

論文 乾湿繰返しによるセメントペーストの細孔構造変化

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

要旨：乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの細孔構造変化について、水中養生期間を変えて検討した。乾湿繰返しにより、50~100nm 付近の細孔の増加に伴い総細孔量が増加した。その影響は乾湿繰返しまでの水中養生期間が長い方が顕著であった。²⁹Si-NMR(MAS)の結果から、水中養生期間 1 ヶ月後の 50°C 乾湿繰返し 4 週後に Q₀、Q₁ が減少、Q₂ が増加し、シリケートアニオン鎖の縮合と CaO 層へ配位した層状構造への変化が観察された。層状構造への変化は、水蒸気吸着等温線の ESW (Excess Surface Work) 理論による解析結果とも一致した。

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。

HCP の特性においては、その空隙構造がコンクリートの諸性質に最も大きな影響を及ぼす。空隙構造の解析には、水銀圧入法による細孔容積測定法が一般に用いられている。これにより得られる細孔径分布とその変化については、これまでに多くの報告がある¹⁾。

一方、コンクリートは、実環境においては温度、湿度などの変化による様々な履歴を経ている。代表的な環境変化としては、乾燥と湿潤の繰返しによる乾湿繰返しが挙げられる。しかしながら、乾湿繰返しによる HCP の細孔径分布の変化について研究した例は見当たらない。

また、近年、HCP 中の水和生成物である C-S-H について、固体核磁気共鳴装置 (以下、NMR) による構造解析が盛んに行われており、養生条

件や乾燥条件による C-S-H のシリケートアニオン鎖の構造変化についても研究されている^{2)~4)}。しかしながら、NMR においても、HCP の乾湿繰返しによる影響について検討した例は見当たらない。

そこで、本研究においては、HCP の乾湿繰返しによる細孔径分布の変化およびシリケートアニオン鎖の変化について検討した。

さらに、コンクリートを始めとする建築材料の耐久性には水との相互作用が密接に関連するとの観点から、HCP の乾湿繰返しに伴う水蒸気吸着等温線の変化を測定した。水蒸気吸着等温線の解析には、Adolphs & Setzer ら^{5)~7)}が提唱する ESW (Excess Surface Work) 理論を適用した。これまでに、著者ら⁸⁾は、結晶性が低い HCP と結晶性が高い 1.1nm-トバモライトの水蒸気吸着等温線の ESW 理論による解析を行い、これらの材料の結晶性との関連について示している。本研究においても ESW 理論を適用し、細孔径分布および NMR の測定結果と併せて考察した。

*1 住友金属鉱山シポレックス (株) 技術部 技術統括グループ (正会員)

*2 住友金属鉱山シポレックス (株) 技術部 三重分室 工博 (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 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、試料の養生条件をまとめた。ブリーディングの影響を極力避けるため水セメント比(W/C)は0.35とした。セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用した。ペーストはモルタルミキサーで混練した後、直径3cm、高さ5cmのプラスチック容器に打込み封緘し、ブリーディングを防止するため、直径30cmの回転体の円周上に固定し1分間に約1回転のスピードで24時間回転させた後、20℃の水中養生を行った。水中養生は、1週(記号W: Week)および4週(記号M: Month)とした。水中養生後の気中養生条件として、標準的な環境および夏季の高温と湿潤の繰返しの2水準を想定し、前者は20℃・RH65%の気中乾燥4週(記号20)、後者は50℃で1週乾燥後に20℃水中に6時間浸漬するサイクルを4回繰り返し、さらに50℃で1週乾燥する乾湿繰返し(記号50)とした。養生後の試料は、-80℃の冷却トラップを介した真空デシケータ中にて1週間真空乾燥した後粉碎し、保存期間中の炭酸化を避けるため各測定に供するまで再び真空下で保存した。

水銀圧入法による細孔径分布の測定は、篩で1.0~2.0mmに粒度調整したものを、Porous Materials, Inc. PMI 30K-A-1にて測定した。

NMRは、乳鉢にて試料を微粉碎し、Bruker Biospin AVNCE400型にて、²⁹Si-NMR(MAS)法により、観測周波数79.45 MHz、待ち時間10.0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℃の真空で24時間前処理した後、吸着温度25℃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、細孔径分布の測定結果を示す。

水中養生期間の影響に関しては、水中養生4週のP35M20は、P35W20に比較して直径100nm付近の細孔が減少、水銀圧入法で測定された

表-1 試料の養生条件

W/C	水中養生	水中養生後の気中養生	試料名
0.35	20℃ ×1週	20℃-RH65%×5週	P35W20
		[50℃乾燥×1週⇔ 20℃水中×6h]×4 +50℃乾燥×1週	P35W50
	20℃ ×4週	20℃-RH65%×5週	P35M20
		[50℃乾燥×1週⇔ 20℃水中×6h]×4 +50℃乾燥×1週	P35M50

