



Title	C-S-Hの構造とその生成機構及びコンクリートの耐久性への応用
Author(s)	森永, 祐加
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13661号
Issue Date	2019-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k13661
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/84652
Type	theses (doctoral)
File Information	Yuka_Morinaga.pdf



[Instructions for use](#)

博士論文

C-S-H の構造とその生成機構及びコンクリートの耐久性への応用

C-S-H growth and characterization on durability of Concrete

2019 年

森永 祐加

Yuka MORINAGA

論文内容の要旨

論文題目 C-S-H の構造とその生成機構及びコンクリートの耐久性への応用

C-S-H growth and characterization on durability of Concrete

氏名 森永祐加

近年、セメント・コンクリート材料には社会資本の維持管理、CO₂削減や廃棄物の利用をはじめとする環境対策、放射性廃棄物の埋設、隔離に使用することが期待されており、さらなるコンクリートの耐久性の向上が求められている。コンクリート構造物のようなマクロスケールの物性はセメントペースト中のミクロスケールであるカルシウムシリケート水和物(以下 C-S-H)の性質に依存することが知られていることから C-S-H の微細構造や相組成などを正しく評価する必要がある。しかし、C-S-H の生成機構や構造には未だに未解明な点が多く、更なる追求の必要がある。

本研究では C-S-H の生成機構及び構造に着目し、さらに C-S-H の構造がコンクリートの劣化要因に与える問題について、乾燥収縮及びアルカリ骨材反応に着目して行った。本論文は全 8 章で構成され、各章の概要及び内容を下記に示す。

第一章では、本研究の背景と目的及び論文の構成を整理する。

第二章では、既往の研究に関する文献調査を行った。C-S-H の生成機構に関する文献調査においては、セメントの主要鉱物であるエーライトの水和反応について着目し、エーライトの水和反応における C-S-H の生成機構に関する文献調査を行う。また、C-S-H の生成反応には中間体が存在していることも知られており、エーライトの水和反応への中間体の役割に関しても文献調査を行った。C-S-H の構造に関しては、ナノスケールとメゾスケールに分けて文献調査を行った。また、メゾスケールの構造については水の吸脱着による重量や長さ変化から構造を推定している例が多い。よって、メゾスケールの構造と乾燥収縮メカニズムと関連づけた文献の調査を行った。また、C-S-H 系の吸水により膨張する例として、アルカリ骨材のメカニズムにおいても文献調査を行った。

第三章においては、C-S-H の生成機構に着目をし、エーライトの水和反応での C-S-H

の生成反応における中間体である hydrated silicate monomer (HM) の役割についての研究を行った。はじめにエーライトの水和反応の促進剤である塩化カルシウムを添加することで水和反応速度を変化させたエーライトの水和系において XRD(X線回折)-Rietveld 法、 ^{29}Si MAS NMR(^{29}Si 核磁気共鳴法)、強熱減量を用いてエーライトの水和反応率と HM 量、C-S-H の生成量を算定し、エーライトの水和反応における HM の役割について検討を行った。

また、無機促進剤のアニオン、カチオン種がエーライトの水和反応に及ぼす影響について検討するため、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硝酸カルシウム、硝酸ナトリウムをそれぞれエーライトの水和反応系に添加し、材齢の経過に伴う各種イオン濃度の推移に加えてエーライトの反応率、HM、C-S-H の生成量を算定し、液相中のカチオン及びアニオン種がエーライトの溶解及び生成反応に及ぼす影響について検討を行った。エーライトの水和反応において HM は準安定な C-S-H としての役割を示し、HM の生成反応の促進が C-S-H の生成反応を促すことが示された。

第四章においては、C-S-H の基本構造に着目をした。Ca/Si、合成温度あるいは合成方法、出発原料の異なる C-S-H を合成し、 ^{29}Si MAS NMR、XRD、水蒸気吸脱着、XRF(蛍光 X 線分析)及び TEM(透過型電子顕微鏡)によりキャラクターゼーションを行った。合成した C-S-H は Ca/Si、合成方法、出発原料では XRD パターンに大差がないものの、NMR 及び XRF のデータから得られる構造には差異がみられた。さらに、水蒸気吸脱着曲線や BET 比表面積の結果から、合成方法及び出発原料の際についてメゾスケールの構造及び C-S-H の粒子の大きさが異なることが示された。

第五章においては、セメント硬化体中の C-S-H の構造を推定するための細孔構造解析手法についての手法の検討を行った。本章では測定の前処理として乾燥工程を要さない thermoporometry 法及び ^1H NMR 緩和法に着目した。thermoporometry 法においては従来提案されていた方法を改良し、氷の核生成を考慮し且つ細孔表面の不凍水層の厚さを理論的に推定することで連結した細孔へ適用を可能とした。また、 ^1H -NMR 緩和法によるセメント硬化体の細孔径分布の評価方法の妥当性を検証するため、thermoporometry 法により得られた細孔径分布との比較を行った。thermoporometry と ^1H NMR 緩和法で得られた細孔径分布は概ね一致したが、乾燥により thermoporometry の検出限界が生じたために乾燥後の試料においては細孔径分布の差異がみられた。

第六章では、セメント硬化体中のメゾスケールでの C-S-H の構造を推定し、さらに水の吸脱着による C-S-H の構造に着目し乾燥収縮メカニズムについて検討を行った。理論的な検討としては細孔の形状を円筒型、不可動スリット型、可動スリット型と仮定し、熱力学的アプローチより乾湿による長さ変化及び重量変化の推定し、セメント硬化体の実測値と比較を行うことで細孔形状の推定を行った。また、実験的観点からは、thermoporometry 法、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和法、 $^{29}\text{Si MAS NMR}$ を用いることでナノ及びメゾスケールでの C-S-H の細孔構造の変化を観察した。可動型のスリット状細孔において、層間水の長さ変化の挙動を表すことが示された。乾燥収縮は主に C-S-H の相関に依存していることが示されたが、実験的な観点から層間と同時に C-S-H の凝集構造が乾燥に伴い変化していることについても明らかとなった。

第七章では、水の吸着による膨張劣化と代表例として、アルカリ骨材反応(ASR)に着目し、水酸化ナトリウム溶液中での早期膨張型モデル骨材あるいは遅延型膨張骨材と Ca(OH)_2 の反応による ASR 生成物のキャラクタリゼーションを行った。また、ASR 生成物の構造や組成、液相の組成を得ることで、ASR ゲルの生成要因についての検討を行った。ASR ゲルの生成は骨材の反応率のみでは決定されず、細孔溶液の pH に依存することが示された。

第八章では、まとめとして本研究の成果及び今後の課題について総括して述べた。

C-S-H のナノ/メゾ構造をより深く理解し、さらにその構造変化が乾燥収縮及び ASR による劣化機構に及ぼす影響について纏め記述した。

目次

1.1 研究の背景.....	- 8 -
1.2 研究の目的.....	- 8 -
1.3 本論文の構成.....	- 9 -
参考文献.....	- 11 -
第二章 既往の研究調査.....	- 12 -
2.1 C-S-H の生成機構.....	- 13 -
2.2 C-S-H の基本構造.....	- 17 -
2.3 C-S-H の細孔構造評価方法.....	- 20 -
2.4 C-S-H の凝集構造及び乾燥収縮メカニズム.....	- 25 -
2.5 アルカリ骨材反応.....	- 27 -
2.5.1 反応機構.....	- 27 -
2.5.2 ASR の化学反応機構に関する基礎的な検討.....	- 32 -
第三章 C-S-H の生成機構に関する Hydrated monomer の役割と無機塩の添加がエーライトの水和反応促進機構に及ぼす影響.....	- 41 -
3.1 はじめに.....	- 42 -
3.2 CaCl ₂ の添加によりエーライトの水和反応速度を変化させた系での Hydrated silicate monomer とエーライト水和反応の関係.....	- 45 -
3.2.1 実験概要.....	- 45 -
3.2.2 実験結果及び考察.....	- 49 -
3.3 無機添加剤がエーライトの水和反応に及ぼす影響.....	- 54 -
3.3.1 実験概要.....	- 54 -
3.3.2 実験結果及び考察.....	- 55 -
3.4 結論.....	- 59 -
第四章 C-S-H の基本構造及びキャラクタリゼーション.....	- 61 -
4.1 はじめに.....	- 62 -
4.2 合成 C-S-H の基本構造.....	- 62 -
4.2.1 使用材料及び試料の作製方法.....	- 62 -
4.2.2 測定条件.....	- 63 -
4.3 実験結果及び考察.....	- 64 -
4.4 結論.....	- 72 -

第五章	サーモポロメトリー法と $^1\text{H-NMR}$ による C-S-H の細孔構造評価	74 -
5.1	はじめに	75 -
5.2	実験概要	76 -
5.2.1	試料作製	76 -
5.2.2	測定条件及び解析ソフト	77 -
5.3	サーモポロメトリー法によるセメント硬化体の細孔構造評価	78 -
5.3.1	モデルの仮定	78 -
5.3.2	凍結過程における細孔水の凝固モデル	79 -
5.3.3	融解過程における細孔水の融解モデル	83 -
5.3.4	不凍水厚に関する理論的モデル	84 -
5.3.5	融解、凍結、核生成半径と温度の関係	85 -
5.3.6	不凍水層の厚さと細孔径の関係と不凍水層による細孔容積の補正における細孔径の影響	86 -
5.3.7	細孔の連結性を考慮した場合の	88 -
5.3.8	セメント硬化体試料の細孔径分布における不凍水厚さの影響	90 -
5.3.9	サーモポロメトリー法によるセメント硬化体試料における細孔水の分類	91 -
	-	
5.3.10	サーモポロメトリーによる水セメント比の異なる細孔径分布の解析結果	93 -
5.4	$^1\text{H-NMR}$ 緩和法による細孔構造評価	96 -
5.4.1	水セメント比毎の減衰曲線及び T_2 分布	96 -
5.4.2	$^1\text{H-NMR}$ 緩和法とサーモポロメトリー法で得られた細孔径分布の比較	97 -
5.5	結論	100 -
第六章	C-S-H の微細構造に基づく乾燥収縮メカニズムの解明	103 -
6.1	はじめに	104 -
6.2	C-S-H の微細構造に基づく乾燥収縮機構の基本的な考え方	104 -
6.2.1	C-S-H の構造とその構成要素間に作用する相互作用力	104 -
6.2.2	C-S-H の全体としての吸脱着等温線および長さ変化の導出	106 -
6.3	異なる細孔径を有する細孔の集合体モデルに基づく乾燥収縮モデル	109 -
6.3.1	円筒型細孔とスリット型細孔を模擬した乾燥収縮モデル結果	109 -
6.3.2	可動型のスリット型細孔モデル	110 -

6.3.3	修正した可動型スリット型細孔モデル	- 117 -
6.4	処女乾燥、再吸着、再脱着過程による細孔構造変化に関する実験的な検討-	120
-		
6.4.1	実験概要	- 120 -
6.4.2	実験結果及び考察	- 122 -
6.4.3	乾燥収縮メカニズム	- 127 -
6.5	結論	- 128 -
第七章	シリケートの重合反応機構の ASR への応用	- 131 -
7.1	はじめに	- 132 -
7.1	はじめに	- 132 -
7.2	実験概要	- 133 -
7.2.1	試料作製	- 133 -
7.2.2	測定条件	- 134 -
7.3	実験結果及び考察	- 135 -
7.3.1	液相のキャラクタリゼーション	- 135 -
7.3.2	XRD、 ²⁹ Si MAS NMR および SEM / EDX により分析された固相のキャラクタリゼーション	- 138 -
7.3.3	Q ³ の生成に与えた影響及び ASR ゲルの生成に関するメカニズムについて ..	- 143 -
7.4	結論	- 147 -
第八章	結論	- 150 -
8.1	各章の結論	- 151 -
8.2	研究の総論及び今後の課題	- 154 -
	謝辞	- 155 -

1.1 研究の背景

コンクリートは世界で最も広く使用されている建設材料であり、セメント、細骨材、粗骨材から成る複合材料である。セメントはコンクリートの中で結合材としての役割を為している。マイクロなセメントペーストの物性はマクロな構造物の耐久性に影響を与えるため、セメント硬化体に関する研究は現在に至るまでに多くされてきた。セメントの製造量は2017年において国内では約6000万トン、世界では約40億トン生産されている[1]。

セメントの製造方法は、原料である石灰石、粘土、けい石、鉄原料を高温に設定したキルン内で焼成し、急冷することでクリンカーを製造し、石膏を加えた上で粉砕することで製造されるが、現在我が国ではセメント原料の一部として石炭灰、下水汚泥やその焼却灰、スラグ等が、焼却用の燃料として廃プラスチックや廃タイヤが有効利用されており、安価でさらに国内で原料の調達が可能なることに加えて廃棄物のリサイクルという観点においても社会に貢献している材料である[2]。一方で、セメントには製造時にはセメント1トンあたりCO₂が746.6kg/t[3]排出されることや産業副産物の有効利用等の環境的な問題に加え、コンクリートの劣化による構造物の崩落等、社会基盤の維持管理の必要性に加え、放射性廃棄物の施設にセメント・コンクリートが用いられているため、長期的な安全保証及び耐久性の予測を行うことが求められている。コンクリートは複合材料であり、最終的な耐久性能は材料毎の性能及び相互作用を考慮し、総合的な性能として考える必要があるが、その上でセメントペーストのマイクロ組織がコンクリートの劣化要因に影響を与えるという研究が為されている。セメント硬化体はセメントと水の化学反応により硬化することが知られているが、その中でもセメントの主要鉱物であるエーライト、ビーライトから生成されるカルシウムシリケート水和物(以下 C-S-H)はセメント硬化体の約60%を占め、各種耐久性能に影響を及ぼすことが知られているが、C-S-Hはセメントの水和過程や設計要因、施工要因により組成や構造が変化することが報告されている。よって、コンクリートの耐久性能を評価する上では、C-S-Hの構造を詳細に評価することが必要である。しかし、ナノ、メゾスケールを有するC-S-Hは不完全で不規則な構造を有しており、さらに測定機器によって異なる結果が得られることから構造を特定することが困難であり、未だに未解明な点が多い。

1.2 研究の目的

本研究では、C-S-Hに着目し、C-S-Hのナノ、メゾスケールの構造のキャラクタリゼーションを行い、さらにその構造をセメント・コンクリートの乾燥収縮及びアルカリ骨

材反応(以下 ASR)を関連づける。

1.3 本論文の構成

本論文は全 8 章から成る。

第一章では、本研究の背景と目的及び論文の構成を整理する。

第二章では、既往の研究に関する文献調査について記した。C-S-H の生成機構についてはセメントの主要鉱物であるエーライトの水和反応について着目し、エーライトの水和反応における C-S-H の生成機構に関する文献調査を行う。また、C-S-H の生成反応には中間体が存在していることが先行研究で報告されており、このことについても文献調査を行った。C-S-H の構造に関しては、ナノスケールとメゾスケールに分けて文献調査を行った。また、メゾスケールの構造については水の吸脱着による重量や長さ変化から構造を推定している例が多い。よって、メゾスケールの構造と乾燥収縮メカニズムと関連づけた文献の調査を行った。また、C-S-H 様の生成物の吸水によりコンクリートが膨張し劣化を起こす劣化要因として、アルカリ骨材反応に着目し、ASR のメカニズムにおいても文献調査を行った。

第三章においては、C-S-H の生成機構に着目をし、C-S-H の生成における中間体と C-S-H の生成機構について検討を行った。はじめに水和反応の促進剤として知られている塩化カルシウムを添加することで水和反応速度を変化させた系において、XRD-NMR 法を用いて得られた Hydrated silicate monomer がエーライトの水和反応における C-S-H の生成反応に及ぼす影響について検討を行った。また、無機塩のアニオン、カチオンがエーライトの水和反応における誘導期の短縮及び C-S-H の生成反応速度に及ぼす影響について検討を行った。

第四章においては、C-S-H の基本構造に着目をした。Ca/Si、合成温度、合成方法、あるいは出発原料の異なる合成 C-S-H のキャラクタリゼーションを²⁹Si-MAS NMR、XRD、水蒸気吸脱着、XRF 及び TEM により行った。Ca/Si、合成方法、出発原料では XRD パターンに大差がない試料において、NMR や XRF のデータから得られる構造の差異について検討を行った。また、メゾスケールの C-S-H 構造について、水蒸気吸脱着及び TEM によって検討を行った。

第五章においては、セメント硬化体中の C-S-H の構造を推定するための細孔構造解析手法についての手法の検討を行った。本章では測定の前処理として乾燥工程を要さない thermoporometry 法及び¹H NMR 緩和法による細孔径分布の導出方法について着目した。thermoporometry 法においては連結した細孔に適用できるような解析方法を開発し、

且つ細孔径分布を正しく評価するために必要不可欠である細孔表面の不凍水層の厚さを理論的に推定した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和法により、セメント硬化体の細孔径分布の評価が可能であるか推定するため、thermoporometry 法により得られた細孔径分布との比較を行った。

第六章では、セメント硬化体中のメゾスケールでの C-S-H の構造を明らかにし、乾燥収縮メカニズムを明らかにするために実験及び熱力学的モデルにより水の吸脱着による C-S-H の凝集構造の推定を行った。熱力学モデルにおいては、C-S-H のゲル細孔の形状を円筒型、スリット型、修正型スリット型の細孔と仮定し、乾湿による長さ変化及び重量変化の推定を行った。また、実験的なアプローチとしては、thermoporometry 法、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和法、 $^{29}\text{Si MAS NMR}$ を用いて C-S-H の細孔構造の変化を測定した。実験、モデル結果より、水の吸脱着による C-S-H の凝集構造モデルの推定を行い、その構造から乾燥収縮メカニズムについて検討を行った。

第七章では、水の吸着による膨張劣化と代表例として、アルカリ骨材反応に着目をし、早期膨張型モデル骨材と遅延型膨張骨材のアルカリ骨材反応に着目して水酸化ナトリウム溶液中での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と骨材の反応による生成物のキャラクタリゼーションを行い、膨張に寄与する因子についての検討を行った。

第八章では、まとめとして本研究の成果及び今後の課題について総括して述べた。研究の流れに関する模式図を Figure1-1 に示す。

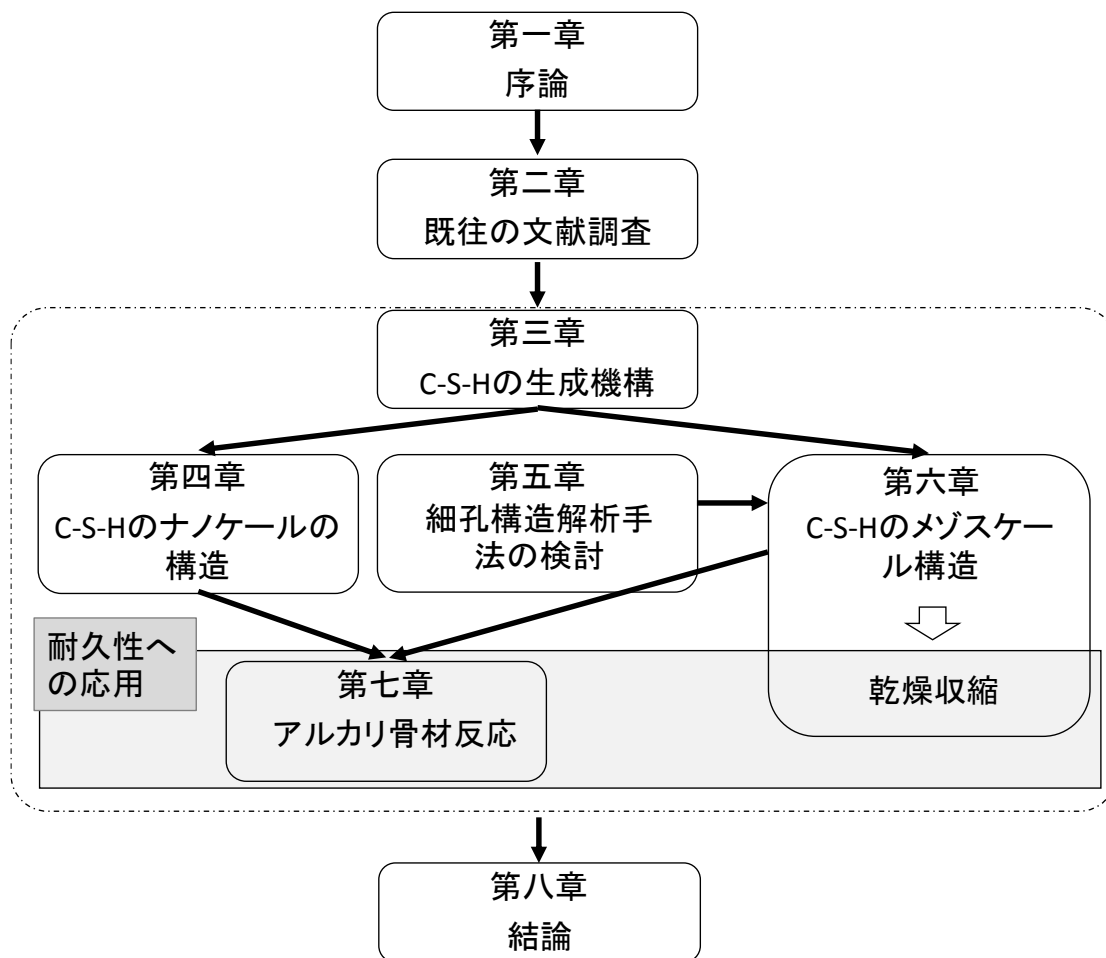


Figure1- 1 研究の流れに関する模式図

参考文献

- [1] 一般社団法人セメント協会, セメントハンドブック 2018 年度版. 2018.
- [2] 一般財団法人建材試験センター, 基礎シリーズコンクリートの基礎講座. 2015.
- [3] 土木学会, “コンクリート構造物の環境性能証査指針(試案),” コンクリートライブラリー 125, 2005.

第二章 既往の研究調査

2.1 C-S-Hの生成機構

セメント、骨材、混和剤、水によって構成される複合材料である。セメントは、エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトから成るクリンカーに石膏を加えて粉碎した材料である。その中でもエーライトやビーライトが水と反応することによりカルシウムシリケート水和物(以下 C-S-H)及び水酸化カルシウム(CH)を生成し、アルミネート及びフェライトと石膏が反応することでエトリンガイト及び AFm 相が生成し、マイクロ組織を形成する。コンクリート構造物のようなマクロスケールの物性はマイクロなスケール、すなわち C-S-H の微細構造により決定されるため、長期物性予測及びコンクリートの耐久性の向上には C-S-H の物性を理解することが必要不可欠である。C-S-H の構造については数 Å～数 μm まで幅広く研究がなされているが、設計要因及び施工要因によって C-S-H の構造が変化するため、C-S-H の微細構造を把握するためには生成機構、すなわちエーライトの水和反応機構を深く理解する必要がある。

エーライトの水和反応については古くから Figure2-1 のような発熱曲線から 4 つの段階に分けて説明されている。第一段階は注水直後に急激にエーライトが溶解する段階であり、その反応は約 15 分程度で収まる。第二段階として発熱が観察されない誘導期が起り、誘導期を終えると再び発熱し、C-S-H 生成期としての加速期(第三段階)へと移行していく。その後、減速期(第四段階)が訪れ、反応は徐々にゆるやかになり終結していく。

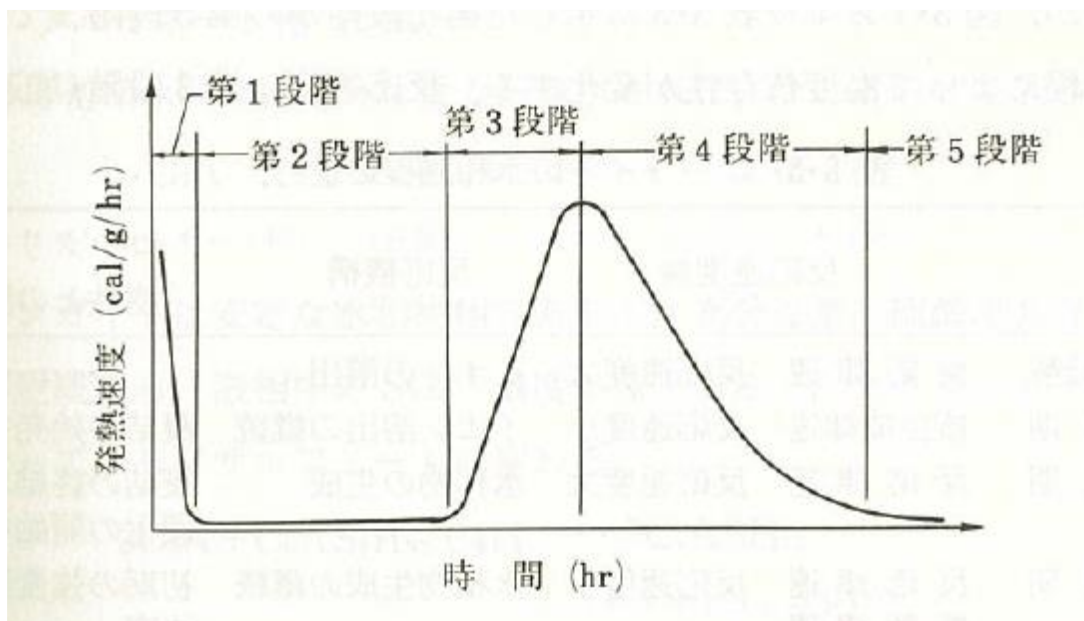


Figure2- 1 エーライトの水和反応に伴う発熱速度の推移[1]

その中で、誘導期の発生機構や、誘導期から加速期への反応機構に関しては先行研究において多くの説が存在する。

Taylor ら[2]は誘導期から加速期へのメカニズムとして、以下の4つの仮説をまとめている。

- (1) 仮説1：最初の反応生成物は、 C_3S 粒子上に保護層を形成し、これがエージングや相転移によって破壊される、あるいはイオン透過性が増大したときに誘導期間が終了する。
- (2) 仮説2：最初の反応生成物は内部溶液を包囲する半透膜を形成し、浸透圧によって破壊される。
- (3) 仮説3：誘導期および加速期の間における反応速度は、主反応で形成されたC-S-Hの核生成および結晶成長によって制御され、成長が開始したときに誘導期は終了する。
- (4) 仮説4：誘導期は、CHの結晶生成核がC-S-Hの生成を阻害することによって生じる。

その他にも電気二重層説[3]やさらにエーライトの溶解はエッチピットから溶解し、C-S-Hの初期生成は不均一な場で生じることも報告されている[4]。その中でエーライトの水和反応機構を説明する上では、二種類のC-S-Hの存在が示唆されている。Stein[5]及びGaidis[6]により、C-S-Hには二種類存在し、準安定な相から安定相へと転じることで加速期へと移行するというメカニズムが提唱されている。また、エーライトの誘導期の発現機構及び加速期への移行メカニズムとして、Livingston ら[7]は核磁気反応法(NRRA)により、エーライトの水和反応メカニズムを提唱しており、Figure2-2に示すようにエーライトの表面には溶脱層、ゲル層及び厚さが約10nmの保護膜層の3層が存在し、保護膜が形成することで誘導期に移行すると報告している。粒子表層の保護膜が選択的なイオン透過性を有し、 Ca^{2+} を溶液へ、 OH^- を固体へ透過させる一方、この膜はSiイオンを透過させない。この説では保護膜の存在により誘導期において液相中のSiイオン濃度が非常に低いことを説明している。

また、誘導期において、保護膜が、 OH^- を固体内へと浸透することでエーライト($3.12g/cm^3$)よりも非常に密度の低いゲル層($2.2-2.4g/cm^3$)の空間を作り出し、膨張圧を生み出す。この膨張圧がゲルの成長に伴い増加し、表面層の限界を超えた時に保護膜が

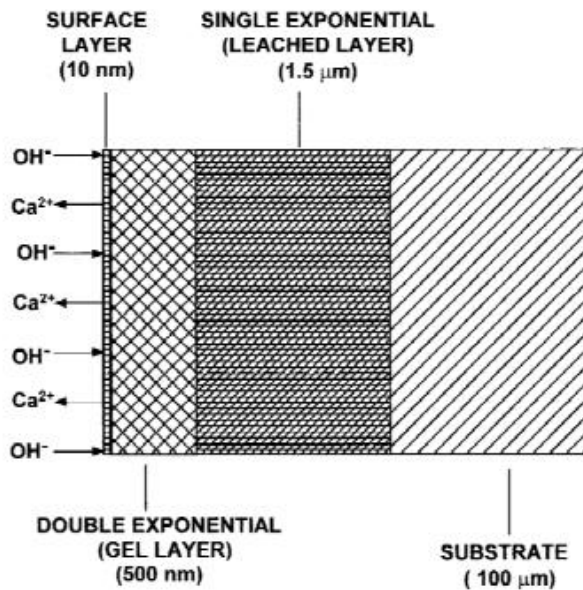


FIG. 3. Schematic drawing of the arrangement of layers on tricalcium silicate grain surface.

Figure2- 2 エーライト表面に生成する層の模式図[7]

破壊し、加速期へ移行することが考えられている。

電気二重層を考えたエーライトの水和反応機構については Skalny ら[3]によって報告されており、注水直後に Ca^{2+} 及び OH^- が優先的に溶解し、シリカに富む表面層を残して Ca^{2+} 及び OH^- は溶液中に急速に移動し、 Ca^{2+} が負に帯電した表面に吸着して電気二重層を形成し誘導期へと移行する。溶液中の Ca^{2+} が粒子表面に再吸着することにより加速期へと移行することが考えられている[8], [9]。

また、格子欠陥理論に基づくエーライトの水和反応機構としては、Juilland ら[4]によって報告されている。エーライトに注水すると、水はエーライト表面を不均一にアタックし、pit と呼ばれる構造上の欠損部位が生じ、その部分から徐々に溶解していく。その後、pit 以外の部分に析出した水酸化した $\text{C}_3\text{S}(\text{C}_3\text{S}_{\text{sh}})$ が生成することにより誘導期へと移行する[3]。

これらの研究において、提唱されている機構は異なるものの、水酸化したエーライトあるいはエーライト近傍に存在するシリカリッチなゲルが水和反応機構にとって重要な役割である。よって、この物質を定量し、水和反応と結びつけることがエーライトの水和反応機構を解明する上で非常に重要であると考えられる。

エーライトの水和反応により生成した「水酸化したシリケート単量体(以下 HM)」は Figure2-3 で示されるような ^1H -CP MAS NMR 測定[10][11]及び ^1H - ^{29}Si HETCOR(Figure2-4)によって存在が示唆されているが、測定パラメーターであるコンタクトタイムでスペクトルの形状が変化するため、HM の定量化を行うためには他手法での測定を行う必要がある。

服部ら[12]は XRD-Rietveld 法と ^{29}Si MAS NMR を用いて(以下 XRD-NMR 法)HM の定量が可能であることを報告している。

促進剤はその作用機構の違いから、ナノ粒子と無機電解質の 2 種類に分けられる。ナノ粒子は C-S-H の核形成により C_3S の水和を促進している。例えば、シリカフェームもしくは合成 C-S-H の添加は、 C_3S の最終的な水和率を変化させることなく、誘導期間を短くする。一方、無機電解質の添加は、第 3 段階の加速期に入る前の水和率を高くする効果がある。それら 2 つの添加物はまったく異なるメカニズムで水和を促進するため、その効果はまったく異なる時期に現れる。

Kantro は様々な塩の溶液で水和させた C_3S の発熱速度を測定し、電解して生じるカチオンとアニオンがそれぞれ異なる機構により C_3S の水和を促進していることを明らかとした。Kantro の報告によると、カチオンについて促進効果が大きい順に並べると以下のようになる。

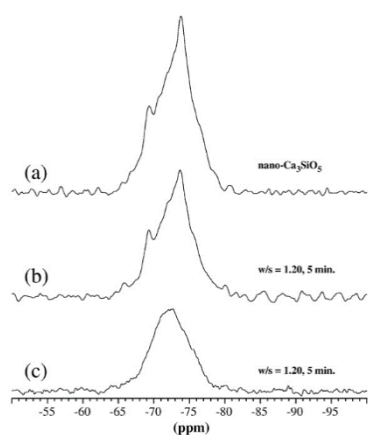


Figure2- 3 微粉碎したエーライト及び水和後の試料における ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR 及び ^{29}Si MAS NMR によるスペクトルの比較[10]

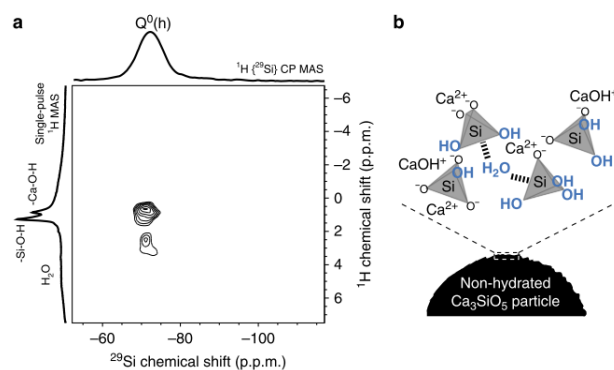
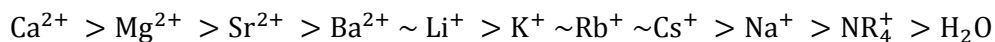
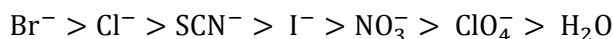


Figure2- 4 エーライト表面の ^1H - ^{29}Si 2D {1H} ^{29}Si HETCOR NMR スペクトル及びエーライト表面の模式図。



ここで、 NR_4^+ は第4級アンモニウムイオン、 H_2O は無添加を表している。

カルシウムを除いて、電荷は大きい程、イオン半径は小さい程効果が大きいことが分かる。さらに、アニオンに関しては、以下のような順番で促進効果が大きいと報告している。



これらの報告から、カルシウム塩を生成しない 2 価アニオンは促進効果が大きいこと、静電遮蔽効果が重要であることが示唆されたが、その具体的な促進メカニズムは明らかになっていない。

2.2 C-S-H の基本構造

カルシウムシリケート水和物の構造に関する研究は古くから様々な手法でされている。しかし、セメント硬化体中の C-S-H は不完全で不規則な構造を有することから構造を評価することは困難であり、さらにセメントの水和過程において構造が変化することが様々な研究で示唆されており、未だ C-S-H の構造には不明な点が多い。その中でもナノスケールの C-S-H の構造には二種類存在しているという例が多い。しかし、二種類の C-S-H については様々な解釈があり、tobermorite 様の C-S-H (I)、jennite 様 C-S-H (II) に分類されることや[2]、T-CH モデル(C-S-H (I)及び水酸化カルシウム)[13]、Nonat らはエーライトの水和反応において、準安定な C-S-H(SI)が生成され、その後水酸化カルシウムと同時に C-S-H(SII)が生成するということを報告している。また、Gartner は C-S-H について C-S-H(m)と C-S-H(s)が存在していることを報告している。

Richardson[13]は tobermorite 型及び jennite 型の結晶構造が Figure2-5. 6 であることを報告している示している。

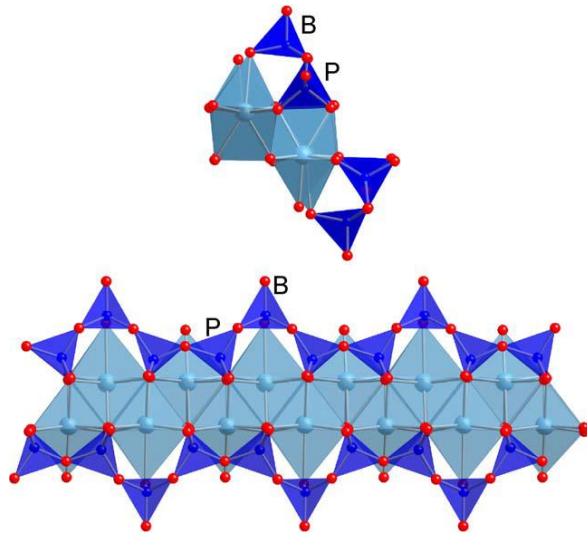


Figure2- 5 14Åトバモライト結晶の[010]面（上）および[210]面から見た、dreierkette 鎖（理論上は鎖の長さは無限である）の模式図。

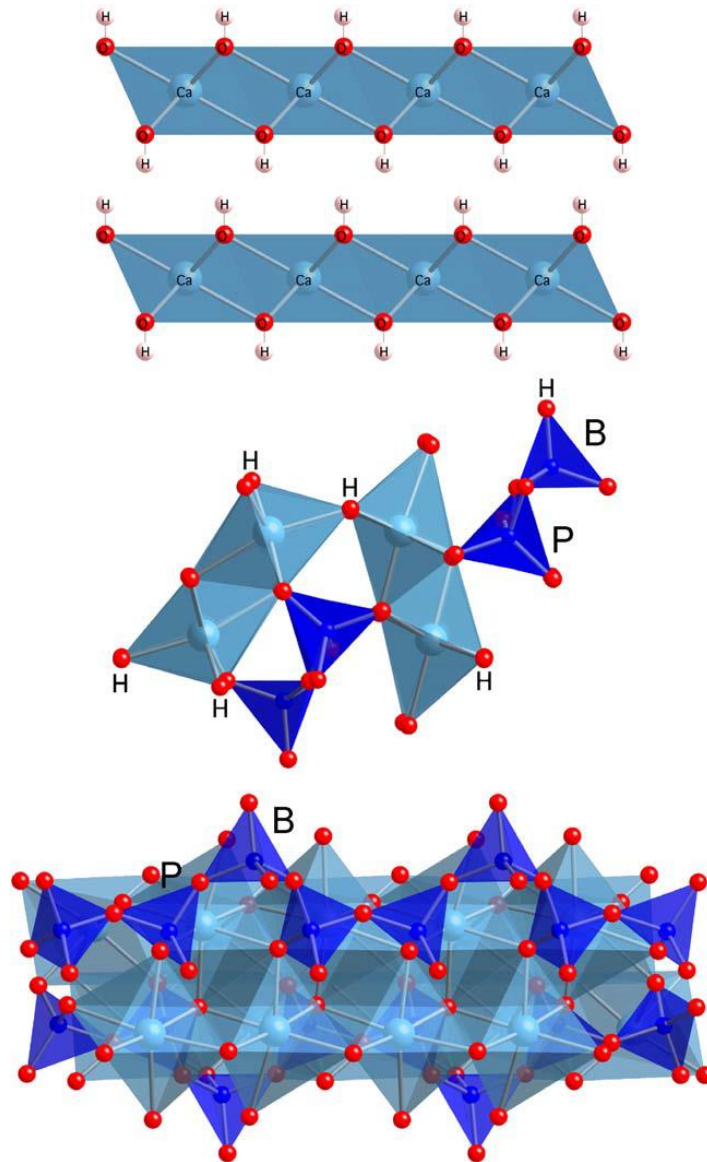


Figure2- 6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の層状構造（上）、ジェナイト結晶の[010]面から見た dreierkette 鎖（理論上は鎖の長さは無限である）（真ん中、ヒドロキシル基を “H” で示す）、および[100]面（下）（ジェナイトのデータは Bonaccorsi et al. [20]による）。“paired” “bridging” 四面体は、それぞれ “P” “B” で示している。bridging 四面体が有する “H” の酸素原子は、一般に Ca 原子が不足する合成ジェナイトにのみ存在する Si-OH 結合であると思われる（すなわち、層間の Ca^{2+} の不足から生じる正電荷の不足分は、OH 基によってバランスがとられている）。

2.3 C-S-Hの細孔構造評価方法

(1) 細孔構造の評価方法

乾燥収縮、クリープ、イオンの拡散および凍害劣化は、ナノ及びメソスケールの細孔構造に関連することが報告されている。よって劣化要因や耐久性を評価するためにはナノ及びメソスケール、つまり主に C-S-H ゲルの構造であるナノスケール構造を評価することが必要である。多孔質材料の細孔構造の評価は、一般に液体/蒸気平衡の研究に基づくガス吸着および水銀圧入法によって行われる[14]-[16]。しかし、コンクリート内部のナノ細孔およびメソ細孔は、空隙として存在するのではなく完全または部分的に水で満たされており、その割合はその場合、養生環境の相対湿度に依存する[17]。乾燥収縮、クリープ、凍害などのコンクリートの劣化は孔内の水分移動に関係するため、細孔内の水分や水分の状態を高精度に測定してコンクリートの耐久性を予測することが望ましい[18]。さらに、ガス吸着あるいは水銀圧入法による細孔構造評価方法においては乾燥工程を経る必要があり、それにより微細構造が変化することが幾つかの研究で報告されている[19], [20]。一方、凍結および融解過程における熱量測定にから細孔径分布を行う方法であるサーモポロメトリーは、固液体平衡における細孔構造を評価することができる[15], [21], [22]。サーモポロメトリーはナノ/メソスケール細孔構造評価方法として、固液平衡状態に基づいて推定されるため、コンクリート中の細孔構造の状態を反映した測定になると推定される。

(2) サーモポロメトリー

サーモポロメトリーは細孔水の固液転移により発生する吸熱あるいは発熱量により得られ[15], [23]、細孔半径と温度変化との関係は、Gibbs-Thomson 方程式によって与えられてきた。Brun ら[22]は、Gibbs-Thomson 方程式を用いて凍結融解時の細孔径と温度の関係性を述べ、凍結融解に必要な氷の曲率が異なっている。Brun ら[22]によって提案されたこのモデルは、マクロスケール上の細孔半径の関数としての温度シフトを推定することができるが、ナノスケールおよびメソスケールの細孔[16]上にそれを再現することはできない。Denoyel らは固体/液体および液体/壁界面[16]の効果を加えて、ナノスケールおよびメソスケールの細孔に対応する細孔内の水の凍結および融解モデルを提案した[16]。さらに、Denoyel らは、核生成及び結晶成長を考慮した固体遷移モデルを提案している。しかし、Denoyel らの提案したモデルでは細孔の接続性については考慮されておらず、セメント硬化体の細孔構造を評価する上では、細孔の連結性についてさらなる検討が必要である。さらに、ナノスケール及びメソスケールの細孔のサーモポロメ

トリー法による細孔構造解析においては、細孔壁面に存在する不凍水の厚さが細孔径分布に大きく影響を与えると考えられている[24]。先行研究によると、NMR と熱量測定の結果[16], [22], [25]–[27]から、細孔壁には不凍水があり、その厚さは1~3 水分子の厚さであると推定されている。これまでのサーモポロメトリーの研究では、0.8nm[21], [22] など、不凍水の厚さは細孔径に依らないという見解が多いが、細孔壁表面に存在する不凍水の厚さは、実験データや理論的アプローチの観点から温度に依存することが報告されている[16], [26]。

(3) ^1H NMR 緩和法

対象とする原子である ^1H の核に静磁場をかけるとゼーマン分裂が生じ、低エネルギー状態、高エネルギー状態に分かれる。2つのエネルギー差 ΔE に相当するエネルギーの電磁波を、熱平衡状態に照射すると、低エネルギー準位は、そのエネルギーを吸収して、高エネルギー準位に推移する。照射した電磁波を停止すると、 ^1H の原子核は平衡状態へと戻る。この事象を緩和という。緩和には縦緩和、横緩和の二種類が定義される。一般的には縦緩和はエネルギーの緩和、横緩和は位相の緩和を表す。 ^1H の核について述べると、縦緩和時間、横緩和時間は水の運動性と非常に密接な関係にあることが知られている。横緩和時間に関してみると、 T_2 が短い程固体に近い水の性質を表しており、長くなる程バルク水に近い性質を持つ。縦緩和は BPP 理論に従うとバルクの水と固体に近い水で同じ縦緩和時間を持つことが考えられ、分離することが不可能であることが考えられる。よって水の性状を観測する上では横緩和時間を測定し、それにより評価する手法が適切である。横緩和時間の測定としては自由誘導減衰による測定が提案されている。しかし、この手法では、 $T_2 \ll (2/\gamma H_0)$ が成り立たない場合異なる磁場のもとにある核はそれぞれ少しずつ異なった周波数で歳差運動を行うことから位相のずれによって横緩和時間は特性時間 T_2^* としての観測のみとなることが欠点である[28]。横緩和時間の測定手法として、Hahn らによって Spin echo 法が提案された。90°- τ -180°パルス系列を用いることにより 2τ 後に観測される echo を測定する手法である。試料中の ^1H は異なる場所に分布することからこの ^1H 磁化は不均一な状態である。これを 90°パルス後に相関時間 τ で 180°パルスをかけることにより遅い運動を持つ ^1H と速い運動を持つ ^1H の磁化の速度差により生じたずれが解消され、位相が揃い、ベクトルの和として T_2 が表されるという利点が生じる。実際にモルタルで自由誘導減衰により測定した細孔表面の水における T_2^* は 17 μs であったのに対し、Hahn らによって提案された spin echo 法で測定した T_2 は 40~50 μs であったことが報告されており、セメント系において、 T_2 の

測定には Spin echo 法を用いる必要であることが考えられる。また、Hahn らによって提案された Spin echo 法には分子拡散の影響があるためにその応用範囲が限られてくる。この問題に克服するための手法として、CPMG(Carr-Purcell Meiboom-Gill 法)が挙げられる。この方法では $90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ\text{-}2\tau\text{-}\dots$ のパルス系列を用いることにより、大幅に分子拡散の影響が排除されるという利点がある。近年セメント系材料における T_2 の測定手法としては CPMG 法が主流となってきている[29]–[31]。

CPMG 法では Fig.2-7 のような減衰曲線が得られる。 ^1H が一要素であればこの減衰曲線は自然関数として式(1)のように表される。

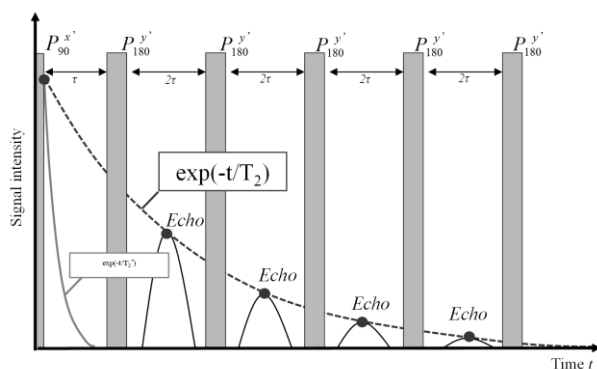


Figure2- 7 NMR 緩和法における CPMG 法の模式図. [32]

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{2-1}$$

ここに、 $M(t)$: ^1H 核の磁化

t :測定時間(s)

