

## 学位論文題名

# セメント硬化過程で形成されるカルシウムシリケート水和物の組成及び空隙構造形成に関する研究

## 学位論文内容の要旨

1824年にポルトランドセメントが発明されて以来、セメント系材料の代表であるコンクリートは主に建設用部材として世界中で広く用いられてきた。最近では、その用途は益々多様化し、放射性廃棄物地下処分施設の最終バリアとしての利用が計画されている。最終バリアには構造部材としての強度だけでなく、放射性同位体に対する遮断性も期待されている。そのためセメント系材料には、従来のような耐力や止水・遮水性といった物理的な性能の長期安定性よりも、セメント硬化体中の核種の吸着性能や拡散係数の低減といった、いわゆる化学的安定性が求められている。

セメント系材料は数十 cm サイズの骨材から数 nm サイズのカルシウムシリケート水和物やゲル孔から構成されるマルチスケールな複合材料である。したがって、その物性はこれらの構成要素間の相互作用を含めた様々なスケールでの現象の総和として発現するため非常に複雑な挙動を示す。しかし、放射性同位体の吸着や拡散性能にはセメント系材料のナノサイズの微細空隙およびその細孔壁を構成する水和物の物性が主に影響を及ぼす要因となる。セメントがほぼ完全に水和反応した場合に、硬化セメントペースト体積の約 6 割は数 nm サイズの基本粒子やゲル孔、毛細空隙からなるカルシウムシリケート水和物ゲル(以後 C-S-H ゲルと記す)で占有される。したがって、コンクリートの核種の吸着性能や拡散は C-S-H に大きく左右されるといつても過言ではない。そのため、核種の吸着性能や拡散を定量的評価の高度化の観点から、C-S-H ゲルの構造同定、特に環境に対する構造安定性が大きな関心事となっている。

本研究では C-S-H ゲル構造のより高精度な解析を行うために、<sup>29</sup>Si MAS NMR、トリメチルシリル化法(以降 TMS と記す)、XRD を用いて C-S-H ゲルを構成する基本粒子(以後 C-S-H 粒子と記す)の構造を、低温型示差走査熱量計(以後低温 DSC と記す)と <sup>2</sup>H NMR によって C-S-H ゲル中の細孔構造と細孔中に含まれる水分子の運動性について同定したものである。

本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、6 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べるとともに既往の研究を概観し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、C-S-H のキャラクタリゼーションのために本研究で用いた <sup>2</sup>H NMR、<sup>29</sup>Si MAS NMR、TMS、XRD、低温 DSC、水蒸気吸着法(以後 BET と記す)などの測定方法および解析手法について述べている。

第 3 章では C-S-H 粒子の構造について、時間軸上での変化も含めて白色セメントの硬化ペースト中を用いて検討を行っている。C-S-H 粒子の構造は、1.4nm トバモライトの基本構造と同様に Ca-O 層と SiO<sub>4</sub> 四面体の重合鎖(以後シリケートアニオンと記す)との層状構造を有していると考

え、<sup>29</sup>Si MAS-NMR および TMS を用いてシリケートアニオンの変化からみた C-S-H の構造およびその経時的変化について同定した。また、C-S-H を生成するセメントの主要鉱物である C3S と C2S の溶出量を XRD・リートベルト法を用いて定量化し、<sup>29</sup>Si MAS-NMR や TMS や算出されるシリケートアニオンの鎖長分布の時間的变化と比較することにより、シリケートアニオンの進展についても考察を行った。その結果、シリケートアニオンの全てがただちに重合反応を起こし Dimer 以上の多量体を形成するのではなく、溶出したままの monomer として存在し、かつ長期材齢まで存在していることから、C-S-H の構造も長期材齢でも熱力学的な安定相に移行しておらず、それがトバモライトと異なる構造を有する一因であることを明らかにした。

