

論文 初期空隙における水和物形成に基づいた強度発現性の評価

小田部裕一^{*1}・岸利治^{*2}

要旨: コンクリート強度は、コンクリートの物性を表す最も一般的な指標であり、その数値を予測する手法は数多く提案されている。その代表的なものとして、空隙率理論に基づいた強度予測が挙げられる。本研究では、空隙形成と表裏の関係にある水和物形成に基づき、強度発現性の評価を試みた。その強度発現を表す指標として、初期空隙に占める水和生成物体積の比率を評価し、更にセメントの粒子間隔を考慮することによって、常温域で養生されたケースのセメント硬化体の強度発現が概ね表現できた。

キーワード: 強度予測, 圧縮強度, 空隙率, クリンカー鉱物, 複合水和発熱モデル

1. はじめに

コンクリートの圧縮強度は、コンクリートの物性を表すものとして、最も一般的かつ基本的な物性値と言える。よって、硬化コンクリートの品質を判定する際に、必ずと言って良いほどコンクリートの圧縮強度が要求される。従来、コンクリートの圧縮強度は、実験的に求めるのが一般的であったが、任意の配合や環境条件を包括した強度発現モデルによるコンピュータシミュレーションを念頭に置いた研究が行なわれるようになってきた。その背景としては、耐久性照査プロセスにおいて、発熱を伴うようなコンクリート部材の強度を、効率的に評価する必要性が高まってきたためである。すなわち、マスコンクリートや高強度コンクリートのような高温履歴を受ける実部材のコンクリート強度を推定するためである。高温履歴を受けたコンクリートの強度発現は、標準養生によるものと大きく異なることが明らかになっており^{1),2),3)}、標準養生での強度発現を基本に考えてきた評価では、実構造物本来のコンクリート強度を再現できないことが問題となっている。事実、JIS規格の範囲を超える呼び強度を必要とする高強度コンクリートに関しては、標準養生の強度デー

タのみで材料設計をすることは認められず、実構造物内の温度履歴を模擬した条件での強度発現を考慮した材料設計が要求されている。

これまでも、セメントの水和反応を起点として微細構造の形成をシミュレートし、空隙量を算出した上で強度発現を予測する強度発現モデルが幾つか報告されている^{4),5)}。このように空隙量をパラメータとした強度予測では、空隙量と強度の間に、水セメント比や養生条件によらず、ある程度の相関があり、強度予測式を構築する上で好都合であったと考えられる。しかし、既報の強度発現モデル^{4),5)}で用いている空隙量をパラメータとした Ryshkewitch の強度予測式⁶⁾は、主に低空隙率を対象としたものであり、高空隙率も含めた全ての空隙量範囲に対して工学上の実用に足る精度で強度を予測することは困難である⁷⁾。これは、強度発現が空隙構造のみに依存するものでなく、本質的には骨格を担うセメント硬化体の組織構造に依存するものであり、水和物のかさ密度や寸法、もしくはその種類にも依存していることを意味していると考えられる。そこで、初期空隙に占める水和生成物量の記述を特徴とした強度発現モデルの構築を試みた。適用範囲の広いモデルを構築するた

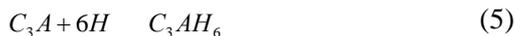
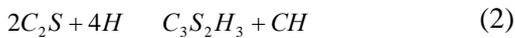
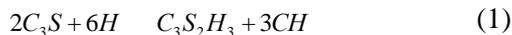
* 1 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 (正会員)

* 2 東京大学生産技術研究所 人間・社会系部門 助教授 博(工) (正会員)

めには、機構の本質を捉えた基本概念を固めることが大前提となるため、今回は、基本的な養生パターンとして、20 一定条件下で養生されたコンクリートの圧縮強度を対象に、強度発現を表す指標や強度予測式について検討を行った。

