

論文 粒度分布と粒子間の接触を考慮した水和反応モデル

丸山 一平*1・野口 貴文*2・松下 哲郎*3

要旨：本研究では、セメント系材料の基礎物性を予測することを目的として、セメントの水和反応モデルを提案する。提案するモデルは、各粒子の水和反応を粒度分布に従って相似的に累積することで系全体の挙動を表現するものであり、各粒子は単純化した粒子間の接触をモデル化している。モデルの妥当性は、既往の実験結果であるカロリメータ試験によって推定される水和率の経時変化との対比によって検証した。

キーワード：水和反応モデル，水和率，粒度分布，粒子間接触

1. はじめに

本研究では、若材齢から硬化後のセメント系材料の物性を予測することの基礎として、セメントの水和反応モデル CCBM (computational cement based material model) を提案する。近年、セメント系材料の物性をセメントの水和反応からシミュレーションする試みが、前川ら¹⁾、Breugel²⁾、Bentz³⁾ によってなされている。本研究も、この流れに沿うものであるが、より簡潔なモデル化を目指している。

セメントの水和反応の複雑さは、おおよそ 2 点によって集約される。一つは、様々な大きさのセメント粒子が空間上に配置され、水和によって互いに接触しながら進行していく点であり、もう一つは、セメントの水和反応が複数の物質による水和反応である点である。一つ目の粒子間の接触は反応に必要なイオンの移動を束縛し、セメントの水和反応過程に影響を及ぼすことを意味し⁴⁾、特に反応後期、あるいは水セメント比が小さいときに影響が大きい⁵⁾。二つ目の点に関しては、常に問題となるが、混和材が含まれた系ではさらに複雑な挙動が予測される。本研究では、粒度分布と粒子間相互の接触を単純にモデル化し、セメント粒子の反応を組成との関連から整理したパラメータによって表現した。

2. 水和反応モデル

2.1 モデルにおける仮定

CCBM においては、以下の仮定を用いる。

1. セメントは水と接触した瞬間から水和反応を開始する。
2. 水和生成物はセメント粒子の回りに生成し、周囲のセメント粒子による空間的制約をうけない限り同心球状を保つ。また、未水和セメントは常に球状を保つ。
3. ゲル空隙を含む水和生成物は反応に寄与したセメント体積に対して v_{gel} 倍の体積を持つ。
4. 反応は外部生成物の外にある液相が、生成物を拡散通過し、そこでセメントと化学的に反応することにより継続する。この間、等モルの Ca^{2+} イオンなどの拡散が外部におこり、さらなる外部生成物を形成する。
5. 水和生成物は水和に寄与する拡散に関しては、外部生成物・内部生成物ともに同等である。
6. すべての粒子は粒径が同一であれば、同じ速度で反応する。
7. セメントの粒度分布は Rosin-Rammler 式によって表すことができる。
8. 水和反応における潜伏期では、全体の水和率の増加とともに反応が低下する過程と水和生成物層の増加とともに水和が再活性化する過程を有する。
9. 水和生成物は空間制限の無い部分に析出し、反応に寄与する水分は、制限の無い水和生成

*1 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 博士(工) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 助教授 工博 (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 (正会員)

