セメントの初期水和における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過飽和溶解

近 藤 和 吉・藤 井 欽二郎

(工業技術院 東京工業試験所)

Occurrence of Supersaturated Solution with Respect to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Portland Cement Paste

By

Wakichi KONDO and Kinjiro FUJII

(National Chemical Laboratory for Industry)

As a measure of supersaturation with respect to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the solution of portland cement paste, $W/C=0.6$, a saturation ratio was used, which was defined by the ratio of actually determined product $m'_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m'^2_{\text{OH}^-}$ to the solubility product, both in molalities, at the same ionic strength. For three of five cements examined, there was seen the time correspondance between the occurrence of maximum saturation ratio of about 3 and the beginning of intensive rise of heat liberation rate. This was true for the cement paste with or without addition of soluble salt after pre-leaching treatment of cement with a large amount of water. For the other two cements, the maximum saturation ratio was established in an hour, while the rise of heat liberation rate was two to three hours late.

[Received September 20, 1973]

1. 緒 言

ポルトランドセメントに水を混合した直後に起る反応は、脱水された状態の石膏の溶解—晶出反応とアルミネート相およびフェライト相からのエトリンジャイトの生成とで、その反応量は約 4 cal/g セメントの発熱に相当する¹⁾。これに対して、エーライト相の水和は遅く、いわゆる誘導期間を置いて 3～4 時間から急激に開始するが、その機構の詳細はいまだに明らかにされていない。

しかし、著者らは珪酸三石灰(C_3S)純相に関して、ペースト液相中における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の最大過飽和時点と C_3S の反応率の急昇する時期とがほぼ一致することを認め、さらに、この反応率の上昇が、 C_3S 粒子表面における $\text{CSH}(\text{II})$ 核生成—成長の増殖的反応にもとずくとの知見を得て反応速度式を提出した²⁾。このような水和反応過程が、ポルトランドセメントにおいても出現するものかどうかを知るには、まず、液相中における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の最大過飽和時点と反応率の加速度的立上りの時期とが

相關関係にあるかどうかを確かめなければならない。本報告はこれに関するものである。

2. 実 験

2.1 試 料

ポルトランドセメントおよびクリンカーは表-1 の分析値のもので、市販セメント2種類、クリンカー3種類で、クリンカーには 200 メッシュ通過の特級 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 5% 添加した。水和は $W/C=0.6$ 、水和温度 20°C の条件下で行ない、ペースト養生期間中液相の分離を防ぐため、フィラーとして、熔融アルミナ(粒径 32μ) および塩化ビニール繊維(長さ $0.5\sim 1\text{mm}$) をセメントに対してそれぞれ 65, 3% を添加した。水和実験は常温で、一旦多量の水を加えて、セメント分 2% の懸濁液をつくり、汙別したペーストについても実施された。この際のペースト中水量は約 0.55 である。

2.2 液相の分析

ペースト中の液相の採取は、ハンドプレスによる汙紙

Table 1. Analytical compositions of five cements examined.

(wt %)

Cement No.	Ig. loss	Insol.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Free CaO
I	0.6	0.4	23.9	4.5	3.6	63.9	1.1	1.7	0.31	0.69	0.51
II	0.4	0.5	22.8	4.9	3.1	64.6	1.6	1.4	0.39	0.51	0.18
III	0.3	0.7	21.6	5.3	2.8	66.5	1.3	0.5	0.42	0.67	1.22
IV	0.2	0.5	22.6	5.4	3.0	65.3	1.1	0.7	0.40	0.58	0.33
V	0.1	0.2	23.4	5.0	4.0	62.2	1.5	1.7	0.38	1.40	0.20

Fig. 1. Practical ion solubility product $K_{sp}(p)$ versus ionic strength, the data of Hansen and Pressler⁴⁾ being used.

