

ポルトランドセメントの水和反応による 硬化体細孔構造発達のモデル化

後藤孝治¹・魚本健人²

¹正会員 日本セメント株式会社 中央研究所 (〒135 東京都江東区清澄一丁目2-23)

²正会員 工博 東京大学生産技術研究所 教授 (〒106 東京都港区六本木七丁目22-1)

水和過程におけるセメント硬化体の細孔構造の変化をモデル化した。モデルは、水セメント比と水和反応の影響を考慮し、反応量を基に細孔構造の変化を表現したものであり、水セメント比を定量化した凝集モデルとセメントの水和反応による細孔構造の発達をモデル化した細孔構造モデルからなる。これらのモデルを組み合わせた細孔構造を水銀ポロシメータによって測定したと仮定した解析結果と実際の水銀ポロシメータでの測定した結果を対比させて考察した。得られた結果より、モデルが妥当であることがわかったので、本モデルでのセメントの微粉部分の凝集とセメント水和物の生成場所に関する仮定もまた妥当であることがわかった。

Key Words: modeling, pore structure, Portland cement, hardened paste, mercury porosimeter, capillary pore, gel pore, aggregation, hydration

1. はじめに

セメントペーストの細孔構造が、コンクリートの物理的な性質に対して大きな影響を与えることが知られている。細孔構造と強度との関係については、空隙量との関係^{1), 2)}、細孔径分布との関係³⁾などが研究されており、また透水性や炭酸化などと細孔構造との関係^{4), 5)}についても研究がなされている。

これらの研究のベースとして、セメントペーストの細孔構造を調べることが必要であり、そのためにセメント硬化体の細孔径分布の測定が行われている。測定法には、気体吸着法、水銀圧入法、光学顕微鏡法などがあり細孔径に応じて適切な測定法が用いられている。中でも、コンクリートの物性に影響の大きな10nm以上10 μ m以下の細孔に対しては水銀圧入式ポロシメータを使うことが多い。このポロシメータで得られた細孔量を用いてセメント硬化体の物性を推定する研究は多いが、細孔径分布と物性との関係まではあまり言及していない。これは、水銀ポロシメータで測定される細孔径分布と実際の細孔構造との関連が明確ではないためである。

そこで、本研究は細孔構造をモデル化することで水銀ポロシメータで測定される細孔径分布と実際の細孔構造との関係を明らかにすることを目的とした。

モデル化に際しては、セメントの細孔構造の形成に強く影響するセメントの水和反応と水セメント比を考慮したモデルとし、細孔構造に与えるセメントの水和の影響を定量化することを提案したものである。さらに、モデルを解析して得た細孔構造と水銀ポロシメータで測定された細孔径分布を比較することでモデルの妥当性を検討した。

2. セメントペースト硬化体の材齢による細孔径分布の変化

(1) 実験概要

セメントは普通ポルトランドセメントを用い、その粒度分布をレーザー回折・散乱法の粒度分析計(セイシン企業社製 pro-7000s)により測定した。セメントの粒度分布の測定結果を表-1に示す。

細孔径分布の測定は、セメントペースト硬化体で行い、その水セメント比は40, 50, 60%とし、また材齢は1, 3, 7, 14, 28日とした。混練は、手練りで3分間行い、2 \times 2 \times 8cmの型枠に成型した。養生温度は、20 $^{\circ}$ Cとし、1日湿空で養生後、脱型して所定の材齢まで水中養生した。所定の材齢で試料を真空乾燥した後、水銀圧入式のポロシメータ(マイクロメ

表-1 普通ポルトランドセメントの粒度分布

粒子直径 (μm)	累積 %	区間 %
0.1	0.4	0.4
0.2	0.8	0.4
0.4	1.7	0.9
0.6	2.6	0.9
0.8	3.5	0.9
1.5	6.8	2.4
2.0	10.1	3.3
3.0	15.1	5.0
4.0	20.0	4.9
6.0	26.9	6.9
8.0	34.1	7.2
12.0	45.1	11.0
16.0	55.3	10.2
24.0	73.1	17.8
32.0	84.2	11.1
48.0	95.3	11.1
64.0	98.3	3.0
96.0	100.0	1.7

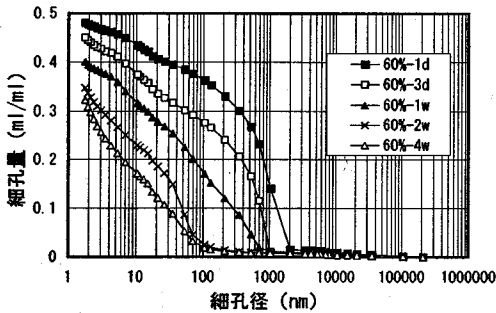


図-1 細孔径分布 (W/C=60%)

リテック社オートポア9220) により細孔径分布を測定した。

(2) 実験結果

水銀圧入式のポロシメータで測定された細孔径分布の結果を図-1, 図-2, 図-3に示す。セメント硬化体の細孔量は、水セメント比の増加とともに増加し、また材齢とともに減少する。

