

論文 異なる温度環境下におけるセメント水和と空隙構造の相互依存性

半井 健一郎^{*1}・石田 哲也^{*2}・岸 利治^{*3}・前川 宏一^{*4}

要旨：高温養生されたコンクリートの細孔空隙構造は、常温とは異なることが知られている。本研究では、数値解析システムにおいて、水和生成物の特性を代表するパラメータをセメント化学の知見に基づいて変化させ、断熱試験におけるセメント水和、空隙構造形成および内部相対湿度変化に与える影響を検討した。その結果、自由水が不足となる低 W/C 配合のコンクリートの水和特性や空隙内の相対湿度は、温度履歴による水和生成物の物理的性状の変化と、それによりもたらされる空隙構造や水分状態量と強い連関があることを定量的に提示した。

キーワード：水和, 空隙構造, 養生温度, 自由水, 低水セメント比

1. はじめに

任意の環境条件下においてコンクリート材料の誕生から長期供用期間中の性能を予測することは、構造物の合理的な設計・維持管理・補修補強において重要である。熱力学連成解析システム DuCOM は、セメントの水和発熱・空隙構造形成・水分保持移動の各モデルを基本とし、若材齢時の固体形成過程¹⁾、さらには長期の供用期間に起こる劣化現象の定量的評価を実現するものである²⁾。

マスコンクリートや単位セメント量の多い自己充填コンクリートでは、養生中に 70-80 に近い高温履歴を受けることがある。高温で養生されたコンクリートは、常温と比べセメント水和物の形態や空隙構造が異なることが指摘されている³⁾。これらの温度依存性は、この解析システムにおいて、まだ系統的に考慮されるに至っていない。

岸ら⁴⁾は、断熱条件における低 W/C のコンクリートの水和発熱特性が、反応に十分な水を配合したコンクリートとは異なることを明らかにした。解析的検討から、自己乾燥状態に平衡する吸着拘束水の減少を考慮することで、水和に関与する自由水が相対的に増加するとの仮説を示した。また、内部相対湿度の過大な低下については、水分移動・状態変化

や空隙組織形成における温度依存性を総合的に勘案する必要性を指摘した。本研究では、これらの考察を進展させ、養生温度の影響による空隙構造変化と水和の相互依存性について検討を行うものである。特に、低水セメント比配合のコンクリートの断熱温度上昇特性に視点を当るものとする。

2. 解析モデルと感度解析

2.1 解析モデルとパラメータ

(1) 複合水和発熱モデルと水和

複合水和発熱モデルは、セメント中の反応をクリンカー鉱物ごとに記述し、その相互作用を考慮することによって、任意の配合に対して水和発熱挙動の追跡が可能である。水和進行とともに変化する含水状態の影響も考慮されており、水和のために使用可能な自由水量の影響は、以下の水和速度低減関数によって表現されている。

$$\beta_i = 1 - \exp\left\{-r\left(\frac{\omega_{free}}{100\eta_i}\right)^s\right\}$$

ここで、 ω_{free} はセメント重量あたりの自由水量、 η_i はセメント内部に生成される水和生成物の層厚、 r 、 s は材料定数である。これまでの実験結果と解析結果の比較検討から、 $r=5.0$ 、 $s=2.4$ に設定されている¹⁾。

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 助手 修(工) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 助教授 博(工) (正会員)

*3 東京大学 生産技術研究所 助教授 博(工) (正会員)

*4 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 教授 工博 (正会員)

表-1 コンクリートおよびセメントペーストの配合および鉱物組成

No.	W/C	単位量 (kg/m ³)				鉱物組成			
		W	C	S	G	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
T25	25	150	600	876	730	40.4	37.7	3.9	11.8
Y30	30	485	1620	0	0	49.7	23.9	8.8	3.4
T50	50	209	419	876	730	40.4	37.7	3.9	11.8

