

第2章 乾燥を受けるコンクリート部材の水和度

2.1 はじめに

セメントは水との反応により水和物を生成し、硬化することによってその物性を刻々と変化させる。セメントの水和の進行に関連して水和組織のモデル化、空隙と強度の関係[2.1]、水分の存在形態[2.2]、乾燥収縮[2.3]などの研究が古くから行われており、セメントペーストの物性からコンクリートの物性を推定することも試みられている。また最近では、セメントの水和進行に関する研究として、仕入ら[2.4] [2.5]はセメントペーストの水和発熱量から水和の進行を推定し調合・養生条件との関係を調べている。また、大井[2.6]は粉末法 X 線回折の結果からセメントの水和率を求め、骨材混入の影響を除去する統計的解析を含む分析方法を示している。水和反応に関しては、友澤[2.7]は速度論的モデルと強度発現の特性を結合した理論を提案し、後藤ら[2.8]はセメントの微粒子の凝集モデルと水和反応速度の水和進行後の細孔構造をモデル化した。また、桂ら[2.9]はセメントの水和率をパラメータとしたセメント粒子間の接触面積の変化によって記述される強度発現モデルを提案した。同様の方法により伊藤ら[2.10] [2.11]は接触面積の幾何学的関係から強度比を求め、長期材齢時の強度を予測する方法を示し、各種混和材を含む硬化セメントペーストの水和度と圧縮強度の関係にも適用できるとしている。

本研究では若材齢からの乾燥問題を取り扱っており、このような場合、コンクリート部材では部材内の各点において乾燥の程度が異なり、従って、セメントの水和進行の程度もかなり違った状態となる。このようなセメントの水和進行および乾燥による水和の阻害の問題は、乾燥収縮応力解析やひび割れの発生条件を検討する上においても基本事項となる。そこで、本章では乾燥を受けない場合の水和の進行は、2 次の反応速度式を用いて数式化を行うこととした。また、乾燥過程下にあるセメントの水和の進行については、文献[2.12] [2.13]を参考にし、その内容を簡潔に整理することにした。

2.2 コンクリート部材の水和度の進行

2.2.1 水和度の定義

水和度の定義や測定方法を明らかにしようとした場合、水和反応によって生成する物質、その構造の特定、生成過程、さらには生成物質の量が厳密に測定されているかどうかなどが中心的な課題となる。本研究において必要となる水和度は、実用的な範囲で水和の進行を全体的に表し得るものであればよいので、厳密な議論は必要とはならない。

セメントの水和の進行を表す物理量に関しては種々のものが考えられるが、部材内の水分量を拡散方程式で計算しようとした場合、直接的に結合水量 w_n の値が必要となる。そこで、水和度は一般には完全結合水量に対する「ある材齢における使用セメント量あたりの結合水量」の比として表されることが多く、ここでは水和反応の進行を結合水量 w_n の変化で表す。ところで、完全結合水量は、水和反応が終結した状態のセメント量あたりの結合水量であるが、現実的には、未水和粒子が残存したまま、見掛け上水和が終了したとみなされる状態に至り、完全結合水量よりもかなり低い結合水量で増加がほぼ停止する。本論のように、ある条件下で刻々の水和度の進行状況を数式化する場合、ある期間での見掛け上の終局値は結合水量を設定し、これを基準にして水和度を表す方法が合理的である。そこで、水和がほぼ終了したとみなせる時点での結合水量を終局結合水量とし、次式によって水和度を表す。

$$m = \frac{w_n}{W_n} \quad (2.2.1)$$

ここに、 m : 水和度

w_n : 任意の材齢における使用したセメント量あたりの結合水量(g/g)

W_n : 使用したセメント量あたりの終局結合水量(g/g)

式(2.2.1)は非乾燥状態の場合の W_n に対して相対的にどの程度の位置にあるのかを示したことになり、この m を水和度と定義することにする。 m は 0 から 1 までの値を取ることができ、解析に用いるすべての材料定数を m との関係で整理することで材齢の影響を消去することができる。この方法は Bazant ら[2.14]の換算材齢の考え方と同じである。

