

# 論文 セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目した空隙構造モデル

藤倉 裕介\*1・大下 英吉\*2

**要旨:** 配合設計段階で任意の使用材料の構成とその反応過程, 相組成に基づいて硬化後のコンクリートの緒物性を実務的なレベルで評価できる手法を構築するため, セメントの水和反応モデルと各クリンカー鉱物の反応速度に基づいてセメントペーストの相組成を算定し, それら構成相の粒度変化に着目した空隙構造の推定モデルの構築を試みた。また, 提案モデルに基づいて算定した空隙構造と, 水銀圧入法にて測定した空隙径分布を比較し, その適用性について検討した。その結果, 相組成に基づいて算定された空隙構造は, 水銀圧入法にて得られる空隙径分布と数 nm~数  $\mu\text{m}$  オーダーの範囲において一致したピークが得られた。

**キーワード:** 相組成, 水和反応, 水和生成物, 鉱物組成, 粒度分布, 空隙径分布

## 1. はじめに

性能照査型設計への移行が進み, 構造物の要求性能に  
 応じて, 材料・配合の自由な選定が可能となりつつある。  
 また, 二酸化炭素排出量の削減や廃棄物削減などの観点  
 から, 産業廃棄物を混和材として用いるケースが増加し  
 ている<sup>1)</sup>。特に公共工事では, 環境負荷低減やコンクリ  
 ート構造物の高品質化, 長寿命化に関する提案型の発注  
 が増加しており, 多岐に渡る混和材料を組み合わせ使用  
 するケースも多々ある。このようにセメント系材料を取  
 り巻く環境の変化や材料選定の多様化が進む中, 施工  
 者は適切な材料選定を行うとともに, コンクリートの施  
 工性, 強度発現あるいは長期耐久性といった時間軸で要  
 求される性能を満足することを計画段階で把握するこ  
 とが重要とされる。そのためには, 普通のコンクリート  
 とは水和過程や硬化体の性質が異なる多様な配合のコ  
 ンクリートに適用可能な緒物性の予測モデルの構築が  
 必要である。

硬化コンクリートに対する要求性能は, 主に構造性能  
 と耐久性といった巨視的な物性であるが, コンクリ  
 ートが非常に多孔質な材料であることから, 微視的な空隙  
 構造に着目して説明されている<sup>2),3)</sup>。微視的な空隙構造  
 は, 主に結合相であるセメントペーストの特徴に支配さ  
 れるわけであるが, ペーストの硬化過程とそれに伴う空  
 隙構造の変化は, 水和反応の進行という観点から説明さ  
 れ, 水和反応によって生成される水和物の種類や相組成  
 を把握することが重要である。すなわち, コンクリートの  
 巨視的な物性やそれらと密接に関係する空隙構造につ  
 いて, セメントの水和反応, 相組成の形成過程に基づ  
 いて評価されることが重要であると考えられる。また,  
 合理的な材料設計・配合設計の観点からも使用材料とそ  
 の反応過程に基づいたコンクリートの物性予測モデル

の構築が必要である。しかし, コンクリートの水和反応,  
 体積変化および耐久性といった緒物性の予測に用いら  
 れる既往の空隙構造モデル<sup>4),5)</sup>では, 実験によるフィッ  
 トパラメータや空隙の種類とその構成比率に着目して  
 構築されており, 混和材の使用や特殊な配合条件の場合  
 に適用するためにはフィットパラメータを見直す必要  
 がある。すなわち, 水和反応と相組成, さらにセメン  
 トの粒度変化に着目して空隙構造の形成過程を説明し  
 た研究は少ないのが現状である。

そこで, 本研究では配合設計段階で任意の使用材料の  
 構成とその反応過程に基づいて硬化後の空隙構造を評  
 価し, 更には緒物性を実務的なレベルで評価できる手法  
 を構築することを目的とし, その基礎的な研究として,  
 セメントの水和反応モデルと各クリンカー鉱物の反応  
 速度に基づいてセメントペーストの相組成を求め, 相組  
 成を構成する物質の粒度変化に着目して空隙構造を推  
 定するモデルの構築を試みた。また, 本研究では, セメ  
 ントペーストに関して, 本モデルで算定した空隙構造と  
 水銀圧入法で測定される空隙径分布との比較を行い, 本  
 提案モデルの適用性について検討した。

