

論文 エーライトが生成する C-S-H の組成に関する基礎的研究

須田 裕哉^{*1}・佐伯 竜彦^{*2}・佐々木 謙二^{*3}

要旨：本研究では、セメントの水和によって生成する C-S-H の組成についての基礎的な検討を加えるため、エーライトを合成し、配合条件および養生条件を変化させたペーストを作製した。ペースト供試体の結合水量、水酸化カルシウム生成量を測定し、それらの経時変化から、両者の比を求め、反応式を仮定することによって C-S-H の C/S 比, H/S 比を算出した。その結果, C/S 比, H/S 比は材齢の経過とともに変化することが明らかとなった。また, 結合水量増加速度, 水酸化カルシウム生成速度を求め, それらの結果を用いて, C/S 比および H/S 比を推定するモデルを提案した。

キーワード：エーライト, 結合水, 水酸化カルシウム, 反応率, C-S-H, C/S 比, H/S 比

1. はじめに

セメント水和物の大部分を占める C-S-H の C/S 比は密度や比表面積などの物理的性質や炭酸化に対する安定性などの化学的性質に影響することが報告されている¹⁾²⁾。さらに, 塩化物イオン固定化や物質移動性, 炭酸化による微細構造の変化とそれに伴う物質移動性状の変化にも C/S 比が影響することが認められている³⁾。したがって, C/S 比がコンクリートの性能に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。

C-S-H の C/S 比は配合条件や材齢により変化することが知られているが, 配合, 材齢から任意の材齢の C/S 比を推定する手法の確立には至っていない。

そこで本研究では, セメントの水和反応によって生成する C-S-H の組成について基礎的検討を加えるため, 主要なセメントクリンカー鉱物であるエーライトに着目し, 水粉体比, 養生温度を変化させ, それら要因が C-S-H の組成に対してどのように影響するのかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

実験に使用したエーライトは山口らが報告している $\text{Ca}_{106}\text{Mg}_2(\text{Na}_{1/4}\text{K}_{1/4}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_{34}\text{O}_{144})$ の組成⁴⁾を参考に特級試薬を用い, 電気炉にて 1600℃で 3 時間焼成した。その後, 粉碎混合を行い, 再び電気炉にて焼成した。この操作を合計 3 回繰り返し, エーライトを合成した。得られたエーライトの f-CaO はセメント協会標準試験方法 [A 法] による定量結果が 0.47%であり, X 線回折ではピークは確認されず, エーライトのみであった。その後, 得られたエーライトをボールミルにより, ブレーン値 3040 cm^2/g に粉碎し試料とした。

表-1 実験の要因および水準

養生温度 (°C)	水粉体比 (%)	測定材齢 (day)	図表記
20	30	1, 3, 7, 28, 91	○
20	40	1, 3, 7, 28, 91	□
20	50	1, 3, 7, 28, 91	◆
5	40	3, 7, 28, 91	▽
40	40	1, 3, 7, 28	▲

実験の要因および水準を表-1 に示す。水粉体比を 30%, 40%, 50%のペーストを作製し, 養生温度 20℃で水和させた。また, 水粉体比 40%では養生温度 20℃のペーストに加え, 養生温度 5℃, 40℃の実験を行った。

2.2 ペースト試料の作製

表-1 に示した配合で練混ぜを行った。練混ぜ水にはイオン交換水を使用した。合成したエーライトおよび練混ぜ水を養生温度と同じに調整し, 3 分間ペーストの練混ぜを行った。練り混ぜた後, ペーストはプラスチック瓶に詰め, 窒素を封入し, それぞれ 5℃, 20℃, 40℃の恒温槽にて所定材齢まで密封養生を行った。

2.3 結合水量および水酸化カルシウム量の測定

試料が所定の材齢まで達した後, 測定の前処理として水和試料をプラスチック瓶から取り出し, 5mm 程度に粗砕した。その後, 試料をアセトン中に浸漬し, 2 日後にアスピレーターで減圧させながらアセトンを揮発させ, R.H.11%の真空デシケーター内で試料の質量が恒量になるまで乾燥した。試料が乾燥した後, ボールミルにて試料を粉碎し 90 μm ふるいを全通させ, 測定試料とした。

