

セメント化学専門委員会報告

REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY

C-11

セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討

Study on the method of stopping hydration
for hardened cements paste or mortar and cement hydrates

2008 年 2 月
(Feb. 2008)

社団法人セメント協会

JAPAN CEMENT ASSOCIATION

要旨

適切な水和停止方法の選択に資する技術資料を作成することを目的に、水和停止操作によるセメント硬化体および水和物への影響について、既往の文献等の整理や基礎データの収集を行い、以下の項目について取りまとめた。

- (1) 水の性質、セメント硬化体中の水、および水和停止方法に関する解説
- (2) 各種測定に用いる試料の水和停止方法が測定値に及ぼす影響に関する文献調査結果
- (3) 水和停止方法が結合水量あるいは水和物の結晶性に及ぼす影響に関する実験結果
- (4) 解析目的別の推奨される水和停止方法の手順

ABSTRACT

We searched the literature and collected fundamental data in order to produce technical information for selecting a hydration-stopping procedure.

The items summarized are as follows.

- (1) Descriptions of the nature of water, the states of water in hardened cement paste, and procedures for stopping hydration.
- (2) The results of the literature search on the effect of the hydration-stopping procedure during measurements.
- (3) The results of experiments carried out to investigate the effect of the hydration stopping procedure on the amount of bound water and on the crystallinity of hydration products.
- (4) Operation manuals for the proper procedure to stop hydration according to the purpose of the analysis.

序

セメント化学専門委員会では、「セメント化学に関連する基礎的なデータ及び測定方法の調査・検討」を委員会活動のテーマの一つとして取り上げ、その課題の一つに「セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討」を設定し、セメント化学専門委員会の下にワーキンググループを設置して2005年1月から2007年4月まで調査・検討を行った。

ここに適切な水和停止方法の選択に資する技術資料として取りまとめたので報告する。

2008年2月

社団法人 セメント協会 セメント化学専門委員会

委員長	住友大阪セメント株式会社	井ノ川 尚 (2005年5月就任)
	太平洋セメント株式会社	羽原 俊祐 (2005年5月退任)
委員	株式会社宇部三菱セメント研究所	大崎 雅史
	太平洋セメント株式会社	平尾 宙 (2005年5月就任)
	電気化学工業株式会社	荒野 憲之
	株式会社トクヤマ	北山 大八
	株式会社宇部三菱セメント研究所	山下 牧生 (2007年10月就任)
	株式会社宇部三菱セメント研究所	下坂 建一 (2007年10月退任)
事務局	社団法人セメント協会	高橋 茂
	社団法人セメント協会	早川 友幸 (2007年4月就任)
	社団法人セメント協会	安斎 浩幸 (2007年4月退任)

セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討ワーキンググループ(WG1)

主査 メンバー	株式会社宇部三菱セメント研究所	大崎 雅史
	株式会社宇部三菱セメント研究所	三隅 英俊
	住友大阪セメント株式会社	森川 卓子
	太平洋セメント株式会社	一坪 幸輝
	電気化学工業株式会社	七澤 章
	株式会社トクヤマ	清水 勝之
	社団法人セメント協会	早川 友幸
事務局	社団法人セメント協会	高橋 茂
	社団法人セメント協会	早川 友幸 (2007年4月就任)
	社団法人セメント協会	安斎 浩幸 (2007年4月退任)

セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討

目 次

1. はじめに	1
2. 水和停止方法	3
2.1 水の性質	3
2.1.1 水分子	3
2.1.2 水の相平衡と蒸気圧	3
2.1.3 吸着と凝縮	5
2.2 セメント硬化体中の水	9
2.2.1 硬化体中の水の定義	9
2.2.2 セメント水和物中の水	10
2.3 水和停止方法の大別	13
2.3.1 加熱方法	13
2.3.2 調湿方法	14
2.3.3 減圧方法	14
2.3.4 溶媒抽出方法	15
3. 各種測定に用いる試料の水和停止方法が測定値に及ぼす影響	18
3.1 結合水の定量	18
3.2 X線回折	20
3.3 微細構造解析	23
3.3.1 硬化体の微細構造と解析手法	23
3.3.2 細孔径分布	23
3.3.3 比表面積	25
3.3.4 組織観察	26
4. 乾燥方法の違いがセメント水和物に及ぼす影響の検証	28
4.1 乾燥方法の違いによるセメント水和物への影響	29
4.1.1 合成 AFt および合成 AFm の調製	29
4.1.2 合成 C-S-H+CH の調製	30
4.1.3 セメントペースト硬化体の作製	31
4.1.4 乾燥方法	32
4.1.5 試料の乾燥時の恒量の判定方法	35
4.1.6 乾燥試料の分析方法	36
4.1.7 調湿方法による乾燥の結果	38
4.1.8 減圧方法による乾燥の結果	44
4.1.9 加熱方法による乾燥の結果	50

4.2	アセトンへの浸せき条件の影響	54
4.2.1	アセトン量の違いによる1日当りの質量減少率への影響	54
4.2.2	試料の粒径の違いによる1日当りの質量減少率への影響	55
4.2.3	アセトン浸せき時間の違いによる1日当りの質量減少率への影響	56
4.3	まとめ	57
	【参考資料】エトリンナイトおよびモノサルフェートの調製方法	59
	【参考資料】低W/Cのセメントペースト硬化体の水和停止に関する検討	69
5.	実験別の水和停止方法	73
5.1	結合水の測定	75
5.1.1	適用範囲	75
5.1.2	結合水の測定に供する試料の水和停止方法	75
5.1.3	資料	76
5.2	粉末X線回折による水和生成物の定性・定量分析	78
5.2.1	適用範囲	78
5.2.2	粉末X線回折に供する試料の水和停止方法	78
5.2.3	資料	79
5.3	水銀圧入による細孔径分布の測定	81
5.3.1	適用範囲	81
5.3.2	水銀圧入式ポロシメータに供する試料の水和停止方法	82
5.3.3	資料	82
5.4	気体吸着による比表面積、細孔径分布の測定	84
5.4.1	適用範囲	84
5.4.2	気体吸着方法(容量法)による測定に供する試料の水和停止方法	84
5.4.3	気体吸着方法(流動法)による測定に供する試料の水和停止方法	85
5.4.4	資料	86
5.5	電子顕微鏡による微細組織観察	91
5.5.1	適用範囲	91
5.5.2	SEM、EPMAに供する試料の水和停止方法	91
5.5.3	低真空SEMに供する試料の水和停止方法	92
5.5.4	クライオSEMに供する試料の水和停止方法	93
5.5.5	資料	94
5.6	光学顕微鏡による微細組織観察	99
5.6.1	適用範囲	99
5.6.2	光学顕微鏡観察に供する試料の水和停止方法	99
5.6.3	資料	100
6.	おわりに	103

付録 文献調査結果一覧表

1. はじめに

セメントと水とを練り混ぜると、「水和」して凝結・硬化する。セメント化学で言う「水和」とは、一般的な化学用語でいう“水和”とは異なり、系の化学的および物理的変化を伴った反応と理解されている¹⁾。セメントの主な水和反応は、セメントを構成するカルシウムシリケート化合物やカルシウムアルミネート化合物等が水へ溶解し、熱力学的に安定な含水化合物であるセメント水和物(水和生成物とも呼ばれる)を析出して進行する。水は水和反応の場であり、また、その反応過程で様々な状態でセメント水和物の構成物として取り込まれている。

水を介して常温反応するセメントは非常に扱いやすい反面、その生成物は含水物であるが故に問題となることがある。それは未反応セメントと水が存在する限り反応は進行することであり、また機器分析に含水物が使用できない場合があることである。セメントを材料化学の対象とする研究者は、セメントの反応過程での情報を得る目的から、あるいは解析に用いる装置の制約から、水を除去する処理を必ずといって良いほど行っている。しかしながら、これらの処理は実験操作の一つであり、さほど意識して行っているとは言い難く、正直なところ、マニュアルあるいは先輩に教え込まれたとおりに「処理」しているのではないであろうか？

水を除去する処理において、方法によってはセメント水和物の結晶水も除かれることもあり、目的に応じて処理方法を適切に選択する必要がある。セメント水和試料からの水の除去方法に、水和試料をアセトンに浸せきして乾燥する方法が多く行われているが、その実験操作の詳細を記述した論文は少なく、実験目的に対して適切にその処理方法が選択されているのか判断できないことがある。

日本コンクリート工学協会からコンクリートの試験・分析方法のマニュアル²⁾が発行され、試験方法の標準化が図られている。そこには水和停止に関する操作手順が目的に応じて整理記載されている。しかしながら試験・分析方法全般にわたる手順書であるため、水和停止操作がセメント水和物や硬化体に及ぼす影響に関する記述は少ない。一方、セメント協会硬化体研究委員会はセメント硬化体(セメント水和物)への水和停止操作の影響や留意点をまとめている³⁾。

本報告書は、上述の背景および経緯をふまえて、適切な水和停止方法の選択に資する技術資料を作成することを目的に、既往の文献等の整理や基礎データの収集を行い、水和停止操作がセメント硬化体および水和物に及ぼす影響について取りまとめたものである。

なお、本報告で扱う水和停止とは、「乾燥、有機溶媒抽出あるいはこれらの組合せにより水を除去すること」と定義し、対象とするセメント水和試料は、ポルトランドセメント、あるいはポルトランドクリンカーを使用した混合セメントを用いたペースト、モルタルあるいはコンクリートを常温常圧の条件で養生した硬化体とした。

参考文献：

- 1) Ivan Odler : "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement," Lea's CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, P. C. Hewlett ed., 4th ed., Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1998, p. 241.
- 2) 日本コンクリート工学協会コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会:コンクリートの試験・分析マニュアル, 日本コンクリート工学協会 (2000) .
- 3) セメント硬化体研究委員会：セメント硬化体研究委員会報告書, セメント協会 (2001).

[執筆担当 大崎雅史]

2. 水和停止方法

水和停止操作は水を除去する操作であり、水の性質と関連している。本章では各種水和停止方法の理解を助けるために、水の性質や水に関わる物理現象、およびセメント硬化体中の水に関して概説し、さらに水和停止方法を乾燥方法として①加熱方法、②調湿方法、③減圧方法の3方法と、④溶媒抽出方法に大別して解説する。

2.1 水の性質

2.1.1 水分子

水分子の形と大きさを図-2.1に示す。水は、2個の水素原子と1個の酸素原子からなる分子で、酸素を頂点とし、酸素と水素の原子間距離(O-H)は0.096nm、結合角($\angle$ HOH)は 104.5° の二等辺三角形をなす。この結合角から酸素原子の電子は sp^3 混成軌道が支配的と考えられ、2つの孤立電子対の存在により、正四面体の頂点に正と負の電荷が局在し、その非対称性により水分子は大きな双極子モーメントを有する¹⁾。この電荷の偏りは酸素の電気陰性度が高い点からも説明される。図-2.1の酸素原子あるいは水素原子を中心とする円の半径はvan der Waals半径を表しているが、半径0.14nmの球体として水分子を扱っても差し支えない。

水分子内の酸素と水素の結合は共有結合である。近接する水分子同士においても酸素原子と水素原子に結合が生じている。これは水素結合と呼ばれ、酸素以外にも電気的に陰性の窒素やフッ素などの間にも生じる。水素結合の強さは $8\sim 30\text{ kJ mol}^{-1}$ で共有結合よりも弱い、van der Waals力の5~10倍ある。水素結合により固体表面に吸着した水分子を脱着するには、室温では不十分で $100\sim 150^\circ\text{C}$ 加熱して真空排気する必要がある²⁾。また、水素結合が水の性質に大きく影響を及ぼしている。例えば、液体の水はその構造に規則性があること(会合液体(associate liquid))や、氷は空隙が多い結晶構造を有して密度が水よりも小さくなることが挙げられる。

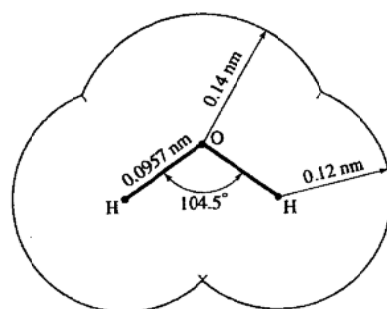


図-2.1 水分子の形と大きさ¹⁾

2.1.2 水の相平衡と蒸気圧

図-2.2に水の相図を示す。図中の曲線AT、TBあるいはTCは、固相-気相、固相-液相あるいは液相-気相の境界線であり、それぞれ氷の蒸気圧曲線、氷の融解曲線および水の蒸気圧曲線と呼ばれる。これらの境界線上の温度と圧力では、隣り合う相が共存していることを示している。Tは氷、水および水蒸気の3相が共存する点であり、水の三重点($t=0.01^\circ\text{C}$ (273.16 K), $P=608\text{ Pa}$)と呼ばれ、温度の定義定点として使用されている。

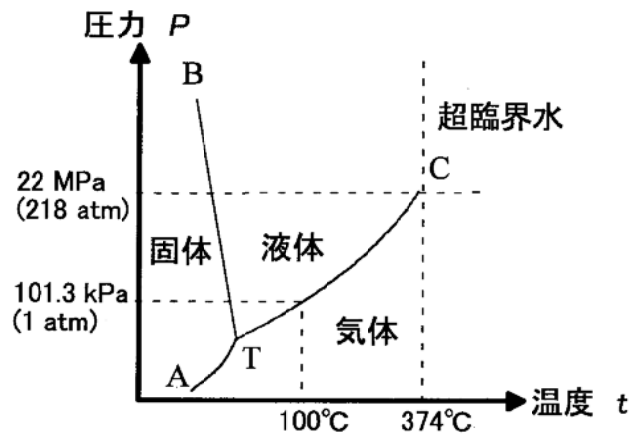


図-2.2 水の相図

蒸発曲線、昇華曲線あるいは融解曲線は熱力学的に誘導され、Clapeyron-Clausius(クラペイロ-クラジウス)式(式-2.1)として知られている。実用的には Antoine(アントワン)式(式-2.2)や Sonntag(ゾンターク)式(式-2.3、式-2.4)により水蒸気圧が求められている。Antoine 式の各定数は化学便覧³⁾に記載があり、表-2.1 にその一部を転載した。Sonntag 式は適用温度範囲が広く、JIS Z8806:2001「湿度-測定方法」⁴⁾に採用されているが、複雑な式であるため、実際には JIS Z8806:2001「湿度-測定方法」の付表から飽和蒸気圧を読み取るのが便利である。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^\alpha - S^\beta}{V^\alpha - V^\beta} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (\text{式-2.1})$$

ここで、 dP : 圧力変化、 dT : 温度変化、
 S : エントロピー、 V : 体積、
 添字 α および β はそれぞれの相を表す。

$$\log P = A - \frac{B}{C + t} \quad (\text{式-2.2})$$

ここで、 P : 圧力、 t : 温度、
 A 、 B 、 C : 定数

表-2.1 水の蒸気圧³⁾

温度 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	Antoine 定数		
		A	B	C
0	4.581	8.184254	1791.3	238.1
10	9.208	//	//	//
20	17.536	//	//	//
30	31.827	8.1393986	1767262	236.29
40	55.33	8.0886767	1739.351	234.10

$$\begin{aligned}\ln e_w = & -6096.9385 \times T^{-1} + 21.2409642 \\ & -2.711193 \times 10^{-2} \times T \\ & +1.673952 \times 10^{-5} \times T^2 \\ & +2.433502 \times \ln T\end{aligned}\quad (\text{式-2.3})$$

$$\begin{aligned}\ln e_i = & -6024.5282 \times T^{-1} + 29.32707 \\ & +1.0613868 \times 10^{-2} \times T \\ & -1.3198825 \times 10^{-5} \times T^2 \\ & -0.49382577 \times \ln T\end{aligned}\quad (\text{式-2.4})$$

ここで、 e_w : 水の飽和蒸気圧 (Pa)、 e_i : 氷の飽和蒸気圧 (Pa)、
 T : 絶対温度 (K) $t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$

表-2.2 水の飽和蒸気圧 (JIS Z 8806:2001 付表 1.1 より抜粋)⁴⁾ 単位: (Pa)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
20	2339.2	2353.8	2368.4	2383.1	2397.8	2412.7	2427.6	2442.6	2457.7	2472.9
25	3169.9	:	:	:	:	:	:	:	:	:
40	7385.3	:	:	:	:	:	:	:	:	:

表-2.3 氷の飽和蒸気圧 (JIS Z 8806:2001 付表 1.3 より抜粋)⁴⁾ 単位: (Pa)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-100	-90	-80	-79	-72
飽和蒸気圧 (Pa)	1.402	9.670	54.72	64.45	193.7

乾燥のし易さの観点からは、水蒸気圧よりもむしろ湿度の方がなじみ深い。相対湿度は以下のように定義されている⁴⁾。

相対湿度 U_r (%) 湿潤空気の水のモル分率 x_v と、その温度および圧力で飽和している湿潤空気の水のモル分率 x_{vs} との比の 100 倍。実用上は、湿潤空気の水蒸気圧 e と、その温度における飽和水蒸気圧 e_s との比の 100 倍。単位の % については、相対湿度であることを明確にするために、%rh と書いてもよい。

$$U_r = x_v / x_{vs} \times 100 = e / e_s \times 100 \approx e / e_w \times 100$$

ここで、 U_r : 相対湿度、 x_v : 湿潤空気の水のモル分率、
 x_{vs} : 飽和湿潤空気の水のモル分率、 e : 湿潤空気の水蒸気圧
 e_s : 飽和湿潤空気の水蒸気圧、 e_w : 水の飽和蒸気圧

2.1.3 吸着と凝縮

吸着 (adsorption) とは、気相または液相中の物質が、その相と接する他の相との界面において、相の内部と異なる濃度で平衡に達する現象であり、固体への気体の吸着量 M は絶対温度 T 、圧力 p および吸着相互作用ポテンシャル E の関数で表される。固体と気体の種類が定めれば、温度 T が一定では、 M は p のみの関数となる。縦軸に吸着量 M 、横軸に平衡絶対圧力 p または平衡相対圧 p/p_0 (p_0 は吸着温度での吸着質の飽和蒸気圧) としてプロットした図は吸着等温線 (adsorption

isotherm) と呼ばれる⁵⁾。

吸着等温線の分類を図-2.3 に示す。セメント系材料への水蒸気の吸着は図中 II 型の等温線を示すことが多い。この型の吸着等温線は多分子層吸着が生じている場合であり、Brunauer、Emmett および Teller によって理論的に導かれ、BET 型等温線とも呼ばれる。

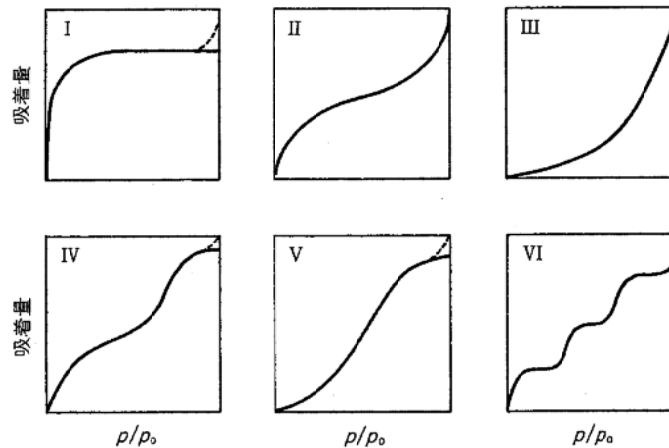


図-2.3 吸着等温線の型⁵⁾

BET 理論から導かれる等温吸着式は式-2.5 であり、これを変形して式-2.6 とする。平衡相対圧 p/p_0 に対して $p/[v(p_0-p)]$ をプロットしたとき、直線が得られる範囲では BET 式が成立し、直線の切片および傾きから c および v_m を求めることができる。また、 v_m から吸着気体の分子占有面積を与えることにより、比表面積を求めることができる。

BET 式が成り立つのは p/p_0 が 0.05~0.35 の範囲であり、相対圧が高くなると直線からずれる。これは吸着層数が BET 理論では無限大になる仮定があり、細孔がある場合には吸着層は無限大にならないことによる。

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p) [1 + (c-1)(p/p_0)]} \quad (\text{式-2.5})$$

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \left[\frac{(c-1)}{v_m \cdot c} \right] (p/p_0) \quad (\text{式-2.6})$$

ここで、 v : 吸着量、 v_m : 単分子層吸着量、 p : 平衡圧力、
 p_0 : 飽和蒸気圧、 c : 吸着エネルギーに関連する定数

比表面積の測定に使用される吸着質には窒素、アルゴン、クリプトンなど不活性で極性のない物質が使用されている。水分子は前述のように極性分子であり、また水素結合を生じるなど、局在・特異吸着が生じるため注意が必要であるが、セメント硬化体の微構造解析に水蒸気吸着は古くから使用されている。図-2.4 はセメントペースト硬化体の水蒸気吸着等温線⁶⁾の例である。ちなみに水分子の分子占有面積は 0.125 nm² である。

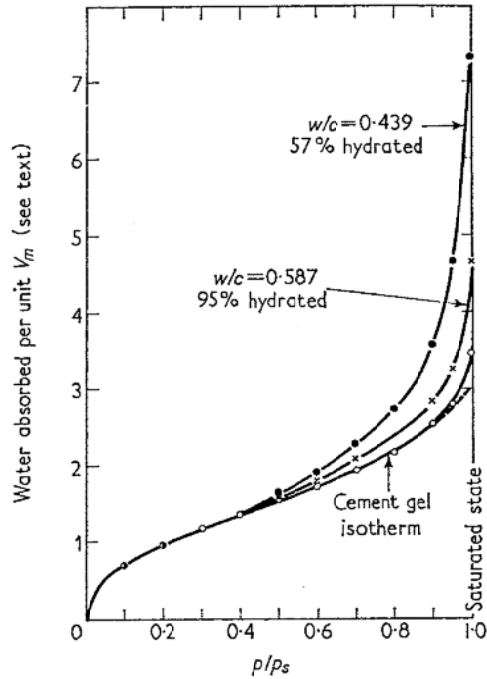


図-2.4 セメントペーストの 25°Cにおける水蒸気吸着等温線⁶⁾

吸着現象のほかに重要な現象として、毛細管凝縮(capillary condensation)と呼ばれる蒸気の凝縮がある。これは液体の蒸気圧は水平平面よりも球形表面(凸面)の方が大きく、逆に凹面では小さくなることに起因する。

半径 ρ の液滴の示す飽和蒸気圧 p と液体平面の示す飽和蒸気圧 p_0 は式-2.7 のように表され、Kelvin の式として知られている。

$$\ln(p/p_0) = 2\gamma V_m / RT\rho \quad (\text{式-2.7})$$

ここで、 p : 液滴の飽和蒸気圧、 p_0 : 液体平面の蒸気圧、

V_m : 液体のモル体積、 γ : 液体の表面張力、 R : 気体定数、

T : 絶対温度、 ρ : 液滴の半径

毛細管中の水には表面張力によりメニスカスが生じている。ここで毛細管の半径を r 、接触角を θ とした場合、図-2.5 よりメニスカスの曲率半径 ρ は $r/\cos \theta$ で表される。凹面であるため $\rho = -r/\cos \theta$ を式-2.7 に代入して、毛細管中の飽和蒸気圧を表す式-2.8 が得られる。

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_m / rRT) \cos \theta \quad (\text{式-2.8})$$

ここで、 p : 毛細管中の液体の飽和蒸気圧、 p_0 : 液体平面の蒸気圧、

V_m : 液体のモル体積、 γ : 液体の表面張力、

r : 毛細管の半径、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、

θ : 接触角

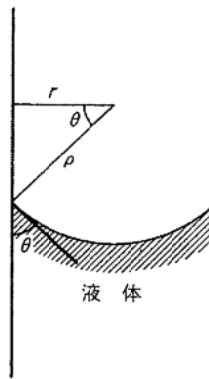


図-2.5 毛細管内のメニスカス⁵⁾

毛細管の半径が凝縮分子径に近づくと凝縮液体の構造、密度などはバルクの液体とは異なるようになり Kelvin の式が成立しなくなる。液体の表面張力は曲率半径が微小になると増大することが熱力学的に求められており、曲率半径が 1 nm では平らな液面の表面張力の約 1.6 倍となる(図-2.6)⁵⁾。

水分子の van der Waals 半径は 0.14 nm あるいは水分子の吸着占有面積から求められる半径は 0.2 nm であることを考慮すると、半径が数 nm オーダーの細孔には Kelvin の式を適用しないほうが良いと言える。ここで一つの目安として 20℃、相対湿度 50% で凝縮が生じる毛細管の半径を表-2.4 の数値を用いて式-2.8 で求めた。計算では半径 1.6 nm を得る。この半径では表面張力の増加の影響を受けており、表面張力の増加(約 1.4 倍)を考慮すると半径 2.2 nm の毛細管に凝縮することになる。

相対湿度 50% 以下で乾燥した硬化体の水銀圧入法による細孔径分布において、3nm 以上の細孔では水の凝縮の影響はないとする見解⁷⁾ は、表面張力の影響を加味しても変わらない。

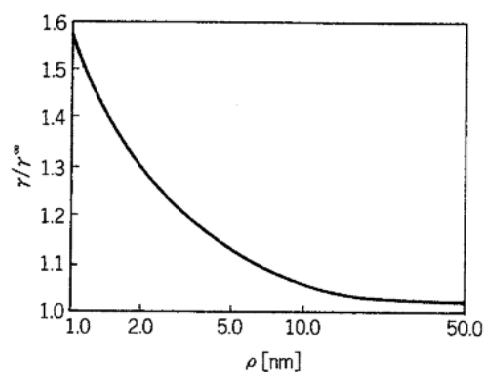


図-2.6 表面張力に対する液面の曲率半径の影響⁵⁾

(ρ : 曲率半径、 γ : 曲面の液体の表面張力、 γ^∞ : 平面の液体の表面張力)

[オリジナル出典 : J. C. Melrose, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 12, 986(1966)]

表-2.4 毛細管凝縮が生じる細孔半径の計算に使用した数値

水の表面張力 γ	72.75×10^{-3} [N/m]
水のモル体積 V_m	18.05×10^{-6} [m ³ /mol]
気体定数 R	8.314 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
接触角 θ	0 [°]

2.2 セメント硬化体中の水

2.2.1 硬化体中の水の定義

セメント硬化体中には、セメント水和物と未水和セメント粒子の固相と、セメントの成分が溶解した水の液相から構成されている。この水は固相が構成する狭小な空間に存在しており、毛細管水と呼ばれる。この毛細管水と物理吸着している水を合わせて自由水と呼ばれる。

結合水は、セメント硬化体中の自由水を除いた水と定義される。しかしながら、実際には自由水のみ除去することは困難であるため、特定の条件において除去されない水として以下のように定義されている。なお、本報告書では水和停止処理後も残存する水を「結合水」と総称して扱う。

(1) 化学結合水

Feldman と Ramachandran はカルシウムシリケート水和物の化学量論組成を調べるには、RH11% 乾燥方法が良い基準になることを、水蒸気吸着特性および熱重量分析結果から結論づけた⁸⁾。Taylor はこの結論に基づき、RH11%乾燥は化学結合水量を実験的に決定する基準として考えた⁹⁾。

(2) 非蒸発性水分

Powers と Brownyard は、1.1Pa (8 μ Hg) の水蒸気圧となる過塩素酸マグネシウムを乾燥剤に使用し、乾燥後に残存する水を非蒸発性水分 (non-evaporable water) と定義した。その後 Copeland らが考案した 6.7×10^{-2} Pa (0.5 μ Hg) の蒸気圧での乾燥、いわゆる D 乾燥で得られる値と前者の値が一致することから、D 乾燥で残存する水を非蒸発性水分と定義している。なお、D 乾燥で失われる水を蒸発性水分 (evaporable water) と定義し、その内訳にゲル水 (gel water) と毛細管水 (capillary water) がある¹⁰⁾。図-2.7 にセメント硬化体の相組成を示す¹¹⁾。

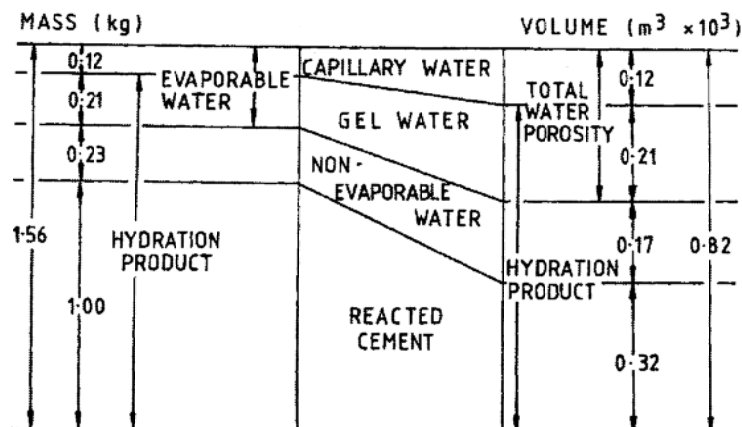


図-2.7 Powers-Brownyard によるセメント硬化体中の相組成¹¹⁾

2.2.2 セメント水和物中の水

ここでは、セメント硬化体中の水の存在状態の理解を助けるため、代表的なセメント水和物の構造モデルを示した。

(1) C-S-H

セメントの水和により生成するC-S-Hは、そのX線回折から結晶性に乏しいものの、tobermoriteのそれに類似していることから、“トバモライトゲル”と呼ばれていた。しかし、C-S-Hの解析が進み、C-S-Hの構造が tobermorite 構造からは説明できないとされている。現在、C-S-Hの構造に関しては種々のモデルが提案されている状況にあるが、いずれにしてもナノメートルスケールの構造では、C-S-Hは tobermorite および jennite の結晶性カルシウムシリケート水和物と類似の層状構造を有すると考えられている¹²⁾。参考までに tobermorite および jennite の構造を図-2.8に示す。

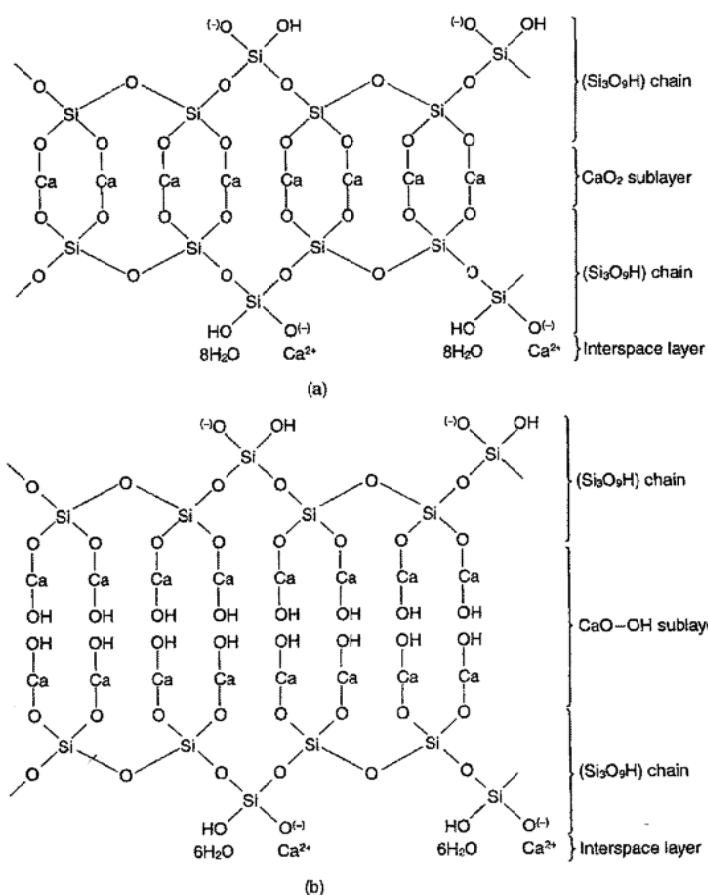


図-2.8 tobermorite および jennite の構造¹²⁾

C-S-H ゲルのモデルがいくつか提案されている。

Powers と Brownyard は図-2.7 に示すようにセメントペースト硬化体は、未水和セメント、水和生成物および毛細管空隙からなると仮定し、水和生成物を“セメントゲル”と呼称した。このゲルには“ゲル空隙”があるため、非常に大きな比表面積を有している。水は毛細管空隙とゲル空隙内にそれぞれ毛細管水とゲル水として存在するものと、水和生成物の構造内に取り込まれるものがあり、D 乾燥により毛細管水とゲル水は蒸発性水として取り除かれると考えた。

Feldman と Serada は、セメントゲルが結晶性の低い層状ケイ酸塩であるとみなし、Powers のモデルよりも水の役割を複雑にとらえている。水が D 乾燥したゲルと接触した場合、水は①フリーな表面と相互作用し水素結合を作り、②さらに表面に物理吸着され、③比較的低い湿度で、つぶれた C-S-H のシート間の層構造に入り、④比較的高い湿度では毛細管空隙は凝縮により満たされるとしている。このモデルでは、Powers のゲル空隙を、C-S-H のシート間にできる空間とみなしており、ゲル空隙そのものは存在しないとしている。また、水は物理的吸着水と層間水があり、D 乾燥による層間水の損失は可逆的であるとしている¹³⁾。

大門ら¹⁴⁾は窒素ガス吸着の測定結果から、C-S-H ゲルには二種類の細孔が存在し、一つは大きなゲル粒子間で構成する intergel-particle pore と、もう一つはゲル粒子内に存在するより小さな細孔であり、後者はさらに intracrystallite pore と intracrystallite pore と考えた(図-2.10)。

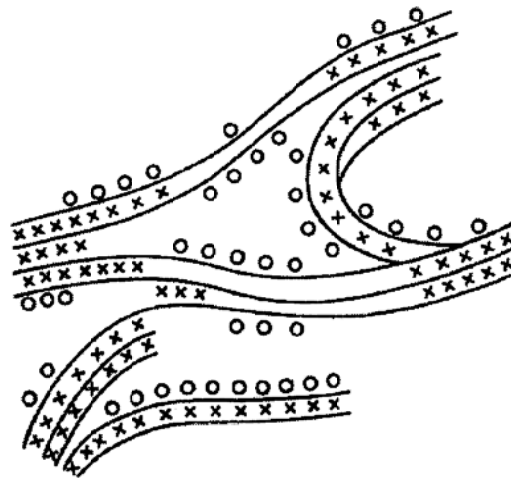


図-2.9 Feldman と Serada の C-S-H ゲルの構造モデル¹³⁾

実線 : C-S-H シート, x : 層間水(interlayer water), o : 吸着水

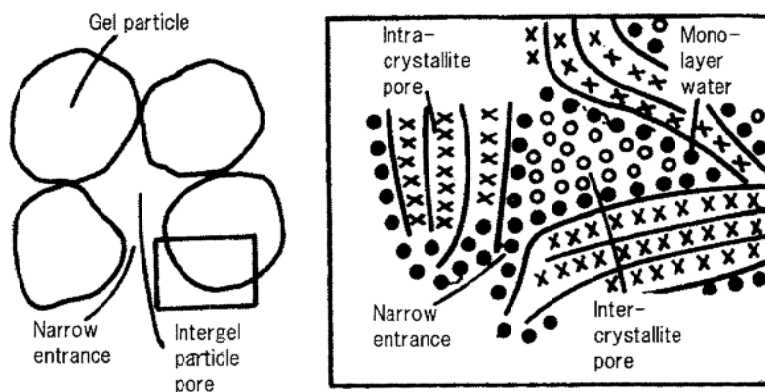


図-2.10 大門らの C-S-H ゲルの構造モデル¹⁴⁾

(2) 水酸化カルシウム

水酸化カルシウムは六方晶系の結晶で、図-2.11 に示すように(001)面に平行なCa層とOH層をなし、OH層同士は水素結合しているためへき開面となる。OH基は Ca^{2+} とイオン結合しているため、400℃以上の加熱により脱水する。水酸化カルシウムの(001)面のCaと酸化カルシウムの(111)面のCa層と対応し、Ca層間距離は0.491nm(4.91 Å)から0.278nm(2.78Å)に大きく収縮する¹⁵⁾。

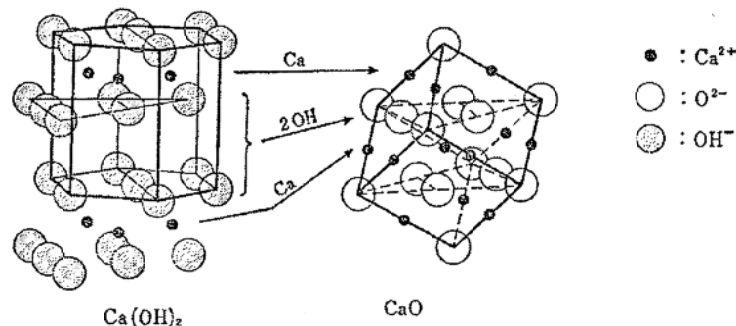
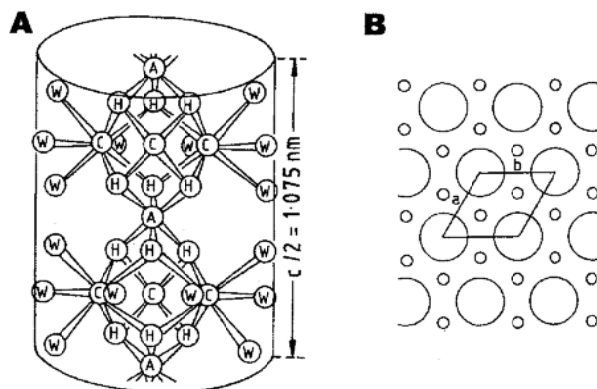


図-2.11 水酸化カルシウムの結晶構造¹⁵⁾

(3) エトリンガイト

エトリンガイト($[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の構造を図-2.12 に示す。エトリンガイトは、図-2.12(A)に示すように、水酸基もしくは水分子の酸素が配位した CaO_8 多面体と、この水酸基と共有して配位した $\text{Al}(\text{OH})_6$ 八面体からなる、 $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ と表される単位がC軸方向に伸びたコラムを形成している。Ca原子に配位した水分子がこのコラムの表面に露出している。図-2.12(B)に示すように、コラム間にはチャンネルが存在し、このチャンネルには、Ca原子6個ユニットとした場合、すなわち図-2.12(A)に示す単位とした場合、4つサイトが存在する。この内、3つのサイトに硫酸イオン3分子がそれぞれ占有し、残りの1つのサイトに水分子が2個占有している¹⁶⁾。

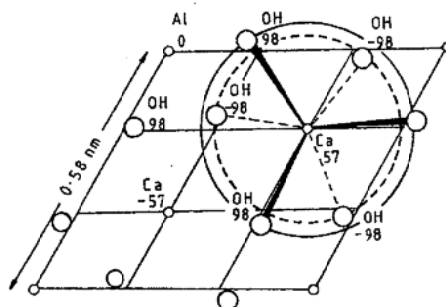


A: エトリンガイト結晶中のコラムの(1120)面への投影図。図中のAはアルミニウム原子、Cはカルシウム原子、Hは水酸基の酸素、Wは水分子の酸素を示す。水素原子は表示していない。
B: ab-面への投影図。大円はコラム。小円はチャンネル。

図-2.12 エトリンガイトの結晶構造¹⁶⁾

(4) モノサルフェート

モノサルフェートはAFm相とも呼ばれ、示性式 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で示されるXに $1/2$ の SO_4^{2-} が入る。これ以外にも $1/2\text{CO}_3^{2-}$ や OH^- 等の各種陰イオンも入る。モノサルフェートは水酸化カルシウムと同様な層状構造を有し、層を構成する3つの Ca^{2+} のうち1つを Al^{3+} (または Fe^{3+})に置き換えたものに相当する。このため電荷バランスをとるために、主層間に陰イオンと水分子からなる中間層を形成する。主層間の厚みは、陰イオンの性質と中間層にある水分子の量に依存し、乾燥により中間層の水分子は脱水する¹⁷⁾。



$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ 層のab-面への投影図。大円は水酸基。小円はCa原子あるいはAl原子を示す。

図-2.13 モノサルフェートの主層の構造¹⁷⁾

2.3 水和停止方法の大別

後述の水和停止方法の主な操作はいわゆる「乾燥」であるが、「乾燥」の概念を定義することは関連する技術が広いため困難とされている¹⁸⁾。我々が扱う範囲に限れば、含水材料から水分を蒸発、除去する操作¹⁹⁾と定義できる。

水の蒸発による除去には、①温度 T を上げる、②圧力 P (あるいは水蒸気分圧)を下げる、あるいは①と②を同時に操作する方法がある。すなわち、乾燥機により加熱する方法は①に、減圧乾燥や乾燥剤、調湿剤により相対湿度を下げる方法は②に相当する。

こうした観点から、本節では、水和停止方法は乾燥を手段とする方法(乾燥方法)と有機溶媒を使用する方法(溶媒抽出法)に分け、さらに乾燥方法を加熱方法、調湿方法および減圧方法に大別した。

2.3.1 加熱方法

常圧下で熱エネルギーを供給して水を蒸発させ、硬化体中から水を取り除く方法を、ここでは加熱方法と呼ぶこととする。

加熱方法は簡便な方法ではあるが、注意すべき点がある。

一つは乾燥機内の湿度のコントロールは行われていないことである。乾燥機上部の排気孔の開き具合や温度によって乾燥速度が変わる。蒸気を系外に放出され難いような場合、恒量に達する時間が延びるとともに、セメントの水和が促進される可能性もある。

もう一つは炭酸化が懸念されることである。通常大気には $0.03\text{vol}\%$ の二酸化炭素が含まれており、乾燥期間中はこの大気に暴露していることを意識しておくべきである。

2.3.2 調湿方法

常温常圧下で系内の相対湿度を下げて水を蒸発させる方法を、調湿方法と呼ぶこととする。

系内の相対湿度を一定に保つ調湿剤(液)には、塩類飽和溶液、硫酸などの既知濃度の水溶液が使用される。JIS B 7920 : 2000 湿度計—試験方法²⁰⁾では、湿度計の校正に使用される各種調湿剤が示されている。表-2.5 に調湿剤の一例を示す。

相対湿度は、塩の種類と溶液の温度で定まるので、塩の飽和水溶液の温度を一定に保つことが重要である。

表-2.5 塩の飽和溶液と平衡にある空気の相対湿度の一例²⁰⁾ 単位 (%)

温度	塩の飽和溶液の種類			
	臭化リチウム LiBr	塩化リチウム LiCl	酢酸カリウム CH ₃ COOK	塩化マグネシウム MgCl ₂
20℃	6.6±0.6	11.1~12.6	23.1±0.3	33.1±0.2
25℃	6.4±0.6	11.3±0.3	22.5±0.4	32.8±0.2

(1) RH11%乾燥

セメント化学の分野では、調湿剤に塩化リチウムの飽和溶液を使用する方法を RH11%乾燥と呼び、化学結合水を定義する乾燥基準に使用している^{8),9)}。ちなみに 20℃における相対湿度 11% の水蒸気圧は 257Pa である。

(2) P 乾燥

過塩素酸マグネシウムを用いた乾燥を P 乾燥と呼ぶ。Powers²¹⁾は非蒸発性水分の定義の乾燥基準にこの方法を使用した^{※1}。過塩素酸マグネシウムは強力な乾燥剤で、水蒸気圧は 1.07Pa (8×10^{-3} mmHg) に達するが、還元性物質と接触した場合に爆発の危険性があるため、その使用には注意を要する。

2.3.3 減圧方法

気圧が下がると水の沸点が下がることはよく知られている。沸点は図-2.2 に示す気相-液相境界線に沿って圧力の低下とともに低下し、やがて水は常温でも沸騰する状態となり、活発に蒸発するようになる。さらに圧力が下がると、水は氷となり、昇華により乾燥するようになる。

ここでは減圧して硬化体中の水を取り除く方法を減圧方法と呼ぶこととする。

(1) D 乾燥

Copeland and Hayes²²⁾は、非蒸発性水分の定量の基準となる乾燥方法を考案した。その装置の概略を図-2.14 に示す。装置は、真空デシケータ、ドライアイス-アルコール混合液の入ったコールドトラップ、および真空ポンプ(4.0Pa (30×10^{-3} mmHg)以下に保持できること)からなっている。

装置容器内の水蒸気圧はコールドトラップに使用したドライアイスの昇華点(-79℃)^{※2}における氷の水蒸気圧 0.07Pa (0.5×10^{-3} mmHg)に相当することから、“D 乾燥”と呼ばれている。

それまでの非蒸発性水分の測定には、乾燥剤に過塩素酸マグネシウムを用いた乾燥方法(前項参照)が使用されていたが、D 乾燥の方が水蒸気圧はより低くなるため、恒量に達する期間が短くな

※1 Powers は真空デシケータを使用していることから減圧して乾燥した可能性がある。

※2 ドライアイス-エタノール寒剤の温度は-72℃ (水蒸気圧 : 0.19Pa (1.43×10^{-3} mmHg))である²³⁾。

るとともに、過塩素酸マグネシウムを使用した場合とほぼ同じ値が得られるとしている。

なお、D 乾燥は水の蒸気圧を制御していることから調湿乾燥の一種と考えられるが、減圧操作が行われていること、さらに第4章でのべる実験結果を勘案して、減圧乾燥に分類した。

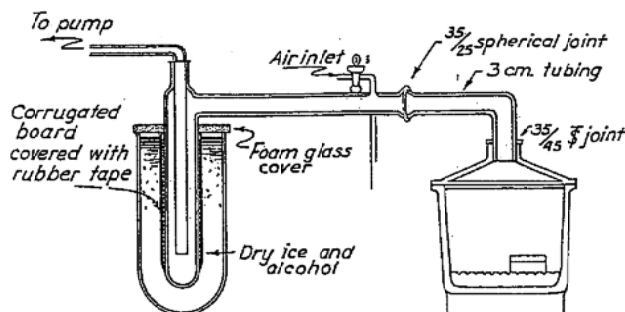


図-2.14 D-乾燥用装置²²⁾

(2) 凍結乾燥

予め試料を凍結させて減圧することにより、凍結状態のまま昇華によって水分を除去する凍結乾燥方法がある。この方法は材料の物理的、化学的变化が極力抑えられる特徴がある。

2.3.4 溶媒抽出方法

有機溶媒に試料を浸漬して水を抽出する方法を、溶媒抽出方法と呼ぶこととする。

この方法を単独で使用して水和停止することよりも、むしろ前述の乾燥方法と組み合わせて行われることが多い。水和停止に使用される有機溶媒としては、水との親和性の高い極性のある、メタノール、エタノール、イソプロパノールのアルコールや、最近ではアセトンが使用されることが多い。これら溶媒で抽出した後、さらにエチルエーテルで洗浄する場合もある。

