

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360168

研究課題名(和文)水和物の性質と水蒸気吸着等温線によるコンクリートの性能評価手法の構築

研究課題名(英文) Quantitative estimation of performances of hardened cementitious materials based on the properties of hydration products and the characteristics of steam adsorption isotherm

研究代表者

佐伯 竜彦 (SAEKI, TATSUHIKO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：90215575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、セメント系硬化体中の水和物の組成と量から硬化体の物理化学的特性を、水蒸気吸着等温線から空隙構造を評価し、それらを組み合わせることにより、任意の材料・配合・養生のコンクリートの性能、特に物質移動抵抗性を評価する手法を構築することを目的として検討を行った。その結果、水蒸気吸脱着曲線からC-S-Hのゲル空隙の特性とC/S比への依存性を明らかにした。また、セメント系硬化体中の塩化物イオン透過性をC-S-Hの生成量とC/S比および空隙径から評価できること、シリカフュームが塩化物イオン浸透抵抗性を向上させる効果をC-S-HのC/Hを低下させる能力から評価できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to formulate the estimation method of the diffusion characteristics of hardened cementitious materials. The obtained results of this study were as follows. (1) The gel pore volume of C-S-H was affected by the C/S ratio. Based on the composition of C-S-H, the inversely relationship between the gel volume and the C/S ratio of C-S-H was clarified. And, it was clarified that the gel pore size distribution of C-S-H was not influenced by the change of the C/S ratio from these results. (2) The chloride effective diffusion coefficient can be estimated by the amount of C-S-H, the C/S ratio of C-S-H and the pore size distribution. (3) The reason of the decrease of diffusion coefficients of the specimen due to silica fume can be explained by the decrease of the C/S ratio of C-S-H. The effect of silica fume on diffusion coefficients can be estimated the ability to decrease the C/S ratio of C-S-H.

研究分野：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：C-S-H C/S比 水蒸気吸脱着等温線 拡散係数 相組成 空隙径分布

### 1. 研究開始当初の背景

近年、コンクリートに求められる性能が高度化・多様化し、それに対応するために使用材料や配合、養生方法が多様化してきている。一方で、資源の有効利用などの目的で多種多様な副産物や廃棄物がセメントやコンクリート用材料として用いられるようになってきている。以上の社会的背景から、コンクリートが所要の性能を満足できるよう材料・配合・養生選定を的確に行える手法、言い換えると、種々の材料・配合・養生に対応可能な性能照査手法が求められている。

セメント系硬化体は水和生成物の集合体であることから、その性質は当然、生成する水和物の種類と量に依存する。したがって、個々の水和物の性質を把握しそれを積算していくことによって硬化体全体の性質を推定することが可能と考えられる。

一方、セメント系硬化体は多孔材料であり、その空隙構造が力学的性質や収縮特性、物質移動性ひいては耐久性に大きく影響している。したがって、水和物組成とその性質の他に空隙構造の検討も必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、硬化体中の水和物の組成と量から硬化体の物理化学的特性を、水蒸気吸着等温線から空隙構造を評価し、それらを組み合わせることにより、任意の材料・配合・養生のコンクリートの性能評価手法を構築することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、純薬合成水和物、合成クリンカー鉱物の水和試料、各種セメント系材料の水和試料を用いて、水和物の諸性質と水蒸気吸脱着等温線、さらに、硬化体の諸特性（主として拡散係数）を実験により測定した。それらの結果から、硬化体の物理化学的特性、空隙構造を評価した。

これらの検討を総合して、セメント系硬化

体の物質移動性状を評価する手法を構築した。

### 4. 研究成果

(1)水蒸気吸脱着試験によるC-S-Hの組成とゲル空隙の評価：合成C-S-Hおよび合成クリンカー、セメント系材料の水和試料を用いて水蒸気吸脱着試験を行い、以下の成果を得た。

合成C-S-Hおよびエーライト水和試料の水蒸気吸着等温線を測定した結果、相対湿度66%以上の水蒸気の吸着は、毛細管空隙とゲル空隙で生じていることを確認し、毛細管空隙の影響を分離することでC-S-Hのゲル空隙への吸着等温線を評価した。

C-S-Hのゲル空隙の量は、その組成であるC/S比によって影響され、C/S比が低下するとゲル空隙の量は増加することを明らかにした（図1）。これは、C-S-Hの比表面積がC/S比の低下によって増加するためであると考えられた。

