

論文 混和材を混合したセメントペーストの水和度と強度性状に関する一考察

伊藤憲雄*1・三橋博三*2・安立直也*3・吉田久嗣*4

要旨: 建設材料として重要な役割を担っているコンクリートの強度特性は、セメントと水の化学反応により形成される微細構造によって支配されることは知られているが、理論モデルにより完全に予測できる段階には未だない。本研究では、セメント単味とセメントにシリカフューム、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを各々混入した硬化体の水結合材比が30, 40, 50%, 材齢が3, 7, 28, 91日における水和度と圧縮強度の測定を実施した。更に比較的単純な反応モデルを基に最終強度を予測して、実験値との適合性を統計的に検討したものである。その結果、反応モデルの予測結果に実験値が良く適合していることが明らかとなった。

キーワード: 水和度, 反応モデル, 圧縮強度, 混和材, 結合材

1. はじめに

コンクリートは建設材料として古くから用いられているが、現在でも構造材料として重要な材料の1つである。しかし、コンクリートはnmからcmのオーダーの広い範囲で、複雑に複合した組織構造を有しているところに特徴がある。このような材料の特性をその組織構造から予測するためには、材料をマイクロ、メゾ、マクロの3段階の複合構造としてとらえて、諸物性と関連づけることがより合理的である。セメントが水とどのように反応し、どのような微細組織を形成するかというマイクロレベルのセメント化学的な研究成果と、材料の強度や耐久性等の材料特性に関するマクロレベルのコンクリート工学的な研究成果との有機的なつながりは、未だ十分に行われていない。セメントや混和材と水との反応がどのような微細組織を形成し、その結果どのような材料特性を有するようになるのかを明らかにすることは、各種物性の機構解明や長期劣化予測を行う上で重要である。

水和反応に関しては、既に多くの研究者が成果を報告している。例えば、Bentz等²⁾及びVan

Breugel³⁾はセメントの化学反応過程と微細組織の関係をコンピュータ・シミュレーションにより明らかにした。Bentz等²⁾は、パーコレーションモデルを用いて、鉱物混和材の不活性・ポゾラン結合も含めて、コンクリート中の遷移帯の微細組織の変化や空隙構造をシミュレートする方法を開発した。一方、Van Breugel³⁾は、ポルトランドセメントの粒度分布を考慮して微細組織の発達過程をシミュレートし、水和反応熱や微細組織の生成に及ぼす粒子相互の影響などを明らかにした。双方共に、従来の単なる化学反応式では説明困難な現象を定量的に検討できる点で注目される。後藤らは、セメントの微粒子の凝集モデルと水和反応速度の関連性から水和進行後の細孔構造をモデル化した⁴⁾。一方、桂らは、セメントの水和率をパラメータとしたセメント粒子間の接触面積の変化によって記述される強度発現モデルを提案した⁵⁾。筆者等は、桂らと同様に、立方体(セル)内の球の体積と立方体表面の接触面積の幾何学的関係から強度比を求め、長期材齢時の強度を予測する

*1 宮城工業高等専門学校助教授 建築学科 (正会員)

*2 東北大学大学院教授 工学研究科 工博 (正会員)

*3 東北大学大学院学生 (現 (株)岡村製作所 製品開発室 工修)

*4 三菱マテリアル(株) セメント研究所 工修 (正会員)

表1 結合材の調合

結合材種	WB (%)	水 (g)	セメント(g)	混和材 (g)	混和剤 (g)
セメント単味	30	449	1628	-	38
	40	558	1396	-	-
	50	612	1225	-	-
シリカフューム混入	30	430	1434	159	46
	40	548	1232	137	-
	50	602	1084	120	-
高炉スラグ微粉末混入	30	475	792	792	-
	40	547	684	684	-
	50	602	602	602	-
フライアッシュ混入	30	454	1254	313	15
	40	541	1082	271	-
	50	596	954	238	-

