# 2018年度 芝浦工業大学大学院

# 修 士 論 文

題目:一度水和したセメントの再水和挙動とその特性の把握

- 専 攻 理工学研究科(修士課程) 建設工学専攻
- 学籍番号 ME17072
- ふりがな なかにし ゆかり
- 氏 名 中西 縁
- 指導教員 伊代田 岳史

第1章. 序論	
1.1 背景	
1.2 目的	
1.3 論文構成	
第2章. 既往研究	
2.1 セメントの水和反応	5
2.1.1 水和反応	5
2.1.2 ポルトランドセメントの水和進行過程	7
2.1.3 エーライトの水和進行過程	8
2.1.4 水和生成物の形態	9
<ol> <li>ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H)</li> </ol>	9
(2) エトリンガイト (AFt)	11
(3) モノサルフェート(AFm)	11
2.2 乾燥スラッジ微粉末の概要	
2.2.1 乾燥スラッジ微粉末の製造方法	12
2.2.2 乾燥スラッジ微粉末の物性	13
第3章. セメントの再水和特性の評価	
3.1 実験概要	
3.1.1 既水和セメント 作製方法	
3.1.2 分析方法	16
(1) 示差熱重量分析(TG-DTA)	16
(2) 粉末X線回折(XRD)	17
3.1.3 既水和セメントの物性	
(1) 示差熱重量分析(TG-DTA)	
(2) 粉末X線回折(XRD)	19
3.2 既水和セメントを用いたペーストバーの物性	
3.2.1 セメントペーストバー 作製方法	
3.2.2 測定結果および考察	21
3.3 既水和セメントの水和力の評価	
第4章 既水和セメントを用いたモルタルバーの物性と水和メカニ	ニズムの関係
4.1 実験概要	
4.1.1 モルタルバー 作製方法	
4.1.2 測定方法	
4.2 測定結果および考察	
4.2.1 物性試験結果	
4.2.2 物性への水和の影響	44
第5章. 結論	
5.1 結論	

5.2	今後の課題	3
[参考文	·献]4	3
[謝辞].		)

# 第1章 序論

第1章 序論

1.1 背景

近年,建設現場で余剰となり,製造工場に返却された戻りコンクリートの処理量の増加が問題となっている.洗浄処理を施した後に発生するスラッジ固形分率が 3%以下のスラッジ水と回収骨材は再利用されるものの,脱水処理後のスラッジケーキは産業廃棄物として処分されている現状がある.この処分には多額の費用がかかるだけでなく環境に大きな負荷をかけるため,対策として,スラッジケーキを原材料とした「乾燥スラッジ微粉末」をセメントの代替品として利用する試みが進められている.

ここで、乾燥スラッジ微粉末の製造工程に着目する.一度生コンクリートとして接水したセメントが 脱水・乾燥の工程を経てセメントの代替品となり、再び接水する(以下:再水和する)ことによる諸特 性について述べられている研究は少ない.さらに、既往研究<sup>1</sup>において、乾燥スラッジ微粉末を用いた モルタルの内部構造は複雑であり、また、それを決定する具体的な水和メカニズムについて不明な点が 多いことがわかっている.乾燥スラッジ微粉末の物性や、セメントの代替品として使用した場合のモル タルの物性についての研究は多く行なわれているが、セメントの再水和に関する研究はあまり例がない.

1.2 目的

本研究では乾燥スラッジ微粉末の製造工程に着目し、一度生コンクリートとして接水したセメントが 脱水・乾燥の工程を経て再び接水する(再水和する)ことによる諸特性を把握したいと考える.また、 本研究では、初期水和時間や乾燥処理温度が異なる場合、再水和後の硬化体に影響をもたらすかを比較・ 検討することを目的として研究を行った.再水和したセメントについて、残存している未水和物量、接 水による未水和物の反応、一度目の水和による生成物(以下:初期水和物)の接水による影響などを検 討項目としている.

#### 1.3 論文構成

本論文は5章からなり、その概要は以下に示すとおりである.

第1章「序論」では、本研究の背景および目的について記述し、本論文の構成について概説する.

第2章「既往の研究」では、セメントの水和メカニズムや使用材料の特性について整理を行う.

第3章「セメントの再水和特性の評価」では、一度水和したセメントが脱水・乾燥後に再び接水した 場合の粉体の物性を評価することを目的としている、一度水和したセメント(以下:既水和セメント) の物性を示差熱重量分析や粉末 X 線回折を用いて評価し、さらに既水和セメントを用いたセメントペー ストを作製し、材齢を追って物性を評価する.

第4章「既水和セメントを用いたモルタルバーの物性と水和メカニズムの関係」では,既水和セメントを用いたモルタルバーを作製し,強度や耐久性の面から既水和セメントの物性を評価することを目的としている.また,モルタルの物性と水和メカニズムの関係について考察し整理する.

第5章「結論」では、本研究で得られた成果をまとめる.

# 第2章 既往研究

第2章 既往研究

この章では、セメントの水和メカニズムや使用材料の特性について整理を行う.

2.1 セメントの水和

2.1.1 水和反応

セメントは水と接すると化学反応(水和:hydration)を起こし,水和物を生成する.この水和反応の 過程および水和物の構造は複雑であり解明されていない点が多いが,おおよそ図 2-1 に示す水和構造で 説明されている.

C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S は,水と反応して結晶性の低いケイ酸カルシウム水和物 (nCaO・SiO<sub>2</sub>・mH<sub>2</sub>O, n=1.2 ~2.0 (通常 1.7~2.0), m=4.0, 以下 C-S·H),水酸化カルシウム (以下 Ca(OH)<sub>2</sub>)を生成する.ここで 生成される Ca(OH)<sub>2</sub> によってセメントペーストは高いアルカリ性が保たれている. C-S-H の組成およ び形態は,材齢や水セメント比,温度などの養生条件により変化するといわれている. Ca(OH)2 は水和 生成物の 20~30%, C-S-H は 60~70%を占めており,セメントペーストの大部分がこれら 2 つの水和 生成物で構成されていることとなる.

間隙質である C<sub>3</sub>A および C<sub>4</sub>AF は、セッコウが存在する場合エトリンガイト(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3CaSO<sub>4</sub>・ 32H<sub>2</sub>O,以下 AFt)を生成し、セッコウが消失すると未水和の間隙質と AFt が再び反応し、モノサルフ ェート水和物(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaSO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O,以下 AFm)が生成する.そして、AFt が消失すると、 未水和の間隙質は生成した Ca(OH)<sub>2</sub> と反応してアルミン酸カルシウム水和物(4CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・13H<sub>2</sub>O, 図 2-1 中 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>)を生成する.



図 2-1 セメントの水和反応

また,各鉱物の特性をセメント硬化体の特性の観点から評価すると,表 2-1 のようにまとめることが できる.一般に, C<sub>3</sub>S は早期強度の発現に, C<sub>2</sub>S は長期強度の発現に寄与するとされており,また,間 隙相の郷土発言への寄与は相対的に低いとされている.しかし,間隙相はセメント製造工程における最 適焼成温度の低減や融液生成による焼成反応の効率化,生成鉱物の安定性向上といった作用をもたらす ため,セメント製造上の一経済性,安定性の点で大きく貢献している.

