

## CSHに着目したセメントペーストの空隙構造のモデル化に関する研究

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%は空隙であるため、空隙構造の観点に基づくコンクリートの挙動、物性の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。また、セメントの主要成分であるエーライトは水和反応により水酸化カルシウム（以下、CH）と珪酸カルシウム水和物（以下、CSH）を生成し、CSHが混和材や養生条件によって様々な形態をとると言われている。例えば、常温で養生した際にはCSHは材齢初期の段階において針状水和生成物を生成し、時間が経つにつれ繊維状へと変化する。しかし、高温で養生した場合には繊維状に変わることなく針状のまま太くなると言われている。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>2)</sup>。このような温度依存性による空隙の変化については、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。

そこで本研究では、C3Sの水和実験を行い、生成されるCSHのC/Sの変化をこれまでに提案してきた空隙構造モデルに導入することによりモデルの精度の向上を目的とした。

### 2. 空隙構造モデル

著者らの提案する空隙構造モデル<sup>3)</sup>の概要を示す。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、水和反応モデルを用いて相組成を算定する。また、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、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 $r$ として $G_j(r)$ 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、硬化体全体の粒度分布を式(1)で示す。

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

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。

$$V(\phi_r) = (V_p(t)/V_0) \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (2)$$

ここで、 $V_0$ (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. C3SペーストのCH, CSH定量

本実験で使用したC3Sのブレン比表面積は2950cm<sup>2</sup>/gである。本試験のパラメータを表-1に示す。

表-1 実験パラメータ

W/C	材齢(日)	養生温度(°C)
0.5	0.25、1、3、7	20、80

キーワード：水和反応，空隙構造，相組成

連絡先：〒112-8851 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部 TEL03-3817-1892

