論文　セメント系材料の水和発熱反応度依存型としての線膨張係数に関する研究

渡邊智紀*1・服部大輔*2・笠井哲郎*3・大下英吉*4

要旨：本研究は，著者らが構築した水・コンクリート骨格連成解析手法を用いてセメントペーストの線膨張係数をパラメータとして水和発熱反応の影響を考慮した自由収縮ひずみを出力できるようにし，その解析結果とセメントペーストのひずみ測定実験結果との比較により水和反応過程における線膨張係数の同定を目指した。その結果，水和反応過程における線膨張係数の値は水和反応度とともに変化することがわかった。また，線膨張係数はW/Cによらず水和反応度に依存することがわかった。
キーワード：水和発熱，水和反応度，水セメント比，線膨張係数

1.　はじめに

近年，高強度コンクリートや高流動コンクリートの使用が増え，そのひび割れの検討には初期材齢の自己収縮や温度応力などの影響を考慮する必要があることから[1]，遷移材齢時における研究が盛んに行われている。遷移材齢時のセメント・コンクリートは水和発熱反応による影響を大きく受けるため，その影響を詳細に考慮した物性値の同定が必要である。特に，自己収縮や温度応力などの初期性状に関しては遷移材齢時の線膨張係数が重要な要因である。

現在，水和発熱反応の過程における線膨張係数が確立されていないため，多くの場合線膨張係数を硬化後の値と同値である 10×10^{-6}/℃の一定値としている。しかし，一般に水の線膨張係数が 100×10^{-6}/℃，硬化コンクリートの線膨張係数が 10×10^{-6}/℃であり，水和発熱反応の過程は流動体から硬化体へと遷移していく過程であるため，線膨張係数の値も水和反応の度合いに応じて変化していくものと考えられる。以上のことから，現在多く用いられている一定値の線膨張係数では水和発熱反応による影響を十分に評価できるとは考えにくい。したがって，自己収縮や温度応力などの水和発熱の影響を受けるものを詳細に評価するためには，水和反応の過程における線膨張係数の挙動をより正確に知ることが重要となるわけである。

このような観点から，遷移材齢時におけるセメント・コンクリートの線膨張係数の同定に関する研究が最近行われているが，その同定方法は遷移材齢時の供試体に対して，外部の環境温度を変化させることによって測定されるひずみ量から算出するものである。しかしながら，このような方法では水和発熱反応による影響を詳細に考慮した線膨張係数が得られるとは言い難い。

そこで本研究では，水和発熱反応過程におけるセメントペーストの線膨張係数の同定を目的として，水・コンクリート骨格連成解析手法を用い，セメントペーストの線膨張係数をパラメータとして水和発熱の影響を考慮した自由収縮ひずみを出力できるようにし，セメントペーストのひずみ測定実験との比較を行った。そしてこの結果を基に，線膨張係数の水和反応度依存

＊1　中央大学大学院　理工学研究科　土木工学専攻　（正会員）
＊2　中央大学　理工学部　土木工学科　（正会員）
＊3　東海大学助教授　工学部　土木工学科　工博　（正会員）
＊4　中央大学助教授　理工学部　土木工学科　工博　（正会員）

性についても検討を行った。

2． 水・コンクリート骨格連成解析手法

2．1 水和の進行による体積収縮

セメントペースト供試体は，凝結によりセメント硬化体が形成されると，水和の進行により空隙が硬化体中に形成される。これは，水和により形成される空隙であり，これに凝結始発時点における収縮と自己収縮とを足し合わせたものが水和収縮と呼ばれている。したがって，水和による収縮を詳細に評価するためには，水和の進行による体積収縮を精度よく評価するとともに，その影響を水・コンクリート骨格連成解析手法に導入しなければならない。

水和の進行による体積収縮は，次式のように表すことができる。

$$\frac{\eta\gamma_p}{\rho_w}\cdot\frac{dC_H}{dt} \qquad (1)$$

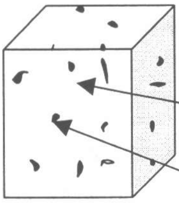
ここで，ηは水和反応によりゲル空隙となる割合，γ_pはセメントの完全結合水量であり，0.25～0.38の値を取る。ρ_wは水の密度，C_Hは単位体積当たりのセメントの中で水和しているセメントの重量であり，セメントの反応率に比例する量である。笠井ら[2)]は各鉱物組成の反応率を一定温度下で実験的に求めている。しかし，反応率は水和発熱量により変化することから[3)]，本研究では水和発熱による影響を考慮するためMaturityにより各鉱物組成の反応率を整理し，セメントの反応率を各鉱物組成の反応率に含有率を乗じたもので近似的に表すこととした。

$$\begin{aligned}hyd(t)_{cem} = hyd(t)_{C3S}\times w_{C3S} &+ \\ hyd(t)_{C2S}\times w_{C2S} &+ \\ hyd(t)_{C3A}\times w_{C3A} &+ \\ hyd(t)_{C4AF}\times w_{C4AF} & \qquad (2)\end{aligned}$$

