

### 3 - 1 はじめに

第2章では、各種のクリンカー鉱物の水和反応速度を定式化することができた。この水和反応速度式によって各種のクリンカー鉱物の反応率を経時的に算出することができる。そして、各種の水和生成物の算定を行うためには、各種のクリンカー鉱物の化学水和反応を定式化し、それらの物質における組成および密度を個々に設定することが必要である。

材料の物性 (*Properties*) は材料そのものの組成 (*Compositions*) と構造 (*Structures*) に依存する。組成および構造を含めて物質そのものの特質をキャラクター (*Characters*) と呼び、このキャラクターを評価・解析することがキャラクタライゼーション (*Characterization*) である<sup>3.1),3.2)</sup>。このため、キャラクタライゼーションを行うことにより各種のクリンカー鉱物および水和生成物の組成と構造を定めることができる。また、それらの密度を設定することができる。

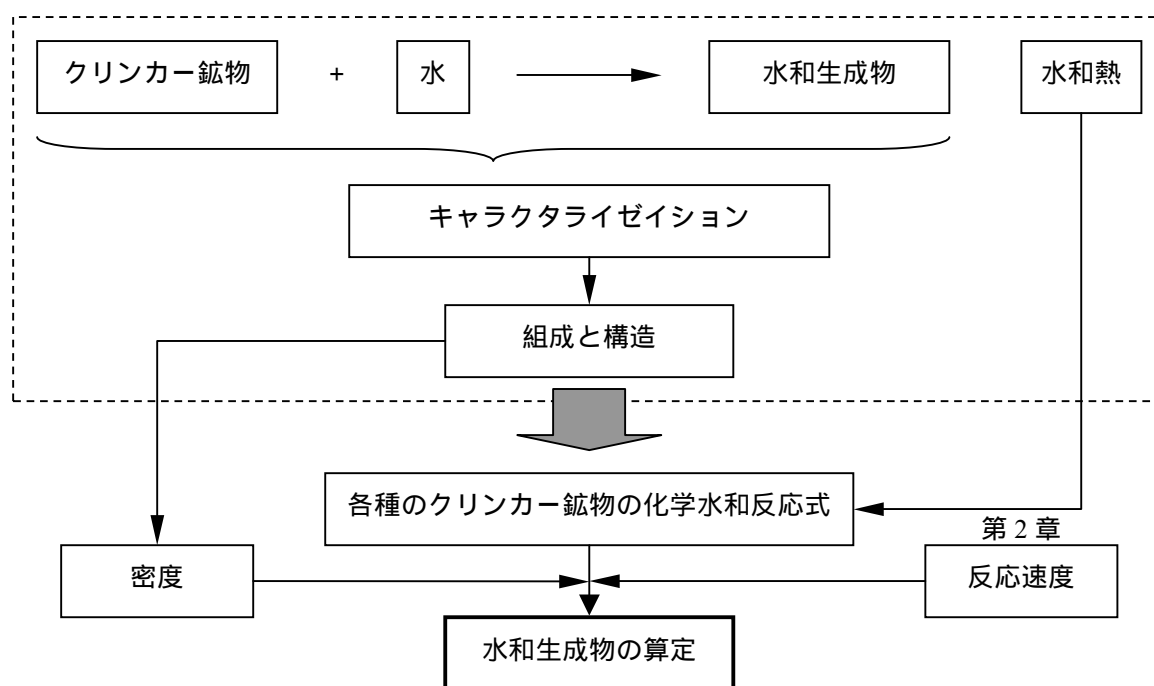


図 3.1 化学水和反応の定式化

図 3.1 に各種のクリンカー鉱物の化学水和反応の定式化の概念図を示す。本章は、ポルトランドセメントに着目し、ポルトランドセメントにおける可能な化学水和反応を定式化する。このために、各種の水和生成物のキャラクターを検討することが必要である。既往の研究における各種の水和生成物のキャラクター、すなわち組成と構造を調査することにより各種のクリンカー鉱物における可能な化学水和反応を定式化することができる。

化学水和反応は一般に濃度の関数で計算される<sup>3.3)</sup>。各種のクリンカー鉱物および水和生成物のキャラクターを知ることにより、それらの密度を測定することが可能になるとと思われる。しかしながら、水和生成物の組成は材齢、温度、環境条件などによって変化しており、水和生成物の密度を正確に設定することができない。そこで、本研究の方法論としては、文献調

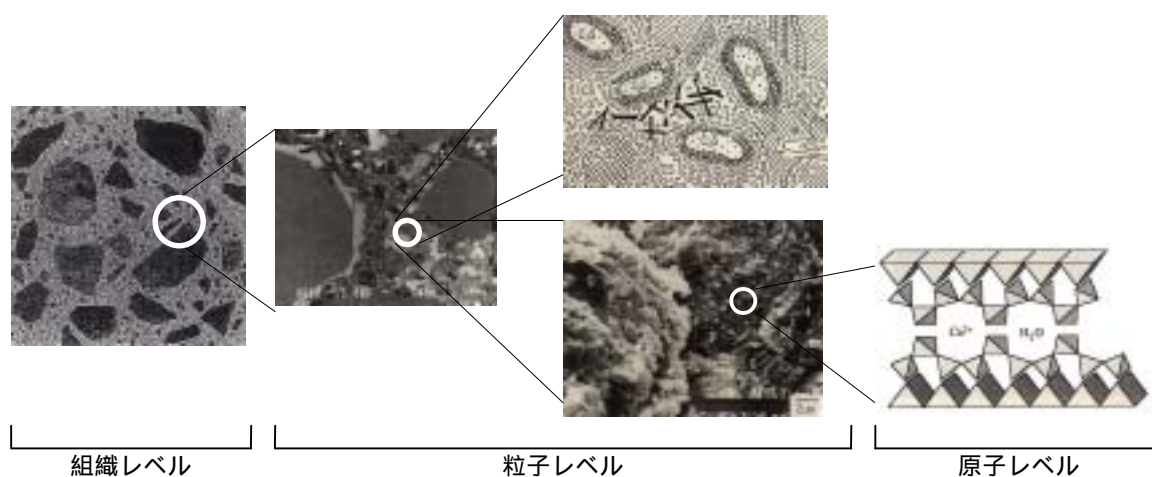
### 第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

査を行って様々な測定方法や環境条件における密度の値を比較して決定する。セメントの水和反応モデルの再現性を証明するためには、将来的には水和生成物の物性値および水和反応速度の測定方法を標準化することが必要である。

最後に、第2章に提案した各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式および本章に提案する各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式と密度を用いて、水和生成物の配置場所を考慮せずに水和反応過程に伴う各種の水和生成物の生成率の算定を試みた。

### 3 - 2 クリンカー鉱物と水和生成物のキャラクタライゼーション

セメントのクリンカー，水和物およびコンクリートは，**図 3.2** に示すように，nm から cm に至る広範囲の大きさの構成要素（材料）およびそれらによって形成される組織からなる多成分不均一材料である．セメント，水和物およびコンクリートのキャラクタライゼーションの対象領域を大きさ別に，組織レベル（*Texture level*），粒子レベル（*Particle level*）および原子レベル（*Atomic level*）に区分している．それぞれのレベルの定義として，組織レベルは構成物の組織に着目し，数 10 $\mu$ m 以上のオーダーを対象としたレベルであり，粒子レベルは組織を構成する個々の鉱物，水和物に着目した数 10 $\mu$ m ~ 数 10nm を対象としたレベルであり，原子レベルは鉱物，水和物の結晶内の構造に着目した 10nm 以下のオーダーとした．



**図 3.2** キャラクタライゼーションの概念図

物質の表面あるいは局所的なキャラクタライゼーションのために，X 線，電子線，イオン線およびトンネル電流が利用される．X 線は質量を持たない波動エネルギーであり，電子線は質量を持つ電子の粒子であり，イオン線はより大きなイオンの粒子である．

X 線は電場，磁場により絞込むことが不可能であり，ピンホールを通すなど物理的方法により絞るため，横方向の絞込みは 10 $\mu$ m 程度が限度であり，試料中に深く貫入する．X 線は原子，電子への衝突によるエネルギーロスが少ないため，二次 X 線は試料の深い位置からも発生し，試料中で散乱し，横方向へ大きく広がる．電子線は，電場により容易に曲げることができ，電子レンズにより収束させることが可能である．電子線は種類により発生領域が異なり，二次電子，後方散乱電子，オージェ電子は表面部で発生するが，内部に進入し，透過するものもある．電子線，イオン線は，その粒子の大きさに応じて，透過深さは浅くなる．イオン線は電子線に比べ，ビーム径は大きく，透過力が小さく，発生領域も表層部に限られる．微小および表面分析方法の測定領域とセメントのクリンカー，水和生成物およびコンクリートの構成要素の大きさとの関係を**図 3.3** に示す<sup>3,2)</sup>．

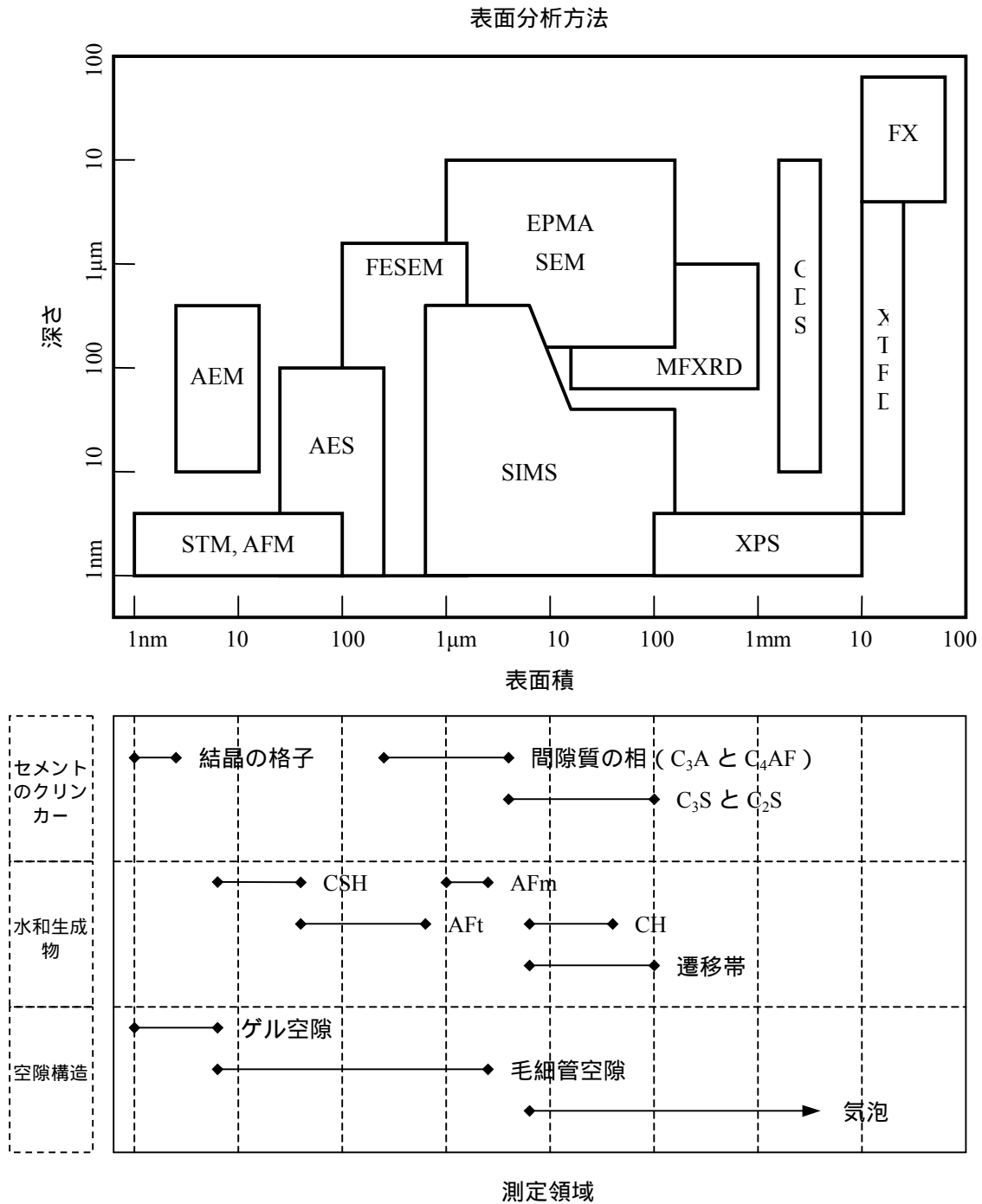


図 3.3 表面および局所キャラクタライゼーション装置における測定領域<sup>3.2)</sup>

### 第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

材料のキャラクターを明確するためには、各表面分析方法はそれぞれ長所と短所があるため、複数の方法を用いることが望ましい。それらの結果はとも通点があり、同様な傾向を有すると、これはその材料のキャラクターと判定することができる。

