

論文 セメントの水和反応に及ぼす細孔構造の影響に関する一考察

後藤孝治*¹・魚本健人*²

要旨：セメントの水和反応速度に及ぼす細孔構造の影響をモデル的に検討した。モデルからセメントの水和反応に及ぼす細孔構造の影響は、水セメント比の小さな領域で大きい。影響が強くなるのは、硬化体の細孔構造の連続性が失われた時に一致し、このことから硬化体中への水の浸透がセメントの水和に影響すると考えた。

キーワード：セメント、反応速度、細孔構造、しきい細孔径、モデル

1. はじめに

セメントの水和反応の研究は、幅広く行われている。特に反応速度については、水和初期段階における反応メカニズムは、ほぼ明らかになっている。しかし、セメントの反応速度が低下し始める時期以降の反応メカニズムについては、拡散が律速であることは明らかではあるが、水和物層厚さの変化に比べて反応速度の変化が大きいことから、水和物層の拡散係数が変化するため[1]、あるいは反応物の生成する空間が減少するため[2]などといわれている。しかし、いずれもこの変化を定性的に評価できるだけで、例えば水セメント比の減少に伴い、反応速度が急速に低下する時期が早くなることが観察されている現象を定量的に扱うことはできない。

そこで、本研究においては、従来あまり考慮されていない硬化体の細孔構造が水和反応に与える影響を検討することで、細孔構造と水和反応速度との関係を定量化することを目的とした。

2. 水セメント比と水和反応速度との関係

水セメント比の異なるセメントペーストの結合水量から求めた水和度を図-1に示す[3]。養生温度は20°Cで、D-乾燥により結合水量を求めたものである。この時、材齢91日の水セメント比70%の場合では、未水和セメント粒子が観察されなかったため、100%水和したと仮定した。

図-1によれば、水セメント比が50%以下では、反応の進行とともに速度の遅れが観察される。ここで、セメントの粒度分布がわかれば水和度をセメントの反応厚さに変換できる[4]。この関

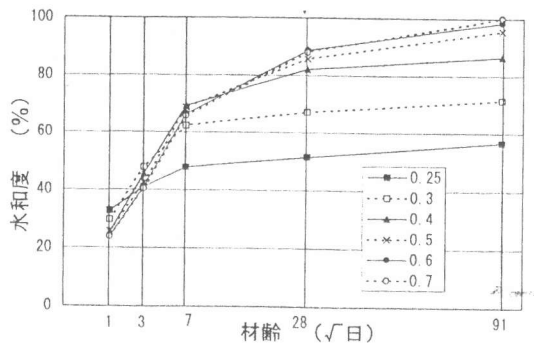


図-1 セメントペーストの見かけの水和率[3]

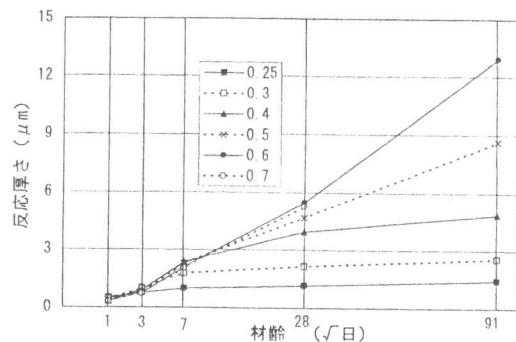


図-2 反応厚さと水セメント比の関係

*1 日本セメント（株）中央研究所 主席研究員（正会員）

*2 東京大学生産技術研究所 教授 工博（正会員）

係を利用して水和度をセメントの反応厚さに変換した結果を図-2に示す。横軸を材齢の平方根の材齢で表すと水セメント比が50%以上で、ほぼ直線的に水和が進行していることがわかる。しかし、40%以下では、ある材齢以降速度が急速に低下し、再び材齢の平方根に対して直線的に進行することが認められる。

このように、材齢1日以降の水和は2つに分けることができ、その境界は水セメント比によって、変化することがわかる。また、従来考えられてきたゲル空隙比などの水和物の生成する空間の減少だけでは、実験結果で認められる急激な速度の変化を説明することはできないと考えられる。

3. 解析モデル

一般に、ポロシメータで測定されるセメントペーストの細孔径分布では、細孔径がある値以下になると急激に細孔量が増える細孔径が認められる。この細孔径はしきい細孔径とよばれ、材齢初期では水セメント比の増加とともにしきい細孔径が増大する。この関係を定量化するために、筆者らはセメントの細孔構造モデルとして、セメントの微粒子の凝集を考慮した水セメント比と細孔構造との関係のモデル化を行った。モデルの基本的な概念を図-3に示す。このモデルでは、水セメント比が大きくなると凝集する粒子の量が増加し、ここで微粒子から凝集すると仮定すると見かけのセメント粒子は大きくなる。この粒子の大きさすなわち凝集粒径は、セメントの粒度分布から計算され、この関係の一例は図-4のように計算される。ほとんど強度のでていない材齢初期での細孔径は、水セメント比で求められる粒子の大きさと図-3のモデルで計算でき、この結果とポロシメータで測定されるしきい細孔径とよく一致した[5]。

