

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820181

研究課題名(和文)水和物の物理的性質に基づくセメント硬化体の体積変化評価手法の構築

研究課題名(英文) Developments of methods for evaluating volume change of hardened cement paste based on physical properties of hydration product

研究代表者

須田 裕哉 (SUDA, Yuya)

琉球大学・工学部・助教

研究者番号：10636195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、セメント硬化体で生じる体積変化を水和物および空隙構造の観点から評価することができる手法の構築を目的として検討を行った。その結果、主要なセメント水和物であるC-S-Hの比表面積は組成(Ca/Si比やAl/Si比)によって変化することが示された。また、セメント硬化体の屈曲度は、高湿度では空隙量が影響し、低湿度では水和物の影響が支配的であることが示された。さらに、セメント硬化体の体積変化はメソスケールの構造変化が支配的な要因であることを実験的に確認した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a method to evaluate the volume change of hardened cement paste based on hydration products and pore structure. In the results, it is shown that the specific surface area of Calcium silicate hydrate(C-S-H), which was dominant hydration product of cementitious materials, was increased by the low Ca/Si ratio and high Al/Si ratio. In the high drying humidity, the tortuosity of hardened cement paste was affected by pore volume. On the other hand, in the low drying humidity, the tortuosity of hardened cement paste was affected by hydration products. Furthermore, it is experimentally confirmed that the change of mesoscale structure of hardened cement paste is dominant factor to drying shrinkage.

研究分野：セメント化学，コンクリート工学

キーワード：C-S-H Ca/Si比 Al/Si比 屈曲度 比表面積 フラクタル次元 体積変化 空隙径分布

1. 研究開始当初の背景

実コンクリート構造物は、外部環境の温度上昇や湿度低下によって、コンクリート表面の水分が逸散し含水量の低下によって収縮する。このコンクリートの体積変化は、部材断面の形状や拘束等の条件によって、コンクリート表面に微細なひび割れを生じさせる可能性があり、塩化物イオンや二酸化炭素といった外来因子の侵入を促進させ、コンクリートの長期的な耐久性を低下させる。したがって、コンクリートの長期的な性能を評価および維持していくためには、外部環境の変化に応じたコンクリートの体積変化機構を適切に把握する必要がある。

一方で、本来、コンクリートは、セメント硬化体（水和物+空隙）、骨材によって構成されており、比較的物理化学的に安定な骨材の影響を除けば、コンクリートの性能は、セメント硬化体を構成している水和物および水和物によって形成される空隙構造により支配されている。

したがって、コンクリートで生じる温湿度変化に伴う体積変化機構について検討するためには、セメント硬化体を形成する水和物に着目した上で、水和物の性質や微細構造に変化に関する評価を行うことが重要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、外部環境である温度・湿度がセメント硬化体の体積変化に及ぼす影響を水和物の性質の観点から整理する。温湿度の変化に伴うセメント硬化体の体積変化は、水和物が保有する水分の逸散・吸着による水和物の密度変化に伴う空隙構造の変化が要因の一つである。したがって、任意の温度・湿度条件下におけるセメント硬化体の密度変化を把握することができれば、外部環境に応じた硬化体の体積変化を評価でき、ひいてはコンクリートの耐久性をより精度良く予測することが可能になる。以上のことから、本研究はセメント硬化体中の水和物および空隙構造の変化に着目し、温度や湿度の変化によって水和物がどのような性質を有しているのか、また、空隙中の水分や空隙構造がどのように変化するのかを適切に把握することによって、セメント硬化体全体の体積変化の評価手法を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の特徴は、まずは水和物構成の少ない単純な系（合成水和物）を用いて検討を行い、段階的に複雑な系（セメント硬化体）における検討を行った。したがって、本研究では、水和物の物理的性質や水蒸気吸着等温線の評価は水和物構成の少ない単純な系を用い、得られた結果については実セメント硬化体を用いて各種検証実験を行い、その精度を随時確認することで物性値としての妥当性を検証した。

また、本研究では以下の3つの事項について検討を行った。

(1) 水和物の物理的性質に及ぼす乾燥湿度の影響：主要なセメント水和物であるケイ酸カルシウム水和物（C-S-H）に対して、湿度の変化がC-S-Hの含水量や物理的性質に対して、どのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、任意の湿度で調整した含水量の異なるC-S-H、セメント硬化体の物理的性質の測定を行った。

