

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656317

研究課題名(和文) 高速・超高感度XRDとSi-NMRによるセメントのごく初期水和解析の高度化

研究課題名(英文) Enhanced analysis for early age hydration of cement using Si-NMR and high-speed and ultrasensitive XRD

研究代表者

名和 豊春(Nawa, Toyoharu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30292056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：産業廃棄物はAl含有量が多く、セメント原料として利用した場合セメントの主要構成鉱物のうちC3Aが増加する。本研究では、高速・超高感度XRD検出器および²⁷Al MAS NMRを用いて、反応が非常に早いC3Aの水和反応を非晶質も含めて精緻に解析するとともに、C3Aの反応機構も相平衡および表面錯体モデルにより詳細に検討した。また、セメント中のAl量の増加によるセメント中のC3Sの水和反応で生成するC-S-H構造変化についても、²⁹Si MAS NMRによって解析を行った。さらに廃棄物の使用可能な限界を予測するために、セメント中のC3Aの増加がセメントペーストの流動性へ及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：When industrial waste is utilized as the raw material for cement, C3A, which is a mineral of four major constituents of cement increases because the industrial waste condenses high amount of aluminum. In this study, the hydration behavior of C3A, of which hydration rate is very fast, was investigated by using a high-speed, ultra-sensitive XRD in combination of amorphous phase analysis with ²⁷Al MAS NMR, and elucidated the reaction mechanism of C3A in more detail using thermodynamic phase equilibrium and surface complexation models. The change in properties of C-S-H formed by the hydration reaction of C3S with the increase of Al content in the cement was also analyzed by using ²⁹Si MAS NMR. In addition, the influence of increase of C3A content on the fluidity of cement paste was also investigated to evaluate the limitation of industrial waste usage in cement production.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築学・建築構造・材料

キーワード：高速・超高感度XRD C3A C3S 初期水和解析 NMR 相平衡モデル 流動性 許容最大廃棄物添加量

1. 研究開始当初の背景

近年、廃棄物処理や二酸化炭素排出量の低減といった観点から、産業廃棄物のセメント原料への利用が行われている。産業廃棄物にはアルミニウム含有量が多く、セメント原料として代替利用した場合、セメントを構成する主要な 4 種類の鉱物のうち、 C_3A の含有量が増加する。 C_3A は、セメント鉱物のうち最も反応速度が速く、発熱量も大きいことからコンクリートの流動性や凝結に大きな影響が知られているが、現在でも水和反応や流動性に及ぼす影響のメカニズムについては詳細に検討されていない。

この理由としては、 C_3A の水和速度は非常に速く水と接してから 60 分以内で反応が終了するため、従来の多くの水和反応解析方法では測定できなく、またリアルタイム測定ができる熱量計分析では鉱物毎の水和が判別できない欠点を有するためであった。従来の方法の中で XRD-リートベルト法は鉱物ごとの測定ができる点で優れているが、1 回の測定に約 2 時間を要するため C_3A の水和反応をリアルタイム測定することはできず、XRD 測定の迅速化が強く要望されていた。

最近、高速・高感度 XRD 検出器がわが国でも開発され、従来の方法では 2 時間かかっていた XRD 測定が、12 分間で可能となり、水和した試料をその場で観察できる可能性がでてきており、水和反応が非常に早い C_3A の水和反応挙動を精緻に解析できる方法が可能になる状況になってきている。

2. 研究の目的

本研究では、上記の高速・超高感度 XRD 検出器を用いて、水和反応が非常に早い C_3A の水和反応挙動を精緻に解析するとともに、 ^{27}Al MAS-NMR も併用して非晶質物質の生成を考慮した C_3A の水和反応解析も行い、 C_3A の反応機構をより詳細に検討した。また、セメント中の Al 量の増加に伴いセメント中の C_3S の水和反応で生成する C-S-H 構造が変化するかについても、 ^{29}Si MAS-NMR によって解析を行った。

さらに、 C_3A の水和による反応物の生成量と表面電位の変化がコンクリートやモルタルの流動性へ及ぼす影響を明らかにすることによって、廃棄物の許容最大混和量を提示することを試みた。

