

# 論文 シリカフェーム混合セメント硬化体の強度発現性に及ぼす蒸気養生条件の影響

大澤 典恵<sup>\*1</sup>・木村 祥平<sup>\*2</sup>・黒岩 義仁<sup>\*3</sup>・中山 英明<sup>\*3</sup>

**要旨:** シリカフェーム混合セメントを用い、蒸気養生時の最高温度および保持時間を要因として、水和反応や強度発現性を調査した。その結果、蒸気養生時の最高温度および保持時間がクリンカー鉱物およびシリカフェーム(SF)の反応に及ぼす影響は、エアライトは比較的少なく、ビーライトおよびSFは大きいことがわかった。また、細孔容積と圧縮強度は、蒸気養生時の最高温度や保持時間、水セメント比によらず、高い相関を示した。これらの結果より、最高温度が高くなり、保持時間を増加させることで、SFおよびビーライトの反応が促進され、組織が緻密化し、強度が増進していると考えられた。

**キーワード:** シリカフェーム, 強度発現性, 水和反応, 最高温度, 保持時間, 蒸気養生, 細孔径分布

## 1. はじめに

大都市圏では、超高層建築物の需要は依然として旺盛で、下層階柱等に適用されるコンクリートの設計基準強度は200N/mm<sup>2</sup>を超える領域にある。これらの超高強度コンクリートの構造部材の製造には、品質確保のほか、工期短縮や省力化の観点からプレキャスト(PCa)部材が適用されるケースが増加傾向にある。PCa部材に使用される超高強度コンクリートには、施工性確保や高強度化のためシリカフェーム(SF)を用いるが、今後もSFの適用は、ますます増加することが予想される。また、PCa部材製造にあたっては、早強ポルトランドセメントなどの汎用セメントを用いた場合については、促進養生条件などと強度の関係が明らかにされており、JASS 10において、設計基準強度120N/mm<sup>2</sup>までの配調合設計法が定められている。しかし、SFを用いた場合や、120N/mm<sup>2</sup>を超える超高強度コンクリートについては体系的なデータが整備されておらず、設計基準強度に対応した調合設計法も確立されていない。配調合設計方法確立のためには、強度発現性のメカニズムを明らかにする必要がある。近年強度発現性や水和反応に及ぼす高温養生の影響に関する研究も増えてきている(例えば1),2)。石中らの研究<sup>3)</sup>では、養生時の最高温度を70℃以上とした場合、最高温度の増加に伴う初期材齢の圧縮強度増進率が、大きくなることを報告している。佐藤らの研究<sup>4)</sup>においては、蒸気養生時の最高温度により生成される水和物が異なることを報告している。しかし、養生時の最高温度およびその保持時間の変化が、強度発現性や水和反応に及ぼす影響について詳細に調査した例は少ない。

そこで、本研究では、シリカフェーム混合セメントを用い、最高温度および保持時間を変化させて蒸気養生し

た場合の水和反応や強度発現性について調査した。

## 2. 試験概要

実験では、水セメント比15~25%のセメントペーストを用いて、最高温度を50~90℃、保持時間を8~168hの間で変化させて蒸気養生を行い、圧縮強度、クリンカー鉱物(エアライトおよびビーライト)およびSF反応率、水酸化カルシウム量、細孔径分布を測定し、最高温度および保持時間との関係を調査した。

### 2.1 使用材料および調合条件

使用材料を表-1に示した。セメントは、低熱ポルトランドセメントをベースにSFを10%混合したセメントを用いた。ベースに用いたセメントの鉱物組成を表-2に、

表-1 使用材料

材料	記号	種類
セメント	C	シリカフェーム混合セメント(密度3.08g/cm <sup>3</sup> , 比表面積6000cm <sup>2</sup> /g)
混和剤	SP	ポリカルボン酸系高性能減水剤
	DF	空気量調整剤
水	W	上水道水

表-2 低熱ポルトランドセメントの鉱物組成

鉱物組成(%)			
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
30.2	49.1	3.0	17.7

表-3 シリカフェームの品質

密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	化学成分(%)				
		SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	ig.loss	湿分
2.22	19.1	96.3	0.2	0.05	1.54	0.43

\*1 三菱マテリアル(株) セメント研究所 (正会員)

\*2 三菱マテリアル(株) セメント研究所

\*3 三菱マテリアル(株) セメント研究所 主任研究員(正会員)

