

## 論文 セメント水和の相組成モデル

坂井悦郎\*1・加藤昌宏\*2・浅賀喜与志\*3・大門正機\*4

**要旨:**セメント系材料設計や品質管理への適用を目的に,セメントの水和率の実測に基づく相組成モデルの適用性について検討を加えた。エーライトの水和による C-S-H の C/S 比の実測値から適当と判断した,ボーグ式により求めた鉱物組成を用いた相組成モデルでは,水和物の組成変化などを明らかにすることができたが,圧縮強度は全ての材齢で実測値と一致するまでには至らなかった。さらに改良を加えることや相組成と物性との関連を整理して行くことにより,本モデルは材料設計の一助になるものと思われる。

**キーワード:**セメント水和,相組成,ゲル空隙,C-S-H,強度

## 1. はじめに

従来セメントの水和反応機構の解明などを目的に多くの水和モデルが提案されてきたが,最近では,性能照査型示方書への対応や要求性能を満足するための材料設計を簡便に行うことあるいはセメントの品質管理システムの確立などを目的として,さらに多くのセメント水和モデルの検討が盛んに行われている<sup>1)</sup>。筆者らは,エトリンガイトを主に生成し,それにより強度が発現されている超速硬セメントのセメント水和率と生成水和物の定量に基づき,セメント硬化体の相組成を求め,ゲル空隙比により強度推定する方法を検討し,初期強度発現について,その適用性を明らかにしている<sup>2)</sup>。ポルトランドセメントについても,経験的な数値に基づき,その概念が Osbaeck<sup>3)</sup>により提案され,また JCI 反応モデル解析研究委員会(委員長:魚本健人)でも相組成を用いることによるモデルの概念を示し,利用の可能性を提案している<sup>1)</sup>。しかし,研究委員会内の活動期間内には相組成モデルを確立し,実際の検討結果を示すまでには至らなかった。

以上のことより,本研究では,セメントの水和率と水和生成物量を測定し,それらを基に硬化体の相組成を求め,強度を推定する相組成モデルのポルトランドセメントについての適用の可能性について検討を加えた。なお,水和モデルやセメント水和率の定量精度の妥当性を議論する場合には,主な水和生成物である C-S-H の CaO/SiO<sub>2</sub>モル比(以下 C/S 比)が問題となる。そこで,まず本研究ではエーライトの水和により生成する C-S-H の C/S 比について検討を加えた。さらに,反応モデル解析委員会の際に実施した共通試験を再度まとめ直すとともに,水和率の定量について検討を加え,それらの結果および鉱物組成の推定法などを再検討しポルトランドセメントの相組成モデルについてまとめ,その適用性や今後の課題について明らかにした。

## 2. エーライトの水和に伴う C-S-H の C/S 比の変化

エーライトは,山口ら<sup>4)</sup>により報告されている Ca<sub>105</sub>Mg<sub>2</sub>Al(AlSi<sub>35</sub>)O<sub>180</sub>の組成を基に,試薬 CaCO<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>を用い,電気

\*1 東京工業大学助教授 工学部無機材料工学科 工博 (正会員)

\*2 住友セメントシステム開発(株) PS 開発部部长

\*3 帝京科学大学教授 物質工学科 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 (正会員)

炉での 1500°C 焼成，粉碎混合を繰り返して合成した。

養生温度は 20°C，水固体比 (W/S) は 0.5 としエーライトを用いて，練り混ぜたペーストをポリスチレン瓶に入れ密栓し，1日，3日，28日間反応させた。所定時間反応させた試料をアセトンで水和停止した後，D-乾燥 (平衡水蒸気圧  $6.666 \times 10^{-2}$  Pa) を 24 時間実施した。乾燥試料を 1000°C，30 分間加熱して強熱減量を，また示差熱重量分析 (DTA-TG， $\text{M}$  マックサイエンス製 WS002) の 405-515°C の減量より  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CH})$  の生成量を求めた。エーライトの反応率は，XRD 内部標準法により未反応量を定量し計算により求めた。内部標準には酸化アルミニウム (特級試薬) を使用し，試料に 20% (内割り) 混合した。XRD の測定は， $2\theta$  が  $51.6^\circ$  ならびに  $51.9^\circ$  でエーライトのそれぞれ 620 ならびに 040 面のピークを用いてステップ速度  $20 \text{ s}/0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) で行い，回折ピークの面積は最小二乗法により，XRD により得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。なお，反応率を算出する際，結合水量により補正を行い，すべて未水和物として求めた<sup>2)</sup>。