3. 研究の方法

本研究では、次の 2 つの研究テーマを並行して実施した。

- (1) 高速・高感度 XRD 法と ^{27}Al MAS-NMR および ^{29}Si -NMR 法を融合して、非晶質な水和生成物の生成や、Si と Al の置換による水和生成物の化学構造の変化を考慮したセメント中の C_3A および C_3S の水和反応解析の高度化を図った。
- (2) セメント硬化体中の主たる水和生成物である C-S-H (Calcium silicate hydrate, カル

シウムシリケート水和物) の界面電気化学的な性質に及ぼす C_3A から溶出した Al の影響を、C-S-H および Si を Al と置換した C-A-S-H を合成してゼータ電位計を用いて測定した。

- (3) 上記の界面電気化学的な性状の変化を考慮して、熱力学的平衡論に基づいた地球化学モデルコード (PHREEQC) を用いて C_3A -Gypsum 系の水和反応の経時変化を予測する水和反応モデルの検討を行った。
- (4) 無機イオン及び有機物が混入した時の硬化セメントペーストの流動性に及ぼす C_3A 量の影響を、上記の水和解析手法を用いて解明し、流動性から見た廃棄物の許容最大混和量の予測について検討を行った。

4. 研究成果

本研究で得られた結果は、以下の通りである。

- (1) 高速・高感度 XRD 検出器の導入により、従来に比べ測定時間を 1/12 である約 10 分まで短縮することに成功し、水和速度の速い C_3A や C_3S の水和反応をリアルタイムで観察することが可能となった。なお、 C_3S の水和生成物である C-S-H は低結晶性物質のため、その生成量をリアルタイムで定量化するためには標準物質を試料に添加・混合する内部標準法ではなく、標準物質を単独で測定した XRD プロファイルを対照とすることで試料中の非晶質量を算定できる、いわゆる外部標準法で定量化する必要がある。本研究では、普通セメントおよび高炉セメント硬化体の同一試料について、内部標準および外部標準法による XRD-Rietveld 解析を行い、外部標準法によるセメント鉱物やスラグ反応率、水和生成物量の定量方法を構築した。
- (2) XRD-Rietveld 解析を用いて、図 1 に示す C_3A -Gypsum 系で、結晶質の Ettringite が水和初期から生成し、Gypsum が消費すると Monosulfate が生成するという既知の事実を確認した。なお、結晶性水和物の生成量以上に C_3A の溶解が生じているのが認められ、非晶質な C-A-S-H 水和物が水和初期から生成し、材齢を経るごとに増大することを明らかにすることができた (図 1) 。

この C-A-S-H 系非晶質物質の組成を定量化するため、XRD-Rietveld 解析から求めたセメント成分の溶解量と、析出した結晶質水和物量との差異から非晶質の CaO/Al_2O_3 比を化学量論的に求めた。結果は図 2 に示すとおりであり、各材齢における非晶質物質の CaO/Al_2O_3 比は Gypsum の添加量が増すと増大する傾向にあるが、その値は概ね 3.0 ~ 4.5 で推移した。他方、 SO_3/Al_2O_3 比は図 3 に示すようになり、非晶質物質は材齢初期から硫酸イオンを含んでおり、図 1 に示す

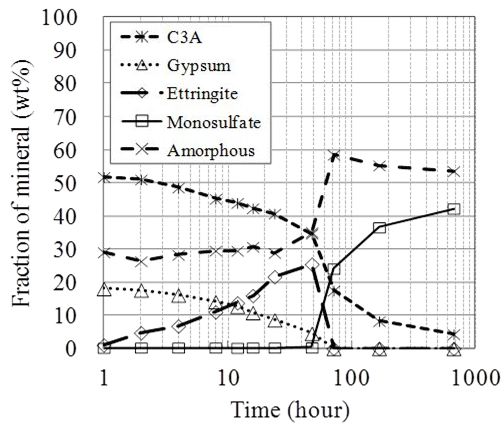


図1 C₃A-Gypsum系の相図
(Gypsum/ C₃A=1/3 mol比)