また、細孔径が小さくなるにつれて細孔量が急激に増加する細孔径 (以下しきい細孔径と称す) は、細孔量と同様に水セメント比の増加とともに大きくなり、材齢とともに小さくなる。このしきい細孔径は、材齢2週以降では余り変化しない。

このしきい細孔径は、透水性や透気性に強く影響する硬化体中の連続空隙における最小径を示している⁶⁾と考えられており、細孔径分布での重要な因子の一つである。

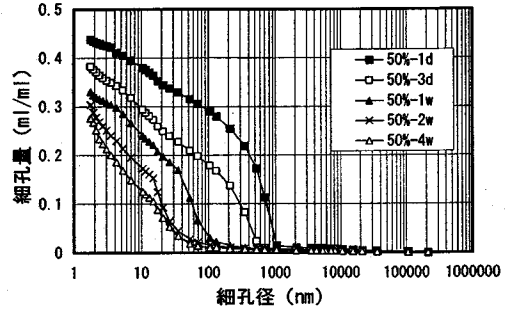


図-2 細孔径分布 (W/C=50%)

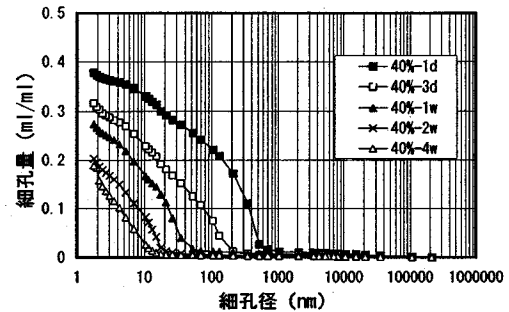


図-3 細孔径分布 (W/C=40%)

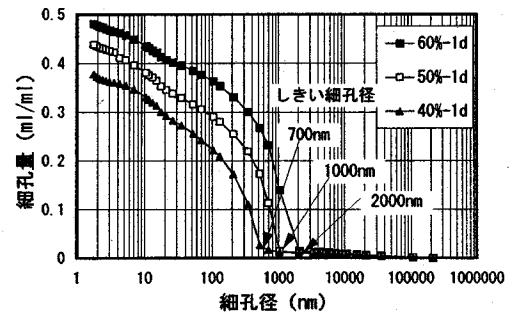


図-4 細孔径分布 (材齢1日)

3. 細孔構造モデル

(1) 初期の細孔構造モデル

水セメント比の違いによる材齢1日のしきい細孔径を図-4に示す。水セメント比40%, 50%, 60%に対してしきい細孔径は順に700nm~2000nmとなる。表-1より、セメント粒子はサブミクロン以上の幅広い粒径をもつ粉体であるから、水セメント比によってミクロン程度のしきい細孔径が規則的に変化するとは考えがたい。

そこで、しきい細孔径が水セメント比で規則的に

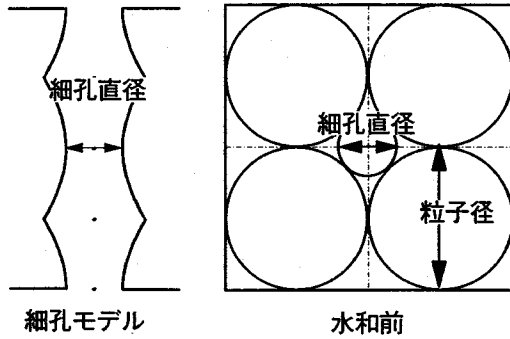


図-5 細孔構造モデル

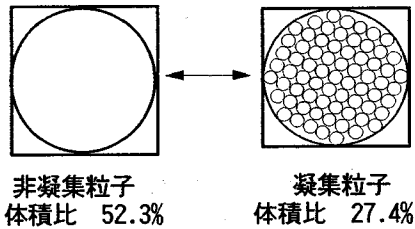


図-6 凝集モデル

変化することを定量化するために以下に示すような粒子の充填構造と凝集を考えた新たなモデルを考案した⁷⁾。充填構造のモデルを図-5に示す。すなわち、同一径の球状のセメント粒子が接する充填構造においては、セメント粒子の体積割合は、立方体に内接する球であるので、 $(4\pi/3)/8 = \pi/6 = 52.3\%$ となる。また、水銀ポロシメータで測定される細孔径は、図-5の細孔モデルのモデルの最も狭い部分にあたるので、この部分は4つの粒子の円に内接する空隙の円の半径に相当する。そこで、図に示す粒子（粒径： $2 \times r$ ）の場合には、(1)式で計算できることになり、式(1)で計算される粒子径を相当粒径と称する。

$$\text{相当粒径 } (2 \times r) = 2/(\sqrt{2}-1) \times \text{細孔半径} \quad (1)$$

この式より、セメントの相当粒径（直径）は水銀ポロシメータで測定される細孔径の約4.8倍となる。このような仮定が成立するとすれば、ポロシメータで測定される細孔径がわかれば粒子径を求めることができ、ここでは相当粒径を求める細孔径は、水和反応量が最も少ない材齢1日のしきい細孔径であると仮定した。

