

論文 長期間の調湿による低熱ポルトランドセメントを用いた硬化セメントペーストの空隙構造変化

瀬川 実暉*1・後藤 壮*2・栗原 諒*2・丸山 一平*3

要旨：本研究は、相対湿度 11, 33, 40, 50, 75, 95%に長期間の調湿を行った低熱ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体において、水蒸気吸着試験および $^1\text{H-NMR Relaxometry}$ の測定により調湿条件による空隙構造の変化について検討した。測定結果を照らし合わせ 75%から 50%, 33%から 11%の範囲で C-S-H の層間空隙の構造が大きく変化していると推測した。また、長期間調湿を行った低熱ポルトランドセメントは 75%以下の乾燥湿度では Gel 水はほとんど存在せず、大部分を Interlayer 水が占めていることを確認した。比表面積は測定方法により値は大きく異なるもののすべての調湿条件において同様の傾向がみられた。

キーワード：低熱ポルトランドセメント, $^1\text{H-NMR Relaxometry}$, 水蒸気吸着試験, 比表面積, Interlayer

1. はじめに

コンクリートは水、セメント、骨材、空隙から成る複合材料であり、水とセメントから成るセメント硬化体は硬化過程で多くの空隙を形成する。その空隙からの水分の逸散により生じる乾燥収縮は、内・外部からの拘束により収縮が妨げられると内部に応力を生じさせ、その応力がコンクリートの引張強度に達すると乾燥収縮ひび割れが発生する¹⁾。乾燥収縮ひび割れにより、二酸化炭素などの浸透による中性化や、外部からの水分、塩分の浸透による塩害が促進され、構造物として大きく劣化することになる。したがって、乾燥過程における空隙構造の変化を知ることは非常に重要である。近年、施工技術の飛躍的進歩や大型プロジェクトの推進に伴い、コンクリート構造物が大型化しているため、マスコンクリートの使用が増えている。マスコンクリートは水和熱量が大きく、温度低下により部材が収縮した際の拘束や、部材表面と中心部での温度差により応力が生じ、温度ひび割れが発生してしまう。そのため、耐久性確保の観点から水和熱量の小さい低熱ポルトランドセメントが使用されているが、低熱ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントよりも乾燥収縮ひび割れが大きくなるため²⁾、乾燥時の空隙構造変化を知ることが必要である。

セメント硬化体の物性に大きく寄与している水和物としてケイ酸カルシウム水和物（以下 C-S-H）が挙げられる。C-S-H はセメント硬化体の固体容積の 5 割以上を占めており、乾燥時にその空隙構造が変化することがセメント硬化体の乾燥収縮の主要因の一つであると考えられている³⁾。この C-S-H の空隙構造の変化は、古くは Powers and Brownyard の研究⁴⁾から始まり、今日まで様々な研究が行われてきたが、未だ物性変化のメカニズムは明らか

になっていない。

C-S-H の空隙構造についての検討を行う際の実験方法として、一般的に水蒸気吸着試験が多く用いられてきた。水蒸気吸着試験により得られる吸着等温線や比表面積から、水分子が浸入することのできる空隙構造の変化を検討することができる。しかし、水蒸気吸着試験を行うためには前処理としてサンプルを粉砕し、真空乾燥させて水分を取り除く必要があり、過剰な前処理の場合 C-S-H の微細構造を変質させてしまう可能性がある⁵⁾。一方で、プロトン核磁気共鳴緩和時間測定装置（以下 $^1\text{H-NMR}$ ）は前処理の必要がなく、非破壊で C-S-H 中の水の状態を経時的に観察することが可能である。

そこで、本研究では低熱ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体を 11, 33, 40, 50, 75, 95%の湿度で長期間調湿させ、水蒸気吸着試験および $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った。また、それぞれのデータから得られる比表面積を比較し、調湿期間が長いセメント硬化体の調湿条件による C-S-H の空隙構造の変化について検討した。

