

論文 シリカフェームを添加した水結合材比の異なる高強度セメント硬化体のケイ酸カルシウム水和物に関する基礎研究

佐藤 正己^{*1}・梅村 靖弘^{*2}・小泉 公志郎^{*3}

要旨: シリカフェーム(SF)を添加した高強度セメント硬化体において、水結合材比(W/B)および SF の添加量が低熱ポルトランドセメント(LC)および SF の水和反応の進行、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)のケイ酸鎖長分布に与える影響について粉末 X 線回折(XRD)/リートベルト法による水和反応解析、SF の反応率、トリメチルシリル誘導体法(TMS 法)による C-S-H のケイ酸鎖長構造の観点から考察した。超高強度コンクリートで用いられる W/B=15%配合の水和反応は、W/B=22%, 30%配合と比較して水和反応、C-S-H の生成、C-S-H のケイ酸鎖長の延長が長期材齢まで停滞することを確認した。

キーワード: 高強度, シリカフェーム, 水結合材比, XRD/リートベルト法, C-S-H, TMS 法, ケイ酸鎖長

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ェーム(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 の反応率、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。また、超高強度コンクリートに用いられる SF の反応性は、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、W/B=30%と実際に使用されている配合条件よりも比較的高い W/B に設定されている。そのため、従来から評価基準とされている活性度指数は、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²⁾。これまで、著者らは高強度セメント硬化体の W/B を変化させ材齢 91 日までの水和反応についてセメント、SF の水和反応、C-S-H のケイ酸鎖長構造の視点から評価した結果、W/B=20%を下回る場合、水和反応は停滞し C-S-H のケイ

酸鎖長の延長は停滞することを報告した³⁾。そこで、本研究では SF を添加した高強度セメント硬化体において、W/B を 15%, 22%, 30%, SF の添加量を 10%, 20%と変化した場合の LC および SF の水和反応の進行、C-S-H のケイ酸鎖長分布に与える影響を明らかにするため、長期材齢までの選択溶解法による SF の反応率、粉末 X 線回折(XRD)/リートベルト法によりセメントの反応率、C-S-H の生成量、トリメチルシリル誘導体法(TMS 法)による C-S-H のケイ酸鎖長構造の観点から強度発現性、水和反応挙動について検討した。

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 LC および SF の物性値および化学組成、表-3 にモルタル配合を示す。配合は W/B=15%, 22%, 30%, SF の添加量をセメントの内割 10%, 20%とした。また高性能減水剤(SP)は固形分を外割

表-1 使用材料

使用材料	略号	諸元
セメント	B	C 低熱ポルトランドセメント, 密度: 3.22(g/cm ³)
シリカフェーム		SF フェロシリコン系 密度: 2.20(g/cm ³)
練混ぜ水	W	蒸留水
細骨材	S	ISO標準砂 密度: 2.63(g/cm ³)
超高強度用高性能減水剤	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 低熱ポルトランドセメント, シリカフェ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 工博 (正会員)

*2 日本大学 理工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

*3 日本大学 理工学部化学教室専任講師 工博 (正会員)

表-3 モルタル配合

水準	W/(C+SF) (%)	S/C (%)	単体量(kg/m ³)				SP (C×%)	DEF (C×%)
			W	C	SF	S		
SF10-15	15	0.4	240	1437	160	639	4.00	0.20
SF20-15			233	1240	310		4.00	0.25
SF0-22	22	1.0	236	1064	-	1064	1.05	0.07
SF10-22			230	932	104		1.30	0.05
SF20-22			223	808	202		1.80	0.06
SF0-30	30	1.7	239	797	-	1354	0.65	0.03
SF10-30			234	701	78		1.20	0.03
SF20-30			229	610	152		1.70	0.03

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。分析用の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。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。モルタル供試体は、φ50×100mm の軽量型枠に打込み後、型枠上面をラップフィルムとアルミテープで被い、ペースト試料は、250ml ポリ瓶に打込み 1 日後、ダイヤモンドカッターでカットしラップフィルムとアルミテープで被い所定材齢まで 20℃封かん養生を施した。分析に用いたペースト試料は、脱型後ハンマーおよび遊星ボールミルで 0.15mm 以下まで粉碎しアセトンで水和停止を行なったものを用いた。