方法について報告した⁹⁾。また、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの強度発現過程をセメントの水和反応、空隙率の変化と強度との関係から記述するモデルを提案した⁸⁾。

本研究は、セメントの水和反応過程を単純化した強度発現モデルを提案し、各種混和材を含む硬化セメントペーストの実験結果により検証したものである。

2. 研究計画

2.1 使用材料と調合

試験体作製に用いた材料は、普通ポルトランドセメント（比重：3.16，比表面積：3260cm²/g， $\sigma_{28} = 42.2\text{MPa}$ ），混和材はシリカフューム（比重：2.20，比表面積：200,000cm²/g），高炉スラグ微粉末（比重：2.89，比表面積：4000cm²/g），フライアッシュ（比重：2.33，比表面積：2740cm²/g），化学混和剤はオキシカルボン酸塩を主成分とするコンクリート用AE減水剤（比重：1.07）並びに水道水である。

調査では、各種混和材を各々通常用いられる程度の量をセメントとの重量比で混入した。即ち、シリカフュームは10%，高炉スラグ微粉末は50%，フライアッシュは20%をそれぞれ混入し、練混ぜ時のフロー値で210mmを目標に調合を決めた（表1）。

2.2 試験体とその養生

試験体形状は4cm×4cm×16cmの角柱とし、モルタルミキサーで練混ぜた後、3連形の型枠に

打設した。試験体数は1種類あたり3本作製して、脱型後、標準養生を行った。

2.3 試験項目および測定方法

各種類の試験体について、重量、寸法、圧縮強度試験、水和度の測定を材齢3，7，28，91日で行った。圧縮試験は、JIS R 5201にしたがって実施した。所定の材齢で試験体の一部をダイヤモンドカッターで材軸方向に対して直角に輪切りにし、水和度の測定用試験体として用いた。1個の厚さは約5mm程度で、切断後直ちにアセトンに3時間浸漬した後、アスピレーターで30分間脱気して、その後温度50℃の乾燥器内で16時間保持した後、水和度を測定した。

水和度： α_w の測定では結合材をステンレス鉢で粉砕し、ふるいで分級し、100 μm 以下を測定用試料とした。水和度の算出は、強熱減量（100～1000℃）によって結合水量を求め、最終理論結合水量で除した値とした。なお、最終理論結合水量は、混和材を含むセメントでもTaylor⁹⁾による普通ポルトランドセメントの0.227を用いた。

3. 水和度と圧縮強度の材齢依存性

材齢経過に伴う水和度の傾向を図1に示した。シリカフュームを混入した結合材の材齢91日の水和度が材齢28日の値より低い点以外は、通常報告されている傾向が観察された。これは、シリカフュームを混入した場合、硬化体の組織が緻密となり、本実験での測定では十分に結合水量を測定出来なかったためと考えられる。その値の補正には、各結合材に対して材齢3～28日までの測定値を用いて各結合材毎に回帰式を作成して、材齢91日の水和度を推定し、補正值とした（図2）。また、材齢と圧縮強度の関係を図3に示す。

4. 反応モデルと強度予測の概要

4.1 反応モデルの基本仮定条件と特徴

ここではコンクリートの強度性状に直接影響を及ぼす水和反応過程を、セメントペーストの水和度と体積膨張率の変化として捕らえて、幾何学的な問題に置き換えた反応モデル⁵⁾を引用した。

