

(V-20) セメントの水和反応速度に関する基礎的シミュレーション

早稲田大学理工学部 学生会員 堀内 祐典
早稲田大学理工学部 正会員 スジョノ, A.S
早稲田大学理工学部 正会員 関 博

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の種々の劣化に対する耐久性設計の確立のための化学的な研究やコンピュータ解析が活発に行われている。特に、水和反応及び細孔構造に関する研究はより必要性が高いといえる。本研究の水和反応のモデルは、セメント粒子を球形とみなして画像として表示する。反応要素が水の浸透により満たされると水和反応が開始し水和生成物が拡散しはじめ、特定の物質に衝突し結晶となるとそこに留まる。この論文の目的はコンクリート中のセメント粒子の配置及び更にその内部組成の変化が水和反応速度に与える影響を検討するものである。

2. セメントの水和反応モデル

(1) セメント粒子の配置と粒子内部の組成配置

$50\mu m \times 50\mu m \times 50\mu m$ の立方体の中に種々の粒径を持つ球形セメント粒子を互いに重ならないように配置する。セメント粒子の配置場所は、ランダムナンバー(セメント粒子のランダムな配置やその内部組成の配置及び反応物質のランダムな拡散に影響を与える数値)を入力すると、ランダムにコンピュータによって決定される。また、セメント粒子内部において、セメント粒子の内部組成比にしたがい、 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 、石膏も配置場所がランダムナンバーによって決定される。

(2) 水和反応速度のモデル

本研究で、以下の式の水和反応速度式を基いてセメント中のエーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相の4種のクリンカー鉱物及び石膏の反応速度を計算する。セメント粒子中の未反応要素(一辺が $1\mu m$ の立方体)が水と接触あるいは、水を通す CSH と接触すると水和反応が開始して、式(1)の水和反応速度で要素が完全に水とすると水和生成物の拡散が始まる。

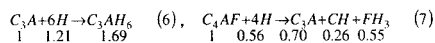
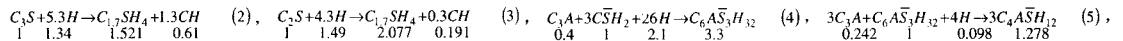
$$\Delta\alpha_i = a_1 \times a_2 \times a_3 \times a_4 \times k_{0i} \times \Delta t \quad (1)$$

ここでは、 Δt :ステップの時間(h)、 $\Delta\alpha_i$: Δt における i のセメント組成の水和率の増加(μm)、 k_{0i} : i のセメント組成の基礎反応速度($\mu m/h$) (なお、 C_3S : $0.055\mu m/h$ 、 C_2S : $0.008\mu m/h$ 、 C_3A : $0.15\mu m/h$ 、 C_4AF : $0.023\mu m/h$ 、石膏: $1.0\mu m/h$ である。)、 a_1 :養生方法の影響の定数、 a_2 :水セメント比の影響の定数、 a_3 :反応幅の影響の定数、 a_4 :養生温度の影響の定数による基本反応速度の修正パラメータ。

a_1 は、水中養生と密封養生の場合の修正パラメータである。水中養生の時は、 $a_1=1.0$ であるが、密封養生は、湿度(RH)が、 $RH \geq 0.8$ の時、 $a_1=4.995 \times RH - 3.995$ となり、 $RH < 0.8$ ならば、 $a_1=0.00125 \times RH$ となる。 a_2 は、水セメント比の修正パラメータである。 $t(\text{時間})=0$ の時の水の体積を V_{W0} とし、 $t=0$ からのセメント粒子の増加した体積を ΔV_{outer} すると、 $a_2=(V_{W0}-\Delta V_{outer})/V_{W0}$ となる。 a_3 は、反応幅の影響の修正パラメータである。 $\Delta \leq \Delta_r$ ならば、 $a_3=1.0$ であり、 $\Delta_r < \Delta$ ならば、 $a_3=\Delta_r/\Delta$ となる。ここでは、 Δ :反応した内部の幅(μm)、 Δ_r :トラランジションの幅(μm)。なお、トラランジションの幅は、 C_3S : $8.0\mu m$ 、 C_2S : $2.0\mu m$ 、 C_3A : $11.0\mu m$ 、 C_4AF : $8.0\mu m$ 、石膏: $11.0\mu m$ として解析する。 a_4 は、養生温度の修正パラメータである。

(3) 化学反応式及び拡散のモデル

この反応では、エーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S)の反応は、(2)、(3)式で示されるが、アルミネート(C_3A)やフェライト(C_4AF)の反応は複雑で、セッコウ($C\bar{S}H_2$ または Gyp)やエトリンガイト($C_6A\bar{S}_3H_{32}$ または AFt)の濃度によって、(4)~(7)のように反応式が変わる。モノサルフェート($C_4A\bar{S}H_{12}$ または AFm)やハイドロガーネット(C_3AH_6)も生じる。化学式は次を考える。なお、各水和生成物量は、反応モル体積比より計算できる。



ここで上式中の下数字は反応モル体積比を示し、 $C=CaO$ 、 $S=SiO_2$ 、 $A=Al_2O_3$ 、 $F=Fe_2O_3$ 、 $H=H_2O$ 、 $\bar{S}=SO_3$ 。 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 、石膏は式(2)から(7)の水和反応した直後、水和生成物はその場所にとどまらず拡散運動をするものとして、それらが上下左右ランダム移動し、図1において、それぞれ四角で囲まれた特定

キーワード: 水和反応速度 内部組成 粒子配置 ランダムナンバー

連絡先: 〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1 早大理工 51-16-09 TEL 03-5286-3407 FAX 03-3208-8749

