

論文 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化

青野 義道^{*1}・松下 文明^{*2}・柴田 純夫^{*3}・濱 幸雄^{*4}

要旨: 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの μm から nm まで微細構造変化を水銀圧入法, アルキメデス法, NMR および水蒸気吸着等温線により解析した。乾燥または乾湿繰返しによって, 細孔構造が粗大化し, C-S-H の真密度が上昇していることが示唆された。NMR の結果から, シリケートアニオン鎖の重合が進行していることを示した。水蒸気吸着等温線の ESW(Excess Surface Work)モデルによる解析結果から, 複層分子層での比表面積の低下が示唆された。乾燥は, 硬化セメントペーストの nm スケールでの層状構造を発達させる一方で, μm スケールでの細孔構造を粗大化させるものと考えられる。

キーワード: セメントペースト, 細孔径分布, NMR, 水蒸気吸着, 乾燥, 乾湿繰返し

1. はじめに

コンクリートの物性および耐久性は, 骨材, 硬化セメントペースト (以下, HCP), 空隙など多くの要因に支配される。耐久性の観点からは, 骨材は化学的および物理的に比較的安定であると考えられ, HCP の化学的あるいは物理的な変化が支配的な要因となる。特に, HCP の空隙構造変化が及ぼすコンクリートの諸性質への影響が最も大きい。一方, 実環境のコンクリートは, 温度, 湿度などの変化による様々な履歴を経ている。代表例としては乾燥と湿潤による乾湿繰返しが挙げられる。したがって, 乾湿繰返しによる HCP の空隙構造変化を観察することによって, コンクリートの耐久性に関する基本的な知見が得られるものとする。

筆者ら¹⁾は, 乾湿繰返しを与えた HCP の空隙構造変化を観察し, 乾湿繰返しによって水銀圧入法による細孔径分布が粗大化すること, 固体核磁気共鳴装置 (以下, NMR) により HCP を構成する C-S-H のシリケートアニオン鎖の縮重合が進行することを明らかにした。さらに, 水蒸気吸着等温線の ESW (Excess Surface

Work)²⁾⁻³⁾モデルによる解析結果から, 乾湿繰返しによって C-S-H の層状構造が発達する傾向があることを示した。

しかしながら, これまでの研究では, 乾湿繰返しのうち乾燥のみの影響については分離できていない。また, 水銀圧入法による細孔径分布の粗大化とシリケートアニオン鎖の縮重合についても現象論として示したに過ぎず, 縮重合が粗大化の原因との証明には至っていない。

そこで, 本研究では, 乾湿繰返しおよび乾燥による HCP の空隙構造変化を観察し, 乾燥の影響を分離することを試みた。空隙構造変化については, 水銀圧入法で測定可能な細孔は直径数 nm 以上であり, HCP の空隙構造変化を全て網羅できていないと考え, 水を溶媒としたアルキメデス法にて全空隙量の変化も観察した。アルキメデス法から, HCP あるいはその主要構成成分である C-S-H の真密度を求め, NMR の結果も加味し, 水銀圧入法による細孔径分布の粗大化の原因について考察した。さらに, 水蒸気吸着等温線の ESW モデル解析からも, C-S-H の層状構造の発達について検討した。

*1 住友金属鉱山シポレックス (株) 技術部 開発推進グループ 博士 (工学) (正会員)

*2 住友金属鉱山シポレックス (株) 技術部 三重分室 博士 (工学) (正会員)

*3 住友金属鉱山シポレックス (株) 技術部 部長 工博

*4 室蘭工業大学工学部 建設システム工学科助教授 工博 (正会員)

2. 実験概要

表-1 に試料の養生条件を示した。

セメントは、市販の普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ，比表面積 $3250\text{cm}^2/\text{g}$ ）を使用し，W/C は 0.35 とした。モルタルミキサーで混練した後， $8\times 4\times 16\text{cm}$ の鉄製型枠に高さ 6cm まで打ち込み，1 日封緘養生後に脱型し，ブリーディング部分の影響を排除するために上部を切除して $4\times 4\times 16\text{cm}$ に成形し， 20°C で 4 週の水中養生を行った。次いで， 20°C 水中 4 週（記号 W20）， 30°C および 50°C 乾燥 5 日と 20°C 水中 2 日の乾湿繰り返し（DW30 および DW50）， 50°C 乾燥（D50）の 4 水準の環境変化を与えた。

環境変化後の試料全体を約 $2.5\sim 5\text{mm}$ に粉碎し，アセトンで水和停止した後，保存期間中の炭酸化を避けるため，各測定に供するまで D-dry 下で保存した。

