

低水セメント比コンクリートの水和発熱速度と 空隙内水分平衡との相互依存性

岸 利治¹・石田 哲也²・前川 宏一³

¹正会員 博士(工学) 東京大学助教授 生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場四丁目-6-1)

²正会員 博士(工学) 東京大学助手 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目 3-1)

³正会員 工博 東京大学教授 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目 3-1)

本論文は、低水セメント比配合のコンクリートの温度上昇特性が、水和に十分な水を配合する場合と比較して様相が異なる実験事実を照らして、その特性を主として理論的側面から検討するものである。水和反応に利用可能か否かという観点から、熱力学理論に基づき系内の残存水分を分類し、水和発熱モデルと連成して解く事で、反応が持続的に継続する低水セメント比コンクリートの挙動の予測を試みた。感度解析及び実験との比較検証を通して、低水セメント比コンクリートの水和発熱特性を予測する上で、空隙構造に依存する内部水分平衡と水和発熱反応の相互依存性を考慮する必要があることを示した。

Key Words: Hydration, free water, pore structure, self desiccation, low water to cement ratio

1. はじめに

従来、マスコンクリートの温度ひび割れ危険度評価に際しては、熱と水分の移動が無く、かつ水和が配合水に律速されない条件を仮定し、断熱温度上昇試験値からコンクリートの発熱速度を直接求めて、温度分布を算定することができた。一方、低水セメント比を有する自己充填コンクリート、及び高強度コンクリート等を使用する場合には、断面厚さが数十センチ程度の部材を対象とする場合でも、温度変化、自己収縮に伴うひび割れを設計施工上、勘案する必要性が明らかになってきた^{2),3)}。この場合、熱と水分の移動は無視できず^{1),8)}、境界条件や配合条件によっては水和発熱や体積変化が、含水量で律速される場合も考えられる。このような対象にまで、ひび割れ危険度評価を一般化するには、任意の熱・水分履歴を受ける、コンクリート中のセメントの水和進行を中心に据える視点が不可欠である⁴⁾。

本研究は以上の背景のもと、セメントの水和発熱速度と空隙中の相対湿度変化を伴う水分状態との連成関係について、主として理論的側面から考察を加えるものである。特に未水和セメントが残留するような低水セメント比配合のコンクリートの温度上昇特性が、水和に十分な水を配

合する場合と比較して様相が大きく異なる実験事実を照らして、熱力学的側面から検討を加える。

2. 水和反応に関与する自由水分モデル

著者らは水和発熱速度を、以後の水和に利用可能な未水和セメント残存量と、水和に消費可能な残存水分量の関数で与えている^{5),6)}。これは、化学反応速度則の基本仮定に従うものであり¹⁰⁾、当該分野では、友澤の先駆的研究⁹⁾と考えを一にするものである。複合水和発熱モデルは、複数の鉱物水和反応の相互作用を考慮できること、また鉱物反応ごとに異なる温度活性を個別に考慮することによって、一見して複雑に見えるセメント水和発熱反応の温度依存性を、簡単な標記によって表現することができる点に研究上の進展をみたものである。

未水和セメントと水和に使用できる残存水分のいずれかが零となれば、水和発熱速度は零となる、という必要条件を満足する微分方程式を構築し、時間と空間で積分することにより発熱量と熱分布を算定する。速度則による定式化であるため、影響因子に時間項は直接的には含まれず、未水和セメント量と水和に利用可能な水分量を、

状態を代表する履歴変数として採用する。従って、非断熱環境など、任意の履歴条件に対応が可能である。断熱状態での水和反応速度と、時間-断熱温度上昇曲線は、水和反応速度則で記述される微分方程式の特解(断熱境界条件)として求められる²⁰⁾。ここで、温度活性、混和材/剤の効果、及び粉末度などを影響係数の形で速度評価に考慮している。

これらの影響因子の抽出と定量化過程では、1) 水和発熱反応が残存水分によって律速を受けない条件を中心にして、まず未水和鉱物量、温度活性、混和材/剤の効果などを定量化し、2) その後、低水セメント比配合を設定して、水和に必要な水分が不足する条件で実験を行い、1)のモデルを水分量に対して修正する方法を採った^{5),6)}。未水和とセメント量と反応速度の関係は、鈴木らの方法⁷⁾によって断熱温度上昇試験値から抽出することが可能となった。

しかし、残存水分量に対する発熱速度に関しては、実験的に両者の関係を抽出する事に必ずしも成功していない。そこで、水和に必要な理論水量と、水和に使用されない拘束水量に関する既往の知見を用いつつ、残存水量の水和速度に及ぼす感度を仮定し、それによって導かれる水和速度と実験結果を総合的に比較検証する演繹的方法を採用した^{5),6)}。本論文では、残存水分と発熱速度に関して構築した2つの仮説について比較検討を行う。なお、議論を分散させないために、まず水分移動がない封緘状態、すなわち系内外の水分収支に関して独立性が保証される場合を対象とする。以後、水和に使用可能な残存水を、水和のための自由水、あるいは単に自由水と記述する。

(1) 空隙内の水分平衡と水和速度とを独立事象とする仮説(仮説(a))

水和のための自由水が水和速度に及ぼす影響について、複合水和発熱モデル^{5),6)}を用いる。自由水の減少により、発熱速度が低減する様相を記述する本モデルには、セメント重量あたりの自由水量 ω_{free} とセメント内部に生成される水和生成物の層厚 η_i を用いた、以下の関数が含まれる。

$$\beta_i = 1 - \exp \left\{ -r \left(\frac{\omega_{free}}{100 \cdot \eta_i} \right)^s \right\} \quad (1)$$

ここで、 β_i は発熱速度の減少程度を表す係数で、自由水が十分に存在し、反応が水分量で律速を受けない条件下で1.0の値を取る。水和が進行し、自由水が不足するにつれて減少し、系内の自由水が全て消費された時点で零値を取り、水和反応停止を表現する。また、 r, s は材料定数であり、実験結果と解析結果の対応から $r=5.0, s=2.4$ に設定している。一方、式(1)中の内部生成

