エトリンガイトを含むセメント硬化体の機器分析における前処理条件

伊藤義也^{*1} 越川茂雄^{*2} 鵜澤正美^{*3} 山口晋^{*4}

^{*1} 日本大学 生産工学部土木工学科(〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

^{*2} 日本大学 生産工学部環境安全工学科(〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

^{*3} 太平洋セメント株式会社 中央研究所(〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2)

^{*4} 石川島建材工業株式会社(〒130-0026 東京都墨田区両国 2-10-14)

要旨：セメント硬化体のキャラクターに関する情報を得るための機器分析用試料の各種前処理条件についてエトリンガイトを大量に生成するアウイン系の超速硬型セメントを用いて検討を行った。その結果、乾燥は真空凍結乾燥法で 8h、XRD 試料の粉碎時間は約 2 分、ポロシメータ内の高真空脱気は約 10 分とすれば試料がほとんど変質しないことが認められた。また、真空凍結乾燥法による乾燥試料であればシリカゲルによる長期間の保存が可能であり、真空凍結乾燥法は機器分析用試料の前処理に対する最適条件を満足する有用な乾燥法であることを明らかにした。さらに、エトリンガイトの変質が脱水によるものとする検証をセメント硬化体の乾燥中のひずみ変化により確認した。

キーワード：アウイン、超速硬型セメント、XRD、真空凍結乾燥、エトリンガイト、水銀圧入式ポロシメータ

1. はじめに

セメント硬化体のキャラクター化は、力学特性や水密性、塩化物の浸透、溶脱および凍結融解などの耐久性等、種々の巨視的な挙動との関係を論ずる上で重要である。セメント硬化体のキャラクターの情報を得るための機器分析は、粉末 X 線回折法(以下 XRD)、水銀圧入式細孔測定法および熱重量分析・示差熱分析法が多用される。これらの機器分析の内、XRD および水銀圧入式細孔測定法は測定前にセメント硬化体試料の乾燥を行う。さらに XRD の場合は乾燥試料の粉碎行程がある。また、水銀圧入式細孔測定法の場合、ポロシメータにセットするセル容器に乾燥試料を収容した状態で高真空脱気する等の前処理を行う。そこで筆者等は乾燥および高真空脱気とエトリンガイトの変質^{1,2)}について明らかにしてきた^{3~6)}。しかし、XRD を実施する際に行う乾燥試料の粉碎時間とエトリンガイトの変質の問題、さらには XRD に用いる乾燥後の試料の保存方法等について実験検討した例はなく、これらのことを明らかにしておくことは極めて重要なことである。本研究は、XRD に用いる乾燥試料の粉碎時間および乾燥後の試料の保存方法とエトリンガイトの変質について明らかにし、既報の乾燥方法および水銀圧入式細孔測定における高真空脱気等のエトリンガイトの変質の結果を用い、前述の各種前処理条件の最適条件を総合的に論じ、明らかにするものである。さらに、L. Zhang 等⁷⁾の乾燥によるエトリンガイトの変質は脱水によるものであることに着目し、セメント硬化体の乾燥中のひずみ変化を測定し、この結果によりエトリンガイトの変質が脱水によることを検証するも

のである。

2. 実験方法

2.1 使用材料およびセメントペースト試料

使用したセメントは、エトリンガイトを大量に生成するアウイン系の超速硬型セメント(密度: 3.016g/cm³、ブレン比表面積: 4690cm²/g)を使用した。試料は、W/C=50 %のセメントペーストである。なお、可使用時間および材料分離を考慮し、凝結遅延剤および高性能減水剤を C×0.1 %使用した。

2.2 セメント硬化体細粒試料の作製方法

セメントペースト試料をプラスチック製型枠容器(195×105×28mm)に流し込み、厚さ約 5mm の平板供試体を作製した。その後、20℃で 3 時間湿空養生した後に脱型し、平板供試体をハンドカッターで 2.5mm~5mm の大きさの細粒試料に切断し測定用試料とした。

