

水和反応と構成相の粒度変化に基づくセメント硬化体の空隙構造モデル

藤 倉 裕 介

概 要

近年、公共工事ではコンクリート構造物の高品質化・長寿命化や環境負荷低減に関しての提案型発注が増加し、各種の混和材料を組み合わせて使用するケースが多くなっている。また、構造物の要求性能の観点から特殊なコンクリート配合を提案するケースも増加している。このように使用材料の多様化が進む中、施工者は適切な材料選定を行うとともに、硬化コンクリートに対する要求性能である構造性能と耐久性能を把握することが必要である。そのためには、これらの要求性能と関連の高い微視的な空隙構造を計画段階で評価することが重要である。

本研究では、配合設計段階で任意の使用材料の構成に基づいて微視的な空隙構造を評価し諸物性を予測可能な手法を構築することを目的とし、セメントの水和反応と相組成に基づき、その構成物質の粒度情報を定義することで、空隙構造を算定できるモデルの構築を行った。そして、空隙構造に基づいて硬化体中の含水状態を評価可能なモデルを提案し、空隙構造と含水状態に依存したセメント硬化体の体積変化特性の予測モデルを構築した。以上、構築したモデルによる算定結果と実験結果との比較を行い、その適用性を検討した。

Pore structure model of cement hydrates based on hydration and changes in the particle size of constituent phases

Abstract

The ongoing shift to performance-oriented design has allowed more freedom of material selection and proportioning according to the performance requirements of structures. In addition, the use of industrial byproducts as supplementary cementing materials (SCMs) has been increasing as waste disposal and reduction of CO₂ emissions become increasingly important. Amid such changes in the environment for cementitious materials, contractors are required to select appropriate materials, and understand their effect on the performance of the concrete over time, including workability, strength development, and long-term durability.

With this as a background, this paper attempts to formulate a model that explains the formation process of pore structures in neat cement pastes comprising various cements and SCMs based on hydration and phase composition. The author has developed various models for predicting the behavior of cement hydrates including mechanical properties and volume change, in consideration of the pore structure model and the water content model. Furthermore, the various properties of the hardened cement paste were measured and compared with calculated results from the proposed model to investigate its applicability.

キーワード: セメント硬化体、相組成、水和
反応、空隙構造、体積変化

§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・長寿命化や環境負荷低減に関しての提案型発注が増加し、各種の混和材料を組み合わせて使用するケースが多くなっている。また、構造物の要求性能の観点から特殊なコンクリート配合を提案するケース¹⁾も増加している。このように使用材料の多様化が進む中、施工者は適切な材料選定を行うとともに、硬化コンクリートに対する要求性能である構造性能と耐久性能を把握することが必要である。そのためには、これらの要求性能と関連の高い微視的な空隙構造を計画段階で評価することが重要である。

本研究では、配合設計段階で任意の使用材料の構成に基づいて微視的な空隙構造を評価し諸物性を予測可能な手法を構築することを目的とし、セメントの水和反応と相組成に基づき、その構成物質の粒度情報を定義することで、空隙構造を算定できるモデルの構築を行った。そして、空隙構造に基づいて硬化体中の含水状態を評価可能なモデルを提案し、空隙構造と含水状態に依存したセメント硬化体の体積変化特性の予測モデルを構築した。以上、構築したモデルによる算定結果と実験結果との比較を行い、その適用性を検討した。

