

論文 セメント鉱物の反応に及ぼす凍結・乾燥の影響

谷口 円^{*1}・佐川 孝広^{*2}・桂 修^{*1}・濱 幸雄^{*3}

要旨: セメント鉱物 (C₃S, C₂S) の反応に及ぼす凍結・乾燥の影響を検討するため、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントの3種類を使用した水セメント比 50%のセメントペーストによる実験を行った。水和反応解析は XRD/Rietveld 解析により行った。セメント鉱物 (C₃S, C₂S) の反応は相対湿度 85%以下ではほとんど進行せず、氷点下では-10℃でもわずかながら水和の進行が認められた。凍結・乾燥が反応に与える影響を検討した結果、既往の水和反応モデルを適用し、凍結・乾燥による水の化学ポテンシャル低下を考慮することで、C₃S, C₂S の反応を概ね記述することができた。

キーワード: セメント鉱物, 水和, 反応速度式, 氷点下, 水の化学ポテンシャル

1. はじめに

寒冷期のコンクリート工事では、初期凍害を防止し、必要な材齢に所定の強度が得られるようコンクリート調合の温度補正や保温養生等の対策が必要となる。経済的で効率のよい寒冷期のコンクリート工事のためには、低温によるコンクリート強度増進の遅れを適切に把握し、予測できることが望ましい。そのため、温度時間関数による手法が提案され、利用されている¹⁾。ただし、これらの適用範囲は0℃以上に限られる。

初期凍害に対する耐力を得たコンクリートでは、温度が氷点下となっても、強度増進がわずかながら認められる事が知られている²⁾。しかしながら、氷点下の強度増進の遅れを定量的に評価する手法は確立されておらず、その検討例も少ない。須藤ら³⁾は結合水率からセメントの反応率を算出し、セメントの反応に及ぼす乾燥・凍結影響は乾燥・凍結による水の化学ポテンシャル低下として表せることを示した。筆者ら⁴⁾は、氷点下でのコンクリート強度増進実験結果から、氷点下の積算温度式を提案した。これは、強度への凍結影響を広い温度範囲で整理し、実用式として提案したものである。

一方で、コンクリートの強度増進はセメントの反応により生じるもので、セメント鉱物の反応に依存する。強度増進はセメントの大半を占める C₃S および C₂S の反応によるものが主と考えられる。近年、XRD/Rietveld 解析を利用したセメント鉱物の反応解析が行われている⁵⁾⁻¹⁰⁾。Sagawa ら⁹⁾はセメント鉱物の反応解析を行い、反応に及

ぼす乾燥の影響を反応速度式に取り込んでいる。Warangkana ら¹¹⁾はフライアッシュ混合セメントペーストでの水和反応に及ぼす相対湿度の影響を検討し、圧縮強度推定式として表している。しかしながら、氷点下温度のセメント鉱物の反応に着目した検討はまだない。

本研究では、須藤ら³⁾および Sagawa ら⁹⁾の研究に基礎を置き、氷点下および乾燥条件下で養生したセメントペーストの水和解析を行い、C₃S および C₂S の反応に及ぼす凍結・乾燥の影響について検討する。ただし、強度増進における凍結影響の評価は初期強度の得られたコンクリートで必要とされるため、ここでの検討は初期水和機構から議論するものではない。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験で使用したセメントは、普通ポルトランドセメント (以降 N とする)、中庸熱ポルトランドセメント (以降 M とする)、低熱ポルトランドセメント (以降 L とする) の3種類とした。表-1 に使用したセメントの物性および化学組成を示す。

2.2 水和試料の作製と調整

表-2 に実験計画を示す。実験はセメントペーストで行い、水セメント比は 50%とした。セメントペーストの混練は JIS R5201 により行い、4×4×16cm の型枠に成型し、20℃で N は 0.7 日間 (16 時間)、M, L は 1 日封緘養生を行った。封緘養生の後、試験体は脱型後厚さ 3mm に切

表-1 使用したセメントの物性、化学組成および鉱物組成

セメント	ブレン (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	化学組成 (%)						鉱物組成 (XRD/Rietveld解析)				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	合計
N	3460	3.16	21.3	5.8	2.7	64.2	1.4	2.2	61	16	6	12	95
M	3100	3.24	23.1	4.5	4.2	63.3	1.0	2.1	40	40	1	15	96
L	3330	3.24	25.9	3.2	3.7	63.1	0.1	2.4	28	52	4	11	95

