

# 論文 低水結合材比のセメント硬化体の水和反応に及ぼすシリカフュームの品質の影響

佐藤 正己\*1・梅村 靖弘\*2

**要旨:** 超高強度コンクリートの低水結合材比(W/B)は30%以下であり, シリカフューム(SF)の品質は W/B=30% で評価され実状とは乖離が生じている。本研究では, 品質の異なる SF を使用した W/B=22%のセメント硬化体について SiO<sub>2</sub> 量, BET 値, 湿分量に着目し圧縮強度, 水和物に与える影響について SF およびセメント鉱物の反応率の観点から検討した。その結果, 圧縮強度は SiO<sub>2</sub> 量, BET 値の影響が殆ど無く, 湿分量の影響が認められた。SF の反応率は, SiO<sub>2</sub> 量 90%未満で BET 値の高い SF が増加し, 90%以上で BET 値の影響が少なかった。C<sub>2</sub>S の反応率は, SF の SiO<sub>2</sub> 量が 90%以上の場合に初期材齢の反応率が高くなった。

**キーワード:** 超高強度, シリカフューム, 反応率, C-S-H, SiO<sub>2</sub>, BET 比表面積, 湿分量

## 1. はじめに

近年, 設計基準強度が 150N/mm<sup>2</sup> に達する超高強度コンクリートが製造され, 最近では 200N/mm<sup>2</sup> を超えるものも開発されている。このような超高強度コンクリートは低水結合材 (W/B) 比であり, 低熱ポルトランドセメント(LC)や中庸熱ポルトランドセメントなどの低間隙質セメントの使用, シリカフューム(SF)の添加は必要不可欠となっている。また, SF の品質は産地によって化学組成(主に JIS で基準となっている SiO<sub>2</sub>, MgO), BET 比表面積(BET 値), 湿分量, 強熱減量などがそれぞれ異なり, JIS 規格の強度発現性の指標である活性度指数によって評価されている。活性度指数を評価するための W/B は, 2011 年 5 月に改正され 50%から 30%となったが, 実際の現場で用いられている超高強度コンクリートの W/B は 30%以下であり, 評価基準との乖離がある。また, 既往の研究では SF の反応性を強度のみで評価しているが, 耐久性評価を含めた性能照査型設計体系の観点から, セメント及び混和材の水和反応からの検証が必要となってくるものと考えられる。しかし, セメントの水和反応に着目しての検証がされていないのが現状である<sup>1),2),3),4)</sup>。そこで, 本研究では W/B=22%の超高強度セメント硬化体の圧縮強度, 水和反応に与える影響について, SF の

SiO<sub>2</sub> 量, BET 値, 湿分量の違いに着目して検討した。水和反応解析は, 選択溶解法による SF の反応率, TG-DTA による水酸化カルシウム(CH)量, XRD/リートベルト法により求めた各セメント鉱物の反応率の観点から検討した。

## 2. 試験方法および測定方法

### 2.1 使用材料及び配合条件

表-1 に使用材料, 表-2 に SF の緒元とモルタル配合を示す。使用した SF は 7 種類で, SF-C の SiO<sub>2</sub> 量である 89.3%を閾値として, それ以下と以上の SF を各々 3 種類選定した。配合は W/B=22%, 砂結合材比は 1.0 とし SF 添加量をセメントの内割 10mass%とした。また, 比較として SF を添加していないものを NON-SF と設定した。セメントの水和反応解析用のペースト配合はモルタル配

表-1 使用材料

材料名	記号	諸元
セメント	LC	低熱ポルトランドセメント( $\rho=3.22\text{g/cm}^3$ )
シリカフューム	SF	シリカフューム7種類
練混ぜ水	W	蒸留水
細骨材	S	JIS標準砂( $\rho=2.63\text{g/cm}^3$ )
高性能減水剤	SP	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	DEF	ポリエーテル系抑泡剤

