

論文 高温履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランドセメントの 水和反応と硬化体の物性

五十嵐 豪^{*1}・丸山 一平^{*2}・高松 伸之^{*1}・山田 一夫^{*3}

要旨：マスコンクリートのような水和発熱による若材齢時に高温履歴を受けた場合には、コンクリートの強度の停滞や自己収縮の増大といった問題が生じることが指摘されている。本研究では、セメント硬化体レベルで高温履歴を受けた場合にどのような変化が生じるのかを確認する目的で、異なる水セメント比、および断熱養生を模擬した温度履歴で養生をしたセメント硬化体の水和反応、比表面積および圧縮強度を測定し、高温履歴の影響について考察を行った。

キーワード：セメント硬化体、若材齢、温度履歴、水和反応、相組成、強度

1. はじめに

コンクリートの物性は、セメント本来の諸物性、環境・養生条件、骨材の物性および条件、練混ぜの状況などによって決定される。このような観点から、セメントの水和反応モデルと、それをコアモデルとしたコンクリートの諸物性を予測するモデルが提案されつつある^{1),2),3),4)}。著者らもこの流れを汲み、友澤による未反応核モデル⁵⁾を発展させたモデル“CCBM”の開発に取り組んでいる^{6),7)}。

しかし、水和による発熱によって若材齢に高温履歴を受けたセメントの反応、相組成が物理的特性に及ぼす影響についての詳細な知見は、ほとんど見当たらない。

そこで本検討では、高温条件への水和反応モデルへの応用を見越した上で、初期水和発熱による温度上昇を模擬した温度履歴を有するセメント硬化体中のセメントの水和反応、相組成、含水率変化、比表面積および強度について高温履歴の影響に関する検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び調査

本実験で使用したセメントは、研究用普通ポルトランドセメント（記号 N）である。セメントの物性を表-1に示す。このセメントを水セメント比 0.55, 0.40（記号 55, 40）のセメントペーストとしてブリーディングがなくなるまで練返しを行ってから、試験体を作製した。練混ぜにはオムニミキサを使用し、注水後に3分、掻き落しを行った後に更に3分練混ぜた。試験体は作製直後から、アルミ粘着テープにより封緘を施し、20±1℃の恒温室と温度履歴プログラムを有するチャンバーに分けてそれぞれ静置した。初期高温履歴を与えた試験体は、7日目に20±1℃の恒温室に移動させた。

2.2 高温履歴条件

初期高温履歴を与える試験体は、水和発熱による温度上昇を模擬した+40℃の温度履歴を与えた。この温度上昇量は、1m角の実大模擬柱部材を用いた実験において、部材の中央部で測定された実際の温度履歴を参考に設定したものである。

実部材における水和発熱性状は単位セメント量や練上り温度、SP混和量などにより異なると考えられるが、本実験では温度依存性の相互比較を行うことを目的としており、すべての条件で温度上昇開始材齢を10時間とした。温度上昇開始後は一定温度勾配で昇温を行い、材齢22時間で最高到達温度に達し材齢32時間まで一定温度、その後、材齢144時間に20℃となるよう降温した。実際の供試体の温度履歴を後述する図-1に示す。

以後、試験体で20℃一定の場合を20℃条件と称し、個別の試験体はN5520, N4020と末尾二桁で養生温度を示す。同様に高温履歴を与えた試験体を高温履歴条件とし、N5560, N4060として標記することとする。

2.3 水和停止

水和反応率、結合水量の測定には、水和停止を行った試料を用いた。所定の材齢において、ハンマーで20mm以下の小片に粉碎した後、高速振動試料粉碎機を用いて微粉碎した試料をアセトンに30分程度浸漬させ、吸引濾過により、粉末試料とアセトンを分離、再度アセトンに6時間浸漬後、分離作業を行い、水和停止した後、15%RH, 20℃環境下で、2週間乾燥を行った。

2.4 測定項目とその方法

(1) 圧縮強度の測定

セメント硬化体の力学的物性試験として、φ50×100mmの円柱供試体により圧縮強度の測定を材齢1, 3, 7, 14, 28日に行った。3体の平均値として算出した。

