論文 高強度セメント硬化体への高性能減水剤とシリカフュームの影響

佐藤 正己*1・小泉 公志郎*2・梅村 靖弘*3

要旨:本研究は、高強度セメント硬化体の圧縮強度発現性,微細空隙構造,セメント水和反応に及ぼす高性 能減水剤とシリカフュームの影響を明らかにし,シリカフュームの最適添加率を検証することを目的とした。 実験は,低熱ポルトランドセメントに汎用および超高強度用高性能減水剤とシリカフュームを添加し,圧縮 強度,水銀圧入ポロシメータによる細孔径分布,XRDリートベルト法による水和物組成,TMS誘導体法に よる CSH のケイ酸鎖鎖長構造を測定した。その結果,高性能減水剤の種類による影響は少なく,シリカフ ュームの添加量は水和反応の観点から10wt%が最適であることが確認された。 キーワード:高強度,シリカフューム,高性能減水剤,鉱物反応率,細孔径分布,CSH,ケイ酸鎖

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 工実績も増えてきている。このような超高強度コンクリ ートは,水粉体比が極めて低く有機系混和材料である高 性能減水剤(SP)の添加,シリカフューム(SF)といった混 和材料は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。従来, SP は流動性, 減 水性の向上に主眼が置かれていたが, 汎用コンクリート 硬化後の長期性能に及ぼす SP の影響について空隙構造 およびセメント水和物に着目して検討が進んできてお り汎用 SP の種類の違いによりカルシウムシリケート水 和物(CSH)のケイ酸鎖構造が異なることが報告されてい る¹⁾。また,超高強度コンクリートは,SP添加量が比較 的多く,超高強度コンクリート用 SP は汎用 SP と異なる 分子構造であることが知られている²⁾。さらに,高強度 コンクリートに SF を添加した際の最適添加量は,フレ ッシュ性状や力学特性から10~20%が最適であるとの報 告がなされているが,水和反応,CSHの構造に着目した 検討は少ない³⁾。そこで,本研究では,低熱ポルトラン ドセメントに汎用および超高強度用高性能減水剤とシ リカフュームを添加した硬化体の圧縮強度,水銀圧入ポ ロシメータによる細孔径分布,粉末X線回折(XRD)リー トベルト法による水和物組成,TMS 誘導体法による CSH のケイ酸鎖鎖長構造を測定し, 圧縮強度発現性, 微細空 隙構造,セメント水和反応に及ぼす高性能減水剤とシリ カフュームの影響を明らかにするとともに,シリカフュ ームの最適添加率を検証することを目的とした。

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 $\rho = 3.22 \text{g/c} \text{ m}^3$),シリカフューム(SF $\rho = 2.20 \text{g/cm}^3$), ISO 標準砂(S, ρ=2.63g/cm³), 練混ぜ水として蒸留水を 使用した。SP は汎用-高強度用高性能 AE 減水剤(末端ス ルホン酸基を有するポリカルボン酸基含有多元ポリマ - , SP-N)および高強度-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, SP-U), 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。モル タルおよびペースト配合は高強度コンクリート配合を ベースに決定し,水結合材比 22%,砂結合材比 1.0,SF 添加量は内割で10,20wt%とした。また,SPは固形分を 外割として添加した。 圧縮強度,細孔径分布測定はモル タル配合,その他の分析はペースト配合とした。SF 無添 加配合は,SPの種類の違いによる組織構造を確認するた め, SP 無添加配合と SP-N および SP-U の2 種類を比較 した。SF添加配合はSP-Uのみ使用し,SF無添加配合 SP-Uに対して SP 添加量を一定および SP 添加量でフロ ー値を調整したものとした。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,

表 - 1 セメント,シリカフュームの物性値および化学組成

		ブレーン値	BET值	強熱減量	化学組成(%)							
		(cm ² /g)	(m ² /g)	(%)	SiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO₃	Na ₂ O	K ₂ O
	LC	3470	-	1.04	21.8	4.49	2.9	63.9	1.84	2.26	0.2	0.38
	SF	-	22	1.94	96.9	0.4	0.1	0.2	0.3		0.2	
*	*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 一般教育学科 化学教室 専任講師 博士(工学)(正会員)											
*	3 日本大学	学 理工学	邹 土木工	学科 教授	を 博士()	工学) (正	会員)					

