シリカフュームを用いたセメント硬化体の水和におけるケイ酸構造の影響

小泉公志郎^{*1} 佐藤正己^{*2} 梅村靖弘^{*2} 露木尚光^{*1}^{*1} 日本大学 理工学部化学教室(〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)^{*2} 日本大学 理工学部土木工学科(〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

要旨：高強度コンクリートでは一般的に、セメントに微小粒径のボゾラン材料と高分散性の減水剤を併用した材料配合により水粉体比を極限まで低減させることが可能となる。しかしながら極めて低い水比ゆえにセメント自体の水和に大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究では水比が 30 % 以下の環境におけるセメントの水和反応に及ぼす影響、特にシリケート相におけるケイ酸アニオンの鎖長分布に着目して検討を行った。低熱ポルトランドセメントにシリカフュームを混合した系でシリケート相の水和挙動を検討したところ、水比が低いほど水和の進行が不安定になるケースが確認された。また、細骨材の吸湿(吸水)によってもシリケート相の水和に影響を及ぼすことが分かった。

キーワード：高強度コンクリート、シリカフューム、ボゾラン反応、低水比、ケイ酸陰イオン、トリメチルシリル化

1. はじめに

近年のコンクリートの高強度化技術はめざましく、設計基準強度 100N/mm^2 を超えるような超高強度コンクリート構造物の施工実績が増えている。また補強用繊維と加熱養生などを適用することにより靱性向上と 150N/mm^2 の高強度化を実現した超高強度繊維補強コンクリート¹⁾も実用化されており、さらに設計基準強度が 200N/mm^2 に達する技術も開発されている。高強度コンクリートは、高性能減水剤などの分散剤の使用と共にシリカヒューム等のボゾラン活性超微粒子を併用するのが一般的である。これらの材料配合により水粉体比を極限まで低く抑えると共に、硬化体中の空隙を大幅に減少させ、非常に緻密なマトリックスを形成することにより実現化されている。

一般的に超高強度コンクリートにおけるセメントの水和は、低水比ゆえに通常のコンクリート配合の場合と異なり、セメントクリンカーの大半は未水和のまま硬化体組織の中に残存する。その一方で、シリカフューム等のボゾラン反応によりケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が生成され微細な空隙を充填するとされているが、ボゾラン反応における C-S-H の詳細な生成機構やその水和過程についてはよく分かっていない。

著者らはかねてより、トリメチルシリル誘導体化法(TMS 法)を用いて、普通ポルトランドセメント(OPC)や高炉スラグ微粉末をはじめとする水硬性材料の水和・炭酸化時におけるケイ酸構造の変化²⁾(ケイ酸アニオンの鎖長延長)、または重金属酸化物の存在がケイ酸構造に及ぼす影響³⁾(ケイ酸陰イオンの鎖長延長に対する遅

延効果)に関する研究などを行い既に報告しているが、本研究においても C-S-H を形成するケイ酸アニオンの鎖長分布に及ぼす影響、特に今回はセメント量に対する水分添加量に着目して検討を行った。

2. 実験

2.1 実験材料および配合

実験に用いたセメントは市販の低熱ポルトランドセメント(LHC)(密度： 3.22g/cm^3 、ブレン値： $3470\text{cm}^2/\text{g}$)を使用した。細骨材には ISO 標準砂(密度： 2.63g/cm^3)を、シリカヒューム(SF)は市販のフェロシリコン系(密度： 2.20g/cm^3 、BET 値： $22.0\text{m}^2/\text{g}$)を、また高性能減水剤は市販のポリカルボン酸系超高強度用高性能減水剤(SP)を、消泡剤は市販のポリエーテル系抑泡剤を使用した。LHC および SF の化学組成を Table 1 に示す。

