

論文 水和反応モデルによるコンクリート中の組織及び空隙構造について

スジヨノ, A.S.*¹・関博*²

要旨: コンクリートの劣化を解析するために、コンクリート中の硬化ペーストの組織及び空隙構造は重要なパラメーターになっている。そこで、本論文はこれらのパラメーターを解析するため、Breugel が提案した反応速度の計算過程を基く、ポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物の水和反応モデルを組み立ったものである。本解析を既往の研究の実験結果と比較し、水和度及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に関して比較的良い解析の結果を与えた。

キーワード: 反応速度, 水和反応, 水和度, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, 全細孔量

1. はじめに

コンクリートの劣化は様々な物理的・化学的反応の結果から生ずる。例えば、アルカリ骨材反応、凍結融解、腐食等である。これらは、物質が長年月の間に外部からコンクリート中へ浸透し、コンクリートの部分や鉄筋と反応し、品質は徐々に変質して行き、最終的に劣化になる。従って、コンクリート部材の劣化を解析するにあたっては、コンクリートの組織及び空隙構造、すなわち、未反応部分の量、CSH の量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量、全細孔量、細孔径分布等は重要なパラメーターになっている。これらのパラメーターを解析するために、ポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物の水和度を予測することが必要である。

近年、複雑なセメント水和の反応をモデル化し、セメントの水和度及び細孔構造を数学的に解析する手法が提案されている。Parrot らは、ポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物の水和度の実験結果に基に各クリンカー鉱物の反応速度をモデル化にし、セメントの結合量及び発熱量を予測した¹⁾。岸らは、各クリンカー鉱物の水和発量と発熱速度の関係をモデル化し、セメントの発熱量を解析した²⁾。Breugel は、セメントの粒度分布を用い各セメント粒子の水

和度を計算することによって全体の水和度及び細孔構造を解析した³⁾。

そこで、本論文はセメントの水和反応の化学式によりコンクリートの組織及び空隙構造の解析を行うため、Breugel が提案した反応速度の計算過程を基く、ポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物 (C_3S , C_2S , C_3A 及び C_4AF) の水和反応モデルを組み立ったものである。さらに、既往の研究よりセメントペーストの水和度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量及び全細孔量の実験結果を取り上げて、本解析の結果と比較し、解析モデルの妥当性を検証した。

2. 水和反応のモデル

一般に、ポルトランドセメントの水和度 $\alpha(t)$ の計算は次の式で表すことができる。

$$\alpha(t) = \frac{1}{\sum m_i} \sum m_i \alpha_i(t) \quad (1)$$

ここでは、 i : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ; m_i : Bogue の計算方法によるクリンカー鉱物 i の割合、 $\alpha_i(t)$: クリンカー鉱物 i の水和度。

Breugel が提案した反応速度の計算過程を基く、各クリンカー鉱物の水和度を計算し、セメントの粒度分布及び主な反応速度の計算過程の修正は以下の通りである。

*¹ 早稲田大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)
 *² 早稲田大学教授 理工学部土木学科 工博 (正会員)

2.1 セメントの粒度分布

ポルトランドセメントの粒度分布は、主として C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF の粒度分布からなり、各クリンカー鉱物の粒度分布はポルトランドセメントの粒度分布と同じと仮定する。累積粒度分布 $G(x)$ は以下の式で近似することができる³⁾。

$$G(x) = 1 - \exp(-bx^n) \quad [g] \quad (2)$$

ここで、 x : 粒径 (μm) ; b 及び n : 定数

2.2 クリンカー鉱物の水和反応のモデル

クリンカー鉱物単独の水和反応の研究によると、水和反応の機構は2期間に分けることができる。第1期間はセメントと水が接触してから第2期間までの期間であり、化学反応の支配により水和反応の速度は速い。第2期間は拡散の支配により水和反応の速度は遅い⁴⁾。従って、水和反応をモデル化にするため、反応速度及び第1期間から第2期間への変化の定義が重要なパラメーターと思われる。