## 2. 相組成および空隙構造の算定方法

### 2.1 セメントの水和反応モデルにおける仮定

セメントの水和反応によって変化する相組成は, 各ク  
 リンカー鉱物における材齢と反応率の関係, 水和反応式  
 と生成物質の密度データなどの仮定を与えることで, 推  
 定が可能である。しかし, 本研究では練り混ぜ前の材料  
 の初期情報として, 4つのクリンカー鉱物とセメントの  
 粒度分布を考慮し, 水和後の相組成と構成相の粒度変化,  
 特に未水和セメントの粒度変化に着目することから, 以  
 下に示すような仮定に基づくセメント粒子の反応モデ

\*1 (株)フジタ 技術センター 工修 (正会員)

\*2 中央大学理工学部土木工学科 教授 工博 (正会員)

ルを定義し、相組成を算定した。

### (1) セメント粒子とその配置、鉱物組成

セメントの粒度分布は Rosin-Rammler 式で表し、セメント粒子は球状を仮定した。本研究の範囲では水セメント比を 50% 程度の配合条件を対象とし、セメント粒子は練り混ぜ開始時には十分に水の中を分散できるスペースを有するものと捉え、初期の空間配置については、均一に分散する配置を想定した。また、1 つのセメント粒子には、粒径によらず 4 つのクリンカー鉱物とセッコウが構成比率に応じて均等に含有しているものとした。

### (2) 反応過程と反応速度

セメントの水和反応は、クリンカー鉱物によって異なり、またそれらの構成比率と相互連関の影響を受け、非常に複雑な現象である。セメントの水和反応速度に関する既往の反応モデルとしては、反応の律速を数段階に分けて考慮した近藤ら<sup>6)</sup>、友澤ら<sup>7)</sup>の研究、エーライトに関する後藤ら<sup>8)</sup>の研究がある。本研究では反応モデルを実務的にできるだけ簡単に扱うことができるように、対象とする空隙構造は既往の研究における水和反応速度は減少期以降<sup>8)</sup>に相当する材齢 1 日以降とした。なお、練り混ぜ直後から反応が開始され、クリンカー鉱物ごとにセメント粒子内部へ水が浸透して反応する過程を考え、初期の反応速度を仮定した。セメント粒子の水和度の進行に伴う、自由水の減少と水和生成物質の増加に伴って水の拡散係数が低下することが既往のモデルでは考慮されている。本研究では、反応速度の減少については、算定ステップおよび粒径ごとに水和度を求め、その水和度を関数として反応速度を表現する方法とした。また、反応速度に影響を及ぼす雰囲気温度や減水剤などの外的因子については、係数を与えて反応速度に反映させる方法とした。

### (3) 水和物と未水和セメント粒径

水和物はセメント粒子に浸透して反応した層およびその外部周辺に膨張しながら生成されるものとし、水セメント比を 50% 程度の配合条件とした場合では、完全水和時にも自由水が残存し、水和生成物が水隙を埋めるには十分なスペースを有するものとして空間的な制限は想定しないものとした。また、セメント粒子の体積変化率はクリンカー鉱物ごとに与える化学反応式に基づいて計算し、水和度に比例するものと仮定した。1 つのセメント粒子ではクリンカー鉱物ごとに水和度が異なるが、未水和セメント粒子は平均的に球状を保つものとした。

## 2.2 セメントの水和反応に基づく相組成の算定

セメントの水和反応は、既往の水和反応モデルを簡略化し、球状を想定した粒子の中心方向に反応が進行し、水和度と化学反応式から算定される各鉱物の体積変化

から相組成を求める方法とした。半径  $r(\mu\text{m})$  のセメント粒子における材齢  $t(\text{h})$  のでの鉱物  $i$  の水和度  $\alpha_i(r,t)$  は、反応厚さを  $x_{i,t}(\mu\text{m})$  とし、もとのセメント粒子の体積に対する反応層の体積で表し、これを整理して式(1)で示される。

$$\alpha_i(r,t) = 1 - (1 - x_{i,t}/r)^3 \quad (1)$$

また、材齢  $t$  における反応厚さ  $x_{i,t}(\mu\text{m})$  は、鉱物  $i$  の反応速度  $k_i(\mu\text{m}/\text{h})$  と算定ステップの時間間隔  $\Delta t(\text{h})$  の積の総和として式(2)で表す。鉱物  $i$  の反応速度  $k_i(\mu\text{m}/\text{h})$  は、初期の反応速度  $k_{i0}(\mu\text{m}/\text{h})$  を与えた後は、セメント粒子の粒径ごとに異なる水和度  $\alpha_i(r,t)$  に応じて変化するものとして、式(3)で与えた。 $\beta_i$  は、反応速度に影響を及ぼす雰囲気温度や減水剤などの外的因子の作用を考慮する際の係数として定めた。

