

論文 任意湿度下における内部含水状態を考慮したセメント硬化体の空隙構造形成モデル

藤倉 裕介*1・大下 英吉*2

要旨: 本研究では、配合設計段階において使用材料の構成と水和反応過程に基づいてセメント硬化体の空隙構造を任意湿度下の実環境下で評価可能な手法を構築することを目的とし、脱型後の乾燥過程での硬化体中の含水状態を水蒸気吸脱着等温線の試験結果から求め、その含水状態と空隙構造の情報から確率論的にセメントの反応過程を考慮して相組成を算定した。そして、構成物質の粒度変化に着目した空隙構造の推定モデルを提案した。また、本提案モデルに基づいて算定した空隙構造と、乾燥開始材齢の異なるセメント硬化体を恒温恒湿度下で養生し水銀圧入法にて測定した空隙径分布と比較し、本提案モデルの適用性を確認した。

キーワード: 含水状態, 水和反応, 水和生成物, 粒度分布, 空隙径分布, 水蒸気吸脱着等温線

1. はじめに

近年、公共工事ではコンクリート構造物の高品質化、長寿命化に関しての提案型発注が増加しており、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能、力学的性能および耐久性能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必要である。特に構造物表面のかぶりコンクリートの耐久性を向上させることが重要であり、施工時には環境条件を配慮した最適な養生方法を選定する必要もある。かぶりコンクリートの諸性能を向上させるためには湿潤養生期間をできるだけ長く保つことが良いとされるが、実際の施工では不経済であるため、水和途中の早期に脱型されるケースが多いのも現状である。

脱型後に相対湿度の低い環境に曝されるとかぶりコンクリート中の含水率の低下が生じ部分的に水和が抑制される。そのため、緻密な組織の形成が阻害され粗大な空隙が残存することとなり、かぶりコンクリートの耐久性に影響を及ぼす。すなわち、実際の構造物の耐久性を評価するためには、外部環境の条件に応じた組織形成の過程を定量的に把握することが重要であり、脱型後の任意の温湿度環境下におけるコンクリート中の含水状態、それにより異なるセメントの水和反応過程と微細な内部組織構造の変化を予測することが望まれる。

このような背景から、乾燥条件下や一度乾燥を受けた後に再度水分供給を受ける場合といった環境作用を想定した実験的な研究が報告されている^{1), 2)}。これらの研究では水銀圧入式ポロシメータを使用して空隙構造を調べた結果が報告されているが、早期に相対湿度の低い環境で養生すると長期間湿潤な条件で養生した場合と比較して粗大な空隙が残存する傾向が示されている。しかし、このような空隙の粗大化についての原因が乾燥に

よる水和進行の阻害にあると考察しているものの、乾燥過程におけるコンクリート中の含水状態、水和反応過程および組織の形成過程を統一的に評価し空隙構造を推定するモデルの構築には至っていない。

そこで、本研究では任意湿度下での硬化体中の含水状態に基づいたセメントの水和反応過程を考慮し、更には空隙構造の形成過程を説明可能なモデルを構築することを目的とし、水蒸気吸脱着等温線測定の結果と毛管凝縮理論により硬化体中の含水状態を評価した。そして、含水状態と空隙構造の情報から残存する未水和セメントの水和反応過程を確率論的に考慮して相組成を算定する方法を示し、構成相全体の粒度分布に着目した空隙構造の推定モデルを提案した。また、本提案モデルに基づいて算定した空隙構造と、乾燥開始材齢の異なるセメント硬化体を恒温恒湿度下で養生し水銀圧入法にて測定した空隙径分布の結果との比較を行い、本提案モデルの適用性について検討した。

2. 空隙構造モデルの概要³⁾

2.1 水和反応モデルと相組成の算定

著者らの提案する空隙構造モデルの概要を示す。まず、本モデルでは練混ぜ前の材料の初期情報として、Rosin-Rammler 式で表されるセメントの粒度分布を考慮し、水和反応モデルにより求められる相組成と構成相の粒度変化、特に未水和セメントの粒径に着目して空隙構造を推定するものである。図-1 にセメント粒子中の鉱物 i の反応を示す幾何学モデルの概念を示す。セメント粒子は球状を仮定し、本研究の範囲では水セメント比を 40~60% の普通コンクリートを想定した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中を分散できるスペースを有するものとした。水和物は