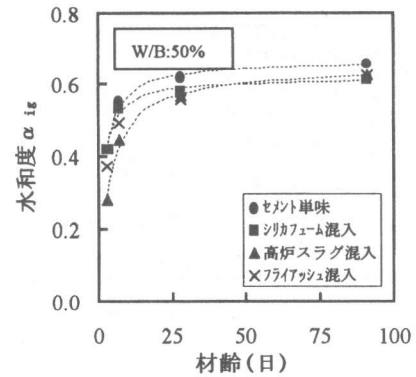
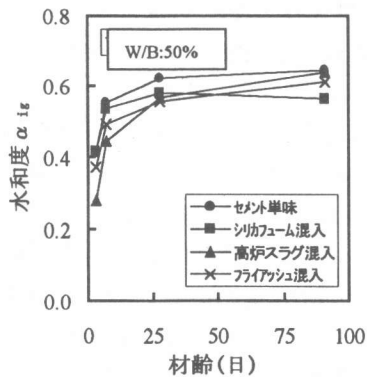
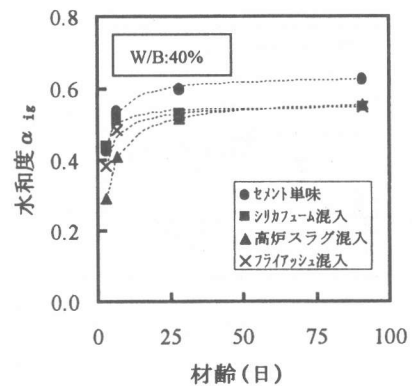
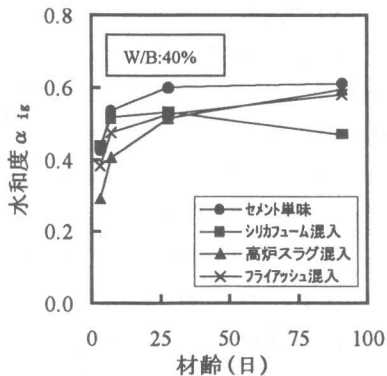
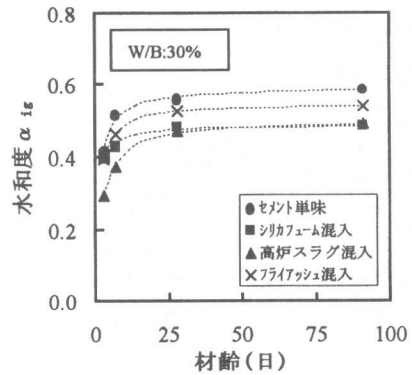
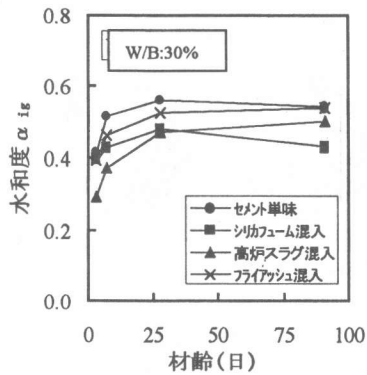


図1 水和水度 α_{ig} の経日変化

図2 水和水度 α_{ig} の経日変化

以下に、その仮定条件を示す。

- a)セメント粒子は同じ粒子半径をもつ球とする。
- b)セメント粒子は水セメント比で決定される 1 辺を有する立方体の空間 (セル) の中に 1 個含まれているものとする。
- c)セメントの水和反応生成物は、セメント粒子の周りに均一に生成し、その膨張は同心円状に進むものとする。

- d)セメントの水和反応は、周囲に存在する他のセメント粒子に接触した場合には、接触部分の水和反応はそれ以上進行しないものとする。
- e)強度は水和水度過程で増大する粒子間の接触点や接触面積によって発現し、接触面積の一次関数で表される。なお、以上の条件に加えて、混和材の水和反応についてもセメントと同様の反応を呈するものと仮定した。