$$x_i(t) = \sum_0^t k_i \cdot \Delta t \quad (2)$$

$$k_i = \beta_i \cdot k_{i0} \cdot \log(1/\alpha_i(r,t)) \quad (3)$$

次に、相組成の算定方法の概要を示す。鉱物  $i$  が完全水和した際の水和前のからの体積変化率は水和反応式を仮定することでクリンカー鉱物ごとに求められ、その体積変化率を  $Ex_i$  とし、体積変化率は水和度  $\alpha_i(r,t)$  に比例するものと仮定すると、材齢  $t$  における粒径  $r$  のセメント中の鉱物  $i$  から生成される水和生成物の体積  $v_{HYD}(i,r,t)$  は、反応厚さ  $x_{i,t}$  に対応するセメント内部の反応層の体積と外部への体積変化に相当する体積の和として計算され、式(4)で与えられる。複数の水和物が生成される場合は、それぞれの生成比率に応じて配分するものとした。

$$v_{HYD}(i,r,t) = \gamma_i \cdot \frac{4\pi^3}{3} (\alpha_i(r,t) \cdot Ex_i + \alpha_i(r,t) - 1) \quad (4)$$

以上の要領でセメントの粒度分布、鉱物組成、各クリンカー鉱物における初期の反応速度、反応速度に与える影響因子を与え、化学反応式を仮定することで相組成を算定した。

## 2.3 相組成に基づく空隙構造の算定方法

次に、計算された相組成に基づいて空隙構造を算定する方法を以下に示す。セメントの水和生成物としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C-S-H}$ 、 $\text{AFt}$ 、 $\text{AFm}$  等が生成されるわけであるが、それぞれ形や大きさに特徴があることが知られている。そこで、水和生成物についてもセメントと同様に Rosin-Rammler 式で与えられる粒度分布を仮定した。すなわち、水和生成物  $j$  の粒子の半径をセメントと同様に  $r$  とすると、粒度分布は式(5)で表される。

$$G_j(r) = 1 - \exp(-b_j \cdot r^{n_j}) \quad (5)$$

材齢  $t$  における水和生成物  $j$  の体積比率は相組成の算定結果により求められ、体積比率を  $\gamma_j(t)$  とすると、硬化体の固相は、水和生成物と未水和セメントで構成されてい

ると考えられ、硬化体全体としては式(6)で示される粒度分布を有すると考えられる。

$$G(r,t) = \sum \gamma_j(t) G_j(r) + \gamma_c(t) \cdot G(r-x(t)) \quad (6)$$

ここで、 $\gamma_c(t)$  は材齢  $t$  における未水和セメントの体積比率で、 $G(r-x(t))$  は材齢  $t$  における未水和セメントの粒度分布である。注水直後はセメント粒子が水中を浮遊して存在している状態であるが、水和反応の進行によって水和物が生成され、固相の粒度変化を式(6)によって示されることができるわけである。

次に粒子の粒度分布と空隙径分布の関係を考える。硬化したセメントペーストを式(6)の粒度を有する粒子の凝集体として扱い、凝集した粒子の粒度分布とその空隙径分布はほぼ相似形として扱えるという幾何学的な考察<sup>11), 12)</sup>をもとに、空隙径分布  $\phi(r;t)$  を式(7)で算定する。

$$\phi(r,t) = G(r/s,t) \quad (7)$$

ここで、 $s$  は粒度分布から空隙径分布へ変換する係数である。後藤ら<sup>9)</sup>は4つの粒子に内接する円を考え、細孔径の4.8倍が粒子径になるものとしている。本研究では、水銀圧入法によるデータから粒度分布を定める方法を導いた Pospech and Schneider<sup>10)</sup>の研究を参照し、細孔径の2.6倍が粒子径になるとした。また空隙径分布を示す場合、空隙径に対して相対的な空隙量との関係で示すのでは無く、絶対的な空隙量との関係で示されるのが通例である。そこで、空隙率については坂井ら<sup>11)</sup>が示しているように空隙量は水和収縮量と未反応の水の体積とし、相組成の計算から求まる空隙量を最初の水とセメントの体積で除した値を空隙率とした。この考え方によれば、水セメント比の違いによる空隙率への影響を考慮できる。