2. 水和反応に伴う水和生成物体積の変化

提案する強度発現モデルにおいて、強度増加の因子として捉えるのは、水和生成物体積の増加である。水和反応に伴う水和生成物体積の増加は、式(1)～式(6)に示す各鉱物の化学反応式と水和反応率から求めることができる。



ここで、 C は CaO 、 S は SiO_2 、 H は H_2O 、 CH は $Ca(OH)_2$ 、 A は Al_2O_3 、 $\bar{C}\bar{S}$ は $CaSO_4$ 、 F は Fe_2O_3 である。

水和生成物体積を求めるためには、反応した鉱物体積に対する水和生成物体積の比（固相体積変化率）を化学反応式に基づいて定める必要があり、エーライト(C_3S)の反応を例にとると、その固相体積変化率は表 - 1 に示すように表される。

表 - 1 C_3S の固相体積変化率

C_3S	$2C_3S + 6H$	$C_3S_2H_3 + 3CH$
質量(g)	456	342
密度(g/cm ³)	3.15	2.71
体積(cm ³)	145	126
固相体積変化率	(126+99)/145=1.55	

同様に、鉱物 i の固相体積変化率 Pr_i を求めると、表 - 2 に示す通りとなる。ただし、間隙相の反応では、既に生成された水和物を要して新たな水和物を生成する。そこで、モノサルフェートの転移反応では、間隙相の体積に対するモノサルフェートの体積比からエトリンガイトの体積比を差し引くことによって、これを固相体積変化率とした。式(6)に示した C_4AF の反

応の場合も同様に、反応に消費した CH の体積比を差し引き、固相体積変化率を求めた。

表 - 2 各鉱物の固相体積変化率

i	C_3S	C_3Am^*	C_4AFm^*	C_3A	C_4AF
Pr_i	1.51	1.20	1.53	1.74	1.75

*モノサルフェートの転移反応における固相体積変化率

これらの固相体積変化率に基づき、微小な内部空隙を内包した全水和生成物かさ体積 $V_{hyd.total}$ は、式(7)によって求めることができる。

$$V_{hyd.total} = (Pr_i \cdot R_i + 0.15\rho_i \cdot R_i) \quad (7)$$

ここで、 R_i は反応した鉱物 i の体積、 ρ_i は鉱物 i の密度であり、水和生成物体積は基本的に固相体積変化率と反応した鉱物体積を乗じることで求められる。式(7)中の $0.15\rho_i \cdot R_i$ の項は、水和物によって形成される骨格構造中に内包される水を意味している。複合水和発熱モデル⁸⁾では、この水を拘束水として扱っており、これは、水和物析出限界以下の微小キャピラリー空隙や水和物内のゲル空隙や層間空隙に保有されるものと考えている。ちなみに、拘束水率 $0.15\rho_i$ は、Powers が論じたゲル空隙と層間空隙の和に相当する空隙率(0.28)⁹⁾にほぼ匹敵しており、これを、強度を担う基本骨格の一部として考慮することが妥当と考えている。したがって、提案する強度発現モデルでは、これら空隙を含んだ嵩体積を指標として強度発現を評価した。

このように、水和反応に伴う水和生成物かさ体積の変化を求めることによって、セメント硬化体の水和組織構造の変化を表すことができる。その一例として、普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比を55%としたケースの水和組織構造の変化(組成図)を図 - 1 に示す。この組織構造変化が、強度発現を評価する上での基礎データとなる。ただし、この組成図はブリーディングが生じない場合を対象に考えているため、ブリーディングが生じる場合には、その量に相当する水量を初期水隙から取り除いた評価が必要となる。