シリカフェームの品質を表-3に示す。調合は、水セメント比 15,20,25%の3水準とした。

## 2.2 練混ぜ方法およびフレッシュ性状

練上がり時のフレッシュ性状は、0打フローが260±10mmとなるように高性能減水剤の添加率で調整し、空気量は2.0±1.0%となるように、空気量調整剤で調整した。なお、練混ぜ時において、高性能減水剤中に含まれる固形分量30%は、同量の水を計量水に加え補正した。

セメントペーストの練混ぜは、容量12リットルのホバートミキサを使用し、表-4に示した混和剤添加量で練り混ぜた。練混ぜ方法は、低速でW/C=15%は240秒間、W/C=20,25%は90秒間練り混ぜ、練り鉢やパドルに付着したセメントペーストをかき落した。かき落し後は、いずれの水セメント比も中速で60秒間練り混ぜた。練混ぜ直後のフレッシュ性状を表-3に示す。

## 2.3 養生条件

蒸気養生の条件を表-5に示す。前置き時間は、膨張や硬化不良を生じない時間を事前に選定した。最高温度は50℃から90℃まで10℃毎の5水準とし、最高温度の保持時間は8, 12, 30, 168h(7日)とした。蒸気養生時の昇温勾配は15℃/h、温度下降は自然冷却とし、急冷とならないようシートを覆い、20℃まで降下させた。

## 2.4 試験項目

化学分析および細孔径分布測定の前試料は、圧縮強度試験後の供試体を用いた。

### (1) 圧縮強度

φ50×100mmの供試体を用いて、JASS5 M-701:2015により、測定を行った。試験材齢は脱型直後とし、脱型後に実施した。なお、圧縮強度試験後の供試体は、ジョークラッシャーで5mm以下まで粉砕した。その後、アセトンに24時間以上浸漬後、アセトンを廃棄し、24時間真空乾燥し、水和停止を行った。

### (2) 結合水量

150μm以下に粉砕した水和停止後の試料を用いて、1000℃における強熱減量を測定し、これを結合水量とした。なお、結合水量は、(3)クリンカー反応率の補正に用いた。

### (3) クリンカー鉱物の反応率

クリンカー鉱物の反応率は、エーライトおよびビーライトを対象とし、粉末X線回折で内部標準法にて測定した。測定には、150μmまで粉砕した水和停止後の試料を用いた。粉末X線回折は、X線源Cu-Kα、管電圧40kV、管電流40mA、走査範囲2θ=5~65°、ステップ幅0.02°、スキャンスピード0.1°/sの条件で行った。エーライトおよびビーライトの回折角は、それぞれ2θ=51.7°、31.0°のピークを用いた。なお、ビーライトの回折角はモノサルフェートの回折角と重なるため、ピークの定量

表-4 混和剤添加量およびフレッシュ性状

W/C (%)	SP (C×%)	DF (C×%)	フロー値 (mm)	空気量 (%)
15	1.05	0.02	258	2.0
20	1.00	0.02	263	1.6
25	0.90	0.02	268	1.7

表-5 蒸気養生の条件

前置き時間(h)	最高温度(℃)	最高温度保持時間(h)			
		8	12	30	168
W/C=15% : 12h W/C=20% : 8h W/C=25% : 4h	50	○	○	○	○
	60	○	○	○	○
	70	○	○	○	○
	80	○	○	○	○
	90	○	○	○	○

評価ができない。そこで、松下らの文献<sup>5)</sup>と同様に、測定前に試料を200℃で6時間熱し、モノサルフェートを脱水分解させ、その影響を除去した後に測定を行った。また、試料には、標準物質としてα-アルミナを内割10wt%加え、アセトンを用いて混合した。回折角は2θ=52.5°のピークを用いた。

### (4) SF反応率

150μm以下に粉砕した水和停止後の試料を用いて、不溶残分を測定した。SF反応率は、セメントのSF置換率から不溶残分を引いたものを、セメントのSF置換率で除して算定した。不溶残分は、150μm以下に粉砕した水和停止後の試料を用いて、JIS R 5202:2010「セメントの化学分析」により測定した。

### (5) 水酸化カルシウム(CH)量

150μm以下に粉砕した水和停止後の試料を用いて、熱分析装置(TG-DTA)により、室温から750℃までの熱量、質量の変化を測定し、450℃付近の吸熱に伴う質量減少を求め、これをCH量とした。

