

論文 ポルトランドセメントの水和反応における水酸化カルシウムの生成形態

佐川 孝広*1・谷口 円*2・桂 修*2

要旨 : X 線回折リートベルト法を用い, セメント鉱物の反応率, 水和生成物量の測定に加え, リートベルト解析結果等から得られる情報から, 水酸化カルシウムの生成形態の評価を試みた。養生温度が 50 °C と高い場合, 六角板状結晶の底面が成長した微細な結晶が材齢初期に生成し, 経時で生成する結晶の形態も同様であった。養生温度が 5, 20 °C では, 材齢初期に粗大な水酸化カルシウムが生成し, 材齢の経過とともに六角板状結晶の底面が成長した微細な結晶が生成することが確認され, リートベルト法により水酸化カルシウム生成形態を評価することが可能であった。

キーワード : ポルトランドセメント, 水酸化カルシウム, 結晶形態, リートベルト法

1. はじめに

セメントの水和反応は, コンクリートの基礎をなす現象である。ポルトランドセメントの構成鉱物が水と反応し, 自由水空間に溶解度の低い水和物を生成しながら相互に連結し, 空隙が減少することでコンクリートの強度が発現する。セメントの水和反応の評価には, 様々な手法が提案されている。結合水率のような, セメント全体の系において水和の進行と一定の相関をもつ物理量で評価したり, 熱分析による水酸化カルシウム等の水和生成物の定量といった比較的簡便なものから, 近年では, 筆者らも検討の実績がある X 線回折リートベルト法¹⁾(以下, リートベルト法)を用い, セメント構成鉱物の反応率や水和生成物量を定量する手法も提案されている²⁻⁹⁾。また, 反射電子像の画像解析によりセメント水和反応を評価する手法¹⁰⁾が近年発展してきており, セメント反応率や水和生成物量の定量に加えて, 粗大毛管空隙量や水和物の生成位置や形態についても解析可能である点に特徴があり, 硬化体中の水酸化カルシウム結晶の析

出状況を解析した事例も報告されている¹¹⁾。

ところで, 粉末 X 線回折(以下, XRD)は試料中に含まれる結晶性の物質を同定する分析手法であることから, 原理的には結晶性の水和生成物であれば, 結晶形態に関するある程度の情報は把握することが可能である。このような観点から, たとえばコンクリート中に生成する水酸化カルシウムの形態が水セメント比に依存する現象を利用し, XRD 測定を行うことでコンクリートの水セメント比を推定する手法が提案されている^{12, 13)}。図-1 にコンクリート中に生成した水酸化カルシウムの例を示すが, 水酸化カルシウムは六角板状の結晶であり, 水セメント比の高い, すなわち水和物析出空間が大きい場合には数 10 μm の大きさの結晶が析出成長し, 一方で水セメント比が低く, 水和物析出空間が小さい場合には数 μm 程度の結晶となる。粉末試料による XRD 測定では, 試料は無数の微細な結晶の集合体と見なされ, 全ての結晶はランダムな方向に配列していることが測定の前提条件となる。ところが, 粗大な板状結晶が生成した場合, 粉末試料を加圧成形し XRD 測定試料表面を平滑にすると, 板状結晶の底面は平滑な試料表面に対して平行に配列しやすくなり, XRD 測定においてある特定の回折線強

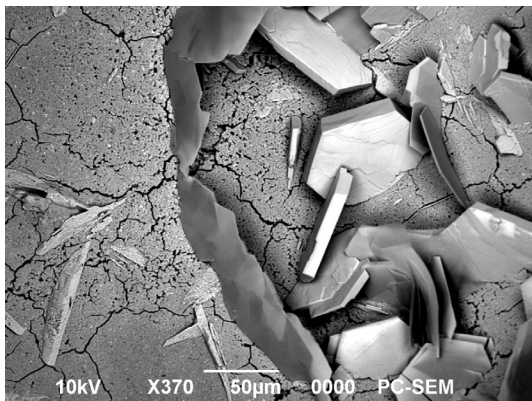


図-1 コンクリート中の水酸化カルシウム

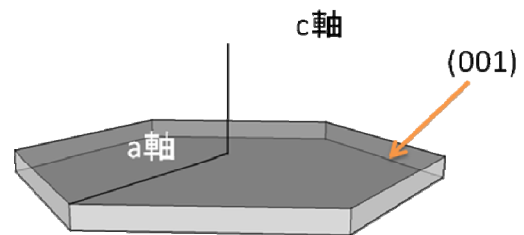


図-2 水酸化カルシウムの結晶構造

*1 日鐵セメント(株) 技術部研究所 博士(工学) (正会員)