2.2 試験方法

圧縮強度は JIS A 1108 に準拠し、材齢 7 日、28 日、91 日、182 日、365 日に測定した。水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)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。Ca(OH)₂量は 400~450℃付近の吸熱ピーク、質量減少量から求めた。間隙水量(H)は、105℃に設定した乾燥機内で恒量まで乾燥させた減量から求めた。SF の未反応量は、選択溶解法³⁾により SF を添加したペースト試料の SF の不溶残分量から求めた。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)により著者らの既往の研究³⁾の手法に準じて行った。定量は、エーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、間隙質(C₃A、C₄AF)の各セメント鉱物、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、エトリンサイト(Ettringite)の結晶性水和物、二水セッコウ(CaSO₄・2H₂O)、半水セッコウ(CaSO₄・1/2H₂O)、内部標準物質として α-Al₂O₃ を 10%混合し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(1)の通り内部標準 α-Al₂O₃ 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。セメントペーストの相組成は、各水準の所定材齢において、リートベルト法により求めたセメ

表-4 分子量および無水物の密度^{5),6),7)}

	分子量(g/mol)		無水物密度 (g/cm ³)
	無水物	水和物	
C ₃ S	228.32	-	3.15
C ₂ S	172.24	-	3.26
C ₃ A	270.20	-	3.04
C ₄ AF	430.12	-	3.77
CaSO ₄ ・2H ₂ O	136.14	172.17	2.96
CaSO ₄ ・1/2H ₂ O		145.15	
Ettringite	678.61	1255.11	2.98
Ca(OH) ₂	56.08	74.09	3.35
C-S-H	288.40	360.46	2.98
FA	-	-	2.62

ント鉱物量、セッコウ量、水和物生成量、選択溶解法により得られた SF の未反応量、熱分析による Ca(OH)₂量、H 量を質量百分率とすることにより算出した。本研究では、著者らの既往の研究³⁾と同様に生成した水和物が全て C-S-H(C₃S₂H₄)であると仮定した。また、リートベルト法により求めた Ca(OH)₂量は非晶質を含むため過小評価される⁴⁾ことから、TG-DTA による定量値に置換えて算出した。セメント鉱物、SF の反応率は、反応による減量を未水和水準の質量で除して質量百分率で表したものとした。

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

ここに C-S-H: C-S-H 生成量(%), R: α-Al₂O₃ の混合率(%),
A: α-Al₂O₃ の定量値(%), SF: SF の未反応量(%)

本研究では、水和反応の進行に伴って C-S-H のケイ酸鎖長構造が、変化する傾向を知るために、ケイ酸鎖長分布を測定した。ケイ酸鎖長分布の測定は、著者ら³⁾の TMS 法に準じ、ペースト試料に TMS 処理を行い、得られた TMS 誘導体をガスクロマトグラフィー(GLC)により分析した。ケイ酸鎖長分布は、GLC による単量体~六量体までのピークの面積から求められモル分率で表すことができる。また、ケイ酸鎖はシリケート相(C₃S、C₂S および C-S-H)のシリケート成分の内訳に相当すると考えら

れるが、相組成の質量比とケイ酸鎖長分布のモル分率を単純に比較することはできない。そこで、著者らの既往の研究に準じ³⁾、容積比に換算した。容積比への換算は、材齢 n 日において式(2)を用い TMS 誘導体法により求めたケイ酸鎖のモル分率に鎖長数($m=1\sim 6$)とリートベルト法により求めた C_3S 、 C_2S 、 $C-S-H$ の総シリケート相の容積を乗じることにより行った。その際、容積比へ正確に換算するには各鎖長の $C-S-H$ の分子量と密度を用いて各鎖長の $C-S-H$ が占める容積比を求める必要があるが、 CaO と SiO_2 の結合割合(Ca/Si)、密度共に明らかとなっていないため、その鎖長(ケイ素(Si)数)に比例すると仮定し算出した。そこで、総シリケート相の総容積(V_n)は、表-4 の分子量および無水物の密度を用いて算出した。また、三量体以上のケイ酸鎖は構成比率が小さく重合の進行を適切に評価するのは難しい。そこで、便宜的に求めた二~六量体の構成比率から平均重合度構成比 F_{mn} を求め、さらに式(3)より、練混ぜ前の未水和セメントの平均重合度構成比(DP_0)に対する各水準の平均重合度構成比(DP_n)の変化率(R_n)を求めケイ酸鎖長の延長の指標とした。

$$DP_n = \sum_{m=2}^6 F_{mn} = \sum_{m=2}^6 (m \times M_{mn} \times V_n) \quad (2)$$

