

# 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

中央大学 理工学部土木工学科 学生会員 市川智子  
 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 正会員 大下英吉  
 日本ベル(株) 技術開発部部長 理博 仲井和之

## 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。大下等<sup>1)</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壁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。しかしながら、既往の研究において、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を指摘しているが、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再検討

### 2.1 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である。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。

供試体は40mm×40mm×160mmの角柱供試体を使用し、24時間後に脱型をし、20℃で6日間の水中養生を行った後に、雰囲気温度20℃、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のものを使用することとした。試料の前処理は、105℃で24時間乾燥させた。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。

## 2.2 平衡時間の影響

### (1) 平衡時間の算出

図-1は、図-2に示す湿度区間における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った時点の時間であり、平衡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。既往の研究<sup>1)</sup>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判断していたが、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-3は、W/C30%のセメントペーストの雰囲気温度が20℃、30℃、40℃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。同図から、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、高い雰囲気温度においてより長い平衡時間を設定しなければならない。

以上から、水セメント比30%を例に取り、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、吸着測定を行い、得られた圧力トレンドグラフから平衡時間を読み取る。この時、圧力変動が0.001kPa以内となる時間を平衡時間として読み取った。そして、各湿度区間で読み取った時間の平均を平衡時間とみなした。

表-1 実験パラメータ

温度(℃)	W/C(%)	単位量(g/cm <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	-

表-2 平衡時間

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

キーワード：乾燥収縮、雰囲気温度、吸脱着性状

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27 中央大学理工学部

TEL：03-3817-1892 FAX：03-3817-1803

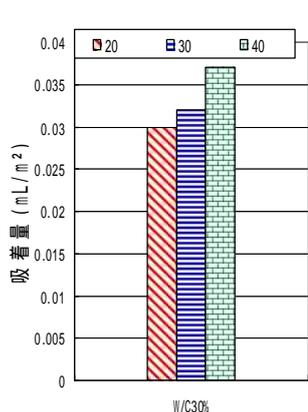
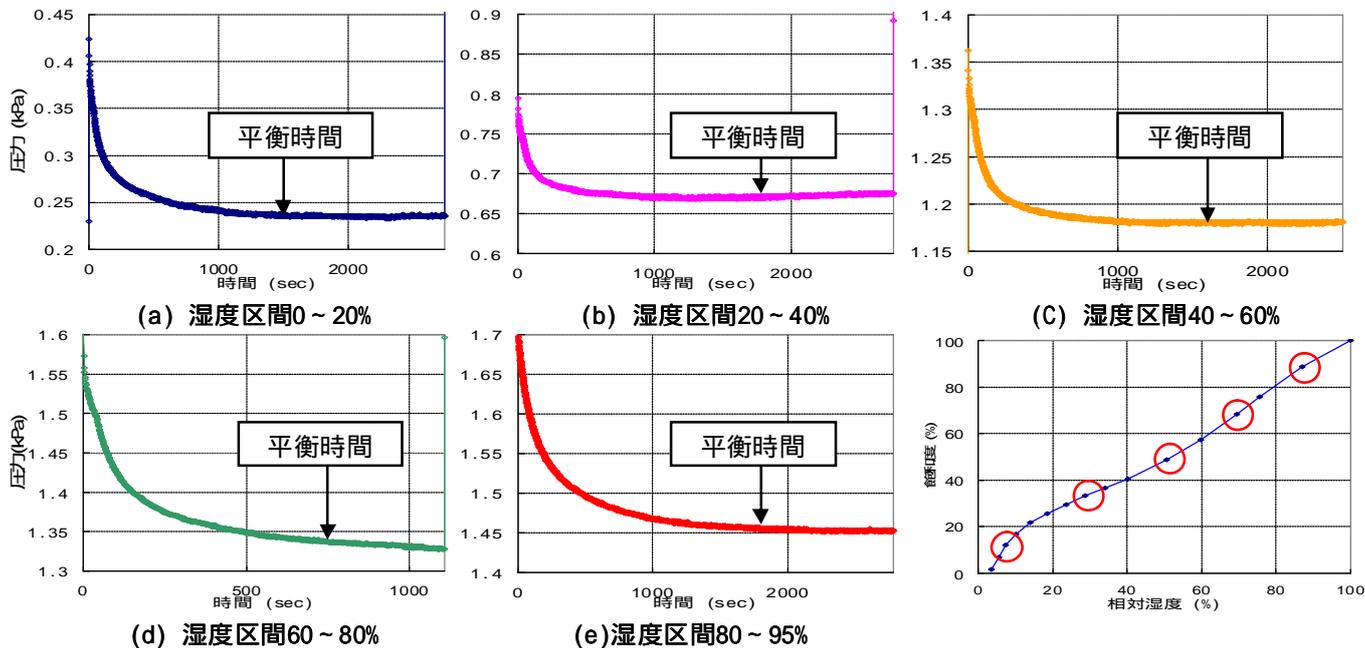
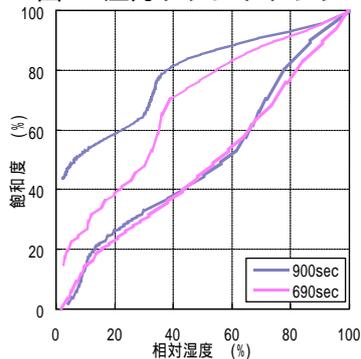