また、複数の要素が存在した場合、減衰曲線は要素ごとの減衰曲線の和として表され、式(2)で示される。

$$M(t) = \sum M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{2-2}$$

この考えに基づき、Holly ら[29]はセメント硬化体中に存在する水を毛管水、ゲル水、層間細孔水、結晶水、間隙水に分類し、減衰曲線を 5 つの成分の総和として各成分の T_2 及

びその比率の算出を行った。しかし、多孔体材料の細孔内に存在する ^1H の T_2 は細孔径と密接に関係があることが報告されており、このことから、 T_2 は連続的に存在していることが考えられる。連続的に T_2 が分布すると考えると場合、減衰曲線は式(3)で表される。

$$M(t) = \int_0^\infty M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) dT_2 \quad (2-3)$$

式(2-3)から T_2 分布の導出方法として逆ラプラス変換を用いる手法が提案されている。

また、細孔径と T_2 の関係には、Fast exchange model[33]及び Diffusion cell model[30]を用いることで関係が得られる。細孔の中に表面水及びバルク水が存在すると考えると、表面水とバルク水の ^1H は化学交換することが考えられる。表面水とバルク水の化学交換が遅い場合、表面水とバルク水の横緩和時間は別々に観測することから観測される磁化の減衰曲線は式(2-4)で表される。

$$M(t) = M_b \exp\left(-\frac{t}{T_{2b}}\right) + M_s \exp\left(-\frac{t}{T_{2s}}\right) \quad (2-4)$$

ここに、 M_b :バルク水の磁化

M_s :表面水の磁化

T_b :バルク水の横緩和時間(s)

T_s :表面水の緩和時間(s)

化学交換が速い場合、磁化の減衰曲線は式(2-5)として表される。また、化学交換が速い場合、Fig.2 で示されるように ^1H の核は測定時間中にバルク水と表面水の化学交換が速いため、表面水とバルク水の区別はなく、減衰曲線としての磁化は式(2-5)で表される。

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{T_{2s}} \frac{S}{V} t\right) \quad (2-5)$$

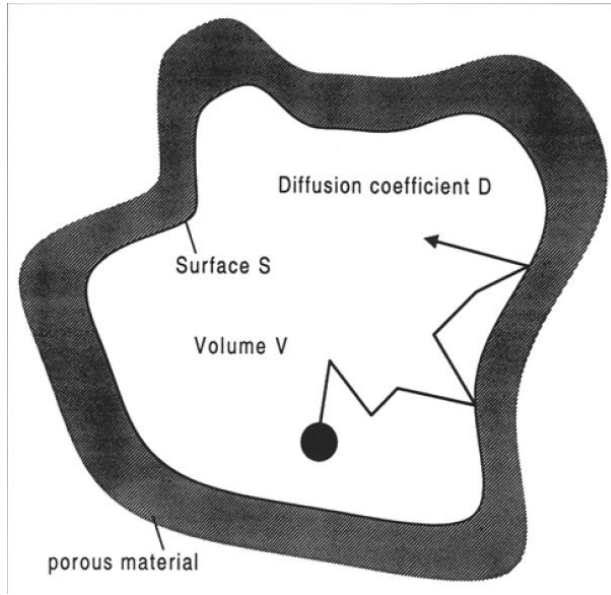


Figure2- 8 表面 S および体積 V を有する単離された細孔の模式図。水分子はランダムな方向にブラウン運動をしながら有働する。この動きは自己拡散係数 D を特徴づけられている [31]

ここに、 λ :吸着水の厚さ(m)

T_{2s} :表面水の横緩和時間(s)

S:吸着可能な部分の表面積(m²)

V:細孔の体積(m³)

また、細孔が円筒型であると仮定すると、 $S=2\pi RL$ 、 $V=\pi R^2L$ となり、連続した細孔における細孔径分布として式(2-6)が導かれる

$$M(t) = \int_0^{\infty} P(R) \exp\left(-\rho_2 \frac{2}{R} t\right) dR \quad (2-6)$$

ここに、R:細孔径(m)

P(R):細孔径分布

セメント硬化体の細孔中の ¹H は化学交換が速いことから、減衰曲線は式(2-6)をラプラス変換することが可能である。

2.4 C-S-H の凝集構造及び乾燥収縮メカニズム

C-S-H の微細構造や相組成などを正しく予測する必要がある。C-S-H に関して、様々なスケールでのモデルが提案されている、微小スケールにおいては、結晶としては不完全で不規則な非晶質に近い構造を有し、tobermorite、jennite として視覚化されている[13]。このような非結晶構造が粘土のような積層構造を持った粒子として存在する。原子間力顕微鏡(以下 AFM)イメージング結果によると、長軸長が 60nm、厚さ 5nm のディスク状の形態をもつことが報告されており[34]、養生条件によって異なる積層数を有する。Haasら[35]によって積層数と比表面積の関係が示されている。また、TEM 画像解析においては、内部に生成される C-S-H は 1-100nm の大きさを有する粒子が確認されている[13]。Andrew[36]らによって報告されている SAXS、SANS による解析では、C-S-H の粒子の大きさは約 4nm であると報告されており、測定手法によって異なる粒子径が得られている。この層状構造を持つ粒子がさらに 1-100nm のスケールでさらに大きな構造を形成することが考えられている。この形態について、長さ変化曲線や水蒸気吸脱着曲線から「秘めた構造」として、様々なモデルが提案されている[37]-[44]。代表的なモデルとして Feldman-Sereda らによって提唱された層状モデル[39]、Jennings らによって提案された層状コロイドモデル[20]が挙げられる。Feldman-Sereda モデルにおいては、C-S-H 中に存在する水として結合水の様な性質を持つ層間水と物理吸着水が存在し、相対湿度が低い領域においては湿度の減少に伴い C-S-H の層間が収縮するという C-S-H モデルが提唱されている。また、Jennings らにより提案されている層状コロイドモデルにおいては、水の吸脱着により C-S-H 粒子の凝集構造が変化することが報告されている。このように C-S-H の構造に関しては様々な報告がされているもの、これらの見解においては実験の値から推定される予測であり、C-S-H 構造を理解するには、水の吸脱着による長さ変化曲線は様々な材料によって異なることが報告されている[20], [42], [45]。例えば、メソポーラス材料であるバイコールガラスは Fig.2-9(a)で表されるような曲線が代表的である[14]。バイコールガラスにおいては乾燥過程に比べ吸着過程が小さい傾向や低湿度ではヒステリシスは生じずに、高湿度のみで乾湿でのヒステリシスが生じることが特徴である[14]。Fig.2-9(b)で示されるような粘土鉱物の長さ変化曲線はヒステリシス領域が非常に広く、また、バイコールガラスと対比的に乾燥過程に比べ湿潤過程の長さ変化の方が大きいことが特徴である[46]。セメント硬化体における長さ変化曲線の乾湿のヒステリシスの向きに関してもバイコールガラスと逆転している。セメント硬化体の主要生成物である C-S-H のモデル鉱物として頻繁に用いられている 1.4nm-tobermorite の長

さ変化を Fig.2-9 に示す。1.4nm-tobermorite の長さ変化曲線は RH70%以下のみであるものの、セメント硬化体の長さ変化曲線の形状に非常に類似している。1.4nm-tobermorite は 60°Cから 100°Cに昇温することで 1.1nm となり、300°Cになると層間長は 0.93nm となる。1.4nm-tobermorite から 1.1nm-tobermorite に変化することで tobermorite の層間長は 2%変化し、1.4nm から 0.93nm に変化することにより長さ変化は 3.3%であることから、セメント硬化体の長さ変化には大きく影響を与えることが考えられる。また、合成 C-S-H の乾湿による層間長さの変化については非乾燥状態で 1.4nm であった層間が処女乾燥により RH0%付近では層間長さは約 11.3nm まで収縮する。また、再吸着させると 0%から 20%では約 11.8nm まで膨張することが報告されている。このことから、セメント硬化体内の C-S-H の構造は粒子同士の収縮、膨潤に加えて層間も変化していることが考えられる。吸脱着による長さ変化、吸脱着等温線を理解する上では、細孔に働く力を仮定し、曲線を再現する方法によりメカニズムの解明を試みるという手法がセメント硬化体のみでなく多くの材料で試みられている。セメント硬化体における長さ変化や吸脱着等温線についての数式的な統合モデルとして円筒型の細孔を仮定し数式的な統合

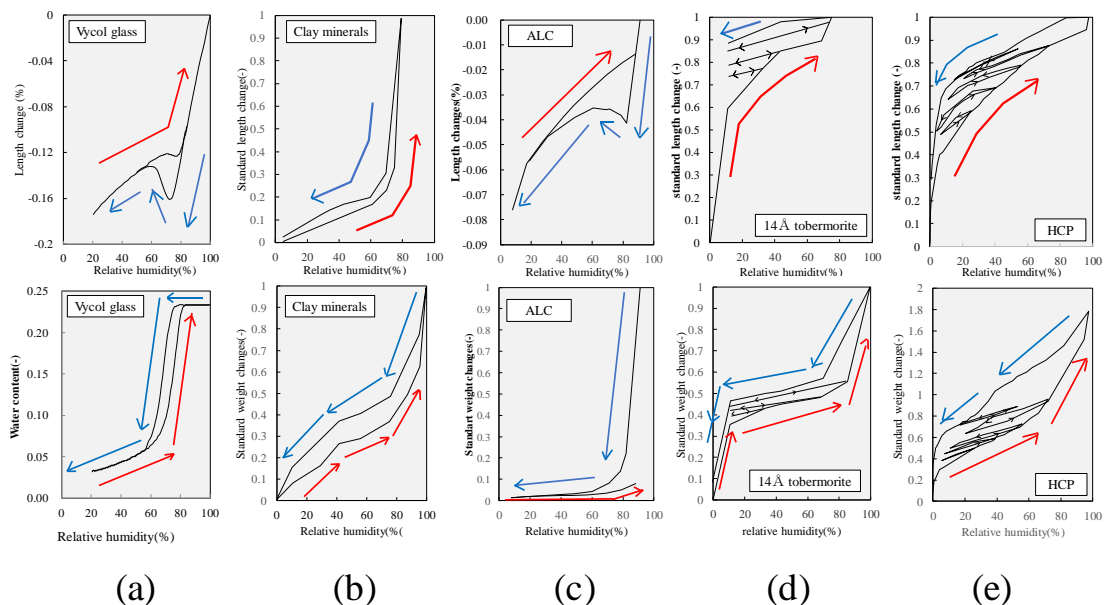


Figure2- 9 (a)バイコールガラス (b)粘土鉱物 (c)ALC (d)1.4nm tobermorite (e)セメント硬化体の長さ変化曲線の比較 ([14], [39], [47]より作成)

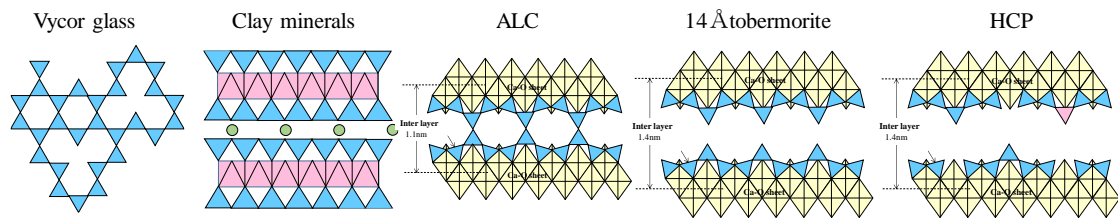


Figure2- 10 (a)バイコールガラス (b)粘土鉱物 (c)セメント硬化体 (d) 1.4nm tobermorite (e)セメント硬化体におけるナノスケールでの構造

モデルが提案された例があるが細孔を円筒型であると仮定した場合には長さ変化及び吸脱曲線は再現されないことが報告されている。また、細孔を層間空隙、ゲル細孔、毛管細孔

に分類し、各種細孔に働くエネルギーを考えることにより長さ変化及び吸脱着曲線の予測を行った例がある。モデル結果は、実測曲線を概ね再現されたものの、実験で得られた層間水量がパラメーターとして必要であることから、完全な数学的統合モデルとは言えない。

2.5 アルカリ骨材反応

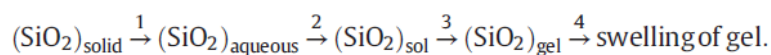
2.5.1 反応機構

アルカリ骨材反応(ASR)はコンクリートの劣化要因の一つであり、コンクリートの細孔溶液中のアルカリイオンと天然あるいは人工骨材中の準安定シリカとの反応により生じる[48], [49]。骨材中のシリカはOH⁻アタックにより溶解し、溶解したシリカは吸湿性のシリカゲルとして存在するあるいは例えば Ca²⁺の存在下で)架橋し、析出することで ASR ゲルを形成し得る。これらのゲルが膨潤することで応力が発生し、コンクリートにひび割れが生じる。

ASR に関する研究は Stanton[50]らの先行研究からはじまり、過去 70 年間にわたり、セメント中のアルカリ含有量、湿度、ポズラン反応が ASR に及ぼす影響等、数々の研究が為されてきた。Stanton は、セメント-骨材種の組み合わせにおけるの反応性を評価するために、後にモルタルバー試験 (ASTM C227 [51]) を開発した。1940 年代から、(a)ASR の反応メカニズムの解明[48], [52], [53]、反応性の鉱物及び骨材を迅速且つ正確に評価するための試験方法を開発[54]-[56] (c) コンクリートの長期的な耐久性の予測 [57]-[59] (d) 構造物の ASR を抑制させるための効果的な方法の提案と評価等がなされてきた。

さらに、新旧の構造物における ASR を軽減するための効果的な方法の提案と評価 [60]–[62] に焦点が当てられ、研究されてきた。

ASR による劣化は (1) 準安定なシリカの溶解 (2) ナノコロイドシリカゾルの形成、(3) ゼルのゲル化、および (4) ゲルの膨潤という連続的な反応を数多く繰り返した結果生じる [63]。



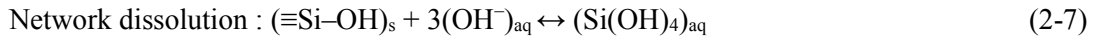
分解された固体の SiO_2 は過剰なシリカ鎖の長さが維持されない限り、直接 $(\text{SiO}_2)_{\text{gel}}$ に変換することがある。これらの反応において、シリカの溶解反応は最も遅いため [64]、コンクリート中の ASR の反応はシリカの溶解速度に依存する。シリカの溶解反応を促進する因子 (高アルカリや温度) は ASR の試験を短期間で行うために頻繁に使用される。シリカの溶解に加えてゲルの膨潤は、反応に使用可能な水分量及びコンクリートの物質移動特性に依存するするため、乾燥条件や緻密なコンクリートは ASR による劣化速度を減少させる可能性がある。

準安定シリカの溶解

シリケートは地表の岩石を形成する鉱物として最も重要であり不可欠な存在である。シリケートの構造としては主に四面体形状をしたシリカ (SiO_2) のユニットが 3 次元のネットワークを形成することにより成る。四面体シリカは一つの Si 原子が中心となり、四つの酸素原子によって囲まれた構造をとっている [65]。四面体の形状を有するシリカユニットは架橋酸素として知られている酸素の頂点を介し、シクロヘキサン結合 ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) をすることにより他のシリカユニットと繋がる。“ \equiv ” はそれぞれの Si の原子が 3 つの異なる酸素原子と結合していることを意味している。シリカ鉱物は純粋なシリカ (SiO_2) にだけでなく、水素あるいは金属元素 (Na, K, Ca 等) が酸素と結合した状態で存在することがある。また、シリカの中の O–Si–O 結合角は 109° で基本的に固定されているが、四面体 SiO_2 の中の Si–O–Si 結合は 100°C から 170°C 環境下では変化することから [65]、多くのシリカ構造はマクロ結晶、マイクロ/ナノ結晶、非晶質として存在する可能性がある [66]。

水中下でのシリカの溶解現象は一世紀以上の年月を経て研究し続けられ、数百件の論文が発表されている。[67]–[73]。しかし、既存の文献は純粋なシリカとアルカリ性の中間程度のレベル ($\text{pH} < 11$) に焦点を当てているものがほとんどである。アルカリ環境下では、

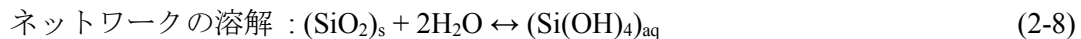
水酸化物イオン(OH⁻)が(≡Si-O⁻)結合への攻撃を促進させ、その結果としてシリカのネットワークの溶解が起こることがよく知られている。



ここで、(≡Si-OH)はシリカ-水界面に存在するシラノール基を表す[17]。Si(OH)₄ の溶解ではチャージバランスの式から固相表面に 3 つの Si-O⁻基を残す。(Fig.2(a)の右辺の状態では存在しない。モノ珪酸 Si(OH)₄に加え、溶解物は低重合体の Si_nO_a(OH)_b の形成をする。

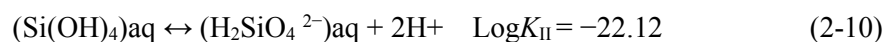
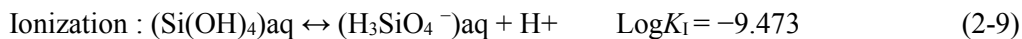
ここで、2a+b=4n[30]。

高 pH 環境下には実際の溶解機構を示さない。



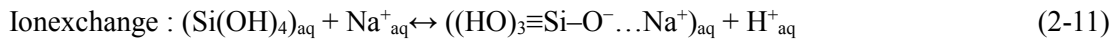
SiO_{2solid} の多形と異なる温度における反応の溶解度積は Walther と Helgeson[74]により報告されている。例えば 25°Cにおいて α-quartz(結晶であり安定相)とアモルファスシリカにける平衡定数がそれぞれ logK_{sp}=-3.999 と-2.714 であることが報告されている。このデータは中性水において SiO₂ の溶解平衡の限界値として計算するのに用いられている。溶解度はシリカの結晶化度が等しい場合温度と還元性に伴って増加するのは明らかである。

Table1 から中性水のシリカは溶解限度が小さいことを示す。非イオン性の(Si(OH)₄)_{aq} の溶解は溶液の pH によって影響されにくい[67]ものの、高 pH においては Si(OH)₄ のイオン化が生じ、その結果として高溶解性イオンに変化する。[75]

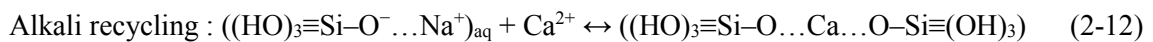


反応の溶解度積を用いることで、水溶液中のシリカ種の溶解平衡は pH の関数として計算される。そのことから、高 pH においてシリカの見かけの溶解度は数オーダーの大き

さで増加する。さらに、溶液中の優勢なシリカ種は H_3SiO_4^- と $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ である。Sjöberg [75] は高 pH 下では、単量体、二量体、三量体、四量体、その他の重合シリカイオンにおいても低濃度であることを報告している。高 pH において反応(2-9)、(2-10)、(2-11)の過程は pH を下げる方向に反応が進むことに注意する必要がある。さらに、置換反応は pH をさらに低くする。例として次式を示す。



ここで、 $\text{O}^- \dots \text{Na}^+$ は結合が強い Van der Waals タイプを示す。これらの反応はコンクリートの細孔溶液の pH が ASR の促進につれて減少することを示唆している。しかし、シリカゲルの溶解につれて(ゲル化のメカニズムは下記に述べる)シリカゲルに含有するアルカリの一部はカルシウムイオンに置換することがある。コンクリートの細孔溶液の中に帰化したアルカリは再循環する。この結果細孔溶液のカルシウム不足は固体のポルトランドイトの溶解を促進し、その結果 pH が高くなる。



上記のディスカッションはシリカの溶解に関して熱力学に焦点を当てている。熱力学的なアプローチ同様、反応速度論による考えも非常に重要である。その理由として細孔容積中のシリカの溶解が ASR の全体的な速度を制御することが挙げられる。反応速度論に関する論文は限られており、骨材の組成、鉱物、そして表面性状、細孔溶液組成、温度、圧力のパラメーターが溶解速度の定量に大きな差を生じることからこれらの論文では反応速度係数に差異がある。

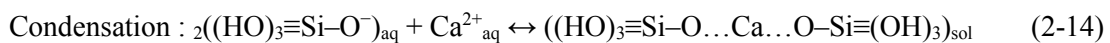
バッチ反応器(ASTM C1285)を用いて水中にシリカ(例えば quartz や熔融シリカガラス)の溶解速度を測定した研究がある[76], [77]。Maraghechi[78]らによるソーダライムシリカガラスを用いた研究において、溶解速度は系の中の pH や温度と関連性が高いことが報告されている。温度 60°C で pH14 まで上げることでガラスの溶解速度は $[\text{OH}^-]^{0.2}$ の関数であることが推察された。しかし、この結果によると pH が高くなる程は溶解速度が小さくなるという結果が得られた。イオン交換水中での結晶及びアモルファスシリカに

おける溶解反応の活性化エネルギーは 60.9 to 76.6 kJ/mol の範囲で報告されている [42,43]。また、pH14 でのソーダ石灰ガラスにおいて活性化エネルギーは 86.2 kJ/mol であると報告されている。 [50]

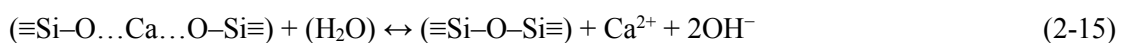
コロイダルシリカの生成と成長

Ca²⁺が存在しない場合の水性シリカに関しては、pH と温度が過飽和にならないように維持される限り溶解種は溶液中に存在し続ける。高 pH 下では水性シリカ種は負に帯電し、静電反発力が発生することによりゲル化が妨げる。このような場合、骨材の溶解反応は遅くなり、[Si]_{aq}が溶解度の限界に近づくと最終的には反応は停止する。しかし、ポルトランドセメントコンクリートにおいては細孔溶液中に Ca²⁺(あるいは Al 等その他の多形金属イオン)が存在することから多形シリカ金属を形成するためにシリカイオンと Ca²⁺が吸着するのに使われるために上記の反応は起こりにくい [67]。

例として以下の式が挙げられる。



式(6)の右辺の化合物はセメント化学では H₆CaSi₂O₈ と表記することができる。Gaboriaud ら[79]により Ca は唯一触媒として作用することが示唆されており、物質を排出し、シクロヘキサン結合の形成を導くことを報告している。しかし、この反応は高 pH 環境下において熱力学的な優位性は低い。



臨界核が形成するとさらに縮合が進み、ナノコロイダルシリカゾルに成長する[27]。2 あるいは 3 次元のコロイド粒子の凝集はより大きな金属シリケート構造を形成し、連続的で空間充填したシリケート(ASR)ゲルよりコンパクトなマクロスケールの析出物が形成される[79]–[81]。ポルトランドライトの存在(あるいは可溶性のカルシウムの原料)は ASR ゲルを形成するのに不可欠である[49], [53], [82], [83]。それ以外では、シリカ種は溶液中に残存する。

ゲルの細孔溶液によって囲まれたコロイドシリカ粒子の凝集体で構成されている。実際には粒子は 10-30nm のサイズで形成されている[84]。さらに、粒子間の距離はゲル中の含水率の関数として表される。ASR gel のレオロジーに関する近年の研究において

ASR gel 粘性流体はとして振る舞い、降伏強度は 85kPa まで増加することを示している。これは粒子間距離が非常に短く、弱い相互接続がされている可能性が高いことを示唆している。

ゲルの膨張

現象の数だけ ASR gel の吸着性と膨張性から説明をする必要がある。シリカゲルは高表面積と、親水基(例えば $-OH$, $-O\cdots Na$, and $-O^-$)を持つ多孔体である[68]。このことから浸透性、水の吸着性、ゲルの膨張が生じる[52]。更なる浸透は Gibbs-Donnan 効果[85]によって生じる。ここでゲルは準半透膜として働き、比較的イオン半径の小さなアルカリと水酸化物イオンの拡散を可能とし、コンクリート細孔溶液中イオン半径の大きなシリカイオン(e.g., $H_3SiO_4^-$ and $H_2SiO_4^{2-}$)の相互拡散は抑制される。これは高い浸透圧と周りのコンクリートからゲルへの水の動きを誘導する。Chatterji et al. [86]は、膨張は速度の大きい有害イオン(i.e., Na^+ , Ca^{2+} 及び OH^-)が反応サイト方向への内方拡散と速度の遅い反応サイトからのシリカイオンの外方拡散の速度の差異によって生じると報告している。膨張はゲルの固体粒子が表面に電荷を持つことによって形成される電気二重層の静電反発力によって生じる[87], [88]。膨張はゲルの固体粒子が表面に電荷を持つことによって形成される電気二重層の静電反発力によって生じる[87], [88]。Garcia-Diaz et al. [89]は、ASR の膨張は水酸基攻撃によるシリカの脱重合 $Q^4 \rightarrow Q^3$ 中に骨材の細孔体積を増加させ、約 5 倍になることを報告している。膨張の大きさはゲルの剛性と関連があり、コロイド粒子間の架橋構造の度合と関連がある (例えば高 Ca ゲルは一般的に硬く、より粘性が高い)[83], [90]。

2.5.2 ASR の化学反応機構に関する基礎的な検討

ASR は骨材とセメントの化学反応により生じると考えられているが、セメントの水和反応は非常に複雑であり、セメントの水和反応とさらに骨材-セメントの反応や生成場についての議論をするのは困難であることから、近年の幾つかの研究においてはモデルシステムを使用し、実際採石した骨材[91]の他にマイクロシリカ[92]、オパール[93]、クリストバライト[94]を水酸化カルシウムと水酸化アルカリ溶液中で反応させることで反応機構の解明が試みられている。Kim ら[94]は熱力学的なアプローチから、相平衡モデルを用いて ASR の反応を 4 段階に分類している。第 1 段階目では、C-S-H が生成され、第 2 段階においては C-N(K)-S-H の生成、第 3 段階では液相中の Si イオンが増加し、第 4 段階では N(K)-S-H の生成が生じるということを報告している。このモデルにおいては、液相のイオンの濃度を概ね再現しているが、固相の生成量についての比較が

なされていない。

また、モデルシステムでの実験において、Ca が ASR に及ぼす影響について固相分析を行った例がある[92]。発熱速度の結果より、水酸化カルシウムの添加量を増加させるにつれて反応が遅延することが示されている。また、Figure2-11 XRD パターンの結果より水酸化カルシウムの添加量が増加するにつれてマイクロシリカが減少していることが示唆され、 ^{29}Si CP MAS NMR の結果も XRD の結果を支持する。また、NMR の結果からは水酸化カルシウムの添加量を増加させるにつれて Q^1 及び Q^2 の比率が増加し、 Q^3 の比率が減少していることが報告されている。

参考文献

- [1] 大門正機, セメントの科学-ポルトランドセメントの製造と硬化. 内田老鶴圃, 1989.
- [2] H. F. W. Taylor, Cement chemistry 2nd edition. 1997.
- [3] J. Skalny and J. F. Young, “Mechanisms of Portland cement hydration,” in 7th International Symposium Chemical of Cement, 1980, pp. 4–45.
- [4] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, and K. Scrivener, “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 831–844, 2010.
- [5] H. . Stein and M. Steves, J, “Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 14, pp. 338–346, 1964.
- [6] J. . Gaidis and E. M. Gartner, “Hydration mechanisms, II in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.), *Materials Science of Concrete, Vol. 2*,” *Am. Ceram. Soc.*, pp. 3–39, 1989.
- [7] R. A. Livingston, J. S. Schweitzer, C. Rolfs, H.-W. Becker, and S. Kubsy, “Characterization of the induction period in tricalcium silicate hydration by nuclear resonance reaction analysis,” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 3, pp. 687–693, 2001.
- [8] P. W. Brown, E. Franz, G. Frohnsdorff, and H. F. W. Taylor, “Analyses of the aqueous phase during early C3S hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 257–262, 1984.
- [9] H. M. Jennings, “The development microstructure in Portland cement,” 1983, p. 537.
- [10] F. Bellmann, D. Damidot, B. Möser, and J. Skibsted, “Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 875–884, 2010.
- [11] A. R. Brough, C. M. Dobson, I. G. Richardson, and G. W. Groves, “A study of the pozzolanic reaction by solid-state ^{29}Si nuclear magnetic resonance using selective isotopic enrichment,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 7, pp. 1671–1678, 1995.
- [12] 服部廉太, 湊大輔, 後藤卓, 及び 名和豊春, “C-S-H形成過程におけるintermediate phaseの定量およびC3S水和反応解析への応用,” *セメントコンクリート論文集*, vol. 65, no. 65, pp. 46–53, 2011.
- [13] I. G. Richardson, “The calcium silicate hydrates,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, 2008.
- [14] P. Schiller, T. Bier, M. Wahab, and H. J. M??gel, “Mesoscopic model of volume changes due to moisture variations in porous materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 327, no. 1–3, pp. 34–43, 2008.
- [15] R. J.-M. Pellenq, B. Coasne, R. O. Denoyel, and O. Coussy, “Simple phenomenological model for phase transitions in confined geometry.2.Capillary condensation/Evaporation in cylindrical mesopores,” *Langmuir*, vol. 25, no. 3, p. 1393, 2009.
- [16] R. Denoyel and R. J. M. Pellenq, “Simple phenomenological models for phase

- transitions in a confined geometry. 1: Melting and solidification in a cylindrical pore,” *Langmuir*, vol. 18, no. 7, pp. 2710–2716, 2002.
- [17] A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, A. M. Gajewicz, and P. J. McDonald, “Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 178, pp. 99–103, 2013.
- [18] T. Powers and T. Wills, “The air requirement of frost resistant concrete,” *Highw. Res. Board Proc.*, vol. 29, pp. 184–221, 1950.
- [19] H. M. Jennings, “A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–116, Jan. 2000.
- [20] H. M. Jennings, “Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 275–289, 2008.
- [21] Z. Sun and G. W. Scherer, “Pore size and shape in mortar by thermoporometry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 740–751, May 2010.
- [22] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, and C. Eyraud, “A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry,” *Thermochim. Acta*, vol. 21, no. 1, pp. 59–88, Oct. 1977.
- [23] M. Wulff, “Pore size determination by thermoporometry using acetonitrile,” *Thermochim. Acta*, vol. 419, no. 1–2, pp. 291–294, 2004.
- [24] 永谷佳之, 名和豊春及び栗山広毅, “サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体における細孔構造の定量化,” *セメントコンクリート論文集*, vol. 65, no. 65, pp. 153–160, 2011.
- [25] a a Antoniou, “Phase Transformations of Water in Porous Glass,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 10, pp. 2754–2763, 1964.
- [26] K. Overloop and L. Van Gerven, “Freezing Phenomena in Adsorbed Water as Studied by NMR.”
- [27] A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg, “Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 7, pp. 1185–1195, 2001.
- [28] ファラーベッカー, *パルス及びフーリエ変換NMR第五版*. 吉岡書店, 1990.
- [29] R. Holly, E. J. Reardon, C. M. Hansson, and H. Peemoeller, “Proton spin-spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 2, pp. 570–577, 2007.
- [30] W. P. Halperin, J. Y. Jehng, and Y. Q. Song, “Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste,” *Magn. Reson. Imaging*, vol. 12, no. 2, pp. 169–173, 1994.
- [31] R. M. E. Valckenborg, L. Pel, K. Hazrati, M. J, and K. Kopinga, “Pore water distribution

- in mortar during drying as determined by NMR,” *Mater. Struct.*, vol. 34, no. 244, pp. 599–604, 2005.
- [32] A. Charles and A. Muller, “Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR PAR,” vol. 6339, p. 208, 2014.
- [33] K. S. Mendelson, W. P. Halperin, J. Jehng, and Y. Song, “Surface magnetic relaxation in cement pastes,” *Magn. Reson. Imaging*, vol. 1, no. 2, pp. 207–208, 1994.
- [34] A. Nonat, “The structure and stoichiometry of C-S-H,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1521–1528, 2004.
- [35] J. Haas and A. Nonat, “From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, pp. 124–138, 2015.
- [36] A. J. Allen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, “Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 311–6, 2007.
- [37] T. C. Powers, “Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–6, 1958.
- [38] S. Brunauer and S. A. Greenberg, “THE HYDRATION OF TRICALCIUM SILICATE AND BETA DICALCIUM SILICATE AT ROOM TEMPERATURE,” in 4th International Symposium Washington, II (1960) Paper III, 1960, pp. 135–165.
- [39] R. F. Feldman and P. J. Sereda, “A Model for Hydrated Portland Cement Paste as deduced from Sorption length Change and mechanical Properties,” *Mater. Struct.*, vol. 1, pp. 509–520, 1968.
- [40] F. H. Wittmann, *Creep and shrinkage in concrete structures*. 1982.
- [41] M. DAIMON, S. A. ABO-EL-ENEIN, G. ROSARA, S. GOTO, and R. KONDO, “Pore {Structure} of {Calcium} {Silicate} {Hydrate} in {Hydrated} {Tricalcium} {Silicate},” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, no. 3–4, pp. 110–114, 1977.
- [42] H. M. Jennings, “Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–116, 2000.
- [43] P. D. Tennis and H. M. Jennings, “Model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 855–863, 2000.
- [44] H. M. Jennings, J. J. Thomas, J. S. Gevrenov, G. Constantinides, and F. J. Ulm, “A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 3, pp. 329–336, 2007.
- [45] R. F. Feldman and P. J. Sereda, “A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical Implications,” *Eng. J.*, vol. 53, no. 8/9, pp. 53–59, 1970.
- [46] J. M. Cases, I. Bérend, G. Besson, M. Francois, J. P. Uriot, F. Thomas, and J. E. Poirier, “Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic

- Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form,” *Langmuir*, vol. 8, no. 11, pp. 2730–2739, 1992.
- [47] M. B. Pinson, E. Masoero, P. A. Bonnaud, H. Manzano, Q. Ji, S. Yip, J. J. Thomas, M. Z. Bazant, K. J. Van Vliet, and H. M. Jennings, “Hysteresis from multiscale porosity: Modeling water sorption and shrinkage in cement paste,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, no. 6, pp. 1–17, 2015.
- [48] R. Swamy, *Alkali-silica Reaction in concrete*. 1991.
- [49] D. W. Hobbs, *Alkali-Silica Reaction in Concrete*. 1988.
- [50] T. . Stanton, “Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate,” in *Proc.Am,Soc.Civ,Eng*, 1640, pp. 1781–1811.
- [51] A. C2270-3, “Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement–Aggregate Combinations (Mortar-bar Method),” *Am. Soc. Test. Mater.*, 2003.
- [52] T. C. Powers and H. . Steinour, “An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction Part 1-The Chemical Reactions and Mechanism of Expansion,” *J. Proc.*, vol. 51, pp. 497–516, 1955.
- [53] S. Chatterji, “The role of Ca(OH)₂ in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 185–188, 1979.
- [54] S. Diamond and S. Diamond, “Diamond 1976 - A review of ASR and expansion mechanisms 2. reactive aggregates,” vol. 6, pp. 549–560, 1976.
- [55] A. C. — 03, “Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete,” *Am. Soc. Test. Mater.*, 2003.
- [56] I. Sims and P. Nixon, “RILEM recommended test method AAR-1: detection of potential alkali-reactivity of aggregates — petrographic method,” *Mater. Struct*, vol. 36, pp. 480–496, 2003.
- [57] I. Sims and P. Nixon, “RILEM recommended test method AAR-0: detection of alkali reactivity potential in concrete — outline guide to the use of RILEM methods in assessments of aggregates for potential alkali-reactivity,” *Mater. Struct*, vol. 36, pp. 472–479, 2003.
- [58] M. Thomas, B. Fournier, K. Folliard, J. Ideker, and M. Shehata, “Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 10, pp. 1842–1856, 2006.
- [59] J. Lindgård, Ö. Andiç-Çakir, I. Fernandes, T. F. Rønning, and M. D. A. Thomas, “Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 223–243, 2012.
- [60] B. Fournier, M. A. Berube, F. K.J., and T. M., “Report on the diagnosis, prognosis, and investigation of alkali–silica reaction (ASR) in transportation structures.”

- [61] M. D. A. Thomas, B. Fournier, and K. Folliard, "Report on determining the reactivity of concrete aggregates and selecting appropriate measures for preventing deleterious expansion in new concrete construction," Fed. Highw. Adm. Rep. FHWA-HIF-09-001, Natl. Res. Counc. Washington, D.C., 2008.
- [62] M. D. A. Thomas, B. Fournier, and K. Folliard, "Protocol for selecting ASR-affected structures for lithium treatment," Fed. Highw. Adm. Publ. FHWA-HRT-04-113 Techbr. FHWA-HRT-06-071, 2006.
- [63] F. Rajabipour, E. Giannini, C. Dunant, J. H. Ideker, and M. D. A. Thomas, "Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps," *Cem. Concr. Res.*, vol. 76, pp. 130–146, Oct. 2015.
- [64] S. L. Brantley, J. D. Kubicki, and A. F. White, *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer(NewYork), 2008.
- [65] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*(2nd ed.). Academic Press Inc, 1994.
- [66] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [67] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley, 1979.
- [68] L. L. Hench and D. E. Clark, "Physical chemistry of glass surfaces," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 28, no. 1, pp. 83–105, 1978.
- [69] D. E. Clark and E. L. Yen-Bower, "Corrosion of glass surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 100, no. 1, pp. 53–70, 1980.
- [70] V. S. Molchanov and N. E. Prikhidko, "Corrosion of silicate glasses by alkaline solutions," *Russ. Chem. Bull*, vol. 6, pp. 1179–1184, 1957.
- [71] H. Schloze, "Chemical durability of glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 52, pp. 91–103, 1982.
- [72] S. Sjöberg, "Silica in aqueous environments," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 196, pp. 51–57, 1996.
- [73] B. C. Bunker, "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 179, no. C, pp. 300–308, 1994.
- [74] J. V. Walther and H. C. Helgeson, "Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures," *Am. J. Sci.*, vol. 277, no. 10, pp. 1315–1351, 1977.
- [75] S. Sjöberg, "Silica in aqueous environments," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 196, pp. 51–57, 1996.
- [76] R. W. Douglas and T. M. M. El-Sharmy, "Reaction of glasses with aqueous solutions,"

- Soc., *J. Am. Ceram.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–8, 1967.
- [77] P. M. Dove and D. A. Crerar, “Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor,” vol. 54, pp. 955–969, 1990.
- [78] H. Maraghechi, “Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure,” no. August, p. 229, 2014.
- [79] F. Gaboriaud, D. Chaumont, A. Nonat, B. Hanquet, and A. Craievich, “Study of the influence of alkaline ions (Li, Na and K) on the structure of the silicate entities in silico alkaline sol and on the formation of the silico-calco-alkaline gel,” *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 353–358, 1998.
- [80] G. W. Scherer, “Structure and properties of gels,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1149–1157, Aug. 1999.
- [81] X. Hou, R. J. Kirkpatrick, L. J. Struble, and P. J. M. Monteiro, “Structural investigations of alkali silicate gels,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 4, pp. 943–949, 2005.
- [82] S. Diamond, S. Nishibayashi, and M. Kawamura, “ASR — another look at mechanisms,” in *Proc. 8th International Conf. on Alkali–Aggregate Reaction (ICAAR)*, 1989, pp. 83–94.
- [83] R. F. Bleszynski and M. D. A. Thomas, “Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions,” *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 66–78, 1998.
- [84] A. M. Buckley and M. Greenblatt, “The sol–gel preparation of silica gels,” *J. Chem. Educ.*, vol. 71, pp. 599–602, 1994.
- [85] M. Kunitz, “Syneresis and swelling of gelatin,” *J. Gen. Physiol.*, vol. 12, no. 2, pp. 289–312, 1928.
- [86] S. Chatterji, N. Thaulow, and A. D. Jensen, “Studies of alkali-silica reaction. part 5. Verification of a newly proposed reaction mechanism,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 177–183, 1989.
- [87] M. Prezzi, P. J. M. Monteiro, and G. Sposito, “The alkali–silica reaction, part I: use of double layer theory to explain the behavior of reaction-product gels,” *ACI Mater. J.*, vol. 94, no. 1, pp. 10–16, 1997.
- [88] F. A. Rodrigues, P. J. M. Monteiro, and G. Sposito, “Alkali-silica reaction the surface charge density of silica and its effect on expansive pressure,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 527–530, 1999.
- [89] E. Garcia-Diaz, J. Riche, D. Bulteel, and C. Vernet, “Mechanism of damage for the alkali-silica reaction,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 395–400, 2006.
- [90] A. Gholizadeh Vayghan, F. Rajabipour, and J. L. Rosenberger, “Composition-rheology relationships in alkali-silica reaction gels and the impact on the Gel’s deleterious

- behavior,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 83, pp. 45–56, 2016.
- [91] L. Baingam, T. Nawa, E. Iwatsuki, and T. Awamura, “ASR formation of reactive chert in conducting model experiments at highly alkaline and temperature conditions,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 95, pp. 820–831, 2015.
- [92] A. Leemann, G. Le Saout, F. Winnefeld, D. Rentsch, and B. Lothenbach, “Alkali-Silica reaction: The Influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 4, pp. 1243–1249, 2011.
- [93] X. Hou, L. J. Struble, and R. J. Kirkpatrick, “Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1683–1696, 2004.
- [94] T. Kim and J. Olek, “Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction part II. A thermodynamic model,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 7, pp. 2204–2212, 2014.

