

ポゾラン反応性微粉末が水和物及び空隙構造に及ぼす影響

Effect of Pozzolan Reactive Fine Powder on Hydrates and Pore Structure

○東條真士¹, 梅村靖弘², 佐藤正己²

*Masashi Tojo¹, Yasuhiro Umemura², Masaki Sato²

Abstract: Silica fume (SF) is used to achieve a low water-binder ratio in ultra-high strength concrete, but SF is expensive and volcanic glass powder (VG) is expected to be an alternative material. The hydrate that hardens concrete is generally called calcium silicate hydrate (C-S-H), and it is known that the properties of C-S-H vary depending on the material. In this study, C-S-H was distinguished from each material by the density of C-S-H, and its effects on pore filling and compressive strength were investigated. As a result, no obvious correlation was found between the compressive strength and the pore size distribution. However, the compressive strength of cement with SF and VG was found to be higher when the amount of high-density C-S-H was high.

1. はじめに

最近の超高強度コンクリート(UHSC)は単位水量が極めて低い特徴があり, 低水結合材比を実現するためにシリカフューム(SF)が用いられる. しかし SF の調達は, 輸送コストが高く, CO₂ 総排出量が多いことから, 我が国ではその代替材として 2020 年に火山ガラス微粉末(VG)が JIS 規格化された. VG は SF と同様にポゾラン(PZ) 反応性微粉末であり, セメント粒子径より小径であることから圧縮強度の増進効果が期待されている. 本研究では VG を混和した UHSC の圧縮強度発現特性ならびに硬化体内部の空隙構造や水和物の特性を SF と比較して明らかにすることを目的とした.

2. 研究概要

本試験の使用材料を Table 1. 使用したポゾラン反応性微粉末(PZ 微粉末)の化学組成を Table 2. に示す. 圧縮強度測定は Table 3. に示すモルタル(M) 配合にて実験を行い, 水和反応解析及び細孔構造解析は M 配合から細骨材を除いたセメントペースト(CP) 試料を用いた. VG と比較する SF は BET 比表面積が同程度のものを用いた. 既報^[1]から混和率は, SF 配合は 10~30%, VG 配合は 15~35%とした. ここで PZ 微粉末の反応により生成される C-S-H 密度を測定するため, PZ 微粉末と水酸化カルシウム(以降 CH)を 1:1 で混合して作成した試料を作製した. 養生は既報^[1]と同様に熱養生を行い, 熱養生後の CP 試料および M 試料は圧縮強度試験前日に脱型, 20°C 室内にて保管した.

M 硬化体の圧縮強度は JIS A 1108 に準拠し測定した. 空隙構造は CP 試料を水銀圧入ポロシメーターにより測定した. 空隙量は羽原らの文献^[2]を参考に, C-S-H に含まれるゲル空隙以上の細孔径を対象とした.

硬化体中の相組成の作成及び C-S-H 密度の算出方法

1:日大理工・院(後)・土木 2:日大理工・教員・土木

Table 1. Specifications of materials

Material	Symbol	Specifications
Cement	C	Low Heat Portland Cement
Volcanic Glass Fine Powder	VG	JIS A6209:2020 Grade I Kushira
Silica fume	SF	Ferrosilicon
Calcium Hydrate	CH	Guaranteed Reafent ρ=2.21(g/cm ³)
Water	W	Distilled Water
Superplasticizer	SP	Polycarboxylic acid-based Superplasticizer for High strength concrete
Deformer	DEF	Polyether-based Deformer
Sand	S	ISO standard sand ρ=2.64(g/cm ³)

Table 2. Chemical composition of materials

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Others	Density (g/cm ³)	A BET (m ² /g)
VG	10.60	79.20	4.20	2.10	3.00	0.90	2.32	16.90
SF	0.00	96.62	0.60	0.42	1.64	0.72	2.20	15.40