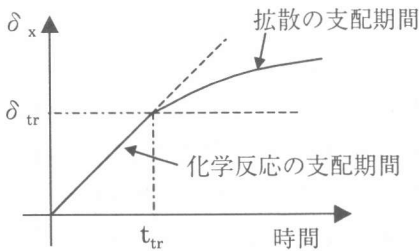
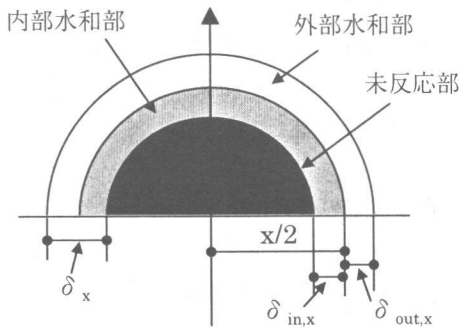


図1 水和反応モデル

前述したように Breugel は、セメントの粒度分布を用い、各セメント粒子の水和度を計算することによって全体の水和度を計算した³⁾。

図1により反応速度及び第1期間から第2期間への変化の定義は次の式で表される。

$$\frac{\Delta\delta_{m,x;j+1}}{\Delta t_{j+1}} = K_0 \Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 \left[\frac{\delta_r}{\delta_{x,j}} \right]^\lambda \quad (3)$$

ここでは、

Δt_{j+1} : $j+1$ の時にステップ時間 (h)

$\Delta\delta_{m,x;j+1}$: Δt_{j+1} の時に反応した内部の幅のセメント粒子 x (μm)

$\delta_{x,j}$: 反応した内部と外部の幅 (μm)

δ_r : トランジションの幅 (μm)

$\delta_r \geq \delta_{x,j} \rightarrow \lambda = 0$, $\delta_r < \delta_{x,j} \rightarrow \lambda = 1$

K_0 : 基本反応速度 ($\mu m/h$)

Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 : 粒度分布, 養生方法, 水セメント比による基本反応速度へ修正パラメータ。

本解析の過程では、主に Breugel が提案したセメント粒子の水和反応モデルを採用し、各クリンカー鉱物の反応速度を計算する。一般に、各クリンカー鉱物の反応速度は $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ であり、上記の水和反応モデルによる水和度の計算値は X 線回折によって求めた水セメント比 0.4 の普通ポルトランドセメントペースト中の各クリンカー鉱物の水和度の実験値^{5,6)} とほぼ一致になるときに各クリンカー鉱物の K_0 及び δ_r の値は図2及び表1に示す。表1に示す値はほん解析の各クリンカー鉱物の K_0 及び δ_r の値になると仮定する。 $\Omega_1 \sim \Omega_3$ の計算過程は Breugel の計算過程を使用している。

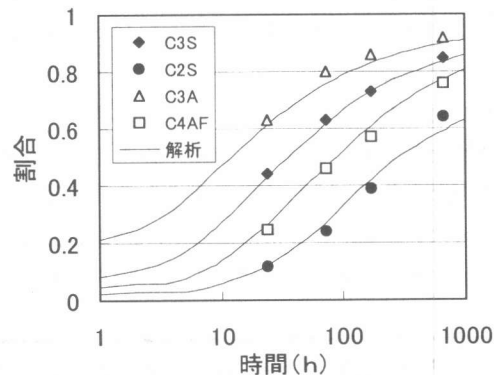


図2 水和度における実験結果と解析結果の比較

表1 K_0 及び δ_r の解析結果

クリンカー 鉱物	K_0 (μ m/h)	δ_r (μ m)
C_3S	0.055	8.0
C_2S	0.008	2.0
C_3A	0.150	11.6
C_4AF	0.023	8.0

3. $Ca(OH)_2$ 及び全細孔量の計算

3.1 化学式のモデル

コンクリート中の C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 及びセッコウ ($C\bar{S}H_2$) の最初の濃度は次の式で計算する⁵⁾。

$$[i]_0 = \frac{m_i \rho_c (1 - \varepsilon_{air})}{M_i \left(1 + W/C \frac{\rho_c}{\rho_w} + A/C \frac{\rho_c}{\rho_a} \right)} \quad (4)$$

ここでは、

$[i]_0$: クリンカー鉱物 i の最初濃度 (mol/m^3)

m_i : Bogue の計算方法によるクリンカー鉱物 i の割合

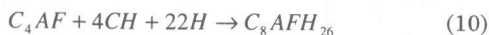
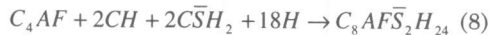
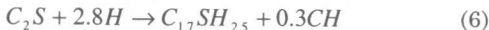
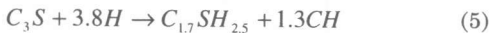
M_i : クリンカー鉱物 i の分子量 (kg)