また，硬化体を粉碎し，水和生成物と未水和物を 1,1,2,2-テトラプロモエタン-エタノール (比重: 2.30-2.35) 重液<sup>5)</sup>を用いて重液分離し，得られた水和生成物の C/S をエネルギー分散型 X 線分光器を装備した透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX，日立製作所 $\text{M}$  製 H-9000) により求めた。

Table-1- にエーライトの反応率ならびに生

Table-1  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mole ratio of C-S-H

Curing time (d)	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ratio
1	2.02
3	1.92
28	1.73
28 (TEM-EDX)	1.83

成 CH 量の測定結果より算出した C-S-H の C/S 比及び材齢 28 日については TEM-EDX で直接測定した C/S 比も示した。なお，計算において  $\text{MgO}$  は  $\text{CaO}$  とし， $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{SiO}_2$  とし，固溶成分を単純化した。材齢 1 日から 28 日へ反応時間が長くなるほど C/S 比は減少している。エーライトの水和生成物であるカルシウムケイ酸塩水和物 (C-S-H) の C/S 比について，Taylor, Osbaeck および浅賀はそれぞれ 1.75<sup>6)</sup>，1.7<sup>3)</sup> および 1.8<sup>7)</sup> と報告しており，本研究でも材齢 28 日でこれらに近い値を示している。なお，材齢 28 日の C/S 比は計算値と TEM-EDX で直接測定した値はそれぞれ 1.73 と 1.83 となった。

以上のように，セメントの水和において，生成する C-S-H の C/S 比は材齢初期から経過時間とともに減少し，材齢 28 日では約 1.7~1.8 程度の値をとっていると思われる。

### 3. セメント水和の相組成モデルの概要

Fig. 1 に相組成モデルの概念図を示す。ポル

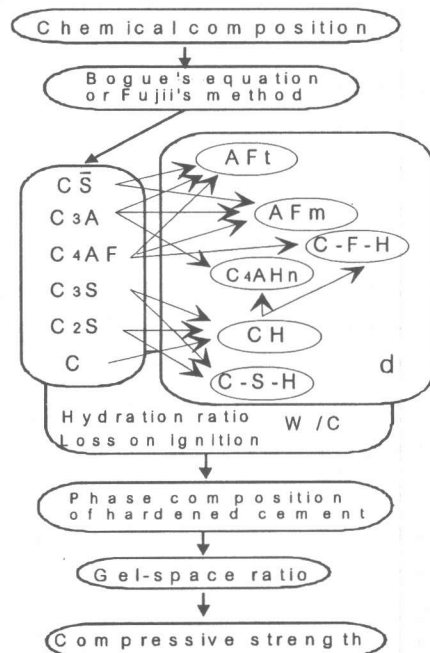


Fig.1 Basic principles of phase composition model

トランドセメントの化学組成からボーグあるいは藤井と高橋式<sup>8)</sup>により鉱物組成を決定する。その際、フライアッシュ、高炉スラグあるいは石灰石などの混合材が含まれているとこれらの式は適用できないので、品質管理などで利用しようとする場合には予め混合材の情報を基に訂正しておく必要がある。

鉱物組成が決まると、次に予め測定した水和反応率、水和物量および強熱減量を基に最初の水セメント比から各材齢での未反応セメント、水和物および自由水（空隙）からなるセメント硬化体の相組成が決定される。さらに各物質の密度を用いることにより、相組成を体積表示とすることができる。