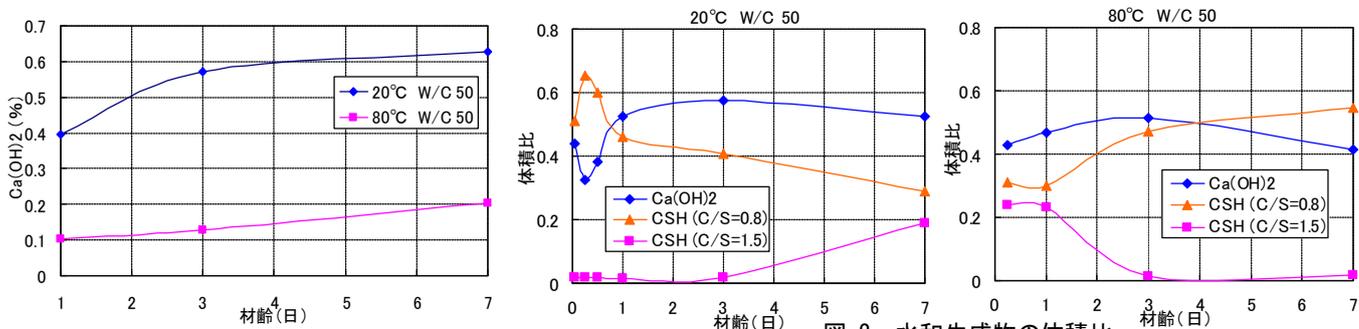


図-1 示差熱分析による CH 量

図-2 水和生成物の体積比

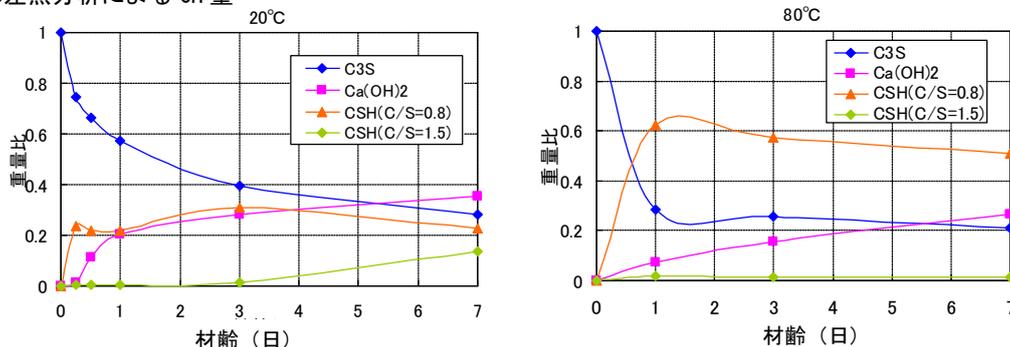


図-3 C3S ペーストの重量比

供試体は水・セメント比が 0.5 になるように計量し、よく攪拌した後に所定の温度に設定してある炉に入れ、所定の期間まで養生した。材齢に達したものは直ちに粉砕シアセトンに 1 日浸け水和を停止させた後、真空乾燥器に 1 日かけ完全に水分を飛ばした。

示差熱分析により水酸化カルシウムおよび強熱減量の測定を室温から 1000°C まで昇温速度 10°C/min で一定昇温で行なった。CH の生成量は TG-DTA 曲線における 415~515°C 付近の減量分を CH の脱水による減量と仮定し求めた。その結果を図-1 に示す。

粉末 X 線回折の測定は、X 線源 Cu-K $\alpha$ 、管電流 40mA、走査範囲  $2\theta = 5 \sim 70^\circ$ 、ステップ幅:  $0.02^\circ$ 、スキャンスピード:  $2^\circ/\text{min}$  の条件の下で各水和生成物の定量を行なった。これにより得られた水和生成物である CH と CSH の体積比を図-2 に示す。これらの結果とモデルにより算定した水和率と併せ、C3S ペーストの重量比を算定した。その結果を図-3 に示す。

図-1 の示差熱分析による CH 量を見ると 20°C のものに比べ 80°C の方は生成量が 1/3 程度しかなく、水和反応が促進されているようには見えないが、図-3 のペースト全体の重量比を見ると 80°C の方は CH よりも C/S 比 0.8 の CSH を多く生成し C3S の消費量も多く水和が促進されている。また、図-2、図-3 を見ると 20°C のものは C/S 比が 0.8 から 1.5 のものに徐々に変化してきているが、80°C の方は 1.5 のものがほとんど増えることなく 0.8 のものが水和生成物の多くを占めるという結果になった。

#### 4. 空隙構造モデルの拡張

##### 4. 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浸透し難くなる。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>4)</sup>ことが知られている。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、シリカフュームなどの混合材、生成位置などの様々な条件によって幅広い組成を持ち<sup>5)</sup>、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>6)</sup>とされている。

そこで本研究では、C3S および C2S の水和反応により生成される CSH について、C/S 比が 1.5 と 0.8 の 2 種類の CSH が生成されるものと仮定することで既往のモデルの精度向上を図った。

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)~(6)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、化学反応式において既往のモデルでは CSH は C/S 比 1.75 と仮定していたが、本研究では C/S 比 1.5 と 0.8 の 2 種類を仮定した。

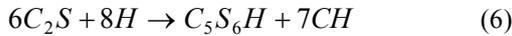


表-2 各 CSH の物質質量

	モル体積 cm <sup>3</sup> /mol	分子量 g/mol	密度 g/cm <sup>3</sup>
CSH (C/S=1.5)	130.80	346.62	2.65
CSH (C/S=0.8)	233.99	671.54	2.87

表-3 本研究で仮定した各水和物における係数

	CSH (C/S=1.5)	CSH (C/S=0.8)	CH	AFt, AFm, CAH
r <sub>50</sub> (μm)	0.02	0.1	2	0.5
r <sub>84.13</sub> (μm)	0.05	0.25	5	1



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-2 に解析に用いたクリンカー鉱物と水和物の物質質量を示す。既往のモデルでは密度 1.9(g/cm<sup>3</sup>) の CSH を用いているが本研究では C/S 比が 1.5 と 0.8 の 2 種類の CSH を考慮しており、それぞれ密度が 2.65(g/cm<sup>3</sup>), 2.87(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。

