T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポルトランドセメント-アルミナセメント-セッコウ系多相材料の特性と強度発現機構
Title(English)	
著者(和文)	森裕克
Author(English)	Hirokatsu Mori
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10303号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:坂井 悦郎,中島 章,宮内 雅浩,矢野 豊彦,横山 裕
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10303号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

ポルトランドセメント-アルミナセメント-セッコウ系
多相材料の特性と強度発現機構

森　裕克

【目次】

第１章　緒論 1

１．１　本研究の背景 1

１．２　建設業の人手不足の現状とセメント系材料への要求性能 2

１．２．１　建設業の人手不足の現状と将来の展望 2

１．２．２　セメント系材料への要求性能 3

１．３　本論文の研究方針 4

１．４　関連する既往の研究 6

１．４．１　流動性の制御方法 6

１．４．２　速硬性の制御方法 7

１．４．３　寸法安定性の制御方法 7

１．４．５　強度発現性の制御方法 8

１．５　本論文の構成と概要 11

参考文献 12

第2章 セメント系多相材料の物性制御 15

２．１はじめに 15

２．２ 充てんシミュレーションを用いた流動性の制御方法の検討 16

２．２．１ 目的 16

２．２．２ 実験概要 16

２．２．３　実験結果 19

２．２．４　結論 21

２．３ 速硬性の制御方法の検討 22

２．３．１ 目的 22

２．３．２ 実験概要 22

２．３．３ 実験結果 23

２．３．４ 結論 25

２．４　寸法安定性の制御 26

２．４．１　目的 26

２．４．２　実験概要 26

２．４．３　実験結果 27

２．４．４　結論 28

２．５　圧縮強さの制御 29

２．５．１　目的 29
２．５．２　実験概要 29
２．５．３　実験結果 30
２．５．４　結論 32
２．６　第２章のまとめ 33
参考文献 34

第３章　ナノインデンテーション法による水和物の力学的特性の解析 36
３．１　はじめに 36
３．２　相平衡計算を用いた水和生成物の推定 36
３．２．１　実験方法 36
３．２．２　反応率測定結果 39
３．２．３　相平衡計算結果 41
３．２．４　結論 46
３．３　ナノインデンテーション法を用いた水和物の力学的特性の解析 47
３．３．１　実験方法 47
３．３．２　水和物の合成および力学的特性の測定結果 50
３．３．４　結論 59
３．４　第３章まとめ 60
参考文献 61

第４章　水和物の力学的特性と相組成を用いた強度発現機構の検討 63
４．１　はじめに 63
４．２　PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の強度発現モデルの検討 64
４．２．１　目的 64
４．２．２　実験方法 64
４．２．３　結果と考察 64
４．２．３　まとめ 71
４．３　養生材齢およびC$\bar{S}$配合比率が異なるPC:AC:C$\bar{S}$系多相材料への強度発現モデルの適応 72
４．３．１　目的 72
４．３．２　実験条件 72
４．３．３　結果と考察 73

４．３．４　まとめ……75
4.3.5 第４章のまとめ……76
参考文献……77

第５章　環境に配慮した多相系セメント材料の特性と応用……78
５．１ はじめに……78
５．２　PC-AC-C$\bar{S}$-BFS 系の特性と各種物性制御方法の適応……79
５．２．１　はじめに……79
５．２．２　実験方法……79
５．２．３　結果と考察……82
5.2.5 まとめ……88
５．３　セルフレベリング材への応用……89
５．３．１　はじめに……89
５．３．２　物性評価……91
５．４　５章のまとめ……97
参考文献……98

第６章　総括……99

本論文に関する研究報告……102

第１章　緒論

１．１　本研究の背景

セメント産業は、インフラ整備のための安価な建設資材としてセメントを安定供給するとともに、多様なニーズに対応する為、セメントに様々な材料を組み合わせたセメント系材料を供給し、国土強靭化に貢献している。

セメント系材料への要求性能は時代と共に変わっていくが、現状の建設業界を取り巻く環境として、近年の建設就業者数の減少に加え、災害からの復旧復興およびオリンピック特需による建設技能労働者需給の逼迫、また建築物の長寿命化志向があり、ニーズとして施工性改善・工期短縮、高耐久化などが挙げられる。これらのニーズに対応するため、建設材料への要求性能として“速硬性”、“高流動性”、“低収縮”を兼ね備えたセメント系材料の開発が重要である。具体的には、硬化が早ければ工期短縮が可能となり、また、施工後の手離れが良いので同日中の現場の掛け持ちも容易となる。また、用途にもよるが、著しく流動性が高ければ、施工性が良いために人員を減らすことが可能となり、また、従来高度な技術が要求される施工においても、高い熟練度を必要とせず、人材確保が容易になると考えられる。さらに、高耐久化により、メンテナンスにかける人材と資材を節約でき、特需による建設技能労働者ならびに資材の不足を緩和できる。

これらの要求性能を満足するためには、汎用的なセメントだけでは限界があり、様々な材料を組合すことが必要である。特に、速硬性と低収縮については、速硬性のカルシウムアルミネート系材料とセッコウ（以下 $C\bar{S}$）を組み合わせることでエトリンガイトを生成されることが有効である。カルシウムアルミネート系材料としてはいくつかの材料が使用されているが、その内、主要鉱物が結晶性のモノカルシウムアルミネートであるアルミナセメント（以下 AC）が、他の速硬性カルシウムアルミネート系材料と比較して反応が緩やかであり、高流動性ならびにその可使時間の観点から好ましい。また、セメント系材料の基礎的な物性である圧縮強さ発現のためには、緻密な水和物を生成することで強度発現性を向上させるため、ポルトランドセメント（以下 PC）を併用することが望ましい。これらの材料を組み合わせた、PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料は、工期短縮と省力化による貢献が大きい、セルフレベリング材などの用途で使用されているが、配合比率や養生温度で物性が複雑に異なることが課題として指摘されている。

一方、建設業界における低炭素化をはじめとした環境負荷低減への取組みは今後益々重要視されると思われ、建設材料に対してもより CO_2 発生量の少ない材料が望まれることとなる。そのため、上記のような“速硬性”、“高流動性”、“低収縮”を兼ね備えたセメント系材料の開発においても低

炭素化を意識した材料開発を志向する流れとなるだろう。しかしながら、このようなセメント系材料において、環境負荷低減に主眼を置いた研究は少ないのが現状である。

本研究は、こうした情勢を踏まえて、これらの要求性能を兼ね備えたセメント系多相材料の物性制御方法の提案と、将来の環境に配慮したセメント系材料への応用を目的に着手したものである

１．２　建設業の人手不足の現状とセメント系材料への要求性能

１．２．１　建設業の人手不足の現状と将来の展望

20 年間減少が続いた建設投資は、2010 年を底に増加に転じた。しかし一方で、Fig.1-1 に示すように、建設業就業者数は 1997 年から減少傾向にあり、東日本大震災が発生した 2011 年から横ばいになっているものの、ピーク時からは約 3 割減少している状況であり、技能労働者不足が顕在化している[1)]。今後、被災地の復興や、インフラの維持更新、オリンピック特需などを理由に、さらに技能労働者の需給は逼迫すると考えられる。

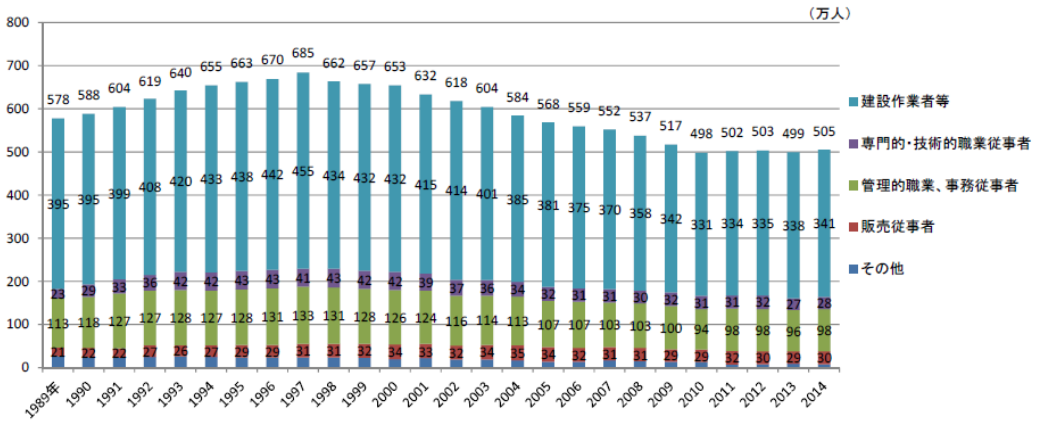
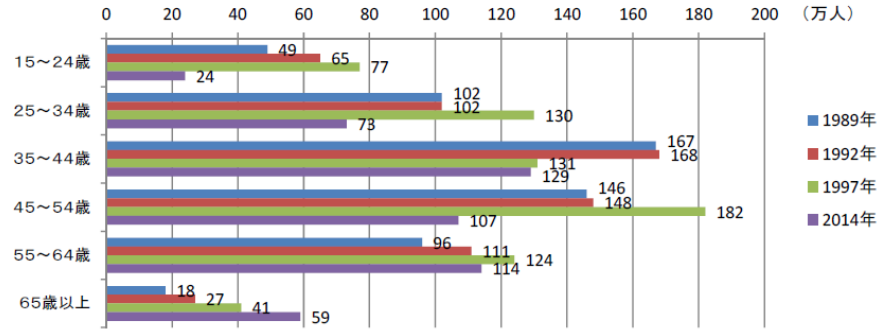


Fig.1-1　建設業就業者数の推移[1)]

また、短期集中の特需が終わり、需給の逼迫が多少緩和されても、労働者不足は継続する可能性がある。Fig.1-2 に示すように、近年では、15～24 歳層の若年層の大幅な減少が目立つ一方、65 歳以上の高齢層が厚みを増している[1)]。建設経済研究所は、2010 年の国勢調査を考慮して、将来の建設業就業者数を Fig.1-3 のように推計しており、将来的には人手不足が継続すると予想している[2)]。しかし、この問題は、単なる年齢構成の変化と総数の減少だけでなく、技能労働者に必要な熟練度が、現状よりも低下すると考えられ、それによる品質の低下や、さらなる工期の遅れが生じると予想される。

以上のことから、今後の建設業界においては、人材不足や熟練度低下、また、短期集中の特需へ



資料出所：総務省「労働力調査」

Fig.1-2　建設業就業者数の年齢階層別推移 [1)]

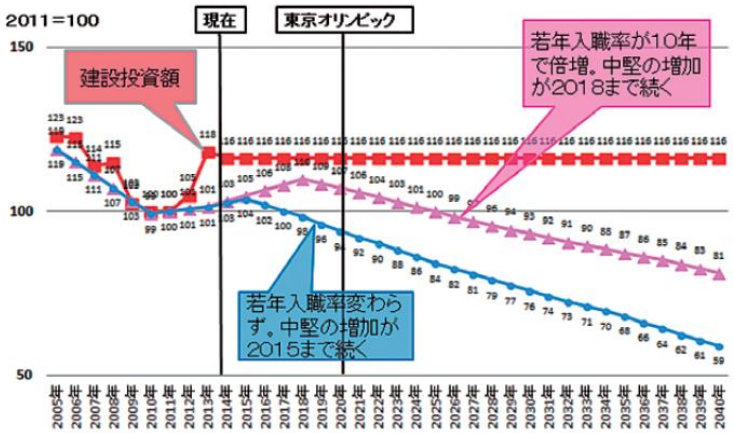


Fig.1-3　2011 年を基準とした就業者数の将来推計 [2)]

※若年層の入職率が 10 年かけて徐々に倍増した場合と、中堅層の回帰は 2018 年まで続いた場合を仮定して推計

の対応がより迫られると予想される。

１．２．２　セメント系材料への要求性能

現状の建設業界を取り巻く環境を考えると、セメント系材料へは、建設技能労働者の人材不足や熟練度の低下、また、短期集中の特需へ対応するため、施工性改善、工期短縮といった要求が増すと考えられる。さらに、建築物の長寿命化や環境負荷低減への志向の高まりにより、高耐久化や副産物の有効利用、二酸化排出量削減への要求も増すと考えられる。

これらの要求に対応するセメント系材料の特性としては、“速硬性”、“高流動性”、“寸法安定性（ひび割れ抵抗性）”および“環境負荷低減効果”が挙げられる。硬化が早ければ工期短縮が可能となり、また、施工後の手離れが良いので同日中の現場の掛け持ちも容易となる。また、著しく流動性が高ければ、施工性が良いために人員を減らすことが可能となり、同じ時間で施工できる規模が大きくなるために工期短縮にも繋がる。また、従来高度な技術が要求される施工においても、

高い熟練度を必要とせず、人材確保が容易になると考えられる。さらに、良好な寸法安定性によりひび割れ抵抗性が上がり、耐久性が向上することで、本来補修に要する人員、資材、時間および資金の節約でき、特需による建設技能労働者ならびに資材の不足を緩和できる。

１．３　本論文の研究方針

Fig.1-4 に、本研究で対象としたセメント系多相材料の構成と要求性能ならびに環境影響との連関を示す。セメント系材料に速硬性と寸法安定性を付与する材料として、これまで水和反応速度の大きいカルシウムアルミネートとセッコウを含むセメントもしくは混和材など、エトリンガイト（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$）の生成を利用した材料が多く開発されている[3,4]。この系は“エトリンガイトシステム”とも呼ばれ、接水直後からアルミネートとサルフェートが急速に反応し、水を多量に消費しながらエトリンガイトを生成して、その針状結晶が絡み合うことで早期に骨格を形成して硬化する。それにより、これらセメント系材料は、速硬性と低収縮性を有するのが特長である。

しかしながら、一般に、著しく速硬性を有する材料に高流動性を付与することは容易ではない。速硬性を与える技術として、$11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ の組成のカルシウムアルミネートクリンカーにセッコウを加えた“ジェットセメント”を PC に混合した系[5,6]や、非晶質 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ とセッコウを PC に加えた系[7]などが報告されている。しかしながら、これらの系はカルシウムアルミネートの反応が著しく早く、流動性の低下が大きいため、作業時間の調整に課題がある[8,9]。

そこで本研究では、流動性の可使時間確保の観点から、カルシウムアルミネート源として結晶性のモノカルシウムアルミネート（$CaO \cdot Al_2O_3$、以下 CA）を主要鉱物とし、前述の $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ や非晶質 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ を主要鉱物としたセメントよりも反応が緩やかであるアルミナセ

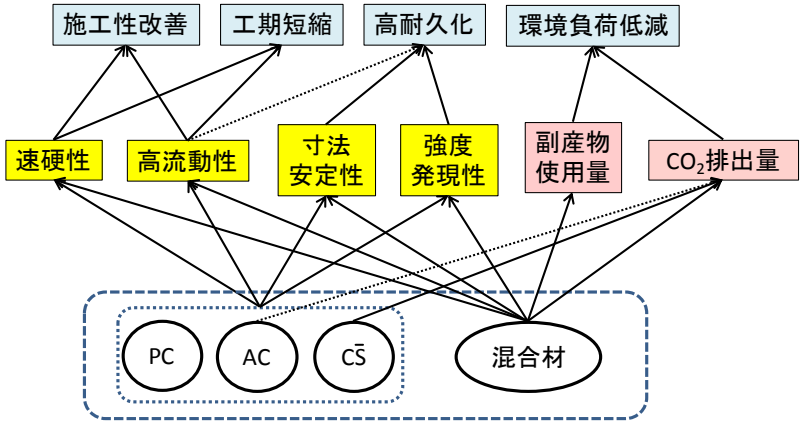


Fig.1-4　セメント系多相材料の構成と要求性能ならびに環境影響との連関

メント（以下 AC）を使用することとした。AC は、ボーキサイトなどのアルミナ質原料と石灰石を溶融または焼成して製造した特殊セメントの一つであり、PC に AC と $C\bar{S}$を組み合わせた多相材料は、速硬性と寸法安定性の恩恵が大きいセルフレベリング材などのセメント系材料に使用されている[10]。しかし、この系の物性発現はその配合比率、養生温度ならびに原料の品質で大きく異なることが報告されているものの[11,12]、物性発現機構や物性の制御方法については十分な検討がされていない。

一方、前述したように、環境負荷低減への要求の高まりから、セメント系材料にも環境に配慮した材料設計が今後益々要求されると予想されるが、PC-AC-$C\bar{S}$系で環境負荷低減に着目した検討はされていない。セメントによく使用される副産物である高炉スラグ微粉末（以下 BFS）には、カルシウムアルミネート系の水和物（$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 10H_2O$, $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O$）の転化による強度低下を、ストラトリンガイト($2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2\cdot 8H_2O$)を生成することで抑制するとの報告もあり[13),14)]、副産物の大量利用ならびに CO_2 排出量削減のためだけでなく、物性発現の面からも良い効果をもたらすことを期待している。ここで、PC、AC、$C\bar{S}$および高炉スラグ微粉末（以下 BFS）のそれぞれの CO_2 排出量は、758kg/t[15)]、669kg/t[16)]、98kg/t[16)]および 24.1kg/t[15)]であり、PC の CO_2 排出量が最も多い。したがって、PC-AC-$C\bar{S}$系をベースに BFS を混和した系の方が、現在汎用セメントして使用されている PC-BFS 系よりも CO_2 排出量の削減効果が非常に大きい。また、PC 系の場合、BFS を多量混入することで初期強度発現の遅延が懸念されるが、もともと速硬性を有する PC-AC-$C\bar{S}$系をベースに検討することで、PC-BFS 系以上に BFS を多量混和できる可能性が期待される。

以上より、本研究では、建設業界を取り巻く課題に対応すべく、PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料の物性制御の方法を提案し、また、セメント系材料の重要な基本物性である圧縮強度発現機構を明らかにするとともに、高流動性、速硬性および寸法安定性を有し、さらに副産物である BFS を多量に使用することで環境にも配慮したセメント系多相材料の提案とその応用を図ることを目的とする。

１．４　関連する既往の研究

１．４．１　流動性の制御方法

セメントを用いたモルタルおよびコンクリートの流動性には、セメントのキャラクターが影響することが分かっている[17]。分散剤を用いることでセメントペーストの流動性が向上することは良く知られているが、分散剤により流動性が向上する現象は、仮にセメントに対する水の量が一定の場合、セメント粒子の充てん性が高いほど自由水が多くなり、流動に寄与する水が多くなる。

セメント粒子の充てん性の評価には、ロジンラムラー式のn値がしばしば用いられる。n値は粒度分布の広がりを表す定数で、羽原ら[18]は、n値が小さいほど粒度分布は広く、充てん率は高いことを示した。また、坂井ら[19]は、セメント粒子に平均粒径の異なる粒子を添加することで流動性が向上し、その理由として粒度分布が広がることによる充てん率の高まりが原因であると考察した。さらに、坂井らは[20]、直接粒子の粒度分布から幾何学的に粒子の充てん率を求めることが可能な新しい充てんシミュレーションを提案した。これは、任意の粒度分布より粒径の異なる2成分を抽出し、各2成分における配位数を計算、さらにそれらの体積分率や粒径比から幾何学的部分空隙と仮想球の体積を求め、これを全ての粒径の粒子に対して行うことで、任意の粒度分布をもつ粒子系の充てん率を計算するものであり、次式[1-1]の形で示される。

$$p = \sum_{j} \frac{v_j}{V} p_j \qquad [1\text{-}1]$$

ここで、pは充てん率、p_jはj粒子の充てん率、V_j/Vはj粒子の体積占有率を示す。このシミュレーション計算で得られた充てん率とセメントペーストの見掛け粘度には相関があることが示されている（Fig.1-5およびFig1-6）[21]。

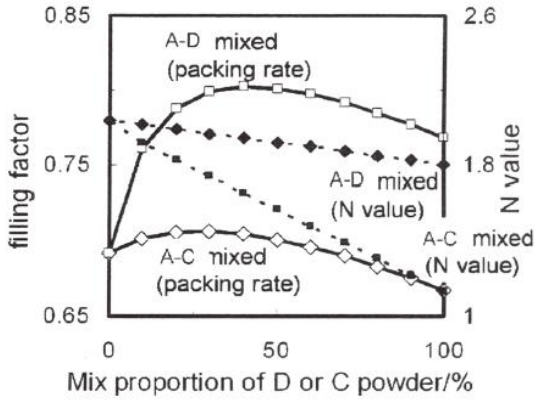


Fig.1-5　粒径の異なる材料の混合した場合の充てん率の変化[21]

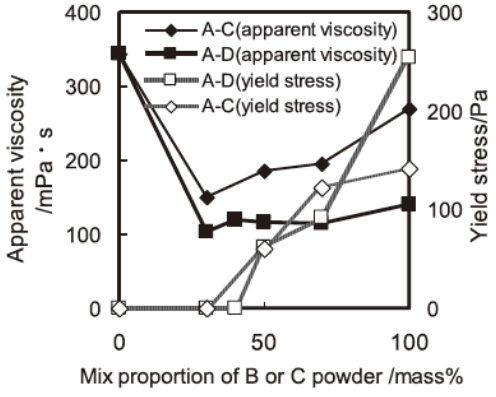


Fig.1-6　粒径の異なる材料の混合した場合の見かけ粘度および降伏値の変化[21]

１．４．２　速硬性の制御方法

セメントは、水と練り混ぜると時間の経過に伴って流動性が低下し、やがて硬化する。一般的なポルトランドセメントの硬化時間は、エーライト（$3CaO \cdot SiO_2$、以下 C_3S）の活発な水和とケイ酸カルシウム水和物（以下 C-S-H）および水酸化カルシウム（以下 CH）の生成に依存し、C_3S の含有量、セメントの粉末度などにより異なるが、一般的に水と接触してから数時間後に生じるとされている[22]。

一方、カルシウムアルミネート系セメントにセッコウを組み合わせたエトリンガイト系の材料では、エトリンガイトの生成速度が速硬性を支配する主要因として考えている[23]。Sakai ら[24]は、2種類の超速硬セメントを用いて初期材齢のエトリンガイト生成量を確認し、超速硬性セメントの可使時間は、エトリンガイトの生成量が一定量に達したとき、あるいはエトリンガイトが急激に生成する時期と関連することを明らかにした（Fig.1-7 および Fig1-8）。しかしながら、PC-AC-CS系については、エトリンガイト生成系ではあるものの、未だ速硬性についての定量的な検討は行われていない。

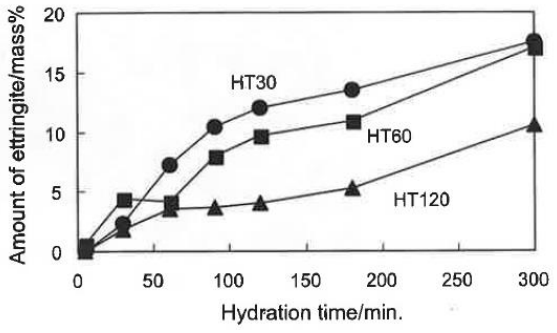


Fig.1-7　$C_{11}A_7 \cdot CaF$ 系のエトリンガイト生成量

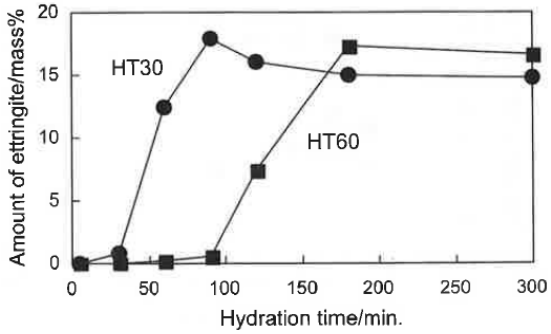


Fig.1-8　非晶質 $C_{12}A_7$ 系のエトリンガイト生成量

１．４．３　寸法安定性の制御方法

コンクリートの耐久性に大きく影響を及ぼすひび割れは、一般に乾燥による収縮が原因になることが多い。セメント硬化体の乾燥収縮は、セメントペーストの毛細管空隙中の水分の蒸発により生じる収縮力、C-S-H などゲルの脱着によるゲルの体積変化などにより起こるとされている[23]。

一方、収縮を制御するための方法として、毛細管空隙の減少に加えて、乾燥収縮を補償するエトリンガイト生成系材料の添加が普及している[27,28]。これは、エトリンガイトの結晶成長圧による膨張ひずみの導入によるものである。しかし、山崎ら[29]、近藤ら[30]の研究によると、エトリンガイト

の生成量と膨張には、明確な相関が認めら無いと報告されており、盛岡ら[31]は、セメントマトリックスの強度発現とエトリンガイトの生成時期が、膨張ひずみに大きな影響を与えるためだと報告している(Fig.1-9)。PC-AC-CS 系でも、エトリンガイトの結晶成長圧に着目した検討[32]はあるものの、それだけでは寸法変化率の違いを説明できておらず、寸法安定性の制御方法は明らかになっていない。

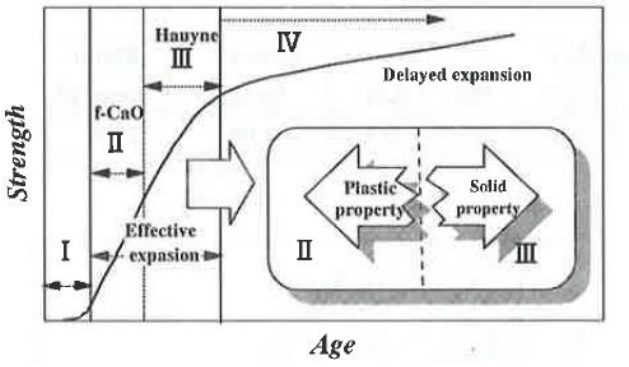


Fig.1-9　セメントマトリックスの強度発現と膨張の関係[31]

１．４．５　強度発現性の制御方法

セメントペーストのような多孔体の圧縮強度を細孔量の関数として表す試みが、Balshin[33]、Schiller[34]、Ryshkewitch[35]など多くの研究者によってなされてきた。Granju と Maso ら[36]は、圧縮強さは水和物粒子間の毛細管空隙量の関数として、次の Ryshkewitch の経験式[1-2]で表されることを示した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-k*P) \qquad [1\text{-}2]$$

ここで、σ_0 は空隙ゼロの仮想到達強度、k は定数、P は空隙率である。

一方、Powers[37]は、水和反応と強度発現を結びつけた下式[1-3, 1-4]を用いることで、水セメント比および水和反応率の異なるセメントペーストの圧縮強さを説明できるとした。

$$\sigma = \sigma_0 X^A \qquad [1\text{-}3]$$

$$X = V_{hydrate} / (V_{hydrate} + V_{space}) \qquad [1\text{-}4]$$

ここで、σ_0 は空隙 0 の仮想到達強度、A は定数である。X は水和物の体積と毛細管空隙の体積の合計で水和物の体積を割ったものでありゲル空隙比と言われ、水和物が空隙を埋めることで最大

強度に達する。つまり、水和物の生成によって毛細管空隙が減少して強度が増大する減少を説明できている。しかし、水セメント比が低く、水和物の生成量が少ない場合でも高強度が得られる現象を、この式では説明できないと指摘されている[38]。

一方、Jambor[39]は、水和物の種類が異なる硬化体の固相部分の割合（１００－空隙率）と圧縮強度との関係を調べ、水和物の種類が異なると圧縮強度と空隙率の関係が異なることを示した（Fig.1-10）。この理由として、Jambor は細孔径分布の影響をあげ、平均細孔径の小さな水和物から構成される硬化体ほど高強度となると結論づけた（Fig.1-11）[40]。

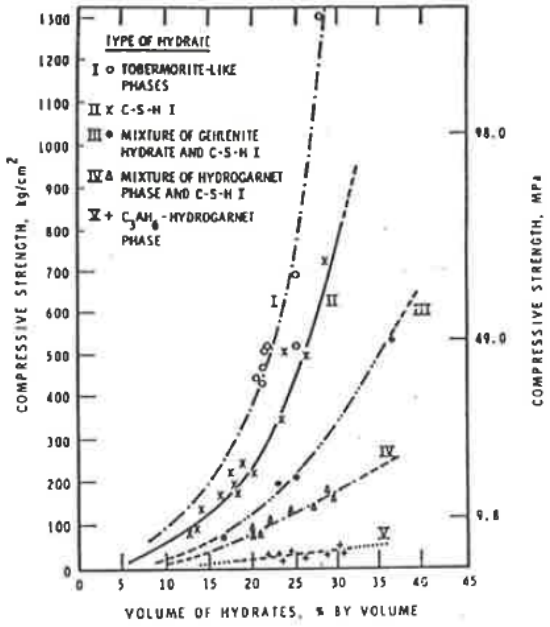


Fig.1-10　水和物の量と圧縮強度の関係[39]

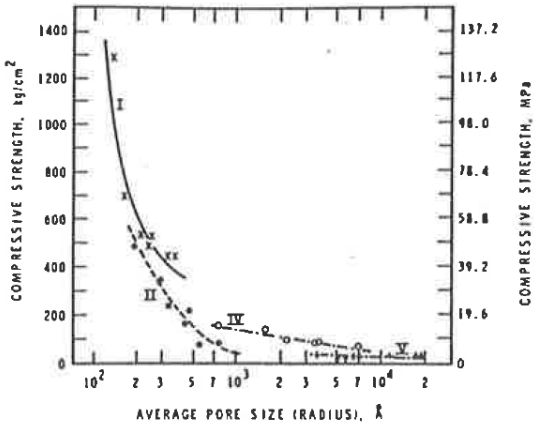


Fig.1-11　平均細孔径と圧縮強度の関係[40]

Feldman と Beaudoin[41]は、緻密で結晶性の水和物から構成される硬化体と、低結晶性の水和物から構成される硬化体とでは圧縮強度と空隙率の関係が異なると述べている（Fig. 1-12）。