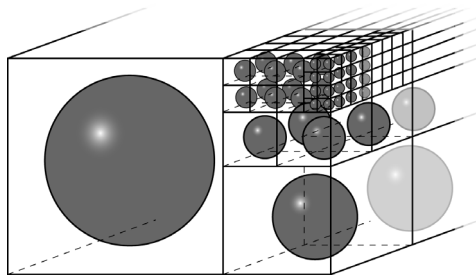


図-1 セメントペースト中のセメント粒子

物表面より拡散によって未水和セメント表面に到達する。

2.2 セメントペーストの初期状態

CCBM において、すべてのセメント粒子はセメント質量に対して同一比の水と反応できると仮定する。この様子を模式的に描いたのが図-1 である。流動化剤などを混和しないセメントペーストにおいては、セメント粒子同士が接触し凝集構造が保たれていることが報告されている⁶⁾。既往の研究では、粒度分布を考慮した粒子の配置に関しては、統計的均一配置²⁾、ランダム配置⁷⁾、凝集配置⁸⁾などが提案されているが、本研究では、非効率かつ各粒子において配分される水分を一定比とするため、6隣接配置を採用した。立方体中に粒子を配置する手法としては、他に8隣接、12隣接が考え得るが(図-2)、これらの配置は効率が良く、粒子間の距離が大きくなる。6隣接である場合は配置効率が悪く、通常の密度をもったセメント粒子の場合、おおよそ水セメント比0.3程度で、初期状態から粒子が接触する。セメント粒子の接触を水和反応速度に及ぼす影響の点から考察した研究は過去に数例あるが⁹⁾、本研究では、6隣接構造によって、理想化した凝集構造を模擬できると考える。

セメント粒子一つが所有する立方体の空間をセルと名付ける。このセルの一片 l (mm)は粒子半径 r_0 (mm)を用いて式(1)で表すことができる。

$$l = \left(\frac{4}{3} \pi \left(\omega \frac{\rho_c}{\rho_w} + 1 \right) \right)^{1/3} \cdot r_0 \quad (1)$$

ここで、 ω は水セメント比、 ρ_c はセメントの

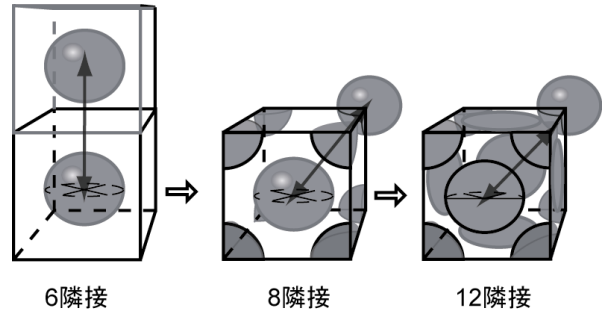


図-2 立方体中のセメント粒子の配置

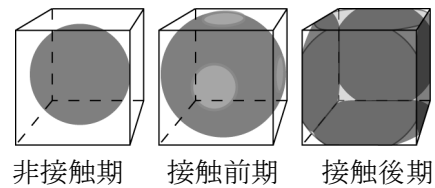


図-3 セメント粒子の成長過程

密度(g/mm^3)、 ρ_w は水の密度(g/mm^3)を表す。系全体は次式の Rosin-Rammler 式によって各粒子を累積して表現するものとする。

$$V(r_0) = 1 - \exp(-b(2r_0/1000)^n) \quad (2)$$

ここで、 b 及び n は粒度分布を表現する係数、 $V(r_0)$ は累積体積分布を表す。

2.3 セメント粒子の成長と接触

セメント粒子は水と接触した瞬間から水和反応を開始し、水和生成物を生成しながら、拡大成長すると仮定した¹⁰⁾。この反応は、セメント粒子周辺に水和生成物が生成される。しかし、粒子同士が接触した場合には、それ以上の成長は接触部分では起こらず、成長の妨げのない毛細管空隙内でのみ成長が起こる。このような水和生成物の接触は、水和生成物を生成する空間の制限や反応に必要な水分供給部分の制限という形で水和反応過程に影響を及ぼす。

この過程をモデル化するために、CCBM では、図-3 で示すようなセル中で膨張する球を想定する。ここでは、同一の大きさのセメントが同一の反応過程をたどるとすると、セメント粒子同士の接触は対称性より、セルとの接触と同一となることを利用している。セル中で膨張するセメント粒子は、幾何学的に3通りの形態を取

る。一つは、粒子がセルのどの面にも接触しない非接触期、二つ目は粒子接触部分が不連続となる接触前期、最後に、粒子がセルに連続的に接触する接触後期である。各状態におけるセメント粒子の接触による制限を受けない部分の表面積 $S(R_r)$ は以下のように表現できる。

$$\begin{aligned} S(R_r)_I &= 4\pi R_r^2 \\ S(R_r)_{II} &= 4\pi R_r^2 - 12\pi \left(1 - \frac{0.5}{R_r}\right) \\ S(R_r)_{III} &= 8 \int_{\sqrt{R_r^2-1/2}}^{1/2} \int_{\sqrt{R_r^2-1/4-x^2}}^{1/2} \frac{R_r}{\sqrt{R_r^2-x^2-y^2}} dx dy \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 R_r はセルの一片 l に対する水和生成物を含むセメント粒子半径 R の比であり、 $S(R_r)$ の添え字に関して、 I は非接触期、 II は接触前期、 III は接触後期を表している。なお、初期から粒子間が接触してしまう低水セメント比の反応は、セメント粒子の形を接触後期の形としてモデル化することとする。凝集構造の少ない場合の水和反応に関しては、今後の課題としたい。