第三章 C-S-H の生成機構に関する Hydrated
monomer の役割と無機塩の添加がエーライトの
水和反応促進機構に及ぼす影響

3.1 はじめに

セメントの主要生成物であるカルシウムシリケート水和物(以下 C-S-H)はセメントのクリンカーの主要鉱物であるエーライト及びビーライトが水と反応することで生成する。C-S-H の構造は数 nm～数 100 μ m のマルチスケール構造を有し、この構造がマクロなスケールの物性に影響を及ぼすことが知られている。しかし、C-S-H の構造は施工、設計及び環境条件や材齢によって変化することが知られており、長期的にコンクリートの耐久性を予測していく上では C-S-H の構造変化や変質について予測するが、C-S-H の生成機構については諸説存在しており、未解明な点が多く存在する。セメントの水和反応については各々のクリンカー鉱物の水和反応の相互作用があるため C-S-H の生成機構についてはセメントの主要鉱物であるエーライトをモデル鉱物として検討されている例が多い。

エーライトの水和反応については古くから四つの段階に分けて説明されている。第一段階は注水直後に急激にエーライトが溶解する段階であり、その反応は約 15 分程度で収まる。第二段階として発熱が観察されない誘導期が起こり、誘導期を終えると再び発熱し、C-S-H 生成期としての加速期(第三段階)へと移行していく。その後、減速期(第四段階)が訪れ、反応は徐々にゆるやかになり終結していく。その中で、誘導期の発生機構や、誘導期から加速期への反応機構に関しては先行研究において多くの説が存在する。例えば Stein[1]及び Gaidis[2]は、C-S-H には二種類存在し、準安定な相から安定相へと転移することで加速期へと移行するというメカニズムを提唱している。また、Livingstonら[3]は誘導期の発現機構及び加速期への移行メカニズムとして、核磁気反応法(NRRA)により、Figure3-1 に示すようにエーライトの表面には溶脱層、ゲル層及び厚さが約 10 nm の保護膜層の 3 層が存在し、保護膜が形成することで誘導期に移行することを報告した。粒子表層の保護膜が選択的なイオン透過性を有し、Ca²⁺を溶液側へ、OH⁻をエーライト側へと透過させる一方、この膜は Si イオンを透過させない。この説では保護膜の存在により誘導期において液相中の Si イオン濃度が非常に低いことを説明している。

また、誘導期において、保護膜が、OH⁻を固体内へと浸透することでエーライト(3.12g/cm³)よりも密度の小さいゲル層(2.2-2.4g/cm³)の空間を作り出し、膨張圧を生み出す。この膨張圧がゲルの成長に伴い増加し、表面層の限界を超えた時に保護膜が破壊し、加速期へ移行することが考えられている。

電気二重層が誘導期の発言にエーライトの水和反応機構も Skalny ら[4]によって報告されており、注水直後に Ca²⁺及び OH⁻が優先的に溶解し、シリカに富む表面層を残して

Ca²⁺及び OH⁻は溶液中に急速に移動し、Ca²⁺が負に帯電した表面に吸着して電気二重層を形成し誘導期へと移行する。溶液中の Ca²⁺が粒子表面に再吸着することにより加速期へと移行することが考えられている[5]。

さらに、格子欠陥理論に基づくエーライトの水和反応機構が Juilland ら[6]によって提案されている。エーライトに注水すると、水はエーライト表面を不均一にアタックし、Pit と呼ばれる構造上の欠損部位が生じ、その部分から徐々に溶解していく。その後、Pit 以外の部分に析出した水酸化した C₃S(C₃S_{sh})が生成することにより誘導期へと移行する 4)。これらの研究において、提唱されている機構は異なるものの、水酸化したエーライトあるいはエーライト近傍に存在するシリカリッチなゲルが水和反応機構にとって重要な役割を果たす。よって、この物質を定量し、水和反応と結びつけることがエーライトの水和反応機構を解明する上で非常に重要であると考えられる。

エーライトの水和反応により生成した「水酸化したシリケート単量体(以下 HM)」は ¹H-CP MAS NMR 測定により定量化することが Bellmann[7]や Brough[8]によって試みられている。しかし、CP-MAS NMR 測定においては測定パラメーターであるコンタクトタイムでスペクトルの形状が変化するため、定量的な評価ができない。また、HETCOR 法[9]によっても水酸化したモノマーの存在は確認されており、C-S-H の生成以前に中間体が存在していることは明らかになっているが、HETCOR においても定量ができない。

服部ら[10]は XRD-Rietveld 法と ²⁹Si MAS NMR を用いて(以下 XRD-NMR 法)HM の定量が可能であることを報告している。

本研究では HM に着目し、CaCl₂を添加することでエーライトの水和反応の速度を変化させた系において HM がエーライトの水和反応に与える役割を明らかにするのに加えて、CaCl₂の塩化物イオン及びカルシウムイオンがエーライトの水和反応速度に与える影響について検討を行った。

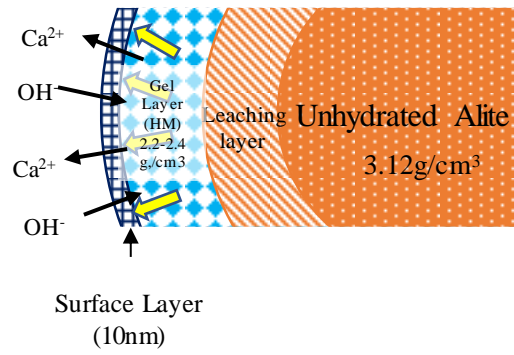


Figure3- 1 先行研究で報告されているエーライトの水和反応の模式図

3.2 CaCl₂ の添加によりエーライトの水和反応速度を変化させた系での Hydrated silicate monomer とエーライト水和反応の関係

3.2.1 実験概要

(1) 使用材料及び試料の作製方法

本研究では合成エーライトを作製し、実験に供した。Table 3-1 に本研究で用いた C₃S の強熱減量(以下 LOI)、比表面積および化学組成、Table3-2 にリートベルト解析による鉍物組成を示す。エーライトの合成においては、Yamaguchi ら[11]の報告する Ca₁₀₆Mg₂(Na_{1/4}K_{1/4}Fe_{1/2})O₃₆(Al₂Si₃₄O₁₄₄)の組成に従って特級試薬を調合し、電気炉を用いて 1600°C で 3 時間焼成後、ボールミルで粉碎した合成 C₃S を使用した。焼成試料のリートベルト解析の結果、C₃S に加えアルミネート(以下 C₃A)が 1.66%含まれることを確認した(Table 3-2)後。水和促進剤としては無水 CaCl₂(純正化学、特級試薬)を用いた。事前に、2 度イオン交換樹脂を通した蒸留水を用いて 0M、0.45M、0.90M、1.80M の CaCl₂ 溶液(それぞれ C₃S 質量の 0%、2.5%、5%、10%に相当、以下 0%、2.5%、5%、10%)を作製し、室温で恒温となった後に実験で使用した。溶液 C₃S 比が 0.5(CaCl₂ 溶液 g/C₃S g)となるように、C₃S と各濃度の CaCl₂ 溶液を混合し、攪拌棒を用いて 5 分間手動で練り混ぜた。攪拌後は定期的に練り返しを行った。ブリーディング水が観察されなくなった後、ペーストを Φ24.3×56mm(口内径×全長)のポリプロピレン製の容器に流し込み、窒素を封入して 20°C で封緘養生を行った。

所定の材齢に達した試料の内、凝結前の試料は余剰水を吸引ろ過で取り除いた後、固相のみを多量のアセトンに 24 時間浸漬して水和停止とした。硬化試料においては木槌で粗砕した後、同様の処理を行った。その後、真空デシケーター内にさらに 24 時間置き、アセトンを十分に揮発させた。乾燥を終えた試料はめノウ製乳鉢を用いて、エタノールを滴下しつつ手動で長時間粉碎した。粉碎後、エタノールを大気中で揮発させてから、それぞれの測定試験を行った。

Table3- 1 使用材料の化学組成 (%)

LOI(%)	Blane (cm ² /g)	Chemical composition(%)						
		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂
0.157	1895	72.7	0.85	2.05	0.54	0.19	0.03	23.5

Table3- 2 使用材料の鉱物組成 (%)

Mineral composition(%)							
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CH	f-CaO	MgO	CaCO ₃
80.7	0	1.66	0	0	0.05	0.2	1.4

(2) 測定条件

XRD/リートベルト法

作製した粉体試料に内部標準物質として corundum(α -Al₂O₃)を内割で 10%添加し、遊星ボールミルで均一に混合した後、Rigaku 製の Multi Flex 用 X 線発生装置を用いて XRD 測定を行った。測定はターゲット CuK α 、管電圧 40kV、管電流 40mA、走査範囲 5~70° 2 θ 、計測時間 2s、ステップ幅 0.02°、発散スリット 0.5°、散乱スリット 0.5°、受光スリット 0.3mm の条件で行い、測定時にはモノクロメーターを使用した。

リートベルト解析ソフトウェアには SIROQUANT Version 3.0 (Sietronics Pty Ltd.)を使用した。triclinic-C₃S、monoclinic-C₃S、cubic-C₃A、potlandite(CH)、calcite(CaCO₃)、lime(f-CaO) および corundum の他、CaCl₂ を添加した水和試料では calcium hydroxychloride(CaClOH)とフリーデル氏塩(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O)を定量対象鉱物に設定し、各鉱物相の含有量を一括で定量した。なお、C₃S の定量値については、triclinic と monoclinic の 2 つの多形の合計値を C₃S 量として評価した。

非晶質の含有量はコランダム量の定量値から式(3-1)に従い算出した。

$$A = \frac{100}{100 - S} \times \left(1 - \frac{S}{S_R}\right) \times 100 \quad (3-1)$$

ここに A : 非晶質量 (%)

S : Corundum の混合量 (%)

S_R : Corundum の定量値 (%)

水和試料における各鉱物の定量値は、式(3-2)に従って未反応時の鉱物量を基準として算出した。なお、C₃S の水和率は 105°C から 950°C における強熱減量 (LOI) で補正した定量値を用いて算定した。

$$M = M_{XRD} \times \frac{100}{100 - L} \quad (3-2)$$

ここに M : 未水和鉱物量基準の定量値(%)
 M_{XRD} : リートベルト解析の定量値(%)
 L : LOI (wt%)

また、エーライトの水和反応率 α_{XRD} は式(3-3)にて算定した。

$$\alpha_{XRD} = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \quad (3-3)$$

ここに α_{XRD} : エーライトの水和反応率 (%)
 M_0 : 未反応時のエーライト量(wt%)
 M_t : 残存エーライト量(wt%)

²⁹Si MAS NMR

²⁹Si MAS NMR(以下、NMR)測定は Bruker MSL 400(9.4T)を用いて行った。基準物質としてはテトラメチルシラン((CH₃)₄Si)を用いた。試料は Φ7mm のジルコニア製ローターに充填し、測定周波数 79.486MHz、測定帯域 3.125MHz、回転周波数 4kHz、90°パルス幅 5μs、待ち時間 30s、積算回数 1000 回の条件で、MAS プローブを用いて室温で測定を行った。解析ソフトウェアには Win-Nuts (AcornNMR Inc.)を用い、ピークとスピニングサイドバンド間をベースラインとして使用した。フィッティング関数にはローレンツ関数を用いた。フィッティングにより得たそれぞれのピーク面積から各シグナル(Q⁰、Q¹、Q²)の相対的な存在比率を算出した。

また、解析を行うに際しての化学シフトは先行研究[12]を参考に、Q⁰、Q¹、Q²をそれぞれ-69.5 から-73.5、-75.6 から-79.0、-82.0、-85.0ppm とした。

また、C-S-H の Si 鎖における平均鎖長は Andersen[13]の先行研究から Al の影響を除いた以下式により算出を行った。

$$MCL = \frac{Q^1 + Q^2}{0.5 \times Q^1} \quad (3-4)$$

水和発熱量測定

水和発熱量測定には東京理工社株式会社製のマルチマイクロカロリーメーター MMC-5111 を用いた。C₃S 粉末 3g と養生水（純水もしくは CaCl₂ 溶液）1.5g を、内部にテフロン加工を施した熱測定用容器内で 5 分間外練りした。練り混ぜ後、容器を 20°C で恒温とした装置に入れ、24 時間（CaCl₂ 添加試料）もしくは 7 日（純水を用いた水和試料）の発熱を観察した。

XRD-NMR 法による hydrated silicate monomer の算出及び hydrated silicate monomer の厚さの算出方法

XRD-NMR の算出方法については服部ら[10]の先行研究に従って算出を行う。C-S-H は driketten 構造を有すると報告されている[14]。NMR の結果から、Q¹ 及び Q² の合計値が C-S-H の生成量となる。残存エーライトの割合は XRD-Rietveld 法により算出が可能であるため、Figure3-2 に示す模式図のように HM 量の割合が可能である。また、エーライトの水和反応系においては、細孔溶液中の Si イオン濃度が材齢によらず 5μmol/L 以下と非常に希薄であり[15]、水和反応により溶出した Si の大部分は固相に取り込まれていると考えられるため、液相の Si を 0mM と仮定して式(3-5)より HM の比率の計算を行った。

$$HM = \alpha_{XRD} - (Q^1 + Q^2) \quad (3-5)$$

ここに HM : Hydrated silicate monomerの割合(%)

α_{XRD} : エーライトの水和反応率 (%)

XRD	Unreacted Alite	Reacted Alite	
NMR	Q ⁰	Q ¹ +Q ²	
XRD-NMR method	Alite	HM	C-S-H

Figure3- 2 XRD-NMR 法による hydrated silicate monomer (HM) の算出方法に関する
模式図

さらに、本研究では、エーライトが球状で一様に反応し、HM がエーライトの周囲に生成する[3]という仮定を置き、式(3-5)、(4-5)を用いて HM の厚さ t の算出を行った。

$$t = \left(\sqrt[3]{(1 - \alpha) + HM \times \frac{\rho_{C3S}}{\rho_{HM}} - \sqrt[3]{1 - \alpha_{XRD}}} \right) \times R_0 \quad (3-6)$$

ここに t : HM層の厚さ(nm)
 ρ_{C3S} : エーライトの密度(g/cm³)
 ρ_{HM} : HM密度(g/cm³)
 R_0 : 未水和C₃Sの粒子径(=28 μ m)

3.2.2 実験結果及び考察

CaCl₂ の添加量の異なるエーライトの水和系における発熱速度の比較を Figure3-3 に示す。CaCl₂ の添加量に伴いエーライトの水和反応の誘導期が短縮されることに加えて加速期での発熱速度が増大している。よって、発熱速度の結果からは、CaCl₂ の添加量に伴い C-S-H の生成時期を早め、且つ C-S-H の生成速度を増大させることが推測される。また、Figure3-4 に示す積算発熱量の推移より、CaCl₂ 添加量に伴い、積算発熱量が高いが CaCl₂ を 2.5%添加した系と 5%添加した系を比較すると、材齢 18 時間程度で CaCl₂ の添加量が 2.5%の系の方が高くなることが示され、CaCl₂ の添加量が多いほど、水和反応の極初期での水和反応は促進されるものの、最終的な水和反応率は CaCl₂ の添加量が低い場合の方が高いことが推定される。XRD-Rietveld 解析結果から得られたエー

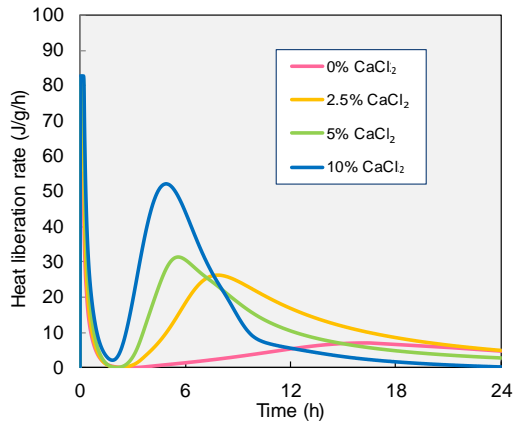


Figure3- 3 CaCl₂の添加量による発熱速度曲線の変化

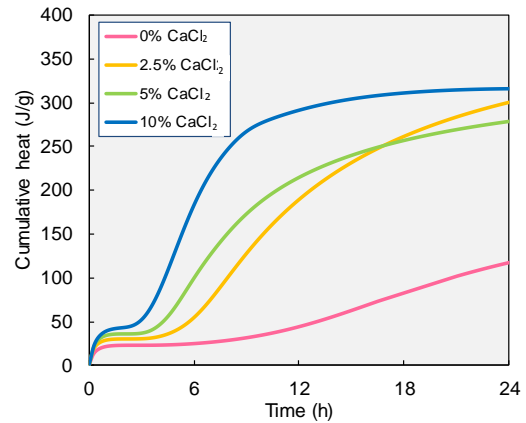


Figure3- 4 CaCl₂の添加量による積算発熱量の変化

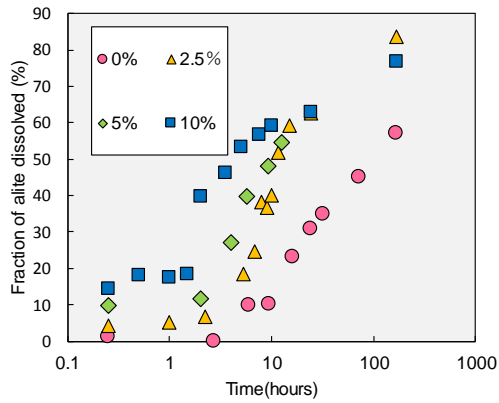


Figure3- 5 CaCl₂の添加によるエーライトの水和反応率の変化

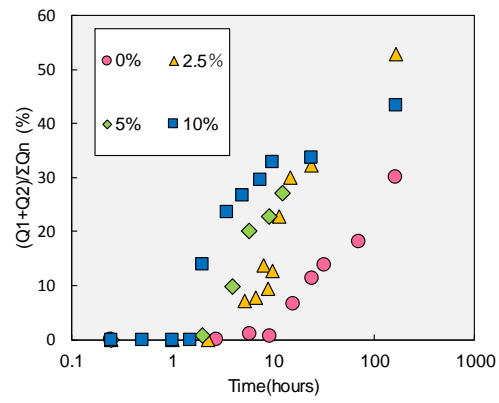


Figure3- 6 CaCl₂の添加による(Q¹+Q²)/ΣQⁿ変化

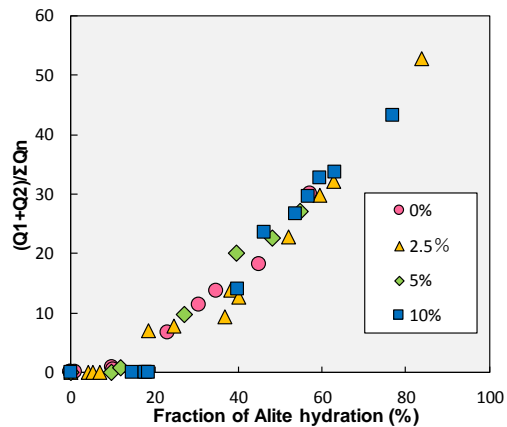


Figure3- 7 エーライトの水和反応率とC-S-Hの生成量の関係

ライトの水和反応率によると(Figure3-5)、 CaCl_2 の添加量を変化させることでエーライトの水和反応速度を変化させた際、水和極初期(特に材齢0.25~2時間)において、 CaCl_2 の添加量に伴いエーライトの反応率が高く、また、無添加系を除いてエーライトが反応している一方で、 ^{29}Si MAS NMRの結果からは材齢2時間以内ではC-S-Hの生成割合を示す $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ が CaCl_2 の添加量に関わらず $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ が0%であった。したがって、水和極初期の反応での CaCl_2 の役割はC-S-Hの生成反応ではなく、エーライトの溶解反応の促進に影響を与えていることが推察された。また、Figure3-6より、材齢2時間以降のC-S-Hの生成反応においては生成反応の速度の促進にも寄与していることが示唆された。

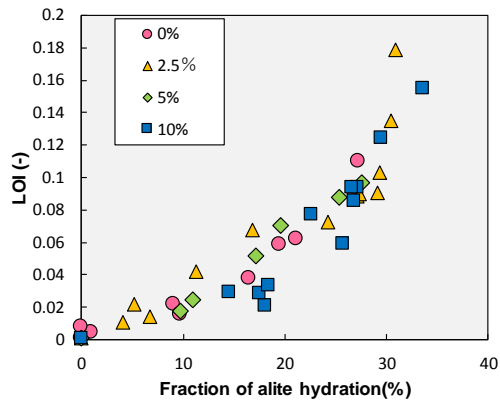


Figure3- 8 エーライトの水和反応と強熱減量値の関係

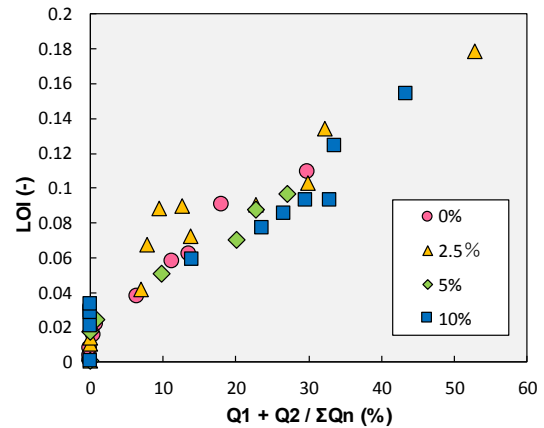


Figure3- 9 C-S-Hの生成量と強熱減量の関係

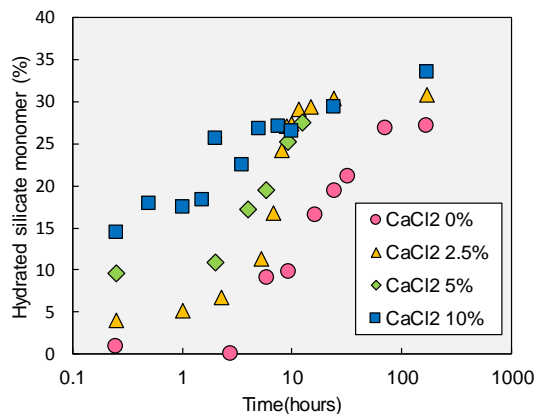


Figure3- 10 CaCl_2 の添加量に伴う Hydrated silicate monomerの量の変化

Figure3-7 にエーライトの反応率と C-S-H の生成割合を示す $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ の関係を示すと、CaCl₂の添加量に関わらず、2段階ではあるものの同一線上に示された。C-S-H が生成するためにはエーライトの反応率は 15~20%の水和率が必要であることが推測される。つまり、エーライトは反応しているものの、C-S-H は生成しない時期が存在し、先行研究で提唱されている中間体である HM が本研究の系においても存在し、塩化カルシウムの添加量によらず 10~20%HM が生成した後に C-S-H が生成することが考えられる。

また、結合水量の観点からみると、エーライトと強熱減量の関係は Figure3-8 に示すように線形の関係が示される。一方で、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ と結合水量の関係を示すと、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ が 0%においても結合水量が増加していることに加え、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ と結合水量の増加は線形関係はみとめられない。エーライトが反応し、化学両論に従って C-S-H 及び CH が生成した場合、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ と結合水量においても線形関係になることが考えられる。以上より、エーライトが反応し、C-S-H が生成する以前に水酸化したシリケート鉱物が生成していることが考えられる。

式(4-4)にから得られた HM 量の推移を Figure3-8 に示す。水和極初期では、前述のように CaCl₂の添加量に伴い HM 量が増加しているが、材齢 10 時間程度においては CaCl₂無添加系を除いて HM 量は同等であった。水和極初期で HM が多く生成している試料においては加速期以降での HM の増加量は少なく、水和極初期で生成する HM 量が少ない試料(CaCl₂の添加率が低い)においては加速期以降の HM 量は多いことを示す。

また、²⁹Si MAS NMR によって得られた生成した C-S-H の Si の結合状態に着目すると、CaCl₂の添加量が 0%、2.5%の系においては C-S-H の生成量の増加に伴い MCL の長さが一度長くなり、減少する傾向がみられたが、CaCl₂の添加量が 5%以上ではそのような傾向はみられなかった。Damidot ら[16]は NMR と液相の CaO イオンの関係から、C-S-H には 3 種類存在するとしており、初期では Q^1/Q^2 が 0 から 1 であり、平均鎖長に換算すると 4 以上の C-S-H (S0)、 Q^1/Q^2 が 1 から 2.5(MCL が 2.8 から 4)の C-S-H(SI)、 Q^1/Q^2 が 1.5 以上の(MCL2.8 以下)の C-S-H(SII)に分類できることを報告している。Figure3-11 より、CaCl₂無添加系及び 5%添加した系のみ、C-S-H(SI)が生成した後に C-S-H(SII)が生成している。C-S-H を 5%以上添加した系においては、準安定の C-S-H(SI)が生成することなく、安定の C-S-H(SII)が生成していることが示唆される。一方で、Damidot ら[16]は C-S-H(SI)には単量体のシリケートも含まれていることを提案している。CaCl₂の添加量に伴い水和反応の極初期で HM が増大していることは Damidot らの水和モデルによる

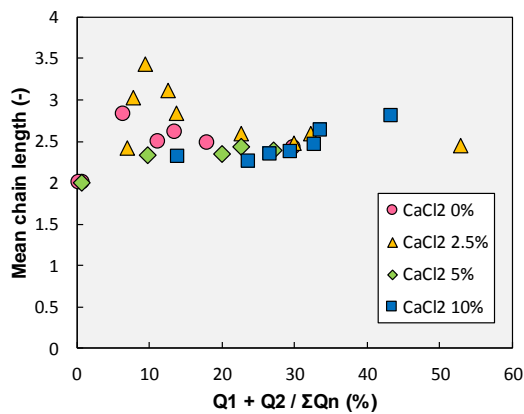


Figure3- 11 C-S-Hの生成量に伴うC-S-H中のSi鎖の平均鎖長の変化

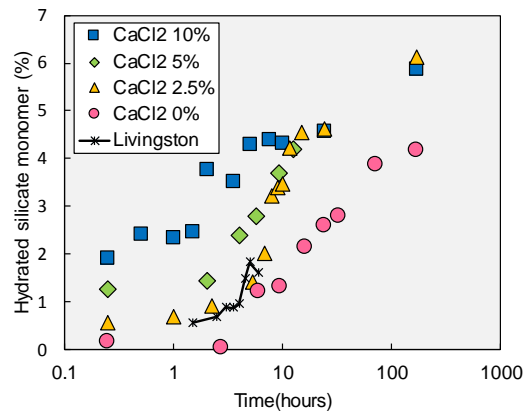


Figure3- 12 材齢に伴う Hydrated silicate monomerの厚さ推移

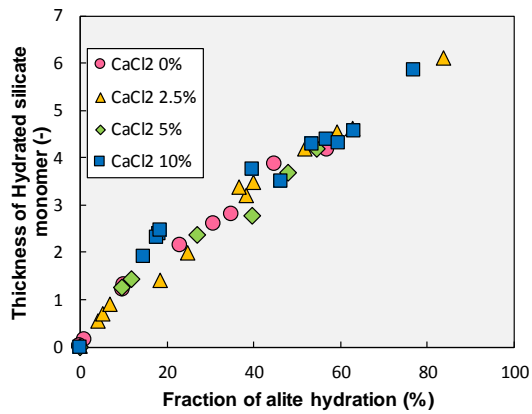


Figure3- 13 エーライトの水和反応率と Hydrated silicate monomerの厚さの関係

と C-S-H の中でも準安定な C-S-H が生成していることを意味しており、水和極初期で HM(C-S-H(SI))の生成量が少ない系ではMCLの長いC-S-H(SI)が生成した上でC-S-H(SI)が生成しているが、HMが多い系では、MCLの長いC-S-H(SI)は生成せずにC-S-H(SII)が生成することが示された。以上より、HMは準安定なC-S-Hとしての役割を果たすことが推定され、CaCl₂の増加に伴い水和極初期での準安定C-S-Hの生成が促され、誘導期の短縮及び加速期の促進が生じたことが考えられる。

しかし、CaCl₂の促進剤としての効果に関する、アニオンとカチオンのそれぞれの役割については明らかになっていないため、3.3章ではそれぞれの役割について検証を行う。

3.3 無機添加剤がエーライトの水和反応に及ぼす影響

3.3.1 実験概要

(1) 使用材料及び試料の作製方法

本実験では太平洋コンサルタント社製のエーライトを用いた。また促進剤として和光純薬工業株式会社製の塩化カルシウムを用いた。塩化カルシウムはエーライトに対して外割添加として5%、30%になるように秤量した。塩化カルシウムの添加量は3.2.1章の実験水準を参考にし、初期添加濃度が概ね一致するような2水準とした。また、塩化物イオン及びカルシウムイオンがエーライトの水和反応に及ぼす影響について考察するため、それぞれ塩化ナトリウム、硝酸カルシウム、硝酸ナトリウムを添加剤として用いた。塩化ナトリウムの添加量は塩化カルシウム5%に相当するClイオン濃度になるように添加し決定し、(以下NaCl系)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ においては CaCl_2 5%の添加系のCaに相当する $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を添加した(以下 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系)。また、硝酸ナトリウムの濃度はNaClのNaと、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の NO_3 に相当する NaNO_3 を添加した。

蒸留水とエーライトを、水粉体比(water(g)/powder(g))が2.5となるように秤量した。エーライトに対して重量比が0、5、30%となるように秤量した塩化カルシウムを蒸留水へ溶解させてエーライトへ加え、手動で5分間練り混ぜた。練り混ぜ後はペーストをプラスチック容器へ流し込み、20°Cに設定した環境下で窒素封入を行った。ペーストのブリーディングを防ぐため、規定の材齢(1、2、4、8、48時間)まで自動攪拌機で振り混ぜ続けた。規定の材齢まで養生したエーライトはメンブレンフィルター($\phi=0.45\mu\text{m}$)により固相と液相に分離した。固相はアセトンに1日以上浸漬した後、40°Cの恒温槽で8時間乾燥した。乾燥した試料はメノウ製の乳鉢を用いて5分間手動で粉碎した。液相はプラスチック容器に入れた後、窒素封入を行った。

(2) 測定条件および各種計算手法

1) XRD・Rietveld解析

XRDの測定条件は3.2章と同条件とした。

2) ^{29}Si MAS NMR

Bruker MSL400を使用して測定を行った。測定にはジルコニア製の7mm試料管を用いて、測定周波数は60.6MHz、測定帯域を2.5MHz、30°パルス幅(1.7 μs)を使用し、待ち時間を1sとし積算回数を1000回とした。測定パラメーターは小山ら[17]の測定手法に従い算出を行った。得られたスペクトルの解析ソフトウェアにはWin-Nutsを用いて、フィッティング関数にはローレンツ関数を使用した。フィッティングにより得たそれぞ

れのピーク面積から各シグナル(Q^0 、 Q^1 、 Q^2)の相対的な存在比率を算出した。

3) XRD-NMR 法

XRD-NMR 法による HM 量の算出は 3.1 章に従って行った。

3.3.2 実験結果及び考察

エーライトの水和反応率及び $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ の関係をそれぞれ Figure3-15、16 に示す。エーライトの水和反応率については、材齢 4 時間未満においては無添加系に比べて無機添加剤を加えた系が促進されていることが確認された。また、材齢 1 時間において CaCl_2 の添加系の水和率は他の添加剤に比べて若干高いものの、材齢 4 時間において添加剤の種類に依らず反応率に変化はなかった。Figure3-16 に示されるように、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ は無添加系を除いて 8 時間以降で増加するが、Figure3-15 に示すエーライトの反応率において、 CaCl_2 の反応率がその他の系に比べて高く、次に NaCl 系と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系が高く、 NaNO_3 が無機添加剤の中では一番反応率が低い。これは、先行研究で報告されているように無機塩の添加によって促進効果の大きい $\text{Ca}>\text{Na}$ 、 $\text{Cl}>\text{NO}_3$ と同様の傾向であることが確認された。また、材齢 48 時間においては NaNO_3 及び $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を添加した系よりも無添加系の方が反応率が高いことが示された。C-S-H の生成量の観点から考えると、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ は、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaCl 、 NaNO_3 の順で高く、C-S-H の生成速度においても XRD と同様の傾向がみられた。また、Ca と Na の差異としては、Na 塩では 24 時間で一度停滞するのに対して、Ca 塩の添加系では材齢に伴い増加している。また、アニオン種(NO_3 イオン、Cl イオン)の差異としては、Ca、Na とともに全体的に $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ が数%増加している。よって、カチオン、アニオン、カチオンともに C-S-H の生成速度に影響を及ぼしていることが示唆された。また、加速期への移行時期については、NMR の結果からは、無機添加剤種での差異はみられなかった。

XRD-NMR 法により式(4-4)で計算した hydrated silicate monomer の推移を Figure3-17 に示す。C-S-H が生成する以前の材齢においては無機塩を添加した系においては材齢 1 時間の CaCl_2 添加系を除いて大差がない一方で、C-S-H が生成している材齢 8 時間以降においては hydrated silicate monomer は C-S-H の生成反応同様にカチオン種においては $\text{Ca}>\text{Na}$ で促進効果が多く、陰イオン種においては $\text{Cl}>\text{NO}_3$ で促進効果が大きいことが示された。一方で、陰イオン種について比較を行うと、 NO_3 塩の添加系においては hydrated silicate monomer が微量に増加あるいは減少するという傾向がみられるのに対して、Cl 塩は C-S-H の生成後においても HM は増加している。よって、陰イオン種がエーライトの水和反応に及ぼす影響としては、C-S-H 及び HM の生成反応を促進させることが考

えられる。

さらに、生成した C-S-H と平均鎖長の関係を示すと、無機塩の添加の有無に関わらず、 $(Q^1+Q^2)/\Sigma Q^n$ の増加に伴い C-S-H の平均鎖長が減少することが確認された。また、CaCl₂系及び NaCl 系においては材齢 8 時間においては Q^1/Q^2 が 0 であった。Damidot らの C-S-H モデル[16]に従うと生成された C-S-H の MCL はすべて C-S-H(SO)あるいは C-S-H(SI)に対応しており、準安定な C-S-H のみが生成していることになるが、3.2 章と比較すると、濃厚系の C-S-H より希薄系の C-S-H の方が全体的に MCL が長いことが推察された。また、C-S-H の構造から考えると無機塩の添加により、初期で生成された C-S-H の MCL が長いことが確認された。

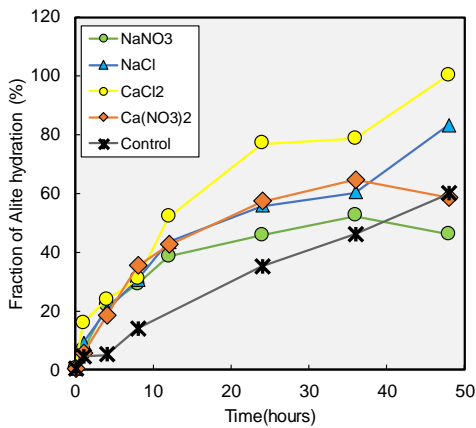


Figure3- 14 エーライトの水和反応率の推移

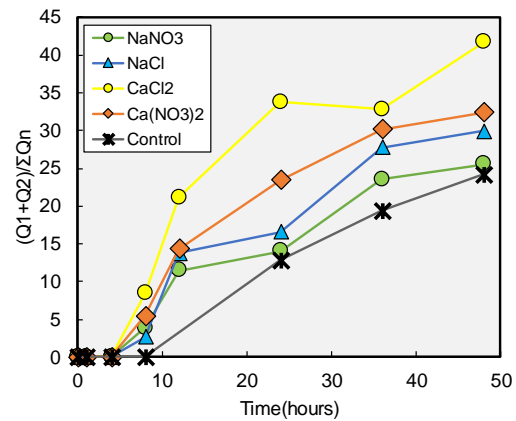


Figure3- 15 C-S-Hの生成量の推移

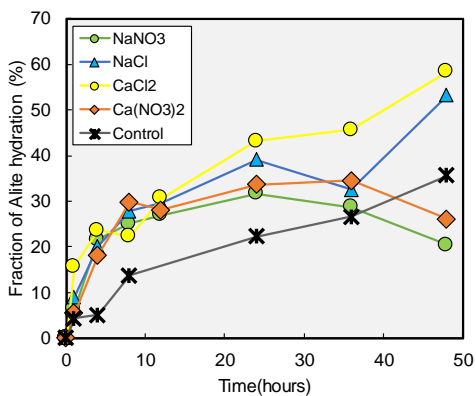


Figure3- 16 材齢に伴う Hydrated silicate monomer の推移

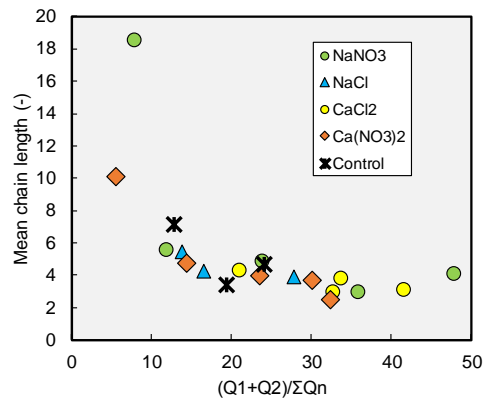


Figure3- 17 C-S-Hの生成量とC-S-HのSi鎖の平均鎖長の関係

また、液相分析の結果からエーライトの水和反応をみると、エーライトの促進効果が大きい、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ においてその他の系に比べて pH が低い。amorphous silica の先行研究において、pH が高くなるほど溶解率が高くなるという結果から[18]もエーライトの水和反応は pH の上昇に伴い促進すると考えられる。しかし、Figure3-19 に示されるような液相の pH とエーライトの促進は関連性が低いことから、無機塩の添加によるエーライトの促進効果は液相の pH の影響ではないことが示唆された。

また、液相中の Ca 及び Na の濃度推移を Figure3-20 及び 21 に示すように CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 添加系では Ca 濃度が NaCl 及び NaNO_3 添加系では Na の濃度が初期添加量から減少しなかった。よって、本研究で添加した四種類の無機塩においてはエーライトの水和過程において Ca イオンあるいは Na イオンがエーライトや HM 表面に吸着あるいは HM 表面に生成された保護膜の内部に浸透したということは考えにくい。一方で、Figure3-22 に示すように硝酸イオン及び塩化物イオンの推移をみると、NaCl 及び NaNO_3 では Cl あるいは NO_3 イオン濃度が減少していないものの、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 添加系では材齢 1 時間にかけて及び 4 時間から 12 時間にかけて濃度の減少がみられた。つまり、Ca 塩の添加系においては陰イオンがエーライトや HM 表面に吸着あるいは HM 表面に生成された保護膜の内部に浸透したことが考えられ、Na 塩ではその現象が生じないことが推察された。固相分析の結果より、Ca 塩及び Na 塩でエーライトの水和反応の差異がみられるのは C-S-H の生成後であるため、 NO_3 イオンや Cl イオンの吸着あるいは内部への浸透がエーライトの水和反応における加速期への移行時期には影響していないものと考えられる。また、Figure3-23 に示す Si イオンの推移をみると、無機塩の添加により、材齢 1 時間での Si イオンの濃度が高いことが明らかとなった。

以上より、アニオン種は水和極初期においてエーライトを急速に溶解させ、Si イオンの濃度を上昇させる役割があることが考えられる。また、初期で増加した Si イオンが材齢 4 時間では減少していることから、Si イオンは C-S-H の生成の核として存在していることが考えられる。

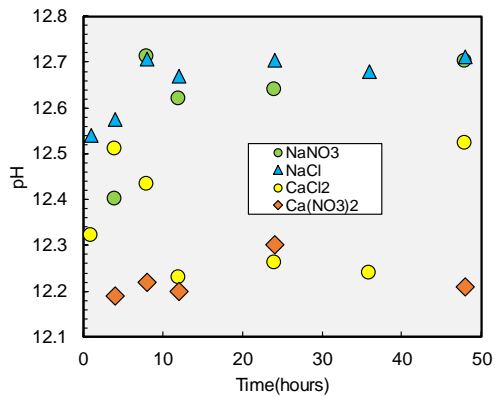


Figure3- 18 材齢に伴う pH の推移

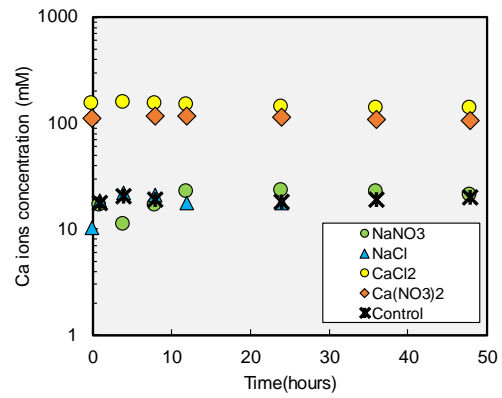


Figure3- 19 材齢に伴う Ca イオン濃度の推移

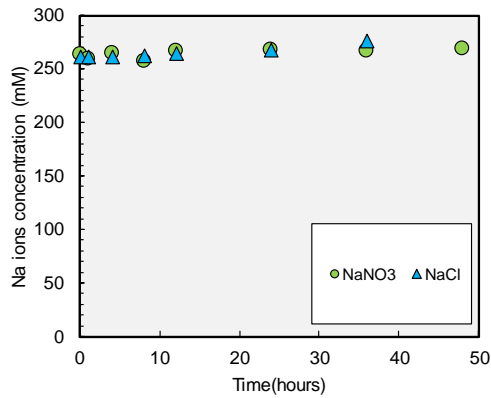


Figure3- 20 材齢に伴う Na イオン濃度の推移

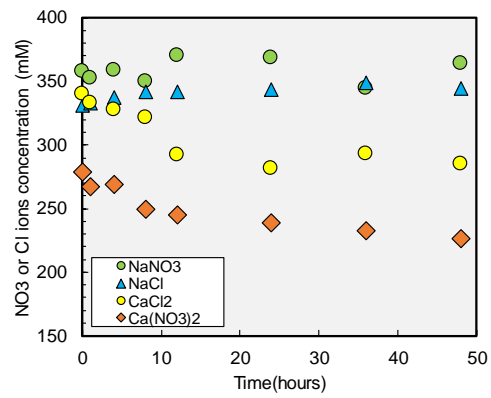


Figure3- 21 材齢に伴う NO₃⁻及び Cl⁻イオン濃度の推移

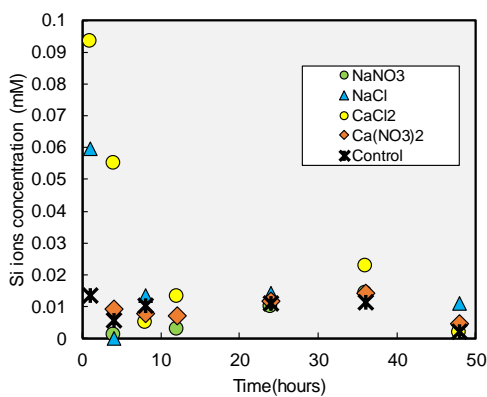


Figure3- 22 材齢に伴う Si イオンの推移

3.4 結論

本章での結論は以下の通りである。

・ CaCl_2 の添加量を変化することでエーライトの水和反応速度を変化させた系における hydrated silicate monomer の役割について検討を行った。カロリメトリー、XRD、NMR の結果のすべてで CaCl_2 の添加量に伴いエーライトの水和反応は促進していることが確認された。

・ CaCl_2 の添加量に伴い、水和極初期での HM 量を増加させ、C-S-H の生成時期を促進させること及び C-S-H の生成速度も増加させることが確認された。

・ エーライトの水和反応率と HM 量及び C-S-H の生成量にはエーライトの水和反応速度に依らず一定の関係性があることが示されたことより、エーライトの水和反応は HM 量、つまりエーライト表面の HM 厚さに依存することが推察された。

・ 無機塩のアニオン種及びカチオン種がエーライトの水和反応に及ぼす影響としては、カチオン種及びアニオン種共に C-S-H の生成後の反応速度に影響を及ぼしていることが考えられる、また、C-S-H 生成後において、Cl 塩においては HM が増加し続けるのに対して NO_3 塩の添加系においては停滞あるいは減少が生じることから、アニオン種は C-S-H の生成後にエーライトの水和反応速度を支配している HM 量の生成速度に影響を与えていることが示唆された。

・ 液相の pH は無機塩の添加で低くなることから、pH がエーライトの促進に寄与しているとは考えにくく、さらに Ca 及び Na の濃度は推移しなかった。アニオン濃度は Ca 塩のみで減少することがみられたため、C-S-H の生成速度の差異はアニオン種がエーライトの水和反応に影響を及ぼしていることが推察された。

参考文献

- [1] H. . Stein and M. Steves, J, "Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$," J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 14, pp. 338–346, 1964.
- [2] J. . Gaidis and E. M. Gartner, "Hydration mechanisms, II in: J. Skalny, S. Mindess (Eds.), Materials Science of Concrete, Vol. 2," Am. Ceram. Soc., pp. 3–39, 1989.
- [3] R. A. Livingston, J. S. Schweitzer, C. Rolfs, H.-W. Becker, and S. Kubsy, "Characterization of the induction period in tricalcium silicate hydration by nuclear resonance reaction analysis," J. Mater. Res., vol. 16, no. 3, pp. 687–693, 2001.
- [4] J. Skalny and J. F. Young, "Mechanisms of Portland cement hydration," in 7th International Symposium Chemical of Cement, 1980, pp. 4–45.
- [5] P. W. Brown, E. Franz, G. Frohnsdorff, and H. F. W. Taylor, "Analyses of the aqueous phase

- during early C3S hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 257–262, 1984.
- [6] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, and K. Scrivener, “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 831–844, 2010.
- [7] F. Bellmann, D. Damidot, B. Möser, and J. Skibsted, “Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 875–884, 2010.
- [8] A. R. Brough, C. M. Dobson, I. G. Richardson, and G. W. Groves, “A study of the pozzolanic reaction by solid-state ^{29}Si nuclear magnetic resonance using selective isotopic enrichment,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 7, pp. 1671–1678, 1995.
- [9] E. Pustovgar, R. P. Sangodkar, A. S. Andreev, M. Palacios, B. F. Chmelka, R. J. Flatt, and J.-B. d’Espinoze de Lacaille, “Understanding silicate hydration from quantitative analyses of hydrating tricalcium silicates,” *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 10952, 2016.
- [10] 服部廉太, 湊大輔, 後藤卓, 及び 名和豊春, “C-S-H形成過程におけるintermediate phaseの定量およびC3S水和反応解析への応用,” *セメントコンクリート論文集*, vol. 65, no. 65, pp. 46–53, 2011.
- [11] G. Yamaguchi and T. S., “The Analysis of Portland Cement Clinker,” *Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Tokyo*, vol. 1, pp. 181–218, 1968.
- [12] I. Maruyama, Y. Nishioka, G. Igarashi, and K. Matsui, “Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 58, pp. 20–34, 2014.
- [13] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 857–868, May 2004.
- [14] I. G. Richardson, “The calcium silicate hydrates,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, 2008.
- [15] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry* 2nd edition. 1997.
- [16] D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, D. Bertrandie, H. Zanni, and R. Rassem, “ C_3S hydration in diluted and stirred suspensions: (III) NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 7, no. 25, pp. 1–8, 1995.
- [17] 小山達也, 名和豊春, 森永祐加, 及び 朴俊範, “ショ糖添加がC3Sの水和反応へ及ぼす影響と水和反応機構に関する一考察,” *セメントコンクリート論文集*, vol. 70, pp. 24–31, 2016.
- [18] G. B. Alexander, W. M. Heston, and R. K. Iler, “The Solubility of Amorphous Silica in Water,” *J. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 6, pp. 453–455, 1954.

第四章 C-S-H の基本構造及びキャラクターゼーション

4.1 はじめに

ポルトランドセメントの水和反応で生成し、硬化現象の正体について、19世紀から20世紀初期にかけて Henri Le Chatelier and Wilhelm Michaelis によって実験的な解明が試みられた[1]。セメントの硬化現象に関しては Michalis らによる「コロイド理論」や Le Chatelier らによる「Crystalloid 理論」によって説明されている。Le Chatelier は、結合材として働く相は本質的には、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の組成をもつケイ酸カルシウム水和物であると主張しているが、Newberry and Smith によると、その組成は $1.5\text{-}2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{aq})$ であると報告されている。1955年に Bogue らは $1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{aq})$ の組成がもっともらしいと述べている[8]。X線回折法を応用した Bernal et al. [9]は、非晶質に近いケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) が生成されており、構造のキャラクタリゼーションは困難であると結論付けているが希薄系サスペンションで生成される C-S-H 相との関係性を見出している。これらの C-S-H は、近年において「tobermorite」や「jennite」として視覚化されておりが、実際にセメント硬化体内で生成されている C-S-H は不完全で不規則な構造を有しており、さらに設計、施工条件及び環境条件により構造や組成が変化することが報告されている。近年の研究において、C-S-H の性状を比較するために異なる Ca/Si で合成した C-S-H のキャラクタリゼーションを行うことで C-S-H の性状や構造を把握するという手法が用いられている。しかし、合成 C-S-H の作製方法は種々存在し、合成温度によっても構造が変化するということが報告されているため、本章では合成 C-S-H の作製方法及び温度の影響について検討を行った。

4.2 合成 C-S-H の基本構造

4.2.1 使用材料及び試料の作製方法

本研究では、合成温度及び組成の影響及び合成方法及び出発原料の差異について検討を行った。合成温度の影響においてはサスペンション法[2], [3]を用いて合成を行った。原料として、関東化学社製の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び日本エアロジル社製のAerosil200を用いた及び1日以上窒素バブリングを行った蒸留水を用いた。合成方法としては、化学量論比に従って CaO/SiO_2 (以下C/S)が0.8, 1.0, 1.4, 1.5, 1.6となるよう水酸化カルシウムとエアロジルの秤量を行った。水粉体比が20となるよう蒸留水に水酸化カルシウム及びエアロジルを加えた後、 50°C 、 80°C に設定した恒温槽内で2週間水熱反応にて合成を行った。合成後は $\phi=0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて固液分離した後、固相を蒸留水で3回洗浄を行い、凍結乾燥機を用いて1日間乾燥を行った。また、合成手法及び出発原料の影響の検討としては異なるC-S-Hの作製方法として

は、サスペンション法及びアルゴキッド法を用いてC-S-Hの作製を行った。サスペンション法については上記と同様の手法を用い、出発原料においてはCaO（純度99.99%）とAerosilを用いた。また、出発原料としては Aerosil200（比表面積200m²/g）、Aerosil380（比表面積380m²/g）の2種類のエアロジルを使用した。その他の合成方法としては、アルゴキッド法を用いた。TEOS（オルトケイ酸テトラエチル）およびCa(OH)₂を用いて合成C-S-Hを作製した。

4.2.2 測定条件

(1) XRD

XRDはC-S-Hの合成確認のために行った。Rigaku製のMulti Flex用X線発生装置を用いて、測定条件は、ターゲットCu、管電圧40kV、走査範囲5~70°(2θ)、サンプリング幅0.02°(2θ)、スキャンスピード6.5°/minで行った。

(2) ²⁹Si MAS NMR

²⁹Si MAS NMRの測定は、基準物質に[Si(CH₃)₃]₈Si₈O₂₀を用い、90°パルス幅5μs、待ち時間45sとし、7mm MASプローブを用いて回転数4kHzで行った。測定したスペクトルは、Win-Nutsを用い、ローレンツ関数を用いて分解し、得られた面積比よりQ¹、Q²_p、Q²_bの存在比率を算出し、C-S-Hの平均鎖長（以下MCL）を既往の研究より算出した。

(3) 水蒸気吸脱着

前処理として合成した各試料に対して1時間真空脱気乾燥を行った。測定条件は平衡時間を120秒とし、許容圧力較差0.05mmHg、測定温度20°C、測定相対蒸気圧範囲を0.05~0.4とし、相対圧範囲0.05~0.4の吸着結果からBET法により比表面積を算出した。

また、Haasら[4]の提案手法を用いて、C-S-Hの積層数の算出も行った。積層数の算出にはFigure4-1に示すような長軸60nm、短軸が30nmを有し、3層で粒子の厚さ側が5nmであり、C-S-Hにはα、β、γ型が存在し、それぞれの組成がCa₄H₄Si₅O₁₆、Ca₂H₂Si₅O₇、Ca₆(OH)₂(HSi₂O₇)₂であり、積層構造と比表面積の関係は式(4-1)を用いて算出を行った。詳細は文献[4]を参照されたい。

$$N = \frac{S_{1layer}}{SSA} \quad (4-1)$$

ここに、N：積層数

S_{1layer}：一層での積層数(α型：864.4、β型：740.0、γ型：808.0 m²/g)

SSA : 比表面積(m^2/g)

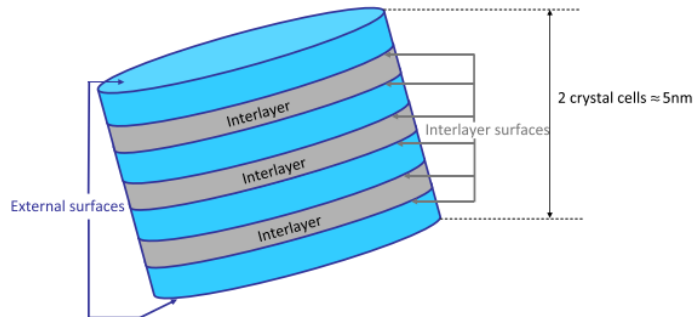


Fig. 6. Schematic drawing of stacking layers for one 5 nm thick C-S-H particle.

