論文　水和停止と前処理方法が吸着試験に及ぼす影響に関する基礎的検討

杉本　裕紀[*1]・栗原　諒[*2]・Jiri Rymes[*2]・丸山　一平[*3]

要旨：本研究では，セメントペースト内部の微細構造の把握をするため，定容法の窒素吸着，水蒸気吸着による測定の最適な前処理条件について検討した。また，前処理条件をおこなった状態での試験体がどれだけ水を含んでいるかを確認するため，熱重量測定を行い，差分熱重量曲線を取得した。測定の結果より，吸着等温線測定の測定に最適な前処理条件は，水和停止をしない試験体の真空下で 105℃30 分間乾燥させたものであった。また，セメントペーストの-20℃保存での水和停止，空隙構造の保存も確認した。

キーワード：セメントペースト，N_2 吸着試験，水蒸気吸着試験，BET 比表面積，空隙構造

1. はじめに

コンクリート構造物の施工プロセスや長期供用期間中の物性を評価し，適切に設計や維持管理に反映することは基礎研究として重要である。その際には，セメントの水和を停止してセメントペーストの硬化体の物性に大きく影響する内部の微細構造やセメントの水和の状況を確認することが行われている。しかしながら，セメントの水和や分析技術の前処理は，幾つかの参考書が出されているものの[1),2),3)]，水和の停止までの処理期間や，水蒸気吸着や窒素吸着の前処理方法などについて十分な評価がなされているとはいえない。こうした基礎データはさまざまな物性評価上の基礎であるはずだが，多くが論文として取りまとめられてきていない。そこで，本研究ではセメントの水和停止方法と吸着試験の前処理試験に着目して，異なる手法と取得される物性値に焦点を当てて考察を行った。

2. 実験の概要

2.1 使用材料および調合

本実験では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，**Table 1** に示す。調合は水セメント比0.55としてセメントペーストを作製した。自転・公転ミキサにより 1000rpm 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 1000rpm で 1 分 30 秒間練混ぜを行った。練混ぜ後，ブリージングが収まるまで 30 分ごとに練り返し，その後，型枠に打ち込みを行い，打ち込み後 3 日で脱型した。

2.2 前処理方法

(1) 水和停止

脱型したセメントペーストの硬化体をハンマーで砕き，2mm 以下に分級した後，アセトン，イソプロパノール各々に 6 時間浸漬させ，吸引濾過により試料とアセトン，イソプロパノールを分離し，水和を停止させた。その後 1 時間アスピレータにより真空脱気し，乾燥を行った。

(2) 凍結乾燥

2mm 以下に分級した試料を，液体窒素を用いて凍結させた後，凍結乾燥機により 20℃環境下で 24 時間凍結乾燥させた[4)]後，25μm 以上 75μm 以下に分級した。

(3) 真空乾燥

水和停止させない試料とアセトン，イソプロパノールで水和停止させた試料(記号：Plain, ACE, IPA)について，25μm 以上 75μm 以下に分級した後，真空乾燥機により，真空乾燥を行った。IPA については 20℃(室温)下で 1, 3, 6，24 時間(記号：20degC1h，3h，6h，24h)，また 105℃下で 30 分間(記号：105degC30min)乾燥させた[5)]。Plain, ACE については 20℃(室温)下で 3 時間，105℃下で 30 分間真空乾燥させた。

(4) 冷凍保存による水和停止

試験体を冷凍庫(-20℃)で一か月間保存した後，105℃下で 30 分間真空乾燥させ (記号：F-Plain-105degC-30min) 水蒸気吸着試験を行った。

Table 1 使用したホワイトセメントの化学組成

LOI	Chemical composition(mass%)								
(%)	SiO_2	Al_2O	Fe_2O	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	CL^-
3.18	22.68	4.50	0.19	65.07	1.19	2.75	0.06	0.07	0.004

*1 名古屋大学　工学部環境土木・建築学科　(学生会員)
*2 名古屋大学大学院　環境学研究科都市環境学専攻　(学生会員)
*3 名古屋大学大学院　環境学研究科都市環境学専攻　教授・博士(工学)　(正会員)