以上のように、空隙率を中心とした強度発現機構は多数の報告があるものの、水和物の種類で強度の空隙に対する依存性が異なる原因については、十分に検討されていないのが現状である。本研究のような多相材料の場合、生成する水和物の種対が多いと予想され、水和物のキャラクターの影響を明らかにする必要がある。

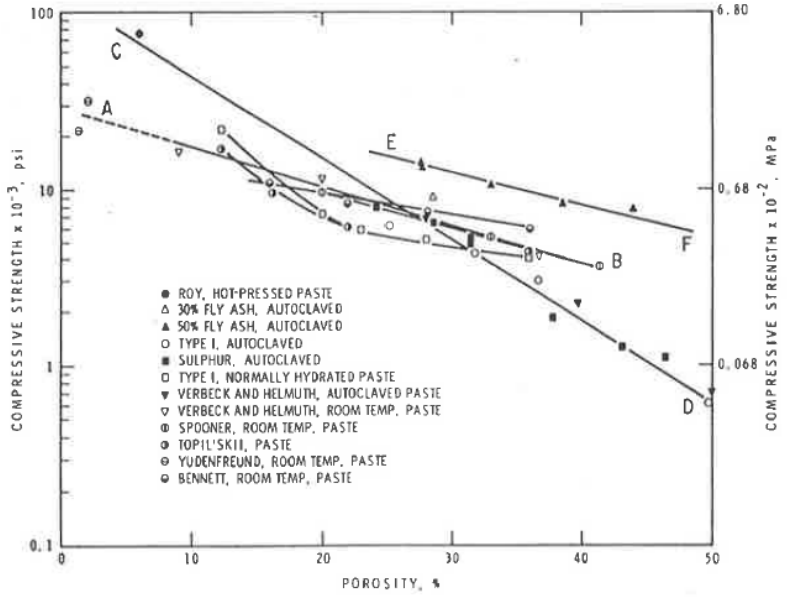


Fig.1-12　オートクレーブもしくは室温養生された硬化体の空隙率と圧縮強度の関係[41)]

１．５　本論文の構成と概要

本論文では、高流動性と速硬性を併せ持つ建設材料として、建設工事の工期短縮と省力化が期待できるPC-AC-C$\bar{S}$系多相材料について、物性制御方法を提案し、また、強度発現機構について検討を行った。さらに、BFSを多量に混和した環境に配慮したセメント系多相材料を提案し、その応用について検討した。

本論文は６章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第１章「緒論」では本研究の背景と研究目的ならびに既往の研究について述べた。

第２章「セメント系多相材料の物性制御」では、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の物性制御方法として、流動性、速硬性、寸法安定性および圧縮強さの制御方法を検討した。

第３章「ナノインデンテーション法による水和物の力学的特性の解析」では、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料硬化体の相組成を、熱力学的平衡論に基づく地球化学コードを用いて推定した。また、推定した水和物の力学的特性を、ナノインデンテーション法を用いて評価した。

第４章「水和物の力学的特性と相組成モデルを用いた強度発現機構の検討」では、Ryshkewitchの提案している強度の空隙依存性$\sigma = \sigma_0 \exp(-k*P)$をもとに、空隙０の仮想到達強度を表す$\sigma_0$と空隙依存性を表すk値に第２章および第３章で求めた硬化体の相組成と水和物の力学的特性を用い、セメント系多相材料の新たな強度発現機構を検討した。

第５章「環境に配慮したセメント系多相材料の特性と応用」では、PC-AC-C$\bar{S}$系に副産物であるBFSを多量に混和した系に対して、前章までに検討した物性制御方法の適応性を確認した。さらに、環境に配慮したセメント系材料への応用として、PC-AC-C$\bar{S}$-BFS系多相材料を高流動性および速硬性が省力化と工期短縮に大きく貢献するセルフレベリング材へ応用した。

第６章「総括」では、各章で得られた知見および成果を総括し、結論を要約した。

参考文献

1) 独立行政法人 労働政策研究・研修機構、建設労働者に関する分析、調査研究成果、資料シリーズ No.149 (2015)
2) 角南国隆、建設業の人手不足（建設投資と建設業就業者数の動向)、建材試験センター 建材試験情報、vol.50、pp.2-7(2014)
3) Sakai et al., Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1669–1673 (2004)
4) M. Morioka et al., Hydration reaction of calcium sulpho-aluminate type expansive additive, Cement Science and Concrete Technology, vol.52, pp.2-7 (1998).
5) 関野一男，超速硬セメントコンクリートの調合設計法の提案，材料，Vol.42，No.480，pp.1121-1127(1993)
6) 内川浩，宇智田，ジェットセメントとせっこう (その 2)，完，石膏と石灰，No.118 ，pp.121-128(1972)
7) 武広実ほか，カルシウムアルミネートを基材とした急結剤を含むポルトランドセメントの急結性能と水和反応，材料，Vol. 49, pp.209-214(2000)
8) 一桝久允，超速硬セメントを用いた緊急補修工事の現況，コンクリート工学，Vol. 17, pp.1-8(1979)
9) 三五弘之ほか，焼アルナイトとカゼインナトリウムを添加したセメントの性質，Gypsum & Lime, No.230, pp.3-11(1991)
10) K.Onishi, Thomas A. Bier, Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.1034–1040(2010)
11) S.Maier, Ternary system: calcium aluminate cement-portland-cement-gypsum, Proceedings of the centenary conference on calcium aluminate cements, Avignon, pp.511-526(2008)
12) L. Xu et al., Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures, Construction and Building Materials、31、pp.347–352(2012)
13) A.J.Majumder, B.Singh, R.N.Edmonds, Hydration of Mixtures of Aluminous Cement and Blast Furnace Slag, Cement and Concrete Research,Vol.20, No.2, pp.197-208 (1990)
14) A.J.Majumder and B.Singh : Properties of Some Blended High-Alumina Cements, Cement and Concrete Research,Vol.22, No.6, pp.1101-1114 (1992)

15) コンクリートの環境負荷評価 土木学会コンクリート委員会コンクリートの環境負荷評価研究小委員会編, コンクリート技術シリーズ, 44(2002)
16) E.Henry-Lanier, B.ESPINOSA, Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference 2014, pp.3-16 (2014)
17) 流動性研究委員会報告書, 社団法人 セメント協会(2003)
18) 羽原俊祐, セメントー低水セメント比の限界と高強度コンクリート用セメントの可能性ー, 月刊 生コンクリート, vol.9, No.11, pp.92-107(1990)
19) 坂井悦郎, 大門正機, 無機質微粉末の性質とコンクリートの特性, 月間 生コンクリート, vol.16, No.5, pp.18-24(1997)
20) 増田佳介ほか, セメントペーストの流動性に及ぼす粉体の形状と充てん性の影響, セメントコンクリート論文集, No.62, pp.14-20(2008)
21) 坂井悦郎ほか, 粒子の充てん性を考慮した高強度コンクリート用セメントの材料設計, セメントコンクリート論文集, No.63, pp.2-8(2009)
22) 荒井康夫, セメントの材料化学, 大日本図書(1991)
23) 内川浩, セメント・コンクリートの新しい展開, Gypsum & Lime, No.229, pp.113-121(1990)
24) Sakai et al., Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1669-1673(2004)
25) 関野一男, 超速硬セメントコンクリートの調合設計法の提案, 材料, vol.42, No.480, pp.1121-1127(1993)
26) 中川晃次ほか, 非晶質カルシウムアルミネートー無水セッコウーポルトランドセメント系の水和と急硬機構, Gypsum & Lime, No.218, pp.12-17(1989)
27) 百瀬晴基, 閑田徹志, 膨張剤による収縮低減効果の定量化, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, pp.1367-1373(2011)
28) 河野俊夫ほか, 膨張セメント混和材の単位量がコンクリートのひび割れ抵抗性におよぼす影響, コンクリート構造物のひび割れに関するシンポジウム発表論文集, 日本コンクリート工学協会(1977)
29) 山崎之典ほか, 膨張セメントの水和および膨張機構, セメント技術年報, No.34, pp.93-97(1973)
30) 近藤連一ほか, セメント硬化体の細孔構造と水和膨張機構, 窯業協会誌, Vol.77, pp.238-248(1969)
31) 盛岡実ほか, 膨張材の水和反応と材料設計, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.111-116(2000)
32) J. Bizzozero et al., Expansion mechanisms in ettringite systems, , Calcium Aluminates, Proc. The

International Conference 2014, Avignon France, (2014)

33) M.Y. Balshin, Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal-ceramic materials , Dokl. Akad. Nauk SSSR, 67, 831(1949)

34) K.K.Schiller, Strength of porous materials , Cement and Concrete Research, 1, pp.419-422(1971)

35) E.Ryshkewitch, Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, Journal of American Ceramic Society, Vol.36, (1953)

36) J.L.Granju and J.C.Maso, Hardened Portland cement paste, Modelisation of the micro-structure and evolution laws of mechanical properties I – Basic results, Cement and Concrete Research, Vol.14, 249-256(1984)

37) T.C.Powers, Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the 4th International Symposium on Chemistry of Cement, pp.577(1962)

38) H.F.W.Taylor, Cement Chemistry, p266, Academic Press(1990)

39) J.Jambor, Influence of phase composition of hardened binder pastes on its pore structure and strength, Proceedings of the Conference on Pore Structure and properties of materials, Prague, Vol.2, D75-D96(1973)

40) Feldman and J.J.Beaudoin, Microstructure and strength of hydrated cement , Cement and Concrete Research, Vol.6, pp.389-400 (1976)

第2章　セメント系多相材料の物性制御

２．１はじめに

PC-AC-$\overline{CS}$系多相材料の物性は、その配合比率や養生温度など様々な要因で複雑に異なることが報告されており[1, 2]、品質の安定化と配合設計の効率化のためには、制御方法の確立が望まれる。しかしながら、各種物性の制御方法について検討した報告は少ないのが現状である[3]。

一方、セメント系材料に要求される性能として、今後さらに重要性が増すと予想される“高流動性”、“速硬性”ならびに“寸法安定性”については、PC 系や、PC に速硬性のセメントならびに混和材を加えた系で、制御方法が提案されている[4~6]。

本章では、既往の物性制御方法を参考に、PC-AC-$\overline{CS}$系多相材料の各種物性の制御方法を検討し、さらに、セメント系材料の重要な基本特性である圧縮強度の発現機構を検討した。

２．２ 充てんシミュレーションを用いた流動性の制御方法の検討

２．２．１ 目的

国府ら[7]は、粒度分布がセメントペーストの流動性に影響を与えることを示した。さらに、坂井ら[8, 9]は、粒子の粒度分布から幾何学的に粒子の充てん率を求めることが可能な新しい充てんモデル式を提案した。これは、任意の粒度分布より粒径の異なる 2 成分を抽出し、各 2 成分における配位数を計算、さらにそれらの体積分率や粒径比から幾何学的部分空隙と仮想球の体積を求め、これを全ての粒径の粒子に対して行うことで、任意の粒度分布をもつ粒子系の充てん率を計算するものである。このシミュレーション計算で得られた充てん率とセメントペーストの見掛け粘度には相関があることが示されている。

ポルトランドセメント（PC）-アルミナセメント（AC）-無水セッコウ（C$\bar{S}$）系のような多相材料は、その配合比率や各材料の粒度分布の調整により充てん率を調整できるメリットがある。しかしながら、PC-AC- C$\bar{S}$系で充てん率の観点から流動性を評価した研究は見当たらない。

本章では、以上のような背景から、PC-AC- C$\bar{S}$系多相材料のシミュレーションで求めた充てん率と見掛け粘度との関係から、流動性の制御方法を検討する。

２．２．２ 実験概要

（１）使用材料

Table 2-1 に原料の化学組成および鉱物組成を示す。混和剤には、市販のポリカルボン酸系高性能減水剤に加え、流動性への水和反応の影響を制御するため、市販の遅延剤を使用した。

（２）原料の粒度分布

PC、AC および C$\bar{S}$の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置（SHIMADZU 社製 SALD2200 形）を用いて測定した。ペーストの粒度分布を Fig.2-1 に示す。

（３）ペーストの配合

Table 2-2 に、ペーストの配合を示す。また、Fig.2-3 には、PC:AC:C$\bar{S}$の配合比率を、三角座標に示す。

Table 2-1　原料の化学組成および鉱物組成

Materials	Chemical composition (%)		Mineral composition (%)	
OPC	SiO_2	20.58	C_3S	58.1
	Al_2O_3	5.53	C_2S	15.3
	Fe_2O_3	2.98	C_3A	9.6
	CaO	64.18	C_4AF	9.1
	MgO	1.36		
	SO_3	1.87		
AC	SiO_2	4.34	CA	52.1
	Al_2O_3	39.96	$C_{12}A_7$	6.4
	Fe_2O_3	14.47	C_4AF	12.9
	CaO	38.10	C_2S	11.8
	MgO	0.66	Others	16.8
	SO_3	0.04		
$C\bar{S}$	CaO	40.11	CS	97.1
	SO_3	57.13		

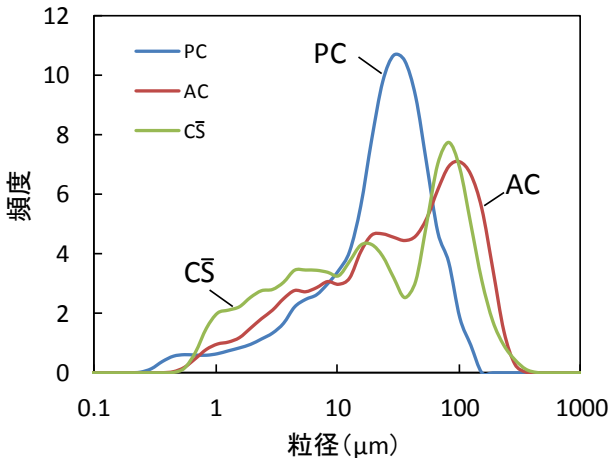


Fig.2-1　粒度分布測定結果

Table 2-2　ペーストの配合

No.	Binder (mass %)			W/B	Superplasticizer (%/B)	Retarder (%/B)
	PC	AC	$C\bar{S}$			
1	75	5	20	0.35	0.40	1.0
2	60	20				
3	40	40				
4	20	60				
5	5	75				
7	55	5	40			
8	40	20				
10	20	40				
11	5	55				

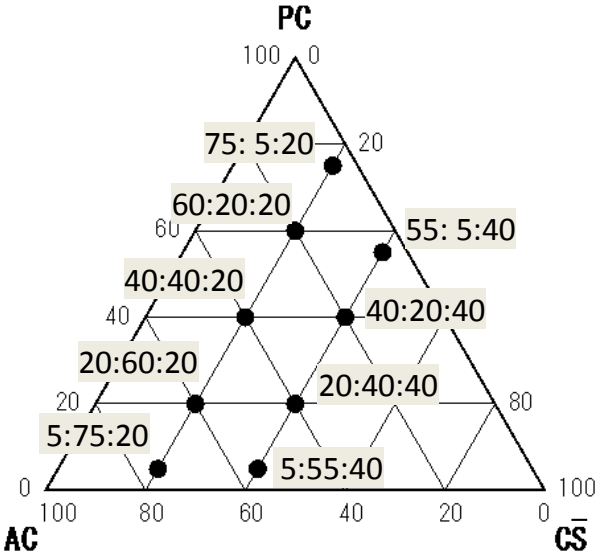


Fig 2-2　PC:AC:CS配合比率

（４）充てん率の解析

充てん率の解析は、坂井ら[8),,10)]が提案した充てんシミュレーションプログラムを用いて解析した。これは、鈴木らのモデル式[11)]に統計的手法を取り入れ、粒子の粒度分布から幾何学的に充てん率等を求めることが可能なモデル式である。Fig.2-3 に、充てんシミュレーションのフローチャートを示す[8)]。これは、任意の粒度分布より 2 成分を抽出し、各 2 成分における配位数を計算、またそれらの体積分率、粒径比から得られる幾何学的部分空隙と仮想球を求め、それらの結果と粒度分布に占めるその存在量から各成分に重みを付けたものの総和を得ることにより充てん性したものであり、セメントペーストの見掛け粘度と相関があることが明らかになっている[9)]。

（３）ペーストの流動性評価

蒸留水に予めポリカルボン酸系の高性能減水剤を混合した水溶液をセメントに添加し、60 秒間練り混ぜてペーストを調製した。練混ぜにはハイシアーミキサ（SILVERSON 社製、回転数 4000rpm）を使用した。練混ぜは 20±1℃の恒温室内で行った。

練混ぜ後すぐに回転粘度計（Haake 社製 Rotovisco RV1）を用いて流動性を評価した。粘度計の測定部には、共軸二重円筒型（内筒半径 19mm、内外筒間距離 2.7mm）を使用した。せん断速度を 0s-1 から 500s-1 まで 3 分間で上昇させ 200s^{-1} における見掛け粘度を求めた。また、得られた流動曲線の線形領域を直線近似し、応力軸切片より降伏値を求めた。

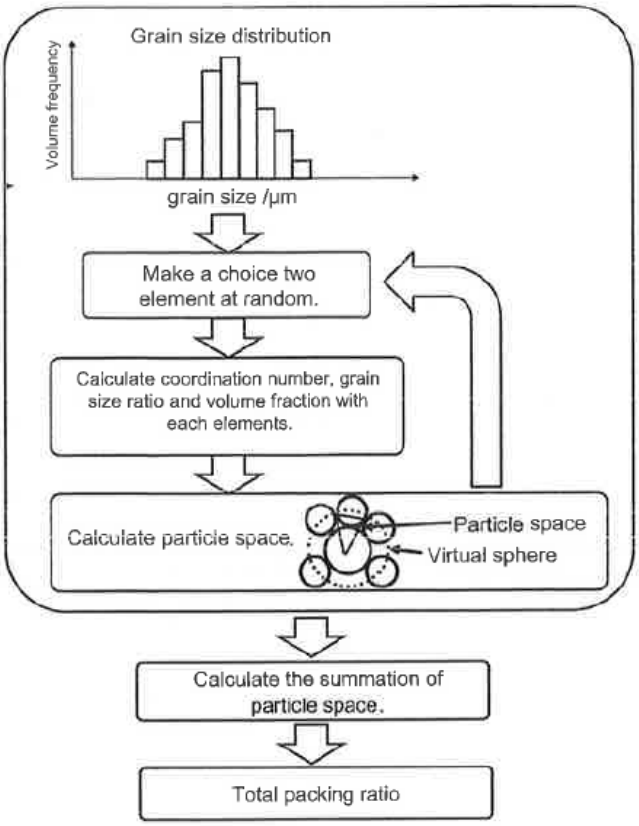


Fig.2-3　充てんシミュレーションのフローチャート[8)]

２．２．３　実験結果

充てんシミュレーションを用いて、PC-AC-$\bar{C}\bar{S}$系の充てん率を解析した。Fig.2-4 に、PC-AC-$\bar{C}\bar{S}$系の配合比率と充てん率との関係を示す。$\bar{C}\bar{S}$の配合比率が低くなるほど充てん率は低くなり、さらに、$\bar{C}\bar{S}$の配合比率が低くなるほど AC に対して PC の配合比率を高くした方が充てん率は高くなる結果が得られた。図中の斜線で塗りつぶした範囲が、特に充てん率の高い領域であることが分かった。

Fig.2-5 および Fig.2-6 に、PC-AC-$\bar{C}\bar{S}$系の配合比率と見掛け粘度の関係および充てん率と見掛け粘度の関係を示す。充てん率とペーストの見掛け粘度には相関があり、充てんシミュレーションを用いて流動性の優れる配合を選定可能であることが分かった。

見掛け粘度とともに、セメントペーストの流動性の評価指標として、降伏値がある。モルタルやコンクリートの流動性の評価で通常行われているスランプフローのような静止状態の評価には、降伏値の測定が重要とされている。Fig.2-7 に、充てん率と降伏値の関係を示す。本研究では、充てん率は降伏値と相関があり、充てんシミュレーションを用いて降伏値も制御可能であることが明らかになった。

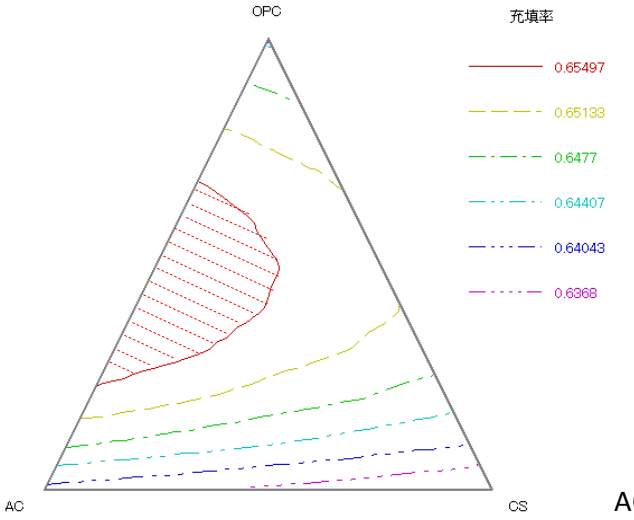


Fig.2-4　配合比率と充てん率との関係

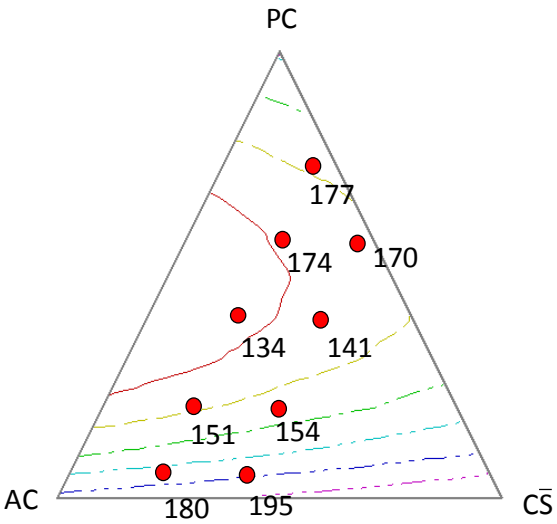


Fig.2-5　配合比率と見かけ粘度との関係

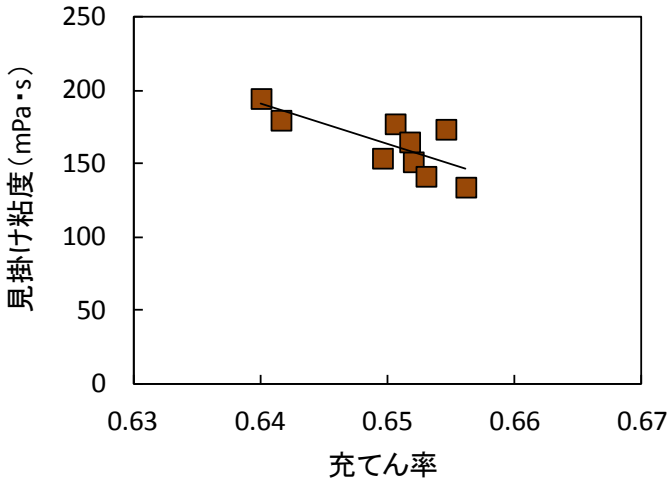


Fig.2-6　充てん率と見掛け粘度の関係

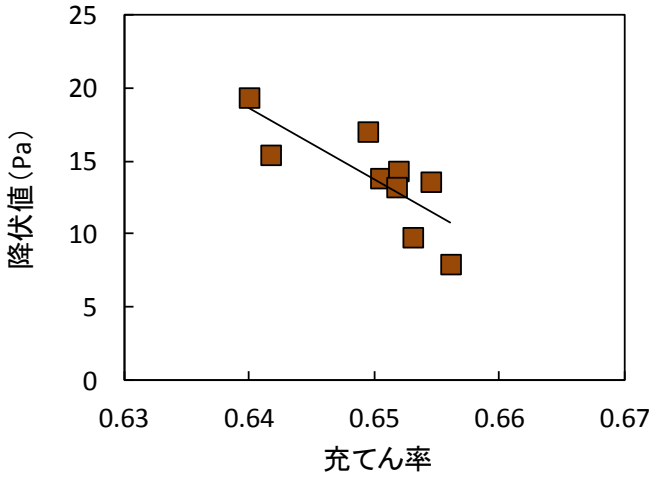


Fig.2-7　充てん率と降伏値の関係

２．２．４　結論

原料の粒度分布から充てんシミュレーションを用いて解析した充てん率は、PC-AC- CS系多相材料の見掛け粘度および降伏値と相関があり、充てんシミュレーションを用いて充てん率を解析することで流動性を制御できることを明らかにした。また、流動性の観点からは、ペーストの見掛け粘度および降伏値が最も低い、PC:AC: CS配合比率が 40:40:20 が好ましいことを明らかにした。

２．３ 速硬性の制御方法の検討

２．３．１ 目的

エトリンガイト生成系材料の速硬性に関する研究として、Sakai[12)]らはエトリンガイト生成系材料の可使時間の終了は、エトリンガイト生成量が一定量に達したとき、もしくはエトリンガイトが急激に生成する時期と関連することを明らかにした。

本研究の PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料についても、所期材齢で多量に生成している水和物はエトリンガイトであり、エトリンガイトの生成量は速硬性に大きな影響を及ぼしていると考えられるが、PC-AC-$C\bar{S}$系の配合比率とエトリンガイト生成量について定量的に検討された報告はない。

本検討では、まず PC-AC-$C\bar{S}$系のエトリンガイト生成量と速硬性の関係について検討を行い、続いて配合からエトリンガイト生成量ならびに凝結時間を制御する方法を検討した。

２．３．２ 実験概要

（１）使用材料

材料は、「２．２　充てんシミュレーションを用いた流動性の制御方法の検討」と同じ材料を用いた。

（２）ペーストの配合

Table 2-3 に、ペーストの配合を示す。

Table 2-3　ペーストの配合

No.	Binder (mass %)			W/B	Superplasticizer* (%/B)
	PC	AC	$C\bar{S}$		
1	60	20	20	0.50	0.05-0.10
2	40	40			
3	20	60			
4	40	20	40		
5	20	40			

*ポリカルボン酸系高性能減水剤

（３）凝結時間の測定

Table 2-3 の配合に従い粉体に水を加え、手練りで 10 秒間混練後、ケミスターラー（回転速度 650rpm）で 1 分間混練し、ペーストを調製した。得られたペーストの始発時間および終結時間を、

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠し、ビガー針装置を使用して測定した。ペーストの混練および凝結時間の測定は、20℃、65%R.H の環境で行った。

（4）エトリンガイト生成量の測定

Table 2-3 のペーストを調製し、所定の材齢でアセトンに浸漬して水和停止した。水和停止した試料を風乾してアセトンを除去し、6 時間減圧乾燥して水和解析用試料とした。この解析用試料に MgO を内割りで 10mass%添加し、粉末 X 線回折により、MgO（200 反射）とエトリンガイト（100 反射）の相対面積強度（以降、ピーク面積比）をエトリンガイトの半定量値として算出した。なお、得られたピーク面積比は、試料の強熱減量で補正した。

2．3．3 実験結果

（1）凝結時間に及ぼす配合比率の影響

Fig.2-8 および Fig.2-9 に、始発時間および終結時間と PC:AC: $C\bar{S}$配合比率の関係を示す。始発時間ならびに終結時間ともに、PC:AC:$C\bar{S}$配合比率 60:20:20 が最も早く、始発時間は 10 分、終結時間は 30 分の速硬性を示した。一方、20:60:20 が始発時間、終結時間ともに最も遅くなり、始発時間は 61 分、終結時間は 189 分であった。また、始発から終結までに至る時間は、$C\bar{S}$の配合比率に関わらず、PC の配合比率が高くなる程に短くなる傾向を確認できた。なお、凝結の始発時間が適度に長く、始発時間と終結時間の差が短い配合が、可使時間の確保と速硬性の観点からは好ましい。

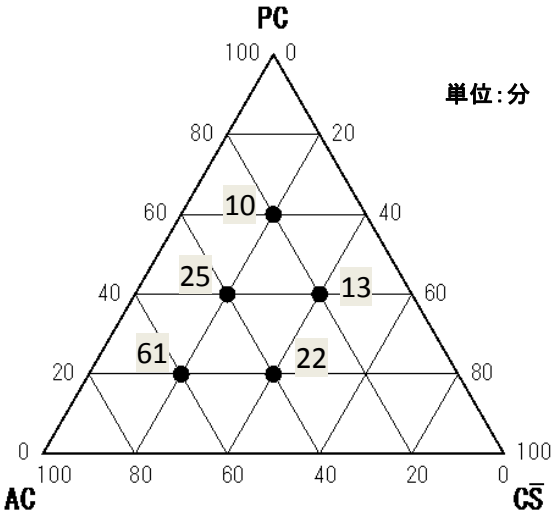


Fig.2-8　配合比率と始発時間の関係

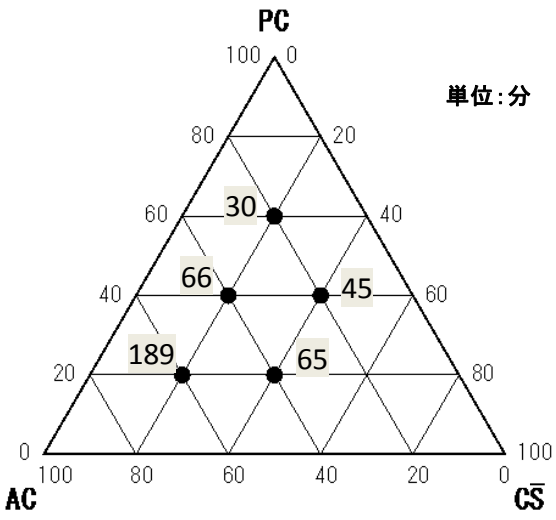


Fig.2-9　配合比率と終結時間の関係

（2）エトリンガイト生成量と凝結時間の関係

エトリンガイトの生成量は、XRD の内部標準法で測定した MgO に対するピーク面積比で評価した。Fig.2-10 に、凝結時間とエトリンガイトのピーク面積比の関係を示す。配合の違いによらず、エトリンガイトのピーク面積比が 0.037 から 0.044 で凝結の始発となり、0.049 から 0.057 の範囲で終結となることが分かった。Sakai ら[12] は、超速硬系セメントを用いたエトリンガイト生成系のセメント材料の可使時間について、エトリンガイトの生成時期ならびに生成量と相関があることを示しており、本研究の PC-AC-CS̄系においてもエトリンガイトの生成量と硬化速度に密接な関係があることが分かった。

