

ポルトランドセメントペーストの強度発現速度のモデル化

Computational Model for Strength Development of Hardened Cement Paste

魚 本 健 人*・後 藤 孝 治*

Taketo UOMOTO and Takaharu GOTO

1. はじめに

ポルトランドセメントペースト硬化体の強度は硬化体の組織構造が大きく影響を与えることが知られている。セメントペースト硬化体の組織構造は、セメント水和反応の結果として形成されるが、水和物結晶間の物理的な構造と、水和物結晶自身の構造と考慮する必要がある。水和物結晶自身の構造はその水和物の種類で異なり、また生成する温度などにより異なる。水和物結晶間の物理的な構造は、それらが生成する空間が関係するので、水セメント比のような液体と固体の位置関係を決定づける要素が強く影響する。したがって、ポルトランドセメントペースト硬化体の組織形成には、純化学的なセメントの水和反応だけではなく、水セメント比などの物理的な因子も強く影響すると考えられる。

そこで、これらセメント硬化体の組織構造の形成に重要であるセメントの水和反応と水セメント比の影響を組み合わせたモデルから、セメント水和反応によって結果的に形成されるセメント硬化体の組織構造との関係から強度発現速度を定量化することを試みた。

2. セメントの硬化体強度発現モデル

2.1 セメント水和反応

セメントの水和反応を Powers¹⁾らのモデルを参考にして、水セメント40%の時に完全に水和し、またもともと水が占めていた空隙を生成した水和物によりすべて充填すると仮定した。この場合、セメント粒子の比重を3.15とすると、水和後の体積は未水和時の体積の約2.26倍となる。

2.2 セメント強度発現の基本モデル

基本モデルは前報²⁾で示したように、セメントの強度はセメントの水和反応によって水和物がもとの粒子の外側に生成することで、隣接する粒子と接触しその接触面積に比例して強度が増加すると考える。この場合に、セ

*東京大学生産技術研究所 第5部

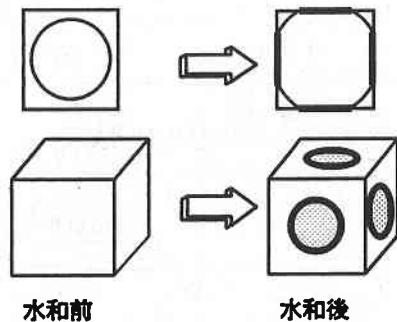


図1 セメント強度発現モデルの概念

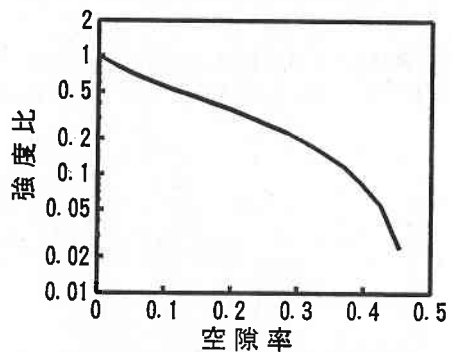


図2 モデルによる強度と空隙率の関係

メントの水和物の種類は考慮せず、生成する水和物は一定体積の増加をすると考える。このモデルを図1に示す。また、このモデルで接触面積と強度が比例するとして、空隙率と強度との関係を計算したのが図2である。この場合には、空隙率と強度とがある一定の関係で示される。

2.3 水セメント比の影響に関するモデル

セメント粒子の粒径がすべて同一であると仮定した時には、水セメント比が異なってもすべての粒子が均一に分散すると考えると、強度発現の基本モデルでは球の大きさに対する立方体の大きさの比で水セメント比を表すことができる。その関係を以下に示す。