2. 既往の研究

2.1 BET 多分子吸着理論

セメントペースト表面の物性を評価する指標として、Brunauer らが提唱した BET 多分子吸着理論がある⁶⁾。BET 多分子吸着理論は Langmuir が提唱した単分子吸着理論をもとに多分子層吸着に拡張した理論である⁷⁾。BET 理論では吸着層間では相互作用が働かないものとし、各吸着層に対し Langmuir の理論が成立するものと仮定している。

$$\frac{1}{V(P_0/P - 1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C P} \quad (1)$$

*1 国立大学法人 名古屋大学 工学部環境土木・建築学科 (学生会員)

*2 国立大学法人 名古屋大学 大学院環境学研究科 (学生会員)

*3 国立大学法人 名古屋大学 大学院環境学研究科 教授 博士 (工学) (正会員)

ここで、P：吸着平衡圧(N/m³)

P₀：飽和蒸気圧(N/m³)

V：圧力 P における吸着量(m³/g)

V_m：単分子吸着量(m³/g)

C：定数(-)

式(1)に表される1/[V(P₀/P - 1)]とP/P₀の関係をプロットしたものは BET プロットと呼ばれる。BET 吸着等温式は直線である必要があり、一般的に 0.05<P/P₀<0.35 程度では線形関係であるため、その範囲での傾き s と切片 i から単分子吸着量 V_mを算出する。

$$s = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{V_m C} \quad (3)$$

したがって、V_mは、

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad (4)$$

また、吸着質分子の吸着断面積を S_m(m²)とすると BET 比表面積 A(m²/g)は下記の式で表される。

$$A = \frac{V_m N S_m}{M} \quad (5)$$

ここで、N：アボガドロ定数(-)

M：分子量(-)

2.2 Fast exchange model

¹H-NMR ではセメント硬化体中に存在する水分子に含まれるプロトンに着目して測定を行う。プロトンを磁石とみなし、それらに強力な外部磁場をかけることで各スピンの向きをそろえ、さらにエネルギーを照射することで励起状態にする。励起状態から外部磁場を取り除いたときに熱平衡状態に戻るまでの時間（横緩和時間：T₂）を測定し、減衰曲線を取得する。この緩和時間は拘束が強いほど短くなるため、セメント硬化体中存在する水においては緩和時間が長いほど空隙径が大きいことを示している。

横緩和時間（T₂）は Fast exchange model を使って表すことができる⁸⁾。この Fast exchange model は、空隙内に緩和の速い表層水と緩和の遅いバルク水が存在することを仮定しており、水分子は表面領域とバルク領域の間で高速交換していると考えられている。そのため、空隙内に存在する水の横緩和時間は、表層水の横緩和時間（T₂^{surf}）とバルク水の横緩和時間（T₂^{bulk}）の加重平均によって表すことができる。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{V - \varepsilon S}{V} \times \frac{1}{T_2^{\text{surf}}} + \frac{\varepsilon S}{V} \times \frac{1}{T_2^{\text{bulk}}} \quad (6)$$

ここで、V：空隙の体積（nm³）

S：空隙の表面積（nm²）

ε：表面吸着水の厚さ（0.28 nm）

一般的に表層水の横緩和時間（T₂^{surf}）は μ sec. のオーダーであるが、バルク水は自由水中において最も拘束が弱く、横緩和時間（T₂^{bulk}）は 3 sec. 程度である。したがって、式(6)の T₂^{bulk} の項は無視することができる。

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{\varepsilon S}{V} \times \frac{1}{T_2^{\text{surf}}} \approx \frac{S}{V} \times \lambda \quad (7)$$

ここで、

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{T_2^{\text{surf}}} \quad (8)$$