水和試料の結合水量は熱重量測定装置(TGA)を用い, 水酸化カルシウム量は示差走査熱量計(DSC)を用い, そ

*1 新潟大学大学院 自然科学研究科環境共生科学専攻 (正会員)

*2 新潟大学 工学部建設学科准教授 博士(工学) (正会員)

*3 新潟大学大学院 自然科学研究科環境共生科学専攻 博士(工学) (正会員)

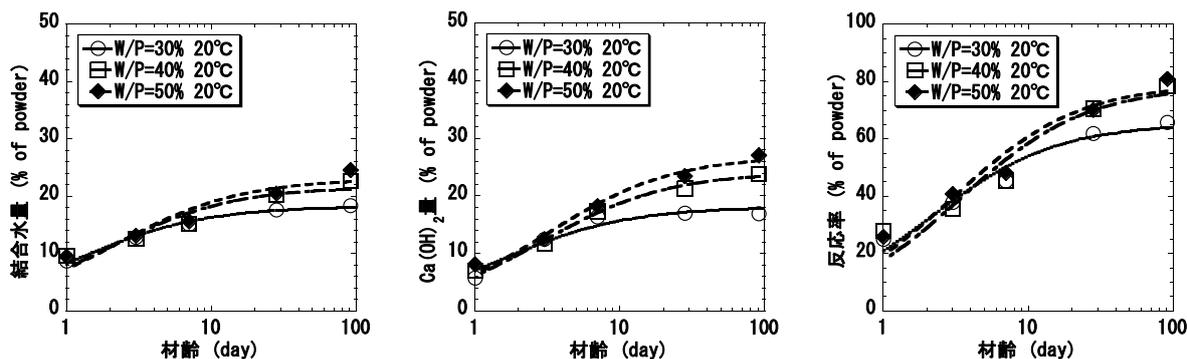


図-1 水粉体比が結合水量, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, 反応率の経時変化に及ぼす影響

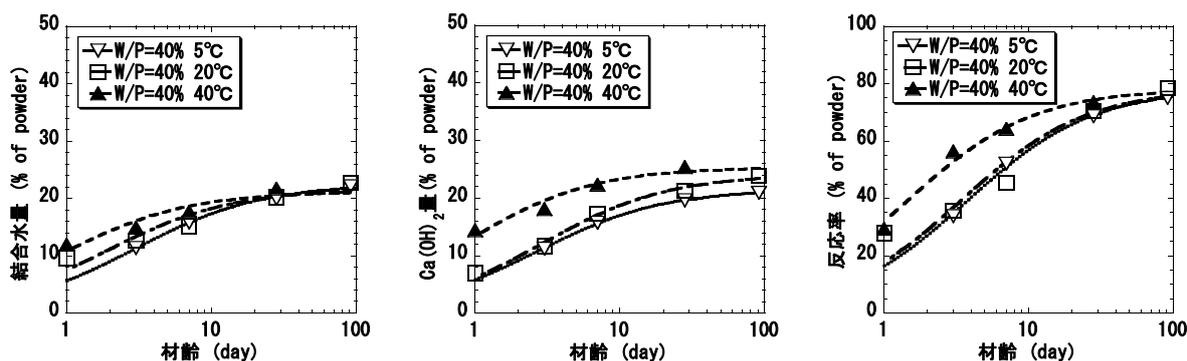


図-2 養生温度が結合水量, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, 反応率の経時変化に及ぼす影響

それぞれ測定した。TGA の測定は、50℃から 1000℃までの重量減少量より試料の結合水量を求めた。また、DSC は 405℃から 515℃の範囲内における、吸熱ピークの面積より水酸化カルシウム量を算出した。なお、結合水量、水酸化カルシウム量はエーライト 1g に対する量として質量百分率で表した。

