

論文 異なる湿度におけるサーモポロメトリー及びプロトン NMR 測定によるセメント硬化体の測定

胡桃澤 清文*1 Ole M. Jensen*2

要旨: 本研究では異なる湿度条件下における硬化セメントペーストのサーモポロメトリーとプロトン NMR 測定を行い、両者の測定結果の比較を行った。その結果、低温 DSC 測定によるサーモポロメトリーでは低湿度においては信号を検出することができないことを明らかにした。一方でプロトン NMR 測定では低湿度における信号を検出することができたことから低温 DSC では検出できない表面に強く結合している水が相対湿度 33%以下では存在していることを明らかにした。したがって強く乾燥している試料の測定は、低温 DSC によるサーモポロメトリーでは行うことができないためプロトン NMR 測定を適用することが推奨される。

キーワード: 湿度, 硬化セメントペースト, 低温 DSC, サーモポロメトリー, プロトン NMR

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性向上のためには、乾燥などによって生じるひび割れを防ぐ必要がある。ひび割れは乾燥収縮によって引き起こされることも多いため収縮量を低減することが必要であり学会においても収縮量の規定値を徹底している。収縮低減剤などの使用によって乾燥収縮を低減することが行われているが、コンクリート中の乾燥状態がどの程度であるかを測定することは容易ではなく、簡易に乾燥状態を定量的に把握することが可能となればひび割れ発生低減の対策を行うことが可能となる。近年プロトン NMR 測定によりセメント硬化体の水分の状態を測定する手法の開発が進んでいる^{1,4)}。この測定は試験体を非破壊で測定することが可能でありコンクリートの水分状態を容易に測定することができる。一方、低温示差走査型熱量計(低温 DSC)を用いたサーモポロメトリー法も細孔内の水分の状態を測定することができる手法として提案されている⁵⁾。サーモポロメトリー法は Brun らが提案し、セメント硬化体に適用されており硬化体内部の水分の凍結融解によってその水分の状態を測定することができる^{6,7)}。現在までにこれらの2つの手法を同時に適用した研究は少なく⁸⁾、いずれかの手法によってセメント硬化体内部に存在する水の状態を測定した結果のみが示されている。そこで本研究ではプロトン NMR 測定と低温 DSC 測定によるサーモポロメトリー法を異なる湿度条件の硬化セメントペーストに適用し両者の測定結果の比較検討を行い、2つの測定手法の適用限界について明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料と試料作製

本研究で使用したセメントはプロトン NMR 測定を行うため含まれている鉄分の少ない白色セメント (WPC) を用いた。練り混ぜ水には純水 (JIS K0557 規格 A1) を用いた。WPC は密度 3.05g/cm³, ブレーン比表面積 3510cm²/g であり、表 1 に示す化学組成のものを用いた。水セメント比 (W/C) は 0.5 とした。養生は 20℃水中養生を 3 か月間行った。練り混ぜはミキサーを用いて行い、練り混ぜ後所定の型枠に打設を行い、養生を行った。低温 DSC 測定用の試料は直径 14 mm, 高さ 50 mm のテフロンチューブに打設を行い、プロトン NMR 測定用の試料は直径 8 mm, 高さ 40 mm としいずれの試料も飽和塩によって作製した異なる湿度条件において 3 か月以上静置し、試験体内部の水分状態を変化させた。このときいずれの湿度環境下における試料の質量変化量は、1 日当たり 0.02%以下であった。なお、RH100%の試料は乾燥開始前の試料を示す。

2.2 測定概要

(1) 低温 DSC 測定によるサーモポロメトリー

所定の材齢に達した試料は表面の水をふき取り表乾状態において低温 DSC 測定 (Calvet Micro Calorimeter, SETARAM BT 2.15) に用いた。試験体は密閉セルにセットし、氷の核生成を促すために AgI を 10 mg 程度表面に加えた。凍結過程では 10℃から -55℃まで測定を行い、融解過程では -55℃から 10℃までの測定を行

表 1 WPC の化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
WPC	22.9	4.47	0.20	67.96	1.13	2.87	0.23	0.06

*1 北海道大学 大学院工学研究院准教授 博士 (工学) (正会員)

*2 デンマーク工科大学 土木工学科教授 PhD (非会員)