一方、水セメント比の影響は粒子の凝集で定量化することができる⁷⁾。すなわち、セメントでは粒度の細かい部分から図-6のように規則的な充填構造とりながら凝集すると仮定する。図-6に示すように凝

表-2 相当粒径と凝集粒径との関係の一例 (nm)

W/C (%)	W'/C (%)	ピーク最大細孔半径	相当粒径	凝集粒径
60	51.0	2,000	4,800	5,000
50	44.1	1,000	2,400	3,100
40	38.0	700	1,700	1,600

(注) W'/Cとは、ブリージングなどの影響を除くために硬化体の水セメントを強熱減量より求めた実質の水セメント比

集していない粒子の体積割合は前述のとおり52.3%であるが、凝集することで凝集粒子自体の体積割合が同様に52.3%となるので実際の体積割合は27.4% (0.523×0.523)と小さくなる。水セメント比は、固体と液体の比重がわかれば、体積比で表すことができ、粒子の体積割合を水セメント比から簡単に求めることができる。この粒子の体積割合である27.4%と52.3%を通常の水セメント比で表せば、セメントの比重を3.15とすると、それぞれ質量比で84.1%と28.9%に相当する。例えば、水セメント比40%では、体積割合は44.2%であり、これを凝集する粒子の割合としては20.0%となる。この関係から、両者の間にある水セメント比の配合では、水セメント比から凝集している粒子の割合が計算できる。

そこで、凝集が微粒子から生じると仮定すると、セメントの粒度分布がわかれば、凝集する最大の粒子径が計算で求めることができることになる。例えば表-1の粒度分布のセメントでは水セメント比40%の時の凝集割合は20%であるから、粒子径4.0 μm まで凝集することになる。この粒子径を以後凝集粒径と称し、先の述べた相当粒径と比較した。得られた結果の一例を表-2に示す。

このように水セメント比から求められる凝集粒径と材齢1日のしきい細孔径から求められる相当粒径を比較するとほぼ一致することがわかる。この結果より、水セメント比（28.9%～84.1%の範囲）をセメント粒子の凝集量で定量化することができると考えられる。

(2) 長期の細孔構造モデル

長期の細孔構造を求めるにはセメントの水和反応を考慮しなければならない。そこで、初期の細孔構造モデルから、セメントの水和反応による水和生成物の生成量と生成する場所を考慮することで長期の細孔構造をモデル化する⁸⁾。ポロシメータで測定されたセメントペースト硬化体の細孔径分布（図-1～図-3）では、数 μm 以上の大きな細孔はほとんど認められないので、図-1から図-3の横軸を2 μm 以下として普通尺で表示したのが図-7から図-9である。

表-3 材齢と水セメント比によるしきい細孔径 (μm)

材 齢	1 日	3 日	1 週	2 週	4 週
W/C=40%	0.58	0.15	0.04	0.02	0.015
W/C=50%	1.03	0.58	0.09	0.03	0.03
W/C=60%	1.65	1.09	0.67	0.08	0.08

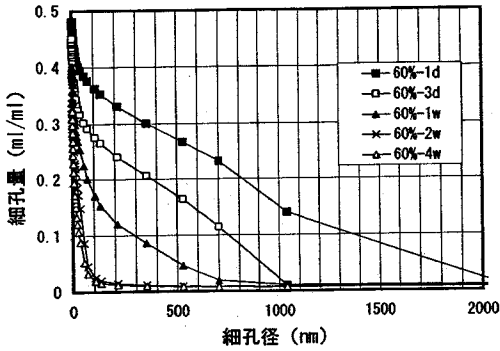


図-7 細孔径分布 (W/C=60%)

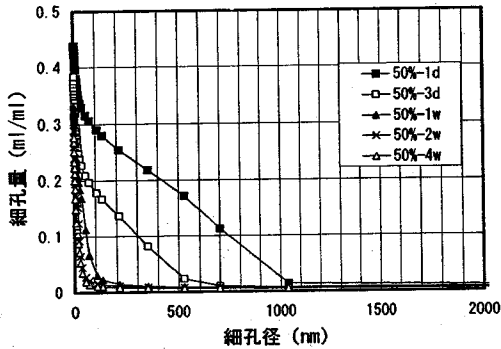


図-8 細孔径分布 (W/C=50%)

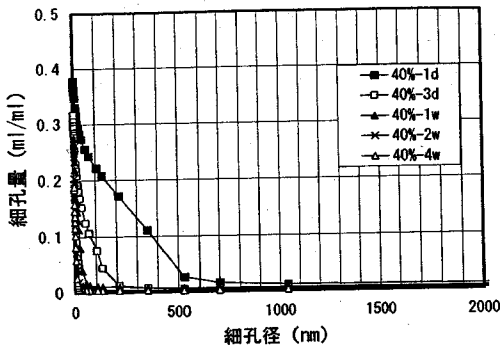


図-9 細孔径分布 (W/C=40%)

