

# 論文 拡張 BET 理論による Ca/Si 比の異なる合成 C-S-H の水蒸気吸着性状の分析

五十嵐 豪\*1・丸山 一平\*2

**要旨** : Ca/Si=1.50~2.24 までの C-S-H の合成を行い, 水蒸気吸着等温線を取得し, 拡張 BET 理論を用いて吸着等温線全域における合成 C-S-H の水蒸気吸着性状を分析した。その結果, 合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線は, Ca/Si モル比に関わらず, セメントペーストと同様に, IV 型の吸着パターン, ヒステリシス, 低圧ヒステリシス, 脱着過程の 40%RH の特異点を持ち, 水蒸気吸着等温試験中に吸着サイト量, 親水性, 最大吸着層が変化する傾向が確認された。

**キーワード** : C-S-H, 拡張 BET 理論, 水蒸気吸着, Ca/Si モル比, ヒステリシス, 層間距離

## 1. はじめに

コンクリートの諸性質を解明するために, 多くの研究者によってセメントペーストや合成 C-S-H の微細構造を同定する実験やモデル化の検討がされてきた。特に, コンクリートの諸性質は, C-S-H と水との相互作用により大きな影響を受けるため, セメントペーストや合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線の測定およびその分析による微細構造のモデル化が行われている。

合成 C-S-H を用いた諸性質に関する研究については, 古くから検討が行われており<sup>1)</sup>, 国内においても吉井と須藤<sup>2)</sup>によって C-S-H の形態に関する検討が行われている。Smith and Bayliss は<sup>3)</sup>, 水蒸気の脱着に伴う合成 C-S-H(I)の層間距離の変化を報告している。Gutteridge and Parrott は<sup>4)</sup>, 水蒸気の吸脱着に伴う圧縮成型された合成 C-S-H(I)の層間距離, 質量, 長さの変化を報告している。最近では, <sup>29</sup>Si-NMR 測定を用いた合成 C-S-H の分子構造の分析結果<sup>5)</sup>や, <sup>1</sup>H-二次元 NMR 測定を用いた合成 C-S-H の微細構造の分析結果<sup>6)</sup>が報告されている。

水蒸気吸着等温線の分析および微細構造のモデル化については, 古くは Powers<sup>7)</sup>による提案から始まり, 近年では, Jennings<sup>8)</sup>によって, C-S-H の微細構造モデル構造が提案され, 多くの研究者によって引用されている。最近では, 須田ら<sup>9)</sup>によって C-S-H の組成とゲル空隙の関係について報告されている。

水蒸気吸着等温線を用いた水蒸気吸着性状の分析にあたっては, Brunauer et al.によって提唱された多分子層吸着理論<sup>10)</sup> (以下, BET 理論) が広く用いられてきたが, 一般的に吸着等温線の相対圧 0.05~0.40 の領域のみしか評価, 再現できないことが知られており, 修正された理論がいくつか提案されてきた<sup>たとえば11)</sup>。著者らも, BET 理

論に対して, 相対する二面から生じる水蒸気—固体表面間にはたらくポテンシャル場の重ねあわせを考慮することにより, 相対圧全域にわたる吸着性状の評価を可能とする理論へ展開を行い, 得られた理論式を用いてセメントペーストの水蒸気吸着性状の変化について評価を行ってきた<sup>12)</sup>。

本検討では, セメントペースト中の C-S-H との比較を目的として, Ca/Si>1.5 以上の C-S-H<sup>たとえば13)</sup>を作製し, 異なる Ca/Si モル比をもった合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線の測定, および BET 理論, 拡張 BET 理論による水蒸気吸着性状の分析を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 合成 C-S-H の作製

本検討では, 表-1 に示されるように, 窒素フローされたグローブボックス内で調合 Ca/Si モル比を 1.50, 1.75, 2.00, 2.25, 2.50 として所定の量比のライム, テトラエトキシシラン (99.9%), エタノール (JIS K 8101 特級適合品), 蒸留水を PS 製ボトルに投入し, 密閉した。なお, ライムは, 炭酸カルシウム (JIS K 8617 特級適合品) を電気炉により 900°C で 6 時間加熱し, 熱分解させた粉末を用いた。炭酸カルシウムの分解は, 加熱終了後, ガラス製デシケータ内で放冷させた粉末を XRD 測定により炭酸カルシウム由来の  $2\theta=29.4^\circ$  のピークの消失から確認した。蒸留水は, ホットプレートによりいちど沸騰させ, 窒素フローされたグローブボックス内で室温まで冷却後に用いた。密閉ボトルは, 5°C に保たれたインキュベータ内で数時間おきにハンドシェイクを行った。3 週間後, ボトルの開封を行い, ブフナー漏斗, 定性ろ紙 (JIS P 3801 1 種適合品), 電動アスピレータを用いて減圧ろ