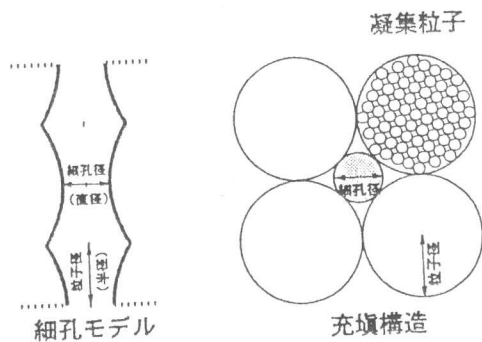


図-3 細孔構造モデル

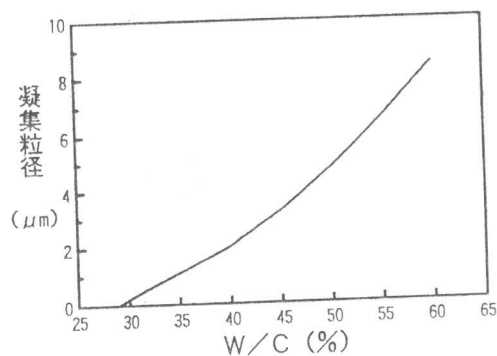


図-4 水セメント比と凝集する粒径との関係

また、材齢の進行に伴うポロシメータで測定されるしきい細孔径の減少を、セメントの水和による粒子の体積膨張であると仮定して、この細孔構造モデルに基づいて、セメントの反応厚さとしきい細孔径との関係を調べると、図-5のように変化する。このことから、セメントの水和物が未水和の粒子表面から粒子を膨張させるように生成するとの仮定の妥当性を示した[6]。さらにこのモデルを発展させ[7]、セメント硬化体の実際の細孔構造を推定した。測定されるしきい細孔径はある材齢以降一定値を示すが、しきい細孔径がある一定値となる時は、毛細管空隙をポロシメータで測定できなくなる場合で、毛細管空隙が存在するにもかかわらず毛細管空隙の連続性が失われると考えることができる。このことは、セメント硬化体中の毛細管空隙には2種類存在し、一つは水和が進むにつれその連続性を失う毛細管空隙、すなわちセメント硬化体全体としての透水性に影響する空隙と、この連続した空隙の回りに存在する単なる水和物の生成する場所として

の毛細管空隙である。セメントの水和に関する空隙は後者の空隙であることは明らかであるが、前者の連続性を失った段階では、セメント硬化体内部への水の供給に関する前者の空隙の影響を考慮する必要があると考えられる。

そこで、この2種類の空隙を考慮したセメントの水和反応のモデルを提案する。すなわち、

- (1) セメント水和反応は、粒子表面に生成する水和物中の拡散律速で進行し、毛細管空隙が無くなるまで持続する。
- (2) セメントの水和に進行に伴い毛細管空隙の連続性が失われると、硬化体内部の水の移動が水和反応の律速となる。

この場合、毛細管空隙の不連続性は水の移動を制御するが、その結果硬化体内部への水の供給が遅れ、水の連続性も失われる。言葉を換えると、毛細管空隙への水の供給量の低下は硬化体内部の湿度の低下をもたらす水の移動が液体によるものから気体としての移動に変化すると考えられる。そこで、セメント硬化体中の水の移動をモデル化する。モデルとなる細孔構造を図-6に示す。

図6 (a)は液体で移動する場合であり、(b)は気体で移動する場合であり、上部に十分な水が供給される場合を仮定した。

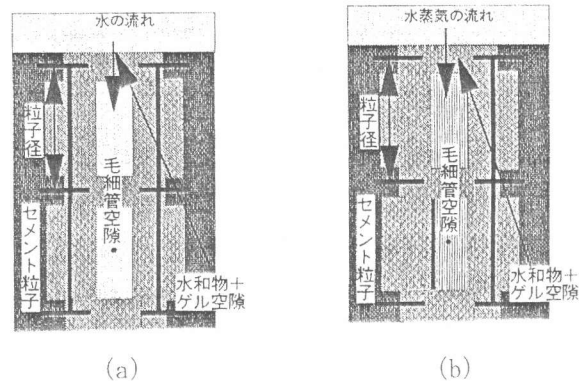


図-6 水分の移動のモデル

ところで、水和過程でのセメント硬化体中の水分の移動は、水和に伴う硬化収縮による内部の圧力低下が駆動力になると考えられる。そこで、圧力差による水分移動を液体としての移動と気体すなわち水蒸気としての移動との速度の違いを計算する。圧力差による流体の移動に関する式として(1)式のPoiseuilleの式が有名である。Poiseuilleの式では、粘性が考慮されていることから流体が液体であっても気体であっても適用が可能である。Poiseuilleの式を以下に示す。

