

論文 石灰石微粉末を多量に添加した $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の 水和反応

李 琮揆^{*1}・大場陽子^{*2}・坂井悦郎^{*3}・大門正機^{*4}

要旨： $C_3A-3CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系で少量の石灰石微粉末を添加 ($CaCO_3/C_3A=0.68$) すると C_3A の初期水和反応速度は石灰石微粉末無添加より遅くなるが、多量の石灰石微粉末を添加 ($CaCO_3/C_3A=5.4, 13.5, 26.8$) すると C_3A の初期水和反応は水固体比が高くなるため促進する。また、少量の石灰石微粉末を添加した場合は硬化後モノサルフェートが減ってエトリンサイトが増加する Delayed Ettringite Formationが生じるが、多量の石灰石微粉末を添加するとエトリンサイトはモノサルフェートに転化しないため Delayed Ettringite Formationは生じない。

キーワード： C_3A , 石灰石微粉末, 反応率, Delayed Ettringite Formation, 水和速度

1. はじめに

セメント・コンクリート分野において石灰石 ($CaCO_3$) 微粉末の利用が盛んになっている。環境負荷の小さい建設材料として、あるいは高流動コンクリート用の材料として、将来的にもますます重要となると考えられる。既に石灰石微粉末を利用することにより強度の改善、中性化の防止、耐硫酸塩性が向上することが報告されている¹⁾。また、筆者らは石灰石微粉末と $3CaO \cdot Al_2O_3$ (以下 C_3A) などのカルシウムアルミネートとの反応について定量的に検討を加え、石灰石微粉末がカルシウムアルミネートと反応することや、材齢にともなう石灰石微粉末や相組成の変化について報告した²⁻³⁾。さらに、実際の普通ポルトランドセメント (OPC) 中の C_3A と $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の比率も含めて $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の添加率を変化させた条件で少量の石灰石微粉末を添加した場合 ($CaCO_3/C_3A=0.68, 1.16$) の水和反応機構や水和にともなう相組成の変化をあきらかにした⁴⁾。そのなかで $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の反応が終了してから石灰石微粉末の反応が急激に進行する

ことや、 C_3A の反応が終了し、モノサルフェートが多量に残存したときに、石灰石微粉末が残っていると、モノサルフェートと石灰石微粉末が反応して SO_4^{2-} が放出され、これがモノサルフェートやゲル状水和物と反応してふたたびエトリンサイトを生成するいわゆる Delayed Ettringite Formation (以下DEFと記す) をおこすことをあきらかにした⁴⁾。但し、このエトリンサイトの生成が直接硬化体を膨張破壊させる可能性があるかどうかは明らかでない。しかし、エトリンサイトの生成は充分注意する必要がある。このようなDEFは石灰石微粉末の粉末度や添加率及び $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 添加率を変化させると発生しなくなることも明らかにしている。従って、 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ 系の水和反応中に生じるDEFは、その組成比や反応率からおこる領域がかなり限定されているものと考えられる。これらの研究はフィラーセメントなどを対象とし石灰石微粉末の少量添加を主体に考察をして来た。実施工に利用される高流動コンクリートでは多量の石灰石微粉末 (C_3A に対して重量比

* 1 東京工業大学助手 工学部無機材料工学科 工博 (正会員)

* 2 東京工業大学助手 工学部無機材料工学科 工博 (正会員)

* 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 (正会員)

で2~5倍)を添加する場合も多い。石灰石微粉末を多量に添加した高流動コンクリートでは石灰石微粉末を結合材としては考慮していないが、石灰石微粉末はカルシウムアルミネートと反応しており、その影響を無視できない。

以上より本研究では石灰石微粉末利用の基礎研究として、 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系で多量の石灰石微粉末を添加した際の水和反応とDEFについて検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料

C_3A は試薬の $CaCO_3$ と Al_2O_3 を所定の割合で混合し、電気炉で1350℃、3時間の焼成を2回くりかえし合成した。XRDにより C_3A (B.E.T比表面積:0.48m²/g)であることを確認した。セッコウはB.E.T比表面積で0.4m²/gの粉末度をもつ試薬の $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ である。また、石灰石微粉末はB.E.T比表面積で0.75 m²/gの粉末度をもつ石灰石を粉砕した重質 $CaCO_3$ である。石灰石微粉末はXRDによる同定の結果、カルサイトであった。