### 3 - 3 セメントおよびセメント硬化体のキャラクター

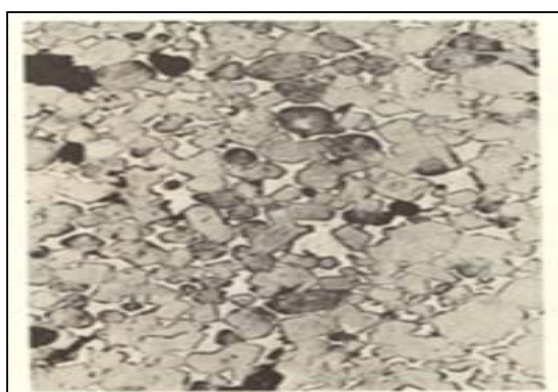
#### 3 - 3 - 1 概要

セメントは、 $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$ 、セッコウなどの主要な鉱物で構成されている。セッコウ以外の化合物はクリンカー成分であり、セッコウはアルミネート相による瞬結を防ぎ、凝結を調整するために添加されている。

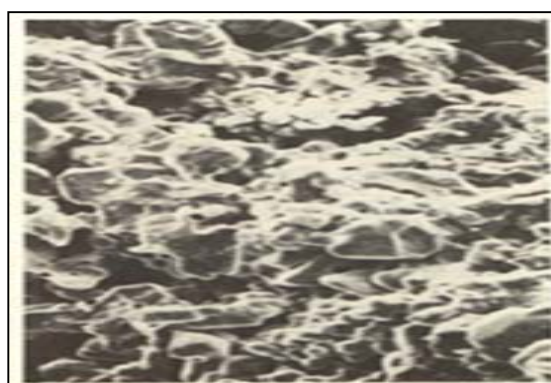
このような鉱物で構成されているポルトランドセメントを水で練り混ぜると、水和反応により凝結・硬化していく。セメント硬化体のキャラクタライゼーションの結果より、常温で水和生成物として CSH、CH、エトリンガイト (AFt)、モノサルフェートの水和物 (AFm) などを生成する。水和生成物の種類または生成量、形態は水和開始からの時間により変化していく。例えば、エトリンガイトからモノサルフェートの水和物への転化や CSH の形態の変化はよく知られている。したがって、各種のクリンカー鉱物の化学水和反応を定式化するために、様々なクリンカー鉱物と水和生成物のキャラクターの情報が必要である。そこで、本研究は、既往の研究におけるセメント硬化体のキャラクタライゼーションの結果を調査することによって、各種のクリンカー鉱物の化学水和反応を定式化する。

#### 3 - 3 - 2 セメントのクリンカーのキャラクター

セメントのクリンカー中の最も重要な鉱物は  $C_3S$  であり、早期の水和硬化を担う。普通ポルトランドセメントは 58% から 64% の  $C_3S$  を含む。 $C_3A$  の含有量が 10% 程度以下であれば、作業性の良いセメントになるし、対硫酸塩性もよい。 $C_4AF$  が多いとセメントの色が濃くなる。遊離石灰はセメント水和の不安定性をもたらす危険があるので、なるべく少なくするが望ましい。



(a) 反射光学顕微鏡



(b) 走査型電子顕微鏡

写真 3.1 セメントのクリンカーの微細組織<sup>3,4)</sup>

クリンカーの微細組織は原料の特性と焼成過程によって決まる。石灰石粒子が粗いと  $C_3S$  が多い領域ができ、ケイ砂粒子が粗いと  $C_2S$  の集まった場所ができる。写真 3.1(a)は、セメン

トクリンカーの研磨面をエッチングして反射型光学顕微鏡でとった写真である。明確な結晶面をもつ  $C_3S$ ，丸みを帯びた  $C_2S$ ，ならびに間隙質 ( $C_3A$  と  $C_4AF$ ) がクリンカー全体に均一分布している。写真 3.1(b) は、同じセメントのクリンカーの走査型電子顕微鏡による写真である。正しい化学組成で粗大な粒子のない原料混合物を、十分均一に混合し、適正な温度条件で焼成することにより、写真 3.1 のようなクリンカーが製造される。

一般に、セメントのクリンカーの直接的な定量分析には 2 つ方法がある<sup>3,5)</sup>。一つの方法は以上の反射型光学顕微鏡で観察し、種々の鉱物が占める面積をポイントカウント法で求める。他の一つの方法は粉碎したセメントに適用できるもので、粉体試料の X 線回折を利用する。純粋な鉱物を既存量混ぜた試料によるキャリブレーションカーブと内部標準法が必要である。クリンカー鉱物量の推定は各クリンカー鉱物の回折ピークと内部標準の強度比から、このカーブを使って行う。

*Bogue* は、セメントの酸化物組成の分析に基づき、セメントのクリンカー鉱物の構成率を予測する式を提案した。この式は、*Bogue* 式と呼ばれ、次のとおりである<sup>3,4)-3,8)</sup>。

$$\begin{aligned}
 C_3S &= 4.071C - 7.600S - 6.718A - 1.430F - 2.850\bar{S} \\
 C_2S &= 2.867S - 0.754C_3S \\
 C_3A &= 2.650A - 1.692F \\
 C_4AF &= 3.043F
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

ここに、 $C$  は  $CaO$ ， $S$  は  $SiO_2$ ， $A$  は  $Al_2O_3$ ， $F$  は  $Fe_2O_3$ ， $\bar{S}$  は  $SO_3$  である。

表 3.1 に、セメントの酸化物分析結果を示す。表 3.1 に示した酸化物を *Bogue* 式に代入し、その結果を表 3.2 に示す。表 3.1 と表 3.2 のデータからセメントの酸化物分析値の差はわずかでも鉱物組成では大きな差になり得ることがわかる。例えば、セメント 1 と 2 を比較すると、 $A$  が 1% 減少し、これに対応して  $F$  が 1% 増加した場合、 $C_3A$  ならびに  $C_2S$  含有量は 4.3%、3.7% それぞれ減少し、 $C_4AF$  と  $C_3S$  含有量はそれぞれ 3%、4.3% 増加している。このことから、セメントの性質は存在するクリンカー鉱物の種類と比率の影響を受けるので、セメントの化学分析値から簡単にクリンカー鉱物の組成を決定できる *Bogue* 式は有効である。

表 3.1 ポルトランドセメントの酸化物分析<sup>3,5)</sup>

酸化物	構成率 (%)				
	セメント No.1	セメント No.2	セメント No.3	セメント No.4	セメント No.5
$SiO_2$	21.1	21.1	21.1	20.1	21.1
$Al_2O_3$	6.2	5.2	4.2	7.2	7.2
$Fe_2O_3$	2.9	3.9	4.9	2.9	2.9
$CaO$	65.0	65.0	65.0	65.0	64.0
$SO_3$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
残余	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8

表3.2 ポルトランドセメントの鉱物組成<sup>3.5)</sup>

鉱物の略名	構成率 (%)				
	セメント No.1	セメント No.2	セメント No.3	セメント No.4	セメント No.5
C <sub>3</sub> S	53.7	58.0	62.3	53.6	42.0
C <sub>2</sub> S	19.9	16.2	12.5	17.2	28.8
C <sub>3</sub> A	11.4	7.1	2.8	14.0	14.0
C <sub>4</sub> AF	8.8	11.9	14.9	8.8	8.8

### 3 - 3 - 3 水和生成物のキャラクター

#### (1)CSH

CSH とは、エーライトおよびビーライトの水和によって生成する低結晶性のケイ酸カルシウム水和物 (*Calcium Silicate Hydrate*) の呼び名である。結晶度および CSH 中の C, S, H のモル比が生成条件により異なる。CSH は完全に水和したセメントまたは C<sub>3</sub>S ペースト中の固体部分の 60~70% を占める。したがって、CSH 中の C, S, H のモル比を正確に分析すると、C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S の化学水和反応を定式化することができる。

CSH 中の C, S, H のモル比を測定することにより CSH の組織が決まる。一般に、CSH 中の C, S, H のモル比を測定する方法は、EPMA と SEM, AEM, X 線回折法などである。EPMA および AEM では試料の表面の観察より Ca, Si の元素を測定し、その結果によって C/S のモル比を算出することができる。X 線回折法では未水和のエーライトあるいはビーライトの量と、水酸化カルシウムの生成量を測定し、保存質量則で CSH 中の C, S, H のモル比を算出することもできる。CSH 中の H/C のモル比の測定結果は乾燥条件に依存する。表 3.3 に 3 種の測定方法の結果を示す。

表3.3 セメントペーストにおける CSH 中の C, S, H のモル比

測定方法または条件	C/S	H/C	参考文献
EPMA と SEM 法	1.5 ~ 2.0	-	3.9)-3.12)
AEM 法	1.4 ~ 2.7	-	3.12)
X 線回折法	1.7 ~ 2.0	-	3.12)
相対湿度 11%	-	2.3 ~ 2.5	3.13),3.14)
105 炉乾燥	-	1.3 ~ 1.4	3.13),3.14)
D - 乾燥	-	0.8 ~ 0.9	3.13),3.14)

表 3.3 より、3 種の測定方法の結果は、CSH の C/S のモル比は 1.4~2.0 である。一般に、安定な CSH の C/S は 1.7~1.8 と推定される。一方、CSH の H/C のモル比は測定条件に依存する。自由水が完全蒸発する状態 (D 乾燥) の場合、CSH の H/C のモル比は 0.8~0.9 である。相対湿度 11% の場合、CSH の H/C のモル比は 2.3~2.5 である。このことは、自然の環境で試



料中の相対湿度は 11%以上なので、CSH の H/C のモル比は 2.5 より大きいと考えられ、CSH の H/C のモル比は 4.0 と設定することが多い<sup>3.14),3.15)</sup>。

走査型電子顕微鏡を用いた従来の研究から、この CSH の形態は少なくとも Type I, II, III, IV の 4 種類があると考えられている。走査型電子顕微鏡の写真を写真 3.2 に示す<sup>3.16)</sup>。Type I と II の CSH は、ともに水和初期に生成すると考えられており、その形態は Type I が長さ数  $\mu\text{m}$  の繊維状もしくは巻き込んだ箔状、Type II が網目状または蜂の巣状の形態を示す。Type III, IV の CSH は、ともに水和後期に生成すると考えられ、Type III は大きさ  $1\mu\text{m}$  以下の等寸法、Type IV は不定形の内部水和生成物であり、密実な形態を示す。