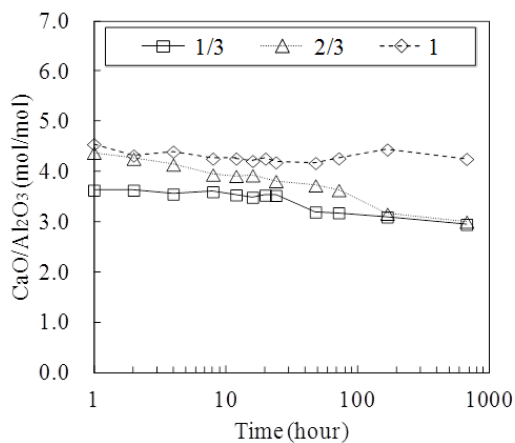


図2 C₃A-Gypsum系で生成した非晶質
C-A-S-HのCaO/Al₂O₃比

Ettringiteの急激な減少、および Monosulfateの急激な増大と同じタイミングで急激に減少することが認められた。また、Gypsum添加量がC₃A 1molに対し1/3molと少ない場合にはSO₃/Al₂O₃比は0.6~0.5と低いが、2/3 molモル以上ではほぼ同じになり、1.5~1.0程度で推移した。これは、²⁷Al MAS-NMRを用いた非晶質物質まで含めた水和生成物の定量でも確認され、水和初期には非晶質のEttringiteが生成し、Gypsumが消費されるとMonosulfateに転化することが示された。

- (3) セメントに混合材料や混和材として添加される廃棄物のAl分の増大、および廃棄物を原料として製造されるセメント中のC₃Aの増大が流動性に及ぼす影響を明らかにするために、廃棄物やC₃Aから溶出したAlの影響を受けて生成するC₃Sの水和生成物であるC-A-S-Hを合成して、その表面電位を測定し、廃棄物やC₃A中のAl量の増大がセメント粒子の表面科学的性状に及ぼす影響を調べた。得られた結果から、C-A-S-HはAlを含まないC-S-Hに比べ負の表面電位

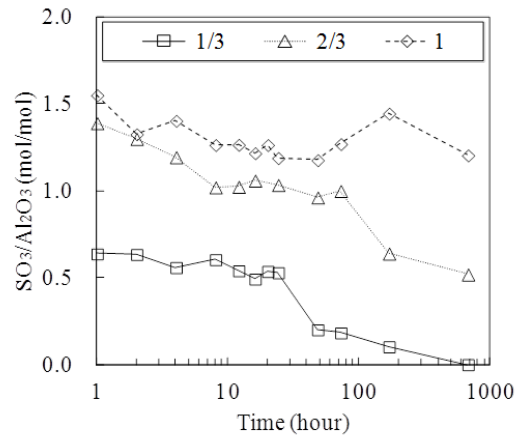


図3 C₃A-Gypsum系で生成した非晶質
C-A-S-HのSO₃/Al₂O₃比

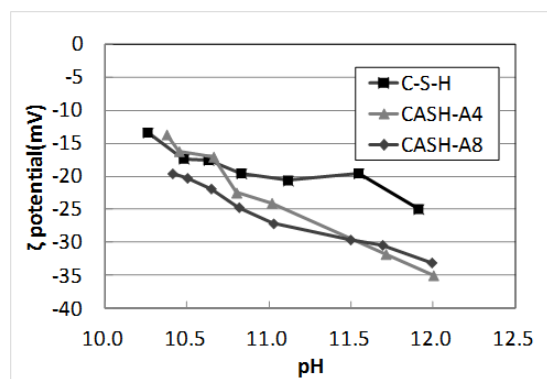


図4 NaOH溶液中のC-S-HとC-A-S-Hの
ゼータ電位とpHの関係

を示し、CaやNaイオンなどの陽イオンの吸着量が増大し、またClイオンなどの陰イオンの吸着量も増大することが判明した。

図4に、NaOH水溶液中でのSiとAlを同型置換したC-A-S-HのpH-ゼータ電位は関係を示す。C-S-Hに比べ同一pHで負の方向にシフトするのが確認され、pHが12.0程度までは溶液のpHの増大に応じてシフト量が増すことからpH依存電位と推論され、C-S-H末端で発生している表面電荷に起因すると考えられる。

なお、表面電荷は、セメント・コンクリートの流動性に強く影響することが知られたおり、上記の新知見は廃棄物の利用が流動性に大きな影響を与えることを示唆するものといえる。

本研究では熱力学的平衡論を用いてC₃A-Gypsum系の水和反応のモデル化を試みた。その結果、図5に示すように相平衡モデルのみではEttringiteがMonosulfateへ変化しない結果となった。また、各材齢において固相、液相が化学平衡に達したとき、固相に残るGypsumの量は実測値と比較すると少ない結果

