

セメント中の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応モデルA Simple Model for Hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in Cement

北海道大学大学院工学研究科 ○正会員 名和豊春 (Toyoharu Nawa)
 北海道大学大学院工学研究科 成田 弾 (Dan Narita)
 北海道大学大学院工学研究科 フェロー 大沼博志 (Hirishi Ohnuma)
 北海道大学大学院工学研究科 フェロー 三上 隆 (Takashi Mikami)

1. はじめに

マスコンクリート構造物については、温度ひび割れの有無を予測し、有効な手段を講じる目的で、一般に温度および温度応力の計算が行われている。この温度解析においては、コンクリートの断熱温度上昇量が通常使用されている。しかし、ほぼ断熱状態に近いと考えられる中心部分と、熱放散が大きい表面部分を比べた場合、それぞれの温度は異なっている。これより、水和の進行状態や単位時間あたりの水和熱である水和発熱速度もマスコンクリートの各部で異なる。したがって、断熱温度上昇試験から得られた水和熱が全断面で同じように発生すると仮定して解析した結果は、現実よりも高めの温度を見積もることになる。

これに対して、あらゆる温度履歴に対して水和発熱速度を予測しえる手法を開発するために、水和反応モデルに立脚して水和発熱量を予測しようということが試みられてきている。現在、アレニウス則を考慮して、一定温度下におけるセメントの水和発熱速度を記述することが数多く試みられている。しかし、マスコンクリートのように時間と共に、その温度が変化してゆく系で、さらに温度変化の原因がその温度によって変化する水和発熱量であるという連成した系では、一定温度下での結果とは大きく異なることが予見される。これより、どのような温度履歴をたどっても、任意の時間におけるセメントの水和反応率を一意的に表わすことができるモデルが必要となる。すなわち、同一配合のコンクリートでも、異なる温度で水和反応させた場合、同じ水和反応率でも各々の水和発熱速度は異なり、さらに同じ水和反応率に達するまでの時間は、高い温度で水和反応させた場合の方が短くなる。したがって、セメントの水和反応速度の温度依存性を考慮して、構造物の各部位ごとに温度履歴に応じた発熱速度を与える必要がある。

内田ら¹⁾は、異なる温度で養生した硬化セメントペーストは水和時間が異なっても、同一積算発熱量でほぼ同じ結合水率を示すことを明らかにし、積算発熱量をパラメータとして水和発熱量を推定できることを示した。

また、鈴木ら²⁾は、打込み温度が異なる2種類以上の断熱温度曲線から内田らの提案した水和発熱モデルの温度活性 $-E/R$ を求め、任意の温度での水和発熱量を推定できる手法を開発した。しかし、温度依存性の定量化において断熱温度上昇試験を要するこの方法では、配合の異なるコンクリートの温度ひび割れの危険性を事前に検

討することはできない。そこで、岸ら³⁾はセメントを構成する個々の構成化合物の水和発熱過程を定式化して、コンクリートの水和発熱過程をモデル化することを試みている。しかし、岸らの方法でも、各係数は何れも断熱温度上昇曲線に一致するように決定したものであり、例えばセメント構成化合物中で水和反応速度の温度依存性が高いビーライトの温度活性 $-E/R$ が、最も低い値を示すなど、セメント化学分野で得られている水和反応に関する既知の事実と適合しない点が認められる。そこで本研究では、より精度の高い水和発熱モデルを構築することを目的に、セメントの中のエーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、以下 C_3S と記す) に着目し、水和メカニズムに立脚して、セメント構成化合物の温度依存性を考慮した水和反応モデルを構築することを試みた。

2. 水和反応速度の定式化

化学反応の反応速度は、温度の影響を受けると同時に、反応する物質の濃度の影響も同時に受ける。したがって、反応速度に及ぼす温度の影響については、絶対温度 T における反応速度定数 k_T と反応率 α_T の関数で表わされる反応に関与する物質量 $f(\alpha_T)$ との積により表わされる。

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = k_T f(\alpha_T) \quad (1)$$

ここで、反応速度定数 k_T はアレニウス則により式(2)のように表わされる。

$$k_T = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

ここに、 A : 頻度因子、 E : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 温度

したがって、式(2)により、式(1)は式(3)のように表わされる。

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha_T) \quad (3)$$

また、基準温度 T_0 では、

$$\frac{d\alpha_{T_0}}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) f(\alpha_{T_0}) \quad (4)$$

式(3)と式(4)より、

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \frac{f(\alpha_T)}{f(\alpha_{T_0})} \cdot \frac{d\alpha_{T_0}}{dt} \quad (5)$$