$$q = (\pi r^4 / 8 \eta) (dP / dx) \quad (1)$$

q : 単位時間当たりの流量
 r : 細孔半径
 η : 粘性係数
 (dP / dx) : 圧力勾配

この式を用いて、液体の流量と気体の移動量を考える。気体と液体の差は、粘性係数の違いである。水の粘性係数は、 $1.002 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ あり、水蒸気では、約 $10 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、この値を用いて、圧力勾配を一定とすると気体と液体での流量比は、

$$q_{vl} / q_{vv} = \eta_v / \eta_l = 10 \times 10^{-6} / 1.002 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-3} \quad (2)$$

これを、重量比に換算すると、

$$q_{wl} / q_{wv} = (\rho \times 10 \times 10^{-3}) / (18 / (22.4 \times 10^3)) \approx 12 \quad (3)$$

となり、液体で移動する場合に比べて気体で移動するのは非常に遅く、気体の移動に変わると急激に供給速度が低下することがわかる。ここで、ある時期から水が気体として移動すると仮定し、また反応速度は供給される水の量に比例すると考えて水和反応速度を求めると図-7となり、ある材齢以降水蒸気の移動が律速となる。さらに、この結果を材齢の平方根を横軸にセメント反応厚さを縦軸に示すと図-8となる。このように水分の移動速度で、図-1の反応速度の急激な変化を表すことが可能となる。

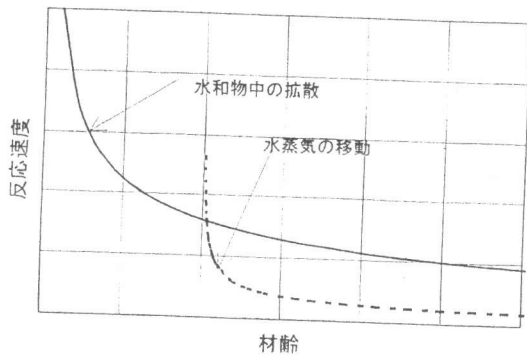


図-7 モデルによる反応速度

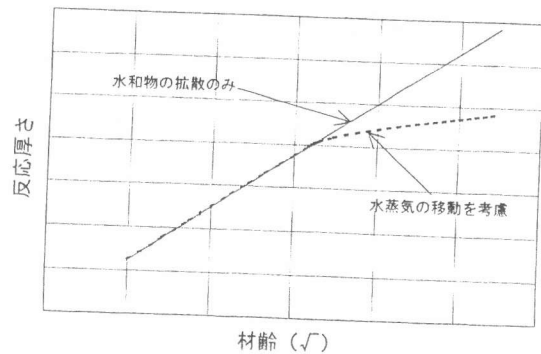


図-8 モデルから得られる反応厚さ

4. まとめ

セメントの水和反応速度をモデルによる解析を試みた。

その結果、セメントの水和反応後期には、明らかに2段階の反応があり、一つは従来考えられていたとおりの水和物中の拡散が律速の反応であり、他の一つは、水和の進行につれて生ずる不連続の細孔構造に伴う水の浸透性の低下のためであると推測できた。

参考文献

- [1] 近藤連一、植田俊朗、セメントの水和反応の機構と速度（その2）、セメント・コンクリート、No.269, pp.15-26, 1969
- [2] 永嶋正久、水和反応と凝結硬化、セメント・コンクリート、No.544, pp.36-44, 1992
- [3] H. Uchikawa, S. Uchida, S. Hanehara, 2nd Int. Sym. Cem. Conc. (Beijing China), Vol.2, pp.314-330, 1989
- [4] 後藤孝治、魚本健人、エーライトの水和反応速度、セメント・コンクリート論文集、Vol.47 pp. 40-45, 1993
- [5] 後藤孝治、魚本健人、ポルトランドセメントの細孔構造に与える水セメント比の影響、土木学会第48回年次学術講演会、pp.988-989, 1993
- [6] 後藤孝治、魚本健人、硬化体の細孔構造に及ぼすセメントの水和反応の影響、土木学会第49回年次学術講演会、pp.1022-1023, 1994
- [7] 後藤孝治、魚本健人、ポルトランドセメントの水和反応による硬化体構造発達のモデル化、土木学会論文集、投稿中