藤井²⁴⁾は自由水の溶媒による抽出には、水和生成物へのダメージを抑えるため、水との親和性が小さく部分的にしか混じり合わない、相互溶解度差を示す溶媒が好ましいとし、その溶媒としてエチルメチルケトンを挙げている。

表-2.6 に溶媒抽出方法に使用される各種溶媒の性質を示す。有機溶媒の表面張力は水よりも小さく、また沸点も低いことから、溶媒の蒸発に伴う硬化体への影響も小さく、その後の乾燥処理によって比較的容易に溶媒が除去できる利点がある。

しかしながら、試料と有機溶媒との接触期間が長くなると有機溶媒が変質することや、溶媒の残留が熱分析結果の誤差の要因となることが指摘されている²⁵⁾。例えば、アセトンの場合、図-2.15 に示すようなアルドール縮合反応^{※3}が生じ、揮発性の低い物質に変化して、溶媒の除去が困難になると言われている²⁶⁾。

なお、水和停止に使用されている有機溶剤の多くは、労働安全衛生法 57 条の表示または通知対象物質に該当している。当該物質の使用に際しては、安全衛生上の注意事項および取扱いを理解しておく必要がある。

※3 希塩基または希酸の影響下でアルデヒドまたはケトンは2分子結合して、β-ヒドロキシアルデヒドまたはβ-ヒドロキシケトンを生成する反応。

表-2.6 溶媒抽出方法に使用される各種溶媒の性質²⁷⁾

名称	沸点 (°C)	表面張力 (N/m)
アセトン CH_3COCH_3	56.1	23.46×10^{-3}
2-プロパノール $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (イソプロピルアルコール)	82.2	20.93×10^{-3}
エタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78.3	21.97×10^{-3}
ジエチルエーテル $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	34.4	16.65×10^{-3}
メタノール CH_3OH	64.6	22.07×10^{-3}
エチルメチルケトン $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ (2-ブタノン)	80	23.97×10^{-3}
参考 水	100	約 72×10^{-3}

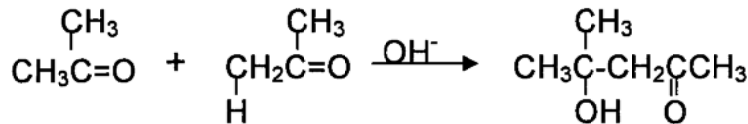


図-2.15 アルドール縮合²⁸⁾

参考文献：

- 1) 上平 恒：水の分子工学，講談社，p. 47 (2002)
- 2) 近藤精一ほか：吸着の科学、第2版，丸善，p. 22 (2001)
- 3) 日本化学会編：化学便覧 基礎編 II，改訂3版，丸善，p. 117 (1984)
- 4) JIS Z 8806：2001 湿度-測定方法
- 5) 近藤精一ほか：吸着の科学，第2版，丸善，pp. 27-93 (2001)
- 6) H.F.W. Taylor: The Chemistry of Cements, New York, ACADEMIC PRESS, vol.1, pp.399-400 (1972)
- 7) セメント硬化体研究委員会：セメント硬化体研究委員会報告書，セメント協会，p. 285 (2001)
- 8) R.F. Feldman and V.S. Ramachandran: A Study of The State of Water and Stoichiometry of Bottle-hydrated Ca_3SiO_5 , Cement and Concrete Research, Vol.4, pp.155-166 (1974)
- 9) H.F.W. Taylor: Bound Water in Cement Pastes and its Significance for Pore Solution Composition, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol.85, pp.47-54 (1987)
- 10) H.F.W. Taylor: The Chemistry of Cements, New York, ACADEMIC PRESS, vol.1, pp.397-398 (1972)
- 11) H.F.W. Taylor: Cement Chemistry, London, ACADEMIC PRESS, p. 251 (1990)
- 12) I. Odler: Hydration, Setting, Hardening of Portland Cement, LEA'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, P.C. Hewlett, 4th ed., Oxford, Elsevier, p.252 (2004)
- 13) H.F.W. Taylor: Cement Chemistry, London, ACADEMIC PRESS, p. 252 (1990)
- 14) M. Daimon et al.: Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium

- Silicate, Journal of The American Ceramic Society, vol.60, pp.110-114(1997)
- 15) 荒井康夫:セメントの材料化学, 大日本図書, p.51(1984)
 - 16) H.F.W. Taylor: CEMENT CHEMISTRY, London, ACADEMIC PRESS, p.179(1990)
 - 17) H.F.W. Taylor: CEMENT CHEMISTRY, London, ACADEMIC PRESS, p.168(1990)
 - 18) 乾燥技術編集委員会編:乾燥技術ハンドブック, 総合技術センター, pp.3-5(1991)
 - 19) 志田正二:化学事典, 森北出版, p.290(1981)
 - 20) JIS B 7920:2000 湿度計—試験方法
 - 21) T.C. Powers: The Nonevaporable Water Content of Hardened Portland-Cement-Paste -Its Significance for Concrete Research and Its Method of Determination, Bulletin 29, Portland Cement Association, pp.13-14(1949)
 - 22) L.E. Copeland and J.C. Hayes: Determination of Non-Evaporable Water in Hardened Portland-Cement Paste, ASTM Bulletin, no.194, pp.70-74(1953)
 - 23) 長倉三郎ほか編:岩波理化学辞典, 5 版, 波書店, p.617(1998)
 - 24) 藤井欽二郎:結合水の状態と性質—セメント硬化体の結合水量の推算を含めて, セメント・コンクリート, no.469, pp.2-9(1986)
 - 25) H.F.W. Taylor: CEMENT CHEMISTRY, 2nd ed., London, Thomas Telford, p.115-116(1997).
 - 26) H.F.W. Taylor and A.B. Tuner: Reaction of Tricalcium Silicate Paste with Organic Liquids, Cement and Concrete Research, vol.17, pp.613-623(1987)
 - 27) 日本化学会編:化学便覧 基礎編, I, II(1993)
 - 28) 中西香璽, 黒野昌庸, 中平靖弘訳:モリソン・ボイド 有機化学, 中巻, 第5版, 東京化学同人, pp.1141-1142(1989)

[執筆担当 大崎雅史・清水勝之]

3. 各種測定に用いる試料の水和停止方法が測定値に及ぼす影響

3.1 結合水の定量

セメント硬化体中の結合水は、一般に吸着水や毛細管水の自由水を除いた水と定義されている。しかしながら、水和停止操作によって理想的に自由水のみを除去することは困難であることを前章で述べた。現状では、D 乾燥や RH11% 乾燥以外にも、研究者が個々に種々の条件でセメント硬化体中に結合された水を求めている。いずれにしても、基本的には自由水（吸着水および毛細管水）が除去された状態であることから、本節ではこれらを「結合水」と総称して記述する。

セメント硬化体中の結合水の定量には、一般的に強熱減量の測定や熱重量分析が多く用いられている。まず試料中の自由水を予め取り除いておき、その後 975℃ または 1000℃ において恒量となるまでの質量減少量が求められている。熱重量分析の際には各温度領域における質量減少が硬化体中の結合水の脱水によるものかどうかはある程度確認することが可能であるが、強熱減量により質量減少量を求める際には混合材の影響等を考慮し、必要に応じて補正をする必要がある。硬化体中に含まれる混合材の影響としては、主に石灰石粉（炭酸カルシウム）の分解、高炉スラグ中硫化物の酸化やフライアッシュ中未燃炭素の燃焼等が挙げられる。

結合水量を求めるには、厳密には硬化体から自由水のみを取り除く必要がある。しかしながら実際には水和を停止する処理において、自由水の他に比較的結合の弱い層間水など結合水の一部までもが取り除かれていることがあり、その程度は水和停止方法や水和生成物の種類によって異なる。水和停止方法の違いによる結合水量の変化については、高橋¹⁾の報告や硬化体研究委員会報告²⁾に代表的なデータがまとめられている（図-3.1、表-3.1、表-3.2）。これらのデータから珪酸カルシウム水和物（C-S-H）、エトリンガイト（AFt）およびモノサルフェート（AFm）は水和停止条件（湿度、乾燥温度や溶媒の種類）によって得られる結合水量が変化していることがわかる。AFt や AFm では 50℃ や RH11% 乾燥による結合水の減量は少ないが、D 乾燥では脱水量が大きく、特に AFt の脱水が顕著である。一方 C-S-H は、飽水状態と比べると RH11% 乾燥後の脱水量が大きい。RH11% を基準として考えると、D 乾燥による C-S-H の脱水量は比較的小さいといえる（表-3.2）。

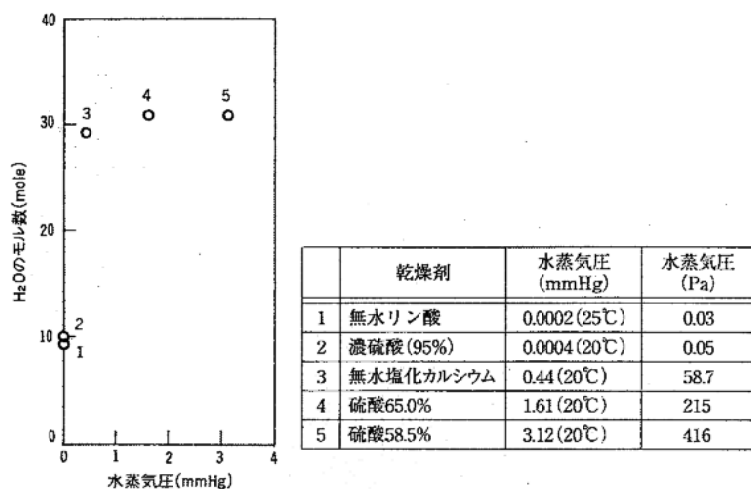


図-3.1 乾燥時の水蒸気圧によるエトリンガイトの結合水量の変化¹⁾

〔備考〕デシケータ中で恒量となるまで乾燥。結合水量は強熱減量測定により算出。

表-3.1 有機溶媒の違いによる C-S-H の結合水量の変化¹⁾

有機溶媒	結合水量(C ₃ Sに対する質量%)
メチルアルコール	16.3 ± 1.5
エチルアルコール	23.5 ± 0.1
iso- プロピルアルコール	25.8 ± 0.1
n- ブチルアルコール	25.15 ± 0.15
メチルエチルケトン	29.3 ± 0.1

[備考]

- 1) C-S-Hの合成方法：C₃S(平均粒径5 μ m以下)を水/C₃S=0.7で練り、20℃で3か月間水和。
- 2) 結合水量の求め方：抽出後の有機溶媒の水分量をカルフイシャー水分計で測定し、自由水とする。練り混ぜ水量より自由水量を差し引き、結合水量とする。

表-3.2 各水和物の乾燥条件による結合水量の変化²⁾

		水和物の H ₂ O/CaO mol 比			
		C-S-H	CH	AFm	AFt
飽水状態		2.30	1.00	3.50	5.33
温度 (℃)	50	(2.0)	1.00	3.00	5.20
	100	(1.3)	1.00	2.36	3.00
	125	0.98	1.00	2.28	1.95
D 乾燥		0.85	1.00	2.00	1.20
RH11%乾燥		1.20	1.00	3.00	5.30

[備考] 温度は熱重量分析の結果であり、各温度で恒量となるまで乾燥した結果ではない。

また溶媒抽出方法の場合には、水和生成物と有機溶媒との反応などについても留意しなければならない。Taylor and Turner³⁾は、有機溶媒は溶媒抽出後に真空引きや加熱を行っても完全には除去しきれず残存し、加熱時に炭酸化を生じ熱重量分析に影響を及ぼし、また、アセトンの場合には室温でもアルドール縮合反応が起こり、様々な反応生成物を生じるとしている。従って、結合水量の測定を目的とする水和停止の際に有機溶媒を用いる場合には、その処理時間を短時間にとどめるなど注意が必要である。

国内のセメント・コンクリートに関する研究において、結合水の測定に用いられる水和停止方法を調査した。その結果、調査対象としたセメント技術年報、セメント・コンクリート論文集に掲載されている論文では、加熱乾燥やD乾燥が選択されている場合が多かった。結合水量を質量減少量から求める際に、質量減少の基準点とする温度が明確になるため、加熱乾燥が好まれて用いられているものと思われる。また、他の実験項目との兼ね合いからD乾燥が用いられているケースも多い。

3.2 X線回折

水和生成物の定性・定量を目的としたX線回折測定において、水和停止操作によって回折線の強度低下・消失が起こることがよく知られている。しかしその詳細な機構については明らかにされていない。

特にエトリンガイトのX線回折線の強度低下・消失は他の水和生成物と比べ顕著である。図-3.2に20℃乾燥およびD乾燥後のAFm、AFt、C-S-HのX線回折図を示す²⁾。20℃乾燥はアスピレータにより減圧乾燥を行い、恒量となる前に乾燥操作を終了したものである。D乾燥を行った試料ではモノサルフェートやC-S-Hの回折線強度変化が比較的小さいのに対し、エトリンガイトの回折線は全く検出されていない(図-3.2)。

エトリンガイトの昇温による非晶質化をX線回折によって調べた結果が坂内・中川⁴⁾により報告されている。図-3.3に高温装置を用いて、 $2\theta=22.9^\circ$ に固定し昇温させた時のX線回折強度の変化を測定した結果を示す。エトリンガイトは、CaOと $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を当量含む飽和水溶液に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を滴下し、析出させて合成したものが用いられている。乾燥は70% H_2SO_4 を用いたデシケータ中で行われている。(114)面の回折線強度は、60℃あたりから小さくなりはじめ、105℃で消滅し、この温度領域で結晶構造の変化が起こっていることを示唆している(図-3.3)。

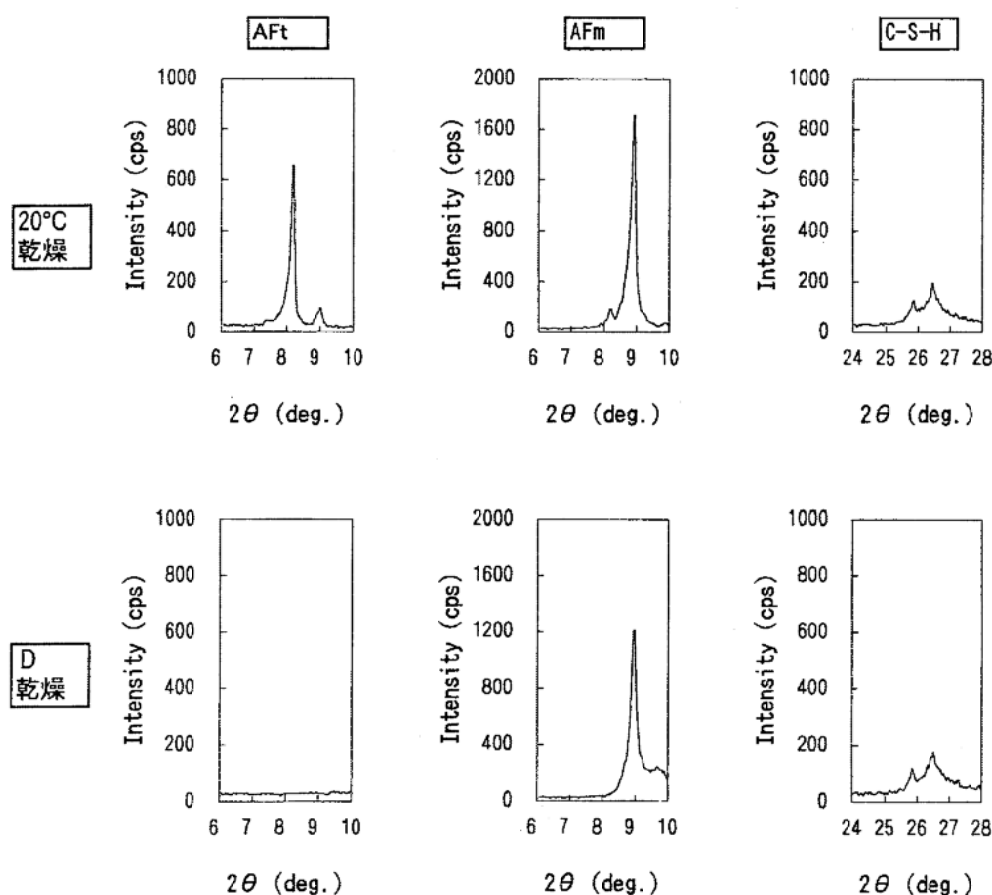


図-3.2 D乾燥したAFm、AFtおよびC-S-HのX線回折図²⁾

【備考】20℃乾燥はアスピレータ乾燥による。恒量となるまで乾燥を行った結果ではない。

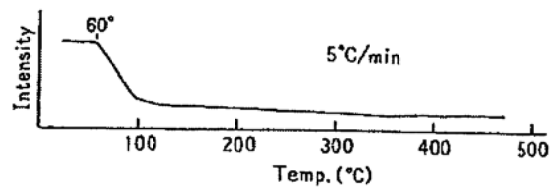
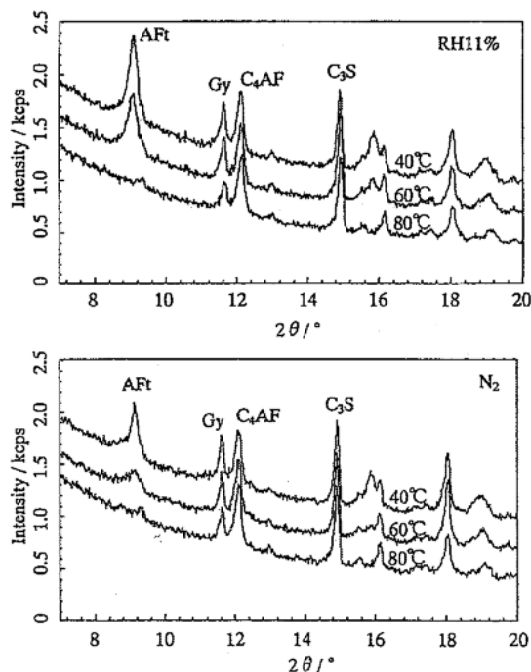


図-3.3 温度を変化させた時のエトリンサイト(114)面回折強度⁴⁾

また水和停止後の加熱によってもエトリンサイトの回折強度が低下する例が報告されている。図-3.4に、材齢2時間の普通ポルトランドセメントペーストを7日間乾燥させた試料の比表面積(ガス吸着法による)測定後のX線回折図を示す⁵⁾。ペーストをRH11%乾燥した後、60°C以下で(予備)加熱した試料では飽水状態のピーク強度とほとんど差がみられないのに対し、80°C以上の加熱や、窒素乾燥後に40°C以上の加熱を行った場合にはピーク強度の低下や消失が認められる(図-3.4)。

しかしながら既往文献の中には、D乾燥処理後の硬化体でもエトリンサイトのX線回折線が認められるものもまれに見受けられる^{6),7)}(図-3.5,6)。これらの報告は概して、膨張セメントや速硬セメント、セメント-セッコウ系固化材などを使用した比較的エトリンサイトが多量に生成するような特殊な硬化体に関するものであることが多い。

Zhouらはエトリンサイトの加熱分解が水蒸気圧と温度に依存し、分解物は局所的に結晶性を有していることを示し、この分解物をメタエトリンサイト(metaettringite)と呼称している⁸⁾。このメタエトリンサイトの結晶構造はエトリンサイトに類似しているものの、a軸方向にコラムが密接している特徴がある⁹⁾。



Aft: Ettringite, Gy: Gypsum, C₄AF: 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, C₃S: Alite
RH 11% and N₂: Drying atmosphere, 40~80°C: Drying temperature

図-3.4 異なる条件で乾燥した初期水和生成物のX線回折図⁵⁾

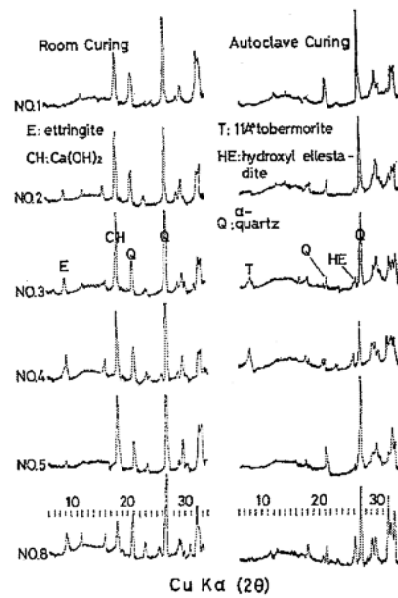


図-3.5 各種条件で養生した膨張セメントペーストのX線回折図⁶⁾

〔備考〕メタノール浸漬後、24時間D乾燥。

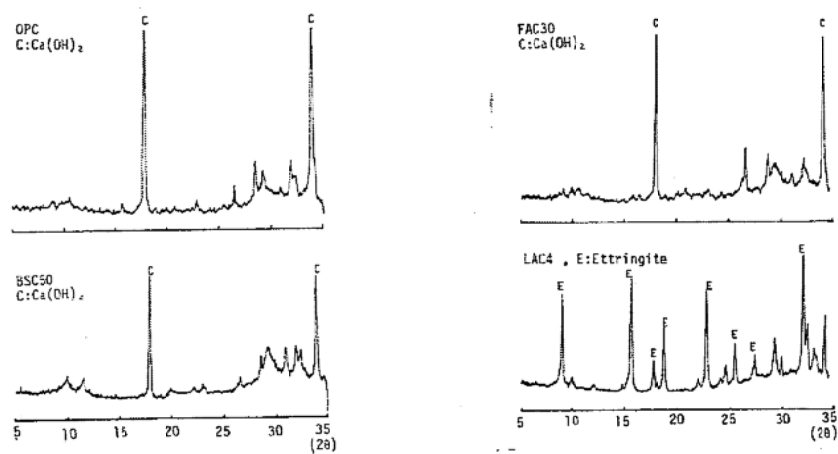


図-3.6 各種セメントペーストのX線回折図⁷⁾

〔備考〕アセトン浸漬後、24時間D乾燥。(FAC30; OPCの30%をフライアッシュで置換、BSC50; OPCの50%を高炉スラグで置換、LAC4; OPCにアウイン、スラグを添加)

3.3 微細構造解析

3.3.1 硬化体の微細構造と解析手法

硬化体の微細構造解析には主として水銀圧入法による細孔径分布測定、ガス吸着法による比表面積・細孔径分布の測定や、電子顕微鏡、X線CTなどの微視的観察が用いられている。比表面積・細孔径分布の測定では、水銀あるいは気体を硬化体中の細孔に圧入または拡散させるため、細孔中の自由水を予め取り除く必要がある。一方、電子顕微鏡観察では、導電処理や試料室内を高真空に保つ必要性から、試料中の“蒸発しやすい水”を予め取り除くことが望まれる。この予め水を取り除く程度によって、測定値は影響を受ける。

セメント技術年報を例に、各種測定においてどのような水和停止方法が主に使用されているかを調べてみると、

〔水銀圧入法〕D乾燥が主流

〔ガス吸着法〕1995年頃まではD乾燥が主流であったが近年は調湿乾燥が大半

〔SEM観察〕D乾燥が多く、次いで加熱乾燥・減圧乾燥など

といった傾向がみられる。いずれの場合も測定時に真空引きが必要な場合が多く、そうした測定環境上の制約から、前処理としてD乾燥が用いられることが多いものと思われる。

3.3.2 細孔径分布

硬化体中の細孔は細孔径により図-3.7のように分類されている¹⁰⁾。測定方法によって細孔径の測定範囲が異なるために、対象とする細孔径によって測定方法を選択し、場合によっては複数の測定方法を併用することもある¹¹⁾。

空隙の名称	空隙径(直径)の範囲	測定方法
クリスタライト内空隙 (intracrystallite pore)	→ 1.2以下	
クリスタライト間空隙 (intercrystallite pore)	1.2 ↔ 32	
ゲル粒子間空隙 (intergel particle pore)	32 ↔ 200	
ゲル空隙 (gel pore space)	1 ↔ 3	N ₂ 吸着法 水銀圧入法 光学顕微鏡法 X線CT法
毛細管空隙 (capillary pore space)	3 ↔ 30	
小さなエントラップドエア	30 ↔ 1	
大きなエントラップドエア	1 ↔	

(注)小さなエントラップドエアにはAEコンクリート中のエントレインドエアを含む。

図-3.7 細孔径による細孔の分類¹⁰⁾

一般に、細孔径分布の測定には水銀圧入ポロシメータがよく用いられる。水銀圧入法による細孔径分布測定に関してはJIS R 1655: 2003「ファインセラミックスの水銀圧入法による成形体気孔径分布試験方法」に詳しく記載されており、参考となるところが多い。測定に際しては、セメント硬化体に適した前処理方法を選択することが必要となる。前処理としての脱気、水銀注入時の真空排気が必要なことから測定用試料にはD乾燥が用いられていることが多いようであるが、乾燥程度の違いによる測定結果への影響は十分に把握しておく必要がある。

乾燥条件の違いによる細孔構造の変化については多数報告されている。Moukwa and Aitcin¹²⁾

やGallé¹³⁾などでは、加熱乾燥（60℃、105℃）は凍結乾燥など減圧方法に比べ細孔径分布（特に毛細管空隙）に与える影響が大きく、全細孔量の増加などが認められるとある。またKonecny and Naqvi¹⁴⁾によると凍結乾燥により5nm以下の細孔構造をある程度留めることができるとある。セメント硬化体研究委員会報告²⁾では、材齢3日、7日における細孔径分布（水銀圧入法による）の比較が行われており、いずれの材齢でも20℃乾燥、RH11%乾燥と比較して40℃乾燥、D乾燥、105℃乾燥では0.032 μ m以下の細孔量が増加する傾向が認められている（図-3.8）。

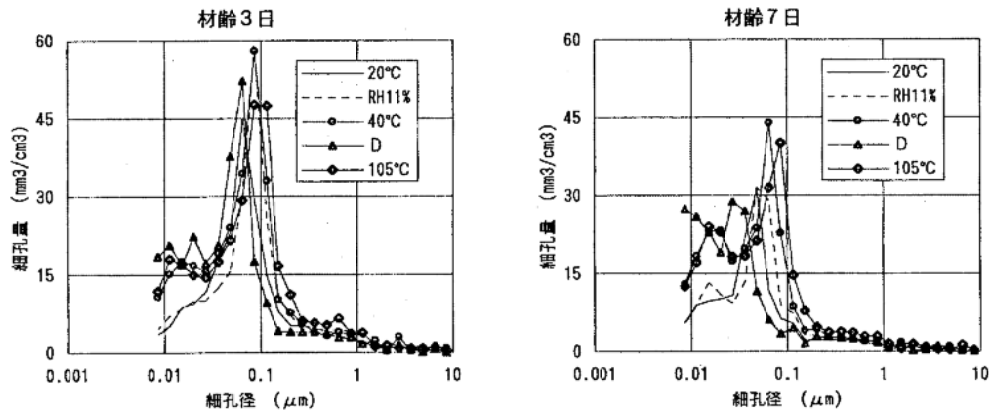


図-3.8 異なる乾燥方法で乾燥した試料の細孔径分布²⁾

[試料：普通ポルトランドセメント、W/C=0.4、粒径=2.5~5.0nm]

また羽原ほか¹⁵⁾は、乾燥収縮と細孔構造の変化の関係について論じている。RH55%乾燥では主に30nm以上の細孔で乾燥が認められ、6nm以下のゲル空隙中の水は相当量残存している。この場合、乾燥収縮は毛細管張力により引き起こされるとしている。一方D乾燥では、6nm以下の細孔で乾燥が顕著となり、C-S-Hの層間距離に相当するゲル空隙からの水の蒸発により収縮がさらに起きるとある（図-3.9）。

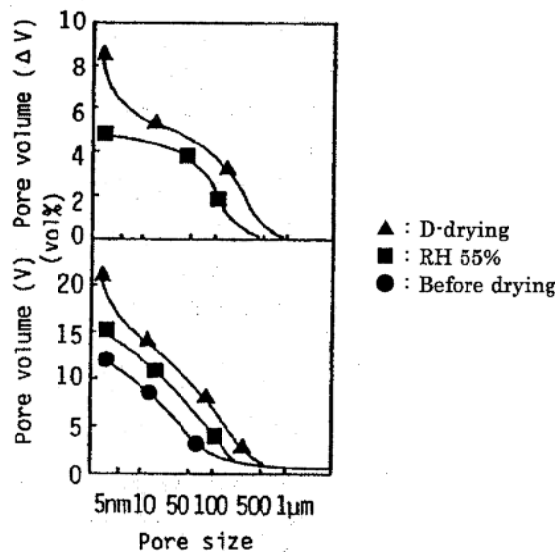


図-3.9 乾燥条件の違いによる累積細孔径体積の比較¹⁵⁾

硬化モルタルの累積空隙径分布 (V) とそれぞれの条件下で乾燥させたモルタルの空隙径分布から乾燥前の空隙径分布を引くことによって得られた累積空隙径分布の変化量 (ΔV)

3.3.3 比表面積

気体吸着法による比表面積測定においては、試料の前処理（脱ガスプロセス）の影響を十分に考慮する必要がある。従って硬化体の水和停止についても、試料の前処理条件に合わせた方法が選択されることが多い。

ガス吸着法による比表面積測定に及ぼす予備乾燥条件の影響についてもいくつかの検討がなされている。森ほか¹⁶⁾は、脱ガス温度の上昇に伴いセメントペーストの比表面積が著しく増大することを示している。（図-3.10）。

山田ほか⁵⁾は凝結前の、エトリンガイトや二水セッコウが水和生成物の大半を占めるような初期水和段階における予備加熱条件等の影響について調べている。普通ポルトランドセメントペーストをアセトン浸漬した後、RH11%乾燥したもののに比べ窒素乾燥したものの方が若干比表面積は高くなり、またこれらは予備加熱温度が40-60℃までは一定であるが80℃になると3倍程度に増加するとある（図-3.11）。これは主にエトリンガイトの脱水によるものであり、二水セッコウの半水化に伴う比表面積の増加は110℃以降で起こるとしている。

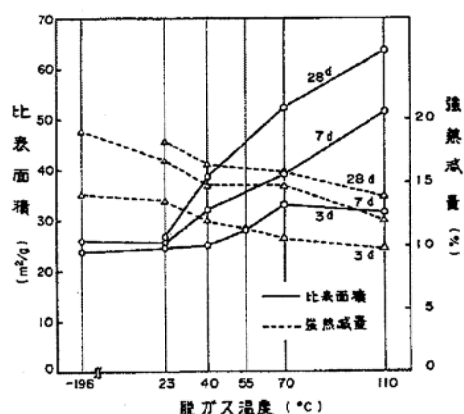


図-3.10 セメントペーストの比表面積におよぼす脱ガス温度の影響¹⁶⁾

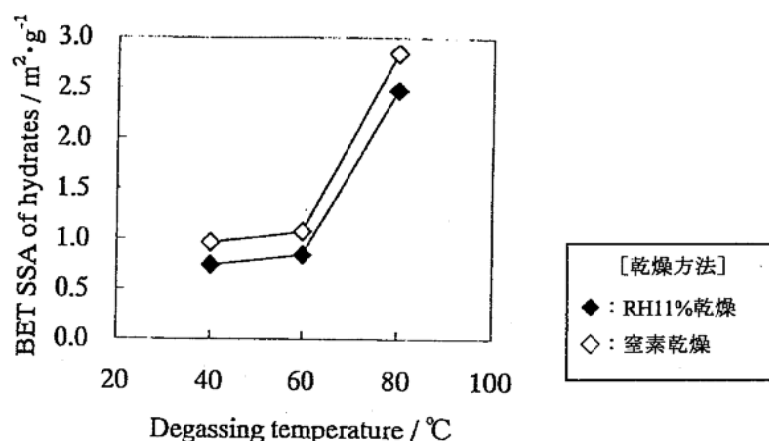


図-3.11 BET 比表面積に及ぼす脱ガス温度の影響⁵⁾

材齢2時間の普通ポルトランドセメントペーストを7日間乾燥させたもの

3.3.4 組織観察

硬化体の微細組織観察には、主として走査型電子顕微鏡が用いられる。走査型電子顕微鏡による水和生成物の形態観察では、導電処理・装置上の制約などから一般に乾燥・脱気を行うことが多い。良好な蒸着処理や、走査画像を得るためには試料からのガス放出がより少なく、試料室内が高真空に保たれることが望ましい。従って、組織観察に用いられる硬化体の水和停止方法の条件に制約はないものの、D 乾燥や真空乾燥といった比較的脱水程度の強い方法が用いられることが多い。

しかしながら、試料の脱水や導電材のコーティングダメージの影響が懸念されることから、クライオSEMによる凍結乾燥試料の観察や低真空SEMを用いた観察などの手法が用いられることもあり、近年ではこれに加えて小電流での未蒸着試料観察やESEMによる含水試料の直接観察なども行なわれている。Stark et al.¹⁷⁾は、蒸着処理による水和生成物形態の変質を報告しており(図-3.12)、乾燥・蒸着処理によって水和生成物が本来の形状を留めていないことを示唆している。したがって導電処理・高真空観察が必要でない場合には、より含水状態に近い水和停止方法が好ましいと考えられる。

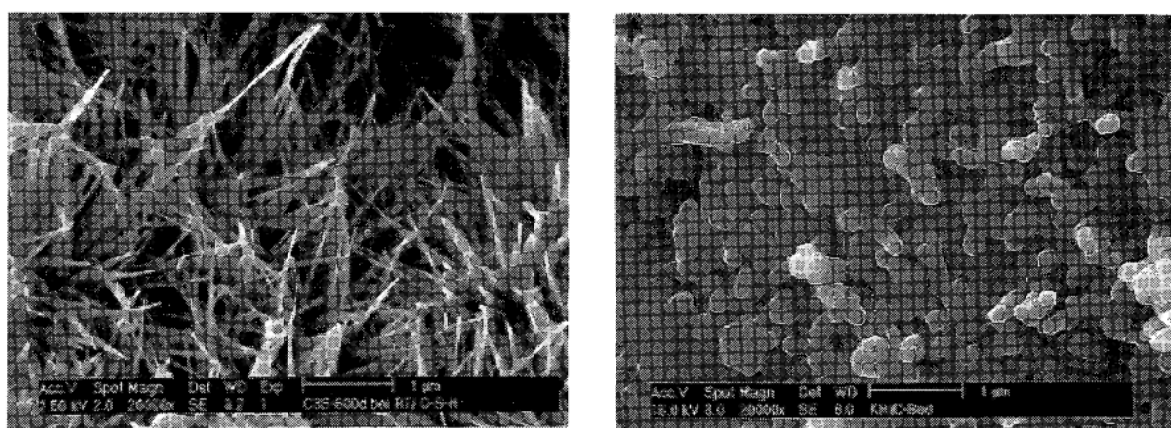


図-3.12 C-S-H の ESEM 像/(左)未蒸着試料 (右)同試料蒸着処理後¹⁷⁾

参考文献：

- 1) 高橋茂：セメント硬化体の乾燥条件，セメント・コンクリート，No.707，pp.66-67 (2006)
- 2) 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)
- 3) H. F. W. Taylor and A. B. Turner：Reaction of tricalcium silicate paste with organic liquids, Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp.613-623 (1987)
- 4) 坂内秀雄，中川晃次：エトリンジャイトの加熱変化，石膏と石灰，No.97，pp.11-17 (1968)
- 5) 山田一夫ほか：初期水和セメントペーストの BET 比表面積の測定条件，J. Soc. Inorg. Mater. Japan, No. 7, pp.268-277 (2000)
- 6) 中川晃次，渡辺芳春，仲谷清一：高温高压養生における Ettringite について，セメント技術年報，Vol.30，pp.52-55 (1976)
- 7) 岸谷孝一，尹在煥：アルカリ・シリカ反応における Ca(OH)_2 の影響，セメント技術年報，

Vol. 38, pp. 102-105 (1984)

- 8) Q. Zhou and F.P. Glasser: Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^{\circ}\text{C}$, Cement and Concrete Research, 31, pp. 1333-1339 (2001)
- 9) Q. Zhou, E.E. Lachowski and F.P. Glasser: Metaettringite, a decomposition product of ettringite, Cement and Concrete Research, 34, pp. 703-710 (2004)
- 10) 日本コンクリート工学協会: 反応モデル解析研究委員会報告書 (I), pp. 25-36 (1996)
- 11) 内川浩, 宇智田俊一郎, 羽原俊祐: X線CT、水銀圧入法及び気体吸着法によるコンクリート硬化体中の空隙径分布の測定, セメント技術年報, No. 42, pp. 208-211 (1988)
- 12) M. Moukwa and P. -C. Aitcin: The effect of drying on cement pastes pore structure as determined by mercury porosimetry, Cement and Concrete Research, Vol. 18, pp. 745-752 (1988)
- 13) C. Gallé: Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 1467-1477 (2001)
- 14) L. Konecny and S. J. Naqvi: The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 1223-1228 (1993)
- 15) 羽原俊祐, 沢木大介, 内川浩: 硬化モルタルの組織, 空隙構造と乾燥収縮との関係 (水セメント比と前養生期間の影響), セメント・コンクリート論文集, No. 45, pp. 280-285 (1991)
- 16) 森仁明, 峯岸敬一, 太田威: アルカリ溶液中における $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の初期水和反応, セメント技術年報, Vol. 23, pp. 57-62 (1969)
- 17) J. Stark, B. Möser and A. Eckart: A New approaches to cement hydration, ZKG, Vol. 54, pp. 52-60 and 114-119 (2001)

[執筆担当 森川卓子]

4. 乾燥方法の違いがセメント水和物に及ぼす影響の検証

第3章「各種測定に用いる試料の水和停止方法が測定値に及ぼす影響」で示したように、セメント硬化体を水和停止する目的で各種の乾燥方法が使用されているが、同一の乾燥方法を用いても粉末 X 線回折測定などの結果が文献によって異なる場合があった。また、同一試料を用いて乾燥方法を比較した報告は少ない。そこで、同一試料を用いた場合の各種の乾燥方法の違いによるセメント水和物への影響を確認することを目的に、合成したセメント水和物およびセメントペースト硬化体を各種の乾燥方法により水和停止を行い、粉末 X 線回折により水和物の変化を、熱重量示差熱分析(TG-DTA)により結合水量の変化を調べた。

乾燥には、2.3 節の水和停止方法の大別に従って、①調湿方法 (RH11%法、 -78°C 法)、②減圧方法 (アスピレーター法、真空ポンプ法)、③加熱方法 (40°C 法、 105°C 法)を用いた。

ここで、調湿方法の -78°C 法および減圧方法の真空ポンプ法は、Copeland が考案した D 乾燥(2.3.3 項参照)の減圧操作の効果を調べるために実施した。ここでいう -78°C 法は、 -78°C の氷の蒸気圧に調湿した窒素ガスを用いて乾燥する方法である。

また、減圧方法では、その減圧手段にアスピレーターと油回転式真空ポンプを使用した。前者は最近の研究報告に見受けられる乾燥方法であるが、その効果を確認するために取り上げた。後者は前述の D 乾燥における減圧操作の効果を確認するために行った。

試料には、エトリンガイト (AFt)、モノサルフェート (AFm) およびけい酸カルシウム水和物 (C-S-H) の合成物と、セメントペースト硬化体(材齢 1 日、3 日、7 日および 28 日)を使用した。以後、合成した AFt および AFm をそれぞれ合成 AFt および合成 AFm と表記した。なお、合成した C-S-H は 4.1.2 項で記述しているとおり水酸化カルシウムも共存しているため合成 C-S-H+CH と表記する。

さらに、2.3.4 項で記述されているように、自由水の除去に試料をアセトンへ浸せきすることが一般的に行われている。そこで、アセトンへの浸せき条件が乾燥過程における恒量に達するまでの時間に及ぼす影響を、セメントペースト硬化体を用いて調べた。

4.1 乾燥方法の違いによるセメント水和物への影響

4.1.1 合成 AFt および合成 AFm の調製

合成 AFt および合成 AFm の調製方法の概略を以下に記す。なお、詳細については本章末の参考資料 (pp. 59-72) を参照されたい。

合成 AFt および合成 AFm は、純薬合成した C_3A と二水セッコウを用いて粉体 (C_3A +二水セッコウ) 1 に対して水 10 の質量割合で水和して調製した。

合成 AFt は 14 日間水和して調製した。乾燥の前処理として試料をアセトンに約 2 時間浸せきし、アスピレーターを用いて吸引ろ過により固液分離した。分離した試料をガラスデシケーター中でアスピレーターを用いて 1.5 時間乾燥した。

合成 AFm は 7 日間水和して調製した。水和試料の粉末 X 線回折により、モノサルフェートの他にエトリンガイトの回折線が認められたため、エトリンガイトを選択溶解により除去した。選択溶解した試料はアスピレーターを用いて吸引ろ過した後、ジエチルエーテルで洗浄後、アスピレーターを用いて吸引ろ過により固液分離した。分離した試料はガラスデシケーター中でアスピレーターを用いて約 1.5 時間乾燥した。

参考として、RH11%法により乾燥した場合の合成 AFt および合成 AFm の粉末 X 線回折図を図-4.1 および図-4.2 に示す。合成 AFt と合成 AFm 中にはそれぞれエトリンガイトとモノサルフェート以外の回折線は認められなかった。

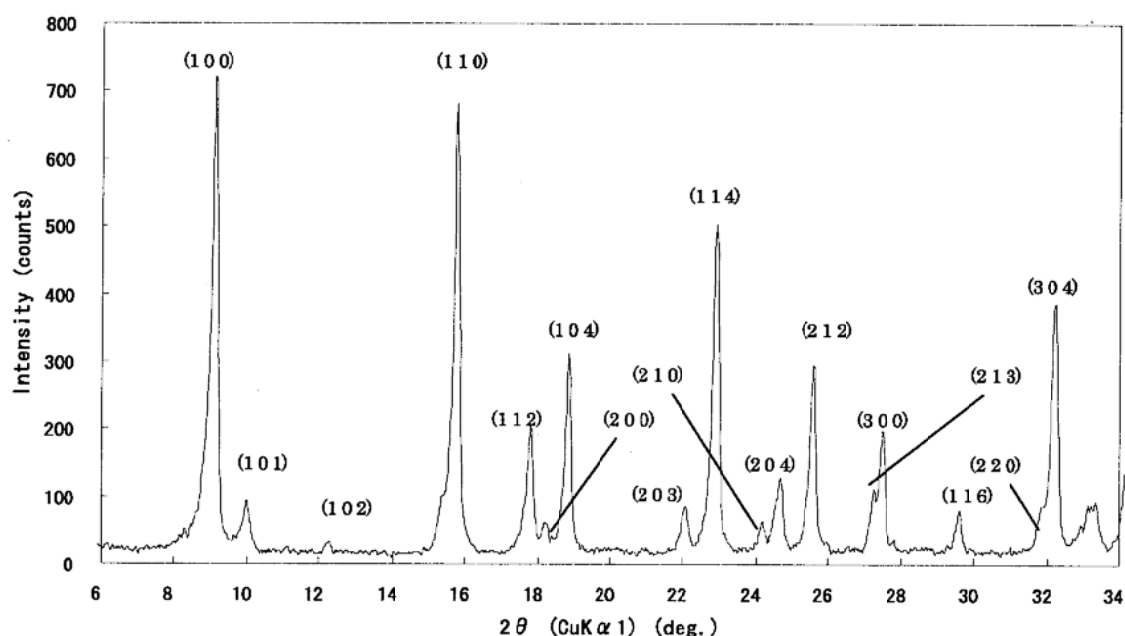


図-4.1 合成 AFt の粉末 X 線回折図

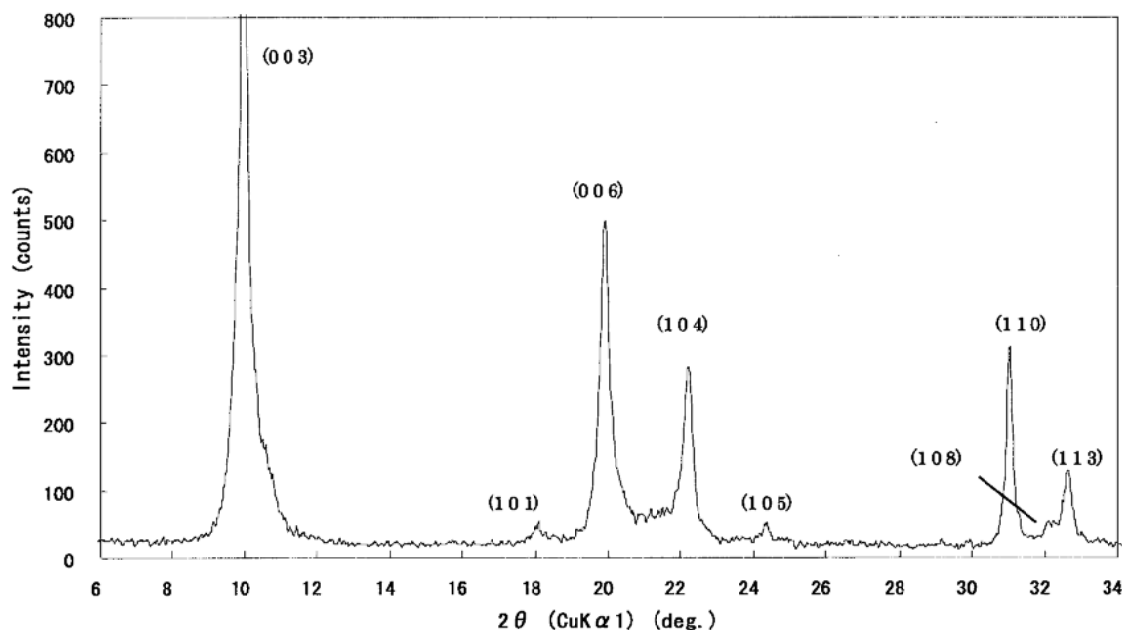


図-4.2 合成 AFm の粉末 X 線回折図

4.1.2 C-S-H+CH の調製

合成 C-S-H+CH は純薬合成したエーライトを水和して調製した。

エーライトの化学組成は山口・高木らによる式 $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_{35})\text{O}_{180}$ とし、特級試薬の炭酸カルシウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムを使用した。これらの試薬を用いて、回転式混合機により乾式混合を行った。混合した試薬を水で練り混ぜたものを 5mm 程度の厚さに薄く延ばし、空气中で乾燥した。乾燥した試料を 5mm 四方形程度の立方体に切り分けた後、白金皿に入れ 1550℃ の電気炉中で 1 時間焼成し、炉外で急冷した。急冷した試料を粉砕した後、粉末 X 線回折によるエーライトの同定の結果、フリーライムの回折線も認められたため、粉砕した試料を約 30MPa の圧力で加圧成型し、再び焼成を 1550℃ で 1 時間行った。同様に粉末 X 線回折測定を行った結果、フリーライムが認められたため、再度、粉砕および焼成を行った。なお、3 回目の焼成ではフリーライムの回折線強度は 2 回目と変わらなかったため、焼成を終了した。なお、最終的なフリーライム量はエチレングリコール法で 0.4% であった。