\*1 東北大学 大学院工学研究科 助教 博士(工学) (正会員)

\*2 名古屋大学 大学院環境学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

表-1 調合表

凡例	調合 Ca/Si	Lime (g)	TEOS (g)	Ethanol (g)	Water (g)
CS150	1.50	5.83	14.45	84.00	16.00
CS175	1.75	6.20	13.17		
CS200	2.00	6.51	12.10		
CS225	2.25	6.77	11.18		
CS250	2.50	7.00	10.40		

過を行った。得られたスラリーは、減圧ろ過直後に、XRD 測定、TG-DTA 測定、水蒸気吸着等温測定に供した。なお、減圧ろ過によって分離されたろ液を 105°C で蒸発させたが、固形分は生じなかった。

XRD 測定は、反射法で X 線源:Cu-K $\alpha$ 、管電圧:40kV、管電流:40mA、走査範囲  $2\theta=5\sim 65^\circ$ 、スキャンスピード:0.5°/min.で行った。図-1 に示されるように、原料であるライム由来の  $2\theta=37.4^\circ$  のピークが消失していること、また、X 線非晶質性シリカ由来の  $2\theta=23^\circ$  付近のハローが存在しないこと、C-S-H 由来の  $2\theta=5^\circ$  以下のハロー、ポルトランダイト由来の  $2\theta=18^\circ$  のピークが観察された。以上から、得られたスラリーは、X 線非晶質性 C-S-H とポルトランダイトの 2 相であることが確認された。

TG-DTA 測定は、試料重量 20~23 mg を、窒素フロー環境下で室温から 105°C まで昇温速度 1°C/min. で昇温を行い、105°C 一定で 7 時間保持した後、1000°C まで昇温速度 5°C/min. で昇温を行った。図-2 に示されるように、CS200, CS225, CS250 については、DTA カーブの 400°C 付近に水酸化カルシウムの分解に由来するピークが観察された。CS150, CS175 については、DTA カーブに若干の曲率の変化はみられるもののピークは観察されなかった。

一方で、XRD ではポルトランダイトの底面反射に由来するピークが観察されたことについては、反射法による XRD 測定のために選択配向が生じたためにごく微量のポルトランダイトが検出されたと考えられる。

以上から、本検討では、CS200, CS225, CS250 については、TG カーブの時間微分を行い、400°C 付近の急激な減量を分離定量し、水酸化カルシウム量に換算を行い、(1) 式に示すように、スラリー中の C-S-H の Ca/Si モル比を間接的に同定した。

$$r_{CSH} = r_{mi} - \frac{w_{CH}/M_H}{(w_{mi} - w_{LOI})/(r_{mi} \cdot M_C + M_S)} \quad (1)$$

ここで、 $r_{CSH}$  は C-S-H の Ca/Si モル比 (—),  $r_{mi}$  は調合 Ca/Si モル比 (—),  $w_{mi}$  は TG-DTA 測定開始時の試料重量 (g),  $w_{CH}$  は TG-DTA 測定中の水酸化カルシウムの分解による減量 (g),  $w_{LOI}$  は TG-DTA 測定中の総強熱減量 (g),  $M_C$  は CaO のモル質量 (=56 g/mol),  $M_S$  は SiO<sub>2</sub> のモル質量 (60 g/mol),  $M_H$  は H<sub>2</sub>O のモル質量 (=18 g/mol) である。