*1 名古屋大学 工学部社会環境工学科 (正会員)

*2 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 太平洋セメント(株)中央研究所 博士(工学) (正会員)

表-1 セメントの物性

	密度 (g/cm ³)	ブレン (cm ² /g)	ig.loss (%)	化学成分 (%mass)								
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
普通ポルトランドセメント	3.16	3110	0.64	21.8	4.49	2.90	63.9	1.84	2.26	0.20	0.38	0.007

(2) 含水量, 総空隙量, 真密度の測定

所定の材齢にて, 封緘中のセメント硬化体をハンマーで約 8mm 角, 1g 程度に砕き, その時点の質量を, 次に, 水没させ, 真空ポンプによる減圧で飽水させ, 表面乾燥飽水状態質量, およびアルキメデス法による見かけの密度を測定した。その後, 真空ポンプにより脱水させ, 電気炉により 105°C で 24 時間乾燥させ, 絶対乾燥状態質量を, 0.1mg まで測定可能な電子天秤でそれぞれ秤量を行い, 含水量, 総空隙量, 真密度をそれぞれ有効数字 3 桁にて 3 体の平均値として算出した。

(3) 水和収縮率の測定

セメント硬化体の水和収縮率は, JCI 自己収縮委員会提案の水和収縮試験方法 (改訂版 2002) に準じて測定を行い, 所定の材齢にて水和収縮率を 3 体の平均値として算出した⁸⁾。W/C=0.55 については, 試料厚さ約 40mm, W/C=0.40 については, 試料厚さ約 20mm になるように容器に詰め, 添加水には, 普通ポルトランドセメントの試験体を養生していた水酸化カルシウム飽和水溶液を使用した。水和収縮は, 注水直後から始まっているが, 数値は器具の設置が完了して, 3 体の目盛減少量が安定した材齢 1 時間の時点ゼロ点とした。

この試験体は高温履歴を有する場合には水酸化カルシウム溶液の体積変化の補正が難しいので, 20°C 条件のみで行った。

(4) 水蒸気吸着等温線による比表面積の測定

(2) で絶対乾燥状態質量を測定した試料をミキサームルで微粉砕し, 吸着等温線測定を行い, BET 理論⁹⁾を用いたセメント硬化体の比表面積の測定を行った。吸着等温線は, 定容法¹⁰⁾の蒸気吸着法 (Quantachrome 社製, Hydrosorb1000) により測定した。測定点は, 5%RH から 95%RH まで 5%刻みで行った。

(5) リートベルト解析及び水和率の評価

粉末 X 線回折の測定は, Hoshino らの手法に準じて行った¹¹⁾。X 線源 Cu-K α , 管電圧 50kV, 管電流 250mA, 走査範囲 $2\theta=5\sim 65^\circ$, ステップ幅: 0.02° , スキャン速度: $2^\circ/\text{min}$ の条件で行い, リートベルト解析ソフトは TOPAS(BrukerAXS)を使用した。定量に際しては, C₃S, C₂S, cubic-C₃A, orthorhombic-C₃A (総量を C₃A), C₄AF, MgO, Free-CaO, CaCO₃ (C \hat{C}), CaSO₄·2H₂O (C \hat{S} H₂), CaSO₄·1/2H₂O (C \hat{S} H_{0.5}), Ca(OH)₂ (CH), C₃A·3CaSO₄·32H₂O (AFt), C₃A·CaSO₄·12H₂O (AFm) の各セメント鉱