さらに、スリット形状を仮定して、スリットの厚さを無視すると、スリット幅 d と面積 A を用いて空隙の体積 V と表面積 S を表すことができる。

$$S = 2 \times A \quad (9)$$

$$V = A \times d \quad (10)$$

したがって S/V は

$$\frac{S}{V} = \frac{d}{2} \quad (11)$$

空隙径 d は、緩和時間 T₂ と λ を用いて

$$d = 2 \times \lambda \times T_2 \quad (12)$$

また、空隙径 d から比表面積を算出することができる。

$$A_{\text{CSH/gel}} = \frac{V(i)}{\lambda \times T_2(i)} \quad (13)$$

ここで、A_{CSH/gel}：空隙の比表面積（m²/cm³）

i：Interlayer, Gel, Interhydrate

V(i)：各空隙中の含水率（cm³/g-hcp）

T₂(i)：各空隙の緩和時間（sec.）

3. 実験概要

3.1 試験体概要

本実験では低熱ポルトランドセメントを用いた。使用した低熱ポルトランドセメントの強熱減量と化学組成を表—1、鉱物組成を表—2に示す。調査は水セメント比 0.55 とした。練り混ぜは自転・公転ミキサにより水セメント比 0.40 のセメントペーストを 1000 rpm で 1 分 30 秒間の練り混ぜを行った後、容器内側壁に付着した試料を掻き落とし、さらに水セメント比が 0.55 となるように水を追加し、1000rpm で 1 分 30 秒間の練混ぜを行った。練り混ぜ後、ブリージングが収まるまで 30 分ごとに練り返し、その後、3×13×300 mm の型枠に打ち込みを行い、材齢 3 日で脱型した。脱型後、長さ 300 mm の試験体を 100 mm に切断した後、91 日まで封緘養生を行った。

試験体の調湿は、20±1°C の恒温室で飽和塩により湿度を調整した密閉容器内で行った。調湿条件は相対湿度 11%、33%、40%、50%、75%、95% とし、これらの相対湿度で材齢 91 日から乾燥を開始した。その後、質量変化

表—1 使用した低熱ポルトランドセメントの化学組成

LOI (%)	化学組成 (mass%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq	Cl ⁻	合計
0.73	25.85	3.32	3.08	62.28	0.76	2.84	0.19	0.25	0.35	0.003	98.923

表—2 使用した低熱ポルトランドセメントの鉱物組成

鉱物組成 (mass%)							
C3S	C2S	C3A	C4AF	Periclase	Bassanite	Gypsum	合計
20.37	62.21	2.29	11.30	0.52	2.17	1.14	100
±1.48	±3.14	±0.26	±0.56	±0.18	±0.57	±0.41	

が平衡状態となる1年以上の乾燥を行った。

3.2 水蒸気吸着試験

試験体は乳鉢を用いて粉碎し、ふるいで25 μm以上75 μm以下に分級した。その後、サンプルセルに100±5.0 mgの試料を投入し、室温環境下でサンプル毎に12時間真空乾燥を行った後に水蒸気吸着試験を行った。吸着等温線は、定容法の蒸気吸着法(Quantachrome社製、VSTAR)により測定した。平衡点は許容圧力較差6.6 Pa/min、平衡時間120 sec.とし、測定点は相対圧P/P0=0.05から0.95まで0.02刻みとし、0.95を折り返し点とした。

水蒸気吸着による比表面積は、BET理論を用いて算出した。また、水分子の有効面積には分子1個あたり0.114 nm²を用いた。

3.3 ¹H-NMR

核磁気共鳴緩和時間測定装置(Bruker Japan社製、Minispec)により測定した。試験体には5mm角程度のサイズに砕いたものを使用した。各測定時には電子天秤を用いて質量も測定した。

¹H-NMRでセメント硬化体の空隙構造を把握する際は、Carr-Purcell-Melboom-Gill(CPMG)法が用いられる。¹H-NMRではセメント硬化体中に存在する水分子に含まれるプロトンに着目して測定を行う。プロトンを磁石とみなし、それらに強力な外部磁場をかけることで各スピンの向きをそろえ、さらにエネルギーを照射することで励起状態にする。励起状態から外部磁場を取り除いたときに熱平衡状態に戻るまでの時間(横緩和時間:T₂)を測