第 4 章では、白色セメントの硬化ペースト中の C-S-H ゲルに含まれる水分子の動的存在状態について、低温 DSC と <sup>2</sup>H NMR を用いて検討を行った。その結果、非常に小さい細孔に存在し、水分子で 2~3 層の厚さに相当する水分子は、細孔壁面との強く相互作用が作用するため -50 °C においても相転移を生じないことが判明した。これに対し、<sup>2</sup>H NMR はセメント硬化体試料中の重水は、運動性の高い自由な重水と水和生成物中の-O<sub>2</sub>H 基に相当する運動の拘束された重水という 2 種類に分離でき、かつ微細な細孔中の全ての重水を定量することができた。また、試料周囲の相対湿度 RH を変化させ C-S-H 中の細孔水の運動性に与える保有細孔壁との相互作用との関係を重水素の回転相関時間の解析により詳細に検討した結果、自由な重水素はさらに細孔壁表面との相互作用が強い吸着水と比較的弱い準表面吸着水に分離され、かつその存在状態比率を求めることができた。なお、<sup>2</sup>H NMR で測定した各相対湿度における C-S-H 中の水分量は、BET などによる既往の研究成果と比較すると、かなり多い結果となった。その一方で構造が安定した試料では <sup>2</sup>H NMR の結果は BET とほぼ一致しており、C-S-H の細孔は低湿度域においても水分を物理的に保持するインクボトル構造をとることを示すものと考察された。なお、本章での微細空隙の測定において、低温 DSC から得られた結果と多孔体の空隙構造評価で一般的に用いられている水銀圧入法による結果とを比較した結果、試験体の構造が脆弱である場合には水銀圧入法は組織を破壊することが判明し、本研究で用いている低温 DSC による細孔構造測定の優位性を示すことができた。

第 5 章では、環境条件の変化に対する C-S-H の構造の変化について検討した。基本粒子である C-S-H 粒子の集合体である C-S-H ゲル中には様々な径の水で満たされた細孔が存在し、前章の結果から、それらの水分子の物性は細孔の大きさによって大きく異なることが予想される。このため、本章では低温 DSC を用いて、乾湿繰り返し、凍結作用および放射線照射などの環境条件が C-S-H ゲルの構造に影響を及ぼすかについて検討した。トバモライトはこのような環境条件化でも構造的に安定化しているのに対し、C-S-H の構造は養生環境によって大きく変化することが判明した。これは C-S-H ゲルの構造が長期に亘って変化していることに起因すると考えられ、長期的な核種の吸着性能の向上や拡散の抑制を獲得するためには、トバモライトのような安定相まで C-S-H ゲルの構造を変化させる必要があると判断された。

第 6 章ではこの論文の総括を行い、これから展望を述べた。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 名和 豊春  
副査 教授 米田 哲朗  
副査 教授 廣吉 直樹  
副査 准教授 平沖 敏文

## 学位論文題名

### セメント硬化過程で形成されるカルシウムシリケート水和物の組成及び空隙構造形成に関する研究

最近の環境問題から原子力発電の見直しがなされつつあるが、高レベル放射性廃棄物の地中・地層処分に関しては、いまだ技術的な課題が残っており、鋭意研究されている。このような状況の下で、セメント系材料は、耐力や止水・遮水性といった物理的な性能の長期安定性以外に、核種の収着、物理化学作用による核種の拡散の低減を可能とするため、核種閉じ込め機能を担う人工バリアとして期待されている。このセメント系材料は数 cm の粗骨材から、数 nm のカルシウムシリケート水和物ゲル（以後 C-S-H ゲルと記す）まで様々なスケールの構成要素からなる複合材料であり、その物性は構成要素間の相互作用を含めた様々なスケールでの現象の総和として発現するため非常に複雑な挙動を示す。しかし、放射性同位体の吸着や拡散性能においてはナノサイズの微細空隙およびその細孔壁を構成する水和物の物性が主に影響を及ぼす要因となる。そのため、核種の収着性能や拡散を定量的に評価する観点から、C-S-H ゲルの組成や構造について定量化することが大きな関心事となっている。

