乾燥を受けるセメント硬化体の水和の進行を表す式

正 会 員 永 松 静 也*

正 会 員 竹 田 吉 紹**

正 会 員 佐 藤 嘉 昭***

1. まえがき

コンクリート、モルタルはセメントの水和反応によってその物性値を示す指標の大きさが刻々と変化していく。そこで、水和過程、水和度の測定、水和度と物性値との関連などについて古くから多くの研究がなされてきている。最近では大井の研究¹⁾が発表されており、現在までの研究についても簡潔に述べられている。そこで、本論において、従来の研究をあらためて総括するのでは屋上屋を重ねることになりかねないので省略したいと思う。ただ、本研究の方向、目的は少し異なっているので、そのことについて若干説明しておきたい。

いま、コンクリート、モルタルがいかなる条件下に置かれていようとある定められた方法で測定された水和度と物性値との間に一対一の対応関係が一義的に成り立つとするなら、水和度を媒介とした、いわゆる換算材令という概念が成り立つ（いかなる条件下というのをある限定された条件下としてもよいし、その場合は限定されたわく組みで話が進められる）。これによって、任意の条件下にさらされた実在するコンクリート部材の物性値を刻々の材令において推定する問題は、水和度の進行を推定する問題に還元され、水和過程下での、例えば、力学的挙動等の推定について解析的な手法が可能となってくる。

ところで、上記の目的を達成するには次のような点を明らかにしておく必要がある。

- ① 水和度の定義、測定方法
- ② 水和度の進行過程の数式化
- ③ 水和度と物性値との対応関係

①については、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であろうが、ここでの目的に対しては必ずしも厳密な議論は必要とされない。ここでの水和度は、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り、しかも、実測が手軽であるようなものであれば、間接的な物理量で十分である。そこで、ここでは簡単に測定し得る結合水量を水和度の指標にすることにする。②は実在のコンクリートの物性の変化を取り扱うには最も重要な事項であり、本論のテーマである。従来からも経験式、反応速度理論を応用した式などが示されている。③については、対応する物性値には各種のものがあ、すべてについて対応関係を明らかにするには膨大な実験研究が必要となる。よく知られているように、圧縮強度については水和度との関連でとらえる研究^{2),3)}が古くから行われてきている。また、クリープについても水和度との関連などでとらえる研究^{4)~6)}も多い。その他にも、精粗さまざまだが、水和度との対応関係が求められている。

さて、上記の事項についてはすでに多くの研究がなされていることを述べたが、実際には、水中、若しくはシール養生の場合がほとんどであり、しかも、温度が水和にいかに関与するかということが興味を中心となっている。温度と水和の関係は最も重要なテーマであることは言うまでもないが、実在のコンクリートは材令のかなり早い時期から乾燥を受けている場合が多く、この乾燥による水和の阻害も主要なテーマとなり得る筈である。つまり、乾燥の程度によってその後の水和の進行がどのように規制されるかを明らかにしておかないと、実在するコンクリートの物性値は推定し得ないことになる。しかも、コンクリートの乾燥は非常に遅いため、部材寸法が大きくなると、部材の表層部と内部とでは長い間乾燥の度合いが異なっており、そのことが水和の進行に影響を与えるため、物性値そのものも部材内部の位置によって異なってくる。このことは、早期材令から乾燥を受けるコンクリートの物性値の推定は解析的に行わざるを得ないし、解析を行う場合には、上記②項の水和度の進行過程の数式化において、乾燥の影響が適切に評価されていなければならないことを意味している。

以上より、本研究では、水和現象そのものについての検討は行わないが、水和の進行に乾燥がどのように影響するかを実測し、また、水和の進行を数学的に表現し、

* 大分大学 教授・工博

** 西日本工業大学 助教授・工修

*** 大分大学 講師・工博

(昭和 60 年 3 月 8 日原稿受理)