合成 C-S-H+CH は、合成エーライト 1 に対して、沸騰させて溶存炭酸ガスを除去した蒸留水 10 の質量割合でポリ容器に入れ、ナイロンボールと共に毎分 150 回の振とう数で室温にて水和して調製した。振とうは粉末 X 線回折でエーライトの回折線が認められなくなるまで、3 回繰り返して行った。なお、試料の炭酸化を避けるため、試料の出し入れ等の操作は全て窒素ガス雰囲気グローブボックス内で行った。アスピレーターを用いて試料を吸引ろ過した後、アセトン中に約 4 時間浸せきし、再度、アスピレーターを用いて吸引ろ過した。アセトン臭がある程度なくなったものをスパチュラーで細かくして乾燥用の試料とした。

RH11% 法による乾燥後の合成 C-S-H+CH の粉末 X 線回折図を図-4.3 に示す。合成 C-S-H+CH は水酸化カルシウムおよびカルシウムシリケート水和物として一般的に認められる 29.1° の回折線の他に、

Afwillite $[3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ の回折線も認められた。なお、常温でボールミルを用いたカルシウムシリケート水和物の合成ではAfwillite¹⁾が生成することが知られている。

RH11%法による乾燥後の合成 C-S-H+CH のTG-DTA 測定を行い、4.1.6 項で記述している区間Ⅱの減少量を水酸化カルシウムの脱水量として水酸化カルシウム量を計算した結果、RH11%法による乾燥試料中で 36.0%であった。

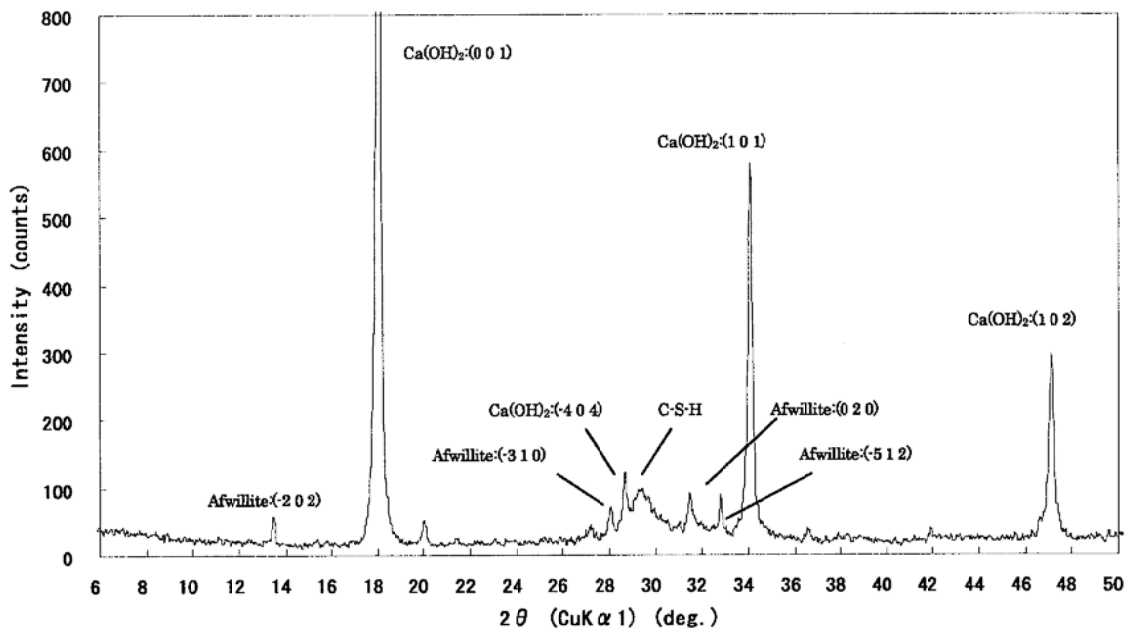


図-4.3 合成 C-S-H+CH の粉末 X 線回折図

4.1.3 セメントペースト硬化体の作製

セメントペースト硬化体は普通ポルトランドセメント（セメント協会が販売している研究用セメント 2005 年）を用いて、W/C=0.4 で 3 分間練混ぜ後にポリ容器に入れ、20℃の恒温室で密封養生を行った。材齢は 1 日、3 日、7 日、28 日とした。所定の材齢に達したセメントペースト硬化体を粗砕し、2.5-5.0mm を前処理用の試料とした。前処理用の試料 1g に対してアセトン 10mL の割合で前処理用の試料をアセトンに 4 時間浸せき後、アスピレーターを用いて吸引ろ過し固液分離を行い、乾燥実験用の試料とした。使用したセメントの化学成分を表-4.1 に示す。

表-4.1 セメントの化学成分 (%)

Ig. loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0.73	0.08	21.57	5.30	2.76	64.30	1.95	1.95

Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
0.26	0.46	0.26	0.22	0.08	0.013

4.1.4 乾燥方法

(1) 乾燥条件

各試験所で行った乾燥条件を表-4.2 に示す。なお、試験所 2 は乾燥前に試料を $150\mu\text{m}$ 程度まで粉碎し、乾燥実験を行った。

表-4.2 各試験所で行った乾燥条件

	試験所 1	試験所 2
セメントペースト硬化体の粒径	2.5~5.0mm	150 μm 程度
セメントペースト硬化体の質量	約 10g	2~3g
水和物の質量	1~2g	2~3g
乾燥に使用した容器	$\phi 40\times 40\text{mm}$ のはかり瓶	$\phi 30\times 30\text{mm}$ のはかり瓶

(2) 調湿方法

RH11%法と -78°C 法を試験所 1 で実施した。

RH11%法および -78°C 法は、市販の窒素ガス (99.99%程度) を湿分調整用の容器を通過させた後、乾燥容器に導入して目的の相対湿度 (水蒸気圧) を得て、その容器内で乾燥を行った。RH11%法では塩化リチウム飽和溶液により、 -78°C 法では -78°C の氷により湿分を調整した。図-4.4 に RH11%法を、図-4.5 に -78°C 法の模式図を示す。なお、RH11%法の水蒸気圧は 348.4Pa (25°C)、 -78°C 法の水蒸気圧は 0.074Pa である。

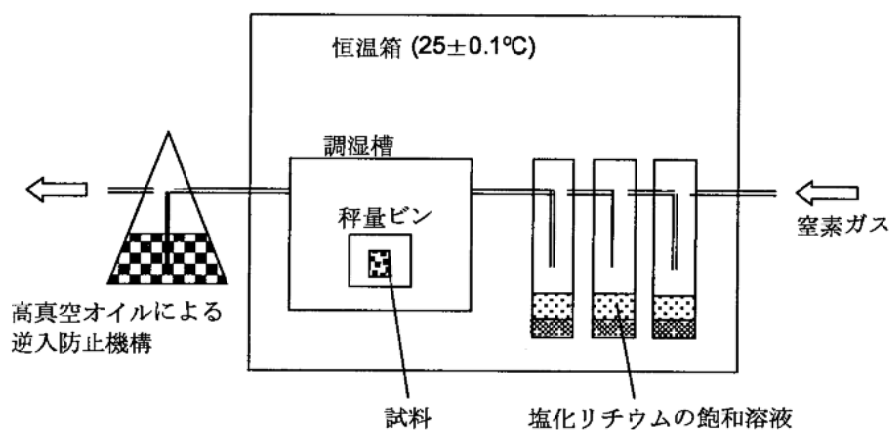


図-4.4 RH11%法の模式図

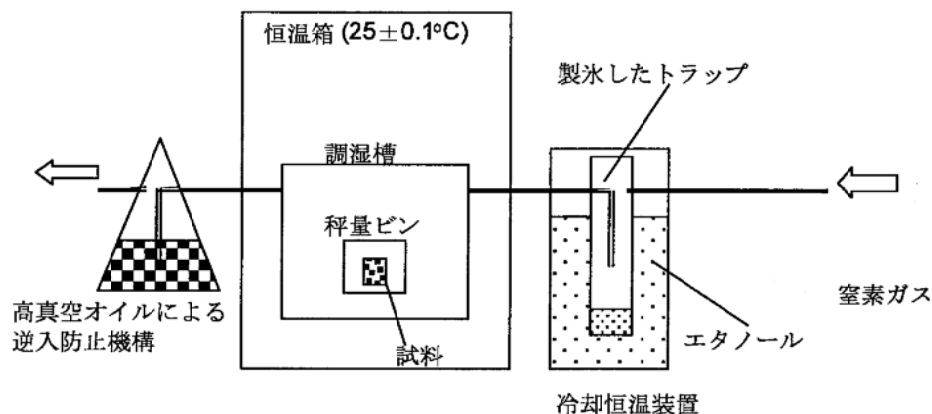


図-4.5 -78℃法の模式図

(3) 減圧方法

アスピレーター法を試験所2で、真空ポンプ法を試験所1で実施した。

アスピレーター法では減圧装置に循環式アスピレーターを用いた。真空ポンプ法では油回転式真空ポンプを用いた。図-4.6に減圧方法の模式図を示す。

水流アスピレーターの到達真空度は理論的にはその水温の水蒸気圧となる。水温 20℃では到達真空度は 2.3kPa(17.5Torr)、25℃では 3.2kPa(23.8Torr)となる。参考として、使用した循環式アスピレーターの水温と真空度の関係を図-4.7に示す。水温 16～17℃での真空度は 3.0～3.2kPa 程度であった。真空ポンプを用いる場合、真空度は使用するポンプの能力に依存する。本実験で使用した真空ポンプの能力は 10Pa (7.5×10^{-2} Torr)程度である。なお、本実験ではアスピレーター法は日中のみ乾燥を行い、夜間はデシケーター中で保管を行った。また、真空ポンプ法は連続して乾燥を行った。

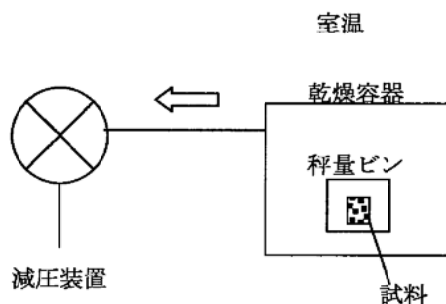


図-4.6 減圧方法の模式図

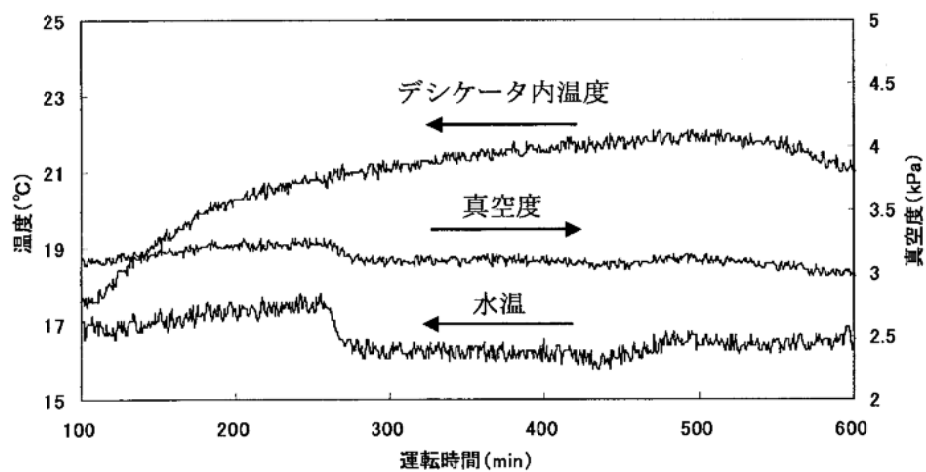


図-4.7 アスピレーターを使用した場合の水温と真空度の関係

(4) 加熱方法

加熱方法を試験所 2 で実施した。

乾燥機の内部温度を 40℃または 105℃にして乾燥を行った。

4.1.5 試料の乾燥時の恒量の判定方法

乾燥時間と試料の質量変化の例を図-4.8 に示す。

本実験では各測定区間の乾燥時間と試料の質量変化から1日当りの質量減少率を式(1)により計算し、質量減少率が0.1%/日未満になった時を恒量として判定し、乾燥を終了した。

4.1.7 (2)に記述されている RH11%法のセメントペースト硬化体の1日当りの質量減少率の関係の例を図-4.9 に示す。

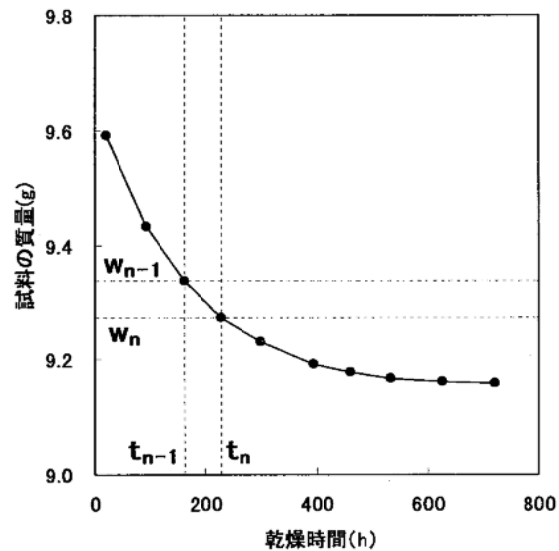


図-4.8 乾燥時間と試料の質量変化の例

[試料：セメントペースト硬化体、材齢28日、RH11%]

$$\text{1日当りの質量減少率} = \frac{W_{n-1} - W_n}{W_n} \times \frac{24}{t_n - t_{n-1}} \times 100 \quad \text{—式(1)}$$

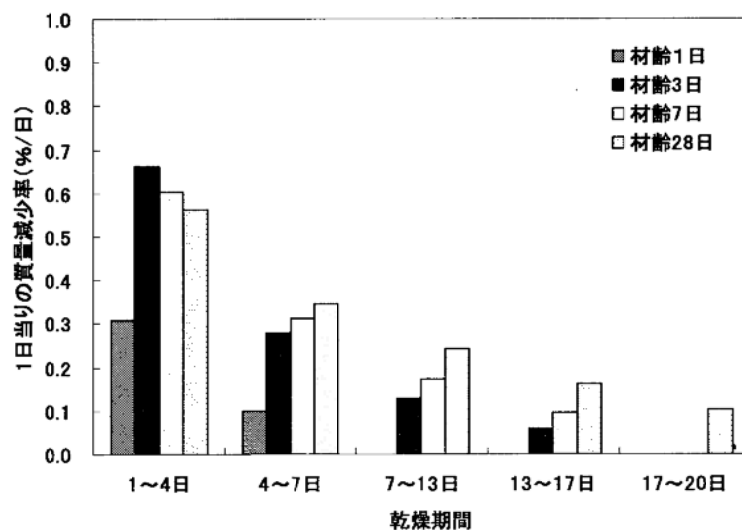


図-4.9 乾燥日数と1日当りの質量減少率の関係の例(RH11%乾燥)

[参考]

図-4.9に示すように、試料の材齢が長くなるにしたがって、恒量に達するまでの日数が長くなった。恒量に達する日数は判定値によっても変化し、判定値が大きくなると恒量に要する日数は小さくなるが、結合水量の測定値への影響が懸念される。そこで、判定値を0.3%/日または0.5%/日とした場合の結合水量を以下のように試算した。

- ①恒量0.1%/日の脱水量（TG-DTA測定における1000℃の質量に対する室温から1000℃までの質量減少量の割合）から、恒量0.1%/日で判定した時の試料中のセメント(a)と水(b)の各々の質量を計算する。
- ②恒量0.1%/日で判定した時の試料の質量に対する0.3%/日または0.5%/日で判定した時の試料の質量の差(c)を計算する。
- ③ {水(b)+差(c)} / セメント(a)を計算する。

材齢28日のセメントペースト硬化体の場合、恒量の判定値が0.1%/日で脱水量は25.70%、0.3%/日で27.16%、0.5%/日で28.03%となった。恒量の判定値を0.1%/日を基準とした場合、それぞれ1.46%および2.33%の差異が生じた。これより、恒量の判定値は目的の精度に合わせて決定する必要があるといえる。

4.1.6 乾燥試料の分析方法

恒量に達した乾燥試料を用いて、TG-DTAおよび粉末X線回折を行った。TG-DTAの条件を表-4.3に、セメントペースト硬化体のTG-DTAの結果(一例)を図-4.10に、粉末X線回折の条件を表-4.4に示す。

なお、TG-DTAの結果を以下の3つの区間に分けて解析を行った。

区間Ⅰ：室温から水酸化カルシウムの脱水開始までの減量

区間Ⅱ：水酸化カルシウムの脱水による減量

区間Ⅲ：水酸化カルシウムの脱水終了から1000℃までの減量

表-4.3 TG-DTA測定の測定条件（2試験所共通）

昇温速度	20℃/min
測定温度範囲	室温～1000℃
ガスフロー	窒素ガス、流量70mL/min

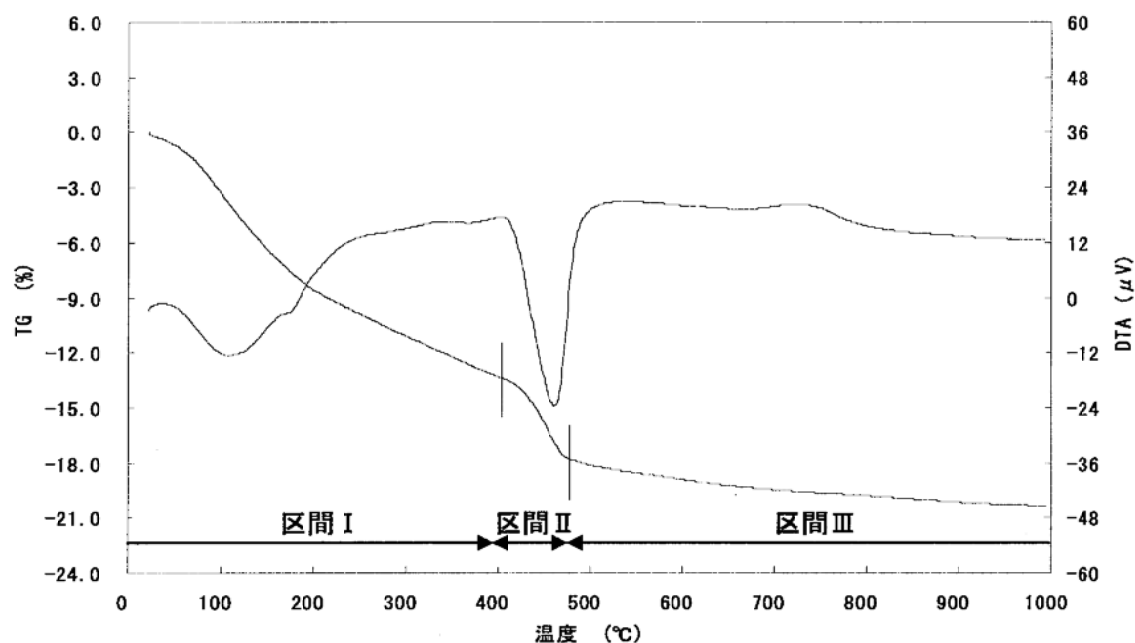


図-4.10 セメントペースト硬化体のTG-DTAの結果(一例)

[試料：セメントペースト硬化体、材齢 28 日、RH11%法]

表-4.4 粉末X線回折の条件

		試験所 1	試験所 2
対陰極		Cu	Cu
使用X線		K β 線※	K α 線
管電圧		40 kV	35kV
管電流		46mA	110mA
走査モード		定時法	定時法
発散スリット		1°	1°
受光スリット		0.15mm	0.3mm
ステップ角度(2 θ)		0.02°	0.02°
計数時間	水和物	1 秒/ステップ	1 秒/ステップ
	ペースト	4 秒/ステップ	1 秒/ステップ
測定範囲	水和物	4 ~ 60°	5 ~ 70°
	ペースト	4 ~ 14°	5 ~ 70°

※本文中の粉末X線回折図は回折角度をK β_1 線(1.39222Å)からK α_1 線(1.54056Å)に変換して作図した。

4.1.7 調湿方法による乾燥の結果

(1) 合成水和物

合成したセメント水和物の TG-DTA の結果を表-4.5 に示す。なお、脱水量は 1000℃の質量に対する室温から 1000℃までの質量減少量より計算した。合成 AFt の結合水量は、エトリンガイトの組成式を $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot nH_2O$ とし、室温から 1000℃までの質量減少量から水のモル数(n)を求めた。同様に合成 AFm の結合水量も、モノサルフェートの組成式を $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ とし、水のモル数(n)を求めた。また、乾燥後の試料の粉末 X 線回折図を図-4.11 に示す。

RH11%法および-78℃法で乾燥した合成 AFt の脱水量はそれぞれ 90.89%および 91.54%でほぼ同じ値であった。また、粉末 X 線回折図もほぼ同じ形状であった。

合成 AFm の脱水量は、RH11%法では 55.23%に比べて-78℃法では 52.83%とわずかに小さかった。粉末 X 線回折図もほぼ同じ形状であった。

合成 C-S-H+CH の区間 I の脱水量は、RH11%法では 17.09%、-78℃法では 16.25%とほぼ同じ値であった。また、粉末 X 線回折図はほぼ同じ形状であった。

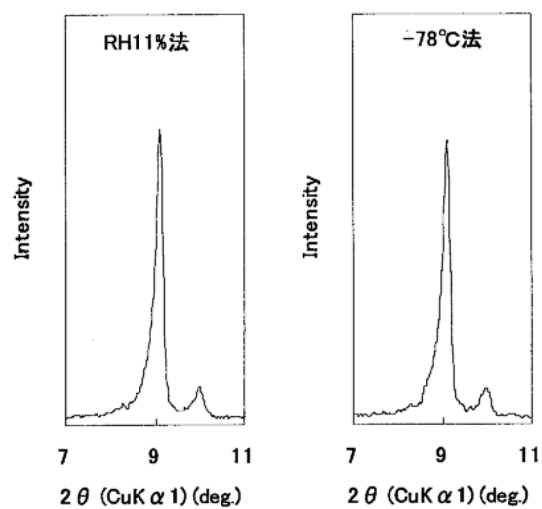
以上の結果から、本実験で用いた合成水和物では RH11%法と-78℃法では結合水量に大差は認められず、いずれの方法も水和物の結晶性に影響を及ぼすことは認められなかった。なお、エトリンガイトは 32 (31~33) 水塩として一般的に知られているが、合成 AFt の結合水量は約 34mol であった。また、モノサルフェートは 12 水塩として一般的に知られており、合成 AFm の結合水量も約 12mol であった。

表-4.5 1000℃の質量に対する脱水量および結合水量

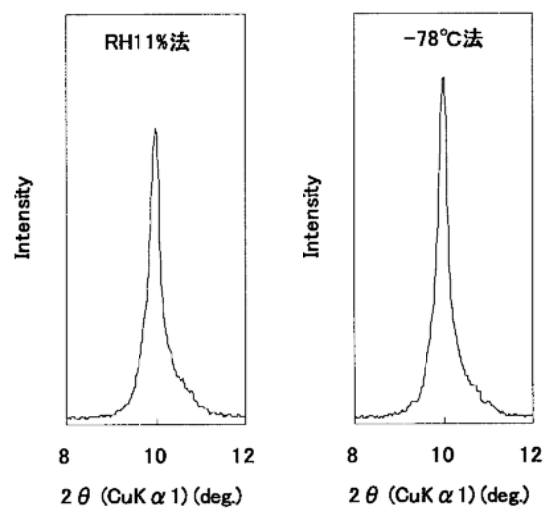
乾燥方法	水蒸気圧 (Pa)	脱水量(%)		結合水量(mol)	
		合成 AFt	合成 AFm	合成 AFt	合成 AFm
RH11%法	348.9	90.89	55.23	34.2	12.5
-78℃法	0.074	91.54	52.83	34.5	11.9

乾燥方法	C-S-H+CH の脱水量 (%)			
	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
RH11%法	17.09	11.70	4.68	33.47
-78℃法	16.25	11.29	4.82	32.36

[合成 AFt]



[合成 AFm]



[合成 C-S-H+CH]

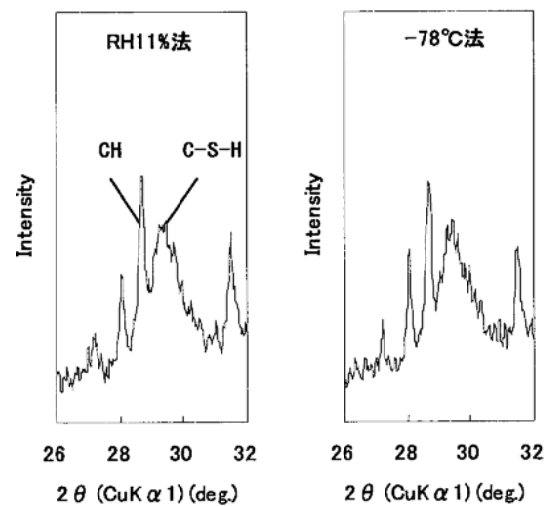


図-4.11 合成セメント水和物の粉末X線回折図

(2) セメントペースト硬化体

セメントペースト硬化体の TG-DTA の結果を表-4.6 に示す。また、乾燥試料の粉末 X 線回折図を図-4.12 に示す。

2 種類の乾燥方法の違いによるセメントペースト硬化体の脱水量の差は小さかった。

材齢 1 日のセメントペースト硬化体にはエトリンガイトの回折ピークは認められなかった。

表-4.6 1000℃の質量に対する脱水量 (%)

	RH11%法 (水蒸気圧 348.4Pa)			
材齢	区間Ⅰ	区間Ⅱ	区間Ⅲ	全区間
1 日	8.05	1.98	3.24	13.28
3 日	12.59	3.73	4.43	20.75
7 日	14.60	4.60	4.38	23.57
28 日	16.85	5.59	3.26	25.70

	-78℃法 (水蒸気圧 0.074Pa)			
材齢	区間Ⅰ	区間Ⅱ	区間Ⅲ	全区間
1 日	7.78	2.01	2.95	12.73
3 日	12.24	3.78	3.86	19.87
7 日	13.86	4.79	4.43	23.07
28 日	16.32	5.41	3.29	25.02

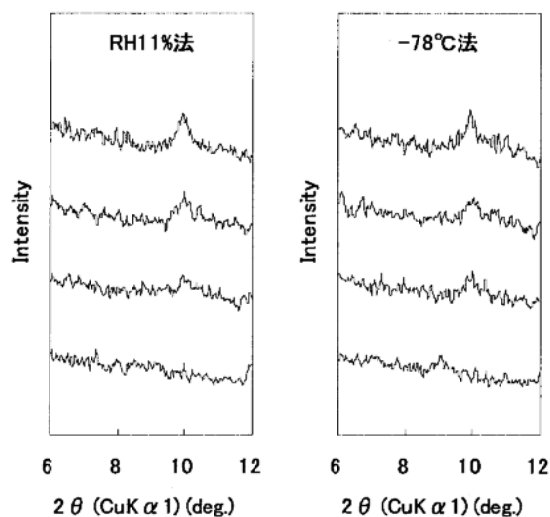


図-4.12 セメントペースト硬化体の粉末 X 線回折図

[下から材齢 1 日、3 日、7 日、28 日の順]

(3) 乾燥途中のセメントペースト硬化体 [補足]

RH11%法および-78℃法で乾燥した場合、合成 AFt ではエトリンガイトの回折線が認められたのに対して、セメントペースト硬化体(材齢 1 日)では認められなかった。そこで、材齢 1 日のセメントペースト硬化体を用いて、乾燥過程のエトリンガイトの回折線の変化を調べた。TG-DTA による 1000℃の質量に対する脱水量を表-4.7 に、乾燥日数が 1 日、2 日、6 日の粉末 X 線回折図を図-4.13 に示す。

4.1.3 で作製した試料ではエトリンガイトの回折線が認められた。乾燥日数が長くなるにつれて回折線の強度は低くなり、乾燥日数が 6 日では回折線は認められなくなった。なお、乾燥日数が 6 日の試料の質量減少率は RH11%法で 0.59%/日、-78℃法は 0.62%/日であり、恒量判定値の 0.10%/日に達していなかった。

区間 I の脱水量と回折角度 8.5~9.5° の間の最大強度の関係を図-4.14 に示す。区間 I の脱水量の増加とともに回折線の強度が大きくなった。換言すると、いずれの方法も乾燥が進行するとセメントペースト硬化体中のエトリンガイトの回折線は小さくなることがわかる。

このような現象が生じた理由は明らかでないが、セメントペースト硬化体の方が合成 AFt に比べてエトリンガイトの回折線が不明瞭であることから、その結晶性に関連していることが推察される。

表-4.7 1000℃の質量に対する脱水量 (%)

	アセトン処理のみ			
乾燥	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
なし	22.88	2.36	1.78	27.02

	RH11%法			
乾燥	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
1 日	11.60	2.23	1.73	15.96
2 日	11.48	2.36	1.92	15.55
6 日	9.43	2.16	2.10	13.68
備考	2 日から 6 日の質量減少率は 0.59%/日			

	-78℃法			
乾燥	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
1 日	11.44	2.29	1.36	15.23
2 日	10.43	2.30	1.65	14.51
6 日	8.95	2.19	1.93	13.17
備考	2 日から 6 日の質量減少率は 0.62%/日			

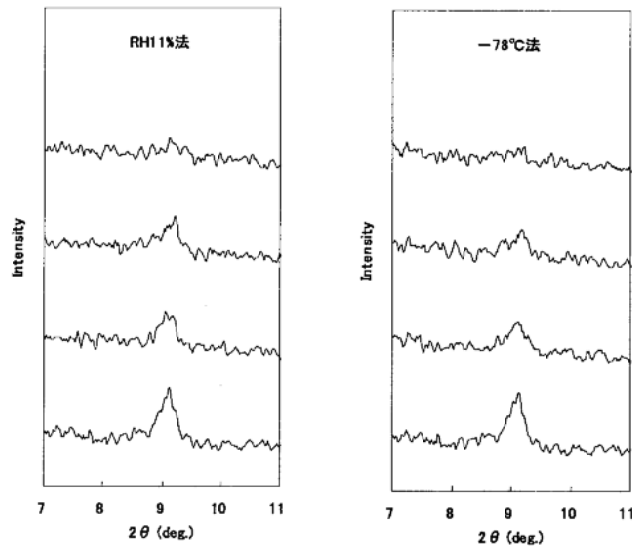


図-4.13 セメントペースト硬化体(材齢1日)の粉末X線回折図
[下から、アセトン処理直後および乾燥日数が1日、2日、6日の順]

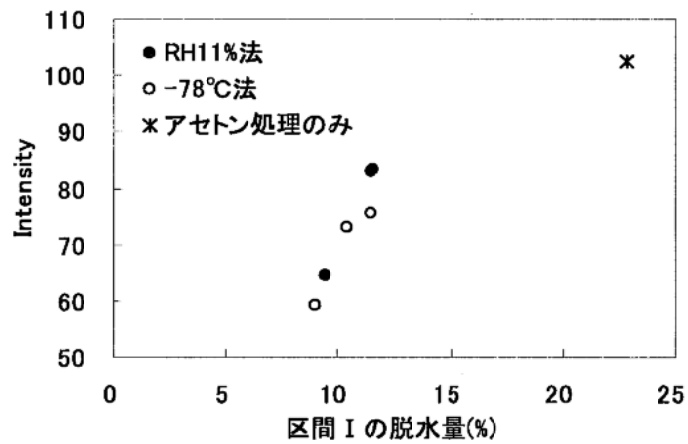


図-4.14 区間 I の脱水量と AFt の X 線回折強度の関係

(4) セメントペースト硬化体のアセトン浸漬による影響【補足】

アセトンを用いた溶媒置換の影響を調査した。4.1.3 で作製した材齢 3 日のセメントペースト硬化体を、①アセトンに浸せきせずにそのまま粉砕(アセトン処理なし)、②アセトンに浸せきしその後粉砕(アセトン処理)、③アセトンに浸せき後に粉砕し、試料 5g を 50mL の精製水の入ったビーカーに入れて 10 分間攪拌し、アスピレーターにより固液分離後に、メノウ乳鉢上で自然乾燥を行い、乾燥途中で試料を解砕(アセトン処理後、含水)の 3 種類の処理を行った。それぞれの粉末 X 線回折図を図-4.15 に示す。

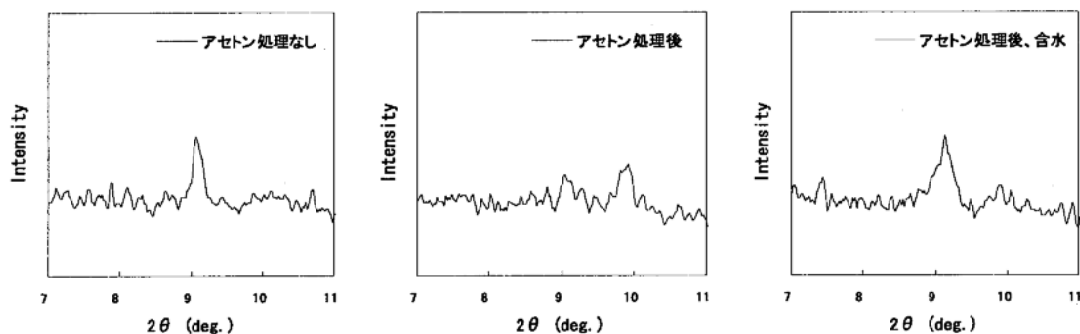


図-4.15 セメントペースト硬化体の粉末 X 線回折図

アセトン処理なしの試料では 9° 付近に、アセトン処理後の試料では 10° 付近に回折線が認められた。さらに、アセトン処理後、含水処理した試料では、アセトン処理前と同様の 9° 付近に回折線が再び認められた。

一般的に 9° 付近にはエトリンガイトの回折線がみられるが、アセトンへの浸せきによりエトリンガイトがモノサルフェートに転移することは考え難い。そこで、モノサルフェートの結晶水量に着目した。モノサルフェートには 14 水和物、12 水和物、10 水和物が存在し、14 水和物の d 値は 0.950nm ($2\theta=9.3^\circ$)、12 水和物の d 値は 0.893nm ($2\theta=9.9^\circ$)、10 水和物の d 値は 0.815nm ($2\theta=10.8^\circ$) である¹⁾。アセトン処理なしの場合に認められた 9° 付近の回折線は 14 水和物に属し、アセトン処理した場合に認められた 10° 付近に回折線は、12 水和物に属するものと考えた場合、上述の回折線の動きは以下のように考えられる。すなわち、アセトンへの浸せきにより、モノサルフェートの結晶水の内、2 モルの結晶水が取り除かれる。この現象は可逆的である。

また、後述する減圧方法と加熱方法(105℃法)では、回折線は 10.8° 付近に現れるため、さらに 10 水和物まで脱水していることが推察される。

なお、図-4.15 のアセトン処理後と、後述する 40℃法の材齢 3 日のセメントペースト硬化体の粉末 X 線回折図(図-4.20)の 9° 付近の回折線は、エトリンガイトとモノサルフェート(14 水和物)が混在していると考えられる。

4.1.8 減圧方法による乾燥の結果

(1) 合成水和物

合成したセメント水和物の TG-DTA の結果を表-4.8 に示す。また、乾燥試料の粉末 X 線回折図を図-4.16 に示す。

合成 AFt の脱水量は、アスピレーター法では 37.23%、真空ポンプ法では 38.42% であった。RH11% 法の場合よりも小さい値であった。また、粉末 X 線回折ではエトリンガイトの回折線は認められなかった。

合成 AFm の脱水量は、アスピレーター法では 50.29%、真空ポンプ法では 52.39% であり、RH11% 法の場合よりもやや小さい値であった。粉末 X 線回折では、モノサルフェートの 12 水和物 ($2\theta = 9.90^\circ$ 、 $d = 0.893\text{nm}$) の回折線の他に 10 水和物 ($2\theta = 11.12^\circ$ 、 $d = 0.795\text{nm}$) の回折線が認められた。

合成 C-S-H+CH の区間 I (室温から水酸化カルシウムの脱水開始までの区間) の脱水量はアスピレーター法および真空ポンプ法ともに RH11% 法よりも小さかった。粉末 X 線回折では、Afwillite ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) およびカルシウムシリケート水和物の回折線に変化は認められなかった。

循環アスピレーターと油回転真空ポンプの到達真空度はそれぞれ約 3kPa と約 10Pa であり、二桁以上の真空度の差があるにもかかわらず、合成 AFt、合成 AFm および合成 C-S-H+CH の脱水量の減圧方法の違いによる差はほとんどみられない。一方、RH11% 法と比較すると合成 AFt の場合に脱水量が著しく小さくなった。ちなみに RH11% は水蒸気圧に換算すると 257Pa (20°C) であり、アスピレーターの到達真空度よりも小さい。

以上のことから、減圧方法による乾燥は、調湿方法よりもセメント水和物に及ぼす影響は大きく、特にエトリンガイトの場合に著しく現れることがわかった。

ここで真空ポンプを用いる Copeland の D 乾燥について考えてみる。2 章の図-2.14 に示されているとおり、D 乾燥は -78°C の氷の水蒸気圧に調湿した乾燥方法で真空ポンプは補助的な手段と一般には考えられている。本実験で使用した真空ポンプの到達真空度は 10Pa 程度であり -78°C の氷の水蒸気圧 (0.074Pa) の方が小さい。しかし、前項 4.1.7 で示したように、RH11% 法と -78°C 法に差異はほとんど認められなかったのに対し、真空ポンプ法では脱水量が多く、合成 AFt の回折線の消失など、D 乾燥を行った場合に認められる現象と一致していた (第 3 章参照)。つまり、D 乾燥は真空ポンプの減圧によるところが大きく、大気圧下において -78°C の氷の水蒸気圧では乾燥していないといえる。

Copeland は、Powers の過塩素酸マグネシウムを用いた乾燥 (P 乾燥) を基準とする非蒸発性水分を迅速にもとめる乾燥方法として D 乾燥を考案し、その測定値に良い一致が得られることを示している²⁾。ここで、乾燥剤を用いた P 乾燥は調湿方法に分類されるのに対し、両者の測定結果が良い一致を示すことに疑問を生じるが、Powers の方法を詳細にみると乾燥容器に真空デシケーターを使用しており³⁾、減圧して乾燥していたとすると、上記の両者の測定値に良い一致が得られたことに説明がつく。

表-4.8 1000℃の質量に対する脱水量および結合水量

乾燥方法	到達真空度 (Pa)	脱水量(%)		結合水量(mol)	
		合成 AFt	合成 AFm	合成 AFt	合成 AFm
アスピレーター法	3×10^3	37.23	50.29	14.0	11.3
真空ポンプ法	10	38.42	52.39	14.5	11.8
RH11%法 (参考)	—	90.89	55.23	34.2	12.5

乾燥方法	C-S-H+CHの脱水量 (%)			
	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
アスピレーター法	14.09	10.62	4.57	29.28
真空ポンプ法	14.47	11.96	3.96	30.39
RH11%法 (参考)	17.09	11.70	4.68	33.47

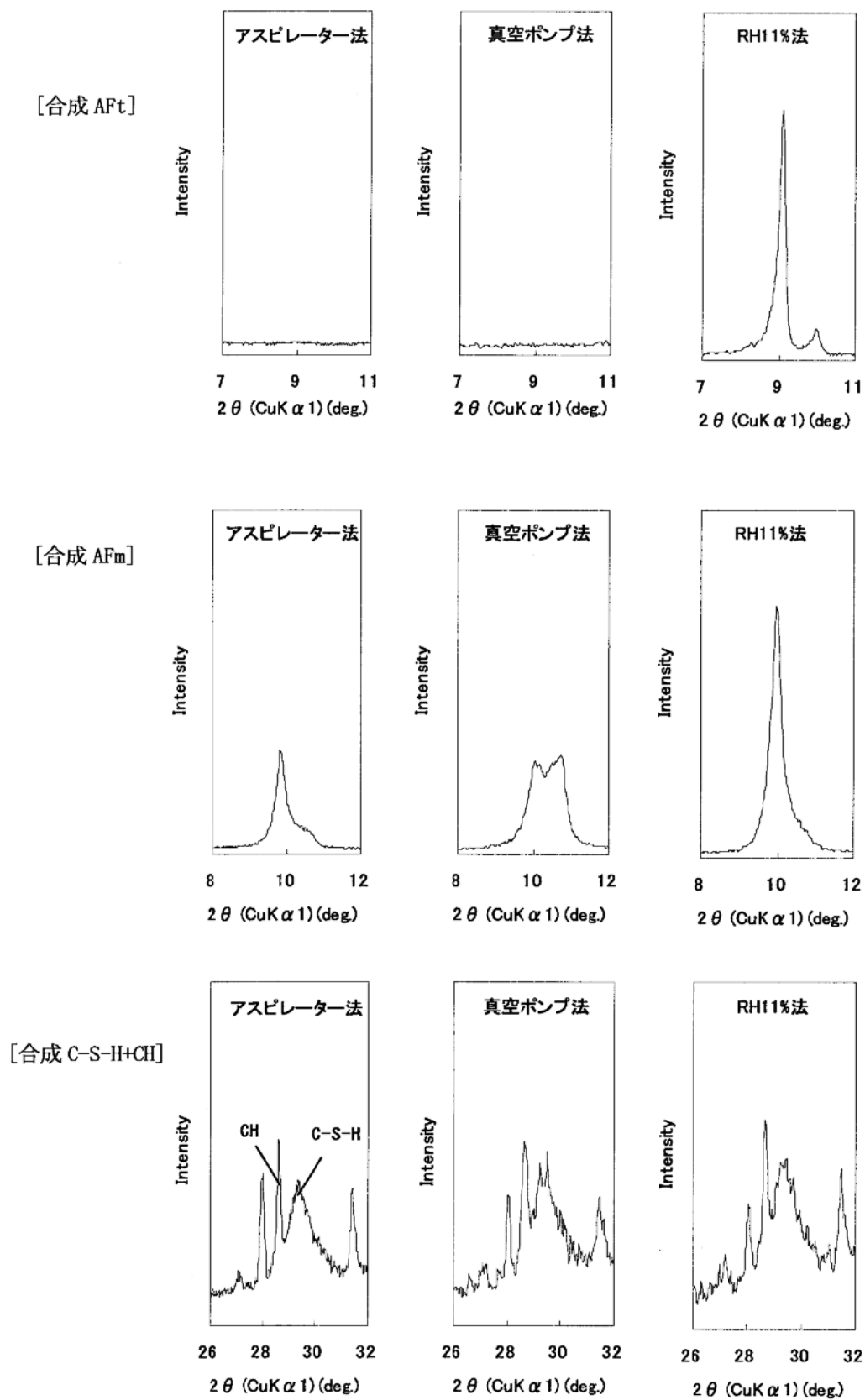


図-4.16 合成セメント水和物の粉末X線回折図

(2) 減圧乾燥における合成 AFt および合成 AFm の脱水現象の可逆性の確認 [補足]

前述のように減圧方法による乾燥では、エトリンガイトおよびモノサルフェートの回折線が消失あるいは回折線の位置が変化し、脱水により結晶構造の変化が生じていることがわかった。ここで、この脱水現象の可逆性を確認するため、以下の実験を行った。

真空ポンプ法により乾燥した合成 AFt および合成 AFm を、それぞれ 0.5g をメノウ乳鉢に量り取り、エタノール 2mL を加え、精製水を合成 AFt の場合は 300 μ L、合成 AFm の場合は 100 μ L 加えて、メノウ乳鉢でエタノールがほぼ気化するまで混合して(ここでは脱水(dehydration)の反対の処理として再水和処理と呼称する)、粉末 X 線回折用の試料とした。

図-4.17 に RH11%乾燥した場合を比較に、真空ポンプ法により乾燥した場合および再水和処理を行った場合の、合成 AFt および合成 AFm の粉末 X 線回折図を示す。合成 AFt の場合、真空ポンプ法により消失した回折線は、再水和処理により、RH11%に比べて回折線の強度は大きくないものの再び回折線を確認できた。また、合成 AFm の場合、RH11%法とほぼ同じ回折線の強度が確認できた。これより減圧乾燥により生じるエトリンガイトおよびモノサルフェートの脱水は可逆であることが分かった。

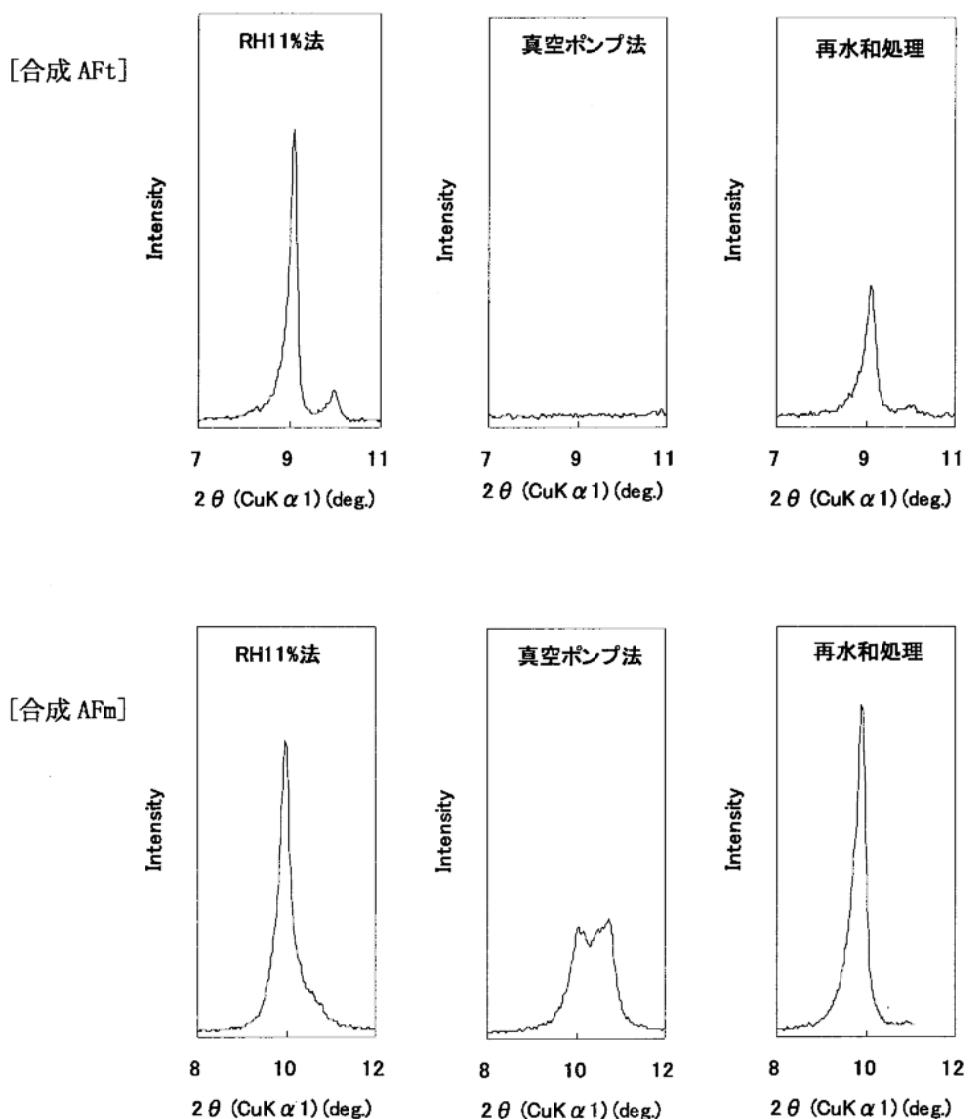


図-4.17 真空ポンプ法で乾燥した合成 AFt および合成 AFm の再水和処理前後の粉末 X 線回折図

(3) セメントペースト硬化体

セメントペースト硬化体の TG-DTA の結果より求めた質量減少率を 1000℃の質量に対する脱水量 (%) を表-4.9 に示す。また、その試料の粉末 X 線回折図を図-4.18 に示す。

