

論文 X線回折/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析

星野 清一^{*1}・平尾 宙^{*2}・山田 一夫^{*3}

要旨：石灰石微粉末を添加したセメントペーストの水和反応解析手法として X 線回折/リートベルト法 (XRD/R 法) を適用するとともに、定量結果の信頼性を検討し、その有効性について考察した。XRD/R 法によりカーボアルミネート水和物をはじめ各種水和反応相の定量分析を行うことができた。XRD/R 法によるシリケート相の反応量の定量値と C-S-H 生成量、セメントの反応率と ig.loss, 水和物の結合水量の推定値と ig.loss などの間に高い相関性が認められた。このことから、XRD/R 法は一定の定量精度を有し、石灰石微粉末を添加したセメントなど複雑な系の水和反応の解析手法として有効であることが示された。

キーワード：セメント, 石灰石微粉末, ペースト, 水和反応, X 線回折, リートベルト法

1. はじめに

セメントの鉱物組成など結晶鉱物相の定量手法として、X 線回折(XRD)/リートベルト法 (以下、単にリートベルト法) が活用されており、最近では各種混合材を含むセメントの鉱物組成解析¹⁾や水和セメントペーストの反応解析²⁾など、非晶質を含むセメント系材料の定量法としても積極的に検討されはじめている。

これまでのリートベルト法によるセメントペーストの定量では、純粋な普通セメントでの検討が中心であり、石灰石微粉末など、混合材を含んだセメントなどの複雑な系へ適用し、水和反応解析を行った例は少ない。石灰石微粉末を添加したセメントでは、アルミネート水和物としてモノカーボネートやヘミカーボネートなど、カーボネート水和物が生成する点で純粋なセメントとは異なることが知られている³⁾。

一方、リートベルト法は非線形最小二乗法によるプロファイルフィッティングから材料中の全含有相を一括で定量する手法であるが、計算条件の設定によっては、誤った値へ収束してしまう可能性などが懸念される。従って、含有相が大きく異なるなど、新たな系へ適用する場合

には、得られた結果の信頼性についても検討を行った上で反応解析手法として適用していく必要がある。

本研究では普通セメントペーストおよび石灰石微粉末を添加したペーストの水和解析手法としてリートベルト法を適用し、各セメント鉱物の反応率や水和生成相の定量を試みるとともに、得られた結果の信頼性について検証を行い、本手法の有効性について検討した。また、結果の解析により C-S-H の組成の定量などについても試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

材料には、普通ポルトランドセメント(以下 OPC, ブレーン 3250cm²/g)および石灰石微粉末(以下 LSP, ブレーン 5270cm²/g)を用いた。セメントペーストは、OPC および OPC に LSP を外割りで 4%添加した 2 水準とし、また水セメント比は 0.5 とした。ペーストは、3 分間練り混ぜた後、密封容器へ移し、材齢 3, 7, 28 日まで 20°C で養生を行った。所定材齢でアセトンを用いて水和を停止した後、相対湿度 11% の環境下に 7 日間

*1 太平洋セメント (株) 中央研究所 修士(工学) (正会員)

*2 太平洋セメント (株) 中央研究所 博士(工学) (正会員)

*3 太平洋セメント (株) 中央研究所 博士(工学) (正会員)

静置し、解析用の試料とした。

XRD 測定用の試料については、非晶質定量用の内部標準として平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (コランダム)を内割りで 10%添加し、十分に均一になるよう乳鉢で混合した。

2.2 測定項目

(1) 熱質量-示唆熱分析

TG-DTA により、CH、炭酸カルシウム(LSP)、ig.loss(1000°C)を定量した。なお、各解析において ig.loss は、未水和セメントのセッコウによる質量減少分および炭酸カルシウムの脱炭酸による質量減少分を除いた値を用いることとした。

(2) リートベルト法による鉱物の定量

粉末 X 線回折の測定は、管電圧：50kV、管電流：250mA、走査範囲： $2\theta=5\sim 65^\circ$ 、ステップ幅： 0.02° 、スキャンスピード： 2° /分の条件で行った。リートベルト解析におけるソフトには、TOPAS(BrukerAXS 社製)を使用した。定量では、エーライト(以下 C_3S)、ビーライト(C_2S)、cubic- C_3A 、orthorhombic- C_3A 、 C_4AF 、ペリクレーズ、コランダム(内部標準)のほか、試料中に含まれる相に応じて、カルサイト(LSP)、二水セッコウ、半水セッコウ、ポルトランダイト(CH)、エトリンガイト、モノサルフェート、モノカーボネート、ヘミカーボネートを適宜設定し、各鉱物相の含有量を一括で定量した。なお、 C_3A の定量条件としては計算上 2 種類の多形を設定したが、評価は両多形を合計し C_3A 量として行った。