本博士論文は、C-S-H ゲルの基本的な結晶構造について各種の分析手法を用いて同定すると同時に、ゲル中に存在する空隙構造とその空隙中に存在する水分子の運動性について同定したものである。また、環境が C-S-H ゲルの構造に対する影響として、湿度変化に焦点を当て検討を加えている。主たる成果は以下に列挙される。

第一の成果として、核種の収着性能に大きな影響を及ぼす C-S-H ゲルの結晶構造について、 $\text{SiO}_2$  四面体の重合反応を精度よく測定し、実測データに基づいて定量的な評価を行った点が挙げられる。近年、XRD リートベルト解析や  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR などの各種分析技術の向上がみられ、試製した  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  の水和反応における C-S-H ゲルの生成過程に関する精度の高いデータが得られるようになってきた。本研究ではそれらの実験手法に加え、トリメチルシリル化 (TMS) 法を用いることにより、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  が共存する白色ポルトランドセメントでも、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  から溶解した  $\text{SiO}_4^{2-}$  が、溶解後に直ちに重合し Dimer 以上の多量体を形成するのではなく、溶出したままの Monomer として長期材齢まで存在していることを見出すことに成功している。さらに、 $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR の測定データから Al の結合を考慮した Si-Al の平均重合度を算出する方法を提案し、

白色ポルトランドセメントの水和で生成した C-S-H ゲル中のシリケートイオンの重合度は初期材齢と長期材齢でほとんど変化なく、約 4~5 の範囲にあることを示した。この値は、C-S-H の結晶構造の基本と考えられていた Tobermorite の重合度の値 9 とは大きく異なり、ポルトランドセメントの水和で生成した C-S-H ゲルのシリケートイオン存在状態の特異性を明らかにしている。さらに、この原因について解析を進め、先に述べた Monomer のシリケートイオンの存在が深く関連していることを示した点は高く評価される。

第二の成果は、核種の拡散の定量的評価の高度化に必要な C-S-H ゲル中の空隙構造について低温 DSC によるサーモポロシメトリー法を用いて、試料調整条件の影響を受けない状態で観測した点である。従来の微細空隙の測定方法である窒素吸着法や水銀圧入法では、測定試料を乾燥させなければならならず、これによって試料中の微細構造が変化することが危惧された。本研究で用いた方法は、このような欠点がなく、乾燥に伴うセメント硬化体の微細構造の変化を捉えることに成功している。また、低温 DSC の結果から、乾燥によって C-S-H ゲル中の微細な孔が閉塞する一方で、粗大な空隙が増大することを明らかにした。さらに、<sup>29</sup>Si MAS-NMR による C-S-H ゲル中のシリケートイオンの形態変化との対比から、乾燥による脱水がシリケートイオンの重合および Ca-O 層との結合を促進した結果として上記の空隙構造の変化が生じたことを明らかにし、環境条件が C-S-H ゲルの結晶構造と空隙構造に影響を及ぼすことを結晶構造的に明らかにした点に高い価値が認められる。

第三の成果は、核種の拡散の定量的評価の高度化に必要な微細孔内の水分子の運動性を <sup>2</sup>H NMR を用いて定量化したことである。<sup>2</sup>H-NMR の測定結果より、白色ポルトランドセメント硬化体中の水は、自由な水分子と水和生成物の-O<sub>2</sub>H 基に相当する運動が拘束された水分子に大別され、さらに自由な水分子は細孔壁との相互作用が強い吸着水と比較的弱い準表面吸着水に分離されることを示した。核種の拡散との対比は未だであるが、これらの水分子の運動性を考慮することによって核種の拡散を予測できる技術が実現されることが期待される。

これを要するに、著者は核種閉じ込め機能を担う人工バリアとしてのセメント系材料の設計・安全評価において重要な役割を担うカルシウムシリケート水和物の組成および空隙構造を定量化したものであり、資源材料工学およびセメント化学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。