ここに材齢 n 日における m 量体構成比率： $F_{mn}(m=1\sim 6)(vol.%)$ 、材齢 n 日における m 量体モル分率： $M_{mn}(m=1\sim 6)(mol.%)$ 、材齢 n 日における総シリケート総容積： $V_n(vol.%)$ 、材齢 n 日の二~六量体の平均重合度構成比： DP_n

$$R_n = \frac{DP_n}{DP_0} \quad (3)$$

ここに材齢 n 日の平均重合度構成比の変化率： R_n 、未水和セメントの二~六量体の平均重合度構成比： DP_0

3. 結果及び考察

3.1 圧縮強度

図-1 に圧縮強度試験結果を示す。圧縮強度への W/B の影響を見てみると、全体的な傾向として材齢 91 日までは圧縮強度が増加傾向にあるが、材令 91 日以降は、圧縮

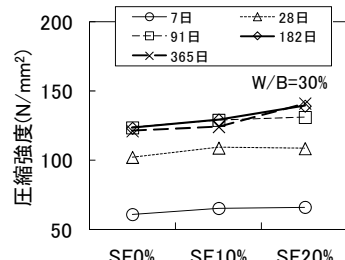
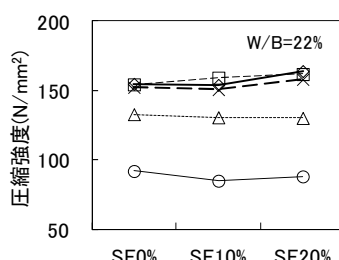
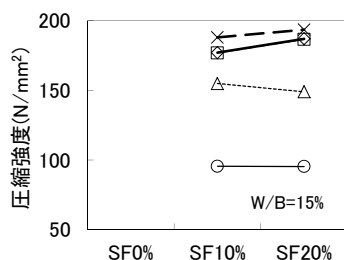


図-1 圧縮強度

強度の増加が停滞した。圧縮強度への SF の添加の影響を見てみると $W/B=15\%$ では、 $SF10$ 、 $SF20$ とともに材齢 7 日、28 日で同程度となり、材齢 91 日以降では、 $SF20$ が $SF10$ を上回った。 $W/B=22\%$ では、 $SF0$ と比較して SF の添加により材齢 7 日での強度は減少したが、材齢 28 日では同等となり材齢 91 日以降では増加した。 $W/B=30\%$ では、材齢 7 日から SF の添加量の増加に伴い増加した。全体的な傾向として、材齢 91 日以降の圧縮強度は、 SF の添加量の増加に伴い増加した。