### (6) 細孔径分布

細孔径分布の測定には、D-dry処理した2.5~5mmの粒径の試料を、水銀圧入式ポロシメーターにより、細孔半径:3nm~160μmの範囲の細孔径分布および総細孔容積を測定した。

## 3. 試験結果

### 3.1 圧縮強度

最高温度保持時間と圧縮強度の関係を図-1に示す。なお、図には標準養生の材齢1日および7日の圧縮強度も示した。いずれの水セメント比においても、蒸気養生時の最高温度が高いほど、保持時間が長いほど、セメントペーストの圧縮強度は高くなった。最高温度70℃以上に

なると、材齢初期から標準養生の材齢7日以上の強度となった。一方で、最高温度が低いほど、保持時間の増加に伴う強度の増進は、大きくなった。

### 3.2 SF 反応量

最高温度保持時間と SF 反応量の関係を図-2 に示す。なお、SF 反応量は、単位硬化体中に含まれる SF 量と SF 反応率の積で示した。最高温度が 70°C 以上になると、保持時間 8h で、標準養生材齢 7 日以上となった。また、材齢初期における SF 反応量は、最高温度 70°C までは、最高温度が高いほど多くなった。このことから、シリカフェームセメントを用いた石中らの研究<sup>6)</sup>にも示されている通り、SF の初期水和が温度依存性を有していることが確認できる。

最高温度 70°C 以上になると、反応量はいずれも 7% 程度となった。また、最高温度 70°C 未満では、保持時間の増加に伴う SF 反応量の増加は、最高温度が低いほど大きくなり、最高温度 50°C は保持時間 168h で、最高温度 60°C は保持時間 12~30h で、最高温度 70°C 以上と同等の反応量となった。保持時間 168h になると、最高温度の違いによらず、反応量はいずれも 7% 程度となった。また、小泉らの研究<sup>6)</sup>において、水セメント比が小さくなるほど、SF 反応率が低下することが報告されている。本試験

における SF 反応率も、水セメント比が小さくなるほど、わずかに低下したが、セメント量も増えるため、単位セメントペーストあたりの SF 反応量は、水セメント比にかかわらず、ほぼ同等であった。

### 3.3 クリンカー反応量

最高温度保持時間とエーライトおよびビーライトの反応量の関係を、図-3,4 に示す。なお、クリンカーの反応量は、単位硬化体中に含まれる鉱物量とクリンカー反応率の積で示す。エーライトの反応量は、いずれも材齢初期から、標準養生材齢 7 日の反応量より多くなった。高温や保持時間、水セメント比がエーライトの反応量に及ぼす影響は少なく、反応量は 15~20% で推移した。

ビーライトの反応量は、最高温度 50,60°C における材齢初期を除き、いずれも標準養生材齢 7 日以上となった。W/C=20% では、最高温度が高いほど、反応量が多くなった。丸山らの研究<sup>7)</sup>において、ビーライトの水和反応は、温度が高いほど進行が早いことが確認されており、W/C=20% においても、最高温度が高くなることにより反応量が増加したことが考えられる。一方で、W/C=15,25% においては、ビーライトの反応量に及ぼす最高温度の影響を明確に見ることはできず、W/C=20% と異なる傾向を示した。今後、原因について詳細に調査する必要がある。