W/C : 水セメント比, A/C : 骨材セメント比

ρ_w, ρ_c, ρ_a : それぞれ水, セメント, 骨材の比重 (kg/m^3)

ε_{air} : 空気量 (m^3/m^3)。

ポルトランドセメントの水和過程は極めて複雑で、しかも長い年月にわたって変化して行くので、単純な化学反応で表すことはできない⁶⁾。最近の研究の結果を基く、各クリンカー鉱物の水和水が完全に終了したときと仮定し、化学式は次を考える。



ここで、 $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$,

$F = Fe_2O_3$, $H = H_2O$, $\bar{S} = SO_3$

セッコウ ($C\bar{S}H_2$) が存在すると、化学反応式(7)と(8)は化学反応式(9)と(10)より優位を占めるので、セッコウの存在が無くなってから化

学反応式(9)と(10)が反応を開始する。セッコウの無くなる時間 t^* は次の式で計算する。

$$[C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t^*) + 2[C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) = [C\bar{S}H_2]_0 \quad (11)$$

式(5)~式(11)を用い、CSH の量, $Ca(OH)_2$ の量, 及び未反応クリンカー鉱物の量を計算することができる。

3.2 $Ca(OH)_2$ の量の計算

$Ca(OH)_2$ の濃度 $[CH]_t$ の計算は、次の通りである。

$0 \leq t \leq t^*$ のとき

$$[CH]_t = 1.3[C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) + 0.3[C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) - 2[C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t)$$

$t > t^*$ のとき

$$[CH]_t = 1.3[C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) + 0.3[C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) - 2[C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) - 4[C_4AF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) - [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^*)) \quad (12)$$

また、セメント量当たりの $Ca(OH)_2$ 量の割合 $CH(t)$ (kg/kg) は次の式で計算する。

$$CH(t) = \frac{[CH]_t \times \left\{ M_{CH} \left(1 + W/C \frac{\rho_c}{\rho_w} + \frac{A}{C} \frac{\rho_c}{\rho_a} \right) \right\}}{\rho_c} \quad \dots\dots\dots(13)$$

3.3 全細孔量の計算

コンクリートの全細孔量 ε は水と反応の進行によって減少する。 ε_0 , ε_{bld} をそれぞれフレッシュコンクリートの全細孔量及びコンクリートのブリージングの量とすると、 ε_0 及び ε_{bld} の値は次の通りになる。

$$\varepsilon_0 = \frac{W/C \frac{\rho_c}{\rho_w} (1 - \varepsilon_{air})}{\left(1 + W/C \frac{\rho_c}{\rho_w} + A/C \frac{\rho_c}{\rho_a} \right)} + \varepsilon_{air} - \varepsilon_{bld} \quad (14)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon(t) \quad (15)$$

文献 5 と 6 に示す水和水物の密度を用い、化学反応式 (5) ~ (10) による反応物と反応結果の固相体積変化はそれぞれ表 2 の値となる。

また、 $\Delta \varepsilon(t)$ は次式で表せる。

$0 \leq t \leq t^*$ のとき

$$\Delta \varepsilon(t) = [C_3 S]_0 \alpha_{C_3 S}(t) \Delta \bar{V}_{C_3 S} + [C_2 S]_0 \alpha_{C_2 S}(t) \Delta \bar{V}_{C_2 S} + [C_3 A]_0 \alpha_{C_3 A}(t) \Delta \bar{V}_{C_3 A, S} + [C_4 AF]_0 \alpha_{C_4 AF}(t) \Delta \bar{V}_{C_4 AF, S}$$