自由水不足による低減係数 β_i ;

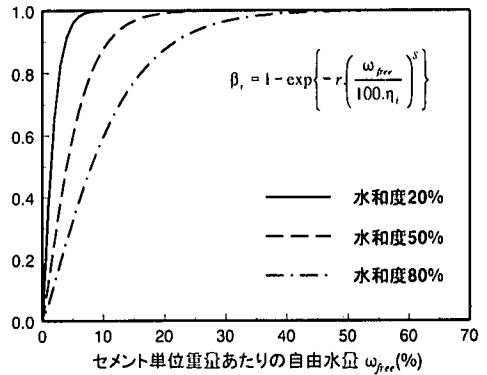


図-1 自由水の減少に伴う水和低減パラメータ

層厚 η_i は、次式により与えられる。

$$\eta_i = 1 - (1 - Q_i / Q_{i,\infty})^{1/2} \quad (2)$$

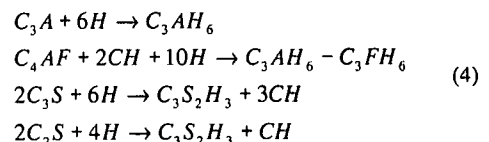
Q_i ; 鉱物 i の積算発熱熱量, $Q_{i,\infty}$; 鉱物 i の最終発熱熱量である。

自由水量の減少による低減係数 β_i の変化を図-1に示す。例えば、水和度50%の場合、セメント重量あたりの自由水量が20%以下になると、急激に水和速度が低減することを式(1)(2)は規定している。なお、あらかじめ十分な水量が配合において設定されている場合には、水分量の項は実質的に水和発熱速度に影響を及ぼさない。

水和に使用可能な自由水 ω_{free} は、水が移動しない独立系の条件下では、配合水量 w_{total} から各鉱物の水和によって化学的に結合する水 w_{chem} を差し引き、さらに水和に使用できないと考えられるC-S-Hの吸着水及びC-S-H層間水等に相当する物理的拘束水 w_{bound} を差し引くことによって、以下の通り求めている。

$$\omega_{free} = w_{total} - w_{chem} - w_{bound} \quad (3)$$

化学的に結合する水分は式(4)で水和進行度を基にして算定し(およそ反応セメント重量の25%)、物理的拘束水については反応セメント重量の15%一定とした¹¹⁾。従って、この仮説では、およそ水セメント比40%以下の配合とすると、最終的に何らかの未水和セメントが残ることとなる。すなわち、水量を一定としセメント配合量を増やしていくと、セメント総量と最終総発熱量が比例しなくなること自然に表す事ができる。この仮説では、セメント水和生成物の空隙構造や水分平衡に、水和速度が影響を受けないということを仮定していることになる。



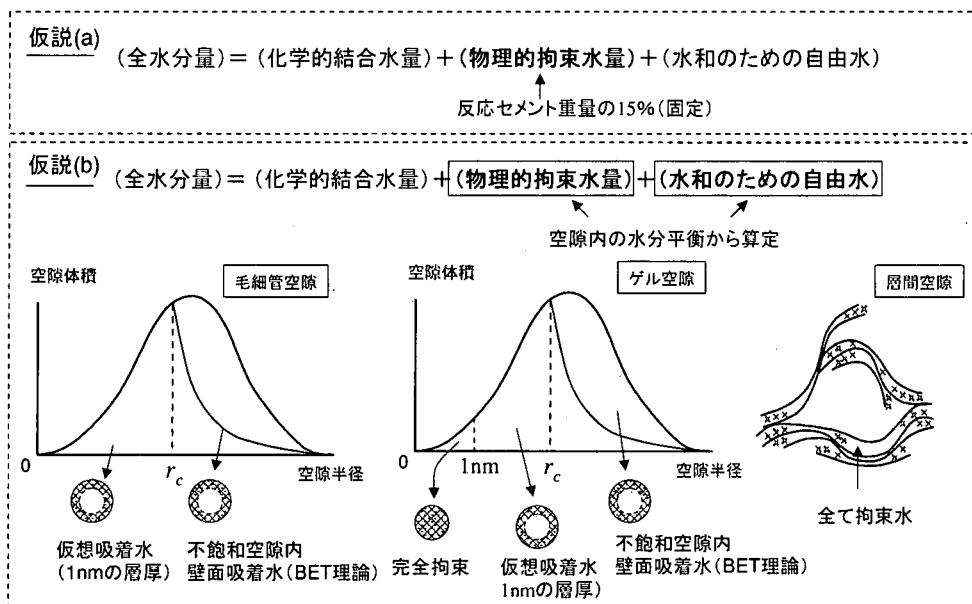


図-2 セメント硬化体中に存在する水分の定義(封緘状態の閉じた系において)

(2) 空隙内の水分平衡と水和速度との連携を考慮する
仮説(仮説(b))

配合水量から化学結合した水量を差し引いた水分量は、凝縮水として空隙内に蓄えられる自由水と、ゲル内や空隙壁面吸着、あるいはC-S-Hの層間に蓄えられる物理的拘束水とに分類することができる。配合水が多い場合には、空隙内の湿度は概ね 100%に保たれ、常に空隙は液状水で満たされていると考えられるが、低水セメント比の場合は自己乾燥^{2),3)}が生じ、相対湿度が低下することで、空隙の一部は不飽和状態となる。その場合、水和反応に使用可能な自由水量と、水和に関与しないと考えられる物理的拘束水量は、物質平衡の観点から鑑みれば、必ず水和の進行や空隙構造の形成過程で絶えず変化する^{1),13),14)}。そこで、常に空隙内の水分平衡を満足する条件を付し、その時点で存在する自由水を算定するモデルを仮定して、仮説(a)との比較を行なう。

自由水の算定には、セメント系鉱物の水和反応と空隙構造形成、並びに水分の熱力学平衡を連成して解析するシステム DuCOM を用いることとした¹⁾。化学結合水の算定は、仮説(a)同様、式(4)を用いる。一方、一律15%の物理的拘束水を仮定した前述の取り扱いに対して、仮説(b)では毛細管、ゲル、層間空隙中の水分に関する熱力学平衡を各々考慮することで、自由水の算定を行うものである(図-2)。

