

# 論文 セメントペーストの吸脱着性状に及ぼす温度の影響に関する研究

市川 智子\*1・大下 英吉\*2・仲井和之\*3

**要旨:** 本研究では、平衡時間、再水和、ウルトラマイクロ孔をパラメータとして吸脱着測定を実施することにより、乾湿変化に伴うセメントペーストの吸脱着性状に及ぼす温度の影響についての検討を行った。その結果、乾湿変化に伴うセメントペーストの吸脱着性状は平衡時間の影響を大きく受けていることに加え、水和の影響を受けており、温度による依存症はない可能性があることが示唆された。

**キーワード:** 乾燥収縮, 雰囲気温度, 吸脱着性状

## 1. はじめに

セメント系材料の細孔構造は、強度、乾燥収縮やクリープ、各種の有害物質の侵入等に代表される構造性能や耐久性能に大きく関与する非常に重要な物性であり、その定量化には細孔空隙径分布、吸脱着等温線などを用いた方法が挙げられる。

一般に、実構造物は絶えず変動する環境下に置かれており、一樣環境下にある室内実験で得られた各種の情報はそのままの形で実構造物に適用することは困難である。すなわち、実環境を忠実に再現した室内実験の実施や限られた室内環境条件下における情報から任意の条件下の情報を推測する手法の確立が必要になる。この意味からすると、上述した構造性能や耐久性能に関与する各種性状は相対湿度や雰囲気温度に大きく影響を受けるため、室内実験においては任意の相対湿度や温度条件のもとで評価が行われている。しかしながら、既往の研究のほとんどが、これら各種性状と相対湿度や温度を直接関連付けることだけに留まっており、各種性状に大きく関与する細孔構造の相対湿度や温度の依存性、さらにはこの観点に立脚して各種性状を議論したものはほとんどない。

石田等<sup>1)</sup>は、20℃、40℃、60℃におけるセメント硬化体の液状水量と層間水量を、溶媒抽出を用いることにより測定し、それぞれの任意温度条件下における平衡特性について検討を行うことで、その水量が温度により大きく変化することを明らかとした。一方、大下等<sup>2)</sup>は、雰囲気温度をパラメータとしたセメントペーストの細孔局面における水分の吸脱着量に関する実験を実施し、吸脱着性状の温度依存性に関する検討を行った。いずれの研究も、温度依存性は脱着過程においてのみ生じ、雰囲気温度が高くなるほど水分の脱着経路は吸着経路に漸近することは指摘しているが、その確固たるメカニズムは未解明のままである。

本研究では、セメントペーストの吸脱着性状に及ぼす温度の影響に関する再検討を行うものであり、相対湿度の変化に伴う圧力平衡時間、水分とセメントとの再水和、ウルトラマイクロ孔の観点に着目した吸脱着量の実験を実施し、温度依存性に関する議論を行った

## 2. 吸脱着性状の温度依存性に関する既往の研究<sup>2)</sup>

図-1は、雰囲気温度をパラメータとした水蒸気吸着によるセメントペーストの吸着等温線を示したものであり、各図(a)、(b)は、W/C30%、60%のものを示している。同図(a)のW/C30%のセメントペーストの吸着過程に着目すると、相対湿度が0~20%の低い湿度区間において、雰囲気温度20℃の場合に急激にセメントペースト内の飽和度が進行する傾向がある。その後、相対湿度が20~80%の中湿度区間においては、雰囲気温度によらずほぼ平行して飽和が進んでいるが、相対湿度が80%以上の高い湿度区間においては、雰囲気温度が20℃の場合と比較して、40℃の場合において急激に飽和が進行している。この傾向は、同図(b)に示すW/C60%のセメントペーストにおいても同様である。