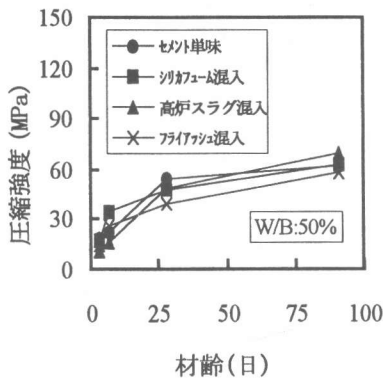
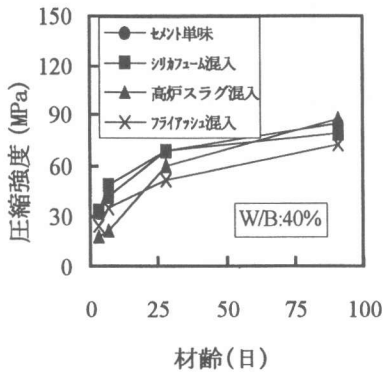
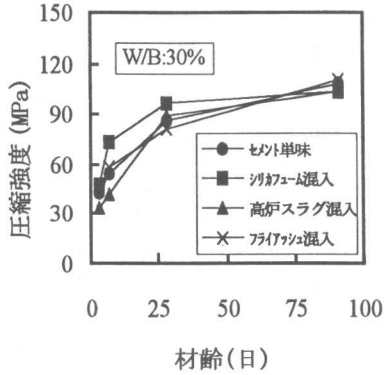


図3 圧縮強度の経日変化

以上の仮定条件に基づくモデルの特徴は、水セメント比: W/C, セメントの比表面積: S, セメント比重: ρ , 体積増加率: ν などの情報が与えられれば、セメントペーストの強度を推定できる点にある。ここに、体積増加率: ν は、(生成した水和物の体積) / (水和セメント粒子の内部水和生成物の体積) とする。図4にセルの概念図を示す。

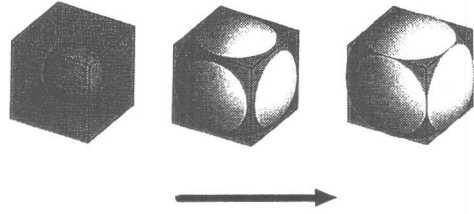


図4 セルの概念図

4.2 強度の予測式

いま、前節「4.1」の水和反応の仮定条件を基に、水和反応前のセメント粒子に水和生成物を加えた粒子半径を r_B とすると、一つのセメント粒子が他のセメント粒子と接触するためには、セルの1辺の長さ: d に対して粒子半径: r_B のとる範囲は、 $d/2 \leq r_B \leq 3^{1/2} d/2$ である。この時の接触面積: A_c は以下のように計算される。

$d/2 \leq r_B \leq d/2^{1/2}$ の場合 (2次元的)

$$A_c = 6\pi \{ r_B^2 - (d/2)^2 \} \quad (1)$$

$d/2^{1/2} \leq r_B \leq 3^{1/2} d/2$ の場合 (3次元的)

$$A_c = 12d \{ r_B^2 - 2(d/2)^2 \}^{1/2} + 24 \{ r_B^2 - (d/2)^2 \} [\pi/4 - \arccos[d/2 \{ r_B^2 - (d/2)^2 \}^{1/2}]] \quad (2)$$

一方、セメントが水和してセル全体が水和物で埋め尽くされると、セメントの水和反応は停止して最終強度: F_∞ に達することになる。その時の接触面積は $A_\infty = 6d^2$ となる。従って、最終強度: F_∞ に対する接触面積: A_c の時のセメント硬化体の強度: F_t との強度比: R_s は、 $R_s = F_t/F_\infty = A_c/A_\infty$ と置くことができ、 r_B/d が与えられれば求められる。

いま、 $W/C=31\%$, $\rho=3.16$, $S=3000\text{cm}^2/\text{g}$, $\nu=2$ の場合の接触面積比、すなわち強度比: R_s に対応するセル内の球の体積を求め、そのセルの体積に対する占有比から水和度: α_{cal} を求めることとする。表2には反応モデルにしたがって求めた水和度: α_{cal} に関する計算過程を示すパラメータを示した。その結果、 α_{cal} と R_s との関係を表す基本式は、6次の多項式(3)として導くことができる。

