

論文 水蒸気吸着等温線による珪酸カルシウム水和物の細孔構造解析

松下 文明^{*1}・青野 義道^{*2}・柴田 純夫^{*3}・濱 幸雄^{*4}

要旨：セメント系材料の代表的なバインダーである C-S-H ゲル（硬化セメントペースト）、1.1nm-トバモライト、ゾノトライトの細孔構造を種々の手法で評価した。²⁹Si-NMR スペクトルから、結晶性（シリケートアニオン鎖重合度）は、C-S-H ゲル<1.1nm-トバモライト<ゾノトライトの傾向であった。水蒸気吸着等温線の解析結果から、1.1nm-トバモライトやゾノトライトで認められる層状構造が、C-S-H ゲルでは十分な成長に至っていないと考えられた。

キーワード：C-S-H ゲル、トバモライト、ゾノトライト、NMR、水蒸気吸着、細孔径分布

1. はじめに

セメント系材料の物性と耐久性は、骨材、バインダー、気泡や細孔として含まれる空隙などの要因に支配される。骨材は通常、化学的及び物理的に比較的安定である。気泡は耐凍結融解抵抗性や軽量化のために導入されるが、強度特性や物質透過性に影響を与える。材料の細孔構造は原料混練時の水/固体比に影響を受けることはもちろん、バインダーの鉱物種類や養生条件によっても大きく左右され、バインダーとそれが特徴的に持つ細孔構造がセメント系材料の諸特性に大きな影響を与える。セメント系材料のバインダーは一般にケイ酸カルシウム水和物を主要鉱物とし、硬化セメントペースト（以下、Hcp）中の C-S-H ゲル、1.1nm-トバモライト、ゾノトライトに代表される。従って、コンクリートの諸特性を明らかにする為に、C-S-H ゲルの細孔構造や結晶性に関して、古くから多くの研究がされてきた¹⁻²⁾。しかし、C-S-H ゲルは結晶性が低く、一般的な結晶性鉱物と比較して、その構造を詳細に知ることは容易でなかった。

近年、固体 NMR（核磁気共鳴）の発達により、C-S-H ゲルを含むケイ酸カルシウム水和物の結晶構造の解析³⁾が格段に進歩した。また、細孔構

造の解析手法として、従来から水銀圧入法やガス吸着法が用いられてきたが、ガス吸着データに関する新たな解析理論として ESW 理論⁴⁾が、近年提唱された。筆者らは、固体 NMR による結晶構造解析と、水蒸気吸着データの ESW 理論による解析を併用した、珪酸カルシウム水和物の層状構造に関する考察を既に報告した⁵⁾。

C-S-H ゲルと比較して、より高温での安定相である 1.1nm-トバモライト及びゾノトライトは結晶性が高く、細孔構造や層状構造も大きく異なると予想される。すなわち、C-S-H ゲル、1.1nm-トバモライト、ゾノトライトの細孔構造を比較解析することにより、C-S-H ゲルの結晶性や細孔構造、層状構造の発達の度合いがより理解しやすくなると考えられる。そこで、本研究ではこれら 3 種類のバインダーを実験室にて合成し、細孔構造を水蒸気吸着と固体 NMR を中心に種々の方法で比較評価した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

表-1 に、試料の配合及び養生条件をまとめた。試料名は、水/セメント比がそれぞれ 0.35 及び 0.55 の Hcp を Hcp35 及び Hcp55、1.1nm-トバ

*1 住友金属鉱山シボレックス（株） 技術部三重分室 工博（正会員）

*2 住友金属鉱山シボレックス（株） 技術部（正会員）

*3 住友金属鉱山シボレックス（株） 技術部 部長 工博

*4 室蘭工業大学 建設システム工学科 助教授 工博（正会員）

表-1 試料の配合 (g/バッチ) 及び養生条件

試料名	OPC	石英粉	生石灰	消石灰	水	水/固体比	養生条件1	養生条件2
Hcp35	1000	0	0	0	350	0.35	封緘養生1日	水中養生20°C, 8週
Hcp55	1000	0	0	0	550	0.55	封緘養生1日	水中養生20°C, 8週
Tob	1200	702	0	0	1320	0.79	保温養生4h	オートクレーブ養生180°C, 48h
Xon	73	893	480	466	1458	0.76	保温養生4h	オートクレーブ養生200°C, 96h