表-2 シリカフュームの品質とモルタル配合

SiO <sub>2</sub> 量による区分	試料名	SF物性				SF添加量 (%)	W/B (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			SP量 (B×%)	DEF量 (B×%)		
		SiO <sub>2</sub> 量 (%)	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)	湿分量 (%)	強熱減量 (%)			密度 (g/cm <sup>3</sup> )	W	B			S	
										C				SF
90%未満	NON-SF	-	-	-	-	-	236	1065	-	1065	0.80	0.07		
	SF-A	85.5	15.3	0.59	1.29	2.34	231	937	104	1065	0.85	0.05		
	SF-B	85.0	17.5	1.88	4.94	2.32	231	937	104	1065	1.20	0.05		
	SF-C	89.3	20.2	1.17	1.94	2.22	230	932	104	1065	1.05	0.05		
	SF-D	88.6	23.9	0.46	1.33	2.25	231	937	104	1065	0.90	0.05		
90%以上	SF-E	93.5	12.2	1.02	2.01	2.21	230	932	104	1065	1.00	0.05		
	SF-F	90.0	14.3	1.65	4.84	2.39	231	937	104	1065	1.20	0.05		
	SF-G	96.9	21.5	0.72	0.94	2.20	230	933	104	1065	1.10	0.05		

\*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)

合から細骨材を除いたものとした。また高性能減水剤 (SP)は固形分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の添加量で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 試験方法

### (1) 使用試料

モルタル供試体は、φ50×100mm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。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。脱型後、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。分析に用いたペースト試料は、脱型後ハンマーおよびメノウ乳鉢で0.15mm以下まで粉碎しアセトンおよびエタノールで水和停止を行ない真空乾燥した後、測定までデシケータで保存した。

### (2) 圧縮強度試験

圧縮強度はJIS A 1108に準拠し、材齢7, 28, 91, 182, 365日に測定した。活性度指数はJIS A 6207に準拠し、式(1)により求めた。

$$AS = \frac{C1}{C2} \times 100 \quad (1)$$

ここに AS : 活性度指数

C1 : 各材齢における各 SF 添加試料の圧縮強度

C2 : 各材齢における NON-SF の圧縮強度

### (3) 水和反応解析

水酸化カルシウム(CH)量および間隙水(H)量は、ペースト試料を用い重量示差熱分析計(TG-DTA)により測定した。CH量は400~450℃付近、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<sup>5)</sup>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。SFの反応率は、SFを添加したセメントペーストのSF不溶残分量を選択溶解法<sup>6)</sup>により測定し、未反応SF量として求めた。セメント鉱物および水和物の定量は、XRDで測定した結果をリートベルト解析ソフトTOPAS(Bruker AXS)使用し著者らの既往の研究<sup>7)</sup>の手法に準じて行った。定量は、内部標準物質としてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10mass%)を用いて、エーライト(C<sub>3</sub>S)、ビーライト(C<sub>2</sub>S)、間隙質(C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF)、二水石膏(Gyp)、半水石膏(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、結晶性水和物、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)とSFを含む非晶質を同時に定量した。C-S-Hの生成量は、式(2)の通り内部標準α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値から非晶質量を求め選択溶解法により得られたSFの未反応量を差引くことにより求めた。本研究では、著者らの既往の研究<sup>7)</sup>と同様に生成した水和物が全てC-S-Hであると仮定した。相組成は、TG-DATAにより測定したH量、CH量を用いて求めた。

$$C-S-H = \left\{ \frac{100}{A-R} \right\} / \left\{ \frac{A \times (100-R)}{100} \right\} - S \quad (2)$$

ここに C-S-H : C-S-H 生成量(mass%)

R : α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合率 (mass%)

A : α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値 (mass%)

S : SFの未反応量(mass%)

各試験の測定は、材齢7, 28, 91, 182, 365日で行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 圧縮強度試験結果

図-1に圧縮強度試験結果、図-2に活性度指数、図-3に圧縮強度とSiO<sub>2</sub>量、BET値、湿分量の関係を示す。

圧縮強度は、材齢7日においてSiO<sub>2</sub>量の違いによる影響は明確には認められず、SiO<sub>2</sub>量90%未満ではBET値17.5m<sup>2</sup>/gのSF-B、SiO<sub>2</sub>量90%以上ではBET値14.3m<sup>2</sup>/gのSF-F、21.5m<sup>2</sup>/gのSF-Gが高くなった。材齢28日においては、SiO<sub>2</sub>量90%未満では、材齢7日と同傾向であったが、逆にSiO<sub>2</sub>量90%以上ではBET値の低いSF-E、SF-FがSF-Gと比較して高くなった。材齢91日以降の長期材齢においては、SiO<sub>2</sub>量およびBET値に関係無く、SF-A、SF-Gの圧縮強度が若干高かったがほぼ同等となった。

