

# 論文 セメントペーストの細孔構造を予測する水和反応シミュレーションモデルの構築

渡邊弘子\*1・石川雅美\*2

要旨：凍害によるコンクリートの劣化を予測するためには、その細孔構造を知ることが重要であることは良く知られている。しかし、細孔構造と凍害による劣化との関係は実験結果による経験的な関係として取り扱われるに留まっている。そこで、セメントと水との水和反応をモデル化して数値的にシミュレートし、実際のセメントペーストの細孔構造との関係について検討を行った。

キーワード：細孔構造、シミュレーション、水和反応、凍害、セメントペースト

## 1.はじめに

凍結融解の繰返しによるコンクリートの劣化は、セメントペースト中の毛細管空隙中の水分が凍結することに起因する。この毛細管空隙中の水分の凍結は細孔径の寸法に依存しており、細孔径が小さいと水分の凍結点温度は低温側にシフトする。したがって、セメントペースト中の細孔構造を予測することが、コンクリートの劣化を予測する上で重要となる。

セメントペースト中の細孔構造を表現するモデルについては、乾燥収縮量や強度発現状況を予測する手段として、様々な手法が研究者らによって報告されている[1][2]。

本研究は、水セメント比の違いが硬化セメントペーストの細孔構造にどのような影響を与えるかを確認することを目的として、セメントペーストのごく簡単な水和反応シミュレーションを実施し、その結果を水銀圧入法による実測結果と比較してモデルの妥当性を検証したものである。

## 2.シミュレーションの仮定条件

セメントの水和反応の過程を図-1 [3]に示す。セメント粒子は水と出会うと水和が始まり、セメント粒子の表面に水和生成物（セメントゲル）が生成される。この初期の反応は急激であるが、いちどセメントゲルが生成されると、セメント粒子と水分子との反応はこのセメントゲルを通して行われるため、反応速度は遅くなる。未水和のセメント粒子と水とが存在す

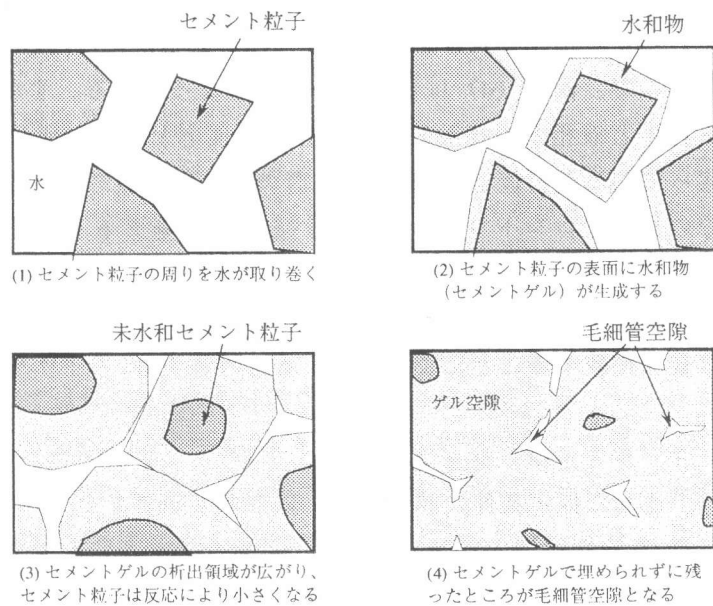


図-1 セメントの水和反応過程

\*1 東急建設（株）技術研究所土木構造研究室員（正会員）

\*2 東急建設（株）施工本部土木設計部（正会員）

る限りこの反応は長期にわたって続き、セメントゲルの析出範囲はゆっくりと広がってゆく。しかし、水和反応は長期にわたって行われるため、コンクリートが構造物として供用されるときになっても、セメントゲルで埋められない空隙が存在することとなる。この空隙が毛細管空隙と呼ばれるもので、その大きさは数百～数千Å程度といわれている。

水和反応のシミュレーションにあたっては、上述の反応を表現することを目標とした。しかし、現実の挙動を正確に模擬することは難しく、また、モデルを簡素化するため以下の仮定を設定した。