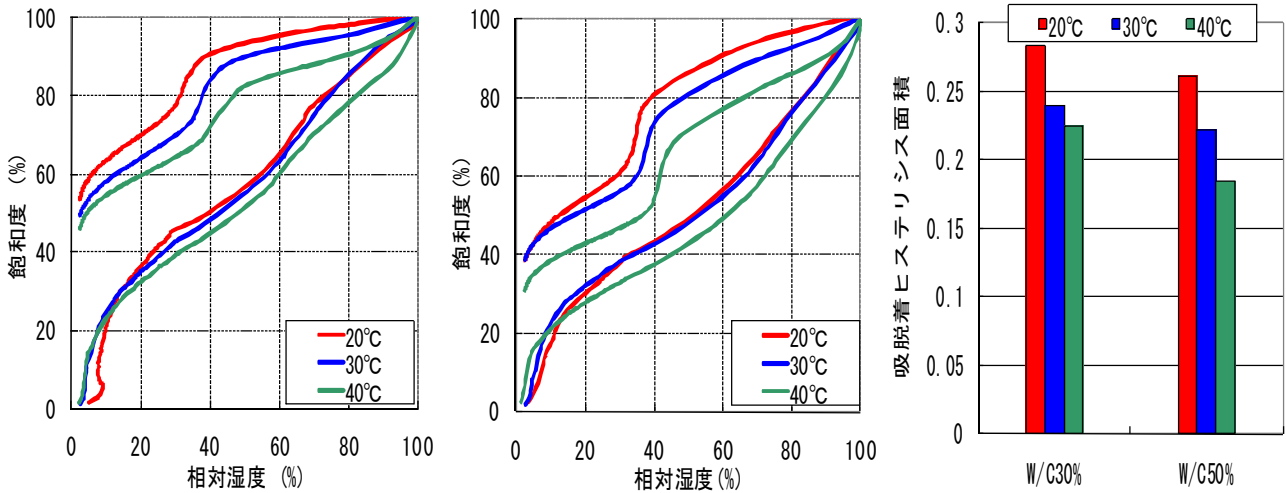
同図(a)のW/C30%のセメントペーストの脱着過程に着目すると、雰囲気温度が低温の脱着経路は、高温の脱着経路と比較して上方に分布していることが確認できる。また、相対湿度が20~40%の湿度区間において急激に飽和度が減少する傾向を示した。この傾向は、同図(b)に示すW/C60%のセメントペーストにおいても同様である。

図-2は、雰囲気温度が20℃、30℃、40℃の場合におけるW/C30%および60%のセメントペーストの吸脱着ヒステリシス面積を示したものである。ここで、吸脱着ヒステリシス面積とは、吸着経路と脱着経路の間に形成されたひらき(図-3参照)を数値的に算出し、その値を吸脱着ヒステリシス面積としたものである。図-2に示すW/C

\*1 中央大学 理工学部土木工学科 (正会員)

\*2 中央大学 理工学部土木工学科 教授 (正会員)

\*3 日本ベル(株) 取締役, 技術開発部部長 理学博士



(a) W/C30% (b) W/C60% 図-2 既往の温度毎のヒステリシス面積  
 図-1 雰囲気温度毎の吸脱着ヒステリシス

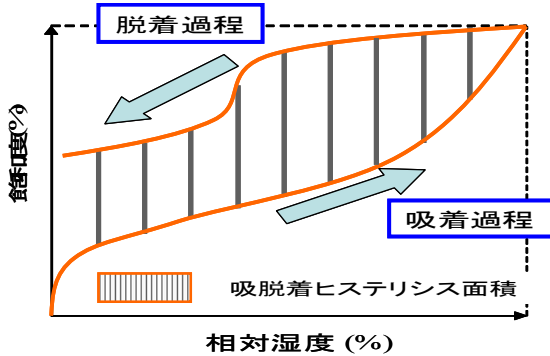


図-3 ヒステリシス面積

表-1 実験パラメータ

温度 (°C)	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )		
		Water	Cement	AE剤
20	30	127	438	C×0.01
	60	589	982	—
30	30	127	438	C×0.01
	60	589	982	—
40	30	127	438	C×0.01
	60	589	982	—

30%のセメントペーストにおいて、雰囲気温度の上昇に伴い、吸脱着ヒステリシス面積が減少する傾向があることが確認できる。また、同図に示す W/C60%のセメントペーストにおいてもこの傾向はほぼ同一である。雰囲気温度の上昇に伴い吸脱着ヒステリシス面積が減少することは、雰囲気温度の上昇に伴い、脱着経路が吸着経路に漸近しているということを示している。この現象は、低い温度環境下においては脱離できなかった層間水が、雰囲気温度の上昇に伴い水分散逸したことが要因として考えられるが、このメカニズムに関しては未解明な部分を多く残している。

