

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 29 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820176

研究課題名(和文)未利用のCa・Mg・Si系副産物を用いた環境配慮型一万年耐久コンクリートの開発

研究課題名(英文)Development of environment-conscious and high-durability concrete using by-products with CaMgSi systems

研究代表者

斎藤 豪 (SAITO, TSUYOSHI)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：90452010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Ca-Mg-Si系材料であるオケルマナイトをケイ石微粉末と共にセメントに置換し、オートクレーブ(AC)養生を実施した試料について水和反応解析による検討を行った。また、トバモライトの生成過程とAC養生昇温過程が終了した時点での結合材の反応とを関連づけて考察した。その結果、ケイ石微粉末の量を減らした配合においては、オケルマナイト高置換においてトバモライトの生成量が増加した。これはオケルマナイトの置換により、AC養生昇温過程におけるケイ石微粉末の反応が抑制されたため、結果として生成したC-S-HのC/S比が高く維持され、その後の養生温度保持過程時におけるトバモライトの多量生成へ至ったものと考察した。

研究成果の概要(英文)：Nowadays, high-durability has been required in concrete structures that assume long term-service. Therefore, generation of Tobermorite in the concrete rather than gel C-S-H with C/S ratio of about 1.5; has been important for the material design of high durability concrete. The purpose of this research is to evaluate the effect of the addition of high volume Akermanite, CaO-MgO-SiO₂-based materials, with autoclave curing to the generation of Tobermorite, and to clarify the generation mechanism of Tobermorite from the view point of the hydration reaction of materials before maintaining temperature of autoclave curing (autoclave curing 0h). As a result, generation of Tobermorite was increased by reducing -Quartz with high volume Akermanite. It is because that C-S-H with high C/S ratio was maintained, since the reaction of the Q at heating process in autoclave curing was suppressed by substitution of Akermanite.

研究分野：セメント・コンクリート化学

キーワード：Ca-Mg-Si系材料 オケルマナイト オートクレーブ養生 結晶性トバモライト C/S比 Si重合度 耐硫酸塩性

1. 研究開始当初の背景

近年、コンクリート構造物において高耐久化が重要視されており、特に長期供用を想定した高耐久性を有するコンクリート構造物においては、通常のコンクリートで生成する C/S 比が 1.5 程度でゲル状の「高 C/S 型のケイ酸カルシウム水和物(以下: C-S-H)」¹⁾ではなく、結晶性の 1.1nm トバモライト($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)をコンクリート中に生成させ、高い寸法(物理的)安定性と化学的安定性を付与する材料設計手法が注目されている^{例えば 2),3)}。これは、熱力学的安定性を有する結晶性トバモライトが、理論上長期間の反応進行の後に、C-S-H として最終的に生成する水和物となるため、反応過程のセメント水和物の変質によって生じるコンクリートの乾燥収縮や自己収縮のリスクを大きく低減させる効果(物理的安定性)をもたらすことと、結晶性トバモライトが、硫酸および硫酸塩等の外部劣化因子に対して非常に高い化学的安定性を有する事によるものである⁴⁾。

一方、既往の研究においては、常温では水硬性を示さない $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (以下、 $-C_2S$)およびケイ石微粉末をセメントに混和し、オートクレーブ(AC)養生を実施することによって、結晶性のトバモライト($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を多量に生成させ、コンクリートに高い耐久性能を付与できることを見出している^{2),5),6)}。しかしながら、 $-C_2S$ は技術面および生産量の観点から、セメントと比較し高価であるため、大量生産は困難である。したがって、今後大量に使用していくにはより安価な材料の選定が必要となる。