- (a) セメント粒子は真円と考える。
- (b) 初期条件として、図-2に示す普通ポルトランドセメントの粒径分布を与える（比表面積は $3390\text{cm}^2/\text{g}$ ）。
- (c) セメント粒子は、時間のみに依存した単純増加の成長をする。
- (d) セメント粒子は、成長する過程で周囲に存在する他のセメント粒子に接触した場合には、その時点で成長を停止する。

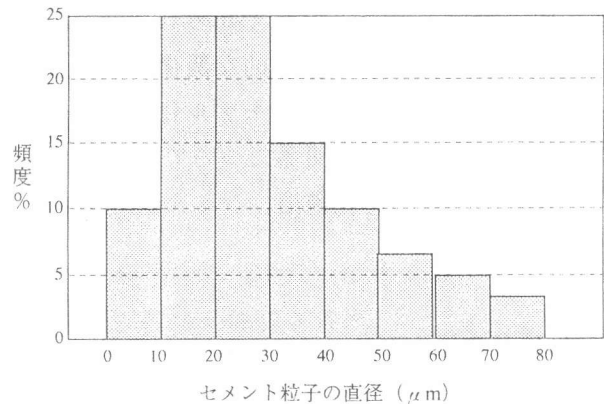


図-2 シミュレーションに用いたセメント粒子の粒径分布

(e) セメント粒子は、周囲に存在する他のどのセメント粒子に接触しない場合でも、初期条件として与えられた半径の1.273倍まで成長したときには、成長を停止する。これは、Czerninの示す単純化したセメントの水和反応式[4]より求めた。

- (f) 全てのセメント粒子が条件 (d) または (e) を満足したとき、成長終了とする。
- (g) 残された空間（すなわちセメントペースト中の細孔）は、その面積と等しい円に置き換え、一つの細孔の大きさ（細孔径）は、置き換えた円の半径と考える。

ここで、仮定 (d) は現実とかなり異なっている。すなわち、セメントの水和反応は、セメント粒子と液相との接触部から進行する反応と、溶出成分が液相中で核生成を起こす反応とから成っているが、仮定 (d) では後者の反応を考慮していない。また、長期材令における水和は水分の拡散でコントロールされていることを考えると、粒子の接触面では水和が停止しても他の部分では進行していると考えるのが妥当である。したがって、仮定 (d) に基づくシミュレーションでは実際の反応よりも水和率が小さくなる恐れがある。この点については、実際の結合水量と比較することにより検証するものとする。

### 3. シミュレーションの手順

上述した仮定条件に基づいて、以下の手順でシミュレーションを行った。

- (a) ある閉領域内に、セメント粒子をランダムに配置する。このとき、セメント粒子の数は水セメント比より求められる体積（面積）を満足する量とする。
- (b) セメント粒子を1ステップ分（ $0.05\mu\text{m}$ ）、成長させる。
- (c) 全ての粒子について接触判定を行い、他のセメント粒子と接触したセメント粒子は、両者の成長を停止させる。
- (d) 接触判定と同時に、半径の大きさの判定を行い、初期に与えられた半径の1.273倍まで成

長したセメント粒子は、その成長を停止させる。

- (e) 成長停止の条件を満足していないセメント粒子のみ、さらに1ステップ分、成長させる。
- (f) 成長-接触判定/半径の大きさ判定-成長のループを繰返す。
- (g) 全てのセメント粒子が、成長停止の条件を満足したら、計算を終了させる。
- (h) セメント粒子で囲まれた閉空間を拾いだし、等面積の円に置き換える。
- (i) 置き換えた円の半径を細孔径とし、その分布を求める。

ここで、手順 (b) における1ステップはセメント粒子の径で与えており、時間の経過に対しては考慮していない。実際の反応では水和の進行は時間軸に対して一様ではなく、セメント粒子が反応生成相で覆われたり硬化体としての骨格が形成されてきたりすることから、時間の増加に伴って水和の進行度合を遅延してゆく必要がある。この点は、2章で述べた仮定 (d) とともに、水和がセメント粒子の内部でも進行することを考慮して今後修正してゆく必要があると考える。ここでは、1ステップは約8分に相当する。

#### 4. シミュレーションの結果

水セメント比40%及び60%のセメントペーストを想定した場合のシミュレーション結果を、図-3及び図-4に示す。両図とも、(a)はセメント粒子の初期の分布状態(ランダムに発生)、(b)は成長途中の分布状態(任意時刻)、(c)は成長終了時の分布状態、を表わしている。図中、円はセメント粒子と水和物とを表しており、灰色の円は成長途中であることを、白色の円は成長が終了したことを表している。