ここで，$hyd(t)$は，各材齢での反応率，wは含有率である。また，下添え字cem，$C3S$，$C2S$，$C3A$，$C4AF$は，それぞれセメント，エーライト，ビーライト，アルミネートおよびフェライトを表している。なお，式（1）中のC_Hは式（2）に初期セメント質量を乗じることにより材齢ごとに算出される。

2．2 二相多孔質材料の支配方程式

本研究では，セメントペースト供試体を図－1に示すようにセメントペーストおよび水で満たされた空隙からなる二相多孔質材料として捉えた。また，セメントペーストは完全等方弾性体と仮定した。



図－1 二相多孔質コンクリートモデル

二相多孔質材料としてのセメントペースト供試体の支配方程式は，間隙水の質量保存則と力の釣り合い式を同時に満足するものでなければならない。

（1） 間隙水の質量保存則

単位体積のコントロールボリュームを考えると，間隙水の質量保存則は単位時間あたりに外部から流入する量（Q_{in}）と外部に流出する量（Q_{out}）との差が蓄積される流体量（∇v）に等しい，式（3）と表すことができる。なお，vは液体の流速でありDarcyの法則に従うものと仮定する。

$$Q_{in} - Q_{out} = \nabla\{v\} \qquad (3)$$

蓄積量は，全ひずみの変化による蓄積量，圧力変化に起因する粒子体積の変化による蓄積量，液体の体積変化による蓄積量，液体相の温度変化に起因する体積変化による蓄積量，有効応力変化によって生じる固体粒子の圧縮による蓄積量および水和反応に起因する液体相の体積変化による蓄積量によって構成される。これらの各

要因を式（３）に代入し，Galerkin 法により離散化すると間隙水の質量保存則は以下のようになる。

$$-H\{\overline{p}\}-L^T\frac{d\{\overline{u}\}}{dt}-S\frac{d\{\overline{p}\}}{dt}-W\frac{d\{\overline{T}\}}{dt}-\frac{d\{g_p\}}{dt}+\{f_p^{ext}\}=0 \quad (4)$$

ここで，$d\{\overline{u}\}, d\{\overline{p}\}, d\{\overline{T}\}$はそれぞれ節点変位ベクトル増分，節点間隙水圧増分，温度増分である。また，マトリックスH，L^T，S，およびWはそれぞれ液体の移動に関するマトリックス，固体相の圧縮性の影響に関するマトリックス，液体の圧縮性に関するマトリックスおよび温度変化による固体相と液体相の圧縮性に関するマトリックスである。また，ベクトル$\{g_p\}$，$\{f_p^{ext}\}$はそれぞれ水和による体積収縮量および間隙水の流出量である。

（２）　力の釣り合い式

多孔質材料内の全応力$\{\sigma\}$，有効応力$\{\sigma'\}$および間隙水圧pの関係は次式のように表される。

$$\{\sigma\}=\{\sigma'\}-\{m\}p \quad (5)$$

ここで，$\{m\}$はクロネッカーのデルタである。なお，符号の定義は，応力に関しては引張を正，水圧に関しては圧縮を正としている。

コンクリートの有効応力～ひずみ関係は，水和の進行による体積収縮を考慮すると，次式であらわすことができる。

$$d\{\sigma'\}=[D_S^e]\left\{d\{\varepsilon^T\}-d\{\varepsilon^{pr}\}-d\{\varepsilon^t\}-\frac{V_C}{V}d\{\varepsilon^{hyd}\}\right\} \quad (6)$$

ここで，ひずみ成分の上付き添え字T，pr，t，hydはそれぞれ全ひずみ，間隙水圧による固体相のひずみ，温度ひずみおよび水和の進行による体積収縮ひずみを表している。また，V, V_Cは，それぞれコントロール体の全体積およびセメントペーストの体積である。