特	性	エーライト (C3S)	ビーライト (C2S)	アルミネート相 (C3A)	フェライト相 (C4AF)
強々の惑羽	短期	大	小	中	小
照さり光境	長期	大	大	小	小
水利	口熱	大	小	極めて大	中
化学排	氐抗性	中	大	小	中
乾燥	収縮	中	小	大	小

表 2-1 各鉱物の特性<sup>2)</sup>

#### 2.1.2 ポルトランドセメントの水和進行過程

2.1.1 項において記したとおり、セメントの水和は化学反応であり、反応時には発熱を伴う. コンダク ションカロリーメータを用いると、セメントが水と接した直後からの水和による発熱を継続的に測定す ることができる. 図 2-2 に普通ポルトランドセメントの水和発熱の測定例を示す. 文献 いによると、図 のように、水和による発熱速度が直接測定され、水和熱がセメントの反応量に比例して発せられるもの と仮定すると、このグラフはセメントの水和反応速度の経時的な変化を示したものと見ることができる. このグラフによれば、水和反応速度は時間の経過と共に激しく変化し、その特徴から5段階の水和過程 に分類される. 以下にその段階を示す.

第1段階:接水直後の短時間における急激な反応

第2段階:反応速度が非常に短い期間で、コンクリートの成形が可能な状態を保つ(誘導期)

第3段階:再び反応が活発となり、反応速度が急激に増加してピークに達する(加速期)

第4段階:反応速度が徐々に低下する(減速期)

第5段階:小さな反応速度が継続する



図 2-2 普通ポルトランドセメントの水和発熱速度 3)

2.1.3 エーライトの水和進行過程

セメント中の各鉱物の水和は,2.1.1 項で述べたとおり相互作用によって複雑な挙動となる.そのため各鉱物の水和進行過程については,簡略的に理解するため各鉱物を純粋に合成して水和の実験を行うことが一般的である.特に C<sub>3</sub>S についてはポルトランドセメントを構成する主要鉱物であり,C<sub>3</sub>S 単独の水和発熱曲線がポルトランドセメントの水和発熱曲線と極めて近いことから,詳細な水和進行過程が既往の研究によって明らかにされている.

表 2・2 に第 1~5 段階の C<sub>3</sub>S の水和進行過程を示す.第1 段階では接水と同時にカルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>) および水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) が C<sub>3</sub>S 表面から溶出し,表面に準安定の C-S-H の析出層を生成 する.この層厚は数 nm 程度であるが非常に緻密な構造で,C<sub>3</sub>S 粒子の保護膜となる.つぎに第2 段階 の誘導期では、イオンがこの保護膜を拡散して反応するため拡散律速となり、反応速度は小さくなる. しかしこの保護膜は、時間の経過と共に、単純な溶解機構によって次第に透過性が大きくなるため、C-S-H の核生成と核成長が促進される.この流れが誘導期の終了へと繋がる.第3 段階の加速期では、保 護膜の浸透性が高まることによって C<sub>3</sub>S の水和が再び活性化し、安定な C-S-H ならびに Ca(OH)<sub>2</sub> の核 成長が活発となる反応律速の段階である.このように水和反応が進行するに従い、水和物の層厚は次第 に増し、未反応 C<sub>3</sub>S 表面への水の透過や各イオンの水和層表面への拡散が阻害されるようになる.その ため、第4 段階において C<sub>3</sub>S の水和は C-S-H 層内の物質移動が反応速度を支配する拡散律速段階に再 び移行し、水和は減速する.第5 段階では、水和物層の厚みが大きいため、水和反応は極めて遅くなる.

水和過程	律速過程	反応速度	反応機構	物性との関係
第1段階	反応律速	大	イオン溶出	
第2段階(誘導期)	拡散律速	小	イオン溶出の継続	凝結の始発
第3段階(加速期)	反応律速	大	水和物生成	凝結の終結および硬化開始
第4段階(減速期)	反応律速 拡散律速	小	水和物生成の継続	初期強度発現
第5段階	拡散律速	小	緩慢な水和物生成	長期強度発現

表 2-2 C<sub>3</sub>S の水和進行過程<sup>1)</sup>

#### 2.1.4 水和生成物の形態

(1) ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H)

C-S-H は低結晶質の水和物であり、セメントクリンカー鉱物である C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S から生成される. C-S-H は主として CaO, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O によって構成され、一部 Al や Mg が置換される. C-S-H の組成の構成 割合は、セメント硬貨体の材料や配合、養生条件、材齢、環境条件の影響を受け、大きく変化すること が知られている.

C/S比

図 2-3 に C-S-H の CaO と SiO<sub>2</sub> のモル比(C/S 比)の経時変化の一例を示す. このグラフから, C-S-H の C/S 比は経時的に低下することが確認できる.



図 2-3 C-S-H の C/S 比の経時変化 <sup>5)</sup>

#### <u>H/S</u>比

C-S-Hの水分量を表す H<sub>2</sub>O と SiO<sub>2</sub>のモル比 (H/S 比) も, C/S 比と同様に材料や配合の影響を受け, 環境条件である温度や湿度の影響を受けることがわかっている.表 2-3 に,温度が C-S-H の H/S 比に 及ぼす影響を示す.また,図に湿度が及ぼす影響を示す.C-S-Hの水分量は,温度や湿度の変化によっ てその値が異なっており,C-S-H が保有しているゲル水の一部が逸散しているためだと考えられる.



表 2-3 温度が C-S-H の H/S 比に及ぼす影響 <sup>6)</sup>

図 2-4 湿度が C-S-H の H/S 比に及ぼす影響 7)

<u>C-S-H モデル</u>

Powers は, C-S-H は層間構造を有しているとし, 図 2-5 に示されるように C-S-H の微細構造をモデル化した. ゲル粒子内部または結晶内の層間の水を層間水 (図中×)とし, 粒子表面の水分は吸着水 (図中〇) であるとしている.



図 2-5 Powers の C-S-H モデル<sup>8)</sup>

Feldman らは、C-S-H は不規則な層構造を成すとしており、それを基に Daimon らは、Feldman ら が定義した C-S-H ゲル粒子の粒子間結合と同様なゲル粒子の間を"Narrow entrance"(直訳:"狭い入 り口")と定義した.



図 2-6 Feldman, Sereda の C-S-H モデル<sup>9)</sup>

図 2-7 Daimon の C-S-H モデル<sup>10)</sup>

Jennings は、各温度・各湿度によって乾燥させた C-S-H の水分量や密度および比表面積の検討結果 に基づき、C-S-H は層構造を有した "Globule" (直訳: "小球") が凝集した構造を有している.