表2 立方体モデルによる各パラメータ¹⁰⁾

r_B/d	$Rs(A_c/A_\infty)$	$V_s(V_0/d^3)$	V_s/V_0	α_{cal}
0.50	0.000	0.523	1.046	0.046
0.52	0.064	0.585	1.170	0.170
0.54	0.131	0.643	1.286	0.286
0.56	0.200	0.699	1.398	0.398
0.58	0.271	0.750	1.560	0.500
0.60	0.345	0.800	1.600	0.600
0.62	0.422	0.840	1.680	0.680
0.64	0.501	0.878	1.756	0.756
0.66	0.583	0.911	1.822	0.822
0.68	0.667	0.938	1.876	0.876
0.70	0.754	0.959	1.918	0.918
0.707	0.785	0.964	1.928	0.928
0.866	1.000	1.000	2.000	1.000

(V_s : 立方体中の球の体積 V_0 : 元のセメント粒子の体積)

$$Rs=f(\alpha_{cal})$$

$$= -0.013371 + 0.17133 \alpha_{cal} + 3.1006 \alpha_{cal}^2 - 11.868 \alpha_{cal}^3 + 23.732 \alpha_{cal}^4 - 22.848 \alpha_{cal}^5 + 8.7254 \alpha_{cal}^6 \quad (3)$$

4. 3 試験結果との比較

定義は異なるが $\alpha_{ig} = \alpha_{cal}$ が成立すると仮定すると、本研究で実験を行った各種混和材に対する各水結合材比の異なる各々の硬化体の圧縮強度は、式(3)の水和度に「3章」で求めた水和度： α_{ig} の補正值を用い、 $F_{Prod} = K_1 f(\alpha_{ig}) + K_2$ の一次式で表わすことにより、各調合の組織構造が示す強度の相違を定量的に表現できると考え、最小二乗法で各係数を算出した。また、最終強度 F_∞ は水和度： α_{ig} が1とした時の推定値であると考え、それらの結果を表3に示す。シリカフュームを混入した硬化体の圧縮強度が、他の混和材を使用した場合の圧縮強度よりも際だって高いという、従来の知見と一致する傾向が確認された。

表3で示した K_1, K_2 をもつ一次式により推定された強度は、何れの混和材に対しても実験で得られた圧縮強度と強い相関が認められた。それらの相関係数は0.900~0.990であり、水和度が与えられれば、硬化セメントペーストの圧縮強度を予測できることが分かった。図5は上述の過程で得られた水和度： α_{ig} と強度比(即ち、圧縮強

表3 回帰係数 K_1, K_2 及び推定最終強度

混和材種	W/B (%)	K_1	K_2	最終強度 F_∞ (Mpa)
セメント単味	30	388.08	-42.91	345.2
	40	329.22	-44.76	284.5
	50	244.56	-39.36	205.2
シリカフューム混入	30	831.69	-112.61	719.0
	40	543.82	-93.09	450.7
	50	289.47	-46.24	243.2
高炉スラグ [*] 微粉末混入	30	574.08	-52.10	522.0
	40	378.47	-43.21	335.2
	50	242.80	-27.82	215.0
フライアッシュ混入	30	568.68	-72.19	496.5
	40	374.08	-51.03	323.0
	50	229.98	-30.45	199.5