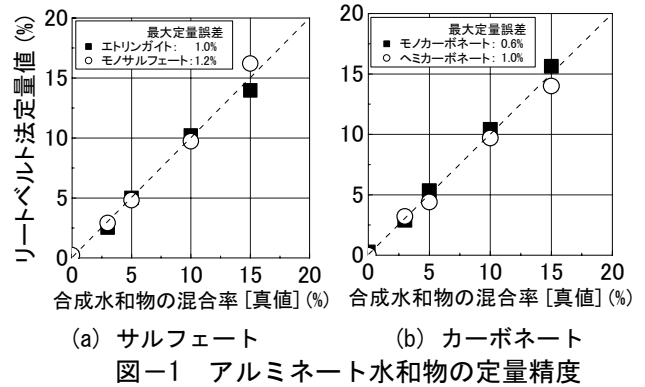
非晶質水和物の含有量は、コランダムの定量値から式(1)に従い算出した¹⁾。

$$G=100\cdot(A-R)/\{A\cdot(100-R)/100\} \quad (1)$$

ここに、G:非晶質量(%), R:コランダム添加率(%),

A:コランダム定量値(%)

水和試料における各結晶鉱物の定量値については、特に断りがない場合には試料質量から ig.loss 分を減じた質量を基準、すなわち未水和物換算での定量値として表記し、各鉱物の反応率なども本結果に基づき算出した。また、LSP はセメントに対して外割りで添加したことから、



便宜上 LSP および LSP との反応で生成したカーボネート水和物については、その生成量を系の外側に換算して表記した。各解析で使用する CH および LSP の定量値については、定量精度の観点から TG-DTA で定量した結果を用いた。

3. アルミネート水和物の定量精度の検証

まず、水和セメントへリートベルト法を適用するにあたり、純薬合成した水和物により精度の検証が可能なカルシウムアルミネート水和物についてその検討を行った。

水和物としては、李らの報告⁴⁾に従い、エトリンガイト、モノサルフェート、モノカーボネート、ヘミカーボネートを合成した。これらは、XRD によりいずれも目的の水和物が合成できていることを確認した。精度検証用の試料は、OPC および合成水和物に加えて、非晶質である C-S-H を模擬するため、高炉スラグ微粉末を混合して作製した。高炉スラグの混合率は 50%で一定とし、OPC とアルミネート水和物の内訳を 50:0~35:15の範囲で変化させた。更に、本試料に対し、内部標準であるコランダムを内割りで 10%添加し、リートベルト法による定量を行った。

サルフェート系水和物としてエトリンガイト、モノサルフェートの混合率と定量結果の関係を図-1(a)に、カーボネート系水和物としてモノカーボネート、ヘミカーボネートの混合率と定量結果の関係を図-1(b)に示す。含有率が 15%以下の範囲では、いずれのアルミネート水和物も定量誤差は 1.2mass%以下であり、良好な精度で定量できることが示された。

4. 水和セメントへの適用と反応解析

4.1 プロファイルのフィッティング結果

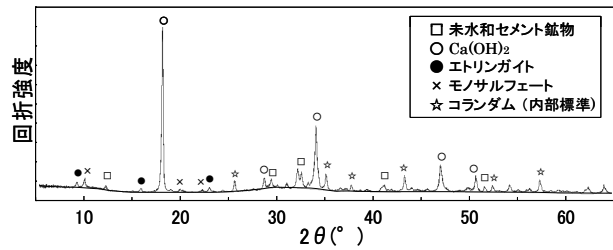
一例として OPC および LSP を添加した材齢 7 日におけるペーストのリートベルト法によるプロファイルフィッティング結果を図-2(a), (b) に示す。OPC では、セメント鉱物の一部が未水和として残存しているほか、水和物としてエトリンガイト、モノサルフェートのピークが認められ、またこれらプロファイルを良好にフィッティングできていることがわかる。また、C-S-H と推定される非晶質のハローをバックグラウンド曲線として良好にフィッティングできていることがわかる。一方、LSP を添加したペーストでは、水和物としてエトリンガイト、モノカーボネート、ヘミカーボネートが生成しており、また本結果においても結晶鉱物の回折ピークと非晶質相のハローを良好にフィッティングできていることがわかる。

