

令和元年6月20日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06438

研究課題名(和文) 遅延エトリンサイト生成によるセメント硬化体の膨張に及ぼす共存物質及び水分の影響

研究課題名(英文) Effects of pre-drying and coexisting materials on expansion of cement hardened body due to secondary ettringite formation

研究代表者

斎藤 豪 (SAITO, TSUYOSHI)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：90452010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：C-S-Hがエトリンサイト(Ett)の二次生成を促進するメカニズムの解明を目的として、化学組成およびAl結合状態の観点から検討を行った。乾燥条件の異なる合成モノサルフェートと各種共存物質を混合し、Na₂SO₄水溶液を用いて練り混ぜ水和した結果、C-S-Hが共存した場合には、乾燥条件によらず、Ettの二次生成量が顕著に増大した。この現象は、単純な化学組成では整理できなかったが、C-S-Hが共存した場合のみ、²⁷Al NMRスペクトルに4配位Alピークが確認された。このことから、C-S-HはSi鎖中にAlを置換して4配位Alを形成するために、Ettの二次生成を促進するものと考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遅延EttやC-S-Hに含まれる水の存在形態およびその構成比について着目し、未だ実証されていないFamyらによる「仮説」を、単純化した「実験」によって、共存物質であるC-S-Hの影響を「定量的」に「把握・実証」しようとする試みは世界初であり、また乾燥条件の制御やC-S-Hの影響を「定量的」に把握するために、水蒸気吸着等温線の測定、コンダクションカロリメータによる測定および²⁷Al-NMRによるEttの形状・構造解析等、これまで用いられてこなかった新しい分析技術を用いて「実証する」ことは学術的かつ独創的な点であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The present study experimentally examined the effects of monosulfate pre-drying conditions and coexisting materials on secondary ettringite formation. Synthesized monosulfate samples dried under varying conditions and with coexisting materials such as C-S-H were mixed with a sodium sulfate solution, and the amount of secondary ettringite was found to increase following drying under 0% or 11% relative humidity. The secondary ettringite proportion was also markedly increased by the presence of C-S-H, regardless of the pre-drying conditions, and calcium-aluminate-silicate-hydrates (C-A-S-H) containing four-coordinate Al were formed in these samples. It is evident that ettringite is likely to form from four-coordinate Al, and that C-S-H promotes secondary ettringite formation because it transitions six-coordinate Al derived from the monosulfate to four-coordinate Al by substituting Al in the Si chains.

研究分野：土木材料、セメント・コンクリート化学

キーワード：硫酸塩劣化 エトリンサイト 二次生成 モノサルフェート C-S-H C-A-S-H ²⁷Al NMR Al配位数

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セメント・コンクリートにおける「膨張」と「ひび割れ」に関する問題は、多くのセメント・コンクリート技術者や研究者にとって悩ましい課題として認知されている。

古くは 1940 年にカリフォルニアで発見されたアルカリ骨材反応における「膨張」と「ひび割れ」の問題に始まり、近年では土壌中の Na_2SO_4 や CaSO_4 および MgSO_4 といった硫酸塩によるコンクリートの膨張劣化が注目され、様々な研究・対策が進んでいる。また土壌中の外来硫酸塩による古典的な硫酸塩劣化(ESA)と区別して、セメント・コンクリート中に存在する石膏等の内在硫酸塩によるコンクリートの膨張劣化(ISA)が国内外で報告されるようになると、両者を総称した DEF(Delayed Ettringite Formation: 遅延エトリンガイト生成)による劣化やそのメカニズムに関する研究が盛んに行われるようになった。