本研究で検討を行った各材料の配合を Table 2 に示す。砂/結合材比は 1.0、水結合材比は 15、22、30 % の 3 水準で行い、SF はセメントに対して内割り 10 および 20 % 置換した系で検討を行った。SP はモルタルフロー値が $250\text{mm} \pm 20\text{mm}$ の範囲になるように各々の配合毎に調製した。また、SF 添加量による影響を検討するため、SP 量を一定値に保った系を設定した(Table 2 の配合名において「SP」の添字が付いた配合、フロー値は $150 \sim 200\text{mm}$ の範囲内)。以上全ての配合において空気量 3 % 以下を目標として消泡剤(DEF)を添加したが、3 % を超えるものに関しては使用既定値の限界量を添加した。また、セメントペースト配合による検討を行

Table 1 Chemical compositions of low-heat Portland cement and silica fume

	ig. loss (%)	chemical compositions (wt%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	total
LHC	1.04	21.8	4.49	2.9	63.9	1.84	2.26	0.2	0.38	97.8
SF	1.94	96.9	0.4	0.1	0.2	0.3	—	0.2	—	98.1

Table 2 Mix proportions of LHC mortar partially substituted with silica fume

sample	W/B (%)	quantity of material per unit volume (kg/m ³)				substituted SF (wt%)	SP (C×wt%)	DEF (C×wt%)	air volume (%)
		water [W]	binder [B]		fine aggregate				
			LHC [C]	silica fume [SF]					
SF10-15	15	240	1437	160	639	10	4.00	0.2	4.2
SF20-15		233	1240	310		20	4.00	0.3	5.1
SF10-22	22	230	932	104	1066	10	1.30	0.1	2.6
SF20-22		223	808	202		20	1.80	0.1	2.4
SF10-30	30	234	701	78	1354	10	1.20	0.2	3.2
SF20-30		229	610	152		20	1.70	0.2	3.1
SF00-22 _{SP}	22	235	1066	—	1066	0	1.05	0.1	1.3
SF10-22 _{SP}		230	932	104		10		0.1	3.0
SF20-22 _{SP}		223	808	202		20		0.1	5.0
SF00-30 _{SP}	30	239	797	—	1354	0	0.65	0.2	3.3
SF10-30 _{SP}		234	701	78		10		0.3	4.0
SF20-30 _{SP}		229	610	152		20		0.3	3.9

う際は、モルタル配合から細骨材を除いた配合で検討を行った。

2.2 実験方法

(1) 低水比セメント硬化体の作製

表2に示した各配合のモルタルおよびセメントペースト硬化体は寸法φ50mm×h100mm、20℃一定環境下で封緘養生した。セメントペースト硬化体については密封容器中に打設し、打設後24時間は容器ごとローターで回転振盪することによりブリーディングを防ぎ、均一な硬化体試料を得た。材齢はモルタル試料で3～91日、ペースト試料は7～91日で測定を行った。回収した試料はD-dry乾燥後、以下の分析に供した。

(2) 粉末X線回折(XRD)による鉱物相の定量

水和反応後のセメントペースト配合試料を微粉碎し、ブルカー・エイエックスエス(株)製D8-Focusを用いて生成鉱物の同定及び定量を行った。定量にはXRD内部標準法を適用した。各材齢のLHC水和試料に対しコランダム(α -Al₂O₃)を内部標準物質として内割りで10wt%置換したうえで分析を行った。LHC水和試料に含まれるセメントクリンカー化合物(エーライト(C₃A)、ビーライト(C₂S)、アルミニート相(C₃A)、フェライト相(C₄AF)：以下これらをまとめて「クリンカー化合物」と記述)のピークエリアにより定量を行った⁴⁾。未水和状態のクリンカー化合物からの減少率を算出しLHCの反応率とした。

(3) 熱重量示差熱分析(TG-DTA)による生成水酸化カルシウムの定量

セメントペースト配合試料についてTG-DTA(ブルカー・エイエックスエス(株)製)による測定を行い、400～450℃付近の重量減少量より、生成した水酸化カルシウム(Ca(OH)₂以下CH)の定量を行った。