エトリンガイトの生成量がある量に達すると凝結の始発や終結となることから、凝結時点でのエトリンガイト生成量を凝結時間で割り、エトリンガイトの生成速度を算出し、エトリンガイトの生成に影響を及ぼす多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比との関係を確認した。Fig.2-11 に、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイトの生成速度の関係を示す。両者には相関があり、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比が高いほど、エトリンガイトの生成速度が速くなることが分かった。さらに、Fig.2-12 に示すように、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比と凝結時間には相関があることを確認できた。

以上のことから、凝結時間はエトリンガイトの生成速度に依存し、このエトリンガイトの生成速度は多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比に依存することが分かった。すなわち、配合比率により SO_3/Al_2O_3 モル比を制御することで、凝結時間を制御できることがわかった。

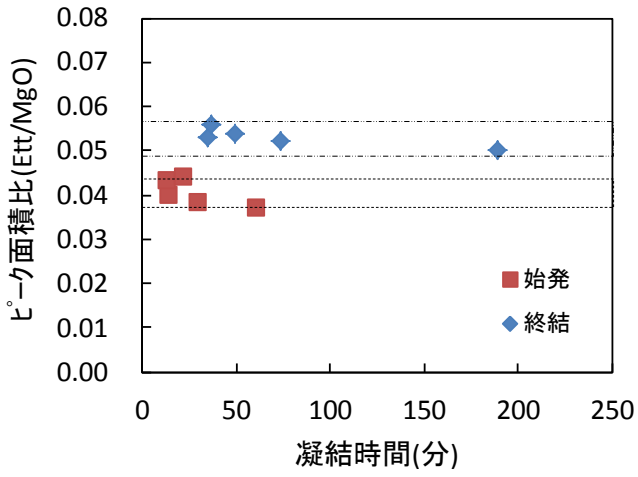


Fig.2-10　凝結時間とエトリンガイトのピーク面積比の関係

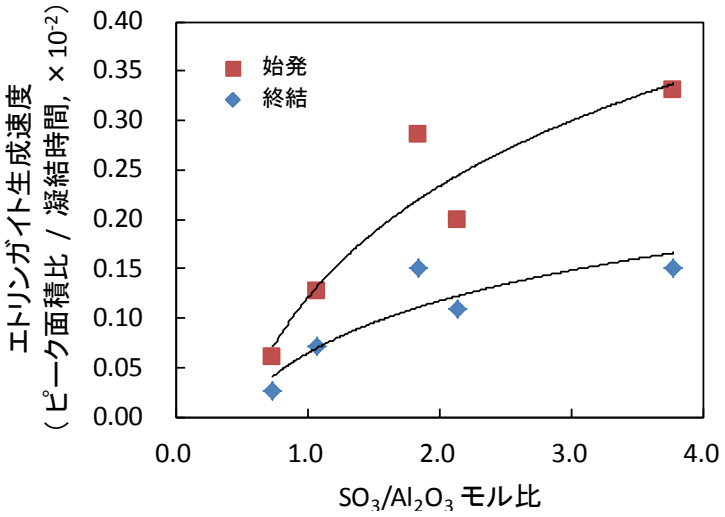


Fig.2-11　多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイト生成速度の関係

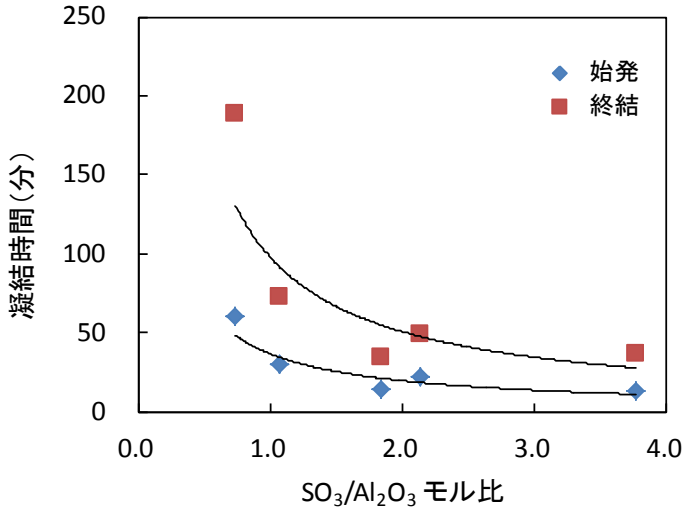


Fig.2-12　多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比と凝結時間の関係

2. 3. 4　結論

PC-AC- CS系多相材料の凝結時間はエトリンガイトの生成量に依存することを明らかにした。さらに、エトリンガイトの生成速度と多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比に相関があることを明らかにし、配合比率で SO_3/Al_2O_3 モル比を制御することで、凝結時間を制御できることがわかった。また、速硬性の観点からは、PC:AC:CS配合比率 60:20:20 が好ましいことを明らかにした。

２．４　寸法安定性の制御

２．４．１　目的

この系の主要水和物であるエトリンガイトは、その結晶成長圧により、収縮の低減が期待できる[13, 14]。PC-AC-$\overline{CS}$系でも、エトリンガイトの結晶成長圧に着目した検討[15]は行われているものの、寸法安定性の制御方法は明らかになっていない。

本検討では、まず、エトリンガイトの生成量と寸法変化率の関係を確認し、続いて配合比率からエトリンガイトの生成量ならびに寸法変化率を制御する方法について検討を行った

２．４．２　実験概要

（１）使用材料

「２．２　充てんシミュレーションを用いた流動性の制御方法の検討」と同じ材料を用いた。

（２）配合

Table 2-4 にモルタルの配合を示す。なお、細骨材は、最大粒径 1mm 以下の珪砂を用いた。

Table 2-4　モルタルの配合

No.	Binder (mass %)			Sand (mass %)	W/B	Superplasticizer (%/B)
	PC	AC	$\overline{CS}$			
1	60	20	20	100	0.50	0.05-0.10
2	40	40				
3	20	60				
4	40	20	40			
5	20	40				

*ポリカルボン酸系高性能減水剤

（３）長さ変化の測定

長さ変化の測定では、Fig.2-13 に示す長手方向の片側に自由移動可能なピストンを取り付けた寸法 520×40×10mm の型枠にモルタルを充てんし、ピストンの移動距離を非接触式の変位センサーで測定した[16]。硬化したモルタルが型枠に付着することにより、自由な収縮および膨張が抑制されることを防ぐため、型枠の底にはテフロン製のシートを敷き、さらにその上にポリエチレン製のフィルムを敷き、流し込み直後から無拘束に近い状態で１次元の長さ変化を測定した。なお、型枠上面のみ気中に開放した状態で測定した。

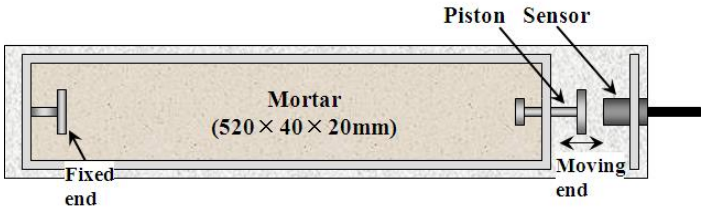


Fig.2-13　長さ変化測定装置[16)]

（３）水和反応解析

水和反応解析は、「２．３　速硬性の制御方法の検討」と同様の方法で行った。

２．４．３　実験結果

Fig.2-14 に、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率と材齢 28 日の寸法変化率の関係を示す。C$\bar{S}$の比率に関わらず、材齢 28 日の寸法変化率は、AC に対して PC の比率が高い方が小さいくなる傾向であった。

Fig.2-15 には、材齢 28 日でのエトリンガイトのピーク面積比（/MgO）と寸法変化率の関係を示す。材齢 28 日の寸法変化率は、エトリンガイトのピーク面積比が高くなるほど小さくなり、ピーク面積比約 0.38 以上でほぼ一定となった。

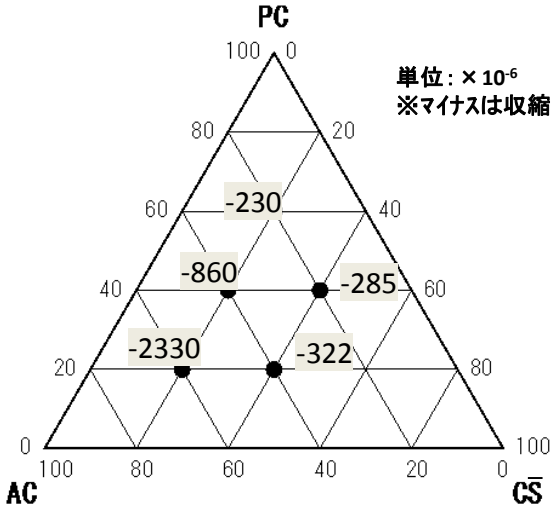


Fig.2-14　PC:AC:C$\bar{S}$配合比率と 28 日寸法変化率の関係

ここで、「２．３　速硬性の制御方法の検討」と同様に、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイト生成量ならびに寸法変化率との関係を確認した。Fig.2-16 に、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイトのピーク面積比の関係を示す。エトリンガイトのピーク面積比は、SO_3/Al_2O_3

モル比が高いほど高くなることを確認した。また、Fig.2-17 に示すように、SO_3/Al_2O_3 モル比と寸法変化率には相関があり、SO_3/Al_2O_3 モル比が 2 程度までは SO_3/Al_2O_3 モル比が高くなる程寸法変化率が小さくなり、それ以上では、ほぼ一定となった。すなわち、速硬性と同様、寸法安定性も多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比で制御可能であることが分かった。

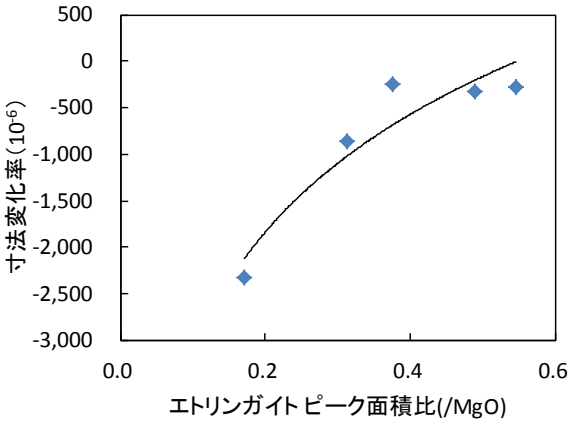


Fig.2-15　エトリンガイトのピーク面積比と寸法変化率の関係

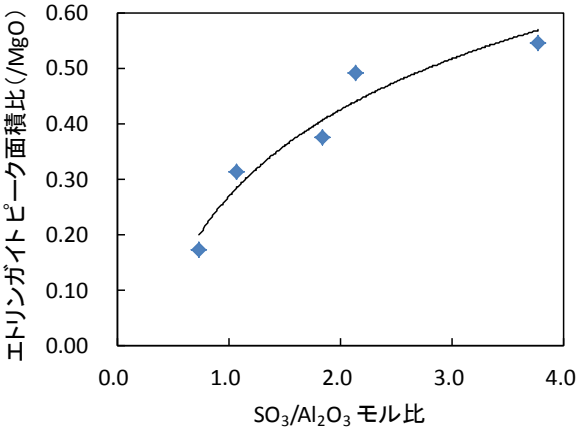


Fig.2-16　多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイトピーク面積比の関係

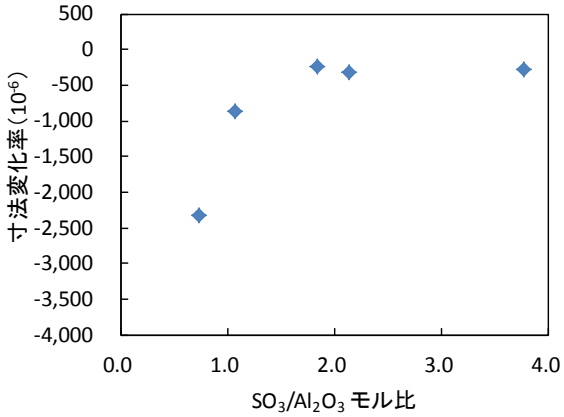


Fig.2-17　多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比と材齢 28 日寸法変化率の関係

２．４．４　結論

PC-AC-CS系多相材料の寸法変化率はエトリンガイトの生成量と相関があることを明らかにした。さらにエトリンガイトの生成量は SO_3/Al_2O_3 モル比と相関があることを確認し、寸法変化率を SO_3/Al_2O_3 モル比を用いて制御可能であることを明らかにした。また、寸法安定性の観点からは、PC:AC:CS配合比率 60:20:20 が好ましいことを明らかにした。

２．５　圧縮強さの制御

２．５．１　目的

セメント系材料の圧縮強さの制御には、硬化体の空隙率[17]やゲル空隙比[18]が良く用いられる。一方で、水和物が異なると圧縮強さの空隙率に対する依存性が異なることが報告されており[19), 20)]、PC-AC-CS系のように多種類の水和物が生成していると想定される系で、さらに配合比率によって圧縮強さ発現が複雑に異なる系では、水和物の違いを考慮する必要があると思われる。

以上のことから、本検討では、まずPC-AC-CS系における圧縮強さと配合比率ならびに空隙率の関係を確認した。

２．５．２　実験概要

（１）使用材料

「２．２　充てんシミュレーションを用いた流動性の制御方法の検討」と同じ材料を用いた。

（２）配合

Table 2-5 にモルタルの配合を示す。なお、細骨材は、最大粒径 1mm 以下の珪砂を用いた。

Table 2-5　モルタルの配合

No.	Binder (mass %)			Sand (mass %)	W/B	Superplasticizer (%/B)
	PC	AC	$C\bar{S}$			
1	60	20	20	100	0.50	0.05-0.10
2	40	40				
3	20	60				
4	40	20	40			
5	20	40				

*ポリカルボン酸系高性能減水剤

（３）圧縮強さの測定

各材料を回転数 650rpm の攪拌機を用いて 1 分間混練してモルタルを調製し、40×40×160mm の型枠に詰めて成型した。翌日に脱型し、所定の材齢まで気中養生をおこない、JIS R 5201 に準拠して圧縮強さを測定した。なお、混練および養生は、5℃、20℃および 35℃、65%R.H.の環境で行った。

（４）空隙率の測定

砂を除いたペースト硬化体を材齢 7 日で多量のアセトンを用いて水和を停止し、5mm 角に切り出したものを用い、アルキメデス法で空隙率を測定した。

２．５．３　実験結果

（1）圧縮強さ発現に及ぼす PC:AC:C$\bar{S}$配合比率の影響

Fig.2-18 に、養生温度 20℃での材齢 7 日および材齢 28 日のモルタル圧縮強さを PC:AC:C$\bar{S}$配合比率毎に示す。配合比率に関わらず、PC:AC:C$\bar{S}$系多相材料の圧縮強さは材齢 7 日でほぼ最終強度に達することを確認できた。また、C$\bar{S}$配合比率が一定の場合、AC の配合比率が高いほうが圧縮強さは高い値を示した。

また、Fig.2-19 および Fig.2-20 に、PC:AC:C$\bar{S}$比率が 60:20:20、40:40:20 および 20:60:20 の材齢 7 日までの圧縮強さ発現を示す。初期強度発現は、AC の配合比率が高い、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 40:40:20 および 60:20:20 の方が早く、材齢 7 日の圧縮強さを基準にして、材齢 1 日で 70～80%、材齢 3 日には 100%の圧縮強さを発現した。一方、PC:AC:C$\bar{S}$比率が 60:20:20 はそれらに劣るものの、材齢 1 日で 40%発現し、材齢 3 日には 70%発現した。

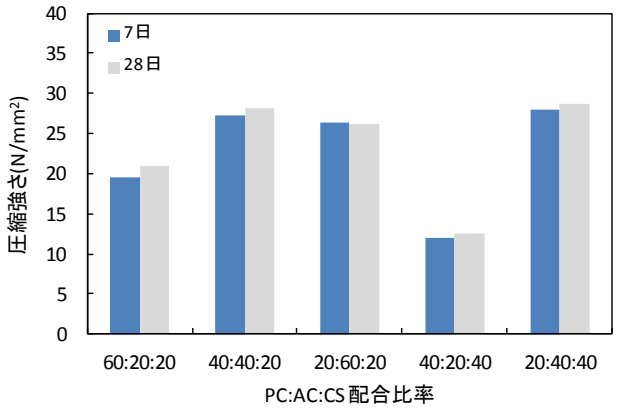


Fig.2-18　PC:AC:C$\bar{S}$配合比率と材齢 7 日および 28 日圧縮強さの関係（養生 20℃）

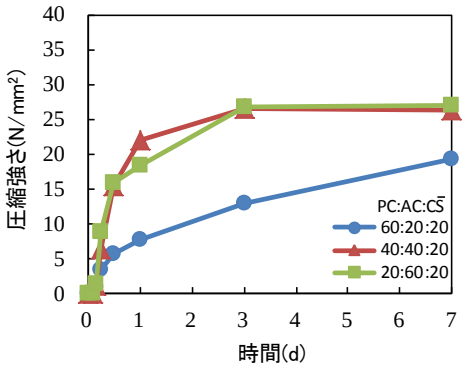


Fig.2-19　材齢 7 日までの圧縮強さ発現

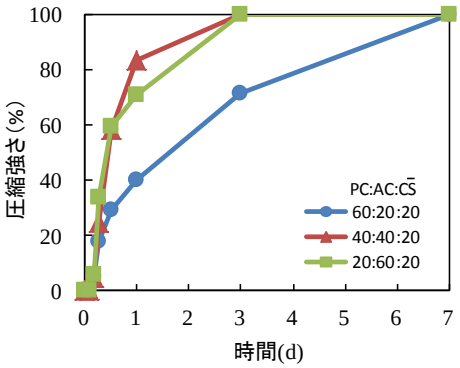


Fig.2-20　材齢 7 日を基準とした圧縮強さ発現率

（2）圧縮強さ発現に及ぼす養生温度の影響

Fig.2-21 に、配合比率毎の養生温度と圧縮強さの関係を示す。PC-AC- C$\bar{S}$系多相材料の圧縮強さは、養生温度 5℃の PC:AC: C$\bar{S}$配合比率 60:20:20 を除き、材齢 7 日以降圧縮強さは増加しないことを確認した。一方、養生温度に対する圧縮強さの依存性は、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率で異なり、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20 は養生温度の増加にともなって圧縮強さが高くなるのに対し、40:20:20 および 20:60:20 は養生温度 5℃が最も圧縮強さが高く、20℃および 35℃の圧縮強さは、ほとんど変わらなかった。

（3）圧縮強さと空隙率の関係

Fig.2-22 に、アルキメデス法で求めた空隙率と圧縮強さの関係を示す。同一の空隙率でも圧縮強さが大きく異なり、圧縮強さは空隙率では整理できないことが分かった。また、アルキメデス法ではゲル空隙を含む全空隙量であるため、水銀圧入法を用いて毛細管空隙量の違いによる影響を確認した。Fig.2-23 に、PC:AC: C$\bar{S}$配合比率 60:20:20、40:40:20 および 20:60:20 を対象に水銀圧入法で測定した積算空隙量を示す。圧縮強さが低かった PC:AC: C$\bar{S}$比率 60:20:20 が最も積算空隙量が多いものの、圧縮強さが変わらなかった 40:40:20 および 20:60:20 でも積算空隙量に差があり、空隙径を用いても PC-AC- C$\bar{S}$系多相材料の圧縮強さは制御できないことがわかった。Jambor は、水和物の種類が異なると圧縮強度と空隙率の関係が異なることを指摘しており、PC-AC- C$\bar{S}$系のような多相材料では、配合比率で水和生成物が大きく異なることが、空隙率で圧縮強さを制御できない理由と推察される。したがって、PC-AC- C$\bar{S}$系のように、配合比率で大きく相組成が変わる可能性がある多成

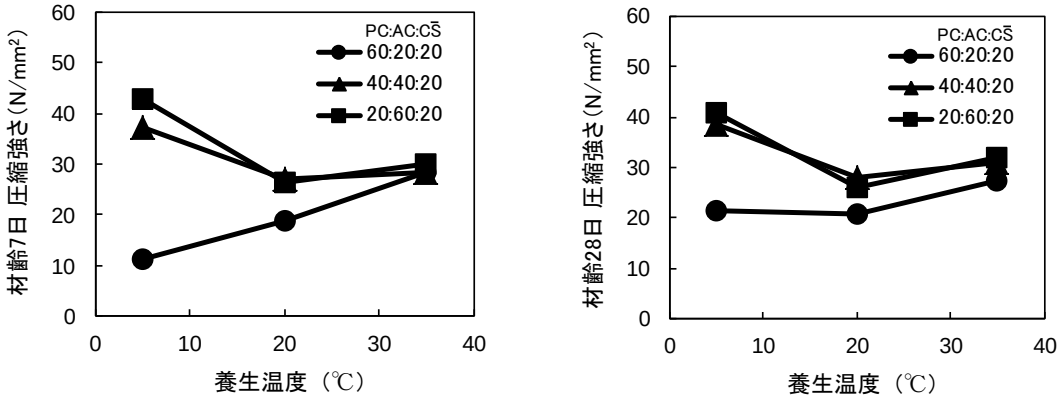


Fig.2-21　PC:AC:C$\bar{S}$配合比率毎の養生温度と圧縮強さの関係

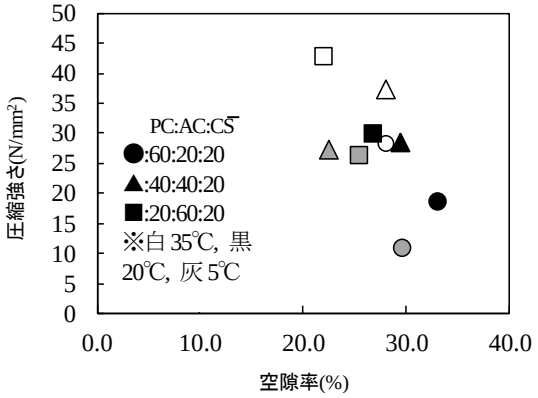


Fig.2-22　材齢 7 日の空隙率と圧縮強さの関係

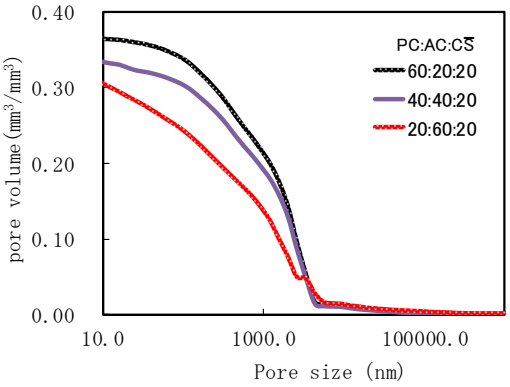


Fig.2-23　水銀圧入法で測定した積算細孔量

分系セメント材料においては、水和物の違いを考慮した新たな強度発現機構の検討が必要であると考える。

2. 5. 4　結論

PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の圧縮強さ発現を確認し、配合比率および養生温度で圧縮強さが大きく異なることを明らかにした。また、セメント系材料の圧縮強さの制御で一般的に用いられている空隙率では圧縮強さを制御できず、水和物の違いを考慮した強度発現機構の必要性を指摘した。

２．６　第２章のまとめ

PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料に関連して、充てんシミュレーションによる得られる粉体の充てん率により流動性を制御できることを明らかにした。また、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比がエトリンガイト生成量と関連し、それにより速硬性および寸法安定性を制御できることを明らかにした。これらの指標を用いることで、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料において、要求性能に応じた配合比率の選定が可能であることを示した。一方、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の圧縮強さは、一般にセメント系材料の圧縮強さと関連するとされている空隙率では説明できないことを指摘した。

参考文献

1) S.Maier, Ternary system: calcium aluminate cement-portland-cement-gypsum, Proceedings of the centenary conference on calcium aluminate cements, Avignon, pp.511-526(2008)
2) L. Xu et al., Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures, Construction and Building Materials、31、pp.347–352(2012)
3) J. Bizzozero et al., Expansion mechanisms in ettringite systems, , Calcium Aluminates, Proc. The International Conference 2014, Avignon France, (2014)
4) 内川浩，宇智田，ジェットセメントとせっこう (その 2), 完，石膏と石灰，No.118 ，pp.121-128(1972)
5) 武広実ほか, カルシウムアルミネートを基材とした急結剤を含むポルトランドセメントの急結性能と水和反応, 材料, Vol. 49, pp.209-214(2000)
6) 羽原俊祐, セメントー低水セメント比の限界と高強度コンクリート用セメントの可能性ー, 月刊　生コンクリート, vol.9, No.11, pp.92-107(1990)
7) 国府勝郎ほか, 高性能減水剤を使用した低水セメント比のモルタルおよびペーストのコンシステンシーに関する一考察，セメント技術年報，35，pp.206-209(1981)
8) 増田佳介ほか, セメントペーストの流動性に及ぼす粉体の形状と充てん性の影響, セメントコンクリート論文集, No.62, pp.14-20(2008)
9) 坂井悦郎, 大門正機, 無機質微粉末の性質とコンクリートの特性, 月間 生コンクリート, vol.16, No.5, pp.18-24(1997)
10) Yutaka Aikawa, Maki Inoue and Etsuo Sakai, Fundamental theory of void fraction of cohesive spheres with size distribution and its application to multi component mixture system, Journal of the Ceramic Society of Japan, 120[1], pp.21-24 (2012)
11) 鈴木道隆、八木章、渡辺球夫および大島敏男、3 成分球形粒子ランダム充填層の空間率の推定、化学工学論文集、第 10 巻、第 6 号、pp.721-727(1984)
12) Sakai et al., Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1669-1673(2004)
13) 百瀬晴基, 閑田徹志, 膨張剤による収縮低減効果の定量化, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, pp.1367-1373(2011)
14) 河野俊夫ほか, 膨張セメント混和材の単位量がコンクリートのひび割れ抵抗性におよぼす影響, コンクリート構造物のひび割れに関するシンポジウム発表論文集, 日本コンクリート工学

協会(1977)

15) J. Bizzozero et al., Expansion mechanisms in ettringite systems, , Calcium Aluminates, Proc. The International Conference 2014, Avignon France, (2014)

16) 高橋俊之、中田英喜、後藤誠史、コンクリート工学年次論文報告集、18、621-626（1996）

17) E.Ryshkewitch, Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, Journal of American Ceramic Society, Vol.36, (1953)

18) T.C.Powers, Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the 4th International Symposium on Chemistry of Cement, pp.577(1962)

19) J.Jambor, Pore Structure and Properties of Materials, Proceedings of the Conference on Pore Structure and properties of materials, Prague, Vol.2, D75-D96(1973)

20) Feldman and J.J.Beaudoin, Microstructure and strength of hydrated cement , Cement and Concrete Research, Vol.6, pp.389-400 (1976)

第３章　ナノインデンテーション法による水和物の力学的特性の解析

３．１　はじめに

水和物の力学的特性の解析は、計算機シミュレーションによる理論解析[1)]、セメントペースト硬化体やエトリンガイトを粉砕・加圧成型した試料を空隙 0 と見なして圧縮強度を測る方法[2,3)]のほか、比較的近年では、ナノインデンテーション法を用いて水和物の物性を評価する方法が検討されている。ナノインデンテーション法を用いた水和物の解析は、決められた間隔で数十から百箇所程度測定し、得られた物性の頻度分布と水和物の理論生成量との比較から統計的に処理して目的の水和物の物性を推定する方法[4)]のほか、SEM-EDS を用いることで、直接インデントした箇所の水和物を同定する方法[5)]などが検討されており、水和物の特性評価方法として有用な解析技術である。

なお、ナノインデンテーション法では、セメント系材料のような脆性的な材料では、載荷の過程で弾性変形と塑性変形が同時に起こり、除荷の際は弾性変形のみが生じ、永久ひずみが残る。一般的に、セメント系材料では、弾性限界の強度と破壊強度は相関があると言われており、ナノインデンテーション法で測定した押込み硬さは、極微小領域での圧縮強度に近い物性を測定しているものと仮定し、強度発現機構の解明に用いることとした。

本章では、強度発現機構解明のためのデータベースを得る目的で、まず、PC-AC-C$\bar{S}$系で生成する水和生成物を熱力学平衡論に基づく地球化学コードを用いて推定し、それらを合成してナノインデンテーション法で解析することで、水和物毎の力学的特性を評価した。

３．２　相平衡計算を用いた水和生成物の推定

３．２．１　実験方法

（１）使用材料

使用した材料の化学組成および鉱物組成を Table 3-1 に示す。PC:AC:C$\bar{S}$配合比率は、第 2 章の検討結果から速硬性および寸法安定性の面から優れていた 60:20:20、流動性が優れていた 40:40:20 に加え、比較として 20:60:20 の 3 水準を用いた。

（２）水和反応解析

5、20 および 35℃、水粉体比 0.5(質量比)でセメントペーストを混練し、材齢 7 日まで反応させた後、大量のアセトンを用いて水和停止を行い、水和試料とした。

Table 3-1　PC、AC および $C\bar{S}$ の化学組成および鉱物組成

材料	化学組成 (%)		鉱物組成 (%)	
PC	SiO_2	20.58	C_3S	58.1
	Al_2O_3	5.53	C_2S	15.3
	Fe_2O_3	2.98	C_3A	9.6
	CaO	64.18	C_4AF	9.1
	MgO	1.36		
	SO_3	1.87		
AC	SiO_2	4.34	CA	52.1
	Al_2O_3	39.96	$C_{12}A_7$	6.4
	Fe_2O_3	14.47	C_4AF	12.9
	CaO	38.10	C_2S	11.8
	MgO	0.66	Others	16.8
	SO_3	0.04		
$C\bar{S}$	CaO	40.11	$C\bar{S}$	97.1
	SO_3	57.13		