その中に乾燥の影響を適切に取り込むことを目的とした。

2. 水度の定義

水度は、一般には、完全結合水量に対する「ある材令における使用セメント量当たりの結合水量」の比として表されることが多い。完全結合水量とは、水和したセメント量当たりの結合水量であり、理論的、実験的に求められてきている。関ら³⁾はこれを $W/C=37\%$ としている。ところが、図—1 からわかるように、現実的にはこの値よりもかなり低い結合水量で増加がほぼ停止している。しかも、最大の結合水量の値は、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ことがわかる。これは、完全結合水量が条件によって異なるというよりも、従来からいわれているように、「セメントの水和反応において、水和が進むにつれて、セメント粒子と水との接触が妨げられ、ついには、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る」ことによるものと考えられる。図—1 の縦軸は使用したセメント量当たりの結合水量であるから、未水和セメント粒子が残存する限り、完全結合水量より小さな値となる。残存する未水和粒子の量は、水セメント比、養生条件、セメントの種類など条件によって異なるだろう。

ところで、完全結合水量は水和したセメントに消費された水量であるから、これは各条件によってさほど差があるとは思われないので、水度におよぼす各条件の影響を完全結合水量を共通基盤として統一的に評価するには都合が良いだろう。しかし、本論の場合のように、ある条件下で刻々の水度の進展状況を数式表示する場合には、完全結合水量と見掛け上終局的に達成する結合水量とが余りにかけ離れているため、適切な方法とはいえない。むしろ、対象とする現実的な期間内において、終局的な結合水量を設定し、これを基準にして水度を表す方がより合理的である。河角ら⁵⁾も、密封養生の場合

は完全結合水量を $W/C=25\%$ と見るのが妥当であるとして、これを基準にして水度を表している（しかし、これは完全結合水量というより、上述したような意味での、見掛け上水和が終局した時点での結合水量と見る方が妥当であると思う）。そこで、本論は、水和がほぼ終了したと見なされる時点での結合水量を終局結合水量と名付け、次式で水度を表すことにする。

$$m = \frac{w_n}{W_n} \dots \dots \dots (1)$$

m : 水度

w_n : 材令 T における使用したセメント量当たりの結合水量 (g/g)

W_n : 使用したセメント量当りの終局結合水量 (g/g)

上式の W_n は使用したセメント量（未水和粒子も含む）当たりの値であるから、もはや、理論的には決められないで、各種条件ごとに実験によって求めなければならない。その上、 W_n を測定したのと同じ条件下での水度についてしか相互比較は意味を持たない。

しかし、あらゆる条件下ごとに W_n を設定するというのでは逆に (1) 式の利用価値を失い、本論の目的を達成することはできない。例えば、乾燥履歴によって W_n は異なるが、この乾燥履歴は無数の場合が考えられ、その都度 W_n を設定していたのでは (1) 式は利用できない。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、その骨格構造の枠内で、例えば、温度が上がれば水和が早められ、乾燥によって水分を失えば、その骨格構造のわく内で水分を失わない時の終局結合水量まで達成し得ないと考えることになる。なお、温度について、常温の範囲内とすれば水和の遅速には影響をおよぼすが、終局結合水量には影響をおよぼさないと考える。

上のように水度を定義すれば、同一水セメント比内で基準となる水和曲線（例えば、シール養生、温度 20℃ の場合の材令—結合水量曲線）を設定し、これを比較することによって、(1) 式の m は、いわゆる、換算材令とまったく同じ意味を持っていることになる。これは、本論の目的と一致する。

3. 試片の乾燥度の定義

試片の乾燥度は試片の含有水分量（蒸発可能水）または、含有水分量と熱力学的に平衡する相対湿度によって表されるのが一般的であろう。しかし、この表し方は本論の場合には必ずしも適切な方法とはいえない。なぜなら、含有水分量は水和によって刻々と変化している（このような状態を本論は取り扱っている）ため、乾燥度をパラメーターとして実験を行う場合、パラメーターそのものが刻々と変化してしまうから、また、試片の水分が

図—1 結合水量の測定例

乾燥または水和によって刻々と変化している場合に、試片と平衡する相対湿度そのものを測定するのは不可能に近いからである。平衡状態の問題を取り扱う場合には、相対湿度で表すのが最も有利となる。

本論の問題設定が、「試片が水分を失うことによって以後の水和の進行がどう影響を受けるか」にあることを考えれば、試片が失った水分量によって乾燥度を表すのが適切と考えられる。しかも、水和の進行への影響は、失った水分量というよりも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がむしろ問題であろう。そこで、乾燥度は以下のように表す。

