

高温養生下におけるセメントペーストの空隙構造モデルに関する研究

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

株式会社フジタ 技術センター 正会員 藤倉裕介

中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 正会員 大下英吉

1. 目的

セメントの水和反応とそれに伴う硬化体の形成過程を把握することは、コンクリート構造物の性能を評価する上で非常に重要である。コンクリートの構造は密なように、実際は全体の体積の約 20%は空隙であり、そのため空隙構造の特徴に基づいてコンクリートの挙動、物性を説明しようというモデルが多く提案されている。

空隙構造の形成に重要な水和反応は温度依存性を有し、養生温度が変化すると水和反応速度が異なり、強度発現にも影響を与える。例えば、養生温度を高くすると水和速度が速くなり、早期に硬化して強度発現が早くなる。しかしながら、高温養生では初期にセメント粒子の周囲に比較的密に水和物が生成され、その水和物が未水とセメントと毛管水との接触を妨害するため、水和反応の進行を低下させ、空隙が粗大化するといわれている。しかし、空隙の粗大化について定性的な考察が行われてはいるものの、そのメカニズムは詳細に行われておらずモデル化もなされていない。

そこで、本報告ではこれまでに提案してきた空隙構造モデルを高温養生下において適用可能なものへと拡張を行うことを目的とし、特に高温養生による CSH の組成変化を考慮したモデルの検討を試みた。

2. 空隙構造モデル

著者らの提案する空隙構造モデル¹⁾の概要を示す。本モデルではセメントを球粒子と仮定し、セメントの粒度分布、4つの鉱物組成および水和反応式を与え、水和反応モデルを用いて相組成を算定する。また、生成される各水和物に対して粒度分布の情報を与え、水和反応の進行により変化する未水とセメントの粒度分布を考慮する。未水とセメントについては、各鉱物により反応速度が異なり、水和の進行に伴って球形を保てなくなるものと考えられるが、各鉱物の含有率に応じて平均的に球を保つように平均的な反応深さを求め、未水とセメント粒径を算定する。水和生成物 j の粒径をセメントと同様に

r として $G_j(r)$ で表し、相組成の算定結果により求めた材齢 t における水和生成物 j の体積比率を $\gamma_j(t)$ とし、硬化体の固相は、水和生成物と未水とセメントで構成されていると考え、硬化体全体の粒度分布を式(1)で示す。

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

ここで、 $\gamma_c(t)$ は材齢 t における未水とセメントの体積比率で、 $G(r-x(t))$ は材齢 t における未水とセメントの粒度分布である。

次に、式(1)の粒度を有する粒子の集合体における空隙径分布の算定方法を示す。本モデルでは粒度情報から各粒径ごとに粒子数を求め、粒子の充填を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。

$$V(\phi_r) = (V_p(t)/V_0) \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (2)$$

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 とし、セメント密度を ρ_c (ml/g)とおくと、 $V_0 = (1 + \rho_c \cdot w_0) / \rho_c (1 + w_0)$ で示される。 $V_{\leq \phi_r}$ は空隙径 ϕ_r の体積割合 V_{ϕ_r} ($V_{\phi_r} = P_{\phi_r} \times (4\pi\phi_r^3/3)$) から求めた空隙径 ϕ_r 以下の割合である。 P_{ϕ_r} は空隙径 ϕ_r が発生する確率である。

3. 空隙構造モデルの高温養生化への拡張

空隙の粗大化の原因として CSH の組成の違いが挙げられる。CSH は養生温度やスラグ、フライアッシュ、及びシリカフュームなどの混合材、生成位置などの様々な条件によって幅広い組成を持つが、高温養生時には針状水和物生成であるトバモライトが多くなると言われている。