長滝らの研究によると圧縮強度発現性に対するSiO<sub>2</sub>量の影響は、90%程度以下となると低下する傾向になるとされている<sup>1)</sup>。しかし、本研究の範囲において、SiO<sub>2</sub>量が90%未満であっても圧縮強度への影響は少ないことを確認した。これは、長滝らの研究がW/B=50%、30%であるのに対して本研究ではW/B=22%で単位水量が理論

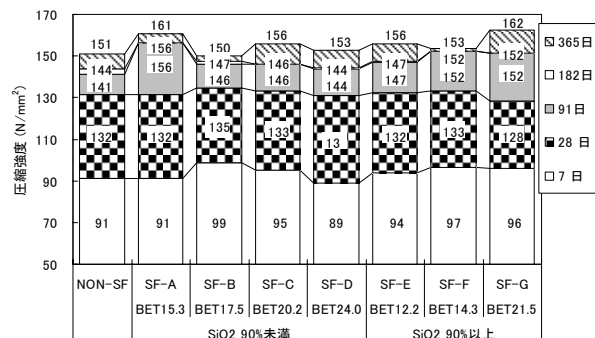


図-1 圧縮強度試験

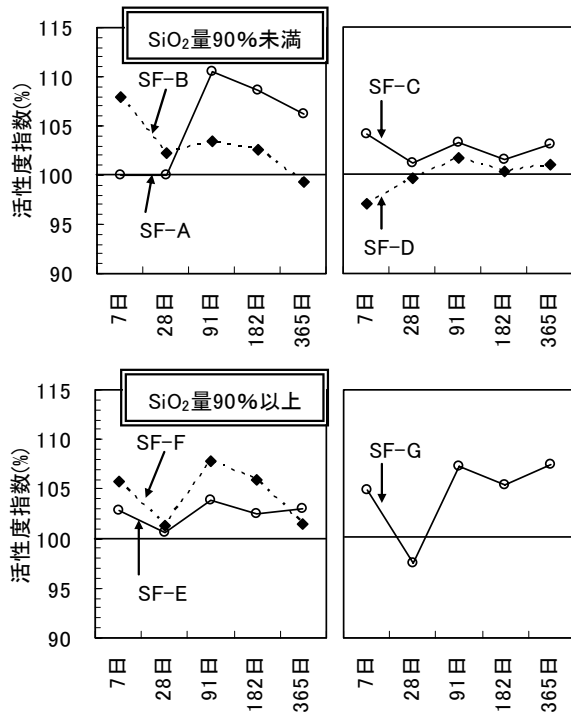


図-2 活性度指数

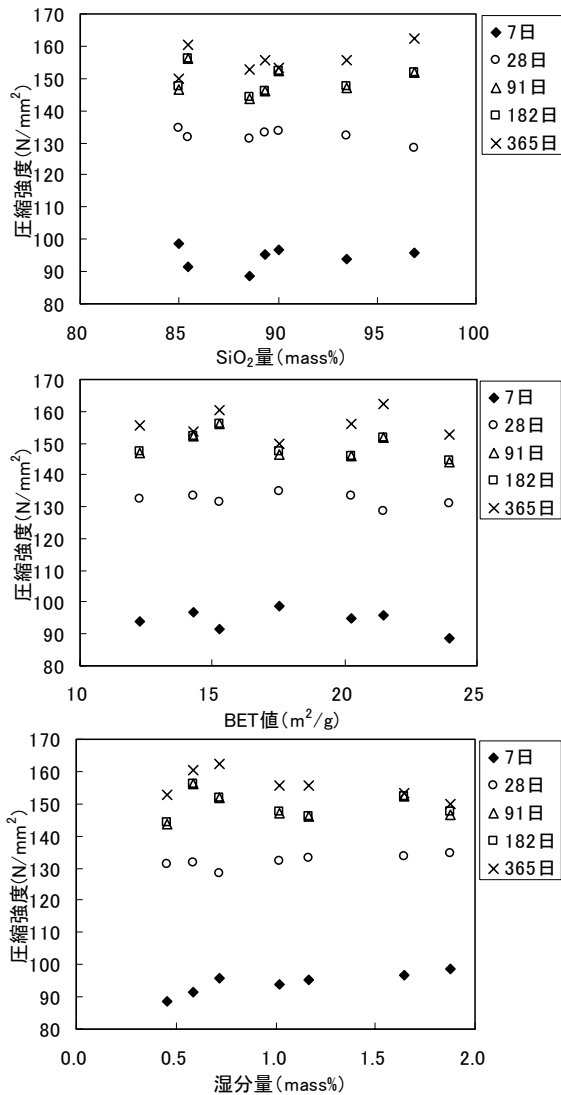


図-3 圧縮強度とSiO<sub>2</sub>量, BET比表面積, 湿分量の関係

水和量以下である<sup>8)</sup>ため未水和セメント, SFが残存していることから, 水和に必要なSiO<sub>2</sub>量を十分に満たしていると考えられた。活性度指数は, シリカフュームのJIS規格解説の記載内容<sup>9)</sup>と材齢7日で概ね同等の値となったが, 材齢28日では規格値の105%を全配合で下回った。これは, LCの使用と封緘養生としたことで水和反応が緩慢になったことが原因であると考えられた。一方, 湿分量の影響は, 材齢28日までは湿分量の増加に伴い圧縮強度が増加傾向, 材齢91日ではほぼ湿分量の影響が無くなり, 材齢365日で低下傾向となった。しかし, 長滝らの研究によると水中養生下のW/B=50%, 30%配合においてSFの湿分量の増加に伴い圧縮強度が低下するとされ<sup>1)</sup>, 三井らの研究によると水中養生下のW/B=28%配合においてSF品質の影響は, 材齢7日では認められず, 材齢28日では顆粒状SFの圧縮強度が粉末SFと比較して低下し, 1 $\mu$ m以下の粒子量の低下, 強熱減量(含水率)の減少に伴い低下するとされている<sup>4)</sup>。本研究で実施した低W/B配合では, 既往の研究とは異なる傾向となったが, SFの湿分量や凝集が圧縮強度に影響を及ぼしていると考えられた。