熱力学システム DuCOM では、複合水和発熱モデルからの出力値である水和度と結合水量を与えることで、以下の式(5)によって、セメント系硬化体の空隙構造が同定される¹⁾。

$$\phi(r) = \phi_c V_c(r) + \phi_g V_g(r) + \phi_i \quad (5)$$

$$dV_i = B_i r \exp(-B_i r) dr$$

ここに、 r :空隙半径[m]、 ϕ_c :毛細管空隙の空隙率、 ϕ_g :ゲル空隙の空隙率、 ϕ_i :層間空隙の空隙率である。また、 $V_c(r)$ 、 $V_g(r)$ [m^3/m^3]は、セメント硬化体中の毛細管空隙及びゲル空隙に対し細孔径分布を規定する関数¹²⁾であり、各空隙 i に対して関数形状を決定するパラメータ B_i により表現される。 B_i は、毛細管空隙あるいはゲル空隙を円筒状と仮定した際の空隙率及び表面積の値より求めることができる¹⁾。

ある相対湿度、あるいは間隙水圧のもと、ゲル空隙及び毛細管空隙共に、Kelvin 式から算定される気液界面の存在する空隙径 r_c よりも大きな空隙では、熱力学的条件より不飽和空隙、一方 r_c よりも小さい空隙径は全て凝縮水で満たされる飽和空隙となる¹²⁾。ここで本仮説では、以下の構成水分が、水和に使用されない拘束水分として振舞うと仮定することとした(図-2)。

- I. 半径 0~1nm を有するゲル空隙中の水分
- II. 飽和した毛細管及びゲル空隙中の、空隙壁面から 1nm の厚さを有する水分
- III. 不飽和空隙内に存在する壁面吸着水
- IV. 層間空隙内に存在する水分

従来解析¹⁾では、毛細管空隙中に凝縮する水分のみを自由水とし、より微小なゲル空隙中に凝縮する水分は水和に使用することができない拘束水として取り扱ってきたが、ここでは、上記 I、II の仮定を導入して拘束水の定義を変更し、感度解析を実施することとした。

表-1 解析で用いたコンクリートの配合

W/C (%)	単位量(kg/m ³)			
	水	セメント	細骨材	粗骨材
15	108	722	920	800
30	164	547	920	800
45	198	438	920	800
60	221	368	920	800

C-S-H の層厚は、1nm 程度であり、層間距離は 2nm 程度と報告されているので¹⁹⁾、この大きさ以下の空間においては、新たな水和生成物の析出は起こり得ないと考えられる。従って本モデルにおいて、ゲル空隙として定義された算出値の中で、半径 1nm 以下の空隙中に存在する水分、及び層間空隙内に存在する水分は、保水空間の寸法自体から鑑み、水和に使用されない拘束水分とした。また、水で全て占められた空隙中の凝縮水分のうち、C-S-H 固体表面からごく近傍に存在する水分は、固体表面力等の物理的吸着作用により強固に固定されて水和のための自由水として扱えないとの仮定を置いた。そこで、飽和空隙中に存在する 1nm 以下の厚さに相当する水分を、特に仮想吸着水として、拘束水分量に加算することとした。仮定した吸着層厚さは、およそ水分子 3 個分に相当する。ただし、この仮定の妥当性については検証が必要であり、あくまで、空隙構造や水分平衡に水和速度が影響を受けないとした仮説(a)に対して、空隙構造と水分平衡の変化に伴う拘束水量の変化の影響を検討するために導入した仮定である。拘束水量の変化に及ぼす空隙構造の影響としては、他に温度履歴による空隙率の変化なども考えられる。

さらに、ゲルの表面積と吸着層厚から算定される^{13),14)} 不飽和空隙中の壁面吸着水量を、拘束水分として加えた。ここで、吸着層厚の算定には、Hillerborg によって提案された修正 BET 理論¹⁵⁾を用いた。空隙中の吸着層厚さ t_a は、以下の式(6)によって求められる。

$$t_a = \frac{0.525 \times 10^{-8} h}{(1 - h/h_m)(1 - h/h_m + 15h)} \quad (6)$$

ここに、 h : 相対湿度、 h_m : 空隙を液状水で完全に満たすのに必要な相対湿度である。 h_m は、空隙を毛管と仮定し、Kelvin 式による熱力学平衡から、以下の様に求めることができる。

$$h_m = \exp\left(\frac{-\gamma M}{\rho R T r_1}\right) \quad (7)$$

ここに、 γ : 液体の表面張力[N/m]、 M : 水の分子量[kg/mol]、 ρ : 液状水密度[kg/m³]、 R : 気体定数[J/mol.K]、

表-2 解析で用いたセメントの鉱物組成

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \bar{S} H ₂	ブレン値 ¹⁾
49.7	23.9	8.8	9.4	3.4	3380

1) ブレン比表面積[cm²/g]

T : 絶対温度[K]、 r_1 : 空隙半径から吸着水層の厚さを差し引いたものである。

以上の自由水の定義における要点は、自由水及び拘束水量が、空隙組織形成と空隙内湿度の変化に伴って時々刻々と変化することである。空隙内湿度は空隙径分布から Kelvin 式を用いて算定し¹²⁾、乾湿の履歴特性については寸法の異なる空隙間の連結性を考慮したモデル^{11),16)}を採用している。これらは換言すれば、空隙構造の形成程度と自己乾燥状態によって、水和に使用可能な水量が影響を受ける、という仮説である。

ここで述べた仮説(b)は、水分移動を伴う一般の状態にも拡張が可能であり、これまでに乾燥収縮と自己収縮が同時に起こる事象に対して適用されてきた¹⁷⁾。また、初期乾燥を受ける際に配合水が逸散し、表面部の水和反応が遅延する影響等についても、養生を適宜想定して検討することが可能である¹⁾。ただし、これらの解析は一般に等温過程に近い条件で検証を受けてきたものである。断熱状態の発熱特性の観点からは、十分な検証を受けたものでなく、果たして水和に直接関与可能な自由水の設定が適当であるか否かは、評価が定まっていない。本論文では、この点に焦点をあてて検討を行なうものである。

