

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

太平洋セメント株式会社 正会員 ○佐藤 正己
 日本大学理工学部 正会員 梅村 靖弘

1. 目的

超高強度コンクリート硬化後の長期性能に及ぼす高性能減水剤の影響について空隙構造およびセメント水和物に着目した検討は少ない。また、超高強度コンクリートは低水粉体比であり高性能減水剤、シリカフュームの添加は不可欠となっている。本研究では、高強度セメント硬化体に汎用および超高強度コンクリート用高性能減水剤とシリカフュームを添加した際の強度性状、空隙構造、セメント水和物に与える影響について、水銀圧入ポロシメータによる細孔径分布、XRD を用いたリートベルト法より求めた反応率の観点から考察した。

2. 実験概要

(1) 供試体作成および試料調整

表-1 にセメントとシリカフュームの物性値および化学組成を示す。使用材料は低熱ポルトランドセメント(以下 LC, $\rho=3.22\text{g/cm}^3$)、シリカフューム(以下 SF, $\rho=2.20\text{g/cm}^3$)、ISO 標準砂(以下 S, $\rho=2.63\text{g/cm}^3$)、練混ぜ水として蒸留水を使用した。減水剤は汎用-高強度用高性能 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, 以下 SP-N)および高強度-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, 以下 SP-U)、消泡剤はポリエーテル系抑泡剤を用いた。

表-2 に配合条件を示す。モルタルおよびペースト配合は高強度コンクリート配合をベースに決定し、水結合材比 22%、砂結合材比 1.0、SF 添加量内割で 10、20wt%とした。また、高性能減水剤は固形分を外割として添加した。圧縮強度、細孔径分布測定はモルタル配合、その他分析はペースト配合とした。

SF 無添加配合は、SP の種類の違いによる組織構造を確認するため、SP 無添加と SP-N および SP-U の 2 種類を比較した。一方 SF 添加配合は SP-U のみ使用し、SF 無添加配合に対して SP 添加量を一定および SP 添加量でフロー値を調整したものとした。フロー値は、フローコーン(JIS R 5201)を用い 0 打で測定し、SP 添加量により $250\pm 20\text{mm}$ に調整した。空気量は、消泡剤を用い 2%以下に調整した。消泡剤量を増加により変化のないものは上限値を添加したもので供試体作成を実施した。

練り混ぜは、モルタルミキサーを用い注水後、5 分練り混ぜ、かき落とし、5 分間静置した後、1 分間とした。供試体は $\phi 50\times 100\text{mm}$ の軽量型枠に 2 層で打込みテーブルバイブレータで各層 30 秒の振動を加えエントラップドエアを除去した。モルタル供試体は 1 日までラップフィルムで被い、1 日以降は軽量型枠上面をアルミテープで被い所定材齢まで 20°C 封緘養生を施した。ペースト試料は、250ml ポリ瓶に打設し 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を用いカット後、アルミテープで被い各材齢試料とした。養生は、モルタル供試体と同様とした。分析試料は、脱型後ハンマーで 2.5mm 以下まで粉碎しアセトンに 3 時間浸漬により水和停止、アセトンを吸引ろ過後 D-dry を施したものをを用いた。

表-1 セメント、シリカフュームの物性値および化学組成

	ブレン値 (cm^2/g)	BET 値 (m^2/g)	強熱減量 (%)	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	21.8	4.49	2.9	63.9	1.84	2.26	0.2	0.38
SF	-	22	1.94	96.9	0.4	0.1	0.2	0.3	-	0.2	-

キーワード 高強度, シリカフューム, 高性能減水剤, 細孔径分布, CSH

連絡先 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14 日本大学理工学部土木工学科 TEL 03-3259-0682

表-2 配合条件

記号	使用減水剤	水結合材比 (%)	SF添加量 (C×wt%)	SP量 (C×wt%)	DEF量 (C×wt%)	配合	
						モルタル	ペースト
NON-SP	-	22	-	-	-	-	○
SP-N	SP-N		-	1.00	0.07	○	○
SP-U	SP-U		-	1.05	0.07	○	○
SF10-SP			10	1.05	0.05	○	○
SF10-F				1.30	0.05	○	○
SF20-SP			20	1.05	0.12	○	○
SF20-F				1.80	0.06	○	○

