

研究速報

ポルトランドセメント硬化体のコンピュータシミュレーション

COMPUTER SIMULATION OF HARDEND PORTLAND CEMENT

後藤孝治*・魚本健人*

Takaharu GOTO and Taketo UOMOTO

1. はじめに

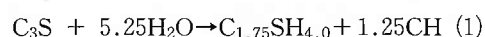
ポルトランドセメント硬化体の特性を明らかにするために、セメントの水和反応と組織構造との関係をモデル化し、水和反応とコンクリートの機械的な性質との関係を定量化することが大切である。このために、すでにセメントの主成分であるエーライトペーストの空隙率と強度の関係¹⁾を調べることで水和反応の結果生じる水和物の体積増加による強度増進をモデル化し、ついでポルトランドセメント硬化体の細孔構造を調べることで細孔構造と強度との関係をモデル化²⁾した。これらの結果によると、セメントの強度は主にセメントの水和反応と水セメント比の影響を強く受け、水セメント比による影響はセメントの微粒子の凝集を考慮することで、セメントの水和反応による強度の増加は、セメント粒子の外側を取り巻くように生成された水和物を考慮することでモデル化できることを示した。本報告では、これらに基づいてコンピュータの画像により可視化することを試み、得られた画像と実験結果との対比によりポルトランドセメントの細孔構造の発達に対する考察を加えた。

2. セメントの水和コンピュータモデルの概要

ポルトランドセメントが複雑な材料であるために、セメント水和の研究は各セメント鉱物毎に行われている例が多い。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について、セメントの水和を理解するために多くの研究が行われている。ここでは、最も水和反応を定量的に取り扱うことが可能であるエーライトについてモデル化を試みた。なお、本報告で実施したモデル解析は、二次元モデルで、最大で300×300ピクセルの画像で表現した。

(1) エーライトの水和反応による体積の増加

エーライトの水和反応で生じる C-S-H では、各イオン濃度によって Ca/Si が異なるだけでなく、温度や湿度で結合している水量が変化するため、一定の化学式は存在せず密度も一定ではない。常温では、エーライトはポルトランドセメントの場合と同様に、ある一定の水比以下では一部しか反応しないといわれている。この水量は一般に化学的に結合するといわれる水量より多く、水比で約0.42で、その時の C-S-H の化学組成は $1.75\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に近い³⁾と計算されている。そこで、エーライトの水和反応式を (1) 式のように考えると、その体積変化は以下の通りである。



重量(g)	228.3	94.6	230.3	92.6
比重	3.12	1.00	1.90	2.24
容積(ml)	73.2	94.6	121.2	41.3
固体の容積(ml)	73.2		$\rightarrow 162.5 = 121.2 + 41.3$	

この水和式から、容積1 (73.2) のエーライトは同じ容積の内部 C-S-H と容積0.66 ($48.0 = 121.2 - 73.2$) の外部 C-S-H および容積0.56 (41.3) の水酸化カルシウム

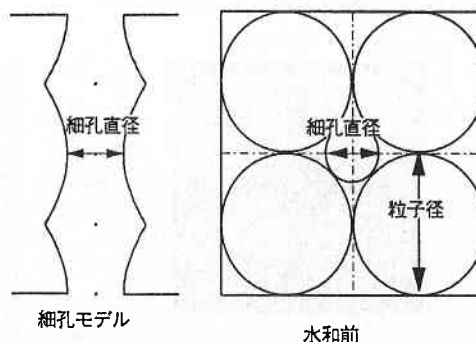


図1 細孔構造モデルの概念図

*東京大学生産技術研究所 第5部

研究速報
(CH)を生成するとした。

(2) 粒子の配置

モデルでは最初にエーライト粒子を配置するが、その配置により水エーライト比や粒度分布を表現することができる。最初の固体が占有する割合は、水エーライトの体積比であり、配置する粒子の大きさの違いが粒度となる。また、粒子相互の位置関係はモデルでは Garboczi and Bentz⁴⁾や Navi and Pignat⁵⁾のようにランダムに配置するのではなく、同一粒径の粒子が正方充填すると仮定した。これは、筆者らの細孔構造モデルとの関係のためであり、このモデルの場合に水セメント比は微粒子の凝集する割合の関数となり、したがってブレン比表面積 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ のセメントでは、水セメント比40%で粒径は約 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子が、水比50%では粒径は約 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が凝集することとなり最小の粒子の大きさを設定できる。細孔構造モデルの概念図を図1に示す。