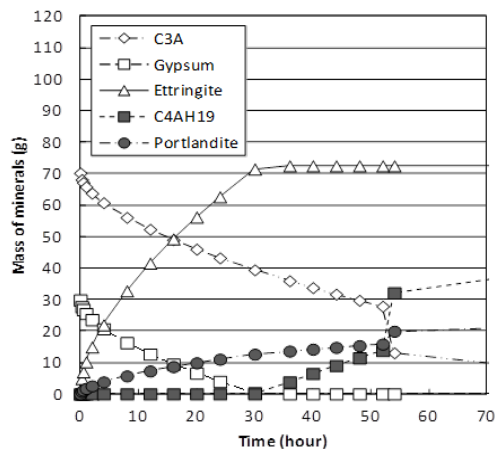


図5 XRD-Rietveld 解析により求められた各相の存在比率の経時変化

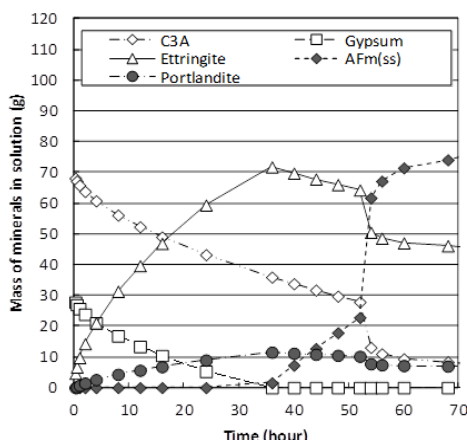


図6 熱力学的相平衡モデルから求められた各相の存在比率の経時変化

となった。さらには各実験において観測されなかった $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成する結果が得られた。この理由として、相平衡反応の計算では溶出したイオンが液相中に均一に分布していると仮定していることが挙げられる。しかし、実際の反応系では、表面近くの電気二重層の存在を考慮する必要がある。本研究では、電気二重層中での特異なイオン分布を考慮した相平衡を表面錯体モデルで表現することを検討した。その結果、 C_3A 表面の拡散二重層中では C_4AH_{19} 、Monosulfate、アルミナゲルのみが生成し、液相中では Gypsum が全て溶解するまで Ettringite が多量に生成する結果が得られた。また、Gypsum が全て消費された後に、Monosulfate が生成する結果が得られた。さらに、Ettringite と C_3A との反応によって AFm が生成する反応を考慮して、再度予測値を算出したところ、図 6 に示すように、実際の系に近い推定値を得ることができた。

- (4) 廃棄物中からもたらされる微量成分として、上記の Al 成分の他に、硫酸塩お

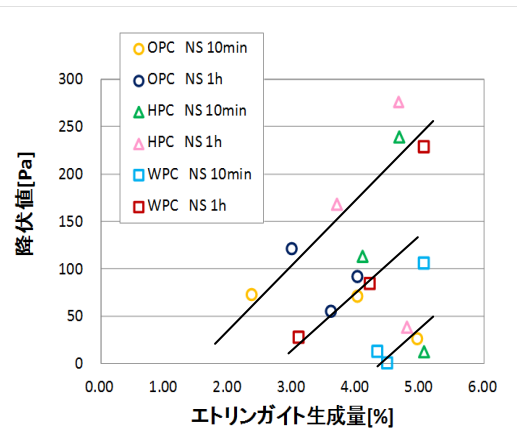


図7 Ettringite 生成量がナフタレンスルホン酸塩添加セメントペーストの降伏値に及ぼす影響

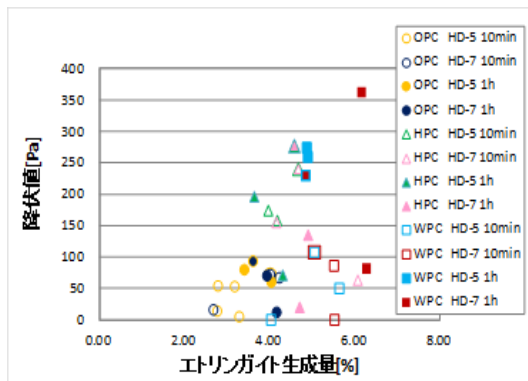


図8 Ettringite 生成量がメタカルボン酸塩添加セメントペーストの降伏値に及ぼす影響

よびナフタレンスルホン酸とメタクリル酸の有機物を対象として、これらが C_3A の水和反応および流動性に及ぼす影響とについて検討を行った。水和初期に生成した Ettringite 生成量とセメントペーストの流動性（降伏値）の関係を図 7 および図 8 に示す。