った。−55℃以下では発熱が確認されていないためこの温度を採用した^{9,10)}。この時いずれも 3.3℃/h によって温度制御を行っている。また、リファレンス試料として測定に用いた同じサイズの空のセルを用いた。なお、凍結水量及び融解水量は既往の研究の方法に従い計算を行い、そこから空隙径分布を算出した⁵⁾⁶⁾。なお、本研究では空隙は円筒形と仮定し不凍水層厚さは既往の研究の結果から 0.8nm とし、Interlayer の水は凍結しないことから検出できない⁶⁾。以下に本研究で使用した式を示す。

$$r_{freeze} = \frac{64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad (1)$$

$$r_{melt} = \frac{32.33}{\Delta T} + 0.69 \quad (2)$$

$$\Delta H_{freeze} = 332.4 \quad (3)$$

$$\Delta H_{melt} = 333.8 + 1.797\Delta T \quad (4)$$

$$v_{pore} = v_{ice} \left(\frac{r}{r - 0.8} \right)^2 \quad (5)$$

ここに、 r_{freeze} 、 r_{melt} ：凍結および融解時の細孔半径 (nm)、 ΔT ：273K からの温度差 (K)、 ΔH_{freeze} 、 ΔH_{melt} ：氷の凍結及び融解時の熱量 (J/g)、 v_{pore} ：空隙の体積 (ml)、 v_{ice} ：氷の体積 (ml)、 r ：測定された細孔半径 (nm) である。

(2) プロトン NMR 測定

¹H NMR 測定においては、まず試験管上部の余剰な水を廃棄し試験に用いた。測定は CPMG 法と Solid echo 法の 2 つを適用し緩和時間 T_2 を観測した¹⁾。CPMG 法は液体状態のプロトンの測定を主に行うことができ、Solid echo 法では固体成分のプロトンと液体成分のプロトンの分離を行うことが可能である。今回の測定では 0.47T の NMR 装置を用いて測定を行った。高磁場の NMR を用いるとセメントに含まれる磁性成分が観測結果に影響を及ぼすことが指摘されているため低磁場の NMR 装置を用いている。90° パルスは 2.5 μ s、180° パルスは 5.0 μ s を用いた。Solid echo 法では、パルス間隔 (90° \sim τ \sim 90° の τ) を 8.64、15、20、30、40 μ s、データ観測ポイント数を 1024 回以上、積算回数 64 回、繰返しの待ち時間を 0.5 s とした。Solid echo 法では化学結合水と自由水とに分離を行うことができるため既往の研究に従って分離を行った¹¹⁾。分離のために外挿に用いた関数は指数関数であり、測定したすべての τ の値を用いて近似を行い化学結合水の比率を算出した。

CPMG 法では、パルス間隔 (90° \sim τ \sim 180° の τ) を 40 μ s、データ観測ポイント数を 256 回、観測ポイント間の時間を 85 μ s、積算回数を 32 回、繰返しの待ち時間 (積算の間隔) を 5s とした。なお、積算回数は解析を行うのに十分な S/N 比であることを予備検討にて確認した。既往の研究においては τ を変化させて測定を行っている研

究例もあるが、本研究では予備試験を行い単一の τ を用いた結果と測定結果に差異がないことを確認している¹⁰⁾。したがって本研究では単一の τ を用いて測定した結果を解析した。解析には Contin 法と Discrete 法が提案されているが本研究では Discrete 法を用いて行った¹¹⁾。Discrete 法では下式に示す通り NMR 測定によって得られた曲線をいくつかの成分 i の和で表す。

$$M_{y'}(t) = \sum_{i=1}^N M_0^i \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_2^i}\right) \quad (6)$$

ここで、 $M_{y'}(t)$ ：観測時間 t における NMR 信号、 M_0^i ：観測時間 0 秒における i 成分の NMR 信号、 t ：観測時間、 T_2^i ： i 成分の緩和時間である。本研究では成分数を固定せず、最も良い近似結果を用いて分析を行った。なお、Contin 法によって算出された成分数が Discrete 法で算出された成分数と同じであることを確認した。

(3) 含水量及び強熱減量 (LOI)