区間 I の脱水量はいずれの乾燥方法も RH11%法よりも小さいものの、アスピレーター法と真空ポンプ方法で両者の脱水量に大差なかった。粉末 X 線回折では、材齢 1 日のセメントペースト硬化体でエトリンガイトの回折線はいずれの乾燥法においても認められなかった。材齢 3 日以降では 10.6° 付近に 10 水和物のモノサルフェートの回折線が認められたが、12 水和物のモノサルフェートの 9.9° の回折線は認められなかった。これらは合成 AFt および合成 AFm と同様の傾向であった。

表-4.9 1000℃の質量に対する脱水量 (%)

材齢	アスピレーター法			
	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
1 日	7.18	2.30	2.32	11.80
3 日	10.96	3.99	3.91	18.36
7 日	13.52	4.54	3.60	21.65
28 日	15.51	5.19	3.80	24.50

材齢	真空ポンプ法			
	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
1 日	7.34	2.23	1.84	11.41
3 日	11.96	4.22	2.41	18.60
7 日	13.52	4.95	2.57	21.03
28 日	15.68	5.67	2.57	23.93

材齢	RH11%法 (参考)			
	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
1 日	8.05	1.98	3.24	13.28
3 日	12.59	3.73	4.43	20.75
7 日	14.60	4.60	4.38	23.57
28 日	16.80	5.55	3.21	25.57

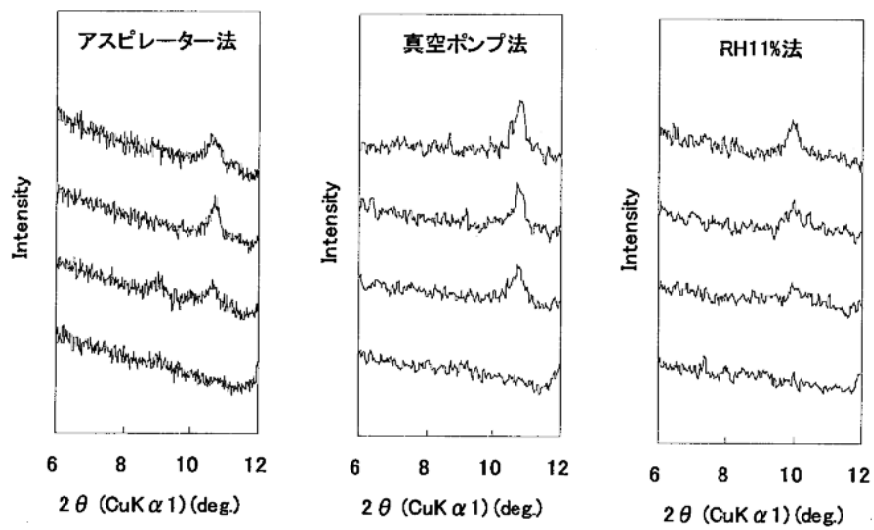


図-4.18 セメントペースト硬化体の粉末X線回折図

[下から材齢1日、3日、7日、28日の順]

4.1.9 加熱方法による乾燥の結果

(1) 合成水和物

合成したセメント水和物の TG-DTA の結果を表-4.10 に示す。また、乾燥試料の粉末 X 線回折図を図-4.19 に示す。

合成 AFt の脱水量は、40℃法および 105℃法ではそれぞれ 87.30%および 27.71%であった。粉末 X 線回折では、105℃乾燥でエトリンガイトの回折線が消失した。また、RH11%法と 40℃法を比較すると脱水量に差がほとんどなく、粉末 X 線回折でもエトリンガイトの回折線が確認でき、回折線強度もほぼ同じであった。

合成 AFm の脱水量は、40℃法および 105℃法ではそれぞれ 49.62%および 48.18%で大差ないが、RH11%法の脱水量 55.23%よりも小さかった。粉末 X 線回折では、40℃法および 105℃法ともに RH11%法の場合よりも回折線強度は低下し、105℃乾燥では 10.8° に回折線が生じて 10 水和物のモノサルフェートに変化していることがわかる。

合成 C-S-H+CH の区間 I の脱水量は 40℃法および 105℃法とも RH11%法より少なく、乾燥の程度が大きかったが、粉末 X 線回折図に違いは認められなかった。

以上のことから、40℃法は RH11%法に近い乾燥方法であり、105℃法はセメント水和物の変質を招くことが分かった。

表-4.10 1000℃の質量に対する脱水量および結合水量

乾燥方法	脱水量(%)		結合水量(mol)	
	合成 AFt	合成 AFm	合成 AFt	合成 AFm
40℃法	87.30	49.62	32.9	11.2
105℃法	27.71	48.18	10.4	10.9
RH11%法 (参考)	90.89	55.23	34.2	12.5

乾燥方法	C-S-H+CH の脱水量 (%)			
	区間 I	区間 II	区間 III	全区間
40℃法	14.90	10.64	5.82	31.36
105℃法	10.68	10.60	5.29	26.58
RH11%法 (参考)	17.09	11.70	4.68	33.47

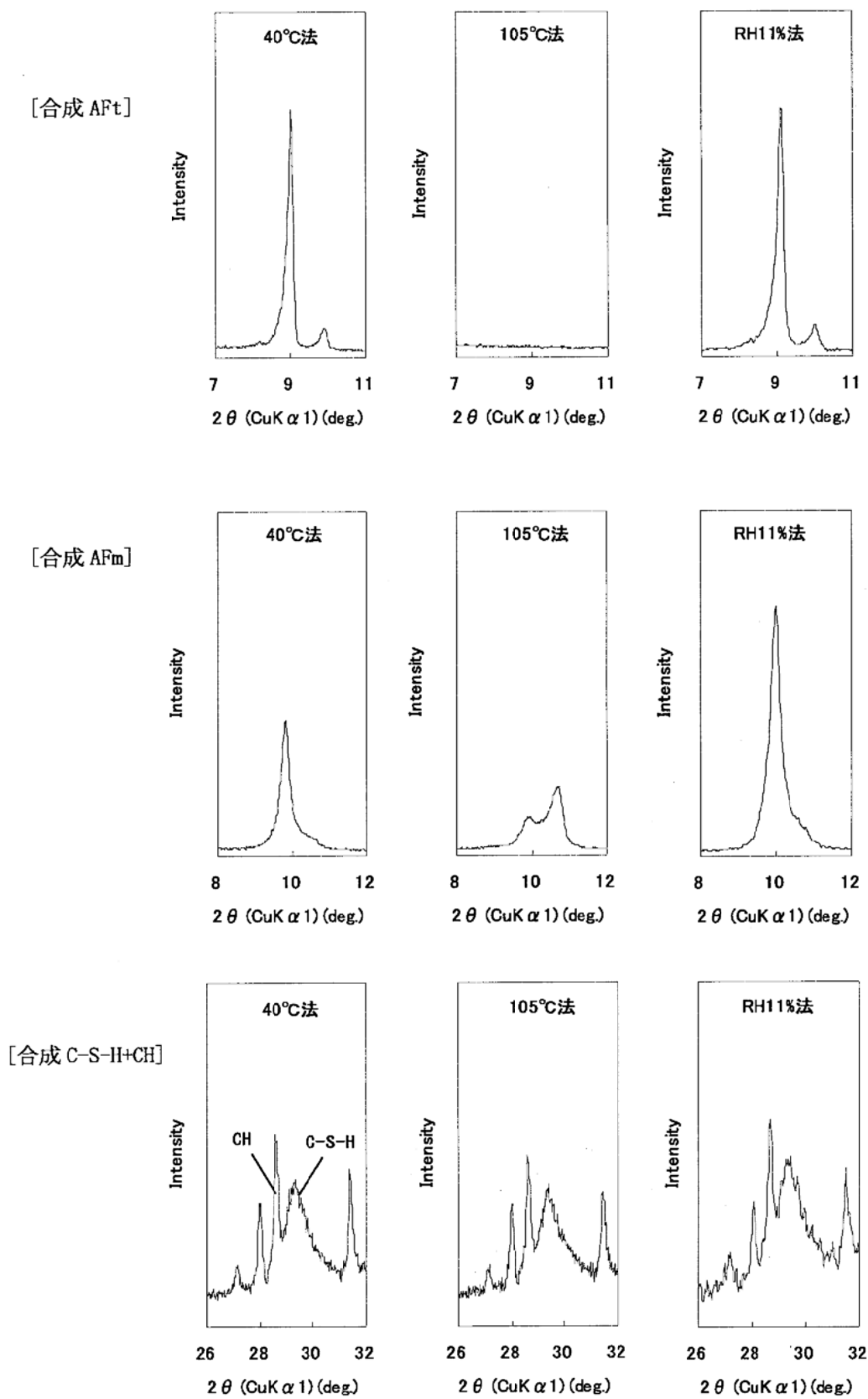


図-4.19 合成セメント水和物の粉末X線回折図

(2) セメントペースト硬化体

セメントペースト硬化体の TG-DTA の結果を表-4.11 に示す。また、乾燥試料の粉末 X 線回折図を図-4.20 に示す。

区間Ⅰの脱水量を RH11%法と比較すると、105℃法は明らかに脱水量が多いが、40℃法はほとんど差がなかった。

粉末 X 線回折により、材齢 1 日の試料中の AFt は乾燥方法の中で唯一 40℃法だけで認められた。しかし、4.1.7(3)の RH11%法と-78℃法の乾燥日数を変えた実験では、乾燥日数を経て脱水が進行するとともに回折線が消失していくことが確認されており、40℃法は炭酸化による増量の影響から見かけ上、恒量に達する日数が少ないため、回折線が消失する日数以前に乾燥を停止している可能性が考えられる。

また、105℃法では材齢 3 日以降では 10.6° 付近に 10 水和物のモノサルフェートの回折線が認められたが、12 水塩のモノサルフェートの 9.9° の回折線は認められず、減圧方法と同様な結果が得られた。なお、40℃法は材齢 28 日の試料で 9.9° の回折線が認められた。

表-4.11 1000℃の質量に対する脱水量 (%)

	40℃法			
材齢	区間Ⅰ	区間Ⅱ	区間Ⅲ	全区間
1 日	8.69	2.37	2.50	13.56
3 日	12.20	3.53	4.10	19.83
7 日	14.22	4.43	4.17	22.82
28 日	16.44	5.28	4.68	26.39

	105℃法			
材齢	区間Ⅰ	区間Ⅱ	区間Ⅲ	全区間
1 日	4.14	2.34	2.35	8.82
3 日	7.59	3.57	3.55	14.71
7 日	9.59	4.62	3.70	17.91
28 日	11.25	5.33	4.23	20.82

	RH11%法 (参考)			
材齢	区間Ⅰ	区間Ⅱ	区間Ⅲ	全区間
1 日	8.05	1.98	3.24	13.28
3 日	12.59	3.73	4.43	20.75
7 日	14.60	4.60	4.38	23.57
28 日	16.80	5.55	3.21	25.57

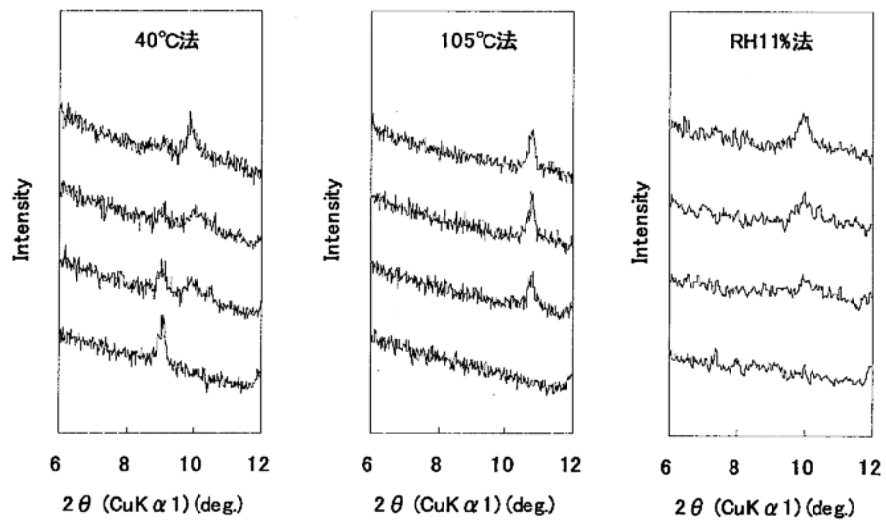


図-4.20 セメントペースト硬化体の粉末X線回折図

[下から材齢1日、3日、7日、28日の順]

4.2 アセトンへの浸せき条件の影響

4.2.1 アセトン量の違いによる1日当りの質量減少率への影響

(1) 実験方法

4.1.3 で作製した材齢1日のセメントペースト硬化体(2.5~5.0mm)10gをそれぞれ、アセトン10mL、50mL、100mLに4時間浸せきした後、吸引ろ過を行い乾燥用の試料とした。また、別にアセトンに浸せきしない試料を密封ビン中に4時間保管した。それらの試料をはかり瓶に入れRH11%法で乾燥を行い、1~2日毎の試料の質量を測定した。

(2) 実験結果

乾燥時間と乾燥質量(乾燥開始時の試料質量1gを基準とした時の乾燥後の試料質量)を図-4.21に示す。また、乾燥日数と1日当りの質量減少率(4.1.5 試料の乾燥時の恒量の判定方法を参照)を図-4.22に示す。

アセトン量を変化させた場合、乾燥24時間ではアセトン量による違いは認められなかった。しかし、図-4.22に示すように、1日当りの質量減少率を比較すると、50mLと100mLではほぼ同じ値であったが、10mLはそれらに比べやや大きな質量減少率を示し、乾燥の進行が遅いことがわかる。したがって、アセトン量が50mLと100mLの場合では、10mLの場合よりも早く恒量に達すると考えられる。すなわち、恒量に要する時間を短縮するには、アセトン量を多くすることが有効であるが、アセトン量をある程度以上増やしても恒量に要する時間は変わらないことがわかった。

一方、アセトンに浸せきしない場合は、アセトンに浸せきした場合と比べて継続的に大きな質量減少率を示した。そのため、恒量に長時間を要し、さらにその間に水和の進行も懸念される。

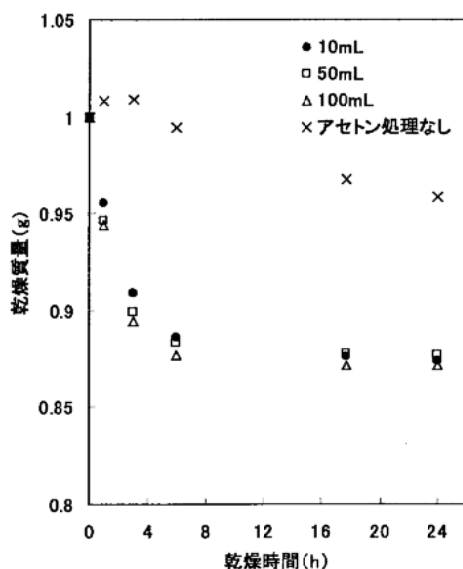


図-4.21 乾燥時間と乾燥質量の関係

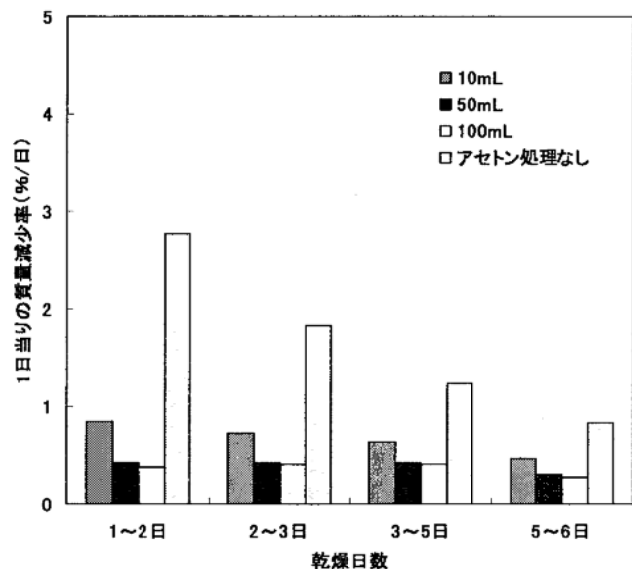


図-4.22 乾燥日数と1日当りの質量減少率の関係

4.2.2 試料の粒径の違いによる1日当りの質量減少率への影響

(1) 実験方法

4.1.3で作製した材齢1日のセメントペースト硬化体を鉄乳鉢で粗碎し、ふるいを用いて2.5～5.0mm、1.0～2.5mmおよび1.0mm以下の3種類の粒径の試料を採取した。各粒径の試料20gをアセトン200mLに2時間浸せきした後、吸引ろ過し乾燥用の試料とした。吸引ろ過した試料を3つのはかり瓶に約10gずつ入れRH11%法で乾燥を行い、1～2日毎の試料の質量を測定した。

(2) 実験結果

RH11%法で行った乾燥の乾燥時間と乾燥質量(乾燥開始時の試料質量1gを基準とした時の乾燥後の試料質量)を図-4.23に、乾燥日数と1日当りの質量減少率を図-4.24に示す。

RH11%法の場合、粒径1.0～2.5mmと2.5～5.0mmの試料は乾燥24時間では乾燥質量に違いは認められなかった。しかし、粒径1.0mm以下の試料はそれらと比べ乾燥質量は少なかった。それは粒径1.0mm以下の試料は表面積が大きいいため、乾燥開始時に水またはアセトンによる試料表面へ付着により見かけ上の試料質量が他の試料より多かったためと考えられる。また、1日以降の1日当りの質量減少率を比較すると、粒径が小さくなるに従って質量減少率は小さくなった。これは粒径が小さい試料は試料中心から表面までの距離が短く、さらに表面積も大きくなるため、水分またはアセトンが蒸発し易くなることによると考えられる。

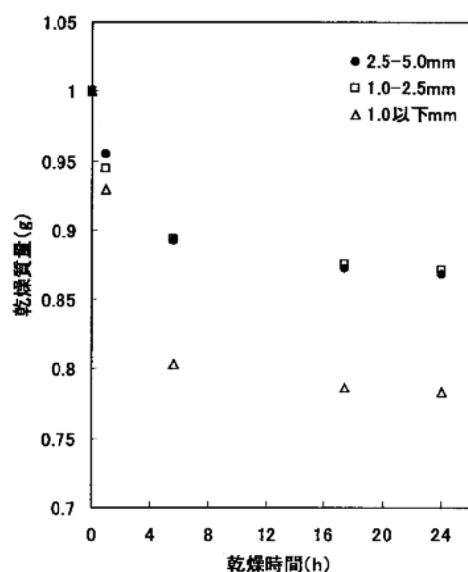


図-4.23 乾燥時間と乾燥質量の関係
(RH11%法)

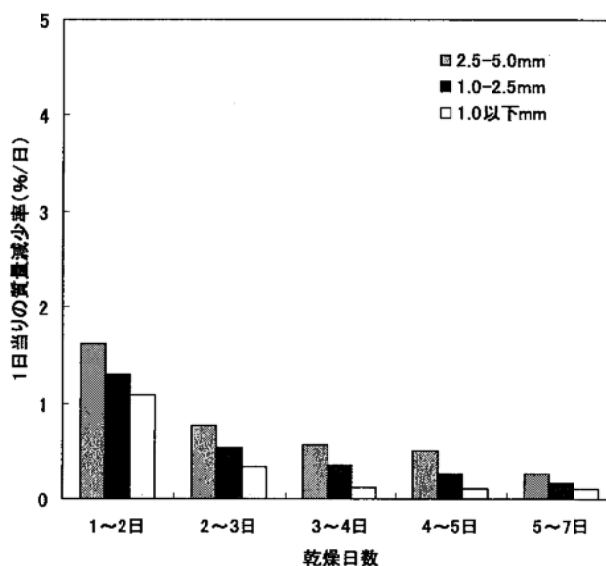


図-4.24 乾燥日数と1日当りの質量減少率の関係
(RH11%法)

4.2.3 アセトン浸せき時間の違いによる1日当りの質量減少率への影響

(1) 実験方法

4.1.3 で作製した材齢1日のセメントペースト硬化体 (2.5~5.0mm) 10g を3つ量り取り、2つの試料をアセトン 100mL に4時間、24時間、各々浸せきした。残りの1つの試料はアセトン 50mL に2時間浸せき後にアセトンを捨て、新しいアセトンを50mL 加えて更に2時間浸せきし、合計4時間浸せきした。目的の浸せき時間に達した試料は吸引ろ過を行い乾燥用の試料とした。3つの試料は順次ろ過後にはかり瓶に入れ RH11%法で乾燥を開始し、1日毎に試料の質量を測定した。

(2) 実験結果

乾燥時間と乾燥質量 (乾燥開始時の試料質量 1g を基準とした時の乾燥後の試料質量) を図-4.25 に示す。また、乾燥日数と1日当りの質量減少率を図-4.26 に示す。

アセトン浸せき時間を変化させた場合、乾燥48時間ではアセトン量による違いは認められなかった。しかし、1日から3日までの質量減少率を比較すると、浸せき時間が長い方が質量減少率は小さくなった。また、アセトン量が同じでも、途中で溶媒を取替えた場合 (2+2時間) と取替えない場合 (4時間) で比較すると、質量減少率は取替えた場合の方が小さくなった。

以上のことから、アセトンの浸せき時間は長い方が恒量に要する時間は短くなり、また、アセトン浸せきを繰り返すことも恒量に要する時間が短くなることがわかった。

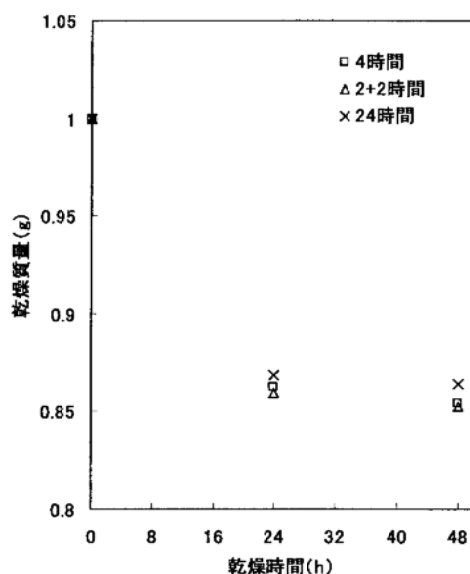


図-4.25 乾燥時間と乾燥質量の関係

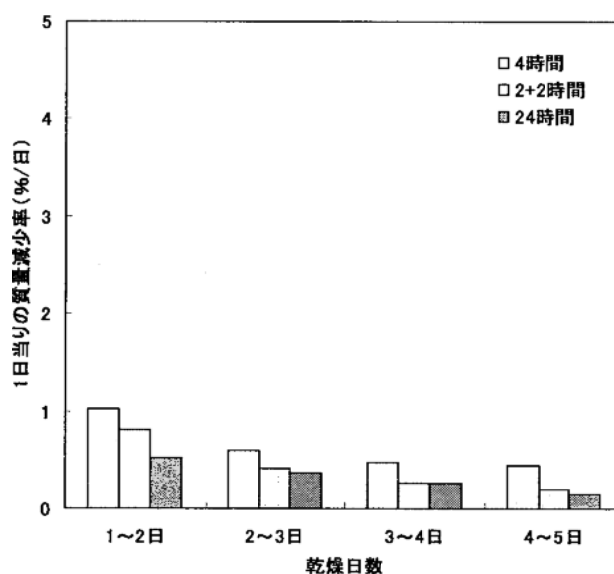


図-4.26 乾燥日数と1日当りの質量減少率の関係

4.3 まとめ

合成したセメント水和物および普通ポルトランドセメントから調製したペースト硬化体を用いて、各種乾燥方法がセメント水和物に及ぼす影響を調査した。表-4.12 に乾燥方法の違いによる粉末 X 線回折による水和物の同定結果と結合水量（合成 AFt と合成 AFm は結合水量、合成 C-S-H+CH とセメントペースト硬化体（材齢 28 日）は TG-DTA 測定による 1000℃の質量に対する脱水量）を示す。

調湿方法である RH11%法および-78℃法の場合、合成セメント水和物（合成 AFt、合成 AFm、合成 C-S-H+CH）の回折線や結合水量にほとんど差が認められなかった。セメントペースト硬化体の場合、材齢 1 日の試料においてもエトリンガイトの回折線は認められなかったが、アセトンの浸せき処理のみを行った試料では、エトリンガイトの回折線が認められており、RH11%法および-78℃法においても、乾燥の進行と共にエトリンガイトの回折線強度が低下したものと考えられる。

加熱方法である 40℃法では、RH11%法とほぼ同じ結果であった。

加熱方法である 105℃法と減圧方法であるアスピレーター法と真空ポンプ法の場合、合成 AFt は RH11%の結合水量が 34.2mol であったのに対し、それぞれ 10.4mol、14.0mol および 14.5mol と少なく、回折線のピークも消失した。また、合成 AFm は RH11%の結合水量が 12.5mol であったのに対し、10.9mol、11.3mol および 11.8mol とあまり大きな変化はなかったが、回折線のピークは RH11%と比べ小さくなり、モノサルフェートの 12 水和物が 10 水和物に変化した可能性のある回折ピークも認められた。そのため、これらの乾燥方法はセメント水和物の同定や結合水量の測定に適しているとはいえなかった。

総括すると、粉末 X 線回折によるセメント水和物の同定に限れば、乾燥処理を行わないことが望ましい。結合水量の測定においては RH11%法または 40℃法が望ましい。ただし、40℃法は乾燥機内での乾燥であるため試料の炭酸化に注意する必要がある。

なお、Copeland の D 乾燥は調湿方法の一つと考えられていたが、今回の検討結果から減圧乾燥に分類した方が妥当であることが示唆された。しかし、既往の論文との関係において非蒸発性水分を議論する場合には、従前どおり D 乾燥を用いるべきである。

また、各種の乾燥方法で恒量に要する時間を短縮するには、試料サイズを小さくすること、前処理のアセトン浸せきにおいてアセトン量を多くすること、アセトンの浸せき時間を長くすること、アセトンに繰返し浸せきすることが有効であった。

表-4.12 各乾燥方法と粉末X線回折による回折ピークの同定と結合水量および脱水量

	粉末X線回折によるピークの同定					結合水量(mol)		脱水量 (%)	
	エトリンガイト		モノサルフェート		C-S-H				
	合成 AFt	材齢 1 日	合成 AFm	材齢 28 日	合成 C-S-H	合成 AFt	合成 AFm	合成 C-S-H	材齢 28 日
RH11%法	○	×	○	○	○	34.2	12.5	33	26
-78℃法	○	×	○	○	○	34.5	11.9	32	25
40℃法	○	○※1	○※2	○	○	32.9	11.2	31	26
真空ポンプ法	×	×	△	△	○	14.5	11.8	30	24
アスピレーター法	×	×	△	△	○	14.0	11.3	29	24
105℃法	×	×	△	△	○	10.4	10.9	27	21

記 号：○=回折線が認められる。×=回折線が認められない。

△=回折線が認められるが、一般的な AFm の 12 水塩以外の回折線も認められた。

注) ※1：乾燥期間が恒量に至っていない可能性があった。※2：回折線強度が RH11%法に比べて低かった。

参考文献：

- 1) H.F.W.Taylor : Cement Chemistry p.142, p.172 (1990)
- 2) L.E. Copeland and J.C. Hayes: Determination of Non-Evaporable Water in Hardened Portland-Cement Paste, ASTM Bulletin, no.194, pp.70-74(1953)
- 3) T.C. Powers: The Nonevaporable Water Content of Hardened Portland-Cement-Paste -Its Significance for Concrete Research and Its Method of Determination, Bulletin 29, Portland Cement Association, pp.13-14(1949)

[実験担当 早川友幸・三隅英俊]

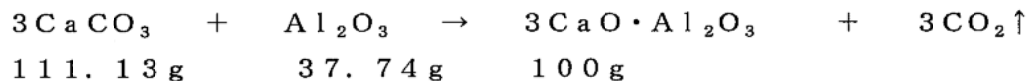
[執筆担当 早川友幸]

【参考資料】 エトリンガイトおよびモノサルフェートの調製方法

1. エトリンガイト ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)¹⁾

(1) $3CaO \cdot Al_2O_3$ の合成

$3CaO \cdot Al_2O_3$ (以下 C_3A と表記) は、試薬特級の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いて化学量論式に基づき調合を行った。化学量論式と 100g 合成時の調合量を以下に示す。



調合した試薬を乳鉢にいれ、エタノールを媒体に湿式混合粉碎した。エタノールを揮発除去後に、調合試料を加圧成型機で直径 2cm 程度のペレットに成形した。ペレットを白金皿内に重なり合わないように入数枚入れ、1350℃で 3 時間焼成した。焼成後、ディスクミル等で粉碎し、再度加圧成型機でペレット成形して焼成を 3 回繰り返した。

図-4.A1 に 3 回焼成を繰り返した焼成物の粉末 X 線回折図を示す。これより、焼成物中には C_3A 以外の結晶性化合物が生成していないことを確認した。これをディスクミルでブレン比表面積 4100cm²/g に粉碎して調製した。

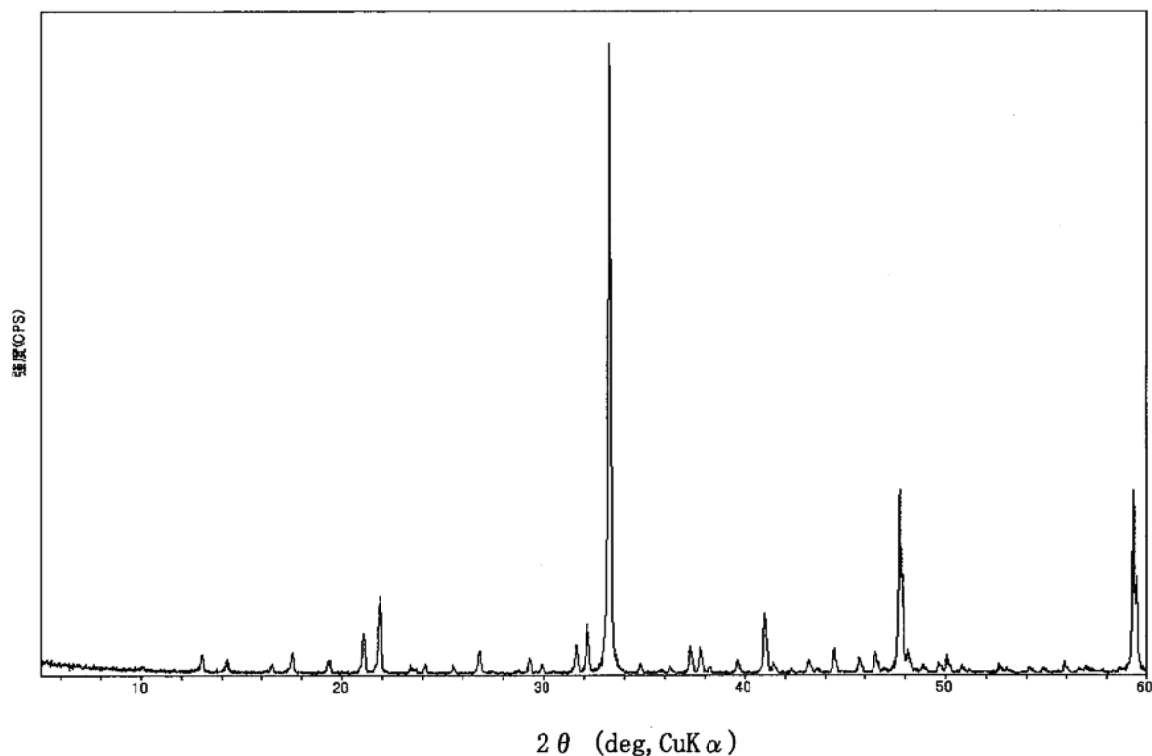


図-4.A1 焼成物の粉末 X 線回折図

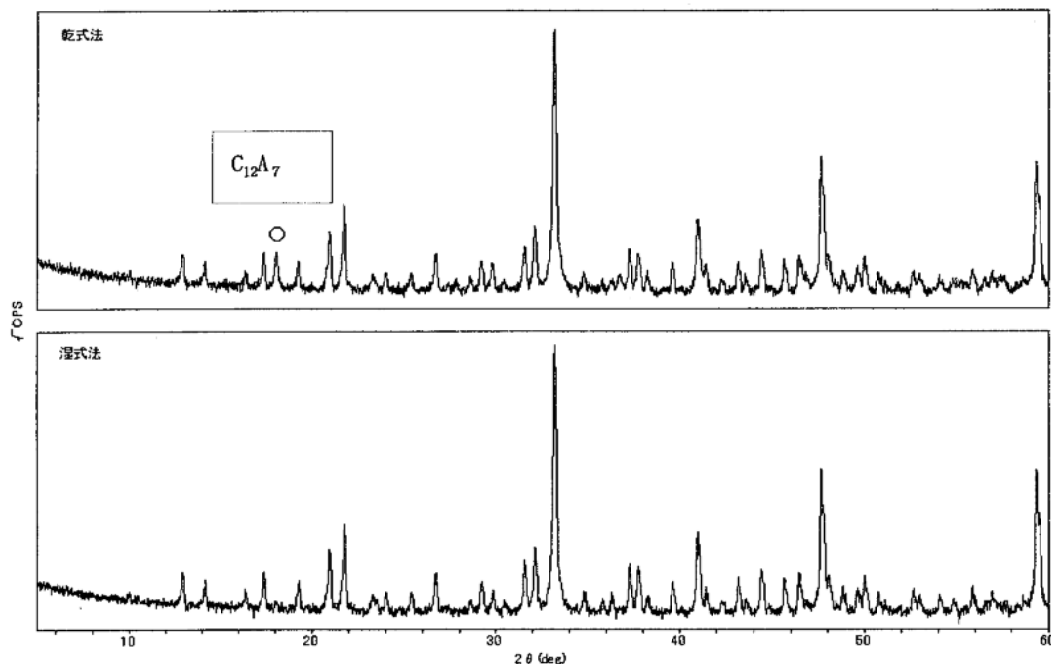


図-4. A2 調合原料の混合方法が異なる焼成物の粉末X回折図

なお、参考までに出発原料の混合方法が異なる場合の、焼成物の粉末X線回折図を図-4. A2 に示す。これより乾式混合（調合済みの試薬を乳鉢に入れて混合）した場合、 C_3A 以外に 18° 付近に $C_{12}A_7$ の回折線が認められた。これは試料調整時の混合が十分でなかったことに起因していると思われる。湿式混合では C_3A 単一相であることを確認した。試料調製時には均質性を確保する工夫が必要である。

(2) エトリンガイトの合成

合成した C_3A と試薬特級の硫酸カルシウム二水和物 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) をモル比 1 : 3 で混合し、ディスクミルで数十秒間粉砕した。混合原単位を以下に示す。

	1	$3CaO \cdot Al_2O_3$	+	3	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	26	H_2O	→	1	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$
原単位g		21.527			41.154			37.319			100

この混合試料に水／粉体比 10 の条件で蒸留水を添加し、スチロール容器内に入れ $20^\circ C$ 恒温室内で密封養生した。水和反応を促進するためスチロール容器内に攪拌子を入れてマグネチックスターラーで回転させながら、14 日間反応させた。上澄み液を捨てた後、 $20^\circ C$ 恒温室内で乳鉢を用いて多量（合成試料量に対して 20 倍程度）のアセトンに約 2 時間浸せきした。水流式アスピレーターにより吸引ろ過を行った。この操作を 2 回繰り返した。

乾燥は、ガラスデシケーター内で水和物をビニール袋に開放状態で入れて水流式アスピレータを用い

て1.5時間行った。乾燥終了後、粉末X線回折および熱重量示差熱分析(TG-DTA)を行った。

図-4. A3 に合成水和物の粉末X線回折図を示す。

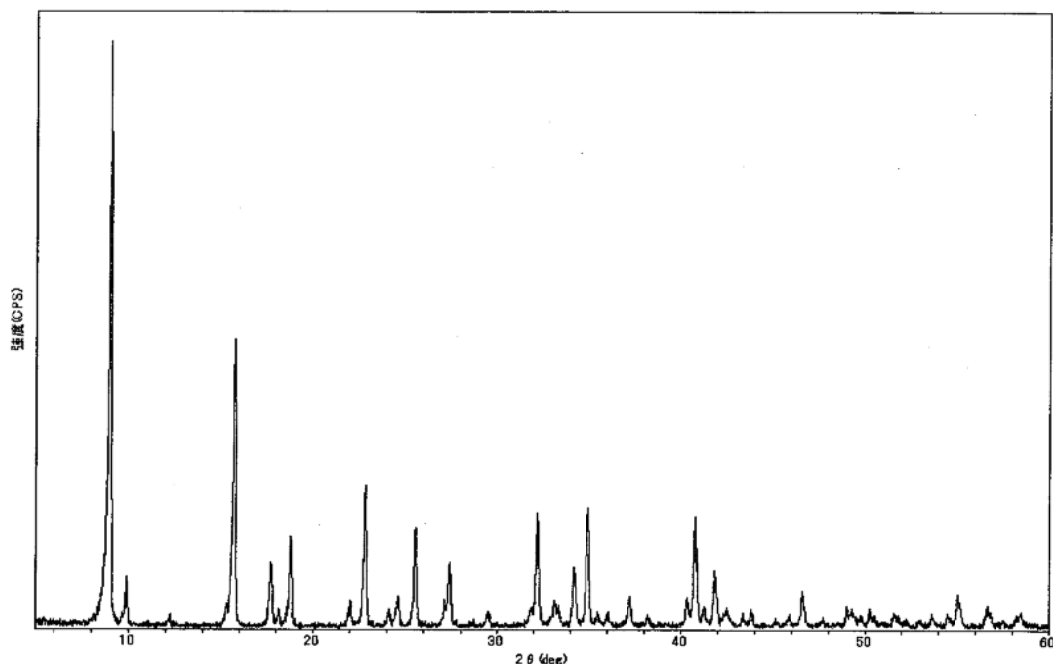


図-4. A3 合成エトリンガイトの粉末X線回折図

図-4. A3 より合成物がエトリンガイトが単一相であることを確認した。

図-4. A4 に合成エトリンガイトのTG-DTAの結果を示す。1000℃までの重量減少割合より合成水和物がエトリンガイト($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot nH_2O$)として、その結水量(n)を算出すると31.2(mol)となった。そして、DTAでは120℃付近に吸熱ピークが認められた。

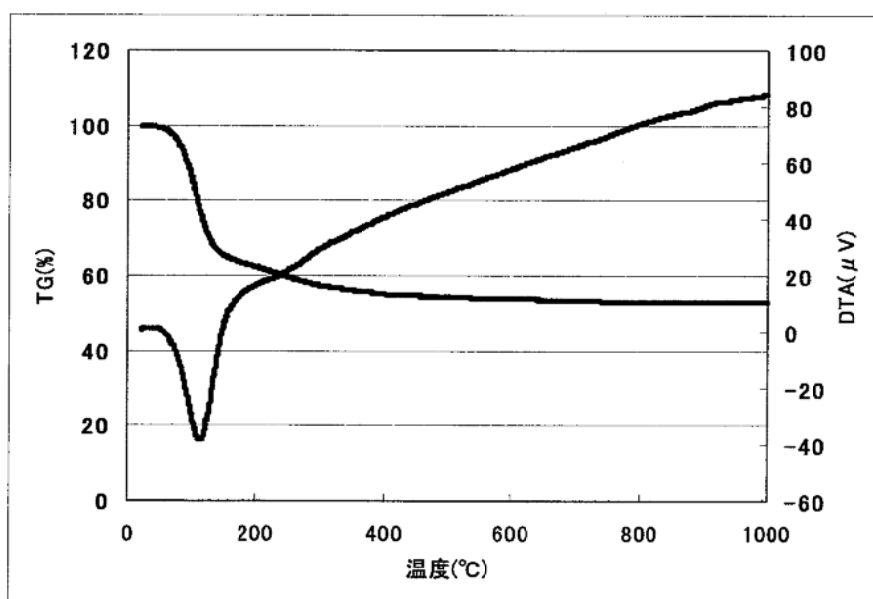


図-4. A4 合成エトリンガイトのTG-DTA 結果

(3) 合成エトリンガイトのSEM 観察

図-4. A5 に合成エトリンガイトの SEM 写真を示す。

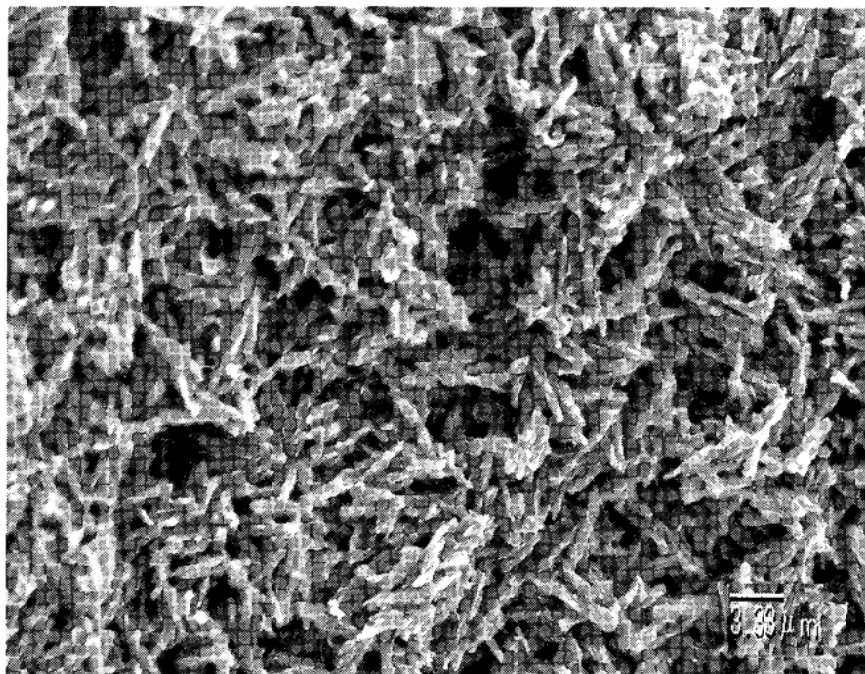


図-4. A5 合成エトリンガイトのSEM写真

2. モノサルフェート ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) ¹⁾

(1) $3CaO \cdot Al_2O_3$ の合成

C_3A は 1. (1) と同様に合成を行った。

(2) モノサルフェートの調製

合成した C_3A と試薬特級の硫酸カルシウム二水和物 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) をモル比 1 : 1 で混合し、ディスクミルで数十秒間粉碎した。混合原単位は以下に示す。

	1	$3CaO \cdot Al_2O_3$	+	1	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+	10	H_2O	→	1	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
原単位/g		43.403			27.658			28.939			100

この混合試料に水を水／粉体比 10 の条件で蒸留水を添加し、スチロール容器内に入れ 20℃恒温室内で密封養生した。水和反応を促進するためスチロール容器内に撹拌子を入れてマグネチックスターラーで回転させながら、3日間反応させた。上澄み液を捨てた後、20℃恒温室内で乳鉢を用いて多量（合成試料量の 20 倍程度）のアセトンに約 2 時間浸せき混合した。水流式アスピレーターにより吸引ろ過を行った。この操作を 2 回繰り返し行った。

ガラスデシケーター内で水和物をビニール袋に開放状態にして入れて水流式アスピレータを用いて 1.5 時間乾燥した。乾燥終了後、結晶相の同定のために粉末 X 線回折および TG-DTA を行った。

