

令和 2 年 4 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06105

研究課題名(和文) 乾燥に伴うコンクリート中の層状分子の構造変化と体積変化との関係の解明

研究課題名(英文) Relationship between structural change and volume change of C-S-H during drying process

研究代表者

五十嵐 豪 (Igarashi, Go)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任講師

研究者番号：10733107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：一度も乾燥を生じないまま十分に水和させたセメントペーストを対象に、異なる温度における第一脱着等温線(湿度と水分量の関係)を取得し、拡張BET法と呼ばれる吸着理論を用いて水蒸気脱着性状について考察を行った。その結果、セメントペーストの空隙形状をスリットと仮定したときに、そのスリット幅は、水分子6層分にしか過ぎないこと、スリット空隙内の飽和度は、高湿度では温度によらずほぼ同じ値をとるが、低湿度では高温ほど減少することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、これまでのセメント化学において定説化しつつあった毛管張力による乾燥収縮メカニズムではなく、新たにC-S-Hの層状構造の層間に生じる分離圧による乾燥収縮メカニズムによる可能性を示した点にある。これは、社会的意義からとらえると、無収縮コンクリートといった新材料開発への基礎的な知見となったことや、現在すでにストックとして存在する高経年化したコンクリートの性能評価手法の構築への基礎的な知見となったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The first desorption isotherms (relationship between humidity and water content) of the cement paste, which cured under water at various temperatures were obtained and they were analysed based on the adsorption theory, which is called the extended BET theory. As a result, assuming that the void shape of the cement paste is a slit, the slit width is only 6 layers of water molecules. Furthermore, the saturation degree in the slit void is almost the same at high humidity regardless of temperature, but it is lower as the temperature decrease at low humidity.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：C-S-H 乾燥収縮 水分特性 層間水 ゲル水 吸着理論 スリット空隙 処女乾燥

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

コンクリートは、乾燥により収縮し、ひび割れを生じうる。このひび割れは、直接的に鉄筋コンクリート構造物（以下、RC構造物）の力学的耐久性を低下させるものではないが、ひび割れに伴うコンクリート部材の物質移動係数の増加は、鉄筋の腐食を加速させ、間接的にコンクリート構造物の力学的耐久性に影響を及ぼす。一方で、新規建設に伴う環境負荷、エネルギー消費量を考慮すると、数十年、数百年オーダーの超長期利用が可能な耐久性をもつRC構造物が求められ、そのためには、コンクリートの収縮およびひび割れを抑制することで、コンクリートの健全性を長期間、維持する必要がある。このことから、日本建築学会における鉄筋コンクリート工事標準仕様書では、長期、超長期供用級のコンクリートの乾燥収縮試験の上限値（ $8 \times 10^{-4}$ ）が記載されている<sup>1)</sup>。セメント化学の分野では、コンクリートの乾燥収縮理論はいくつか提案され<sup>2)</sup>、それに基づいて収縮低減剤の開発が行われてきた。しかし、いまだ無収縮コンクリートは完成していないことから分かるように、コンクリートの収縮メカニズムは解明されていない。

### 2. 研究の目的

現在、最も支持されている乾燥収縮理論は、セメントペーストの乾燥収縮の駆動力を毛管空隙からの毛管水の逸散に伴う毛管張力の消失と考えるもので、この理論を背景に毛管張力に着目した収縮低減剤の開発が行われてきた。しかし、申請者は、博士学位論文の成果として、新たに提案した拡張 BET 理論を用いて水蒸気吸着等温線（水分量と湿度の関係）を分析した結果、十分水和したセメントペースト中の水分は、90%RH 付近のような高湿度域まで、毛管水ではなく主にカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の層状構造中の層間水である可能性を示した<sup>3)</sup>。この傾向は、Muller et al.が、<sup>1</sup>H-NMR による水分ポテンシャルの測定から十分水和したセメントペーストには毛管水がないことを確認していることから裏付けられる<sup>4)</sup>。以上から、収縮駆動力は、毛管空隙中の毛管水ではなく、C-S-H の層間空隙に生じていることが予想される。このことを背景として、C-S-H の層間水の減少に伴う C-S-H の分子構造の収縮を新たにコンクリートの収縮メカニズムとして提案して検証を進めることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料の作製