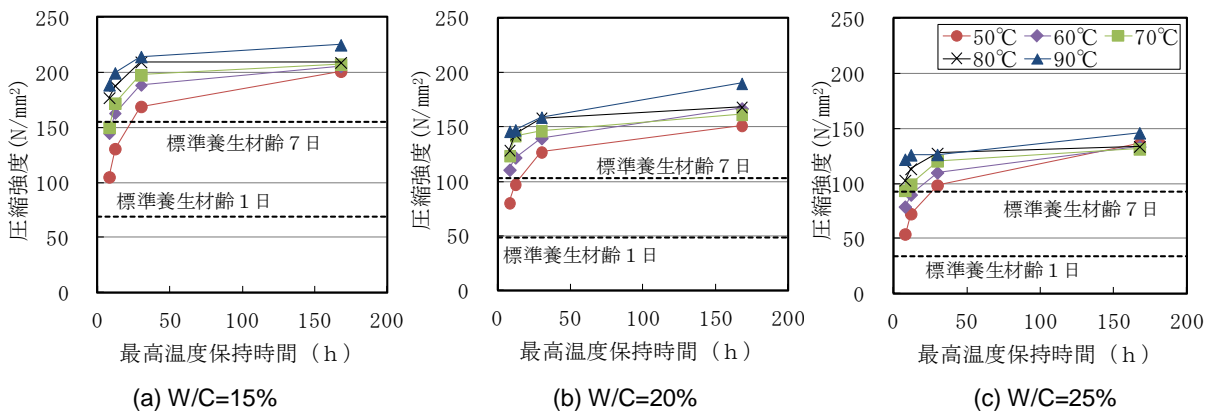


図-1 最高温度保持時間と圧縮強度の関係

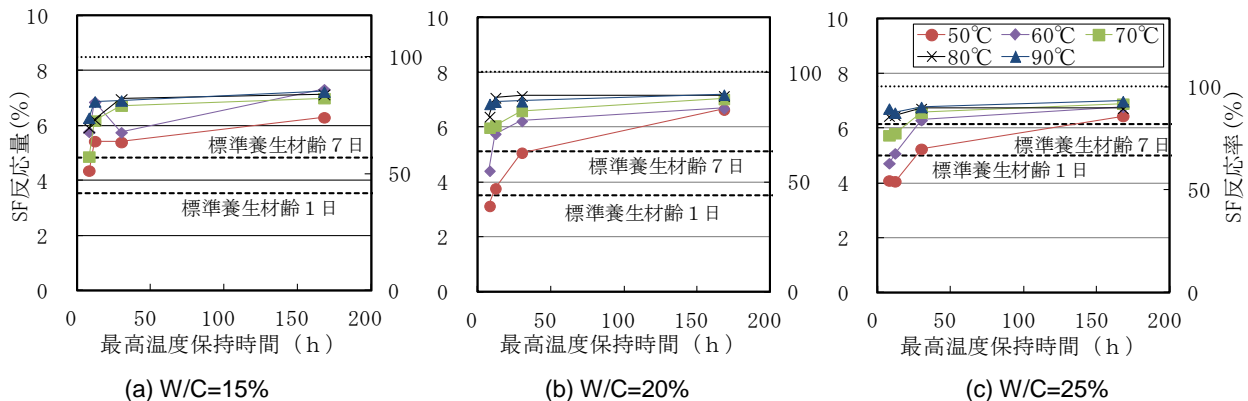


図-2 最高温度保持時間と SF 反応率の関係

また、W/C=20,25%においては、保持時間 168h では、保持時間 8h と比較して、反応量が 5~9%程度増加した。丸山らの研究<sup>7)</sup>において、水セメント比が低い方が反応は緩やかであると報告しており、本試験においても、W/C=15%では、保持時間の増加に伴う反応量の増加は小さい傾向であった。

### 3.4 SF およびクリンカー鉱物の反応量と圧縮強度の関係

図-5~7に、SFおよびクリンカー鉱物の反応量と圧縮

強度の関係を示す。SFおよびビーライトは、反応量の増加に伴い、圧縮強度が増加する傾向にあった。しかし、エーライト反応量と圧縮強度には、相関が見られなかった。以上より、最高温度が高くなり、保持時間を増加させることで、SFおよびビーライトの反応が促進され、圧縮強度が増進しているものと考えられる。