*1 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 建築研究本部北方建築総合研究所 環境科学部 博士(工学) (正会員)

*2 日鐵セメント(株) 技術部研究所 博士(工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院工学研究科くらし環境系領域 教授・博士(工学)

表-2 実験計画

W/C (%)	初期養生		初期以降の養生		材齢 (日)
	材齢 (日)	温度・条件	温度 (°C)	条件	
50	0.7(N)	20°C封緘	5	水中	7,28,56,91or 182※
			50		3,7,14,28
			20		3,7,28,56,91or 182※
			-2	封緘	7,28,56,91or 182※
			-5		
	-10	20	RH98	7,28,56,91or 182※	
	RH95				
	RH85				
	RH75				
	RH60				

※Nは91日, M, Lは182日

断した。封緘養生期間が異なるのは、切断が可能となる強度が得られる最低限の材齢としたためである。

試験体はブリージングが認められたが、成型直後に封緘し、試験体の切断は打設面に垂直に行ったため、深さ方向の不均一性は排除されたものとした。

3mmに切断された試験体は、直ちに所定の養生を行った。0°C以上の養生温度では、チャック付きビニル袋に飽和水酸化カルシウム溶液とともに密封し、5, 20, 50°Cに調整された水槽に浸漬した。

0°C以下の条件（以下、氷点下養生とする）ではチャック付きビニル袋に封緘した試験体をさらにビニル袋に封緘し、各温度に調整された恒温槽で所定の材齢まで養生した。なお、-2°C養生では、脱型まで20°Cで養生したペーストをそのまま移動しても、ペースト内部の細孔中に存在する水分が凍結しないと考えられる。そのため、切断後、-5°Cの恒温槽で1日置き、中心温度を-5°Cまで低下させた後、-2°Cの恒温槽に移動した。温度測定用試験体を用意し、表面にT熱電対を貼り付け、ロガーに履歴温度を記録した。

相対湿度を変化させる養生（以下、乾燥養生とする）では、3mmに切断した試験体をすぐに24時間D-乾燥した。D-乾燥後の試験体は、飽和塩溶液を満たし、小型ファンにより空気を循環させ所定の相対湿度に調湿されたデシケータ内で所定の材齢まで養生された。調湿用の塩には硫酸カリウム（RH97.6±0.6%）、硝酸カリウム（RH94.6±0.7%）、塩化カリウム（RH85.1±0.3%）塩化ナトリウム（RH75.5±0.2%）および臭化ナトリウム（RH59.1±0.5%）を用いた。

なお、氷点下、乾燥養生では20°C養生で作製した試験体を切断後、計画した条件で養生した。それぞれの条件での養生を開始した後、計画した温度、相対湿度で試験体が一定となるには期間を有する。事前検討から材齢7日で氷点下養生では温度が、乾燥養生では試験体の質量変化が一定となったため、氷点下、乾燥影響の検討は7日を基点として取り扱うものとした。

養生後の試料は、多量のアセトンにより水和を停止させ、D-乾燥を行った。乾燥後の試料は乳鉢で粗粉碎後、

ボールミルにて微粉碎した。

2.3 測定項目

(1)反応率

反応率の算出はXRD/Rietveld解析により行った。

XRDの測定は、上記の微粉碎試料に内部標準物質として平均粒径3μmのコランダム(α-Al₂O₃)を、乳鉢を用い内割10%混合して行った。XRDの測定条件は、ターゲットCuKα、管電圧45kV、管電流40mA、走査範囲5-70 deg.2θ、ステップ幅0.02 deg.とし、回転試料台および半導体型高速検出器を用いた。リートベルト解析はSIROQUANT Ver3.0を用い、定量対象鉱物の粒径を直径10μmと仮定してmicro absorptionの補正を行った。解析の対象とした鉱物はC₃S(M₃)、C₂S(β)、C₃A(立方晶、斜方晶)、C₄AF、および内部標準物質のコランダムに加え、定性分析の結果、試料中に存在が認められた鉱物に応じて未水和セメントでは2水、半水、無水石こう、K₂SO₄、MgO、水和試料では水酸化カルシウム(CH)、モノサルフェート、炭酸カルシウムを適宜設定した。セメント鉱物の反応率は、得られた定量値を内部標準物質質量および結合水量にて補正し、未水和試料中の鉱物量との比により算出した。