2.4 反応率の測定

水和試料の反応率は、X 線回折(XRD)の内部標準法により測定した。内部標準物質には、特級試薬の酸化アルミニウムを試料質量に対し内割りりで 10%混合した。エーライトの定量は、回折ピーク 51°から 52.5°付近の単回折線を用いた。また、試料の選択配向の影響を抑えるため、試料は、測定前にメノウ乳鉢を用いて長時間粉碎し、3 回測定を行った。著しく測定値が異なった試料は、測定回数を増やし、その中で値のもっとも近い 3 つを選び平均した。なお、反応率は結合水量で補正を行い、エーライト 1g に対する反応量を質量百分率で表した。

3 実験結果および考察

3.1 結合水量, 水酸化カルシウム量, 反応率の経時変化

図-1 に、水粉体比がエーライトの結合水量、水酸化カルシウム量および反応率に及ぼす影響を示す。図より、結合水量、水酸化カルシウム量、反応率ともに材齢 7 日まではほぼ同程度の値を示しているが、それ以降は水粉体比が高い試料ほど増加している。これは、水和の進行

により低水粉体比の試料ほど水和物の析出可能空間が制限され、反応が緩やかになったためと考えられる。

また、既往の研究⁵⁾では、本研究と水粉体比や粉末度は異なるものの、材齢 1 日での反応率は 30%から 58%、材齢 7 日では 50%から 70%であるのに対し、本研究の結果では、材齢 1 日では 25%から 26%、材齢 7 日では 45%から 48%と、既往の研究に比べ低めの値であった。山口らの報告⁶⁾によると、エーライトの水和反応速度に及ぼす影響として、試料のアルカリ溶出による液相中の Ca 濃度の低下、pH の増大により、未水和エーライト粒子の溶解速度の増加が報告されている。本研究で合成したエーライト中のアルカリ量は測定しておらず、アルカリ固溶量はわからないが、今後詳細な検討が必要である。

図-2 に、養生温度がエーライトの結合水量、水酸化カルシウム量、反応率の経時変化に及ぼす影響を示す。初期材齢では 40℃養生の試料の結合水量、水酸化カルシウム量、反応率は大きく、5℃、20℃養生の試料においては大きな差は認められなかった。長期材齢では、低温養生の試料が高温養生の試料に結合水量、水酸化カルシウム量、反応率ともに追いつく結果となった。なお、図-1, 2 に示すそれぞれの回帰曲線の詳細な説明は、後述の〔手法 3〕で述べる。

3.2 エーライトの C-S-H 生成モデル

本研究では異なる手法により、C-S-H の組成の評価を試みた。C-S-H の C/S 比を求める方法は、いくつか提案

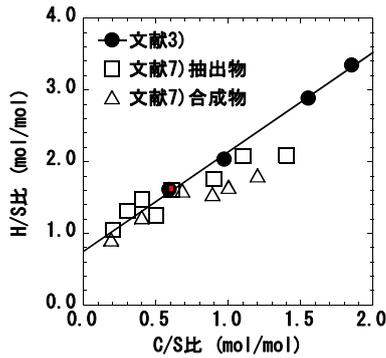


図-3 C-S-H の C/S 比と H/S 比の関係

されているが、C-S-H の H/S 比まで求める方法は、少ない。そこで、本研究では、これまでの方法に加え、C-S-H の C/S 比および H/S 比を求める手法を提案した。

【手法 1】 【手法 1】では、結合水量、水酸化カルシウム量を用いて、物質収支を考慮し化学反応式から C-S-H の組成を算出する方法を提案した。

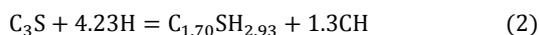
図-3 に、文献より報告されている³⁾R.H.11%環境下で乾燥させた合成 C-S-H の C/S 比と H/S 比の関係を示す。また、既往の研究⁷⁾より、合成およびコンクリート構造物から抽出採取した C-S-H の C/S 比と H/S 比の関係も同様の図に示す。図より、合成 C-S-H の C/S 比と H/S 比の関係は、抽出した C-S-H の C/S 比と H/S 比とほぼ一致していることが確認できる。よって、合成 C-S-H はコンクリート中の C-S-H と同様の組成を持っていると考えた。また、文献 3)における C/S 比と H/S 比は、直線で回帰することが可能である。よって、本研究においては図-3 の文献 3)の合成 C-S-H の C/S 比と H/S 比について直線回帰を行った。以下に回帰で得られた式を示す。