2.2 水和試料の調整

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の添加率は普通ポルトランドセメントでの比率をもとに C_3A に対して2/3モルを基準とし少量の石灰石微粉末の添加($C_3A/CaCO_3=0.68$)と多量の石灰石微粉末を C_3A に対して重量比で2倍($C_3A/CaCO_3=5.4$),5倍($C_3A/CaCO_3=13.5$)10倍($C_3A/CaCO_3=26.8$)添加した。Table1に本実験の組成を示した。所定の割合で混合した試料を室温(20℃)、水/固体比0.6の割合で混練し、そのペーストをスチロール瓶

に入れ、密栓して養生した。所定の時間養生した試料をアセトン中で粉砕混合した後、前報⁵⁾の処理条件にもとづき、アスピレーターによる減圧乾燥条件下(1.013×10⁵Pa)で3時間乾燥し測定試料とした。強熱減量(Ig.loss)については1000℃、30分の減量により求めた。なお、炭酸カルシウムをふくむ系については、脱炭酸による減量分を補正した。

2.3 XRDによる定量分析

反応物に C_3A (定量の対象としたピークの測定範囲と面指数 2θ : 32.7~33.7°, d:2.69 Å), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2θ : 28.5~29.5°, d:7.56 Å)及び石灰石微粉末(2θ : 29~30°, d:3.035 Å)を含む試料についてはXRDにより未反応量を定量し、反応率を求めた。水和物の合成や定量方法については前報⁵⁾に述べたとおりである。内部標準物質としては MgO (2θ : 42.5~43.5°, d:2.106 Å)(特級試薬)を使用し、試料に10%(内割り)混合した。回折ピークの面積を最小二乗法により、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。XRD定量測定には、Cuターゲットを用い、ステップ幅0.02度、積算時間20秒で行った。

なお、水和物の定量の場合は合成した標準試料を用いて同じように測定した。 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ 系の主な水和物はエトリンガイト(Ett, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, 2θ : 8.5~9.5°, d: 9.73 Å), モサルフェート(Ms, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, 2θ : 9.5~10.5°, d:8.92 Å), モノカーボネート(Mc, $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$, 2θ : 11~12°, d:7.6 Å), ヘミカーボネート(Hc, $C_3A \cdot 1/2Ca(OH)_2 \cdot$

Table 1 Experimental Composition.

Sample No.	Composition(wt%)			CaCO ₃ /C ₃ A (mole ratio)	Water/Binder(wt%)	Water/Solid(wt%)	CaSO ₄ ·2H ₂ O/C ₃ A(mole ratio)
	C ₃ A	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃				
A-1	70.2	29.8	0	0	0.6	0.6	0.67
A-2	59.7	25.3	15	0.68	0.7	0.6	0.67
A-3	29.2	12.4	58.4	5.4	1.44	0.6	0.67
A-4	15.6	6.6	77.8	13.5	2.7	0.6	0.67
A-5	8.8	3.7	87.5	26.8	4.8	0.6	0.67

$1/2\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2\theta: 9.8\sim 11^\circ$, 8.27\AA)である。

3. 結果と考察

Fig. 1に $\text{C}_3\text{A}-2/3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系で石灰石微粉末の添加量を変化させた場合の C_3A の反応率を示した。石灰石無添加(A-1)より石灰石を少量添加(A-2, $\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=0.68$)したほうの C_3A の初期の水和速度は遅くなる。これは、前報⁵⁾で報告したように C_3A 表面に生成するゲル状水和物中に SO_4^{2-} イオンに加え CO_3^{2-} イオンが含まれているためであると考えられる。しかし、多量の石灰石微粉末を添加(A-3,A-4,A-5)すると初期の水和反応は逆に促進する。これは、多量の石灰石微粉末を添加するとTable1に示したように水結合材比が大きくなり、水との接触面積が大きくなるためであると考えられる。また、多量の石灰石微粉末を添加すると C_3A の急激に反応が生じるまでの時間も短くなり石灰石微粉末の添加量が大きくなるに連れ、その傾向が著しくなる。材齢28日での C_3A の反応率は無添加では約87%、少量の石灰石微粉末を添加したものでは約95%反応するが多量の石灰石微粉末が添加された場合は100%を示している。

