

論文 超速硬セメントの初期水和におけるエトリンガイト生成と微細組織

二階堂泰之^{*1}・伊藤巧^{*2}・坂井悦郎^{*3}・大門正機^{*4}

要旨：可使時間を変化させた、二種類の成分を異にする超速硬セメントの初期水和について検討を加えると同時に、エトリンガイトの生成量や微細組織と関連させ考察を加えた。その結果、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ を超速硬成分とするものは、初期からエトリンガイトが生成し、可使時間中でも徐々にエトリンガイトが増加し、ある量のエトリンガイトが生成した場合に可使時間が終了するのに対し、非晶質カルシウムアルミネートを含む超速硬セメントでは、水和反応に伴う発熱は生じるものの、可使時間まではエトリンガイトが生成せず、エトリンガイトの生成が始まると可使時間が終了することが明らかになった。

キーワード：超速硬セメント、エトリンガイト、初期水和、可使時間

1. はじめに

練混ぜ後、3時間程度で所定の強度を発現する超速硬セメントが、補修工事を中心に広範に利用されている。このような超速硬セメントの可使時間は、通常、20から30分程度である。しかし、近年、超速硬コンクリートを比較的大量に打設をする場合も生じており、その際には、1時間程度の可使時間の確保も必要とされている。今後、各種の補修工事への適用が検討されるとともに、超速硬セメントの要求性能も変化し、優れた作業性とある程度の作業時間を確保しつつ、短時間で所要の強度を得ることも重要になってくるものと思われる。

現在市販されている超速硬セメントは、超速硬性を付与させる成分として $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ および非晶質カルシウムアルミネートを利用している2種類のものがある。これらの初期水和や初期強度発現性などについては、エトリンガイトの生成と関連させ考察されている[1, 2]。しかしながら、両者の強度特性は、ほぼ同じであるが、それらの初期水和性状の相違やエトリンガイト生成と初期物性の関連あるいは可使時間を大きく変化させた場合[3]などについては、ほとんど検討がなされていない。超速硬セメントコンクリートの作業性に関連した多くの要望に応えるためには、特に初期水和におけるエトリンガイトの生成と初期性状の関連などについて明らかにすることは重要なことである。

以上より、本研究では、二種類の成分を異にする超速硬セメントを用いて、可使時間を変化させた際における初期水和およびエトリンガイト生成や微細組織について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 使用材料

現在市販されている超速硬セメント2種（ $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 系：Type A、Amor- $C_{12}A_7$ 系：Type B）に

*1電気化学工業（株）青海工場 セメント・特混研究部（正会員）

*2東京工業大学 工学部無機材料工学科

*3東京工業大学助教授 工学部無機材料工学科、工博（正会員）

*4東京工業大学教授 工学部無機材料工学科、工博

表一 1 超速硬セメントの化学的・物理的性質

	化学成分 (%)								比重	ブレン値 (cm ² /g)
	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		
Type A	0.6	13.8	11.4	1.5	59.1	0.9	10.2	0.7	3.03	5500
Type B	2.1	15.6	9.5	2.1	58.5	0.6	9.7	0.9	3.03	4670

各々Type A、Type B用に市販されている凝結調整剤を添加して使用した。各セメントの化学成分と物理的性質を表一 1 に示す。

2.2 試料の調整方法

Type A、Bの2種の超速硬セメントに関して、凝結調整剤にて、可使時間を各々30分と1時間に調節した試料について以下の実験を行った。なお、水セメント比は0.5とし、凝結調整剤は、混練水に溶かして使用した。まず、コンダクションカロリメーター（（株）東京理工）を用いて、各試料の水和発熱速度曲線を測定した。

2.3 試料の水和停止方法の検討

エトリンガイトを含む硬化体の水和停止方法については、エトリンガイトが分解しないように調整をする必要がある。合成したC₃Aと二水セッコウを用いて、化学量論的に混合し、水和させエトリンガイトを合成した。この合成エトリンガイトを用いて、表一 2 のような有機溶媒と各種の乾燥条件を組み合わせで処理し、XRDを用いてエトリンガイトの変化について検討を加えた。

表一 2 水和停止方法

処理法	検討項目
有機溶媒	アセトン、エタノール
乾燥方法	アスピレーター24h、50℃ 16hおよび24h、110℃ 3h D-dry、30%調湿48h

上記の方法において、有機溶媒の相違による差は認められないが、乾燥方法としてD-dryおよび110℃乾燥を用いた場合には、エトリンガイトは分解した。その他の方法ではエトリンガイトの分解は生じなかった。処理時間等を考慮して有機溶媒としてアセトンを用い、50℃ 16h乾燥との組み合わせによる方法を採用した。これにより得られた試料のTG曲線の全減量が32モルの水の脱水に相当する結果となった。

