

別紙 4

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 ポルトランドセメント系カルシウムシリケート水和物の水蒸気吸着性状に関する研究
氏 名 五十嵐 豪

論 文 内 容 の 要 旨

建築材料学において、セメントコンクリート（コンクリート）を対象にさまざまな研究が行われる中で、踏まえるべき社会的背景が二つ存在する。一つは、建築物の長寿命化（安全性、資産価値の維持）を促す社会的動向であり、もう一つは、産業の高度化に伴い、選択の幅が広がった多種多様な材料がもたらすコンクリート性能の多様化である。

近年、建築分野においては、環境負荷低減や経済性の観点から、長期的に利用可能な建築ストックが重要視されており、建築学会でも耐用年数を延ばすための方策がさまざまに提案されている。鉄筋コンクリート構造物を対象とした場合、外力としての地震力のほかに、コンクリートや鉄筋の化学的変質によってもたらされる時間依存性を有する構造物自体の性能も設計・維持管理における議論の対象となっている。

このうち、乾燥収縮ひび割れ、凍結融解ひび割れ、塩害などのコンクリート・鉄筋の体積変化、それに伴う部材の変形、そこから派生して生じるひび割れの問題は、比較的長期間に生じる現象であるものの短期の現象論的実験にもとづき設計式が提案されてきた。しかし、超長期供用期間を想定した構造物の設計にあたっては、従来の設計手法にみられる短期の実験結果への外挿による予測ではなく、セメント、コンクリート、鉄筋コンクリートの様々なスケールにおいて材料科学的なアプローチと構造工学的アプローチを融合させた新しい性能設計体系が求められるが、それらを構築するのに必要な基礎科学的な現象の把握とメカニズムの解明は不十分な状態にある。

一方で、CO₂ 排出量の問題も含め、環境負荷の低減を求める社会のニーズから、コンクリートに様々な産業副産物が利用され、材料が多様化しつつある。このとき、上記に述べたように性能設計の観点においては、コンクリートの材料を構成する成分、それに伴う性能を把握した上で、それぞれの特性に合った利用によって健全な建築物を建設することが

望まれる。しかし、JIS 製品となった産業副産物においても材料条件に幅があることから、それらを用いたコンクリートの性能にも幅が生じる。また、現状の材料工学的アプローチにおいては、収縮低減剤や AE 減水剤などの材料開発、混和材の影響や長期の安定性などの性能評価を行う際に、材料、調合、外部環境など対象物が変われば、その都度、実験値を新たに取得し、環境条件を加味した時間に関する劣化曲線を求めるのが一般的であり、材料を構成する成分がコンクリートの力学的な性状にどのような影響を及ぼすか、また、それがどのような時間依存性の挙動を有するかについて完全に理解されないまま、短期の現象論的実験で想定した環境条件から外れないことを前提とした上で、安全率を加味して利用されている。しかし、数百年あるいは数万年オーダーでのコンクリートの挙動の評価は実質不可能であり、経済が縮小傾向である現在、その研究にかけられる時間、費用の効率化が求められる。このとき、材料科学的にコンクリートを構成する分子の挙動とコンクリートの劣化現象を結び付けることができれば、これまでの先人によって積み上げられた経験則から得られた知見をすべて横断的に結び付けることが可能となり、超長期にわたる鉄筋コンクリート構造物の劣化挙動について単なる実験結果の外挿だけではなく熱力学的知見に基づいた数値シミュレーションによる予測が可能となる。このことは、将来的に混和材・剤の材料開発における時間・費用の効率化や、超長期供用期間の鉄筋コンクリート構造物の性能評価における確度の向上につながると考えられる。