105℃までの水分の蒸発量から含水量を算出し、105℃から 950℃までの強熱減量との和を試験体内に含まれている総水量とした。また、XRD 測定によって得られた結果をリートベルト解析によって相組成を定量し、エトリンサイト及びカルサイト量を算出し結合水量の補正を行った。

(4) 反射電子像測定

所定の材齢に達した試験体から 5 mm 角程度に試料を切断し、それをエポキシ樹脂により包埋し表面を研磨した。研磨後の表面を反射電子像によって観察を行うことによって各相の輝度の違いから未反応セメント (UH)、水酸化カルシウム (CH)、C-S-H を含む水和物相 (C-S-H) 及び粗大空隙 (Pore) を定めた。ただし、電子顕微鏡の分解能により 1 画素の大きさは 0.32 μ m であり、それ以上の相を識別している。また、それぞれの相の存在割合は 200 \times 150 μ m の大きさの画像を 16 枚以上取得しその平均値を用いた。

(5) 含水率測定

含水率は試験体を 105℃の乾燥前後において質量変化を測定し決定した。飽和度は表乾状態の試料を飽和度 1.0 としてそれぞれの湿度における値を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 反射電子像測定、含水率と飽和度

異なる湿度条件下における硬化セメントペーストの反射電子像の測定結果の一例を図-1 に示す。白い部分が未反応のセメント、明灰色が水酸化カルシウム、暗灰色が C-S-H などを含む水和物相である。反射電子像において観察された未反応セメントの残存量は 2% から 5% であり、低湿度の試料ほど未反応セメントが残存していた。水和

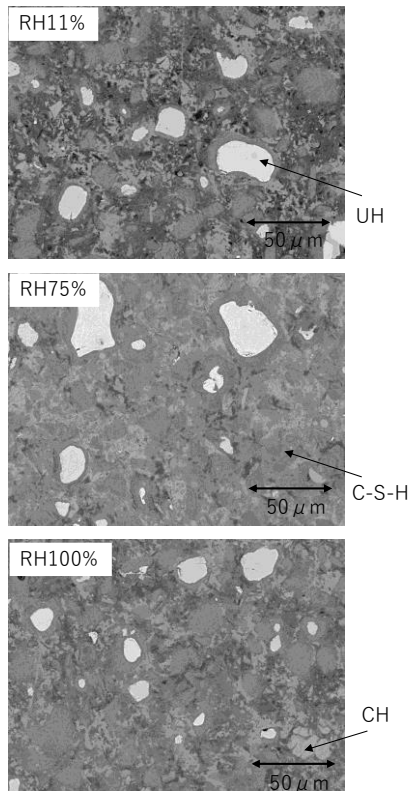


図-1 異なる湿度下における反射電子像測定結果

反応率では 85% (RH11%) から 93% (水中) となり湿度の違いがセメントの反応に若干影響が見られた。

異なる湿度条件における硬化セメントペーストの含水率と飽和度の測定結果を図-2 に示す。本研究で使用した硬化セメントペースト硬化体は既往の研究と同程度に¹²⁾、含水率は湿度の低下とともに低下しており、飽和度も同様に低下した。

3.2 低温 DSC 測定結果

(1)凍結過程

図-3 に硬化セメントペーストの凍結過程における低温 DSC 測定結果を示す。凍結過程では細孔径の大きいものほど高い温度で凍っていくことから、細孔径の小さいものほど低温で凍結しその熱が検出される。飽水状態の試料では -5°C 付近において発熱ピークが見られ、 -15°C 、 -25°C 、 -42°C 付近においても発熱ピークが見られた。 -20°C までで凍結する水は毛細管空隙水の凍結、 -30°C までは LD と HD-C-S-H の間のゲル空隙 (Open gel)、 -45°C までは LD-C-S-H 中のゲル空隙 (Dense gel) と定義している¹³⁾。したがって湿度 98%までの状態では毛細管空隙水まで存在していることがわかる。湿度が 85%までは Open gel 水が存在しているがそれ以下では Dense gel 水のみが存在している。さらに湿度 33%以下では明確なピークがいずれの温度においても検出されなかった⁹⁾。