表 - 2 配合条件

討문	「市田浦水文」	水結合材比 (%)	SF添加量	SP量	DEF量	配合		
90 5	使用减小剂		(C × wt%)	(C × wt%)	(C × wt%)	モルタル	ペースト	
NON-SP	-		-	-	-	-		
SP-N	SP-N		-	1.00	0.07			
SP-U			-	1.05	0.07			
SF10-SP		22	10	1.05	0.05			
SF10-F	SP-U		10	1.30	0.05			
SF20-SP			20	1.05	0.12			
SF20-F			20	1.80	0.06			

DEF を用い3.0%以下に調整した。DEF 添加量増加により調整できない配合は空気量変化が無くなった上限値 を添加量として作製した。

練混ぜは,モルタルミキサを用い注水後5分間,かき 落としを行い,5分間静置した後,1分間とした。

供試体は 50×100mmの軽量型枠に2層で打込みテー ブルバイブレータで各層 30秒の振動を加えエントラッ プドエアを除去した。

2.2 養生及び試料調整

モルタル供試体は,1日までラップフィルムで被い,1 日以降は軽量型枠上面をアルミテープで被い所定材齢 まで20 封緘養生を施した。ペースト試料は,250mlポ リ瓶に打設し1日までローテータにセットしプリーディ ングや分離を防いだ。脱型後,ダイヤモンドカッターを 用いカット後,アルミテープで被い各材齢試料とした。 養生は,モルタル供試体と同様とした。モルタル試料は, 脱型後八ンマーで2.5mm以下まで粉砕しアセトンに3時 間浸漬により水和停止,アセトンを吸引ろ過後 D-dryを 24時間施したものを用いた。ペースト試料は,脱型後八 ンマーおよびメノウ乳鉢で0.15mm以下まで粉砕しエタ ノールおよびアセトンで水和停止を行なったものを用 いた。

2.3 測定項目

(1) 圧縮強度

JIS A 1108 に準拠して, 50×100mm 円柱供試体により 圧縮強度の測定を材齢3,7,28 日に行った。

(2) 細孔径分布

モルタル試料を用い水銀圧入ポロシメータにより測 定した。測定した細孔直径の範囲は,3~10⁵nm とした。

(3) 水酸化カルシウム生成量および水和物の結合水量

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 付近の吸熱ピーク,質量減少量から求めた。 CHを除く水和物の結合水量は,105 と1000 の間の質 量減少量から CH の脱水量を差し引くことにより求めた。

(4) 選択溶解法によるシリカフュームの反応率

未反応 SF 量を求めるため,選択溶解法を用いて SF 不 溶残分量を測定した⁴⁾。遠心沈殿管を110 で乾燥し, 冷却した後に質量を測定した。遠心沈殿管に粉末試料 1g を入れ,2N 塩酸 30ml を加えて 60 に加熱し,時折ガラ ス棒で攪拌しながら 15 分保持した。その後 4000rpm で 10 分間遠心分離を行い,上澄みを除去した。さらに,熱 水を加えて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,4000rpm で1分間遠心分離を行い,上 澄みを除去し,熱水で更に 3 回遠心分離と上澄みの除去 を行った。110 乾燥後,質量を測定した。

(5)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 の測定は,星野ら⁵⁾の手法に準じて行った。X線 源 Cu-Ka,管電圧 50kV,管電流 250mA,走査範囲 2 θ =5 ~65°,ステップ幅:0.02°,スキャンスピード:2°/min の条件で行い,リートベルト解析ソフトは TOPAS(Bruker AXS)を使用した。定量は,エーライト(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), モノサルフェート(AFm)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(10wt%)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, orthorhombic-C₃A, C₄AF については Nist テクニカルノート⁶⁾と同様とし, Gyp,Bas,CH,AFt,AFm, 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 CSH だけでなく、カルシウムアルミネート水和物(CAH), カルシウムフェライト水和物(CFH)も考えられるが本報 では、星野ら⁴⁾と同様に CSH が大半を占めるという仮定 とし CSH 量を内部標準α-Al₂O₃の定量値と2.3.(4)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。

$$G = \{100 \times (A-R)\} / \{A \times (100-R) / 100\} - S$$
(1)

ここに,G:非晶質量(wt%),R:α-Al₂O₃の混合率(wt%),

A: α-Al₂O₃ の定量値(wt%), S: 2.3(4)で求めた未反応 SF 量(wt%)である。

(6) CSH のケイ酸鎖鎖長分布測定

CSH のケイ酸鎖鎖長が,水和反応の進行によって増加 する傾向を知るために,小泉ら¹⁾の手法に準じ TMS 誘導 体法を用いて鎖長分布を測定した。粉末 X 線回折試験用 のペーストをメノウ乳鉢で 150µm 以下に粉砕し,TMS 誘導化を行い,得られた TMS 誘導体をガスクロマトグ ラフィーにより分析し,単量体(monomer)~6 量体 (hexamer)までのケイ酸陰イオンの構成比を測定した。未 反応のセメントは,大部分が単量体からなり CSH が増加 するにつれて,単量体は2量体以上の多量体にシフトす る。そこで,本研究では,水和初期において変化量の大 きい2量体を評価した。