2.3 粉末 X 線回折法およびエトリンガイトの評価

X 線回折装置は、R 社製装置を使用した。測定条件は管電圧 30Kv、管電流 15mA、走査範囲は 7~12° (2 θ , CuK α)、走査速度 1°/min である。エトリンガイトの変質の検討は、9°付近に現れるエトリンガイトの回折ピークを用いて式[1]による積分強度を求めた。そして、結果の評価はそれぞれの検討項目における判定の基準となる試料の積分強度との比により行った。

総積分強度 I_T は、測定されたデータの総和として

$$I_T = \sum_{i=1}^n I_i$$

であらわされる。

ここに、

I_T : 強度データ [counts] の総和としての積分強度

I_i : 強度データ [counts]

n : データ数

積分強度 I_s は、計数時間とステップ幅で規格化した値として

$$I_s = I_T \cdot \frac{\delta}{t} \quad [1]$$

で表せる。

ここに、

I_s : 積分強度

t : 1 ステップ当たりの計数時間

δ : ステップ幅

2.4 真空凍結乾燥法

真空凍結乾燥機は乾燥室に温度が $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +40\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで設定可能な乾燥棚があり、後述する方法により乾燥棚で $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で凍結した試料の水分を氷の状態から昇華させ高真空ポンプで吸引し、 $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ のコールドトラップで最大 10ℓ まで凝結収集 (トラップ能力) する性能のものである。真空凍結乾燥法 (以下 Freeze-dry 法) の手順は Fig. 1 の通りである。すなわち、まず、試料を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ に急速凍結 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで約 10 分) した後、試料棚温度を $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定し、昇華による真空凍結乾燥を行った。真空凍結の乾燥時間に関する検討は 4h~24h、その他の検討の場合、エトリンガイトの変質がほとんど認められない 8h として乾燥した。なお、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ の急速予備凍結から乾燥中の試料棚温度を $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定したのは次のことからである⁶⁾。すなわち、セメント硬化体の水和は、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で停止することから⁸⁾、数 nm 以下の細孔が凍結 (凍結降下理論: valmer 他⁹⁾) する $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で速やかな水和停止を行った。次に、 $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ のコールドトラップ室と試料温度の差が大きい程、良好な昇華が得られること、および水和の停止を考慮し、試料棚温度を $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定したものである。そして、乾燥終了後、試料を取り出す際に大気中の水分が室内で冷やされ、試料表面が結露することを考慮し、水分を含まない窒素ガスで常圧・常温に戻し、結露を防止した。なお、常温に達するまでの迅速化を計るため、乾燥棚上にファンヒーターを設置して乾燥室内の温風攪拌を行った。

Fig. 1 Procedure of Freeze-drying.

2.5 D-dry 法

D-dry 法は細粒試料をアセトンへ浸漬し、試料中の水分とアセトンの置換作用を行なった後、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 60 % の環境に設置したデシケータに入れ、ドライアイス进行トラップとし、ロータリーポンプでデシケータ内部を吸引して行った。真空乾燥時間は各実験の目的を考慮し、Table 1 の通りとした。すなわち、乾燥時間に関する検討は 4h~28d、XRD 分析用試料の粉碎時間の検討では、乾燥時間によるエトリンガイトの脱水による変質の少ない乾燥時間 (4h) とした (Fig. 2)。乾燥後の試料の保存法の検討では乾燥時間は比較的一般に行われている 72h とした。

2.6 XRD 分析用試料の粉碎方法

XRD 分析用試料の粉碎方法は直径 100mm、深さ 30mm のメノウ乳鉢 (形式 SB-120) に約 3g の細粒試料を入れた後、直径 26mm のメノウ棒で粉碎を行って XRD 試験に供した。粉碎時間の検討に用いる試料の粉碎時間は 2 分、5 分、10 分、20 分、30 分および 40 分間とした。この他の検討の場合は 2 分とした。

2.7 エトリンガイトの変質評価に用いる判定試料 (エトリンガイト評価判定試料: ES) の作成方法

エトリンガイトの変質評価に用いる判定試料は次のように作製した。すなわち「2.2 セメント硬化体細粒試料の作製方法」で作製した 2.5~5.0mm 試料をメノウ乳鉢に試料が浸る程度の量のアセトンを加え、まず、セメント硬化体中の水とアセトンの置換による水和停止環境下において 2 分間粉碎した。これは、3.2 で述べるように乾燥した試料であってもエトリンガイトの変質がほとんど認められないことからである。2 分間の粉碎後、上

Table 1 Vacuum-suction drying time in D-drying method.