$$q = 1.39p + 0.76 \quad (1)$$

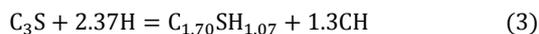
ここに、 q : H/S 比(mol/mol)

p : C/S 比(mol/mol)

また、C-S-H の結合水量は乾燥条件によって異なることが知られている⁸⁾。本研究で用いたエーライト硬化体および文献 3)における合成 C-S-H の分析前の乾燥条件は R.H.11%であるが、実際の硬化体の水和反応は、飽和状態で進行するものと考えられる。よって、本研究では飽和状態での H/S 比を考慮するため、Powers の報告⁸⁾を参考に飽和状態での H/S 比を仮定した。Powers によれば、飽和状態における C-S-H の水の吸着分子層は 4 層であり、エーライトの化学反応式は、式(2)のように表わされる。

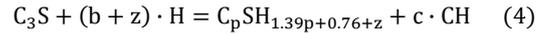


このときの C-S-H 中の H/S 比は 2.93 である。また、P-dry 乾燥時の水の吸着分子層は 0 層であり、化学反応式は、式(3)のように表わすことができる。



このときの H/S 比は 1.07 である。式(2)、(3)の H/S 比

より Powers が示した吸着等温線から、R.H.11%時の水の分子層を求め、1 分子層あたりの H/S 比(0.465)から飽和状態における H/S 比を推定した。Powers が示した吸着等温線では R.H.11%時の分子層は 1 層であるため、残りの 3 層分の H/S 比を反応式に加えた。このときの H/S 比の値は、1.395(mol/mol)である。また、今回の計算において水酸化カルシウム中の結晶水は乾燥により変化しないと仮定した。式(1)を考慮して、エーライトの化学反応式を式(4)のように仮定した。



式(4)で、物質収支を考慮し、C-S-H の C/S 比(p)を以下のように算出した。

$$CaO: 3 = p + c \quad (5)$$

$$SiO_2: 1 = 1 \quad (6)$$

$$H_2O: b + z = 1.39p + 0.76 + z + c \quad (7)$$

$$\frac{b}{c} = \alpha \quad (8)$$

$$p = \frac{3\alpha - 3.76}{\alpha + 0.39} \quad (9)$$

ここに、 b : 結合水量の係数

c : 水酸化カルシウム量の係数

z : 3 分子層分の H_2O (1.395)

以上の計算より、結合水量、水酸化カルシウム量の比(α)から C/S 比を求めることが可能である。また、求めた C/S 比より Powers の報告から飽和状態の分子層を仮定し、式(4)より H/S 比も求めることが可能である。しかし、式(4)において C/S 比が 1.70 の時、H/S 比は 4.52 となり、Powers が示す飽和状態での H/S 比 2.93 よりも過大となる。また、既往の文献⁹⁾では、飽和状態において H/S 比が 4.00 と Powers の結果と異なり、本研究結果は、文献 9)に近い結果となった。H/S 比については諸説あるため、現時点で H/S 比の詳細な違いを判断することはできず、本研究では、【手法 1】より C-S-H の組成の算出を行った。

【手法 2】 次に、【手法 1】で求めた C-S-H の組成の妥当性を検証するため、XRD, TGA, DSC より求めた反応率、結合水量、水酸化カルシウム量から式(10)より、物質収支を考慮して化学反応式から C-S-H の組成を求めた。



また、飽和状態での H/S 比を考慮するため、式(10)より算出した反応式に 3 分子層分の H_2O を加えた。よって、飽和状態の H/S は以下に示す反応式から求めた。