2.4 水和試料の調整法

また、室温22℃にて混練したペーストをスチロール瓶に入れ密栓した。所定の時間後にサンプリングし、アルミナ乳鉢を用い多量のアセトン中で粉碎混合を行い、直ちに吸引濾過後、50℃恒温槽にて16時間乾燥し以下の測定に用いた。なお、サンプリング時間は、5、30、60、90、120、180分とした。

2.5 試料の分析

得られた試料を用いて、内部標準として α -アルミナを10%添加して、X線回折（株）マツクサイエンス）によりエトリンガイトのピークを測定し最小自乗法によりピーク面積を計算した。なお、定量には合成した純粋なエトリンガイトを標準として用いた。

また、TG-DTA2000S（株）マツクサイエンス）により熱分析を実施し、1000℃で30分保持し強熱減量を測定した。なお、Type Aにおいては、あらかじめ含まれている炭酸カルシウムにより生じる減量を補正した。水和した試料について、所定の時間において走査型電子顕微鏡（株）明石製作所）により微細組織の観察を行った。

3. 結果と考察

図-1 および 2 に超速硬セメントType AおよびType Bの水和発熱速度曲線を示す。Type Aにおいては、注水直後にカルシウムアルミネートの水和開始と、接触水和熱による発熱ピークが見られ[1]、その後、さらに2段階の反応が生じている。この際XRDにより確認される水和物はエトリンガイトのみである。また、凝結調整剤を添加して可使時間を長くした場合には、2番目のピークが遅くなっている。これに対し、Type Bの場合には、注水直後の発熱は観察されず一つのピークが観察される。発熱速度曲線の上昇している途中から、水和物としてエトリンガイトがXRDにより同定されるようになる。従って、このピークは非晶質カルシウムアルミネートやセッコウの溶解と、エトリンガイトの生成に起因する。凝結調整剤の添加量を増加させ、可使時間を長くした場合には、ピークの出現が遅くなっているだけである。

なお、非晶質 $C_{12}A_7$ 自体の注水直後の反応は、結晶質 $C_{12}A_7$ や $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ の場合に比べて、急激に進行することが明らかになっているので[4、5]、Type Bにおいては非晶質 $C_{12}A_7$ の活性を抑える表面処理を伴う特殊な粉砕により製造されている影響によるものと考えられる。

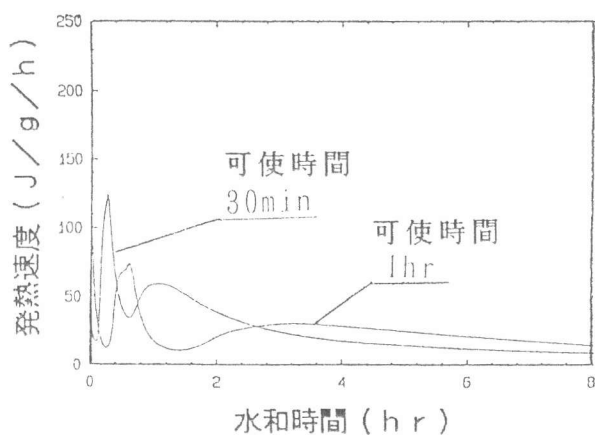


図-1 超速硬セメントType Aの水和

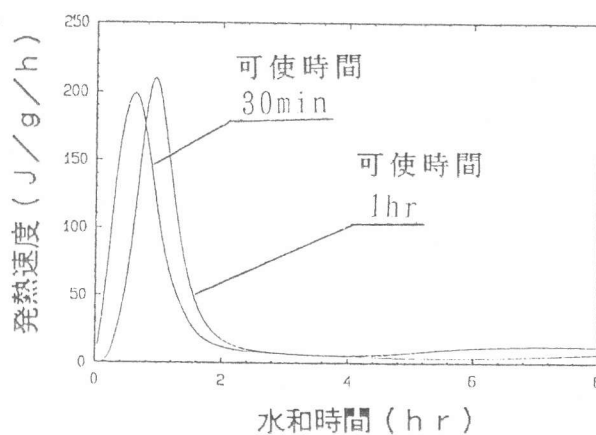


図-2 超速硬セメントType Bの水和

図-3 に各時間における水和したType AのTG曲線を示した。いずれの試料もほぼ同様の傾向を示し、150℃程度までの急激な減量後、徐々に重量は減少している。なお、700℃付近の減量は超速硬セメント中に含まれる炭酸カルシウムの脱炭酸によるものである。