*1 (株)フジタ 技術センター 基盤技術研究部 主任研究員 工修 (正会員)

*2 中央大学 理工学部都市環境学科 教授 工博 (正会員)

セメント粒子に浸透して反応した層およびその外側の周辺に膨張して生成されるものとした。半径 $r(\mu\text{m})$ のセメント粒子における材齢 $t(\text{h})$ での鉱物 i の水和度 $\alpha_i(r,t)$ は、反応層厚さを $x_i(\mu\text{m})$ とし、もとのセメント粒子の体積に対する反応層の体積とすると式(1)で示される。

$$\alpha_i(r,t) = 1 - (1 - x_i/r)^3 \quad (1)$$

材齢 t における反応厚さ $x_i(\mu\text{m})$ は、鉱物 i の反応速度 $k_i(\mu\text{m/h})$ 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)で表される。

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

また、鉱物 i の反応速度 $k_i(\mu\text{m/h})$ は、 20°C における反応速度の初期値 $k_{i0}(\mu\text{m/h})$ 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。

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

さらに、反応の温度依存性については、岸らの研究⁴⁾ で用いられているアレニウス式を採用し、式(4)で示すように $\beta_i(t)$ を鉱物 i の反応速度の温度依存性を示す係数として定めた。

$$\beta_i(t) = \exp\left(-\frac{AE_i(t)}{R} \left(\frac{1}{273+T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (4)$$

T は温度 ($^\circ\text{C}$) で、 $AE_i(t)$ は材齢 t における鉱物 i の活性化エネルギー (J/g)、 R は気体定数 ($\text{J/g} \cdot \text{K}$) である。

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からの体積変化率 Ex_i は、水和度 $\alpha_i(r,t)$ に比例するものと仮定すると、クリンカー-鉱物ごとの水和反応式により求められる。次に、材齢 t において鉱物 i から生成される粒径 (半径) r を有する水和生成物の体積 $v_{Hyd,i}(r,t)$ は、セメント反応層の内部水和生成物の体積 $v_{in,i}(r,t)$ とセメントの外側に生成される外部水和生成物の体積 $v_{out,i}(r,t)$ の和として定義する。鉱物 i の含有率を γ_i とすると、水和生成物の体積 $v_{Hyd,i}(r,t)$ は、式(5)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。

$$v_{Hyd,i}(r,t) = \gamma_i \cdot \frac{4\pi r^3}{3} (\alpha_i(r,t) \cdot Ex_i + \alpha_i(r,t) - 1) \quad (5)$$

以上の要領で以降に示す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を与え、水和反応式を仮定することで相組成を算定した。

2.2 構成相の粒度変化に基づく空隙構造の算定

次に、図-2 には水和に伴う相組成の変化と構成相の粒度分布の概念を示す。本モデルでは、図-2 に示すように生成される各水和物に対して粒度分布を仮定し、水和反応の進行により変化するセメントの粒度分布を考

$$v_{in,i}(r,t) = \gamma_i \cdot \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \alpha_i(r,t)$$