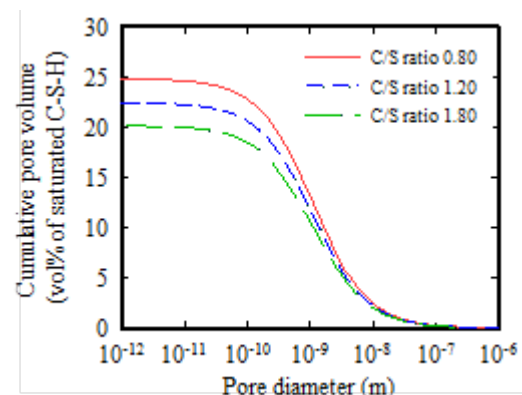


図1 各C/S比におけるC-S-Hの積算空隙量

内海によって提案された吸着等温関係における空隙径分布特性を表現するモデル式を用いて、水蒸気吸着試験結果からC-S-Hのゲル空隙径分布を推定した。その結果、空隙径のピーク値はおよそ1.2nm程度であり、ゲル空隙の大きさは、C/S比の違いによらず同一であることを示した。（図2）

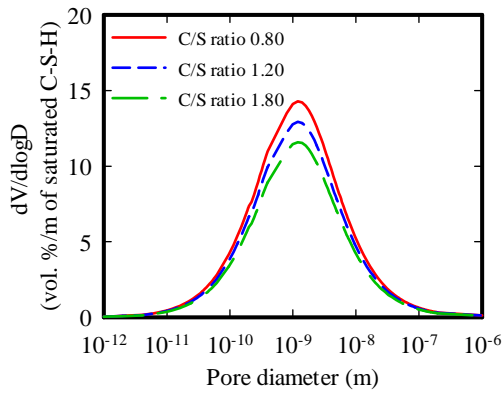


図2 各C/S比におけるC-S-Hの微分空隙径分布

水蒸気吸着量から毛細管空隙の空隙径分を推定する手法を構築した(図3)。

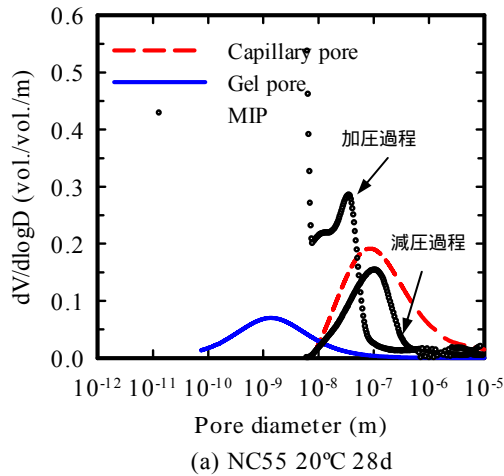


図3 水銀圧入法と水蒸気吸着量から得られたセメント硬化体の空隙径分布の比較

水蒸気吸脱着試験と水銀圧入法を比較することにより、インクボトル型空隙のボトルネック(直径 $0.01\mu\sim 0.02\mu\text{m}$ )を毛細管空隙同士の連結を担う空隙として評価し、その量と空隙の複雑さ(酸素拡散における屈曲度)の関係性を定性的に評価した。(図4)

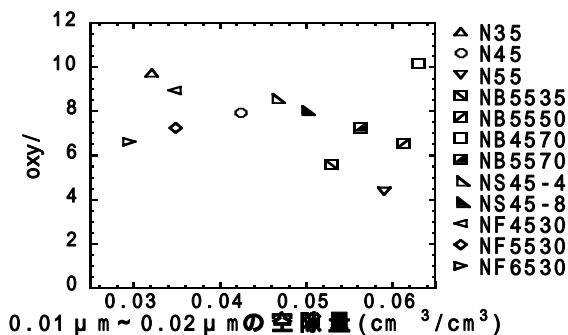


図4 酸素屈曲度と連結空隙の関係

(2)相組成と空隙表面電位がセメント系硬化体中のイオン拡散性状に及ぼす影響：拡散セル法・電気泳動法による塩化物イオン拡散係数および酸素拡散係数、さらには電気浸透法による硬化体ゼータ電位を測定し、以下の成果を得た。

電位勾配を駆動力とした場合、塩化物イオンは細孔直径6nm以下の非常に微細な空隙を透過し、その泳動性状は空隙構造の影響を主に受けているのに比べ、濃度勾配を駆動力とする場合、塩化物イオンは細孔直径6nm程度以上の空隙を透過していることを明らかにした。

拡散セル法と電気泳動法により得られた拡散係数の比 $D_{diff}/D_{mig}$ を硬化体中空隙表面の電的影響の評価指標とし、硬化体全体のゼータ電位との関係に着目した。その結果、 $D_{diff}/D_{mig}$ は硬化体全体のゼータ電位によって評価できることを明らかにした(図5)。