そこで3章では平衡時間、再水和、ウルトラマイクロ孔に着目してそれぞれ吸脱着測定を行い、乾湿変化に伴

うセメントペーストの吸脱着性状に及ぼす温度の影響について検討を行った。

### 3. 吸脱着性状の温度依存性に関する再検討

#### 3.1 実験概要

##### (1) 使用材料

実験に使用したセメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3290cm<sup>2</sup>/g）である。練混ぜにはモルタルミキサを使用した。練混ぜ方法は、セメントに練混ぜ水を投入し、低速で60秒間練混ぜて掻き落としを行い、その後、低速から高速に切り替えて、再び始動させて90秒間練り混ぜを行った。

供試体は40mm×40mm×160mmの角柱供試体を使用し、打設後に水分の散逸を抑えるためにガラス板でキャップした。24時間後に脱型をし、20°Cで6日間の水中養生を行った後に、雰囲気温度20°C、相対湿度60%の恒温恒湿室に入れ、21日間の気中養生した。

##### (2) 吸脱着量の測定

セメントペースト角柱供試体の中心付近を粉碎し、質量20mg前後のものを使用することとした。試料の前処理は、105°Cで24時間乾燥させ、セメントペーストに含まれている水分を取り除いた。吸脱着量の測定は、絶乾状態から吸着測定を開始し、相対湿度が95%に達した時点から脱着測定を行った。セメントペーストの配合及び実験パラメータを表-1に示す。水セメント比は30%、60%の2水準とし、温度は20°C、30°C、40°Cとした。なお、飽和度の算出には以下の式を用いた。

$$\text{飽和度} = \frac{V}{V_{sat} - V_{dry}} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

ここで、 $V_{sat}$ は湿潤過程において相対湿度を95%に設定した後に水分平衡（飽和）に到達した時点でのサンプル質量[mg]、 $V_{dry}$ はサンプルの乾燥質量[mg]であり、 $V$ は各相対湿度に対応する平衡吸着水分量[mg]である。