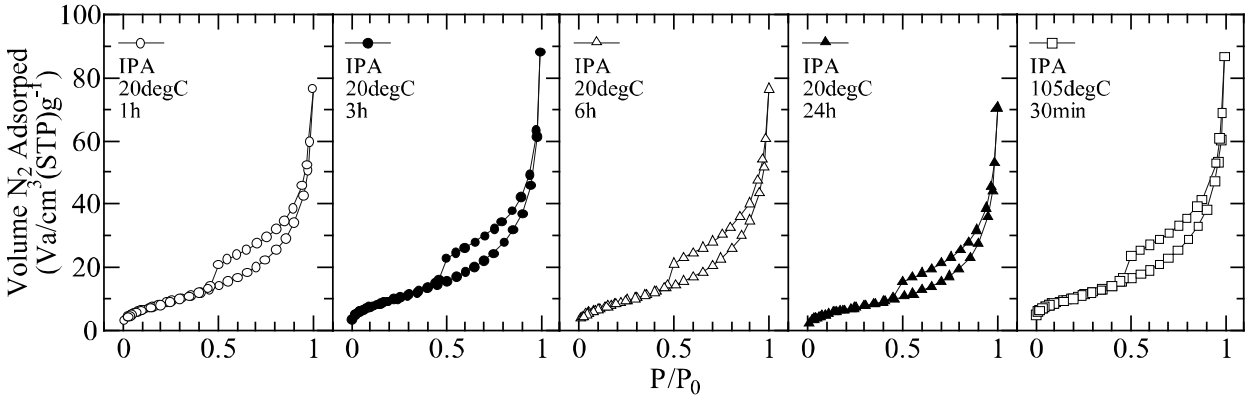

Fig.1 IPA を用いて水和停止した試験体の各乾燥条件の窒素吸着等温線

2.3 窒素吸着試験

試験体を 25μm 以上 75μm 以下に分級し，サンプルセルに 100±10.0mg の試料を投入し，真空乾燥を行った後に窒素吸着量の測定を行った。測定は 77.4K 環境下で行った。測定点は吸着量増減許容量 5.00cm^3(STP)g^{-1}，平衡時間 180sec.とし，相対圧 P/P_0=0.05 から 0.95 まで 0.05 刻みとし，最大値について 0.99 を折り返し地点とした。窒素吸着による比表面積については，BET 理論[6)]を用いて算出した。その際窒素分子の有効面積として 0.162nm^2/molecule[7)]を用いた。

2.4 水蒸気吸着試験

窒素吸着試験と同様の分級を行った試料を用いて，サンプルセルに 0.030±0.005g の試料を投入し，真空乾燥を行い，質量を 0.0001g の精度で計量した後，水蒸気吸着量の測定を行った。測定点は許容圧力較差 0.05mmHg，平衡時間 120sec.とし，相対圧 P/P_0=0.05 から 0.95 まで 0.05 刻みとし，最大値について 0.98 を折り返し地点とした。水蒸気吸着による比表面積については，BET 理論を用いて算出した。また，水分子の有効面積には 0.114nm^2/molecule[8)]を用いた。

2.6 熱重量測定

試験体を 100μm 以下に分級したサンプルを用いて熱重量測定を行った。測定は，試料重量 20±0.1mg，室温から 1000℃まで昇温速度 10℃/min，窒素フロー環境下で行った。測定前後の質量差から昇温過程における総強熱減量分(LOI)を算出し，元の重量と LOI の差を，水分子を含まない脱水後のセメント量と仮定し，得られた結果を脱水後のセメント量で除すことによりセメントの単位重量当たりの DTG の結果を得た。