Figure4- 1 積層数の算出に用いた C-S-H 粒子の形状に関する模式図

(4) XRF

合成した試料において XRF 測定を行うことで、合成前の目標 Ca/Si 比と合成後の測定 Ca/Si 比を比較することで蒸留水による 3 回洗浄の影響の観察を行った。管球ターゲット元素を Rh とし、励起電圧 50(kV)、管電流 1000(μA)、真空雰囲気下で FP 法により Ca と Si 元素の比率を測定した。

4.3 実験結果及び考察

(1) XRD パターン

合成 C-S-H の Ca/Si 比による XRD パターンの変化について Figure4-2(A)に 50°Cで合成した試料の、(B)に 80°Cで合成した試料のデータを示す。また、合成方法の差異での XRD パターンの比較結果を、Figure4-3 に示す。2 θ (CuK α)=5 から 10°にみられる(002)面のピークにおいては合成方法や合成温度において変化があり、これは C-S-H 粒子の底

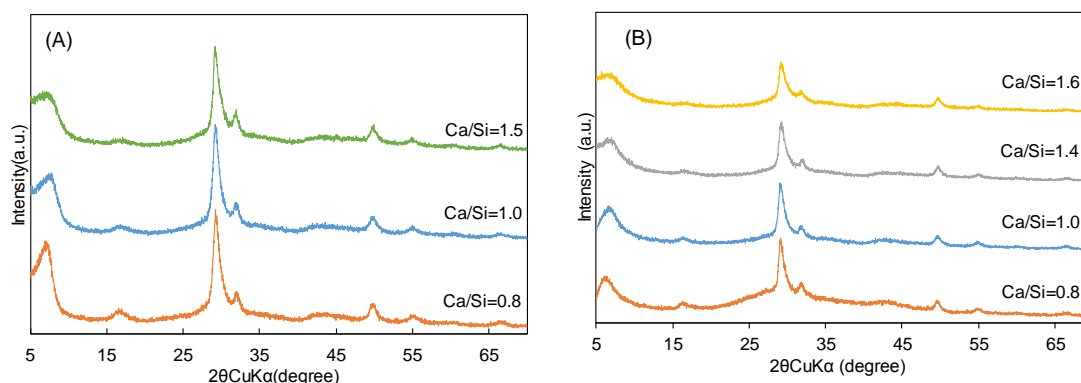


Figure4- 2 Ca/Si の異なる合成 C-S-H の XRD プロファイル。(A) 合成温度を 50°C に設定。(B) 合成温度 80°C に設定。

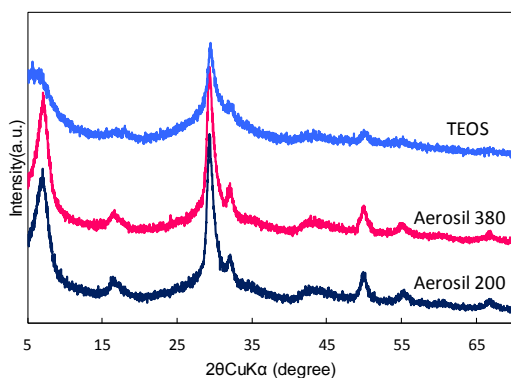


Figure4- 3 合成方法及び出発原料の異なる合成 C-S-H の XRD プロファイル

面間隔が異なることが示された。また、Ca/Si 比が 0.8 の試料での合成方法の差異による XRD パターンについて Figure4-3 に示す。合成方法が異なっても XRD パターンに関しては大差がないことが明らかになった。また、本研究で合成した C-S-H は純粋な C-S-H が生成されたことを確認した。

(2) XRF

50°C 及び 80°C で合成した試料における合成 C-S-H において、設計段階での配合条件と生成した C-S-H の組成についての比較結果を Figure4-4 に示す。Ca/Si が 1.0 以下においては配合の値と実際に生成した C-S-H において同様の組成が得られたものの、Ca/Si が高い試料においては配合段階での組成比に比べて生成した C-S-H の方が低かった。

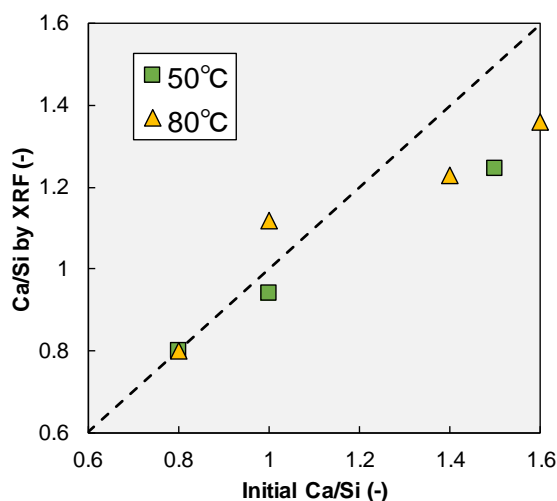


Figure4- 4 Ca/Si 及び合成温度を変化させた際の出発物質の Ca/Si と合成した C-S-H の Ca/Si の比較

(3) ^{29}Si MAS NMR

熟成温度及び Ca/Si の差異が C-S-H の Si 鎖の構造に及ぼす影響についての検討を行った。Figure4-5(A)に 50°C、(B)に 80°C 合成試料の ^{29}Si MAS NMR スペクトルを示す。合成温度によらず、Ca/Si の増大に伴いスペクトルが高磁場側にシフトしていく傾向がみられたが、同じ Ca/Si においても合成温度が異なる場合スペクトルは一致しなかった。また、50°C で合成した試料において Q^3 は確認されなかったが、80°C で合成した試料においては Ca/Si を 0.8 に設定した試料のみ Q^3 が確認された。NMR スペクトルを Q^1 , Q^2_b , Q^2_p , Q^3 にデコンボリューションした結果を Figure4-6 に示す。合成温度によらず、Ca/Si が高くなるにつれて Q^1 の比率が増加し、 Q^2 の比率が減少しており、これは C-S-H 中の Si の平均鎖長(以下 MCL)が減少していることを意味しており、この傾向は先行研究[5]と一致する。合成温度が C-S-H の Si の鎖状構造に与える影響として、Ca/Si が同等の Ca/Si=0.8 及び 1.0 に着目すると、Ca/Si が同様の試料においても温度が高いほど Q^2 及び Q^3 の比率が高く、合成温度の増加により Si 鎖の重合度が増加することが明らかになった。よって、Ca/Si によって Si 鎖の長さが決定するというのではなく、合成温度により Si 鎖の構造が変化することを意味している。また、XRF で得られた Ca/Si 比と MCL の関係を Figure4-7 に示す。前述のように、合成温度により Ca/Si と MCL の関係は異なるということが示され、さらに Richardson らが算出した提案した結晶構造から推定される

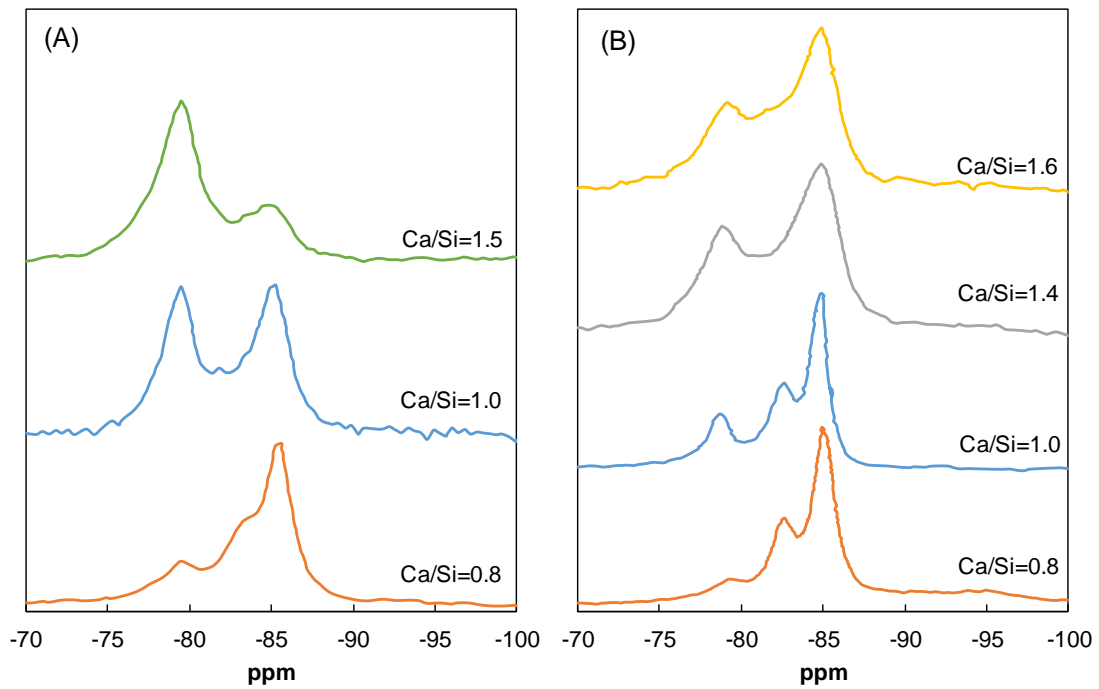


Figure4- 5 熟成温度及び出発原料の Ca/Si を変化させた合成 C-S-H の ^{29}Si MAS NMR スペクトル

MCL と Ca/Si の関係を考えると、合成温度が高くなると、Si の平均鎖長が長くなること
 が示された。

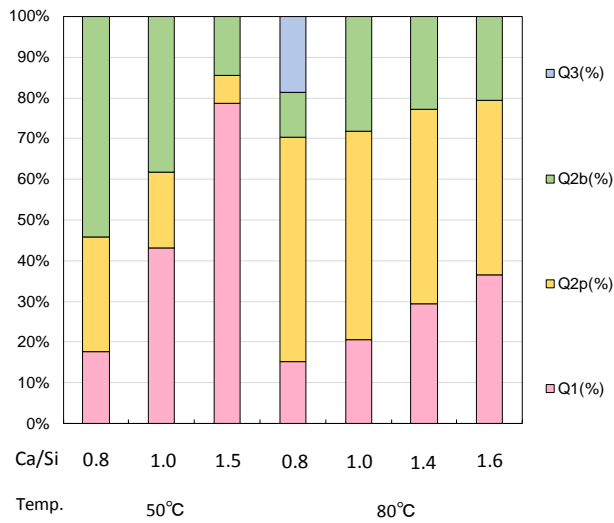


Figure4- 6 Ca/Si 比あるいは熟成温度を変化させた合成 C-S-H の ^{29}Si MAS NMR スペクトルのデコンボリューション結果

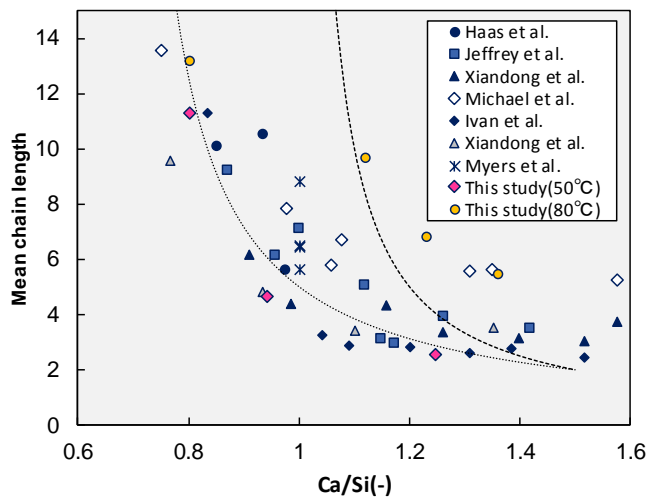


Figure4- 7 Ca/Si と MCL の関係。Haas ら[4]、Jeffrey ら[6]、Xiandong ら[3]、Michael ら[7]、Ivan ら[8]、Myers ら[5]によるデータについても同一グラフ上に掲載した。点線は Richardson ら[9]により提案された結晶構造から推定される Ca/Si の関係。

(4) 水蒸気の吸脱着曲線及び BET 比表面積

XRD パターンにおいて大差がなく、且つ Ca/Si 比が配合時に 0.8 であるサンプルで合成方法あるいは原料の異なる合成 C-S-H の水蒸気吸脱着曲線のデータを Figure3-8 に示す。合成原料に TEOS を用いた試料はその他のサンプルとは水蒸気吸脱着曲線が大きく異なり、水蒸気吸着側においては相対湿度が 10%以上の領域においてアルコキド法で合成した C-S-H はサスペンション法で合成した C-S-H に比べて吸着量が大きくなり、さらに相対圧が増加するにつれてその差はさらに顕著になる。この差異について検討するため、BET 比表面積の算出を行い、Figure4-9 にその結果を示す。アルコキド法により生成した TEOS-C-S-H はサスペンション法により合成した Aerosil200_C-S-H 及び Aerosil380_C-S-H に比べて比表面積が大きく、比表面積から換算した積層数は少ない。Haas らの提案した C-S-H 粒子のモデル[4]によれば、TEOS_C-S-H は C-S-H の積層数が 3 層程度、Aerosil200 及び 380_C-S-H は 2~3 層であったことから、粒子の積層数には大差がない。

水蒸気吸脱着曲線の差異について検討するため、Badnann ら[10]の研究に従って水蒸気吸脱着曲線を表面の水膜厚さに換算を行った結果を Figure4-10 に示す。合成方法や出発原料に関わらず相対湿度が 40%以下では水膜厚さは試料間で大差がなかったが、40%以上において差異がみられた。相対湿度 40%以下においては表面吸着により、吸着量が増加し、RH40%以上においては C-S-H が形成した細孔に水が凝縮することで水分の吸着量が増加したものと考えられる。つまり、合成 C-S-H の合成方法が異なる場合、C-S-H 粒子の凝集構造が異なることが推測される。

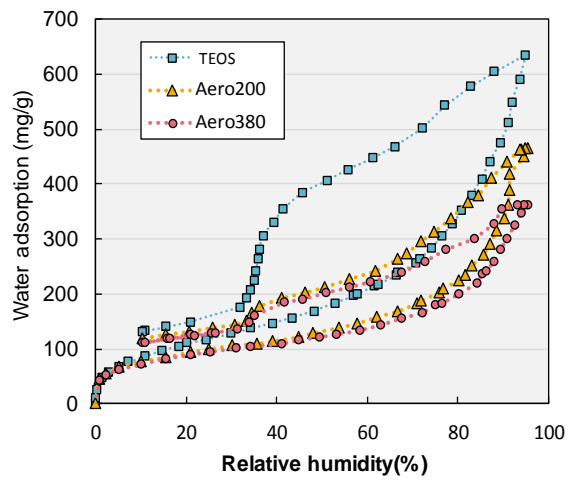


Figure4- 8 合成方法及び出発原料の異なる合成 C-S-H の水蒸気吸脱着曲線

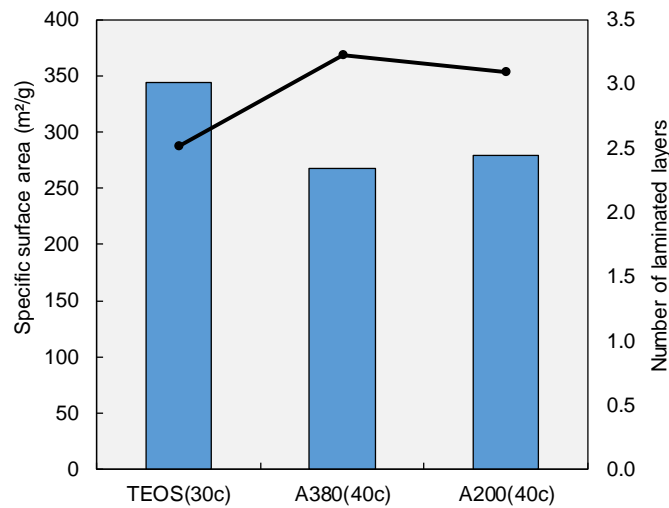


Figure4- 9 比表面積及び比表面積から算出した積層数。左図は出発原料の Ca/Si を 0.8 とし、合成温度あるいは合成方法が異なる試料での比較結果。また、左図の試料名については TEOS:アルゴキッド法で 30℃で合成。A380 及び A200 は Aerosil の 380m²/g 及び 200m²/g を出発原料として使用。括弧内は合成温度を示す。

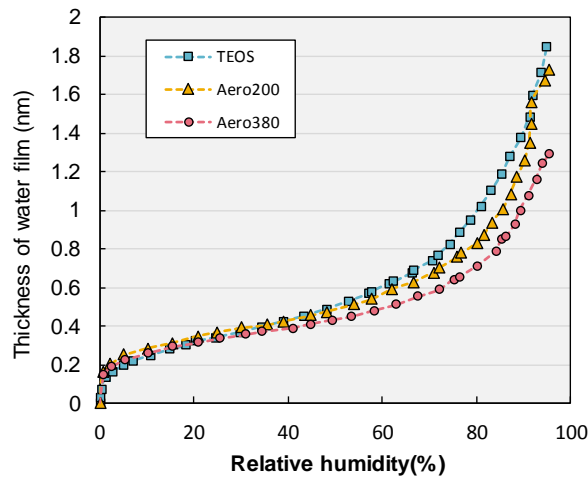


Figure4- 10 合成温度及び出発原料が異なる合成 C-S-H の相対湿度と表面吸着層厚さの関係

(5) TEM

水蒸気吸脱着曲線の形状に差異がみられた A380_C-S-H 及び TEOS_C-S-H に着目し、C-S-H の形態について TEM 像での比較を行った。A380_C-S-H 及び TEOS_C-S-H の TEM 像をそれぞれ Figure4-11 に示す。Figure4-11(B)及び(D)を比較すると C-S-H の粒子の大きさが異なり TEOS_C-S-H の粒子径の方が A380_C-S-H に比べて小さいということが確認された。以上より、合成方法により、C-S-H の形状と凝集構造が異なることで C-S-H の水蒸気吸脱着曲線が異なることが推定された。

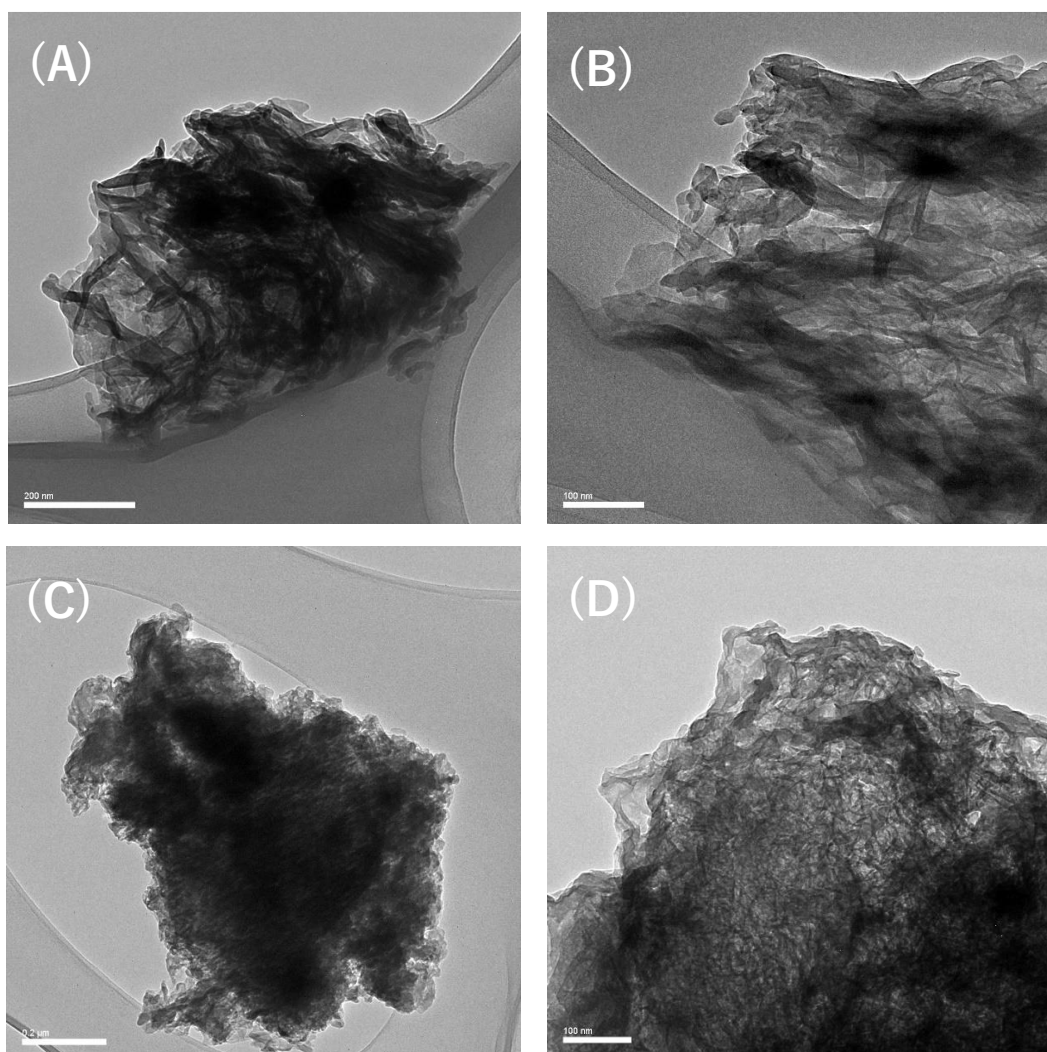


Figure4- 11 合成 C-S-H の TEM 像。(A) 及び (B) は A380_C-S-H、(C) 及び (D) は TEOS_C-S-H の TEM 像を示す。

4.4 結論

本章での結論は以下の通りである。

本章では合成方法の変化及び出発原料、配合比率、合成温度を変化させた合成 C-S-H のキャラクタリゼーションを行った。

・XRD パターンにおいては試料間により大差がないものの、 ^{29}Si MAS NMR の結果から Ca/Si が同等と推定される試料において Si 鎖の平均鎖長が異なることが確認された。

・合成方法及び出発原料を変化させた合成 C-S-H においては水蒸気吸脱着等温線が大きく異なることが示され、TEM 像の結果と併せると C-S-H の粒子や凝集構造が異なることが推定された。

【参考文献】

- [1] I. G. Richardson, “Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1733–1777, 2004.
- [2] J. J. Beaudoin, L. Raki, and R. Alizadeh, “ ^{29}Si MAS NMR study of modified C-S-H nanostructures,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 8, pp. 585–590, 2009.
- [3] X. Cong and R. J. Kirkpatrick, “ ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate,” *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 3, no. 3–4, pp. 144–156, Apr. 1996.
- [4] J. Haas and A. Nonat, “From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, pp. 124–138, 2015.
- [5] R. J. Myers, E. L’Hôpital, J. L. Provis, and B. Lothenbach, “Effect of temperature and aluminium on calcium (aluminosilicate) hydrate chemistry under equilibrium conditions,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, pp. 83–93, 2015.
- [6] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W. Taylor, and H. M. Jennings, “Solubility and structure of calcium silicate hydrate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1499–1519, 2004.
- [7] M. Grutzeck, A. Benesi, and B. Fanning, “Silicon - ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 4, pp. 665–668, 1989.
- [8] I. Klur, B. Pollet, J. Virlet, and A. Nonat, “C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR,” *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Cem. Mater.*, pp. 119–141, 1998.
- [9] I. G. Richardson, “Model structures for C-(A)-S-H(I),” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, no. 6, pp. 903–923, 2014.
- [10] R. Badmann, N. Stockhausen, and M. J. Setzer, “The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 82, no. 2, pp. 534–542, 1981.

第五章 サーモポロメトリー法と ^1H NMR による C-S-H の細孔構造評価

5.1 はじめに

乾燥収縮、クリープ、イオンの拡散および凍害劣化は、ナノ及びメゾスケールの細孔構造に関連することが報告されている。よって劣化要因や耐久性を評価するためにはナノ及びメゾスケール、つまり主に C-S-H ゲルの構造であるナノスケール構造を正確に評価することが必要である。多孔質材料の細孔構造の評価には、一般に液体/蒸気平衡の研究に基づくガス吸着および水銀圧入法によって行われる[1]-[3]。しかし、コンクリート内部のナノ細孔およびメゾ細孔は、空隙として存在するのではなく完全または部分的に水で満たされており、その割合はその場合、養生環境の相対湿度に依存する[4]。乾燥収縮、クリープ、凍害などのコンクリートの劣化は孔内の水分移動に関係するため、細孔内の水分や水分の状態を高精度に測定してコンクリートの耐久性を予測することが望ましい[5]。さらに、ガス吸着あるいは水銀圧入法による細孔構造評価方法においては乾燥工程を経る必要がありそれにより、微細構造が変化することが幾つかの研究で報告されている[6],[7]。一方、凍結および融解過程における熱量測定から細孔径分布を行う方法であるサーモポロメトリーは、固液体平衡における細孔構造を評価することができる[2],[8],[9]。サーモポロメトリーはナノ/メゾスケール細孔構造評価方法として、固液平衡状態に基づいて推定されるため、コンクリート中の細孔構造の状態を反映した測定になると推定される。

サーモポロメトリーは細孔水の固液転移により発生する吸熱あるいは発熱量により得られ[2],[10]、細孔半径と温度変化との関係は、Gibbs-Thomson 方程式によって与えられてきた。Brun ら[9]は、Gibbs-Thomson 方程式を用いて凍結融解時の細孔径と温度の関係性を述べ、凍結融解に必要な氷の曲率が異なっている。Brun ら[9]によって提案されたこのモデルは、マクロスケール上の細孔半径の関数としての温度シフトを推定することができるが、ナノスケールおよびメゾスケールの細孔[3]上にそれを再現することはできない。Denoyel らは固体/液体および液体/壁界面[3]の効果を加えて、ナノスケールおよびメゾスケールの細孔に対応する細孔内の水の凍結および融解モデルを提案した[3]。さらに、Denoyel らは、核生成及び結晶成長を考慮した固体遷移モデルを提案している。しかし、Denoyel らの提案したモデルでは細孔の接続性については考慮されておらず、セメント硬化体の細孔構造を評価する上では、細孔の連結性についてさらなる検討が必要である。さらに、ナノスケール及びメゾスケールの細孔のサーモポロメトリー法による細孔構造解析においては、細孔壁面に存在する不凍水の厚さが細孔径分布に大きく影響を与えると考えられている[11]。先行研究によると、NMR と熱量測定の結果

[3], [9], [12]–[14]から、細孔壁には不凍水があり、その厚さは1~3水分子の厚さであると推定されている。これまでのサーモポロメトリーの研究では、0.8nm[8], [9]など、不凍水の厚さは細孔径に依らないという見解が多いが、細孔壁表面に存在する不凍水の厚さは、実験データや理論的アプローチの観点から温度に依存することが報告されている[3], [13]。細孔水の凍結融点は、後述するように細孔半径に依存するため、細孔壁の不凍水の厚さは細孔半径の関数となる可能性がある。よって、本章の一つ目の目的としては細孔の連結性と不凍水の厚さを考慮した単純な現象モデルに基づいてセメント硬化体の細孔構造を推定することである。

また、細孔構造の評価方法としてサーモポロメトリーに加えて $^1\text{H-NMR}$ 緩和法による細孔径分布の評価方法についても検討を行った。近年、非乾燥状態でセメント硬化体の微細構造を短時間で測定する方法として、 ^1H 核磁気共鳴の Carr-Purcell Meiboom-Gill(CPMG)法による横緩和時間を用いた細孔構造解析が提案されている[15]–[17]。しかし、 $^1\text{H-NMR}$ を用いたセメントの細孔構造解析に関する先行研究は数少なく、他の手法との比較検討が必要である。よって、本章での二つ目の研究の目的は $^1\text{H-NMR}$ とサーモポロメトリー法による細孔径分布の比較を行うことで $^1\text{H-NMR}$ 緩和法による細孔径分布の評価方法の妥当性について明らかにした。

5.2 実験概要

5.2.1 試料作製

(1) 水セメント比の異なるセメント硬化体試料の作製方法

本研究では普通ポルトランドセメント(密度 3.17g/cm^3)を使用した。水セメント比を重量比で 30、40、50、60、70 及び 80%とした。モルタルミキサーを用いて秤量したセメントとイオン交換水を低速で 60 秒練り混ぜた後、高速で 120 秒間練り混ぜを行った。ブリーディング水がなくなるまで練り返しを行った後 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の型枠に打設を行った。48 時間経過後、脱型を行い 20°C に設定した環境下で水酸化カルシウムの飽和溶液中で 91 日間養生を行った。材齢に達した試料はダイヤモンドカッターを用いて供試体の中央部を切り出し、その後カッターを用いて約 28mg になるように立方体の形状に切り出し、低温 DSC の測定に供した。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 及びサーモポロメトリーを用いた細孔構造解析

セメントには、白色ポルトランドセメント(以下 WPC)を用いた。Table1 に化学組成及び鉱物組成を示す。セメント硬化体の試料の水セメントは、0.3、0.5、0.7(質量比)とし

た。モルタルミキサーを用いて、低速1分、高速で2分練り混ぜた後に、直径18cmのプラスチック製の容器に打設、1日間封緘養生した後、40°Cに設定した恒温槽内にて水酸化カルシウム飽和溶液中で90日水中養生を行った。養生した試料は、ハンマーで粗粉砕した後、¹H NMR測定に用いる試料は乳鉢で300μm以下まで粉砕し、サーモポロメトリーに用いる試料は約5mm角に切断し測定に供した。

脱着・吸着試験には、W/C=0.5の試料を用いて行った。粉砕・切断後、7日間それぞれRH11%、43%、70%、98%に設定したデシケーター内で7日間静置し、処女脱着試験を行った。なお、調湿には、それぞれLiCl、K₂CO₃、KI、K₂SO₄飽和塩溶液を用い、エスペックミック株式会社製RS-13H湿度センサーで測定した湿度が目標値の±2.5%RHになっていることを確認して、試験に供した。

5.2.2 測定条件及び解析ソフト

(1) ¹H NMR 緩和法

¹H NMR測定には日本電子社製JEOL ECA600を用いた。本研究では90°パルス幅7.38μs、待ち時間0.5sとし、内径5mmの液体NMR用の試料管を用いて測定を行った。横緩和時間T₂はCPMG法を用いた。測定温度は室温20°Cで行った。積算回数は48回、サンプリング間隔τ=50μsとし、0.1msから6.0msまで30点の測定を行った。逆ラプラス法(CONTIN法)によるT₂分布の算出にはDelta version5のソフトウェアを用いた。得られたT₂分布から式(5-1)を用いて、横緩和時間T₂と細孔半径Rの関係が導出した。その関係を式(5-1)で示す。

$$R = 2\rho T_2 \quad (5-1)$$

ここに、 $\rho_2 = \lambda/T_{2s}$ (λ : 表面の吸着層の厚さ) で与えられ、先行研究[15]より λ は水一分子層の0.3nmに設定した。T_{2s}は細孔表面での横緩和時間を示し、物質固有の値である。表2で示すように、研究者によってT_{2s}の値は異なり、さらに材齢によって変化することが報告されている。本研究では材齢91日の試料を用いており、先行研究⁶⁾で試料条件に近いT_{2s}=50(μs)を用いた。

(2) 低温 DSC

低温 DSC 測定には、セイコーインスツル社 DSC6220 を用いた。リファレンス試料

はアルミナ粉末を使用した。降温は2°C/minとし、10°Cから-60°Cまで降温し60°Cで10分温度を保持し、-60°Cから10°Cまで昇温するプログラムを与え測定を行った。昇温速度がDSC信号に与える影響については永谷らが提案した補正式を用いた3)。細孔径の分布の導出については後述する。

5.3 サーモポロメトリー法によるセメント硬化体の細孔構造評価

5.3.1 モデルの仮定

本モデルでは細孔構造と相転移に関する以下の4つの仮定をおいた。

- 1) 細孔は円筒形細孔で、異なる半径の細孔が独立して存在しているのではなく、異なる半径の細孔が連続した系を形成している。
- 2) 凍結過程では、核形成→結晶成長の過程を経るが、最大半径の細孔で核生成と結晶成長が生じ、それ以降は大きな細孔の氷晶と接するため、核生成が生じる必要がないため、円筒型の氷晶が生じる固液平衡点で液-固相転移点となる。
- 3) 融解過程での相変化は固液平衡点より高い温度で生じる。固液平衡点から融点までは細孔内に固相が存在する状態は準安定であるが、準安定状態から不安定になる状態で細孔内の氷晶が融解する。
- 4) 細孔壁には不凍な水膜が存在する。

以上の仮定に基づくと、降温、昇温に伴う細孔水の凍結、融解の模式図は Figure.5-1 のように描ける。

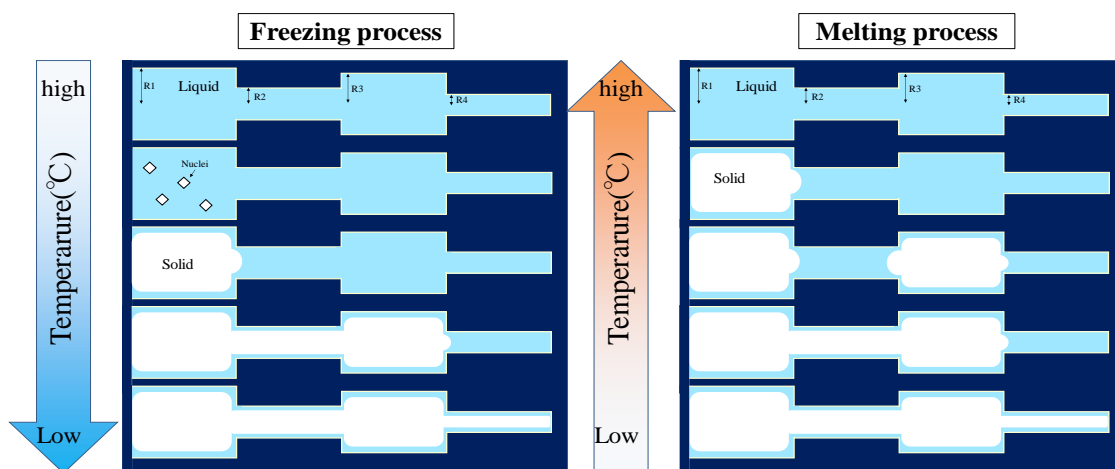


Figure5- 1 連結した細孔中の水における凍結、融解機構の模式図

5.3.2 凍結過程における細孔水の凝固モデル

(1) 細孔水の核生成及び結晶成長モデル

過冷却水からの氷結晶化のプロセスでは、氷の核形成は前述のように最大半径の細孔で核生成と結晶成長が生じた後にそれよりも小径側の細孔が凍結することが考えられる。核生成においては球形の核の生成が最も安定のため、細孔内に存在する球形の核生成について考える。

バルク中での氷の核生成においては体積自由エネルギーと固液界面に生じる表面自由エネルギーの合計値で表すことができる。式(5-2)にバルク環境下での氷の氷晶に関する自由エネルギーを示す。

$$F(R) = \frac{4}{3}\pi\rho_s R^2 \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma_{sl} \quad (5-2)$$

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_l = \Delta_{fus} h \frac{T - T^0}{T^0} \quad (5-3)$$

ここに、 R ：固相半径

ρ_s ：固相の密度(g/m^3)

γ_{sl} ；固液界面張力(J/m^2)

$\Delta_{fus} h$ ；氷-水相転移におけるエンタルピー

$(T - T^0)/T$ ：冷却温度(K)

氷晶の固相半径及び自由エネルギーの関係を Figure5-2 に示す。バルクで生成する氷の核は固相半径の増大に伴い、表面自由エネルギーによって増大した後、極大値をむかえた後に減少する。この自由エネルギーの極大値を示す点が臨界核関係として知られている。表面自由エネルギーは固液界面張力が温度により変化し、体積自由エネルギーは化学ポテンシャル変化に温度依存性があるため、自由エネルギー曲線が温度により変化し、それに伴い臨界核半径が変化する。温度と臨界核半径の関係が得られ、凍結温度と核の球形半径が決定する。この関係が Gibbs-Thomson 式である。この関係により凍結細孔半径と温度を関連づけたのが Brun[9]である。Brun によると、Gibbs-Thomson 式では数 nm のスケールにおける細孔の凍結温度と細孔半径の関係を関連づけられないことを

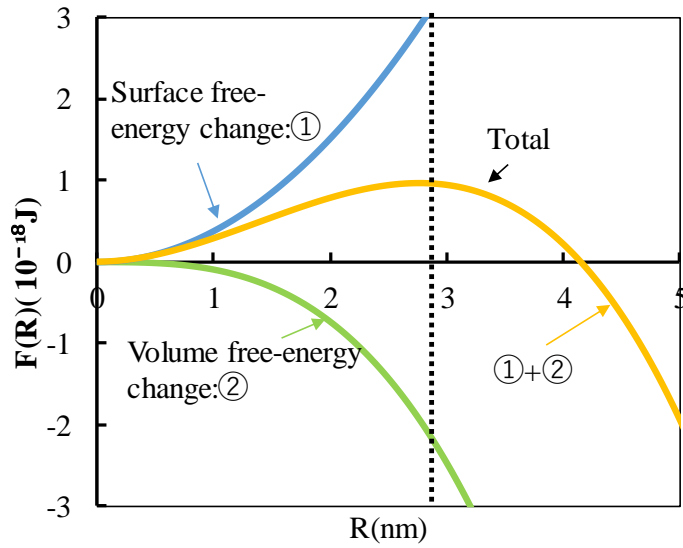


Figure5- 2 核の球形半径と自由エネルギーの関係

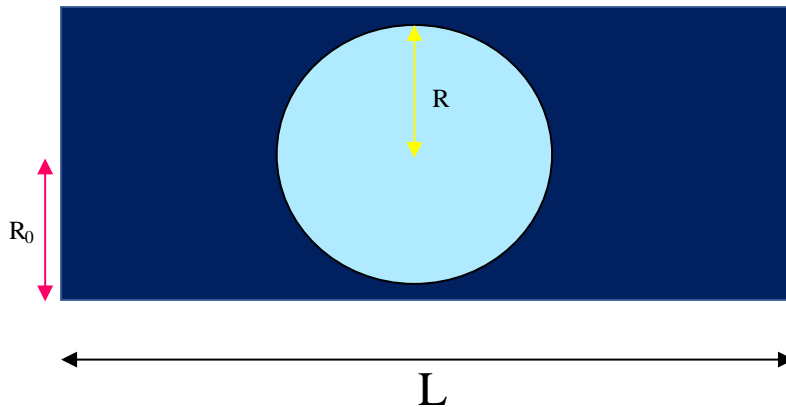


Figure5- 3 モデルに用いた円筒形細孔及び氷晶核の模式図

報告しており、Denoyel[18]らは細孔の壁面効果を考慮した自由エネルギー式を提案している。

細孔内の氷晶の核生成に関する自由エネルギーを式(5-4)に示す。式(5-4)の第一項、第二項はバルク中での氷晶核の核生成に関する自由エネルギーと一致するが、さらに第三項で示す壁面効果を考えることでメソスケールへ拡張できると報告されている[3]。

$$\frac{F(R)}{L} = \frac{4}{3} \pi \rho_s R^2 \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma_{sl} + 4\pi R_0^2 (\gamma_{sw} - \gamma_{sl} - \gamma_{lw}) \exp\left(\frac{R - R_0}{\xi}\right) \quad (5-4)$$

ここに、 γ_{sl} 、 γ_{lw} 、 γ_{sw} ：固液、壁面-液体、固相-壁面界面張力(J/m²)

ζ ：相関長(m)

壁面効果による自由エネルギー[3], [19]を加えると、Figure5-4(A)に示されるように自由エネルギー曲線は極大値及び極小値が存在するようになる。Figure5-4(B)に温度に伴う固相球形半径と自由エネルギーの関係を示す。Denoyel[3]およびBrun[9]は、凍結温度は固液平衡点であると定義しており、さらに細孔内での結晶成長のような閉鎖系では開放系とは異なり、臨界核(Figure5-4の(B)に示す R1)の自由エネルギーのような正の自由エネルギーでは結晶成長が生じないと考えられており、自由エネルギーが 0 になる半径、つまり固相半径 R2 で結晶成長が生じると考えられている。極小値のエネルギーが R=0、つまり細孔内が全て液相である際に細孔の核生成及び核成長が生じると Denoyelら[3]によって定義されている。よって、細孔水が凍結する温度及び細孔径の関係は式(5-5)を満たす条件で得られる。

$$\frac{\partial F(R)}{\partial R} = 0, \quad F(0) = F(R) \quad (5-5)$$

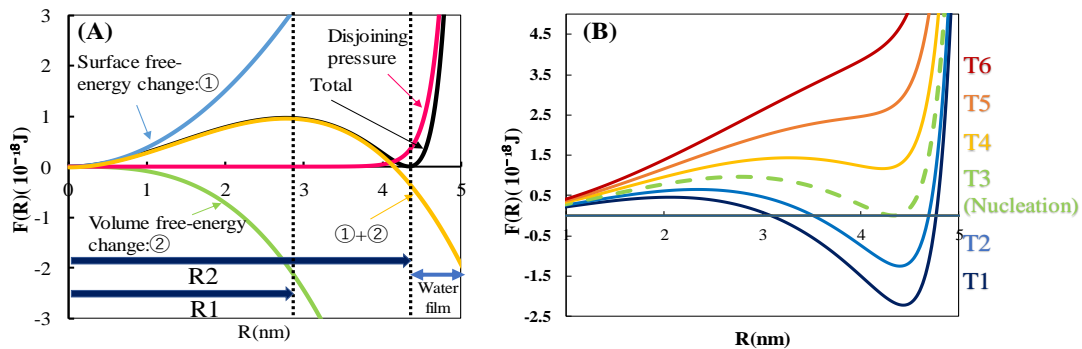


Figure5- 4 長さ単位あたりの自由エネルギーと氷晶核の半径の関係。(A) 自由エネルギーの詳細。全自由エネルギーは、式(1)に示すように、表面自由エネルギー、体積自由エネルギー変化、自由圧力による自由エネルギーで構成されている。(B) 氷晶核半径と単位長さあたりの自由エネルギーの関係における温度の影響を示す。

(2) 氷晶核が存在する場合の細孔水の凍結モデル

Figure5-5 のような円筒型の細孔には既に氷の核が存在する場合の細孔水の凍結について考える。固相半径 R 、細孔半径 R_0 の細孔での自由エネルギーでは、ラプラス式から得られる古典的な自由エネルギーに細孔表面の壁面効果の項を加えることで式(5)で与えられる[2], [3]。

$$\begin{aligned}
 F/L &= n_s \mu_s + n_l \mu_l + \gamma_{sl} A_{sl} + \gamma_{lw} A_{lw} + \varepsilon(t) \\
 &= \pi \rho_s R^2 \mu_s + \pi \rho_l (R_0^2 - R^2) \mu_l + 2\pi R \gamma_{sl} + 2\pi R_0 \gamma_{lw} + 2\pi R_0 (\gamma_{sw} - \gamma_{sl} - \gamma_{lw}) \exp\left(\frac{R - R_0}{\xi}\right)
 \end{aligned}
 \tag{5-6}$$

ここに、 n_s 、 n_l : 固相、液相のモル数(mol)

μ_s 、 μ_l : 固相、液相のポテンシャル(J/mol)

A_{sl} 、 A_{lw} : 固液、気液界面の表面積(m²)

Figure.5-6 に半径 3nm を有する細孔における、固相半径と自由エネルギーの関係を示す。 $R = 0$ 、 $R = R_0$ は、それぞれ細孔内に全て液相、固相のみが存在することを意味する。温度の減少に伴い、自由エネルギーは減少する。温度が高い場合(T6)、自由エネルギーに極小値が存在せず不安定であり、細孔内は液相で満たされている。しかし、温度の減少に伴い、T5 で固相は準安定状態となる。しかし、この点では固液平衡ではないため、凍結は生じないと考えられている。凍結温度は固液平衡点にて得られ、式(5-7)を満たす条件で凍結半径と温度の関係は導出される。

$$\frac{\partial F(R)}{\partial R} = 0, \quad F(R) = F(0) \tag{5-7}$$

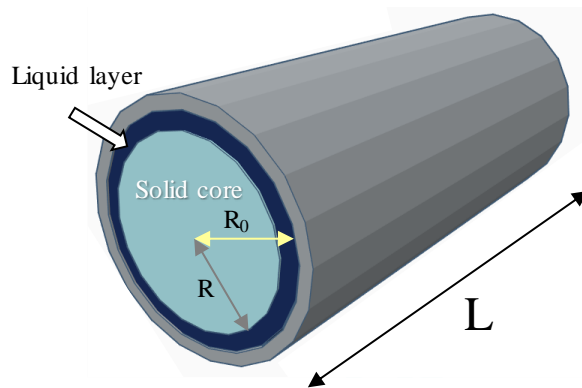


Figure5- 5 円筒形細孔の模式図

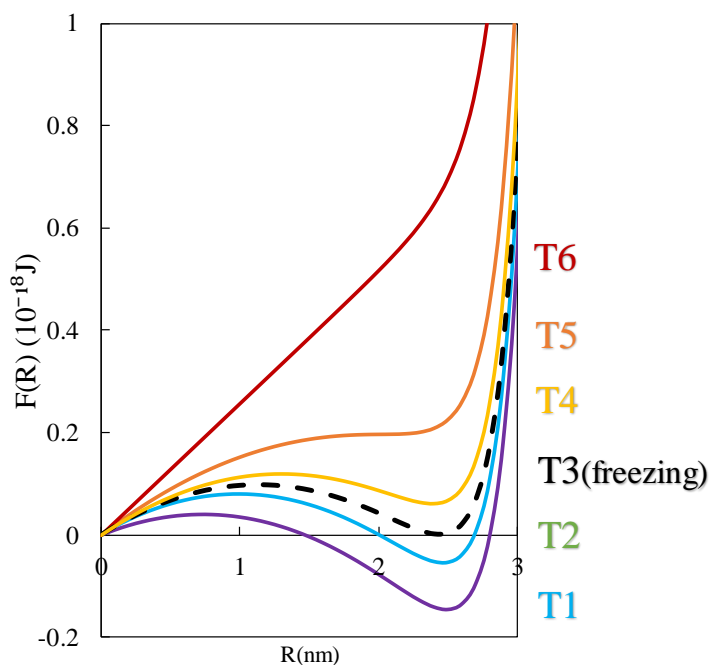


Figure5- 6 異なる温度における固相半径と円筒形細孔内に働く自由エネルギーの関係

5. 3. 3 融解過程における細孔水の融解モデル

融解過程を考える際にも細孔内の自由エネルギーは凍結点と同様に式(7)で与えられる。融解過程の自由エネルギーは Figure5-7 に表されるように、T1 から T6 に温度が上昇するにつれて自由エネルギーが増加する。T1 ≤ T < T3 では自由エネルギーの最小値 F(R_{min})が F(0)より小さいため、固相が細孔内で存在することは安定である。T3 では