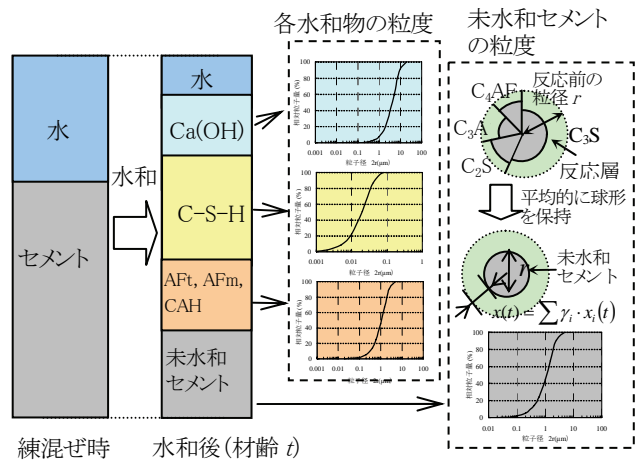


図 1 水和に伴う相組成の変化と構成相の粒度分布

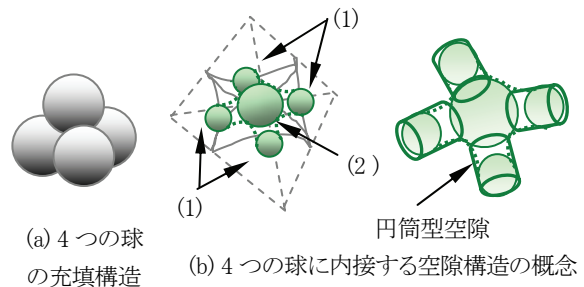


図 2 球状粒子の充填構造と空隙の概念

§2. セメント硬化体の空隙構造モデルの構築

本研究で提案する空隙構造の算定モデル²⁾の概要を示す。図 1 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および構成相の粒子群の概念を示す。本モデルではセメントを球粒子と仮定し、セメントの粒度分布、4 つの鉱物組成および水和反応式を与え、水和反応モデルを用いて相組成を算定する。また、図 1 に示すように生成される各水和物に対して粒度分布の情報を与え、水和反応の進行により変化する未水和セメントの粒度分布を考慮する。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、図 1 に示すように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 $G_j(r)$ 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(1)で示す。

$$G(r, t) = \sum \gamma_j(t) \cdot G_j(r) + \gamma_c(t) \cdot G(r - x(t)) \quad (1)$$

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。次に式(1)の粒度を有する粒子の集合体における空隙径分布の算定方法を示す。本モデルでは粒度情報から各粒径ごとに粒子数を求め、粒子の充填を図 2 のような構造とし空隙を粒子に内接する球として考え、全ての構成粒子の接触確率を考えることで空隙径分布を算定する。

次に式(1)の粒度を有する粒子の集合体における空隙径分布の算定方法を示す。本研究では、図 2 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 2 中の(1)および(2))が考えられる。すなわち、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、すなわち空隙径 ϕ_r をそれぞれ算定する。任意の半径 a, b, c を有する球に囲まれた空隙径 ϕ_r (図 2 中の(1)の空隙径)は式(2)で示され、4 つの球(半径 $r_i, i = a, b, c, d$) と内接する空隙球の半径 $\phi_{r(a,b,c,d)}$ との関係は式(3)で近似されることとなる。

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

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

$$= \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i} \right) + \left(\frac{1}{\phi_r(a,b,c,d)} \right) \right\}^2$$

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 $n(r)$ 、構成相全体の粒子数 N は式(4)となる。

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

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(5)で表される。

$${}^N C_4 = \frac{{}^N P_4}{4!} = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4 \times 3 \times 2 \times 1} \quad (5)$$

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(6)で表される。

$$P_{\phi_r} = \frac{n(a)C_1 \times n(b)C_1 \times n(c)C_1 \times n(d)C_1}{N C_4} = \frac{n(a) \times n(b) \times n(c) \times n(d)}{N C_4} \quad (6)$$

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(7)で表される。

$$V_{\phi_r} = P_{\phi_r} \times \frac{4\pi \cdot \phi_r^3}{3} \quad (7)$$

空隙は、水和収縮と未反応の水の体積の和として扱い、この空隙を練り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。単位質量あたりの練り混ぜ時の体積 V_0 (ml/g) は水セメント比 (W/C) を w_0 、セメント密度を ρ_c (ml/g) とおくと式(8)で示され、材齢 t における空隙量を $V_p(t)$ (ml/g) とおくと空隙径分布は式(9)で示される。

$$V_0 = \frac{1 + \rho_c \cdot w_0}{\rho_c (1 + w_0)} \quad (8)$$

$$V(\phi_r) = \frac{V_p(t)}{V_0} \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (9)$$

ここで、 $V_{\leq \phi_r}$ は式(7)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。

