

セメント中のカルシウムシリケート相の水和反応モデル

A Simple Model for Hydration of Calcium Silicate Phases 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 フェロー 三上 隆 (Takashi Mikami)

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の高強度化により、従来はマスコンクリート構造物として取り扱われなかった小断面部材の鉄筋コンクリート構造物についても、温度ひび割れの有無を予測する必要性が生じてきている。温度ひび割れに対する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おり、特に上述の高強度コンクリートの場合は、部材の寸法が小さい場合もあり、この影響が大きいことが予想される。したがって、水和の進行状態や単位時間当たりの水和熱である水和発熱速度もコンクリートの各部で異なり、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。

このような背景から、近年ではセメントの水和反応機構に着目してコンクリートの発熱予測モデルが色々提案されている^{1)~3)}。しかし、水和反応モデルに用いられている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ピ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。

著者らは、前報⁴⁾にて水和初期に形成された境界層を通じて生じる水分の拡散が水和反応の作用機構を支配していると考えて、エーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、以下 C_3S と記す) の水和反応モデルを提案し、1つの作用機構で誘導期、加速期および減速期の3つの反応を説明できることを示した。

本研究では、前報で提案した水和発熱モデルを、セメントの化学構成物の中で含有量が C_3S の次に多いピーライト ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、以下 C_2S と記す) に適用し、温度依存性を考慮したカルシウムシリケート相の水和反応モデルを構築することを試みた。

2. カルシウムシリケート相の水和反応モデルの基本概念

セメントの水和反応は、セメント粒子内に水が拡散することによって開始する。なお、カロリー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、急激な反応の後の水和反応が停止した誘導期を経て再開される比較的急速な水

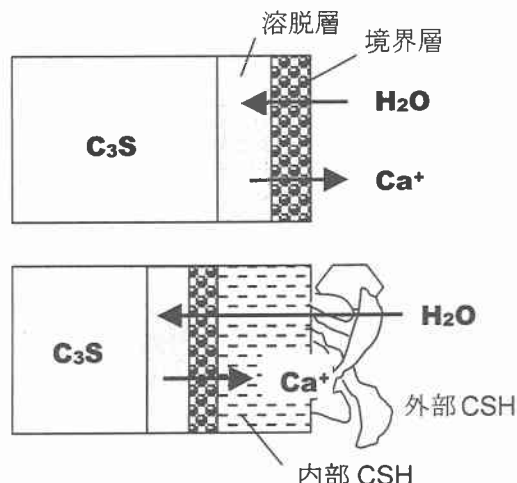


図-1 カルシウムシリケート相の水和反応の模式図

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。 C_2S についても、 C_3S とほぼ同じ水和反応をされると考えられており、以下では C_3S を中心に水和反応モデルの基本的な考えを述べる。

誘導期までは、溶解反応が主で、 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溶解を開始する。誘導期から加速期への移行の作用機構については数多くの説があるが、1) 保護膜説、2) 電気二重層説および3) 核形成遅延説がある。これらの説はともに、誘導期までに C_3S の表面に形成されたシリカリッチな表面が形成されることでは一致している。なお、保護膜説では、この境界層が浸透圧によって膨張破壊して、2つの溶液が混合して急速に水和物を形成すると考えており、電気二重層説では境界層表面に形成された電気二重層によりイオンの移動が妨害され水和が遅延すると考えられている。また、核形成遅延説ではCSHの核形成が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度に影響され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が過飽和になるまで核生成が遅延した結果、水和が遅延すると考えられている。

これらの諸説は、溶解反応は表面から一様に進行すると考えているが、藤井ら⁵⁾ は C_2S の初期の溶解は鉄筋の孔食のように局部的であることを示している。また、田中ら⁶⁾ は、スラグの水和層の構造は外部水和層、内部水和層および溶脱層 (骨格水和層) とからなり、スラグ内部に当然溶液が存在しているものと考えられる溶脱層が存在することを明らかにした。以上の既知の事実から、カルシウムシリケート相の水和は、明らかに一様でなく、粒子表面の活性の高い点から選択的に溶解し、図-1に示すような境界層が形成されているものと予想される。