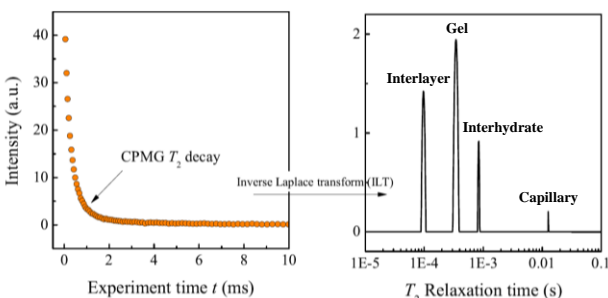
定し、図—1に示すような減衰曲線を取得する。その減衰曲線に対して逆ラプラス変換を施すことで緩和時間ごとのピークを確認することができる。その緩和時間の違いから水分の存在する空隙径や信号強度の違いから存在する水分量を算出することができる。空隙は既往の研究⁹⁾をもとに空隙径の小さい方からInterlayer空隙、Gel空隙、Interhydrate空隙、Capillary空隙と分類した。それぞれ図—1の緩和時間の短い順のT₂成分に対応している。

また、CPMG法はセメント硬化体内に存在する自由水を対象に測定を行っており、緩和時間が極めて短い化学結合水は測定することができない。そのため、化学結合水はSolid echo法¹⁰⁾を用いる。Solid echo法では、対象とするセメント硬化体の自由水と化学結合水の割合を取得することができる。測定方法はCPMG法と同様にプロトンの励起状態からの減衰を観測しており、自由水と化学結合水で拘束力の差により減衰挙動に違いが表れる。自由水はプロトンが固定されていないため、分子が回転や並進運動を行いながら減衰していき、指数関数的減衰を示す。一方で化学結合水は減衰の際にプロトンが固定されているため、プロトン同士の距離に依存する双極子相互作用による減衰となりガウス関数的減衰を示す。これらの特性から自由水と化学結合水の緩和曲線を分け、その割合を算出する。