Facter	Vacuumping Time	Measurement Item
Influence of Drying Time	4h	XRD
	8h	
	1d	
	3d	
	7d	
	14d	
	21d	
	28d	
Influence of Pulverization Time	4h	XRD
Influence of Preservation Time	72h	XRD
Damage of Ettringite of During Silica-gel Preservation	1~24h	Wire Strain Gauge

Table 2 Factor and Levels of Vacuuming Conditions.

Facter	Level
Vacuum (Pa)	50, 100, 300, 500
Vacuumping Time (min)	0, 10, 20, 30, 60

シリカゲルを入れた容量 30ml のガラス製の試料瓶に入れ、密閉し、20℃、湿度 60% の環境室で保管した。保存期間は 1 日、3 日、7 日、および 14 日である。

2. 10 乾燥中試料のひずみ変化測定方法

Freeze-dry 法の場合、養生後の試料表面に FLA-1mm のワイヤーストレインゲージを添付し、基長ひずみを測定した後、真空凍結乾燥装置に設置し、2.4 真空凍結乾燥法により乾燥した。次に、乾燥終了後のひずみを測定し、基長ひずみとの差により、乾燥によるひずみ変化を求めた。D-dry 法の場合、アセトン浸漬によるワイヤーストレインゲージの変質を考慮し、アセトン浸漬後(2h)、試料表面にワイヤーストレインゲージを添付し、真空乾燥中のひずみ変化を測定した。

Fig. 2 Difference of Integrate Intensity Ratio by Drying Method.

澄みのアセトンを排出し、残留アセトンの自然蒸発による乾燥を行った。この後、粉碎は行わないで 2 回アセトン注入-自然乾燥を行った。

2. 8 高真空脱気方法

高真空脱気は別に準備した、1000Pa~50Pa の調節性能の高真空度調節装置を用いて以下のように行った。すなわち、本装置の真空室に試料を入れ、各真空度、および真空脱気時間による脱気を行った。脱気条件を Table 2 に示す。

2. 9 乾燥後の試料の保存方法

Freeze-dry 法および D-dry 法による乾燥後の試料を一試料当たり約 5g として小分けし、5cm×6cm のビニール袋に針穴を 10 カ所程度作り、袋ごと、約 10g の

3. 実験結果および考察

3. 1 乾燥に関する検討

Fig. 2 に分析結果を示す。材齢 3h 後のエトリンガイト評価判定試料の積分強度に対するピーク面積に対し Freeze-dry 法で 4h~8h 乾燥した試料の積分強度比は、ほぼ同等で、エトリンガイトがほとんど減少していないことが認められた。しかし、10h~12h で約 30~35% 減少し、24h の乾燥では約 1/2 に減少した。これに対し D-dry を行った場合は、4h とごく短時間の乾燥でも、約 20% 程度の減少が認められた。さらに 336h(14day) では、約 35% と大幅に減少し、672h(28day) ではエトリンガイトがほぼ消失した。

以上の結果は、乾燥の最適条件は Freeze-dry 法で乾燥度をも考慮し、8h にすれば良いことを示すものである⁴⁾。

3. 2 XRD 分析用試料の粉碎時間の検討

Fig. 3 にエトリンガイト評価判定試料の積分強度に対する Freeze-dry 法および D-dry 法による乾燥試料の各粉碎時間の積分強度比を示す。Freeze-dry 法の場合の積分強度比は粉碎時間 2 分で 0.94 と ES 試料とほぼ同等であった。しかし 5 分~10 分で約 0.7 から 0.8 に減少し、さらに 20 分~30 分では 0.32~0.09 とさらに大きく減少し、40 分では積分強度が得られなかった。これに対し、D-dry の場合、粉碎時間 2 分では 0.84 と Fig. 2(3.1)の結果とほぼ同様であったが、5 分で 0.64 および 10 分で 0.3 とそれぞれ大きく減少し、粉碎時間 20 分では積分強度が得られなかった。以上のことは、

