

# 論文 低温 DSC を用いたセメントペーストの乾燥下におけるコロイド的挙動の定量に関する基礎的検討

橋本 大地\*1・丸山 一平\*2・西岡 由紀子\*3

**要旨:** 様々な湿度環境下で乾燥させたセメントペースト試験体を用い、低温 DSC 測定を行った。得られた DSC 曲線を、セメントペーストの固体部分と水部分それぞれの温度変化による熱容量の変化を考慮し、数値補正した。補正により、セメントペースト中の水のみ凍結挙動を定量的に評価できるようになった。また、DSC 曲線から算出した、湿度別の凍結水量を比較することで、乾燥によってセメントペーストの不凍水量が減少することを確認した。

**キーワード:** 低温 DSC, セメントペースト, 空隙構造, 不凍水, C-S-H

## 1. はじめに

セメントペースト中の水和物のうち、もっとも量の多いカルシウムシリケート水和物(C-S-H)は、セメントペーストの物性に大きな影響を与えている。また、C-S-H は構造中に多くの水を含むため、水との相互作用を生じるゲルとしてとらえることの重要性が指摘されている。乾燥湿度と空隙構造について、Parrott ら<sup>1)</sup>は、エーライトペーストを用いて窒素吸着試験による検討を行っており、窒素吸着によって検出される空隙が、RH70%からRH40%にかけての長期乾燥中に、毛管張力によってつぶれ、空隙構造が変化すると報告している。

セメントペースト内の空隙構造測定の代表的な手法として、水銀圧入法が挙げられるが、水銀の取り扱いの難しさや、測定時の圧力や前処理時の乾燥による細孔構造の変化などの問題点がある。そのような中、近年では、示差熱量測定(DSC)によるサーモポロメトリーの、セメントペースト内の空隙構造への利用について検討が行われている<sup>2),3),4),5)</sup>。セメント硬化体中の空隙構造中に含まれる水分は、細孔径が小さいほど低い温度で凍結することが知られており<sup>6)</sup>、温度変化時の水から氷への潜熱を測定することで、細孔径分布を検討することができる。Bager ら<sup>7),8)</sup>は異なる水セメント比、養生湿度で乾燥させたセメントペーストを用いて DSC 曲線を取得し、ピークと空隙径分布に相関があり、細孔壁と氷の間に存在する不凍水の量が水セメント比によって異なると述べている。

また、Stockhausen ら<sup>9)</sup>の実験により、セメントペーストの乾燥の進行することで、空隙構造に変化が生じ、DSC 曲線の形状も異なることが確認されている。

水の一次相転移による潜熱は、DSC 曲線からベースラインを用いて算出したピーク面積に等しい。ベースラインは測定試料の DSC 曲線の一次相転移前後を結んだ線を指し、相転移前後で熱容量に変化がなければ直線となる。しかしながら、セメントペーストの DSC 曲線のベースラインは、温度変化に伴う、固体部分と、液体である水の熱容量の変化によりシフトする事が報告されている<sup>10)</sup>。セメントペースト中の空隙構造を正確に評価するためには、空隙中の凍結水のみを検討する必要があることから、ベースラインのシフトを補正する手法が必要となる。そこで本研究では、水中養生後さまざまな湿度環境で長期間乾燥したセメントペーストを用いて低温 DSC 測定を行い、水の挙動のみを検討するため、実験により取得した DSC 曲線の数値補正を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および調査

本実験には市販のホワイトセメントを用いた。使用したホワイトセメントの化学組成について、表-1に示す。セメントは水セメント比 0.55 として、ホバートミキサにより 3 分間の練混ぜを行った。練混ぜ後、ブリージングが収まるまで練返しを行い、その後、3×13×300mm

表-1 セメントの化学組成

化学成分 (mass%)													
LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti O <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl	合計
2.93	22.43	4.67	0.16	65.69	0.98	2.51	0.00	0.07	0.17	0.03	0.00	0.00	99.64

\*1 名古屋大学 環境学研究科都市環境学専攻 大学院生(学生会員)