ナフタレンスルホン酸塩の場合には、添加量毎に Ettringite と降伏値の間に線形関係が認められ、水和物の生成により流動性が低下することが確認された。

他方、メタクリル酸塩の場合には、Ettringite 生成量と降伏値との間には明確な関係は認められないことが分かる。なお、より詳細にメタクリル酸塩の吸着量、Ettringite 生成量および液相中の SO_4^{2-} イオン濃度と降伏値との関係を重回帰分析で調べると図 9 に示すような高い相関性が得られた。各変数を最大値で除して正規化した時の重回帰式は以下のようになり、吸着量と Ettringite 生成量の寄与がほぼ等しく、かつ流動性に対し逆に作用していることが認められる。

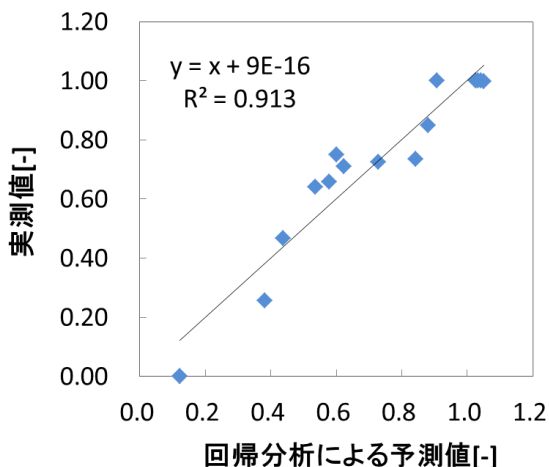


図9 正規化した吸着量，Ettringite 生成量および液相中の SO_4^{2-} 濃度を説明変数とした重回帰分析による降伏値の予測値と実測値の関係

$$Y = aX_{ad} + bX_{Et} + cX_{sul} + d \quad [1]$$

ここに、 a, b, c, d ：重み係数， X_{ad} ：正規化した PC 吸着量， X_{Et} ：正規化したエトリングイト生成量， X_{sul} ：正規化した SO_4^{2-} イオン濃度， Y ：正規化した降伏値

Ettringite の生成量は前項で示したように、表面錯体を考慮した熱力学的平衡モデルで予測することができる。これより、所要の流動性を与える降伏値を指定すると、ナフタレンスルホン酸塩添加系では、流動性の観点から C_3A の最大値を求めることができ、廃棄物中の Al 量の増大によるセメントクリンカ中の C_3A 量を既往の実験式に基づき推定するならば、廃棄物の許容最大使用量を推定することが可能となる。一方、メタクリル酸塩の場合、廃棄物の許容最大使用量を推定するには、吸着量の予測が必要であり今後の更なる検討が必要である。

まお、今回用いたメタクリル酸塩はポリエチレンオキシドをメタクリル酸にグラフトしたコポリマーであり、嵩高い吸着層を形成することが知られている。これより図7と図8に示される有機物の流動化作用の相違は、有機物が水和生成物量よりも嵩高く吸着しているか否かで支配されていることが示唆される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 14 件)

- 1) 黒岩秀介, 陣内浩, 並木哲, 名和豊春：人口軽量細骨材による高強度コンクリー

トの自己収縮低減, 日本建築学会構造系論文集, Vol.79, No.695, pp.19-26, 2014 (査読有)

