

論文 イオン濃度の変化がセメントペーストの極初期材齢の性状に及ぼす影響

猪瀬 亮*1・西 祐宜*2・佐川 孝広*3

要旨: 普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストについて、イオン濃度調整剤(ICAA)を用いて液相中のイオン濃度を変化させ、凝結までの極初期材齢の性状変化を検討した。ICAA は Gyp の溶解速度を速め、液相への Ca^{2+} および SO_4^{2-} 溶出量を増加させ、AFt の生成を促進させたが、CH の生成は抑制された。ICAA 無添加では、フロー減少は AFt の生成から確認され、その生成によって BET 比表面積は増加し、コンシステンシーが低下する現象を捉えることができた。ICAA を添加した場合、注水直後から AFt 生成は促進されたが、コンシステンシー低下は CH が生成された材齢以降であり、無添加とは異なる傾向であった。

キーワード: コンシステンシー, イオン濃度, 水和反応, エトリンガイト, TG-DTA, XRD, BET 比表面積

1. はじめに

コンクリートに使用される材料には日本産業規格等に定められた品質が存在し、それらの品質を指標としてコンクリートの性状(性能)が説明されることが多い。その中でもセメントの物理的性質や化学的性質は、近年の研究において重要視され、特に水和反応に関する研究では、事前にセメントの品質を確認するのが通例である。一方で、化学組成が明確であるセメントを使用しても、極初期材齢のコンシステンシー、発熱挙動および水和の進行をコントロールすることは困難である。その理由として、セメント粒子の分散、凝集、帯電、水和反応等は、乾粉のセメントを測定した化学組成のみでは推定できるものではなく、あくまでも、セメントが水と接触した直後からの液相中の金属イオンの濃度やバランスなどの経時変化を把握しなければ、極初期材齢の種々の性状を推察するには至らないと考えられる。筆者らは、長時間のコンシステンシー確保を試みた場合、液相中の金属イオン量は決して無視できない要因であると過去の経験から考えている。

そこで本研究では、イオン濃度の推移に着目し、普通ポルトランドセメントを使用したセメントペーストに液相のイオン濃度を強制的に変化させる機能を有するイオン濃度調整剤(Ion Concentration Adjusting Admixture: ICAA)を用いて、コンシステンシー、発熱特性および生成される水和物およびその水和生成物が注水から凝結ま

での極初期材齢の性状変化に及ぼす影響を検討した。

2. 試験概要

2.1 使用材料とコンシステンシー

表-1 に使用したセメントの化学組成を示す。セメントは市販の普通ポルトランドセメント、練混ぜ水は蒸留水を使用した。水セメント比は 0.45 とし、ハイパワーミキサにより低速で 3 分間練混ぜを行った。

φ52.5×50mm のシリンダーにてフローの測定を行い、目標フローが 150mm となるように、ポリカルボン酸系の分散剤を添加した(base)。分散剤の添加率は同一で、ICAA をセメントに対し 0.4%内割添加した試料(ICAA: 金属イオンを錯体もしくはイオン交換により金属イオンを錯生成する液状化学品の開発品)を別途作成し、計 2 水準においてフローの材齢変化および以下に記載する種々の測定を行った。いずれも消泡剤(ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系)を添加し、空気量は 1.5%以下とした。

2.2 イオン濃度

イオンクロマトグラフィー(IC)装置を用いて、セメントペーストの液相中に存在する Ca^{2+} および SO_4^{2-} の定量を行った。測定における試料注入量は 20 μL とし、電気伝導度検出器を用い、 Ca^{2+} および SO_4^{2-} のクロマトグラムピーク高さから定量を行った。試料はセメントペーストを練上がり直後から所定の材齢で採取し、3000rpm で

表-1 普通ポルトランドセメントの化学組成

Density [g/cm ³]	BET [m ² /g]	Composition [%]										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
3.16	0.9291	20.92	5.82	3.09	65.48	0.91	1.95	0.24	0.30	0.34	0.69	0.08

*1 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 修士(工学) (正会員)

*2 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 所長代理 博士(工学) (正会員)

*3 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

5 分間遠心分離を行った。遠心分離により抽出した液相を約 1000 倍に希釈し、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のシリンジフィルターにより、加圧濾過した試料を計測に用いた。