すなわち、セメント粒子は球形で、質量を W_c 、体積を V_c 、粒子半径を r_c 、比重を ρ_c 、水の質量を W_w 、体積 V_w 、比重を ρ_w とし、モデルの立方体の一辺の長さを L とすると、

$$L = (V_c + V_w)^{1/3} \tag{1}$$

である。

また、立方体の一辺の長さ L と球の直径との比 R は、

$$R = L / (2 \times r_c) \tag{2}$$

であるので、 W/C と R との関係を、

$$\begin{aligned} W/C &= W_w / W_c = (V_w \times \rho_w) / (V_c \times \rho_c) \\ &= (V_w / V_c) \times (\rho_w / \rho_c) = (L^3 / V_c - 1) \times (\rho_w / \rho_c) \\ &= (L^3 / (4/3 \times \pi \times r_c^3) - 1) \times (\rho_w / \rho_c) \\ &= (6/\pi \times R^3 - 1) \times (\rho_w / \rho_c) \end{aligned} \tag{3}$$

と表すことができる。このモデルを以下「均一分散モデル」と称す。

次に、セメント粒子が 2 種類の粒径を有すると仮定する。その時、小さい方の粒子は図 3 の凝集粒子のように凝集すると考え³⁾、凝集した粒子は凝集していない大きい粒子と同一の粒径になると仮定する。また、これらの粒子同士は正方系疎充填で充填するとし、粒子が凝集している場合も充填方式は同じで粒子同士は接触していると仮定する。この時、凝集していない粒子では、粒子の体積割合 V_{non} が⁵⁾

$$V_{non} = 4/3 \times \pi / 2^3 = \pi/6 = 52.3\% \tag{4}$$

であるのに対して、凝集している粒子の体積割合 V_{agg} は、

$$V_{agg} = \pi/6 \times \pi/6 = 27.4\% \tag{5}$$

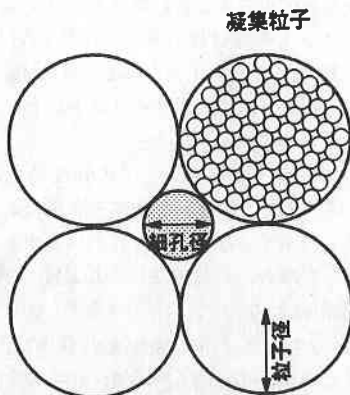


図 3 凝集構造の概念

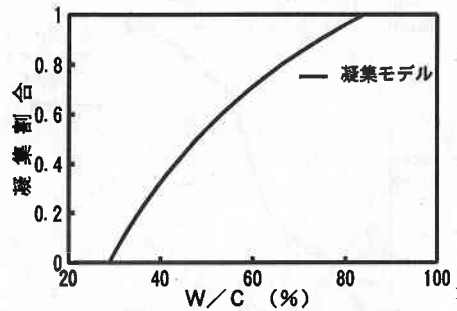


図 4 水セメント比に対する凝集粒子の割合

と計算される。すなわち、凝集することで粒子の体積割合が減少するので、水セメント比の増加は凝集量の増加として定量化することができる。

そこで、水セメント比と粒子の凝集している割合 R_{agg} との関係は、

$$\begin{aligned} W/C &= W_w / W_c = (V_w \times \rho_w) / (V_c \times \rho_c) \\ &= (V_w / V_c) \times (\rho_w / \rho_c) \\ &= ((1 - V_{non}) \times (1 - R_{agg}) + (1 - V_{agg}) \times R_{agg}) \\ &\quad / (V_{non} \times (1 - R_{agg}) + V_{agg} \times R_{agg}) \end{aligned} \tag{6}$$

となる。

この正方系疎充填構造においてセメントの比重を 3.15 とすると、水セメント比と粒子の凝集している粒子の割合との関係は図 4 となる。まったく凝集していない場合の W/C は 28.9% でありすべて凝集している場合には W/C が 84.1% となる。このように、水セメント比の影響を凝集した粒子の割合が増加するというモデルで表すことができる。このモデルを以下「凝集モデル」と称す。

2.4 セメントの水和反応速度の数式モデル

筆者らは⁴⁾、すでにエーライトについて水和反応速度の数式モデルを提案している。すなわち、エーライト粒子は粒径の違いにかかわらず厚さ方向に均一に反応するとし、反応速度は初期の拡散律速の反応と後期の第 2 の拡散律速の反応で表現できるとした。得られた反応速度式を実験値とともに材令と反応厚さの関係で示したのが図 5 である。図 5 より、反応速度を材令と反応厚さとの関係で表すと、エーライトの粒度にかかわらず両者は一定の関係となり、モデルからの計算値で反応を表現できることがわかる。