(2)結合水量および水酸化カルシウム量

結合水量および水酸化カルシウムの測定はTG-DTAにより行った。TG-DTAの測定は昇温速度20°C/min、N₂フロー(200ml/min)環境下で常温から1000°Cの範囲で行った。結合水量は105°C~1000°Cの重量減少量から求めた。水酸化カルシウム(以下CH)量は450°C付近の水酸化カルシウムの脱水量から算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 実験結果

図-1にTG-DTAによる試料あたりのCH量とXRD/Rietveld解析による試料あたりのCH量との関係を示す。

XRD/Rietveld解析によるCH量は、TG-DTAによるCH量に比べ若干小さくなる傾向を示した。これは、非晶質

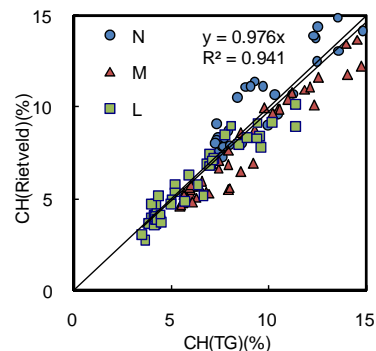


図-1 水酸化カルシウム量の定量手法による相違

の CH が存在することによるものと考えられる。誤差の平均でみると 0.6% 程度であった。このことから、本検討における XRD/Rietveld 解析が概ね妥当なものであると判断した。

XRD/Rietveld 解析により算出された反応率の経時変化を C₃S について図-2、C₂S について図-3 に示す。

C₃S、C₂S の反応率の測定結果は材齢の経過に伴い、若干減少するものもあったが、水和の傾向を知るには充分であると判断した。

C₃S の反応をみると、氷点下の -10℃ においても長期材齢では反応が進行していることが確認された。また、養生温度が高いほど、反応が進行していた。-2℃ と -5℃ の結果に大差がない結果となった。これは、-5℃ 養生に使用した恒温槽の制御温度の変動幅が大きく、平均温度で -3℃ 程度であったことによる。乾燥の影響をみると、相対湿度 95% 以上で反応の進行が認められた。

C₂S の反応をみると、-2℃ では長期材齢において水和が進行していた。-5℃ ではわずかに水和の進行が認められた。-10℃ では、N を除き、水和の進行はほとんど認められなかった。N は、材齢 7、28 日の水和率の測定値が 0.7 日での測定値より低いため、28 日以降の材齢で水和が進行したようにみえたと考えられる。乾燥の影響をみると、N では、材齢 7 日の反応率が脱型時に得られた反応率を下回る結果となった。この原因については、明らかではない。N 以外のセメントでは、相対湿度 85% 以下では水和の進行がほとんど認められなかった。

3.2 反応速度式と凍結・乾燥による水の化学ポテンシャル低下

ここでは既往の反応モデルを用い、凍結・乾燥による影響を表すことを試みる。

(1) 反応速度式と乾燥の影響

Sagawa ら⁹⁾は、長期材齢を含む減速期の反応速度について検討し、以下に示すセメント鉱物の反応モデル(式(1)~(4))を示している。

セメント鉱物粒子は球形で内部水和物への物質の拡散が反応を律速すると仮定すると、セメント鉱物の反応速度式は次式で表される。

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{x} \quad (1)$$

ここに、k: 反応速度定数

x: 内部水和物層厚さ(μm)

t: 材齢(日)

粒子内拡散の反応速度式で反応速度定数を一定とした場合、材齢の進行に伴う水和反応速度の低下等を説明できない。そこで、セメント鉱物の反応速度は、内部水和物への拡散律速に加え、毛管空隙量にも律速されると

