

博士論文

充填率と水和反応に関する理論的考察
およびセメント最適設計への応用

東京大学大学院工学系研究科建築学専攻

相川 豊

目次

	頁
第1章 序章	
第1節 本論文の背景	1
第2節 本論文の目的	5
第3節 本論文の内容	6
第4節 本論文の成果	7
第2章 充填理論	
第1節 粒度分布をもつ球充填系の空隙率理論とその混合成分系への応用	11
第1項 導入	11
第2項 粒度分布をもつ球粒子充填系の空隙率の理論	12
第3項 仮想球内空隙の幾何学的導出	14
第4項 実測値と理論計算値との比較	19
第5項 異なる粒度分布をもつ粒子系の混合系	21
第6項 結論	23
第2節 対数正規分布をもつ充填粒子系の空隙率に関する基礎理論	23
第1項 導入	23
第2項 理論	24
第3項 実験	24
第4項 実測値と理論計算値との比較	25
第5項 結論	28
第3節 充填率計算ソフトとセメント配合への応用	29
第1項 充填率計算ソフトの作成	29
第2項 コンクリート材料の配合 と充填率	31
第3章 充填理論の応用	
第1節 クラスタがある場合の充填率	35
第1項 導入	35
第2項 粒子系がクラスタをもつ場合の解析	35
第3項 粒子系がクラスタをもつ系の混合系	37
第4項 クラスタ内に融合が生じる場合	39

第5項	クラスター内にパッキングによる空隙以外の空隙がある場合	46
第2節	充填率の粒子形状依存性	48
第1項	形状依存性の解析手法について	48
第2項	形状効果を考慮した充填率の解析	49
第3項	実測値との比較	55
第4項	結論	58
第4章 友澤方程式に基づく水和反応理論		
第1節	水和反応に関する友澤理論	59
第1項	友澤理論について	59
第2項	水和反応方程式	59
第3項	反応面における反応の詳細	61
第4項	潜伏期の導入	62
第5項	粒度分布に基づく反応率	62
第2節	粒度分布を考慮して水和反応を解析するための効果的な方法	64
第1項	導入	64
第2項	水和反応方程式の重ね合わせ	64
第3項	粒度分布をもつポルトランドセメントの発熱速度のシミュレーション	68
第4項	結論	69
第3節	粒度分布を考慮したポルトランドセメントの水和反応	70
第1項	導入	70
第2項	水和反応方程式の重ね合わせ	70
第3項	粒度分布をもつセメントの水和反応	72
第4項	水和反応が完了するのに要する時間の水セメント比 W/C 依存性	75
第5項	水和反応が完了した時点のセメント中の気孔	78
第6項	水和反応後の残存水量	81
第7項	セメント硬化体の作成	81
第8項	細孔量の測定	82
第9項	エーライトの反応量の測定	82
第10項	結果および考察	82
第11項	結論	87

第5章 水和反応理論の応用

第1節 水和方程式の拡張	88
第1項 外界の水濃度をパラメータとした水和反応	89
第2項 反応表面積とゲル水を考慮した水和反応	90
第3項 粒子周囲の水分の濃度を考慮した水和反応	98
第4項 結論	97
第2節 クラスターを含有する系の水和反応の定式化	100
第1項 クラスターのあるセメント粒子系の水和反応理論	100
第2項 クラスターとセメント粒子との混合系の空隙率	105
第3項 クラスターを含むセメント粒子系の水和反応	107
第4項 結論	114
第6章 水和反応理論の修正	
第1節 水和方程式の修正	115
第1項 導入	115
第2項 水和反応方程式の旧形態の訂正	115
第3項 反応面における反応の詳細	118
第4項 潜伏期の導入	119
第5項 粒度分布を考慮した水和反応速度	121
第2節 ポルトランドセメントの水和反応の解析	122
第1項 ポルトランドセメントの発熱速度のシミュレーション	122
第2項 単一粒子による比較	123
第3項 結論	126
第3節 内部水和物層と外部水和物層に関する詳細な解析	127
第1項 導入	127
第2項 水和反応方程式	127
第3項 反応面における反応の詳細	129
第4項 潜伏期の導入	129
第5項 水和物層の電顕写真	132
第6項 拡散係数が内部水和物と外部水和物とで異なる場合のシミュレーション	133

第4節	修正友沢理論による種々のシミュレーション	137
第1項	普通ポルトランドセメント中における各鉱物の反応率のシミュレーション	137
第2項	友沢理論と修正友沢理論との相違	142
第3項	水和生成物膜厚	143
第4項	OPCの発熱速度の粒度分布依存性	145
第5項	補足	148
第6項	結論	150
	第7章 総括および今後の課題	152
	論文目録	153

第1章 序章

第1節 本論文の背景

セメントの歴史は非常に古く、中国では紀元前5世紀頃に現在の低熱ポルトランドセメントに近い成分のセメントが使われていたという考証があるが、古代ローマの時代に本格的にインフラ建造物の材料として使用されてきたことがローマ遺跡の研究から明らかになっている。現在セメントは様々な建造物の構成要素として欠かせないものとなっているが、近年、日本の各地に発生した地震による大規模な自然災害を教訓とし、コンクリート建造物の耐震性や耐久性の見直しが行われてきた。すなわち、より高強度、高耐久性のコンクリートの開発を目指す一方で、これまでに広く建造されてきたインフラ施設のコンクリートの老朽化を速やかに測定する技術開発にもこれまで以上に焦点が当てられている。また環境問題では、原子力発電の代替として稼働が増えた火力発電所が出すフライアッシュ、ならびに製鉄業から出る高炉スラグのような産業廃棄物の処理問題があげられる。フライアッシュや高炉スラグはセメントの混和材として使われており、この点でセメントの役割はきわめて重要な位置を占めるといえる。現在は、自然災害による被害の拡大防止のための防災壁やコンクリート建造物の強度向上、また、二酸化炭素放出による地球温暖化など緊急に解決しなければならない事柄が社会問題となっていることを背景に、産学官連携でこれらの問題が研究テーマとして挙げられ、戦略的に対処するプロジェクトも発足している。

セメントの研究の課題は、コンクリート建造物の特性が一定の規格を満たすことを目標として配合、アジテーター、打ち込み、締固め、養生過程という一連の工程を精査しつつ技術構築をすることが主流であると考えられる。アジテーター、打ち込み、締固めについては、セメントの粘性と流動性の問題が大きく寄与する。コンクリート建造物の強化のために鉄筋を増やすに伴いフレッシュコンクリートの流動性を上げる必要があるが、水セメント比を上げずに流動性を確保するために、セメント粒子を分散させる高性能 AE 減水剤の発見があり、その上でバイブレーターでの締固めなしで型枠の隅々に行き渡る自己充填セメントの発明があった。コンクリートの配合については、セメント（用途による所定の構成物組成をもつ）、配合材、配合剤、および水が混合したモルタル、それに細骨材、粗骨材を追加したところの組成であるが、モルタルの成分である配合剤は流動性に寄与するもので、セメントと配合材、水とを混合したモルタルが養生過程を経たコンクリートの性質を大きく左右する。コンクリートの物性は、セメント本来の諸物性、環境・養生条件、骨材の物性及び条件、練り混ぜの状況などによって決定されるが、このような観点から、セメントの水和反応モデル、それをコアモデルとしたコンクリートの諸物性を予測するモデルが提案されてきた¹⁸。

セメントの水和反応は養生過程の核であり、最終的にコンクリートの性質を左右する最も重要

なテーマであるため、多くの研究がなされてきた。近藤ら^{1,2}はセメントの水和反応を解析するにあたり、エーライトの水和反応の反応過程を、誘導期まで、加速期、減速期、および減速期以降に分けて考察し、それぞれのステージにおける反応律則をもとに、これらを数式で表現したが、この水和反応の定式化は、水和生成物を内部生成物と外部生成物とに分けて考えるという先駆的な研究である。各ステージにおける数式は反応律則に基づいて工夫したものであるが、最後に球粒子における拡散方程式（Fickの第二則）を提示し、水和反応は将来的にはこの式をもとに解析できるのではないかと予測している。Bezjakら³は、セメント粒子の水和反応には、少なくとも3つの律速段階があると仮定して、速度式と適当な速度定数を与えることで水和反応率の時間依存性を粒子の大きさごとに計算した。Pommersheimら⁴は、セメント粒子の反応を、内部、中間および外部の三種類の層に分けた。そしてこれら各層の水和拡散係数を別々に定義してそれぞれの反応について簡易式を作り、その線形結合をとることで粒度や水セメント比を考慮したモデルを提案した。これらの式には、反応層の厚さや反応水量、粒間の空隙度などを導入している。Knudsen⁵は単一粒子の反応速度式が直線か放物線になるという単純な仮定のもとで反応速度式を立て、その速度定数と粒度分布から全体の水和度を測定した。以上の考察は、水和反応を解析するにあたり、水和反応をステージに分割しそれぞれのステージ内で反応律則に基づき反応速度を数式によって表すという手法である。

これまでの化学的な反応律則に基づいて反応速度を数式化する手法と並行し、反応を物理的な拡散現象として捉え反応の全ステージを一括して表す試みが友沢⁶によってなされた。これによると、セメント粒子内の水濃度がFickの第一則を満たすとして、それに水和反応による水和物形成面と未反応面との境界層の速度を導入することで、反応速度を求めるものである。この理論で水和反応の5段階のステージにおける発熱速度を統括的に4つのパラメータでシミュレートすることができ、水和物層の厚さの反応率依存性も求めることができる。また各パラメータに温度依存性を持たせることにより、養生温度による発熱反応の違いも解析することが可能となった。

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トする試みがなされてきた。Jennings⁷や、その後のNaviら⁸はエーライトの水和反応で、水和物の微細構造の成長をモデル化してその発達をシミュレートした。これは、粒度分布をもつ粒子系をランダムに分散させ、それぞれの位置にある未水和の球形粒子が、内部水和物および外部水和物としてカルシウムシリケート水和物（C-S-H）を生成し、もともと水の存在する空隙には水酸化カルシウム（CH）が生成するとし、生成する水和物の体積は化学反応によりそれぞれの密度から計算するもので、計算上、空間で水和物が重なる場合には再分配されるとした。このシミュレーションにより微細構造の発達についてさまざまな条件下で予測が可能であるとした。さらに、コンピューターの発達に伴い、水和反応のコンピューターシミュレーションがBentz^{9,12}やBreugel^{10,11}らによってなされた。Bentz⁹

は、セメントの水和反応モデルを画像化する方法を用い、ピクセルの一つ一つが溶解、拡散、および反応を起こすとして計算を行っている。これはセメントの水和反応の画像化により、従来の化学的セメント反応をコンピューターシミュレーションの機械的要素で解析するもので、空隙が小さい反応後期の解明に役立つと考えられる。Breugel はポルトランドセメントの粒度分布をロジックラムラー分布であるとし、水和反応に伴う微細構造の成長が粒子の大きさの違いに依存するとし、より細かい粒子による反応速度への障害の影響が出るとしてこれをモデル化した。そして計算によって得られた結果を実際の測定結果と比較し、水和速度の水セメント比依存性を求めたが、粒子相互の関係を導入するにあたり、粒度分布を考慮した粒子の配置に関して統計的均一配置を取っている。他方、粒子の配置について Bentz¹² は凝集配置とし、Kunders¹³ はランダム配置として取り扱っている。また、Garboczi ら¹⁴ のモデルにおけるアルゴリズムは、セメント粒子をランダム充填とし、その反応が三段階すなわち溶解、拡散および反応からなるとして繰り返し計算をする逐次近似法である。計算は適当な有限スペースをとりこれに周期境界条件を用いている。溶出して拡散し反応生成した C-S-H は空隙内をランダムウォークし、セメント粒子に遭遇するとその表面に突き刺さって堆積し水和物層を形成してゆくが、この反応で生成する CH のほうは C-S-H とは別に空隙内に堆積してゆくというモデルである。このモデルの利点は多くのコンピューターシミュレーション手法に共通するように、セメント粒子群の水和反応の時間的な経過を、グラフィック計算を通しディスプレイとして捉えることができることである。しかしながら、水和反応の本質的な現象を研究する手段である、物理量間の関係を数式で表すことによって現象を解析し実測値との比較を検討するという方向性と、アルゴリズムを基にしたコンピューターシミュレーションの方法とは、その目的が多少異なるように思われる。物性を解析して評価し、目的に沿った特性を具体的に実現するという工学上の課題は、前者を展開することによって具体的に実現されるべきであり、そのような見地から以下のような水和理論の展開がなされてきた。

セメント粒子の粒度分布は水和反応を複雑化する要因であるが、もう一つの要因としては鉱物組成ごとの反応が異なることが挙げられる。岸、前川^{15,16}により提案された複合水和反応理論は、それまで未解決だったセメントの発熱量を、鉱物組成ごとの反応から予測するものである。この理論は組成鉱物ごとに水和発熱速度を求めてこれを線形結合する方法で、構成鉱物ごとに、温度依存性をはじめ自由水の減少による発熱速度の低減係数、反応に伴う水酸化カルシウム量に依存した添加材（スラグやフライアッシュ）の発熱速度への影響、粉末度の相違による水和発熱速度の変化率等、実際の反応に即した考えうるパラメータをほとんど導入して構成されている。すなわち、普通ポルトランドセメントの反応における各鉱物の反応速度過程において、材料の鉱物組成やその混和材料に水セメント比が及ぼす影響を函数として与えたものであるが、鉱物間の相互依存性や温度依存性に関し課題が残っている。

石田¹⁷はセメント水和反応に寄与する各イオンの移動と反応について質量保存則を定式化した。質量保存則はイオン濃度（密度）の時間的変化、流束の発散項、および系内のイオンの生成・逸散項（水和の発熱項）からなり、第三項は前述の複合水和反応理論¹⁵による発熱速度に相当する。質量保存則は形式上、流束に Fick の第一則を入れると拡散方程式になるが、ここで一般化した形式では、水分、イオン・分子の流束を反応律則に基づいて考慮した形式となっており、セメント水和反応を統括的に説明するものである¹⁸。

丸山ら¹⁹は、上記のような水和反応の研究の流れに沿って、セメント粒子の挙動についてより簡潔なモデル化を行った。この簡潔化とは、水和反応による水和物形成を化学的な反応律則の結果としての拡散現象として捉えるものであるが、実際には基本式として友沢理論⁶を用いたため、具体的にイオン・分子の反応律則を水分の濃度分布のみで代表して拡散を論じるものである。ただし、これまで水和反応を複雑化する要因であった粒度分布を考慮し、個々の粒子径が水和によって増大することを数学的に計算したものである。粒度分布としてロジックラムラー分布を採用し、ランダム充填粒子の接触配位を6とした。粒子ごとにそれを囲む立方体を仮想し、立方体の中心にある球状のセメント粒子が水和反応により体積増加を起こすと、立方体表面に接触し、その後は粘土が変形するように立方体の隙間を埋めてくモデルである。外側立方体と内部の球との大きさの比は水セメント比で決まるが、粒子と仮想立方体との接触面積の増加が強度発現を示すとした。このモデルでは、セメント粒子球を仮想立方体内に置き、同じ半径の粒子ごとに集めて配置すれば仮想立方体が空間を埋め尽くすことができるので粒度分布の導入に成功した。ここでセメントの水和物の種類は考慮せず、生成する水和物は同一であるとし、未水和粒子は水和生成物と比較して強度は劣らないと仮定した。この時の水和膨張率は、エーライト実験結果を基に、Powers²¹にしたがって仮定した。また、セメント反応のもう一つの複雑化の要因である鉱物組成ごとの反応については、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。

以上述べたように、コンクリート工程のうち、アジテーター、打ち込み、および締固めについては流動性と材料分離抵抗性のバランスを中心にした研究がなされ、養生過程におけるセメントの水和反応については、ここに挙げた例をはじめとして数多くの研究がなされてきた。ただしセメントの水和反応については、セメントが幅広い粒度分布をもつ粉体であり、セメント粒子径によって水和反応速度は異なるため、セメント粒子の大きさあるいは粒度分布を無視して水和反応を説明することは誤った結果となることに注意すべきである²²。これは工程の最初の配合における粒度分布が最終段階の養生過程の結果に影響を及ぼすことを示唆する。特に、セメントの強度向上の点では、水セメント比を配合時の空隙率程度に抑えることによる超高強度セメントの研究開発が行われており、配合時のセメントの粒度分布と空隙率の関係が重要となる。

第2節 本論文の目的

コンクリートの性能の一つとして養生過程におけるコンクリート強度があるが、これを向上するためには空隙率の減少が必須であり、そのためにはセメント原料の充填率が重要なパラメータとなる。原料を構成するセメント粒子、混和材、混和剤、および細骨材、粗骨材等が一般に平均半径が数桁も異なる場合があるが、原料をこれら構成要素の混合物として充填率を理論的に求める必要がある。しかしながら、原料について粒度分布と充填性との関係が理論的に明確ではない上に、各々の構成要素がその材料特有の粒度分布をもつのであるからこれらの混合物の充填率を求める問題は一層複雑となる。このような解析はこれまでになされていないが、本論文ではこれらの問題を解決する理論的手法を提案する。

本論文では、このように粒度分布をもつセメント粒子系の充填理論を構成した上で、個々のセメント粒子が水和反応するというモデルを構築する。これは水和反応が進むにつれて各粒子表面での水和反応物の成長によって粒子径が増加することにより空隙が狭くなってゆくという描像である。このモデルの妥当性は、セメントの主要な水和物である **C-S-H** の結晶がセメント粒子径に比べて非常に小さいので、水和物は均一な組織と考えることができること、およびセメントの水和物 **C-S-H** が空隙の自由空間に生成するのではなく、セメント粒子を膨張させるように粒子に密着して生成することである。このような水和物の生成は化学的な反応律則に基づくものであるが、これを拡散現象として捉えた理論に水和反応における友沢方程式⁶がある。これは反応律則を水分の濃度分布のみを代表させて拡散を論じるために、化学反応の厳密さから見れば異論はあるが、発熱速度の全ステージを一つの式で表現することができ、実測値を比較的精度よくシミュレートすることができるという特長がある。さらに、セメント粒子の水和反応に伴う水和物膜厚を計算することができ、粒径の増加に伴う空隙率の変化を計算することが可能である。丸山ら¹⁹による取扱いは、前節で述べたように粒度分布をもつ各粒子を仮想立方体で覆い、粒子の総体積に対する立方体内の隙間の総計を空隙率と定義した。そして粒子の体積が水和反応によって増加し仮想立方体内の範囲で成長し壁に当たると変形することで隙間の体積を詳しく計算し、水和反応に伴う空隙率を導出した。本研究では、本来が一粒子対応の友沢理論を粒度分布系に拡張し、粒度分布をもつ粒子系そのものの空隙が各粒子の水和による成長によって狭まってゆく過程を厳密に計算する手法を展開し、初期空隙率も粒度分布から導かれるものを採用している。友沢⁶は、Fickの第一則と、未反応層の境界が反応により動く速度を組み合わせることで反応率の時間依存性を求めたが、石田ら¹⁷は質量保存則に基づいて反応に伴うイオン・分子の動きを精密に解析している。質量保存則の発散項に Fick の第一則を入れると拡張された拡散方程式²³になるが、拡散方程式は厳密に定義された境界条件の内側の拡散現象を取り扱うもので、内部拡散がどうあれ境界面は不変であると定義されている²⁴。もし拡散方程式系に反応による境界層の動きを導入することができ

れば、粒子径の増加などを議論することができると思われる。

第3節 本論文の内容

本論文では、まず粒度分布をもつ材料粒子系の充填理論を構成し、その上で個々のセメント粒子が水和反応することによる全体としての反応速度、反応率、空隙率等を議論した。

第2章では、粒子系のランダム充填における充填率を、粒度分布を考慮して求める新規理論を導出し、二種粒子系や対数正規分布をもつ粒子系の充填率に適用して実測値と定性・定量的に整合することを確認した。また、充填理論を複数の粒子系からなる混合系の充填率に展開して充填率計算ソフトを作成し、これを用いてコンクリート材料の配合における充填率の三元系図の作成例を示し、配合の最適化についての考察を行った。

第3章では、粒子間の相互作用の問題ならびに粒子形状依存性について考察を行なった。前者については粒子同士の凝集によるクラスターが存在する場合の充填率の解析の方法について記述し、後者では、球に最も近いところから、楕円球の充填率の理論的な解析を試みて、実測値との比較を行った。

第4章では、水和反応を物理的な拡散現象から捉えた友沢方程式をセメントの水和反応に適用するにあたり方程式を粒度分布系に拡張し、普通ポルトランドセメントの粒度分布を考慮した発熱速度の実測値のシミュレーションを行い方程式のパラメータを決定した。また、粒度分布系の水和反応過程を考慮して空隙率の時間依存性を理論的に導出し、反応率と空隙率の関係を理論的に導出して実測値との比較検討を行った。

第5章では、水セメント比が水和反応に及ぼす影響について、セメント粒子系の反応表面積が近似的に内部空隙の $2/3$ 乗に比例するとし、さらにゲル水を考慮して解析を行ない、反応率の時間依存性について実測値との比較を行った。さらにセメント粒子系にクラスターが存在する場合の水和反応について詳細な解析を行ない、クラスターを含有するセメント粒子系の水和反応の際の空隙率の時間依存性を導出した。さらに種々の水セメント比において、クラスターの存在比率が水和反応および空隙率に及ぼす影響について考察を行った。