本実験で使用したセメントは、研究用普通ポルトランドセメントである。セメントを水セメント比 0.55 のセメントペーストとしてブリーディングがなくなるまで練り返しを行ってから、半径 5 cm × 高さ 10 cm の円柱型枠に打ち込み、試験体を作製した。練混ぜにはホバートミキサーを使用し、注水後に 3 分、かき落しを行った後に更に 3 分練り混ぜた。試験体は、材齢 4 日で脱型を行い、その後は恒温室（20±2°C）で飽和酸化カルシウム溶液による水中養生を行った。材齢 1 年まで水中養生を行った試験体について、ダイヤモンドカッターにより、中心部を切り出し、ミキサーミルで微粉碎後、90~150µm の粉末に分級した粉末を第一脱着等温試験に供した。

#### (2) 第一脱着等温試験の概要

試験装置には、重量法水蒸気吸着装置(Aquadyne DVS, Quantachrome 社製)を用いた。測定対象は、材齢 1 年まで水中養生を行い、一度も乾燥を生じないまま十分に水和した W/C=0.55 の研究用普通ポルトランドセメントペーストを粉碎、分級した粉末試料である。測定温度は 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 65°C の 6 水準とし、測定湿度の目標点は、100%RH, 98%RH, 95%RH から 5%RH ピッチで 0%RH まで測定を行い、最終目標点は、65°C, 0%RH とした。測定条件は、恒量と判断するカットオフ値を装置限界精度の 0.001 wt%/min.として実施した。脱着等温線は、測定最終点である 65°C、窒素ガスフロー条件下での恒量状態（目標値：65°C, 0%RH）を原点として整理を行った。

#### (3) 拡張 BET 理論によるキャラクタリゼーション

Anderson による拡張 BET 理論式は、式(1)で表される<sup>5)</sup>。ここで、 $P/P_0$  は相対圧、 $v$  は圧力  $P$  において吸着される気体量、 $v_m$  は表面が完全に気体の単分子層で覆われたときの気体量（単分子層形成吸着量、いわゆる BET 比表面積）、 $c$  は吸着エネルギーに関係する定数、 $a$  は化学ポテンシャルに関係する定数である。BET 式では、一般的に相対圧 0.40 までの低圧域までしか回帰できないのに対して、拡張 BET 式では、相対圧全域まで拡張して回帰が可能となる。

<sup>1)</sup> 日本建築学会、建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事 (2009)

<sup>2)</sup> K.K. Aligizaki, Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements, Taylor & Francis (2006)

<sup>3)</sup> 五十嵐豪, ポルトランドセメント系カルシウムシリケート水和物の水蒸気吸着性状に関する研究, 名古屋大学博士学位論文 (2014)

<sup>4)</sup> A.C.A. Muller, et al., Densification of C-S-H Measured by <sup>1</sup>H NMR Relaxometry, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 403-412

<sup>5)</sup> Anderson, R. B. and Hall, W. K.: Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation II, Journal of the American Chemical Society, Vol.70, No.5, pp.1727-1734, 1948

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \quad (1)$$

式(1)に対して、スリット空隙を仮定したとき、スリット空隙内での吸着層数  $L$ 、最大吸着層数(スリット幅)  $L_{\max}$ 、飽和度  $D_s$  が、それぞれ式(2)、式(3)、式(4)で算出される。

$$L = 2 \times \frac{v}{v_m} = \frac{2c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \quad (2)$$

$$L_{\max} = 2 \times \frac{v_{\max}}{v_m} = \frac{2c\alpha}{(1 - \alpha)[1 + \alpha(c-1)]} \quad (3)$$