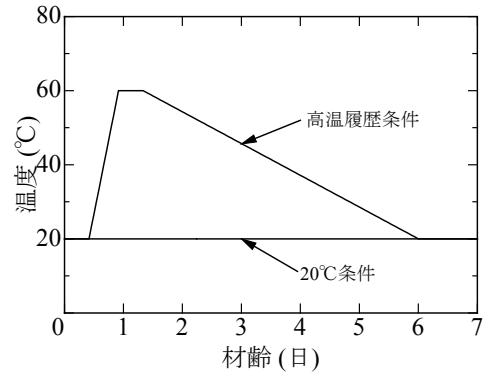


図-1 試験体に与えた温度履歴

表-2 各乾燥状態における水和生成物の組成

水和物	乾燥状態	H/C	組成式	分子量 (g/mol)	密度 (g/cm ³)
C-S-H	1000°C	0	C _x SH ₀	155	—
	105°C	0.88	C _x SH _{1.5}	182	2.65
	15%RH, 20°C	1.18	C _x SH _{2.0}	191	2.40
	Saturated	1.18	C _x SH _{2.0}	191	2.40
AFt	1000°C	0	C ₆ A \hat{S} ₃ H ₀	679	—
	105°C	2.00	C ₆ A \hat{S} ₃ H ₁₂	895	2.38
	15%RH, 20°C	5.30	C ₆ A \hat{S} ₃ H _{31.8}	1252	1.73
	Saturated	5.33	C ₆ A \hat{S} ₃ H ₃₂	1255	1.77
AFm	1000°C	0	C ₄ A \hat{S} H ₀	406	—
	105°C	2.00	C ₄ A \hat{S} H ₈	550	2.40
	15%RH, 20°C	2.90	C ₄ A \hat{S} H _{11.6}	615	2.01
	Saturated	3.00	C ₄ A \hat{S} H ₁₂	623	1.90
C-A-H	1000°C	0	C ₄ AH ₀	326	—
	105°C	2.00	C ₄ AH ₈	470	2.70
	15%RH, 20°C	3.25	C ₄ AH ₁₃	561	—
	Saturated	3.25	C ₄ AH ₁₃	561	2.02
C-F-H	1000°C	0	C ₄ FH ₀	384	—
	105°C	2.00	C ₄ FH ₈	528	2.70
	15%RH, 20°C	3.25	C ₄ FH ₁₃	618	—
	Saturated	3.25	C ₄ FH ₁₃	618	2.23

ここに, C: CaO, S: SO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O, \hat{S} : SO₃, \hat{C} : CO₂である。また, C-S-Hについては, x=1.7 のときの値を記載した。