$t > t^*$ のとき

$$\Delta \varepsilon(t) = [C_3 S]_0 \alpha_{C_3 S}(t) \Delta \bar{V}_{C_3 S} + [C_2 S]_0 \alpha_{C_2 S}(t) \Delta \bar{V}_{C_2 S} + [C_3 A]_0 \alpha_{C_3 A}(t^*) \Delta \bar{V}_{C_3 A, S} + [C_4 AF]_0 \alpha_{C_4 AF}(t^*) \Delta \bar{V}_{C_4 AF, S} + [C_3 S]_0 (\alpha_{C_3 S}(t) - \alpha_{C_3 S}(t^*)) \Delta \bar{V}_{C_3 A} + [C_4 AF]_0 (\alpha_{C_4 AF}(t) - \alpha_{C_4 AF}(t^*)) \Delta \bar{V}_{C_4 AF} \quad (16)$$

表2 固相体積の変化 $\Delta \bar{V}_i$

	$\Delta \bar{V}_i \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{mol})$					
式	5	6	7	8	9	10
	65.5	52.5	148	222	158	250

4. 解析の流れ

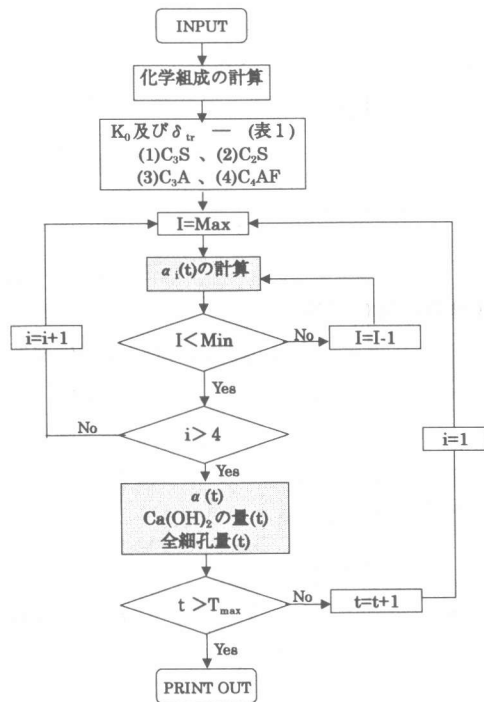


図3 解析の流れ

解析の流れは図3に示す。ループ I では粒度分布により各粒子におけるクリンカー鉱物の構

成粒子の水和度を計算し、ループ i で各粒子における粒子の水和度からクリンカー鉱物の水和度を計算する。ループ t は時間のループである。

解析の入力としては、セメントの粒度分布、セメントの化学組成、セメントの比重、水セメント比、コンクリートの配合、養生方法（水中養生か密封養生）である。出力は、全体の水和度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量及び全細孔量である。

5. 解析結果及び考察

5.1 水セメント比の影響

文献7の研究は、OPC を用い、水セメント比 0.25~0.6 のセメントペーストで水中養生を行った。近似したセメント粒度分布は $G(x) = 1 - \exp(-0.052x^{1.012})$ であった。結合水量による水和度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量及び全細孔量を経時的に測定している。全細孔量は水銀圧入法によって測定したものである。水和度及び全細孔量用試料は D 乾燥で前処理している。なお、ブリージング量 (ε_{bid}) は 0 と仮定した。

