

論文 セメントの鉱物組成がコンクリート強度発現に及ぼす影響に関する研究

根本 裕規^{*1}・榊田 佳寛^{*2}・杉山 央^{*2}・李 榮蘭^{*3}

要旨：従来の強度発現モデルは、各パラメータがセメント種類に依存すること、または非常に精緻かつ複雑なモデルであるなど、適用範囲が狭いのが実状である。本研究では、ゲルスぺース比説による強度予測式を用いて強度試験結果から水和反応における水和生成物量を逆算し、各セメント鉱物と水との反応比を求め、水和反応式に基づいた強度寄与率を導入することで、広範で比較的簡易な水和反応モデルを構築し、高精度な強度の予測を実現した。さらに、セメントの水和生成物である *CSH* ゲルおよび水酸化カルシウムの強度発現への寄与効果を明らかにし、*C₃S* および *C₂S* の強度寄与効果の差異を具体的に数値化した。

キーワード：水和反応モデル、ゲルスぺース比、強度発現、強度寄与率、*C₃S*、*C₂S*、*CSH*

1. はじめに

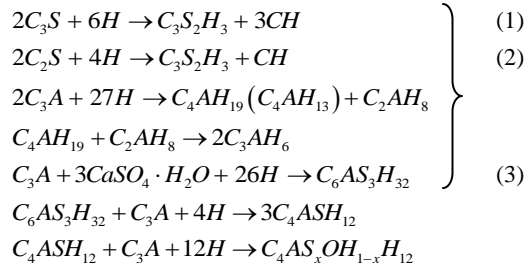
コンクリートの強度発現においてセメントの水和反応は重要な要素の一つである。コンクリートの強度発現を推定する方法として *Maturity* 説があるが、コンクリートの強度がセメントの水和反応の進行に伴って増進するという基本的な性質に必ずしも関連づけた理論とはいえず、間接的にそれらを表しているにすぎない。一方、これまでに発表されたセメントの水和反応モデルは数多いが、そのうち強度発現との関係性から行われたもの^{1)~4)}を検討したところ、水セメント比および鉱物の構成比、セメントの粒度分布、水和発熱速度、養生温度、温度依存性、相互依存性等、強度発現に影響を及ぼす要因は多数挙げられている。なかでも、未反応核モデルを用いた友澤¹⁾の研究は他の水和反応モデル^{2), 3)}の基盤ともなるモデルであるが、各パラメータが実現象に基づいたフィットパラメータであり、新規セメント組成への適用の場合には、改めて実験を行い、パラメータを算出する必要がある。また、岸の複合水和発熱モデル⁴⁾は工学的に取り扱いが容易であるが、近年開発され、高強度コンクリートなどの高性能コンクリートに使用されている低熱ポルトランドセメントは、鉱物組成が製造メーカーごとに大きく異なるため、セメント種類ではなく鉱物組成に基づいた強度発現モデルの構築が求められている。

そこで本研究では、セメントの鉱物組成に基づいた広範で比較的簡易な水和反応モデルを提案することを目的とし、ゲルスぺース比説による強度予測式を用いて強度試験結果から水和反応における水和生成物量を逆算することで各鉱物と水との反応比を求め、各鉱物の強度発現への寄与効果の差異を考慮したポルトランドセメントの鉱物組成による強度発現への影響を検討する。

2. 水和反応モデル

2.1 各鉱物組成の水和反応式

ポルトランドセメントの主成分は結晶質の *C₃S* (エーライト) および *C₂S* (ビーライト)、またその間隙を満たす *C₃A* (アルミネート相) および *C₄AF* (フェライト相) の 4 種類であり、これらの水和反応式は次式で表される⁵⁾。



ここで、*C* は *CaO*、*S* は *SiO₂*、*H* は *H₂O*、*A* は *Al₂O₃* を略記したものである。*C₄AF* は本質的には式(3)と同様の反応で *Al* の一部が *Fe* で置換した水和生成物となる。このうち、強度発現の大部分を *C₃S* および *C₂S* が生成するケイ酸カルシウムが担い、*C₃A* は初期強度の強度発現には寄与するが、中・長期の強度発現には影響しないとされている。