(3) エーライトの水和反応過程のモデル化

○ エーライトの水和反応速度

エーライトの水和反応速度は、主反応以後では生成した水和物中の物質の拡散が律速になるといわれている。このことは、水和物層厚が反応速度に強く影響することを示している。そこで、本モデルでは未水和のエーライト表面からの空隙(水)までの距離によって反応する時間が変化すると仮定して、未水和のエーライト粒子表面においてその点から空隙までの距離を測定し、その距離が短い点から順に反応するとした。この距離を1ステップ毎に増加させて、水和反応を順に生じさせ、水和物を析出させる。このモデルでは、粒子径とみかけの拡散係数がわかれば、材齢(時間)に対する水和反応量および微細構造の発達のモデルができる。

○ 水和反応による水和物生成のモデル

エーライトの水和生成物は、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)と水酸化カルシウム(CH)の2種類があり、さらにC-S-Hは内部C-S-Hと外部C-S-Hの2種類に分けられる。内部C-S-Hはトポ化学的な反応で、外部

C-S-Hはセメント粒子の外側に向かって液相反応で、またCHは細孔中に液相反応で生成する。そこで、これらの反応機構を考慮したモデルとした。

3. シミュレーションプログラム

ここでは、水和反応により水和物の析出する場所として、C-S-Hの場合は前述の水和物生成のモデルのように生成するとし、水酸化カルシウム(CH)の場合は、析出する場所を変えた2つのモデルでシミュレートした例を示す。

3.1 C-S-Hに関する共通の仮定

- (1) エーライトが溶解した場所には必ず内部C-S-Hが生成する。
- (2) 溶解するエーライトの量に対して一定の割合で外部C-S-Hが生成し、析出する場所は、以下のステップで決める。

ランダムな点に仮のC-S-Hをまず配置し、その位置が空隙であった場合には、その位置から一定距離(r_{CSH})以内にC-S-Hがあるかを確認し、存在すればその範囲内にあるC-S-Hに隣接して析出する。なければ、再度ランダムな点に配置する。ランダムな点がC-S-Hの場合にはC-S-Hに隣接する最も近い距離にある空隙を探し、その空隙に析出する。本シミュレーションでは距離を $r_{\text{CSH}}=1$ (ピクセル)とした。この値の時にはC-S-Hがエーライト表面に密接して生じる。

3.2 水酸化カルシウム(CH)に関する仮定

(1) シミュレーション1:

CHを液相反応で自由に生成すると仮定した場合

1) CHの結晶核のできる条件

ある距離以内(r_{CH})にCHの結晶がなくかつそこが空隙であること。

2) CHの結晶が成長する条件

ある距離(r_{CH})以内にCHの結晶があり、その回りに空隙が存在すること。なお、この場合には距離 $r_{\text{CH}}=10$ (ピクセル)として計算した。

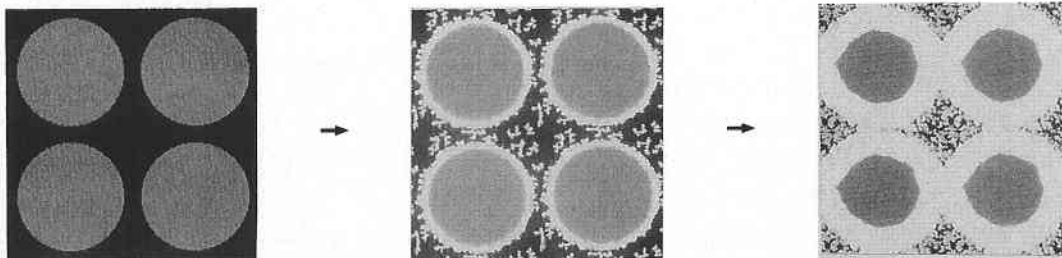


図2 画像出力(シミュレーション1)

