

C-S-H の核生成・成長プロセスに基づくカルシウムシリケートの水和モデル —粒度分布に関する拡張ならびにセメントの初期水和への適用—

太平洋セメント(株)中央研究所 正会員 ○細川佳史, 山田一夫
ブルゴーニュ大学 ICB/RSG Sandrine GARRAULT, André NONAT

1 はじめに

セメントの初期水和は、流動性、凝結、硬化といったセメントの諸特性に深く関与する化学反応現象であり、その挙動のモデル化は様々な研究者によってこれまで検討されてきた。Garrault と Nonat は、カルシウムシリケートの初期水和に関する詳細な測定結果から、その水和挙動が C-S-H の不均一核生成・成長に基づくプロセスであることを見出し、そのプロセスに基づいてカルシウムシリケートの初期水和を適切に再現する数値計算モデル（水和モデル）を構築した¹⁾。しかし、このモデルはセメントの初期水和に大きな影響を及ぼす粒度分布については考慮していないことから、本研究では、上記カルシウムシリケートの水和モデルを、粒度分布の影響を考慮可能なモデルに拡張し、セメントの初期水和へ適用することを目的として検討を実施した。また、その拡張の検証として、石灰石微粉末（LSP）を添加したセメントの初期水和の推定についても試みた。

2 Garrault らの水和モデルの概要¹⁾

Garraultらによれば、カルシウムシリケートの初期水和は概ね次のプロセスで進行する。(i) カルシウムシリケートからの Ca^{2+} 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ の溶解、(ii) 過飽和液相からの未反応粒子表面でのC-S-Hの核生成、(iii)生成核を基点としたC-S-Hの異方成長。この水和プロセスに基づき、彼らが構築した水和モデルの概略を図1に、計算手順を図2に示す。このモデルでは、カルシウムシリケート粒子の表面積を $M \times M$ 個のセル要素のマトリクスで表し、液相からのC-S-Hの不均一核生成として、C-S-Hを表す n 個のセル要素をマトリクス上にランダムに配置する。次に異方成長プロセスとして、各セル要素から表面に平行な x, y 方向に $i \times j$ ($=g_{xy}$) 個のセルを、表面垂直の z 方向に k ($=g_z$) 個のセルを生成させる。この操作をマトリクス全体がセル要素で覆われまで繰り返す。計算終了時のセルの総数が水和によって生成したC-S-H量となる。実際のカルシウムシリケートの水和では、未反応粒子がC-S-Hによって被覆されると、後続の水和反応は被覆したC-S-H層を介した拡散律速過程に移行するが、この計算終了は、そうした反応過程の変化に対応する。したがって本モデルの適用範囲は、初期水和において未反応粒子表面がC-S-Hに完全に覆われるまでの化学律速過程となる。以上から、本モデルのパラメータは、(a)表面マトリクスの大きさ $M \times M$ 、(b)初期生成セル要素数 n 、(c)表面平行方向の成長速度 g_{xy} 、(d)表面垂直方向の成長速度 g_z 、となる。

3 粒度分布を考慮したモデルへの拡張とセメントの初期水和への適用

図3左に OPC の粒度分布の実測値を示す。このように OPC の粒径は広範囲に分布するが、水和モデルでは粒子表面が完全に被覆されると反応終了となるので、粒径によって粒子表面上に生成する C-S-H 量は相違することになる。図3右は、粒径 r の粒子を半径 $r/2$ の球体に近似し、粒度分布から各粒径に属する粒子群の表面積の和 S_r を算定して粒径に対しプロットしたものである。ここで、セメント中の全粒子表面に C-S-H が生成するものと仮定すると、図3右は粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粒子表面に生成する C-S-H 量が粒径 $30\mu\text{m}$ 以下のものより極端に減少することを示している。そこで、こうした粒度分布の影響を考慮するために、水和モデル

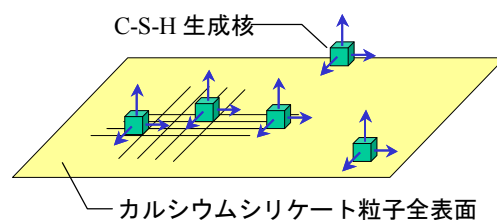


図1 水和モデルの概略図

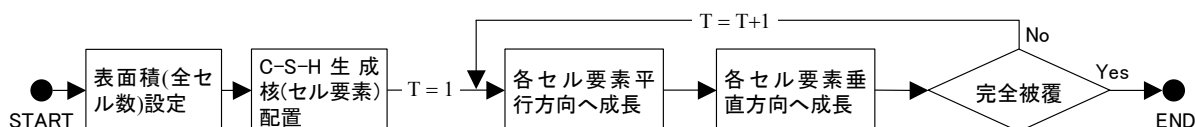


図2 水和モデルの計算手順

キーワード：初期水和、核生成・成長、水和モデル、粒度分布、石灰石微粉末

連絡先： 285-8655 千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント(株)中央研究所 TEL: 043-498-3909

による C-S-H 生成量の計算をセメント中の各粒径ごとに
行い、それらを合算してセメントの水和による C-S-H 生成
量を算定する計算手法をモデルに組み込み、モデルを拡張
した。この拡張モデルでは、表面マトリクスの大きさ M
 $\times M$ を、各粒径における粒子群の表面積の和 S_r から設定
するので (すなわち $M = S_r^{0.5}$)、モデルパラメータは前述のう
ちの(b)初期生成セル要素数 n , (c)表面平行方向の成長速度
 g_{xy} , (d)表面垂直方向の成長速度 g_z の三つとなる。