また、図-4 は、Type AおよびBを180分まで水和させ、所定の時間において水和停止させた試料を、XRD（内部標準法）により定量したエトリンガイト生成量と強熱減量から算出した

エトリンガイト生成量の関係である。

合成したエトリンガイト ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) のTG曲線では、全重量減少は32モルの脱水に相当し、150℃までの減量は22モルの水の放出に相当していた。図-3のTG曲線において150℃までの減量が22モルの脱水に相当するとして計算したエトリンガイト生成量と、強熱減量が、放出された32モルの水に対応するとして計算したエトリンガイト生成量は、良く一致していた。

また、図-4において、XRDにより求めたエトリンガイト生成量と、強熱減量により求めた値は、完全に一致してはいないものの相関が認められることから、強熱減量からもエトリンガイト生成量の傾向を捕らえることができることが明らかになった。それ故、以下の検討においては強熱減量を用いて検討を加えた。

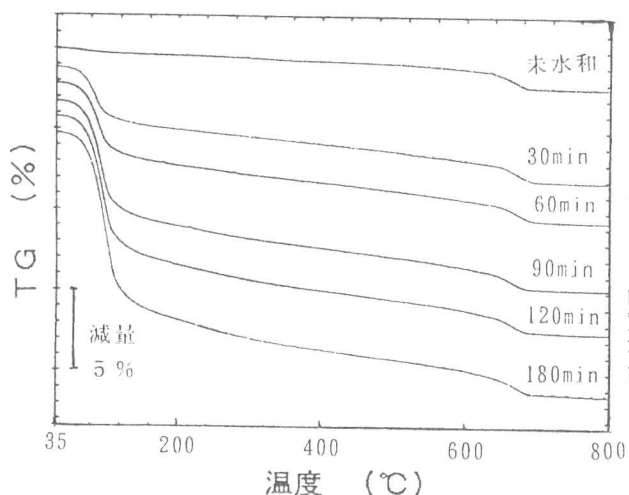


図-3 各時間における水和した超速硬セメントのTG曲線
(TypeA 可使時間1時間)

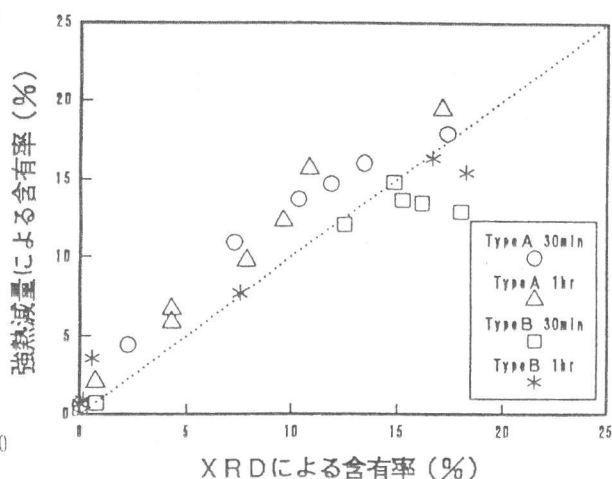


図-4 XRDにより定量したエトリンガイト生成量と強熱減量により求めたエトリンガイト生成量の関係

図-5に硬化体の強熱減量と超速硬セメントを水和にともなうコンダクションカロリメーターにより測定した発熱量の関係を示した。Type Aでは発熱量の増加とともに強熱減量も増加しているのに対し、Type Bでは発熱量が増加しても強熱減量が増加しない期間が生じている。Type Aでも可使時間を一時間と長くした場合に、発熱量が増加しても強熱減量が増加しない場合が一部表れている。このような間は、既に述べたごとくいずれも可使時間内であり、これらは超速硬性成分や焼成、熔融等製造方法の相違や、可使時間を長くするための凝結調整剤添加量の増加の影響を受けたものと考えることができる。なお、生成物