3. 水和発熱速度と空隙内水分平衡 (感度解析)

断熱状態での温度上昇、及び放熱条件下における水和の進行を、仮説(a)および(b)で解析し^{1),5),6)}、両者の違いが主として水セメント比に対してどのように現れるかに着目してみたい。表-1 に解析に使用したコンクリートの配合、表-2 にセメントの鉱物組成を示す。主要なパラメータとして、水セメント比を 60% から 15% まで変化させることとした。ここでは、空隙中の水分平衡と発熱過程の相互依存性を論ずることを念頭に、配合を選定している。したがって、特に低水セメント比の配合では、練混ぜが困難で、実際にこれを均一に製造することができない場合が有り得ることを、最初に断っておきたい。実際の配合に対する検証は次章で再度、検討する。以降、仮説(a)に基づく解析を解析A、仮説(b)に基づく解析を解析Bと、簡略化して表記する。

図-3 に断熱条件における温度上昇を示した。打込

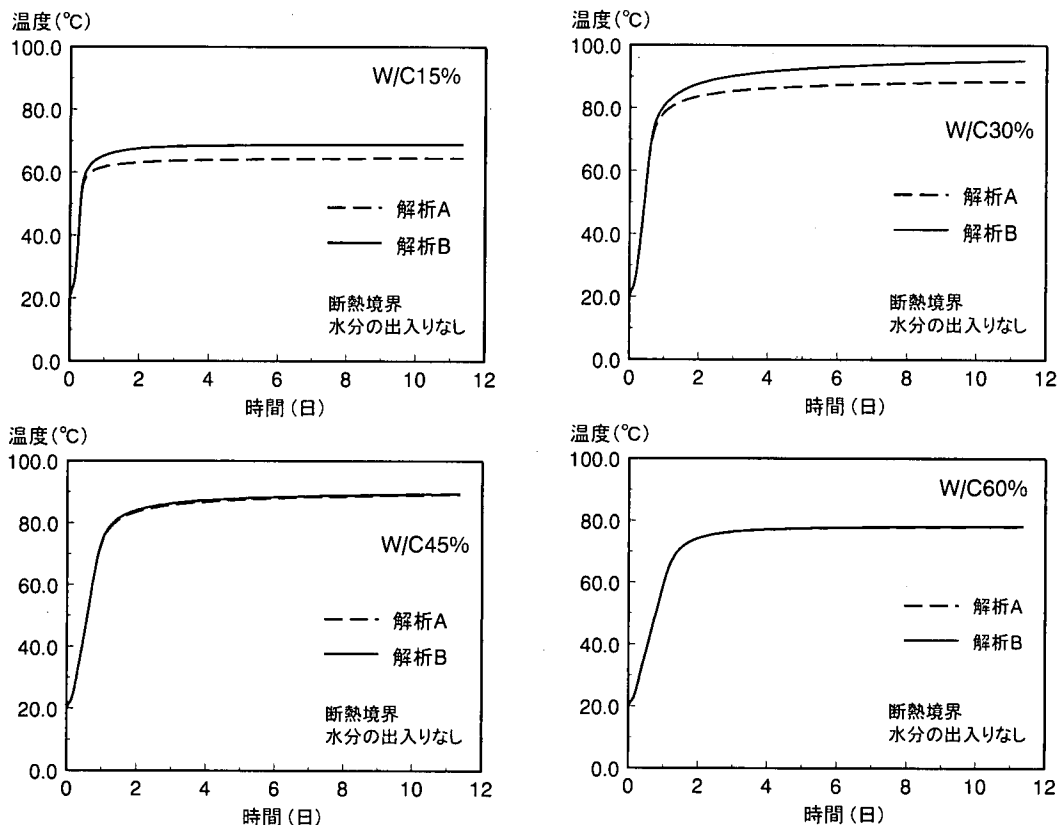


図-3 水和反応と水分状態の相互依存による断熱温度上昇特性の差異

み温度は全て 20°C である。水セメント比が 45% 以上であれば、解析 A および解析 B は、いずれもほぼ一致した結果を与えることが分かる。しかし、水セメント比が 30% 以下となると、物理的拘束水分を 15% と固定した解析 A では、およそ一日後に温度上昇は頭打ちとなり、解析 B との最終温度上昇量に大きな違いが生ずる。

断熱温度上昇試験においては、打ち込み後 2 日から 3 日といった比較的初期の段階で、水和反応はほぼ終局に至る。水和発熱反応が、温度の上昇に伴って加速度的に進行するためである。従って、本条件下では、初期あるいは中期の段階における水和進行程度の差異を、詳細に比較しにくい。そこで、放熱環境下における水和進行の観点から整理したものを図-4 に示す。解析条件は環境温度 20°C であり、解析要素は、一固体要素と熱の出入りのある一面の境界条件から構成されるものとした。この際、要素内部の温度は、最大でも 22 度程度しか上昇せず、水和は緩やかに進行する。図-4 の結果に示される通り、断熱温度上昇特性と同じく、両者の結果は水和途中、すなわち自由水が十分に存在する領域まではほぼ一致するが、水和後期において大きな差が現れる結果となる。例えば、水セメント比 30% のコンクリートを使用した場合、最終的に一割程度の違いが生ず

る。この差は一見して小さいように見えるが、実際には、空隙内部の水分相平衡、相対湿度、及び水和発熱量に大きな差として表れる。ある配合・施工条件下において、断熱温度上昇量に換算して 10°C 程度の相違をもたらす事は、既に図-3 で示した通りである。