### 3.5 CH 量

最高温度保持時間とセメントペースト中に残存するCH量(以下、残存CH量)の推移を図-8に示す。いずれの

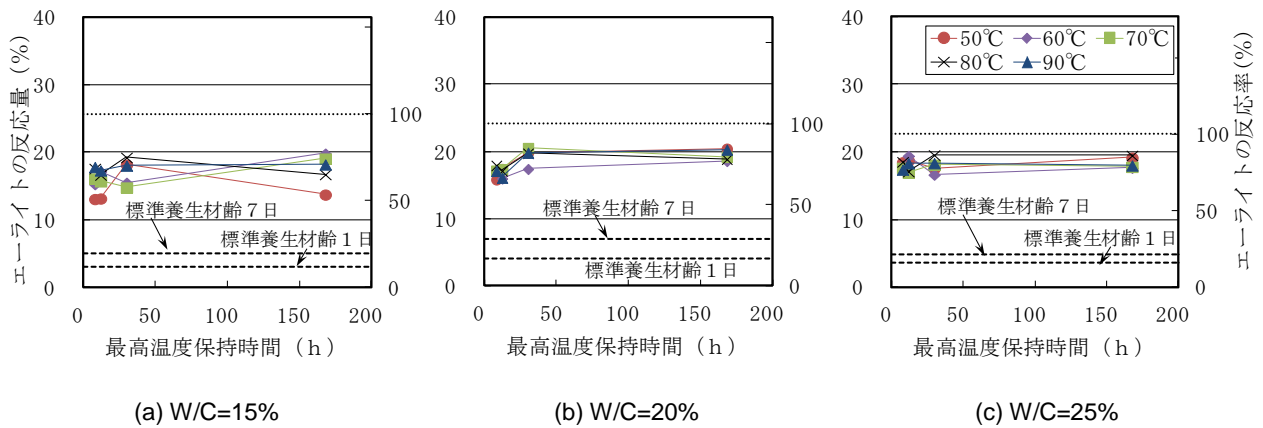


図-3 最高温度保持時間とエーライト反応量の関係

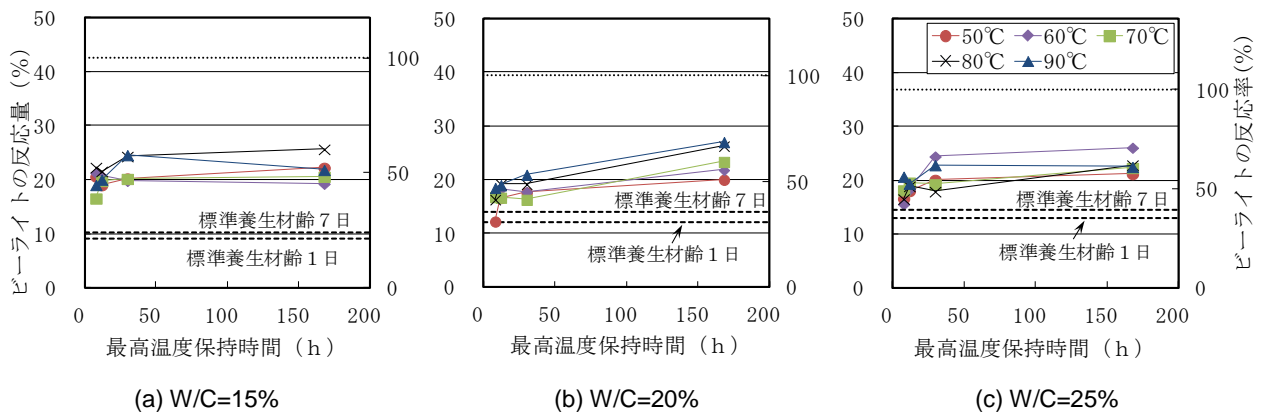


図-4 最高温度保持時間とビーライト反応量の関係

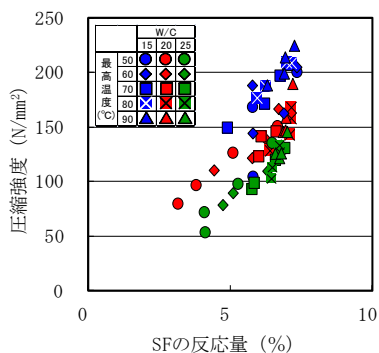


図-5 SF 反応量と圧縮強度の関係

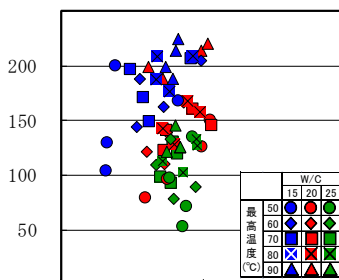


図-6 エーライトの反応量と圧縮強度の関係

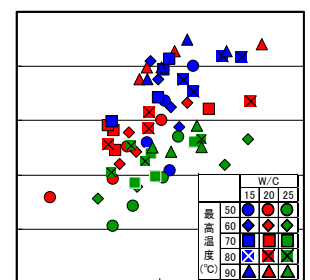


図-7 ビーライトの反応量と圧縮強度の関係

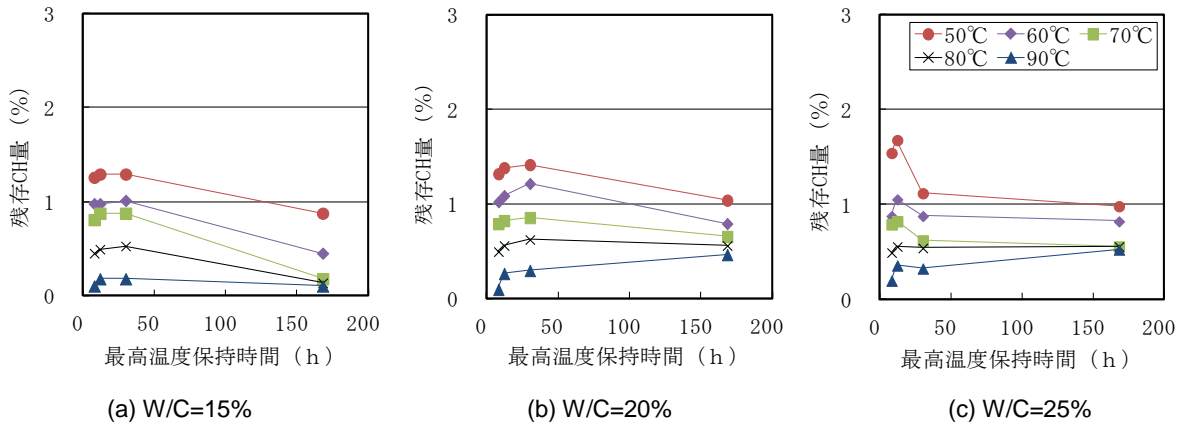


図-8 最高温度保持時間と残存 CH 量の関係

水セメント比においても、蒸気養生時の最高温度が高いほど、残存 CH 量は少なくなった。最高温度が高いほど SF 反応量が多いことから、ポズラン反応により多くの CH が消費されたと推察される。また保持時間 30h までは、いずれも残存 CH 量は、ほぼ同量で推移したが、保持時間 30h 以降の CH 量は、最高温度が低いほど減少率が大きく、最高温度が高くなるとほぼ同量で推移した。