

セルオートマトン法を用いた ポルトランドセメントの複合水和反応モデル

Agus Santosa SUDJONO¹・関 博²

¹正会員 工修 早稲田大学助手 理工学部土木工学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

²フェロー会員 工博 早稲田大学教授 理工学部土木工学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

コンクリートの配合設計においては、照査すべきコンクリート性能の解析のため、任意の条件に対応可能なセメント水和反応及びセメント硬化体の組織形成モデルを与えることが求められる。本研究では、 $100 \times 100 \times 100$ セル（1セルは $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ 立方体とする）をフレッシュから硬化までのセメントペーストの模型とし、セメントへの水の浸透速度を構成鉱物毎に設定し、各鉱物の化学反応式により溶出水和物イオンが生成されるとして考え、セルオートマトン法を用いて溶出水和物イオンのセルから水和生成物のセルへの変り方を定め、ポルトランドセメントの複合水和反応モデルを構築した。本モデルは、既往の研究における水和率、断熱温度上昇値、水酸化カルシウムの生成率および全空隙率の計測結果によって検証した。

Key Words : *clinker minerals, cellular-automata algorithm, hydration, mixture design, multi-component model*

1. はじめに

コンクリート構造は、社会基盤を形成する主要な構成要素である。しかしながら、コンクリートは材料特有の様々な問題点を有している。すなわち、自己収縮、温度ひび割れ、乾燥収縮、アルカリ骨材反応、凍結融解、中性化および塩害による鉄筋腐食、化学侵食などである。これに対する抵抗性を高め、良好な社会資本を提供するために、特に、コンクリートの耐久性を維持・向上する観点からコンクリートの製造から施工までの建設プロセスおよび建設後の維持管理方法についての検討を行う必要がある。

設定されたコンクリートの性能を満足するように、材料およびその配合を定める一連の作業が配合設計である¹⁾。配合設計は、材料と配合を仮定し、コンクリートの性能が満足されるまで照査を繰り返すことによって行なわれる。配合設計において照査すべきコンクリートの性能には、一般に、構造物の設計において設定された圧縮強度、中性化速度係数、塩化物イオンに対する拡散係数、相対動弾性係数、耐化学的侵食性、耐アルカリ骨材反応性等がある。実際の配合設計では、経験よって候補となる選定をある程度までは絞り込むことができる。しかし、照査すべきコンクリートの性能の検討項目が多いため、1つの要求性能を満足する配合であっても、他の要

求性能を満足するとは限らない。他の要求性能を満足しない場合、新たに選定した配合に対して、それぞれのコンクリート性能の検討を行うことになる。そこで、最適な配合を早期に選定するために、使用材料、配合条件、環境条件などを入力として、コンクリートの諸物性を評価できるモデルが必要である。コンクリートの諸物性を正確にシミュレートすることができれば、照査すべきコンクリートの性能を適切にすることになり、安全性および経済性の面でも最適な配合を選定することが可能と思われる。

上記の課題に対して、ポルトランドセメントの水和反応モデルからコンクリートの諸物性を予測しようとする研究が進められてきた^{2), 3), 4), 5)}。しかし、コンクリートのすべての物性を正確にシミュレートするための水和反応モデルが確立されているとは言い難い。例えば、実験結果では、練混ぜ時にセメント粒子がよく分散すると、水和反応速度が大きく、硬化体中の組織が均一になることが報告される^{6), 7)}。しかし、既往の水和反応モデルを用いて、このような性状を正確にシミュレートすることはできない。これは、既往の水和反応モデルがフレッシュ時のセメント粒子の凝集構造と各鉱物の水和生成物組織の形成を考慮しないためである。前述のような性状を正確にシミュレートするには、フレッシュ時のセメント粒子の凝集構造と各鉱物の水和生成物組織の形

成に着目する必要がある。

本研究では、硬化コンクリートの性能を評価するシステムを開発するために、任意の条件に対応でき、コンクリートのすべての物性を正確にシミュレートすることを目的として、セメント粒子の凝集構造および水和生成物組織の形成を考慮するポルトランドセメントの複合水和反応モデルを確立することを試みたものである。セメント粒子の形状は球形であり、粒子内部には、エーライト（以下、 C_3S と記述する）、ビーライト（以下、 C_2S と記述する）、アルミネート相（以下、 C_3A と記述する）、フェライト相（以下、 C_4AF と記述する）の4つ鉱物とセッコウ（半水セッコウと考える）を構成率によって配置させることと仮定した。セメント粒子の凝集構造に対して、ランダムでセメント粒子をペースト中に配置させた。本モデルの提案は、セメント粒子中の各鉱物への水の浸透速度式を個々に設定し、水で浸透した各鉱物の部分は各鉱物と水が反応して一時に“溶出水和物イオン”になると考え、このイオンはトポ化学反応で元のセメント粒子の場所に内部水和物を形成し、残りイオンは元のセメント粒子から離れた場所に移動して液相反応で外部水和生成物を析出し、硬化体組織を形成していくプロセスを定量的に表した。セルオートマトン法は1つセル中を均質として取り扱う方法なので、前述の本モデルの提案はセルオートマトン法を適用して表現することができる。本論文では、モデルの提案およびシミュレーション結果の妥当性について報告する。

2. 複合水和反応のモデル化

(1) モデルの基本概念

ポルトランドセメントの曲型的な水和発熱速度曲線⁹⁾を図-1に示す。水和反応過程は、水和発熱速度曲線より第1段階から第5段階までの5段階に分類され、第1、2段階を早期、第3、4段階を中期、それ以降の第5段階を後期と分類されている。早期では第1ピークは練混ぜ直後に現れ、 $fCaO$ および Na_2SO_4 などの可溶性成分の溶解、 C_3S からの Ca^{2+} イオンの溶出およびエトリンガイド（以下、 AFt と記述する）の生成に伴うピークであり、その後の停滞期間は水中での Ca^{2+} イオンが増加する。中期では第2ピークは注水後1-3時間に現れ、ここではケイ酸カルシウム水和物（以下、 CSH と記述する）および水酸化カルシウム（以下、 CH と記述する）が顕著に起こり、10時間程度でピークが現れる。第3ピーク

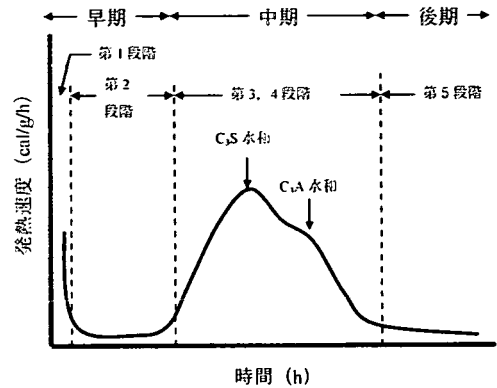


図-1 ポルトランドセメントの水和に伴う発熱速度⁹⁾

はモノサルフェートの水和物（以下、 AFm と記述する）の生成に伴うピークであり、48時間以内にこれらの反応は一段落する。後期では、 C_3S および C_2S の反応は断続的に進行する。

ポルトランドセメントの水和反応が固-液反応であり、トポ化学反応と液相反応の両方の様式をとりながら進行すると考えることができる。トポ化学反応は元の粒子の形を残したまま内部へと反応が進む。粒子から溶解したイオンが粒子間の水で満たされた間隙に生成物をつくるのを液相反応とよんでいる。したがって、液相反応で元の粒子の外にできる生成物を外部水和生成物、トポ化学反応で元の粒子の場所にできる生成物を内部水和生成物とする。各鉱物の反応様式を分類すると、 C_3S および C_2S はトポ化学反応と液相反応の両方が起こるものであり、 C_3A 、 C_4AF および半水セッコウは液相反応のみが起こるものである。

以上の関係を水和反応過程にしたがったポルトランドセメントの水和生成物の形成の模式図⁹⁾を図-2に示す。この模式図は、練混ぜのときにセメント粒子がよく分散すると仮定する。液相反応で外部水和生成物は比較的大きな結晶となり、トポ化学反応で生成される内部水和生成物は粒子の表面に生成し、外部水和生成物と他の粒子の内部水和生成物と結合しながら硬化体の組織を形成していく。

図-2のように、水和反応過程にしたがったポルトランドセメントの水和反応速度および水和生成物の形成に対する本モデルの構成要素は、セメント粒子のモデル、粒子中の各鉱物への水の浸透速度、各鉱物の化学反応式および水和物の形成のプロセスである。そして、本モデルの提案はセルオートマトン法を用いて表現された。

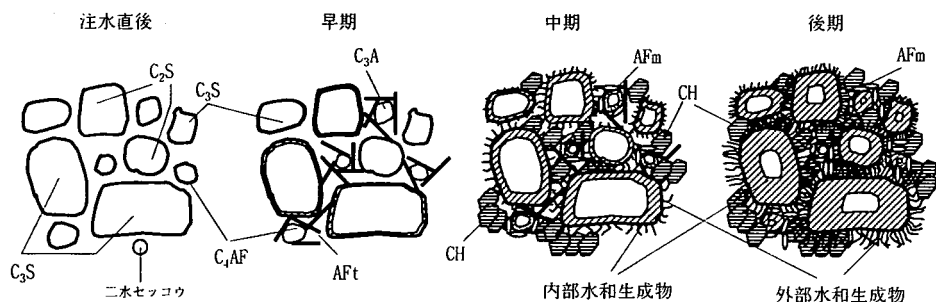


図-2 ポルトランドセメントの水和生成物の形成の模式図⁹⁾

セメント水和反応過程による水和反応速度および水和物の形成のプロセスを表現する時に、セメント粒子のモデルは基礎的な構成要素である。これは、水和反応速度および水和生成物の形成がセメント粒子の組成・形状と緻密な関係を持つためである。電子顕微鏡で観察したセメント粒子によると、セメント粒子の形状は不均等形や角張った形であり、粒子と粒子を互いに凝集する可能性があることがわかった。そして、セメントの粒子の物理的な材料特性は、粒度分布と比表面積により表される。この2つの値は測定結果によって決定される。しかし、ポルトランドセメントの粒子は4つの鉱物からなるクリンカーと二水セッコウを粉碎したものであり、これらの鉱物と二水セッコウは粒子毎にどのように分布するかについての検討はほとんどない。そこで、セメント粒子のモデルでは、形状は球状であり、各鉱物とセッコウは構成率により粒子内部毎に配置されると仮定する。

以上のセメント粒子モデルを適用するため、各鉱物の水和反応モデルを個々に設定することが必要である。セメントの水和反応はトポ化学反応と液相反応の両方の様式をとりながら進行すると考えると、水和反応速度は粒子への水の水和浸透速度によって表現することが可能である。この理論を取り入れた水和反応モデルが既に提案されている。Breugel²⁾のモデルでは、セメント粒子は4つの鉱物を混ぜた粒子と仮定し、ポルトランドセメントの水和反応モデルをこのセメント粒子への水の浸透速度によって提案した。したがって、本モデルとBreugel²⁾のモデルの相違はセメント粒子のモデルである。本モデルは粒子内部に配置された各鉱物への水の浸透速度を個々に設定することによってポルトランドセメントの水和反応モデルを提案する。各鉱物の反応過程が異なっているが、各鉱物の発熱速度曲線の形は類似しているため、各鉱物への水の浸透速度はBreugel²⁾