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_a とする時、乾燥度 P の変化を次式で表す。

$$dP = \frac{dw_a}{w_e} \dots\dots\dots (2)$$

材令 K より乾燥を開始した時の材令 T における乾燥度 P は次式で表せる。

$$P = \int_K^T \frac{dw_a}{w_e} = \int_K^T \frac{\dot{w}_a}{w_e} d\tau \dots\dots\dots (3)$$

(2)、(3) 式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は影響を受けないようにくふうされている。

4. 結合水量の増加速度を表す式

水和反応の速度を表す理論式については友沢⁸⁾がすでに発表している。これはゲル生成物中の水の拡散などを考慮しており、水和の開始直後から水和の終了までを表し得る理論式としての条件を備えていると考えられる。本論においてもこの式を用いることは当然可能だが、ただ、本論は水和がある程度進行した時点でのことを対象としており、この場合には、水和の進行状態は比較的単純な曲線で表されており、この曲線はたかだか2個程度の実験定数を含んだ経験式で十分に表せることが予想されるため、以下のように、敢えて単純な式を用いることにした。

4-1 乾燥を受けない場合

乾燥を受けない場合の結合水量の進行についての実測は過去に多く行われている。しかし、その進行過程を一般的に数式表示し、実用的な形で利用できるような研究は意外と少ない。

さて、簡単な反応速度式を用いれば、水和反応の速度は未反応物質の量によって次式のように表せる。

$$\frac{dw_n}{dT} = a_0(W_0 - w_n) \cdot (C - C_n) \dots\dots\dots (4)$$

C : 使用したセメント量 (g)

W_0 : 使用したセメント量当たりの水量 (g/g)

C_n : 材令 T までに水和したセメント量 (g)

$= C \times w_n / \text{完全結合水量}$

a_0 : 水和の進行しやすさを表す係数

ここで、 $(W_0 - w_n)$ は未水和の全残存水量、 $(C - C_n)$ は全未水和セメント量である。一般には、加水量は水和に必要な量よりも多いから、この式は、未水和のセメント粒子が残存する限り水和の進行速度は零にはならない。ところが、セメントの反応は水和が進むにつれて生成したゲル粒子の構造によって水の拡散が困難となり、未水和のセメント粒子と水の接触が阻害されることになる。このため、後の実験結果からもわかるように、未水和セメント粒子が残存するにもかかわらず見掛け上水和が終了したかのような現象が見られる。これらのことは、水和反応の起こりやすさを表す (4) の式の a_0 は定数ではなく、水和が進むにつれて小さくなって行くような w_n の関数であることを意味している。そこで、河角ら⁵⁾は (4) 式の a_0 が時間、または換算材令の関数としている。

ここでは、実用性と簡便さを考慮に入れて、(4) 式を次のように修正したいと思う。

$$\begin{aligned} \frac{dw_n}{dT} &= a_1(W_n - w_n)(C_n - C_n) \\ &= a(W_n - w_n)^2 \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

W_n : 使用したセメント量当たりの終局結合水量 (g/g)

C_n : 終局的に反応したセメント量 (g)

$= C \times W_n / \text{完全結合水量}$

a : 水和の進行しやすさを表す係数

$= a_1 \times C / \text{完全結合水量}$

上の式は、終局的に水和するであろう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するものである。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合わせやすいことと、何よりもまして、 a が定数であるため、(5) 式を解くと双曲線式

$$w_n = \frac{W_n \cdot T}{\frac{1}{a} + T} \dots\dots\dots (6)$$

となって、取り扱いが簡単なことが特徴である。

図—2 乾燥を受けない場合の結合水量の進行模式図および用語、記号等の定義

なお、結合水量 (w_n) の進行についての模式図を図—2に示す。図中、打設時総水分量 (W_0) から w_n を差し引いたものが蒸発可能水 (w_e) となる。

4-2 乾燥を受ける場合

水和の進行途中に乾燥を受けた場合、それが水和の進行に対して負の要因となることは当然予想されるため、乾燥がどのようなメカニズムで水和を阻害するかを解明することは重要な問題であろう。しかし、ここでは、乾燥の程度と水和の進行過程を簡便に利用しやすい形で数式化することを目的としているため、乾燥を受けない場合の (5) 式を基準にして、乾燥を受ける場合の水和の進行を表す式を経験的に、しかも、実測可能なデータを基に数式化が可能であるような式を導いてみたいと思う。

