

論文 セメント-シリカフューム系結合材の水和反応と強度発現性の関係に関する一考察

菅俣 匠^{*1}・杉山知巳^{*2}・梅沢健一^{*3}・岡沢 智^{*4}

要旨:水結合材比 13% ~ 18%の領域におけるセメント-シリカフューム系結合材の各養生条件での水和反応と強度発現性の関係を明らかにする目的で種々検討を行った。理論上,完全水和に必要な水結合材比以下の領域では,材齢 91 日においても,実構造物の強度発現性に近い簡易断熱養生の方が標準養生に比べて強度発現性は高く,この傾向は水結合材比が小さいほど顕著であった。該結合材の水和反応を分析すると,簡易断熱養生において高い強度発現性を発揮する現象が,生成した水酸化カルシウムの完全消費や,標準養生に比べて細孔容積が著しく小さいこと等に起因していると推察された。

キーワード:超高強度コンクリート,高性能減水剤,シリカフューム,強度発現性,水和反応

1. はじめに

最近我が国では,設計基準強度で $100\text{N}/\text{mm}^2$ 以上を有する超高強度コンクリートの適用事例が増加している¹⁾。このような超高強度コンクリートの利用は,柱の断面積の縮小による居住面積の拡大や高耐久コンクリートへの適応等の利点が図れることから,今後さらに使用頻度が高まる可能性が高い。このようなコンクリートは,鉄筋が密に配された部位へ打ち込まれることが多く,高い変形性と低い粘性が練上りから打ち込み終了時まで必要とされる。

このような背景のもと筆者らは,水結合材比が 20% 以下の領域でも練上り時から打ち込み終了時までコンクリートに高い変形性の付与と粘性の低減が可能な,ポリカルボン酸系高性能減水剤を開発した²⁾。また最近では,このような高性能減水剤を利用した水結合材比 20% 以下の領域における強度発現性についても研究が進み,従来の設計基準強度 $60\text{N}/\text{mm}^2$ 程度までの領域では,構造体コンクリートは硬化初期に高温履歴を受けるため,材齢 28 日以降の強度発現性が

標準養生より下回ることが知られているが,シリカフュームを併用した水結合材比 20% 程度以下の領域では,構造体コンクリートと逆の傾向になることも次第に明らかになっている³⁾。一方,このような理論上,セメントの完全水和に必要な水結合材比を下回る領域として,水結合材比 16% 程度までのペースト硬化体における強熱減量,水酸化カルシウム生成量,反応シリカフューム量および細孔径分布の測定結果から,セメント-シリカフューム系結合材の水和反応に関する研究結果も報告されている⁴⁾⁻⁷⁾。しかしながら,今後研究が進むと思われる水結合材比 15% 以下の領域において,強度発現性と結合材の水和反応を直接結びつけて検討した例はほとんどない。

そこで本研究では,水結合材比 13% ~ 18% の領域において,水酸化カルシウム生成量,強熱減量およびポロシチー等の測定を行い,標準養生と簡易断熱養生による強度発現性の違いを水和組織の変化から明らかにすることを目的に,検討を行った。

*1 (株)エヌエムビー 中央研究所 主任研究員 博士(工学) (正会員)

*2 (株)エヌエムビー 中央研究所 副主任研究員 (正会員)

*3 (株)ポゾリス物産 混和剤営業技術部 部長 (正会員)

*4 (株)エヌエムビー 中央研究所 所長 (正会員)

2. セメント-シリカフェーム系硬化体の水和反応に関する既往の研究

セメント-シリカフェーム系結合材の水和反応に関する既往の研究では、結合水量の程度を知る強熱減量、セメントの反応率としての水酸化カルシウム生成量、また、塩酸および炭酸ナトリウム溶液中での処理から未反応のシリカフェーム量を測定している場合が多く見られる⁴⁾⁻⁷⁾。これらの有用な研究報告を総括すると、水結合材比 16% ~ 25%のセメント-シリカフェーム系硬化体は、水和反応に必要な水量が少なくエーライトの水和が進行しにくいいため、強熱減量と水酸化カルシウム生成量は水結合材比が小さいほど小さい。強熱減量は材齢が進行しても増加しにくい、水酸化カルシウム量はシリカフェームのポゾラン反応によって徐々に減少する。セメント-シリカフェーム系結合材は、もともと粒子の充填性が高く、空隙が少ないことと、シリカフェームのポゾラン反応により組織は緻密になる。この際、セメント粒子はかなり未反応粒子として残っており、セメントは水酸化カルシウムの供給源の役割をしている。