### 3.2 水酸化カルシウム量測定結果

図-4にCH量の測定結果を示す。CH量は, 材齢7日においてSFを添加した試料はNON-SFと比較すると少なく, 材齢28日でNON-SFは増加したがBET値10~15m<sup>2</sup>/gのSF-A, SF-E, SF-Fはほぼ増減がなく, BET値15~25m<sup>2</sup>/gのSF-B, SF-C, SF-D, SF-Gは減少した。これは, ポズラン反応によるCHの消費量がセメントの水

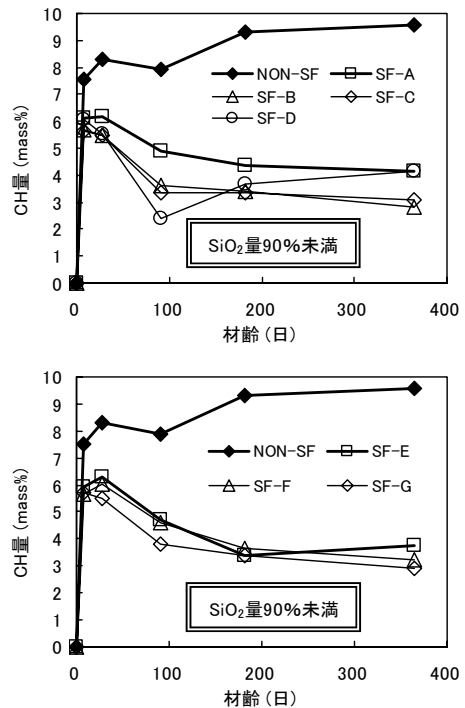


図-4 水酸化カルシウム量

和反応による CH の生成量を上回ったと考えられた。また、材齢 91 日において全ての試料で材齢 28 日と比較して減少し、SiO<sub>2</sub> 量に関わらず BET 値の増加に伴い CH 量は減少した。材齢 182 日以降の長期材齢において SiO<sub>2</sub> 量 90%未満では、BET 値 23.9m<sup>2</sup>/g の SF-D でポゾラン反応の消費量がセメントの水和反応による CH の生成量を下回り若干増加したが、SF-A~C で減少した。一方、SiO<sub>2</sub> 量 90%以上では、ほぼ SF-E~G で同傾向を示し減少した。

このことから材齢 91 日までは、BET 値 10~15m<sup>2</sup>/g の SF よりも BET 値 15~25m<sup>2</sup>/g のポゾラン反応が卓越し、それ以降は BET 値 20~25m<sup>2</sup>/g のポゾラン反応が概ね終息し、特に BET 値 23.9m<sup>2</sup>/g の最も高い SF-D は、反応が終息し CH 量が増加したものと考えられる。