3. 強度発現を表す指標の評価

強度発現を表現するためには、強度発現を表

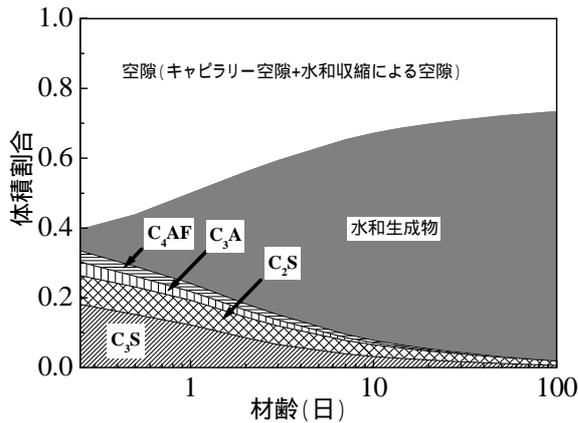


図 - 1 水和反応に伴う水和組織構造の変化

わず指標に本質的な解釈を包括させることが重要である。これは、空隙率理論に基づく既往の強度予測式の適用範囲についての検討を通じて認識するに至った。その糸口を掴むきっかけとなったのが、Schiller の提案した強度予測式¹⁰⁾についての検討である。Schiller 式は、式(8)に示す通りである。

$$f_c = C \ln(P_{cr} / P) \quad (8)$$

ここで、 f_c はセメントペースト強度(N/mm²)、 P は空隙量(ml/ml)、 P_{cr} は強度がゼロの時の空隙量、 C は実験定数である。

Schiller が用いた係数は、 $C=81.5$ 、 $P_{cr}=0.31$ であり、これら係数は、空隙量と強度の関係を表すための近似計算における一組の解として得られたものである。ここで、まず着目したのが、強度がゼロの時の空隙量として定義している P_{cr} である。Schiller はこの係数を単に実験定数として位置づけていたが、水セメント比が変化すると初期の粉体の体積が異なるため、強度がゼロの時の空隙量も異なるはずである。つまり、水セメント比が低くなるほど、強度がゼロの時の空隙量は小さくなるのが適当である。そこで、この P_{cr} をセメントペースト中の初期空隙量 $V_{cap.ini.}$ として定義することにした。

$$V_{cap.ini.} = \frac{W/C \cdot \rho_c}{W/C \cdot \rho_c + 1} \quad (9)$$

ここで、 W/C は水セメント比(無単位)、 ρ_c はセメントの密度(g/cm³)である。

再定義した Schiller 式によって空隙量と強度

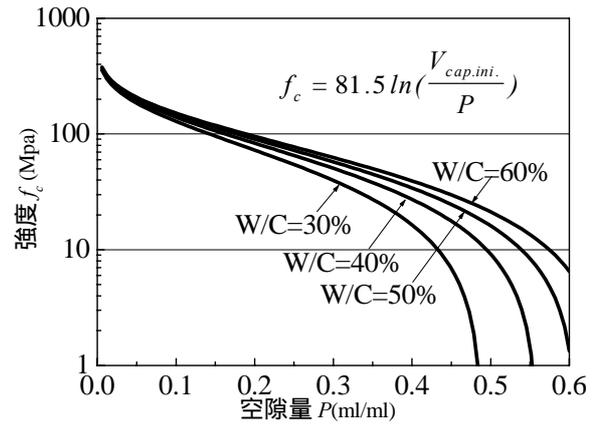


図 - 2 再定義したSchiller式によるPとf_cの関係

の関係をプロットすると、同一空隙量に対する強度値は、空隙量が大きい範囲で水セメント比に応じた広がりを見せるようになる。この範囲では、同一空隙量における強度は、水セメント比が高いほど大きいことが分かる。これは、水セメント比が高いほど、同一空隙量に達する過程において水和が進行していることを考慮すると概ね妥当な評価であると考えられる。