吸収法³⁾によった。Ca²⁺イオンは常法のキレート滴定により、SO₄²⁻はBaCl₂添加の間接キレート滴定法⁴⁾によった。OH⁻イオンは過剰のHClを加えてからの逆滴定により、また、アルカリイオンは陰、陽イオンのバランスから計算し、一部炎光法により実測した。

2.3 カロリメトリー

カロリメトリーは双子型伝導熱量計（応用電気研究所製CM-502型）によった。なお、懸濁処理後のペーストについては、ペーストをそのままセルに移して発熱過程を自己記録させた。

2.4 過飽和度の算出

水酸化カルシウムの溶解平衡を溶解度積を用いて表現すると、

$$K_{sp}^0 = m_{Ca^{2+}} + m_{OH^-} - \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{OH^-} \dots \dots \dots (1)$$

$$= K_{sp}(p) \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{OH^-} \dots \dots \dots (1)'$$

ここに、 K_{sp}^0 はイオン強度ゼロの時の溶解度積、 $m_{Ca^{2+}}$ 、 m_{OH^-} は各イオンの容量モル濃度、 $\gamma_{Ca^{2+}}$ 、 γ_{OH^-} はそれぞれの活量係数、 $K_{sp}(p)$ は実測による溶解度積である。 $K_{sp}(p)$ を求めるには、Hansenら⁵⁾によって実測された稀薄アルカリ溶液中でのCa(OH)₂とCaSO₄・2H₂Oの溶解度のデータを用いた。これにより $K_{sp}(p)$ とイオン強度の平方根($\sqrt{I}$)との関係とを求めると、図-1のようになる。なお、図中にはCa(OH)₂純相の純水に対する溶解度積⁶⁾をプロットしたが、曲線上にのっている。いま、セメントペースト液相の分析により求められる両者のイオン濃度を $m'_{Ca^{2+}}$ 、 m'_{OH^-} とし、

$$K'_{sp}(p) = m'_{Ca^{2+}} m'^2_{OH^-} \dots \dots \dots (2)$$

(2)式によって与えられる $K'_{sp}(p)$ の同一イオン強度下での $K_{sp}(p)$ に対する比を飽和比と定義した。これが1以上であれば、Ca(OH)₂に関し、溶液は過飽和となっている。

前記Hansenらは、溶解度データを用い、アルカリ金属イオンの濃度とCa²⁺イオン（およびSO₄²⁻イオン）

の濃度との関係曲線を作製、これを利用して次のようにCa²⁺イオンの飽和度（degree of supersaturation）を定義した。すなわち、セメントペーストの液相中のCa²⁺イオン濃度実測値と、同時に実測されたアルカリ金属イオン濃度（Na⁺+K⁺）と同一なアルカリ金属イオン濃度と平衡にあるCa²⁺イオン濃度（上記関係曲線から求まる）との差をもって過飽和度とした。Rioら⁷⁾この定義を用いて、ペースト液相中のCa(OH)₂に関する過飽和状態を研究している。しかし、このような定義の仕方には疑問がもたれる（付記）。

3. 実験結果と考察

3.1 液相中イオン濃度の経時変化

5種類のポルトランドセメントにつき、20°C、W/C=0.6で混水後約8時間まで、ペースト液相中のイオン濃度の経時変化を求めた結果は、図-2、3に示される。

セメント（I）と（II）は市販のものであり、これらの各イオン濃度曲線は類似する。Ca²⁺イオンとSO₄²⁻イオンとがほぼ並行して時間と共に低下し、CaSO₄・2H₂Oとしての析出、ないしエトリンジャイトの生成を示唆している。これに対して、OH⁻イオンは時間と共に増大の傾向にあり、その勾配はアルカリイオンのそれよりやや大きい。セメント（III）と（IV）は類似の濃度曲線を描き、各イオンとも濃度の経時変化が少ない。これに対して、セメント（V）では、アルカリイオンとSO₄²⁻イオ

Fig. 2. Concentrations of several ions in the solution of paste versus hydration time, for cement (I), (II).

Fig. 3. Concentration of several ions in the solution of paste versus hydration time, for cement (III), (IV), (V).