水銀圧入法による細孔径分布は，D-dry 後にさらに粉碎し，篩で $1.0\sim 2.0\text{mm}$ に粒度調整したものを Micromeritics Auto-pore 9200 にて最大圧力 150MPa まで測定した。

アルキメデス法では，D-dry した約 $2.5\sim 5\text{mm}$ の試料を水に浸漬し，4 時間真空脱気した後，水中質量と表乾質量を測定し，その後 105°C で 24 時間乾燥後の絶乾質量を測定し，以下の(1)～(4)式にてかさ密度（1/かさ比容積），真密度（1/真比容積），全空隙率および全空隙量を求めた。

$$\begin{aligned} \text{かさ密度}(\text{g}/\text{cm}^3) &= \frac{1}{\text{かさ比容積}(\text{cm}^3/\text{g})} & (1) \\ &= \frac{\text{絶乾質量}(\text{g})\times \text{水の密度}1.00(\text{g}/\text{cm}^3)}{(\text{表乾質量}(\text{g})-\text{水中質量}(\text{g}))} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{真密度}(\text{g}/\text{cm}^3) &= \frac{1}{\text{真比容積}(\text{cm}^3/\text{g})} & (2) \\ &= \frac{\text{絶乾質量}(\text{g})\times \text{水の密度}1.00(\text{g}/\text{cm}^3)}{(\text{絶乾質量}(\text{g})-\text{水中質量}(\text{g}))} \end{aligned}$$

$$\text{全空隙率}(\%) = (1 - \text{かさ密度}/\text{真密度}) \times 100 & (3)$$

$$\text{全空隙量}(\text{cm}^3/\text{g}) = \text{かさ比容積} - \text{真比容積} & (4)$$

NMR は，乳鉢にて試料を微粉碎し，Bruker Biospin AVNCE400 型にて， ^{29}Si -NMR(MAS)法により，観測周波数 79.45MHz ，待ち時間 10.0

表-1 試料の養生条件

記号	W/C	水中養生	水中養生後の環境変化条件
35W20	0.35	20°C × 4 週	20°C 水中 × 4 週
35DW30			{30°C・乾燥 × 5 日 ⇔ 20°C 水中 × 2 日} × 4 サイクル
35DW50			{50°C・乾燥 × 5 日 ⇔ 20°C 水中 × 2 日} × 4 サイクル
35D50			50°C・乾燥 × 4 週

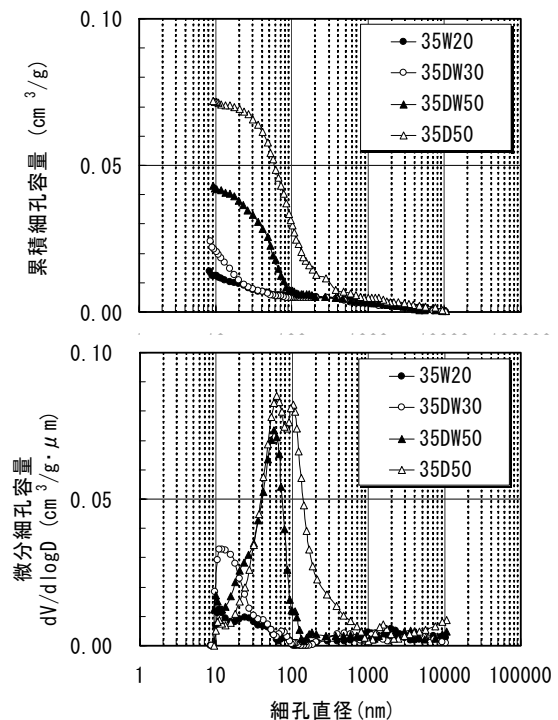


図-1. 水銀圧入法による細孔径分布（上；累積細孔容量，下；微分細孔容量）

秒，積算回数 5000 回にて測定した。

水蒸気吸着等温線は，試料を乳鉢で微粉碎し，日本ベル(株) BELSORP P18-PLUS にて， 20°C の真空で 24 時間前処理した後，吸着温度 25°C にて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 細孔径分布