各材料の反応率は、XRD の内部標準法により、未反応物を定量することにより求めた。内部標準物質は、MgO を内割りで 10%添加した。なお、定量精度や初期材齢の強度への寄与の観点から、PC では C_3S、C_3A および二水セッコウ、AC では CA の反応率のみを定量した。回折ピークの面積は、最小二乗法により XRD で得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。ピーク面積は強熱減量で補正し、無水物ベースで反応率を算出した。

また、ペースト硬化体を樹脂包埋し、耐水研磨紙(500 番、800 番、1200 番、1500 番および 2000 番)にて研磨し、続いてダイヤモンドペースト（3μm、1μm、0.25μm）を用いて鏡面研磨した。研磨した試料は超音波洗浄機で良く洗浄し、既往の研究を参考に、反射電子像および SEM-EDS を用いた 1 試料あたり 200 点の点分析により、水和物の組成を推定した。

（3）相平衡計算

XRD で同定された水和物はエトリンガイト、モノサルフェートおよび少量の水酸化カルシウムのみであったが、各材料の反応率からは量論的にその他の水和物も生成していると推察された。そのため、反応率から算出した液相の各イオン濃度をもとに、アメリカ地質調査所が開発した地球科学コードの PHREEQC(ver.2.18) を用いて水和物の種類および生成量を解析した。データベースは、Table 3-2 に示す CEMDATA07[6]を使用した。なお、相平衡計算結果では一部の系で生成する結果と

なったストラトリンガイトおよびカトアイトは、長期的には生成する可能性があるものの、材齢7日ではXRDで確認されなかったため、解析対象から除外した。

Table 3-2　CEMDATA07 (文献6より引用)

	log K^{a}_{s0}	$\Delta_f G°$ [kJ/mol]	$\Delta_f H°$ [kJ/mol]	$S°$ [J/K/mol]	a_0 [J/K/mol]	a_1	a_2	a_3	$V°$ [cm³/mol]
(Al-)ettringite	−44.9[b]	−15205.94[b]	−17535[b]	1900[b]	1939[c]	0.789[c]			707[d]
Tricarboaluminate	−46.5[f]	−14565.64[f]	−16792[b]	1858[b]	2042[b]	0.559[b]	−7.78e6[b]		650[d]
Fe-ettringite	−44.0[g]	−14282.36[g]	−16600[g]	1937[g]	1922[g]	0.855[g]	2.02e6[g]		717[h]
C_3AH_6	−20.84[f]	−5010.09[f]	−5540[f]	419[f]	292[c]	0.561[c]			150[d]
$C_3AS_{0.8}H_{4.4}$*	−29.87[f]	−5368.01[f]	−5855[f]	369[f]	109[f]	0.631[f]	−1.95e6[f]	2560[f]	143[f]
C_3FH_6**	−25.16[b]	−4116.29[b]	−4640[b]	439[b]	275[b]	0.627[b]	2.02e6[b]		155[d]
C_4AH_{13}	−25.40[b]	−7326.56[b]	−8302[b]	700[b]	711[b]	1.047[b]		−1600[b]	274[d]
C_2AH_8	−13.56[b,i]	−4812.76[b,i]	−5433[b]	440[b]	392[b]	0.714[b]		−800[b]	184[d]
$C_4A\bar{S}H_{12}$	−29.26[f]	−7778.50[f]	−8750[f]	821[f]	594[c]	1.168[c]			309[d]
$C_4A\bar{C}H_{11}$	−31.47[f,i]	−7337.46[f,i]	−8250[f]	657[f]	618[b]	0.982[b]	−2.59e6[b]		262[d]
$C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$	−29.13[f]	−7335.97[f]	−8270[f]	713[f]	664[b]	1.014[b]	−1.30e6[b]	−800[b]	285[d]
C_2ASH_8	−19.70[f]	−5705.15[f]	−6360[f]	546[f]	438[b]	0.749[b]	−1.13e6[b]	−800[b]	216[d]
C_4FH_{13}**	−29.4[b]	−6430.94[b]	−7395[b]	737[b]	694[b]	1.113[b]	2.02e6[b]	−1600[b]	286[d]
C_2FH_8**	−17.6[b]	−3917.38[b]	−4526[b]	476[b]	375[b]	0.780[b]	2.02e6[b]	−800[b]	194[d]
$C_4F\bar{S}H_{12}$	−33.2[g]	−6882.55[g]	−7843[g]	858[g]	577[g]	1.234[g]	2.02e6[g]		322[j]
$C_4F\bar{C}H_{12}$**	−35.5[g]	−6679.20[g]	−7637[g]	737[g]	612[g]	1.157[g]	−5.73e5[g]		290[k]
$C_4F\bar{C}_{0.5}H_{12}$**	−33.1[b]	−6440.19[b]	−7363[b]	749[b]	648[b]	1.080[b]	7.24e5[b]	−800[b]	296[d]
C_2FSH_8**	−23.7[b]	−4809.53[b]	−5453[b]	583[b]	422[b]	0.815[b]	8.91e5[b]	−800[b]	227[d]
M_4AH_{10}**	−56.02[i]	−6394.56[i]	−7196[b]	549[b]	−364[b]	4.21[b]	3.75e6[b]	629[b,l]	220[m]
M_4AcH_9**	−51.14[i]	−6580.15[b]	−7374[b]	551[b]	−382[b]	4.24[b]	4.32e6[b]	629[b,l]	220[n]
M_4FH_{10}**	−60.0[b]	−5498.84[b]	−6289[b]	586[b]	−381[b]	4.27[b]	5.78e6[b]	629[b,l]	232[o]
$C_{1.67}SH_{2.1}$(jen.)	−13.17[b,i]	−2480.81[b]	−2723[b]	140[b]	210[b]	0.120[b]	−3.07e6[b]		78[b,d]
$C_{0.83}SH_{1.3}$(tob.)	−8.0[b]	−1744.36[b]	−1916[b]	80[b]	85[b]	0.160[b]			59[b]
portlandite	−5.20[p]	−897.01[p]	−985[p]	83[p]	187[p]	−0.022[p]		−1600[p]	33[p]
SiO_2,am	1.476[p]	−848.90[p]	−903[q]	41[q]	47[q]	0.034[q]	−1.13e6[q]		29[p]
H_2O	−14.00[p]	−237.18[p]	−286[p]	70[p]	75[p]				18[p]
Gypsum	−4.58[p]	−1797.76[p]	−2023[p]	194[p]	91[p]	0.318[p]			75[p]
Anhydrite	−4.36[p]	−1322.12[p]	−1435[p]	107[p]	70[p]	0.099[p]			46[p]
Calcite	−8.48[p]	−1129.18[p]	−1207[p]	93[p]	105[p]	0.022[p]	−2.59e6[p]		37[p]
Brucite	−11.16[p]	−832.23[p]	−923[p]	63[p]	101[p]	0.017[p]	−2.56e6[p]		25[p]
$Al(OH)_3$(am)	0.24[i]	−1143.21[i]	−1281[b]	70[p]	36[p]	0.191[p]			32[p]
Al_2O_3	1.64[r]	−1568.26[r]	−1662[r]	51[r]	115[r]	0.012[r]	−3.51e6[r]		26[r]
$Fe(OH)_3$(mic)	−4.60[i]	−711.61[s]	−844b	88[b]	28[b]	0.052[b]			34[b]
Fe_2O_3	−14.08[p]	−739.53[p]	−821[p]	88[p]	98[p]	0.078[p]	−1.49e6[p]		30[p]
C_3S		−2784.33[a]	−2931[a]	169[a]	209[a]	0.036[a]	−4.25e6[a]		73[d]
C_2S		−2193.21[a]	−2308[a]	128[a]	152[a]	0.037[a]	−3.03e6[a]		52[d]
C_3A		−3382.35[a]	−3561[a]	205[a]	261[a]	0.019[a]	−5.06e6[a]		89[d]
C_4AF		−4786.50[a]	−5080[a]	326[a]	374[a]	0.073[a]			130[d]

a_0, a_1, a_2, a_3 are the empirical coefficients of the heat capacity equation: $C_p^{\circ} = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + a_3 T^{-0.5}$; no value = 0.

[a] All solubility products refer to the solubility with respect to the species $Al(OH)_4^-$, $Fe(OH)_4^-$, $SiO(OH)_3^-$, OH^-, H_2O, Ca^{2+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-}, or SO_4; [b] This paper, see Appendix; [c] Data measured by Ederova [30], [d] Molar volume $V°$ calculated from unit cell or densities given in Taylor [31]; [f] Matschei et al. [27,28]; [g] Möschner et al. [29]; [h] calculated from crystallographic unit cell given by McMurdie et al. [32]; [i] Lothenbach and Winnefeld [6]; [j] calculated from [33]; [k] alculated from [34]; [l] $C_p^{\circ} = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + a_3 T^{-0.5} - 0.00424 * T^2 + 2.11E-6 * T^3$; [m] calculated from Mascolo et al. [35]; [n] Bellotto et al. [36]; [o] estimated from Sato et al. [37]; [p] from PSI-GEMS dataset [24,25], $S°$ and C_p° for $Al(OH)_3$(am) are taken from $Al(OH)_3$(gibbsite); [q] $S°$ and C_p° for SiO_2(am) are taken from SiO_2(quartz), c.f. Kulik and Kersten [38]; [r] Helgeson et al. [39]; [s] Babushkin et al. [40]. * not considered in the present calculations as it precipitates very slowly. ** tentative values.

３．２．２　反応率測定結果

Fig.3-1 に、配合毎の養生温度と C_3S の反応率の関係を示す。養生温度と C_3S の反応率の関係は PC:AC:$C\bar{S}$配合比率で異なり、PC:AC:$C\bar{S}$配合比率が 60:20:20 および 40:40:20 は、養生温度が高くなると概ね反応率は低下傾向を示したが、PC:AC:$C\bar{S}$配合比率が 20:60:20 では、逆の傾向を示した。

Fig.3-2 に、配合毎の養生温度と CA の反応率との関係を示す。CA の反応率は、PC:AC:$C\bar{S}$配合比率に関わらず、養生温度が高くなるにつれて上昇する傾向を示した。

ここで、Fig.3-3 に C_3S の反応率と CA の反応率の関係を示す。AC が多い PC:AC:$C\bar{S}$配合比率が 20:60:20 の場合を除き、CA の反応率が高くなるほど、C_3S の反応率は低下する傾向を示した。Domidot らは、合成 C_3S と合成 CA を用いた研究で、CA の水和の進行が C_3S の反応を抑制することを報告しており [7]、一部の配合比率を除き、PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料においても同様の傾向を示すことを確認できた。

Fig.3-4 に、配合毎の養生温度と $C\bar{S}$の反応率の関係を示す。$C\bar{S}$の反応率は、PC:AC:$C\bar{S}$配合比率が 60:20:20 で養生温度が 35℃の場合を除き、養生温度が高くなるほど反応率は低下した。

小出は、アルミナセメント単身の反応率は 0℃から出発して約 10℃の間は反応速度が温度の上昇と共に低下し,それ以上の温度では逆に反応が速かになるという事実を見出した。一方、Copeland ら [8]や Asaga ら [9]は、ポルトランドセメントの C_3S の反応率は、温度の上昇と共に高くなることを報告している。しかし、PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料はこれらの傾向と一部異なり、その原因は、Domidot が報告した CA と C_3S の相互作用 [7]を例に示したように、各鉱物が複雑に相互作用を起こしているためだと推察される。各鉱物の相互作用の解明は、今後の課題とする。

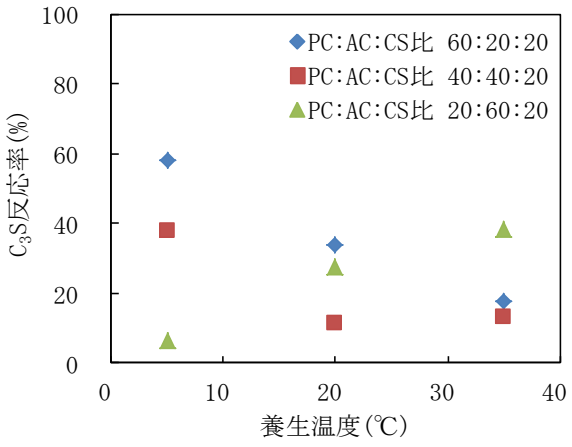


Fig.3-1　配合毎の養生温度と C_3S の反応率の関係

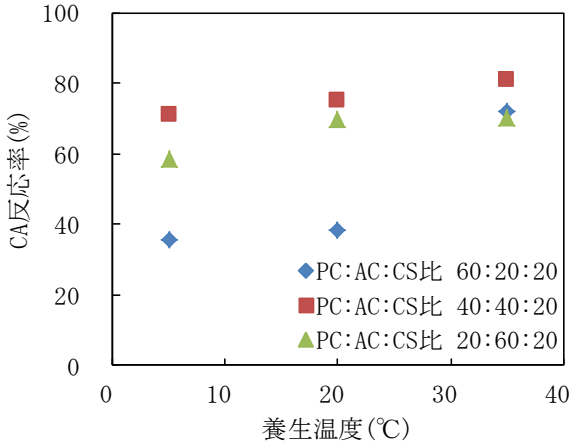


Fig.3-2　配合毎の養生温度と CA の反応率の関係

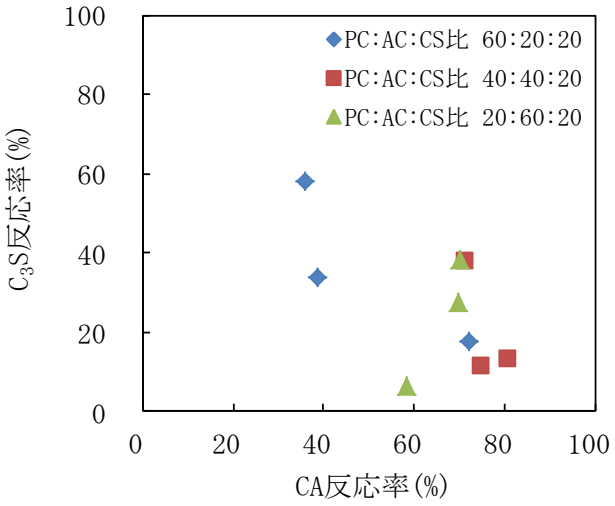


Fig.3-3　C_3S の反応率と CA の反応率の関係

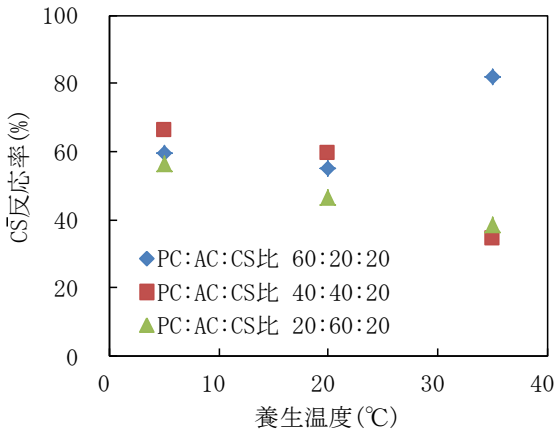


Fig.3-4　配合毎の養生温度と CS̄の反応率の関係

３．２．３　相平衡計算結果

Fig.3-5～Fig.3-7 に、「３．２．２　反応率測定結果」で得られた各化合物の反応率をもとに解析した養生温度と相組成の関係を示す。相平衡計算の結果、いずれの PC:AC:C$\bar{S}$比ならびに養生温度でもエトリンガイトが主要水和物であったが、その他の水和物の種類や生成量が、配合比率および養生温度で大きく異なることが分かった。これは、各原料の化学組成が大きく異なることに加え、配合比率が同じでも養生温度で各材料の反応率が大きく異なるためである。

PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 60:20:20 の場合、養生温度 5℃では、エトリンガイトに加えて、C-S-H(C/S=1.7)と僅かに CH が生成した。養生温度が上がるにつれて C-S-H および CH は少なくなり、エトリンガイトの生成量は増加した。なお、35℃では C-S-H および CH は生成せず、CAH_{10} とモノサルフェートが生成した。これは、養生温度が高くなるにつれ、C_3S の反応率が低下し、CA の反応率が増加したためである。

PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 40:40:20 の場合、養生温度 5℃では、エトリンガイトに加えて CAH_{10} および僅かにモノサルフェートが生成した。20℃ではエトリンガイトの生成量が減少し、CAH_{10} は増加した。35℃では、20℃よりもエトリンガイトの生成量がさらに減少し、モノサルフェートの生成量が増加した。これは、養生温度が高くなるにつれ、CA の反応率が増加し、C$\bar{S}$の反応率が低下したためである。

PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 20:60:20 の場合、養生温度 5℃では、エトリンガイトに加えて、CAH_{10} と僅かに AH_3 が生成した。養生温度 20℃では 5℃と比較してエトリンガイトが減少し、CAH_{10} が増加した。また、AH_3 は生成せず、モノサルフェートが生成した。35℃では、20℃と比較して、さらにエトリンガイトが減少し、モノサルフェートが増加した。反応率の傾向は PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 40:40:20 の場合と同様だが、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 20:60:20 の方が CAH_{10} 生成量は多く、AH_3 が生成した原因は、反応率は同じだが AC の配合量が多いためである。

ここで、相平衡計算結果の妥当性を確認するため、XRD で同定できたエトリンガイト、モノサルフェートおよび水酸化カルシウムのうち、比較的生成量が多かったエトリンガイトおよびモノサルフェートについて、PHREEQC で得られた水和物生成量を、XRD で解析した MgO のピーク面積に対する各水和物のピーク面積比と比較した。

Fig.3-8 および Fig.3-9 に、3 配合、3 養生条件で測定したエトリンガイトおよびモノサルフェートのピーク面積比と PHREEQC で解析した生成量の関係を示す。PHREEQC で定量したエトリンガイトおよびモノサルフェートの生成量は、XRD のピーク面積比と相関があり、実際の生成量の傾向

を再現できていることを確認した。

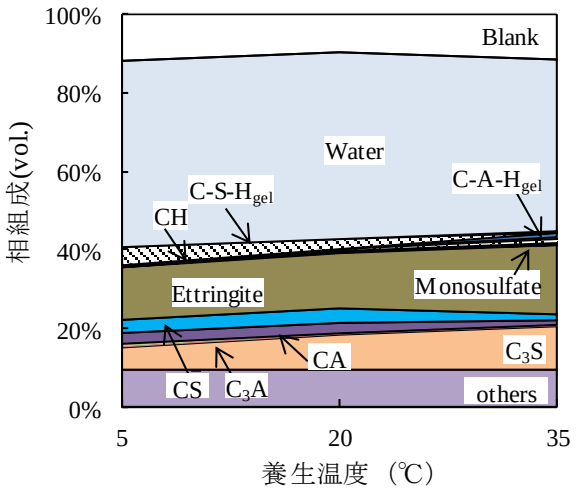


Fig.3-5　PC:AC:CS配合比率が 60:20:20 の場合の養生温度と相組成の関係

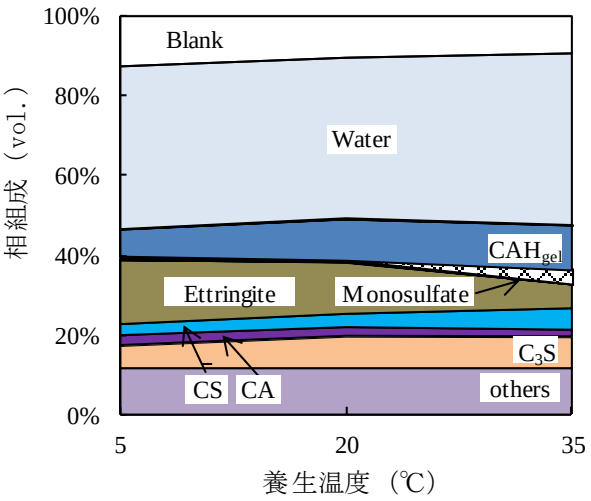


Fig.3-6　PC:AC:CS配合比率が 40:40:20 の場合の養生温度と相組成の関係

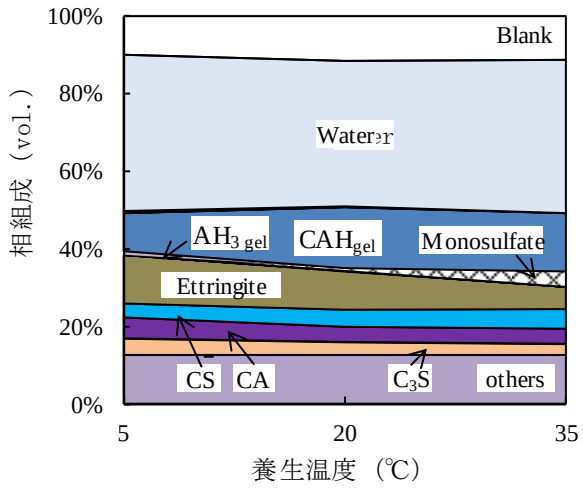


Fig.3-7　PC:AC:CS配合比率が 20:60:20 の場合の養生温度と相組成の関係

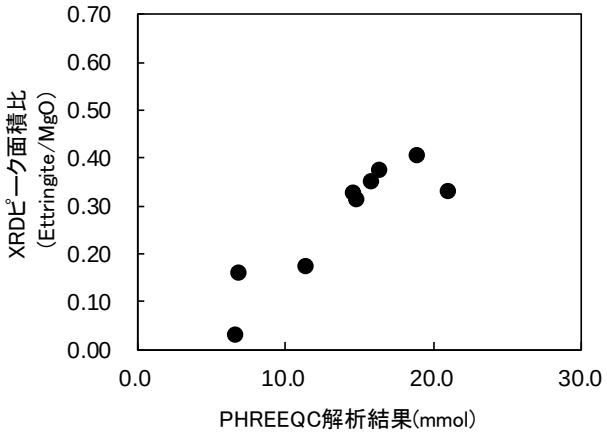


Fig.3-8　Ettringite 生成量の PHREEQC 解析結果と XRD ピーク面積比の関係

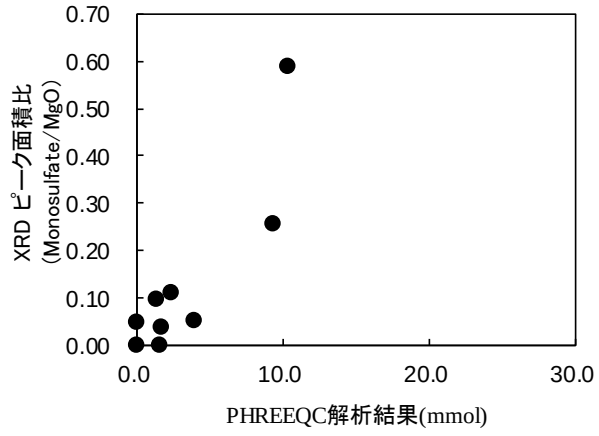


Fig.3-9　Monosulfate 生成量の PHREEQC 解析結果と XRD ピーク面積比の関係

次に、XRD では同定されなかった非晶質水和物の組成を確認するため、既往の文献[10]を参考に、SEM-EDS の点分析を行った。Fig.3-10～Fig.3-12 に、5、20 および 35℃で測定した PC:AC:C$\bar{S}$比 20:60:20 ペースト硬化体の Ca/Al 比と S/Al 比の分布を示す。5℃では相平衡計算で推定されたエトリンガイトと CAH_{10} もしくは AH_3 を結ぶ線上にプロットの群が存在しており、XRD では同定されなかった CAH_{10} および AH_3 の存在が示唆された。また、20℃、35℃となるにつれて、モノサルフェートと CAH_{10} もしくは AH_3 を結ぶ線内にプロットの群が移動しており、相平衡計算とほぼ同様の傾向を示すことを確認できた。

Fig.3-13～Fig.3-15 に、5、20 および 35℃で養生した PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 60:20:20 のペースト硬化体の Al/ Ca 比と Al /S 比の分布を示す。養生温度 5℃では、エトリンガイトおよび CH と C-S-H を結ぶ線内にプロットの群が存在するが、養生温度が 20℃になるとモノサルフェート側にプロットの群はシフトした。さらに 35℃になると Al/Ca が CAH_{10} の組成比と結ぶ線内に群は移動し、これらの結果は、相平衡計算結果と対応していた。なお、C-S-H の組成も、相平衡計算で推定された C/S=1.7 付近にプロットが収束傾向にあり、相平衡計算の妥当性を確認することができた。

なお、XRD では結晶性の水和物として確認できなかった C-S-H、CAH_{10}、ならびに AH_3 は、既往の文献で PC や AC 単独系で非晶質として生成することが報告されており[11]、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料においても、非晶質水和物として存在しているものと考えられる。

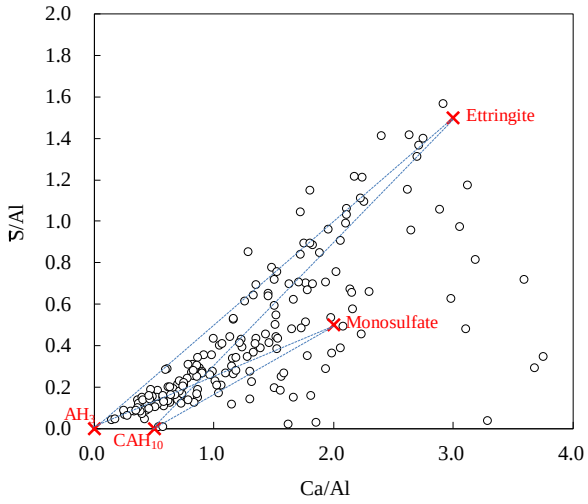


Fig.3-10　PC:AC:C$\bar{S}$配合比率が 20:60:20 のペースト硬化体の Ca/Al 比と S/Al 比の関係（養生温度 5℃）

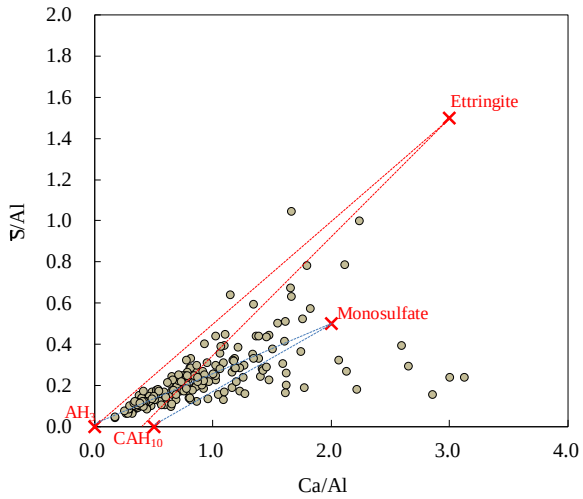


Fig.3-11　PC:AC:CS̄配合比率が 20:60:20 のペースト硬化体の Ca/Al 比と S/Al 比の関係（養生温度 20℃）

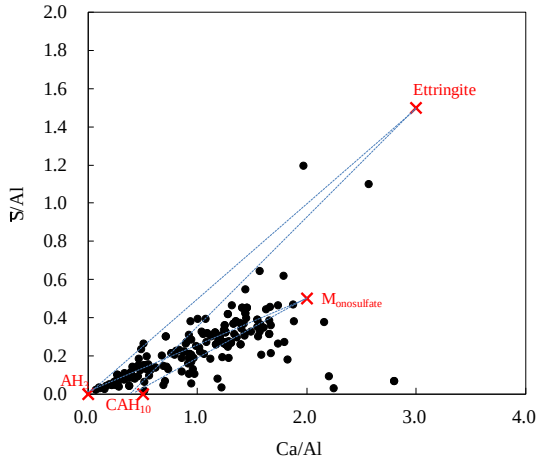


Fig.3-12　PC:AC:CS̄配合比率が 20:60:20 のペースト硬化体の Ca/Al 比と S/Al 比の関係（養生温度 35℃）

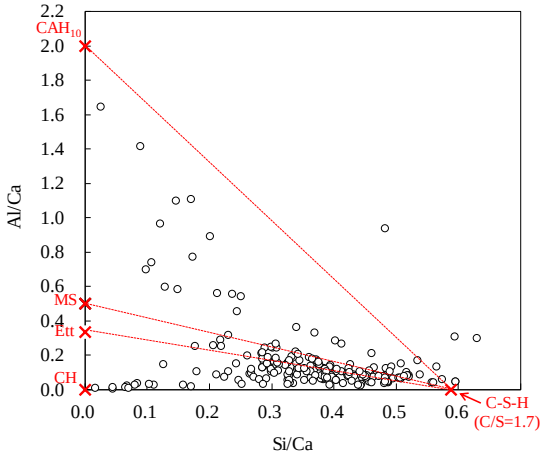


Fig.3-13　PC:AC:CS̄配合比率が 60:20:20 のペースト硬化体の Si/Ca 比と Al/Ca 比の関係（養生温度 5℃）

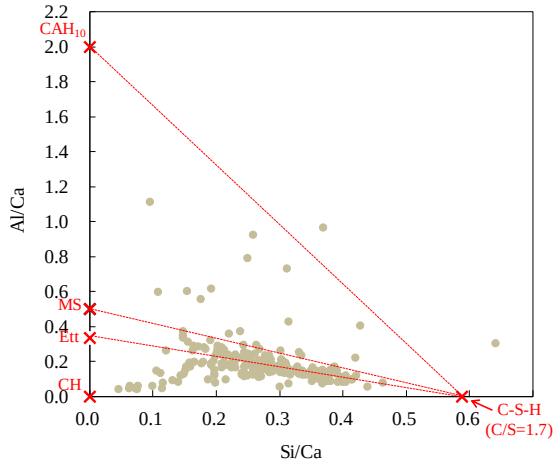


Fig.3-14　PC:AC:CS̄配合比率が 60:20:20 のペースト硬化体の Si/Ca 比と Al/Ca 比の関係（養生温度 20℃）

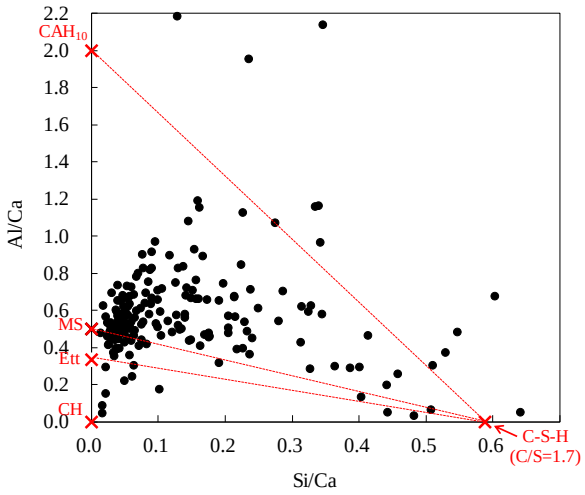


Fig.3-15　PC:AC:CS̄配合比率が 60:20:20 のペースト硬化体の Si/Ca 比と Al/Ca 比の関係（養生温度 35℃）

３．２．４　結論

各材料の反応率をもとに相平衡計算を用いて相組成解析を行い、エトリンガイト、モノサルフェート、C-S-H gel、C-A-H gel、AH_3 gel および水酸化カルシウムが生成し、その生成量および組み合わせは配合比率および養生温度により大きく異なることを明らかにした。また、XRD ならびに SEM-EDS を用い、相平衡計算結果の妥当性を確認した。