図-7より、材齢の進行とともにしきい細孔径は急激に小さくなり、しきい細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以下となる材齢2週以降はしきい細孔径はほとんど変化しない。水セメント比の異なる図-8や図-9の場合、急激にしきい細孔径が減少する期間は異なるが、ある材齢以降は一定のしきい細孔径となり、その値が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることがわかる。また、 $0.1\mu\text{m}$ 以上ではどの水セメント比の場合でも、材齢にかかわらず、細孔径が小さくなるとともに細孔量が直線的に増加し、その傾きは材齢によりあまり変わらないことがわかる。これらの図より、直線的に変化する部分のデータ

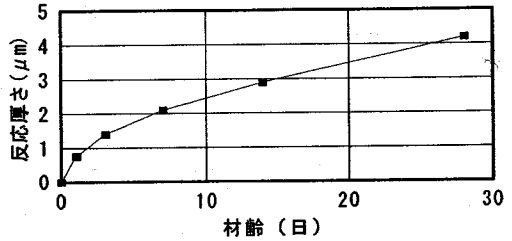


図-10 エーライトの水和反応速度

を基に最小自乗法で求めたX軸との切片をしきい細孔径であるとした時の値を表-3に示す。どの水セメント比においても材齢の進行とともにしきい細孔径は減少していることがわかる。しきい細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上である材齢の範囲では、どの水セメント比でもしきい細孔径の減少量、すなわち材齢間のしきい細孔径の差はほぼ同じである。また、どの水セメント比でもある一定のしきい細孔径に収束し、水セメント比の低下とともにその値が小さくなる傾向となる。

これらの結果に基づいて長期の細孔構造を初期の細孔構造に準じてモデル化する。まず、材齢による水和の進行を定量化するにはセメントの水和反応速度を知る必要がある。普通ポルトランドセメントの主成分であるエーライトの水和反応は、粒度分布によらず粒子の半径方向に均一に反応すると仮定できることを筆者らは示した⁹⁾。その時の材齢と反応厚さとの関係は図-10となる。

ここで、エーライトの水和反応で生成する水和物は、水の満たされた空隙にランダムに生成するのではなく粒子の表面から空隙に向かって同じ厚さで生成すると仮定する。このように水和物の生成場所を仮定し、さらに普通ポルトランドセメントの水和反応とエーライトの反応が同じであると仮定すると、セメントの水和速度と水和物の生成速度は一对一の関係となるのでセメント水和反応の反応厚さと水和物の生成速度とは比例し、その結果硬化体のしきい細孔径の減少速度と比例する。したがって、この仮定が正しければ、水和反応の反応厚さとしきい細孔径とは一定の関係になるはずである。この関係を図

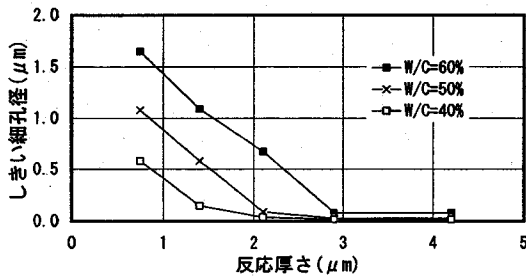


図-11 反応厚さとしきい細孔径との関係

-11に示す。

このように水セメント比の違いによらず反応厚さとしきい細孔径との関係は約0.1μmまでは直線で同じ傾きとなった。このことは、セメントの水和反応量が細孔量だけでなく細孔径の減少にも直接影響していることを示している。このように、反応量と細孔構造が対応するのは、水和物が水で満たされた空隙中にランダムに生成するのではなく、セメント粒子表面から空隙に向かって粒子を膨張させるかのように生成するため、あるいは空隙中に生成する水和物があっても、水銀ポロシメータでは測定できるほどの結合力がなく測定ができないためと考えられる。

4. 水銀ポロシメータの測定結果と長期の細孔構造との関係のモデル化

(1) 水銀ポロシメータの原理と問題点

水銀圧入式ポロシメータは、セメント硬化体の細孔構造を測定するのに広く用いられているが、この方法の原理は、ある多孔体に対して濡れの悪い（接触角が90°以上）液体では、ある圧力に対してある一定の大きさ以上の空隙にしか液体が侵入しないことを利用したものである。水銀は、一般の材料に対して濡れが悪いだけでなく、表面張力が大きくしかも化学反応性に乏しいために用いられる。空隙径と圧力との関係は、空隙の形状によって変わるが、細孔構造モデルのように、空隙が円筒状であると仮定すると式(2)により細孔半径は圧力の関数で求めることができる。

$$r = -2\gamma \cos \theta / P \quad (2)$$

ここで r : 細孔半径 γ : 水銀の表面張力
 θ : 水銀と試料との接触角 P : 圧力

この時の圧力と細孔半径との関係は、接触角の値で異なるが、接触角を140°とすると表-4のようになり、一般的には0.1~4200kg/cm²の範囲で測定さ

表-4 水銀の圧力と細孔半径

p (kg/cm ²)	r (nm)
0.1	$7.5 \times 10^{+4}$
0.32	$2.3 \times 10^{+4}$
1	$7.5 \times 10^{+3}$
3.2	$2.3 \times 10^{+3}$
10	$7.5 \times 10^{+2}$
32	$2.3 \times 10^{+2}$
100	75
320	23
1000	7.5
3200	2.3
4200	1.8