試料量を 3g 程度とした場合、粉碎時間は 2 分以内であれば良いことを示すものである。

3.3 ポロシメータの高真空脱気に関する検討

Fig. 4 に脱気をしていない乾燥後の試料に対する各脱気条件の積分強度比を示す。この結果によれば、いずれの真空度の場合とも、脱気時間 10 分の場合の積分強度比は 0.80~0.99、平均 0.88 と若干であった。しかし、脱気時間 20 分以降のエトリンガイトの変質は、高真空で脱気時間が長くなるほど、約 0.4~0.5 に大きく減少し、50Pa の場合 30 分で、100Pa の場合 60 分で積分強度が得られなかった。このことは、ポロシメータ内で行う高真空脱気を長時間とすると、エトリンガイトの変質に大きく影響することから、真空脱気は、低真空による試料収容セル容器内の空気の前存をも考慮し、高真空で、10 分程度が良いことを示すものである⁶⁾。

3.4 乾燥後の試料の保存法の検討

Fig. 5 に保存期間と乾燥直後に対する各保存期間の積分強度比を示す。Freeze-dry 法の場合、保存期間 1 日~14 日の積分強度比は 0.98~1.01、平均 0.99 と保存期間 14 日においても、乾燥直後の品質を保持することを示した。

これに対し、D-dry 法の場合、保存期間 1 日では Freeze-dry 法と同様にエトリンガイトの変質は認められないが 3 日で 0.8 と大きく変質した。この様に D-dry 試料の場合、短期の保存でもエトリンガイトが変質することが認められた。

以上のことは、乾燥試料の長期保存の見地からも Freeze-dry 法が有用であることを示すものである。

3.5 エトリンガイトの変質に関する検証

L. zhang 等⁷⁾は、水和物であるエトリンガイト、モノサルフェートおよびケイ酸カルシウム水和物は乾燥により変質すると報告している。そして、エトリンガイトの変質は、脱水によるとしている。そこで筆者等は、脱水によるセメント硬化体の収縮に着目し、XRD によってエトリンガイトの変質がほとんど起こらない Freeze-dry 法および変質が明らかに認められる D-dry 法における乾燥中のひずみ変化を測定し、脱水によるエトリンガイトの変質について検討した。

ひずみ変化の測定結果を Fig. 6 に示す。この結果によれば、Freeze-dry 試料の場合、乾燥後のひずみは 50×10^{-6} 程度で乾燥によるひずみ変化は、ほとんど認められない。このように、ひずみ変化がほとんど生じなかったのは Freeze-dry 法の特徴で、一般に食品の Freeze-dry で言われている以下のことによるものと考ええる。すなわち、Freeze-dry 法の場合、氷の昇華による乾燥のため収縮、亀裂等が生じにくく形態の変化が無く原形を保つと言われている¹⁰⁾。したがって、セメント硬化体の場合も同様に、水和物の形態を変えずに乾燥するものと類推する。これに対し、D-dry 試料の場合、乾燥後のひずみは約 1000×10^{-6} と大きく収縮することが認められた。

Fig. 3 Difference of Integrate Intensity Ratio by Pulverization Time.

Fig. 4 Difference of Integrate Intensity Ratio by Vacuuming Time of immediately after Freeze-drying Sample.

Fig. 5 Difference of Integrate Intensity Ratio of Silica-gel Preserved Sample.

Fig. 6 Results of Strain Variation Measurements During Freeze-drying and Vacuum-drying.

以上のことは、D-dry によるエトリンガイトの変質が脱水によるものであることを検証するものである。

4. まとめ

本研究により得られた主な結果と成果は以下の通りである。

- (1) 提案した真空凍結乾燥法による乾燥時間を 8h 以内とすればエトリンガイトにほとんど変質をあたえず、ほぼ健全であるセメント硬化体試料を作製できることを確認した。
- (2) 乾燥試料の粉碎時間は約 2 分とすれば、変質はほとんど認められなかった。
- (3) ポロシメータ内試料の高真空脱気は約 10 分であれば、エトリンガイトがほとんど変質しない。
- (4) シリカゲルによる乾燥後の試料の保存は D-dry 試料の場合、3 日の保存でも大きなエトリンガイトの変質が認められるのに対し、Freeze-dry 試料の場合は、保存期間 14 日と長期にわたり保存後のエトリンガイトの変質は認められず、この見地よりも、Freeze-dry 法の有用性を示した。
- (5) Freeze-dry 法および D-dry 法によるセメント硬化体の乾燥前後のひずみ変化により、D-dry 試料のエトリンガイトの変質は脱水によるものであること