一般に DEF とは、内在あるいは外部から侵入した硫酸イオンが、硬化したコンクリート中のアルミネート系水和生成物と反応し、主にエトリンガイト(Ett)が再生成される(遅延 Ett が生成される)ことで、膨張・ひび割れを引き起こし、引張強度をはじめとしたセメント硬化体の剛性を低下させる現象である。また外来硫酸塩による劣化メカニズムに関しては、(a)水和反応初期に生成した Ett が、液相中の硫酸イオン濃度の低下とともにモノサルフェートに転化し、(b)転化したモノサルフェートが外来硫酸イオンと反応して再び Ett が生成することで硬化体の膨張を引き起こし、ひび割れや強度低下の原因となることが報告されている。しかし、練混ぜ直後に生成する初期エトリンガイトは、膨張劣化を引き起こすことなく、コンクリートの初期強度の増進や収縮補償およびケミカルプレストレスに有効であるのに対し、なぜ硬化後再生成する遅延 Ett だけは異常な膨張を引き起こすのか、また、C-S-H のような水和物は、結晶成長する空間が乏しい場合にはその成長が阻害されるのに対し、なぜ遅延 Ett は結晶成長が困難な非常に狭い空間においても結晶成長を続け、ひいてはセメント・コンクリートの膨張・ひび割れを引き起こすのか、といった根本的な問題に対する答えは未だに存在せず、このことが硫酸塩劣化に対する、よりの確な対策を困難にしている一因であると申請者は考えている。

加えて、硫酸塩による膨張メカニズムに関しては、Ett が「局所的に」生成・成長して直接的に膨張をもたらす結晶成長圧説や、ペースト中に生成した多くの微細な Ett 結晶が均一的なペーストの膨張をもたらすペースト膨張説の 2 つの大きな説が存在し、未だ詳細なメカニズムの解明には至っていない。これは、Ett の構造(結合水の位置や結晶構造中のアモルファスフェーズの有無)が未だ不明瞭であることに加え、Ett の析出場所や析出場所における含水率(水分状態)と結晶構造との関係など、未解明な事象が多く残されているためである。また Famy らは、ペースト膨張説と関連して、Ett 周囲に存在する C-S-H などの共存物質の性質が、膨張性状に密接に関わっていることを指摘しているが、これらはあくまでも「仮説」であって、未だに実験的に証明された例はない。

そこで申請者らは特に共存物質と Ett の生成起源に着目した実験を行った結果、セメント由来の Ett 生成量と硬化体の膨張量との関係に一定の相関を見出している。これはセメントからは高 C/S 比、混和材からは低 C/S 比の C-S-H が周囲に生成しているため、遅延 Ett の膨張性状に影響を及ぼしたためであると考察しているが、上記「仮説」を実証するためには、まず「単純化した」実験で、共存物質である C-S-H の影響を「定量的」に把握することが必要であると結論に至っている。

2. 研究の目的

C-S-H が共存した場合におけるエトリンガイト二次生成の促進現象について、化学組成および Al の結合状態の観点から検討を行うことにより、その機構について考察を行った。

3. 研究の方法

3.1 モノサルフェートおよび共存物質の作製

モノサルフェートは、既報 6)と同様に C3A を作製し、二水石膏とともに水和させて合成した。共存物質としては、珪石微粉末、ハイドロガーネット、水酸化カルシウム、 CaO/SiO_2 モル比(C/S 比)0.8、1.0 および 1.5 の C-S-H を用いた。C-S-H はゾルゲル法によって、またハイドロガーネットは C3A を水和させることによって、既報 6)と同様に合成した。珪石微粉末、水酸化カルシウムについては市販品を用いた。なお、珪石微粉末は硫酸ナトリウムと反応しないため、他の共存物質の比較対象とした。さらに、C-S-H 共存試料との比較を行うため、非晶質シリカおよび C-S-H に Al を置換した C-A-S-H (C/S 比 0.8、1.0、1.5)も共存物質として用いた。非晶質シリカは市販品を用いた。また、C-A-S-H は Pardal et al.の手法 9, 10)を参考にして合成した。C3A をイオン交換水に溶解させて攪拌し、10 日後に吸引ろ過により C3A 飽和溶液を得た。飽和溶液の Ca 濃度を調整するため、水酸化カルシウムを添加し、そこに上記の手法によって合成した各 C/S 比の C-S-H を Al/Si 比が 0.05 となるように添加した。混合後、時々ハンドシェイクにより攪拌を行い 30 日間静置した後、吸引ろ過により固相と液相を分離した。

3.2 前処理乾燥

合成したモノサルフェートおよび各共存物質は、磁性乳鉢によって粉碎し、 $90\mu\text{m}$ ふるいを全通させることによって粒度の条件が一定であると見なした。その後、各物質を RH0%、RH11% および、RH66% 条件下において恒量となるまで乾燥させた。なお、非晶質シリカおよび C-A-S-H