ここで、本研究で提案する再定義した Schiller 式と元来の Schiller 式それぞれを用いて強度推定値と実験値との適合性の比較を行った。空隙量 P は、セメントペーストの単位体積 1 から、2章で述べた水和生成物体積と未水和鉱物体積を差し引くことによって求めた。なお、ここで用いた実験値はコンクリートの圧縮強度である。このコンクリートの骨材は、硬質砂岩であり、骨材強度がセメントペーストマトリックスの強度を遥かに上回るものであるため、そのコンクリート強度は、セメント硬化体の強度を直接反映したものである。コンクリート強度に関する実験条件として、使用セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)と低熱ポルトランドセメント(LPC)であり、水セメント比は30、55%の2水準である。各水セメント比におけるコンクリートの空気量は、 $W/C=30\%$ で1.5%、 $W/C=55\%$ で4.5%を目標値とした。なお、供試体の養生方法は20一定の封緘養生とした。強度の推定結果を図-3および図-4に示す。これらの図から、再定義した Schiller 式による強

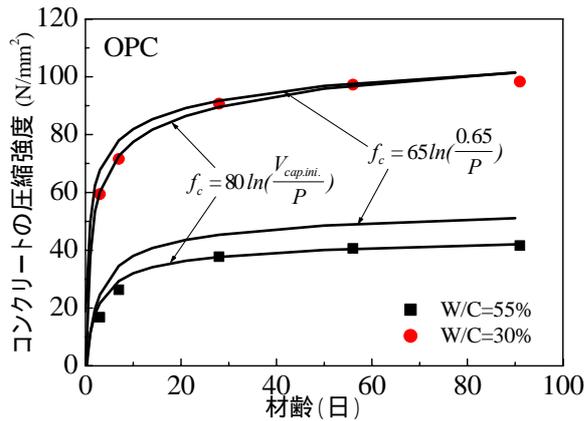


図 - 3 再定義したSchiller式による強度推定結果

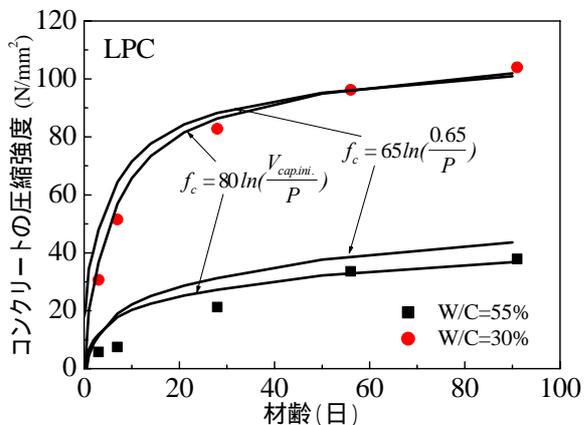


図 - 4 再定義したSchiller式による強度推定結果

度の推定精度は、元来の式に比べて良好であることが分かる。よって、Schiller が示した P_{cr} は初期空隙量とするのが良く、初期空隙量と残存空隙量の比が、異なる水セメント比における強度発現を記述する上で意味を持つパラメータであることが明らかとなった。

しかしながら、強度発現本来の機構を考慮すると、初期空隙に占める水和生成物の体積変化を捉えることの方が、強度発現を表す指標としてより適切と考えられる。そこで、提案する強度発現モデルでは、強度発現を表す指標として、初期キャピラリー空隙（水隙）に占める水和生成物体積の割合を採用することとした（図 - 5 参照）。

$$D_{hyd.out} = \frac{V_{hyd.out}}{V_{cap.ini}} = \frac{V_{hyd.total} - V_{hyd.in}}{V_{cap.ini}} \quad (10)$$