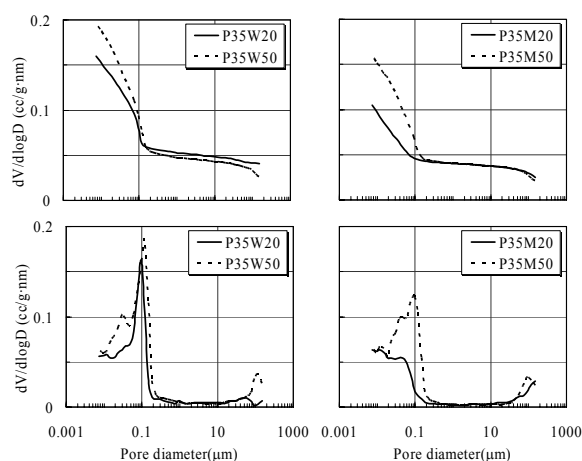


図-1 細孔径分布

(上段: 積分曲線, 下段: 微分曲線)

7.5nm以上の総細孔容量も減少し、HCPの水和の進行に伴い組織が緻密化していることが分かる。湯浅ら⁹⁾は、水中養生7日までの期間で、20℃、RH60%の気中への開放が遅いほど組織は密になることを示している。本研究では水中養生期間はこれよりも長いものの、P35M20の組織がP35W20よりも緻密になったことは既往の報告と一致する。

水中養生1週後のP35W20とP35W50の比較では、乾湿繰返しを与えた後で直径20nm付近の細孔が増加し、100nm以下の総細孔容量も増加した。一方、水中養生4週後に50℃の乾湿繰返しを与えたP35M50は、P35M20に比較して特に50~100nm付近の細孔が著しく増加した。このことから、水中養生によりHCPの組織が緻密化した後でも、乾湿繰返しによって粗くなるのがわかった。

気中養生と水中養生の影響に関して地濃ら¹⁰⁾は、気中養生された HCP は、表層部ほど細孔が粗くなること、また水中養生された HCP においても表層部ほど細孔が粗くなることを示しており、乾燥に伴う収縮などの構造変化のみならず水への Ca^{2+} 等の溶脱も細孔径の変化に影響することを示している。溶脱に関して、Haga ら¹¹⁾は、 $W/C=0.7$ の HCP の薄板状試料(厚さ 2.5mm)で 20°C 水中養生 1 年後に細孔径が粗くなっていることを確認している。これに対して、本研究では $W/C=0.35$ と低く、比較的組織は緻密であること、乾湿繰返しの水中養生は計 24h (6h×4 サイクル)と短く、かつ乾湿の過程では水分の散逸は蒸気として、浸入は水分として移動すること、加えて試料も Haga ら¹¹⁾の試験に比較して厚みがあることを考慮すると、組織が粗くなった原因として乾湿繰返しにおける湿潤での溶脱が影響しているとは考えにくい。以上のことから、組織が粗くなった原因として、乾湿繰返し過程における湿潤の影響を分離し、乾燥のみによる影響か否かを判断するために、乾燥のみによる細孔変化についても今後検討する必要がある。

3.2 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、 $Q_0 \sim Q_4$ のピークを示すことが知られている²⁾。表-2 に、それぞれの構造とおおよそのスペクトル位置(ケミカルシフト)をまとめた。Grimmer³⁾によると HCP の水和生成物である C-S-H においては、 Q_1 (端鎖)、 Q_2 (鎖中)が主体であり、 Q_3 (分岐鎖)、 Q_4 (網目状)は観察されない。さらに、Klur ら¹¹⁾は、 Q_2 への配位子により Q_2 のピークを、 Q_{2p} (H^+ へ配位)、 Q_{2i} (層間の Ca^{2+} イオンに配位)、 Q_{2Ca} (CaO 層に配位)に分離している。図-2 に、これらの配位の概念図を示す。Klur¹²⁾らによると、 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と考えられることから、本研究においては、 Q_2 については Q_{2p} と Q_{2Ca} に分離した。