を検証した。

- (6) (1)～(5)より、エトリンガイトを大量に含むセメント硬化体の乾燥は Freeze-dry 法で 8h、粉末 XRD 法の試料の粉碎時間は約 2 分、水銀圧入法によるポロシメータ内試料の高真空脱気時間は約 10 分およびシリカゲルによる乾燥後の試料の保存は Freeze-dry 試料がよいこと等を示した。

参考文献：

- 1) 社団法人セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書、pp. 273-290 (2001)
- 2) 浅賀喜与志ほか：長期水和したセメント硬化体の湿度調整による質量、密度、細孔構造の変化、セメント・コンクリート、No. 684、pp. 52-58 (2004)
- 3) 越川茂雄ほか：細孔測定用試料の作製方法の基準化に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 58、pp. 99-105 (2004)
- 4) 越川茂雄ほか：細孔測定用試料の作製方法に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 60、pp. 99-160 (2006)
- 5) 山口晋ほか：セメント硬化体の水銀圧入式細孔測定における真空脱気条件に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 61、pp. 136-141 (2007)
- 6) 伊藤義也ほか：水銀圧入による細孔測定法確立における最適真空脱気に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 62、pp. 163-168 (2008)
- 7) L. Zhang, F. P. Glasser : Critical Examination of dryind damage to cement pastes, Advance in Cement Research, Vol. 12, No. 2, pp. 79-88 (2000)
- 8) W. チェルニン著・徳根吉郎訳：建設技術者のためのセメントコンクリート化学、技法堂、p. 81 (1975)
- 9) 洪悦郎、鎌田英治：コンクリートの凍害と初期凍害—そのメカニズムについて、コンクリート工学、vol. 16, No. 5, pp. 1-11 (1978)
- 10) 日刊工業新聞社：真空技術講座 8 真空乾燥、pp. 83-167 (1970)

PRETREATMENT CONDITIONS FOR INSTRUMENTAL ANALYSES OF ETTRINGITE-CONTAINING HARDENED-CEMENT PASTE

Yoshinari ITO^{*1}, Shigeo KOSHIKAWA^{*2}, Masami UZAWA^{*3} and Shin YAMAGUCHI^{*4}

*1 NIHON UNIVERSITY, Department of Civil Engineering, College of Industrial Technology (1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575, Japan)

*2 NIHON UNIVERSITY, Department of Sustainable Engineering, College of Industrial Technology (1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575, Japan)

*3 TAIHEIYO CEMENT CORPORATION, Research and Development center (2-4-2, Osaku, Sakura-shi, Chiba 285-8655, Japan)

*4 ISHIKAWAJIMA CONSTRUCTION MATERIALS CO, LTD (2-10-24, Ryogoku, Sumida-ku, Tokyo 130-0026, Japan)

ABSTRACT : A study was carried out regarding various pretreatment conditions for samples to be used in instrumental analyses to obtain information concerning the characters of hardened-cement paste made using ultra rapid hardening cement from which ettringite is produced in large quantity. Drying and pulverization of samples for pretreatment when performing instrumental analyses of hardened-cement paste, vacuum deaeration of dried samples when making measurements in mercury porosimetry, and further, the influence on damage to ettringite of the preservation method of dried samples were examined by the X-ray diffraction method. It was found as a result of the study that there is hardly any deterioration of samples caused if drying by the vacuum freezing method is held eight hours, if pulverization time for X-ray diffraction samples is approximately two minutes, and if high-vacuum deaeration inside the porosimeter is performed for a period of approximately 10 minutes. Long-term preservation making use of silica-gel was also possible for samples dried by the vacuum freeze-drying method and it was shown that is a useful drying method which satisfies the optimum conditions for pretreatment of samples to be used in instrumental analyses. Furthermore, judged occurring while drying, it was confirmed that the verification that deterioration of ettringite is due to dehydration holds true.

KEY WORDS : Hauyne, Ultra rapid hardening cement, XRD, Freeze-drying, Ettringite, Mercury porosimetry