れるので、数nmから数10μmまでの広い範囲の細孔径を測定できるとされている。

しかし、空隙が一部分でも途中に狭い場所がある場合には、より奥の部分が大きい径であっても、その径は測定されず、いわゆるインクボトル型問題があり、さらに圧力による試料の変形や破壊の問題があるとされている¹⁰⁾。実際のセメント硬化体の細孔構造が、インクボトル型であるとすれば、水銀ポロシメータで測定される細孔径分布は実際の分布とは異なることになる。そこで、今回実際のセメント硬化体の水銀ポロシメータの測定結果をモデルで解析することにより、真のセメント硬化体の細孔径分布を得ることが可能かを検討した。

(2) セメント硬化体の細孔の種類

セメント硬化体の細孔にはゲル空隙、毛細管空隙、気泡に分けられるが、それぞれの境界はあまりはっきりとはしていない。Powersら¹¹⁾によるとゲル空隙とは水和物の間隙で約2nmであり、毛細管空隙はそれよりはるかに大きい。材齢が進むにつれて、ゲル空隙と区別がつかなくなると言われ、またゲル空隙では、水和物の結晶の核が生成しないため水和は進まないとされている。また、Uchikawaらは、細孔径の大きさにより3nm以下をゲル空隙それ以上を毛細管空隙としている¹²⁾。

しかし、セメント硬化体の物性と空隙との関係では、例えば強度や透水性などに影響するのは毛細管空隙であり、強度に影響するのは、水銀ポロシメータで測定される10nm以上の空隙であり^{2), 3)}、また、透水性に関係する空隙は、連続した毛細管空隙で、132nm以上の空隙の量としきい細孔径が関係する⁴⁾とされている。このように、ゲル空隙と毛細管空隙との区別は明確ではないが、ここでは、ゲル空隙をC-S-Hなどの水和物間の空隙で、C-S-Hを生成するスペースのない小さな空隙とし、また毛細管空

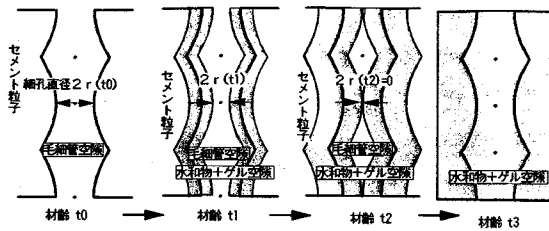


図-12 モデルの概念

隙をセメント粒子間の空隙でC-S-Hが生成できる空隙と定義して考える。

この定義によって、本報告の細孔構造モデルを水銀ポロシメータでの測定値として表現すると、概念的に図-12となる。すなわち、図-12のモデルのように、水和が進行するにつれて空隙の内側に水和物とゲル空隙が生成し、その結果ポロシメータで測定される細孔径は徐々に小さくなり、材齢 t2となると毛細管空隙が存在するにもかかわらず、見かけ上細孔径はゼロとなりゲル空隙との区別ができなくなる。水セメント比の小さな場合には、最終的に材齢 t3のように元々あった毛細管空隙は水和物とゲル空隙で埋められる。

したがって、本モデルでは、材齢 t2での細孔径が毛細管空隙とゲル空隙を分けることになるが、この時はまだ毛細管空隙が存在するのでさらに小さい細かい径の範囲までを毛細管空隙量としなければ正しい毛細管空隙量にはならない。毛細管空隙の量がなくなるのは、材齢 t3の時であり、その時はじめてゲル空隙だけになる。

(3) 水銀ポロシメータの測定と細孔構造との関係のモデル化

セメント硬化体の細孔の種類を前述のように定義して、水銀ポロシメータの測定結果をモデル化する。ここで、水銀ポロシメータで測定される細孔構造のモデル化にあたっては、前述のように毛細管空隙とゲル空隙を分離して粒子間の空隙である毛細管空隙の細孔構造モデルを基に図-13とした。空隙は円筒状とし、部分的に節のある竹のようなものとした。この場合、節の間隔は初期の細孔構造モデルの粒子の大きさとなり、節にあたる部分が水銀ポロシメータで測定される細孔径(r_1)であり、その間がより広い平均細孔径(r_2)となる。ここで、 r_1 は図-5の細孔径であり、また初期の細孔構造モデルでの空隙の体積割合は $(1-\pi/6)$ であるから、この体積が円筒と仮定し