4.2 カルシウムシリケート相の水和反応

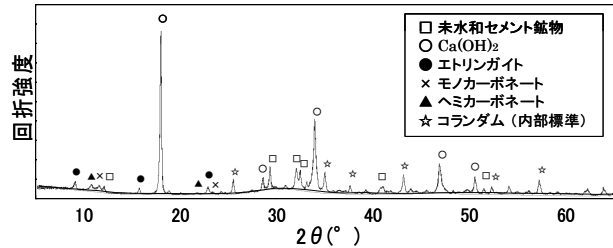
OPC および LSP を添加したペーストについて C_3S , C_2S の反応率の経時変化を図-3 に示す。OPC における C_3S の反応率は、材齢 3, 7, 28 日でそれぞれ 72%, 82%, 89% であり、また C_2S の反応率は、44%, 52%, 78% となった。また、LSP を添加したペーストでも C_3S , C_2S の反応率の経時変化は OPC とほぼ同程度であり、大きな違いは認められなかった。

同様に OPC および LSP を添加したペーストの水和反応率を XRD/検量線法から求めた既往の研究⁵⁾では、OPC における C_3S の反応率は材齢 3, 7, 28 日で約 65%, 80%, 90% との定量結果が示されている。また、LSP の添加率が本報の実験のごとく 4% 程度と少量の場合には、 C_3S の反応率は OPC とほぼ同程度であることが示されている。本報の結果は、検量線法から求めた既往の結果と比較して、反応率の定量値や LSP 添加の影響について、ほぼ同様の結果であった。

C-S-H および CH 生成量の経時変化を図-4 に示す。なお、水和によって生成する非晶質相の



(a) OPC (材齢 7 日)



(b) OPC-LSP (材齢 7 日)

図-2 リートベルト法による水和セメントのプロファイルフィッティング例

ほとんどは C-S-H と推測されることから、本報では便宜上、非晶質を C-S-H と定義し用いることとした。OPC の C-S-H 生成量は、材齢 3, 7, 28 日でそれぞれ 44%, 52%, 63% と経時的に増大した。また、LSP を添加したペーストの C-S-H 量は、OPC とほぼ同じ生成量を示しており、LSP の添加は C-S-H の生成量にほとんど影響を及ぼさないことが示された。

以上の定量結果をもとに、 C_3S , C_2S の反応量と C-S-H 生成量の関係を図-5 に示す。シリケート相の反応量の増加に対して C-S-H の生成量は、ほぼ原点を通る直線として、比例的に増加していることが示されている。本結果において、シリケート量、非晶質量(コランダム定量値)は、ともにリートベルト法によって同時に定量された結果ではあるものの、それぞれは独立性の高い定量値と考えられる。シリケート相の反応量と C-S-H 生成量の間には、相関係数 $R^2=0.997$ との良好な関係が認められていることから、シリケート相、非晶質量の定量結果は一定の精度を有しており、C-S-H 量の定量結果についても信頼性は高いものと推定される。

C_3S , C_2S の反応量および CH の生成量を元に計算から求めた C-S-H の Ca/Si 比の経時変化を表-1 に示す。なお、本表では OPC 系のみの記載とした。これは、LSP を添加したペーストでは、