モライトを Tob, ゴノトライトを Xon と示す。原料は市販の普通ポルトランドセメント (OPC), 平均粒径約 20 μm の石英粉, 工業用の生石灰及び消石灰, 脱イオン水を使用した。Hcp はモルタルミキサーでペーストを十分に混練し, 高さ 8cm×幅 4cm×長さ 16cm の型枠に高さ約 6cm まで打ち込んだ。1 日封緘養生した後脱型し, 打ち込み後に Hcp55 にのみ僅かにブリーディングが発生したため, この影響を排除するように上部を切除して 4cm×4cm×16cm に成形し, 20°C の水中養生を 8 週行った。1.1nm-トバモライト及びゴノトライトは, 原料と水をモルタルミキサーで十分に混練した後, 4cm×4cm×16cm の型枠に注入して封緘し, 断熱材で保温して 4 時間養生後, オートクレーブ養生した。オートクレーブ養生の条件は, 1.1nm-トバモライトは 180°C で 48 時間, ゴノトライトは 200°C で 96 時間とした。試料は養生終了後すぐに, -80°C の冷却トラップを介した真空デシケータ中にて 1 週間乾燥した

後粉碎し, 各測定に供した。

2.1 分析方法

バインダー鉱物の同定として X 線回折 (XRD), 熱重量分析 (TG) と, ²⁹Si-NMR によるシリケートアニオン鎖の構造解析を行った。細孔構造の分析としては水銀圧入法による細孔径分布, 水蒸気吸着等温線を測定した。

X 線回折は, 理学電気(株)製 RINT1000 にて, CuKα線, 加速電圧 40kV, 印加電流 30mA の条件で測定した。熱重量分析は, ブルカー・エイエックスエス(株)製 TG-DTA2010SA にて, 窒素ガスフロー中, 昇温速度 20°C/min, 測定範囲室温~1000°C の条件で測定した。NMR によるシリケートアニオン鎖の構造解析は, ブルカー・バイオスピン(株)製 AVNCE400 型にて, 観測周波数 79.45MHz, 待ち時間 10 秒, 積算回数 5000 回の条件で ²⁹Si-NMR(MAS)法により測定した。水銀圧入法による細孔径分布は, 篩で 1.0~2.0mm に粒度調整したものを, Micromeritics 社製 Pore