2.3 水和生成物

(1) 熱重量示差熱分析

熱重量示差熱分析(TG-DTA)を行い、極初期材齢における水和生成物の脱水量および水酸化カルシウム(CH)の定量を行った。各セメントペーストを IC 同様に所定の材齢にて採取し、吸引濾過により固液分離した固相を多量のイソプロパノールに 24 時間浸漬し、真空デシケーター内で乾燥した後、メノウ乳鉢にて粉碎し、 $25\text{-}75\mu\text{m}$ に分級した粉末試料を測定に用いた。測定条件は昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 N_2 フロー環境下であり、DTG 曲線から検出されたピークにおける質量減少は自由水および水和生成物の脱水反応であるが、本検討ではすべて水和生成物の脱水であると仮定し、その温度範囲にて脱水量の算出を行った。

(2) 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折(XRD)の測定条件はターゲット $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40 kV 、管電流 15 mA 、走査範囲 $5\text{-}70\text{ deg.}2\theta$ 、ステップ幅 0.02 deg. とし、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 を用いた。測定は分級していない粉末試料を用いた。水和停止した試料と同条件にて、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のコランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)の XRD 測定を行い、これを外部標準試料としたリートベルト解析の外部標準法¹⁾にて水和生成物量の定量を行った。

(3) BET 比表面積

窒素ガス吸着による BET 比表面積の測定では、測定点を相対圧許容誤差 5%、絶対圧許容誤差 5 mmHg 、平衡時間 5 sec. とし、 $p/p_0=0.10\text{-}0.35$ まで 0.05 刻みとした。比表面積は BET 理論の一点法を用いて算出を行い、窒素分子の占有面積は 0.162 nm^2 の値を用いた。粉末試料を 1.0 g 程度採取し、真空引きしながら 110°C 、1 時間の前処理を行った。

(4) 結合水率

105°C 環境下で 24 時間静置したときの質量、同試料を電気炉にて 1050°C で 1 時間加熱した質量を測定し、式(1)により結合水率を算出した。

$$W_n = (W_{105} - W_{1050})/W_{1050} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 W_{105} : 105°C 乾燥質量 [g]

W_{1050} : 加熱後の質量 [g]

W_n : 結合水率 [%]

2.4 発熱特性

放熱環境下における熱測定は、 $200 \times 200 \times 300\text{ mm}$ の断熱材内中心に 350 g ($\phi 50 \times$ 約 80 mm)の試料を設置し、熱電対にて中心温度を測定した。