### 3. 本研究における空隙構造算定の条件

#### 3.1 セメントの物理特性

本報告では、市販の早強ポルトランドセメント(H)、普通ポルトランドセメント(N)、低熱ポルトランドセメント(L)における検討結果を示す。表-1には使用した各セメントを JIS R 5202 (ポルトランドセメントの化学分析方法) に準じて求めた化学分析結果をもとにボーグ式で算定した鉱物組成の比率を示す。図-1 にレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定したセメントの粒度分布を示す。なお、測定は内蔵の超音波振動機で試料を十分に分散させ、粒度分布が安定するまで測定した。図-1 には、Rosin-Rammler 式で近似した場合の各係数、粒度特性を示すメディアン径(積算粒子径が50%になる粒径で中位径、d50、50%粒径の別名でも呼ばれる。)および式(8)で示される平均粒子径  $2\bar{r}$  を示す。 $q_j$  は粒度分布の

表-1 セメントの鉱物組成 (単位: %)

	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	$CaSO_4$
H	65.6	9.2	8.3	8.1	5.0
N	58.5	16.4	8.9	8.5	5.0
L	30.7	52.3	2.7	7.8	3.9

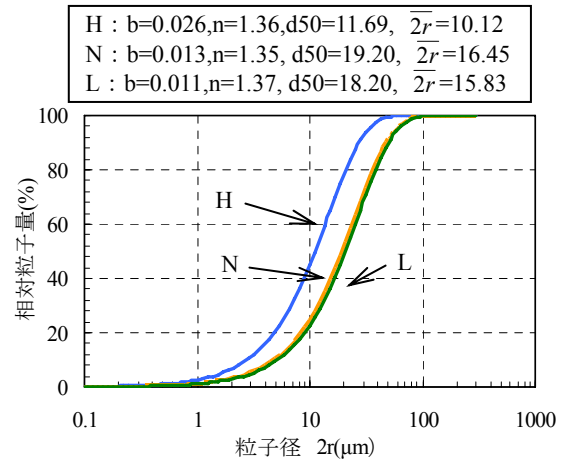


図-1 セメントの粒度分布

粒子径  $(2r)_j$  から  $(2r)_{j+1}$  における相対粒子量の差分値である。

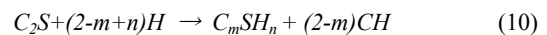
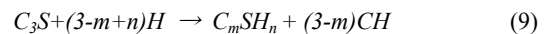
$$\bar{r} = 10^\mu \quad (8)$$

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left( \frac{\log_{10}(2r)_j + \log_{10}(2r)_{j+1}}{2} \right)$$

図-1 より、早強ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントや低熱ポルトランドセメントよりも細かい分布結果を示し、普通ポルトランドセメントと低熱ポルトランドセメントはほぼ同様の粒度分布を示す。

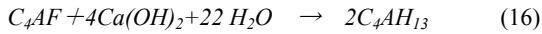
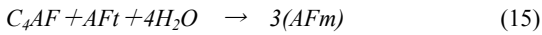
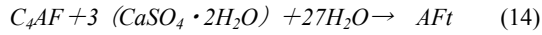
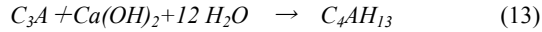
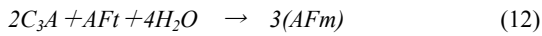
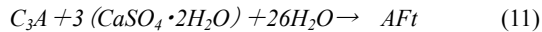
#### 3.2 化学反応式

水和反応式は下記の式を仮定した。セメントの化学反応式は研究者により採用する式が異なっているが、一般にエーライトとビーライトの水和反応式は、式(9)、式(10)に示すように与えられている。ここで、 $3CaO \cdot SiO_2 = C_3S$ ,  $2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$ ,  $H_2O = H$ ,  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O = CSH$ ,  $Ca(OH)_2 = CH$  と略して示す。本研究では、JCI 委員会報告<sup>12)</sup>に記載されている  $m=1.75$ ,  $n=4.0$  を採用した。