3 実験結果

3.1 乾燥時間の比較

Fig.1 に IPA の室温で真空乾燥時間を変化させたものと 105℃で 30 分だけ真空乾燥させた場合の窒素吸着等温線のグラフを示す。脱着過程の P/P_0=0.4~0.5 の間に見られるような吸着等温線の急激な減少をキンク[9)]と呼び，キンクが大きいほど，セメントペースト内部のメソ空隙(概ね 2nm~50nm，Kelvin 式より算定)で出口径の半径が 5 nm 以下の領域の体積が多いことを示す。**Fig.1** に示されるように，室温で真空乾燥時間を長くしていくと，3 時間の条件（IPA-20degC-3h）のキンクは最も大きくなり，この値は，この値は，1 時間，6 時間の乾燥条件よりも 5%程度大きく，105℃30 分の真空乾燥したもの（IPA-105degC-30min）とほぼ同様であった。このことは，キンクを生じさせるメソ空隙中あるいは出口径のどちらかに存在するイソプロパノールを取り出すためには，室温では比較的長い時間の乾燥が必要であるが，105℃などのように熱的に分子を動きやすくした場合には短時間で済むことを意味する。加えて，室温でも 3 時間以上の長い乾燥では，イソプロパノールを取り出すことはできても，今度は長期間の乾燥によりメソ空隙が乾燥によって潰れてしまう、あるいは C-S-H の凝集[10)]にともなって空隙が連結し、粗大な空隙に変化することを意味する。