さて、(5) 式を基準にして、経験式として乾燥の影響を含んだ式を導くには2つの方法が考えられる。1つは、基準の式に乾燥度を含んだ項を単に掛け合わせる方法で、もう1つは、(5) 式の係数 a は一定とし、終局結合水量 W_n が乾燥度に応じて減少するとする方法である。前者は一般によく用いられる手法であり、Bazant⁹⁾ の式もこの範ちゅうにはいる。この方法だと、終局結合水量が乾燥の影響を受けないことになる。前述のように、乾燥を受けると、水和の進行速度が低下するだけではなく終局結合水量も明確に減少していることを考えれば、この方法は本論の場合不向きであることがわかる。そこで、本論では後者の方法によった。すなわち、乾燥を受けることによってその後の終局結合水量 W_n が低下するとするものである。

ところで、乾燥度と終局結合水量との関係が必要となってくるが、乾燥履歴は無数のケースが考えられるため、すべてのケースに対応して両者の関係を実測データとしてそろえておくのは不可能である。そこで、ここでは、まず、基本となる乾燥状態を設定し、その状態での乾燥度と終局結合水量との関係を実測しておき、その結果を任意の乾燥履歴の場合に拡張できるように理論化しておく必要がある。ここでは、基本となる乾燥状態として、次項に述べるが、「材令 K において一定の水分を失

図—3 材令 K において矩形状の乾燥を受ける場合の結合水量の進行模式図および用語、記号等の定義

w_d, w_e はそれぞれ脱水量、蒸発可能水量を表す変数

い、その後試片からの水分の出入りが無い状態」を採用した。この状態は実験的に容易に実現可能で、水和度の進行状態も実測しやすいからである。

4-2-1 矩形状の脱水を受ける場合

図—3に材令 K において一定の脱水 w_{dk} を受け、以後水分の出入りが無い場合(矩形状の脱水と呼んでいる)の結合水量の進行についての模式図、ならびに関連する記号の定義を示してある。 W_{nk} は材令 K において一定の乾燥を与えた時の終局結合水量、 W'_{nk} は乾燥によって阻害された結合水量、 δW_{nk} は乾燥を受けないとした時の材令 K から終局時までの結合水量の増加分 ($W_n - w_{nk}$) である。ここでの問題は、「材令 K において一定の水分を失った場合、以後、いかに水和が進行し、終局結合水量は水分を失わない場合に較べてどれだけ減少するか」である。

まず、乾燥度^(注)を求めておこう。図—3のように、瞬間的に矩形状の w_{dk} を与える時、(3) 式は次のようになる。

$$P = \int_0^{w_{dk}} \frac{dw_d}{w_{ek} - w_d} = \ln \frac{w_{ek}}{w_{ek} - w_{dk}} \quad (7)$$

いうまでもなく、乾燥度 P は材令 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。したがって、 P は初期条件の役割を果たし、本論で設定された問題に有効である。

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。ところで、 W'_{nk} は同じ乾燥度を与えた場合でも、乾燥時材令 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 (それ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。

$$dQ = \frac{dW'_n}{\delta W_n} \quad (8)$$

ここで、 Q を終局結合水量低減比^(注)と名付ける。上の式を時刻 K において矩形状の乾燥を与えた場合に当てはめると

$$Q = \int_0^{w_{dk}} \frac{dW'_n}{\delta W_n - W'_n} = \ln \frac{\delta W_n}{\delta W_n - W'_n} \quad (9)$$

注) 既報¹⁰⁾において、 P を w_{dk}/w_{ek} で、 Q を $W'_{nk}/\delta W_{nk}$ で定義したが、これは、矩形状の乾燥のみに限定すれば分かりやすく、実験データの整理に便利だが、これを連続的な乾燥の場合に拡張する時、整合性を失い、適切な定義ではないことが判明したので、本論のように訂正することにした。

図—4 材令 τ において微小の乾燥増分が生じた場合の結合水量の進行模式図および用語、記号等の定義

ただし、 W'_n は終局結合水低減量を表す変数である。

ここでは、 P と W'_{nk} 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

$$Q=f(P) \cdots \cdots (10)$$

を求めることにする。このように規準化することによって、 K が大きい場合 W'_{nk} も小さくなるが、同時に、 δW_{nk} も小さくなるので、 K の影響が消去されるのではないかと予想される。 P に対する W'_{nk} が求まれば、(5) 式における W_n を $(W_n - W'_{nk})$ に置き換えた

$$\frac{dw_n}{dT} = a(W_n - W'_{nk} - w_n)^2 \cdots \cdots (11)$$

が材令 K 以降の結合水量の進行を表すことになる。この式を解くと

$$w_n = w_{nk} + \frac{(W'_{nk} - w_{nk})(T - K)}{a(W'_{nk} - w_{nk}) + (T - K)} \cdots \cdots (12)$$