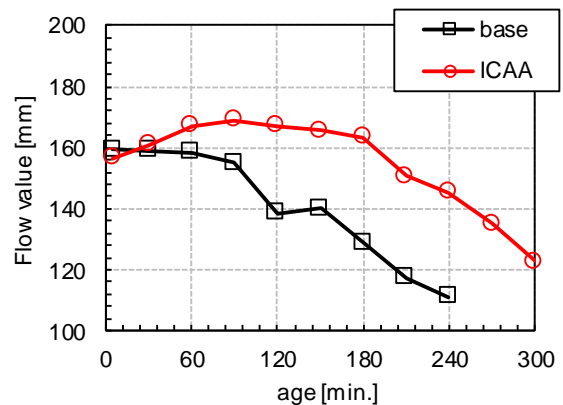


図-1 材齢とコンシステンシーの関係

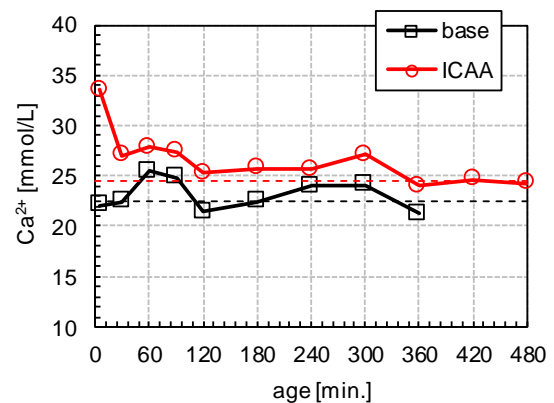


図-2 材齢と Ca^{2+} 濃度の関係

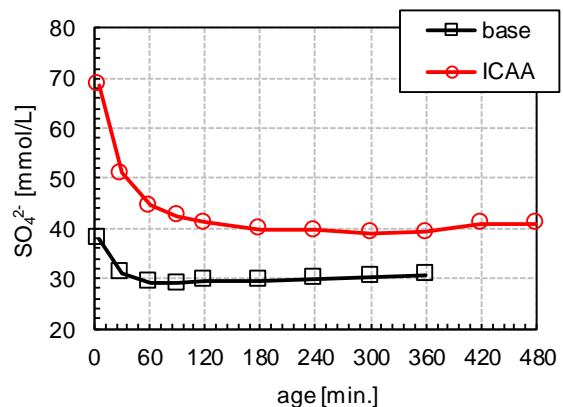


図-3 材齢と SO_4^{2-} 濃度の関係

3. 試験結果および考察

図-1に材齢とコンシステンシーの関係を示す。baseは材齢進行に伴い材齢 90 分まで緩やかにフローが減少し、その後は直線的にコンシステンシーの低下がみられた。ICAA は材齢 90 分までフローアップし、材齢 180 分まで緩やかにフローが減少、以降直線的にフロー減少傾向がみられた。ICAA を添加することで材齢進行に伴うコンシステンシー低下を抑制することが確認された。

図-2、3に材齢と Ca^{2+} および SO_4^{2-} の関係を示す。ICAA では、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} ともに液相への溶出量が増加し base よりも高いイオン濃度で推移した。 Ca^{2+} は両水準ともに 2 度、ベースラインを超える挙動を示しており、base

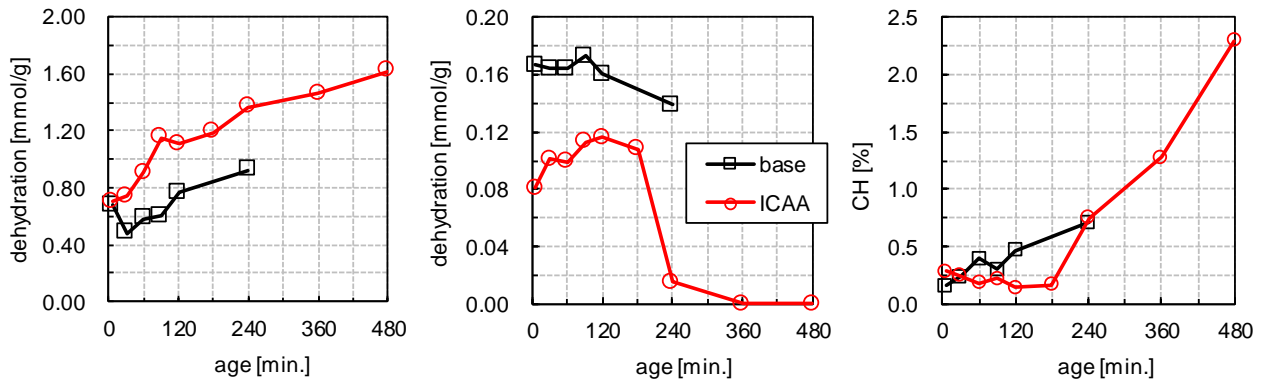


図-4 脱水量およびCHの生成量 (左: 20-100°C, 中: 100-130°C, 右: 350-450°C)

