

シリカフュームの品質が超高強度セメント硬化体の 水和反応に及ぼす影響

日大・理工（院） ○後藤 健太
日大・理工 佐藤 正己
日大・理工 梅村 靖弘

1 はじめに

近年，設計基準強度が100MPa以上の超高強度コンクリートが製造され，最近では200MPa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，シリカフューム(SF)の添加は必要不可欠となっている。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_2 ， MgO)，BET比表面積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。また，高強度コンクリートの活性度指数を評価するためのW/Bは，JIS規格が今年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高強度コンクリートのW/Bはもっと低くなっている。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セメントの水和反応に着目しているものはほとんどない^{1),2),3)}。そこで，本研究ではW/B22%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_2 量，BET比表面積の相違に着眼して検討した。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にモルタル配合，表3に使用したSFの種類とそのBET比表面積と SiO_2 量を示す。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。モルタルフロー値は高性能減水剤を用い無振動状態で $250\pm 20\text{mm}$ に調整し，空気量は消泡剤で3%以下に調整した。練混ぜ方法は，モルタルミキサーを用い注水後5分間練混ぜを行い，次に5分間静置した後さらに1分間練混ぜを行った。

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($\rho=3.22\text{g}/\text{cm}^3$)
シリカフューム	SF	シリカフューム4種類($\rho=2.27\text{g}/\text{cm}^3$)
練混ぜ水	W	蒸留水
細骨材	S	JIS標準砂($\rho=2.63\text{g}/\text{cm}^3$)
高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸系高強度用高性能減水剤
消泡剤	DEF	ポリエーテル系抑泡剤

表2 モルタル配合

配合	単位量(kg/m ³)			SP (B × mass%)	DEF (B × mass%)	
	W	B				S
		C	SF			
NON-SF	236	1065	—	1065	0.80	0.07
SFA	231	937	104	1065	0.85	0.05
SFB	230	932	104	1065	1.20	0.05
SFC	231	937	104	1065	1.00	0.05
SFD	231	937	104	1065	1.10	0.05

表3 SFの SiO_2 量とBET比表面積

		BET比表面積(m^2/g)	
		15～20	20～25
SiO_2 量(%)	85以下	SFA	SFB
	95以上	SFC	SFD

2.2 試験方法

2.2.1 使用試料

圧縮強度試験はモルタル試料を用いた。モルタル試料は供試体寸法 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ とし， 20°C 封緘養生で所定材齢日まで保管した。CH量の測定，SF反応率の測定，XRD/リートベルトによる各セメント鉱物の定量は，モルタル配合から細骨材を除いたセメントペースト試料を用いた。ペースト試料は，250mlポリ瓶に打設し硬化した後，カッターで切断後，アルミテープで被い所定材齢日まで保管した。また，分析時には 0.15mm 以下まで粉碎した後エタノール，アセトンで水和停止を行ったものを用いた。

Effect of the Quality of Silicafume on Hydration of Super High Strength Cement
Kenta GOTO, Masaki SATO and Yasuhiro UMEMURA

2.2.2 圧縮強度試験

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

$$AS = C1 / C2 \times 100 \quad (1)$$

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

2.2.3 CH量の測定試験

CH量は、熱量 - 示差熱重量分析計(TG-DTA)を用い水和停止を施したセメントペースト試料の400～450℃付近の吸熱ピークの範囲の質量減少から求めた。

2.2.4 SF反応率の測定試験

SF反応率は、浅賀らの選択溶解法を参考にSFの不溶残分量を測定し反応率を求めた⁴⁾。

2.2.5 XRD/リートベルト解析による鉱物定量

各鉱物の定量はリートベルト解析ソフトTOPAS(Bruker AXS)を使用し佐藤らの手法に従った⁵⁾。定量は、内部標準物質として α - Al_2O_3 (10mass%)を用いて、エーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S)、間隙質(C_3A , C_4AF)、石こう(二水、半水)、CH、エトリンガイトの各セメント鉱物、水和物およびケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)及びSFを含む非晶質を同時に測定した。その定量値と間隙水量、選択溶解法によるSF量から相組成を算出し、セメント鉱物の反応率 C-S-H 生成量を求めた。

3 実験結果と考察

3.1 圧縮強度試験結果

圧縮強度試験の結果を図1、活性度指数を図2に示す。材齢7日において SiO_2 量の違いによる影響はあまり見られず、同じ SiO_2 量ではBET値20～25 m^2/g のSFB, SFDの圧縮強度が高くなった。材齢28日においては、 SiO_2 量85%以下ではBET値が高い方のSFBがSFAと比較して高くなったが、逆に SiO_2 量95%以上ではBET値の低いSFCがSFDと比較して高くなった。材齢91日以降においては、 SiO_2 量95%以上の試料の圧縮強度が高くなり、同じ SiO_2 量ではBET値20～25 m^2/g の方の圧縮強度が高くなった。

