

組織的な若手研究者等海外派遣プログラム報告書

氏名	吉田 亮
身分	助教
所属専攻・領域	社会工学専攻・つくり領域
派遣先・国名	スイス連邦工科大ローザンヌ校・スイス
研究テーマ	電子顕微鏡によるセメント硬化体の空隙構造分析
派遣期間	2012年9月13日～2012年12月31日（110日間）
派遣先担当教員	Karen Scrivener

具体的な研究内容：

<目的：実用的意義、問題点を含めて>

セメント硬化体には複数の空隙構造が内包される。たとえば、水和生成物である C-S-H ゲル粒子内部にあり水分子一つ分の大きさを持つ層間空隙，ゲル粒子間にある数 nm のゲル空隙，また水和物で埋め残されたセメント粒子間の水隙であり数十 nm のサイズを持つ毛細管空隙，そして μm サイズの空気泡などがあり，その形状および寸法によって区分される。しかし，セメント硬化体の特徴的な挙動である乾燥収縮，水分の逸散の時間依存性やイオン吸着挙動などはこれらの空隙構造だけでは説明がつかない。これら異種の空隙間に形成されるインクボトル空隙関係を考慮しなければ，セメント硬化体の体積変化および内部の物質移動現象は解き明かせず，コンクリート構造物の耐久性予測にはインクボトル空隙構造の解明が必要である。

水銀圧入法はセメント硬化体の空隙構造の研究に汎用されている試験方法である。しかしインクボトル効果や試料変形などの問題により試験の信頼性が問われている。これらの問題は，試料の変形する圧入圧力の特定し，さらには連続空隙とインクボトル空隙を分離抽出する派遣者らが提案した水銀漸次繰返し圧入法によって解消できる可能性が見出された。

本研究では，セメントの種類，配合，養生方法など試料作製条件を変えて作製した試料の空隙構造を水銀漸次繰返し圧入法によって分析し，電子走査顕微鏡で観察される空隙構造と比較検討する。またセメントの反応率の測定には X 線回折を用いる。

高炉スラグセメントを用いたコンクリートの圧縮強度は普通コンクリートのそれより低く，また乾燥収縮は大きくなることが一般的に知られている。しかし，高炉セメントに石灰石微粉末を添加した場合には，圧縮強度および乾燥収縮など硬化物性が改善されることが最近の研究で明らかになった。この改善効果には石灰石微粉末による高炉スラグ微粉末の反応促進がメカニズムとして考えられ，その機構について XRD および SEM を用いて分析検討を行う。

<実験結果：簡単に>

養生条件に因らず，材齢 1 年を経過したセメント硬化体には，水銀圧入による圧入圧力では圧壊しない強固な骨格構造が形成されていることが分かった。

高炉スラグセメントペースト硬化体においては，材齢 28 日時点でさえ，10 nm 以下の狭小なしきい細孔径を有し，水銀圧入による過剰な圧入圧力にも破壊されない強固な骨格構造が形成されていることが，水銀漸次繰返し圧入法の試験結果から示唆された。高炉スラグセメントペーストと普通ポルトランドセメントペーストの総空隙量には相違がないが，高炉スラグセメントペーストでは連続空隙の量が少なくしきい細孔径が極めて小さく，そして多量のインクボトル空隙が確認された。この空隙構造の分析結果は高炉スラグセメントペーストにおける物質移動抵抗性の高さを裏付けると考えられる。

炭酸化養生を行った水セメント比が60%の普通セメントペースト供試体では，総空隙量は減少した。なかでも 20 nm から 300 nm の間における連続空隙の現象が著しく大きい。そして同じ空隙径の範囲においてインクボトル空隙は存在せず，それ以下の 20 nm を入口径とするインクボトル空隙量が顕著に増加していることが分かった。

上記のように水銀圧入法では高炉スラグセメントペーストと普通ポルトランドセメントペーストの空隙構造の相違を捉えることができたが，SEM 観察においてはその差異を明確にすることができなかった。ナノスケールを分析するほど現在の SEM の分析能が高くないこと，そして試料作製の精度による測定可能範囲の低下がその理由に挙げられる。

高炉スラグセメントに石灰石微粉末を添加した際の，高炉スラグの反応促進機構については XRD の測定分析により明確な差異を捉えることができた。石灰石微粉末を添加することによって，ヘミカーボネートやモノカーボネートなどの水和物が生成し，エトリンガイトがモノサルフェートに転化せずに硬化体に残存することが分かった。ヘミカーボネートおよびモノカーボネートは SEM 観察においてその形状を捉えることができた。

<成果：特にどこがオリジナリティなのかも分かるように記入して下さい。>

本研究では，高炉スラグセメントおよび普通ポルトランドセメントペースト硬化体における空隙構造について派遣者らが提案する独自の測定手法を用いて分析を行った。

水中養生を行った高炉スラグセメントペースト硬化体では，普通ポルトランドセメント硬化体に比較して，空隙量が少なく，狭小なしきい細孔径を有することが分かった。そして，高炉スラグセメントペースト硬化体には水銀圧入による過剰な圧入圧力にも圧壊しない強固な骨格構造が存在することが示唆された。