本研究では、同様の手法を用いて水和反応の程度を把握し、養生条件による強度発現性の違いと関連付けて検討を行った。

3. 試験概要

3.1 水結合材比 13% ~ 18%で標準養生および簡易断熱養生した場合の強度発現性の比較

コンクリートの配合は、単位水量 160kg/m^3 、単位粗骨材量 847kg/m^3 、設定空気量 2.0%を一定として、水結合材比(以下、W/B と称す)を 18、14、13%(以下、SFC18、SFC14、SFC13 と称す)とした。セメントはシリカフェームセメント(密度 3.08g/cm^3 、ブレン $5600\text{cm}^2/\text{g}$)を使用し、細・粗骨材は大月産安山岩砕砂(表乾密度 2.62g/cm^3 、吸水率 2.06%、実積率 54.1%、F.M.2.76)および大月産安山岩砕石(表乾密度 2.63g/cm^3 、吸水率 1.90%、実積率 60.1%、F.M.6.68、M.S.20mm)を

使用した。

コンクリートの練混ぜは、水平二軸形強制練りミキサを用いて、細骨材と結合材(10秒)、水と高性能減水剤(SFC18は90秒、SFC14は150秒、SFC13は240秒)、粗骨材(90秒)の順で練り混ぜた。いずれの配合も目標スランプフローが $65 \pm 5\text{cm}$ となるよう、既往のポリカルボン酸系高性能減水剤²⁾の使用量を調整し、練上り直後にスランプ試験および空気量試験を行い、圧縮強度用供試体を採取した。養生方法は、標準養生および簡易断熱養生とした。簡易断熱養生は、 $40 \times 40 \times 40\text{cm}$ の断熱材の中で7日間封かん養生した後、20℃、R.H.60%で封かん養生とした。簡易断熱養生時の温度履歴は、ほぼ材齢1日でSFC13が74℃、SFC14が72℃、SFC18が67℃の最高温度を得た後に漸減し、材齢7日で25~30℃に収束した。

また、強度発現性の比較用として、SFC13~SFC18のコンクリート配合から骨材を取り除いたペーストを取り上げた。ペーストはASTM C 305に準拠するミキサで練り混ぜ、JASS 15Tに規定される $50\text{mm} \times 51\text{mm}$ の塩ビ製のフローコーンによる無振動のフロー値およびJIS A 1116-1998「フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法(質量方法)」に準拠して空気量を測定した後、 $5 \times 10\text{cm}$ の供試体を採取した。養生は、所定の材齢まで標準養生とした。

3.2 セメント-シリカフェーム系結合材の水和反応の検討

3.1のコンクリートのうち、SFC14の場合と、比較用としてSFC13~SFC18のセメントペーストを用いて、強熱減量、水酸化カルシウム生成量および細孔径分布を測定した。各測定方法は以下の通りである。

(1) 強熱減量

粗粉碎した供試体をアセトンに浸したまま振動ミルで微粉碎し、 105°C で3時間乾燥後デシケータ内に保存した試料を用いた。日本コンクリート工学協会「コンクリートの試験・分析マニ

「ユアル」に準拠した方法で測定し、結合材自身の強熱減量を差し引いて、結合材(セメント+シリカフェーム)に対する量で表した。

(2) 水酸化カルシウム生成量

(1)と同じ試料を用いて、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)により450 付近の吸熱ピークに伴う重量減少を測定した。この測定結果に、(1)で得られた強熱減量分を補正して、結合材(セメント+シリカフェーム)に対する量で表した。

(3) 細孔径分布

コンクリートは 10x20cm の供試体の中心部5cmをカッターで切り出し、粗粉碎後、粗骨材を除いたモルタル部分 2.5~5mm に調整したものを、ペーストは 5x10cm の供試体を粗粉碎し、2.5~5mm に調整したものをそれぞれ試料とした。試料を真空凍結乾燥装置で14日間D乾燥し、Quantachrome社製水銀圧入式ポロシメータ PoreMaster 60を用いて、加圧条件下で測定を行った。