次式に示す仮想仕事の原理に，

$$\int_\Omega \delta\overline{\varepsilon}^T d\overline{\sigma}^T d\Omega-\int_\Omega \delta\overline{u}_k db_k d\Omega-\int_\Gamma \delta\overline{u}_l dt_l d\Gamma=0 \quad (7)$$

式（５），式（６）を代入して得られる力の釣り合い式を有限要素法により離散化すると，次式に示すような微分方程式が得られる。

$$K_T\frac{d\{\overline{u}\}}{dt}-L\frac{d\{\overline{p}\}}{dt}-A\frac{d\{\overline{T}\}}{dt}-\frac{d\{\overline{f}\}}{dt}=0 \quad (8)$$

ここで，K_T, L, Aはそれぞれ接線剛性マトリックス，間隙水圧による固体相の圧縮性の影響に関するマトリックスおよび温度変化による固体相の圧縮性に関するマトリックスである。また，$\{f\}$は外力および水和反応による体積収縮を含むベクトルである。

そして，質量保存則である式（４），と力の釣り合い式である式（８）を連成させ，後退差分法を適用すると次式が得られる。

$$\begin{bmatrix}[K_T] & -[L]\\ -[L]^T & -[S]-\Delta t_{(i)}[H]\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\Delta\overline{u}_{(i)}\\ \Delta\overline{p}_{(i)}\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\Delta f_{(i)}+A\Delta\overline{T}_{(i)}\\ W\Delta\overline{T}_{(i)}-f_p^{ext}{}_{(i)}\Delta t+\Delta f_p^{hyd}{}_{(i)}+\Delta t_{(i)}H\overline{p}_{(i-1)}\end{Bmatrix} \quad (9)$$

本研究では，上式のような増分形のマトリックスで表される連成方程式を二相多孔質材料の支配方程式として用いることにした。ここで，$\Delta\overline{u}_{(i)}$，$\Delta\overline{p}_{(i)}$および$\overline{p}_{(i-1)}$はそれぞれ節点変位増分，節点間隙水圧増分および前ステップにおける節点間隙水圧である。

３．　実験概要

３．１　使用材料および配合

実験は，W/C＝30%，40%，50%，60%の配合で行い，普通ポルトランドセメント（混和材無添加品，比重：3.15）を用いた。練混ぜはホバート型モルタルミキサを使用し，３分間中速

（自転周期 120～130rpm，公転周期 37～38rpm）で行った。また，各 W/C ごとの凝結始発時間は**表－１**に示すとおりであり,凝結始発時間はビカー針装置にて測定した。

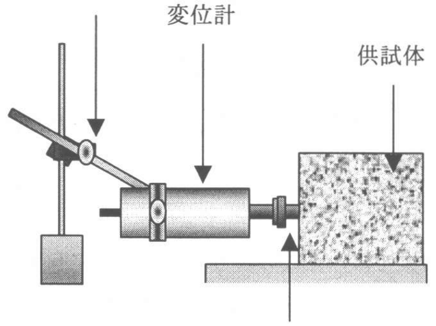
表－１　凝結始発時間，ヤング係数

W/C(%)	凝結始発時間(分)	ヤング係数(KN/mm^2)
30	265	22.1
40	423	18.1
50	488	14.7
60	572	12.9

（ヤング係数は材齢２８日である）

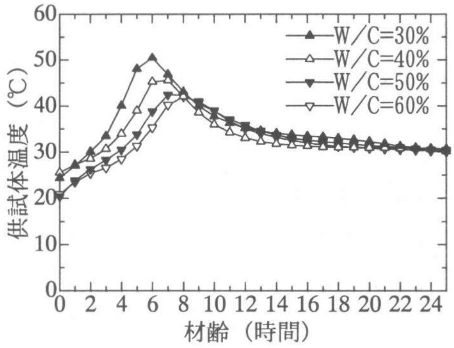
３．２　実験方法

実験環境は 25±２℃，40±５％R.H.で行い，それぞれ凝結始発から水和発熱反応による温度変化がほとんどなくなる材齢（本研究では材齢 24 時間とした）までの変形量（自由収縮ひずみ）の測定を行った。本研究で用いた実験装置は**図－２**に示すとおりである。