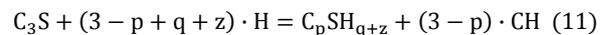


表-2、表-3 に、【手法 1】、【手法 2】によってそれぞれ求めた C/S 比、H/S 比を示す。なお、2 つの手法により求めた C/S 比、H/S 比は生成時期によって異なっていたとしても、それを区別することはできず、その材齢に存在する全ての C-S-H の平均の C/S 比、H/S 比である。

表-2 [手法1] および [手法2] で求めた C-S-H の C/S 比

材齢 (day)	W/P=30%-20°C		W/P=40%-20°C		W/P=50%-20°C		W/P=40%-5°C		W/P=40%-40°C	
	手法1	手法2	手法1	手法2	手法1	手法2	手法1	手法2	手法1	手法2
1	2.26	2.29	2.19	2.23	2.05	2.03	-	-	1.70	1.49
3	1.93	1.98	1.98	1.99	1.95	2.06	1.92	1.97	1.70	2.01
7	1.82	1.89	1.76	1.82	1.74	1.83	1.91	2.07	1.65	1.93
28	1.94	2.15	1.85	2.07	1.76	1.97	1.92	2.12	1.74	1.94
91	1.99	2.21	1.85	2.06	1.80	1.97	1.95	2.13	-	-

表-3 [手法1] および [手法2] で求めた C-S-H の H/S 比

材齢 (day)	W/P=30%-20°C		W/P=40%-20°C		W/P=50%-20°C		W/P=40%-5°C		W/P=40%-40°C	
	手法1	手法2	手法1	手法2	手法1	手法2	手法1	手法2	手法1	手法2
1	5.29	5.12	5.20	5.01	5.01	5.09	-	-	4.52	5.03
3	4.84	4.67	4.91	4.88	4.87	4.53	4.82	4.63	4.51	3.76
7	4.69	4.51	4.61	4.45	4.57	4.33	4.81	4.31	4.45	3.82
28	4.85	4.16	4.73	4.09	4.60	4.06	4.83	4.20	4.57	4.07
91	4.92	4.15	4.73	4.12	4.66	4.21	4.87	4.26	-	-

また、算出する際には MgO, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ は CaO に、Al₂O₃ は SiO₂ にそれぞれ固溶しているとした。

表-2 および表-3 より、[手法1] および [手法2] で求めた C/S 比と H/S 比はほぼ同程度の傾向を示していることが確認できる。よって、2 つの異なる手法より求めた C-S-H の組成の傾向が一致しているため [手法1] および [手法2] で求めた化学反応式は信頼性があることが言える。したがって、両手法より求めた C/S 比と H/S は経時変化しているといえる。しかし、5°C, 40°C 養生の試料では、その変化は顕著ではなかった。

【手法3】 C-S-H の組成に関して、更なる検討を加えるため、結合水量増加速度、水酸化カルシウム生成速度を用いて C/S 比、H/S 比を評価した。

結合水量増加速度、水酸化カルシウム生成速度を求めるため、それぞれの経時変化をそれぞれ Langmuir 式で回帰した。回帰した結果は図-1, 図-2 中に実線、点線で示されている。図より回帰曲線は実験結果の値とよく一致しており、相関係数は全てにおいて 0.90 以上であった。用いた回帰式を以下に示す。

$$H = \frac{lt}{100+kt} \quad (12)$$

$$CH = \frac{nt}{100+mt} \quad (13)$$

ここに、H：結合水量(% of powder)

