若材齢におけるセメント硬化体の相組成および空隙構造モデル

中央大学大学院　理工学研究科土木工学専攻　学生会員　○森田　顕資
中央大学　理工学部土木工学教授　工博　正会員　大下　英吉
株式会社フジタ　技術センター基盤技術研究部　正会員　藤倉　祐介

1．目的

コンクリートの力学特性，体積変化および耐久性といった諸物性は空隙構造との関係から説明されることが多い．そのため，それら諸物性の予測モデルを構築する目的で水和反応と連携した空隙構造の数理モデルが提案されている．そのような中，著者らは水和物および未水和セメントといった硬化体を構成する物質の観点から空隙構造を推定するモデルを提案している[1)]．提案モデルでは材齢１日以降の相組成に基づいて空隙構造の形成状況を粒子のランダム充填として捉えている．しかし，硬化体の主たる骨格構造が確立される材齢１日までの間の形成過程や練混ぜ後から徐々に生成される水和物の生成順序や生成箇所の空間的位置などを時間軸に沿って考慮することも必要である．そこで，本研究では材齢１日までの硬化体の空隙構造の形成過程を評価可能なモデル構築し，若材齢時の特性である流動性，凝結時間や自己収縮といった物性を評価できる手法を構築すること目的とする．本稿では既往の反応率に基づいて求めた相組成と空隙構造の結果について報告する．

2．相組成の算定

相組成の算定方法を示す．まず，著者らの提案する空隙構造モデル[1)]では，セメントを球粒子として仮定し粒度分布および４つの鉱物組成の情報を与え，セメント粒子内部への反応の進行を模擬した水和反応モデルに基づいて硬化体の相組成（体積率）を算定するものである．さらに水和生成物の粒度情報と水和による未水和セメントの粒度変化を考慮することで材齢 t における硬化体全体の粒度分布を式(1)で与える．**表-2** に本研究で仮定した水和物の係数と粒度を示す関数を表中に示す．

$$G(r,t)=\sum \gamma_j(t)\cdot G_j(r)+\gamma_c(t)\cdot G(r-x(t)) \qquad (1)$$

ここで，$\gamma(t)$は構成物質の体積比率で，$G(r)$は粒度分布である．また，水和の進行に伴って変化する未水和セメントの粒度分布 $G(r\text{-}x(t))$を水和反応モデルによる算定結果より考慮する．

表-1 に本研究で用いた市販の普通ポルトランドセメントの鉱物組成と既往の研究を参照して仮定した材齢 1 日までの水和率を示す．また，セメントの粒度分布を表中に示す．なお，本研究ではW/C=50%のセメントペーストの結果について示す．本モデルに基づいて求めた材齢１日までの相組成の算定結果を図-1 に示す．また，熱分析装置を用い 405～515℃における脱水量から求めた水酸化カルシウム量の測定結果を**図-2** に算定結果との比較として示す．材齢の経過に伴い CH 生成量は増加することが分かる．モデルの精度向

表-1　各鉱物の組成と水和率

	組成 (%)	水和率(%)[2)]			
		0.002d	0.04 d	0.2d	1.0d
C_3S	58.5	3	5	9	59
C_2S	16.4	2	2	2	14
C_3A	8.9	9	14	18	46
C_4AF	8.5	8	11	14	25

セメントの粒度分布：$G(r)=100\times(1-\exp(-0.013\times r^{1.35})$

表-2　本研究で仮定した各水和物における係数 [1)]

水和物	r_{50} (μm)	$r_{84.13}$ (μm)
C-S-H	0.02	0.05
CH	2	5
AFt, AFm, CAH	0.5	1

積算粒度分布関数：

$$G_j(r)=\int_0^r \frac{1}{\ln\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{(\ln r-\ln r_{50})^2}{2\ln\sigma^2}\right\}d \quad , \quad \sigma=r_{84.13}-r_{50}$$

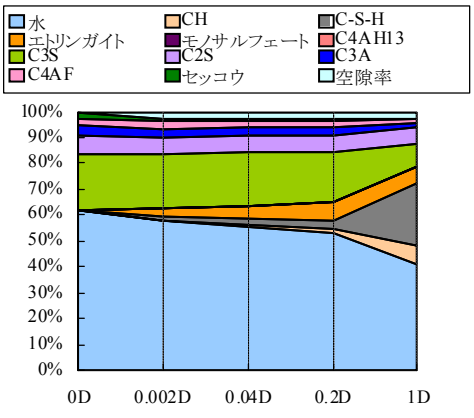

図-1　相組成の算定結果

キーワード　相組成，空隙構造，水和反応，若材齢
連絡先　〒112-8551　東京都文京区春日 1-13-27　中央大学理工学部都市環境学科　ＴＥＬ03-3817-1892