水セメント比が 60%の普通ポルトランドセメントペースト硬化体を炭酸化養生した試料では，20～300 nm の連続空隙が著しく減少し，またその範囲におけるインクボトル空隙は存在せず，20 nm 以下のボトルネック空隙を入口細孔とするインクボトル空隙が増加していることが分かった。この試料は初期から乾燥および炭酸化の作用を受け，空隙が粗大化しているにもかかわらず，強固な骨格構造が形成されていることが測定結果より示唆された。

この強固な骨格構造の形成には、乾燥により C-S-H が縮合重合すること、そして炭酸化によるセメントの再水和反応が起因していると考えている。

派遣者らが提案した水銀漸次繰返し圧入法による空隙構造分析では、セメント硬化体における空隙の連続性やボトルネック構造の情報を抽出する可能性が見出された。しかし、SEM 観察においてはその特徴を明確に捉えることができなかった。水銀圧入法が対象とするナノスケールの空隙構造を分析するほど、現在の SEM の分析能が高くないこと、そして作製試料の精度による測定可能範囲の低下がその理由に挙げられる。

高炉スラグセメントに石灰石微粉末を添加したときの、高炉スラグの反応促進機構については XRD の測定分析により明確な差異を捉えることができた。石灰石微粉末を添加することによって、ヘミカーボネートやモノカーボネートなどの水和物が生成し、エトリンガイトがモノサルフェートに転化せずに硬化体に残存することが分かった。ヘミカーボネートおよびモノカーボネートは SEM 観察においてその形状を捉えることができた。これらの水和物は硬化体組織を緻密にし、体積変化を小さくするため、圧縮強度や乾燥収縮など硬化物性の低下を抑制すると考えられる。

派遣先研究室に関して（担当教授・構成人数・研究活動スタイル）：

- ・ 研究室は教授 1 名，ポスドク 2 名，技術職員 4 名，博士課程学生 15 名，修士学生 5 名で構成されている。
- ・ 博士課程学生が非常に多いにもかかわらず，教授は外部の仕事で多忙であり，ポスドクによる研究指導補助が加えられていた。

参加したワークショップ・セミナー等について：

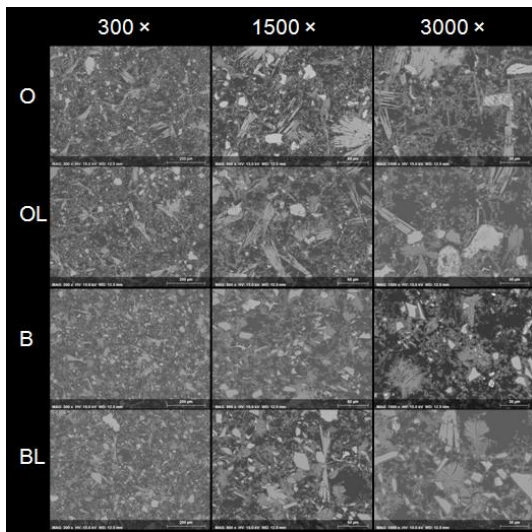
なし。

今後の抱負：

- ・ 本渡航において自分の専門分野以外の技術，および研究思想について学ぶことができた。この技術および研究思想を今後の研究手法に取り入れる。
- ・ 欧州人のなかで研究をすることで、「組織力・緻密さ・努力」など日本人の長所を明確に認識することができた。今後は日本人の長所を活かした研究チームの育成をはかり研究活動を展開して行きたい。

今後派遣される研究者へのアドバイス・メッセージ：

- ・ 短期間の渡航を予定される場合には，事前に十分な準備を行うことが必要である。
- ・ 研究機関が所有する試験機などのスペックや試料アタッチメントのサイズなどの情報を事前確認することをお勧めする。
- ・ どの研究機関にも言えるが特に大学では，試験機の不良など不測の事態も起こりうるので，派遣先では余裕を持った測定計画が必要である。



(研究の写真) 普通ポルトランドセメント(O)および高炉スラグセメント(B)に石灰石微粉末(それぞれ OL および BL)を添加したときの、硬化体の水和物を電子走査顕微鏡によって観察した画像。左から 300 倍, 1500 倍, 3000 倍と並び, それぞれの差異が分かる。普通ポルトランドセメント硬化体では, 長く大きい水和物(水酸化カルシウム)が目立つ。高炉スラグセメント硬化体では, 放射状にひび割れた面状の水和物が確認される。



(研究・交流の風景) 研究室のゼミ風景。マスタープロジェクトの最終発表の様子。



(交流の風景) クリスマスランチ後の集合写真。右から 4 番目が K. Scrivener 教授。5 番目が派遣者。