第6章では、友沢理論の改訂を行った。この理論ではセメント粒子を球粒子として解析するのであるから、座標系を球座標に変換して拡散方程式を書き直し、その上で解の導出過程の見直しを行い、修正した水和反応方程式を導出した。その結果、拡散係数の座標依存性を導入することが可能となったので、内部水和物等層と外部水和物層とで拡散係数が異なる場合について、反応速度、反応率、および内部層、外部層の膜厚のシミュレーションを行った。また、修正水和反応理論の適用性を確認するために、普通ポルトランドセメントの各鉱物の水和反応データのシミュレーションを行うことにより、友沢理論との比較検討を行った。

第4節 本論文の成果

セメント原料の配合比率と水セメント比および養生温度を初期条件としたセメントの水和反応の経時特性を総括的にシミュレートすることを目標として、セメントの原料組成の充填率やそれに続く水和反応の問題を理論的に解析するために、統計手法に基づく充填率計算および拡散方程式に基づく水和反応方程式とを組み合わせることによる物理的な切り口からの解析を試みた。

第2章では充填率の解析と計算について独自に新規な理論を考案した。従来は3種類までの異なる半径をもつ粒子の充填率を半経験的な理論で計算するのが難易度的な上限であった。そこでこれまでの常識を覆す、任意の粒度分布をもつ系の充填率を理論的に導出する方法を考案した。さらに、種々の粒度分布をもつ粒子系を混合した系の充填率についてもこの方法を拡張し、種々の原料を配合した材料の充填率を数値計算によって求めることを可能とし、混合系の充填率を数値計算するソフトの開発も行った。さらにこの数値計算ソフトを用いることで所望の充填率をもつ原料配合比を計算することもできるようになった。

第3章では、一般に粒度分布をもつ粒子系の粒子が凝集してクラスターが発生する場合を想定し、クラスターの大きさが度数分布をもつ場合の充填率の計算方法を示した。この計算はクラスター内で粒子が最密ランダム充填をとる場合を想定したが、それ以外の場合、すなわちクラスター内で反応や融合が起こる場合、およびクラスター内にランダム充填によらない大きめの空隙がある場合等について場合分けをして充填率の導出を行った。一般に材料粒子にクラスターが自然形成される場合以外に、セメントに分散剤を混入することで分散剤の種類により特徴的なクラスターが形成されるという現象にもこの解析は有用であると考えられる。

ここまでの理論では全ての粒子の形状が球であるという仮定のもとに充填率を計算しており、粒子の球形度が問題になる場合の解析手法は確立されていない。このような粒子の形状効果への理論的なアプローチの一つとして、球形度と充填率の関係を解明するために楕円球を例としてアスペクト比と充填率との関係を解析したところ、アスペクト比が球から離れると充填率がピークをとるという実測値の傾向と一致した。

第4章では、単一球粒子の水和反応を記述する友沢方程式を任意の粒度分布をもつ系に拡張することで、実際に粒度分布をもつセメント系の水和反応を解析する方法を確立した。さらに反応率を用いて水セメント比ごとの空隙率の時間依存性を理論式として導出した。例として普通ポルトランドセメントの水和反応について、粒度分布を考慮した発熱速度のシミュレーションを行なったところ、水セメント比をパラメータとした反応率と空隙率の関係が実測値とよく一致することが確認された。すなわち水セメント比が決まれば反応率と空隙率が一義的な関係をもつことを理論的に導くことができた。

第5章では、空隙率が水セメント比のみに依存し、外界の水濃度を一定にするという標準的な理論から一歩進め、反応表面積が近似的に空隙率の2/3乗に依存するとして水和反応の水セメント比依存性を導入し、さらにゲル水を考慮して反応率の水セメント比依存性を導出した。さらに、クラスターをもつ粒子系の水和反応を導出する手法を考案した。すなわち、クラスター以外のセメント粒子とクラスターとで系を2つに分け、前者については粒度分布を考慮した通常の水和反応が起こるとし、後者についてはクラスター内の粒度分布を考慮した水和反応が水セメント比依存性をもつとして解析を行なう手法である。セメントの分散が完全でない場合にはクラスターが生じるため、この解析は実際のセメント水和反応の予測に有用であると考えられる。

第6章では、水和反応における友沢方程式の導出過程を見直してその改訂を行った。まず、水和反応における友沢理論は近似的に球粒子の表面近傍での解析を前提としているため、粒子半径をパラメータとしているにもかかわらず直角座標系を用いている。水和反応は粒子径が小さいと粒子の中心近傍まで浸透し、表面近傍の近似が成立しないことを考慮して、友沢方程式を球座標に変換することにより理論式の改訂を行った。さらに、友沢理論ではFickの第一法則から水和方程式を導く過程で、最初に水分移動量を定数として座標に関する積分の外に出し、あとで水分移動量に水分濃度依存性を導入しているが、最初から水分移動量に水分濃度依存性を入れると積分の外に出すことができないから厳密解に至らない。このことを念頭において式の導出をやり直したところ、粒子内部に組成や構造の変化がある場合の水和反応にも対応する形式の一般解が得られた。そして友沢方程式と修正友沢方程式との結果を比較したが、最も大きな違いは、前者では実測値に合わせるために拡散係数に反応率依存性を入れているが、後者ではそれが無くても実測値を説明できることであった。また新規水和方程式によって粒子内部の拡散係数が座標の関数である場合を考慮した水和反応の解析にも応用が可能となった。実際にセメント粒子が水和反応をすると、未反応セメントの周囲には内部水和反応物層と外部水和反応物層とに明確な境界線が見られ、両者の密度が異なることが観測されているが、今後このような現象を解析するための手がかりが得られたと考えている。

参考文献

1. 近藤連一、小玉正雄「水和反応に関する考察」セメント技術年報21巻 pp.83-90(1967)
2. R. Kondo and S. Ueda: Proceedings of The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part II Hydration of Cements (Vol II) Session II-4 Kinetics of Hydration of Cements 203-248 (1968)
3. A. Bezzak and I. Jelenic: On the Determination of Rate Constants for Hydration Process in Cement Paste. Cem. Concr. Res., Vol.10. No4 553-563, (1980)

4. J. M. Pommersheim and J.R. Clifton: Mathematical Modeling of Tricalcium Silicate Hydration. II. Hydration Sub-Models and the Effect of Model Parameters. *Cem.Concr. Res.*, Vol.12 765-772 (1982)
5. T. Knudsen: The dispersion Model for Hydration of Portland Cement 1.General Concepts. *Cem.Concr. Res.*, Vol.14. No5. 622-630 (1984)
6. 友沢史紀：セメントの水和反応モデル，セメント技術年報 第28巻 ,53-57(1974)
7. H.M.Jennings and S.K.Johnson: Simulation of Development During the Hydration of a Cement Compound. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.69 No.11, 790-795, (1986)
8. P. Navi and C. Pignat: Tri-Dimensional Simulation of Microstructural Development of Cement Paste during Hydration, *Micromechanics of Concrete and Cementitious Composites*, 147-158 (1993)
9. D. B. Bentz and E. J. Garboczi: Percolation of Phase in a Three-dimensional Cement Paste microstructural Model. *Cem. Concr. Res.*, Vol.21. 325-344 (1991)
10. K. Breugel : Numerical Simulation of Hydration and Structural Development of Cement-Based Materials: Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. 22-27 (1992)
11. van Breugel, K., : Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph.D.thesis, TU Delft 1991. 2nd ed., TU Delft, p.35, 1997
12. Bentz, D. P., Modeling cement microstructure: Pixels, particles, and property prediction, *Material and Structures*, Vol.32, pp.187-195, (1999)
13. E. A. B. Kunders, Simulation of volume changes in hardening cement-based materials, Ph.D thesis, TU Delft, 1997
14. E. J. Garboczi and D. P. Bentz: Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete. *Journal of Material Research* Vol.6. 196-201(1991)
15. 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)
16. 岸利治、前川宏一：高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和反応モデル、土木学会論文集 No.550 V-33 pp.131-143 (1996)
17. 石田哲也、前川宏一：物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の pH 評価モデル，土木学会論文集 No.648/V-47, 203-215 (2000)
18. Multi-scale Modeling of Concrete Performance -Integrated Material and Structural Mechanics: K. Maekawa, T. Ishida and T. Kishi. *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.1 No.2 91-126 (2003)
19. 丸山一平、野口貴文、松下哲郎：粒度分布と粒子間の接触を考慮した水和反応モデル，コンクリート工学年次論文集 Vol.26 No.1 pp.597-602 (2004)

20. 丸山一平、野口貴文、松下哲郎：ポルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.593 pp.1-8 (2005)
21. T. C. Powers: Chemistry of Cement. Proceedings of the 4th International Symposium. Washington Vol.2, p.577(1962)
22. 後藤孝治：セメント水和反応の強度発現のモデル化に関する研究, 東京大学 博士論文 (1996)
23. 寺沢寛一：自然科学者のための数学概論応用編 (岩波書店) 第13刷 491-520 (1973)
24. 小平吉男：物理数学 第2巻 (現代工学社) 253-835 (1974)

第2章 充填理論

第1節 粒度分布をもつ球充填系の空隙率理論とその混合成分系への応用

第1項 導入

近年、地震などの自然災害に備えてインフラ建造物の強化および耐久性の研究が、セメントコンクリートの技術開発とともに進められてきた。コンクリートの性能を最適化するためには、材料となるセメント、細骨材、粗骨材の配合の最適条件を解析する必要がある。コンクリートの強度を増加する方法の一つは、ゲル中の毛細管空隙を減らすことである¹。コンクリート材料の内部空隙サイズは原材料の充填状態に依存する。よって、原材料の原料粉あるいは種々の原材料からなる混合粉の原料粉の充填率を理論的に算出することができれば、コンクリート材料の配合の最適条件を同定することが可能となる。

物質の充填状態を解析するために、基本系として球充填が用いられ、多くの基礎理論が展開されて計算がなされてきた。一つの基本的な問題として、同一径の球のランダム充填密度がコンピューターシミュレーションにより計算された²。さらにランダム充填構造が、動径分布関数³を用いることによって解析され、それらの結果がこれら最密充填構造の解析と比較検討された⁴⁵。

一般に粉末密度の計算は、粒子形状⁶⁷や粒子間相互作用⁸⁹などから生じる問題に直面している。これらの問題を解決するためにいろいろな試みがなされてきてはいるが、3種類までの粒径からなる球を混合した系を取り扱った凝集充填の計算だけが成功している¹⁰⁻¹²。さらに、複数の構成物からなる粒子混合系¹³⁻¹⁶や、粒度分布¹⁷⁻¹⁸が充填密度に及ぼす効果が研究されてきた。

球充填分野における最も重要なトピックは粒度分布をもつ充填密度の基礎理論であると考えられる。加えて、粒子形状効果や粒子間相互作用などの効果も、この基礎理論をもとに考察されるべきものであると考えられる。前者については本章、後者については第2章にて取り扱う。

鈴木道隆¹⁹らは最大3種類の異なる粒径をもつ球からなる粒子充填系の空隙率について、経験に基づいて定式化とコンピューターシミュレーションとを駆使して研究を行ったが、それらの計算結果は実験結果をよく説明するものであった。本章では鈴木道隆の方法²⁰⁻²¹をもとに3次元の空間幾何学と統計的手法とを駆使し、粒度分布をもつ粒子系の空隙率の基本的理論の構築を行った。

第2項 粒度分布をもつ球粒子充填系の空隙率の理論

凝集粒子系を取り扱うために、簡単のため、粒子の形状は球であると仮定する。

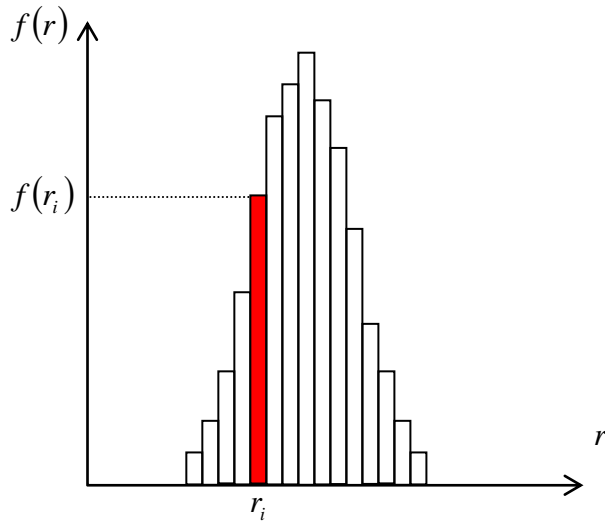


図1 度数分布関数の例

図1に示すような球粒子系の度数分布関数 $f(r_i)$ は次のように規格化されているとする：

$$\sum_i f(r_i) = 1, \quad (1)$$

ここで、 r_i は i 粒子の半径である。粒子系の空隙率を解析するために、最初に半径 R の球 (R 球) を考える。これは図2に示すように、その周囲に直接接触した半径 r の球に取り囲まれている。

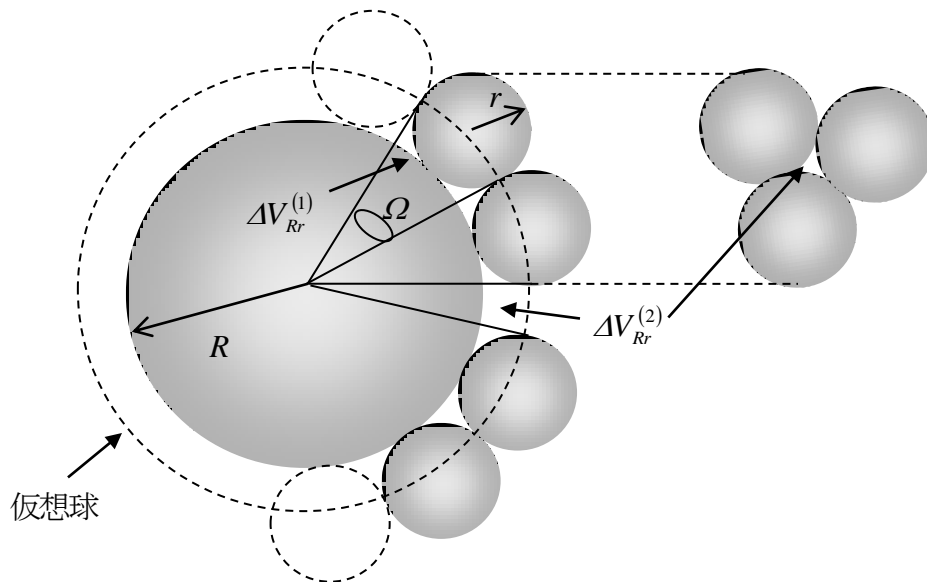


図2 半径 R の球に直接接触する半径 r の球による球充填

ここで半径 R の球を核として囲む半径 $\sqrt{(r+R)^2 - r^2}$ の仮想球を仮定する。そして R -球の表面と仮想球の表面とで挟まれる部分の空隙の総体積 ΔV_{Rr} を導入する。空隙の総体積 ΔV_{Rr} は空隙体積 $\Delta V_{Rr}^{(1)}$ と $\Delta V_{Rr}^{(2)}$ との和として表される。ここで $\Delta V_{Rr}^{(1)}$ は、 R 球上の r 球がつくる立体角 Ω が仮想球と R 球との間につくる空隙の合計で、 $\Delta V_{Rr}^{(2)}$ は R 球上の r 球以外の隙間がつくる立体角 (の合計 Ω') が仮想球と R 球との間につくる空隙の合計である：

$$\Delta V_{Rr} = \Delta V_{Rr}^{(1)} + \Delta V_{Rr}^{(2)}. \quad (2)$$

よって、 r 球により囲まれている仮想球半径内の空隙率は次式で与えられる：

$$\delta_{Rr} = \frac{\Delta V_{Rr}}{V}, \quad (3)$$

ここで、 V は仮想球の体積である。 N 個の球粒子からなる粒度分布系の場合は、半径 r_j の粒子 (j -粒子) の数 n_j は粒子系の度数分布 $f(r_j)$ と次の関係がある：

$$\frac{n_j}{N} = f(r_j). \quad (4)$$

ここで、上式の左辺は j -粒子の占有率である。同一半径 r_i をもつ i -粒子群の表面積占有率は、全粒子の総表面積を S 、同一半径 r_i をもつ i -粒子群の総表面積を S_i とおくと、 i -粒子群の表面積占有率は S_i/S と表される。 j -粒子周りの配位数 N_j は

$$N_j = \sum_i \frac{S_i}{S} N_{ji}(\max). \quad (5)$$

で与えられる。ただし $N_{ji}(\max)$ は j -粒子に接触してその周囲に配位する i -粒子の最大数である。球状粒子系では S_i は

$$S_i = 4\pi r_i^2 f(r_i).$$

で与えられる。式(5)の配位数 N_j を用いると、平均配位数は次式で与えられる。

$$N = \sum_j f(r_j) N_j,$$

すなわち

$$N = \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle} N_{ji}(\max). \quad (6)$$

i -粒子が稠密に取り囲んだ j -粒子周りの仮想球内の充填率は式(3)を用いて

$$p_{ji}(\max) = 1 - \delta_{ji}(\min). \quad (7)$$

と表される。 j -粒子の充填率は、式(5)と同様にして

$$p_j = \sum_i \frac{S_i}{S} p_{ji}(\max), \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 $p_{ji}(\max)$ は j -粒子周りの i -粒子 (半径 r_i) の最大充填率である。全ての j -粒子の占める体積比を V_j/V とする。ここで V は粒子系の総体積で、 V_j は半径 r_j の粒子の総体積である。体積比を用いると平均充填率は次式で与えられる。

$$p = \sum_j \frac{V_j}{V} p_j. \quad (9)$$

球粒子系では V_j は

$$V_j = \frac{4}{3} \pi r_j^3 f(r_j).$$

である。ゆえに、充填率は次式で与えられる。

$$p = \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 r_j^3 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle \langle r^3 \rangle} p_{ji}(\max). \quad (10)$$

したがって、空隙率は次式で与えられる。

$$\delta = 1 - p. \quad (11)$$

式(3) の $\delta_{ji}(\min)$ を幾何学的解析で求めることにより、任意の粒度分布 $f(r)$ をもつ球粒子系の充填率を式 (10) によって計算することができる。

第3項 仮想球内空隙の幾何学的導出

半径 r_j の球の周囲に半径 r_i の球を最大数接触させたとき、図 2 のように半径 r_j の球の周囲にできる仮想球内の空隙が $\delta_{ji}(\min)$ である。これが求まれば、 $p_{ji}(\max) = 1 - \delta_{ji}(\min)$ から $p_{ji}(\max)$ を求めることができるから式(10)より、充填率を算出することができる。これを求めるために、まず特殊な場合として正 N 面体についての考察を行うことにする。例えば $N = 6$ (正六面体) の外接球を考え、正 6 面体の中心が一つの面 (正方形) につくる立体角と外接球が交わる外接球上の曲面を S' とよび、その面積も S' とする。図 3 で表したように、曲面 S' は内接正六面体の面 (正方形) と頂点を共有する。曲面 S' に内接する円 (曲面 S' 上に描かれる曲面) を S としその面積を S とおくと、正 6 面体の中心から S を切るような立体角をつくる外接球が 6 個で最密充填構造となりこの場合の半径比 r_j/r_i は幾何学的に決定する。以後、記法の簡単化のため半径 r_j 球を R 球、半径 r_i 球を r 球とかく。この例のように配位球が高い対称性をもつ特殊な例は、表 1 に示すように 4 通りある。ただし、正二十面体は、配位球が最密充填をなさないため外した。

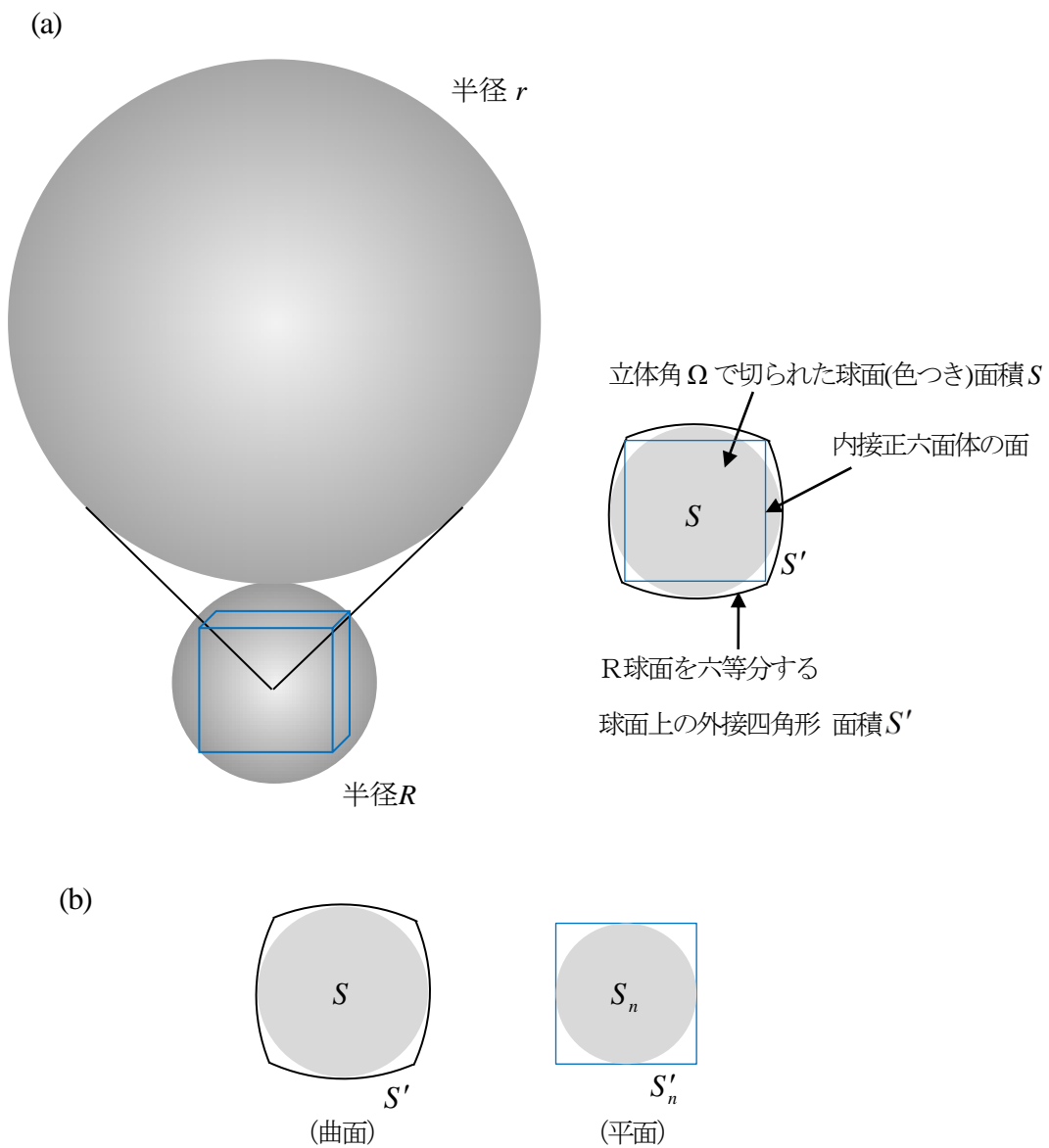


図3 R 球周りに r 球が6個最密充填した場合の r 球がつくる立体角とそれが R 球表面を切り取る円、およびその円の外接四角形が R 球の表面積を6等分する様子。