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

$$R_i = (\alpha_i(r,t) \cdot Ex_i \cdot r^3)^{\frac{1}{3}}$$

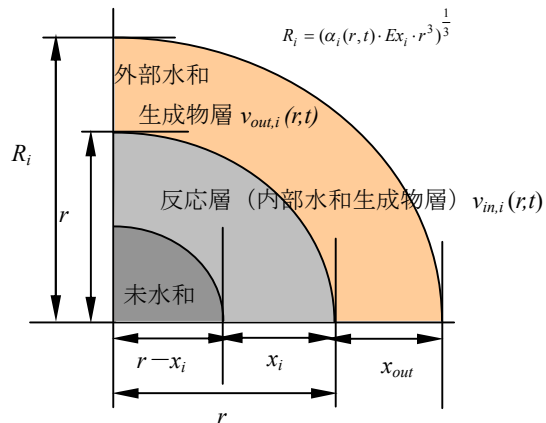


図-1 セメント粒子中の鉱物 i の反応概念図

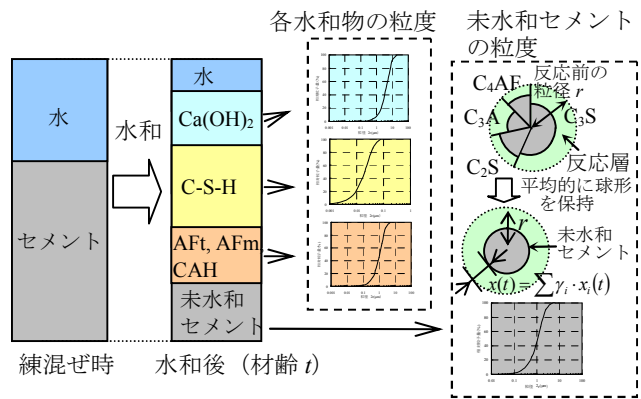


図-2 水和に伴う相組成と構成相の粒度分布の概念

慮する。すなわち、図-2 に示すように未水和セメントについては、各鉱物により反応速度が異なり、水和の進行に伴って球形を保てなくなるものと考えられるが、各鉱物の含有率に応じて平均的に球を保つように平均的な反応深さを求め、未水和セメント粒径を算定する。水和生成物 j の粒径をセメントと同様に r として $G_j(r)$ で表し、相組成の算定結果により求めた材齢 t における水和生成物 j の体積比率を $\gamma_j(t)$ とし、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、硬化体全体の粒度分布を式(6)で示す。

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

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)によって示すことができるわけである。

次に式(6)の粒度を有する粒子の集合体の空隙径分布の算定方法を示す。本研究では、図-3 に示すように構成相の粒子の充填を任意の粒径を有する4つの球で構成

されるような構造を仮定する。この構造における空隙は、4つの球の中心部分に内接する球とその周辺の4方向(正四面体の面方向)の3つの粒子に内接する球の2種類(図-3中の(1)および(2))が考えられる。4つの球粒子が任意の径(半径) a, b, c, d を有する場合の内接球の半径について考えると、任意の半径 a, b, c を有する球に囲まれた空隙径 ϕ_r (図-3中の(1)の空隙径) は式(7)で表され、4つの球(半径 $r_i, i=a, b, c, d$) に内接する空隙球の半径 $\phi_{r(a,b,c,d)}$ との関係は式(8)で示される。

$$\phi_{r(a,b,c)} = \frac{abc}{ab+bc+ca+2\sqrt{abc(a+b+c)}} \quad (7)$$

$$3 \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i^2} \right) + \left(\frac{1}{\phi_{r(a,b,c,d)}^2} \right) \right\} = \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i} \right) + \left(\frac{1}{\phi_{r(a,b,c,d)}} \right) \right\}^2 \quad (8)$$

硬化体中に存在する ϕ_r を有する球の体積が分かれば、空隙径分布を表せることになる。つまり、構成相の粒度分布から全ての粒子の個数を求め、そこから任意に4個の粒子を選び、全ての粒子の組み合わせにおける空隙径を計算し、空隙径とその体積分布の関係を求めればよいわけである。粒径 r の全体の体積を $V(r)$ 、粒径 r の粒子一つの体積を $v(r)$ とすると、粒子数 $n(r)$ は式(9)となる。

$$n(r) = \frac{V(r)}{v(r)} = \left(\frac{dG(r,t)}{dr} \right) / \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \quad (9)$$

構成相全体の粒子数 N は、式(10)で計算される。

$$N = N_{total}(r) = \sum n(r) \quad (10)$$

N 個の全ての粒子から任意の4個の粒子を選ぶ組み合わせは式(11)で表される。

$$N C_4 = \frac{N P_4}{4!} = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4 \times 3 \times 2 \times 1} \quad (11)$$

粒径が a, b, c, d の4つの球で囲まれた空隙径 ϕ_r ($\phi_{r(a,b,c,d)}$, $\phi_{r(a,b,c)}$, $\phi_{r(b,c,d)}$, $\phi_{r(c,d,a)}$, $\phi_{r(d,a,b)}$) が発生する確率 P_{ϕ_r} は式(12)で表される。

$$P_{\phi_r} = \frac{n(a)C_1 \times n(b)C_1 \times n(c)C_1 \times n(d)C_1}{N C_4} = \frac{n(a) \times n(b) \times n(c) \times n(d)}{N C_4} \quad (12)$$