のモデルによって表現することができると思われる。そこで、本モデルの各鉱物への水の浸透速度はBreugel²⁾のモデルによって設定される。

そして、岸・前川³⁾の研究では、各鉱物の水和発熱速度を個々にモデル化することによってポルトランドセメントの水和反応速度のモデルを提案した。このモデルによって、ポルトランドセメント中の各鉱物の品質は基本的に変わらないと考えることができる。各鉱物への水の浸透速度式を設定するためのパラメータに関しては、一定の条件での材料特性値はそれぞれ一定の値である。ポルトランドセメントの水和反応速度モデルを確立する材料特性値の設定においては、本モデルの方がBreugel²⁾のモデルより単純になると思われる。

水和生成物の体積・種類を定めるために、各鉱物の化学反応式を定義することが必要である。特に、CSHの組成および形態は材齢、水セメント比、温度の条件により変化する。このプロセスは非常に複雑なので、定量的なモデルを表現することが困難である。しかし、水和物の組成および形態は長期材齢に安定な組成および形態になる。これにより、本モデルが提案するC₃SおよびC₂Sの化学反応式は安定な組成および形態を考えた化学反応のみである。一方、C₃AおよびC₄AFの水和物種類の変化を定量的に評価できるため、これらの式は水和物種類の変化によって定義される。

水で浸透した鉱物の部分は、この鉱物と水が反応すると仮定し、一時的に溶出水和物イオンになると考え、このイオンの体積・種類を化学反応式によって計算する。これらのイオンは、鉱物の種類によってトポ化学反応と液相反応の両方の様式か液相反応のみで水和生成物を形成している。例えば、水で浸透したC₃Sの部分は、一時的にCSHおよびCHイオンになると考え、CSHのイオンは最初にトポ化学反応で元の粒子の場所に内部水和生成物に変えて、その

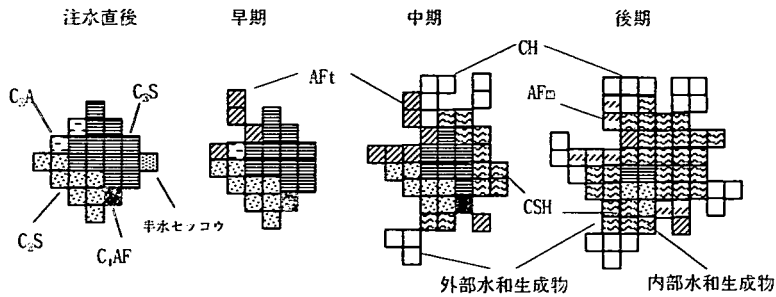


図-3 セルオートマトン法を用いた水和生成物の形成の模式図

他のCSHイオンとCHイオンは元の粒子から離れた場所に、すなわち粒子間に水で満たされた間隙に移動して液相反応でCSHおよびCHの外部水和生成物が析出する。

実際、水で浸透した鉱物の部分は、この鉱物と水が反応する。溶出イオンが元の粒子中から粒子間に水で満たされた間隙に移動する時間が必要なので、トポ化学反応は液相反応より先に起こると思われる。各溶出イオンの移動機構は非常に複雑なので、トポ化学反応が生じた後、いつか液相反応が起こるについての機構が困難である。しかし、本モデルにおける粒子内部の各鉱物への水の浸透速度は発熱速度曲線によって表現され、発熱速度曲線は粒子からイオンの溶出および水和物の生成の発熱量の和であるため、トポ化学反応が生じた後、液相反応が直に起こると考えることができる。

本モデルの提案を単純に表現するために、セルオートマトン法が使用されている。セルオートマトン法を取り入れたセメントの水和反応モデルが既に提案されている。Benz⁹⁾のモデルでは、各鉱物のセルと水のセルとの反応は各鉱物の反応確立値を設定することによって判断され、ノイマン近傍にしたがって水和物の形成を表現した。しかし、様々な条件で水和反応過程にしたがって各鉱物の反応の確立を設定することが難しい。この課題に対して、本モデルでは、水和反応過程にしたがって各鉱物への水の浸透速度によって各鉱物のセルと水のセルの反応を判断する。水が完全に鉱物セルを満たす時に反応が生じ、一時的に溶出水和物のイオンのセルになる。このイオンのセルはノイマン近傍にしたがって水和物のセルに変更される。セメント水和反応の場合、核生成が生じることによって水溶液中にある溶出水和物イオンのセルから水和物のセルに変更されることもできる。これらはセルオートマトン法を用いたトポ化学反応と液相反応プロセスである。図-3に本

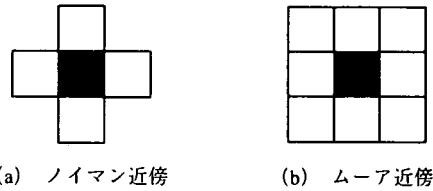


図-4 2次元セルオートマトン法において考慮する隣接のセル¹⁰⁾

モデルにおけるセルオートマトン法を用いた水和生成物の形成の模式図を示す。

(2)セルオートマトン法について

a)セルオートマトン法の特徴

セルオートマトン法の本質はモデルが単純であり、セル間の単純な局所的相互作用（マイクロレベル）から、パターン形成における不規則性を自然発生させて複雑な現象（マクロレベル）を再現できることにある。このセルオートマトン法の特徴をまとめると以下のようになる¹⁰⁾。

- 同じ大きさの均一なセルを想定する。
- 各セルはk種類の状態をとることができる。
- 次ステップ時間のセルの状態（色）は現在の状態と隣り合うセルの状態だけの局所な規則により決まる。
- でき上がるパターンは初期のセルの状態と適用する規則によって決まる。
- 適用規則として、セルの空間的な周囲（近傍）との局所相互作用則（局近傍則）との時間的な状態を考えた遷移則（遷移則）がある。

b)セルオートマトン法の原理

セルオートマトンとは基本セルと呼ばれるセルの配列であり、セルは0, ..., k-1 (k=1, 2, 3, ...) の状態であり、例えば、現象が2つの場合にはk=2でセル

は0と1の状態となる。セルの並びを横一列だけを想定すると1次元，正方形（六角形の場合もある）のセルを平面に並べれば2次元，立方体のセルを積み上げると3次元モデルとなる。全てのセルの状態は規則にしたがいステップ時間毎に同時に更新される。セルの状態の変わり方は，自身と隣接するセルの状態に依存し，影響を与えるセルの選び方などによってプロセスが決まる。

図-4に示すように，2次元モデルの例として各セルには辺が隣接する4個（ノイマン近傍）あるいは角で隣接するものも加えれば8個のセル（ムーア近傍）が隣に存在する¹⁰⁾。2次元セルオートマトン法として一番よく知られているものとしては1970年代に流行したライフゲームがある。ライフゲームでは，多数の正方形のセルで区切ったコンピュータの画面上に，生きている状態と定義した生のセルを少数置くと増殖し始め，単純な初期の形と簡単な規則から予想もできない複雑で多彩なパターンが作り出される。このことは，セルオートマトン法によるセメントと水との反応の進行や水和物組織の形成などのモデル化の可能性を暗示するものである。

c) セルオートマトン法を用いたセメント水和反応過程

ポルトランドセメントは異なる物質が存在するものである。そしてポルトランドセメントと水が反応してから，さらに複雑な物質の組織に変えていく。したがって，セルオートマトン法を用いて硬化ポルトランドセメントペースト組織の形成をシミュレートすることは理想的なモデルになると思われる。1つセルの中を均質として取り扱うことはセルオートマトン法の大なる近似である。これによって，ポルトランドセメントペーストの硬化体組織は非常にミクロ的な組織であり，硬化体中の水和物の組織および細孔構造を理想的にモデル化するために，セルの寸法はnm以下に設定することが必要である。しかし，これを実用化するために，大きなパソコンのメモリと長い解析時間が必要である。そこで，本来の本モデルはnm以下のセルの寸法を適用できることを目的とするが，本論文はその前の段階に確立するモデルの妥当性について報告する。

セルオートマトン法を用いた水和反応をシミュレートするために，セメントペーストのモデルを設定する必要がある。本モデルでは，3次元のセルオートマトン法を適用し，各セルはノイマン近傍にしたがって6つ方向(±x, ±y, ±z)に移動することが可能である。以上の問題を考えることによって，1×1×1μmのセルの寸法で100×100×100セルのセメント

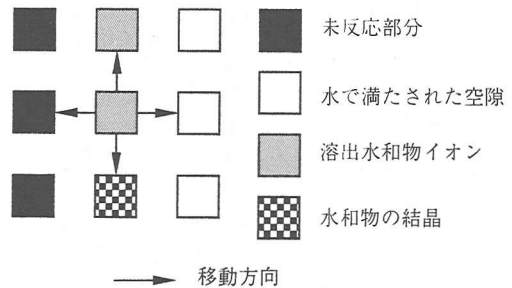


図-5 溶出水和物イオンのセルの状態・位置の変わり方のプロセス

ペーストのモデルを設定することにした。1×1×1μmのセルの内においては，様々な物質や細孔径が現実存在するが，1つのセルは単に1つの物質を示すと仮定する。そのため，各鉱物の反応はセルの体積によって単純に変換される。

粒子の外部にある水は粒子の内部に浸透していくと，各鉱物と水が反応する。計算方法を単純化するために，水が完全に満たされる鉱物のセルの時にこの鉱物と水の反応が生じると仮定する。この反応の結果は一時的溶出水和物のイオンになり，この溶出水和物のイオンの種類およびセルの個数は化学反応式によって計算され，トポ化学反応と液相反応のプロセスが鉱物の種類によって実行され，セルオートマトン法の局近傍則にしたがって配置場所の条件を満足したときに溶出水和物のイオンの状態から生成物の結晶状態に変更される。

図-5に2次元で見た溶出水和物イオンのセルの変わり方のプロセスを示す。ノイマン近傍を適用するため，溶出水和物イオンのセルは6つの方向に移動することができる。溶出水和物イオンのセルの移動方向はランダム関数によって決定される。溶出水和物イオンのセルの状態・位置は移動場所のセルの状態によって変更される。ノイマン近傍による溶出水和物イオンのセルの状態・位置の変わり方は次のとおりである。①ランダム関数で決定した移動場所のセル状態が同種な水和物の結晶のセルの場合，溶出水和物イオンのセルがこの水和物の結晶のセルに変更される。例えば，CSH溶出水和物イオンのセルについて，ランダム関数で決定した移動場所のセルはCSH結晶のセルの場合，CSH溶出水和物イオンのセルはCSH結晶のセルに変更される。②ランダム関数で決定した移動場所のセルがその他の溶出水和物イオンのセルの場合，両者の反応が生成する可能性がある。例えば，元のセルはC₃A溶出水和物イオンの

セルで、決定した移動場所のセルは溶出二水セッコウイオンのセル場合、両者の反応が生じ、AFt水和物のセル（結晶の形と考える）が生成される。③ランダム関数で決定した移動場所が水隙（水で満たされた空隙と考える）のセルの場合、水隙のセルの位置は溶出水和物イオンのセルとなり、元の溶出水和物イオンのセルの位置は水隙のセルと取り替える。

CHは液相反応で形成される。CH溶出水和物イオンの濃度が臨界値に達すると、水溶液からCHの結晶化（核生成のプロセスと考える）がはじまる⁸⁾。したがって、CH溶出水和物イオンのセルは、初期にCH溶出水和物イオンの濃度によってCH結晶のセルに変更され、その以降、セルオートマトン法の局近傍則と核生成によって変更される。液相反応で水和物に変更される溶出水和物イオンもCHと同様に生じると思われる。