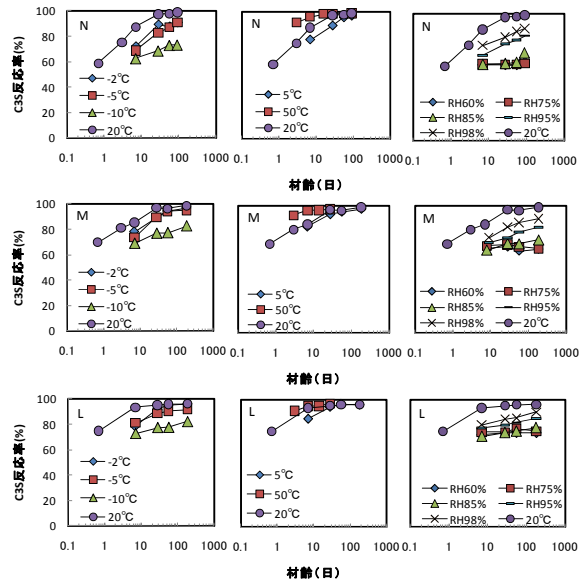


図-2 C₃S 反応率の経時変化

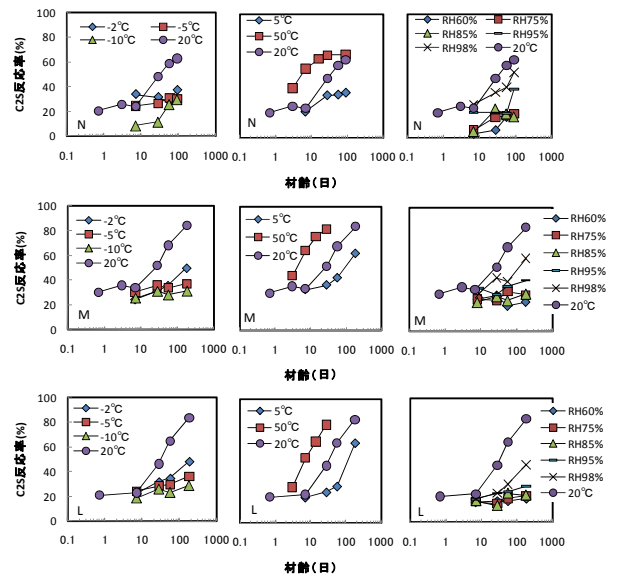


図-3 C₂S 反応率の経時変化

して式(1)を式(2)へ拡張した。

$$\frac{dx}{dt} = P_c^n \cdot k \cdot \frac{1}{x} \quad (2)$$

ここに、P_c: 毛管空隙量(cm³/cm³)

n: 定数 (ここでは 1)

毛管空隙は水和物が析出可能な空間、ゲル空隙は水和物が析出できない空間とし、ゲル空隙は水和生成物の一定の割合 a とすると毛管空隙量 P_c は次式にて表される。

$$P_c = V_{total} - a(V_{C_3S} + V_{C_2S}) \quad (3)$$

ここに、P_c: 毛管空隙量(cm³/cm³)

V_{total}: 全空隙量(cm³/cm³)

V_{C₃S}: C₃S の水和生成物体積 (cm³/cm³)

V_{C₂S}: C₂S の水和生成物体積 (cm³/cm³)

a: 定数

ただし、
$$V_{C_3S} = 1.71\alpha_{C_3S}$$
$$V_{C_2S} = 1.58\alpha_{C_2S}$$

ここに、 α_{C_3S} :反応した C_3S 体積(cm^3/cm^3)、
 α_{C_2S} :反応した C_2S 体積(cm^3/cm^3)

C_3A および C_4AF は内部水和物のみを持つとした。毛管空隙量 P_c は C_3S および C_2S で異なる値を持つとし、 a の値は C_3S では 0.37, C_2S では 0.28 が得られている。

式(2)の内部水和物層厚さ x から反応率を求めるには、セメント鉱物粒子の半径を r とすると

$x \geq r$ のとき反応率は 100%、

$x < r$ のとき $100 - (r-x/r)^3 \times 100(\%)$ となる。

また、セメント鉱物の粒子径は、セメントの密度、粉末度、セメント中の C_2S 含有量の関数であるとして以下の式で表される。

$$d = \frac{6b}{\rho \cdot S} + c(C_2S) \quad (4)$$

ここに、 d :セメント鉱物の平均粒径(μm)、

ρ :セメントの密度(g/cm^3)、

S :セメントのブレン比表面積(cm^2/g)、

b, c :定数、

C_2S :セメントの C_2S 含有量($\%$)

また、反応速度の温度依存性は Arrhenius 則により、以下の式で表される。

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

ここに、 k :反応速度定数

A 頻度因子

E_a :見かけの活性化エネルギー(J/mol)