上述の議論における水和進行の差異は、物理的拘束水量を、単純に一定値として設定するか、あるいは空隙構造と水分状態の連成によって拘束水を求めるかという違いのみに起因する。断熱温度上昇量や水和度の値の大小が設定している拘束水率や吸着層厚さ等に依存することは当然であるが、得られた解析結果より、少なくとも物理的拘束水量の定義が、水和進展に与える影響が大きいことが推察された。そこで拘束水量を、反応済みの粉体重量で除した拘束水率として、その時系列での変化を図-5 に示す。図中には、水セメント比 60%、30%、及び 15% に対する計算値を示している。図示されるとおり、拘束水率は、活発な水和の進展に伴う、急速な空隙構造形成が達成される初期の時点で大きく減少し、その後時間の経過と共に漸減する様子が伺える。また、水セメント比によって、初期から中期にわたる変動の程度、及び最終的な収束値は異なる様相を示す。これは、空隙幾何構造の形成の差異に起因する層間空

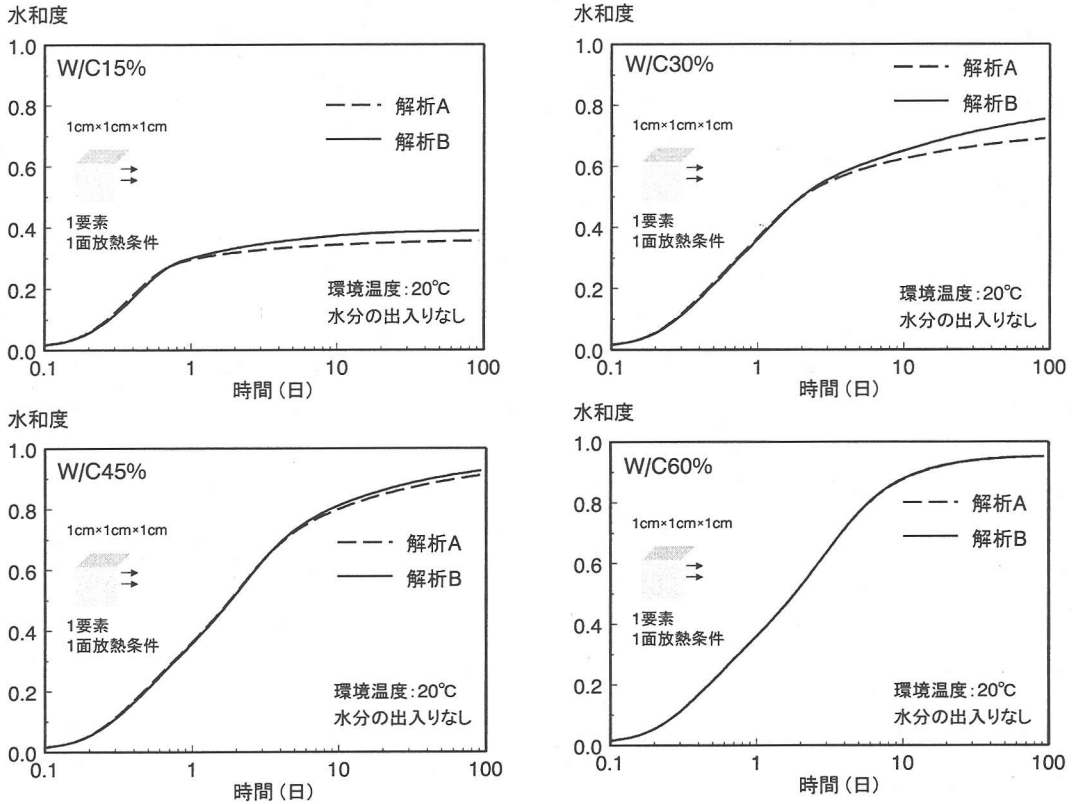


図-4 水和水反応と水分状態の相互依存による水和水進行の差異(放熱環境下)

隙及びゲル空隙中に捕らえられる水分量の違い, また空隙の表面積量, さらに自己乾燥の程度によって異なる吸着水量の違いに起因するものである。ここで, 拘束水率が一定値を取らず, 漸減するということは, 空隙構造形成及び相対湿度の低下によって, 拘束水が順次解放され, 相対的に自由水が増加することを意味する。

事実, 図-6 に示されるとおり, 両仮説に基づく自由水量は異なる算定値となる。解析 A では式(3)によって求められる自由水量, 解析 B では, 熱力学平衡条件に基づき空隙ごとの総和として得られる自由水量を算出している。水セメント比 60% の場合には, 自由水量は十分に存在し, 水和水反応はこれによって律速を受けないので, 結果として水和水に関する解析結果に影響は現れない。一方, 水セメント比 30% の場合において, 解析 A では水和水後期における自由水量の減少度合いが水和水に与える影響が無視できない程度大きく, 水和水速度は急速に低減する。換言すれば, 解析 B における, 熱力学平衡から記述される空隙自由水量は解析 A に比較して僅かであるが多いため, 水和水が漸増する結果となっている。

以上のまとめとして, 本解析における仮定を前提とした場合の低水セメント比コンクリートの水和水反応における, 水分状態及び空隙構造形成との連関を模式図として図

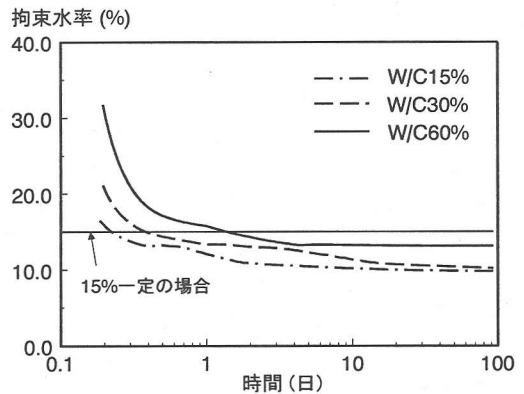
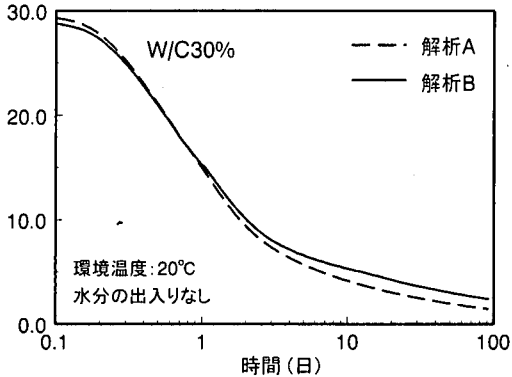


