

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560555

研究課題名(和文)セメント水和物のケイ酸構造を指標としたコンクリートの最適材料設計手法

研究課題名(英文)Optimum material design method of concrete using as an index silicate structure of cement hydrate

研究代表者

梅村 靖弘(UMEMURA, Yasuhiro)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：70246825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：セメントと産業廃棄物を利用した材料を組み合わせたコンクリートの材料設計では、コンクリート中の微細組織構造の物理・化学的特性の時間変化から材料特性を把握することが必要不可欠になる。本研究は、セメント水和物の大半を占めるケイ酸カルシウム水和物のケイ酸鎖の重合度と強度発現特性との関係を明らかにした。その結果、ケイ酸カルシウム水和物のケイ酸鎖の平均重合度構成比の変化率と圧縮強度に強い相関関係が認められた。したがって、ケイ酸カルシウム水和物のケイ酸鎖の平均重合度構成比がコンクリートの最適な材料設計においては重要な指標になることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The material design of concrete combination of materials using industrial wastes and cement, knowing the material properties from the time variation of the physical and chemical properties of the microstructural constituents in the concrete is indispensable. This study revealed the relationship between the strength development characteristics and the degree of polymerization of silicic acid chain of calcium silicate hydrate which accounts for the majority of the cement hydrates. As a result, a strong correlation was observed in the compressive strength and the rate of change of the average polymerization degree of the composition ratio of the silicate chain length structure of calcium silicate hydrate. Accordingly, average degree of polymerization composition silicate chain length structure of calcium silicate hydrate has revealed that it is an important indicator in the optimum material design of the concrete.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート セメント フライアッシュ シリカフェーム 水和反応 圧縮強度 ポゾラン反応  
ケイ酸カルシウム水和物

### 1. 研究開始当初の背景

最近、建設産業でもグリーン調達法に見られるように CO<sub>2</sub> 削減のために他産業からの廃棄物を積極的に建設材料に適用することが強く求められている。例えば、コンクリート分野では、特にわが国の総合エネルギー施策の中で、重要な柱として位置付けられている石炭火力発電所から発生する石炭灰（フライアッシュ）は、年々増加しており、セメント代替用リサイクル材としての利用拡大が望まれている。また、フェロシリコンやシリコンメタル製造時に発生するシリカフュームは、設計基準強度 100N/mm<sup>2</sup> 以上の超高強度コンクリートに必須な材料となっている。

しかし、廃棄物を使用したコンクリートは、普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートと同等な性能を担保させるため高性能 AE 減水剤などに代表される様々な化学混和剤と併用される場合が多く、適切な施工を行ったにも関わらず、初期硬化不良や初期に微細なひび割れが多数発生する等、従来の経験則的技術判断に基づいて製造されたコンクリートの早期劣化の報告例が増している。また、コンクリート構造物の設計が性能規定型設計に移行し、構造設計が要求する材料をより自由に選択できるようになり、フライアッシュ、シリカフューム、膨張材、高性能 AE 減水剤、収縮低減剤などの各種混和材料を様々な組み合わせた使用が可能となり、硬化性状や特に耐久性に与える影響を予測する技術の向上が必要となっている。このような状況で、水和生成物が形成する微細構造をより詳細に明らかにする手法の足掛かりをつくるとともに、この微細構造とセメント硬化体の重要な物理特性である強度発現特性、収縮特性、耐久性性能との関連の解明が求められている。

### 2. 研究の目的

産業廃棄物を利用した混和材料を組み合わせ用いたコンクリートの材料設計では、コンクリート中の微細組織構造の物理・化学的特性の時間変化から材料特性を把握する性能照査型設計法の構築が必要不可欠になる。そこで、微細組織構造レベルに立脚した材料設計法の構築に寄与すること念頭に、本研究は、セメント水和物の大半を占める非結晶質のケイ酸カルシウム水和物（C-S-H）とセメント硬化体の重要な物理特性である強度発現特性や収縮特性等と関連付ける指標となるケイ酸鎖の構造との関係を明らかにすることを目的とするものである。

### 3. 研究の方法

セメントの水和反応過程で溶出する水酸化カルシウム（Ca(OH)<sub>2</sub>）とフライアッシュ（FA）およびシリカフューム（SF）のポゾラン反応から生成される C-S-H の構造変化を明らかにするための実験を実施した。