図-4. A6 に合成モノサルフェートの粉末 X 線回折図を示す。

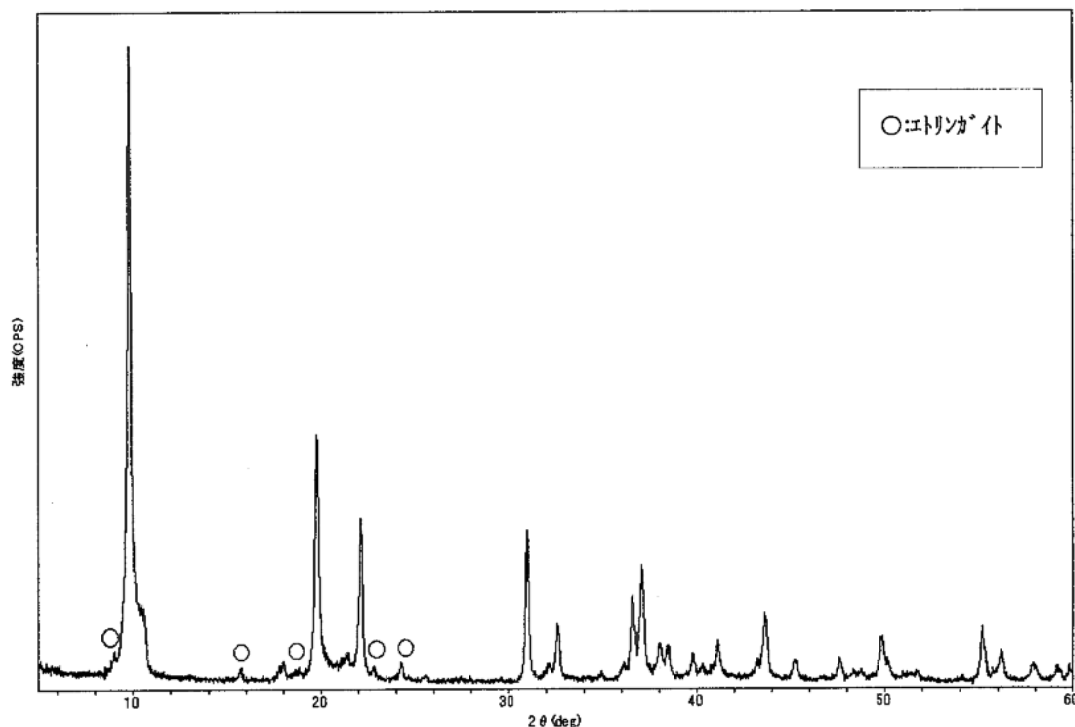


図-4. A6 合成モノサルフェートの粉末 X 線回折図

図-4. A6 のチャート内の○印は副生したエトリンガイトのピークを示している。単一相のモノサルフェートを合成することができなかった。

また、合成モノサルフェートの TG-DTA の結果を図-4. A7 に示す。1000℃までの重量減少割合より合成物がモノサルフェート ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$) として結合水量(n)を算出すると 12.3(mol)となった。そして、DTA の吸熱ピークは 70、115、190、285℃付近に見られた。これらは合成モノサルフェートからの脱水を表していると推定される。また、850℃付近に発熱ピークが見られるが、非晶質から結晶質への転移を表していると推定される。

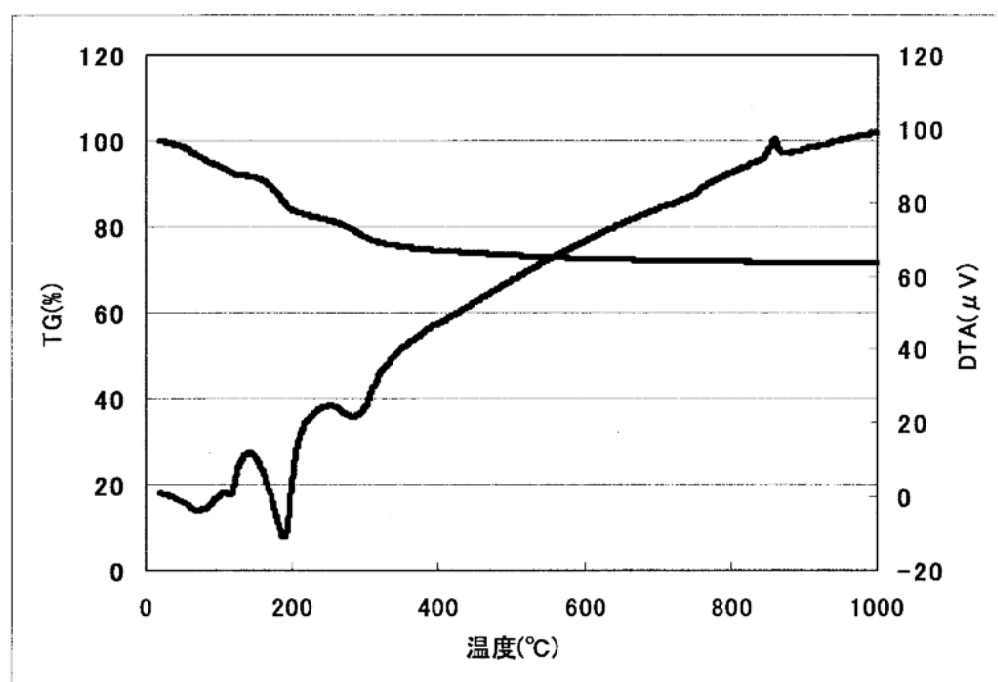


図-4. A7 合成モノサルフェートの TG-DTA チャート

(3) 選択溶解法によるモノサルフェートの調製

(2)において確認された副生エトリンガイトを選択溶解法により除去することとした²⁾。

選択溶解方法は、以下のとおりである。

ガラス製ビーカー内に試薬1級のエチレングリコール、メタノールを1:3の割合で混合した溶液を作製し、(2)で合成したモノサルフェートの質量を1に対して溶液質量を10の割合で混合し、ビーカー内に攪拌子を入れてマグネチックスターラーで回転させながらドラフト内で3時間行った。

その後、水流式アスピレータを用いて吸引ろ過を行った。さらに、メタノールを用いて残渣をブフナー上で洗浄、吸引ろ過後、溶媒を試薬1級のジエチルエーテルを用いて同様に残渣を洗浄した。

乾燥は、ガラスデシケーター内で水和物をビニール袋に開放状態にして入れて水流式アスピレータを用いて1.5時間行った。乾燥終了後、粉末X線回折およびTG-DTAを行った。

図-4. A8 に選択溶解後のモノサルフェートの粉末X線回折図を示す。これよりモノサルフェートの単一相であることが確認できた。

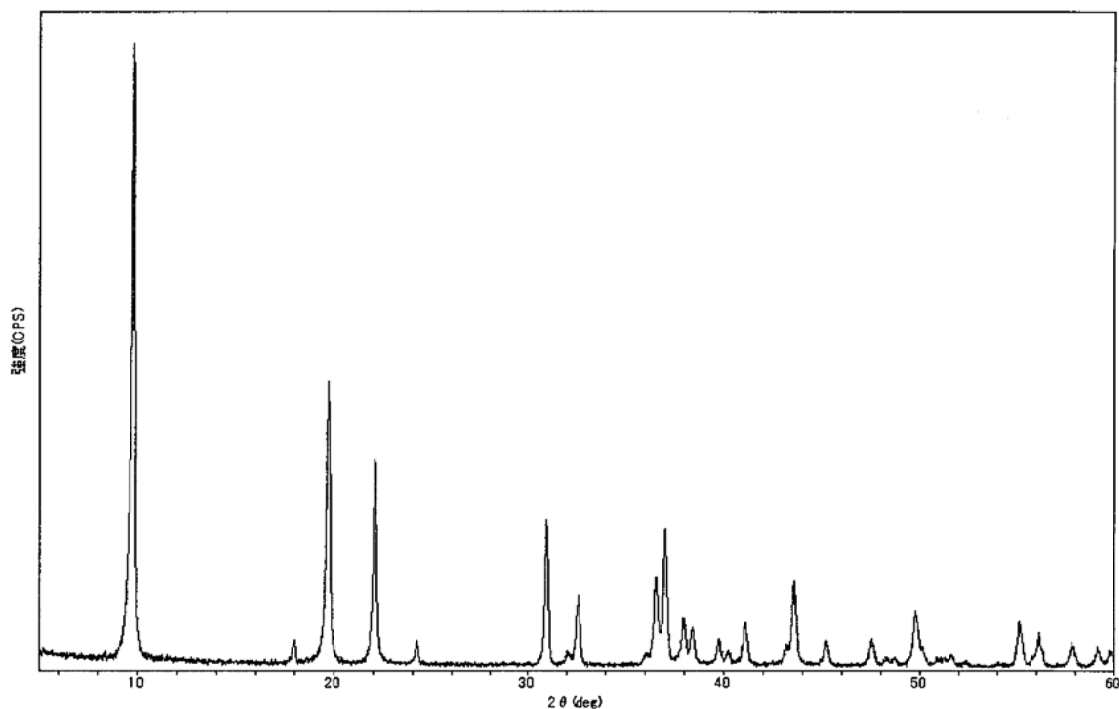


図-4. A8 選択溶解後のモノサルフェートの粉末X線回折図

また、選択溶解処理した合成モノサルフェートのTG-DTAの結果を図-4. A9 に示す。1000℃までの重量減少割合より選択溶解後の合成物がモノサルフェート ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$) として結水量(n)を求めところ12.4(mol)となり、選択溶解前とほぼ同じ値であった。

図-4. A9 のDTAの吸熱ピークは図-4. A7と同様に70、115、190、285℃付近に見られた。また、850℃付近に発熱ピークが見られた。以上よりDTAの結果についても選択溶解前とほぼ同じになった。

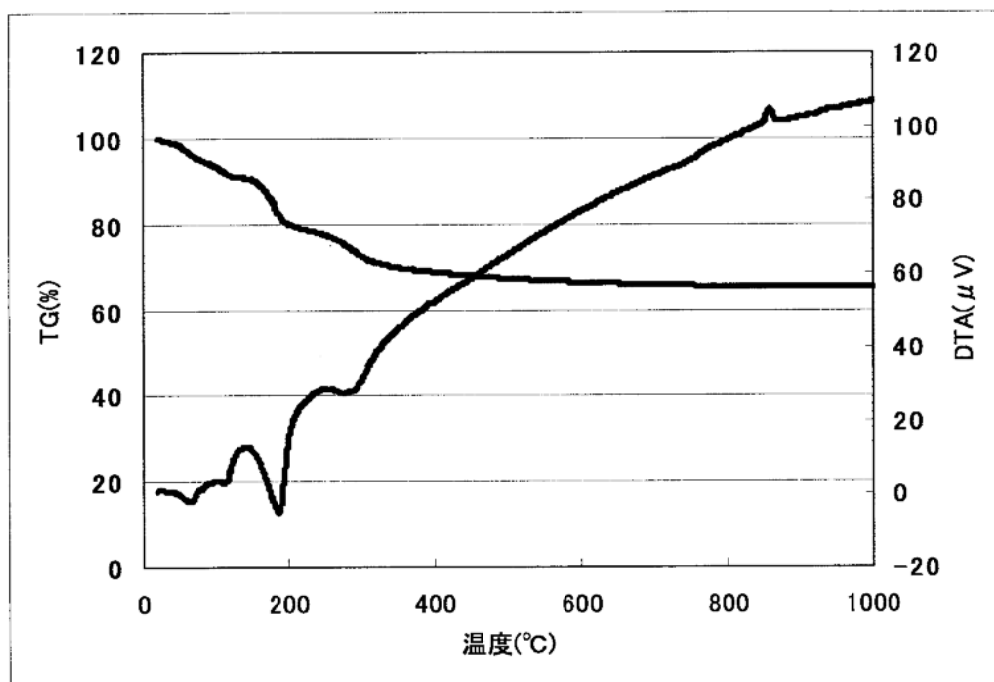


図-4. A9 合成モノサルフェート（選択溶解後）のTG-DTA チャート

(4) 合成モノサルフェートの走査型電子顕微鏡(SEM) 観察

図-4. A10 に合成したモノサルフェート（選択溶解後）のSEM 写真を示す。

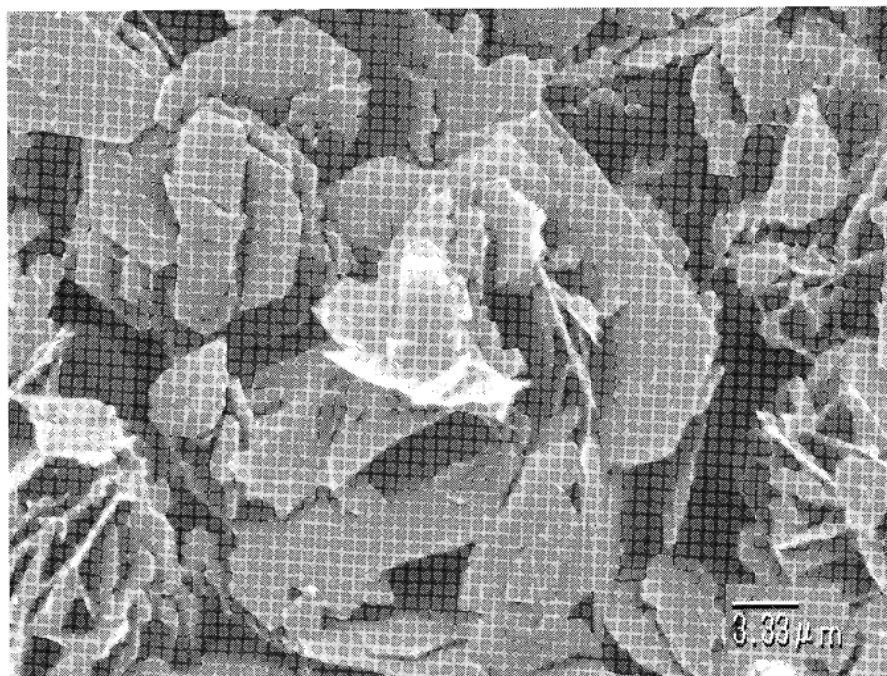


図-4. A10 合成モノサルフェート（選択溶解後）のSEM 写真

3. 合成モノサルフェートの加熱による変化について

2. (2)、(3)の実験において TG-DTA で重量減少変化がないにもかかわらず、850℃付近で発熱ピークが見られた。そこで、合成モノサルフェート（選択溶解後）の熱による結晶状態、結晶相の変化について調べた。既往の研究でも検討されているので参考にした³⁾。

実験：合成モノサルフェート（選択溶解後）を任意の温度で加熱し、冷却後の試料について XRD により測定を行いピークの同定を行った。

図-4. A11 に各温度で加熱後の粉末 X 線回折図を示す。

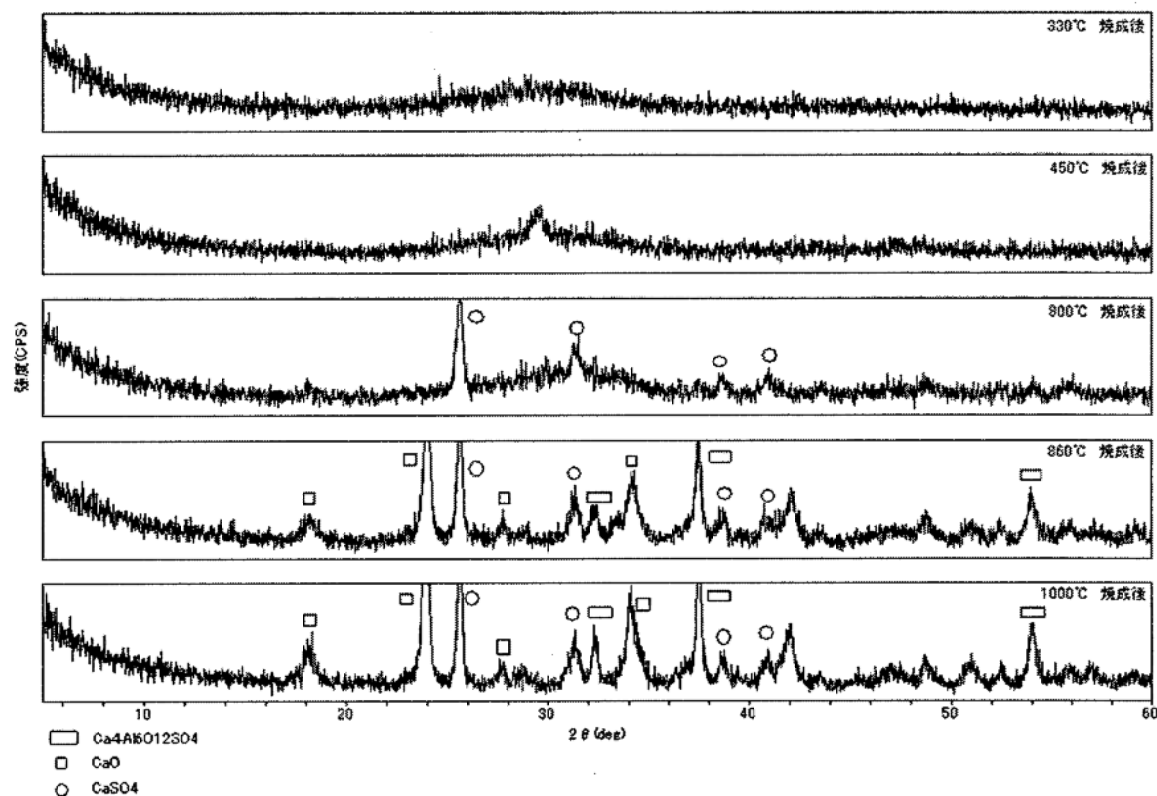


図-4. A11 合成モノサルフェートを所定の温度で加熱した場合の粉末 X 線回折図

図-4. A8 に示すとおり、加熱前は単一相のモノサルフェートを示していたが、図-4. A11 に示すとおり 450℃加熱後では非晶質になる。その後、800℃加熱後では CaSO_4 の回折線が認められ、DTA で発熱ピークが検出されている 850℃付近では 860℃加熱後では CaSO_4 の他に CaO 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4 \cdot (3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4)$ の回折線が認められた。また、1000℃加熱後では 860℃加熱後とほぼ同一の回折図であった。

合成モノサルフェートの加熱過程での変化を調べた結果、330℃で非晶質化し、860℃で CaSO_4 、 CaO 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4 \cdot (3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4)$ に変化していることがわかった。

参考文献：

- 1) 李 琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系水和物の合成, J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru), vol.14, pp.196-204(1997)
- 2) I. Odler and S. Abdul-Maula: Possibilities of Quantitative Determination of the AFt-(ettringite) and AFm-(monosulphate) Phases in Hydrated Cement Pastes, Cement and Concrete Research, vol. 14, pp.133-141(1984)
- 3) 鈴木英介, 横田 修, 菅野雅史, 町長 治: モノサルフェートの熱分解と炭酸化, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, vol.18, pp.17-25(1997)

[執筆担当：七澤 章]

【参考資料】 低 W/C のセメントペースト硬化体の水和停止に関する検討

低 W/C のセメント硬化体は組織が緻密であるため、試料内部からの水分の逸散が阻害され、W/C が高いセメント硬化体と同様な水和停止条件で水和を停止することが可能かどうか検証する必要がある。そこで、W/C=0.2 と W/C=0.4 のセメントペースト硬化体を用い、アスピレーター乾燥により水和を停止し、その試料を保管して保管期間による結合水量の変化を調べた。

1 試料調製方法

(1) 試料

セメントは普通ポルトランドセメント(セメント協会で販売している研究用セメント 2005 年)を用いた。練混ぜ水は蒸留水を用い、化学混和剤はポリカルボン酸エーテル系減水剤を用いた。

(2) 練り混ぜ方法

W/C=0.2 のセメントペースト硬化体は環境温度 20℃、相対湿度 80%の恒温室でセメント 1000g、蒸留水 190g、ポリカルボン酸エーテル系減水剤 10g を秤量し、モルタルミキサーで 1 分間練り混ぜた。W/C=0.4 のセメントペースト硬化体は、セメント 1000g、蒸留水 400g を秤量し、同様にモルタルミキサーで 1 分間練り混ぜた。練り混ぜたペーストは、2×2×8cm の型枠に入れ恒温室で所定材齢まで封緘養生した。

なお、材齢は 1 日および 7 日とした。

(3) セメントペースト硬化体の乾燥方法

所定の材齢に達した時点で脱型し、鉄乳鉢を用いて粗砕して 2.5mm と 5.0mm の篩を用いて、2.5mm ～5.0mm の粒径を試料とした。これらの試料を約 30g 秤量してビーカーに入れ、300mL の試薬 1 級アセトンを入れた。これをガラス製デシケーター内に置きアスピレーター(循環式 or 水道)により 1 時間吸引・脱気した。その後、アセトンを捨て再度、新しいアセトンを 300mL 入れて 1 時間吸引・脱気した。なお、以上の操作は 20℃の恒温室で行った。

引続き、アセトンを捨てた後、はかり瓶に 5g 程度ずつ試料を取分け、はかり瓶をガラス製デシケーター内に置き水流式アスピレーターにより吸引して乾燥した。

(4) 熱分析用試料の調製および熱分析条件

乾燥後の試料をメノウ乳鉢で粉碎し 150 μm 篩を全通させ熱分析用試料とした。また、小分けした残りの 2.5mm～5.0mm の試料はポリエチレン製袋(ユニパック 厚さ 0.04mm)に入れガラス製デシケーター内で保管し、所定の保管期間毎に、同様に粉碎し、熱分析用試料とした。測定条件を表-4. B1 に示す。

表-4. B1 熱分析条件

測定温度範囲	室温から 550℃
昇温速度	10℃/分
試料量	約 25mg
測定雰囲気	窒素ガス、50mL/分

2 測定結果

(1) 乾燥時の試料の質量減少曲線

図-4. B1 に $W/C=0.2$ の、図-4. B2 に $W/C=0.4$ の乾燥時間が 15 時間以降の質量減少曲線を示す。 $W/C=0.2$ においても乾燥時間にしたがって試料の質量減少が認められる。乾燥終了直前の 1 日当りの質量減少率は $W/C=0.2$ の材齢 1 日では 2.96(%/日)、材齢 7 日では 2.29(%/日)であった。また、 $W/C=0.4$ の材齢 1 日では 1.92(%/日)、材齢 7 日では 1.97(%/日)であった。したがって、質量減少率からいえば、まだ恒量に達していなかった。

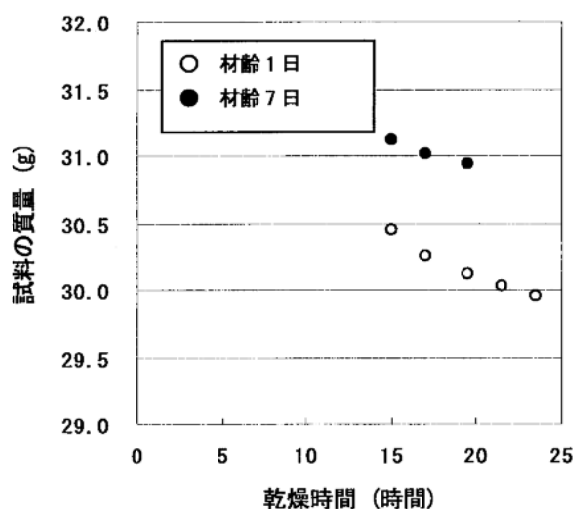


図-4. B1 $W/C=0.2$ のセメントペースト硬化体の乾燥時間に対する試料の質量変化

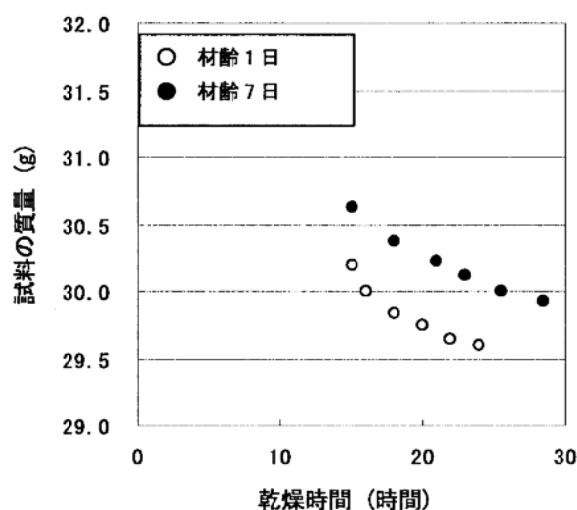


図-4. B2 $W/C=0.4$ のセメントペースト硬化体の乾燥時間に対する試料の質量変化

(2) 試料の保管期間による結合水量の変化

TG-DTA(示差熱重量分析)法により、乾燥試料の結合水量を定量した。結合水量を表-4. B2 に示す。室温から水酸化カルシウムの脱水が開始する区間を区間Ⅰとし、水酸化カルシウムの脱水を区間Ⅱとして定量した。なお、質量減少率は試料ベースで計算した。図-4. B3 に $W/C=0.2$ の、図-4. B4 に $W/C=0.2$ の試料の保管期間と結合水量との関係を示す。

上記の(2.1)において述べたように、乾燥状態が恒量に達していなかったため、保管期間内においては、乾燥が進行するか、または水和が進行することが考えられる。乾燥が進行していないと仮定した場合、保管期間が長くなるにつれ水和が進行した場合、結合水量の増加が認められるはずである。また、逆に乾燥が進行し、水和は進行していないと仮定した場合も結合水量の増加が認められるはずである。しかし、特に保管期間にともない結合水量の増加は認められなかった。以上の結果から、乾燥時における質量減少率が約 2(%/日)となった時点で乾燥を中止した場合でも、セメントペースト硬化体の W/C によらず、保管時において水和はほとんど進行しないといえる。

表-4. B2 セメントペースト硬化体の結合水量

[単位：質量%]

保管期間	W/C=0.2					
	材齢 1 日			材齢 7 日		
	区間 I	区間 II	合計	区間 I	区間 II	合計
0 日	7.57	1.49	9.06	10.28	1.85	12.13
3 日	7.82	1.48	9.30	10.24	1.81	12.05
7 日	7.52	1.52	9.04	10.39	1.90	12.29
28 日	7.40	1.49	8.89	9.56	1.90	11.46
56 日	6.97	1.64	8.61	9.64	1.90	11.54

[単位：質量%]

保管期間	W/C=0.4					
	材齢 1 日			材齢 7 日		
	区間 I	区間 II	合計	区間 I	区間 II	合計
0 日	8.94	2.37	11.31	13.86	3.58	17.44
3 日	8.08	2.33	10.41	13.11	3.64	16.75
7 日	7.87	2.40	10.27	13.64	3.54	17.18
28 日	7.38	2.40	9.78	13.68	3.58	17.26
56 日	7.33	2.46	9.79	12.28	3.75	16.03

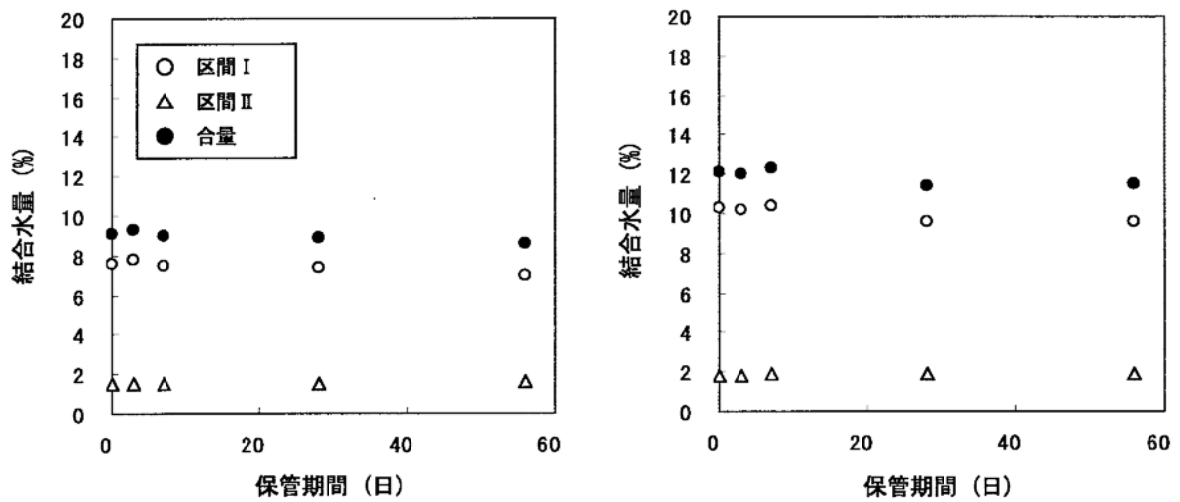


図-4. B3 W/C=0.2 のセメントペースト硬化体の保管期間に対する結合水量の変化

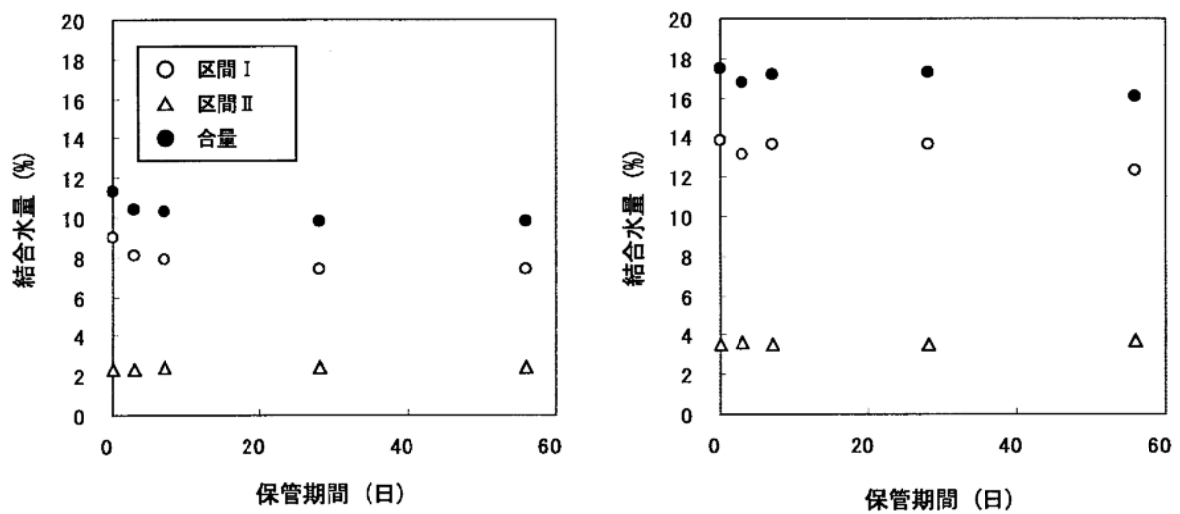


図-4. B4 W/C=0.4 のセメントペースト硬化体の保管期間に対する結合水量の変化

[執筆担当：早川友幸、七澤 章]

5. 実験別の水和停止方法

文献調査および実験検討結果を勘案して、解析目的別に水和停止方法を表-5.1 に整理した。次節以降にその手順を述べる。

表-5.1 解析目的別の水和停止方法の一覧

目的 (参照節)	手段	水和停止方法 (◎：必須、○：推奨、△：適用可、×：不適)				
		溶媒抽出	乾燥方法			
			RH11%	D 乾燥	乾燥機 (40℃)	乾燥機 (105℃)
結合水量 (3.1 節、4.1-3 節、 5.1 節)	電気炉 TG-DTA	◎	○ ^{※1}	○ ^{※2}	△ ^{※3}	△ ^{※4}
水酸化カルシウム 量	TG-DTA DSC XRD	◎	○	○	○	○
水和生成物の同定 (3.2 節、4.1-3 節、 5.2 節)	XRD	◎	△ ^{※5}	×	△	×
水和生成物の定量 (3.2 節、4.1-3 節、 5.2 節)	XRD	◎	△ ^{※6}	×	△	×
細孔径分布の測定 (3.3 節、5.3 節、 5.4 節)	水銀圧入方法	◎		(△)		
	気体吸着方法 (定量方法)	◎		(△) ^{※7}		
比表面積の測定 (3.3 節、5.4 節)	気体吸着方法 (定量方法)	◎		(△) ^{※7}		
	気体吸着方法 (流動方法)	◎	(△) ^{※8}		(△) ^{※8}	
硬化体の形態・組 織観察 (3.3 節、5.5 節、 5.6 節)	SEM EPMA	◎		○ ^{※7}		
	光学顕微鏡 (反射・偏光)	◎		○		△

注：括弧書きは当該方法が文献等で実施されているが、その適用可否の結論に至らなかったもの。

※1 化学結合水量(2.2 節参照)を測定する場合は RH11%乾燥を行う必要がある。

※2 非蒸発性水量(2.2 節参照)を定量する場合は D 乾燥を行う必要がある。

※3 エトリンガイトの結晶水の一部が取り除かれる場合があるので注意を要する。

※4 水和生成物の結合水の一部が取り除かれるので、本方法で測定した値は 105℃乾燥を基準とした強熱減量と表記することが望まれる。

※5 恒量まで乾燥した場合、エトリンガイトの回折線が消失する場合があるので溶媒置換方法のみ実施することが望ましい。

※6 エトリンガイトの回折線が消失する場合があるので注意を要する。

※7 D 乾燥に限定するものではないが、試料は装置内で高真空環境下におかれることを考慮した。

※8 RH11%乾燥あるいは 40℃乾燥に限定するものではないが、脱ガス条件に留意する必要がある。

以降の節では、水和停止方法として RH11%乾燥および D 乾燥が基本となる。以下にそれぞれの方法に使用する装置の概要を示す。

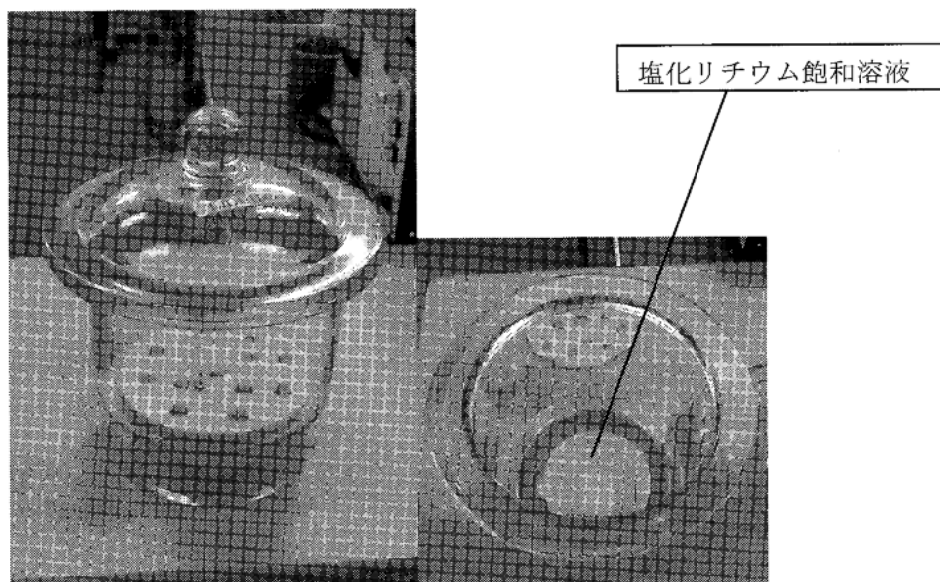


図-5.1 RH11%乾燥装置の一例



図-5.2 D乾燥装置の一例

5.1 結合水の測定

結合水量は、セメントの水和反応の機構や速度を調査するうえで重要な指標の一つである。本節は、結合水を定量する際の水和停止方法を示すとともに、その手順について規定する。

なお、ここでいう結合水は、3.1 節と同様、各種方法によりセメント硬化体(水和物)から自由水を除去した条件で求められる水の総称であり、RH11%乾燥を基準とする化学結合水やD 乾燥を基準とする非蒸発性水分は、これに内包される。

5.1.1 適用範囲

硬化したコンクリート、モルタルあるいはセメントペーストの結合水量の測定を対象とする。

5.1.2 結合水の測定に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等による切断、またはハンマー等により破碎し、5mm程度の大きさにする(解説 1 参照)。
②水和停止	アセトンに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる(解説 2 参照)。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い。 【RH11%乾燥の場合】 塩化リチウム飽和溶液を用いて相対湿度 11%に調整したデシケーターあるいは容器内に試料を設置する(解説 3 参照)。 【D 乾燥の場合】 真空ポンプ、冷却トラップおよび真空デシケーターからなる D 乾燥装置に試料を設置する(解説 4 参照)。乾燥期間中は D 乾燥トラップの閉塞やドライアイスの消尽に注意する。 【40℃乾燥あるいは 105℃乾燥の場合】 所定の温度に設定した乾燥機内に試料を設置する(解説 5 参照)。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥する。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	RH11%乾燥、40℃乾燥の場合、空デシケーターまたは乾燥した容器で保管する。D 乾燥、105℃乾燥の場合はシリカゲル入りデシケーターまたは真空デシケーターで保管する。
④結合水量の測定	乾燥後の硬化体を炭酸ガスや異物の混入に注意して、乳鉢や小型振動ミルを用いて、ふるい網 88-150 μm 全通まで粉碎し(粒径による均一性を確保するため)、TG-DTA や電気炉で強熱して減量を求める(解説 6 参照)。RH11%乾燥による結合水量は化学結合水量(2.2 節参照)を意味し、D 乾燥による結合水量は非蒸発性水量(2.2 節参照)を意味する。

(2) 解説

- 解説 1 コンクリートからモルタル部分を採取する場合は、粗骨材を割らないように粉碎し、粗骨材を除く。RH11%乾燥の場合は乾燥速度が遅いため、さらに粗碎試料を 2.5mm 以下に粉碎するなどしてもよい。
- 解説 2 アセトンは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.4 節を参照。
- 解説 3 塩化リチウム飽和溶液は、塩化リチウムの固相が共存しているように調製する。
- 解説 4 途中で試料を追加投入した場合、既存の試料が吸湿し、恒量に時間を要することがある。冷凍機による冷却トラップを有する凍結乾燥装置を代用することもできる。
- 解説 5 乾燥機の排気孔が開放されていることを確認すること。
- 解説 6 硬化体には、炭酸カルシウム、高炉スラグ、石膏、水酸化カルシウム等を含む場合があるため、目的に応じて加熱温度を設定する必要がある。二水石膏が含まれる場合には、105℃前後においても二水石膏が一部脱水し質量が減少することから注意が必要である。また、炭酸カルシウムが含まれる場合は、炭酸塩が 700℃前後で分解することで質量が減少し、高炉スラグが含まれる場合には、鉄やマンガンなどの低次の金属酸化物および硫化物が 800℃以上で酸化され質量が増加する¹⁾。
セメントペーストあたりの結合水量を求める場合は、試料中の骨材量を希塩酸溶解法²⁾により求め補正する。

5.1.3 資料

(1) 測定例

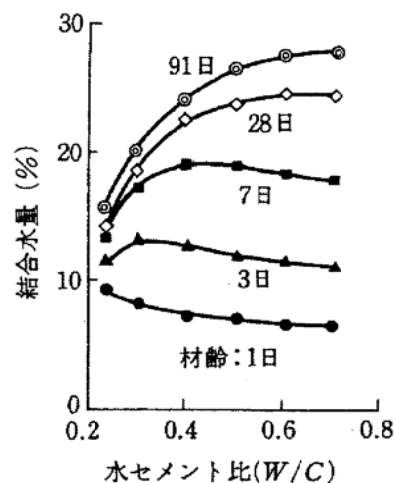


図-5.3 セメントペーストの結合水量測定例(20℃、D-乾燥基準)³⁾

表-5.2 普通セメントペーストの見掛け水和率(%)推定例³⁾

材 齢	水セメント比						
		0.25	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
1 日		32.8	29.9	25.4	25.7	23.9	23.9
3 日		41.0	47.8	45.5	42.5	41.0	40.3
7 日		47.8	62.3	69.4	68.7	66.4	65.7
28日		51.5	67.2	82.1	85.8	88.8	88.1
91日		56.7	71.6	86.6	95.5	98.5	100.0

参考文献：

- 1) JIS R 5202：ポルトランドセメントの化学分析方法（強熱減量の定量方法）（1999）
- 2) コンクリート専門委員会，セメント・コンクリート，No. 251，pp.3-12（1968）
- 3) H. Uchikawa, S. Uchida, S. Hanehara; 2nd Int. Sym. Cem. Conc. (Beijing China), Vol.2, pp.314-330（1989）

5.2 粉末 X 線回折による水和生成物の定性・定量分析

X 線回折法は基本的に結晶相についてのみ測定が可能である。セメント構成鉱物については比較的容易に分析が行える。しかしながら水和生成物の場合では、カルシウムシリケート水和物は結晶性が低いこと、エトリンガイトやモノサルフェートは容易に脱水や炭酸化を生じるために、分析に際しては試料の前処理に細心の注意を払う必要がある。

本節では、結晶性の水和生成物の X 線回折方法による定性および定量分析を行う場合の水和停止方法を示すとともに、その手順について規定する。

5.2.1 適用範囲

硬化したコンクリート、モルタルあるいはセメントペースト中の結晶性の水和生成物の、粉末 X 線回折方法による定性あるいは定量分析を対象とする。

5.2.2 粉末 X 線回折に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等による切断、またはハンマー等により破碎し、5mm 程度の大きさにする(解説 1 参照)。
②水和停止	アセトンに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる(解説 2 参照)。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い。 【定性分析の場合】(解説 3 参照) 乾燥による変質を避けるため、特に処理しない。アセトン臭がないことを確認して測定に供する。 【定量分析の場合】(解説 4 参照) 乾燥処理しない、または RH11% 乾燥を行う。なお、水酸化カルシウムを定量の対象とする場合は、D 乾燥や乾燥機方法(105℃)で処理してもよい。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	空デシケーターまたは乾燥した容器で保管する。
④粉末 X 線回折の測定	乾燥後の硬化体を炭酸ガスや異物の混入に注意して、乳鉢を用いて粉碎して測定に供する。粉末 X 線回折の測定を行う。

(2) 解説

解説 1 コンクリートからモルタル部分を採取する場合は、粗骨材を割らないように粉碎し、粗骨材を除く。RH11% 乾燥の場合は乾燥速度が遅いため、さらに粗碎試料を 2.5mm 以下に粉碎するなどしてもよい。

- 解説 2 アセトンは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.4 節を参照。
- 解説 3 エトリンガイトの回折線が消失する場合があるので溶媒置換方法のみを実施することが望ましい。
- 解説 4 RH11%乾燥の場合、塩化リチウム飽和溶液は、塩化リチウムの固相が共存しているように調製する。また、エトリンガイトを定量する場合、RH11%乾燥により、その回折線強度が低下することや、さらに回折線が消失することもあるため、乾燥の影響を確認して定量分析を行うことが望まれる。

5.2.3 資料

(1) 測定例

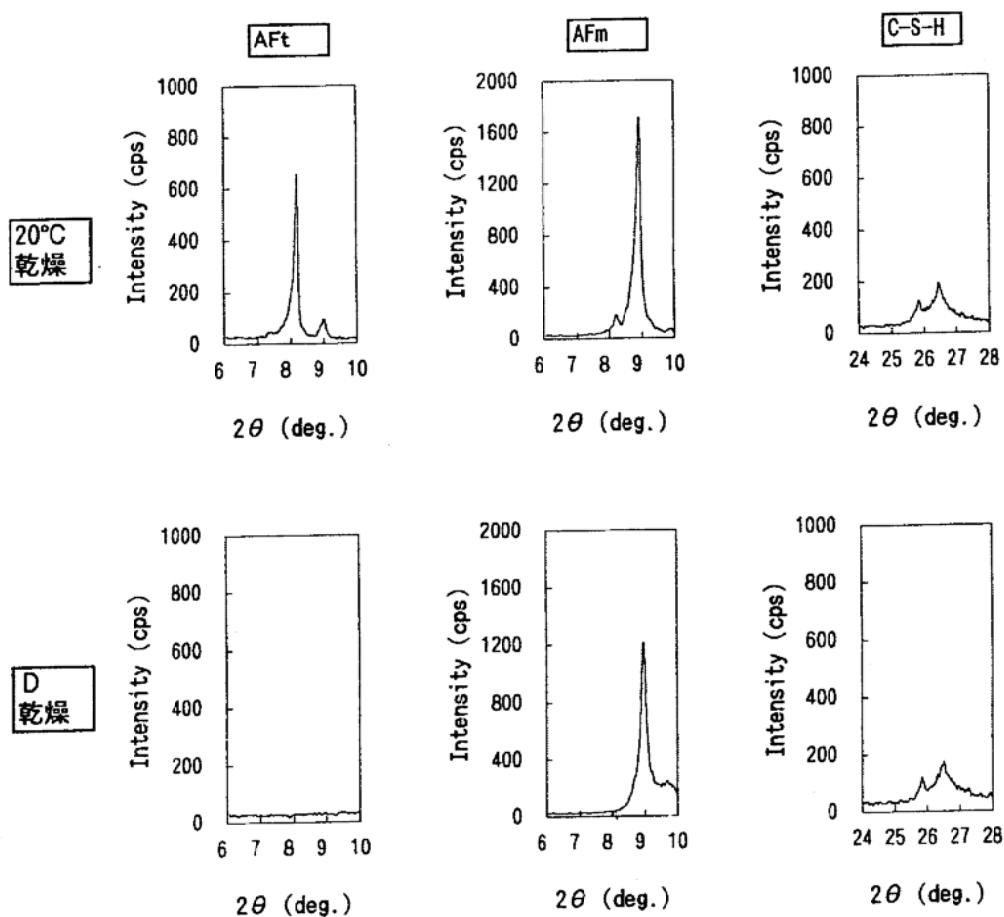


図-5.4 D 乾燥した AFt、AFm および C-S-H の X 線回折図¹⁾

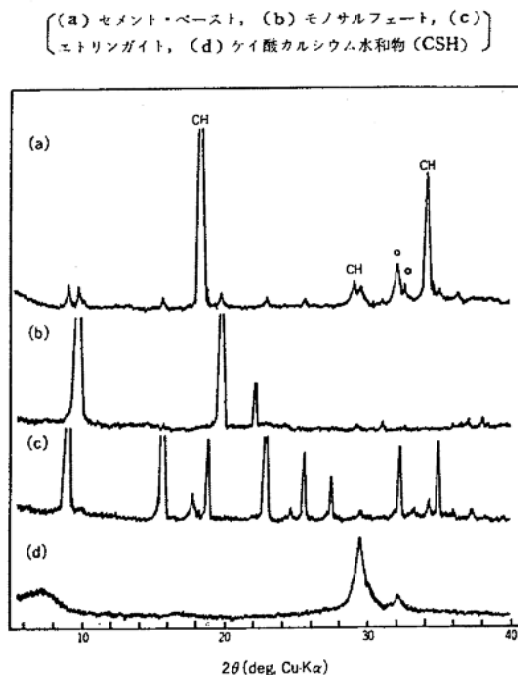


図-5.5 セメントペースト（7日養生）と純薬合成した主要水和生成物のX線回折図²⁾

(2) 装置の概要

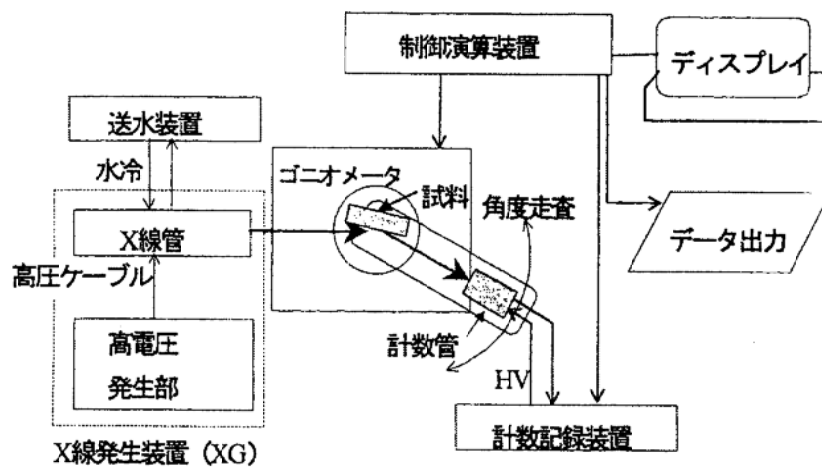


図-5.6 X線回折装置の概略図³⁾

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. 275（2001）
- 2) 社団法人セメント協会：C&C エンサイクロペディア[セメント・コンクリート化学の基礎解説]
粉末X線回折チャートの見方，pp. 69-71（1996）
- 3) 農林水産省 農林交流センター 独立行政法人 国際農林水産業研究センター：第100回農林交流センターワークショップ 固体試料分析の基礎，p. 166（2005）