(2) 湿度を変化させたセメント硬化体の空隙構造の評価：セメント硬化体の湿潤空隙と開放空隙の量を評価するため、硬化体の含水量変化による検討より湿潤空隙と開放空隙の量を測定した。また、任意の温度・湿度のもと含水量を変化させた試験体を用いて、気体の拡散係数を取得し、各温湿度条件下におけるセメント硬化体の空隙の屈曲度を評価した。

(3) セメント硬化体の体積変化評価手法の構築：温度・湿度を変化させたセメント硬化体の体積変化機構を調査するため、恒温恒湿槽内（20℃-RH11~85%）に静置された試料の水分逸散量および長さ変化を測定した。さらにセメント硬化体全体の物理的性質および空隙構造を介して、硬化体の体積変化を評価できる手法の構築の資するデータの整備を行った。

4. 研究成果

(1) 水和物の物理的性質に及ぼす乾燥湿度の影響：合成C-S-HおよびAlを置換させたC-S-H（C-A-S-H）を用いて、組成を変化させた試料の水蒸気吸着等温線を測定し、各湿度の水分量および比表面積に及ぼす組成（Ca/Si比とAl/Si比）の影響を評価した。その結果、図1および図2に示されるように、Alの添加量の多いC-S-Hほど、Alが添加されていないC-S-Hに比べ水蒸気吸着量および比表面積は大きくなった。

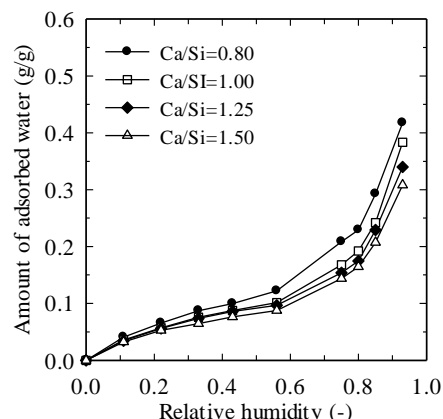


図1 C-A-S-Hの水蒸気吸着等温線

また、図3に示されるように混和材が置換されたセメント硬化体中のC-S-Hは、Ca/Si比が低いほど比表面積が大きくなった。また、Ca/Si比が同一でも比表面積は変化した。この傾向は、合成C-S-Hの結果と同様であり、

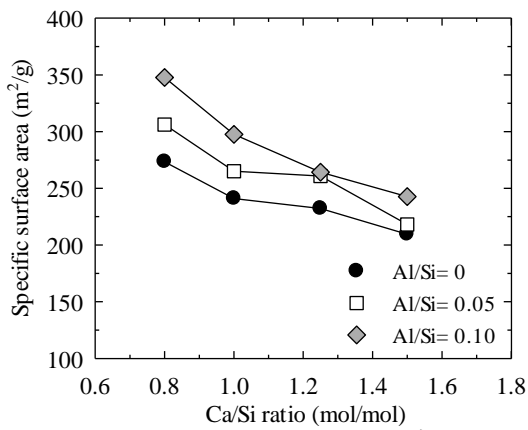


図2 C-A-S-Hの比表面積

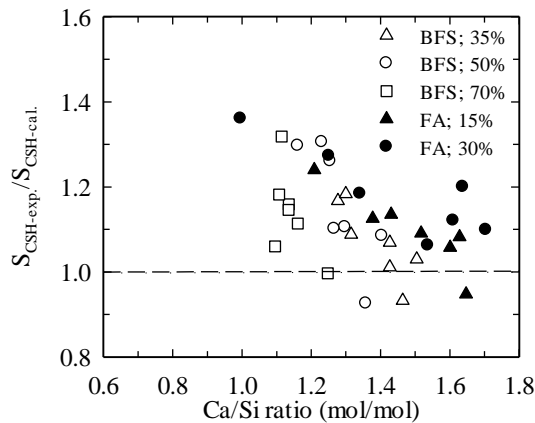


図3 実セメント硬化体の比表面積の変化

C-S-Hの比表面積の変化にAlが影響を及ぼすことが示唆された。

また、セメント硬化体の水蒸気吸着等温線で生じる低圧部ヒステリシスと等温線上で確認されるスキヤングループを評価できる手法の構築について検討した。本研究では、C-S-Hが保有する水分を層間水、表面水、ゲル水と分離し、それぞれの水分挙動について評価を行い、C-S-Hの組成変化に伴う水分量変化についても評価を行った。その結果、C-S-Hの組成変化に基づいて水蒸気の吸着量と脱離量を評価できるモデルを提案した。