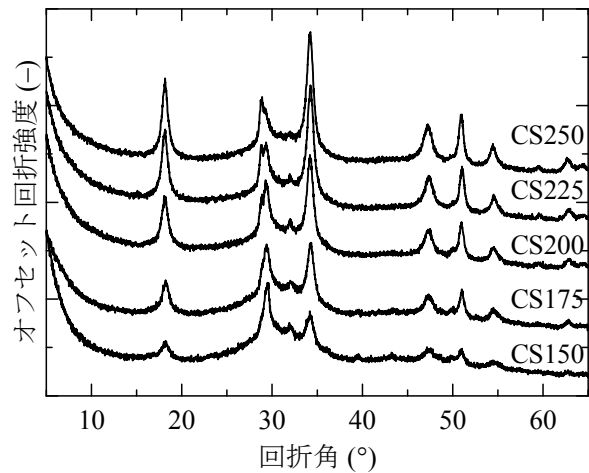


図-1 XRD チャート

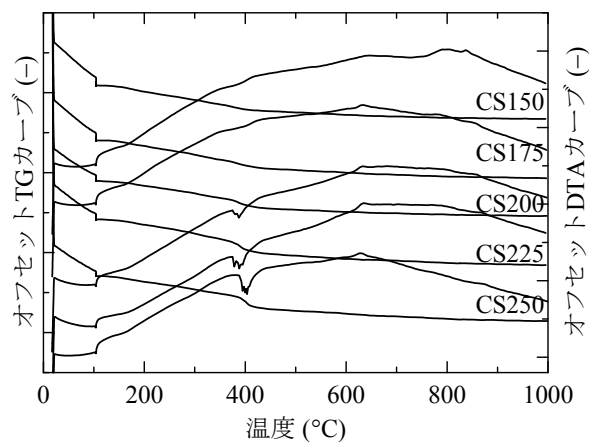


図-2 TG-DTA カーブ

表-2 C-S-H の Ca/Si モル比

調合 Ca/Si モル比	C-S-H の Ca/Si モル比
1.50	1.50
1.75	1.75
2.00	1.83
2.25	1.98
2.50	2.24

表-2 に示されるように、(1)式から Ca/Si モル比が 1.50 ~ 2.24 までの C-S-H が合成されたことが確認された。高 Ca/Si 比の C-S-H の合成は He et al.が行っており<sup>5)</sup>、本検討における C-S-H の Ca/Si 比の同定値は妥当な範囲であ

ると判断した。以降は、各 C-S-H を表-1 に示す凡例名で表記する。

## 2.2 水蒸気吸着等温線の測定

水蒸気吸着等温線は、定容水蒸気吸着法 (Quantachrome 社製 Hydrosorb1000) により、20°C 一定、許容圧力較差 0.05mmHg、平衡時間 120sec. で測定した。試料の前処理乾燥として、減圧濾過直後のスラリーをロータリーポンプ (装置到達圧力性能:  $6.7 \times 10^{-2}$  Pa) による真空脱気で圧力が安定してからマントルヒータによる 105°C の加熱環境下で 30 分間、保持した。なお、前処理乾燥の条件については、既報<sup>14)</sup> に示すように乾燥時間が 1 時間を超えると水蒸気吸着量が低下する傾向が確認されていることから、C-S-H の重合反応などの構造変化を最も抑え、かつ十分に乾燥ができると考えられる 30 分とした。前処理乾燥後、真空脱気環境を維持したまま放冷した後、大気圧に開放して室温で試料重量を測定し、吸着等温測定を開始した。測定点は、前述のロータリーポンプによる真空脱気圧力を 0%RH と定義し、95%RH までは 5%RH ピッチで増加させ、折り返し点を 98%RH として、同様に 5%RH ピッチで減少させ、5%RH を最終測定点とした。測定に要した時間は、CS150: 15.9 (h)、CS175: 13.3 (h)、CS200: 12.6 (h)、CS225: 14.9 (h)、CS250: 13.5 (h) であった。デシケータ法と比較して、平衡時間が短いため、測定中における時間依存性の C-S-H の粒子構造および分子構造の変化が小さいと考えられる。

## 2.3 水蒸気吸着等温性状の分析

得られた水蒸気吸着等温線から水蒸気吸着性状の分析を行うために、(2)式に示される BET 理論式<sup>10)</sup>および(3)式に示される拡張 BET 理論式<sup>12)</sup>を適用して、回帰を行った。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cP}{(P_0 - P)[1 + (c-1)P/P_0]} \quad (2)$$