5.3 水銀圧入による細孔径分布の測定

細孔径分布を測定する方法として水銀圧入法が広く使われている。水銀は表面張力が大きいために、多孔体に接しても水のように吸着されることはないものの、圧力をかけると細かい空隙の中に侵入することから、水銀圧入法では圧力と水銀の侵入量との関係から細孔径分布を求めることができる。

しかしながら、試料の前調製である水和停止操作の乾燥の程度によっては、細孔中における水の残存あるいは収縮等による構造の変化が細孔径分布に影響を及ぼすことが懸念される。

本節では、水銀圧入方法による細孔径分布を測定する場合の水和停止方法を示すとともに、その手順について規定する。

5.3.1 適用範囲

硬化したコンクリート、モルタルあるいはセメントペーストの水銀圧入方法による細孔径分布の測定を対象とする。

5.3.2 水銀圧入式ポロシメータに供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等による切断、またはハンマー等により破碎し、2.5～5.0mm程度の大きさにする(解説1参照)。
②水和停止	アセトンに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる(解説2参照)。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い。 【D乾燥】(解説3参照) 真空ポンプ、冷却トラップおよび真空デシケーターからなるD乾燥装置に試料を設置する。乾燥期間中はD乾燥トラップの閉塞やドライアイスの消尽に注意する。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	シリカゲル入りデシケーターまたは真空デシケーターで保管する。
④細孔径分布の測定	測定試料を量り採り、水銀を注入後、水銀を圧入して細孔量を測定する。細孔径(直径)と圧入圧との関係から(解説4参照)、細孔径を計算し、細孔径-細孔量曲線を求める。細孔径-細孔量曲線より、目的とする細孔径に対応する細孔量を計算する。なお、細孔量は単位試料質量当りか、単位試料体積当りで示す。また、必要に応じて骨材量を測定する(解説5参照)。

(2) 解説

解説 1 コンクリートからモルタル部分を採取する場合は、粗骨材を割らないように粉碎し、粗骨材を除く。

解説 2 アセトンは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.4 節を参照。

解説 3 硬化体モルタル中の毛細管空隙の水分および C-S-H 層間水は D 乾燥によってほぼ完全に蒸発すること¹⁾、水銀を注入する操作は真空下にて行われるため、測定試料は真空乾燥下と同じ状態となることから、D 乾燥を選択した。

解説 4 $d = -4\gamma \cos \theta / P$ (式 5.6.1)

d : 空隙径(直径) μm

γ : 水銀の表面張力 0.483N/m

θ : 水銀と試料との接触角 130° ($\cos \theta = -0.643$)

P : 圧入圧 Mpa

使用した接触角・表面張力は測定結果とともに明記する必要がある。

解説 5 コンクリートの場合、希塩酸溶解法²⁾等により、試料中の骨材量を測定する。

5.3.3 資料

(1) 測定例

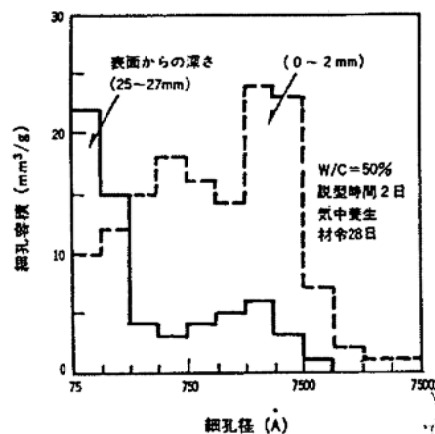


図-5.7 気中養生供試体の細孔径分布³⁾

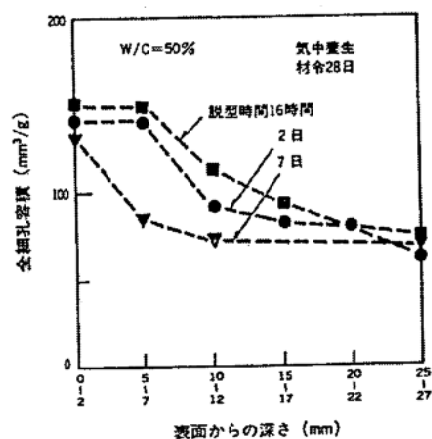


図-5.8 気中養生材齢28日における表面から内部方向への各部分の全細孔容積に及ぼす脱型時間の影響³⁾

(2) 装置の概要

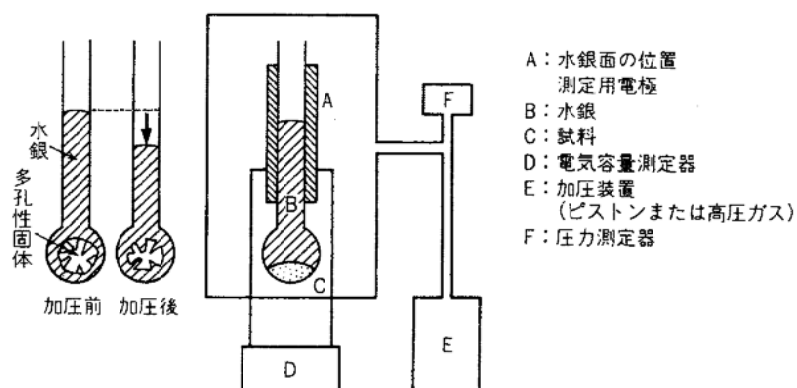


図-5.9 水銀圧入ポロシメーターの概略図⁴⁾

参考文献：

- 1) 羽原俊祐, 沢木大介, 内川浩: 硬化モルタルの組織、空隙構造と乾燥収縮との関係 (水セメント比と前養生期間の影響), セメント・コンクリート論文集, No. 45, pp. 280-285 (1991)
- 2) コンクリート専門委員会, セメント・コンクリート, No. 251, pp. 3-12 (1968)
- 3) 地濃茂雄, 平野隆, 仕入豊和: 養生条件とコンクリート表層部の細孔構造, セメント・コンクリート論文集, No. 38, pp. 266-269 (1984)
- 4) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 化学セミナー16 吸着の科学, 丸善株式会社, pp. 72-74 (1993)

5.4 気体吸着による比表面積測定、細孔径分布の測定

1～40 nm の細孔径の分布や比表面積を測定する場合、気体吸着方法が使用される。気体吸着法は、大きさが既知である気体分子を試料表面に吸着させ、その吸着量から表面積・細孔径分布を得る手法である。吸着量の検出方式には一般的に容量方式あるいは流動方式が使用されている。

気体吸着方法もまた、水銀圧入方法と同様、水和停止操作によっては細孔径分布あるいは表面積に影響を及ぼすことが懸念される。

本節では容量方式および流動方式を対象とし、検出方式別に水和停止方法を示すとともに、その手順について規定する。

5.4.1 適用範囲

硬化したコンクリート、モルタルあるいはセメントペーストの気体吸着方法による細孔径分布あるいは比表面積の測定を対象とする。

5.4.2 気体吸着方法(容量法)による測定に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等による切断、または鉄乳鉢等により粗砕し、試料容器に入る大きさにする（解説 1 参照）。
②水和停止	アセトンに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる（解説 2 参照）。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い。 【D 乾燥】（解説 3 参照） 真空ポンプ、冷却トラップおよび真空デシケーターからなる D 乾燥装置に試料を設置する。乾燥期間中は D 乾燥トラップの閉塞やドライアイスの消尽に注意する。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	シリカゲル入りデシケーターまたは真空デシケーターで保管する。
④脱ガス処理	特に限定はしないが、～105℃程度を目安とする。
⑤気体吸着方法による細孔径分布または比表面積の測定	多点法もしくは一点法で測定する（解説 4 参照）。

(2) 解説

解説 1 コンクリートからモルタル部分を採取する場合は、粗骨材を割らないように粉碎し、粗骨材を除く。

解説 2 アセトンは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.4 節を参

照。

解説 3 D 乾燥に限定するものではないが、試料は装置内で高真空環境下におかれることを考慮した。

解説 4 B.E.T 法で比表面積を測定する場合、多点法では平衡圧 P が P/P_0 (P_0 は飽和蒸気圧) で 0.05~0.35 の範囲内で数点 (4~6 点)、平衡圧と吸着量を測定する。1 点法では平衡圧が 0.3~0.35 となる窒素を吸着させ、その時の平衡圧と吸着量を測定する。気体吸着は使用する気体により吸着性状が異なるため、試料によっては比表面積の測定値が異なる場合がある。

細孔径分布の計算方法は、 t プロット法、BJH 法、HK 法、CI 法、MP 法等がある。計算可能な細孔径の範囲は BJH 法で 1~100nm、CI 法は 1~30nm である。計算結果は単位試料あたりか単位試料体積あたりで示し、計算方法を明記する。また、使用した気体についても明記する。

5.4.3 気体吸着方法(流動法)による測定に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等による切断、または鉄乳鉢等により粗砕し、試料容器に入る大きさにする (解説 1 参照)。
②水和停止	アセトンに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い(解説 2 参照)。 【RH11%乾燥の場合】 塩化リチウム飽和溶液を用いて相対湿度 11%に調整したデシケーターあるいは容器内に試料を設置する(解説 3 参照)。 【40℃乾燥の場合】 所定の温度に設定した乾燥機内に試料を設置する(解説 4 参照)。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	空デシケーターまたは乾燥した容器で保管する
④脱ガス処理	加熱温度は 60℃以下とする (解説 5 参照)。
⑤気体吸着方法による細孔径分布または比表面積の測定	一点法で測定する (解説 6 参照)。

(2) 解説

解説 1 コンクリートからモルタル部分を採取する場合は、粗骨材を割らないように粉碎し、粗骨材を除く。

解説 2 アセトンは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.4 節を参照。

- 解説3 塩化リチウム飽和溶液は、塩化リチウムの固相が共存しているように調製する。RH11%乾燥あるいは40℃乾燥に限定するものではないが、脱ガス条件に留意する必要がある。
- 解説4 乾燥機の排気孔が開放されていることを確認すること。
- 解説5 60℃以上で行うと、初期水和物（特にエトリンガイト）の比表面積が増加する¹⁾。
- 解説6 B. E. T 法で比表面積を測定する場合、多点法では平衡圧 P が P/P_0 (P_0 は飽和蒸気圧) で 0.05～0.35 の範囲内で数点(4～6 点)、平衡圧と吸着量を測定する。1 点法では平衡圧が 0.3～0.35 となる窒素を吸着させ、その時の平衡圧と吸着量を測定する。気体吸着は使用する気体により吸着性状が異なるため、試料によっては比表面積の測定値が異なる場合がある。

5.4.4 資料

(1) 測定例

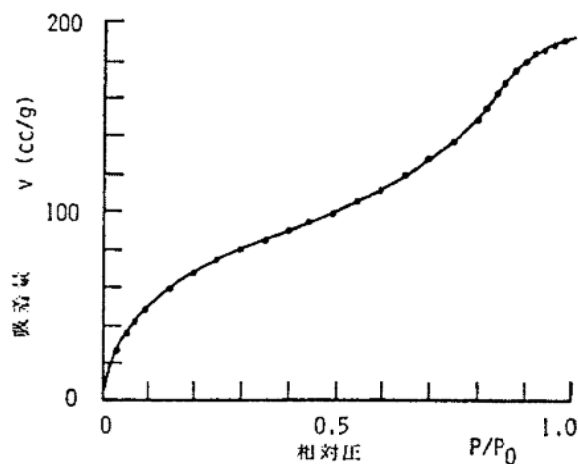


図-5.10 セメントペーストの吸着等温線（容量法）²⁾

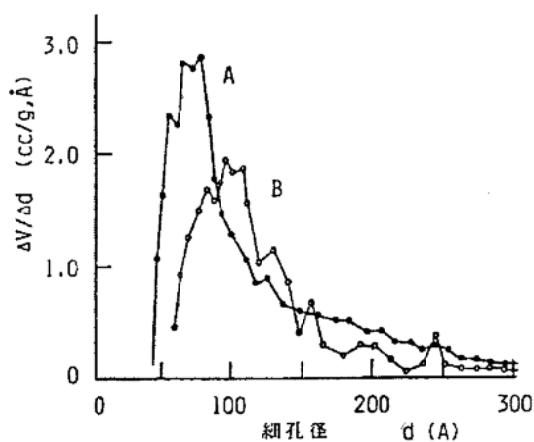
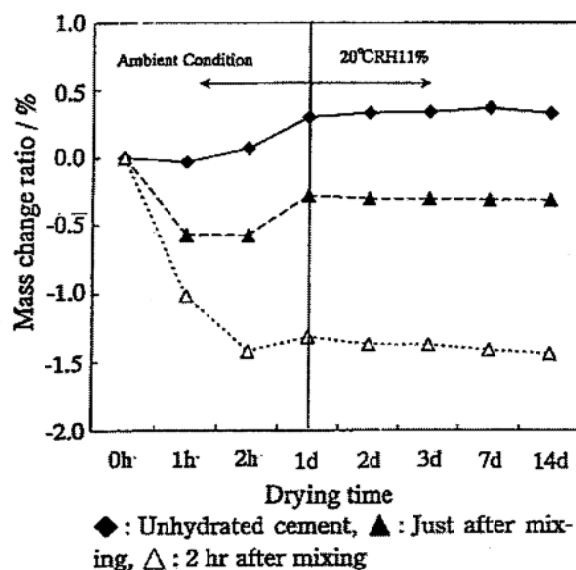


図-5.11 セメントペーストの細孔分布曲線（容量法）²⁾

A: モールド後2時間経過して蒸気養生、B: モールド直後より蒸気養生

表-5.3 気体吸着法（流動法、容量法）による比表面積測定データ³⁾

試料名	吸着量検知方式		流動法	容 量 法	
	装置形名		2300形	2200形	2205形
	使用ガス		N ₂ /He 混合ガス	N ₂ 純ガス	Ar 純ガス
アルミナ	平均比表面積	m ² /g	0.48	—	0.52
	測定回数	N	24	—	11
	標準偏差	S.D.	0.008	—	0.022
酸化鉄		m ² /g	6.2	6.4	—
		N	196	7	—
		S.D.	0.11	0.06	—
二酸化チタン (アナターゼ形)		m ² /g	10.1	10.2	—
		N	22	7	—
		S.D.	0.18	0.04	—
球状シリカ		m ² /g	23.8	24.8	—
		N	201	5	—
		S.D.	0.35	0.43	—
二酸化チタン		m ² /g	56.6	58.6	—
		N	20	6	—
		S.D.	0.30	0.75	—
シリカアルミナ触媒		m ² /g	561.6	582.7	—
		N	11	1	—
		S.D.	8.76	—	—
アルミナペレット (0.5%pt)		m ² /g	100.67	101.0	—
		N	10	2	—
		S.D.	0.415	(0.071)	—
ホワイトアラダム (WA #4000)		m ² /g	2.33	2.28	—
		N	10	2	—
		S.D.	0.048	(0.021)	—



室内放置によってアセトンを除くするには、2 時間程度の室内放置にとどめるのがよい。それ以上となると大気中から水を吸収し、質量が増え水和が進行する可能性がある。

図-5.12 水和停止した試料の重量変化¹⁾

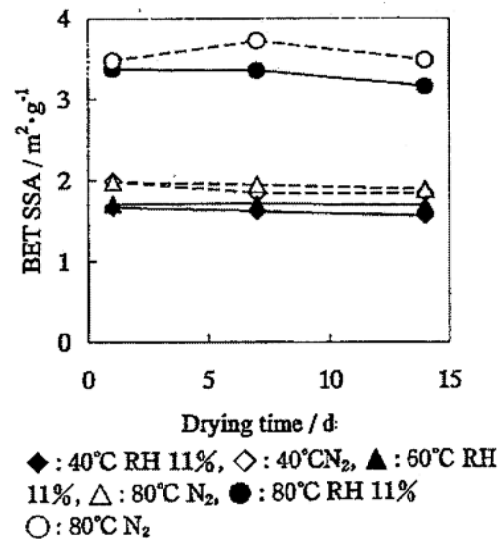


図-5.13 乾燥時間が水和セメントの比表面積(流動法)に及ぼす影響¹⁾

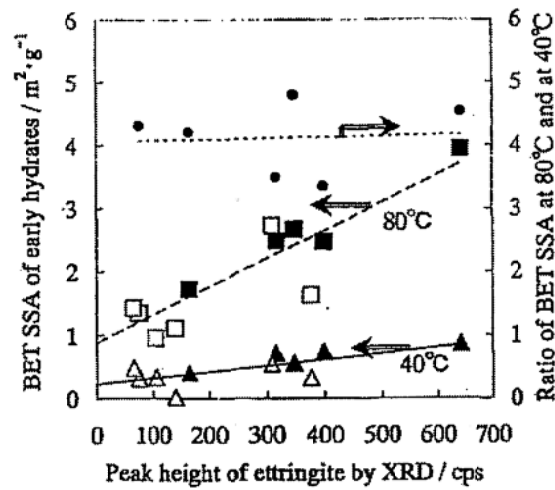


図-5.14 乾燥温度の異なるエトリンガイトの BET 比表面積(流動法)¹⁾

(2) 装置概要

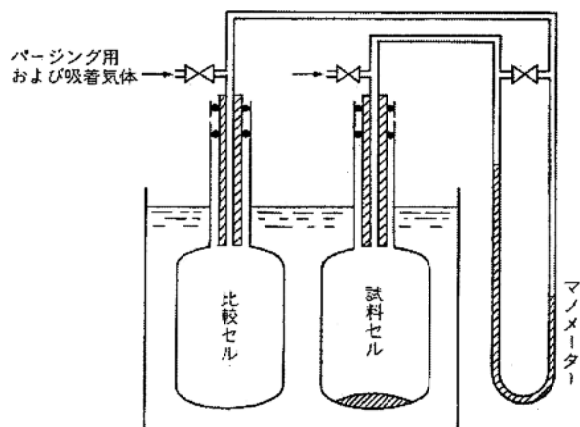


図-5.15 一点法表面積測定装置⁴⁾

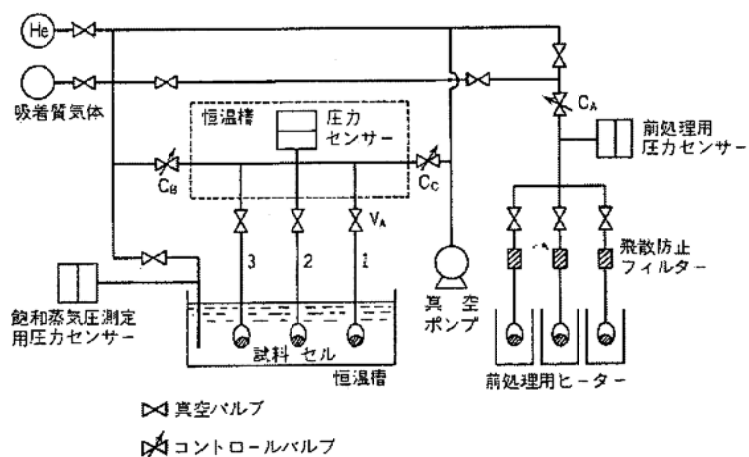


図-5.16 自動容量法吸着測定装置（多点法）⁴⁾

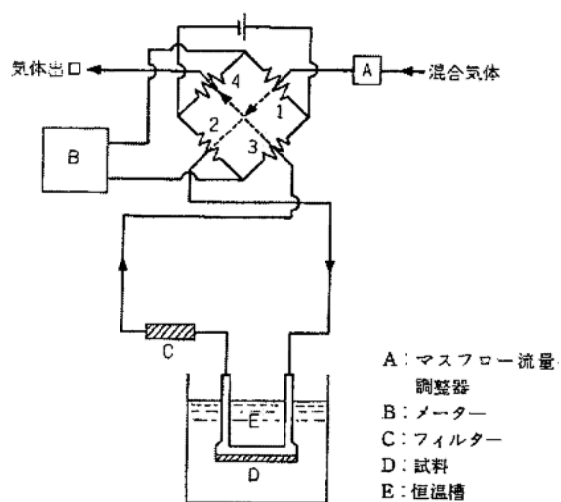


図-5.17 表面積測定装置（流動法）⁴⁾

(3) 容量方式と流動方式の比較

容量法と流動法の比較を表-5.4 に示す。両方式とも長所と短所があり、目的に応じて、使用する装置を選択する必要がある。

表-5.4 容量法と流動法の比較

	容量法		流動法
	多点式	一点式	一点式
試料の前処理	予備加熱・真空脱気		予備加熱脱気(減圧下にさらされない)
	処理雰囲気(酸化・還元、大気中に含まれるガス)に注意が必要。		
測定時間	吸脱着等温線を測定するのに8時間はかかる。	比表面積を測定するのに約30分かかる。	比表面積を測定するのに約5分かかる。
死容積の測定／補正	必要※		不要※
配管容積の校正			
温調部位	多い		少ない
表面積の校正 (キャリブレーション)	複雑		容易 (既知量の純ガスをマイクロシリンジで注入するため)
吸着量の測定方法	吸着にともなう圧力変化を検出し、気体の状態方程式から算出する。		吸脱着にともなう濃度変化を TCD (熱伝導度検出器) で検出し算出する。
吸脱着平衡までの到達時間	長い		短い
	容量法では、吸着平衡に達してから、はじめて吸着平衡の条件(相対圧、温度など)が確立されるのに対し、流動法では、吸着平衡に達するまでに上記条件が確立されている。なお脱着でも同じである。		
構造	複雑		シンプル 真空バルブが存在せず、リークの心配がない。
精度	高い	多孔体では精度が低く、表面積が小さい試料では多量の試料を必要とする。	製品管理などには便利であるが、多孔体や精密な測定には適当でない。

※容量法においては気体の状態方程式を用いるため、配管のどの部位においても、圧力・体積・温度の関係を明らかにしなければならないが、流動法ではその必要がない。

参考文献：

- 1) 山田一夫, 小川彰一, 須藤俊吉ほか：初期水和セメントペーストの BET 比表面積の測定条件, 無機マテリアル, No. 7, pp. 268-277 (2000)
- 2) 鈴木一孝, 永田晃：表面電位, 比表面積および細孔径分布の測定, Gypsum & Lime, No. 185, pp. 29-34 (1983)
- 3) 酒井潤, 石田昇平, 鷲尾一裕：流動法を用いた粉体比表面積測定装置フローソープ 2300 形について, 島津評論, Vol. 42, No. 3・4, pp. 119-125 (1985)
- 4) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫：化学セミナー16 吸着の科学, 丸善株式会社, pp. 154-161 (1993)

5.5 電子顕微鏡による微細組織観察

セメントの水和反応生成物を観察する場合、顕微鏡が用いられる。これは肉眼の分解能が $\geq 0.1\text{mm}$ であり¹⁾、各種水和物の大きさが $\leq 0.1\text{mm}$ であるためである。顕微鏡には、光学顕微鏡と電子顕微鏡があるが、光学顕微鏡は光を用いるため、可視光の短波長が $0.4\mu\text{m}$ であることから、どんなに精度のよいレンズを組み合わせたとしても、分解能は $\geq 0.2\mu\text{m}$ が限界となる¹⁾。光学顕微鏡以上の分解能を求める場合に、電子を用いた電子顕微鏡が用いられる。

本節では、走査電子顕微鏡 (SEM、E-SEM、クライオ SEM)、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を対象とし、これらを用いる場合の水和停止方法を示すとともに、その手順について規定する。水和停止方法について述べる。

5.5.1 適用範囲

硬化したコンクリート、モルタルあるいはセメントペーストの走査電子顕微鏡 (SEM、E-SEM、クライオ SEM) あるいは電子線マイクロアナライザー (EPMA) による観察あるいは測定を対象とする。

5.5.2 SEM、EPMA に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等によって切断し、顕微鏡装置に応じた大きさにする。
②水和停止	アセトンあるいはイソプロピルアルコールに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い (解説 1 参照)。 【D 乾燥】 (解説 2 参照) 真空ポンプ、冷却トラップおよび真空デシケーターからなる D 乾燥装置に試料を設置する。乾燥期間中は D 乾燥トラップの閉塞やドライアイスの消尽に注意する。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	シリカゲル入りデシケーターまたは真空デシケーターで保管する。
④研磨	粗い研磨材から微細な研磨材で順次研磨し、試料表面をできる限り凹凸の無い状態にする (解説 3 参照)。
⑤SEM あるいは EPMA	試料表面を導電性物質でコーティングした後、電子顕微鏡で観察する (解説 4 参照)。

(2) 解説

- 解説 1 アセトン、イソプロピルアルコールは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.4 節を参照。
- 解説 2 D 乾燥に限定するものではないが、試料は装置内で高真空環境下におかれることを考慮した。
- 解説 3 研磨試料の作製手順の一例²⁾³⁾
- ①樹脂含浸（リング）埋め
 - ②ダイヤモンドカッターまたは研磨（＃240）による試料面出し
 - ③400 メッシュ研磨材による研磨
 - ④800 メッシュ研磨材による研磨
 - ⑤樹脂による再含浸
 - ⑥2000 メッシュ（8 μm ）研磨材による研磨
 - ⑦3000 メッシュ（5 μm ）研磨材による研磨
 - ⑧3 μm の研磨材による研磨
 - ⑨1 μm の研磨材による研磨
 - ⑩0.25 μm の研磨材による研磨
 - ⑪0.05 μm アルミナ研磨材による最終研磨
- （試料により異なる場合もある。）
- 解説 4 試料表面に炭素、金等を蒸着する。蒸着した試料を走査電子顕微鏡に装着し、二次電子像(SEI)、反射電子像(BEI)、組成像で観察する。SEM や EPMA は、高真空や熱によってセメント水和物に組成形態の変化が起きる可能性がある⁴⁾。

5.5.3 低真空 SEM に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等によって切断して装置に応じた大きさにする。
②水和停止	アセトンあるいはイソプロピルアルコールに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い(解説 1 参照)。 【湿度 11%乾燥または 40℃乾燥】 塩化リチウム飽和溶液を用いて相対湿度 11%に調整したデシケーターあるいは容器内に試料を設置する(解説 2 参照)。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	空デシケーターまたは乾燥した容器で保管する。
④研磨	粗い研磨材から微細な研磨材で順次研磨し、試料表面をできる限り凹凸の無い状態にする（解説 3 参照）。
⑤低真空 SEM	電子顕微鏡で観察する（解説 4 参照）。

(2)解説

- 解説 1 アセトン、イソプロピルアルコールは含量 99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については 4.2 節を参照。
- 解説 2 塩化リチウム飽和溶液は、塩化リチウムの固相が共存しているように調製する。RH11% 乾燥あるいは 40℃乾燥に限定するものではないが、乾燥の程度が小さい方法がよい。
- 解説 3 研磨試料の作製手順の一例²⁾³⁾
- ①樹脂含浸（リング）埋め
 - ②ダイヤモンドカッターまたは研磨（#240）による試料面出し
 - ③400 メッシュ研磨材による研磨
 - ④800 メッシュ研磨材による研磨
 - ⑤樹脂による再含浸
 - ⑥2000 メッシュ（8 μm ）研磨材による研磨
 - ⑦3000 メッシュ（5 μm ）研磨材による研磨
 - ⑧3 μm の研磨材による研磨
 - ⑨1 μm の研磨材による研磨
 - ⑩0.25 μm の研磨材による研磨
 - ⑪0.05 μm アルミナ研磨材による最終研磨
- （試料により異なる場合もある。）
- 解説 4 試料表面を導電性物質でコーティングすることなく観察が可能。

5.5.3 クライオ SEM に供する試料の水和停止方法

(1)手順

①前処理	顕微鏡装置に応じた大きさであれば特に前処理の必要はない。
②水和停止	試料を SEM ホルダーとともに、予め液体窒素で所定温度（-190℃以下）に冷却した平滑な面を持つ熱容量の大きい金属辺に、直接接触させて水和試料を急速凍結させ、引き続き、水和試料と金属片を再び液体窒素に浸し、試料を完全に凍結させる。
③クライオ SEM	電子顕微鏡で観察する（解説 2 参照）。

(2)解説

- 解説 1 本報のクライオ SEM については、対象をセメントペーストのみとした。
- 解説 2 予め液体窒素で SEM 試料室を十分に冷却し、凍結したペースト試料を素早く SEM 試料室にセットする。その際、空気中の水蒸気が試料表面に凍結して氷を生じるが、装置からの輻射熱で氷が昇華する。昇華の完了後に鏡筒内の電子線照射位置に試料をセットする。鏡筒内は-120℃以下に冷却されているため、水蒸気分圧は極めて低く、減圧度は十分に高い。試料は水分を多く含んでいるため導電性が高く、導電性物質を蒸着する必要はない。背面反射像で観察する。クライオ SEM は、空隙の多いサンプルでは急激な凍結により微小亀裂が発生する場合がある⁵⁾。

5.5.5 資料

(1) 測定例

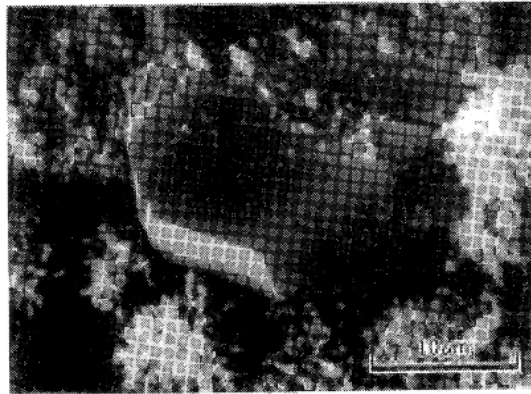


図-5.18 初期材齢における Ca(OH)_2 の SEM 写真像(材齢 16hr)⁶⁾

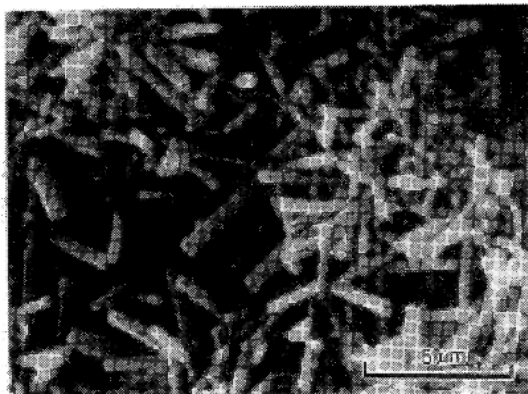


図-5.19 硬化セメントペースト中の典型的なエトリンガイト⁶⁾

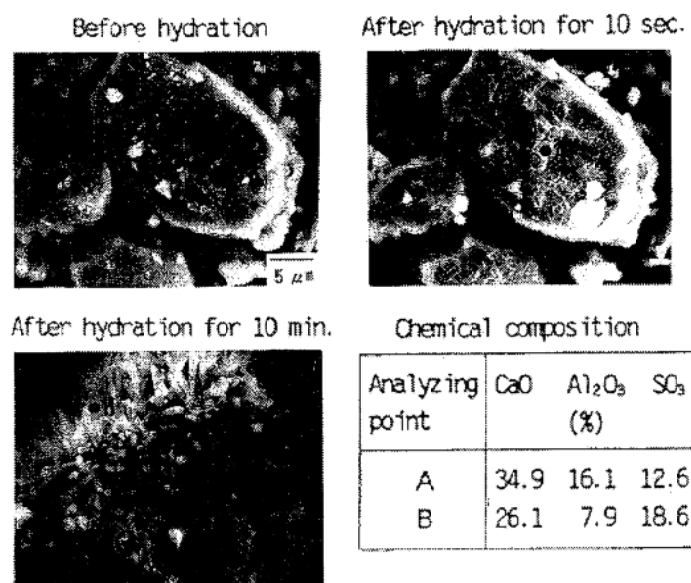


図-5.20 低真空 SEM による無水石膏共存下での C_3A の水和過程⁷⁾

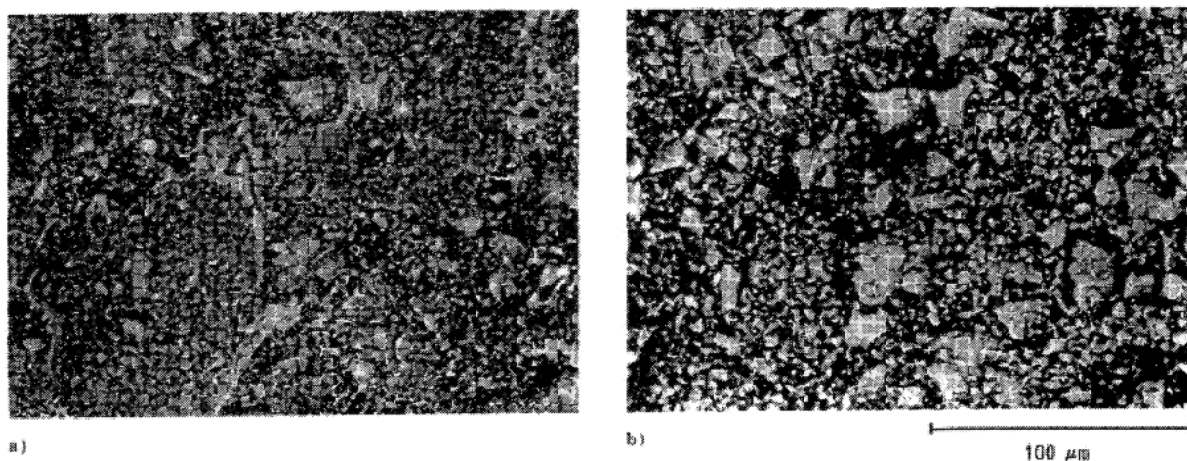


図-5.21 フレッシュセメントペースト凍結試料のクライオ SEM の二次電子像と反射電子像⁸⁾⁹⁾
(a) 二次電子像(SEI)、(b) 背面反射像(BEI)

(2) 装置概要

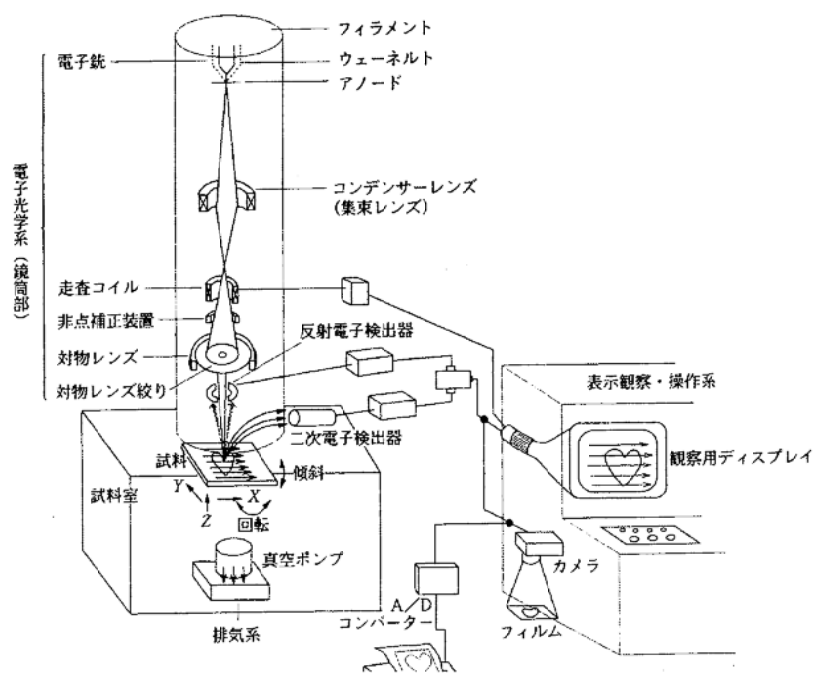
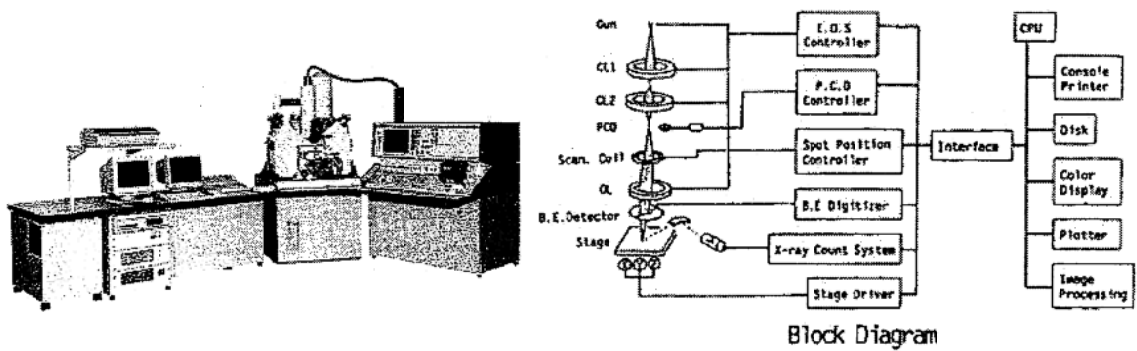


図-5.22 SEM 概略図¹⁰⁾



CL: Condenser lens, PCD: Probe current detector, OL: Objective lens, B.E.: Back scattered electron, E.O.S.: Electron optical system, CPU: Central processing unit

図-5.23 EPMA 概略図¹¹⁾

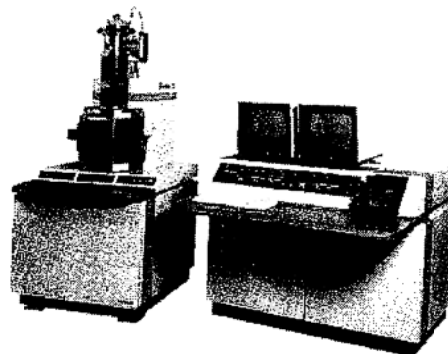


図-5.24 低真空 SEM 外観図¹²⁾

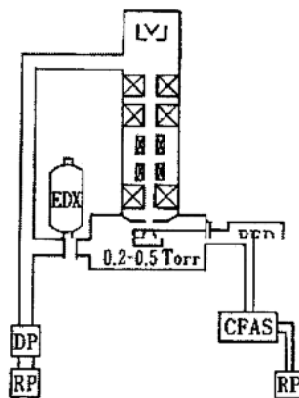
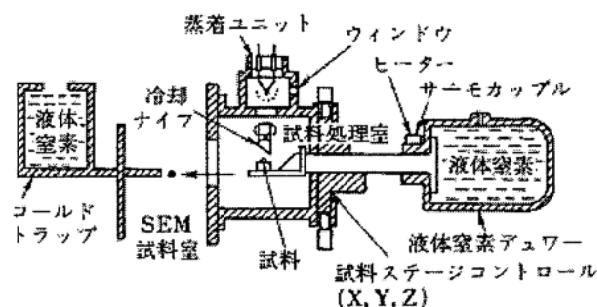


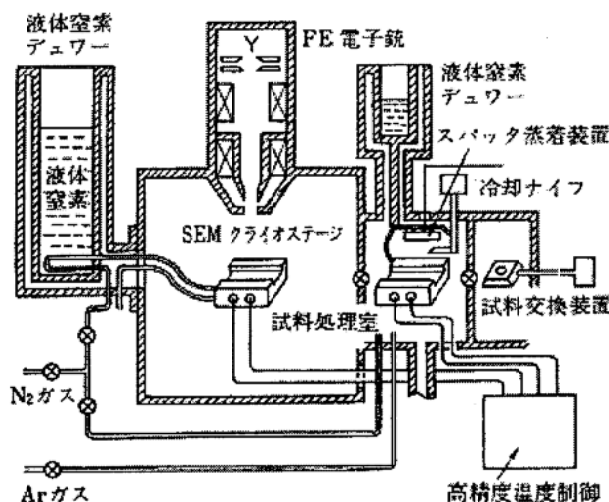
図 15.1 WET-SEM の構成図¹³⁾

BED: 反射電子検出器 (Robinson 型)
 CFAS: 低真空観察装置 (charge-free anti-contamination system)
 EDX: エネルギー分散型 X 線分析装置
 RP: ロータリーポンプ, DP: オイル拡散ポンプ

図-5.25 低真空 SEM の概略図¹³⁾



(a) 熱伝導による間接冷却方式



(b) 冷媒(冷却 N₂ ガス)循環方式

図-5.26 液体窒素を冷媒とした SEM 用クライオ装置の構成例¹⁴⁾

参考文献：

- 1) 社団法人日本電子顕微鏡学会関東支部：走査電子顕微鏡の基礎と応用，共立出版株式会社，pp. 1-3 (1985)
- 2) 宇智田俊一郎：博士論文 セメントのキャラクターと水和に関する基礎的研究，pp. 75-85 (1991)
- 3) 尾口忠嗣，平尾宙：電子顕微鏡のための研磨試料調製法，秩父小野田研究報告，第 49 巻 第 2 冊 第 135 号，pp. 79-84 (1998)
- 4) 鈴木保良，小川賢治：セメント水和物の透過型および走査型電子顕微鏡による解析(1)，小野田研究報告，第 32 巻，第 1 冊，第 103 号，pp. 1~10 (1980)
- 5) C Vernet et al. : Comparison of two Method for stopping hydration: Application to the study of the initial dissolution rate of C3S, in 9th I. C. C. C vol. 4, Theme 3-A, pp. 208-213 (1992)
- 6) 社団法人セメント協会：C&C エンサイクロペディア[セメント・コンクリート化学の基礎解説]，pp. 22-26 (1996)
- 7) 内川浩：Advances in Physico-Chemical Characterization and Quality Control Techniques for Cement and Concrete，小野田研究報告，第 44 巻 第 2 冊 第 127 号，p. 32 (1993)
- 8) H. Uchikawa: 8th Int. Cong. On the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. 1, pp. 249-280 (1986)

- 9) H. Uchikawa, S. Uchida, S. Hanehara: Flocculation Structure of Fresh Cement Paste Determined by Sample Freezing - Back Scattering Electron Image Method, *il cemento*, Vol.84, pp.3-22 (1987)
- 10) 堀内繁雄, 弘津○彦, 朝倉健太郎: 電子顕微鏡 Q&A—先端材料解析のための手引き—, 株式会社アグネ承風社, p.28 (1996)
- 11) 内川浩: Advances in Physico-Chemical Characterization and Quality Control Techniques for Cement and Concrete, 小野田研究報告, 第44巻 第2冊 第127号, p.36 (1993)
- 12) 内川浩: Advances in Physico-Chemical Characterization and Quality Control Techniques for Cement and Concrete, 小野田研究報告, 第44巻 第2冊 第127号, p.32 (1993)
- 13) 日本電子顕微鏡学会関東支部: 先端材料評価のための電子顕微鏡技法, 株式会社朝倉書店, p.99 (1991)
- 14) 日本電子顕微鏡学会関東支部: 先端材料評価のための電子顕微鏡技法, 株式会社朝倉書店, p.94 (1991)

5.6 光学顕微鏡による微細組織観察

光学顕微鏡は、その分解能の限界から主にクリンカー鉱物相や硬化体中の空隙など、30 μm 前後の対象物の観察に有効である。

本節では、光学顕微鏡（反射顕微鏡、偏光顕微鏡）を対象とし、これらを用いる場合の水和停止方法を示すとともに、その手順について規定する。水和停止方法について述べる。

5.6.1 適用範囲

硬化したコンクリート、モルタルあるいはセメントペーストの光学顕微鏡による観察あるいは測定を対象とする。

5.6.2 光学顕微鏡観察に供する試料の水和停止方法

(1) 手順

①前処理	ダイヤモンドカッター等によって切断し装置に応じた大きさにする。
②水和停止	アセトンあるいはイソプロピルアルコールに繰り返し浸漬して、自由水を除去し水和を停止させる。この際、アスピレーター等を用いて減圧下で脱気すると置換し易い（解説1参照）。 【D乾燥】（解説2参照） 真空ポンプ、冷却トラップおよび真空デシケーターからなるD乾燥装置に試料を設置する。乾燥期間中はD乾燥トラップの閉塞やドライアイスの消尽に注意する。 乾燥時間は特に規定しない。一定時間ずつ乾燥を繰り返し恒量となるまで乾燥するか、または乾燥時間を一定とする。恒量を確認する場合、容器は秤量瓶を用いるとよい。
③保管	シリカゲル入りデシケーターまたは真空デシケーターで保管する。
④研磨	粗い研磨材から微細な研磨材で順次研磨し、試料表面をできる限り凹凸の無い状態にする（解説3参照）。
⑤顕微鏡観察	顕微鏡で観察する（解説4参照）。

(2) 解説

解説1 アセトン、イソプロピルアルコールは含量99%以上のものを使用する。アセトンの浸漬条件については4.4節を参照。

解説2 D乾燥に限定するものではない。

解説3 岩石等の顕微鏡観察用薄片試料の作成方法と同様である。但し、未水和セメントを水和させないように作業には灯油等を使用し、水を使わない¹⁾。薄片中の未水和セメントが大気の湿分で水和しないように、必ず試料をカバーガラスで覆う。

研磨試料の作製手順の一例²⁾³⁾

①樹脂含浸（リング）埋め

- ②ダイヤモンドカッターまたは研磨（#240）による試料面出し
- ③400 メッシュ研磨材による研磨
- ④800 メッシュ研磨材による研磨
- ⑤樹脂による再含浸
- ⑥2000 メッシュ（ $8\mu\text{m}$ ）研磨材による研磨
- ⑦3000 メッシュ（ $5\mu\text{m}$ ）研磨材による研磨
- ⑧ $3\mu\text{m}$ の研磨材による研磨
- ⑨ $1\mu\text{m}$ の研磨材による研磨
- ⑩ $0.25\mu\text{m}$ の研磨材による研磨
- ⑪ $0.05\mu\text{m}$ アルミナ研磨材による最終研磨
（試料により異なる場合もある。）

但し、気泡を画像処理法で測定する場合は、以下の手順となる⁴⁾。

- ①試料の測定面を 250, 400, 800 番のカーボラシムで研磨する。
- ② $0.05\mu\text{m}$ の研磨用 Al_2O_3 粉末を流動パラフィンで混練したペーストを研磨面上の気泡に充填する。
- ③画像処理装置で解析

解説 4 反射顕微鏡…気泡分布、空気量、気泡間隔係数、気泡の比表面積、アル骨、ひび割れ
偏光顕微鏡…未水和セメントの有無、水和度の判断、シリカ等の骨材反応性および有害鉱物