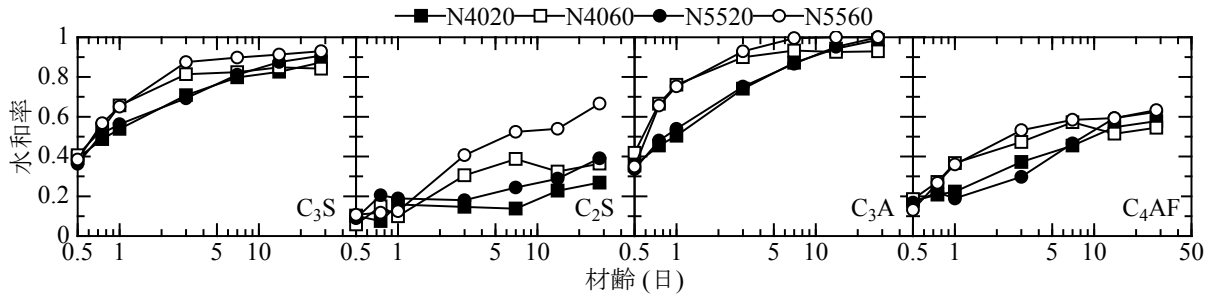


図-2 セメントの各鉱物の水和率

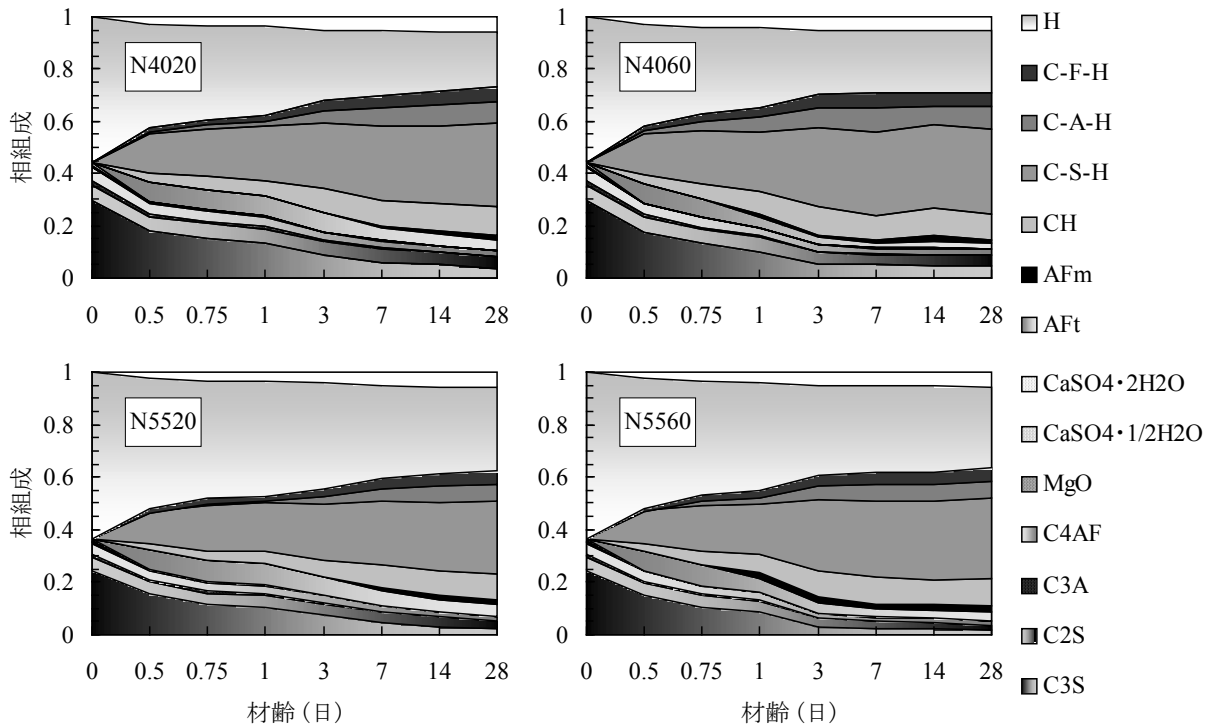


図-3 セメント硬化体の相組成

物・水和生成物及び内部標準試料として分析試料に混合した α - Al_2O_3 (10wt%混合) を定量対象とした。定量に用いた各鉱物の結晶系, C_3S , C_2S , cubic- C_3A , orthorhombic- C_3A , C_4AF の結晶構造に関するパラメータは Nist Technical Report と同様とし, MgO , $\text{C}\hat{\text{C}}$, $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$, $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_{0.5}$, CH , AFt , AFm , α - Al_2O_3 に関しては ICSD Database と同様とした。非晶質物質質量は内部標準 α - Al_2O_3 の定量値から式(1)に従い算出した。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\} / \{S_R \times (100 - S) / 100\} \quad (1)$$

ここに, A : 非晶質量(%), S : α - Al_2O_3 の混合率(%), S_R : α - Al_2O_3 の定量値(%)である。

セメントの各鉱物の反応率や相組成を評価するにあたり, 表-2 に示されるような乾燥条件に応じた組成の仮定を用い, すべて無水物として評価した上で水和率を評価した。試料は, 材齢 0.5, 0.75, 1, 3, 7, 14, 28 日で作製した。

(6) 結合水量の測定

結合水量は, 各試料を熱重量-示差熱重量分析 (TG-DTA) をした結果の 105°C と 1000°C の間の質量減少量から算定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 セメントの水和反応

粉末 X 線回折/リートベルト解析によって得られた各鉱物の水和反応率を表したものが図-2 である。ここに示されるように, 高温履歴条件の方が水和率が大きく推移する傾向があり, C_3S , C_3A , C_4AF については水セメント比の影響は明確には確認されなかった。一方で, C_2S については高温履歴条件により大幅に水和の影響が異なり, とくに N5560 は N4060 のものより早く反応が進行する傾向が確認された。N40 の方が自己乾燥が早く生じることを考えると, C_2S の反応において内部水分の状況が反応に影響を及ぼす可能性が考えられる。