ンの濃度が極めて高く、水和時間約5時間まで OH^{-} イオンは上昇、 SO_4^{2-} イオンは下降の曲線を描き、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出が同時に起っていることを暗示している。

3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に関する過飽和

このようなイオン濃度の測定値を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に関する飽和比の経時変化を求めた。一方、同一条件下でのカロリメトリーによる発熱速度の測定結果を一緒に図示すると、図-4, 5 のようになる。

セメント (I) と (II) は共に約2時間で飽和比が約3の最大値に達し、以後徐々に降下の傾向を示す。カロリメトリーによると、この最大値到達時点から発熱速度は加速度的に増大することが見られる。このことはセメント (V) においてもあてはまる。このように飽和比の極大時点と反応率の加速度的立上り時期とが近似することは、 C_3S 純相の水和においてはほぼ一般的な事実として確められている²⁾。したがって、セメント (I), (II), (V) に関しても、最大過飽和の出現の時点以後においては、 $\text{CSH}(\text{II})$ の結晶成長にともななって液相中に放出される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は直ちに析出し、この析出が引き金になって新しい $\text{CSH}(\text{II})$ の核生成をまねくという増殖的な核生成・成長の表面反応が、ポルトランドセメントのエーライト相粒子においても起るものであろう。

これに対し、セメント (III) と (IV) とでは各種イオン濃度の経時変化が比較的僅少である。しかし、セメント (III) では混水直後に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和比が最大となり、以降約3時間まで低減した。図-3を見ると、 OH^{-} イオン濃度は初期において減少しており、石膏の溶解にみあって、あたかも $2\text{ROH} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ここに R はアルカリ金属イオン)

Fig. 4. Variation of saturation ratio and heat liberation rate with hydration time, for cement (I), (II).

Fig. 5. Variation of saturation ratio and heat liberation rate with hydration time, for cement (III), (IV), (V).

の反応で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が析出するかのとき印象を与える。セメント (IV) では最大過飽和が水和時間約1時間で出現し、発熱速度曲線の加速度的立上りの時点と一致しない。このような時間的遅れが、いかなる理由によって生じたかに関しては、速度論的考察を含め、今後の検討にまたなければならないであろう。

Rio ら⁷⁾はポルトランドクリンカー2種類およびこれに石膏を添加したもの都合4種類につき、水/セメント=5 温度 40°C で水和を行なわせ、液相の組成と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量の経時変化を測定したところ、遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を活発に生成し始める時点と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に関する液相の最大過飽和度を示す時点とがほぼ一致することを報告している。

3.3 懸濁処理したペースト液相中における過飽和の出現

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ に関する飽和比が最大になることと、セメント水和の反応率が加速度的に上昇し始めることとの間に、因果関係があるかどうかをさらに確めるため、別の事例について実験を行なった。その事例はセメントを多量の水と共に懸濁処理すると、セメントの凝結硬化が極端に遅くなり、これに塩類を加えると、遅延が解消されることについてである⁸⁾。

セメント (I) 100 g を 5 l の脱 CO_2 水に懸濁させ、

Fig. 6. Variation of saturation ratio and heat liberation rate with hydration time, for cement (I) paste with or without addition of salt after pre-leaching with a large amount of water.

常温下10分間攪拌し汙別すると、ペースト状ケーキが得られる。このペーストの W/C は約 0.55 であり、このペーストの単味およびこのペーストにセメント固形分当り 1.0%NaCl, および 0.75%K₂SO₄ を添加した3つのペースト試料につき、それぞれカロリメトリーを行なった。その結果は 図-6 である。懸濁処理すると、セメントの凝結は異常に遅延し、約15時間ごろから徐々に発熱速度曲線の立上りが見られる。この立上りは食塩添加により短縮され、K₂SO₄ ではさらに短縮されてほぼ正常な状態に回復する。このような塩類添加の効果は、CaCl₂, Ca(NO₃)₂ においても認められた。

一方、液相中の溶出イオンの分析から Ca(OH)₂ の飽和比を求め、これを同図に示した。図から懸濁処理ペースト単味、NaCl および K₂SO₄ 添加ペーストにつき、Ca(OH)₂ に関する飽和比の最大値がそれぞれ、15, 8 時間および 2.5 時間で出現し、発熱速度曲線の立上り時期と良好な一致を見た。このような関係はセメント(IV)を懸濁処理したペーストについても成立した。