3. 試験結果および考察

3.1 モルタル配合のフレッシュ性状

表 - 3 にフレッシュ性状測定結果を示す。SP-N は, SP-U とほぼ同一 SP 添加量でフロー値が得られた。木之 下ら²⁾,三好ら⁷⁾によると SP-N は SP を増やしても SP-U と同等の流動性を得ることはできないとされているが 本試験結果と異なった。従来の知見はコンクリートによ るものであり SP 添加量の差は粗骨材の有無 砕砂とISO 標準砂の吸着量の違いが原因であると考える。SF 無添加 配合 SP-U と同じ SP 添加量の配合 SF10-SP SF20-SP は, フロー値 200mm 以下,空気量 3.0%以上となった。フロ ー調整配合 SF10-F, SF20-F の SP 添加量は, SP-U と同 じ SP 添加量の配合 SF10-SP SF20-SP 各々に対して 1.3, 1.8 倍となった。

3.2 圧縮強度

図 - 1 に圧縮強度試験結果を示す。SP-U は, 材齢3,7 日で SP-N に対して2~3%低下したが,28 日では約7%増 加した。無添加配合SP-Uと同じSP添加量の配合SF10-SP, SF20-SP は, 材齢3,7日でSP-Uと同等であったが,材 齢28 日ではSF 添加量の増加にともないSP-U以下となった。原因は,同じSP添加量の配合SF10-SP,SF20-SP では流動性不足による巻き込み気泡の増加によるもの と考えられる。フロー調整配合SF10-F,SF20-F は,SP-U に対して材齢3日でSF添加量の増加にともない若干低

表-3 フレッシュ性状

휘문	SP量	DEF量	フロー値	空気量	
	(C × wt%)	(C × wt%)	(mm)	(%)	
SP-N	1.00	0.07	275 × 268	1.5	
SP-U	1.05	0.07	268 × 268	1.8	
SF10-SP	1.05	0.05	100 × 100	3.0	
SF10-F	1.30	0.05	265 × 260	2.6	
SF20-SP	1.05	0.12	100 × 100	5.0	
SF20-F	1.80	0.06	235 × 233	2.4	



下したが,28日ではほぼ同等となった。原因は,フロー 調整配合 SF10-F,SF20-F では SP 添加量増加による水和 反応の遅延が影響であると考えられる。

3.3 細孔径分布測定結果

図-2 に測定した細孔直径の範囲における全細孔量, 図 - 3 に 3 ~ 1000nm の範囲における材齢 3, 7, 28 日の 細孔径分布測定結果を示す。SP-N, SP-Uは, 材齢3,7 日で空隙ピークが 30nm にあり,材齢 28日ではピークが 10nm にシフトした。SP の種類の影響は, 初期材齢では 確認できなかったが材齢 28 日において SP-U のみ 10~ 100nmの空隙が減少した。SF添加の影響は 材齢3日で, SF 無添加配合 SP-Uと SF10-SP, SF10-Fの空隙ピークが 30nm にあるが, SF20-SP, SF20-F はピークが 30nm にあ るものの 3~10nm の空隙が多くなった。材齢 7 日では, SP-U のピークが 30nm にあるが, SF10-SP, SF10-F, SF20-SP SF20-F はピークが 10nm にシフトした。SF20-SP, SF20-F は,3~10nm の空隙がさらに増加した。材齢 28 日では, SF 添加配合 SF10-SP, SF10-F, SF20-SP, SF20-F の空隙ピークが SF 添加量にかかわらず 3nm となった。 この現象は、SFのマイクロフィラー効果とポゾラン反応 の進行によって空隙充填が起こったと考えられる。 3.4 セメントの水和反応