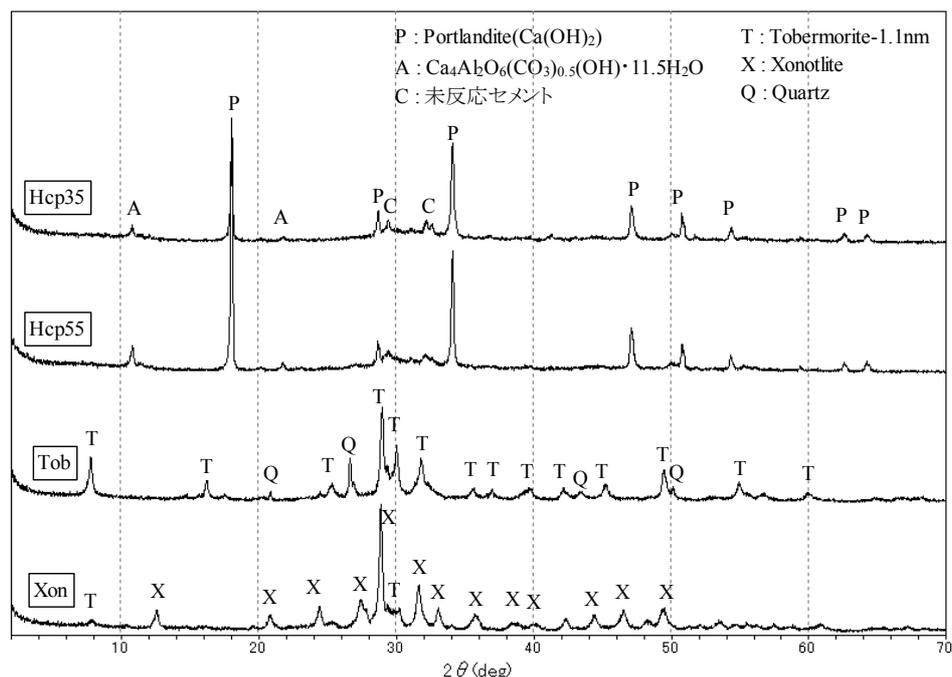


図-1 X線回折チャート

Sizer 9310 を使用して測定した。水蒸気吸着等温線は、日本ベル製 BELSORP 18 PLUS-T を使用し、30°C で 12 時間の真空脱気処理後、吸着温度 25°C の条件で測定した。

3. 結果と考察

3.1 X線回折による鉱物同定

図-1 に X 線回折チャートを示す。Hcp35 と Hcp55 では、消石灰のピークと C-S-H ゲルによる 30° 付近のハローが認められ、加えてアルミネート相の炭酸塩と未反応セメントが僅かに認められた。Tob では、1.1nm-トバモライトと僅かに石英が認められた。Xon では、ゾノトライトと僅かに 1.1nm-トバモライトが認められた。

3.2 熱重量分析 (TG)

図-2 に TG チャートを示す。加熱減量は、Hcp > 1.1nm-トバモライト > ゴノトライトの順であった。Hcp では室温～500°C 付近に緩やかな重量減少、500～580°C と 700～780°C に重量減少が認められ、それぞれ吸着水の脱離、消石灰の脱水、炭酸塩からの脱炭酸と考えられる。また、水/セメント比の高い Hcp55 の方が Hcp35 よりも加熱減量が大きかった。1.1nm-トバモライトでは Hcp と同様に吸着水の脱離によると考えられる、室温～500°C にかけての緩やかな加熱減量が認められるが、500°C 以降の加熱減量は小さい。ゴノトライトでは、室温～1000°C まで Hcp 及び 1.1nm-トバモライトよりも加熱減量が極めて小さい。ゴノトライトの 800°C における重量減少はウォラストナイト (CaSiO₃) への分解に伴う脱水と考えられる。

3.2 水銀圧入法による細孔径分布

図-3 に水銀圧入法による、微分及び累積の細孔径分布を示す。各サンプルの細孔径分布は大きく異なり、Hcp35 では水銀圧入法により測定される細孔は非常に少なく、Hcp55 では 0.01～0.03 μm、1.1nm-トバモライトでは 0.02～0.1 μm、ゴノトライトでは 0.1～0.5 μm にそれぞれ細孔が認められた。また、全細孔容量は Hcp35 < Hcp55 ≪ 1.1nm-トバモライト ≒ ゴノトライトと