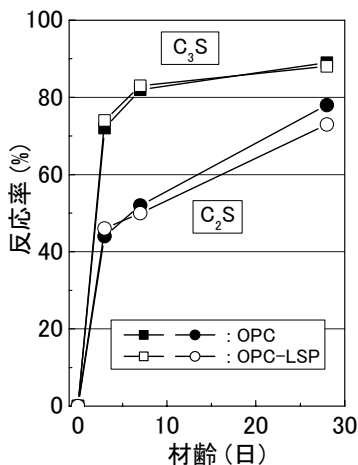


図-3 シリケート相の反応率の経時変化

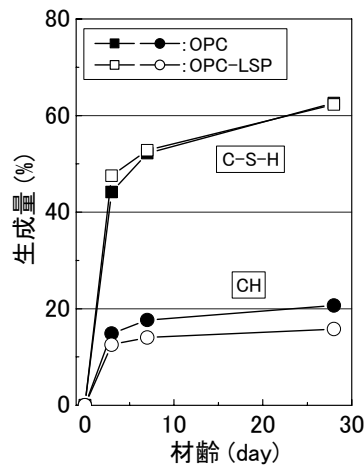


図-4 C-S-H および CH 生成量の経時変化

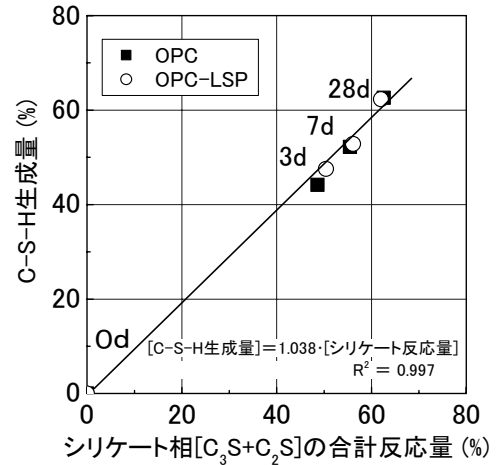


図-5 シリケート相の反応量と C-S-H 生成量の関係

ヘミカーボネートの生成に CH が消費される可能性なども考えられ⁴⁾、量論的な計算は困難と思われたためである。

Ca/Si 比は、材齢 3 日で 1.98 であり、その後経時的に低下し、材齢 7 日、28 日では、それぞれ 1.92、1.83 となった。C-S-H の Ca/Si 比については、従来より多くの報告がなされているが、例えば、坂井ら⁶⁾は材齢 28 日のセメントペーストの Ca/Si について、XRD、TG の結果から計算で求めた場合には 1.73、TEM-EDX では 1.83 であり、また材齢の経過に従い低下することを示している。本報で得られた Ca/Si 比の定量結果についても、他の手法を用いた既往の研究と近い値が示され、C₃S や C₂S、C-S-H 量については妥当な定量結果が得られているものと推定された。

4.3 カルシウムアルミネート相の水和反応解析

OPC 系および LSP 添加系の C₃A、C₄AF の反応率の経時変化を図-6 に示す。OPC 系において、C₃A の反応率は、材齢 3、7、28 日で 64%、80%、92%と定量され、C₄AF の反応率は、13%、27%、41%と定量された。また、LSP の添加により、僅かではあるが C₄AF の反応率が OPC と比較して高くなる傾向が認められた。既往の研究⁵⁾では、LSP を添加したペーストでは、材齢 1 日程度の初期において、C₃A の反応が遅延することが知られているが、本報では材齢 3 日以降の定量結果でもあり、C₃A 反応率への LSP 添加の影響は認められなかった。

表-1 リートベルト法により求めた OPC 中の C-S-H の Ca/Si 比

材齢	3 日	7 日	28 日
Ca/Si モル比	1.98	1.92	1.83

カルシウムアルミネート相の水和反応について、OPC 系の定量結果を図-7(a)に、LSP 添加系の定量結果を図-7(b)に示す。OPC 系では、材齢の経過に従い、C₃A とセッコウが減少するとともに、エトリンサイトおよびモノサルフェートの生成が認められた。

LSP を添加したペーストでは、材齢の経過に従い、C₃A、セッコウ、LSP が減少した。また水和生成相としては、材齢初期にエトリンサイトが生成し、その後 OPC 系とは異なり、エトリンサイトはモノサルフェートへ転移することなく、代わりにモノカーボネート、ヘミカーボネートの生成量が増加した。これは、OPC 系では初期に生成したエトリンサイトは、その後 C₃A との反応によりモノサルフェートへと転移するのに対し、LSP を添加した系ではエトリンサイトの生成後、C₃A はエトリンサイトからモノサルフェートへの転移には寄与せず、LSP との反応に優先的に消費されるため、カーボネート水和物が生成するものと解釈できる。なお、材齢 3、7、28 日におけるエトリンサイトの生成量は、11.7%、12.7%、11.4%であり、モノカーボネートの生成量は 1.0%、4.0%、7.3%、ヘミカーボネートの生成量は 1.9%、3.4%、4.5%であった。また、本結