§3. 空隙構造に基づく含水状態モデルの構築

空隙径分布を計算するには計算を容易にするため空隙に相当する内接球のみの体積を空隙として扱っているが、実際には図 2 中の(b)に示すように球を仮定した空隙同士を連結するような円筒型の空隙が存在する。このような 4 つの粒子の充填構造では中心に 1 つの空隙が存在し、そこから 4 面の各方向に伸びた円筒状の空隙が存在するものと考えられる。そこで、含水状態を考える場合は空隙を円筒型として与えるものとし、このような 1 つの円筒型空隙における相対湿度と含水状態の関係を考える。まず、図 3(a)に示すような内径 ϕ_r (m)、長さ l (m)の円筒型空隙の吸着過程を考える。ここで、水蒸気圧 F (MPa) において薄い吸着層(厚さ t_a (m))が生じているものとし、ここから温度を一定として水蒸気圧を dF (MPa)増加、吸着層が dt_a (m)増加した際の仕事を考える。力学的仕事は吸着が均一な厚さで進むと仮定すると表面張力 γ (N/m)と表面積の変化 dA (m²)の積で示される。 dA は図 3 より $dA = 2\pi r l - (2\pi(r - dt_a)l) = 2\pi dt_a$ で表される。このときの体積変化 dv は $dv = 2\pi r l \cdot dt_a$ 、モル数 n はモル体積 V_m (m³/mol)を用いて $n = dv / V_m$ で表される。一方、化学的

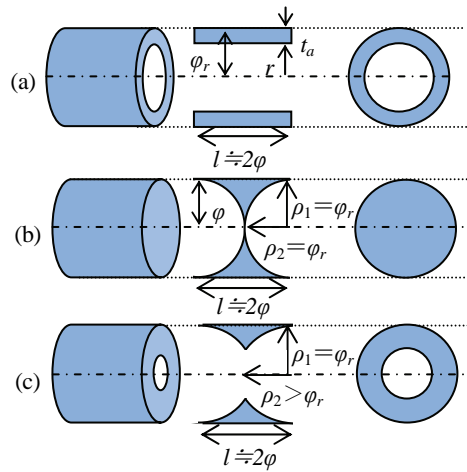


図 3 円筒型空隙における吸脱着過程の概念

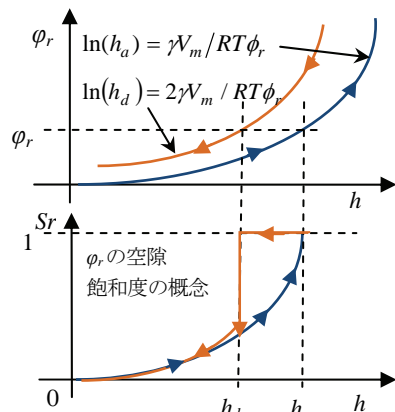


図 4 吸着脱着過程における含水状態の概念

仕事は圧力 $P+dP$ から飽和蒸気圧 P_0 までになされる化学ポテンシヤル変化であり、ギブス自由エネルギー G 、 $PV=nRT$ より $G_{P+dP}-G_P=nRT\ln(P_0+dP/P_0)$ で示される。 R は気体定数 ($J/mol\cdot K$)、 T は温度 (K) である。以上より、力学的仕事と化学的仕事との関係および相対湿度 $h=P/P_0$ 、 $h+dh=(P+dP)/P_0$ 、 $r=\phi_r-t_a$ を代入して整理すると式(10)を得る。

$$t_a = \phi_r + \gamma V_m / RT \ln(h + dh) \quad (10)$$

次に、飽和度は空隙径 ϕ_r の空隙の液状水で満たされている程度として考えると空隙径 ϕ_r の体積 V_{ϕ_r} (ml/ml) は空隙径分布を示す式(7)より $V_{\phi_r}=dV(\phi_r)/dV$ で求められる。よって、吸着量 V_i (ml/ml) は $V_i = V_{\phi_r} \times (\pi \phi_r^2 - \pi (\phi_r - t_a)^2)$ で求められ、全体の飽和度 S_r は全ての空隙における吸着量を全空隙量 $V_p(t)$ で除した値であるので式(11)で表される。

$$S_r = \sum V_i / V_p(t) \quad (11)$$

これにより任意湿度下の相対湿度と飽和度の関係を空隙構造に基づいて算定できることになる。脱着過程では空隙径 ϕ_r 、長さ $l=2 \times \phi_r$ の円筒型空隙に対しては図 3(b)に示すようなメニスカスが生じたときに脱着が開始するものと考えられる。このときの曲率半径の平均値は接触角を 0° とすると空隙径 ϕ_r と一致する。すなわち、空隙径 ϕ_r の空隙から脱着が始まる相対湿度 h_d は式(12)で表される。

$$\ln(h_d) = 2\gamma V_m / RT \phi_r \quad (12)$$

次に図 4 には吸着過程と脱着過程、空隙径 ϕ_r の空隙における相対湿度と飽和度の関係に関する概念図を示すが、脱着過程では h_d に達するまで飽和状態が保たれ、 h_d を過ぎ図 3 中の(b)から(c)の状態になると、熱力学的な平衡関係は吸着過程で示した関係と同様になると考えられ、飽和度は低下し(a)の状態と同様な状態に移行するものと考えられる。また、本モデルにおける脱着過程では、空隙の連続性を考慮したモデルや 0.4~0.3 以下の相対圧に相当する空隙径であるマイクロ孔の特性を考慮したモデル³⁾を提案している。