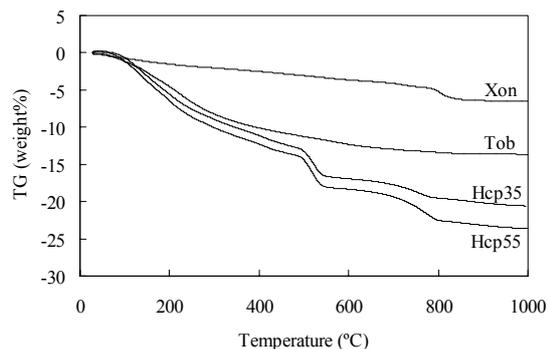


図-2 TG チャート

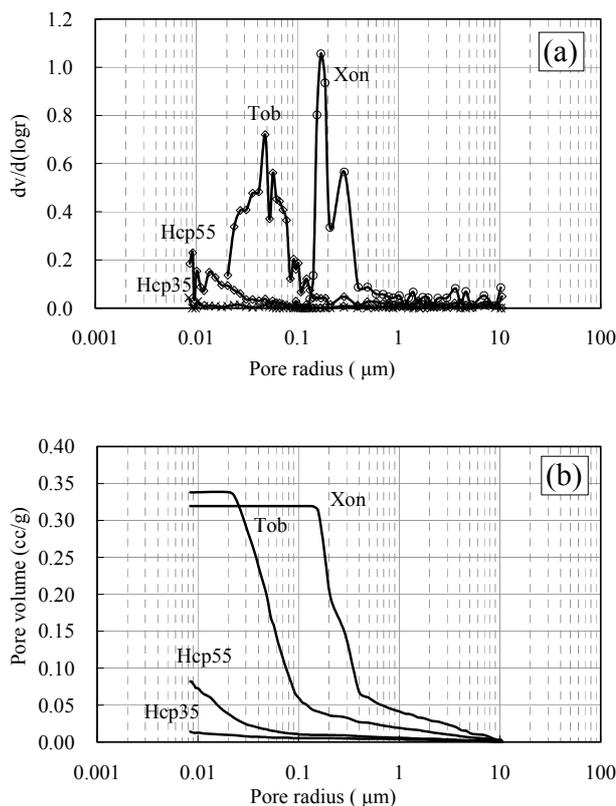


図-3 水銀圧入法による細孔径分布

(a)微分プロット, (b)累積プロット

いう傾向であった。Hcp では、水和生成物の生成によって 0.1 μm 付近の毛細管空隙が減少するが、オートクレーブ養生した 1.1nm-トバモライトやゴノトライトでは、粒子間空隙⁶⁾に相当する 0.1 μm 前後の空隙が残留すると考えられる。

3.4 ²⁹Si-NMR スペクトル

²⁹Si-NMR を用いるとシリケートアニオン鎖の構造に対応したスペクトルとして Q₀ (単鎖), Q₁ (端鎖), Q₂ (鎖中), Q₃ (分岐鎖), Q₄ (網目状) のピークが得られる⁷⁾。Q₀ は主に未水和セメントが残留している場合に認められる。Q₃ に

については、Siの配位にAlを持つ個数がそれぞれ1個、0個である $Q_3(1Al)$ と $Q_3(0Al)$ に分離⁸⁾できる。珪酸カルシウム水和物は図-4に示すようなシリケートアニオン2重鎖がCa-O層によってパッキングされた構造を有し、 ^{29}Si -NMRでは Q_1 、 Q_2 、 Q_3 が認められ、これらの量比によってシリケートアニオン鎖の結晶性を評価するこ

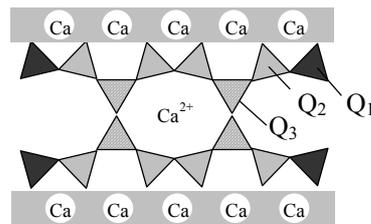


図-4 ケイ酸カルシウム水和物中のシリケートアニオン鎖 (例：1.1nm-トバモライト)