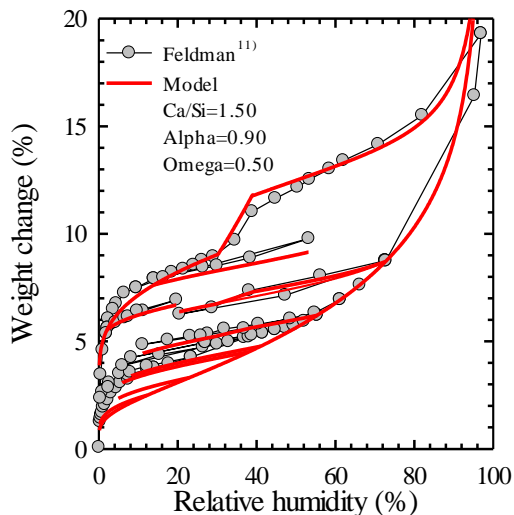


図4 モデルによる水蒸気吸着等温線の評価

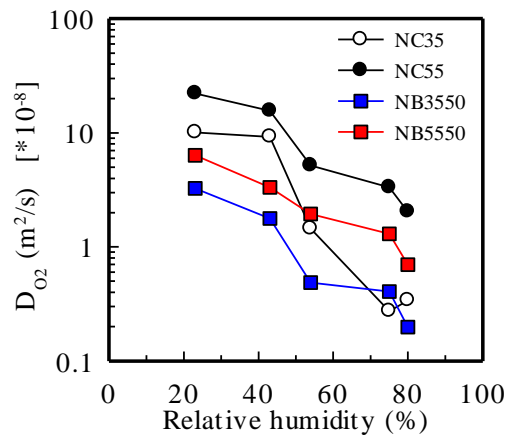


図5 各相対湿度における酸素の拡散係数

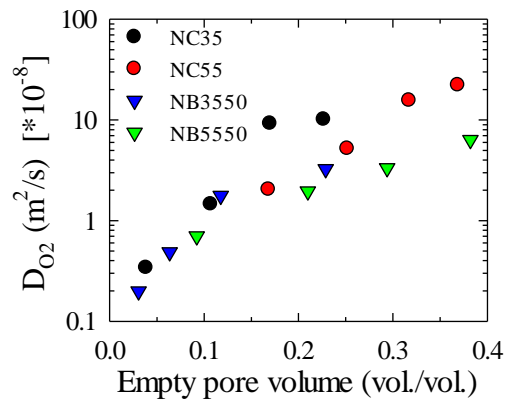


図6 酸素の拡散係数と開放空隙率の関係

提案モデルによって、セメント硬化体の水蒸気吸着等温線の評価した結果、水蒸気の吸着性状に対し、C-S-Hの組成、吸着試験の前処理条件、硬化体の養生や乾燥条件などが影響を及ぼすことが示唆され、図4に示されるように、モデルによってセメント硬化体の水分変化を評価できることを示した。

(2) 湿度を変化させたセメント硬化体の空隙構造の評価：本研究は、高炉スラグ微粉末の置換率を変えたセメント硬化体を作製し、供試体を任意の湿度で乾燥させ酸素の拡散実験を行った。また、酸素の拡散実験の結果より空隙構造特性である屈曲度を評価し、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空隙構造の影響を調査した。

その結果、高炉スラグ微粉末の置換により酸素の拡散係数は小さくなった(図5)。また、図6に示されるように、開放空隙率の値が小さい領域では、水結合材比や混和材の置換率の違いによらず、概ね開放空隙率と酸素の拡散係数は同一の関係で示される。一方で、開放空隙率の値が大きい領域では、空隙率の値が同一でも高炉スラグ微粉末の置換によって酸素の拡散係数は小さくなった。