(2)融解過程

図-4 に融解過程の測定結果を示す。融解過程では細孔

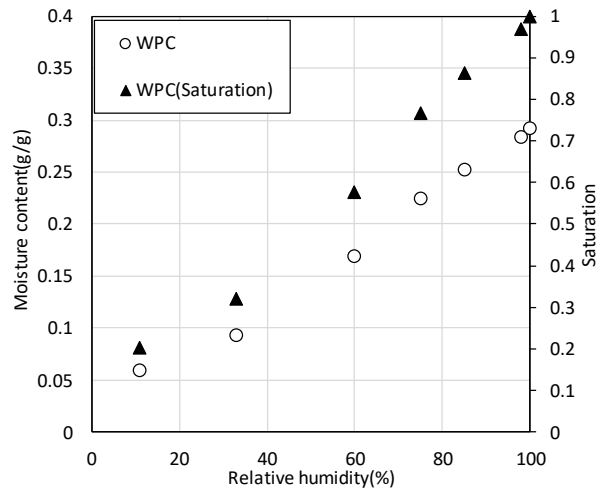


図-2 硬化セメントペーストの相対湿度と含水率、飽和度の関係

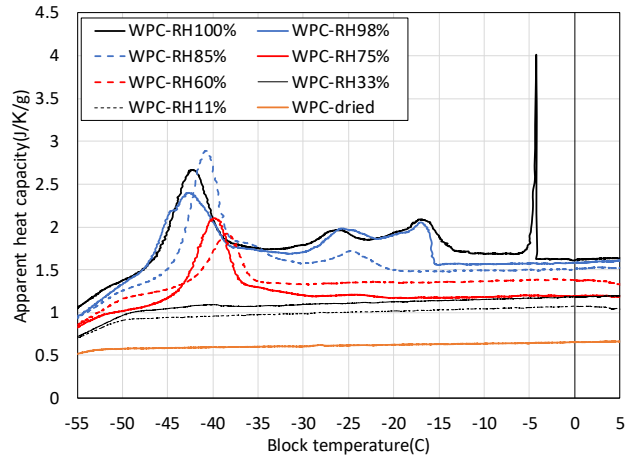


図-3 硬化セメントペーストの凍結過程における低温 DSC 測定結果

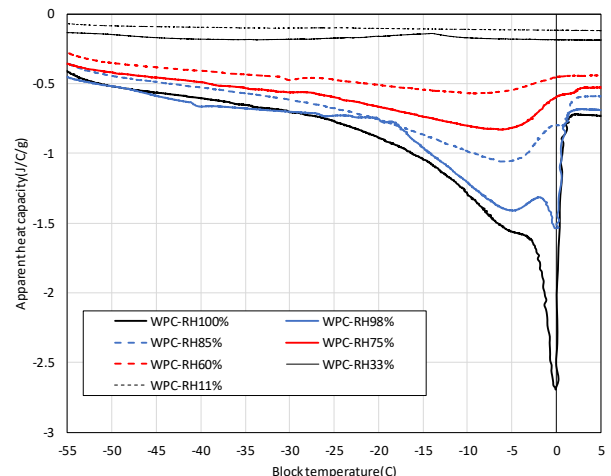


図-4 硬化セメントペーストの融解過程における低温 DSC 測定結果

径の小さいものほど低温にて融解していくため、 0°C 付近では比較的大きな細孔径のものが融解していることを示している。したがって飽水状態の試料では 0°C 付近において大きなピークが見られ、湿度が下がっていくほどそ

のピークが減少していく。また、凍結過程と同様に湿度 33%以下の試料では明確なピークが検出されなかった。

図-5 に融解過程の測定結果から式(2)に従って算出した空隙径分布の結果を示す。相対湿度が低下するほど空隙量が少なくなっているが、これは内部に存在する水が少ないため減少している。したがって低温 DSC 測定によるサーモポロメトリー法では飽水状態の試料を用いて測定を行わないと空隙量を過少評価する可能性があることが示唆された。また、相対湿度 33%以下ではピークが検出できていないため空隙径分布を算出できない。

3.3 プロトン NMR 測定結果

(1) Solid echo 法

図-6 に Solid echo 法によって測定した結果を示す。強く結合し拘束を受けているプロトンは減衰が早く、減衰が遅いものほど自由に動くことが可能なプロトンの信号を示している。相対湿度 60%以上の試験体においてはほとんど同様の信号が検出されていることがわかる。一方、33%以下の相対湿度条件では、湿度の減少とともに減衰が早いことがわかる。したがって相対湿度が 33%以下では自由に動くことが可能なプロトンが少ないことが示された。