2.4 セメント粒子の水和反応

各セメント粒子の水和反応は、友澤の提案するモデルを元として表現する¹⁰⁾。友澤は、セメントの水和反応をセメント表面における反応、水和初期の保護層の形成、および水和生成物層内の物質拡散の各律速項を並列に取り扱うことで、セメントの反応を単一粒子式によって表現した。CCBM では、各セメント粒子の反応がこれらと同様な表現によってモデル化できると仮定し、異なる粒子径を考慮することで、粒度分布を明示的に考慮する。また、水和反応における律速現象に粒子間接触と水分減少によるものを組み込んでモデル化し、水分に関してはゲル中に取り込まれるゲル水の影響を含めて水分の収支を考慮することとした。

$$\begin{aligned} -\rho_c (\gamma + W_{a,g}) r_t^2 \frac{dr_t}{dt} \\ = \frac{C_{st} \cdot C_w \cdot C_{w\infty}}{\frac{1}{k_d r_t^2} + \frac{1}{D_e} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_r} \right) + \frac{1}{k_r r_t^2}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dR_t}{dt} = \frac{(v_{gel}-1)r_t^2}{S(R_r)} \cdot \frac{dr_t}{dt} \quad (5)$$

ここで、 r_t は未水和セメント粒子半径(mm)、 R_r はセメント粒子の半径で、接触による影響の無い部分における中心からの距離(mm)、 k_r は未水和セメント粒子表面における反応速度係数(mm²/h)、 k_d は潜伏期を表現する物質移動係数(mm²/h)、 D_e は水和生成物の有効拡散係数(mm/h)、 ρ_c は未水和セメントの密度(g/mm³)、 γ (=0.25)は水とセメントの化学量論比、 $W_{a,g}$ (=0.15)は水和生成物中に吸着するゲル水とセメントの比、 v_{gel} (=2.06)は水和生成物とセメントの体積比、 $S(R_r)$ は式(3)によって表現される粒子接触していない部分の水和生成物の表面積、 $C_{w\infty}$ は水和生成物表面にある水分濃度による係数、 C_{st} は粒子の接触による反応速度減少係数、 C_w は水和の進行による液状水の減少に反応速度減少係数を表す。ここで、水和生成物の有効拡散係数は、時間・空間的に常に一定としている。

潜伏期の現象は実体が未だ明らかにされていないため、モデル化に関しては、反応を抑制する層が未水和セメント表面に系の水和の進行とともに生成し、各粒子における水和生成物層の増加とともにレイヤーが壊れていくものと仮定し、式(6)によって現象に合致するように表現した。

$$k_d = \frac{B}{\alpha^{1.5}} + C \cdot (r_0 - r_t)^{4.0} \quad (6)$$

ここで、 α は系の水和率、 r_0 は各粒子の半径(mm)、 B (mm²/h)および C (/mm²h)はレイヤーの生成・破壊を表現する係数であり、系の水和率 α は、各セメント粒子反応率の和によって表現することとし、以下の式によって得られる。ここで、 dV_r はセメント全体における半径 r のセメント粒子が占める体積比を表す。

$$\alpha = \int_0^1 \left\{ 1 - \left(\frac{r_t}{r_0} \right)^3 \right\} dV_r \quad (7)$$

未水和セメントの周囲には、水和生成物が生成されており、常に吸着水が存在する。このと

きの水の密度は通常の気圧における水分と同等の密度を持つと考えられるので、 $C_{w0}=1.0$ とした。また、物理的な粒子の接触による水和の低減係数 C_{st} は以下の式による。

$$C_{st} = \frac{S(R_r)}{4\pi R_r^2} \quad (8)$$

また、水和反応過程の後半では、系にある水分の減少により、単位時間あたりの析出量減少から、析出過程が反応を律速する傾向を持つ²⁾。この抑制効果を C_w で表し、以下の式によって与える。

$$C_w = w_t / w_0 \quad (9)$$

ここで、 w_0 は初期状態におけるセル中の水分量 (g/mm^3) を表し、 w_t は時刻 t のときのセル中の水分量 (g/mm^3) を表す。各粒子の反応率と速度係数との関係を図-4に示す。

