

論文 セメント系膨張材を混和したセメントの水和反応と膨張機構

近藤直孝^{*1}・萩原宏俊^{*1}・坂井悦郎^{*2}・大門正機^{*2}

要旨：セメント系膨張材の一つであるカルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反応と膨張圧発現性を調べた結果、カルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反応率に対する膨張圧は直線関係にあることがわかった。セメントに混和した場合には膨張材の反応率に対する膨張圧はセメント組織の影響を受ける。また、膨張発現は水和1日まではエトリングイトと水酸化カルシウムの両方の生成に、1日から2日はCHに、それ以降の膨張はEHの生成に起因するものと考えられた。

キーワード：カルシウムサルホアルミネート系膨張材、水和反応、膨張圧

1. はじめに

セメント系膨張材を混和したセメント硬化体の膨張機構については古くから多くの検討がなされ、結晶成長説¹⁾、膨潤説²⁾、粉化説³⁾等が提案されている。

これらの膨張機構においては水和反応により引き起こされる体積減少に反して膨張するという矛盾した現象が起こっていることについての説明がなされていない。水和収縮を生じながらも膨張現象を発現するためには空隙を増大させながら水和が進行する必要がある。このことに対しては、セメント系膨張材を混和した無拘束条件下のセメント硬化体では空隙の増加現象が観察されるとした報告^{4), 5)}や、空隙分布や空隙率などの微細構造の検討から、毛細管空隙レベルの空隙を増加させながら水和が進行するため体積減少を伴わずに膨張発現するとして報告⁶⁾などがある。

しかしながら、膨張を発現する生成物や空隙を作り出す機構をセメント及びセメント系膨張材の水和反応から総合的に考察した検討はあまりなされていない。

本研究は、セメント系膨張材の一つであるカルシウムサルホアルミネート系膨張材を混和したセメントについて、その水和反応により発生する膨張圧と、セメント及び膨張材の水和反応を定量的に検討し、膨張圧の発現機構を水和反応の観点から解析した。

2. 実験

2.1 使用材料

本試験に使用したセメントは、普通ポルトランドセメントクリンカーをブレン比表面積で3220cm²/gに調整し、ブレン比表面積4950cm²/gに粉砕した二水石膏(試薬)をSO₃換算で2.0%になるように混合した試製セメントを用いた。また、セメント系膨張材は市販のカルシウムサルホアルミネート系膨張材(以下、CSAとする)を使用した。Table-1に使用した試製セメントクリンカーとCSAの化学組成と物理的性質を示す。

2.2 試料の調整

本試験は全てペーストで行った。検討したペーストは、① CSAを混和したセメント、② CSA

*1 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 副主任研究員(正会員)

*2 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 所長(正会員)

*3 東京工業大学 理工学研究科 材料工学専攻 助教授 工博(正会員)

*4 東京工業大学 理工学研究科 材料工学専攻 教授 工博(正会員)

Table-1 Chemical compositions and Physical properties of Materials

Materials	Chemical composition (mass%)								Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
	lg.-loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq		
Cement	0.2	22.5	3.2	5.3	65.7	1.5	0.2	0.48	3.18	3220
CSA	1.4	1.4	0.6	15.7	51.5	1.8	27.6	0.10	2.93	3100

無混和のセメント, ③CSA をセメントに混和しない, いわゆる単味の CSA ペースト, の3種類である。

CSA 混和セメントは CSA を内割りで 10mass% を試製セメントに混和して使用した。セメント系の試料①, ②については, 水/粉体比 50mass% にて練混ぜた。また, CSA 単味ペーストの検討では水/粉体比を 100mass%とした。なお, いずれの場合も試験温度は 20℃とした。

水和反応の検討を行う際, 所定の水和時間毎に多量のアセトンを用いて水和を停止した。サンプルの乾燥はアスピレータで 20℃で3時間減圧乾燥した。

2. 3 試験項目

(1) 膨張圧の測定

膨張圧の測定は, Fig. 1 に示す通りに加工した高圧配管用炭素鋼管 (schedule 80) を用いて行った。鋼管の外側中央部に歪ゲージを貼り付けて, 鋼管に発生する歪を測定し, (1) 式を用いて膨張圧を算出した。膨張圧の測定中は鋼管を 20℃の水に浸漬させて行った。

$$P = \frac{E}{2-\nu} \times \frac{r_o^2 - r_i^2}{r_i^2} \times \varepsilon \quad (1)$$

