

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	無水セッコウ系混和材によるコンクリートの高性能化と環境負荷低減
Title(English)	
著者(和文)	松永嘉久
Author(English)	
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:乙第3621号, 授与年月日:2002年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3621号, Conferred date:2002/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2002
M

無水セッコウ系混和材による
コンクリートの高性能化と環境負荷低減

平成14年度（2002）

松 永 嘉 久

東京工業大学

目 次

第1章 緒論

1. 1 本研究の背景	1
1. 2 本研究に関する既往の研究	
1. 2. 1 セッコウに関する研究	3
1. 2. 2 コンクリートの高強度化及び超早強化に関する研究	5
1. 3 本研究の構成と概要	8
参考文献	10

第2章 各種セッコウを混和したセメントの水和と微細構造

2. 1 まえがき	12
2. 2 実験方法	
2. 2. 1 使用材料	12
2. 2. 2 セッコウの種類がセメントの水和や微細構造に及ぼす影響	12
2. 3 結果及び考察	
2. 3. 1 水和発熱	13
2. 3. 2 圧縮強度	14
2. 3. 3 セメント硬化体の微細構造	15
2. 4 まとめ	23
参考文献	23

第3章 高強度混和材の材料設計

3. 1 まえがき	24
3. 2 実験方法	
3. 2. 1 使用材料	24
3. 2. 2 無水セッコウの溶解速度と強度発現性	25
3. 2. 3 シリカ質粉末の併用によるひび割れの抑制とさらなる強度増進	25
3. 2. 4 高強度混和材を混和したセメント硬化体の微細構造	25
3. 3 結果及び考察	
3. 3. 1 無水セッコウの溶解速度と強度発現性	26
3. 3. 2 シリカ質粉末の併用によるひび割れの抑制とさらなる強度増進	27
3. 3. 3 高強度混和材を混和したセメント硬化体の微細構造	29
3. 4 まとめ	35

第4章 低環境負荷型高強度コンクリートの提案

4. 1 まえがき	36
4. 2 実験方法	
4. 2. 1 使用材料	36
4. 2. 2 コンクリートの配合と試験方法	37
4. 2. 3 使用材料のCO ₂ 原単位	38

4. 3	結果及び考察	
4. 3. 1	セメントの種類と圧縮強度	39
4. 3. 2	コンクリートの配合段階における環境負荷評価	41
4. 3. 3	コンクリート製品の環境負荷評価	41
4. 3. 4	コンクリート製品の圧縮強度と CO ₂ 原単位	43
4. 4	まとめ	45
	参考文献	46

第5章 超早強混和材の材料設計

5. 1	まえがき	47
5. 2	実験方法	
5. 2. 1	使用材料	47
5. 2. 2	超早強混和材の組成の検討	47
5. 2. 3	試験項目と試験方法	48
5. 3	結果及び考察	
5. 3. 1	C ₁₂ A ₇ 及び硫酸アルミニウムがセメントの初期水和に及ぼす影響	49
5. 3. 2	超早強混和材を混和したセメント硬化体の微細構造	52
5. 4	まとめ	54

第6章 コンクリート製品の製造効率の向上と環境負荷低減

6. 1	まえがき	55
6. 2	実験方法	
6. 2. 1	使用材料	55
6. 2. 2	コンクリート配合と試験方法	55
6. 2. 3	使用材料の CO ₂ 原単位	57
6. 3	結果及び考察	
6. 3. 1	フレッシュコンクリートの性状	57
6. 3. 2	圧縮強度	58
6. 3. 3	型枠の回転率の向上と保有台数の低減	60
6. 3. 4	コンクリート製品の製造における環境負荷評価	61
6. 4	まとめ	63

第7章 総括

論文・特許目録

本研究に関する研究報告	66
その他の研究報告	67
本研究に関連する特許	67

謝辞

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

セメント・コンクリートは社会基盤を構築する上で重要な材料である。目的や用途に応じてコンクリートに要求される性能は多様化している。近年、コンクリートの高性能化に関する研究が盛んに行われ、その実用化も急速に進んでいる。Fig. 1-1にコンクリートの高性能化の一例を示すが、中でも重要なものとして、高強度化や超早強化が挙げられる。

コンクリートの高強度化によるメリットとして次のようなことが考えられる。本来、コンクリートは圧縮に強く、曲げや引張には弱いという特徴があるが、コンクリートを高強度化することにより高いプレストレスを導入でき、曲げ耐力を向上させることができる。部材のスパンの延長や、断面寸法の縮小が可能となり、建築分野では広い利用空間を確保できる。また、耐摩耗性が要求される水力ダム等の水理構造物の場合には、ライフサイクルを通じてコンクリートの打設量を低減でき、維持・補修の規模、回数及びそれにかかる費用を低減することができる¹⁾。さらに、コンクリートの新しいリサイクルシステムが考えられており、微粉の発生が少ない再生骨材として、高強度コンクリートを全量リサイクルする提案も行なわれている¹⁾。

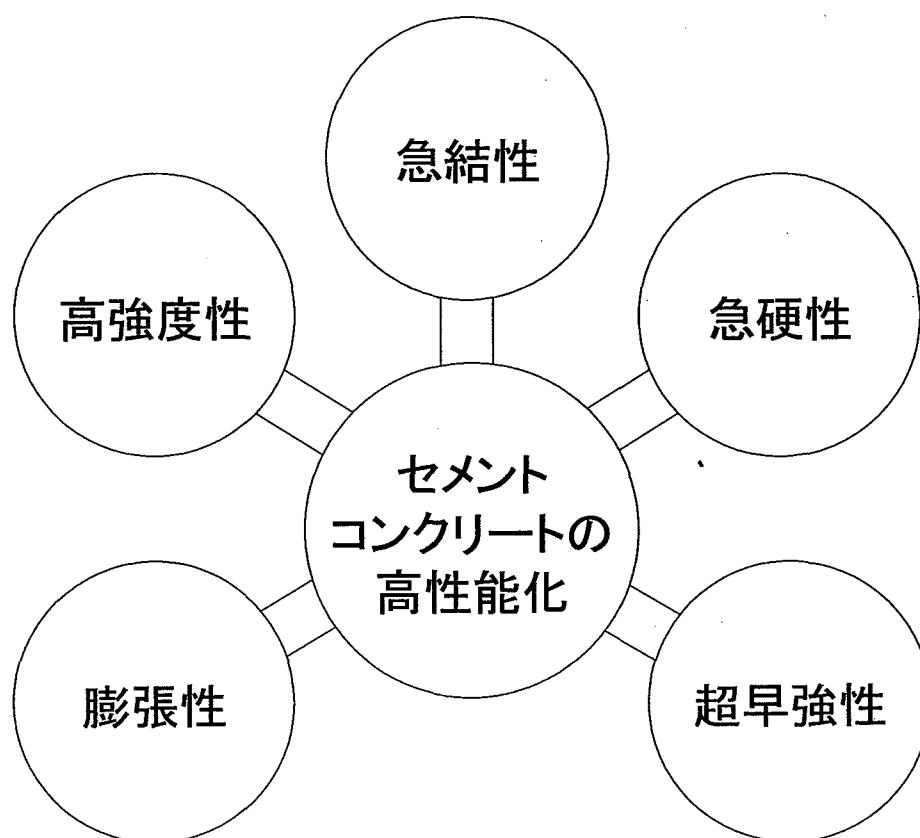


Fig. 1-1 セメント・コンクリートの高性能化

また、通常のコンクリートでは凝結開始に6時間程度かかり、脱型可能な強度が得られるまでにはさらに時間を要する。コンクリートを超早強化することにより、凝結を促進し、通常のコンクリートと比較して短時間で脱型に必要な強度が得られるようになる。コンクリート製品工場では、短時間で脱型可能な強度を発現させ、型枠の回転率を上げて製造効率を向上させることや、型枠の保有台数を低減させて製造コストを削減することが求められている。また、コンクリート構造物のプレキャスト化に伴い、多品種・少量生産への対応も要求されており、コンクリートを超早強化する技術の開発が要望されている。

一方、我が国では外国と異なり、良質で安価な天然セッコウが乏しく、セッコウに対する需要が高かったため、化学工業製品の製造プロセスで多量の化学セッコウが副産されてきた。化学セッコウには、排煙脱硫セッコウ、リン酸セッコウ、チタンセッコウ、フッ酸セッコウのほか、多くの種類が存在する。その中で二水セッコウは、セメントと水を混練した際の瞬結を防止するために古くから用いられてきた。

近年、環境問題が広く取り上げられるようになり、'97年12月に京都で開催された地球温暖化防止国際会議において、CO₂削減に向けて具体的な数値目標が示されたことは記憶に新しい。セメント・コンクリート産業は全CO₂排出量に占める比率が大きいことから、CO₂削減に関して社会から大きな期待が寄せられている。材料の面からこの問題に取り組むべき課題は多いが、そのひとつとして、セッコウや高炉スラグ等の各種産業副産物の有効利用が挙げられる。また、環境負荷の大きいセメントの使用量を抑えることも有効であり、要求性能を満足しつつ、環境負荷を低減できる技術の確立が必要と思われる。

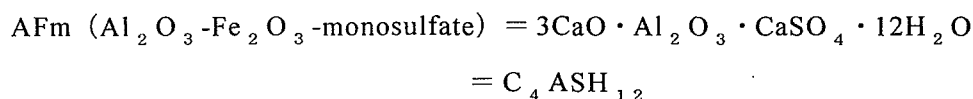
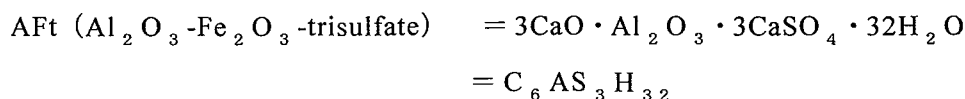
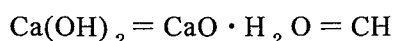
以上より本研究では、産業副産物としての無水セッコウを有効利用してセメント・コンクリートの高強度化及び超早強化を試み、その作用機構を明らかにするとともに、コンクリート製品の製造への適用、ならびに環境負荷低減に対する効果について検討した。

略式記号

本論文ではセメント化学の分野で慣用している各酸化物や鉱物を下記のように略記した。



例えば、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_{12}\text{A}_7$



となる。

1. 2 本研究に関する既往の研究

1. 2. 1 セッコウに関する研究

セメント分野におけるセッコウの研究は、1892年にMichaelisによってエトリンガイト（以下、AFtと略記）の生成に起因するセメント・コンクリートの膨張破壊が発見されて以来、多くの研究者の研究対象となっている。

ひとつは、セッコウの種類とカルシウムアルミネートの種類や使用量を変え、必要に応じて石灰等と組合わせることにより、AFtを積極的に生成させ、新しい性能を有するセメントあるいは混和材を材料設計し、工業的に利用するものである。もうひとつはセメントの範疇で、セメントの粉末度やカルシウムアルミネートの含有量、及びアルカリ量等に応じてセッコウの種類と添加量を変え、セメントの凝結性状の改善や初期強度の増大、乾燥収縮の低減、耐硫酸塩性の向上等を図るものである。

(1) セッコウによるエトリンガイトの積極的利用

AFtの積極的な利用は、その膨張力を利用してコンクリートの乾燥収縮を補償し、乾燥ひびわれを防止するという技術思想から始まった。すなわち膨張性セメントまたは膨張材の開発である。現在、広範囲に使用されている膨張性セメントの原型は、A. Kleinら²⁾による $C_4A_3S - CaSO_4 - CaO$ 系クリンカーをベースとしたものと、V. V. Mikhailov³⁾の提唱したアルミナセメントーセッコウポルトランドセメントの混合系である。ACI⁴⁾では、それぞれ提唱者の頭文字をとり“K”，“M” typeに分類し、更にポルトランドセメント中の C_3A と二水セッコウを増量した“S” typeを加え、3種類に分類しており、我が国においては“K” typeに相当する膨張性セメント（混和材）が実用化されている。

V. V. Mikhailov³⁾はポルトランドセメント 74mass%，CA 12mass%，二水セッコウ 14mass%の組成をもつ膨張性セメントの水和機構を研究した。この系では、AFtの生成がポルトランドセメントの水和反応よりも先行し、そのままでは膨張破壊が起こるとしている。そのため、初期にAFtが生成しない高温で養生を行ない、モノサルフェート（以下、AFmと略記）やCAH，CSHを生成させ、マトリックスの強度を充分発現させてから低温で養生してAFtを生成させる。このとき、鉄筋で拘束することにより、大きなケミカルプレストレスを導入できるとしている。

また、P. P. Budnikovら⁵⁾は $C_{12}A_7$ ， $CA - CSH_2$ 系において液相中の SO_4^{2-} を取込む速度と膨張性について検討しており、 $C_{12}A_7$ の方が SO_4^{2-} イオンを取込む速度が速いのに対し、膨張性はCAの方が大きいことを示している。

P. K. Methaら⁶⁾はカルシウムアルミネートー CSH_2 系の反応において、Caイオンが不飽和のときに生成するAFtはサイズが大きく、過飽和のときには細粒状に結晶化するとしている。

また、カルシウムアルミネート（以下、CA と略記する）の水和反応速度は $C_3A > CA > CA_2$ の順に高く、 C_3A の場合には粒子表面および液相中に比較的大きな針状結晶を生成し、CA では CA 粒子の回りに AFt の水和皮膜ができ、それが厚く成長するとしている。

さらに、H. W. Schwiete ら⁷⁾ は AFt の生成形態やセメント硬化体に及ぼす作用は、液相中の pH 及び各種イオン濃度とその拡散速度が影響するとしている。pH が高い場合、イオン濃度は $SO_4^{2-} > Ca^{2+} > Al^{3+}$ となり、AFt はカルシウムアルミネート粒子の回りに微結晶として生成（固相反応、Topo-Chmical Reaction）し、膨張に寄与する。一方、pH が低い場合では $SO_4^{2-} < Ca^{2+} < Al^{3+}$ となり、AFt は液相から数ミクロンの大きさの針状結晶を生成（液相反応、Through-Solution Reaction）して空隙を充填し、強度発現に寄与するとしている。

また、須藤ら⁸⁾ は $C_3A - CSH_2 - H_2O$ 系を 5, 20, 40, 80℃ で反応させた場合、養生温度によらず、AFt が多量に生成して空隙を充填し、硬化するとしている。一方、 $C_3A - CSH_2 - CH - H_2O$ 系では C_3A の水和が抑えられ、AFt は C_3A 粒子表面に密集して生成し、養生温度が高くなると結晶成長するとしている。

以上のようにセッコウによる AFt の積極的な利用は膨張性に関するものが多く、高強度化や超早強化についての研究は知られていない。

（２） セッコウによるポルトランドセメントの性能の向上

ポルトランドセメントの凝結の制御に必要なセッコウ添加量は SO_3 換算で 1.1 ～ 1.3mass% であるが、それ以外にもセッコウの役割として初期強度を高め、乾燥収縮を減じ、耐硫酸塩性を向上することが知られている。

W. Lerch⁹⁾ は 1946 年に米国で「ポルトランドセメントペーストの水和と諸性質に及ぼすセッコウの影響」を報告しており、これに基づいて ASTM, Federal 規格が改定された。また、続く H. S. Meissner ら¹⁰⁾ の検討により、規格改定がなされている。W. Lerch⁹⁾ は C_3A 2.4 ～ 14.3mass%、 R_2O 0.06 ～ 2.54mass% 含有のクリンカーに対して SO_3 量として 1.9 ～ 4.5mass% のセッコウ量が最適であるとし、H. S. Meissner ら¹⁰⁾ は低熱、普通、中庸熱、早強の各種クリンカーに対して SO_3 量が 1.75 ～ 3.25mass% が最適であるとしている。

また、R. Kuhs¹¹⁾ は C_3A の含有量に伴い、 SO_3 の必要量は直線的に増加するとし、 C_3A を 14mass% 含有しているクリンカーでは、 SO_3 量は 3.2mass% が最適であるとしている。

山内ら¹²⁾ は普通、早強、高炉スラグセメントに対して 2.5 ～ 3.0mass% を与え、山口ら¹³⁾ は C_3S の水和反応の促進状態から SO_3 量は 2.5mass% が最適であるとしている。

宮沢¹⁴⁾ は無水セッコウにより、セメントの急結をある程度抑えることができるが、凝結の始発が速く、無水セッコウの添加量を増加させても凝結の始発を延長できないとしている。

さらに大村ら¹⁵⁾ は二水セッコウと半水セッコウ及び無水セッコウの中から 2 種類以上を組

み合わせて検討した結果、材齢3日のモルタル強さは半水セッコウ $\geq$ 二水セッコウ $>$ 無水セッコウの順となり、長期材齢も同様となることを示し、無水セッコウには強度に寄与しないと結論づけた。桧山ら¹⁶⁾も無水セッコウは二水セッコウよりも強度を増進させる効果が劣るとしているが、近藤¹⁷⁾は市販のポルトランドセメントに無水セッコウを2～5mass%添加することにより初期強度が増大し、長期強度の低下もなく、高炉セメントに用いた場合には、強度を増進させる効果がより大きいことを示した。

S. Peukert¹⁸⁾は二水セッコウを多量に添加して加熱養生を行った場合について報告している。C₃A含有量が18.4mass%の急硬性クリンカーではSO₃換算で5.1mass%添加することにより初期強度を若干高め、加熱養生が原因で生ずる長期強度の低下を抑えられるとし、C₃Aを6mass%含む普通ポルトランドセメントクリンカーに対してはSO₃量に拘わらず、初期、長期材齢とも、強度を改善することはできないとしている。

ポルトランドセメントの性能の向上に検討されたセッコウの多くは二水セッコウである。瞬結を防止するためには、速やかに溶解してカルシウムアルミネートの粒子表面にAFtを形成させることのできる性質を有しなければならないためである。通常、溶解速度の速いセッコウとして、二水セッコウ、半水セッコウ、可溶性無水セッコウ(Ⅲ型)が知られているが、後二者は添加量が多いと注水直後に二水セッコウとなり、偽凝結を生ずる。また、不溶性無水セッコウと呼称されるⅡ型無水セッコウ(以下、単に無水セッコウと略記)は溶解速度が遅いことからこれらの目的には好ましくないとされている¹⁹⁾。このように二水セッコウに関する研究は数多く、ほぼ一致した見解が得られているのに対し、無水セッコウについては研究者によって結果が異なっており、充分検討されているとはいえない。

1. 2. 2 コンクリートの高強度化及び超早強化に関する研究

(1) 高強度化

コンクリートの強度レベルにおいて、高強度の範囲は必ずしも明確ではないが、土木学会「高強度コンクリート設計施工指針(案)」²⁰⁾では設計基準強度が60～100N/mm²、建築学会JASS 5では36～60N/mm²とされている²¹⁾(本論文ではコンクリート製品を対象としており、80N/mm²以上を高強度と定義した)。

コンクリートの高強度化手法はセメント硬化体、骨材、さらに両者の界面である遷移帯の改質に分類して整理できる。セメント硬化体は多孔質であり、その強度は空隙率に依存しているので、セメント硬化体の高強度化は、空隙、特に毛細管空隙を減少させ、緻密にすることにより達成される²²⁾。その方法としては次のようなことが考えられる。

- 1) 水セメント比を低減する
- 2) 加圧して余剰水分を絞り出す
- 3) 空隙を充填する

D. M. Roy、G. R. Gouda、A. Bobowsky ら²³⁾ は水/セメント比を9.3mass%としてホットプレスをすることにより490～686N/mm²の高強度のセメント硬化体を得ている。

コンクリートの高強度化に関しては、前記1)～3)の方法に加え、以下のように良質の骨材の選定が重要となる。

- 4) 骨材の岩質が均一で強度が高く、粒形が丸みを帯びており、実積率が大きい
- 5) 骨材の表面が粗く、付着力が強い

骨材の品質の判定方法では、真野ら²⁴⁾ は、コンクリートと、それをウェットスクリーニングしたモルタル強度を比較することにより骨材の品質の判定基準を提案しており、付着力の改善では反応性を持つ骨材としてセメントクリンカーを用いる方法²⁵⁾や最近ではポリマーの利用²⁶⁾も試みられている。また、骨材とセメントペースト（マトリックス）の界面に生成する遷移帯の改質も重要である²⁷⁾。

我が国における高強度コンクリートの製造は吉田²⁸⁾に始まる。吉田は高性能減水剤が開発される前、水124kg/m³、セメント565 kg/m³、細骨材595kg/m³、碎石1230kg/m³のコンクリートを振動成型後、9.8N/mm²で加圧して水を絞り出し、加圧したまま硬化させて材齢28日で101.9N/mm²の高強度が得られている。

1963年に我が国においてβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系の高性能減水剤が開発され、流動性を損なうことなく、容易に水セメント比を低減することが可能となった。これにより、現場打ちコンクリートに対して設計強度や部材のスパンの延長等が検討された²⁹⁾が、高性能減水剤を添加したコンクリートの流動性の経時変化が大きいことや、養生が不十分な場合に強度発現性が低下することが明らかになり、現場打ちにはほとんど利用されなかった。

コンクリート製品工場ではコンクリートを練混ぜてから打設するまでの時間が現場打ちと比較して短く、流動性の経時変化が問題とならないことや、養生等の管理を行いやすいことから、多量に利用されるようになった。短時間にセメントの水和を進行させる蒸気養生と組合わせて用いられたが、80N/mm²以上の高強度コンクリート製品の製造は困難であった。その後、西ら³⁰⁾は、高性能減水剤とオートクレーブ養生（180℃、10atm）の組合わせで98N/mm²以上の高強度が得られることを明らかにした。しかしながら、長滝³¹⁾らによって180℃の高温ではPC鋼棒のレラクゼーションが大きいことや、標準養生した場合と比較して凍結融解抵抗性が低下することが明らかにされた。

一方、1980年代後半に超微粉末を利用してセメント・コンクリートを高強度化するDSP (Densified System containing homogeneously arranged ultra-fine Particles) が日本に導入された。これは高性能減水剤を多量に使用して水/セメント比を20mass%以下まで低減し、シリカフュームや高炉スラグ微粉末等の超微粉末により、微細な空隙を充填して硬化体を緻密化するものであり、現場打ちで材齢91日において 140N/mm^2 の圧縮強度が得られたことが報告されている³²⁾。同様の方法により製造した 100N/mm^2 の高強度コンクリートを、スパン40mのPC造歩道橋に適用し、従来は不可能であった桁高支間比を1/40にした例もある³³⁾。その他に超微粉末として分級フライアッシュやメタカオリンを利用する研究もなされている³⁴⁾。しかしながらこの方法は超微粉末を使用するためコンクリートの取扱いが困難となり、硬化体表面の色調が変わるため、コンクリート製品への適用は不向きとされている。

また最近では、さらに性能の優れた高性能AE減水剤の開発も進んでおり、高ビーライト系セメントや球状化セメントと高性能AE減水剤との併用はワーカビリティを確保しつつ、普通セメントを用いた場合より大きな減水効果を発揮し、高強度コンクリートの製造が可能とされている^{35) 36)}。

なお、以上述べた高強度化手法は併用される場合も多く、またその選定は、目標とする強度レベル、施工性や発熱特性等、他の要求性能、さらには経済性等も考慮してなされる³⁷⁾。

(2) 超早強化

コンクリートの超早強化に関しては、1970年にOne Day Cementのキャッチフレーズでセメント2社から超早強ポルトランドセメントとして発売され、その後セメント各社で技術確立されてJIS化されるまでに及んだが、ほとんど普及していない。

また、1990年度から2年間、建設省総合技術開発プロジェクト「建設業への新素材・新材料利用技術の開発」の一環として、建設省土木研究所から「現場打ち超早強コンクリートの実用化に関する研究」と題してセメントメーカー4社が参画し、道路の早期開放を目的として現場打ち超早強コンクリートの実用化にむけて共同研究が行われた。

以上より、無水セッコウを使用し、AFtを生成を利用したコンクリート製品の高強度化及び超早強化について検討した研究は見当たらない。また、そのときの水和反応やセメント硬化体の微細構造を詳細に調べ、作用機構に着目した研究も知られていない。

1. 3 本研究の構成と概要

Fig. 1-2 に本研究の概要を示した。本研究は7章から構成される。

第1章「諸論」では、本研究の背景と研究目的及び既往の研究について述べた。

第2章「各種セッコウを混和したセメントの水和と微細構造」では、セメントに混和するセッコウの種類と養生方法を変えたときのセメント硬化体の圧縮強度と微細構造の関連を調べ、セッコウの混和によるコンクリートの高性能化の可能性について検討した。

第3章「高強度混和材の材料設計」では、前章の結果を受け、高強度化に最適な無水セッコウを詳細に検討した。また、無水セッコウとシリカ質粉末を成分とする高強度混和材について、水和反応とセメント硬化体の微細構造を調べ、高強度化機構を考察した。

第4章「低環境負荷型高強度コンクリートの提案」では、高強度混和材を用いて高強度コンクリート製品を製造するときにかかる環境負荷をオートクレーブ養生を行った場合と比較した。LCA（ライフサイクルアセスメント）手法により、CO₂排出量を算出し、環境負荷を定量的に評価した。