$F(R_{\min})=F(0)$ となるが、 T_3 では Solid core は融解しない。 $T_3 < T < T_6$ までは準安定であるが、準安定状態から T_5 より高い温度では不安定となるため、融解が生じると考えられている。

Denoyel ら[3]によると細孔内に固相として存在することが不安定になる点(T_5)で融解が生じることが考えられる。融点は式(5-8)を満たす条件にて算出される。

$$\frac{\partial F(R)}{\partial R} = 0, \quad \frac{\partial^2 F(R)}{\partial^2 R} = 0 \quad (58)$$

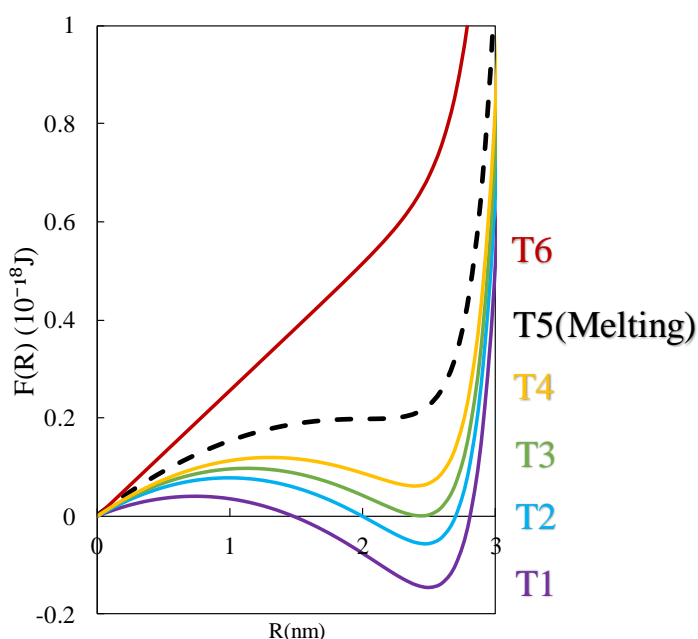


Figure5- 7 固相半径と細孔内に働く自由エネルギーにおける温度の影響

5.3.4 不凍水層に関する理論的モデル

不凍水層の厚さは幾何学的に細孔から固相半径を差し引くことから式(5-9)にて算出が可能である。

$$t = R_0 - R_i \quad (5-9)$$

異なる半径 (3, 5, 10, 50nm)を有する細孔半径において、温度と不凍水層の関係を Figure5-8 に示す。温度の増加に伴い、細孔壁面の不凍水層の厚さは増大することが示さ

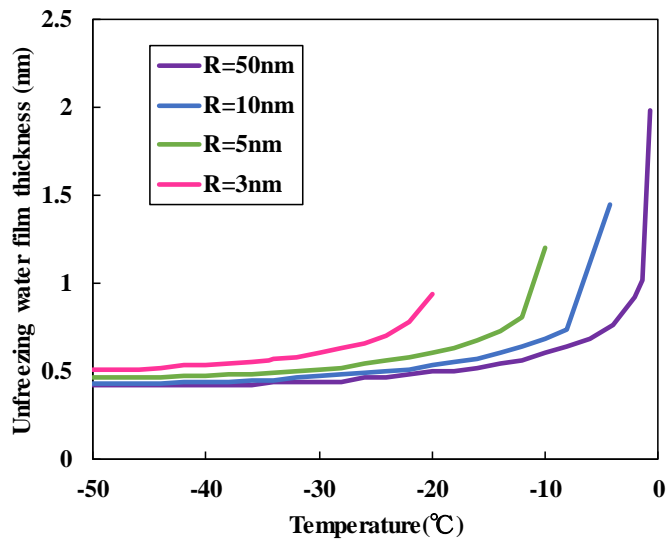


Figure5- 8 温度に伴う細孔壁表面の不凍水層の厚さ変化。細孔径を 3, 5, 10, 50nm の計算結果を示す。

れ、さらに細孔径によっても不凍水の厚さの増大傾向は異なることが示唆された。多くのサーモポロメトリーの先行研究[8],[9],[11]においては、不凍水層を一定値として仮定をしているが、熱力学的なアプローチによると、不凍水層の厚さは可変であることが算出される。

5.3.5 融解、凍結、核生成半径と温度の関係

サーモポロメトリーにより細孔径分布を導出する際、細孔径と凍結、融解、核生成及び結晶成長と温度の関係を関連付ける必要がある。式 (5-2) から (5-9) により計算された、2.2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 50nm の細孔半径と固液転移、融解および核形成温度との関係を図 4 に示した。これらの関係は、式 (5-10) から (5-12) によってそれぞれ近似することができる。

$$R_F = \frac{39.34}{-T^{0.71}} \quad (5-10)$$

$$R_M = \frac{26.68}{-T^{0.72}} \quad (5-11)$$

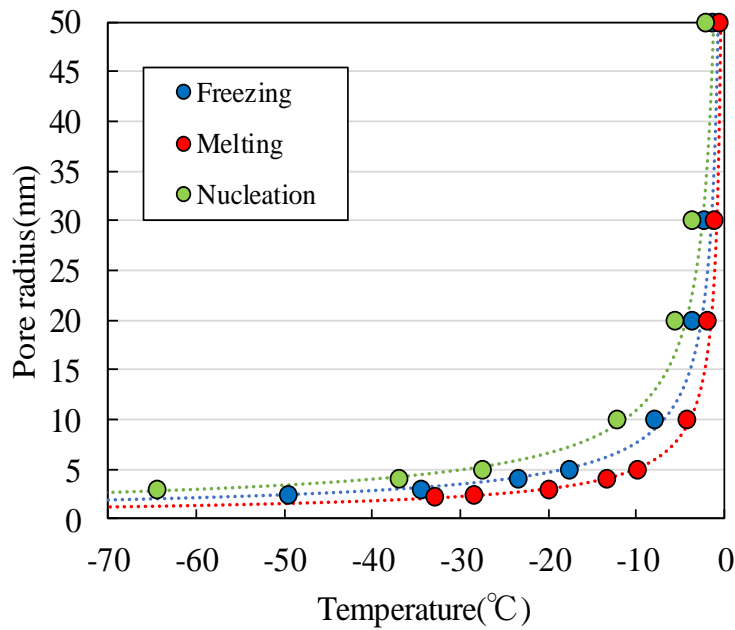


Figure5- 9 核生成、氷晶がある状態での凍結、融解温度と細孔径の関係

$$R_N = \frac{57.68}{-T^{0.72}} \quad (5-12)$$

5.3.6 不凍水層の厚さと細孔径の関係と不凍水層による細孔容積の補正における細孔径の影響

サーモポロメトリーにより、DSC で得られた熱量から細孔水に換算する際、凍結あるいは融解する細孔は固相半径のみのため、正確に細孔容積を評価するためには、細孔壁面に存在する不凍水層の厚さ及び体積を補正する必要がある。半径が 2.2,3,4,5,10,20,30,50nm 有する細孔と不凍水層の厚さの関係を Figure.5-10 に示す。細孔径と不凍水厚の関係は式(5-13)-(5-15)にて近似を行った。

$$t = \frac{0.3408R}{1+0.3213R} \quad (5-13)$$

$$t = \frac{0.5259R}{1+0.2502R} \quad (5-14)$$

$$t = \frac{0.3697R}{1+0.3589R} \quad (5-15)$$

不凍水による細孔容積の補正は、式 (5-16) によって幾何学的に計算することができる。

$$V' = V \frac{R_n^2}{(R_n - t)^2} \quad (5-16)$$

ここで、 V' は、凍結していない水の膜厚に補正した後の体積であり、 R_n および tn は、水 - 液体転移、融点または核形成点における細孔半径および水膜の厚さである。

V'/V は Figure5-11 に示すように細孔半径が小径側になるにつれて増加した。また、融解過程で計算した V'/V は他の過程よりも大きいことが推察された。

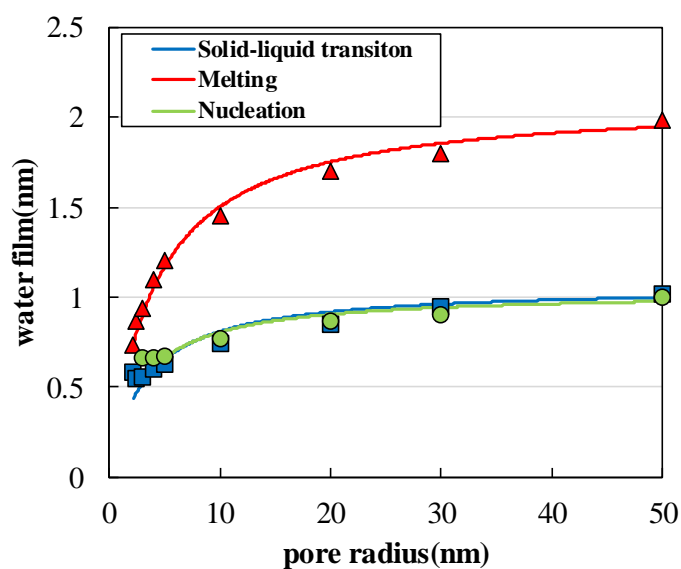


Figure5- 10 不凍水層と細孔半径の関係。不凍水層の厚さは凍結時、融解時、核生成及び核生成時の温度での厚さを示す。

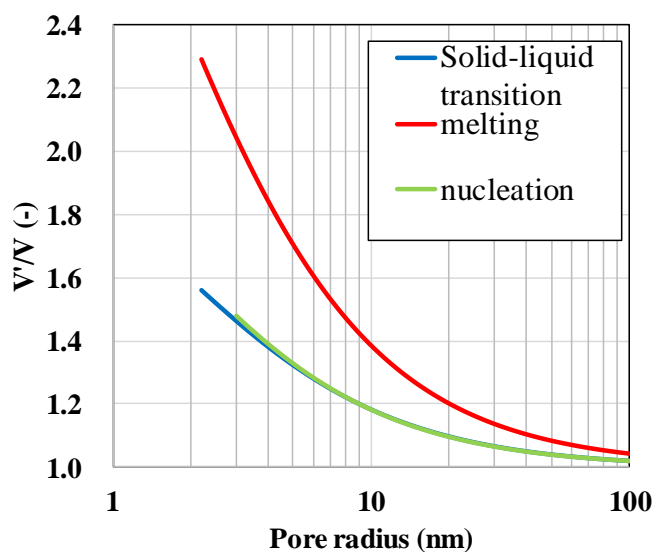


Figure5- 11 細孔半径と不凍水厚さの補正による細孔容積の補正倍率の関係

5.3.7 細孔の連結性を考慮した場合の

上記で得られた細孔半径と核生成及び結晶成長、氷晶が存在する場合の凍結、融解温度の関係及び、不凍水層と温度の関係をもとに、細孔半径が 3, 5, 10, 50nm の細孔における理論的な凍結融解曲線の算出を行い、Figure.5-12 に示す。細孔半径が小さくなるにつれて凍結と融解でのヒステリシスは大きく、さらに細孔半径の増大につれて核生成温度と氷晶が存在する際の凍結温度の差異が増加することが確認された。また、連結した細孔の構造として、Figure.5-13 に示すような 3, 5, 10nm の半径を有する細孔を仮定し、凍結-融解曲線の算出結果を Figure.5-14 に示す。

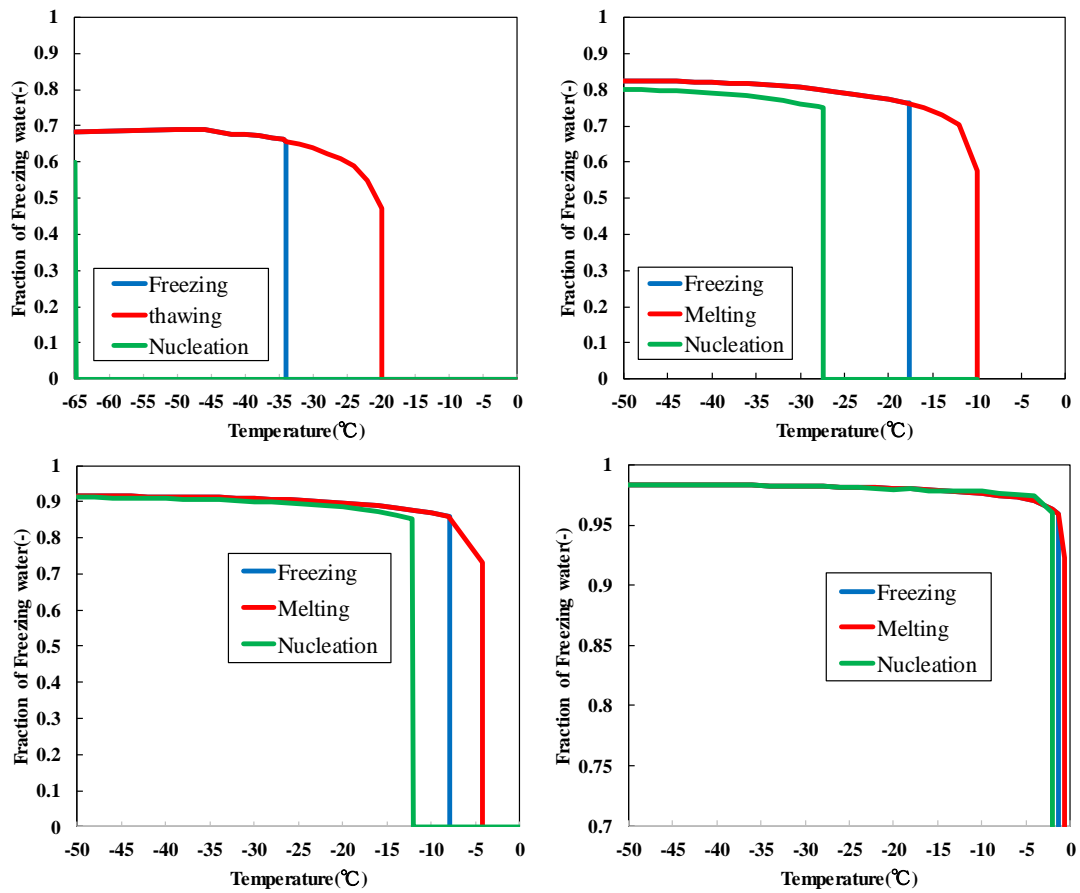


Figure5- 12 細孔半径が3, 5, 10, 50nmの細孔における理論的な凍結融解曲線

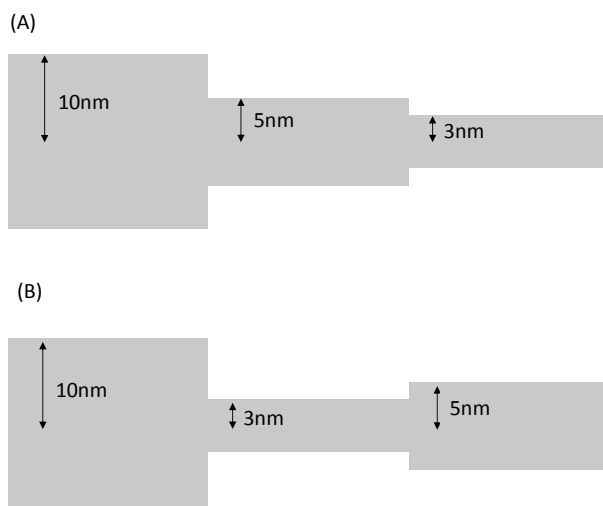


Figure5- 13 凍結、融解曲線に用いた連結した細孔の模式図

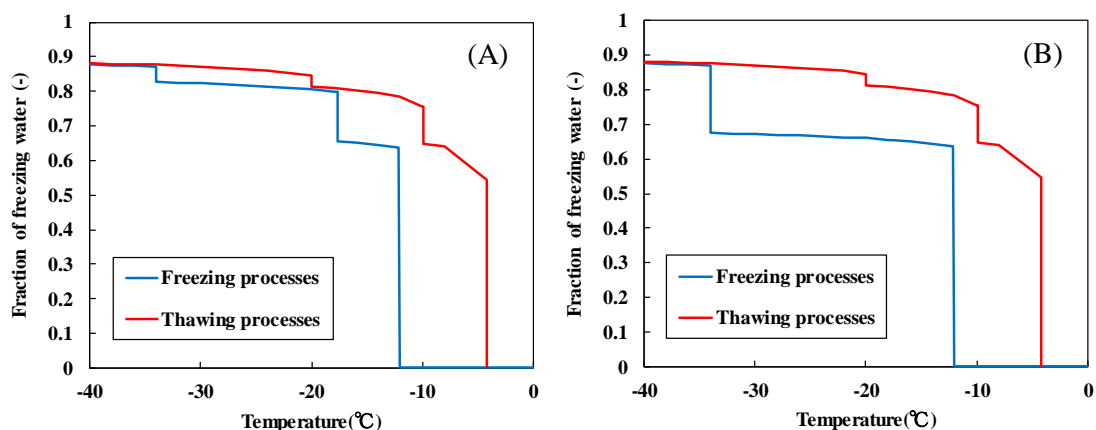


Figure5- 14 3, 5, 10nm の半径を有する細孔で成る連結した細孔における凍結-融解曲線

5.3.8 セメント硬化体試料の細孔径分布における不凍水厚さの影響

前述のように細孔壁面には1~3分子水厚の不凍水層があることが報告されている[9], [12], [13]。不凍水の厚さによって細孔径分布が変化することが推察されるため、理論的に算出された不凍水の厚さと、不凍水を一定とした場合の細孔径分布の比較を検討を行った。Figure.5-15 に、核形成、凍結、融解モデルを用いた際の (W/C=0.5 サンプル) 不凍水の厚さを一定または理論値で算出した細孔径分布を示す。融解過程によって計算された細孔分布は、特に細孔容積が水の膜厚によって増加することを示している。

(Figure.5-15 (A))。理論的に算出された膜厚を $t=0.9\text{nm}$ の比較とすると、細孔半径が 3nm 以下では $t=0.9\text{nm}$ で算出される細孔容積は大きく、細孔容積は逆の傾向を示す細孔半径がそれより大きい場合には、固液相転移および核形成によって計算された細孔径分布は、 $t=0.6\text{nm}$ として計算された細孔径分布と概ね一致した。

理論的に算出された不凍水の厚さをを用いて算出された細孔径分布は、不凍水厚が一定 ($t=0.6\text{nm}$) であると仮定した場合と比べて大差はないものの、凍結過程および核形成過程において、Figure.5-11 の融解過程と比較して、細孔サイズの増加に伴う凍結水の厚さは小さい。総含水量の観点から考えると(Figure.5-16)、理論値は融解過程から計算された総含水量よりも $t=0.9\text{nm}$ による値の方が大きいことが示された。凍結および核生成プロセスから計算された全含水量は、 $t=0.3$ 以上 0.6 以下、 $t=0.6\sim 0.9\text{nm}$ であった。

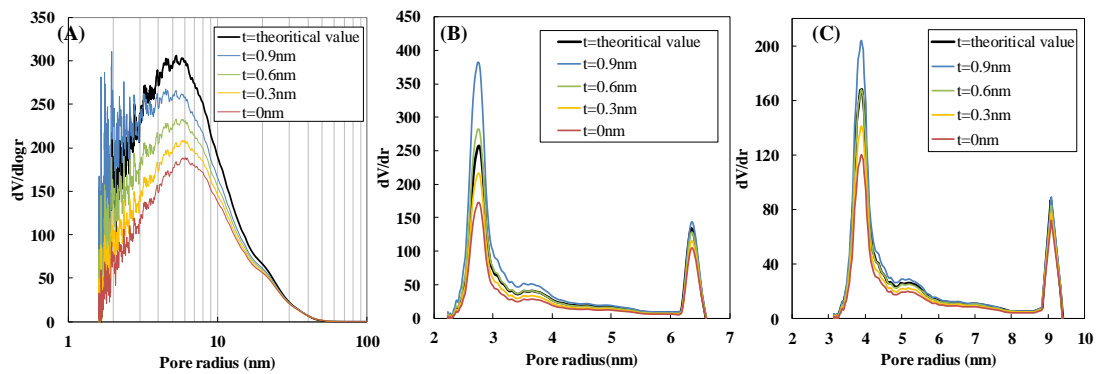


Figure5- 15 水膜補正方法による細孔径分布への影響。不凍水層の補正前 ($t=0$)、不凍水層を一定値 ($t=0.3, 0.6, 0.9$ nm)、不凍水層の理論値の3種類の手法による細孔径分布の算出結果を、凍結、融解、核生成について示した。

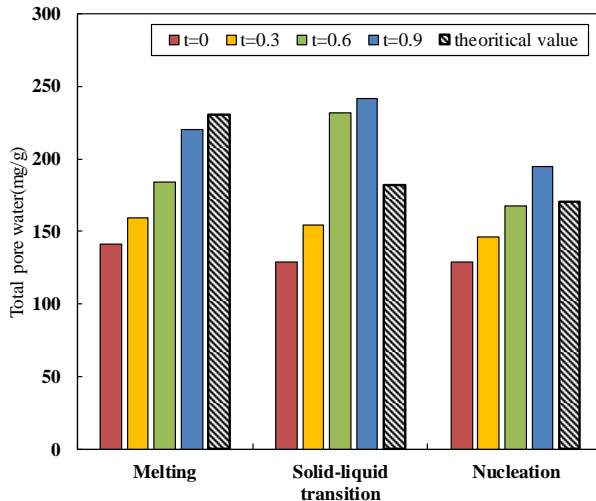


Figure5- 16 膜補正方法による総空隙量への影響。不凍水層の補正前 ($t=0$)、不凍水層を一定値 ($t=0.3, 0.6, 0.9$ nm)、不凍水層の理論値の3種類の手法による総空隙量の算出結果を、凍結、融解、核生成について示した。

5.3.9 サーマポロメトリー法によるセメント硬化体試料における細孔水の分類

理論的に算出された不凍水の厚さを用いて算出された累積細孔径分布によれば、核生成により得られた細孔径分布における約 9nm の変曲点と融解過程で得られた累積細孔径分布とが重なる。凍結過程で凍結が2段階で起こる現象は PMMA[20]でも観察されており、第1段階 (-10~-20°C) での凍結はバルク水によるものと考えられる。セメント硬化体の細孔は、複数の種類があり分類されているが、Jennings ら[7],[21]はナノ

スケール領域を、ゲル細孔と毛細管細孔に分類している。毛細管細孔中の水は、バルク水と完全には一致しないものの、Jennings らによる C-S-H の構造モデルにおいては、毛細管の細孔が 6nm 以上と定義されているため、第 1 段階の凍結は毛細管細孔の細孔水の凍結によるものだと考えられる。さらに、栗山らの研究によれば、相対湿度が 98% に低下すると、第 1 段階の凍結ピークが消失することが報告されている。¹H NMR 緩和法によるセメント硬化体の細孔水に関する先行研究[4]では、相対湿度 100% から 90% まで低下する過程で毛管細孔が消失することを報告している。したがって、凍結過程の第 1 段階では、毛細管孔で核生成が起こることが考えられる。毛管空隙に氷晶が存在すると、毛管空隙よりも小さな直径のゲル細孔では、氷核形成による余剰なエネルギーが不要であるため、固液平衡点で凍結すると考えられる。したがって、凍結の第 2 段階では、固液相転移によって細孔径を算出することが可能である。上記実験事実及びこれまでの研究に基づくと、セメント中の微細構造は Figure5-18 に示す構造であると推定される。毛細管細孔が互いに連結されており、外側-C-S-H は毛細管細孔または内部 C-S-H で囲まれ、未水和粒子は内部-C-S-H 内部に存在する。また、2 段階目の凍結では、既に氷が系内に存在する、すなわち氷の核が存在するため、氷晶が存在する際の細孔水の凍結理論によって細孔量を計算することが可能である。

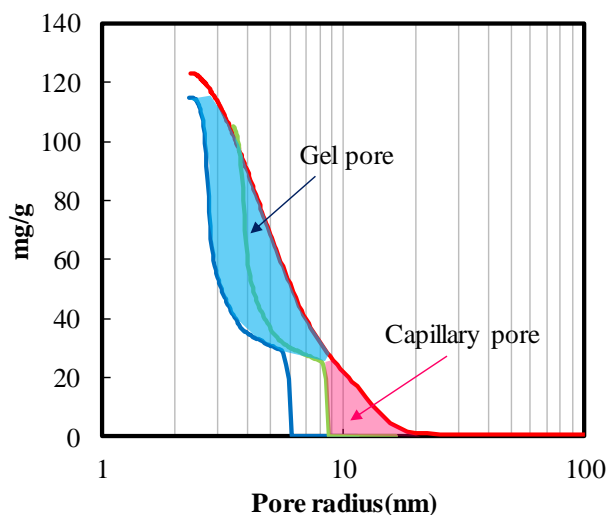


Figure5- 17 セメント硬化体試料 (W/C=0.4) でのサーモポロメトリー法により得られた累積細孔径分布。核生成 (緑線)、氷晶が存在する場合の凍結 (青線)、融解過程 (赤線) で計算した際に得られたそれぞれの累積細孔径分布。赤で囲んだ領域は毛管空隙、青色の領域をゲル細孔と分類

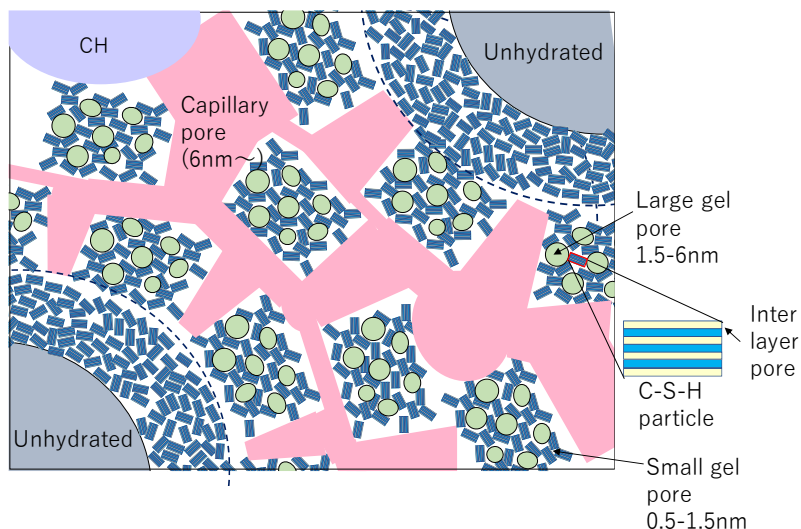


Figure5- 18 セメント硬化体の微細構造に関する模式図

5.3.10 サーマポロメトリーによる水セメント比の異なる細孔径分布の解析結果

Figure5-19 に凍結および融解プロセス中に得られた異なる水セメント比を有するセメント硬化体試料の細孔径分布を示す。融解過程においては、水セメント比が増加するにつれて、凍結、融解過程にかかわらず、総含水量は増加した。また、先行研究と同様に、主に凍結過程（凍結、核生成）において2つのピークが観察されたが、水セメント比が増加するにつれて最初のピークが小径側にシフトすることが確認された。さらに、水セメント比に関わらず、核形成の最初のピークで融解側の累積細孔径分布の曲線と交差するかまたは非常に近い値を示すことが明らかになった。したがって、上述の凍結過程における細孔径分布の解釈は、異なる水セメント比を有する系を説明することもできることが示された。凍結過程から計算した全空隙量、含水率（105℃で乾燥）から得られた融解過程および細孔径分布の比較の結果から、W/C=80%ではサーモポロメトリーにより得られた総含水量及び105℃乾燥による総含水量は概ね一致した。しかし、水セメント比が減少するにつれてその差異が増加するという傾向がみられた。Tennisら[22]によると、セメント比の低下に伴い高密度のC-S-Hの割合が増加することが報告されており、サーモポロメトリーでは検出不可能な2.1nmの細孔が水セメント比の減少に伴い増加していると考えられる。物理的な結合水が取り除かれ[23]、相関水が部分的に消失することが推察されている[7]。したがって、105℃で乾燥させて得られた含水率と、サーモポロメトリーで求めた総空隙量との差は、2.1nm以下の細孔（SGP）の一部と層間水であると考えられる。また、105℃乾燥による総含水量とサーモポロメトリーから得ら

れる総含水量の差異を SGP と層間水の和とすると、セメント硬化体の細孔径分布は Figure.5-20 に示されるように 3 種類の細孔水に分類することができる。水セメント比が減少するにつれて、総含水量は減少するが、セメント比が 0.8 から 0.5 に低下すると、毛管空隙の含水量が減少し、LGP の含水量において大差はない。水セメント比が 0.5 以下になると、LGP の含水率が低下することが推察された。また、水セメント比の低下に伴って SGP および層間水の一部が増加することが明らかとなった。

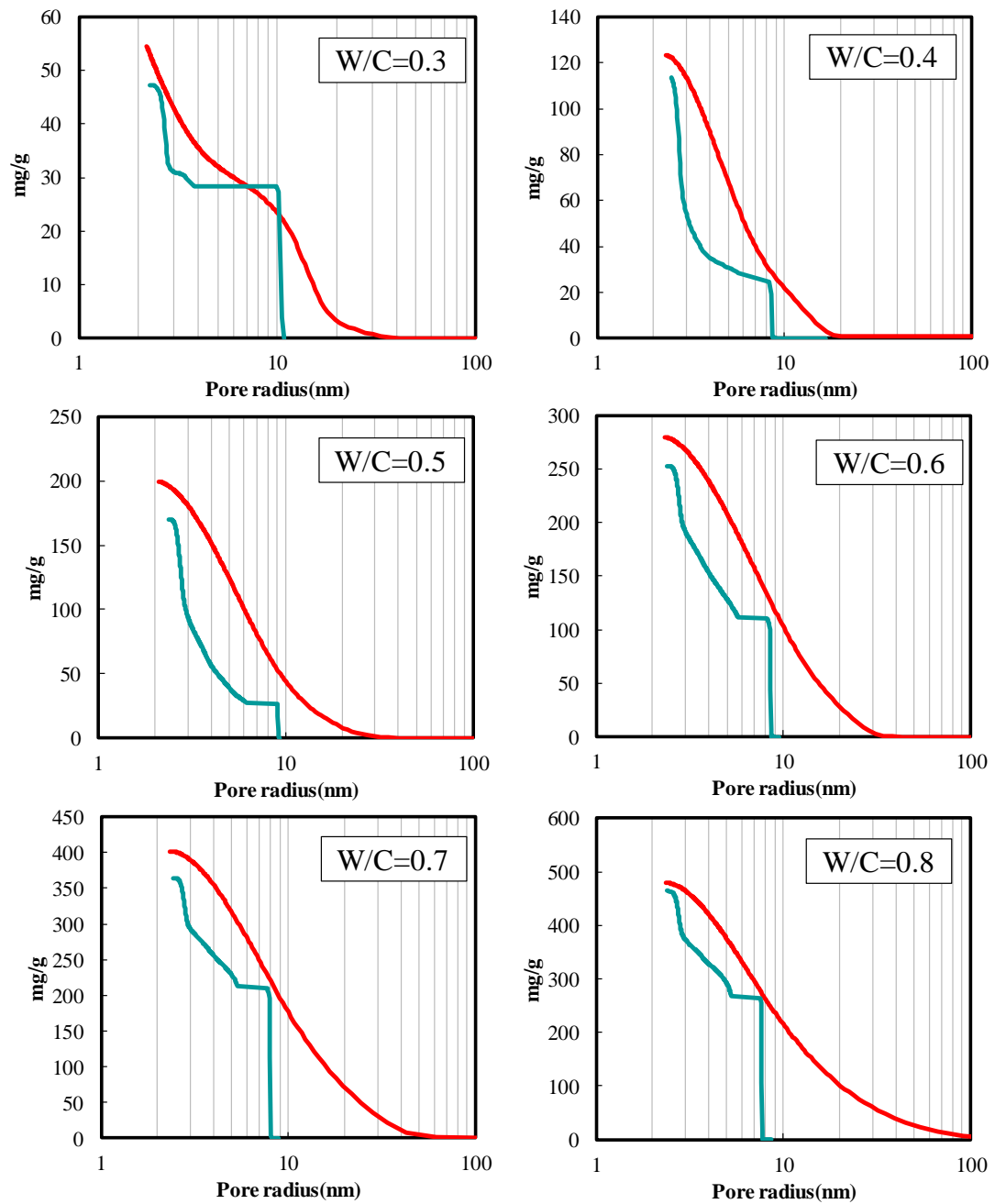


Figure5- 19 異なる水セメント比に設定したセメント硬化体試料の累積細孔径分布。
 緑線で凍結過程を示し、赤線で融解過程を示す。

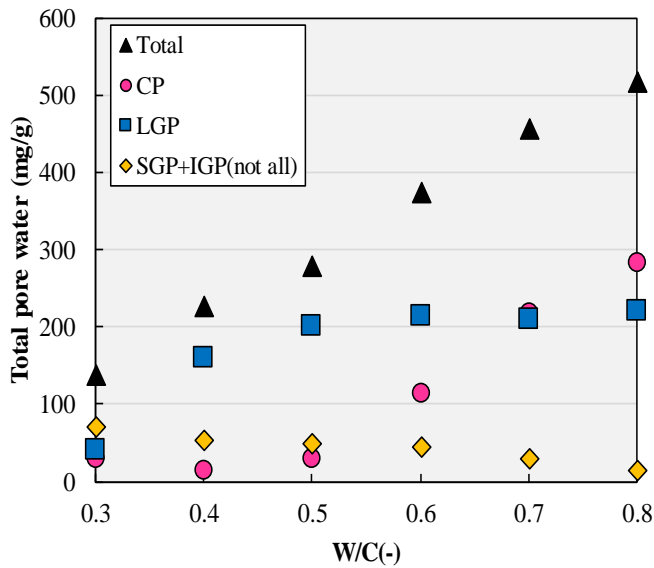


Figure5- 20 水セメントの比が異なるセメント硬化体中の細孔水の分類

5.4 ¹H-NMR 緩和法による細孔構造評価

5.4.1 水セメント比毎の減衰曲線及び T₂ 分布

RH98%及びRH11%環境下で静置した水セメント比の異なる試料において、¹H NMR 測定で得られた磁化の減衰曲線を Fig.5-21 に示す。RH98%での減衰曲線の強度は水セメント比が小さくなるにつれて減少したが、RH11%環境下で得られた減衰曲線は短い相関時間の領域では水セメント比で差異が生じたものの、その他の点では水セメント比による影響はみられなかった。この減衰曲線を CPMG 法により解析して算出した T₂ 分布の結果を Fig.5-22 に示す。RH98%及びRH11%貯蔵試料ではセメント比により分布は異なるが、何れの試料においても3つのピークが確認された。一方2つのピークが確認され、強度比は異なるものの、ピークの位置は水セメント比に依らないことが確認された。Holly ら[17]は、0.01~0.1ms の T₂ を C-S-H 以外の結晶水と C-S-H の層間空隙水に、0.2~8ms の T₂ を gel pore 水に、1~30ms の T₂ を capillary pore 水に帰属している。本研究では、C-S-H の層間空隙及びその他の結晶水の T₂ において、CPMG 法による解析では最小エコー時間の点で大きく影響を受けるため、この範囲でのデータ信憑性は低いことが報告されている[24]。近年の研究[24]においてはゲル細孔以上の径の細孔のみに焦点を当て、解析が行われている。本研究においても以上の理由からゲル細孔、毛細管空隙を対象にして検討を行う。

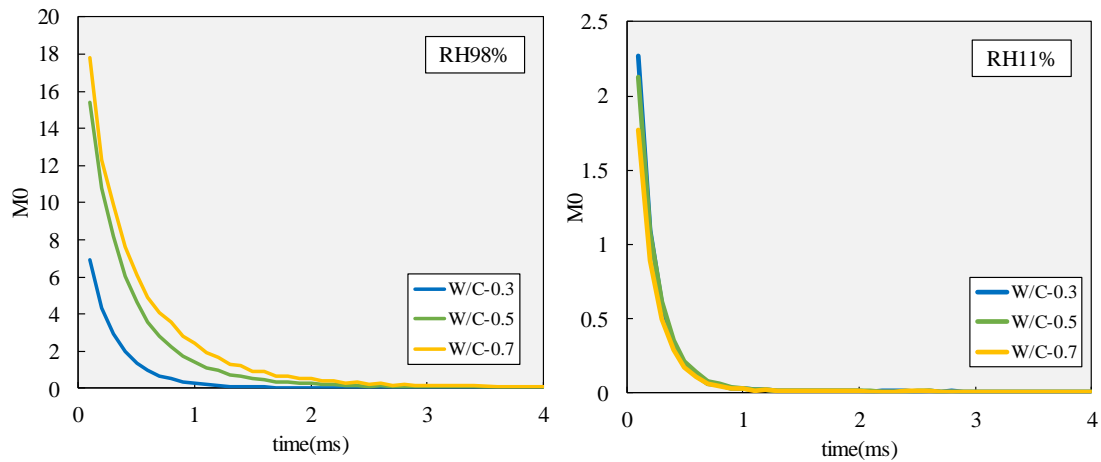


Figure5- 21 水セメント比の異なるセメント硬化体試料を RH98 及び 11%に設定した環境下で貯蔵し、1H NMR 緩和法により得られた減衰曲線

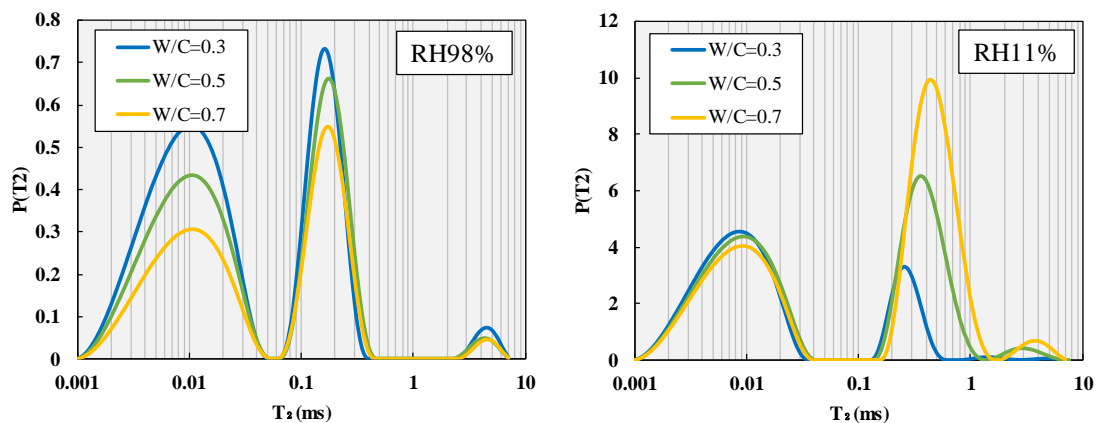


Figure5- 22 Figure5-21 で得られた減衰曲線を CONTIN 法にて解析した 1H の横緩和時間分布

5. 4. 2 ¹H NMR 緩和法とサーモポロメトリー法で得られた細孔径分布の比較

RH98%で貯蔵した水セメント比の異なるセメント硬化体試料におけるサーモポロメトリー法、¹H-NMR 緩和法及び逆ラプラス法で解析した細孔径分布の比較結果を Figure5-23 に示す。W/C=0.3 の試料においてはより小径側の細孔が¹H NMR のデータの方が大きく、大径側、特に細孔半径 7nm 以上の細孔についてはサーモポロメトリー法により得られた細孔容積の方が大きいことが推定された。一方で、W/C=0.5 及び 0.7 の

試料においては、完全に一致はしないものの、サーモポロメトリー法と $^1\text{H-NMR}$ 緩和法による細孔径分布は概ね一致した。よって、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和法による細孔径分布は評価が可能であることが示唆された。また、 $\text{W/C}=0.5$ のセメント硬化体 RH98%と RH43%で貯蔵し、両手法により得られた細孔径分布の比較結果を Figure 5-31 に示す。RH98%試料においてはサーモポロメトリー及び $^1\text{H-NMR}$ 緩和法で得られた細孔径分布は概ね一致したが、RH43%においては、細孔径に関わらずサーモポロメトリー法で得られた細孔容積が $^1\text{H-NMR}$ に比べて少量であるという結果が得られた。前述の通り、サーモポロメトリー法による細孔径分布の導出において、細孔半径が 2.1nm 以下の細孔は如何なる温度においても凍結しないことが計算結果により得られている。よって、小径側、特に細孔半径 2.1nm 以下の細孔径についてはサーモポロメトリーでは観測することが不可能であることがこの差異の一つの要因として考えられる。また、サーモポロメトリーによる細孔径分布においては、細孔水の凍結及び融解による熱量により細孔径分布を導出しているため、連結した細孔の間に 2.1nm の細孔が存在した場合、隣接した細孔は核生成及び結晶成長することで凍結しない場合、低温状況において不凍水の状態として存在することが考えられる。前述の核生成及び結晶成長モデルによると、細孔半径が 3nm 以下の細孔は核生成及び結晶成長を経て細孔水が凍結するというプロセスは生じない。よって、 2.1nm から 3nm の細孔は $^1\text{H-NMR}$ では検出されるが、サーモポロメトリー法では検出不可能になる場合があり、その差異が RH43%試料においてみられたと推察される。

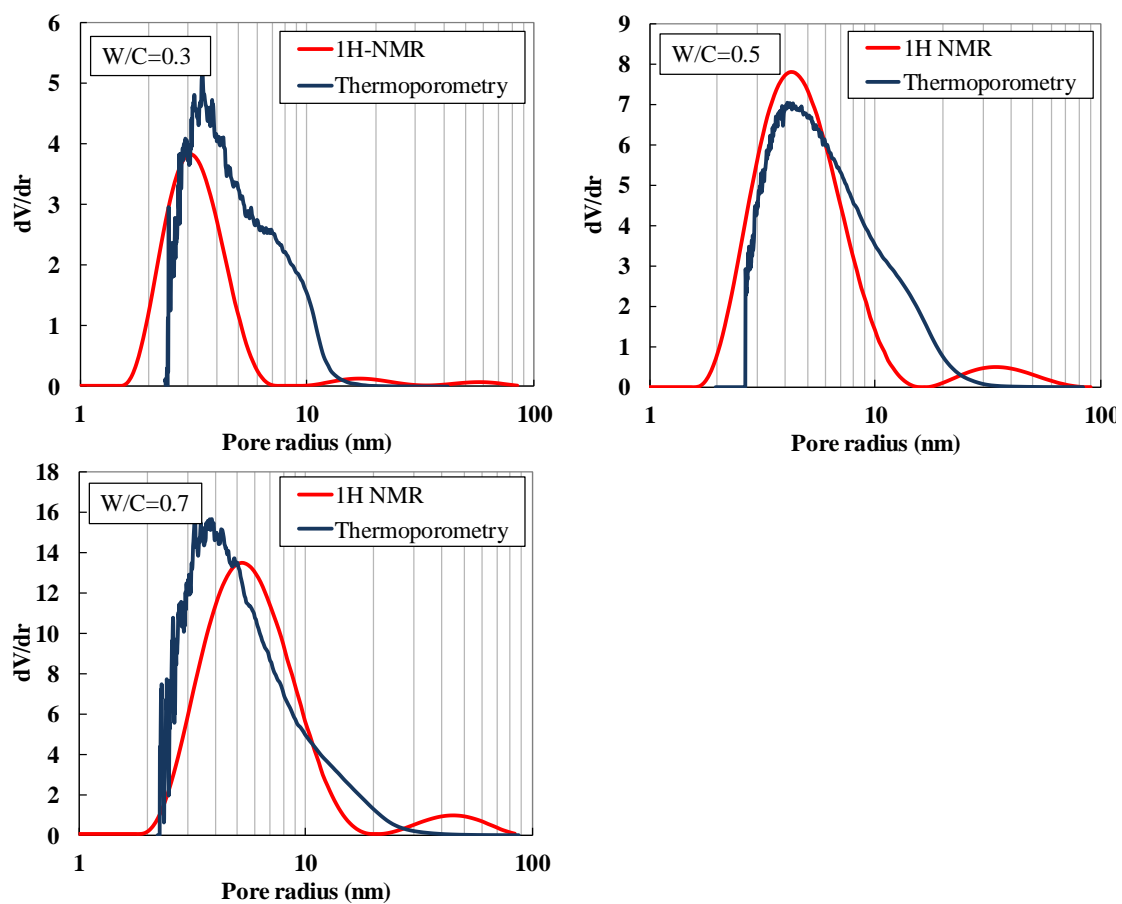


Figure5- 23 サーモポロメトリー及び ^1H NMR 緩和法による細孔径分布の比較

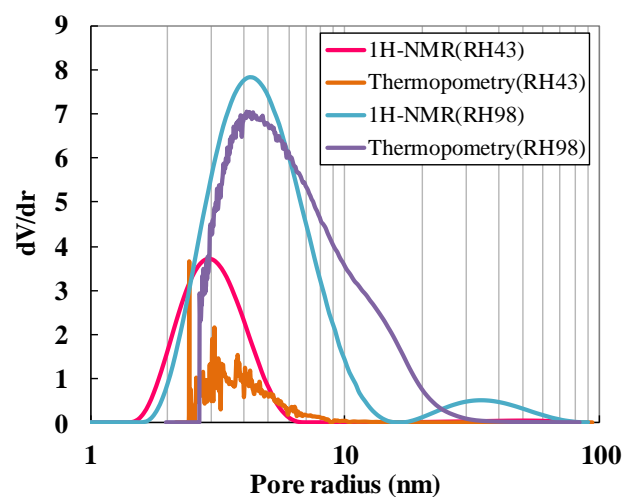


Figure5- 24 水セメント比が 0.5 の試料におけるサーモポロメトリー法および ^1H NMR 緩和法による細孔径分布の比較結果。相対湿度を 98%及び 43%の試料の比較結果も示す

5.5 結論

本章の結論は以下の通りである

- ・ Pellenq らの提案したサーモポロメトリー理論を基に、連結した細孔におけるサーモポロメトリー理論の拡張及び、理論的に不凍水層の算出を行った。
- ・ 水セメント比の異なるセメント硬化体においてサーモポロメトリー理論を応用することで、セメント硬化体中の細孔水を4種類に分類する方法の提案を行った。
- ・ $^1\text{H-NMR}$ によって得られた細孔径分布はサーモポロメトリー法により得られた細孔径分布は特にゲル細孔の部分において同様の傾向を示したため $^1\text{H NMR}$ 緩和法による細孔径分布の導出法は妥当であることが示された。一方で、乾燥させた試料においては、両手法で得られた細孔径分布には乖離がみられ、乾燥試料においてはサーモポロメトリー理論よりも $^1\text{H NMR}$ 緩和法による方法が妥当である。

【参考文献】

- [1] P. Schiller, T. Bier, M. Wahab, and H. J. M??gel, “Mesoscopic model of volume changes due to moisture variations in porous materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 327, no. 1–3, pp. 34–43, 2008.
- [2] R. J.-M. Pellenq, B. Coasne, R. O. Denoyel, and O. Coussy, “Simple phenomenological model for phase transitions in confined geometry.2.Capillary condensation/Evaporation in cylindrical mesopores,” *Langmuir*, vol. 25, no. 3, p. 1393, 2009.
- [3] R. Denoyel and R. J. M. Pellenq, “Simple phenomenological models for phase transitions in a confined geometry. 1: Melting and solidification in a cylindrical pore,” *Langmuir*, vol. 18, no. 7, pp. 2710–2716, 2002.
- [4] A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, A. M. Gajewicz, and P. J. McDonald, “Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 178, pp. 99–103, 2013.
- [5] T. Powers and T. Wills, “The air requirement of frost resistant concrete,” *Highw. Res. Board Proc.*, vol. 29, pp. 184–221, 1950.
- [6] H. M. Jennings, “A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–116, Jan. 2000.
- [7] H. M. Jennings, “Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 275–289, 2008.
- [8] Z. Sun and G. W. Scherer, “Pore size and shape in mortar by thermoporometry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 740–751, May 2010.
- [9] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, and C. Eyraud, “A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry,” *Thermochim. Acta*, vol. 21, no. 1, pp. 59–88, Oct. 1977.
- [10] M. Wulff, “Pore size determination by thermoporometry using acetonitrile,” *Thermochim. Acta*, vol. 419, no. 1–2, pp. 291–294, 2004.
- [11] 永谷佳之, 名和豊春, 及び 栗山広毅, “サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体における細孔構造の定量化,” *セメントコンクリート論文集*, vol. 65, no. 65, pp. 153–160, 2011.
- [12] a a Antoniou, “Phase Transformations of Water in Porous Glass,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 10, pp. 2754–2763, 1964.
- [13] K. Overloop and L. Van Gerven, “Freezing Phenomena in Adsorbed Water as Studied by NMR.” .
- [14] A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg, “Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 7, pp. 1185–

1195, 2001.