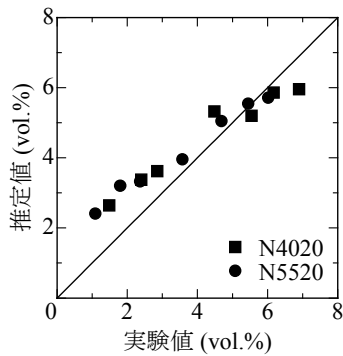


図-4 水和収縮率の比較

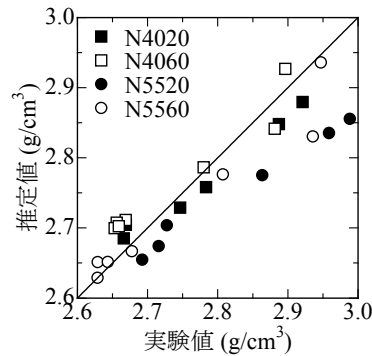


図-5 真密度の比較

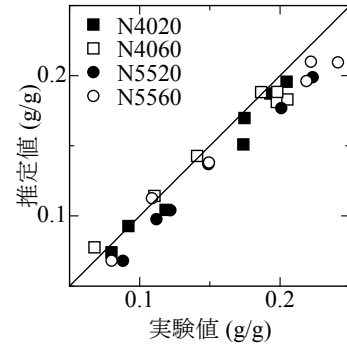


図-6 結合水量の比較

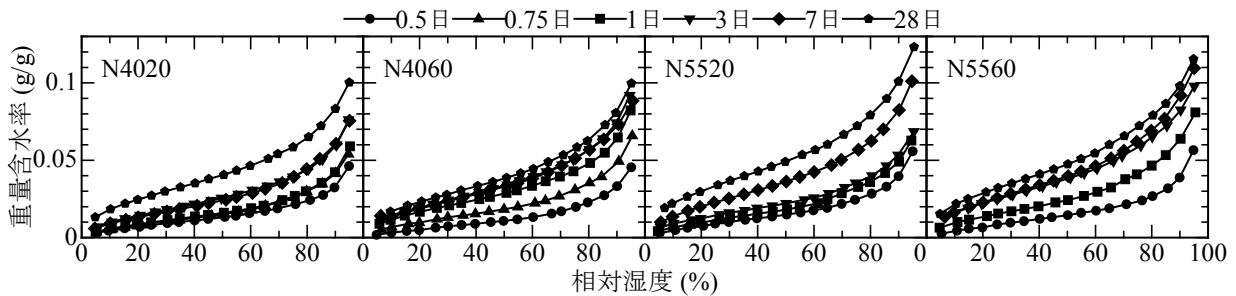


図-7 セメント硬化体の吸着等温線

これらの水和反応率から相組成を求めたが、その計算過程においては、C-S-HのCaO/SiO₂モル比(Ca/Siモル比)は固定せず、変数として取り扱った。これは、水和反応中にCa/Siモル比が変化することが一般的に認知されているからである¹²⁾。

本検討では、以下のような繰り返し計算によって相組成を同定した。セメントの各相を水和前の未水和物量に換算する。このとき、C-S-Hは暫定的な値を用いる。測定結果から各未水和物相の水和反応率を算出し、Al₂O₃(A)およびFe₂O₃(F)の収支を計算し、各々の非晶質中の存在量を計算する。このときのAおよびFはそれぞれC-A-H、C-F-H構造の水和物を形成していると仮定して、C-S-HのCa/Siモル比を算定し、非晶質を水和前のセメント量に戻す計算を更新する。この繰り返し計算を行うことで各相を同定することが可能になる。

結果として、得られた封緘状態における相組成を体積比で示したものが図-3である。これらの相組成の妥当性を検証するために、水和収縮率、真密度、結合水量の観点からの検証を行った。リートベルト解析から得られた相組成をもとに算出したものと実験値の比較について、図-4、図-5、図-6に示す。