本論文では、 C_3S および C_2S の水和反応モデルを構築するために、以下のような仮定を設ける。

- ① 水和初期の急激な溶解反応により形成されたシリカリッチ、すなわちCa/Si比の低い半透膜が C_3S 表面に形成される。
- ② 粒子表面での水の拡散は均質ではなく、限られた数の活性点においてスポット的に侵食反応を起こし、局部的に進行すると考えられる。その結果、図－1に示すような溶解した部分を含む層（境界層）が形成される。
- ③ 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、水は浸透するが排出できず、図－1に示すように先端部に溶解成分を多量に含む溶脱層を形成する。なお、この間は溶脱層中の高濃度溶液が排出されず水和反応は極わずかしか進行しない。
- ④ 時間とともに、境界層中の溶解しづらい部分も溶解し始め、境界層中の水分が移動できるチャンネル数が増し、かつ半径が大きくなる。この時は、水分の引込みと排出が可能となり、粒子表面に溶脱層に存在する内部溶液が排出され、水和が急速に進行し、外部水和物が形成される加速期に移行する。
- ⑤ 境界層中に形成されたチャンネルは、より水和が進むと内部水和生成物の生成により閉そくし、水分の供給が困難になり、水和反応速度が低下し、加速期から減速期へ移行する（図－1）。

3. 水和反応モデルの定式化

3. 1 溶解反応へのイジングモデルの適用

前章で述べた基本概念に基づいた C_3S および C_2S の水和反応モデルは溶解反応と水和物の生成反応に大別され、前者は水和反応のごく初期に粒子表面に形成された2つのチャンネル間に存在する境界層および溶脱層を微小部分に分割したモデルを用いて説明することができる。すなわち、図－2に示すように時間とともに表面に近い境界層の溶解量が増大し、かつ溶解深さが増す。本来は2次元のイジングモデルを考える必要があるが、溶解深さの増分と、境界層中に存在する表面に対して平行な各層の溶解量の増分との間には相関性があり、図－2に示した溶解部分の分布は時間軸を横軸にした1次元イジングモデルで表すことができる。なお、最終的な溶解部分の出現確率は0.5程度

であると考えられる。これは、生成するCSHは元の C_3S と水の体積の約2倍になるため、境界層中および溶脱層中の空隙の比率は0.5であることが予想されるからである。

溶脱層中の高濃度溶液の排出は、溶解した部分が連続すると急激に可能になる。この水分の排出が可能になり急速に水和反応が進行する加速期は、磁性体のイジングモデルでの磁化の増大に匹敵する。また、水分移動の時間当たりの増大は、境界層中の溶解した要素の配列の状態数から求まるエントロピーに関わるエネルギーの時間微分で表され、磁性体イジングモデルにおける比熱に対応する。なお、磁性体イジングモデルでは要素の配列の状態数は温度の関数として表されるが、本モデルでは要素の配列の状態数は溶解量 β_T の関数として表される。エントロピーエネルギーの時間微分として表記される水分の移動量が増大するほど、水和反応が進行すると考えられる。したがって、基準温度における水和反応速度 $d\alpha_T/dt$ は次式に示すように溶解量 β_{T_0} の関数として表される。

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = C \frac{(1/\beta_{T_0})^2}{\cosh^2(1/\beta_{T_0})} \quad (1)$$