2.5 反応の温度依存性

セメントの水和反応は化学反応であるため、温度依存性を示す。ここでは、友澤モデルと同様に、各律速項において、以下のようにそれぞれの反応速度がアレニウスの法則に従うものとしてモデル化した。

$$\left. \begin{aligned} B &= B_{20} \exp[-\beta_1(1/T - 1/293)] \\ D_e &= D_{e,20} \exp[-\beta_2(1/T - 1/293)] \\ k_r &= k_{r,20} \exp[-E/R \cdot (1/T - 1/293)] \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

ここに、 T は温度(K)を表し、 β_1 、 β_2 および E/R はそれぞれの活性化エネルギーを気体定数で除した係数(K)に相当し、 $D_{e,20}$ 、 B_{20} および $k_{r,20}$ はそれぞれの 20°C の時の値を表す。

3. モデルの妥当性

3.1 モデルの表現力

CCBM の妥当性を検証するために、水和率の経時変化を既往の実験結果との比較によって行う。水和率は「全体のセメントのうちどれだけのセメントが反応したか」を意味する反応過程の指標だが、本研究では、Bogue 式によって評価

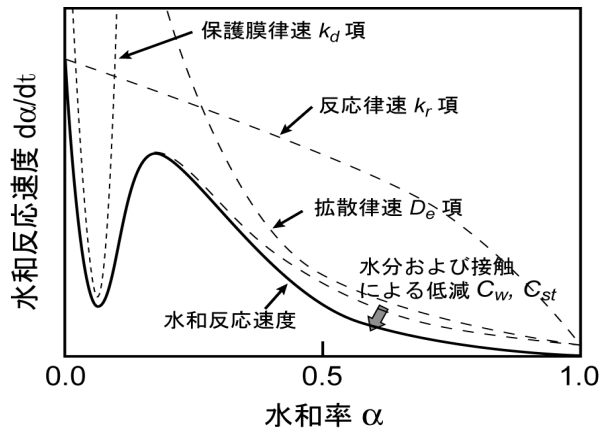


図-4 粒子の水和率と速度係数の関係

した総発熱量に対する、着目材齢までの発熱量の比によって水和率を評価する¹⁾。

検証の対象としたセメントの組成を表-1に示す。HyonOPの水セメント比0.35および0.25、ParkOPの水セメント比0.35には高性能AE減水剤が添加されている。

実験値とCCBMによるシミュレーションの比較の代表的な回帰例を図-5および図-6に示す。図-5に示す実験は、水セメント比0.35、粒度が異なるがほぼ同様な成分を持つ普通ポルトランドセメントのものである。用いた実験定数も併せてグラフ中に示した。CCBMでは、粒度の異なるセメントに関して、粒度が細かい時にセメントの水和反応が系として促進する現象に関して、適切にその推移を表現できることがわかる。図中のBlaine値は粒度分布の指標として示した物である。また、温度依存性に関しては、水セメント比0.5の普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストにおいて、10、20、40、60°Cの定温状態において行われた実験結果とCCBMのシミュレーション結果との比較を図-6に示す。セメントの水和反応の温度依存性をCCBMが適切に表現していることがわかる。なお、本シミュレーションでは、セメントの粒度分布を離散化する際に、粒子直径が1、2、4、8、16、32、64、128 μm のものを用いている。