結合水量については、実験値に対してやや小さめの値を示すものの比較的良好に対応することが確認される。真密度の結果は、水和の初期(密度が大きい側)で若干ばらつきが多い傾向を示すが、水和が進行するとともに一致する傾向を示す。

水和収縮率についても同様で、材齢初期ではリートベルトからの推定値は若材齢でやや大きめに評価するものの水和が進行するにつれて、比較的良い一致を示した。なお、水和収縮は飽和水酸化カルシウム溶液による水中養生であり、対象試料が封緘状態であることから、カルシウム等の物質収支について異なっている可能性が高いことを付記する。

3.2 比表面積に関する考察

本実験で行った水蒸気吸着等温線について、図-7に示す。この水蒸気吸着等温線より算定した比表面積の結果について図-8に示す。高温履歴条件は初期から水和の増大に伴って比表面積が急激に増進する。しかしながら、材齢28日ではいずれも20℃条件よりも小さくなる傾向が示された。これは、従来指摘されている、高温履歴中に生成される緻密な組織の影響をうけてのものと考えられる¹³⁾。すなわち、図-2に示されるようにセメントの各鉱物の水和率は材齢28日において、高温履歴条件の方がいずれも20℃条件より大きいかほぼ同等であるので、高温履歴によって得られた緻密な水和生成物は、単位質量あるいは単位体積あたりの比表面積が変化しているものと考えられる。

そこで、リートベルト解析の結果から得られたC-S-HのCa/Siモル比(図-9に経時変化を示す)と、水和生成物のうち、C-S-Hのみが比表面積を持つものと仮定して算出したC-S-Hの単位質量あたりの比表面積との関係を示したものが図-10である。ここに示されるように、リー

トベルト解析の結果から得られた C-S-H の Ca/Si モル比は、高温履歴を受けた試験体では、一時的に Ca/Si モル比は、小さくなるが材齢 7 日以降に 20°C 一定養生のものよりも高くなる傾向が示された。

また、図-10 に示されるように、Ca/Si モル比が小さくなると C-S-H の比表面積は大きくなる傾向が示された。これは、佐伯らも窒素吸着によって確認している傾向であるが¹⁴⁾、今回は水蒸気吸着で得られる比表面積についても同様な傾向があることが示唆された。なお、Ca/Si モル比の値そのものについては、A や F の水和物をどのように評価するかにより大きく異なるので、本来は透過型電子顕微鏡などで実測することが望ましい。しかし、物質収支として、非晶質中の Ca/Si モル比は低下していくので、全体的な傾向としてこの傾向は正しいと考えられる。

また、材齢 0.5 日における C-S-H(図中において円で囲まれた Ca/Si モル比 2.1 以上の領域)については、図中の曲線よりもやや大きい比表面積の値が得られた。これは、Thomas の中性子散乱による実測で材齢 14 時間まで水和生成物の比表面積が大きな値から時間とともに減少する傾向とも合致している¹⁵⁾。

3.3 強度に関する考察

実験によって得られた圧縮強度の経時変化について、図-11 に示す。ここに示されるように圧縮強度材齢 28 日までの範囲で、高温履歴条件は常に 20°C 条件より上回る傾向を示した。

本検討では、セメント硬化体の強度の高温履歴依存性を評価する目的で、強度に対して得られた相組成をもとに、坂井らの検討と同様に¹⁶⁾、Powers のゲル空隙比で整理することを試みた¹⁷⁾。

$$X(t) = \frac{V_{hydrates}(t)}{V_{hydrates}(t) + V_{pore}(t)} \quad (2)$$

$$S(t) = S_0 X(t)^N$$

ここに、 $X(t)$: ゲル空隙比、 $V_{hydrates}(t)$: 硬化体の水和生成物量、 $V_{pore}(t)$: 硬化体の空隙量、 $S(t)$: 強度、 t : 材齢、 S_0 : 定数、 N : 定数である。