また、Solid echo 法では実験概要に示したように化学結合水と自由水とに分離することが可能であるため、その結果を図-7 に示す。図には強熱減量によって求めた結合水量 (LOI) の結果も示している。水酸化カルシウムなどの水和物に含まれている化学結合水量はいずれの相対湿度においてもほぼ同程度あったのに対して、自由水は相対湿度の低下とともに減少した。NMR によって求めた結合水量は、LOI から求めた水量と比較すると若干低い結果であり、これは LOI には 105 度までに蒸発した C-S-H 中の水などが含まれていないためであると考えられる。なお、RH98%の試料が最も高い水量を示したが、これは水和が進行し結合水が増加したためである。

(2) CPMG 法

図-8 に CPMG 法によって測定した結果を示す。CPMG 法では自由水に含まれている水分の状態を検出することができる。減衰が早い成分は表面からの影響を受けたプロトンを含む水であり、減衰の遅い成分は表面からの影響をあまり受けていない比較的自由に動くことが可能なプロトンを含む水である。したがって、相対湿度の低下に伴って検出される信号の最大値も減少し、低湿度の試料ほど減衰の早い成分のみが検出されている。これを Muller らの分類にしたがって自由水中の成分を分離した結果を図-9 に示す¹⁾。毛細管空隙水はいずれの試料においても値は小さく、85%以上の高湿度の試料においては水和物間に存在する水 (Interhydrate water) が存在し、ゲル水と層間水は全ての相対湿度における試料において

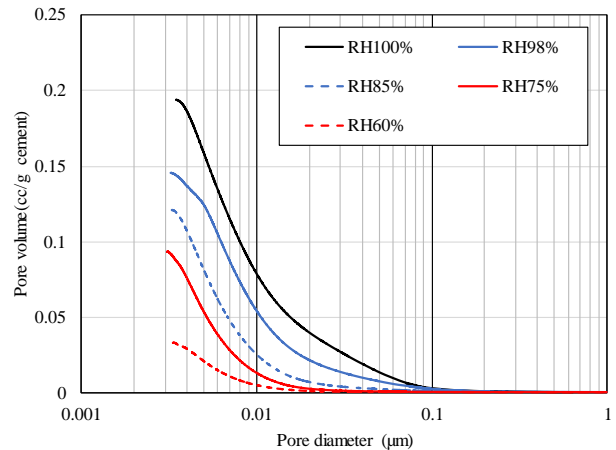


図-5 硬化セメントペーストの融解過程から算出し空隙径分布

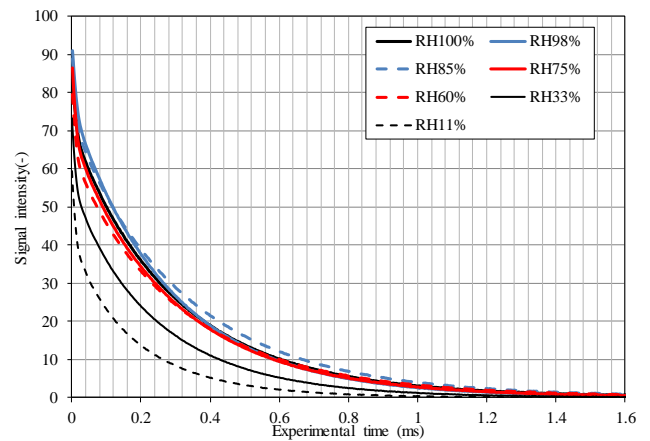


図-6 硬化セメントペーストのプロトン NMR 測定結果 (Solid echo 法, $\tau : 15 \mu s$)