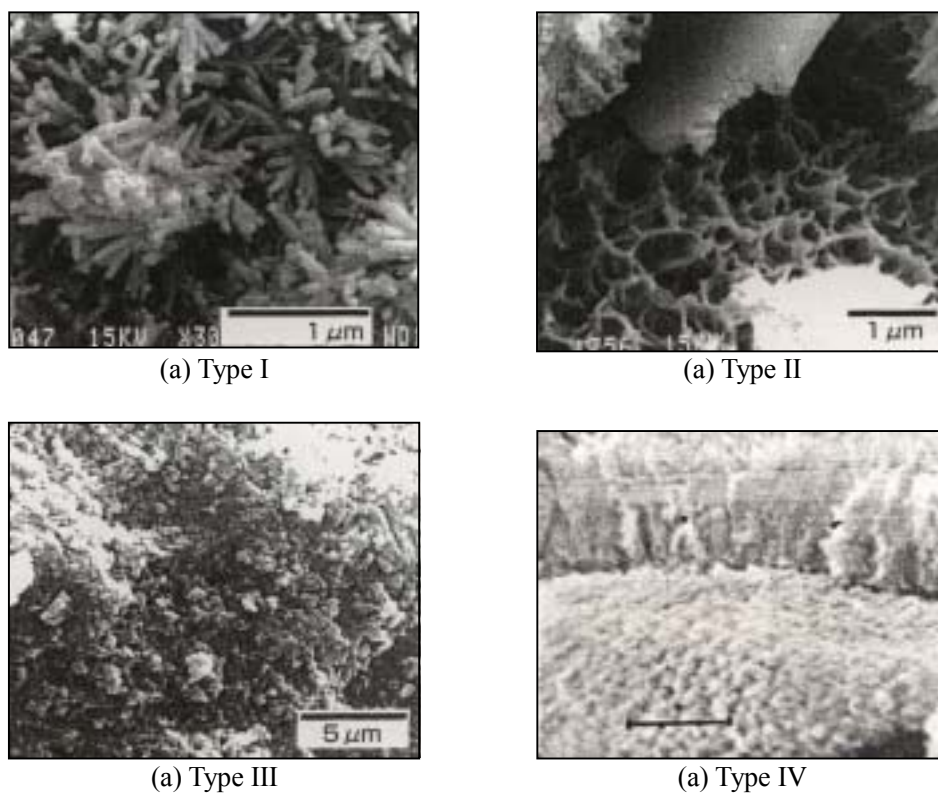


写真 3.2 生成する CSH の形態<sup>3.16)</sup>

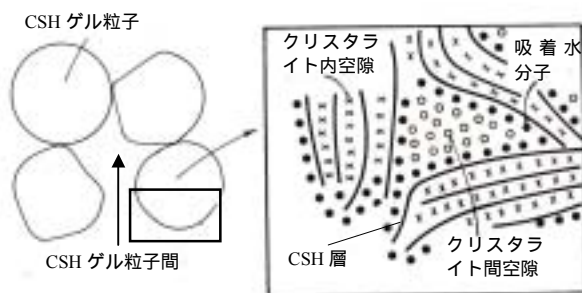


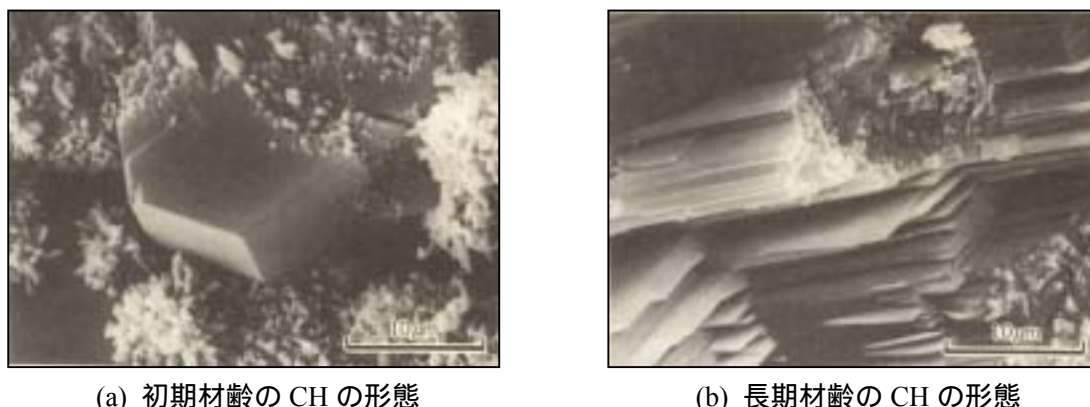
図 3.4 CSH ゲルの構造<sup>3.17)</sup>

図3.4にCSHゲルの構造を示す。CSHゲルの構造は層状構造と表現することが多い<sup>3.17),3.18)</sup>。その内部に *intra crystallite pore* (クリスタライト内空隙) と称される空隙と *inter crystallite pore* (クリスタライト間空隙) と称される空隙が存在し、両者はセメントペーストの空隙になると思われる。

(2)CH

CH (水酸化カルシウム) とは、エーライトおよびビーライトの水和によって生じるものである。セメントや  $C_3S$  ペーストが完全に水和したときの固体量の20~30%を占める。化学組成はほぼ一定の結晶質化合物で、強いX線回折ピークを与える。

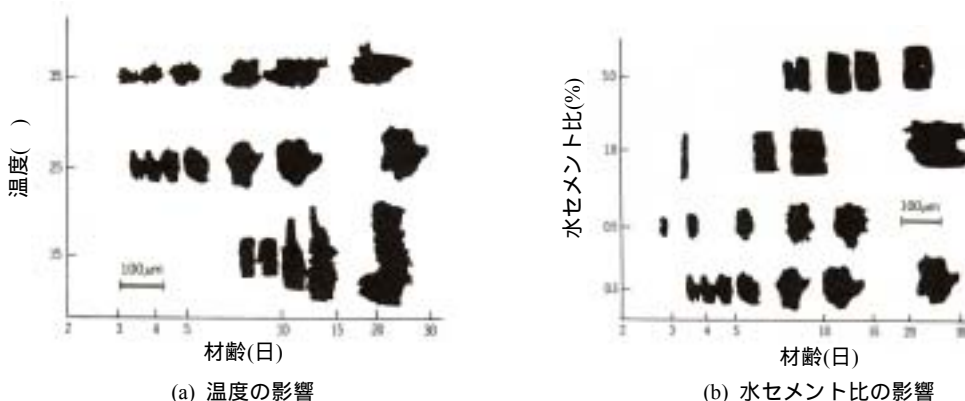
CHの結晶は三方晶系で、 $Ca(OH)_2 \cdot 8H_2O$  面体の層構造を持つ。通常の硬化体中では写真3.3(a)に示すように、初期材齢において六角板状の外形を持つが、透過型電子顕微鏡観察により、これは単一の結晶ではなく、結晶方位の等しい薄い六角板状結晶の集合体であることが認められている。長期材齢では、写真3.3(b)示すように層状の表層構造を形成する。



(a) 初期材齢のCHの形態

(b) 長期材齢のCHの形態

写真3.3 生成するCHの形態<sup>3.19)</sup>



(a) 温度の影響

(b) 水セメント比の影響

図3.5 生成するCHの成長<sup>3.19)</sup>

合成  $C_3S$  の水和についてなされた研究によると、水和の進行により生成するCHの形態は、図3.5に示すように養生温度および水固体比によって変化する<sup>3.19)</sup>。すなわち、養生温度が低

くなると核生成の時期が遅れ、一旦生成するとこの結晶は急速に大きく成長する。この場合、特に C 軸に平行な方向の成長が顕著である。また、水固体比 0.5 以上の場合は、初期には水和ほとんど停止しているが、C 軸に垂直な方向の成長が緩やかに起こる。一方、水固体比 0.5 以下の場合は、注水直後の限られ短い期間には C 軸に平行な方向へ急激に成長するが、その後はあらゆる方向に均等に成長するようになる。

このような水酸化カルシウムの形態の変化は、合成  $C_3S$  の系だけでなく、セメントの水和においても同様であると思われる。

### (3) Al または Fe を多く含む水和物

間隙質 ( $C_3A$  および  $C_4AF$ ) の水和により Al または Fe を多く含む水和物を生成する。これらの水和物の種類は、一般にエトリンガイト、モノサルフェート水和物およびハイドロガーネット水和物である。

#### (a) エトリンガイト (AFt)

セッコウの存在下での間隙質の水和により生成するエトリンガイトは三方晶系の結晶である。化学組成は  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  で表されるが、実際には固溶体を形成し、Al は Ti, Mn, Fe と容易に置換し、 $SO_4^{2-}$  は  $CrO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  と置換する。また、 $H_2SiO_4^{2-}$  も固溶することが認められる。同じ結晶構造を持ちながら様々なイオン置換をした物質を一般に AFt と呼び、AFt は Al - Fe - tri の略である。したがって、エトリンガイトは一般に AFt の同義語として広く使われている。



(a) AFt の形態



(b) AFm の形態

写真 3.4 生成する AFt および AFm の形態<sup>3.16)</sup>

AFt の結晶の形態は、写真 3.4(a)に示すように、一般には C 軸方向に伸長した長さ 1~2 $\mu$ m 程度の六角柱状をなす。しかし、その形態・大きさもまた固溶イオンや生成時のペースト液相中のイオン濃度、各種混和剤の使用等によって変化する。すなわち、ペースト液相中の  $Ca(OH)_2$  飽和比および  $CaSO_4$  飽和比が高くなるほどその大きさは小さくなり、形状は短柱状または等粒状となる。逆に、 $Ca(OH)_2$  飽和比および  $CaSO_4$  飽和比が低い溶液からは、C 軸方向に伸長した大きな結晶が発達する。

(b)モノサルフェート水和物(AFm)

セッコウは間隙質と反応するため、注水後数10時間で消失し、以後はエトリンガイトと未水和間隙質の反応によりモノサルフェート水和物が生じる。化学組成は  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  であり、三方晶系の結晶である。エトリンガイトと同じように、AlはTi, Mn, Feと容易に置換し、 $SO_4^{2-}$ の代わりに  $AsO_4^{3-}$ , Clなども入る。また、 $H_2SiO_4^{2-}$ も固溶することが認められる。モノサルフェート水和物と同じ結晶構造を持ちながら様々なイオン置換をした物質を一般にAFmと呼ぶ。AFmはAl-Fe-monoの略であり、monoは化学式の中に1モルの  $CaSO_4$  が含まれていることを表している。

AFmの形態は六角板状であり、セメントペースト硬化体中では、写真3.4(b)に示すように、ガードハウス構造と呼ばれるトランプのカードが組合わさった構造形成する場合が多い。

(c)ハイドロガーネット

ハイドロガーネットは  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  と同様な結晶構造で、 $Al^{3+}$ を  $Fe^{3+}$ で、 $4H$ を  $SiO_4^{4-}$ で部分的に置換した結晶質の化合物である。室温で水和1年以上のセメントペースト中に生成していることがあり、高温における水和反応ではより早く生成する。セメントの水和では、 $3CaO \cdot (Al,Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  に近い組成物が、サブミクロンの大きさの正方対称の小結晶として生成し、数%以上は存在しない。結晶構造はガーネット ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) と類似している。

3-3-4 硬化体の空隙構造

セメント硬化体の組織構造は、未水和の各種のクリンカー鉱物と各種の水和物および水に代表される空隙からなる。空隙径による空隙の種類は表3.4のように、ゲル空隙 (*gel pore*)、毛細管空隙 (*capillary pore*) および気泡 (*air void*) に分けられる。これら空隙の割合は材齢や水セメント比などにより変化するので、セメント硬化体の物性は大きく変化する。例えば、強度や透水性に対しては毛細管空隙と気泡の量が影響し、凍結や乾燥収縮には毛細管空隙に存在する水が影響する。