また、現在の日本では、循環型社会の形成や環境保護の観点から、セメント業界に対する産業副産物の積極的利用が強く望まれており、特に製鋼スラグから生成可能な産業副産物である Ca-Mg-Si 系材料は、未だその利用量が少なく、その有効利用方法が求められる。Ca-Mg-Si 系材料は、 $-C_2S$ と同様に Ca と Si を有する結晶性材料であると同時に、常温養生では反応せず、AC 養生のみで反応性を示すため、結晶性トバモライトの生成を促す可能性があることから、高い耐久性を付与できる $-C_2S$ の「代替材料」としての可能性を有するものと考えられる。

そこで筆者らは、経済性、汎用性および環境負荷低減に資するため、 $-C_2S$ と同様の効果が見込まれ、且つ未だ積極的利用がされていない Ca-Mg-Si 系材料を用いてトバモライトの多量生成を図った⁷⁾。具体的にはセメントを Ca-Mg-Si 系材料で 10、20、30、40mass%置換した石灰質材料(セメント+ Ca-Mg-Si 系材料)とケイ石微粉末とを 5:5 の割合で混和した供試体において、AC 養生を実施した結果、セメントに対して Ca-Mg-Si 系材料を 0~20%置換した場合には結晶性トバモライトの生成が確認され、高置換の場合結晶性トバモライトが生成しない結果を得ている。これは高置換の場合、セメント鉱物よりも低 C/S 比の Ca-Mg-Si 系材料やケイ石微粉末中の $-Quartz$ が AC 養生により多量に反応したため、C/S 比が大きく低下した非晶質 C-S-H が生成したためであると考察している。そのため、Ca-Mg-Si 系材料を高置換させる場合には、出発物質の C/S 比を増加

させる必要があるものと考えられる。

一方で、AC 養生で所定の温度(180)に達した時点(0h)での C-S-H の性状が、結晶性トバモライト生成においては重要であり、昇温過程において結合材が反応し、C-S-H の C/S 比が高い状態のまま維持された場合には結晶性トバモライトの生成量が増大すること、また C/S 比が低下した場合にはトバモライトが生成しないという報告がされている⁸⁾。これは、シリカの供給により Si の重合度が増大したことで、その後の AC 養生温度保持過程での結晶性トバモライトへの再配列を困難にしたためと推定されている。

2. 研究の目的

本研究では、出発物質の C/S 比に着目し、石灰質材料とケイ石微粉末の割合を 5:5 から 6:4、7:3 とすることで、各構成鉱物の反応率の測定と AC 養生 0h における C-S-H の性状の影響について検討し、Ca-Mg-Si 系材料が AC 養生後の結晶性トバモライト生成量および生成機構に及ぼす影響について検討を行った。具体的には、純薬により合成した Ca-Mg-Si 系材料であるオケルマナイトを、ケイ石微粉末と共にセメントに混和し、AC 養生を実施した供試体について、各種化学分析を行った。なお本研究は、結晶性トバモライト生成の観点から、天然資源であるケイ石微粉末の使用量を減らし、かつ産業副産物から生成可能な Ca-Mg-Si 系材料の使用量を増加させる、環境負荷低減の側面も持ち合わせている。

3. 研究の方法

3.1 使用材料

本研究では、結合材として研究用普通ポルトランドセメント(以下: OPC)、Ca-Mg-Si 系材料としてオケルマナイト($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)(図中表記: A)、ケイ石微粉末(試料中 SiO_2 含有量は 90%以上、図中表記: Q)を用いた。Table1 に各結合材の化学組成を示す。OPC の鉱物組成は XRD/Rietveld 解析により測定し、 C_3S : 58.0%、 β - C_2S : 20.3%、 C_3A : 8.5%、 C_4AF : 10.3%、Gypsum: 0.3%、Bassanite: 0.6%、Lime: 0.1%、Calcite: 0.6%となった。

3.2 試料作製方法

Table2 に配合および実験ケースを示す。OPC を Ca-Mg-Si 系材料で 10、20、30、40、50、60mass%置換した石灰質材料(OPC+A)とケイ石微粉末とを 5:5、6:4、7:3 の割合で混合し、水粉体比($W/(\text{OPC}+\text{A}+\text{Q})$)を 0.5 として一定条件で練混ぜ 20ml スチロール棒瓶に打設を行った(図中表記: A-0~A-60)。