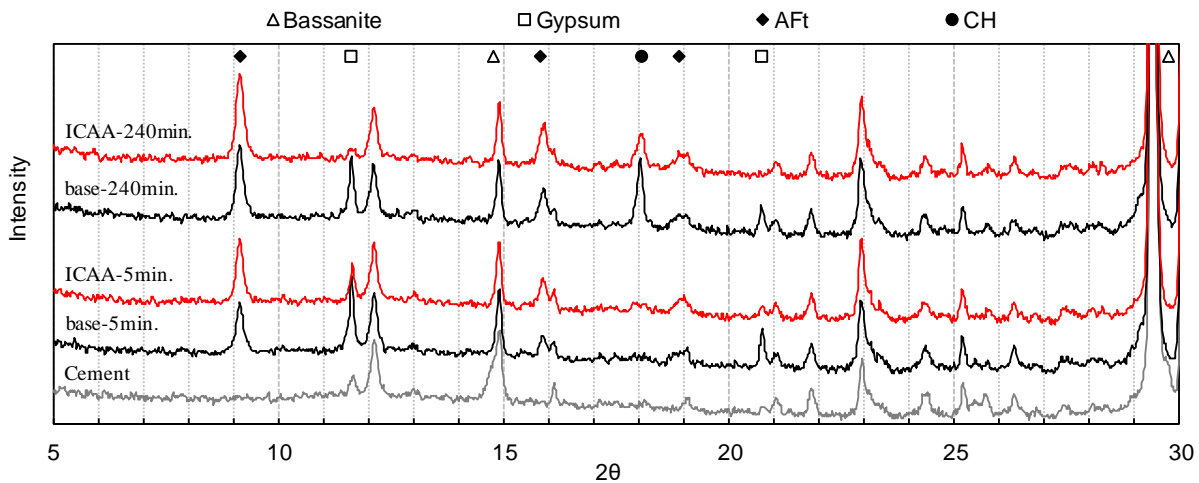


図-5 5-30 deg.2θのXRDプロファイル

におけるベースラインは約23mmol/L, ICAAは25mmol/Lであった。ICAAの SO_4^{2-} を見ると、材齢5~30分にかけて大きく減少しており、こちらはbaseよりも激しい反応であることが確認された。

図-4にTG-DTAから算出した脱水量およびCHの生成量を示す。DTG曲線から脱水範囲を決定しているため、材齢ごとの温度範囲は異なるが、ピークを示した代表的な温度範囲は20-100, 100-130, 350-450°Cであった。20-100°Cの温度範囲にて、材齢30分以降ICAAを添加した水準は無添加のbaseよりも脱水量が多くなる傾向が確認された。100-130°Cの温度範囲では上述よりも絶対量は少ないものの、baseの脱水量はICAAよりも多い値で推移し、ICAAは注水から120分まで緩やかに増加、その後急激に脱水反応が確認されなくなった。両者の温度帯における脱水反応は、蒸発性水分、ゆるやかな結合を有する水分(例えばコロイド、ゾル、ゲル)およびアルミニート系水和物の結合水分等と明確な区分はできないが、ICAAを添加することで各温度範囲における脱水量は異なり、baseとは異なった水分の存在形態をとっていると考えられる。350-450°Cの温度範囲はCHの脱水反応であり、ICAAを添加することで Ca^{2+} 量は増大するが、CHの

生成を抑制していることが分かる。また、その生成時期に関して、baseは90分、ICAAは180分を境に明確な増加傾向を示しており、このときのコンシステンシーを見ると、この時点を境にロス挙動を示しており、コンシステンシーの低下に転じる時期とCH生成には関係性があるものと推察される。

図-5にXRDプロファイルを示す。baseの材齢5分はセメントのXRDプロファイルと比較すると、注水直後に14.8, 29.8 deg.2θ付近の半水石膏(Bassanite)のピークは消失し、11.6, 20.7 deg.2θ付近の二水石膏(Gyp)のピークの生成が確認できるが、同時期におけるICAAでは回折ピークは既に低下しており、ICAAを添加することでGypの溶解速度を速めていることがわかる。これより、液相中への溶出量が増大し、高いイオン濃度で推移した Ca^{2+} および SO_4^{2-} 量はGypの急速な溶解であることがわかる。材齢5分時における9.1, 15.8 deg.2θ付近のエトリンガイト(AFt)のピークはbaseよりもICAAの方が大きく、生成量が多い傾向が確認された。材齢240分における18.1 deg.2θ付近のCHのピークはbaseの方が大きく、TG-DTAの結果と同様に、ICAAでは生成が抑制されていることが確認できる。