についてはRH0%乾燥のみ実施した。RH0%乾燥は、110°C 乾燥炉において恒量となるまで乾燥を行った。RH11%乾燥の場合では塩化リチウムを、RH66%乾燥の場合では亜硝酸ナトリウムを用いた飽和溶液により、デシケータ内（20°C 環境）を調湿して恒量となるまで乾燥を行った。

3.3 硫酸ナトリウム練り混ぜ水和

前処理乾燥後のモノサルフェートおよび共存物質は、0.5mol/L 硫酸ナトリウム水溶液を用いて、練り混ぜ水和を行った。Table 1 に、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和試料の配合を示す。なお、モノサルフェートは Ms、珪石微粉末は SSP、ハイドロガーネットは HG、水酸化カルシウムは CH、C-S-H は C/S 比ごとに CSH0.8、CSH1.0、CSH1.5、非晶質シリカは AS、C-A-S-H は C/S 比ごとに CASH0.8、CASH1.0、CASH1.5 と表記した。またモノサルフェートに対して共存物質を混和したのものについては、“Ms+共存物質”のように表記した。モノサルフェートに対して各共存物質を質量比 1:1 で混合し、練り混ぜ水和させた。なお、モノサルフェートと共存物質は乾燥条件が同じものを混合させた。水酸化カルシウムと非晶質シリカの両者を混合した配合については、[水酸化カルシウム+非晶質シリカ]中の C/S 比がそれぞれ 1.0、1.5 となるように調整して、モノサルフェートと混合した。混合した粉体に対して、2 質量倍の 0.5mol/L 硫酸ナトリウム水溶液を加えて 3 分間手練りした後、スチロール瓶に整型した。スチロール瓶には窒素ガスを封入し、20°C 環境下で 24 時間の封緘養生を行った。養生後、スチロール瓶から試料を取り出し、アセトンを用いて水和を停止させた。その後、アスピレーターによる減圧環境下でアセトンを揮発させ、磁性乳鉢を用いて目開き 90 μ m ふるいを通すように試料を粉碎した。粉碎した各試料はすべて、塩化リチウム飽和溶液を用いて RH11% に調湿したデシケータ内で、恒量となるまで乾燥させた。

3.4 水和生成物の定量

前処理乾燥後のモノサルフェートおよび、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和後の試料は、粉末 X 線回折/リトベルト解析 (XRD/Rietveld) により生成物の同定・定量を行った。XRD はターゲット: Cu-K α 、管電圧: 40kV、管電流: 40mA、走査範囲: $2\theta=5\sim 70^\circ$ 、ステップ幅: 0.02 $^\circ$ 、走査速度: 2 $^\circ$ /min の条件により測定した。内部標準物質として、コランダム (α -Al₂O₃) を 10mass% 内割混合した。

リトベルト解析は、TOPAS ver. 4.2 (Bruker AXS 社製) を用いて行った。非晶質量は、コランダムのリトベルト解析における定量値から、式[1]によって算出した。

$$G = \frac{100(A-R)}{A} \cdot \frac{100}{100-R} \quad [1]$$

ここに、G: 非晶質量 (%)

R: α -Al₂O₃ の添加量 (%)

A: α -Al₂O₃ の Rietveld 解析定量値 (%)

3.5 ²⁷Al NMR による Al 化学形態の評価

²⁷Al NMR では、結晶質や非晶質を問わず、試料中に存在する Al 原子核の配位数の違いが検出され、Al 原子核の化学的環境の相違を推定することが可能である。そこで、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和後の試料中の Al の化学形態を把握するため、²⁷Al NMR 測定を行った。

NMR は JEOL RESONANCE ECA800 を使用し、サンプル管は $\phi 3.2$ mm、積算回数 256 回として測定を実施した。測定試料は、モノサルフェートに共存物質を混合し、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和させたものを使用した。

4. 研究成果

4.1 C-S-H の共存がエトリンタイトの二次生成挙動に及ぼす影響

各湿度で前処理乾燥したモノサルフェートに共存物質を混合し、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和を行った試料の XRD パターンによると、いずれの乾燥条件においても、 $2\theta=10^\circ$ 付近のモノサルフェートピークは、ハイドロガーネットや水酸化カルシウムを共存させた場合にも減少が生じたが、C-S-H を共存させた場合に最もピークが減少することが確認された。また、 $2\theta=9^\circ$ 付近のエトリンタイトピークは、C-S-H を共存させた場合に増大する結果が示された。