間隙質については、セッコウの存在下では  $AFt$  (エトリンガイト) を生成し、その後  $AFm$  (モノサルフェート水和物) を生成、エトリンガイトの転化後は  $C_4AH_{13}$  (アルミン酸カルシウム水和物) が生成する反応とした。フェライト相については、 $Fe_2O_3$  を一部固溶した水和物となるが、本研究の範囲ではアルミネート相と同様の反応、同様の水和物を生成するものと仮定した。 $3CaO \cdot Al_2O_3 = C_3A$ ,  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = C_4AF$ ,  $3CaO \cdot [x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3] \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O = AFt$ ,  $3CaO \cdot [x Al_2O_3 \cdot (1-x)$

$Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O = AFm$ ,  $3CaO \cdot [x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3] \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O = C_4AH_{13}$  とすると式(11)~式(16)で示される。



なお、クリンカー鉱物と水和物の密度データについては、JCI 委員会報告<sup>12)</sup>に記載の値を参照した。

### 3.2 水和反応速度

各クリンカー鉱物の初期水和反応速度  $k_{i0}$  ( $\mu\text{m}/\text{h}$ ) は、セメント協会の報告書<sup>4)</sup>に記載されている普通ポルトランドセメント中の各クリンカー鉱物の水和率に関する既往の研究結果の平均値を用い、普通ポルトランドセメントの粒度分布を本モデルに適用して、逆解析により算定した。クリンカー鉱物の各材齢と水和率、初期の水和反応速度  $k_{i0}$  ( $\mu\text{m}/\text{h}$ ) の算定結果を表-2に示す。エーライトにおける算定結果より、粒径の大きな粒子の各材齢における反応厚さについてみると、材齢1日で  $0.3 \mu\text{m}$ 、7日で  $3 \mu\text{m}$ 、28日で  $7 \mu\text{m}$  程度と見積もられるが、これらの反応厚さは後藤らの研究<sup>8)</sup>とほぼ一致している。

図-2は図-1に示す粒度分布を用い、表-3に示す各鉱物ごとの初期反応速度を用いてエーライトとビーライトの材齢と水和度の関係を示したものである。また、セメントを平均粒子径である  $2r$  のみの単一粒径と仮定し表-2に示す初期反応速度を同様に与えて算定した結果も示す。なお、図-2中のプロットは、所定の材齢での値を抜粋した値を示している。図-2より、セメントの水和反応を単一粒径で考える場合、どの粒径を代表的な値として採用するかという問題もあるが、平均粒径を用いた場合では水和度は小さく見積もられることが分かる。これは、セメントの粒子径が広範囲に分布しており、比較的小さい粒子は若材齢時において水和度が進行しているため、このことがセメント全体の水和度に影響を与えていると考えられる。また、粒度の細かい早強ポルトランドセメントでは、普通ポルトランドセメントよりも水和度が若干高いことが分かる。以上のことから、水和反応を説明する場合、セメントの粒度分布を考慮することが重要であると考えられる。

なお、本研究では混和剤を使用しない水セメント比50%のセメントペーストを、 $20^\circ\text{C}$ 封緘にて所定期間養生した試験体との比較を行うこととし、水和反応速度への影響因子に関する係数  $\beta_i$  は考慮せずに計算を行った。

### 3.3 水和生成物

前章で示したとおり水和反応により変化する粒度分

表-2 各クリンカー鉱物の水和率と初期水和反応速度

	水和率(%)					$k_{i0}$ ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
	1日	3日	7日	28日	91日	
$C_3S$	49	63	74	83	89	0.0104
$C_2S$	10	18	27	45	72	0.00042
$C_3A$	56	75	80	87	92	0.01462
$C_4AF$	25	39	47	56	69	0.00208

