

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630254

研究課題名(和文) ナノ粒子を用いたセメント水和物の変質制御

研究課題名(英文) Control of alternation of colloidal C-S-H under drying process by nano-particles.

研究代表者

丸山 一平 (Maruyama, Ippei)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：40363030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：異なる水セメント比のセメントペーストにチタンナノ粒子を添加すると長期の水和の停滞と乾燥収縮ひずみの増大が生ずる。これらの反応・物性の変化は、チタンナノ粒子がセメントの主要水和生成物であるカルシウムシリケートと相互作用し、析出サイトとして機能しない部分が生ずるためにビーライトの反応を遅延させ、かつ、そのようにしてできた水和物が収縮に対して大きな変質を生じやすいからであることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Addition of TiO₂ nano-particle on the property and reaction of cement past was investigated. Based on FE-SEM observation, RH-TMA measurement, XRD/Rietveld analysis, Thermo-gravimetry, and water vapor sorption measurement, it is concluded that TiO₂ nano-particle interact with calcium silicate hydrate, which is major hydrated of Portland cement. Due to the limitation of available site for additional precipitation on the surface of calcium silicate hydrate may cause retardation of belite reaction of cement. In addition to this, this altered C-S-H may shows large shrinkage. FE-SEM observation revealed that the position of TiO₂ nano particles are on the surface of C-S-H. But chemical interaction mechanism was not clarified in this research. However, the current research spotlighted the potential of alteration of C-S-H by addition of nano-particle, and such new investigation should be promoted for new concrete.

研究分野：建築材料学

キーワード：チタン酸化物 ナノ粒子 カルシウムシリケート水和物 相互作用 セメントペースト 収縮

1. 研究開始当初の背景

コンクリートの物性は、セメントの水和反応によって空間が充填される割合と充填する水和物の性質によって決まる。空間の充填割合について、既往の研究でおおむね理解されているが、充填する水和物であるカルシウムシリケート水和物の物性は、現在も世界的に研究されている段階であり、完全な解明に至っていない。その理由は、カルシウムシリケートが微結晶であることから、構造が同定できないこと、また、ナノスケールの構造が乾燥によって大きく変化するが、含水状態のままナノスケールの観察・分析を行う手法が十分に完成されていないことによる。

申請者は、ポルトランドセメントから析出するカルシウムシリケート水和物のコロイド的性質について、分子スケール、原子スケールでの検討を行ってきており、分子スケールでの乾燥時の変質をナノサイズの粒子によって制御できる可能性に着目した。現状、セメントにナノ粒子を添加する研究は多くあるが、流動性や強度変化に着目しているものがほぼすべてであり、カルシウムシリケート水和物の乾燥時の変質に着目した研究は無い。

2. 研究の目的

本研究の目的は、コロイド的性質と多孔体的性質を有する硬化セメントペーストの乾燥時の変質を、ナノ粒子の混合によって制御する手法を開発するものである。硬化セメントペーストの乾燥収縮は、コンクリートの乾燥収縮の駆動力であるが、これをナノ粒子を用いることで制御し、最終的にコンクリート構造物の体積変化によるひび割れを抑制し、耐久性の大幅な向上を実現することを最終的な目的とする。

3. 研究の方法

TiO₂ ナノ粒子をホワイトセメントに添加し、異なる水セメント比のペーストを作製してその変化について評価した。

また、炭化水素系高分子を添加した系についても実験を行った。

評価項目は、乾燥収縮ひずみ、含水率変化、水蒸気吸着等温線の測定(定溶法)、熱重量分析、粉末 X 線回折/リートベルト解析(XRD/Rietveld 解析)、等を測定した。

4. 研究成果

ここに成果の概要を報告する。

図1は、今回用いたセメントナノ粒子のField Emission型Scanning Electron Microscopyによる二次電子像である。今回用いたナノ粒子の平均粒子直径はおおよそ20~50nmである。セメントを水和させた後、これらのナノ粒子がどのような水和物の相互作用を持ち、どこに存在するかわかっていなかった。今回、FE-SEM像の観察によって多くが外部水和物となっているカルシウムシ

リケート水和物の表面に付着していることがあきらかになった。その様子を図2に示す。

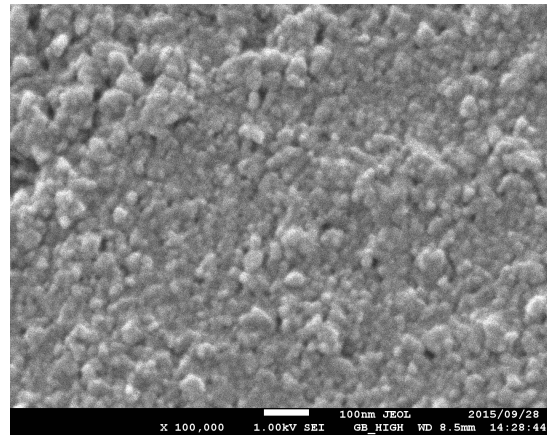


図1 TiO₂ のナノ粒子 (図下、白いスケールが全長で100nmである。)