P : Expansive pressure (N/mm²)

E : Elastic factor of the steel

(= 2.06 × 10⁷ N/mm²)

ν : Poisson ratio (= 0.3)

r_o : Outer radius of the pipe (= 24.3mm)

r_i : Inner radius of the pipe (= 19.2mm)

ε : Expansive strains

(2) 水和反応率と水和物の生成量の測定

酸化マグネシウムを内部標準とした粉末 X 線回折 (XRD) により, 未反応物を定量することによって各化合物の水和反応率を求めた。未反応

物の回折ピークの面積は, 最小二乗法により得られた XRD 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算出した。

また, 水和生成物のエトリンガイト, モノサルフェートの生成量は単一相を標準試料として定量し, 水酸化カルシウムは TG-DTA を用いて定量した。

3. 結果と考察

3. 1 膨張圧の測定

CSA 単味ペースト及びセメント系の膨張圧測定結果を Fig. 2 に示す。

CSA 単味ペースト (CSA paste) は, 注水 1 日後から膨張圧が測定され, 7 日まで膨張圧は直線的に増加した。CSA を混和したセメント (Cement with CSA) は注水後約 9 時間で膨張が発現し, 3 日まで急激に増加し, 3 日以降は緩やかに膨張した。CSA 無混和のセメント (Cement) は 1 日から 2 日にかけてわずかに膨張

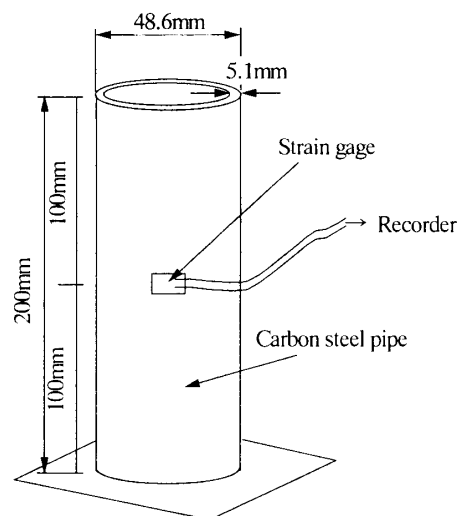


Fig.1 The equipment for measuring the expansive pressure

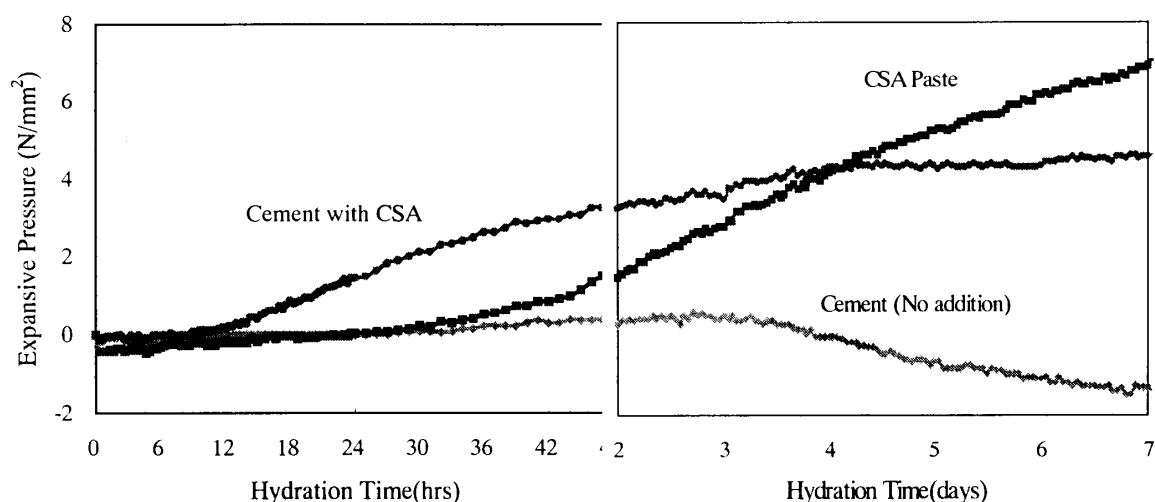


Fig. 2 Expansive pressure

を示したが、3日以降膨張圧は減少した。膨張圧が負になったのは、鋼管に貼り付けた歪ゲージに圧縮方向の応力が発生したことを示している。これはセメント硬化体の収縮を反映したものと思われる。