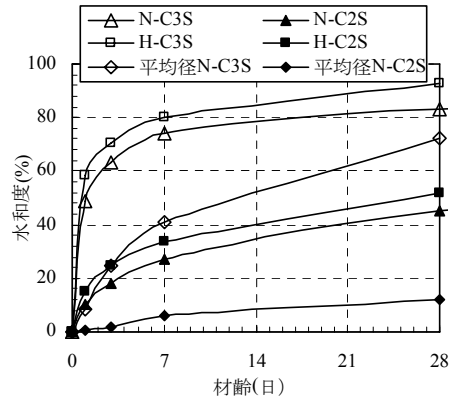


図-2 材齢と水和度の関係

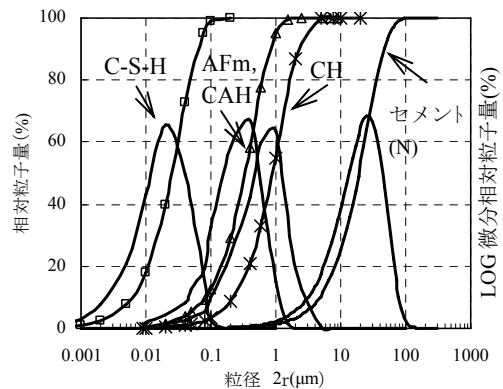


図-3 各水和物の粒度分布

布を表すためには水和生成物の大きさを定義することが必要である。水酸化カルシウムについては、結晶方位の等しい六角板状結晶の集合体であることが電子顕微鏡により観察されており、大きさは数  $\mu\text{m}$  ~ 十数  $\mu\text{m}$  であり、水和物としては粗大であることが知られている<sup>13)</sup>。窒素吸着により測定した比表面積では  $3 \sim 4 (\text{m}^2/\text{g})$  の値が示されており<sup>14)</sup>、これを粒径に直すと  $0.5 (\mu\text{m})$  程度となる。C-S-Hについては生成条件によりタイプが異なるが  $10 (\text{nm}) \sim 100 (\text{nm})$  の大きさであることが示されており<sup>13)</sup>、窒素吸着により測定した比表面積<sup>14)</sup>から粒径を計算すると、 $5 (\text{nm})$  となる。空隙質相から生成されるエトリンサイト、モノサルフェート、アルミン酸カルシウム水和物については、それぞれ形状は異なるものの数  $\mu\text{m}$  程度の大きさを有することが観察されている<sup>13)</sup>。以上より、本研究では図-3に示すような粒度分布を各水和物が有

するものと仮定した。

#### 4. 本モデルにおける算定、実験結果

##### 4.1 実験内容

本モデルに基づいて算定される相組成および空隙径分布の適用性を確認する目的で以下の実験を実施した。まず、表-1に示す各セメントを水セメント比50%としてモルタルミキサーにて練り混ぜを行い、セメントペーストを作製し、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ のモールドに打設して試験体とした。材齢1日で脱型後、 $20^\circ\text{C}$ 一定の恒温室にて封緘養生を行い、所定の材齢にて試験体の中心付近を採取し、大量のアセトンに浸漬して水和を停止させ、凍結真空乾燥機にて所定の真空度になるまで乾燥させた後、乳鉢で粉砕して各実験試料とした。

水和生成物の定量は、示差熱重量分析により行った。測定は、昇温速度を $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、窒素フローの環境にて行い、 $405 \sim 515^\circ\text{C}$ における減量分をCHの脱水による減量としてCHの生成量を求めた<sup>11)</sup>。また、参考値として $230 \sim 300^\circ\text{C}$ の減量よりAFmを求め<sup>15)</sup>、さらに $1,000^\circ\text{C}$ に達した時点から1時間温度を保ち、全体の減量より結合水量として参考値を得た。

空隙径分布は、乾燥試料を直ちに5mm角程度まで粉砕して、そのうちの数個を用い、水銀圧入式ポロシメータにて測定を行った。空隙径は、Washburnの式を用い、水銀の表面張力を $485 \times 10^{-3}\text{N/m}$ 、水銀の接触角を $130^\circ$ として算定した。

##### 4.2 相組成の算定および実験結果

本モデルにて求めた相組成の一例として、各セメントにおける材齢7日および28日の結果を表-3に示す。表-3中の未水和は、未水和のクリンカー鉱物の合計であり、空隙率は自由水量と水和収縮量の合計、結合水は反応に使用した水の相全体に対する割合を計算した値である。示差熱重量分析による材齢7日および28日の実験結果を表-4に示す。実験結果は各水和物の密度データ<sup>12)</sup>を参照し、練り混ぜ時点でのセメントペーストの密度を基準として体積率に変換した結果を示す。表-4中の空隙率は水銀圧入式ポロシメータにより得られた実験結果を示す。これらの結果より、計算で求めた相組成はセメントの違いが明確に示されており、また実験結果とも同様の傾向を示すことが分かる。空隙率については算定結果と実験結果が非常に近い値を示しており、水銀圧入式ポロシメータで測定される空隙率と水和反応に基づいて算定される相組成における空隙率の値の相関が高いことが分かる。

##### 4.3 空隙径分布の算定および実験結果

図-4に本モデルにおいて算定した空隙径分布と水銀圧入式ポロシメータで測定した結果をセメントの種類、

表-3 相組成の算定結果 単位 (%)