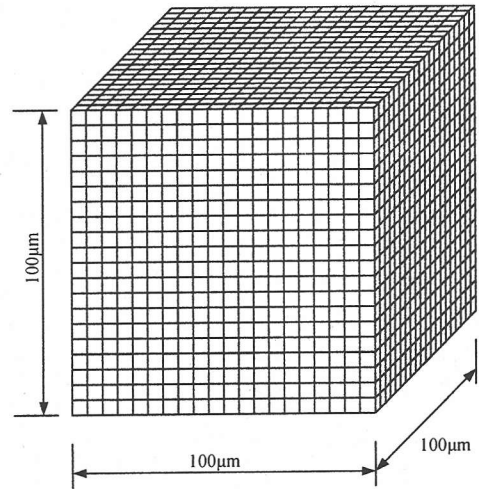


図-6 セメントペーストの模型

(3) セメントペーストの模型

セメントの水和反応はマイクロレベル的な機構であり、セメント粒子間の相互作用の影響を考えるのがよい。本モデルはセルオートマトン法を適用してポルトランドセメントの水和反応を提案し、このモデルをシミュレートするために、フレッシュから硬化までセメントペーストの模型をモデル化にすることが必要である。3次元のセルオートマトン法を適用するため、セメントペーストの模型も3次元の立方体であり、立方体のセルからなる模型である。この模型の寸法は、主に使用コンピュータのメモリによって決定する。本プログラムはパーソナルコンピュータ(PC)のメモリの範囲で実行されることができ、模型の寸法は $100 \times 100 \times 100$ セルと設定した。以上のように、1セルの寸法は $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ である。図-6に、本研究におけるセメントペーストの模型を示す。

ポルトランドセメントは $0.3 \sim 90 \mu\text{m}$ 程度の粒子で構成されている¹¹⁾。Powers¹²⁾は、ASTMのポルトランドセメントにおいて最大の粒径は $44 \sim 100 \mu\text{m}$ であると指摘した。また、セメントの粒度分布を見ると、 $70 \mu\text{m}$ 以上の粒径の存在は非常に少ない。これらから、ポルトランドセメントの粒子を以上のセメントペーストの模型に配置するために、その模型の寸法は適切と思われる。

a) セメント粒子のモデル

ポルトランドセメントを構成する主要な鉱物としては、セメントクリンカー鉱物と、クリンカー焼成後に添加されるセッコウがある。クリンカーは、 C_3S 、 C_2S 、および間隙質と総称される C_3A と C_4AF か

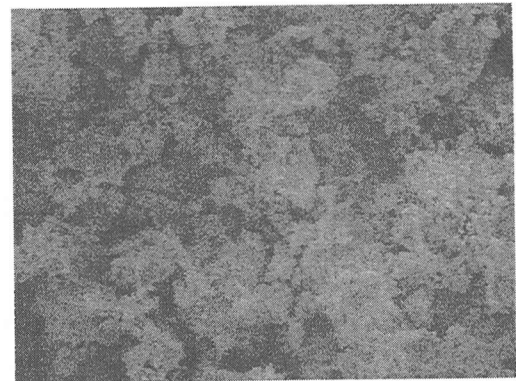


写真-1 電子顕微鏡で観察したセメント粒子

ら構成されている。それぞれの鉱物構成率は、セメント種類に応じて異なる。

写真-1に、電子顕微鏡で観察した普通ポルトランドセメントの粒子を示す。セメント粒子の形状は不均等な形や角張った形であり、直角度は粉砕方法に依存している。写真のように、セメント粒子の寸法は非常に細かいので、粒子と粒子が互いに凝集される可能性があると思われる。そこで、本研究では、セメント粒子の形状は球形であり、粒子内部は各鉱物とセッコウにより構成されていると仮定する。二水セッコウは、クリンカーと混ぜて仕上げミルにて粉砕すると、粉砕する時の熱で一部の結晶水を失い、半水セッコウ（以下、 $\text{CSH}_{0.5}$ と記述する）になっていることが多い^{8), 9)}。そこで、本研究では、全ての二水セッコウは半水セッコウと仮定した。

各鉱物と半水セッコウを粒子の内部に配置する方

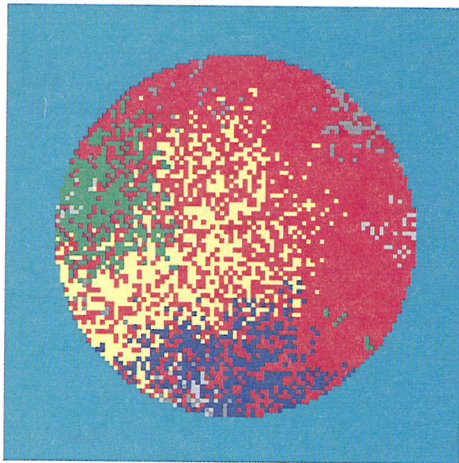


図-7 2次元で見たセメント粒子のモデルの一例

法は次のとおりである。使用セメントの種類の構成率により、各鉱物と半水セッコウを構成率粒子内部に配置する。半水セッコウは粒子の表面に、 C_4AF と C_3A は粒子の表面から内部へ、 C_3S と C_2S は残りの部分に配置される。図-7に、2次元で見た粒子内部のセルの状態を示す。図中の赤は C_3S 、薄い黄は C_2S 、緑は C_3A 、青は C_4AF 、灰は $C\bar{S}H_{0.5}$ である。

b) セメントの粒度分布のモデル

セメントの粒度分布はセメントやコンクリートなどの品質に大きな影響を与える。セメントの粒度分布のための多く使用される表現はRosin-Rammlerの関数である²⁾。すなわち、セメント粒度分布は、次のように与えられる。

$$G(x) = 1 - \exp(-bx^n) \quad (1)$$

ここで、 $G(x)$ は粒径 x における通過したセメント粒子の質量比、 x は粒径 (μm)、 b と n は定数である。

写真-1のように、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が多く、粒子と粒子が互いに凝集され、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子に変更されるため、粒度分布の測定結果においては、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数が実際の値より小さい。そこで、上述のセメント粒子のモデルはこの影響を既に考慮するため、Rosin-Rammlerの関数を適用することが可能と考えられる。

図-8に、2次元で見たセメント粒子の配置の一例を示す。セルの寸法は $1 \times 1 \times 1\mu\text{m}$ 立方体であるため、 $100 \times 100 \times 100$ セルのセメントペーストのモデルで、対応できるセメント粒子の粒径範囲はほぼ $1 \sim 70\mu\text{m}$

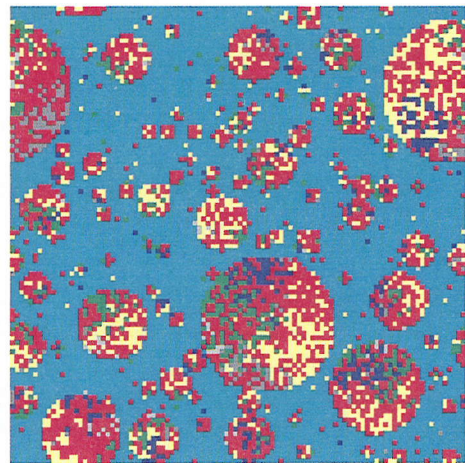


図-8 2次元で見たセメント粒子の配置の一例

である。セメントペーストのモデルにおけるセメント粒子の個数は、セメントの密度、水セメント比および式(1)としたセメント粒度分布式により計算される。そして、セメントペーストのモデルの中に全ての粒子をランダムに配置する。図中の空色は水、赤は C_3S 、薄い黄は C_2S 、緑は C_3A 、青は C_4AF 、灰は $C\bar{S}H_{0.5}$ である。

(4) 各鉱物への水の浸透速度

a) 基本の浸透速度式

セメントを構成する鉱物への浸透速度は、Breugelの研究²⁾を基礎とした。浸透速度式は、一定温度の条件下での基礎浸透速度と、自由水の存在、浸透深さおよび活性化エネルギーによる基礎浸透速度への4つの修正定数により定まられる。

$$\frac{\delta w_i(t+\delta t)}{\delta t} = a_1(t) \times a_2(t) \times a_{3i}(t) \times a_{4i}(t) \times k_{0i} \quad (2)$$

ここで、 t は水和反応経過時間 (h)、 δt はステップ時間 (h)、 $\delta w_i(t+\delta t)$ は水和反応時間 $(t+\delta t)$ における鉱物 i の浸透深さの増加 (μm)、 $a_1(t)$ は水和反応時間 t における自由水容積の影響の定数、 $a_2(t)$ は水和反応時間 t における自由水表面積の影響の定数、 $a_{3i}(t)$ は水和反応時間 t における鉱物 i の浸透深さの影響の定数、 $a_{4i}(t)$ は水和反応時間 t における鉱物 i の温度の影響の定数、 k_{0i} は 20°C の条件下での鉱物 i の基礎浸透速度 ($\mu\text{m/h}$) である。 $a_1(t)$ と $a_2(t)$ において、浸透速度は自由水と密接な関係があるため、水和反応時間 t におけるセメント硬化体中の自由水の存在によ

り定まる定数である。 $a_1(t)$ と $a_2(t)$ は各鉱物の一定温度の条件下での材料特性値により表現される定数である。

b) 自由水容積の影響の定数 ($a_1(t)$)

一般に浸透速度は、水容積と密接な関係がある。セメントが水と接した後に、セメント硬化体中の自由水容積は水和反応進行とともに徐々に減少していくため、セメントへの水の浸透速度も減少すると思われる。さらに、セメントの水和反応機構によると、自由水容積が大きいと、セメントからのイオンの溶出が多いため、水もセメントへ浸透し易くなると言える。水和反応の進行に伴い水和生成物は水隙を埋めるため、自由水容積が徐々に減少して、水和反応速度も遅くなる。したがって、浸透速度は自由水容積に依存し、自由水容積の減少と比例していると仮定する。定数 $a_1(t)$ は次のように与えられる。

$$a_1(t) = \frac{C_w(t=0) - C_{w,hydr}(t)}{C_w(t=0)} \quad (3)$$

ここで、 $C_w(t=0)$ は $t=0$ における水隙のセル個数、 $C_{w,hydr}(t)$ は水和反応時間 t における外部水和生成物のセル個数と硬化収縮による空隙のセル個数の和である。

c) 自由水面積の影響の定数 ($a_2(t)$)

セメントの水和反応において、水和反応の進行に伴い固相の容積は増加するが、全体の体積は減少する。この体積減少はセメントの水和に伴う収縮として知られている。密封養生の場合は、この収縮により一部の水隙（水で満たされた間隙と考える）が開放空隙になり、開放空隙の側面に吸着される水分層が存在する。この水分層の厚さは非常に薄く、未反応の鉱物へ移動し難いため、通常の温度でこの状態で開放空隙の側面に存在している。そこで、本モデルは定数を単純化するために、この水分が水和反応に影響を及ぼさないと仮定する。