3. 2 CSA 単味の水和生成物と膨張圧

CSA 単味ペーストの水和生成物のデータは盛岡らの結果⁷⁾を参照して、Fig. 3 に示した。CSA 単味の水和物の生成過程は、エトリンサイト（以下 EtI）は1日までは急激に生成し、以降生成量はやや少なくなるが直線的に増加する。また、水酸化カルシウム（以下 CH）は水和1日まで急激に生成するが、3日以降は徐々に減少している。CH の減少は Hauyene の反応、すなわち EtI の生成に消費されるために起こると考えられる。したがって、CSA 単味ペーストの水和3日以降は、CH ではなく、EtI の生成によるものと考えることができる。

3. 3 CSA を混和したセメントの水和と膨張圧の関係

C_3A 、二水石膏の反応率を Fig. 4 に、Alite の反応率を Fig. 5 に示す。また、セメントに混和した CSA の各化合物、すなわち遊離石灰 (f-CaO)、アウイン ($C_3A_3 \cdot CaSO_4$, Hauyene) 無水石膏 ($CaSO_4$) の反応率を Fig. 6 に示す。

膨張圧を示し始めた水和9時間における、CSA を混和したセメントの Alite の水和率は 17.0%、 C_3A の反応率は 27.6%であった。これら

の水和率に達した時、セメントの組織構造は膨張材の反応による膨張圧（力）を反力として受け止めることができるようになっている。

Fig. 7 に、CSA 全体としての反応率と膨張圧の関係を示した。CSA 単味ペーストの場合、CSA 反応率に対する膨張圧は、反応率 80%近くまではほぼ直線的に増加した。セメントに混和した CSA の反応率と膨張圧の関係は、CSA 単味の場合に比べて傾きは小さくなるものの、反応率約 60%までは直線的であった。しかし、反応率が約 80%に達すると、直線の傾きはさらに小さくなった。これは CSA そのものの膨張性が低下したわけではなく、セメントの水和に伴う組織形成が進行して強度が増したために、本来直線的に膨張圧が増加するところを阻害していると考えられる。