2.2.2 乾燥を受けない場合の水和速度式

セメントペースト中に存在する水分を結合水量 w_n の経時変化として表せば、図 2.2.1 のように模式図的に表すことができる。(a)は乾燥を受けずにシール養生された場合で、結合水量 w_n は材齢の進行とともに増大して、終局値に到達する。これに対して(b)は乾燥を受ける場合で、 w_n の進行はシール養生の場合に比べて水和反応が抑制されて小さくなる。このような場合の w_n が必要となり、乾燥が水和進行に対してどのようなメカニズムで阻害を引き起こすのかを解明することが重要ではあるが、乾燥の程度と水和進行過程を簡便に利用しやすい形で数式化することにする。乾燥を受ける場合の w_n の進行を直接実験データとして得ることは不可能であるため、ここではシール状態の w_n について表示式を求め、これを基に乾燥条件下の場合の w_n の進行を推定することにする。

そこで乾燥を受けない場合の w_n の進行は、反応物質の時間的増加量が未反応物質の量に比例するという 2 次の反応速度論[2.15]を適用すると次式のように表される。

$$\frac{dw_n}{dt} = \alpha(W_n - w_n)^2 \quad (2.2.2)$$

式(2.2.2)は、最終的に水和反応に消費される水の量をあらかじめ実測しておき、水和の速度はこの残存量に依存するという考えである。この式は実験定数として W_n を導入するため、理論式として洗練さは欠けるが、終局値を押さえているため実測データに比較的よくあわせやすい。また、 α が定数であるため式(2.2.2)を解くと次式のような双曲線式となり取り扱いが簡単となる。

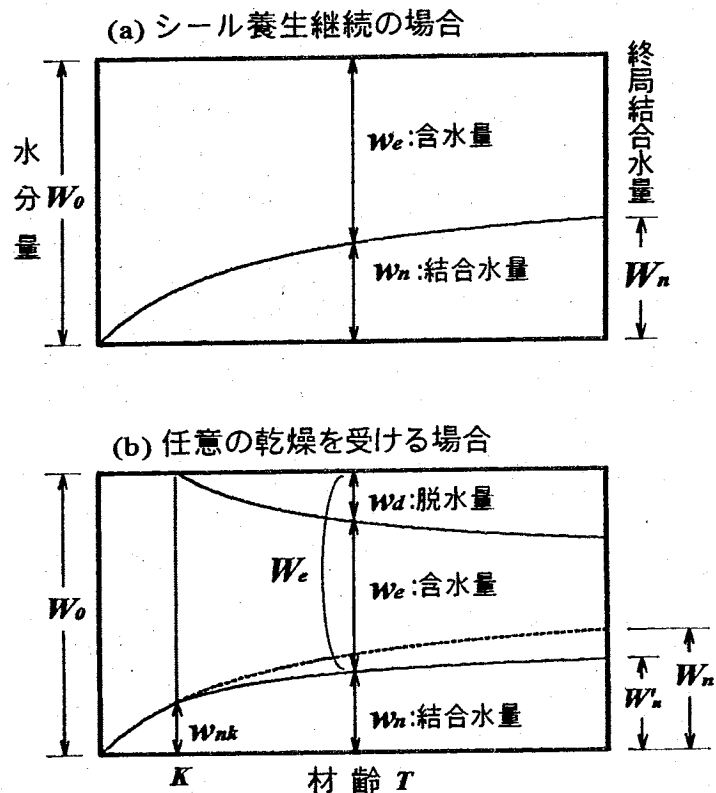


図 2.2.1 セメントペースト中に存在する種々の水分の時間変化

$$w_n = \frac{W_n t}{\frac{1}{\alpha W_n} + t} \quad (2.2.3)$$

式(2.2.3)を式(2.2.1)に代入すれば、水和度 m は式(2.2.4)で表される。

$$m = \frac{t}{\frac{1}{\alpha W_n} + t} \quad (2.2.4)$$

2. 2. 3 乾燥を受ける場合の水和速度式

図 2.2.1(b)に示すように、水和の進行途中で乾燥を受けた場合、水和の必要な水分が減少するため、終局結合水量は減少する。そこで、乾燥を受けない場合の式(2.2.2)を基準にして、乾燥の影響を含んだ式を導くために、ここでは式(2.2.2)の係数 α を一定とし、終局結合水量 W_n が乾燥の程度に応じて減少するとする手法を用いる。水分を失うことによって今後の水和進行がどう影響を受けるかということを考える場合、現在含有している水分量に対して、乾燥によってどれだけ失ったかということによって乾燥の程度を表すことが適切と考えられる。