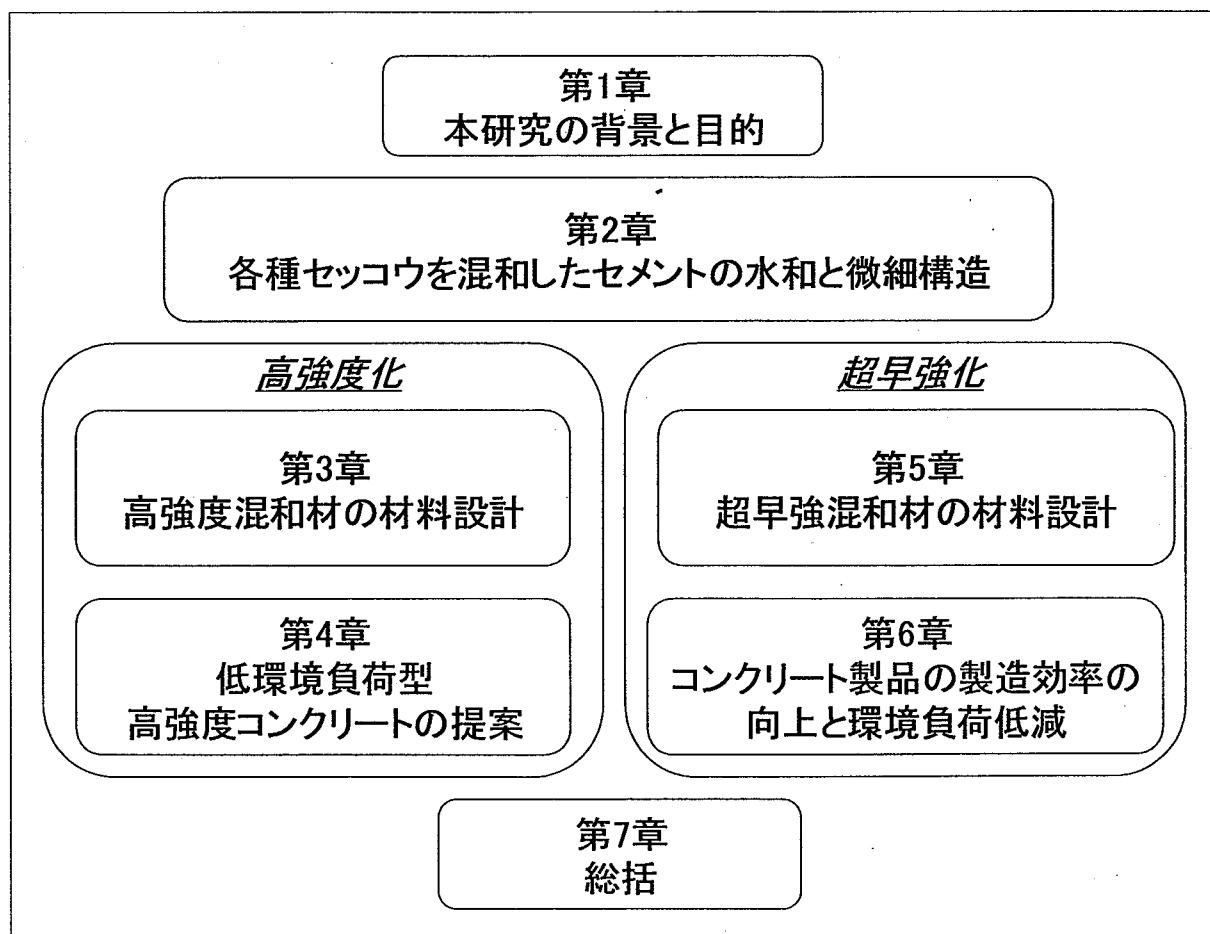


Fig. 1-2 本研究の概要

第5章「超早強混和材の材料設計」では、セメント・コンクリートの超早強化に際し、無水セッコウと $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス及び硫酸アルミニウムを併用した超早強混和材の材料設計を行い、水和反応とセメント硬化体の微細構造を調べ、超早強化機構について考察した。

第6章「コンクリート製品の製造効率の向上と環境負荷低減」では、超早強混和材をコンクリート製品の製造に適用することによる製造効率の向上について検討した。また、第4章と同様の方法により環境負荷評価を行った。

第7章「総括」では第1章から第6章までを総括し、本研究をまとめた。

参考文献

- 1) 松永嘉久, 山本賢司, 渡邊芳春, 坂井悦郎, コンクリート工学論文集, Vol. 11, No. 3, (2000)
- 2) A.Klein, G.E.Troxell, Proc., ASTM Vol.58, (1958)
- 3) V.V.Mikhailov, Proc., World Conf. Prestressed Concrete, 25, (1957)
- 4) G.L.Kalousek, ACI Fall Convention in Hollywood, Fla., (1972)
- 5) P.P.Budnikov, I.V.Kravchenko, Proc.5th Int' l Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol.4, (1968)
- 6) P.K.Metha, A.Klein, Symp. on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, (1966)
- 7) H.W.Schwiete, U.Ludwig, P.Jager, Symp. on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, (1966)
- 8) 須藤儀一, 中村孝則, セメント技術年報, 24, (1972)
- 9) W.Lerch, ASTM Proc.[46]1252, (1946)
- 10) H.S.Meissner, ASTM Bull.[169]39(1950)
- 11) R.Kuhs, JIZ.83, [16]388(1959)
- 12) 山内俊吉, 近藤連一, 窯業協会誌, 62[701]656(1954), 63[705]12(1955)
- 13) 山口悟郎, 竹本国広, 内川浩, 高木茂栄, セメント技術年報, 13, (1959)
- 14) 宮沢清, セメントコンクリート, No.254, (1967)
- 15) 大村敏雄, 平井正弘, 柳正光, セメント技術年報, 19, (1965)
- 16) 桧山, 福井, 石膏と石灰, No.10, (1953)
- 17) 近藤連一, セメント技術年報, 14, (1960)
- 18) S.Peukert, The IV th Int' l Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, Septmber, (1974)
- 19) 近藤連一, 石膏と石灰, No.43, (1959)
- 20) 土木学会, 高強度コンクリート設計施工指針 (案), コンクリートライブラリー, No. 80, (2000)
- 21) 日本建築学会, 建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事, (1997)
- 22) 児玉和己, 岡沢智, セメント・コンクリート, No. 546, (1992)
- 23) D.M.Roy, G.R.Gouda, A.Bobowsky, Cement and Concrete Research, Vo.2,(1972)
- 24) 真野孝次, 阿部道彦, 梶田佳寛, 日本建築学会学術講演梗概集, (1989)
- 25) 大塩明, コンクリート工学, Vol.14, No.3, (1976)

- 26) 小川晴果, 青山幹, 林 好正, 中根 淳, 久保田昌吾, 日本建築学会学術講演梗概集, (1989)
- 27) 内川浩, コンクリート工学, Vol. 33, No. 9, (1995)
- 28) 吉田徳二郎, 土木学会誌, Vol. 26, No. 11, (1940)
- 29) コンクリート橋の長大化に関する調査委員会報告(委員長; 国分正胤), (1968)
- 30) 西晴哉, 大塩明, 福沢公夫, セメント技術年報 25, (1971)
- 31) 長滝重義, 米倉亜州夫, 第4回コンクリート工学年次講演会講演論文集, (1982)
- 32) 上村克郎, 梶田佳寛, コンクリート工学, Vol. 32, No. 10, (1994)
- 33) 米澤敏雄ほか, プレストレストコンクリート, Vol. 11, No. 1, (1993)
- 34) 坂井悦郎, 大門正機, 超微粉末, コンクリート混和剤の開発と最新技術, シーエムシー, (1995)
- 35) 日経コンストラクション, (1995)
- 36) 一家惟俊ほか, セメント・コンクリート, No. 538, (1991)
- 37) S. Nagataki, E. Sakai, Applications in Japan and South East Asia (High Performance Concretes and Applications), Edward Arnold, (1994)

第2章 各種セッコウを混和したセメントの水和と微細構造

2. 1 まえがき

前章で述べたように、セッコウに関する研究は数多いが、研究者によって一致した見解が得られていない点や充分検討されていない部分がある。本章ではセメントに混和するセッコウの種類がセメントの水和や硬化後の微細構造に及ぼす影響を詳細に調べて再検討するとともに、セッコウによるコンクリートの高性能化の可能性について検討した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 使用材料

二水セッコウおよび半水セッコウはそれぞれ1級試薬を用いた。無水セッコウは半水セッコウを1000℃で30分加熱して調製した。Table 2-1に使用した普通ポルトランドセメントの性質を示す。また、混和剤はナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤を使用した。

Table 2-1 Chemical composition and physical properties of cement

Material	Chemical composition (mass%)								Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
	Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		
NPC	0.3	22.2	3.2	4.8	64.5	1.5	1.7	0.5	3.16	3300

2. 2. 2 セッコウの種類がセメントの水和や微細構造に及ぼす影響

(1) セメントペーストの調製と養生方法

セッコウの種類を変え、セメントに混和してセメントペーストを練混ぜた。水/結合材比を30mass%とし、混和剤をセメントに対して0.5mass%添加した。各種セッコウをセメントに対してCaSO₄換算で5mass%混和し、セメントと置換えて使用した。結晶水を有するセッコウの場合、結晶水を練混ぜ水に換算して差し引き、水/結合材比が一定になるようにした。

練混ぜたセメントペーストを4×4×16cmの角柱供試体に成型し、標準、断熱、蒸気養生の3種類の方法で養生を行った。標準養生では20℃で3日間養生した。断熱養生では型枠ごと厚さ30cmの発泡スチロール板に埋込み、同じ厚さの発泡スチロール板で覆って簡易的に断熱状態とし、翌日まで養生した。蒸気養生は20℃で4時間養生した後、3時間かけて75℃に昇温し、4時間保持して翌日まで自然冷却した。

(2) 簡易断熱温度上昇測定

練混ぜたセメントペーストをφ8×16cmの塩化ビニル製円筒容器に入れ、発泡スチロールで覆って簡易的に断熱状態とし、エーライトの水和発熱に伴う温度上昇を測定した。

(3) 圧縮強度測定

JIS R 5201 に準拠して、得られたセメント硬化体の圧縮強度を測定した。

(4) セメント硬化体の微細構造

セメント硬化体を破碎し、篩で2.5～5mm程度の大きさのものを分別採取してアセトンで水和停止した後、D-乾燥を48時間行った。最大圧力411.6N/mm²で水銀ポロシメータにより空隙直径0.0036～10 μmの範囲で空隙径分布を測定した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるセメント硬化体中の水和生成物の形態観察を行った。

2. 3 結果および考察

2. 3. 1 水和発熱

Fig. 2-1 に簡易断熱温度上昇測定の結果を示す。セッコウ無混和の場合と比較して、二水セッコウまたは半水セッコウを混和した場合、セメントペーストを練混ぜてから温度が上昇し始めるまでの時間や最高温度に達するまでの時間はほぼ変わらなかったが、最高到達温度が低くなった。一方、無水セッコウを混和した場合には、温度が上昇し始めるまでの時間、及び最高温度に達するまでの時間が遅くなり、最高到達温度が高くなった。セッコウの種類と最高到達温度について見ると、無水セッコウ混和>無混和>半水セッコウ混和>二水セッコウ混和となった。セメントペーストの発熱はエーライトの水和に基づくことから、二水セッコウまたは

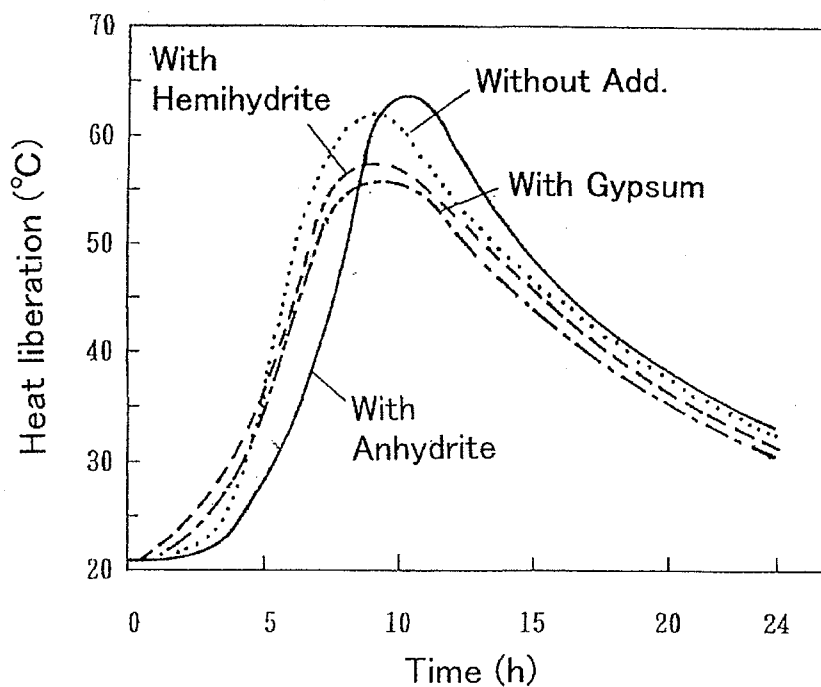


Fig. 2-1 Heat libration curves of cement paste with or without additive

半水セッコウを混和した場合には、エーライトの誘導期は変わらず、反応量が小さくなるのに対し、無水セッコウを混和した場合には、エーライトの誘導期が長くなり、反応量が増大すると考えられる。

2. 3. 2 圧縮強度

Fig. 2-2にセメント硬化体の圧縮強度を示す。セッコウ無混和の場合と比較して二水セッコウを混和した場合には、いずれの養生方法においても圧縮強度が低い値を示した。半水セッコウを混和した場合には養生方法の違いによって強度発現性が異なり、無混和と比較して標準養生ではわずかに低く、簡易断熱養生および蒸気養生では高い値を示した。また、無水セッコウを混和した場合には、養生方法によらず圧縮強度が 10N/mm^2 程度高い値を示し、無水セッコウを混和することにより、セメント硬化体を高強度化できることが判った。

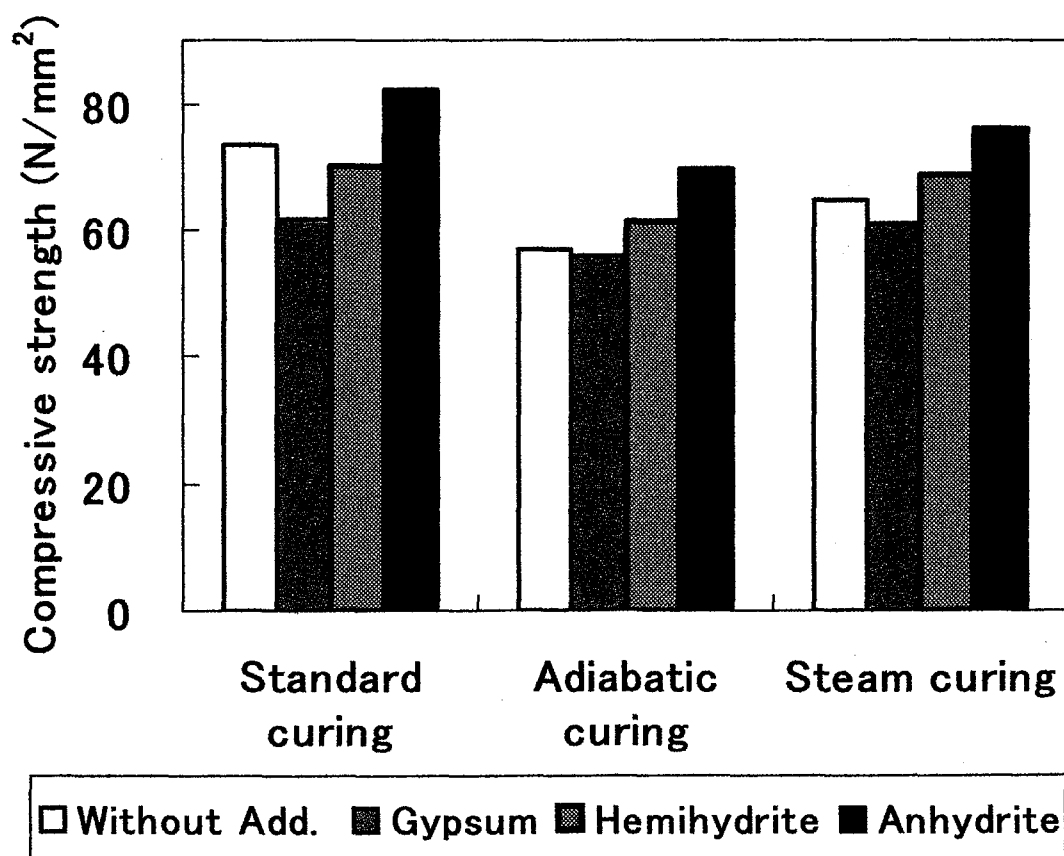


Fig. 2-2 Compressive strength of cement paste with or without additive

2. 3. 3 セメント硬化体の微細構造

Fig. 2-3にセメント硬化体の全空隙量を示す。養生方法によらず、二水または半水セッコウを混和した場合には、全空隙量が無混和の場合とほぼ同等になっているのに対し、無水セッコウを混和した場合には、無混和より小さい値を示した。特に、標準または蒸気養生を行ったものでは無混和の約半分の値を示している。

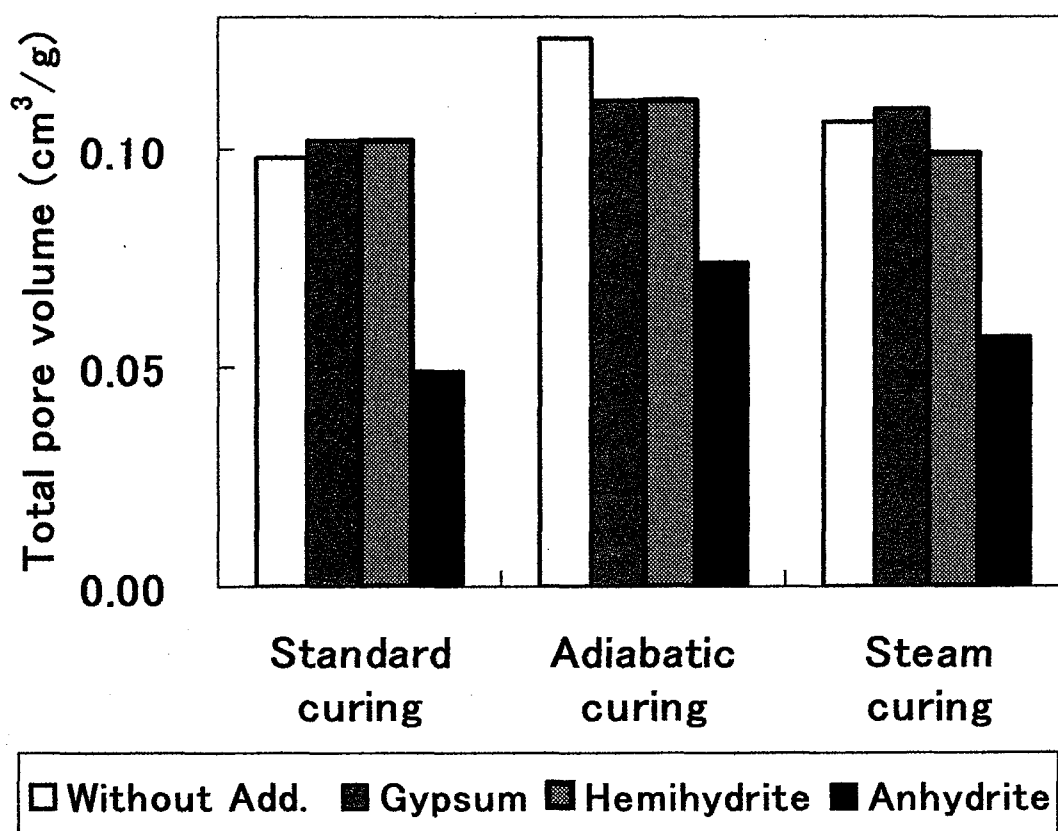


Fig. 2-3 Total pore volume of cement paste with or without additive

Fig. 2-4～2.6に養生方法別に空隙径分布を示す。まず標準養生について見ると、セッコウ無混和の場合、空隙直径が $0.03 \mu\text{m}$ 付近を頂点とする分布と $0.0036 \mu\text{m}$ を頂点とする分布を示し、 $0.3 \mu\text{m}$ を超える大きな空隙は存在しない。半水セッコウを混和した場合は、無混和の場合とほぼ同様な分布となっている。二水セッコウを混和した場合には、全体的にややブロードな形状となり、全体的に空隙径が大きい方にシフトしており、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の大きな空隙が存在する。無水セッコウを混和した場合は、分布の形状は無混和の場合とほぼ同様であるが、全空隙量が小さくなっている。

次に断熱養生について見ると、セッコウ無混和の場合には $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ を頂点とする分布と $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$ を頂点とする分布、及び $0.0036 \mu\text{m}$ を頂点とする分布が連続する形状を

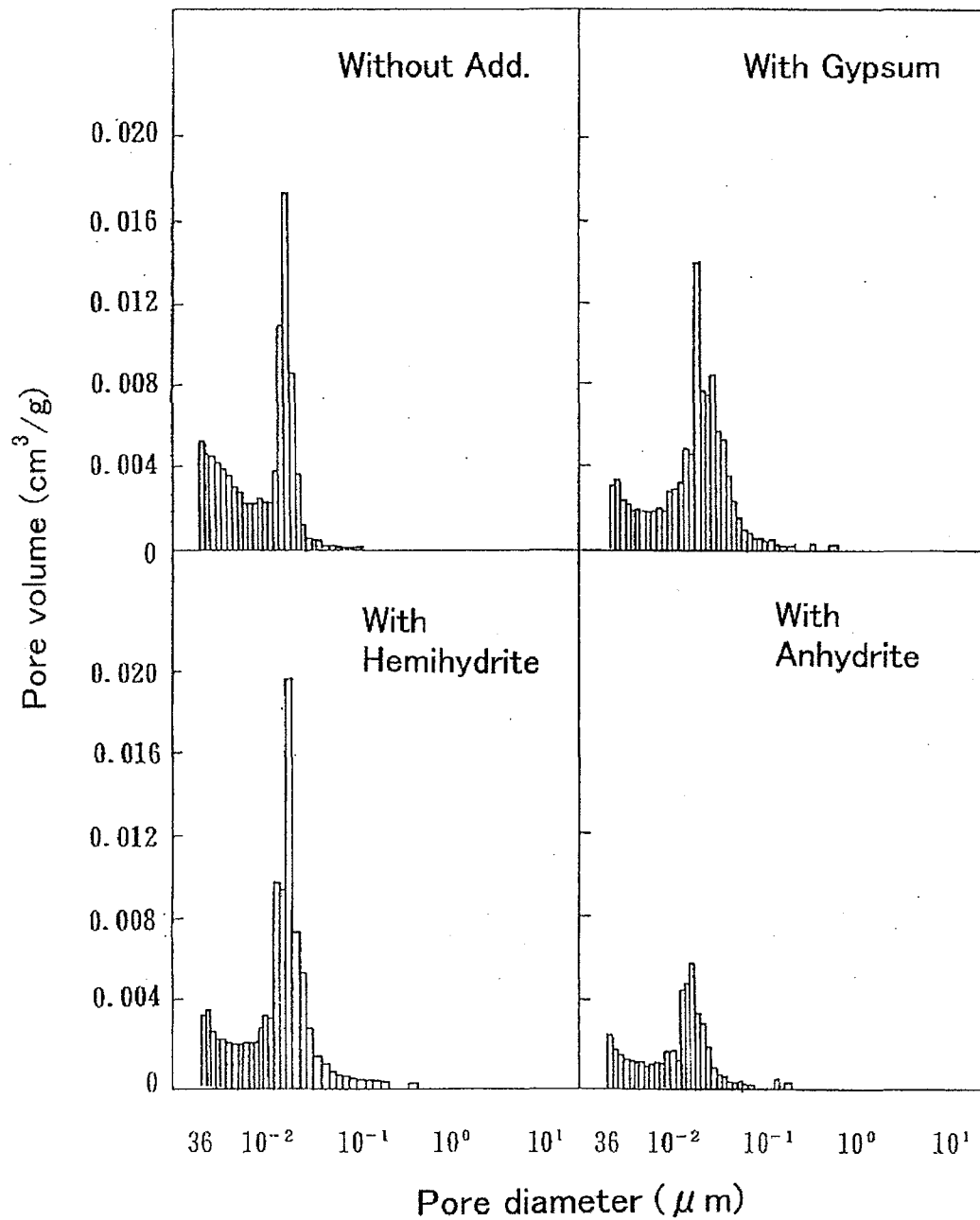


Fig. 2-4 Pore distribution of cement paste with or without additive (standard curing)

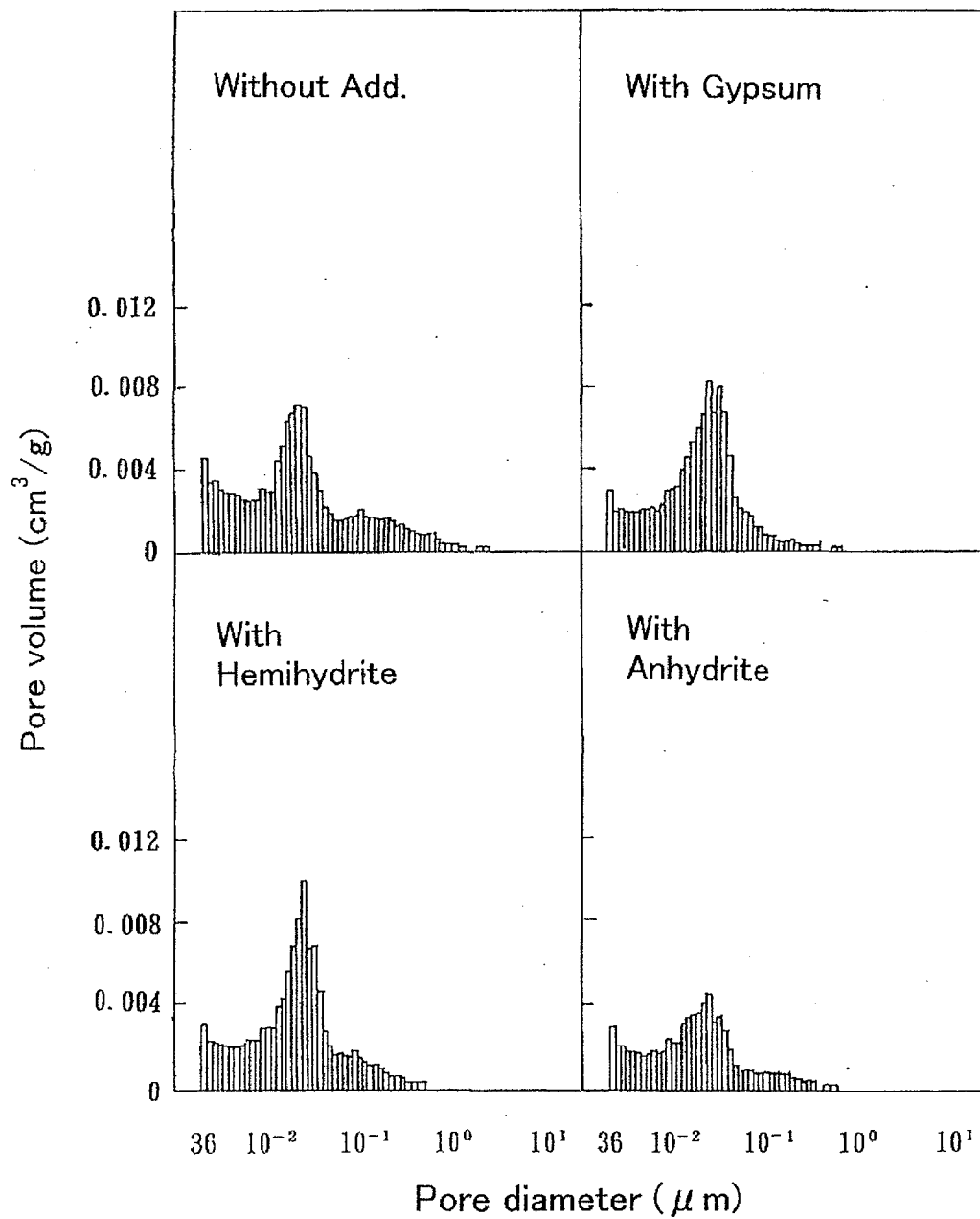


Fig. 2-5 Pore distribution of cement paste with or without additive (adiabatic curing)