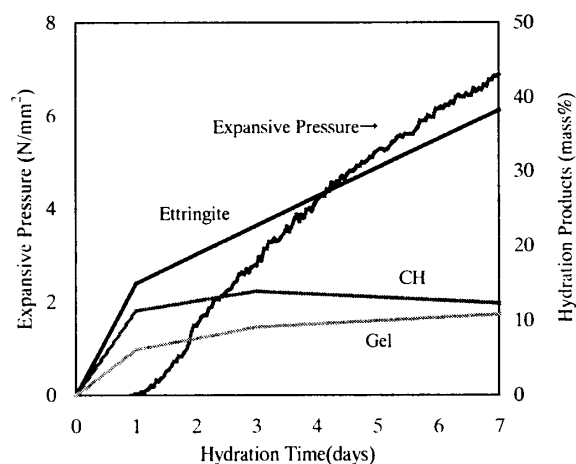


Fig.3 Expansive pressure and Hydration products of CSA hydration⁷⁾

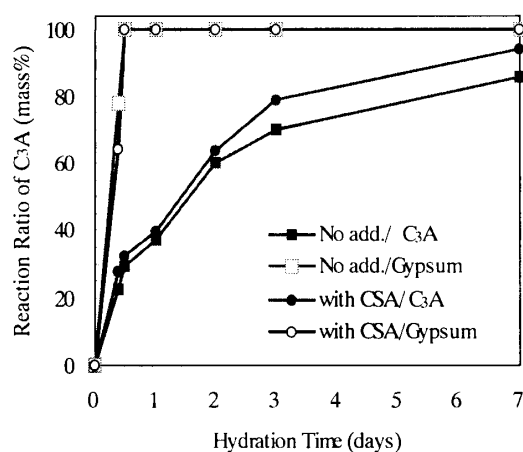


Fig.4 Reaction ratio of C3A and Gypsum

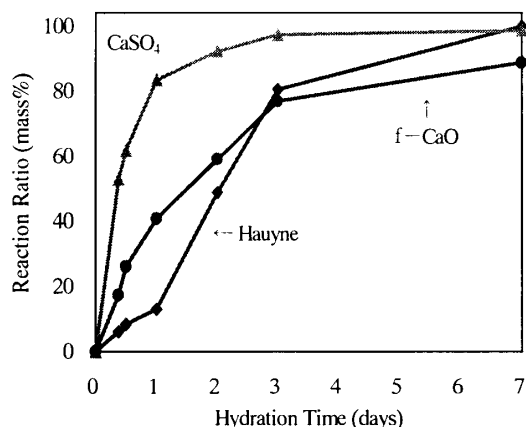


Fig.6 Reaction ratio of CSA compositions in Cement with CSA

また、膨張圧を発現する CSA の反応率は、CSA 単味ペーストの場合で約 35%，セメントに混和した場合で、約 32%であり、ほぼ同等の反応率であった。先に記したように、膨張圧（力）を受けるためにはある程度の組織構造が形成されていなければならない、注水から十数時間は必要である。その間に CSA の水和も進行してしまうことになり、結果として、CSA の 32～35%は膨張を発現せずに損失していると思われる。

Fig. 8 に CSA を混和しないセメントの水和生成物の経時変化とともに Fig. 2 の膨張圧も同時に示した。CSA を混和しないセメントの場合、わずかの膨張を発現した水和 2 日までは CH の生成とともに EtI の生成が確認された。しかし、EtI は 2 日以降減少し、モノサルフェートの生成が認められた。一方、CH は水和 3 日以降も緩やかではあるが増加したが、膨張圧の発現は見られなかった。

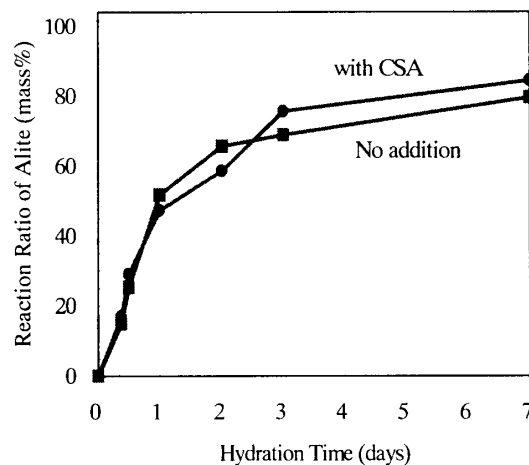


Fig.5 Reaction ratio of Alite

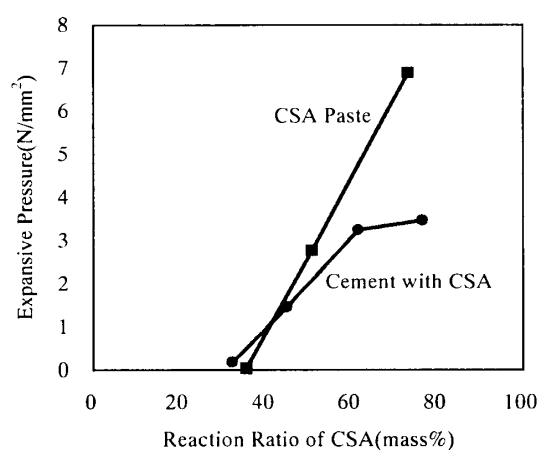


Fig.7 Relationship between Reaction ratio of CSA and Expansive pressure

Fig. 9 には、CSA を混和したセメントの水和生成物の経時変化と膨張圧を示す。EtI は水和 1 日から 2 日にかけて減少しているにも関わらず、膨張圧は増加している。CH は水和 2 日までは急激に生成し、それ以降の増加は緩やかになった。膨張圧の増加は、水和 3 日以降緩やかになっている。したがって、CSA を混和したセメントの膨張発現は、水和 1 日までは EtI と CH の両方の生成に関連しているものと思われる。

ここで、CH の生成源について考えてみる。CH は、CSA 中の f-CaO とセメントの Alite, Belite の水和によって生成する。しかし、ここでは CH の生成源を区別することはできない。そこで、CSA を混和しないセメントにおいて、CH は Alite の反応のみから生成したと仮定して、Alite 反応率と CH 生成量の関係を調べた。その結果、両者は相関係数 (R^2) 0.99 の直線関係にあることがわかった。さらに、この関係