表-2 シリケートアニオン鎖の構造とケミカルシフト

記号	構造名	構造	ケミカルシフト ²⁾ (ppm)
Q_0	単鎖 (Monomer)	Q_0	-60~-74
Q_1	端鎖 (Dimer)	Q_1-Q_1	-68~-76
Q_2	鎖中 (Chain)	$Q_1-Q_2-Q_1$	-74~-92
Q_3	分岐鎖 (Sheet)	$\begin{matrix} Q_1 \\ \\ Q_1-Q_3-Q_1 \end{matrix}$	-92~-98
Q_4	網目状 (Three Dimensional)	$\begin{matrix} Q_1 \\ \\ Q_1-Q_4-Q_1 \\ \\ Q_1 \end{matrix}$	-107~-120

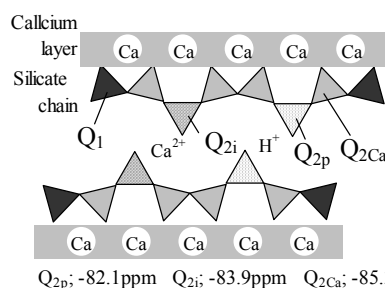


図-2 Q_1 および Q_2 の配位概念図¹¹⁾

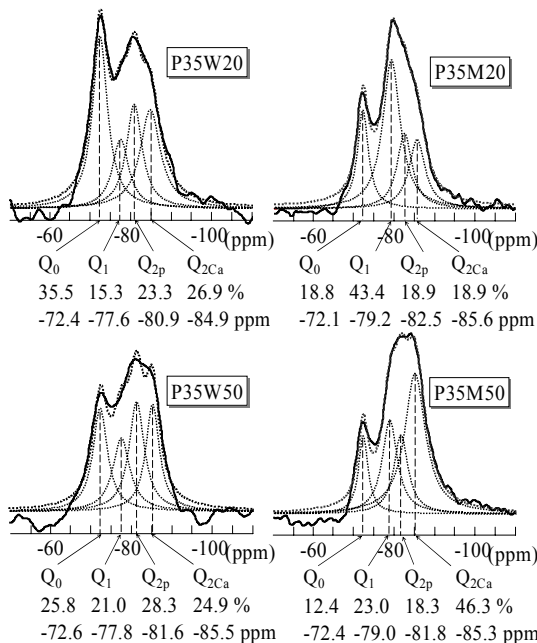


図-3 ²⁹Si-NMR (MAS) スペクトル (実線: 測定スペクトル, 破線: 分離ピーク)

図-3 に、²⁹Si-NMR(MAS)のスペクトルを示す。水中養生期間の影響に関して、P35W20 と P35M20 の比較では、後者で Q_0 のピークが低く、 Q_1 が高くなっていることが分かる。 Q_0 は、未反応のセメント鉱物に由来するとされており、水和の進行に伴い Q_0 が低下し、 Q_1 が増加したも

のと考えられる。

水中養生1週後のP35W20とP35W50では、乾湿繰返し後に、 Q_0 が減少し、 Q_1 と Q_{2p} が増加している。 Q_{2ca} はほとんど変化していない。水中養生4週後のP35M20とP35M50については、 Q_0 の減少は認められるものの、水中養生1週後の場合よりもその差は小さく、水中養生1週後とは異なり、 Q_1 が減少し、 Q_{2ca} が増加している。これは、水和がある程度進行した後に乾湿繰返しを与えると、シリケートアニオン鎖の縮合が進むと共に、Ca層がシリケートアニオン鎖に配位した構造、すなわちより結晶性が高いC-S-Hに変化する可能性を示唆するものと考えられる。

乾湿繰返し過程のうち、乾燥の影響に関してThomas¹³⁾らは、過去の研究をレビューし、シリケートアニオン鎖の縮合について異なる研究結果が報告されていることを指摘している。例えば、TMS法(トリメチルシリル法)による結果ではあるが、Bentur¹⁴⁾らは、水和が比較的進んでいない若材齢のC-S-Hは乾燥に伴い縮合が進むが、水和が比較的進んでいる場合は逆にシリケートアニオン鎖が短くなることを示し、一方、Parrott¹⁵⁾は、乾燥によるシリケートアニオン鎖の縮合は認められないとし、Milestone¹⁶⁾は、水和度によらず乾燥に伴い縮合が進行することを報告している。また、NMRの結果では、廣永ら⁴⁾は、恒温槽中における熱処理によって、 Q_1 および Q_2 が少なくなる結果を示している。

乾湿繰返し過程における水中養生過程の影響に関しては溶脱の影響が考えられ、3.1で述べたHagaら¹¹⁾の試験結果に関連して、C-S-Hからの Ca^{2+} 溶出に伴いシリケートアニオン鎖が縮合し Q_2/Q_1 が増加する¹⁷⁾との報告がある。しかしながら、3.1で述べた理由と同様で本研究においては溶出による縮合は考えにくい。