凝集モデルでは、凝集している粒子の水和反応速度を、以下のように仮定する。水和が一定レベルすなわち粒子の周りの空間（基本モデルの立方体）が水和物で埋めつくされるまでは単独の粒子として考え、水和反応速度の数式モデルのように反応し、それ以後は径が同じで凝集していない粒子と見かけの反応厚さが同じようになるよ

研 究 速 報

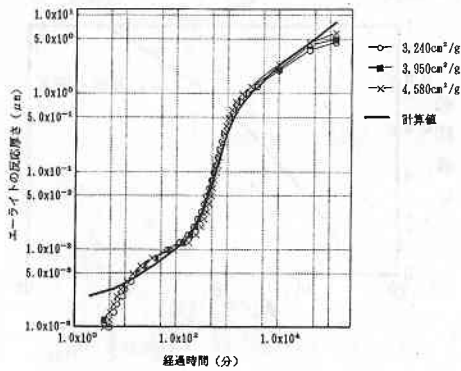


図5 エーライトの水和反応速度

うに反応するとした。ここで、水和後の体積は未反応粒子体積の約2.26倍になるとして考えると、粒子周りの空間の体積は未反応粒子の0.91倍 (=0.477/0.523) であることから、水和度約0.72 (=0.91/(2.26-1)) 程度までは単独の粒子として反応し、それ以降は凝集体として反応することになる。

2.5 強度発現モデル

ここでは、水セメント比の影響を均一分散モデルと凝集モデルを用いて定量化した場合の強度発現速度について検討する。

均一分散モデルでは、セメント粒子を球体とし、その粒子径は10μmとして計算した。なお、この時の反応速度は、エーライトの場合と同じ反応速度で水和が進行すると仮定した。材令に対する水和度、圧縮強度、空隙率の関係を表1に示す。

この場合 W/C=28.9%が最低の水セメント比であり、また40%以下では水和物を生成する場所が不足するようになるために水和度は一定値でとまることになる。また、水セメント比が大きくなると、粒子間隔が広がるために初期の強度発現(凝結)が非常に遅れることになる。たとえば、粒子の直径が10μmである場合には W/C=70%の粒子間隔は約2μmと計算され、安定な状態とは

表1 計算による圧縮強度と空隙率(均一分散モデル)

	W/C (%)	1日	3日	7日	28日	91日
反応厚(μm)	-	0.5	1.2	2.3	4.5	8.1
水和度(%)	28.9	28.1	59.5	72.2	72.2	72.2
	40≦	28.1	59.5	86.4	99.9	100.
圧縮強度(kgf/cm²)	28.9	240	660	1100	1100	1100
	40	90	340	680	1100	1100
	55	0	140	320	440	440
	70	0	30	160	230	230
	70	0.291	0.084	0.0	0.0	0.0
空隙率	40	0.401	0.226	0.076	0.006	0.0
	55	0.504	0.361	0.236	0.173	0.173
	70	0.576	0.454	0.348	0.295	0.295

表2 計算による圧縮強度と空隙率(凝集モデル)

	W/C (%)	1日	3日	7日	28日	91日
反応厚(μm)	-	0.5	1.2	2.3	4.5	8.1
水和度(%)	40	32.9	45.4	60.8	82.9	97.8
	55	39.5	55.6	62.9	74.8	88.5
圧縮強度(kgf/cm²)	70	41.5	66.7	71.0	78.3	87.6
	40	70	170	340	800	1010
	55	20	60	120	230	470
空隙率	70	7	30	50	100	200
	40	0.417	0.339	0.244	0.111	0.013
	55	0.491	0.424	0.384	0.318	0.241
	70	0.542	0.452	0.431	0.396	0.353

表3 水セメント比による粒径と大小の割合

水セメント比(%)		40	55	70
大	粒径(μm)	23.4	40.2	51.4
	割合(%)	67	36	15
小	粒径(μm)	2.34	4.02	5.14
	割合(%)	33	64	85