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \quad (3)$$

ここで、 $P/P_0$  は相対圧 (—)、 $v$  は圧力  $P$  において吸着される気体の容積 (cc)、 $v_m$  は表面が完全に気体の単分子層で覆われたときの気体の容積 (cc)、 $c$  は吸着エネルギーに関する定数 (—)、 $\alpha$  は二面間の相互作用エネルギーに関する定数 (—) である。後述の実験結果において、 $v_m$  は、既往の文献と比較しやすいように、前処理乾燥直後の試料質量に対する比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g} \cdot 105^\circ\text{Cbase}$ ) もしくは質量 ( $\text{g}/\text{g} \cdot 105^\circ\text{Cbase}$ ) に換算して整理を行った。

また、(3)式の拡張 BET 理論式から、二面間の吸着サイトにおける気体の最大吸着層数  $L_{\max}$  (—) が以下のように算出される。

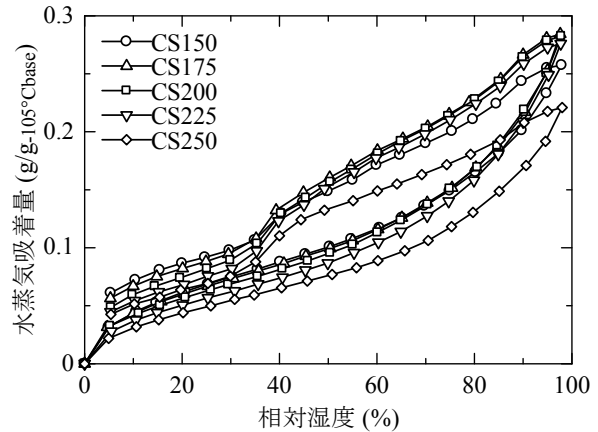


図-3 水蒸気吸着等温線

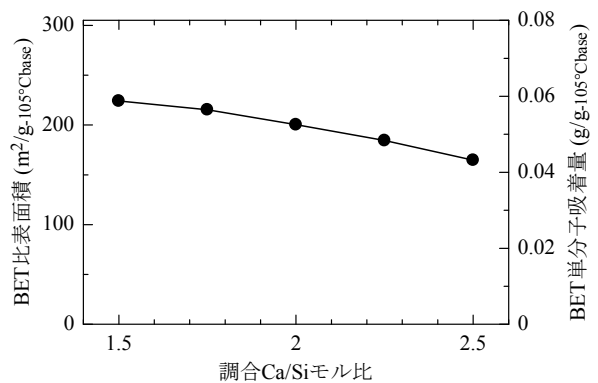


図-4 BET 比表面積と調合 Ca/Si モル比の関係

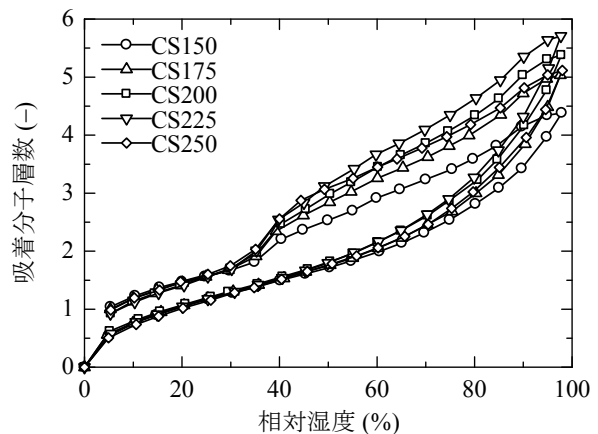


図-5 BET 単分子吸着量に基づく t-Curve

$$L_{\max} = 2 \times \frac{v_{\max}}{v_m} = \frac{2c\alpha}{(1-\alpha)[1 + \alpha(c-1)]} \quad (4)$$

ここで、 $v_{\max}$  は圧力  $P_0$  において吸着される気体の容積 (cc) である。

なお、(2)式の BET 式による回帰は、吸着過程の 0~30%RH の 6 点を用いた。(3)式の拡張 BET 式による回帰は、吸着過程の低湿度域 (吸着・低湿) : 0~50%RH の 10 点、高湿度域 (吸着・高湿) : 50~98%RH の 11 点、脱