いま、含有水分量(蒸発可能水)が w_e の時に、微小時間内に失った水分量を dw_d とする時、乾燥の程度を乾燥度 P の変化とし次式で表す。

$$dP = \frac{dw_d}{w_e} \quad (2.2.5)$$

材齢 K より乾燥を開始した時の材齢 t における乾燥度 P は次式で表される。

$$P = \int_K^t \frac{dw_d}{w_e} = \int_K^t \frac{\dot{w}_d}{w_e} dt \quad (2.2.6)$$

式(2.2.5)、(2.2.6)は乾燥度の増加は失った水分量の増加のみによって生じるものであり、水和の進行に伴う含有水分量の変化によって影響を受けないようになっている。ところで、乾燥度と終局結合水量との関係を求めるために、両者の関係を実測データとして捉える必要があるが、すべての場合については求めることは不可能である。そこで、図 2.2.2 に示すように、材齢 K において一定の脱水

w_{dk} を受け、以後水分の出入りがない状態を基本となる乾燥条件と設定し、その状態での乾燥度と終局結合水量との関係を実測することによって任意の乾燥履歴の場合に拡張できるように理論化するものとする。乾燥度を求めると、図 2.2.2 のように瞬間的に矩形形状の w_{dk} を与える時、式(2.2.3) は次のようになる。

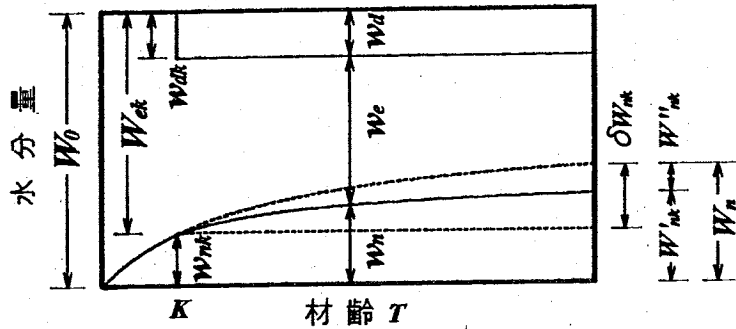


図 2.2.2 材齢 K において矩形形状の乾燥を受ける場合の結合水量の進行

$$P = \int_0^{w_{dk}} \frac{dw_d}{W_{ek} - w_d} = \ln \frac{W_{ek}}{W_{ek} - w_{dk}} \quad (2.2.7)$$

乾燥度 P は材齢 K において失った水分 w_{dk} のみに依存し、その後の水和の進行には無関係である。従って、 P は初期条件の役割を果たすことになる。

次に、 P と W''_{nk} との関係を実測データより求めることになる。 W''_{nk} は同じ乾燥度を与えた場合でも、乾燥時材齢 K によって著しく影響を受ける。そこで、次のように規準化した値を用いてみることにする。いま、乾燥度の増分 dP が生じ、その結果として終局結合水量が dW''_n だけ減少したとする。この dW''_n を δW_n (その以後乾燥を生じないとした時の終局結合水量の増分) で次式のように無次元化する。

$$dQ = \frac{dW''_n}{\delta W_n} \quad (2.2.8)$$

ここに、 Q : 終局結合水量低減比

式(2.2.8)を材齢 K において矩形形状の乾燥を与えた場合に当てはめると次式のようになる。

$$Q = \int_0^{W''_{nk}} \frac{dW''_n}{\delta W_{nk} - W''_n} = \ln \frac{\delta W_{nk}}{\delta W_{nk} - W''_{nk}} \quad (2.2.9)$$