表4 エーライト硬化体の強度(Kgf/cm²)

粉末度	W/C (%)	W' (%)	3 d	7 d	4 w
3,240cm²/g	60	56.2	58	100	242
	50	45.5	121	190	441
	40	37.7	288	470	867
3,950cm²/g	60	58.1	72	120	275
	50	47.8	157	243	468
	40	39.3	365	538	867
4,580cm²/g	60	57.3	92	140	302
	50	48.4	189	278	517
	40	39.5	457	620	757

表5 実験値とモデルによる計算値との比較

W/C	55%			40%			
	材令	3日	7日	28日	3日	7日	28日
実験値		58	100	242	288	470	867
均一粒子モデル		140	320	440	340	680	1080
凝集モデル		60	120	230	170	340	800

いえないと考えられる。

また、凝集モデルの場合の計算結果を表2に示す。この場合、セメントの粒径比(大:単体粒子/小:凝集する粒子)を10:1とし、比表面積3,200cm²/gとして粒径とそれらの割合を求めた。水セメント比と粒径との関係については表3に示す。

ここで、エーライトペーストでの強度発現の実験結果²⁾を表4に、またこのデータと本モデルによる計算値の比較を表5に示す。なお、表4における水セメント比60%で混練した場合、材料分離により実質的な W/Cとしては56.2%となったので、表5では粉末度3,240cm²/gのエーライトの場合をとりあげ、W/C=60%、40%とモデルの W/C=55%、40%とを比較した。また、図6にはこれらの計算値と実験値の比較を材令と

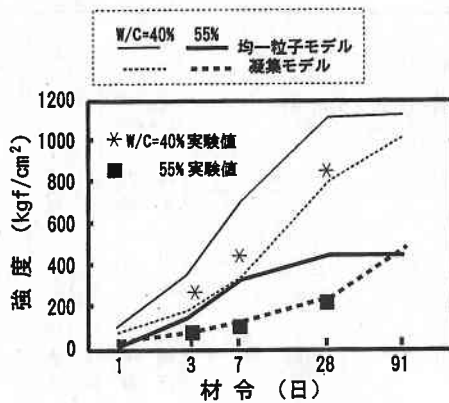


図6 モデルによる材令と強度との関係

強度との関係で示す。

均一分散モデルでは、粒子径を $10\mu\text{m}$ としているので表面積は約 $2,000\text{cm}^2/\text{g}$ と小さいにもかかわらず、いずれの水セメント比および材令においても実際の強度より高くなる。これに対して凝集モデルにおいては、 W/C が40%および55%のいずれの場合にも凝集モデルでほぼ実験値を再現していることがわかる。このことは、均一分散モデルにより凝集モデルの方が水セメント比の影響を正確に再現できる可能性があることを示している。

3. 結 論

本研究ではポルトランドセメントペーストの強度発現速度を与える材令や水セメント比の影響を解析モデルで検討した。

セメントの水和反応と強度発現を結びつけるモデルとして以下のようなモデルにより強度発現速度を表すことができると考えられる。

- 1) 強度に最も影響する水セメント比の影響は、セメントの微粉の凝集を考慮したモデルとする。
- 2) セメントの水和反応速度は、エーライトの場合と同様に拡散を律速とする反応として数式化する。
- 3) セメント硬化体の強度発現はセメント粒子間の接触面積の関数として表現されるモデルで表す。

本研究の結果、これらの3種類のモデルを組み合わせることにより、セメントペーストの材令と水セメント比と強度の関係を表現できることが明らかとなった。

(1993年7月26日受理)

参 考 文 献

- 1) Powers, T. C., Chemistry of Cement. Proceedings of the 4th International Symposium. Washington 1960, Vol. 2, P577 (1962)
- 2) 魚本健人・後藤孝治：生産研究, 45(4)PP291-294(1993)
- 3) 後藤孝治・魚本健人：土木学会第48回年次学術講演会, 1993.9 予定
- 4) 後藤孝治・魚本健人：第47回セメント技術大会講演集, pp. 44-49, 1993.5