

ポゾラン材料を混和したセメント硬化体の空隙構造モデル

(株) フジタ 技術センター 正会員 ○藤倉 裕介
中央大学 正会員 大下 英吉

1. はじめに

近年、公共工事ではコンクリート構造物の高品質化・長寿命化や環境負荷低減に関しての提案型発注が増加し、各種の混和材料を組み合わせて使用するケースも多くなっている。このように材料選定の多様化が進む中、施工者は適切な材料選定を行うとともに、硬化コンクリートに対する要求性能である構造性能と耐久性能を把握することが必要である。そのためには、これらの要求性能と関連の高い微視的な空隙構造を計画段階で評価することが重要である。本研究では、配合設計段階で任意の使用材料の構成とその水和反応過程に基づいて硬化後の空隙構造を実務的なレベルで評価できる手法を構築することを目的とし、相組成に基づき、その構成物質の粒度を仮定することで、空隙構造の算定を試みた。本報告では、ポゾラン材料を混和したセメント硬化体の空隙径分布について、実験および算定結果の比較を行い、本算定方法の適用性を検討した。

2. 材料および相組成の算定

本研究では普通ポルトランドセメント (OPC, 密度 3.15g/cm^3) を用い、混和材として高炉スラグ (BSF, 密度 2.90g/cm^3 , SiO_2 の含有率 34%) フライアッシュ (FA, 密度 2.35g/cm^3 , SiO_2 の含有率 55%), シリカフューム (SF, 密度 2.20g/cm^3 , SiO_2 の含有率 96%) を使用し、水結合材比 50% のペーストとした。混和材を用いたケースでは、普通ポルトランドセメントの 20% を置換した配合とした。普通ポルトランドセメントの相組成は、早川の報告¹⁾と同様の水和反応式を仮定し、Osbaeck の各クリンカー鉱物に関する水和率を用いて、材齢 28 日における相組成を求めた。普通ポルトランドセメントの鉱物組成および材齢 28 日における水和率を表-1 に示す。高炉スラグ、フライアッシュおよびシリカフュームを混合したケースにおけるポゾラン反応は、各混和材の材齢 28 日における既往の反応率^{2), 3), 4)}を参照し、水酸化カルシウムが消費され、Ca/Si モル比 1.0 の C-S-H が生成される反応式 ($\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H}_2$) を仮定し、セメント単体にて算定される相組成に足し合わせた。また、本報告では C_3S および C_2S から生成される C-S-H とポゾラン反応で生成される C-S-H は同一として取り扱った。算定に採用した材齢 28 日における各混和材の反応率は、高炉スラグで 50%, フライアッシュで 15%, シリカフュームで 50% とした。各クリンカー鉱物および水和生成物の密度データは既往の報告⁵⁾で用いられている値とした。以上の仮定に準じて算定した相組成の結果を表-2 に示す。

表-1 セメントの鉱物組成と材齢 28 日における水和率

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaSO_4
組成(%)	58.5	16.4	8.9	8.5	5.0
水和率(%)	85	30	85	45	—

表-2 相組成の算定結果(mass%)

配合	OPC	OPC+BSF	OPC+FA	OPC+SF
未水和セメント	9.9	7.9	7.9	7.9
未水和混和材	—	4.1	8.6	5.0
水酸化カルシウム	11.2	6.7	7.9	3.2
C-S-H	37.9	35.7	32.9	45.5
AFt, AFm, C-A-H	10.5	8.4	8.4	8.4
空隙 (自由水+空隙)	30.5	37.2	34.3	30.0

3. 空隙構造の算定

硬化体の固相は、水和生成物と未水和の結合材 (セメントおよび混和材) で構成されていると考えられ、硬化体全体としては式(1)で示される粒度分布を有すると考えられる。

$$G(r, t) = \sum \gamma_j(t) \cdot G_j(r) + \gamma_c(t) \cdot G_c(r, t) + \gamma_{add}(t) \cdot G_{add}(r, t) \quad (1)$$

ここで、 $G_j(r)$ は水和生成物 j の粒度分布、 $\gamma_j(t)$ は材齢 t における水和生成物 j の体積比率、 $G_c(r, t)$ 、 $G_{add}(r, t)$ は、それぞれ材齢 t における未水和セメントおよび未水和混和材の粒度分布、 $\gamma_c(t)$ 、 $\gamma_{add}(t)$ はそれぞれ材齢 t

キーワード 普通ポルトランドセメント, ポゾラン材料, 相組成, 粒度分布, 空隙径分布

連絡先 〒243-0125 神奈川県厚木市小野 2025-1 (株) フジタ技術センター TEL: 046-250-7095

における未水和セメントおよび未水和混和材の体積比率である。セメントおよび混和材の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。測定は超音波振動機で試料を十分に分散させ、粒度分布がほぼ安定するまで測定した。図-1には測定結果を示し、Rosin-Rammler 式($G(r)=1-\exp(-b \cdot r^n)$, r は粒径 (μm), b , n は係数である。)で近似した各係数を同図に示す。水和の進行に伴ってセメントおよび混和材の粒度分布は変化するものと考えられるが、本報告では水和後も同様の粒度分布とした。水和生成物の粒度分布については、直接測定することが困難であるため、電子顕微鏡による既往の観察結果⁶⁾をもとに図-2に示す粒度分布を仮定した。