実際に測定されたデータが得られるのは、各鉱物の未反応量、CH、AFt、AFm および強熱減量である。ここで反応の過程は次のように進行すると仮定する。セッコウ (CS) と C<sub>3</sub>A と C<sub>4</sub>AF が反応して AFt を生成し、さらに C<sub>3</sub>A と C<sub>4</sub>AF の反応が進行し、CS が反応してしまっている場合には AFm と C<sub>4</sub>AH<sub>n</sub> と C-F-H (C/F モル比=2)<sup>9)</sup> が生成する。なお、C<sub>4</sub>AF の反応については、C-F-H が生成し、残りは C<sub>3</sub>A と C として水和反応に関与すると仮定している。なお、C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> の生成に際して不足分の C は、ここで述べた C、CH および Free-C から来るとしている。

C<sub>3</sub>S と C<sub>2</sub>S の水和により生成した CH と各鉱物の未反応量すなわち反応量を定量しているので、計算により C-S-H 量を求めることができる。また、C-S-H の C/S 比も計算される。

未水和物体積の和 V<sub>anhydrates</sub>(t) と水和物体積の和 V<sub>hydrates</sub>(t) および未水和時における試料全体の体積 V(0) から、(1)式によりゲル体積 X (ゲル空隙比) を求め、また、圧縮強度

を(2)式により求めた。

$$X(t) = \frac{V_{hydrates}(t)}{V(0) - V_{anhydrates}(t)} \quad (1)$$

$$S(t) = S_0 X(t)^N \quad (2)$$

ここで、S<sub>0</sub>=100MPa、N=2.6 および 2.0 を用いた<sup>2)3)</sup>。

#### 4. 計算に用いたセメントの水和率と密度

化学組成を Table-2 に示す研究用ポルトランドセメントを用いて、水セメント比 30, 40 および 50% で調整したペーストを 20℃ で養生し、材齢 3, 7 および 28 日で、水和反応をアセトンで停止後、105℃ で乾燥させたものを試料とした。なお、エトリンガイトの定量には 40℃ で乾燥

Table-3 Hydration ratio of portland cement and the amounts of hydrates

W/C (%)	Time	1d	3d	7d	28d
	Compound				
50	C <sub>3</sub> S	53.1	71.0	86.6	92.2
	C <sub>2</sub> S	3.9	7.4	13.1	21.0
	C <sub>3</sub> A	47.0	73.0	84.0	83.0
	C <sub>4</sub> AF	8.6	25.5	35.6	35.7
	AFt	2.7	2.1	1.5	0.7
	CH	7.3	10.0	12.7	14.9
	Ig.loss	11.3	15.5	20.4	25.3
40	C <sub>3</sub> S	53.9	69.7	78.6	90.1
	C <sub>2</sub> S	3.9	7.4	13.1	21.0
	C <sub>3</sub> A	47.0	73.0	84.0	83.0
	C <sub>4</sub> AF	8.6	25.5	35.6	35.7
	AFt	3.7	2.3	1.2	0.1
	CH	7.9	10.9	12.8	13.4
	Ig.loss	11.3	15.5	20.4	25.3
30	C <sub>3</sub> S	52.3	69.3	70.2	73.4
	C <sub>2</sub> S	3.9	7.4	13.1	21.0
	C <sub>3</sub> A	47.0	73.0	84.0	83.0
	C <sub>4</sub> AF	8.6	25.5	35.6	35.7
	AFt	2.5	1.9	1.2	0.6
	CH	6.2	7.1	9.1	9.3
	Ig.loss	11.3	15.5	20.4	25.3

Table-2 Chemical composition of portland cement (%)

Ig. loss	In sol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Total
0.4	0.1	21.3	5.0	2.6	65.0	2.0	1.9	0.21	0.67	0.34	0.14	0.11	99.77