- [15] W. P. Halperin, J. Y. Jehng, and Y. Q. Song, "Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste," *Magn. Reson. Imaging*, vol. 12, no. 2, pp. 169–173, 1994.
- [16] R. M. E. Valckenborg, L. Pel, K. Hazrati, M. J, and K. Kopinga, "Pore water distribution in mortar during drying as determined by NMR," *Mater. Struct.*, vol. 34, no. 244, pp. 599–604, 2005.
- [17] R. Holly, E. J. Reardon, C. M. Hansson, and H. Peemoeller, "Proton spin-spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 2, pp. 570–577, 2007.
- [18] R. Denoyel and R. J. M. Pellenq, "Simple Phenomenological Models for Phase Transitions in a Confined Geometry . 1 : Melting and Solidification in a," no. 8, pp. 2710–2716, 2002.
- [19] F. Celestini, "Capillary condensation within nanopores of various geometries," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 228, no. 1–2, pp. 84–90, 1997.
- [20] K. Ishikiriyama, M. Todoki, T. Kobayashi, and H. Tanzawa, "Pore Size Distribution Measurements of Poly(methyl methacrylate) Hydrogel Membranes for Artificial Kidneys Using Differential Scanning Calorimetry," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 173, no. 2, pp. 419–428, 1995.
- [21] H. M. Jennings, "Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–116, 2000.
- [22] P. D. Tennis and H. M. Jennings, "Model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 855–863, 2000.
- [23] A. J. Allen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, "Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 311–6, 2007.
- [24] M. W. Bligh, M. N. d'Eurydice, R. R. Lloyd, C. H. Arns, and T. D. Waite, "Investigation of early hydration dynamics and microstructural development in ordinary Portland cement using ¹H NMR relaxometry and isothermal calorimetry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 83, pp. 131–139, May 2016.

第六章 C-S-H の微細構造に基づく乾燥収縮メ カニズムの解明

6.1 はじめに

第4章で示したように、C-S-Hのキャラクタリゼーションを行う上ではナノスケール構造に加えてメゾスケールでの構造においても評価する必要がある。C-S-Hのメゾスケール構造は直接観察法で観測することが困難であり、間接的な手法である水の吸脱着による長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線から推定されている例が多い。熱力学的なアプローチから、水の吸脱着による長さ変化及び吸脱着等温線の変化を予測することでセメント硬化体の微細構造を解明しようとする試みもなされている。本章においては、はじめに熱力学的アプローチから細孔の形状を円筒型、スリット型と仮定して長さ変化及び吸脱着等温線の予測を行う。さらに、水の吸脱着による細孔径分布の変化の測定として、サーモポロメトリー法及び¹H NMR緩和法による細孔構造の変化の観測を行い、乾燥収縮メカニズムの解明及びC-S-Hの凝集構造の推定を本章の目的とする。

6.2 C-S-Hの微細構造に基づく乾燥収縮機構の基本的な考え方

6.2.1 C-S-Hの構造とその構成要素間に作用する相互作用力

古典的な熱力学的アプローチから水の吸脱着による長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線の予測を行うには細孔内に生じる自由エネルギーを考える必要がある。古典的なギブスのエネルギーに従うと、3つの相(ここでは1,2,3相)において、それぞれ1と2、2と3が接していると考えると、自由エネルギーは以下のように導出される[1]。

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 - P_3V_3 + \gamma_{12}A_{12} + \gamma_{23}A_{23} \quad (6-1)$$

ここに、 P_i : i相の圧力(Pa)

V_i : i相の体積(m³)

γ_{ik} : ik界面張力(J/m²)

A_{ik} : ik界面の面積(m²)

C-S-H粒子間、つまり細孔に生じる自由エネルギーについて式(6-1)を書き換えると、細孔壁面/液相界面、気液界面が生じると考えら、式(6-2)のように導出される。

$$\Omega = -P_LV_L - P_VV_V + \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{WV}A_{WV} \quad (6-2)$$

ここに、 Ω : グランドカノニカルポテンシャル

P_L, P_V, P_W : 液相, 気相, 固相(細孔壁面-細孔溶液)の圧力(Pa)

V_L, V_V, V_W : 液相, 気相, 固相(細孔壁面-細孔溶液)の体積(m³)

γ_{LV}, γ_{LV} : 気液、固液界面(細孔壁面-細孔溶液)の界面張力(J/m²)

A_{LV}, A_{LV} : 気液及び固液(細孔壁面-細孔溶液)界面の面積(m²)

$$\Omega = -P_L V_L - P_V V_V + \gamma_{LV} A_{LV} + \gamma_{WV} A_{WV} \quad (6-3)$$

さらに、ナノ/メソスケールにおいては、壁面効果に関する自由エネルギーとして分離圧を考慮する必要がある。Derjaguin は分離圧は水和力、静電反発力、ファンデルワールス力の総和から成ることを報告しており、式[4]で表されることを報告している。

$$\Pi(h) = \Pi_s(h) + \Pi_e(h) + \Pi_m(h) \quad (6-4)$$

ここで、 Π_s は水和力、 Π_e は静電反発力、 Π_m はファンデルワールス力による圧力である。

よって、分離圧に関する自由エネルギーを $w(h)$ とすると、セメント硬化体中の細孔に生じる自由エネルギーは式[4]で表される。

$$\Omega = -P_L V_L - P_V V_V + \gamma_{LV} A_{LV} + \gamma_{WV} A_{WV} + w(h) \quad (6-5)$$

$$= -\frac{V_m}{V} RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \gamma_{LV} A_{LV} + \gamma_{WV} A_{WV} + w(t) \quad (6-6)$$

以上の式より、先行研究の乾燥収縮モデルで報告されているような(1)毛管張力説、表面エネルギー説、分離圧説は熱力学的アプローチより一つの式にまとめることが出来、以上の相互作用力を模式図にまとめると Figure.6-1 のように表される。

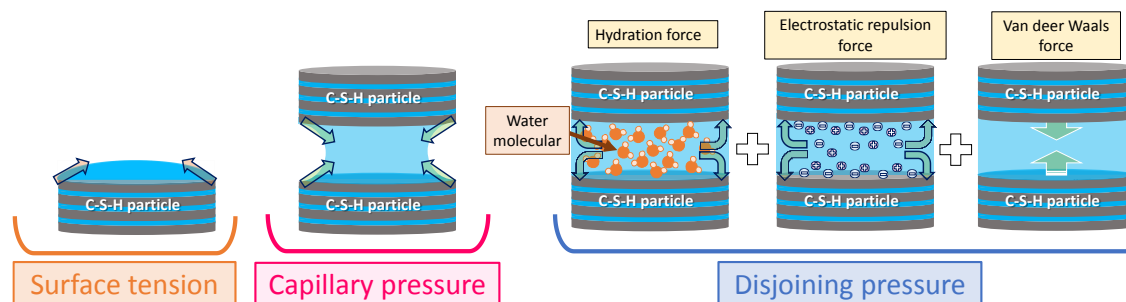


Figure6- 1 C-S-H の粒子間に作用する力の模式図

前述のように数 nm～数百 nm スケールでの C-S-H の構造は直接観察の手法が提案されていないため、間接観察法で得られたデータから構造を推定する方法にていくつかの構造モデルが提唱されている。よって、C-S-H 粒子により形成されている細孔の構造の形状についても明らかになっていない。しかし、C-S-H は積層構造を有していることやセメント硬化体の長さ変化の推定にはスリット型の細孔モデルにより予測を行うことが必要であるという先行研究から[2]も、本研究においては細孔形状を円筒型の細孔とスリット型の細孔の二種類の形状について検討を行う。

6.2.2 C-S-H の全体としての吸脱着等温線および長さ変化の導出

セメント硬化体を含む多孔材料は前述のように吸脱着等温線や長さ変化曲線において、吸脱着ではヒステリシスがあることが報告されている。この吸脱着の差異については、Figure 6-2 に示すように吸着側では相対湿度の増加により水膜厚さが増大し、水膜として存在することが不安定になった点で吸着するのに対して、脱着側では細孔内が飽水状態からメニスカスが大きくなり、固液平衡点にて脱水が生じるというメカニズムであることから生じていると考えられている。

C-S-H の粒子の凝集形態が Table6-1 中の Figure6-3、6-4 のような円筒形細孔とスリット状細孔を仮定すると、円筒形細孔モデルは Schiller らが提案した mesoscopic モデルを用い、スリット状細孔モデルについては Schiller らの提案したモデルをスリット状細孔モデルに拡張することで Table6-1 のように自由エネルギー、吸着点、脱着点、長さ変化、含水率が算定される。

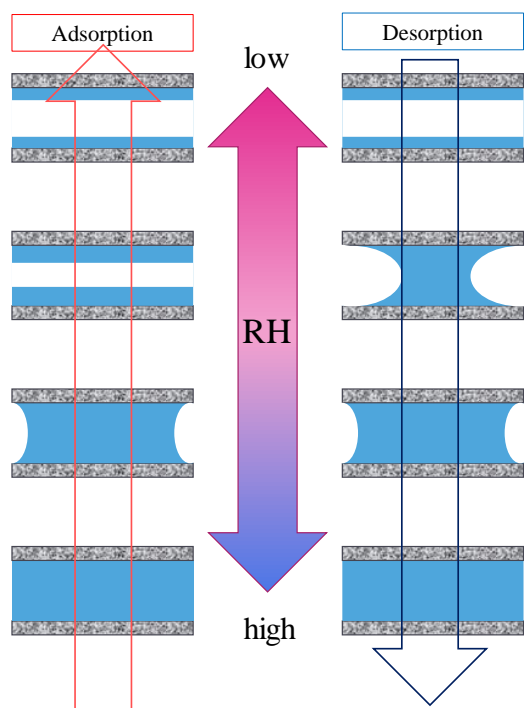
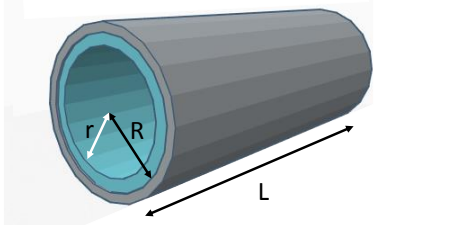
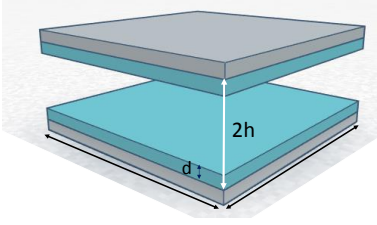


Figure6- 2 水の吸脱着による細孔内水の凝縮及び脱水に関する模式図

Table6- 1 円筒形細孔及びスリット状細孔モデルの概要

	円筒形細孔	スリット型細孔
細孔形状の模式図	 <p>Figure6- 3 円筒形細孔の模式図</p>	 <p>Figure6- 4 スリット状細孔の模式図</p>
グラントカノニカルポテンシャル	$\Omega(r, R)/L = 2\pi R\gamma_{sl} + 2\pi r\gamma_{lv} - \frac{\pi(R^2 - r^2)}{V_m} kT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + w(r, R)/L$ <p style="text-align: right;">(6-7)</p>	$\Omega(h, P) = a^2\gamma_{sl} + a^2\gamma_{lv} - \frac{a^2 d}{V_m} RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + a^2 w(d)$ <p style="text-align: right;">(6-8)</p>
分離圧による自由エネルギー	$\frac{w(r, R)}{L} = \lambda\Pi_0 \frac{\pi(r+R)\exp[-(R-r)/\lambda] + 2\pi\sqrt{Rr}}{2\sinh[(R-r)/\lambda]}$ <p style="text-align: right;">(6-9)</p>	$w(h) = \lambda\Pi_0 \frac{\exp(-d/\lambda) + 1}{2\sinh(d/\lambda)}$ <p style="text-align: right;">(6-10)</p>
応力	$P(r, R) = \frac{1}{2\pi RL} \frac{\partial\Omega(r, R)}{\partial R}$ <p style="text-align: right;">(6-11)</p>	$P(t, h) = \frac{1}{2\pi a} \frac{\partial\Omega(t, h)}{\partial t}$ <p style="text-align: right;">(6-12)</p>
吸着点	$\frac{\partial^2\Omega}{\partial r^2} = 0, \quad \frac{\partial\Omega}{\partial r} = 0$ <p style="text-align: right;">(6-13)</p>	$\frac{\partial^2\Omega}{\partial d^2} = 0, \quad \frac{\partial\Omega}{\partial d} = 0$ <p style="text-align: right;">(6-14)</p>
脱着点	$\Omega(r) = \Omega(0)$ <p style="text-align: right;">(6-15)</p>	$\Omega(d) = \Omega(0)$ <p style="text-align: right;">(6-16)</p>
長さ変化	$\frac{\Delta L}{L} = \frac{P(r, R)}{3K_{eff}}$ <p style="text-align: right;">(6-17)</p>	$\frac{\Delta L}{L} = \frac{P(t, h)}{3K_{eff}}$ <p style="text-align: right;">(6-18)</p>
含水率	$\nu = \frac{(R^2 - r^2)}{R^2}$ <p style="text-align: right;">(6-19)</p>	$\nu = \frac{t}{h}$ <p style="text-align: right;">(6-20)</p>

6.3 異なる細孔径を有する細孔の集合体モデルに基づく乾燥収縮モデル

6.3.1 円筒型細孔とスリット型細孔を模擬した乾燥収縮モデル結果

6.2 章に基づき、円筒形細孔及びスリット型の細孔を模擬し、長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線を求めた結果を Figure6-5 に示す。セメント硬化体の長さ変化とスリット型、円筒型を模擬した細孔での長さ変化を比較すると、吸脱着によるヒステリシスの向きが異なることが得られた。円筒型では細孔半径を 3nm、スリット型は二平板の間隔が 3nm として計算した結果を示したが、得られた長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線の結果は細孔径や平板間隔に分布がある場合においてもヒステリシスの向きが逆転することはないため、二種類の形状を模擬したモデルにおいてはセメント硬化体の長さ変化を再現することは不可能であった。吸脱着等温線の観点においては、吸脱着のヒステリシスの向きは円筒型、スリット型とともに一致したため、細孔径に分布を持った場合にはセメント硬化体の吸脱着等温線を模擬できる可能性はあるものの、長さ変化曲線が再現できなかったため、セメント硬化体のナノスケールでの空隙はスリット型及び円筒型のみであるとは考えにくい。Schiller ら[2]はセメント硬化体にはスリット状細孔が存在していることを示唆しているが、Figure6-5 では二平板の距離が固定されているスリット型の細孔を仮定した。スリット型の細孔としては粘土[3]のような相対湿度により層間の距離が変化する細孔もあるため、可動型のスリット状細孔についても検討を行う必要がある。

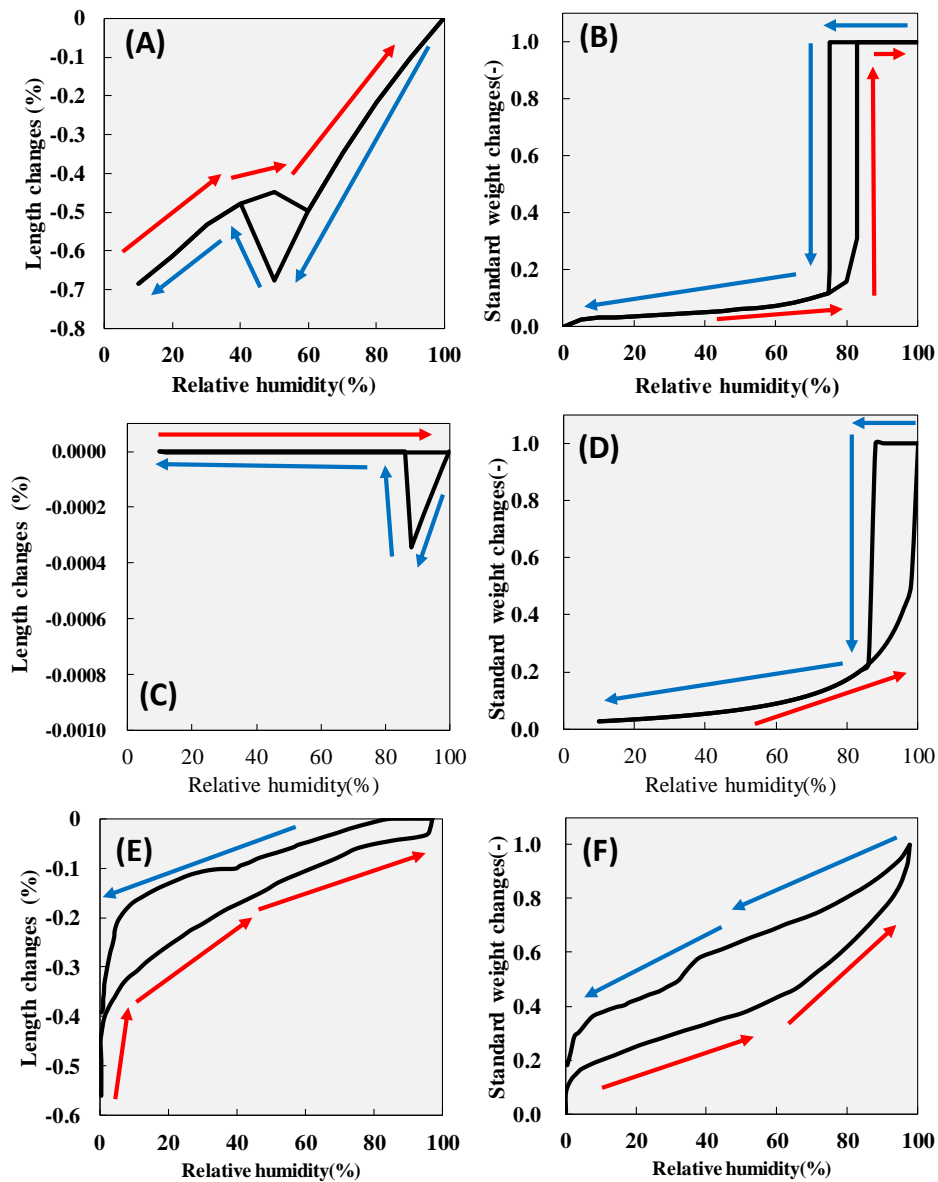


Figure6- 5 円筒型細孔及びスリット状細孔モデルを用いた長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線の推定値とセメント硬化体における実測値の比較結果。(A)円筒型細孔モデルによる長さ変化の推定値。(B)円筒型細孔モデルによる吸脱着等温線の推定値。(C)固定型スリット状細孔モデルの長さ変化の推定値。(D)固定型スリット状細孔モデルによる水蒸気吸脱着等温線の予測値。(E)セメント硬化体の長さ変化の実測値。(F)セメント硬化体の水蒸気吸脱着等温線。

6.3.2 可動型のスリット型細孔モデル

可動型のスリット状細孔モデルについての熱力学モデルについて考える。自由エネルギー

ギーは二平板が固定されたスリット状細孔モデルの自由エネルギーを基本として考える。Figure6-6 に示すような一辺が $a(\text{nm})$ 、二平板の距離が $h(\text{nm})$ のスリット状細孔において自由エネルギーは式(6-21)のように表される。

$$\frac{\Omega(h)}{a^2} = 2\gamma_{sl} + 4l(p) \left(\frac{l}{a} \right) \gamma_{lv} - \frac{h}{V_m} RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{\omega(h, \lambda)}{a^2} \quad (6-21)$$

ここに、 $l(P)$ は気液界面に生じるメニスカスの長さであり式(22)で導かれる

$$l(P) = r\theta = 2r \sin^{-1} \left(\frac{h}{2r} \right) \quad (6-22)$$

ここで、 r は気液界面における曲率半径を示し、曲率半径と相対圧の関係はケルビン式(6-23)によって表される。

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = - \frac{2\gamma_{lv} V_m}{rRT} \quad (6-23)$$

各相対湿度での平板間距離は式(6-24)によって熱力学的な安定点として式(6-24)で表される。式(6-24)によって表された相対湿度と平板間距離の関係を Figure6-7 に示す。

$$\frac{\partial \Omega}{\partial h} = 0 \quad (6-24)$$

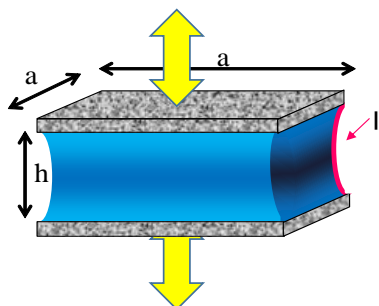


Figure6- 6 可動型スリット状細孔の模式図

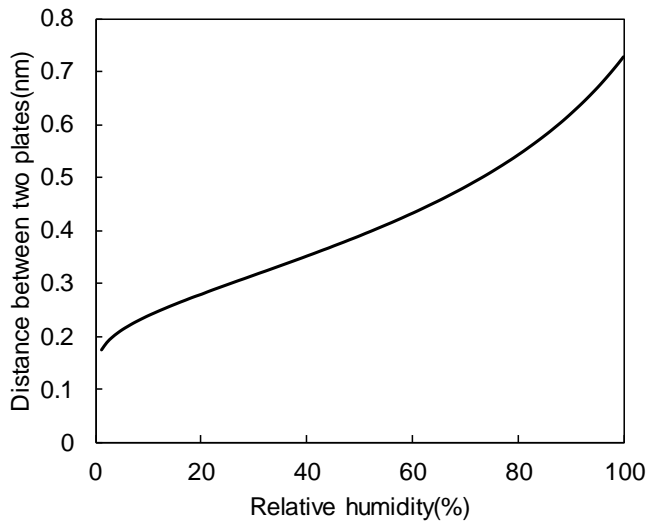


Figure6- 7 可動型スリット状細孔モデルから得られた相対湿度とスリット状細孔の平板間距離の関係

Figure6-7 より相対湿度と平板間距離の関係が得られたが、この状態においては吸脱着によるヒステリシスは表されていない。Figure6-7 で表された相対湿度と平板間距離の関係は閉鎖系を模擬しているが、乾湿により平板間隔が変化する場合、物質移動[4]や平板間隔の拡大あるいは収縮による仕事を考慮する必要がある。上記の二つの関係を考慮すると、吸着あるいは脱着過程での相対湿度は以下のように示される。

$$\begin{aligned}
 & 2al(h + \Delta h, P)\gamma_{lv} - \frac{a^2 h}{V_m} RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + a^2 \int_h^{h+\Delta h} w(h)dh \\
 & = 2al(h + \Delta h, P + \Delta P)\gamma_{lv} - \frac{a^2 (h + \Delta h)}{V_m} RT \ln\left(\frac{P + \Delta P}{P_0}\right)
 \end{aligned} \tag{6-25}$$

$$\begin{aligned}
 & 2al(h + \Delta h, P)\gamma_{lv} - \frac{a^2 (h)}{V_m} RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + a^2 \int_h^{h-\Delta h} w(h)dh \\
 & = 2al(h - \Delta h, P - \Delta P)\gamma_{lv} - \frac{a^2 (h - \Delta h)}{V_m} RT \ln\left(\frac{P - \Delta P}{P_0}\right)
 \end{aligned} \tag{6-26}$$

式(6-6)、(6-7)を用いて吸脱着過程での平板間距離と相対湿度の関係を算出した結果を Figure6-8 に示す。また計算の際、処女脱着曲線は RH99.9%の平板間距離 $h=0.728(\text{nm})$ を始点 h_0 として設定した。再吸着過程の始点は処女脱着過程で RH0.2%で安定であると得られた $h=0.174\text{nm}$ とし、再脱着過程では再吸着過程で相対湿度 100%の点での平板間距離が 0.315nm であったことか 0.315nm を始点とした。また、Figure6-6 からわかるように仕事量は h の関数であることから折り返しの相対湿度や始点の平板間距離に依存する。

Figure6-8 より、処女脱着過程では平板間距離が $h=0.728\text{nm}$ から相対湿度の減少に伴い平板間距離が収縮するのに対して、再吸着過程では平板間距離 h が 0.315nm 以上で頭打になるという結果が得られた。また、再脱着過程では RH30%までは 0.315nm で安定し、それ以下で収縮するという計算結果が得られ、処女脱着過程と再脱着過程では平板間距離と相対湿度の関係に差異がみられた。

処女脱着過程から再脱着過程までの相対湿度と平板間距離の関係は Figure6-8 のように得られたが、平板間距離の妥当性について検証する必要がある。セメント硬化体中の C-S-H についての構造については様々なスケールにおいての研究が為されているが、[5]-[7]、最小ユニットの原子構造としては tobermorite あるいは jennite に類似した層状結晶構造であると多くの研究で報告されている[1], [7], [8]が、tobermorite に着目すると、底面間隔が 9.3, 11, 14 Åの三種類存在し含有量との関係がある。14 Åの tobermorite を 60 ~100°Cにの加熱することで 11 Åの tobermorite に変形し、さらに数時間 300°Cの加熱を続けることで 9.3 Åになるという研究報告がある[1]。以上より、セメント硬化体中の C-S-H が tobermorite 様とすると、処女脱着過程以前の C-S-H の底面間隔は 1.4nm であると考えられる。スリット状細孔モデルで得られた平板間隔が RH99.9%であり、モデルで算定された値は 1.4nm と比べて小さいが、1.4nm の tobermorite 様の C-S-H の構造は Figure6-9 のように底面間隔は 1.4nm であっても SiO_4 鎖の端部同士の距離は約 0.73nm となり、平板間距離が SiO_4 鎖同士の距離はスリット状細孔から得られた RH99.9%の平板間距離は妥当であるといえる。また、処女脱着過程での RH0.2%の平板間距離を底面間隔に換算すると、 $h=0.847\text{nm}$ となる。tobermorite の構造での収縮限界よりも約 0.8nm 程度底面間隔が小さいという結果が得られたが、tobermorite に比べてセメント硬化体中の C-S-H は架橋している SiO_4 鎖の平均鎖長が短く、架橋部位に存在する SiO_4 鎖の存在割合が低いため[7], [9]、架橋部位の Si 鎖による収縮の障害が少なく、tobermorite よりも収縮可能域が広い可能性が高い。異なる Ca/Si の合成 C-S-H において乾湿による長さ変化

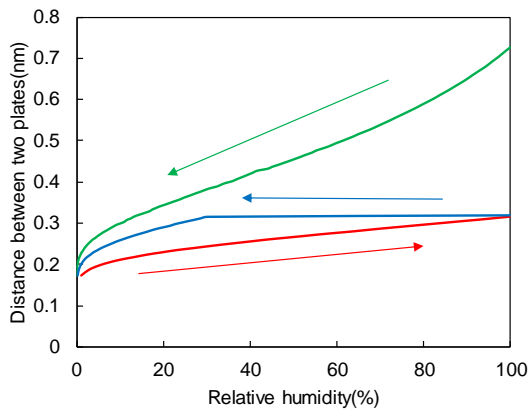


Figure6- 8 脱吸着による可動型スリット状細孔モデルによる二平板間距離

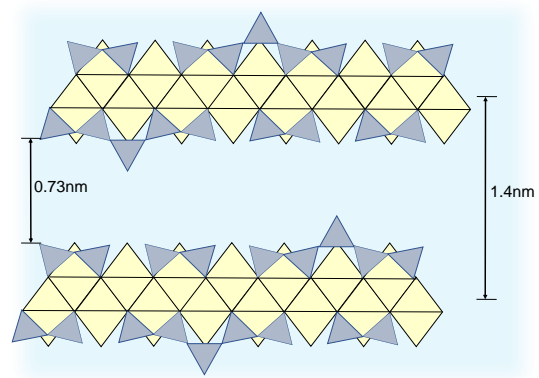


Figure6- 9 1.4nm-tobermorite 様 C-S-H の模式図

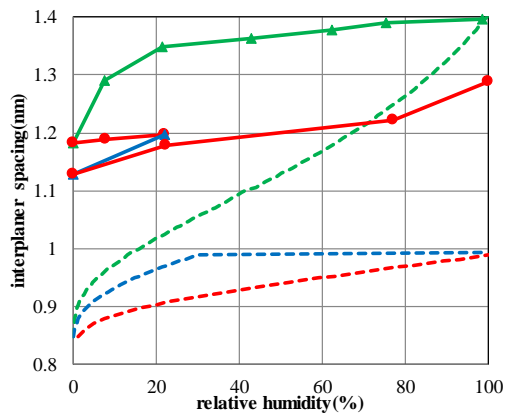


Figure6- 10 スリット状細孔モデルから推定した C-S-H の層間距離と乾湿による合成 C-S-H の層間距離 [10] の関係

及び重量変化を観察した結果は、Ca/Si が高い、つまり全体の SiO_4 鎖に対する架橋した Si 鎖の割合が低い C-S-H の方が収縮量大きいという結果が得られている [11]。

また、水の脱吸着による合成 C-S-H の底面間隔の変化と、スリット状細孔モデルから換算した C-S-H の底面間隔の変化を比較し、Figure6-10 に結果が得られた。実測値は予測値に比べて底面間隔の減少幅が小さかった。これは前述のようにセメントと合成 C-S-H との粒子径の差に起因している可能性も考えられるが、再吸着、再脱着過程の長さ変化の挙動は類似している。

可動型スリット状細孔モデルから算出した長さ変化の推定値と先行研究で報告されている処女脱着、再吸着、再脱着による長さ変化の測定値の比較結果を Figure6-11 に示

す。推定値は測定値に比べて約 120 倍の値を示している。しかし、セメントペーストの乾燥に適用したデジタル画像による変形マッピング技術の実験結果[12]は、バルクひずみに対して局所的なひずみが非常に大きく、0.5%未満の全体的なひずみをもたらすには、50%の局所的な変形が必要であることを示しているため、推定値と測定値のオーダーの差異については妥当であると考えられる。また、推定値と実験値の長さ変化曲線の形状については、処女脱着過程においては概ね再現が出来たが、再吸着、再脱着過程においては RH30%以上において、大きく異なることが示された。一方で、Feldmann ら[13]のデータとの比較結果では、再脱着過程で RH15%から 70%で乖離はみられるものの、概ね再現がされた。この差異について、Setzer ら[14]のデータと Feldmann[13]の長さ変化の比較を Figure6-13 に示す。再吸着、再脱着の結果においては、両者のデータは大きく異なることが示された。2 種類のデータでは水セメント比は 0.5 のものを用いているが、材齢[11]や乾湿速度[15]が異なることが考えられた。Feldmann ら[13]のデータは Setzer ら[14]の実験値に比べて乾燥速度が遅く、材齢も浅い試料を用いているため、熱力学的データにおいては Feldmann らのデータに近いことは良い傾向を示している。

次に、吸脱着等温線の実験値と予測値の比較結果を示す。予測値は Feldmann[13]らにより報告されている水蒸気吸脱着等温線のデータは再現されなかった。

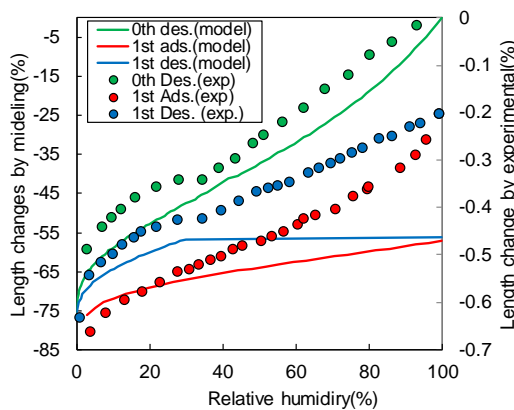


Figure6- 11 脱吸着による長さ変化の推定値と実測値[14]の比較

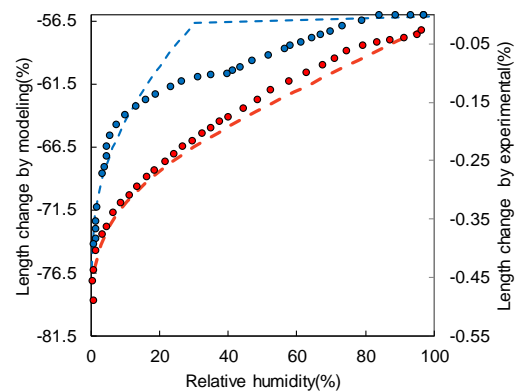


Figure6- 12 吸脱着による長さ変化の推定値とセメント硬化体における実測値[13]の比較

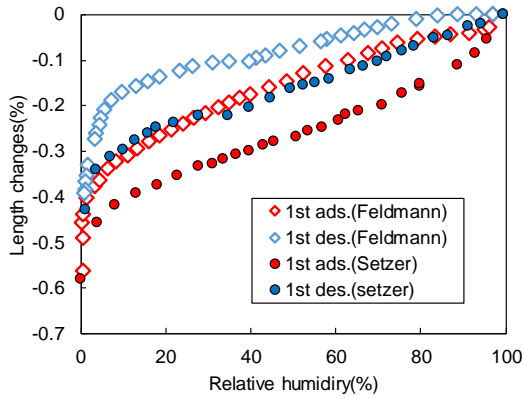


Figure6- 13 Feldmannら[13]による測定値と Setzer ら[14]による長さ変化の測定値の比較結果

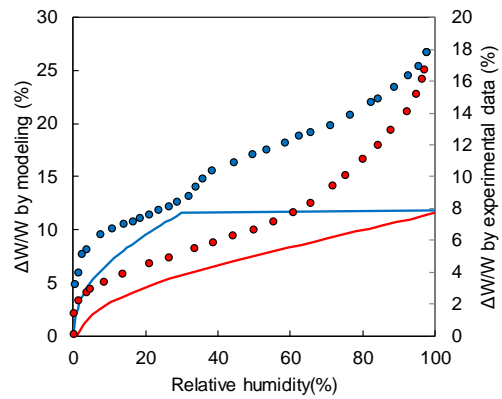


Figure6- 14 水蒸気吸脱着等温線の実測値[13]と可動型スリット状細孔モデルから得られた推定値の比較

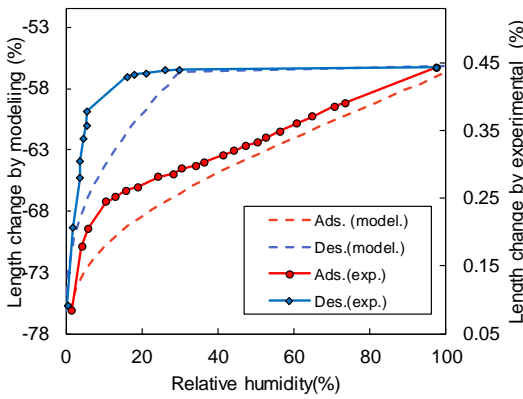


Figure6- 15 水の吸脱着における不可逆水による長さ変化の実測値と可動型スリット状細孔モデルによる推定値

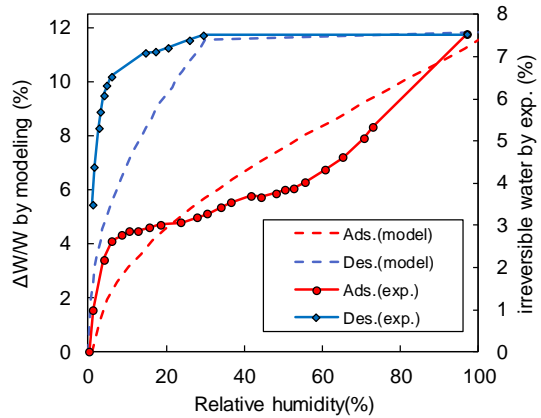


Figure6- 16 水の吸脱着における不可逆水による長さ変化の実測値と可動型スリット状細孔モデルによる推定値

Pinson ら[16]らは乾湿による長さ変化や吸脱着水量を層間水、ゲル水、表面水に分類しており、層間水は Feldmann[13]の算出した不可逆水の値を用いることで吸脱着等温線を概ね推定している。可動型のスリット状細孔モデルから算出した層間水の推定値と Feldmann らの実測値の比較を行った結果(Figure6-15,16)、長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線の2種類について概ね再現された。つまり、このモデルで再現されたものは C-S-H 粒子内の層間水であると推測される。しかし、実際のセメント硬化体の乾燥収縮ひずみを予測する上では乾湿による空隙の変化についても着目をする必要がある。Jennings ら[5]は C-S-H の凝集モデルにおいて、水の吸脱着によりゲル細孔の細孔構造が変化する

ことを報告している。C-S-H の粒子同士が粘土のようなカードハウス構造を有すると考えて C-S-H の長さ変化を考えることを試みる。

6.3.3 修正した可動型スリット型細孔モデル

非平行な二平板有するスリット状細孔モデルについては以下のような細孔構造を考える。二平板の端は細孔表面に水 1 分子が吸着していると仮定し、 $c=0.3\text{nm}$ としている。つまり、二平板の間には水が二分子吸着していることを仮定している。一辺 $a=4\text{nm}$ の二平板は 2θ の角度を有し、相対湿度の変化により、 θ が可変するようなモデルを考える。Figure6-17 のように二平板は一辺 $a(\text{nm})$ の平板を考える。前述の通り、C-S-H の粒子は SANS の結果より 5nm 以下の粒子から成るということより簡易的な形で評価するために一辺を 4nm [17]とした。また、モデルでは Figure6-17 の矢印で示す二面には気液界面が存在するという考え、その他の二面は細孔の連結性で気液界面は生じないという仮定をおいている。これは後述の通り RH98%において capillary pore 内の水が脱水していることから脱水後の capillary pore と連結していると考えられる矢印で示す二面には気液界面が生じると仮定した。

Figure6-17、18 に示す非平行な二平板有するスリット状細孔モデルの自由エネルギーを考える際、気液界面の面積及び分離圧による自由エネルギーの式を算出する必要がある。そこで、本研究では、Figure6-20 で示すように微小区間に分けて、それぞれの

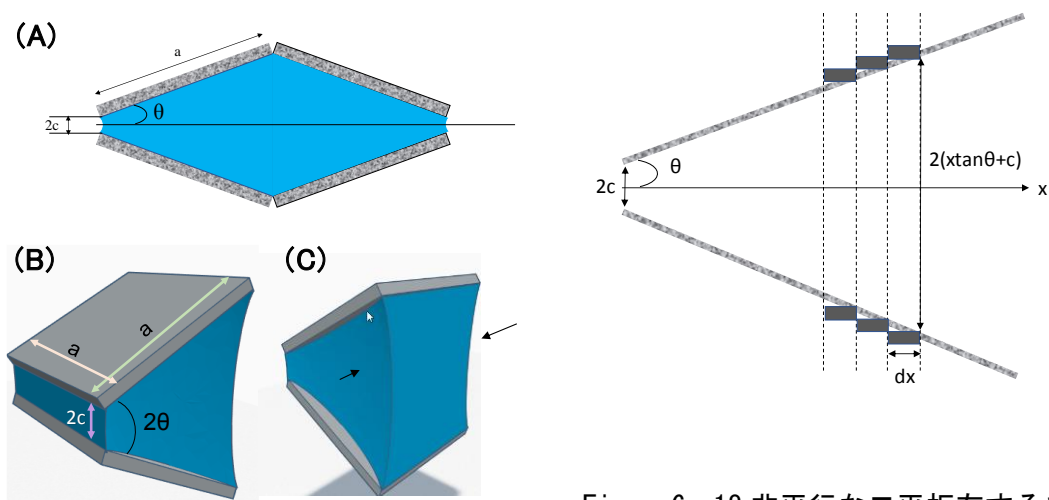


Figure6- 17 非平行な二平板有するスリット状細孔のモデル概要模式図

Figure6- 18 非平行な二平板有するスリット状細孔モデル概要の模式図

区間では平行な二平板有するスリット状と同様に算出できるという仮定をおいた。

幾何学的に考えると、距離が x 際、平板間の距離は $2(\tan\theta+c)$ となる。これを x が 0 から $a\cos\theta$ までの範囲で考えると、非平行な二平板有するスリット状細孔モデルに生じる自由エネルギーは式(6-1)を拡張することで式(6-21)として表される。また、式(6-7)中の分離圧 $w(\theta)$ は式(6-22)で表される。

$$\Omega(\theta) = a^2\gamma_{sl} + 2a\gamma_{lv} \int_0^{a\cos\theta} l(P, \theta) dx - \frac{(a\sin\theta + 2c)\cos\theta}{V_m} RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + a^2 \cos\theta w(\theta) \quad (6-21)$$

$$w(\theta) = \lambda \Pi_0 \int_0^{a\cos\theta} \frac{\exp\left(-\frac{2(c+a\sin\theta)}{\lambda_0}\right) + 1}{2 \sinh\left(\frac{2(c+a\sin\theta)}{\lambda_0}\right)} dx \quad (6-22)$$

各相対湿度で安定な細孔構造(二平板のなす角)は式(6-23)より得られる。

$$\frac{\partial\Omega(\theta)}{\partial\theta} = 0 \quad (6-23)$$

計算結果より式(6-23)を満たす相対湿度は RH9%以上であった。よって、RH9%以下においては Figure6-19 のような形態で存在することが不安定であることを示唆している。可動型のスリット状細孔モデルを拡張し、式(21)-(23)から長さ変化及び吸脱着等温線を算出し、Setzer ら[14]の実験データ及び Feldmann ら[13]のデータの比較結果を Figure6-21, 22, 23, 24 にそれぞれ示す。

長さ変化及び吸脱着等温線のどちらのデータにおいても実験値を再現することが不可能であった。このデータは粘土のような長さ変化とは同様の傾向を示すが、セメント硬化体のデータは再現されなかった。つまり、凝集構造は Jennings の提案したような凝集体が収縮し、すべてのゲル細孔が収縮するというモデルであるとは考えづらい。この細

