

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420565

研究課題名(和文) 界面化学性状に基づくセメント硬化体の物質移動メカニズムの解明

研究課題名(英文) Transport property of hardened cement paste based on surface chemistry

研究代表者

胡桃沢 清文 (Kurumisawa, Kiyofumi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40374574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：硬化セメントペーストの物質移動特性に及ぼす微細構造の影響を検討した結果、以下の結論が得られた。無機電解質、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを加えセメント硬化体内部の微細構造や溶液組成を変化させた結果、空隙構造だけでなく水和生成物であるカルシウムシリケート水和物(C-S-H)と細孔内溶液組成が物質移動特性に影響を及ぼすことを明らかにした。カルシウムを促進的に溶脱させた硬化セメントペーストの塩化物吸着能は溶脱前と比較すると著しく低下することを明らかにし、吸着量は高炉スラグやフライアッシュなどの混合セメントにおいてもC-S-HのCa/Si比に依存することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effect of microstructure on transport properties of hardened cement paste was investigated. Hardened cement paste mixed with inorganic electrolytes, blast furnace slag, and fly ash was investigated, and it was found that Calcium silicate hydrate(C-S-H) and pore solution composition had an influence on the transport properties as well as pore structure. The chloride adsorption ability of the hardened cement paste during calcium leaching decreased remarkably in comparison with before leaching, and it was clarified that the adsorption ability of C-S-H is depended on the Ca/Si ratio of C-S-H in the blended cement.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：微細構造 界面性状 セメント硬化体 空隙 カルシウム溶脱 吸着性能

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の一因とされている CO<sub>2</sub> の排出削減は人類にとって緊急の課題である。そのためにも鉄筋コンクリート建築物の超長期にわたる高耐久化は必須命題である。コンクリート建築物の耐久性を向上させることは環境への負荷低減、また経済的観点からも社会的に強く要求されている。そのコンクリートの耐久性を向上させるためには鉄筋腐食に関わる水やイオン、CO<sub>2</sub> といった物質の透過性能を理解することが非常に重要である。現在までに多くの研究がなされてきておりその物質透過性能はその空隙構造に大きく依存することが明らかにされてきている。特に粗大な空隙量が多いほど物質透過がしやすくなるため、主に空隙を減少させることが耐久性を向上させる方法として取られてきた。しかしながら塩化物イオンの拡散に関しては高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの場合には空隙量が普通ポルトランドセメントのみのコンクリートの場合と同程度であった場合でも非常に拡散しにくいことが報告されている。逆に中性化に対する抵抗性は高炉スラグを混和したコンクリートが低いことがよく知られている。このことから物質移動に関しては空隙構造のみならず他の要因が働いていると考えられる。コンクリートは主として骨材とセメントペーストで構成されており、結合材であるセメントペースト部分はケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) がその体積の約 6 割を占めており、骨材とペースト部分の結合が良好で遷移帯の形成が抑制されている場合には、ペースト部分の性状がコンクリートの強度や物質透過性といった物性を決定する主要因である。特に近年では超高強度コンクリートや高性能コンクリートといったペーストマトリックスの量の多いコンクリートが製造されており、その性状は硬化セメントペーストの性状に大きく左右されると考えられる。また、フライアッシュや高炉スラグ微粉末といった混和材料が環境への負荷低減の観点から多く使用されてきており、その性状把握をすることは耐久性確保のみならず強度増進を行う上でも非常に重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、イオンの拡散性能をより正確に予測するために空隙構造の特性を把握するとともにイオンの吸着能を定量的に明らかにすることを目的とする。特に高炉スラグやフライアッシュを混和した場合には表面に塩化物イオンが濃集したり、中性化速度が速いためこれらの現象は空隙構造などの物理的な面だけではその説明を行うことは困難である。そこでそれらを解決するためにイオンと固体界面との相互作用に着目する。特に相互作用に影響を与える要因の 1 つであるイオンの吸着能力は、硬化体内部で生じる化学的な結合を伴う化学吸着とファンデルワ

ールス力などによる固体表面への物理吸着に依存する。そこで本研究では特に吸着に着目しそれらを定量評価することにより吸着能力を明らかにしセメント硬化体内の物質移動性能に及ぼす影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