黒:空隙 白:C-S-H 灰色:エーライト 浅灰色:CH

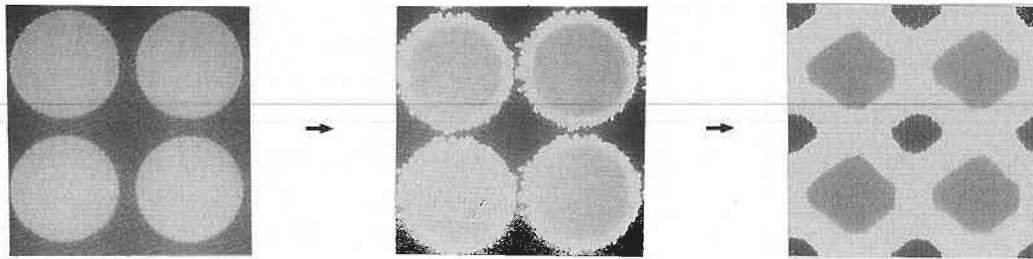


図3 画像出力 (シミュレーション2)

黒：空隙 白：C-S-HとCH 灰色：エーライト

(2) シミュレーション2：

CHが外部C-S-Hと全く同様に内部C-S-Hを取り囲むように析出すると仮定した場合

この場合は、CHは外部C-S-Hと同じように生成すると仮定したので、外部C-S-Hの生成する割合を単に加算させた場合に相当する。この場合のパラメータは $r_{CH}=r_{CSH}=1$ (ピクセル) とした。

3.3 結果

2種類のシミュレーションの結果を図2、図3に示す。

シミュレーション1では、エーライト粒子の反応は、表面から生じており、初期はほぼ均一な厚さで反応しC-S-Hは表面から空隙に向かって成長する。空隙は初期からCHの結晶が空隙を埋めるように生成するために、細孔を細かく分断している。これらの結果から、反応により急激に細孔が小さくなると推測される。

シミュレーション2では粒子の周囲を取り囲むように水和物が生成していく様子がシミュレーション1の場合よりよくわかる。この場合CHは外部C-S-Hと同じように生成するとしたために空隙の中心付近には水和物が生成しない。反応後期になると、粒子に隣接してない部分の方が粒子に隣接している部分より反応が早く進行するため粒子の未反応部分が空隙の形と同じになることがわかる。

このように、セメントの水和反応機構を反応後期にはこのモデルのように拡散律速となるとしてシミュレートすると、反応は単に粒子表面から均一に生じるのではなく、周囲の空隙の形に影響される。

4. 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

前章でのシミュレーションは、細孔構造の変化を可視化したものであるが、実際セメントペースト硬化体の水銀圧入式ポロシメータでの測定結果と比較した。

4.1 細孔径分布の測定結果

ポロシメータで測定したセメントペースト硬化体の細孔径分布の一例を図4に示す。図4より、ポルトランドセ

メントでは急に細孔量が増加する細孔径(細孔径の最大値)が材齢とともに小さくなり、細孔量が減少することがわかる。この細孔径の最大値に対する水セメント比と材齢の影響を表1に示す。細孔径の最大値が $0.1\mu\text{m}$ 以下になるまでは材齢に対して同じように減少している。さらに、セメントペースト硬化体の場合、数 μm 以上の大きな細孔はほとんど認められないので、図4の横軸を $2\mu\text{m}$ 以下として普通尺で表示したのが図5である。図5より、セメント

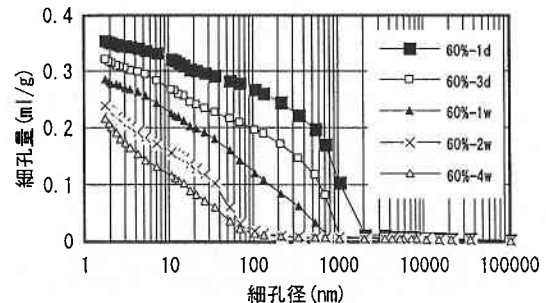


図4 セメント硬化体の細孔径分布の一例

表1 細孔径の最大値 (μm)

