

# 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で、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<sup>1)</sup>。

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、高温養生では空隙構造が粗大化し、セメントペーストの組織が粗になるため、常温で養生されたものに比べると長期強度が低下することも知られている。これは、養生温度を上昇させると、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、その水和物が未水和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るという反応機構で理解されている<sup>2)</sup>。結果として組織は早期から多孔質な状態になるとしている<sup>3)</sup>。このような高温養生による空隙の粗大化については、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<sup>4)</sup>の概要を示す。図-1には水和に伴う相組成の変化と構成相の粒度分布の概念および構成相の粒子群の概念を示す。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

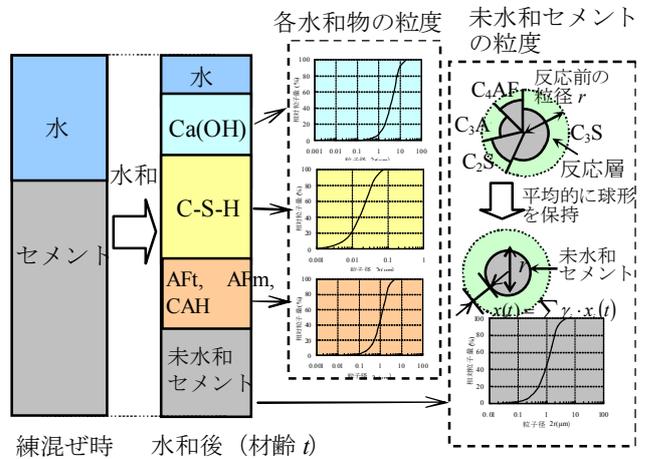


図-1 水和に伴う相組成の変化と構成相の粒度分

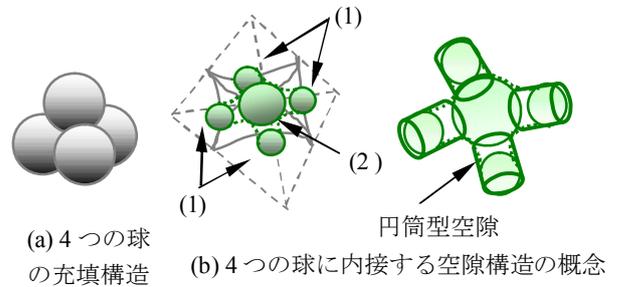


図-2 球状粒子の充填構造と空隙の概念

を用いて相組成を算定する。また、図-1に示すように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和セメントの粒度分布を考慮する。未水和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、図-1に示すように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、未水和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  $G_j(r)$  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、水和生成物と未水和セメントで構成されていると考え、硬化体

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 TEL03-3817-1892

全体の粒度分布を式(1)で示す.

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

ここで,  $\gamma_c(t)$  は材齢  $t$  における未水和セメントの体積比率で,  $G(r-x(t))$  は材齢  $t$  における未水和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, 粒子の充填を図-2のような構造とし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  $\rho_c$  (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  $\phi_r$  の体積割合  $V_{\phi_r}$  ( $V_{\phi_r} = P_{\phi_r} \times (4\pi\phi_r^3/3)$ ) から求めた空隙径  $\phi_r$  以下の割合である.  $P_{\phi_r}$  は空隙径  $\phi_r$  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

#### 3.1 化学反応式

養生温度を高くすると水和速度が早くなり, 早期強度の発現が早くなるが, セメント表面の水和が早くなることにより内部に水分が伝わり難くなり, その結果内部の水和が進まなくなり空隙構造が粗大化し, 常温で養生されたものよりも長期強度が低下する<sup>5)</sup>ことが知られている.

また, 空隙の粗大化の原因として CSH の組成の違いも挙げられる. CSH は養生温度やスラグ, フライアッシュ, 及びシリカフェームなどの混合材, 生成位置などの様々な条件によって幅広い組成を持つ<sup>6)</sup>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<sup>7)</sup>とされている.