(4) TMS誘導体化法(TMS法)によるケイ酸構造の決定

セメントペースト及びモルタル配合試料双方について、シリケート相に含まれるケイ酸アニオン構造(オリゴマーサイズ(n=1～6)のシロキサン鎖；-O-Si-O-骨格鎖の鎖長分布)をTMS法により測定した。TMS化は杉ノ原らが改良した高炉水砕スラグのTMS法^{5,6)}を参考に誘導体化を行った。セメントペースト配合試料は前記(2)(3)項の分析用に微粉碎した試料50mgを使用した。また、モルタル配合試料については粗粉碎した試料100mgをそのまま分析用試料として使用した。TMS誘導体はガスクロマトグラフ(GLC：Shimadzu GC-14B)を用いて分析し、単量体(n=1)～六量体(n=6)のケイ酸アニオンの構成分布を測定した。なお、各成分の定量にあたっては、得られたガスクロマトグラムのピークエリアの面積比を用いた。なお本法における分析対象は、ほぼ完全に単量体(n=1)としてTMS誘導体化される未水和セメントペースト部と、単量体(n=1)～六量体(n=6)として誘導体化される水和セメントペースト部およ

Fig. 1 Comparison of TMS analyzable parts on reacted LHC partially substituted with SF

び SF のポゾラン反応により生成した C-S-H に限られる。その一方で、未反応 SF や骨材を形成している鎖長の長いシリカのランダム鎖は TMS 誘導体化を受けないため本法の分析対象からは除外される。従って、所謂“セメントの水和反応において生成する C-S-H に関与するシロキサン鎖(仮に「水和反応性 C-S-H」と称する)のみ”についての鎖長分布の傾向を知ることが可能となる。しかしながら、未水和状態の試料と水和後の試料では、試料全体中における分析対象部の割合が異なる (Fig. 1 参照)。本来であれば SF の不溶残分を測定し、水和反応性 C-S-H の全量を把握した上で、これを構成するシロキサン鎖の分布を検討するのが理想的であるが、本報告では TMS 法による分析可能部中の C-S-H におけるシロキサン鎖の鎖長分布の情報からでも、水和反応の傾向を捉えることが可能であると判断した。

3. 結果及び考察

3.1 SF のポゾラン反応による CH 消費量

高強度コンクリートの材料配合は、水比を極度に低く抑えたものとなっている。この配合ではセメントクリンカーの水和が抑制される一方で、ポゾラン材料が反応することにより C-S-H が生成するとされており、これに伴ってセメントの水和により生じた CH が消費されることが予想される。Fig. 2 に SF 置換量の異なる水結合材比 22 % のセメントペースト硬化体における CH の生成量を TG-DTA により分析した結果を示す (材齢 7 日および 56 日)。SF 無置換 (SF00-22_{sp}) では材齢が進むに従い CH 生成量が増えているが、SF で置換した系では逆に CH 生成量が減少する傾向にあった。SF 置換系ではベースとなる LHC の配合が 10 % (SF10-22_{sp}) または 20 % (SF20-22_{sp}) だけ少ないため、生成する CH 量も少ないと予想できるが、材齢 7 日の CH 生成量に対して SF 置換量分の補正を行ったとしても SF 無添加系に比較して CH の生成量は少ない。SF 置換量が増加するに従い CH 生成量の減少が顕著に表れていることから、シリカフェュームのポゾラン反応に伴い、CH が消費されていると考えられる。

Fig. 2 CH volume on hydrated LHC partially substituted with SF (W/B=22 %)

3.2 セメントクリンカー化合物の反応率における水結合材比の影響

Fig. 3 および Fig. 4 に水結合材比が異なる、セメントペースト硬化体について 2.2(2) 項の手法により算出したクリンカー化合物の全反応率を検討した結果を示す。なお、全体的な傾向として、未反応のまま残存したクリンカー化合物のほとんどは C_2S であり、他の 3 成分は材齢 7 日時点でほとんど反応していた。従って、Fig. 3 および Fig. 4 に示されるクリンカー化合物全体の反応率は、ほぼ C_2S の反応率に依存している。