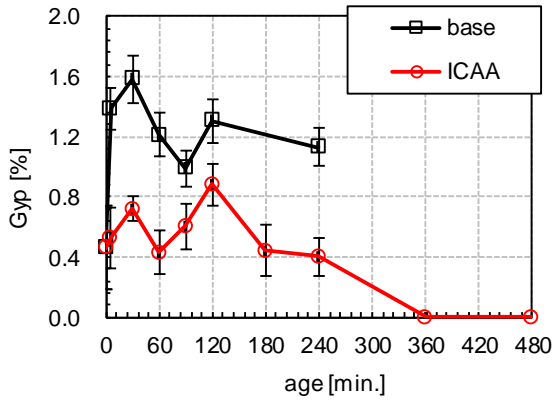


図-6 材齢経過に伴う Gyp 量

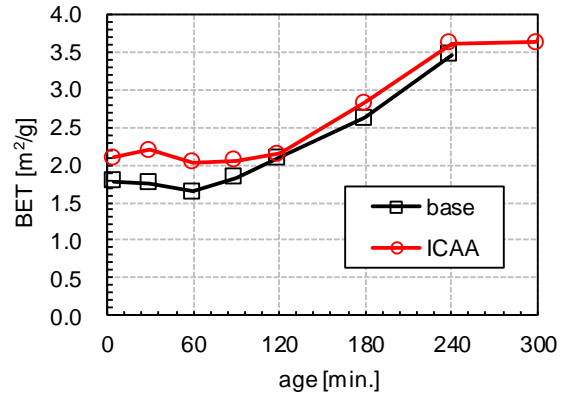


図-9 材齢と BET 比表面積の関係

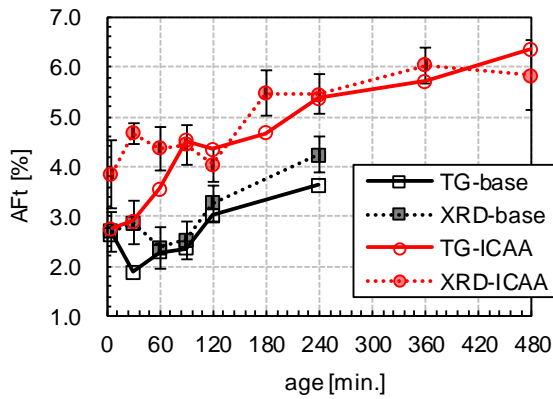


図-7 材齢経過に伴う AFt 生成量

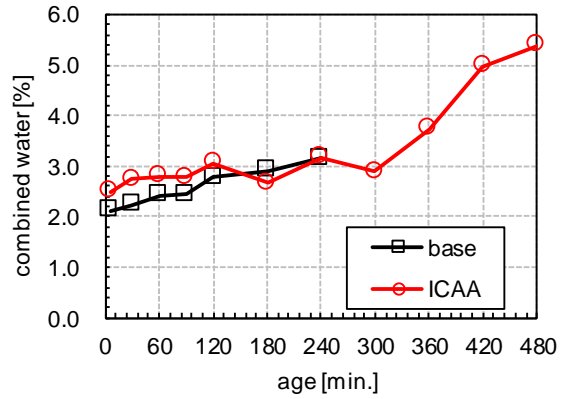


図-10 材齢と結合水率の関係

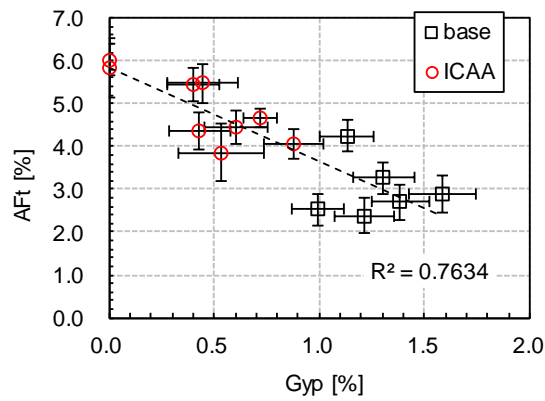


図-8 Gyp と AFt の関係

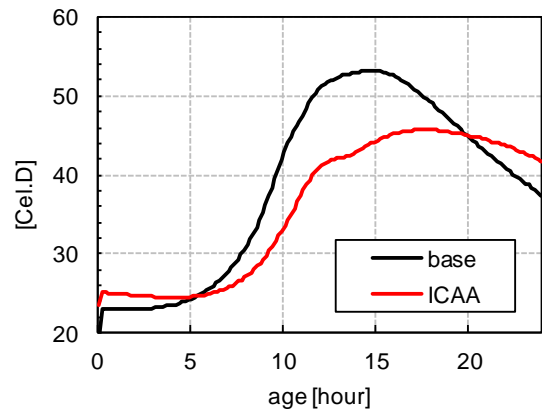


図-11 簡易断熱温度

図-6 にリトベルト解析から得られた Gyp 量を示す。ICAA の方が Gyp 量は少なく、材齢 120 分から直線的に消費され、材齢 360 分では Gyp を消費しきっており、AFt 生成の反応は終了したと思われる。