Table 3. Mixture proportion of mortar

Name	W/B	kg/m ³					SP (B×%)	DEF(B ×%)	Pccement paste Mmortar
		W	B			S			
			C	CH	SF/VG				
PZ0	15	124	828	-	0	-	4	0.25	P
SF10		138	1053	-	105	-			P/M
SF15		138	1002	-	150	-			P/M
SF20		136	952	-	190	1066			P/M
SF25		135	906	-	227	-			P/M
SF30		134	865	-	260	-			P/M
SFP		232	-	774	774	-			P
VG15		138	1002	-	150	-			P/M
VG20		136	952	-	190	-			P/M
VG25		135	906	-	227	1066			P/M
VG30		134	865	-	260	-			P/M
VG35		134	828	-	290	-			P/M
VGP		236	-	788	788	-			P

は既報^[1]を参考に空隙量を反映した(1)式を用いた.

$$\rho_{CSH} = \frac{m_{CSH}}{\left(\frac{\rho_n}{100} - \sum \frac{\rho_i}{m_i} - V_{air}\right)} \quad (1)$$

ここに

ρ_{CSH}: C-S-H の密度(g/cm³)

m_{CSH}: 相組成上の C-S-H の重量割合(mass%)

ρ_n: 供試体密度(g/cm³)

ρ_i: 相組成上の各要素の密度(g/cm³)

m_i: 相組成上の各要素の重量割合(mass%)

V_{air}: 空隙量(cm³)

体積の相組成作成および C-S-H の生成由来区別は既報^[1]と同様に行った.

3. 試験結果および考察

Figure 1. に PZ 微粉末混和率とモルタルの圧縮強度の関係を示す。圧縮強度の最大値は VG 配合では混和率 25%にて 219MPa, SF 配合は混和率 20%にて 230MPa となった。混和率 25%以上では VG 配合と SF 配合の圧縮強度の差が小さくなった。そこで混和率 20~30%, SF15 に注目して空隙構造と水和物を検討した。

Figure 2. に PZ 微粉末の混和率と累積細孔量の関係を示す。VG 配合は SF 配合よりも細孔径 1 μm 前後の細孔量が大きく、SF 配合の累積細孔量が VG 配合を超える細孔径は 0.1 μm 以下であり、SF は VG よりも細孔径が小さい細孔量が多い傾向となった。以上のことから PZ 微粉末の種類と混和率による空隙構造と圧縮強度発現性との明確な相関関係は認められなかった。

Figure 3. に PZ 微粉末の混和率と反応率の関係を示す。VG の反応率は混和率に関わらず 60%程度で一定となった。SF の反応率は混和率の増加に伴って低下する傾向が見られ、SF15 から SF20 までの反応率低下の傾きに比べ SF20 以上の混和率における反応率低下の傾きが大きくなった。

Figure 4. に PZ 微粉末混和率と C-S-H 生成量(vol.%)の関係を示す。高密度(HD)C-S-H 生成量と(LD)C-S-H 生成量に着目すると SF20 にて HD C-S-H 生成量が最も多く LD C-S-H は SF25 にて生成量がピークとなった。VG 配合では VG25 で HD C-S-H 生成量が最も多くなり、LD C-S-H 生成量は VG30 にて生成量がピークとなった。

VG の圧縮強度は VG25 を境に減少傾向に転じた。そこで VG と比較対象である SF20 から SF30 での圧縮強度と C-S-H 生成量に着目して考察する。VG 配合の圧縮強度は VG20 よりも VG30 が高い結果となったが、これは Figure 4. に示す C-S-H 生成量が多いことが原因と考えられた。一方で SF20 よりも SF30 の圧縮強度が高くなった。C-S-H 生成量は同等でも、HD C-S-H 生成量が多いことが原因と考えられた。VG20 と SF20 を比較すると圧縮強度は VG20 のほうが SF20 よりも高く、HD C-S-H 生成量が少なくなった。VG30 と SF30 を比較すると圧縮強度、高密度 C-S-H 生成量もほぼ同等となった。一方で VG20 と VG30 を比較すると圧縮強度は VG30 のほうが VG20 よりも高いが、HD C-S-H 生成量は VG30 のほうが VG20 よりも少なく、総 C-S-H 生成量は VG30 のほうが VG20 よりも多くなった。このことからセメント硬化体の C-S-H の生成量が圧縮強度に与える影響は大きく、特にセメントから生成する HD C-S-H の影響が大きいことが推察された。一方、LD C-S-H 生成量の増加により圧縮強度が