$$D_s = \frac{v}{v_{\max}} = \frac{L}{L_{\max}} \quad (4)$$

上式を用いた回帰において検討すべき点は、得られた吸着等温線全域の測定点を用いるか、それとも吸着等温線の一部の測定点を用いるかということである。セメント硬化体もしくは合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線は、ヒステリシス現象を示すことは広く知られている。つまり、吸着等温試験中に吸着(凝縮)性状が変化していることは自明である。著者らの既報<sup>6,7)</sup>においては、吸・脱着過程および低・中・高湿度域の計 6 領域に分離して分析を行った。一方、本検討では領域を固定せず、ある中央点に対して回帰範囲を限定し、測定点の一部を用いた回帰を、すべての測定点で実施することにより、脱着過程においてシームレスに吸着(凝縮)性状 ( $v_m$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ) の変化を同定することを試みた。吸着(凝縮)性状の変化を敏感にとらえるためには、できる限り狭い範囲の圧力域で解析すべきである一方で、解析誤差が大きくなる。このことを踏まえて、3.1 節では 5 点 (20%RH の範囲に相当)、7 点 (30%RH の範囲に相当)、9 点 (40%RH の範囲に相当)、11 点 (50%RH の範囲に相当)、13 点 (60%RH の範囲に相当)、15 点 (70%RH の範囲に相当) と回帰領域を変えて考察を試みた。なお、回帰範囲が 0%RH~100%RH の範囲を超える場合は、回帰点は不足したまま回帰を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 拡張 BET 法への回帰範囲に関する考察

図-1 に異なる温度における第一脱着等温線を示す。図に示されるように、温度の増加とともに第一脱着等温線は低下する傾向が得られた。この傾向は、Poyet の報告と一致した<sup>8)</sup>。また、温度の増加とともに 40%RH 付近にみられるキंकと呼ばれる等温線の傾きの急激な変化の発生日も増加している傾向が確認された。得られた等温線を対象に拡張 BET 法を用いた第一脱着性状の解釈を進める。まず、回帰の範囲による回帰結果について検討する目的で、20°C の等温線を対象にしたときの回帰の範囲による単分子層形成吸着量 (いわゆる BET 比表面積と同等) の変化を図-2 に示す。図に示されるように、第一脱着始点 (目標点: 100%RH) においては、0.12 (g/g) 程度を示すが、終点においては、0.07 (g/g) 程度まで減少していることが確認できる。これは、既報<sup>9)</sup>で示したように、長期間の乾燥によってセメント硬化体の比表面積が低下する傾向と一致する。既報で得られた知見は、長期間の乾燥による比表面積の低下であるが、今回の回帰結果は、短期間の第一乾燥過程においても比表面積が低下することを示すものである。一方で、脱着過程の 75%RH、35%RH において値が急激に増加していることが確認できる。図-1 に示した等温線を確認すると、この変化は、35%RH においてはキंकに対応していると考えられ、75%RH においてもわずかに等温線の傾きが変化していると考えられた。このときの回帰値は、等温線の吸着量よりも大きくなっており、特に、5 点で回帰を行った場合は、設定した  $v_m$  の上限値に到達しており、BET 比表面積の値としては妥当とはいえない。つまり、値の急激な増加は、実際に吸着サイトが増加しているのではなく、急激な吸着性状の生じる前後での異なる吸着性状をもつデータ群を回帰したためと考えられる。

ここで、回帰領域による影響について注目してみると、キंक付近において、解析範囲を狭めたほうが、より敏感に吸着性状の変化をとらえられ、解析範囲を広めたほうが、等温線全体の平均的な吸着性状が得られていることが確認できる。図-3 には、回帰例として、5 点回帰から 15 点回帰までの中間的な回帰結果を示す 9 点回帰から得られた吸着水層数、最大吸着水層数、飽和

<sup>6)</sup> 五十嵐豪, 丸山一平: 拡張 BET 理論に基づくセメントペーストの水蒸気吸着等温モデルの提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.622-627, 2014

<sup>7)</sup> 五十嵐豪, 丸山一平: 拡張 BET 理論による Ca/Si 比の異なる合成 C-S-H の水蒸気吸着性状の分析, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.499-504, 2015

<sup>8)</sup> Poyet S.: Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, Cement and Concrete Research, Vol.39, No.11, pp.1052-1059, 2009

<sup>9)</sup> Maruyama, I., Sakamoto, N., Matsui, K., Igarashi, G: Microstructural changes in white Portland cement paste under the first drying process evaluated by WAXS, SAXS, and USAXS, Cement and Concrete Research, Vol.91, pp.24-32, 2017