となる。

4-2-2 連続的な乾燥を受ける場合

図—4 のように、乾燥履歴の途中に材令 τ において乾燥度の増分 dP が生じたとすると、この dP によって終局結合水量は dW'_{nr} だけ減少する。いま、(10) 式を P で微分すると

$$dQ = \frac{\partial f}{\partial P} \cdot dP \cdots \cdots (13)$$

であり、(8) 式から dW'_{nr} は次のようになる。

$$dW'_{nr} = (W'_{nr} - w_{nr}) \cdot \frac{\partial f}{\partial P} \cdot dP \cdots \cdots (14)$$

乾燥の増分が連続的に材令 K から T までに生じる場合の結合水量の減少量 W'_{nr} は、重ね合わせの法則が成り立つと仮定すれば

$$W'_{nr} = \int_K^T (W'_{nr} - w_{nr}) \frac{\partial f}{\partial P} dP \cdots \cdots (15)$$

より得られる。

これより、材令 T までに任意の乾燥履歴を受けた場合の材令 T における結合水量の進行速度は次式で表される。

$$\frac{dw_n}{dT} = a(W_n - W'_{nr} - w_n)^2 \cdots \cdots (16)$$

(16) 式はもはや、双曲線式では表せず、通常は刻々に数値積分することになるだろう。

5. 実験

5-1 実験計画

実験は次の4点を目的として行った。①乾燥を受けない場合、(5) 式、(6) 式が妥当かどうかを検討する。②乾燥を受ける場合、(11) 式、(12) 式が妥当かどうかを検討する。③妥当だとすると、乾燥度 P と結合水量低減比 Q との関係を実測する。④以上の結果をもとに、連続的な乾燥を受ける場合の (14)、(15) 式が妥当かどうかを検討する。

そのため、実験は次の4つのシリーズで行った。

シリーズ1：打設直後からシール養生を継続し、結合水量の進行過程を測定する。実験要因は、水セメント比 ($W/C=65, 50, 40\%$) とする。図—2 に相当。

シリーズ2：所定の材令において所定の乾燥度を与え、その後シール養生下での結合水量の測定。実験要因は、乾燥時の材令 ($K=1, 3, 7, 14, 28$ 日)、乾燥の程度 ($P=$ 温度 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $40 \pm 5\%$ で1, 6, 24 時間乾燥) の2要因とする。水セメント比一定。図—3 に相当。

シリーズ3：各種条件下での終局結合水量のみの測定。実験要因は、水セメント比 ($W/C=65, 50, 40\%$)、乾燥時の材令 ($K=1, 3, 7, 14, 28$ 日)、乾燥度 ($P=$ 温度 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $40 \pm 5\%$ で1, 6, 24 時間乾燥)

註) 数字は乾燥炉での乾燥時間を示す
図—5 階段状の乾燥を受ける場合 (シリーズ4) の実験プログラムおよび記号

(例えば、最上図記号 2h-4h は、材令1日において2時間乾燥後直ちにシールし、その後材令3日において4時間乾燥させ、以後、試験時までシールしたことを表す。)

表—1 調査表

	セメント	水	砂
a	1	0.65	2.0
b	1	0.50	1.5
c	1	0.40	1.32

(重量比)

の3要因とする。図—3に相当。

シリーズ4：図—5に示すプログラムでの矩形および階段状の乾燥を与えた場合の終局結合水量の測定。水セメント比は65%の一種類。なお、脱型直後よりシール養生を継続した場合の結合水量の経時変化についても測定しておいた。