図-7 にリトベルト解析から得られた AFt 量を示す。20-100°C 範囲における脱水をすべて AFt の脱水と仮定したときの生成量を併記する。AFt 量はリトベルト解析から得られた結果と TG-DTA から算出された生成量と概ね一致した。base における生成は、Ca²⁺が CH の溶解度を越えた材齢と同時期であり、Gyp も消費傾向を示した。ICAA を添加することで AFt 生成量の増大が確認された。ICAA の材齢 360、480 分における生成量は同等であり、

Gyp 消費による AFt 生成の反応が終了していることが確認された。ICAA の材齢 5 分における XRD プロファイルおよび定量値は明確に base よりも AFt が生成されていることを示しているのに対し、TG-DTA の算出値は base と同等となった。他のアルミネート系水和物が未だ生成されない始発前の材齢においては、TG-DTA から算出した AFt 生成量は指標として有効と考えられるため、その妥当性も含め、今後も検証を継続していく。

図-8 にリトベルト解析から得られた Gyp 量と AFt 量の関係を示す。Gyp 消費量と AFt 生成量には相関がみられ、液相中への Gyp の溶出を速めることは、AFt の生成を促進していることと同義となり、ICAA を添加する

ことで、AFt 生成は促進されることが判明した。

図-9 に材齢と BET 比表面積、図-10 に材齢と結合水率の関係を示す。ICAA を添加することで材齢 120 分まで、BET 比表面積、結合水率ともに base より大きい値を示す。これは、前述の通り、ICAA を添加することで Gyp の消費を促し、AFt の生成が促進されたためと思われる。(なお、上記考察は Gyp と AFt の BET 比表面積および結合水率が後者の方が大きいことを前提としており、消費された Gyp の BET 比表面積の減少はここでは想定していない。)

図-11 に簡易断熱温度の結果を示す。base と比較すると、ICAA の初期温度は高く、最高温度到達時間は遅れる傾向であった。初期温度は AFt 生成の促進によるもの、最高温度は C₃S の反応、つまり CSH や CH の生成が寄与していると考えられる。これは、AFt 生成が活発になることで水和物の析出量が減ること、また、セメント粒子近傍に存在する ICAA が水和を阻害していることにより、結果的に CSH や CH の生成を遅滞させ、base よりも発熱が遅れているのではないかと推察できる。これは XRD の結果から、少なくとも材齢 240 分まで CH の生成が抑制されていることから説明できる。

4. 材齢経過によるコンシステンシー低下のメカニズム

前章の試験結果に基づく考察から、材齢経過に伴うコンシステンシー低下のメカニズムについて推察を行う。セメントの水和に伴うコンシステンシーの低下は、自由水の消費に支配される。その水和生成物は比表面積を増加させ、粒子間の接触抵抗が増え、より凝集しやすくなる。比表面積の増加は、液相中の分散剤の消費に繋がる。これらの現象は、水和から時間経過するにつれてコンシステンシーが低下する主因と考えられていたが、ICAA では BET 比表面積が大きいにも関わらず相反する傾向を示した。ICAA を添加することにより注水直後から Gyp の溶出速度を速め、AFt 生成を促進し、BET 比表面積の増加を促すが、材齢経過によるコンシステンシーの