図-12 に検討の結果を示す。ここに示すように、 S_0 を 279MPa、 N を 4.0 とすることでゲル空隙比と圧縮強度は一定の関係を持ち、すべての温度と W/C の条件に依存せずに圧縮強度をゲル空隙比で評価することが可能である。これらの値は、坂井らの検討の値 ($S_0=139$, $N=3.3$) よりも両者ともに大きい傾向を示した。これらの差は、ゲル空隙比を求める計算の仮定が異なることが影響しているものと考えられる。

本検討の範囲では、高温履歴を経ることによって異なるゲル空隙比-強度曲線になるということではなく、同一のものとして評価できることがわかった。

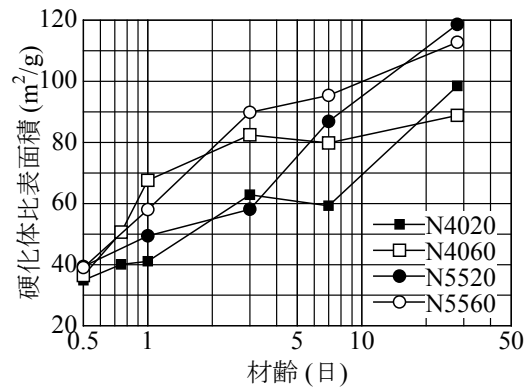


図-8 比表面積の経時変化

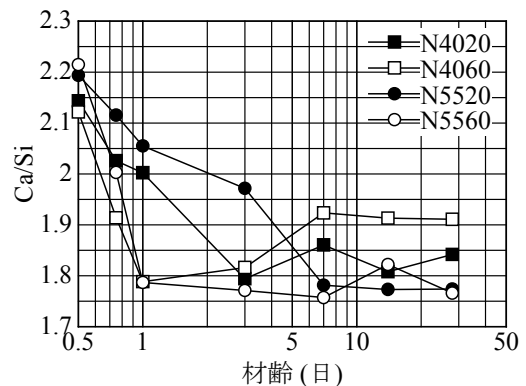


図-9 算出した Ca/Si モル比の経時変化

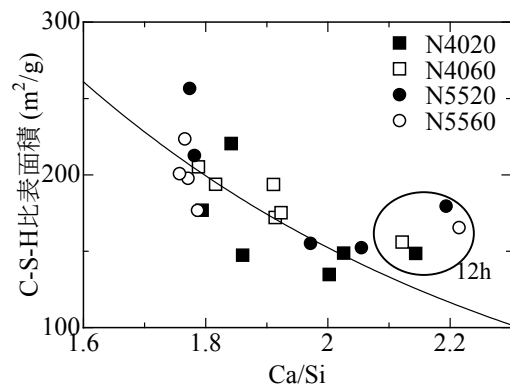


図-10 Ca/Si モル比と比表面積の関係

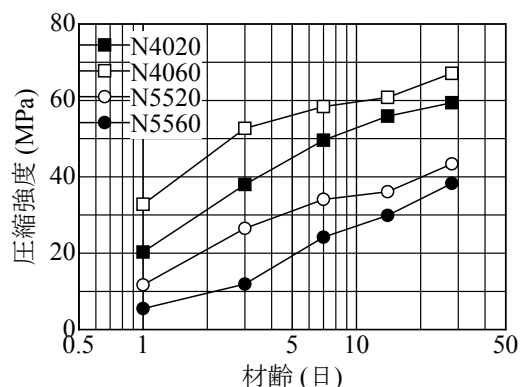


図-11 圧縮強度の経時変化

4. 結論

本研究では、普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比 0.40 と 0.55 のセメント硬化体の若材齢時における水和反応及び物性値の温度依存性に関して検討を行い、その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 本検討で行った粉末 X 線/リートベルト解析および相組成モデルは、若材齢においては若干のばらつきはあるものの、水和収縮、結合水および真密度を比較的良好に評価することができた。
- 2) セメント硬化体の比表面積が C-S-H によるものと仮定し、本検討の相組成モデルを用いて C-S-H の Ca/Si モル比を計算したところ、C-S-H の比表面積は、Ca/Si モル比の低下とともに増大する傾向が得られた。これらは、既往の窒素吸着の傾向と整合した。
- 3) 高温履歴を経た場合、また、20°C一定条件の場合、水セメント比 0.55 および 0.40 の場合において、セメント硬化体の強度は Powers の提案したゲル空隙比によって一つの曲線で評価できることが実験的に示された。ただし、ゲル空隙比は前述した相組成モデルの仮定の上に成り立つものである。