表 1	N	内接多面体	面 (正 n 角形)	R/r
	4	正四面体	$n = 3$	$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1$
	6	正六面体	$n = 4$	$\sqrt{2} - 1$
	8	正八面体	$n = 3$	$\sqrt{3} - 1$
	12	正十二面体	$n = 5$	$\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{2}} - 1$

一般に、 R 球に内接する正 N 面体の一つの面（正 n 角形）が R 球表面に投影する曲面の面積は

$$S' = 4\pi R^2 / N \quad (12)$$

であるが、 R 球表面上での S' の内接円（曲面）の面積は、 r 球の R 球面上への投影であるから、

$$S = 2\pi R^2 \left[1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{R}{r}\right)^{-2}} \right] \quad (13)$$

ここで、 S の S' に対する面積比を η とおくと

$$S = \eta S'$$

η は(12)、(13)より、

$$\eta = \frac{N}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{R}{r}\right)^{-2}} \right] \quad (14)$$

で与えられる。この式は表 1 で与えられる特別な場合に限られる。図 3(b)において、一般に正 n 角形（面積 S'_n ）とその内接円（面積 S_n ）との比は

$$\eta_n = \frac{S_n}{S'_n} = \frac{\pi/n}{\tan(\pi/n)} \quad (15)$$

で与えられる。

R/r が表 1 のように特殊な場合には、高い対称性をもつ最密配位が実現するが、それ以外の値の場合には、様相は複雑になる。例えば、同一球充填すなわち $R/r = 1$ の場合には、配位球 12 個は最密にならず隙間ができる。 $R/r = 5/3$ の場合は、配位球は 24 個で対称性の高い配位になり、 S' の形は均一で、変形 5 角形となる。一般に、 R 球周りに r 球が最大 $N_{Rr}(\max)$ 個配位している場合、通常は r 球全ての最密配位は実現せず、しわ寄せとして隙間ができる。このとき r 球を R 球周りに互いの距離を均等に保つように配位させる、すなわち R 球に接する r 球の立体角 Ω (図 2 参照) がつくる R 球表面上の多面体の面積 S' が全て等しい面積 $4\pi R^2 / N_{\max}$ をとるように r 球を配位させたとする。すなわち

$$N_{Rr}(\max) = 4\pi R^2 / S'$$

ここで、(12)、(13)より

$$S' = \frac{2\pi R^2}{\eta} \left[1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{R}{r}\right)^{-2}} \right]$$

であるから、

$$N_{Rr}(\max) = \frac{2\eta}{1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{R}{r}\right)^{-2}}} \quad (16)$$

ここで、 η は上で述べた r 球の均等配位化の操作により、必ずしも S に外接しない多角形 S' の S に対する比率である。表2に一般化した $N_{Rr}(\max)$ の値を示す。ただし、 N が4以上では(16)を用いた。ここで η の値が問題になるがこれを(15)式で近似し $n=5$ ととると、表2で計算した値と実測値とが、図4に示すようによく一致する。実測値は実際に模型の球を使って、 R -球周りに r -球配位を行って最大の配位数を調べたものである。

表2

N	$\frac{R}{r}$	$N_{Rr}(\max)$
2	$0 < \frac{R}{r} < \frac{2}{\sqrt{3}} - 1$	2
3	$\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 < \frac{R}{r} < \frac{\sqrt{6}}{2} - 1$	3
$4 \geq$	$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \leq \frac{R}{r}$	$\frac{2\eta}{1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{R}{r}\right)^{-2}}}$

$\eta \equiv \frac{\pi/n}{\tan(\pi/n)}$

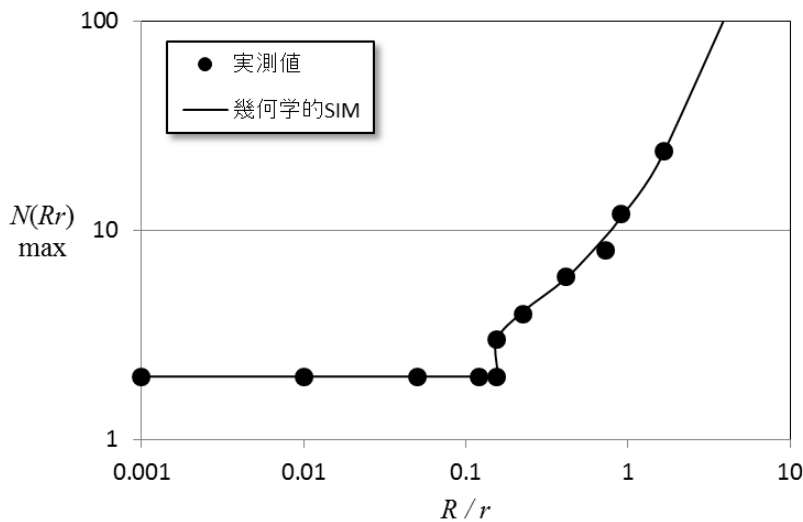


図4 $N_{Rr}(\max)$ の R/r 依存性

次に空隙率について計算する。図2で立体角 Ω が R 球と仮想球の間で切り取る空隙の体積は

$$v = \frac{\pi r^2 R^2}{3 R+r} \left\{ 1 - \frac{2R(r+R)}{r^2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(1 + \frac{R}{r}\right)^{-2}} \right] \right\}$$

であるから、空隙 v からなる空隙の総和は

$$\Delta V_{Rr}^{(1)} = N_{Rr} (\max) v$$

で与えられる。また、それ以外の空隙は計算の結果、

$$\Delta V_{Rr}^{(2)} = \frac{4\pi}{3} (\Theta^3 - R^3) (1 - \eta)$$

ただし Θ は仮想球の半径である。したがって、

$$\begin{aligned} \delta_{Rr} (\min) &= \frac{\Delta V_{Rr}^{(1)} + \Delta V_{Rr}^{(2)}}{V} \\ &= \left(1 - \frac{R^3}{\Theta^3} \right) \left\{ 1 - \frac{\eta R^3}{\Theta^3 - R^3} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{R^2 r^2}{\Theta^3 (R+r-\Theta)} \right] \right\} \end{aligned}$$

ただし、 R/r により η が異なるため、それぞれ場合分けして計算する必要がある。

表3にその結果を示す。

表3

N	$\frac{R}{r}$	$\varepsilon_{Rr} (\min)$	η
2	$0 < \frac{R}{r} < \frac{2}{\sqrt{3}} - 1$	$1 - \frac{R^3}{\Theta^3} - \frac{R+r-\Theta}{R+r} + \frac{1}{2} \frac{R^2 r^2}{\Theta^3 (R+r)}$	$\frac{R+r-\Theta}{R+r}$
3	$\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 < \frac{R}{r} < \frac{\sqrt{6}}{2} - 1$	$1 - \frac{R^3}{\Theta^3} - \frac{3}{2} \frac{R+r-\Theta}{R+r} + \frac{3}{4} \frac{R^2 r^2}{\Theta^3 (R+r)}$	$\frac{3}{2} \frac{R+r-\Theta}{R+r}$
$4 \geq$	$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \leq \frac{R}{r}$	$\left(1 - \frac{R^3}{\Theta^3} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\eta \Theta^3}{\Theta^3 - R^3} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{R^2 r^2}{\Theta^3 (R+r-\Theta)} \right] \right\}$	$\frac{N}{2} \frac{R+r-\Theta}{R+r}$
6	$\sqrt{2} - 1$	〃	〃
8	$\sqrt{3} - 1$	〃	〃
12	$\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{2}} - 1$	〃	〃
24	$\cong \frac{5}{3}$	〃	〃
$\approx \infty$	$\approx \infty$	〃	$\approx \frac{\sqrt{3}}{6} \pi$

図5に $\delta_{Rr}(\min)$ の R/r 依存性を、表3により計算した結果(実線)と、実測した結果とを示す。実測した結果は、 R -球周りに r -球を配位して空隙率 $\delta_{Rr}(\min)$ を算出したものである。 $N=8$ を除き、実測値をよく説明することが明らかである。

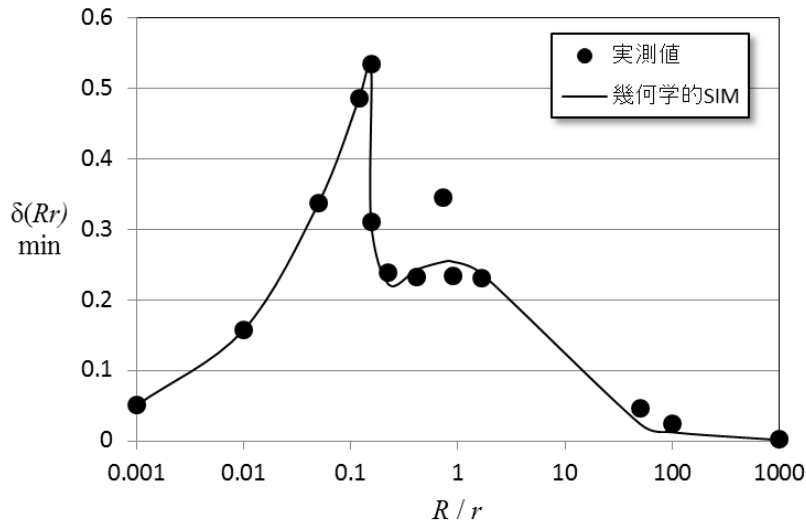


図5 $\delta_{Rr}(\min)$ の R/r 依存性

第4項 実測値と理論計算値との比較

一つの例として2種類の球、 i -球(半径 r_i)および j -球(半径 r_j)からなり $r_i:r_j=1:5$ である系の充填率を図6に示す²²。横軸は2種の球の半径比である。各々の半径比の粒子系はそれぞれ別々に液体に沈め、これらの液体の体積を測定し、それらの測定値から空隙率を決定した。理論計算結果(図中の曲線)が近似的に実験結果(菱形点)に定性的、定量的に一致することが明らかである。

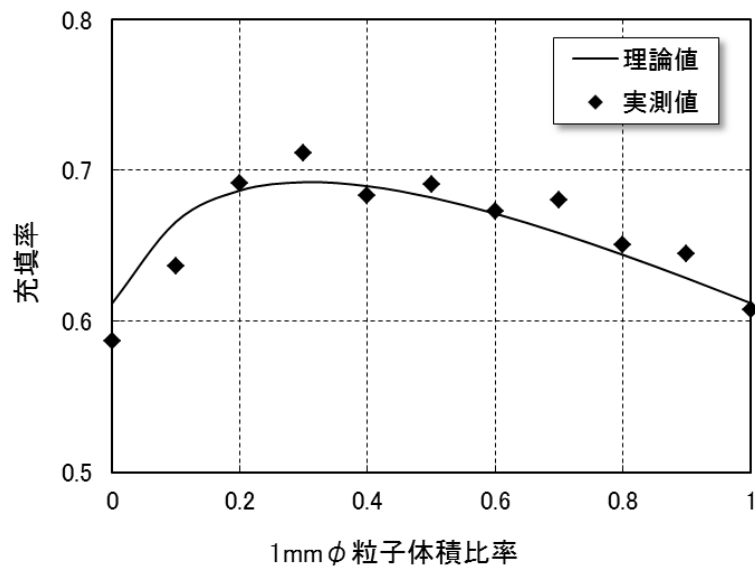


図 6 2種類の異なる粒径をもつ粒子からなる混合粒子系の充填率。横軸は粒径 1mm φ の粒子の占める体積比を表す²²。

図7 は一種類の粒子（粒径5mm φ）からなる単一粒子系、および半径の異なる二種類の粒子（粒径1mm φ および 5mm φ）が 3:7 の割合で混合した系である。この比 3:7 がこの実験で最大充填率を与える比率である。



一種類の粒子からなる単一粒子系(粒径 5mm φ)



二種類の粒子からなる混合粒子系。(体積比は 1mm φ : 5mm φ = 3 : 7)

図7 粒径 1mm φ と 5mm φ とからなる混合粒子系

第5項 異なる粒度分布をもつ粒子系の混合系

これまでに構築した理論を基に、種々の異なる粒度分布 $f_1(r_i)$, $f_2(r_i)$, ... からなる混合系の充填率について考察を行う。まず、粒度分布 $f_j(r_i)$ 、体積 V_j 、充填率 p_j の系について考える。この系の粒子数 N_j は

$$N_j = \frac{p_j V_j}{\frac{4\pi}{3} \sum_k r_k^3 f_j(r_k)}, \quad (17)$$

で与えられる。ここで上式の分母は、系の粒子の平均体積である。よって粒度分布 $f_j(r_i)$ の粒子系における半径 r_i の粒子数は

$$N_j(r_i) = N_j f_j(r_i) = \frac{p_j V_j f_j(r_i)}{\frac{4\pi}{3} \sum_k r_k^3 f_j(r_k)}. \quad (18)$$

となる。したがって、複数の粒度分布 $f_j(r_i)$ ($j=1,2,\dots$) が複合した混合系の粒度分布は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F(r_i) &= \frac{\sum_j N_j(r_i)}{\sum_j N_j} \\ &= \frac{\sum_j \frac{p_j V_j f_j(r_i)}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}}{\sum_j \frac{p_j V_j}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}}. \end{aligned} \quad (19)$$

混合系の充填率を計算するためには、式(10)中の $f(r_i)$ を上式の $F(r_i)$ に置き換えなければならない。

この理論を図8²²に示すような異なる粒度分布をもつ2種類の原材料に適用することにより、これらの原材料の混合粉の最大充填率を与える最適の条件を決定することができる。例えば、この図に示すような2種類の原材料AとBとが異なる混合比をもつ混合粉の充填率を計算することにする。まず、異なる混合比をもつ混合粉の粒度分布 $F(r)$ は式(19)から求められる。次に、充填率は混合比ごとに粒度分布 $F(r)$ を用いることで、式(10)を使って計算することができる。図9に示す曲線は原材料AとBとの混合粉の理論充填率である²²。この場合、最大充填率を与える条件は混合比が A : B = 0.26 : 0.74 のときである。

この最適条件のもとで乾燥密度が最大になることが確かめられた。混合材料の充填密度の測定値の平均値をエラーバー付きの正方点で図9に示す。実験では、試料は薄膜形態として作成した。有機溶媒中で混合粉を分散した溶液を用い、スピコーティングによって液状膜を基板上に作成した。薄膜はこの液状膜を乾燥させて作り、適当な温度に設定した炉にて後乾燥を行った。そのようにしてできた薄膜の厚さはおよそ200nmであった。図9の曲線は理論による計算値を表すが、

実測値が定性的にも定量的にも理論計算値によく一致することが明らかである。

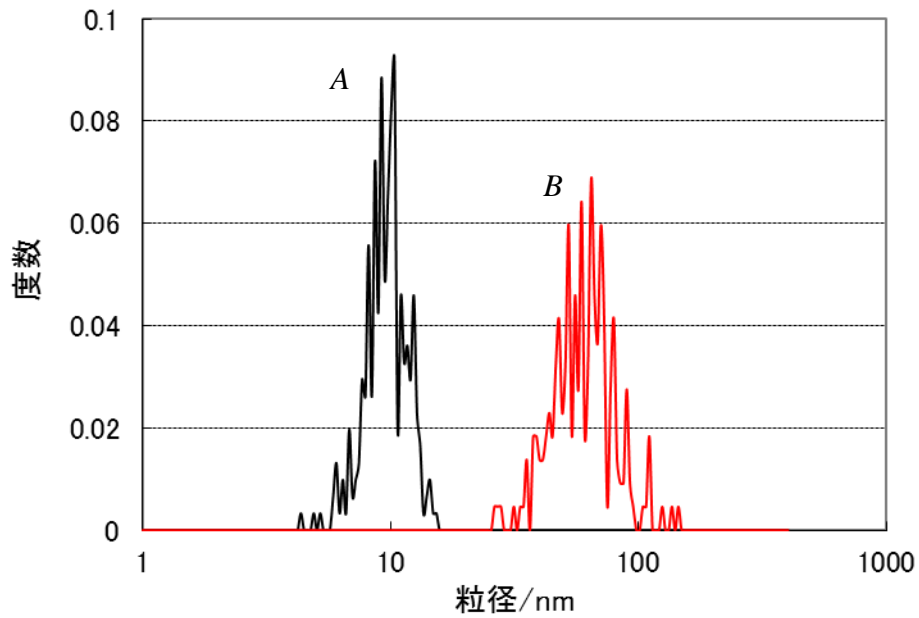


図8 原材料AおよびBの粒度分布の実測値

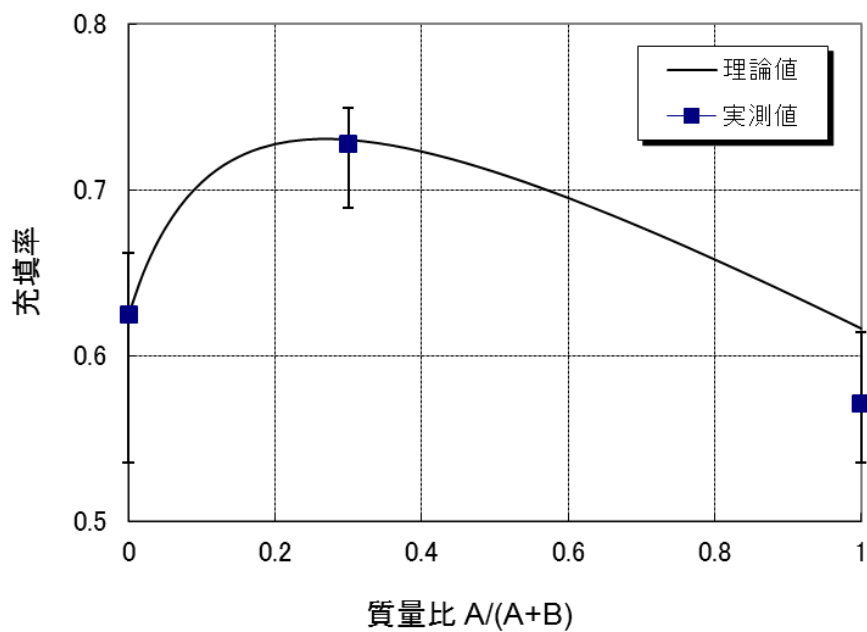


図9 図5に示した原材料AとBとからなる混合粉の充填率の理論計算値と実測値との比較

第6項 結論

粉体の内部気孔の大きさを減らしてセメントの性能を向上させるためには、原材料の充填率を最大にするための最適な条件を見極めることが重要である。材料が均一な径をもたない粒子系の存在は上記の問題の解析においてさまざまな困難な問題を引き起こすが、ここで提示した理論を使うことによって任意の粒度分布をもつ材料およびこれらの材料の混合系の充填率を計算することが可能となった。この理論の使用はセメントの最適な特性を達成する助けとなり、また広くレオロジー分野において、最適な条件を同定するための労力や時間を大幅に減少させる効果があると考えられる。

第2節 対数正規分布をもつ充填粒子系の空隙率に関する基礎理論

第1項 導入

粒度分布をもつ充填粒子系の空隙率の基礎理論²²は、粒度分布が純数学的な関数で与えられる場合の空隙率の計算としては類が無いものである。著者の一人(相川 豊)は、鈴木道隆^{19,21}の手法の改訂版として統計的手法に基づいて任意粒度分布をもつ系の空隙率の基本的な理論を系統的に構築した。この論文は系の粒度分布が対数分布関数で表される場合の空隙率に対処するものである。

対数正規分布関数の粒度分布をもつ充填粒子系の空隙率を理論的に解析することは未解決な問題である¹⁵。さらに、対数正規分布の標準偏差が大きくなるとそれに伴って空隙率が減少するということが経験的に知られている。鈴木道隆は、ガラス球を用いた実験で標準偏差と空隙率との相関性を示し、上に述べた標準偏差と空隙率との関係についての予想を実証した。