図 - 4 に CH 量を示す。無添加配合 NON-SP と SP-N, SP-Uの CH 量は,同様の傾向を示し材齢7日では約8%, 材齢28日で約9%となり材齢7日から28日にかけて約 1%増加した。SF 添加配合 SF10-SP, SF10-F, SF20-SP, SF20-Fの CH 量は,フロー値調整すなわち各 SF 添加量 増加による影響は認められなかった。材齢7日は,SF 無 添加配合 SP-U に対して SF10-SP, SF10-F では約2%, SF20-SP では約3%,SF20-F では約4%低くなった。材齢 28日は,SF10-SP,SF10-F で約3%,SF20-SP,SF20-F では約6%低くなった。材齢7日から28日にかけての変 化量は,SP-U で約1%,SF10-SP,SF10-F は1%以下の増 加であったが,SF20-SP では約2%,SF20-F では約1%減 少した。この CH 量の減少は, 鵜澤ら⁹⁰の知見にもある 通り SF のポゾラン反応の進行により CH の生成量が消 費量を上回ったためであると考えられる。

図 - 5 に CH を除く水和物の結合水量を示す。SP-N と SP-U の結合水量は,材齢7日で SP 無添加配合 NON-SP に比べ約3%高くなったが,28日では同等となった。SF 添加配合 SF20-SP,SF20-F の結合水量は,材齢7日で SF 無添加配合 SP-U と同等であったが,SF10-SP,SF10-F はそれより約1%低くなった。SP-U は材齢7日から28 日にかけての増加が1%以下であったのに対し,SF10-SP, SF10-F では約3%,SF20-SP,SF20-F では1%以下となっ た。

図 - 6,7 に粉末 XRD/リートベルト法により得られた C₃S および C₂S の反応率,図 - 8 に選択溶解法により求 めたシリカフュームの反応率を示す。C₃S の反応率は, SP の種類,SF 添加にかかわらず全ての配合において材



齢 7 日で 70~85%に達し 28 日でも伸びがわずかであり 反応が緩慢になった。SP 無添加配合 NON-SP と SP-N, SP-U の C₂S 反応率は,材齢 7 日で 0~7%,材齢 28 日で は 7~10%となった。SF 添加配合 SF10-SP, SF10-F, SF20-SP, SF20-F の C₂S 反応率は,材齢 7 日で 5~10% となったが 28 日では SF20-SP を除く SF10-SP SF10-F, SF20-F が 22~27%となり SF 無添加配合 SP-U に対して増 加した。SF 反応率は,材齢 7 日で 45~60%, 28 日で 60 ~70%に達した。SF20-SP,SF20-F の反応率は,SF10-SP, SF10-F に対して約 10%低くなった。

図 - 9 に粉末 XRD/リートベルト法により得られた各 配合の相組成を示す。SP-N, SP-UのCSH量は,材齢7 日でSP無添加配合NON-SPに対して約5%増加したが, 材齢28 日では同等となった。SF添加配合SF10-SP, SF10-F, SF20-SP, SF20-FのCSH量は,SF無添加配合 SP-Uに対して材齢7日でSF10-SP,SF10-Fがともに約 7%,SF20-SPが約7%,SF20-Fが約11%増加した。材齢 28日では,SF10-SPは約10%,SF10-Fは約13%の増加を 示したが,SF20-SPは約7%,SF20-Fは約9%増加となっ た。また,材齢28日でフロー調整配合SF10-F,SF20-F は,同じSP添加量の配合SF10-SP,SP20-SPに対して CSHの生成量が2~3%多くなり,SP添加量による影響が 確認された。以上より,セメントとシリカフュームの反 応によるCSH生成が最も進行する配合はSF10-Fである ことが確認できた。

3.5 CSH のケイ酸鎖鎖長分布

図 - 10,図 - 11 に CSH のケイ酸鎖鎖長分布のうち 2 量体量を示す。SP-N,SP-Uの2量体量は,SP 無添加配 合 NON-SP に対して材齢7,28 日ともに同程度となった。 SF 添加配合 SF10-SP,SF10-F,SF20-SP,SF20-Fの2量 体量は,材齢7日ですべての配合において SF 無添加配 合 SP-U に対して2~5%程度増加した。材齢28日は SP-U に対して SF10-SP,SF10-F では約5%,SF20-SP,SF20-F では約8%減少し材齢7日から28日にかけての増加はわ ずかであった。以上から,SF 無添加配合 SP-U の2量体 量は,材齢28日において SF 添加配合 SF10-SP,SF10-F, SF20-SP,SF20-F を上回ったが,前項で述べた SP-Uの



図 - 10 2 量体量(SF 無添加配合)



CSH 量は, SF10-F に対しては 13%少ない。このことか ら,ケイ酸鎖鎖長構造と CSH 量との相関については今後 の検討課題であると考える。



4. まとめ

本研究では,高強度セメント硬化体に汎用 SP(SP-N), 超高強度用 SP(SP-U)を使用し,SF を添加した際の硬化 体性状および水和物の分析を行なった結果,以下の知見 が得られた。