*2 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)

表-1 使用材料の鉱物組成および物性

	Blaine (cm ² /g)	Density (g/cm ³)	Mineral composition determined by Rietveld method(%)									
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum	Hemihydrate	Anhydrite	MgO	K ₂ SO ₄	Total
N	3460	3.16	61.2	16.1	6.0	11.9	1.7	2.2	-	0.5	0.4	100
M	3100	3.24	39.7	39.6	1.2	15.2	0.2	3.3	-	0.4	0.4	100
L	3330	3.24	28.0	52.1	4.0	11.2	0.3	2.4	1.5	-	0.5	100

度が理論値より高く観測される。この現象は選択配向と呼ばれ、選択配向の程度により水酸化カルシウム結晶の大きさ、ひいては硬化体の水セメント比が推定可能となる。

一方リートベルト法は、元来、結晶構造を精密化する目的で開発された手法である。したがって、セメント系材料のリートベルト解析を行うことで、解析の主目的である定量分析値が得られるのと同時に、解析において精密化された結晶構造に関するパラメータの値から結晶形態に関する情報を読み取ることが可能である。図-2に水酸化カルシウムの結晶構造を示すが、水酸化カルシウムの結晶は、c 軸方向に薄い六角板状の構造である。ただし、図-1に認められた結晶は単一結晶ではなく、微細な薄い六角板状結晶の集合体である。リートベルト解析においては、水酸化カルシウム結晶の単位格子である a 軸、c 軸の値が精密化され、単位格子体積や c/a 軸の比などにより、結晶形態の把握が可能である。また、先に述べた選択配向の程度は、リートベルト解析における選択配向パラメータにより数値化される。

以上のことから、本研究は、リートベルト法のセメント系材料への定量分析手法としての適用に加えて、水酸化カルシウムの生成形態を把握することを目的とし、各種ポルトランドセメントの水和反応における水酸化カルシウム生成形態に及ぼす材齢や養生温度の影響について検討を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料と水和試料の調製

本実験では、普通セメント(N)、中庸熱セメント(M)および低熱セメント(L)を用いた。使用材料の鉱物組成および物性を表-1に示す。

セメントペーストの混練は JIS R5201 により行い、水セメント比を 50%とした。4×4×16 cm の型枠に成型後、20 °C で N は 0.7 日間(16 時間)、M、L は 1 日間封緘養生を行った。試験体は脱型後厚さ 3 mm に切断し、5, 20, および 50 °C 水中養生を行った。水中養生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空気に触れないよう密封し、5, 20, 50 °C に調整された水槽に浸漬して行った。なお、ペースト試験体の作製では、成型直後にペースト成型面を密封し水の逸散を抑制して

表-2 実験計画

W/C (%)	Cement	Curing temperature (°C)	Curing condition	Age(days)
50	N	5		7, 28, 56, 91(N), 182(M, L)
	M	20	In water	3, 7, 28, 56, 91(N), 182(M, L)
	L	50		3, 7, 14, 28

いること、脱型後の供試体の切断はペースト成型面と鉛直方向に行い、ペーストの沈下等の不均一性の影響を排除したことで均一なペースト硬化体を得られたものとした。以上の実験計画を表-2に示す。

2.2 XRD および熱分析測定

試料は XRD および熱分析(TG-DTA)測定を行った。水和試料は多量のアセトンにより水和停止を行い、d-dry にて乾燥を行った。乾燥後の試料は乳鉢にて粗粉砕後、ボールミルにて微粉砕した。

XRD の測定は、上記の微粉砕試料に内部標準物質として平均粒径 3 μm 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 CuK α 、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、走査範囲 5-70 deg.2 θ 、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 10 μm 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、無水石膏、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(カルサイト)を適宜設定した。試料は全て水中養生を供しており、炭酸カルシウムの生成が認められた試料は、試料調製中に CH が炭酸化したものと判断し CH に換算した。なお、表-1 に示すように、本研究に用いた N には混合材としての炭酸カルシウムは含まれていない。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。