図より、材令の経過に伴ってセメント粒子が成長して空間が埋められ、小さい径の細孔量が増加してゆく様子がわかり、材令の違いによる細孔径分布の違いを確認することができる。

また、図-5に、成長終了時の分布状態における残った空間のヒストグラムを示す。これより、水セメント比40%の方が60%のものに比べて径の小さい細孔が多くなっており、水セメント比により細孔径分布に違いが現れていることを確認することができる。

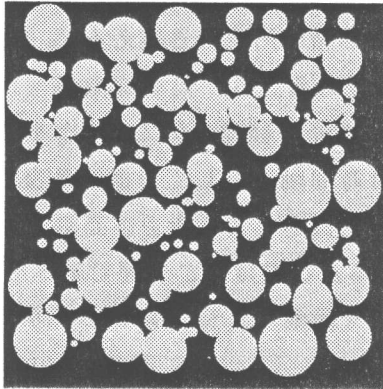
#### 5. 実測結果との比較によるモデルの検証及び問題点

図-6に、水銀圧入法によるセメントペーストの細孔径分布の実測結果を示す。細孔径分布は、28日間水中養生した供試体を粗砕して3~5mmの粒径に調整し、これを真空乾燥器で7日間乾燥させた後、水銀圧入装置により空隙率を測定して求めた。測定範囲は半径15~76000Åである。

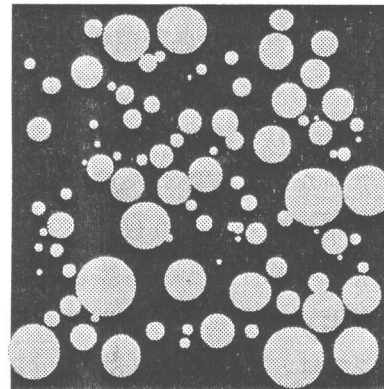
図-7に、シミュレーション結果と実測結果とを比較したものを示す。図-7によると、実測結果に比べて、シミュレーション結果では径300Åの細孔量が非常に多い。これは、本シミュレーションでは画面の解像度上、細孔径が300Å以下のものは判別できないため、この径以下の細孔は全て細孔径300Åとしてカウントされるためである。そこで、両者の比較のために、実測値の300Å以下の径の細孔を合計して300Åの位置に記した場合を図-7中に併せて示す。この場合には、実験値とシミュレーション結果とは同様の傾向を示すようになる。総細孔量は、実験結果で0.1452ml/g、シミュレーション結果で0.1690ml/gとほぼ等しい量となっている。

また、表-1にシミュレーションと実測との水和率の測定結果を示す。シミュレーションの水和率は、初期に与えたセメント粒子の面積と水和による増加分の面積との比から算出した。これによると、シミュレーション結果の水和率は実測値に比べてやや小さい値となっており、

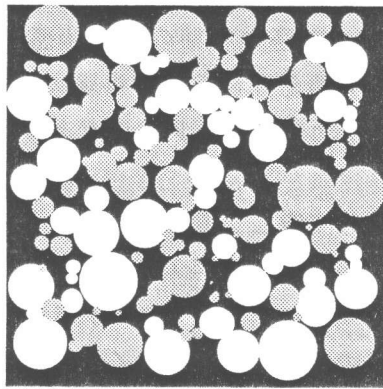
シミュレーションの水和の度が低いことがわかる。これは、前述したように、実際の反応よりもシミュレーションの反応が早く終了してしまうための影響と考えられる。