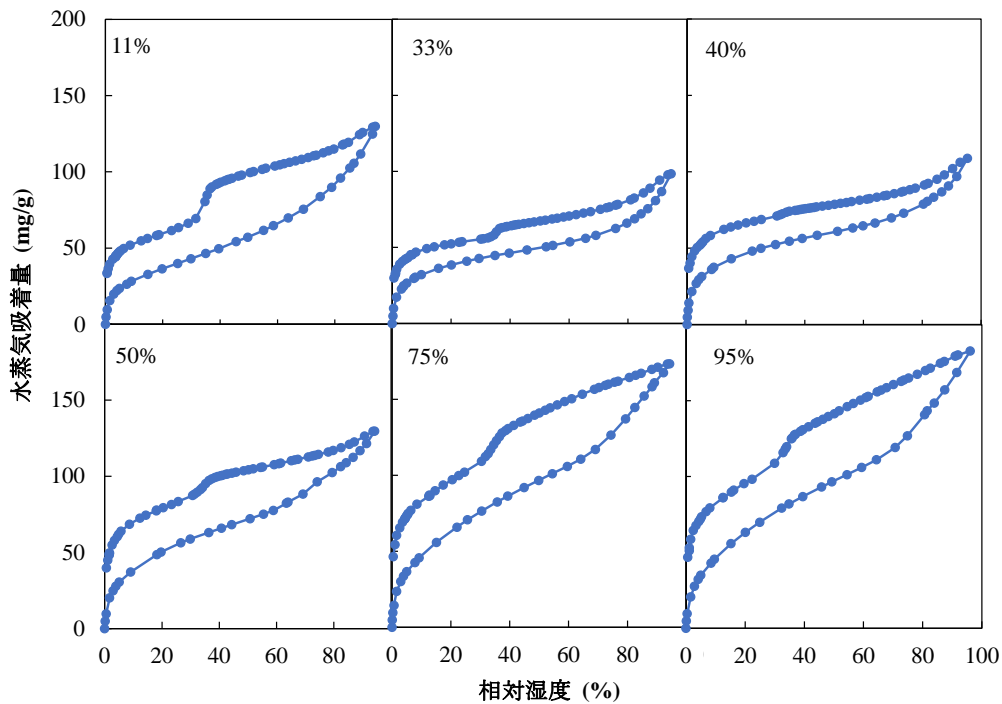
3.4 含水率の測定

¹H-NMRのSolid echo法から得られる水分量とその時のサンプルの質量の関係から含水率を算出した。Solid Echo法で得られる水分量は測定したセメント硬化体に含まれる自由水と化学結合水の割合であるため、サンプルを室温環境下で真空乾燥させて質量と水分量の測定を行い、それらをプロットしてできた近似直線からサンプルに含まれる固体と水分の質量を取得した。測定は真空乾燥を始めてから1, 3, 12, 48時間(75%および95%のサンプルにおいては0.5, 3, 12, 48時間)毎に行った。

また、比表面積の算出には式(13)を使用した。



図—1 ¹H-NMRで取得した減衰曲線⁴⁾



図—2 水蒸気吸着等温線

4. 実験結果および考察

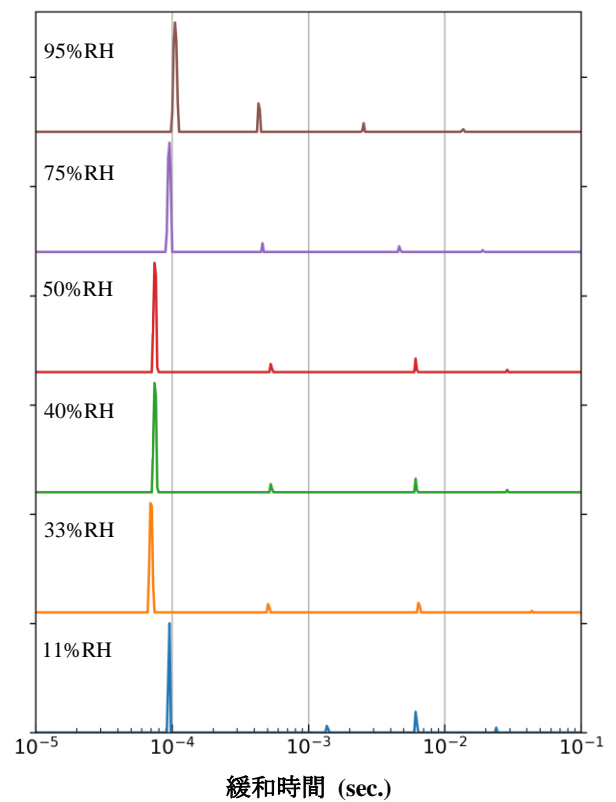
4.1 水蒸気吸着試験

水蒸気吸着試験により得られた吸着等温線を図—2 に示す。乾燥湿度により吸着等温線の形が大きく変化している。最大吸着量は75%から50%にかけて大きく減少し、その後徐々に減少していき33%から11%の間で再び大きく増加している。また、11%、75%、95%では脱着過程においてキックが大きくみられるのに対し、33%、50%ではわずかであり、40%ではほとんどみられなかった。したがって、11%と33%、50%と75%の間でC-S-Hの空隙構造が変化しているのではないかと考えられる。

4.2 ¹H-NMR

図—3 にCPMG法で測定し、ラプラス逆変換を行ったピーク分布を示す。すべての乾燥湿度においてInterlayer水のピークがGel水、Interhydrate水、Capillary水のピークと比較して非常に大きくなっている。ピーク位置に関しては、Interlayer水は75%から50%の間で緩和時間の短い方向にシフトし、その後33%から11%の間で緩和時間が長い方向へシフトしていることから、75%から50%の間でInterlayer水が存在する空隙が小さくなり33%から11%の間で空隙が大きくなっていることが確認できる。