しかしながら、対数正規分布系から得られた実験結果には未だに理論的な裏付けが得られていない。この節では対数正規分布の空隙率を基礎理論によって計算し、理論計算結果を実験結果と比較したが、これは基礎理論を典型的な任意粒度分布である対数正規分布に適用した一つの応用例である。

さらに、空隙率における粒子の形状効果は、非球状粒子系²³⁻²⁶の空隙率を計算するときにかかわってくるもので、非常に重要なものである。形状効果を考察するために、極端な問題として、球粒子の場合とそれを破碎した場合とを提議した。その結果、空隙率における粒子の形状効果はある定数因子で表されることが判明した。すなわち、球粒子系における空隙率に定数を掛けることで破碎粒子系の空隙率が与えられることが判明した。

第2項 理論

前節で記述したように、相川ら²²により、任意粒度分布系の空隙率 δ は次式で与えられる。

$$\delta = 1 - p.$$
$$p = \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 r_j^3 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle \langle r^3 \rangle} p_{ji}(\max). \quad (20)$$

ここで、 r_i は*i*-粒子の半径、 $f(r_i)$ は球粒子系の度数分布関数、記号 $\langle \rangle$ は平均値で

$$\langle r^n \rangle = \sum_i r_i^n f(r_i), \quad (21)$$

$p_{ji}(\max)$ は次式で定義される。

$$p_{ji}(\max) = 1 - \delta_{ji}(\min), \quad (22)$$

ここで $\delta_{ji}(\min)$ は*j*-粒子周りが等半径の*i*-球（半径 r_i ）により稠密に囲まれたとき、仮想球の半径 $\sqrt{(r_i + r_j)^2 - r_i^2}$ の範囲内における*j*-粒子周りの空隙率である。式(20)で与えられた式を用いて、任意の粒度分布 $f(r)$ の系の空隙率を計算することができるが、用いる $\delta_{ji}(\min)$ の値は幾何学的解析あるいは数値計算によって計算される。

第3項 実験

実験²⁷には、密度 2.49g/cm³ のガラスによる球ビーズと粉砕ガラスとを用いた。粉砕ガラスの試料は粉砕機を用いて作成した。試験用試料は JIS 標準の 2¹⁴ ふるいを用いてふるい分けし対数正規分布に一致するように混合を行った。充填試験に先立ち、試料のガラス球は 120°C の真空デシケーターの中で 2 時間以上乾燥させた。充填試験は、ホソカワミクロン(株)の粉体試験機を用い、相対湿度 50–60%、室温 20–25°C の室内環境にて実施した。充填試験には内径 50.5mm、深さ 50mm のステンレススチール製円柱形コンテナを用いた。コンテナの充填容積は 100 cm³ である。実験には次の 2 通りの方法を用いた。

- 1) タッピング：粒子は高さ 40mm で容積 130–150 cm³ の内部をプラスチックでカバーしたコンテナに詰め、コンテナをカバーごと 20mm の高低差で 180 回敲いた。
- 2) 棒突き：プラスチックでカバーしたコンテナに粒子を 40–50 cm³ 入れ、径 7mm のガラス棒で 25 回突き、40–50 cm³ の粒子を加えて同じくガラス棒で突き、さらに 40–50 cm³ の粒子を加えて同じようにガラス棒で突くことを繰り返した。

充填操作後にプラスチックカバーを外して、コンテナの高さより盛り上がった粒子はステン

レス鋼製の刃で高さをならすようにして取り除いた。このようにして充填した粒子の空隙率を決定するために、コンテナ中の粒子の総重量の測定を行った。

第4項 実測値と理論計算値との比較

対数正規分布関数は次式で与えられる。

$$f(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln r_i - \ln \langle r \rangle}{\ln \sigma} \right)^2 \right], \quad (23)$$

ここで、 σ は標準偏差である。函数 $f(r_i)$ を標準偏差 σ の値ごとに計算した結果を図 10 に示す。

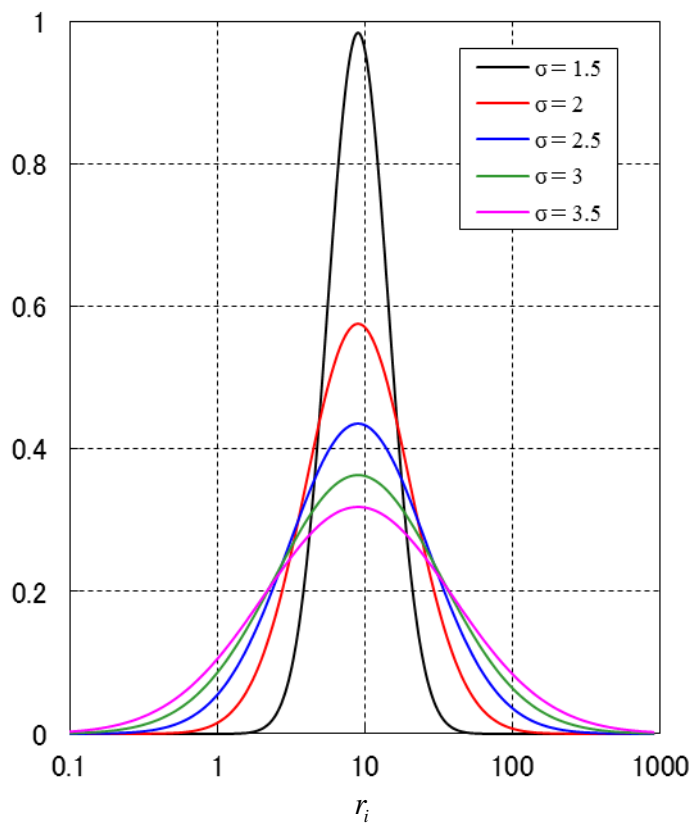


図 10 種々の標準偏差 σ の値における対数正規分布函数

式(23)を式(20)に代入することにより σ の函数としての空隙率は図 11²⁷ に示すように計算される。理論曲線の σ 依存性は定性的にも定量的にも実験結果との整合性があった。ガラス球の最小径と最大径との隔たりの範囲がきわめて広いため、微小な粒子が巨大粒子の間をすり抜けて底のほうに落ちることによる粒子分布の偏析が生じる。したがって大体 $\sigma \geq 2.5$ の範囲ではこのような偏

析により、均一なランダム充填状態を形成することがきわめて困難となるため、この範囲の空隙率は実験では確認できない。

粒子の形状効果を解析するために、極端な例として、図 12²⁷ に示すような破碎ガラスの試料を作成した。これらの試料の空隙率の実測値を図 13²⁷ に示すが、図の曲線は球粒子の理論空隙率を 1.25 倍にしたものである。破碎ガラスの空隙率が球粒子に比べて増大する主な因子が定数係数 $n = 1.25$ で表され、これが図 13 に示すような粒子形状効果の特徴づけるものである。粒子形状効果 n は粒子系の統計的粒子形状を反映するものであると考えられる。種々の粒子系の各々の統計的粒子形状に対応する因子 n は実験により決定されなければならない。

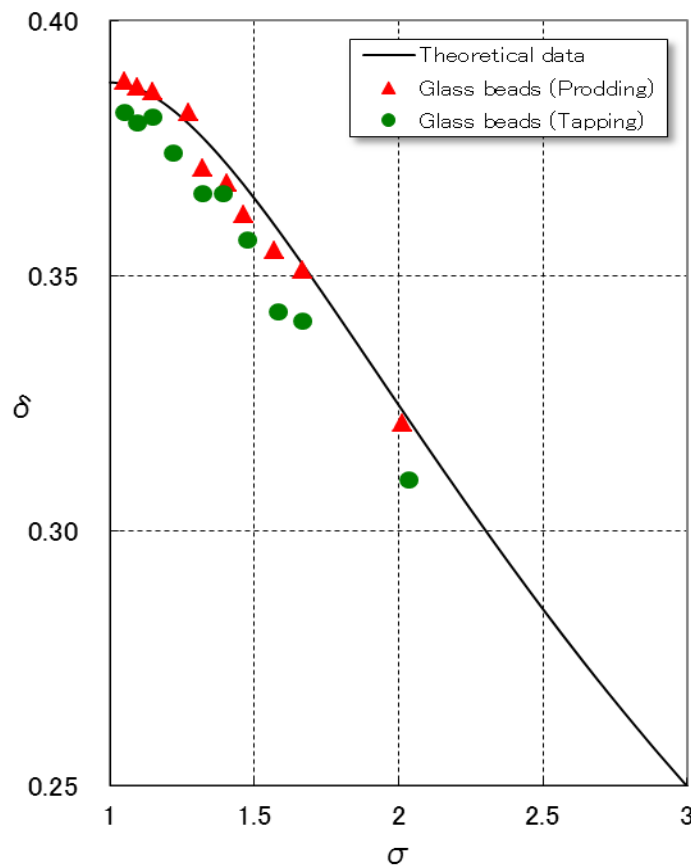


図 11 対数正規分布の理論空隙率と、ガラス球による空隙率の実験値との比較。

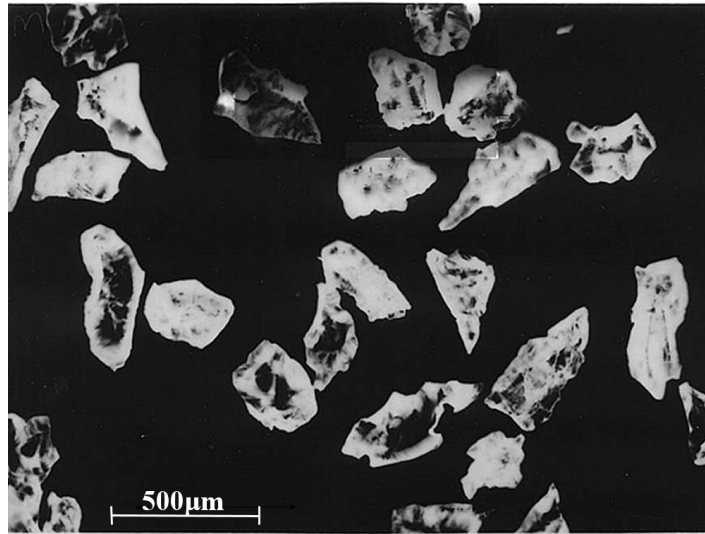


図12 破碎ガラスの電顕写真

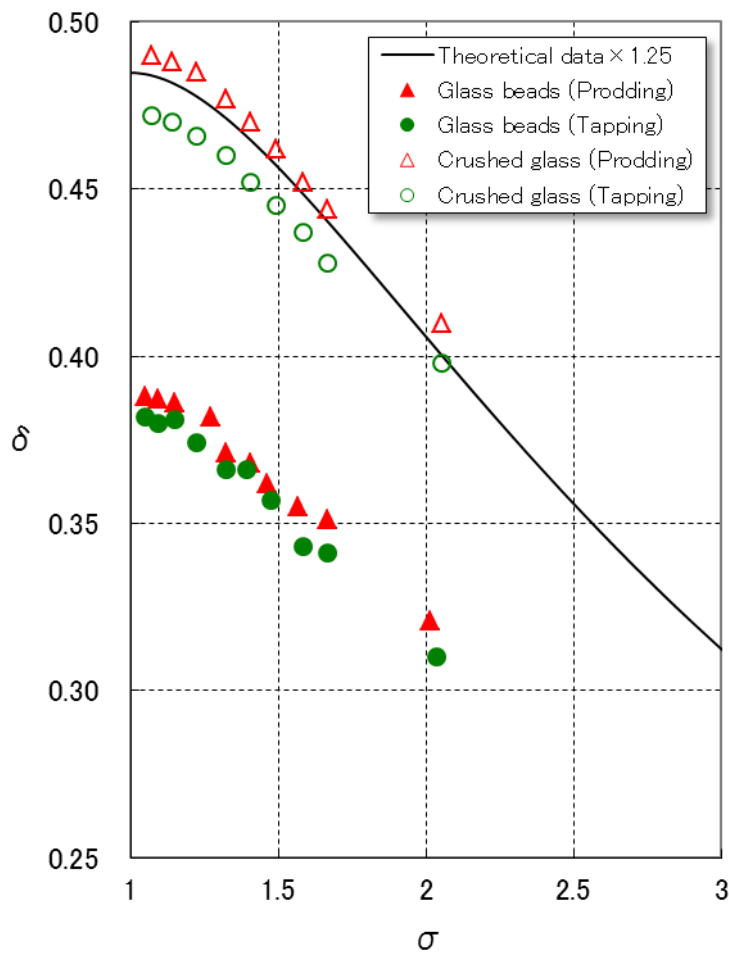


図13 破碎ガラス系の空隙率の実測値と、球粒子系の理論空隙率を1.25倍したものとの比較

ここで、第2章 第1節 図17の円形度と空隙率の相関を用いると、図14の関係がプロットされる。図中菱形のデータはM.Suzukiによるものである。破碎ガラスの空隙率◇と、球の空隙率●とを結ぶ関係が線形と仮定すると、任意の円形度における空隙率が計算され、円形度と空隙率の相関が明らかになる。しかしながらこれが線形であるか否かはあらゆる円形度の試料によるデータの蓄積によって現象論的に決定しなければならない問題であり、今の段階では◇と●とを結ぶ関係を決定することはできない。

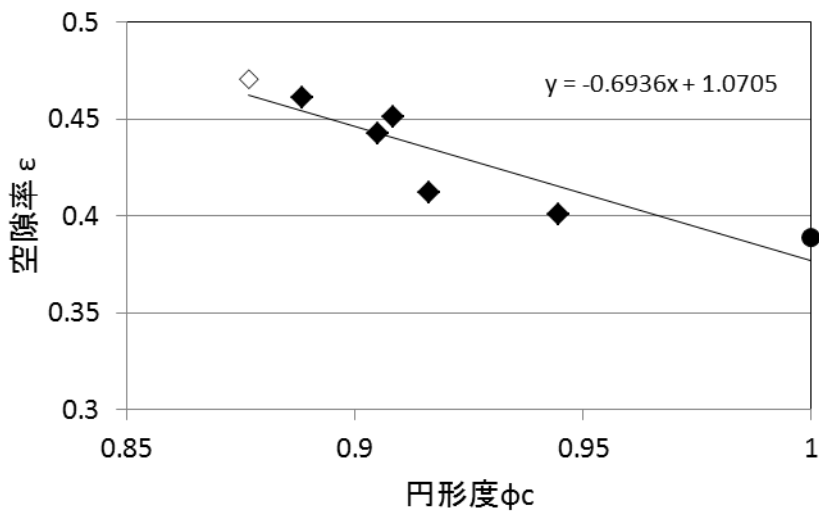


図 14 空隙率と円形度との相関

第5項 結論

任意の粒度分布をもつ充填球粒子の空隙率の理論を、対数正規分布をもつ充填球粒子に適用した。その結果、理論計算結果は定性的かつ定量的に実験結果とよく一致した。さらに、対数正規分布をもつその他の系として破碎ガラスからなる系の空隙率の実測値は、球粒子系の理論値を $n = 1.25$ 倍したものに一致した。破碎ガラスの円形度（等面積の円の周長／その粒子の周長）は大体 0.88 である。もし、この係数 n とそれに相当する粒子形状との統計的な関係が経験的に明らかになれば、レオロジー分野において、種々の形状をもつ粒子系の空隙率を計算する上で非常に有用なものとなると考えられる。

第3節 充填率計算ソフトとセメント配合への応用

第1項 充填率計算ソフトの作成

第1節で展開した理論に基づき、一般に粒度分布をもつ粒子系組成物を混合した系について充填性を求める数値解析ソフトの作成を行った。各組成物の粒度分布、密度、質量混合比を入力すると、充填率、空隙率、および平均配位数の情報が出力される。組成物は20種類まで入力できる。また、任意に選択した2種類の組成物の混合比を変えた充填率（および空隙率）のグラフ表示は図15の中のグラフに示すように任意の混合比で充填率が計算される。また、任意に選択した3種類の組成物については三元系図を作成するオプションをつけた。

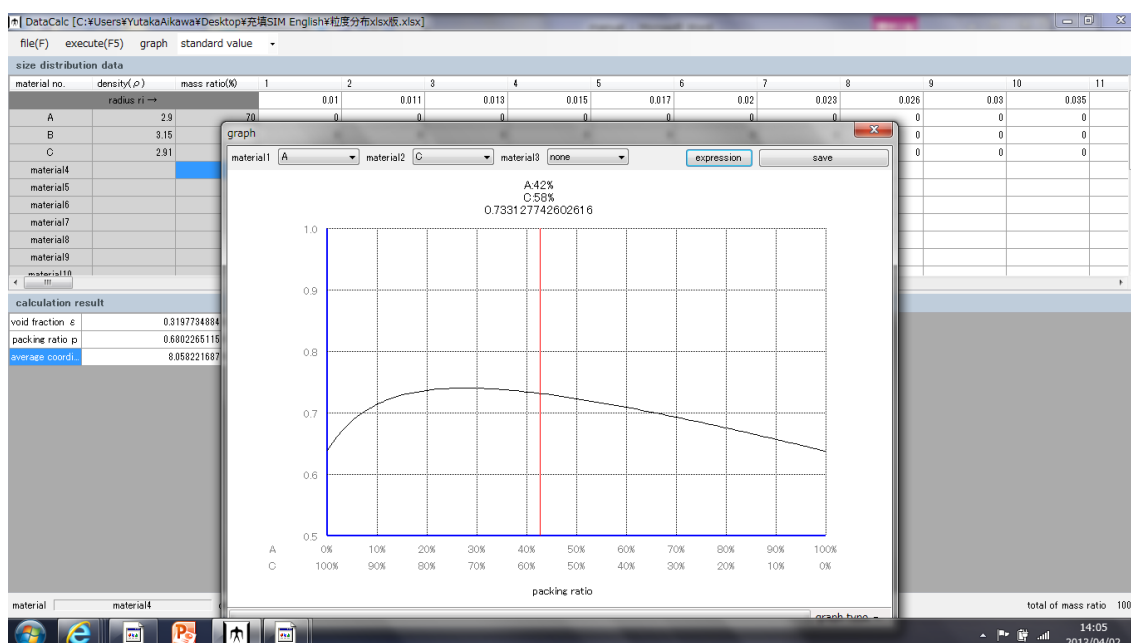


図15 充填率計算ソフト

これにより、各組成物の粒度分布が、実測値や任意の関数で与えられる場合に、密度と混合質量比を入力すれば充填率等の物理量を計算することができる。また、粒度分布が数学的に任意の関数で与えられる場合には、第2節で示したように例えば粒度分布が対数正規分布でその標準偏差を変えることで充填率の変化を予測することができるようになった。

例. 三種類の粒子を混合した系の充填率

半径比 $A : B : C = 1 : 2 : 5$

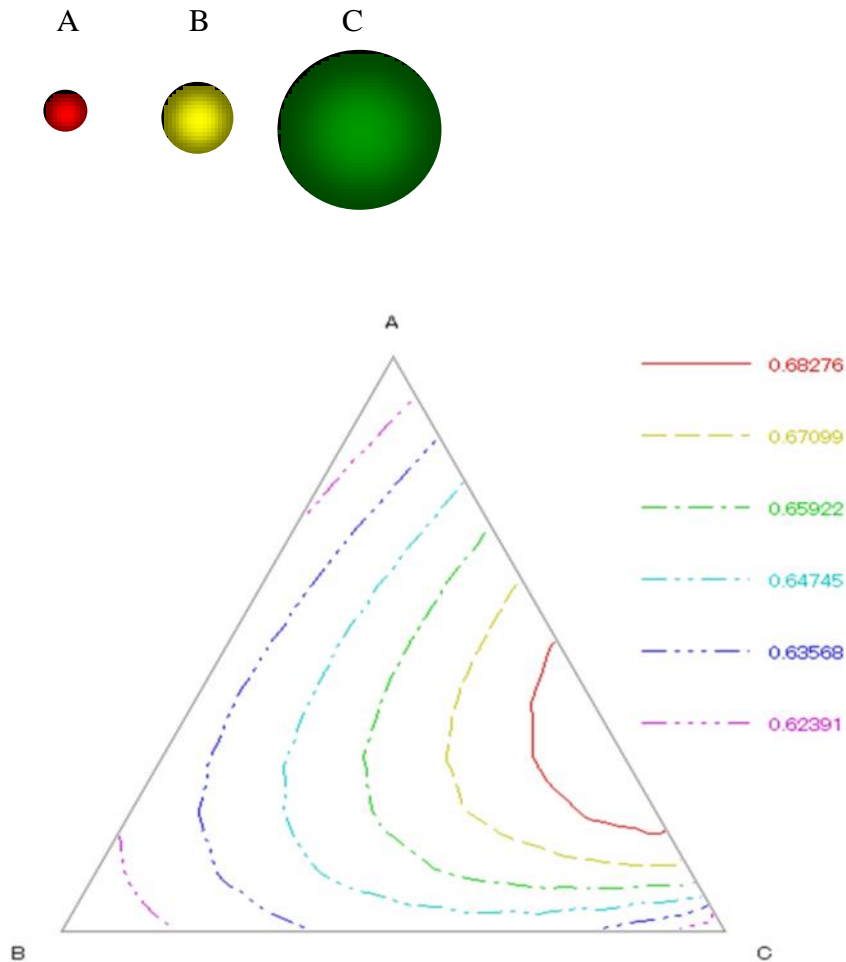


図 16 径が異なる 3 種類の球粒子 A, B, C (半径比 1:2:5) のランダム充填における理論充填率

このような系については、実際に 3 種類の粒径の粒を三元系図の各点ごとに配合して充填率を計測するという手間のかかる実験が行われてきたが、図 16 のように数値計算で結果を出せるようになった。A-C 線上は半径比 1:5 の 2 粒子系であり、第 1 節の 図 6 に相当する。