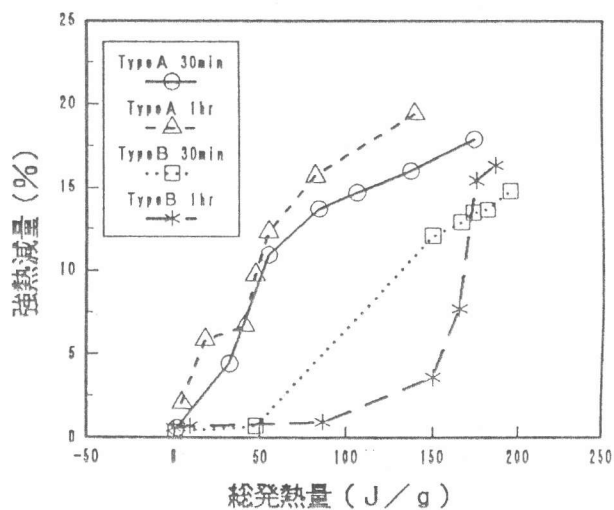


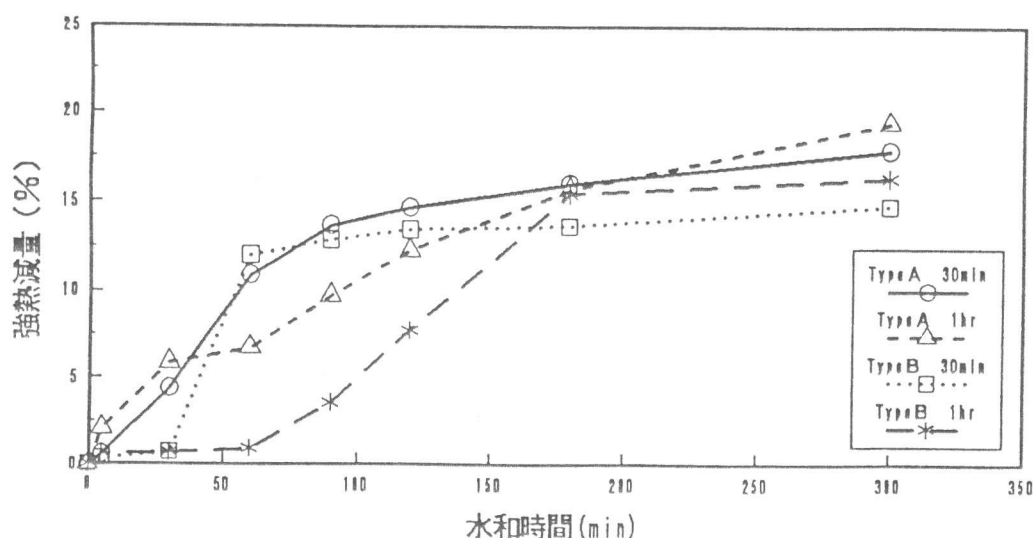
図-5 コンダクションカロリメーターにより測定した発熱量と強熱減量の関係

としては、50℃程度までに水を放出してしまうような水和物が生成しているものと考えられる。超速硬セメントの初期水和では、このようにエトリンガイトが生成しなくても熱的には変化を生じている時間があり、それはType Bに顕著に現れるものの、Type Aでも可使時間を長くした場合には現れており、この水和機構や生成物などについては、更に詳細な検討が必要である。

図一6に可使時間を変化させた場合の、超速硬セメントの水和に伴う強熱減量の変化を示した。Type Aでは注水直後より強熱減量は徐々に増加するのに対し、Type Bでは可使時間内では強熱減量は増加していない。

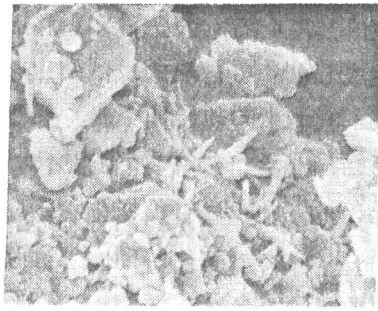
また、凝結調整剤の添加量を増加させ、可使時間を長くした場合には、Type Aでは、30分から1時間程度までの強熱減量の増加が抑制されている。これに比してType Bでは可使時間を長くすると、その間の強熱減量は増加せず、その後、急激に増加している。

図一4に述べたごとく、強熱減量は主にエトリンガイトの生成量と関連していることから、超速硬セメントType Aでは、注水直後よりエトリンガイトが生成し、ある生成量になったところが可使時間の終了に相当している。Type Bでは可使時間を、それぞれ30および60分とした場合には、この時間までエトリンガイトは生成せず、その後急激にエトリンガイトが生成している。Type Bにおける可使時間の終了は、エトリンガイトの生成が始まる点と関連している。このように超速硬セメントの種類により可使時間におけるエトリンガイト生成が異なる結果となった。なお、可使時間を長くしても3時間後程度には強熱減量の値は、可使時間が短い場合とほぼ同じか、むしろ高い値を示しており、その後の水和にはあまり影響を与えていない。