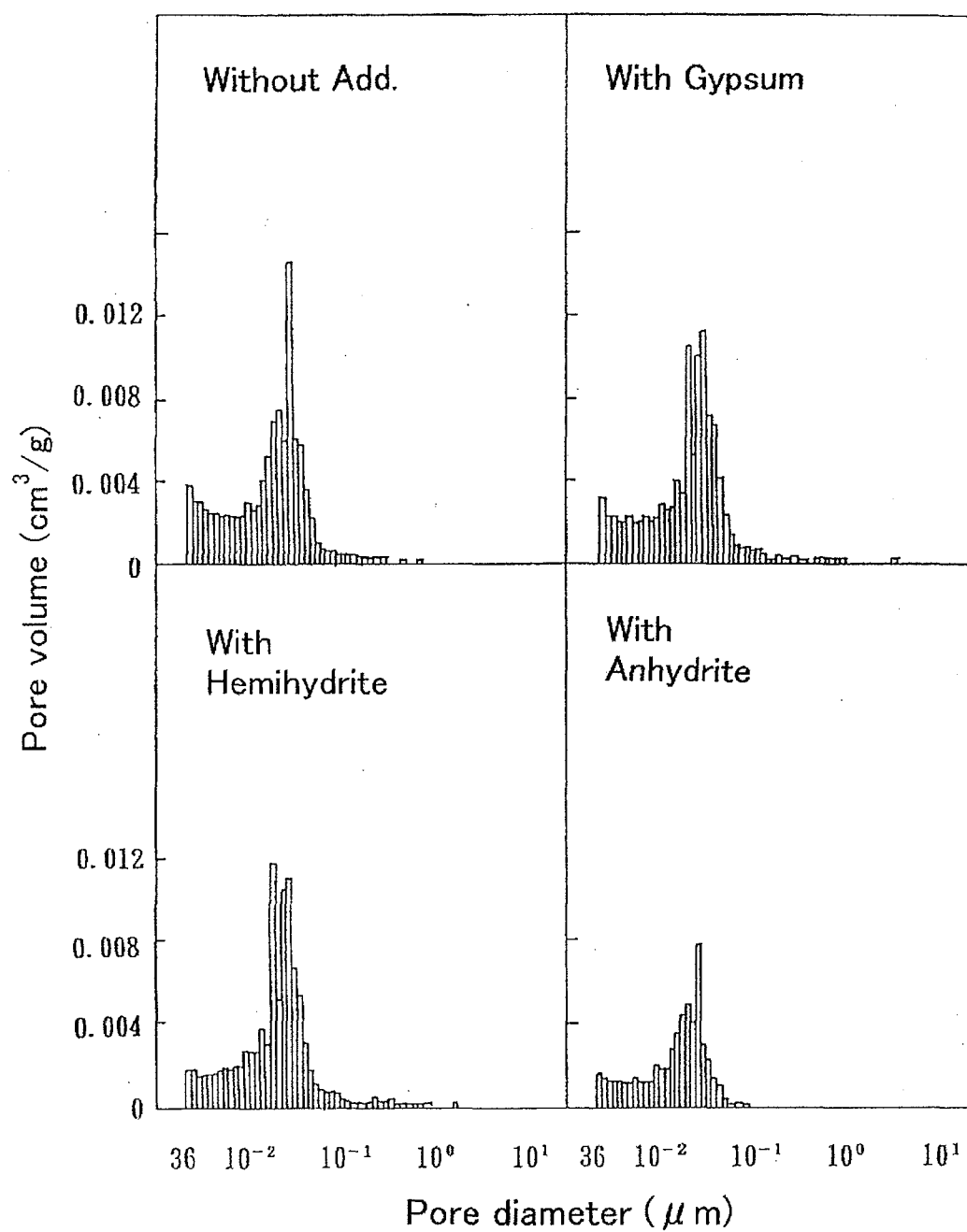


Fig. 2-6 Pore distribution of cement paste with or without additive (steam curing)

示し、半水セッコウを混和した場合もほぼ同様な分布を示した。二水セッコウを混和した場合は $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 付近の空隙量が小さくなり、 $0.03 \mu\text{m}$ 付近の空隙量が増加した。無水セッコウを混和した場合、分布の形状は二水セッコウを混和した場合と同様であり、全空隙量が小さくなった。

蒸気養生した場合、無水セッコウを混和したときには、 $0.07 \mu\text{m}$ 以上の大きな空隙が存在せず、全空隙量が最も小さくなった。

養生方法別に見ると、標準養生と蒸気養生の場合に空隙径分布がほぼ同様の形状を示したのに対し、断熱養生ではブロードになり、全体的に空隙径が大きいほうにシフトしている。

Fig. 2-7 にセメント硬化体の全空隙量と圧縮強度の関係を示す。全空隙量が小さくなるにつれて圧縮強度が指数関数的に増加する傾向が見られた。また、養生方法によらず、無混和及び半水セッコウを混和した場合、二水または無水セッコウを混和した場合にそれぞれ同一の曲線で近似できることが判った。また、無水セッコウを混和した場合には、無混和や他のセッコウを混和した場合と比較して、セメント硬化体中の全空隙量が小さく、高い圧縮強度を示した。ここでセッコウの溶解速度に着目すると、無水セッコウの溶解速度は二水、半水セッコウの溶解速度と比較して遅い。この溶解速度の違いがセメント硬化体の高強度化に関わっていることが考えられる。

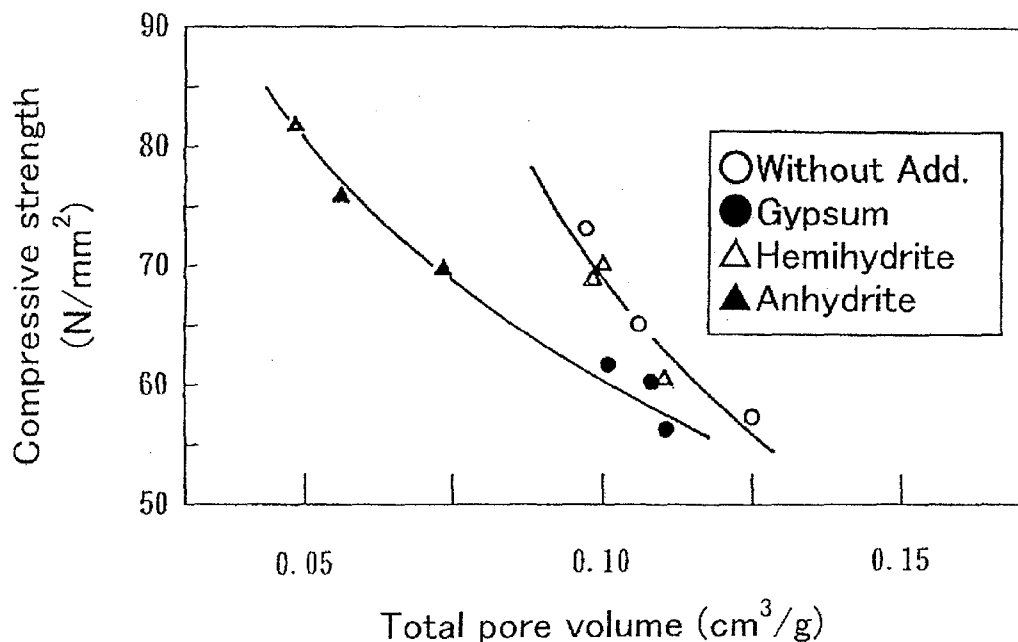


Fig. 2-7 Relation between total pore volume and compressive strength of cement with or without additive

Fig. 2-8、2-9 にそれぞれ標準養生したセメント硬化体中のエトリンガイト及びカルシウムシリケート水和物（CSH）のSEM写真を示す。エトリンガイトは、セッコウの種類によらず、針状の結晶が観察された。また、CSHは無水セッコウを混和したもの以外では針状となっているのに対し、無水セッコウを混和したものでは微細な粒状となっている。

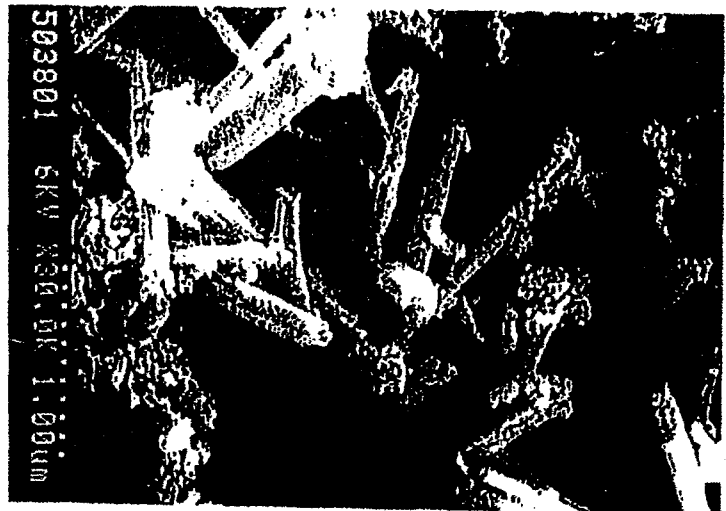
無水セッコウを混和した場合にCSHの形態が異なった理由については、以下のようなことが考えられる。L. E. Copelandら¹⁾によると、CSHに対して SO_4^{2-} は SiO_2/SO_3 換算で最大1/6molまで固溶するが、固容量が多くなると、CSHの形態が針状から粒状または板状に変化し、CSHの強度が最大値の54%にまで低下する。セッコウの溶解速度を比較すると、二水、及び半水セッコウは溶解速度が速く、無水セッコウは遅い。エーライトの水和によってCSHが生成するときに、無水セッコウの溶解に伴い SO_4^{2-} がCSHに固溶され、CSHへの SO_4^{2-} の固容量が異なると考えられる。従って、エーライトの水和反応速度とセッコウの溶解速度のバランスの違いがCSHの形態の違いに関わっていると考えられる。

以上より、無水セッコウは二水及び半水セッコウと異なり、養生方法によらず、セメント中のエーライトの反応量を増大させ、セメント硬化体中の全空隙量を減少させて圧縮強度を高めていると考えられる。

With Gypsum



With Hemihydrate



With Anhydrite



Fig. 2-8 SEM photograph of Aft in hardened paste with additive

Without additive



With Gypsum



With Hemihydrate



With Anhydrite



Fig. 2-9 SEM photograph of CSH in hardened paste with or without additive

2. 4 まとめ

- (1) セメントに無水セッコウを混和した場合、無混和のものと比較してエーライトの誘導期が長くなり、反応量が増大するのに対し、二水セッコウまたは半水セッコウを混和した場合には、エーライトの誘導期は変わらず、反応量が小さくなった。
- (2) セメントに二水セッコウを混和した場合、養生方法によらず、無混和のものと比較してセメント硬化体の圧縮強度が小さい値を示した。半水セッコウを混和した場合は、養生方法によって強度発現性が異なった。一方、無水セッコウを混和した場合には、いずれの養生方法においても、圧縮強度が高い値を示し、無水セッコウの混和により、セメント硬化体を高強度化できることが判った。
- (3) 無水セッコウを混和した場合、いずれの養生方法においても無混和のものと比較してセメント硬化体の全空隙量が小さくなった。また、セメント硬化体の全空隙量が小さくなるにつれて圧縮強度が指数関数的に増加する傾向が見られた。
- (4) 無水セッコウの溶解速度は二水、半水セッコウの溶解速度と比較して遅く、溶解速度の違いがセメント硬化体の高強度化に関わっていることが考えられる。
- (5) いずれのセッコウを混和した場合でも、セメント硬化体中に針状のエトリンガイトが生成していることが確認された。また、無水セッコウを混和したもの以外ではCSHの形態が針状であるのに対し、無水セッコウを混和したものは微細な粒状になっていた。これは、セッコウの溶解速度の違いによってCSHへの SO_4^{2-} の固溶量が異なるためと推察された。

参考文献

- 1) L.E. Copeland and D. L. Kantro, Proc. 5th Int' l Symp. Chem. of Cement, Tokyo, II, 387(1968)

第3章 高強度混和材の材料設計

3. 1 まえがき

前章では、無水セッコウを混和することにより、コンクリートを高強度化できることを述べた。しかしながら、後述するように無水セッコウを単独で多量に混和すると、ひび割れが起こる恐れがあることが判った。高強度化を図っても、コンクリートの美観や耐久性に悪影響を及ぼすひび割れが生じては意味をなさなくなる。そこで無水セッコウによる高強度化を活かしつつ、ひび割れを抑制する方法を検討する必要がある。

本章では、まず、高強度化に最適な無水セッコウを検討し、粉末度の異なる無水セッコウを混和した場合の強度発現性について調べた。次に、ひび割れを抑制する方法を種々検討し、シリカ質粉末を併用することにより解決できることを見い出した。また、無水セッコウとシリカ質粉末を成分とする高強度混和材を材料設計し、これを混和したセメント硬化体の微細構造を調べ、高強度化の機構を考察した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 使用材料

Table 3-1 に使用材料の性質を示す。無水セッコウはフッ酸製造で工業的に副生されるものを使用し、粉砕時間を変えて種々の粉末度のものを調製した。得られた無水セッコウの溶解速度を以下の方法により測定した。無水セッコウ 1.0g を 0.05%Na₂HPO₄ 水溶液 100ml に分散してマグネチックスターラーで攪拌し、所定の時間にガラスフィルターを用いて吸引ろ過した。なお、Na₂HPO₄ は無水セッコウの分散剤として添加している。分散させたのはろ液中の SO₄²⁻ について、JIS R5202 に準じ、塩化バリウムを添加して硫酸バリウムを沈殿させ、重量法により定量した。測定を 1 時間まで 10 分毎に実施し、ろ液中の SO₄²⁻ 量より各時間における無水セッコウの溶解量を求め、溶解速度を算出した。

シリカ質粉末は工業的に副生されるものを使用した。セメントは、普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³、ブレーン比表面積 3300cm²/g）を用い、混和剤は、ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤を使用した。

Table 3-1 Chemical composition and physical properties of materials used

Material	Ig. loss (mass%)	Chemical composition (mass%)							Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		
Anhydrite	1.2	0.2	0.3	0.6	40.8	—	55.9	—	2.91	—
SM	0.9	68.8	2.1	11.4	1.2	—	—	0.2	2.00	6500
NPC	0.3	22.2	3.2	4.8	64.5	1.5	1.7	0.5	3.16	3300

SM: Silicious material

また、コンクリート試験において、細骨材は新潟県姫川産川砂（表乾密度：2.62g/cm³、吸水率：2.00%、粗粒率：2.82）を用い、粗骨材は同碎石（表乾密度：2.64g/cm³、吸水率：1.09%、最大寸法：25mm）を使用した。

3. 2. 2 無水セッコウの溶解速度と強度発現性

種々の粉末度に調製した無水セッコウを用い、混和率を変えてモルタルを練混ぜ、圧縮強度を測定した。モルタルの配合は水/セメント比を32%、セメント/細骨材比を1/1.7とし、混和剤をセメントと無水セッコウの重量に対して1%添加した。無水セッコウを混和する場合は砂と置き換えて使用した。前養生を20℃、2hとし、昇温速度15℃/h、最高温度65℃、保持時間4hの蒸気養生を行い、徐冷し、24h後に圧縮強度を測定した。供試体の大きさは4×4×16cmとした。

3. 2. 3 シリカ質粉末の併用によるひび割れの抑制とさらなる強度増進

最も高い強度発現性を示した粉末度に調製した無水セッコウを用い、シリカ質粉末を併用してひび割れの抑制を検討した。無水セッコウとシリカ質粉末の配合比を変えて混合し、混和材を調製した。Table 3-2 に示す配合でコンクリートを練混ぜ、混和材をセメントに対して10mass%混和した。3. 2. 2と同様の条件で蒸気養生を行い、徐冷後、水中養生を行った。供試体の大きさはφ10×20cmとした。

Table 3-2 Mix proportion of concrete

Unit weight (kg/m ³)					
W	C	S	G	Admix.	Add.
136	470	799	1113	7.1	47

3. 2. 4 高強度混和材を混和したセメント硬化体の微細構造

水/結合材比27%、混和剤を結合材×1%添加し、Add. 1を結合材×5%となるようにセメントと置換してセメントペーストを調製した。比較としてAdd. 1無混和のセメントペーストを調製した。養生方法は3. 2. 2と同様とした。セメント硬化体を破碎し、篩により5mm程度の大きさのものを分取して、水銀圧入法により空隙径分布を測定した。セメント硬化体を粉碎して粉末X線回折（XRD）測定を行い、セメント硬化体中における水和生成物および未反応物のピークの相対強度の経時変化を調べた。また、走査型電子顕微鏡（SEM）によるセメント硬化体の水和生成物の形態観察を行った。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 無水セッコウの溶解速度と強度発現性

Fig. 3-1に無水セッコウの溶解速度とモルタルの圧縮強度の関係を示す。圧縮強度を無水セッコウ無混和のモルタルとの強度比で示した。無水セッコウの混和率を上げるにつれて、強度比が増加することが判った。また、いずれの混和率においても、無水セッコウの溶解速度が 0.07g/hr のときに強度比が最も高い値を示し、強度発現性の点から、無水セッコウの溶解速度に最適値が存在することが判った。

Fig. 3-2に無水セッコウの溶解速度と粉末度の関係を示す。無水セッコウの溶解速度は粉末度と直線関係にあり、粉末度が大きくなるほど溶解速度が大きくなることが判った。前述したように強度発現性の点から無水セッコウの溶解速度に最適値が存在するが、それはブレン比表面積で約 $6500\text{cm}^2/\text{g}$ に相当する。従って、粉砕や分級などの製造条件を制御し、 $6500\text{cm}^2/\text{g}$ 程度の粉末度に調整することにより、高強度化に最適な溶解速度を有する無水セッコウが得られることが判った。

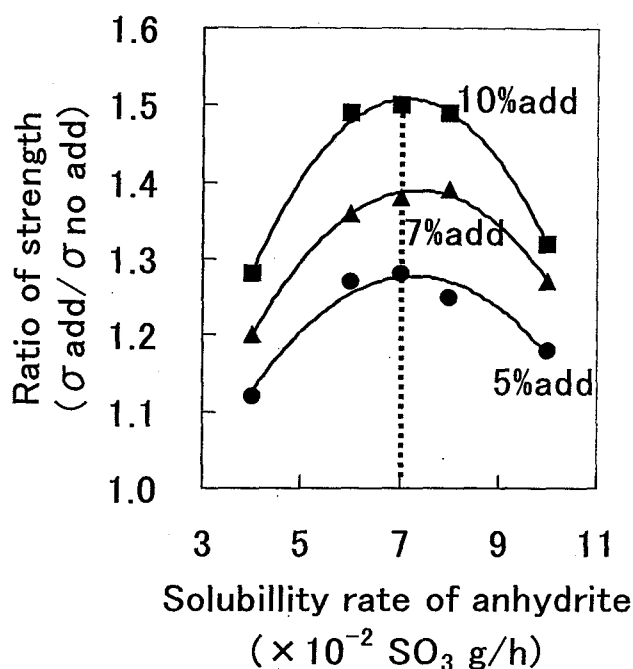


Fig. 3-1 Relation between solubility rate of anhydrite and compressive strength of concrete

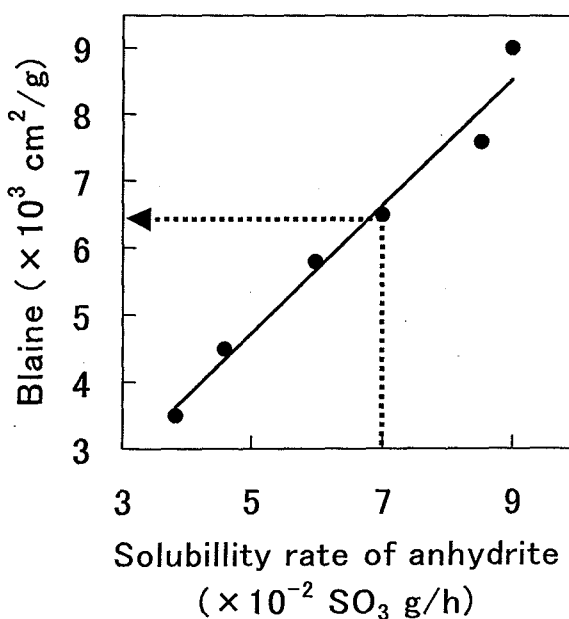


Fig. 3-2 Influence of blaine on the solubility rate of anhydrite

3. 3. 2 シリカ質粉末の併用によるひび割れの抑制とさらなる強度増進

Fig. 3-3に高強度化に最適な溶解速度を有する無水セッコウを単独で混和した場合、及びシリカ質粉末を併用した場合の供試体写真を示す。無水セッコウを単独で混和すると高強度化はできるが、わずか1年のうちにひび割れが発生してしまい、コンクリートの美観を損ね、耐久性に悪影響を及ぼす。一方、シリカ質粉末を併用した場合には、Fig. 3-3に示すように14年間気中暴露養生を行った後でもひび割れは起こっておらず、ひび割れを抑制できることが判った。



無水セッコウ単独5%混和
気中暴露1年
表面にひび割れ発生

シリカ質粉末併用
気中暴露14年
ひび割れなし

Fig. 3-3 Exposed concrete with anhydrite and with anhydrite and silicious material

Fig. 3-4 に混和材中のシリカ質粉末の配合率 (mass%) と圧縮強度の関係を示す。蒸気養生後の材齢 1 日から 28 日にかけて強度が増進した。また、シリカ質粉末を配合することにより、無水セッコウを単独で混和した場合と比較して強度の増大が見られ、配合率が 20mass% のときに最も高い圧縮強度を示した。この理由としては以下のことが考えられる。配合率が 0 ～ 20mass% では配合率が大きくなるにつれて圧縮強度が増大しており、この範囲では無水セッコウの配合率が相対的に小さくなることによる強度低下よりも、エーライトの水和生成物である水酸化カルシウムとシリカ質粉末とのポゾラン反応による強度増進のほうが大きいと考えられる。一方、シリカ質粉末の配合率が 20mass% を超えると無水セッコウの配合率が小さくなり、強度増進が小さくなると思われる。以上より、無水セッコウにシリカ質粉末を併用することにより、ひび割れを抑制できるとともに、より一層の高強度化を図るための最適な配合比が存在することが判った。

高強度化に最適な粉末度の無水セッコウとシリカ質粉末を 80 : 20 (質量比) で混合して高強度混和材 Add. 1 を調製した。Table 3-3 に Add. 1 の性質を示す。

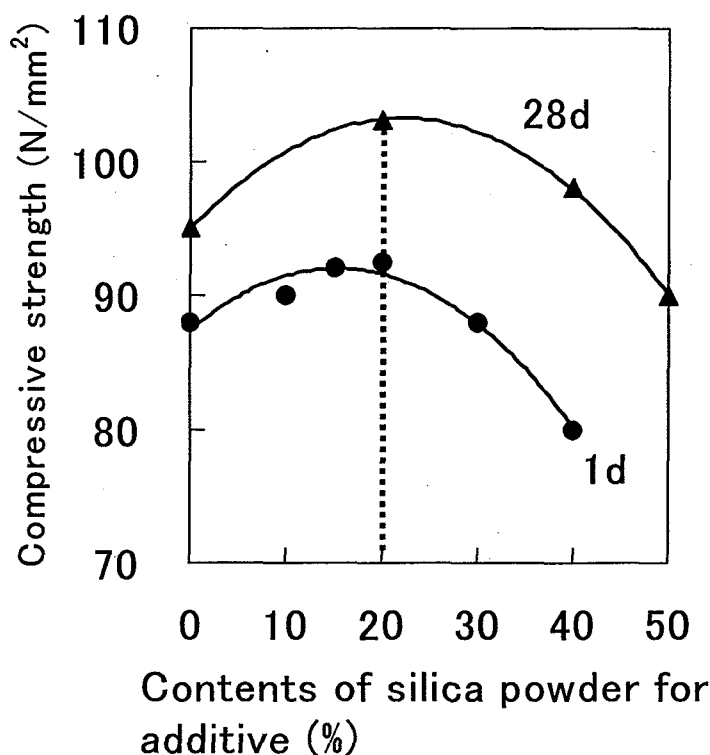


Fig. 3-4 Influence of silicic material content on the compressive strength of concrete with an additive containing anhydrite and silicious material

Table 3-3 Chemical composition and physical properties of high strength additive

Material	Chemical composition (mass%)								Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
	Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		
Add. 1	2.8	17.1	0.5	2.6	33.2	—	42.8	0.5	2.71	6500

3. 3. 3 高強度混和材を混和したセメント硬化体の微細構造

Fig.3-5 に Add. 1 を混和したセメント硬化体中の全空隙量の経時変化を示す。いずれも経時に伴って全空隙量が減少しており、Add. 1 を混和することにより、水和初期から無混和の場合と比較して全空隙量が小さくなることが判った。

Fig. 3-6 に空隙径の大きさ別に分割して、各水和時間毎の空隙量の変化を示した。前述したように、Add. 1 の混和により無混和の場合と比較して全空隙量が小さくなっており、特に初期において75nm以上の大きな空隙の量が小さくなっている。また、水和28日では全空隙量はほぼ変わらないが、小さな空隙の量が多くなっていることが判った。

