20~25mass%と低かった。試験の結果より、W/B=30, 22%においては SF の反応が活発に行われたが、W/B=15%においては長期材齢においても未反応 SF が多く残存していることが確認された。図-5 に、SF 反応量と CH 量の関係を示す。SF 反応量と CH 量の関係は、W/B=30, 22%では SF 反応量の増加によるポズラン反応の進行と共に残存する CH 量が逆比例的に減少した。一方、SF 反応量の低い W/B=15%では同様の傾向が認められなかった。

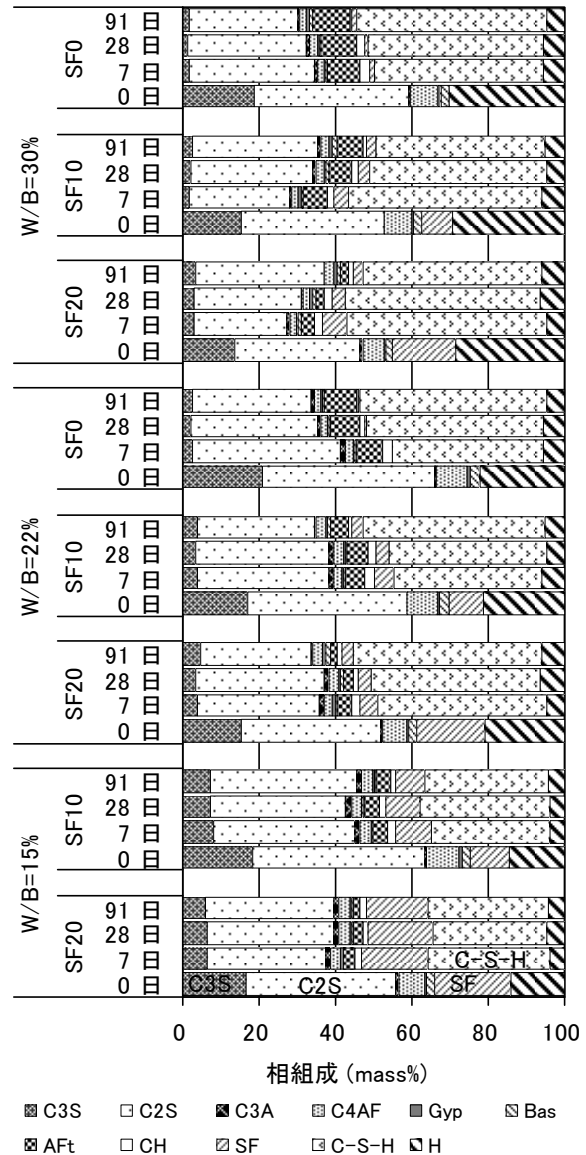


図-6 セメントペーストの相組成

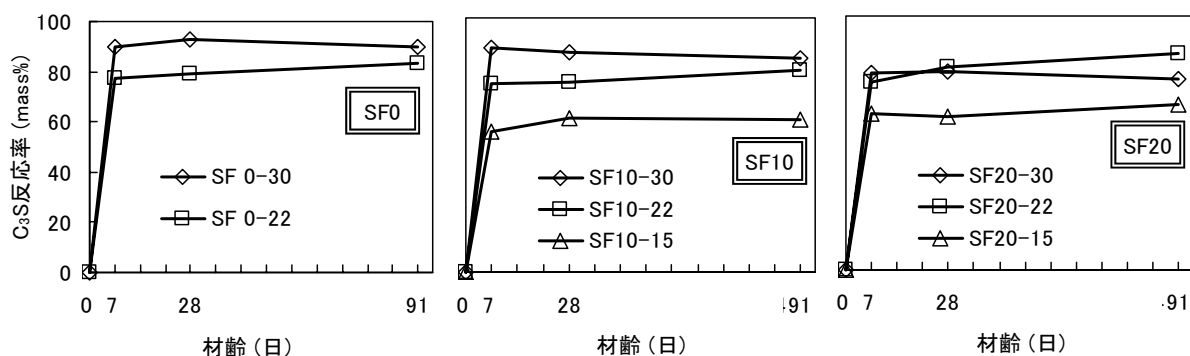


図-7 エーライト(C_3S) 反応率

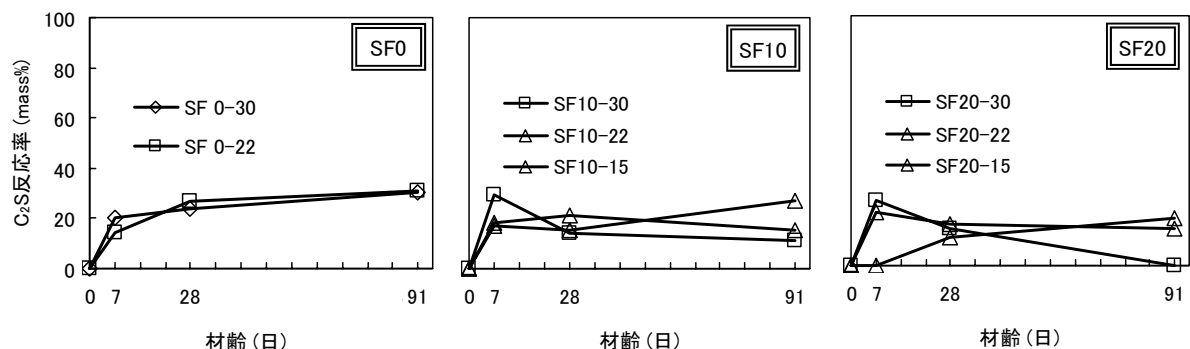


図-8 ビーライト(C_2S) 反応率

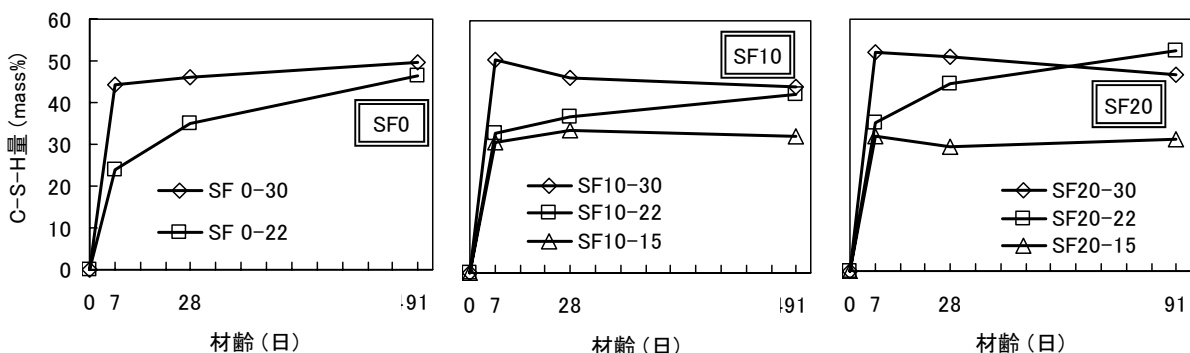


図-9 C-S-H 生成量

(3) 水和反応に伴うセメント鉱物の反応

図-6 に XRD/リートベルト法により得られた各配合の相組成、図-7 に相組成より求めた C_3S の反応率、図-8 に C_2S の反応率を示す。 C_3S の反応率は、SF0 では材齢 7 日の反応率が $W/B=30\%$ で約 $90\text{mass}\%$ 、 22% で約 $80\text{mass}\%$ 、SF10 では $W/B=30\%$ で約 $85\text{mass}\%$ 、 22% で約 $75\text{mass}\%$ 、 15% で約 $60\text{mass}\%$ となり、材齢 7 日以降では増減が少なく反応が緩慢になった。一方、SF20 では、 $W/B=30\%$ が約 $80\text{mass}\%$ 、 22% が約 $85\text{mass}\%$ 、SF10 の $W/B=15\%$ が約 $60\text{mass}\%$ となった。 