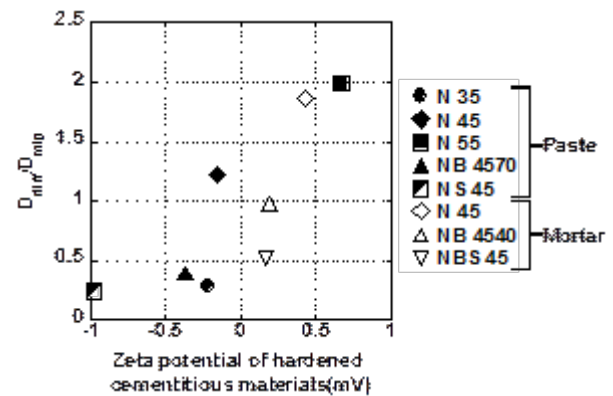


図5  $D_{diff}/D_{mig}$ と硬化体ゼータ電位の関係

(3)C-S-Hの組成が物質移動抵抗性に及ぼす影響と材料配合設計への応用：高炉スラグ微粉末とシリカフュームを併用し硬化体の塩分浸透抵抗性の向上メカニズムの解明とシリカフュームの品質がコンクリートの塩分浸透抵抗性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として検討を行い、以下の成果を得た。

シリカフュームの混和によって酸素および塩化物イオン拡散係数は低下したが、この

原因は空隙の屈曲度が増加したことが原因であることを明らかにした。さらに、屈曲度の増加は、結合材種類、シリカフュームの品質によらず、セメント硬化体中に生成する水和物の大部分を占める C-S-H の C/S 比が低下し、C-S-H の比表面積が増加したことによって説明できることを示した。

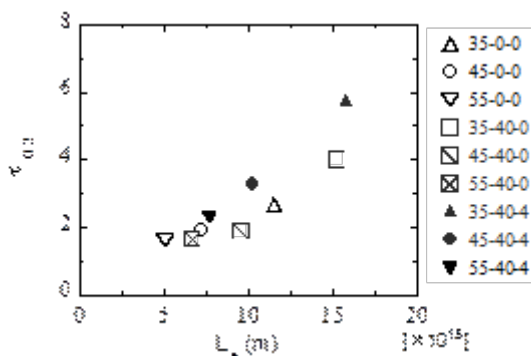


図 6 C-S-H の表面積と酸素拡散における屈曲度の関係

シリカフュームに水酸化カルシウムを添加したペーストにおける C-S-H の C/S 比を用いることで、シリカフュームが酸素および塩化物イオン拡散係数に及ぼす品質の影響が簡易的に評価可能であることを示した。さらに、C-S-H の C/S 比を低下させる要因となるシリカフュームの品質は、等価アルカリ含有量、SiO<sub>2</sub> 含有量、BET 比表面積で評価可能であることを明らかにし、回帰式(1)を得た。

$$C/S = 0.02A - 0.55S - 0.25B + 1.5$$

(1)

ここに、

C/S: SF-CH ペーストの C-S-H の C/S 比

A: Na<sub>2</sub>O 換算等価アルカリ含有量

S: SiO<sub>2</sub> 含有量

B: BET 比表面積

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 1 件)

1) 菊地道生, 金沢貴良, 佐伯竜彦, 斎藤豪: 電気泳動法における塩化物イオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 68, pp. 360-366,

2014. (査読有)

2) 佐伯竜彦, 真島耕平, 菊地道生, 斎藤豪: 各種シリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, No. 68, pp. 352-359, 2014. (査読有)

3) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 斎藤豪: C-S-H の組成がゲル空隙の量およびゲル空隙の空隙径分布に及ぼす影響, 土木学会論文集 E2, Vol. 70, No. 2, pp. 134-152, 2014. (査読有)

4) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 斎藤豪: 温度・湿度の変化が C-S-H の組成および密度に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 67, pp. 157-164, 2013. (査読有)

5) 金沢貴良, 菊地道生, 佐伯竜彦, 斎藤豪: セメント系硬化体の空隙表面の電気的性質がイオン拡散性状に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 67, pp. 378-385, 2013. (査読有)

6) 佐々木謙二, 岡野耕大, 片山強, 原田哲夫: PCa 製品を想定した温度履歴を与えたコンクリートの収縮性状に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, No. 1, pp. 517-522, 2013. (査読有)

7) 須田裕哉, 斎藤豪, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の水和物の水蒸気吸着等温線に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No. 66, pp. 167-174, 2012. (査読有)

〔学会発表〕(計 2 件)

1) 佐伯竜彦: C-S-H の性質とコンクリート中の物質移動性状, 日本学術振興会第 76 委員会第 421 回会議 “C-S-H の性質に基づくコンクリートの性能評価の現状と展望”, 2014. 9. 3, 学士会館 (東京都千代田区)

〔その他〕

第 43 回セメント協会論文賞受賞

佐伯竜彦, 斎藤豪, 菊地道生, 金沢貴良: 相組成がセメント系硬化体の空隙構造, 電気的性質およびイオンの拡散・泳動に及ぼす影響

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐伯 竜彦 (SAEKI TASTUHIKO)  
新潟大学・自然科学系・教授  
研究者番号：90215575

### (2) 研究分担者

斎藤 豪 (SAITO TSUYOSHI)  
新潟大学・自然科学系・准教授  
研究者番号：90452010

### (3) 研究分担者

佐々木 謙二 (SASAKI KENJI)  
長崎大学・工学研究科・助教  
研究者番号：20575394