第2項 コンクリート材料の配合と充填率

コンクリート材料の配合は、セメント、細骨材、および粗骨材からなる。例として、セメント、細骨材、および粗骨材の粒度分布が図 17 で与えられる場合に、3 元系の充填率を計算した結果を図 18 に示す。

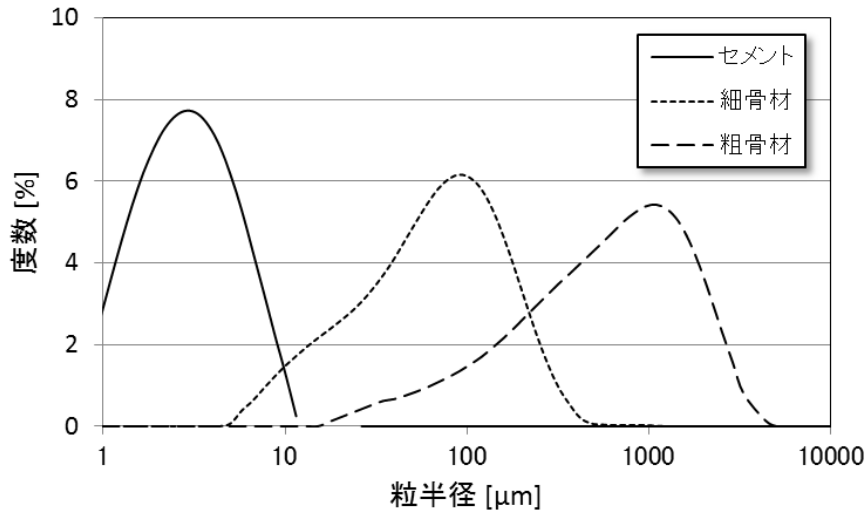


図 17 セメント、細骨材、および粗骨材の粒度分布の例。

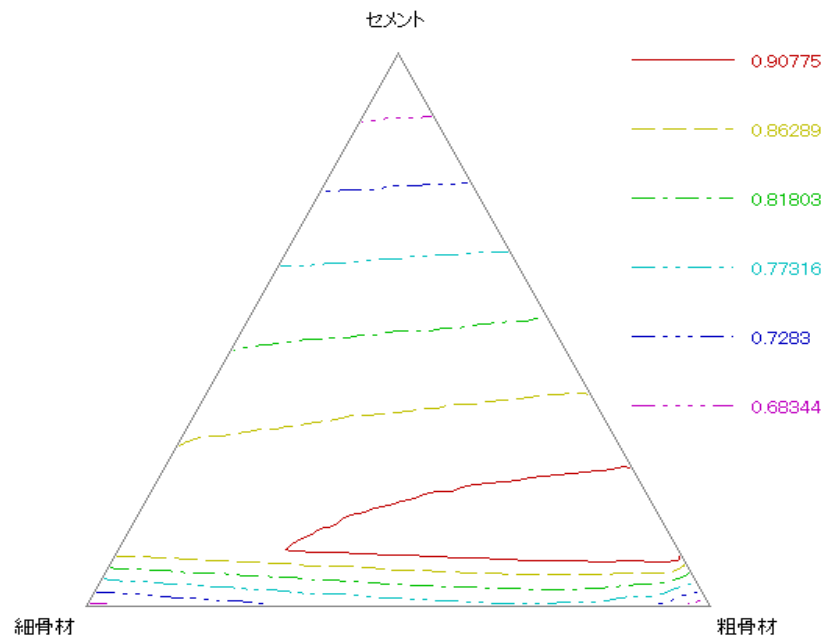


図 18 各々図 13 で与えられる粒度分布をもつセメント、細骨材、および粗骨材の混合系の充填率の計算結果

コンクリートの強度を上げるためには、水和反応後の空隙率をできるだけ小さく抑えなければならない。そのためには配合時の充填率をできるだけ高く設定する必要がある。図 18 の場合、充填率が 90% を超えるのは赤線で囲まれた部分で、このときのセメントの配合比は大体 2 割である。水セメント比一定で、充填率とスランプ比にある一定の関係があるときは、あらかじめ各材料の粒度分布を測定しておく、充填率からスランプ比を割り出すことができる。また、細骨材や粗骨材の種類が変わる場合には、その粒度分布データを測定して充填率ソフトに入力すれば、充填率データが得られ、所望のスランプ比を与える配合を決めることができる。将来的には粒度分布測定装置と充填率計算ソフトを組み合わせて、自動的にスランプ比を割り出すような装置を作成することが可能であると考えられる。

注. セメントに混合材を含む場合に 3 元系図で充填率分布を求める場合は、あらかじめ(19)式でセメント+混合材の粒度分布を求めておいてから、セメントの粒度分布として入力をする。

第 2 章 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 **45**, 57-60 (1993)
2. J. D. Bernal and J. L. Finney: Random close-packed hard-sphere model. II. Geometry of random packing of hard spheres, *Discuss. Faraday Soc.* **43**, 62-69 (1967)
3. G. D. Scott and D. M. Kilgour: The density of random close packing of spheres, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2**, 863-866 (1969)
4. D. J. Adams and A. J. Matheson: Computation of Dense Random Packings of Hard Spheres, *Chem. Phys.* **56**, 1989-1994 (1972)
5. A. J. Matheson: Computation of a random packing of hard spheres, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 2569-2576 (1974)
6. K. Takenaka, K. Imura, M. Suzuki, and M. Hirota: Shape Effects of the Yield Locus on the Rankine Coefficient, *Adv. Powder Technol.* **19**, 25-37 (2008)
7. S. Liu and Z. Ha: Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures, *Powder Technol.* **126**, 283-296 (2002)
8. D. Pinson, R. P. Zou, A. B. Yu, P. Zulli and M. J. McCarthy: Coordination number of binary mixtures of spheres, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 457-462 (1998)
9. R. Y. Yang, R. P. Zou, and A. B. Yu: Computer simulation of the packing of fine particles, *Phys. Rev. E.* **62**, 3900-3908 (2000)

10. J.A.Dodds: The porosity and contact points in multicomponent random sphere packings calculated by a simple statistical geometric model, *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 317-327 (1980)
11. T. Stovall, F. de Larrard, and M. Buil: Linear packing density model of grain mixtures, *Powder Technol.* **48**, 1-12 (1986)
12. A. B. Yu, and N. Standish: An analytical- parametric theory of the random packing of particles, *Powder Technol.* **55**,171-186 (1988)
13. J. S. Marshall and V. K. Dhir: On the prediction of porosity of beds composed of mixtures of spherical particles, *Chem. Eng. Commun.* **48**, 261-285 (1986)
14. R. P. Zou, C. L. Feng, J. Q. Xu, and A. B. Yu: Prediction of the Porosity of Multicomponent Mixtures of Wet Coarse Spheres, *Ind.Eng.Chem.Res.* **44**, 8401-8408 (2005)
15. A. B. Yu and N. Standish: Estimation of the porosity of particle mixtures by a linear-mixture packing model, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1372-1385 (1991)
16. A. B. Yu, J. Bridgwater, and A. Burbidge: On the modelling of the packing of fine particles, *Powder Technol.* **92**,185-194 (1997)
17. N. Ouchiyama and T. Tanaka: Porosity of a mass of solid particles having a range of sizes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**, 66-71 (1981)
18. N. Ouchiyama and T. Tanaka: Porosity estimation from particle size distribution, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **25**, 125-129 (1986)
19. M. Suzuki, and T. Oshima: Estimation of the co-ordination number in a two-component mixture of cohesive spheres, *Powder Technol.* **36**, 181-188 (1983)
20. M. Suzuki, and T. Oshima: Estimation of the co-ordination number in a two-component mixture of cohesive spheres, *Powder Technol.* **35**, 159-166 (1983)
21. M. Suzuki, H. Kada and M. Hirota: Estimation of the co-ordination number in a two-component mixture of cohesive spheres, *Adv. Powder Technol.* **10**, 353-365 (1999)
22. Y.Aikawa, M.Inoue and E.Sakai: Fundamental theory of void fraction of cohesive spheres with size distribution and its application to multi component mixture system, *Journal of the Ceramic Society of Japan.*, **120** [1], 21-24 (2012).
23. 椿 淳一郎、神保元二、和出良一：粉粒体の形状特性に関する一研究, 材料 第24巻 第262号 38-42 (1975)
24. 鈴木道隆：フラクタル次元と粉体工学への応用, 粉体工学会Vol.27 No.10 33-38 (1990)
25. 酒井達雄、藤川雅史、S.E.Laurich-McIntyre、R.C.Bradt：Richardson効果に基づくセラミックス粒子の形状不規則性に関する定量的解析法, 材料 Vol.41 No.470 1605-1610 (1992)

26. 杉本益規、山本健市、宮島俊明、川上隆司：粒子群の充填・排出特性に及ぼす粒子形状の影響, 粉体工学会 Vol.33 15-22 (1996)
27. Y.Aikawa, M.Suzuki, D.Atarashi and E.Sakai: Fundamental theory of void fraction of cohesive spheres with logarithmic normal size distribution, *Journal of the Ceramic Society of Japan.*, **120** [10] 417-419 (2012).

第3章 充填理論の応用

第1節 クラスタがある場合の充填率

第1項 導入

前章の粒子充填は、粒子系の粒子間に引力のような相互作用がなく、ほぼ理想的なランダム充填を前提としている。しかし実際には、様々な材料において複数の粒子が凝集してクラスタを形成している場合が多く見受けられる¹。この章では、クラスタが発生した場合の理論的な取扱いについて考察を行う。また、充填率の粒子形状依存性を考察するにあたり、形状が楕円球の場合にアスペクト比と充填率の関係について理論解析を行なったので、その結果を報告する。

第2項 粒子系がクラスタをもつ場合の解析

一般に粒子系の分散が完全でないときは、粒子の凝集すなわちクラスタが生じることはよく知られている。クラスタは粒子系の一部が凝集した集合体であるが、クラスタを、空隙をもつ粒子とみなすと、これらクラスタの集まりがさらに粒度分布をもつと考えられる。

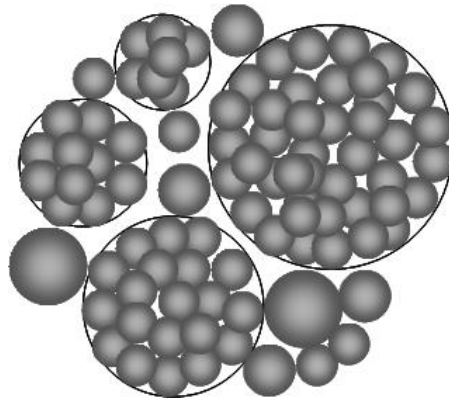


図1 粒子とクラスタの混合系の模式図

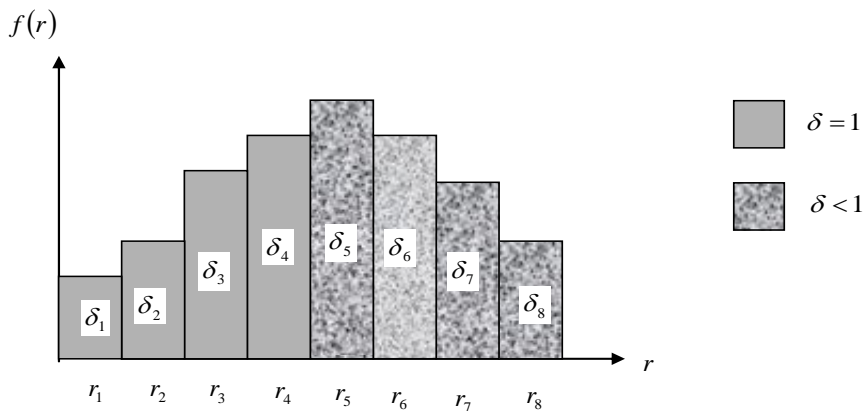


図2 粒子 ($\delta=1$) とクラスタ ($\delta<1$) の混合系の粒度分布。 δ は空隙率を表す。

すなわちクラスターをもつ粒子系の解析は、一般に空隙をもつ粒子の集合体の解析であるといえる。図 1 にクラスターを持つ粒子系の模式図を示す。図 2 はこの粒子系の粒度分布であるが、粒子がある大きさ以上になるとクラスター、すなわち粒子内に空隙があることを示す。

この図式モデルはほんの一例に過ぎないが、一般に、粒度分布をもつ球粒子系でクラスター*i* (近似的にクラスターを内部に空隙のある球とみなす) の内部空隙率を δ_i とおく。 δ_i は粒子 *i* を構成する小粒子の粒度分布 f_i により一義的に決定される。第 2 章²で行った考察をもとにして、図 3 に半径 r_j のクラスター (球近似) 周りに、半径 r_i のクラスターが密集した状態を示す。 V_1 および V_2 の定義は第 2 章 図 2 と同一とする。半径 r_j 粒子と、これと中心を同じくする半径 $R' = \sqrt{(r_i + r_j)^2 - r_i^2}$ の仮想球との間の空隙を求めるのであるが、まず、この空間に属する半径 r_i 粒子の体積の総計 V_i は、

$$V_i = \frac{4}{3}\pi(R'^3 - r_j^3) - (V_1 + V_2)$$

で与えられる。 V_i に含まれる空隙の体積は、 $V_i\delta_i$ である。したがって、仮想球内の空隙率 δ_{ji}^* は、半径 r_j 粒子の体積を V_j 、仮想球の体積を V とおき、半径 r_i および半径 r_j のクラスターがともに内部に空隙が無い場合とした場合の仮想球内の空隙率 δ_{ji} を用いると、

$$\begin{aligned} \delta_{ji}^*(min) &= \frac{V_1 + V_2 + V_i\delta_i + V_j\delta_j}{V} \\ &= (1 - \delta_i)\delta_{ji}(min) + \left(1 - \frac{r_j^3}{((r_i + r_j)^2 - r_i^2)^{3/2}}\right)\delta_i + \frac{r_j^3}{((r_i + r_j)^2 - r_i^2)^{3/2}}\delta_j \end{aligned}$$

となる。

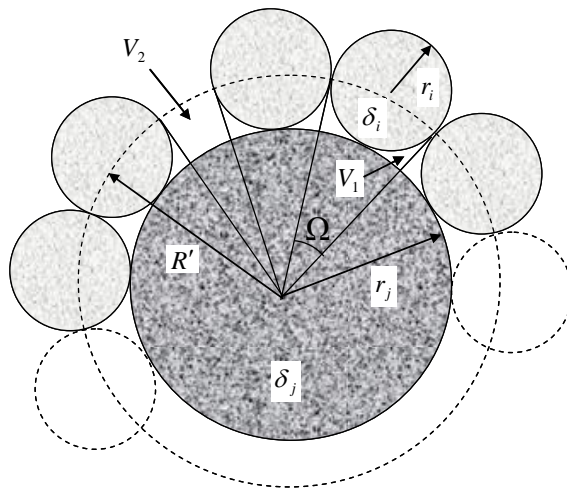


図 3 半径 r_j のクラスター球に直接接触する半径 r_i のクラスター球による充填

したがって、粒度分布 $f(r)$ をもち、各々の粒子が空隙率 δ_i をもつ粒子系の空隙率 δ は、次式で与えられる。

$$\delta = \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 r_j^3 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle \langle r^3 \rangle} \delta_{ji}^*(min) \quad (1)$$

ただし、

$$\delta_{ji}^*(min) = (1 - \delta_i) \delta_{ji}(min) + \left(1 - \frac{r_j^3}{((r_i + r_j)^2 - r_i^2)^{3/2}} \right) \delta_i + \frac{r_j^3}{((r_i + r_j)^2 - r_i^2)^{3/2}} \delta_j$$

第3項 粒子系がクラスターをもつ系の混合系

まず簡単のため、粒子内に空隙をもち、粒度分布がそれぞれ $f_1(r)$ 、 $f_2(r)$ で与えられる2種類の粒子系1および粒子系2を混合する場合について考察を行う。図4にそれぞれの粒子系の度数分布の模式図を示す。(a)、(b)を混合した場合、度数分布は模式的に(c)のようになる。

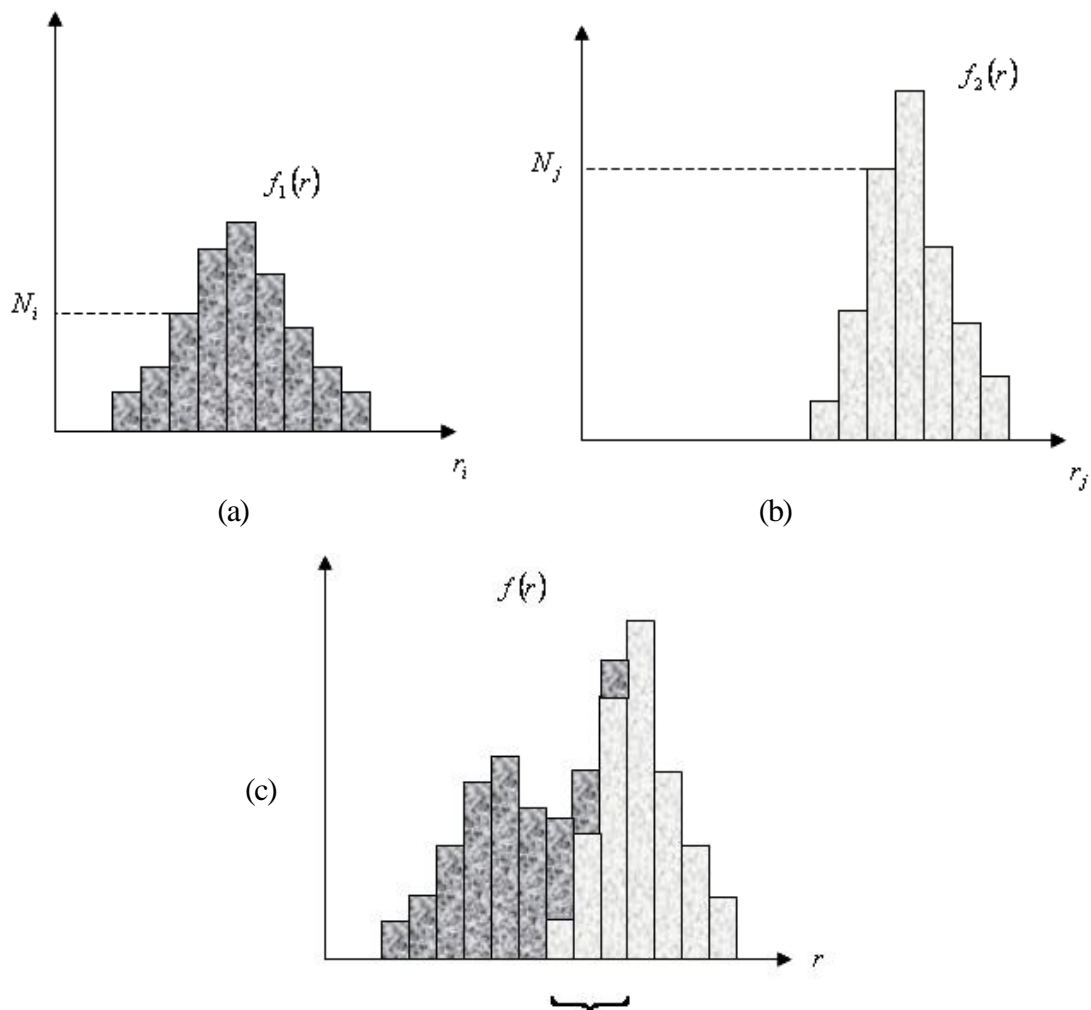


図4(a) 粒度分布 f_1 もつクラスター (b) 粒度分布 f_2 もつクラスター (c) f_1 と f_2 の混合系

この混合系の $f(r)$ は単に混合系の度数分布を表しており、混合比をも考慮した度数分布の一般式は既に求めたように次式で与えられる²。

$$f(r_i) = \frac{\sum_j p_j V_j f_j(r_i)}{\sum_j \frac{p_j V_j}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}} / \sum_j \frac{p_j V_j}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}$$

一般に、粒子系1と粒子系2とで材質が異なる場合、同一の半径に属する粒子で両者の内部空隙率が異なる領域が出てくる。これは図4(c)の括弧で示す領域であり、ここでは同一の半径で異なる空隙率をもつ粒子が混合しているために、 $f(r)$ だけを考えたのでは、混合系の空隙率を正しく算出することができない。そこで、混合領域における半径 r_i の粒子の空隙率の平均 $\langle \delta_i \rangle$ を求める必要がある。半径 r_i における粒子系1と粒子系2に属する粒子数 $N_1^{(i)}$ および $N_2^{(i)}$ は、

$$N_1^{(i)} = \frac{p_1 V_1 f_1(r_i)}{\frac{4\pi}{3} \sum_i r_i^3 f_1(r_i)}$$

$$N_2^{(i)} = \frac{p_2 V_2 f_2(r_i)}{\frac{4\pi}{3} \sum_i r_i^3 f_2(r_i)}$$

で与えられる。ただし、 p_1 および p_2 は、それぞれ粒子系1および粒子系2の個々の粒子内部の空隙率を考えない充填率である。したがって、粒子系1および粒子系2に属する粒子 r_i の空隙率をそれぞれ $\delta_1(r_i)$ および $\delta_2(r_i)$ とおくことにより、平均の空隙率は、

$$\begin{aligned} \langle \delta_i \rangle &= \frac{N_1^{(i)} \delta_1(r_i) + N_2^{(i)} \delta_2(r_i)}{N_1^{(i)} + N_2^{(i)}} \\ &= \frac{\sum_{j=1}^2 \frac{p_j V_j f_j(r_i) \delta_j(r_i)}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}}{\sum_{j=1}^2 \frac{p_j V_j f_j(r_i)}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}} \end{aligned}$$