Fig. 2に水和時間による石灰石微粉末と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の反応率を示した。石灰石微粉末無添加の場合(A-1)は少量の石灰石微粉末を添加(A-2)したものより $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の反応速度は大きく、多量の石灰石微粉末を添加した場合には(A-3,A-4,A-5)、さらに $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の反応速度は大きくなっている。これはFig. 1に示した C_3A の反応率の結果とよく一致している。 C_3A に対して2倍の石灰石微粉末を添加した場合(A-3, $\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=5.4$)は、水和6時間で $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が全量消費されている。 C_3A に対して5倍(A-4, $\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=13.5$)および C_3A に対して10倍(A-5, $\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=26.8$)の石灰石微粉末を添加した場合は、水和3時間で $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は消費されている。これは、水結合材比が高くなるため、 C_3A の反応が速くなり、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の消費も速くなると考えられる。

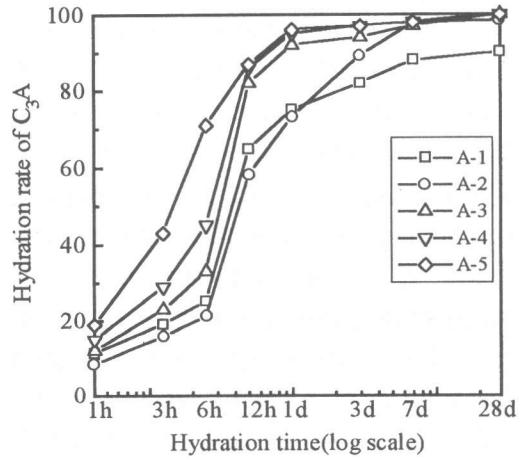


Fig.1 Hydration ratio of C_3A for different amount of CaCO_3 with hydration time

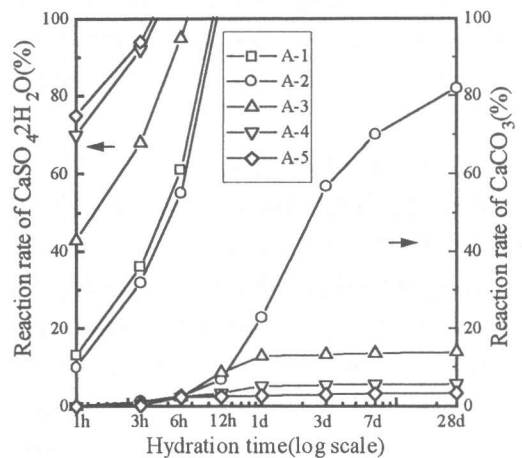


Fig.2 Hydration ratio of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 for different amount of CaCO_3

石灰石微粉末の反応は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が消費された後から開始する。石灰石微粉末の添加量が多いほど $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が速くなるため、石灰石微粉末の反応も速くなっている。少量の石灰石微粉末を添加した場合(A-2)や C_3A に対して2倍の石灰石微粉末を添加した場合(A-3)は水和6時間から水和12時間の間に反応が始まっている。しかし、A-3では $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が速いため、水和12時間での石灰石微粉末の反応率は少量の石灰石微粉末を添加したほう(A-

2)よりも高い値を示している。 C_3A に対して5倍(A-4)、10倍(A-5)の石灰石微粉末を添加した場合は $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の反応がさらに速くなるため、水和3時間から水和6時間の間に石灰石微粉末の反応が開始している。

C_3A 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ および石灰石微粉末の反応率と水和生成物の定量結果から求めた水和反応時間に伴う $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ 系で石灰石微粉末無添加(A-1)、少量の石灰石微粉末を添加した場合(A-2, $CaCO_3/C_3A=0.68$)と石灰石微粉末を C_3A に対して2倍(A-3, $CaCO_3/C_3A=5.4$)、5倍(A-4, $CaCO_3/C_3A=13.5$)および、10倍(A-5, $CaCO_3/C_3A=26.8$)添加した時の相組成の変化をFig. 3, 4, 5, 6 および7に示した。なお、本論文では C_3A 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ および石灰石微粉末の反応率と水和生成物であるエトリンガイト、モノサルフェート、ヘミカーボネートおよびモノカーボネートの生成量の差をゲル状水和物の成分とした。