共存物質を混合した場合の XRD 結果から、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和前後におけるエトリンタイト量を定量し、二次生成量を算出した各湿度で前処理乾燥を行い、各共存物質を混合した場合のエトリンタイトの二次生成量によると、ハイドロガーネットや水酸化カルシウムを共存させた RH11% 乾燥試料では、エトリンタイト二次生成量の増大が見られる。一方、C-S-H を共存させた試料においては、RH11% 乾燥だけでなく、RH0% 乾燥と RH66% 乾燥の場合においても、エトリンタイトの二次生成量が著しく増大した。以上の結果から、C-S-H の単純な共存は、モノサルフェートの前処理乾燥条件によらず、エトリンタイトの二次生成を顕著に促進する効果があることが明らかとなった。

4.2 C-S-H の共存によるエトリンタイト二次生成の促進に化学組成が及ぼす影響

既報 6) に記した通り、この C-S-H の共存によるエトリンタイト二次生成の促進は、硫酸ナト

リウム練混ぜ水和後の液相 pH や Ca^{2+} 濃度といった指標では説明が困難であった。そこで、C-S-H 中の Ca や Si の化学組成が影響を及ぼしている可能性を考え、モノサルフェートに水酸化カルシウムと非晶質シリカの両者を共存させた系を用いて、C-S-H 共存との比較を行った。

モノサルフェートに水酸化カルシウムと非晶質シリカをそれぞれ単独で共存させた場合および、両者を C/S 比 1.0 および 1.5 となるように同時に共存させた場合の XRD パターンによると（なお、試料には RH0% 乾燥したものを使用した。また、比較のため図中には珪石微粉末および、C-S-H 共存試料のデータを再掲した。）非晶質シリカを単独で共存させた場合では、珪石微粉末共存と比較してモノサルフェートの回折ピークが減少したことが確認された。また水酸化カルシウムと非晶質シリカの両者を同時に共存させた場合では、それぞれを単独で共存させた場合よりも、モノサルフェートピークがさらに減少する結果となった。したがって、Ca および反応性の非晶質 Si の両者が共存する場合、モノサルフェートが溶解しやすいものと考えられた。その一方で、水酸化カルシウムと非晶質シリカの両者を共存させた場合でも、エトリンサイトピークの増大は生じていない。このように、C-S-H の共存によるエトリンサイト二次生成の促進効果は、単純な化学組成によって評価することはできなかった。

4.3 C-S-H の共存による Al 結合状態の変化

続いての検討として、モノサルフェートおよびエトリンサイトの主要構成元素である Al の結合状態に着目し、 ^{27}Al NMR を用いて Al 化学形態の評価を行った。

モノサルフェートに各共存物質を混合した試料の硫酸ナトリウム練り混ぜ水和後における ^{27}Al NMR スペクトルによると（なお、測定には RH0% 乾燥試料を使用した。）いずれの共存物質を混合した場合においても、0-20ppm 付近に 6 配位 Al のピークが確認された。Skibsted et al.11) の報告に基づく、9.8ppm 付近のピークはモノサルフェート、13.0ppm 付近のピークはエトリンサイト中の 6 配位 Al に帰属される。なお、ハイドロガーネット共存試料における 12.4ppm 付近のピークは、ハイドロガーネット自体に帰属するピークである 12)。XRD 結果と同様に、C-S-H 共存の場合ではモノサルフェートのピークが大きく減少し、エトリンサイトのピークが顕著に増大しており、 ^{27}Al NMR 測定においてもエトリンサイトの二次生成促進効果が示された。また、C-S-H 共存試料のみ、40-90ppm 付近に 4 配位 Al によるブロード状ピークが確認された。C-S-H 共存試料における 40-90ppm 部分の拡大図から、4 配位 Al のピークは、C-S-H 中の Si 鎖に Al が置換して C-A-S-H となった場合に観測される。Al の置換は、Si 鎖の paring site および bridging site において生じ 13)、C-S-H は C/S 比が低いほど bridging site が増加するため、低 C/S 比の C-S-H ほど Al が bridging site に置換することが報告されている 10, 14)。Fig. 5 より、共存 C-S-H の C/S 比の低下に伴い、ピークトップが bridging site の 4 配位 Al を示す位置へとシフトしていることが確認できる。したがって、C-S-H 共存試料においては、モノサルフェートの溶解によって放出された Al が C-S-H に置換し、C-A-S-H が形成されたものと考えられた。