表3.4 空隙径による空隙の分類

空隙の名称	空隙径の範囲	測定方法	文献
クリスタライト内空隙	◆◆		3.17)
クリスタライト間空隙	◆◆		
CSH粒子間空隙	◆—◆		
ゲル空隙	◆◆	N <sub>2</sub> 吸着法	3.2)
毛細管空隙	◆—◆	水銀圧入法	
エントレインドエア	◆—◆	光学顕微鏡	
エントラップエア	◆—◆	X線CT法	

1nm    10    100    1μm    10    100    1mm    10    100

モルタルやコンクリートの組織構造は、基本的にセメントペーストの組織構造に依存するが、骨材とセメントペーストの界面に「遷移帯」と呼ばれるポーラスな領域があることが知られており、モルタルやコンクリートの物性に大きな影響を及ぼす。

#### (1) ゲル空隙

ゲル空隙は、上述のように、セメントの水和反応、主にエーライトおよびビーライトの水和反応の結果に生じるもので、水和の進行とともに増加する。つまり、 3.4 のように、CSH 水和物は針状または板状結晶が層状に重なり束を形成し、それらが無秩序に配向し、ネットワーク構造を形成したものであり、針状または板状結晶の層間に空隙が存在し、これをゲル空隙と名付けられている。CSH 水和物内の層間距離は、Powers<sup>3,20)</sup>により 2nm と仮定され、内川<sup>3,21)</sup>が CSH の層間空隙は 2nm にピークが現れることを窒素吸着法により検証した。このことは、ゲル空隙の形状は平行板状であり、その量は Powers によると CSH 水和物の 28% と仮定される。


#### (2) 毛細管空隙

毛細管空隙は、もともとは練混ぜ水に占められていた空隙のうち、セメントの水和反応によって生成した水和物（ゲル空隙を含む）によって埋められていない部分の空隙である。したがって、セメント水和反応の進行や水セメント比の低下によりその量は減少する。材齢によりセメント硬化体の様々の物性が変わる原因は、主に毛細管空隙量が徐々に減少するためである。毛細管空隙の形状は、一般に連続的な円柱と仮定され、その空隙径の範囲は 3nm ~ 5 $\mu$ m である。

#### (3) 気泡

気泡には、耐久性向上のために AE 剤により積極的に導入する「エントレインドエア」と、練混ぜから締固めまでの工程で自然に入る「エントラップエア」の 2 種類がある。気泡の形状は、球状でそれぞれ独立して存在し、その空隙径の範囲は、5 $\mu$ m ~ 2mm である。

#### (4) 遷移帯

遷移帯は、厚さが通常 10 ~ 50 $\mu$ m で、それより骨材から離れているペーストと比較すると、物理的および化学的形態が異なる。 3.6 に骨材とペーストの界面の電子顕微鏡の写真および遷移帯のモデルの一例を示す。

遷移帯の形成機構に関しては、まだ未解明な点が多く残されている。遷移帯の形成機構は、セメントの種類、骨材の形状、粒度分布および骨材量、コンクリートの配合および養生条件などに支配される。遷移帯の容積は、骨材の比表面積が増加すると増大する。

遷移帯の形成機構に関係している要因の一つとして、練り混ぜるときに骨材表面が水膜で覆われ、セメント粒子が骨材表面に接触することを妨げられることが考えられる。特に、骨材表面が比較的硬い層で覆われて吸水率が小さい場合、骨材表面に付着している水分子の移動が起こりにくく、骨材周辺の見掛けの水セメント比は大きくなる。その他の要因は、「壁効果」によって骨材表面近傍に存在するセメント粒子が決まる。セメント粒子が小さいほど壁効果が小さく、セメント粒子が骨材表面近傍に多く存在している。このため、遷移帯の空隙

構造は、空隙径が大きく連続していると思われる。遷移帯における空隙径の範囲は 50nm 以上の毛細管空隙である<sup>3.2)</sup>。

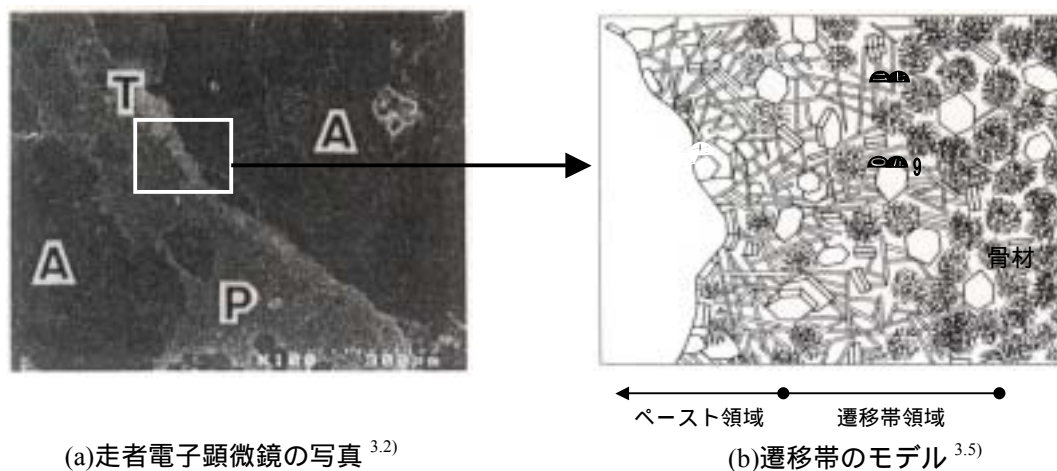


図 3.6 遷移帯のモデルの一例

遷移帯には、積層構造をした六角板状の結晶である水酸化カルシウム (CH) および針状結晶であるエトリンガイト (AFt) の析出が比較的顕著である。このことは、水和反応で溶出し、移動度が大きい  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが、骨材表面の近傍で生ずるこれらのイオンに対する濃度勾配によって骨材表面方向へ拡散することに関係している。壁効果を考えると、間隙質の粒子がエーライトおよびビーライトの粒子より小さいため、骨材表面の近傍で間隙質の粒子の存在が多く、エトリンガイト (AFt) が生ずると思われる。

### 3 - 4 各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式

#### 3 - 4 - 1 エーライトおよびビーライトの化学水和反応式

エーライトおよびビーライトを水で練り混ぜると、同一の反応が起こると思われるが、エーライトの水和反応速度はビーライトより速い。エーライトおよびビーライトの水和により CSH および CH を生成する。CSH の C/S モル比において、最初は 2.0 程度であり、材齢とともに減少しており、28 日以後は 1.6 ~ 1.7 となる。一般に、エーライトおよびビーライトの水和反応式は次のように与えられる<sup>3.4),3.7)</sup>。



安定な CSH の形態を考えると、 $m$  の値はおおよそ 1.7 ~ 1.8 である<sup>3.14)</sup>。これに対し、 $n$  の値はおおよそ 2.0 ~ 4.0 で  $m$  の値に比較して変動が大きい<sup>3.13),3.14)</sup>。これは結合水を測定する際の乾燥条件や測定方法の違いによるものと考えられる。

#### 3 - 4 - 2 アルミネート相の化学水和反応式

$C_3A$  の初期水和は、十分な量のセッコウがあれば、次式で表される。



AFt は、十分な量の硫酸塩がとも存する場合にのみ生成する。AFt の生成により、 $C_3A$  の水和を律速し、反応速度が遅くなる。そして、液相の  $SO_4^{2-}$  濃度が低下すると、AFt は不安定になって、AFm に変わる。



AFm が生成すると、AFt の生成層を破壊して  $C_3A$  の水和が活発になる。一般に、市販セメントは、12 ~ 36 時間でセッコウが AFt の生成に消費され、AFm への変化が始まる。

セッコウを添加しないと、次式のように水和が進行して、いわゆる急結を起こしてしまう。



少量のセッコウが存在する場合には、すべての AFt が AFm に変わってしまったとしても、未水和

の  $C_3A$  が残る．このような場合には， $C_4AH_{13}$  の組成を持つ AFm が生成する．この水和反応式は次で与えられる．

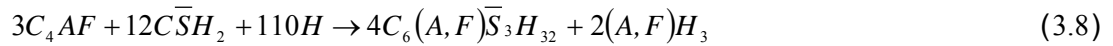


### 3 - 4 - 3 フェライト相の化学水和反応式

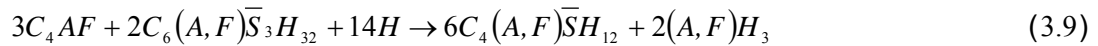
$C_4AF$  の水和反応は，セッコウがとも存する場合には， $C_3A$  と同様である．しかし，反応速度は遅く，発熱も少ない． $C_4AF$  は急結を起こすほど早く水和することはほとんどなく，セッコウによる反応遅延は  $C_3A$  の場合より著しい．

ポルトランドセメント中のフェライト相は  $C_6A_2F$  から  $C_2F$  までの範囲の固溶体であるが，その組成が変化しても反応速度が変わるだけで，水和生成物は変わらない．鉄含有量が増えると，反応は遅くなる．酸化鉄はアルミナと同じ挙動をし，水和生成物中でも A は F に置換できる．

$C_4AF$  の水和初期は，十分な量のセッコウがあれば次式で表される．



セッコウを消失すると，次式で表される．

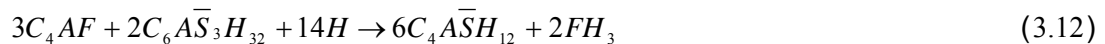
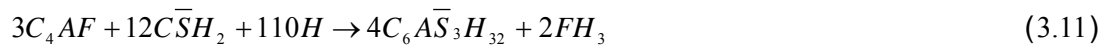


セッコウが添加しない場合，次式で表される．



少量のセッコウが存在する場合には，すべての AFt が AFm に変わってしまっても，未水和の  $C_4AF$  が残る．このような場合には，式(3.10)が生じると考えられる．

$C_4AF$  からの AFt と AFm の組成は  $C_3A$  からの AFt と AFm の組成と同じと仮定すると 式(3.8) ~ 式(3.10)は次式になる．





以上の化学水和反応式より，AFt と AFm を生成するために，C が不足しているため，鉄の非結晶な含水酸化物も生成することとなる．しかし，セメント中では  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{OH}^-$  イオンがほから供給されるので，このような含水酸化物は必ずしも生成しないとも言われている<sup>3,4)</sup>．

### 3 - 4 - 4 各種のクリンカー鉱物および水和生成物の物性値

セメントの水和反応による水和物の生成率を算出するために，各種のクリンカー鉱物とそれらの水和生成物の密度を設定し，モル体積に表されることが必要である．水和熱，結合水量，水酸化カルシウム量などにより水和率あるいは反応率を求めるために，完全水和時の値を定めることも必要である．それらの値は測定条件や測定方法によって変化している．したがって，セメント水和反応および組織形成モデルを検証するために，これらの値を標準化することも必要になる．

#### (1) 密度

キャラクタライゼーションの結果により各種のクリンカー鉱物および水和生成物の組成を設定することが可能であり，それらの1モルあたりの質量を算出することができる．それらの密度を設定すれば，1モルあたりの容積を算出することもできる．したがって，水和反応式の化学量論に従って水和物の量を求めることができる．