式(5)において、 $\alpha_T = \alpha_{T_0}$ の時には

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot \frac{d\alpha_{T_0}}{dt} \quad (6)$$

となり、同じ水和反応率における、任意の温度 T での反応速度 $d\alpha_T/dt$ は、基準温度 T_0 での反応速度 $d\alpha_{T_0}/dt$ と活性化エネルギー E より求められる。したがって、基準温度 T_0 におけるセメントとしての水和反応速度を近似できるモデルを構築することが任意の温度での水和反応速度を得るために必要であることが理解される。

3. C_3S の水和反応機構の基本概念

カロリメータの研究によれば、 C_3S の水和反応過程には2つの発熱段階が有ることが示されている。最初の発熱は、水と接触してから数分以内に始まる急激な水和反応であるが、この反応はわずか数%程度にとどまる。もう一つの発熱は、誘導期を経て再開される比較的急速な水和反応（以後加速期と呼ぶ）であり、発熱ピークを過ぎると緩やかな水和反応が継続する。

誘導期までは、水和反応層厚さ ξ と時間の関係式における N が約2となり、拡散反応であると考えられている。

$$\xi^N = kT \quad (7)$$

すなわち、 C_3S は水と接触すると Ca イオンとシリケートイオンを放出しながら急速に溶解する。誘導期間中は Ca と OH イオンの水溶液中の濃度が徐々に増加し、誘導期が終わる頃には最大に達する。しかし、シリケートイオン濃度は低い。 C_3S の水和メカニズムを説明するためには、この事実を先ず説明できなければならない。

他方、加速期は C_3S の表面に形成されたシリカリッチな境界膜が浸透圧によって膨張破壊し、2つの溶液が混合して急速に水和物を形成すると考えられている。しかし、最近の研究では、材齢3日以降も外部に形成された $C-S-H$ 水和物と未水和物との間の間隙が確認されており、境界層が膨張破壊すると考えるのは困難である。

著者らは、水和初期の急激な溶解反応により Ca/Si 比の低い半透膜が C_3S 表面に形成され、この境界層中に十分な水の浸透できる孔が形成されないと、水は浸透できず、水和反応は進行しないと仮定して、上で述べた C_3S の水和機構を説明することを試みる。すなわち、誘導期は、境界層中に形成される水が浸透できる孔が十分に形成されないため、反応が停止している期間と考える。なお、水が十分に浸透できる孔が形成される以前でも、内側に流れ込んだ水とが伏流として外側に戻ってくる。この時、シリカリッチな境界層を経由してイオンが流出する必要があり、電気的な作用により、 Ca イオンが選択的に溶出し、シリケートイ

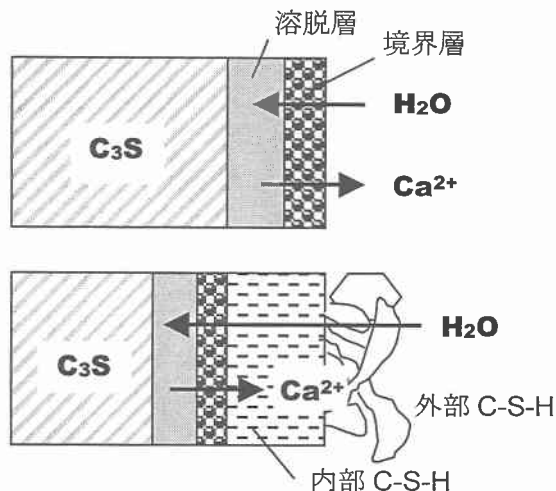


図1 C_3S の水和機構

オンは内部溶液中に残存する。これは、誘導期において、 Ca イオンが時間と共に増大するのに対し、シリケートイオンが徐々に減少する傾向を示す事実をよく説明する。

また、境界層中に形成された細孔の直径および量が増大し、壁面の電気的な効果を受けずに、シリケートイオンが境界層の外側まで溶出することが可能ならば、加速期の急激な水和反応を説明することができる。

他方、境界層中に形成された細孔は、より水和が進むと水和生成物の沈殿により細くなり水分の供給が困難になる。これにより、これ以降は水和反応速度が低下し、加速期から減速期へ移行することが説明される。