3.2 CH量の測定試験結果

CH量の測定結果を図3に示す。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15～20 m^2/g のSFA, SFCはほぼ増減がなく、BET値20～25 m^2/g のSFB, SFDは減少した。これは、ポゾラン反応によるCHの消費量が水和反応による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、同じ SiO_2 量ではBET値20～25 m^2/g の方が低くなった。材齢182日では SiO_2 量, BET値ともに低いSFAを除いたSF添加試料がほぼ同等となった。このことから材齢91日まではBET値15～20 m^2/g のものよりもBET値20～25 m^2/g の方のポゾラン反応が卓越し、それ以降はBET値20～25 m^2/g のものはポゾラン反応が概ね終結した。

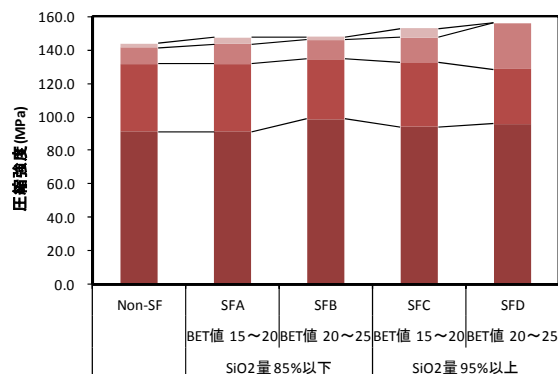


図1 圧縮強度試験

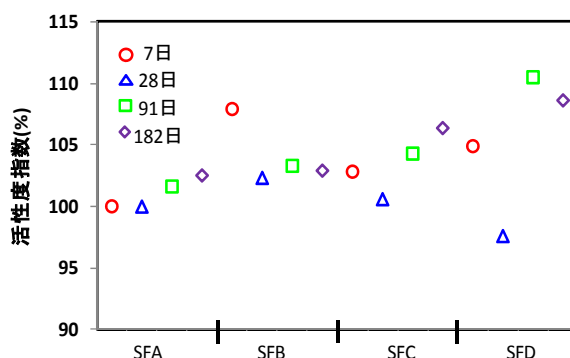


図2 活性度指数

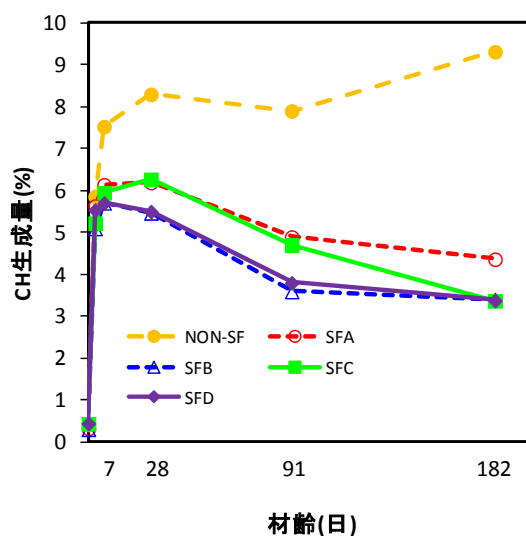


図3 CH量

3.3 SF反応率の測定試験結果

SF反応率の測定結果を図4に示す。SF反応率は、材齢7日でSFBは他のSF添加試料の約1.2～1.5倍反応が促進した。材齢28日までは反応率はSFB>SFA>SFC>SFD、材齢91日でSFB>SFD>SFA>SFCとなった。材齢182日ではSFD>SFB>SFA>SFCとなりSiO₂量95%以上、BET値20～25m²/gのSFDの反応率が初期材齢から最も増加した。初期材齢でのBET値15～20m²/gのSFA、SFCに反応率の差はあまり見られなかったがBET値20～25m²/gではSiO₂量85%以下のSFBがSiO₂量95%以上のSFDと比較して高くなった。材齢91日以降において同じSiO₂量による反応率の差は見られなかったが、同じSiO₂量ではBET値の高い場合で反応率が高くなることが認められた。このことからCH量測定試験結果と同じく、同じSiO₂量においてBET値が高くなるとポズラン反応が促進すると考えられた。

3.4 XRD/リートベルト解析による定量結果

3.4.1 C₃S反応率

C₃S反応率の測定結果を図5に示す。C₃S反応率は、材齢7日においてすべての試料が約75%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。