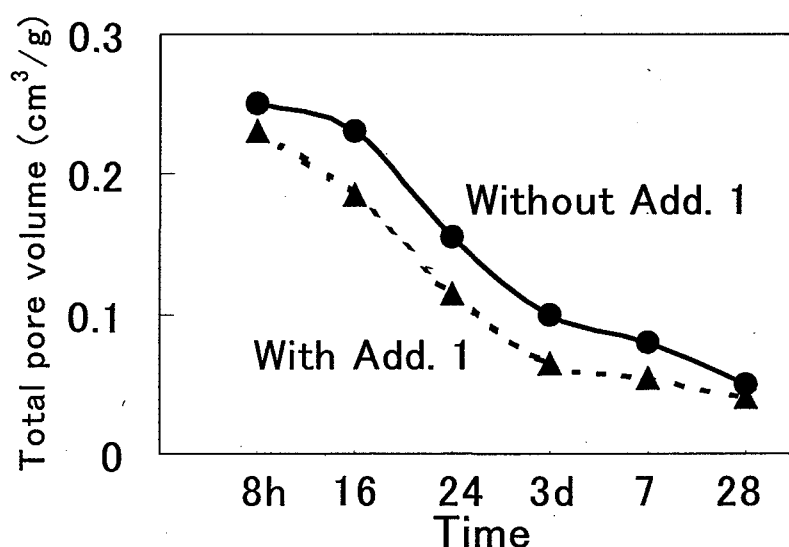


Fig. 3-5 Total pore volume of hardened cement paste with or without Add. 1

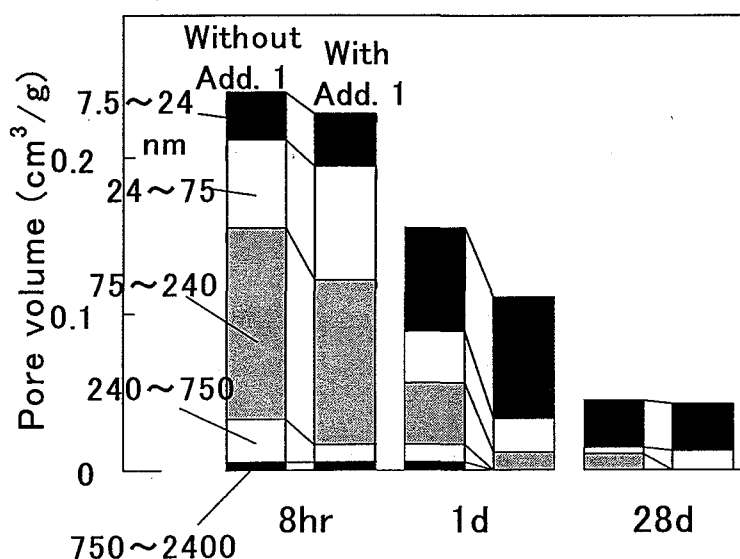


Fig. 3-6 Change of pore volume of hardened cement paste with or without Add. 1

Fig. 3-7にXRDにより測定した水和物及び未水和物のピークの相対強度の変化を示す。Add. 1を混和した場合には、無水セッコウが初期に消費されて二水セッコウが生成し、その減少とともにエトリンガイトが急激に増加する。水酸化カルシウムは、初期に多量に生成して一旦減少するが、その後再び増大している。

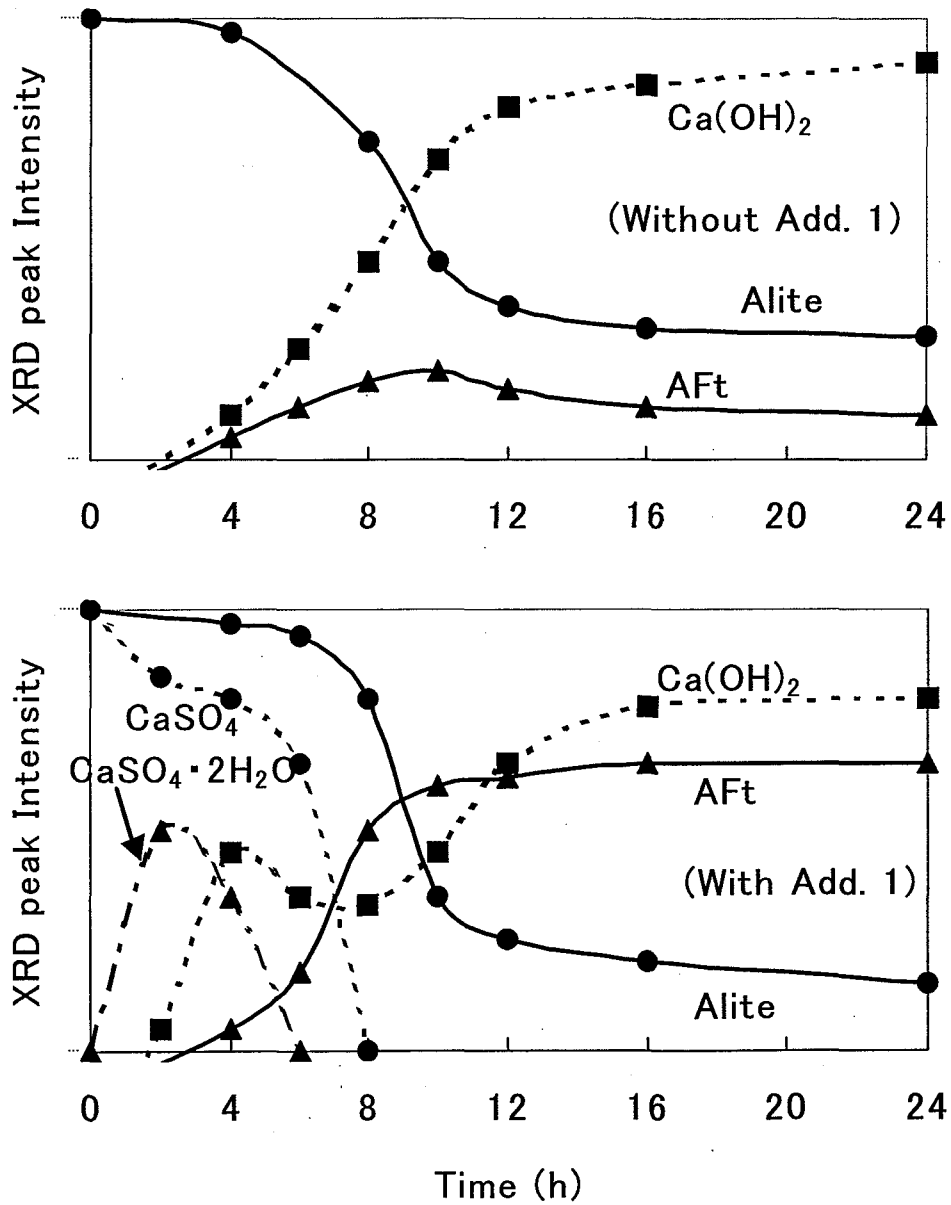


Fig. 3-7 Hydration of cement with or without Add. 1

Fig. 3-8にエトリンガイトとエーライト及び水酸化カルシウムのピークの相対強度の経時変化を無混和の場合と比較して示す。無混和のものと比較してAdd. 1を混和することにより、水和初期からエトリンガイトが多量に生成していることが判った。また、初期におけるエーライトの反応がわずかに遅延するが、24時間後の反応量が増大している。このことは硬化体の空隙が減少して高強度化する理由のひとつとして考えられる。

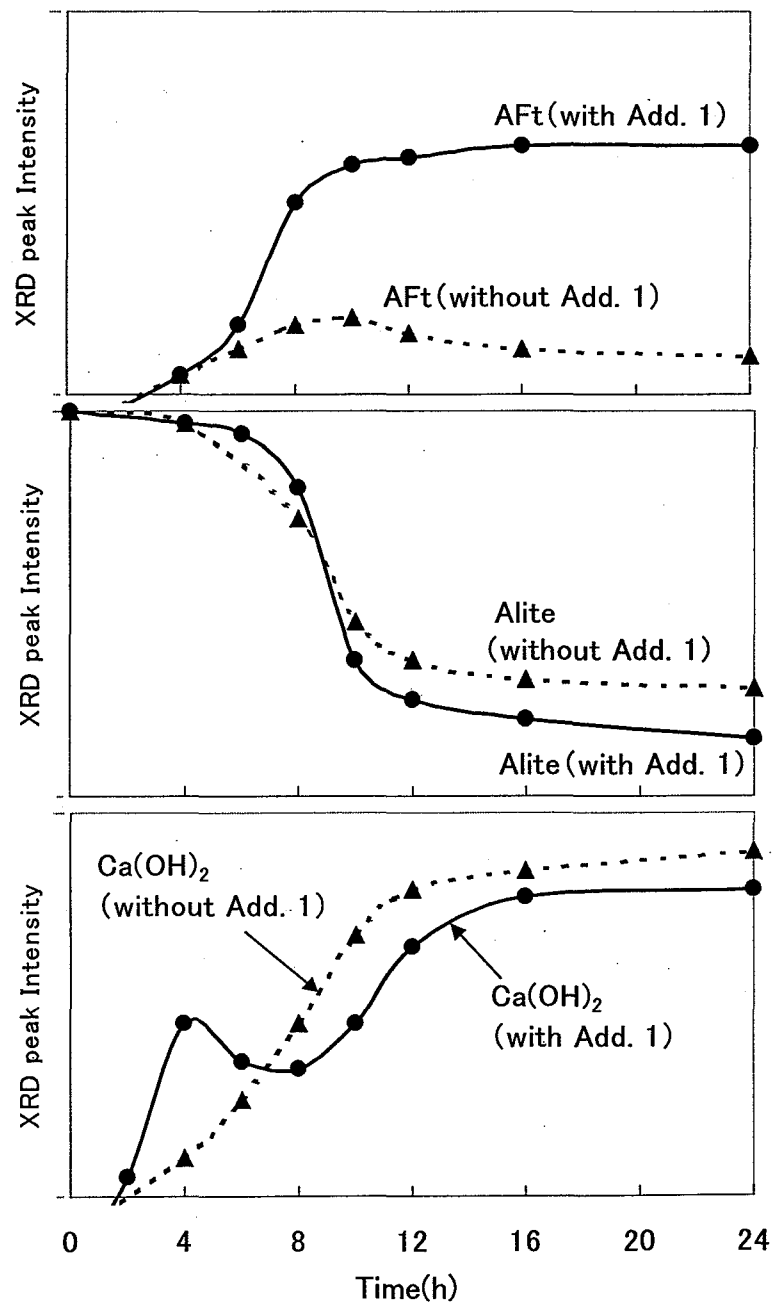


Fig. 3-8 Hydration of cement with or without Add. 1

Fig. 3-10にAdd. 1を混和したセメント硬化体中のエトリンガイトのSEM写真を示す。針状のエトリンガイトが硬化体中の空隙に生成していることが確認された。エトリンガイトは $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で表されるように多量の結晶水を固定し、実質的に硬化体中のW/Cを低下させている効果も高強度化に寄与していると考えられる。

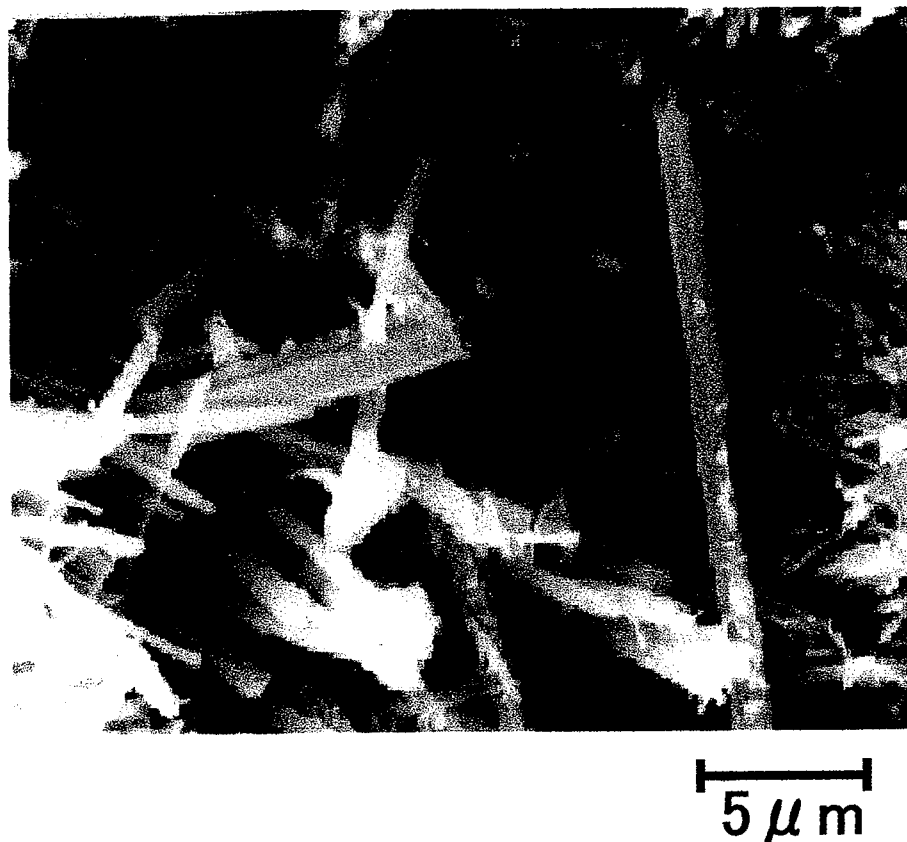


Fig. 3-10 SEM photograph of AFt in hardened cement paste with Add. 1

Fig.3-9に以上の結果から考えられる高強度化機構を示す。Add. 1を混和することにより、水和初期において硬化体中の大きな空隙にエトリンガイトが生成し、空隙が減少する。その後のエーライトの水和により生成した水和物によってさらに空隙が減少し、その結果、硬化体の組織が緻密化し、高強度化すると考えられる。すなわち、予め大きな空隙中にエトリンガイトが生成して空隙を埋めるため、水和物の生成による空隙の減少が起こりやすくなると考えられる。

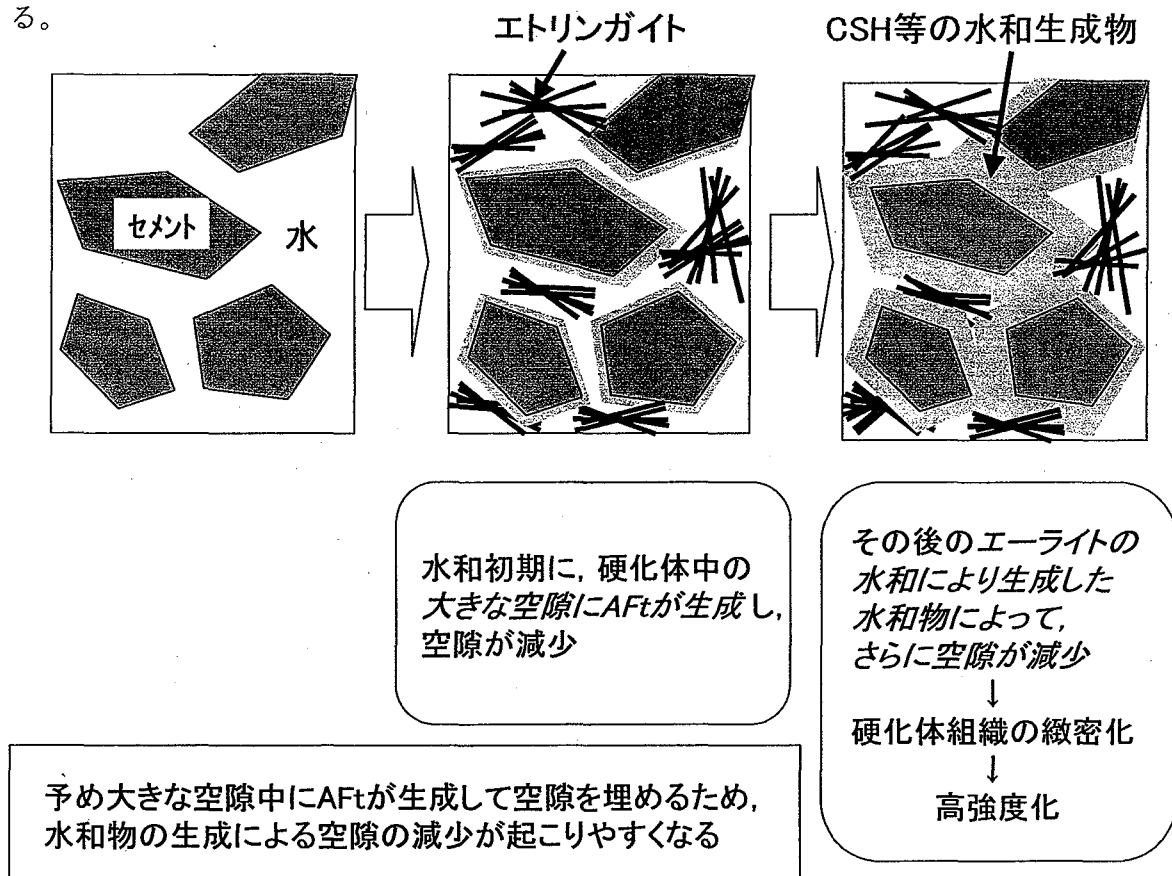


Fig. 3-9 Mechanism of early hydration of cement with Add. 1

Fig. 3-7に示したように、初期に生成した水酸化カルシウムがエトリンガイトの急増に伴って一旦減少し、エーライトの反応が開始されると再び増大していることから、エトリンガイトの生成には無水セッコウとセメント中に含有される C_3A 、及び水酸化カルシウムが関与していると推察される。Fig. 3-1に示したように、高強度化に際して無水セッコウの溶解速度に最適値が存在する理由は、エトリンガイトの生成機構と関連していると考えられる。無水セッコウの溶解速度が小さい場合には、エーライトの反応による水和物の生成が開始された後にエトリンガイトが生成することになり、結晶成長が阻害され、予め大きな空隙を有効に埋める効果が小さくなると考えられる。一方、無水セッコウの溶解速度が大きい場合には、水酸化カルシウムの生成量が充分でないうちに SO_4^{2-} が供給されるため、エトリンガイトの生成量が少なくなると考えられる。

Fig. 3-11 に Add. 1 を混和したセメント硬化体中の CSH の SEM 写真を示す。針状の CSH が確認され、無水セッコウを単独で混和したときに見られた粒状の形態のものは観察されなかった。これは、シリカ質粉末の併用によりひび割れが抑制された理由のひとつと思われる、詳細については不明であるが、次のようなことが考えられる。無水セッコウを単独で混和した場合、一旦、針状の CSH が生成するが、周囲から無水セッコウに由来する SO_4^{2-} が供給され、CSH の形態が粒状あるいは板状に変わる。一方、シリカ質微粉末を併用すると、エーライトの水和によって生成する水酸化カルシウムとシリカ質微粉末とのポゾラン反応により CSH が生成し、針状の CSH が増加する。このため、周囲から SO_4^{2-} が供給されても CSH の形態が変わらないと考えられる。CSH の形態が粒状や板状の場合、針状のときのような絡み合いがなく、点接触であることから、温度の日間差や乾湿の繰返しに伴う膨張収縮による疲労に耐えられなくなり、ひびわれが起こると推察される。

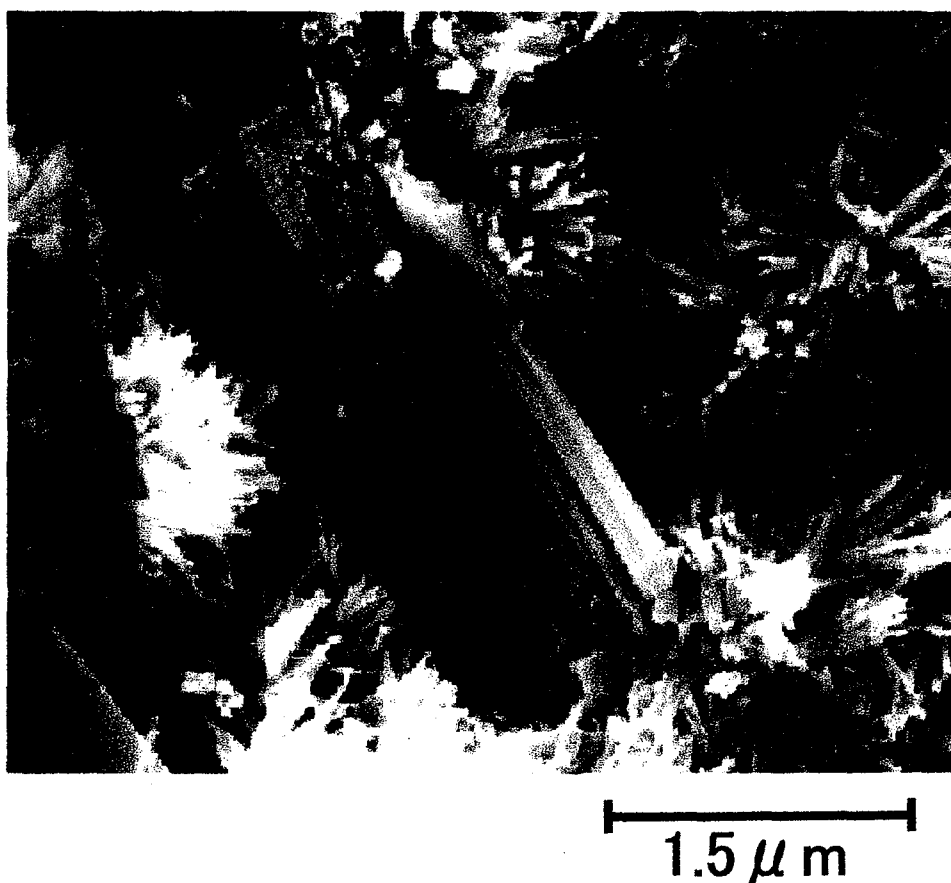


Fig. 3-11 SEM photograph of CSH in hardened cement paste with Add. 1

3. 4 まとめ

(1) 強度発現性の点から、無水セッコウの溶解速度には最適値が存在する。また、溶解速度は粉末度と直線関係がある。製造条件を制御し、粉末度を調整することで、高強度化に最適な無水セッコウが得られる。

(2) 無水セッコウを単独で多量に混和すると、気中暴露1年程度でひび割れが生じるが、シリカ質粉末との併用により、ひび割れが抑制されるとともに、さらなる高強度化が可能となる。

(3) 無水セッコウとシリカ質粉末を成分とする高強度混和材を混和することにより、水和初期においてエトリンガイトが生成し、硬化体中の空隙が減少する。その後、エーライトの水和が促進されて空隙がさらに減少し、硬化体が緻密化されて高強度が発現する。

(4) 高強度混和材を混和した場合、硬化体中のCSHは針状であり、無水セッコウを単独で混和したときに見られた粒状のものは観察されなかった。これはシリカ質粉末を併用したことによりひび割れが抑制された理由のひとつと思われ、ポゾラン反応によって針状のCSHが増加したためと推察される。

第4章 低環境負荷型高強度コンクリートの提案

4. 1 まえがき

高強度コンクリート製品の製造において、オートクレーブ養生が行われている。養生終了後には一般的な養生を行った場合の材齢28日強度に相当する高い強度が得られるため、早期に高強度を発現させる目的で多くのコンクリート製品工場で用いられている。しかし、オートクレーブ養生を行う場合には多量の重油を使用することによりCO₂排出を伴うため、環境負荷の大きい製造方法といえる。

これに対して、前章までに高強度混和材と蒸気養生の組合せにより、環境負荷の大きいオートクレーブ養生を行わなくとも高強度コンクリートの製造が可能となることを述べた。本章では、高強度コンクリート製品の製造に高炉セメントと高強度混和材の適用を検討し、さらなる環境負荷低減について検討を加えた。

環境負荷を評価する有効な手段としては、LCA (=Life Cycle Assessment) 手法を用いたCO₂排出量の定量化が考えられている¹⁾。LCAとは、ある材料やエネルギー等がその全生涯において環境にどのような負荷を与えているかを比較・評価するものであり、今後環境負荷低減に果たす役割は大きい。

本章ではLCAの観点からCO₂原単位を用いて構成原材料から高強度コンクリート製品の製造にかかるCO₂排出量を算出し、環境負荷低減に対する高強度混和材の効果について論じた。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³、ブレーン比表面積：3300cm²/g）、及び高炉B種セメント（密度：3.05 g/cm³、ブレーン比表面積：3800cm²/g）を使用した。細骨材は、新潟県姫川産川砂（表乾密度：2.62 g/cm³、吸水率：2.00%、粗粒率：2.82）を用い、粗骨材は同碎石（表乾密度：2.64 g/cm³、吸水率1.09%、最大寸法：25mm）を使用した。混和剤は、ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤を使用した。高強度混和材（Add. 1）は、前章で述べたように、無水セッコウとシリカ質粉末を成分とする高強度コンクリート製品用の混和材である。

4. 2. 2 コンクリートの配合と試験方法

(1) コンクリートの配合

Table 4-1にコンクリート配合を示す。セメントの種類と単位セメント量を変え、コンクリート製品の製造を対象としてスランプが5cmとなるように混和剤の使用量を調整した。なお、配合を表す記号は、セメントの種類（N：普通、BB：高炉）－単位セメント量（kg/m³）－養生方法（無記載：蒸気養生、AC：蒸気養生後にオートクレーブ養生、Add. 1：Add. 1を混和して蒸気養生）で示した。

Table 4-1 Mix proportions of concrete

Symbol	Cement	Curing	Unit weight (kg/m ³)					
			W	C	S	G	Admix.	Add. 1
N430	NPC	Steam	125	430	716	1176	8.6	—
BB450	BB		131	450	701	1147	8.1	—
N430-AC	NPC	Steam and	125	430	716	1176	8.6	—
BB450-AC	BB	Autoclave	131	450	701	1147	8.1	—
N430-Add. 1	NPC	Steam	125	430	699	1150	8.6	43
BB450-Add. 1	BB		131	450	685	1122	8.1	45

(2) コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜは、容量50Lの強制練りミキサを使用し、1バッチの練混ぜ量を30Lとした。練混ぜ方法は、セメント、骨材をミキサに投入して30秒間空練りした後、水及び混和剤を投入して90秒間練混ぜた。なお、Add. 1は予めセメントに混和して使用した。

(3) 成形及び養生方法

φ10×20cm円柱形型枠を用いてコンクリートを成形した。Table 4-1に各配合についての養生方法を示した。蒸気養生は練混ぜ後、前養生を20℃、4hとり、昇温速度25℃/h、最高温度75℃、保持時間4hとし、その後自然冷却とした。打設後24hで供試体を脱型し、供試体の一部についてさらに気乾養生を6日間行った。オートクレーブ養生では1次養生として前述と同様の蒸気養生を行い、さらに2次養生として3hでゲージ圧1MPa（温度180℃）に上げ、同圧力の下で4h保持し、徐冷した。