2.2 水和反応モデルと強度発現の関係

本研究では、図-1 に示す水和反応モデルを用いることとし、以下に示す仮定に基づいて成立している。(1) 強度発現に寄与するのは *C₃S* および *C₂S* のみである。(2) *C₃S*、*C₂S* 以外の鉱物 *C_u* (以降、*C_u* と表記) は強度発現には寄与しない鉱物として骨材と同様に扱う。(3) 水和生成物は *CSH* ゲルおよび水酸化カルシウム(*CH*)の二種類のみとする。ここで、*C_u* は $100 - (C_3S + C_2S)$ で表される。*T.C.Powers* により提唱されたゲルスぺース比説⁶⁾による式(4)、(5)に基づいて強度発現モデルを構築する。

$$F = aX^n \tag{4}$$

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科 地球環境デザイン学専攻 工修 (正会員)

*2 宇都宮大学大学院 工学研究科 地球環境デザイン学専攻教授 工博 (正会員)

*3 宇都宮大学大学院 工学研究科 地球環境デザイン学専攻助教 工博

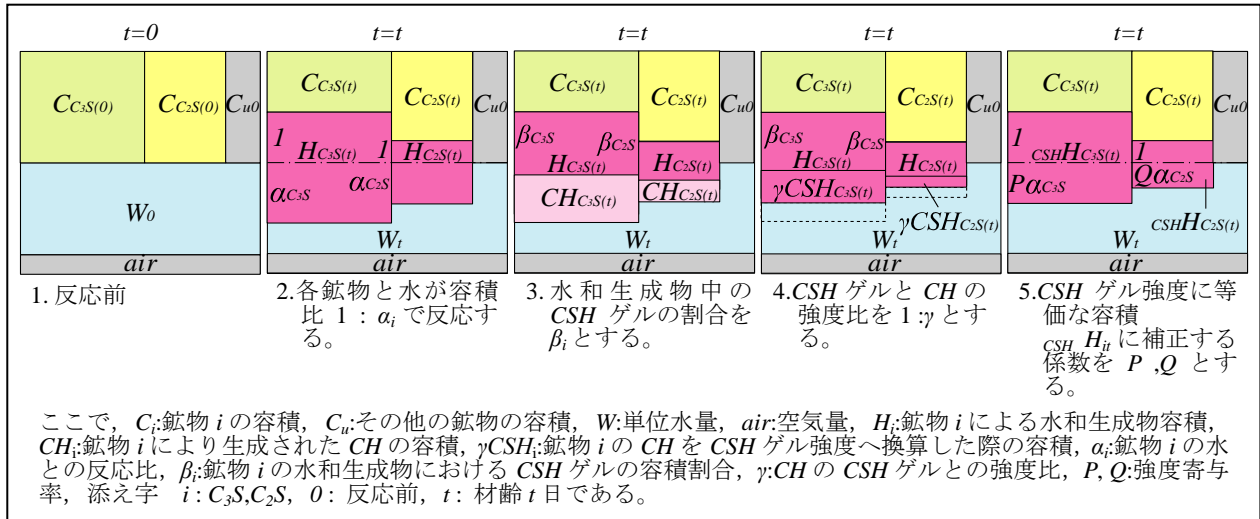


図-1 水和反応モデル

ここで、 F : 圧縮強度 (N/mm^2)、 X : ゲルスペース比、 a, n : 定数 (ただし $a=283 N/mm^2, n=3$) である。

$$X_t = \frac{\sum H_{it}}{\sum C_{i0} + W_0 + air} = \frac{\sum H_{it}}{1 - C_{u0}} \quad (5)$$

ここで、 H_{it} : 時間 t における鉱物 i ($i=C_3S, C_2S$) の水和生成物の容積、 X_t : 時間 t におけるゲルスペース比、 C_{i0} : 鉱物 i の初期量、 W_0 : 単位水量、 C_{u0} : 強度に寄与しないとみなした鉱物の初期量、 air : 空気量である。