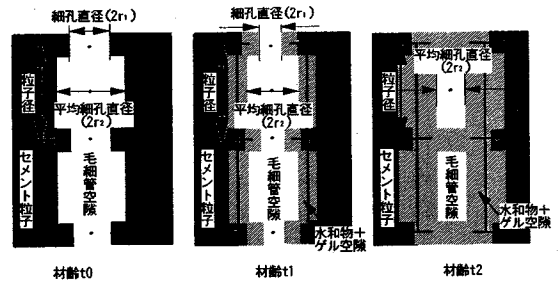


図-13 水銀圧入に伴う細孔構造モデル

たときの底面の半径が r_2 となる。したがって、粒子径(直径) D と r_1 、 r_2 との関係はそれぞれ、

$$D/2+r_1=D/2 \times \sqrt{2} \text{ より} \\ r_1=D \times (\sqrt{2}-1)/2=0.207 \times D \quad (4)$$

$$\pi \cdot r_2^2 \cdot D=(1-\pi/6) \cdot D^3 \text{ より} \\ r_2=D \times \sqrt{((1-\pi/6)/\pi)}=0.389 \times D \quad (5)$$

であり、 r_1 と r_2 との関係は、

$$r_2=1.88 \times r_1 \quad (6)$$

となる。すなわち、このモデルではポロシメータで測定される細孔径の約2倍の細孔が多数存在することになる。

このモデルによれば、細孔径分布の時間変化を水和反応量に対して以下のように計算できる。すなわち、時間 t における水和反応量 $H(t)$ を粒子の厚さ方向に反応した距離であるとし、セメントの水和によるゲル空隙を含む見かけの膨張率 m を仮定すれば、細孔径の減少は、 $r_1 - m \times H(t)$ で近似でき、毛細管空隙量の減少量は、 $(r_2 - m \times H(t))^2 / r_2^2$ で近似できる。また、ゲル空隙の増加量は水和反応量に比例すると仮定できるので、水和物の生成量に対するゲル空隙の増加割合を k とすれば、 $k \times (1+m) / m$ がゲル空隙の量となる。

初期の細孔構造のモデルとして、図-7のW/C=60%の場合を例にし、この材齢一日の場合を初期の細孔構造とする。ここで、ゲル空隙と毛細管空隙との境界の細孔径としては、表-3においてしきい細孔径が変化しない80nmとする。これは、しきい細孔径が水和反応が進むにもかかわらず変化しないのは、毛細管空隙の細孔径がゼロとなりゲル空隙の細孔径で一定となると考えたからである。そこで、50nm以下をゲル空隙とし、100nm以上を毛細管空隙、50~100nmをここで境界領域の空隙とその仮定し細孔分布を3

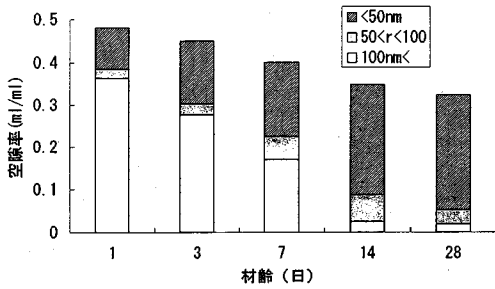
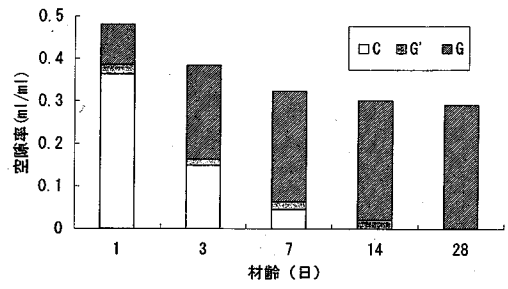


図-14 材齢と空隙の種類との関係



(a)

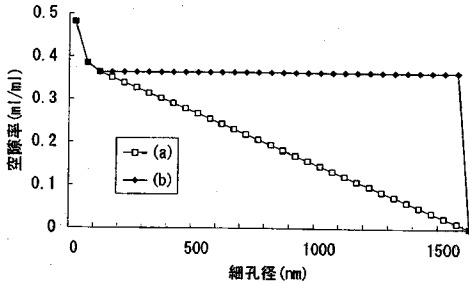
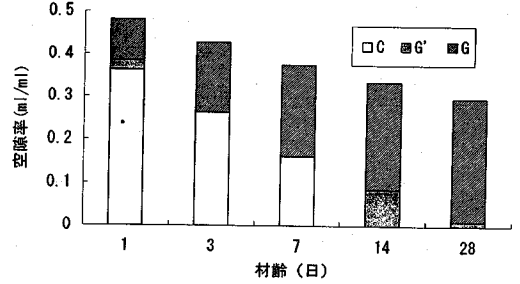


図-15 初期の細孔径分布の2つのモデル



(b)