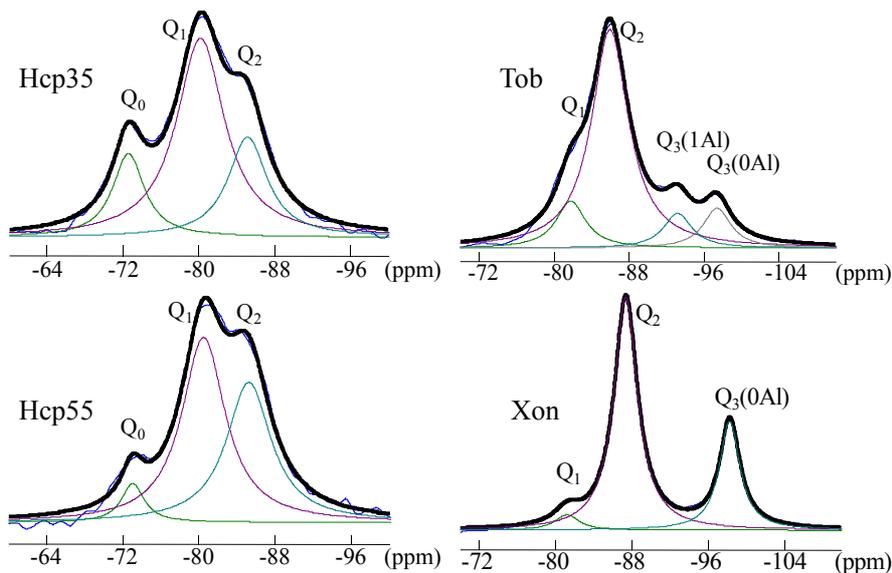


図-5 ^{29}Si -NMR スペクトル

とができる。 Q_3 はCa-O層のパッキング方向の重合程度を示しており、 Q_3 が多いほど、層状構造が発達することを示す。 Q_2 及び Q_1 は主にCa-O層に平行な方向の重合度を示しており、 Q_2 が多いほど、また Q_1 が少ないほど、シリケートアニオン鎖が伸長していることを示す。

図-5に ^{29}Si -NMRスペクトルを、図-6にピーク分離後の $Q_0 \sim Q_3$ ピーク面積率を示す。Hcpでは Q_0 、 Q_1 、 Q_2 が認められ、 Q_3 は認められない。Hcpでは Q_3 を持たないことから、層状構造はあまり発達していないと考えられる。Hcp35とHcp55を比較すると、 Q_1 については同程度であるが、Hcp55の方が Q_2 が多く、未水和セメントの存在を示す Q_0 が少ないことから、水/セメント比の高いHcp55の方がセメントの水和反応及びケイ酸カルシウム水和物の重合が進んでいると判断できる。TobとXonでは Q_1 、 Q_2 、 Q_3 が認められ、 Q_0 は認められなかった。 Q_0 が認められないことから、セメントは全て水和していると考え

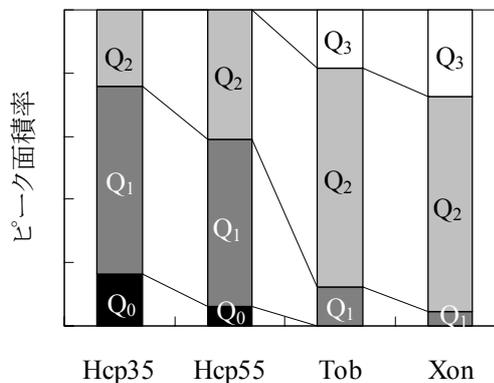


図-6 ^{29}Si -NMR スペクトルの $Q_0 \sim Q_3$ 面積率

えられる。TobとXonでは、 Q_3 が認められることから、層状構造が成長していると考えられる。1.1nm-トバモライトとゾノトライトを比較すると、ゾノトライトの方が Q_1 が少なく Q_3 が多いことから、シリケートアニオン鎖の重合と層状構造の成長がより進んでいると判断できる。

以上の結果から、今回のサンプルにおける結晶性は、高い順に $Xon > Tob > Hcp$ (Hcp55 $>$ Hcp35)と判断される。

3.4 水蒸気吸着等温線と ESW 解析

(1) 水蒸気吸着等温線

図-7に水蒸気吸着等温線を示す。平衡含水率は Hcp > Tob > Xon の順であった。吸着時と脱着時の平衡含水率に差を生じるヒステリシスは、Hcp では顕著に認められ、Tob では若干認められ、Xon ではほとんど無かった。

(2) ESW 解析

水蒸気吸着等温線の解析には ESW 理論⁴⁾を用いた。本理論の基礎式は ESW (Excess Surface Work ; Φ) であり、次式で定義される。

$$\Phi = n_{\text{ads}} \cdot \Delta\mu \quad (1)$$

ここで n_{ads} は吸着量、 $\Delta\mu$ は化学ポテンシャル変化 ($\Delta\mu = RT \ln(p/p_s)$)、 T : 絶対温度(K)、 R : ガス定数、 p/p_s : 吸着ガス相対圧)である。吸着量に対して ESW(Φ)をプロットすると、図-8 (a)に示すような極小値を持つ曲線が得られ、各吸着パラメーター ; n_{mono} (単分子吸着量)、 Φ_{mono} (単分子吸着時の吸着ポテンシャル)を得ると共に、式(2)を導いている。

$$\ln|\Delta\mu| = -1/n_{\text{mono}} \cdot n_{\text{ads}} + \ln|\Delta\mu_0| \quad (2)$$