鉱物 i が水と容積比 1 : α_i で反応すると、

$$H_{it} = (1 + \alpha_i)(C_{i0} - C_{it}) \quad (6)$$

ここで、 C_{it} : 時間 t における鉱物 i の未反応容積である。次に、時間 t における鉱物 i の硬化体容積比率 x_{it} は、

$$x_{it} = \frac{C_{i0} - C_{it}}{C_{i0}} (1 + \alpha_i) \quad (7)$$

式(6)、(7)より、 H_{it} は次式で表され、 x_{it} は元の鉱物 i の容積増加率を表している。

$$H_{it} = x_{it} \cdot C_{i0} \quad (8)$$

式(5)、(8)を式(4)に代入すると、次式が得られる。

$$F = a \left(\frac{\sum x_{it} \cdot C_{i0}}{1 - C_{u0}} \right)^n \quad (9)$$

圧縮強度試験結果から、式(9)に基づき水セメント比および材齢ごとに、最小二乗法により x_{it} を算出できる。

ゲルスペース比説では、水和生成物を単一のものとして取り扱っているが、本研究では各鉱物の強度発現への寄与効果を考慮して新たな強度発現予測を目指している。そこで、水和反応式(1)、(2)に基づいた強度寄与率 P, Q を各鉱物に設定する。水和反応式(1)、(2)によれば水和生成物中には水酸化カルシウム(CH)も存在しており、水和生成物を単一のものとして扱うためには、 H_{it} を CSH ゲルの容積割合に応じて補正しなければならない。ここで、 H_{it} は次式のようにも表せる。

$$H_{it} = CSH_{it} + CH_{it} \quad (10)$$

$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$					
分子量:	456	108	342	222	$C_3S_2H_3$ の容積割合
密度:	3.15	1.00	2.35	2.24	$\beta_{C_3S} = \frac{1.01}{1.01 + 0.68} = 0.598$
容積:	145	108	146	99	
容積比:	1.00	0.74	1.01	0.68	
$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$					
分子量:	344	72	342	74	$C_3S_2H_3$ の容積割合
密度:	3.28	1.00	2.35	2.24	$\beta_{C_2S} = \frac{1.39}{1.39 + 0.32} = 0.813$
容積:	105	72	146	33	
容積比:	1.00	0.69	1.39	0.32	

図-2 β_i の算出方法

ここで、 CSH_{it} : 時間 t における鉱物 i の CSH ゲル容積、 CH_{it} : 時間 t における鉱物 i の CH 容積である。

鉱物 i の水和生成物における CSH ゲルの容積割合を β_i とすると H_{it} は、

$$H_{it} = \beta_i H_{it} + CH_{it} \quad (11)$$

CH を CSH ゲル強度に補正した容積を $CSH H_{it}$ とし、 CSH ゲルと CH の強度比を 1 : γ とおくと、

$$CSH H_{it} = \beta_i H_{it} + \gamma CH_{it} \quad (12)$$

となり、これを整理すると

$$CSH H_{it} = (\beta_i + \beta_i \gamma) H_{it} \quad (13)$$

したがって、 CH を CSH ゲル強度に補正した容積 $CSH H_{it}$ に換算するための強度寄与率 P, Q は次のようになる。

$$P = \beta_{C_3S} + \beta_{C_3S} \gamma \quad (14)$$

$$Q = \beta_{C_2S} + \beta_{C_2S} \gamma \quad (15)$$

よって、式(9)は次式で表される。

$$F = a \left(\frac{P \cdot x_{C_3S(t)} \cdot C_{C_3S(0)} + Q \cdot x_{C_2S(t)} \cdot C_{C_2S(0)}}{1 - C_{u0}} \right)^n \quad (16)$$

式(16)から、水セメント比および材齢ごとに最小二乗法により強度比 γ を算出する。そして、式(9)と式(15)より算出した x_{it} と γ を用いることで、任意の調合条件での強度発現予測が可能となる。