### 3.3 シリカフェーム反応率測定結果

図-5 に、SF の反応率測定結果を示す。SF 反応率は、材齢 28 日までの初期材齢において SiO<sub>2</sub> 量 90%未満では SF-B>SF-C>SF-A=SF-D となり SF-B が他の SF 添加配合の約 1.2~1.5 倍反応が促進した。一方、SiO<sub>2</sub> 量 90%以上では、ほぼ同じ反応率となった。材齢 91 日以降の長期材齢において SiO<sub>2</sub> 量 90%未満では SF-B=SF-C=SF-D>SF-A となり SF-B、SF-C は高い反応率で停滞し、SF-A は 20%程度低くなった。一方、SiO<sub>2</sub> 量 90%以上では、材齢 91 日以降ほぼ同等となった。このことから、SiO<sub>2</sub> 量 90%未満においては、概ね BET 値が高い SF の反応率が卓越すること、SiO<sub>2</sub> 量 90%以上においては、BET 値の影響が少ないことを確認した。以上の結果から、BET 値が最も高い SF の反応率が高くなるとは限らないことから、比表

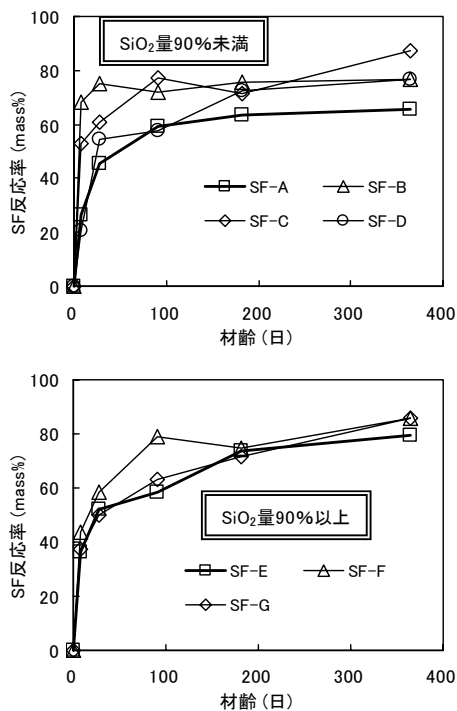


図-5 SF 反応率

面積の高い SF は凝集がしやすく、湿分量が凝集をさらに助長することが推察され考慮が必要であると考えられた。

### 3.4 XRD/リートベルト解析による定量結果

図-6 に、XRD/リートベルト法、TG-DTA より求めた H 量、CH 量、SF 不溶残分量より求めた相組成を示す。

#### (1) セメントの水和反応

図-7 に、C<sub>3</sub>S 反応率の測定結果を示す。C<sub>3</sub>S 反応率は、材齢 7 日においてすべての試料が約 80%程度まで反応が進行し、それ以降の反応は緩慢となった。また、SF の品質による差はあまり見られなかった。図-8 に、C<sub>2</sub>S 反応率の測定結果を示す。C<sub>2</sub>S 反応率は、SiO<sub>2</sub> 量 90%未満ではすべての材齢において NON-SF と比較して SF-A~SF-D に差はあまり見られなかったが、SiO<sub>2</sub> 量 90%以上では、材齢 28 日までの初期材齢において NON-SF と比較して SF の添加による C<sub>2</sub>S の促進が認められたが、材齢 91 日

