

## 超高強度セメントの水和反応に及ぼす高性能減水剤とシリカフェュームの影響

梅村 靖弘(日大理工・教授), 阿部 忠(日大生産工・教授), 木田 哲量(日大生産工・教授)

### 1. はじめに

圧縮強度が  $150\text{N/mm}^2$  を超えるような超高強度繊維補強コンクリート(UFC)に使用される超高強度セメントは水粉体比(W/B)が極めて低く高性能減水剤(SP), シリカフェューム(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, コンクリート硬化後の長期性能に及ぼす SP の影響について一般的な水セメント比においては空隙構造およびセメント水和物に着目した検討が進んできており, SP の種類の違いによりカルシウムシリケート水和物(C-S-H)のケイ酸鎖構造が異なることが報告されている<sup>1)</sup>。また, 超高強度コンクリートは, SP 添加量が多く, 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。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などのコンクリート試験や粉体の最密充填の評価試験からセメントに対して10~20mass%が最適であるとの報告がなされているが<sup>2)</sup>, 水和反応, C-S-H の構造に着目した検討は少ない。

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ェュームを添加した硬化体の圧縮強度, 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 C-S-H のケイ酸鎖鎖長構造を測定し, 圧縮強度発現性, セメント水和反応に及ぼす高性能減水剤とシリカフェュームの影響を明らかにするとともに, シリカフェュームの最適添加率を圧縮強度および水和反応の観点から検証することを目的とした。

### 2. 実験

#### 2. 1 使用材料および配合条件

使用材料は低熱ポルトランドセメント(LC,  $\rho = 3.22\text{g/cm}^3$ ), シリカフェューム(SF,  $\rho = .20\text{g/cm}^3$ ),

ISO 標準砂(S,  $\rho = 2.63\text{g/cm}^3$ ), 練混ぜ水として蒸留水(W)を使用した。SP は汎用高性能 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ー, SP-N)および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(SF0)), 消泡剤はポリエーテル系抑泡剤(DEF)を用いた。Table 1 にセメントとシリカフェュームの物性値および化学組成, Table 2 に配合を示す。水結合材比(W/(C+SF))は22%一定, SF 添加量は10, 20mass%とし, モルタルフロー値  $250 \pm 20\text{mm}$ , 空気量3%以下となるように SP 添加量, DEF 添加量を調整した。SF 添加配合における使用 SP は, SP-U(SF0)とした。分析は, ペースト配合としモルタル配合から細骨材を除いたものとした。ペースト配合は SP 有無による水和反応への影響を確認するため SP 無添加配合(NON-SP)を設定した。

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,  $\phi 50 \times 100\text{mm}$  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  $20^\circ\text{C}$  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  $0.15\text{mm}$  以下まで粉碎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, 測定まで真空デシケーターで保存した。

#### 2. 2 試験方法

圧縮強度の測定は, JIS A 1108 に準拠した。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  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  付近, H量は  $20^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$  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ため<sup>3)</sup>, 相組成を求める際に使用した。H量についても相組成

Table 1 Chemical composition of materials

Kind of materials	Blaine surface area(cm <sup>2</sup> /g)	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	ig.loss (%)	Chemical composition (%)							
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> 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	-

Table 2 Mix proportions

	Sample	W/(C+SF) (%)	Quantity of material per unit volume (kg/m <sup>3</sup> )				SP (C×mass%)	DEF (C×mass%)
			W	C	SF	S		
Mortar	SP-N	22	236	1064	-	1064	1.00	0.07
	SP-U(SF0)						1.05	0.07
	SF10						1.30	0.05
	SF20						1.80	0.06
Paste	NON-SP	22	416	1879	-	-	-	-
	SP-N						1.00	0.07
	SP-U(SF0)						1.05	0.07
	SF10						1.30	0.05
	SF20						1.80	0.06

算出に使用した。SFの反応率は、SF添加したセメントペーストSF10, SF20のSF不溶残分量を選択溶解法<sup>4)</sup>により測定し、それを未反応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を用い星野ら<sup>5)</sup>の手法に準じて行った。リートベルト解析は、TOPAS (Bruker AXS)を用いた。定量は、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)、エトリンサイト(Aft)、モノサルフェート(AFm)の各セメント鉱物、水和物と内部標準物質としてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10mass%)を定量対象とし各鉱物およびSFを含む非晶質量を同時に定量した。C-S-H生成量は、式[1]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未反応SF量を差し引くことにより求めた。本研究では、星野ら<sup>5)</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。さらにTG-DATAにより測定したCH量に置き換え、H量を用いて相組成を求めた。

$$C-S-H = \left\{ \frac{100}{A-R} \right\} / \left\{ \frac{A \times (100-R)}{100} \right\} - S \quad [1]$$