自由水量は、空隙構造と水分分布から求められる。従来の解析では、毛細管空隙中に凝縮する水分を自由水と定義していた¹⁾(解析A)が、空隙内の自己乾燥によって平衡吸着水層が薄くなることで相対的に自由水量の減少に歯止めがかかる機構を詳細に取り入れたモデルも提案されている⁴⁾(解析B)。水和モデルの検証は、断熱温度上昇試験による水和発熱量あるいは熱重量分析による結合水量の計測から行うことができる。図-1は、低 W/C コンクリート T25 (W/C=25%) の断熱温度上昇試験⁵⁾の解析結果である。自由水の定義の違いにより、解析Aと比較して解析Bでは温度上昇量が漸増し、実験値により近似していることが分かる。

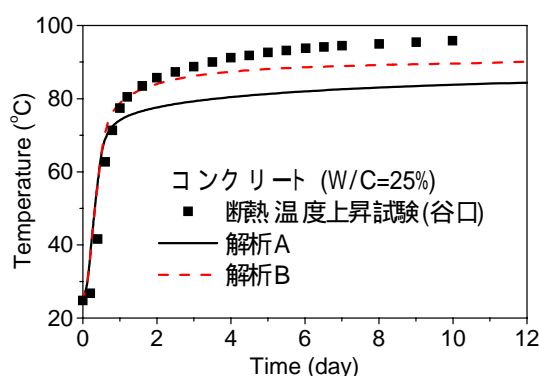


図-1 断熱温度上昇(W/C=25%)

一方、図-2は20一定温度下で封緘養生をしたセメントペースト Y30 (W/C=30%) の結合水量¹⁾の解析結果である。断熱試験と同様に、解析Aと比較して解析Bでは水和が促進されるが、逆に実験結果からは乖離する傾向となっている。水和モデルに関連の深い発熱量と結合水量の異なる傾向を説明するためには、2つの実験で大きく異なる養生温度に着目した検討がさらに必要と考えられる。なお、実験および解析の配合を表-1に示した。

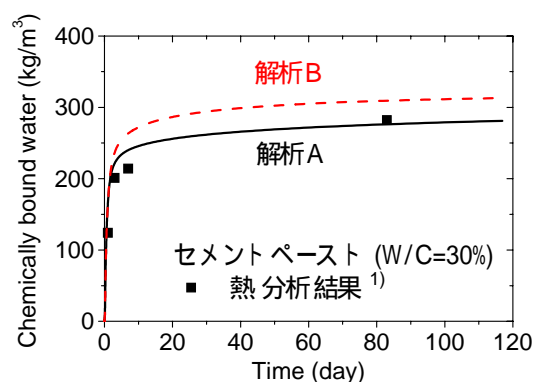


図-2 結合水量(W/C=30%)

(2) 水分移動保持モデルと内部相対湿度

毛細管空隙、ゲル空隙および層間空隙の各空隙における水分(次節参照)は、凝縮水、吸着水および層間水に分類され、各々の平衡状態がモデル化されている。含水状態の乾燥・湿潤の経路依存性挙動のうち、ゲル空隙および毛細管空隙に存在する凝縮水に対しては、幾何学構造に起因するインクボトル効果、また層間水に対しては経験的にそれぞれの履歴挙動モデルが与えられている。図-3は、低 W/C 配合のコンクリート T25 の断熱試験における空隙中の相対湿度変化の解析値である。解析Bで

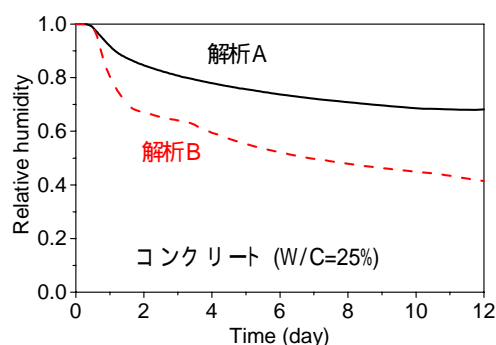


図-3 断熱試験での相対湿度変化の解析値 (W/C=25%)