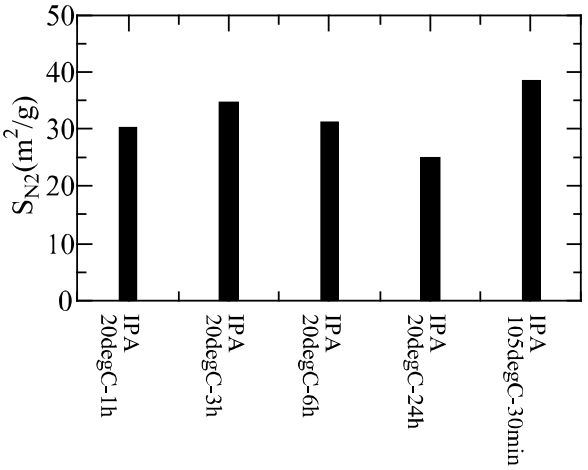

Fig.2 IPA の各乾燥条件の窒素比表面積

Fig.2 に IPA の真空乾燥時間ごとの窒素吸着試験の吸

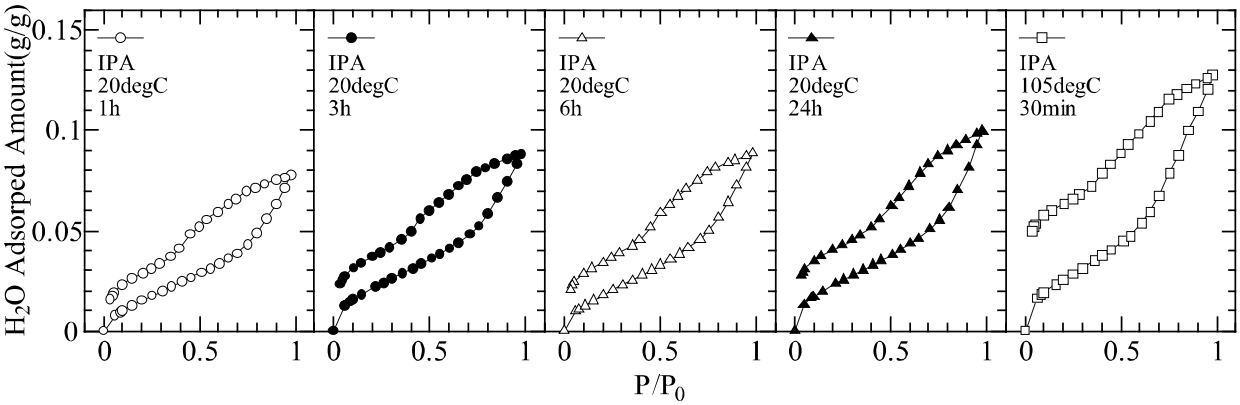

Fig.3　IPA を用いて水和停止した試験体の各乾燥条件の水蒸気吸着等温線

着過程から算出した窒素比表面積(S_{N2})のグラフを示す。**Fig.2** において, IPA-105degC-30min が最も大きい。また, 20℃下での真空乾燥では, IPA-20degC-3h が最も大きく, 真空乾燥が 3 時間より長くなると，窒素比表面積は小さくなった。この傾向は，上述の傾向と一致している。すなわち，セメントペースト中に水や水和停止に用いた溶媒が十分に前処理乾燥によって蒸発していないと，吸着が妨げられ，比表面積が小さく出る。そのため，窒素比表面積を正しく把握するためには，空隙内の水または溶媒を蒸発させ，取り除くことが重要である。室温真空乾燥では，溶媒であるイソプロパノールを蒸発させるために 3 時間程度の長時間の乾燥が必要であるが，乾燥時間を誤るとメソ空隙に存在する吸着可能な表面積は，C-S-H の凝集によって減少してしまう [10)]。長時間の乾燥はメソ空隙の体積とメソ空隙への吸着面積を減少させてしまうことから，前処理時間が測定結果に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

Fig.3 に IPA の真空乾燥時間ごとの水蒸気吸着等温線のグラフを示す。ここに示されるとおり，キンクは P/P_0=0.70 から P/P_0=0.40 近傍に出ているが，特に P/P_0=0.70 近傍のキンクはイソプロパノールを使っていない系では確認されないことから [10),11)]，イソプロパノールが微細な空隙に入り込むことによって生ずるキンクと考えられた。P/P_0=0.40 近傍のキンクについては，著者らは C-S-H の相関空隙が変化することによって生じると提案している。乾燥時間が長期化するほど，キンクは P/P_0=0.40 から P/P_0=0.70 へと高圧側へ現れることが確認される。これらの現象は強い乾燥によって層間が乾燥で固定化してしまったためとも考えられたが，イソプロパノールを使っていない場合 [10),11)] には P/P_0=0.40 にキンクが確認できるので，イソプロパノールがこの現象に関与しているはずである。しかしながら詳細は不明であり，今後，さらなる検討を行う予定である。

Fig.4 に IPA の真空乾燥時間ごとの水蒸気吸着試験の

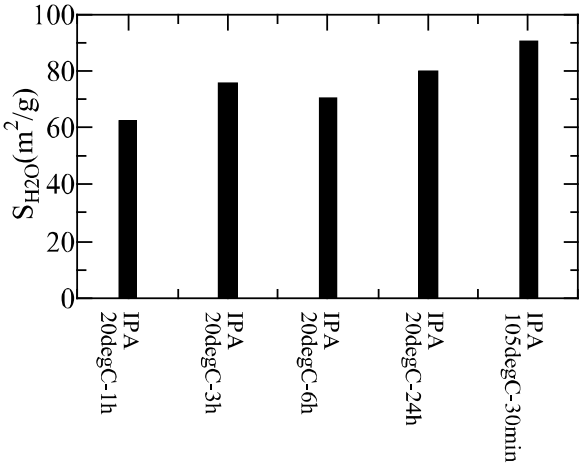

Fig.4　IPA の各乾燥条件の水蒸気比表面積

吸着過程から得た水蒸気比表面積(S_{H2O})のグラフを示す。常温での真空乾燥は長時間にするほど，概ね S_{H2O} が増大する傾向を示す。すなわち，水蒸気が吸着する水和物の層間には水あるいはイソプロパノールが存在し，水蒸気吸着を妨げていると考えられた。イソプロパノールの水との置換反応が C-S-H の構造レベルでどの程度生じているかは不明であるが, メソ空隙では確認できなかったが, 水蒸気吸着の観点において，水和物層間の吸着サイトを確認する目的では，室温 24 時間が最も適していること，その 24 時間の室温乾燥であっても，105℃30 分の真空乾燥よりは S_{H2O} が小さく乾燥が十分でなかった。以上のことから，窒素，水蒸気両者の吸着の観点で，イソプロパノールで水和停止を行った場合の微細構造の把握には, 105℃で 30 分, 真空乾燥することが望ましいと分かった。

3.2 前処理方法の比較

イソプロパノールでの最適な条件が明らかになったが, セメントペーストの微細構造と吸着比表面積を明らかにするための最適な条件はまだ明らかになっていない。そのため，イソプロパノールでの水和停止以外の水和停止