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>定量値(mass%)

S : 未反応SF量(mass%)

ケイ酸イオンSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>は中央のSi原子にO原子が4個配列した単量体(monomer)である。これが2つ集まり、O原子1つと共有するとSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>となり、二量体(dimer)となる。セメント鉱物である

C<sub>3</sub>SやC<sub>2</sub>S中のケイ酸イオンは単量体の状態で存在し、これらが水和しC-S-Hを形成する過程で、ケイ酸イオンは鎖状に重合し多量体にシフトするとされている。C-S-Hのケイ酸鎖鎖長(重合度)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<sup>1)</sup>の手法に準じTMS誘導体法(TMS)を用いて鎖長分布を測定した。ペースト試料をメノウ乳鉢で150μm以下に粉碎し、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)～六量体(hexamer)までのケイ酸イオンの構成比(ケイ酸鎖鎖長分布)を測定した。

ケイ酸鎖鎖長分布は、ガスクロマトグラフィーによる単量体～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(C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S)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鎖長分布のモル分率を単純に比較することはできない。また、(未反応)C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S由来のケイ酸鎖とセメント鉱物の水和あるいはSFのボゾラン反応により生成してできたC-S-H由来のケイ酸鎖の区別は不可能である。そこで、各鎖長のシリケート成分が有する容積はその鎖長(ケイ素(Si)数)にほぼ比例すると仮定し、そこで、リートベルト法により求めた相組成からシリケート成分(シリケート相およびC-S-H)の総容積を求め、ケイ酸鎖鎖長分布のモル分率に鎖長数(n=1~6)を乗じることにより、容積比に換算した。本試験では、その結果を用い多量体(二～六量体)の平均重合度構成比に着目し評価した。各試験の測定は、材齢7, 28, 91日で行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 圧縮強度

Fig. 1 に圧縮強度試験結果を示す。圧縮強度は、SP-U(SF0)では材齢7日でSP-Nと比較して約3%低下したが、材齢28日で約7%、材齢91日で8%増加した。SF10は、SP-U(SF0)と比較して材齢7日で4%低下したが、材齢28、91日ではほぼ同等であった。SF20は、材齢7日で7%低下したが、材齢28日ではほぼ同等、91日では約5%増加した。

#### 3. 2 セメントの水和反応

分析に使用した試料は、水和停止を行ったセメントペースト試料を用いた。Fig. 2にTG-DTAにより求めたCH量を示す。SF無添加配合NON-SPとSP-N、SP-U(SF0)のCH量は、同様の傾向を示し材齢7日では約8mass%、材齢28日で約9mass%、材齢91日で約10mass%となり、材齢7日から91日にかけて約2mass%増加した。SF添加配合SF10、SF20のCH量は、材齢7日で、SP-U(SF0)と比較してSF10では約2mass%、SF20では約4mass%低くなった。材齢28日では、SF10で約3mass%、SF20で約6mass%低く、材齢91日では、SF10で約4mass%、SF20で約8mass%低くなった。材齢7日から91日にかけての変化量は、SP-U(SF0)で約2mass%の増加、SF10は1mass%以下のわずかな減少であったが、SF20では約2mass%減少した。このCH量の減少は、SFのポゾラン反応進行によりCHの消費量が生成量を上回ったためと考えられる。

Fig. 3に選択溶解法により求めたSFの反応率を示す。SF反応率は、材齢7日で40~50mass%、材齢28日で50~65mass%、材齢91日で60~70mass%に達した。SF20の反応率は、SF10に対して材齢28日までは約10mass%低く、材齢91日ではほぼ同程度となった。Fig. 4に、SFの反応率から求めたSF反応量とCH量の関係を示す。SF反応量とCH量の関係は、SF反応量の増加によるポゾラン反応の進行と共に残存するCH量が反比例的に減少した。

Fig. 5にXRD/リートベルト法により得られた各配合の相組成、Fig. 6、Fig. 7に相組成より求めたC<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの反応率、Fig. 8にC-S-H生成量を示す。C<sub>3</sub>S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70~80mass%に達し材齢7日以降は伸びがわずかであり反応が緩慢になった。NON-SPとSP-N、SP-U(SF0)のC<sub>2</sub>S反応率は、SPの有無、種類に関わらず材齢7日で0~7mass%、材齢28日では7~13mass%、材齢91日では36~42mass%となった。