打設後、20 で湿空養生を行い、材齢 7 日で脱型し、速やかに 180 、1MPa の条件下にて 0 時間および 8 時間の AC 養生を実施した。

AC 養生終了後、反応生成物の同定を目的として、セメントペースト試料を多量のアセトンに 1 時間浸した状態で、アスピレータにより減圧(20 、平衡蒸気圧 $9.7 \times 10^3 \text{MPa}$)することで反応停止とした。その後、引き続きアスピレータにより減圧乾燥を 24 時間行った。

3.3 オートクレーブ養生後の水和生成物および構成鉱物の反応率

AC 養生後に水和停止処理を行った試料を、デシケータ内で 20% R.H.11% の環境下において恒量となるまで乾燥を行った。その後、90 μ m 以下に粉砕し、粉末 X 線回折法(以下: XRD)により反応生成物の同定を行った。ターゲット Cu-K α 、管電圧 40kV、管電流 30mA として、5~70 $^{\circ}$ の範囲を走査速度 0.2 $^{\circ}$ /min にて分析を行った。また、結晶性トバモライトの同定は、走査速度 0.2 $^{\circ}$ /min にて(002)面ピーク強度を用いた。

構成鉱物の反応率は、反応前後の鉱物の XRD ピークと、各鉱物の検量線データに基づき算出した。また、水和生成物における平均 CaO/SiO₂(実際は MgO を含む(CaO+MgO)/SiO₂)mol 比(以下: C/S 比)を算出した。

4. 研究成果

4.1 オケルマナイト置換による結晶性トバモライトの生成

Fig.1(a)-(c)にオケルマナイトの各置換率の試料における、トバモライトの(002)面回折ピーク付近の X 線回折パターン(2 θ =7~8.5 $^{\circ}$)を示す。5:5 の配合では 10、20%置換、6:4 の配合では 10~30%置換程度とオケルマナイト低置換で結晶性トバモライトのピークを維持し、特に置換率 20%において最も結晶性トバモライトが生成する結果となった。それに対して 7:3 の配合では、置換率 30%までは結晶性トバモライトのピークが確認できない一方、置換率 40%および 50%において結晶性トバモライトが生成する結果となった。特に 5:5、6:4 の配合では結晶性トバモライトのピークが確認できなかった 40%置換で非常に大きなピークが確認できた。このことから、多量のオケルマナイトを混和し、ケイ石微粉末を減らした配合で AC 養生を実施した場合でも、結晶性トバモライト生成に主眼を置いた通常の配合である OPC:Q=5:5 の配合と同程度の結晶性トバモライトの生成が可能であることが示された。このことは、産業副産物から生成可能な Ca-Mg-Si 系材料の使用量を増加させ、かつ天然資源であるケイ石微粉末の使用量を減らした場合でも、結晶性トバモライトの生成が可能となるため、工学的意義が非常に大きい成果であると考えられる。

4.2 ケイ石微粉末の反応および(C+M)/S 比が結晶性トバモライト生成に及ぼす影響

前節の検討により、天然資源であるケイ石微粉末の割合を減らし、産業副産物であるオケルマナイトを増やした配合においても結晶性トバモライトの高いピークが確認できた。そこで、AC 養生 8h 終了後の結合材の反応から結晶性トバモライトの生成機構について検討を行った。

Fig.2に AC 養生 8h のケイ石微粉末の反応率と、結晶性トバモライトのピーク面積との関係を示す。図より両者には一定の相関関係が認められ、ケイ石微粉末の反応率の増加に伴い、結晶性トバモライト生成量が増大した。これは結晶性トバモライト生成が、AC 養生中におけるケイ石微粉末の反応によって律速されるためであると考えられる。また、Fig.3 に AC 養生 8h 終了後の C-S-H の(C+M)/S 比と結晶性トバモライトのピークとの関係を示すと、結晶性トバモライトの C/S 比である 0.83 に近づくにつれて結晶性トバモライトの生成量が増大する結果となった。