これを任意の数の粒子系について一般化すると、次式が得られる。

$$\langle \delta_i \rangle = \frac{\sum_j \frac{p_j V_j f_j(r_i) \delta_j(r_i)}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}}{\sum_j \frac{p_j V_j f_j(r_i)}{\sum_k r_k^3 f_j(r_k)}}$$

ここで $f(r_i)$ は混合系の粒度分布である。したがって混合系の空隙率は次式で与えられる。

$$\delta = \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 r_j^3 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle \langle r^3 \rangle} \delta_{ji}^*(min) \quad (2)$$

$$\delta_{ji}^*(min) = (1 - \langle \delta_i \rangle) \delta_{ji}(min) + \left(1 - \frac{r_j^3}{((r_i + r_j)^2 - r_i^2)^{3/2}} \right) \langle \delta_i \rangle + \frac{r_j^3}{((r_i + r_j)^2 - r_i^2)^{3/2}} \langle \delta_j \rangle$$

粒子がより小さい粒子系からなるクラスターの場合でも、粒子の充填が点接触の場合、全表面積は全粒子の表面積の総和となる。

第4項 クラスター内に融合が生じる場合

粒子系がクラスターを持つ場合、実際には、下図に示すように、クラスター内で焼結や化学反応によって粒子間の融合が生じることにより、クラスター内部の空隙率が減少するのが一般的である。

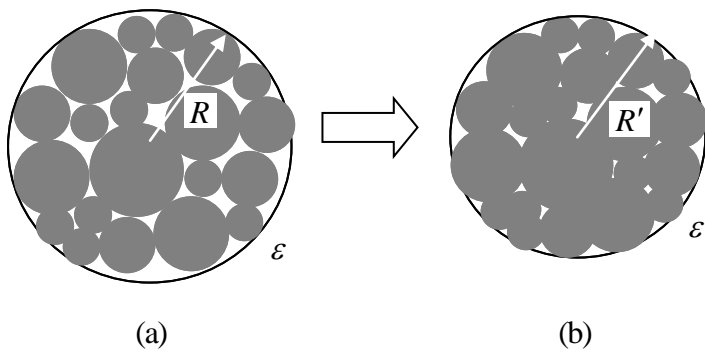


図 5 クラスター内の焼結や化学反応による空隙率の変化 (a) 反応前で、半径 R 、空隙率 ε (b) 反応後で半径 R' 、空隙率 ε'

図 5 のクラスターを構成する粒子の粒度分布を $f(r_i)$ とおくと、個々の粒子の表面積および体積の平均値はそれぞれ

$$\bar{s} = 4\pi \sum_i r_i^2 f(r_i)$$

$$\bar{v} = \frac{4\pi}{3} \sum_i r_i^3 f(r_i)$$

で与えられる。クラスターの空隙率を ε とおくと (既に見たように ε は $f(r_i)$ から求められる)、クラスターの正味体積は

$$\frac{4\pi}{3} R^3 (1 - \varepsilon)$$

である。したがって、クラスター内の粒子数は

$$N = \frac{\frac{4\pi}{3} R^3 (1 - \varepsilon)}{\bar{v}} = \frac{(1 - \varepsilon) R^3}{\sum_i r_i^3 f(r_i)}$$

であるから、表面積 S_0 は次式で与えられる。

$$S_0 = N\bar{s} = 4\pi R^3 (1-\varepsilon) \frac{\sum_i r_i^2 f(r_i)}{\sum_i r_i^3 f(r_i)}$$

さて、何らかの反応によって粒子間の融合が起こり、クラスター内部の空隙が減少して、クラスターの径が R' 、空隙率 ε' になったとすると、正味体積は変わらないから、

$$\frac{4\pi}{3} R^3 (1-\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} R'^3 (1-\varepsilon')$$

よって、

$$R' = \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon'} \right)^{1/3} R, \quad (\varepsilon' \leq \varepsilon)$$

となる。ここで ε は $f(r_i)$ により一義的に決まる一点接触による粒子系の空隙率であり、変数ではない。空隙率 ε' で半径 R' のクラスターの表面積 S' は、 S_0 の式で R を R' に置き換えると、

$$S = 4\pi \frac{(1-\varepsilon)^2}{1-\varepsilon'} R^3 \frac{\sum_i r_i^2 f(r_i)}{\sum_i r_i^3 f(r_i)}$$

となる。クラスターを構成する粒子の密度を ρ 、質量を m とおくと、

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi R^3 (1-\varepsilon)}$$

であるから、これを用いて S を書き直すと、一つのクラスターの表面積は次式で与えられる。

$$S = 3 \frac{m}{\rho} \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon'} \frac{\sum_i r_i^2 f(r_i)}{\sum_i r_i^3 f(r_i)}$$

ここで、クラスター群 k に粒度分布があるとし、個々のクラスターを構成する粒子について粒度分布と密度が共通であるとする、一つのクラスター j について

$$S_j^{(k)} = 3 \frac{m_j}{\rho} \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon'} \frac{\sum_i r_i^2 f(r_i)}{\sum_i r_i^3 f(r_i)}$$

が成り立つ。ただし、 ε' は一般にクラスターの大きさによって異なるとする。したがって、このクラスター群の表面積は

$$S^{(k)} = \sum_j S_j = \frac{3}{\rho} \sum_j m_j \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon'_j} \frac{\sum_i r_i^2 f(r_i)}{\sum_i r_i^3 f(r_i)}$$

となる。したがって、クラスター群の集合体(1, 2, ..., k, ...)の総評面積は次式で与えられる。

$$S = \sum_k S^{(k)} = 3 \sum_k \sum_j \frac{m_j^{(k)}}{\rho^{(k)}} \frac{1 - \varepsilon^{(k)}}{1 - \varepsilon_j'^{(k)}} \frac{\sum_i r_i^2 f^{(k)}(r_i)}{\sum_i r_i^3 f^{(k)}(r_i)} \quad (3)$$

ここで、2種類の二酸化チタン粉末すなわち10nm材および75nm材の混合について考察を行う。図6に模式的に示すように、両者の材質は同一で、75nm材は、10nm材の粒子がクラスターを形成する。10nm材および75nm材の粒度分布の測定結果を図7に示す。これは大粒子が小粒子によるクラスターを形成している例である。

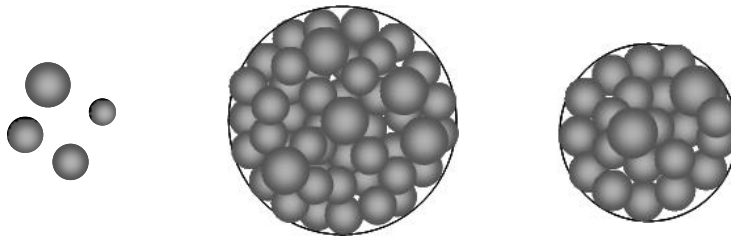


図6 径10nm材および、それにより作られるクラスターである径75nm材の模式図。ただし各々の粒子とクラスターは粒度分布をもつ。

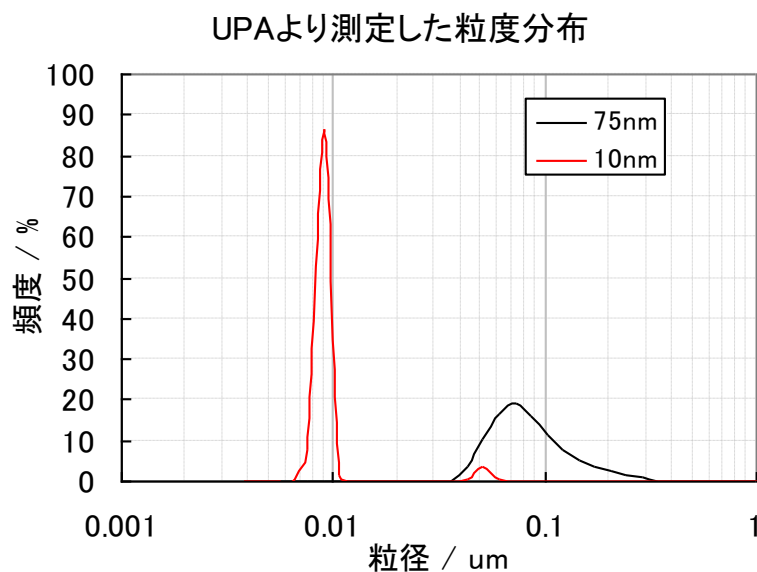


図7 UPAにより測定した、10nm材および75nm材の粒度分布

75nm 材に 10nm 材を混合した場合の混合比に対する全体の充填率の計算結果を図 8 に示す。ただし、図中黒線は 75nm 材を構成する各々のクラスター内で 10nm 材粒子が測定値のような粒度分布をもってパッキングしているとして計算した。この結果、内部空隙の無い 75nm 材だけによる充填率は 10nm 材のみの充填（質量混合比 100%）の充填率に対して低くなる。黒線は、75nm クラスター内に空隙が無いとした場合で、このときは 2 粒子系混合の場合に見られるような特徴的なピークをもつ。75nm クラスター内で、10nm 粒子の融合により隙間が減少して単なるパッキングよりも空隙率が小さくなる場合を想定し、クラスター内の空隙率が 0.1 および 0.2 の場合について計算した結果をそれぞれ赤線および黄線で示す。これらの結果から、粒子系内に何らかの要因でクラスターが発生した場合、全体の充填率は低下する傾向にあることが明らかである。

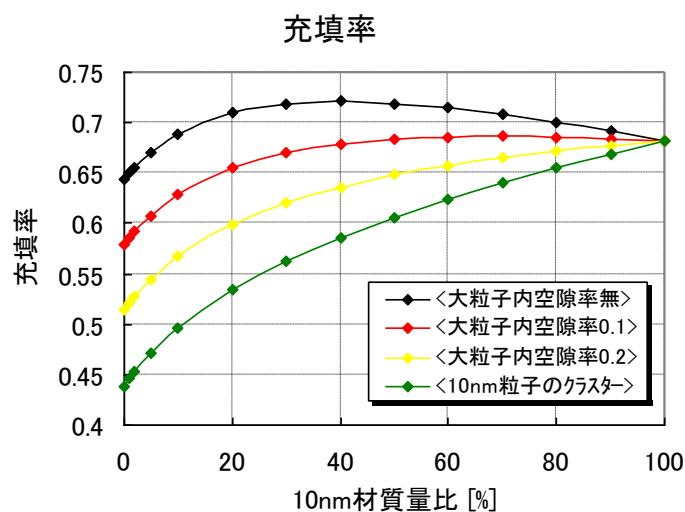


図 8 75nm 粒子について緑は 10nm 粒子によるクラスターの場合、黒は単一物質の場合、赤と黄はそれぞれ内部空隙率 0.1 および空隙率 0.2 の場合で、横軸が全体に占めるクラスターでない 10nm 材の割合。

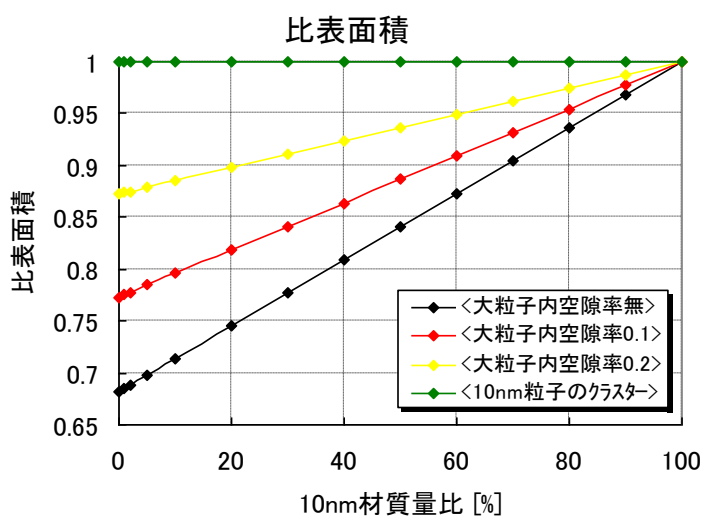


図 9 図 8 の黒、赤、黄、緑線に対応する比表面積の計算結果

図 8 の各々の場合に応じて式(3)によって計算した比表面積を図 9 に示す。比表面積とは、75nm 材（図中大粒子と記す）が 10nm 材からなるクラスターの場合の表面積に対する比率であり、何らかの要因でクラスターの空隙率が低下すると、当然、表面積も低下する。ここで、充填率と比表面積の積をとると、図 10 に示すように、75nm 粒子内の空隙率によらずに混合比に対して図のような変化を示す。

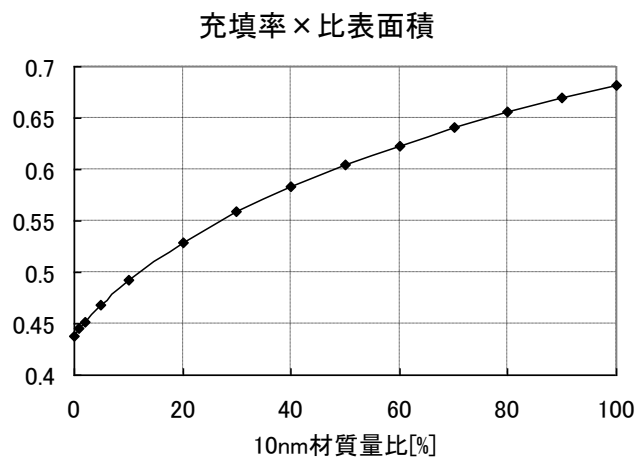


図 10 10nm 材の混合比率に対する充填率と比表面積との積の値

次に、どちらも 10nm 材粒子系（粒子内には空隙は無いとする）からなる、75nm 材および 20nm 材の混合系の充填率と表面積を求める。ただし、75nm 材および 20nm 材を構成する粒子内の空隙率は、どちらも 10nm 材粒子によるクラスターであるから、空隙率の最大値は 10nm 材粒子の点接触パッキングにおける空隙率である。図 11 はこれら粒子系の粒度分布を示すが、実際に混合するのは 20nm 材（青色）および 75nm 材（黒色）である。

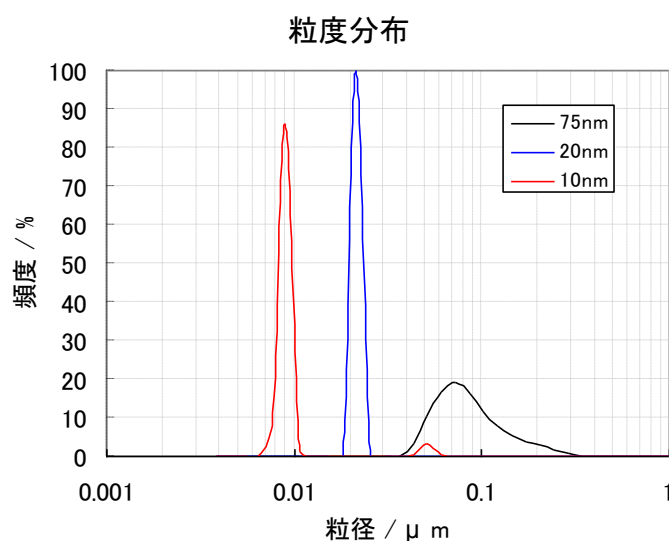


図 11 75nm 材（黒線）および 20nm 材（青線）およびクラスターのもとなる 10nm 材（赤線）の粒度分布

まず、75nm 材および 20nm 材を構成の内部は 10nm 材の粒子で構成されるがどちらも内部空隙率が等しいとして、両者を混合した場合の充填率を図 12 に、それに対応する比表面積を図 13 に示す。混合する材料の粒子の空隙率が等しい場合、比表面積は混合比に無関係で一定値をとる。

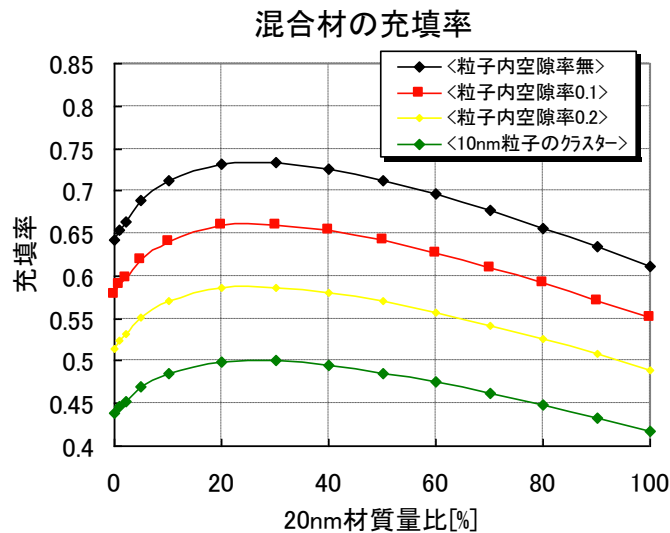


図 12 75nm および 20nm 粒子内に空隙が無い場合(黒線)、10nm 材によるクラスターの場合(緑線)、および、10nm 材が融合して内部空隙率がそれぞれ 0.1 および 0.2 になった場合 (それぞれ赤線および黄線)。

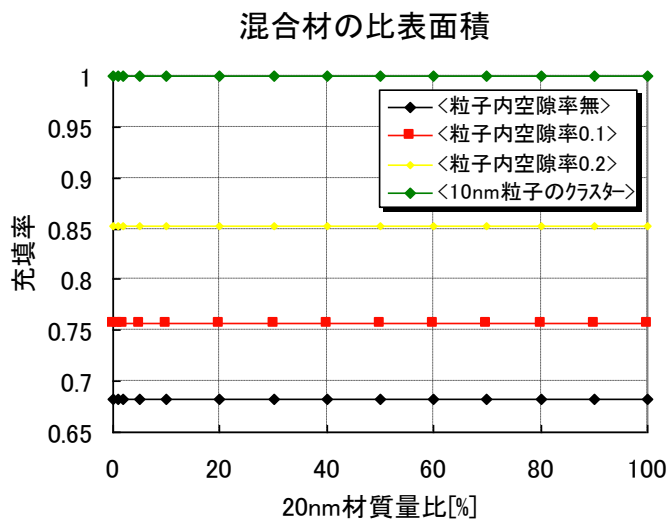


図 13 図 12 の各々の試料 (黒線、赤線、黄線、緑線) に対応する比表面積

ここで、充填率と比表面積の積をとると、クラスターの内部空隙率に無関係に、混合比に対して図 14 のような変化を示す。

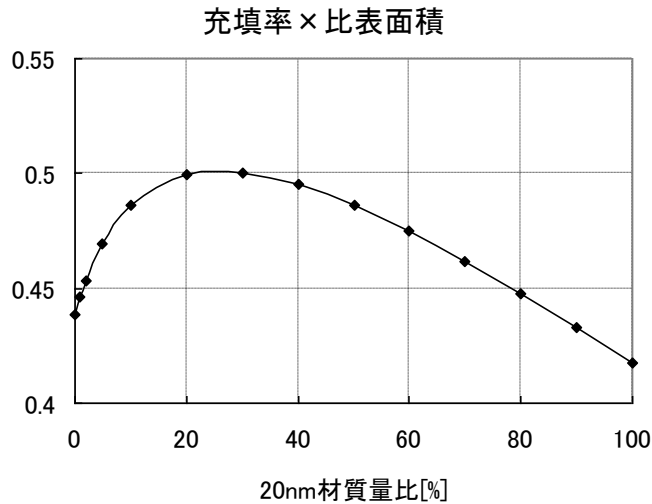


図 14 充填率と比表面積との積の 20nm 材混合比依存性

この結果は、色素増感型太陽電池の電極構造への応用が期待されている。太陽電池の実効効率は、電極の導電性と電極内における色素の濡れ性との兼ね合いで決まる。すなわち、充填率が高いほど導電率が増すが比表面積の減少により色素の濡れ性が悪くなり、逆に充填率が低いと導電性は減少するが比表面積の増加によって色素の濡れ性が増す。したがって、両者の積は実効効率に直接関係する。電極として二酸化チタン 75nm 材および 20nm 材の混合材を用いると、(充填率 × 比表面積) と、太陽電池の実効効率とが、図 15 に示すようによい相関を示す。まだ実測値は少ないが、今後充填理論の応用が期待される分野である。

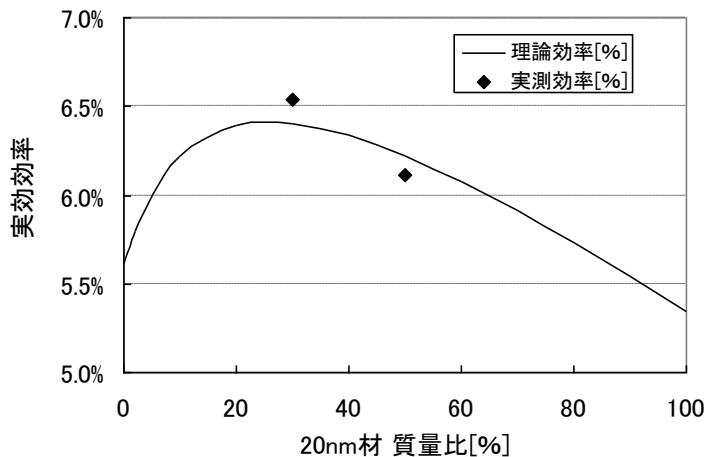


図 15 充填率と比表面積の積が実行効率に比例すると仮定し、20nm 材の混合率依存性をプロットしたものが図中の実線である。実際に測定した実行効率も示す。

第5項 クラスタ内にパッキングによる空隙以外の空隙がある場合

クラスタ内に空隙がある場合について考察を行う。これは、点接触パッキングのクラスタ内部に半径 Δr のクラスタが生じた場合で、この空隙が生じたことによる質量の増減は無いものとする。