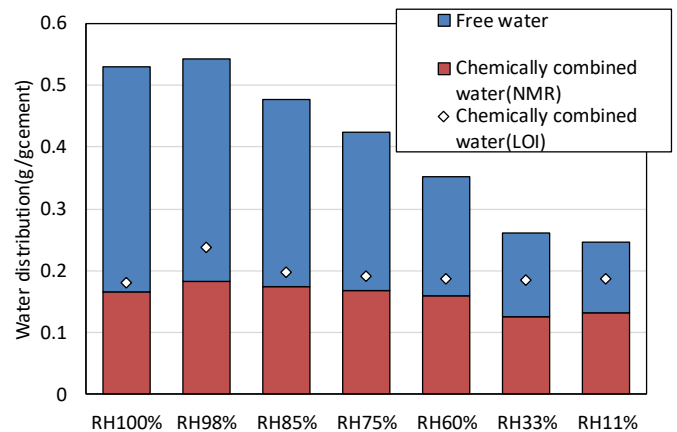


図-7 硬化セメントペースト中のプロトン分布 (Solid echo 法)

検出された。相対湿度の低下とともに、ゲル水の量が大きく減少していることがわかる。

3.4 低温 DSC 測定とプロトン NMR 測定の比較

図-2 と図-5 を比較すると低温 DSC 測定では含水量が低めに見積もられており、これは低温 DSC 測定では未凍

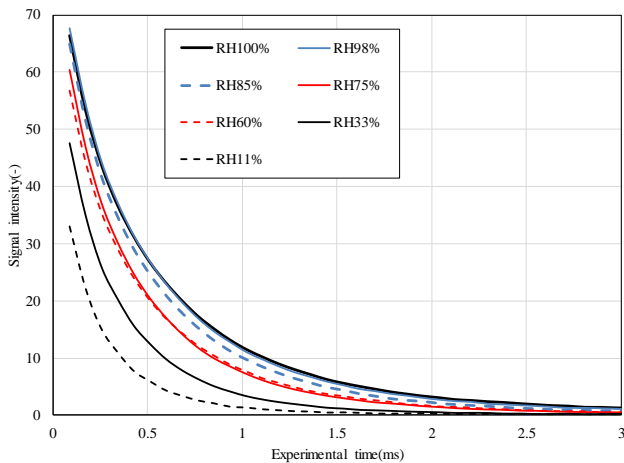


図-8 硬化セメントペーストのプロトン NMR 測定結果 (CPMG 法)

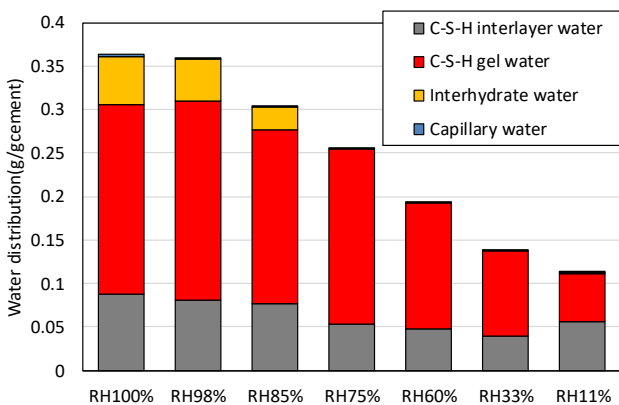


図-9 硬化セメントペースト中のプロトン分布 (CPMG 法)

結水を検出することができないためである。低温 DSC 測定によって得られた水量は、NMR 測定結果の湿度 33% の水量を差し引いた値となっている。一方、プロトン NMR 測定では含水量の絶対値を測定できないため、含まれている水分を強熱減量などの測定によって算出する必要がある。相対湿度 11% と 33% の低湿度においてはプロトン NMR による測定では信号を検出することができ層間水とゲル水の存在を検出しているが、低温 DSC 測定においては信号を検出することができなかった。これは細孔表面付近に存在している水が凍結しないため低温 DSC 測定では潜熱を検出することができなかったためである。そのため両手法によって検出された空隙量が異なる結果となっている。したがって、低温 DSC 測定では層間水とゲル水を一部検出することができないことが示唆された。

相対湿度 85% 以上の高湿度領域においては低温 DSC 測定によって Open gel 水が検出されており、これがプロトン NMR 測定で検出されている Interhydrate water に相当している。ただし、湿度 98% 以上では低温 DSC 測定では -20°C より高い温度で凍結している毛細管空隙水を

明確に検出しているが、プロトン NMR 測定では毛細管空隙水はほとんど検出されなかった。これはプロトン NMR 測定では Interhydrate として検出されている水に低温 DSC 測定における毛細管空隙に相当する水も含まれていると考えられる。