4.3 AC 養生時における C-S-H の Si 鎖の重合度と結晶性トバモライト生成との関連

既往の研究では AC 養生 8h における結晶性トバモライト生成は、AC 養生 0h における擬結晶 C-S-H の生成に関連しているとの報告がされている⁸⁾。擬結晶 C-S-H とは結晶性トバモライトの底面反射に相当する(002)回折ピークを伴わない C-S-H で、セメントを含む系では認められず、擬結晶 C-S-H が生成した場合には、トバモライトの生成が抑制されることが報告されている⁸⁾。そこで本研究では、AC 養生 0h 時点における C-S-H の Si 鎖の性状と関連する(220)面回折ピーク付近の X 線回折パターン(2 θ =28.9 $^{\circ}$)のピーク高さ、結晶性トバモライトのピーク面積との関係について検討した。Fig.4 に AC 養生 0h 時点における C-S-H の(220)面ピークと結晶性トバモライトのピーク面積との関係を示す。なお、石灰質材料とケイ石微粉末の割合が 7:3 の配合においては、オケルマナイトを低置換した場合には、Fig.2、3 よりケイ石微粉末の反応が

頭打ちとなり、結晶性トバモライトが生成する (C+M)/S 比 0.83 付近まで低下しなかったため、検討から除外した。図より、擬結晶 C-S-H と関連が深い(220)面ピークの減少に伴い、結晶性トバモライト生成量が増大する傾向が得られた。このことから、AC 養生 0h 時点での C-S-H の(220)面の発達小さく、比較的 Si 鎖の重合度が低い C-S-H が養生初期に生成した場合には、その後の結晶性トバモライト生成量が増大することが示唆された。

4.4 結合材の反応過程

前述したように、既往の研究では AC 養生で所定の温度(180)に達した時点(0h)での C-S-H の性状が結晶性トバモライト生成において重要との報告がされている⁸⁾。そこで、昇温過程を終えた AC 養生 0h 時点と温度維持過程(AC 養生 0~8h)における結合材の反応と、結晶性トバモライト生成との関連性について検討した。

検討に先立って、AC 養生における反応メカニズムと C-S-H 中の C/S 比および結晶性トバモライトの生成メカニズムとの関係について Fig.5 で示す。一般に通常のセメントの水和反応においては、セメント鉱物である C₃S や C₂S 等が水と反応し、C/S 比が 1.5 程度の高 C/S 型の C-S-H が生成することが知られている¹⁾。しかし、α-Quartz を主成分とするケイ石微粉末等を置換し AC 養生を実施した場合には、高温高圧下において α-Quartz の反応が律速されてシリカの供給が増加する⁹⁾ため、中間生成物である高 C/S 型の C-S-H の C/S 比が低下し^{4),10),11)}、結晶性トバモライトの C/S 比である 0.83 に近づくほど、結晶度の高い板状の結晶性トバモライトが多量に生成されることが報告されている。Fig.6 に昇温過程を終えた AC 養生 0h 時点におけるケイ石微粉末反応量とオケルマナイト反応量との関係を示す。図よりオケルマナイト置換量を増加させることで、AC 養生昇温過程におけるケイ石微粉末の反応量が抑制される傾向が認められた。これはオケルマナイトが、置換したセメント鉱物と同様、Ca の供給源であったと同時に、AC 養生昇温過程におけるシリカの供給を抑制する役割も