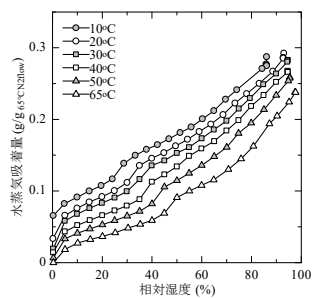


図-1 異なる温度の第一脱着等温線

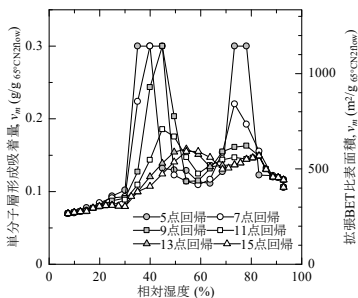


図-2 異なる回帰領域を用いた場合の20°Cにおける単分子層形成吸着量の変化

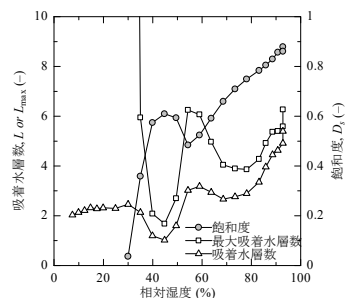


図-3 20°Cにおける吸着水層数の変化(9点回帰)

度の関係を示す。最大吸着水層数に着目すると、乾燥につれて、6層程度から4層程度に減少、一旦6層程度に回復した後、2層程度に減少し、その後無限大に発散している傾向が確認された。この高湿域で6層程度、低湿域で2層程度に最大吸着水層数(スリット幅)が減少する傾向は既報<sup>6),7)</sup>と一致した。30%RH以下の低湿域に着目すると、最大吸着水層数および飽和度の回帰結果が発散していることが確認できる。これは、単分子層吸着に到達するまでの低圧部の等温吸着パターンでは、単分子層吸着等温パターンのLangmuir型カーブも多分子層吸着等温パターンであるBET型カーブは一致するため、最大吸着層数(スリット幅)は同定できないことを確認できる回帰結果である。つまり、低圧部しか回帰できない通常のBET法では、多層吸着を生じている高圧部の吸着性状はまったく評価できていないといえる。これに対して、本検討で採用している拡張BET法による回帰は、単分子層吸着に到達するまでの圧力域の最大吸着層数(スリット幅)は、他の理論同様に同定することは困難であるが、多層吸着を生じている高圧部の吸着性状、特に最大吸着層数(スリット幅)を同定できる優位性が確認できる。

40%RH付近にみられる変曲点前後の吸着性状(凝縮性状)の変化に着目すると、吸着水層数、最大吸着水層数ともに変曲点直前では3層程度であり、変曲点直後では2層程度であることが確認できる。このことから、40%RHにみられるキंकは、単分子層吸着の水分子同士に挟まれた間の水分子が脱着し、単分子層吸着のみになるとともに、スリット空隙がつぶれることによって生じていることが推察される。これは、C-(A)-S-Hの層状構造が容易に変形する可能性を示唆する結果であり、引き続き、さまざまな分析手法から多角的に検証を進める予定である。

## (2) 異なる温度における脱着性状に関する考察

湿度変化に伴う吸着性状の細かな変化および平均的な挙動をそれぞれ確認するために、本節においては、5点を用いた解析結果と15点を用いた解析結果をそれぞれ示して考察を進める。図-4~図-9に拡張BET法から得られた水蒸気吸着性状をそれぞれ示す。まず、図-4、図-5に示した拡張BET比表面積と等価である単分子層形成吸着量(比表面積は、吸着量を吸着分子の断面積に換算した値)に着目すると、すべての温度水準において、前節で考察したのと同様に、乾燥につれて単分子層形成吸着量は低下する傾向と2か所でキंकが存在することが確認された。ここで、両図において着目すべき点は、温度の増加につれて単分子層形成吸着量が低下している点である。本検討においては、すべての等温線を同一の乾燥状態(65°C窒素ガスフロー)での質量を原点として整理しているが、それぞれの等温線を異なる乾燥状態、例えば各温度での窒素ガスフローでの質量を原点として整理した場合、異なる値、傾向となるため、異なる研究データを比較する場合には、原点とした乾燥状態に留意する必要がある。