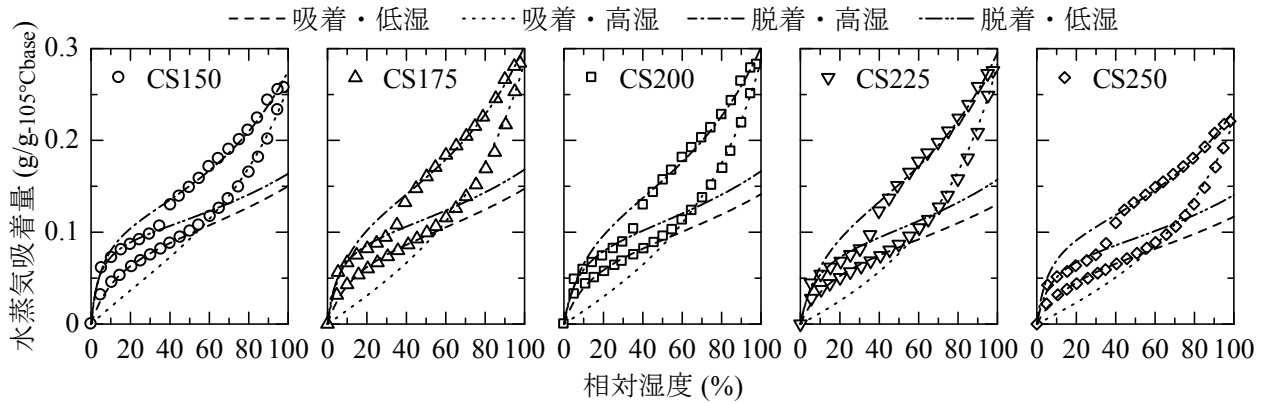


図-6 拡張 BET 理論式による実験値の回帰結果

着過程の高湿度域 (脱着・高湿) : 40~98%RH の 13 点, 低湿度域 (脱着・低湿) : 5~40%RH の 7 点の 4 領域に分離して, それぞれ異なるパラメータの値で回帰した。

### 3. 実験結果および考察

図-3 に合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線の測定結果を示す。図-3 に示されるように, 本検討の調合 Ca/Si モル比の範囲内では, すべての調合 Ca/Si モル比で水蒸気吸着等温線の形状はほぼ同一であり, IUPAC の分類<sup>15)</sup>において IV 型の吸着パターンに属すると考えられる。また, セメントペーストの水蒸気吸着等温線と同様<sup>(たとえば 16)</sup>, ヒステリシス, 低圧ヒステリシス, 脱着過程の 40%RH において曲率の急激な変化が生じる特異点の存在が確認された。

まず, BET 理論式による回帰から得られた BET 比表面積 (BET 単分子吸着量) と調合 Ca/Si モル比の関係を図-4 に示すが, 両者はほぼ線形の負の相関を示すことが確認された。負の相関は, 既報<sup>17)</sup>の Ca/Si=0.9~1.5 の合成 C-S-H と同様の傾向である。水蒸気吸着等温線を BET 単分子吸着量で除して得られた t-curve (統計的吸着厚さ) を図-5 に示す。図-5 に示されるように, 本検討における調合 Ca/Si モル比の範囲内において, 合成 C-S-H の t-curve は, 調合 Ca/Si モル比に関わらず, 吸着過程の 0~50% RH, 脱着過程の 5~35%RH の範囲内において同じ挙動をしていることが確認された。また, 98%RH の折り返し点において, 最大吸着分子層数は, 約 5 層 (4.38~5.71) であることが確認された。以上のように, 合成 C-S-H のスラリーが, セメントペーストの粉砕試料の水蒸気吸着挙動<sup>(たとえば 16)</sup>と類似した挙動を示していることから, セメントペーストの水蒸気吸着等温線は, III 型の吸着パターンを示す吸着媒のように粒子の凝集構造から形成される空隙への吸着挙動ではなく, C-S-H の粒子構造以下の微細構造への吸着挙動を表していると考えられる。