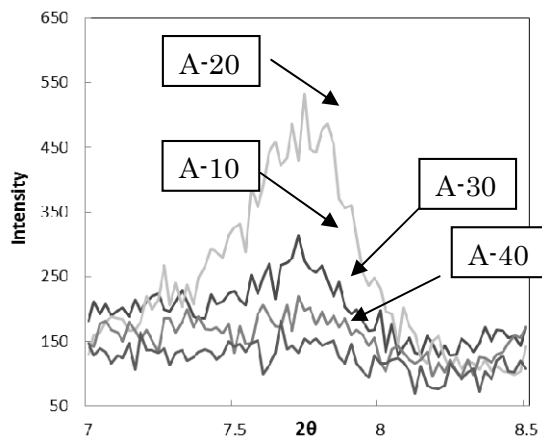


Fig.1(a) XRD peak patterns (OPC+A:Q=5:5)

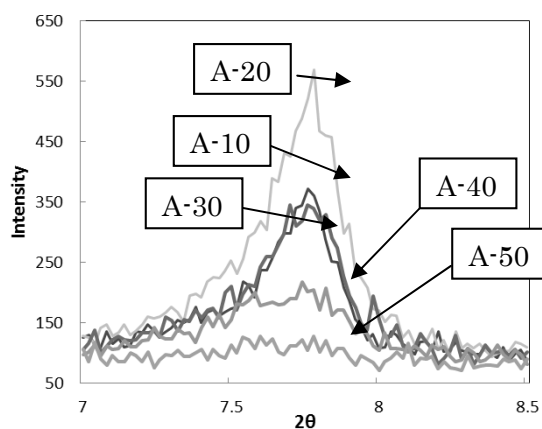


Fig.1(b) XRD peak patterns (OPC+A:Q=6:4)

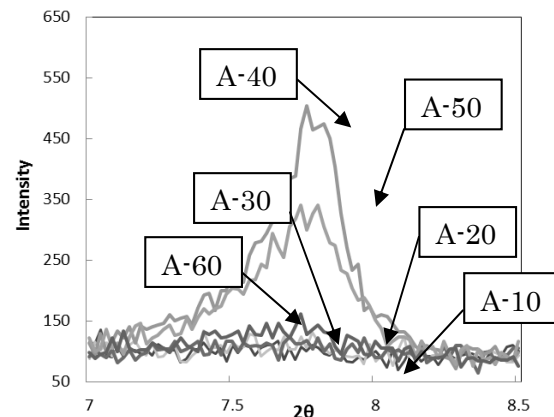


Fig.1(c) XRD peak patterns (OPC+A:Q=7:3)

果たしたことから、AC 養生 0h 時点においても生成した C-S-H の C/S 比を、高いまま維持することを可能にしたためと考えられる。また、シリカの供給が抑制されたことは、結晶性トバモライトの前駆体となる、Si 鎖の重合度が比較的小さい C-S-H が生成され易くなったことも同時に示している。従って、その後の AC 養生温度保持過程に