図-8 (b)は、式(2)に示す化学ポテンシャル変化の自然対数と吸着量の関係を示す。筆者ら⁵⁾は微粒子分散系、ALC、Hcp の水蒸気吸着等温線の ESW 解析を行い、式(2)の ESW 積分プロットにおいて ALC (1.1nm-トバモライト) では明瞭な2箇所屈曲点を示し、これがケイ酸カルシウム水和物の層状構造を反映していると考察した。

図-9に ESW プロットを示し、本プロットから得られる Φ_{mono} と n_{mono} 、及び n_{mono} に水分子の分子占有面積を掛けて求められる ESW 比表面積⁴⁾、さらに同じ水蒸気吸着データによる BET 比表面積を表-3に示す。比表面積は、ESW 法及び BET 法の両方において、Hcp > Tob > Xon の順となった。 Φ_{mono} は単分子吸着時の吸着ポテンシャルを示しており、Hcp < Tob << Xon の順となり、特に Xon の吸着ポテンシャルが高かった。すなわち、NMR で考察された結晶性が高いほど吸着ポテンシャルが高く、Hcp 及び 1.1nm-トバモライトでは吸着水分子の安定性が高くより化学

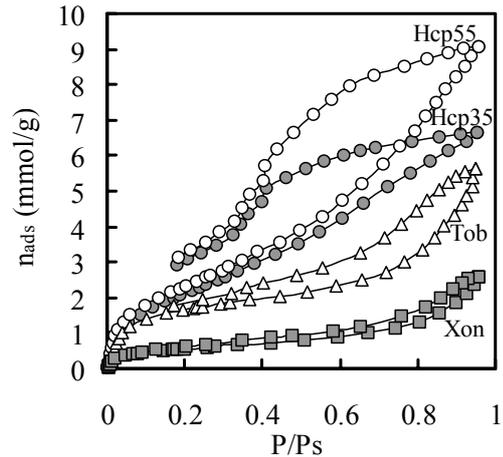


図-7 水蒸気吸着等温線

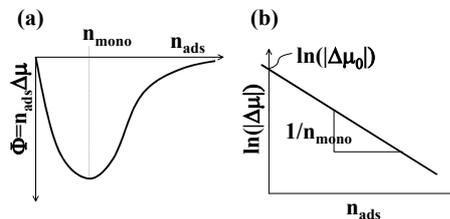


図-8 ESW 理論による水蒸気吸着データの (a)ESW プロットと(b)ESW 積分プロット

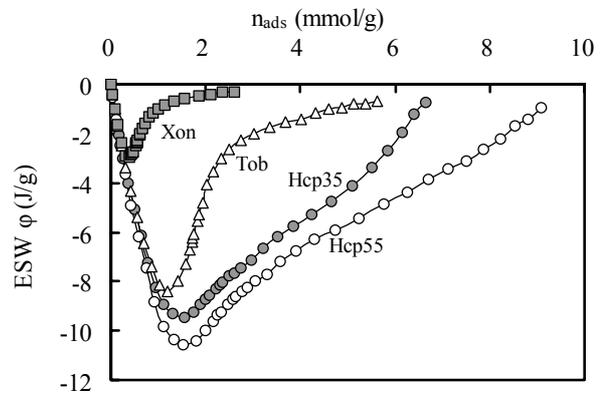


図-9 ESW プロット

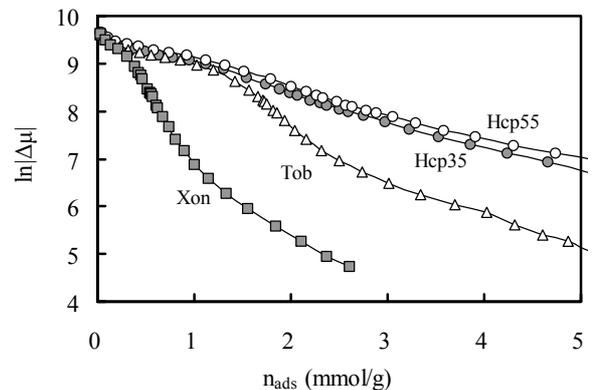


図-10 ESW 積分プロット

表-3 ESW 吸着パラメーターと比表面積

	ESW理論		BET理論	
	Φ_{mono} (J/g)	n_{mono} (mmol/g)	$A_{\text{ESW}}(\text{H}_2\text{O})$ (m^2/g)	$A_{\text{BET}}(\text{H}_2\text{O})$ (m^2/g)
Hcp35	-9.44	1.55	116	147
Hcp55	-10.56	1.52	114	159
Tob	-8.42	1.20	90.1	101
Xon	-2.96	0.39	29.0	35.2

吸着的であり、ゾノトライトでは物理吸着の傾向が強いと云える。

図-10に ESW 積分プロットを示す。Xon 及び Tob では明瞭な 2 箇所屈曲点が認められ、層状構造が成長していると推察できる。一方、Hcp では屈曲点が認められないため、本試料中の C-S-H ゲルでは層状構造の成長には至っていないと推察できる。これは、 ^{29}Si -NMR スペクトルにおいて層状構造の成長を示す Q_3 が Hcp では認められず、Tob 及び Xon で認められたこととよく一致する。

C-S-H ゲルはトバモライトに似た構造を持ちながら結晶性が低いため、低結晶性トバモライトと呼ばれることもある¹⁾。しかしながら、今回の NMR 及び水蒸気吸着等温線の解析結果から、特に 1.1nm-トバモライトやゾノトライトが有する層状構造について、本研究の養生条件における C-S-H ゲルでは十分な成長には至っていないと考えられる。

4. まとめ