拡張モデルを用いて OPC の水和率の測定値 ($W/C=0.5$)
の fitting を行った。ここで、水和率の測定値は、カロリメ
ータの測定値から第一次ピークを除外し、発熱が全て
 C_3S の水和によるものと仮定して発熱量から換算し求めた (OPC の C_3S 含有
率: 70%, C_3S の反応熱: 460.16J/g)。モデルからの水和率の算定は、セル要
素の大きさを $1\mu m^2$ 、単位セル要素の C-S-H の物質量を $2.53 \times 10^{-17} mol^2$ として
行った。fitting の結果を図 4 に示す。材齢 17 時間以降の水和速度の fitting
に測定値との乖離がみられたが、水和率では実測値の経時変化を良好に
fitting しており、初期水和のモデルとしては妥当な fitting であったと判断で
きる。このように、粒度分布を考慮した本研究の拡張モデルは、セメントの
初期水和の再現に適用可能であることが確認された。

4 LSP 添加による水和促進効果の推定

LSP のセメントへの添加によるセメントの初期水和の促進は水和物の析出
サイトの増加によるものと考えられている。そこで、前章で示したモデルの
拡張の検証として、LSP を添加(4%外割)したセメントの初期水和($W/C=0.5$)
についてモデルによる推定を実施した。対象の LSP は、粉末度 $BI'8500 cm^2/g$
(LSP8.5)および $BI'32000 cm^2/g$ (LSP32)の二種類とした。LSP 単体およびセメ
ント+LSP 混合系の粒度分布ならびに各粒径に属する粒子面積の和を図 3 に
示す。粒子の表面積の和でみると、LSP の添加によって粒径 $1\mu m$ 以下の粒子
の表面積が増加したことにより、LSP8.5, LSP32 で表面積がそれぞれ 10%、
35%増加した。この粒子表面積の和の値と、前章で求めた OPC の水和モデルパ
ラメータ (n , g_{xy} , g_z) を用いて、本水和モデルにより水和速度、水和率の経
時変化を推定した (図 5)。その結果、LSP の添加によって水和が促進され、
粒度が細かいほど促進効果が大きくなる現象が、本モデルで推定できること
が確認された。これは、粒度分布をモデルに組み込むことによって、LSP の
添加による粒子表面積の増加を計算に反映させることが可能となったこと
によっている。以上から、粒度分布の影響を考慮したモデルの拡張は妥当で
あったことが明らかとなった。なお、水和速度のピーク位置の変位について
は推定が不十分であるが、これについての検討は今後実施する予定である。

5 まとめ

C-S-H の不均一核生成・成長プロセスに基づき構築されたカルシウムシリケートの水和モデルに、粒度分布の効
果を組み入れモデルを拡張し、初期水和におけるセメントの水和率の経時変化の再現を可能にした。また粒度分布
の効果を組み入れたことで、LSP の添加によるセメントの水和促進効果の推定も可能となった。

【参考文献】

- (1) Garrault, S. and Nonat, A., Langmuir, Vol.17, pp.8131-8138, 2001
- (2) Garrault, S. and Nonat, A., J. Phys. Chem., B, Vol.110, No.1, pp.270-275, 2006

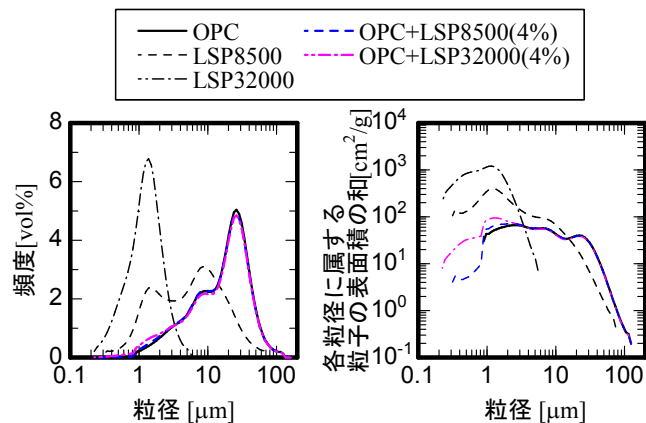


図 3 粒度分布 (左) ならびに各粒径に属する粒子の表面積の和の分布

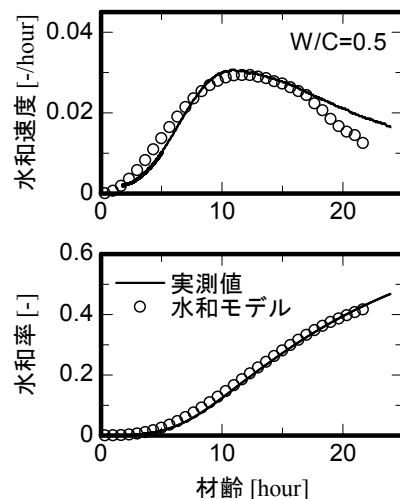


図 4 OPC の水和率測定値の fitting

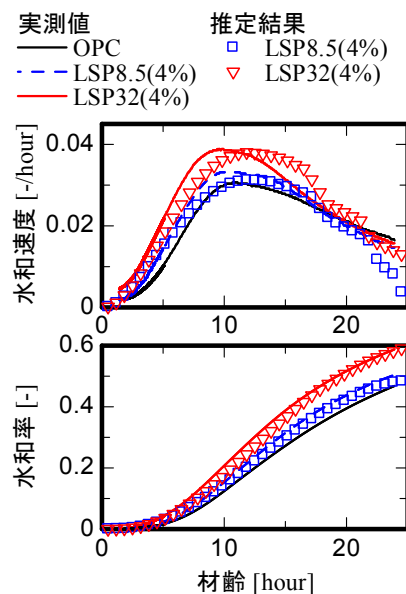


図 5 拡張モデルによる石灰石添加系セメントの水和率の推定結果