ここでは、 P との関係のかわりに P と Q との関係で実測データを整理し、式を求めることにする。

$$Q = f(P) \quad (2.2.10)$$

このように規準化することによって、 K が大きい場合も W''_{nk} だけ小さくなるが、同時に、 δW_{nk} も小さくなるので、 K の影響が消去される。 P に対する W''_{nk} が求まれば式(2.2.2)における W_n を $(W_n - W''_{nk})$ に置き換えた次式が材齢 K 以降の結合水量の進行を表すことになる。

$$\frac{dw_n}{dT} = \alpha(W_n - W''_{nk} - w_n)^2 \quad (2.2.11)$$

式(2.2.11)を解くと次式となる。

$$w_n = w_{nk} + \frac{(W'_{nk} - w_{nk})(T - K)}{\frac{1}{\alpha(W'_{nk} - w_{nk})} + (T - K)} \quad (2.2.12)$$

竹田[2.12]は式(2.2.12)の妥当性を確認するために材齢 K において各種の乾燥度 P を与え、以後シール養生を継続した場合の結合水量を測定した。その結果、乾燥度 P が大きくなるほどその後の結合水量は低下し、終局結合水量も小さくなることを示している。また、 P - Q 関係は乾燥を与えた材齢および水セメント比にかかわらずほぼ直線関係になり、乾燥過程下にある水和の進行が定量的に推定できるとしている。

2.3 乾燥を受けないコンクリートの水和度の決定

2.3.1 実験計画

式(2.2.4)により水和度 m を表すことにしたが、最終的な結合水量 W_n は使用したセメント量あたりの値であるから、もはや理論的には決められなく、各種条件ごとに実験により求めなければならない。しかしながら、乾燥履歴によって W_n は異なるが、この変化によってそれぞれ W_n を設定していたのでは、式(2.2.4)は利用できない。そこで、本論では、 W_n を水セメント比ごとに設定することにする。これは、空隙やセメント粒子の分散によって決まる組織の骨格構造が水セメント比によって決まるとするものである。水和度の測定方法に関しては、水和反応によって生成する物質、その構造の特定、生成過程、さらには生成物質が厳密に測定されているかどうかなどの課題があるが、ここでは実用的な範囲であれば、実測が手軽である間接的な物理量でも十分である。そこで乾燥を受けないコンクリートの水和度は、セメント量あたりの結合水量によって求めることとする。

水和度の進行速度は、水セメント比・養生条件・セメントの種類などによって大きく異なるが、ここでは養生条件・セメントの種類を一定とし、水セメント比をパラメータとした水和進行式を求めることにする。

2.3.2 使用材料および調合

使用したセメントは普通ポルトランドセメントで、養生条件は温度 20℃封かん養生である。表 2.3.1 に一覧を示す。調合 A~E はコンクリートで、F~I はセメントペーストである。調合 A~C の水セメント比はレディーミクストコンクリートを使用したため調合上の水セメント比ではなく、打設時に含水率を測定し、水セメント比を逆算した値を用いた。(レディーミクストコンクリート製造において単位水量の管理は骨材の表面水量の測定精度と水量の調整方法に影響されるため、必ずしも調合における単位水量が実際の単位水量とはならない。)

表 2.3.1 コンクリート、セメントペーストの一覧

調合	種類	水セメント比 (%)	測定材齢 (日)
A	レディーミクスト コンクリート	64.4	1, 3, 7, 28, 112
B		75.8	3, 7, 28, 112, 365
C		41.9	3, 7, 28, 112, 365
D	コンクリート	75	2, 3, 5, 8, 15, 28, 63, 182, 380, 684
E		55	2, 3, 5, 7, 14, 28, 63, 224, 400, 710
F	セメントペースト	35	3, 7, 28, 77
G		45	3, 7, 28, 77
H		55	3, 7, 28, 77
I		65	3, 7, 28, 77

2.3.3 結合水量の推定方法

硬化セメントペースト中に存在する水分は 105°C の乾燥条件下で蒸発可能な水分かどうかによって大きく二つに分類される。蒸発可能な水分は物理的結合水、蒸発不可能な水分は化学的結合水とすることができるが、物理的結合水は固着の程度によってさらに自由水と吸着水とに分けられる。結合水量はセメントペースト中の物理的結合水を測定することにより求める。