Fig. 3 はモルタルフローを一定としたセメントペースト配合におけるクリンカー化合物の反応率を SF 置換率別に比較した結果であるが、材齢 7 日、56 日共に水/結合材比が高くなるに従いクリンカー化合物の反応率は上昇している。トクリンカー化合物全体の反応率は材齢 56 日時点で最高でも 50 % 程度と、一般的な普通ポルトランドセメントのケースと比較して高い値ではないが、低水比である点および使用セメントが低熱ポルトランドセメントであることから、水和の進行が若干鈍いものと考えられる。

Fig. 4 は SP の添加量を一定 (W/B 毎) とし、SF 置換量のみを変化させたペースト配合のクリンカー化合物の反応率を検討した結果である。同一 W/B においては、SF 置換量が多い系ほど、換算上 LHC あたりの水分量 (W/C) が高くなるため、一般的に水和反応の進行 (クリンカー化合物の反応率) も速いと想定される。しかしながら W/B が 22 %, 30 % いずれのケースにおいても、材齢 7 日時点では SF で 10 % 置換したケースで高い反応率を示したものの、材齢 56 日時点では SF 置換量が増えるに従い反応率が低下する結果となった。Fig. 2 の結果では、SF を 20 % 置換した系において CH 量の減少が顕著に表れていたが、同時にクリンカー化合物の反応率も伸び悩んでいることになる。これらの結果は SF のポゾラン反応によりセメントペースト中の CH が大

Fig. 3 Effect of water / binder ratio on hydration of LHC clinkers

Fig. 4 Effect of substituted SF value on hydration of LHC clinkers

量に消費されたことを示し、さらにこれと同時に水分が過度に消費されたと予想される。以上のことから、特に SF を 20 % 置換した系では換算上の W/C の高さを打ち消すほどポズラン反応が顕著に進行したため、クリンカー化合物の水和反応に必要な水分が不足した結果、反応率が低く抑えられたものと推測される。あくまでもクリンカー化合物の水和反応率から検討を行った場合、SF の置換率は 10 % 程度に抑える方が望ましく、それ以上多くの SF を置換してもクリンカー化合物の反応率は上昇せず、むしろ抑制気味に影響する可能性が示唆された。

3.3 ケイ酸構造に及ぼす水 / 結合材比の影響

2.2(4)項の方法により、セメントペースト配合の硬化体のケイ酸アニオン構造(オリゴマーサイズのシロキサン鎖の鎖長分布)を測定し、低水比における影響を検討した結果を Fig. 5(SF 置換率 10 %)および Fig. 6(SF 置換率 20 %)に示す。実際には鎖長 $n=1\sim6$ のシロキサン鎖について測定を行っているが、本報告では組成変化量の多い単量体(*monomer*)の減少と二量体(*dimer*)の増加のみ図示した。

いずれの SF 置換率においても、W/B が高くなるの

Fig. 5 Time dependences of silicate anions of hydrated LHC 10 % substituted with SF

Fig. 6 Time dependences of silicate anions of hydrated LHC 20 % substituted with SF

に従い、全般的にシロキサン鎖の鎖長も長鎖長化する傾向が確認され、シリケート相(C-S-H)におけるシロキサン鎖の重合は低水比の場合と比較して速く進行する傾向にあることが分かる。また、W/B=15 %の系では SF 置換率に関わらず、28 日材齢時より長鎖長化の推移に僅かながら不安定な挙動が確認されており、水分量の不足が水和反応にも僅かながら影響を及ぼすと考えられる。SF 置換率 10 %の系では W/B とシロキサン鎖の長鎖長化に一定の相関が認められるが、SF 置換率 20 %の系では W/B=22 %において若干長鎖長化が抑制される傾向が認められ、W/B=15 %と同様、若干不安定な鎖長分布の推移を示した。前述の結果から、SF 置換率 20 %の系では SF のポズラン反応が活発に起こっている点が示唆されたが、同様の理由によりシリケート相における C-S-H の生成(シロキサン鎖長鎖長化)にも

Fig. 7 Effect of substitution volume of SF on silicate anions of hydrated LHC (W/B=22 %)