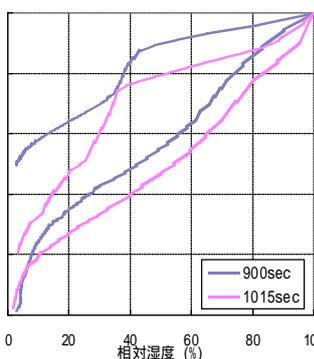
図-3 単位比表面積当たりの吸着量

図-1 圧カトレンドグラフ

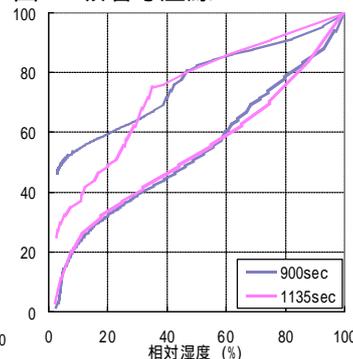


(a) 雰囲気温度20

図-2 吸着等温線



(b) 雰囲気温度30



(c) 雰囲気温度40

図-4 平衡時間毎の吸脱着ヒステリシス

(2) 平衡時間ごとの吸脱着量測定

図-4 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、30、40 のものを示している。各図中には比較のために、従来の 900 秒の制御時間で測定した結果も示した。同図(a)の雰囲気温度が 20 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 秒で制御したものは急激な飽和の進行を見せたが、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こり、制御時間が短い場合にはこの過剰量を評価してしまう。しかしながら、制御時間を長くすることにより、過剰水分が脱着し、真の平衡状態になった可能性が考えられる。この傾向は、同図(b)および(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、制御時間によらず、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-4(a)の雰囲気温度が 20 のセメントペーストの脱着経路に着目してみると、平衡時間で制御した際の相対湿度の低下に伴う飽和度の低下割合は、900 秒で制御したものに比べて大きいことがわかる。この現象は、制御時間を長く取ることによって、水の分子間引力により離れなかった水分も脱着できた可能性が考えられる。また、この傾向は同図(b)および(c)の場合においても同様である。

一方、図-5 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、30、40 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%の区間において、雰囲気温度が高いほど急激な飽和の進行を示している。また、脱着経路に着目してみると、相対湿度が 0~20%の区間において雰囲気温度が高いほど、脱着経路は吸着経路に漸近しない傾向を示した。この現象については、後述することにする。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