4.4 C-A-S-H の共存がエトリンサイトの二次生成に及ぼす影響

前節において、モノサルフェートに C-S-H を共存させ、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和を行った試料においては、C-A-S-H が形成されていることを明らかにした。この C-A-S-H が、エトリンサイトの二次生成に及ぼす影響について直接的に確認するため、モノサルフェートに合成 C-A-S-H を共存させて同様の実験を行った。

各 C/S 比の C-A-S-H を共存させて硫酸ナトリウム練り混ぜ水和を行った試料の XRD パターンによると（なお、測定には RH0% 乾燥試料を使用した。また、比較のために同 C/S 比の C-S-H 共存試料における XRD パターンを併せて示した。）C-A-S-H を共存させた場合では、C-S-H 共存の場合と比較して、モノサルフェートのピークが減少せずに残存している一方で、エトリンサイトのピークは C-S-H 共存試料と同程度まで増大していることが確認された。

また、各 C/S 比の C-A-S-H を共存させた試料の ^{27}Al NMR スペクトルによると、NMR 測定結果においても、C-A-S-H が共存した場合はモノサルフェートのピークが維持されている一方で、エトリンサイトのピークは C-S-H 共存の場合と同等という結果が得られた。

以上の XRD および NMR 測定結果から、C-A-S-H が共存した場合には、主として C-A-S-H 中の 4 配位 Al を消費することによって、エトリンサイトが二次生成していることが示唆された。

4.5 C-S-H の共存によるエトリンサイト二次生成の促進機構に関する考察

上記の通り、本報はモノサルフェートがいずれの乾燥条件に曝されても、「単なる C-S-H の共存」が、エトリンサイトの二次生成量の顕著な増大をもたらすという実験事実を明らかとした。この C-S-H の共存によるエトリンサイト二次生成の促進効果は、既報 6) の通り、硫酸ナトリウム練り混ぜ後の液相 pH および Ca^{2+} 濃度によって整理できず、また本報では、化学組成（Ca および Si 含有量）によって評価できないという結果も同時に示した。

一方で、 ^{27}Al NMR による Al 結合状態の評価では、モノサルフェートに C-S-H が共存した場合にのみ、C-A-S-H に起因する 4 配位 Al のスペクトルが出現したことを確認した。そこで、合成 C-A-S-H を共存させ、XRD および ^{27}Al NMR 測定を行ったところ、C-A-S-H が共存した場合には、モノサルフェートのスペクトルが減少していないにもかかわらず、生じたエトリンサイトのスペクトルは、C-S-H を共存させた場合と同程度まで増大した。

以上の結果から、「4 配位 Al の存在」がエトリンタイトの二次生成に深く関与していることが示唆されたため、「Al 配位数」に着目して以下のように考察した。ここで、既往の知見によると、コンクリート中でのエトリンタイトの生成は、固体から固体への相変化（固相反応）ではなく、元の相から離れた位置での液相を介した反応や、元の相の表面近傍において液相を介した広義のトポケミカル反応によって生じるものと考えられている例えば 15, 16)。したがって、モノサルフェート単独、またはモノサルフェートに C-S-H および C-A-S-H 以外の物質を共存させた、「4 配位 Al が存在できない状況」においては、6 配位 Al を有するモノサルフェートが溶解した場合に、SO₄²⁻を多量に含む液相に Al や Ca が供給されて、同じ 6 配位 Al のエトリンタイトが析出可能となる。しかし実験結果に示したように、この場合ではモノサルフェートの溶解が進行しなかったため、液相からの析出によるエトリンタイトの二次生成がほとんど生じなかったものと考えられる。