セメント硬化体の拡散性能を予測するために、空隙量、空隙径分布及び屈曲度といった空隙構造に加えて、イオンの吸着性能に影響を及ぼすセメント硬化体表面と細孔溶液との相互作用を定量化する。セメント硬化体の空隙構造は水銀圧入法によって空隙量及び空隙径分布を、交流インピーダンス法を用いて屈曲度の定量化を行う。これらの測定結果に与える影響要因として C-S-H の構造があげられるため Ca/Si 比を EDX によって測定し、Si 鎖の長さや構造を定量化するために固体核磁気共鳴装置 (NMR) や X 線光電子分光を用いる。以上より界面化学性状を含めたセメント硬化体の拡散性能を定量的に評価する。

### 4. 研究成果

コンクリートの耐久性はその物質移動特性に大きく依存しているため、それを明らかにすることによって鉄筋コンクリート建築物の長期耐久性能を維持することが可能となる。その物質移動特性は、水和により生じるセメント水和物によって形成される空隙構造とその表面性状に大きく依存しているが、表面性状と移動する物質 (水やイオン等) との相互作用について詳細に検討した研究はない。そこでまず本研究では物質移動特性の中でもイオンの移動特性に着目してその移動メカニズムをセメント水和物の表面性状の観点から明らかにすることを目的とした。特にセメント水和物の主要構成物であるケイ酸カルシウム水和物に着目し、その構造とイオンとの相互作用に関してシリケート鎖の構造及び表面エネルギーによる界面化学的観点から明らかにする。X 線光電子分光装置を用いてセメント硬化体の表面性状を分析した結果、Fig.1 に示すように Si の結合エネルギーがセメント硬化体の劣化状態によって変化することを明らかにした。また、

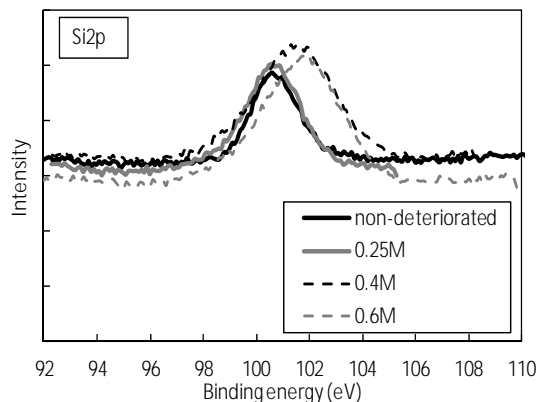


Fig.1 Photoelectron spectra (Si2p)

その結果は固体核磁気共鳴装置によって得られたスペクトルと同様の傾向を示すことを明らかにした。

界面化学性状を確認するためにセメント硬化体に高炉スラグ微粉末の混和を行った。高炉スラグペーストは白色セメントペーストと比較してカルシウム溶脱後も高い吸着性能を持つことが示された。Ca 溶脱に伴う塩化物イオン吸着能力の低下を考慮した吸着予測式を構築し、健全な試料、促進溶解試料での塩化物イオン吸着量を推定することができた。また、促進溶解試料の塩化物イオン吸着量の減少は、AFm の消失及び C-S-H 表面の吸着サイトの減少によることが示された。

一方、骨材界面の影響を調べるためにモルタルの検討を行った。モルタルの電気伝導度は、骨材量が同一であれば水セメント比が高いほど高い値を示し、同一の水セメント比であれば骨材量が増加するほど低下することが示された。モルタルの骨材量を考慮してモルタルの電気伝導度を硬化セメントペーストの電気伝導度から推定したところ Fig.2 に示すように誤差 10% 以内で推定することができた。したがって含水率や細孔溶液濃度が異なる場合においても硬化セメントペーストの電気伝導度が既知であれば、骨材量を考慮することによってモルタルの電気伝導度を予測可能であることを明らかにした。さらに硬化セメントペーストの電気伝導の経時変化（水和進行）を提案した式で近似した結果、提案式中の定数は水セメント比に依存し骨材量を考慮することによりモルタルの電気伝導度の経時変化を精度よく推定することができた。モルタルの電気伝導度を NIST モデルにより遷移帯を考慮して推定した結果、実測値と予測値は遷移帯の影響が存在しないとして計算した結果と一致することが示された。したがって本研究で行ったモルタルの配合条件においては電気伝導度に及ぼす遷移帯の影響は非常に小さいことが示された。