(4) 試験項目及び試験方法

(a) スランプ試験

スランプ試験は、JIS A 1101に準拠し、空気量の測定は、JIS A 1128に準拠して行った。

(b) 圧縮強度試験

蒸気養生を行った供試体については蒸気養生終了後、及びさらに6日間気乾養生を行った後に、オートクレーブ養生を行ったものについては2次養生終了後に、JIS A 1108に準拠して行った。

4. 2. 3 使用材料のCO₂原単位

Table 4-2 に土木学会地球環境委員会 LCA 研究小委員会が推奨する各材料の CO₂ 原単位を示す⁴⁾。ここでいう CO₂ 原単位とは原材料製造時における単位量当たりの CO₂ 排出量（燃料及び電力の場合は使用単位量当たりの CO₂ 排出量）を指し、使用量を乗じることで環境負荷を定量的に把握できる。高炉セメントは産業副産物である高炉スラグを利用しているため、普通セメントと比較して

Table 4-2 CO₂ primary unit

Item	CO ₂ primary unit
Ordinary portland cement	0.228 [kgC/kg]
Blast furnace slag cement (slag content 45%)	0.135
Sand	0.00154
Crushed stone	0.00189
Add. 1	0.014
Oil	0.779 [kgC/L]
Electric power	0.129 [kgC/kWh]

CO₂ 原単位が小さくなっている。また、Add. 1 も産業副産物である無水セッコウやシリカ質粉末を有効利用しているため、基本的には構成材料からくる CO₂ 排出量はないものとみなすことができる。但し、製造時には混合や粉砕等で電力を要するため、本研究では、電力の CO₂ 原単位に製造時に要した電力量を乗じて高強度混和材の CO₂ 原単位を試算した。その結果、Table 4-2 に示すように Add. 1 の CO₂ 原単位は 0.014kgC/kg となり、セメントと比較して一桁小さい値となった。これは、前述したように産業副産物を原料として有効利用しているためであり、従って Add. 1 はそれ自体が低環境負荷型の材料といえる。

一方、産業副産物を有効利用することなく、埋立て処分する場合には、埋立てに重機を使用するため、燃料消費による CO₂ の発生が伴う。産業副産物の埋立てに使用される燃料量を 0.0825 L/t とすると、燃料の CO₂ 排出量原単位は 0.779kgC/L であるから 6.4×10^{-5} kgC/kg の環境負荷増加となる。逆にいえば、高強度混和材として有効利用することで、 6.4×10^{-5} kgC/kg の環境負荷低減となる。これはコンクリートを構成している原材料の CO₂ 原単位と比較すると極めて小さな値であり、無視できる。本研究では、環境負荷を CO₂ 排出量に換算して論じているため、産業副産物の有効利用は見かけ上、環境負荷に対して影響が小さいように見える。しかしながら、産業副産物を野積みしたり、埋立てたりすることは、利用できない土地を増やすことになり、産業副産物の有効利用は日本のように国土の狭い国においては土地の有効利用にもつながるので、むしろこうした観点からの評価が必要と思われる。

4. 3 結果及び考察

4. 3. 1 セメントの種類と圧縮強度

Fig. 4-1 に圧縮強度試験の結果を示す。高強度混和材を使用していないN430 及びBB450 では、蒸気養生を行い、さらに気乾養生を6日間実施しても 80N/mm^2 を超える強度は得られなかった。

高強度混和材を使用せず、オートクレーブ養生を行ったN430-ACおよびBB450-ACでは、 90N/mm^2 を超える強度が得られた。BB450-ACはN430-ACより単位セメント量が多いこともあって、蒸気養生終了後における強度はN430-ACより高い値を示したが、オートクレーブ養生による強度の増進が小さく、オートクレーブ養生終了後の強度はN430-ACより小さい値となった。高炉水砕スラグーセッコウー消石灰系セメントでオートクレーブ養生を行うと、水和生成相が変化し、蒸気養生を行った場合に比較して硬化体の細孔が大きく、強度が伸びないことが

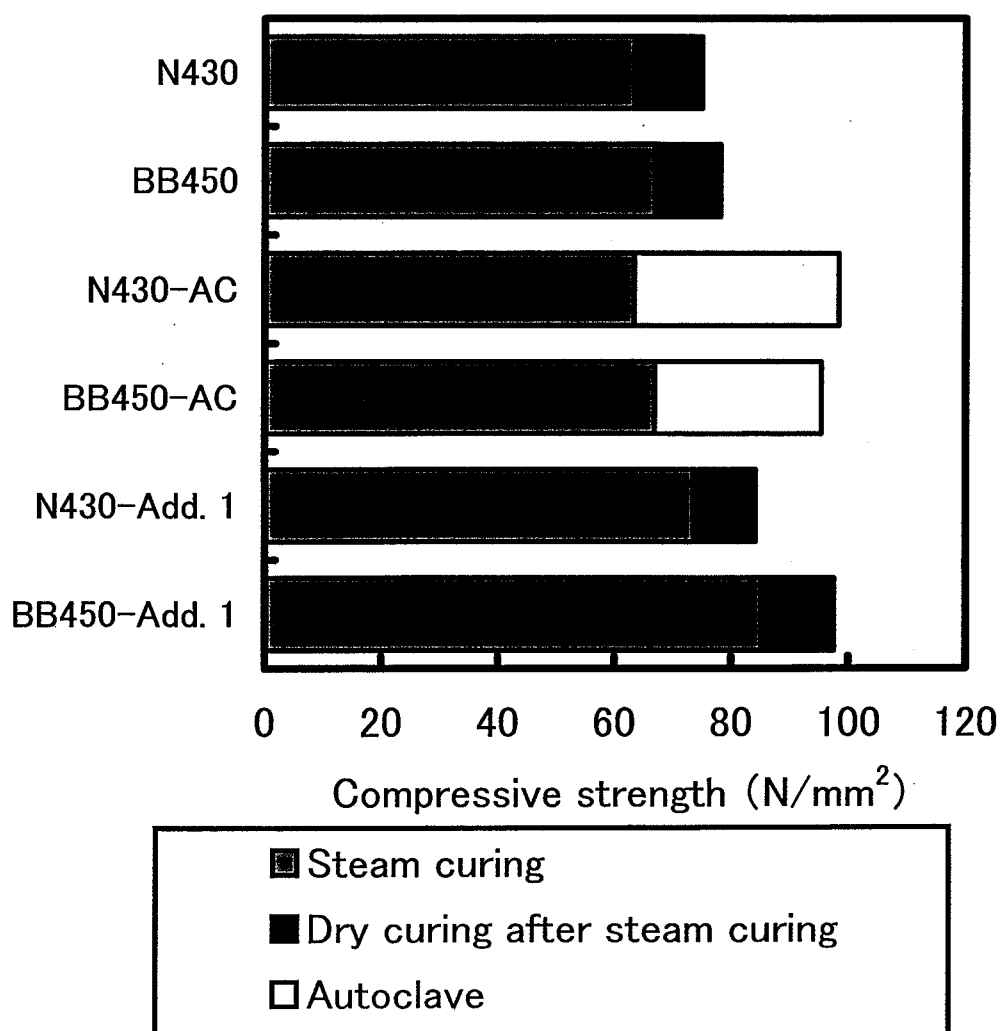


Fig. 4-1 Compressive strength of concrete

知られている²⁾。本研究でも普通セメントを使用した場合より強度の伸びが小さいという結果が得られており、高強度コンクリート製品の製造に高炉セメントとオートクレーブ養生を併用することはあまり適していないと思われる。

また、普通セメントを使用して Add. 1 を混和した N430-Add. 1 では蒸気養生後に気乾養生を行うと 80 N/mm^2 を超える強度が得られたが、Add. 1 を使用せずオートクレーブ養生を行った N430-AC と比べると小さい値となっている。一方、高炉セメントを使用し、Add. 1 を混和した BB450-Add. 1 では蒸気養生だけで 80 N/mm^2 を超える強度が得られ、さらに気乾養生を行うと、オートクレーブ養生の場合とほぼ同等の強度が得られた。N430-Add. 1 と BB450-Add. 1 を比較すると、BB450-Add. 1 は蒸気養生終了後で 13 N/mm^2 高い強度を示し、6 日間気乾養生を行った後も同程度の強度差が認められる。一方、Add. 1 を混和していない N430 と BB450 では、BB450 が蒸気養生終了後に高い強度を示しており、N430-Add. 1 と BB450-Add. 1 の関係と同様の傾向が認められるが、その差はわずか 3 N/mm^2 程度である。従って、高炉セメントと Add. 1 および蒸気養生を組み合わせることは、高強度コンクリート製品の製造に適していると考えられる。

高炉セメントと Add. 1 および蒸気養生を組み合わせることで良好な強度発現性が得られた理由については次のことが考えられる。高炉セメントに無水セッコウを混和することによりスラグの溶出が促進され、スラグ中のアルミナ分と硫酸分が反応し、エトリンガイトの生成量が増大することで初期強度が向上することが知られている³⁾。本研究で使用した Add. 1 は、無水セッコウを主成分としており、高炉スラグの刺激材として作用することで、高い強度を示したものである。また、高炉スラグは、養生温度が高くなるにつれて、水和活性が向上することもよく知られている⁴⁾。従って、Add. 1 による高炉スラグの刺激材としての作用が、蒸気養生を行うことでより助長されたものと考えられる。また、詳細に定量を行っていないが、エトリンガイトの生成量が多くなっていることも考えられる。

4. 3. 2 コンクリートの配合段階における環境負荷評価

Fig. 4-2 にコンクリートを構成する各材料の単位量にそれぞれの CO_2 原単位を掛け、それらを加えて算出した、配合段階におけるコンクリート 1m^3 当たりの CO_2 原単位を示す。セメントの種類と単位セメント量について見ると、BB450はN430の CO_2 原単位の63.1%に相当し、N430から 37.4 kgC/m^3 もの環境負荷低減となる。従って、単位セメント量が多少増加してもセメントの種類を CO_2 原単位の小さい高炉セメントに置きかえた効果が大きいといえる。なお、N430-ACはN430と、BB450-ACはBB450とそれぞれ養生方法が異なるだけで、配合は同じであるので、配合を基に算出したコンクリート 1m^3 当たりの CO_2 原単位はそれぞれ同じになる。

また、Add. 1の混和の有無について見ると、BB450とBB450-Add. 1を比較した場合には、 0.55 kgC/m^3 のわずかな差しかなく、Add. 1の混和による CO_2 原単位の増加は極めて小さい。

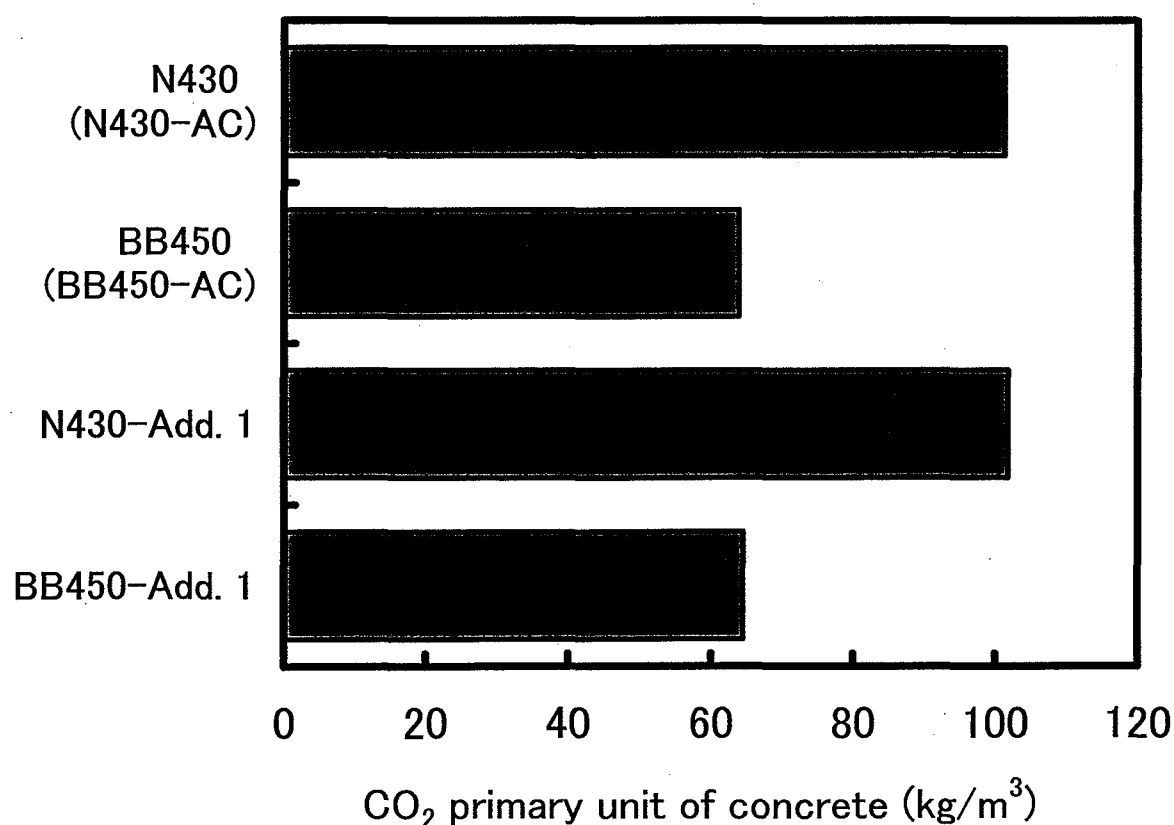


Fig. 4-2 CO_2 primary unit of concrete

4. 3. 3 コンクリート製品の環境負荷評価

Fig. 4-3 に前述したコンクリートの配合段階における CO_2 原単位に養生に要する CO_2 排出量を加えた、コンクリート製品 1m^3 を製造するのに要する CO_2 原単位を示す。なお、養生に要する CO_2 原単位は、以下の製造条件を想定して算出した。すなわち、1回の操業で長さ15m、外径600mmの高強度コンクリートパイルを50本製造し、最も安価なC重油を使用したときの燃

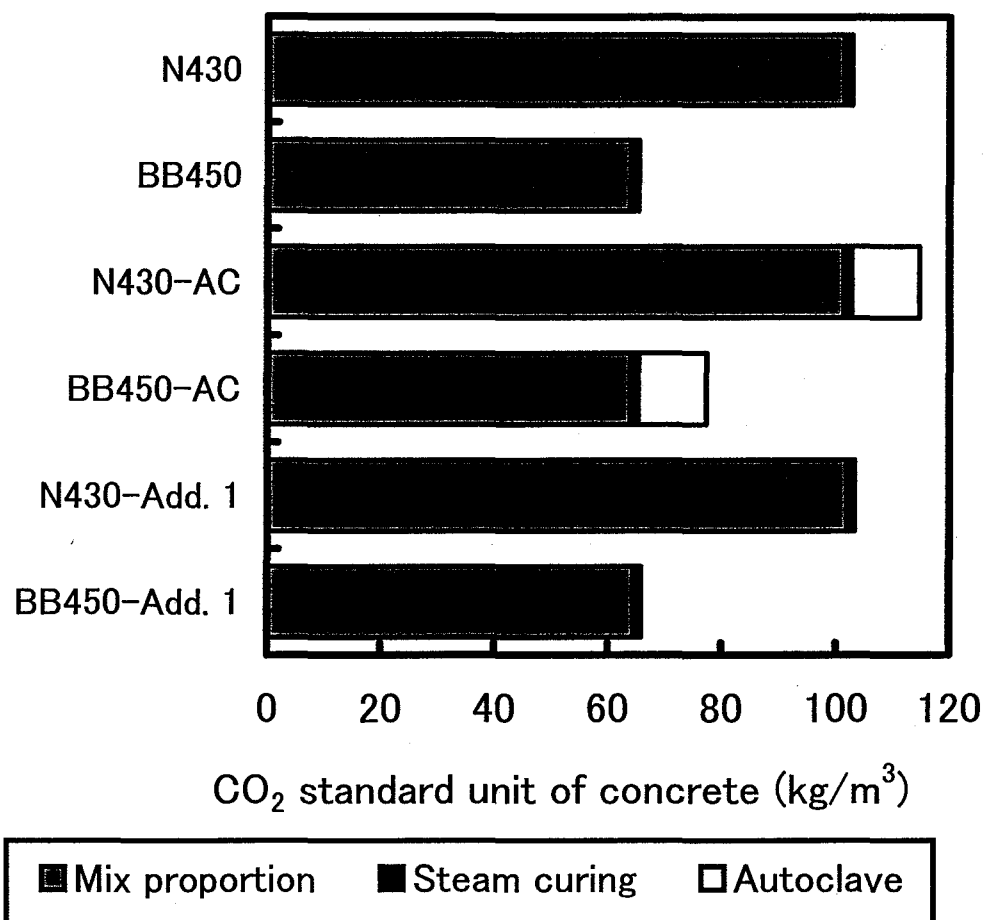


Fig. 4-3 CO₂ primary unit of concrete product

料消費量に基づいた。高強度コンクリート製品1m³当たりの養生にかかる燃料消費量は、蒸気養生の場合、1.8リットルであり、オートクレーブ養生では15.3リットルである。これらをコンクリート製品1m³を製造する際のCO₂原単位に換算すると、蒸気養生では1.42 kgC/m³であるのに対し、オートクレーブ養生では11.96 kgC/m³となり、オートクレーブ養生は蒸気養生の8.4倍の環境負荷増加となる。さらに、オートクレーブ養生で高強度コンクリート製品を製造する場合には、1次養生として蒸気養生を行い、2次養生でオートクレーブを操業するため1.42+11.96=13.38kgC/m³となり、実質的には蒸気養生の9.4倍の環境負荷増加となる。一方、Add. 1を混和する場合には、蒸気養生だけで高強度コンクリート製品を製造できるので、養生から生ずる環境負荷を著しく低く抑えられる。

Fig. 4-2よりN430-AC、BB450-AC及びBB450-Add. 1の3つの配合で圧縮強度が90N/mm²を超え、ほぼ同等の強度を示したため、これらについて養生を含めたCO₂原単位を比較すると、BB450-Add. 1はN430-ACのCO₂原単位の57.5%に相当し、48.8 kgC/m³もの環境負荷低減となる。これは、先述したようにセメントの種類をCO₂原単位の小さい高炉セメントに置きかえ

た効果大きい。また、BB450-ACにおけるCO₂原単位の85.3%となり、オートクレーブの操業における重油のCO₂排出量に相当する11.4kgC/ m³の環境負荷低減となる。これは単位セメント量に換算すると、普通セメントで50kg/ m³、高炉セメントでは84kg/ m³に相当し、低減量としては大きい。

また、全体的に見て、コンクリート製品にかかるCO₂原単位に大きな影響を及ぼすのは、コンクリートの配合段階におけるCO₂原単位である。配合段階におけるCO₂原単位に大きな影響を及ぼす要因はセメントの種類と単位セメント量である。従って、環境負荷の小さい高強度コンクリート製品を得るためには、要求性能（圧縮強度）を満足できる範囲で、セメントの種類や単位セメント量を工夫し、さらに、環境負荷の大きいオートクレーブ養生を行わなくても製造可能な高強度コンクリート製品の製造方法を見出すことが重要である。

4. 3. 4 コンクリート製品の圧縮強度とCO₂原単位

Fig. 4-4 に蒸気養生後におけるコンクリート製品の圧縮強度とCO₂原単位の関係を示す。BB450-Add. 1のみが蒸気養生終了後に80N/mm²を超える高強度を示し、かつ、環境負荷が小さくなっている。

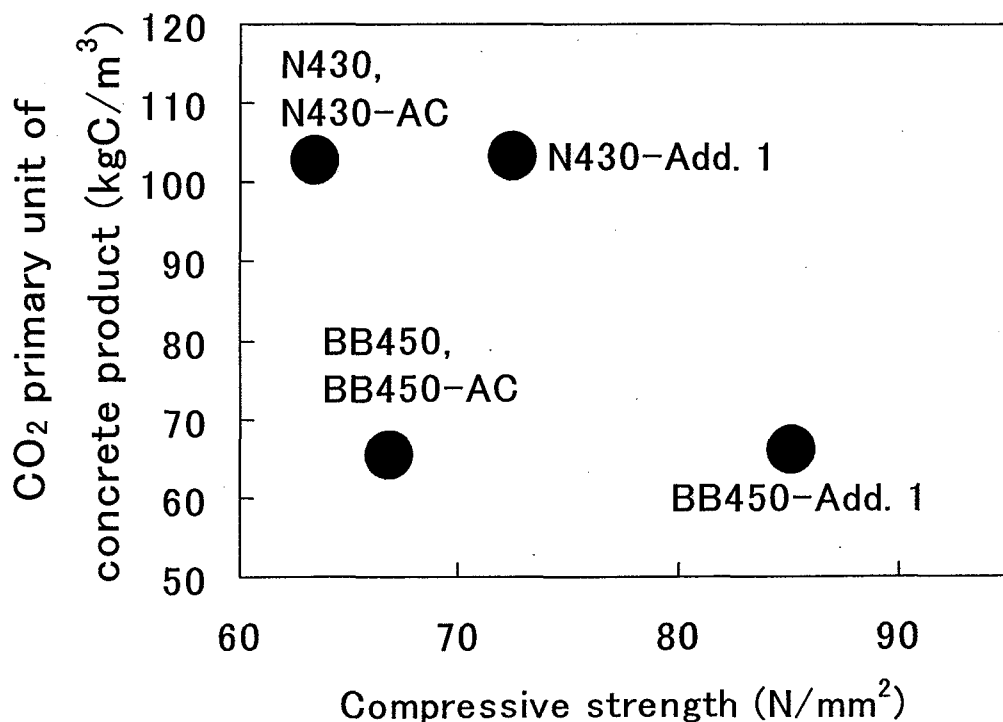


Fig. 4-4 Relation between compressive strength and CO₂ primary unit of concrete product after steam curing

Fig. 4-5 に気乾養生またはオートクレーブ養生後におけるコンクリート製品の圧縮強度と CO_2 原単位の関係を示す。いずれも所定の養生により、蒸気養生後から圧縮強度が増加している。また、オートクレーブ養生を行ったものはそれにかかる CO_2 原単位が加わるため、 CO_2 原単位が増加する。仮に、高強度コンクリート製品の配合強度が 90N/mm^2 以上で、それを製造するときの CO_2 原単位が 100 kgC/m^3 以下に規制された場合を想定する。これらの要求を同時に満たす配合は、BB450-AC と BB450-Add. 1 の2つに限られる。さらにこの2つの配合を比較すると、BB450-Add. 1 は BB450-AC より強度が高く、 CO_2 原単位が小さい。また、オートクレーブを設置する必要がなく、大口径パイル等の大型コンクリート製品の製造が容易となる。

以上より、 CO_2 原単位の小さな高炉セメントと Add. 1 を併用することにより、環境負荷の大きいオートクレーブ養生を行わずに高強度コンクリート製品を製造することが可能であり、環境負荷低減に対して有効であることが明らかになった。

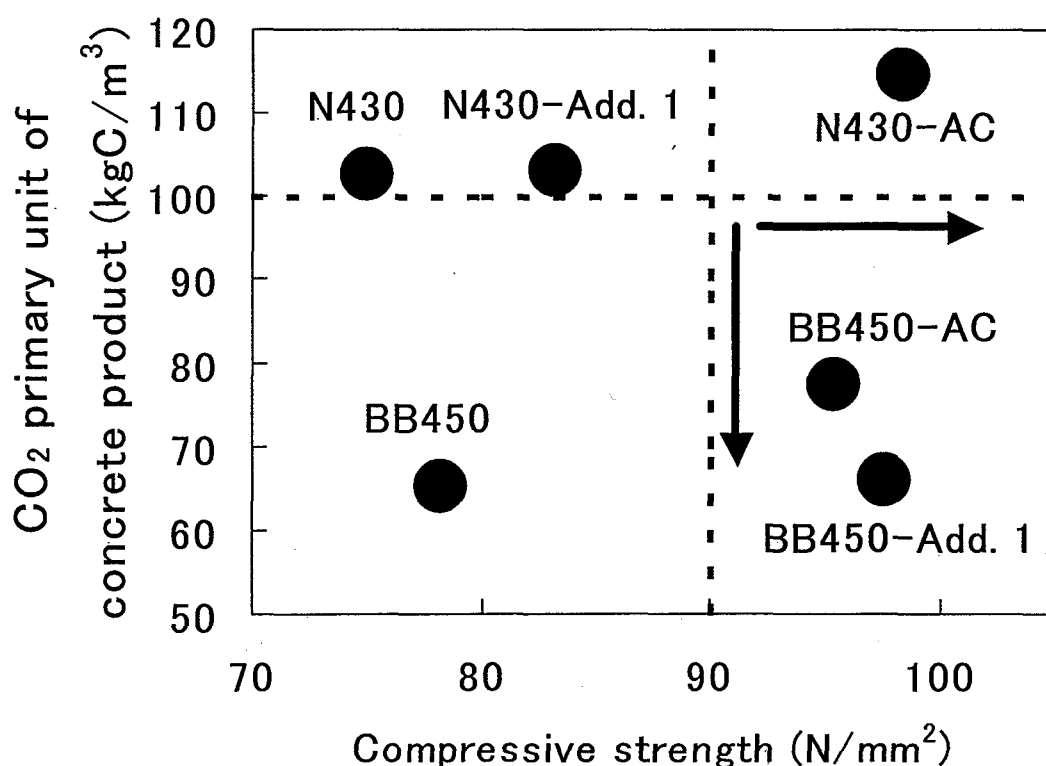


Fig. 4-5 Relation between compressive strength and CO_2 primary unit of concrete product after dry or autoclave curing

4. 4 まとめ

高強度混和材を用いた高強度コンクリート製品の製造について、LCAの観点から検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 製造時に要する動力等から高強度混和材のCO₂原単位を試算したところ、セメントと比較して一桁小さい値となった。これは、産業副産物である無水セッコウ及びシリカ質粉末を有効利用しているためであり、それ自体が低環境負荷型の材料といえる。

(2) 高炉セメントと高強度混和材を併用し、蒸気養生を行うだけで、オートクレーブ養生を行った場合とほぼ同等の圧縮強度が得られた。

(3) コンクリート製品の製造にかかるCO₂原単位を算出すると、オートクレーブ養生を行って製造する場合と比較してCO₂原単位を大きく低減でき、環境負荷低減に有効であることが判った。

