



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 [全文の要約]
Author(s)	森永, 祐加
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/74089
Type	doctoral thesis
File Information	Yuka_Morinaga_summary.pdf



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

環境循環システム専攻 資源化学研究室 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。また、C-S-H の構造は水の吸脱着により変化し、その構造変化が乾燥収縮やアルカリ骨材反応をはじめとした各種劣化機構に影響を及ぼすことが知られている。したがって、コンクリートの耐久性の評価や各種劣化機構の解明を行う上では C-S-H の構造をより深く理解し、水の吸脱着による構造変化を把握する必要がある。C-S-H の構造は設計要因、施工要因及び環境要因に加えて時間スケールによっても変化することが知られている。それぞれの要因を考慮した総合的なモデルや解釈を行う必要があるものの、C-S-H の生成機構や C-S-H のナノ/メゾ構造には未解明な点が多くさらなる研究が必要である。

本研究では C-S-H の生成機構及び生成した C-S-H のナノ/メゾスケールの構造に着目し、そ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) の役割についての理解を深めるため、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 の役割についての考察を行った。

塩化物イオンの添加に伴いエーライトの水和反応は促進し、C-S-H の生成時期及び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。

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 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、先行研究に従うと、C-S-H 粒子の積層数が合成方法により異なることが示された。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。異なる水セメント比の試料の解析を行うと、セメント硬化体の細孔を capillary pore、large gel pore、それ以下の細孔に分類することが出来、この手法により、水セメント比による細孔構造の変化の理解が深められた。

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、 ^{29}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。熱力学的アプローチにより、円筒型及び不可動型のスリット状細孔では、セメント硬化体の長さ変化の吸脱着によるヒステリシスの向きが再現されなかった。可動型のスリット状細孔を仮定して長さ変化を推定した結果、セメント硬化体の長さ変化のヒステリシスを再現し、さらに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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応による ASR 生成物のキャラクター化を XRD-Rietveld 法、 ^{29}Si MAS NMR、SEM/EDX(走査型電子顕微鏡/エネルギー分散 X 線分析)及び液相分析 ICP-AES(高周波融合結合プラズマ発行分析法)、イオンクロマトグラフィー、pH メーター、 ^{29}Si NMR、動的光散乱法を用いて行った。早期膨張型骨材及び遅延膨張型骨材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応による骨材の反応率を比較すると、遅延型膨張型骨材の反応率は反応極初期を除いて早期膨張型骨材に比べて高いことが示されたが、ASR ゲルの量を NMR から算出すると、早期膨張型骨材では早期から生成しているのに対して遅延膨張型骨材は生成時期が遅いことが示された。その要因について液相の分析結果と比較を行うと、液相中との pH と非常に相関が高いことが示された。以上より、アルカリ骨材反応によるコンクリートの劣化は骨材の反応率のみでは評価できず、細孔溶液の状況が影響していることが示された。

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。