３．３　ナノインデンテーション法を用いた水和物の力学的特性の解析

本検討では、セメントペースト硬化体および「３．２　相平衡計算を用いた水和生成物の推定」で推定した水和物を合成して、ナノインデンテーション法を用いて力学的特性を評価した。なお、CSH(C/S=1.7)、CAH_{10}およびAH_3はXRDで結晶相として確認できなかった為、非晶質水和物として合成した。以降、C-S-H、CAH_{10}およびAH_3は、C-S-H gel、C-A-H gelおよびAH_3 gelと示す。

３．３．１　実験方法

（１）セメントペースト硬化体の調整

「３．２　相組成解析を用いた水和生成物の推定」と同じ配合および養生条件でセメントペースト硬化体を調整した。

（２）水和物の合成

本研究では、水和物の力学的特性の測定精度を考え、セメントペースト硬化体に加えて合成水和物でも物性を測定した。既往の文献[11~14]を参考に、相平衡計算で生成していると推定された、CSHgel(C/S=1.7)、CAHgel(C/A=1.0)、AH_3gel、ettringiteおよびmonosulfateは合成し、水酸化カルシウム(CH)は試薬を使用した。

Table 3-3　各種水和物の合成方法[8~11)]

水和物	組成	合成方法
C-S-H gel	C/S=1.7	ｿﾞﾙ-ｹﾞﾙ法にて合成。ﾃﾄﾗｴﾁﾙｵﾙﾄｹｲ酸を加水分解して得たSi溶液に$Ca(OH)_2$水溶液を任意の組成比で添加し、2d攪拌。
C-A-H gel	C/A=1.0	ｱﾙﾐﾝ酸Na水溶液および$Ca(OH)_2$水溶液にショ糖3mass%水溶液を加え、5℃で7d攪拌。
AH_3 gel	$Al(OH)_3$	ｱﾙﾐﾝ酸Na水溶液に塩酸を加えて合成。
Ettringite	$3CaO・Al_2O_3・3CaSO_4・32H_2O$	合成したC_3Aと試薬の二水セッコウを1：3(mol)で混合し、水固体比2で混練、20℃で7d水和。
Monosulfate	$3CaO・Al_2O_3・CaSO_4・12H_2O$	合成したC_3Aと試薬の二水セッコウを1：1(mol)で混合し、水固体比2で混練、20℃で4d水和。
CH	$Ca(OH)_2$	試薬を使用。

（３）樹脂包埋および研磨

セメント硬化体および圧密した水和物をエポキシ樹脂で包埋後、耐水研磨紙(500 番、800 番、1200 番、1500 番および 2000 番)にて研磨し、続いてダイヤモンドペースト（3μm、1μm、0.25μm）を用いて鏡面研磨した。研磨した試料は超音波洗浄機で良く洗浄し、超微小押込み試験用のサンプルとした。Fig.3-16 および Fig.3-17 に、圧密後の水和物および樹脂包埋、鏡面研磨後の試料の様子を示す。

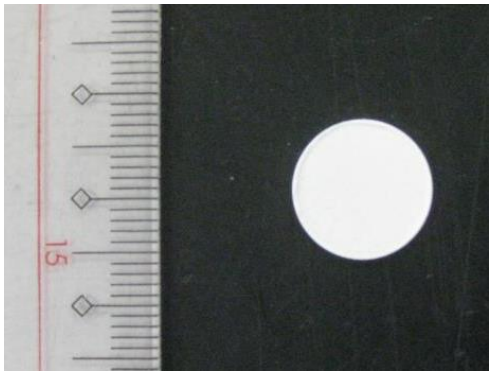


Fig.3-16　圧密後の水和物



Fig.3-17　樹脂包埋、鏡面研磨後の試料

（４）ナノインデンテーション法による力学的特性の測定

ナノインデンテーション法による測定は、エリオニクス社製 ENT-1100a を使用して、載荷速度 1mN/s、最大荷重 20mN の条件で、1 試料ごとに、合成水和物は 30 点、セメント硬化体は 50 点測定した。なお、圧子はバーコビッチ型を用いた。Fig.3-18 に圧子と試料の接触の様子の概念図を、Fig.3-19 に弾性/塑性変形物質の典型的な荷重-変位曲線の概念図を示す[16]。得られた荷重-変位曲線から、下式[1]～[4]より押込み硬さを算出した。

$$H = P / A \qquad [1]$$

$$A = 24.56 \times h_c^{\,2} \qquad [2]$$

$$h_c = h_{\max} - h_s \qquad [3]$$

$$h_s = \varepsilon \times P / S \qquad [4]$$

ここで、

h_c: 接触深さ

h_{max}: 押込み深さ

h_s: 接触点の周辺表面での表面変位

P: 最大押込み荷重 (N)

S: 除荷曲線の勾配

ε: 圧子形状に関する係数（0.75）

A: 接触投影面積 (mm2)

H: 押込み硬さ (N/mm2)

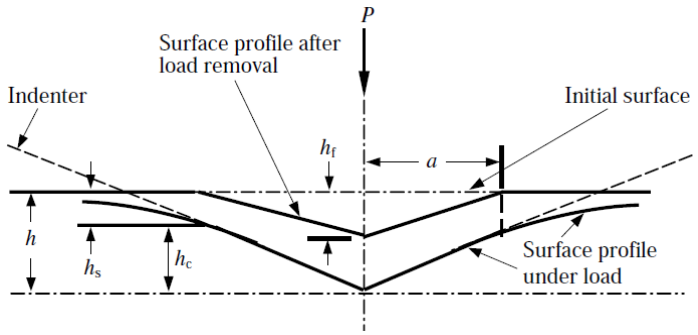


Fig.3-18　圧子と試料の接触の様子の概念図 [16)]

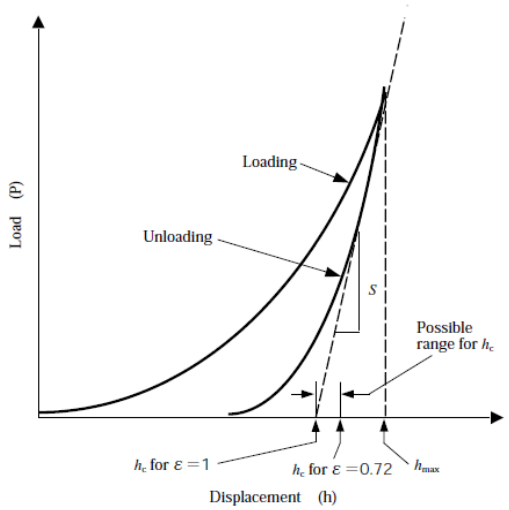


Fig.3-19　弾性/塑性変形物質の典型的な荷重-変位曲線の概念図 [16)]

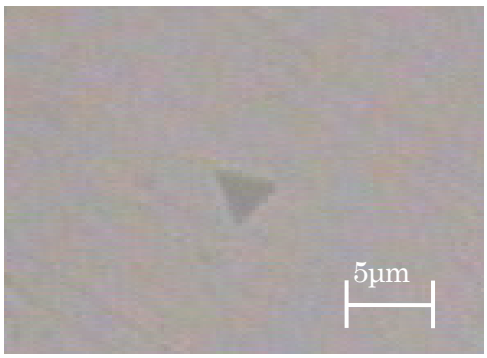


Fig.3-20　ナノインデンテーション法による圧痕の一例

３．３．２　水和物の合成および力学的特性の測定結果

（１）合成水和物の XRD 解析および SEM 観察

Fig.3-21～25 に、合成したエトリンガイト、モノサルフェート、AH_3 gel、C-S-H gel（C/S 1.7）および C-A-H gel（C/A 1.0）の XRD パターンを示す。結晶性の水和物であるエトリンガイトおよびモノサルフェートと比較して、AH_3gel、C-S-H gel および C-A-H gel はブロードな回折ピークを示し、これは、すでに報告されている同様の方法で得られた同等組成の水和物と同様の回折パターンであった。また、いずれの試料も、目的の水和物以外の水和物は共存していなかった。

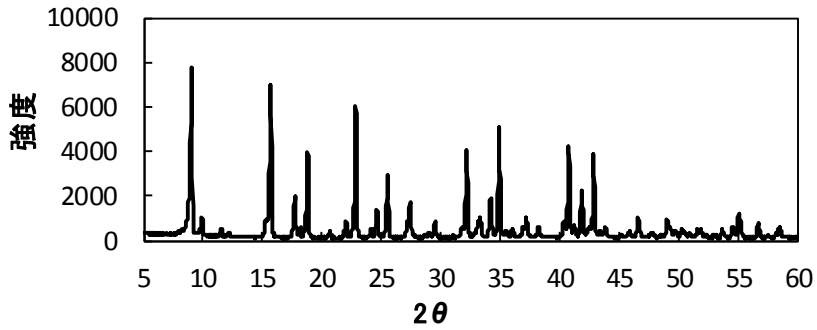


Fig.3-21　合成エトリンガイトの XRD パターン

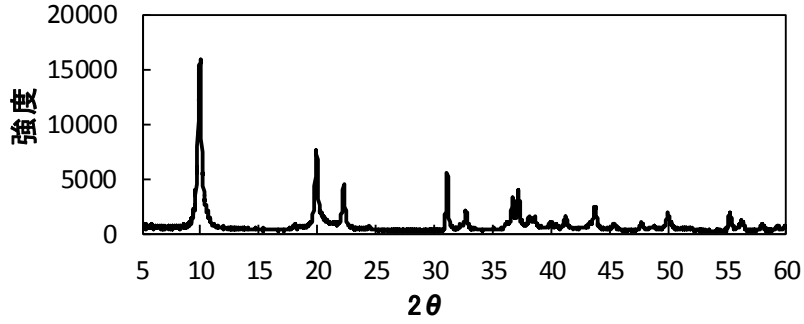


Fig.3-22　合成モノサルフェートの XRD パターン

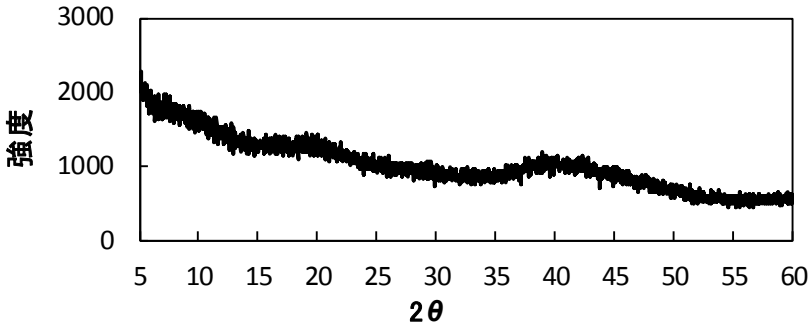


Fig.3-23　合成 AH_3gel の XRD パターン

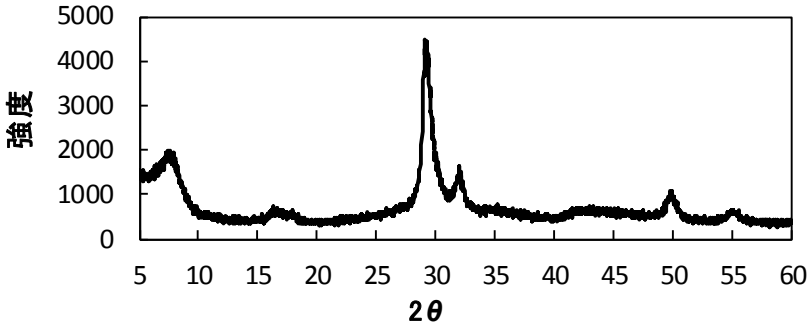


Fig.3-24　合成 C-S-Hgel(C/S1.7)の XRD パターン

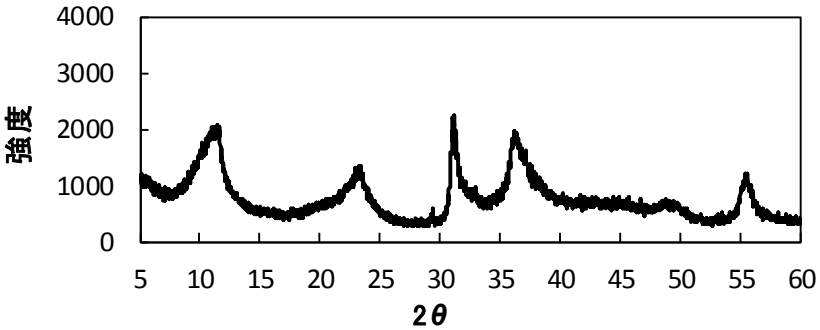


Fig.3-25　合成 C-A-Hgel(C/A1.0)の XRD パターン

Fig.3-26～3-31 に、合成したエトリンガイト、モノサルフェート、AH_3 gel、C-S-H gel（C/S 1.7）および C-A-H gel（C/A 1.0）ならびに試薬の CH の SEM 観察結果を示す。合成エトリンガイトの形状および大きさは、数 μm の針状結晶であった。結晶性の高い水和物の最大粒径は、CH が最も高く 20μm 程度、モノサルフェートが 5μm 程度、エトリンガイトが 2.5μm 程度であった。AH_3 gel、C-S-H gel および C-A-H gel は、ナノメートルオーダーの微細な水和物のであった。

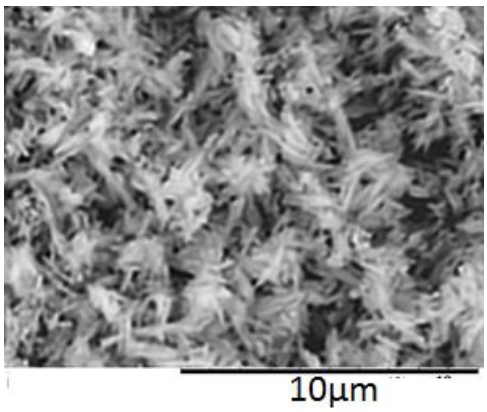


Fig.3-26　合成エトリンガイトの SEM 観察結果

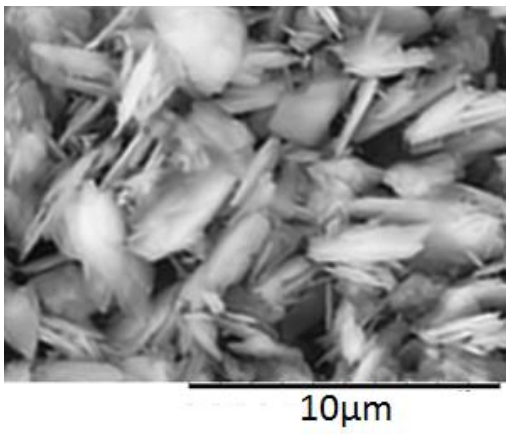


Fig.3-27　合成モノサルフェートの SEM 観察結果

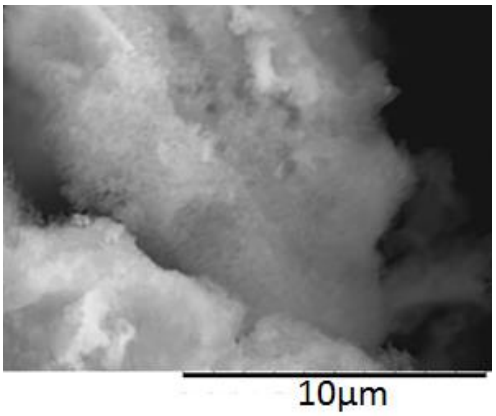


Fig.3-28　合成 AH_3 gel の SEM 観察結果

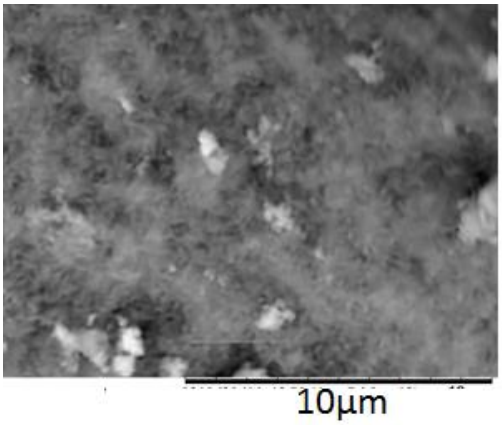


Fig.3-29　合成 C-S-H gel（C/S 1.7）の SEM 観察結果

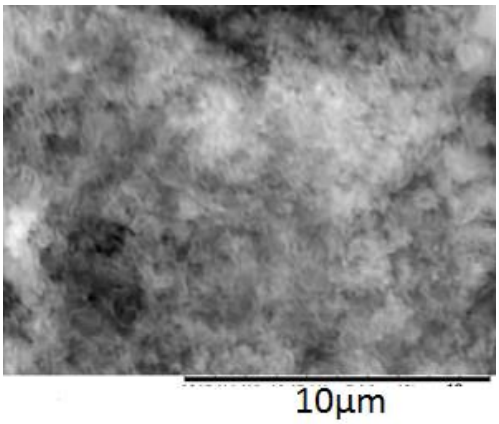


Fig.3-30　合成 C-A-H gel（C/A 1.0）の SEM 観察結果

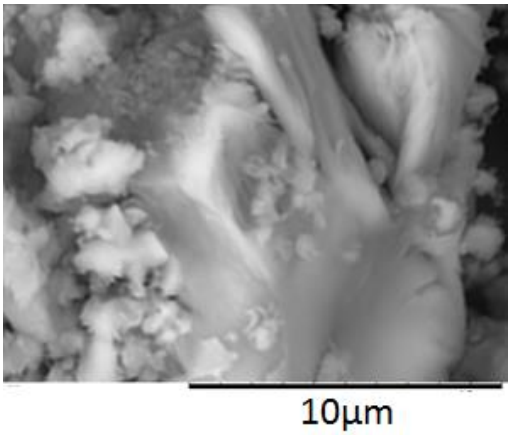


Fig.3-31　CH の SEM 観察結果

（２）セメントペースト硬化体を用いた水和物の力学的特性の測定結果

Fig.3-32 および Fig.3-33 に、PC:AC:CS̄配合比率が 60:20:20 のセメントペースト硬化体の押込み硬さ-変位荷重曲線の一例を示す。Fig.3-32 の押込み硬さは 0.53kN/mm^2、Fig.3-33 の押込み硬さは 1.07kN/mm^2 であり、試験箇所により押込み硬さが大きく異なる結果が得られ、複数の水和物が存在することが推察された。

また、Fig.3.34 および Fig.3-35 に、養生温度 5℃および 35℃で測定した PC:AC:CS̄比 60:20:20 のセメントペースト硬化体の押込み硬さの頻度分布を示す。セメントペースト硬化体の押込み硬さには、既往の文献と同様に押込み硬さのピークが存在することを確認することができた。また、養生温度によりピークの分布が異なり、相平衡計算で推定された水和物の種類と量を用いて、セメントペースト硬化体の押込み分布から各水和物の押込み硬さを推定できる可能性が得られたが、PC:AC:CS̄系多相材料は水和物の種類が多く、相平衡計算で推定された水和物の種類と生成量から、各水和物の押込み硬さを正確に推定することは困難であると判断した。

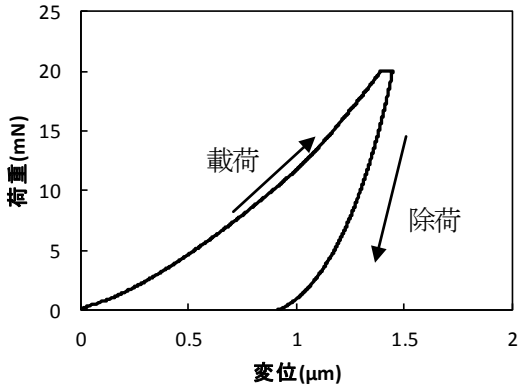


Fig.3-32　ナノインデンテーション法を用いたセメント硬化体の変位-荷重曲線の一例

（PC:AC:CS̄配合比率 60:20:20、養生温度 20℃、押込み硬さ 0.53kN/mm^2）

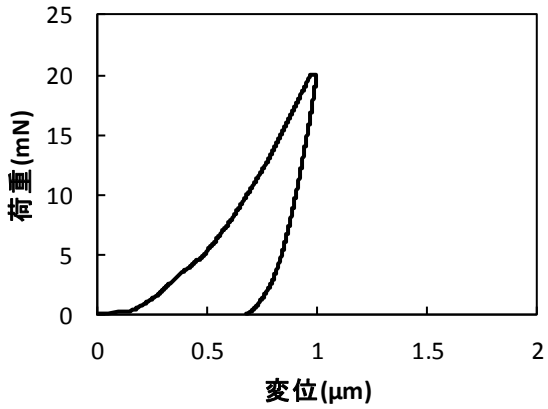


Fig.3-33　ナノインデンテーション法を用いたセメント硬化体の変位-荷重曲線の一例

（PC:AC:CS̄配合比率 60:20:20、養生温度 20℃、押込み硬さ 1.07kN/mm^2）

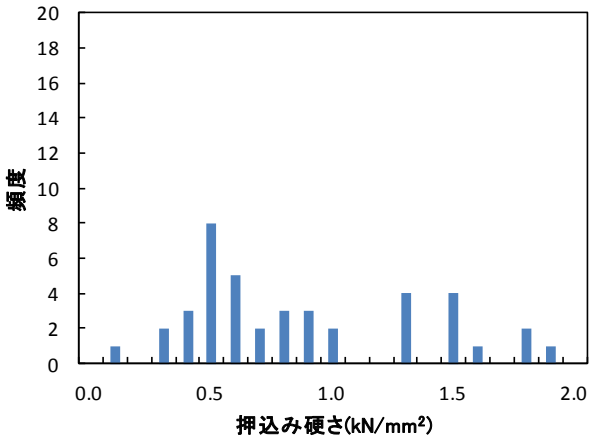


Fig.3-34　PC:AC:CS̄配合比率 60:20:20 養生温度 5℃の押込み硬さの頻度分布

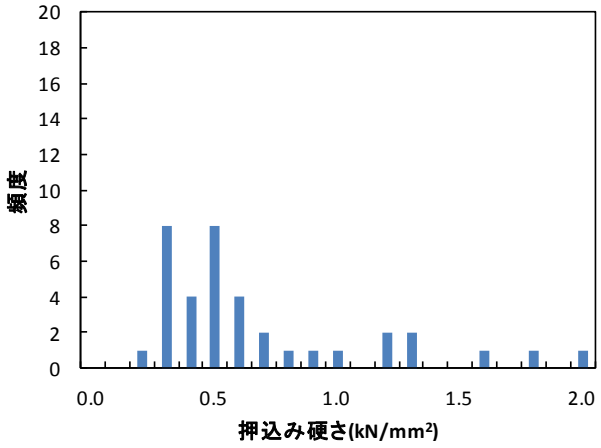


Fig.3-35　PC:AC:CS配合比率 60:20:20 養生温度 35℃の押込み硬さの頻度分布

（３）合成水和物を用いた水和物の力学的特性の測定結果

まず、ナノインデンテーション法のサンプルを作成するにあたり、水和物の圧密応力を検討した。Fig.3-36～Fig.3-38 に、25、50 および 75N/mm^2 で圧密した合成 C-S-H の押込み硬さの頻度分布を示す。C-S-H gel の押込み硬さはばらつきがあるものの、圧密応力 25N/mm^2 から 50N/mm^2 になると、押込み硬さが高いほうへ分布は移動し、75N/mm^2 では 50N/mm^2 と分布はほぼ同じだった。平均押込み硬さは、50N/mm^2 以上で変わらず、本研究では、50N/mm^2 で水和物を圧密し、ナノインデンテーション用のサンプルとすることとした。なお、C-S-H gel の測定結果のばらつきは、組成やゲル空隙のばらつきがあるためと推察される。

Fig.3-39～Fig.3-43 に、50N/mm^2 で圧密した合成エトリンガイト、C-A-H gel、AH_3gel、モノサルフェートおよび CH の押込み硬さの頻度分布を示す。水和物の押込み硬さは、CH が最も高く、C-S-H gel、AH_3 gel、C-A-H gel、エトリンガイト、モノサルフェートの順で高かった。また、結晶性の水和物であるエトリンガイト、モノサルフェートおよび CH の押込み硬さは比較的安定していたのに対し、その他の非晶質水和物の押込み硬さはばらつきが大きかった。非晶質水和物のばらつきは、組成のばらつき、もしくは、ゲル空隙による影響が原因と推察される。

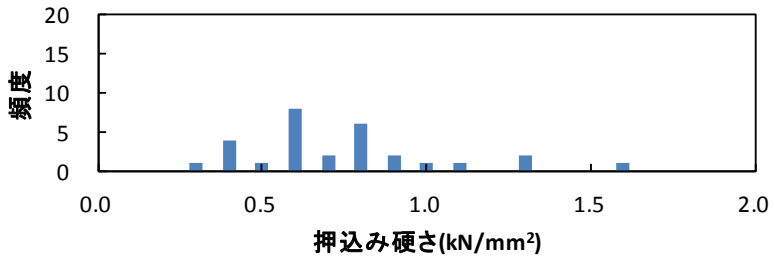


Fig.3-36 圧密 25N/mm^2 での合成 C-S-H gel の押込み硬さの頻度分布

（平均押込み硬さ 0.74kN/mm^2）

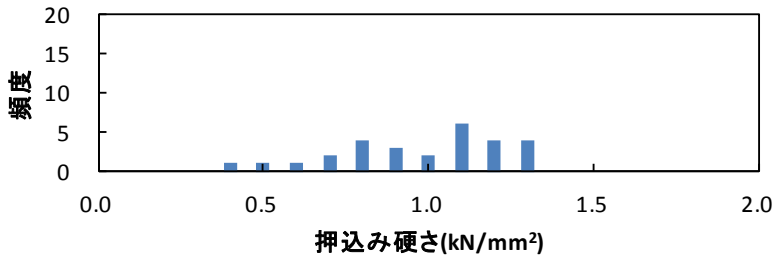


Fig.3-37 圧密 50N/mm^2 での合成 C-S-H gel の押込み硬さの頻度分布

（平均押込み硬さ 1.1N/mm^2）

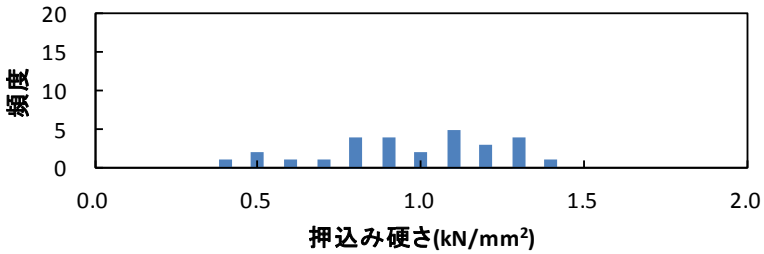


Fig.3-38　圧密 75N/mm^2 での合成 C-S-H gel の押込み硬さの頻度分布

（平均押込み硬さ 1.1kN/mm^2）

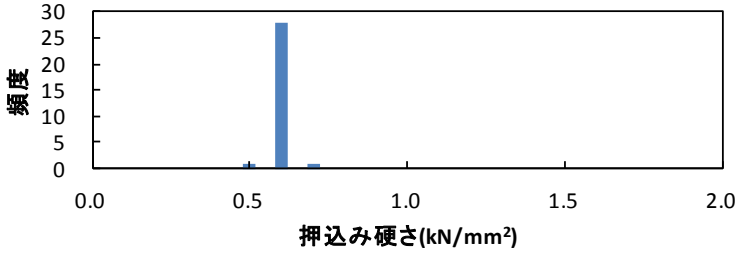


Fig.3-39　合成エトリンガイトの押込み硬さの頻度分布（平均押込み硬さ 0.56kN/mm^2）

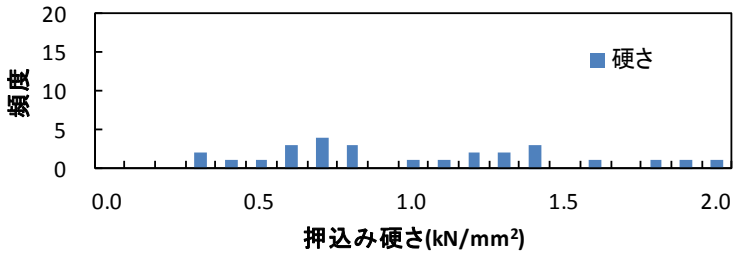


Fig.3-40　合成 C-A-Hgel の押込み硬さの頻度分布（平均押込み硬さ 0.95kN/mm^2）

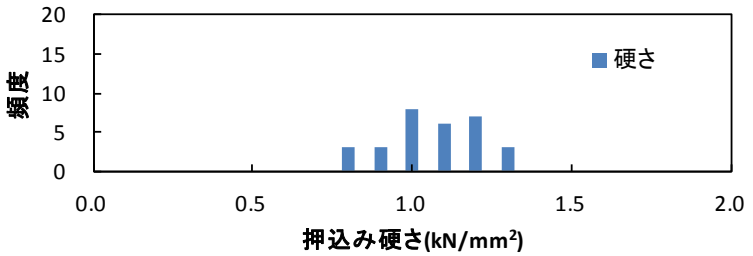


Fig.3-41　AH_3 gel の押込み硬さの頻度分布（平均押込み硬さ 1.0kN/mm^2）

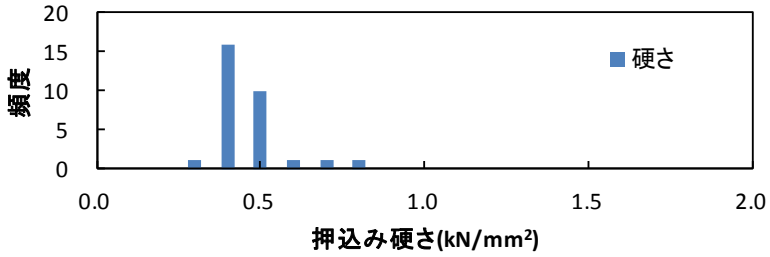


Fig.3-42　合成モノサルフェートの押込み硬さの頻度分布（平均押込み硬さ 0.41kN/mm^2）

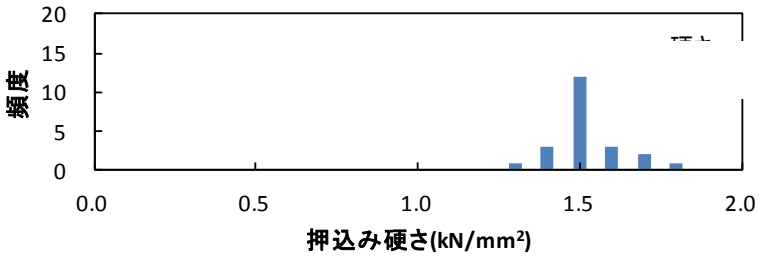


Fig.3-43　水酸化カルシウム試薬の押込み硬さの頻度分布（平均押込み硬さ 1.5kN/mm^2）

３．３．４　結論

相平衡計算で推定された水和物を合成し、ナノインデンテーション法を用いて押込み硬さを測定した。水和物の押込み硬さは水和物の種類で異なり、CH が最も高く、C-S-H gel、AH_3 gel、C-A-H gel、エトリンガイト、モノサルフェートの順で高いことを明らかにし、強度発現機構解明のためのデータベースを得た。また、結晶性の水和物であるエトリンガイト、モノサルフェートおよび CH と比較して、非晶質水和物は押込み硬さのばらつきが大きいことを明らかにした