図-16 空隙率の変化の計算結果

G: ゲル空隙 C: 毛細管空隙
G': ゲル空隙とみなされる毛細管空隙

区間に分けて図示したのが図-14である。このように仮定すると、全空隙率は材齢とともに徐々に少なくなるが、毛細管空隙は全空隙率に比べて急激に少なくなり、特に材齢7日から14日にかけて急激に減少し、ほとんど毛細管空隙はなくなる。

ここで、初期の細孔構造のモデルを図-13のインクボトル型であるとして、毛細管空隙分布は図-7の材齢1日のポロシメータの実測結果を模擬した図-15中の(a)と初期の細孔構造モデルのようにしきい細孔径の毛細管空隙しか存在しないと仮定した図-15中の(b)のそれぞれの細孔径分布の材齢による変化を計算した。なお、この時モデルの細孔径分布は50nm間隔で求め、最大1600nmまでとした。

計算した結果を図-16に示す。ここで、計算結果は以下の3つの空隙に区分した。3種類の空隙とは、50nm以下の空隙をゲル空隙(G)、100nm以下の空隙を毛細管空隙(C)、入り口が50nm以下で内部が50nm以上ある空隙をゲル空隙とみなされる毛細管空隙(G')である。(a)のモデルによると、しきい細孔径以下の小さい細孔径の空隙が(b)より多くあるために、毛細管空隙の減少速度は(b)に比べて早くなり、1日から7日にかけての毛細管空隙の減少が急激である。これに対して、(b)のモデルでは、毛細管空隙の減少量がゆっくりで、材齢14日ではG'の空隙が多

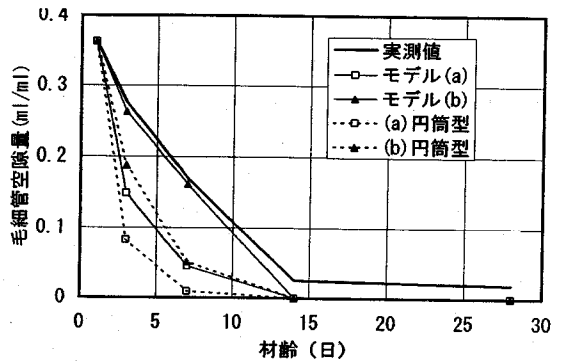
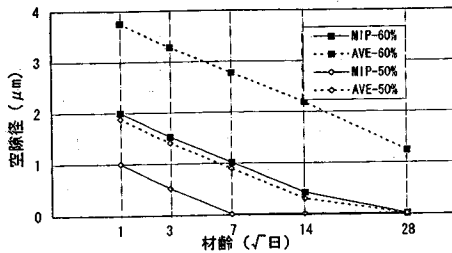


図-17 材齢による毛細管空隙量の変化

く存在することが特徴である。

これらの計算結果を図-14の結果と比較するために空隙Cの材齢による変化を図-17に示す。なお、ここでは図-15のモデルの細孔径分布でかつ単純な円筒形の空隙を持つとした場合の計算結果を合わせて示す。図のように、空隙が単純な円筒形とした時、あるいはモデル(a)の時には、実測値よりも毛細管



MIP:水銀ポロシメータでの細孔径
AVE:モデルからの平均細孔径

図-18 水銀ポロシメータで測定される細孔径と平均的な細孔径との関係

空隙の減少速度が速くなる。しかし、(b)のモデルではほぼ実測値を再現しており、特に7日から14日にかけての急激な変化が表現されている。この結果は、(b)のモデルの方が実際の細孔構造を示していると考えられ、セメントの細孔構造は、水銀ポロシメータでの実測値よりむしろモデル(b)のように同じ大きさの細孔が多数存在するとした方が、セメントの水和反応によるセメント硬化体の細孔構造の変化を表すモデルとして適当であると考えられる。

さて、このモデルでは水銀ポロシメータで測定される細孔径分布と実際の細孔径分布には違いがあることになる。すなわち、水銀ポロシメータで測定される細孔径は、細孔構造がインクボトル型であるために実際の細孔よりも小さな細孔として測定されていることになる。そこで、モデルから計算される平均細孔径と水銀ポロシメータでの測定値との関係を図-18に示す。この図から、平均細孔径と水銀圧入で測定される細孔径とは空隙径の変化する量は一定ではあるが、材齢や水セメント比で測定される細孔径と実際の平均細孔径との関係は異なり、単に水銀ポロシメータの測定結果だけからでは平均細孔径は推定できないことがわかる。D. A. Langeら¹³⁾によると、水銀ポロシメータで測定される細孔の大きさと、BSE(後方散乱電子線像)から測定される細孔の大きさのオーダーが異なることと報告されているが、このモデルからも、材齢が進むにつれて実際の細孔径と水銀ポロシメータでの測定値との細孔径が大きく異なるようになることがわかる。

したがって、水銀ポロシメータによる細孔径分布の測定値から実際の細孔径分布を推定するためには、材齢や水セメント比あるいは水和反応速度などの情報も必要になる。そこで、水銀ポロシメータによるセメント硬化体の測定では、細孔径分布ではなく、