構成相全体に占める空隙径 ϕ_r の割合は、空隙を球として扱うことから式(13)で表される。

$$V_{\phi_r} = P_{\phi_r} \times \frac{4\pi \cdot \phi_r^3}{3} \quad (13)$$

空隙は、坂井ら⁵⁾が示しているように水和収縮と未反応の水の体積の和として扱い、この空隙を練混ぜ時の水とセメントの体積で除した値を空隙量(ml/ml)とした。空隙量(空隙)の概念を図-4に示す。すなわち、単位質量あたりの練混ぜ時の体積 V_0 (ml/g)は水セメント比(W/C)を w_0 とし、セメント密度を ρ_c (ml/g)とおくと、式(14)で示され、図-4の要領で計算された材齢 t における空隙量を

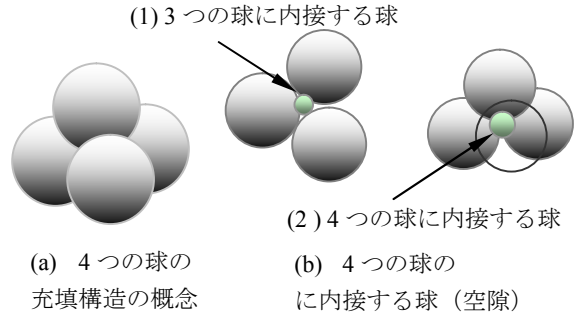


図-3 球状粒子の充填構造と空隙の概念

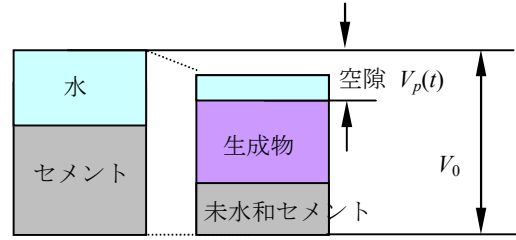


図-4 材齢 t における空隙量の概念図

$V_p(t)$ (ml/g)とおくと空隙径分布は式(15)で示される。ここで、 $V_{\leq \phi_r}$ は式(13)で求まる空隙径 ϕ_r の体積割合 V_{ϕ_r} から求めた空隙径 ϕ_r 以下の空隙の割合である。

$$V_0 = \frac{1 + \rho_c \cdot w_0}{\rho_c (1 + w_0)} \quad (14)$$

$$V(\phi_r) = \frac{V_p(t)}{V_0} \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (15)$$

3. 硬化体中の含水状態に基づく反応過程のモデル化

3.1 硬化体中の含水状態

次に空隙内の含水状態と相対湿度の関係を考える。多孔体中の水は空隙径の小さい空隙に凝縮し、この関係は式(16)に示すケルビン式によって表されることが知られている。ある相対湿度の環境下では、ある径以上の空隙には液体の水は含まれないこととなる。

$$\ln(P/P_0) = \frac{2\gamma V_m}{RT\rho} \quad (16)$$

ここで、 P は蒸気圧(MPa)で P_0 は飽和蒸気圧(MPa)、 γ は表面張力(N/m)、 V_m はモル体積(m³/mol)、 R は気体定数(J/mol · K)、 T は温度(K)、 ρ は毛細管内の曲率半径(μ m)である。空隙を有する物質の含水状態は水蒸気を用い温度一定の条件下で相対圧を上昇あるいは下降させた際の相対湿度と吸脱着量の関係で示される。本研究では、セメント硬化体の空隙を円筒型シリンダー形状として考え、吸着過程と脱着過程のヒステリシスを考慮すると、吸着過程での空隙内の凝縮は ρ_r を空隙径とすると式(16)で $\rho = 2\rho_r$ に相当する相対圧で始まり、脱着過程では $\rho = \rho_r$ に相当する相対圧まで空隙内の液相は除かれぬこと

となる⁶⁾。一方、空隙径 ϕ_r と ϕ_r 以下の空隙内に水が満たされた場合の飽和度 $Sr(\phi_r)$ の関係は、式(16)で示される空隙径分布に基づいて式(17)で示す。

$$Sr(\phi_r) = 1 - \frac{V_{\leq \phi_r}}{V_p(t)} \quad (17)$$

すなわち、式(16)で $\rho = 2\phi_r$ あるいは ϕ_r に相当する相対湿度と式(17)により求まる飽和度の関係として示せば、吸脱着等温線を描けることになる。そこで、理論的に求まる吸脱着等温線と実験により得られた吸脱着等温線を比較した。水蒸気を用いた吸脱着等温線では、再水和や組織の変化が懸念されるため、普通ポルトランドセメントを用い、W/C=50%として20℃の水中にて2年間養生した試験体を対象として検討した。