図 2-8 Jennings の C-S-H モデル<sup>11)</sup>

(2) エトリンガイト (AFt)

AFt は、C<sub>3</sub>A・3CaSO<sub>4</sub>・32H<sub>2</sub>Oの組成の結晶化合物である.同じ結晶構造をもち、イオン置換をした物質を AFt 相呼び、一般に「エトリンガイト」は AFt 相の同義語としても広く使用されている. AFt 相の外観は、断面が六角形をしており、長く伸びた針状結晶や短い形状のものまで、様々なアスペクト 比で存在する結晶である.しかし、セメントペースト中では、数ミクロン以上の長さまで成長すること はまれである.室温環境下においても容易に脱水し、電子顕微鏡にて観察を行っている途中でも非結晶 化し、ときには形態も変化する.

ポルトランドセメントの水和初期時間は AFt 相が主要生成物であり,凝結現象に大きな役割を果た す. その後 AFt 量は減少し,数日経つと少量しか存在しない.

(3) モノサルフェート (AFm)

AFmは、モノサルホアルミン酸カルシウム水和物(C<sub>3</sub>A・CaSO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O)と呼ばれてきた結晶相と 同じ結晶構造物を持ちながら、様々なイオン置換をした物質である.外観は六角形板状の結晶であり、 Ca(OH)<sub>2</sub>と形態は似ているが、非常に薄く、通常はサブミクロンの大きさにしか成長しない.

# 2.2 乾燥スラッジ微粉末の概要

2.2.1 乾燥スラッジ微粉末の製造方法

図 2-9 に乾燥スラッジ微粉末(以下:DSP)の製造工程を示す.DSPは、生コンクリートから生じた スラッジをフィルター加圧装置で脱水し、生じたスラッジケーキを破砕攪拌翼付きスラッジ乾燥機(乾 燥温度:120~130℃)によって含水率が 1~2%となるまで乾燥・破砕処理して製造したものである. 参考として、図 2-10 に DSP の外観を示す.



図 2-9 DSP 製造工程 概略



図 2-10 DSP 外観

#### 2.2.2 乾燥スラッジ微粉末の物性

大川ら 21)は、乾燥スラッジ微粉末について以下のような物性を述べている.

図 2-11 は普通ポルトランドセメント(左)および DSP(右)の SEM 画像を示したものである. セ メントに比べ DSP は微細粒子を多く含んでいることが観察される. また,ブレーン空気透過装置によ る比表面積はセメントが 3,250cm<sup>2</sup>/g であるのに対し, DSP は 6,000~10,000cm<sup>2</sup>/g 程度である.

DSP の物性は処理工程が同一の場合,生コンスラッジに至るまでの時間とコンクリート温度に影響 されると考えられている.そこで,生コン製造時の平均気温と DSP の密度の関係を1年間測定した結 果を図 2-6~8 に示す.図 2-6 より,DSP の密度と平均気温には高い相関関係が表れ,平均気温が低い ほど DSP の密度は大きくなる.また,図 2-7,2-8 からわかるように DSP の強熱減量と気温にもほぼ 同等の関係が認められ,平均気温が低いほど DSP の強熱減量は小さくなった.これは,DSP の原料で ある戻りコンの平均気温により処理までの時間におけるセメントの水和反応の進行度合いに差が生じ, DSP の物性に影響したものと考えられる.



図 2-11 普通セメントと DSP の SEM による観察画像<sup>15)</sup>



図 2-12 平均気温と密度の関係<sup>15)</sup>



図 2-14 平均気温と比表面積の関係<sup>15)</sup>



図 2-13 平均気温と強熱減量の関係<sup>15)</sup>

第3章 セメントの再水和特性の評価 第3章 セメントの再水和特性の評価

この章では、一度水和したセメントが脱水・乾燥後に再び接水した場合の粉体の物性を評価することを目的としている.一度水和したセメント(以下:既水和セメント)の物性を示差熱重量分析や粉末 X線回折を用いて評価し、さらに既水和セメントを用いたセメントペーストを作製し、材齢を追って物性を評価する.

なお,以下文中において既水和セメントの名称を以下のように示す.

例)「3h\_40」(初期水和時間3時間,40度環境下での乾燥処理の意.)

## 3.1 実験概要

3.1.1 既水和セメント 作製方法

図 3-1 に、既水和セメントの作製について概略を示す.作製は以下の手順で行った.

作製手順

①使用したセメントは普通ポルトランドセメント(以下:OPC)である. ビーカーにて W/C200%程度 のセメントペーストを作製し,初期水和時間を3,8,24時間としてスターラーで攪拌する.

②各時間にて攪拌を終了後し、漏斗と吸引びんを用いて脱水処理を行う.

③(1) 乾燥温度が 105℃, 300℃, 500℃の試料については, るつぼに入れた脱水済みペーストを電気 炉で加熱し, 質量減少量が恒量となるまで乾燥する. その後ローラーミルを用いて~150µm 程度まで 粉砕する.

 (2) 乾燥温度が 40℃の試料については、脱水済みペーストをビーカーに移し、アセトンに浸漬後、 真空脱気処理を施すことで水和停止させる. その後 40℃環境下で質量減少量が恒量となるまで乾燥す
 る. 粉砕は(1)と同様に、ローラーミルを用いて~150µm程度まで粉砕する.



図 3-1 既水和セメント 作製概略図

3.1.2 分析方法

(1) 示差熱重量分析 (TG-DTA)

概要

TG-DTA は、「Thermogravimetry;熱重量分析」と「Differential Thermal Analysis;示差熱分析」 を組み合わせて、同時に単一の装置で測定が可能である. TG とは「試料の温度を調節されたプログラ ムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定する技法」である. また DTA と は、「試料および基準物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その試料と気分物 質の間の温度差を電気的に増幅し、試料の熱的変化を温度の関数として測定する技法」である. 基準物 質には熱的に安定な物質として、 $\alpha$ -Al2O3 などを用いる.

加熱により試料中の水分が蒸発した場合は、水の蒸発が吸熱を伴うため、試料温度は基準物質よりも 低くなる.逆に、燃焼のように発熱変化が生じた場合は、試料温度は基準物質よりも高くなる.このよ うに基準物質と試料の温度差から、試料に生じた吸熱または発熱変化を検知するのが DTA による分析 である.熱変化には、重量変化を伴う場合と伴わない場合とがあり、TG との併用は重量変化を併せて 測定できるため、効率的である.

TG-DTA に使用する試料量は 5~50mg 程度と少量であり,試料の状態は粉体が主であるが塊状でも良いとされている.使用温度域は,常温~+1500℃程度である.

評価方法

測定結果は一般的に、横軸に温度、縦軸に重量および起電力(基準物質との温度差)をとった TG-DTA 曲線で示す.加熱によって生じる変化は、TG と DTA の両方で検知されるものが多く、双方の情報をも とに判断する必要があるケースが多々ある.図 3-2 に試料を加熱した時の TG-DTA 曲線の 4 パターン を示す.

#### 測定環境

TG-DTA 測定は室温~1000℃まで昇温速度 20℃/min, N<sub>2</sub>フロー環境下にて実施した. 図 3-3 に, 使 用した装置を示す.