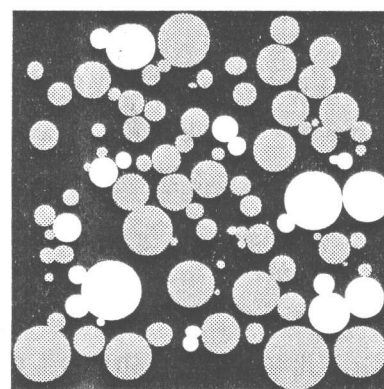
(a)初期の分布状態



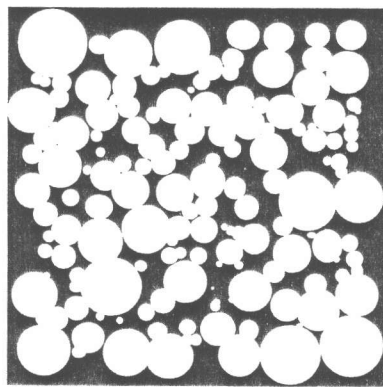
(a)初期の分布状態



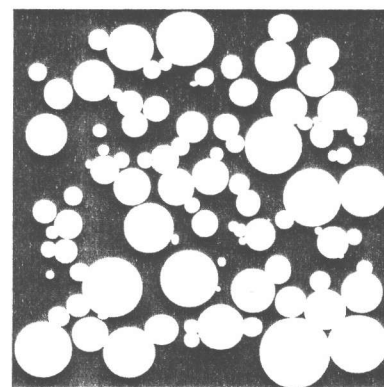
(b)成長途中の分布状態 (材令7日相当)



(b)成長途中の分布状態 (材令7日相当)



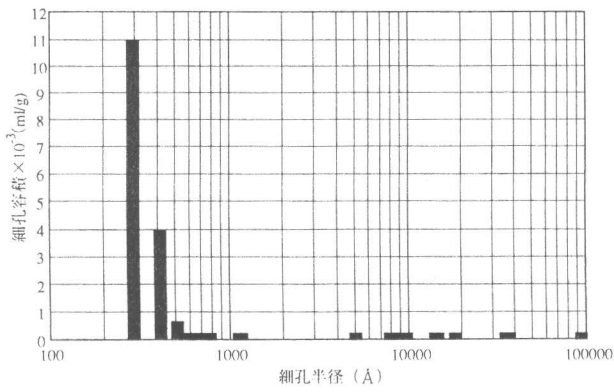
(c)成長終了時の分布状態  
(材令28日相当)



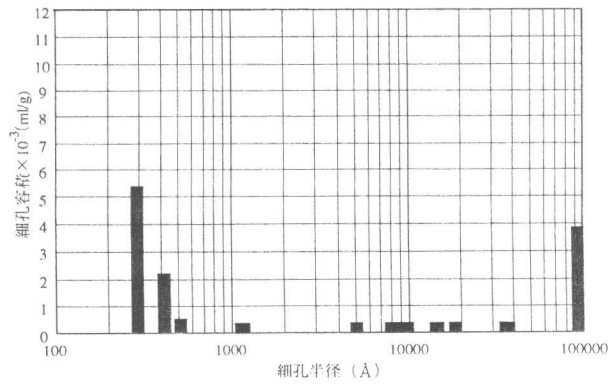
(c)成長終了時の分布状態  
(材令28日相当)

図-3 シミュレーション結果  
(W/C=40%)

図-4 シミュレーション結果  
(W/C=60%)