5-2 使用材料, 調査

セメントは普通ポルトランドセメント, 骨材は豊浦産標準砂を使用した。調査を表—1に示す。

5-3 試片, 養生

試片はできるだけ短時間内に所定の乾燥を得るために厚さ6mmで面積4×6cmの薄板を用いた。試片は打設後、水分の蒸発を防ぐため打設面をシール養生し、24時間後脱型し、直ちにビニールの薄膜とパラフィンでシールし、温度20℃湿潤中で保管した。シリーズ2, 3, 4においては、所定の材令において所定の乾燥度を与えるが、これは、温度22±1℃, 湿度40±5%の乾燥炉で所定の時間乾燥し、それぞれ異なる乾燥の試片を得た。所定の乾燥を与えた後は再びシール養生を行い、20℃の湿潤中で保管した。

5-4 結合水量の測定

結合水量の測定には各種の方法が用いられているが、ここでは下記の方法を用いた。また一般には、微粉末試料によって行っているが、ここでは、モルタル供試体を粉砕せず、そのままの状態で行うことにした。これらの理由は、手軽に行えること、しかも、測定条件さえ一定にしておけばその範囲内では正確な値が得られやすいこと、本論の目的が結合水量の絶対値そのものよりも水和反応の進行を間接的に表現し得れば十分なことなどによる。

まず、105℃の乾燥炉で24時間乾燥を行い、重量 W_{105} を測定した。次いで、その供試体を1000℃の電気炉で6時間強熱減量しその重量 W_{1000} を測定した。これより、

$$w_n = \frac{W_{105} - W_{1000} - \left(\begin{array}{l} \text{温度 } 105^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C} \text{ 間に} \\ \text{骨材中に含まれる水分量} \end{array} \right)}{\text{使用セメント量}}$$

から結合水量を求めた。骨材中に含まれる水分量は、別に、骨材のみについて105-1000℃間における水分を測定したものである。

図—6 シール養生を継続した場合（加水直後から一度も乾燥を受けない）の結合水量の進行

6. 実験の結果

6-1 乾燥を受けない場合（シリーズ1）

シリーズ1の実験結果が図—6に示されている。縦軸は使用したセメント重量当たりの結合水量である。

これによると、材令のごく初期においては各水セメント比ともほぼ同じ結合水量であるが、材令が経つと、水セメント比によって結合水量の進行に差が大きくなっていくようになる。明らかに、水セメント比が小さいほど終局結合水量は小さくなっている。本実験の結果は図—1に示したものとほぼ同じ傾向を示している。終局的な結合水量も、密封養生の場合おおよそ0.25程度と見られているから、本実験結果も妥当な値と思われる。

いま、この実測データを双曲線式(6)にあてはめてみると、図—6の実線のようにになる。これによると、材令のごく初期において実線の方が若干下回っている。これは、むしろ、単純な双曲線式では水和の進行を正確には表しきれないことを示している。式をもう少しくふう

図—7 W_n , a の推定値

(a) 乾燥開始材令 $K=1$ 日 (b) 乾燥開始材令 $K=3$ 日 (c) 乾燥開始材令 $K=7$ 日 (d) 乾燥開始材令 $K=14, 28$ 日図—8 材令 K において矩形の乾燥を受けた場合の結合水量の進行

すればよりよく合わせられるようにすることは可能であろう。しかし、全体的にみると、ほぼよく一致しているとみなし得ることから、水和の進行速度を表す(5)式が実用的に妥当であるとみなしてよいであろう。

さて、このデータの範囲内から(5)式の終局値 W_n と係数 a を推定してみると図—7のようになる。 a は水セメント比が大きいほど直線的に減少している。 W_n は逆に水セメント比が大きいほど直線的に増大する。いうまでもなく、このような実験から a , W_n について一般的な結論を得ることはできない。ここでの a , W_n は本実験範囲内での一実測データに過ぎない。ただ、 W_n は、一般的にいて、水セメント比が大きいほど大きくなると考えられ、 a はそれに応じて決まる実験定数ということになるであろう。

6-2 材令 K において一定の乾燥を受け、以後シール養生が継続された場合(シリーズ2, シリーズ3)

図—8(a), (b), (c), (d) に、 $K=1, 3, 7, 14, 28$ 日において各種の乾燥度 P を与えた時の結合水量の進行が示されている。 P は(7)式から計算される値である。これらの図によると、明らかに P が大きくなるほどその後の結合水量の進行は低下しているし、終局結合水量も小さくなる。なお、この測定結果から乾燥度に応じて終局結合水量は大きく影響を受けるため、実験定数として両者の関係を実測しておき、それを基にして水和の進行を表示する手法は十分に妥当なことがわかる。 K が1, 3日では、 P が大きい場合(電気炉での乾燥時間が24時間)、炉での乾燥時間中に水和が進むため初期に大きな結合水量の増加が見られる。所定の乾燥度を与えるために必要な乾燥時間中の水和の進行は実験上やむを得ないが、理論上は誤差である。そこで、本来、この値は補正されなければならないが、ただ、誤差を正しく定量できないし、値そのものも小さいので、ここでは無視し、そのままのデータを用いた。