\*2 名古屋大学 環境学研究科都市環境学専攻 准教授・博士 (正会員)

\*3(株)竹中工務店 (正会員)

の鋼製型枠に打込みを行い、打込み後4日で脱型を行った。その後は恒温室(20±2℃)において、同一のセメントで作成した水酸化カルシウム飽和水溶液を用い、材齢180日まで水中養生をおこなった。その後、水酸化ナトリウム濃度を制御し、RH11%, RH40%, RH60%, RH90%に調湿したデシケータ内でおよそ1年間乾燥を行った乾燥試験体と、飽和水酸化カルシウム溶液で養生を継続しつつけた飽水試験体を用意した。

調湿は、湿度センサ(精度±1.8%)を用いて、目標湿度±2%内に収まるように溶液を交換して行った。

## 2.2 低温 DSC 測定

各セメントペースト試験体において、熱流束型DSC装置(BrukerAXS社製)を用いて低温DSC測定を行った。各湿度で乾燥を行った試験体を、ハンマーで砕いて10mg程度の欠片とし、測定に用いた。

各湿度で乾燥を継続した試験体を調湿試験体、乾燥後に真空ポンプを用いて脱気を行い、再吸水させた試験体を再吸水試験体、飽和水酸化カルシウム溶液で養生を継続した試験体を飽水試験体、と称することとする。再吸水は、乾燥により生じた空隙構造の変化を低温DSCでとらえることを目的としている。

これらについて、低温DSC測定に供した。測定の温度プログラムは、室温から-60℃まで5℃/minで降温し、-60℃で5分間保持した後、15℃まで5℃/minで昇温を行った。測定には水分の蒸発を防ぐため、アルミ製シール容器を用い、測定のリファレンスにはコランダム( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用いた。装置の温度校正には、シクロヘキサン(融解温度-6.6℃)と水(融解温度0℃)を用いた。空の容器を用いて、事前に装置と容器におけるDSC曲線を取得し、バックグラウンドとして測定結果から差し引き、また、5~10℃における熱流の平均値を0(mcal/sec)として整理を行った。また、試験体それぞれの体積を、低温DSC測定前の質量とアルキメデス法による見かけの密度から算出した。アルキメデス法の溶媒には水を用い、試験には、飽水状態から表面の水分を拭き取った表乾状態の試験体を使用した。

測定により得られたDSC曲線は、各試験体の見かけの体積で除すことで規格化した。

## 3. 実験結果

図-1、図-2に低温DSC測定により得られたDSC曲線を示す。図-1は調湿試験体(乾燥湿度RH90%, 60, 40%)、図-2は再吸水試験体(乾燥湿度RH90%, 60, 40%)の測定結果である。図-1に示すように、全ての乾燥試験体において、-40℃付近でピークが現れた。この温度は、核生成要因を有しない水の過冷却限界温度に近く、微小空隙に存在するセメントペースト中の水は、