図-1 に，水銀圧入法による直径 8nm 以上の細孔径分布測定結果を示した。

乾湿繰り返しでは，35DW30 に比較して乾燥温度が高い 35DW50 の場合に細孔径分布がより粗大化していた。さらに， 50°C の乾燥のみの 35D50

表－２ アルキメデス法による測定結果

試料	かさ密度 (g/cm ³)	真密度 (g/cm ³)	全空隙率 (%)	かさ比容積 (cm ³ /g)	真比容積 (cm ³ /g)	全空隙量 (cm ³ /g)
35W20	1.72	2.34	26.5	0.581	0.427	0.154
35DW30	1.71	2.41	28.9	0.583	0.415	0.168
35DW50	1.76	2.50	29.7	0.568	0.400	0.169
35D50	1.79	2.56	30.2	0.560	0.390	0.169

では、これらよりも細孔径分布の粗大化が著しかった。このことから、乾湿繰返しの内、特に乾燥が細孔径分布の粗大化に影響していることが分かった。

3.2 アルキメデス法

表－２に、(1)～(4)式で求めた各試料のかさ密度等を比較した。

かさ密度は、35DW50 および 35D50 で上昇していた。一方、真密度は 2.3～2.6g/cm³ の範囲であり、35W20 に比較して 35DW30, 35DW50, 35D50 の順で上昇しており、乾湿繰返し、さらには乾燥のみによって真密度が上昇する傾向が認められた。

Feldman⁵⁾によると、乾燥の程度が進むと C-S-H の層間水の吸着水が脱水し、真密度は 2.35g/cm³ から 2.61g/cm³ 程度まで上昇する。D-dry 後の真密度としては 2.61±0.01g/cm³ が示されており、本研究の結果はほぼ妥当な値であると考えられる。

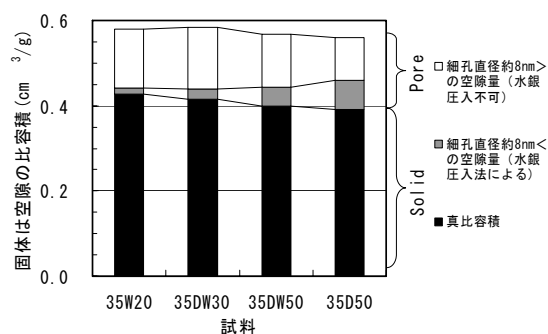
Feldman⁵⁾は、D-dry によって C-S-H の層間(約 1nm 以下)の水が脱水し、水中質量測定の際に水が層間に再度可逆的浸入するため真密度が高く測定されると説明している。本研究では、環境変化後に全ての試料を D-dry による乾燥を行った後真密度の測定を行っており、環境変化の過程で既に真密度が上昇していることとなる。環境変化における乾燥の過程で、HCP の固体部分(主に C-S-H)の真比容積が小さくなったこと、すなわち C-S-H が収縮した可能性が考えられる。

3.3 固体および空隙の比容積の変化

図－２に、アルキメデス法による HCP の固体部分(C-S-H)の真比容積と、水銀圧入法で測定される細孔径 8nm 以上の空隙量との関係を比

較した。乾燥の程度が進むと C-S-H の比容積が小さくなるとともに、細孔径 8nm 以上の空隙量が増加することが分かる。すなわち、水銀圧入法で測定される細孔径 8nm 以上の空隙の増加は、乾燥による C-S-H の収縮に起因することを示すものと考えられる。

次項で、NMR および水蒸気吸着の ESW 解析から、C-S-H の収縮を検証するとともに、その



$$\begin{aligned} \text{(かさ比容積)} &= \text{(真比容積)} + \text{(全空隙量)} \\ &= \text{(真比容積)} + \text{(細孔径約8nm>の空隙量)} + \text{(細孔径約8nm<の空隙量)} \end{aligned}$$

図－２ 固体または空隙の比容積

メカニズムを明らかにする。

3.4 NMR

²⁹Si-NMR では、C-S-H のシリケートアニオン鎖の構造を示すスペクトルとして、Q₀～Q₄ のピークを示すことが知られている。Grimmer⁶⁾によると HCP の水和生成物である C-S-H においては、Q₁ (端鎖)、Q₂ (鎖中) が主体であり、Q₃ (分岐鎖)、Q₄ (網目状) は観察されない。Klur⁷⁾によると、Q₂ は、Q_{2p} (H⁺へ配位)、Q_{2i} (層間の Ca²⁺イオンに配位)、Q_{2ca} (CaO 層に配位) に分離されるが、Q_{2i} のピーク強度は弱く、Q_{2ca} のピークに重なるため分離が困難である。図－３に、これらのピークに相当するシリケートアニオン鎖の構造の概念図を示した。