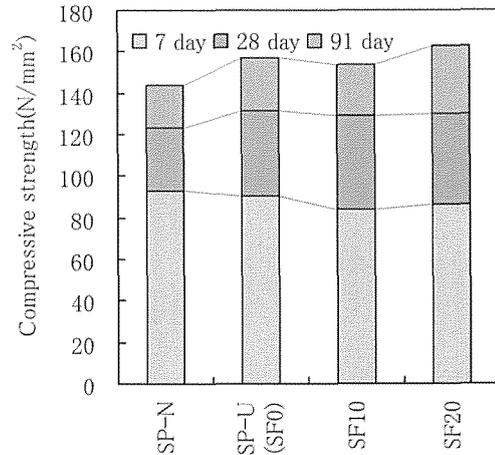


Fig. 1 Compressive strength of mortar

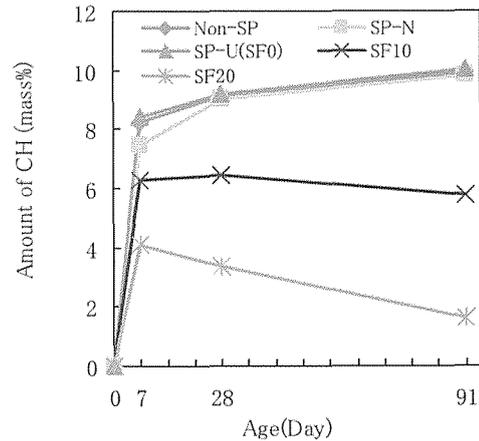


Fig. 2 Measured amount of CH in cement paste by TG-DTA

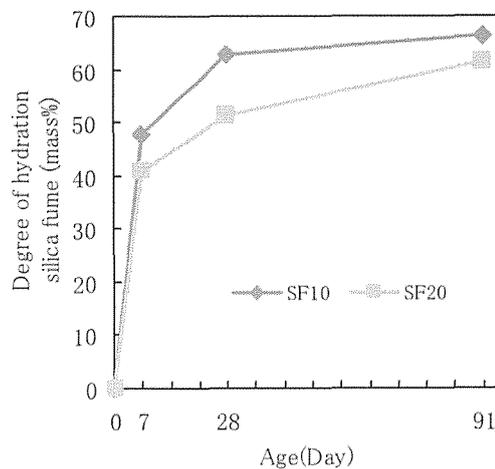


Fig. 3 Measured hydration degree of silica fume in cement paste by selective dissolution method

SF10, SF20 の  $C_2S$  反応率は、材齢 7 日では 4~12mass%であったが、材齢 28 日では 22~27mass%、材齢 91 日では 34~38mass%となった。SF10, SF20 は、SP-U(SF0)と比較して初期の反応率が促進することを確認した。これは、川上ら<sup>6)</sup>によると、 $C_3S$  の水和反応により液相中の  $Ca^{2+}$ 濃度が高い間は  $C_2S$  の水和反応が抑制され、 $C_3S$  の水和反応が終了し  $Ca^{2+}$ 濃度が低下することにより  $C_2S$  の水和反応が加速するとしており、SF のポゾラン反応により  $Ca^{2+}$ 濃度が低下し  $C_2S$  の反応が促進されたと考えられる。SP-N, SP-U(SF0)の C-S-H 生成量は、材齢 7 日では NON-SP と比較して SP-N が約 7mass%増加し SP-U(SF0)が同等であったが、材齢 28, 91 日では SP-N, SP-U(SF0)共に同等となった。SF10, SF20 の C-S-H 生成量は、SP-U(SF0)と比較して、材齢 7 日で SF10 が約 7mass%、SF20 が約 11mass%増加した。材齢 28 日では SF10 が約 13mass%、SF20 が約 9mass%の増加、材齢 91 日では、SF10 が約 9mass%、SF20 が約 8mass%の増加となった。

この結果により、 $C_3S$  の反応率は SP の種類、SF の有無などの配合条件により差が認められなかったことから、配合による C-S-H 生成量に生じた差は、SF 添加により SF の反応量と  $C_2S$  反応促進に起因することが示唆された。