ただし、ここで取り扱う水和生成物体積とは、初期キャピラリーを埋めるものであるため、

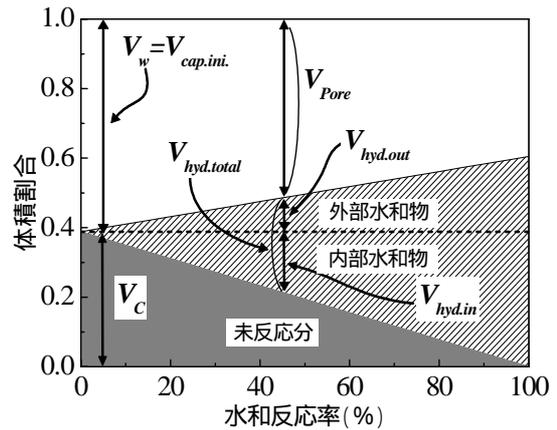


図 - 5 強度予測式のパラメータにおける各変数

元々のセメント粒子の外側に生成する外部水和物量を意味する。また、水和生成物は拘束水を内包するゲル空隙と層間空隙に相当する空隙率 0.28 の空隙を抱え込みながら成長していくと仮定したため、微小内部空隙を含む外部水和物が析出可能空間を完全に埋め尽くした場合でも、上記の空隙率に相当する空隙は残存する。ただし、この概念は、20 一定条件下の基本的な養生パターンでの水和反応過程を対象としたものである。

次に、強度予測式に関して検討を加える。式 (10) に示したパラメータが変化する範囲は、 $0 < D_{hyd.out} < 1$ であり、仮に、 $D_{hyd.out}$ が 1 になるとした時に、強度が最大値に達する現象を表現できる強度式の選定が妥当である。よって、式 (11) に示す関数を強度予測式として採用した。

$$f_c = f \{1 - \exp(-\alpha D_{hyd.out}^\beta)\} \quad (11)$$

ここで、 f_∞ は最終到達強度 (N/mm^2)、 α 、 β は定数である。

4 . 強度発現モデルの検証

今回提案した強度発現モデルの合理性を検証するため、モデルによる強度の解析値と実測値との比較を行った。解析の対象としたコンクリートは、OPC、中庸熱ポルトランドセメント (MPC)、LPC をそれぞれ用いたものである。ボーグ式から求めた各セメントの鉱物組成を表 - 3、コンクリートの配合を表 - 4 に示す。

表 - 3 各種セメントの鉱物組成

種類	鉱物組成 (mass%)					ブレン値 (cm^2/g)
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CS ₂ H	
OPC	53.0	22.0	12.0	9.0	3.90	3310
MPC	41.2	36.7	3.7	12.5	4.08	3280
LPC	24.0	56.0	3.0	12.0	5.16	3290

表 - 4 コンクリートの配合

種類	W/C (%)	単用量 (kg/m ³)				Ad. (C×%)	空気量 (%)
		W	C	S	G		
OPC30	30.0	165	550	895	808	1.55*	1.4
OPC55	55.0	165	300	840	994	0.25**	4.6
MPC30	30.0	165	550	890	808	1.40*	1.3
MPC55	55.0	165	300	843	997	0.25**	4.4
LPC30	30.0	165	550	893	808	1.20*	1.3
LPC55	55.0	145	264	881	1042	0.25**	4.3