まず、上記の試料の空隙構造について示す。図-5には本空隙構造モデルに基づいて算定した空隙径分布と水銀圧入式ポロシメータで得られた結果を示す。水銀圧入法による測定では事前に乾燥による前処理が必要であるが、試験体を水中から取り出してアセトンに2日間浸漬させ、5mm角程度に粉碎した後、a)そのまま無処理で試験装置にセットして装置内の真空脱水により乾燥を行ったケース、b)D-Dry法で前処理したケース、c)105℃にて24時間炉乾燥させたケースによる比較も行った。図-5より、無処理およびD-Dryによる前処理の影響は小さく、これらの実験結果は本モデルによる算定結果とも一致した傾向を示していることが分かる。また、105℃にて炉乾燥させたケースでは空隙が粗大となる結果が示されており、高橋の報告⁷⁾で示されているように105℃での乾燥履歴による影響があるものと考えられる。

次に、20℃の雰囲気下で水蒸気吸脱着試験を行った結果および図-5に示す本空隙構造モデルの算定結果を用いて求めた相対湿度と飽和度の関係を図-6に示す。試験体の前処理としては、図-5に示すように前処理の影響を少なくするためD-Dry法にて行った。図-6より実験結果および算定結果ともに類似した吸着過程と脱着過程のヒステリシスが示されており、空隙構造と空隙内の吸着と脱着のメニスカスの考え方からセメント硬化体中の含水状態のおおよその評価ができるものと考えられる。温度が異なる場合および脱着過程において相対湿度0.4付近にて飽和度が急激に低下する傾向が示されている点などは今後の課題としたい。

3.2 硬化体の含水状態に基づく水和反応過程

次に任意湿度下における硬化体中の含水状態が図-6のような傾向で示される場合の水和反応の進行過程について示す。脱型後の乾燥を脱着過程で想定すると、例えば20℃で相対湿度が60%の際の凝縮半径は約0.002μmとなるものと見積もられる。ここで、硬化体を構成する粒径 a を有する未水和セメント粒子が0.002μm以下の径

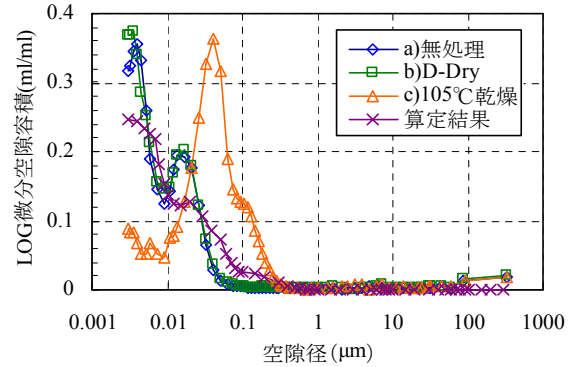


図-5 LOG 微分空隙容積分布の算定および実験結果

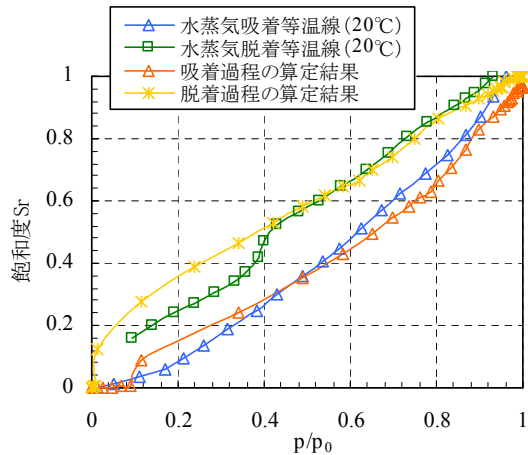


図-6 吸脱着等温線の算定及び実験結果

の空隙形成に関与している確率 $P'_{\phi(a) \leq 0.002}$ を考える。粒径 a の粒子が関わって構成される空隙の中で0.002μm以下の空隙径となる確率を $P_{\phi(a) \leq 0.002}$ とし、全ての空隙の中で粒径 a の粒子により形成されている確率を $P_{\phi(a)}$ とすると、式(18)に示すように両者の比で求められる。なお、この値は空隙構造の算定過程の中で抽出が可能である。

$$P'_{\phi(a) \leq 0.002} = \frac{P_{\phi(a) \leq 0.002}}{P_{\phi(a)}} \quad (18)$$