させたものを用いた。Table-3 に、この試料を用いた測定値で、以後の計算に用いた鉱物の反応率および水酸化カルシウム量、AFt 量と強熱減量の値を示す。なお、CS は XRD で検出されず、材齢 1 日で全て反応している。強熱減量は 1000°C で測定し、水酸化カルシウムの定量は DSC により測定した。エトリンガイトの定量および各鉱物の反応率は 2. と同様の方法により、XRD の内部標準法により行い、回折ピークの面積を最小 2 乗法によりピークのプロファイルをフィティングさせて得られた関数を数値積分することにより求めた。

なお、エーライトとセッコウ以外の定量は、各ピークの分離がかなり困難であるので既に報告してある数値を用い<sup>7)</sup>、各水セメント比で同じとした。従って、この点については今後のさらに詳細な検討が必要である。

Table-4 に計算に用いた各鉱物および水和物の密度を示す。各化合物の比重は基本的には反応モデル研究委員会の報告<sup>1)</sup>によったが、

Table-4 Density for the individual compounds

Compounds	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C $\bar{S}$
Density	3.17	3.28	3.03	3.73	2.32

C-S-H	CH	AFt	AFm	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C-F-H
1.90	2.24	1.76	1.95	2.02	3.4

(g/cm<sup>3</sup>)

C-F-H については水酸化鉄の密度を用いた。

### 5. セメントの鉱物組成

Table-5 に Bouge の計算式により求めた鉱物組成での計算結果および Table-6 に藤井と高橋の計算式<sup>8)</sup>により求めた鉱物組成を基に計算した、水セメント比 50% の場合を示す。

いずれの場合も材齢とともに生成する C-S-H の C/S 比が減少し、2. での実験結果と一致している。ボーグ式により求めた鉱物組成を用いた場合は、C-S-H の C/S 比は、材齢 28 日で、2. での求めた値や従来の報告<sup>3)6)7)</sup>と近

い値を示している。これに対し、藤井と高橋式により計算した鉱物組成を用いると、Table-6 に示すように C-S-H の C/S 比が 2. での求めた値や従来の報告より大きな値を示している。実際の鉱物組成は、藤井と高橋の計算により求めたものに近いとされている。しかし、本研究では、測定した C-S-H の C/S 比と近い値を示すボーグ式により求めた鉱物組成を用いることとした。また、ボーグ式を用いて求めた鉱物組成を用いて計算しても Table-7 に示すように、水セメント比が 30% と小さな場合には C-S-H の C/S 比

Table-5 Composition of hardened paste(vol%) (by Bouge)

Time	Wt%	1d	3d	7d	28d
C <sub>3</sub> S	60.1	11.0	6.8	3.2	1.8
C <sub>2</sub> S	16.0	5.8	5.6	5.3	4.8
C <sub>3</sub> A	8.9	1.9	1.0	0.6	0.6
C <sub>4</sub> AF	7.9	2.4	2.0	1.7	1.7
C $\bar{S}$	3.32	0	0	0	0
C	0.26	0	0	0	0
AFt		2.9	2.2	1.6	0.7
AFm		2.3	4.2	5.1	6.2
CH		6.1	8.3	10.5	12.4
CSH		22.5	29.8	36.5	39.0
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>		1.9	5.3	6.6	5.9
CFH		0.2	0.5	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O		40.6	31.9	25.4	22.9
C/S		1.92	1.84	1.80	1.70
CSH					

Table-6 Composition of hardened paste(vol%)(by Fujii etc.)