Jennings¹⁸⁾は、C-S-Hはコロイド粒子の凝集体からなるとし、Thomasら¹³⁾と共にシリケートアニオン鎖のコロイド粒子としての縮合によってHCPの収縮、クリープ、細孔構造変化などを説明できるとし、縮合の進行は高密度の凝集

体と共に毛細管空隙を形成するとしている。図-1で示したように、4週水中養生後に乾湿繰返しを行ったP35M50の細孔が顕著に粗くなったのは、乾湿繰返し過程でのシリケートアニオン鎖の縮合によるものと考察できるが、3.1でも述べたように乾湿繰返し過程における乾燥のみの影響が考えられ、今後の検討課題である。

3.3 水蒸気吸着等温線とESW解析

(1) 水蒸気吸着等温線

図-5に、各試料の水蒸気吸着等温線を示した。参考として、著者ら⁸⁾によるALCの測定結果についてもプロットした。

乾湿繰返し後に吸着量が減少し、またその減少量は水中養生期間が長い4週の方が顕著であり、結晶性が高いALC(主要成分; 1.1nm-トバモライト)に近づく傾向が認められる。

(2) ESW解析

AdolphsとSetzer⁵⁾⁻⁷⁾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。

$$\Phi = n_{ads} \cdot \Delta\mu \quad (1)$$

ここで n_{ads} は吸着量、 $\Delta\mu$ は化学ポテンシャル変化($\Delta\mu = RT \ln(P/P_s)$, T: 絶対温度(K), R: ガス定数, P/P_s: 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 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、式(1)と極小値の関係から、式(2)が導かれている。

$$\ln|\Delta\mu| = -1/n_{mono} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_0| \quad (2)$$

著者ら⁷⁾は、微粒子分散系(石英および非晶質シリカ)、HCPおよびALCの水蒸気吸着等温線に式(2)を適用し、より結晶性の高い1.1nm-トバモライトからなるALCでは n_{ads} 近傍で屈曲点を示すこと、HCPにおいても不明瞭ではあるが屈曲点が認められることを報告し、屈曲点は珪酸カルシウム水和物の層状構造における単分

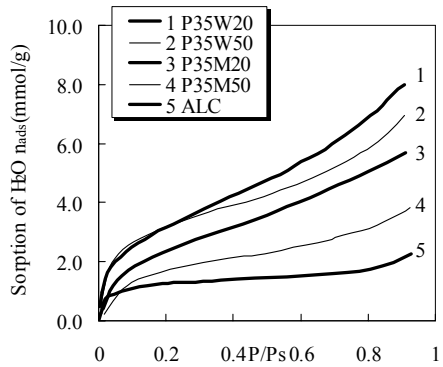


図-5 HCP及びALC¹¹⁾の水蒸気吸着等温線

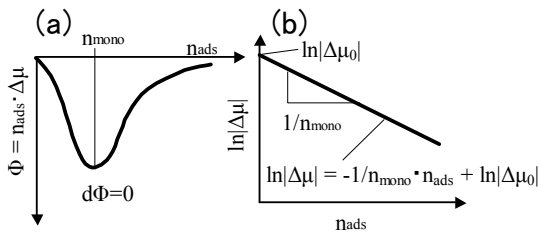


図-6 ESW理論⁸⁾⁻¹⁰⁾によるプロット
(a) 吸着量 vs ESW(Φ), (b) 対数プロット

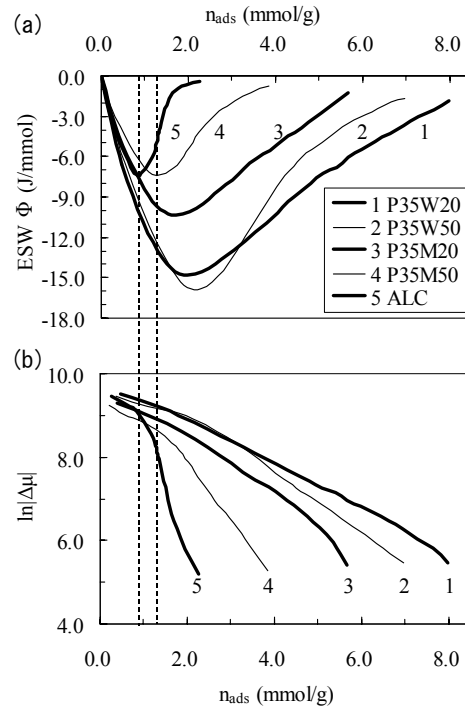


図-7 HCPおよびALCのESWプロット
プロット (a) 式(1), (b) 式(2)