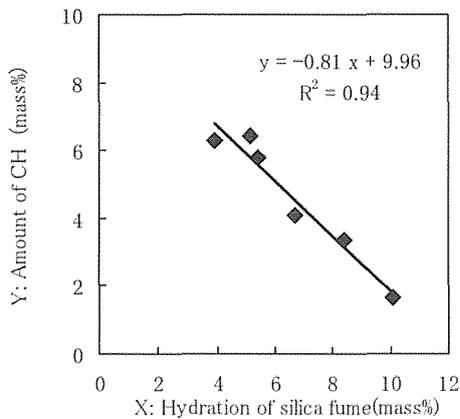


Fig. 4 Relation of hydration silica fume and amount of CH

### 3. 3 C-S-H のケイ酸鎖鎖長分布

Fig. 9 に TMS 法で測定した SF10 のケイ酸鎖鎖長分布測定例を示す。Fig. 10 は、Fig. 5 で示される  $C_3S$ ,  $C_2S$ , C-S-H のシリケート成分の容積がその鎖長 (ケイ素 (Si) 数) にほぼ比例すると仮定し、式[2]のとおり Fig. 9 のモル分率に鎖長数

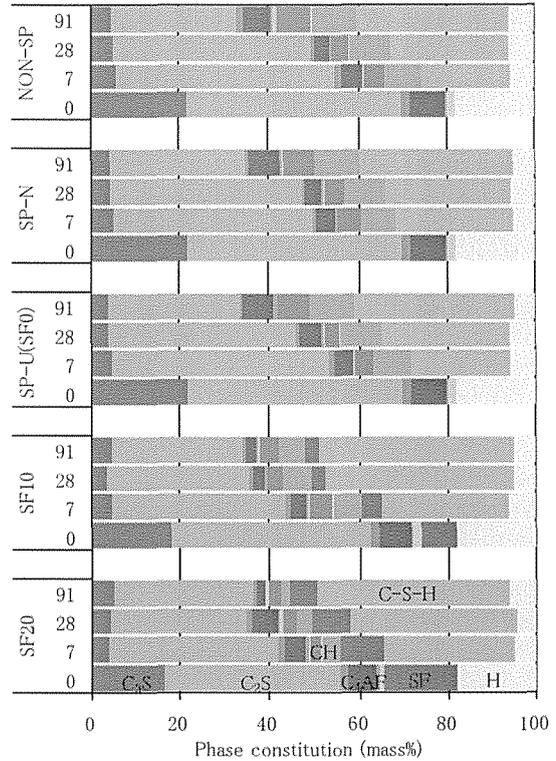


Fig. 5 Phase constitution of cement paste

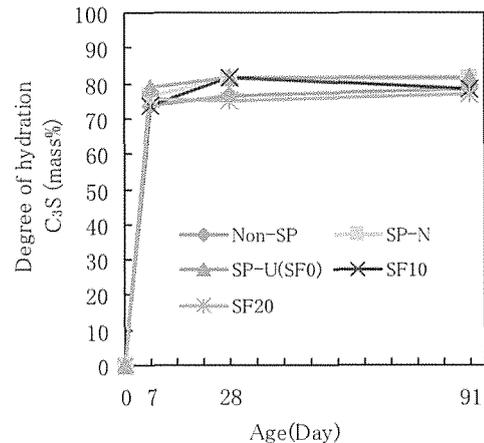


Fig. 6 Measured hydration degree of  $C_3S$  by XRD/Rietveld method

( $n=1\sim6$ ) を乗じることにより、容積比に換算した。その際、C-S-H の総容積 ( $V_n$ ) を算出するために Fig. 5 の  $C_3S$ ,  $C_2S$  および C-S-H の相組成量を Table 3 の密度で除して合計した。

$$F_{mn} = m \times M_{mn} \times V_n \quad [2]$$

材齢 n 日における m 量体構成比率

:  $F_{mn}$  (m=1~6) (vol. %)

材齢 n 日における m 量体モル分率

:  $M_{mn}$  (m=1~6) (mol%)

材齢 n 日における総シリケート総容積

:  $V_n$  (vol. %)

Table 3 Density of cement minerals and hydrates

	Density(g/cm <sup>3</sup> )
C <sub>3</sub> S	3.15
C <sub>2</sub> S	3.26
C <sub>3</sub> A	3.04
C <sub>4</sub> AF	3.77
Gyp	2.32
Bas	2.71
AFt	1.73
AFm	1.99
CH	2.24
C-S-H	2.40
SF	2.20