各乾燥の程度ごとの実測データを(12)式にあてはめると、図—8の点線のようになる。これによると、ほぼよく当てはまっていると見てさしつかえない。しかも、この場合、双曲線式の係数 a は乾燥を受けない場合(シール養生)の値をそのまま用いたものである。このことから、矩形状の乾燥を受けた時のそれ以後の結合水量の進行は終局結合水量の値をかえるだけで、シール養生されたものと同様な傾向を示すと考えられる。もちろん、乾燥が極端に大きくなると水和そのものが進まなくなるから、その場合は除外しなければならない。

次に、乾燥度によって終局結合水量がどう変化するかを見てみよう(シリーズ3)。図—9(a), (b), (c) に各水セメント比ごとに、 P - Q 関係の実測値を示している。ここで、 Q は(9)式で与えられる。 P は(7)式で与えられる。

図—9(a), (b), (c) によると, P - Q 関係は乾燥を与えた材令にかかわらずほぼ同一線上に乗るとみなしてよ

(a) 水セメント比 $W/C=65\%$

(b) 水セメント比 $W/C=50\%$

いと思われる。このことは、同じ乾燥度を与えた場合、終局結合水量の低減量は乾燥材令 K が大きいほど小さくなるが、これを、若し乾燥が与えられなかった場合に終局的に増加するであろう結合水量 ($W_n - w_{nk}$) で無次元化した場合、乾燥材令 K に無関係に P のみで一義的に与えられることを示している。これは、本論で定義した P - Q 関係がこの種の問題の基本的な関係式として極めて有利であることを示している。各図からもわかるように、 P - Q 関係はほぼ直線で表せることがわかる。さらに、 P - Q 関係を水セメント比ごとに見ると、水セメント比が小さくなると直線は左側によっており、また、こう配も大きくなっている。これは、同じ乾燥度でも水セメント比が小さいほど終局結合水量低減比は大きくなる、つまり、水セメント比が小さいほど乾燥による影響が大きいことを示している。しかし、水セメント比 50% と 65% では P - Q 関係はほぼ同一であるとみなされられると思われる。したがって、水セメント比がこの程度の範囲内であれば、水セメント比に無関係に同一の P - Q 関係を設定しても実用上は十分と考えられる。

6-3 階段状の乾燥を受ける場合 (シリーズ 4)

本実験のように 2 段階の乾燥を受ける場合の乾燥度 P および終局結合水量低減比 Q は、(3), (8) 式の定義より、次式で表される。

(c) 水セメント比 $W/C=40\%$

図—9 矩形状の乾燥を受けた場合の P - Q の関係

$$P = \ln \frac{w_{e1}}{w_{e1} - \Delta w_{d1}} + \ln \frac{w_{e3}}{w_{e3} - \Delta w_{d3}}$$

$$Q = \ln \frac{W_n - w_{n1}}{W_n - w_{n1} - W''_{n1}} + \ln \frac{W_n - w_{n3} - W''_{n3}}{W_n - w_{n3} - W''_{n3}}$$

ただし、添字の1, 3は材令1, 3日におけるそれぞれの値を示す。

次に、実測より得られた P - Q 関係を図-10 に示した。図中の●印および実線は矩形状の単発の乾燥を受けた時の P - Q 関係を示すものである（乾燥時の材令は $K=1$ 日）。本実験の目的は、前述したように、矩形状の単発の乾燥を受けた場合の P - Q 関係を連続的な乾燥を受ける場合の P - Q 関係へ適用できるかどうかを確かめることにある。いいかえれば、 Q について、(15) 式のような重ね合わせの法則がなりたつかどうか、より具体的にいえば、本実験のように、材令1日と3日において任意の組み合わせの乾燥の程度を与えても、 P と Q との関係は、一義的に同一の線上に乗ることを確かめることである。図-10 によれば、実験誤差は当然含まれていると思われるが、それでも、実用的にはほぼ同一の直線上に乗っていると思われる。また、水セメント比が65%と同じである図-9(a) と図-10 では、 P - Q 関係は若干後者の方がこう配が小さいが、ほぼ同じ直線関係を示していると見てよいと思う（両者は実験時期が異なっており、セメントの種類、手順等の違いによる誤差によって多少異なった実験結果が得られるのはむしろ当然と思われる