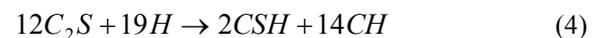
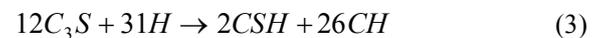
そこで研究では, C3S および C2S の水和反応により生成される CSH について, トバモライトが生成されるものと仮定することで既往のモデルの拡張を行った.

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,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CSH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CH}$  と略して示す. また, 化学反応式

表-1 鉱物の物質質量<sup>4)</sup>

	モル体積 cm <sup>3</sup> /mol	分子量 g/mol	密度 g/cm <sup>3</sup>
C <sub>3</sub> S	72.0284	228.33	3.17
C <sub>2</sub> S	52.5152	172.25	3.28
C <sub>3</sub> A	89.1749	270.2	3.03
C <sub>4</sub> AF	130.29	485.98	3.73
CaSO <sub>4</sub>	-	136.158	-
水	18.02	18.02	1.00
C <sub>1.75</sub> SH <sub>4.0</sub>	121.216	230.31	1.90
C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5.5</sub> (トバモライト)	303.3	730.94	2.41
CH	33.08	74.1	2.24
AFt	713.2159	1255.26	1.76
二水セッコウ	74.2155	172.18	2.32
AFm	319.272	622.58	1.95
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	277.495	560.54	2.02

において既往のモデル<sup>2)</sup>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<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>5.5</sub>)の代表的な組成である C/S 比 0.8, 密度 2.41(g/cm<sup>3</sup>)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 に今回用いたクリンカー鉱物と水和物の物質質量を示す. 既往のモデルでは CSH の密度を 1.9(g/cm<sup>3</sup>)としているがトバモライトでは 2.41(g/cm<sup>3</sup>)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.

#### 3.2 各水和物の粒度分布

空隙構造の算定に際し, 既往のモデルでは図-3 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<sup>3</sup>, 比表面積が 50~90m<sup>2</sup>/g 程であり<sup>6)</sup>, 粒径は数 10~100nm 程度である.

以上より対数正規分布関数の式を用い, 各水和物の粒度分布を仮定した. 積算粒度分布関数を  $G_j(r)$ , 密度分布関数を  $g_j(r)$  とすると, 式(5), 式(6)で表される.

$$g_j(r) = \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\ln r - \ln r_{50})^2}{2 \ln \sigma^2} \right\} \quad (5)$$

$$G_j(r) = \int_0^r \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\ln r - \ln r_{50})^2}{2 \ln \sigma^2} \right\} dr \quad (6)$$

ここで,  $\sigma$  は標準偏差であり,  $r_i$  を  $i\%$  径とすると,

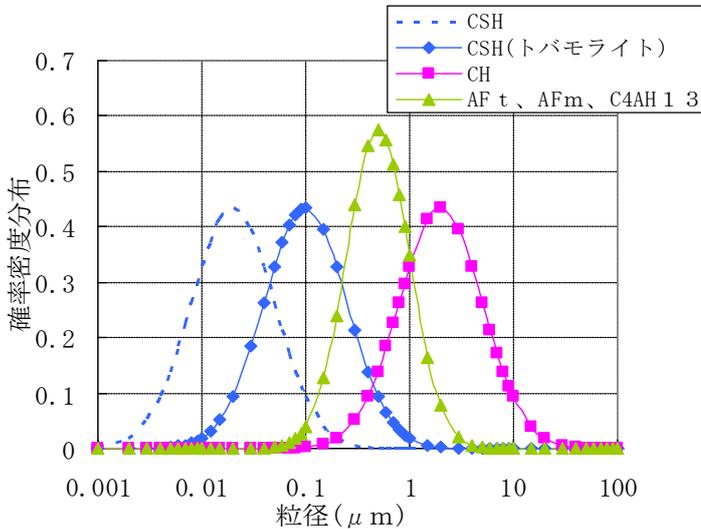


図-3 各水和物の粒度分布

表-2 本研究で仮定した各水和物における係数

	C-S-H	CH	AFt, AFm, CAH
$r_{50}(\mu\text{m})$	0.1	2	0.5
$r_{84.13}(\mu\text{m})$	0.25	5	1