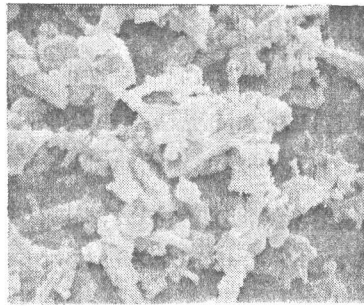


図一6 可使時間を変化させた超速硬セメント硬化体の強熱減量の変化

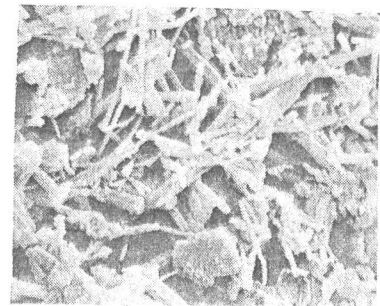
図一7にType AとType Bの硬化体のSEM写真を示した。Type Aは注水直後から、針状の結晶であるエトリンガイトが観察され、水和初期より徐々に強熱減量が増加している図一6の結果と一致している。さらに時間が経過すると、針状結晶であるエトリンガイトが増加し結晶も成長し、3時間では全面が大きさの異なる針状結晶により覆われている。これに対し、Type Bではある時点で急激にほぼ大きさの等しいエトリンガイトが生成している。その時がほぼ可使時間の終了となる。どの程度のエトリンガイト結晶が生成した場合が可使時間の終了にあたり、強度発現に対応するのかは、Type Aの二段階で進行するエトリンガイトの成長やType Bでの初期水和機構の解明と合わせて検討を加える必要がある。



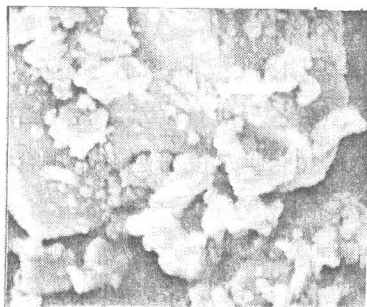
注水後5分



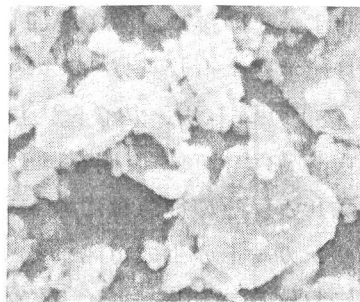
注水後30分



注水後3時間 (Type A)



注水後5分



注水後30分



注水後3時間 (Type B)

図一 7 超速硬セメント硬化体のSEM写真

4. まとめ

異なる化学・鉱物組成を有する市販の2種類の超速硬セメントを用いて、その初期水和性状について検討を加えた。 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 系の超速硬セメントは、初期から水和熱の発現とともに強熱減量も増加し、すなわちエトリンガイトも徐々に生成する。可使時間はエトリンガイトが、ある生成量になった時に終了する。非晶質 $C_{12}A_7$ 系の超速硬セメントは、強熱減量が増加し始める時点が可使時間の終了に相当する。なお、熱量計により測定した発熱量と強熱減量が一致しない箇所があり、これらの点についてはさらに詳細な検討が必要である。このように化学組成や鉱物組成の異なる2種類の超速硬セメントでは、初期のエトリンガイト生成のしかたや結晶の大きさには、大きな相違が見られた。

参考文献

- 1) H. Uchikawa, S. Uchida: The hydration of $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ at $20^\circ C$, Cement & Concrete Res., Vol 2, 681-695 (1972)
- 2) 松永嘉久、渡辺芳春、中川晃次、坂井悦郎：エトリンガイト系混和材料の作用と多孔性制御, Gypsum & Lime, No240, 324-330 (1992)
- 3) 湯浅晃行、岡田光芳、大塚慎一、遠藤光弘：1h以上の打設作業時間を有する超速硬セメントコンクリートの諸特性、土木学会第49回 年次学術講演概要集, 210-211 (1993)
- 4) K. Nakagawa, I. Terashima, K. Asaga, M. Daimon: Hydration mechanisms of amorphous calcium aluminate, Cement & Concrete Res., Vol 20, 655-661 (1992)
- 5) 細川佳史、坂井悦郎、大門正機：Cement & Concrete Res., 投稿中