度の実験値/ F_∞)との関連性を示している。

また、その回帰係数と相関係数は表4のとおりであり、何れも強い相関性があることが分かった。さらに、圧縮強度の推定値と実験値との整合性は図6のとおりである。

したがって、これらの結果から、水和反応の幾何学的モデルは、実施した実験値を高い精度で予測できることが明らかとなった。

表4 水和度： α_{ig} と強度比との回帰係数

混和材種	相関係数
セメント単味	0.800
シリカフューム混入	0.926
高炉スラグ [*] 微粉末混入	0.939
フライアッシュ混入	0.942

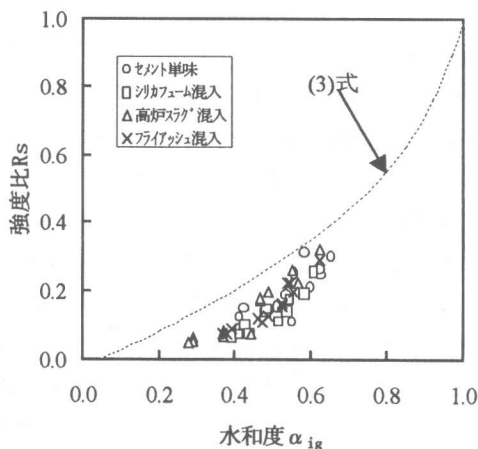


図5 水和度 α_{ig} と強度比との関係

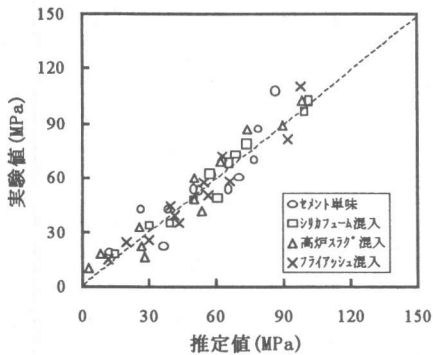


図6 圧縮強度の推定値と実験値との関係

5. まとめ

セメントの水和反応に伴う強度発現モデルを考え、セメント単味とセメントにシリカフェーム、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを混入した水結合材比が 30, 40, 50%の硬化セメントペーストの水和度と圧縮強度についての実験値と比較検討し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 反応モデルを幾何学的な問題に置き換えることによって、水和度： α_{cal} と強度比： R_s との関係を6次の多項式として求めた。
- 2) 1)の強度比を関数とした一次式を用いて最小二乗法により、強度の推定式を作成した。
- 3) 圧縮強度の推定値は、実験値との間に相関係数が 0.900~0.990 という強い相関性のあることが明らかとなった。

謝辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金 基盤研究(A) (研究代表者：友澤史紀・東京大学教授)によるものである。また、水和反応モデルの検討に際し、秩父小野田(株)中央研究所の名和豊春博士(現・北海道大学助教授)に貴重な御助言を賜った。ここに記して謝意を表します。更に、本研究を実施するに当たり、三菱マテリアル(株)セメント研究所 古賀康男氏には、多大な御配慮を戴き、また、東北大学大学院 工学研究科建築学専攻 中村 裕氏には実験にご協力戴いたので深謝致します。

参考文献

- 1) F.H. Wittmann: Fracture Mechanics of Concrete, Elsevier, p44, 1983
- 2) D. P. Bentz and E. J. Garboczi: Simulation Studies of the Effects of Mineral Admixtures of the Cement Paste-Aggregate Interfacial Zone, ACI Materials, No.88-M57, pp.518-529, 1991
- 3) K. Van. Breugel: Numerical Simulation of Hydration and Microstructural Development in Hardening Cement-Based Materials, HERON, Vol.37, No.3, 1992,
- 4) 後藤孝治, 魚本健人: セメントの水和反応による強度発現のモデル化, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.7-12, 1996
- 5) 桂 修, 森本丈太郎, 名和豊春: セメントの水和反応を考慮した強度発現モデルに関する一考察, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.109-114, 1996
- 6) 伊藤憲雄, 三橋博三, 中村 裕, 安立直也, 吉田久嗣: 硬化セメントペーストおよびモルタルの強度特性と空隙構造の関係に関する一考察, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.93-100, 1996
- 7) 安立直也, 三橋博三, 中村 裕, 伊藤憲雄, 吉田久嗣: 水和反応モデルによるセメント硬化体の強度予測, 日本建築学大会学術講演梗概集(近畿), pp.861-862, 1996
- 8) 桂 修, 吉野利幸, 鎌田英治: セメントの水和度と空隙率の変化を考慮したコンクリートの強度増進モデル, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.324-329, 1990
- 9) TAYLER, H.F.W.: Cement Chemistry, pp.250-251, 1990
- 10) 強度ワーキンググループ: 微細構造から見た強度発現モデルの現状, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.134-146, 1996