表-3 養生温度 80°Cにおける水和率

材齢		1h	6h	24h	28D
C <sub>3</sub> S	文献3	58	72	75	82
	本モデル	47	64	81	96
C <sub>2</sub> S	文献3	8	12	37	64
	本モデル	8	15	26	51
C <sub>3</sub> A	文献3	68	80	83	90
	本モデル	59	75	89	99
C <sub>4</sub> AF	文献3	37	40	39	45
	本モデル	14	24	38	85

式(7)で表される。

$$\sigma = r_{84.13} - r_{50} = r_{50} - r_{15.87}$$

$$\ln\sigma = \ln r_{84.13} - \ln r_{50} = \ln r_{50} - \ln r_{15.87} = \ln \frac{r_{84.13}}{r_{50}} = \ln \frac{r_{50}}{r_{15.87}} \quad (7)$$

$\sigma_g = \frac{r_{84.13}}{r_{50}} = \frac{r_{50}}{r_{15.87}}$  は、幾何標準偏差と呼ばれ対数

正規分布の広がりを示す値である。以上より、各水和物について表-2 のような数値を与え、粒度分布を仮定した。ここで、各水和物の粒度分布を図-3 に示す。

なお、CHとAFt, AFm, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>は 既往のモデルと同様の粒度とした。

#### 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既往の研究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80°Cの条件とした際の結果を示す。

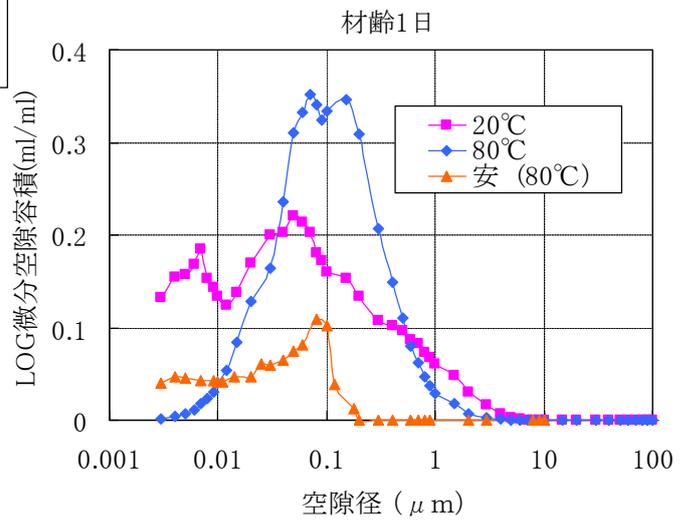


図-4 材齢1日における空隙径と空隙量の関係

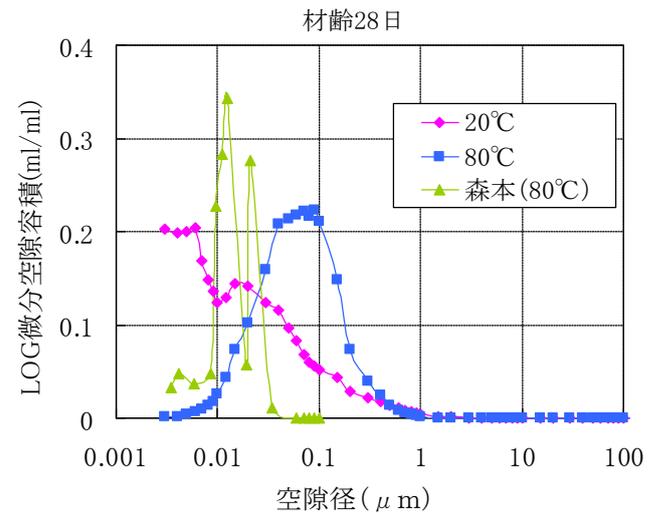


図-5 材齢28日における空隙径と空隙量の関係

まず、本研究で与えた 80°C養生における水和反応率の算定結果を表-3 に示す。また、比較として同様に 80°Cにて得られた水和率の結果<sup>8)</sup>を示す。本研究の範囲ではアレニウス式による温度依存性のみを考慮している<sup>9)</sup>が、既往の結果と同様の値が示されていることがわかる。