### (1) FA のポゾラン反応による C-S-H の変化に関する実験

本実験は、プレキャストコンクリート製品への利用も考慮し、蒸気養生と常温養生した場合のセメントの主鉱物であるエーライト（C<sub>3</sub>S）、ビーライト（C<sub>2</sub>S）の水和反応およびフライアッシュのポゾラン反応と C-S-H への影響について検討した。

#### 使用材料と配合条件

使用材料は結合材を普通ポルトランドセメント（C:密度 3.16g/cm<sup>3</sup>）に対し、フライアッシュ 種（FA:密度 2.21g/cm<sup>3</sup>）を質量比で内割 30%置換し、細骨材は ISO 標準砂（S:表乾密度 2.62g/cm<sup>3</sup>）、練混ぜ水として蒸留水（W）を用いた。モルタル配合を図-1 に示す。ペースト配合はモルタル配合から細骨材を除いたものとした

表-1 FA を混和したモルタル配合

W/B (%)	S/B	単位数(kg/m <sup>3</sup> )			
		W	B		S
			C	FA	
50	2.25	292	410	175	1316

#### 蒸気養生方法

蒸気養生槽内の温度プログラムにおいて前置時間、昇温速度、最高温度継続時間、降温速度を変化させたプログラムを表-2 の様に 6 パターン設定した。本研究では、前置温度を室温と同じ 20、最高温度は 65 一定とした。そして、前置時間を 2h と 0.5h、昇温速度を 15 /h と 30 /h、最高温度継続時間を 4h と 2h、降温速度を 4.5 /h の徐冷降下と最高温度から常温 20 の環境条件下に暴露した急冷降下(quick cooling: 実測モルタル内中心温度 45 /h)に変化させた。さらに、実工場における 1 日 2 サイクル工程の蒸気養生の検証として、全蒸気養生工程を短縮させた A05B30C2 を設定した。蒸気養生終了後、20 恒温室で封緘養生を行った。蒸気養生との比較のため、練混ぜ直後に 20 恒温室で封緘養生した常温養生(Normal curing)を設定した。

表-2 蒸気養生工程

蒸気養生パターン	前置時間	昇温速度	最高温度継続時間	降温速度
	(h)	( /h)	(h)	( /h)
	A	B	C	D
A20B15C4D	2	15	4	4.5
A05B15C4D	0.5	15	4	4.5
A20B30C4D	2	30	4	4.5
A20B15C2D	2	15	2	4.5
A20B15C4	2	15	4	45
A05B30C2	0.5	30	2	45

常温 20 の環境条件下に暴露

#### 試験項目

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、相組成を求める際に使用した。H 量についても相組成算出に使用した。

FAの反応率は、セメントペーストのFA不溶残分量を選択溶解法により測定し、未反応FA量として求めた。セメント鉱物および水和物の定量は、XRDで測定した結果をリートベルト解析ソフトTOPASを使用し行った。定量は、内部標準物質として $-Al_2O_3$  (10mass%)を用いて、 $C_3S$ 、 $C_2S$ 、間隙質( $C_3A$ 、 $C_4AF$ )、二水石膏(Gyp)、半水石膏(Bas)、CH、エトリンガイト(Aft)の各セメント鉱物、C-S-HとFAを含む非晶質を定量した。C-S-Hの生成量は、生成した水和物が全てC-S-Hであると仮定し、内部標準 $-Al_2O_3$ の定量値から非晶質量を求め、択溶解法により得られたFAの未反応量を差引くことにより求めた。C-S-Hのケイ酸鎖鎖長(重合度)の測定は、TMS誘導体法(TMS)により、ペースト試料に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。ケイ酸鎖はシリケート相( $C_3S$ 、 $C_2S$ )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) $C_3S$ 、 $C_2S$ 由来のケイ酸鎖とセメント鉱物の水和およびSFのポ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、リートベルト法により求めた $C_3S$ 、 $C_2S$ 、C-S-Hの総シリケート相の容積がその鎖長(ケイ素(Si)数)にほぼ比例すると仮定し、式[1]のとおりTMS誘導体法により求めたケイ酸鎖のモル分率に鎖長数( $n=1\sim6$ )を乗じることにより、容積比に換算した。その際、総シリケート相の総容積( $V_n$ )は、XRD/リートベルト法により求めた $C_3S$ 、 $C_2S$ 等のおよびC-S-Hの相組成量を各々の分子量、強熱重量および無水物ベースの密度を用いて算出した。