#### 4. 2. 各水和物の粒度分布

本研究では生成される CSH を C/S 比を 0.8 と 1.5 の二種類に分けて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。CSH の粒径は 10 ~ 100nm の大きさであると言われており<sup>5) 7)</sup>、C/S 比が 0.8 の CSH であるトバモライトは CSH の中でも非常に大きな比表面積を有しているため、トバモライトの、粒径は数 100nm 程度と仮定した。C/S 比が 1.5 のものは既往の研究にしたがって 5nm と仮定した。

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<sub>j</sub>(r)、密度分布関数を g<sub>j</sub>(r) とすると、式(7)、式(8)で表される。

$$g_j(r) = \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\ln r - \ln r_{50})^2}{2 \ln \sigma^2} \right\} \quad (7)$$

$$G_j(r) = \int_0^r \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\ln r - \ln r_{50})^2}{2 \ln \sigma^2} \right\} dr \quad (8)$$

ここで、σ は標準偏差であり、r<sub>i</sub> を i% 径とすると、式(9)で表される。

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

$$\ln \sigma = \ln r_{84.13} - \ln r_{50} = \ln r_{50} - \ln r_{15.87} = \ln \frac{r_{84.13}}{r_{50}} = \ln \frac{r_{50}}{r_{15.87}} \quad (9)$$

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

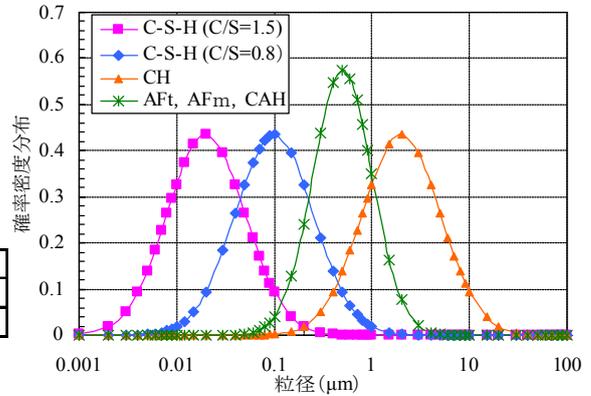


図-4 各水和物の粒度分布

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-3 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-4 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。

#### 5. 本モデルの適用性の検討

前章に基づいて求めた空隙構造の算定結果について実験結果との比較によりその適用性について検討する。

まず、空隙構造の算定結果について示す。水銀圧入試験を行なうためのセメントペーストの試験体は C3S ペーストの試料を作成した時と同様に水セメント比が 0.5 になるように計量し、攪拌した後に密閉状態で炉に入れ所定の材齢まで養生した。本モデルも同様の条件を与えて算定を行った。

図-5 に 80°C 養生の材齢 3 日と 20°C 養生の材齢 7 日の空隙構造の算定結果と試験結果を示す。この 2 つのパラメータはいずれも水和率 60% 程度である。実験値を比べるとピークこそ変わらないが空隙量は 80°C-3 日の方が多くなっており、解析値を比べても同様に 80°C-3 日の方が空隙量が多くなっている。

また、実験値と解析値を比較すると 20°C-7 日も 80°C-3 日も 0.1 μm あたりのピークの一致が見られ、積算空隙量も一致していることが分かる。しかしどちらも 0.01 μm あたりのピークを表現することができておらず、検討の余地が多く残されていると考えられる。20°C 養生のものに関しては水和発熱等で CSH に限らず物質の組成に影響を及ぼしているとも考えられ、更なる検討が必要である。

今後はガス吸着などにより C/S 比毎の CSH の比表面積等を調べるなどの実験を重ね、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養生条件が空隙構造にもたらす影響として、AFt や AFm など 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