参考文献

- 1) 鴨志田隼司：廃棄物の資源化による循環型社会の構築をめざして，セメント・コンクリート，No. 617，pp.1-7 (1998)
- 2) 土木学会地球環境委員会環境負荷評価（LCA）研究小委員会：土木建設業における環境負荷評価（LCA）研究小委員会講演要旨集 (1997)
- 3) 田代忠一，大久保吉浩：高炉水砕スラゲーセッコウー消石灰系セメントの蒸気およびオートクレーブ養生，石膏と石灰，No. 179，pp.12-20 (1982)
- 4) 井上和久，田中敏嗣，下山善秀：高炉スラグ系混合セメントの初期水和におよぼす石こうの影響，第46回セメント技術大会講演集，pp.50-55 (1992)
- 5) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果（その2），セメント・コンクリート，No. 484，pp.82-86 (1987)

第5章 超早強混和材の材料設計

5. 1 まえがき

前章までで述べたように、無水セッコウを混和することにより、コンクリートを高強度化することができるが、一方で凝結が遅延してしまい、短時間での強度発現が遅れるため、早期の脱型は困難である。すなわち、無水セッコウをコンクリート製品の早期脱型用の超早強混和材として利用するためには、無水セッコウに起因する凝結遅延、すなわちエーライトの誘導期の延長を解消することが必要と考えられる。これらの要求を満たす物質を種々検討する中で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラスと硫酸アルミニウムに着目した。これらはいずれもセメントの初期水和を促進することが知られているが、長期強度が伸びないという問題がある。そこでこれらの利点を活かし、問題点を補う目的でこれらを組み合わせることにより、超早強混和材の材料設計を行い、超早強化機構についても併せて検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 使用材料

Table 5-1 に本章で用いた使用材料の性質を示す。無水セッコウは、3章で述べた高強度化に最適な粉末度に調整したものを用いた。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス（以下、 C_{12}A_7 と表記）は特級試薬の炭酸カルシウムと酸化アルミニウム、及び二酸化ケイ素より合成した。所定の割合で試薬を混合し、電気炉で 1650°C に加熱して熔融した後、急冷してガラス化した。合成した C_{12}A_7 は約3%の SiO_2 を含むが、活性には影響しない。また、硫酸アルミニウムは一級試薬（18水塩）を用いた。

Table 5-1 Chemical composition and physical properties of materials used

Material	Chemical composition (mass%)								Density (g/cm^3)	Blaine (cm^2/g)
	Ig. loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O		
Anhydrite	1.0	0.3	0.4	0.7	41.0	—	56.2	—	2.90	6000
C_{12}A_7	0.1	3.1	0.1	45.9	50.1	—	—	—	2.95	4500

5. 2. 2 超早強混和材の組成の検討

無水セッコウ、 C_{12}A_7 及び硫酸アルミニウムを用い、これらの配合比を変えた混和材を調製した。まず、硫酸アルミニウムを加えずに、無水セッコウに C_{12}A_7 を加え、これらの配合比を変えて最適と思われる配合比を検討した。次に無水セッコウと C_{12}A_7 の配合比を一定にし、配合比を変えて硫酸アルミニウムを加えた。

5. 2. 3 試験項目と試験方法

(a) 簡易断熱温度上昇測定

5. 2. 2で調製した混和材をセメントに対して5mass%となるようにセメントと置換えて混和し、水/結合材比30mass%でセメントペーストを練混ぜた。φ8×16cmの塩化ビニル製円筒容器に入れ、発砲スチロールで覆って簡易的に断熱状態とし、エーライトの水和に伴う温度上昇を測定した。これは温度上昇がセメントの凝結と密接に関連しているためで、すなわち、早期に温度が上昇し、温度上昇量が大きいほどセメントの凝結が促進されることを示す。

(b) 振動成形時におけるコンクリートの流動性及び圧縮強度

セメントに対して超早強混和材を結合材に対して5mass%となるようにセメントと置換えて混和し、水/結合材比36mass%、単位セメント量450kg/m³、s/a 39vol. %の配合でコンクリートを練混ぜた。JIS A 1101に準じて振動台の上で練混ぜ直後におけるスランプを測定した後、振幅5mm、加振力を10.8、24.0、42.4N/mm²と変えて30秒間振動させた後のコンクリートのスランプフローを測定した。横型のφ10×20cmキャップレス型枠を用いてコンクリートを振動成形した。所定の時間にJIS R 1108に準じて圧縮強度を測定した。なお、コンクリートの練混ぜ、及び養生は20℃とした。

(c) 超早強混和材を混和した硬化体の微細構造

5. 2. 3 (a)と同様にして調製したセメント硬化体を破碎し、篩で2.5～5mm程度の大きさのものを分別採取して水銀圧入法により空隙径分布を測定した。セメント硬化体を粉碎してアセトンで水和停止した後、粉末X線回折(XRD)によりセメント硬化体中における水和生成物および未反応物のピーク強度の経時変化を調べた。また、走査型電子顕微鏡(SEM)によるセメント硬化体中の水和生成物の形態観察を行った。

5. 3 結果及び考察

5. 3. 1 $C_{12}A_7$ 及び硫酸アルミニウムがセメントの初期水和に及ぼす影響

Fig. 5-1 に無水セッコウと $C_{12}A_7$ の配合比を変えた場合のセメントペーストの温度上昇を示す。無水セッコウを単独で混和した場合（図中の $C_{12}A_7$ /無水セッコウ = 0/1）には、最高到達温度が高くなり、エーライトの反応量が増加したが、温度が上昇し始める時間が遅くなり、エーライトの水和反応が開始される時間が遅れ、凝結の遅延と対応した。 $C_{12}A_7$ と無水セッコウの配合比が 1/1（質量比）となるまで無水セッコウを $C_{12}A_7$ で置換えることにより、エーライトの水和反応が開始される時間が早くなった。これにより、無水セッコウに $C_{12}A_7$ を配合することで無水セッコウを単独で混和したときに起こるエーライトの誘導期の延長、すなわち水和遅延を解消できることが判った。さらに $C_{12}A_7$ と無水セッコウの配合比が 2/1 となるように $C_{12}A_7$ を増やしたが、エーライトの誘導期の短縮には到らず、最高到達温度が小さくなり、逆にエーライトの水和反応を抑制することが判った。エーライトの水和遅延を解消する点から、 $C_{12}A_7$ と無水セッコウの配合比を 1/1 とするのが最適と思われたので、次にこの配合を基にして硫酸アルミニウムを加えることにした。

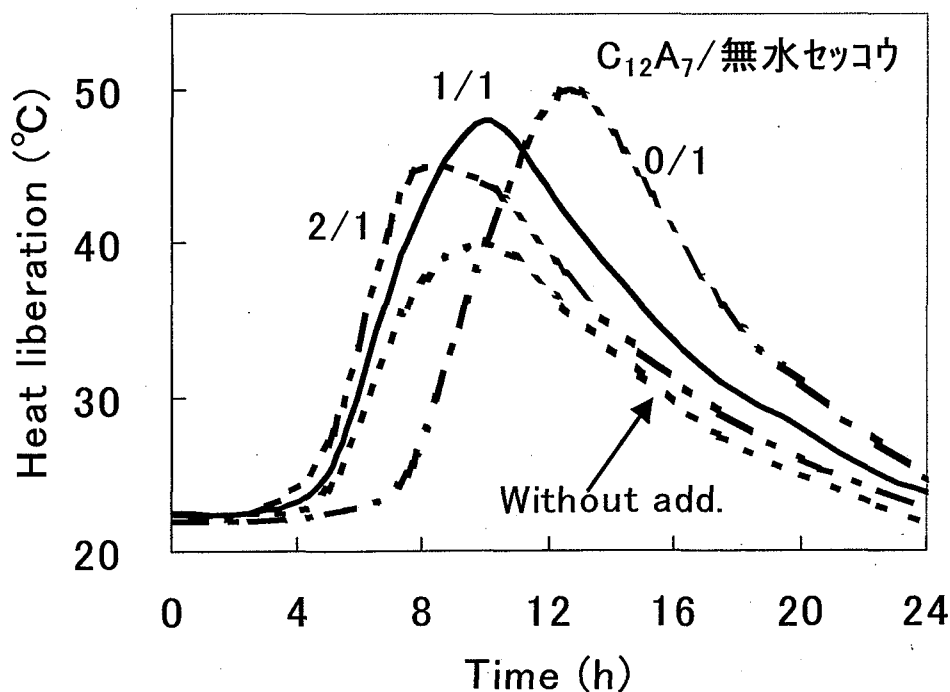


Fig. 5-1 Influence of $C_{12}A_7$ / anhydrite ratio on the heat liberation curves of cement paste

Fig. 5-2 に、硫酸アルミニウムの配合比を変えたときの結果を示す。硫酸アルミニウム/ $(C_{12}A_7$ と無水セッコウの等量配合物)の配合比が0.66/1となるまで硫酸アルミニウムを加えると、エーライトの水和反応が開始される時間が早くなり、誘導期が短縮されることが判った。さらに硫酸アルミニウムを増やすと最高到達温度が小さくなり、逆にエーライトの水和反応が抑制されることが判った。以上より、無水セッコウによるエーライトの水和遅延を解消し、誘導期を短縮する点から、無水セッコウ/ $C_{12}A_7$ /硫酸アルミニウム=0.5/0.5/0.66が最適と考えられ、この配合比で超早強混和材 Add. 2 を調製した。Table 5-2 に Add. 2 の性質を示す。

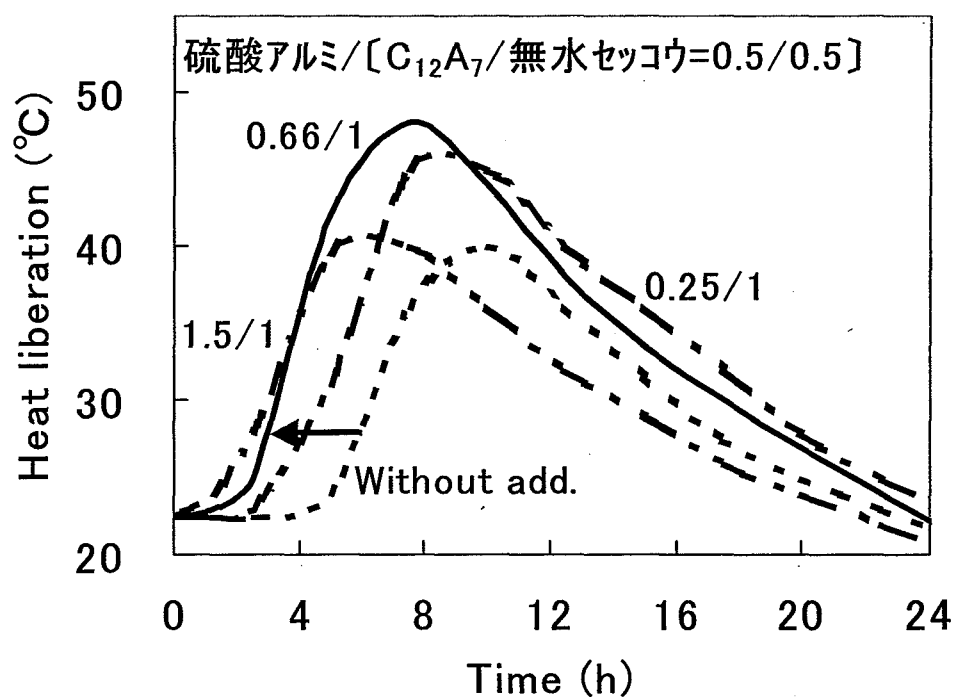


Fig. 5-2 Influence of Aluminium sulfate on the heat liberation curves of cement

Table 5-2 Chemical composition and physical properties of ultra high early strength additive

Material	Ig. loss (mass%)	Chemical composition (mass%)							Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		
Add. 2	19.8	1.0	0.2	20.1	27.3	—	31.3	—	2.43	3530

Fig. 5-3 に加振力とコンクリートのスランプフローの関係を示す。いずれのコンクリートにおいても加振力が大きくなるほどスランプフローが大きくなった。また、加振力が同じ場合、Add. 2を混和したコンクリートでは無混和のものと比較してスランプフローが大きく、別の見方をすれば、同一のスランプフローにするための加振力が小さくて済み、振動成形性に優れることが判った。

Fig. 5-4 に Add. 2 を混和したコンクリートの圧縮強度を無混和の場合と比較して示す。無混和のものは強度の立ち上がりが遅く、8時間前後まで強度が発現しないのに対し、Add. 2を混和したものは早期に強度が発現し、その後の強度増進も大きいことが判った。

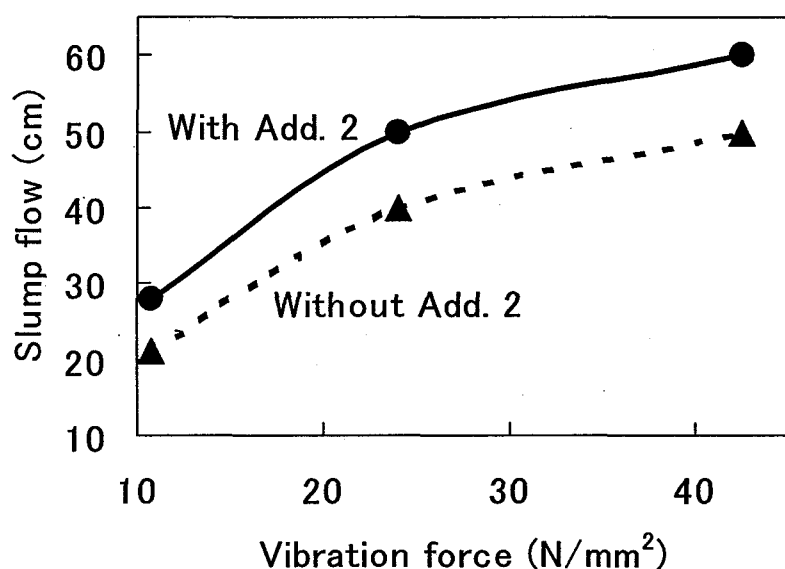


Fig. 5-3 Relation between vibration force and slump flow of concrete

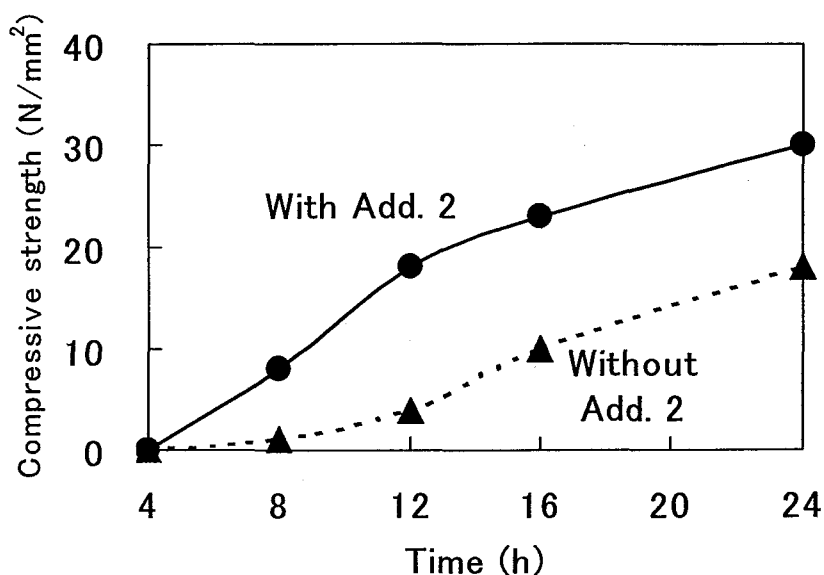


Fig. 5-4 Compressive strength of concrete with or without Add. 2

5. 3. 2 超早強混和材を混和したセメント硬化体の微細構造

Fig. 5-5にAdd. 2を混和したセメント硬化体の全空隙量の経時変化を無混和のものと比較して示す。いずれも経時に伴って全空隙量が減少しているが、Add. 2を混和することにより、無混和の場合と比較して全空隙量が小さくなっており、特に100nm以上の大きな空隙の量が小さくなっていることが判った。また、高強度化の場合より短時間の5hrで全空隙量に違いが見られた。

Fig. 5-6にセメント硬化体中におけるエトリンガイトとエーライトのピークの相対強度の経時変化を示す。Add. 2を混和することにより、無混和のものと比較してエトリンガイトの生成量が多くなっており、エーライトの反応が促進されていることが判った。また、初期において多量のエトリンガイトが生成しており、これにより早期に強度を確保できることが判った。

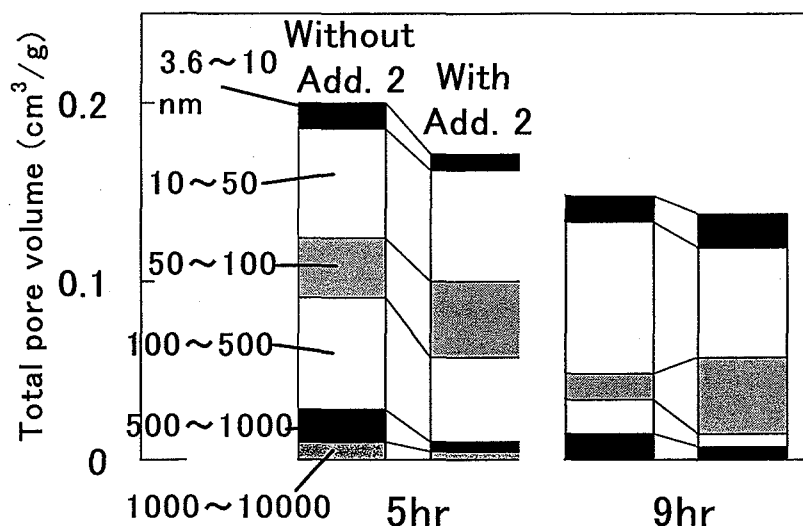


Fig. 5-5 Change of pore volume of cement with or without Add. 2

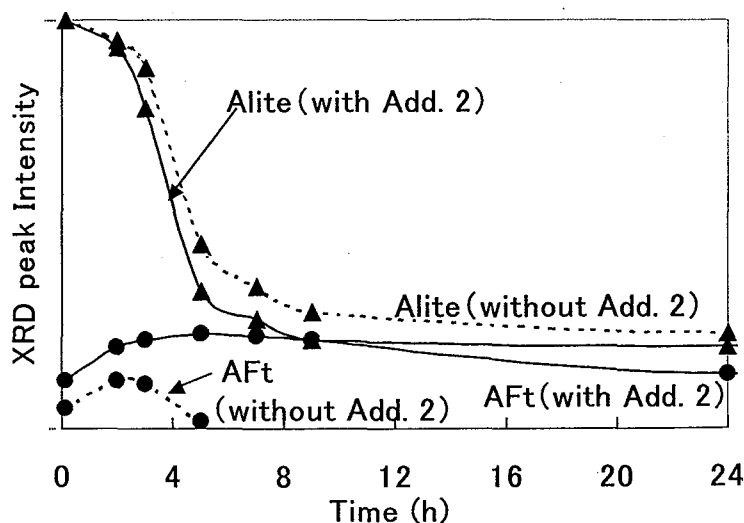


Fig. 5-6 Hydration of cement with or without Add. 2

Fig. 5-7にAdd. 2を混和したセメント硬化体のSEM写真を示す。高強度化のときとは形態の異なる、アスペクト比の小さなエトリンガイトがセメント硬化体の骨格を形成するように生成していることが確認された。この微細なエトリンガイトがボールベアリング様の作用をするために、Fig. 5-3のような高い振動成形性を示したと考えられる。

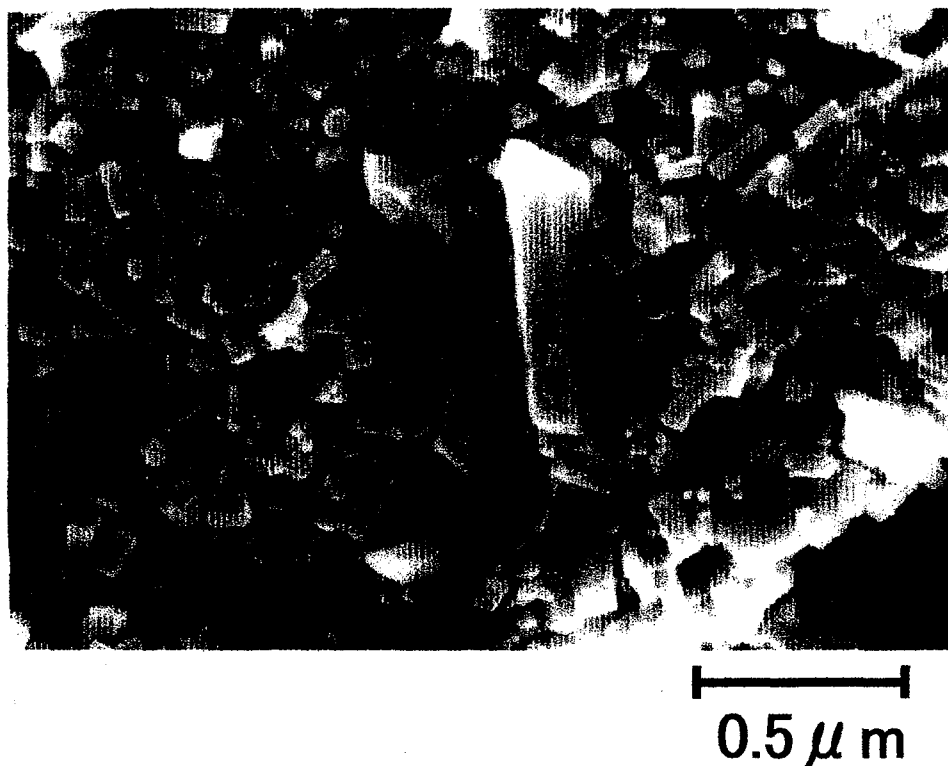


Fig. 5-7 SEM photograph of AFt in hardened paste with Add. 2

5. 4 まとめ

- (1) 無水セッコウと $C_{12}A_7$ を併用することにより、無水セッコウに起因するエーライトの誘導期の延長、すなわち水和遅延を解消できる。さらに硫酸アルミニウムを併用すると、エーライトの潜伏期を短縮できることが判った。
- (2) 無水セッコウ/ $C_{12}A_7$ /硫酸アルミニウム=0.5/0.5/0.66の割合で調製した超早強混和材を混和することにより、早期に多量のエトリンガイトがセメント硬化体の骨格を形成するように生成し、空隙が減少するため、短時間で強度を確保できる。
- (3) 超早強混和材の混和により、高強度化のときとは形態の異なる、アスペクト比の小さなエトリンガイトが生成する。この微細なエトリンガイトがボールベアリング様の作用をするために、高い振動成形性を示したと考えられる。

第6章 コンクリート製品の製造効率の向上と環境負荷低減

6. 1 まえがき

本章では、前章で材料設計した超早強混和材をコンクリート製品の製造に適用し、製造効率を向上させ、製造コストの低減を図ることを検討した。また、高炉セメントと超早強混和材を併用したときの環境負荷低減の効果について定量的に論じた。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.15 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3200\text{ cm}^2/\text{g}$ ）、及び高炉B種セメント（密度 3.06 g/cm^3 、ブレン比表面積 $3700\text{ cm}^2/\text{g}$ ）を使用した。細骨材は、新潟県姫川産川砂（表乾密度 2.62 g/cm^3 、吸水率 2.00% 、粗粒率 2.82 ）を用い、粗骨材は同川砂利（表乾密度 2.64 g/cm^3 、吸水率 1.09% 、最大寸法 25 mm ）を使用した。混和剤は、ナフタレンスルホン酸系の高性能減水剤を使用した。超早強混和材（Add. 2）は、前章で述べたように無水セッコウ、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス、及び硫酸アルミニウムを成分としており、短時間で脱型可能な強度を発現させるコンクリート製品用の混和材である。

6. 2. 2 コンクリート配合と試験方法

(1) コンクリートの配合

Table 6-1 にコンクリート配合を示す。単位水量及び単位粉体量をそれぞれ 164 kg/m^3 、 400 kg/m^3 で一定とした。セメントの種類と超早強混和材の使用の有無を変えた。Add. 2 を用いる場合には結合材に対して $4\text{ mass}\%$ となるようにセメントと置換した。コンクリート製品を対象としてスランプが 8 cm となるように混和剤の使用量を調整した。なお、配合を表す記号は、セメントの種類（N：普通、BB：高炉）－単位セメント量（ kg/m^3 ）－Add. 2 の使用の有無で示した。

Table 6-1 Mix proportions of concrete

Symbol	Cement	Unit weight (kg/m^3)					
		W	C	S	G	Admix.	Add. 2
N400	NPC	164	400	725	1009	3.5	—
N384-Add. 2		164	384	724	1007	7.2	16
BB400	BB	164	400	721	1004	3.0	—
BB384-Add. 2		164	384	720	1001	7.0	16

(2) コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜは、容量50Lの二軸強制練りミキサを使用し、1バッチの練混ぜ量を30Lとした。練混ぜ方法としては、粉体と骨材を投入して30秒間空練りを行った後、混練水と混和剤を投入し、90秒間練混ぜた。なお、Add. 2は予めセメントに混和して使用した。

(3) 成形及び養生方法

横型の $\phi 10 \times 20\text{cm}$ キャップレス型枠を用いてコンクリートを振動成形した。Fig. 6-1に養生条件を示す。Add. 2無混和のものは練混ぜ後、前養生を 20°C 、2hrとり、1hrかけて 65°C まで昇温し、そのまま5hr保持した。直ちに蒸気養生槽から供試体を取り出して 20°C の室内で30分間冷却した後、脱型した。供試体の一部についてさらに 20°C で気乾養生を行った。Add. 2を混和したものは、前養生及び 65°C での保持時間をそれぞれ無混和の半分の1、2hrとして同様に行った。