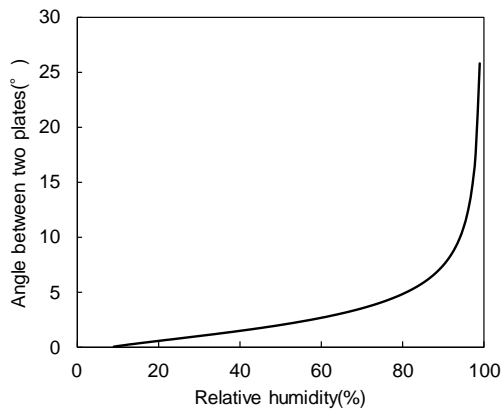


Figure6- 19 相対湿度と二平板のなす角の関係

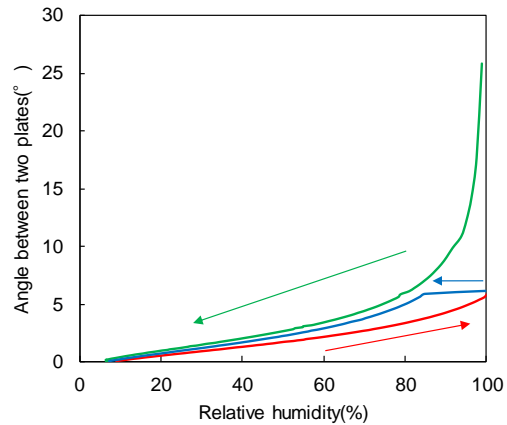


Figure6- 20 水の脱吸着による二平板のなす角の変化に関するモデル結果

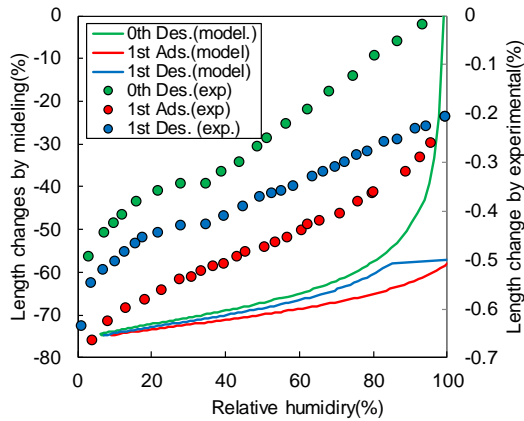


Figure6- 21 水の脱吸着による長さ変化の予測値と実測値の比較

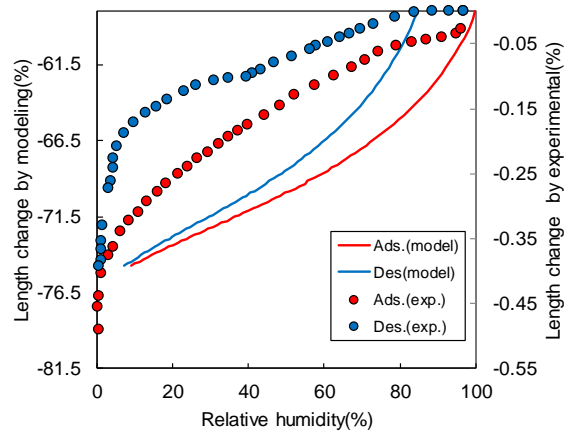


Figure6- 22 相対湿度と長さ変化の関係

孔形状について実験的なアプローチからの推定が必要である。

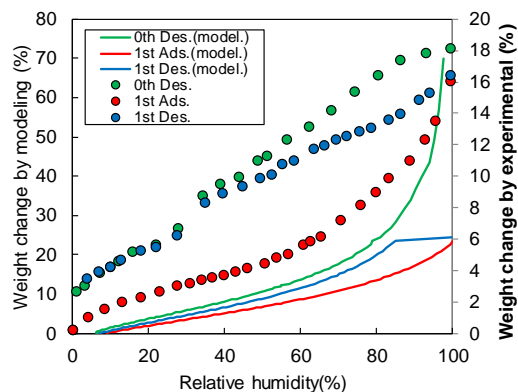


Figure6- 23 水の脱吸着による含水量変化による実験値と予測値の比較

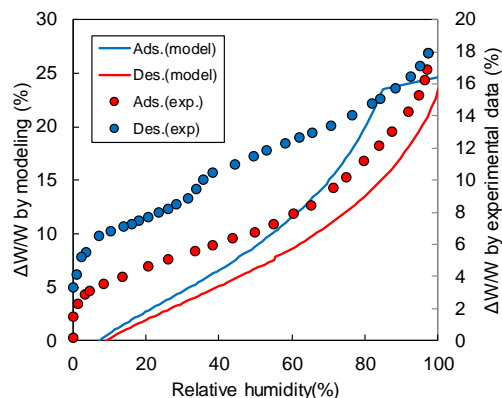


Figure6- 24 水の吸脱着による含水量の変化に関する実験結果と予測値の比較

6.4 処女乾燥、再吸着、再脱着過程による細孔構造変化に関する実験的な検討

6.4.1 実験概要

(1) 処女脱着乾燥による細孔構造の変化の観察

使用材料には普通ポルトランドセメント(密度 3.17g/cm^3)を選定した。水セメント比を重量比で 0.5 に設定し、普通ポルトランドセメント及びイオン交換水を秤量した後にミキサーを用いて練り混ぜを行った。練り混ぜ条件としては、低速で 60 秒練り混ぜた後に 30 秒間ボールの壁面に付着したペーストを掻き落とし、その後高速で 120 秒間練り混ぜを行った。ブリーディング水がなくなるまでセメントペーストを手動で練り返し、その後 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の型枠に打設を行い 48 時間 20°C で封緘養生を行った。打設から 48 時間後に脱型を行い 40°C に設定した恒温槽内で 28 日間静置を行った。試料を約 28mg になるように切断した後、調湿された密閉容器内に細孔内 1 ヶ月静置した。相対湿度の設定には飽和塩法を用い RH98, 85, 70, 59%の相対湿度にはそれぞれ硫酸カリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムを使用した。また、試料の炭酸化を防ぐために二酸化炭素吸収剤を容器内に封入した。低温 DSC の測定にはセイコーインスツルメンツ社製の DSC6220 を用いた。リファレンス試料には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。昇降温速度条件は凍結過程では -10°C から -60°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温した後、 -60°C で 10 分温度を保持した。融解過程では -60°C から 10°C まで昇温する温度プログラムを与え測定を行った。昇降温速度が DSC 信号に与える影響については永谷ら[18]による方法によって補正を行った。細孔半径の算出には、前述の式(5-10)から式(5-12)を使用し、細孔中の凍結および融解水量は、式(6-25)に示す Brun ら[19] によるエンタルピーの測

定による融解エンタルピー値で 潜熱を除して求めた。

$$\Delta H = 6010 + 32.4\Delta T \quad (6-25)$$

(2) ¹H-NMR 緩和法を用いた脱吸着における細孔構造変化の観察試料の作製

セメントには、白色ポルトランドセメント(以下 WPC)を用いた。Table6-2 に化学組成及び鉱物組成を示す。セメント硬化体の試料の水セメント比は 0.5 (質量比)とした。モルタルミキサーを用いて、低速 1min、高速で 2min 練り混ぜた後に、直径 18cm のプラスチック製の容器に打設、1 日間封緘養生した後、40°C に設定した恒温槽内にて水酸化カルシウム飽和溶液中で 90 日水中養生を行った。養生した試料は、ハンマーで粗粉碎した後、¹H-NMR 測定に用いる試料は乳鉢で 300µm 以下まで粉碎し、脱吸着試験に供した。

脱着・吸着試験には、W/C=0.5 の試料を用いて行った。粉碎・切断後、7 日間それぞれ RH11%、43%、70%、98% に設定したデシケーター内で 7 日間静置し、処女脱着試験を行った。なお、調湿には、それぞれ LiCl、K₂CO₃、KI、K₂SO₄ 飽和塩溶液を用い、エスペックミック株式会社製 RS-13H 湿度センサーで測定した湿度が目標値の±2.5%RH になっていることを確認して、試験に供した。

Table6- 2 使用したホワイトポルトランドセメントの化学組成及び鉱物組成

Chemical composition	Mass(%)	Mineral composition	Mass(%)
SiO ₂	20.8	C ₃ S	40.3
Al ₂ O ₃	5.4	C ₂ S	33.7
Fe ₂ O ₃	0.2	C ₃ A	5.2
CaO	67.5	Gypsum	2.3
MgO	1.56	Portlandite	2.7
SO ₃	2.78	Bassanite	1.3
Na ₂ O	0.6	Calcite	3.3
K ₂ O	0.36	Amorphous	11.3
P ₂ O ₂	0.44		

(3) 乾燥による C-S-H の Si 鎖の重合度の変化

セメントには、白色ポルトランドセメント(以下 WPC)を用いた。セメント硬化体の試料の水セメントは 0.4(質量比)とした。モルタルミキサーを用いて、低速 1min、高速で 2min 練り混ぜた後に、直径 18cm のプラスチック製の容器に打設、1 日間封緘養生した後、50°Cに設定した恒温槽内にて水酸化カルシウム飽和溶液中で 14 日水中養生を行った。養生した試料は、ハンマーで粗粉碎した後、乳鉢で 300 μ m 以下まで粉碎し、脱吸着試験に供した。

脱着・吸着試験には、粉碎・切断後、7 日間それぞれ RH11%、70%、98%に設定したデシケーター内で 7 日間静置し、処女脱着試験を行った後、再吸着試験は RH11%で 7 日間静置した試料を脱着試験で用いた相対湿度のデシケーター内で静置を行った。なお、調湿には、それぞれ LiCl、KI、K₂SO₄ 飽和塩溶液を用い、エスペックミック株式会社製 RS-13H 湿度センサーで測定した湿度が目標値の $\pm 2.5\%$ RH になっていることを確認して、²⁹Si MAS NMR の測定に使用した。²⁹Si MAS NMR には、Bruker MSL 400(9.2T)を用い、MAS プローブには 7mm ジルコニアローターを使用した。90° パルス幅 5.1 μ s、フリップ角 90°、待ち時間が 30 秒、積算回数は 1000 回行った。

C-S-H の平均鎖長及び Al/Si は先行研究[20], [21]より式(6-26)及び式(6-27)により算出した。

$$\text{MCL} = \frac{2(Q^1 + Q^2 + 1.5Q^2(1Al))}{Q^1} \quad (6-26)$$

$$\frac{\text{Al}}{\text{Si}} = \frac{0.5Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2 + 1.5Q^2(1Al)} \quad (6-27)$$

6. 4. 2 実験結果及び考察

(1) 処女脱着乾燥による細孔構造の変化の観察

サーモポロメトリー法で得られた処女脱着での細孔径分布の変化を Figure6-25 に示す。Figure6-25(A)、(B)は各相対湿度での細孔内の水分分布に関してそれぞれ融解過程、凍結過程から得られた結果を示し、Figure6-25(C)には各相対湿度で静置した試料を水に再浸漬させることで、脱水した細孔も検出されていると考えられる。Figure6-25(A)より乾燥によりより粗大な細孔から細孔水が脱水していることが示される。乾燥前においては細孔径分布が二峰性の分布を有するのに伴い RH98%以下の環境下では細孔半径が 10nm 以上の細孔が検出されず、RH98%では capillary pore には細孔水が存在していない

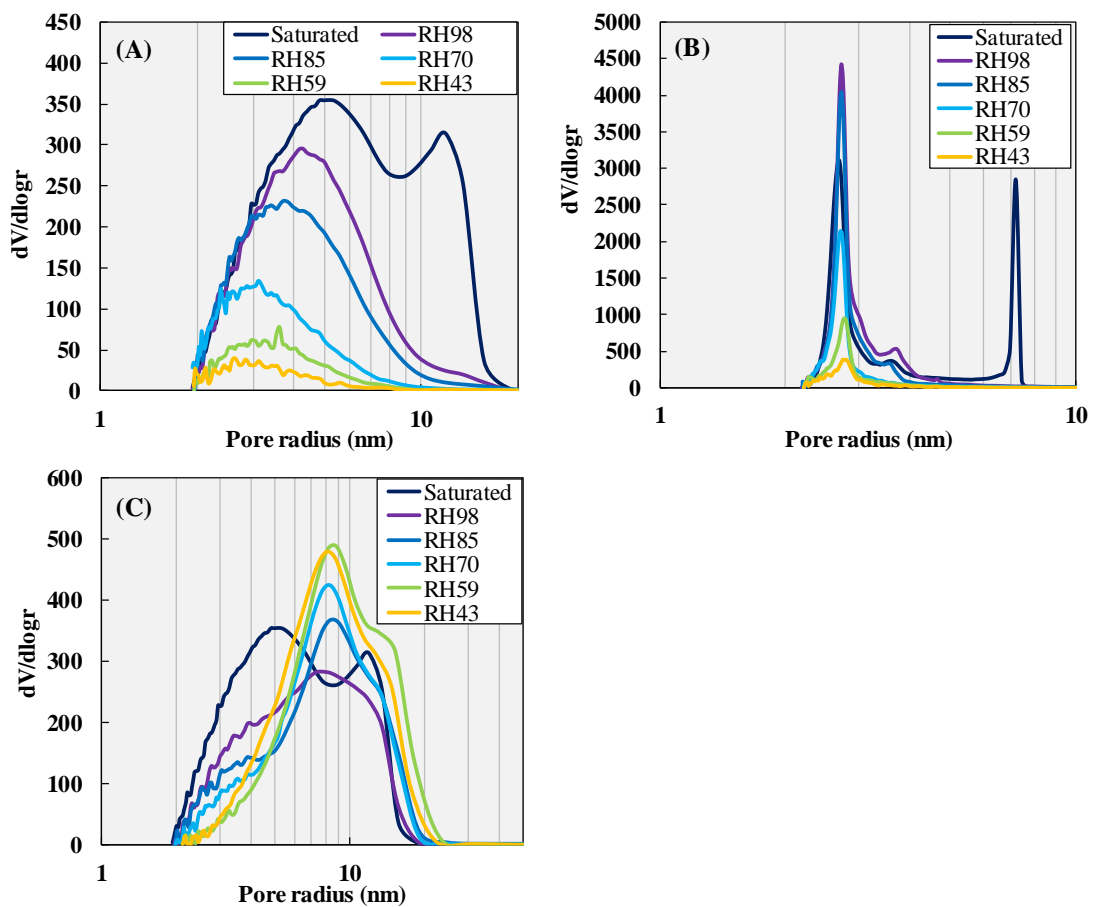


Figure6- 25 サーマポロメトリー法による処女乾燥過程における細孔径分布の変化。(A)

ことが考えられる。また Figure6-25(B)より、凍結過程において乾燥前の試料のみ、6nm以上の細孔が確認された。よって、100%から RH98%に乾燥させる過程で capillary poreの水分が消失することが確認された。また、各湿度で静置した試料を再吸水させ、脱水していた細孔も含めた全細孔径分布を示したのが Figure6-27 である。乾燥するにつれて小径側の細孔が減少し、8nm から 10nm の細孔半径を有する細孔が増加することを示す。よって、乾燥により、より大径の細孔から徐々に脱水するが、脱水した細孔は形状が変化することが示唆された。

また、第五章で述べた手法を用いて細孔水を分類した結果を Figure6-26 に示す。乾燥前の試料から RH98%の乾燥にかけて、先行研究同様に細孔形状に変化はないが、細孔

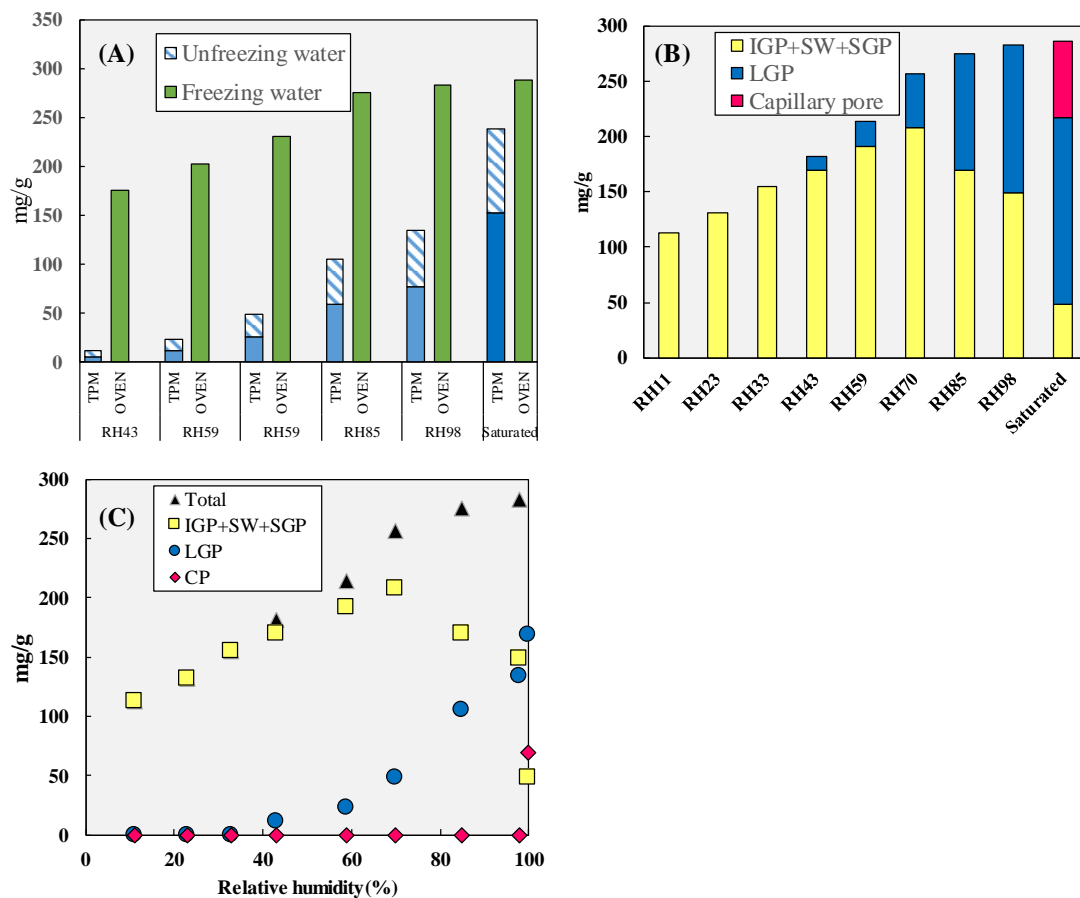


Figure6- 26 処女脱着過程における各細孔水の分布

水の分類としては RH98%までの乾燥で、capillary pore 水及び gel 水が減少するのに対して、表面水あるいはゲル細孔の中でも 2.1nm の細孔あるいは層間水が増加している。層間水が増加することは考えにくいので、相対湿度 98%にかけての不凍水は表面水あるいは 2.1nm 以下の水分と考えられる。

(2) ¹H-NMR による吸脱着による細孔径分布の変化

処女吸着及び再吸着、再脱着過程での細孔径分布についての観察結果を Figure6-27 に示す。処女脱着では大径側の細孔から脱水しており、これはサーモポロメトリーの結果と一致した。また、RH41%から 11%にかけては細孔形状が変化していることが考えられる。一方で、再吸着過程においては吸着過程とは異なり、RH43%から 70%にかけては細孔径は変化せず、細孔量のみ増加していることが推定される。また、再脱着過程では処女脱着過程と同様に大径側から脱水しているのに対して、RH98%から 70%に乾燥さ

せると、処女脱着過程に比べて小径側の細孔のみが残存することが示された。

^{29}Si MAS NMR

乾燥に伴い、Figure6-30 に示されるようにセメントの ^{29}Si MAS NMR スペクトルが変化していることが確認された。また、吸着過程においても低磁場側にシフトしていることがしめされ、C-S-H 中の重合が進んでいることが推定される。スペクトルのデコンボリューションの結果を Figure6-31 に示す。乾燥に伴い、Si の重合が進んでおり、さらに C-S-H 中の Al/Si が増加していることが示される。青野らは C-S-H を球状の粒子として仮定しているが、乾燥により、C-S-H の粒子が Si 鎖で重合することを報告されている。前述のように一辺 4nm の粒子と仮定をおくと、Figure4-1 のようにブロック状の 1 点で重合している粒子が 6 点で重合した場合、乾燥による MCL の変化を概ね示すことになる。

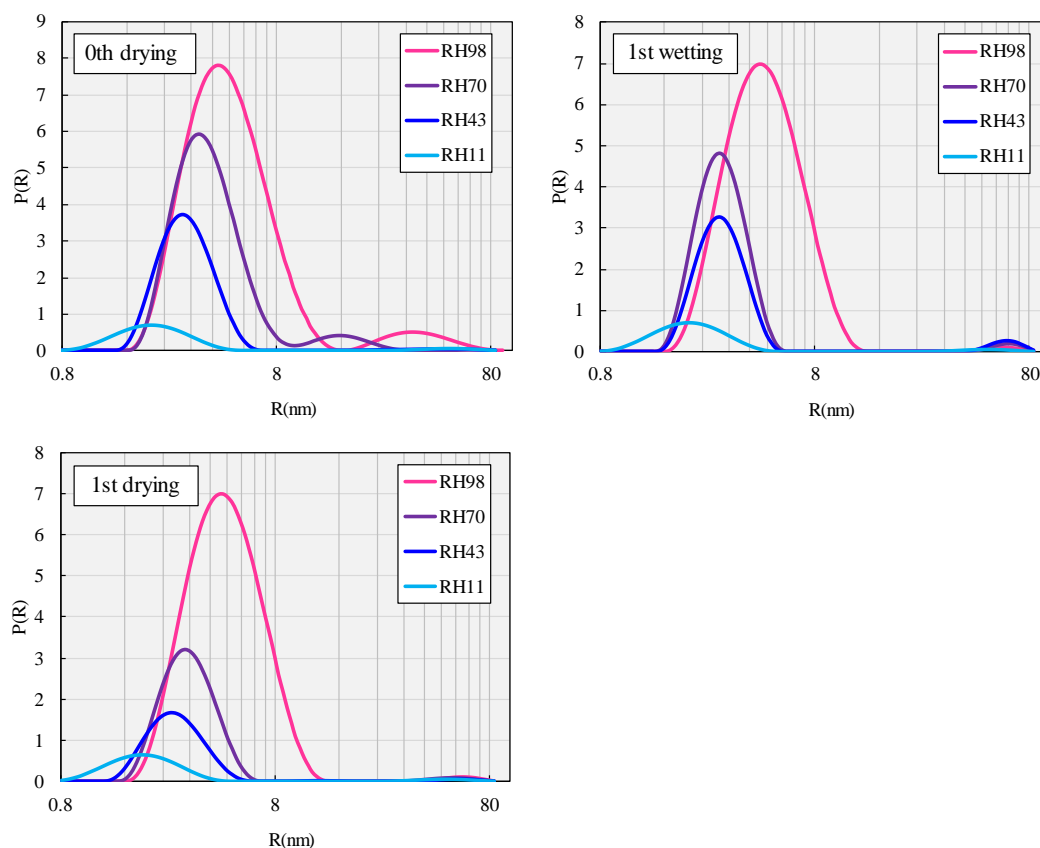


Figure6- 27 ^1H NMR 緩和法により得られた処女脱着、再吸着及び再脱着過程における細孔径分布の変化

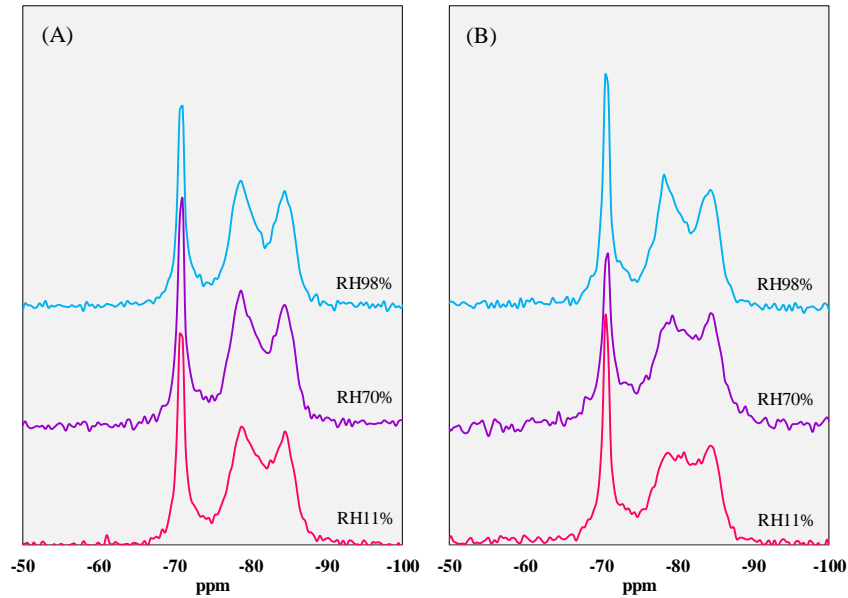


Figure6- 28 処女脱着及び再吸着過程でのセメント硬化体の²⁹Si MAS NMR スペクトルの変化

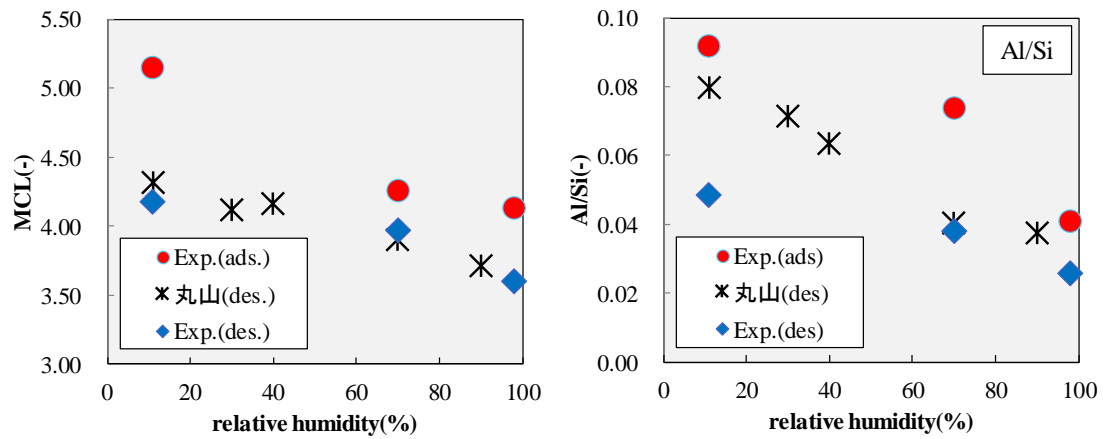


Figure6- 29 処女脱着及び再吸着によるセメント硬化体中のC-S-Hの平均鎖長の変化。処女脱着過程での平均鎖長の変化は丸山ら[22]のデータとの比較を行った。

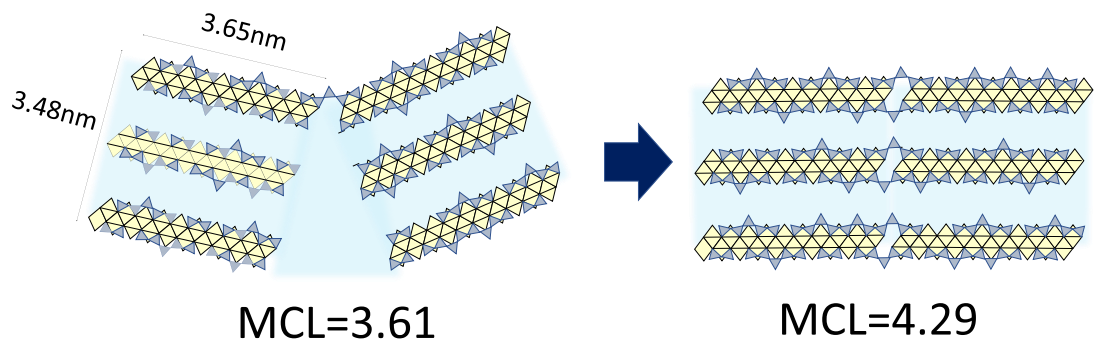


Figure6- 30 乾燥による C-S-H 粒子の凝集構造の変化による MCL の変化に関する模式図

6.4.3 乾燥収縮メカニズム

C-S-H の粒子は 4nm の径を有する粒子から形成される[17]。乾燥により、ある角度を有する細孔が徐々に隣接する粒子と平行になるにつれて小径の細孔が増える。一方で乾燥により粗大径も増大するため、Figure6-31 のように部分的に凝集する形態をとることが考えられる。

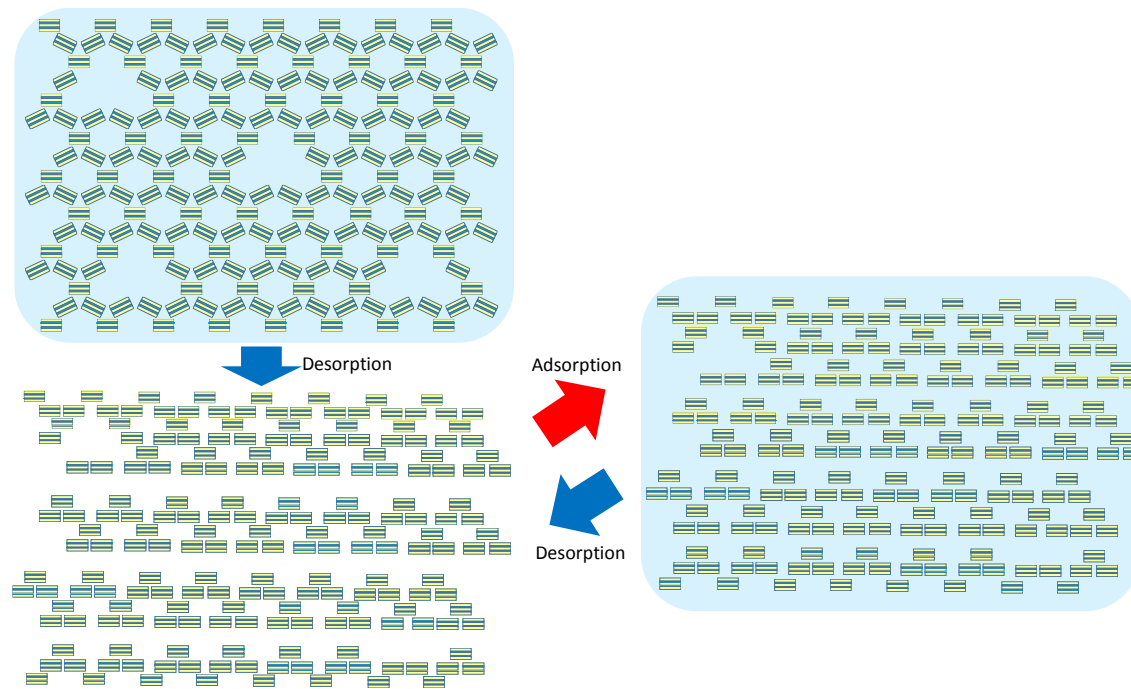


Figure6- 31 乾燥による C-S-H 凝集体の構造変化

6.5 結論

本研究で得られた結論は以下の通りである

- ・熱力学的アプローチから細孔形状を円筒型、スリット型と仮定して水の吸脱着に伴う長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線の予測を行った。円筒型の細孔及び平板間隔が固定されたスリット状細孔モデルで推定された長さ変化曲線は Vycor glass 等の細孔形状が変化しない多孔体でのデータと類似した傾向が得られ、セメント硬化体の長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線とはヒステリシスの向きが逆であり、セメント硬化体の長さ変化曲線を再現できない。

- ・スリット状細孔において可動型の二平板有するスリット状細孔においてセメント硬化体の長さ変化を再現したところ、再吸着、再脱着曲線については概ね形状は再現されたが、脱着側において相対湿度 20 から 70% で乖離がみられた。

- ・Feldman の解析による不可逆水のデータと比較を行うと、水蒸気吸脱着等温線及び長さ変化のデータの形状が概ね再現され、層間水であると定義されていた水分について推測された。また、細孔形状の変化を推測するべく修正したスリット状細孔モデルでセメント硬化体の長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線には再現されなかった。

・実験結果より、凝集体は乾燥により粗大径が増大することが確認され、乾燥により細孔が収縮することに加えて粗大径も増加することが明らかとなった。以上より、C-S-Hの凝集構造は Jennings らの報告されているモデルと同様のものと考えられるが、乾燥による構造変化については、新たなモデルが提案された。

参考文献

- [1] R. J.-M. Pellenq, N. Lequeux, and H. van Damme, “Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 159–174, Feb. 2008.
- [2] P. Schiller, T. Bier, M. Wahab, and H. J. M??gel, “Mesoscopic model of volume changes due to moisture variations in porous materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 327, no. 1–3, pp. 34–43, 2008.
- [3] J. M. Cases, I. Bérend, G. Besson, M. Francois, J. P. Uriot, F. Thomas, and J. E. Poirier, “Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form,” *Langmuir*, vol. 8, no. 11, pp. 2730–2739, 1992.
- [4] 内田悦生, 岩石・鉱物のための熱力学.
- [5] H. M. Jennings, “Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 275–289, 2008.
- [6] H. M. Jennings, “Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–116, 2000.
- [7] I. G. Richardson, “The calcium silicate hydrates,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 137–158, 2008.
- [8] I. G. Richardson, “Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, ??-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakao,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1733–1777, 2004.
- [9] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 857–868, May 2004.
- [10] W. A. Gutteridge and L. J. Parrott, “A study of the changes in weight, length and interplanar spacing induced by drying and rewetting synthetic CSH (I),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 357–366, 1976.
- [11] J. J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, and L. Mitchell, “Dimensional change and elastic

- behavior of layered silicates and Portland cement paste,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 1, pp. 25–33, Jan. 2010.
- [12] H. M. Neubauer, C M, Jennings, “The use of digital images to determine deformation throughout a microstructure.pdf,” vol. 5, pp. 5741–5749, 2000.
- [13] R. Feldmann, “Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement,” *Natl. Res. Counc. canada Cons. Natl. Rech. du Canada*, vol. 438, pp. 53–66, 1970.
- [14] M. J. Setzer, C. Duckheim, A. Liebrecht, and J. Kruschwitz, “THE SOLID-LIQUID GEL-SYSTEM OF HARDENED CEMENT PASTE,” *Restor. Build. Monum.*, vol. 14, pp. 259–270, 2008.
- [15] I. Maruyama, G. Igarashi, and Y. Nishioka, “Bimodal behavior of C-S-H interpreted from short-term length change and water vapor sorption isotherms of hardened cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 73, pp. 158–168, Jul. 2015.
- [16] M. B. Pinson, E. Masoero, P. A. Bonnaud, H. Manzano, Q. Ji, S. Yip, J. J. Thomas, M. Z. Bazant, K. J. Van Vliet, and H. M. Jennings, “Hysteresis from multiscale porosity: Modeling water sorption and shrinkage in cement paste,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, no. 6, pp. 1–17, 2015.
- [17] A. J. Allen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, “Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 311–6, 2007.
- [18] 永谷佳之 及び 名和豊春, “DSCを用いたセメント硬化体における細孔構造の定量に関する一考察,” 熱測定討論会講演要旨集, p. 20, 2010.
- [19] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, and C. Eyraud, “A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry,” *Thermochim. Acta*, vol. 21, no. 1, pp. 59–88, Oct. 1977.
- [20] J. Skibsted and M. D. Andersen, “The effect of alkali ions on the incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase resulting from portland cement hydration studied by ^{29}Si MAS NMR,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 2, pp. 651–656, 2013.
- [21] I. G. Richardson and G. W. Groves, “The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 18, pp. 4793–4802, 1997.
- [22] I. Maruyama, Y. Nishioka, G. Igarashi, and K. Matsui, “Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 58, pp. 20–34, 2014.

第七章 シリケートの重合反応機構の ASR への応用

7.1 はじめに

7.1 はじめに

第3章から第6章まではC-S-Hの生成機構及びナノからメゾスケールの構造を推定し、乾燥によるセメント硬化体の収縮モデルの構築を行った。一方で、コンクリートの劣化要因には収縮に加えて膨張による劣化も存在する。本章ではコンクリートの膨張による劣化要因の代表的な例としてのアルカリ骨材反応に着目を行った。アルカリ骨材反応は骨材中の反応性シリカがセメント中のアルカリイオンと反応するとアルカリシリカゲル(以下ASRゲル)が形成される。ASRゲルは水分を吸収し、膨張することでセメントマトリックスに亀裂が生じ、コンクリートの耐久性が低下するというものである。ASRにはセメント中のアルカリ量や相対湿度、Caの存在がASRに起因するということが報告されているが、ASRの詳細なメカニズムについては明らかになっていない。近年においては骨材とCa(OH)₂を水酸化アルカリ溶液で反応させることで簡易的なASRの反応を模擬することでASRのメカニズムを解明することが試みられているが、膨張とのASR生成物の関係性は未だに明らかになっていない。Kawamuraら[1]はASRを引き起こすpyrex glass(以下PG)と反応性骨材を使用したモルタルの膨張率を測定し、PGは早期的に膨張を引き起こすのに対してYo chertはPGに比べて遅延して膨張を引き起こすことが報告されている。Baingamら[2]は上記の二種類の骨材をCa(OH)₂と水酸化ナトリウム溶液中で反応させることでASRの反応性を明らかにすることを試みている。しかし、PG試料は浸漬7日までのデータまでしか存在しておらず、さらなる解析が必要である。よって本章においては早期型膨張骨材であるPGと遅延型膨張骨材であるYo chertをCa(OH)₂と水酸化ナトリウム溶液中で反応し、生成物のキャラクタリゼーションのキャラクタリゼーションを行うことでASRのメカニズムの解明を試みる。

7.2 実験概要

7.2.1 試料作製

本研究では天然骨材及びガラスを使用した。天然骨材としては、岐阜県の堆積岩で構成させているチャートを用いた(以下 Yo)。また、比較対象としてのガラスは岩城社製のパイレックスガラスを用いた(以下 PG)。Yo の ASR 挙動は JIS A1145 法により試験され、[3]に報告されている。Table7-1 に蛍光 X 線分析によって分析された二種類の骨材の化学組成を示す。実験手順としては、既往の研究[3]に従って手順を決定した。実験には水酸化ナトリウム溶液、骨材、水酸化ナトリウム、蒸留水を使用した。Yo 及び PG を 150 μm から 300 μm になるように粉砕をし、ふるい分けを行った。5g の Yo あるいは PG に対して 1.54g の水酸化カルシウム(以下 CH)を加え、混合した試料を 20mL の水酸化ナトリウムに添加したもの及び、5g の Yo 及び PG を 20mL の水酸化ナトリウムに加えたものを用意した(以下 Yo+CH 及び PG+CH)。また、水酸化カルシウム無添加試料はそれぞれ Yo、PG と記載する 70°C に設定した恒温槽内で 1、2、3、5、7、10、14、20 および 24 日間養生した。所定の期間に達した試料は $\phi=0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて固液分離を行った。固相はアセトンに 1 日間浸漬させることで反応を停止させ、その後 40°C に設定した恒温槽内で恒量になるまで静置した。SEM/EDS に用いた試料は試料を粉砕することなく使用した。また、XRD 及び ^{29}Si MAS NMR に用いた試料については乾燥後にメノウ乳鉢を用いて粉砕を行ったものを用いた。固体は X 線回折(XRD)、 ^{29}Si MAS NMR 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で分析を行った。液相は細孔溶液分析のために液体試料を調製した。サンプル名、配合、養生温度を Table7-2 に示す。

Table7- 1 使用材料として用いた骨材の化学組成 (%)

(%)	SiO ₂	B ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	Others
PG	80.9	12.6	2.3	4.0	0
Yo	93.3	0	4.61	0.25	1.84

Table7- 2 サンプル名、配合、養生温度

Reacted samples	1 mol/L NaOH solutions(mL)	CH solid(g)	Aggregate(g)	Exposure conditions(°C)
PG	20	0	5	70
PG+CH		1.54		
Yo		0		
Yo+CH		1.54		

7.2.2 測定条件

(1) XRD-Rietveld 解析

作製した粉体試料に内部標準物質としてコランダム(α - Al_2O_3)を内割で 10%添加し、メノウ乳鉢で混合した後、Rigaku 製の Multi Flex 用 X 線発生装置を用いて XRD 測定を行った。測定はターゲット $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40kV、管電流 40mA、走査範囲 $5\sim 70^\circ 2\theta$ 、計測時間 2s、ステップ幅 0.02° 、発散スリット 0.5° 、散乱スリット 0.5° 、受光スリット 0.3mm の条件で行い、測定時にはモノクロメーターを使用した。

(2) SEM/EDS

SEM / EDS 分析には日立ハイテクのロジー社製の TM3030 及び Quantax 70 を使用した。加速電圧は 15.0kV で室温で行った。

(2) ^{29}Si -NMR

測定には、日本電子製の JNM-ECZ500R を用いた。フリップ角 90° 、待ち時間、30 秒、積算回数は 1000 回行った、また、試料は D_2O 溶媒を用いて試料 90%濃度の 0.6ml 溶液に調整した。

(3) 動的光散乱法

動的光散乱法には大塚電子社製の ELSZ-1000 を用いた。測定繰り返し回数は 3 回行い、解析には CONTIN 法を用いた。

(4) ^{29}Si -MAS NMR

^{29}Si MAS NMR(以下、NMR)測定は Bruker MSL 400(9.4T)を用いて行った。基準物質としては Q_8M_8 を用いた。試料は $\Phi 7\text{mm}$ のジルコニア製ローターに充填し、測定周波数 79.486MHz、測定帯域 3.125MHz、回転周波数 4kHz、 90° パルス幅 $5\mu\text{s}$ 、フリップ角 30° 、待ち時間 20s の条件で、MAS プローブを用いて室温で測定を行った。解析ソフトウェアには Win-Nuts (AcornNMR Inc.)を用い、ピークとスピニングサイドバンド間をベース

ラインとして使用した。フィッティング関数にはローレンツ関数を用いた。フィッティングにより得たそれぞれのピーク面積から各シグナル(Q¹、Q²、Q³、Q⁴)の相対的な存在比率を算出した。

(5) ICP-AES

ICP-AES は島津製作所製の ICPE-9000 を用いて検量線法により Ca、Si、Na のイオン濃度の測定を行った。

7.3 実験結果及び考察

7.3.1 液相のキャラクタリゼーション

(1) ICP-AES 及び pH

サンプルは、1,2,3,5,7,10,14,20、および 24 日浸漬し、 $\phi=0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した試料の測定を行った。液相の Si イオン濃度は Figure7-1 より CH の有無にかかわらず PG 試料の方が Yo よりも高いことが示された。また、CH の添加により、骨材種に関わらず液相の濃度が減少することが確認された。これは後述の通り、ポルトランドイト添加により骨材から溶出した Si イオンが C-N-S-H あるいは N-S-H に消費されたためであると考えられる。また、pH においては Figure7-2 に示すようにポルトランドイトの添加に関わらず PG の方が Yo に比べて低いという結果が得られた。また、ポルトランドイトの添加系では無添加系に比べて高いという結果が得られた。

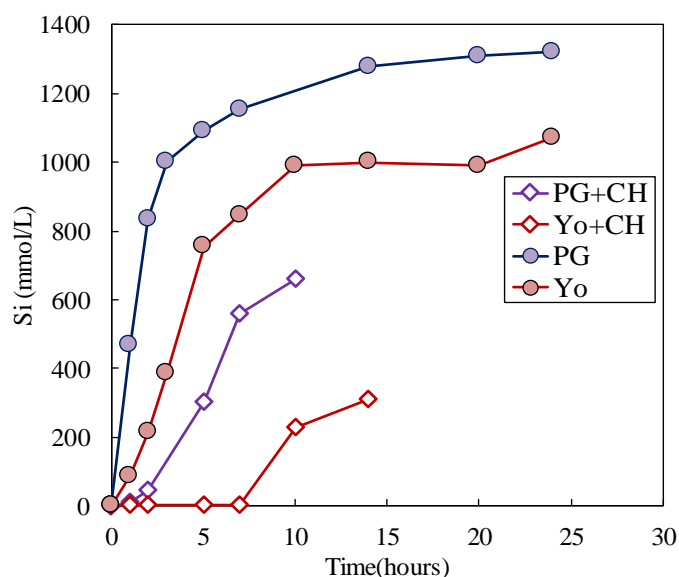


Figure7- 1 溶液中の Si イオンの濃度推移

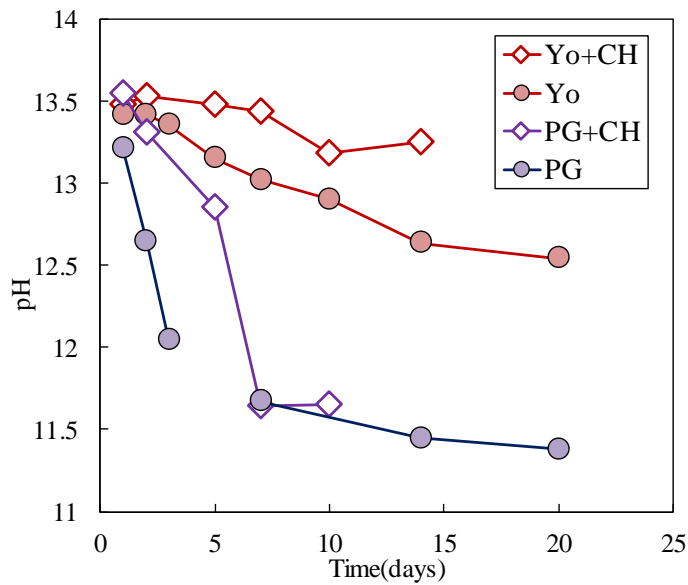


Figure7- 2 溶液の pH の推移

(2) ^{29}Si -NMR

^{29}Si NMR は溶液中の Si の存在形態を示す。ポルトランダイト無添加系においては液相中のシリケートが重合する方向へと向かうことが明らかとなった。また、ポルトランダイトの添加により、Yo では反応初期ではシグナルが確認されず、浸漬 14 日でモノマーのみが確認された。PG 試料においては、初期からシグナルが確認され、反応に伴い、重合反応が進んでいることが確認された。また、ポルトランダイト無添加の試料においては、Yo も PG 浸漬 3 日でシグナルが確認されたものの、Yo は Q^0 のみの存在であり、PG は Q^0 から Q^3 まで存在していることが考えられる。よって、液相中のコロイドは浸漬期間に伴い重合が進み、さらにポルトランダイトの添加の有無に関わらず Yo 試料の方が PG よりも重合速度が遅いことが考えられる。