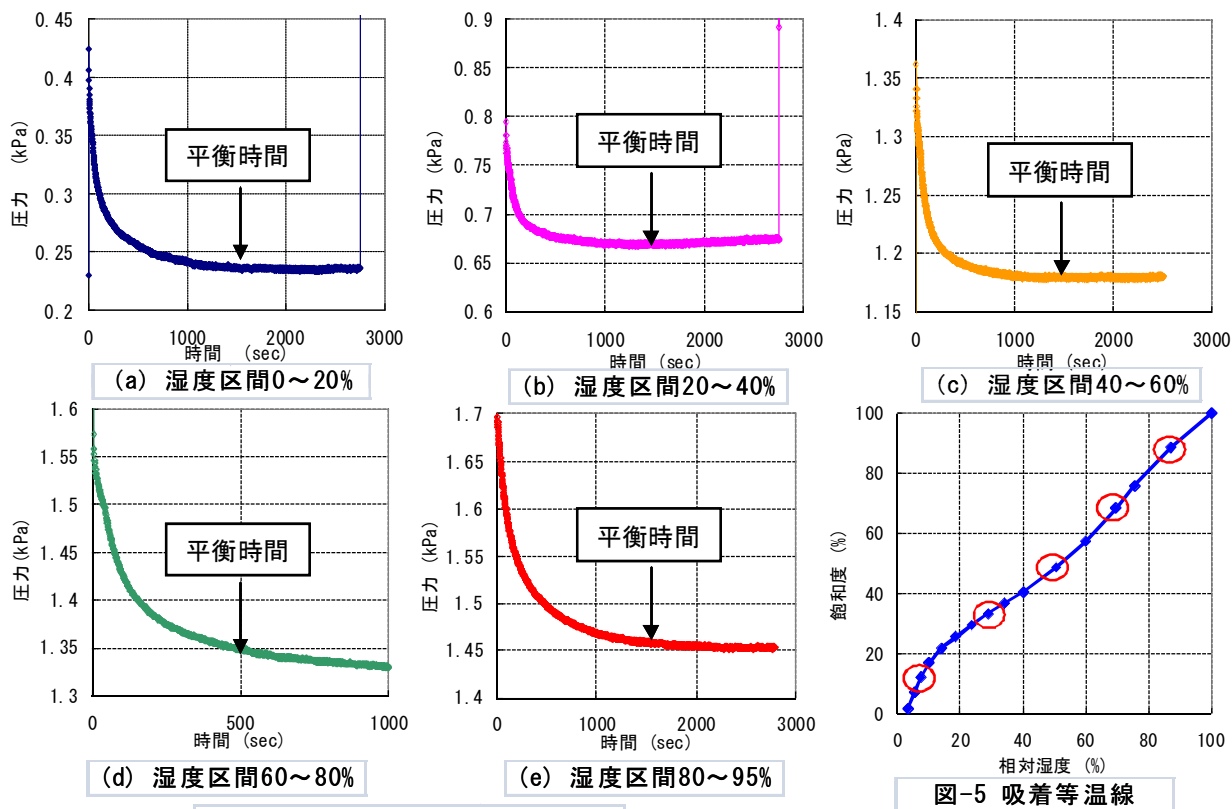


図-4 圧カトレンドグラフ

図-5 吸着等温線

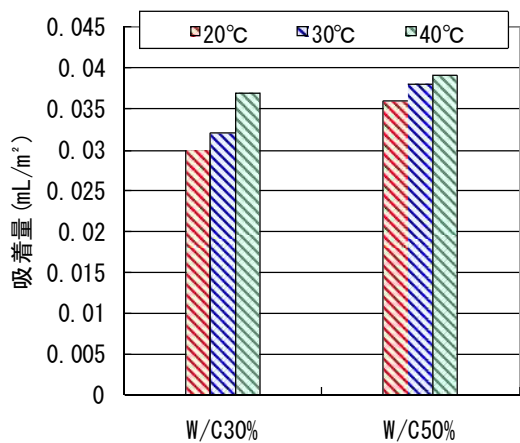


図-6 単位比表面積当たりの吸着量

表-2 平衡時間

W/C(%)	温度(°C)	平衡時間(sec)
30	20	690
	30	1015
	40	1135

### 3.2 平衡時間の影響

#### (1) 平衡時間の算出

図-4 は、図-5 に示す湿度区間における一点の導入圧力の経時変化を表したものである。図中に示す平衡時間とは、一定圧力で吸着分子数と脱着分子数が等しくなる状態を保持する制御時間のことであり、制御時間を正確に設定していなければ、正しい測定ができない。図-1 に示

す吸着等温線においては、水セメント比、雰囲気温度によらず、一定圧力で吸着分子数と脱着分子数が 900 秒間一定になれば平衡と機器が制御していたが、平衡時間は吸着量に依存するものであり、その時間は水セメント比、温度において異なる値となる。

図-6 は、セメントペーストの異なる雰囲気温度における単位比表面積当たりの吸着量を表したものである。同図には雰囲気温度が 20°C、30°C、40°C の場合におけるセメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量を水セメント比毎に掲載してある。W/C30% のセメントペーストは、雰囲気温度の上昇に伴い単位比表面積当たりの吸着量が増大するという傾向が確認できる。また、その傾向は同図の W/C60% のセメントペーストにおいても同様である。

このことから、高い雰囲気温度においてより長い平衡時間をとらなければならないことが示された。

以上の試験から、水セメント比 30% を例にとり、温度毎の平衡時間を示したものが表-2 である。平衡時間を求めるには、平衡と判断する時間を長く設定し、吸脱着測定を行い、得られた圧カトレンドグラフから制御時間を読み取る。このとき、平衡と判断した圧力の前後 0.001kPa は誤差の範囲内として読み取った。そして、各湿度区間で読み取った制御時間の平均を平衡時間とみなした。