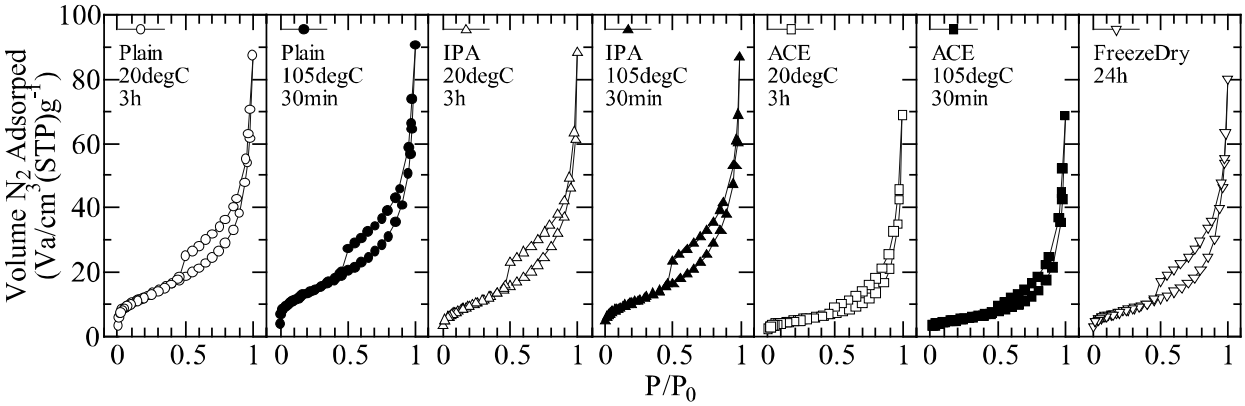

Fig.5　水和停止と乾燥条件の異なる窒素吸着等温線

条件も含めて, 比表面積と吸着等温線を比較することで, より最適な測定方法を検討することとした。**Fig.5** に Plain, IPA，ACE の真空乾燥条件 20degC-3h，105degC-30min と 24 時間凍結乾燥させたサンプル(記号：FreezeDry-24h)をそのまま定容法の測定装置に取り付け，室温で脱気した後の測定を行った。これらの窒素吸着等温線のグラフを示す。ここに示されるように，Plain，IPA の吸着等温線のキンクがほぼ同等に大きく，ACE のキンクが極端に低い。また，ACE，FreezDry の吸着等温線を Plain，IPA の吸着等温線と比較すると P/P_0=0.95 近傍の吸着量は小さくなっている。このことから，ACE ではキンクが極端に小さいことからアセトンによる水和停止では，メソ空隙や出口径が潰れるほどの乾燥を生じさせてしまっているか，あるいはメソ空隙および出口径にアセトンが強く相互作用してしまい，今回の前処理条件では取り除けていないことが示唆された。

FreezeDry ではメソ空隙が若干，Plain や IPA より減少していることと，P/P_0=0.95 近傍の吸着量が極端に現象していることがわかる。このことから，FreezeDry では前処理条件で微細構造中や一部の出口径の水が取り除けていないか，強い乾燥によってメソ空隙あるいは出口径が潰れてしまったと考えられる。後述の TG データで明らかなように FreezeDry の含水状態は比較的高いことから，後者の影響が卓越したものと考えられる。

Fig. 6 に Plain，IPA，ACE の乾燥条件 20degC-3h，105degC-30min と FreezeDry-24h の S_{N2} を示す。**Fig.6** より，窒素比表面積は Plain-105degC-30min が最も大きく, 次に Plain-20degC-3h であった。また全体の傾向として，20degC-3h よりも 105degC-30min のほうが大きな比表面積が得られた。すなわち, 20℃で 3 時間の真空乾燥では，乾燥が不十分である。以上のことから，窒素吸着試験において，水和停止をしていないサンプルに対して 105℃，30 分の真空乾燥を行う前処理がもっとも適切であることが明らかになった。