図－４に、本研究の²⁹Si-NMR(MAS)のスペクトル、図－５に各スペクトルのピーク強度比の

比較を示した。

30°Cの乾湿繰返しに関して、35W20に比較し、35DW30ではQ₀が減少、Q₁が増加し、Q_{2P}およびQ_{2Ca}はほとんど変化が認められなかった。

50°Cの乾湿繰返しに関して、35DW50ではQ₀およびQ₁が減少、Q_{2P}は変化がなく、Q_{2Ca}が増加する傾向が認められた。これは、筆者ら¹⁾の既往の報告と一致した。

50°Cの乾燥の影響に関して、35D50では、Q₁がさらに減少し、Q_{2Ca}も他と比較して著しく増加した。このことから、Q_{2Ca}の増加は、乾湿繰返しのうち乾燥が影響していたことが分かった。Q_{2Ca}の増加に対して、Q_{2P}の変化は小さいが、Q₁のピーク強度比が大きく減少していたことから、シリケートアニオン鎖の重合はQ₁の重合によるものと考えられる。未反応セメントに相当するQ₀は、35DW30、35DW50および35D50で大差なく、乾燥過程の温度上昇時に残存していた水分によって未反応セメントの水和が加速されたことが、Q_{2Ca}を増加させた原因とは考えにくい。

3.3 水蒸気吸着等温線と ESW 解析

(1) 水蒸気吸着等温線

図-6に、各試料の水蒸気吸着等温線を示した。35W20に比較して、35DW30、35DW50、35D50の順で水蒸気吸脱着量が減少した。このことから、乾湿繰返しの内乾燥によって、水蒸気吸脱着量が減少することが分かった。

(2) ESW モデル解析による比表面積

Adolphs & Setzer²⁾⁻⁴⁾はガス吸着全体を網羅すると共に複層分子吸着も含む吸着等温線を記述する、熱力学に基づいた ESW (Excess Surface Work ; Φ) 理論を提案している。ESW(Φ)は次式で定義される。

$$\Phi = n_{ads} \cdot \Delta\mu \quad (5)$$

ここで n_{ads} は吸着量、Δμは化学ポテンシャル変化(Δμ = RT ln(P/Ps)、T : 絶対温度(K)、R : ガス定数、P/Ps : 吸着ガス相対圧)である。吸着量に対して ESW(Φ)をプロットすると、図-6 (a) に示すような単分子吸着層に相当する極小値

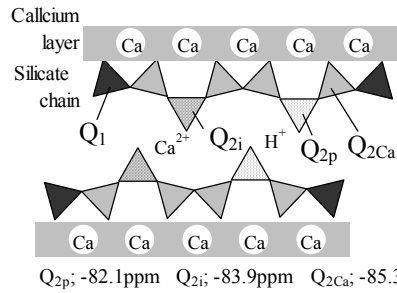


図-3 Q₁およびQ₂の配位概念図⁷⁾

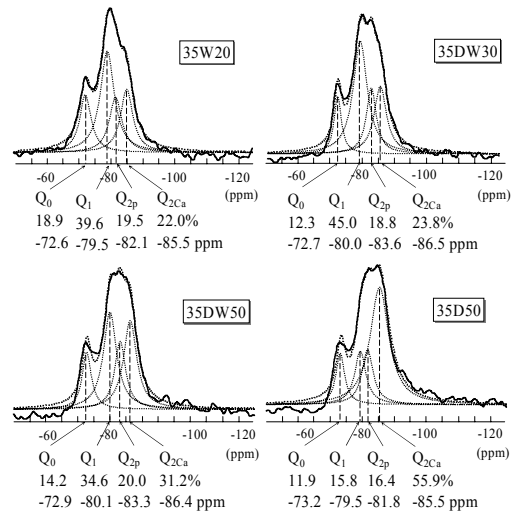


図-4 ²⁹Si-NMR (MAS) スペクトル (実線 : 測定スペクトル, 破線 : 分離ピーク)

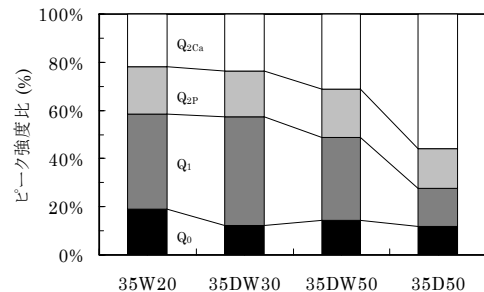


図-5 ²⁹Si MAS NMR ピーク強度比の比較

n_{mono}を持つ曲線が得られる。Φはエネルギーの次元を持ち、単分子吸着の吸着レベルが分かる。また、(5)式と極小値の関係から、(6)式が導かれている。

$$\ln|\Delta\mu| = -\frac{1}{n_{mono}} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_0| \quad (6)$$