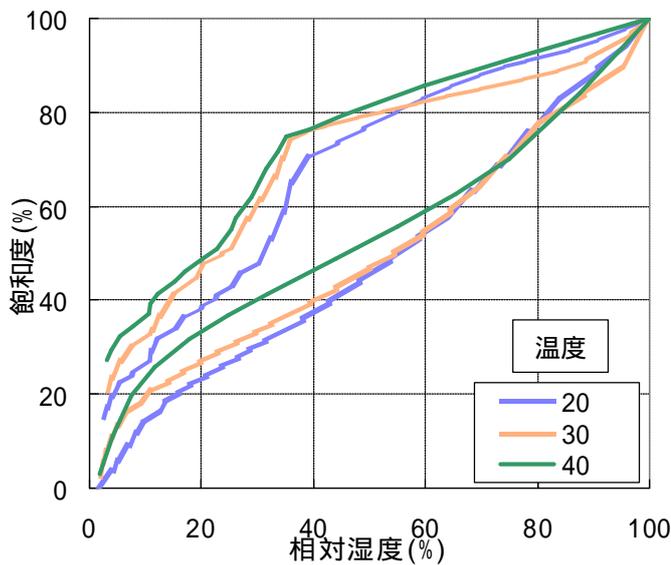
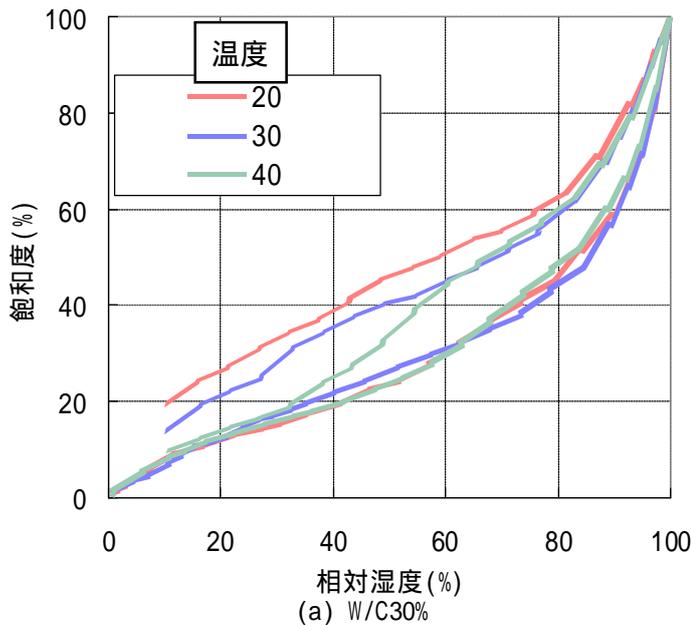
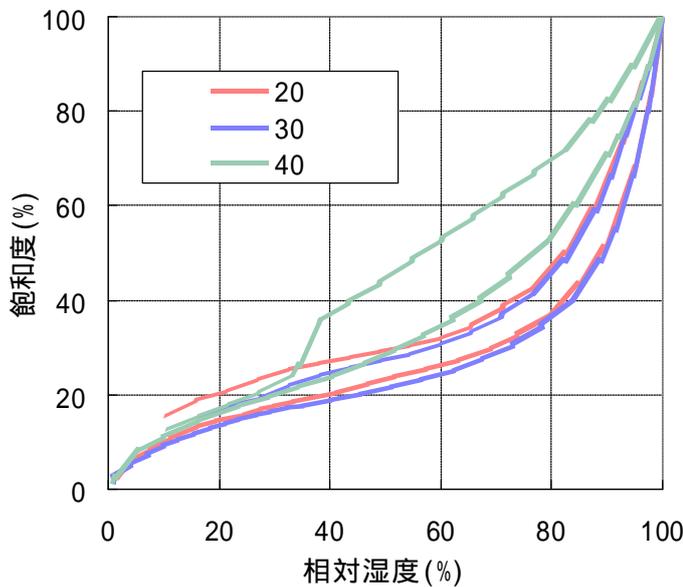


図-5 吸着温度毎の吸脱着ヒステリシス(W/C30%)



(a) W/C30%



(b) W/C60%

図-6 四塩化炭素による吸脱着ヒステリシス

られた。

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影響を及ぼすことが明らかとなった。

### 2.3 再水和の影響

図-6 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%および 60%のものを示している。各図中には、雰囲気温度が 20、30、40 のものを示している。同図(a)の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)に示す雰囲気温度が 20 および 30 においても同様である。以上のことで、一般に酸化金属は非常に低い相対湿度下において再水和すると言われており、本研究の範囲内では、セメントペーストに関しても、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)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-5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 および 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。ここで、同図(b)に示す雰囲気温度が 40 の吸脱着経路に着目すると、20 および 30 と比較して、吸着過程では相対湿度が 60~95%の湿度区間において緩やかに飽和が進行し、脱着過程では飽和度の低下が小さい。また、図-8に示した雰囲気温度を 20 とし、平衡時間で水蒸気吸着測定を行った吸着等温線の W/C60%のセメントペーストに着目すると、吸着過程において飽和が急激に進行し、脱着過程において飽和度の低下が大きい。これは、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。これらに関連付けると、図-6(b)の雰囲気温度 40 の場合において、骨格が膨張した可能性が考えられる。すなわち 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骨格が膨張し、膨張した分だけセメントペースト内部の細孔構造が緻密になった可能性がある。ここで、図-5では、雰囲気温度が高いほど緩やかに飽和度が下がり、図