また、本研究では、特に W/C30% のセメントペーストの吸脱着性状に着目して検討を行った。

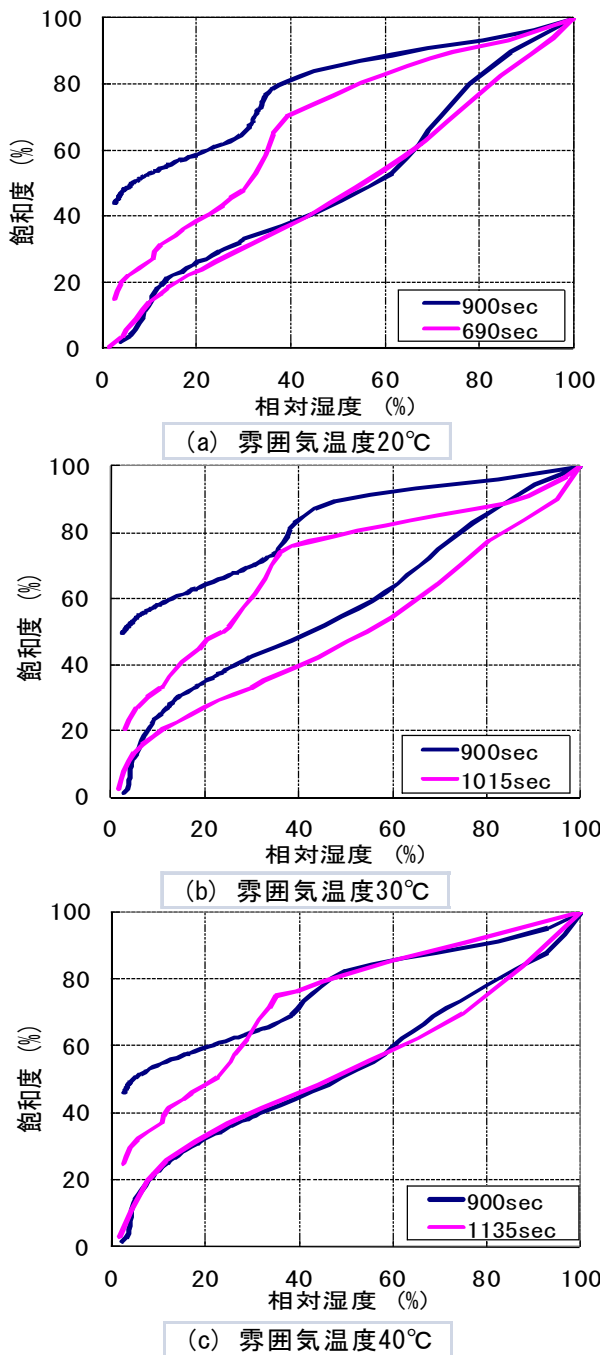


図-7 平衡時間ごとの吸脱着ヒステリシス

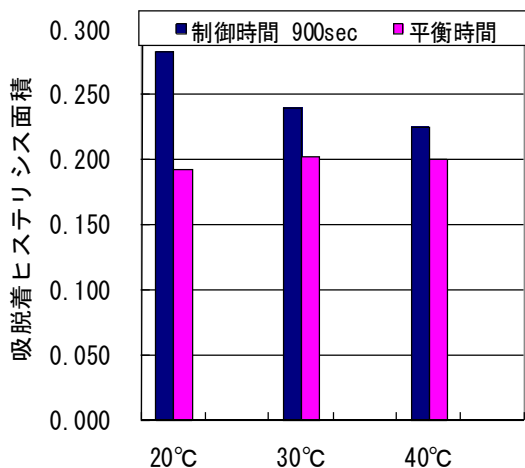


図-8 平衡時間ごとのヒステリシス面積

## (2) 平衡時間ごとの吸脱着量測定

図-7は、W/C30%のセメントペーストの吸着等温線を表したものであり、各図(a)~(c)は、雰囲気温度20°C、30°C、40°Cのものを示している。そして各図中には、従来の900秒間で平衡と制御したものと平衡時間で測定したものを示した。同図(a)の雰囲気温度が20°Cのセメントペーストの吸着過程に着目してみると、相対湿度が0~20%の低い湿度区間において、900秒間で平衡と制御したものの場合には急激な飽和の進行を見せたが、一方、平衡時間で測定したものは、緩やかな飽和の進行を示した。この現象は、相対湿度の変化により、一端は過剰に水分が吸着される過剰吸着が起り、平衡を制御された時間だとこれを評価してしまう。しかし、正確な平衡時間で測定する事で、過剰水分が脱着し、本当の平衡状態になった可能性が考えられる。そしてこの傾向は、同図(b)および(c)の雰囲気温度30°C、40°Cの場合においてもほぼ同様である。そして、相対湿度が20%以上の湿度区間においては、平衡時間によらず、相対湿度の増加に対する飽和度の増加の割合は、ほぼ同じである。

一方、図-7(a)の雰囲気温度が20°Cのセメントペーストの脱着経路に着目してみると、従来の一定圧力で吸着分子数と脱着分子数が900秒間で一定で平衡とみなしたものに比べて平衡時間のものが下の経路をたどっていることがわかる。つまり、従来の平衡時間に比べて飽和度が急激に減少していることを表している。また、この傾向は同図(b)および(c)の雰囲気温度30°Cおよび40°Cの場合においても同様である。この傾向は図-8に示す、雰囲気温度20°C、30°C、40°CのW/C30%のセメントペーストの各平衡時間における吸脱着ヒステリシス面積が、従来の一定圧力で吸着分子数と脱着分子数が900秒間で一定で平衡と制御したものと比較して、平衡時間で測定した吸脱着ヒステリシス面積が小さいことから確認できる。