$$F_{mn} = m \times M_{mn} \times V_n \quad [1]$$

ここに、材齢n日におけるm量体構成比率

$$: F_{mn} (m=1\sim6) (\text{vol.}\%)$$

材齢n日におけるm量体モル分率

$$: M_{mn} (m=1\sim6) (\text{mol}\%)$$

材齢n日における総シリケート総容積

$$: V_n (\text{vol.}\%)$$

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、便宜的に求めた二~六量体の構成比率から式[2]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( $DP_0$ )に対する各材齢の平均重合度構成比( $DP_n$ )の変化率( $R_n$ )を求め重合進行の指標とした。

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

$$R_n = DP_n / DP_0 \quad [3]$$

ここに、

材齢n日二~六量体の平均重合度構成比: $DP_n$

材齢n日平均重合度構成比の変化率: $R_n$

材齢0日の二~六量体の平均重合度構成比: $DP_0$

材齢n日の二~六量体の平均重合度構成比: $DP_n$

## (2) SFのポゾラン反応によるC-S-Hの変化に関する実験

本実験は、超高強度コンクリートの製造に必要な低水結合材比(W/B)の領域におけるセメントの主鉱物であるエーライト( $C_3S$ )、ベーライト( $C_2S$ )の水和反応およびシリカフェームのポゾラン反応とC-S-Hへの影響について検討した。

### 使用材料と配合

使用材料は低熱ポルトランドセメント(LC、密度 $3.22\text{g/cm}^3$ )、シリカフェーム(SF、密度 $2.20\text{g/cm}^3$ )、ISO標準砂(S、表乾密度 $2.63\text{g/cm}^3$ )、練混ぜ水として蒸留水(W)を用いた。高性能減水剤は超高強度用高性能減水剤(SP: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)、消泡剤(DEF:ポリエーテル系抑泡剤)を用いた。表-3に配合を示す。配合は、W/B=30、22、15%、SFの添加量は内割で10、20mass%とした。ペースト配合はモルタル配合から細骨材を除いたものとした。フロー値は、JIS R 5201に準拠し、振動を与えない条件で、SPの添加量で $250 \pm 20\text{mm}$ になるように調整した。空気量はモルタルエアメータにて測定し、DEFを用い3.0%以下に調整した。

表-3 SFを混和したモルタル配合

水準	W/(C+SF) (%)	S/C (%)	単位量( $\text{kg/m}^3$ )				SP (C×mass%)	DEF (C×mass%)
			W	C	SF	S		
SF0-30	30	1.7	239	797	-	1354	0.65	0.20
SF10-30			234	701	78		1.20	0.20
SF20-30			229	610	152		1.70	0.20
SF0-22	22	1.0	236	1064	-	1064	1.05	0.07
SF10-22			230	932	104		1.30	0.05
SF20-22			223	808	202		1.80	0.06
SF0-15	15	0.4	240	1437	160	639	4.00	0.20
SF20-15			233	1240	310		4.00	0.25

### 試験項目

圧縮強度試験、水酸化カルシウム(CH)量および間隙水(H)量、SFの反応率、セメント鉱物および水和物の定量は、実験(1)の試験方法と同様に行った。

## 4. 研究成果

(1) 蒸気養生と常温養生した場合のセメントの主鉱物であるエーライト( $C_3S$ )、ベーライト( $C_2S$ )の水和反応およびフライアッシュのポゾラン反応とC-S-Hへの影響については次のような結果となった。

### 圧縮強度発現性に及ぼす養生の影響

圧縮強度は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間の各々を短縮しても強度低下は認められず、降温時間を短縮することで、材齢1日の圧縮強度が低下した。1日2サイクル工程の蒸気養生においては、材齢1日、3

日の強度は低下するが、材齢 14 日以降では影響は認められなかった。(図-1 参照)