図 3-2 TG-DTA 曲線モデル<sup>16)</sup>



🗵 3-3 TG-DTA

### (2) 粉末 X 線回折(XRD)

#### 概要

粉末 X 線回折法は、微粉砕した試料を用いて、X 線の回折を利用して結晶構造(相)を調べる方法である. 原理として、原子が周期的に配列している結晶流中に X 線が照射されると電子による散乱が生じ、その散乱した X 線が干渉し強めあう回折現象が生じる. 例えば波長  $\lambda$  の X 線が角度  $\theta$  で試料面に入射した場合、散乱 X 線が強めあう条件は、整数 n、面間隔 dhkl とすると以下の式(ブラッグの式)で示すことができる.

#### $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

 $\theta$ を掃引することにより、X線回折図を得ることができる.回折X線のピーク位置、ピーク強度の組み合わせから粉末試料中の含有鉱物の定性・定量が可能となる.

#### 定性分析

定性分析は、未知試料の回折線の角度と強度を既知試料のデータと比較し同定する.既知試料のデー タは ICDD(国際回折データセンター)が発行する PDF(Powder Diffraction File)が広く用いられて いる.未知試料の定性は、ハナワルトインデックスを用いる方法と検索ソフトを用いる方法がある.か つてはハナワルト法が広く用いられていたが、近年は検索ソフトが用いられることが多い.検索ソフト はあらかじめ検索条件を決め、バックグラウンド除去を行った後に回折線のピークサーチを行い、回折 線の d 値と相対強度を求めることで、それと一致する PDF をリストアップすることができる.リスト アップされた化合物の回折線と異なる部分があった場合は、その回折線について再び検索して同定する.

#### 測定環境

測定は、ブルカージャパン株式会社製卓上型 X 線回折装置(D2PHASER)を使用して行った. X 線の測定条件は管電圧 250mA, スキャン速度 0.025deg/min, 走査範囲 2 θ =5~60°, サンプリング間隔 0.025deg とした. 図 3-4 に, 使用した装置を示す.



🗵 3-4 XRD

3.1.3 既水和セメントの物性

# (1) 示差熱重量分析 (TG-DTA)

図 3-5 に, TG-DTA より得られた, OPC と既水和セメントの Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>の生成量を示す.既 水和セメントは,初期水和時間が 3, 8, 24 時間と長くなるほど Ca(OH)<sub>2</sub>の生成量が増加していること がわかる.また,CaCO<sub>3</sub>の生成量は横ばいであり,初期水和,乾燥における高温環境下などによって変 化しないことがわかった.



図 3-5 Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>生成量

つづいて,40~1000℃での強熱減量値を図 3-6 に示す.上述した通り Ca(OH)2 が生成しているため, Ca(OH)2 からの脱水による減量がグラフに表れている.



図 3-6 40~1000℃での強熱減量

(2) 粉末 X 線回折 (XRD)

図 3-7 に, XRD により得られた OPC と既水和セメントの粉末 X 線回折図を示す.また,図中の凡例 を表 3-1 に示す.

既水和セメントは、初期水和によって Ca(OH)2 ピークが検出されているが、XRD のピークだけでは OPC や水和時間、乾燥温度ごとに比較を行っても大きな変化はみられなかった. 今後の課題として、内 部標準法などを用いて定量評価を行ない、AFt や AFm、カーボネート系などの水和物量を評価するこ とで、再水和へのポテンシャルの評価ができる可能性があると考えられる.

2				
	記号	20	名称	
	0	9.10	AFt	
	$\bigtriangleup$	9.90	AFm	
		33.20	C3A	
		31.00	C . 8	
		41.20	C25	
		51.60	C3S	
	Ô	18.09	Ca(OH)2	
	•	11.60	モノカーボネート	
	$\nabla$	12.20	CAE	
	~	33.80	U4AF	

表 3-1 粉末 X 線回折図 凡例



図 3-7 粉末 X 線回折図

3.2 既水和セメントを用いたペーストバーの物性

3.2.1 セメントペーストバー 作製方法

#### (1) 配合

表 3-2 に,作製したセメントペーストの配合を示す. OPC と DSP,作製した既水和セメントを使用 している. W/C は 50%を基本としているが, DSPB と初期水和 24 時間においては水分吸着力が高く練 混ぜが困難だったため,W/C80%とした.

試料名	W/C [%]		練混ぜ時間
3h_40/105/300/500	50		
8h_40/105/300/500	50		
24h_40/105/300/500	80		Imin
OPC	50 80		2111111.
DSP A	50 80		
DSP B	80		

表 3-2 セメントペースト配合

(2) 試験体 概略

上記の配合で練混ぜたセメントペーストを図 3-9 の型枠に打設し, 5×10×100mm のバーを作製した. 打設翌日に脱型し,恒温恒湿室(20℃, RH60%環境下)に静置し,所定の材齢まで封かん養生を行った. 試験体概観は図 3-8 に示すとおりである. なお,分析における試料は,封かん養生が終了したペーストバー試料を粗粉砕し,アセトンに浸漬させた後に真空脱気し,水和停止処理とした. その後メノウ乳鉢と,有機溶媒としてアセトンを用いて微粉砕し,分析試料とした.



# 3.2.2 測定結果および考察

#### (1) 示差熱重量分析 (TG-DTA)

図 3-11~13 に、TG-DTA にて得られた再水和 28 日までの Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>生成量を示す.図 3-11 の原粉の結果では、3.1.3 で述べたとおり、初期水和時間が 3、8、24 時間と長くなるほど Ca(OH)<sub>2</sub>の 生成量が増加していることがわかる.また、CaCO<sub>3</sub>の生成量は横ばいであり、初期水和、乾燥における 高温環境下などによって変化しないことがわかった.

図 3-12 に示す再水和1日では,総じて Ca(OH)2 生成量が増加しているが,初期水和時間の差に伴い 増加量の伸び率に違いがあることがわかる.初期水和3時間,8時間,24時間の順に伸び率が高く,各 乾燥温度での総 Ca(OH)2量はほぼ横ばいとなる. つづいて図 3-13 に示す再水和28日においては,材 齢経過に伴い Ca(OH)2量が増加しているが,初期水和時間が短いものほど生成量が多くなることがわ かる.また,材齢1日と比較すると乾燥温度による大きな影響は見られない. この結果から,既水和セ メントの水和において,初期水和時間によって異なる結果が得られることがわかる.

OPC と比較すると、材齢1日では既水和セメントのほうが Ca(OH)2生成量が多いものの、その後の 28日においてはほぼ横ばいの結果となっている.このことから、OPC と既水和セメントには水和メカ ニズムに違いがある可能性が考えられる.

ここで、乾燥温度 40℃の試料における Ca(OH)2 生成量が少ない理由として、既水和セメント作成時 における処理が原因だと考えられる. 105℃以上での処理では、水和したセメントを乾燥炉において水 和停止したことに対し、40 度での処理では一度アセトンに浸漬、真空脱気によって水和停止処理をした 後に乾燥しているため、総水和時間に差が生じている可能性がある. これによって、再水和での水和生 成物量にも差が生じていることが考えられる.