4. C_3S の水和反応モデルの定式化

前章で述べた基本概念に基づいた C_3S の水和反応モデルは、図1に示したような粒子表面に形成された境界層を微小部分に分割した1次元イジングモデルに近似することができる。すなわち、水と接触した直後は粒子表面における水分の移動方向はランダムであり、隣合う部分での水分移動の方向が異なるため移動速度は非常に遅い。しかし、水和反応が進むにつれて、境界層中の細孔の直径および量が増し隣接する表面部位の水分移動の方向が同じになる確率が増え、水分の浸透および排出が容易になる。しかし、さらに水和が進むと細孔中の水分の移動ができなくなり、

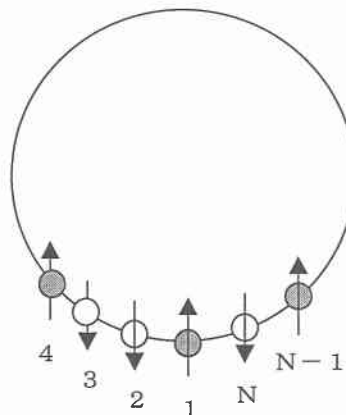


図2 周期境界条件の1次元イジングモデル

見掛け上は水と接触した直後のようなランダム状態になるため、水分の浸透速度あるいは排出速度が著しく低下し、水和反応が終焉に達する。

この挙動は、同じイジングモデルを用いて説明されている磁性体と類似した挙動を示すことが予想される。すなわち、磁性体の運動エネルギーの温度微分である比熱は、「隣接したスピンをそろえようとする力」と「全体を無秩序に使用とする熱的ゆらぎ」の相反する相乗効果で決定され、水分の移動、言い換えると水和反応速度と相似的であると考えられる。

なお、磁性体の比熱は温度の関数として表わされるが、 C_3S の水和反応速度においては C_3S 内部への水分拡散速度が変数となる。もし、水分拡散速度が全水和反応過程で一定であれば、水分拡散速度は時間の関数となり、基準温度 T_0 での水和反応速度は式(8)のように表わされる。

$$\frac{d\alpha_{T_0}}{dt} = C \frac{(b/t)^2}{\cosh^2(b/t)} \quad (8)$$

ここに、 b ：水分の拡散に関する定数、 C ：定数

式(8)で示される曲線を図2に示す。実測されている C_3S の水和発熱速度曲線と同じような傾向を示していることが認められる。なお、材齢 t における水和反応率は、

$$\alpha_{T_0}(t) = AC \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \int_0^t \frac{(b_{T_0}/t)^2}{\cosh^2(b_{T_0}/t)} dt \quad (9)$$

また、任意の温度 T での水和反応率は、

$$\alpha_T(t) = AC \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \int_0^t \frac{(b_T/t)^2}{\cosh^2(b_T/t)} dt \quad (10)$$

で表わされる。

5. 先行研究結果との比較

5.1 20℃の先行研究結果との比較

図3に、 $b=11$ とした時の20℃における水和反応率の経時変化に対する解析結果を示す。図より、X線回折結果から得られた既往の実験データ^{4) 5)}と比べ、材齢24時間程度までは良く一致しているが、その後は解析データの方が大きな値を示し、実測データから逸脱するのが認められた。特に、実際のセメントペーストにおける水和反応率は、約80%程度にしか達しないことが分かる。これは、Scrivener⁶⁾が指摘したように内部C-S-H層厚が $8\mu m$ を超えると溶脱層がC-S-H層で充填され消失したことに起因すると考えられる。なお、内部C-S-H層は発熱ピーク後に形成されるため、ここでは発熱ピーク後の b の値を $b=8$ とし、全水和反応率が80%になるように修正した。この時の水和反応速度と水和時間の関係を図4に示す。図より、誘導期、加速期および減速期と呼ばれている C_3S の複雑な3段階の水和反応過程が表現されているのが分かる。