石灰石微粉末の添加率に関係なく、いずれも注水直後はゲル状水和物が生成し、水和時間の経過とともにエトリンガイトが生成している。少量の石灰石微粉末を添加したA-2組成では水和6時間から12時間の間で $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ がなくなり、モノサルフェートが生成する。また、石灰石微粉末もこの時間帯から反応が始まり、ヘミカーボネート、モノカーボネートが生成する。石灰石微粉末無添加の場合はエトリンガイトは $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が消費されると C_3A と反応してモノサルフェートに全部転化するが、石灰石微粉末を添加すると $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ がなくなってもエトリンガイトは全部モノサルフェートに転化しない。これは、 C_3A とエトリンガイトの反応と C_3A と石灰石微粉末の反応が競争的に起こるためである。少量の石灰石微粉末を添加するとエトリンガイトの一部はモノサルフェートに転化するが、石灰石微粉末の存在によりエトリンガイトは材齢28日まで存在する。特に、A-2では材齢7日から28日ではモノサルフェートが減少し、再びエトリンガイトが増加している。

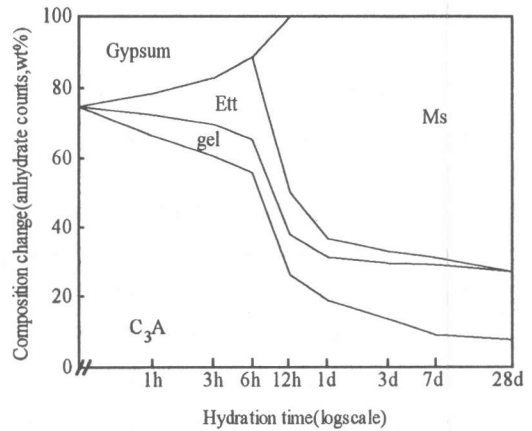


Fig.3 Compositions change of $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system(A-1)

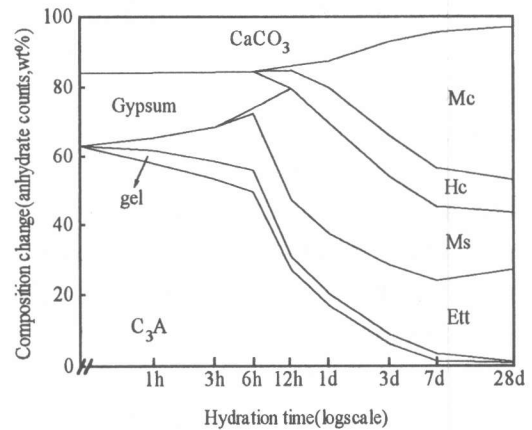


Fig.4 Compositions change of $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O -CaCO_3$ system(A-2, $CaCO_3/C_3A=0.68$)

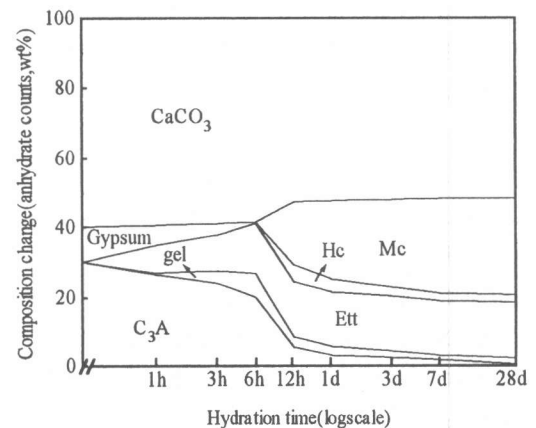
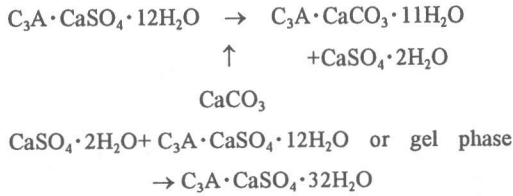