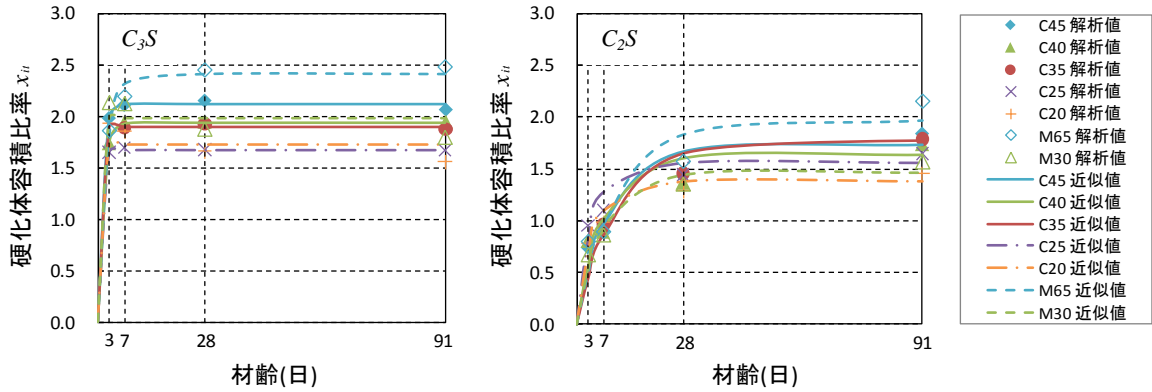


図-3 硬化体容積比率 x_{it} と材齢の関係

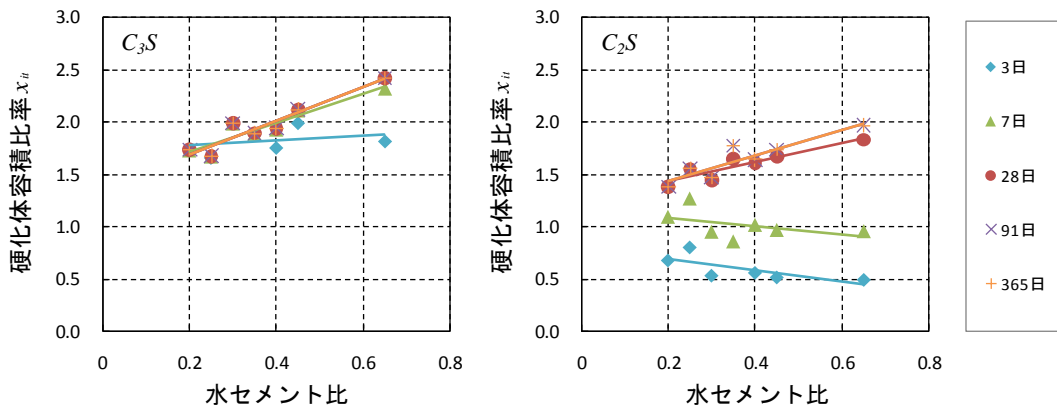


図-4 硬化体容積比率 x_{it} と水セメント比の関係

表-5 硬化体容積比率 x_{it} の解析結果

記号	鉱物	硬化体容積比率 x_{it}				
		3日	7日	28日	91日	365日
M30	C ₃ S	2.14	2.13	1.88	1.80	-
	C ₂ S	0.67	0.86	1.35	1.57	-
M65	C ₃ S	1.86	2.19	2.45	2.48	-
	C ₂ S	0.80	0.90	1.58	2.16	-
C20	C ₃ S	1.93	1.85	1.66	1.56	1.66
	C ₂ S	0.78	0.98	1.29	1.46	1.43
C25	C ₃ S	1.65	1.69	1.68	1.68	1.65
	C ₂ S	0.95	1.10	1.45	1.65	1.62
C35	C ₃ S	-	1.89	1.93	1.88	1.88
	C ₂ S	-	0.97	1.45	1.79	1.89
C40	C ₃ S	1.75	1.95	1.95	1.95	1.90
	C ₂ S	0.80	0.89	1.36	1.74	1.78
C45	C ₃ S	1.99	2.11	2.16	2.07	2.13
	C ₂ S	0.74	0.90	1.43	1.84	1.84

近似式	
$t = 3日$	$t = 7日$
$x_{C_3S} = 0.24(W/C) + 1.73$	$x_{C_3S} = 1.38(W/C) + 1.44$
$x_{C_2S} = -0.54(W/C) + 0.80$	$x_{C_2S} = -0.42(W/C) + 1.17$
$t = 28日$	$t = 91, 365日$
$x_{C_3S} = 1.58(W/C) + 1.38$	$x_{C_3S} = 1.58(W/C) + 1.38$
$x_{C_2S} = 0.92(W/C) + 1.25$	$x_{C_2S} = 1.22(W/C) + 1.19$