また、水和反応率と材齢の関係を図5に示す。図5より明らかに、解析結果はX線回折結果から得られた既往の実験データと良く一致することが認められた。

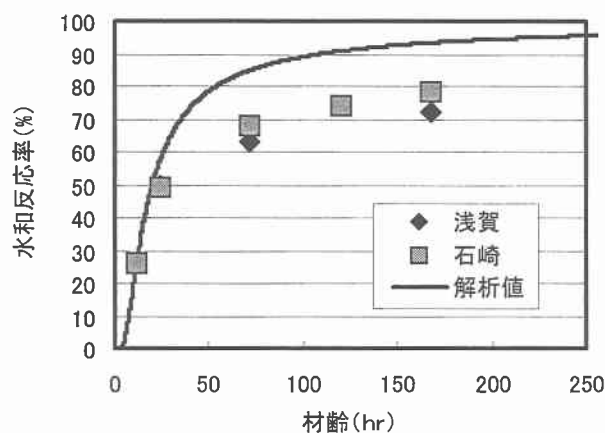


図3 水和反応率と材齢の関係

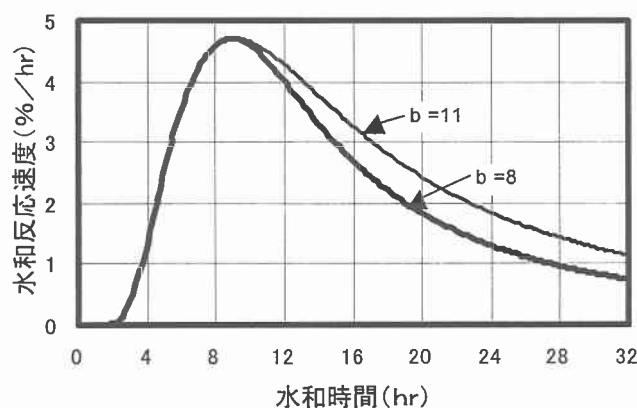


図4 水和反応速度曲線

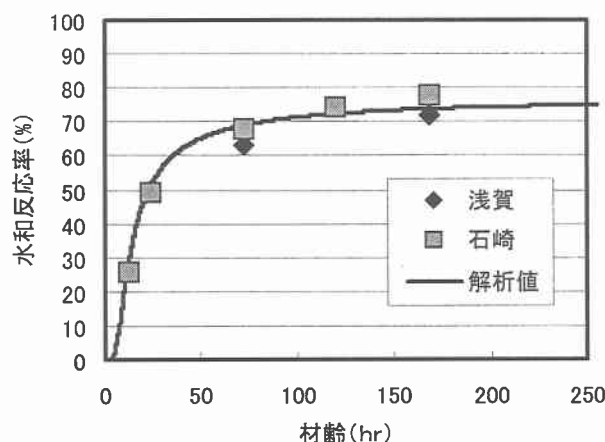


図5 水和反応率と材齢の関係

5.2 養生温度を変化させた先行研究結果との比較

温度を変化させた時の水和反応率は、基準温度を20℃の反応速度式に活性化エネルギー E を用いて式(8)より求めることができる。活性化エネルギー E については、Copeland⁷⁾が $E=41\text{ kJ/mol}$ という値を実験から得ており、本研究ではこの値を参考に $E/R=-5000$ と設定した。なお、式(8)で与えられる水和反応速度は長期材齢では非常に小さくなるため、材齢を十分に長く取った場合、任意の温度での水和反応率は基準温度と同じになると考えられ。この仮定に基づくならば、 b_T の値は式(11)のように与えられる。