コンクリートは、セメントペーストと骨材（砂、砂利）の複合材料であり、そのうち、セメントペーストはセメントが水と化学反応を生じることで生成された水和物（主にカルシウムシリケート水和物：C-S-H）によって硬化を生じる。このとき、セメントペースト中に化学反応に使用されなかった水が残存するが、この内部の水が蒸発する際にコンクリートを収縮させることでひび割れを誘発したり、凍結する際の氷の生成膨張圧でひび割れを誘発させたり、塩化物イオン、炭酸イオンの拡散を促し、塩害を誘発させる原因となりうる。また、体積変化やひび割れの発生だけに限らず、内部の含水率の変化によって、力学的性質も変化することが報告されている。特に、力学的性質のうち、ヤング率は、鉄筋コンクリート構造物の固有振動数（固有周期）を変化させるため、設計時に想定した地震応答とは異なり、海溝型地震の長周期成分の地震応答が増幅される可能性がある。このことから、コンクリート中の水分の挙動を把握することが重要と言える。

コンクリート中の水分は、セメントペーストの固相表面（主にカルシウムシリケート水和物：C-S-H）に物理吸着を生じている吸着水と、それ以外の物理吸着を生じていない自由水に分けられる。このとき、吸着水（吸着媒の表面に吸着している水）の量の変化は、吸着媒表面から力を受けていることから、化学ポテンシャルが低下しているため、自由水（吸着媒表面から力を受けていない水）の量の変化と比較して、乾燥収縮、自己収縮、力学的性質への影響は大きくなるが、水和反応、イオン拡散、凍結融解への影響は小さくなると予測される。このことから、コンクリート中の水分が、コンクリートの挙動に及ぼす影響について検討していくには、吸着水と自由水とに分離して考えていく必要があるといえる。

そこで、本研究では、コンクリート中において固相表面から受けている吸着水を評価することを目的として、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の水蒸気吸着性状に着目し、セメントペーストの水蒸気吸着等温線を取り扱う。水蒸気吸着等温線とは、ある等温環境下の平衡状態において、各湿度での吸着媒の表面上に吸着している吸着質 (水蒸気) の量をプロットしたものである。このとき、吸着等温線が示すカーブの形状から、吸着媒の比表面積、親水性、吸着層の厚さなど、吸着媒の微細構造を特定する吸着理論がさまざま提案されている。つまり、セメントペーストの水蒸気吸着等温線の評価・予測が可能になれば、さまざまな湿度環境において、コンクリート中に存在する水を表面から力を受けている水 (吸着水) と、表面から力を受けていない水 (自由水) に分離して評価できることを意味し、それぞれの影響度を考慮したコンクリート構造物の劣化の予測・評価に貢献することが可能となる。

以上の観点から、本研究では、セメントペースト中のカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の微細構造変化に基づいたセメントペーストの水蒸気吸着等温線のモデル化を目的とした。セメントペーストの水蒸気吸着等温線は、ヒステリシス、低圧ヒステリシス、脱着プロセスにおいて吸着性状が急激に変化する特異点を持ち、水和反応の進行および長期乾燥に伴い変化する。これらの変化について実験的に取得し、併せてセメントペースト中のカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の量およびその微細構造の変化を取得し、両者の関係性について考察を行った。このとき、Brunauer *et al.* によって提案された BET 多分子層吸着理論を基にして、相対圧全域にわたる吸着性状を評価可能とする吸着理論を導出し、水蒸気吸着等温試験中のカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の水蒸気吸着性状の変化について考察を行った。その結果、セメントペーストの水蒸気吸着等温線は、上限値が約 4~5 層の吸着が生じていること、ヒステリシスが吸着パラメータ c の変化であること、低圧ヒステリシスが単分子層吸着水量 v_m と吸着パラメータ c の変化であることを示し、その挙動は、トバモライトと類似構造をもつカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の結晶構造変化と関係づけられることを示した。

得られた知見をもとに、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の微細構造および水蒸気吸着性状をモデル化し、ヒステリシス、低圧ヒステリシス、特異点や水和反応の進行や長期乾燥の影響を再現可能なセメントペーストの水蒸気吸着等温モデルの構築を行った。