その一方で、C-S-H が共存した場合には、液相中の Al が C-S-H 中の Si 鎖に置換して、4 配位 Al を有する C-A-S-H が形成される。本実験において、合成 C-A-S-H を共存させた場合には、モノサルフェートが残存しているにも関わらず、C-S-H を共存させた場合と同程度のエトリンタイトが生成した。また、セメントペースト中の C-A-S-H は、硫酸ナトリウム溶液の作用により Al を放出し、硫酸塩劣化が進行することも報告されている 17)。これらを考慮すると、C-A-S-H 中の 4 配位 Al は、エトリンタイトの二次生成により優先的に消費されるものと考察できる。加えて、C-A-S-H の形成によって、一時的に液相中の Al が消費され、さらにモノサルフェートの溶解が進行し、エトリンタイトが二次生成しやすい環境が形成された可能性が考えられる。即ち、「共存する C-S-H」は「4 配位 Al を有する C-A-S-H」を形成することで、エトリンタイトの二次生成を促進している可能性がある。

以上のように、エトリンタイトは 4 配位 Al を有する C-A-S-H から生成されやすく、C-S-H は Si 鎖中に Al を置換して C-A-S-H を形成するために、エトリンタイトの二次生成量を顕著に増大させるものと考察した。C-A-S-H 中の 4 配位 Al からエトリンタイトが生成しやすい理由については未だ不明な部分が多いものの、本研究において明らかにした実験的事実はエトリンタイトの二次生成機構に関する新しい知見であり、特筆に値するものと言える。今後、C-S-H および C-A-S-H 以外で、4 配位 Al、あるいは 5 配位 Al を有する物質をモノサルフェートに共存させて同様の実験を行い、Al 配位数がエトリンタイトの二次生成に及ぼす影響について、詳細な検証を行う必要がある。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 32 件)

1. Kennosuke Sato, Tsuyoshi Saito, Michio Kikuchi, Tatsuhiko Saeki, Relationship between expansion characteristics of heat-cured mortars during water curing and origins of ettringite formation, *Advanced Concrete Technology*, volume 17, No.5, pp.260-268 (2019) (*Impact Factor: 1.134)
2. 野澤里渚子, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: 乾燥条件および温度履歴が炭酸型エトリンタイトの結晶構造に及ぼす影響, *Journal of the Society of Materials Science*, Vol. 68, No. 1, pp. 55-61 (2019)
3. Kennosuke Sato, Tsuyoshi Saito, Eito Shinagawa, Tatsuhiko Saeki, Effects of Pre-Drying and Coexisting Materials on Secondary Ettringite Formation, *Advanced Concrete Technology*, volume 16, No.12, pp.587-599 (2018) (*Impact Factor: 1.134)
4. 斎藤豪, 横山卓之, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: メカノケミカル法によって合成した β -C2S に関する基礎的検討, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp.366 -372 (2018)
5. 斎藤豪, 鈴木一帆, 細川佳史, 佐伯竜彦: 共沈法による高 Ca/Si 比 C-S-H の合成, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 373-380 (2018)
6. 鈴木一帆, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 細川佳史: 高 Ca/Si 比 C-S-H の低温焼成による C2S の生成に関する検討, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 381-388 (2018)
7. 井川義貴, 斎藤豪, 細川佳史, 佐伯竜彦: 高 C/S の C-S-H からなる C2S の水和反応解析成, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 18-24 (2018)
8. 加藤福将, 斎藤豪, 松井久仁雄, 佐伯竜彦: トバモライトの生成および結晶構造に乾燥条件、Mg およびアルカリが及ぼす影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 48-55 (2018)
9. 野澤里渚子, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: エトリンタイトの加熱脱水・再吸水による Al 結合状態の変化が水分吸着性状に及ぼす影響 - Al の結合状態がエトリンタイトの二次生成に及ぼす影響の検討 その 1, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 40-47 (2018)
10. 佐藤賢之介, 斎藤豪, 品川英斗, 佐伯竜彦: C-S-H の共存によるエトリンタイト二次生成の促進機構に関する検討 - Al の結合状態がエトリンタイトの二次生成に及ぼす影響の検討 その 2 - , *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 25-32 (2018)
11. 品川英斗, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: モノカーボネートおよび共存物質がエトリンタイトの二次生成に及ぼす影響 - Al の結合状態がエトリンタイトの二次生成に及ぼす影響の検討 その 3 - , *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 33-39 (2018)
12. 目黒貴史, 佐伯竜彦, 小柳秀光, 斎藤豪: フライアッシュのガラス組成とボゾラン反応生成物に関する基礎的検討, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 72, pp. 129-135 (2018)