開放空隙の存在が増加すると空隙中の相対湿度は低下し、水和反応速度は減少する。一般に浸透量は、浸透表面積に依存する。浸透の表面積が低下すると、水の浸透量が少なくなるため、全体の反応速度も減少する。そこで、定数 $a_2(t)$ は水和反応時間 t における水隙の面積 ($A_w(t)$) と全空隙（水隙と開放空隙の和と考えている）の面積 ($A_{tot}(t)$) との比率により表現されると考えた。

$$a_2(t) = \frac{A_w(t)}{A_{tot}(t)} \quad (4)$$

セメントペーストの模型中の開放空隙容積は、硬化収縮により計算されるセル個数であり、水隙容積は、水のセル個数である。(2)の項に記述したよう

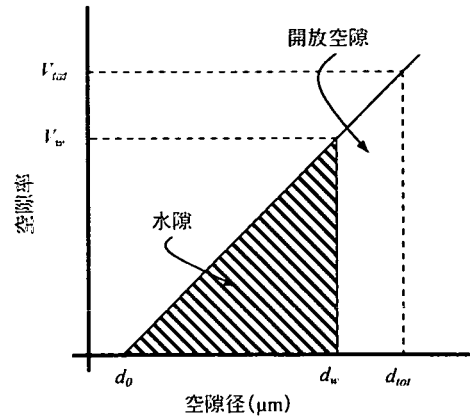


図-9 細孔径分布のモデル

に、1つのセルは単に1つの物質を示す。本モデルは気泡が存在せず、全空隙容積は毛細管空隙であり、2nm~5μmまでの分布を持つと仮定する¹³⁾。1つのセルの大きさは1×1×1μmの立方体なので、1つの空隙のセルは1μm以下の空隙径の和を示すと仮定する。全空隙容積は水隙のセル個数と空隙のセル個数の和である。したがって、水和反応時間 t における全空隙率 ($V_{tot}(t)$) は、セメントペースト模型単位体積当たりの水和反応時間 t における全空隙容積である。そして、水隙率 ($V_w(t)$) は、セメントペースト模型単位体積当たりの水和反応時間 t における水隙容積であり、開放空隙率 ($V_p(t)$) はセメントペースト模型単位体積当たりの水和反応時間 t における開放空隙容積である。最大の水隙径から水が減少し、開放空隙になる。図-9に累積細孔径分布のモデルを示す。一般の累積細孔径分布は、式(5)のように与えられる¹⁴⁾。

$$V_{s,d}(t) = a \times \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) \quad (5)$$

ここで、 $V_{s,d}(t)$ は水和反応時間 t における $d_0 \sim d$ の空隙率、 d は最大空隙径 (μm)、 d_0 は最小空隙径 (μm)、 a は傾きである。

本研究では、空隙の側面に吸着される水分層の厚さは非常に薄いため、この水分層を考慮せずに、空隙の形は円柱と仮定すると、式(5)における水隙率および全空隙率を用いて水隙の面積と全空隙の面積は、 a 、 d_0 とそれぞれの最大の空隙径 (d_w 、 d_{tot}) により表現されることができると言える。式(4)は次のように与えられる。

$$a_2(t) = \frac{d_w - d_0}{d_{tot} - d_0} \times \frac{d_{tot}}{d_w} \quad (6)$$

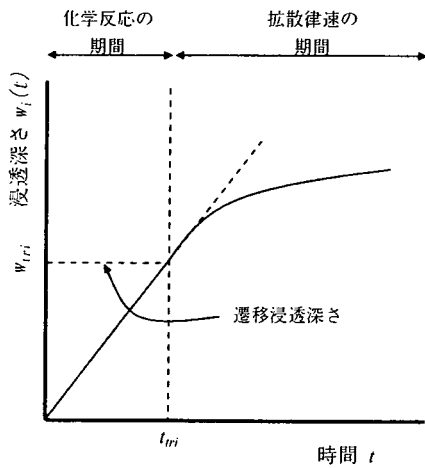


図-10 浸透深さの影響

ここで、 d_{m0} は全空隙の最大の空隙径 (μm)、 d_w は水隙の最大の空隙径 (μm) である。

本研究では、全空隙は毛細管空隙とみなしている。羽原¹³⁾の研究によると、毛細管空隙の最小径はほぼ2nmで、最大径はほぼ5 μm である。また、Koenders and Breugel¹⁴⁾の研究によると、傾き a の値はほぼ0.08である。なお、水中養生の場合は、開放空隙が生じないと考えたため、 $a_3(t)=1$ になる。

d) 浸透深さの影響の定数 ($a_3(t)$)

水和反応が進行し、浸透深さが徐々に深くなるため、浸透速度は減少する。セメントの水和反応を化学反応論と拡散理論の組合せにより提案するモデルが多い¹⁵⁾。化学反応の期間には水和反応が早く、一方、拡散律速の期間に移ると、水和反応が遅くなる。本研究ではこの機構を浸透深さと時間の関係で表現する。図-10に浸透深さと時間の関係を示す。浸透速度 k_{0i} ($\mu\text{m}/\text{h}$) と拡散係数 k_{1i} ($\mu\text{m}^2/\text{h}$) の関係は次式のように表現される。

$$k_{1i} = k_{0i} \times w_{ri} \quad (7)$$

ここで、 w_{ri} は鉱物 i の遷移浸透深さ (μm) である。

式(7)によると、拡散律速の期間に浸透速度は式(2)から式(8)のようになる。

$$\frac{dw_i(t+\partial t)}{\partial t} \cong \frac{1}{w_i(t)} \times k_{0i} \times w_{ri} \quad (8)$$

ここで、 $w_i(t)$ は水和反応時間 t における i 鉱物の浸透深さ (μm) である。

式(8)により、浸透深さの影響における $a_3(t)$ 定数は次式のように記述される。

$$\begin{aligned} w_i(t) \leq w_{ri} &\rightarrow a_3(t) = 1 \\ w_i(t) > w_{ri} &\rightarrow a_3(t) = \frac{w_{ri}}{w_i(t)} \end{aligned} \quad (9)$$

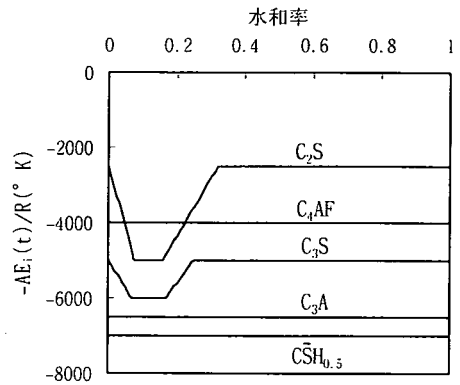


図-11 各鉱物と半水セッコウの温度活性のモデル

セメントの鉱物によって遷移浸透深さは相違すると記述される^{2), 16)}。Breugel²⁾は、セメント総体の遷移浸透深さをセメント中の C_2S 構成率により述べている。遷移浸透深さはセメント粒子の粒径に依存していないと思われ、各鉱物はそれぞれ一定の遷移浸透深さを持つと考えられる。

e) 温度の影響の定数 ($a_4(t)$)

セメントの水和反応速度は、温度の影響を強く受け、アレーニウス則により温度の影響を表現することが多い。そこで、20 $^{\circ}\text{C}$ (293 $^{\circ}\text{K}$) に対する温度の依存性は次のように与えることとした。

$$a_4(t) = \exp\left(-\frac{AE_i(t)}{R} \left(\frac{1}{273+T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (10)$$

ここで、 T は温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 $AE_i(t)$ は水和反応時間 t における鉱物 i の活性化エネルギー (J/g)、 R は気体定数 ($\text{J/g} \cdot \text{K}$) である。

Breugel²⁾は、セメントの活性化エネルギーは C_3S の構成率に依存することを指摘する。鈴木ら¹⁷⁾は、普通ポルトランドセメントの温度活性 ($-AE_i(t)/R$) は-6500から-2500までの範囲にあることを述べる。岸・前川³⁾は、各鉱物の反応性は、 $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$ の順であると考え、鈴木らの研究¹⁷⁾に基づいて、 C_3A と C_4AF の温度活性の値では、全段階の水和反応過程を通じて一定の値と仮定するが、 C_3S と C_2S では、水和反応過程における中期と後期に応じて異なる温度活性の値を設定する。

本研究では、各鉱物と半水セッコウの活性化エネルギーは、岸・前川³⁾の考え方に基づいて、水和率と温度活性 ($-AE_i(t)/R$) により設定した。半水セッコウの反応速度は、各鉱物の反応速度より高く、水と接触した後、二水セッコウが直に生成すると考える⁹⁾。そのため、全段階の水和反応過程を通じて未

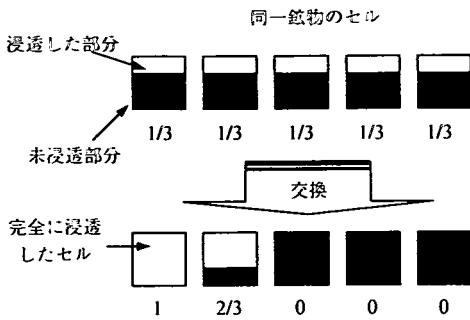


図-12 セルへの浸透深さの計算の一例

表-1 各鉱物、二水セッコウ、半水セッコウ、各水和生成物の物理的なデータ

化学組成の略号	密度(g/cm ³)	モル体積(cm ³)
C ₃ S	3.21	71.0
C ₂ S	3.28	52.0
C ₃ A	3.03	89.1
C ₄ AF	3.73	128.0
C \bar{S} H ₂	2.32	74.2
C \bar{S} H _{0.5}	2.73	53.2
C \bar{S}	2.98	45.7
CSH	2.12	108.0
CH	2.24	33.1
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	1.70	735.0
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	1.99	313.0
C ₃ AH ₆	2.52	150.0
C ₄ AH ₁₃	1.90	294.8
FH ₃	3.00	69.8
H	1.00	18.0

反応部表面からのイオン溶出と水和生成物の析出が同時に進行し、半水セッコウの温度活性は、一定の値と仮定する。図-11に各鉱物と半水セッコウの温度活性と水和率との関係を示す。

f) 各セルへの浸透深さの算定

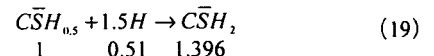
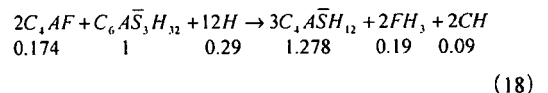
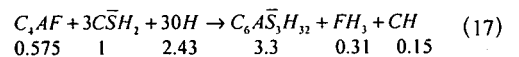
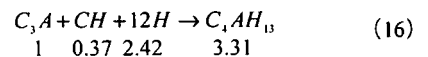
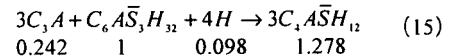
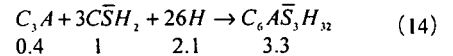
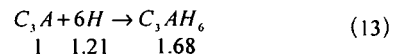
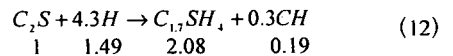
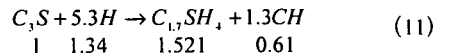
各鉱物の水和反応においては、セメントの粒径によらず、浸透速度は同一と考え、小さな粒子ほど水和が早くなる。この現象に応じて、各粒子への浸透深さの算定の順番は、最小の粒径から最大の粒径の順と仮定する。各ステップ時間に粒子の未反応鉱物の表面からの浸透深さを式(2)により計算する。反応の計算の単位はセルであるため、水はセルを完全に満たすと、水和反応が生じる。そして、各ステップ時間に鉱物が水と反応しているセルがあると考え、

図-12のように粒子中における浸透した同一鉱物の浸透深さを足し合わせて計算する。図中の白は浸透した部分、黒は未浸透部分である。完全に水が満たされるセルは、反応しているセルになる。一方、完全に水が満たされないセルは、次のステップ時間のデータとしてこの状態に保存される。

(5) 各鉱物の化学反応式

a) 化学反応式

本研究での化学反応式は、セルの単位で考慮されている。表-1に各鉱物、二水セッコウ、半水セッコウ、各水和生成物に関し用いた物理的なデータを示した^{4), 18), 19)}。ポルトランドセメントの各鉱物の化学反応式は、最も安定な水和生成物を考慮することで示された^{4), 18)}。これらの化学反応式は式(11)~式(19)のように表される。なお、化学反応式の下の子数字は、式中で反応物質の最大モル体積に対するそれぞれの物質のモル体積の比率である。