- (1)圧縮強度は,SP-Uは,材齢3,7日でSP-Nに対して 2~3%低下したが,28日では約7%増加した。SF添加 配合でSP-Uと同じSP添加量の配合は,材齢3,7日 でSP-Uと同等であったが,材齢28日ではSF添加量 の増加にともないSP-U以下となった。フロー調整配 合は,SP-Uに対して材齢3日でSF添加量の増加にと もない若干低下したが,28日ではほぼ同等となった。
- (2)空隙構造は, SP-Uと SP-N を使用した場合, 各材齢で 空隙ピーク値は変化しなかった。SF を添加した場合は, マイクロフィラー効果とポゾラン反応の効果により 各材齢で SF 無添加配合に対して空隙ピーク値が微細 側にシフトした。
- (3)CH 生成量は, SP-U と SP-N では,大きな相違は認められなかった。SF を添加した場合は,SF のポゾラン反応による CHの消費により CH 量は減少した。また,SF 添加量が増加するとその傾向は顕著となった。
- (4) C₃Sの反応率は,SPの種類,SF添加にかかわらず材 齢7日で70~80%に達し,以後水和反応は緩慢になっ た。C₂Sの反応率は,SFを添加した場合,反応が進行 し易くなり材齢28日での反応率は22~27%となりSF 無添加と比較して10%以上高くなった。SFの反応率は, SF添加率が10%,20%ともに材齢7日で45~60%,材 齢28日で60~70%に達した。SF添加率10%は,SF 添加率20%に対して約10%高くなった。
- (5)CSH の生成量は, SP-U と SP-N を使用した場合, SP 無添加に対して材齢7日で約5%増加し, 材齢28日で 同等となった。SF を添加した場合, SF 無添加に対し て材齢28日では, SF 添加率10%は10~13%, 添加率 20%は7~9%増加した。
- (6)CSH のケイ酸鎖鎖長の 2 量体量は, SP の種類により 影響を受けなかった。SF を添加した場合は,材齢 7 日で SF 無添加配合 SP-U に対して約 5%上回ったが, 材齢 28 日では約 8%下回った。

以上の結果から, CSH の生成に対する高性能減水剤の 種類による影響は少なく,シリカフュームの添加量は水 和反応の観点から考察すると 10wt%が最適であること が確認された。

今後の課題として,高強度コンクリートの評価を行う にあたり,材齢 28 日以降の長期材齢での評価を今後の 検討課題と考える。 参考文献

- 小泉公志郎,梅村靖弘,露木尚光:水和セメントの ケイ酸構造に及ぼす化学混和剤の影響,セメント・ コンクリート論文集,vol.60,pp.25-31,2006.
- 木之下光男,下野敏秀,米澤敏男,三井健郎:超高 強度コンクリート用新性能減水剤の性質,コンクリ ート工学年次論文報告集,Vol.16,No.1,pp.341-346, 1994.
- 3) 大池武,中根淳,喜田大三,斉藤祐司:シリカフュ ーム混入ペーストの高温履歴による強度発現性と 微細構造に関する実験的研究,コンクリート工学年 次論文報告集,Vol.12,No.1,pp.237-240,1990.
- 浅賀喜与志ほか: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.
- 5) 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.
- 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.
- 三好徹志,三井健郎,米澤敏男,木之下光男,飯田 昌宏:Fc100N/mm²以上の超高強度コンクリート用 高性能減水剤に関する研究,日本建築学会大会学術 講演梗概集(東北),pp.899-900,2000.
- 河上浩司,西本好克,松田拓: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,三井住 友建設技術研究所報告,第3号,pp.185-190,2005
- 第澤正美,下山善秀,越川茂雄:SF 混合セメントの 各種養生における水和反応の違いと RPC の超高強 度発現メカニズムの推定,材料, Vol.55, No.1, pp.114-121,2006.
- 10) 五十嵐豪,丸山一平,高松伸之,山田一夫:高温履 歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランド セメントの水和反応と硬化体の物性,コンクリート 工学年次論文報告集,Vol.31,No.1,pp.715-720,2009.
- 11) 佐川孝広,若杉伸一,桂修,関口岳彦:水和物の析 出空間を考慮したセメント鉱物の水和反応モデル, 第61回セメント技術大会講演要旨,pp.76-77,2007.
- 12) 野崎隆人,山田一夫,河野克哉,丸山一平: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.