Fig. 8 Effect of substitution volume of SF on silicate anions of hydrated LHC (W/B=30 %)

影響が及んだものと推察される。ただし、超高強度コンクリートのような低水比の環境では元々セメントの水和自体が完全に進行しないことを前提とした配合設計が行われていることから、この水和挙動の影響が硬化体の耐久性能等に直結する訳ではない。

Fig. 7 および Fig. 8 に、SP 添加量を一定とし、SF 置換量のみを変化させたセメントペースト配合の硬化体におけるケイ酸アニオン構造の経時化を示す。全般的な傾向として、W/B=22 %、30 %のいずれの系においても SF 置換量の増加と共にシロキサン鎖の長鎖長化が抑制される傾向にあった。W/B=30 %の系と比較すると W/B=22 %の系において若干長鎖長化が停滞気味(W/B=30 %の方が全体的に長鎖長側に分布している傾向)であるが、これは前述の低水比における影響と同様の理由によるものと推察される。また W/B=22 %の系にお

いて(特に SF 置換率 20 %のケースで顕著に確認できるように)長鎖長化の経過が極めて不安定に見える(W/B=30 %のように経時変化のカーブが滑らかでない)結果となった。この理由も前述の通り、W/B=22 %という低水比ではセメントの水和に必要な水分が若干不足気味であると思われる。また、これらの系では表 2 に示す通り SP の添加量を一定に保った結果、配合量としては若干少なめとなっている。

このような配合では、もともと水分が不足気味であるのに加え、セメント粒子の均一分散に必要な不可欠な SP 剤量も不足していることになり、ペースト中での水分の分布に偏りが生じた結果、水和挙動が不安定になった可能性も考えられる。また同様に、セメント粒子と SF 微粒子の分散も十分に行われなかった結果、ポゾラン反応も均一に進行していない可能性もある。いずれにしても、本研究におけるケースのような低水比の環境においては、僅かな水分量の変化が水和反応の進行に大きく影響する可能性がある。

3.4 モルタル配合におけるケイ酸構造への影響

TMS 法による測定の利点の一つに、モルタルあるいはコンクリート配合の試料についてもセメントペーストと全く同様な手法で分析に供することができる点が挙げられる。そこで、前述の LHC ペースト配合に細骨材が加わった「モルタル配合」についても TMS 法によるケイ酸アニオン構造の分析を行い、細骨材による影響を検討した。ペーストとモルタルの両配合の違いは細骨材の有無のみであり、比較対象試料における W/B または W/C に変化は無い。細骨材は SF と異なり全く化学反応(水和反応)に関与しないため、理論上、ペースト配合とモルタル配合でシロキサン鎖の重合の程度に差は認められないはずである。Fig. 9 にこれらの一例を示す。これ以外の配合についても同様であったが、今回行った全ての配合において、モルタル配合のケイ酸アニオン構造(シロキサン鎖の鎖長分布)がペースト配合と比較して短鎖長側にシフトしていた。この傾向は W/B=15 %および 22 %の系で特に顕著に現れており、W/B=30 %でも同様の傾向は見られるものの比較的その差は少ない。また本研究で対象とした配合には含まれないが、参考までに W/B=40 % (本実験に用いたものと同一メーカーの異なる種類の SP 剤添加、SF による置換なし)で同様の比較を行った結果を Fig. 10 に示す。W/B=40 %のモルタルとペーストの配合において、双方のシロキサン鎖の鎖長分布に大きな相違が確認されないことから、LHC の水和に必要な水分が十分に供給されていることが想定される。その一方、低水比の配合では LHC の水和に必要な水分が細骨材の吸水により奪われたため、実際の水/セメント比が想定値よりも低くなり、結果として LHC の水和が抑制され、シロキサン鎖の分布にも影響を及ぼしたものと考えられる。本研究では、使用した ISO 標準砂を乾燥状態のまま使用したため、細骨材が吸水し LHC の水和に影響を及ぼす結果となった。し