3.4.2 C₂S反応率

C₂S反応率の測定結果を図6に示す。C₂S反応率は、NON-SFがSF添加試料と比較して全ての材齢で反応率が高くなった。材齢7、28日においてSiO₂量95%以上のSFC、SFDに差はあまり見られなかったが、SiO₂量85%以下のものではBET値20～25m²/gのSFBがBET値15～20m²/gのSFAと比較して高くなった。材齢91日以降でのSF添加試料の増減は見られず、材齢182日で反応率は約35%でほぼ同等となった。

3.4.3 C-S-H生成量

C-S-H生成量の測定結果を図7に示す。全てのSF添加試料のC-S-H生成量は、NON-SFと比較して下回った。材齢7、28日においてSiO₂量95%以上のSFC、SFDには差があまり見られなかったが、SiO₂量85%以下ではBET値20～25m²/gのSFBがBET値15～20m²/gのSFAと比較して増加した。材齢91日以降でのC-S-H生成量の増減はあまり見られず、材齢182日ではC-S-H生成量は約50%で同等となった。このことから、SF添加試料に対して、材齢に伴うC₂S反応率の増加傾向はC-S-H生成量の増加傾向と相似していることからC-S-H生成量にはC₂S反応率が大きく影響しているということが考えられた。

3.4.4 C₂S反応率とC-S-H生成量の関係

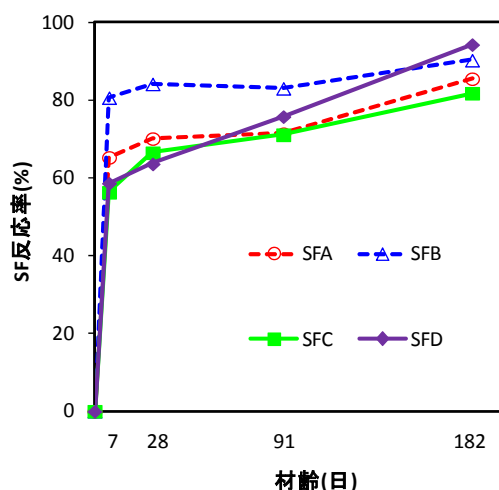


図4 SF反応率

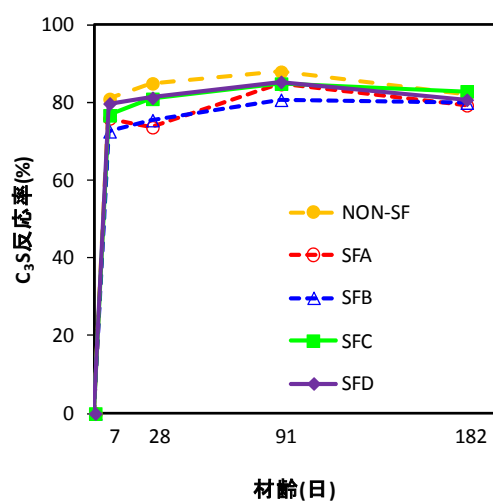


図5 C₃S反応率

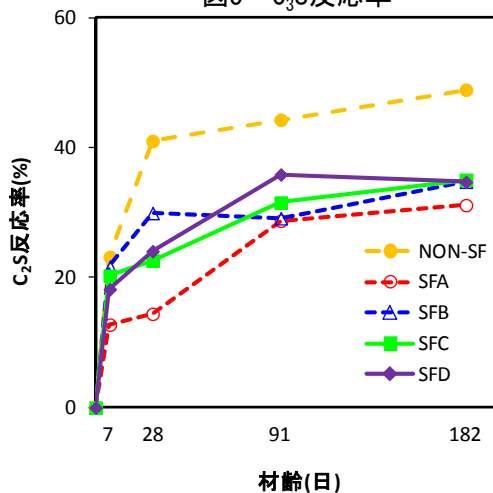


図6 C₂S反応率

C₂S反応率とC-S-H生成量の関係を図8に示す。全ての試料においてC₂S反応率の増加に伴い、C-S-H生成量が増加していることより強い相関性が認められた。また、SF添加試料とNON-SFを比較すると、SF添加試料は少ないC₂S反応率でより多くのC-S-Hが生成されたことが認められた。

3.5 圧縮強度とC-S-H生成量の関係

圧縮強度とC-S-H生成量の関係を図9に示す。初期材齢でC-S-H生成量があるのにも関わらず、強度に大きな差はなかった。これは供試体内部の空隙構造によるものではないかと推察され、今後検討する必要がある。材齢91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。