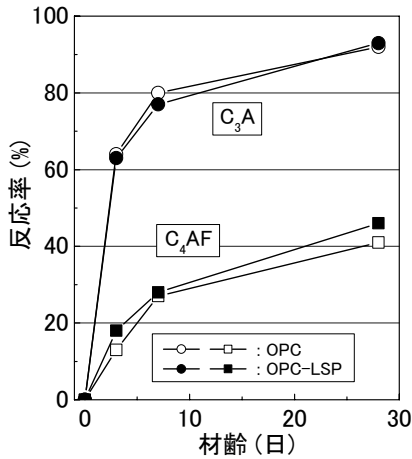
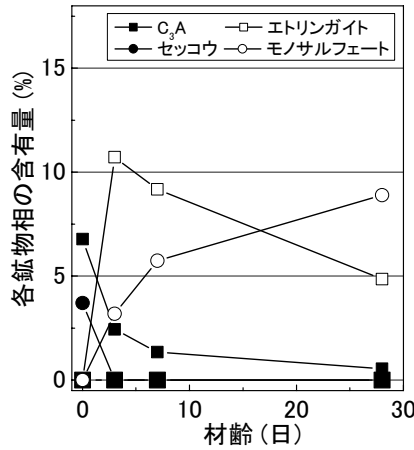
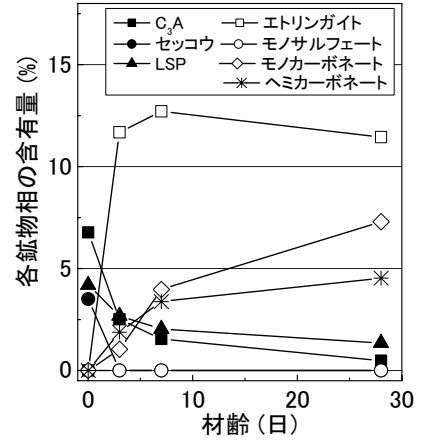


図-6 アルミネート相の反応率の経時変化



(a) OPC系



(b) OPC-LSP系

図-7 アルミネート相の水和生成相の経時変化

果における水和生成物などの定量精度については、3章での模擬試料における検討結果から一定の精度は有しているものと推定される。

4.4 水和セメントにおける定量精度の検証と水和生成物の解析

これまで得られた結果をもとに、更なる定量精度の検証を行うとともに、水和生成物の解析を行った。一般にセメントの反応率の指標として $ig.loss$ が用いられる。そこで、リートベルト法から求めたセメントの反応率と $ig.loss$ との関係を図-8 に示す。なお、セメントの反応率は、 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF の合計反応量から求めた。OPC系、LSP添加系のいずれも、反応率と $ig.loss$ は同一の直線関係にあり、本報の試料調製条件下では、両者の関係を図中に示した式で表すことができる。また、主要鉱物個々の定量精度については、XRD以外の信頼性の高い定量方法が他にないことから、厳密な検証を行うには至らなかったが、本図で高い相関性が認められていることを踏まえれば、個々の鉱物としても一定の精度は得られているものと推測される。

TGによる $ig.loss$ とリートベルト法より算出した結合水量との関係を図-9 (a), (b) に示す。本図では、リートベルト法から得られた各水和物の結合水量を積算値として表し、また C-S-H 以外の各水和物の結合水量については、その化学組成から理論的に算出した。また、 $ig.loss$ との整合上、カーボネート水和物も系の内側に含め、

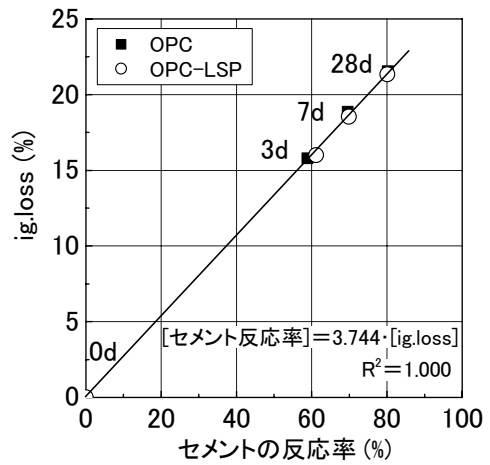


図-8 セメントの反応率と $ig.loss$ の関係

全生成相の合計が 100%となるように換算して表記した。

OPC系では、C-S-Hの結合水量を30.0%と仮定することにより、またLSP系ではC-S-Hの結合水量を30.5%と仮定することにより、リートベルト法から求めた各水和物の結合水量の合計と $ig.loss$ は、最大±1%の誤差をもって一致する結果となった。本結果は、リートベルト法によって各水和生成物相を良好に定量できていることを示唆しているものと思われる。

なお、本結果より、リートベルト法から求まる OPC 系の C-S-H の結合水量は 30.0%であり、また 4.2 節の検討では、材齢 3, 7, 28 日における C-S-H の Ca/Si モル比は、1.98, 1.92, 1.83 であることが示された。これらリートベルト法の定量結果に基づき C-S-H の組成を求めると、材齢 3, 7, 28 日でそれぞれ $C_{1.98}SH_{4.1}$, $C_{1.92}SH_{4.0}$,