W/C=20,25%の最高温度 90°Cにおける残存 CH 量は、保持時間 168h で増加に転じた。これは、最高温度が高いと、SF 反応量は停滞していること、および 3.4 の試験結果より、ビーライトの反応量は、保持時間の増加に伴い増加していることから、クリンカー鉱物から生成される CH 量が、ポズラン反応による CH 量の消費を上回ったと考えられる。

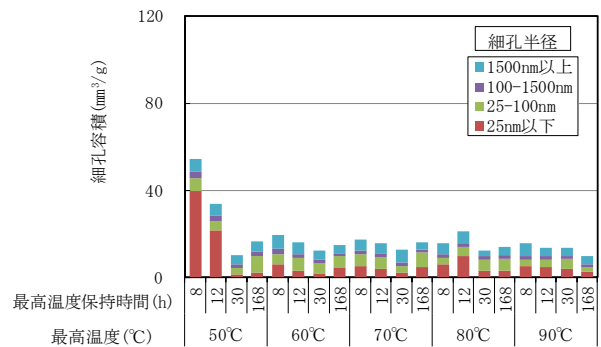
### 3.6 細孔径分布

セメントペースト硬化体の細孔径分布を図-9 に示す。細孔容積は、最高温度が高く、保持時間が長いほど減少し、特に細孔半径 25nm 以下の減少が大きかった。一般的に、SF の置換により細孔半径 10~25nm の空隙量は減少するとされており<sup>8)</sup>、本試験においても、最高温度が高く、保持時間が長くなることで、SF の反応が促進され、25nm 以下の空隙が充填されたものと考えられる。さらに、細孔容積と圧縮強度の関係を図-10 に示す。最高温度によらず、細孔容積と圧縮強度は高い相関を示した。以上の結果から、最高温度が高くなり、保持時間を増加させることで、SF およびビーライトの反応が促進され、組織が緻密化し、強度が増進しているものと考えられる。