子吸着層を示すものと推察した。

図-7 (a)および(b)に、式(1)および式(2)による、HCPとALC⁸⁾のESW理論によるプロットを示す。

図-7 (a)から、P35M20、P35M50の順で、極小値 n_{mono} およびESW(Φ)が小さくなり、特にP35M50はALCに近づく傾向が認められる。

C-S-Hへの水分子の吸着は、シリケートアニオン鎖における親水性のシラノール基(Si-OH基)ほど強固であると考えられる。3.2のNMRの結果から、P35M50では Q_1 の減少に伴う Q_{2Ca} の増加が認められており、シリケートアニオン鎖の縮合による水分子の吸着サイトの減少と、シリケートアニオン鎖のCa層への配位によるシラノール基の減少によって、水分子の吸着量および吸着エネルギーが減少したものと推察される。

図-7 (b)から、P35W20、P35W50およびP35M20はほぼ直線関係を示しているが、P35M50ではALCと同様に、図-7 (a)の極小値 n_{mono} 近傍において、屈曲点が認められる(図中点線)。このことから、P35M50のC-S-Hは、

より結晶性が高まった層状構造へと変化している可能性が考えられ、NMRによる Q_{2Ca} の増加と一致する。

以上から、水中養生4週後の乾湿繰返し過程で観察された水銀圧入法による細孔容量の増加は、NMRの結果からシリケートアニオン鎖の縮合によるもので、水蒸気吸着等温線のESW解析結果からも裏付けられるものと考察する。

4. まとめ

- (1) HCPに乾湿繰返しを与えた結果、水銀圧入法により測定される細孔構造が粗くなった。その傾向は、水中養生期間が1週よりも4週で顕著であった。
- (2) ²⁹Si-NMRにより、水中養生期間4週後の乾湿繰返しによって、シリケートアニオン鎖の縮合の進行と、Ca層への配位が観察された。
- (3) 水蒸気吸着等温線のESW解析から、C-S-Hの結晶性が高まる傾向が観察され、²⁹Si-NMRによる結果と一致した。
- (4) 水中養生4週後の乾湿繰返しによる細孔容

量の増加は、シリケートアニオン鎖の縮合によるものと考察した。

謝辞

細孔径分布および水蒸気吸着等温線の測定に関して、北海道立北方建築総合研究所・桂修博士、谷口円研究職員にご協力頂いた。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 後藤誠史：セメント硬化体と空隙，セメント・コンクリートの化学とその応用，セメント協会，pp.28-33，1987
- 2) 日本化学会編：NMR，第4版実験化学講座5，丸善，pp.231，1991
- 3) 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
- 4) 廣永道彦，関口陽：高温下におけるケイ酸カルシウム水和物の変質について，土木学会年次学術講演会講演概要集，第5部，Vol.54th; pp.70-71, 1999
- 5) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: A Model to Describe Adsorption Isotherms, J. Colloid Interface Sci., Vol.180, pp.70-76, 1996.
- 6) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Energetic Classification of Adsorption Isotherms, J. Colloid Interface Sci., Vol.184, pp.443-448, 1996.
- 7) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: 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.
- 8) 松下文明，青野義道，柴田純夫：水蒸気吸着等温線によるセメント系材料の細孔構造解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.573-578, 2004
- 9) 湯浅昇ほか，：コンクリート表面の吸水性状に関する基礎研究，応用セラミックス研究所共同利用研究報告書，1997，pp.129-130, 1998
- 10) 地濃茂雄ほか，：養生条件とコンクリート表層部の細孔構造，セメント技術年報，38，pp.266-269，1984
- 11) Haga, K. et al.: Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution, Cem. Concr. Res., Vol.35, Issue 5, pp943-950, 2005
- 12) 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
- 13) Thomas, J. J. Jennings, H M.: A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste, Cem. Concr. Res., 36, pp.30-38, 2006
- 14) Bentur, A. et al.: Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes: III, A hypothesis of irreversible strains, Cem. Concr. Res., 9, pp.83-96, 1979
- 15) Parrott, L. J. and Young, J.F.: Effect of prolonged drying upon the silicate structure of hydrated alite pastes, Cem. Concr. Res., 11, pp.11-17, 1981
- 16) Milestone, N.B.: Ageing and drying of tricalcium silicate pastes, Proceedings of the 7th International congress on the chemistry of cement, vol.3, Paris, pp.VI-61-66, 1980
- 17) Haga, K. et al.: Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement. J. Nucl. Sci Technol. VOL.39, NO.5; pp.540-547, 2002
- 18) Jennings. H.M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cem. Concr. Res., 30, pp101-116, 2000