4. 試験結果

4.1 標準養生と簡易断熱養生したコンクリートの強度発現性

簡易断熱養生、標準養生を施したコンクリートおよび標準養生を施したペーストの材齢91日までの圧縮強度試験結果を図-1に示す。同一配合のコンクリートの強度発現性を養生条件で比較すると、簡易断熱養生の方がいずれのW/Bにおいても標準養生に比べて高い結果であった。簡易断熱養生では、SFC14が最も高く199N/mm²が得られ、SFC18で最も低く174N/mm²であった。標準養生では、SFC13、SFC14、SFC18の順に157N/mm²、165N/mm²、166N/mm²であり、W/Bが最も小さいSFC13の圧縮強度が最も低い傾向にあった。材齢91日までの標準養生に対する簡易断熱養生の圧縮強度比は、表-

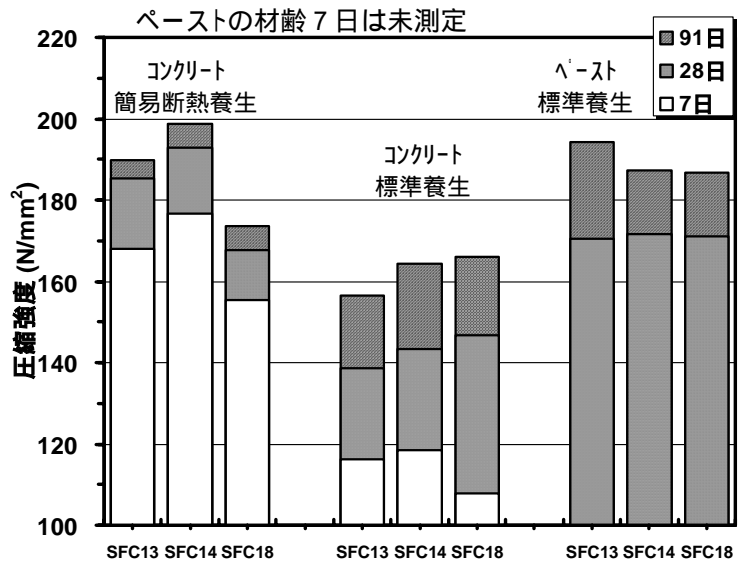


図 - 1 圧縮強度試験結果

表 - 1 標準養生したコンクリートに対する圧縮強度比

記号	養生条件	種類	7日	28日	91日
SFC13	簡易断熱	コンクリート	1.45	1.34	1.21
SFC14			1.49	1.35	1.21
SFC18			1.44	1.14	1.05
SFC13	標準	ペースト	-	1.23	1.24
SFC14			-	1.20	1.14
SFC18			-	1.17	1.13

1に示すように、材齢7日ではいずれの配合も144%~149%であったのが、SFC18では105%、SFC13およびSFC14は121%で、材齢の経過で徐々に小さくなる傾向にあった。しかし依然として材齢91日においても標準養生の強度発現性は実構造物の強度発現性に近い簡易断熱養生の場合に追いつかない。従って、現行取られている強度管理の手法をそのまま用いると、強度補正值(mS_n)が大きな負の値になるため、適用できない場合も生じると考えられた。

一方、同じ標準養生においてコンクリートとペーストの強度発現性を比較すると、いずれの材齢においてもペーストの圧縮強度の方が15~25%程度高い傾向にあり、W/Bと強度発現性の関係についても、コンクリートの場合とは逆に、ペーストではSFC13が194N/mm²で最も高く、傾向が一様でなかった。コンクリートとペースト間の圧縮強度の差は、遷移体の影響が一因とも考えられるが、一般に遷移体は50nm~2μmでの存在が知られており⁸⁾、後述するよう

に、SFC14 の当該細孔径の量は減少であることから、遷移体の影響は小さいと考えられる。今後、材齢 1 年まで試験を継続し、現象を確認する予定である。

4.2 セメント-シリカフェーム系結合材の水和反応

簡易断熱養生，標準養生を施したコンクリートおよび標準養生を施したペーストの材齢 91 日までの強熱減量および水酸化カルシウム生成量の測定結果を表 - 2 に、細孔径分布および総細孔容積の測定結果を図 - 2，3 にそれぞれ示す。