は、水和の促進とともに、湿度が大きく低下している。しかしながら、既往の報告⁷⁾によると、常温で450日封緘養生した低水セメント比コンクリートの内部湿度

の低下は 75%程度までであることから、水和最終到達レベルでの高温と常温における内部湿度低下の整合性についても、微細構造とその内部の平衡状態をより深く検討する必要がある⁴⁾。

(3) 空隙構造形成モデル

毛細管空隙は水和物の自由析出空間でもある。ゲル空隙および層間空隙はC-S-Hゲル粒子に内包された空隙で、両者を合わせたゲルの空隙率は Powers の研究⁶⁾に基づき、0.28 の値を採用している。それぞれの空隙分布は、水和発熱モデルで計算される水和度および結合水量の情報から求めることができる。その際、結合水の密度やゲルの固有表面積といった水和生成物の材料特性値が与えられているが、今のところ、それらの温度依存性は考慮されていない。養生温度に応じて水和生成物の物理特性が変われば、形成される空隙構造も影響を受けて変化する。このとき、水分モデルにより算出される水分状態量も異なるのである。水和と自由水の非線形関係から、結果として水和の進行が影響を受けることになる。本研究では、この空隙構造と水和の相互連成について、さらに検討を行う。

2.2 感度解析(低 W/C 配合コンクリート)

数値解析システムにおいて、養生温度による水和生成物の物理特性の変化を、その性質を表すパラメータの値によって考慮することで、低 W/C 配合コンクリートの断熱温度上昇量と常温養生における結合水量という 2 つの水和の指標および内部相対湿度変化を適切に説明できる可能性がある。そこで、感度解析によって空隙構造の変化が水和に与える影響を検討した。解析対象は表-1 に示した T25 で、自由水の定義は、常温における結合水量を良好に追跡した、毛細管空隙の内の凝縮水¹⁾ (解析 A) とする。なお、温度によって変化すると考えられる水分子の運動エネルギーや凝縮水分の平衡特性⁸⁾ の影響についても、あわせて検討を行う。

(1) 水和低減関数(材料係数 r) の検討

温度が上昇することによって、水分子の運動エネルギーが増加し、自由水が水和生成層を通り抜けて未反応セメントに到達する確率が増加する可能性が考えられる。この物理現象は、水和低減関数に

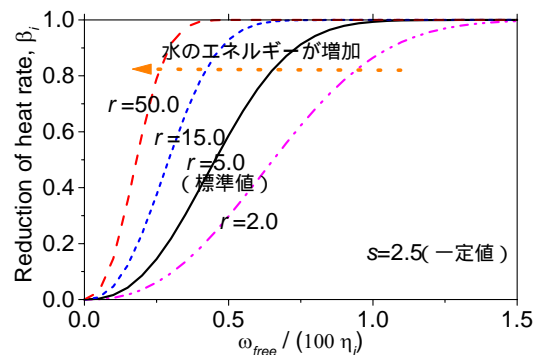


図-4 水和低減関数における材料係数 r の影響

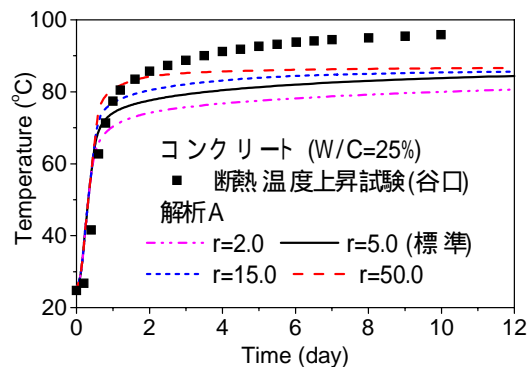


図-5 感度解析結果(材料係数 r)