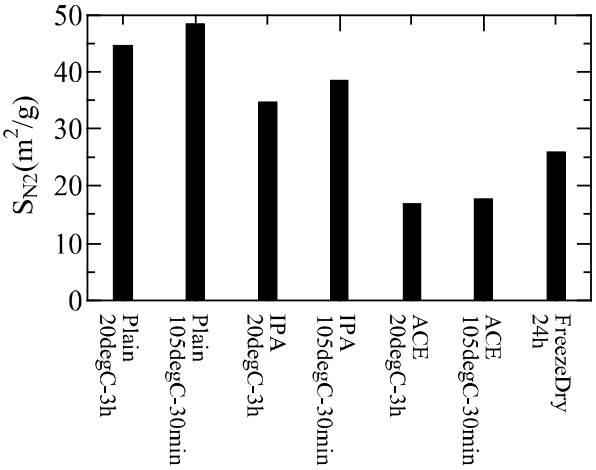

Fig.6　前処理条件の異なる窒素比表面積

Fig.7 に Plain, IPA, ACE の 20degC-3h と 105degC-30min と FreezeDry-24h の水蒸気吸着等温線のグラフを示す。グラフを前処理方法の違いごとに比較すると，Plain, FreezeDry ではキンクが P/P_0=0.3~0.4 にあるのに対し, IPA, ACE ではより高圧側にキンクが見られる。これは，水和停止に用いたアセトン，イソプロパノールの影響によるものであり，IPA-20degC-3h，IPA-105degC-30min，ACE-20degC-3h，ACE-105degC-30min ではアセトン，イソプロパノールが除去しきれていないこと可能性がある。このことから，窒素吸着における吸着量の減少は乾燥が強すぎるためではなく, アセトン, イソプロパノールが, 窒素の吸着する C-S-H 表面に存在し占有することによってもたらされたと考えられる。また，P/P_0=0.98 の吸着量では Plain-105degC-30min が最も大きいことがわかった。

Fig.8 に前処理方法の違いごとの水蒸気吸着試験の BET 比表面積のグラフを示す。ここで，FreezeDry-24h の吸着等温線では P/P_0=0.05~0.35 において直線関係でなかったため，水蒸気比表面積を取得できなかった。**Fig.8** より，Plain-105degC-30min が最も大きい水蒸気比表面積