Fig. 9 Comparison of silicate anions by mixed proportions of mortar and paste

Fig. 10 Comparison of silicate anions by mixed proportions of mortar and paste (W/B=40 %)

かしながら実施工時には予め細骨材を含水させて用いるケースがほとんどであるため、実際には同様の問題は起こることはないと考えられる。しかしながら、本研究のような極めて低い水分添加量における配合における施工では、骨材に限らずその他のあらゆる混合材料について含水状況またはポズラン反応の有無等の状況を全て把握

した上で配合を検討しないと、想定外の水分不足によりセメントの水和反応が抑制される可能性があることを示唆している。

4. まとめ

本研究では超高強度コンクリートを想定し、低水比の環境におけるセメントの水和反応に及ぼす影響を、特に添加水分量の点に着目して検討を行った。研究の結果、以下のような知見が得られた。

- (1) W/B=22 % 以下の配合では、状況によりセメントの水和に必要な水分が不足するケースが想定される。
- (2) LHC クリナーの反応性から検討したところ、シリカフュームの置換量は 10 % が適量であると考えられる。
- (3) 特にシリカフューム等のポズラン活性な材料を用いる際は、ポズラン反応により消費される水分についても十分検討しておく必要がある。
- (4) 低水比の配合環境において、高性能 AE 減水剤のような分散剤の使用が必須で、その添加量が足りないと水和反応の進行に影響を及ぼす可能性がある。
- (5) 骨材及びその他の混合材料についても吸水性能等を考慮する必要があり、場合によってはセメントが想定外の水和不良を起こす可能性も考えられる。

参考文献：

- 1) 佐藤正己、田中敏嗣：超高強度繊維補強コンクリート、セラミックス、Vol. 44, pp. 439-442 (2009)
- 2) 小泉公志郎、露木尚光：高炉水砕スラグ微粉末のケイ酸構造に及ぼす炭酸化の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 56, pp. 58-63 (2002)
- 3) 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重金属酸化物の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 59, pp. 2-7 (2005)
- 4) 石崎倫郎ほか：ポルトランドセメントの水和反応における各構成物質の反応率の測定、セメント技術年報、No. 42, pp. 40-43 (1988)
- 5) 大楠弘ほか：改良トリメチルシリル化法による珪酸陰イオンに関する基礎研究、日本金属学会誌、Vol. 45, pp. 915-922 (1981)
- 6) 大楠弘ほか：改良トリメチルシリル化法による鉛珪酸塩化合物中の珪酸陰イオンの形態解析、日本金属学会誌、Vol. 47, pp. 956-963 (1983)

EFFECT OF SILICATE STRUCTURES ON HYDRATION OF HARDENED CEMENT BODY WITH SILICA FUME

Koshiro KOIZUMI ^{*1}, Masaki SATO^{*2}, Yasuhiro UMEMURA ^{*2} and Naomitsu TSUYUKI ^{*1}

^{*1} NIHON UNIVERSITY, Department of Chemistry (7-24-1, Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba 274-8501, Japan)

^{*2} NIHON UNIVERSITY, Department of Civil Engineering (1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan)

ABSTRACT : Ultra high strength concrete is composed of cement, pozzolanic material such as silica fume that shaped super fine particles and superplasticizer. These mixed proportions enable low water to binder ratio (W/B), and extremely exact cement paste matrix is formed. It is thought that the low water to binder condition greatly affects on hydration of cement. In this research, we therefore examine the effect on hydration of cement at low W/B conditions, and focused on chain length distributions of silicate anions in calcium silicate hydrate (C-S-H) especially in this research. As a result of examining at W/B=22 % with the mixed proportion of low heat Portland cement (LHC) partially substituted with silica fume (SF), same behavior of hydration at W/B=15 % was confirmed in some cases. The hydration of silicates (oligomerization of siloxane chains) was delayed by the deficiency of water that caused by the pozzolanic reaction of SF and water absorption of the fine aggregate.

KEY WORDS : High strength concrete, Silica fume, Pozzolanic reaction, Low water ratio, Silicate anion, Trimethylsilylation