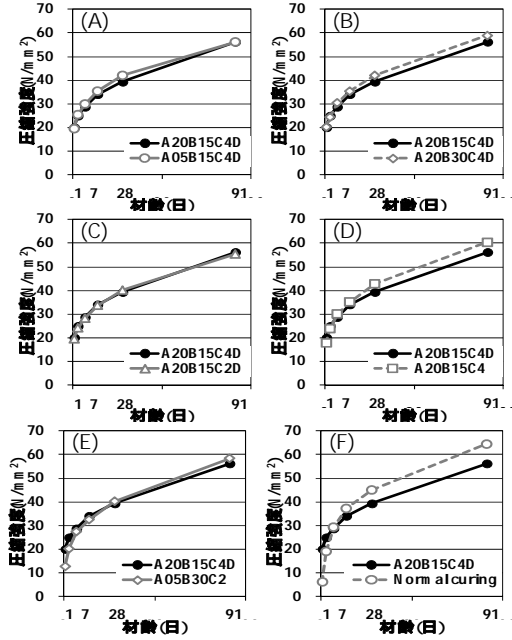


図-1 圧縮強度に及ぼす養生条件の影響

セメントとフライアッシュの反応に及ぼす養生の影響

$C_3S$  の反応率は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間の各々を短縮しても反応率の低下は認められなかった。 $C_3S$  は、一般的な蒸気養生と比較して、1日2サイクル工程の蒸気養生は材齢1日、3日の反応率が大きく低下したが、7日以降は同程度となった。 $C_2S$  の反応率は、前置時間、昇温時間を短縮しても低下は認められず、最高温度継続時間、降温時間を短縮すると材齢7日以降に大きく増進することが認められた。一般的な蒸気養生と比較して1日2サイクル工程の蒸気養生の $C_2S$  の反応率は、材齢1日では同程度であったが、3日以降は約10%以上大きくなった。FA の反応率は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間の各々を短縮しても大きな低下は認められず、1日2サイクル工程の蒸気養生は全材齢で大きく低下した。(図-2を参照)

C-S-H の生成量に及ぼす養生の影響

C-S-H の生成量は、前置時間、昇温時間、最高温度継続時間、降温時間の各々を短縮しても大きな低下は認められず、一般的な蒸気養生履歴と比較して、1日2サイクル工程の蒸気養生の生成量は、材齢1日で約10%、材齢14日まで5%以上少なくなったが、材齢28日以降は同等となった。一般蒸気養生は、常温養生と比較し、材齢3日まで10%以上多くなったが、材齢14日以降同等となった。(図-3を参照)