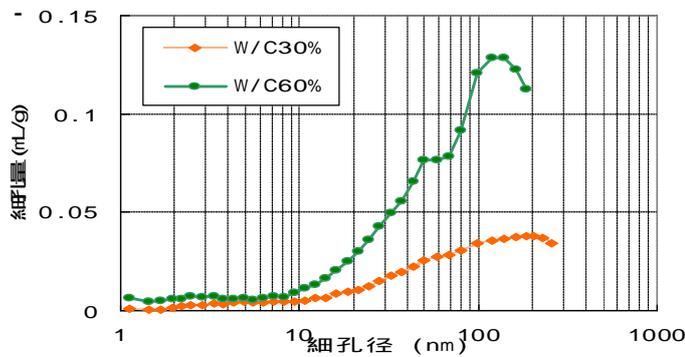
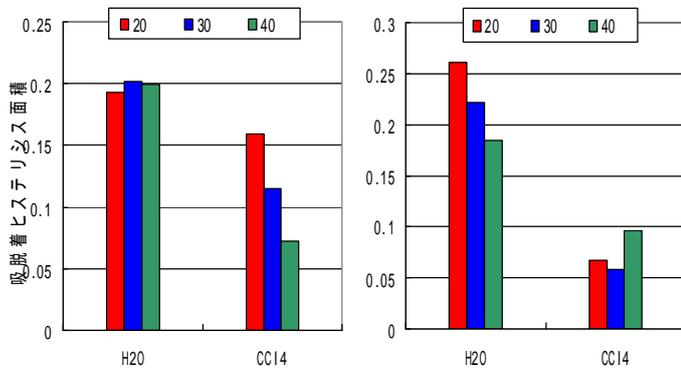


図-7 細孔径分布



(a) W/C30% (b) W/C60%

図-9 吸脱着ヒステリシス面積

8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-5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-9参照)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。

### 2.4 ウルトラマイクロ孔の影響

図-10は、分子径が0.31nmのCO<sub>2</sub>と0.38nmの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と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、ヒステリシス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。以上のことから、セメントペースト内部に吸脱着性状に影響を及ぼす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。

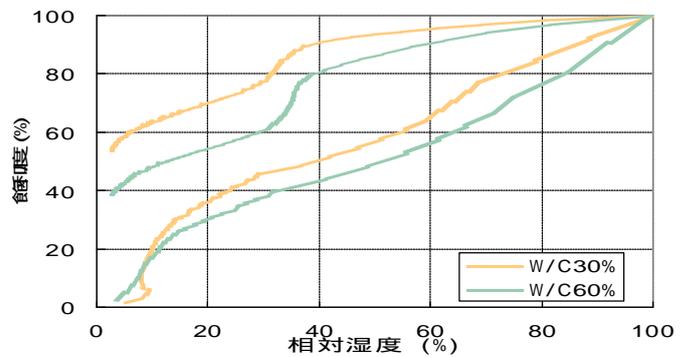


図-8 W/C毎の吸脱着ヒステリシス面積

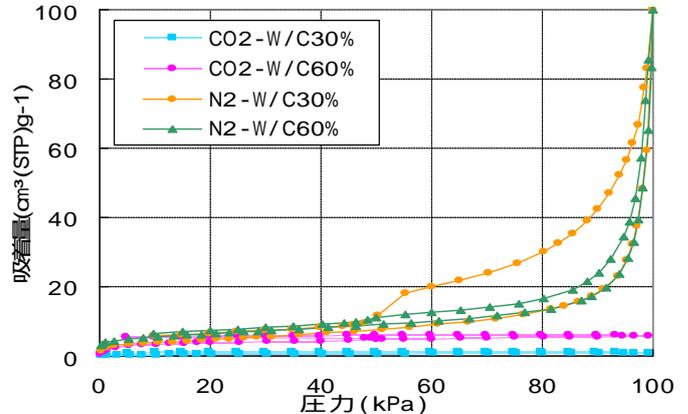


図-10 吸脱着ヒステリシス

### 3. 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、温度上昇に伴い骨格が膨張する影響を受け、セメントペースト内部の細孔構造が緻密になり、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) 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, pp661-665, 2009