図-5 熱力学理論から得た拘束水率

7 に示す。水和水の進行によって, 空隙構造は形成・緻密化される。この時, 自由水が化学結合水として取り込まれること, 及び形成された空隙内に吸着固定されることによって, 不飽和領域は変化し, 含水状態の変化と乾燥に伴う気液の相変化がもたらされる。特に, 低水セメント比コンクリートにおいては, 空隙内の相対湿度が低下することによって, それまで拘束水として存在していた水分が解放され, 自由水が相対的に増加する。その結果,

水和のための自由水量 (%)



水和のための自由水量 (%)

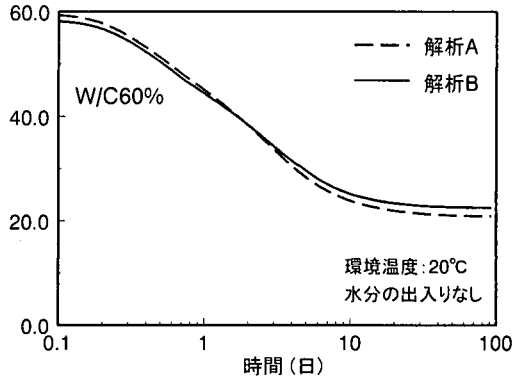


図-6 算定される残存自由水量の時系列変化

水和が停止することなく、僅かずつ進行することになる。以上の同時並行的に生ずる循環によって、低水セメント比コンクリートの水和反応は僅かずつ進行するものと考えられる。ただし、低水セメント比配合の反応末期におけるこのような拘束水の解放が、単に空隙内湿度の低下のみによってもたらされるものであるのか、あるいは、温度変化に伴う空隙組織構造の変化が、より直接的な関与をしているのかについては、さらに詳細に機構の解明を進める必要があることを指摘しておくたい。

いずれにしても、自由水量が反応律速因子として重要な要因となる低水セメント比領域においては、拘束水量を簡便に 15%一定とする取り扱いでは、短期の熱解析の要件にはある程度堪え得るものの、長期にわたる水和予測には精度の上で限界がある。ただし、水セメント比が低くない場合においても、水和途上で水分が乾燥などで逸散する、あるいは外部から水分が浸透する場合には、水和と空隙構造内の水分平衡が連成を強めることは自明である。同様に、自己収縮と乾燥収縮が混在する場合には、短期といえども空隙構造内の水分平衡と水和反応の連成を考慮することが不可欠となる。筆者らは既に若材齢の体積変化を対象に、水分と水和の非線形性を考慮した解析手法を提示してきた¹⁷⁾。本論文においても、全く同様の方法論を用いて、極めて低い水セメント比を有するコンクリートの発熱特性と、長期にわたる水和反応特性の観点に着目した。以上の理論的側面からの検討により、一般環境下におけるコンクリートの性能を任意の時点で予測するためには、水セメント比の大小に関わらず、この連成効果を自然に考慮可能なモデル化が必要であると考えている。

ここでの解析は、熱力学における準平衡過程を前提としたものである。あらゆる時間と空間に対して相平衡が成立し、状態が変化する際にも相平衡が崩れることなく推移することを前提としている。ここで設定した状態量は、

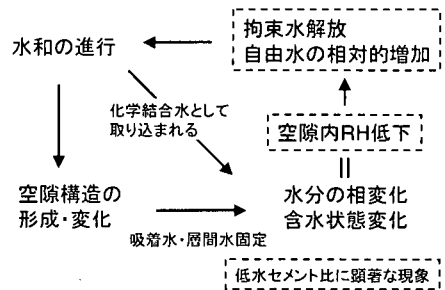


図-7 低水セメント比コンクリートの水和反応、空隙構造形成、及び水分相平衡の連関

空隙内で定義された間隙分圧である。状態量としての間隙水圧は、熱力学平衡に基づく定式化において、空隙内相対湿度と同義であり、形成される液体と気体との境界及びあらゆる雰囲気で、確実に相平衡が達成されることを前提にしている。厳密に言えば、境界領域における蒸気分圧と、不飽和領域の水蒸気分圧は、異なっておかしくない。しかし、気液境界と空隙内のあらゆる位置の距離が、水蒸気拡散係数の値と比較し極めて微小であること、また系内の相対湿度変化は最大でも 2~3%/日のオーダーであることから、解析において採用した空間及び時間差分において、空隙内では均一の湿度を保っていると仮定して問題ないと認識している。

4. 実験結果との比較検討

解析 B が解析 A と異なる点は、コンクリート中のセメントの水和発熱過程が、形成される C-S-H ゲル構造とキャピラリー構造(幾何)によって影響を受けるという点である。例えば同じ体積の空隙が形成されたとしても、空隙径分

表-3 断熱温度上昇試験に用いたコンクリートの配合及び鉱物組成

W/C	単位量(kg/m ³)				高性能 AE 減水剤 ¹⁾	鉱物組成					
	水	セメント	細骨材	粗骨材		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CSH ₂	フレーン 値 ²⁾
30%	171	569	893	714	1.3%	40.4	37.7	3.9	11.8	4.5	3250
25%	150	600	876	730	1.5%						

1) 対セメント重量比

2) プレーン比表面積比[cm²/g]