における材料係数 r を温度の上昇とともに増加させることによって考慮される(図-4)。そこで材料係数 r をパラメータとする感度解析を行った。解析の結果は、材料係数 r の増加とともに初期の温度上昇量は大きくなるものの、自由水の枯渇のために最終的な上昇量は差がなくなることを示している(図-5)。よって、水和後期の断熱温度上昇を精度よく追跡するためには、水和速度ではなく、水和のための自由水量のより適切な設定が必要であると考えられる。

(2) ゲル粒子が内部に保有する空隙率の影響

常温養生と比較し、養生温度が高くなると 10^{-6} m あるいは 10^{-7} m 程度の粗な空隙が増加し、 10^{-8} m オーダーの緻密な空隙が減少することが報告されている³⁾。ここでは空隙構造の変化を記述するにあたり、ゲル粒子の保有空隙率 ch に対して様々な値を仮定した。すなわち、温度が高くなることによって、常温よりも少ない空隙率を有する水和生成物が生成されると仮定してみたのである。この仮説では、温度上昇に伴いゲル粒子の密度が増加し、析出によって埋められる空間が減少することとなる。この空隙構造変化は、本研究の対象とは異なる W/C=50% 程

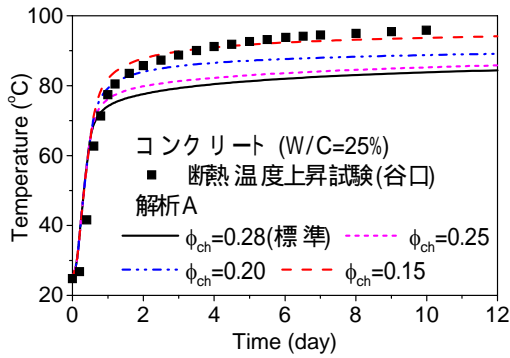


図-6 感度解析結果(ゲルの空隙率 ϕ_{ch})

度の高 W/C 配合ではあるが、高温履歴を受けると疎な空隙が増加するとの既往の報告³⁾と符合するものである。

感度解析では、簡単のためのゲル粒子が保有する空隙率 ϕ_{ch} が水和過程全体を通し常に一定であると仮定した。これは、水和の最終到達点についての検討に主眼を置いたためである。図-6の解析結果に示されるように、ゲルの保有空隙率が小さくなるほど水和が大きく進行し、断熱温度上昇量が増加している。これは、ゲル粒子に内部に存在する空隙が減少した分だけ毛細管空隙が増加し、水和のための自由水量が増加したためである。図-7は10日後の空隙分布を示している。水和度の違いから空隙量に差があるが、ゲル粒子の保有空隙率が低下すると、粗な空隙が多く残ることがわかる。また、図-8に示されるように、水和が大きく進み凝縮水量が減少しているにもかかわらず、相対湿度は過度に低下していない。これは、残存量自体はほぼ同じ値であるものの、空隙構造が変化して径の小さい空隙量が減少し、気液界面の存在するメニスカスの径が大きくなったためである。

(3) ゲル粒子の形状寸法の影響

高温で養生した場合には、不均一で板状の大きな水和物が析出されることや内部の水和生成物が緻密になることが報告されている³⁾。そこで、ゲル粒子の寸法を表すパラメータである水和生成物の体積と表面積の比 およびゲル粒子の固有比表面積 s_g を変化させた感度解析を実施した。その結果、いずれのパラメータを大きくしても、水和の進行がわず