水と練混ぜたときに、半水セッコウは、式(19)にしたがってすみやかに二水セッコウが生成する。C₃SとC₂Sはそれぞれ式(11)と式(12)にしたがって、CSHを生成し、同時にCHも副生する。二水セッコウが共存する場合、C₃Aにおいては式(14)、C₄AFにおいては式(17)にしたがってAFtを生成し、二水セッコウが消失すると、式(15)と式(18)にしたがって未反応のC₃AとC₄AFはAFtと反応して、AFmが生成する。AFtがほとんど消失すると、C₃AとC₄AFは、式(13)と式(16)にしたがって反応する。

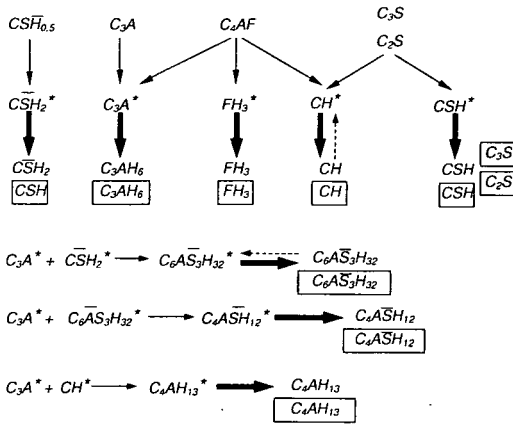


図-13 ポルトランドセメントの水和物の形成メカニズム

b) ポルトランドセメントの水和物の形成のメカニズム

水が完全に浸透すると、各鉱物のセルは上述の化学反応式にしたがって反応し、一時的に溶出水和物イオンが生成すると考える。(2)の項に記述されるように、溶出水和物イオンの状態・位置が変わっていく。図-13に、上述の化学反応式によるポルトランドセメントの水和物の形成のメカニズムを示す。

図中の細い矢印の実線は、水和反応という記号である。これは、各鉱物および半水セッコウと水との反応であり、溶出水和物イオンとその他の溶出水和物イオンとの反応である。図中の星記号は、溶出水和物イオンという意味である。これは、水和物の固体状態になる前に一時的にイオンの状態とする水和物である。図中の四角で囲まれた水和物は、水和物の固体状態である。図中の太い矢印の実線は、溶出水和物イオンが水和物の固体になるという意味である。図中の矢印の点線は、水和物の固体は細孔溶液中のイオンの濃度の平衡によって溶出水和物イオンに戻るとする記号である。例えば、二水セッコウのイオンは非常に少ないときに、 C_3A^* 溶出水和物イオンが増加し、 C_3A^* 溶出水和物イオンがエトリンガイトの結晶を攻撃して、AFt ($C_6AS_3H_{32}$)の溶出水和物イオンになり、そして両者の反応が生じてAFm (C_4ASH_{12})の結晶になる。AFtと同様に、CHの結晶も CH^* 溶出水和物イオンになることが可能である。 C_3S および C_2S は、液相反応および固相反応が生じ、 C_3A 、 C_4AF および半水セッコウは、液相反応のみが生じると仮定する。この反応方法は、反応と生成物の形成が同時に生じることと思われる。しかし、 C_3S および C_2S の水和反応過程により、カルシウム

イオン (Ca^{2+}) および水酸化イオン (OH^-) の濃度が臨界値に達すると、水溶液からCHの結晶化が始まるため、CHの初期の形成は、式(20)に与えられた確率値がランダム関数に与えられた値の比較によって表現する。式(18)での値はランダムの値より大きいと、 CH^* 溶出水和物イオンのセルがCH結晶のセルになる。硬化ペースト中の FH_3 の形成が研究されていないため、本モデルでは、 FH_3 の形成と同様な機構と仮定する。

$$p_i(t) = 10 \times (1 - \exp(-C_i)) \quad (20)$$

ここで、 $p_i(t)$ は水和物*i*における核生成の確率値、 C_i はセメントペーストのモデル中に溶出水和物*i*イオンの濃度である。

各鉱物はアルカリ性であり、 C_3S および C_2S と硫酸イオンが反応することができると考えられる。さらに、ATEMによる測定は、CSHの内部に硫酸イオンが含まれているという報告があった⁸⁾。しかし、 C_3A および C_4AF の存在がある時に、 C_3S および C_2S と二水セッコウの反応の確率は非常に小さい。本モデルでは、この反応の確率は0.0001と仮定した。セルオートマトン法の局近傍則で CSH^* 溶出水和物イオンのセルと溶出 $C_3SH_2^*$ イオンのセルが衝突すると、ランダム値が0.0001より小さい場合、溶出 $C_3SH_2^*$ イオンが安定な C_3SH_2 の固体になる。

二水セッコウ、AFtおよび CH^* 溶出水和物イオンが存在していない時に、 C_3A^* 溶出水和物イオンは式(13)にしたがって C_3AH_6 を形成する。水が完全に C_3A セルを満たす時に、同時に反応が生じると思われる。セルオートマトン法の局近傍則を繰り返して行う時に、二水セッコウ、AFtおよび CH^* 溶出水和物イオンと反応するために、十分な条件が得られず、式(13)にしたがって反応が生じると仮定する。

(6) 水和率、断熱温度上昇量および水和生成物の算定

ポルトランドセメントの水和率 $\alpha_{in}(t)$ は、初期のセメントのセル個数に対する反応したセメントのセル個数の比率である。水和率 $\alpha_{in}(t)$ は次の式で与えられる。

$$\alpha_{in}(t) = \frac{N_c(t=0) - N_c(t)}{N_c(t=0)} \quad (21)$$

ここで、 $N_c(t=0)$ は反応時間 $t=0$ におけるセメントのセル個数、 $N_c(t)$ は反応時間 t におけるセメントのセル個数である。

断熱温度上昇量 $\Delta T(t)$ は式(22)で表現される。発熱量 $H(t)$ は、式(23)のように各鉱物および半水セッコウ

表-2 各鉱物の最大発熱量

化学組成の略号	発熱 (J/g)
C ₃ S	502
C ₂ S	260
C ₃ A	1144
C ₄ AF	725
C \bar{S} H _{0.5}	187

表-3 比熱

物質名	比熱 (J/g · °C)
セメント	0.75
水和物	0.50
骨材	0.50
水	4.21
結合水量	2.20
空気	1.00

コウの発熱量の和として与えられる。コンクリートの比熱 $C_p(t)$ は、未反応セメント、水和物、骨材、自由水、結合水、空気の比熱の和とし、式(24)のように表現される。

$$\Delta T(t) = \frac{H(t) - H(t - \Delta t)}{C_p(t)} \quad (22)$$

$$H(t) = \sum_{i=1}^n s_i \times \alpha_i(t) \times \bar{H}_i \quad (23)$$

$$C_p(t) = \sum_{i=1}^n C_{pi} \times v_i \quad (24)$$

ここで、 $H(t)$ 、 $C_p(t)$ はそれぞれ反応時間 t における発熱量と比熱、 H_i は鉱物 i の水和終了時の発熱量、 s_i は鉱物 i の構成率、 C_{pi} 、 v_i はコンクリート中の物質 i の比熱と体積比である。本研究で使用した各鉱物の発熱を表-2に示す^{2), 4), 18), 19)}。コンクリート中の各物質の比熱を表-3に示す^{2), 4), 18), 19)}。

水和物の生成率は乾燥状態で計算される。水和反応時間 t における水和物 i の生成率 $h_i(t)$ は式(25)で与えられる。

$$h_i(t) = \frac{\gamma_i \times C_i(t)}{\sum_{j=1}^n \gamma_j \times C_j(t)} \quad (25)$$

ここで、 γ_j は鉱物または水和生成物 j の密度 (g/cm³)、 $C_i(t)$ あるいは $C_j(t)$ は水和反応時間 t における鉱物または水和生成物のセル個数である。

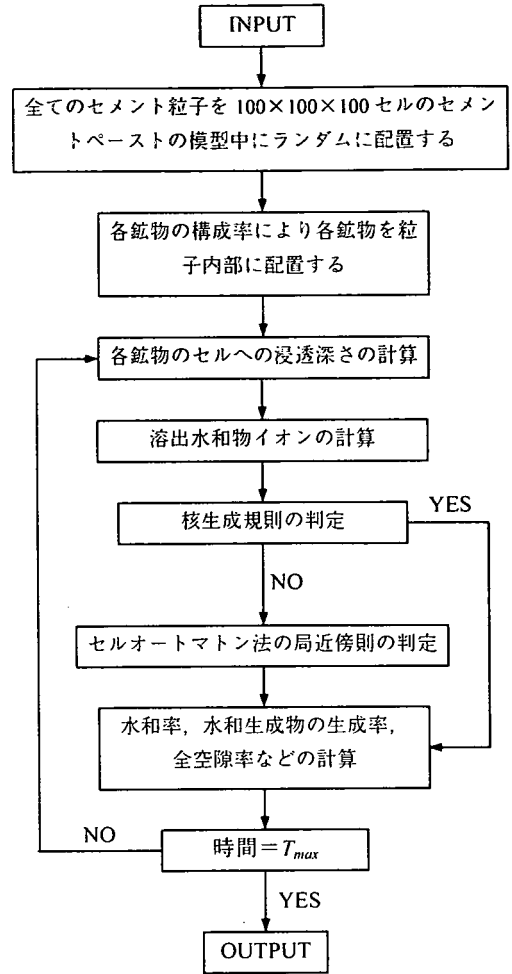


図-14 本プログラムの流れ

(7)本プログラムの流れ

上記の考え方により、本論文が提案する複合水和反応モデルは、100×100×100セルとしたフレッシュから硬化までのセメントペーストの模型を考え、各鉱物への水の浸透速度式、各鉱物の化学反応式、模型中の溶出水和物イオンの濃度による核生成の規則、セルオートマトン法の局近傍則を用いた溶出水和物イオンの反応・状態の変化・移動の規則を基礎として構築したものである。

図-14に、目標養生時間までのプログラムの流れを示す。C++言語を用いて本解析プログラムを作成した。プログラムのインプットとしては、ポルトランドセメント中の各鉱物の構成率、セメントの粒度分布、セメントの密度、水セメント比、養生条件である。セメントペーストの模型の体積は100×100×

100 μm^3 であり、使用セメントの粒度分布式、密度、水セメント比によりセメント粒子の個数を計算する2の項のように、セメント粒子内部の各鉱物の配置とセメントペーストの模型中のセメント粒子の配置を行い、各鉱物への浸透深さ、各水和物の形成、水和率などを最大の時間まで繰り返し計算を行う。

ステップ時間毎に、核生成規則およびセルオートマトン法の局近傍則によって水和物の形成の判定を行う。CH⁺溶出水和物イオンおよびFH₃⁺溶出水和物イオンは核生成規則とセルオートマトン法の局近傍則で、その他の溶出水和物イオンはセルオートマトン法の局近傍則のみで水和物の固体になる。水和物の形成は主に近傍則によると考えるため、ステップ時間毎に1回のみで核生成規則の判定を、500回以内でセルオートマトン法の局近傍則の判定を行うことと仮定する。500回以内の理由としては、満足な条件と短い解析時間を得たためである。満足な条件は、反応と水和物の形成が同時に生じると考えるため、溶出水和物イオンは水和物の固体になる条件である。しかし、500回以内で満足な条件が得られない場合、次にとおりに行われる。①その他の考えられる反応式があれば、この反応式にしたがって水和物の形成を行う。例えば、C₃A⁺溶出水和物イオンである。②①の発生がない場合には溶出水和物イオンのままであるが、次のステップ時間に核生成の規則のみで行われる。