３．４　第３章まとめ

本章では、PC-AC-CS̄系多相材料の強度発現機構の解明のために、生成水和物を明確にするとともに、生成する各種水和物の力学的特性についてナノインデンテーション法により検討した。まず、PC-AC-CS̄系多相材料で生成する水和物を明らかにするため、各構成化合物の反応率をもとに、熱力学的平衡論に基づく地球化学コードを用いて、硬化後の相組成を決定した。これは、このセメント系多相材料においては、通常の分析により捕らえることができない多くのゲル状物質を生成すると想定されるためである。ここで明らかにした相組成に基づき、生成すると想定される CH、C-S-H gel、AH_3gel、C-A-H gel、Ettringite および Monosulfate を合成し、ナノインデンテーション法により各種水和物の微小押込み硬さを解析した。その結果、微小押込み硬さは、水和物の種類で異なり、CH＞C-S-H gel＞AH_3gel＞C-A-H gel＞Ettringite＞Monosulfate となり、また、結晶性物質の値の分布は狭いが、ゲル状物質の値の分布は広い傾向を示した。

参考文献

1) A.Al-Ostaz, et al.: A molecular dynamics and microporomechanics study on the mechanical properties of major constituents of hydrated cement, Composites Part B: Engineering, Vol.41, pp.543-549(2010)
2) 岡島達雄および大門正機、セメントペーストの強度限界、コンクリート工学、Vol.14、No.3、pp.9-11(1976)
3) 近藤連一、大門正機、岡林茂生、セメントの粒度分布がモルタル硬化体の細孔径分布と強度におよぼす影響、セメント技術年報、25、pp.82-87(1971)
4) G.Constantinides, F-J. Ulm: The nanogranular nature of C-S-H, Journal of the mechanics and physics of solids, 55, pp.64-90(2007)
5) J.J.Hughes, P.Trtik: Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type, Materials Characterization 53, pp.223-231(2004)
6) Lothenbach, B.et al.: Thermodyanmic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.1-18(2008)
7) D.Domidot、A.Rettel : Study of the Interaction between the Hydration of CA and of C3S at Room Temperature、11th ICCC、pp.1845-1854
8) L.E.Copeland and D.L. Kantro, Principal paper hydration of Portland cement, International Congress on the chemistry of cement in Tokyo, pp.387-421(1956)
9) K.Asaga et al., Effect of curing temperature on the hydration of Portland cement compounds, 9th international congress on the chemistry of cement
10) Scrivener, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures - understanding and quantification, Cement & Concrete Composites, 26, pp.935-945
11) 小出重明、アルミナセメントの水和反応、窯業協会誌、Vol. 69、No. 782、pp.15-23(1961)
12) A.Nakamura et al.: Sorption of Chloride-ion, Sulfate-ion and Phosphate-ion in Calcium Silicate Hydrates, The Chemical Society of Japan, No.6, pp.415-420(1999)
13) Taichi Sato: Aluminium Hydroxides and Aluminas, Journal of the Mineralogical Society of Japan, 19(1), pp.21-41(1989)
14) Japan patent JP3929201
15) Y.Suda et al.: Study on specific surface area of hydration products in hardened cement paste, Cement Science and Concrete Technology, No.65, pp.103-110(2011)
16) W.C.Oliver, G.M.Pharr : An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load

and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, Vol.7, No.6, pp.1564-1583(1992)

第４章　水和物の力学的特性と相組成を用いた強度発現機構の検討

４．１　はじめに

セメント系材料の圧縮強さは、Ryshukewitch の空隙モデル[1)]や Powers のゲル空隙比説[2)]を用いることで良く整理できると報告した既往の研究は多い。しかし、本論文の第 2 章で、PC-AC-CS系多相材料の配合および養生温度で異なる圧縮強さの違いは、空隙率を用いた既往のモデルでは整理できず、その原因は水和物毎の物性の違いが影響している可能性を示した。

水和物の種類により圧縮強度の空隙依存性や、空隙率がゼロでの到達強度が異なることは、圧縮強度と空隙率の関係線の違いから報告されている。Jambor[3)]は、水和物の種類が異なると、硬化体の固相部分の割合（１００－空隙率）と圧縮強度の関係線が変わり、空隙率と圧縮強度の関係が水和物の種類で異なることを示し、それは、水和物の平均細孔径の違いが原因であると報告した。また、坂井らは[4)]、相組成モデルから空隙量と水和物の体積を用いて算出したゲル空隙比（$V_{hydrate}$ /（$V_{hydrate}$+V_{pore}））で表されるゲル空隙比を算出して高炉セメントと PC の強度発現を整理し、CH を未水和物として扱うことで、関係線 $\sigma = \sigma_0 X^N$ の実験定数 σ_0 および N 値は、両セメントでほぼ同じ値となることを示した。しかしながら、水和物の力学的特性を考慮した強度発現機構についてはこれまで検討されていない。

以上のことから、本章では、空隙率を用いた代表的な既存の強度モデルである Ryshkewitch モデル $\sigma=\sigma_0$*exp(-k*P)のうち、空隙率がゼロの場合の仮想到達強度といわれる σ_0 と、強度の空隙に対する依存性を表すとされる k 値に、3 章で得られた相組成ならびに水和物の力学的特性を用いて算出した値を用いることで新しい圧縮強さ発現モデルの提案と、圧縮強さ発現機構の解明を行った。

４．２　PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の強度発現モデルの検討

４．２．１　目的

ここでは、第3章で得られた相組成モデルおよび水和物の力学的特性を用いてPC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の強度発現モデルと強度発現機構を検討した。

４．２．２　実験方法

圧縮強さのデータには、第2章で示した、PC-AC-C$\bar{S}$配合比率が60:20:20、40:40:20および20:60:20で、養生温度を5、20および35℃、養生材齢7日の合計9水準の圧縮強さを用いた。また、第3章で相平衡計算により解析した、これらの相組成を検討に用いた。Fig.4-1およびFig.4-2に、配合比率毎の養生温度と圧縮強さの関係および相組成を示す。

４．２．３　結果と考察

（1）σ_0の算出式の検討

セメントモルタルおよびコンクリートは、圧縮応力が加わった際に、最弱部分にクラックが発生し、そこが起点となって破壊に至る。毛細管空隙がゼロの場合は、セメントモルタルおよびコンクリートの強度は、構成する物質自身の強度とセメント水和物相互ならびに水和物と骨材との間の結合力の大きさによって決まると言われている[5)]。そして、水和物間の結合力は、水和物自身の強度より著しく低く、また、骨材強度よりも低いといわれており、空隙がゼロの場合は、セメントモルタルおよびコンクリートの強度は、水和物間の結合力に依存するとされている[5)]。

一方、ナノインデンテーション法は、数μmオーダーで水和物の凝集物の押込み試験を行っており、水和物の単一結晶ではなく、水和物相互間の結合力の影響を含んだ物性値を測定していると考えられる。また、水和物は硬化体中に分散して存在する骨材や未水和セメント粒子と異なり、硬化体中で連続相を形成しているため、各水和物が一体となって押込み試験時の応力を負担している。

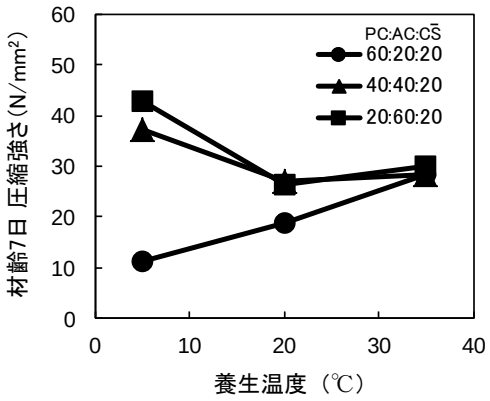
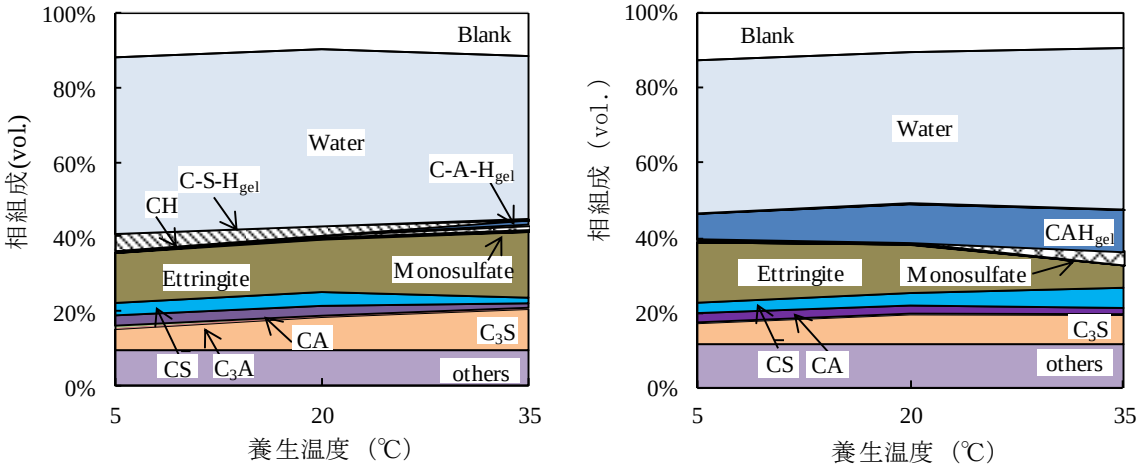
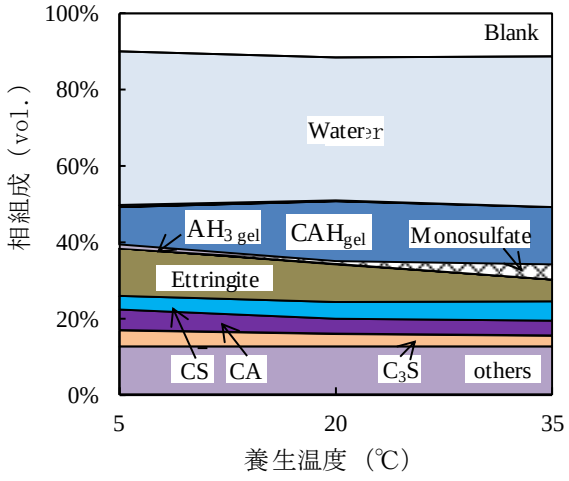


Fig.4-1　配合比率毎の養生温度と材齢７日圧縮強さの関係（再掲）



【PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20】　　【PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:40:20】



【PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 20:60:20】

Fig.4-2　配合比率および養生温度と相組成の関係（再掲）

したがって、空隙率がゼロの場合の仮想到達強度とされている σ_0 の算出式について、本検討では、ナノインデンテーション法で得られた各水和物の押込み硬さが水和物間の結合力を表しているものと仮定し、Fig.4-3 に概念図を示した複合材料の性質を構成相の性質と体積分率で表す平行平板モデル(Voigt 則）を参考に、水和物の押込み硬さと体積分率を用いた下式[4-1]から算出することとした。

$$\sigma_0 = \frac{H_{C-S-H} * V_{C-S-H} + H_{ettringite} * V_{ettringite} + H_n * V_n}{V_{C-S-H} + V_{ettringite} + V_n} \qquad [4\text{-}1]$$

ここで、H：水和物の微小押込み硬さ（N/mm^2）

V：水和物の体積分率

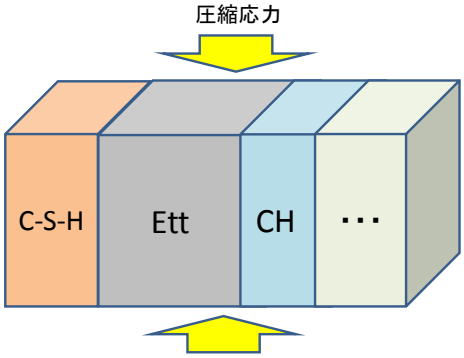


Fig.4-3　平行平板モデルを用いた σ_0 の概念図

Fig.4-4 に、配合および養生温度と 4-1 式を用いて算出した σ_0 の関係を示す。σ_0 は、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:40:20 および 20:60:20 では養生温度で大きな差はなかったが、60:20:20 では、養生温度が高くなるにつれて低下した。これは、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:40:20 および 20:60:20 では、養生温度の上昇に伴ってエトリンガイト（H=0.56kN/mm^2）が減少したことによる σ_0 の低下を、C-A-H gel（H=0.95kN/mm^2）およびモノサルフェート H=0.41kN/mm^2）生成量の増加で補填できたためである。一方、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20 では、養生温度の増加に伴って減少した C-S-H gel（H=1.1kN/mm^2）に対して、主に増加したのはエトリンガイトであり、生成量の差以上に押込み硬さの差による影響が大きく、σ_0 の減少分を補填できなかったためである。

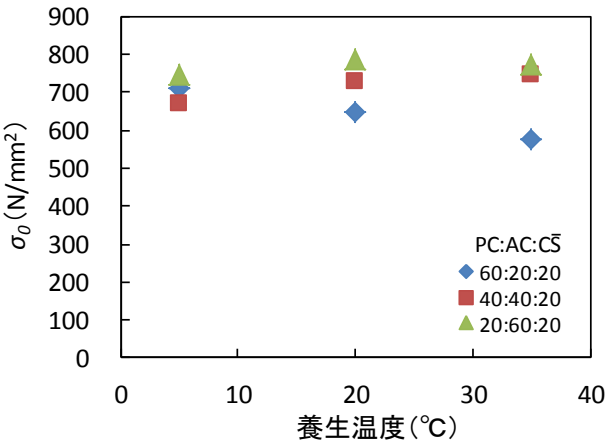


Fig.4-4　配合比率毎の養生温度と σ_0 の関係

（２）k 値の算出式の検討

圧縮強さの空隙率への依存度を表すと考えられる k 値は、水和物の種類および量で異なると考え、配合比率および養生温度ごとに k 値を算出した。k 値の算出は、算出式[4-1]で得た空隙率ゼロの強度 σ_0 と実測の圧縮強さを結んだ傾きから算出した。Fig.4-5 に配合および養生温度と k 値の関係を示す。PC:AC:CS配合比率 60:20:20 では、養生温度が高くなるにつれて、k 値は低下した。これは、高温になるにつれて C_3S の反応率が低下し、k 値算出式の係数が大きい C-S-H gel の生成量が減少したためである。一方、PC:AC:CS̄配合比率 40:40:20 および 20:60:20 では、養生温度 20℃で k 値が最も高くなる結果となった。これは、5℃から 20℃にかけては、k 値算出式の係数が小さいエトリンガイトが減少し、エトリンガイトよりも係数が大きい C-A-H gel が増加したためである。20℃から 35℃にかけての k 値の低下は、エトリンガイトが減り、エトリンガイトよりも k 値算出式の係数が小さいモノサルフェートが増加したためである。

さらに、本研究では、相組成から k 値を推定することを目的に、前述の k 値を目的変数に、各水和物の体積分率を説明変数とした重回帰分析を行い、以下の重回帰式[4-2]を k 値の算出式として実験的に求めた。Fig.4-6 に、[4-2]式を用いて算出した k 値の予測値と実測値の関係を示す。

$$k = 173 * V_{\text{C-S-H}} + 1.8 * V_{\text{ettringite}} - 773 * V_{\text{CH}} - 13.7 * V_{\text{monosulfate}} + 15.8 * V_{\text{CAH}_{10}} - 122 * V_{\text{AH}_3} + 6.26 \qquad [4\text{-}2]$$

ここで、V：水和物の体積分率

ここで、k 値算出式における係数の違いの理由を考察するため、セメントペースト硬化体の SEM

観察を行った。Fig.4-7 に、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20 の SEM 観察結果を示す。C-S-H gel の生成量が多い、養生温度 5℃では、C-S-H gel と思われる細かなゲル状の水和物の集団が点在しているのに対して、エトリンガイト生成量が多い 35℃では、エトリンガイトが絡み合ってマトリックスを形成しているのがわかる。すなわち、エトリンガイトのように大きな水和物が絡みあってマトリックスを形成している水和物の場合、C-S-H gel のような微細なゲル状水和物と比較して、圧縮強さの空隙率に対する依存性は低く、従って k 値算出式の係数が低くなったものと考えられる。ここで、比較的生成量が多かった C-S-H gel、C-A-H gel、エトリンガイトおよびモノサルフェートについて粒径で整理すると、一般的に C-S-H gel が最も小さく、C-A-H gel、エトリンガイト、モノサルフェートの順で大きく、これは、*k* 値の係数の序列と一致する。すなわち、エトリンガイトのような大きな水和物は空隙率が高い場合でも水和物が架橋することで骨格を形成しやすく荷重に対して抵抗を示し、C-S-H gel のような微細な水和物は空隙率が高い場合には粒子が離れていて骨格を形成し難く荷重に対して抵抗できずこと、一方で空隙率が低い場合には、粒子間距離が縮まることで C-S-H gel のような微細な水和物のほうが結晶間の結合エネルギーが高くなるため荷重に対する抵抗力が高くなることが考えられ、したがって、小さな結晶の方が *k* 値の係数が高くなったものと推察される。しかし、少量水和物の係数の定量値の精査を含め、各水和物の空隙依存性については、今後詳細な検討が必要である。

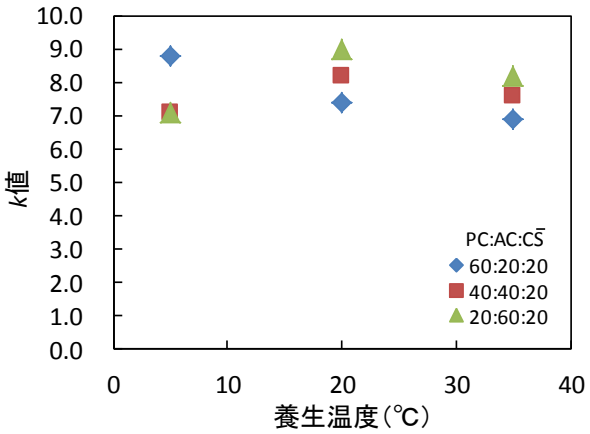


Fig.4-5　養生温度と *k* 値の関係

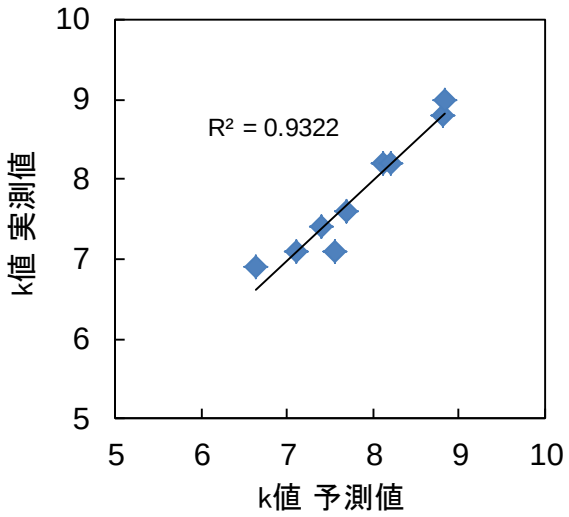
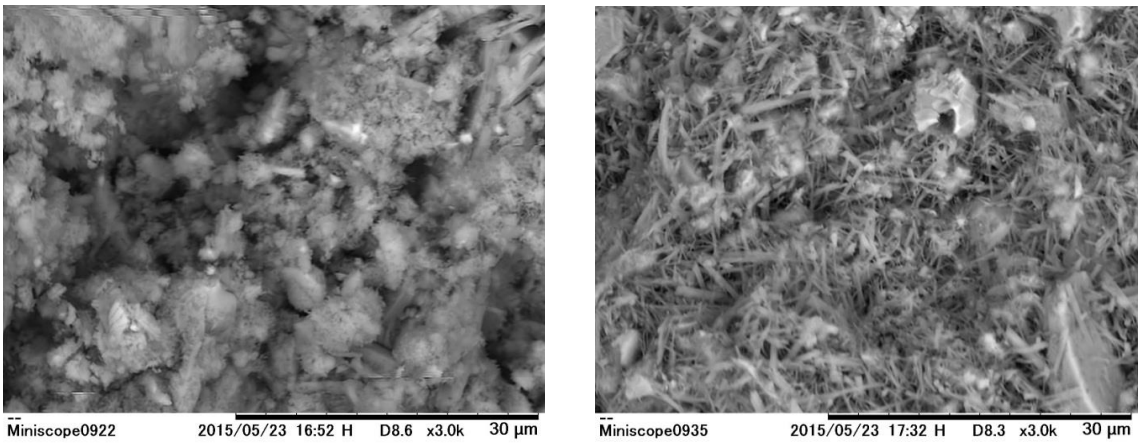


Fig.4-6　*k* 値の予測値と実測値の関係



養生温度 5℃　　養生温度 35℃

Fig.4-7　PC:AC:CS配合比率 60:20:20 の SEM 観察結果（養生温度 5℃および 35℃）

（３）強度発現モデルを用いた予測値と実測値の関係

Fig.4-8 に、養生温度と空隙率ならびに圧縮強さの関係を示す。養生温度毎では、圧縮強さと空隙率の序列は同じだが、養生温度が異なると同じ空隙率でも圧縮強さは異なる結果となった。

続いて、空隙率および提案した算出式で計算した σ_0、*k* 値を用いて、式[4-3]から圧縮強さを予測した。Fig.4-9 に、圧縮強さの予測値と実測値の関係を示す。多成分系で、さらに、配合および養生温度で圧縮強さが大きく異なるような場合においても、提案した強度発現モデルを用いることで整理することができた。

$$\sigma = \sigma_0 * \exp(-k * P) \qquad [4\text{-}3]$$

ここで、σ：圧縮強さ(N/mm^2)

σ_0：式[4-1]を用いて算出　(N/mm^2)

k　：式[4-2]を用いて算出

P　：相組成から算出

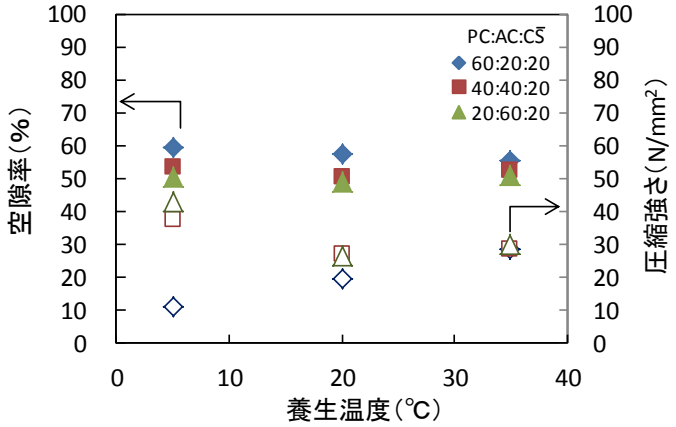


Fig.4-8　配合比率毎の養生温度と空隙率の関係

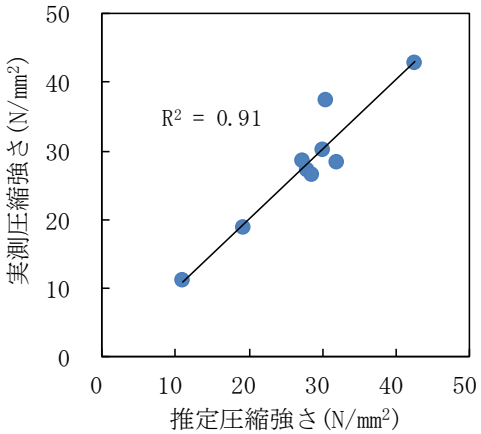


Fig.4-9　強度発現モデルを用いた圧縮強さの予測値と実績値の関係

４．２．３　まとめ

空隙率を用いた代表的な既存の強度モデルである Ryshkewitch モデル $\sigma=\sigma_0$*exp(-k*P)のうち、空隙率がゼロの場合の仮想到達強度といわれるσ_0と、強度の空隙に対する依存性を表すとされるk値に、3 章で得られた相組成ならびに水和物の力学的特性を用いて算出した値を用いることで、新しい強度発現モデルを提案した。また、PC-AC-CS系多相材料の複雑な強度発現機構について、σ_0、k 値および空隙率の違いから、空隙率が同じでも、養生温度や配合比率の影響で水和物の種類および量が異なり、それにより空隙ゼロとしたときの圧縮強さおよび空隙に対する依存性が影響を受け、圧縮強さが決まることを明らかにした。

４．３　養生材齢および $C\bar{S}$配合比率が異なる PC:AC:$C\bar{S}$系多相材料への強度発現モデルの適応

４．３．１　目的

ここでは、養生材齢が短い場合、また、モデルの検討で用いた水準よりも $C\bar{S}$の配合比率が高い場合での強度発現モデルの適応性を確認した。

４．３．２　実験条件

（１）配合および圧縮強さ

４．２の検討では $C\bar{S}$配合比率 20%、材齢 7 日で検討していたのにたいし、本検討では、第 2 章で示した、PC-AC-$C\bar{S}$配合比率が 60:20:20、40:40:20 および 20:60:20 の材齢 1 日圧縮強さ、配合比率が 40:20:40 および 20:40:40 の材齢 7 日圧縮強さの合計 5 水準を用いた。

（２）水和反応解析

水粉体比 0.5(質量比)でセメントペーストを混練し、配合 No.1～3 は材齢 1 日まで、配合 No.4 および 5 は材齢 7 日まで反応させた後、大量のアセトンを用いて水和停止を行い、水和試料とした。なお、混練および養生は 20℃の環境で行った。

各材料の反応率の測定は、XRD の内部標準法により、未反応物を定量することにより求めた。内部標準物質は、MgO を内割りで 10%添加した。なお、定量精度や初期材齢の強度への寄与の観点から、PC では C_3S、C_3A および二水セッコウ、AC では CA の反応率のみを定量した。回折ピークの面積は、最小二乗法により XRD で得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。なお、ピーク面積は強熱減量で補正し、無水物ベースで反応率を算出した。

反応率から算出した液相の各イオン濃度をもとに、アメリカ地質調査所が開発した地球科学コードの PHREEQC(ver.2.18)を用いて相組成を解析した。なお、データベースは CEMDATA07[7)]を使用し、ストラトリンガイトおよびカトアイトは解析対象から除外した。

４．３．３　結果と考察

Fig.4-10 ならびに Fig.4-11 に、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20、40:40:20 および 20:60:20 の材齢 1 日での相組成ならびに圧縮強さを示す。Fig.4-2 と比較して水和物の構成は概ね変わらず、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20 ではエトリンガイトおよび C-S-H gel の比率が高く、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:40:20 および 20:60:20 ではエトリンガイトおよび C-A-H gel の比率が高いことが確認され、水和物の合計量が材齢 7 日よりも少ない結果となった。なお、材齢 1 日の圧縮強さは、材齢 7 日より低いものの、序列は変わらない。