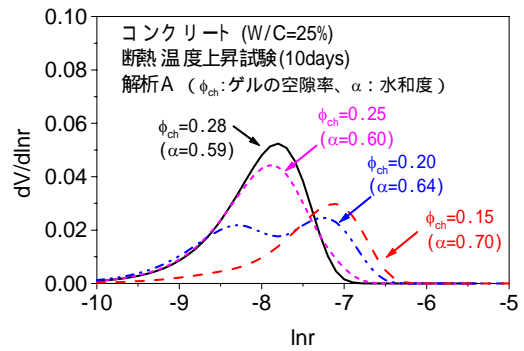


図-7 ゲルの空隙率 ϕ_{ch} による空隙分布変化

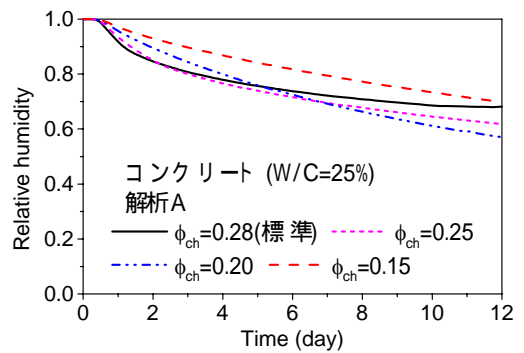


図-8 ゲルの空隙率 ϕ_{ch} による相対湿度変化

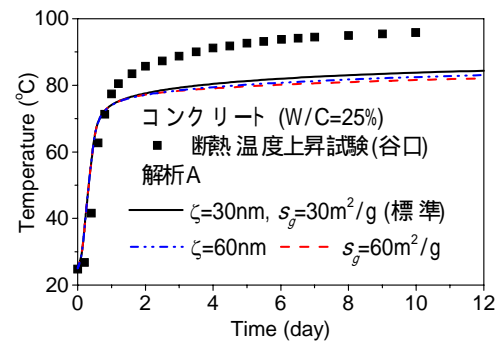


図-9 感度解析(ゲルの寸法, 固有表面積 s_g)

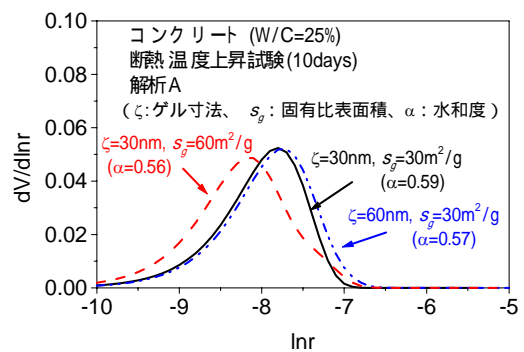


図-10 ゲルの形状による空隙分布変化

かに低下した(図-9)。パラメータの変化によって各空隙量自体は変化しないが、分布については、ゲル粒子の寸法の増加により毛細管空隙が粗に、比表面積の増加によりゲル空隙が緻密になる(図-10)。この変化によって、いずれの場合にも毛細管空隙の凝縮水がゲル空隙に移動するため、水和のための自由水量が減少し、水和の進行が低減した。

(4) インクボトル効果の影響

高温環境下では、細孔空隙内における水分平衡特性が常温のものとは異なることが報告されている⁸⁾。環境温度が高くなるほどインクボトル効果による水分保持能力が低下し、等温水分履歴曲線の乾燥過程が熱力学的平衡から得られる湿潤過程の経路に近づいていく。今回の断熱温度上昇試験では、100に近い高温環境となっていることから、自己乾燥過程の水分履歴曲線は、常温のものとは大きく異なり、インクボトル効果のない湿潤経路に接近していると考えられる。そこで、凝縮水に関するインクボトル効果の影響を検討した。解析では、常温での適用性が確認されている現行モデルをそのまま使用した「インクボトル効果あり」と、解析検討用に設定した、インクボトル効果が全くなく、乾燥過程においても湿潤と同じく熱力学理論から得られる水分等温線上の値をとる仮定の「インクボトル効果なし」を比較した(図-11)。解析の結果、自由水量自体にほとんど変化がないため水和に及ぼす影響はないものの(図-12)、空隙中の相対湿度が増加することが明らかになった(図-13)。これは、インクボトルから解放された水が緻密な空隙を満たすという凝縮水の再分配を意味する。