図-7には図-5, 6にて検討したものと同一の試料に関して、硬化体を構成する粒子の粒径と0.002μm以下の空隙径の形成に関与する確率 $P'_{\phi(a) \leq 0.002}$ との関係を示す。例えば、相対湿度が60%の場合では0.001μmの粒径を有する粒子のうちの約0.7、0.01μmの粒径の粒子ではその約0.2の粒子はその粒子周辺が凝縮水で満たされるものと見積もられる。また、相対湿度40%および80%の場合についての結果も同図中に示す。図-7より、相対湿度の違いが確率に及ぼす影響は大きく、相対湿度40%では、0.01μm以上の粒径を有する未水和セメントの周辺には凝縮水が存在する確率は低く、このため水和反応が阻害される可能性が高いことが示されている。すなわち、硬化体を構成する粒子の粒径と凝縮水の存在確率の関

係より、粒径ごとに乾燥後に水和反応が可能な粒子数の確率として未水和セメント粒度分布の算定過程に組み込むことで、任意湿度下における水和進行を表現した。

4. 実験結果との比較による本モデルの検証

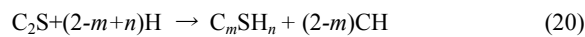
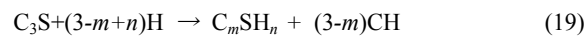
4.1 本モデルの算定条件

(1) セメントの物理特性

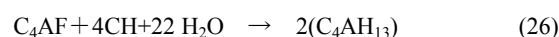
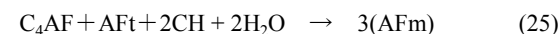
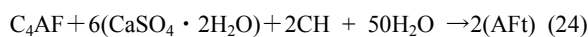
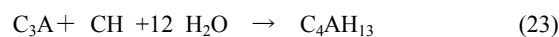
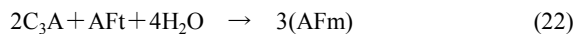
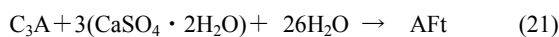
本研究では、市販の普通ポルトランドセメントを使用し、JIS R 5210 の要領で求めた鉱物組成およびレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定したセメントの粒度分布を Rosin-Rammler 式で近似した式を表-1 に示す。また、本研究で仮定したクリンカー鉱物の水率と水和反応速度の初期値を同表中に示す。

(2) 水和反応式と水和生成物

C_3S と C_2S の水和反応式を式(19), (20)に示す。ここで、 $3CaO \cdot SiO_2 = C_3S$, $2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$, $H_2O = H$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O = CSH$, $Ca(OH)_2 = CH$ と略す。なお、本研究では、JCI 委員会報告⁸⁾に記載されている $m=1.75$, $n=4.0$ を採用した。



C_3A と C_4AF については、セッコウの存在下では AFt を生成し、その後に AFm を生成、AFt の転化後は残りの C_3A と C_4AF は、 C_4AH_{13} 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。 $3CaO \cdot Al_2O_3 = C_3A$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = C_4AF$ とし、各水和物については C_3A の反応では $x=1$, C_4AF の反応では $x=0.5$ とし、 $3CaO \cdot [x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3] \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O = AFt$, $3CaO \cdot [x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3] \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O = AFm$, $3CaO \cdot [x Al_2O_3 \cdot (1-x) Fe_2O_3] \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O = C_4AH_{13}$ として略して示す。また、 $Ca(OH)_2 = CH$ と略して示す。以上より、 C_3A と C_4AF の反応を式(21)~式(26)で示す。



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 委員会報告書⁸⁾に記載の値を参照した。また、水和生成物の粒度は対数正規分布関数の式より積算粒度分布関数および電子顕微鏡観察および窒素吸着試験の結果より定めた。表-2 に採用した各係数を示す。