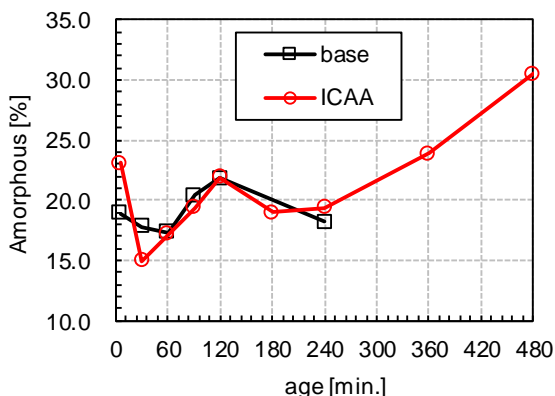


図-12 材齢と非晶質生成量の関係

低下は抑制されている。

base は材齢の経過とともに一定の速度で CH が生成されており、同時に CSH も生成されていると推察される。AFt は Ca²⁺のベースライン約 23mmol/L を超えた材齢 60-90 分で生成しはじめ、BET 比表面積は増加傾向をとり、材齢 120 分でコンシステンシーの低下が確認されている。コンシステンシー低下のメカニズムとして、これまで唱えられていたものと同様の現象を捉えられている。

ICAA は注水直後から、AFt は材齢 360 分で Gyp を消費しきるまで促進生成され、BET 比表面積は増加傾向をとっているが、フロー減少は材齢 180 分以降であった。CH の生成は材齢 180 分まで抑制され、コンシステンシー低下の時期と重なる。つまり、base は CH、AFt の順に生成、ICAA は AFt、CH の順に生成されてからフローが減少している。本検討においては CH、AFt の両水和物が生成されることで、コンシステンシーが低下したと推察できる。

このとき、ICAA を添加した場合、CH と同様に CSH の生成も抑制されているか否かは現段階では断定できない。図-12 に示す非晶質の生成量は base と ICAA では大きな相違は確認されなかった。C₃A-Gypsum 系の水和反応では、C₃A 表面の拡散二重層中では C₄AH₁₉、AFm_{ss}、Al-gel が生成し、液相中では Gypsum が全て溶解するまで AFt が生成される²⁾。また、Gypsum が C₃A の反応を遅延するメカニズムについて、反応初期に C₃A の周辺に SO₄²⁻を多く含むゲル状の水和物 C₃A・mCaSO₄・xH₂O が生成し、ゲル中の化学式の m の値が増加している間は反応が遅延し、m が減少すると反応が促進されることが報告されている³⁾。本検討は、普通ポルトランドセメントを使用した系であるが、ICAA により液相中に多くの Gypsum が溶解され、m の値は増加した状態であるが、反応はむしろ促進されて AFt が生成された。CH の生成が抑制され、100-130°C の温度範囲における TG-DTA での脱水挙動が ICAA を添加することで明らかに異なることから、非晶質中の CSH の割合は base と異なり、ゲル状の水和物 C₃A・mCaSO₄・xH₂O が共存している可能性も十分に考えられる。時間経過に伴うコンシステンシー低下のメカニズムは非常に多岐の要因から成るため、要因抽出は今後の課題としたい。

5. まとめ

得られた知見を以下にまとめる。

- (1) ICAA は Gyp の溶解速度を速め、液相への Ca²⁺および SO₄²⁻溶出量を増加させ、無添加よりも高いイオン濃度で推移したが、CH の生成は抑制された。
- (2) 普通ポルトランドセメントを使用した系に ICAA を添加した場合、液相中への Gyp の溶解を速めること

は、AFt の生成を促進していることと同義であることがわかった。

- (3) ICAA 無添加では、フロー減少は AFt の生成から確認され、その生成によって BET 比表面積は増加し、コンシステンシーが低下する現象を捉えることができた。
- (4) ICAA を添加することで無添加よりも AFt 生成は促進、CH の生成は抑制された。抑制された CH が生成し始めた材齢はコンシステンシーが低下した材齢と同時期であった。

参考文献

- 1) 佐川孝広, 名和豊春 : X 線回折外部標準法により測

定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.46-52 2014

- 2) 島山葵, 黒澤利仁, 栗村友貴, 名和豊春 : アルミネート相の水和反応解析—熱力学的平衡論による検証—, セメント・コンクリート論文集, Vol. 67, pp.79-86
- 3) E.Sakai, Jin-Kyu Kang and M.Daimon : Influence of Superplasticizers on the Very Early Hydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ in the presence of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and CaO , セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.36-41 (2002)