作成した本プログラムは、10000時間の水和反応を解析するために、約24時間が必要である。

3. 各鉱物の特性値の推定

(1) 基礎浸透速度と遷移浸透深さの決定

各鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さは、既往の研究における水和率の測定結果^{2), 18), 20)}を用いて逆解析から定める。本研究では、各鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さは単一体のC₃SおよびC₂S²⁾、さらに普通ポルトランドセメント (ASTM Type I)^{18), 20)}の水和率の計測値と合うように設定することにした。

a) 単一体のC₃SおよびC₂Sの水和率

C₃SおよびC₂Sの粒度分布の定数 b と n はそれぞれ0.0382と0.978である²⁾。既往の研究における使用した水セメント比は0.4であり、養生方法は20℃で密封養生としている。逆解析での基礎浸透速度および遷移浸透深さの結果は、C₃Sにおいてそれぞれ0.045 $\mu\text{m}/\text{h}$ と5.0 μm 、C₂Sにおいてそれぞれ0.008 $\mu\text{m}/\text{h}$ と3.0 μm である。

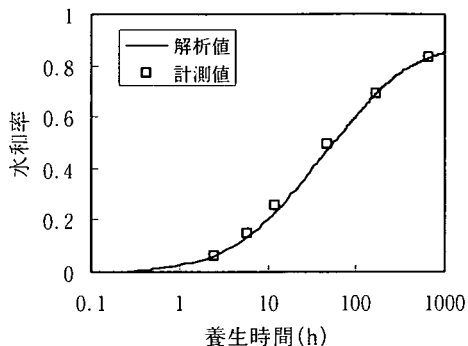


図-15 単一体のC₃Sの水和率

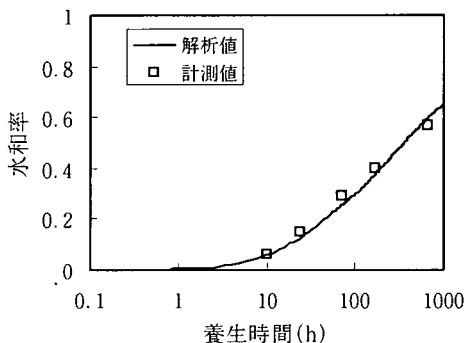


図-16 単一体のC₂Sの水和率

図-15および図-16に既往の研究におけるC₃SおよびC₂Sの水和率の計測値と本解析結果との比較を示す。図中の実線は、本解析結果であり、四角の記号は、既往の研究における発熱の測定による水和率である。両図によると、解析結果は計測結果を良く再現することができると思われる。本解析で得られた基礎浸透速度と遷移浸透深さは、既往の研究^{2), 15)}とほぼ等しい値である。

b) 普通ポルトランドセメント中の水和率

ポルトランドセメント中の各鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さを検討するため、Lea¹⁸⁾およびPapadisら²⁰⁾が求めた計測値を用いた。それらの研究は普通ポルトランドセメント (ASTM Type I) を用い、セメントペースト中の各鉱物の水和率をX線回折法により分析した。水セメント比は0.4であり、養生方法は20℃で密封養生方法としている。一般に、ASTM Type Iの平均鉱物構成率はC₃S: 51.4%、C₂S: 22.6%、C₃A: 11.1%、C₄AF: 7.9%、半水セッコウ: 3.4%である。Lerch and Ford²¹⁾の研究によると、ASTM Type Iの粒度分布の定数 b と n はそれぞれ0.0382と0.978である。Lea¹⁸⁾およびPapadisら²⁰⁾の研究が発表した年はLerch and Ford²¹⁾の研究²⁾と異なり、

同様な規格 (ASTM) によって製造されたセメントにおいては、粒度分布が少し変化している可能性があり、セメント水和反応に与えるこの影響は小さいと考えられる²⁾。これは Lerch and Ford²¹⁾の研究における粒度分布を引用した理由である。

C₃SおよびC₂Sの基礎浸透速度および遷移浸透深さは、前出した値を使用する。半水セッコウまたはセッコウの基礎浸透速度の遷移浸透深さに関しては、短時間に反応が生じるため⁹⁾、1.0μm/hと20.0μmとした。単一体のC₃AおよびC₄AFとセッコウとの反応速度とセメント中で共存する場合の反応速度との相違が大きい。セメント中のC₃AおよびC₄AFの基礎浸透速度の遷移浸透深さに関する研究がほとんどない。そのため、C₃AおよびC₄AFの基礎浸透速度の遷移浸透深さに関しては、セメント中の各鉱物における水和率の計測値を用いて逆解析により定めることとした。一般にセメント中の各鉱物の反応速度はC₃A > C₃S > C₄AF > C₂Sの順と考えられ、C₃AおよびC₄AFの基礎浸透速度および遷移浸透深さの値は、解析結果が以上の既往の研究による普通ポルトランドセメントの水和率の計測値とほぼ一致するまで繰り返し計算を行った。これらの結果は、C₃Aにおいて0.100μm/hと5.0μmで、C₄AFにおいて0.023μm/hと5.0μmである。

図-17に普通ポルトランドセメント中で以上の既往の研究における各鉱物の水和率の計測値と本解析値の比較を示す。図中の実線は本解析の結果、白い記号はLea¹⁸⁾による計測値、黒い記号はPapadisら²⁰⁾の研究による計測値である。解析結果は実験をほぼ再現している。この結果により、セメント水和反応過程によって確立される本モデルの妥当性を確認することができる。

図-17によるとC₃Sの解析値は計測値をほぼ再現することができると思われる。C₂Sの場合には、解析結果と計測値は初期材齢ではほぼ等しい値を示しているが、長期材齢では計測値は解析値より大きくなる。しかし、X線回折法によるC₂Sの定量は非常に難しくあまり精度を期待できないため²²⁾、C₂Sの基礎浸透速度と遷移浸透深さは単一体のC₂Sでの解析結果を使用することは可能と思われる。一方、C₃AおよびC₄AFの解析結果は計測値をほぼ再現することができる。C₄AFに対するC₃Aの基本浸透速度の比率は、Plowman and Cabrera²³⁾の研究において約6、津村¹⁶⁾の研究において約3、本解析の結果において約4であるため、本解析の結果は、既往の研究結果による計測値と同様な傾向といえる。養生温度20℃の条件下で前述した本解析の結果における各鉱

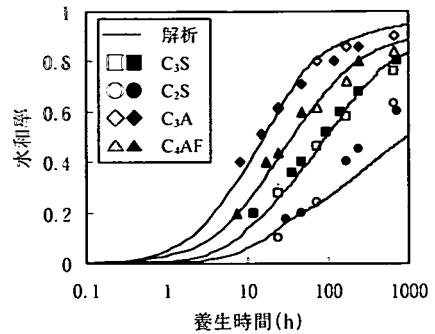


図-17 普通ポルトランドセメント中の各鉱物の水和率

表-4 20℃での基礎浸透速度および遷移浸透深さ

化学組成の略号	基礎浸透速度 (μm/h)	遷移浸透幅 (μm)
C ₃ S	0.045	5
C ₂ S	0.008	3
C ₃ A	0.100	5
C ₄ AF	0.023	5
C \bar{S} H _{0.5}	1.000	20

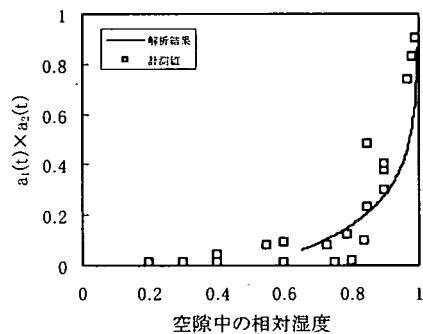


図-18 空隙中の相対湿度の影響

物と半水セッコウの基礎浸透速度と遷移浸透深さの値をまとめると、表-4の値となる。

(2) 空隙中の相対湿度の影響について

3 (1) b)の項の解析結果を用いて、密封養生で水和反応速度に対する空隙中の相対湿度の影響を確認した。水隙容積が減少して、開放空隙容積が増加するため、空隙中の相対湿度が減少する。そのため、水和反応速度に対する空隙中の相対湿度の影響は、 $a_1(t) \times a_2(t)$ の値と等しいと思われる。図-18に空隙中の相対湿度と $a_1(t) \times a_2(t)$ との関係を示す。図中の

曲線は本解析の結果であり、記号はBreugel²⁾の研究による実験値である。一般に空隙中の相対湿度が80%以下になると、水和反応はほとんど進行していないといわれているが、この図にも既往の研究における結果と同様な傾向を示しており、提案する $a_1(t)$ と $a_2(t)$ 式は妥当な定義と思われる。

4. 計測値と解析値の比較について

(1) 水と速度について

a) 水セメント比の依存性

セメントの水和反応速度は、水セメント比、セメントの種類、養生温度に強く依存する。水セメント比とセメント種類の依存性を検討するため、Copelandらが求めた計測値²⁴⁾を用いた。Copelandらの研究は、養生温度が21℃で各種ポルトランドセメントの水和発熱を計測したものである²⁴⁾。使用したポルトランドセメントは、ASTM Type I (普通)、II (中庸熱)、III (早強)、IV (低熱)である。Lerch and Ford²¹⁾の実験データを用いて、各種ポルトランドセメントの鉱物構成率と半水セッコウ率、粒度分布を計算した。表-5にBogue式を用いて各種ポルトランドセメントの鉱物構成率と半水セッコウ率を計算した結果を示す。表-6に各種ポルトランドセメントの粒度分布の定数 b と n 、密度を示す。

各種ポルトランドセメントの最大の水和発熱は、材齢6.5年での計測した水和発熱であり、普通、中庸熱、早強および低熱ポルトランドセメントは、それぞれ515.4 J/g, 444.1 J/g, 547.2 J/g, 402.2 J/gである。水和率の計算値は、最大の水和発熱に対する所定材齢の水和発熱の比率として算出したものである。本解析は、フレッシュペーストのときにブリーディングが生じていないと仮定することにより行われている。普通、中庸熱および早強ポルトランドセメントの水和率の計測値と本解析値の比較を図-19に示した。図中の実線は本解析結果で、記号はそれぞれ水セメント比における水和率の計測値である。

図-19によると本解析は、3種のセメントにおける異なる水セメント比の水和率の計測値を全体的に再現することができるといえる。しかし、水和初期段階(材齢7日以下)における水和率の解析結果は、計測値をはるかに上回る。この原因として、フレッシュ性状、すなわちセメント粒子の分散状態の相違と考えられる。本解析におけるセメントペーストの模型中のセメント粒子は、実際のセメントペースト中のそれと比較して良好に分散し、水と接触する機

表-5 各種ポルトランドセメントの鉱物構成率

種類	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CSH _{0.5}
普通	0.514	0.226	0.111	0.079	0.034
中庸熱	0.416	0.344	0.054	0.132	0.034
早強	0.600	0.135	0.089	0.081	0.034
低熱	0.240	0.515	0.049	0.116	0.034