次に, 図-6 に拡張 BET 式による回帰曲線を示し, 図

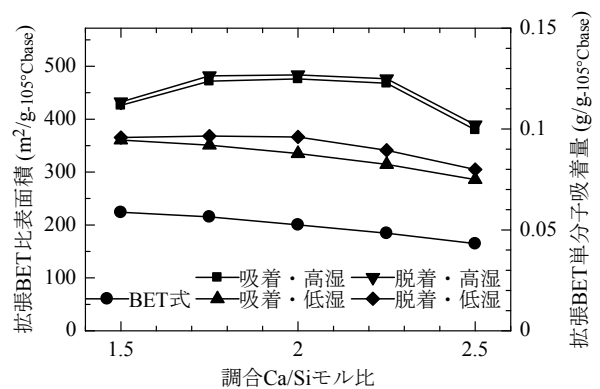


図-7 拡張 BET 比表面積と調合 Ca/Si モル比の関係

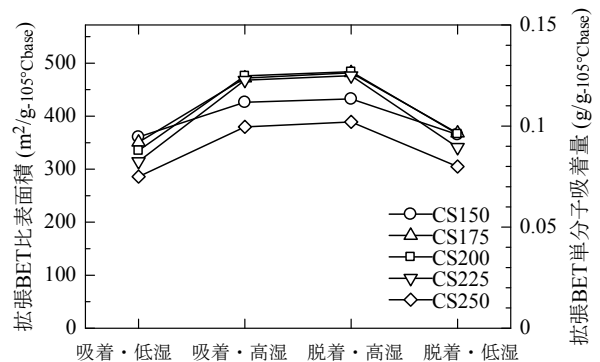


図-8 拡張 BET 比表面積と相対湿度の関係

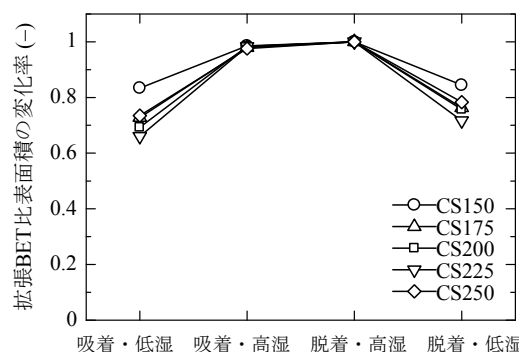


図-9 吸着等温試験中の拡張 BET 比表面積の変化率

図-7に拡張 BET 比表面積と調合 Ca/Si モル比の関係、図-8に拡張 BET 比表面積と相対湿度との関係、図-9に脱着過程の高湿度域における拡張 BET 比表面積に対する変化率と相対湿度を示す。また、拡張 BET 式による回帰において同時に得られる吸着パラメータの値および最大吸着層数と相対湿度の関係を図-10、図-11に示す。

図-6に示されるように、吸着・脱着、低湿・高湿の湿度域においてそれぞれ良好な回帰結果が得られたことから、回帰値について議論を進める。図-7に示されるように、吸着・脱着ともに低湿度域における拡張 BET 比表面積は、BET 比表面積と同様に、調合 Ca/Si モル比に対して負の相関をもつことが確認された。これは、C-S-H の層状分子構造に着目した場合、C-S-H を構成するカルシウムシリケートレイヤーの量は、単位質量あたりの Si 量に比例するため、Ca/Si モル比が高くなるにつれて、水蒸気の吸着サイトとみなせるカルシウムシリケートレイヤー量が減少したためと考えられる。図-7において高湿度域の拡張 BET 比表面積に着目すると、低湿度域の拡張 BET 比表面積よりも増加していることが確認された。この傾向について、図-8、図-9に示されるように、吸着等温試験中の吸着サイト量の変化として整理を行うと、湿度の上昇によって、一時的に吸着サイトは増加するが、湿度の低下によって、吸着過程の低湿度域の吸着サイト量に戻る傾向が確認できる。図-9において低湿度域と高湿度域の吸着サイト量の変化率に着目すると、調合 Ca/Si モル比によって異なり、必ずしも一致しないことが確認された。図-10に示されるように、最大吸着層数は、湿度の上昇によって一時的に増加するが、脱着過程の 40%RH にみられる特異点において、吸着過程の低湿度域の最大吸着層数に戻る傾向が確認できる。これは、CSH(I)に関する報告<sup>3,4)</sup>や、既報<sup>12)</sup>のセメントペーストにおける挙動と同じ傾向を示している。また、図-5に示した t-curve の折り返し点において、吸着分子層数が 5