CH：水酸化カルシウム量(% of powder)

t：材齢(day)

k, l, m, n：実験定数

結合水量増加速度と水酸化カルシウム生成速度は式

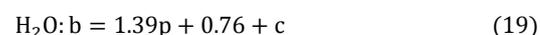
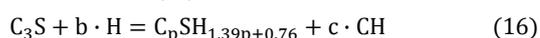
(12), (13)を時間で微分した。それぞれの速度は以下の式で求められる。

$$\frac{dH}{dt} = \frac{100l}{(100+kt)^2} \quad (14)$$

$$\frac{dCH}{dt} = \frac{100n}{(100+mt)^2} \quad (15)$$

各材齢における結合水量増加速度および水酸化カルシウム生成速度は、式(14), (15)から求めることができる。よって、両者の速度比を用いて、式(8)より、C/S 比、H/S 比の算出を行った。式(14), (15)は単位時間当たりの増加量、生成量であるため、速度比は量の比となる。このことを利用することにより、C/S 比、H/S 比の算出が可能である。【手法1】で示したように、実際の水和反応は飽和状態で進行しており、【手法3】で用いた結合水量は R.H.11% 時よりも多くなる。しかし、【手法1】の計算より、乾燥条件が変化しても H/S 比は変化するが、C/S 比は変化しないと仮定しているため、今回の計算では R.H.11% の結合水量を用いて、C/S 比、H/S 比を計算した。

したがって、計算においては式(4)中の z(3 分子層分の H₂O)を差し引き、式(16)に示す化学反応式を仮定した。



$$\frac{b}{c} = \alpha \quad (20)$$

$$p = \frac{3\alpha - 3.76}{\alpha + 0.39} \quad (21)$$

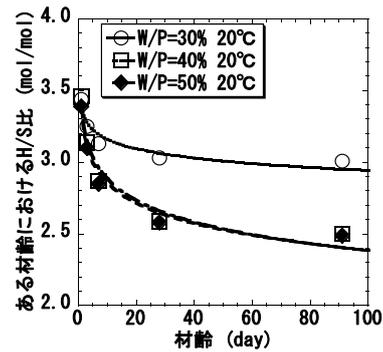
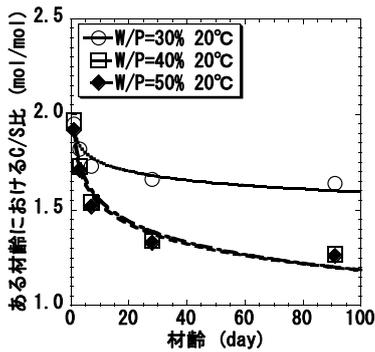


図-4 水粉体比がある時点におけるC-S-HのC/S比, H/S比の経時変化に及ぼす影響

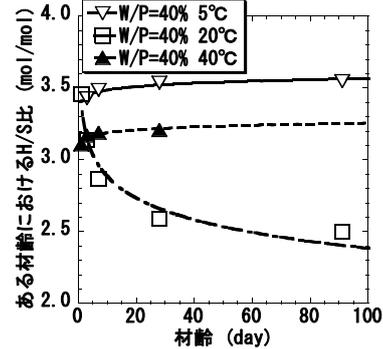
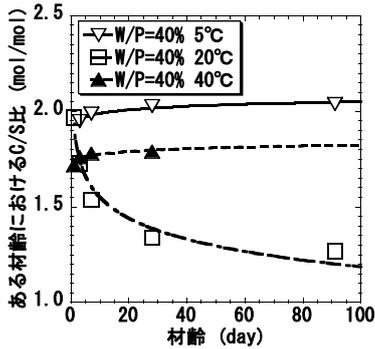


図-5 養生温度がある時点におけるC-S-HのC/S比, H/S比の経時変化に及ぼす影響

式(20)より結合水量増加速度と水酸化カルシウム生成速度の比(α)を求め、式(21)よりある時点で生成するC-S-HのC/S比, H/S比を求めた。

図-4, 5に【手法3】から算出した各材齢で生成するC-S-HのC/S比およびH/S比の経時変化を示す。図より、水粉体比30%, 40%, 50%, 20°C養生で水和させたエーライトのC/S比, H/S比は経時的に低下していることが確認できる。しかし、養生温度5°C, 40°Cで水和させた試料は反応の進行とともにC/S比, H/S比が増加していく結果となった。養生温度の違いによるC/S比の変化は、Benturら¹⁰⁾によって報告されており、養生温度の違いによらず、水和の進行に伴うC/S比の低下が確認されている。本結果は、これらの検討と異なる結果となった。