次に、空隙構造の算定結果について示す。安らは混和剤無添加で 80°Cの初期加熱養生をして材齢 7 日以降は封緘養生した際の空隙径分布を調べている<sup>10)</sup>。また、森本らは、前置き養生 3 時間後、昇温速度 20°C/時間で養生温度を上昇させ、最高温度を 80°Cとして保持時間 24 時間まで高温養生したものの空隙径分布を調べている<sup>11)</sup>。本研究では既往の研究結果と同様の養生条件を与えて算定を行った。

図-4、図-5 にそれぞれ材齢 1 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°C標準養生として既往のモデルの要領で算定を行った場合の結果<sup>4)</sup>を示す。図-4、図-5、より、材齢に関わらず80°Cでは20°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的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。

今回考慮したこと以外にも高温養生における影響として、AFtやAFmなども20°Cでの通常の養生とは異なる組成のものが生成されている可能性等もあり、CSHの組成を変えることでモデルの拡張がなされた事を考えると、その詳細の究明は高温養生のメカニズムを理解する上で重要であると思われる。

また、長期強度の低下は高温養生において改善すべき重要な要素であり、過熱の前後<sup>12),13)</sup>に一度冷却することで改善されると言われているがそのメカニズムは明らかにはされていない。養生の条件を変えることで硬化コンクリートの体積において占める割合が大きいCSHの組織が変わる。CSHはコンクリートの諸性能に大きな影響を与えるため、養生条件によるCSHの組織の変化はコンクリートのメカニズムの解明にあたって非常に重要であると考えられる。

## 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C3SとC2S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°C養生と比較して80°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、既往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。

水和反応や空隙構造モデルを考える上で水の拡散係数や空隙の連続性、水和物の生成順序、生成位置など考

慮しなければならない事は多くあるが、今後それらを考慮していくことで本モデルの拡張と精度の向上を図りたいと考えている。

## 参考文献

- 1) K.van Breugel : Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials, TUDelft PhD thesis, 1991.
- 2) Verbeck, G.J. and Helmuth, R.H. : Structures and physical properties of cement pastes, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. On the Chemistry of Cement, Tokyo, Part3, pp.1-32,1968.
- 3) 五十嵐心一, 川村満紀, 森下隆志 : 若材齢における高強度コンクリートの内部組織の特徴と自己収縮拘束特性, 土木学会論文集, No.1, pp.38-52, 2010.
- 4) 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
- 5) 小田部祐一, 岸利治 : コンクリートの品質予測・施工管理支援に向けた水和反応・強度発現モデルの開発, 生産研究, Vol.57, No.2, pp111-118, (2005)
- 6) 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
- 7) 近藤連一, 後藤誠史, 大門正機, 保坂義公 : セメントの水和におよぼす加熱養生の影響, セメント技術年報 27, pp.45-50.1973
- 8) 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
- 9) 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モデル, 土木学会論文集 No.550/V-33, 131-143, 1996, 11
- 10) 安伸二, 丸嶋紀夫, 黒羽健嗣 : 初期に高温履歴を受けたセメント硬化体の水和組織・組成の検討, セメント・コンクリート論文集, No.50, 1996
- 11) 森本丈太郎, 魚本健人 : 初期高温養生したポルトランドセメントの水和に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, 1995
- 12) 田代忠一, 田中博, 矢野敏之, セメント技術年報 25, 93~96, (1971).
- 13) 仕入豊和, 地濃茂雄, 栗原吉道, セメント技術年報 26, 552~556, (1972)