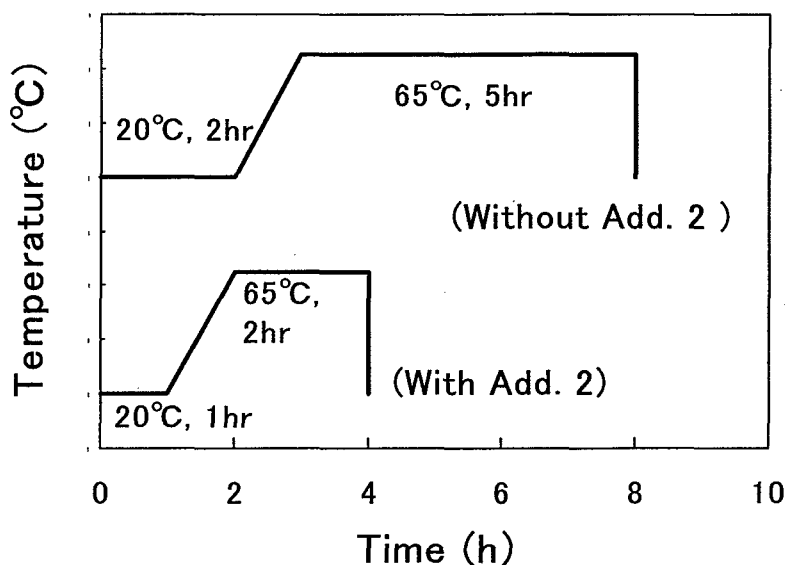


Fig. 6-1 Curing condition

(4) 試験項目及び試験方法

(a) ブリーディング率・凝結時間

ブリーディング率は、JIS A 1123に準拠し、凝結時間の測定は、JIS A 6204に準拠して行った。

(b) 圧縮強度試験

供試体を脱型後、及びさらに28日間気乾養生を行った後にJIS A 1108に準拠して行った。

6. 2. 3 使用材料のCO₂原単位

4. 2. 3と同様に、土木学会地球環境委員会LCA研究小委員会が推奨するCO₂原単位を用いてコンクリート製品の製造にかかるCO₂排出量を算出した。Add. 2の製造時には混合や粉砕等で電力を要するため、電力のCO₂原単位に製造時に要した電力量を乗じてAdd. 2のCO₂原単位を試算した。その結果、Add. 2のCO₂原単位は0.088kgC/kgとなり、Add. 1と比較すると大きい、セメントよりも小さい値となった。従ってAdd. 1と同様にAdd. 2もそれ自体がセメントと比較して低環境負荷の材料といえる。

6. 3 結果及び考察

6. 3. 1 フレッシュコンクリートの性状

Table 6-2にフレッシュコンクリートの性状、及び蒸気養生開始時におけるプロクター貫入抵抗値を示す。ブリーディング率(%)は(コンクリート静置中に発生する浮き水の重量)/(コンクリートの重量)×100として算出した。Add. 2を混和していないN400及びBB400ではいずれもブリーディングが発生したのに対し、Add. 2を混和したN384-Add. 2及びBB384-Add. 2ではブリーディングの発生は認められなかった。

セメントの種類によらず、Add. 2を混和することにより、無混和のものと比較して凝結の始発、終結までの時間が短くなり、凝結が促進された。普通セメントを使用してAdd. 2を混和したN384-Add. 2はN400と比較して始発が2hr、終結が3hr速くなった。高炉セメントを用いてAdd. 2を混和したBB384-Add. 2はBB400と比較して始発、終結とも4hrずつ速くなり、N384-Add. 2とN400の関係と比較して凝結時間の差が大きくなった。また、蒸気養生開始時におけるプロクター貫入抵抗値は、Add. 2を混和していないN400では1.6N/mm²、BB400では1.2 N/mm²であったのに対し、Add. 2を混和したN384-Add. 2、BB384-Add. 2ではそれぞれ2.3、1.9N/mm²の値を示した。蒸気養生による強度の増進や脱型に必要な強度を確保するためには、蒸気養生開始時に凝結が適度に進行していることが必要である。セメントの種類によらず、Add. 2を混和することにより、前養生時間を半分に短縮しても無混和のものと同等以上の凝結が得られることが判った。

Table 6-2 Fresh properties of concrete

Symbol	Bleeding ratio (mass%)	Setting time (h-min)		Penetration resistance (N/mm ²)
		Initial	Final	
N400	1.2	5-45	7-15	1.6
N384-Add. 2	0.0	3-30	4-15	2.3
BB400	1.5	6-15	9-00	1.2
BB384-Add. 2	0.0	2-00	5-00	1.9

以上より、Add. 2を混和することにより、ブリーディングによる沈下ひび割れが発生しにくくなり、凝結が促進されるため、表面仕上げを行うまでの時間や前養生に要する時間を短縮できることが判った。

6. 3. 2 圧縮強度

Fig. 6-2 に脱型時における圧縮強度とマチュリティーの関係を示す。マチュリティー（積算温度）とは、Fig. 6-1 において、時間軸、温度軸、および昇温線で囲まれた部分の面積を指す。脱型に必要な強度はコンクリート製品の重量や形状によって異なるが、比較的大型の製品でも $10 \sim 15 \text{ N/mm}^2$ とされており、いずれの配合でも 12 N/mm^2 以上の強度が得られた。また、Add. 2の有無によらず、普通セメントを用いたものは高炉セメントを用いた場合より高い強度を示した。Add. 2 混和の有無について見ると、Add. 2 を混和した N384-Add. 2 及び BB384-Add. 2 では、無混和の N400 及び BB400 と比較して半分以下のマチュリティーで脱型に必要な強度を確保できることが判った。

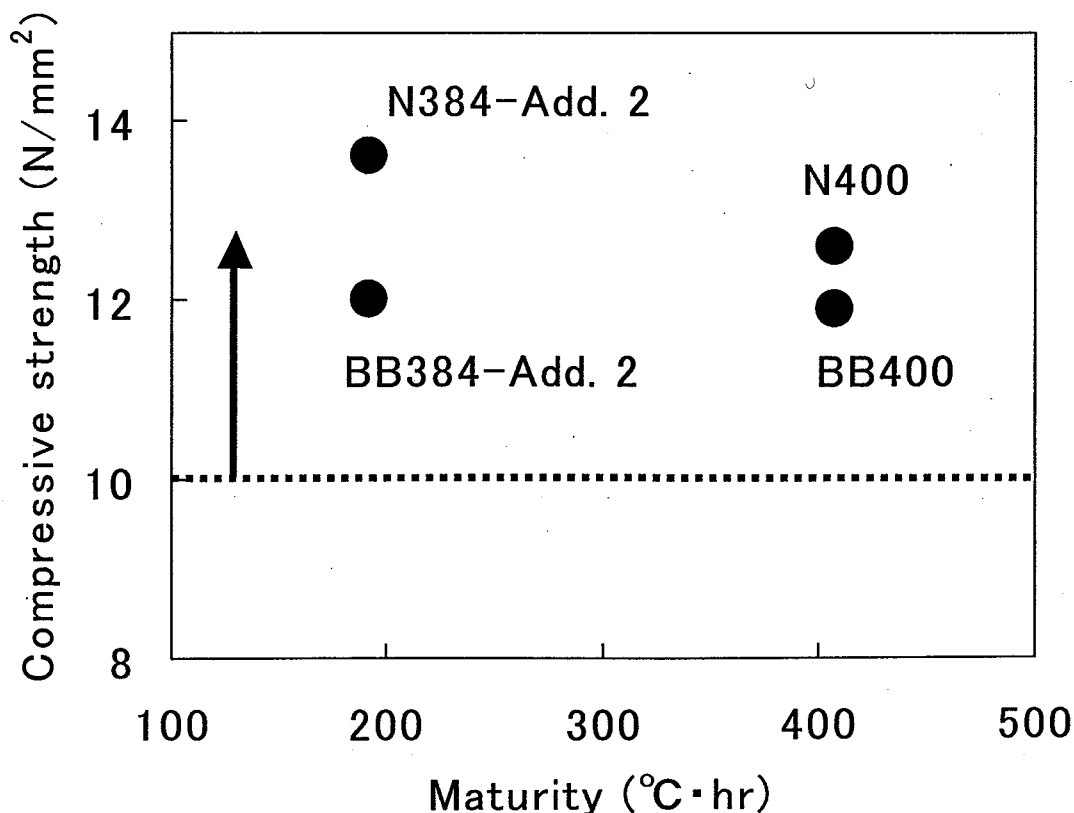


Fig. 6-2 Relation between maturity and compressive strength of concrete with or without Add. 2 at stripping

Fig. 6-3に脱型時、及びさらに気乾養生を28日間行った後の圧縮強度を示す。N400では、脱型時に12.6N/mm²、気乾養生後には41.4 N/mm²の値を示した。N384-Add. 2では、N400より小さなマチュリティーで脱型に必要な強度が得られ、その後の強度の増進も大きく、気乾養生後の強度はN400を上回る値を示した。

一方、BB400では、N400と比較して、脱型時の強度はやや小さい値を示したが、その後の強度の増進が大きくなり、気乾養生後の強度はほぼ同等の値を示した。BB384-Add. 2では、気乾養生による強度の増進がさらに大きくなり、気乾養生後にはN384-Add. 2を上回る強度を示した。また、N400とN384-Add. 2を比較すると、N384-Add. 2は気乾養生後に約6N/mm²高い強度を示している。BB400とBB384-Add. 2を比較した場合にもほぼ同程度の強度差が認められており、セメントの種類を変えても、Add. 2の混和の有無による強度差が保たれることが判った。これに関して、第4章で無水セッコウ及びシリカ質粉末を成分とする高強度混和材と高炉セメントを使用し、蒸気養生を行うことで、オートクレーブ養生を行った場合とほぼ同等の圧縮強度が得られることを述べた。本研究で使用したAdd. 2も無水セッコウを配合しており、同様にAdd. 2による高炉スラグの刺激材としての作用が、蒸気養生を行うことでより助長されたために、良好な強度発現性を示したと考えられる。

以上より、セメントの種類によらず、Add. 2を混和することにより、小さなマチュリティーで脱型に必要な強度が得られ、その後の強度増進も大きいことが判った。

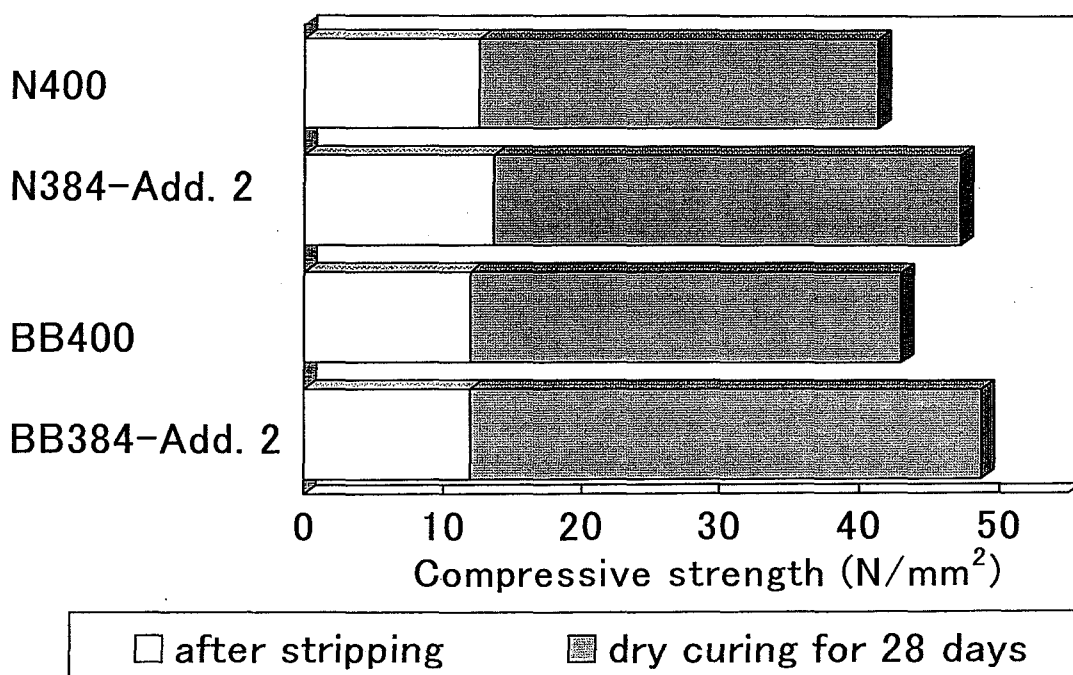


Fig. 6-3 Compressive strength of concrete with or without Add. 2

6. 3. 3 型枠の回転率の向上と保有台数の低減

コンクリート製品には多種多様なものがあるため、製造に際しては多種類、かつ多数の型枠を保有する必要がある。このため、脱型に必要な強度を短時間で確保し、型枠の回転率を向上させることができれば、高価な型枠を多数保有する必要はなくなり、製造コストの削減につながる。Fig. 6-4に一般的なコンクリート製品の製造工程と所要時間を示す。通常、脱型から始まり、型枠掃除及び組立、鉄筋籠の設置、コンクリート打設、前養生及び表面仕上げ、蒸気養生、冷却と続き、工程1サイクルにつき、約11時間かかる。一方、Add. 2を混和することで、前養生及び蒸気養生にかかる時間を短縮できる。そのため、1サイクルにかかる時間を短縮でき、1日に2サイクル実施することが可能となる。

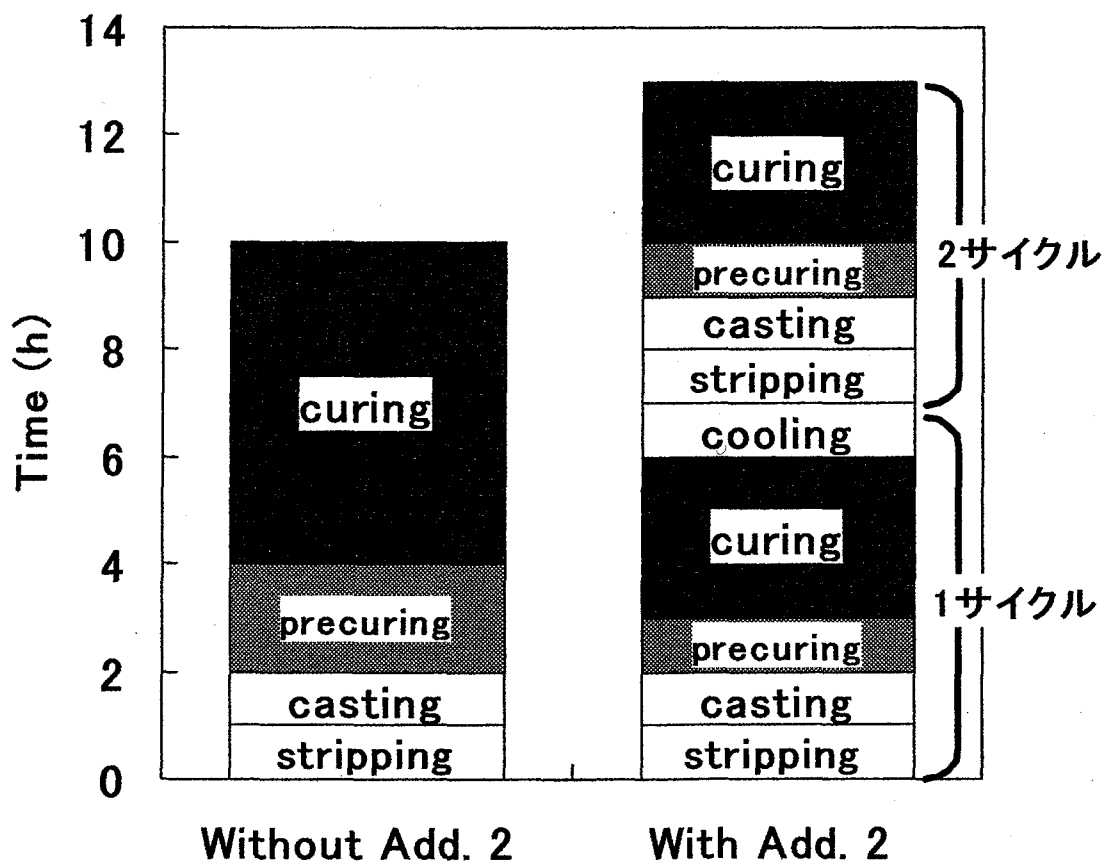


Fig. 6-4 Production process of concrete product with or without Add. 2

ここで、コンクリート製品の製造において、Add. 2を混和したコンクリートと無混和のものを用いた場合について比較するため、例として次のような設定をした。B2000 × H2000 × L2000mm、厚さ180mmのボックスカルバートを1ヶ月に800個（約6000t、平均的なコンクリート製品工場の生産量を基に設定）製造する場合を想定する。Add. 2を使用しない場合には1サイクル/日、Add. 2を混和する場合には2サイクル/日で製造を行うものとする。Add. 2

を使用せずに1ヶ月で製品を800個製造するためには型枠を少なくとも30台保有しなければならない。一方、Add. 2を混和し、2サイクル/日で製造する場合には、型枠の保有台数は20台で済むことになり、型枠にかかる費用を約200万円/台とすると、約2000万円のコスト削減となる。また、コンクリート製品の中には特注品も多く、その場合には型枠も特注品となり、所定量の製品の製造が終了すれば不要となる場合もある。Add. 2を混和して型枠の回転率を向上させ、保有台数を減らすことで、不要となる型枠の経済損失を抑えることが可能となる。

6. 3. 4 コンクリート製品の製造における環境負荷評価

Fig. 6-5に配合を基に算出したフレッシュコンクリート1m³当たりのCO₂原単位に蒸気養生に要するCO₂原単位を加えた、コンクリート製品1m³を製造するのに要するCO₂原単位を示す。まず、フレッシュコンクリートのCO₂原単位について見ると、N384-Add. 2のCO₂原単位は、N400から約3%低減されている。これは、Add. 2の混和によるCO₂原単位の増加よりもCO₂原単位の大きい普通セメントの使用量を低減する効果のほうが大きいためである。

一方、BB400のCO₂原単位は、N400の60.4%に相当し、37.2kgC/m³もの環境負荷低減となっている。これはCO₂原単位の小さい高炉セメントを使用したためである。また、高炉セメントとAdd. 2を併用したBB384-Add. 2ではさらに環境負荷が低減された。

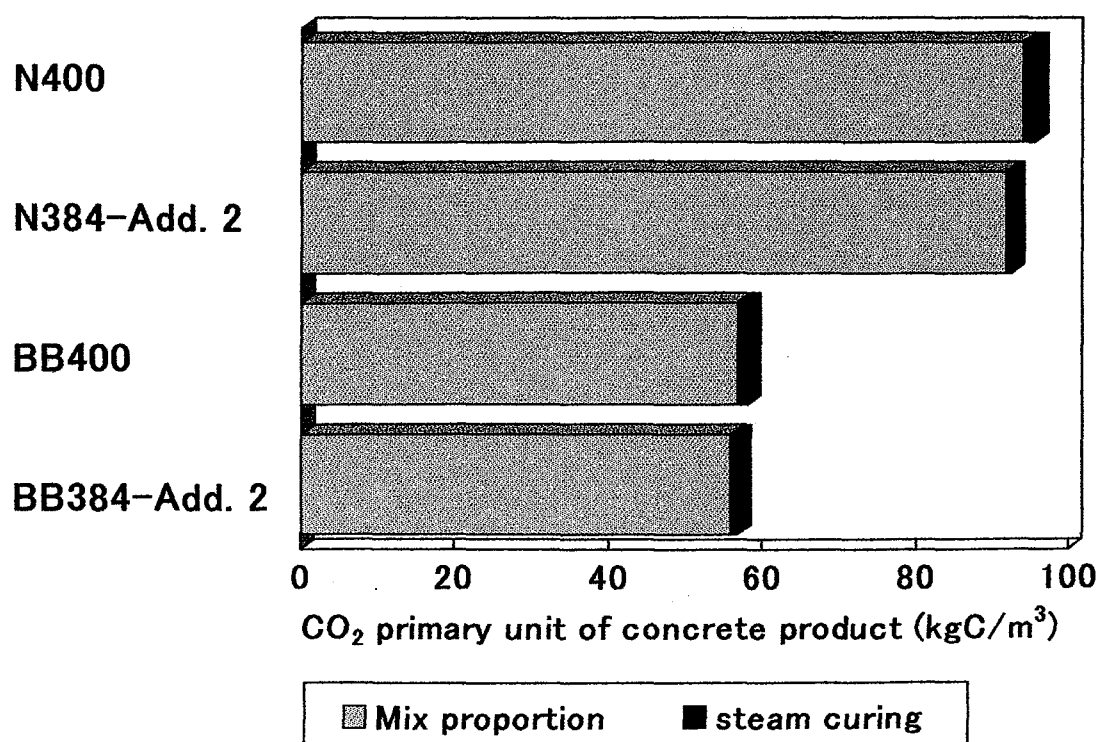


Fig. 6-5 CO₂ primary unit of concrete product with or without Add. 2

次に蒸気養生に要するCO₂原単位に着目する。なお、蒸気養生に要するCO₂原単位は1回の操業で呼び寸法B2000×H2000mm、有効長L2000mm、厚さ180mmのボックスカルバートを製造する際の燃料消費量に基づいた。Add. 2を混和していないN400及びBB400ではコンクリート製品1m³当たりの養生にかかる燃料消費量は1.8Lであり、これをCO₂原単位に換算すると1.4kgC/m³となる。一方、Add. 2を混和した場合には蒸気養生の時間を約1/2に短縮できるので蒸気養生に要するCO₂原単位を低く抑えられる。

全体的に見ると、コンクリート製品にかかるCO₂原単位に大きな影響を及ぼすのはフレッシュコンクリートのCO₂原単位であり、すなわちセメントの種類と単位量が大きく影響する。従って、環境負荷の小さいコンクリート製品を製造するには、要求性能を満たしつつ、セメントの種類や単位量を工夫することが重要である。

6. 4 まとめ

- (1) 超早強混和材を混和することにより凝結が促進されるため、前養生及び蒸気養生の時間を短縮でき、より小さなマチュリティーで脱型に必要な強度が得られる。また、その後の気乾養生による強度増進も大きい。
- (2) 超早強混和材を混和することにより、コンクリート製品の製造効率を向上させることができる。製造工程1サイクルにかかる時間を短縮でき、型枠の回転率を向上できるため、高価な型枠の保有台数を低減することが可能となる。
- (3) 高炉セメントと超早強混和材を併用しても、普通セメントを用いた場合と同等以上の性能が得られ、環境負荷を低減できる。

第7章 総括

本研究では、産業副産物としての無水セッコウを利用してコンクリート製品を高強度化あるいは超早強化できる混和材を材料設計した。また、その作用機構を明らかにするとともに、近年、社会的な問題となっている環境問題に関し、環境負荷低減に対する無水セッコウ系混和材の効果について検討した。

第1章「諸論」では、セメント・コンクリートの高性能化と近年の建設分野における環境問題への取組みについて、その重要性や課題点を指摘するとともに、既往の研究について述べた。

第2章「各種セッコウを混和したセメントの水和と微細構造」では、セッコウの種類を変えてセメントに混和したときのエアライトの水和発熱に及ぼす影響と、さらに養生方法を変えたときのセメント硬化体の圧縮強度と微細構造の関係について検討した。セッコウ無混和のものと比較して、二水または半水セッコウを混和した場合、エアライトの反応量が小さくなったが、無水セッコウを混和した場合にはエアライトの反応量が増大し、誘導期が長くなった。また、セッコウの種類や混和の有無、養生方法によらず、セメント硬化体の全空隙量が小さくなるにつれて圧縮強度は指数関数的に増加する傾向があることが判った。無水セッコウを混和した場合、いずれの養生方法においても、無混和の場合よりもセメント硬化体の全空隙量が小さくなり、セメント・コンクリートを高強度化できることが判った。

第3章「高強度混和材の材料設計」では、前章の結果を受け、無水セッコウをベースとしてセメント・コンクリートを高強度化する混和材を材料設計し、水和反応とセメント硬化体の微細構造を調べ、高強度化機構について考察した。強度発現性の点から無水セッコウの溶解速度には最適値が存在し、粉末度を調整することにより、高強度化に最適な無水セッコウが得られることが判った。しかしながら、無水セッコウを単独で混和した場合には、気中暴露1年程度でひび割れが発生し、コンクリートの耐久性に悪影響を及ぼしてしまう。そこで、種々の検討を行ったところ、シリカ質粉末との併用により、ひび割れを抑制することができ、より一層高強度化できることが判った。これはCSHの形態が制御され、生成量が増大しているためと考えられる。また、無水セッコウとシリカ質粉末を成分とする高強度混和材の混和により、水和初期においてエトリンガイトが生成し、硬化体中の空隙が減少する。その後、エアライトの水和が促進され、空隙がさらに減少し、硬化体が緻密化されて高強度が発現することが判った。

第4章「低環境負荷型高強度コンクリートの提案」では、第3章で材料設計した高強度混和材を用いて高強度コンクリート製品の製造を行ったときの環境負荷を、LCA（ライフサイクルアセスメント）手法により、定量的に評価した。高強度混和材は産業副産物である無水セッコウ及びシリカ質粉末を有効利用しているため、それ自体が低環境負荷型の材料である。また、高炉セメントも産業廃棄物である高炉スラグを含有しており、高炉セメントと高強度混和材を併用して蒸気養生を行うことにより、良好な強度発現性を得られることを示し、環境負荷低減に対して有効であることを明らかにした。また、コンクリート製品にかかるCO₂原単位に大きな影響を及ぼす要因はセメントの種類と単位セメント量であり、環境負荷の小さい高強度コンクリート製品を得るためには、要求性能を満足できる範囲で、セメントの種類や単位セメント量を工夫し、さらに、環境負荷の大きいオートクレーブ養生を行わなくても製造可能な高強度コンクリート製品の製造方法を見出すことが重要であることを示した。

第5章「超早強混和材の材料設計」では、セメント・コンクリートの超早強化に際し、無水セッコウ、 $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ガラス、及び硫酸アルミニウムを併用した超早強混和材の材料設計を行い、水和反応とセメント硬化体の微細構造を調べ、超早強化機構について考察した。無水セッコウと $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ガラスを併用することにより、無水セッコウに起因するエーライトの誘導期の延長を解消でき、さらに硫酸アルミニウムを併用すると、エーライトの誘導期を短縮できる。超早強混和材の混和により、早期に多量のエトリンガイトが硬化体の骨格を形成するように生成し、空隙が減少するため、短時間で強度を確保できることが判った。また、このエトリンガイトは、アスペクト比が小さく、ボールベアリング様の作用をするために、高い振動成形性を示すと考えられる。