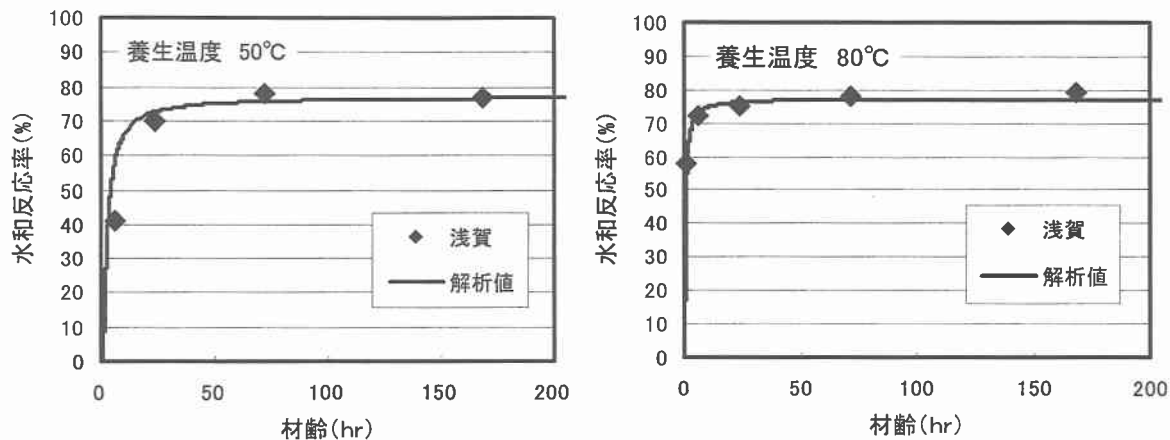


図6 養生温度を変えたセメントペーストの水和反応率と材齢の関係

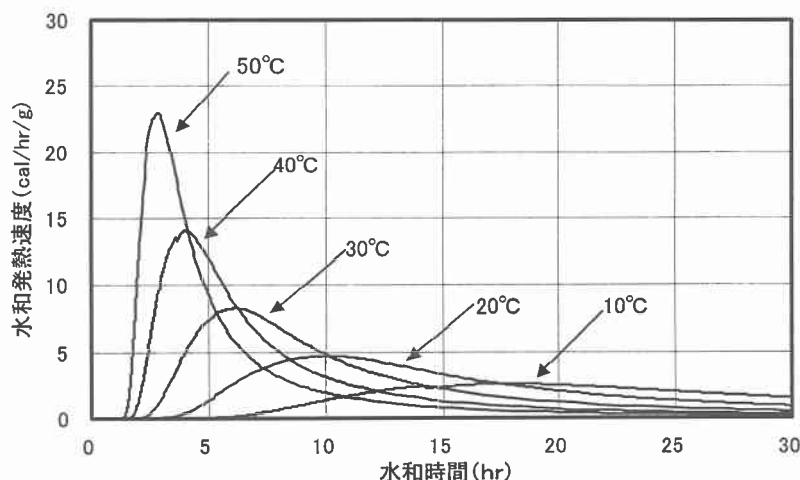


図7 水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響

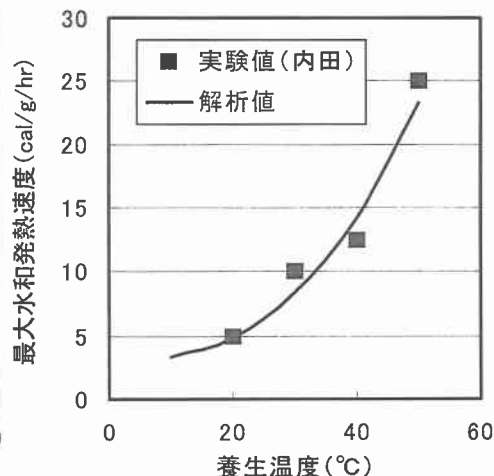


図8 最大水和発熱速度と養生温度の関係

$$b_T = b_{T_0} / \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (11)$$

図6に温度80℃および50℃での水和反応率と材齢の関係を示す。図より、解析値は浅賀ら⁵⁾がX線回折で得た水和反応率と材齢の関係と良く一致しているのが認められる。

C₃Sが完全に水和した時の反応熱の実験データは500J/gであり³⁾、この値に水和反応率を乗じると水和発熱速度が求まる。図7に養生温度を50℃、40℃、30℃、20℃および10℃とした時の水和発熱速度と水和時間の関係を示す。また図8に、図7に示した発熱ピーク時の最大水和発熱速度と養生温度の関係を示す。図8には、内田ら¹⁾が実験で得た養生温度の異なる普通ポルトランドセメントの水和発熱速度曲線において、C₃S含有量を60%と仮定して求めたセメント中のC₃Sの最大水和発熱速度も示してある。図より、解析値と実測値との間には良い相関が認められ、本研究で提案した水和反応モデルによってC₃Sの水和反応の温度依存性を表現できるものと判断される。

6. まとめ

本研究は、水和メカニズムに基づきC₃Sの水和反応速度のモデル化を試みたものである。その結果、イジングモデルに基づいた水和反応モデルを用いて、誘導期、加速期お

よび減水期と呼ばれているC₃Sの複雑な3段階の水和反応過程を比較的簡単な数式で定式化できることを示した。また、このモデルは水和反応率および水和発熱速度の温度依存性についても定式化できることも同時に判明した。

参考文献

- 1) 内田晴彦ほか:積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測、コンクリート工学、Vol.24、No. 4、pp.105-113、1986
- 2) 鈴木康範ほか:コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化、土木学会論文集、No.414、pp.155-164、1990
- 3) 岸利治、前川宏一:ポルトランドセメントの複合発熱モデル、土木学会論文集、No.526、pp.97-109、1995
- 4) 石崎倫朗ほか:ポルトランドセメントの水和反応における各種構成鉱物の反応率の測定、セメント技術年報、No.42、pp.40-43、1988
- 5) 浅賀喜与志ほか:低熱セメントの各構成鉱物の水和反応に及ぼす養生温度の影響、セメント・コンクリート論文集、No.45、pp.58-63、1991
- 6) K.L.Scrivener: The Microstructure of Concrete, Material Science of Concrete I, pp.127-161,1989
- 7) L.E.Copeland and D.L.Kantro: Hydration of Portland Cement, Proc. of 5th Int'l Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.2, pp.387-421,1968