3.2 水和反応解析

図-2 に各分析結果より定量された未水和セメント鉱物および水和物の定量値、 SF の未反応量、 $Ca(OH)_2$ 量、 H 量から求めた相組成を示す。

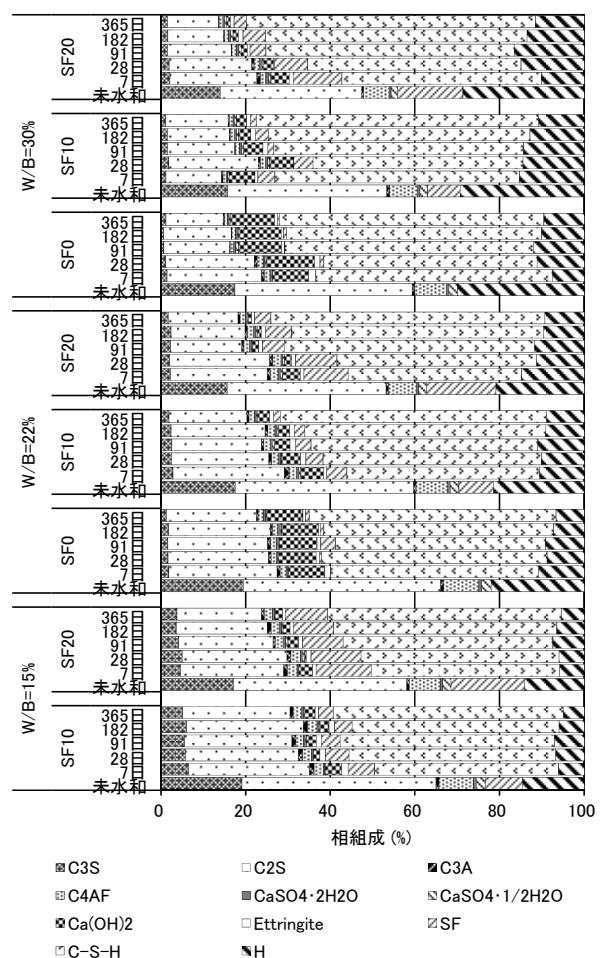


図-2 セメントペーストの相組成

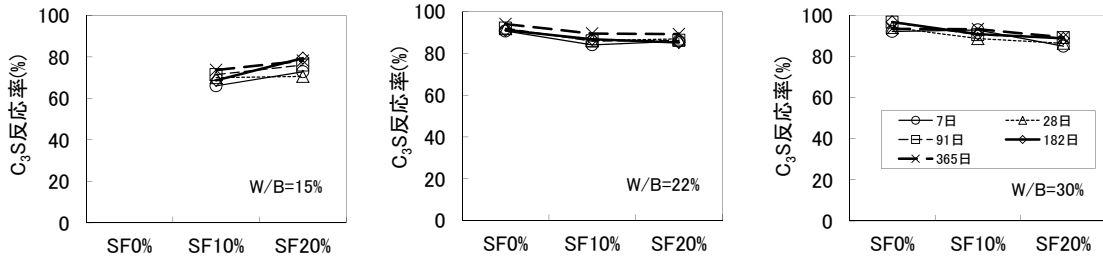


図-3 エーライト(C₃S)反応率

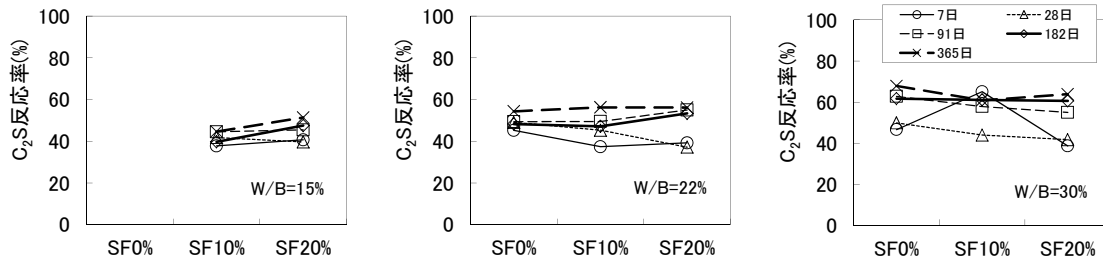


図-4 ビーライト(C₂S)反応率

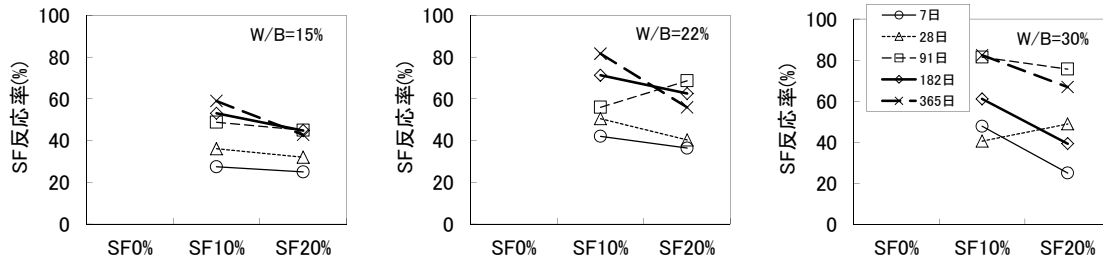


図-5 シリカフェーム反応率

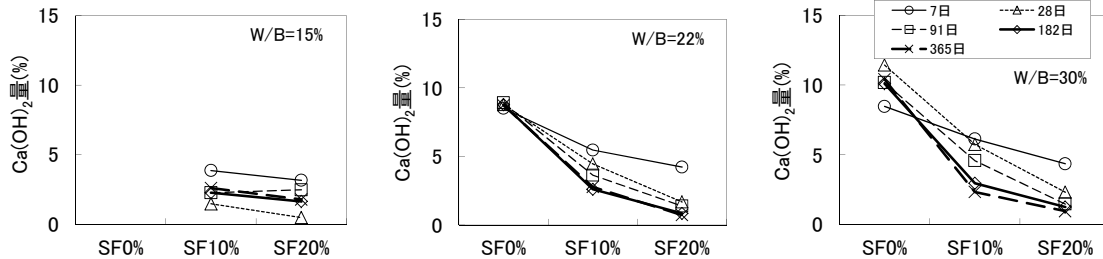


図-6 水酸化カルシウム量

(1) 水和反応に伴うセメント鉱物およびSFの反応

図-3に相組成より求めたC₃Sの反応率, 図-4にC₂Sの反応率, 図-5にSFの反応率を示す。C₃Sの反応率へのW/Bの影響をみると, 材齢7日の反応率がW/B=15%で約70%, W/B=22%, 30%で約85~90%となったが, 材齢7日以降では反応が停滞した。特にW/B=15%では, W/B=22%, 30%と比較して水和反応に必要な水量が不足し低い反応率で反応が停滞したと考えられた。SFの添加量の影響は, W/B=22%, 30%では, 添加量の増加に伴い若干反応率が減少したが, いずれのW/BにおいてもSFの添加の影響が認められなかった。C₂Sの反応率へのW/Bの影響は, 材齢7日までにW/B=15%では約40%となりそれ以後はわずかに反応が進行した。一方W/B=22%では約50%となり材齢7日以後は材齢365

日まで進行した。W/B=30%では材齢91日までに約60%となり以後は停滞した。W/Bの影響は, 材齢28日まではほぼ同等であるが, それ以後はW/Bにより傾向が異なった。しかしながら, C₃Sと異なり, W/B=15%においても反応が進行した。SFの添加の影響は, いずれの添加量においても同傾向となった。以上の結果より, SFの添加量の影響は, セメント鉱物の反応に対して, 長期材齢で見ると影響が少ない。SFの反応率へのW/Bの影響をみると, W/B=15%は, 材齢7日では30%程度反応し, 材齢365日に至っても約40~60%にしか達しなかった。一方, W/B=22, 30%は材齢7日で約40%であったが, 以降は365日に至るまで反応が進行し60~80%に達において, SFの添加量の増加に伴い反応率が同等以下であった。以上の結果より, W/B=15%では, 材齢91日以