酸素の拡散係数より、空隙構造特性である屈曲度を評価した結果、高湿度で乾燥させたセメント硬化体の屈曲度は、開放空隙率と負の相関を示した(図7)。屈曲度と空隙率が概

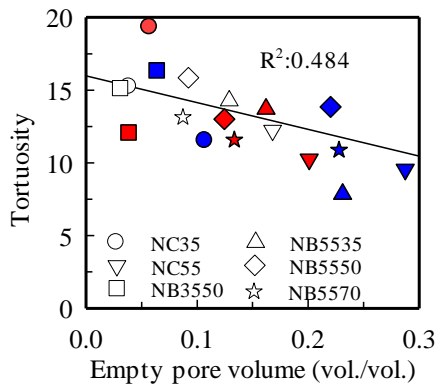


図7 開放空隙率と屈曲度の関係

ね線形によって整理できることは、この領域における屈曲度に対し、空隙内に占める水分量の違い、すなわち空隙量の違いが支配的な要因として挙げられる。

一方で、低湿度の屈曲度と RH43%-22%の領域における開放空隙率の関係は、図8の関係とは異なり、正の相関を示した。特に、この湿度領域の水分は、水和物間で形成されるような Small gel pore 領域と一致することから、この結果は、低湿度の屈曲度に対して、水和物の影響が大きいと言える。したがって、Small gel pore 内の水分が多いほど、乾燥により緻密化する組織の割合が多く、空隙構造の複雑性を増加させ、その結果、高炉スラグ微粉末の置換により屈曲度が大きくなったと考えられる。

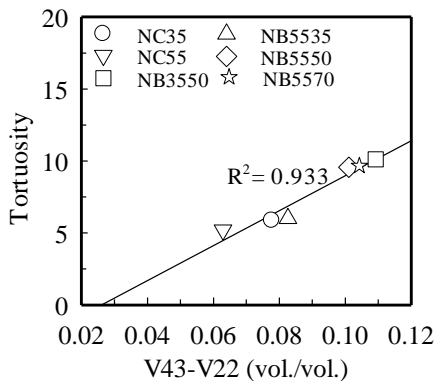


図8 屈曲度と RH43%-22%の領域における開放空隙率の関係

以上のことから、乾燥湿度による気体の拡散性状の変化は、高湿度では空隙率に代表されるような空隙の影響が支配的であり、低湿度では水和物の影響が支配的であることが示唆された。しかし、乾燥後のセメント硬化体の水和物の微細構造に関する検討は行っておらず、乾燥を受けたセメント硬化体の微細構造の変化と物質移動性状の関係に関する定量的な評価は不十分であった。

そこで、本研究では、乾燥による水和物の微細構造を調査することを目的とし、さらには、高炉スラグ微粉末の有無による微細構造の違いについても着目することで、乾燥を受けたセメント硬化体の気体の拡散性状と微細構造の関係を明らかにするため検討を行

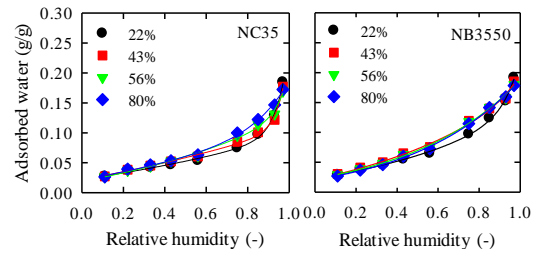


図10 セメント硬化体の水蒸気吸着等温線

った。

図10に、各湿度で乾燥したセメント硬化体の水蒸気吸着等温線を示す。図より、いずれの供試体とも乾燥湿度が低いほど水蒸気吸着量は減少した。また、高炉スラグ微粉末の有無で比較すると同一水結合材比で高炉スラグ微粉末を置換した供試体では、相対湿度 0.4~0.9 の間で無置換の供試体と比べ水蒸気吸着量が増加した。本研究では、材料や乾燥の異なるセメント硬化体のメソスケールの空隙構造の変化を調査するため、空隙表面のフラクタル次元を評価した。