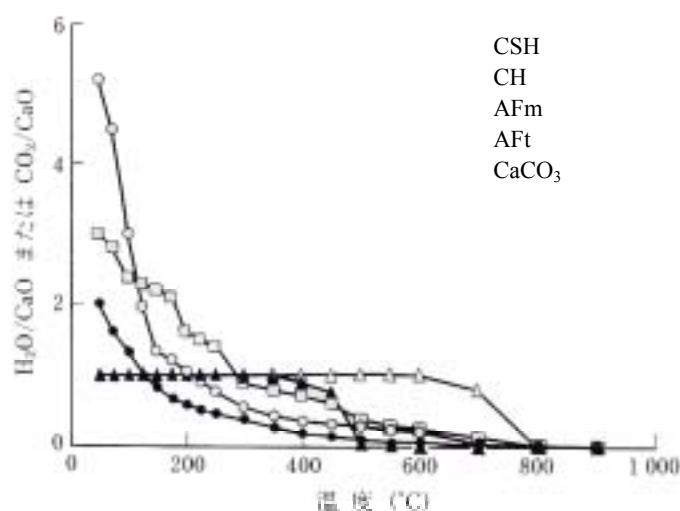


図 3.7 水和物の脱水曲線<sup>3,25)</sup>

図 3.7 には水和物の熱分析の結果を示す<sup>3,25)</sup>．CH は限定された温度範囲で結合水量が脱離するが，CSH，AFt および AFm では非常に広範囲な温度で脱水を示す．このことは，湿度に対して結合している水量が変化することを示しており，乾燥条件によって結合水量が変化する可能性を示している．この変化は水和物の密度が異なるため，計算によって正確な水和物の量を求めることができない．しかし，逆に，各種のクリンカー鉱物と水和物の正確な密

度がわかれば，セメントの水和反応による組織形成をモデル化することができると思われる．  
従来報告されている各種のクリンカー鉱物や水和物の密度は，表3.5のように整理することができる．

表 3.5 各種のクリンカー鉱物や水和物の密度

物質の 名称	参考文献							
	旧 Taylor 3.18)	NIST 3.15)	Smidth 3.22)	新 Taylor 3.23)	Young 3.4)	委員会 3.24)	Jenning 3.14)	Lea 3.7)
C <sub>3</sub> S	3.12-3.25	3.21	3.20	3.15	3.15	3.15	3.15	3.13
C <sub>2</sub> S	3.28	3.28	3.28	3.30	3.31	3.31	3.28	3.28
C <sub>3</sub> A	3.03	3.03	3.03	3.06	3.03	3.03	3.03	3.03
C <sub>4</sub> AF	3.73	3.73	3.77	3.57	3.74	3.74	3.73	3.77
Gypsum	-	2.32	2.32	-	2.32	2.32	2.32	2.32
CSH	-	1.85 (C <sub>1.7</sub> SH <sub>4</sub> )	2.00 (C <sub>1.6</sub> SH <sub>4</sub> )	1.90	2.35	2.35	2.30(sat.) 1.77(dried)	-
CH	-	2.24	2.24	1.77	2.24	2.24	2.242	2.24
AFt	1.73-1.79	1.75	1.76	1.90	1.78	1.78		1.73
AFm	1.95	1.99	1.95	-	2.02	2.02	1.99	1.99
C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>	1.79-1.81	-	1.80	-	-	-	-	1.79-1.81
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	2.02	-		-	2.06	2.06	-	2.02
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	2.522	2.52		-	2.52	2.52	-	2.52
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	1.95-1.97	-	1.97	-	1.95	1.95	-	1.95-198

## (2) 水和熱

各種のポルトランドセメントの水和熱の測定値を表3.6に示す<sup>3.5)</sup>．セメントの種類により水和熱は大きく変化するが，この原因は主にセメント中のクリンカー鉱物の割合がポルトランドセメントの種類によって異なるためである．表3.7には，様々なセメントの水和熱から *Bogue* 式により求めたクリンカー鉱物をもとに，最小二乗法により求めた各種のクリンカー鉱物の水和熱を示す<sup>3.5)</sup>．

表 3.6 各種のポルトランドセメントの水和熱測定値<sup>3.5)</sup>

セメント種別	水和熱(cal/g)		
	7日	28日	91日
普通ポルトランド	70-80	80-90	90-100
早強ポルトランド	75-85	90-100	95-105
中庸熱ポルトランド	55-65	70-80	75-85
高炉セメントB種	55-70	75-85	80-90

第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

フライアッシュセメントB種	55-65	70-80	75-85
---------------	-------	-------	-------

表 3.7 各種のクリンカー鉱物の水和熱<sup>3.5)</sup>

鉱物	水和熱(kJ/kg)							完全水和のエンタルピー(kJ/kg)
	3日	7日	38日	90日	1年	6.5年	13年	
C <sub>3</sub> S	243	222	126	435	490	490	510	-517
C <sub>2</sub> S	50	42	105	176	226	222	247	-262
C <sub>3</sub> A	887	1556	1377	1301	1167	1372	1356	-1144
C <sub>4</sub> AF	289	494	494	410	377	464	427	-418

### 3 - 5 セメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

#### 3 - 5 - 1 セメント硬化体中の固相部と空隙部の算定式

##### (1) 未水和クリンカー鉱物と水和物の量の算定

未水和のクリンカー鉱物, 水和物である固相部および空隙部の体積は, 水和反応式の式(3.2) ~ 式(3.7)と式(3.11) ~ 式(3.13)に従って定めることができる. 空気量の存在を考慮する場合, コンクリート中の  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  およびセッコウにおける最初の濃度は次の式で算出することができる.

$$[i]_0 = \frac{m_i \rho_c (1 - V_{air})}{M_i \left( 1 + w_0 \frac{\rho_c}{\rho_w} + A_0 \frac{\rho_c}{\rho_A} \right)} \quad (3.14)$$

ここに,  $[i]_0$  はクリンカー鉱物  $i$  における最初の濃度 ( $\text{mol/m}^3$ ),  $m_i$  は Bogue 式によるクリンカー鉱物  $i$  の構成率,  $M_i$  はクリンカー鉱物  $i$  の分子量 ( $\text{kg}$ ),  $w_0$  は水セメント比,  $A_0$  は骨材セメント比,  $\rho_w$  は水の密度 ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho_c$  はセメントの密度 ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho_A$  は骨材の密度 ( $\text{kg/m}^3$ ),  $V_{air}$  は空気量 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) である.

水和反応時間  $t$  における未水和クリンカー鉱物  $i$  の濃度  $[i]_t$  は次の式に定義される.

$$[i]_t = \frac{m_i \rho_c (1 - \alpha_i(t))(1 - V_{air})}{M_i \left( 1 + w_0 \frac{\rho_c}{\rho_w} + A_0 \frac{\rho_c}{\rho_A} \right)} \quad (3.15)$$

ここに,  $\alpha_i(t)$  は水和反応時間  $t$  におけるクリンカー鉱物  $i$  の水和率である.

空隙質の水和では, セッコウがとも存するときに, 式(3.4)と式(3.11)が生じており, セッコウが消失してから, 式(3.5)と式(3.12)の反応を開始する. セッコウのなくなる時間  $t^*$  は次式で与えられる.

$$3[C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t^*) + 4[C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) = [C\bar{S}H_2]_0 \quad (3.16)$$

ここに,  $\alpha_{C_3A}(t^*)$  と  $\alpha_{C_4AF}(t^*)$  はそれぞれセッコウのなくなる時間  $t^*$  における  $C_3A$  と  $C_4AF$  の水和率である.

そして,  $AFt$  の存在が消失してから式(3.7)と式(3.13)の反応を開始する. その時間  $t^{**}$  は次式に与えられる.

$$\frac{1}{2}[C_3A]_0(\alpha_{C_3A}(t^{**}) - \alpha_{C_3A}(t^*)) + \frac{2}{3}[C_4AF]_0(\alpha_{C_4AF}(t^{**}) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) = [C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}]_t^* \quad (3.17)$$

ここに、 $\alpha_{C_3A}(t^{**})$ と $\alpha_{C_4AF}(t^{**})$ はそれぞれ AFt のなくなる時間  $t^{**}$  における  $C_3A$  と  $C_4AF$  の水和率である。

式(3.2)～式(3.7)と式(3.11)～式(3.13)を用い、水和反応時間  $t$  における各種の水和物の量、全空隙量を求めることができる。

式(3.2)と(3.3)の CSH 中の  $m$  と  $n$  の値はそれぞれ 1.7 と 4.0 と仮定すると、 $[CSH]_t$  の計算は次式のように計算される。

$$[CSH]_t = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \quad (3.18)$$

ここに、 $[CSH]_t$  は水和反応時間  $t$  における CSH の濃度、 $[C_3S]_0$  は  $C_3S$  の最初の濃度、 $[C_2S]_0$  は  $C_2S$  の最初の濃度、 $\alpha_{C_3S}(t)$  は水和反応時間  $t$  における  $C_3S$  の水和率、 $\alpha_{C_2S}(t)$  は水和反応時間  $t$  における  $C_2S$  の水和率である。

水和反応時間  $t$  における CH の濃度  $[CH]_t$  の計算は次のとおりである。

$0 \leq t \leq t^{**}$  のとき：

$$[CH]_t = 1.3[C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) + 0.3[C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \quad (3.19a)$$

$t > t^{**}$  のとき：

$$[CH]_t = 1.3[C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) + 0.3[C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) - [C_3A]_0(\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^{**})) \quad (3.19b)$$

水和反応時間  $t$  における AFt の濃度  $[AFt]_t$  の計算は次のとおりである。

$0 \leq t \leq t^*$  のとき：

$$[C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}]_t = [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t) + [C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t) \quad (3.20a)$$

$t > t^*$  のとき：

$$[C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}]_t = [C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}]_{t^*} - \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}[C_3A]_0(\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^*)) + \\ \frac{2}{3}[C_4AF]_0(\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) \end{array} \right\} \quad (3.20b)$$

水和反応時間  $t$  における AFm の濃度  $[AFm]_t$  の計算は次のとおりである。

$t^* \leq t \leq t^{**}$  のとき：

$$[C_4\bar{A}SH_{12}]_t = \frac{3}{2}[C_3A]_0(\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^*)) + 2[C_4AF]_0(\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) \quad (3.21a)$$

$t > t^{**}$  のとき :

$$[C_4\bar{A}SH_{12}]_t = [C_4\bar{A}SH_{12}]_{t^{**}} + \left\{ \begin{array}{l} [C_3A]_0(\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^{**})) + \\ [C_4AF]_0(\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^{**})) \end{array} \right\} \quad (3.21b)$$

また, 解析結果と測定結果を比較するために, 計算した各物質の濃度を重量比に換算させる。つまり, セメントペーストあたりの未水和クリンカー鉱物または水和生成物の重量比( $W_t$ )は次式で与えられる。

$$\underline{c} = \frac{1}{1 + w_0} \quad (3.22a)$$

$$W_t = \underline{c} \times \frac{[D]_t \left\{ M \left( 1 + w_0 \frac{\rho_c}{\rho_w} + A_0 \frac{\rho_c}{\rho_A} \right) \right\}}{\rho_c} \quad (3.22b)$$

ここに,  $\underline{c}$  はセメントペーストあたりのセメントの重量比,  $M$  はクリンカー鉱物または水和生成物の分子量,  $[D]_t$  は水和反応時間  $t$  におけるクリンカー鉱物または水和生成物の濃度である。

## (2) 全空隙率の算定

コンクリートの空隙率は水和反応の進行によって減少している。 $V_{por0}$ ,  $V_{bld}$  をそれぞれフレッシュ時のコンクリートの空隙率およびコンクリートのブリーディング率とすると,  $V_{por0}$  は次式で与えられる。

$$V_{por0} = \frac{w_0 \frac{\rho_c}{\rho_w} (1 - V_{air})}{\left( 1 + w_0 \frac{\rho_c}{\rho_w} A_0 \frac{\rho_c}{\rho_A} \right)} + V_{air} - V_{bld} \quad (3.23)$$

したがって, 水和反応時間  $t$  におけるコンクリートの毛細管空隙容積  $V_{por}(t)$  は次式に与えられる。

$$V_{por}(t) = V_{por0} - dv(t) + V_{ch}(t) \quad (3.24)$$

上式で  $dv(t)$  は水和生成物の増加であり, 次式で表される。

$0 \leq t \leq t^*$  のとき :

$$dv(t) = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) \Delta V_1 + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \Delta V_2 + [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t) \Delta V_3 + [C_aAF]_0 \alpha_{C_4AF}(t) \Delta V_4 \quad (3.25a)$$

$t^* \leq t \leq t^{**}$  のとき :

$$dv(t) = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) \Delta V_1 + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \Delta V_2 + [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t^*) \Delta V_3 + [C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) \Delta V_4 + [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^*)) \Delta V_5 + [C_aAF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) \Delta V_6 \quad (3.25b)$$

$t > t^{**}$  のとき :

$$dv(t) = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) \Delta V_1 + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \Delta V_2 + [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t^*) \Delta V_3 + [C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) \Delta V_4 + [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t^{**}) - \alpha_{C_3A}(t^*)) \Delta V_5 + [C_aAF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t^{**}) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) \Delta V_6 + [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^{**})) \Delta V_7 + [C_aAF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^{**})) \Delta V_8 \quad (3.25c)$$

ここに,  $\Delta V_i$  は各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式による水和物の増加率である.