(1) 強熱減量

SFC14 のコンクリートの強熱減量は、簡易断熱養生の場合、材齢 7 日，91 日で大きな変化はなく 8.9，8.8%であった。標準養生の場合は、材齢 28 日が簡易断熱養生よりやや小さく 7.8%であったが、91 日では 9.0%で同程度であった。標準養生を施したペーストで W/B 毎に強熱減量を比較すると、SFC13，SFC14，SFC18 の順に、4.4～4.5%，5.1～5.3%，6.7%であり、僅かずつではあるが、W/B の増加に伴って強熱減量は大きくなる傾向にあった。また、いずれの W/B も、材齢 28 日と 91 日で大きな差は認められなかった。これらの現象は、既に述べた既往の研究結果と傾向が一致している。また絶対値を既往の報告値と比較すると、水結合材比 25%，20%，16%の強熱減量は、材齢 28 日でそれぞれ 10%，9%，8%程度とのことであり⁵⁾、概ね信頼可能な値であると判断された。

(2) 水酸化カルシウム生成量

SFC14 のコンクリートの水酸化カルシウム生成量は、簡易断熱養生の場合、材齢 7 日の時点で 0%であり、この段階で既に生成した水酸化カルシウムがすべて消費されていた。一方、標準養生の場合は、材齢 28 日の 4.4%から材齢 91 日にかけて 3.8%に減少しているものの、簡易断熱養生の場合に比べて水酸化カルシウム量は多

表 - 2 強熱減量および水酸化カルシウム量の測定結果

記号	養生条件	種類	測定サンプル	強熱減量 (%)			水酸化カルシウム量 (%)		
				7日	28日	91日	7日	28日	91日
SFC14	簡易断熱	コンクリート	No.1	(8.9)	-	(8.8)	-	-	-
			No.2	(8.9)	-	(8.9)	-	-	-
			平均	8.9	-	8.8	0.0	-	0.0
SFC14	標準	コンクリート	No.1	-	(7.8)	(9.1)	-	-	-
			No.2	-	(7.9)	(9.0)	-	-	-
			平均	-	7.8	9.0	-	4.4	3.8
SFC13			No.1	-	(4.4)	(4.3)	-	-	-
			No.2	-	(4.5)	(4.5)	-	-	-
			平均	-	4.5	4.4	-	3.0	2.2
SFC14	標準	ペースト	No.1	-	(5.3)	(5.1)	-	-	-
			No.2	-	(5.3)	(5.1)	-	-	-
			平均	-	5.3	5.1	-	3.5	2.6
SFC18			No.1	-	(6.7)	(6.7)	-	-	-
			No.2	-	(6.7)	(6.7)	-	-	-
			平均	-	6.7	6.7	-	5.2	3.6

く残存しており、養生条件による水酸化カルシウム量の比較から、強度発現性と水酸化カルシウム消費量の関係が顕著に認められた。

標準養生を施したペーストでは、SFC13 は材齢 28 日の 3.0%から材齢 91 日は 2.2%に、同様に SFC14 は 3.5%から 2.6%に、SFC18 は 5.2%から 3.6%にいずれも減少しており、既往の研究結果と同様に、水結合材比が小さいほど生成量が減少し、かつ、材齢の経過で減少傾向にあった。

また、同じ SFC14 で標準養生を施したコンクリートとペーストの強熱減量および水酸化カルシウム量を比較すると、いずれもコンクリートの方が結合材当たりの生成量は大きい傾向にあった。詳細は不明だが、練混ぜ時の骨材の影響を考えると、骨材によるせん断力の作用でコンクリートの方がより結合材粒子の水和面が現れ、水和反応の量が大きくなったことが一因と推測された。

(3) 細孔径分布

図 - 2 より、標準養生を施した SFC14 のコンクリートの細孔径分布は、材齢 28 日では細孔半径 6nm 程度でピークを得るが、材齢 91 日ではさらに細かい領域にピークがシフトし、かつ、ピークとなる細孔半径の細孔容積も減少する傾向にあった。同一配合で簡易断熱養生を施した材齢 7 日の細孔径分布は、標準養生に比べて極めて細かい側にシフトし、また、ピークとなる細孔半径の細孔容積もおおよそ半減していることが認められた。一方、SFC13～SFC18 の標準

養生を施したペーストの材齢 91 日の細孔径分布は、同じ標準養生のコンクリートとほぼ同等であったが、W/B 間の比較では、わずかずつではあるが、W/B が小さいほどピークの細孔半径は小さい側にシフトし、かつ、絶対量も少なくなる傾向にあった。