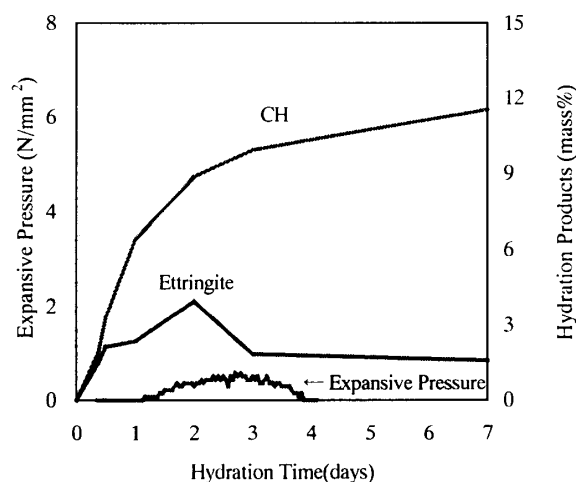


Fig.8 Expansive pressure and Hydration products of Cement Hydration (No addition)

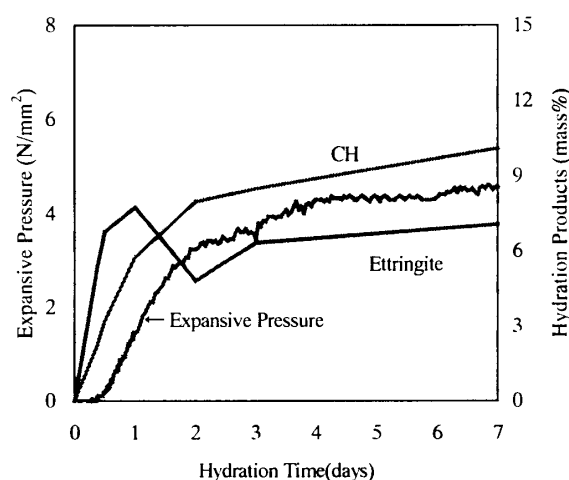


Fig.9 Expansive pressure and Hydration products of Cement with CSA Hydration

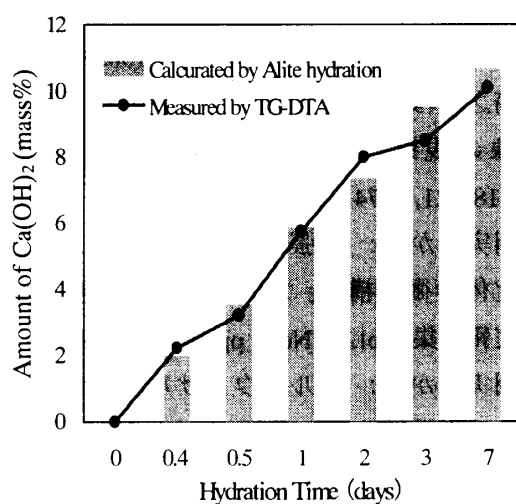


Fig.10 CH amount calculated by Alite Hydration

が CSA を混和した場合においても同様に成り立つと仮定すると、CSA を混和したセメント中の Alite の水和より生成する CH を推定する

ことができる。

Fig. 10 において、棒グラフは Alite の水和により生成したと推定される CH 量、折れ線グラフは実測した CH 生成量である。水和 2 日では実測値が Alite からの推定 CH 生成量を上回った。すなわち、CSA から生成した CH が、Alite からの CH に加えられていることを示している。水和 1 日から 2 日にかけて Ettringite が減少しているにもかかわらず膨張を示したのは、CSA 中の f-CaO から生成した CH に起因したものと考えられる。また、水和 3、7 日は実測値が推定値より低い値を示している。これは、Haupner の反応により CH が消費されたためと思われる。したがって、水和 3 日からの膨張は、CH ではなく Ettringite の生成に起因しているものと考えられる。

3. 4 水和反応率による水和収縮の推定

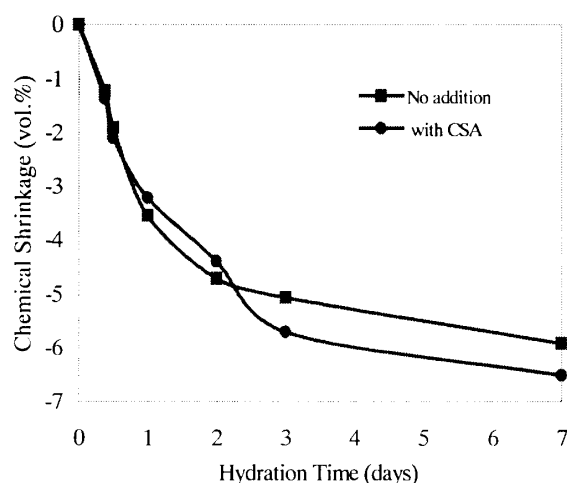
セメントは水和することにより水和収縮を起こし、体積が減少する。膨張材である CSA も同様に水和による水和収縮を起こす。セメント中の Alite と C_3A 及び CSA 中の各化合物の水和反応と体積変化率を Table-2 に示すように仮定し、水和時間に対する各化合物の水和反応率から硬化体の体積減少率を計算した。