*高性能 AE 減水剤, **AE 減水剤

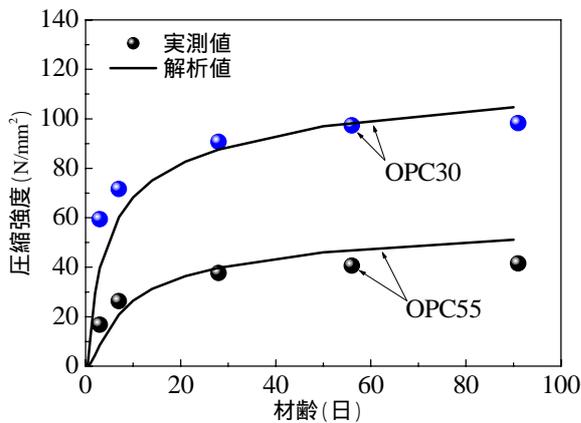


図 - 6 OPC30とOPC55の圧縮強度の解析値

コンクリート供試体の作製時では、ブリーディングがおさまるまで試料の混合を適宜繰り返し、強度に与えるブリーディングの影響が生じないように配慮した。なお、コンクリートの養生条件は、20 一定の封緘養生である。ここで、提案した強度発現モデルによる解析結果の一例として、OPC を用いたケースについての結果を図 - 6 に示す。なお、式(11)における各係数は、 $f_{\infty}=190\text{N}/\text{mm}^2$ 、 $\alpha=3.0$ 、 $\beta=4.0$ とした。式(11)のような指数関数で強度予測式を記述する場合、水和物の最密充填時に強度が最大値に到達する必要がある。上記係数のうち、 α 、 β はその条件を満たすために設定した値であり、残る f は解析精度が最も良好となる値とした。図 - 6 より、解析結果は、強度発現の傾向を概ね再現できているように見えるが、初期材齢と長期材齢における解析値と実測値の適合性は十分でなく、改善の余地があると考えられた。

今回、強度発現を表す指標として、初期キャ

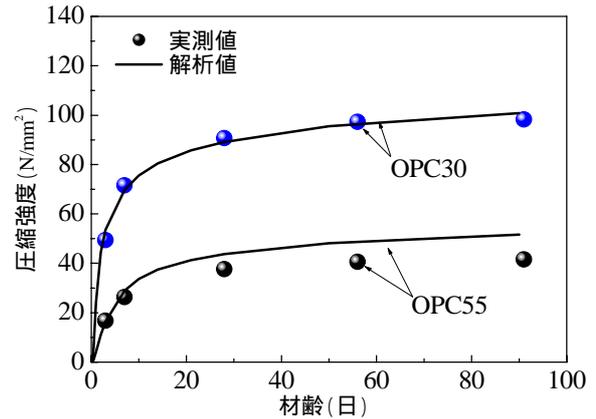


図 - 7 粒子間隔を考慮した解析結果(OPC)

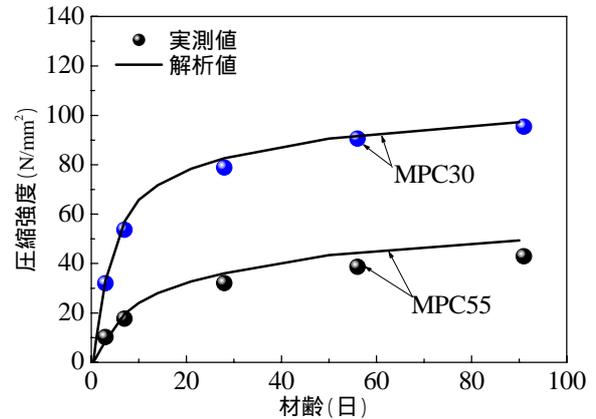


図 - 8 粒子間隔を考慮した解析結果(MPC)

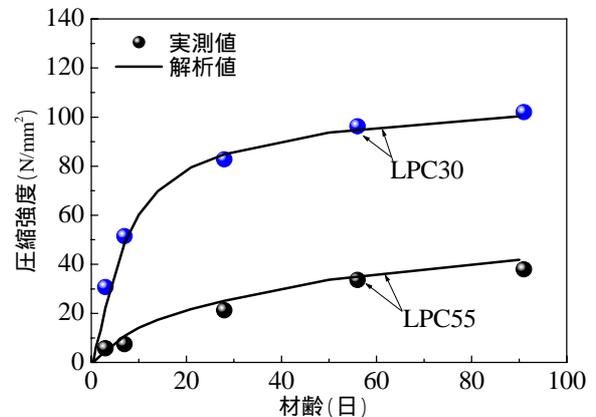


図 - 9 粒子間隔を考慮した解析結果(LPC)