この結果によると, SF 無添加配合 (NON-SP, SP-N, SP-U(SF0)) は, SP の種類による差が認められなかったが, 水和の進行により単量体の減少, それに伴う二量体の増加が確認された. 一方, SF 添加配合 (SF10, SF20) は, SP-U(SF0) と比較して水和の進行による単量体の減少は少なく, 二量体以上の増加が SF 無添加配合と比較して顕著であった. これは, シリカフェームからのケイ酸イオン SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> の供給により SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 濃度が増加したと考えられる. 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 Fig. 10 で求めた二~六量体の構成比率から式 [3] を用いて平均重合度構成比を求め, さらに, 式 [4] より, 練混ぜ前の未水和セメントの平均重合度構成比 (DP<sub>0</sub>) に対する各材齢の平均重合度構成比 (DP<sub>n</sub>) の変化率 (R<sub>n</sub>) を求め重合進行の指標とした.

$$DP_n = \sum_{m=2}^6 F_{mn} \quad [3]$$

DP<sub>n</sub>: 材齢 n 日二~六量体の平均重合度構成比

$$R_n = DP_n / DP_0 \quad [4]$$

R<sub>n</sub>: 材齢 n 日平均重合度構成比の変化率

DP<sub>0</sub>: 材齢 0 日の二~六量体の平均重合度構成比

DP<sub>n</sub>: 材齢 n 日の二~六量体の平均重合度構成比

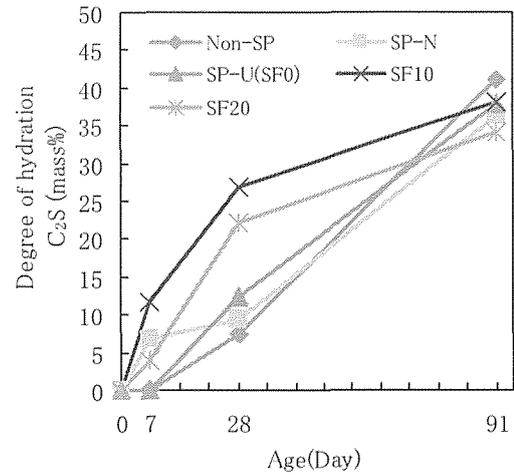


Fig. 7 Measured hydration degree of C<sub>2</sub>S by XRD/Rietveld method

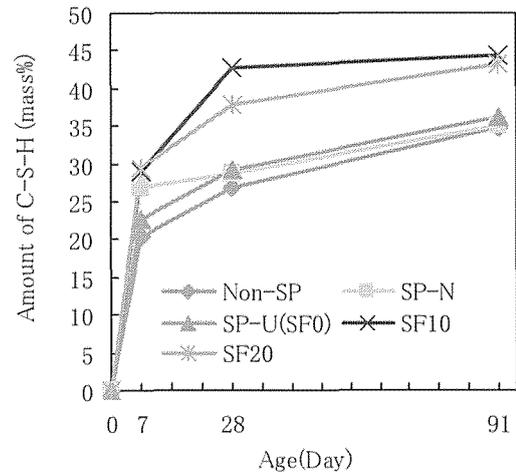


Fig. 8 Measured amount of C-S-H by XRD/Rietveld method

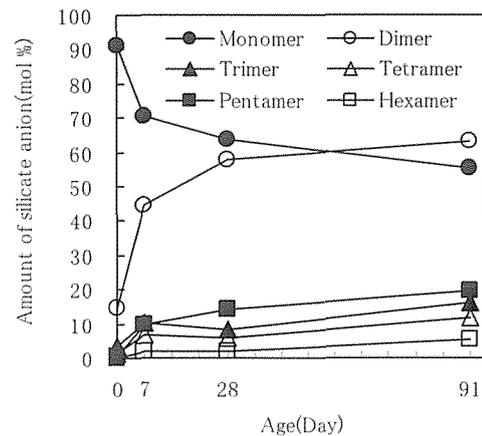


Fig. 9 Measured amount of silicate anion in cement paste (SF10) by TMS method

Fig. 11 に、各配合の二～六量体の平均重合度構成比の変化率を示す。小泉ら<sup>1)</sup>によると、高 W/C 条件下で SP を高濃度添加するとケイ酸鎖の重合を遅らせ、その遅延の程度は SP 剤の種類により異なるとされているが、NON-SP, SP-N, SP-U(SF0) における平均重合度構成比の変化率は、SP の有無、種類に関わらずほぼ同様の傾向を示し未水和時と比較して材齢 7 日で 3~4 倍となり、材齢 28 日では 5~6 倍となったが、28 日以降変化がわずかであり停滞した。一方、SF 添加配合 (SF10, SF20) における平均重合度構成比の変化率は、未水和時と比較して材齢 7 日で 5~6 倍となり、材齢 91 日では 9~10 倍に達した。シリカフェームの添加によるケイ酸鎖重合の促進は、SF 中から  $\text{SiO}_4^{4-}$  が単量体としてだけでなく多量体として溶出し C-S-H を生成する可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