§4. 空隙構造と含水状態に基づく体積変化機構のモデル化

体積変化挙動のひずみ量算定時の基本となるヤング係数について、本モデルにより算定される空隙構造と含水状態モデルに基づいて定式化する。まず、乾燥状態のヤング係数について、著者らが実施した実験結果から以下のように定式化する。図 5 は普通ポルトランドセメントを使用し、 $W/C=40, 50, 60\%$ とし、 $\phi 50 \times 100$ mm のセメントペースト試験体における乾燥状態のヤング係数の測定結果と空隙率 P の関係を示す。図 5 中の空隙率 P は本モデルによる算定

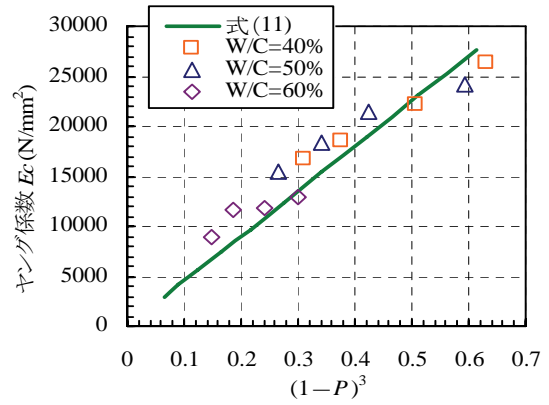


図 5 ヤング係数と空隙率の関係

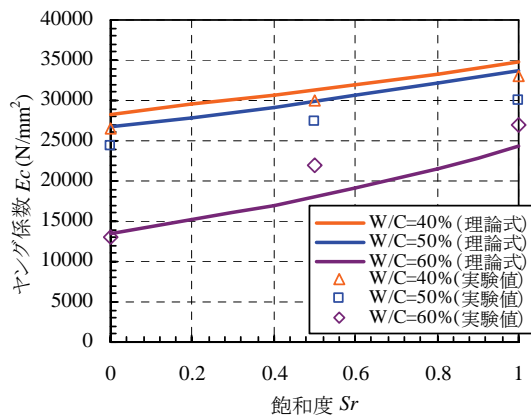


図 6 セメント硬化体の飽和度とヤング係数の関係

結果を採用し、 $(1-P)$ の 3 乗に比例するように近似した結果を図 5 中に示し、近似式を式(6)に示す。式(13)と実験結果に良好な一致がみられる。

$$E_{ca} = E_s (1-P)^3 = 45,000(1-P)^3 \quad (13)$$

次にヤング係数の含水状態依存性について示す。Hansen による複合二相モデルを用いて定式化すると含水状態に依存したヤング係数は式(14)で示される。

$$E_{cb} = E_s \frac{(1-P)E_s + (1+P)E_w}{(1+P)E_s + (1-P)E_w} \quad (14)$$

E_w は温度 $20^\circ C$ のときの水の体積弾性係数である。また、硬化体全体のヤング係数 E_{cp} は飽和度 S_r を考慮して式(15)で表される。

$$E_{cp} = E_{ca} \frac{(1-S_r)E_{ca} + (1+S_r)E_{cb}}{(1+S_r)E_{ca} + (1-S_r)E_{cb}} \quad (15)$$

図 6 に式(15)による算定結果および $W/C=40, 50, 60\%$ としたセメントペーストのヤング係数の測定結果を示す。測定結果では理論値よりも小さい値が得られているが、飽和度の増加に伴ってヤング係数は増加する傾向が一致しており、本モデルの観点からヤング係数を定式化できるものと