4 まとめ

- (1) 圧縮強度は、初期材齢においてSiO₂量による影響はあまり見られず、BET値が高い方の圧縮強度が高くなった。長期材齢においてSiO₂量が高いと圧縮強度が高くなり、同じSiO₂量ではBET値が高い方の圧縮強度が高くなった。
- (2) SF反応率は、長期材齢において同じSiO₂量の場合、BET値が高い方のSF反応率が高くなった。このことから同じSiO₂量においてBET値の高い場合のポズラン反応が卓越されCHが消費されていることが認められた。
- (3) C₃S反応率は、SiO₂量、BET値の違いによる影響は見られなかった。C₂S反応率は初期材齢においてSiO₂量が高いものであまり差は見られず、SiO₂量が低いものではBET値が高いと反応率が高くなった。長期材齢において反応率の増減はあまり見られず、ほぼ同等となった。
- (4) C-S-H生成量は、初期材齢においてSiO₂量が高いものではあまり差は見られず、SiO₂量が低いものではBET値が高い方のC-S-H生成量が高くなった。長期材齢ではC-S-H生成量の増減はあまり見られず、ほぼ同等となった。C-S-H生成量にはC₂S反応率が大きく寄与していることが認められた。また、SFを添加することで少ないC₂S反応率でより多くのC-S-Hを生成されることができると認められた。
- (5) 初期材齢ではC-S-H生成量と圧縮強度に相関性は認められなかった。しかし、長期材齢においてC-S-H生成量の増加とともに圧縮強度が増加し、相関性が認められた。

【参考文献】

- 1) 羽根井誉久, 橋本真幸, 松井淳: シリカフュームの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)
- 2) 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ュームの品質の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No1(2002)
- 3) 岩永祐治, 児島孝之, 高木宣章: シリカフュームの品質がモルタルの物性に及ぼす影響, コンクリート工学論文集, Vol.17, No1(1995)
- 4) 浅賀喜与志ほか: セメント-石英系水熱にお

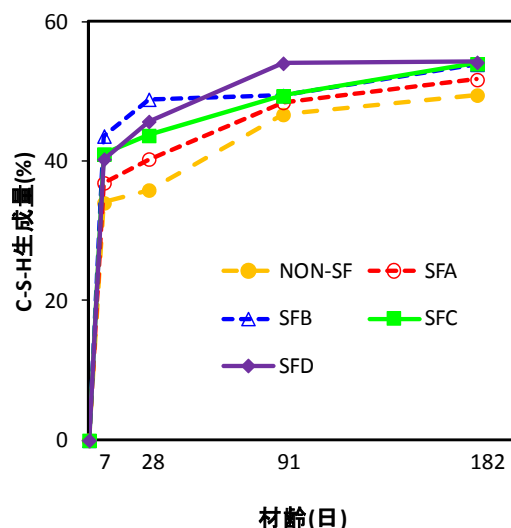


図7 C-S-H生成量

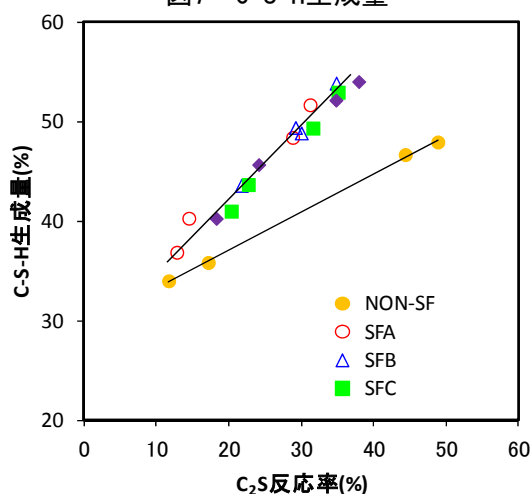


図8 C₂S反応率とC-S-H生成量との関係

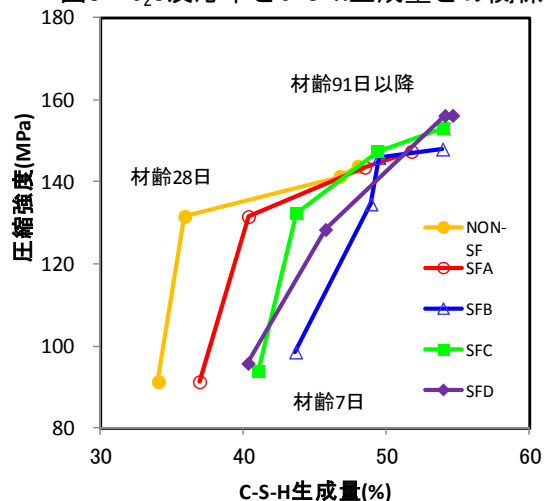


図9 圧縮強度とC-S-H生成量との関係

ける未反応石英の定量, 窯業協会誌, Vol.90, pp.397-400(1982)

5) 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ュームの影響, コンクリート工学年次論文集, vol32, pp.119-124(2010)