次に、図-6、図-7に示した吸着水層数に着目すると、すべての温度水準において、前節で考察したのと同様に、乾燥につれて吸着水層数は低下する傾向が得られた。なお、図-6において40%RH、80%RH付近で1層に低下する傾向がみられるが、これは前述のキंकの影響で比表面積の値が異常値を示していることによる。このことを鑑みると、大まかな傾向としては、すべての温度水準において、5~6層から乾燥につれて2層に低下しているととらえることができる。

次に、図-8、図-9に示した最大吸着水層数に着目すると、80%RH付近までは、湿度の低下とともに最大吸着水層数は低下しているとみられるが、80%RHよりも低い湿度域においては、両図において共通点を見出すことは難しく、回帰領域によって傾向が異なるように見受けられる。このことから、解析が発散した領域において、追加の解析的検討を試みる。式(1)、(3)に示されるように、 $\alpha=1$ のとき、式(1)に示されるように、拡張BET式はBET式と一致し、式(3)に示されるように $L_{\max}=\infty$ に発散する。ここでは、発散した原因の $\alpha$ の上限値を1から、回帰が発散していない高湿域での回帰値に変更した。結果を図-10に示すが、発散していた領域の最大吸着水層数は、2~4層となり、吸着水層数は、1.5~2層となった。微細な構造ほど吸着エネルギーは増加することを鑑みると、図-9のように乾燥するほどスリット幅が増加することは考えにくく、図-8、図-10に示されるように、乾燥するにつれてスリット幅は減少すると考えられた。

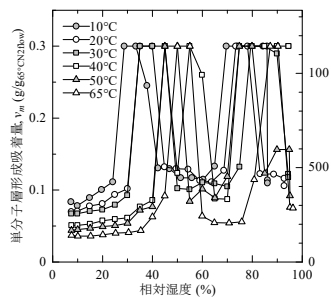


図-4 単分子層形成吸着量の変化 (5点回帰)

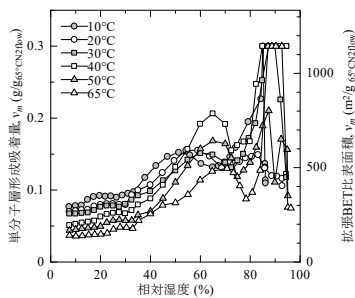


図-5 単分子層形成吸着量の変化 (15点回帰)

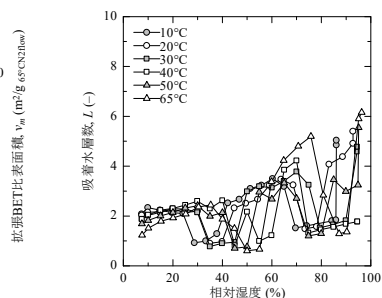


図-6 吸着水層数の変化 (5点回帰)

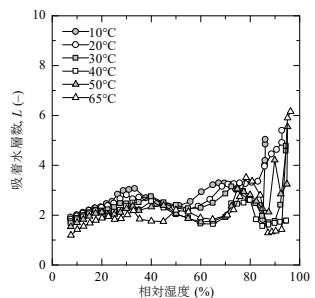


図-7 吸着水層数の変化 (15点回帰)

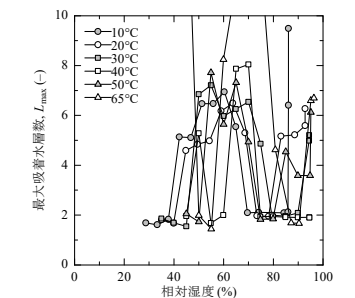


図-8 最大吸着水層数の変化 (5点回帰)

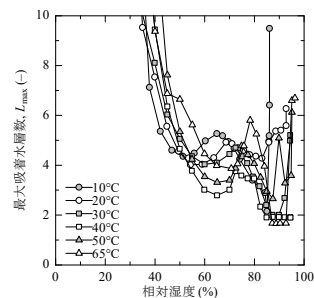


図-9 最大吸着水層数の変化 (15点回帰)

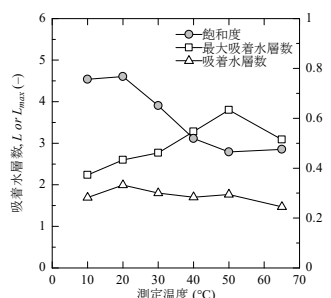


図-10  $\alpha$  の条件を変えたときの吸着水層数の変化 (5点回帰)