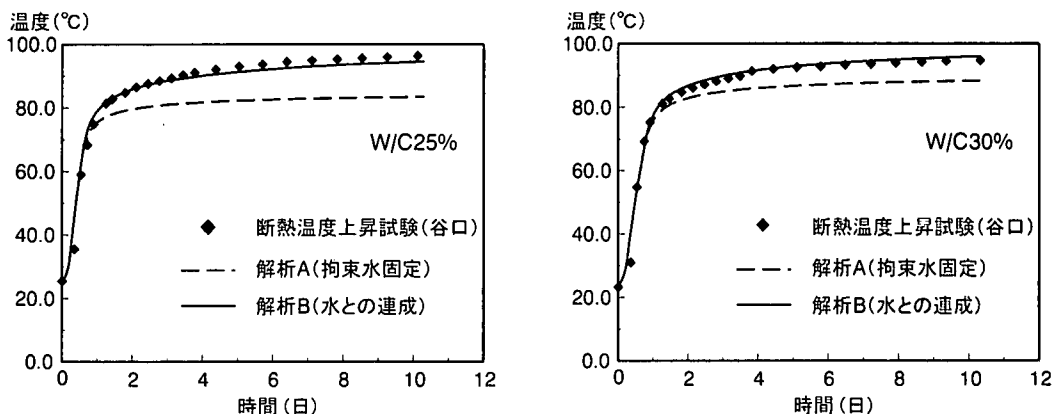


図-8 空隙内水分平衡と水和反応の連成を考慮した断熱温度上昇予測

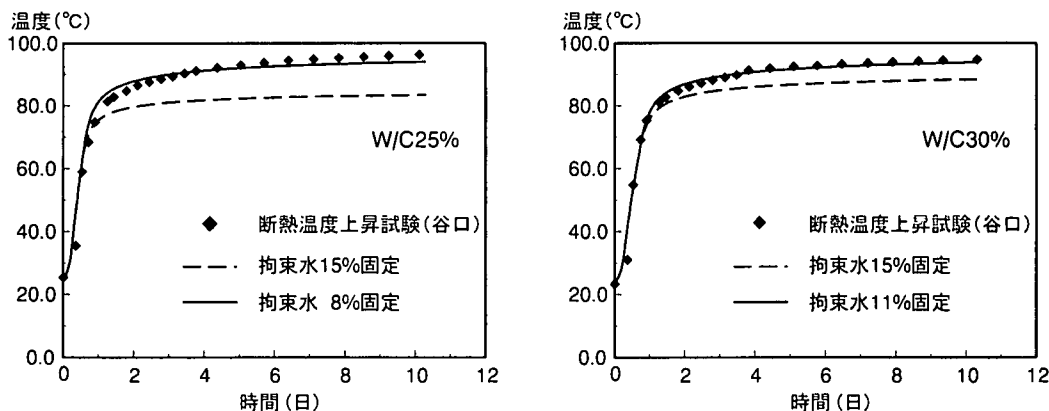


図-9 拘束水の簡易設定による断熱温度上昇予測

布が異なれば、キャピラリー内の水蒸気平衡は変化し、それに連動する吸着水量も変化するためである。空隙構造と水和度に関する連関モデルは下村らの統計モデル¹²⁾を基本とし、これをキャピラリー空隙とゲル空隙に拡張したもの^{11),16)}を使用している。また、乾燥収縮、自己収縮、等温過程での水分吸脱着曲線(moisture isotherm)から検証を経たもの¹⁶⁾を、そのまま本研究においても使用している。

解析 A と解析 B の違いは、水セメント比の小さいケースほど、水和後期の発熱速度パターンと最終発熱量に如実に現れる。したがって、実験結果との比較検討には、

この点に注目しなければならない。一方、水セメント比が40%程度以上であれば、逆にほとんど従来の水セメント比のコンクリートの断熱温度上昇パターンと同じ範疇に入る。

図-8 に、低水セメント比コンクリートにおける断熱温度上昇曲線の実験値¹⁸⁾と解析値を示した。試験に用いたコンクリートの配合とセメントの鉱物組成は、表-3 の通りである。比較対象である25%、及び30%といった低水セメント比配合において、水との連成を解く解析 B によるものが、実験結果を定性的にも定量的にも良好に追隨していることが明らかである。拘束水を固定した解析

Aにおいては、水和開始1日後に反応が急速に停滞すること、また最終発熱量を少なめに見積もってしまうことが示されている。また、水セメント比が低くなるほど、この傾向が顕著に見られる。これは拘束水量を水和生成物に対して一律15%に見積もってしまうと、自由水量を現実よりも少なめに評価してしまうからと考えられる。また、低水セメント比コンクリートの急速な自己乾燥によって内部の水分の相平衡が変化することも勘案していない。ここで、水セメント比40%以上といった相対的に高い水セメント比に関する検証は、過去に研究論文を発表している^{5),6)}。そこでは、拘束水率15%一定とした解析Aに相当する手法で、断熱温度上昇試験の結果を、良好に追従することを別途確認している。しかし、30%程度の低水セメント比に関しては、信頼性の高い断熱温度上昇試験結果がほとんど存在しなかったために、断熱材で被覆した小型ブロック供試体の中心部温度の計測結果を用いた検証を行っており、本論文で検討対象とした反応末期に漸進する水和発熱の影響は、熱伝導解析において仮定した熟物性値の設定によって吸収する結果になっていたといえる。

硬化体空隙中の水分相平衡の影響を間接的に解析Aで考慮する方法として、拘束水率を一律15%とするのではなく、水セメント比の低下に応じて低減する方法も併せて提案している¹⁸⁾。この仮定を取り入れた解析結果は、図-9の通りである。ここでは、W/C25%に対して拘束水率を8%、及びW/C30%に対して拘束水率を11%と設定している。拘束水率の値自体は、図-5で示した水分相平衡モデルに基づく解析結果との対応から設定し、水セメント比の低下につれて、自己乾燥の影響が大きくなる自由水量減少の程度を加味したものである。図-9に図示されるとおり、簡単な修正にもかかわらず、良好に水和後期の反応過程を追跡できることが示されている。数値科学モデルとしては空隙構造と水分平衡の変化を陽に取り扱う仮説(b)による解析が、より一般性を有しているといえる。しかしながら、数値解析において熱と水分質量保存の両者を連成して解く必要があり、現在の数値解析手法の現状を鑑みると、使用環境が限定されると言わざるを得ない。一方、仮説(a)における可変拘束水の平均化法は、市販に既に多くの熱伝導解析ソフトウェアが存在するので、簡易に水分平衡の相違を考慮できる点で工学的な意義がある。