Fig.4-12 ならびに Fig.4-13 に、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:20:40 および 20:40:40 の材齢 7 日での相組成ならびに圧縮強さを示す。PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:20:40 の場合は 60:20:20 の場合と水和物の構成は同じだが、C_3S の反応率が高く、C-S-H の構成比率が高くなる結果となった。一方、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 20:40:40 の場合は、ほぼエトリンガイトのみが生成する結果となった。これは、C$\bar{S}$量が多いために、アルミナ源がほぼエトリンガイトの生成に消費されたためである。なお、圧縮強さは、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 20:40:40 は良好な値を示したものの、40:20:40 は材齢 7 日にもかかわらず低い値を示した。

Fig4-14 に、４．２で提案した σ_0 と k 値の算出式から予測した圧縮強さと実測圧縮強さの関係を示す。また、図中には、比較として、４．２で得られた C$\bar{S}$配合比率 20%の養生材齢 7 日の結果を示す。予測値と実測値は良い相関を示しており、養生材齢ならびに C$\bar{S}$の配合比率が異なる系においても、提案した強度発現機構で説明できることが分かった。

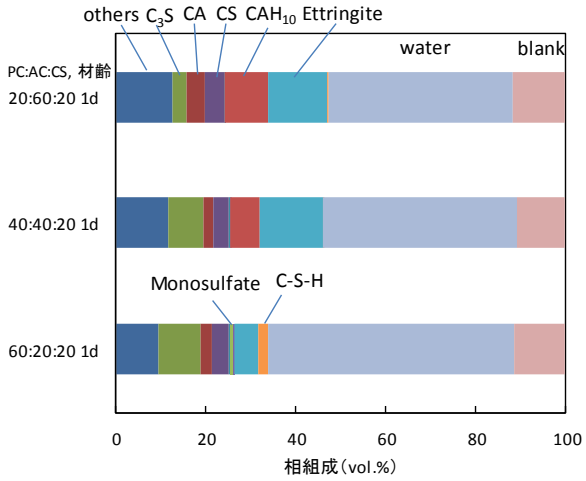


Fig.4-10　PC:AC:C$\bar{S}$=60:20:20、40:40:20 および 20:60:20 の相組成（材齢 1 日）

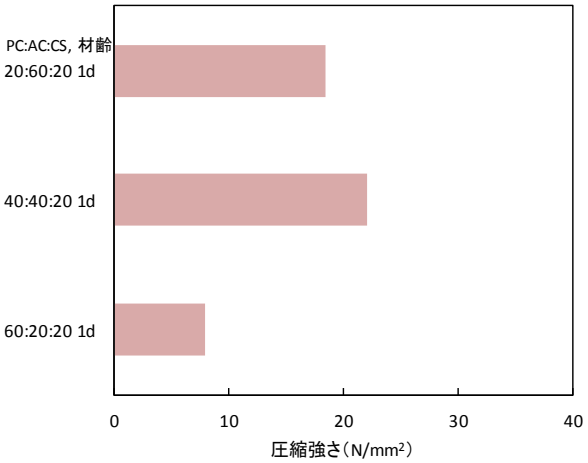


Fig.4-11　PC:AC:C$\bar{S}$=60:20:20、40:40:20 および 20:60:20 の圧縮強さ（材齢 1 日）

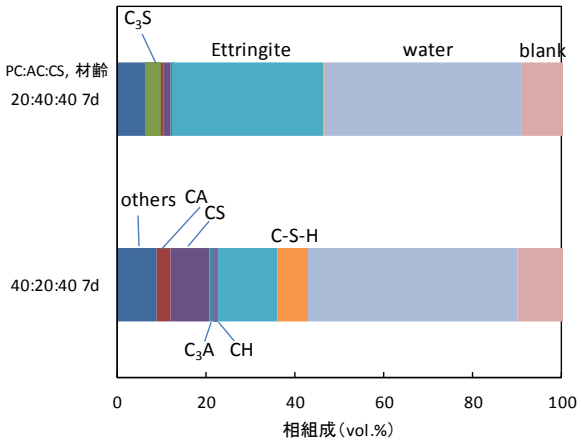


Fig.4-12　PC:AC:C$\bar{S}$=40:20:40 および 20:40:40 の相組成（材齢 1 日）

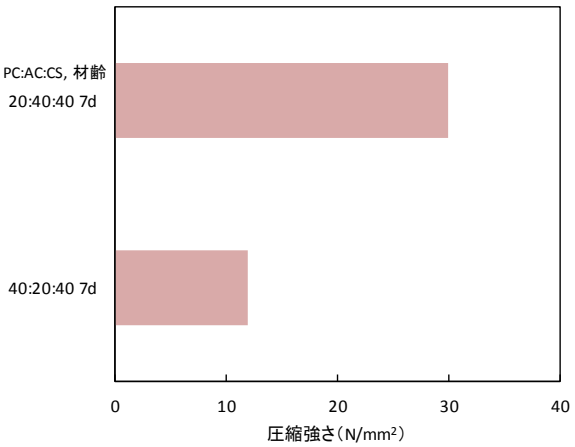


Fig.4-13　PC:AC:C$\bar{S}$=40:20:40 および 20:40:40 の圧縮強さ（材齢 1 日）

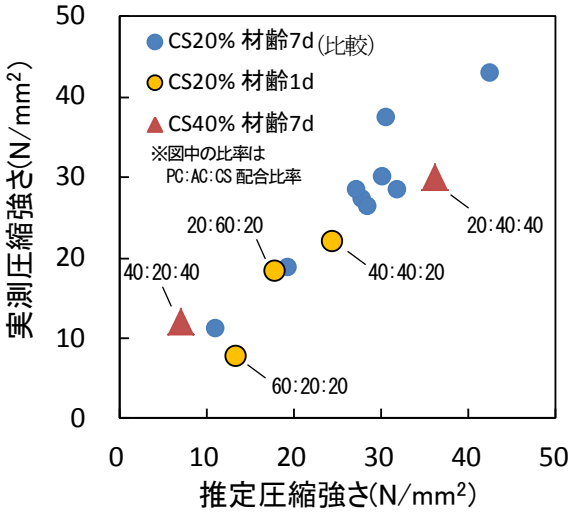


Fig.4-14　強度発現モデルを用いた圧縮強さの予測値と実績値の関係

４．３．４　まとめ

養生材齢が短い場合、また、モデルの検討で用いた水準よりも CSの配合比率が高い場合での強度発現モデルの適応性を確認した。

材齢１日では、材齢７日と水和物の構成が近く、主にそれらの生成量が異なったが、圧縮強さの違いを強度発現モデルを用いて再現することができた。また、CSの配合比率が高く、強度発現モデルの検討とは水和物の構成や構成比率が異なる場合でも、強度発現モデルを用いた予測値と実測値は良い対応を示し、強度発現モデルの適応性を確認することができた。

4．3．5 第４章のまとめ

本章では、Ryshkewitch の提案している強度の空隙依存性 $\sigma = \sigma_0 \exp(-k*P)$ をもとに、水和物の種類を取り込んで解析する手法について検討した。σ_0 は、ナノインデンテーション法で得られた水和物の微小押込み硬さと体積分率を用いて、構成相の力学的性質とその体積分率を用いる平行平板モデルから算出した。また、空隙依存性を表す k 値は、上記の方法で算出した空隙 0 の仮想到達強度 σ_0 と、実測の圧縮強さおよび空隙率の関係から算出した。さらに、得られた k 値と水和物の体積分率を用いた重回帰分析により、相組成から k 値を求めるための算出式を実験的に求めた。上記の方法により算出した σ_0 と k 値を用いて Ryshkewitch 式から予測した圧縮強さは、実測の圧縮強さと高い相関があり、水和物の力学的特性と硬化体の相組成が多相材料の圧縮強さ発現に影響を及ぼしていることを明らかにした。

提案したモデルは、下記のとおりである。

$$\sigma = \sigma_0 * \exp(-k * P) \qquad [4\text{-}3]$$

ここで、

σ：圧縮強さ （N/mm^2）

σ_0：下式より算出する

$$\sigma_0 = \frac{H_{C-S-H} * V_{C-S-H} + H_{ettringite} * V_{ettringite} + H_n * V_n}{V_{C-S-H} + V_{ettringite} + V_n} \qquad (\mathrm{N/mm^2})$$

k ：下式より算出する

$$k = 173 * V_{\mathrm{C\text{-}S\text{-}H}} + 1.8 * V_{\mathrm{ettringite}} - 773 * V_{\mathrm{CH}} - 13.7 * V_{\mathrm{monosulfate}} + 15.8 * V_{\mathrm{CAH_{10}}} - 122 * V_{\mathrm{AH_3}} + 6.26$$

H：水和物の微小押込み硬さ（N/mm^2）

V：水和物の体積分率

参考文献

1) E.Ryshkewitch, Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, Journal of American Ceramic Society, Vol.36, (1953)
2) T.C.Powers, Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the 4th International Symposium on Chemistry of Cement, pp.577(1962)
3) J.Jambor : Influence of phase composition of hardened binder pasetes on its pore structure and strength, Proceedings of the Conference on Pore Structure and Properties of Materials, Prague, Vol.II, pp.D75-96(1973)
4) 坂井悦郎ほか, 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性、コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1(2004)
5) 内川浩, セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.33, No.9, pp.5-17(1995)

第５章　環境に配慮した多相系セメント材料の特性と応用

５．１　はじめに

セメントの製造では、廃棄物・副産物を多量に使用し循環型社会の構築に貢献している。しかし一方で、セメントを 1t 製造する際に 758kg[1)]の CO_2 を発生しており、セメント産業からの CO_2 発生量は、日本国内総量のうち約 4%を占めている状況である。一方、国内向けセメント製造量の約 1/4 を占める高炉セメントは、CO_2 発生量が多いセメントクリンカーを減らし、副産物である高炉スラグ微粉末（以降 BFS）に置きかえたセメントであり。BFS の置換率が 30～60%である高炉セメント B 種の CO_2 発生量は 459kg[1)]であり PC よりも少ない。しかし、PC と比較して、硬化が遅く、初期強度発現性が劣ることが課題としてある。そのため、初期材齢の物性を低下させず、いかに副産物を多く使用できるかが、今後副産物のさらなる有効利用と CO_2 削減のための技術的な課題である。

本検討で提案した PC-AC-$C\bar{S}$系は、優れた速硬性を示すことから、硬化速度の観点からは、水和反応が遅い BFS を PC 系よりも多量に使用できる可能性がある。また、構成材料の CO_2 排出量を考えても、PC、AC、$C\bar{S}$および BFS の CO_2 排出量は、758kg/t[1)]、669kg/t[2)]、98kg/t[2)]および 24.1kg/t[1)]であり、PC の CO_2 排出量が最も多いため、いずれの配合比率で使用しても CO_2 排出量は少なくなる見通しである。また、一方で、BFS は AC 系の物性発現を改善することが報告されており[3,4)]、副産物の有効利用や CO_2 排出量削減だけでなく、PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料側にとってのメリットも期待できる。しかしながら、PC-AC-$C\bar{S}$系多相材料に BFS などの副産物を多量に使用し、さらに物性制御方法まで検討した報告はない。

そこで本章では、環境に配慮した多相系セメントへの応用として、副産物である高炉スラグ微粉末を混和した PC-AC-$C\bar{S}$-BFS 系セメント材料の特性の物性制御と、セルフレベリング材への応用を検討することとした。

５．２　PC-AC-$C\bar{S}$-BFS 系の特性と各種物性制御方法の適応

５．２．１　はじめに

ここでは、PC-AC-$C\bar{S}$系に副産物である BFS を多量に混和した系への、前章までに検討した各種物性制御方法の適用性を確認する。

５．２．２　実験方法

（1）使用材料

Table 5-1 に使用材料の化学組成および鉱物組成を示す。

Table 5-1　各材料の化学組成および鉱物組成

材料	化学組成 (%)		鉱物組成 (%)	
PC	SiO_2	20.58	C_3S	58.1
	Al_2O_3	5.53	C_2S	15.3
	Fe_2O_3	2.98	C_3A	9.6
	CaO	64.18	C_4AF	9.1
	MgO	1.36		
	SO_3	1.87		
AC	SiO_2	4.34	CA	52.1
	Al_2O_3	39.96	$C_{12}A_7$	6.4
	Fe_2O_3	14.47	C_4AF	12.9
	CaO	38.10	C_2S	11.8
	MgO	0.66	Others	16.8
	SO_3	0.04		
$C\bar{S}$	CaO	40.11	$C\bar{S}$	97.1
	SO_3	57.13		
BFS	SiO_2	33.94		
	Al_2O_3	14.59		
	CaO	43.41		
	MgO	5.38		

（2）配合

Table 5-2 にモルタルの配合を示す。PC:AC:$C\bar{S}$の配合比率は、第 2 章で流動性の観点からもっとも優れていた 40:40:20 と、速硬性および寸法安定性の観点からもっとも優れていた 60:20:20 と、比較として 20:60:20 を選定し、それらに BFS を内割りで 40～70%混和した。

（3）ペーストおよびモルタルの調製

Table 5-2 の配合に従い粉体に水を加え、手練りで 10 秒間混練後、ケミスターラー（回転速度 650rpm）で 1 分間混練し、モルタルを調製した。また、ペーストは、Table 5-2 の配合から珪砂を除いて、同様の方法で混練した。なお、見掛け粘度を測定するペーストの練り混ぜは、ハイシアーミキサ（SILVERSON 社製、回転数 4000rpm）を使用した。

Table 5-2　ペーストの配合

No.	PC:AC:$C\bar{S}$ (mass %)			BFS*1 (mass%)	Silica Sand (mass %)	W/B*2	Superplasticizer*2 (%/B)
	PC	AC	$C\bar{S}$				
1	60	20	20	40,50,70	100	0.50	0.08-0.10
2	40	40					
3	20	60					

*1：PC:AC:$C\bar{S}$に対して内割りで混和。

*2：見かけ粘度の測定は、W/N 0.35、高性能減水剤 0.4%/B、遅延剤 1.0%/B の条件で行った。

（4）流動性

レーザー回折式粒度分布測定装置（SHIMADZU 社製 SALD2200 形）を用いて測定した Fig.5-1 の粒度分布を用い、充てんシミュレーションで充てん率を解析した。

見掛け粘度の測定は、回転粘度計 Haake 社製 Rotovisco RV1）を用い、せん断速度を 0s-1 から 500s-1 まで 3 分間で上昇させ 200s^{-1} における見掛け粘度を求めた。なお、粘度計の測定部には、共軸二重円筒型（内筒半径 19mm、内外筒間距離 2.7mm）を使用した。

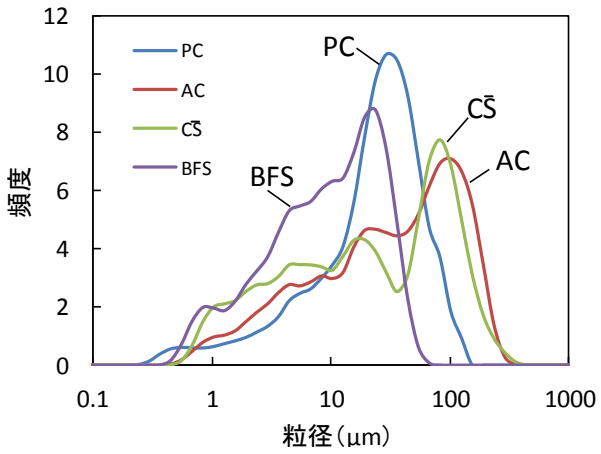


Fig.5-1　使用材料の粒度分布

（５）速硬性

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠し、ビガー針装置を使用して凝結時間を測定した。なお、ペーストの混練および凝結時間の測定は、20℃、65%R.H の環境で行った。

（６）寸法変化

長手方向の片側に自由移動可能なピストンを取り付けた寸法 520×40×10mm の型枠にモルタルを充填し、ピストンの移動距離を非接触式の変位センサーで測定した。硬化したモルタルが型枠に付着することにより、自由な収縮および膨張が抑制されることを防ぐため、型枠の底にはテフロン製のシートを敷き、さらにその上にポリエチレン製のフィルムを敷き、流し込み直後から無拘束に近い状態で 1 次元の長さ変化を測定した。なお、型枠上面のみ気中に開放した状態で測定した。

（７）圧縮強さ

モルタルを 40×40×160mm の型枠に詰めて成型した。翌日に脱型し、材齢 7 日および 28 日まで気中養生をおこない、JIS R 5201 に準拠して圧縮強さを測定した。

（８）水和反応解析

セメントペーストを材齢 7 日まで養生した後、大量のアセトンを用いて水和停止を行い、XRD の内部標準法を用いて、主要鉱物の反応率を測定した。各材料の反応率の測定は、XRD の内部標準法により、未反応物を定量することにより求めた。内部標準物質は、MgO を内割りで 10%添加した。なお、定量精度や初期材齢の強度への寄与の観点から、PC では C_3S、C_3A および二水セッコウ、AC では CA の反応率のみを定量した。回折ピークの面積は、最小二乗法により XRD で得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。なお、ピーク面積は強熱減量で補正し、無水物ベースで反応率を算出した。

BFS の反応率は、既往の文献[•)]を参考に、900℃で加熱して非晶質相を結晶化させ、ゲーレナイト-オケルマナイトのピーク面積の材齢による変化率から反応率を求めた。

相組成解析は、反応率から算出した液相の各イオン濃度をもとに、アメリカ地質調査所が開発した地球科学コードの PHREEQC(ver.2.18)[3-5)]を用いて水和物の種類および生成量を解析した。データベースは、Table 3-2 に示す CEMDATA07[3-6)]を使用した。

５．２．３　結果と考察

（1）充てんシミュレーションを用いた流動性の制御

Fig.5-2 に、充てん率と見掛け粘度の関係を示す。BFS を混和した系でも、充てん率が高くなるほど見掛け粘度が低下し、充てんシミュレーションを用いて流動性を制御できることが確認できた。なお、PC:AC:CS系と比較して、充てん率と見掛け粘度の関係線が異なることが分かった。これは、充てんシミュレーションでは粒子を球形仮定しているのに対して、高炉スラグ微粉末の粒子の形状が角ばっているためである。増田らは、石灰石微粉末を用いたペーストの見掛け粘度は、充てん率に加えて、石灰石微粉末の円形度を用いることでペーストの見掛け粘度との相関が良くなることを報告している。高炉スラグ微粉末は角張りが多くシャープな形状であり、PC-AC-CS系と絶対値を比較するには、既往の研究と同様に、円形度による補正が必要であると考えられる。

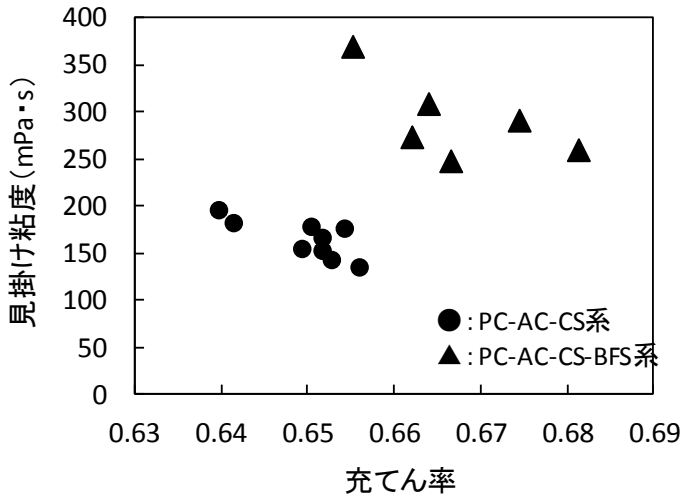


Fig.5-2　充てん率と見掛け粘度の関係

（２）多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比を用いた速硬性の制御

Fig.5-3 には、エトリンガイトのピーク面積比と終結時間の関係を示す。BFS の配合比率が高くなるにつれて、同一凝結時間でのエトリンガイト生成量は若干減少する傾向が伺えるものの、PC-AC-CS系と同様に、エトリンガイトのピーク面積比が高くなる程、終結時間は短くなる傾向を示した。

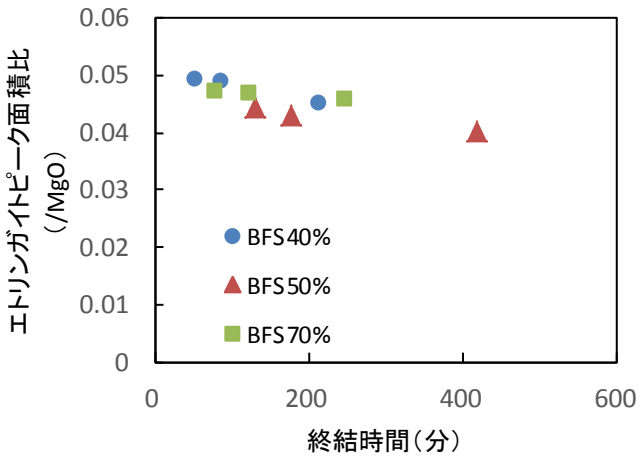


Fig.5-3　終結時間とエトリンガイト ピーク面積比の関係

Fig.5-4 には、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイト生成速度を示す。ここで、エトリンガイト生成速度は、終結時のエトリンガイト生成量を終結時間で割ったものである。また、SO_3 および Al_2O_3 比は、凝結時間のような若材齢では、BFS はほとんど反応していないと考えられるため、PC、AC および CS から算出した。エトリンガイトの生成速度は、SO_3/Al_2O_3 モル比と相関があり、SO_3/Al_2O_3 モル比が高いほうが生成速度は速い傾向を示した。また、BFS の配合比率が高くなるほど、同一 SO_3/Al_2O_3 モル比でのエトリンガイト生成速度は低下する傾向を示した。これは、BFS の配合比率が高くなるにつれて SO_3 の配合量が減るためと考えられる。なお、SO_3/Al_2O_3 モル比が高いほど BFS の配合比率が高くなった際の生成速度への影響が大きい傾向が確認されたが、この原因は今後の課題である。

Fig.5-5 には、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比と終結時間の関係を示す。SO_3/Al_2O_3 モル比と終結時間には相関があり、したがって、BFS を混和した系においても、SO_3/Al_2O_3 モル比を制御することで終結時間を制御できることがわかった。

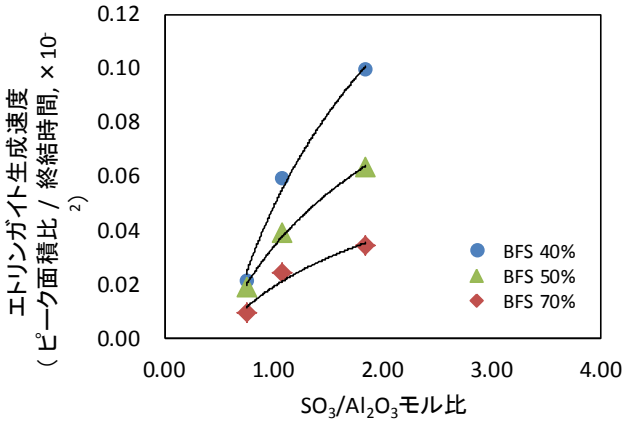


Fig.5-4　多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイトの生成速度の関係

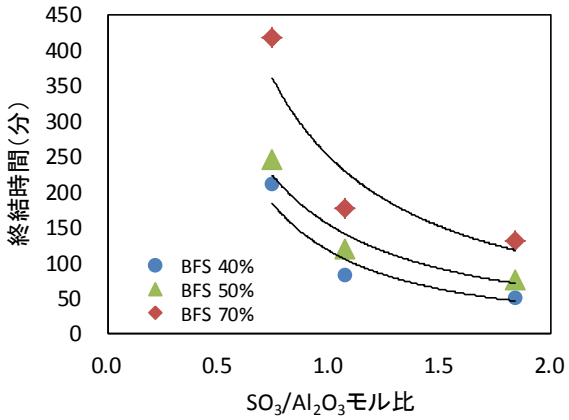


Fig.5-5　多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比と終結時間の関係

（３）多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比を用いた寸法安定性の制御

Fig5-6 に、エトリンガイトのピーク面積比と寸法変化率の関係を示す。BFS 配合比率によりばらつきはあるものの、概ねエトリンガイトのピーク面積比と寸法変化率には相関があった。また、Fig.5-7 および Fig.5-8 に示すように、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイトのピープ面積比ならびに寸法変化率は相関があり、SO_3/Al_2O_3 モル比によって寸法変化率を制御可能であることが分かった。

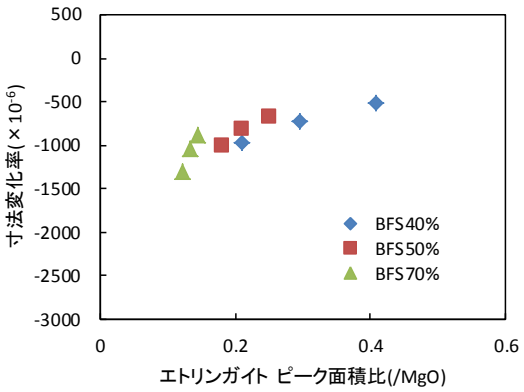


Fig.5-6　エトリンガイトのピーク面積比と寸法変化率の関係

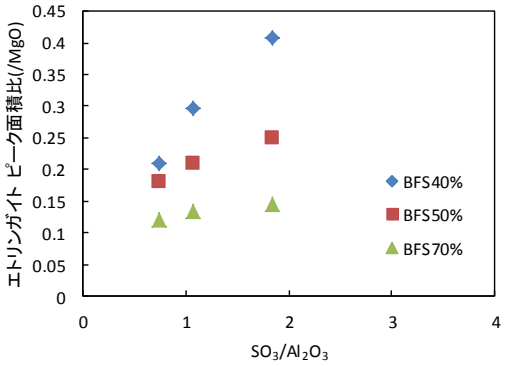


Fig.5-7　SO_3/Al_2O_3 モル比とエトリンガイトのピーク面積比の関係

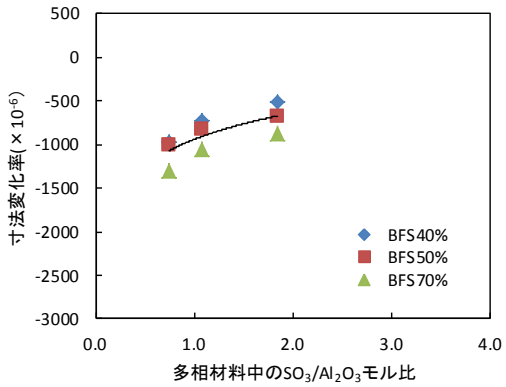


Fig.5-8　SO_3/Al_2O_3 モル比と寸法変化率の関係

（4）強度発現モデルを用いた圧縮強さの予測

Fig.5-9 に、BFS の配合比率と圧縮強さの関係を示す。PC-AC-C$\bar{S}$の配合比率により、BFS を混和した際の圧縮強さ発現が異なり、PC-AC-C$\bar{S}$配合比率を 60:20:20 として BFS を混和した場合は、BFS 混和率 40%で強度が最大となり、それ以上 BFS 混和率が高くなると、圧縮強さは低下するものの、BFS 添加率 70%でも、BFS を混和していない場合以上の圧縮強さを発現した。一方、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:40:20 および 20:60:20 に BFS を混和した場合は、BFS 混和率が高くなるにつれて、圧縮強さは低下した。

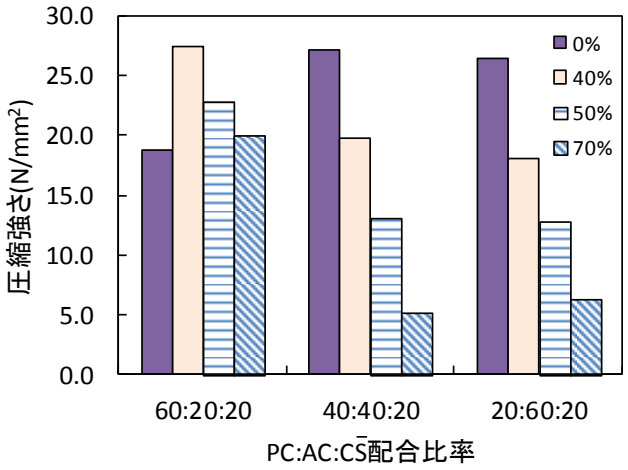


Fig.5-9　BFS 混和率と圧縮強さの関係

続いて、第４章で提案した強度発現機構について、PC-AC-C$\bar{S}$-BFS 系多相材料への適応性を確認した。

Fig.5-10～Fig.5-12 に、PC-AC-C$\bar{S}$-BFS 系の相組成を示す。PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 60:20:20 に BFS を混和した場合は、BFS の混和率が高くなるにつれて、BFS の反応率が低いために水和生成物の総量が減り、したがって空隙率が増加する傾向にあったが、BFS の混和により C_3S の反応率が増加し、相組成に占める C-S-H と CH の構成割合が高くなった。

一方、PC:AC:C$\bar{S}$配合比率 40:40:20 および 20:60:20 の場合も水和物の構成割合に変化が見られたが、BFS を混和することによる水和生成物の総量の減少は、60:20:20 の場合と比較して大きかった。

これらの相組成を用い、第４章で提案した算出式で σ_0 および k 値を算出し、Ryshukewitch 式を用いて圧縮強さの予測値を算出した。Fig.5-13 に圧縮強さの予測値と実測値の関係を示す。BFS の混和率が 70%の場合を除き、提案した強度発現機構で圧縮強さの違いを整理することができた。こ

こで、PC:AC:CS配合比率によって BFS を混和した場合の強度発現が異なった原因として、PC:AC:CS比率 60:20:20 の場合は、水和物の構成比率が異なることにより k 値が変化し、空隙率とのバランスで BFS を混和しても圧縮強さが低下しなかった。一方、PC:AC:CS配合比率 40:40:20 および 20:60:20 の場合は、水和物の構成比率の変化により k 値に変化はあるものの、それ以上に空隙率増加の影響のほうが大きく、圧縮強さは低下していた。