CH の結晶構造に関するパラメータは、格子定数および選択配向パラメータを精密化し、これらの値から格子体積、格子定数の c/a 軸比、および XRD 測定データの(001)

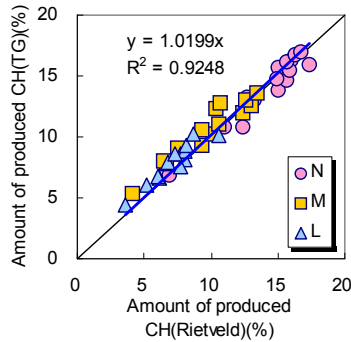


図-3 リートベルト法および熱分析にて求めた生成CH量

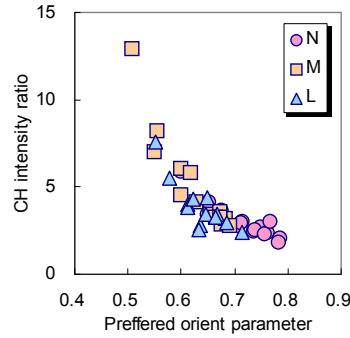


図-4 CHの選択配向パラメータと(001)/(101)強度比との関係

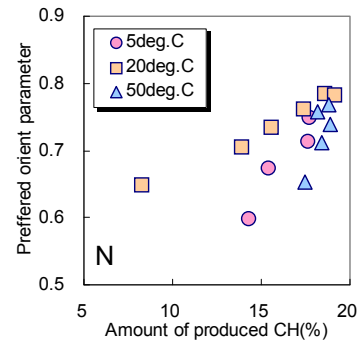


図-5 生成CH量と選択配向パラメータとの関係

と(101)の回折強度比を用いてCHの生成形態を評価した。

また、結合水量および生成CH量の測定をTG-DTAにより行った。TG-DTAの測定は昇温速度20℃/min、N₂フロー(200 ml/min)環境下で常温から1000℃の範囲で行った。結合水量は105-1000℃の重量減少量から求めた。生成CH量は、450℃付近におけるDTG曲線の変曲点から脱水量の温度域を判定し算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 生成CH量と選択配向パラメータ

図-3には、熱分析およびリートベルト法にて求めた生成CH量の関係について示す。なお、本研究にて示した生成CH量は、炭酸カルシウム定量値と合わせ無水物のCaOとして結合水量を除いた固体に対する質量割合に換算した値である。図示される通り、リートベルト法により求めた生成CH量がわずかに低くなる傾向にあった。これは、非晶質のCHはXRDにて測定されない¹⁴⁻¹⁸⁾ことが原因の一つと考えられる。しかし、熱分析にて求めた生成CH量を真値と仮定すると、リートベルト法との差の平均値は+0.41%程度であり、いずれの定量手法の値を用いても実験結果の評価や考察には大きな影響を与えないものと判断し、以降では、生成CH量はリートベルト法により求めた値を採用することとした。

図-4には、リートベルト解析におけるCHの選択配向パラメータの値とXRD測定データでの(001)/(101)強度比との関係を示す。選択配向パラメータとは、リートベルト解析での選択配向関数中の可変パラメータであり、1.0で無配向、1.0より小さい値で板状結晶の底面が試料面に対し平行に配向し、その値が小さいほど配向の程度が大きいことを示す。また、CHのXRD測定データの(001)/(101)強度比が高いほど、選択配向の程度が大きいことを示す。したがって、図示されるように選択配向の程度が大きいほど選択配向パラメータ値が小さくなる傾向が明確に認められた。

図-5には、Nにおける生成CH量と選択配向パラメータ

との関係を示す。いずれの養生温度ともに、生成CH量が少ないほど選択配向パラメータの値は小さく、生成CH量の増大とともに選択配向パラメータが大きくなる傾向が認められた。生成したCHの結晶は大小様々な大きさ、形態を持ち、選択配向パラメータは、その材齢までに生成した全てのCHの平均に対する値と考えられる。したがって、この生成CH量の増大に伴う選択配向パラメータの変化は、材齢初期では、比較的粗大な空隙に大きな結晶のCHが生成し、材齢の経過とともに微細な空隙にCHが析出、生成していると考えられる。

