

水蒸気吸着等温線に基づく C-S-H の比表面積に関する基礎的検討

名古屋大学大学院 正会員 ○五十嵐 豪
名古屋大学大学院 正会員 丸山 一平

1. はじめに

セメント硬化体の乾燥収縮挙動を分離圧の立場から検討した研究において、セメント硬化体の収縮を支配するものは、水和生成物表面と水との相互間力によって生じるものであるという結果が実験的に得られた¹⁾。しかし、水和圧理論に基づいた収縮予測を行うには、セメント硬化体の表面状態、特に C-S-H の水蒸気吸着性状をモデル化する必要がある。

そこで、本検討では合成 C-S-H の強熱減量および水蒸気吸脱着等温線を測定し、Nonat らが提案している C-S-H 溶解平衡モデルを用いて²⁾、各反応基に吸着する水分子の数のモデル化を試みた。

2. 実験概要

2. 1 C-S-H の合成

本実験では、Ca/Si モル比を 0.9, 1.1, 1.3, 1.5 となるように所定の量比の Ca(OH)₂ と非晶質シリカをイオン交換水中で 40℃一定の温度下で攪拌合成した C-S-H を用いた。

2. 1 水蒸気吸着等温試験

吸着等温線は、定容水蒸気吸着法(Quantachrome 社製 Hydrosorb1000)により、許容圧力較差 0.05mmHg, 平衡時間 300sec. で測定した。試料は前処理条件として、105℃で 24 時間脱気乾燥を行った。

2. 2 熱分析

結合水量の測定は、TG-DTA2010SA (BrukerAXS 社製)により、95%RH, 60%RH 環境下で調湿、および定温乾燥器で 105℃, 24 時間乾燥した試料 10±2mg を、N₂ フロー環境下で室温から 1000℃まで昇温速度 10℃/min. で一定昇温で行った。脱水量は、室温から 1000℃までの強熱減量分(ig.loss)と定義した。

3. 実験結果および考察

各 Ca/Si モル比の吸着等温線を図 1, および吸着等温線から BET 理論により算出した比表面積と Ca/Si モル比の関係について図 2 に示す。図 2 に示されるように、Ca/Si モル比が低下するとともに比表面積が

増加する結果が得られた。

図 3 に熱分析の結果から得た Ca/Si モル比と H₂O/Si モル比の関係について示す。このとき、物質量の計算には、1000℃における質量を Ca_xSiO_(2+x) (x=Ca/Si モル比) のように無水物のモル質量とした。図に示されるように、Ca/Si モル比によらず、H₂O/Si モル比の値はほぼ 1[mol/mol_{Si}] となった。

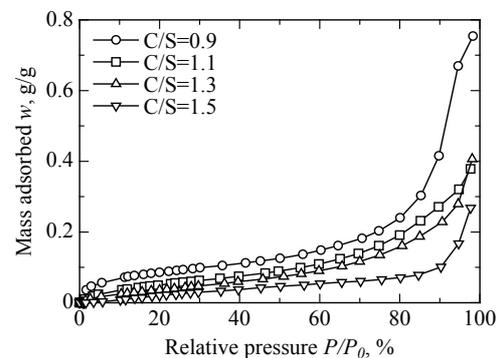


図 1 水蒸気吸着等温線

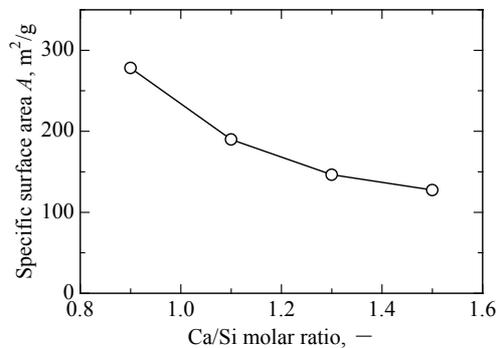


図 2 Ca/Si モル比と BET 比表面積の関係

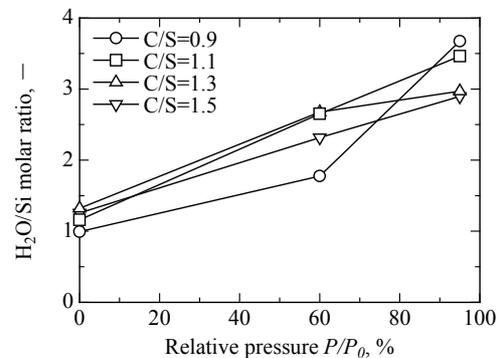


図 3 H₂O/Si モル比と相対湿度の関係

キーワード C-S-H, 溶解平衡モデル, 水蒸気吸着, Ca/Si モル比, H₂O/Si モル比, シラノール基
連絡先 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学大学院環境学研究所 TEL 052-789-3764