一方、図-9は平衡時間で測定したW/C30%のセメントペーストの吸着等温線を表したものであり、図中には雰囲気温度が、20°C、30°C、40°Cのものを掲載してある。吸着過程に着目してみると、相対湿度が0~20%の低い湿度区間において、雰囲気温度によらず緩やかな飽和の進行を見せている。そして、相対湿度が20%以上の高い湿度区間においては、雰囲気温度によらず、相対湿度増加に対する飽和度の増加割合は、ほぼ同じであることが確認できる。

図-9の脱着経路に着目してみると、雰囲気温度によらずほぼ同様の経路をたどっていることが確認できる。また、相対湿度が20~40%の湿度区間においては急激な飽和度の減少が見られた。そして、雰囲気温度によらず脱着経路は吸着経路に漸近する傾向を示した。また、図-10

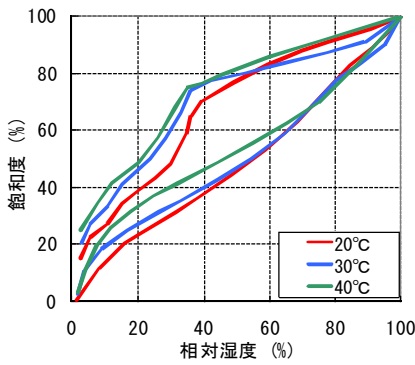
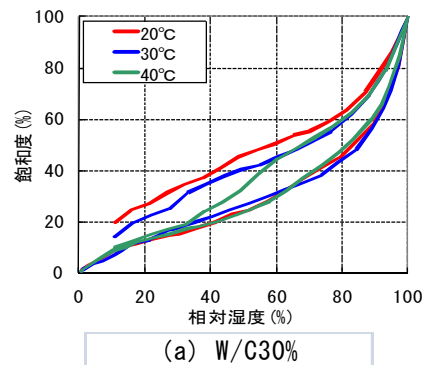
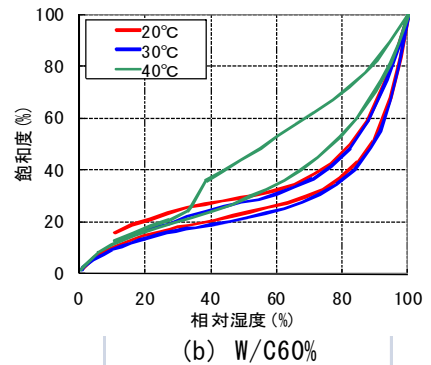