圧縮強度は、超高強度用高性能減水剤とシリカフェームを添加した場合は、初期材齢 7 日では若干低下したが、材齢 28 日以降では影響は認められなかった。一方、 $\text{C}_3\text{S}$  の水和反応率は、SP の種類、SF の添加量にかかわらず材齢 7 日で 70~85% に達し、それ以降の水和反応は停滞した。しかし、 $\text{C}_2\text{S}$  の水和反応率は、SF の添加により初期材齢において増加した。SF の水和反応率は材齢 7 日で 40~50%、91 日で 60~70% になったが、シリカフェームの添加量が増加すると反応率が減少することが分かった。よって、SP 種類すなわち分子構造の違いは、C-S-H の生成、ケイ酸鎖の重合への影響が少ないことが分かった。SF の添加は、初期材齢における  $\text{C}_2\text{S}$  の反応、C-S-H の生成、ケイ酸鎖の重合が促進されることが示唆された。本研究から、超高強度コンクリートの配合設計における SF の適性添加率は水和反応から推定でき、その添加量は 10% であることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 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, No. 60, pp. 25-31 (2006)
- 2) 笠井哲郎, 笠井芳夫: セメント-シリカフェーム混合粉体の細密充填の評価方法, 東海大学紀要工学部, Vol. 35, No. 1, pp. 175-179 (1995)
- 3) 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)

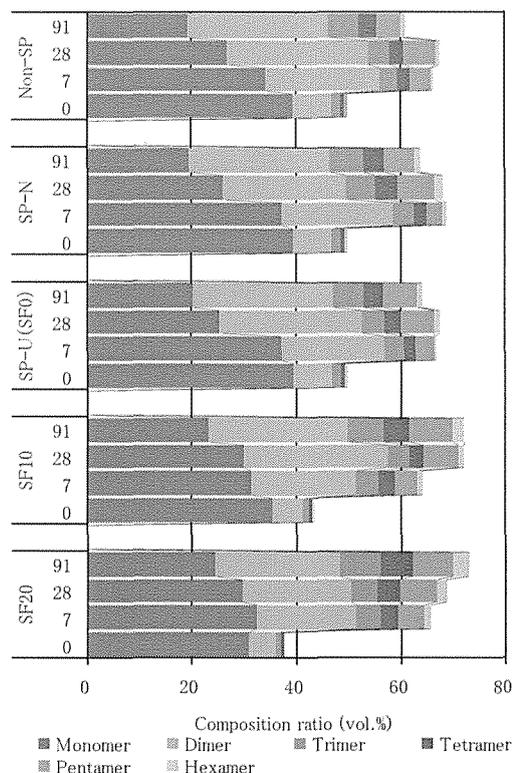


Fig. 10 Composition ratio of silicate anion

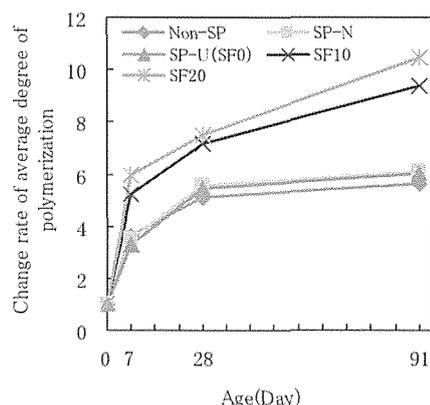


Fig. 11 Change rate of average degree of polymerization (Dimer~Hexamer)

- 4) 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) 星野清一ほか: 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, No. 60, pp. 47-54 (2006)
- 6) 川上博行ほか: XRD リートベルト法を適用したビーライトの水和反応解析, セメント・コンクリート論文集, No. 63, pp. 35-42 (2009)