セメントペーストの場合はシール養生を継続した $\phi 5 \times 10 \text{cm}$ の供試体について、圧縮強度試験実施後の試片を、また、コンクリートの場合はシール養生を継続した $\phi 10 \times 20 \text{cm}$ の供試体について、割裂強度試験実施後の試片を用いて行った。その試片を微粉末にし、105°C の乾燥炉で 24 時間乾燥させてその質量変化を測定することにより含水量を算出した。また、セメントペーストの場合は式(2.3.1)に示すように、その試料を 1000°C の電気炉にて 4 時間強熱減量を行い質量を測定し、105°C ~ 1000°C 間の質量変化から結合水量を算出した。コンクリートの場合は 105°C ~ 1000°C 間の質量変化を測定した場合、骨材に含まれる水分量も測定することになる。そこで結合水量は、打設時に含まれている水分量から含水量を差し引くことから求めた。

$$w_n / C = \frac{W_{105} - W_{1000}}{W_c} \quad (2.3.1)$$

ここに、 w_n / C : セメント量あたり結合水量(%)

W_c : セメント質量(g)

W_{105} : 105°C における定質量(絶乾質量)(g)

W_{1000} : 1000°C における定質量(g)

2.3.4 試験結果

図 2.3.1 に結合水量の測定結果の経時変化を示す。縦軸はセメント質量あたりの結合水量として示している。これによると、水セメント比が大きくなるほど、結合水量が大きくなっているのが分かる。これは、セメント粒子の分散は水セメント比が大きいほど容易なため、水との接触の度合いも大きくなるためである。また、封かん養生の場合、完全結合水量は 25% 程度であるといわれており[2.16]、その値より若干小さくなっている。図中には測定値をプロットしているが、このデータを双曲線式である式(2.2.3)に当てはめてみると図中の実線のようになる。ペーストの場合、長期において実線は実測値を下回り水和の進行を正確には表しきれていない。実測値のぼらつきもあり、単純な双曲線式では完全には表しきれないが、全体的には良くあっていると思われる。また、 $a = 1/\alpha W_n$ とすると水和の進行式である式(2.2.4)は次式のように単純な双曲線式として表される。