図－２　実験装置

自由収縮ひずみ測定実験では，4×4×16cm の形状寸法をした供試体を用い，型枠による拘束を防ぐためセメントペーストを発泡スチロール製型枠に打設した。仕上げ面は水分の逸散を防ぐため打設後直ちにアルミ箔テープでシールし恒温室内に静置した。自由収縮ひずみの測定は，あらかじめ供試体の両面にセットした鋼製のボルト（埋め込み長 10mm）に変位計（高感度変位計　CDP－10）を当てて行った。なお，実験はそれぞれの W/C に対して供試体を自由収縮ひずみ測定用に３本，供試体温度測定用に２本用い，結果はそれらの平均値とした。供試体温度は供試体に埋設された熱電対によって計測した。温度履歴は**図－３**に示すとおりである。



図－３　温度履歴

また，セメントペーストのヤング係数の測定にはφ5×10cm の形状寸法をした供試体を用い，材齢 28 日のものを測定した。ヤング係数測定用供試体の処理方法は，材齢 24 時間で脱型後直ちに供試体全表面をアルミ箔テープでシールし，恒温室内に静置した。

４．　線膨張係数の同定とその水和反応度依存性

４．１　解析概要

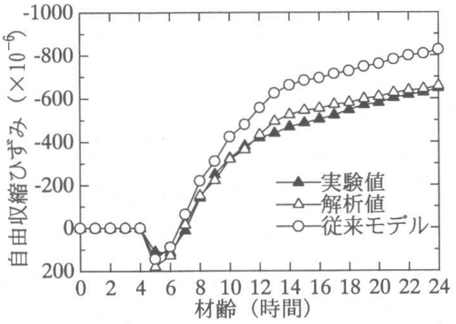
２章における解析理論を基に有限要素法により数値計算を行った。以下に，解析モデル，境界条件，および解析パラメータを示す。

解析モデルは，4×4×16cm の形状寸法をしたセメントペースト供試体の８分の１部分を取り出し，これを８要素に分割したものである。境界条件は，間隙水に関しては全面非排水である。解析パラメータは，セメントペーストの線膨張係数であり，力学的特性値である温度，ヤング係数は前章の実験結果をそのまま適用した。なお，水の体積弾性係数は，一般的に用いられ

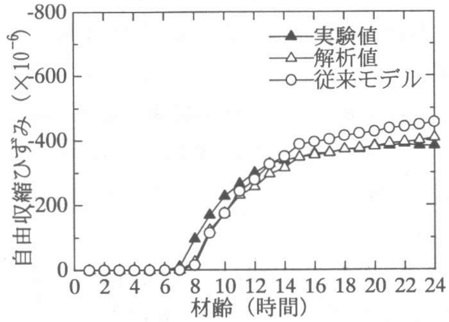
ている 2.2KN/mm^{2}とし，透水係数は解析モデルが非排水性状態であることにより任意の値（1.05×10^{-7}cm/s）とした。

4．2　解析手法の妥当性評価

図－4～7 に実験および水和反応度とともに変化する線膨張係数を用いた，本研究で構築した解析手法により得られた自由収縮ひずみを



図－4　実験～解析比較（W/C＝30%）

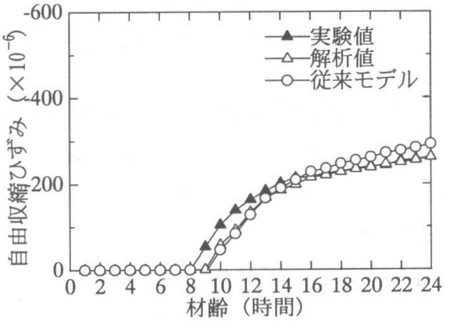


図－5　実験～解析比較（W/C＝40%）

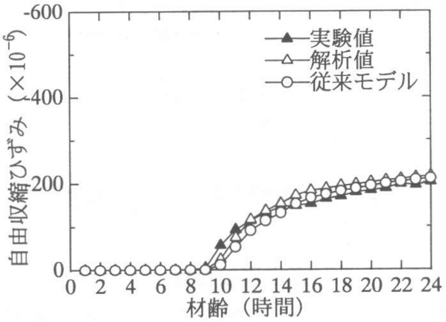
示す。なお，従来モデルとして線膨張係数を 20×10^{-6}/℃の一定値とした解析結果も併せて示す。図中の記号はそれぞれ▲は実験値，△は解析値，○は従来モデルを示す。

図－4 に示すW/C＝30%のグラフでは実験結果は凝結始発以後いったん膨張したのち急激に収縮し，その後緩やかに収縮をしている。しかし従来モデルの場合，初期材齢においては実験値と同様の傾向を示すが材齢 10 時間以後，実験結果に比べて収縮量を多く算出し，材齢 24 時間の時点ではその差異は約 200μにも達している。