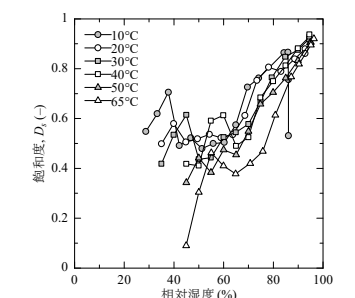


図-11 飽和度の変化 (5点回帰)

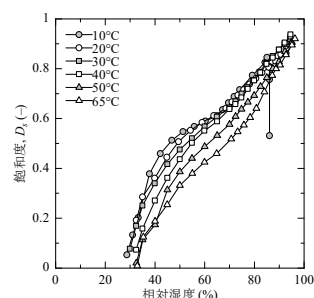


図-12 飽和度の変化 (15点回帰)

最後に、図-10、図-11、図-12 に示した飽和度に着目すると、飽水時の実験値が存在しなくとも、有限値が算出されることが確認できる。なお、上記の最大吸着水層数での考察に触れたように、低湿部ではスリット幅が減少すると考えられるため、図-10 に示されるように、0.5~0.8 の飽和度が保たれていることが考えられた。粉末試料の飽水質量を実験から決定することは極めて困難であるため、本手法は極めて有用な手段といえる。傾向に着目すると、第一脱着開始側の測定点においては、温度によらずほぼ同じ値をとるのに対して、相対湿度が低下していくにつれて、高温ほど飽和度の減少が大きいことが確認できる。これは、飽和度が乾燥収縮の駆動力であった場合、異なる温度環境における乾燥収縮挙動の理解に役立つ可能性がある<sup>たとえ10)</sup>、今後の検討としたい。

<sup>10)</sup> Maruyama, I, and Rymeš, J.: Temperature Dependency of Short-Term Length-Change and Desorption Isotherms of Matured Hardened Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.17, No.5, pp.188-194, 2019

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Maruyama, I., Sakamoto, N., Matsui, K., Igarashi, G.	4. 巻 91
2. 論文標題 Microstructural changes in white Portland cement paste under the first drying process evaluated by WAXS, SAXS, and USAXS	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Cement and Concrete Research	6. 最初と最後の頁 24-32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cemconres.2016.10.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 赤羽根駿之介, 五十嵐豪, 西脇智哉, 丸山一平	4. 巻 38
2. 論文標題 合成エトリンガイトの体積変化メカニズムに関する基礎的研究	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 579-585
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Go Igarashi, Ippei Maruyama
2. 発表標題 Interpretation Water Vapour Sorption Curve of Hardened Cement Paste by Modified BET Theory
3. 学会等名 Conference in honor of Centennial LMC and Karen Scrivener 60th birthday (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 五十嵐豪, 丸山一平
2. 発表標題 拡張BET理論から得られる処女脱着性状に関する一考察
3. 学会等名 セメント技術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Go IGARASHI, Ippei MARUYAMA
2. 発表標題 Interpretation water vapour sorption curve of hardened cement paste by modified BET theory
3. 学会等名 Conference to celebrate the centennial of LMC and Karen Scrivener's 60th birthday (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤羽根駿之介, 五十嵐豪, 西脇智哉, 丸山一平
2. 発表標題 合成エトリンガイトの体積変化と水蒸気吸着性状に関する一考察
3. 学会等名 セメント技術大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 赤羽根駿之介, 五十嵐豪, 西脇智哉, 丸山一平
2. 発表標題 水蒸気吸脱着による合成エトリンガイトの体積変化挙動に関する一考察
3. 学会等名 日本建築学会東北支部研究報告会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 赤羽根駿之介, 五十嵐豪, 西脇智哉, 丸山一平
2. 発表標題 合成エトリンガイトの体積変化メカニズムに関する基礎的研究
3. 学会等名 コンクリート工学年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 赤羽根駿之介, 五十嵐豪, 西脇智哉, 丸山一平
2. 発表標題 合成エトリンガイトの水蒸気吸脱着性状と体積変化の関係に関する一考察
3. 学会等名 日本建築学会大会学術講演会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----