Fig.5 Compositions change of $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O -CaCO_3$ system(A-3, $CaCO_3/C_3A=5.4$)

これは次のような反応によっていると考えられ、石灰石微粉末を用いた場合も DEF の生じる可能性があることを示している。



石灰石微粉末を C₃A に対して重量比で 2 倍添加した A-3 組成では (Fig. 5) CaSO₄·2H₂O がなくなった後の水和 6 時間から 12 時間の間から CaCO₃ の反応が開始され、ヘミカーボネート、モノカーボネートが生成する。この組成ではエトリンガイトはモノサルフェートに転化していない。エトリンガイトがモノサルフェートに転化するのは、CaSO₄·2H₂O が不足した場合、C₃A とエトリンガイトが反応してモノサルフェートに転化する。エトリンガイトが C₃A と反応してモノサルフェートに転化する反応と C₃A と CaCO₃ が反応してカーボネート系水和物を生成する反応は競争反応である。したがって、多量の石灰石微粉末を添加した時は CaSO₄·2H₂O がなくなっても CO₃²⁻が十分に供給されるため、C₃A と石灰石微粉末との反応がモノサルフェートに転化する反応より先に起こる。このように多量の石灰石微粉末を添加した場合はモノサルフェートが生成しないため、DEF は生じていないものと考えられる。

石灰石微粉末を C₃A に対して 5 倍添加した A-4 組成 (Fig. 6)、10 倍添加した A-5 組成 (Fig. 7) では水固体比が高いため、C₃A に対して 2 倍添加した A-3 組成より CaSO₄·2H₂O の反応が速くなり、C₃A の反応速度も速くなる。この系では水和 3 時間から水和 6 時間の間に CaSO₄·2H₂O が消費され、水和 6 時間からヘミカーボネート、モノカーボネートが生成する。この系でも多量の石灰石微粉末が存在するため、CO₃²⁻が十分に供給され、C₃A と石灰石微粉末との反応がモノ

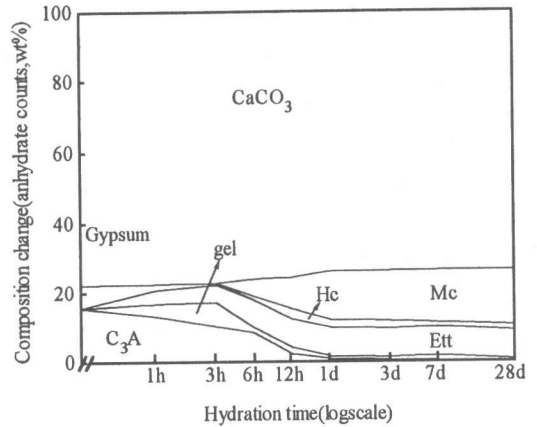


Fig.6 Compositions change of C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃ system (A-4, CaCO₃/C₃A=13.5)

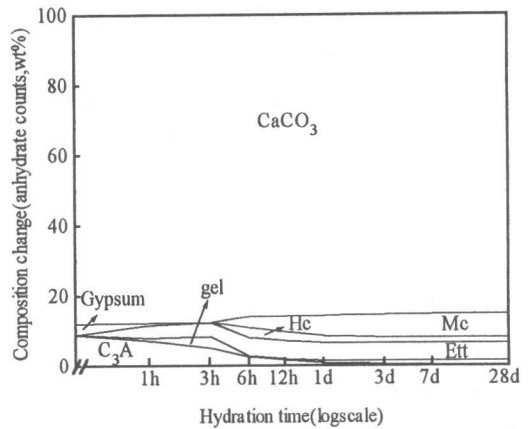


Fig.7 Compositions change of C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃ system (A-5, CaCO₃/C₃A=26.8)