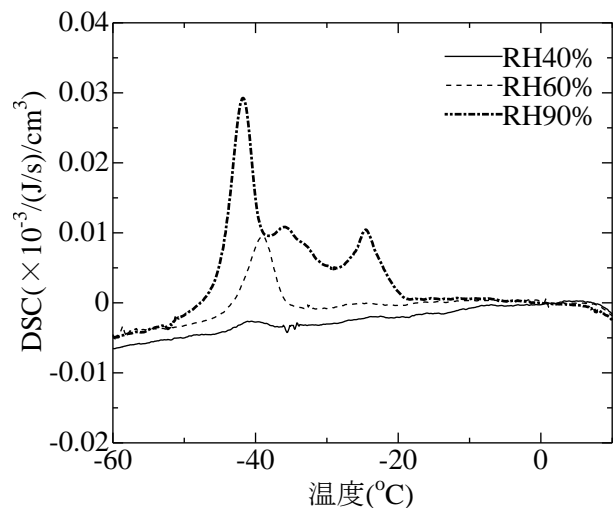


図-1 調湿試験体の DSC 曲線

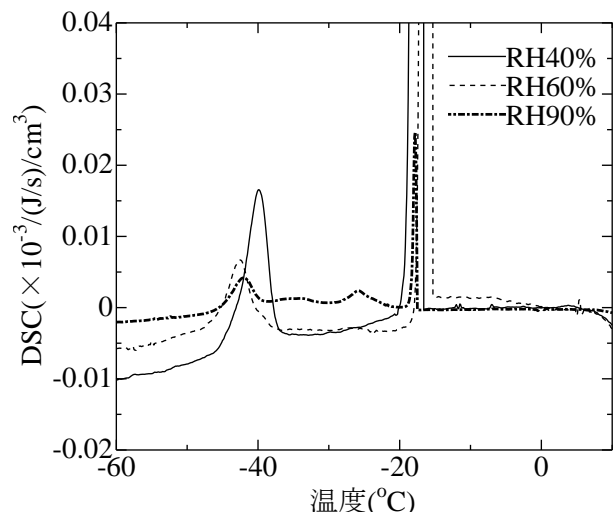


図-2 再吸水試験体の DSC 曲線

氷床形成点を有しない極めて純度の高い液水の状態であることが推察される。また、RH40, 60%乾燥試験体で-20℃付近でもわずかにピークが存在しており、RH90%のDSC曲線のみ、-20℃、-35℃付近に大きなピークが出現している。また、RH40, 60%乾燥試験体のDSC曲線は、RH90%乾燥試験体に比べ全体的にピークが小さいことから、小さな径の空隙まで乾燥が進んでおり、含有する水分量が小さくなっていると考えられる。さらに、RH90%で存在していた-35℃付近のピークがRH60%で消えていることから、このピークに対応する径を持つ空隙から水分が、RH60以下で抜けきっている。

また、図-2に示すように、再吸水したことで、全ての試験体において-20℃付近で、大きなピークが出現した。再吸水したことで、乾燥により水が抜けた空隙に、再充填されたものと考えられる。既往の研究<sup>10)</sup>から、セメント硬化体における、-20℃付近のDSC曲線のピーク

は、数十 nm 程度の毛管空隙に対応すると考えられる。したがって、図-2 の-20°C 付近の大きなピークは、乾燥によって水が抜けた毛管空隙に、再吸水によって水が充填されたことによるものと考えられる。また、RH40% 調湿試験体の DSC 曲線において、再吸水により-40°C のピークが増大していることから、乾燥に伴い、数 nm 程度の微小空隙が増大していると考えられる。

従来、日本のセメントペーストの研究では、多孔体としての考え方が流布されており、コロイド的挙動については、無視される傾向にあった。しかしながら、セメントペースト中の C-S-H は、結晶単位の短い微晶の状態であり、かつ、乾燥によってその構造が変化することが、窒素吸着試験<sup>12)</sup>、水蒸気吸着試験<sup>13)</sup>、環境 SEM 観察<sup>14)</sup> などによって検証されている。特に、処女乾燥中には大きな変化が生じ、セメントペーストの乾燥収縮ひずみにおけるヒステリシスもこうした C-S-H の非回復の変質によるものと考えられている<sup>15)</sup>。また、セメントペーストを用いた低温 DSC は、サーモポロメトリーによる空隙構造の把握を主眼とすることも研究されているが<sup>3-5)</sup>、むしろ、固液界面が不明瞭なコロイドの変質について、水の存在形態から把握することにも活用ができると言える。