(6)式の傾きから n_{mono} が求まり、これに分子占有面積を乗ずることによって比表面積を求めることができる。ESW モデルは、微粒子分散系や多孔体など、分子の吸着状態変化に伴い、比表面積が変化した場合についても拡張できる⁴⁾。

$$\ln|\Delta\mu| = -\frac{1}{n_1} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_1| \quad (7)$$

$$\ln|\Delta\mu| = -\frac{1}{n_2} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_2| \quad (8)$$

ここで、 n_1 は $p_1 \leq p < p_2$ での吸着量、 n_2 は $p_2 \leq p < 1$ での吸着量を示し、これらから、分子の吸着状態変化に伴う比表面積の変化を求めることができる。本研究では、比表面積の算出においては、Brunauer⁸⁾らが推奨する水分子の占有面積 0.114nm^2 を用いた。

図-7に、ESWモデルの(5)式および(6)式によるプロットを示した。(5)式によるプロットの極小値は単分子吸着層の形成を示す。(6)式によるプロットから、この単分子吸着層を形成する近傍において、乾燥の程度が進むと屈曲する傾向が認められた。そこで、(7)式および(8)式から、単分子吸着層を形成する前後での比表面積を求めた。結果を表-3に示した。比較として、広く知られている BET 法による比表面積も示した。単分子吸着層が形成されるまでの比表面積 ESW(1)は、BET 法による比表面積とよく一致し、乾燥による比表面積の低下は僅かであった。一方、複層分子吸着層での比表面積 ESW(2)は、乾燥に伴い大きく減少した。

(3) 比表面積とシリケートアニオン鎖の重合の関係

図-8に、²⁹Si-NMRによる Q_2 のピーク強度比に対する比表面積 ESW(1)および ESW(2)の変化を示した。 Q_2 ピーク強度比の増加すなわち、C-S-H のシリケートアニオン鎖の縮重合の進行に伴い、ESW(1)はほぼ一定の値を示すが、ESW(2)は大きく減少することが分かる。

松下ら⁹⁾は、層状構造を有する 1.1nm トバモライトを主要成分とする ALC の ESW モデル解析から、層状構造を持つ場合は、(6)式によるプロットで単分子吸着層を形成する前後で屈曲点が認められ、複層分子吸着層での比表面積が低下することを示している。図-8から分かるように、乾燥によってこの屈曲点が認められることから、C-S-H は層状構造に移行していること