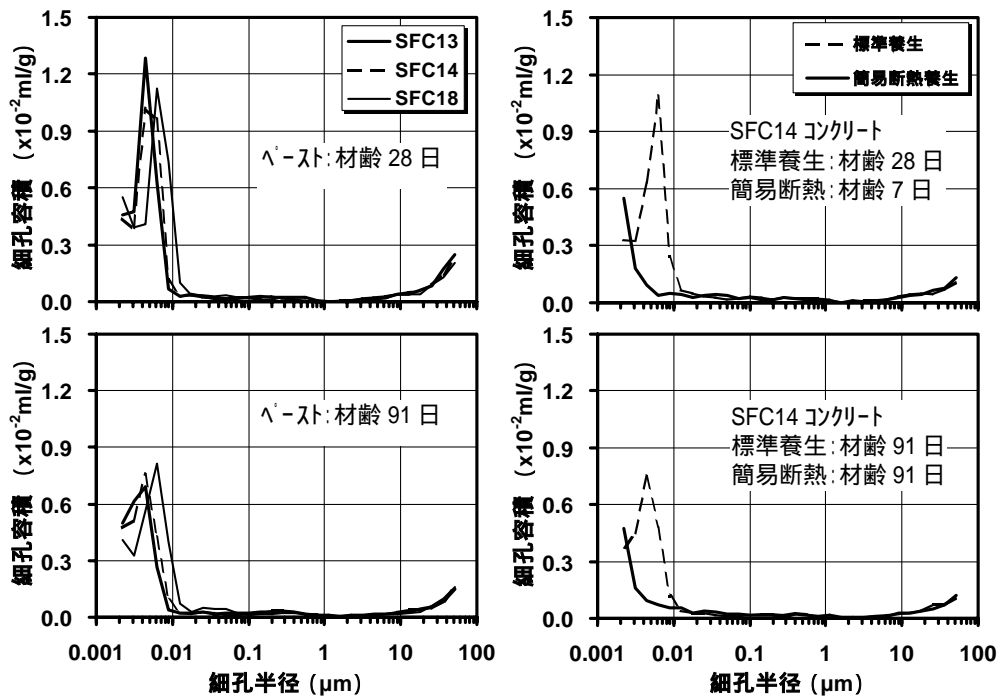


図 - 2 細孔径分布

総細孔容積の測定結果を図 - 3 に示す。SFC14 の簡易断熱養生を施したコンクリートの総細孔量は、材齢 7 日の時点で既に著しく少ないため、材齢 91 日での減少量は小さい。同一配合で標準養生を施した場合は、材齢に伴って総細孔容積は減少傾向にあるが、材齢 91 日においても、簡易断熱養生の総細孔量と比べて、依然として大きな値を示している。一方、SFC13～SFC18 の標準養生を施したペーストの場合は、標準養生を施した SFC14 のコンクリートと同様に、材齢に伴って総細孔量は減少傾向にあり、また、材齢 91 日の総細孔量は、W/B が小さいほど、わずかずつではあるが少なくなる傾向にあった。

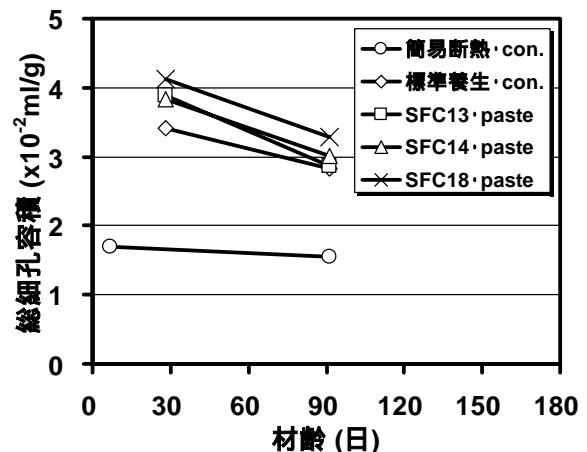


図 - 3 総細孔容積測定結果

総細孔容積と圧縮強度の関係を図 - 4 に示す。おおむね、総細孔容積の減少に伴って圧縮強度は大きくなる傾向にあった。SFC13～SFC18 のペーストでは、ほぼ同じ関係が得られているが、同じ標準養生を施した SFC14 のコンクリートの場合は、ペーストに比べて同じ総細孔容積当たりの圧縮強度が小さい傾向にあり、簡易断熱養生の場合と併せて、コンクリートとして 1 つの傾向にあると考えられた。