Fig. 11 に推定した水和収縮率を示す。水和 1～2 日では CSA を混和しない方の水和収縮が大きくなっている。これは CSA 無混和のセメントの Alite 反応率が CSA を混和した場合より高いことに起因すると思われる。水和 7 日では CSA を混和したセメントの方が水和収縮は大きい結果となった。

CSA を混和したセメントペーストが膨張圧を発生したように、実際の硬化体は収縮せずに体積を増加させている。既往の研究では、膨張材の反応は空隙を作りながら進み、その空隙の大きさは毛細管空隙レベルであるとしている⁸⁾。したがって、CSA の反応により生成した水和物が水和収縮を補う以上に空隙を形成させた結果、体積増加を引き起こし、拘束条件下において大きな膨張圧を示したものと考えられる。

Table-2 Volume Ratio of Hydration products to Anhydrate composition

Composition	Chemical reaction formula	Volume Ratio
C ₃ S	$C_3S + 5.4 H_2O \rightarrow C_{1.6}SH_4 + 1.4CH$	6.70%
C ₃ A	$C_3A + 3CaSO_4 + 32H_2O \rightarrow 3C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	11.20%
Hauyne	$6 CaO + C_3A_3 \cdot CaSO_4 + 8CaSO_4 + 96H_2O \rightarrow 3C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	10.53%
f-CaO	$CaO + H_2O \rightarrow CH$	5.19%

**Fig.11 Chemical shrinkage calculated by reaction ratio**

膨張に関わるCHやEtIはセメントから生成したのではなく、CSA から生成したものであろう。空隙が作り出される位置はCSA 粒子の周辺であり、CSA 粒子を取り巻く水和物が作りだす空隙が毛細管空隙レベルの大きさになるものと思われる。しかし、膨張圧測定などのように、拘束条件下での空隙構造は未知である。また、CSA から生成するCH、EtIの結晶圧が膨張の推進力になっていると思われ、結晶成長機構などを含めて今後の課題である。

4. まとめ

CSA を混和したセメントの水和反応と膨張圧発生機構を検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) CSA の膨張圧は直線的に増大する。CSA を混和したセメントでは組織構造の形成が進行し、強度増進の影響を受けるために直線的に増加しない。
- 2) 膨張圧の発生は水和1日まではEtIとCHの両方の生成に、1日から2日はCHに、それ以降の膨張はEtIの生成に起因するものと考えられる。
- 3) CSA を混和したセメントでは、Alite の水和率が17.0%、C₃Aの反応率が27.6%になった時、膨張が発現した。
- 4) CSA の反応により生成した水和物が水和収縮を補う以上に空隙を形成させた結果、体積増加を引き起こし、大きな膨張圧を示したものと考えられる。

参考文献

- 1) 例えば, Okushima, M., Kondo, R., Muguruma, H., Ono, Y. : Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.4, pp.419-430, 1968
- 2) Metha, P. K., : Cement and Concrete Research, Vol.3, No.1, pp.1-6, 1973
- 3) Ramachandran, V. S., Sereda, P. J., Feldman, R. F. : Nature, Vol.201, No.4916, pp.18, 1964
- 4) 磯貝純, : 3CaO・3Al₂O₃・CaSO₄-CaSO₄-CaO 系膨張セメント硬化体の長期材齢での諸性状, セメント技術年報, No.29, pp.126-130, 1975
- 5) 山崎之典ほか, : 膨張セメントの初期膨張現象の観察, セメント技術年報, No.28, pp.318-321, 1974
- 6) 盛岡実ほか, : 膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.169-174, 1998
- 7) 盛岡実ほか, : カルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.2-7, 1998
- 8) 盛岡実ほか, : 膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮と自己寸法変化, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.157-162, 1999