4.2 比較実験の概要

本モデルに基づいて算定される相組成および空隙径

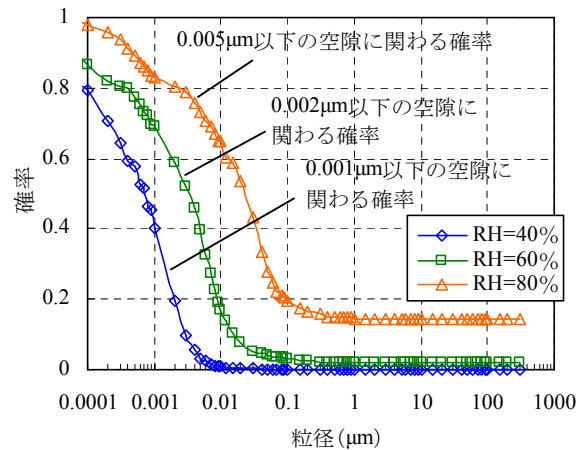


図-7 構成粒子の粒径と空隙を構成する確率

表-1 各鉱物の水率と水和反応速度の初期値³⁾

	組成 (%)	水率(%)					k_{r0} (μm/h)
		1日	3日	7日	28日	91日	
C_3S	58.5	49	63	74	83	89	0.0104
C_2S	16.4	10	18	27	45	72	0.00042
C_3A	8.9	56	75	80	87	92	0.01462
C_4AF	8.5	25	39	47	56	69	0.00208

セメントの粒度分布： $G(r) = 100 \times (1 - \exp(-0.013 \times r^{1.35}))$

表-2 本研究で仮定した各水和物における係数³⁾

水和物	r_{50} (μm)	$r_{84.13}$ (μm)
C-S-H	0.02	0.05
CH	2	5
AFm, CAH	0.5	1

積算粒度分布関数： $G_j(r) = \int_0^r \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln r - \ln r_{50})^2}{2 \ln \sigma^2}\right\} dr$

$\ln \sigma = \ln r_{84.13} - \ln r_{50} = \ln r_{50} - \ln r_{15.87} = \ln \frac{r_{84.13}}{r_{50}} = \ln \frac{r_{50}}{r_{15.87}}$

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 に示す物理特性を有する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混ぜを行い、φ50×100mm のセメントペースト試験体を作製した。材齢 1日で脱型後、乾燥開始材齢まで 20℃一定にて水中養生を行った。乾燥開始材齢は 1日, 3日, 7日, 28日とし、20℃で相対湿度を 40%, 60%, 80%とした恒温恒湿室にてそれぞれ気中養生した。材齢 91日にて養生を終了し、粉碎して試験体の中心付近を採取しアセトン浸漬により水和を停止させた。そして、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、乳鉢で更に微粉碎して各実験試料とした。

空隙径分布は、乾燥試料を直ちに 5mm 角程度まで粉碎して、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。空隙径分布は、円筒形モデルを想定し、水銀の表面張力を $485 \times 10^{-3} N/m$, 水銀の接触角を

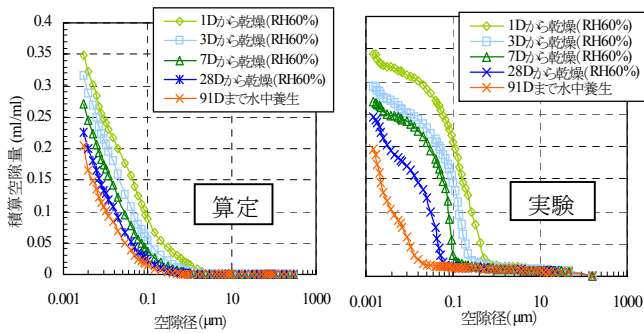


図-8 積算空隙径分布 (RH=60%)

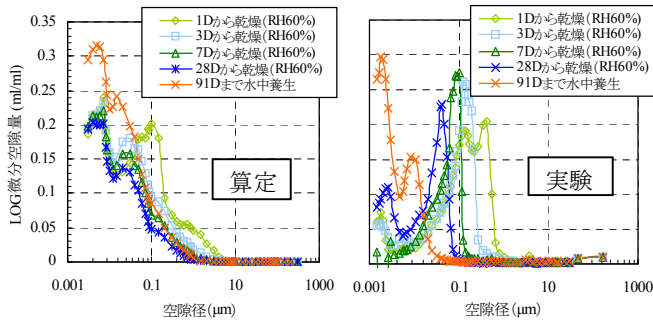


図-9 LOG 微分空隙径分布 (RH=60%)