謝辞：本実験の一部は、日本建築学会原子力発電所鉄筋コンクリート工事小委員会・基礎研究 WG の活動の一部として行った。また、本実験の水和に関する分析については、太平洋セメント株式会社中央研究所セメント化学チームの細川佳史博士、野崎隆人氏、高橋晴香氏らの助力を経た。付記して深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) Maekawa, K., et al.: Multi-scale modeling of concrete performance, Integrated material and structural mechanics, J. Adv. Conc. Tech., Vol.1, No.2, pp.91-126, 2003
- 2) K. van Breugel: Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph.D thesis 2nd ed., TU Delft, p.35, 1997
- 3) D. P. Bentz, et al.: Prediction of Adiabatic Temperature Rise in Conventional and High-Performance Concrete Using a 3-D Microstructural Model, Cem. Conc. Res. 28, No.2, pp.285-297, 1998
- 4) Navi, P. & Pignat, P.: Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space, Advanced Cement Based Materials, 4, 2, pp. 58-67, Nov. 1996
- 5) Tomosawa, F.: A Hydration Model of Cement, Proceedings of Annual Meeting on Cement Technology, Cement Association of Japan, 28, pp.53-57, 1974
- 6) 丸山一平, ほか: 水和反応モデル(CCBM)によるポ

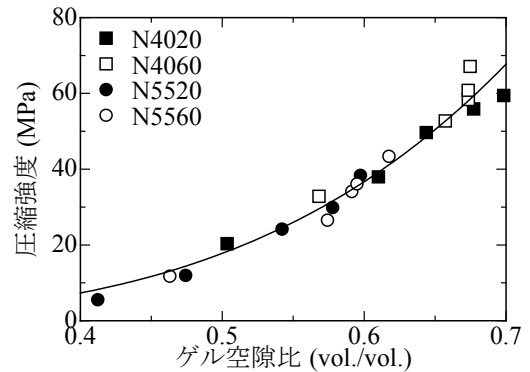


図-12 ゲル空隙比と強度の関係

ルトランドセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇予測：日本建築学会構造系論文集，第 600 号，pp.1-8，2006.2

- 7) 丸山一平, ほか: 水熱連成解析にもとづく高強度マスコンクリート中の温度及び湿度分布の予測, 日本建築学会構造系論文集, 第 609 号, pp.1-8, 2006.11
- 8) 日本コンクリート工学協会: 自己収縮研究委員会報告書, pp.44-50, 2002
- 9) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Ceramic Society, Vol.60, pp.309-319, 1938
- 10) 小野嘉夫, 鈴木勲: 吸着の化学と応用, 講談社サイエンティフィック, pp.42-46, 2003
- 11) S.Hoshino, K.Yamada, and H.Hirao: XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367, 2006
- 12) たとえば, T. Nishikawa, K. Suzuki: Chemical Conversion of C-S-H in Concrete, Cem. Conc. Res. Vol. 24, pp.176-182, 1994
- 13) A. Bentur, et al.: Structural Properties of Calcium Silicate Paste: II, Effect of Curing Temperature, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.62, No.7-8, pp.362-366, 1979
- 14) 佐々木謙二, 佐伯竜彦: C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.56, No.8, pp.699-706, 2007.8
- 15) H. M. Jennings: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cem. Conc. Res., Vol.30, pp.101-116, 2000
- 16) 坂井悦郎, 井本晴丈, 大門正機: 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004
- 17) T. C. Powers: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 40, pp.1-6, 1958