この観点から、セメントペースト内部の水の状態を定量的に把握するためのプロセスを確立する手法が必要となる。4 章では、このプロセスについての検討を行う。

#### 4. 数値補正

空隙中の水のみ挙動の定量的な評価を可能とするためには、固体と水の影響を差し引く必要がある。本研究では、それらの影響を数値補正することにより低減した。

##### 4.1 固体の比熱補正

図-3 に、RH11% 調湿試験体と飽水試験体の DSC 曲線を示す。図-3 に示すように、RH11% 試験体の DSC 曲線にはピークが確認されなかった。RH11% で調湿したセメントペースト中に存在する水分は、-60°C までの範囲で凍結しないと仮定すると、図-3 に示す、RH11% 試験体の DSC 曲線の傾きは、水以外の固体部分の温度変化による熱容量変化によるものと考えられる。また、飽水試験体の DSC 曲線からも、特に 0°C から-20°C 付近にかけて、RH11% のものと似た傾きを有していることが分かる。そこで、本研究では、空隙中の凍結水の定量把握を検討するため、RH11% の DSC 曲線を、セメントペーストの固体の熱容量の温度依存性を示していると考え、他の調湿試験体の DSC 曲線から差し引くことで、固体部分の影響を取り除くこととした。図-4 に固体の熱容量の温度依存性を補正した後の、調湿試験体の DSC 曲線を示す。

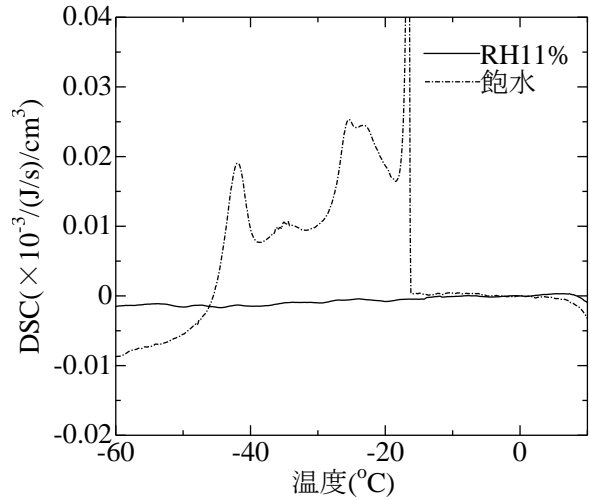


図-3 乾燥試験体 RH11% および飽水試験体の DSC 曲線

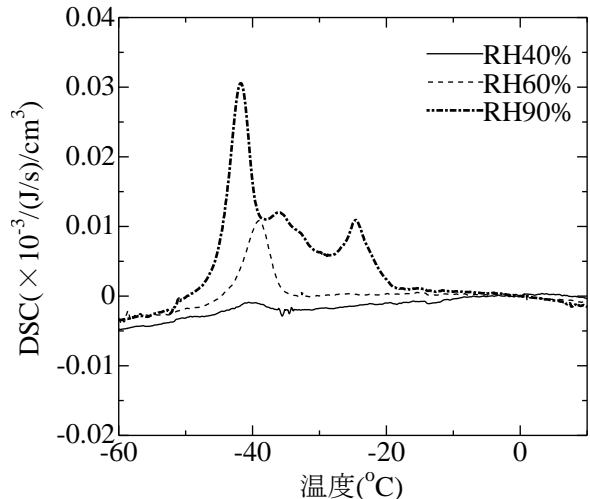


図-4 固体部分の熱容量の温度依存性補正後の

##### 4.2 水の比熱補正

DSC 曲線のピーク面積を算出する際に、一次相転移で水の熱容量が変化した場合のベースラインのシフト<sup>10),16)</sup>を考慮する必要がある。熱容量の変化が相転移の前後で全くない場合、ベースラインは直線になるが、水のみ DSC 曲線でも、ベースラインのシフトは確認されるため、本研究においても、全ての調湿試験体の DSC 曲線において、ベースラインのシフトが確認されている。

このベースラインのシフトを補正するために、式(1)のように、ある温度区間での平均熱流から、その区間における融解水量を算出し、氷と水の比熱を用いてベースラインの変化量を算出し、DSC 曲線の補正を行った。-60 ~ -59.9°C 区間を 1 番目 ( $i=1$ ) として、9.9 ~ 10°C 区間まで順に計算を行った。