表-6 セメント粒度分布の定数と密度

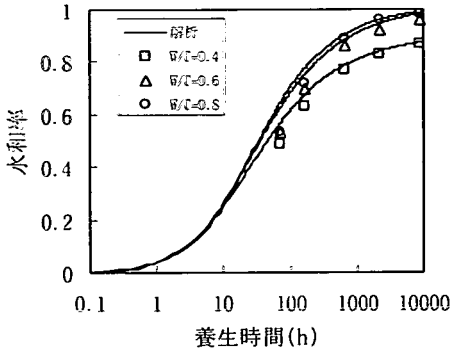
種類	b	n	密度(g/cm ³)
普通	0.0382	0.978	3.16
中庸熱	0.0288	1.003	3.21
早強	0.0620	1.021	3.13
低熱	0.0362	1.031	3.22

会が多くなると思われる。水和初期では、C₃AやC₃Sが十分に水和できるため、初期の水和率が大きくなると考えられる。その他、特に水セメント比が大きい場合、ブリーディングの影響も考えられる。水セメント比は自由水容積と密接な関係があり、水セメント比が大きいほど水和率が大きくなる。図-18によると本解析は、異なる水セメント比の水和率の計測値をほぼ再現することができるため、式(3)で提案する定数の式 $a_1(t)$ の妥当性を確認することができる。そして、本解析も、異なるポルトランドセメントの種類の水和率の計測をほぼ再現することができる。そのため、セメントの種類にかかわらず、各鉱物の基礎浸透速度および遷移浸透深さの値が一定であり、上記の考え方と一致していることを確認することができる。

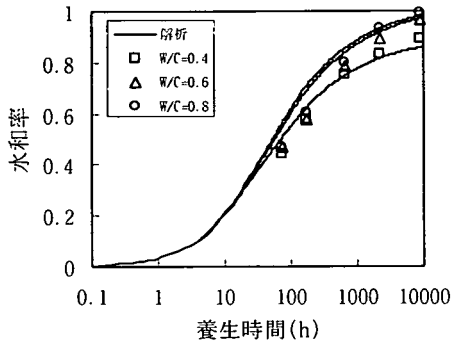
b) 温度の依存性

Lerch and Ford²¹⁾は、異なる等温の環境で各種ポルトランドセメントの水和発熱を計測した。Lerch and Ford²¹⁾の計測値を用いて、本モデルに対する温度の依存性を検討する。使用したポルトランドセメントの種類は、ASTM Type I (普通)、II (中庸熱)、III (早強)、IV (低熱)であり、各鉱物構成率と粒度分布および密度をそれぞれ表-5と表-6に示す。養生温度の条件は、4.4℃、23.9℃、32.3℃および40.6℃とした。水セメント比は0.4とした。各種ポルトランドセメントにおける最大の水和発熱量は、表-2に表される各鉱物における最大の水和発熱により計算される。

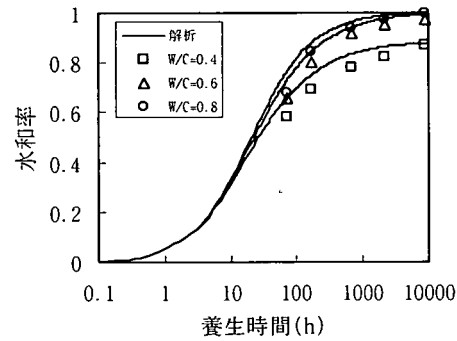
図-20にLerch and Ford²¹⁾の計測値と本解析値の比較を示す。図中の実線は本解析結果、記号は養生温



(a) 普通ポルトランドセメント



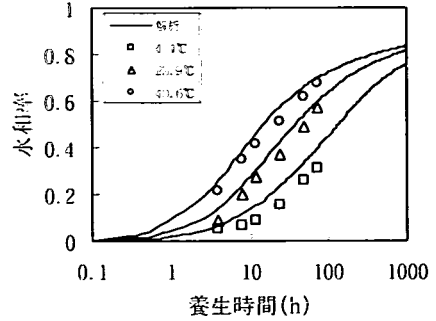
(b) 中庸熱ポルトランドセメント



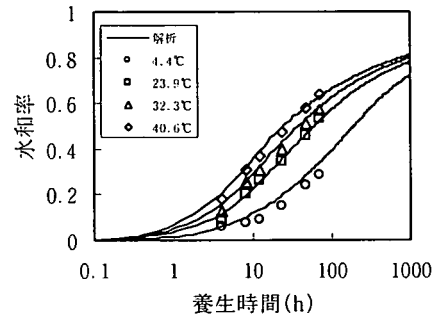
(c) 早強ポルトランドセメン

図-19 各種セメントにおける水セメント比の依存性

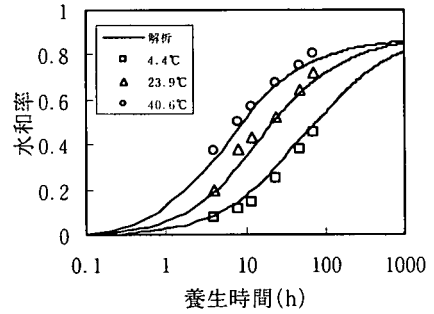
度における水和率の計測値である。本モデルでは、岸・前川³⁾の提案を適用し、各鉱物の活性化エネルギーを鉱物毎におよび水和反応過程における段階毎に設定した。本解析の結果は、全てのポルトランドセメントの種類および養生温度条件における水和率の計測値を全体的に再現することができる。この結果により、温度依存性に対して、セメントの種類によらず、各鉱物の温度活性は図-11に示す値であることを確認することができた。



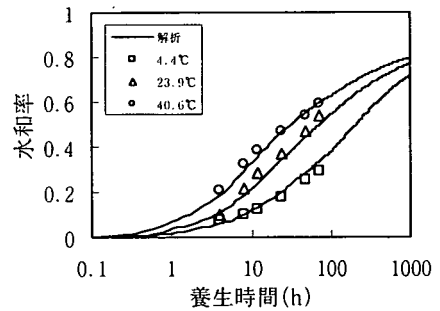
(a) 普通ポルトランドセメント



(b) 中庸熱ポルトランドセメント



(c) 早強ポルトランドセメン



(d) 低熱ポルトランドセメント

図-20 各種セメントにおける温度の依存性

鈴木ら¹⁷⁾は、系統的な断熱温度上昇試験を実施している。この研究で測定した断熱温度上昇を用い、

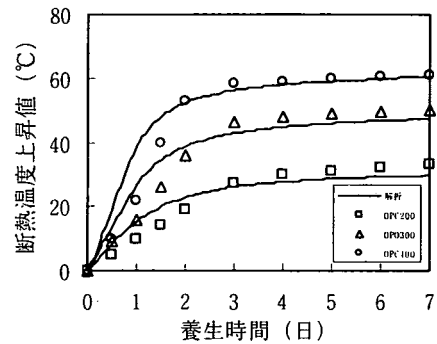
本モデルに対する温度の依存性をさらに検討する。打込み温度は10℃、20℃および30℃であり、コンクリートの単位セメント量を200kg、300kg、400kgの3段階に変化させており、コンクリート配合に同様なAE減水剤の添加率を使用している。普通ポルトランドセメントの各鉱物構成率は、 C_3S ：47.2%、 C_2S ：27.0%、 C_3A ：10.4%、 C_4AF ：9.4%、半水セッコウ：3.9%である。そして、羽原¹³⁾の研究により普通ポルトランドセメントの粒度分布の定数 b と n を定める。その定数 b と n の値はそれぞれ0.051と1.012である。図-21にコンクリートの断熱温度上昇量の計測と本解析結果を示す。

図-21を見ると材齢1日までは、解析結果が計測値をはるかに上回る。これは、比較対象コンクリートはAE減水剤が含まれており、この影響が本モデルに反映されていないためである。コンクリートにAE減水剤を添加する場合、凝結や活発な反応の始まりが遅延し、そして活発な反応が生じてAE減水剤を添加しないコンクリートの反応に近づくと考えられる。このAE減水剤が各鉱物への水の浸透速度に与える影響について、今後検討を深めていく必要があると認識している。

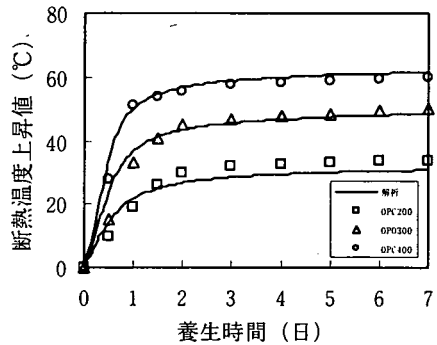
式(22)～(24)は、コンクリートの部分、すなわち骨材およびペーストの部分を検討したものである。ペーストの部分は、未反応セメント粒子、水和物、結合水量、水隙および開放空隙である。コンクリート中に骨材界面の遷移帯が存在することが知られている。羽原の研究によると、材齢3日より骨材界面の遷移帯の形成が認められ、材齢7日で最大の厚さになり、その後遷移帯の厚さが一定になる。本式では遷移帯の存在を考慮していない。遷移帯の存在を考慮する場合、材齢に伴う遷移帯にある空隙が開放空隙になり、式(22)～(24)で計算すると、遷移帯の存在を考慮していないコンクリートの断熱温度上昇量よりはるかに大きい。図-21を見ると、材齢3日以降には計測値が本解析結果をはるかに上回り、前述の考え方と一致するため、コンクリートの断熱温度上昇量を計算するための式(22)～(24)の適用性を確認することができる。そして、遷移帯の形成を考慮すると、材齢1日までの誤差はAE減水剤の影響のみであることがわかる。以上の結果をまとめると、アーレニウス則を適用してペーストとコンクリートの温度依存性を検討することができた。

(2) 水和生成物の生成率

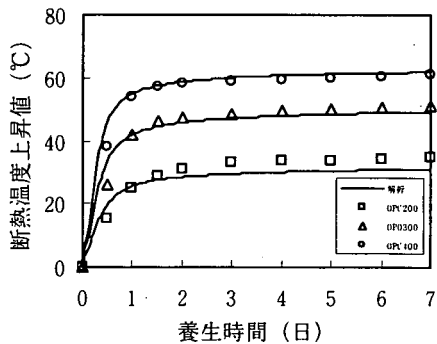
羽原¹³⁾は、セメント硬化体の組織および空隙構造を検討しており、所定材齢毎に、結合水量による水



(a) 10℃打ち込みの温度



(b) 20℃打ち込みの温度



(c) 30℃打ち込みの温度

図-21 コンクリートの断熱温度上昇

和率、水酸化カルシウム (CH) の生成率、全空隙率を測定した。この研究を用い、本モデルに対する水和生成物の形成を検討する。普通ポルトランドセメントを使用し、各鉱物構成率は、 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。水セメント比は、0.25～0.7の5段階に変化させており、本研究では、水セメント比0.3、0.4、0.6の値を用いることとする。養生方法は、養生温度は20℃で、1日間に密封養生し、その後所定材齢まで水中養生を施している。普通ポルトラ