図-5 水セメント比と硬化体容積比率の材齢別近似式

4. 解析結果および考察

4.1 硬化体容積比率 x_{it} の算出

3. で示したデータを用いて、式(9)によって算出した硬化体容積比率 x_{it} を表-5 に示す。また、セメントの水和反応を一次反応と仮定すると、反応速度は次式で表される。

$$-\frac{dC_{it}}{dt} = k_i C_{it} \quad (17)$$

ここで、 k_i : 反応速度係数である。

$t=0$ において、 $C_{it} = C_{i0}$ であるので、

$$C_{it} = C_{i0} \exp(-k_i t) \quad (18)$$

式(7)より、式(18)は次式で表される。

$$x_{it} = (1 + \alpha_i) \{1 - \exp(-k_i t)\} \quad (19)$$

式(19)で硬化体容積比率 x_{it} の経時変化を近似した解析結果を図-3 に示す。C₃S の反応は材齢 7 日にはほぼ終了しており、それ以降の反応は停滞している。一方、C₂S は反応速度が遅く、材齢 91 日まで緩やかに反応が進む傾向がある。また、 x_{it} の終局値は C₃S のほうが C₂S よりも大きくなるという結果が得られた。次に、硬化体容積比率 x_{it} の水セメント比との関係を図-4 に、近似式を図-5 に示す。C₃S は材齢に関係なく水セメント比に比例しているが、C₂S は材齢初期では水セメント比に反比例