3.3 C-S-HのC/S比, H/S比の推定

式(16), (20), (21)を用いて、エーライトが生成するC-S-HのC/S比, H/S比の推定を行った。具体的な方法は、【手法3】にしたがい、エーライトの結合水量増加速度および水酸化カルシウム生成速度から、式(20)より α を求め、求めた α を式(21)に代入し、C/S比を求めた。H/S比は、上記の操作で得られたC/S比から、式(16)より求めた。求めたC/S比とH/S比の値は、ある材齢で生成するC-S-Hの組成を表わしている。一方で、推定結果と比較する実験値は、表-2, 表-3中の【手法2】で得られた値を用いた。【手法2】で得られた値は、生成時期によって異なっていたとしても、異なる組成のC-S-Hが混在していたとしても、それを区別することはできず、実

験結果から得られるのはその材齢において存在する全てのC-S-Hの平均のC/S比, H/S比である。よって、推定においても【手法3】で得られたC/S比, H/S比より、水和開始からのC-S-Hの組成を積算することで、平均のC/S比, H/S比を求めた。なお、H/S比は飽和状態を考慮するため、3分子層分の $H_2O(z)$ を加え、推定は、20°C養生の試料のみ行った。

図-6に推定結果を実験結果と比較したものを示す。図より、C/S比, H/S比の推定結果は実験結果の経時的な低下の傾向を捉えているが、精度の面では十分な推定とは言えない。C/S比において、推定結果と実験結果を比較すると、材齢初期では、ある程度推定が可能であるが、材齢28日以降は、精度として不十分な結果である。KantroやKondo and Ueda¹¹⁾によれば、反応率0から20%までは急激なC/S比の減少を認めており、これは、本研究の推定結果、実験結果の傾向と一致している。また、Kondo and Uedaは、反応率30%以降において、再びC/S比が増加し、60%以降では、ほぼ一定となることを示しており、本研究の実験結果の傾向とも一致する。しかし、本研究結果の範囲では、これらC/S比が水和度の違いによって変化する要因を特定することはできない。

また、本研究で用いた図-3中の文献3)の合成C-S-Hの範囲は、C/S比は0.5から1.8程度である。本研究では、この回帰式の直線関係がどこまで成り立つのか検討は行っておらず、合成C-S-Hにおいても、今後はC/S比が広範囲での検討を行う必要がある。