4. 表面錯体反応と水蒸気吸着のモデル化

前章の結果から C-S-H の構造および水蒸気吸着のモデル化を行った. 基本となる C-S-H の構造は Nonat らによる C-S-H の溶解平衡モデルとした. 以下に C-S-H 内の層状ケイ酸塩構造を構成するシリケート二量体の溶解平衡式と層状ケイ酸塩のシラノール基 -SiOH の表面錯体反応式を示す²⁾.

$$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2 + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 \quad (1)$$

$$2 \text{-SiOH} + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{-SiOSi(OH)}_2\text{OSi-} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$\text{-SiOH} \rightleftharpoons \text{-SiO}^- + \text{H}^+ \quad (3)$$

$$\text{-SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{-SiOCa}^+ + \text{H}^+ \quad (4)$$

$$2 \text{-SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{-SiOCaOSi-} + 2\text{H}^+ \quad (5)$$

$$\text{-SiOH} + \text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{-SiOCaOH} + \text{H}^+ \quad (6)$$

上記の反応式に示されるように, Ca/Si=1.0 の $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2$ を単位構造として, シラノール基の表面錯体反応により Ca/Si モル比が決定される.

上記の反応を参考に, 図3に示される 0%RH における熱分析の結果をヒドロキシ基の脱水縮合によるものとして, 図4のように単位構造モデルを仮定した. また, そこから算出される Ca/Si モル比と各反応基の構成比について図5に示す. ここで, $\text{Ca/Si} \leq 1.0$ に存在すると仮定した -SiOSi(OH)_3 基中の2つのシラノール基については, 脱水縮合していると仮定した. これは, 図3において $\text{Ca/Si}=0.9$ の C-S-H の $\text{H}_2\text{O/Si}$ モル比は他とほぼ同等だったためである.

以下に, 本検討における定義を示す.

- 1) 水蒸気はヒドロキシ基の表面のみに吸着する.
- 2) -SiOH 基は -SiOCaOH 基に比べて親水性が高い.
- 3) -SiOSi(OH)₃ 基は, 105°C 乾燥によってシロキサン結合を形成し, 1分子の水が脱離している.

上記の定義から, 各反応基における水分子の吸着モル数を決定した. 表1に仮定した水分子の吸着モル数を示し, 図6に表1の水分子吸着数から算出した BET 比表面積の推定値と実験値との比較を示す. 図に示されるように, 若干のずれは見られるものの良好に一致していることが確認された.

5. 結論

本研究では, C-S-H を合成し, 水蒸気吸着試験と熱分析から吸着水量および結合水量を測定した. 併せて, Nonat らの C-S-H の構造モデルから C-S-H の水蒸気吸着モデルの構築を行った. 本検討の Ca/Si モル比の範囲では, セメント硬化体中の高 Ca/Si モル

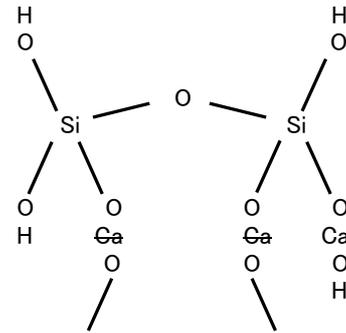


図4 C-S-H の単位構造モデル

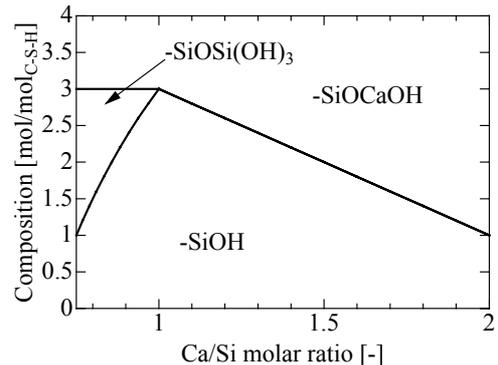


図5 Ca/Si モル比と各反応基の組成比の関係

表1 各反応基への水蒸気吸着量[mol/mol]

反応基	H ₂ O [mol/mol]
-SiOSi(OH) ₃	0.28
-SiOH	0.28
-SiOCaOH	0.04

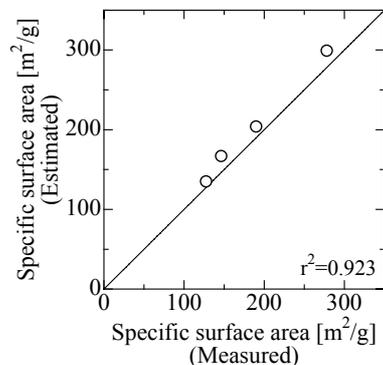


図6 BET 比表面積の予測

比の C-S-H について, 直接評価できないが, 一般に知られる Ca/Si モル比の低下による比表面積の増大について, 反応基の観点から評価することができた.

参考文献

- 1) I. Maruyama, Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste:Hydration pressure, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 8, No.2, pp.187-200, 2010.6
- 2) A.Nonat: The structure and stoichiometry of C-S-H, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1521-1528, 2004