層程度であったことも一定の整合性が確認できる。図-11に示されるように、吸着パラメータは、湿度の上昇によって一時的に親水性が減少するが、湿度の減少とともに増加する傾向が確認された。脱着過程の低湿度域では、吸着過程の低湿度の親水性よりも大きな値となった。図-7において、吸着過程と脱着過程を比較したとき同湿度域では、拡張 BET 比表面積はほぼ等しいにも関わらず、吸着等温線にヒステリシスが表れるのは、吸着パラメータの差異であり、水蒸気の吸脱着とともに C-S-H のカルシウムシリケートレイヤーの規則性が向上している可能性を示している。

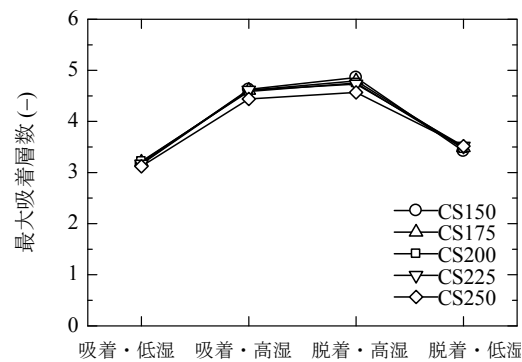


図-10 最大吸着層数と相対湿度の関係

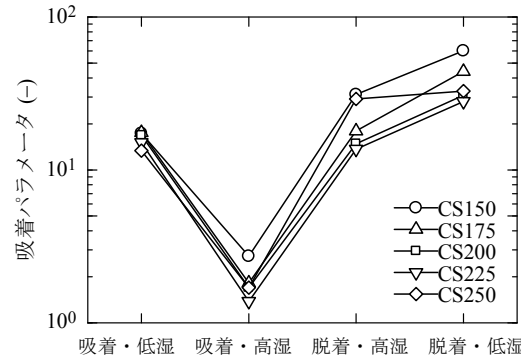


図-11 吸着パラメータと相対湿度の関係

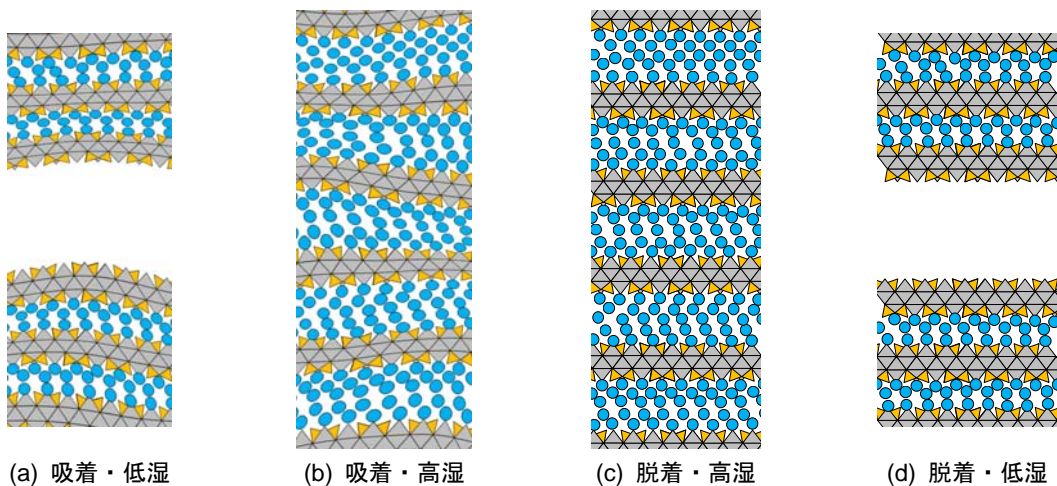


図-12 吸着等温試験中の C-S-H の挙動の概念図

図-7～図-11に示した水蒸気吸着性状から、C-S-Hの微細構造について推察したときの概念図を図-12に示す。まず、吸着過程では、図-12(a)から(b)のように、C-S-H層間への水蒸気の吸着により、C-S-Hの層状分子構造が膨潤するとともに、膨潤したC-S-H同士の近接により吸着サイトが構築される。次に、図-12(b)から(c)のように、層間が満たされたC-S-Hはカルシウムシリケートレイヤーの規則性が向上する。それから、脱着過程では、図-12(c)から(d)のように、C-S-H層間からの水蒸気の脱着により、C-S-Hの層状分子構造が収縮するとともに、収縮したC-S-Hの剥離により吸着サイトが消失する。以上のように、吸着等温試験中のC-S-Hの挙動を仮定すると、水蒸気吸着等温試験中の水蒸気吸着性状の変化を説明できるが、今後、<sup>1</sup>H-NMR測定<sup>たとえ6)</sup>、赤外分光測定、ラマン分光測定などにより、吸着水の状態について別の角度から検証を行う予定である。