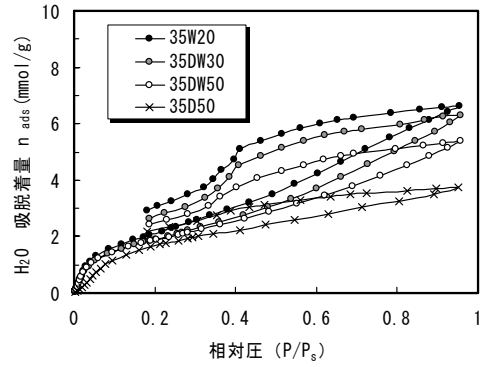


図-6 水蒸気吸着等温線

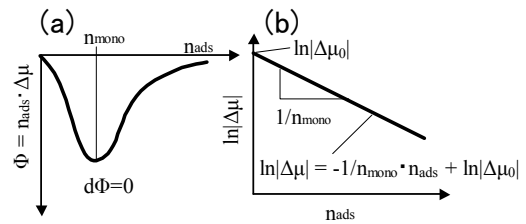


図-7 ESW 理論²⁾⁻⁴⁾によるプロット
(a) 吸着量 vs ESW(Φ), (b) 対数プロット

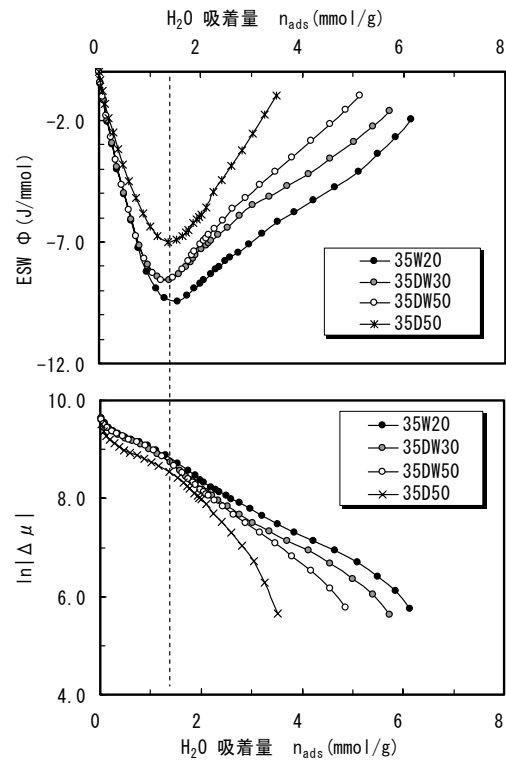


図-8 ESW モデルによるプロット
(上; (5)式, 下; (6)式)

が推測される。また、図-9からこれがシリケートアニオン鎖の縮重合に伴い進行することが分かる。

アルキメデス法の結果において C-S-H の真密度が上昇（真比容積が減少）し、同時に水銀圧入法による細孔直径約 8nm 以上の空隙が増加したのは、シリケートアニオン鎖の縮重合に伴う層状構造の形成により C-S-H が密実に凝集したためと説明できる。今後は、既往の C-S-H の構造モデルも踏まえ、具体的な C-S-H モデルを提案する予定である。

4. まとめ

- (1) 乾湿繰返しまたは乾燥による HCP の細孔径分布の粗大化は、主として乾燥の影響によるものである。
- (2) 乾燥によって、HCP 中の C-S-H の真密度が上昇、すなわち C-S-H が収縮する。
- (3) 乾燥によって、HCP 中の C-S-H のシリケートアニオン鎖の縮重合が進行する。
- (4) 乾燥によって、C-S-H の複層分子吸着層の比表面積が低下する。すなわち、C-S-H は層状構造に移行する。
- (5) 乾燥による HCP の細孔径分布の粗大化は、C-S-H のシリケートアニオン鎖の縮重合と層状構造形成により、密実に凝集するためと説明できる。

参考文献

- 1) 青野義道ほか：乾湿繰返しによるセメントペーストの細孔構造変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.731-736, 2006.
- 2) Adolphs, et. al.: A Model to Describe Adsorption Isotherms, J. Colloid Interface Sci., Vol.180, pp.70-76, 1996
- 3) Adolphs, J. et. al.: Energetic Classification of Adsorption Isotherms, J. Colloid Interface Sci., Vol.184, pp.443-448, 1996
- 4) Adolphs, J. et. al.: Description of Gas Adsorption Isotherms on Porous and Dispersed Systems with the Excess Surface Work Model, J. Colloid Interface Sci., Vol.207, pp.349-354, 1998

表-3 水蒸気吸着の ESW モデルおよび BET 法による比表面積

試料	ESW(1)	ESW(2)	BET 法
35W20	124.8	118.2	133.5
35DW30	112.5	105.8	118.1
35DW50	117.7	88.0	113.6
35D50	109.6	52.7	107.6

ESW(1)：単分子吸着層形成までの比表面積
ESW(2)：単分子吸着層形成以降(複層分子吸着)での比表面積

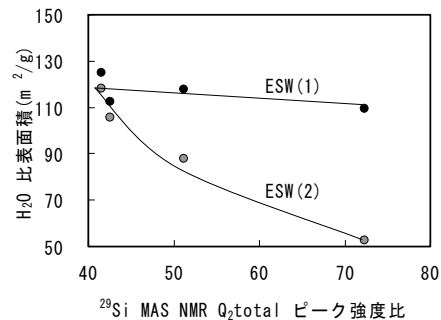


図-9 ESW モデルによる比表面積と NMR による Q_2 ピーク強度比の関係

- 5) Ramachandran, V.S., Feldman, R.F. and Beaudoin, J.J.: Concrete Science – Treatise on Current Research, Heyden & Son Ltd, pp.8, 1981
- 6) Grimmer, A-R.: Structural investigation of calcium silicates from ^{29}Si chemical shift measurements, Application of NMR spectroscopy to cement science, Gordon and Breach Science Publishers, pp.113-151, 1994
- 7) Klur, I. et al.: C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Springer, pp.119-141, 1998
- 8) Brunauer, S. et al.: The hydration of tricalcium silicate and β -Dicalcium silicate at room temperature, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.135, 1962
- 9) 松下文明ほか：水蒸気吸着等温線による珪酸カルシウム水和物の細孔構造解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.599-604, 2006