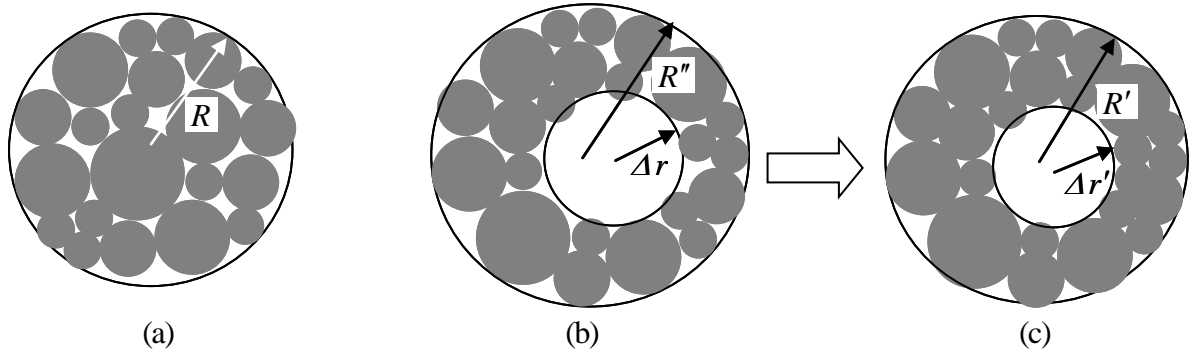


図 16 (a) 半径 R の球状クラスタ (b) クラスタ内部に半径 Δr の空隙が生じた場合でこのときの半径 R'' (c) クラスタの部分融合した場合。クラスタ半径 R' でこのときの内部の空隙半径を $\Delta r'$ とする。

図 16 (a) の内部に半径 Δr の空隙が生じたために(b)のようにクラスタの半径が増大して R'' になるとする。このときクラスタ内の点接触パッキングが保たれるとすると体積は変化しないから、

$$\frac{4\pi}{3}(R''^3 - \Delta r^3) = \frac{4\pi}{3}R^3$$

$$\therefore R''^3 = R^3 + \Delta r^3$$

である。(a)の空隙率を ε 、(b)の全体としての空隙率を ε'' とおくと、

$$\frac{4\pi}{3}R''^3(1 - \varepsilon'') = \frac{4\pi}{3}R^3(1 - \varepsilon)$$

$$\therefore \varepsilon'' = \frac{\varepsilon + \left(\frac{\Delta r}{R}\right)^3}{1 + \left(\frac{\Delta r}{R}\right)^3}$$

ここで、内部に生じた空隙のみによる空隙率を $\Delta\varepsilon$ とおくと (パッキングの ε には無関係)

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\Delta r}{R''}\right)^3 = \left(\frac{\Delta r}{R}\right)^3 \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta r}{R}\right)^3}$$

であるから、

$$\left(\frac{\Delta r}{R}\right)^3 = \frac{\Delta \varepsilon}{1 - \Delta \varepsilon}$$

したがって、次式が得られる。

$$\varepsilon'' = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\Delta \varepsilon \quad (4)$$

次に(c)のように、クラスター内の点接触パッキング状態の粒子系が互いに融合する場合、クラスター半径が R' 、内部空隙が $\Delta r'$ になるとする。融合後でも形状の相似形が保たれるとすると、

$$\frac{\Delta r}{R''} = \frac{\Delta r'}{R'}$$

このとき、真体積は変わらないから、

$$\frac{4\pi}{3}R^3(1 - \varepsilon) = \frac{4\pi}{3}(R'^3 - \Delta r'^3)(1 - \varepsilon')$$

ただし、 ε' は融合後の充填部分の空隙率である。ここで、

$$R'^3 - \Delta r'^3 = R'^3 \left(1 - \frac{\Delta r'^3}{R'^3}\right) = R'^3(1 - \Delta \varepsilon)$$

を用いると、

$$R'^3 = \frac{1 - \varepsilon}{(1 - \Delta \varepsilon)(1 - \varepsilon')} R^3$$

$$\Delta r'^3 = \frac{\Delta \varepsilon(1 - \varepsilon)}{(1 - \Delta \varepsilon)(1 - \varepsilon')} R^3$$

となる。(c)の全体としての空隙率を ε''' とおくと、

$$\frac{4\pi}{3}(R'^3 - \Delta r'^3)(1 - \varepsilon') = \frac{4\pi}{3}R'^3(1 - \varepsilon''')$$

より、次式が得られる。

$$\varepsilon''' = 1 - (1 - \Delta \varepsilon)(1 - \varepsilon') \quad (5)$$

この解析は、原材料の粒子内部にもともと空隙がある場合に、反応後の特性との相関を調査するための指針となるものである。セメントの水和反応においてクラスターの効果を考慮する必要がある場合にはこの節の考察を用いることができる。この節で議論したクラスターがセメント水和反応に及ぼす効果については、第4章第2節で定式化を行った。水和反応をさらに厳密に解析するためには、粒子形状の変化も含めた反応過程の詳しい解析が望まれるがこれは今後の課題である。粒子形状依存性については次節で考察を行う。

第2節 充填率の粒子形状依存性

第1項 形状依存性の解析手法について

これまでは基本的に球の充填を取り扱ってきた。充填する粒子形状が球ではない場合の一般的な理論はまだ無いが、粒子形状の様々な定義の仕方に伴い実測値は多数出ている。その代表的な例として、M. Suzuki による円形度と空隙率との相関を図 17 に示す。

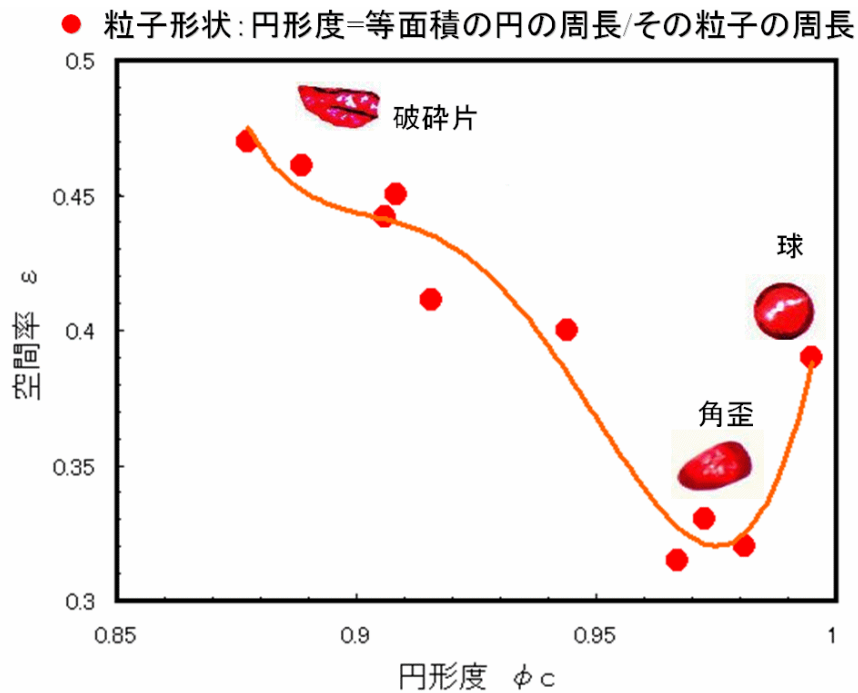
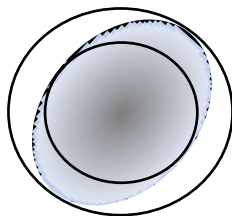


図 17 円形度と空隙率の関係

ここでは、形状効果を理論的にどう取り扱ったらよいかの考察にあたり、任意形状の粒子を解析するとき、球を基本としそこから形状変化を考慮することにする。すなわち、粒子の内接球と外接球を考慮し、内接球と外接球に挟まれる空間に存在する物質の量で形状効果を表すことにする。例として、楕円球の場合の内接球と外接球を下図に示す。



このような楕円球 j の周囲に、相似形で大きさの等しい楕円球 i が稠密充填する場合の充填の仕方として、互いを構成する物質が重ならないように、以下のような取り決めをする。

- 1) 粒子 $j >$ 粒子 i のときは、粒子 i の内接球が粒子 j の外接球に接するようにし、逆に粒子 $j <$ 粒子 i のときは、粒子 j の内接球が粒子 i の外接球に接するようにする
- 2) 隣接する粒子 i 同士の接触は内接球が外接球と接するようにする。
- 3) 上記の規則を踏まえて構成したそれぞれの外接球内において、各粒子の向きは隣接する粒子と物質が重ならないように配列する。

図 18 に、上記規則 1)~3) に則った、楕円球の充填のしかたの一例を示す。

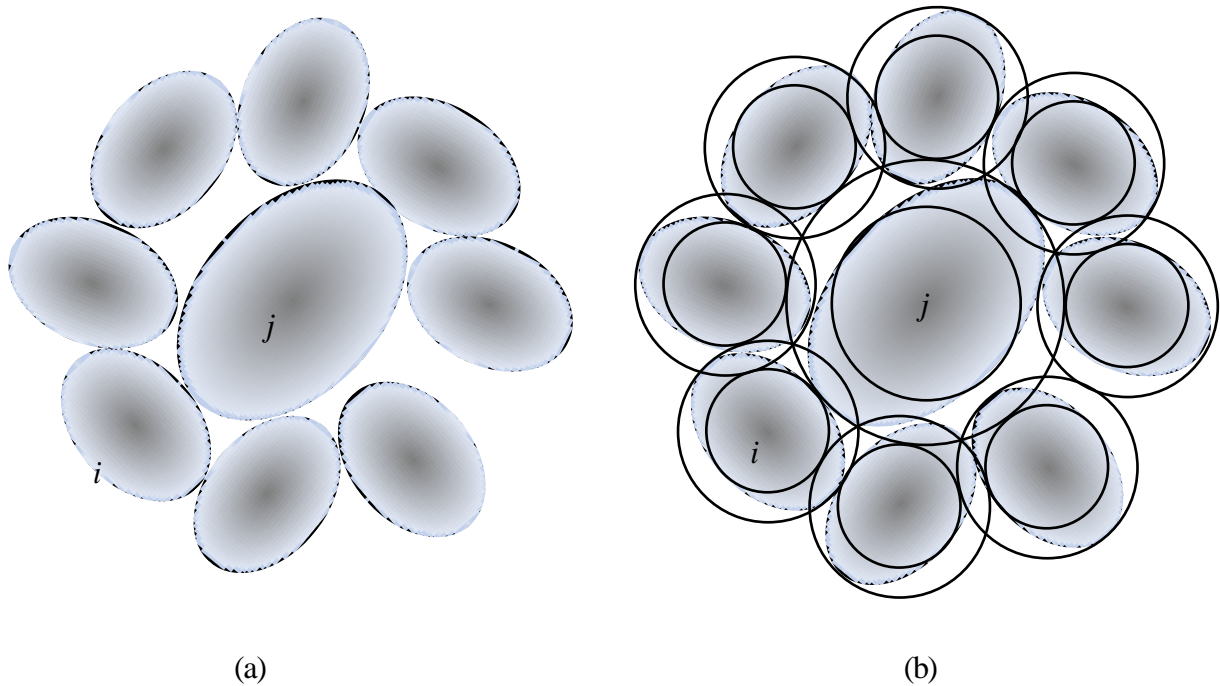


図 18 (a) 楕円球 j 周りに j と同一のアスペクト比で異なる大きさを持つ楕円球 i を配位させた場合 (b) 各楕円球の内接球と外接球を示す。ここで j の外接球が、その周囲の i の内接球に接するように配位を取っている。

第 2 項 形状効果を考慮した充填率の解析

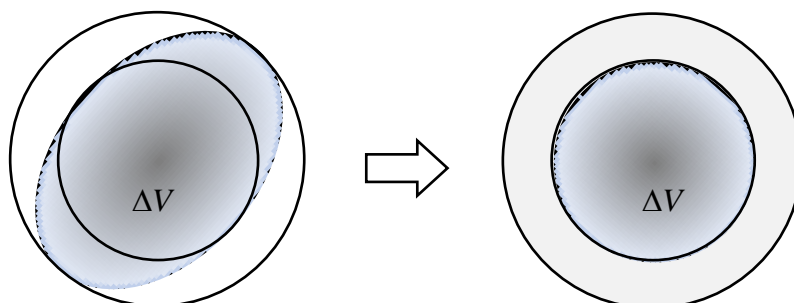
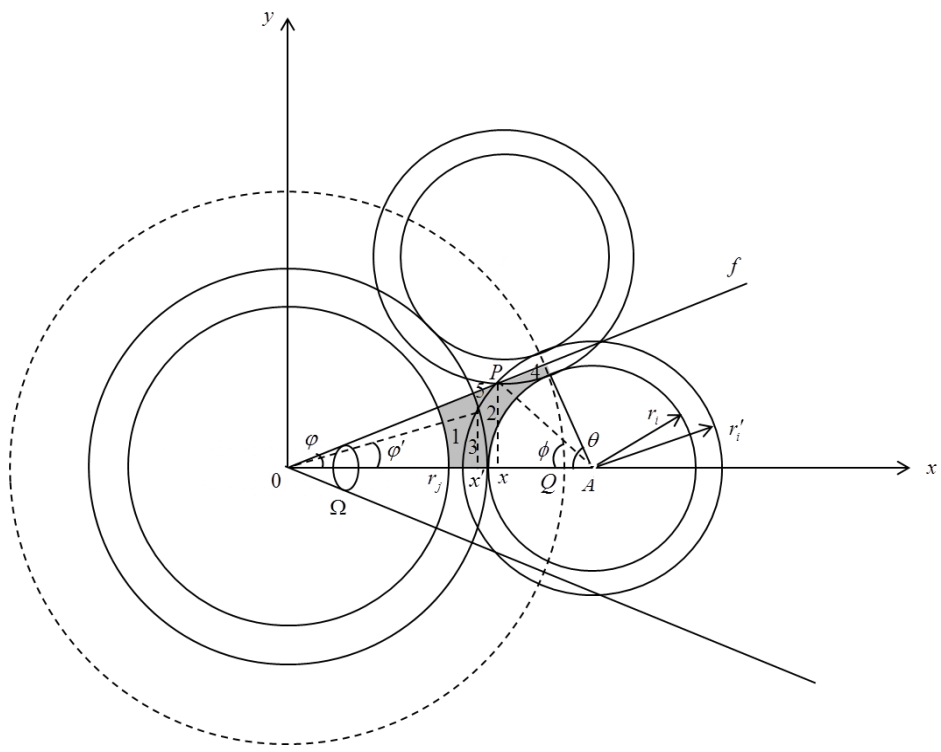
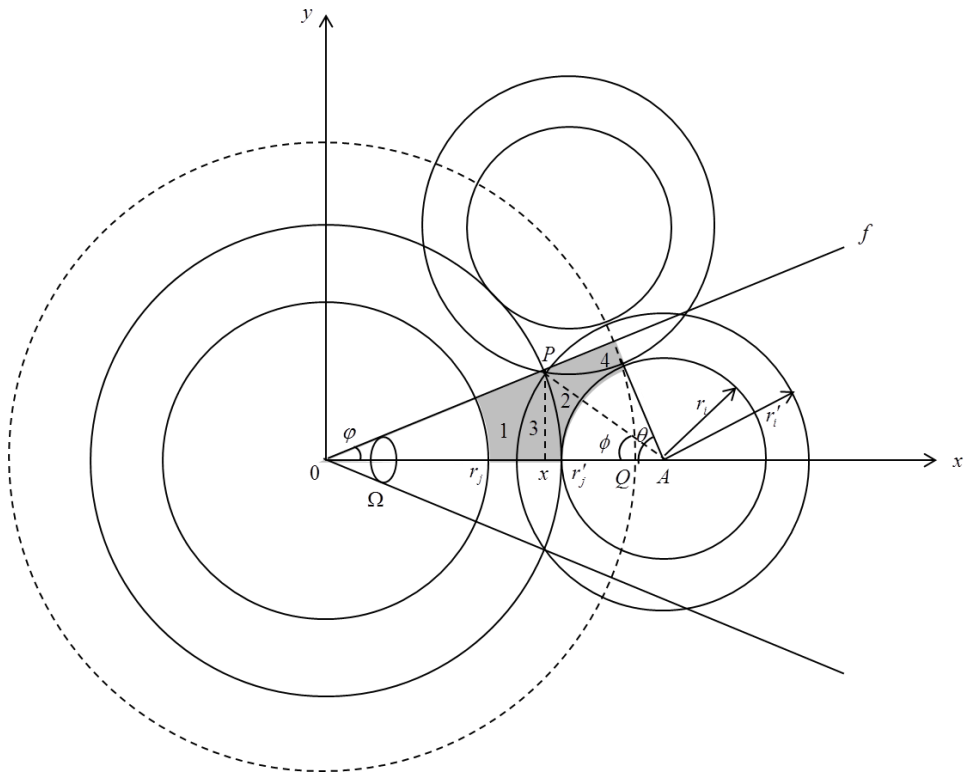


図 19 楕円球の外接円と内接円とに挟まれる領域 ΔV 内に存在する粒子物質の密度を均一化する



(a)



(b)

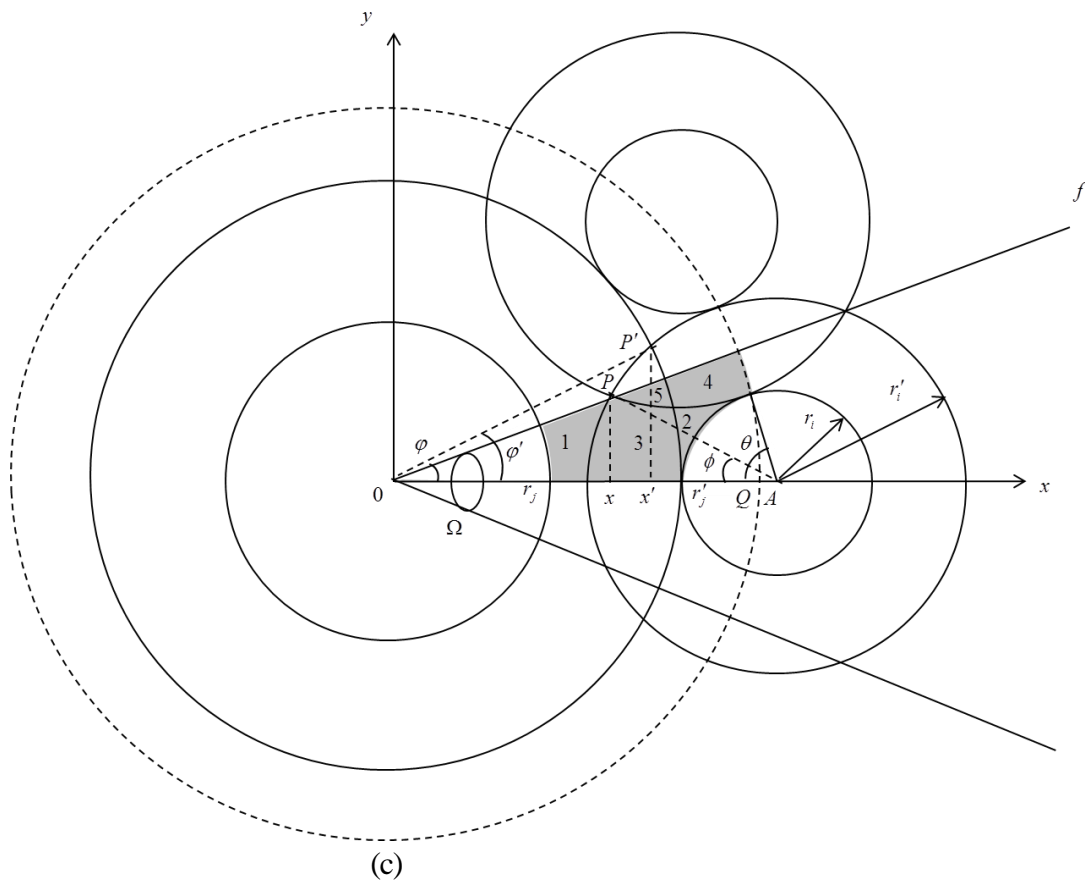


図 20 j の外接球と内接球で接しかつ互いにその外接球と内接球が接している 2 個の i について、これら三個の粒子の外接球が(a)互いに接する点が無い場合、(b)一点で接する場合、(c)それ以上に Δr が大きい場合。

図 19 に示すように、楕円球の内接球の部分は共通とし、内接球と外接球とで挟まれる領域 ΔV に存在する物質の充填率を p とし、右図のようにこの領域内では物質が平均化されて一様であり充填率が均一であるというモデルを考える。図 19 の右側のモデルで、隣接する粒子の領域 ΔV が交わる時、この交わった部分の充填率は $2p$ として計算する。

粒子 r_j に粒子 r_i が(a)~(c)の規則で接するとき粒子 r_i が粒子 r_j につくる立体角の範囲の空隙 v_1 を求める。ここで、粒子 r_j の半径を $r_j + \Delta r_j$ 、粒子 r_j の半径を $r_j + \Delta r_j$ とおく。