3.2 パラメータの推定式

表-1に示したセメントペーストの実験結果とCCBMによる回帰結果を元にパラメータを整

表-1 セメントの性質

記号	組成				W/C	T [°C]	Blaine [cm ² /g]	b value	n value	総発熱量 [J/g]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF						
HyonOP ¹²⁾	56.6	17.9	9.0	8.5	0.5,0.35,0.25	10,20,40,60	4230	0.063	0.95	418.11
HyonHP ¹²⁾	67.5	7.9	9.0	7.6	0.5	10,20,40,60	5120	0.058	1.12	445.48
HyonMP ¹²⁾	43.9	35.8	4.3	11.2	0.5	10,20,40,60	4350	0.062	0.98	363.82
HyonBP ¹²⁾	23.0	59.0	3.9	12.2	0.5	10,20,40,60	4530	0.068	0.90	317.42
HL1 ¹³⁾	37	42	4	9	0.5	10,20,40	3820	0.027	1.2	340.09
HL3 ¹³⁾	34	48	4	7	0.5	10,20,40	3810	0.029	1.2	338.19
L2 ¹³⁾	29	49	5	10	0.5	10,20,40	3150	0.015	1.36	328.2
L8 ¹³⁾	22	58	3	10	0.5	10,20,40	3120	0.019	1.28	299.28
L10 ¹³⁾	17	70	2	6	0.5	10,20,40	3440	0.022	1.23	291.82
ParkOP ¹⁴⁾	62.0	15.0	8.0	9.0	0.5,0.33	20	3300	0.015	1.40	429.5
FukayaA ¹⁵⁾	58.6	17.5	7.2	9.4	0.35	20	3110	0.0205	1.20	412.6
FukayaB ¹⁵⁾	59.4	16.6	7.2	9.4	0.35	20	3160	0.0290	1.06	414.26
FukayaC ¹⁵⁾	58.3	17.7	7.2	9.4	0.35	20	2300	0.0099	1.35	411.62
FukayaD ¹⁵⁾	59.4	16.6	7.2	9.4	0.35	20	4600	0.0344	1.27	414.26

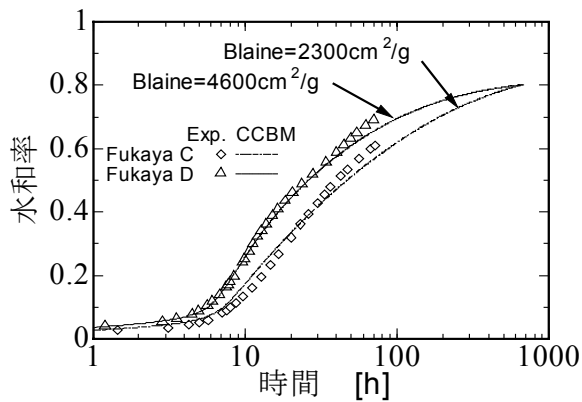


図-5 深谷らの実験結果¹⁴⁾とCCBMのシミュレーション結果

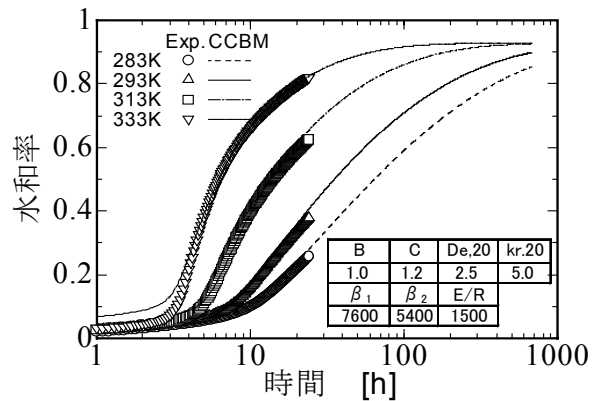


図-6 HyonOPの実験結果¹¹⁾とCCBMのシミュレーション結果

理したところ、 C 、 β_2 および E/R は、それぞればらつきはあるものの 1.5×10^9 、7600、5400の一定値となった。また、 B 、 D_e 、 k_r 、 β_1 はセメントの組成と相関をもち、最小二乗により次に示すパラメータ推定式を得た。

$$B_{20} = 0.022 \cdot (C_3S\%)^{0.9} \cdot 10^{-10} \quad (11)$$

$$D_{e,20} = (0.1 + 1.2 \cdot 10^{-3} \cdot (C_3S\%)^{1.8}) \cdot 10^{-10} \quad (12)$$

$$k_{r,20} = (2.5 + 2.0 \cdot 10^{-4} \cdot (C_3S\% + C_3A\%)^{2.3}) \cdot 10^{-8} \quad (13)$$

$$\beta_1 = 1.0 \cdot 10^3 \cdot (C4AF\%)^{-3.0} \quad (14)$$

ここで、 $(C_3S\%)$ 、 $(C_3A\%)$ および $(C4AF\%)$ はそれぞれのセメント中の含有量(%)を表す。

各実験の最終材齢における水和率と同材齢のCCBMの予測値の比較を図-7に示す。この結果から、パラメータ推定式に基づくCCBMの予測が約±10%の精度を持つことがわかる。