R :気体定数(J/mol)

T :温度(K)

相対湿度の影響は、水の化学ポテンシャル低下を考慮することで³⁾、以下の式で表される。

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a + \beta\mu}{RT}\right) \quad (6)$$

ここに、 μ :水の化学ポテンシャル(J/mol)、

β :実験定数

相対圧の変化に伴う水の化学ポテンシャル変化は以下の式で表すことができる。

$$\mu = RT \ln\left(\frac{RH}{100}\right) \quad (7)$$

ここに、 RH :相対湿度($\%$)

この Sagawa らの反応モデルを用いて、本研究の乾燥条件の実験結果を表すことを試みる。ただし、ここではセメント全体ではなく、 C_3S 、 C_2S の反応について検討を行うため、例えば C_3S の反応の検討では、材齢の進行に伴う水和反応速度の低下を説明する毛管空隙量 (式(3))

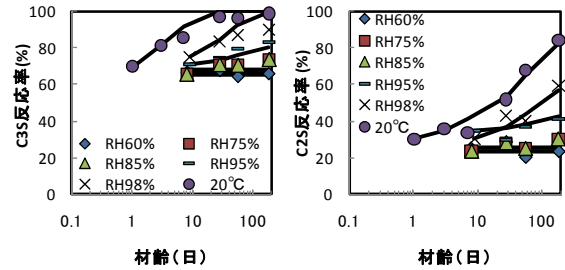


図-4 材齢と反応率 (実線は計算値)

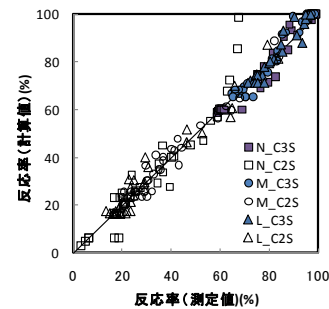


図-5 C_3S 、 C_2S 反応率の測定値と計算値の関係

の算出には、 C_3S 以外の鉱物の反応率は実測値を用いた。また、乾燥条件では材齢 7 日を基点とした。実験定数 β および頻度因子 A は、実験結果に適合するよう C_3S 、 C_2S それぞれについて、最小二乗法により求めた。

得られた A の値は C_3S で 2.8×10^4 、 C_2S で 2.2×10^9 であり、 β は C_3S で 112.9、 C_2S で 81.3 となった。 β 値は既往⁹⁾の値に比べ大きな値となった。この理由は、初期養生後に D-乾燥を行う等、実験条件の相違が考えられる。

図-4 に乾燥条件での C_3S と C_2S の材齢と反応率の測定値および計算値の関係を M について示す。また、図-5 に反応率の測定値と反応速度式による反応率の計算値との関係を示す。図中の凡例は、各セメントの C_3S 、 C_2S ごとに示した。 C_3S 、 C_2S とともに、相対湿度の影響を概ね表すことができていた。

また、 C_3S 、 C_2S それぞれで寄与率 0.952、0.927 と反応率をほぼ予測することができていた。これにより、相対湿度の水準を 5 水準とした本研究においても、反応に及ぼす乾燥の影響を式(6)および(7)により表せることを確認した。

(2) 反応速度式と凍結の影響

図-6 に 3.2(1)の反応モデルを用いて、セメント鉱物の反応の温度依存性のみを考慮し計算した氷点下温度での反応率と実験結果の対応を M について示す。図中計算値は実線で示した。

-2°Cでは、測定値と計算値は概ね一致した。-5°C、-10°Cでは、計算値が測定値よりも大きくなった。これは、凍結状態での水和の進行が、反応の温度依存性のみで表せないことを示している。

以上をふまえ、凍結の影響を表すことを試みる。水の

凍結により乾燥と同様に水の化学ポテンシャルが低下する。凍結による水の化学ポテンシャル低下を表すには Defay ら¹²⁾による細孔半径と凍結点の低下の検討において以下の式が示されている。

$$\mu = \Delta H \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (8)$$

ここに、 ΔH ：水の潜熱 (J/mol)

T_0 ：バルクの水の凍結温度 (273.15K)