図-9 雰囲気温度毎の吸脱着ヒステリシス



(a) W/C30%



(b) W/C60%

図-11 四塩化炭素による吸脱着ヒステリシス

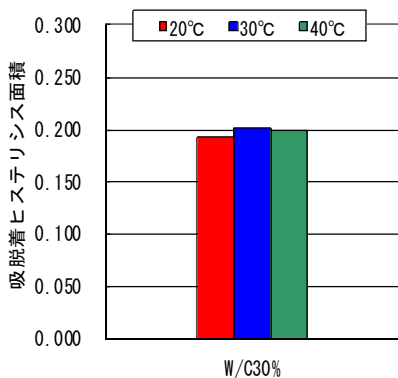


図-10 雰囲気温度毎のヒステリシス面積

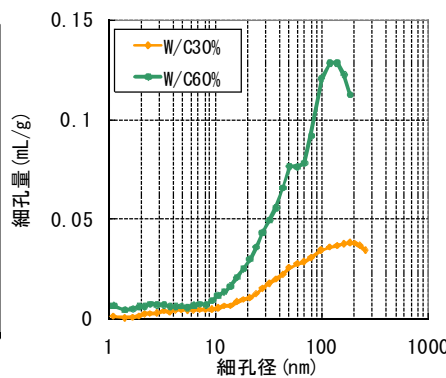


図-12 細孔径分布

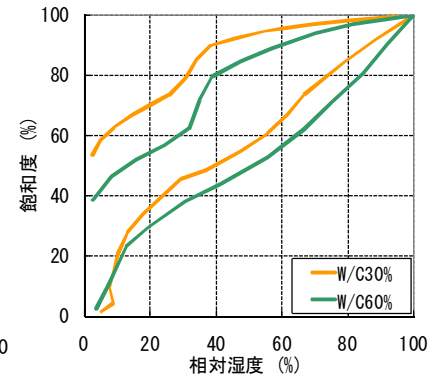


図-13 W/C毎の吸脱着ヒステリシス

に示す、W/C30%のセメントペーストの雰囲気温度 20℃、30℃、40℃において平衡時間で測定した吸脱着ヒステリシス面積から、平衡時間で吸脱着測定を行うことで、各雰囲気温度における吸脱着ヒステリシス面積がほぼ同一の値を示すことが確認できる。

以上のことから、平衡時間がセメントペーストの吸脱着性状に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。特に、相対湿度が 0～20%の低い湿度区間において吸着経路に影響を及ぼしていることが確認できる。

### 3.3 再水和の影響

図-11 は水和の影響を受けない四塩化炭素吸着によるセメントペーストの吸着等温線を表したものであり、各図は W/C30%、60%のものを示している。そして各図中には、雰囲気温度が 20℃、30℃、40℃のものを載せてある。同図(a)に示す W/C30%のセメントペーストにおける吸着経路に着目してみると、雰囲気温度によらず同様の経路をたどっており、相対湿度が 60～95%の高い湿度区間において急激に飽和が進行していることが確認できる。この傾向は、同図(b)に示す W/C60%のセメントペーストにおいても同様である。以上のことで、一般に酸化金属はごく低圧部で再水和すると考えられていることから、セメントペーストに関しても同様に本研究の範囲内では、再水和の影響が低相対湿度で生じている可能性があると考えられる。

一方、同図(a)に示す W/C30%のセメントペーストの脱

着経路に着目すると、相対湿度が 60～95%の高い湿度区間において雰囲気温度によらず急激に飽和度が減少している。また、図-1に見られた相対湿度が 20～40%の湿度区間の各雰囲気温度の急激な飽和度の減少は見られない。そして、同図(b)に示す W/C60%のセメントペーストの脱着経路に着目してみると、雰囲気温度が 20℃と 30℃においてほぼ同一の経路をたどっており、相対湿度が 60～95%の高い湿度区間において急激に飽和度が減少していることがわかる。しかし、雰囲気温度が 40℃の場合をみると、20℃と 30℃と比較すると、飽和度の低下が小さい。これは、膨張の影響が考えられる。W/C60%のセメントペーストにおいて雰囲気温度が高くなると内部に粗大な空隙が増加した可能性が考えられる。W/C30%のセメントペーストで雰囲気温度において差が見られなかったのは、W/C60%のセメントペーストと比較して内部の空隙構造が緻密(図-12 参照)であるため、雰囲気温度の増加に伴った空隙構造の粗大化が起きなかった為と考えられる。

図-13 は、W/C30%と W/C60%のセメントペーストの雰囲気温度を 20℃とし、平衡時間で水蒸気吸着測定を行った吸着等温線について示したものである。同図の吸着過程に着目すると、W/C60%のセメントペーストの飽和が急激に進行していることが確認できる。これも、水セメント比が高いほど粗大な細孔が増加したことに起因しているものと考えられる。