$V_{ch}(t)$  は水和反応に伴う収縮による空隙率であり, 次式で表される.

$0 \leq t \leq t^*$  のとき :

$$V_{ch}(t) = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) \Delta V_{ch1} + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \Delta V_{ch2} + [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t) \Delta V_{ch3} + [C_aAF]_0 \alpha_{C_4AF}(t) \Delta V_{ch4} \quad (3.26a)$$

$t^* \leq t \leq t^{**}$  のとき :

$$V_{ch}(t) = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) \Delta V_{ch1} + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \Delta V_{ch2} + [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t^*) \Delta V_{ch3} + [C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) \Delta V_{ch4} + [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^*)) \Delta V_{ch5} + [C_aAF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) \Delta V_{ch6} \quad (3.26b)$$

$t > t^{**}$  のとき :

$$V_{ch}(t) = [C_3S]_0 \alpha_{C_3S}(t) \Delta V_{ch1} + [C_2S]_0 \alpha_{C_2S}(t) \Delta V_{ch2} + [C_3A]_0 \alpha_{C_3A}(t^*) \Delta V_{ch3} + [C_4AF]_0 \alpha_{C_4AF}(t^*) \Delta V_{ch4} + [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t^{**}) - \alpha_{C_3A}(t^*)) \Delta V_{ch5} + [C_aAF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t^{**}) - \alpha_{C_4AF}(t^*)) \Delta V_{ch6} + [C_3A]_0 (\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t^{**})) \Delta V_{ch7} + [C_aAF]_0 (\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t^{**})) \Delta V_{ch8} \quad (3.26c)$$

ここに,  $\Delta V_{chi}$  は各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式に伴う収縮の生成率である.

### 第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

$\Delta V_i$  と  $\Delta V_{chi}$  の値は、仮定するクリンカー鉱物および水和物の密度の値に依存する。前節に述べたように、水和物の密度は温度、湿度、水セメント比などの影響を受けるため、正確な水和物の増加率や収縮率は得られない。しかし、クリンカー鉱物、水和物、コンクリートのキャラクタライゼーション装置の性能は進歩しており、密度の推定が可能となってきた。表 3.8 に本研究で使用したクリンカー鉱物、セッコウ、水和物の密度を示す。表 3.9 に式(3.2)～式(3.12)における水和物の増加率と収縮率の値を示す。これらの値を用いてコンクリートの全空隙容積を推定することができると思われる。

表 3.8 クリンカー鉱物，セッコウ，水和物の密度

化学組成の略号	分子量 (g/モル)	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	モル体積 (m <sup>3</sup> /モル)
C <sub>3</sub> S	228.3	3210	71.1×10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> S	172.3	3280	52.5×10 <sup>-6</sup>
C <sub>3</sub> A	270.2	3030	89.2×10 <sup>-6</sup>
C <sub>4</sub> AF	481.0	3730	128.9×10 <sup>-6</sup>
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	172.2	2320	74.2×10 <sup>-6</sup>
C <sub>1.7</sub> SH <sub>4</sub>	227.4	2120	107.6×10 <sup>-6</sup>
CH	74.1	2240	33.1×10 <sup>-6</sup>
AFt	1255.3	1700	735.2×10 <sup>-6</sup>
AFm	622.5	1990	312.8×10 <sup>-6</sup>
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	560.0	1900	294.8×10 <sup>-6</sup>
FH <sub>3</sub>	209.4	3000	69.8×10 <sup>-6</sup>
H	18.0	1000	18.0×10 <sup>-6</sup>

表 3.9  $\Delta V_i$  および  $\Delta V_{chi}$  の値

	10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /モル							
式	3.2	3.3	3.4	3.11	3.5	3.12	3.7	3.13
<i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta V_i$	79.53	65.03	423.4	1803.3	24.8	159.3	172.5	235.7
$\Delta V_{chi}$	15.87	12.37	44.6	176.7	47.2	92.7	43.5	52.3

#### 3 - 5 - 2 測定結果と算定結果の比較

セメントの水和生成物を算定するために、各種のクリンカー鉱物の水和率の値が必要である。各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式における水和生成物の空隙率の算定を確認する



ために，水和率の測定値と解析値を使用した．その結果と考察は以下のとおりである．

### (1)水和率の測定値を用いた場合

#### (a)実験概要

水セメント比を 30%とし，養生温度を 20℃とした．セメントの種は普通ポルトランドセメントである．なお，反応率は未水和部分の量を定量し，出発時のクリンカー鉱物量との差より求めた．未水和クリンカー鉱物と AFt の定量は X 線回折法による内部標準法により行い，回折ピークの面積算出は最小二乗法によるピークのプロファイルをフィッティングされて得られた関数を数値積分した．また，CH は示差走査熱測定法（DSC）により定量した．

材齢 28 日までの各種のクリンカー鉱物の水和率および水和生成物量の一覧を表 3.10 に示す．

表 3.10 各種のクリンカー鉱物の水和率，水和物量の測定値と予測値

	未水和 0 日	材齢			
		1 日	3 日	7 日	28 日
C <sub>3</sub> S (wt%)	69.6	52.3	69.3	70.2	73.4
C <sub>2</sub> S (wt%)	10.2	3.9	7.4	13.1	21.0
C <sub>3</sub> A (wt%)	7.9	47.0	73.0	84.0	83.0
C <sub>4</sub> AF (wt%)	7.0	8.6	25.5	35.6	35.7
セッコウ (wt%)	3.32	-	-	-	-
f.CaO (wt%)	0.26	-	-	-	-
CH (wt%)	-	8.5	11.4	13.0	13.5
AFt (wt%)	-	3.2		1.6	0.8
CSH の予測値 (wt%)	-	28.3	37.7	38.8	41.3
CH の予測値 (wt%)	-	11.9	15.4	15.4	16.3
AFt の予測値 (wt%)	-	0.0	0.0	0.0	0.0
AFm の予測値 (wt%)	-	8.0	15.8	19.5	19.3

#### (b)予測結果と考察

表 3.10 に予測の結果を併せて示す．CH において予測結果と測定結果の傾向は等しいが，予測結果の精度は不十分である．これは，水和物の化学式，密度を正確に定量化することができないことが一つの原因である．そして，予測値においてはフレッシュ時のセメントペーストあたりの水和物の量の比率を算定するが，実際の測定値においては，セメント硬化体あたりの水和物量の比率を算定するため，材齢の経過とともに測定結果と予測結果の差が徐々に大きくなる．

### (2)水和率の予測値を用いた場合

第 2 章に提案した各クリンカー鉱物の水和反応速度式を適用し，水和物の生成率を算定する．解析の流れは図 3.8 に示す．図中のループ I では粒度分布により各粒子におけるクリンカ

一鉱物の構成粒子の水和度を計算し、ループ  $i$  で各粒子における粒子の水和率からクリンカー一鉱物の水和率を計算する。ループ  $t$  は時間のループである。セメント粒子は、最小の半径から最大の半径まで水の浸透速度式によって浸透深さを順番に計算する。

解析における入力としては、セメントの粒度分布、セメントの化学組成、セメントの比重、水セメント比、コンクリートの配合、養生方法（水中養生か密封養生）である。出力は、全体の水和度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量および全空隙量である。なお、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$  の基礎浸透速度はそれぞれ  $0.055, 0.008, 0.150, 0.023\mu\text{m}/\text{h}$  とし、遷移浸透深さはそれぞれ  $8.0, 2.0, 11.6, 8.0\mu\text{m}$  とした。

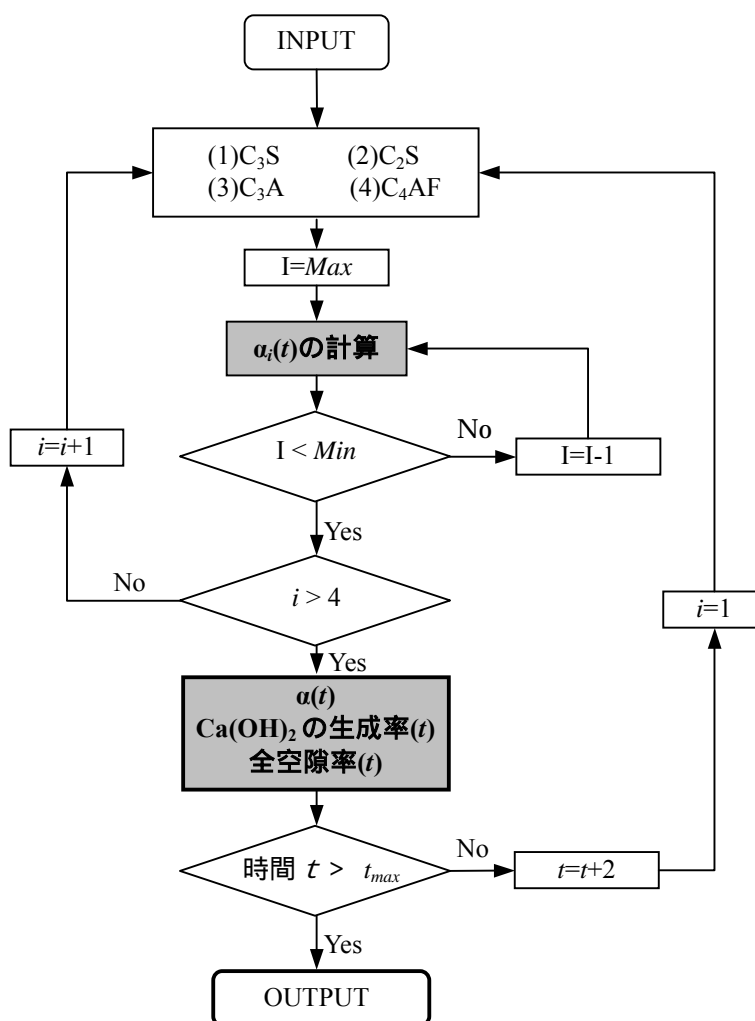


図 3.8 水和物の生成率の解析の流れ

#### (a)水セメント比の影響について

羽原の研究では<sup>3,2)</sup>、普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比  $w_0=0.25 \sim 0.6$  のセメントペーストで 20 水中養生を行っている。結合水量による水和率、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の生成率および全空隙率を経時的に測定している。全空隙率は水銀圧入法によって測定したものである。