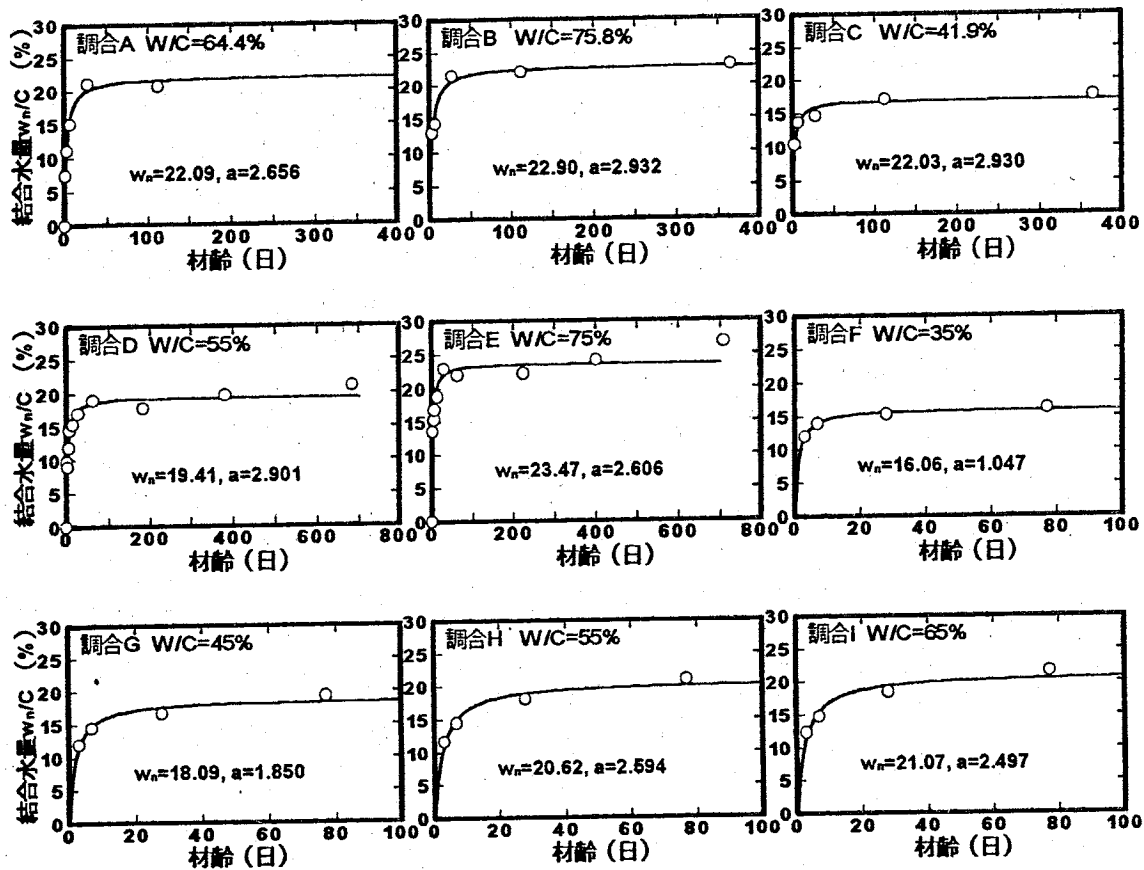


図 2.3.1 結合水量の経時変化

$$m = \frac{w_n}{W_n} = \frac{t}{a+t} \quad (2.3.2)$$

ここに, m : 水和度

w_n : 任意の材齢における使用したセメント量あたりの結合水量(g/g)

W_n : 使用したセメント量あたりの終局結合水量(g/g)

a : 水和の進行し易さを表す係数

t : 材齢 (日)

2. 3. 5 乾燥を受けないコンクリートの水和進行式

図 2.3.1 から得られた終局結合水量 W_n と係数 a を横軸に水セメント比をとってプロットしてみると図 2.3.2 のようになる。終局結合水量 W_n は水セメント比が大きくなるほど直線的に増加し、係数 a は水セメント比が大きくなるほど増加するものの水セメント比 65% あたりで頭打ちとなる。ともに水セメント比と良い相関関係がある。図中の実線は近似曲線であり、終局結合水量 W_n および係数 a は式(2.3.3),

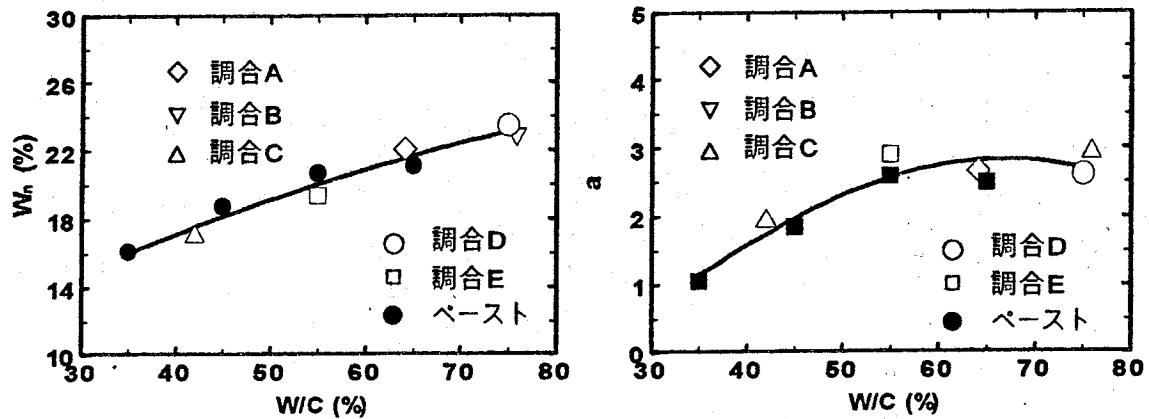


図 2.3.2 W_nおよび a と水セメント比の関係

式(2.3.4)によって表すことができる。この実験は限られた範囲のもので、終局値 W_n と係数 a に関して一般的な結論を得ることはできないが、本実験範囲内での実験データとして、水和の進行式は、水セメント比をパラメータとした式(2.3.4)で決定する係数 a を用いた式(2.3.3)によって定め、結合水の終局値 W_n は式(2.3.3)によって求めることができる。よって以後、乾燥収縮応力解析の有限要素法プログラムにおいて、水セメント比をパラメータとした水和進行式および最終結合水量を解析プログラムに組み込み計算を行うことにする。