$$\left\{ (\alpha_i - \sum_{j=1}^i \beta_j) / H \right\} \times (C_{water} - C_{ice}) \times \Delta T = \beta_{i+1} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha_i$  :  $i$  番目の区間における熱流の平均値(mcal/sec),  
 $\beta_i$  :  $i$  番目のベースラインの変化量(mcal/sec),  $H$  : 水の融解熱(mcal/g),  $C_{water}$  : 水の比熱  $1.01 \times 10^3$ (mcal/(°C・g)),  
 $C_{ice}$  : 氷の比熱(mcal/(°C・g)),  $\Delta T$  : 温度区間  $0.1$ (°C)である。また、氷の融解熱と比熱は以下の式(2), (3)より算出した。

$$H = 334.1 + 2.119 \cdot T - 0.00783 \cdot T^2 \quad (2)$$

$$C_{ice} = 0.185 + 0.689 \times 10^{-2} (T + 273) \times 0.239 \times 10^3 \quad (3)$$

ここで、 $T$  : 温度(°C)である。式(1)から算出したベースライン変化量を、固体の比熱補正後の調湿試験体の DSC 曲線から差し引いた DSC 曲線を図-5 に示す。また、再吸水試験体の DSC 曲線に関しては、水の比熱補正のみで十分な効果が得られたことから、固体の比熱補正は行っていない。水の比熱補正後の再吸水試験体の DSC 曲線を図-6 に示す。ベースラインの温度に対する若干の正の勾配が見られるが、 $-60$ °C の状態でおおよそゼロ近辺にあり、空隙中の水の凍結挙動について定量的な議論が可能となったと考えられる。

### 5. 考察

図-5 と図-6 を比較した場合、RH90%試験体において  $-40$ °C 近傍のピークは、再給水の影響をほとんど受けないが、 $-25$ °C のピークは大きくなっている。吸水によって数 nm 程度のメソスケールの空隙は気相となっていたことがわかる。また、この空隙は、飽水試験体の結果から比較して、乾燥によって大幅な減少が確認された。また、飽水試験体と比較して、RH90%試験体の  $-30$ °C 近傍のピーク強度も減少しており、これらの空隙の減少分は  $-18$ °C のピークの増大となったと考えられる。この結果は、微細な空隙が乾燥下のコロイド的挙動である凝集により消失し、その分が粗大な空隙となったことを示唆している。

これらの傾向は、90%RH から 60%RH、さらに 40%RH へ乾燥した場合にも確認でき、RH40%で長期間乾燥させた場合は、 $-40$ °C の比較的ブロードな空隙と  $-18$ °C の大きなピーク以外は確認されなくなった。このことから、処女乾燥下において、セメントペーストの微細構造が変化し、粗大な空隙の増大と引き換えに水が  $-20 \sim -30$ °C で凍結する空隙が存在しなくなることが確認された。