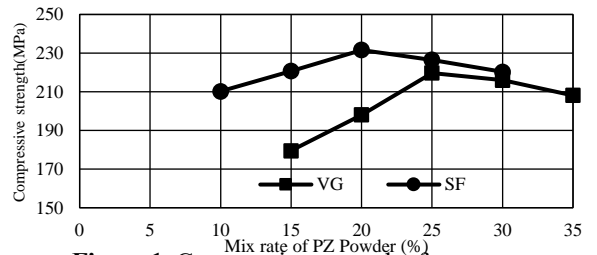


Figure 1. Compressive strength of mortar

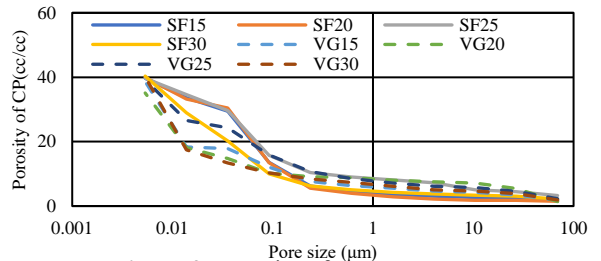


Figure 2. Porosity of cement paste

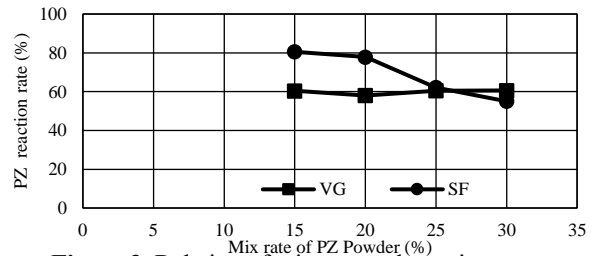


Figure 3. Relation of mix rate and reaction rate

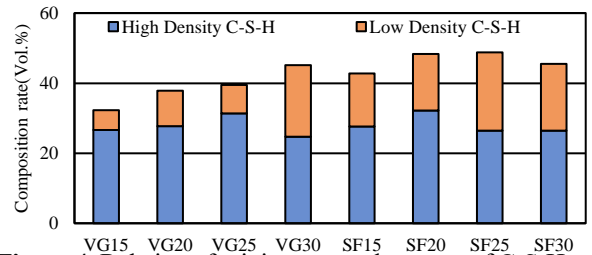


Figure 4. Relation of mixing rate and amount of C-S-H

低下した現象は、LD C-S-H は低密度であるため空隙の充填能力に富むが HD C-S-H に比べて強度が低いために、圧縮強度に対し C-S-H による空隙充填の影響よりも C-S-H の持つ強度の与える影響が卓越したために生じたと推察された。

4. まとめ

SF, VG を用いた超高強度セメント硬化体の圧縮強度と硬化体中の細孔径分布に明らかな相関は認められないが C-S-H 生成量と相関がみられ、特に HD C-S-H の生成量が多い場合に圧縮強度が高くなる事が分かった。

5. 参考文献

[1] 東條真士ほか：「ポズラン反応性微粉末がセメント硬化体の圧縮強度及び C-S-H 生成に及ぼす影響」、令和3年度日本大学理工学部学術講演会、H-24、2021。
 [2] 羽原俊祐ほか：「硬化コンクリートの空隙構造とその物性」、石膏と石灰、No.240、pp.314-323、1992。