### 第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

水和率および全空隙率用試料はD乾燥で前処理している。

解析の入力は上記の条件に次の仮定および条件を加えたものである。ブリーディングが発生しないと仮定するため、ブリーディング率 ( $V_{bld}$ ) は0である。普通ポルトランドセメントの粒度分布の近似式は  $G(x)=1-\exp(-0.052x^{1.012})$  である。各種のクリンカー鉱物構成率は、 $C_3S$  : 48.6% ,  $C_2S$  : 26.5% ,  $C_3A$  : 9.2% ,  $C_4AF$  : 9.1% , 半水セッコウ : 3.4% である。なお、解析時間は 1000 時間である。

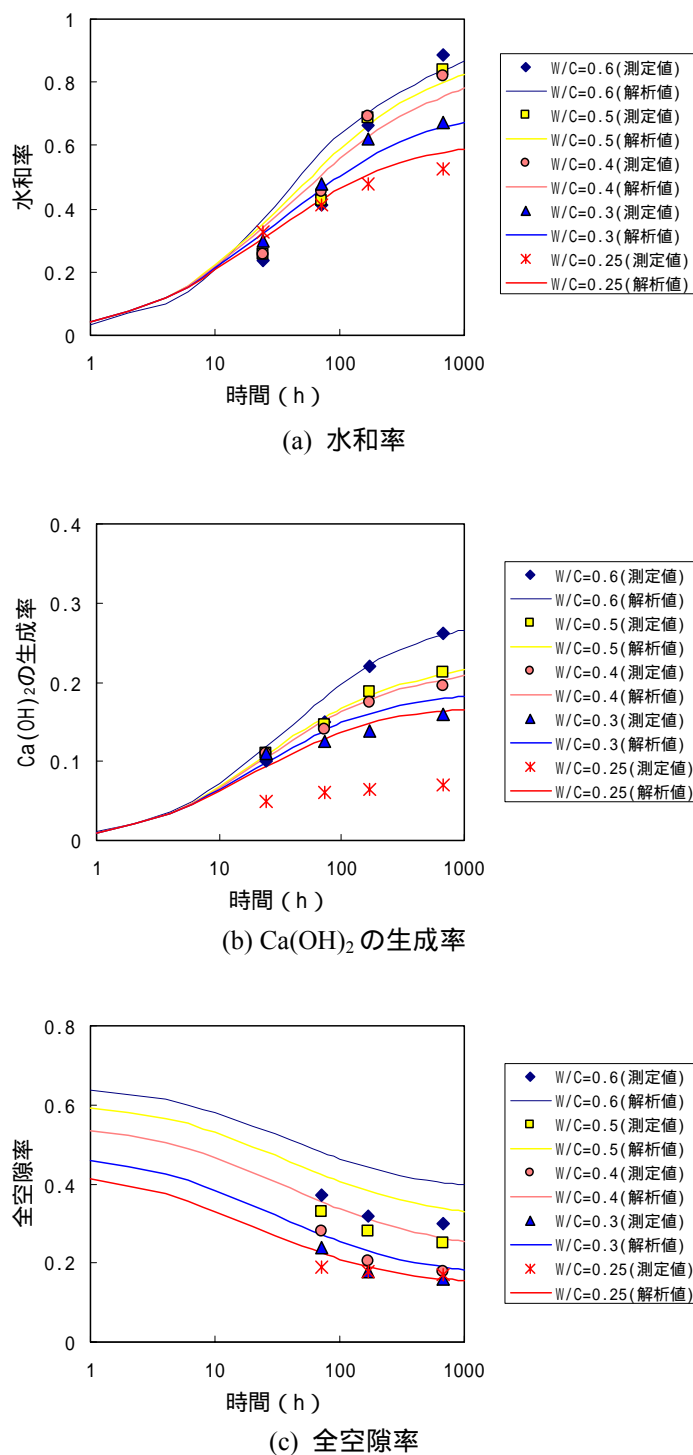


図 3.9 測定結果と解析結果の比較

本解析の結果と羽原の研究の実験結果<sup>3.2)</sup>の比較を図 3.9 に示す。水和率は完全水和時の結合水量に対する所定材齢の結合水量の比率である。完全水和時の結合水量は 0.3 と仮定している。水和率の解析結果は実験結果とほぼ同じである。一般に水セメント比が小さくなると、解析結果は実験結果と良く符合している。

Ca(OH)<sub>2</sub>の生成率はセメントペーストの重量に対するCa(OH)<sub>2</sub>の量の比率である。Ca(OH)<sub>2</sub>はC<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの水和反応により生成する。Ca(OH)<sub>2</sub>の生成率はCSHのC/Sモル比に依存する。Ca(OH)<sub>2</sub>の生成率の解析結果と実験結果の比較を見ると、水セメント比0.25を除いて良好な予測結果が得られた。水セメント比0.25の場合、解析結果は実験結果より大きい。これは、水セメント比が非常に小さい場合、実際のCSHのC/Sモル比は1.7より高いためと思われる。

全空隙率の解析結果と実験結果を比較すると、水セメント比が小さくなると、解析結果と実験結果が徐々に近づいて、水セメント比0.25および0.3のときに解析結果は実験結果とほぼ同じと見なすことができる。この結果は、水セメント比とブリーディング率の関係と同じ傾向と考えられ、水セメント比0.3以下ではブリーディングがほとんど生じないため、解析結果と実験結果はほぼ同じであり、0.3を超えるとブリーディング率が徐々に大きくなるので、解析結果と実験結果の相違が大きくなる。

**(b)セメントの化学組成の影響について**

Ftikosらの研究<sup>3.26)</sup>は、粒度分布が異なる3種類の高ビーライトセメントを用い、気中養生(温度20℃, 相対湿度98%)を行った水セメント比0.3のセメントペーストの結合水量およびCa(OH)<sub>2</sub>の量を経時変化に測定している。3種類の高ビーライトI, IIおよびIIIの粒度分布式はそれぞれ $G(x)=1-\exp(-0.0518x^{0.924})$ ,  $G(x)=1-\exp(-0.0528x^{0.954})$ および $G(x)=1-\exp(-0.0502x^{0.94})$ である。これらの比表面積はほぼ同じである。使用したセメントの組成を表3.11に示す。

**表 3.11 高ビーライトセメントの鉱物構成率**

セメントの種 鉱物の種	高ビーライト I (%)	高ビーライト II (%)	高ビーライト III (%)
C <sub>3</sub> S	45	35	16
C <sub>2</sub> S	28	38	57
C <sub>3</sub> A	11	11	10
C <sub>4</sub> AF	9	9	10

解析の入力は上記の条件に次の仮定および条件を加えたものである。水セメント比は0.3であるため、ブリーディングが発生しない。水和率は完全水和時の結合水量に対する所定材齢の結合水量の比率である。完全水和時の結合水量は0.3と仮定している。Ca(OH)<sub>2</sub>の生成率はセメントペーストの重量に対するCa(OH)<sub>2</sub>の量の比率である。解析時間は1000時間である。

図3.10に解析結果とFtikosらの研究<sup>3.26)</sup>の実験結果の比較を示す。使用した3種類高ビーライトセメントのC<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>AFの構成率はほぼ同じであるため、セメントの水和反応速度はC<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sの構成率に依存する。C<sub>2</sub>S(ビーライト)の反応速度はその他のクリンカー鉱物より遅い。C<sub>2</sub>Sの構成率が大きいほど、水和率とCa(OH)<sub>2</sub>の生成率が低下している。図3.10を見ると、解析結果および実験結果ともこの傾向を示す。さらに、解析結果は実験結果を再現することができることを示す。

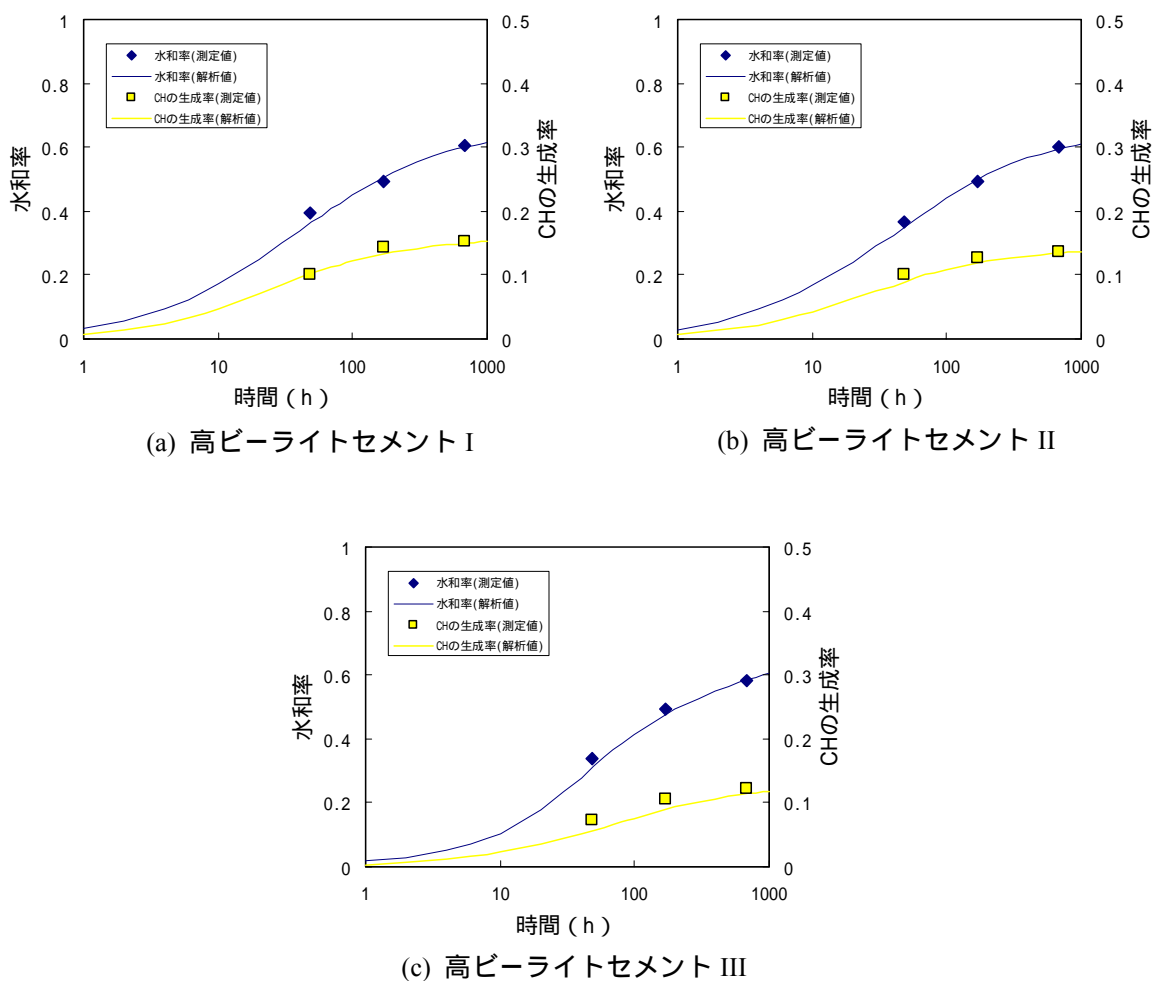


図 3.10 セメントの化学組成の相違による影響

### (c)ブリーディングの影響について

一般に、水セメント比が大きいほどブリーディング率が大きくなる。また、練混ぜのときにセメントの粒子が分散できないとブリーディング率がさらに大きくなる。ブリーディングが発生するとペースト中の水は減少するため、解析するときその影響を考慮する必要があると思われる。空隙は主に水和物が練混ぜの水に満たさない空間であるため、ブリーディングは空隙率に大きな影響を与える。したがって、ブリーディングは全空隙率における解析結果と実験結果の誤差の原因になる。