- (1)加熱減量は、Hcp > 1.1nm-トバモライト > ゾノトライトの順であった。
- (2)水セメント比 0.55 の Hcp では 0.01~0.03 μm 、1.1nm-トバモライトでは 0.02~0.1 μm 、ゾノトライトでは 0.1~0.5 μm に細孔が認められた。
- (3) ^{29}Si -NMR スペクトルから推察されるケイ酸カルシウム水和物の結晶性（シリケートアニオン鎖重合度）は、Hcp < 1.1nm-トバモライト < ゾノトライトの傾向であった。
- (4)結晶性の高いバインダーほど、単分子吸着時の水蒸気の吸着ポテンシャルが高かった。
- (5)ケイ酸カルシウム水和物の層状構造を示す

^{29}Si -NMR スペクトルの Q_3 が認められる 1.1nm-トバモライト及びゾノトライトでは、筆者らの既往の研究と同様に、水蒸気吸着の ESW 積分プロットにて明瞭な屈曲点が認められた。

(6) 1.1nm-トバモライトやゾノトライトで認められる層状構造について、本研究の養生条件における C-S-H ゲルでは十分な成長には至っていないと考えられた。

参考文献

- 1) Taylor, H. F. W.: The Chemistry of Cements, Academic Press, 1964
- 2) 近藤連一, : 多孔材料, 技法堂出版, 1973
- 3) Colombet, P. et al. (eds.): Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Springer, 1998
- 4) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: A Model to Describe Adsorption Isotherms, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 180, pp.70-76, 1996
- 5) 松下文明, 青野義道, 柴田純夫: 水蒸気吸着等温線によるセメント系材料の細孔構造解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.573-578, 2004
- 6) Prim, P. and Wittmann, F. H.: Structure and Water Absorption of Aerated Concrete, Autoclaved Aerated Concrete - Moisture and Properties, Elsevier, pp. 55-69, 1983
- 7) Klur, I. et al.: C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement - Based Materials, Springer, pp.119-141, 1998
- 8) Komarneni, S. et al.: ^{27}Al and ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Al-Substituted Tobermorites, Journal of Materials Science, 20, pp. 4209-4214, 1985