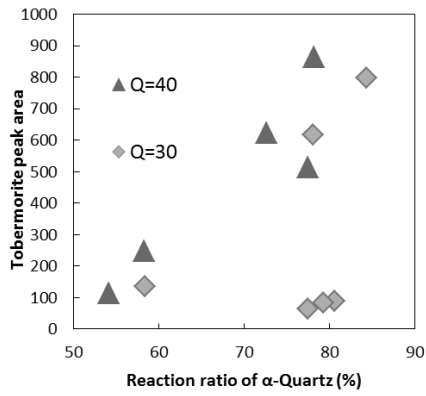


Fig.2 Relationships between reaction of α-Quartz and Tobermorite generation

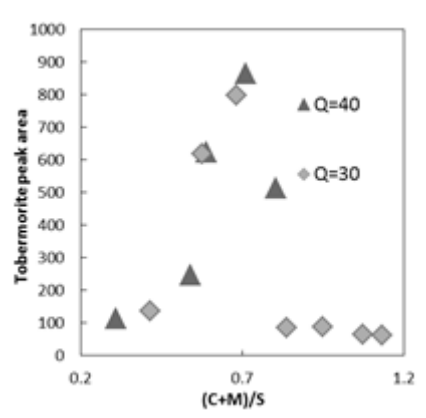


Fig.3 Relationships between (C+M)/S of C-S-H and Tobermorite generation

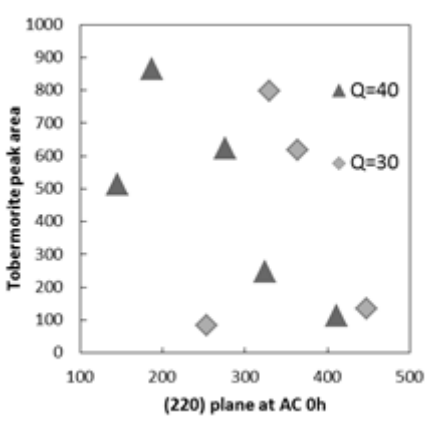


Fig.4 Relationships between (220) plane(AC0h) and Tobermorite generation

においてケイ石微粉末が反応してシリカが供給されることにより、C/S 比が結晶性トバモライトの C/S 比である 0.83 付近へと低下し、C-S-H が結晶性トバモライトの層状構造へと再配列されたものと推察できる。

以上のことから、オケルマナイト置換による結晶性トバモライトの生成機構を整理し、各種結合

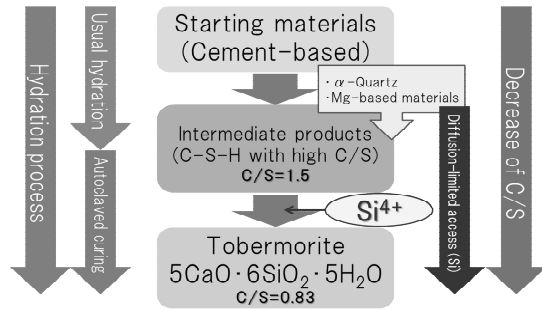


Fig.5 Relationships between C/S of C-S-H and generation mechanisms of Tobermorite

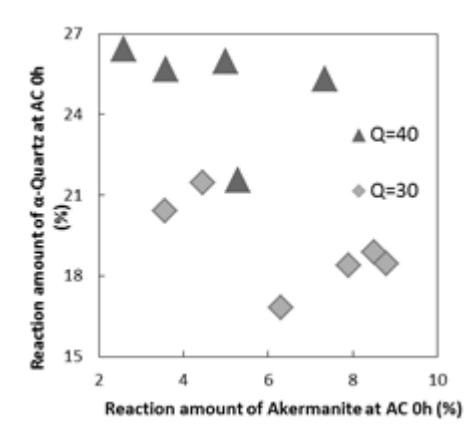


Fig.6 Reaction amount of α-Quartz and Akermanite at Autoclaved curing 0 hours

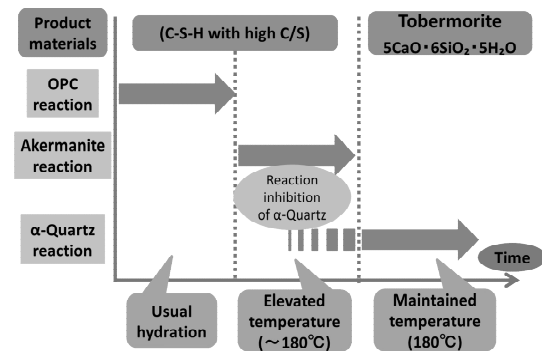


Fig.7 Relationships between reaction process of constituent materials and generation mechanisms of Tobermorite