(2) 圧縮強度

φ50×100mm 円柱供試体により圧縮強度の測定を材齢 3, 7, 28 日に行った。試験結果は供試体本数 3 本の平均値とした。

(3) 細孔径分布

水和停止, D-dry を施したモルタル試料を用い水銀圧入ポロシメータにより測定した。

(4) 水酸化カルシウム生成量

水和停止, D-dry を施したペースト試料を用い熱重量-示差熱重量分析計(TG-DTA)により測定した。水酸化カルシウム (以下 CH) 量は 400~450℃付近の吸熱ピーク, 質量減少量から求めた。

(5) 選択溶解法によるシリカフェームの反応率

反応 SF 添加量を求めるため, 選択溶解法を用いて SF 不溶残分量を測定した。浅賀ら¹⁾の方法に準じたが, 遠心沈殿管による遠心分離実施時間を 10 分間とした。

(6) 粉末 X 線回折/リートベルト解析による各鉱物および非晶質の定量

粉末 X 線回折の測定は, 星野ら²⁾の手法に準じて行った。X 線源 Cu-Kα, 管電圧 50kV, 管電流 250mA, 走査範囲 2θ=5~65°, ステップ幅: 0.02°, スキャンスピード: 2°/min の条件で行い, リートベルト解析ソフトは TOPAS(Bruker AXS)を使用した。定量は, エーライト(C₃S), ビーライト(C₂S), 間隙質(C₃A, C₄AF), 二水石こう(Gyp), 半水石こう(Bas), 水酸化カルシウム(CH), エトリンガイト(Aft), モノサルフェート(AFm)の各セメント鉱物, 水和生成物と内部標準物質として α-Al₂O₃(10wt%)を定量対象とし各鉱物および非晶質含有量を同時に定量した。水和したセメントペーストに含まれる非晶質相は CSH だけでなく, CAH, CFH も考えられるが本報では, 星野ら²⁾と同様に CSH が大半を占めるとする仮定とし CSH 量を内部標準 α-Al₂O₃ の定量値から式(1)に従い算出した。

$$G = \{ 100 \times (A - R) \} / \{ A \times (100 - R) / 100 \} \tag{1}$$

ここに, G: 非晶質量(wt%), R: α-Al₂O₃ の混合率(wt%), A: α-Al₂O₃ の定量値(wt%)である。

3. 試験結果及び考察

表-3 フレッシュ性状

(1) フレッシュ性状

表-3 にモルタルにおけるフレッシュ性状を示す。

SP 種類の影響: SP-N は, SP-U とほぼ同一 SP 添加量でフロー値が得られた。木之下ら³⁾によると SP-N は SP 添加量を増やしても SP-U と同等の流動性を得ることはできないとされていたが本試験結果と異なった。従来の知見はコンクリートによるものであり, SP 添加量の差は砕砂と ISO 標準砂の吸着量の違いが原因であると考えられる。また, SP-N を使用したものは SP-U と比べてチキソトロ

記号	SP量 (C×wt%)	DEF量 (C×wt%)	フロー値 (mm)	空気量 (%)
SP-N	1.00	0.07	275×268	1.5
SP-U	1.05	0.07	268×268	1.8
SF10-SP	1.05	0.05	100×100	3.0
SF10-F	1.30	0.05	265×260	2.6
SF20-SP	1.05	0.12	100×100	5.0
SF20-F	1.80	0.06	235×233	2.4

ピックな性状を示した。

SF 添加の影響：無添加と同 SP 添加量配合(SF10-SP, SF20-SP)ではフロー値 200mm 以下，空気量 3.0%以上となった。SP 添加量によりフロー値を調整した配合(SF10-F, SF20-F)では 1.3, 1.8 倍と増加した。SF 添加配合は，SF 添加量増加にしたがい粘性が増加した。

(2) 圧縮強度

図-1 に圧縮強度試験結果を示す。

SP 種類の影響：SP-U が材齢 3, 7 日で SP-N を若干下回ったが，28 日では 10N/mm² 程度上回った。

SF 添加の影響：材齢 3 日において SF 添加量の増加にともない若干低下したが，28 日ではほぼ同等となった。

(3) 細孔径分布

図-2 に材齢 3, 7, 28 日細孔径分布測定結果を示す。

材齢 3 日では，SF 無添加配合，SF10 は空隙のピークが 30nm にあり，SF20 は 30nm にあるものの，3~10nm の空隙が多いことが認められた。材齢 7 日では，SF 無添加配合は依然 30nm にピークがあるが，SF 添加配合はピークが 10nm にシフトした。SF20 は 3~10nm の空隙がさらに増加した。材齢 28 日では，SF 無添加配合は全空隙量が減少しているがピークの小径化は起こらなかった。SF 添加配合は添加量にかかわらず 3nm の空隙がピークとなった。この現象は，シリカフェームのマイクロファイラー効果により空隙の充填が起こり，さらにポズラン反応の進行によってより空隙量減少が進んだと考えられる。