物質名	H		N		L	
	7D	28D	7D	28D	7D	28D
未水和	11.9	8.5	13.5	9.8	18.7	13.8
CH	10.9	12.3	9.8	11.2	5.9	7.1
C-S-H	33.3	38.8	31.7	37.9	26.9	37.1
AFm	8.2	8.2	8.2	8.2	6.4	6.4
$\text{C}_4\text{AH}_3$	0.9	2.1	0.9	2.3	0.6	1.3
空隙率	34.7	29.5	36.3	30.7	41.6	34.1
水和率	68.1	77.1	64.2	73.8	50.0	63.2
結合水	26.9	32.1	25.5	31.2	20.1	27.6

表-4 実験結果 単位 (%)

物質名	H		N		L	
	7D	28D	7D	28D	7D	28D
CH	13.4	15.4	12.8	14.0	9.6	10.2
AFm	3.7	4.3	3.1	3.5	2.4	2.8
結合水	34.0	39.8	30.0	38.3	23.2	26.9
空隙率	34.8	27.9	29.8	30.4	44.0	36.9

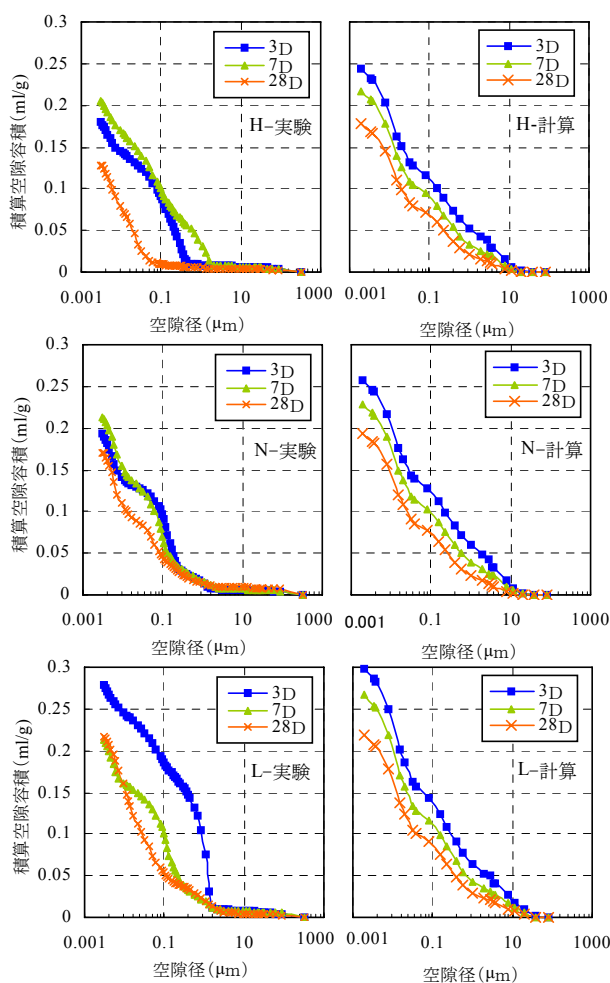


図-4 空隙径分布の算定および実験結果

材齢ごとに示す。実験結果では、材齢の増加に伴って空隙は小さくなる傾向にあるが、本モデルにおいて算定した空隙径分布においても材齢やセメントの種類の違いによる空隙径分布の変化が示されている。材齢3日における分布の形状については、異なる結果も示されているが、空隙径および空隙量の分布については類似した傾向を示していることが分かる。