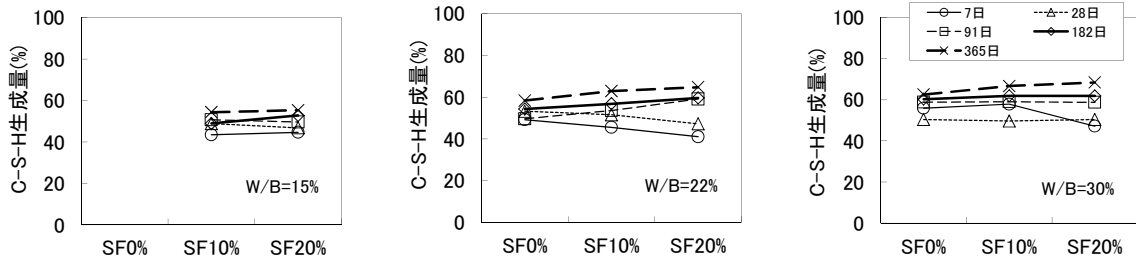


図-7 C-S-H 生成量

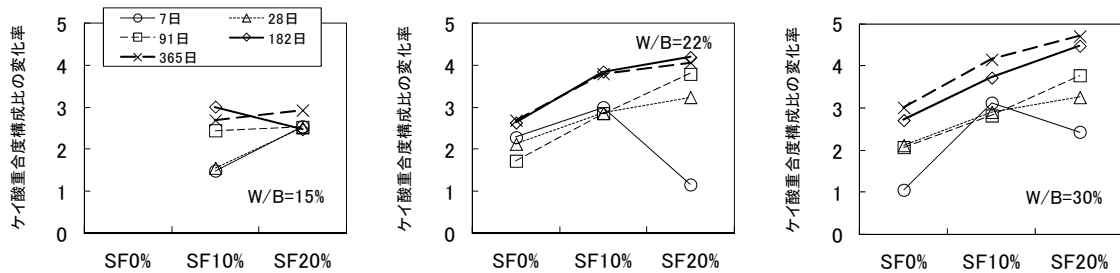


図-8 平均重合度構成比の変化率

降は反応が停滞し、W/B=22%、30%では SF の材齢 365 日に至るまで反応が進行した。W/B=15%は、セメントとともに SF の反応率も停滞した。

(2) 水和反応に伴う $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H の生成量

図-6 に TG-DTA により定量した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量、図-7 に C-S-H の生成量を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量への W/B の影響を見てみると、W/B=15%では材齢 7 日から 5%未満となったが、W/B=22%、30%では SF0 で W/B の増加とともに増加し、SF の添加量の増加とともに材齢 182 日以降で 5%未満となった。そのため、SF のポズラン反応による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費が非常に大きかった。C-S-H の生成量への W/B の影響を見てみると、すべての W/B に対して材齢 365 日では約 55~65%程度であり、ほぼ同等となった。SF の添加量の影響は、いずれの W/B においても増加に伴い若干増加傾向にあったがほぼ同等であり影響は少ないと考えられた。水和反応の結果を踏まえると C-S-H の生成量は、材齢 91 日以降では C_2S の反応率の影響が大きいと考えられた。このことから、C-S-H の生成量には、セメントの水和反応の影響が顕著であり SF の反応の影響が反応されていない。よって、C-S-H の生成量だけでは、圧縮強度増進の影響が反映されておらず、C-S-H のケイ酸鎖長構造についても考慮する必要がある。

3.3 C-S-H のケイ酸鎖長分布

図-8 に、式(3)により求めた各配合の二~六量体の平均重合度構成比の変化率(R_n)を示す。 R_n への W/B の影響を見てみると、W/B=15% と比較して W/B=22%、30%は、W/B の増加とともに R_n が増加した。SF の添加の影響を見てみると、著者らの既往の研究³⁾によると SF の添加により R_n は、ケイ酸鎖長の延長が促進することを報告しているが、本試験においても SF20-22、SF20-30 の材齢 7

日を除き、すべての配合で SF の添加量の増加に伴い増加傾向にあった。しかしながら、SF20-15 においては SF10-15 と比較して材齢 7 日と若材齢で R_n の増加が認められたが材齢 91 日以降で停滞した。W/B=22%、30%では SF の添加量の増加に伴い R_n は増加したが、W/B=15%では増加が認められなかった。これは、セメント鉱物と SF の反応率の停滞が R_n の増加すなわちケイ酸鎖長の延長の停滞につながったと推察された。

図-9 に、圧縮強度と重合度構成比の変化率(R_n)の関係を示す。結果によると各 W/B ごとに、圧縮強度と R_n の間に正比例関係が認められた。そのため、圧縮強度の増加の指標として、 R_n すなわち C-S-H のケイ酸鎖長構造の変化を空隙構造、C-S-H の生成や SF の密充填効果による空隙充填等と併せて考慮することが必要であると考えられた。

図-10 に C_2S の反応率と平均重合度構成比の変化率 R_n の関係、図-11 に SF の反応率と R_n の関係、図-12 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と R_n の関係を示す。 R_n への C_2S の反応率の影響は、明確な相関関係が認められなかった。また、SF の反応率の影響は、バラツキが大きい反応率の増加に伴い R_n が増加する傾向となった。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少、特に 5%を下回るとケイ酸鎖長の延伸が進む傾向にあることが明らかとなった。

これらの結果により、 R_n の増加すなわちケイ酸鎖長の延長は、SF の反応が非常に重要な要因でありポズラン反応による SF からのケイ酸イオンの供給、硬化体中のカルシウムイオンの不足により起こるのではないかと推察された。