図－5 に示すW/C＝40%のグラフでは実験結果は凝結始発以後急激に収縮をした後非常に緩やかな収縮をしている。しかし従来モデルの場合，初期材齢においては実験値と同様の傾向を



図－6　実験～解析比較（W/C＝50%）



図－7　実験～解析比較（W/C＝60%）

示すが材齢 15 時間以後，実験結果に比べて収縮量を多く算出し材齢 24 時間の時点ではその差異はおよそ 100μにも達する。

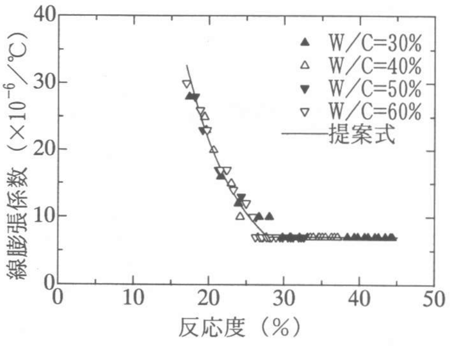
図－6，7 に示す W/C＝50%，60%のグラフでは実験結果は凝結始発以後緩やかに収縮した後なだらかな収縮に転じている。しかしながらW/C=50%では、従来モデルは初期材齢においては実験値と同様の傾向を示すが材齢 16 時間付近から実験結果に比べて収縮量を多く算出し材

齢24時間の時点ではその差異は約30μにも達している。これは24時間の時点での実験結果が200μ前後であることを考えると非常に大きな誤差であることがわかる。

以上の結果から，線膨張係数を20×10⁻⁶/℃の一定値とした従来モデルはどの実験結果に対しても誤差が大きいことがわかる。このことから判断すると，遷移材齢時にあるセメント・コンクリートの線膨張係数は水和発熱反応度に大きく依存すると考えられる。

4．3　線膨張係数の水和反応度依存の検討

本解析手法によって得られた各 W/C ごとの線膨張係数～水和反応度関係をグラフにしたものを**図－8**に示す。



図－8　線膨張係数～水和反応度

（1）　水和反応度依存性

図－8から，どの W/C においても線膨張係数の値は常に一定値ではなく，水和反応の度合いに応じて変化していることがわかる。凝結始発時にあたる反応度 17%から反応度 28%までは反応が進むにつれて急激に線膨張係数が低下し，反応度 28%以降は一定の値となっていることがわかる。また，線膨張係数が W/C によらずに反応度に依存していることが確認される。このことから，異なる W/C であってもセメントの種類が同じであり同一の反応度にある場合，線膨張係数が W/C によらず水和反応度に応じて一義的に定まるものと考えられる。

（2）　線膨張係数の提案式

本項では，水和反応度依存型としての線膨張係数の提案式の構築を行った。

$$17\% \le x \le 28\% \qquad \alpha = \exp(a+bx)$$
$$(a = 5.90,\ b = 0.14) \qquad (10)$$
$$28\% < x \qquad \alpha = 7.0$$

ここで，x：反応度，α：線膨張係数（×10⁻⁶/℃）である。

図－8に上記した提案式を実線で示す。

5．　まとめ

本研究では，水・コンクリート骨格連成解析手法とセメントペーストの自由収縮ひずみ測定実験から水和反応過程における線膨張係数の同定を行った。また，その結果を基に線膨張係数の水和反応度依存性についても検討を行った。

以下にその結果をまとめる。

（1）現在，遷移材齢時のセメント・コンクリートに線膨張係数として一般的に用いられている20×10⁻⁶/℃の一定値では，水和発熱反応過程における線膨張係数として適切であるとは言い難い。

（2）水和発熱反応による影響を適切に評価するためには，線膨張係数は水和反応度の度合いに応じて変化していく値であると捉えなければならない。

（3）水和発熱反応過程における線膨張係数は，W/C によらず水和反応度に依存するものであり，水和反応度に対して一義的に定まることがわかった。

参考文献

1) 自己収縮研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会,1996

2) 笠井哲郎，田澤栄一：硬化収縮の測定によるセメントの水和度の簡易推定法，広島大学工学部研究報告，Vol37，No.1，pp.23-29，1988

3) 笠井哲郎：各種ポルトランドセメントの水和収縮に及ぼす温度の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19　No.1　1997