図 3-11 再水和 0 日 (原粉) Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 生成量



図 3-12 再水和 1 日 Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 生成量



図 3-13 再水和 28 日 Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 生成量

つづいて,図 3-14~16 に各材齢による強熱減量を示す.図の原粉の結果では,3.1.3 で述べたとおり, 初期水和時間が3,8,24 時間と増えるにつれて Ca(OH)2の生成量も増加し,伴って脱水による減量が グラフに表れている.

図 3-14 に示す再水和1日では、原粉時よりも減少量が大幅に増え、初期水和3時間、8時間、24時間の順に減少量が大きくなる傾向がみられる. つづいて図 3-16 に示す再水和28日においては、材齢1日と比較するとおおきな差はみられない. 8h\_300のみ傾向と大きく離れた値を示しており、正しく測定ができていなかった可能性がある.

OPC と比較すると、材齢1日では既水和セメントのほうが強熱減量は多く、これは Ca(OH)2生成量 が多いことが要因と考えられる. その後の 28 日においては OPC とほぼ横ばいの結果だが、初期水和 24 時間の試料は強熱減量が大きくなる結果が得られた.



図 3-14 再水和0日(原粉) 40~1000℃での強熱減量



図 3-15 再水1日 40~1000℃での強熱減量



図 3-16 再水和 28 日 40~1000℃での強熱減量

(2) 粉末 X 線回折 (XRD)

図 3-17~19 に、初期水和時間ごとに材齢 0~28 日まで測定した既水和セメントの粉末 X 線回折図を 示す. また, 図中の凡例を表 3-3 に示す.

どの初期水和時間においても、原粉と再水和させた試料を比較すると C<sub>3</sub>S や C<sub>2</sub>S のピークが消失し ていることがわかる.また,再水和させることで Ca(OH)2 ピークが大きく検出されている.しかしなが ら、ピークをみるだけでは具体的な組成は把握できず、今後の課題として、定量評価によってそれぞれ の既水和セメントの水和生成物を把握することが考えられる.

7	$ \overline{\mathbf{A}} $ 3-3					
	記号	20	名称			
	0	9.10	AFt			
	$\bigtriangleup$	9.90	AFm			
		33.20	C3A			
	31.00	Cas				
	41.20	C25				
		51.60	C3S			
	Ô	18.09	Ca(OH)2			
	•	11.60	モノカーボネート			
$\bigtriangledown$	12.20	CAE				
	33.80	U4AF				

例



図 3-17 初期水和 3h 粉末 X 線回折図



図 3-18 初期水和 8h 粉末 X 線回折図



図 3-19 初期水和 24h 粉末 X 線回折図

3.3 既水和セメントの水和力の評価

3.1, 3.2 での測定結果を元に、既水和セメントの特性や、再水和に対するポテンシャルを考察する. 図 3-20 に、材齢 0, 28 日における水和物割合を示す.この値は、強熱減量値から Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>割 合を除し、それぞれの分子量を考慮して再計算したものである.

材齢0日時点では、一度も水和していない OPC と比べて、既水和セメントは総じて水和物割合が増加している.また、乾燥温度が高温になるにつれて水和物割合は減少しており、高温環境下では水和物に影響が与えられることがわかる.

材齢 28 日時点では,材齢 0 日で水和物割合が低かった OPC や 3h\_500 も含め,総じて 80%程度の 値を示しており,初期水和時間や乾燥温度によらず,材齢 28 日段階での総水和物割合は横ばいになる ことがわかる.しかしながら,水和物の種類や水和メカニズムなどはそれぞれ違いがあることが予測さ れる.

材齢 0 日から 28 日への水和物の伸び率を再水和ポテンシャルと仮定し,図 3-21 に示す.本研究では、この値を既水和セメントの再水和に対する能力値と考えた.



図 3-20 水和物割合



図 3-21 再水和ポテンシャル

第4章 既水和セメントを用いたモルタルバーの 物性と水和メカニズムの関係 第4章 既水和セメントを用いたモルタルバーの物性と水和メカニズムとの関係

この章では、既水和セメントを用いたモルタルバーを作製し、強度や耐久性の面から既水和セメントの物性を評価することを目的としている.また、モルタルの物性と水和メカニズムの関係について考察し整理する.

4.1 実験概要

4.1.1 モルタルバー 作製方法

## 配合

この実験で使用したモルタルの配合を表に示す. モルタルの配合は JIS R 5201 のセメント強さ試験 を参考に1:3 モルタルとした. DSP B や初期水和時間 24 時間の既水和セメントなどは流動性が乏し く, 混和材として超高強度用高性能減水剤を用いた.

	W/C	W	С	S	Ad [%]
OPC					0
DSP A					3
DSP B					7
3h_105					1
8h_105		225	450	1350	2
24h_105	50%				5
3h_300					0
8h_300					3
24h_300					6
3h_500					1
8h_500					2
24h_500					4

表 4-1 モルタル 配合

#### 練混ぜ

練混ぜは容量 1L のモルタルミキサーを使用し、40×40×160mm のモルタルバーを作製し、打設の 翌日に脱型を行った.恒温恒湿室(20℃,RH60%環境下)に静置し、28日間封かん養生を行った. 4.1.2 測定方法

(1) 空隙率試験

養生が終了したモルタルバーを.アセトンに浸漬し,真空脱気を行って水和停止処理をした後,試験 体を 40℃の炉において質量減少量が恒量となるまで静置し,絶乾状態とする.このときの質量を絶乾質 量として計測する.その後水道水に浸漬させ,真空脱気を行って試験体を飽水状態とする.このときの 質量を飽水質量として計測する.そして水中質量を計測し,以下の式を用いて,アルキメデス法により 空隙率を算出する. なお,計測には最小表示 0.01g の電子天秤を用いている.

空隙率 [%] = 
$$\frac{b \times g \underline{f} \underline{f} - \hbar \hbar \delta g \underline{f} \underline{f}}{b \times g \underline{f} \underline{f} - \pi + g \underline{f} \underline{f}} \times 100$$
 式 4.1

#### (2) 圧縮強度試験

養生終了後,「セメントの物理試験方法(JIS R 5201-1997)」に準拠してモルタルバーの圧縮強度試験を実施した.強度の計測はばらつきを考慮して,それぞれ2回の平均値を圧縮強度とした.

#### (3) 透気試験

気体の拡散性を把握するため,透気試験を行った.透気試験機を用いて試験を実施し,透気係数を算 出して評価する.

試験体は、既述した配合のモルタルを用いてΦ100×20mmの円柱試験体を作製した.打設翌日に脱型を行い、恒温恒湿室(20℃,RH60%環境下)に静置し、28日間封かん養生を行った.養生が終了した試験体をアセトンに浸漬し、真空脱気処理によって水和停止処理を行う.その後40℃環境下において静置し、質量減少量が恒量となるまで乾燥処理を行った.