なお、仮説(b)による検討では、断熱温度上昇履歴末期の内部相対湿度は50%を下回る解析結果となったが、常温で450日にわたって封緘養生された低水セメント比コンクリート(W/C25%程度)の内部湿度は大よそ75%との報告²¹⁾があることから、水和の最終到達レベルに及ぼす温度の影響(特に、式(1)における β_i の温度依存性)についても、今回の検討で用いた仮定の妥当性と併せて、

さらに検討を重ねる必要がある。

5. まとめ

本論文は水移動のない閉じた系においてすら、水和反応と空隙構造内の水分平衡が連関することを理論的に検討した。この点は中期及び後期における低水セメント比コンクリートの水和発熱及び水和度の予測に不可欠である。

従来から定説とされる水和結合水比25%並びに水和に関与しない吸着水比15%の仮定は、少なくとも水セメント比が40%以上の普通ポルトランドセメントに対しては、工学的にも十分に適用できるものである。一方、水セメント比が30%を割り込む程小さくなると、空隙構造形成の差異と自己乾燥による内部水分平衡状態の遷移により、拘束水率は見かけ上低下することが、解析的検討から示唆された。これが低水セメント比に特有の、高温封緘(断熱温度上昇試験)状態において水和反応が長く継続する挙動の一因となっていることが考えられる。少なくとも、空隙構造変化と空隙中の水分平衡を、水和発熱反応と連結しなければ、低水セメント比コンクリートの水和発熱特性を解明したとはいえないことを示した。

ただし本研究では、断熱温度上昇挙動のみを検証対象としており、低水セメント比コンクリートの断熱温度上昇過程における空隙構造と水分形態の変化を具体的に解明するには至っていない。今回の検討では、拘束水の定義に大胆な仮定を行い、内部相対湿度の変化に伴って拘束水が徐々に解放されるとして検討を行ったが、断熱温度上昇履歴における内部湿度変化、微小空隙中における水分の移動と状態変化の温度依存性、および空隙組織形成の温度依存性などを総合的に勘案して、種々の仮定の妥当性について検証と修正を加え、微視的機構の解明と、より合理的なモデルの構築を進めて行く必要があると考えている。

謝辞: 自由水分量と発熱速度との感度に関するパラメータ解析に関して、卒業研究において谷口氏の支援を得た。同氏の貢献により、拘束水量が水セメント比によって変化する視点を獲得する糸口を見いだすことができた。心より討議に加わってくれたことを感謝する。

参考文献

- 1) Maekawa, K., Chaube, R.P. and Kishi, T.: *Modelling of concrete performance*, E&FN SPON, 1999.
- 2) 田澤栄一: 水和反応によるセメントペーストの自己収縮、セメント・コンクリート, No.565, pp.35-44, 1994.3.
- 3) 自己収縮研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会,

- 1996.11.
- 4) コンクリート標準示方書「施工編」, 土木学会, 1999.
 - 5) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
 - 6) 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.131-143, 1996.
 - 7) 鈴木康範, 辻幸和, 前川宏一, 岡村甫: コンクリート中に存在するセメント水和発熱過程の定量化, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.155-164, 1990.
 - 8) 原田修輔, 前川宏一, 辻幸和, 岡村甫: 温度依存性を有するセメントの水和発熱過程と熱伝導との連成を考慮した非線形温度解析, 土木学会論文集, No.426/V-14, pp.167-176, 1991.
 - 9) 友澤史紀: コンクリートの強度発現に関する速度論的研究(その1, その2, その3), 日本建築学会関東支部第41回学術研究発表会梗概集, pp.229-240, 1970.
 - 10) 小宮山宏: 速度論, 朝倉書店, 1990.
 - 11) Czernin, W: 建設技術者のためのセメントコンクリート化学 (徳根吉郎訳), 1969.
 - 12) 下村匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.35-45, 1995.
 - 13) Chaube, R. P. and Maekawa, K. : A study of the moisture transport process in concrete as a composite material, *Proceedings of the JCI*, Vol. 16, No. 1, pp. 895-900, 1994.
 - 14) Chaube, R. P. and Maekawa, K. : A permeability model of concrete considering its microstructural characteristics, *Proceedings of the JCI*, Vol.18, No.1, pp. 927-932, 1996.
 - 15) Hillerborg, A.: A modified absorption theory, *Cem.&Concr.Res.*, 15, pp.809-816, 1985.
 - 16) 石田哲也, R. P. Chaube, 岸利治, 前川宏一: 任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル, 土木学会論文集, No.564/V-35, pp.199-209, 1997.
 - 17) 石田哲也, R. P. Chaube, 岸利治, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮, 乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討, 土木学会論文集, No.578/V-37, pp.111-121, 1997.
 - 18) 谷口健司, 岸利治, 石田哲也: セメントの水和発熱過程における水分の形態変化に関する一考察, 土木学会年次学術講演会, 2000.
 - 19) C&C エンサイクロペディア [セメント・コンクリート化学の基礎解説], セメント協会, 1996.
 - 20) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.
 - 21) Persson, B.: Moisture in concrete subjected to different kinds of curing, *Materials and Structures*, Vol.30, pp.533-544, 1997.

(2000.8.2 受付)

INTERACTION OF HYDRATION HEAT OF LOW WATER TO CEMENT RATIO CONCRETE WITH MOISTURE EQUILIBRIUM IN SOLID MICRO-PORE

Toshiharu KISHI, Tetsuya ISHIDA and Koichi MAEKAWA

In this paper, the interrelationship between hydration and moisture equilibrium was theoretically discussed based on the experimental fact that the hydration process of low W/C concrete differs from that of concrete which has sufficient water for hydration. Free water available for hydration was defined based on the thermodynamics, and was obtained by moisture isotherm/transport and pore-structure development models. By coupling of the hydration heat model with the obtained free water in porous medium, we aimed to predict the hydration process of low W/C concrete. Through several numerical sensitivity analyses and verifications with experimental data, the authors showed that the interaction of hydration with moisture equilibrium in porous medium should be considered in low W/C concrete.