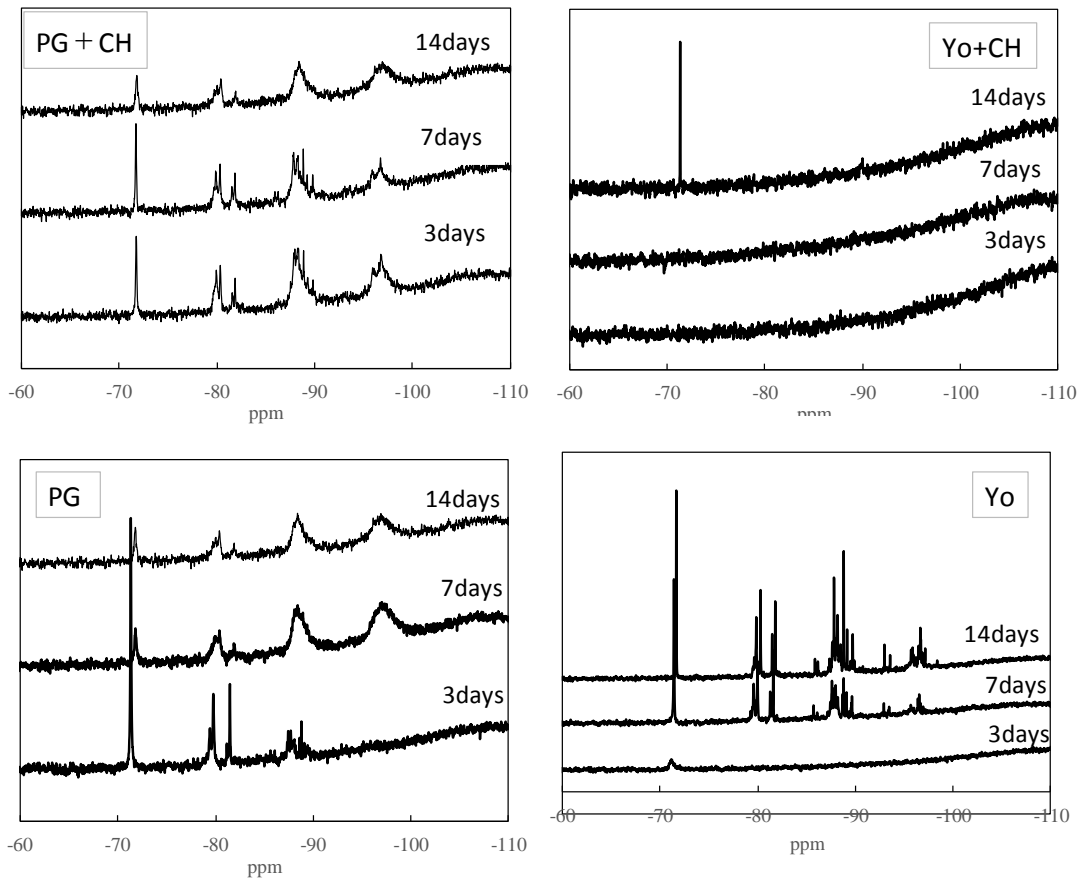


Figure7- 3 液相中の Si の存在形態

(3) DLS

動的散乱光(DLS)では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した試料における溶液中に存在するコロイドの粒子径の測定を行った。粒子径の結果を Figure7-4 に示した。ポルトランダイトの添加系においては、PG では浸漬に伴い液相中のコロイドの粒子径が増大し、さらに溶出速度が小さくなった後に粒子径が減少側へと向かうのに対して、Yo チャートの試料においては徐々に粒子が増大していることが確認された。

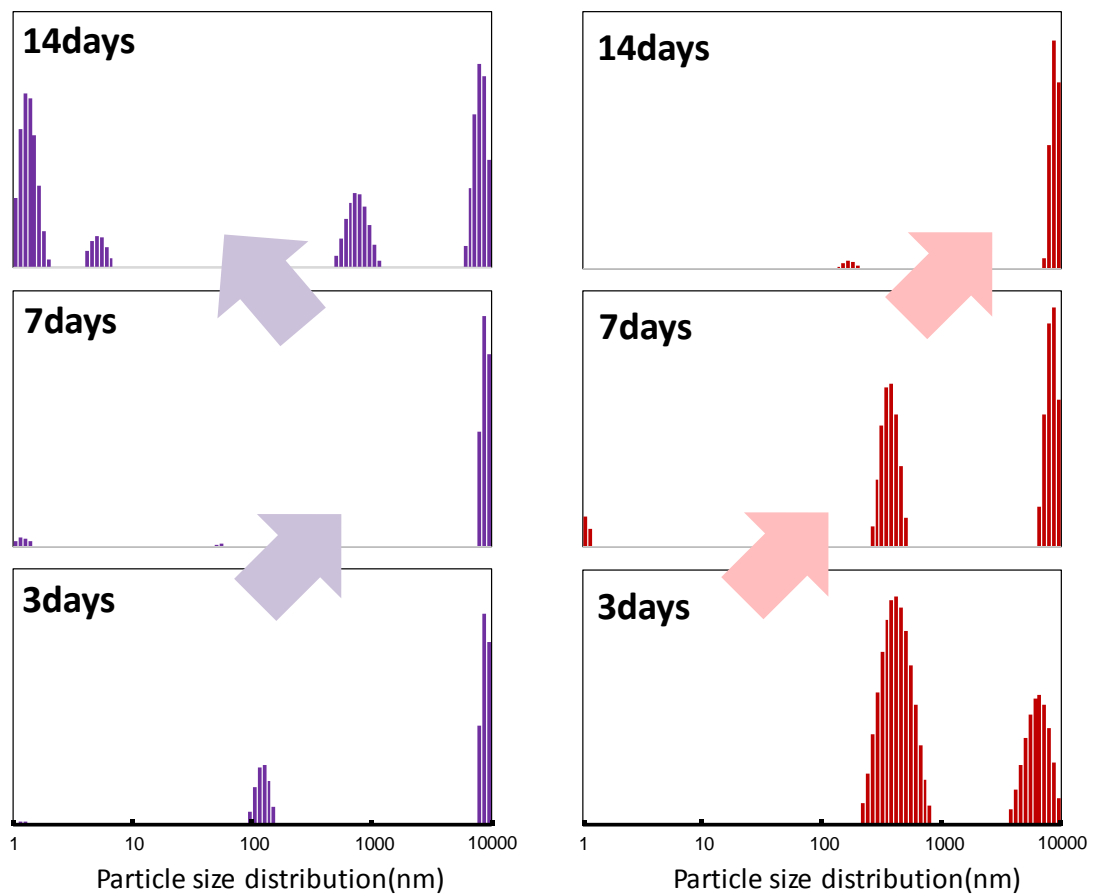


Figure7- 4 液相中のコロイドの粒子径の変化

7.3.2 XRD、 ^{29}Si MAS NMR および SEM / EDX により分析された固相のキャラクタリゼーション

(1) XRD パターン

浸漬前の試料の XRD パターンによると、Figure7-5 より Yo および PG はそれぞれ石英および非晶質シリカが主要鉱物であることが確認された。また、ポルトランド無添加系においては浸漬日数によらず XRD パターンが変化せず、他骨材で行われている先行研究の結果[3], [4]とも一致した。

一方でポルトランドイト添加系においては Figure7-5 の(C)及び(D)で示すように反応が進行するにつれて、結晶性の C-S-H の存在を表すピーク強度が増大することが確認された。NaOH 溶液中での骨材と CH の反応に伴い C-S-H あるいは C-N-S-H が生成されていることが推定された。また、 18.0° (2θ) および 34.2° (2θ) におけるポルトランドイトの強度は、反応時間の増加とともに減少した。また、PG + CH および Yo + CH 試

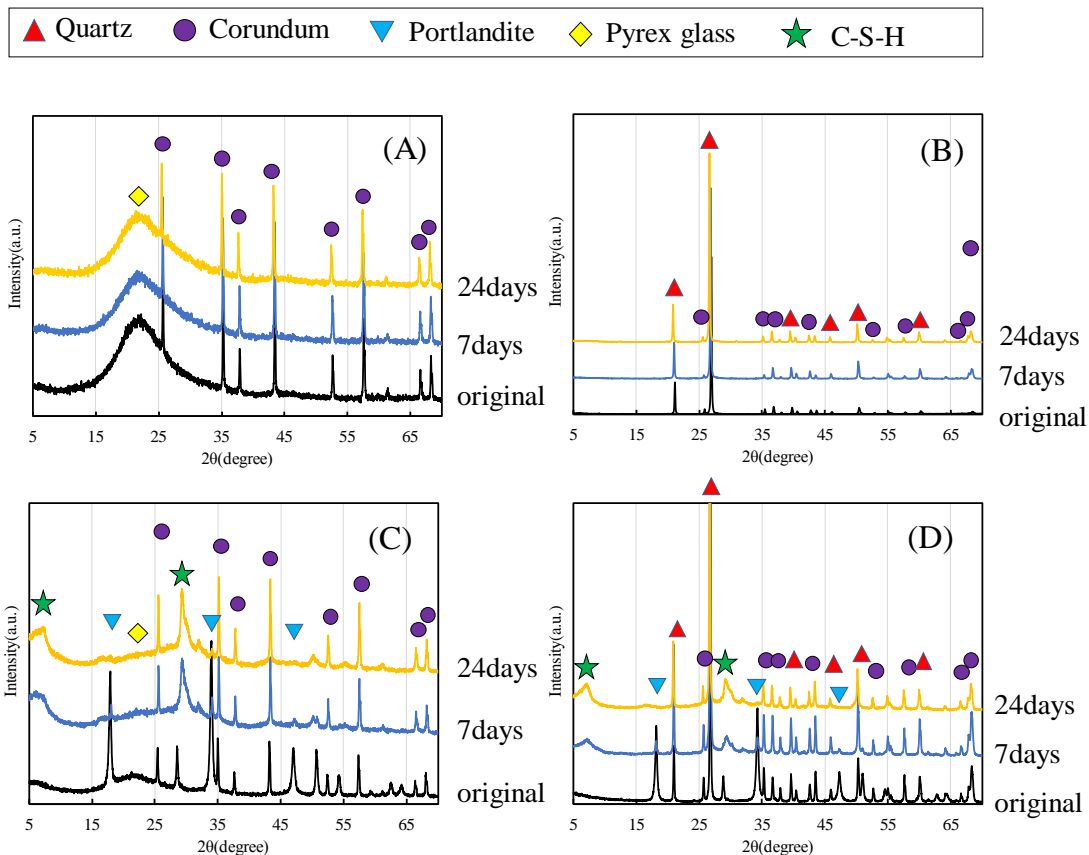


Figure7- 5 水酸化ナトリウム溶液中で反応させた骨材の XRD パターン

料中のポルトランダイトは、反応の7日後に完全に消失した。

(2) ^{29}Si MAS NMR

使用材料の Si の結合状態は、Figure7-6 より Yo は Q^4 から成り、PG は Q^3 および Q^4 から成る。また、浸漬期間 24 日の試料の ^{29}Si MAS NMR スペクトルから、ポルトランドイト無添加系においては NaOH に浸漬しても若干 Q^3 のシグナルが増加したがスペクトルに大差がない。また、液相には Si イオンが存在しているため、骨材は溶解しているものの、溶解した骨材は固相として生成物を形成していないものとみられる。一方で、70°C で 24 日間浸漬させた PG + CH の NMR スペクトルは、24 日間浸漬した PG サンプルと比較して、スペクトルが変化した。また、Yo に着目すると、ポルトランドイト無添加系においては 24 日間浸漬させた場合においても PG 同様 ^{29}Si -MAS NMR スペクトルが変化しないものの、ポルトランドを添加すると、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のシグナルが確認された。よって、Yo においても CH を添加することで、固相として ASR 生成物が生成すること

が明らかとなった。また、ポルトランドイト添加系試料の各浸漬時間での ^{29}Si MAS NMR スペクトルのデコンボリューション結果を Figure7-7 に示す。PG+CH においては、浸漬期間 1 日を除いて ASR 生成物は Q^2 及び Q^3 から成ることが推定されるのに対して、Yo+CH サンプルにおいては、ASR 生成物は Q^1 、 Q^2 及び Q^3 から成り、浸漬期間が長くなるにつれて、 Q^3 の割合が増加する。XRD の結果から PG+CH 試料も Yo+CH 試料においても C-S-H が生成していることが確認されている。よって、C-(N)-S-H は ASR 生成物として存在していることが考えられ、これは先行研究とも一致する[4]-[6]。C-(N)-S-H は Q^1 及び Q^2 から成ることが考えられる[4], [7]-[9]。C-N-S-H の構造としては考えにくい Q^3 サイトについては合成 ASR ゲルでも確認されており[10]、Hou[10], [11]や Congらは ASR ゲルが kanemite ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)に類似した構造を有することが報告されている。また、ICP-AES から得られた Si の溶解量及び ^{29}Si MAS NMR の結果より、骨材の反応率の算出をし、その結果を Figure7-8 に示す。ポルトランドイト無添加系においては、PG の溶解速度は Yo チャートに比べて速いことが示された。一方で、ポルトランドイト添加系においては、浸漬期間が 1 日、7 日を除いて、Yo の反応率の方が高い。前述の通り、モルタルの膨張率については、PG を用いた場合、早期から膨張するのに対して Yo は PG に比べて遅延して膨張することが報告されている。つまり、骨材の溶解(反応率)は膨張開始時期に影響を与えないものと考えられる。次にポルトランドイト添加系において、 Q^3 の比率について PG と Yo の比較結果を Figure7-9 に示す。モルタルの膨張が早期から生じる PG は早期から Q^3 の生成がみられ、膨張が遅延して生じる Yo は膨張が遅延して生じることがわかる。先行研究において、モルタルの膨張率はモルタルの Q^3 と相関があることを報告しており、以上より、早期から膨張する PG と PG に比べて遅延して膨張する Yo の差異は反応率ではなく、生成物の Q^3 の割合、つまりどれだけ ASR ゲルが生じているかに依存すると考えられる。

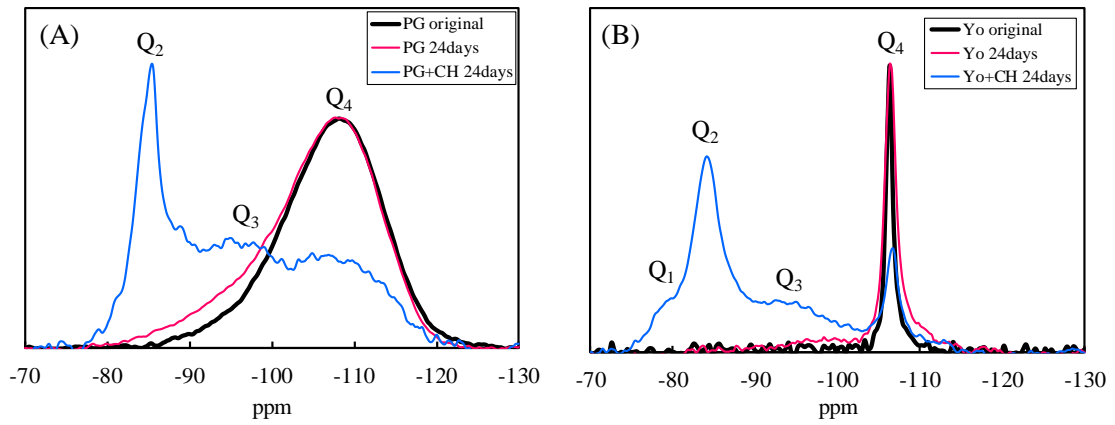


Figure7- 6 NaOH 溶液に浸漬 24 日における NMR スペクトル

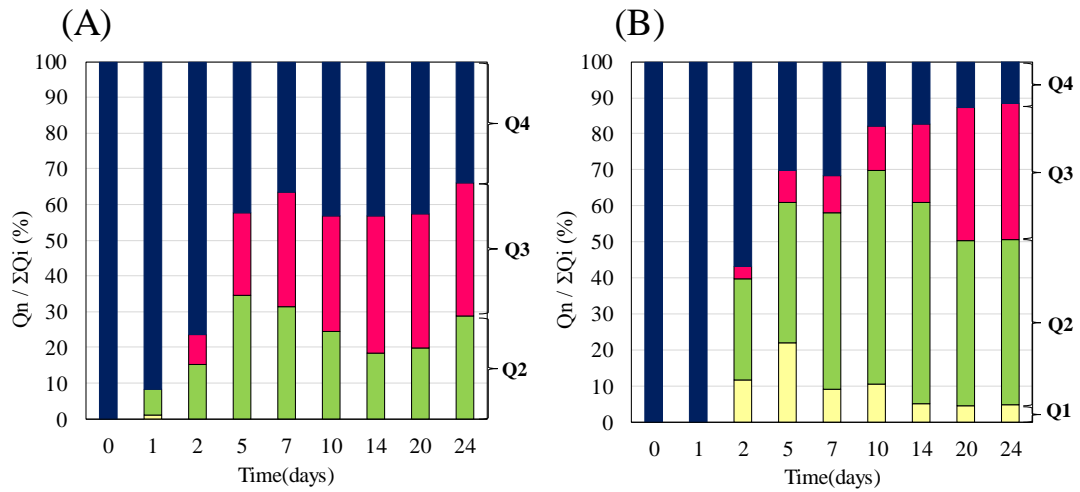


Figure7- 7 PG+CH(A) and Yo+CH(B) サンプルにおける ^{29}Si MAS NMR スペクトルのデコンボリューション結果

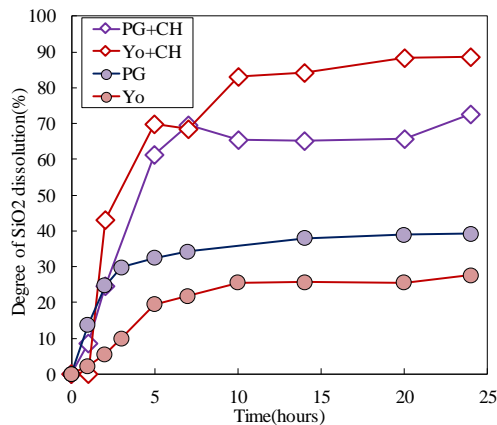


Figure7- 8 PG 及び Yo 反応率の推移

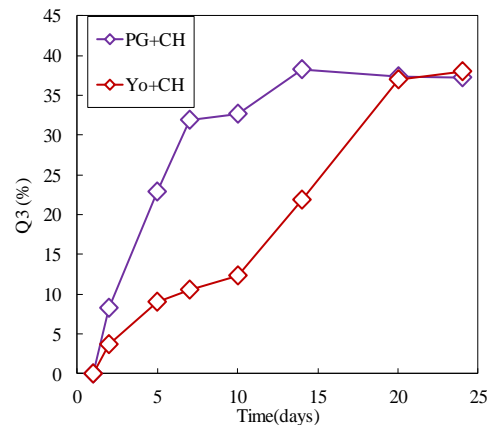


Figure7- 9 Proportions of Q₃ sites in PG+CH and Yo+CH.

(3) SEM / EDX

Yo+CH 及び PG+CH (70°C) を SEM/EDX によって観察し、C-N-S-H の組成を定量した。C-N-S-H の三角形構成図を Figure7-10 に示す。PG + CH および Yo + CH 試料では、CaO / SiO₂(C/S)および Na₂O/SiO₂(N/S)比は反応時間とともに減少した。PG+CH のサンプルでは浸漬日数の経過に伴い組成が変化するものの、主に二つの組成領域を有することが示された。一つは C/S が 1 以上の領域であり、N/S も 0.5 程度で大きく変動がない領域で、もう一つは C/S が 1 以下の非常に C/S が低い領域であり、Na/Si が 0.1 から 0.5 程度であった。一方、Yo + CH 試料においては、PG + CH と同様の傾向を示さない。Yo + CH 試料の C/S 比は、浸漬日数に伴い減少し、徐々に C/S と N/S においても減少するという傾向がみられた。また、Figure7-11 に C/S と N/S の平均値の推移を示す。N/S においては骨材種による影響はみられなかったが、C/S においては Yo+CH と骨材は PG+CH 試料よりも高い。

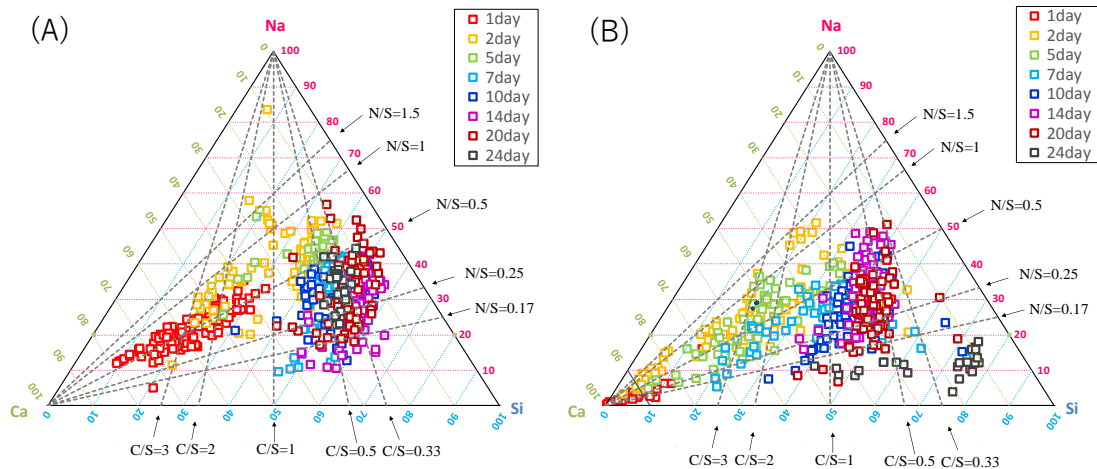


Figure7- 10 Yo+CH 及び PG+CH 系での ASR 生成物における Ca、Na 及び Si のモル比を示す三角図。点線は CaO/SiO_2 (C/S) 及び $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (N/S) 比を示す

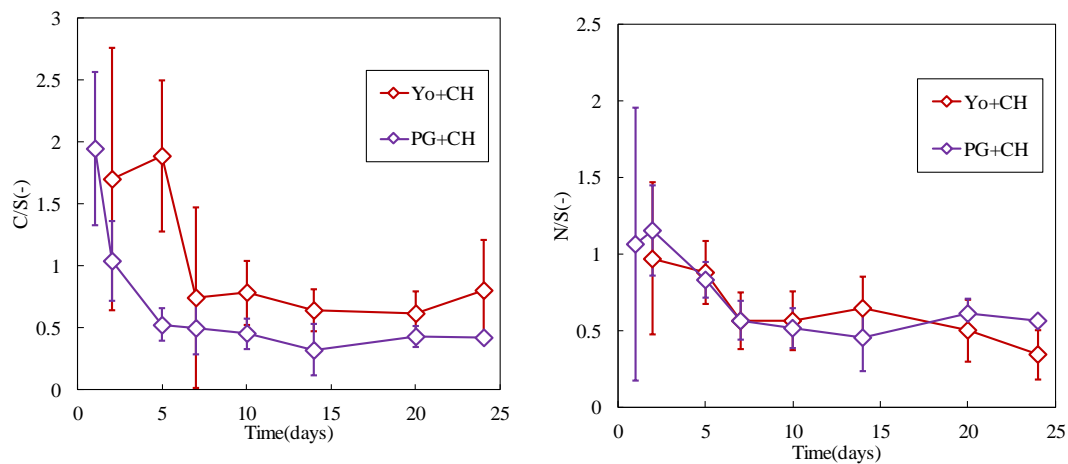


Figure7- 11 Yo+CH 及び PG+CH 系における ASR 生成物の C/S 及び N/S の推移。

7.3.3 Q^3 の生成に与えた影響及び ASR ゲルの生成に関するメカニズムについて

前述のように、 ^{29}Si MAS NMR 結果から計算された Q^3 の量は、ASR によるモルタルの膨張量と関連している。したがって、早期型膨張骨材 (PG) 及び遅延膨張骨材 (Yo) における Q^3 の量に影響を及ぼす重要な因子を探求することで ASR のメカニズム解明に繋がる手がかりを得ることができる可能性がある。 SiO_2 (骨材) の反応率と Q^3 の比率との関係を Figure7-12 に示す。骨材の溶解反応に伴い、 Q^3 が増大し、その後、反応が一定になった後に Q^3 が増大するという傾向は骨材種に依らず同様であったが、反応率と

Q³の関係は骨材種で異なった。よって、ASR ゲル の一つの指標である Q³量は骨材の反応率では説明できない。pH と Q³量の関係を Figure7-13 に示す。Q³の量は、pH の低下と共に増加し、骨材種によらず Q³と pH に関係があることが示された。さらに、pH は ASR 生成物の Ca/Si にも組成に影響することも確認された (Figure7-14)。

以上より Q³の比率と pH の関係としては、pH が低下することで Si の重合が進行する。また、それが、Figure7-15 のように粒子となる。一方で粒子表面の Si サイトは Figure7-16 のように pH の減少により SiO⁻として存在していた Si サイトが SiOH として存在するようになり、表面電位が等電点に近づくことで静電反発力が小さくなり、C-S-H 粒子の距離は近づくことが考えられる。近づいた Si 粒子はゲルとなるが、粒子同士の Si-O-Si 結合により Q³が生成されることが考えられる。シリカゲルの生成条件においては粒子表面の電荷がゼロに近づくことに加え、シリケートモノマーが液相中に存在する必要がある。Figure7-1 及び Figure7-9 の結果より、液相中の Si 濃度が低い場合、Q³の生成量が少ないことから、Q³の生成は pH の低下及び粒子間をさせるシリケートモノマーの存在が影響していることが示唆された。

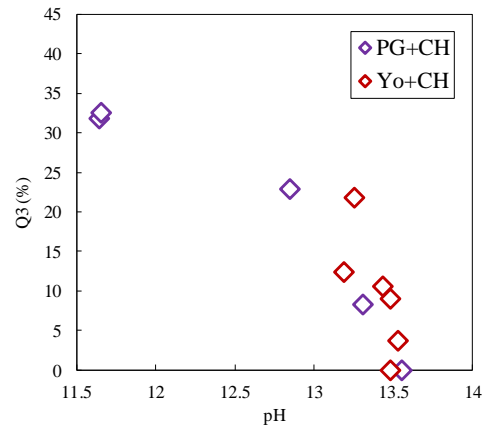
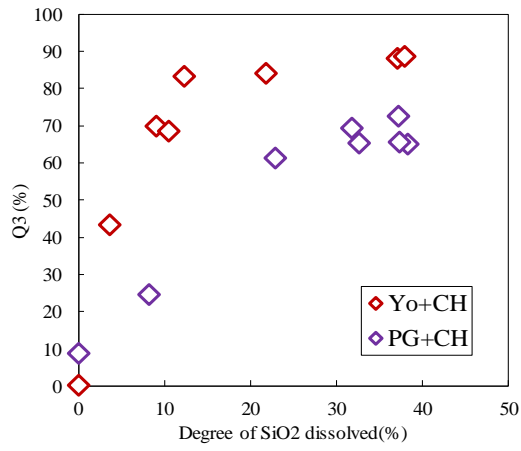


Figure7- 12 骨材の反応率と Q³の生成割合 (%) . Figure7- 13 pH と Q³の割合の関係 (%) .

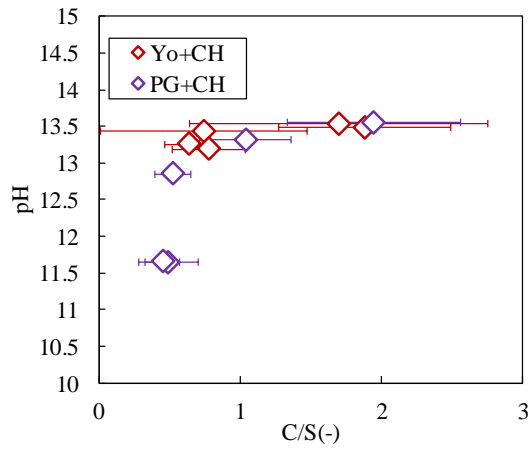


Figure7- 14 ASR 生成物の組成と pH の関係

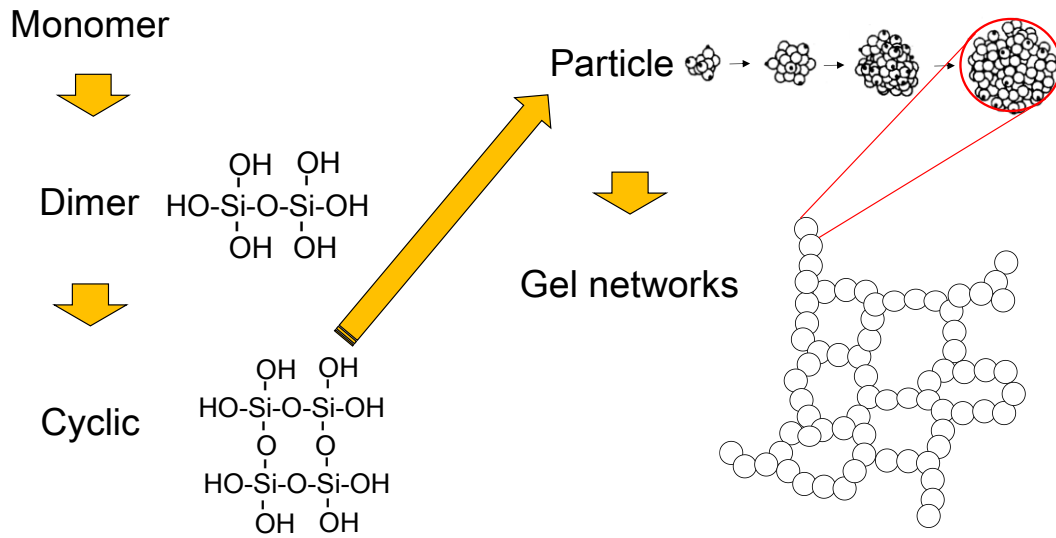


Figure7- 15 シリカゲルの生成に関する模式図。「The chemistry of silica 」 [12] を基に作成

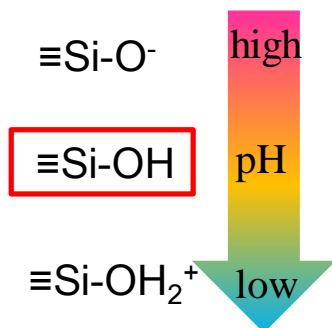


Figure7- 16 表面の Si サイトの表面性状に及ぼす pH の影響に関する模式図

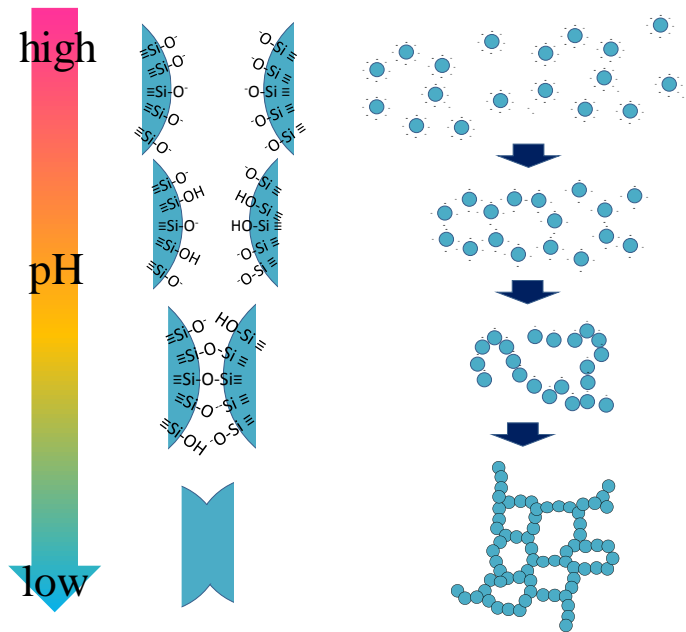


Figure7- 17 pHとゲルの生成の関係に関する模式図

7.4 結論

本章の結論は以下の通りである

アルカリ骨材反応の化学反応メカニズムを解明するため、本章ではモルタルバー試験において早期から膨張するモデル骨材である PG 及び Yo を用いて水酸化カルシウムの添加及び無添加系において水酸化ナトリウム溶液中で熟成を行った。

・固相分析結果より、水酸化カルシウムの添加により ASR 生成物量及び骨材の反応率が大幅に増大した。水酸化カルシウムの添加系においては、遅延膨張型骨材と早期型膨張骨材の反応率には大差がなく、遅延型膨張骨材の方が多少反応率が高い一方で、ASR ゲル量と関連性が高いと考えられる Q^3 量においては、早期型膨張骨材においては早期から増加し、遅延型膨張骨材では遅延して増加する傾向が得られたため、ASR の膨張挙動は骨材の反応率のみに依存していないことが示唆された。

・ Q^3 の生成量の影響について固相、液相の分析を行った結果、液相中の pH が Q^3 量に寄与していることが推察され、pH の減少はゲルの生成において静電反発力を減少させ、粒子同士の結合点を増やし、ASR ゲルの増加に影響を及ぼすことが示唆された。

参考文献

- [1] M. Kawamura and K. Iwahori, "ASR gel composition and expansive pressure in mortars under restraint," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 1, pp. 47–56, 2004.
- [2] L. BAINGAM and A, "Characterization and Modeling of Alkali-Silica Reaction of Reactive Siliceous Materials in Conducting Model and Mortar Experiments," Dr. s Thesis Div. Sustain. Resour. Mater. Grad. Sch. Eng. Hokkaido Univ., 2016.
- [3] L. Baingam, T. Nawa, E. Iwatsuki, and T. Awamura, "ASR formation of reactive chert in conducting model experiments at highly alkaline and temperature conditions," *Constr. Build. Mater.*, vol. 95, pp. 820–831, 2015.
- [4] A. Leemann, G. Le Saout, F. Winnefeld, D. Rentsch, and B. Lothenbach, "Alkali-Silica reaction: The Influence of calcium on silica dissolution and the formation of reaction products," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 4, pp. 1243–1249, 2011.
- [5] T. Kim and J. Olek, "Chemical sequence and kinetics of alkali-silica reaction part II. A thermodynamic model," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 7, pp. 2204–2212, 2014.
- [6] L. Baingam, T. Nawa, E. Iwatsuki, and T. Awamura, "ASR formation of reactive chert in conducting model experiments at highly alkaline and temperature conditions," *Constr. Build. Mater.*, vol. 95, pp. 820–831, 2015.
- [7] I. G. Richardson, "Model structures for C-(A)-S-H(I)," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, no. 6, pp. 903–923, 2014.
- [8] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted, "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 857–868, May 2004.
- [9] F. Brunet, P. Bertani, T. Charpentier, A. Nonat, and J. Virlet, "Application of ^{29}Si homonuclear and ^1H - ^{29}Si heteronuclear nmr correlation to structural studies of calcium silicate hydrates," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 40, pp. 15494–15502, 2004.
- [10] X. Hou, R. J. Kirkpatrick, L. J. Struble, and P. J. M. Monteiro, "Structural investigations of alkali silicate gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 4, pp. 943–949, 2005.
- [11] J. Cong, Xiandong, Kirkpatrick, " ^{29}Si MAS NMR study of the structure of Calcium Silicate Hydrate," vol. 7355, no. 96.
- [12] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface*

Properties, and Biochemistry. Wiley, 1979.

第八章 結論

8.1 各章の結論

本研究の各章での結論を以下に記す。

第一章の序論では、本研究の背景及び研究目的について述べた。

第二章では、既往の研究に関する文献調査を行った。C-S-H の生成機構に関する文献調査においては、セメントの主要鉱物であるエーライトの水和反応について着目し、エーライトの水和反応における C-S-H の生成機構に関する文献調査を行った。また、C-S-H の生成反応には中間体が存在していることも知られており、エーライトの水和反応への中間体の役割に関しても文献調査を行った。C-S-H の構造に関しては、ナノスケールとメゾスケールに分けて文献調査を行った。また、メゾスケールの構造については水の吸脱着による重量や長さ変化から構造を推定している例が多い。よって、メゾスケールの構造と乾燥収縮メカニズムと関連づけた文献の調査を行った。また、C-S-H 系の吸水により膨張する例として、アルカリ骨材のメカニズムにおいても文献調査を行った。

第三章の C-S-H の生成機構に関する hydrated silicate monomer の役割と無機塩の添加がエーライトの水和反応促進機構に及ぼす影響では、セメントの主要鉱物であるエーライトを対象とし、C-S-H の前駆体としての可能性が報告されている水酸化した単量体シリケート(hydrated silicate monomer、以下 HM)に着目し、HM が C-S-H の生成機構に及ぼす影響について検討を行い、さらに無機塩のカチオン種及びアニオン種がエーライトの水和反応促進作用に及ぼす影響についても検討することでエーライトの水和反応における C-S-H の生成機構について考察を行った。はじめに水セメント比 0.5 に設定し、CaCl₂ の添加率を変化させることによってエーライトの水和反応速度を変化させた系の水和反応解析を行った。カロリメトリー、XRD/Rietveld 法、²⁹Si MAS NMR の結果より、CaCl₂ の添加率の増加に伴い水和反応が促進されていることが確認された。また、HM 量ならびにエーライト粒子の周囲に存在するとして計算した HM の粒子の厚さは材齢及び CaCl₂ の添加量に伴い増加しているという傾向が得られた。また、XRD-NMR 法より得られた推定された HM の厚さは先行研究の核磁気反応法で得られたゲル層の厚さのデータと概ね一致しており、XRD-NMR 法により HM 量を算出することは妥当であることが示された。また、エーライトの水和率と HM 量との関係をとると、C-S-H の生成前、及び生成後では曲線が異なるが水和反応速度に関わらず同一線上で表された。HM 層は C₃S から Ca が溶脱し、さらに単量体シリケートが水酸化したものと考えられる。HM 量

が 15%から 20%程度に達した後に C-S-H が生成することから、誘導期から加速期に移行するにはエーライトが反応し、ある程度の HM が存在する必要があることが示された。また、無機促進剤のアニオン、カチオン種がエーライトの水和反応に及ぼす影響について検討するため、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硝酸カルシウム、硝酸ナトリウムをそれぞれエーライトの水和反応系に添加し、材齢の経過に伴う各種イオン濃度の推移に加えてエーライトの反応率、HM、C-S-H の生成量を算定し、液相中のカチオン及びアニオン種がエーライトの溶解及び生成反応に及ぼす影響について検討を行った。カチオン種は C-S-H の生成反応において初期の反応速度を変化させ、アニオンはその後の HM の生成速度し、その結果として C-S-H の速度を支配していることが示された。

第四章の C-S-H の基本構造及び合成 C-S-H のキャラクタリゼーションでは、Ca/Si 比、合成方法、出発原料及び温度の異なる C-S-H を合成し、合成 C-S-H のキャラクタリゼーションを行った。Ca/Si 比の異なる C-S-H の合成により、Ca/Si 比の増加に伴い、Si 鎖の平均鎖長が減少し、この傾向は先行研究と一致することを確認した。しかし、Ca/Si 比と C-S-H の Si 鎖の平均鎖長の関係をとると、合成温度や合成方法によりその関係性は異なり、同一線上には載らないことが示された。以上より、同じ Ca/Si 比を有する C-S-H においても形態は異なることが示唆された。よって、Ca/Si 比を一定にし、合成方法の異なる C-S-H において水蒸気吸脱着曲線を測定すると、特にアルゴキッド法によって合成された C-S-H とサスペンション法により得られた C-S-H では大きく水蒸気吸脱着曲線が異なることが表された。この差異は主に細孔水の凝縮による RH 領域において変化があったことから、合成方法の差異により C-S-H 粒子の凝集形態が異なることが示唆された。以上より、C-S-H のキャラクタリゼーションを行う上では Ca/Si や Si の平均鎖長のみではなく、C-S-H の凝集構造及び粒子間に存在するゲル空隙の構造を把握することが必要不可欠である。

第五章では、ゲル細孔の評価方法についての検討を行った。従来細孔の測定手法としては水銀圧入法やガス吸着法により行われていたが、これらの手法は測定前に乾燥工程を要する。よって、非乾燥での測定手法としてサーモポロメトリー法及び 1H NMR 緩和法による細孔構造評価を試みた。サーモポロメトリー法においては細孔表面に存在する不凍水の容積を正確に評価することや凍結過程における氷の核生成についての考慮を行うため、不凍水層を理論的に算出する方法及び連結した細孔における評価方法につ

いて確立を行った。この手法により得られた細孔径分布においては RH98%環境下で養生した試料においては ^1H NMR 緩和法による手法で得られた細孔径分布と概ね一致した。一方、乾燥下(RH43%)で貯蔵した試料ではサーモポロメトリーと ^1H NMR 緩和法で得られた細孔径分布には乖離が生じた。これは細孔の連結性によるものと考えられ、乾燥下においては ^1H NMR による測定が望ましいことが示唆された。

第六章では、C-S-H の凝集構造を解明するために熱力学的モデル及び実験の観点から乾湿による細孔構造の変化についての検討を行った。モデルにおいては円筒型及びスリット型の細孔を模擬し、長さ変化及び水蒸気吸脱着等温線の推定を行ったが、セメント硬化体試料の実験データは再現されず、長さ変化においてはヒステリシスの方向がモデル値と実測値では異なることが明らかとなった。先行研究において、水の吸脱着では細孔構造が変化するという報告があることから、可動型のスリット状細孔を模擬し、長さ変化及び水蒸気吸脱着曲線の推定を行った結果、長さ変化のヒステリシスの向きはセメント硬化体と同様の方向を示し、再吸着、再脱着過程において、不可逆水の長さ変化の傾向を概ね再現した。一方で、実験的な観点からは、乾燥により粗大径が増大するという結果が得られたことから吸脱着過程では以下のような構造変化が推定される。

第五章までは乾燥による水分量の変化からセメント硬化体の収縮に着目したが、コンクリートの劣化機構には膨張によるものも存在するため、C-S-H の構造とコンクリートの膨張の関係として、コンクリートの膨張劣化機構の代表的な例として、アルカリ骨材反応に着目した。膨張挙動の異なる 2 種類の骨材に着目し、早期膨張型のモデル骨材と遅延型膨張骨材の化学的な反応に着目するため、骨材及び水酸化カルシウムの水酸化ナトリウム溶液中での反応について ^{29}Si MAS NMR 及び XRD/Rietveld 法、SEM/EDX で固相分析、ICP-AES、pH メーター、 ^{29}Si -NMR で液相分析を行った。 ^{29}Si MAS NMR 及び ICP-AES の結果より、早期膨張型骨材と遅延膨張型骨材では溶解速度に大差はなかったが、 ^{29}Si MAS NMR の結果より、ASR ゲルを示す Q^3 量を比較すると早期型膨張骨材は初期から Q^3 が増加するのに対して遅延型膨張骨材は Q^3 が増加するのが早期型膨張骨材に比べて生成時期が遅延した。よって、ASR の膨張には骨材の反応率ではなく、生成物の構造が寄与していることが考えられる。よって、 Q^3 量に起因する要素の検討を行った結果、pH と相関が高いことがわかり、溶液中の pH が下がると重合が進み、さらに粒子間力が小さくなることで ASR ゲルの生成が促進することが考えられる。

8.2 研究の総論及び今後の課題

以上の結論から、C-S-H の構造とその生成機構、さらに C-S-H の構造変化が膨張収縮機構に及ぼす影響として以下の結論が得られた。

- ・ C-S-H の生成機構においては C-S-H の生成の前駆体として考えられている hydrated silicate monomer が 15~20(mol%)存在する状態で加速期へ移行する。
- ・ 合成 C-S-H の基本構造は Ca/Si 比のみで決定されることはなく、温度や合成方法で Si 鎖の平均鎖長と Ca/Si 比の関係が変化する。
- ・ 合成方法で C-S-H の粒子の大きさや凝集形態が変化するため、セメント硬化体の C-S-H のキャラクタリゼーションを行う上では Ca/Si、Si 鎖の鎖長に加えて凝集形態を明らかにする必要がある。
- ・ セメント硬化体は処女乾燥で大きく細孔構造が変化し、微小な径の細孔及び粗大な径が存在する。
- ・ 熱力学的なアプローチからも、細孔形状が変化するという仮定をおいた可動型スリット状細孔モデルで乾湿による長さ変化曲線の挙動が概ね再現された。以上より、処女脱着、再吸着、再脱着は以下のメカニズムで C-S-H の構造が変化すると考えられる。
- ・ ASR の膨張は骨材の反応率だけでは説明されず、生成物に依存することが示唆された。

今後の課題としては、C-S-H の生成機構については、本研究ではエーライトのみに着目したが、ビーライトの水和反応に関する C-S-H の生成機構及び他クリンカー鉱物との相互作用についても検討を行う必要がある。

また、C-S-H のナノ構造においては、本研究では合成 C-S-H に着目を行った。しかし、実際のセメント中での C-S-H は非晶質に近い構造を有していることが考えられており、合成 C-S-H とセメント系での C-S-H の構造の比較を行う必要がある。

メゾスケールの構造においては、水セメント比や材齢による構造変化を本研究では提唱しておらず、今後、さらなる追求をし、乾燥収縮と関連づける必要がある。

ASR については、実際のモルタル系での膨張と ASR ゲルの構造や組成について今後検討を行う必要がある。

謝辞

本論文は2013年から2019年にかけて北海道大学工学部の資源循環材料学研究及び資源化学研究室にて研究させていただいた成果です。

本論文の主査として審査していただきました北海道大学工学研究科環境循環システム専攻 准教授 エラクネス ヨガラジャ博士、副査をしていただきました北海道大学工学研究科環境循環システム専攻 教授 五十嵐 敏文博士、北海道大学工学研究科環境循環システム専攻 教授 佐藤 努博士に感謝の意を表します。

エラクネス ヨガラジャ准教授には半年間ではございましたが指導教官も引き受けていただき、国際学会の参加に際しても多大なご尽力をいただきありがとうございます。エラクネス准教授には論文執筆のご指導及び地球化学モデリングについても御教授いただきました。厚く御礼申し上げます。

五十嵐敏文教授には、1年半の間、研究分野が異なるにも関わらず、指導教官としてご指導していただきましたことを感謝申し上げます。進路や研究生活についてご助言いただきありがとうございます。

佐藤努教授にはご多忙にも関わらず論文審査に際して多くの時間を割いていただきましたことを深く感謝いたします。

また、資源循環材料学研究室 OB の湊大輔博士には、研究に関しまして、様々なアドバイスや知見を御教授いただき、研究室の運営や進路に関しましてもご助言をいただきましたことを心から感謝いたします。湊博士と研究の議論をさせていただきました時間が私の研究生活をより豊かなものにしてくださったことを実感しております。感謝いたします。

資源循環材料学研究室での研究生活において、学部3年、4年生でご指導いただきました黒澤利仁氏、栗村友貴氏、畠山葵氏には、研究を一から教えていただき、部活をやりながらの研究で時間が限られている中でも学会や卒論発表に向けてお時間を作ってくださいましたことを心から感謝いたします。また、栗村友貴氏の研究は私が博士課程で研究を行う上で非常に参考にさせていただきました。修士1年でお世話になりました新戸雄介氏には、セメント硬化体の乾燥収縮に関するモデル計算を教えてくださいました。新戸氏の研究を引継ぎ、約4年間乾燥収縮について研究を行えたことを誇りに思います。

研究室での充実した生活を送るに際しまして、資源循環材料学研究室、資源化学研究室での先輩方や後輩、胡桃澤清文准教授には大変お世話になりました。研究室での生活は先輩、後輩無しには語れない程多くのことを教わりました。

大学に入学から9年間にわたり両親及び姉は経済的、精神的に支えていただきました。博士課程修了まで支えていただきましたことを感謝いたします。

最後になりましたが、研究室に所属してから6年間、ご多忙の中ご指導いただきました名和豊春総長には心より感謝いたします。名和豊春総長には、研究のみならず、これから人生を歩む上で大切なことを教えていただきました。名和豊春総長のもとで研究を行えた6年間は私の人生にとってかけがえのない時間でした。先生に出会うことが出来、先生から指導を受けるうちに研究を愛することが出来、博士課程に進学する決意をいたしました。先生が学生のことを想い、多くの時間を割き、熱心に指導してくださったお姿は決して忘れません。先生からご指導していただいたことを胸に刻み、今後、社会に貢献できるような研究者になれるよう努めていきます。