HOKKAIDO UNIVERSITY

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［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	森永, 祐加
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13661号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74086
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuka_Morinaga_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　森永 祐加

学 位 論 文 題 名

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)

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、29Si MAS NMR(29Si 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、29Si 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) によりキャラクタリ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 や 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、1H-NMR 緩和法、29Si 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) に着目をし、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。