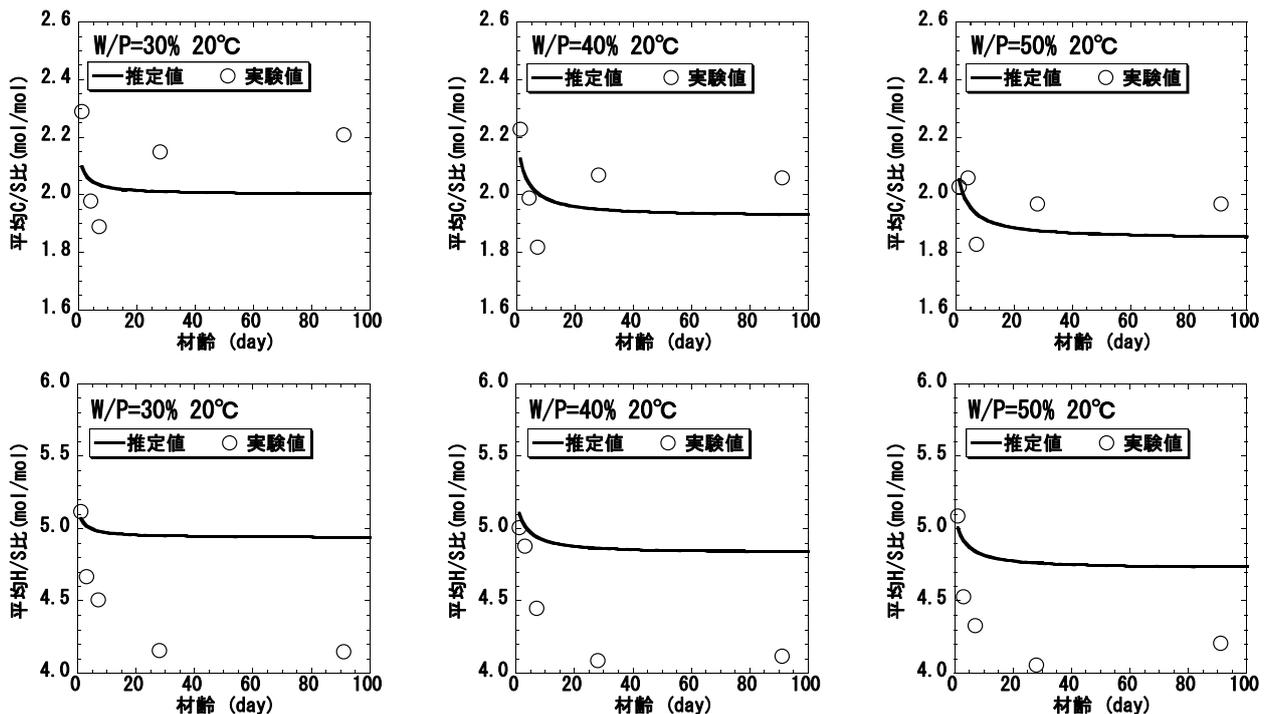


図-6 エーライトが生成するC-S-HのC/S比およびH/S比の推定結果

H/S比に関しては、本研究では、飽和状態を考慮するため、乾燥条件がR.H.11%での物質収支を考慮して得られたH/S比にさらに3分子層分の水(z)を加えたが、その値の妥当性を証明するための検討も必要である。よって、今後は、合成C-S-Hの乾燥条件を変え、それによるC/S比とH/S比の関係性を考察する必要がある。

4 まとめ

本研究では、合成エーライトを用いて異なる手法から物質収支を考慮しC-S-HのC/S比、H/S比を求めた。その結果、求めたC/S比とH/S比は経時変化を示していることが確認できた。

また、C-S-Hの組成の推定では、C/S比は、経時変化の傾向をある程度捉えることは可能であったが、H/S比は精度として十分ではなく、今後検討を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機:ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの取着, 日本化学会誌, No.6, pp.415-420, 1999
- 2) 鈴木一孝, 西川直宏, 林知延:Ca/Si比の異なるC-S-Hの炭酸化, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.18-23, 1989
- 3) 佐々木謙二, 佐伯竜彦:C-S-Hの組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, 材料, Vol.56, pp.699-706

2007

- 4) Yamaguchi, G. and Takagi, S.:The Analysis of Portland Cement Clinker,Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement.Tokyo, Vol.1, pp.181-218, 1969
- 5) セメント協会:セメント硬化体研究委員会報告書, セメント協会 研究所, pp.1-22, 2001
- 6) 山口悟郎, 内川浩, 高木茂栄, 小池英樹:3CaO・SiO₂-Na₂O系固溶体およびアルカリ含有量が異なるポルトランドセメント中のアリットの水和反応, 窯業協会誌, Vol.70, No.5, pp.147-164, 1962
- 7) 田代忠一, 田澤栄一, 笠井芳夫:セメント・コンクリート中の水の挙動, セメント・コンクリート研究会 水委員会, pp.18-25, 1993
- 8) Brouwers, H.J.H. : The work of Powers and Brouwnyard:Part1, Cement and Concrete Reserch, Vol.34 1697-1716, 2004
- 9) Taylor, H.F.W.:Cement Chemistry 2nd Edition, Thomas Telford, 1997
- 10) BENTUR, A. et al.:Structural Properties of Calsium Silicate Paste: II, Effect of Curing Temperature, Journal of the American Ceramic Society, Vol.62, pp.362-366, 1979
- 11) Glasser, L.S.D. et al.:A MULTI-METHOD STUDY OF C₃S HYDRATION:CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.8, pp.733-740, 1978