材の反応過程をまとめると Fig.7 のように表すことができる(Fig.4~6 を参考に筆者が作成)。まず、(1)通常のセメントの水和反応が生じて高 C/S 型の C-S-H が生成され、(2)次に AC 養生昇温過程においてオケルマナイトは、セメント鉱物と同様、Ca の供給源であると同時に、ケイ石微粉末の反応を抑制するため、マトリクス中には AC 養生 0h 時点での C/S 比が比較的高く維持された Si 鎖の重合度

が小さいC-S-Hが生成される。加えて、(3)温度維持過程においてケイ石微粉末が反応しシリカが供給され、C/S比が低下したことによって、結晶性トバモライトが多量に生成されたものと推察できる。なお、オケルマナイトが昇温過程においてケイ石微粉末の反応を抑制した理由等については、Mgの溶解による液相pHの影響が考えられるが、今後、更なる検討を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5件)

1. 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 硫酸ナトリウムの作用を受けたセメント系硬化体における硫酸イオン移動性状に関する基礎的検討, Cement Sci. and Concrete Tech., 査読有, 69, pp. 417-424 (2015)
2. 針貝貴浩, 斎藤豪, 佐伯竜彦, 佐藤賢之介: C₄AF および石膏を用いオートクレーブ養生を実施したセメント系材料における硫酸塩劣化抑制機構に関する研究, Cement Sci. and Concrete Tech., 査読有, 69, pp. 110-117 (2015)
3. 高市大輔, 須藤俊幸, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 長期暴露したコンクリートにおけるセメント水和物の化学分析と炭酸化機構に関する検討, Cement Sci. and Concrete Tech., 査読有, 69, pp. 257-263 (2015)
4. Yuya Suda, Tatsuhiko Saeki, Tsuyoshi Saito: Relation between Chemical Composition and Physical Properties of C-S-H generated from Various Cementitious Materials, 査読有, volume 13, No.5, pp.275-290 (2015) (*Impact Factor: 0.643)
5. *斎藤豪, 高橋一誠, 佐伯竜彦, 菊地道生: Ca-Mg-Si 系材料を混和しオートクレーブ養生したセメント系材料の水和反応解析および硫酸塩劣化抑制機構に関する研究, Cement Sci. and Concrete Tech., 査読有, 68, pp. Advanced Concrete Technology2-9 (2014)

[学会発表](計 6件)

1. 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦, 菊地道生,

長期間硫酸塩に浸漬した高炉セメント系材料の耐硫酸塩性に関する検討, 第 68 回セメント技術大会講演要旨(ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)), pp.94-95 (2014.5.13)

2. 高橋一誠, 曾根輝, 斎藤豪, 佐伯竜彦, オートクレーブ養生した Ca-Mg-Si 系セメント硬化体の水和反応解析および硫酸塩劣化抑制機構に関する研究, 第 68 回セメント技術大会講演要旨(ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)), pp.182-183(2014.5.13)
3. 針貝貴浩, 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦, C₄AF および石膏を用いオートクレーブ養生を実施したセメント系材料の硫酸塩劣化抑制機構に関する研究, 第 69 回セメント技術大会講演要旨(ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)), pp.64-65 (2015.5.12)
4. 栗山友之, 高橋一誠, 斎藤豪, 佐伯竜彦, Ca-Mg-Si 系材料を大量使用し AC 養生を施したセメント系材料におけるトバモライト生成機構に関する検討, 第 69 回セメント技術大会講演要旨(ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)), pp.66-67 (2015.5.12)
5. 高市大輔, 須藤俊幸, 斎藤豪, 佐伯竜彦, 長期暴露したコンクリートにおけるセメント水和物の化学分析と炭酸化機構に関する検討, 第 69 回セメント技術大会講演要旨(ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)), pp.178-179 (2015.5.12)
6. 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦, 硫酸塩の作用によるエトリンガイトの生成が硫酸イオン移動性状に及ぼす影響, 第 69 回セメント技術大会講演要旨(ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)), pp.290-291 (2015.5.12)

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

斎藤 豪 (SAITO TSUYOSHI)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 90452010