第6章「コンクリート製品の製造効率の向上と環境負荷低減」では、第5章で材料設計した超早強混和材を通常強度のコンクリート製品の製造に適用した。超早強混和材の混和により、無混和のコンクリートと比較して凝結が促進され、養生時間を短縮でき、より小さなマチュリティ（積算温度）で脱型に必要な強度が得られることが判った。早期に脱型強度が得られるため、型枠の回転率を向上でき、製造効率を向上させることができる。また、高炉セメントと併用しても、普通セメントを用いた場合と同等以上の性能を示し、環境負荷を低減できることが判った。コンクリート製品にかかるCO₂原単位に大きな影響を及ぼすのはフレッシュコンクリートのCO₂原単位であり、すなわちセメントの種類と単位量が大きく影響する。環境負荷の小さいコンクリート製品を製造するには、要求性能を満たしつつ、セメントの種類や単位量を工夫することが重要であることを示した。

論文・特許目録

1. 本論文に関する研究報告

論文

- (1) 六車熙, 松永嘉久, 渡邊芳春, 坂井悦郎, 無水セッコウ系混和材を用いた高強度コンクリートの長期安定性と微細構造, 材料, Vol. 44, No. 502, pp. 967-972, (1995)
- (2) T. H. Wee, Y. Matsunaga, Y. Watanabe and E. Sakai : Production and properties of high strength concrete containing various mineral admixtures, Cement & Concrete Research, Vol. 25, No. 4, pp. 709-714, (1995)
- (3) T. H. Wee, Y. Matsunaga, Y. Watanabe and E. Sakai : Microstructure and strength properties of high strength concrete containing various mineral admixtures, Cement & Concrete Research, Vol. 25, No. 4, pp. 715-720, (1995)
- (4) 松永嘉久, 渡邊芳春, 坂井悦郎, 大門正機, 超早強混和材の特性とコンクリート製品への適用, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 412-417, (1998)
- (5) 松永嘉久, 山本賢司, 渡邊芳春, 坂井悦郎, 高強度混和材による低環境負荷型コンクリートの提案, セメント・コンクリート論文集, No. 53, pp. 354-359, (1999)
- (6) 松永嘉久, 山本賢司, 盛岡実, 渡邊芳春, 坂井悦郎, 大門正機, 環境負荷低減に対する高強度混和材を用いたコンクリートの有効性, 材料, Vol. 50, No. 4, pp. 440-446, (2001)
- (7) 松永嘉久, 山本賢司, 盛岡実, 渡邊芳春, 坂井悦郎, 大門正機, 超早強混和材によるコンクリート製品の製造効率の向上と環境負荷低減, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, No. 8, pp. 339-343, (2001)

査読付き講演要旨

- (1) 坂井悦郎, 渡邊芳春, 清水久行, 松永嘉久, 無水セッコウ系混和材を用いた早期脱型コンクリートの性質, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, No. 1, pp. 297-302, (1993)
- (2) H. Muguruma, Y. Matsunaga, Y. Watanabe and E. Sakai : Long term stability and microstructure of steam-cured high strength concrete with ettringite based additives, Utilization of high strength concrete Proceedings Vol. 2, pp. 855-862, (1993)

(3) E. Sakai, Y. Watanabe, S. Nakaya, and Y. Matsunaga : Relation between the application of ettringite based additives for concrete products and it's microstructures, Proceedings of the 3rd Beijing international symposium on cement and concrete, Vol. 2, pp. 908-912, (1993)

2. その他の研究報告

論文

- (1) 松永嘉久, 渡邊芳春, 中川晃次, 坂井悦郎, エトリンガイト系混和材料の作用と多孔性制御, Gypsum & Lime, No. 240, pp. 38-44, (1992)
- (2) 松永嘉久, 山本賢司, 渡邊芳春, 坂井悦郎, 環境負荷低減に対する高強度混和材の効果, コンクリート工学論文集, Vol. 11, No. 3, pp. 11-17, (2000)

査読付き講演要旨

- (1) 小菅啓一, 清水昭之, 枘田佳寛, 松永嘉久, エトリンガイト生成系混和材を用いた現場打ち高強度コンクリートの性質, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 16, No. 1, pp. 365-370, (1994)
- (2) S. Teramura, Y. Matsunaga, K. Hirano, M. Handa and E. Sakai : Accelerator for shotcrete based amorphous calcium aluminate, shotcrete for underground support VI, pp. 9-16, (1993)
- (3) M. Ashida, Y. Matsunaga, S. Terasaki, K. Sakai, E. Sakai and K. Kosuge : Rapid hardening additive of chloride-free under low temperature environments, Concrete under severe conditions Environment and loading, Vol. 1, pp. 303-311, (1995)

その他

- (1) 増田隆, 松永嘉久, 渡邊芳春, 超高強度コンクリートによる橋脚の補強, コンクリート工学, Vol. 31, No. 9, pp. 53-61, (1993)
- (2) 増田隆, 松永嘉久, 渡邊芳春, 高耐摩耗コンクリート, コンクリート工学, Vol. 32, No. 7, pp. 100-104, (1994)

3. 本論文に関連する特許

渡邊芳春, 松永嘉久, 半田実, セメント混和材, 特許 第2631764号

謝辞

本研究は、主に 1990 年から 2002 年にかけて、東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻において大門正機教授、坂井悦郎助教授の御指導のもとに行われました。研究の遂行、論文の作成にあたり御助言、御指導を賜りました大門正機教授、坂井悦郎助教授に厚く御礼申しあげます。

御多忙中にもかかわらず、本論文の審査を引き受けていただきました岡田清教授、大即信明教授、篠崎和夫助教授に深く感謝申し上げます。また、研究室往訪時、いつも明るく受け入れていただいた大場陽子助手、大沢栄也技官に御礼申し上げます。更に、大門・坂井研究室の皆様にも深く感謝しております。

特殊混和材に係る仕事を始めるに当たり、最初に御指導を戴いた電気化学工業(株)小野吉三先輩、セメント、特殊混和材に係る研究を始めるに当たり、暖かい御指導と助言をいただいた故近藤連一東京工業大学教授、二度目に特殊混和材に係る機会を与えて下さった電気化学工業(株)山川道夫元常務取締役、また、故中川晃次先輩に感謝いたします。

また無水セッコウの有用性につき、御示唆と御指導を戴きました六車熙京都大学名誉教授に心より御礼申し上げます。

本研究を行なう機会を与えていただいた電気化学工業(株)古屋猛専務取締役、セメント建材事業本部小沢正前専務取締役、伊藤東大牟田工場長、西村三千男元専務取締役、また終始御指導・御鞭撻を戴きましたセメント建材事業本部特殊混和材事業部武富邦昭事業部長、安藤哲也次長、並びにセメント・特混研究所豊岡重利所長、高橋光男部長、ほか在職中の皆様に厚く御礼申し上げます。また、大牟田工場の皆様には御支援・御協力をいただき、心よりお礼申し上げます。

更に、デンカ・リノテック(株)西牧俊彦社長（前特殊混和材事業部）に厚く御礼申しあげます。

本論文作成に当たり、セメント・特混研究所渡辺芳春副主任研究員、盛岡実リーダー、山本賢司研究員に格別の御世話を戴きました。厚く御礼申し上げます。

本研究は、無水セッコウの有用性に関して論じる必要性を感じたことに始まり、これら多くの旁々の御指導・御支援と御協力の結果達成され、関係者一同によりなされたものと言えます。あらためて深く感謝申し上げます。

また、さらに継続してエトリンガイトを活かした研究がなされ、コンクリート・モルタルに関する、幾多の新たな性能が追求されることを期待しております。

平成 14 年 5 月

付 録

付録 エトリンガイトの生成による微細構造の制御とセメント・コンクリートの高性能化

まえがき

本文では、無水セッコウを利用したセメント・コンクリートの高強度化及び超早強化に着目し、硬化体中に生成するエトリンガイトが性能発現に大きな影響を及ぼすことを述べた。

一方、中川¹⁾ はカルシウムアルミネートガラスと無水セッコウの混合物をセメントに混和したときの急結性及び急硬性に着目し、水和反応とその機構、及び微細構造について報告しており、極初期におけるエトリンガイトやモノサルフェートの生成が性状発現の要因になっていると述べている。

以上より、エトリンガイトに関する一連の研究を通して、セメントマトリックスの強度発現に対するエトリンガイトの生成時期や形態を制御することにより、セメント・コンクリートに様々な性能を付与することができることが明らかになった。ここではエトリンガイトの生成とセメント・コンクリートの高性能化の関連性に注目し、現在実用化されている用途についてまとめて示した。

エトリンガイトの性質

エトリンガイト (AFt) は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で表され、一分子中に約 46mass% に相当する 32 分子の結晶水を含有している。そのうち 26 分子は H_2O の形で結合しており、その示性式は $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表される。

AFt の形態は針状で、その表面は正に帯電しており、セメントの主な水和生成物であるカルシウムシリケート水和物 (CSH) と逆の電荷を持つ。乾湿の影響を受けやすく、可逆的かつ容易に吸脱水する。また、近藤ら²⁾ により、AFt をプレスすると約 98N/mm^2 の高強度が得られることが明らかにされている。

内川ら³⁾ は AFt と CSH の構造に基づいて結晶内結合力及び結晶間結合力を計算し、両者とも結晶間結合力はほぼ同じであるのに対して、結晶内結合力は AFt のほうが大きい (CSH : 386erg/cm^2 , AFt : 1891erg/cm^2) ことを示している。さらに圧縮応力下での弾塑性解析を行い、Table 付録-1 のように弾性係数と圧縮強度を仮定して算出した応力歪み曲線と実測値がよく一致することを示し、AFt は CSH と比較してそれ自体の弾性係数や圧縮強度が大きいと述べている。

Table 付録-1 CSHとAFtの弾性係数及び圧縮強度

	弾性係数 ($\times 10^4 \text{ N/mm}^2$)	圧縮強度 (N/mm^2)
CSH	3.2	98
AFt		
長さ方向に対して平行の場合	3.9	118
45℃の場合	4.9	147
垂直の場合	6.9	196

エトリンタイトの生成時期とセメント・コンクリートに付与する性能

Fig. 付録-1 にセメントマトリックスの強度発現と AFt の生成時期、及びそのときにセメント・コンクリートに付与される性能を示す⁴⁾。コンクリートを練混ぜた後、時間の経過に伴ってセメントの水和が進行し、凝結・硬化を経て強度が発現する。エトリンタイトがどの時期に生成するかにより、エトリンタイトの形態やセメントマトリックスに及ぼす作用が異なり、コンクリートに付与される性能が変わる。ここではエトリンタイトの生成時期を 0 期～IV 期の 5 つに分けて示した。また、Fig. 付録-2 に 0～IV 期に生成した AFt の形態を示す。

0 期はコンクリートの練混ぜ直後であり、この時期に AFt が生成すると、生成速度が速いために C 軸方向の結晶成長が抑えられ、アスペクト比の小さい微細な結晶となる。この AFt は小さな振動でコンクリートの流動性を高めることができ、振動成形時の騒音の低下や作業性を高めるのに役立つ。

I 期はコンクリートの流動性が大きく、液相が連続している状態である。AFt が多量に生成できる空間が存在し、液相反応（Through Solution Reaction）によりカルシウムアルミネートガラスの粒子表面から AFt が三次元的に結晶成長し、連続的に絡み合いながら $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の針状結晶が生成する。このとき AFt が多量の結晶水を取込むと同時に空隙を充填し、AFt による連続的な骨格が形成され、急結性または急硬性を発現する。

II 期は凝結から硬化に移行し、液相が不連続となる時期に相当する。この時期には I 期ほど多量に AFt が生成する空間は存在しないが、I 期と同様に液相反応で AFt が生成する。比較的大きな空隙に AFt が生成し、空隙が充填される。その後、CSH によりさらに空隙が充填され、硬化体が緻密化して高強度性が発現する。また、この時期にエーライトの水和反応速度を促進させることにより、コンクリートの凝結・硬化が促進され、超早強性が発現する。

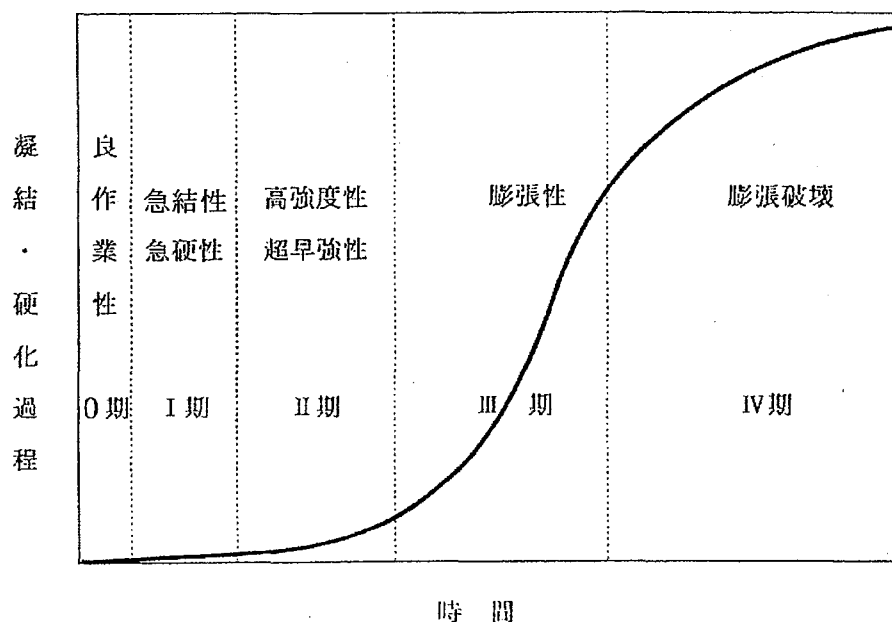


Fig. 付録-1 AFt の生成時期とセメント・コンクリートに付与される性能

0 期



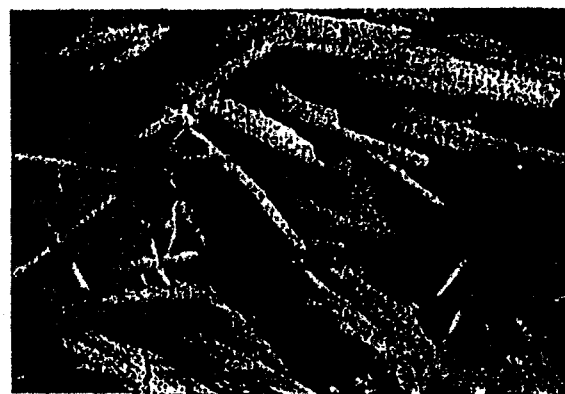
1 μ m

I 期



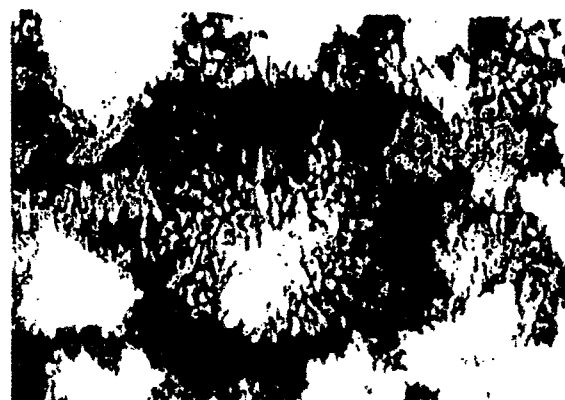
1 μ m

II 期



1 μ m

III, IV 期



2 μ m

Fig. 付録-2 0 期～IV 期に生成する AFt の形態

Ⅲ期はCSHが多量に生成して硬化体が機械的強度を発現し、弾塑性的性質を示す時期に相当する。この時期にはAFtが大きく結晶成長できる空間がなく、Topo Chemical ReactionによりAFtが生成する。1 μ m以下の微細なAFtが生成し、セメントマトリックスを押し広げて膨張性を発現する。さらに、Ⅳ期は硬化体の強度が大きくなり、弾性的性質を示す時期である。この時期にAFtが多量に生成し、膨張圧が硬化体の引張強度を上回ると膨張破壊を生じる。

なお、急硬性と高強度性との関連については詳細に報告されている⁵⁾。AFtの生成量や生成時期が異なっており、急硬性を付与した場合、高強度性の場合と比較して硬化体中の全空隙量が少ないにもかかわらず、長期強度が小さい。これは両者の水和反応過程から、次のように考えられている。急硬性の場合には、初期にAFtによる連続した骨格が形成され、次いでCSHが生成して骨格を包み込む構造を取る。一方、高強度性の場合、空隙に生成した不連続なAFtをCSHが包み込む構造（CSHが骨格となる）となり、両者の微細構造の違いによるものと推察されている。

カルシウムアルミネートとセッコウによるエトリンガイト生成の制御

AFtの生成時期や形態を制御して、コンクリートを高性能化するには、通常、カルシウムアルミネート（C-Aと表記）の種類（CaO/Al₂O₃比、ガラス化率等）とセッコウの種類及び養生方法等を変えることにより行う。これによりSO₄²⁻、Ca²⁺、Al³⁺等の拡散速度が制御され、エトリンガイトの生成速度が制御される。Table 付録-2にAFtの生成によりコンクリートに付与される性能と、現在実用化されているC-A、セッコウの種類の組合わせを示す。

Table 付録-2 カルシウムアルミネートとセッコウによるエトリンガイト生成の制御

AFtの 作用効果	AFtの生成 反応形態	C-Aの 種類	セッコウの 種類	混和量 (C-A, セッコウ合計)	発生 方法
急硬性	Through Solution	ガラス質 C-A C-A-S C ₃ A ₃ CaF ₂ 結晶質C ₁₁ A ₇ CaF ₂	無水セッコウ	15～25%	常温
高強度 発現性	Through Solution	C ₃ A	無水セッコウ	5% 前後	常温 蒸気
超早強性	Through Solution	ガラス質・結晶質 C-A（+促進剤）	無水セッコウ	5% 前後	常温 蒸気
膨張性	Topo Chemical	結晶質 C ₄ AS C-A C ₃ A, C ₄ AF C ₃ A ₃ CaF ₂ ガラス質 C ₃ A ₃ CaF ₂	二水セッコウ 無水セッコウ	10～25%	常温 蒸気

Fig. 付録-3にAFtの生成に関わる鉱物の組成と、AFtの生成によりコンクリートに付与される性能をC-A、f-CaO、CaSO₄三成分系状態図に概念的に示す。無水セッコウが主体の場合は高強度発現性を付与し、C-Aを併用することにより超早強性が付与される。さらにC-A側になると急結・急硬性を呈するようになる。また、f-CaOを多くすると膨張性が付与されるようになる。

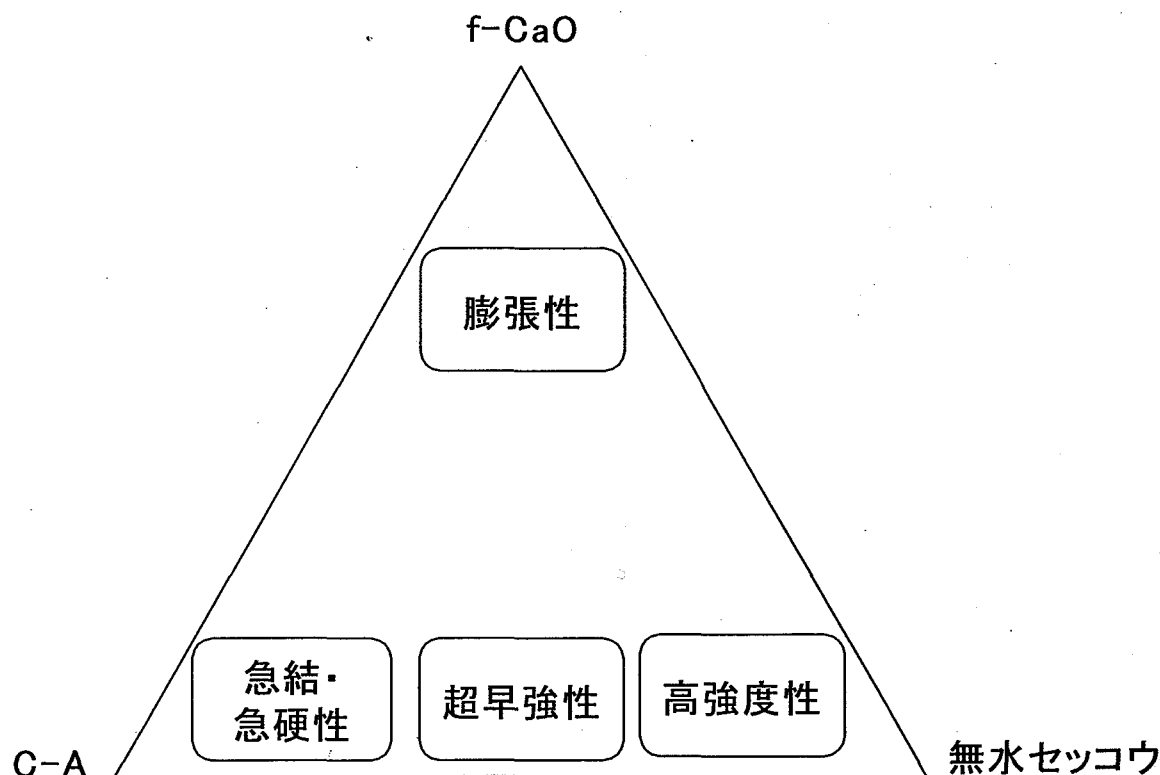


Fig. 付録-3 AFtの生成に関わる鉱物の組成と、コンクリートに付与される性能

エトリンガイトの生成を利用した混和材の利用

Fig. 付録-4にAFtの生成を利用した混和材の用途を示す。急結剤は主にトンネル施工において地山の安定を図るため、吹付けに用いられる。急硬材は高速道路の床版増厚等の緊急工事に多く用いられている。また、トンネル施工における注入材や止水材、及びロックボルトの定着材、また、グラウトやコンクリート製品の補修材としても利用されている。

高強度混和材は、本文で述べた高強度コンクリート製品の製造のほか、現場打ちにおいて一般の土木建築構造物や耐磨耗性が要求されるダムエプロン、砂防堰堤及び海岸河川の護岸等の水理構造物の補修に利用されている⁶⁾。

超早強性混和材は、現場打ちでは道路舗装や補修工事に用いられ、コンクリート製品の製造ではセグメントやプレキャスト製品の早期脱型に利用される。

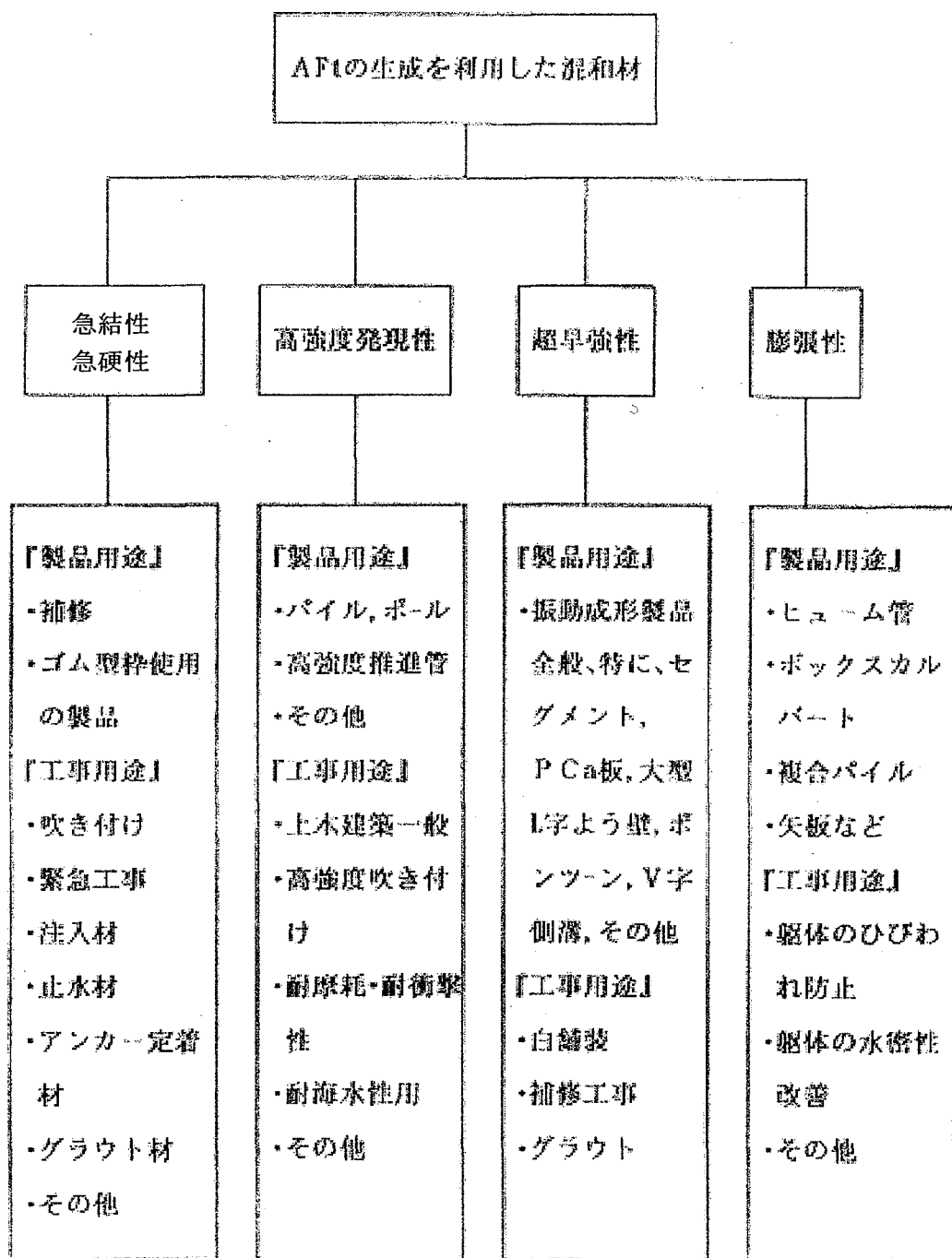


Fig. 付録-4 AFtの生成を利用した混和材の用途

参考文献

- 1) 中川晃次, 東京工業大学学位論文, (1990)
- 2) 近藤連一, 後藤誠史, 花田明, 窯業協会年会, (1973)
- 3) 内川浩, 槻山興一, 窯業協会誌, 83 [6], (1975)
- 4) 中川晃次, 渡邊芳春, セラミックス, Vol. 17, (7), (1982)
- 5) 松永嘉久, 渡邊芳春, 中川晃次, 坂井悦郎, Gypsum & Lime, No. 240, (1992)
- 6) 増田隆, 松永嘉久, 渡邊芳春, コンクリート工学, Vol.31, No9, (1993)