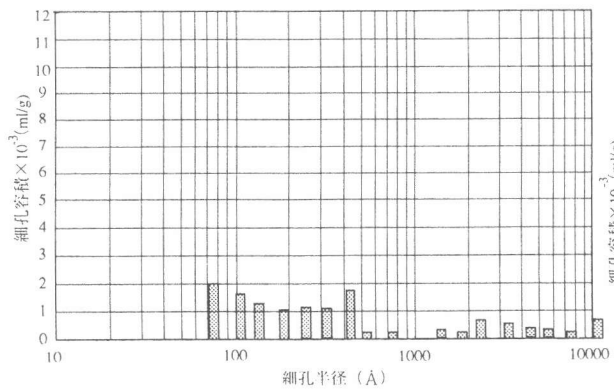


(a) W/C=40%

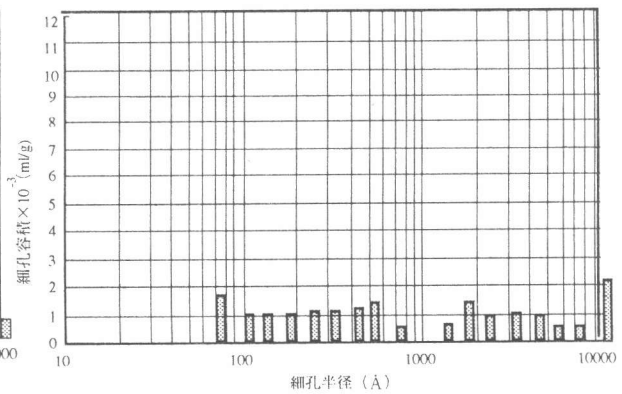


(b) W/C=60%

図-5 シミュレーション結果の細孔径分布



(a) W/C=40%



(b) W/C=60%

図-6 実測結果の細孔径分布

表-1 水和率の測定結果

材令 (日)	シミュレーション	実測
0	0.00	0.00
3	0.50	0.52
7	0.58	0.67
28	0.66	0.78

## 6. 現状の問題点及び今後の課題

本シミュレーションでは、セメント粒子を常に真円と仮定しているが、検討の結果、真円同士が接触して閉空間を作る状態と言うのは、特殊な条件下であることが判明した。すなわち、接触している複数の円に対して、閉空間を作るべき最後の一つの円は、その中心が、他の円の垂直二等分線上かある二次曲線上に存在しなければならない。しかし、初期状態をランダムに発生させた場合には、このような条件を満足することはほとんどないようである。このため、本検討では、互いの円の間隔が $5\mu\text{m}$ 以下となった場合には、便宜上両者は接触しているものとして扱った。また、成長が終了した段階においてもセメント粒子で埋められない空間の割合が

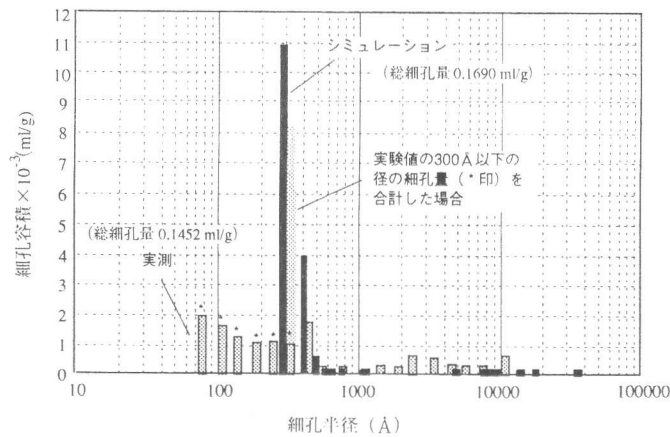


図-7 シミュレーションと実測との結果の比較

多く、接触判定によってセメント粒子の成長を停止させるという仮定条件が適切でないことが考えられる。

以上のように、本モデルは多くの仮定条件を含んでおり、実際の反応状態を表現するためには、未だ多くの改良が必要と思われる。以下に、今後の課題のうち特に重要と思われる事項を述べる。

(1) セメント粒子同士が表面で接触した場合にも成長を停止させず、楕円形に成長させる、あるいは、円の中心を移動させながら成長させるなど、水和をより多く進行させるため、セメント粒子をより多く成長させる手段の考慮が必要である。

(2) 水和の進行を、時間軸に対して一様ではなく時間の経過に伴って遅延するよう、1ステップの与え方を工夫する必要がある。

(3) セメント粒子の成長に関して、時間依存のみでなく、温度の影響等も考慮できるような手段が必要である。

(4) 画面の解像度を上げるなどして、細孔径300 Å以下の空隙についても判別できるようにする必要がある。ただし、これはシミュレーションの正確さにおいて必要な場合であり、凍害による劣化について検討する場合には、300 Å以下の径の細孔をひとまとめにして扱っても、差支えない場合もあると考えられる。

## 7. まとめ

セメントペーストの水和反応をシミュレートすることにより、水和反応がある程度進んだ状態におけるセメントペーストの細孔構造を予測するモデルを構築した。今後、検討すべき事項は多いが、提案したシミュレーションモデルにより、水セメント比及び材令の違いによる細孔構造の違いをある程度表わすことができるようである。

## 参考文献

- [1] 下村匠, 小沢一雅, 前川宏一: 細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.435-440, 1993
- [2] 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, 生研公開用資料 セメント系材料等の反応のモデル化に関する研究, 東京大学生産技術研究所, 1993
- [3] 長谷川寿夫, 西澤紀昭: コンクリートの耐久性シリーズ 凍害, 技報堂出版, 1988
- [4] W.Czernin: 建設技術者のためのセメント・コンクリート化学, 技報堂出版, 1970