2024/5/29 第51回PC技術講習会

C-S-Hのミクロ構造分析に基づく 今後のセメント設計およびコンクリートの在り方



東京大学大学院工学研究科建築学専攻

3.1 セメント業界の歴史

ポルトランドセメントが1824年にJoseph Aspdin により発明 されて以降、**長年研究が行われ、世界中に普及していった**





A.D. $1824 \ldots N^{\circ} 5022$.

Artificial Stone.

ASPDIN'S SPECIFICATION.

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME. I. JOSEPH ASPDIN, of Leeds, in the County of York, Bricklaver, send greeting. WHEREAS His present most Excellent Majesty King George the Fourth, by His Letters Patent under the Great Seal of Great Britain, bearing date at 5 Westminster, the Twenty-first day of October, in the fifth year of His reign, did, for Himself, His heirs and successors, give and grant unto me, the said Joseph Aspdin, His especial licence, that I, the said Joseph Aspdin, my exors, admors, and assigns, or such others as I, the said Joseph Aspdin, my exors, aditions, and assigns, should at any time agree with, and no others, from time 10 to time and at all times during the term of years therein expressed, should and lawfully might make, use, exercise, and vend, within England, Wales, and the Town of Berwick-upon-Tweed, my Invention of "An Improvement IN THE MODES OF PRODUCING AN ARTIFICIAL STONE;" in which said Letters Patent there is contained a proviso obliging me, the said Joseph Aspdin, by an instru-15 ment in writing under my hand and seal, particularly to describe and ascertain the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, and to cause the same to be inrolled in His Majesty's High Court of Chancery within two calendar months next and immediately after the date of the said in part recited Letters Patent (as in and by the same), reference 20 being thereunto had, will more fully and at large appear.

NOW KNOW YE, that in compliance with the said proviso, I, the said Joseph Aspdin, do hereby declare the nature of my said Invention, and the manner in which the same is to be performed, are particularly described and ascertained in the following description thereof (that is to say) :---

Tsuvoshi SAITO





Tsuyoshi SAITO

©Tsuyoshi Saito 2024/5/29

3.1 これまでに提唱されてきた C-S-H model

Feldman – Sereda モデル



Tsuyoshi SAITO



Gartner モデル

Jennings モデル



C-S-H構造自体がわかっていない

3.2 セメントの微細構造

◆セメントペーストのメソスケールの微細構造

C-S-H**の数**nm-数10nm程度の構造





コンクリートの力学的性質や耐久性に大きく影響

2022年度NIMSインフラ構造材料サマースクール 2021.8.1 ©Tsuyosh

©Tsuyoshi Saito 2024/5/29

(T. C. Powers 1958) ゲル空隙, 毛細管空隙

(Feldman and Sereda,1968) トバモライトゲルの層構造モデル

(DAIMON et al.,1976) トバモライトゲルの層構造モデル

(Jennings,2000) CM-I: LD-C-S-H, HD-C-S-H

(Jennings,2008) CM-II: IGP, SGP, LGP

(Muller et al.,2012) C-S-H**の緻密化**

(Jennings et al.,2015)

Tsuyoshi SAITO



1.4nmトバモライトを比較対象とした 低相対圧領域における吸着熱による C-S-Hのミクロ構造分析

O斎藤豪^{※1},鈴木一帆^{※2},石山直知^{※2},松井久仁雄^{※3}

※1 新潟大学 工学部社会基盤工学プログラム

※2 新潟大学 大学院自然科学研究科環境化学専攻

※3 旭化成ホームズ株式会社

C-S-H(ケイ酸カルシウム水和物)





C-S-Hの微視的構造に関してまだ完全には解明されていない

吸着熱および吸着装置について



吸着等温線および吸着熱に関する既往の研究



熱処理がトバモライトの層間に及ぼす影響

【乾燥により1.4nm→1.1nmへと変化する過程】



参考) Elena Bonaccorsiw and Stefano Merlino: The Crystal Structure of Tobermorite ¥ A(Plombierite), a C–S–H Phase

層間収縮した1.1nmトバモライト



・通常1.1nmトバモライトは均一性が高いことからC-S-Hとは異なる特性を持つ

・1.4nm→1.1nmにしたトバモライトの方がC-S-Hの構造を評価する 上で妥当性を示せる?