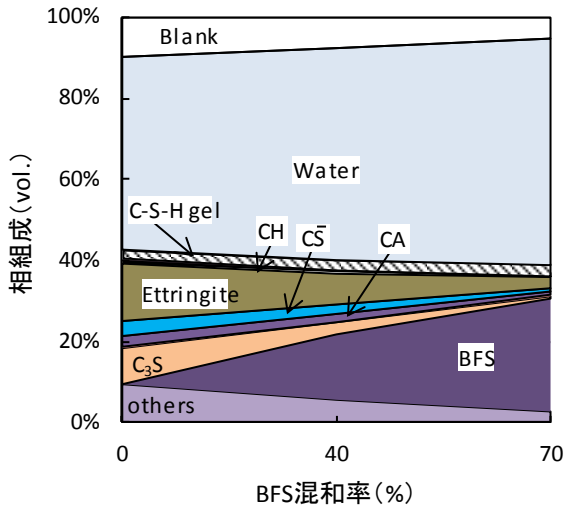


Fig.5-10　PC-AC-CS̄配合比率 60:20:20 に BFS を混和した多相材料の相組成解析結果

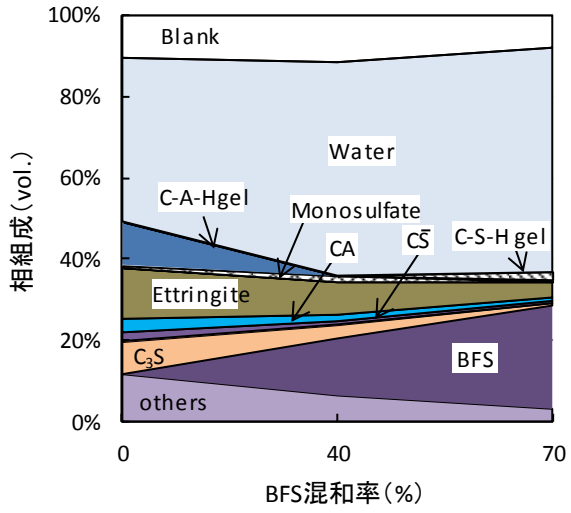


Fig.5-11　PC-AC-CS̄配合比率 40:40:20 に BFS を混和した多相材料の相組成解析結果

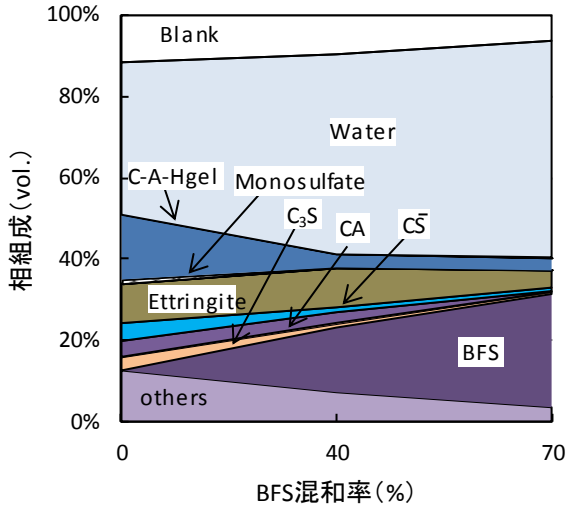


Fig.5-12　PC-AC-CS̄配合比率 20:60:20 に BFS を混和した多相材料の相組成解析結果

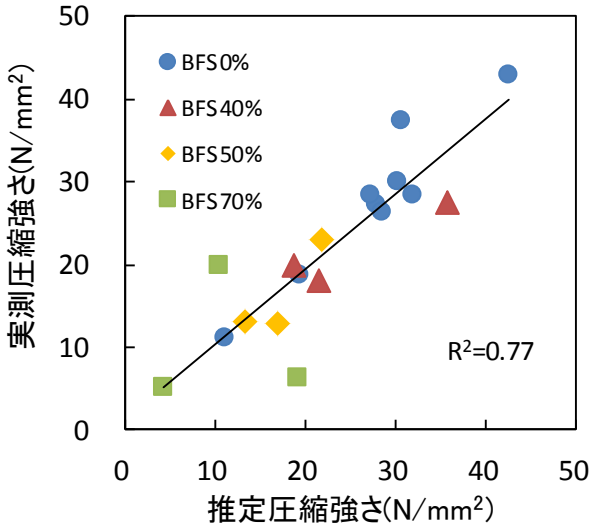


Fig.5-13　強度発現モデルを用いた圧縮強さの予測値と実測値の関係

5．2．5　まとめ

PC-AC-CS̄系多相材料で提案した各種物性制御方法は、PC-AC-CS̄-BFS 系多相材料の物性制御にも適応可能なことを明らかにした。

５．３　セルフレベリング材への応用

５．３．１　はじめに

建築物の品質は、施工により大きく変化する。一般に、高い品質を得るためには相応の労力を投入する必要がある。特に床は、建物を構成する部位のうち絶えず人が接する重要な部位であり、そして施工にかけた労力や作業者の熟練度が品質に大きく影響することが知られている[5)]。コンクリート床下地の施工は、まだ硬化していないコンクリートを型枠に流し込み、その後、バイブレーターなどで型枠に確実に充填されるように締め固めた後、“トンボ”や“コテ”と呼ばれる道具を用いてコンクリートの表面をならし、コンクリートが硬化後、仕上げ材を施工する前に、コンクリートの上にセメントモルタルを塗り平滑に仕上げるか、セメントモルタル塗りの作業を省き、コンクリート打設後に床面を平坦に仕上げるコンクリート直仕上げが従来からの方法であった。しかし、コンクリートの打設作業に続いて一定時間経過後に仕上げ作業を行わなければならないために拘束時間が長く、また、かけた労力や作業者の熟練度によって品質が異なるという課題があった。また、コテ仕上げ作業は熟練度を要する作業であり、1 章でも述べたとおり技能労働者不足と熟練度の影響が懸念される。

このような状況の中、コンクリート下地の上に流し込むだけで簡便に平滑な床下地が得られ、施工の省力化、工期短縮ならびに熟練技術者不足に大きな貢献をするセルフレベリング材が開発され、その利用は増加傾向にある。セルフレベリング材とは、粘性が低く、優れた流動性を示すことから、ならし作業が必要なく、そのため施工に必要な技能労働者の人数が少ない。従来工法が 1 人あたり一日 100m^2 施工できるとして、1000m^2 を施工するのに 10 人かかるところ、セルフレベリング材は混練、床へのスラリーの流し込み、圧送ホースを持つ補助員のたった 3 名で施工が可能であり省力化への貢献が大きいだけでなく、施工時間も、施工厚さや部屋の配置等で異なるものの、施工厚さ 10mm として、3～4 時間程度で施工を完了するため、工期短縮にも貢献している。

しかし、近年、バリアフリー対応の床の増加、既存床の撤去等により床レベルが様々である改修工事での使用の増加に加えたこと、また、建築物の高層化や大スパン対応のため使用された表面ならし作業がしにくい超高強度コンクリートが床にも使用されることで、平滑性の悪い床が発生しており、セルフレベリング材に要求される施工可能厚さも、限りなく 0mm に近い厚さから 50mm 程度までの幅広い厚さでの施工可能であることが要求されるようになった。したがって、収縮によるひび割れリスクが高くなっており、より高い寸法安定性を有するセルフレベリング材が望まれている。また、工場や倉庫、屋内駐車場などの高荷重施設、ならびにそれらの改修工事など、車両が多く走行する高い荷重のかかる床の下地材としての使用が増えており、流動性や速硬性などの物性はそのまま、従来よりも高い強度を有するセルフレベリング材が望まれている。また一方で、環境負

荷低減の志向が益々高まり、このような特殊な建設材料に対しても、今後環境負荷低減への要求が高まると予想される。

以上のような背景から、本検討では、高流動性および速硬性による合理化施工と省力化の貢献が大きいセルフレベリング材に BFS を多量に混和した、PC-AC-CS̄-BFS 系セルフレベリング材への応用を行った。

５．３．２　配合の選定

Table 5-3 に、JASS15 M 103「セルフレベリング材の品質基準」 に規定されている、セルフレベリング材の規格値を示す。本検討では、施工後 2 時間でセルフレベリング材の上を軽歩行ならびに軽作業が可能な速硬性のセルフレベリング材を開発することを目的に、凝結時間の目標を予備検討により決定した。セルフレベリング材の上を軽歩行可能な硬さは、経験により、ショア D 硬度が 10 以上となれば可能なことがわかっており、硬化時間が異なる PC-AC-CS̄系で終結時間とショア D 硬度の関係を確認した結果、Fig.5-14 に示すように、終結時間が約 110 分以内であれば、目標を達成可能なことがわかった。

したがって、本研究では終結時間の目標は 110 分以内とし、その他の物性値は規格値を満足する範囲で、BFS を最大量混和することとした。５．２の検討結果より、以上の条件を満足する配合として PC:AC:CS̄の配合比率が 60:20:20 で、BFS を 50%混和した系をセルフレベリング材の配合として選定した。

Table 5-3　JASS 15 M-103 におけるセルフレベリング材の規格値

評価項目	規格値
フロー値	190㎜ 以上
凝結時間	始発 45 分以上　終結 20 時間以内
圧縮強さ	20N/㎟ 以上
下地接着強度	0.7N/㎟ 以上
表面接着強度	0.5N/㎟ 以上
長さ変化	0.12%以下
耐衝撃性	割れおよびはがれが無いこと

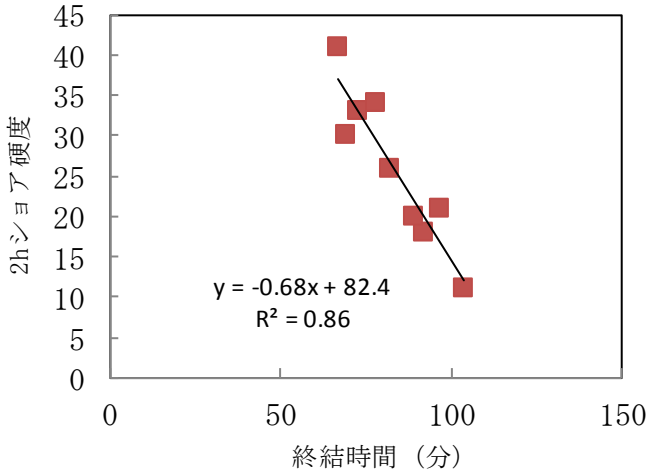


Fig. 5-14　終結時間と材齢 2 時間でのショア硬度の関係

５．３．２　物性評価

（１）セルフレベリング材スラリーの調整

５．２で優れた特性を発現した PC：AC:CS配合比率 60:20:20 に BFS を 50%混和した結合材成分と珪砂を 1:1 で混合し、そこに水結合材比 0.5 となるように水を加え、ケミスターラーを用いて 650rpm、1 分間の条件でセルフレベリング材スラリーを調整した。なお、セルフレベリング性の付与と可使時間の若干の調整のため、市販の分散剤、増粘剤および遅延剤を添加した。

（２）物性試験方法

Table 5-3 に示したセルフレベリング材の物性は、JASS15 M-103 に従って測定した。なお、速硬性の評価として、D 型硬度計を用いてセルフレベリング材硬化体表面の硬度を測定した。

（3）試験結果および考察

Table 5-4 に、JASS15-M103 に従って測定したセルフレベリング材の物性値を示す。開発したセルフレベリング材は、いずれの規格値も満足していた。

ここで、セルフレベリング材スラリーの様子ならびにフロー試験の様子を Fig.5-15 および Fig.5-16 に示すように、開発したセルフレベリング材の流動性は非常に優れていた。また、Fig.5-17 および Fig.5-18 に示すように、平滑性にも優れ、効果後の表面状態も良好であった。さらに、Fig.5-19 にショア硬度の状況を示すように、ショア硬度は 2 時間で 31 発現しており、軽歩行に必要な 10 以上を十分に発現した。

Table5-4　セルフレベリング材の物性試験結果

評価項目	規格値	測定値
フロー値	190㎜ 以上	221㎜
凝結時間	始発 45 分以上 終結 20 時間以内	始発 71 分 終結 91 分 ※凝結調製剤で微調整
圧縮強さ	20N/㎟ 以上	21.7N/㎟
下地接着強度	0.7N/㎟ 以上	1.2N/㎟
表面接着強度	0.5N/㎟ 以上	0.8N/㎟
長さ変化	0.12%以下	0.02%
耐衝撃性	割れおよびはがれが無いこと	異常無し

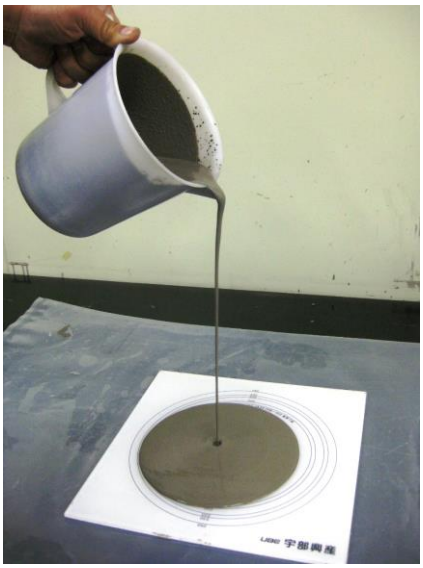


Fig.5-15　開発したセルフレベリング材スラリーの状態

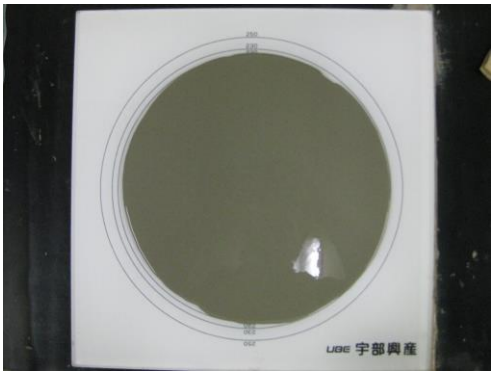


Fig.5-16　φ50×51mm フローコーンで測定したフロー値

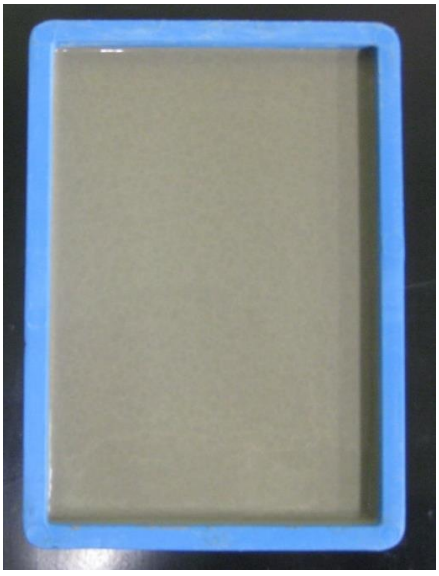
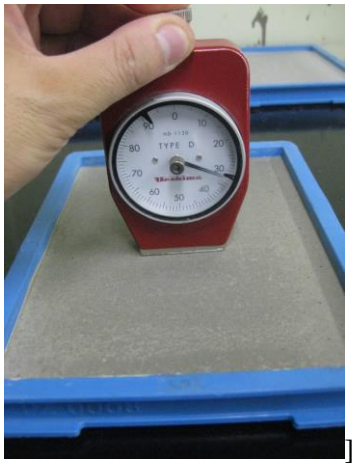


Fig.5-17　硬化前の表面状態（材齢 5 分）



Fig.5-18　硬化後の表面状態（材齢 2 時間）



]

Fig.5-19　ショア硬度測定の様子（材齢 2 時間）

５．３．２　現場施工評価

５．２の検討により良好な物性発現が確認されたため、セルフレベリング材工場にて試作製造し、建設現場での施工評価を行った。

（１）施工条件

・場所：都内集合住宅

・気温：21.5℃

・施工面積：約 250m^2

・施工厚さ：平均 15mm

・ホース圧送距離：70m

（２）施工試験結果

Fig5-20～Fig.5-25 に、施工風景を示す。開発品は流動性が高く、左官 3 名（圧送ホースを用いたセルフレベリング材スラリー流し込み、流し込み補助およびスラリー表面ならし）で約 250m^2 を 1 時間半で施工できた。また、BFS を結合材中に 50%含有しているにも関わらず、混練から 2 時間以内には軽歩行可能なまで硬化し、清掃等の作業を含めても約 3 時間で全作業を完了することができた。



Fig.5-20　ミキサー車を用いた混練の開始



Fig.5-21 セルフレベリング材混練の様子



Fig.5-22　フロー試験結果

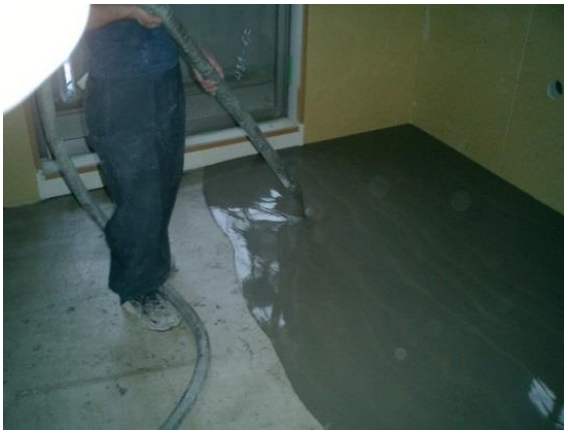


Fig.5-23 セルフレベリング材流し込みの様子



Fig.5-24　表面ならしの様子



Fig.5-25 セルフレベリング材硬化後の様子

５．３．３　省力化、工期短縮および CO_2 削減効果

施工試験結果から従来工法（左官仕上げ）の技能労働者 1 名当たりの施工面積が 100m^2、施工から軽歩行可能となる時間が 24 時間後として省力化と工期短縮効果を概算すると、本章で開発したセルフレベリング材の施工人数は 23%、硬化時間は 8%であり、大幅な省力化と工期短縮が可能である。また、PC、AC、$C\bar{S}$および BFS の CO_2 排出量文献値、758kg/t[1)]、669kg/t[2)]、98kg/t[2)]および 24.1kg/t[1)]を用いて、結合材 1t あたりの製造による CO_2 排出量を試算すると、普通ポルトランドセメントを用いた場合は 758kg/t、PC-AC-$C\bar{S}$系を用いた場合は 608kg/t、PC-AC-$C\bar{S}$-BFS 系は 316kg/t であり、本章で開発した PC-AC-$C\bar{S}$-BFS 系多相材料の CO_2 排出量は、普通ポルトランドセメントを用いた場合の約 40%で、PC-AC-$C\bar{S}$系を用いた場合の約 50%となった。

５．３．２　まとめ

５．２の検討でセルフレベリング材の物性を満足し、さらに多量の BFS を使用できる配合を選定し、セルフレベリング材へ応用した。PC:AC:$C\bar{S}$配合比率 60:20:20 で BFS を 50%混和した配合を選定することで、BFS を 50%使用しているにもかかわらず良好な物性を発現するセルフレベリング材を得ることができた。

５．４　５章のまとめ

PC-AC-C$\bar{S}$系に副産物である BFS を多量に使用した環境負荷型セメント系材料について検討した。その結果、本章で開発した多相材料の CO_2 排出量は、普通ポルトランドセメントを用いた場合の 40%で、PC-AC-C$\bar{S}$系を用いた場合の 50%となった。PC-AC-C$\bar{S}$系に高炉スラグを多量に使用した場合でも、流動性は粉体の充てん性により、また、速硬性および寸法安定性は多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比により制御できることを明らかにし、また、圧縮強さは、第 4 章の手法を用いて推定できることも明らかにした。さらに、開発した材料は、高流動性および速硬性を有するためセルフレベリング材へ応用でき、左官仕上げと比較して省力化（施工人数 23%）と工期短縮（硬化時間 8%）に貢献できた。

参考文献

1) コンクリートの環境負荷評価 土木学会コンクリート委員会コンクリートの環境負荷評価研究小委員会編, コンクリート技術シリーズ, 44(2002)

2) E.Henry-Lanier, B.ESPINOSA, Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference 2014, pp.3-16 (2014)

3) A.J.Majumder, B.Singh, R.N.Edmonds, Cement and Concrete Research, vol.20, pp.197-208 (1990)

4) A.J.Majumder and B.Singh, Cement and Concrete Research, vol.22, pp.1101-1114 (1992)

5) 横山裕ほか, 床下地の表面凹凸に関する要求品質の提示とそれに応じた施工に関する実践的研究, 日本建築学会技術報告集, vol.19, pp.1-6 (2013)

第６章　総括

現状の建設業界を取り巻く環境として、近年の建設就業者数の減少ならびに熟練度の低下に加え、災害からの復旧復興およびオリンピック特需など短期集中の需要により、建設技能労働者の逼迫が顕在化しており、施工性改善、工期短縮といった要求が増すと考えられる。また、建築物の長寿命化や、環境負荷低減への志向の高まりにより、高耐久化や副産物の有効利用、二酸化排出量削減への要求も増すと考えている。これらの要求に対応するセメント系材料の特性としては、“速硬性”、“高流動性”、“寸法安定性（ひび割れ抵抗性）”および“環境負荷低減効果”であると考えている。

以上のような要求性能の多様化に対し、これまでは、特殊セメントの使用や、様々な材料との組せで対応してきた。本研究で取り上げたポルトランドセメント（以下 PC）-アルミナセメント（AC）-セッコウ（CS）系多相材料は、高流動性と速硬性を併せ持ち、建設工事の工期短縮と省力化が期待できる材料の一つである。しかし一方では、配合比率や使用温度によって物性が大きく変わるため、その制御が重要となっている。また、環境負荷低減に主眼を置いた研究も少ないのが現状である。

以上のような背景から、本研究では、PC-AC-CS系多相材料の物性制御方法と強度発現機構について検討し、さらに環境に配慮した新たなセメント系多相材料を提案した。このセメント系多相材料の流動性は、粉体の充てんシミュレーションを用いることで制御でき、速硬性および寸法安定性は多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比で制御できることを見出した。また、多相材料の強度発現の制御では、相組成と水和物の力学的特性を考慮する必要があり、それらを Ryshkewitch が提案した強度の空隙依存式（$\sigma=\sigma_0 \exp(-k*P)$）の σ_0 および k の算出に用いることで、強度発現の制御に必要な新たな強度発現モデルを提案した。さらに、本セメント系多相材料に、高炉スラグ微粉末を多量に混合した、環境に配慮したセルフレベリング材を開発した。

以下に各章で得られた結果を総括する。

第１章「緒論」では、本研究を行うに至った社会的背景として、近年の建設業界では、建設就業者数の減少に加え、災害からの復旧復興およびオリンピック特需による建設技能労働者需給の逼迫が懸念され、工期短縮、施工性改善、高耐久化といった要求が高まると予想されることを示した。そして、高流動性、速硬性ならびに寸法安定性を併せ持つセメント系多相材料と、その強度発現機構解明の必要性を指摘し、既往の研究を整理するとともに本研究の背景と目的を述べた。また、副

産物の有効利用により環境に配慮した材料の必要性を示した。

第２章「セメント系多相材料の物性制御」では、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料に関連して、充てんシミュレーションによる得られる粉体の充てん率により流動性を制御できることを明らかにした。また、多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比がエトリンガイト生成量と関連し、それにより速硬性および寸法安定性を制御できることを明らかにした。これらの指標を用いることで、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料において、要求性能に応じた配合比率の選定が可能であることを示した。一方、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の圧縮強さは、一般にセメント系材料の圧縮強さと関連するとされている空隙率では説明できないことを指摘した。

第３章「ナノインデンテーション法による水和物の力学的特性の解析」では、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料の強度発現機構の解明のために、生成水和物を明確にするとともに、生成する各種水和物の力学的特性についてナノインデンテーション法により検討した。まず、PC-AC-C$\bar{S}$系多相材料で生成する水和物を明らかにするため、各構成化合物の反応率をもとに、熱力学的平衡論に基づく地球化学コードを用いて、硬化後の相組成を決定した。これは、このセメント系多相材料においては、通常の分析により捕らえることができない多くのゲル状物質を生成すると想定されるためである。ここで明らかにした相組成に基づき、生成すると想定される CH、C-S-H gel、AH_3gel、C-A-H gel、Ettringite および Monosulfate を合成し、ナノインデンテーション法により各種水和物の微小押込み硬さを解析した。その結果、微小押込み硬さは、水和物の種類で異なり、CH＞C-S-H gel＞AH_3gel＞C-A-H gel＞Ettringite＞Monosulfate となり、また、結晶性物質の値の分布は狭いが、ゲル状物質の値の分布は広い傾向を示した。

第４章「水和物の力学的特性と硬化体の相組成を用いた強度発現機構の検討」では、Ryshkewitch の提案している強度の空隙依存性 $\sigma = \sigma_0 \exp(-k*P)$ をもとに、水和物の種類を取り込んで解析する手法について検討した。σ_0 は、ナノインデンテーション法で得られた水和物の微小押込み硬さと体積分率を用いて、構成相の力学的性質とその体積分率を用いる平行平板モデルから算出した。また、空隙依存性を表す k 値は、上記の方法で算出した空隙 0 の仮想到達強度 σ_0 と、実測の圧縮強さおよび空隙率の関係から算出した。さらに、得られた k 値と水和物の体積分率を用いた重回帰分析により、相組成から k 値を求めるための算出式を実験的に求めた。上記の方法により算出した σ_0 と k 値を用いて Ryshkewitch 式から予測した圧縮強さは、実測の圧縮強さと高い相関があり、水和物の

力学的特性と硬化体の相組成が多相材料の圧縮強さ発現に影響を及ぼしていることを明らかにした。

第５章「環境に配慮したセメント系多相材料の特性と応用」では、PC-AC-C$\bar{S}$系に副産物である BFS を多量に使用した環境負荷型セメント系材料について検討した。その結果、本章で開発した多相材料の CO_2 排出量は、普通ポルトランドセメントを用いた場合の 40%で、PC-AC-C$\bar{S}$系を用いた場合の 50%となった。PC-AC-C$\bar{S}$系に高炉スラグを多量に使用した場合でも、流動性は粉体の充てん性により、また、速硬性および寸法安定性は多相材料中の SO_3/Al_2O_3 比により制御できることを明らかにし、また、圧縮強さは、第 4 章の手法を用いて推定できることも明らかにした。さらに、開発した材料は、高流動性および速硬性を有するためセルフレベリング材へ応用でき、左官仕上げと比較して省力化（施工人数 23%）と工期短縮（硬化時間 8%）に貢献できた。

第６章「総括」では、各章で得られた結果、考察をまとめた。

本論文に関する研究報告

査読付き論文

・森裕克，新大軌，宮内雅浩，坂井悦郎，四成分系セメント材料の長さ変化の温度依存性，セメント・コンクリート論文集，pp.165-170(2013)

・森裕克，新大軌，宮内雅浩，坂井悦郎，OPC-AC-$\overline{CS}$ 系セメント材料の強度発現性と水和反応特性，セメント・コンクリート論文集，pp.126-132(2014)

・森裕克，新大軌，宮内雅浩，坂井悦郎，ポルトランドセメント-アルミナセメント-無水石膏系セメント材料の物性および水和に及ぼす養生温度の影響，セメント・コンクリート論文集，pp.214-220(2015)

・H.Mori, T. Itoh, T.Takahashi, T.Akatsu and E.Sakai : Examination of Strength Model for the Cementitious Material containing Aluminous Cement, Journal of Advanced Concrete Technology（投稿中）

国際会議発表（査読付き）

・H. Mori, E. Maruya, A. Sasaki and T. Takahashi : Temperature Dependence of Length Change of Cementitious Material using Portland Cement - Calcium Aluminate Cement - anhydrite - Blast Furnace Slag System, Calcium Aluminates, Proc. The International Conference 2014, Avignon France, pp.265-273 (2014)

・H.Mori, D.Atarashi, M.Miyauchi and E.Sakai : Compressive Strength and Hydration of the Cementitious Material Based on Ternary System, Proc. The 6th International Conference of Asian Concrete Federation, Seoul Korea, pp.1259-1262 (2014)

・H. Mori, E. Maruya, A. Sasaki and T. Takahashi : Temperature Dependence of Length Change of Self-levelling Material based on Portland Cement-Calcium Aluminate Cement-Anhydrite-Blast Furnace Slag System, Proc. The 8th International Symposium on Cement & Concrete, Nanjing China, 90, CD-ROM (2013)

・H. Mori, D.Atarashi, M.Miyauchi and E.Sakai : Temperature dependence of the physical properties and hydration of the cementitious material based on the ternary system , Proc. The 14th International Congress on the Chemistry of Cement , Beijing China, CD-ROM (2015)

その他公表

・森裕克、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎 :四成分系セメント材料の長さ変化の温度依存性、第 67 回セメント技術大会講演要旨、pp.196-197 (2013)

・森裕克、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎 : 四成分系セメント材料の圧縮強さに及ぼす配合比率の影響、日本セラミックス協会 2014 年年会講演予稿集 (2014)

・森裕克、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎 :高炉スラグ微粉末を混和した OPC－AC－CS 系セメント材料の水和反応特性と強度発現性、第 68 回セメント技術大会講演要旨、pp.52-53 (2014)

・森裕克、新大軌、宮内雅浩、坂井悦郎 : 三成分系セメント材料の物性および水和に及ぼす養生温度の影響、第 69 回セメント技術大会講演要旨、pp.18-19 (2015)

・森裕克 : 環境負荷低減と高機能性を両立する建設用セメント系材料の開発、セラミックス、vol.50、pp.877-880 (2015)

・森裕克、伊藤貴康、高橋俊之、坂井悦郎 : 水和物の物性を考慮したポルトランドセメントーアルミナセメントー無水セッコウ系セメント材料の圧縮強さ発現モデルの検討、第 70 回セメント技術大会講演要旨、pp.52-53　(2016)