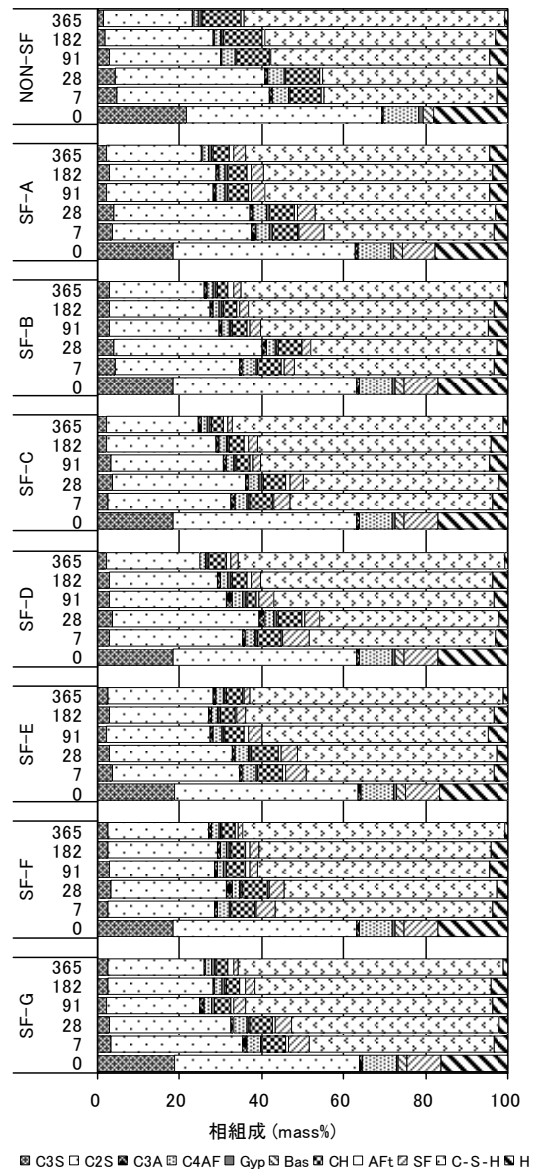


図-6 相組成

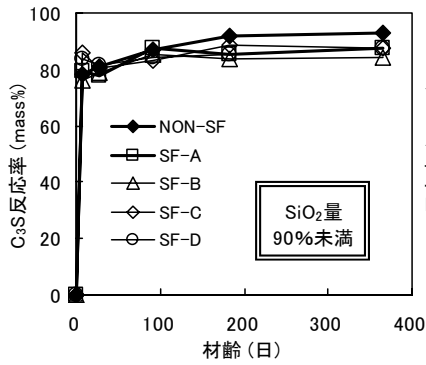


図-7 C<sub>3</sub>S 反応率

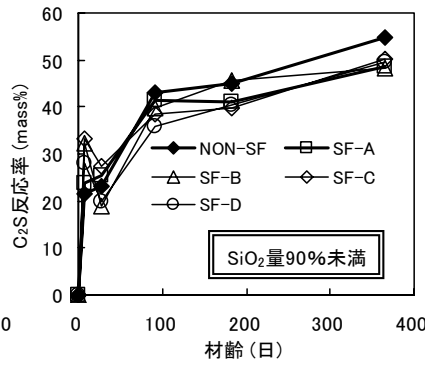


図-8 C<sub>2</sub>S 反応率

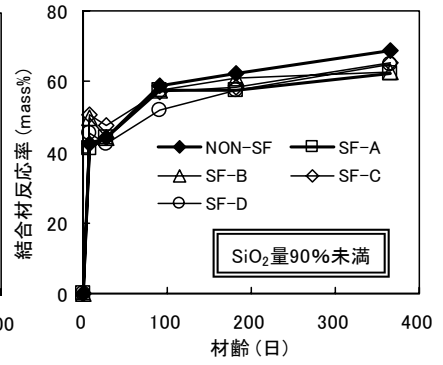
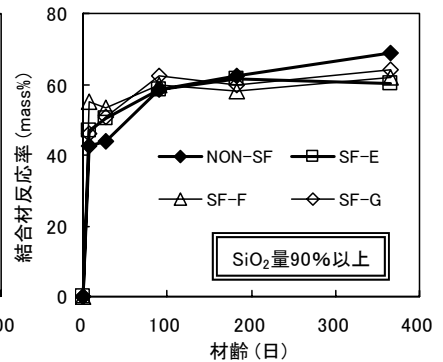
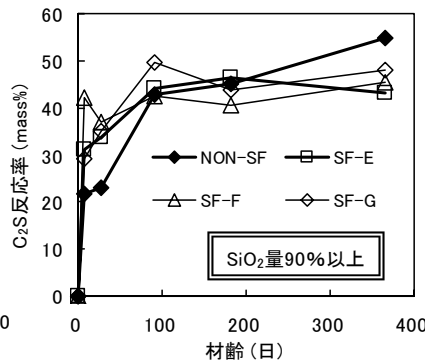
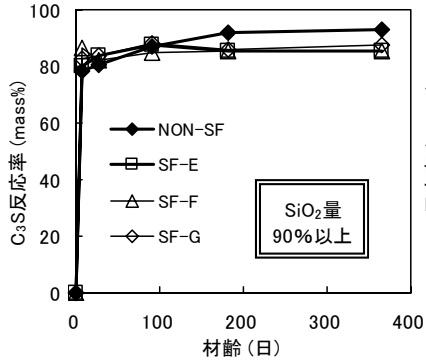