低圧領域からの水蒸気吸着測定および その吸着熱から1.4nmトバモライトを 比較対象としてC-S-Hの構造評価

実験概要(試料作製、測定)

7

▶試料作製





SiO₂



CaO

	IEW
(イフ	トン交換水

1	



XRD 結晶構造の解析

FT-IR

結合状態の解析







水蒸気吸着

分子構造レベル での特徴を検出

水和温度	水和期間	Ca/Si
		mol/mol
40°C 80°C	56d	0.83
	91d	

表. 配合条件と水和条件

▶ XRD: 1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105°C_24h 熱処理後)



8

► XRD : C/S=2.0 C-S-H(105°C_24h 熱処理前後) 6000 —Ca/Si=2.0 pristine



▶ XRD: 1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105°C_24h 熱処理後)



9

▶ XRD: C/S=2.0 C-S-H(105℃_24h 熱処理前後)



FT-IRおよび²⁹SiNMRによるシリカ結合状態の評価 ~熱処理する前の試料~



Tsuyoshi SAITO

©Tsuyoshi Saito 2024/5/29

FT-IRおよび²⁹SiNMRによるシリカ結合状態の評価 ~熱処理する前の試料~



Tsuyoshi SAITO

©Tsuyoshi Saito 2024/5/29

等量微分吸着熱の算出



吸着等温線による評価

12

▶水蒸気吸着等温線:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105°C_24h 熱処理後)



吸着等温線による評価



13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105℃_24h 熱処理後)



吸着熱による評価

13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105℃_24h 熱処理後)



吸着熱による評価

18

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105℃_24h 熱処理後)



【第1ピーク】





・層間内部と外部表面の区別がなくなる ⇒θ=1付近にピークトップ出現

13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105℃_24h 熱処理後)



初期乾燥時の収縮挙動を説明!

▶ Si-O とCaイオンが水分喪失で架橋し、不可逆的な収縮が発生する





ケイ酸カルシウム水和物がどう成長していくのか? を提案

▶ Ca架橋イオンが時間経過によりSi-O に置き換わる様子を予想



Fig. CaからSiに置換 ▶ 分離後の流れ

13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105℃_24h 熱処理後)



吸着熱による評価

13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105°C_24h 熱処理後)



FT-IRによるシリカ結合状態の評価 ~熱処理する前の試料~



Tsuyoshi SAITO

吸着熱による評価

13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105°C_24h 熱処理後)



吸着熱による評価

13

▶吸着熱:1.1nmTob, 1.4nmTob, C-S-H(105°C_24h 熱処理後)





①VCR試料管を使用して平衡時間を調整することで、マイクロ孔ポテンシャルならびにリークによる影響を低

減できる.

②低湿度域の吸着熱変化における第1,第2ピークは、それぞれ層間と層間の外側(凝集体構造間)への吸着を示す.

③吸着熱の第1ピークはXRDの(222)面との関連性が高く, 1.4nm→1.1nmにしたトバモライトの高い吸着熱は, 架橋Caイオンの再水和化による.一方吸着熱の第2ピークはC-S-H系でもトバモライト系でもほぼ同じ位置に出 現する.

④通常1.1nmトバモライトよりも1.4nm→1.1nmにしたトバモライトの方がC-S-Hの構造評価をより詳細に行える.

- ▶ 詳細な化学分析を実施することで<u>C-S-H 構造の結晶性、層間構造やシリカ鎖の状態が評価</u>できる → 水蒸気吸着試験では、シラノール基(あるいはCaイオン)と水の相互作用が評価できる. →C-S-H、特に層間やゲル内における水分挙動を評価することで、物質移動性状や耐久性の評価が可能
- ▶ 一方、セメント・コンクリートのカーボンニュートラルと関連して、co₂固定化量の評価・標準化 システム構築に目を向けると・・・
 - → 炭酸化時における水分の吸着量の定量値、吸着に伴う炭酸化反応速度の変化、反応後の空隙構造 (特に層間構造)の評価はあまりなされていない.
 - → 固定量の定量評価 (予測) 自体がなされていないため、炭酸化の進行予測(速度論的解釈)が難しい (現状はpH の変化から評価)

→ C-S-Hの層間構造の評価, 層間におけるシラノール基の評価および水分挙動の評価が重要となる.

► C-S-Hの結晶・凝集体構造を把握し

▶ セメント新材料および高耐久なコンクリートを設計 するための「セメントの設計」につながる.

C-S-Hを通したコンクリートの評価 ☞今後のセメント生産システムとコンクリートの品質問題 の在り方 ☞カーボンニュートラルに基づくコンクリートの在り方 ☞建設ストックを適切に管理していくための 「社会システムの在り方」を議論する上でも必要

ご清聴ありがとうございました。