C-S-H のケイ酸鎖長の重合度に及ぼす養生の影響

前置時間の短縮には影響を受けず、昇温時間の短縮で、材齢7日以降に重合度の増加傾向が認められた。最高温度継続時間の短縮で

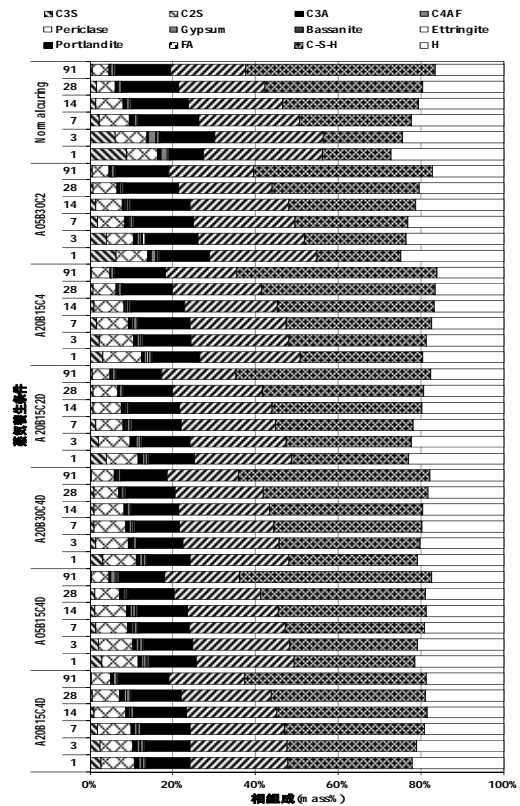


図-2 養生条件が異なるセメント硬化体の相組成

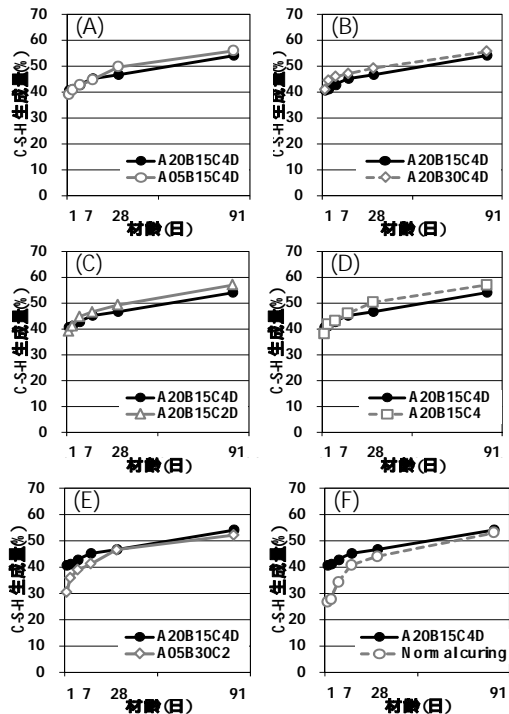


図-3 C-S-H に及ぼす蒸気養生の影響

初期材齢では重合度が低下し、材齢 28 日以降は同程度となった。降温時間の短縮で初期材齢から材齢 28 日まで重合度は低下したが、その後増進して材齢 91 日で同程度となった。一般蒸気養生と比較し、1日2サイクル工程の蒸気養生では、初期材齢では減少し 28 日以降は同程度になった。また、一般蒸気養生は常温養生と比較して、材齢 28 日までは約

10%以上増加したが、材齢 91 日に若干下回った。(図-4 を参照)

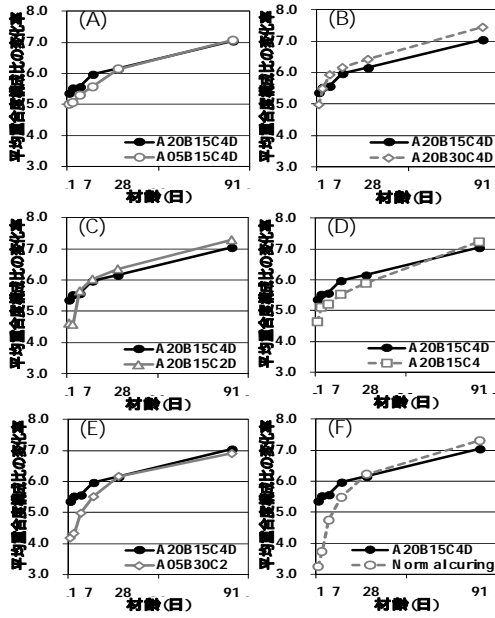


図-4 C-S-H のケイ酸鎖の平均重合度構成比の変化率

(2) セメントの主鉱物であるエーライト ( $C_3S$ ), ビーライト ( $C_2S$ ) の水和反応およびシリカフーム(SF)のポゾラン反応と C-S-H への水結合材比の影響については、次のような結果となった。

圧縮強度発現性に及ぼす水結合材比とシリカフームの添加率の影響

圧縮強度は、水結合材比 (W/B) の低下により増加し、さらに、SF の添加により増加した。W/B が小さく材齢が長期になるほど SF の添加効果は大きくなり強度が増加した。(図-5 を参照)

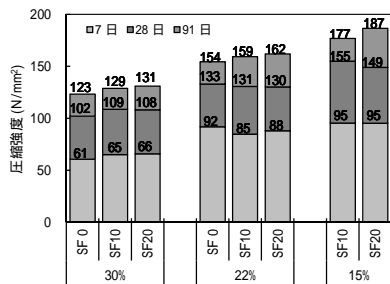


図-5 圧縮強度に及ぼす W/B の影響

セメントとシリカフームの反応に及ぼす水結合材比の影響

SF および  $C_3S$  の水和反応は、W/B が 30%, 22%では材齢 7 日より活性化したが、W/B が低い 15%では反応が低下した。 $C_3S$  の水和反応に対する W/B と SF の添加量の影響は小さかった。(図-6 を参照)