図-10 矩形状および階段状の乾燥を受けた場合の P - Q 関係

る)。

以上の実験結果より、矩形状の単発の乾燥を受けた場合の P - Q 関係を用いて任意の乾燥を受ける場合の Q が推定できることがわかる。

7. あとがき

本論において、以下に要約するような仮定、もしくは概念の導入が行われ、かつそれらの妥当性について実験的な検討が行われた。

①完全結合水量のかわりに終局結合水量を用いた。

②結合水量の進行速度を表す式として、終局結合水量を終局値とする2次の反応速度式をアナロジー的に用いた。

③ある時刻における乾燥の程度の増分 ΔP を、(脱水量の増分/その時点での蒸発可能水) として表した。

④乾燥による影響は乾燥の程度に対応して終局結合水量が低減されるとした。

⑤ある時刻 τ における乾燥の程度の増分 ΔP による結合水量の低減量 ΔW_{τ} をそれ以降の結合水量の終局増加分で無次元化して、これを終局結合水量低減比増分 ΔQ と名付けた。

⑥任意の乾燥履歴による終局結合水量の低減量は、刻刻における乾燥アタックによる結合水量低減増分量の総和である一重ね合わせの法則—とした。

以上を用い、④乾燥を受けない場合の結合水量の進行を表す(5)式、⑥乾燥による終局結合水量の低減を表す P - Q 関係(10)式を決定することにより、乾燥過程下にある水和の進行が定量的に推定できることを示した。また、④、⑥ともその決定手順は比較的単純であり、十分実用性に耐え得るものと考えられることから本論の目的に適っている。

参考文献

- 1) 大井孝和：コンクリート供試体におけるセメントの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，第343号，昭和59年9月
- 2) Powers, T.C., & Brownnyard, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Part 6 Relations of Physical Characteristic of the Paste to Compressive Strength, J. of A.C.I., Vol. 18, No. 7, March, 1947
- 3) 関 慎吾, 笠原 清, 栗山武雄, 河角 誠：セメントの水和進行率から求めるコンクリートの有効セメント水比と圧縮強度との関係について，土木学会論文集第146号，昭和42年10月
- 4) Bazant, Z.P.: Viscoelasticity of Solidifying Porous Material-Concrete, J. of the Engineering Mechanics, EM6, Dec., 1977
- 5) 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，土木学会論文集第321号，昭和57年5月
- 6) 永松静也, 佐藤嘉昭：水和過程にあるコンクリートのクリープ関数，日本建築学会論文報告集，第344号，昭和

- 59年10月
- 7) Powers, T.C., & Brownyard, T.L. : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Part 2 Studies of Water Fixation, J. of A. C. I., Vol. 18, No. 3, Nov., 1946
- 8) 友沢史紀：セメントの水和反応モデル，セメント技術年報 XXVIII，昭和49年
- 9) Bažant, Z. P. : Constitutive Equation for Concrete Creep and Shrinkage Based on Thermodynamics of Multiphase Systems, Matériaux et Construction, Vol. 3, No. 13, 1970
- 10) 永松静也，竹田吉紹，佐藤嘉昭：若材令時より乾燥を受けるモルタルの水和および強度に関する研究，セメント技術年報 38，昭和59年5月

SYNOPSIS

UDC : 691.32 : 691.53 : 691.54

MATHEMATICAL EXPRESSION FOR HYDRATION PROCESS OF CEMENT-MORTAR ALLOWED TO DRY

by Dr. **SEIKI NAGAMATSU**, Professor of Oita Univ., **YOSHITSUGU TAKEDA**, Assoc. Professor of Nishinippon Institute of Technology, and Dr. **YOSHIAKI SATO**, Lecturer of Oita Univ., Members of A. I. J.

In this paper, we suggested an equation which represents the hydration process of cement-mortar under any drying conditions. And the validity of the equation was confirmed experimentally.