(5) 層間水の乾湿経路履歴の影響

層間水に関する乾湿履歴については、高中湿度においても一部の水分が離脱し、特に、高温環境下においてその逸散の程度が顕著であることが報告されている⁸⁾。そこで、実験結果に基づき解析検討のための仮想モデル(乾湿ヒステリシスを無視)を作成し(図-14)、現行モデルによる解析結果との比較を行った(図-15)。その結果、層間水の一部がゲル・毛管空隙に移動し、自由水量が増加することで、温度上昇量が若干増加した。ただし、水和が進行

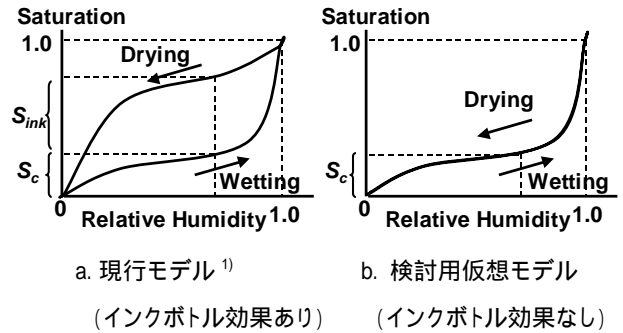


図-11 インクボトル効果と乾湿履歴

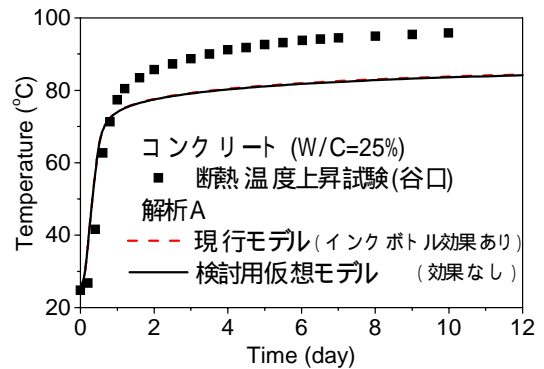


図-12 感度解析(インクボトル効果)

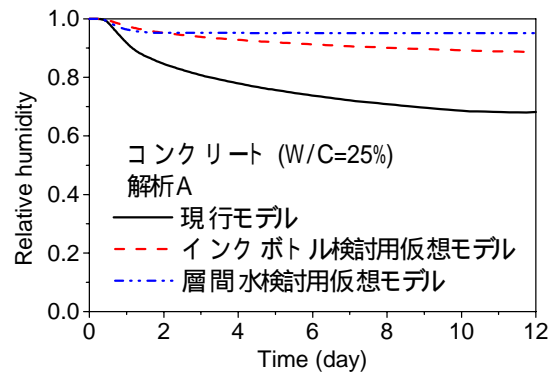


図-13 液状水の乾燥履歴と相対湿度変化

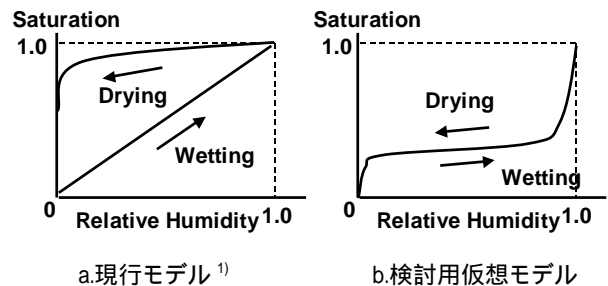


図-14 層間水の乾湿履歴モデル

すると、毛細管空隙の量自体が減少するために、高い飽和度を維持するものの自由水が不足し、最終発熱量はそれほど大きく変化しなかった。一方、ゲ

ル・毛細管空隙内の凝縮水が増加したために、空隙内部の相対湿度が大きく増加した(図-13)。なお、高温環境下における層間水の平衡特性は、凝縮水のインクボトル効果とともに現在検討中であり、今後より定量的な検討を行う予定である。

2.3 感度解析(高 W/C 配合コンクリート)