図-9 結合材 (LC+SF) 反応率



以降の長期材齢においては SiO<sub>2</sub> 量の違い, SF の添加による増減は見られず, 材齢 365 日で反応率が約 50%でほぼ同等となった。

図-9 に, LC の反応および SF の反応を総合的に判断するため, 結合材の反応率を示す。結合材の反応率は, 含有量の多い C<sub>2</sub>S の反応率の影響を大きく受け, SiO<sub>2</sub> 量 90%未満では, すべての材齢において NON-SF と比較して SF-A~SF-D に差はあまり見られなかったが, SiO<sub>2</sub> 量 90%以上では材齢 28 日までの初期材齢において NON-SF と比較して SF の添加により反応率の増加が認められ, 材齢 91 日以降の長期材齢において伸びは緩慢となった。

### (2) C-S-H 生成量

図-10 に, C-S-H 生成量の測定結果を示す。C-S-H 生成量は, SiO<sub>2</sub> 量 90%未満では, すべての材齢において NON-SF と比較して SF-A~SF-D に差はあまり見られなかったが, SiO<sub>2</sub> 量 90%以上では, 材齢 28 日までの初期材齢において NON-SF と比較して SF 添加により C-S-H 生成量の増加が認められた。材齢 91 日以降の長期材齢において, SiO<sub>2</sub> 量の違い, SF の添加による増減は見られず, 材齢 365 日で反応率は約 60%でほぼ同等となった。

### 3.5 結合材反応率と C-S-H 生成量の関係

図-11 に結合材反応率と C-S-H 生成量の関係を示す。全ての配合において結合材反応率の増加に伴い, C-S-H 生成量が増加しており高い相関性が認められた。また, SF 添加配合と NON-SF を比較すると, SF 添加配合は少ない結合材反応率でより多くの C-S-H が生成された。

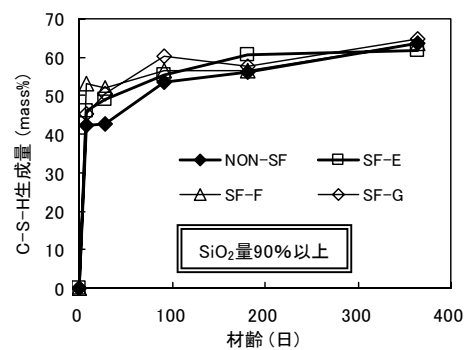
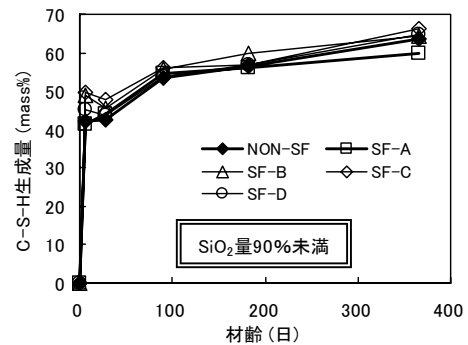


図-10 C-S-H 生成量

### 3.6 圧縮強度と C-S-H 生成量の関係

図-12 に圧縮強度と C-S-H 生成量の関係を示す。C-S-H の生成量は, 材齢 7 日までの初期材齢では多く生成しているにも関わらず, 強度に大きな差は認められなかった。河野らの研究によると LC を用いた W/B=22% のコンクリートにおける圧縮強度と細孔構造の関係は, 標準養生材齢 7 日において SF 添加配合では SF 無添加配合と比較し