#### 4. まとめ

本検討では、Ca/Si=1.50~2.24までのC-S-Hの合成を行い、水蒸気吸着等温線を取得し、拡張BET理論を用いて吸着等温線全域における合成C-S-Hの水蒸気吸着性状を分析した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 合成C-S-Hの水蒸気吸着等温線は、Ca/Siモル比によらず、セメントペーストと同様に、IV型の吸着パターン、ヒステリシス、低圧ヒステリシス、脱着過程の40%RHの特異点を持つことが確認された。
- (2) BET式による回帰の結果、合成C-S-Hの調合Ca/Siモル比とBET比表面積は、ほぼ線形の負の相関を示すことが確認された。
- (3) 拡張BET式による回帰の結果、合成C-S-Hの吸着サイト量、最大吸着層数、親水性は、水蒸気吸着等温試験中に変化していることが確認された。
- (4) 拡張BET式による回帰の結果、合成C-S-Hの層状分子構造は、水蒸気吸着等温試験中に膨潤・収縮挙動を生じていることが推察された。

#### 参考文献

- 1) Snell, D. S.: Review of synthesis and properties of tobermorite, C-S-H(I), and C-S-H Gel, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.58, No.7-8, pp.292-295, 1975
- 2) 吉井豊藤丸, 須藤儀一: シリカゲルと石灰水溶液との常温における反応と生成物について カルシウムシリケート水和物に関する研究 (第1報), *窯業協会誌*, Vol.68, No.771, pp.75-82, 1960
- 3) Smith, R. H., Bayliss, P.: Interlayer desorption of CSH(1), *Cement and Concrete Research*, Vol.2, No.6, pp.643-646, 1972
- 4) Gutteridge, W. A., Parrott, L. J.: A study of the changes in

- weight, length and interplanar spacing induced by drying and rewetting synthetic CSH (I), *Cement and Concrete Research*, Vol.6, No.3, pp.357-366, 1976
- 5) He, Y. et al.: Effect of calcium-silicon ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature, *Materials and Structures*, Vol.47, No.1-2, pp.311-322, 2014
  - 6) Valori, A., McDonald, P. J., Scrivener, K. L.: The morphology of C-S-H: Lessons from <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance relaxometry, *Cement and Concrete Research*, Vol.49, pp.65-81, 2013
  - 7) Powers, T. C.: Structure and physical properties of hardened Portland cement paste, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
  - 8) Jennings, H. M.: Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.3, pp.275-289, 2008
  - 9) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 斎藤豪: C-S-Hの組成がゲル空隙の量およびゲル空隙の空隙径分布に及ぼす影響, *土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)*, Vol.70, No.2, pp.134-152, 2014
  - 10) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.60, No.2, pp.309-319, 1938
  - 11) Anderson, R. B.: Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.68, No.4, pp.686-691, 1946
  - 12) 五十嵐豪, 丸山一平: 拡張BET理論に基づくセメントペーストの水蒸気吸着等温モデルの提案, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.36, No.1, pp.622-627, 2014
  - 13) Taylor, H. F. W., Newbury, D. E.: Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and β-dicalcium silicate pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.14, No.1, pp.93-98, 1984
  - 14) 丸山一平, 西岡由紀子, 杉江和, 五十嵐豪: セメントペーストの乾燥条件下における水蒸気吸着性状の変化, *材料*, Vol.62, No.3, pp.219-223, 2013
  - 15) Sing, K. S. W.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, Vol.57, No.4, pp.603-619, 1985
  - 16) Maruyama et al.: Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, *Cement and Concrete Research*, Vol.58, pp.20-34, 2014
  - 17) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の比表面積と水和反応に関する基礎的検討, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.64, No.1, pp.103-110, 2010