4.1 で示した水蒸気吸着等温線においても同様に75%と50%、33%と11%の間で大きく変化が生じていることから、その範囲でC-S-Hの層間空隙の構造が大きく変化しているのではないかと考えられる。



図—3 ピーク分布

各試験体の得られた減衰曲線から水分量を算出したグラフを図—4 に示す。縦軸はセメント1gに対する水分

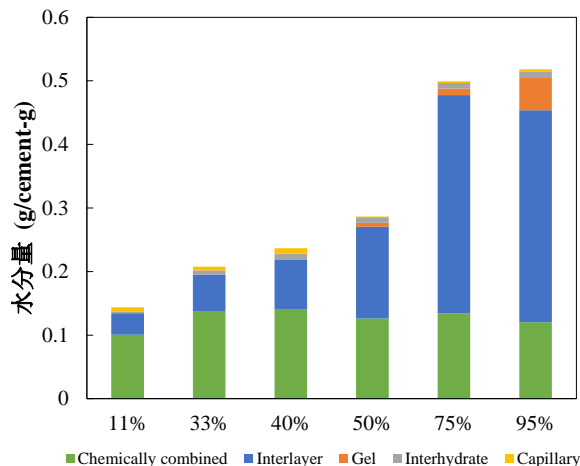
量、横軸には乾燥させたときの相対湿度を表している。調湿条件に限らず、化学結合水の量はほとんど変化しておらず、自由水のみが大きく変化している。95%から75%では Interlayer 水の量が増加し、Gel 水の減少がみられるが、11%から75%までは自由水の大部分を Interlayer 水が占めており Gel 水の変化はみられず、75%以下ではほとんどなくなっている。既往の研究⁸⁾では、乾燥過程のセメント硬化体では Gel 水は100%から25%までは存在しており、そのうちの50%までは Interlayer 水とほぼ同量で、それ以上乾燥が進むと存在しなくなるとされている。一方で、長期間乾燥しているセメント硬化体を使用している本実験では95%以外で Gel 水はほとんどみられなかった。したがって、低熱ポルトランドセメントで調湿を1年以上行った場合、75%以下では Gel 水がほとんどみられない。

また、相対湿度95%から50%と比べて40%以下では Interhydrate 水や Capillary 水といった大きな空隙に存在する水分の増加がみられた。これは、乾燥により C-S-H のシートが収縮したことで、それまでには存在していなかった大きな空隙が生じ、それが Interhydrate 水や Capillary 水として測定されたことによるものと考えられる。

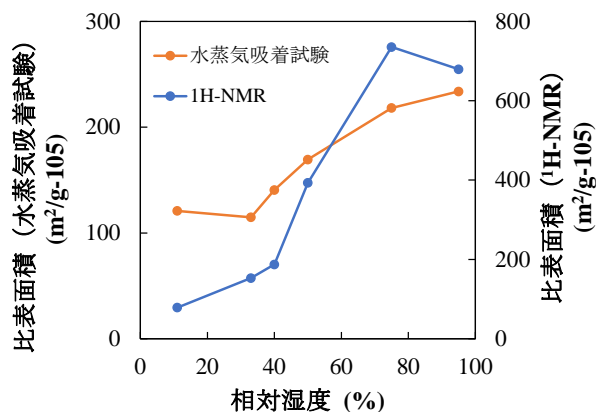
4.3 比表面積の比較

図—5 に水蒸気吸着試験および¹H-NMR から得られたデータから、それぞれ BET 多分子吸着理論と Fast exchange model を用いて算出した比表面積を示す。¹H-NMR から求めた比表面積には Interlayer 水、Gel 水、Interhydrate 水が存在する空隙の比表面積の合計の値を使用した。水蒸気吸着試験から求めた比表面積と¹H-NMR から求めた比表面積は値が大きく異なっているが、どちらの測定方法においても75%から33%まで減少するという傾向は確認することができる。一方で95%から75%、33%から11%の間では変化が小さい。したがって、測定方法により比表面積の算出方法や算出する際に仮定している形、測定することができている空隙の大きさ等に違いがあるため絶対値は異なるが、すべての調湿条件において測定方法に関わらず同様の傾向があることを確認することができた。