透気係数を求めるための式は以下の通りである.

$$K = \frac{2LP_2}{P_1^2 - P_2^2} \times \frac{Q}{A}$$
式 4.2  
K:透気係数 [cm/s]  
L:試験体厚さ [cm]  
Q:透気量 [cm<sup>3</sup>/s]  
A:試験体断面積 [cm<sup>2</sup>]  
P1:載荷圧力 [N/cm<sup>2</sup>] 今回は 0.2 [N/mm<sup>2</sup>]  
P2:流出側圧力 [N/cm2] 今回は 0.1 [N/mm<sup>2</sup>]

# (4) 透水試験

上記の透気試験で用いた試験体を使用し,透水試験を実施した.今回はインプット法を用いて3時間 実施し,30分ごとに水位を計測して試験体内に圧入された水量を計測した.本試験で用いた圧力は以下 である.

# 載荷圧力 70[N/mm<sup>2</sup>] 流出側圧力 10[N/mm<sup>2</sup>]

(5) pH の測定

pHの測定はガラス電極法のデジタルpHメーターを用いて、「pHの測定方法(JISZ8802)」に準拠 して行った. 校正用試薬は0.01mol/Lのホウ酸ナトリウム水溶液と、0.05mol/Lのフタル酸水素カリウ ム水溶液を使用し2点校正とした、pH測定器は測定範囲が0.00~14.00、測定分解能が1/100pH使用 のものを用いた.測定方法は既往の研究<sup>26)</sup>を参考にし、測定試料を溶液中の粉体濃度が1%となるよう に純水に混合し、5分間攪拌後にpHの測定を行った.

①メノウ乳鉢を用いてモルタルを粉末状にし、ふるいを用いて可能な限り細骨材を除去する.

②得られた粉末を1g量りとり,溶液濃度が1%になるように純水に溶かす.このとき,溶液内が均一になるよう5分間攪拌する.

③pH 測定器を用いて溶液の pH を測定する.

(6) 促進中性化試験

養生終了後,側面の2面を除きアルミテープで覆った試験体を促進中性化試験装置(20℃, RH60%. CO2 濃度 5%) に静置した. 材齢ごとに割裂し,中性化深さは JIS 規格に準拠してフェノールフタレイン溶液を噴霧し,表面から赤紫色に呈色した部分を8点測定し,その平均値を中性化深さとした.

(7) 塩水浸漬試験

養生終了後,側面の1面を除きエポキシ樹脂で表面を被覆した試験体を,濃度10%の塩水に浸漬した.材齢ごとに割裂し,割裂面に硝酸銀水溶液を噴霧し,表面から白色に呈色した部分を4点測定し, その平均値を塩分浸透深さとした. 4.2 測定結果および考察

# (1) 空隙率試験

# 空隙率

図 4-1 に,作製したモルタルバーの材齢 28 日における空隙率を示す.すべての乾燥温度の結果においてではないが,初期水和時間が 3,8,24 時間と長くなるほど空隙率が上昇する傾向が確認できる. また,いくつかの既水和セメントにおいて,OPC と同程度の空隙率を示すことがわかる.



図 4-1 材齢 28 日 空隙率

(2) 圧縮強度試験

# 圧縮強度

図 4-2 に,作製したモルタルバーの材齢 28 日における圧縮強度を示す.各乾燥温度の結果において, 初期水和時間が 3, 8, 24 時間と長くなるほど強度が低下していることがわかる.また,DSP と既水和 セメントは OPC と比べて強度が低下していることがわかる.



図 4-2 材齢 28 日 圧縮強度

#### 圧縮強度と空隙率の関係

つづいて、図 4-3 に圧縮強度と空隙率の関係を示す. このグラフから、空隙率が高くなるほど圧縮強 度が低下していることがわかる、この理由として、既水和セメントの配合では、一度水和していること によって再水和による水和度が低い可能性があると考えられる. 再水和時には残存している未水和物が 反応するが、初期水和時間が長くなればなるほど残存する未水和物量が低下することが原因だと考えら れる. グラフの中で、既水和 3h\_500 と 8h\_500 は強度が高く、これは乾燥温度が高いほど強度に影響 を与えると考えられる. また、既水和 3h\_500 と 3h\_105 の強度が高く、初期水和時間が短いことが強 度の増加に寄与していると考えられる. また、参考として圧縮強度を初期水和時間、乾燥温度で比較し たグラフを図 4-4、4-5 に示す.

表 4-2 に既水和セメントの強熱減量値(ig.loss [%])を示す.この結果から,既水和セメントを用いたモルタルバーの強度が低くなる原因として,再水和する前の強熱減量が小さい既水和セメントほど強度発現性を有しており,水和する前の強熱減量が大きいほど強度発現性が低いことがわかる.

なお、比較のために、以下考察中のグラフ内の■は OPC の値を示している.



図 4-3 空隙率と圧縮強度の関係



図 4-4 初期水和時間ごとの圧縮強度



図 4-5 乾燥温度ごとの圧縮強度



図 4-6 既水和セメント原粉 強熱減量

表 4-2 強熱減量

強熱減量值 [%]		
OPC	2.52	
DSPA	11.83	
DSPB	19.13	
3h_105	2.96	
8h_105	3.38	
24h_105	7.40	
3h_300	6.25	
8h_300	9.59	
24h_300	11.33	
3h_500	5.63	
8h_500	7.99	
24h_500	13.22	

(3) 透気試験

透気係数

図 4-7 に、作製したモルタルバーの材齢 28 日における透気試験結果を示す. 24h\_500 の透気係数は 特異とみられるため、除いたグラフを図 4-8 に示す. この結果から、透気係数は初期水和時間や乾燥温 度とは関係性がないことがわかる.



#### 透気係数と空隙率の関係

つづいて,図 4-9 に透気係数と空隙率との関係を示す.上記と同様に,特異値を除いた結果を図 4-10 に示す.こちらのグラフにおいても,相関関係があるとはいえない.





図 4-9 透気係数と空隙率の関係

図 4-10 透気係数と空隙率の関係

(4) 透水試験

透水量

図 4-11 に作製したモルタルバーの材齢 28 日における透水試験結果を示す. この結果から, OPC よりも DSP や既水和セメントのほうが透水量は小さい値を示すことがわかるが, 初期水和時間や乾燥温度による傾向は見られない. 既往の研究 24)において述べられているように, DSP を用いたモルタルは空隙構造が複雑化していることを示している可能性がある.



図 4-11 材齢 28 日 透水量

#### 透水量と空隙率の関係

っづいて,図 4-12 に透水量と空隙率との関係を示す.空隙率に 10~20%の差がある試料において, 透水量が同程度であることがわかる.また,(1)にて示した空隙率の比較と,上記の透水量の比較を併せ て考察すると,OPC と既水和セメントにおいて空隙率には大きな差がないものの,透水量は OPC が大 きい値を示している.よって,既水和セメントを用いたモルタルは内部構造が目詰まりしており,空隙 が複雑な構造となっている可能性があるといえる.しかし圧縮強度は出ていないことから,水和物によ って内部が緻密になっているのではなく,強度に寄与しない水和物によって内部構造が複雑化している と考えられる.



図 4-12 透水量と空隙率の関係

# (5) pH の測定

図 4-13 に作製したモルタルバーの材齢 28 日における pH 測定結果を示す.この結果から、測定された pH と、既水和セメントの初期水和時間や乾燥温度は直接的な相関がないと考えられる.