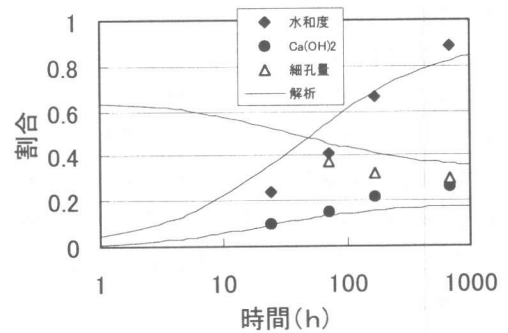


図4 水セメント比 0.6

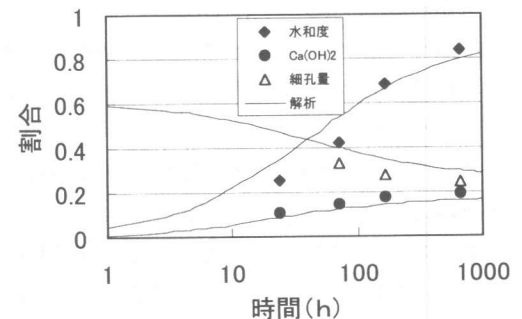


図5 水セメント比 0.5

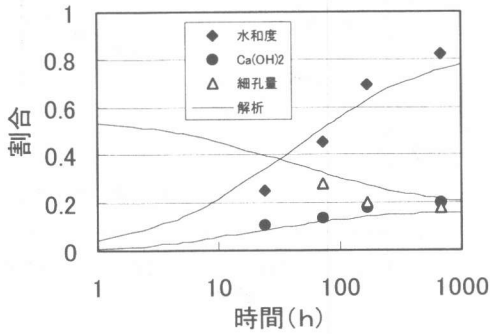


図6 水セメント比 0.4

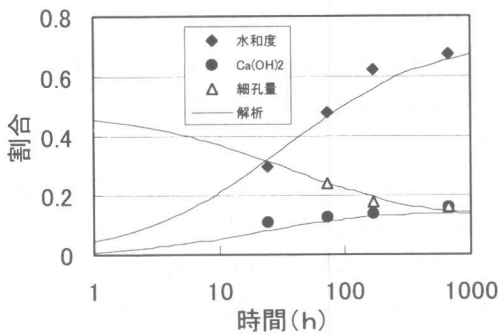


図7 水セメント比 0.3

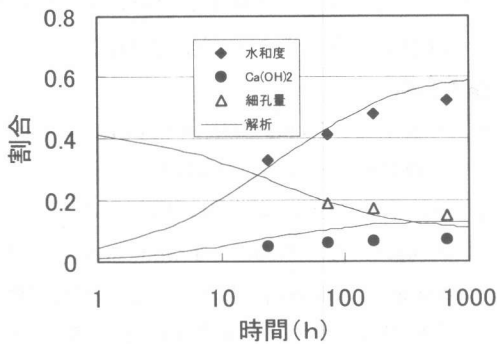


図8 水セメント比 0.25

本解析の結果と実験結果の比較を図4～図8に示す。水和水の場合、解析結果は実験とほぼ同じであった。Ca(OH)₂の量の比較を見ると、水セメント比 0.25 を除いて良好な予測結果が得られた。しかし、水セメント比 0.25 の場合も実験結果と解析結果は比較的一致している。従って、水酸化カルシウム量の経時変化の傾向を捉えるには、(12)式は有効であると考えられる。

全細孔量の解析結果と実験結果を比較すると、水セメント比が小さくなると、解析結果と実験結果が徐々に近づいて、水セメント比 0.25 及び 0.3 のときに解析結果は実験結果とほぼ同じと見なすことができる。この結果は、水セメント比とブリージング量の関係と同じ傾向と考えられ、水セメント比 0.3 以下では殆んどブリージングが出ないので、解析結果と実験結果はほぼ同じであり、それ以上ではブリージングの量が徐々に大きくなるので、解析結果と実験結果の相違が大きくなる。式(15)にブリージングの影響を考慮すれば、良い予測結果ができることを示唆している。

5.2 セメントの化学組成

表3 高ビーライトセメントの組成

セメント種類	高ビーライト I	高ビーライト II	高ビーライト III
C ₃ S	45%	35%	16%
C ₂ S	28%	38%	57%
C ₃ A	11%	11%	10%
C ₄ AF	9%	9%	10%