- 2) 胡桃澤清文, 名和豊春：セメント硬化体の塩化物イオン吸着に及ぼすカルシウム溶脱の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.129-136, 2014 (査読有)
- 3) 粟村友貴, 名和豊春： CaCl_2 の添加がエーライトの水和反応に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.71-78, 2014 (査読有)
- 4) 畠山葵, 黒澤利仁, 粟村友貴, 名和豊春：アルミネート層の水和反応解析 - 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, 2014 (査読有)
- 5) 上仲壮, 合田義, 名和豊春：セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散におけるアルカリイオン濃度の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.399-406, 2014 (査読有)
- 6) 森田大志, 後藤卓, 名和豊春：ポリカルボン酸系分散剤の化学構造が炭酸カルシウムへの吸着挙動と懸濁液の粘性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.399-406, 2014 (査読有)
- 7) 後藤卓, 森田大志, 名和豊春：粒度分布を考慮した濃厚系凝集サスペンションの流動性予測, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.587-594, 2014 (査読有)
- 8) Kurumisawa, K., Nawa, T., Owada, H. and Shibata M.: Deteriorated hardened cement paste structure analyzed by XPS and ^{29}Si NMR techniques, Cement and Concrete Research, Vol.52, pp.190-195, 2013 (査読有)
- 9) 粟村友貴, 黒澤利仁, 名和豊春, 湊大輔: HM の新しい定量方法を用いた C_3S , C_2S の水和解析, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.47-54, 2013 (査読有)
- 10) 森田大志, 後藤卓, 名和豊春：分散剤の化学構造と炭酸カルシウム粒子表面の吸着サイトが分散剤の吸着挙動に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.55-62, 2013 (査読有)
- 11) 黒澤利仁, 湊大輔, 名和豊春, 服部廉太: ^{29}Si MAS NMR と ^2H NMR による考察, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.63-70, 2013 (査読有)
- 12) 胡桃澤清文, 名和豊春：高炉スラグペーストの電気伝導性による塩分浸透性と微細構造評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.127-134, 2013 (査読有)
- 13) 畠山葵, 山本準紀, 名和豊春, 金橋康二: 非晶質物質の生成を考慮したアルミネート相の水和反応解析, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.230-236, 2013 (査読有)

- 14) 合田義, 岩佐瑛大, 名和豊春: 高炉スラグ添加セメント硬化体における塩化物イオンの拡散モデル, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.390-397, 2013 (査読有)

〔学会発表〕(計 14 件)

- 1) 森永佑加, 栗村友貴, 畠山葵, 名和豊春: 熱力学的平衡論に基づく C_3S の水和反応解析, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.40-41, 2014
- 2) 佐川孝広, 名和豊春: X 線回折外部標準法によるセメント系材料の水和反応解析, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.42-43, 2014
- 3) 畠山葵, 名和豊春: Alite- C_3A -Gypsum 系の水和反応における相互作用機構の解明, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.46-47, 2014
- 4) 後藤卓, 安藤雅将, 田中健貴, 名和豊春: フラクタル凝集構造を有する濃厚系サスペンションのレオロジーモデルの構築, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.108-109, 2014
- 5) 安藤雅将, 後藤卓, 田中健貴, 名和豊春: セメントの水和による液相イオンの変化と水和生成物が楕形高分子の流動性改善効果に及ぼす影響, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.148-149, 2014
- 6) 齋藤聖也, 上仲壮, 合田義, 名和豊春: 高炉スラグ添加セメント硬化体における塩化物イオンの吸着に及ぼす C-A-S-H の影響, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.298-299, 2014
- 7) 上仲壮, 合田義, 名和豊春: セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散におけるアルカリイオン濃度と C-A-S-H の影響, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, 東京, pp.42-43, 2014
- 8) 後藤卓, 名和豊春: 凝集系レオロジーモデルによる一次粒子径の影響評価, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京, pp.14-15, 2013
- 9) 栗村友貴, 黒澤利仁, 名和豊春: $CaCl_2$ の添加が $CaSiO_3$ の水和反応に及ぼす影響, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京, pp. 62-63, 2013
- 10) 畠山葵, 黒澤利仁, 栗村友貴, 名和豊春: アルミネート層の水和反応解析 - 熱力学的平衡論による検証, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京, pp. 64-65, 2013
- 11) 黒澤利仁, 名和豊春, 畠山葵, 栗村友貴: 湿度養生下における白色セメントペースト内の水和反応, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京, pp. 66-67, 2013
- 12) 胡桃澤清文, 名和豊春: X 線光電子分光法によるセメント硬化体の分析, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京,

pp. 78-79, 2013

- 13) 合田義, 上仲壮, 名和豊春: C-S-H および C-A-S-H への各種イオンの表面吸着反応, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京, pp. 126-127, 2013
- 14) 上仲壮, 合田義, 名和豊春: セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散におけるアルカリイオン濃度の影響, 第 67 回セメント技術大会講演要旨 2013, 東京, pp. 128-129, 2013

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名和 豊春 (Nawa Toyoharu)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 30292056

(2) 研究分担者

胡桃澤 清文 (Kurumisawa Kiyofumi)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 40374574

(3) 連携研究者 なし