図 4-13 材齢 28 日 pH 測定結果

#### (6) 促進中性化試験

図 4-14 に、封かん養生 28 日が経過したモルタルバーによる促進中性化試験で得られた中性化深さ (促進期間 1 週, 2 週)を示す. 各乾燥温度の結果において、初期水和時間が 3, 8, 24 時間と長くな るほど中性化深さが増加していることがわかる. 3h\_500 の中性化深さは OPC と同等の値を示している が、促進期間 1 週より 2 週のほうが浅い結果となり、マイナスの値を示している. また、3h\_500 と同 じ初期水和時間である 3h\_300, 3h\_105 の中性化深さはそれよりも大幅に大きい値となっており、水和 時間だけでなく、乾燥温度も中性化深さに影響を及ぼしていると考えられる.



図 4-14 材齢 28 日 中性化深さ(促進期間 1 週, 2 週)

### 中性化深さと諸特性の関係

図 4-15, 16 に中性化深さと各項目の関係を示す. 図中の矢印で示す値は OPC の結果である. まず図 4-15 において, 圧縮強度との関係を考察すると, 圧縮強度が高い試料ほど中性化深さが小さい値を示し ており, 相関があると考えられる. しかしながら, 図 4-16 において空隙率との関係をみると, 空隙率が OPC よりも低い値の試料ながら中性化深さが大きい値を示しているものが存在している. さきほど中 性化深さと圧縮強度には相関が見られることを述べたが, 圧縮強度と相関があると考察された空隙率と 中性化深さは相関が見られない. この結果から, 中性化深さにおいて空隙率は直接的な要因ではない可 能性が示唆された.



図 4-15 中性化深さと圧縮強度の関係

図 4-16 中性化深さと空隙率の関係

つづいて、図 4-17 において透気係数との関係を示す. グラフから、同程度の透気係数にも関わらず中 性化深さが異なる試料が存在することがわかる. ここで、既水和セメントの pH が中性化に影響を及ぼ しているのではと考察したが、図 4-18 において再水和 0 日における既水和セメントの pH をみると、 pH が OPC と同程度の試料において、中性化深さが大きい値を示す試料が確認された.



図 4-17 中性化深さと透気係数の関係

図 4-18 中性化深さと pH の関係

つづいて、図 4-19~22 において再水和 0,28 日での Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 割合とのそれぞれの関係を示 す. 再水和 0 日における Ca(OH)<sub>2</sub> 割合において、OPC と同程度の割合でも中性化深さが大きい値を示 している. この結果から、再水和前の Ca(OH)<sub>2</sub> 量に関わらず中性化することがわかる.



再水和28日

図 4-19 中性化深さと Ca(OH)2 割合の関係





図 4-21 中性化深さと CaCO<sub>3</sub>割合の関係



図 4-22 中性化深さと CaCO<sub>3</sub> 割合の関係

# (7) 塩水浸漬試験

# 塩分浸透深さ

図 4・23 に、封かん養生 28 日が経過したモルタルバーによる塩水浸漬試験で得られた塩分浸透深さ (浸漬期間 1, 2 週)を示す. OPC と既水和セメントを用いたモルタルを比較すると、塩分浸透深さに は大きな差がない.また、各乾燥温度の結果において、初期水和時間が 3, 8, 24 時間と長くなるほど 塩分浸透深さが増加していることがわかる.しかしながら 3h\_500 と 8h\_500 を比較すると、初期水和 時間が長い 8h\_500 において塩分浸透深さは小さい値を示している.また、多少ではあるが、OPC と既 水和セメントを用いたモルタルを比較すると、既水和の試料のほうが塩分は徐々に浸透している傾向が ある.これを伸び率があると考えると、最終的に塩分がより多く浸透するのは既水和の試料となる可能 性がある.より長期間の浸漬試験を行うことで、この仮定が立証されると考えられる.また、今後の展 望として、塩分浸透のフロント部分において塩分濃度を測定すると、濃度分布や浸透の傾向から新たな 考察が実施できると予測される.



図 4-23 材齢 28 日 塩分浸透深さ

塩分浸透深さと諸特性の関係

図 4-24~26 に塩分浸透深さと各項目の関係を示す.まず図 4-24 において,空隙率との関係を考察すると,空隙率が高い試料においても塩分浸透深さが変化しないという結果を示しており,空隙率だけでは塩分の浸透しやすさを評価できないと考えられる.



図 4-24 塩分浸透深さと空隙率の関係

つづいて,図4-25において圧縮強度との関係を示す.このグラフから,圧縮強度が高い試料ほど塩分 浸透深さが小さい値だとは一概にはいえないが,多少の傾向があることが見て取れる.しかしながら, 同一圧縮強度の試料において塩分浸透深さに多少のばらつきがあるため,中性化試験の場合と同様に, 透水しやすさと空隙率は相関があると考えられるが,直接的な相関があるとはいえない.



図 4-25 塩分浸透深さと圧縮強度の関係

つづいて,図 4-26 において透水量との関係を示す.グラフから,同程度の透水量にも関わらず塩分浸 透深さが異なる試料が存在することがわかる.グラフに顕著な傾向が見られない原因として,試験体へ 水が浸入する際の圧力が関係している可能性がある.透水試験は圧力をかけて実施するが,大して塩水 浸漬試験は圧力をかけない.そのため,比較しても相関が見られない可能性がある.



図 4-26 塩分浸透深さと透水量の関係

4.2.2 物性への水和の影響

これまでのモルタルバーによる物性評価と、3章3.3において仮定した再水和ポテンシャルの関係を 考察する.図4-27に再水和ポテンシャルと空隙率の関係を示す.DSPBと24h\_500の値は大きく外れ てしまっているが、再水和ポテンシャルが高いほど空隙率が低下している傾向がみられる.



図 4-27 再水和ポテンシャルと空隙率の関係

つづいて,図 4-28 に再水和ポテンシャルと圧縮強度の関係を示す.こちらも空隙率と同様に再水和 ポテンシャルが高いほど圧縮強度も大きい値を示しており,相関があると考えられる.



図 4-28 再水和ポテンシャルと圧縮強度の関係

つづいて,図 4-29 に再水和ポテンシャルと中性化深さの関係を示す.こちらは外れ値が多いものの, 再水和ポテンシャルが高い試料は中性化深さが浅いものが多く,傾向はみられると判断できる.



図 4-29 再水和ポテンシャルと中性化深さの関係

つづいて,図 4-30 に再水和ポテンシャルと塩分浸透深さの関係を示す.こちらは再水和ポテンシャルの大小に関係なく塩分浸透深さが横ばいの結果となっており,相関があるとはいえない.



図 4-30 再水和ポテンシャルと塩分浸透深さの関係

第5章 結論 第5章 結論

本研究では、一度水和したセメントが脱水・乾燥後に再び水和した場合の水和メカニズムについて各 種検討を行った.以下に得られた知見と、考えられる今後の課題を示す.