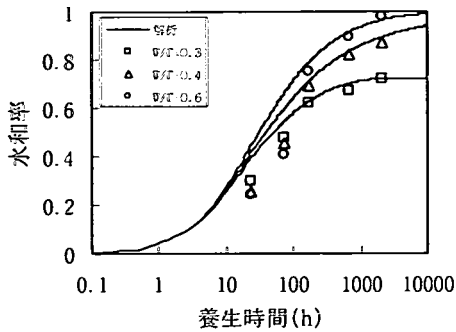


図-22 結合水量による水和率

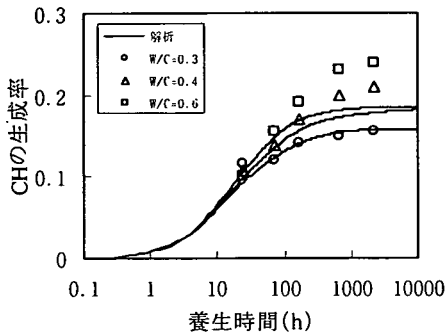


図-23 CHの生成率

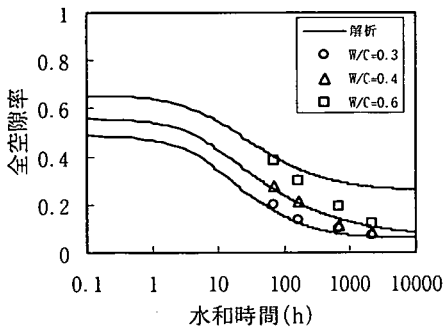


図-24 全空隙率

ンドセメントの粒度分布の定数 b と n はそれぞれ0.051と1.012である。

図-22に水和率における解析結果と計測結果の比較を示す。結合水量の測定を行うために、D乾燥法が乾燥条件として用いられた。水和率は所定の材齢の結合水量と完全水和時の結合水量の比率によって算出した。図-22によると解析結果もこの水和率の計測値をほぼ再現することができる。

図-23にCHの生成率における解析結果と計測結果の比較を示す。CHの生成率の計測値は、DSC法による計測結果であり、重量比として求めたもので

ある。CHの生成率の解析結果も、重量比として式(25)で計算した。水セメント比が0.3の場合に本解析は計測値をよく再現することができる。水セメント比が0.4と0.6の場合には、初期材齢において解析結果は計測結果とほぼ一致しているが、材齢7日以降において解析結果は材齢ほとんど増加していないが、計測結果はまだ増加している。この理由は次のとおりと思われる。本モデルでは、 C_3A^* 溶出水和物イオンと CH^* 溶出水和物イオンの反応が生じることができると仮定した。材齢7日以降に、 AFt の存在はほとんど消失すると考え、 C_3A^* 溶出水和物イオンは、式(13)および式(16)にしたがって反応するため、CHの生成の増加率が減っている。図-23を見ると、材齢7日以降において水セメント比が大きくなるとCH生成の増加率が小さくなる。そのため、水和反応速度が速く、多くの C_3A および C_4AF の反応が生じ、 C_3A^* 溶出水和物イオンは式(14)にしたがって反応し、CHの生成の増加が小さくなると思われる。

図-24に全空隙率における解析結果と計測結果を示す。全空隙率の計測値は水銀圧法による毛細管空隙率のみとする。水セメント比が0.3と0.4の場合に本解析は計測値をほぼ再現することができる。水セメント比が0.6の場合には、初期材齢において解析結果は計測結果とほぼ一致しているが、材齢7日以降において解析結果は材齢ほとんど減少していないが、計測結果はまだ減少している。これは、水セメント比が0.6の場合には、フレッシュ時にブリーディングが生じ、練混ぜ水とする最初の空隙が減少するためである。

図-25に2次元で見た水セメント比0.3における水中にセメント粒子の分散状態を示す。図中の空は水、赤は C_3S 、薄い黄は C_2S 、緑は C_3A 、青は C_4AF 、灰は半水セッコウである。図-26に10000時間反応後における硬化体の組織形成の状態を示す。図中の薄い赤は CSH 、白は CH 、紫は AFt 、黄色は AFm 、薄い紫は FH_3 、薄い緑は C_3AH_6 、黒は空隙である。これらの図を見ると、硬化体の構造形成は、液相反応と固相反応の過程にしたがってセルオートマトン法の局近傍則を設定することにより実際のセメントペーストの構造を再現することが可能と思われる。

本モデルが用いられるセルの単位は $1 \times 1 \times 1 \mu m$ 立方体であり、毛細管空隙径は $2nm \sim 5 \mu m$ の範囲であるため、毛細管空隙の細孔径分布を定量的に評価することができない。そのため、セルの単位を小さくする必要がある。セルの単位をより小さくすると、解析結果の精度の向上ができ、硬化体の組織をよく再現することもできると思われる。これによって、

5. 結論

本研究, セルオートマトン法を適合することにより, 任意の使用材料と環境条件に応じて, セメントの水和反応速度およびセメント硬化体の構造の解析に対応できるポルトランドセメントの複合水和反応モデルを提示したものである. 本研究の結果から, 以下の知見が得られた.

- (1) セルオートマトン法を適用することによって, セメントペーストの模型, セメント粒子の配置, 水和反応速度およびセメント硬化体の構造形成のメカニズムとする本モデルの提案をより簡単に記述することができる.
- (2) 各鉱物と半水セッコウは, 温度一定条件でそれぞれ一定の基礎浸透速度および遷移浸透深さを持っていることが分かる. これらの詳細な値は表-4に示されている.
- (3) 提案した複合水和反応モデルは, 異なるセメントの種類, 水セメント比および養生温度の条件での水和率を再現することができる.
- (4) 提案した複合水和反応モデルは, 各種の水和物の生成率と全空隙率を再現することが可能である. 残念なことに, 本モデルが用いられるセルの単位は $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ であるため, 硬化体中の細孔径分布を評価することができない.
- (5) セルオートマトン法を適用することによって, 実際のセメントペースト硬化体の組織を再現することが可能である. しかし, コンクリートの諸物性を予測するため, セルの単位をより小さくする必要がある.

今後課題としては, 高炉スラグ, フライアッシュ, シリカフュームなどの混和材の反応機構を明らかにし, 混合セメントの水和反応モデルを確立していくことが挙げられる.

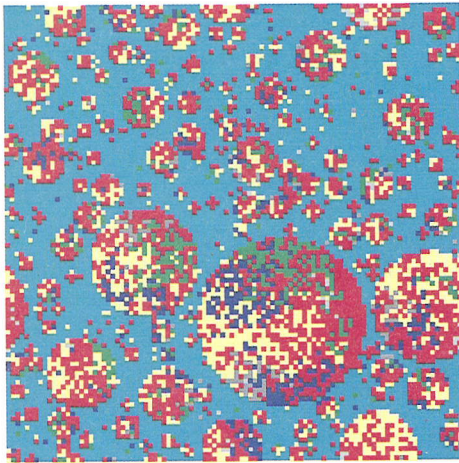


図-25 フレッシュ時のセメント粒子の分散状態
(W/C=0.3)

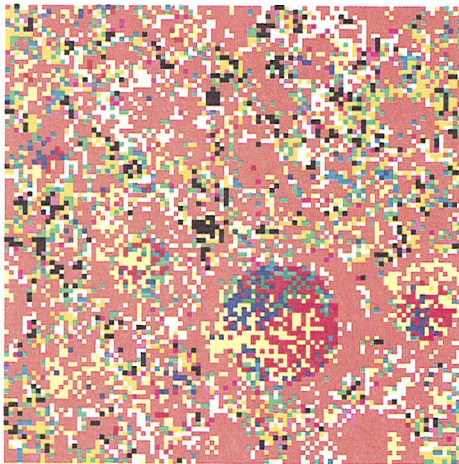


図-26 10000時間反応の硬化体の組織
(W/C=0.3)

コンクリートの諸物性を正確に予測することができる. しかし, セルの単位を小さくすると, セル個数が多くなり, 必要なメモリも膨大になる. 今後の課題として, 大きなメモリを配慮するプログラムの作成を検討していきたい.

参考文献

- 1) 土木学会: コンクリート標準示方書-耐久性照査型一, 丸善(株), 東京, 2000.
- 2) Breugel, K.V.: *Simulation of Hydration and Formation of Structure in hardening Cement-based Materials*, CIP-GKB, Den Haag, 1991.
- 3) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp. 97-109, 1995.
- 4) Bentz, D.P.: *Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure*

- Development, Journal of American Ceramic Society, Vol.80 No.1, pp. 3-21, 1997.
- 5) Tennis, P.D. and Jennings, H.M. : A Model for Two Types of CSH in the Microstructure of Portland Cement Paste, Cement and Concrete Res., Vol. 30, pp. 855-863, 2000.
 - 6) 吉岡一弘, 田澤栄一: セメント構成鉱物がダブルミキシング効果に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp. 84-87, 1998.
 - 7) スジヨノ, A.S., 関博: 異なるセメント粒子の凝集構造で作製したセメントペーストおよびモルタルの諸質性について, コンクリート工学年次論文集, Vol.22 No.2, pp. 739-744, 2000.
 - 8) 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, 1983.
 - 9) 山田順治, 有泉昌: 分かりやすいセメントとコンクリートの知識, 鹿島出版会, 1999.
 - 10) 加藤恭義, 光成友孝, 築山洋: セルオートマトン法—複雑系の自己組織化と超並列処理, 森北出版, 1998.
 - 11) セメント協会: C&Cエンサイクロペディア, セメント協会, 東京, 1996
 - 12) Powers, T.C.: *The Properties of Fresh Concrete*, John Wiley and Sons Inc., NewYork, 1968.
 - 13) 羽原俊介: 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, 学位論文, 慶応大学, 1993.
 - 14) Koenders, E.A.B. and Breugel K.V. : Numerical Modeling of Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 27 No. 10, pp. 1489-1499, 1997.
 - 15) 近藤連一, 大門正機, 秋葉徳二: コンダクションカロリメーターによるセメントの水和に関する研究, セメント技術年報, Vol.22, pp. 73-78, 1968.
 - 16) 津村宗治: クリンカー鉱物の水和反応機構について, セメント技術年報, Vol.19, pp. 88-92, 1965.
 - 17) 鈴木康範, 辻幸和, 前川宏一, 岡村甫: コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp. 155-164, 1990.
 - 18) Lea, F.M.: *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd ed., Edward Arnold Ltd., Glasgow, 1970.
 - 19) Lide, D.R.(Editor-in-Chief): *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed., CRC Press, Boca Raton, 2000.
 - 20) Papadis, V.G., Vayenas, C.G. and Fardis, M.N.: A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation, AIChE Journal, Vol.35 No.10, pp.1639-1650, 1989.
 - 21) Lerch, W. and Ford, C.L.: Long-Time Study of Cement Performance in Concrete, ACI Journal, Vol. 19 No. 8, pp. 748-795, 1947.
 - 22) 石崎倫朗, 浅賀喜与志, 大門正機, 高橋茂: ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定, セメント技術年報, Vol.42, pp. 40-43, 1988.
 - 23) Polwman, C. and Cabrera, J.G. : Mechanism and Kinetics of Hydration of C₃A and C₄AF Extracted from Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp. 238-248, 1984.
 - 24) 日本セラミックス協会: セラミック工学ハンドブック, 技報堂出版株式会社, 東京, 1989.

(2000. 4. 27 受付)

MULTI-COMPONENT MODEL FOR PORTLAND CEMENT HYDRATION REACTION USING CELLULAR-AUTOMATA ALGORITHM

Agus Santosa SUDJONO and Hiroshi SEKI

The hydration reaction in concrete has to be modeled for estimation of concrete performance in the mixture proportion design as optional materials or environmental conditions. This paper is to propose the multi-component model for hydration reaction based on cellular automata algorithm that applicable to wide variety of Portland cement types. Cement paste miniature for cement and water reaction medium is developed by 100×100×100 pixels which 1 pixel is 1μm cubic. Hydration reaction rate is assumed identical with penetration rate. Each penetration rate of cement mineral is expressed with basic penetration rate and 4 reduction parameters. The hydration products are calculated with proposed chemical hydration reaction equation. The proposed model was verified with experimental results of hydration degree, temperature rise, Ca(OH)₂ hydration product and pore volume.