さらに養生温度の影響に着目すると、同一生成CH量に対する選択配向パラメータの値は、20℃養生に比較して、養生温度が高くなっても低くなっても小さくなる傾向にあった。これは、選択配向の程度は結晶の大きさと形態の双方が影響すると考えられるが、詳細は後のリートベルト解析での格子体積やc/a軸比の変化により考察することとする。

3.2 C₃S反応率とC-S-HのCaO/SiO₂モル比

図-6には、各ポルトランドセメントにおけるC₃S反応率と生成CH量との関係について示す。いずれのセメントともに、C₃S反応率と生成CH量には高い相関が認められ、両者の関係は養生温度の影響は認められず、C₃S反応率に応じた量のCHが生成しているといえる。CHの生成はそのほとんどがC₃Sの水和に由来するもので、C₂Sから生成するCHは僅かである。図-7(a)には、本実験での同一試料・材齢におけるC₃S反応率とC₂S反応率を比較して示すが、C₃Sの反応率が90%程度を境にC₂Sの反応が急激に進行する傾向が認められた。これは、既往の研究^{19,20)}にて示された傾向と同様である。したがって、図-6でのNはC₂S含有量が少なく、生成CH量の観点ではほぼC₃S単独の系と見なすことができ、C₃S反応率と生成CH量との関係は比例しており、一方、M、Lで観察されるC₃S反応率が90%程度以上からの生成CH量の増大は、C₂Sの水和に由来するものと判断される。

図-7(b)には、生成CH量とC-S-HのCaO/SiO₂モル比(以

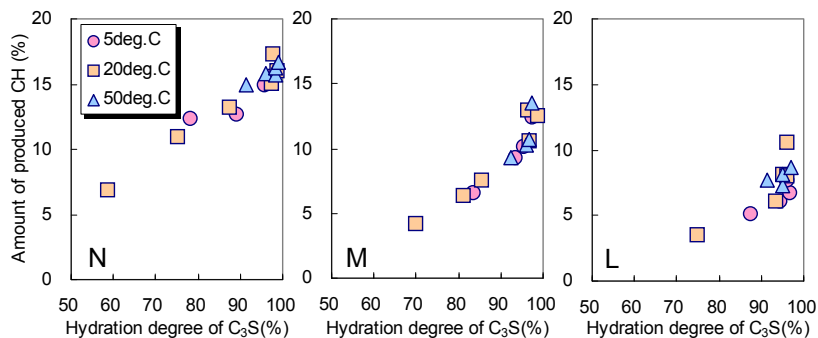


図-6 C₃S 反応率と生成 CH 量との関係

下、C/S 比)との関係を示す。ここで、C/S 比は未水和セメントの C₃S、C₂S 量、C₃S、C₂S 反応率、生成 CH 量の値から、CaO および SiO₂ の物質収支により算出した。図に示すように、いずれのセメントともに生成 CH 量の増大とともに C/S 比は低下し、材齢 182 日までに 1.7 程度の値となった。この値は既往の報告とよく一致した¹⁷⁾。また、図-5 より生成した CH の形態は養生温度によって異なることが示唆されたが、C/S 比については、養生温度の影響は認められなかった。ただし、C-S-H の密度や毛管空隙量は、養生温度によって大きく異なることが指摘されており²¹⁾、生成した C-S-H の形態は養生温度により異なるものと考えられる。

3.3 CH 単位格子体積と c/a 軸比

図-8 には、各ポルトランドセメントの生成 CH 単位格子体積(以下、CH 体積)の経時変化を養生温度毎にそれぞれ示す。3.1 にて述べたように、生成した CH の体積は様々な値を持つものと考えられるが、ここに示す CH 体積は、その材齢までに生成した全ての CH の平均値である。