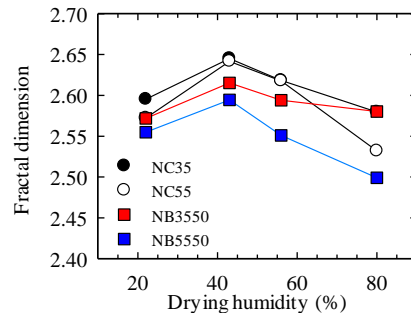


図11 フラクタル次元の変化

セメント硬化体の表面フラクタル次元の解析結果を図11に示す。いずれの供試体とも乾燥湿度43%までの低下によって、表面フラクタル次元は増加し、乾燥湿度22%へ変化すると表面フラクタル次元は低下した。また、高炉スラグ微粉末を置換した供試体のフラクタル次元は無置換よりも低い値を示した。高炉スラグ微粉末を使用した硬化体において、表面フラクタル次元は無置換よりも低い値であるため、乾燥による凝集構造の発達が抑制された結果、微細構造の変化が小さく屈曲度が高い値を示したと考えられる。

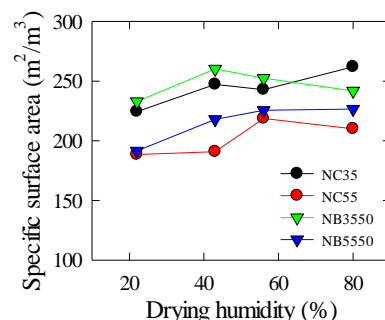


図12 乾燥に伴う比表面積の変化

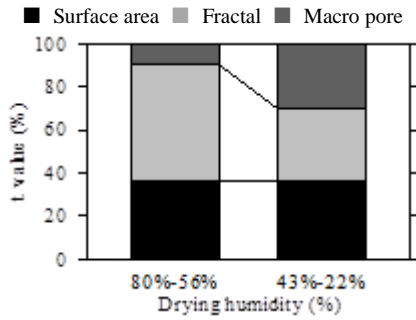


図 13 乾燥湿度域における各種特性の変化

図 12 に、各乾燥湿度におけるセメント硬化体の比表面積の変化を示す。比表面積は湿度の低下によって減少し、特に、RH43 から 22% の変化が大きい。高炉スラグを置換した供試体では、いずれの乾燥湿度において、比表面積が大きい値を示した。

以上のことから、本研究では、乾燥に伴うセメント硬化体の屈曲度の変化を比表面積、フラクタル次元、マクロ空隙率から重回帰分析によって評価した。図 13 より、乾燥湿度 80%-56% の領域において、マクロ空隙率は比表面積やフラクタル次元と比較して屈曲度に及ぼす影響は小さい。一方で乾燥湿度 43%-22% の領域では、屈曲度に及ぼすマクロ空隙率の影響が増加しフラクタル次元の影響が低下した。このことは、ミクロからマクロスケールの微細構造の変化が乾燥後のセメント硬化体の気体の移動性状に影響を及ぼしていることを示唆する結果であり、その影響は乾燥湿度領域で異なることが示された。

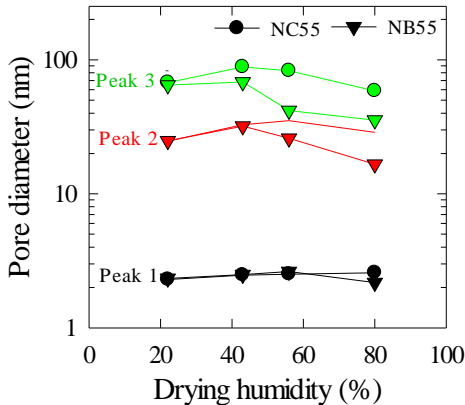


図 14 空隙径に及ぼす乾燥湿度の影響

(3) セメント硬化体の体積変化評価手法の構築：図 14 は、セメント硬化体の空隙分布を 3 の領域に分離し、それぞれの領域の平均径が乾燥によって変化する影響を示した結果である。図より、微小な空隙である Peak 1 は高炉スラグ微粉末の有無や乾燥湿度が低下しても、平均径はほぼ一定値を示した。一方で、粗大な空隙を表す Peak 2 と 3 は、乾燥湿度の低下に伴い、平均径が大きくなり、空隙が粗大化する傾向を示した。また、Peak 2 と 3 について、材料の違いに着目すると、