考えている。

次に、円筒型空隙の表面エネルギー変化の観点から空隙構造と含水状態に依存する体積変化機構を考える。吸脱着過程における任意の含水状態によって空隙の内部では微小な体積変化を生じているものと考えられる。前項までに円筒型空隙における相対湿度変化に伴う吸脱着過程の定式化を自由エネルギーの観点から導いた。毛細管水中に発生する応力 Γ (N/m²)をヤングの式により与えると、式(16)で与えられる。

$$\Gamma = \gamma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (16)$$

ここで、 γ (N/m)は表面張力、 ρ_1 、 ρ_2 (m)は図3に示すように曲率半径である。すなわち、前項で示したような吸脱着過程を示す含水状態モデルにより空隙構造に依存した任意湿度下における ρ_1 、 ρ_2 を空隙径ごとに与えることで Γ を算定できることとなる。前項にて定式化したヤング係数に關係して弾性変形するものと仮定すると式(17)で得られる。また、円筒型空隙におけるひずみ量を圧肉円筒の弾性理論に基づけば、式(18)で与えられる。

$$\varepsilon_{\phi_r} = \frac{\Delta L_{\phi_r}}{L_{\phi_r}} = \frac{\Gamma_{\phi_r} \cdot w_{\phi_r}}{E_{cp}} \quad (17)$$

$$\varepsilon_{\phi_r} = \frac{3(1-\nu) \cdot \Gamma_{\phi_r} \cdot w_{\phi_r}}{2E_{cp}} \quad (18)$$

ここで、 ε_{ϕ_r} はひずみ量であり、 E_{cp} は式(15)により算定される空隙構造と含水状態に依存したセメント硬化体のヤング係数(N/m²)である。また、作用応力 Γ_{ϕ_r} (N/m²)は空隙径 ϕ_r の円筒型空隙に作用する応力であり、空隙内における水の状態により決定される。すなわち、ある空隙径 ϕ_r の空隙中に存在する水分量として w_{ϕ_r} (ml/ml)を定める。この w_{ϕ_r} は物理吸着水も含む飽和度 S_r とは厳密には異なるものと考えられるが、本研究では含水状態のモデルから任意相対湿度下において算定される S_r として取り扱う。また、式(18)中の ν はポアソン比である。硬化体全体としてのひずみ ε は、空隙径分布全体に占める空隙径 ϕ_r の割合 V_{ϕ_r} を用いて、式(19)で示す。

$$\varepsilon = \sum V_{\phi_r} \cdot \varepsilon_{\phi_r} \quad (19)$$

§5. 実験との比較による本モデルの適用性の検討

本モデルの検証例として普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比 50%としたセメント硬化体の算定および実験結果の比較を示す。まず、空隙構造について図7に材齢