この傾向を確認する目的で、それぞれのピークで凍結

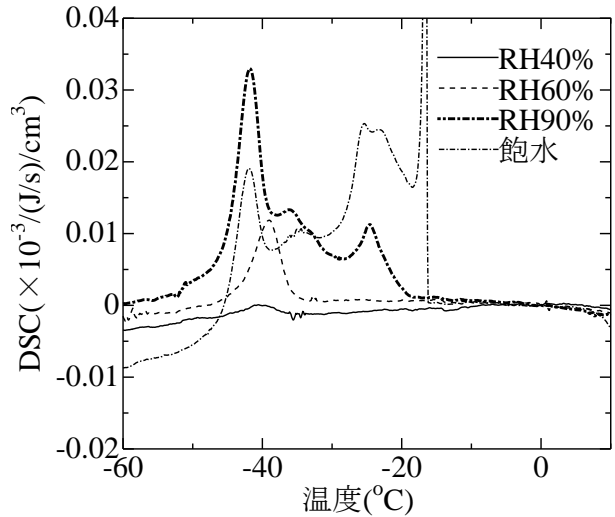


図-5 水の比熱の温度補正を考慮した後の調湿試験体の DSC 曲線

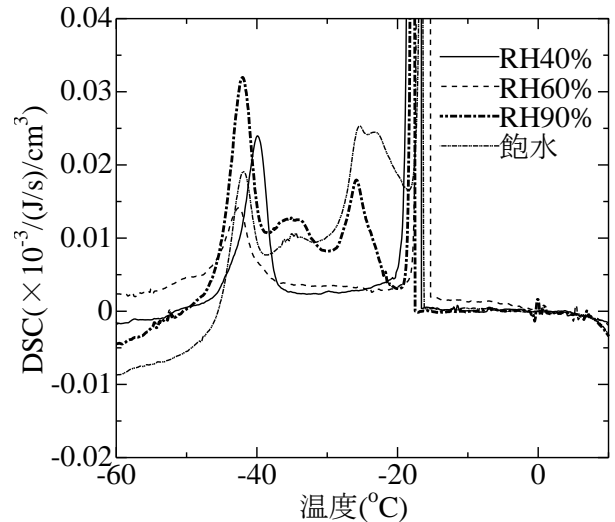


図-6 水の比熱の温度補正を考慮した後の再吸水試験体の DSC 曲線

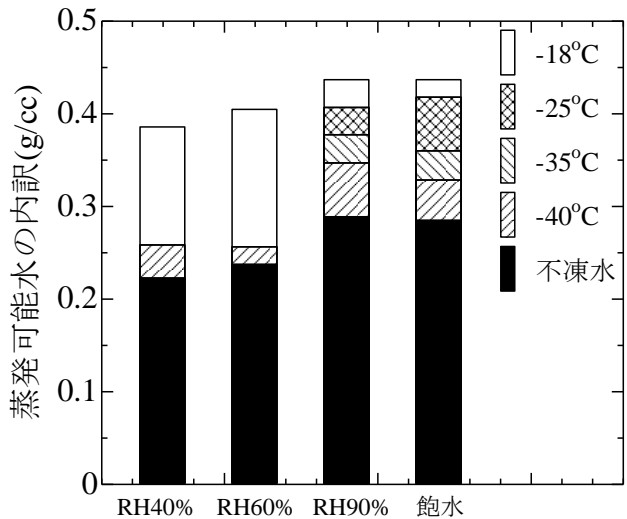


図-7 凍結水量比較図

する水量についてとりまとめたものが図-7である。ここで対象とする水分は、再吸水で飽水にした後で、105°Cで蒸発可能な水量を対象としている。図-7に示されるように、蒸発可能水に対して凍結していない水分が約40~50%程度存在する事が分かる。図-7に示すように、この不凍水はRH90~40%の範囲において、乾燥により減少する結果となった。これは、細孔表面の吸着水が表面から吸着ポテンシャルを受ける事により、一定の厚さまで不凍水となる事実<sup>3)</sup>と、長期的な乾燥を伴う、水蒸気吸着比表面積の低下が確認されている事実<sup>13)</sup>を合わせて考えると、乾燥による不凍水の減少は、セメントペースト中の水蒸気吸着サイトの減少に伴うものと考えられる。既往の研究でも不凍水量の研究がさまざまに実施されているが、この不凍水量と関連のある指標、たとえば、C-S-Hの量や水蒸気吸着比表面積との比較、あるいは1H-NMRの緩和時間の測定を行うことで、不凍水の位置付けを今後解明できると考えられる。

また、セメントペースト中の凍結水に関しては、凍結温度と空隙径が対応していると考えられ、Brunら<sup>2)</sup>によって式(4)が提案されている。

$$R = -\frac{64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad (4)$$

ここで、 $R$ ：細孔半径(nm)、 $\Delta T$ ：凍結点降下(°C)である。本研究において式(4)を用いると、-40°Cのピークは、半径約2nmの微小な空隙に、-18°Cのピークは半径約4nmの空隙と、それぞれ対応していると考えられる。また、図-7に示すように、-18°Cの凍結水は乾燥に伴い、RH60%まで一旦増加し、RH40%まで再び減少した。一方で、-40°Cの凍結水は、RH60%で減少し、RH40%で再度増加している。このように空隙量が乾燥により一律に減少しない。乾燥による空隙構造の変化を考察するためには、さらに乾燥を進めた試験体を用いて検討を行う必要がある。