上材齢 1 日までの鉱物組成ごとの反応率の測定を行う必要がある．

３．空隙構造の算定

空隙構造の算定方法の概略を示す．式（1）で示される粒度情報から各粒径ごとに粒子数を求め，粒子の充填を**図-1** のような構造とし空隙を粒子に内接する球として考え，全ての構成粒子の接触確率を考えることで空隙径分布を算定する．相組成から求まる空隙量を $V_p(t)$ (ml/g)とおくと空隙径分布は式(2)で示される．

$$V(\phi_r)=\left(V_p(t)/V_0\right)\cdot V_{\leqq\phi r} \qquad (2)$$

V_0(ml/g)は単位質量あたりの練混ぜ時の体積であり，水セメント比を w_0，セメント密度 ρ_c(ml/g)とし，$V_0=\left(1+\rho_c\cdot w_0\right)/\rho_c\left(1+w_0\right)$ で示される．$V_{\leqq\ \varphi r}$ は空隙径 φ_r の体積割合 $V_{\varphi r}$（$V_{\varphi r}=P_{\varphi r}\times(4\pi\varphi_r^3/3)$）から求めた空隙径 φ_r 以下の割合である．$P_{\varphi r}$ は空隙径 φ_r が発生する確率である．以上の要領で算定した空隙構造の結果を**図-3**，**図-4** に示す．材齢の経過に伴って空隙構造が変化することが分かる．**図-3**，**図-4** に示すような毛細管空隙の範囲の空隙構造を実験により確認する方法としては水銀圧入法が一般に行われているが，水銀の圧入圧力の影響により若材齢時での評価には問題も指摘されている．本モデルの検証方法については電子顕微鏡等による観察を行う予定である．

４．考察

練混ぜ直後から材齢 1 日までの間のセメントペースト試料の挙動としてはフロー，凝結といった物性が挙げられる．そこで，これらの試験を行った結果と本モデルの位置づけに関して**図-5** に示す．スランプフローの低下については比表面積の増加が挙げられ，空隙構造との関連も深い．また硬化過程が物質の生成による凝集構造の増大，クラスター生成という観点から説明されることから考えれば，物質生成および空間に占める物質の濃度や空隙率といった指標も重要になる．そこで，本モデルで求めた相組成より濃度を求め，空隙構造より空隙率を求め**図-5** に追記した．**図-5** に示すように本モデルで提案する水和反応と相組成のモデル，空隙構造モデルの観点から若材齢時の挙動について説明ができるものと考えられる．各鉱物の反応速度について更なる検討を行い本モデルの精度向上を行うとともに配合条件，養生温度による諸物性への影響評価が課題である．

５．まとめ

セメント硬化体における空隙構造についても練混ぜ直後からの流動～硬化といった時間軸に沿った流れの延長線上にあるという観点からモデル化を行うことが重要であると考えられる．若材齢時の物質生成と空隙構造のモデル化を行うとともに諸物性との関連について今後調べる予定である．

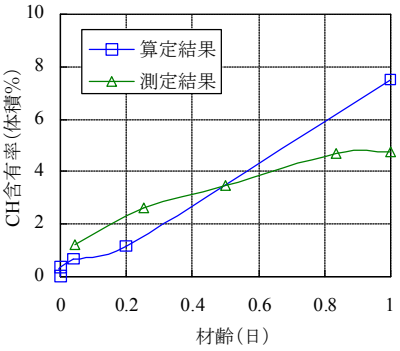

図-2　CH の算定および測定結果

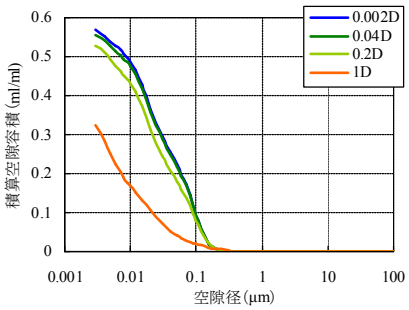

図-3　空隙径と積算空隙容積の関係

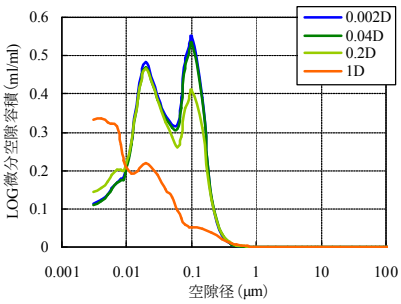

図-4　空隙径と LOG 微分空隙容積の関係

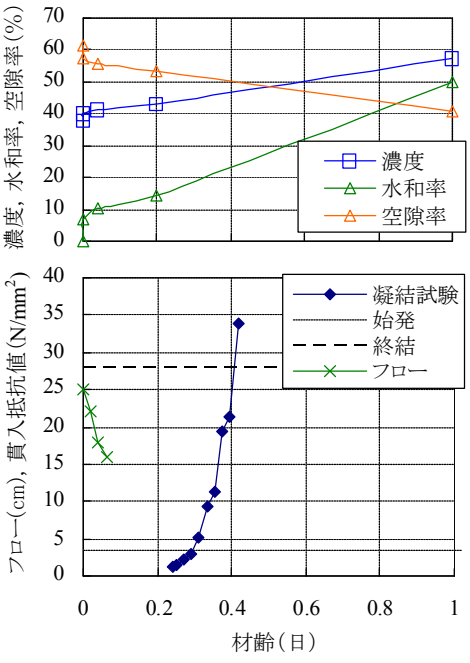

図-5　若材齢物性と本モデルとの関係

参考文献

1) 藤倉裕介，大下英吉：セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目したセメント硬化体の空隙構造モデル，土木学会論文集 E, Vol.66，pp.38-52，2010.

2）社団法人セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書，2001.5