そこで研究では、C3S および C2S の水和反応により生成される CSH について、トバモライトが生成されるものと仮定することで既往のモデルの拡張を行った。

本研究ではエーライトとビーライトの水和反応式をそれぞれ式(3)、式(4)のように与えた。ここで、 $3\text{CaO} \cdot$

キーワード：水和反応、空隙構造、高温養生、相組成

連絡先：〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部 TEL 03-3817-1892

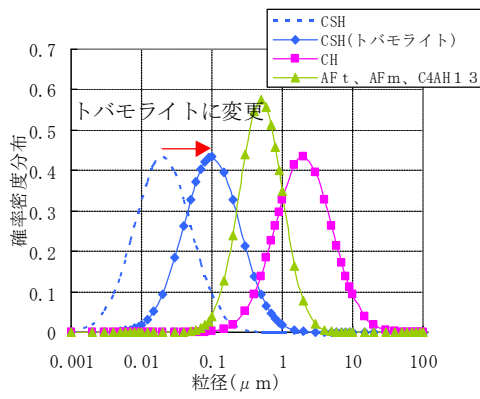


図-1 各水和物の粒度分布

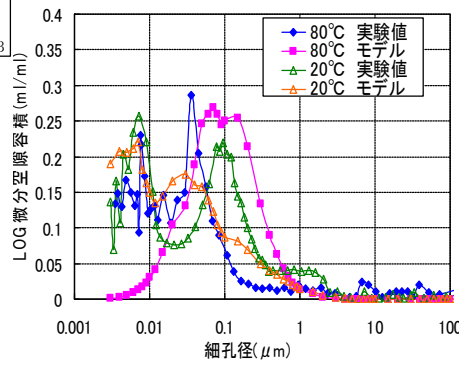


図-2 材齢 7 日における空隙径と空隙量の関係

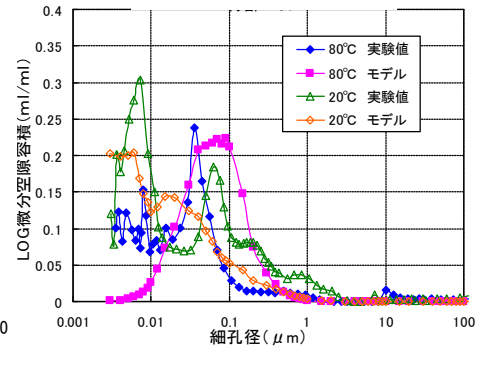
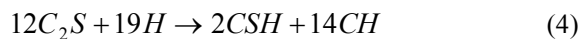
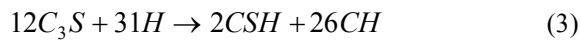


図-3 材齢 28 日における空隙径と空隙量の関係

表-1 鉱物の物質量¹⁾

	$C_{1.75}SH_{4.0}$	$C_5S_6H_{5.5}$ トバモライト
モル体積 cm^3/mol	121.216	303.3
分子量 g/mol	230.31	730.94
密度 g/cm^3	1.90	2.41

$SiO_2 = C_3S$, $2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$, $H_2O = H$, $CaO-SiO_2-H_2O = CSH$, $Ca(OH)_2 = CH$ と略して示す. また, 化学反応式において既往のモデル¹⁾では CSH は C/S 比 1.75 と仮定していたが, 本研究ではトバモライト($C_5S_6H_5$)の代表的な組成である C/S 比 0.8, 密度 $2.41(g/cm^3)$ と仮定する.



アルミネート相の反応については既往のモデルで仮定した反応式と同等とした. 表-1 に CSH の物質量を示す. 既往のモデルでは CSH の密度を $1.9(g/cm^3)$ としているがトバモライトでは $2.41(g/cm^3)$ であり, また分子量も異なっており, このことが相組成の算定結果に反映されることとなる. 空隙構造の算定に際し, 既往のモデルでは図-1 に示すような粒度情報を与えている. 今回, 生成される CSH の全てをトバモライトと仮定することにより, 以下のように CSH の粒度分布を変更した. すなわち, トバモライトは密度が $2.41g/cm^3$, 比表面積が $50 \sim 90m^2/g$ 程であり, 粒径は数 $10 \sim 100nm$ 程度である.

4. 本モデルの適用性の検討

以上の仮定に基づいて求めた空隙構造の算定結果について水銀ポロシメータを用い測定した実験値との比較によりその適用性について検討する. 本研究では, 普通ポルトランドセメントを使用し, $W/C=50\%$ としたセメントペーストにおいて, 高温養生として打設後 24 時間 $80^\circ C$ 養生し, その後所定の時間まで水中養生した際の結果を示す.

まず, 空隙構造の算定結果について示す. 図-2, 図-3 にそれぞれ材齢 7 日, 28 日における本モデルによる空隙構造の算定結果と既往の実験結果を示す. また, $20^\circ C$ 標準養生としての実験値と既往のモデルの要領で算定を行った場合の結果を示す. 図-2, 図-3, より, 材齢に関わらず $80^\circ C$ では $20^\circ C$ と比較してピークを示す空隙径が大きくなることが示されている.

しかし, 既往の実験結果と比較するとピークの一致が見られないので, 今後実験データの収集および高温養生下で生成される CSH の組成についての検討が更に必要であるが, 各養生下において特徴的に現れる水和物の組成や大きさをモデルに考慮することで既往の空隙構造モデルを拡張できるものと考えられる. 今後実験を重ね, 本モデルと多くのデータを比較することで, 本モデルの適用性の確認, 仮定した係数やパラメータの妥当性等の検討をする必要があると考えている.

5. まとめ

本研究では高温養生により比表面積の非常に大きい針状の結晶であるトバモライトが生成されることに着目し, 既往の空隙構造モデルの拡張を行なった. 本研究では C_3S と C_2S から生成される CSH の全てがトバモライトとなることを仮定して空隙構造の算定を行なった. その結果 $20^\circ C$ 養生と比較して $80^\circ C$ 養生ではピークを示す空隙径が大きく, 高温養生下における空隙の粗大化を表現できることが分かった. また, 実験の結果と類似した空隙の粗大化の傾向がみられる事が分かった.

参考文献

- 1) 藤倉裕介, 大下英吉: 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, No.1, pp.38-52, 2010
- 2) 社団法人セメント協会: わかりやすいセメント科学, セメント協会, 1993
- 3) 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