ここでは、これまで良好な解析精度が確認されている水セメント比 40%以上の相対的に水セメント比の高いコンクリートの断熱温度上昇量に対する空隙構造変化の影響について検討を行う。水セメント比を 50%に設定した T50(表-1)について、低 W/C 配合で特に大きな影響を与えたゲルの保有空隙率に関する解析を行った。その結果、空隙構造の変化は水和の進行にはほとんど影響を与えないことが示された(図-16)。高 W/C 配合のコンクリートの水和においては、水和のための自由水量が十分にあるために、空隙構造の変化による自由水量の変化がほとんど影響しないことがその理由である。

3. まとめ

高温養生が及ぼす水和生成物の性質の変化が、空隙構造・水和・内部相対湿度に与える影響について、感度解析による検討を行った。自由水が不足する低 W/C 配合のコンクリートでは、温度履歴による水和生成物の物理的性状の変化と、それによりもたらされる空隙構造や水分状態量が水和特性と強い連関を有することが示された。高温下で生成されるゲル粒子の保有空隙率を適切に設定することで、低 W/C 配合の断熱温度試験にみられる、常温とは異なる水和特性を、従来以上の精度で予測できる可能性が示された。さらに、高温時の相対湿度の変化予測をより精度の高いものとするためには、ゲルおよび毛細管空隙におけるインクボトル効果と層間水の乾湿履歴挙動のモデルを、温度に関して高度化する必要があるとの方向が示された。

参考文献

- 1) Maekawa, K., Chaube, R.P. and Kishi, T.: Modeling of concrete performance, E&FN SPON, 1999
- 2) 石田哲也: 微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成

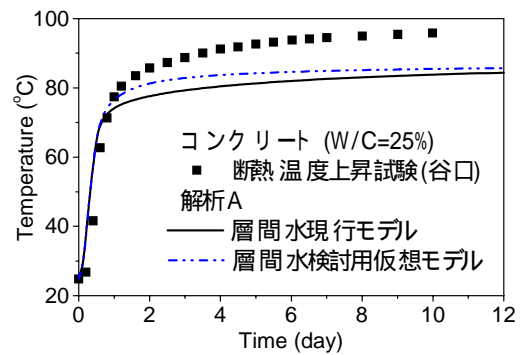


図-15 感度解析(層間水経路履歴)

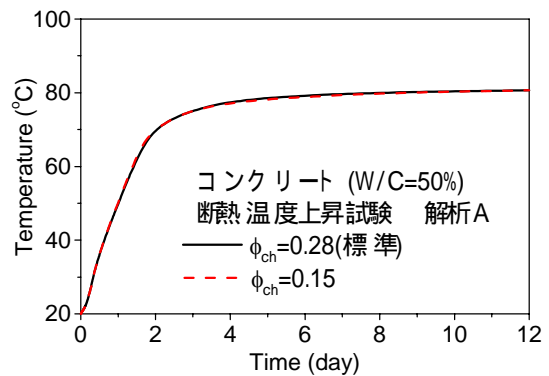


図-16 感度解析(高 W/C コンクリート)

解析システム, 東京大学学位論文, 1999

- 3) たとえば, 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温養生の影響, セメント技術年報 27, pp.45-50, 1973
- 4) 岸利治, 石田哲也, 前川宏一: 低水セメント比コンクリートの水和発熱速度と空隙内水分平衡との相互依存性, 土木学会論文集 No.690, V-53, pp.45-54, 2001
- 5) 谷口健司, 岸利治, 石田哲也: セメントの水和過程における水分の形態変化に関する一考察, 土木学会年次学術講演会, 2000
- 6) T. C. Powers: The Physidal Structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cement, edited by H. F. Taylor, Academic Press, pp.391-416, 1964
- 7) Persson, B.: Moisture in concrete subjected to different kinds of curing, Materials and Structures, Vol.30, pp.533-544, 1997
- 8) 磐田吾郎, 石田哲也: 任意の温度条件下における無機複合材料の水分平衡特性, コンクリート工学論文集, Vol.25, No.1, pp.515-520, 2003