C-S-H の生成量に及ぼす水結合材比とシリカフームの影響

C-S-H の生成量は、SF の添加量の影響は小さく、W/B の影響が大きく、W/B の低下に伴い減少した。さらに、C-S-H の生成量は、SF と  $C_3S$  の水和反応率の影響を大きく受け、 $C_2S$

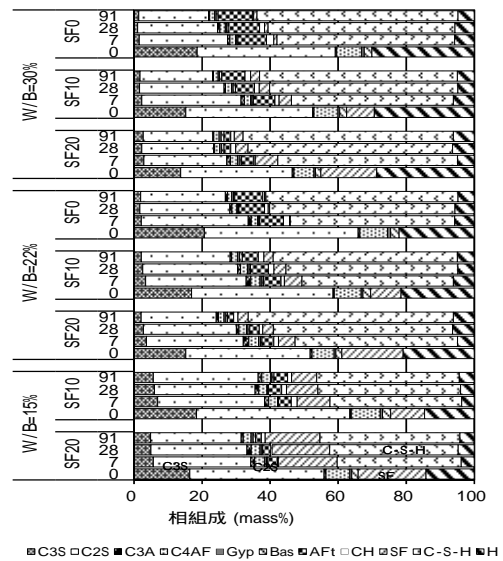


図-6 水結合材比とシリカフームの添加率が異なるセメント硬化体の相組成

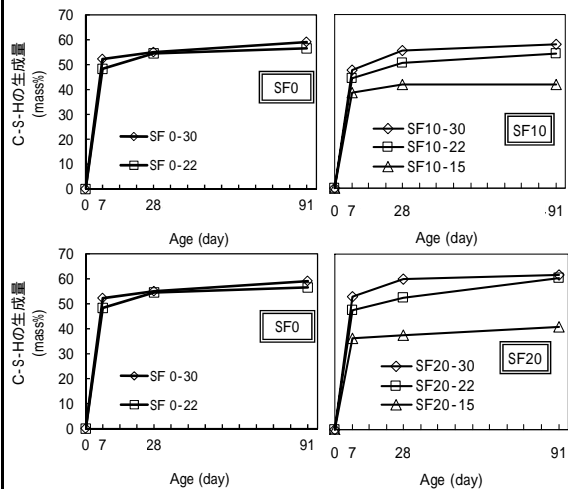


図-7 C-S-H の生成量に及ぼす水結合材比とシリカフームの影響

の水和反応率の影響は小さかった。

(図-7 を参照)

C-S-H のケイ酸鎖の重合に及ぼす水結合材比とシリカフームの影響

C-S-H のケイ酸鎖の重合は、W/B が 22%と 30%では、W/B の増加に伴い促進したが、W/B が 15%では促進は認められなかった。また、W/B が 22%と 30%では、SF 添加量の増加により促進したが、15%では促進は認められなかった。(図-8 を参照)

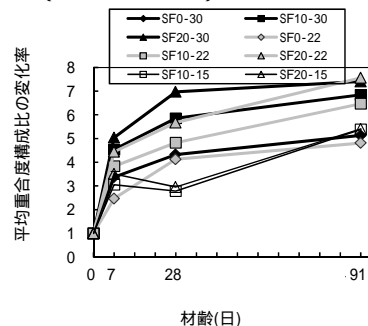


図-8 C-S-H のケイ酸鎖の重合に及ぼす水結合材比とシリカフームの影響

### C-S-Hのケイ酸鎖の重合度と圧縮強度の関係

C-S-Hのケイ酸鎖の平均重合度構成比の変化率と圧縮強度には正比例的な相関関係が認められた。同一水準の圧縮強度で考えた場合、W/Bが小さい場合には、W/Bが大きい場合よりも平均重合度構成比の変化率も小さくC-S-Hのケイ酸鎖の重合が進んでいないにも係わらず所要の強度が発現している。このことから、圧縮強度はC-S-Hのケイ酸構造とともにC-S-Hの生成で構築される空隙構造の影響を考慮する必要があると考えられる。(図-9を参照)