ここに、 β_{T_0} ：境界層中の溶解量、C：定数

3. 2 溶解速度

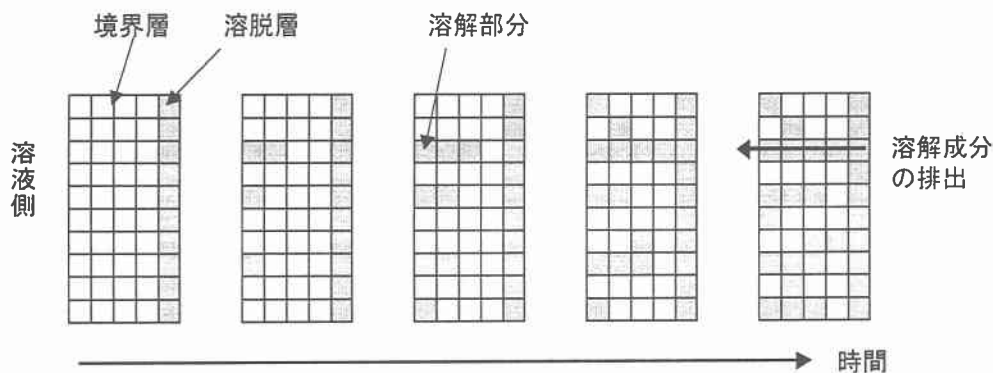
溶解は界面反応であり、時間の1次関数で表すことができる。また、溶解速度 $d\beta_T/dt$ に及ぼす温度依存性は、アレニウスの法則を用いて以下の式のように表すことができる。

$$\frac{d\beta_T}{dt} = B \exp \left(- \frac{E_\beta}{RT} \right) \quad (2)$$

ここに、B：各セメント鉱物の溶解速度に関する頻度因子、 E_β ：活性化エネルギー、R：気体定数、T：絶対温度、t：時間

以上より、溶解量 β_T は次式のように表すことができる。

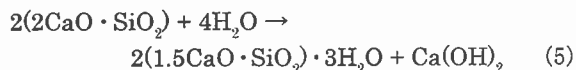
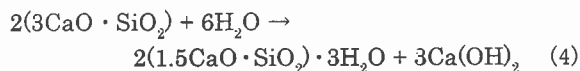
$$\beta_T = B \exp \left(- \frac{E_\beta}{RT} \right) \cdot t \quad (3)$$



図－2 境界層の溶解とカルシウムシリケート相の水和反応の関係

3. 3 水和物の生成反応

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ および $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ などのカルシウムシリケート相の化学反応式は次のように表される。



いま、生成する CSH ゲルと水酸化カルシウムの両方をまとめて水和生成物と考えると、水和物の生成速度に及ぼす温度依存性は、アレニウスの法則を用いて以下の式のように表すことができる。

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha_T) \quad (6)$$

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、
 $f(\alpha_T)$ ：反応率 α_T の関数で表わされる反応に
 関与する物質質量

また、基準温度 T_0 では、

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha_T) \quad (7)$$

式(6)と式(7)より、

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \frac{f(\alpha_T)}{f(\alpha_{T_0})} \cdot \frac{d\alpha_{T_0}}{dt} \quad (8)$$

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

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot \frac{d\alpha_{T_0}}{dt} \quad (9)$$

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 $d\alpha_{T_0}/dt$ が既知であれば、活性化エネルギー E の関数として求められる。

3. 4 溶解成分の拡散に及ぼす水和物の生成の影響

水分の移動は、上記のイジングモデルで示された境界層の水分移動のみならず、水和反応によって形成された水和物組織の影響も受ける。すなわち、緻密な水和物組織を通して水分が移動する場合は、拡散抵抗が増大し、水分の移動度も減少する。ここでは、拡散による水分移動を指数関数で近似し、水和物の組織による拡散係数の低減率 ε_D については、以下の式で表されるとして、水和反応率の実測値より最適な定数 h を定めることにした。

$$\varepsilon_D = \exp(-h\alpha_T) \quad (10)$$

4. 先行研究結果との比較

4. 1 基準温度 (20℃) での水和反応

図-3に、 $B \exp(-E_\beta/RT) = 1.29$ 、 $h = 0.6$ とした時の20℃における水和反応率の経時変化に対する C_3S の水和率の解析結果を示す。解析結果は石崎⁷⁾ および浅賀⁸⁾ X線回折結果から得た既往の実験データと良く一致することが認められた。