ややばらつきもあるが、養生温度が高くなるほど CH 体積は小さくなる傾向にあり、養生温度が高いと微細な結晶の CH が生成するといえる。これは、CH の溶解度は温度が高いほど小さいために、微細な CH が生成するという既往の研究結果¹⁷⁾と同様の傾向であった。ポルトランドセメント種類の影響については、N、M、L の順に低熱系のセメントになるほど CH 体積がやや大きくなる傾向が認められるが、図-9 に示したように、CH 体積はポルトランドセメント種類を問わず、概ね生成 CH 量と相関があり、生成 CH 量に応じて CH 体積が決まるものと推測される。また、CH 体積が材齢の経過や生成量の増大とともに減少しているが、一度生成した CH の体積が経時で減少するとは考えにくい。CH 体積は系全体での平均値であることから、材齢の経過とともに新たに生成する CH の体積がこれまで生成したものよりも小さいために、全体としての平均値が小さくなるものと考えられる。CH 体積の経時変化が小さい条件で、生成 CH 量は

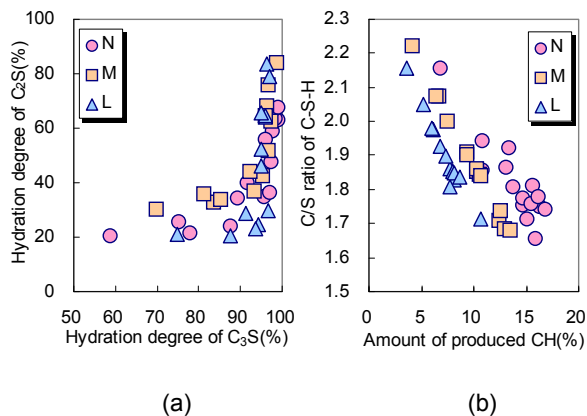


図-7 (a) C₃S 反応率と C₂S 反応率および (b) 生成 CH 量と C-S-H の C/S 比との関係

あまり増加していない傾向が確認されたことから、この考察を裏付けるものと考えられる。ただし、実際に視認される結晶は単一結晶ではなく、微細な六角板状結晶の集合体であることから、このような単位格子中の値の変化と観察される結晶形態とが一対一で対応しないことも考えられ、より厳密な議論は、画像解析法と合わせて行う必要があると考えられる。

図-10 には、各ポルトランドセメントの CH 単位格子中の c/a 軸比の経時変化をそれぞれ示す。c/a 軸比は CH 結晶の形態を表す指標と考えられ、図-2 に示すように a 軸方向の六角板状結晶の底面が大きく成長し、c 軸方向に薄い結晶が生成した場合、c/a 軸比は小さくなる。選択配向パラメータや CH 体積と同様に、ここに示す c/a 軸比は、その材齢までに生成した全ての CH の平均値である。

図-10 より、養生温度が 50 °C と高い場合では、c/a 軸比の値は小さく経時での変化も小さかった。すなわち、高温養生では材齢初期から六角板状結晶の底面が成長した結晶が生成し、経時で生成する CH 結晶の形態は材齢初期のもの変わらない。一方で養生温度が 5、20 °C では、経時で c/a 軸比は減少していることから、材齢の経過とともに六角板状結晶の底面が成長した結晶が生