今後、不凍水量の存在位置について明らかにするとともに、他のピークがセメントペースト中のどのような空間に存在する水であるかについて明らかにしていく所存である。

## 6. まとめ

本研究では、異なる湿度環境下で乾燥させたセメントペースト試験体を用い、低温DSC測定を行った。得られたDSC曲線からセメントペースト内に存在する水だけの挙動を純粋に観察し、空隙構造について検討を行うため、セメントペーストの固体部分の比熱変化による、DSC曲線の傾きを補正した。同時に、水の温度変化による熱

容量の変化による、ベースラインのシフトを数値補正した。これらによって定量的な議論が可能となることを確認した。

また、乾燥湿度によるセメントペースト中の空隙径分布の変化を取得し、RH90~40%の範囲では、存在する不凍水量は乾燥に伴い減少し、それらの量は105°Cにおける蒸発可能水の5割以上であることを確認した。

## 参考文献

- 1) L. J. Parrott, W. Hansen, R. L. Berger: Effect of drying upon the pore structure of hydrated alite paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.10, pp.647-655, 1980
- 2) M. Brun, A. Lallemand, J. -F. Quinson, C.Eyraud.: A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, Vol.21, pp.59-88, 1977
- 3) 永谷佳之, 名和豊春, 栗山広毅: サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体における細孔構造の定量化, *Cement Science and Concrete Technology*, No.65, pp.153-160, 2011
- 4) 栗山広毅, 黒澤利人, 後藤 卓, 名和豊春: サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体の細孔構造解析, *セメント技術大会論文*, No.66, pp.244-245, 2012
- 5) 杉山友明, 新 大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: 水とシクロヘキサンを併用したサーモポロメトリーによる細孔構造解析, *Cement Science and Concrete Technology*, No.66, pp.273-278, 2012
- 6) 黒澤利人, 湊 大輔, 服部廉太, 名和豊春: C-S-Hの構造変化に及ぼす外的要因の検討, *Cement Science and Concrete Technology*, No.65, pp.146-152, 2011
- 7) Dirch H. Bager, Erik J. Sellvold: Ice formation in hardened cement paste, Part1-room temperature cured pastes with variable moisture contents, *Cement and Concrete Research*, Vol.16, pp.709-720, 1986
- 8) Dirch H. Bager, Erik J. Sellvold: Ice formation in hardened cement paste, Part2-drying and resaturation on room temperature cured pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.16, pp.935-844, 1986
- 9) N. Stockhausen, H. Dorner, B. Zech, M. J. Setzer, Untersuchung von gefriervorgangen in zementstein mit hilfe de DTA, *Cement and Concrete Research*, Vol.9, pp.783-794, 1979
- 10) 日本熱測定学会: 熱量測定・熱分析ハンドブック(第2版), 147p, 2010
- 11) 石垣邦彦, 胡桃澤清文, 名和豊春: ブリーディングがセメントペースト硬化体の微細構造に及ぼす影響評価, *Cement Science and Concrete Technology*,

- No.66, pp.111-118, 2012
- 12) Hunt, C. M., Tomes, L. A. and Blaine, R. L.: Some Effects of Aging on the Surface Area of Portland Cement Paste, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 64A, Vol.2, pp.163-169, 1960
  - 13) I. Maruyama, Y. Nishioka, G. Igarashi, and K. Matsui: Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, *Cement and Concrete Research*, Vol.58, pp. 20-34, 2014
  - 14) Fonseca, P. C. and Jennings, H. M.: The effect of drying on early-age morphology of C-S-H as observed in environmental SEM, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.12, pp.1673-1680, 2010
  - 15) Helmuth, R. A. and Turk, D. H.: The Reversible and Irreversible Drying Shrinkage of Hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes, *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, vol.9, No.2, pp.8 - 21, 1967
  - 16) Tombari, E., Salvetti, G., Ferrari, C. and Johari, G. P.: Thermodynamic functions of water and ice confined to 2nm radius pores, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.122, No.10, pp.10471-1-9, 2005