5.1 結論

(第3章)

既水和セメントの物性を評価することを目的とし,TG-DTA や XRD を用いて原粉を評価した.TG-DTA の結果から,初期水和時間が長くなるほど Ca(OH)2の生成量が増加し,強熱減量が大きな値を示 すことがわかった.また XRD による評価では,ピークの目視確認だけでは初期水和時間や乾燥温度に よる大きな違いがみられず,具体的な水和物の評価はできなかった.

既水和を用いたセメントペーストによる検討では、水和時間や乾燥温度の違いによって、再水和時の メカニズムが異なる可能性が示唆された.また、TG-DTAの測定結果から既水和セメントの再水和ポテ ンシャルを算出したところ、原粉の段階では、一度も水和していない OPC と比べて、既水和セメント は総じて水和物割合が増加しており、さらに乾燥温度が高温になるにつれて水和物割合が減少した.こ の結果から、高温環境下では水和物に影響が与えられる可能性があることがわかる.また、材齢 28 日 段階での総水和物割合は横ばいになるが、水和物の種類や水和メカニズムなどはそれぞれ違いがあるこ とが予測される.

(第4章)

既水和セメントを用いたモルタルバーの物性の評価と、その物性と再水和ポテンシャルとの関係を評価することを目的として考察を行なった.既水和セメントは OPC と比較すると強度が低く、初期水和時間が長期になるほどその傾向は顕著である.既水和セメントと OPC はそもそも同様の普通ポルトランドセメントを用いており、水和と乾燥処理によりこの違いが発生していることは明らかである.強度に差が出る理由として、OPC の主たる水和物である C-S-H や AFt、AFm などが、乾燥処理によって変質し、構造がもろくなる可能性が考えられる.特に C-S-H において、脱水・乾燥によって構造が変化し、再水和しても本来の姿に戻らないことで、C/S 比などに変化が現れ、強度低下などの物性の変化につながっている可能性が考えられる.これら水和物の変質によって内部構造に複雑化をもたらし、耐久性評価においても不規則な結果となったという可能性が考えられる.

5.2 今後の課題

- 1) 具体的な水和物の量や組成を評価するため, XRD において内部標準法を用い, 生成物の定量評価を 行なう必要があると考えられる.
- 2) 既水和セメントの性能評価を行なうにあたり、総水和時間をあわせたセメントとの比較・評価が必要であると考える.(初期水和3時間,材齢1日であれば、材齢27時間のOPCと比較するなど.)

[参考文献]

1) 魚本健人:コンクリート構造物のマテリアルデザイン,オーム社

2) 一般社団法人セメント協会:セメントの常識, 1994

3) 一般社団法人セメント協会:わかりやすいセメント化学, 1993.3

4) 須田裕哉: C-S-H の組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究

5) 大門正機 編訳:セメントの化学,内田老鶴圃, 1989

6) 一般社団法人 セメント協会:セメント硬化体研究委員会報告書, pp.19-20, 2001

7) 五十嵐豪,丸山一平:水蒸気吸着による C-S-H の BET 比表面積と C-S-H が有する反応基との相関 に関する基礎的考察,セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.140-145, 2012

8) T. C. Powers : A Discussion of Cement Hydration in Relation to the Curing of Concrete, Proceedings of the Highway Research Board, Vol. 27, pp.178-188, 1947

9) R. F. Feldman and P. J. Sereda : A model for Hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, Matériaux et Construction, Vol.1, Issue 6, pp.509-520, 1968

 Daimon, M. Abo-El-Enein, S. A., Hosaka, G., Goto, S. and Kondo, R. : Pore structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate, Journal of The American Ceramic Society, Vol.60, No.3-4, pp.110-114, 1976

11) Hamlin M. Jennings : Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.275-289, 2008

12) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 佐々木謙二:エーライトが生成する C-S-H の組成に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, 2009

13) 丸山一平,松下哲郎,野口貴文,細川佳史,山田一夫:エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究・ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その 1・,日本建築学会構造系論文集,

Vol.75, No.650, pp.681-688

14) 丸山一平,松下哲郎,五十嵐豪,野口貴文,細川佳史,山田一夫:アルミネート相およびフェラ イト相の水和反応に関する研究-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その 2-,日本建築学会 構造系論文集, Vol.76, No.659, pp.1-8, 2011

15) 須田裕哉,田中洋平,佐伯竜彦: C-S-Hの組成と物理的性質に関する基礎的研究,土木学会論文集
 E, Vol.66, No.4, 528-544, 2010.12

16) 須田裕哉,土田詩織,佐伯竜彦:セメント系硬化体の水和物の比表面積に関する研究, Cement Science and Concrete Technology, No.65, 2011

17) 丸山一平,野口貴文,松下哲郎:ポルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究,日本建築 学会構造系論文集,第593号,1-8,2005.7

18) 星野清一,平尾宙,山田一夫:X線回折/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, 2006

19) 高橋茂:セメントの水和反応と硬化組成,コンクリート工学,Vol.47,No.1,pp.32-35,2009
20) 五十嵐豪,丸山一平,高松伸之,山田一夫:高温履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランドセメントの水和反応と硬化体の物性,コンクリート工学年次論文集,Vol.31,No.1,2009

21) 大川憲,川名正嗣,笠井哲郎:戻りコンクリートから回収した乾燥スラッジ微粉末と骨材の諸特性 に関する研究,コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, 2012

22) 一般社団法人セメント協会:セメント・コンクリート化学解説付きデータ集, pp75, 2016.6

23) 吉成健吾:乾燥スラッジ微粉末の品質評価手法の提案,芝浦工業大学卒業論文,2016

24) 荒木萌:乾燥スラッジ微粉末を使用したモルタルの耐久性に関する研究,芝浦工業大学卒業論文, 2017

25)太田真帆:混合セメントの水分状態の違いが収縮特性に与える影響の把握,芝浦工業大学修士学位 論文,2016

26) 伊藤孝文: 化学特性に着目した高置換セメントの炭酸化進行メカニズムの検討, 芝浦工業大学修士 学位論文, pp.51, 2016 [謝辞]

本論文は、芝浦工業大学工学部土木工学科伊代田研究室において実施したものであり、研究に関して 多大なるご指導とご助言、ご協力をいただきました.特に主査をお引き受けいただいた伊代田岳史教授、 副査をお引き受けいただいた勝木太教授、濱崎仁教授にはたくさんのご助言を頂き、貴重なお時間を割 いていただいたことに深く感謝申し上げます.先生方のお力添えがあったからこそ、頑張ることができ ました.ありがとうございました.

また、本研究において用いた乾燥スラッジ微粉末は、三和石産株式会社のサンプル提供によるもので あり、ご担当いただきました大川憲さま、川名正嗣さまに感謝の意を表します.貴重なお時間を割いて いただき、研究の方向性などでご助言いただけたこと、感謝しております.

さらに、本研究における実験を進めるにあたって多大なるサポートをいただいた伊代田研究室の宮崎 幹太氏に深く感謝申し上げます. 宮崎君の数々のサポートがあったからこそ、本論を執筆することがで きました. 本当にありがとうございました.