乾燥湿度 80% と 56% では高炉スラグを置換した供試体ほど平均径が小さいが、乾燥湿度の低下とともに径は粗大になり、無置換と同程度の径の大きさを示した。特に、高炉スラグ微粉末を置換した供試体ほど、乾燥湿度の低下による空隙構造の変化が大きいことが示された。図 15 は、セメント硬化体の各相対湿度における乾燥収縮ひずみの結果である。図より、乾燥湿度 80% までは高炉スラグ微粉末の有無によらず、ひずみは同程度の値を示したが、80% 以下においては、高炉スラグ微粉末の置換によって硬化体の乾燥収縮ひずみは増加し、特に、80% から 40% までのひずみの変化は無置換の供試体よりも大きく、図 14 の結果と符合する。したがって、メソスケールの構造変化が乾燥収縮ひずみに影響を及ぼすことが示唆された。

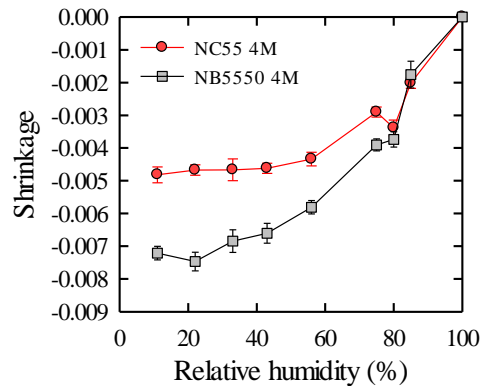


図 15 乾燥収縮ひずみの変化

(4) 今後の展望：セメント硬化体の体積変化に関して、水和物および空隙構造の観点から検討を行い、体積変化に対してメソスケールの構造は大きく影響することが示唆された。Jennings (2000) は、メソスケールの構造モデルとして、Low density C-S-H (N2 がアクセスできる疎な構造) と High density C-S-H (窒素がアクセスできない密な構造) を提案している。本研究では、窒素の吸着量変化に基づき、セメント硬化体中の LD や HD C-S-H の量を評価した (図 15)。図に示されるように、高炉スラグ微粉末を置換した供試体は C-S-H 中に占める LD の生成量が無置換と比較して多く存在している。したがって、これら LD や HD の生成量や乾燥後における LD, HD の生成量の評価が今後、重要になるものと考えられる。

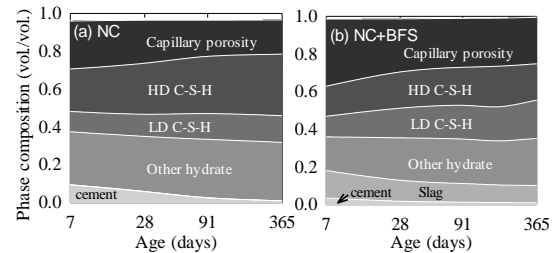


図 16 セメント硬化体の相組成

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. 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マイクロ, メソ, マクロの空隙構造の関係に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 39, 2016 (掲載決定済み)
2. 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ヤニンググループに関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol. 70, pp. 154-161, 2016
3. 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp. 633-638, 2016
4. 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: C-S-H の組成と比表面積の関係に及ぼす Al 置換の影響に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol. 69, pp. 37-44, 2015

[学会発表] (計 2 件)

1. 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: C-S-H の組成と比表面積の関係に及ぼす Al 置換の影響に関する研究, 第 69 回セメント技術大会講演概要集, pp. 28-29, 2015, 5, ホテルメトロポリタン, 東京都豊島区西池袋
2. 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 混和材を用いたセメント硬化体の圧縮強度に及ぼす Low density C-S-H と High density C-S-H の影響, 第 71 回セメント技術大会講演概要集, pp. 28-29, 2017, 5, ホテルメトロポリタン, 東京都豊島区西池袋

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等
<http://www.material-c.tec.u-ryukyu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須田 裕哉 (SUDA Yuya)

琉球大学・工学部工学科社会基盤デザイン
コース・助教

研究者番号: 10636195