SP 種類の影響：初期材齢では確認できなかったが，材齢 28 日に SP-U で 10~100nm の空隙減少が認められた。

SF 添加の影響：初期材齢に小径化することが確認できた。

(4) セメントの水和反応

図-3 に CH 量を示す。

SP 種類の影響：SP の有無，種類にかかわらず同様の傾向を示し材齢の進行とともに増加した。

SF 添加の影響：SF 添加量増加とともに CH 量が減少した。SF10 は材齢 7 日から 28 日にかけての増加がわずかであった。SF20 は材齢 7 日から 28 日にかけて減少した。これは，鶴澤ら⁴⁾の知見にもある通り同様 SF のポズラン反応進行により CH が消費されたものと考えられる。本試験の配合では低水結合材比，封緘養生であり外部からの水の供給は遮断されており C₃S の反応は停滞し CH の生成量が消費量を上回ったためであると考えられる。また，SP 添加量増減の差は認められなかった。

図-4, 5 に粉末 XRD/リートベルト法により得られた C₃S および C₂S の反応率，図-6 に選択溶解法により求めたシリカフェームの反応率を示す。

C₃S 反応率：材齢 7 日で 70~85%に達し 28 日でも伸びがわずかであり SP 種類，SF 添加にかかわらず傾向は同様

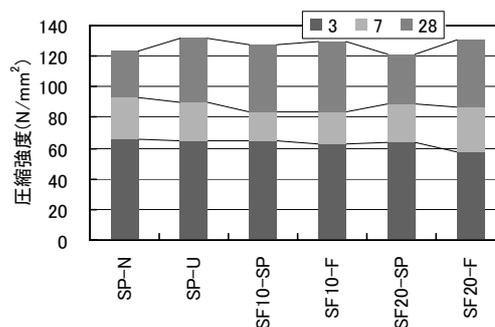


図-1 圧縮強度

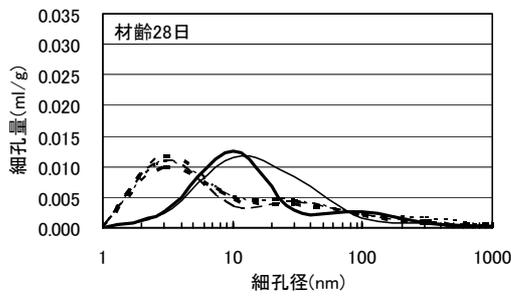
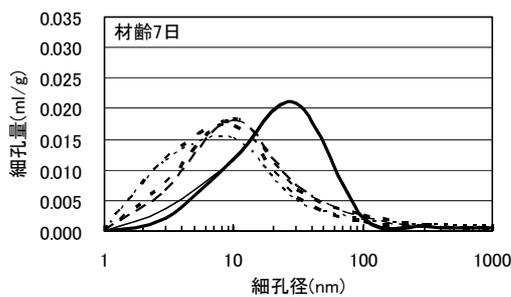
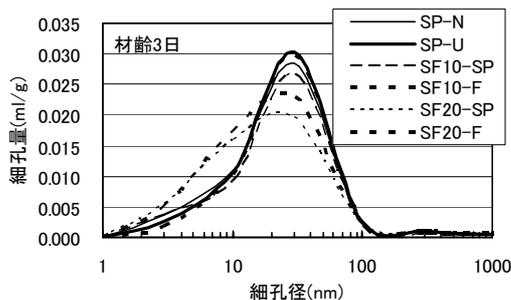


図-2 細孔径分布

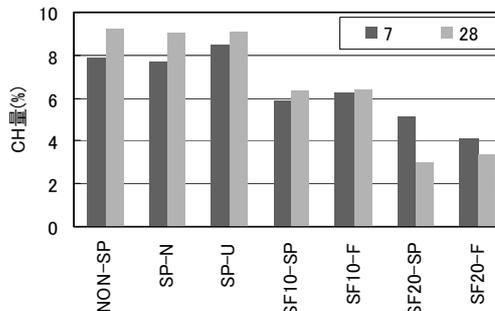


図-3 水酸化カルシウム生成量

であり反応は停滞したと考えられる。

C₂S 反応率：材齢 7 日で 0~10%と各配合にばらつきがあるが、28 日では SF 添加配合で伸びが確認できた。このことは、CH 量とのバランスもあるが長期材齢における反応の伸びが期待できた。