空隙径分布 $\phi(r, t)$ については、Pospech ら⁷⁾の研究に基づき、式(1)の粒度分布の相似形として扱い、式(2)で算定した。

$$\phi(r, t) = G(r/s, t) \quad (2)$$

式(2)中の s は係数であり、本報告では $s=2.6$ を与えた。

4. 実験および算定結果

本モデルに基づいて算定される空隙径分布の適用性を確認する目的で、水銀圧入式ポロシメータ（水銀の表面張力 $485 \times 10^{-3} \text{N/m}$, 水銀の接触角を 130° ）を用いて空隙径分布を測定した。所定の配合で試験体（ $\phi 50 \text{mm} \times 100 \text{mm}$ ）を作製し、 20°C 一定の恒温室にて封緘養生を行った。材齢 28 日にて試験体をアセトンに浸漬して水和を停止させ、凍結真空乾燥機にて所定の真空度になるまで乾燥させた後、乳鉢で 5mm 角程度まで粉碎し、実験用の試験体とした。

図-3 および図-4 に空隙径分布の算定結果および実験結果の比較を示す。図-3 より、BSF, FA, OPC, SF の順で細かい分布を示す傾向が一致していることが分かる。また、図-4 より $0.1 \mu\text{m}$ および $0.01 \mu\text{m}$ 付近にピークが表れており、混和材の種類の違いについても実験結果と類似した傾向を示している。しかしながら、図-4 に示すようにピークにおける空隙量の値は異なっており、今後の検討課題である。

5. まとめ

ポゾラン材料を混和したセメント硬化体について、

既往の化学反応式およびポゾラン反応率を用いて相組成を求め、構成相全体の粒度分布に基づき、空隙径分布の算定を試みた。その結果、水銀圧入式ポロシメータで得られる実験結果と類似した分布の傾向が得られた。

参考文献

- 1) 早川友幸：セメント水和率と相組成，セメント・コンクリート No.710, pp.60-61, 2006.4.
- 2) 小早川真，羽原俊祐：フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化，コンクリート工学年次論文集，No.23, No.2, pp.97-102, 2001.
- 3) 坂井悦郎，井元晴丈，大門正機：高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004.
- 4) 小野啓一，浅賀喜与志，大門正機：セメント・シリカフェュームの水和反応，セメント技術年報，39, pp. 41-44, 昭60.
- 5) 社団法人日本コンクリート協会：反応モデル解析研究委員会 報告書(I)，1999.5
- 6) 社団法人セメント協会：わかりやすいセメント科学，p.79, 1993
- 7) R.Pospech and P.Schneider：Powder particle sizes from mercury porosimetry, Powder Technol. 59, pp.163-171, 1989

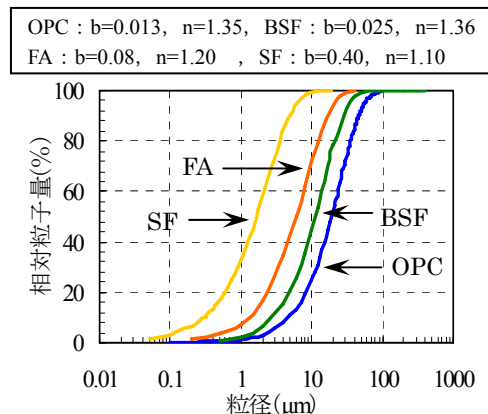


図-1 セメントおよび混和材の粒度分布

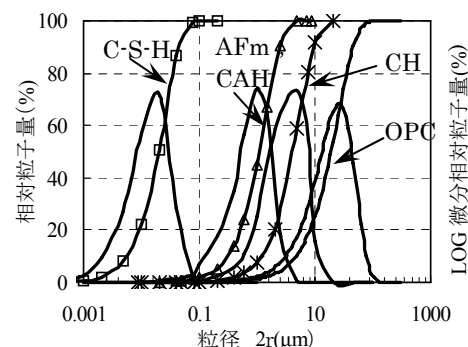


図-2 各水和物の粒度分布

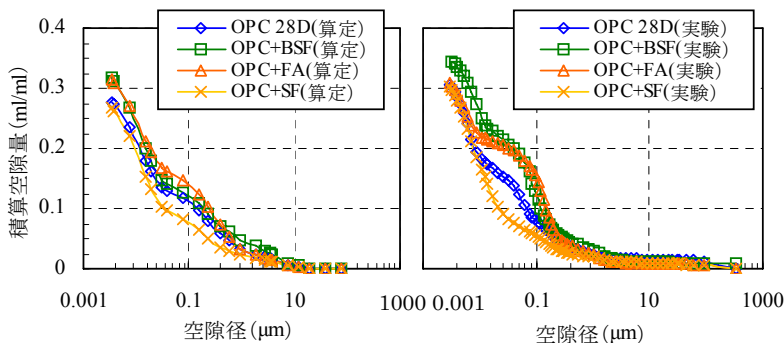


図-3 空隙径分布の算定および実験結果

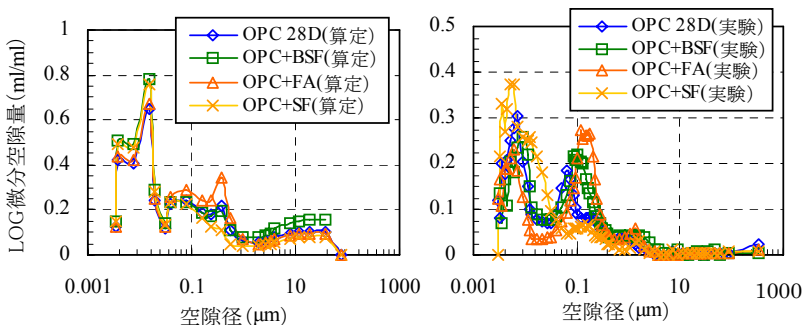


図-4 空隙径分布の算定および実験結果