5.6.3 資料

(1) 測定例

図-5.27 にオープンニコル（左）では未水和セメント（ビーライト）のように見えても、直交ニコル（右）ではセメント粒子が全て消失し、水和していることが確認できる。図-5.28 ではエーライト粒子が周辺部から水和していることが確認できる。

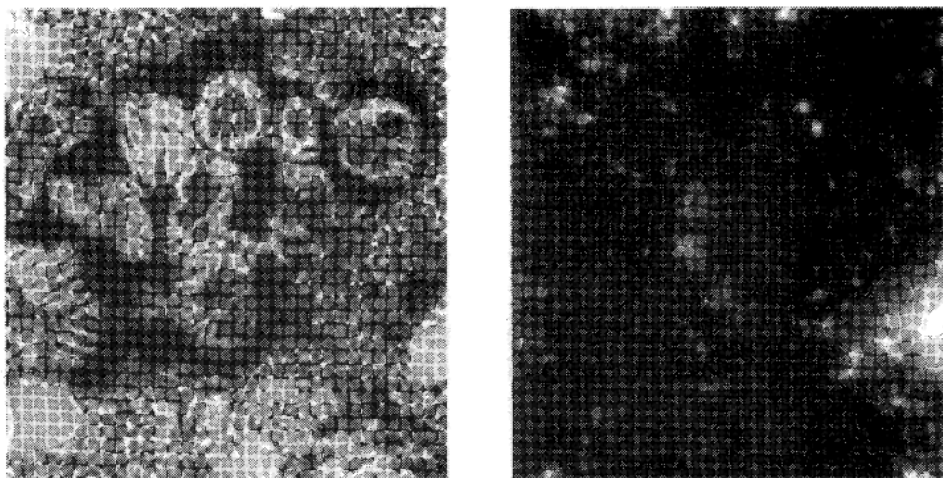


図-5.27 ビーライトの偏光顕微鏡観察写真⁵⁾

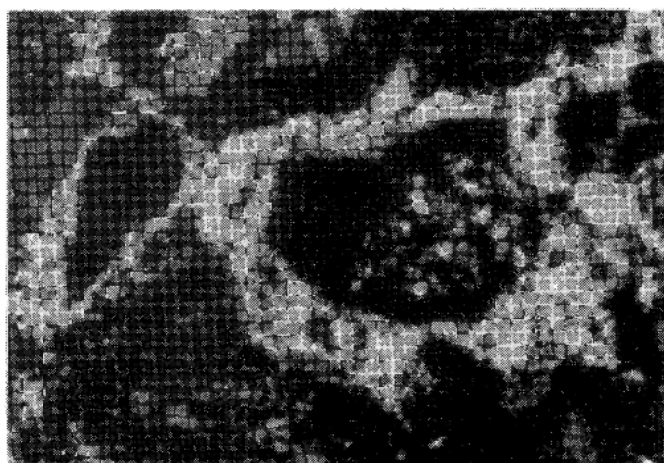


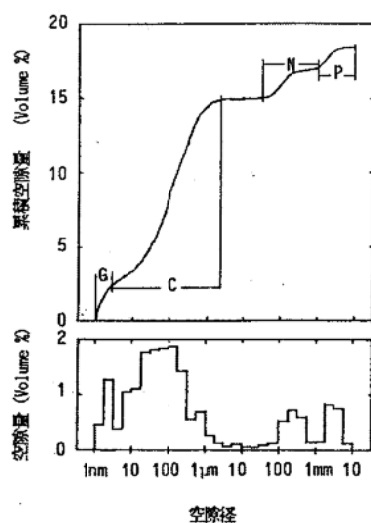
図-5.28 エーライトの偏光顕微鏡観察写真⁶⁾

反射顕微鏡を用いてコンクリート硬化体中の空隙を測定する場合、表-5.5 に示すように、その測定領域は空隙径 $30\mu\text{m}$ ~ 1mm に限られる。コンクリート硬化体中の空隙径の分布は広い範囲に及ぶため、単一の装置および方法では全空隙を測定できない。したがって、コンクリート硬化体の全空隙径分布を測定するには X 線 CT 法、水銀圧入法、気体吸着法等を組み合わせる必要がある⁷⁾。

コンクリート硬化体中の $30\mu\text{m}$ 以上の空隙を測定する方法としては、ASTM C 457 のポイントカウント法、リニアトラバース法が知られており、その他に画像処理法⁷⁾⁸⁾などもある。

表-5.5 空隙径分布の測定方法とその特徴⁷⁾

	空隙領域と測定方法 (空隙直径)							試料条件及び特記事項	分解能, 測定領域	測定面積, 試料処理量
	1nm	10	100	$1\mu\text{m}$	10	100	1mm			
測定方				X線CT法				非破壊分析, 任意の断面の観察が可能 研磨面の観察, D-乾燥試料, 広範囲の径の空隙測定可能 D-乾燥試料, 微細空隙の測定が可能	$>0.3\text{mm}$	4000 cm^2
				光学顕微鏡法					$>1\mu\text{m}$	40 cm^2
				気体吸着法		水銀圧入法			$30\mu\text{m}-3\text{nm}$ $40-1\text{nm}$	$10\text{g} \times 5\text{回}$ $10\text{g} \times 1\text{回}$



P: エントラップドエア, N: エントレインドエア,
C: キャピラリーポア, G: ゲルポア

図-5.29 コンクリート硬化体中の空隙分布⁷⁾
(20°C、7日材令、30μm-1mmの空隙径を顕微鏡で測定)

参考文献：

- 1) 小林一輔, 丸章夫, 立松英信：コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ 2 アルカリ骨材反応の診断, 森北出版株式会社, pp.152-166 (1998)
- 2) 宇智田俊一郎：博士論文 セメントのキャラクターと水和に関する基礎的研究, pp.75-85 (1991)
- 3) 尾口忠嗣, 平尾宙：電子顕微鏡のための研磨試料調製法, 秩父小野田研究報告, 第49巻 第2冊 第135号, pp.79-84 (1998)
- 4) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 慶応義塾大学博士論文, pp.60-65 (1993)
- 5) 菅谷秀幸ほか：長期材令におけるビーライトの水和性状, 無機マテリアル学会第96回学術講演要旨集, pp.38-39 (1998)
- 6) 菅谷秀幸ほか：保存環境の異なる100年材令コンクリートの水和組織の比較, 無機マテリアル学会・日本無機リン化学会合同研究会講演要旨集, pp.154-155 (1999)
- 7) 内川浩, 宇智田俊一郎, 羽原俊祐：X線CT, 水銀圧入法及び気体吸着によるコンクリート硬化体中の空隙径分布の測定, セメント技術年報, No.42, pp.208-211 (1988)
- 8) 西山孝, 前川愼喜, 日下部吉彦, 中野錦一：シアノアクリレートによる硬化コンクリート中の気泡組織の染色と観察, セメント技術年報, No.42, pp.212-214 (1988)

[執筆担当 一坪幸輝]

6. おわりに

適切な水和停止方法の選択に資する技術資料を作成することを目的に、水和停止操作によるセメント硬化体および水和物への影響について、既往の文献等の整理や基礎データの収集を行い取りまとめた。なお、この報告書で扱う水和停止とは、「乾燥、有機溶媒抽出あるいはこれらの組合せにより水を除去すること」と定義した。

第1章では背景および目的を述べた。

第2章では、各種水和停止方法の理解を助けるために、水の性質や水に関わる物理現象、およびセメント硬化体中の水に関することを概説した。また、水和停止方法を乾燥方法として①加熱方法、②調湿方法、③減圧方法の3方法と、④溶媒抽出方法に大別して解説した。

水の性質や水に関わる物理現象に関して、水分子の大きさ、水蒸気圧、吸着と凝縮について解説した。セメント硬化体中の水に関しては、セメント硬化体中の各種の水の定義を示した。さらにC-S-Hゲルモデルや結晶構造を示して、セメント水和物中の結合水に関する情報を整理した。

第3章では、既往の文献調査から各種測定に用いる試料の水和停止方法が測定値に及ぼす影響をまとめた。対象は結合水の測定、X線回折、細孔径分布測定、比表面積測定および電子顕微鏡観察とした。なお、文献調査対象はセメント技術年報およびセメント・コンクリート論文集の全巻とし、必要に応じて外国文献も引用した。

第4章では、乾燥方法の違いによるセメント水和物への影響を確認することを目的に、合成したセメント水和物およびセメントペースト硬化体を各乾燥方法により水和停止を行い、粉末X線回折により水和物の回折線強度およびピーク位置から結晶構造の変化を、熱重量示差熱分析(TG-DTA)により結合水量の変化を調べた。

その結果、粉末X線回折によるセメント水和物の同定に限れば、乾燥処理を行わず定性分析に供するのが望ましいが、乾燥において恒量とする結合水量等の測定においては、基準として従前通りRH11%法が望ましいことがわかった。40℃法はRH11%法より結合水量が若干少ないが、乾燥方法が簡便なためRH11%法の代替簡易法として位置付けられた。減圧方法は調湿方法よりもセメント水和物へのダメージが大きいことがわかった。

また、各乾燥方法において恒量に要する時間を短縮するには、試料サイズを小さくすること、前処理のアセトン浸せきにおいてアセトン量を多くすること、アセトンの浸せき時間を長くすること、およびアセトンに繰返し浸せきすることが有効であることがわかった。

第5章では、第3章および第4章を踏まえて、推奨される水和停止方法の手順について第3章に述べた解析目的別に示した。

[執筆担当 大崎雅史]

付録 文献調査結果一覧表

文献調査対象：セメント技術年報

セメント・コンクリート論文集

Vol.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	水和停止-乾燥方法					水和停止の目的	
						試料の前処理	溶解の種類	溶解の処理条件	乾燥方法の種類	乾燥条件		
1	1947	87	100	中條	ポルトランドセメントの水和諸現象に及ぼす粉末度の影響	ペースト				加熱乾燥	105℃	結合水量の測定
2	1948	41	46	北川	石膏の水硬性と過飽和溶解度に就て	セッコウ				遠心分離		セッコウの溶解度の測定
3	1949	128	131	福島	アルミン酸カルシウム水系の水和作用に就いての観察並に考察	アルミン酸カルシウム				遠心分離→ろ過	4000rpm	ろ液中のCaおよびAlを定量
4	1950	25	32	内藤	ポルトランドセメントの異常凝結に関する研究(第1報)セメントの凝結物に於けるペーストの液相成分	ペースト				減圧ろ過		液相中のOH ⁻ 、Ca ²⁺ 、SO ₄ ²⁻ 、K ⁺ 、Na ⁺ の定量
5	1951	67	72	宮澤	セメントの風化に関する研究 第2報:風化セメントペーストの液相組成	ペースト				減圧ろ過		ペースト中の液相化学成分を定量(SO ₄ ²⁻ 、Ca ²⁺ 、OH ⁻ 、K ⁺ 、Na ⁺) * K ⁺ 、Na ⁺ は計算による近似値 電子顕微鏡観察
6	1952	158	165	竹本	電子顕微鏡によるポルトランドセメント並びにその組成鉱物の水和作用の研究第1報 3CaO・Al ₂ O ₃ の水和作用	C ₃ A				遠心分離	4500~5500rpm	電子顕微鏡観察
7	1953	19	27	竹本	電子顕微鏡によるポルトランドセメント並びにその組成鉱物の水和作用の研究(第2報: 5CaO・3Al ₂ O ₃ ・CaO・Al ₂ O ₃ 及び4CaO・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃ の水和作用)	C ₄ A ₃ 、CA、C ₄ AF				遠心分離		電子顕微鏡観察
8	1954	76	83	竹本	電子顕微鏡によるポルトランドセメント並びにその組成鉱物の水和作用の研究(第3報: C ₂ S、γ-3CaO・SiO ₂ 、β-2CaO・SiO ₂ 、γ-2CaO・SiO ₂ の水和作用)	C ₂ S、β-C ₂ S、γ-C ₂ S				遠心分離		電子顕微鏡観察
9	1955	44	51	中壺	セメントと水との反応に関する研究 (C ₃ S + C ₃ A-CaSO ₄ ・2H ₂ O + 水系)	C ₃ S-C ₃ A-CaSO ₄ ・2H ₂ O-水系				吸引ろ過後、アセトン洗浄、エーテル置換し乾燥		粉末X線回折
10	1956	14	23	赤岩	CaO-SiO ₂ -H ₂ O系水熱反応およびその生成物について	ガラス	吸引ろ過の固相	エタノール、エチルエーテル	ブフナー漏斗	加熱乾燥	50℃1hr	X線、電子顕微鏡、示差熱分析、化学分析
10	1956	23	27	毛利	C ₄ AF、C ₄ A ₃ F ₂ 、C ₃ AF ₂ 、C ₂ F、C ₂ F ₂ 各組成の溶解急冷物の水和についての研究	ガラス	粉碎	CO ₂ 31%NaOH水溶液吸収	ろ過	常温	R.H. 55% デシケーター	γ線-計数管X線分光計
10	1956	27	32	毛利	各種セメント水和生成物中のゲル状物質の時間による変化の研究	ガラス	ろ過固相	—	ろ過	常温	CO ₂ を除去したデシケーター	X線試験
11	1957	48	54	吉井	ケイ酸石灰水和物の性質と形態	ガラス	ろ過固相	アセトン、エーテル	ブフナー漏斗洗浄 吸引ろ過	減圧乾燥 (5mmHg)	ソーダライム、無水燐酸	DTA
11	1957	112	117	松田	初期養生温度および湿潤度がセメントの水和特に水和セメントの比表面積に及ぼす影響	ペースト	粉碎 0.15mm以下	—	—	減圧乾燥 (5mmHg)	CaCl ₂ 、恒量	結合水、真比重、空隙率、水蒸気吸着法 (比表面積)
12	1958	40	43	田賀井	セメントクリンカー粉末ペースト硬化物の表面および内部の生成物、組織について	ペースト	—	—	—	常温	R.H. 50% デシケーター	X線回折法、電子顕微鏡(γ線法)
12	1958	43	45	毛利	C ₃ A・3CH・H ₂ Oについて	ゲル (ガラス)	ろ過固相	—	ろ過	常温	CO ₂ 除去 デシケーター	X線回折
12	1958	55	62	須藤	CaO-SiO ₂ -H ₂ O系反応および生成物について	—	吸引ろ過の固相	エタノール、エチルエーテル	ブフナー漏斗	減圧乾燥 (5mmHg)	ソーダライム、P ₂ O ₅	X線回折、電子顕微鏡
12	1958	83	88	村上	ガス吸着法による偽凝結時のセメントペーストの表面積について	ペースト	粉碎、3mm以下	アセトン	ブフナー漏斗	常温	真空デシケーター	ガス吸着法
12	1958	88	93	原田	ポルトランドセメントの凝結に関する1、2の現象について	ペースト	ろ過固相	純アセトン、エーテル	ろ過 (東洋ろ紙 No. 131)	空気浴	炭酸ガスアブソーバー	X線回折、電子顕微鏡
12	1958	193	198	雨見	表面積測定による混合セメントの水和反応の研究	ペーストモルタル	粉碎	エタノール	磁性乳鉢	減圧乾燥 (10-3mmHg)	—	水蒸気吸着法
13	1959	59	61	天野	X線によるポルトランドセメント硬化物中のアリの水和速度測定	ペースト	粉碎	アセトン	—	—	—	X線回折
13	1959	62	75	山口	セッコウがセメント組成化合物の水和速度に及ぼす影響に関するX線研究	ペースト	最大粒径10μ、平均粒径5μ	エタノール、エーテル	ブフナー漏斗	減圧乾燥 (5mmHg)	ソーダライム入りデシケーター	X線回折
13	1959	160	170	鈴木	種類ならびにその他の有機物がセメントの水和におよぼす影響	ペースト	—	エタノール	—	105℃ 2hr	—	強熱減量
14	1960	47	57	山口	ポルトランドセメントの水和試料中の遊離水酸化カルシウム定量法の検討	ペースト	粉碎	—	磁性乳鉢	減圧乾燥 (5mmHg)	ソーダライム入りデシケーター 試料は、ソーダライム塩化カルシウム入り	X線回折
15	1961	42	46	長野	C2Sの水和について	ペースト	粉碎	アセトン	鉄乳鉢→磁性乳鉢	110℃ 24hr	—	強熱減量
15	1961	46	54	須藤	C3Sの水和におよぼす水量とアルカリの影響	ペースト	粉碎	アセトン、エーテル	減圧乾燥 (2mmHg)	—	P ₂ O ₅ 、ソーダライム	X線回折
17	1963	69	73	堀田	無水カルシウムサルフォアルミネートの水和性状について	ペースト	ろ過固相	無水アセトン	磁性乳鉢	40℃ 恒量	—	X線回折
18	1964	37	42	竹本	硫酸塩型セメントバチルスの脱水	ペースト				無水リン酸、濃硫酸、無水塩化カルシウム	R.H. 10、20%	X線回折、熱分析、電子顕微鏡、赤外線吸収スペクトル
18	1964	51	57	内川	BaO・Al ₂ O ₃ ならびに2BaO・SiO ₂ の水和生成物に関する研究	ペースト	遠心分離機			減圧乾燥 (1mmHg、2~3×10 ⁻⁴ mmHg、3~4×10 ⁻⁶ mmHg)	減量1%以下の恒量	X線回折、電子線回折
19	1965	77	80	坂井	フッ素によって安定されたC12A7の水和特性について	ペースト (ガラス)	遠心分離機	エタノール		減圧乾燥		X線回折
19	1965	163	167	坂井	凝結過程におけるセメントペースト中の液相成分の変化	ペースト	ろ過固相	アセトン		減圧乾燥 (10-2mmHg)	真空デシケーター	強熱減量
20	1966	80	85	井上	セメント水硬性成分の水和物の炭酸化反応	ペースト	粉碎	—	—	減圧乾燥	デシケーター (P2O ₅ 入り) 使用	水和物を炭酸化させ、炭酸化反応を促進するため。
20	1966	86	91	坂井	アルミナセメントの初期水和	ペースト	粉碎	アセトン	3分間攪拌	真空乾燥	真空度10 ⁻² mmHg	カルシウムアルミネートやアルミナセメントの水和特性を解明するため。
21	1967	71	76	森	3CaO・Al ₂ O ₃ の水和におよぼすセッコウと水和温度の影響	ペースト		アセトン		デシケーター	デシケーター内にソーダライムを入れる	X線回折 (粉末法) による水和生成物の同定、水和率の測定、示差熱分析も実施。
21	1967	83	91	近藤	3CaO・SiO ₂ の水和反応過程	ペースト		アセトン		D乾燥	蒸気圧0.5×10 ⁻³ mmHg、2日間	顕微鏡観察、強熱減量、残存C3S量 (手法の記載なし)、CH量 (手法の記載なし)。
21	1967	156	162	赤岩	C ₄ A ₃ (SO ₃)の水和膨張に関する研究	ペースト		エチルアルコール		塩化カルシウムを用いて乾燥		X線回折装置により、未反応物(C ₄ A ₃ (SO ₃))の減少量測定とエトリンガイトの半定量を実施。
21	1967	198	203	宮沢	セッコウの純度および添加量がセメントの品質、粉砕条件に与える影響	ペースト				デシケーター	デシケーター内にシリカゲルを入れ、7日間封	セメント水和物を示差熱分析し、エトリンガイトとCa(OH) ₂ を定量。
21	1967	474	479	椎名	四フッ化ケイ素系処理したセメント製品の耐塩抵抗性に関する研究	ペースト				減圧乾燥	ソーダライムと塩化カルシウムを入れたデシケーター中に100Torrで恒量に達するまで減	反応物のX線回折を行う。
21	1967	480	484	藤井	懸濁前処理をしたポルトランドセメントの硬化	ペースト		イソプロピルアルコール、無水エーテル	試料をイソプロピル・アルコール(98%)引き続き無水エーテルにて十分洗浄	真空乾燥	常温でエーテル臭が消えるまで	強熱減量、DTAを実施。
22	1968	41	46	坂井	フェライトにおよぼすクロムの影響	ペースト		アセトン		吸引乾燥		
22	1968	89	94	森	3CaO・Al ₂ O ₃ とエトリンジャイトとの反応について	ペースト		アセトン洗浄、エチルアルコール洗浄				X線回折、DTA、TGA
22	1968	95	98	世良	カルシウムスルホアルミネートの水和反応	ペースト		エタノール		デシケーター	塩化カルシウム入りデシケーター	電子顕微鏡、X線回折
22	1968	119	123	宮沢	ポゾラン-無水セッコウ系収縮減少材について	ペースト		アセトン		デシケーター	NaOHによる調湿デシケーター	X線回折
22	1968	129	132	本間	フライアッシュセメントの強度発現について	ペースト、モルタル	硬化体を300μm以下に砕く。			真空乾燥	Mg(ClO ₄) ₂ ・2H ₂ O 上	1000℃での強熱減量(非揮発性水分定量)、EET比表面積、X線回折

Vol.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	試料の前処理	溶媒の種類	水和停止-乾燥方法	乾燥方法の種類	乾燥条件	水和停止の目的	
23	1959	427	731	柳場	粘土鉱物とセメントの相互作用について—セメントの水和により生成するCa(OH) ₂ の役割	ペースト			真空乾燥	3〜5時間乾燥	X線回折、DTA	
23	1959	100	106	富田	クリンカーの冷却速度がセメント強さにおよぼす影響について	ペースト	硬化体を粉砕。	アセトン	減圧	1夜保存	X線回折	
23	1959	87	92	須藤	C ₃ A(SO ₃) ₂ の水和膨張におよぼす温度の影響	ペースト		エチルアルコール			X線回折、DTA	
23	1959	81	86	加藤	セメントペーストの微細構造に関する研究—セメントペーストの乾燥について—	ペースト			調湿乾燥		110℃、950℃乾燥減量測定。	
23	1959	76	80	近藤	C ₃ S系固溶体のペースト水和反応による細孔構造の変化と水和反応速度およびモルタル強さについて	ペースト			D乾燥		X線回折による水和反応率測定	
23	1959	68	71	植田	電子顕微鏡によるセメントの初期水和の観察	ペースト		アセトン	凍結乾燥?	ドライアイス	電子顕微鏡観察	
23	1959	57	62	森	アルカリ溶液中における3CaO・SiO ₂ の初期水和反応	ペースト		エタノール、エーテル	減圧乾燥	10 ⁻² mmHg減圧下で1日乾燥。比表面積測定の場合、5mmHg乾燥	X線回折による水和率、BET比表面積	
24	1970	15	18	鈴木	ポルトランドセメントクリンカー中のアリット相	ペースト		アセトン	真空乾燥		X線回折	
24	1970	48	53	森	C ₃ Sの初期水和におよぼす炭酸アルカリの影響	ペースト			D乾燥		電子顕微鏡観察	
24	1970	58	63	須藤	C ₄ A ₃ (SO ₃) ₂ またはCA-Ca(OH) ₂ -CaSO ₄ -R ₂ SO ₃ 系水和生成物とH ₂ O含有の低硫酸型複塩の存在	ペースト		アルコール類		養生瓶中の試料20gを口紙にはさみこんで約18kg/cm ² で押し、過剰の水分を吸い取り、これを直ちに薄いマイラーフィルムで包んで密封、湿潤状態でX線回折測定を行った。	X線回折(反応固相の同定)	
25	1971	40	47	森	C ₃ S硬化体の微細構造におよぼすアルカリの影響	ペースト			D乾燥	7日間	BET比表面積、電子顕微鏡観察	
25	1971	82	87	近藤	セメントの粒度分布がモルタル硬化体の細孔径分布と強度におよぼす影響	モルタル			D乾燥		細孔径分布(水銀ポロシメーター)、空隙率、水和速度(抽出法によるCa(OH) ₂ 量測定)、走査型電子顕微鏡観察(破断面に金蒸着)	
25	1971	97	104	車田	セメントの強度を増加する系添加剤についての2, 3の実験	ペースト	エタノールを用いた湿式粉砕	エタノール	加熱乾燥	70℃で2時間	サリチル酸メタノール法による間隙水の水和率測定1〜3)(粉末X線回折)	
25	1971	127	130	柳正	4CaO・3Al ₂ O ₃ ・SO ₃ 系膨張材製造におけるNa ₂ SO ₄ の影響	ペースト			真空乾燥		粉末X線回折	
25	1971	136	140	高島	鉱滓を原料とする収縮低減材に関する実験	ペースト		メタノール	加熱乾燥	60〜70℃で2時間	粉末X線回折	
26	1972	53	57	小野	クリンカー-鉱物の水和組織	ペースト		エチルアルコール	真空乾燥	1日間	粉末X線回折、走査型電子顕微鏡による形態観察	
26	1972	114	118	近藤	セメント硬化体の硫酸塩溶液浸漬による細孔構造および強度の変化	モルタル	水和停止後にエタノール中で粉砕	アセトン	D乾燥		細孔分布測定、微細構造観察(走査型電子顕微鏡)、X線回折	
26	1972	158	162	中村	膨張材によるセメント硬化体の膨張変形	ペースト		エチルアルコール	加熱乾燥	100℃で5分乾燥。さらに300℃で15分保ちエトリンガイトの結晶水を脱	X線回折	
26	1972	195	198	原	水淬利用軽量コンクリートの試作	ペースト			加熱乾燥	60℃で恒量に達するまで	X線回折	
27	1973	45	50	近藤	セメントの水和におよぼす加熱養生の影響	ペースト		アセトン	D乾燥	48時間	X線回折、走査型電子顕微鏡観察	
27	1973	51	55	須藤	カルシウムサルホルミネート水和物の微細構造におよぼす温度の影響	ペースト		アセトン			X線回折、細孔径分布(水銀圧入法)、走査電子線像による形態観察	
27	1973	56	62	内川	ジェットセメント組成化合物およびジェットセメントの20℃における水和反応	ペースト	水和停止後、粉砕	アセトン	D乾燥	24時間	X線回折、細孔径分布(水銀圧入法)、走査電子線像による形態観察	
27	1973	63	69	内川	ジェットセメントクリンカーの焼成度がジェットセメントの品質に与える影響	モルタル	水和停止後、1mm程度の粒径	アセトン	減圧乾燥	一昼夜	X線回折、走査電子線像による形態観察	
28	1974	45	49	高木	セメント組成化合物ならびにセメントの水和物の組織構造—セメント水和生成物のキャラクター化—	ペースト	1mm程度に切断	アセトン	真空乾燥		超高圧電子顕微鏡観察	
28	1974	49	53	田代	2BaO・SiO ₂ の水和反応に関する研究	ペースト		アセトン・エーテル	D乾燥		粉末X線回折、TGA、TDA、走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布測定(水銀圧ポロシメーター)	
28	1974	62	68	須藤	セメント硬化体の凍結融解抵抗性におよぼす微細組織の影響	ペースト		アルコール	減圧乾燥	10 ⁻³ mmHgにて一週間乾燥。	走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布測定(水銀圧ポロシメーター)	
28	1974	68	73	内川	無水せっこうの特性が超速硬セメントの水和におよぼす影響	ペースト	水和停止後、粉砕	アセトン	D乾燥		走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布測定(水銀圧ポロシメーター)、エトリンガイト定量、XRD、DTA	
28	1974	116	120	小林	各種セメントの耐硫酸塩性に関する研究	モルタル	モルタル表面から5mm間隔の厚さに切断		D乾燥		XRD、走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布測定(水銀圧ポロシメーター)	
29	1975	43	45	永嶋	C ₃ A相のごく初期における水和生成物	ペースト		アセトン	減圧して内部の気泡を追い出し、アセトンを		粉末X線回折、走査型電子顕微鏡観察	
29	1975	50	52	田代	CaCrO ₄ 溶液中におけるC ₃ Aの水和について	ペースト		アセトン	常温乾燥		粉末X線回折、偏光顕微鏡観察	
29	1975	61	66	内川	加熱養生における超速硬セメントの水和	ペースト	・水和停止後、粉砕(XRD、DTA)、 ・硬化体を5mm立方程度に砕く(顕微鏡観察、細孔径分布)	アセトン	1時間	D乾燥	3日間	粉末X線回折、DTA、走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布(水銀圧ポロシメーター)
29	1975	66	70	小林	各種セメントの塩化物抵抗性に関する研究	モルタル	供試体表面から5mm間隔の厚さに切断		D乾燥		粉末X線回折、走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布(水銀圧ポロシメーター)	
29	1975	139	142	鈴木	骨材とペーストの付着強度について	モルタル	供試体表面から5mm間隔の厚さに切断		D乾燥		粉末X線回折、走査型電子顕微鏡観察、細孔径分布(水銀圧ポロシメーター)	
30	1975	52	55	中川	高温高圧養生におけるEttringiteについて	ペースト		メタノール	D乾燥	24時間	XRD、結合水量、MIP、SEM	
30	1975	254	258	服部	流動コンクリートについて	ペースト		イソプロピルアルコール	試料の8倍量を使用し、2分攪拌後、吸引濾過。さらに、8倍量のアセトンおよびエーテルで洗浄	真空乾燥	2昼夜	吸着水量、結合水量
30	1976	292	296	鎌田	硬化セメントの凍害と細孔構造の役割について	ペースト	2.5〜5mmに粉砕	アセトン	10分間洗浄	D乾燥	24時間	MIP
31	1977	42	45	原田	Tricalcium Silicateの多形と強さならびに硬化体の構造	C ₃ Sペースト		—	加熱乾燥	110℃、12時間	XRD、水和率	
31	1977	75	78	小林	セメントの化学抵抗性におよぼす養生温度の影響	モルタル	5mm間隔で切断	—	D乾燥		XRD、MIP、化学分析、SEM	
31	1977	79	82	村田	人工軽量骨材を用いたモルタル供試体の耐海水性	モルタル	5mm間隔で切断	—	D乾燥		XRD、MIP、化学分析、SEM	

vol.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	水和停止-乾燥方法					水和停止の目的
						試料の前処理	溶媒の種類	溶媒の処理条件	乾燥方法の種類	乾燥条件	
31	1977	206	209	山本	高性能減水材の添加量がコンクリートの圧縮強度におよぼす影響	モルタル	約5mmに粉砕	—	加熱乾燥	110℃, 24時間	強熱減量
31	1977	210	214	河野	界面活性剤-消泡剤系のコンクリート乾燥収縮低減効果とその機構についての一考察	ペースト	強熱減量: 0.15mm以下に粉砕 MIP, SEM: 1.2~3.0mmに粉砕	アセトン	D乾燥		強熱減量, SEM, MIP
32	1978	59	62	磯崎	常圧蒸気養生したEttringite高含有セメント硬化体の強度について	ペースト	1.7~2.5mmに粉砕	エタノール	洗浄	D乾燥	MIP
32	1978	100	103	尾野	セメント硬化体を与える海水の化学的浸食のメカニズム	ペースト		イソプロピルアルコール (XRDのみ)		D乾燥 (MIP, 化学分析)	XRD, MIP, 化学分析
32	1978	131	135	須藤	耐硫酸塩波特ラントセメントをベースとしたスラグ混合セメントの性質	コンクリート		—		真空デシケーター	MIP, X線マイクロアナライザー
32	1978	141	144	佐藤	促進養生による膨張材の迅速性能判定	ペースト		メタノール		D乾燥	XRD
32	1978	216	220	鎌田	空隙率および水湿度によるコンクリート強度の表示	コンクリート	2.5~5mmに粉砕	アセトン	洗浄	D乾燥	溶解率測定, 結合水量, MIP
33	1979	245	248	戸谷	まだ面まないコンクリート中のスラグ含有量の簡易推定	ペースト		アセトン	洗浄	加熱乾燥	40℃, 1時間 測色
33	1979	249	252	吉野	コンクリート強度の空隙率依存性を応用したコンクリートの強度推定法の提案	コンクリート	2.5~5mmに粉砕	アセトン	10分間洗浄	D乾燥 (MIP) D乾燥後加熱乾燥 (結合水率)	48時間 (D乾燥) 105℃, 2日 (加熱乾燥) MIP, 結合水量
33	1979	271	275	嶋谷	超速硬セメントの低湿度における初期物性	ペースト	2~3mm以下に粉砕	アセトン	洗浄	減圧乾燥	1日 XRD, SEM, MIP
33	1979	276	279	市村	超速硬セメント系結合材に関する2,3の実験	ペースト		アセトン		D乾燥	XRD
34	1980	58	62	内川	TG-DSCによるセメント水和硬化体中の水和物の定量方法	ペースト		—		D乾燥	TG-DSC測定
34	1980	67	70	浅賀	エーライト-石英水熱反応における石英の粒径が微細構造と強度に与える影響	エーライト		—		D乾燥	密度測定, 強度測定, XRD, SEM
34	1980	74	77	戸谷	高炉セメントの水和熱の研究	ペースト		アセトン	アセトン中のめのう乳鉢で粉砕	真空乾燥	DTA, XRD
34	1980	78	81	尾野	モルタルの初期硬化過程について	ペースト		アセトン, エーテル	アセトンを注入し、分散させて吸着し、エーテルで洗浄	減圧乾燥	7mmHg 結合水量, XRD
34	1980	295	298	秋葉	コンクリートの海水による侵蝕に関する研究	モルタル		—		真空デシケーター	MIP, SEM, XRD, X線マイクロアナライザー, 化学分析
35	1981	53	56	田中	ガラス状高炉スラグおよび合成スラグの水和	ペースト		アセトン		真空乾燥	一昼夜 SEM, 組成分析
35	1981	77	81	西	セメントペースト硬化体の耐硫酸塩・耐硫酸性についての一考察	ペースト	2~3mmに粉砕	—		D乾燥 (XRD) D乾燥後加熱乾燥 (かさ比重)	100℃ XRD, かさ比重, MIP, 化学分析
35	1981	277	281	戸川	膨張コンクリートの拘束膨張特性におよぼす湿度の影響	ペースト		アセトン	3時間真空脱気した後、アセトン液に浸漬して保存。その後、アセトンを吸引濾過して、さらにアセトンで洗浄。	デシケーター中で真空脱気	5時間 XRD, 熱分析
35	1981	301	305	長滝	高炉高圧養生下におけるフライアッシュセメント系結合材の水和とコンクリートの力学性状	ペースト		アセトン		加熱乾燥	105℃ XRD, 強熱減量, SEM, MIP
35	1981	545	548	川村	脱硫酸せこうおよびセメントを使用した安定処理土の乾燥収縮特性	土				加熱乾燥	105℃ MIP
36	1982	41	44	高木	Freezing技術の導入によるまだ硬まらないセメントの水和、硬化の推移に関する研究	モルタル	1~2mmに粉砕	—	freeze fixing	液体窒素に投入	SEM
36	1982	45	48	田中	セメント硬化体の加熱後の性質と蒸気水和	ペースト		アセトン		D乾燥	SEM, 結合水量
36	1982	65	68	大門	フライアッシュのせこう存在下での水和反応	ペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	50℃の恒温槽中で約30分間乾燥 SEM
36	1982	81	84	立畑	高炉セメントの強さ発現性とトリエタノールアミン	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃のエアバスで一昼夜乾燥 反応率測定, 結合水量, XRD, MIP
36	1982	247	250	長滝	フライアッシュの高強度コンクリートへの適用に関する基礎的研究	ペースト		アセトン		加熱乾燥	105℃ XRD, SEM, MIP
36	1982	513	515	藤井	水さい-石こう-消石灰による高含水粘性土の固化	土		アセトン		真空乾燥	XRD, SEM
37	1983	41	44	内田	けい酸石灰-アウイン-スラグ系低アルカリ性セメントに関する研究	ペースト		アセトン		D乾燥	熱分析, XRD
37	1983	45	49	内川	未だ固まらないフライアッシュセメントペーストのレオロジカルな性質に及ぼすフライアッシュのキャラクターの影響	ペースト		アセトン		D乾燥 (比表面積, 電導) 相対湿度15%乾燥	比表面積, 電導, 熱分析
37	1983	53	56	内川	フライアッシュセメントのレオロジー特性におよぼす混和材の影響	ペースト		アセトン		D乾燥 (比表面積) 相対湿度45%乾燥	45%乾燥は、NaNO ₃ 飽和溶液使用 比表面積, 熱分析
37	1983	61	64	安藤	有機混和剤とセメントの相互作用	ペースト		—		凍結乾燥	FT-IR
37	1983	73	76	斉藤	加熱および再水和過程におけるセメント硬化体の微細構造変化	ペースト		アセトン		D乾燥	比表面積, MIP, 熱分析, XRD, SEM
37	1983	81	84	竹村	高炉スラグの物性とその水和反応性について	ペースト		アセトン		加熱乾燥	105℃, 1時間 結合水量
37	1983	105	108	小林	ヘドロ固化材と粘土鉱物との反応	粘土		—		D乾燥	XRD, SEM
37	1983	194	197	高木	超微粉末ボゾラン材料 (シリカヒューム) を混入したモルタルの基礎的特性について	モルタル		—		加熱乾燥	110℃ MIP
37	1983	374	377	田沢	酵素活性汚泥法施設に用いたコンクリートの表面劣化	コンクリート	粉砕	アセトン		真空凍結乾燥	熱分析, XRD, IR測定
38	1984	38	41	田中	アリの性質におよぼす酸化亜鉛の影響	ペースト		アセトン		D乾燥	結合水量
38	1984	42	45	内川	セメントの初期物性に及ぼす原料配合物の原料種及び焼成条件の影響	ペースト		アセトン		相対湿度15%乾燥	熱分析, 比表面積, SEM
38	1984	54	57	浦部	トバモライトの結晶形態制御	トバモライト		アセトン	洗浄	真空凍結乾燥	液体窒素を満たしたトラップを装着した真空容器中で5時間乾燥 SEM, XRD
38	1984	58	61	浦部	トバモライト類似ゲルマン酸カルシウム水和物	γ-Ca ₂ GeO ₄		エタノール			XRD
38	1984	62	65	内川	スラグ・フライアッシュを含むセメント硬化体中のアルカリイオンの拡散	ペースト		—		D乾燥	熱分析, 結合水量, MIP
38	1984	66	69	斎藤	セメントの水和と温度上昇	ペースト		アセトン		D乾燥	自由水量, XRD, 熱分析
38	1984	70	73	井ノ川	減水剤存在下における合成クリンカーの流動特性と水和	ペースト		アセトン (比表面積) アセトン・エーテル (熱分析)		D乾燥 (比表面積) 加熱乾燥 (熱分析)	加熱乾燥: 40℃, 30分 比表面積, 熱分析
38	1984	102	105	岸谷	アルカリ・シリカ反応におけるCa(OH) ₂ の影響	ペースト		アセトン		D乾燥	熱分析, XRD
38	1984	146	149	児玉	低温環境下 (0~10℃) におけるコンクリートの強度発現機構に関する一考察	ペースト		エタノール	減圧容器中	真空乾燥	1×10 ⁻¹ mmHg 48h 結合水量, MIP, SEM
38	1984	266	269	地瀬	養生条件とコンクリート表面層の相孔構造	ペースト	2.5~5mmに粉砕	—			MIP
38	1984	269	272	江本	コンクリートの強度と細孔径分布に及ぼす蒸気養生条件の影響	モルタル	2.5~5mmに粉砕	アセトン	洗浄	真空乾燥	MIP
38	1984	353	356	大濱	二酸化炭素加圧法によるポリマーセメントモルタルの促進中性化	モルタル	3~5mmに粉砕	アセトン	洗浄	D乾燥	MIP
38	1984	520	523	佐藤	改良土の強度発現におよぼすスラグの効果	土		アセトン		D乾燥	MIP
38	1984	528	531	高野	セメント系固化材による安定処理土の耐久性	土		—		Freeze-dry法	MIP, XRD, SEM
39	1985	36	40	内川	セメント用混合材 (スラグ, フライアッシュ, シリカフェューム, もみ殻灰) 中の非晶質相の構造とその水和反応性	混合材	3mm角	アセトン		D乾燥	結合水量