式(8)の潜熱 ΔH には、バルクの水の0°Cでの値、固相と液相の温度と熱エネルギーの関係から温度ごとに求める Radjy¹³⁾の式を適用することができると考えられる。また、桂ら¹⁴⁾は、交流2電極法により得られた凍結融解作用下での-70°Cからの融解側の実験結果から化学ポテンシャルの低下を記述する実験式を示している。既往の潜熱の値(式)を用いた水の化学ポテンシャル低下式および桂らによる水の化学ポテンシャル低下を表す式を以下に示す。

$$\mu = 6013.4 \ln\left(\frac{T}{273.16}\right) \quad (9)$$

$$\mu = (6015.9 + 40.71T_c) \ln\left(\frac{T}{273.16}\right) \quad (10)$$

$$\mu = \left(6661.4 + 1.51 \times 10^{24} \exp\left(\frac{-12406.7}{T}\right) \right) \ln\left(\frac{T}{273.16}\right) \quad (11)$$

ここに、 T_c ：凍結温度 (°C)

式(9)~(11)の3つの式を用いて凍結が反応速度に及ぼす影響を表し、本研究での実験結果を表すことを試みた。式(6)での実験定数 β はそれぞれのポテンシャル式に適合するよう C_3S , C_2S それぞれについて最小二乗法により求めた。ただし、Nの C_2S の-10°Cでの結果は、基準となる材齢7日の反応率が脱型時より大幅に小さいため、除外した。

図-7に各セメントの C_3S , C_2S の反応率測定値と計算値の関係を示す。反応率は水の化学ポテンシャル低下を式

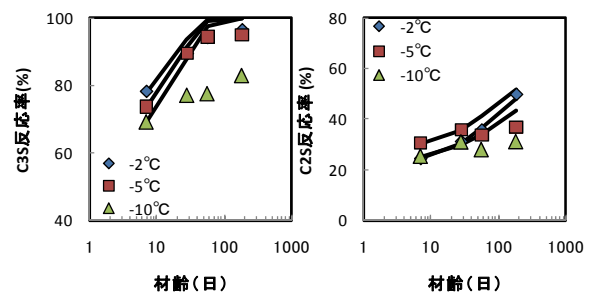


図-6 凍結の影響を考慮していない反応率の計算値 (M)