4. まとめ

本研究では、水和反応モデルCCBMを提案した。友澤モデルではフィットパラメータであったモ

デルの係数に関して、CCBM ではセメントの組成との間に相関を見いだすことで、セメントの組成から水和反応を予測することが可能となった。また、それらパラメータ推定式による水和率の推定では、約±10%の精度を持つことがわかった。この値は、一定の成果であると考えられるが、さらに多くの検証とともに、混和材・剤の影響や各モデルパラメータの推定精度の向上等に関して検討が必要である。

参考文献

- 1) Koichi Maekawa, Tetsuya Ishida and Toshiharu Kishi, Multi-scale Modeling of Concrete Performance Integrated Material and Structural Mechanics, Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 1, No. 2, pp. 91-126, July 2003
- 2) van Breugel, K., Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph.D thesis, TU Delft, 1991
- 3) Bentz, D. P., Modelling cement microstructure: Pixels, particles, and property prediction, Material and Structures, Vol. 32, pp.187-195, April 1999.
- 4) e.g. Bezjak, A., On the Determination of Rate Constants for Hydration Processes in Cement Paste, Cem. Concr. Res., Vol.10, pp.553-563, 1980
- 5) e.g. Powers, T. C., and Brownyard, T. L., Studies of the Physical Properties of Hardened, Portland Cement Paste Part1-9, J. Am. Concr. Inst., pp101-133, 249-337, 469-504, 549-602, 669-712, 845-857, 933-969, 972-990, 1946, 1947
- 6) H.F.W. Taylor, Cement Chemistry 2nd Edition, Thomas Telford, pp230-231, 1997
- 7) E. A. B. Kunders, Simulation of volume changes in hardening cement-based materials, Ph.D thesis, TU Delft, 1997
- 8) D. P. Bentz, CHEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and

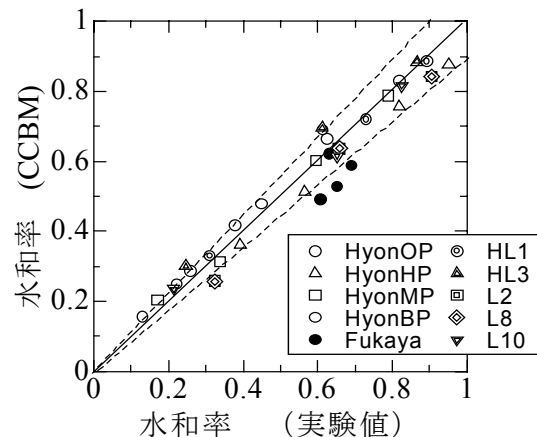


図-7 CCBMによる予測と実験との比較

Microstructure Development Modelling Package. Version 2.0, NISTR 6485, National Institute of Standards and Technology, 2000

- 9) e.g. Jennings, H. M., and Johnson, S. K., Simulation of Microstructure Development During the Hydration of a Cement Compound, J. Am. Ceram. Soc, Vol.69, pp. 790-795, 1986
- 10) Tomosawa, F., Development of a kinetic model for hydration of Cement, Proceedings of the 10th International congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Sweden, 2ii051, 1997
- 11) Bogue, R.H., The chemistry of Portland cement 2nd edition, Reinhold Corporation, New York, 1955
- 12) 玄哲, 高強度コンクリートおよびマスコンクリートの温度応力予測に関する基礎研究, 東京大学学位論文, 1994
- 13) セメント協会, 建築用高性能コンクリート専門委員会報告, 高ビーライト系セメントを用いた高性能コンクリートの性能評価に関する研究, 1997.3
- 14) 朴起蓬, 水和反応に基づいた高強度コンクリートの初期ひび割れ予測システムの開発, 東京大学学位論文, 2001
- 15) 深谷泰文, 他, セメントの粒度分布が硬化体組織と強度に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp92-97, 1991