No.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	水和停止・乾燥方法					水和停止の目的	
						試料の前処理	溶媒の種類	溶媒の処理条件	乾燥方法の種類	乾燥条件		
39	1985	41	44	小野	セメント・シリカフェューム系の水和反応	ペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	105℃, 12h	XRD, 熱分析, 強熱減量, MIP, 比表面積
39	1985	45	48	牛山	炭酸塩のセメント初期水和に及ぼす影響	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	結合水量, Ca(OH) ₂ 定量
39	1985	49	52	佐藤	スラグ粉末の粒度と水和反応性	スラグ		アセトン		D乾燥		強熱減量, スラグ反応率
39	1985	77	80	井ノ川	高性能減水剤がカルシウムアルミネートの水和に与える影響	カルシウムアルミネート		水・エタノール および エーテル	洗浄	加熱乾燥	40℃, 1h (XRD, IR) 100℃, 24h (化学分析)	XRD, IR, 化学分析
39	1985	122	125	大和	シリカフェュームを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性	モルタル	2.5~5mmに粉砕	アセトン	洗浄	真空乾燥		MIP
39	1985	126	129	大和	塩化物を含むコンクリートの凍結融解抵抗性	モルタル	2.5~5mmに粉砕	アセトン	洗浄	真空乾燥		MIP
39	1985	130	133	結田	凍中コンクリートの強度、耐久性に及ぼす養生の影響	モルタル	2.5~5mmに粉砕	アセトン	洗浄	D乾燥		MIP
39	1985	482	485	松川	スラグの水和と地盤改良材への利用	ペースト		アセトン		D乾燥		スラグ反応率, 石灰反応率
40	1986	36	38	牛山	ESCAによるAlite-炭酸塩-水系の初期水和の研究	①C ₃ Sベレット, ②C ₃ Sペースト	①0.5mm厚ベレット	アセトン	①浸漬, ②液相を吸引した後、多量のアセトンを通し込み	①不明, ②D乾燥	48時間	ESCA測定
40	1986	39	42	養	低水粉体比における水硬性物質の水和	(セメント, C ₃ S) + SFペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	105℃	細孔径分布 (水銀ポロシメータ), 空隙率, 強熱減量, 未反応エーライト量 (XRD), Ca(OH) ₂ 量 (DSC)
40	1986	55	58	名和	セメントの初期水和と流動性に関する一考察	セメントペースト	吸引過後の固相	アセトン		調湿乾燥	R.H. 15% (40℃) 恒量	水和物定量 (TG-DTA)
40	1986	59	62	後藤	各種セメント硬化体の乾燥速度の測定	セメント + (スラグ, SF) ベースト	①円筒型硬化体 (5cmH), ②①のスライス片 (3mm厚), ③②を粉砕	—		①②調湿乾燥, ③加熱乾燥	①②R.H. 22±2% (24℃), ③②の後110℃・2日	①乾燥速度測定, ②かさ比重・空隙率 (アルキメデス法), ③細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
40	1986	127	130	磯崎	高炉水砕スラグ-アルカリ刺激剤系セメントの性質	スラグ-セメントペースト	圧縮強度測定後試料	—		D乾燥	48時間	細孔径分布 (水銀ポロシメータ), XRD, TG-DTA, SEM
40	1986	320	323	添田	反応性骨材を用いたコンクリートの膨張量および細孔構造	コンクリート, モルタル	粗砕	アセトン		減圧乾燥	真空乾燥機	細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
41	1987	47	49	名和	せつこう形態がセメントの流動性に及ぼす影響	セメントペースト	吸引過後の固相	アセトン		調湿乾燥	R.H. 15% (40℃) 恒量	水和物定量 (TG-DTA)
41	1987	50	53	後藤	高炉水砕スラグ-アルカリ刺激剤系セメント硬化体の性質	スラグ-セメントペースト	—	①アセトン		①-50℃の水蒸気圧下 (4×10 ⁻² mmHg) で乾燥, ②①+110℃, ③①+110℃・5日, ④①+110℃・1日	①結合水量 (強熱減量), ②細孔径分布 (水銀ポロシメータ), ③水和物同定 (XRD, TG-DSC)	
41	1987	54	57	海崎	超高強度セメント硬化体の水和組織	セメント, C ₃ S + SFペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	105℃	強熱減量, 未反応セメント量, Ca(OH) ₂ 量, 細孔径分布 (水銀ポロシメータ), TEM-EDS
41	1987	138	141	伊藤	フライアッシュセメントおよび高炉スラグ微粉末を併用混入したコンクリートの初期硬化と耐久性	スラグ-FAコンクリート	粉砕	アセトン		加熱乾燥	105℃	結合水量
41	1987	146	149	大塩	各種微粉末混和材がコンクリートの諸性質に及ぼす影響	各種モルタル	数mmの塊状に切斷	アセトン		D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
42	1988	40	43	石崎	ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定	セメントペースト	—	アセトン			①-50℃の水蒸気圧下 (5×10 ⁻² mmHg) で乾燥, ②①+110℃, ③①+110℃・1日	①Ca(OH) ₂ 定量 (DSC), ②強熱減量, ③未反応鉱物定量 (XRD)
42	1988	44	47	内川	高温高圧下における耐硫酸塩セメントの初期水和	セメントペースト	—	アセトン		①調湿乾燥, ②D乾燥	①R.H. 11%	①結合水量測定・DSC (水和物定量), ②BET・SEM
42	1988	52	55	名和	セメントの流動性に及ぼす硫酸アルカリの影響	セメントペースト	吸引過後の固相	アセトン		調湿乾燥	R.H. 15% (40℃) 恒量	水和物定量 (TG-DSC)
42	1988	56	59	丸山	紫外線露光による高炉スラグの水和率の測定	スラグセメントモルタル	粉砕	アセトン		加熱乾燥	40℃, 1日	未水和スラグ定量 (紫外線露光法, 選択溶解法)
42	1988	64	67	内田	超微粉末クリンカーを用いた特殊セメント	セメントペースト	—	アセトン		加熱乾燥	40℃恒量	水和物定量 (XRD, DSC), 強熱減量, 細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
42	1988	72	75	井上	フライアッシュ・富配合セメントの加温養生	FAセメントペースト	—	—		加熱乾燥	60℃恒量	かさ比重, 強度測定, XRD, TG-DTA, 強熱減量
42	1988	208	211	内川	X線CT, 水銀圧入法及び気体吸着法によるコンクリート硬化体中の空隙率分布の測定	コンクリート, モルタル, ペースト	ペースト・モルタル: 5mm粒, コンクリート: 8mm粒に型式切斷	①アセトン, ②—	①繰り返し浸漬	①D乾燥, ②—		①水銀ポロシメータ・BET, ②X線CT・リニアトラバース (光学顕微鏡)
42	1988	411	414	小西	各種セメント硬化体の乾燥収縮の測定	セメント + (スラグ, SF) ベースト	—	—		調湿乾燥	R.H. 35, 50, 70%	乾燥収縮量, 乾燥重量変化, 細孔径分布 (水銀圧入法), BET
43	1989	24	29	岡田	²⁹ Si-NMRによるセメント及びセメント水和物中の (SiO ₄) ⁴⁻ の挙動	セメントペースト	粗砕後、液体窒素にて凍結処理	—		減圧 (凍結) 乾燥	真空乾燥機5日	NMR, XRD
43	1989	42	47	内川	また直まらなセメントペースト, モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子組成の影響	セメントペースト	—	アセトン		①調湿乾燥, ②D乾燥	①R.H. 11%	①結合水量, ②BET
43	1989	66	71	松里	ポルトランドセメントの強度発現性に及ぼすせつこうの影響 (第1報)	モルタル	粉砕, 88μm篩でペースト部分を回収	アセトン		①自然乾燥, ②減圧乾燥	①メノウ乳鉢で粉砕しながら自然乾燥, ②5×10 ⁻² torr	XRD (①未反応石膏, Aft, AFmの同定, ②未反応C ₃ S, C ₂ S定量)
43	1989	72	77	加藤	高炉セメントの断熱温度上昇に及ぼすせつこうの影響	模擬モルタルペースト部	粗粉砕	アセトン	アセトン中で湿式粉砕 (自然乾燥?)			XRD, DSC, TG-DTA, SEM, EPMA
44	1990	24	29	小野	クリンカー鉱物の水和活性と平衡水蒸気圧	セメント→湿空水和	—	—		調湿・加熱乾燥	R.H. 40→20→0%のデシケータ内で1週間乾燥→105℃30分乾燥	含水量, 水和率
44	1990	42	45	岡田	水熱生成C-S-Hの構造 (²⁹ Si-NMRによる解析)	水熱合成C-S-H	ろ過後固相	—		凍結乾燥		NMR, XRD
44	1990	46	51	五十畑	各種セメントの養生温度と硬化体組織	セメントペースト	—	—		D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ), XRD, 強熱減量
44	1990	52	57	吉田	高微粉砕セメントの初期水和反応	セメントペースト	—	アセトン		D乾燥		XRD, 強熱減量, 水銀ポロシメータ, BET, SEM
44	1990	68	73	小西	80℃におけるポルトランドセメントの各構成成分の水和に及ぼす昇温過程の影響	セメントペースト	—	アセトン	1日浸漬	加熱乾燥	110℃, 24時間	強熱減量, Ca(OH) ₂ 定量 (DSC), 未反応クリンカー物定量 (XRD)
44	1990	86	91	宇智田	有機混和剤共存下におけるフレッシュセメントペースト及びモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響	セメントペースト	—	アセトン	所定時間アセトン中に分散	①調湿乾燥, ②D乾燥	①R.H. 15%	①結合水量・Aft生成量, ②BET
44	1990	92	97	加藤	断熱条件下でのスラグの水和反応に及ぼす水酸化カルシウム, せつこうの影響	模擬モルタルペースト部	—	アセトン		不明		XRD, DSC, TG-DTA, SEM, EPMA, スラグ水和率 (サリチル酸アセトナメタノール)
44	1990	116	121	中川	長期暴露した膨張コンクリートの微細組織	コンクリート	①アルミナ乳鉢でエタノール中微粉砕→ペースト部分をろ別, ②直径3-5mm程度に粗砕	① (エタノール), ②—		①不明, ②加熱乾燥	①105℃送風乾燥機・一夜	①XRD・DSC・FT-IR, ②SEM-EDS・水銀ポロシメータ

vol.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	水和停止-乾燥方法				水和停止の目的		
						試料の前処理	溶媒の種類	溶媒の処理条件	乾燥方法の種類		乾燥条件	
44	1990	228	233	田澤	超微粒子既架橋ポリマーラテックスを混入したセメント硬化体	ポリマーセメントモルタル		—	減圧乾燥	真空脱気	細孔径分布 (水銀ポロシメータ)	
44	1990	258	253	矢島	極微細シリカにおけるコンクリートの導電率特性	セメントペースト		アセトン		不明	結合水量 (強熱減量)	
45	1991	52	57	内川	高ピーライトセメントの水和反応、硬化体構造と物理的性状	モルタル, セメントペースト	切断	アセトン		①調湿乾燥、②D乾燥	①R.H. 11%	Ca(OH) ₂ 定量 (DSC), 結合水量 (強熱減量), SEM, CMA/EPMA, 細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
45	1991	58	63	浅賀	低熱セメントの各構成鉱物の水和反応に及ぼす養生温度の影響	セメントペースト		アセトン	1日浸漬	加熱乾燥	110℃、24時間	強熱減量, Ca(OH) ₂ 定量 (DSC), 未反応シリカ鉱物定量 (XRD)
45	1991	68	73	野口	アウイン系セメントの初期水和反応に及ぼす炭酸アルカリの影響	セメントペースト		エタノール、アセトン		加熱乾燥	40℃恒量	XRD, DSC, SEM
45	1991	74	79	小菅	ポリマーセメントの水和と微細組織	ポリマーセメントペースト	粉砕	エタノール			N ₂ 気流下80℃、24時間	SEM, Ca(OH) ₂ 定量 (DSC)
45	1991	92	97	渡谷	セメントの粒度分布が硬化体組織と強度に及ぼす影響	セメントペースト	粗砕 (5mm程度)	アセトン		減圧乾燥	真空乾燥24時間	TG-DTA, 水銀ポロシメータ, SEM
45	1991	98	103	宇智田	モルタルの流動性及び強度発現に及ぼすセメントの粒度分布と骨材の種類の影響	モルタル				D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
45	1991	110	115	名和	高性能減水剤を添加したモルタルおよびセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響	セメントペースト	吸引ろ過後の固相	アセトン		調湿乾燥	R.H. 15% (40℃) 恒量	水和物定量 (DSC)
45	1991	134	139	五十畑	ピーライト系低熱セメントの熱/強度特性と硬化体組織	コンクリート				D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
45	1991	140	145	吉田	超低熱セメントの強度ならびに水和熱に及ぼす各種要因の影響	モルタル, セメントペースト		アセトン		D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ), XRD (C ₃ S, C ₂ S強度), スラグ反応率 (サリチル酸アセトンメタノール)
45	1991	205	209	鎌淵	初期に60、80℃の温度で養生した高強度コンクリートの水和と強度	セメントペースト		アセトン	アセトン中で湿式粉砕	調湿乾燥	デシケータ (シリカゲル) 乾燥	強熱減量, XRD, スラグ反応率 (サリチル酸アセトンメタノール)
45	1991	252	257	船戸	セメント水和物の炭酸化によって生成するシリカゲルの定量方法	コンクリート	粗砕	アセトン		減圧乾燥	真空脱気	シリカゲル定量 (サリチル酸メタノール, 塩酸, KOH処理)
45	1991	258	263	河合	特殊メタカオリンのボゾラン反応に関する研究	モルタル		エタノール	真空脱気後、測定直前までエタノール中に保存	—		Ca(OH) ₂ 定量 (熱分析), 細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
45	1991	280	285	羽原	硬化モルタルの組織、空隙構造と乾燥収縮との関係 (水セメント比と前養生期間の影響)	モルタル				①調湿乾燥、②D乾燥	①R.H. 55% (20℃) 長さ変化が平衡に達するまで	TG-DTA-DSC, XRD, SEM, 空隙量・空隙径分布測定
45	1991	678	683	田中	ケイ酸質塗布防水材料による下地モルタル中の結晶生成 (SEM及び熱重量測定による検討)	モルタル (防水材料塗布)	約5×5mm	アセトン	2時間浸漬	D乾燥	48時間	SEM, TG-DTA,
46	1992	38	43	加藤	β-Ca ₂ SiO ₄ 固溶体の微細組織と水和反応性	合成C ₂ Sペースト		アセトン				強熱減量, XRD (C ₂ S反応率)
46	1992	74	79	井上	高炉スラグ系混合セメントの初期水和に及ぼす石こうの影響	セメントペースト		アセトン		D乾燥		XRD, スラグ反応率 (サリチル酸アセトンメタノール), 水銀ポロシメータ, SEM
46	1992	80	85	吉田	ニーライト-ピーライト-高炉スラグ系混合物の水和熱および強度発現性	C ₂ S-C ₃ S-石膏-スラグペースト	5mm以下に粗砕	アセトン		D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
46	1992	86	91	吉田	超低熱セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末添加の影響	セメントペースト		アセトン	減圧乾燥	真空乾燥、常温		XRD, 強熱減量, スラグ反応率 (サリチル酸アセトンメタノール)
46	1992	92	97	吉田	超低熱セメントの強度発現および水和熱に及ぼす養生温度の影響	モルタル, セメントペースト		アセトン		D乾燥		細孔径分布 (水銀ポロシメータ), TEM-EDS
46	1992	104	109	朝倉	鉱物組成の異なるセメントの流動性状に及ぼす高性減水剤の影響	セメントペースト		アセトン	アセトン中に分散	調湿乾燥	R.H. 12%	XRD, TG-DSC, 強熱減量
46	1992	116	121	小椋	重水によるセメントの水和反応	セメントペースト		アセトン				XRD
46	1992	128	133	石田	ヒレブランドイトより合成した高活性β-C ₂ Sの水和	C ₂ Sペースト				減圧乾燥	真空乾燥	XRD, SEM, TEM, BET, NMR, TG-DTA
46	1992	192	197	原田	C ₄ A ₃ (SO ₃) ₂ の急結および硬化機構	超速硬セメントペースト		エタノール、アセトン			40℃恒量	XRD, DSC, 水銀ポロシメータ, BET, SEM
47	1993	46	51	五十嵐	ニーライト-ピーライト-高炉スラグ系混合物の水和反応性	C ₂ S-C ₃ S-石膏-スラグペースト		アセトン		D乾燥		XRD, スラグ反応率 (サリチル酸アセトンメタノール), 強熱減量
47	1993	64	69	石田	ヒレブランドイトより合成した高活性β-C ₂ Sのボールミル水和	C ₂ Sペースト				減圧乾燥	真空乾燥、常温	XRD, SEM, ATEM, BET, NMR, TG-DTA
47	1993	70	75	坂井	ポリマーセメントの複合化機構	ポリマーセメントモルタル		エタノール		加熱乾燥	80℃、24時間、N ₂ 雰囲気下	SEM, FT-IR
47	1993	100	105	藤田	加水による表面改質をしたセメントの強度発現性	セメントペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃	TG, 水銀ポロシメータ
47	1993	106	111	佐竹	球状化セメントの強度発現性に関する検討	モルタル		アセトン		①調湿乾燥、②D乾燥	①R.H. 11%	①結合水量 (強熱減量)、②細孔径分布 (水銀ポロシメータ)
47	1993	118	123	吉田	各種セメントペーストの初期硬化収縮について	セメントペースト				D乾燥		結晶水量
47	1993	124	129	井上	微粉砕高炉スラグを用いた混合セメントの水和特性	セメントペースト, モルタル		アセトン		D乾燥		スラグ反応率 (サリチル酸アセトンメタノール), 細孔径分布 (水銀ポロシメータ), XRD, SEM
47	1993	308	313	内川	硬化コンクリートの組織に及ぼす水セメント比の影響—高強度コンクリートにおける水和組織—	セメントペースト, コンクリート	5mm角に切断	アセトン		D乾燥		X線CT, SEM, 水銀ポロシメータ, 強熱減量, XRD, DSC
47	1993	372	377	藤井	複合セメント硬化体の微小硬度特性について	セメントペースト+繊維ペースト		アセトン				微小硬度測定
47	1993	480	485	末永	フッ素含有非晶質カルシウムアルミネート系混和材を用いたCFRCの耐凍結融解性について	セメントペースト	粉砕	アセトン		調湿乾燥	R.H. 15% (飽和塩化リチウム水溶液)、20℃、7日	XRD, DSC
48	1994	82	87	Gong	ポルトランドセメント水和反応性に及ぼす原料中のアルカリの影響	セメントペースト	粉砕	アセトン	2時間浸漬	減圧乾燥	減圧乾燥によりアセトン揮発後4×10 ⁻² torr (-46℃水蒸気圧)、2日	強熱減量, DSC (CH定量), XRD (C ₃ S水和率)
48	1994	100	105	横山	シリカフェューム及び各種微粉末を混合したセメントの水和組織に関する一考察	モルタル	2.5-5mmに粗砕	アセトン		D乾燥		水銀ポロシメータ, TG-DTA, EPMA, ケイ酸アニオン重合度 (TMS法処理)
48	1994	118	123	廣瀬	ピーライト系セメントを用いた低温度セメントの研究	セメントペースト		—		①調湿乾燥、②D乾燥	①R.H. 15%で平衡に達するまで (20℃、塩化リチウム飽和水溶液共存下)	TG, C ₃ S・C ₂ S反応率 (XRD)
48	1994	130	135	長岡	セメント中のピーライト量とコンクリートの強度発現性に関する研究	コンクリート				D乾燥		TG-DTA, 水銀ポロシメータ
48	1994	136	141	名和	高ピーライト系ポルトランドセメントを用いたモルタル・コンクリートの流動性と蒸気養生下での強度発現性について	セメントペースト		アセトン	1日浸漬	①加熱乾燥、②D乾燥	①40℃、1時間	カルシウムアルミネート系水和物の同定 (DSC, XRD), 強熱減量, Ca(OH) ₂ 定量 (TG-DTA)
48	1994	198	203	川東	コンクリートの骨材海面組織が物質移動に与える影響	コンクリート	切断等	アセトン		減圧乾燥	真空乾燥、24時間	CI (電位差測定), 水銀ポロシメータ, EPMA

Vol.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	水和停止-乾燥方法				水和停止の目的		
						試料の前処理	溶媒の種類	溶媒の処理条件	乾燥方法の種類	乾燥条件		
48	1994	256	261	岡村	セメント及び細骨材の粒度分布が低水セメント比モルタルの流動性及び強度に及ぼす影響	モルタル		アセトン		D乾燥		結合水量、水銀ボロシメータ
48	1994	542	547	藤井	酸と融氷剤の作用をうける複合セメント硬化体の挙動	セメント+繊維ペースト		アセトン		減圧乾燥	真空乾燥、24時間	微小硬度測定、TG-DTA
48	1994	578	583	河野	コンクリートの炭酸化に及ぼす空隙形態の影響	コンクリート	厚さ1cm	—		加熱乾燥	105℃、24時間	炭素含有量、DSC、XRD
48	1994	696	701	小菅	超高強度コンクリートの微細組織と長期性状	コンクリート、モルタル		エタノール				XRD、DSC、水銀ボロシメータ、SEM
48	1994	900	905	山田	産業系外装材のオートクレーブ養生の効果	セメントバルブ板	5mm角に切断	アセトン		減圧乾燥	真空乾燥、7日	CaO、Si定量、XRD (水和停止処理なし?)
49	1995	60	65	湯浅	各種セメントを用いたコンクリートの乾燥に伴う内部不均質性	コンクリート、ペースト	2.5-5mm	メタノール、アセトン		D乾燥		SEM、強熱減量、水銀ボロシメータ
49	1995	66	71	田中	高ビークライト系セメントを用いたペーストの蒸気養生下での水和反応	セメントペースト		液体窒素浸漬		D乾燥		TG-DTA、XRD、ケイ酸アニオン重合度 (NMR、TMS処理)
49	1995	72	77	河合	カルシウムアルミネート系化合物の初期水和形態に及ぼす混練水の影響	セメントペースト	吸引過後の固相	アセトン		—		XRD
49	1995	78	83	原田	凝結が遅延されたセメントの水和開始に及ぼす金属塩添加の影響	セメントペースト		アセトン		調湿乾燥	LiCl飽和溶液を通したN ₂ ガス中で乾燥	XRD、DSC、強熱減量
49	1995	84	89	土田	都市ゴミ焼却灰を用いて調製した高アクリリット系セメントの水和反応	セメントペースト、モルタル		アセトン		①調湿乾燥、②D乾燥	①R.H.15%	①XRD・DSC (Aft定量)、②強熱減量・DSC (Aftm、Aft、フーデ氏塩、CH定量)・FE-SEM・EPMA・水銀ボロシメータ
49	1995	95	101	安水	早強ポルトランドセメントを刺激材料とした高アセメントB種の性質	セメントペースト		アセトン		D乾燥		TG-DTA、DSC、ケイ酸アニオン重合度 (TMS処理)
49	1995	228	233	植木	高炉スラグ微粉末を使用した高強度用コンクリート混和材の性状について	セメントペースト		アセトン		減圧乾燥	24時間真空乾燥	XRD
49	1995	456	461	堂園	ビークライト系セメントを用いたコンクリートの高温環境下における特性	セメントペースト		アセトン		①調湿乾燥、②D乾燥	①R.H.15% (20℃のLiCl・H ₂ O飽和溶液共存下)で平衡に真空脱気	①結合水量・Ca(OH) ₂ 定量 (TG-DTA)、②細孔径分布 (水銀ボロシメータ)
49	1995	620	625	国府	鉱物微粉末を用いたコンクリートの乾燥収縮とひび割れ性状	コンクリート		アセトン	24時間	減圧乾燥	真空乾燥	水銀ボロシメータ
49	1995	898	903	本田	セメント・フライアッシュ・珪石粉・バルブ系外装材のオートクレーブ養生の効果	セメントバルブ板		アセトン		減圧乾燥	真空乾燥、1週間	水銀ボロシメータ、XRD、Si反応率
50	1996	8	13	白坂	バースト構成相とセメントの水和に及ぼすシリカの影響	ペースト		アセトン		D乾燥		結合水量、EPMA
50	1996	26	31	牛山	エーライト、ビークライト-石膏系の水和の研究	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	結合水量、EPMA、水和率、熱分析
50	1996	38	43	田中	セメント中のシリケート相の水和に基づく強度発現に関する研究	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃-1h	XRD
50	1996	50	55	中島	粉砕時の雰囲気が高性能減水剤使用時のセメントの流動性に及ぼす影響	ペースト		アセトン		アセトン		XRD
50	1996	62	67	久我	セメント中の水和反応に及ぼす無機質微粉末の影響	ペースト		アセトン		アセトン		強熱減量、DSC、XRD
50	1996	74	79	廣瀬	セメント中の水和反応におよぼすシリカ化合物の添加時期の影響	ペースト		アセトン		R.H.11%乾燥	乾燥N ₂ スースで1W	DSC、TG
50	1996	80	85	廣瀬	セメント中の水和反応におよぼすシリカ化合物の添加時期の影響	ペースト		アセトン		①D-乾燥、②R.H.11%乾燥	②乾燥N ₂ スースで1W	①細孔径分布、②結合水量、XRD
50	1996	86	91	安永	高炉スラグ系セメントの強度と発熱特性に及ぼすシリカ粉未の影響	ペースト		アセトン		D乾燥		XRD、DSC、細孔径分布
50	1996	92	97	森本	初期高温養生したセメント中の水和物が強度に及ぼす影響	ペースト		①アセトン、②なし		加熱乾燥	①110℃-24h、②110℃-25h	①強熱減量、細孔量、②比重、DSC
50	1996	98	103	安	初期に高温履歴を受けたセメント硬化体の水和組織・組成の検討	ペースト	5mm角	アセトン		凍結真空乾燥	恒量になるまで	細孔径分布、顕微鏡観察
50	1996	110	115	市川	セメント中の水和反応に及ぼすシリカ化合物の添加効果の関連性	ペースト		アセトン	乳鉢で粉砕しながら	R.H.15%乾燥	3h	XRD
50	1996	116	121	山田	セメント・フライアッシュ・珪石粉・バルブ系硬化体における蒸気養生及びオートクレーブ処理の材料強度に及ぼす影響	モルタル		アセトン		真空乾燥	1W	細孔径分布、選択溶出法
50	1996	122	127	杉山	高温履歴を受けたコンクリートの細孔径分布と強度発現	ペースト	2.5~5.0mm	アセトン	24h浸漬、8h毎に交換	真空乾燥	約2W	細孔径分布
50	1996	134	139	羽原	圧縮応力下における硬化セメントおよび硬化セメントペーストの組織および空隙構造の変化	ペースト	5mm角	アセトン		D乾燥		空隙径分布、EPMA
50	1996	140	145	内山	セメントの接着性に及ぼすセメント水和度および乾燥収縮の影響	モルタル	5mm角	アセトン		①真空乾燥、②D乾燥	①16h	①SEM、②TG/DTA
50	1996	146	151	安立	セメント硬化体の微細構造が破壊強度特性に及ぼす影響に関する研究	コンクリート	5mm角	アセトン	3h	加熱乾燥	50℃-16h	細孔率測定
50	1996	158	161	金子	湿式微粉末処理セメントペーストに関する研究	ペースト	微粉砕	アセトン	10min攪拌	加熱乾燥	105℃-16h	比表面積
50	1996	180	185	星野	コンクリートの粗骨材周辺部硬化ペーストの強度に関する研究	ペースト	約2.5mm	アセトン		真空乾燥	24h	細孔径分布
50	1996	216	221	平田	石灰石微粉末の多量添加がコンクリートの耐久性に及ぼす影響	コンクリート	2.5~5.0mm	アセトン		真空乾燥		細孔径分布
50	1996	570	575	小林	石灰石微粉末の混和がセメントの初期水和に与える影響	ペースト		エタノール	24h	真空乾燥		細孔径分布
50	1996	594	599	松本	増粘剤系高流動コンクリートの耐久性に関する一考察	コンクリート	1cm角			真空乾燥	2W	細孔径分布
51	1997	20	25	浅賀	粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和に及ぼす影響	ペースト	乳鉢で粉砕	アセトン		加熱乾燥	110℃、24h	強熱減量、DSC、XRD、細孔径分布
51	1997	26	31	廣瀬	セメント中の水和反応に及ぼすシリカ化合物の影響	ペースト		アセトン		調湿乾燥	LiCl・H ₂ O飽和溶液、N ₂	XRD、TG-DTA
51	1997	32	37	井上	セメント中の水和反応に及ぼすシリカ化合物の影響	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	熱分析、XRD、強熱減量、XRD
51	1997	44	49	狩野	超速硬化セメント硬化体の相組織とエタノール生成のメカニズム	ペースト		アセトン	アセトン中で粉砕	加熱乾燥	吸引過後50℃24h	細孔径分布
51	1997	84	89	中本	高炉スラグ含有高強度コンクリートの水密性に関する研究	モルタル	5mm角に切り出し	アセトン		D乾燥		細孔量
51	1997	126	131	島居	セメント硬化体の塩化物透過性に及ぼすシリカの影響	ペースト	5mm角に切り出し	アセトン		凍結乾燥	-55℃、48h	細孔径分布
51	1997	156	161	市川	養生環境の相違が石灰石を多量に使用したコンクリートの強度特性に及ぼす影響	モルタル	5mm角に切り出し	アセトン		D乾燥		細孔径分布
51	1997	186	191	平田	石灰石微粉末を粉体の増量材として使用したコンクリートの耐久性について	コンクリート	2.5~5mmに調整	アセトン		真空乾燥		細孔径分布
51	1997	246	251	根岸	高炉スラグ系高流動コンクリートの流動性および水和に及ぼす影響	ペースト		アセトン		減圧乾燥	7x10 ⁻² Pa24h	細孔径分布
52	1998	2	7	盛岡	高炉スラグ系高流動コンクリートの流動性および水和に及ぼす影響	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃、16h	XRD
52	1998	8	15	盛岡	高炉スラグ系高流動コンクリートの流動性および水和に及ぼす影響	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃、16h	XRD
52	1998	16	21	狩野	超速硬化セメントの相組織とエタノール生成のメカニズム	ペースト		アセトン	7x10 ⁻² Pa中で粉砕	加熱乾燥	50℃、24h	XRD、強熱減量
52	1998	36	41	浅賀	セメント中の水和反応のX線回折によるその場測定	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	XRD、強熱減量、DSC
52	1998	48	53	中村	セメント中の水和反応のX線回折によるその場測定	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	強熱減量、XRD
52	1998	74	81	平田	セメント中の水和反応のX線回折によるその場測定	ペースト		アセトン		D乾燥、RH-11乾燥		XRD、SEM、結合水量
52	1998	88	95	大崎	高炉スラグ系高流動コンクリートの強度発現に及ぼすCaSO ₄ /CSA比率、セメント量およびW/C比の影響	ペースト		アセトン	7x10 ⁻² Paにより減圧	調湿乾燥	飽和LiCl溶液	XRD、結合水量、SEM、細孔径分布
52	1998	96	103	編澤	種々の条件下で養生した高強度セメントの微細構造と強度	モルタル	5mm角	アセトン		D-乾燥またはRH11%乾燥		DSC、空隙径分布、強熱減量、EPMA、FE-SEM
52	1998	130	137	山田	高炉スラグ系高流動コンクリートの流動性および水和に及ぼすシリカの影響	ペースト		アセトン		①RH11%乾燥、②D-乾燥		①XRD、②SEI
52	1998	144	151	加藤	高炉スラグ系高流動コンクリートの流動性および水和に及ぼすシリカの影響	ペースト		アセトン		調湿乾燥	40℃、RH15%恒量になるまで	XRD
52	1998	174	179	中島	高性能減水剤添加時のセメントペーストの流動性への半水セメントの影響	ペースト	硬化前	アセトン		減圧乾燥	恒量に達するまで (16h)	TG
52	1998	684	691	王	海水の作用を受けるコンクリートの凍結水量と細孔構造	コンクリート	2.5~5mmに粉砕	アセトン		D乾燥		細孔径分布

No.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	水和停止-乾燥方法					水和停止の目的
						試料の前処理	溶媒の種類	溶媒の処理条件	乾燥方法の種類	乾燥条件	
52	1998	810	坪川	コンクリートに関する基礎的研究	コンクリート	2.5~5mmに切断	アセトン		凍結真空乾燥		細孔径分布
52	1998	864	阿部	ポリマセメント系接着材によるモルタル継ぎの接着性に関する研究	モルタル		アセトン		真空乾燥		SEM
52	1998	968	加藤	高強度コンクリートの自己収縮に及ぼす空隙構造の影響	コンクリート	約5mm			D乾燥	48h	強熱減量、空隙径分布
52	1998	1042	湯浅	表層コンクリートの等温吸放湿特性、湿気伝導率	コンクリート	2.5~5.0mmに粒度調整	アセトン		D乾燥		細孔構造測定
53	1999	2	河野俊夫	CaO結晶を含む超早強セメント組成物の強度特性に関する研究	ペースト		アセトン		凍結乾燥		XRD、細孔径分布、TG
53	1999	23	盛岡	C ₃ Aの水和に及ぼす膨張材の影響	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃、16h	XRD、細孔径分布、TG-DTA
53	1999	36	芳賀	溶解過程におけるC ₃ Sペースト硬化体の反応と組成および構造の変化	ペースト		アセトン	浸漬時間：1h	真空乾燥	N ₂ 雰囲気下	空隙径分布、かさ密度、EPMA、SEM、XRD
53	1999	44	細川	セメントの水和に及ぼす養生温度の影響	ペースト		アセトン	7℃以下で粉砕	減圧乾燥	110℃ 1日	強熱減量
53	1999	71	姜	C ₃ A-モルタル系水和反応に及ぼす分散剤の影響	ペースト		アセトン		減圧乾燥	76cmHg 20℃	XRD、TG-DTA
53	1999	78	斎部	炭酸カルシウム存在下におけるセメントの水和反応	ペースト		アセトン		加熱乾燥	50℃ 12h	SEM
53	1999	96	大沢	フライアッシュセメント系水和におけるフライアッシュの反応率	ペースト	粗粉砕	アセトン		D-乾燥	24h	XRD、SEM、TG
53	1999	116	中田	選択溶解法と粉末X線回折法との併用によるセメント水和率の測定	ペースト	5mm以下に粉砕	アセトン		加熱乾燥	50℃ 24h	XRD
53	1999	152	平尾	廃棄物を大量に使用したコンクリート(HVRC)の硬化体組織および構造	コンクリート	約5mm角	アセトン		RH-11%乾燥、D-乾燥		DSC、SEM、EPMA、空隙径分布
53	1999	172	横山	都市コンクリート廃棄物を主原料としたセメントの石膏量および粉末度	モルタル	5mm角	アセトン		RH-11%乾燥、D-乾燥		XRD、空隙径分布、SEM
53	1999	178	小澤	石灰石微粉末がセメントの強度発現に与える影響	ペースト		アセトン		LiCl		TG、空隙率
53	1999	229	松井	ポリアリジン含有セメントの水和特性と強度発現	ペースト		アセトン		D-乾燥		TG-DTA、XRD、強熱減量
53	1999	243	宮澤	自己収縮に及ぼすセメントの鉱物組成および粒径の影響	ペースト	5mm角	アセトン	7℃以下で吸引	加熱乾燥	105℃ 3~5h	強熱減量
53	1999	272	斉藤	結合材の化学組成及び粒径がコンクリート中の骨材界面の遷移層形成に及ぼす影響	ペースト		アセトン	24h浸漬	加熱乾燥	105℃ 24h	XRD
53	1999	340	和田	セメントおよびコンクリートの耐久性に及ぼす最も微細な水和の影響		約3mm角	アセトン		D-乾燥		XRD、DSC
54	2000	8	浅賀	粒径を揃えたポリアリジンセメントの水和反応と硬化体組織	ペースト	粉砕	アセトン	浴槽中で攪拌	減圧乾燥	7x10 ⁻⁴ Torr、20℃ 7x10 ⁻⁴ Torrのなくなるまで	XRD、強熱減量、細孔径分布
54	2000	22	姜	C ₃ A ₂ O ₃ -CaSO ₄ ・2H ₂ O-CaO系の水和反応に及ぼす分散剤の影響	ペースト		アセトン		減圧乾燥	7x10 ⁻⁴ Torr、20℃、3h	XRD、強熱減量
54	2000	50	宮原	フライアッシュセメント系の水和反応	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	XRD
54	2000	56	野村	セメントを用いた混合セメントの水和特性	ペースト		アセトン		D乾燥		強熱減量、DSC
54	2000	64	星野	石灰石フライアッシュを用いたセメントの諸特性	モルタル	5mm角に切断	アセトン		D乾燥		空隙径分布
54	2000	105	磯口	膨張材を添加したセメントペーストの膨張挙動および膨張材混和時期の影響	ペースト		アセトン	7x10 ⁻⁴ Torrで減圧しながら			強熱減量、空隙率、空隙径分布
54	2000	117	中島	遊離石灰-無水モルタル系膨張材の性質	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃、12h	強熱減量、XRD、SEM
54	2000	147	細川	各種湿和材を使用した吹付けコンクリートの特性に関する基礎的研究	ペースト		アセトン	湿式粉砕	加熱乾燥	50℃	強熱減量、TG
54	2000	153	小早川	中熟セメント硬化体中におけるフライアッシュのポリアリジン反応	ペースト、コンクリート	ペースト：約5mm、コンクリート：約8mm	アセトン		D乾燥		結合水量、強熱減量、BET比表面積、空隙径分布、SEM
54	2000	167	伊代田	若材齢時に連続乾燥を受けるセメント硬化体の水和進行と内部水分量	ペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	50℃、24h	結合水量、内部水分量、細孔径分布
54	2000	195	阿波	コンクリートの組織構造に及ぼすポリアリジン®の影響に関する研究	コンクリート		アセトン	24h浸漬	真空乾燥	48h	細孔径分布
54	2000	209	楊	若材齢におけるセメントペーストの熱膨張係数に関する研究	ペースト		アセトン	3回浸漬	真空乾燥	1W	結合水量
54	2000	638	杉山	セメントの水和反応および微細組織形成に及ぼす初期高湿履歴の影響	ペースト		アセトン	24h浸漬	真空凍結乾燥	約3日	細孔径分布、XRD
54	2000	654	胡純澤	ポリアリジンを用いた細孔観察手法の開発と他方法との比較	ペースト	5mm角に切断	アセトン		D乾燥	48h	細孔径分布
54	2000	666	朱	高性能減水剤を添加したポリアリジン系SBR混入ポリアリジンセメントの強さ性状に及ぼす高性能減水剤低添加率及びポリアリジン比の影響	モルタル	約3mmに破砕	エタノール		D乾燥		細孔容積
55	2001	27	山田	セメント水和物に対するポリアリジン®酸系減水剤の吸着挙動と硫酸化の影響	ペースト		アセトン		調湿乾燥	吸引ろ過-大気中に2h放置-室温、11%RHで1日以上静置	BET比表面積
55	2001	35	枝松	フレッシュモルタルの流動性に及ぼすセメントの初期水和特性の影響	モルタル		アセトン			40℃、30%RHで24h	BET比表面積、DSC
55	2001	49	杉山	セメント硬化体の空隙構造に及ぼす化学混和剤の影響	ペースト、モルタル	粗粉砕後2.5~5.0mmに分級			D乾燥		空隙径分布
55	2001	54	多田	セメント系材料の水分容量および水分拡散係数の同時測定	ペースト					20℃で露点温度が-42℃の乾燥空気を20l/min流す	含水率、水分拡散係数
55	2001	62	姜	分散剤存在下での膨張材-C ₃ A ₂ O ₃ -CaSO ₄ ・2H ₂ O系の初期水和反応	ペースト		アセトン		減圧乾燥	1.013×10 ⁻⁴ Pa、20℃、3h	XRD、強熱減量
55	2001	68	田浦	C ₁₁ A ₇ ・CaC ₂ またはC ₁₁ A ₇ ・CaF ₂ を混合した試験セメントの硬化性状	ペースト		アセトン			40℃、30min	SEM、DSC
55	2001	75	狩野	ポリアリジン含有低熟セメントの相組成と空隙率	ペースト		アセトン		D乾燥	24h	空隙径分布
55	2001	89	小津	汎用セメントとしての3成分系混合セメントの提案	モルタル	8mmの立方体に切断	アセトン		D乾燥	5×10 ⁻⁴ mmHg	空隙径分布
55	2001	97	平尾	セメントの流動性および強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響	ペースト	5mm角に切断	アセトン		RH-11%乾燥		XRD
55	2001	116	伊代田	初期材齢における乾燥履歴がセメント硬化体の水和反応と強度発現に与える影響	ペースト	②5mm角に切断	アセトン	①振動ミルで粉砕	加熱乾燥	40℃、24h	①水和率、②空隙径分布
55	2001	218	名和	セメント硬化体中の湿度変化と自己収縮の関係	ペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	40℃、4h	結合水量
55	2001	366	田中	ポリアリジン®処理したフライアッシュ含有ポリアリジンセメントの強度と水和反応性状	ペースト		アセトン				DSC
55	2001	418	細川	吹付けコンクリートにおける急結剤特性の定量的評価に関する研究	ペースト		アセトン	湿式粉砕	加熱乾燥	50℃、24h	強熱減量
55	2001	431	伊藤	コンクリートの耐久性に及ぼすセメントの種類の影響	モルタル	5mm角に切断	アセトン		D乾燥		細孔径分布
55	2001	450	須藤	蒸気養生した低振動用コンクリートの耐凍害性と強度発現	モルタル	5.0~2.5mmに粉砕	アセトン		D乾燥		細孔構造
55	2001	520	兼松	γ-ベンゾイル酸系分離低減剤を用いた高流動コンクリートの基礎物性に関する研究	ペースト	5mm角に切断	アセトン	数回浸漬	D乾燥	2W	DSC、強熱減量、細孔径分布
55	2001	707	河合	都市型廃棄物を原料としたセメントのRC材料への適用性	ペースト		アセトン		真空乾燥		
56	2002	42	井元	石灰石フライセメントの水和反応解析	ペースト		アセトン				XRD
56	2002	50	五十須	ポリアリジン含有セメントの水和特性	ペースト		アセトン		D-乾燥		TG-DTA、SEM、細孔径分布
56	2002	58	小泉	高炉水砕セメント微粉末の相構造に及ぼす炭酸化的影響	ペースト		メタノール、アセトン		吸引ろ過		GC
56	2002	64	名和	ポリアリジン®をグラフト鎖とするくし形高分子高性能AE減水剤のセメントの分散作用に及ぼす練り混ぜ時間の影響	ペースト	粉砕	アセトン	1日間浸漬		40℃で4h	TG-DTA
56	2002	93	張	硬化セメントペーストの細孔構造に及ぼす混和剤の影響	ペースト	5mmから10mmに粉砕	アセトン			110℃で24h	強熱減量
56	2002	121	杉山	化学混和剤を使用したセメント硬化体の空隙構造に関する研究	ペースト	微粉砕	アセトン			①105℃、②真空デシカータで40℃	①強熱減量、②空隙径分布
56	2002	127	張	有機質防水剤を用いた硬化ペーストの微細構造と長さ変化等の諸性質	ペースト	5~10mmに粉砕	アセトン	数回浸す		110℃で24h	強熱減量
56	2002	182	熊谷	鉱物質混和材ポリアリジン混和剤の併用によるセメント硬化体の耐水性改善			—		D-乾燥		SEM
56	2002	400	吉田	海洋環境下における各種セメント硬化体による塩化物イオンの固定化	ペースト	粉砕	アセトン			20℃ 24h 7x10 ⁻⁴ Torr	イオンクロマトグラフィー、XRD、TG-DTA
56	2002	412	周	異なる凍結融解条件におけるセメントのひずみ挙動と劣化	モルタル	5mm程度に切断	アセトン	3h浸漬	D-乾燥		空隙構造測定
56	2002	455	本間	石灰石フライセメント、三成分系セメントの化学抵抗性	モルタル	8mm程度に切断	アセトン		D-乾燥	1W	空隙径分布

vol.	年	頁	著者	論文題名	試料形態	試料の前処理	溶媒の種類	溶媒の処理条件	乾燥方法の種類	乾燥条件	水和停止の目的	
56	2002	463	470	小澤	養生期間が三成分系混合モルタルの中性化速度に及ぼす影響	モルタル	8mm程度に切断	アセトン		①調湿乾燥、②真空乾燥、③D-乾燥	①飽和LiCl溶液でRH11%・3W、②真空：1W、③D：3W	①DSC、②・③空隙径分布
56	2002	478	484	吉田	コンクリートの耐久性に及ぼす普通ポルトランドセメントの粉末度の影響	モルタル	5mm角に切断	アセトン		D-乾燥		
56	2002	741	747	越川	真空凍結乾燥法を用いて残りコンクリートより回収したモルタル材および粗骨材の利用に関する研究							
57	2003	23	29	盛岡	γ -2CaO・SiO ₂ の中性化抑制効果とその機構	ペースト		アセトン		減圧乾燥	7x10 ⁻² レバー	結合水量（強熱減量）
57	2003	30	37	井元	混合モルタルの水和反応に及ぼす混合材の種類と水質の影響	ペースト		アセトン				
57	2003	38	44	丸屋	間隙相量を増大したモルタルの流動性に及ぼすC3A量およびモルタルの影響	ペースト		アセトン		減圧乾燥	7x10 ⁻² レバー 3h	IRD（水和解析）
57	2003	45	50	平中	通水法によるモルタル水和の研究	ペースト		アセトン		真空乾燥	40℃	強熱減量
57	2003	65	70	鷗澤	シリカ充填モルタルの強度発現性におけるモルタルの高温養生における強度発現性	ペースト	5mm程度の立方体	アセトン	繰り返し浸漬	D-乾燥		細孔径分布
57	2003	111	116	杉山	種々の化学混和剤がモルタルの強度発現性および空隙構造に及ぼす影響	モルタル	①粗粉砕後5〜2.5mmの範囲で篩い分け、②微粉砕	アセトン		①真空乾燥、②加熱乾燥	②105℃	①空隙径分布、②結合水量（強熱減量）
57	2003	245	251	池田	速硬化型モルタルの炭酸化学挙動	ペースト		アセトン		加熱乾燥	40℃ 3h	IRD
57	2003	279	284	加藤	モルタルマトリックスへの海水の浸入がスケーリングに及ぼす影響	モルタル		アセトン		真空乾燥	質量が定量になるまで	細孔径分布
57	2003	342	348	郭	水モルタル比およびモルタル種類が細孔構造ならびに中性化進行速度に及ぼす影響	コンクリート	2.5〜5mmに破砕	アセトン		真空乾燥		細孔径分布
57	2003	656	662	大野	シリカ充填モルタルの流動性に及ぼす硫酸銅、C3A、半水石膏の影響	モルタル		アセトン		調湿乾燥	40℃、R.H. 30% 24h	BET比表面積
58	2004	23	30	佐川	モルタルの反応率に及ぼす水モルタル比と養生条件の影響	ペースト		アセトン		D乾燥		IRD、強熱減量
58	2004	31	38	森	Li ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ガラス-CaSO ₄ 系の水和反応解析	ペースト		アセトン	溶媒中で粉砕	D乾燥	7x10 ⁻² レバー (1.013×10 ⁵ Pa) 24h	IRD
58	2004	39	45	石川	フライアッシュを混和した低熱ポルトランドセメントの水和と組織形成	ペースト		アセトン		D乾燥		IRD、TG-DTA、空隙径分布
58	2004	46	53	一坪	モルタルの種類と量がポルトランドセメント系高性能AE減水剤添加時のモルタルの初期水和と流動性に及ぼす影響	モルタル		アセトン		調湿乾燥	RH11%シケル 1W乾燥	IRD、BET比表面積
58	2004	62	67	杉山	分散剤を添加したモルタルペーストの分散状態と硬化体の空隙構造に関する一考察	モルタル	①微粉砕、②たがねで粗粉砕、5mm〜2.5mmでふるい分け	アセトン		①D乾燥、②真空乾燥	①7x10 ⁻² 蒸発除去後105℃で乾燥、②室温	①結合水量、②空隙径分布
58	2004	81	86	平野	ポルトランドセメント-無水シリカ系モルタルの養生材の長さ変化	ペースト		アセトン		①風乾、②D乾燥		①XRD、②SEM
58	2004	93	98	鷗澤	シリカ充填混合モルタルを用いたモルタルの各種養生条件における強度発現性	ペースト	5mm程度の立方体	アセトン		D乾燥		TG-DTA、反応率測定
59	2005	2	7	小泉	水和モルタルの空隙構造に及ぼす重金属化合物の影響	ペースト		メタノール、アセトン				XRD、GC
59	2005	46	52	佐川	粒度分布を考慮したモルタルの反応速度と強度発現	ペースト		アセトン		D-乾燥		XRD
59	2005	53	58	丸屋	間隙相量を増大したモルタルの流動性に及ぼす少量成分の影響	ペースト		アセトン		減圧乾燥	2.34kPa (20℃) 5h	BET比表面積、TG
59	2005	59	65	浅賀	水モルタル比の大きなポルトランドセメントの水和反応と硬化体と微構造	ペースト		アセトン	2回	減圧乾燥	臭いがなくなるまで	XRD、SEM、DSC、細孔径分布
59	2005	66	73	一坪	モルタルの流動性に及ぼす粉砕助剤の影響と高温粉砕の効果について	モルタル		アセトン		RH11%乾燥	1W	XRD、DSC、BET比表面積
59	2005	74	79	杉山	分散剤を添加したモルタルペーストの分散状態に関する一考察	ペースト	5mm程度に粉砕	アセトン		真空乾燥	臭いがなくなるまで	SEM、空隙径分布
59	2005	102	108	堀	有機混和剤の種類がモルタルの収縮挙動に及ぼす影響	ペースト	粉砕	アセトン		加熱乾燥	105℃	結合水量
59	2005	109	116	五十嵐	超吸水性ポリマーの使用による自己収縮の抑制	ペースト	10mm板片	エタノール	24h浸漬	真空乾燥		SEM
59	2005	291	296	加藤	海水による凍結融解作用を受けたモルタルのスケリング発生要因に関する熱分析に基づく検討	モルタル		アセトン		減圧乾燥	恒量になるまで	細孔径分布
59	2005	325	331	盛岡	高強度・超速硬化モルタルの塩化物イオン浸透挙動	ペースト	2〜5mm	アセトン		減圧乾燥	7x10 ⁻² レバー	細孔径分布、XRD、結合水量、強熱減量、TG-DTA
59	2005	442	447	谷口	モルタル系被覆材によるRC構造物の保護効果に関する研究	モルタル系被覆材	3mm角	アセトン		D-乾燥		細孔径分布

「乾燥方法」と「水和停止の目的」の論文数における関係

	vol.	加熱乾燥 40-80℃	加熱乾燥 105- 110℃	D乾燥	減圧乾燥 (真空)	減圧乾燥 (低真空)	調湿乾燥	溶媒置換 のみ	気乾のみ	凍結乾燥	濾別	生 (含水)	計
MP	20-29	0	0	10	1	0	0	0	0	0	0	0	11
	30-39	1	6	13	7	0	0	0	0	1	0	0	28
	40-49	3	5	21	6	0	3	1	0	0	0	0	39
	50-59	4	1	24	12	5	4	0	0	2	0	0	52
BET	10-19	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	3
	20-29	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	3
	30-39	0	1	3	0	0	1	0	0	0	0	0	5
	40-49	1	0	5	2	0	3	0	0	0	0	0	11
	50-59	0	0	2	0	1	5	0	0	0	0	0	8
SEM	1-9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3
	10-19	1	0	0	0	1	2	0	1	0	0	0	5
	20-29	1	0	13	4	0	1	2	0	1	0	0	22
	30-39	1	2	8	6	0	1	0	0	2	0	0	20
	40-49	4	1	10	3	0	2	1	1	0	0	0	22
	50-59	3	0	10	4	1	3	1	0	0	0	0	22
結合水	1-9	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	10-19	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	4
	20-29	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	4
	30-39	1	5	9	2	1	0	0	0	0	0	0	18
	40-49	2	6	10	3	0	10	0	0	0	0	0	31
	50-59	8	9	9	1	6	3	0	0	0	0	0	36
XRD	1-9	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
	10-19	2	0	0	2	4	4	0	1	0	0	0	13
	20-29	3	1	11	8	2	2	1	0	0	0	2	30
	30-39	2	4	11	8	2	0	1	0	1	0	0	29
	40-49	5	4	11	11	0	6	2	2	1	1	0	43
	50-59	8	2	11	2	9	9	2	1	1	0	0	45

ISBN978-4-88175-089-6 C3358 ¥1600E

セメント化学専門委員会報告 C-11
REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY
セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討
Study on the method of stopping hydration
for hardened cements paste or mortar and cement hydrates

定価： **本体1,600円**+税

2008年2月25日 印刷
2008年2月29日 発行

社 団 法 人 セ メ ン ト 協 会
東京都中央区八丁堀4丁目5番4号ダヴィンチ桜橋7階702号
電 話 03 (3523) 2701
発 行 所 社 団 法 人 セ メ ン ト 協 会 研 究 所
東京都北区豊島4丁目17番33号
電 話 03 (3914) 2964
印 刷 所 有 限 会 社 プ リ ン ト ニ ュ ー ラ イ フ
東京都千代田区三崎町2丁目12番5号
電 話 03 (3263) 0633

JCA