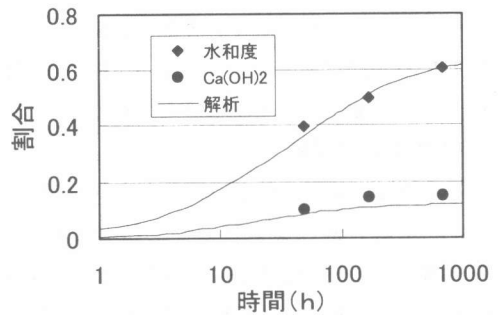


図9 高ビーライトセメント I

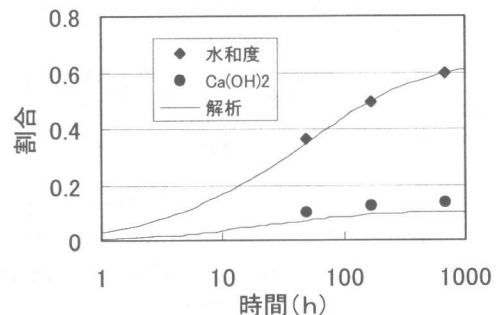


図10 高ビーライトセメント II

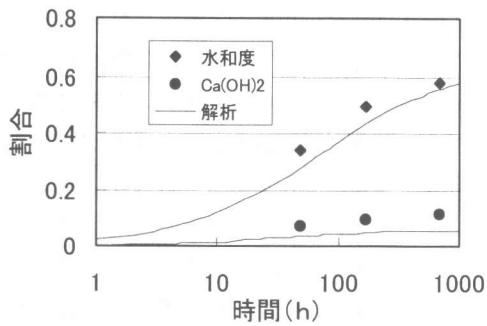


図 11 高ビーライトセメント III

文献 8 は、粒度分布が異なる 3 種類の高ビーライトセメントを用い、水中養生を行った水セメント比 0.3 のセメントペーストの結合水量及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を経時変化に測定している。使用したセメントの組成は表 3 に示す。

完全水和水時の結合水量は 0.3 と仮定して水和水度を計算した。図 9～図 11 に実験結果と解析結果の比較を示す。解析結果及び実験結果ともビーライト量が増えるほど、水和水度や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が減少する傾向を与えた。高ビーライト III を除いて解析結果は実験結果とほぼ同じである。これは、ビーライトの量が増えても高ビーライト III の実験結果は高ビーライト II の実験結果とあまり変わらないためと考えられる。

5.3 養生方法の影響

文献 9 は、 $W/C=0.25$ 及び 0.45 の OPC ペーストを用い密封養生を行った。結合水量及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を経時変化に測定している。図 12～図 13 に実験結果と解析結果の比較を示す。解析結果と実験結果はほぼ同じである。

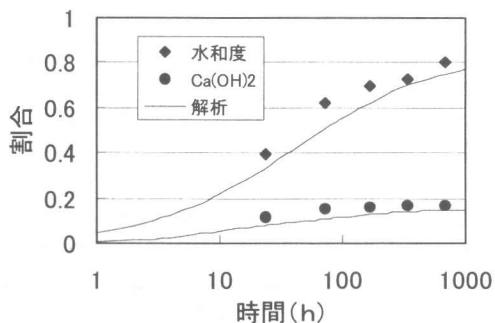


図 12 水セメント比 0.45

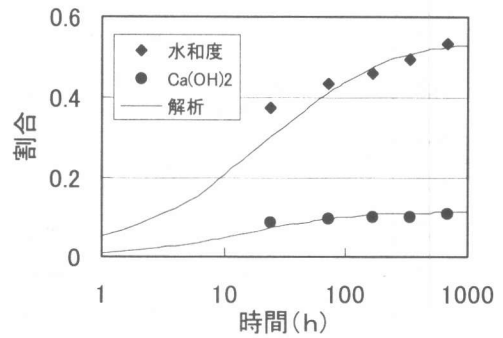


図 13 水セメント比 0.25

6. まとめ

本研究はポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物の水和水度をモデル化して硬化ペーストの組織および空隙構造を検討したものである。本文より以下の結果が明らかになった。

- 1) 水セメント比、セメントの化学組成及び養生方法の変化に関わらず各クリンカー鉱物の K_0 及び δ_r の値は一定(表 1)と考えられる。
- 2) クリンカー鉱物の水和水モデルによる水和水度及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を良い予測することができる。
- 3) プリージング量の影響を考慮すれば、全細孔量を良い予測することが可能である。

参考文献

- 1) Parrot, L.J.: Prediction of Cement Hydration, Brith.Cer.Soc., pp.41-53,1984
- 2) 岸利治: JSCE, No.550/V-33, 1996
- 3) Breugel, K.: Numerical Simulation of Hydration & Microst., CCR, pp. 319-331, 1995
- 4) 津村宗治: セメント年報 19, pp.88-92, 1965
- 5) Vagelis, P., et. al.: Physical & Chemical Charac. Aff. the Dur., ACI Mat. J., pp.186-196, 1991
- 6) Lea, F.M.: The Chemistry of Cement and Concrete 3rd edition, 1970
- 7) 羽原俊祐: コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 1992(博論)
- 8) Ftikos, Ch., et. al.: Prep. and Hydration Study of Rich C_2S Cement, CCR, pp.934-940, 1990
- 9) Cheng-yi, H. et. al.: Hydration in Portland Cement-Silicafume, CCR, pp.585-592, 1985