次にセメント硬化体の物性に及ぼす空隙構造及び細孔内溶液の影響を検討した結果下記の結果が得られた。

水酸化ナトリウムやその他の無機電解質を加えセメント硬化体内部の細孔内溶液組成を変化させた硬化セメントペーストの物質移動特性は Fig.3 に示すように空隙構造だけでなく溶液組成が影響を及ぼすことを明らかにした。また、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和したセメント硬化体の物質移動特性は、空隙構造だけでなく生成される水和物、特に C-S-H と細孔内に存在する溶液組成に依存することを明らかにした。さらにカルシウムを選択的に溶脱させた硬化セメントペーストの塩化物吸着能は溶脱前と比較して著しく低下することを明らかにした。これは高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混和した試料においても同様であり、

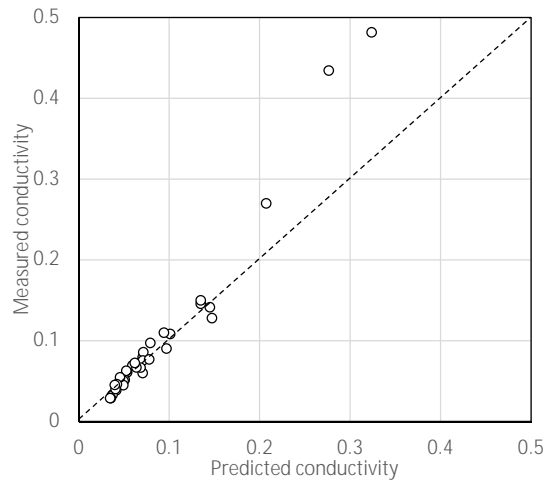


Fig.2 Plot of predicted and measured conductivity of mortar

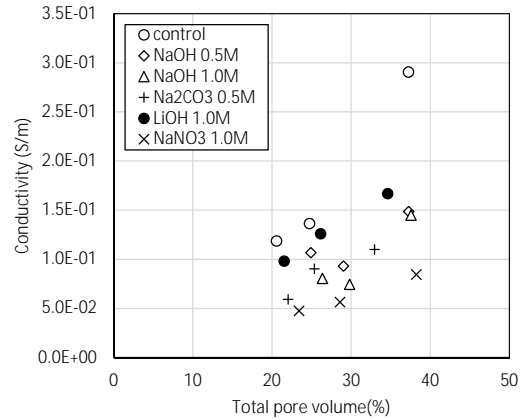


Fig.3 Plot of total pore volume and electric conductivity of hardened cement pastes

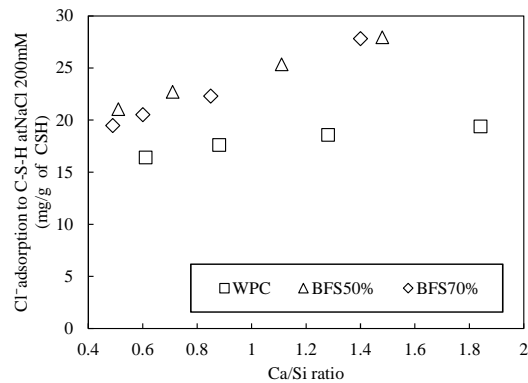


Fig.4 The plot of Ca/Si ratio and Cl adsorption to C-S-H at 200mM NaCl solution.

Fig.4 に示すように溶脱によって変化した C-S-H のカルシウムとシリカの比率に比例して低下することを明らかにした。

以上の結果よりセメント硬化体の物質透過性能は空隙構造だけでなく、生成された水和物と内部の溶液組成に依存することを明

らかにした。

#### 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8件)すべて査読有

1) Kiyofumi Kurumisawa, Toyoharu Nawa: Electrical Conductivity and Chloride Ingress in Hardened Cement Paste, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 14 (2016) No. 3 p. 87-94 <http://doi.org/10.3151/jact.14.87>

2) 胡桃澤 清文, 名和 豊春: 無機電解質溶液がセメント硬化体の電気伝導性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、Vol. 69 (2015) No. 1 p. 207-213、<http://doi.org/10.14250/cement.69.207>

3) 宮本 正紀, 胡桃澤 清文, 名和 豊春: サーマポロメトリーを用いた空隙構造測定に基づくセメント硬化体の物性評価、セメント・コンクリート論文、集 Vol. 69 (2015) No. 1 p. 183-190、<http://doi.org/10.14250/cement.69.183>

4) Kurumisawa, Kiyofumi. "Application of thermoporometry for evaluation of properties of hardened cement paste." Construction and Building Materials 101 (2015): 926-931. DOI information: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.061

5) 阿部 悠, 石垣 邦彦, 胡桃澤 清文, 名和 豊春: 高炉スラグセメント硬化体の塩化物イオン吸着能に及ぼす Ca 溶脱の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol. 68 (2014) No. 1, pp.226-232