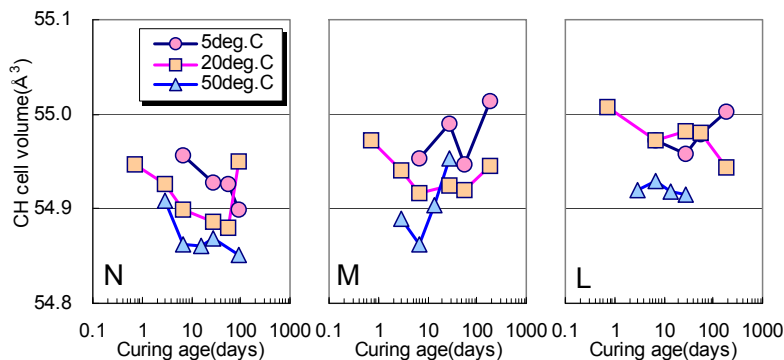


図-8 CH 格子体積の経時変化

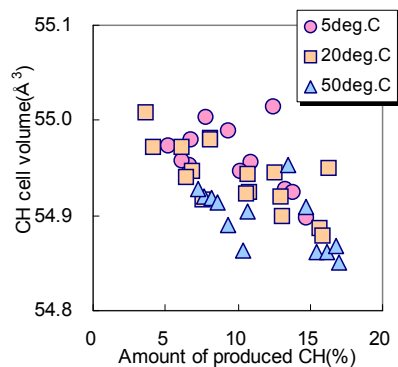


図-9 生成 CH 量と格子体積との関係

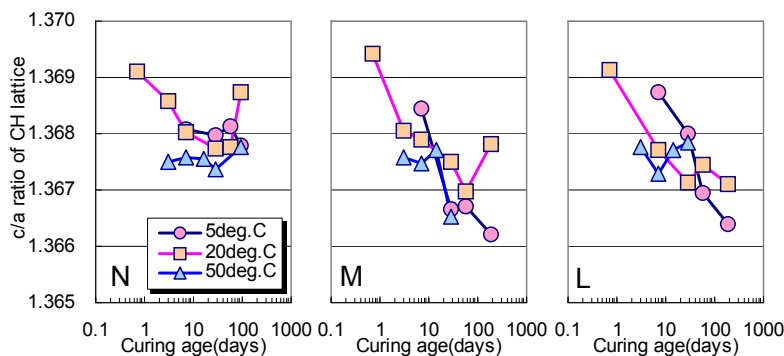


図-10 CH 単位格子の c/a 軸比の経時変化

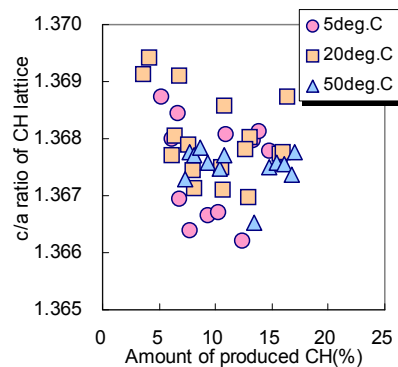


図-11 生成 CH 量と c/a 軸比との関係

成していると考えられる。

図-11 は、図-9 と同様に c/a 軸比について、生成 CH 量との関係で整理したものである。養生温度が 50 °C では、生成 CH 量の増大に伴う c/a 軸比の変化はほとんど認められず一定値となるのに対し、5, 20 °C 養生では、ばらつきもあるが生成 CH 量の増大に伴い c/a 軸比が低下する傾向が確認された。したがって、CH 体積と同様に c/a 軸比の経時変化についても、ポルトランドセメント種類で差異があるのではなく、生成 CH 量に応じて c/a 軸比が変化するものと考えられる。本実験では毛管空隙量の測定は行っていないが、生成 CH 量のみならず、毛管空隙量が CH 結晶の形態に影響を及ぼすことも考えられる。

また、図-5 に認められた選択配向の程度に及ぼす養生温度の影響について再度考察する。選択配向の程度は、結晶子の大きさと結晶形態の双方が影響し²²⁾、結晶子サイズが大きいくほど、板状結晶の程度が大きいくほど選択配向しやすくなる。したがって、格子体積が大きく、c/a 軸比が小さいほど選択配向の程度は大きくなると思われる。図-8、図-10 の結果より、20 °C 養生を基準とすると、5 °C 養生では格子体積が大きくなることで、50 °C 養生では c/a 軸比が小さくなることで、CH の選択配向の程度はそれぞれ大きくなる可以考虑することができる。

以上、本研究により得られた結果から、従来はセメン

ト系材料の定量分析手法として用いられてきたリートベルト法が、CH 結晶の生成形態を把握する手法としても適用可能であることが示された。当然のことながら、このような水和生成物の形態に着目した解析は、視覚的に直接観察可能である、反射電子像を用いた画像解析法がより適していることは論を俟たない。しかし、画像解析法は試料作製を含め測定に長時間を要すのに対し、リートベルト法は比較的簡便に、短時間に測定・解析が可能である。したがって、リートベルト法は、画像解析法を補完する手法、あるいは簡易法としての適用の可能性もあるものと考えている。