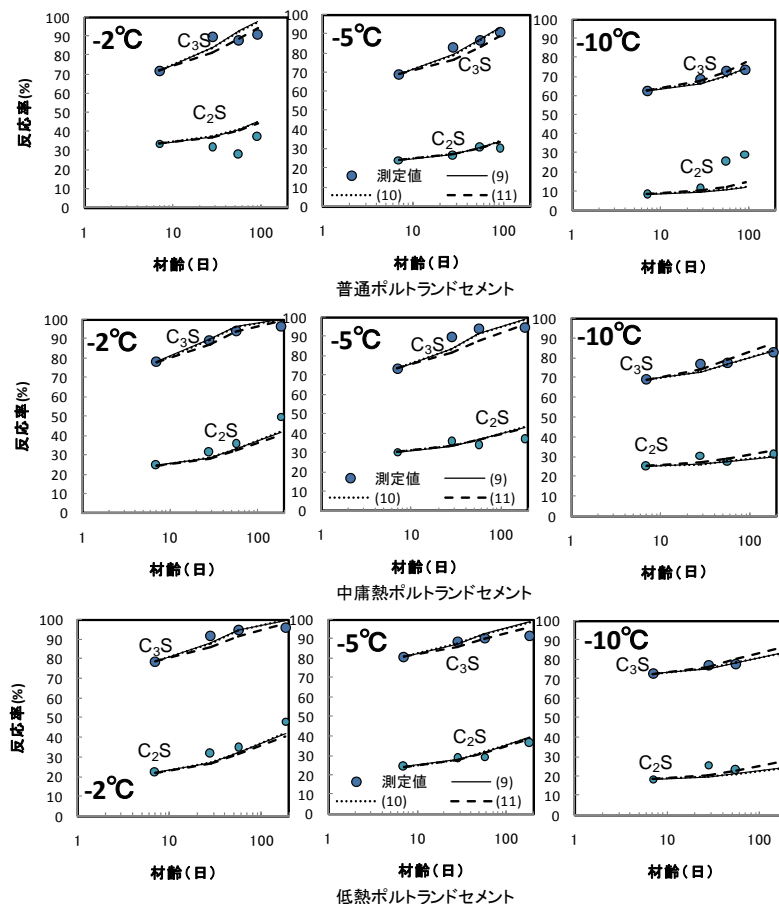


図-7 ポテンシャル低下式(式(9)~(11))を用いて算定した C_3S , C_2S の反応率

表-3 実験定数 β

セメント鉱物	式(9)	式(10)	式(11)
C ₃ S	40.3	42.8	16.0
C ₂ S	30.9	31.8	9.3

(9)~(11)の3つの式を用いて表した。測定値は図中○で示した。表-3に得られた実験定数 β を示す。

C₃S, C₂Sの反応率は、凍結による水の化学ポテンシャル低下を考慮することで、反応速度式により概ね表すことができていた。表-3での実験定数 β をみると、C₃Sに比べC₂Sの値が小さく、乾燥による影響を考慮した場合と同様の傾向を示していた。

また、水の化学ポテンシャル低下を表す既往の式では、どの式を用いた場合もNのC₂Sを除き、氷点下の水和の進行を概ね表すことができた。

筆者らの既往の検討では、強度増進への凍結影響は既往の水の化学ポテンシャル式では評価できなかった⁴⁾が、C₃S, C₂Sの反応への凍結の影響は既往の式で概ね評価することができた。圧縮強度にはC₃S, C₂Sの反応が直接影響を与えるものではなく、反応により形成される細孔構造の影響が支配的である。よって、凍結条件下では、水分が凍結することにより細孔構造が変化している可能性があるが、今後の検討課題とする。

4. まとめ

本研究の結果を以下にまとめる。

- (1) 相対湿度85%以下では、C₃S, C₂Sの反応の進行がほとんど認められなかった。
- (2) 氷点下温度では、C₃S, C₂Sの反応の進行が遅かった。
- (3) C₃S, C₂Sの反応速度に及ぼす乾燥、水分凍結の影響は、乾燥、凍結による水の化学ポテンシャルの低下を考慮したモデルで表す事ができた。

参考文献

- 1) 例えば“Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method”, ASTM C 1074-98
- 2) Boris A. Krylov: Cold weather concreting, CRC Press LLC, pp.20-226, 1998
- 3) 須藤由美子, 桂修, 吉野利幸, 三森敏司, 濱幸雄: 凍結および乾燥を受けたセメント硬化体の水和反応速度と強度増進, 日本建築学会構造系論文集, 第542号, pp.17-22, 2001.4
- 4) 谷口円, 桂修, 濱幸雄: 氷点下のコンクリート強度増進と温度時間関数: 日本建築学会構造系論文集,

Vol. 74, No. 640, pp.995-1003, 2009

- 5) 吉野亮悦, 住田守: Rietveld法によるセメント鉱物の定量, セメントコンクリート論文集 No.53, pp.84-89, 1999
- 6) 佐川孝広, 桂修, 関口岳彦, 若杉伸一: セメント鉱物の反応率に及ぼす水セメント比と養生条件の影響, セメントコンクリート論文集, Vol. 58, pp.23-30, 2004
- 7) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: 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の定量解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.41-46, 2006
- 8) 松下哲郎, 平尾宙, 丸山一平, 野口貴文: リートベルト法によるセメントの水和反応の定量解析, 日本建築学会構造系論文集, No.73, Vol.623, pp.1-8, 2008.1
- 9) Sagawa T., Katsura O. and Taniguchi M.: Hydration Model of Cement Minerals Considering Available Space for Hydration, Proceedings of 4th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations, and Structural Implications (ConMat'09), Nagoya, Japan, pp.1211-1218, 2009
- 10) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究(その1), 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp.681-688, 2010.4
- 11) Warangkana S., 名和豊春, Pipat T.:フライアッシュ・セメントペーストの圧縮強度に及ぼす相対湿度の影響, 日本建築学会構造系論文集, vol.73, No.631, pp.1433-1441, 2008.9
- 12) Defay R. Prigogine I. Bellemans A., Everett D. H.: Surface tension and adsorption, Longmans, pp. 243-255, 1966
- 13) Radjy F.: Thermodynamic parameters for sorption of water by hardened cement Paper N 6 presented at the Seventy-Seventh Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cements Division, Washington D. C., Vol.10, 1975
- 14) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: 過冷却水の凍結を考慮したセメント硬化体の凍害機構, コンクリート工学論文集, 第10巻第2号, pp.51-63,1999