また、既往の研究⁸⁾では、ホワイトセメントの乾燥過程における飽水状態の比表面積を算出しており、Interlayer 水と Gel 水が存在する空隙の比表面積の合計は157 m²/g とされている。一方で、本研究で使用した低熱ポルトランドセメントでの比表面積は、相対湿度95%において800 m²/g 程度と非常に大きな値となっている。したがって、乾燥期間やセメントの種類により比表面積は大きく変化するのではないかと考えられる。



図—4 水分量



図—5 比表面積の比較

5. 結論

本研究では、長期にわたって調湿を行った低熱ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体を使用して水蒸気吸着試験および¹H-NMR の測定を行い、吸着等温線、水分量、比表面積を取得し、調湿条件による空隙構造の変化について検討した。

本研究によって得られた知見は以下のとおりである。

- 水蒸気吸着試験から得られる吸着等温線と¹H-NMR から得られるピーク分布のどちらにおいても同様に75%と50%、33%と11%の間で大きな変化がみられるため、それらの範囲で C-S-H の層間空隙の構造が大きく変化しているのではないかと考えられる。
- 低熱ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体は1年以上の長期の乾燥を行った場合、75%以下の調湿条件では大部分を Interlayer 水が占め、Gel 水

はほとんど存在していないことが確認された。また、Interhydrate 水および Capillary 水は調湿条件に関わらずほとんどみられず、化学結合水はあまり変化がなかった。

- 水蒸気吸着試験から算出した比表面積と $^1\text{H-NMR}$ から算出した比表面積の絶対値は大きく異なっていたが、75%から33%の間では減少しており、95%から75%、33%から11%の間ではあまり変化がみられなかった。したがって、どちらの測定方法においても同様の傾向があることが確認できた。

謝辞

本研究は、科学研究費・18H03804、16H06363 の補助を受けた。

参考文献

- 1) 丸山一平, 岸直哉 : セメント硬化体の収縮理論, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 74, No. 642, pp.1395-1403, 2009.8
- 2) 杉本裕紀, 栗原諒, 丸山一平 : セメントペーストにおける乾燥収縮と空隙構造に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.101-102, 2018
- 3) Powers T. C. : Structure and physical properties of hardened Portland cement paste, J. Am. Ceram. Soc., Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 4) Powers T. C., Brownyard T. L. : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part 1. A Review of Methods That Have Been Used for Studying the Physical Properties of Hardened Cement Paste, Journal of the American Concrete Institute, Vol.18, No.2, pp.101-132, 1946
- 5) Muller A. C. A. et al : Identification of C-S-H Measured by $^1\text{H NMR}$ Relaxometry, The Journal of Physical Chemistry C, Vol.117, pp.403-412, 2013
- 6) Brunauer, S. et al. : Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society., Vol.60, No.2, pp.309-319, 1938
- 7) 小野嘉夫, 鈴木勲 : 吸着の科学と応用, 講談社サイエンティフィク, pp.20-26, 2003
- 8) Gajewicz A. M. : Characterisation of cement microstructure and pore - water interaction by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry, Department of Physics Faculty of Engineering and Physical Sciences University of Surrey, 2014
- 9) Meiboom and Gill D. : Modified Spin Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, Review of Scientific Instruments, Vol.29, pp.688-691, 1958
- 10) Muller A. C. A., Scrivener K., McDonald P. J. : Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by $^1\text{H NMR}$, Lausanne, EPFL, 2014