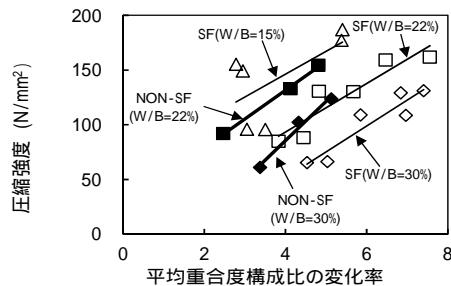


図-9 C-S-Hのケイ酸鎖の重合に及ぼす水結合材比とシリカフュームの影響

### (3) まとめ

本研究では、従来のようなセメントの水和反応の結果としてのセメント硬化体の物理特性である圧縮強度を利用しての材料設計ではなく、セメント硬化体の根本をなす水和反応に立脚した材料設計としての指標について検討した。その結果、セメント水和物の大半を占めるC-S-Hのケイ酸の平均重合度構成比が有効であることを明らかにした。今後は、さらに、C-S-Hが構成する微細空隙構造を考慮する方法を検討すべきであることが明らかとなった。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

小泉 公志郎, 佐藤 正己, 梅村 靖弘, 露木 尚光, 熱履歴を与えたフライアッシュのケイ酸構造, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.67, pp.2-9, 2014

入江 正明, 佐藤 正己, 梅村 靖弘, フライアッシュの水和反応とケイ酸カルシウム水和物に及ぼす蒸気養生の影響, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol.35, No.1, pp.127-132, 2013

佐藤 正己, 梅村 靖弘, 小泉 公志郎, シリカフュームを添加した水結合材比の異なる高強度セメント硬化体のケイ酸カルシウム水和物に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol.35, No.1, pp.1243-1248, 2013

鏡 健太, 佐藤 正己, 梅村 靖弘, 蒸気養生履歴がフライアッシュの水和反応と細孔構造に及ぼす影響, セメント・コ

ンクリート論文集, 査読有, vol.66, pp.143-150, 2013

佐藤 正己, 小泉 公志郎, 梅村 靖弘, 熱養生履歴が超高強度セメント硬化体の水和およびケイ酸構造へ与える影響, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.66, pp.515-552, 2013

鏡 健太, 佐藤 正己, 梅村 靖弘, フライアッシュセメントの水和反応と細孔構造に及ぼす蒸気養生の影響, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol.34, No.1, pp.586-591, 2012

佐藤 正己, 梅村 靖弘, 低水結合材比のセメント硬化体の水和反応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, 査読有, Vol.34, No.1, pp.1264-1269, 2012

小泉 公志郎, 梅村 靖弘, 露木 尚光, フライアッシュのポゾラン反応におけるケイ酸構造の影響, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.65, pp.40-45, 2012

鏡 健太, 佐藤 正己, 梅村 靖弘, 蒸気養生履歴がフライアッシュモルタルの水和反応に及ぼす影響, 査読有, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.65, pp.118-125, 2012

佐藤 正己, 梅村 靖弘, 小泉 公志郎, シリカフュームを添加した低熱ポルトランドセメントの水和およびケイ酸構造への水結合材比の影響, セメント・コンクリート論文集, 査読有, vol.65, pp.456-463, 2012

鏡 健太, 佐藤 正己, 梅村 靖弘, フライアッシュのポゾラン反応に及ぼす蒸気養生の影響, 査読有, コンクリート工学年次論文集, 査読有, vol.33, pp.173-178, 2011

佐藤 正己, 梅村 靖弘, 阿部 忠, 木田 哲量, シリカフュームセメント硬化体の水和反応への水結合材比の影響, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol.33, No.1, pp.1271-1276, 2011

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

梅村 靖弘 (MEMURA, Yasuhiro)  
日本大学・理工学部・教授  
研究者番号: 7 0 2 4 6 8 2 5

#### (2) 研究分担者

小泉 公志郎 (KOIZUMI, Koshiro)  
日本大学・理工学部・講師  
研究者番号: 1 0 3 1 2 0 4 2

佐藤 正己 (SATO, Masaki)  
日本大学・理工学部・助手  
研究者番号: 5 0 5 8 0 1 6 4