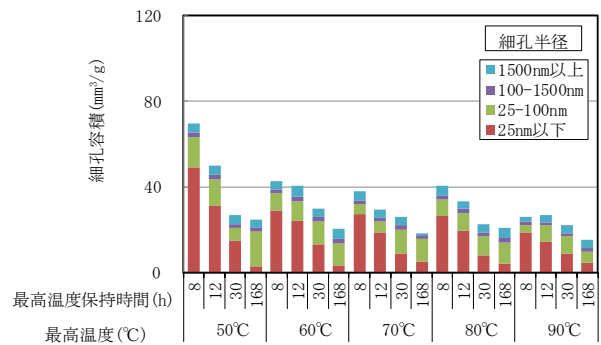
## 4. まとめ

シリカフェーム混合セメントを用い、最高温度および保持時間を変化させて蒸気養生した場合の水和反応や細孔構造と強度発現性との関係について調査した結果、以下の知見が得られた。

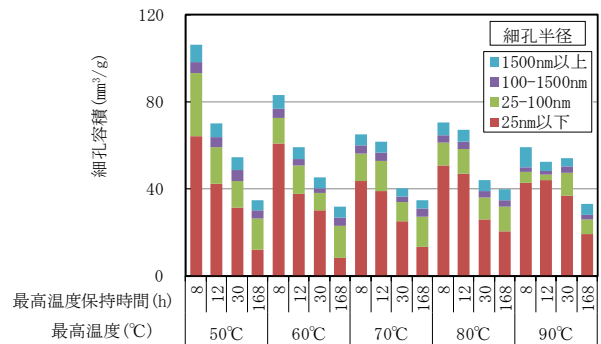
- (1) シリカフェーム反応量は、最高温度が 70°C 以上にな



(a) W/C=15%



(b) W/C=20%



(c) W/C=25%

図-9 細孔径分布

ると、保持時間 8h で標準養生材齢 7 日以上の反応量となった。最高温度が高く、保持時間が長いほど反応量は増加し、保持時間の増加に伴う反応量の増加は、最高温度が低いものほど大きくなった。また、SF 反応量と圧縮強度は、良好な相関を示した。

- (2) エーライトの反応量は、蒸気養生時の最高温度や保持時間によらず、15~20%程度であった。ビーライトの反応量は、最高温度が高く、保持時間が長いほど増加する傾向にあり、圧縮強度と良好な相関を示した。
- (3) セメントペースト中に残量する CH 量は、蒸気養生時の最高温度が高いものほど、少なくなった。
- (4) 細孔容積は、最高温度が高く、保持時間が長いほど減少した。また、細孔容積と圧縮強度は、蒸気養生時の最高温度や保持時間、水セメント比によらず、高い相関を示した。

#### 参考文献

- 1) 小泉信一, 榎田佳寛: 低水結合材比シリカフェーム混入セメントペーストの水和反応および強度発現性に及ぼす高温養生の影響, 日本建築学会構造系論文集, Vol.78, No.685, pp.427-433, 2013.3
- 2) 番地成明, 三谷裕二, 谷村 充, 丸山一平: 高温履歴を受けた低水結合材比シリカフェーム混和セメントの強度・水和反応特性(その 1 実験計画, 強度特性, 空隙構造), 日本建築学会大会学術講演梗概集, Vol.66, pp.913-914, 2009
- 3) 石中正人, 中山英明, 鳴瀬浩康: シリカフェーム混合セメントにおける加熱養生時の強度発現性に及ぼす最高温度の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.91-96, 2008

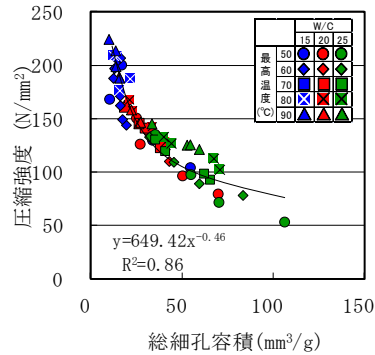


図-10 総細孔容積と圧縮強度の関係

- 4) 佐藤正己, 梅村靖弘, 小泉公志郎: 熱養生履歴が超高強度セメント硬化体の水とおよびケイ酸構造へ与える影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.515-522, 2012
- 5) 松下哲郎, 平尾 宙, 丸山一平, 野口貴文: リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析, 日本建築学会構造系論文集, Vol.73, No.650, pp. 1-8, 2008
- 6) 小泉信一, 菅俣 匠, 榎田佳寛: 200N/mm²級超高強度コンクリートの強度発現性に及ぼすシリカフェームの反応の温度依存性, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.659, pp.15-22, 2011.1
- 7) 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-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その 1-, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp. 681-688, 2010.4
- 8) (一社)セメント協会: わかりやすいセメント科学, 1993