C_3S の反応率に関する W/B の影響は、SF0、SF10 において W/B の低下に伴い反応率は低下した。SF20 においては、 $W/B=30$ 、 22% はほぼ同等であり、 $W/B=15\%$ は低下した。SF 添加量の影響は、 $W/B=30$ 、 22% において添加量の増加に伴い反応率は低下した。一方、 $W/B=15\%$ においては、SF10、SF20 の反応率がほぼ同等であった。 C_2S の反応率は、SF0 で

は材齢 91 日までに約 $30\text{mass}\%$ となったが、SF を添加した SF10、SF20 では材齢が経過しているにも拘らず 0～ $30\text{mass}\%$ の間で増減が認められた。XRD/リートベルト法による定量は、五十嵐らの報告によると誤差 10% 前後で評価することができるとされ $C_3S=\pm 1.9\%$ 、 $C_2S=\pm 6.3\%$ と示されている¹⁰⁾。特に C_2S の定量は、反応率が $40\text{mass}\%$ 以下の場合変動が大きいことが挙げられている。よって、一般的なポルトランドセメントを用いた水和解析は、定量精度を確保できているが高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、SF などの非晶質混和材を混入したセメントの水和物を測定する際には、XRD チャートに混和材および C-S-H のハローが重なることと C_2S ピークの水和の進行による低下が定量精度の悪化を招いていると考えられ⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾、定量・解析条件の最適化が必要であると考えた。その知見も踏まえ C_2S 量の反応率は、すべての配合で同程度であり、 W/B の影響および SF 添加量の影響が少な