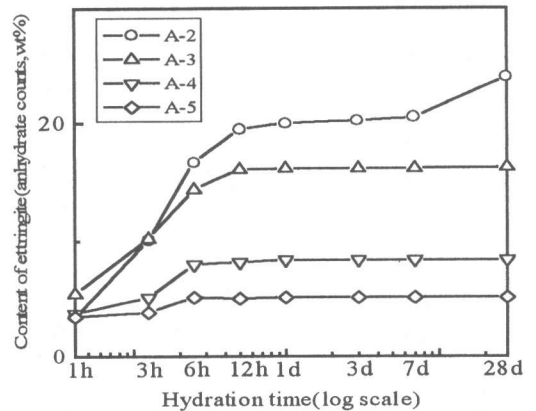


Fig.8 Contents of ettringite for different amount of CaCO₃ with hydration time

サルフェートに転化する反応より先に生じるため、エトリンサイトはモノサルフェートに転化せず、DEF は生じない。

Fig. 8 に DEF を明確にするため、石灰石微粉末の添加量を変化させた時の水和時間によるエトリンサイトの生成量の変化を示した。少量の石灰石微粉末を添加した時は (A-2, $\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=0.68$) 水和7日から水和28日でエトリンサイトはふたたび増加する DEF が生じる。

多量の石灰石微粉末を添加した組成 A-3 ($\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=5.4$), A-4 ($\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=13.5$), A-5 組成 ($\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=26.8$) では CO_3^{2-} が十分に供給されるため、 C_3A と石灰石微粉末との反応がモノサルフェートに転化する反応より先におこる。このように多量の石灰石微粉末を添加した場合はモノサルフェートが生成しないため、DEF は生じない。

4. まとめ

石灰石微粉末利用の基礎研究として、 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系で多量の石灰石微粉末を添加した際の水和反応と Delayed Ettringite Formation (DEF) について検討し、以下のことが明らかになった。

1) C_3A の初期水和は少量の石灰石微粉末を添加した場合 ($\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=0.68$) は石灰石微粉末無添加に比べ遅くなる。これは、 C_3A 表面に生成するゲル状水和物中に SO_4^{2-} イオンに加え CO_3^{2-} イオンが含まれているためであると考えられる。しかし、多量の石灰石微粉末を添加 ($\text{CaCO}_3/\text{C}_3\text{A}=5.4, 13.5, 26.8$) すると初期の水和反応は逆に促進する。これは少量の石灰石微粉末を添加した方は無添加と水結合材比の大きな差はないが、多量の石灰石微粉末を添加すると水結合材比が大きくなり、水との接触面積が大きくなるためであると考えられる。

2) 多量の石灰石微粉末の添加では、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が速くなるため、ヘミカーボネート、モノカーボネートの生成速度が速くなる。

3) 少量の石灰石微粉末を添加した場合には、エトリンサイトの一部はモノサルフェートに転化するが、一部は材齢 28 日まで存在する。しかし、材齢 7 日から 28 日ではモノサルフェートが減少し、再びエトリンサイトが増加する DEF が生じる。多量の石灰石微粉末を添加するとエトリンサイトはモノサルフェートに転化しない。これはエトリンサイトが C_3A と反応してモノサルフェートに転化する反応と C_3A と CaCO_3 が反応してカーボネート系水和物が生成する反応は競争反応であり、多量の石灰石微粉末を添加した時は、 CO_3^{2-} が十分に供給されるため、 C_3A と石灰石微粉末との反応がモノサルフェートに転化する反応より先におこるためである。このように多量の石灰石微粉末を添加した場合は DEF は生じる可能性はないものと考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費基盤 C によった。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) S. Chatterji, J. W. Jeffery, Magazine of Concrete Research, Vol. 60, pp. 185-192 (1967).
- 2) 坂井悦郎, 中村明則, 大場陽子, 李琮揆, 大門正機, “カルシウムアルミネートの水和反応におよぼす石灰石微粉末の影響”, 無機マテリアル, Vol. 4, pp. 126-131 (1997).
- 3) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, “ $\text{C}_3\text{A}-\text{CaCO}_3$ 系の水和反応”, セメント・コンクリート論文集, No. 51 pp. 38-43 (1997).
- 4) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機, “ $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 系の水和反応におよぼす $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加率の影響”, 無機マテリアル, Vol. 5 (印刷中) (1998).
- 5) 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”, 無機マテリアル, Vol. 4, pp. 194-204 (1997).