同様に、 C_2S の水和反応率も近似することを試みたが、図-3に示すようにX線回折結果から得られた C_2S の水和反応は2段階に分かれており、1つの式で近似することはできなく、2つの水和反応速度式の総和で近似することを試みた。その結果、 C_2S 中の20%の構成化合物は比較的早く水和反応を生じるのに対し、残りの80%遅い水和反応を生じることが推論された。小野⁹⁾ は、 C_2S は水和活性が低い β 相とともに、高温変態であり水和活性が大きい α 相が20~30%含まれていることを明らかにしており、本研究の結果と良く一致した。

なお、解析に用いた各相の定数は α 相で、

$$B \exp\left(-\frac{E_\beta}{RT}\right) = 0.68, \quad h = 1.0$$

他方、 β 相で

$$B \exp\left(-\frac{E_\beta}{RT}\right) = 0.017, \quad h = 2.0$$

であった。

4. 2 水和反応の温度依存性

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、 C_3S については Copeland ら¹⁰⁾ が $E = 41 \text{ kJ/mol}$ という値を実験から得ておりられており、本研究でもこの値を参考に $E/R = 4900$ と設定した。また、 C_2S については既往の研究の値 $E = 50 \sim 60 \text{ kJ/mol}$ を参考に、 β 相で $E/R = 7000$ とした。なお、 α 相に関する実験データはなく、高温変態で水和活性が速いことを考慮して、 C_3S とほぼ同じ値である $E/R =$

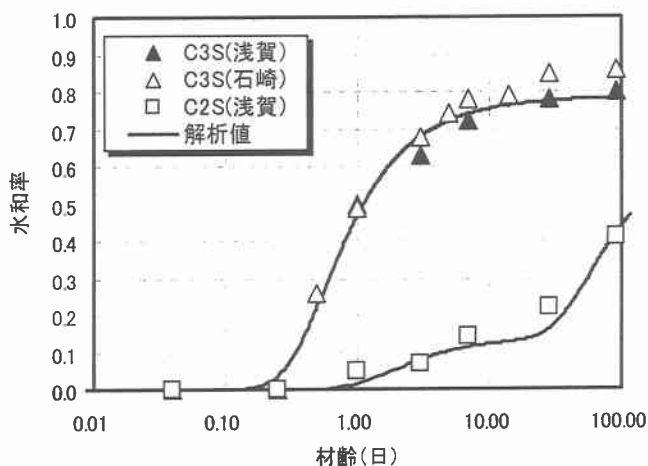
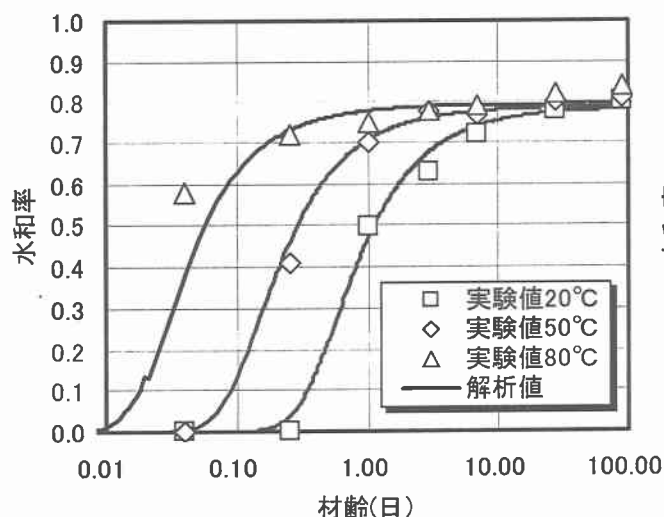
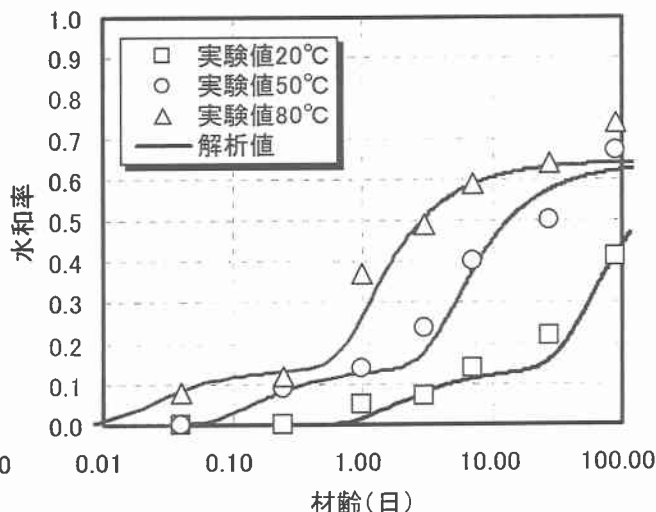