Time	Wt%	1d	3d	7d	28d
C <sub>3</sub> S	73.8	13.3	8.2	3.8	2.2
C <sub>2</sub> S	7.1	2.5	2.4	2.3	2.1
C <sub>3</sub> A	8.9	1.9	1.0	0.6	0.6
C <sub>4</sub> AF	7.6	2.3	1.8	1.6	1.6
CS	3.32	0	0	0	0
C	0.26	0	0	0	0
AFt		2.8	2.2	1.5	0.7
AFm		3.3	4.1	5.0	6.1
CH		6.0	8.2	10.3	12.2
CSH		27.9	36.9	44.8	47.3
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>		1.9	5.1	6.4	5.7
CFH		0.1	0.4	0.6	0.6
H <sub>2</sub> O		37.3	28.0	21.0	18.6
C/S		2.12	2.05	2.01	1.93
CSH					

Table-7 C/S mole ratio of C-S-H

Time	1d	3d	7d	28d
W/C				
50%	1.92	1.84	1.80	1.70
40%	1.92	1.81	1.75	1.87
30%	2.20	2.23	2.03	2.06

は大きくなる傾向を示している。これについては水セメント比が低い場合には、CHの生成する空間が制限されるために、CHの生成が減少するのか、減水剤を添加したことにより、熱分析によるCHの定量が影響を受けたのかなどの点については、さらに詳細な検討が必要である。

なお、ボーグ式を用いる場合には、混合材が添加されていないこと、また添加されている場合には、種類と添加量を確認し、混合材の成分を差し引いたセメントの化学成分を用いる必要がある。

### 6. 相組成モデルによる計算

以上述べた物性値や実測値を用いて計算すると最終的に Table-8 のように収縮、空隙率、ゲル空隙比が得られ、さらにゲル空隙比に基づき強度が計算される。なお、本計算例にお

Table-8

Calculated values on the paste of hydration

Time	1d	3d	7d	28d
Total volume (cm <sup>3</sup> /100g)	52.98	52.41	52.09	51.91
Shrinkage (cm <sup>3</sup> /100g)	0.73	1.30	1.62	1.81
Solid volume (cm <sup>3</sup> /100g)	31.16	35.26	38.46	39.60
Increase in solid volume (cm <sup>3</sup> /100g)	10.78	14.88	18.08	19.22
Porosity(%)	41.99	34.35	28.39	26.27
Gel-space ratio	0.47	0.59	0.68	0.71
Compressive strength (MPa)	21.8	35.3	46.5	50.6

ける  $S_0$  は 100MPa, N は 2 を用いている。

Fig.2 は相組成モデルにより計算で求めた圧縮強さと実測値の関係である。 $S_0$  は 100MPa, N は 2 と 2.6 を用いて計算した。

実測値はモルタルを用いて JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) に準じて、圧縮強さ試験を実施し得られた値である。なお、標準砂とセメントの比は 1.0 とし、水セメント比 30% の場合には高性能減水剤をセメントに対して 2.0mass% 添加した。

Osbaeck の報告<sup>3)</sup>に従い、 $S_0=100\text{MPa}$ ,  $N=2$  を用いて計算すると、特に初期材齢の圧縮強さを

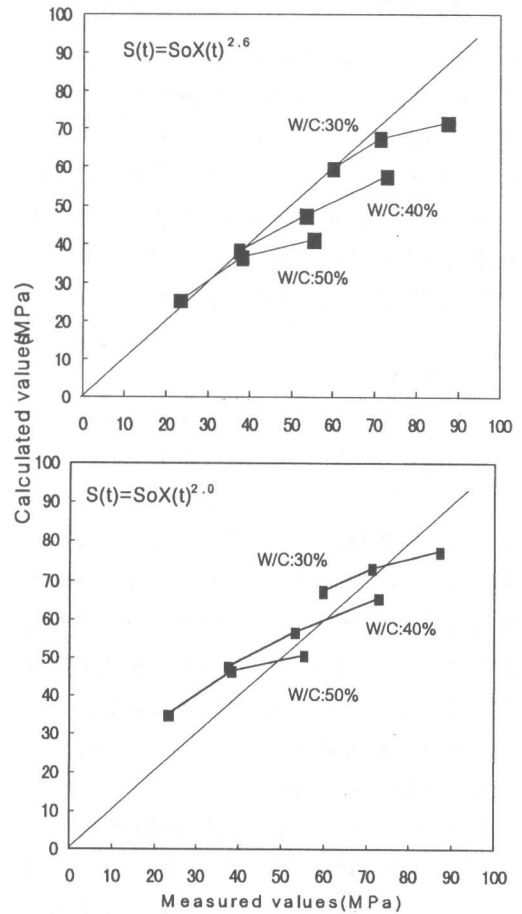


Fig. 2 Relation between the calculated values and the measured values of compressive strength