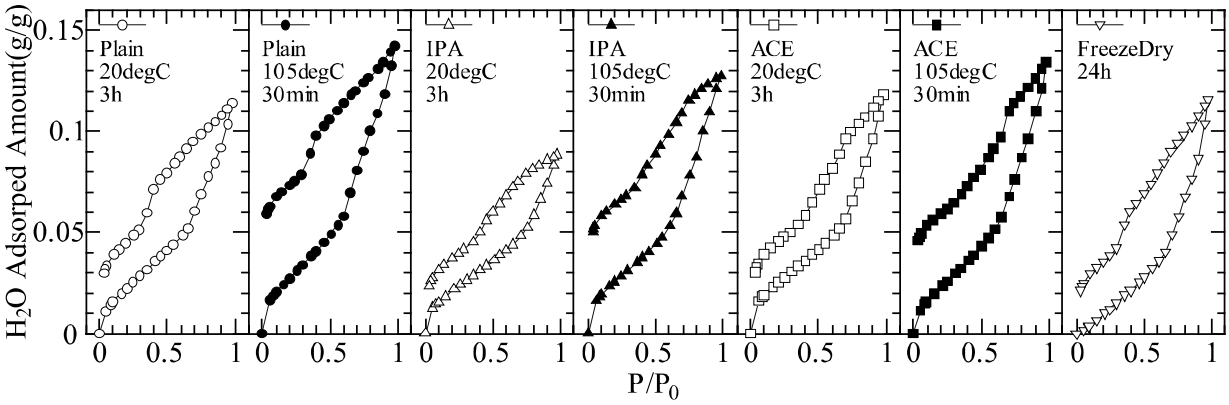

Fig.7　水和停止と乾燥条件の異なる水蒸気吸着等温線

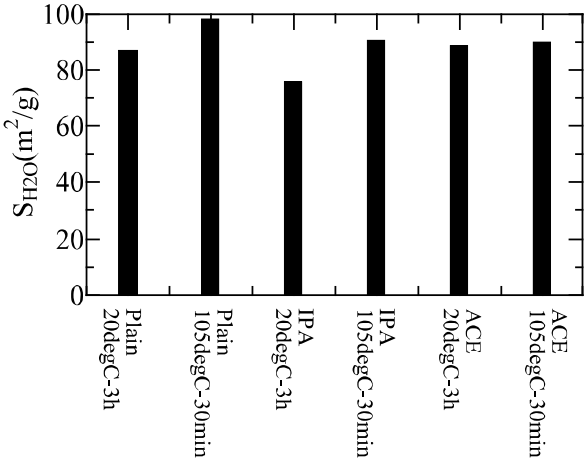

Fig.8　前処理条件の異なる水蒸気比表面積

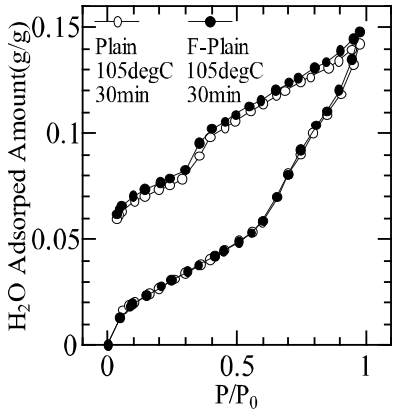

Fig.9　冷凍保存前後の水蒸気吸着等温線

であり, 水蒸気吸着試験でも Plain-105degC-30min が適していることが確認された。

3.3 冷凍保存による水和停止

サンプルはアセトンやイソプロパノールで水和停止を行うと吸着等温線は適切に取れないことが明らかとなった。そのため，新たな水和停止手法として冷凍保存を提案する目的で，材齢 3 日に-20℃の環境で封緘・冷凍したサンプル Plain-105degC-30min と F-Plain-105degC-30min の水蒸気吸着等温線のグラフを **Fig.9** に示す。吸着等温線の吸着過程に大きな差はなく，脱着過程において冷凍前と冷凍後の吸着等温線に差が見られるが，この差は P/P_0=0.95 近傍の最大吸着量の差の影響である。本実験では高圧域まで測定を行っており，高圧域では測定点によって吸着量に若干の差が生まれてしまう。そのため，**Fig.9** では, 吸着過程において冷凍前と冷凍後の吸着過程の吸着等温線はほぼ同一線上のため再現性があると考えられる。すなわち，-20℃下で保存することで，材齢 3 日のセメントペーストの水和を停止した上で，メソスケールの空隙を保存できると推察される。

3.4 差分熱重量分析

Fig.10 に IPA を用いて水和を停止した試験体の各乾燥条件の DTG グラフを示す。脱水については，100℃と150℃に 2 つのピークが見られる。100℃付近のピークについては，IPA-20degC-1h のみにピークがあり，自由水に近いピークを表すと推察され，脱水が完全には行われていないと考えられる。また，IPA-20degC-1h,3h,6h,24h では 150℃付近にピークが現れているが，一方，IPA-105degC-30min では 150℃付近のピークはなく，IPA-20degC-24h よりも, 脱水していることが確認できる。また，**3.2** の結果より，窒素吸着試験では水和停止方法の影響が大きく，水蒸気吸着試験では真空乾燥方法の影響が大きいことが確認される。このことから，150℃付近のピークは，水蒸気のみが吸着できる C-S-H の層間に存在する水であり，そのために水蒸気吸着等温線の測定の差に現れたと推察される。

Fig.11 に異なる水和停止方法と前処理条件の組み合わせについて DTG の結果を示す。前処理条件が異なっても 20℃で 3 時間の真空乾燥より，105℃で 30 分間の真空乾燥の方が脱水し，150℃でのピーク量が低下している。また，FreezeDry-24h の脱水は 20℃3 時間の真空乾燥に近いことから，乾燥が非常に緩やかであることがわかる。また，20℃で 3 時間の真空乾燥を行った試験体と 105℃で 30 分間の真空乾燥を行った試験体の吸着等温線の違いは，C-S-H 層間に存在する水分子の蒸発の有無によっ