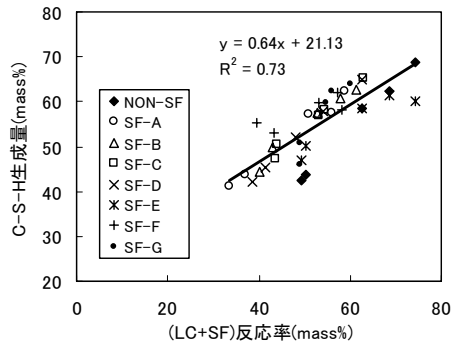


図-11 結合材反応率とC-S-H生成量との関係

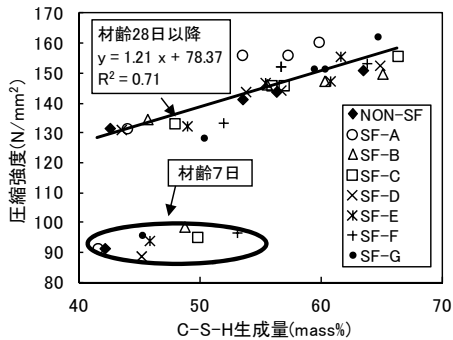


図-12 圧縮強度とC-S-H生成量との関係

て累積細孔量が少ないにもかかわらず圧縮強度が同等であるとされている<sup>10)</sup>。これらの知見を踏まえると、圧縮強度発現性は材齢7日においてC-S-H生成による空隙充填だけでは現象を説明できないと考えられる。一方、材齢28日以降においてC-S-H生成量の増加に伴い圧縮強度が増加しており相関性が認められた。しかし、材齢28日の圧縮強度は、材齢7日と比較してC-S-H量が大きく増加していないにもかかわらず増加した。これは、C-S-Hの重量比は増加していないが、ケイ酸構造の長鎖化、結合水の減少により密度が低下し体積変化したためであると推察される。よって、圧縮強度と水和反応についての検討は、各材料由来のC-S-Hのケイ酸構造、結合水、密度や組織構造についての検討が必要である。

#### 4. まとめ

- (1) 圧縮強度は、初期材齢、長期材齢共にSiO<sub>2</sub>量、BET値による影響が明確には認められず、湿分量には相関性が認められた。これは、湿分量によるSFの凝集と関係があると推察された。
- (2) SFの反応率は、長期材齢においてSiO<sub>2</sub>量90%未満ではBET値の高いSFの反応率が高くなり、90%以上ではBET値の違いによる影響は少なかった。
- (3) C<sub>3</sub>Sの反応率は、SiO<sub>2</sub>量、BET値の違いによる影響が認められなかった。C<sub>2</sub>Sの反応率は、BET値による影響が明確ではなかったが、SiO<sub>2</sub>量90%以上ではSFの添加により初期材齢の反応率が高くなった。長期材

齢において反応率の差異はあまり見られず同等となった。結合材の反応率は、C<sub>2</sub>Sの反応率が寄与していることが認められた。

- (4) C-S-H生成量は、SiO<sub>2</sub>量90%未満ではSiO<sub>2</sub>量、BET値の影響が明確には認められなかったが、SiO<sub>2</sub>量90%以上では、NON-SFと比較して初期材齢においてC-S-H生成量が増加した。長期材齢では差異はあまり見られずほぼ同等となった。C-S-H生成量にはC<sub>2</sub>S反応率が大きく寄与していることが認められた。
- (5) 圧縮強度とC-S-H生成量との関係は相関性が認められたが、材齢7日と材齢28日以降の長期材齢では相関関係が異なった。

#### 謝辞

本実験に際しエルケムジャパン株式会社には試験材料を提供して頂き、感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 長滝重義ほか: シリカフェームの品質とその評価に関する研究, 土木学会論文集, No.520, V-28, pp.87-98, 1995.8
- 2) 羽根井善久, 橋本真幸, 松井淳: シリカフェームのBET法による比表面積がモルタルの物性に及ぼす影響, 日本建築学会学術講演梗概集 A-1 材料施工 Vol.2005, Page427-428, 2005
- 3) 田部健一郎, 児島孝之, 高木宣章: モルタルの流動性と強度に及ぼすシリカフェームの品質の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No1, 2002
- 4) 三井健郎, 米澤敏男, 中島誠, 杉本貢: シリカフェームの物理化学的性質と高強度コンクリートの特性の関係に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.63-68, 1993
- 5) 野崎隆人ほか: シリカフェ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
- 6) 浅賀喜与志ほか: セメント-石英系水熱における未反応石英の定量, 窯業協会誌, Vol.90, pp.397-400, 1982
- 7) 佐藤正己, 小泉公志郎, 梅村靖弘: 高強度セメント硬化体への高性能減水剤とシリカフェームの影響, コンクリート工学年次論文報告集, vol32, pp.119-124, 2010
- 8) セメント・コンクリート研究会水委員会: セメント・コンクリート中の水の挙動, p.33, 1993
- 9) 日本規格協会: JIS A 6207:2011 コンクリート用シリカフェーム 解説, pp.33-37, 2011.5
- 10) 河野政典, 上西隆, 起橋孝徳: 超高強度コンクリートの細孔構造と強度発現に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), pp.317-318, 1997.9