以上より、プロトン NMR 測定では低湿度領域においても含まれている水分の状態を測定することができることからあらゆる乾燥条件下において非常に有用な測定であることが示された。ただし、測定を行う試験体に鉄分やアルミ成分が多く含まれている場合には緩和時間が大きく変化してしまうことが指摘されているためアルミを多く含む混合セメントなどを測定する際には注意が必要である¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。したがって、混合セメントの水分状態の測定を行う場合には低温 DSC 測定による測定が有効であると考えられる。

4. 結論

本研究で得られた結論を下記に示す。

- (1) 低温 DSC 測定結果とプロトン NMR 測定結果を比較すると、低温 DSC 測定では C-S-H 中のゲル水及び層間水の一部を検出できないことが示唆された。
- (2) 相対湿度 98% 以上の高湿度条件において、低温 DSC 測定により検出される毛細管空隙量とプロトン NMR 測定において検出される毛細管空隙量が異なることが示唆された。
- (3) 湿度 33% 以下の低湿度条件においては、低温 DSC 測定では検出できない水分をプロトン NMR 測定では検出することが可能であることを確認した。

謝辞

本研究の一部は、日本コンクリート工学会研究助成によって行われた。NMR 測定の一部は、群馬大学機器分析センターの装置を使用した。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) Muller, Arnaud CA, et al. :Densification of C-S-H measured by ^1H NMR relaxometry, The Journal of Physical Chemistry C, 117.1, pp.403-412(2012).
- 2) Muller, A. C. A., et al.: Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from ^1H NMR relaxometry, Cement and Concrete Research, 74, pp.116-125(2015).
- 3) Muller, A. C. A., et al.: Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste, Microporous and Mesoporous Materials, 178, pp.99-103(2013).
- 4) 古瀬佑馬ら : ^1H 核磁気共鳴法によるセメント中の

- 微細空隙構造の経時的観察, コンクリート工学論文集, 24.3, pp.67-7(2013)
- 5) Brun, Maurice, et al. :A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica acta*, 21.1, pp.59-88(1977)
 - 6) Zhenhua Sun and Scherer W George: Pore size and shape in mortar by thermoporometry, *Cement and Concrete Research*, 40.5, pp.740-751(2010)
 - 7) Kurumisawa Kiyofumi: Application of thermoporometry for evaluation of properties of hardened cement paste, *Construction and Building Materials*, 101, pp.926-931(2015)
 - 8) 米村 美紀, 北垣 亮馬, 大窪 貴洋, 金 志訓: 1H NMR を用いたセメント硬化体の細孔構造分析, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.37, No.1, pp.511-516, 2015
 - 9) Bager, D. H., & Sellevold, E. J.: Ice formation in hardened cement paste, part I—Room temperature cured pastes with variable moisture contents. *Cement and Concrete Research*, 16(5), 709-720. (1986).
 - 10) Bager, D. H., & Sellevold, E. J.: Ice formation in hardened cement paste, Part II—drying and resaturation on room temperature cured pastes. *Cement and Concrete Research*, 16(6), 835-844. (1986).
 - 11) Scrivener, K., Snellings, R., & Lothenbach, B. (Eds.). :A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press (2015)
 - 12) Maruyama, I.: Origin of drying shrinkage of hardened cement paste: hydration pressure. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 8(2), 187-200 (2010)
 - 13) Snyder, K. A., & Bentz, D. P.: Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity. *Cement and concrete research*, 34(11), 2045-2056 (2004).
 - 14) McDonald, P J, Gajewicz, A M, Morrell, R: The Characterisation of Cement Based Materials Using T2 1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Analysis, Good Practice Guide No. 144, National Physical Laboratory (2017)
 - 15) Maruyama, I., Ohkubo, T., Haji, T., & Kurihara, R. Dynamic microstructural evolution of hardened cement paste during first drying monitored by 1H NMR relaxometry. *Cement and Concrete Research*, 122, 107-117 (2019).
 - 16) Kurumisawa Kiyofumi: Relaxation time of hardened cement paste measured by proton NMR and transport properties, *Proceeding of 15th international congress on the chemistry of cement* (2019)