懸濁処理によりセメント凝結硬化が遅延すること、および塩類添加がその解消に有効であることについて以下に考察したい。

C₃S 純相の水と反応におよぼす混水量の影響についての実験結果を採用して考察すると、懸濁処理によりエーライト粒子の表層は水中に溶解し、Ca²⁺ イオンと珪酸イオンとの溶解度積による制約を受けてこの溶解が一段落すると、粒子表面は吸着された水分子層でおおわれて準安定化するであろう。懸濁処理をうけると核発生数が異常に少なくなり、したがって、これが成長反応にともなう Ca(OH)₂ の放出速度も遅く、過飽和到達に長時間を要すると考えてよかろう。しかるに、塩類が添加されると、CSH (II) の核生成が促進されて短時間で過飽和状態になる。一般に塩類イオンが存在すると、これがエーライト粒子表面に吸着された水分子に接近し、局所の電場を揺動させて核発生を刺激すると考察することができよう。

4. 結 論

市販ポルトランドセメントのペーストでは Ca(OH)₂ に関する過飽和溶液が形成される。実測されるイオン濃度積 $m'_{Ca^{2+}} \cdot m'^2_{OH^-}$ の同一イオン強度下における溶解度積に対する比率をもって飽和比と定義すると、飽和比は試験に供した5種類のうち3種類のポルトランドセメントにおいて、2～4時間後に最大値約3を示し、この時点から水和による発熱速度の急昇を起した。このような最大過飽和を示す時点と発熱速度が急激な立上りをみせる時期との一致は、あらかじめ多量の水で懸濁処理したセメントペーストそのもの、およびこれに K₂SO₄, NaCl, CaCl₂ などの塩類を少量添加したペーストにおいても認められた。

ただし、残りの2種類のセメントでは、最大過飽和は混水後1時間以内に出現し、一方、発熱速度曲線の上立りは2～3時間の遅れを生じた。

(付記)

石膏の溶解平衡においては、

に関し、次式が与えられる。

$$k_{sp0} = m_{Ca^{2+}} m_{SO_4^{2-}} - \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2 \quad \cdots (3)$$

ここに、 $m_{SO_4^{2-}}$, $\gamma_{SO_4^{2-}}$ は硫酸根の容量モル濃度と活量係数、 a_{H_2O} は水の活量である。いま、共存するアルカリ金属イオンにつき、濃度を m_{R^+} , その活量係数を γ_{R^+} とすると、

$$m_{SO_4^{2-}} = 0.5 m_{R^+} + m_{Ca^{2+}} - 0.5 m_{OH^-} \quad \cdots (4)$$

の関係があり、これを (3) 式に代入し、(1) 式とから m_{OH^-} を消去すると、次式が得られる。

$$k_{sp0} = m_{Ca^{2+}} (0.5 m_{R^+} + m_{Ca^{2+}} - 0.5 K^{1/2}_{sp0} m^{-1/2}_{Ca^{2+}} \gamma^{-1/2}_{Ca^{2+}} \gamma^{-1}_{OH^-} \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2)$$

すなわち、 $m_{Ca^{2+}}$ は実測されるアルカリの濃度 m_{R^+} ばかりでなく、各種イオンの活量係数 γ , したがって、溶液のイオン強度の関数ともなっている。

終りに、本研究を実施するに当り、一部、山形工業試験場西村正己氏の協力を得た。

文 献

- 1) K. Fujii, W. Kondo, *Zement-Kalk-Gips* **23**, 72 (1970).
- 2) K. Fujii, W. Kondo, *Zement-Kalk-Gips* 誌に投稿中.
- 3) K. Fujii, W. Kondo, Proc. Vth Intern. Symp. Chemistry Cement, vol. (II) (1968) p. 406.
- 4) 上野景平, “キレート滴定法” 南江堂 (1962) p. 339.
- 5) W.C. Hansen, E.E. Pressler, *I.E.C.* **39** [10] 1280 (1947).
- 6) J. Johnston, C. Grove, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3976 (1931).
- 7) A. Rio, A. Celani, M. Collepardi, *Ind. Ital. Cemento* **35**, 275 (1965).
- 8) 藤井欽二郎, 亀井秀一, 近藤和吉, セメント技術年報 **21**, 480 (1967).

(9/20/1973 受付)