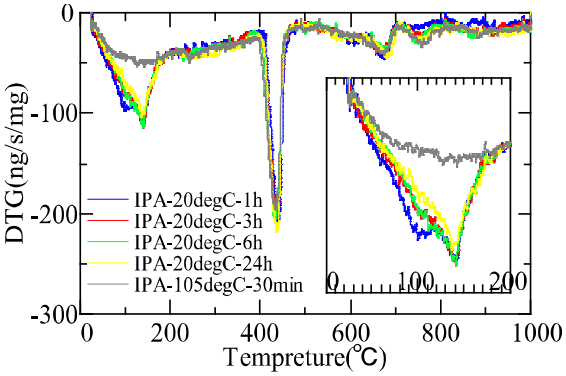

Fig.10　IPA の各乾燥条件の DTG

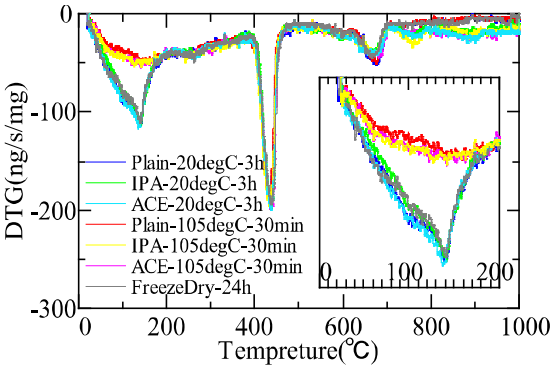

Fig.11　水和停止と前処理条件の DTG

て，低湿度域の吸着量が変化したことによると結論付けられた。

4 結論

本研究から得られた知見を以下に示す。

(1)イソプロパノールで水和停止した材齢 3 日のホワイトセメントペーストにおいて，定容法による吸着等温線測定の観点から，本研究で行った前処理乾燥方法では，真空条件下において 105℃で 30 分間の乾燥条件が適切である。

(2)材齢 3 日のホワイトセメントペーストにおいて，水和停止にアセトンやイソプロパノールを用いると，これらを除去しなければ適切な微細構造分析ができず，かつ，本研究の範囲ではすべてを取り除く手法は見つからなかった。

(3)1 ヶ月間冷凍保存した材齢 3 日のホワイトセメントペーストにおいて，水蒸気吸着等温線を取得し，冷凍保存前のデータと比べると，吸着等温線は変化しておらず，水和の停止と微細構造の保持が可能であると判断された。

(4)微分熱重量曲線の評価から，100℃および 150℃のピークを検討した結果，150℃のピークは C-S-H 層間に存在する水の脱水ピークであり，この層間の水の有無が吸着等温線の吸着量に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。

謝辞

本研究の一部は，文部科学省科研基盤 S（16H06363），基盤 B（15H04077），および（株）中部電力との共同研究の支援を受けた。

参考文献

1) Taylor, H.F.W.: Cement chemistry, 2nd ed., Thomas Telford,London, 1997

2) セメント化学専門委員会報告: セメントの水和物や硬化体の水和停止方法の検討，社団法人セメント協会,2008

3) Scrivener, K. , Snellings, R. and Lothenbach, B.: A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, Taylor & Francis group, 2016

4) Zhang, J. and Scherer G.W.: Comparison of methods for arresting hydration of cement, Cement and Concrete Research 41, pp1024-1036, 2011

5) 丸山一平: セメントペーストの乾燥条件下における水蒸気吸着性状の変化，Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol62, No3, pp219-223, 2013

6) Brunauer, S. , Emmett, P.H. and Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers, J.Amer.Chem.Soc.,60,309, 1938

7) McClellan, A.L. and Harnsberger, H.F.: Cross-sectional of molecules adsorbed onsolid surface, J.Colloid interface Sci. , 23, 577-599, 1967

8) Mikhail, R.S. and Selim, S.A.: Adsorption of organic vapors in relation to the pore structure of hardened Portland cement pastes, Prof. symp. on structure of portland cement paste and concrete, pp.123-134, 1966

9) Thommes, M. , et al.: Adsorption hysteresis of Nitrogen and Argon in pore network and characterization of novel micro- and mesoporous silicas, Langmuir, 22, pp756-764 , 2006

10) Maruyama, I. , et al.: Microstructual and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, Cement and Concrete Research 58, 20-34, 2014

11) Maruyama, I. , Igarashi, G. and Nishioka, Y.: Bimodal behavior of C-S-H interpreted from short-term length change and water vapor sorption isotherms of hardened cement paste, Cement and Concrete Research 73, 158-168, 201