いと考えられた。

(4) 水和反応に伴う C-S-H 生成量

図-9 に C-S-H 生成量を示す。W/B の影響は、SF0, SF10, SF20 いずれにおいても同傾向を示し W/B=30%で材齢 7 日までに 40~55mass%と大きく増加し、材齢 7 日以降は緩慢となった。これは、W/B=30%の SF 添加配合において、材齢 7 日から C-S-H 生成量の低下が認められたが、五十嵐らの報告によるとリートベルト法による定量誤差は 10%前後であるとされており¹⁰⁾、誤差の範囲内と考え緩慢との表現とした。W/B=22%では、材齢 7 日で 25~35%と W/B=30%と比較して低下したが、材齢 91 日では同程度となった。一方、W/B=15%では、材齢 7 日までに 30~35mass%となったが材齢 7 日以降は緩慢となった。これは、C-S-H の生成には単位水量が大きな影響を及ぼしていると考えられ、W/B=22, 15%は W/B=30%と比較して単位水量が理論水和水量以下であるため生成に遅延が生じたと考えられた。SF 添加量の影響は、添加量の増加に拘らず同傾向となった。

4. まとめ

本研究では、シリカフュームセメント硬化体の圧縮強度および水和反応への水結合材比の影響を確認したところ以下の知見が得られた。

- (1) 圧縮強度は、SF 添加の影響は W/B=30%においては SF の有無に拘らず同傾向であったが、W/B=22, 15%においては無添加配合と比較して材齢 7, 28 日で同等以下となり、材齢 91 日で上回る事となった。
- (2) SF 反応量は、W/B=30, 22%では、材齢 7 日からポゾラン反応が活発に行われたが、W/B=15%はほとんど反応が進んでいなかった。
- (3) 水酸化カルシウム量は、すべての水準において材齢 7 日で増加し、以降は SF0 ではわずかな増加に留まり、SF10 ではSF10-22 が若干低下したがほぼ横ばいとなり、SF20 では徐々に低下した。
- (4) C₃S の反応率は、SF0, SF10 において W/B の低下に伴い反応率は低下した。SF20 においては、W/B=30, 22%はほぼ同等であり、W/B=15%は低下した。
- (5) C₂S 量の反応率は、W/B の影響および SF 添加量の影響が少ないと考えられた。
- (6) C-S-H の生成量は、SF 添加量に拘らず W/B=30%で多く、W/B が低くなるにつれて低下した。ただし、W/B=22%は材齢 91 日で W/B=30%と同等まで増加し、15%は材齢 28 日以降の増加は認められなかった。

以上の結果から、本試験で実施した W/B=30, 22%はセメントおよびシリカフュームの反応が活発に行われていた。一方、超高強度コンクリートの水結合材比に相当

する W/B=15%は、セメント鉱物および SF の反応率が小さく C-S-H 生成量が少なかったにも拘らず圧縮強度が高いことから圧縮強度と水和率の相関は低く水和物の骨格形成とセメント、シリカフューム粒子の密充填の効果が高いと考えられる。水和解析を実施の課題点として、シリカフュームを使用した水和物の定量を行った際、材齢 91 日で C₂S の未水和鉱物量が減少しており、リートベルト法の定量・解析条件の最適化検討が必要である。

参考文献

- 1) 菅俣匠, 小泉信一, 原田健二, 岡澤智: 150N/mm² 級コンクリートの強度発現性に及ぼすセメント-シリカフューム系結合材の水和反応, コンクリート工学年次論文集, vol.28(1), 1193-1198, 2006
- 2) 小野啓一, 浅賀喜与志, 大門正機: セメント-シリカフューム系の水和反応, セメント技術年報, 39, pp41-44, 1985
- 3) 野崎隆人ほか: シリカフューム混合セメントの XRD/リートベルト法による解析, 第 63 回セメント技術大会講演要旨, pp.30-31 (2009)
- 4) 日本建築学会, 建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事, pp.716-719, 2009
- 5) 吉澤孝男: 技術委員会報告「コンクリート用シリカフューム JIS 改定の要点」, 日本シリカフューム技術研究会 第一回研究発表会資料, 1-1, 2010.6.
- 6) 浅賀喜与志, 大沢栄也, 上西義介, 太田京一郎, 大門正機: セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量, 窯業協会誌, Vol.90, pp.397-400, 1982.
- 7) 星野清一, 山田一夫, 平尾宙, 山下弘樹: 石灰石微粉末を添加したセメントの X 線回折/リートベルト法による水和反応解析と強度発現機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, vol.60, pp.47-54, 2006.
- 8) P. Stutzman and S. Leigh: Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinker by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, NIST Technical Note 1441, 2002.
- 9) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.75(650), pp.681-688, 2010
- 10) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, No. 660, pp. 213-222, 2011
- 11) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: 非晶質混和材料を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2005