図-3 基準温度 (20℃) における C_3S および C_2S の水和反応



図－4 C_3S の水和反応における温度依存性



図－5 C_2S の水和反応における温度依存性

る $-E/R = 4700$ を採用することにした。図－4 に C_3S の温度 80℃、50℃ および 20℃ 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⁹⁾ 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。なお、(3) 式で示した溶解量 β_T は、20℃ から 80℃ まで同じ値を示し、見かけの活性化エネルギー E_β がほぼ零であり、温度に関わらず水と接触すると、すぐに溶解するものと推論された。

図－5 に、 C_2S の温度 80℃、50℃ および 20℃ での水和反応率と材齢の関係を示す。 C_2S では C_3S と異なり (2) 式で示す溶解速度は温度依存性を示した。表－1 に求めた頻度因子 B および見掛けの活性化エネルギー E の値を示す。このような溶解反応の温度依存性を考慮すると、図－5 に示すように、 C_2S の水和反応も本研究で提案したモデルで良く近似できることが分かる。

表－1 C_2S の溶解速度の温度依存性

相の種類	B	E_β/R
α 相	18600	3000
β 相	0.096	500

5. まとめ

本研究は、水和メカニズムに基づき、 C_3S および C_2S のカルシウムシリケート相の水和反応のモデル化を試みたものである。

その結果、水和反応を溶解反応と水和物の生成反応に大きく分け、前者の溶解反応にイジングモデルに基づいたモデルを用いて、 C_3S および C_2S の複雑な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の温度依存性についてもアレニウスの法則を用いて定式化できることも同時に判明した。

謝辞

本研究の一部は、平成 13 年度科学研究費（基盤研究(B) 代表；名和豊春，基盤研究(B) 代表；三上隆）によったものであることを付記する。

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) 名和豊春ほか：セメント中の $3CaO \cdot SiO_2$ の水和反応モデル、土木学会北海道支部論文報告集、第 58 号、pp.882 - 885、2002
- 5) 藤井欽二郎：けい酸三石灰、二石灰水和の反応速度論、セメント技術年報、No.32、pp.22-28、1978
- 6) 田中弘文ほか：ガラス状高炉スラグおよび合成スラグの水和、セメント技術年報、No.35、pp.53-56、1981
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 小野吉雄：セメント焼塊中の Belite に関する研究、東京大学学位論文、1963
- 10) L.E.Copeland and D.L.Kantro : Hydration of Portland Cement, Proc. of 5th Int値 Symposium on the Chemistry of Cement, Vol.2, pp.387-421,1968
- 11) 細川佳史セメント硬化体研究委員会報告、セメント協会、pp.23 - 30、2001