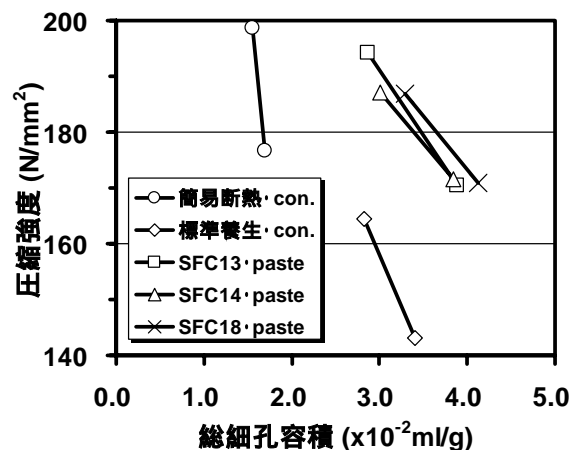


図 - 4 総細孔容積と圧縮強度の関係

以上のように、従来の 60N/mm² クラスの高強

度領域では、材齢 28 日以降で標準養生の強度発現性が構造体強度を上回る傾向が、シリカフュームを混入した本研究のような該水結合材比の領域では逆転する。この理由は、70 程度の高温環境下になると、何らかの理由でシリカの活性度が高まって水和反応が進み、結果的に極めて緻密な構造になるためである。70 程度の高温環境下では C-S-H より結晶性の高い 1.4nm トバモライトが生成されることも知られており⁹⁾、このような水和物の生成による水和組織の緻密化への影響等の可能性も含めて、今後さらに検討していく予定である。

5. まとめ

水結合材比 13% ~ 18% の領域におけるセメント-シリカフューム系結合材の水和反応と強度発現性の関係を明らかにする目的で種々検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) セメント-シリカフューム系結合材の材齢 91 日までの強度発現性は、簡易断熱養生を施した場合の方が標準養生の場合より 10% ~ 20% 高く、従来の強度領域における傾向と逆転することが明らかとなった。
- (2) 水結合材比 15% 以下の領域になると、材齢 91 日においても標準養生の強度発現性が構造体強度に追いつかない場合があり、実用に際しては、現行の強度管理の方法では対応が難しくなる場合も生じると考えられる。
- (3) 水結合材比 13% ~ 18% のペーストの強熱減量および水酸化カルシウム生成量は、僅かずつではあるが、水結合材比が大きいほど多い傾向にあった。また、水酸化カルシウム生成量は材齢に伴い徐々に減少したことから、水和に必要な水量が少ない該水結合材比の領域においても、シリカフュームがポゾラン反応を生じていると推察された。
- (4) 簡易断熱養生を施したコンクリートの場合には、材齢 7 日の時点において生成した

水酸化カルシウムがすべて消費されており、高い強度発現性が得られた現象と大きく関係していることが明らかとなった。

- (5) 水和に必要な水量が不足している該水結合材比の領域にあっても、70 程度の高温環境下では何らかの要因によってシリカの活性度が高まり、水和組織が極めて緻密になる。これが材齢 91 日までの標準養生と簡易断熱養生との強度発現性に大きな差が生じる主因と推測された。

参考文献

- 1) 児玉好正：高性能コンクリートの施工実績調査，月刊生コンクリート，Vol.19，No.4，pp.59-64，1999
- 2) 菅俣 匠ほか：超高強度コンクリート用高性能減水剤のフレッシュ性状改善効果，日本コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.927-932，2002
- 3) 陣内 浩ほか：実用化を迎えた[設計基準強度]150N/mm² 級超高強度コンクリートの性能，セメント・コンクリート，No.678，pp.10-16，2003.8
- 4) 小野啓一ほか：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，pp.41-44，1985
- 5) 坂井悦郎ほか：低水粉体比における水硬性物質の水和，セメント技術年報 40，pp.39-42，1986
- 6) 梅崎和弘ほか：超高強度セメント硬化体の水和組織，セメント技術年報 41，pp.54-57，1987
- 7) 小菅啓一ほか：超高強度コンクリートの微細組織と長期性状，セメント・コンクリート論文集，No.48，pp.696-701，1994
- 8) 内川 浩ほか：組成と構造の観点から見た硬化セメントペースト，モルタルおよびコンクリートの類似点と相違点，セメント・コンクリート，No.507，pp.33-46，1989.5
- 9) 平尾 宙：トバモライト，C&C エンサイクロペディア，セメント協会，pp.30-31，1996.7