材 齢	1日	3日	1週	5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

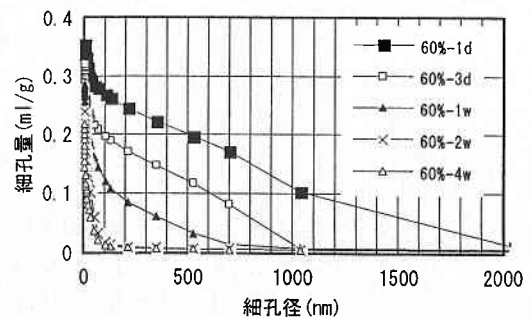


図5 細孔径と細孔量との関係

研究速報

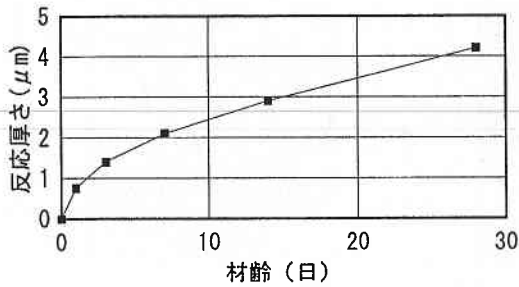


図6 エーライトの水和反応速度

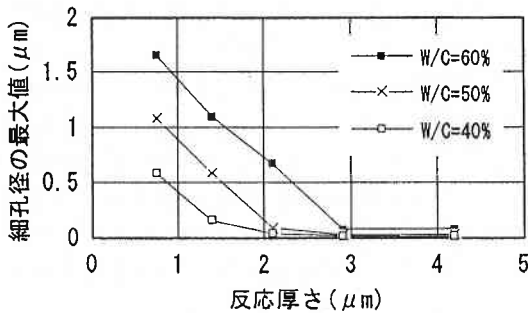


図7 反応厚さと細孔径の最大値との関係

ペーストの細孔径 $2\mu\text{m}\sim 50\text{nm}$ では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。

ところで、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⁶⁾。その時の材齢と反応厚さとの関係は図6となる。ここで、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、細孔径の最大値とセメントの反応厚さとの関係は図7になる。このように水セメント比の違いによらず反応厚さと細孔径の最大値との関係は細孔径の最大値が約 $0.1\mu\text{m}$ まではほぼ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分布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、水和物が細孔中にランダムに生成するのではなく、セメント粒子表面に粒子を膨張させているかのように生成することによるためと考えられる。

4.2 考察

ポロシメータの測定は結果によれば、水和物は細孔中にランダムに生成するのではなく、むしろ単に粒子を膨張させているかのように生成していることを示している。すなわちシミュレーション2の方が1よりも細孔径の測定結果を忠実に表現していることになる。このように細孔構造の

シミュレーションからは、CHは空隙中の自由な場所に生成するのではないことになる。そこで実際の反応機構に近いと考えられるシミュレーション1が実験結果と整合しない理由として、以下の2点が考えられる。初期に生成するCHの大きさは未反応の粒子レベルであり、その粒子が結晶成長するのでシミュレーション1のような小さなCH粒子は実際には存在しない可能性があること、あるいは小さなCHが生成したとしてもCH粒子間の小さなCHが強度が不足しているためにポロシメータでは測定できないことによるためと考えられる。

5. ま と め

ポルトランドセメントの水和反応のコンピュータシミュレーションを試みた。セメントの水和反応機構を反応後期には拡散律速となるとしてシミュレートすると、反応は単に粒子表面から均一ではなく、周囲の空隙の形に影響された。このことは、固体と空隙の関係で水和反応速度が変化することを意味しており、セメントの水和反応をシミュレートするには初期の固体の配置、すなわち水セメント比はもちろん粒子の位置関係(凝集、分散)をまずシミュレートすることの必要性を示唆した。

また、ポロシメータによる細孔径分布の測定結果とシミュレーションでの細孔構造を比較すると、CHは空隙中の自由な場所に多数生成することはないと考えるか、またはポロシメータでは径を測定できない結合性(強度)の低い水和物として生成していると考えられる。

(1994年7月29日受理)

参 考 文 献

- 1) 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，49 (4) pp. 291-294 (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強度発現速度のモデル化，生産研究，45 (10) pp. 762-765 (1993)
- 3) Powers, T.C., Chemistry of Cement. Proceedings of the 4th International Symposium. Washington 1960, Vol. 2, p 577 (1962)
- 4) Garboczi E.j and Bentz D. P., Computer-based Models of The Microstructure and Properties of Cement-based Materials, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi
- 5) Navi P. and Pignat C., Tri-Dimensional Simulation of Microstructural Development of Cement Paste during Hydration, Micromechanics of Concrete and Cementitious Composites, pp. 147-158 (1993)
- 6) 後藤孝治・魚本健人：エーライトの水和反応速度，第47回セメント技術大会講演集，pp. 44-49, (1993)