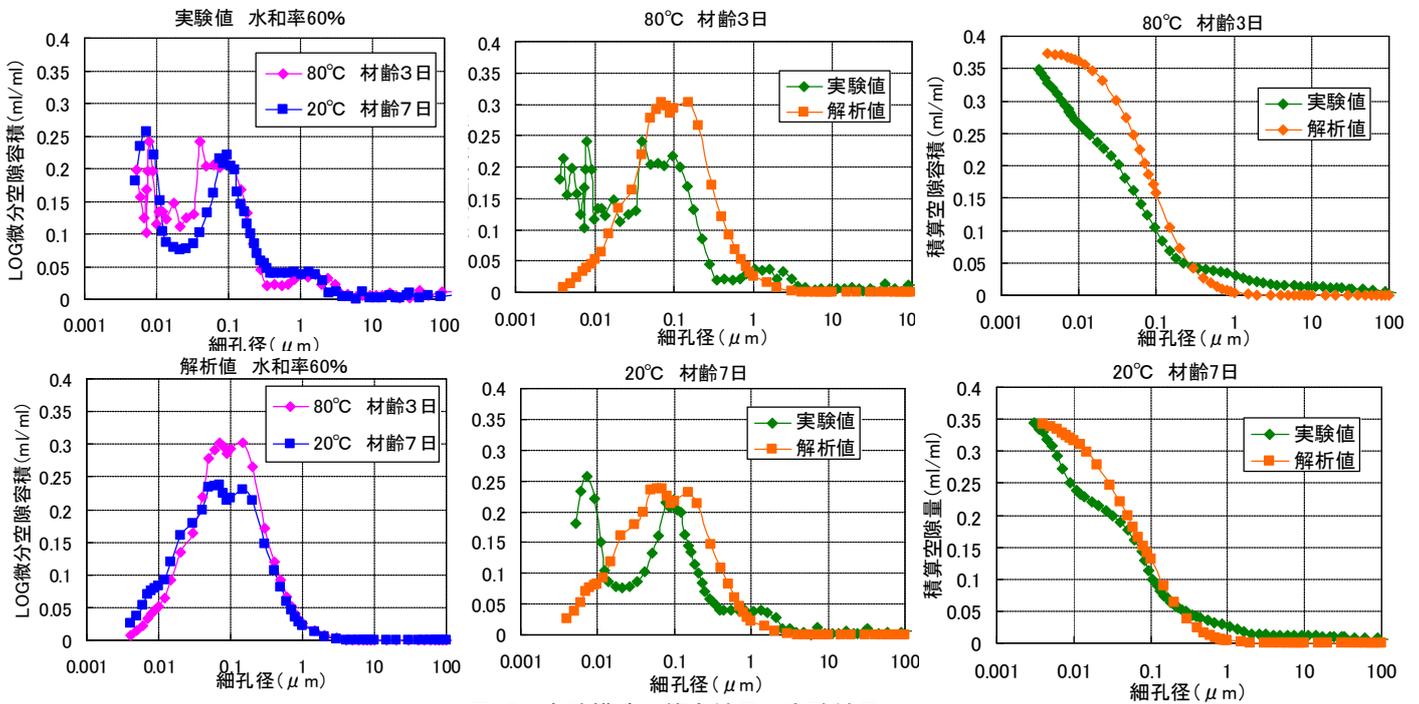


図-5 空隙構造の算定結果と実験結果

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>8),9)</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の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。

6. まとめ

本研究ではセメントペーストの主要成分であり、養生条件により様々な形態を見せるCSHに着目することで本モデルの精度の向上を目指した。

CSHには外部生成物と内部性生物があり、内部と外部ではCSHの性質は異なるものだとされており。今回、本実験においてX線回折の際に検出された二種類のCSHが内部性生物と外部生成物のものかどうかは定かではないが、セメントペースト内にあると思われる様々な種類のCSHをまとめて1つの生成物として見るよりも、それぞれ別々の生成物として捕らえることが既往の空隙構造モデルの精度を向上に繋がったと思われる。

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) 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
- 3) 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
- 4) 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)
- 5) 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
- 6) 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
- 7) (社)日本コンクリート工学協会 : セメント系材料・骨材研究委員会報告書, 付録, 2005
- 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) 仕入豊和, 地濃茂雄, 栗原吉道, セメント技術年報 26, 552~556, (1972)