4. まとめ

本研究は、X 線回折リートベルト法を用い、ポルトランドセメント構成鉱物の反応率、水和生成物量の測定を行うことに加え、リートベルト解析結果等から得られる情報から、水酸化カルシウムの生成形態の評価を試みたものである。各種ポルトランドセメントの水和反応における水酸化カルシウム生成形態に及ぼす材齢や養生温度の影響について検討を行った結果、以下の結論が導かれた。

- (1) リートベルト解析において精密化される水酸化カルシウムの結晶構造に関するパラメータの値から、そ

の生成形態を評価できた。

- (2) 水酸化カルシウム生成量や、C-S-H の CaO/SiO₂ モル比に養生温度の影響は認められなかった。
- (3) 養生温度が 50 °C と高い場合、六角板状結晶の底面が成長した微細な結晶が材齢初期に生成され、経時で生成する結晶の形態も同様であった。
- (4) 養生温度が 5, 20 °C の場合では、材齢初期に粗大な水酸化カルシウムが生成し、材齢の経過とともに六角板状結晶の底面が成長した微細な結晶が生成した。
- (5) 生成する水酸化カルシウム量にて、その結晶形態を概ね評価可能であり、ポルトランドセメント種類自体の影響は認められなかった。

参考文献

- 1) H.M. Rietveld: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, Vol.2, pp.65-71, 1968
- 2) 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
- 3) G. Walenta and T. Gimenez: Quantitative Rietveld analysis of cement and clinker, *Int. Cem. Rev.* JUNE, pp.51-54, 2001
- 4) K.L. Scrivener *et al.*: Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction /Rietveld analysis and independent method, *Cem. Concr. Res.*, Vol.34, pp.1541-1547, 2004
- 5) 佐川孝広ほか: 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*, No.58, pp.23-30, 2004
- 6) 佐川孝広, 名和豊春: リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, *コンクリート工学論文集*, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 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解析, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.28, No.1, pp.41-46, 2006
- 8) I. Maruyama, T. Matsushita and T. Noguchi: Numerical modeling of Portland cement hydration based on particle kinetic model and multi-component concept, *Proc. 12th Int. Congr. Chem. Cem.*, 2007
- 9) 須田裕哉, 田中洋介, 佐伯竜彦: C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎的研究, *土木学会論文集 E*, Vol.66, No.4, pp.528-544, 2010
- 10) K.L. Scrivener and P.L. Pratt: Back-scattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, *Proc. 6th Int. Conf. Cem. Microsc.*, pp.145-155, 1984
- 11) E. Gallucci and K.L. Scrivener: Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems, *Cem. Concr. Res.*, Vol.37, pp.492-501, 2007
- 12) 上原元樹ほか: 水酸化カルシウムの形態的特徴を利用した硬化コンクリートの水セメント比評価法, *日本建築学会, コンクリートの試験方法に関するシンポジウム報告集*, pp.27-30, 2003
- 13) 立松英信: 水酸化カルシウムの特徴に着目した水セメント比の推定, *セメント・コンクリート*, No.694, pp.1-6, 2004
- 14) A. Grudemo: The microstructure of hardened cement paste, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem.*, Vol.2, pp.615-698, 1960
- 15) V.S. Ramachandran: Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, Vol.9, pp.667-684, 1979
- 16) A. Grudemo: The microstructure of hardened cement paste, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem.*, Vol.2, pp.615-698, 1960
- 17) H.F.W. Taylor: *Cement Chemistry*, 2nd. edition, Thomas Telford, pp.113-128, 1997
- 18) J.I. Escalante-Garcia, G. Mendoza and J.H. Sharp: Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C-S-H gel in Portland cements, *Cem. Concr. Res.*, Vol.29, pp.1999-2003, 1999
- 19) 川上博行ほか: XRD リートベルト法を適用したビーライトの水和反応解析, *セメント・コンクリート論文集*, No.63, pp.35-42, 2009
- 20) 丸山一平ほか: 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反応機構に関する研究 その 1—, *日本建築学会構造系論文集*, Vol.75, No.650, pp.681-688, 2010
- 21) X. Zhang: Quantitative microstructural characterisation of concrete cured under realistic temperature conditions, *PhD. Thesis, EPFL*, 2007
- 22) 中井泉, 泉富士夫編集: *粉末 X線解析の実際 第二版*, 朝倉書店, 2009