高く推定し、28日での値を低めに推定する結果となっている。Osbaeckが経験的に求めた反応率に比べて、エーライトの初期での水和反応率が高い値となっている。しかし、水和率の高いにもかかわらず、実際の圧縮強度は低い値を示している。この相組成モデルでは、水和物自体の強度は各材齢で共通として扱っているが、ポルトランドセメントでは、材齢とともに結晶も成長するので材齢初期と後期では異なる値を用いる必要があるものと思われる。また、材齢28日の強度を低く見積もることに關しては、この材齢では、ピーライトの反応がかなり寄与して来るので、定量精度が要求されるピーライトの定量を、さらに精密に行う必要がある。なお、Nはセメントの種類により2.5~3.0程度の値をとるとする報告<sup>10)</sup>があるが、本報告においては、特に初期材齢ではN=2.6の方が、実際の強度と一致している結果となった。今後、さらに定量精度やゲル空隙比説における $S_0$ やNについて、検討が必要であると思われる。

## 7. まとめ

ポルトランドセメントの相組成モデルについて検討を加えた。まだ、各材齢での強度を的確に推定するところまでは至っていない。しかし、硬化体の相組成や水和物であるC-S-HのC/S比の変化なども合わせて推定できることより、これらと各物性との関連を検討することや、さらに、水和率定量精度の向上およびモデルの適正化により材料設計支援システムや品質管理システムとして利用して行くことは可能と思われる。

本研究はセメント協会より研究奨励金を受け(財)生産技術研究奨励会に設置された「セメント系材料設計支援システム研究委員会(委員長:魚本健人)」およびJCI材料設計支援システム研究委員会(委員長:坂井悦郎)の研究活動の一環として行ったものである。

なお、圧縮強さはJCI反応モデル解析研

究委員会(委員長:魚本健人)の活動として実施したものをを使用した。関係各位に感謝致します。

## 参考文献

- 1)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,1996
- 2)狩野和弘,坂井悦郎,大門正機:超速硬セメント硬化体の相組成とエトリンサイト生成のモデル化,セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.44-49,1997
- 3)B.Osbaeck: Prediction of cement properties from description of the hydration processes, 9th Int'l Congress on the Chemistry of Cement, vol.4, pp.504-510,1992
- 4)G.Yamaguchi, S.Takagi, :The analysis of portland cement clinker, 5th. Int'l Congress on the Chemistry of Cement, vol. 1, pp.181-225,1968
- 5)鈴木一孝, 西川直宏, 伊藤祐敏:コンクリートの劣化と生成水和物の変質,セメント技術年報, No.41, pp 351- 354,1987
- 6)H.F.W. Taylor, "Cement Chemistry", Academic Press, p.165,1990
- 7)K.Asaga etc. :Effect of curing temperature on the hydration of portland cement compounds, 9th Int'l Cong. on the Chemistry of Cement, vol.4, pp.181-187,1992
- 8)藤井欽二郎,高橋茂:セメントクリンカーの鉱物組成の計算,セメント・コンクリート, No.536, pp.28-35,1991
- 9)K.Asaga etc. :Reaction equation of  $C_4AF$  hydration in the presence of gypsum, Cement Technology(edited by E.M.Gartner etc) ,pp107-114,1994
- 10)T.C.Powers:Physical properties of cement paste,Proc. Of 4<sup>th</sup> Int'l Symposium on the Chemistry of Cement,pp.577-613,1960