13. 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦, 小根澤英之: 硫酸塩の作用を受けたセメント系硬化体における硫酸イオン移動性状に空隙構造および電気的作用が及ぼす影響の把握, *Journal of the Society of Materials Science*, Vol. 67, No.9, pp. 877-884 (2018)
14. 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 湿度変化による乾燥作用を受けたセメントペーストの空隙構造と塩化物イオンの拡散性状の関係に関する基礎的検討, *日本コンクリート工学協会コンクリート工学年次論文集*, Vol. 40, No. 1, pp. 747-752 (2018)
15. 目黒貴史, 小柳秀光, 佐伯竜彦, 斎藤豪: フライアッシュのガラス組成がポゾラン反応性に及ぼす影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 24-31 (2017)
16. 佐藤賢之介, 斎藤豪, 細川佳史, 佐伯竜彦: 共沈法による高 C/S 比の C-S-H の合成と低温焼成した β -C2S の水和反応に関する検討, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 48-55 (2017)
17. 斎藤豪, 佐藤賢之介, 鶴木翔, 佐伯竜彦: ケイ酸カルシウム水和物による硫化水素吸着機構に及ぼす Ca/Si 比および Al 置換の影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 101-108 (2017)
18. 品川英斗, 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦: モノサルフェートの前処理乾燥および共存物質の種類がエトリンサイト生成に及ぼす影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 109-116 (2017)
19. 小島彩, 吉田泰崇, 佐伯竜彦, 斎藤豪: C-S-H 加圧成型体の作製および物質移動性状の評価, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 133-139 (2017)
20. 吉田泰崇, 小島彩, 佐伯竜彦, 斎藤豪: C-S-H の炭酸化が物質移動性状に及ぼす影響の評価, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 140-145 (2017)
21. 宇内大樹, 佐伯竜彦, 斎藤豪: セメント系硬化体の等価回路モデルに及ぼす塩化物イオンの影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 295-301 (2017)
22. 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 乾燥を受けたセメント硬化体の気体の移動性状に対する空隙構造と水和物による評価, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 210-217 (2017)
23. 栗山友之, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: CaO-MgO-SiO₂-H₂O 系セメント材料における空隙構造と相組成が物質移動性状に及ぼす影響に関する研究, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 71, pp. 353-360 (2017)
24. 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 乾燥を受けた高炉セメント硬化体の気体の移動性状とミクロ, メソ, マクロの空隙構造の関係に関する研究, *日本コンクリート工学協会コンクリート工学年次論文集*, Vol. 39, No. 1, pp. 469-474 (2017)
25. 栗山友之, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: CaO-MgO-SiO₂ 系材料を大量使用しオートクレーブ養生を施したセメント系材料におけるトバモライト生成機構に関する検討, *Journal of the Society of Materials Science*, Vol. 66, No.3, pp. 199-204 (2017)
26. 須藤俊幸, 佐伯竜彦, 斎藤豪: 空隙の連結性に着目したセメント系硬化体の空隙構造の評価, *土木学会論文集 E2*, Vol.73, No.1, pp.82-92 (2017).
27. 栗山友之, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: CaO-MgO-SiO₂ 系材料を大量使用しオートクレーブ養生を施したセメント系硬化体の耐硫酸塩性評価, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 70, pp. 390-396 (2016)
28. 野澤里渚子, 斎藤豪, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: 乾燥条件および温度履歴がエトリンサイト結晶中の水分状態に及ぼす影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 70, pp. 2-8 (2016)
29. 和田拓馬, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 山下将一: 薄板モルタルを用いた橋梁の塩害環境評価, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 70, pp. 413-420 (2016)
30. 宇内大樹, 佐伯竜彦, 斎藤豪: セメント系硬化体の等価回路モデルに及ぼす空隙構造および細孔溶液組成の影響, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 70, pp. 185-192 (2016)
31. 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: セメント硬化体の水蒸気吸着等温線で生じる低圧部のヒステリシスとスキニンググループに関する基礎的検討, *Cement Sci. and Concrete Tech.*, 70, pp. 154-161 (2016)
32. 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の酸素の拡散性状に及ぼす乾燥湿度の影響, *日本コンクリート工学協会コンクリート工学年次論文集*, Vol. 38, No. 1, pp. 633-638 (2016)

〔学会発表〕(計 12 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。