ピラーに占める水和生成物体積割合 $D_{hyd.out}$ を評価した。この評価では、 $D_{hyd.out}$ が同じ値であれば、水セメント比が異なる場合でも圧縮強度は等しいことを意味する。しかし、セメント硬化体に圧縮応力が働いた場合の粒子間の圧縮強さを考えると、その粒子間隔距離が短いケースほど圧縮強さは大きくなると考えられる。つまり、水セメント比が低くなるほど、粒子間隔距離は短くなるため、同一 $D_{hyd.out}$ であっても、水

セメント比が低い場合の方がセメント硬化体の強度が大きくなると考えるのが妥当である。

そこで、セメントの粒子間隔を表す関数をパラメータに含ませることにした。この関数は、初期キャピラリー空隙量の3乗根をとり、式(12)のように表すこととした。

$$\theta = (V_{cap.ini.})^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{W/C \cdot \rho_c}{W/C \cdot \rho_c + 1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

この粒子間隔を表す関数 θ を含んだ強度予測式は、式(11)中の $D_{hyd.out}$ を θ で除すことによって、式(13)のように表すこととした。

$$f_c = f' \left[1 - \exp \left\{ -\alpha' \left(\frac{D_{hyd.out}}{\theta} \right)^{\beta'} \right\} \right] \quad (13)$$

ここで、式(13)の各係数を $f'_\infty = 210 \text{N/mm}^2$ 、 $\alpha' = 0.825$ 、 $\beta' = 2.6$ と暫定的に定めた。

以上の修正を加えた強度発現モデルによる解析結果を図-7～図-9に示す。

これらの図より、提案する強度発現モデルは、何れのセメント種類、水セメント比に対しても、概ね実測値の再現性を得られることが明らかとなった。したがって、本モデルの基本概念は、ほぼ妥当であったと考えられる。しかし、今回の検証は、水セメント比毎に設定した空気量を対象に実施したため、これら数値と大きく異なったコンクリートに対しては、強度に与える空気量の影響を別途考慮しなければならない。更に、骨材強度による影響もモデルに反映させる必要がある。モデルの適用範囲を拡大させていくためには、これらの検討が今後の課題である。

5. まとめ

今回提案した強度発現モデルによって、20一定といった基本的な養生パターンの強度発現をほぼ再現できた。よって、強度発現を表す指標として、初期空隙に占める水和生成物体積割合とセメントの粒子間隔の双方を考慮することの妥当性が示された。

謝辞

本研究の一部は独立行政法人鉄道建設・運輸

施設整備支援機構の平成15,16年度「運輸分野における基礎的研究推進制度」による援助を受けた。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 地濃茂雄, 仕入豊和: コンクリートの初期強度におよぼす温度条件(20~90)の影響, 日本建築学会論文報告集, No.320, pp.1-11, 1984
- 2) Verbeck G. J. and Copeland L. E.: Some Physical and Chemical Aspects of High Pressure Steam Curing, ACI, SP-32, 1932
- 3) 堀口浩司ほか: 各種セメントを用いたコンクリートの高温養生強度, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.766-771, 1993
- 4) 後藤孝治, 魚本健人: ポルトランドセメントペースト硬化体の強度発現構に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.5, No.1, pp.109-117, 1994
- 5) 桂修ほか: セメントの水和度と空隙率の変化を考慮したコンクリートの強度発現モデル, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.392-397, 1990
- 6) Ryshkewitch, E.: Composition and strength of porous sintered alumina and zirconia, J. Am. Ceram. Soc., Vol.36, pp.65-68, 1953
- 7) 丸山一平: マイクロメカニクスに基づくコンクリートの時間依存特性, 東京大学学位論文, 2003
- 8) 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, Vol.29, pp.97-109, 1995
- 9) Powers, T. C.: The Physical Structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cement, edited by H. F. Taylor, Academic Press, pp.391-416, 1997
- 10) Schiller, K. K.: Mechanical Properties of Non-Metallic Materials, Butterworths, London, pp.35-50, 1958