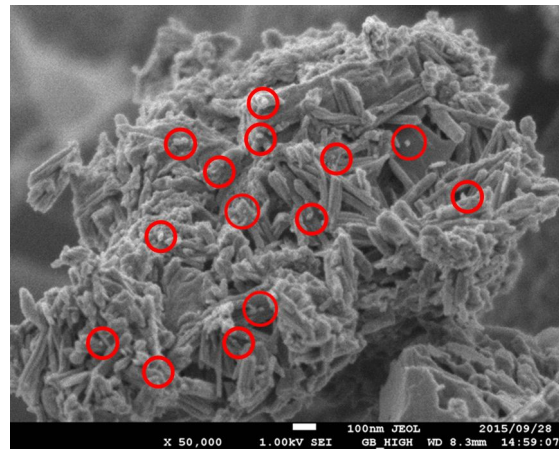


図2 カルシウムシリケート上に存在するTiO₂ のナノ粒子 (図下、白いスケールが全長で100nmである。)

これらの水和物の析出がセメントの水和に及ぼす影響について、XRD/Rietveld解析によって評価した。その結果が図3である。ここに示されるように、ポルトランドセメントの鉱物であるビーライトは、TiO₂ ナノ粒子の添加によって抑制されることがあきらかになった。

すなわち、全体として長期の水和は遅延する方向にあることがわかった。

次に乾燥収縮ひずみの評価を目的として、湿度制御型TMAによる長さ変化等温線を測定した。その結果の一部を図3に示す。ここに示されるようにTiO₂ ナノ粒子の添加は、収縮ひずみを増大する傾向にある。