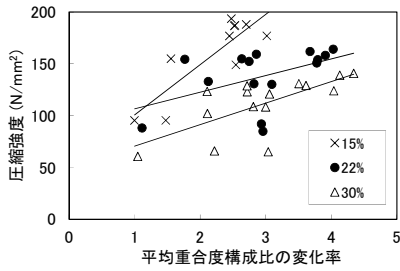


図-9 圧縮強度と平均重合度構成比の変化率の関係

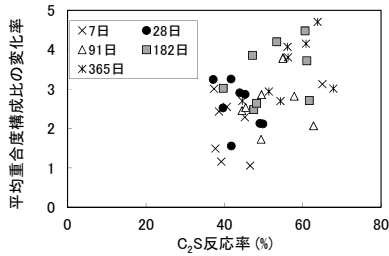


図-10 C₂S の反応率と平均重合度構成比の変化率の関係

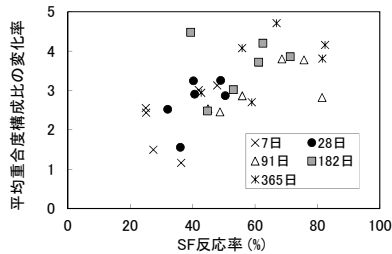


図-11 SF の反応率と平均重合度構成比の変化率の関係

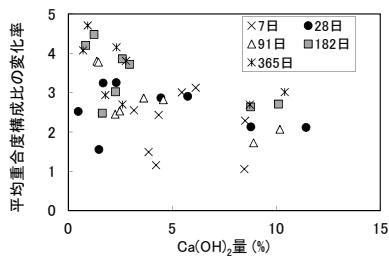


図-12 Ca(OH)₂量と平均重合度構成比の変化率の関係

4. まとめ

シリカフェームを添加した超高強度セメント硬化体において、水結合材比(W/B)およびSFの添加量が圧縮強度、セメントおよびシリカフェームの水和反応の進行、C-S-Hのケイ酸鎖長分布に与える影響を検討したところ以下の知見が得られた。

- (1) 圧縮強度は、W/Bの低下により増加し、さらに、SFの添加により増加する。SFの添加効果はW/Bが小さく材齢が長期になるほど大きい。
- (2) C₂S、SFの水和反応は、W/B=22%、30%では、材齢365日まで反応が進行したが、W/B=15%では材齢91

日以降反応が停滞した。

- (3) C₃SおよびC₂SへのSFの添加量の影響は小さかった。
- (4) C-S-Hの生成量は、材齢365日ではW/Bの影響、SFの添加量の影響は小さく、C₂Sの反応率の影響が大きかった。
- (5) C-S-Hのケイ酸鎖の平均重合度構成比の変化率は、SFの添加、W/Bの上昇に伴い増加した。
- (6) 圧縮強度とC-S-Hのケイ酸鎖の平均重合度構成比の変化率には、相関関係が認められた。
- (7) C-S-Hのケイ酸鎖の平均重合度構成比の変化率は、SFの反応およびセメント硬化体中のCa(OH)₂量の影響を大きく受けた。

以上の結果から、LCおよびSFの反応、C-S-Hの生成、C-S-Hのケイ酸鎖の延長はW/B=15%では長期材齢まで停滞したが、W/B=22%、30%では進行した。

謝辞：本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)、課題番号23560555、研究代表者：梅村靖弘）の助成により実施いたしました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 三谷裕二ほか：高温度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および水和反応特性、コンクリート工学年次論文集、Vol.31、No.1、pp.1495-1500、2009
- 2) 吉澤孝男：技術委員会報告「コンクリート用シリカフェーム JIS 改定の要点」、日本シリカフェーム技術研究会 第一回研究発表会資料、1-1、2010.6.
- 3) 佐藤正己、梅村靖弘、小泉公志郎：シリカフェームと高性能減水剤を用いた超高強度セメント硬化体の水和反応、セメント・コンクリート論文集、vol.64、pp.442-449、2011
- 4) 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
- 5) 日本コンクリート工学協会：自己収縮委員会報告書、p.15、1996
- 6) 無機マテリアル学会：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、pp.212-223、1995
- 7) SHINSUKE SABURI *et al.*: Refinement of the structure of rankinite, MINERALOGICAL JOURNAL, VOL. 8, No.4, pp.240-246, 1976