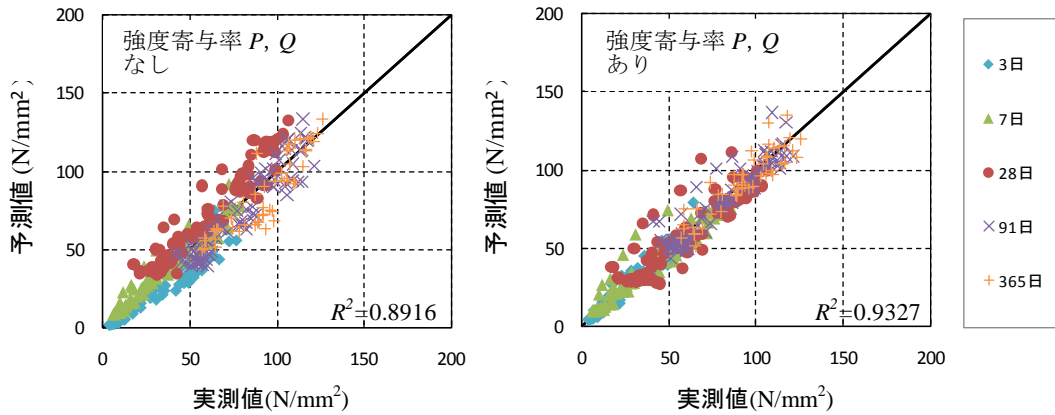


図-6 本モデルによる予測値と実測値の比較

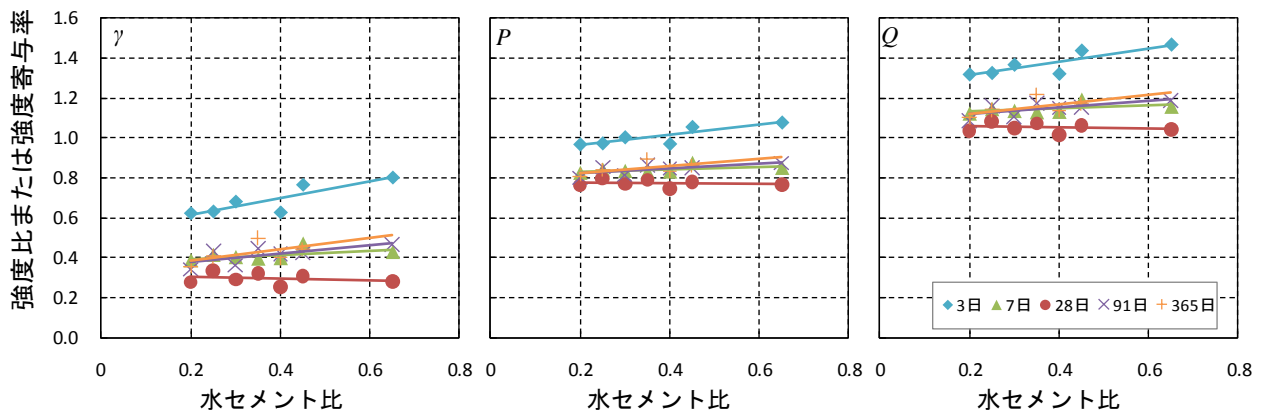


図-7 強度比 γ と強度寄与率 P, Q の水セメント比との関係

するものの長期では比例している。なお、今回の解析によると C_3S 、 C_2S ともに材齢 91 日で反応は終了するという結果が得られた。

4.2 提案した水和反応モデルによる強度予測

本モデルによる 3. に示したデータの強度予測結果を図-6 に示す。なお、比較として式(9)による強度寄与率を導入しない場合の予測結果も合わせて示す。強度寄与率を導入しないモデルでも十分な予測結果が得られているが、強度寄与率を導入した式(16)によるモデルでは、予測精度がさらに向上することが分かる。また、強度寄与率を導入したモデルは材齢に関わらず精度良く予測できており、本モデルによる強度予測が可能であると言える。また、強度比 γ と強度寄与率 P, Q の水セメント比との関係である図-7 によると、強度比 γ は材齢 3 日を除き、材齢および水セメント比に関わらず概ね 0.4 で一定であり、 CH も強度発現に寄与しているという解析結果が得られた。材齢 3 日の強度比 γ のみ大きく算出されたのは、初期強度に寄与する C_3A の強度寄与効果を見逃したのによるものと考えられる。さらに、この強度比 γ から強度寄与率 P, Q は、それぞれ 0.76~1.08、1.03~

1.47 と算出された。 C_2S の寄与率 Q が C_3S の寄与率 P よりも大きいのは、 β_i が C_3S よりも大きいためであり、今回の解析結果によると水セメント比に関わらず C_2S は C_3S の 1.36 倍程度の強度寄与効果があることがわかる。

4.3 本モデルの適用範囲の検討

本研究では、さらに表-6, 7 に示す文献 12) のデータで実測値と予測値の比較を行った。なお、表中の記号は、硬化体の種類については P :セメントペースト、 C :コンクリート、セメント種類は N :普通ポルトランドセメント、 H :早強ポルトランドセメント、 LH :低熱ポルトランドセメントである。図-8 に、強度予測結果を示す。強度寄与率を設定しないモデルでは、予測値が実測値よりも大きく算出される傾向がある。これは、水和生成物の全てを CSH ゲルであるとみなしたことによるものであると考えられる。一方、式(16)による強度寄与率を設定したモデルによる予測結果は、実測値と良く一致しており、本モデルの有用性が認められる。さらに、硬化体の分類やセメント種類に影響を受けないため、広い適用範囲を満たすことが可能である。

ただし、現状では本モデルは養生条件 20°C 一定の水中

表-6 文献 12) のセメントの物性と鉱物組成

記号	密度 (g/cm ³)	鉱物組成(%)			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N	3.16	52.9	21.5	9.1	8.5
H	3.13	64.3	10.6	8.2	8.2
LH	3.2	34.5	46.9	2.8	8.8

表-7 文献 12) の調合と圧縮強度

記号	セメント 種類	調合(質量比)または単位量(kg/cm ³)				空気量 (%)	圧縮強度(N/mm ²)				
		W	C	S	G		3日	7日	28日	91日	365日
P33	N	0.33	1.00	-	-	0.0	56.8	72.5	90.0	105.8	112.7
	H	0.33	1.00	-	-	0.0	62.3	77.2	83.3	89.8	99.6
	LH	0.33	1.00	-	-	0.0	42.9	60.0	87.7	107.8	114.7
P40	N	0.40	1.00	-	-	0.0	40.5	53.8	69.6	79.7	85.3
	H	0.40	1.00	-	-	0.0	51.1	57.1	62.5	73.2	75.5
	LH	0.40	1.00	-	-	0.0	27.7	40.0	69.4	90.2	94.1
P50	N	0.50	1.00	-	-	0.0	20.7	27.3	47.7	56.8	61.7
	H	0.50	1.00	-	-	0.0	33.5	38.1	44.8	50.9	52.9
	LH	0.50	1.00	-	-	0.0	12.1	19.9	43.1	64.7	69.6
C33	N	160	480	824	954	1.0	53.8	68.3	80.0	97.0	101.6
	H	160	480	820	954	1.0	64.7	71.6	77.1	84.2	91.8
	LH	160	480	828	954	1.0	33.4	45.2	79.0	101.9	104.7
C40	N	160	400	872	972	1.0	38.2	53.7	68.1	77.9	83.4
	H	160	400	871	970	1.0	49.9	56.5	66.6	70.1	73.7
	LH	160	400	878	970	1.0	24.5	32.6	64.9	87.1	90.6
C50	N	160	320	877	1035	1.0	23.7	36.1	48.8	59.2	63.4
	H	160	320	875	1034	1.0	34.6	40.5	47.4	50.6	51.0
	LH	160	320	881	1034	1.0	13.6	17.7	43.0	64.9	66.8