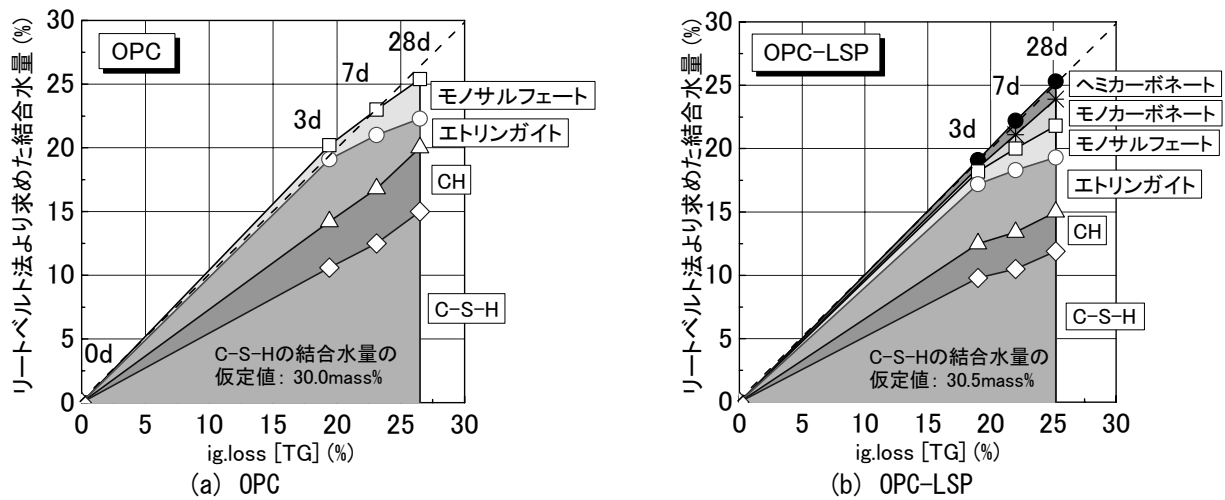


図-9 ig. loss [TG]とリートベルト法による水和物結合水量の関係

$C_{1.83}SH_{3.9}$ であった。C-S-Hの含水量については、例えば相間に水を持つ場合には、モル比で約4であるとする報告⁷⁾などが見られるが、本報の結果はこれに近いものであった。

以上、3章および4章の検討より、リートベルト法によって得られた各定量値は、相互の関係や熱分析定量値との間に整合が得られており、妥当な結果が得られているものと推定された。すなわち、OPCおよびLSPを添加したセメントの反応解析手法として、リートベルト法の有効性が示唆された。

5. まとめ

石灰石微粉末を添加したペーストの水和反応解析にリートベルト法を適用するとともに、定量結果の信頼性を検討し、その有効性について検討した。

- (1) リートベルト法によりカーボアルミネート水和物をはじめ、各種水和反応相の定量を行うことができた。
- (2) リートベルト法より得られた定量結果について、セメント全体の反応率を ig.loss との整合により、シリケート相 (C_3S , C_2S) の反応量と C-S-H の生成量を両定量値の整合により、また各生成水和物相をその合計量と ig.loss との整合により、妥当な結果が得られていることを検証した。また、アルミネート水和物個々については、純薬合成した水和物を用いることにより、

1.2mass%以下の誤差で定量できることを示した。

- (3) 以上より、OPC および石灰石微粉末を添加したセメントの反応解析手法として、リートベルト法は有効であることが示された。

参考文献

- 1) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: 非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2005
- 2) Scrivener, K. L. et al.: Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-ray Diffraction/ Rietveld Analysis and Independent Methods, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.9, pp.1541-1547, 2004
- 3) 李琮揆ほか: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot CaCO_3$ -系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.5, pp.194-199, 1998
- 4) 李琮揆ほか: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot CaCO_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$ 系水和物の合成, 無機マテリアル, Vol.4, May, pp.196-204, 1997.5
- 5) 井元晴丈, 坂井悦郎, 大門正機: 石灰石フィラーセメントの水和反応解析, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.42-49, 2002
- 6) 坂井悦郎ほか: セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998
- 7) Taylor, H. F. W. and Turner, a. b.: Reactions of Tricalcium Silicate Paste with Organic Liquids, Cement and Concrete Research, Vol.17, No.4, pp.613-623, 1987