一般にセメントの乾燥収縮ひずみは、水和の進行にともなって大きくなる傾向があるが、前述したようにビーライトの水和が遅延しているにも関わらず、TiO₂ ナノ粒

子を混和した場合には、乾燥収縮が大きくなる傾向が確認された。

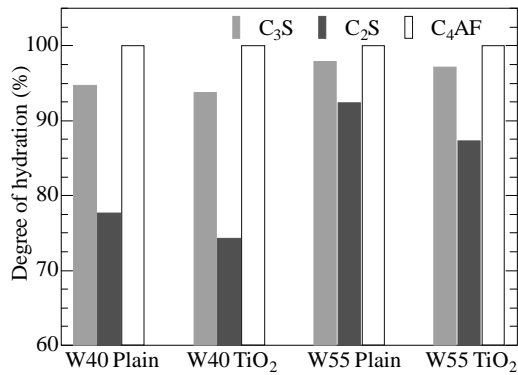


図3 TiO₂ ナノ粒子がセメント鉱物の水和に及ぼす影響

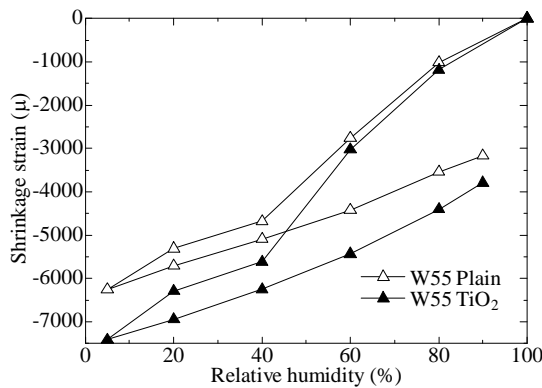


図3 TiO₂ ナノ粒子の混和の有無が乾燥収縮に及ぼす影響

次にこの挙動を評価する目的で、熱重量分析(図4)および水蒸気吸着等温線(図5)の測定を行い、水和物の構造についての定性的な評価を行った。

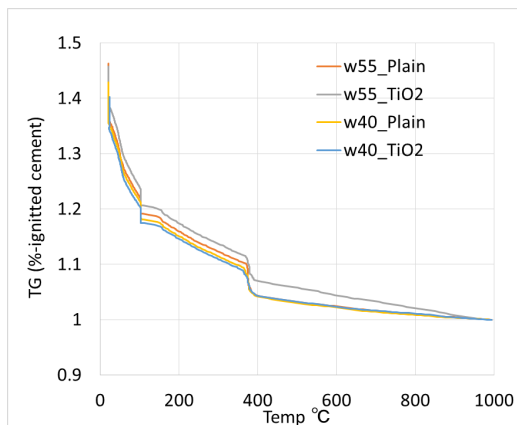


図4 TiO₂ ナノ粒子の混和の有無が熱重量分析に及ぼす影響

図4に示されるようにセメント 1g あたりの水の付き方は、W/C および TiO₂ ナノ粒子の影響を受ける。

W/C=0.55 の場合、その影響は顕著であり、非常に親水性表面となっていると示唆されている。400 度以上の脱水は、カルシウムシリケート水和物の脱水と構造変化が伴う段階と知られているが、この部分において TiO₂ ナノ粒子の混和の影響が多く、より高い温度にならなければ脱水(シラノール基と Ca-OH の脱水縮合)が生じないという傾向が確認された。これは TiO₂ 粒子が一部は、カルシウムシリケート水和物と結合している可能性を示唆している。ただし、この結合は FE-SEM のスケールでは確認できなかった。現在も本検討を考察する目的で、この構造を評価する目的で ²⁹Si-NMR による評価を行っているが、本報告までには成果が間に合わなかった。

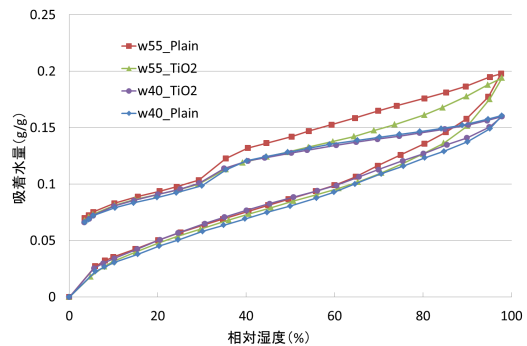


図5 TiO₂ ナノ粒子が水蒸気吸着等温線に及ぼす影響

また、W/C=0.40 の場合、水分の保有量は 200 以下の条件では小さい傾向を認め、Plain との比較の観点では、W/C=0.55 と異なる傾向を示した。図3には示していないが、この結果は収縮ひずみとも関連しており、TiO₂ ナノ粒子による水和生成物の変質が水セメント比の影響を受けていると考えられる。

図5には水蒸気吸着等温線の測定結果を示す。ここに示されるように W/C=0.40 の条件では吸着等温線にはほとんど大きな差異は見受けられなかった。一方、W/C=0.55 の場合には、脱着線、吸着線ともに TiO₂ を混和したものが値が高湿度域において低い傾向を示しており、メソスケール(数 nm ~ 数十 nm)の大きさの空隙が変化していることが示唆された。

これらの結果は、総じてセメントのカルシウムシリケート水和物の変質していることを意味していると考えられるが、現在までの分析でその機構や状態を定量的に評価できる状況には至らなかった。

ナノ粒子の添加によってカルシウムシリケート水和物の変質を生じさせることがあきらかになったので、今後は、より多くのナノ粒子を混和することによって収縮を低

減する粒子を検討していく必要があると考える。

なお、炭化水素を加えた系については、水酸化カルシウムの析出と強く関わることがあきらかになった。また、この水酸化カルシウムが微粒子になることによってかさ粒子が大きくなり、収縮を低減する可能性があることが示された。

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4件)

1) R. Kurihara, I. Maruyama, Influence of Nano-TiO₂ particles on alteration of microstructure of hardened cement paste, Proceeding of Japan Concrete Institute, 2016 (accepted.) 査読有

2) R. Kurihara, I. Maruyama, Effect of nano-TiO₂ particles on the hydration and drying shrinkage of hardened cement paste, Proceedings of 70th Annual meeting of cement and concrete engineering, pp. 106-107, 2016. 査読有

3) 栗原諒, 丸山一平, 乾燥過程における収縮低減剤の作用機構に関する実験的検討, 日本建築学会東海支部研究報告集, 第54号, pp.45-48, 2016.2 査読無

4) 栗原諒, 丸山一平, 別府克俊, 収縮低減剤の使用濃度と収縮ひずみの関係に関する基礎的検討, セメント技術大会講演要旨, Vol.69, pp.118-119, 2015.5 査読無

[学会発表](計3件)

1) R. Kurihara, I. Maruyama, Effect of nano-TiO₂ particles on the hydration and drying shrinkage of hardened cement paste, 第70回セメント技術大会, 池袋, 東京, 2016.5.10.

2) 栗原諒, 丸山一平, 乾燥過程における収縮低減剤の作用機構に関する実験的検討, 日本建築学会東海支部研究会, 名古屋, 愛知, 2016.2.23.

3) 栗原諒, 丸山一平, 別府克俊, 収縮低減剤の使用濃度と収縮ひずみの関係に関する基礎的検討, 第69回セメント技術大会, 池袋, 東京, 2015.5.13

[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

6. 研究組織

丸山一平 (MARUYAMA IPPEI)

名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号: 40363030

(2)研究分担者

なし