$$W_n = (4.3464 + 0.0663x - 0.0002x^2)^{1.5} \quad (2.3.3)$$

$$a = (-3.4519 + 0.1796x - 0.0015x^2)^{1.5} \quad (2.3.4)$$

2.4 第2章のまとめ

第2章では、本研究において最も基本的であり、かつ、最も重要な事項となる若材齢からの乾燥を受けるセメントの水和について述べた。要約すると以下ようになる。

1. シール養生を継続した場合の結合水量 w_n と、その最終値 W_n の比 (w_n/W_n) を水和度 m と定義した。
2. 乾燥を受けない場合の結合水量 w_n の進行式は2次の反応速度論を適用した。また、乾燥を受けられる場合にはセメントの水和反応は抑制されるが、最終の結合水量 W_n が乾燥の程度によって低減される (W_n) という考え方を採用した。
3. 養生条件および使用セメントが同じ場合の水和の進行は水セメント比に依存し、水セメント比をパラメータとして水和進行式を決定できる。

【第2章の参考文献】

- [2.1] Powers, T. C. and Brownyard, T. L. : Studies of the physical properties of hardened portland cement paste, Part 1~9, Journal of the American Concrete Institute, Vol. 18, No. 2, 1946.10 ~Vol. 18, No. 8, 1947. 4
- [2.2] Feldman, R. F. and Sereda, P. J. : A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption - length change and mechanical properties, Materials and Structures (RILEM), Vol.1, No. 6, 1968
- [2.3] Powers, T. C. : Mechanisms of Shrinkage and reversible creep of hardened cement paste, Proceedings of an International Conference on the Structure of Concrete and its behavior under Load, London, Cement and Concrete Association, pp. 319-344, 1965. 9
- [2.4] 仕入豊和・地濃茂雄:コンクリートの凝結硬化に及ぼす温度条件(20~90°C)の影響—セメントの水和反応過程からの考察—, 日本建築学会論文報告集, No. 293, pp. 1-10, 1980. 10
- [2.5] 仕入豊和・地濃茂雄:コンクリートの凝結硬化に及ぼす温度条件(20~90°C)の影響—セメントの水和反応過程からの考察—, 日本建築学会論文報告集, No. 313, pp. 1-11 1982.3
- [2.6] 大井孝和:コンクリート供試体におけるセメント水和の進行とコンクリート強度発現の関係, 日本建築学会論文報告集, No. 343, pp. 1-11, 1984. 9
- [2.7] 友澤史紀:コンクリートの強度発現に関する速度論的研究—プロクター貫入抵抗値の経時変化からの考察—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 1026-1027, 1971. 10
- [2.8] 後藤孝治・魚本健人:セメントの水和反応による強度発現のモデル化, 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論文集, pp. 7-12, 1996
- [2.9] 桂 修・森本丈太郎・名和豊春:セメントの水和反応を考慮した強度発現モデルに関する一考察, 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論文集, pp. 109-114, 1996
- [2.10] 伊藤憲雄・三橋博三・中村 裕・安立直也・吉田久嗣:硬化セメントペーストおよびモルタルの強度特性と空隙構造の関係に関する一考察, 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論文集, pp. 93-100, 1996
- [2.11] 伊藤憲雄・三橋博三・中村 裕・安立直也・吉田久嗣:混和材を混入したセメントペーストの水和度と強度性状に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 2, pp. 547-552, 1998
- [2.12] 竹田吉紹:早期材齢から乾燥を受けるコンクリートの力学特性に関する研究, 大分大学学位論文, 1999. 3
- [2.13] 永松静也・竹田吉紹・佐藤嘉昭:乾燥を受けるセメント硬化体の水和の進行を表す式, 日本建築学会論文報告集, No. 361, pp. 21-30, 1986. 3

- [2.14] Bazant, Z. P. and Najjar, L. J. : Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete, *Materials and Structures(RILEM)*, Vol.15, No.25, pp.3-20, 1972
- [2.15] 広田鋼蔵・桑田敬治:反応速度学, 共立全書 127, 共立出版, 1978
- [2.16] 河角 誠・関 慎吾・笠原 清・栗山武雄: セメントの水和と内部水の粘性からみたコンクリートのクリープ特性, *土木学会論文集*, No. 321, pp. 167-175, 1982. 5