養生に限るため、比表面積の影響も含めて、今後の課題としたい。

5. 結論

本研究で提案した水和反応モデルによって評価および検討を行った結果、セメントの鉱物組成がコンクリートの強度発現に及ぼす影響に関して以下の知見を得た。

- 1) ゲルスペース比説による強度予測式を進展させ、鉱物組成に基づいた広範で比較的簡易な水和反応モデルを構築し、高精度な強度予測を実現した。
- 2) 強度発現には水酸化カルシウム(CH)も寄与し、強度寄与率は各鉱物の水和生成物における CSH ゲルの容積割合で表現できる。
- 3) C₃S および C₂S の水和生成物における CSH ゲルの容積割合はそれぞれ 0.598, 0.813 である。
- 4) CH は CSH ゲルの 0.4 倍程度の強度寄与率を示す。
- 5) C₂S は C₃S の 1.36 倍程度の強度寄与効果がある。

参考文献

- 1) 友澤史紀：セメントの水和反応モデル，セメント技術年報，X X V III，pp53-57，1974
- 2) 杉山央：コンクリートの長期強度発現に及ぼす初期高温履歴の影響およびその定量化に関する研究—セメントの水和反応・組織形成モデルを用いたコンクリートの強度発現メカニズムの解析—，学位請求論文，2000
- 3) 丸山一平，野口貴文，松下哲郎：ポルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究，日本建築学会構造系論文集，No. 593，pp1-8，2005
- 4) 岸利治，前川宏一：ポルトランドセメントの複合水和熱モデル，土木学会論文集，No.526/V-29，

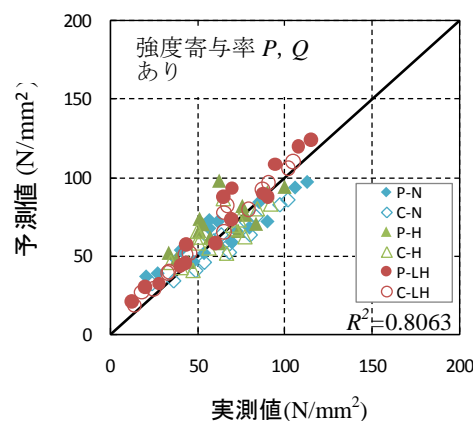
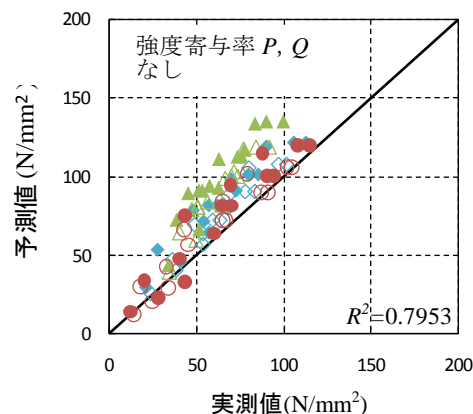


図-8 文献 13) のデータの予測値と実測値の比較

pp97-109, 1995

- 5) (社)コンクリート工学協会：コンクリート便覧，技報堂，pp32-36，1976
- 6) Powers, T. C. and Brownyard, T. L.: Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste (Nine parts), J. Amer. Concr. Inst., 43, 1947
- 7) Taylor, H.F.W : The Chemistry of Cement, Academic Press, 1990
- 8) 大門正機(編訳)：セメントの科学—ポルトランドセメントの製造と硬化—，内田老鶴圃，東京，1989
- 9) Tennis, P.D. and Jennings, H.M. : A Model for Two Types of Calcium Hydrate Silicate in the Microstructure of Portland Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol.50, pp855-863, 2000
- 10) Lea, F.M. : The Chemistry of Cement and Concrete 3rd edition, Edward Arnold, Glasgow, 1970
- 11) (社)セメント協会：高ビーライト系セメントを用いた高性能コンクリートの性能評価に関する研究，建築用高性能コンクリート専門委員会報告，1997
- 12) 杉山央，榊田佳寛，岩井信彰，中川侑治：大断面プレキャストコンクリート部材の強度特性，日本建築学会技術報告集，第 14 号，pp19-24，2001