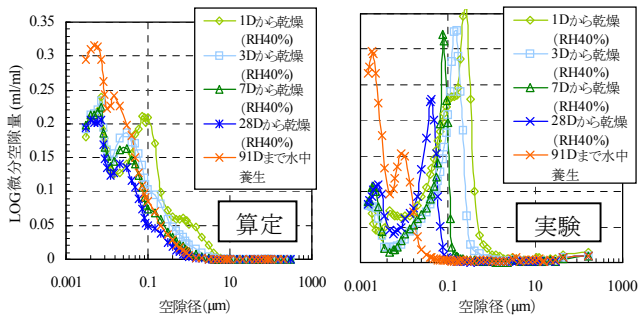


図-10 LOG 微分空隙径分布 (RH=40%)

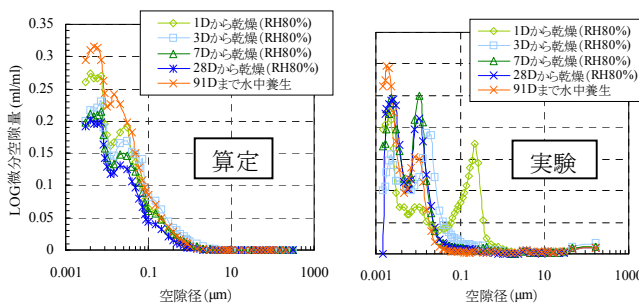


図-11 LOG 微分空隙径分布 (RH=80%)

130°として算定した。なお、測定範囲はおおよそ 3nm ~ 327μm (圧入圧力は 413MPa ~ 0.0038 MPa)とした。

4.3 比較実験の結果

本モデルに基づいて算定される空隙径分布と水銀圧入法で得られた実験結果の比較を示す。図-8, 9にはRH=60%で養生した場合の空隙径と積算空隙量およびLOG 微分空隙量の関係を示し、図-10にはRH=40%でのLOG 微分空隙径分布、図-11にはRH=80%でのLOG

微分空隙径分布を示す。また、各図中には材齢 91 日まで水中養生した場合の結果も示す。これらの結果より、実験結果および算定結果ともに乾燥開始材齢が早いほど積算空隙量が多く、粗大な径の空隙量も多い傾向にあり、相対湿度が低い程その傾向は顕著に表れていることが分かる。本モデルの精度向上には課題を残すが、相対湿度および乾燥開始材齢の空隙構造への影響について、積算空隙量や LOG 微分空隙量におけるピークを示す空隙径に実験結果と一致した傾向がみられることから、任意湿度下の内部含水状態に基づいたセメントの反応過程と未水和セメントの粒度分布を考慮することにより空隙構造の形成過程を説明できるものとする。

5. まとめ

本研究では、著者らの提案する空隙構造モデルについて示し、任意湿度下での水和反応と空隙構造の形成過程について検討した。まず、脱型後の乾燥過程での硬化体中の含水状態を水蒸気吸脱着等温線の試験結果から求め内部の含水状態を空隙構造の観点から説明できることを示した。そして、含水状態と空隙構造の情報から確率的にセメントの反応過程を考慮した相組成および空隙構造の推定モデルを提案した。また、本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とを比較した結果、相対湿度および乾燥開始材齢の影響について実験結果と類似した傾向が示されることが分かった。本モデルの精度向上には養生条件が反応過程と水和物の形態に及ぼす影響について今後詳細に検討することが必要であると考える。

参考文献

- 湯浅昇, 笠井芳夫, 松井勇: 乾燥を受けたコンクリートの表層から内部にわたる含水率, 細孔構造の不均一性, 日本建築学会構造系論文集, 第 509 号, pp.9-16, 1998.
- 伊代田岳史, 魚本健人: 若材齢における乾燥がセメント硬化体の内部組織構造に及ぼす影響, 土木学会論文集, No.732/V-59, pp.17-26, 2003.
- 藤倉裕介, 大下英吉: 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セメント硬化体の空隙構造モデル, 土木学会論文集 E, Vol.66, pp.38-52, 2010.
- 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.11.
- 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.
- 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 吸着の科学 第 2 版, 丸善株式会社, p.56, 平成 13 年.
- 高橋茂: セメント硬化体の乾燥条件, セメント・コンクリート No.707, pp.66-67, 2006.1.
- 社団法人日本コンクリート工学協会: 反応モデル解析研究委員会 報告書(I), 1995.