6) 胡桃澤 清文, 名和 豊春: モルタルの電気伝導性に及ぼす水セメント比と骨材量の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol. 68 (2014) No. 1, pp.171-177

7) 胡桃澤清文, 村上祐翔, 石垣邦彦, 名和豊春: セメント硬化体の塩化物イオン吸着に及ぼすカルシウム溶脱の影響、セメント・コンクリート論文集、vol.67, pp.137-143,2013

8) Kiyofumi Kurumisawa, Toyoharu Nawa, Hitoshi Owada, M. Shibata: Deteriorated hardened cement paste structure analyzed by XPS and <sup>29</sup>Si NMR techniques, Cement and Concrete research, Vol.52, pp190-195, 2013

[学会発表](計15件)

1) Kurumisawa, K., Abe, H., and Nawa, T.: The Influence of Leaching on the Ion Adsorption Ability of Hardened Cement Paste. CONCREEP 10, 2015.9.21 ウィーン工科大、オーストリア

2) 胡桃澤清文, 名和豊春: 硬化セメントペーストの比抵抗測定手法に関する検討、日本建築学会学術講演, 2015.9.6 東海大学、神奈川県藤沢市

3) Kiyofumi Kurumisawa, Masanori Miyamoto, and Toyoharu Nawa: Application of thermoporometry for evaluation of physical properties of hardened cement paste, The 12th Japan-Korea joint symposium on Building materials & Construction, 2015.7.18 日本大学、千葉県津田沼市

4) 胡桃澤清文, 名和豊春: 各種電解質溶液がセメント硬化体の電気伝導性に及ぼす影響、第69回セメント技術大会、2015.5.15 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

5) 畑中晶, 宮本正紀, 胡桃澤清文, 名和豊春: スラグ混合セメント硬化体の空隙構造を考慮したモデルによる塩化物イオンの拡散係数予測、第69回セメント技術大会、2015.5.15 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

6) 宮本正紀, 胡桃澤清文, 名和豊春: サーマポロメトリーを用いた空隙構造測定に基づくセメント硬化体の物性評価、第69回セメント技術大会、2015.5.12 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

7) 胡桃澤清文, 名和豊春: モルタルの電気伝導性に及ぼす水セメント比及び骨材の影響、日本建築学会学術講演, 2014.9.12 神戸大学、兵庫県神戸市

8) 阿部悠, 石垣邦彦, 胡桃澤清文, 名和豊春: 高炉スラグセメント硬化体の塩化物イオン吸着能に及ぼす Ca 溶脱の影響、第68回セメント技術大会、2014.5.13 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

9) 石垣邦彦, 阿部悠, 胡桃澤清文, 宮本正紀: サーマポロメトリーによるセメント硬化体の物質拡散性予測、第68回セメント技術大会、2014.5.13 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

10) 胡桃澤清文, 名和豊春: モルタルの電気伝導性の及ぼす各種要因の影響、第68回セメント技術大会、2014.5.13 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

11) K.Kurumisawa, H. Owada and M. Shibata: Mechanical properties of deteriorated hardened cement paste, Proceeding of Concreep9, 2013.9.23 マサチューセッツ工科大学、ボストン、USA

12) Kiyofumi Kurumisawa and Toyoharu Nawa: Effect of microstructure and moisture content on the electric conductivity of hardened cement paste, Proceeding of SCMT3, 2013.8.19 京都リサーチパーク、京都府京都市

13) 村上祐翔, 石垣邦彦, 胡桃澤清文, 名和豊春: セメント硬化体の塩化物イオン吸着能に及ぼす Ca 溶脱の影響、第67回セメント技術大会、2013.5.15 ホテルメトロポリタン、東京都豊島区

14) 石垣邦彦, 胡桃澤清文, 名和豊春: 交流インピーダンス法を用いた凍結融解下におけるセメントペースト硬化体の空隙構造

解析、第 67 回セメント技術大会、2013.5.14  
ホテルメトロポリタン、東京都豊島区  
15) 胡桃澤清文、名和豊春：X 線光電子分  
光法によるセメント硬化体の分析、第 67 回  
セメント技術大会、2013.5.13 ホテルメトロ  
ポリタン、東京都豊島区

〔図書〕(計 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

なし

取得状況(計 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/emr/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

胡桃澤 清文 (KURUMISAWA KIYOFUMI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40374574