むしろしきい細孔径や空隙量を求めるための方法として考えるべきであろう。

5. 結論

セメントの細孔構造をモデル化することで、セメントの水和反応と細孔構造の関係を考察した。セメント硬化体の細孔構造を測定する手段として、水銀ポロシメータで測定されるしきい細孔径を基準に考察した。モデルは2種類のモデルの組み合わせよりなり、初期の細孔構造を材齢一日のしきい細孔径に依じて、セメント粒子の大きさを仮定した凝集モデルと、水和反応進行に伴う細孔構造の変化を示す細孔構造モデルよりなる。この時水和による細孔構造の変化は、初期の細孔構造からセメントの水和による水和物が空隙に向かって生成することで対応させた。

このモデルから計算される細孔構造の変化と水銀圧入式ポロシメータで測定される空隙量としきい細孔径との関係より以下の事が明らかとなった。

(1) 本モデルは実際のポロシメータで測定される細孔径分布を表現できる。

(2) 本モデルでは、セメントの水和生成物は、空隙中にランダムに生成するのではなく、セメント粒子が膨張するかのように生成することになる。したがって、仮に空隙中に生成する水和物があっても、水銀ポロシメータで測定できるほどの結合がないと考えられる。

(3) セメント粒子は、水セメント比に応じて微粉部分が凝集していると考えられる。

(4) セメント硬化体の細孔構造はインクボトル型の構造であるために、ポロシメータで測定される細孔径では、必ずしも硬化体の細孔構造を表現できない。

(5) 水銀ポロシメータで測定される細孔径分布特に材齢が進んだ場合や水セメント比の小さいときには、実際のセメント硬化体の細孔構造を表しているのではなく、測定された細孔径よりも大きな細孔が実際の硬化体には多数存在する。

(6) 水銀ポロシメータによる細孔径分布の測定に関しては、定量的に取り扱えるのは空隙量としきい細孔径であり、細孔径分布そのものは定量的とはいえない。

謝辞: 本研究を実施するにあたり、芝浦工業大学卒業生の三輪理君および千葉工業大学卒業生の廣瀬茂君には多大な協力を頂いた。ここに記して厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) R.Feldman and J.Beaudoin: Microstructure and Strength of Hardend Cement, *Cem.Concr.Res.*,6(3), pp.389-400, 1976.
- 2) 魚本健人, 後藤孝治: エーライトペーストの強度と空隙率との関係, 生産研究, 45(4), pp.291-294, 1993.
- 3) I.Odler and M.Rossler: Investigations on the Relationship between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Paste, *Cem.Concr.Res.*, 15(3), pp.401-410, 1985.
- 4) P.K.Mehta and D.Manmohan: Pore Size Distribution and Permeability of Hardend Cement Paste, *7th International Congress Chemistry Cement1(Paris)*, III, pp. VII -1- VII -5
- 5) S.Goto and D.M.Roy: The Effect of W/C ratio and Curing Temperature on the Permeability of Hardened Cement Paste,*Cem.Concr.Res.*, 11(4), pp.575-579, 1981.
- 6) D.Winslow and S.Diamond: A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland Cement, *Jornal of Materials*, 5(3), pp.564-585, 1970.
- 7) 後藤孝治, 魚本健人: ポルトランドセメントペーストの細孔構造に与える水セメント比の影響, 土木学会第48回年次学術講演会概要集 第5部, pp.988-989, 1993.
- 8) 後藤孝治, 魚本健人: 硬化体の細孔構造に及ぼすセメントの水和反応の影響, 土木学会第49回年次学術講演会概要集 第5部, pp.1022-1023, 1994.
- 9) 後藤孝治, 魚本健人: エーライトの水和反応速度, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.40-45, 1993.
- 10) 近藤連一: 多孔材料, 技報堂, p.55, 1973.
- 11) T.C.Powers, *4th International Syposium on the Cemistry of Cement*, (2), pp.577-613, 1960.
- 12) H.Uchikawa,S.Uchida and S.Hanchara, Measuring Method of Pore Structure in Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete, 小野田研究報告, 43(125), pp.91-110, 1991.
- 13) D.A.Lange, H.M.Jennings and S.P.Shah, Image Analysis Techniques for Characterization of Pore Structure of Cement-Based Materials, *Cem.Concr.Res.*, 24(5), pp.841-853,1994.

(1994. 9. 30受付)

MODELING OF PORE STRUCTURE OF HARDENED PORTLAND CEMENT DURING HYDRATION

Takaharu GOTO and Taketo UOMOTO

The model proposed in this study deals with the change of pore structure of hardened Portland cement during hydration. This model combines the aggregation model considering quantitatively the effect of water cement ratio and the pore structure model considering the position where hydrate precipitate during hydration, and it can estimate the development of the pore structure as a function of curing time. It is found that a pore size distribution measured by mercury porosimeter is similar to that obtained from this model. As the results obtained confirms the validity the proposed model, the assumptions made on aggregation of cement particles and hydrate precipitating position can be considered as valid.