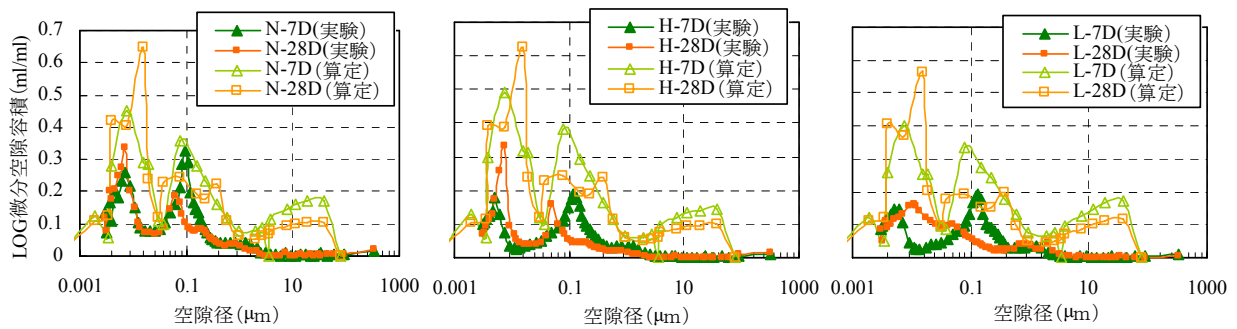


図-5 空隙径分布の算定, 実験結果

図-5は、材齢7日、28日における算定結果と実験結果の空隙径分布を対数微分して空隙径と空隙量の関係としてセメントごとに示したものである。図-5より、空隙量は0.1 $\mu\text{m}$ および0.01 $\mu\text{m}$ 付近の空隙径において算定結果と実験結果の分布のピークが表れていることが分かる。また、材齢7日では0.1 $\mu\text{m}$ 付近のピークの値が材齢28日の値よりも大きく、0.01 $\mu\text{m}$ 付近のピークでは材齢28日の値が大きい傾向に関しても、算定結果と実験結果は一致している。セメント系材料における数nm～数 $\mu\text{m}$ オーダーの範囲の空隙径分布を測定する方法としては、水銀圧入式ポロシメータが多く利用されており、これにより測定された結果とコンクリートの諸物性との連関について検討した研究も多い<sup>12)</sup>。本算定結果では、既往の空隙構造モデル<sup>4), 5)</sup>とは異なり、空隙量のピークを示す空隙径が水銀圧入法で得られる実験結果とほぼ一致した結果が得られていることから、より実用的な結果が示されたものと考えられる。これらのピークは主に水和生成物および未水和セメントに依存したピークであると推察でき、相組成および構成相の粒度変化の観点から空隙構造を十分に推定可能であるとともに、任意の配合条件に対応した汎用的なモデルへと更に拡張できるものと考えられる。しかしながら、今回の算定結果では、積算空隙量およびピークを示す空隙径の一致はみられるものの、ピークにおける空隙量が異なり、10 $\mu\text{m}$ 付近においてもピークが表れており、より精度の高い空隙構造モデルの構築には更なる検討が必要であると考えている。

## 5. まとめ

水和反応モデルに基づいて相組成を求め、空隙構造を推定するモデルの構築を試みた。その結果、数nm～数 $\mu\text{m}$ オーダーの範囲の空隙径分布において、水銀圧入法で得られる結果と一致したピークが得られた。しかし、今回の算定結果では、ピークにおける空隙量が異なっていること、10 $\mu\text{m}$ 付近にピークが表れており、より精度の高い空隙構造モデルの構築には検討の余地を残す。

## 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート技術シリーズ74, 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333委員会)報告書ならびにシンポジウム講演概要集, 2007.3.
- 2) 魚本健人, 後藤孝治：エーライトペーストの強度と空隙率との関係, 生産研究, 45(4), pp.291-294, 1993
- 3) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, No.414, pp.99-108, 1990.2
- 4) K. van Bruegel : Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials, TUDelft PhD thesis, 1991.
- 5) 石田哲也, Rajesh P.Chauhe, 前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮, 乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討, 土木学会論文集, No.578/V-37, pp.111-121, 1997.11
- 6) R.Kondo, S.Ueda: Kinetics and Mechanism of Hydration of Cements, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemical of Cement, Tokyo, II-4, pp.203-248, 1968
- 7) 友澤史紀：セメントの水和反応モデル, セメント技術年報, XXVIII, pp.53-57, 1974
- 8) 後藤孝治, 魚本健人：エーライトの水和反応速度, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.40-45, 1993
- 9) 後藤孝治, 魚本健人：ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達モデル化, 土木学会論文集 No.520/V-28, pp.203-211, 1998
- 10) R.Pospech and P.Schneider : Powder particle sizes from mercury porosimetry, Powder Technol. 59, pp.163-171, 1989
- 11) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機：セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998
- 12) 社団法人日本コンクリート協会：反応モデル解析研究委員会 報告書(I), p.19, 1999.5
- 13) 社団法人セメント協会：わかりやすいセメント科学, p.79, 1993
- 14) 近藤連一 編著：多孔材料 一性質と利用一, 技報堂出版株式会社, 1973
- 15) 小林一輔編著：コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, 森北出版