ブリーディング率を予測するために、水セメント比とブリーディング率の関係を定式化することが必要である。ブリーディングの機構は様々な要因からの影響を受けるため、理論的な式を表現することが困難である。このため、本章は実験的な式を提案する。図 3.11 に水セメント比とブリーディング率の関係を示す。様々なセメントペーストとモルタルのブリーディング率は辻らの研究<sup>3.27)</sup>の測定結果を使用した。この図より、水セメント比が大きいほどブリーディング率が大きくなることが明らかである。図中の実験結果を近似した曲線の式は次

式で表される．

$$V_{bld} = 96.198(w_0)^{3.109} \quad (3.27)$$

ここに， $w_0$  は水セメント比である．

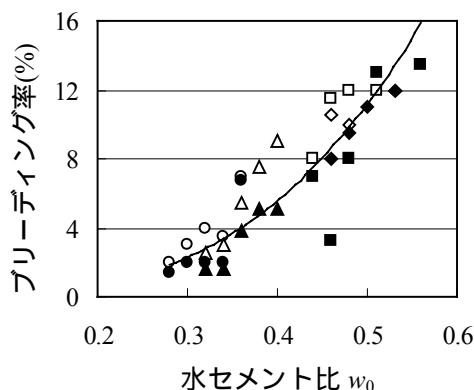


図 3.11 水セメント比とブリーディング率の関係

図 3.12 にブリーディング率を考慮した解析結果と実験結果の比較を示す．この図を見ると，水和率においては図 3.9 と同様な傾向を示しているが，全空隙率においては，解析結果が全空隙率を全体的に再現することができる．このことは，ブリーディング率の影響については，水和率に対して小さい，全空隙率に対して大きいという結果を確認することができた．

図 3.12 より，式(3.27)を用いることによって全空隙率の解析結果と実験結果はほぼ同じである．したがって，フレッシュ状態を考慮したセメントの水和反応と組織形成を解析するために式(3.27)は重要と考えられる．しかし，ブリーディングは様々な要因からの影響を受けるため，式(3.27)を深く検討することが必要である．

### 第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

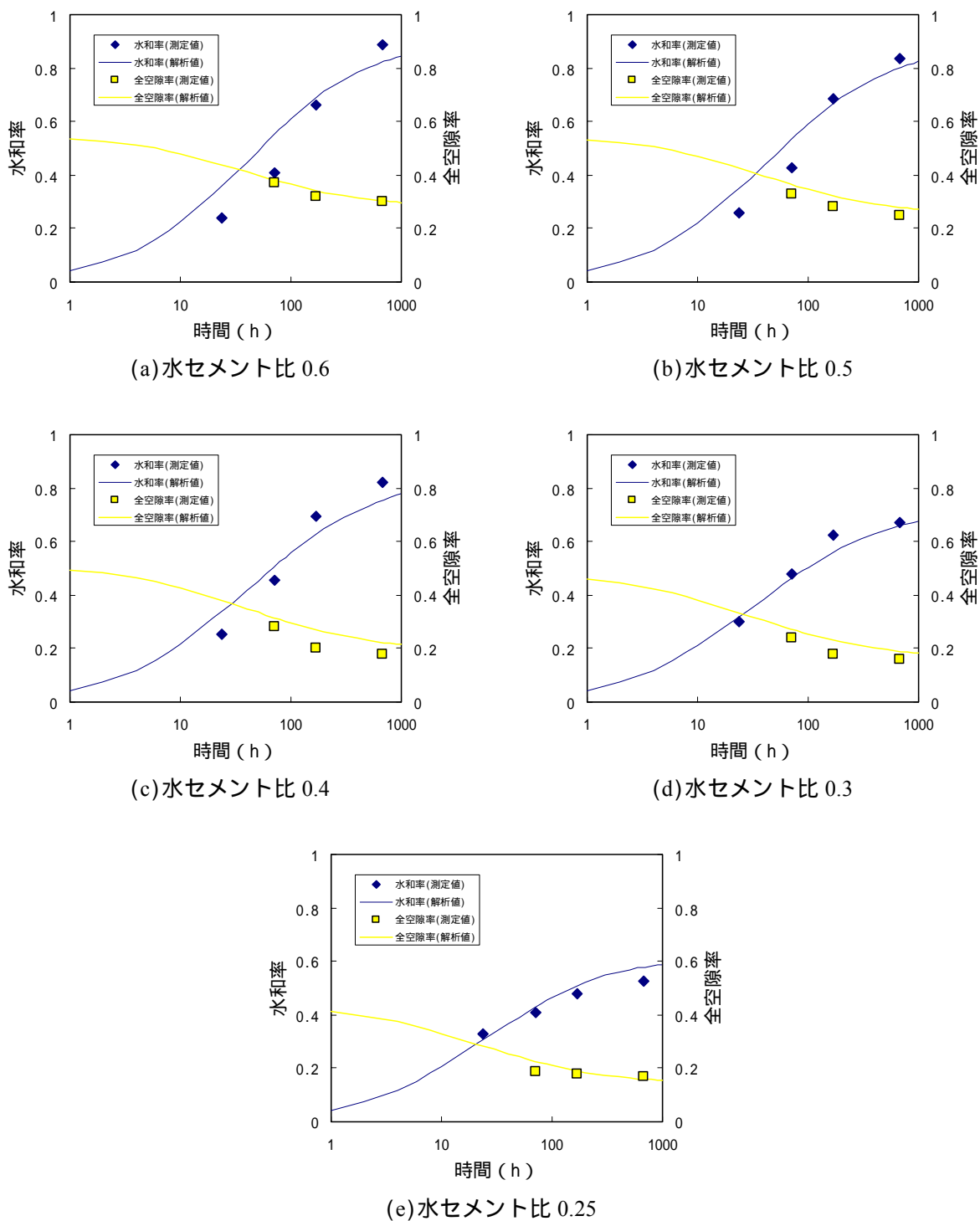


図 3.12 解析結果と測定結果の比較



### 3 - 6 まとめ

本章は、既往の研究を調査することによって各種のクリンカー鉱物の化学水和反応を定式化し、各種の物質（クリンカー鉱物、水和物など）の物性値を設定し、それらを用いた水和生成物の生成率と空隙率の算定結果を測定結果と比較したものである。本章で得られた結論は以下のとおりである。

- 1) 既往の研究におけるセメント硬化体のキャラクタライゼーションの結果により、ポルトランドセメントの主な水和物の種類は CSH, CH, AFt および AFm であった。したがって、考えられる各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式は、 $C_3S$  と  $C_2S$  においてそれぞれ式(3.2)、式(3.3)、 $C_3A$  において式(3.4)、式(3.5)、式(3.7)、 $C_4AF$  において式(3.11)、式(3.12)、式(3.13)であったと思われる。
- 2) 既往研究の調査より、各研究者が使用したクリンカー鉱物と水和生成物の密度が異なることは明らかであった。セメント水和反応と組織形成モデルの信頼性・再現性・精度を確認するため、測定条件と物性値を標準化することが必要であることを示した。なお、本研究で使用した物性値は表 3.8 に示されている。
- 3) 水和生成物の配置場所を考慮せず、第 2 章で提案する各種のクリンカー水和反応の水和反応速度式を用いて、水和生成物の生成率および空隙率を経時的に予測することができた。予測結果は測定結果を全体的に再現することができた。
- 4) 各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式を個々に設定することにより、解析の入力情報としての物性値の設定は単純になることを確認することができた。
- 5) 空隙率における予測結果と測定結果の比較より、フレッシュ時に生成したブリーディング率は空隙率の予測に大きな影響を与えることが明らかとなった。なお、ブリーディング率を実験の近似式によって計算すると、予測結果は測定結果をよく再現することができた。

第3章の参考文献

- 3.1) 内川浩：セメントの材料設計，セラミックス，Vol. 19 No. 5，pp.394-403，1984
- 3.2) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織および空隙構造と物性の関係に関する研究，慶応大学の学位論文，1992
- 3.3) 慶伊富長：反応速度論，東京化学同人，東京，2000
- 3.4) 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
- 3.5) 田澤榮一，佐伯昇（監訳）：コンクリート工学 - 微視構造と材料特性 - ，技報堂出版，東京，1998
- 3.6) 山田順治，有泉昌：わかりやすいセメントとコンクリートの知識，鹿島出版会，東京，1978
- 3.7) Lea, F.M. : *The Chemistry of Cement and Concrete 3<sup>rd</sup> edition* , Edward Arnold , Glasgow , 1970
- 3.8) Neville, A.M. : *Properties of Concrete* , Pittman International Text , London , 1981
- 3.9) Gard, J.A. ,Mohan, K. ,Taylor, H.F.W ,Cliff, A.E. : Analytical Electron Microscopy of Cement Paste: I , Journal of American Ceramic Society , Vol. 63 , pp.336-337 , 1980
- 3.10) Lachowski, E.E. , Mohan, K. , Taylor, H.F.W , Moore, A.E. : Analytical Electron Microscopy of Cement Paste: II, Paste of Portland Cements and Clinkers , Journal of American Ceramic Society , Vol. 63 , pp. 447-452 , 1980
- 3.11) Goto, S. ,Daimon, M. ,Hosaka, G. ,Kondo, R. :Composition and Morphology of Hydrated Tricalcium Silicate , Journal of American Ceramic Society , Vol. 59 No. 7-8 , pp. 281-284 , 1976
- 3.12) Taylor, H.F.W. : Chemistry of Cement Hydration , 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement , Vol. I , pp. 82-110 , 198
- 3.13) Taylor, H.F.W. : Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel , Journal of American Ceramic Society , Vol. 69 No. 6 , pp. 464-467 , 1986
- 3.14) 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 , pp. 855-863 , 2000
- 3.15) Bentz, D.P. : Cellular Automaton Simulation of Cement Hydration and Microstructure Development , Proc. of Modeling and Simulation in Material Science and Engineering , 1994
- 3.16) 沢木大介：セメント水和生成物の形態，セメント・コンクリート，No.654，pp.66-67，2001
- 3.17) Daimon, M. , Abo-El-Enein, S.A. , Hosaka, G. , Goto, S. , Kondo, R. : Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate , Journal of American Ceramic Society , Vol. 60 No.3-4 , pp. 110-114 , 1977
- 3.18) Taylor, H.F.W : *The Chemistry of Cement* , Academic Press , 1964
- 3.19) セメント協会：C&C エンサイクロペディア，セメント協会，22-23pp.，東京，1996
- 3.20) Powers, T.C. : Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste , Journal of American Ceramic Society , Vol. 41 No. 1 , pp. 1-6 , 1958
- 3.21) Uchikawa, H. , Uchida, S. , Hanehara, S : Measuring Method of Pore Structure in Hardened Cement Paste , *il cemento* , Vol. 88 , pp.67-90 , 1991
- 3.22) Smidth, F.L. : Prediction of Cement Properties from Description of the Hydration Processes , Proc. of

### 第3章 ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う水和生成物の算定

- 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement , Vol. 4 , pp. 504-510 , 1992
- 3.23) Taylor, H.F.W : *The Chemistry of Cement* , Academic Press , 1990
- 3.24) 日本コンクリート工学協会反応モデル解析研究委員会:セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム , 1996
- 3.25) 後藤孝治:セメントコンクリートの反応モデル解析の研究について ,コンクリート工学 ,Vol. 35 No. 2 , pp.11-19 , 1997
- 3.26) Ftikos , Ch. , et. al. : Preparation and Hydration Study of Rich C<sub>2</sub>S Cement , Cement and Concrete Research , pp.934-940 , 1990
- 3.27) Tsuji, M , Sakai, H. : Fundamental Study on Bleeding Mechanism , Semento Nenpo , Vol. 37 , pp.229-232 , 1983