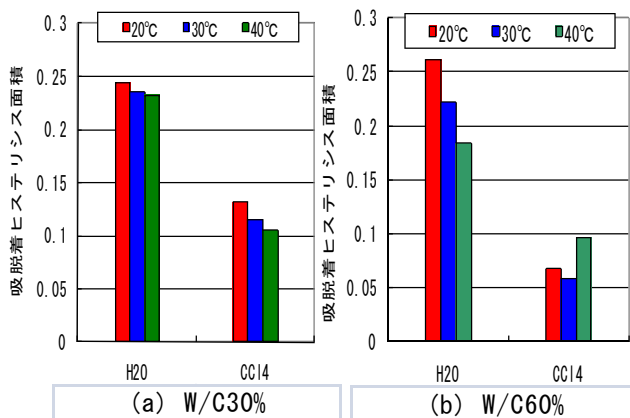


図-14 水蒸気、四塩化炭素の吸脱着ヒステリシス面積

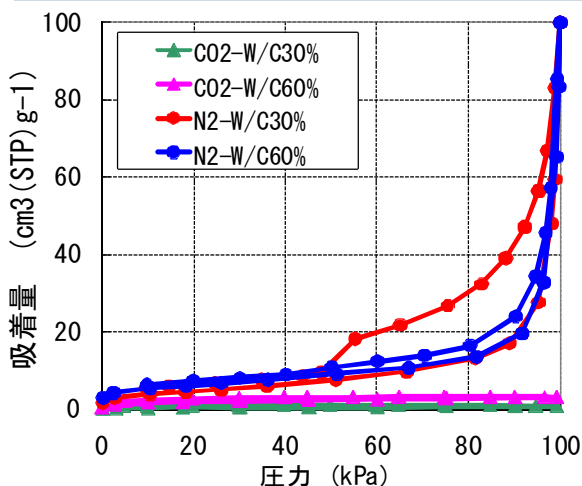


図-15 CO2、N2による吸脱着ヒステリシス

表-3 分子径の定義

名称	分子径 (nm)
ウルトラマイクロ孔	<0.7
スーパーマイクロ孔	0.7~2.0
メソ孔	2.0~50
マクロ孔	>50

表-4 吸着質の分子径

吸着質	分子径 (nm)
窒素	0.38
二酸化炭素	0.31
四塩化炭素	0.56~6.0

ここで、図-9では、雰囲気温度が高いほど緩やかに飽和度が下がり、図-13においてはW/C30%のセメントペーストは細孔構造が緻密なため飽和度は緩やかに下がることが示されている。このことを関連付けると、図-9において、相対湿度が0~20%の区間で起きた再水和が脱着過程においても影響を及ぼし組織が緻密になった可能性があると考えられる。

また、水蒸気吸着に比べて吸脱着ヒステリシスが小さいこと(図-14参照)に関しては、四塩化炭素の分子径が水蒸気と比較して大きいことが影響した可能性がある。そのため、水蒸気が到達できる小さい径に四塩化炭素は到

達できず、吸脱着ヒステリシス面積が小さくなったものと考えられる。

### 3.4 ウルトラマイクロ孔の影響

ウルトラマイクロ孔とは、分子径が0.7nm以下の小さい空隙(表-3参照)のことを示したものであり、二酸化炭素(以下、CO<sub>2</sub>)の分子径は窒素(以下、N<sub>2</sub>)よりも小さい分子径をとる(表-4参照)。図-15は、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>によって吸脱着測定を行ったセメントペーストの吸着量と圧力の関係を示したものである。セメントペースト内部にウルトラマイクロ孔が存在すれば、N<sub>2</sub>よりCO<sub>2</sub>による吸着量が、初期から急激な増加をみせる。しかし、同図からCO<sub>2</sub>の急激な増加は確認できない。また、等温線のひらきが見られないことから、反応を起こしている様子はないといえる。このことから、セメントペースト内部にCO<sub>2</sub>が入ることができるほど小さなウルトラマイクロ孔はないことが確認された。

以上のことより、セメントペースト内部には吸脱着性状に影響を及ぼす小さな空隙は存在しないことが明らかとなった。

### 4. まとめ

以下に本研究で得られた結果を示す。

- (1) 異なる雰囲気温度において、平衡時間を用いてセメントペーストの吸脱着測定を行うことにより、平衡時間がセメントペーストの吸脱着性状に影響を及ぼすことが明らかとなった。
- (2) 平衡時間による吸着等温線と四塩化炭素による吸着等温線の比較により、0~20%の湿度区間において再水和の影響を受けている可能性が示唆された。
- (3) 平衡時間による吸着等温線とW/C毎の吸着等温線の比較により、雰囲気温度が高いほど脱着過程において再水和を生じて組織が緻密になる可能性が示唆された。
- (4) 四塩化炭素による吸着等温線から、W/C60%のセメントペーストにおいて、温度上昇に伴い細孔構造が粗大になる傾向がある為、吸着温度が高くなるほど膨張の影響を受け、吸脱着性状に影響を及ぼす可能性が示唆された。

### 参考文献

- 1) 磐田吾郎, 石田哲也: 任意の温度条件下における無機複合材料の水分平衡特性, コンクリート工学年次論文集 Vol.25, No.1, pp.515-520, 2003
- 2) 小柳朋宏, 大下英吉: 乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化に及ぼす温度ならびにアルカリ含有量の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集 Vol.31, No.1, pp.661-665, 2009