の物質に突当たると結晶となり留まるとした（接触だけでは反応しないとする）。添え字の星マークは拡散運動していることを示し、(S)マークは結晶として留まっていることを示します。

3. 解析要因

解析に用いるセメント粒子の直径（ μm ）とその個数は全て表1のように設定する。ランダムナンバーは、-111、146及び-255の3種類で解析する。また、ランダムナンバーが-111の時にセメント粒子の組成比を表2のように4種類で解析する。

$W/C=0.40$ を一定に保ち、セメント粒子の配置、組成比を変えてみてそれが水和反応速度にどのような影響を与えるかを検討する。なお、養生時間は1000時間として解析を行った。

4. 解析結果及び考察

養生時間と水和率の関係を図2、3に示した。石膏の組成比は、全て同じであり水和反応速度の相違の理由としては考えない。図2はセメント粒子の組成比を変えて解析した結果であり、 b が水和率が最も高く、水和反応速度が速かったといえる。理由として、水和反応速度の大きい C_3S を最も多く含み、最も水和反応速度の小さい C_2S を含む量が最も少ないためだと

考えられる。次に、 a と d を比較すると、 C_3A 、 C_4AF の組成比が変わっても、 C_3S/C_2S の値が両者であまり変わらないので水和反応速度もあまり変わらないといえる。したがって、 C_3S/C_2S の値が大きい程、水和反応速度が大きくなり、逆に小さい程、水和反応速度が小さくなる。図3は、セメント粒子をランダムに配置した時の水和率の変化を表すものである。図3によるとセメント粒子の配置を変化させても水和初期は、水和反応速度に相違が見られなかった。100時間後から次第に相違が見られた。この理由として、ランダムな配置によってセメント粒子が密集するような配置であると、水の浸透が阻害されて水和反応が遅くなるからではないかと考えられる。

図4は、各水和生成物量を時間毎に表したもので、水和生成物の増加により空隙率は減少する様子を表している。式(2)、(3)の反応によって CSH 、 CH は増加していく。エトリンガイトは、始めは、石膏の量が多く式(4)の反応により増加していく。しかし、石膏の量が消費されて少なくなると、式(5)の反応によってモノサルフェートへ置換されてエトリンガイトの量が減少していく。図4はこの傾向を表している。この時から、モノサルフェートが生じて、次第に増加していく様子も表している。エトリンガイトの量が減少すると、式(6)の反応によってハイドロガーネットが増加し始める様子も示している。 FH_3 は、式(7)の反応により C_4AF の分解で生じ、ほとんどイオンの形で存在するために、結晶で存在する量は少ない。図4は、このことも示している。

5. まとめ

以上より、この水和反応のコンピュータ解析は、水の浸透、化学反応のモデル、反応物質の拡散、セメント水和反応の様子、水和生成物量の変化、セメント粒子の配置の影響及びセメント粒子の内部組成影響を表すのに有効であるといえる。

参考文献

- (1) BREUGEL, K. : CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PP.319-331, 1995
- (2) TAYLOR, H.F.W ほか : JACS, VOL.68, PP.685-690, 1985
- (3) スジョノほか : コンクリート工学年次論文報告集, VOL.21, 1999

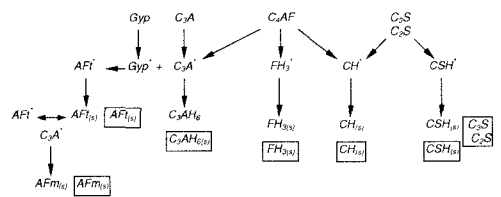


図1 拡散モデル

表1 セメントの粒径分布

直径(μm)	1	3	5	7	9	11	13	17	21	31
個数	2778	280	60	26	15	10	7	3	2	1

表2 セメントの組成比

組成	ランダム1 (-111)				ランダム2 (146)	ランダム3 (-255)
	a	b	c	d		
C_3S	0.5	0.6	0.4	0.45	0.5	0.5
C_2S	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3
C_3A	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07
C_4AF	0.08	0.08	0.08	0.12	0.08	0.08
石膏	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

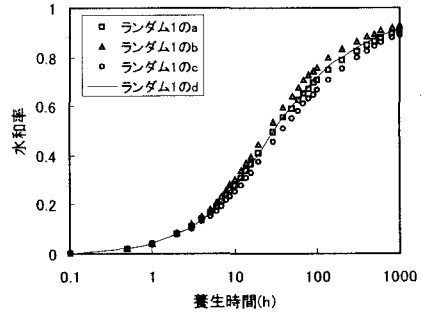


図2 セメント組成比の影響

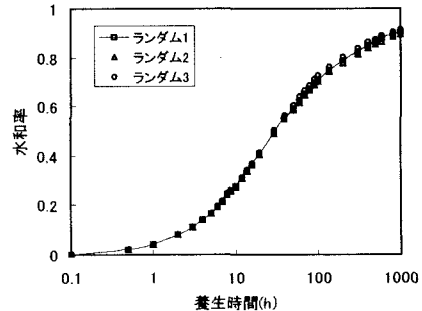


図3 配置の影響

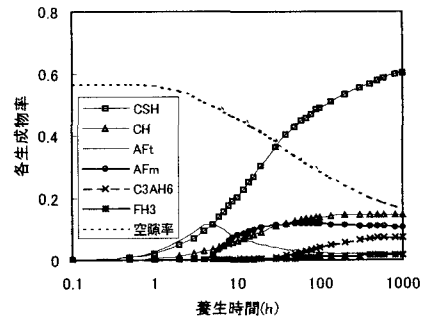


図4 各水和生成物の結果 (ランダム1のa)