SF 反応率：材齢 7 日で 45~60%，28 日で 60~70%に達した。ただし、SF20 は SF10 に対して総じて反応率が低く、前項でも触れたがポゾラン反応による CH 量の減少により反応の停滞を生じたため 28 日での伸びが低下したと考えられる。

図-7 にセメント(C₃S, C₂S, C₄A, C₄AF, Gyp, Bas, SF)の反応率を示す。

セメント反応率:材齢 7 日で 25~40%, 28 日で 30~50%に達した。

SF 添加により SF 無添加に対して反応率が高くなり、前述の C₂S, SF の反応率の増加の影響が大きいと考えられる。

XRD/リートベルト法により各鉱物および非晶質含有量を定量でき反応率を示すことができた。

4. まとめ

本研究では、低水粉体比における高強度セメント硬化体に 2 種類の高性能減水剤および SF 添加の硬化体性状を確認した。

(1) 圧縮強度は、超高強度用高性能減水剤は汎用高性能 AE 減水剤と比較して、シリカフュームの添加により材齢 3 日で若干低下したが、材齢 28 日で同等以上となった。

(2) 空隙構造は、シリカフューム添加により初期材齢に小径化した。超高強度用高性能減水剤は、汎用高性能 AE 減水剤に比べて材齢 28 日で空隙減少が認められた。

(3) 水酸化カルシウム量は、減水剤の種類により同じ傾向を示し、シリカフューム添加ではポゾラン反応により消費され低下した。

(4) XRD/リートベルト法より求めたセメントの反応率は、初期材齢では C₃S, シリカフュームの反応、長期強度は C₂S の反応によることを確認でき、水和反応の傾向を把握することができた。

(5) 高強度コンクリートの評価を行うにあたって、材齢 28 日以降の評価を今後の検討課題と考える。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 星野清一, 山田一夫, 平尾宙, 山下弘樹: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, vol.60, pp.47-54, 2006.
- 3) 木之下光男, 下野敏秀, 米澤敏男, 三井健郎:超高強度コンクリート用高性能減水剤の性質, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.341-346, 1994.
- 4) 鶴澤正美, 下山善秀, 越川茂雄:シリカフューム混合セメントの各種養生における水和反応の違いと RPC の超高強度発現メカニズムの推定, 材料, Vol.55, No.1, pp.114-121, 2006.

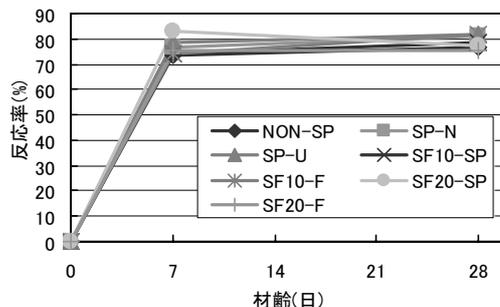


図-4 C₃S 反応率

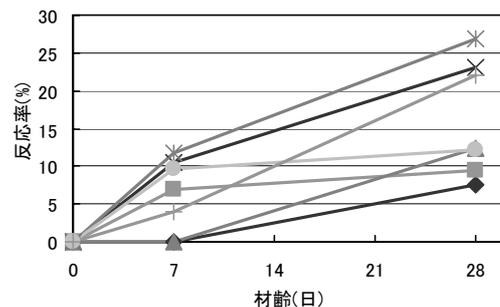


図-5 C₂S 反応率

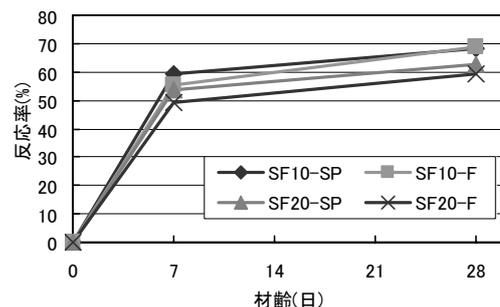


図-6 SF 反応率

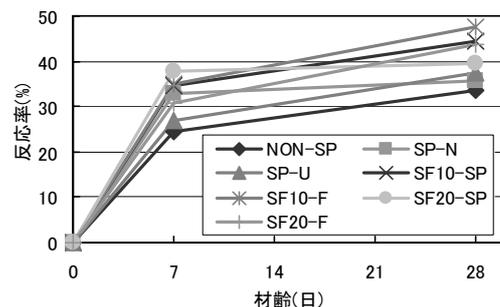


図-7 セメント反応率