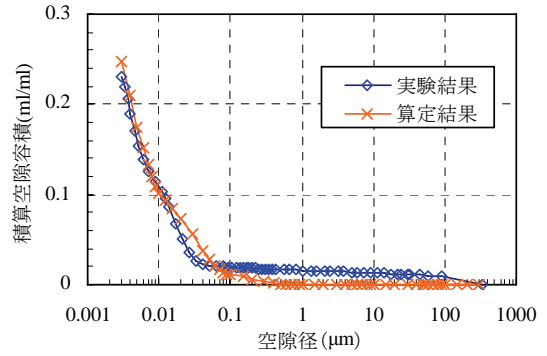


図7 空隙径分布の算定結果および実験結果の比較

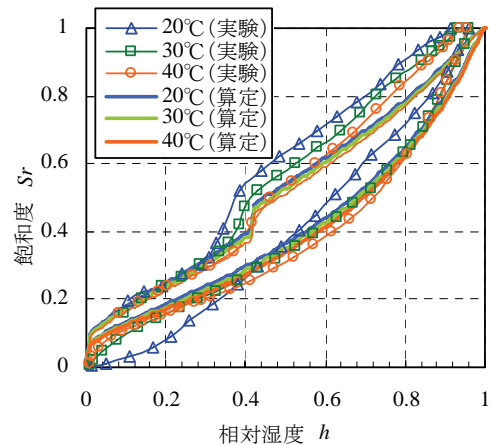


図8 吸脱着等温線(飽和度)の算定及び実験結果の比較

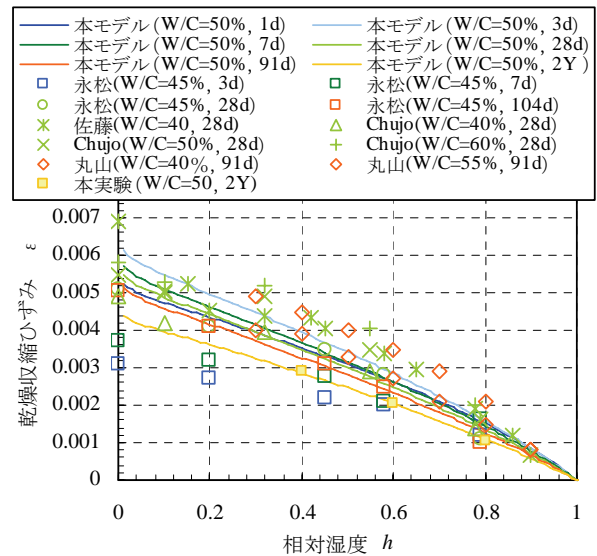


図9 相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係

2年における算定結果と実験結果の比較を示す。実験では、水銀圧入式ポロシメータを用いている。算定結果と実験結果では類似した傾向を示し積算空隙量についても一致していることが分かる。次に、図8に水蒸気吸脱着等温線の算

定および実験結果の比較を示す。20℃、30℃、40℃の条件における結果を同図に示すが、算定結果と実験結果では概ね一致していることが分かる。また、図9には体積変化特性として相対湿度と乾燥収縮ひずみの関係を示し、本研究における実験結果および既往の実験結果^{4), 5), 6), 7)}と比較する。低相対湿度域についてはモデルと実験結果との違いがあるが、おおむね本モデルにより推定が可能であると考えられる。なお、本研究では今回紹介したモデルを用いることで脱型時の早期乾燥による空隙の粗大化や空隙構造の推定を行っており、実験結果との整合性を確認している³⁾。また、高精度荷重計に試験体を設置し、レーザー変位計でひずみを測定することにより、脱水量と乾燥収縮ひずみを同一試験体で測定できる手法により任意温湿度下における体積変化機構についての検討実施している。これにより、シリカフェームやフライアッシュなどの混和材を有する配合においても本モデルによりおおその評価が可能であることを確認している⁸⁾。

§6. まとめ

本研究では、配合設計段階で任意の使用材料の構成に基づいて微視的な空隙構造を評価し諸物性を予測可能な手法を構築することを目的とし、セメントの水和反応と相組成に基づき、その構成物質の観点から空隙構造を算定できるモデルの提案を行った。そして、任意温湿度下における空隙内の含水状態について熱力学的観点からモデル化を行い、空隙構造と含水状態に依存したヤング係数およびセメント硬化体の体積変化特性の予測モデルを構築した。以上、構築したモデルによる算定結果と実験結果との比較を行った結果、実験結果との整合性が得られ、本提案モデルの適用性を確認した。

今後は空隙内の水の移動や水蒸気の拡散を考慮するとともに、炭酸化や劣化因子の浸入による化学反応と組成変化をも考慮したモデルへと拡張する予定である。更に、実環境下における評価、部材レベルでの評価、長期耐久性の評価を行い、高機能な材料の開発、合理的で経済的なコンクリート施工方法の確立を行っていくことが今後の課題である。

参考文献

- 1) 藤倉裕介ほか: 混和材を用いた低放射化コンクリートの耐久性に関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、pp.142-146、2008

- 2) 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、No.1、pp.38-52、2010
- 3) 藤倉裕介、大下英吉: 任意湿度下の含水状態と反応過程を考慮したセメント硬化体の空隙構造形成モデル、土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)、Vol.67、No.2、pp.264-279、2011
- 4) 永松静也、佐藤嘉昭、大常好範: セメント硬化体の乾燥の程度と乾燥収縮ひずみの関係、乾燥条件の影響、日本建築学会構造系論文報告集、第 439 号、pp.13-21、1992
- 5) 佐藤健、後藤孝治、酒井公式: セメント硬化体の乾燥収縮を低減する有機質混和剤の作用機構、セメント技術年報、37、pp.65-68、昭和 58 年
- 6) K. Chujo, M. Kondo: A study on the causes of volume change of cement paste, Materials and Structures, Vol.2, No.7, pp.23-32, 1969
- 7) 丸山一平、岸直哉: セメント硬化体の収縮理論、日本建築学会構造系論文集、第 74 巻 第 642 号、pp.1395-1403、2000
- 8) 藤倉裕介、大下英吉: 空隙構造と含水状態に基づくセメント硬化体の体積変化機構のモデル化に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.33、No.1、p.p.611-616、2011



藤倉 裕介

ひとこと

セメント水和物、微視的な空隙構造、物理化学理論に基づいたアプローチによりコンクリートの諸物性評価を行う手法を確立していくことで、高機能な材料の開発、施工時における最適な養生方法の提案等に貢献していきたいと考える。