粒子 r_i が粒子 r_j につくる立体角として、図 20 に示す Ω をとる。 Ω は φ と次の関係にある。

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \varphi) \quad (6)$$

空隙 v_1 は図 20 の着色部であるが、いずれも実線で囲まれた 1~5 の部分の x 軸周りの回転体の体積、および隣接する粒子 r_i 同士の交わりの部分が仮想球 (図の点線で与えられる球) および立体角 Ω で切られる領域 4 との体積和として得られる。

体積1 :

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{1}{3} \pi f^2(x') x' - \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) - \left[\frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\phi) - \frac{1}{3} \pi f^2(x') \cdot (A - x') \right] \\ &= \frac{1}{3} \pi f^2(x') A - \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\phi) \end{aligned} \quad (7)$$

体積2+ 体積4 :

$$\begin{aligned} v_2 + v_4 &= \frac{1}{3} Q^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\theta) + v' \\ &= \frac{1}{3} Q^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\theta) + \frac{1}{3} \pi A r_i^2 \cos^2 \varphi' - \frac{1}{3} A^3 \cos^3 \varphi' \Omega(\varphi') \end{aligned}$$

ここで、 v' は ASQ により囲まれる面積が x 軸周りに回転して得られる立体の体積である。

体積3 :

$$\begin{aligned} v_3 &= \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} \pi f^2(x') x' + \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\phi) - \frac{1}{3} \pi f^2(x') \cdot (A - x') \\ &= \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) + \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\phi) - \frac{1}{3} \pi f^2(x') A \end{aligned} \quad (8)$$

体積4 :

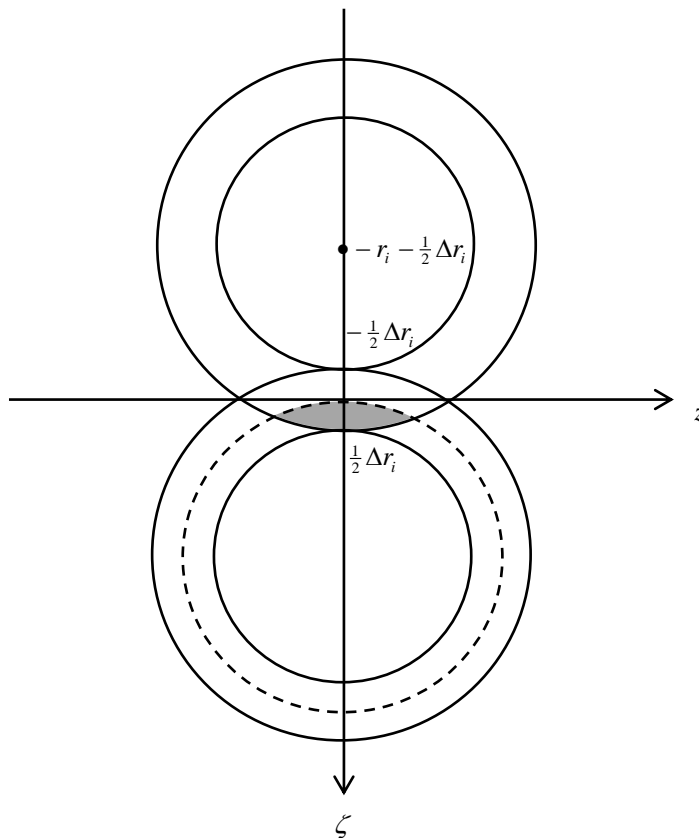


図 21 f (図 20) の方向から見た 4 の領域 (図 20) を示す。図中、点線は立体角 Ω での切り取りを示す。

図 21 で、 z 軸 (x, y に垂直) と ζ 軸との交点を原点にとると、 $\zeta = -r - \frac{1}{2} \Delta r$ を中心とする

外接球を(ζ, z)平面へ投影した円は

$$z^2 = (r_i + \Delta r_i)^2 - (\zeta + r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2$$

であるから、外接球の交わりにより形成される凸レンズ形状の体積は

$$\begin{aligned} V &= 2 \times \pi \int_0^{\frac{1}{2} \Delta r_i} z^2 dz \\ &= \frac{\pi}{12} (\Delta r_i)^2 (6r_i + 5\Delta r_i) \end{aligned}$$

次に、図 20 の色つきの部分の体積を求める。色つきの部分は近似的に凸レンズ形状である (V のような上下対称ではない) が、レンズの厚みが上で求めた凸レンズ形状の $1/2$ であるから、体積は大体、 $1/8$ になる。したがって、色つきの凸レンズ部分の体積は

$$\Delta V' \cong \frac{\pi}{96} (\Delta r_i)^2 (6r_i + 5\Delta r_i)$$

となる。図 21 より、4 の部分の体積 ΔV は、仮想球によって色つきの凸レンズの体積が半分に切断されるため、体積 4 は

$$\begin{aligned} v_4 &\cong \frac{\pi}{192} (\Delta r_i)^2 (6r_i + 5\Delta r_i) \\ &= \frac{\pi}{32} (\Delta r_i)^2 \left(r_i + \frac{5}{6} \Delta r_i \right) \end{aligned} \quad (9)$$

となる。したがって、体積 2 は、次式で与えられる。

$$v_2 = \frac{1}{3} Q^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_j'^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\theta) + \frac{1}{3} \pi A r_i^2 \cos^2 \varphi' - \frac{1}{3} A^3 \cos^3 \varphi' \Omega(\varphi') - \frac{1}{32} \pi (\Delta r_i)^2 \left(r_i + \frac{5}{6} \Delta r_i \right) \quad (10)$$

ゆえに、図 20 の着色部が x 軸周りに回転した立体の空隙率は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} v_1 &= (1-p)v_1 + (1-p)v_2 + (1-2p)v_3 + (1-2p)v_4 \\ &= (1-p) \left[\frac{1}{3} \pi f^2(x') A - \frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_i'^3 \Omega(\phi) + \frac{1}{3} Q^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_j'^3 \Omega(\varphi) - \frac{1}{3} r_i^3 \Omega(\theta) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \pi A r_i^2 \cos^2 \varphi' - \frac{1}{3} A^3 \cos^3 \varphi' \Omega(\varphi') - \frac{1}{32} \pi (\Delta r_i)^2 \left(r_i + \frac{5}{6} \Delta r_i \right) \right] \\ &\quad + (1-2p) \left[\frac{1}{3} r_j^3 \Omega(\varphi) + \frac{1}{3} r_i'^3 \Omega(\phi) - \frac{1}{3} \pi f^2(x') A + \frac{1}{32} \pi (\Delta r_i)^2 \left(r_i + \frac{5}{6} \Delta r_i \right) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

さて、 j 粒子周りの配位数については、 j 粒子の内接球表面に i 粒子群がつくる投影について考える (外接球で考えないのは、内接球上に i 粒子が点接触することはあっても内接球内部に侵入

することはないことを前提としているからである)。一つの i 粒子が j 粒子に占める立体角を Ω としているから、立体角

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \varphi)$$

が、 r_j 内接球上につくる投影の面積 S は

$$S = \Omega(\varphi)r_j^2 \quad (12)$$

である。これを用いると、最大配位数は

$$N_{ji}(\max) = \frac{\pi/n}{\tan(\pi/n)} \frac{4\pi}{\Omega(\varphi)} \quad (13)$$

で与えられる。したがって、粒子 i が粒子 j に及ぼす立体角の範囲にできる空隙の総計を V_1 とおくと、(11)で与えられる v_1 を用いて、

$$V_1 = N_{ji}(\max)v_1 \quad (14)$$

次に、粒子 j の表面積から配位球 i の投影部を差し引いた面積 S' の立体角を Ω' とおくと、仮想球に囲まれる V_1 以外の空隙 V_2 は

$$V_2 = \frac{4\pi}{3} \left(1 - \frac{2\pi/n}{\tan(\pi/n)}\right) (Q^3 - r_j^3) \quad (15)$$

となる。ゆえに、 j 粒子周りに i 粒子が稠密に配位するときの空隙率 $\varepsilon_{ji}(\min)$ は、仮想球の体積を V とおくと

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ji}(\min) &= \frac{V_1 + V_2}{V} \\ &= \frac{1}{\frac{4}{3}\pi Q^3} \left[N_{ji}(\max)v_1 + \frac{4\pi}{3} \left(1 - \frac{2\pi/n}{\tan(\pi/n)}\right) (Q^3 - r_j^3) \right] \\ &= (1-p) \left[1 - \frac{r_j^3}{Q^3} + \frac{\pi/n}{\tan(\pi/n)} \left(\frac{\pi}{\Omega(\varphi)} \frac{\cos^2 \varphi'}{Q^2} \frac{r_i^2}{\cos \varphi} - \frac{\Omega(\theta)}{\Omega(\varphi)} \frac{r_i^3}{Q^3} - \frac{\Omega(\varphi')}{\Omega(\varphi)} \frac{\cos^3 \varphi'}{\cos^3 \varphi} \right) \right] \\ &\quad - p \left[\frac{r_j'^3}{Q^3} - \frac{\pi}{\Omega(\varphi)\cos \varphi} \frac{f^2(x')}{Q^2} + \frac{\Omega(\theta)}{\Omega(\varphi)} \frac{r_i'^3}{Q^3} + \frac{3}{32} \frac{\pi}{\Omega(\varphi)} \frac{\Delta r_i^2 (r_i + \frac{5}{6} \Delta r_i)}{Q^3} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

ただし、

$$\frac{Q}{A} = \cos \varphi$$

を用いた。ここで、次式が成り立つ。

$$Q = \sqrt{(r_j + \Delta r_j + r_i)^2 - (r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2}$$

$$x' = r_j' \cos \varphi$$

$$\cos \varphi = \sqrt{1 - \left(\frac{r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i}{r_j + \Delta r_j + r_i} \right)^2}$$

$$\begin{aligned} f(x') &= \tan \varphi \cdot x' = r_j' \sin \varphi \\ &= \frac{(r_j + \Delta r_j)(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)}{r_j + \Delta r_j + r_i} \end{aligned}$$

$$\Omega(\varphi) = 2\pi(1 - \cos \varphi) = 2\pi \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i}{r_j + \Delta r_j + r_i} \right)^2} \right)$$

$$\Omega(\phi) = 2\pi(1 - \cos \phi) = 2\pi \left(1 - \frac{(r_j + \Delta r_j)^2 - (r_i + \Delta r_i)^2 + (r_j + \Delta r_j + r_i)^2}{2(r_j + \Delta r_j + r_i)(r_i + \Delta r_i)} \right)$$

$$\Omega(\theta) = \Omega\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) = 2\pi(1 - \sin \varphi) = 2\pi \left(1 - \frac{r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i}{r_j + \Delta r_j + r_i} \right)$$

$$\Omega(\varphi') = 2\pi(1 - \cos \varphi')$$

$$\begin{aligned} \cos \varphi' &= \cos \left(\varphi - \frac{\Delta r_i}{2\sqrt{(r_j + \Delta r_j + r_i)^2 - (r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2}} \right) \\ &= \cos \varphi \cos \frac{\Delta r_i}{2\sqrt{(r_j + \Delta r_j + r_i)^2 - (r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2}} + \sin \varphi \sin \frac{\Delta r_i}{2\sqrt{(r_j + \Delta r_j + r_i)^2 - (r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2}} \\ &= \sqrt{1 - \left(\frac{r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i}{r_j + \Delta r_j + r_i} \right)^2} \cos \frac{\Delta r_i}{2\sqrt{(r_j + \Delta r_j + r_i)^2 - (r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2}} \\ &\quad + \frac{r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i}{r_j + \Delta r_j + r_i} \sin \frac{\Delta r_i}{2\sqrt{(r_j + \Delta r_j + r_i)^2 - (r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i)^2}} \end{aligned}$$

第3項 実測値との比較

例. 回転楕円体

回転楕円体には図 22 に示すように、2種類の回転楕円体、すなわち、oblate および prolate が

ある。

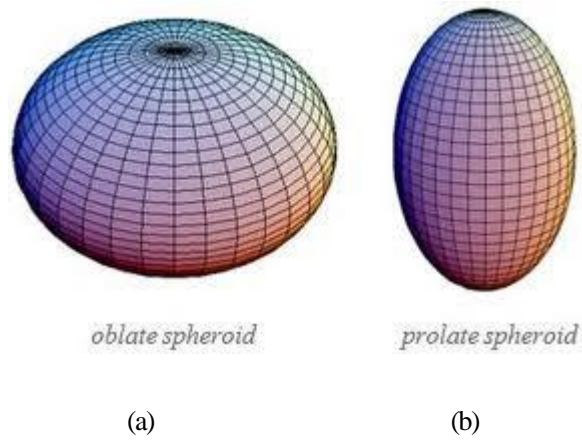


図 22 (a)は短軸周りの回転楕円体(oblate)、(b)は長軸周りの回転楕円体(prolate)

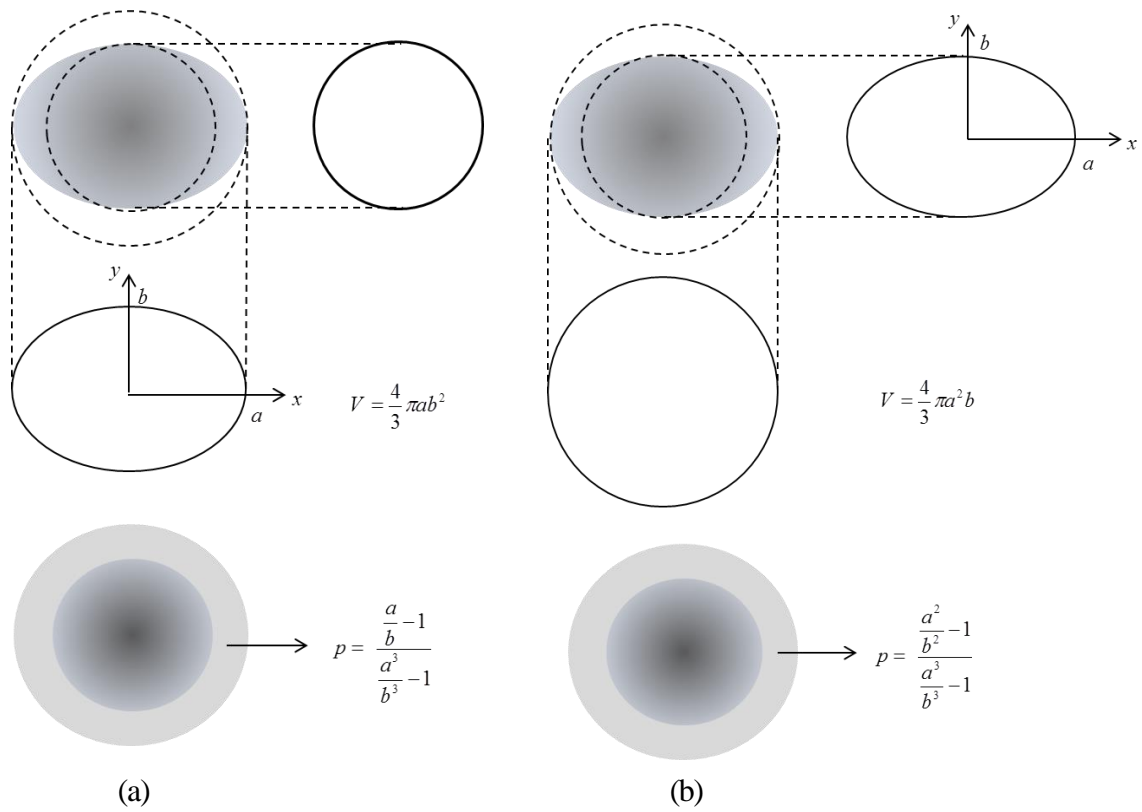


図 23 (a) oblate で内接球と外接球に挟まれる領域の充填率 (b) prolate で内接球と外接球に挟まれる領域の充填率

図 23 に示した、内接球と外接球とで挟まれる領域に（確率として）存在する物質の充填率 p はそれぞれの回転楕円体において、図 23 内の式で与えられる。同一形状（アスペクト比 a/b が同じ）で大きさの等しい回転楕円体がランダム充填したときの充填率を計算した結果と、実測値³との比較を図 24 に示す。oblate および prolate は、実測上はほぼ同じ値を示し、アスペクト比が 1（球）より大きくなる（球から歪んでくる）につれて充填率は増加し、アスペクト比 1.5 あたりでピークをとるが、アスペクト比がそれよりも大きくなるとあとは単調に減少する。図に示すようにこの傾向は oblate の場合に定性・定量的に実測値とよく一致する。ただしアスペクト比が 1.5 より大きくなると、アスペクト比に比例するように実測値が理論値から離れてゆく傾向にある。この原因は、粒子形状が球に近いほど各回転楕円体の回転軸の向きがランダムすなわち等方的であるが、アスペクト比の増加に伴い回転軸が揃う傾向にあるため、回転軸を等方的として計算している理論値よりも充填率が高くなるからである。例えば、アスペクト比が 3.5 のように高い値をもつ例として基石を考えると、これが壺に詰まっているとき、すべての基石の回転軸は垂直上向きから多少角度がずれているに過ぎないことが実際に観察される。

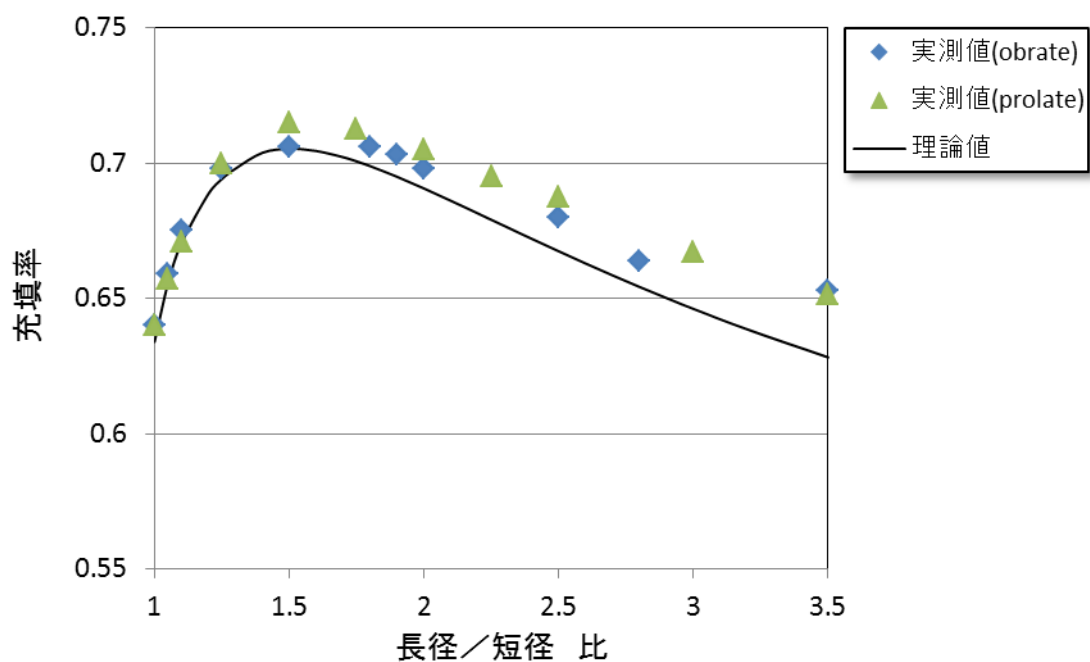


図 24 oblate の充填率のアスペクト比依存性。図中、oblate および prolate の実測値をそれぞれ菱形および三角形で表す。式(16)を用いて oblate について計算した結果を図中の実線で示す。

第4項 結論

第1節では、粒子系にクラスターがある場合、および粒度分布系で各々の粒子内に空隙がある場合の充填率の解析を行なったが、これらはクラスターを含むセメント粒子系の水和反応を詳細に解析する際に役立つもので、後の第4章第2節でこの定式化を行った。

第2節では充填率の粒子形状依存性を幾何学的に解析するための第一段階として、球を基本としそこから形状のずれた oblate および prolate について解析を試みたものである。この結果、アスペクト比が 1.5 のあたりで充填率がピークをとる傾向を幾何学計算で再現することができた。ただし、アスペクト比の大きいところで実測値のほうが大きくなる傾向があるが、これは形状が球から離れるにつれて、ランダム充填に稠密充填の要素が入ってくる効果であると考えられる。

※このような形状を持つ粒子の水和反応理論はまだ確立されていないため、粒子形状の変化も含めた水和反応過程の詳しい解析は今後の課題である。

第3章 参考文献

1. E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, and M. Daimon, *Cement and Concrete Research* **36** 2049-2053 (2006)
2. Y. Aikawa, M. Inoue and E. Sakai, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **120** 1-4 (2012)
3. A. Donev, I. Cisse, D. Sachs, E.A. Variano, F.H. Stillinger, R. Connelly, S. Torquato, and P.M. Chaikin, *Science* **303** 990-993 (2004)

第4章 友澤方程式に基づく水和反応理論

第1節 水和反応に関する友澤理論

第1項 友澤理論について

友沢¹⁾は工業上の必要性からポルトランドセメントの水和方程式を提案した。友沢の水和方程式は発熱速度を解析するのに広く使われているが、種々のセメントの発熱速度の実測データをシミュレートすることで、水和方程式に含まれるパラメータ群の値を決定してきた。友沢方程式の主要な目的は、セメント粒子の表面近傍における初期水和反応の詳細を解析することである。この理由により拡散現象の表式において、薄膜近似として直交座標系表示を用いている。

第2項 水和反応方程式

水和反応における友澤理論では、球粒子における拡散現象はFickの第一法則により次式で与えられる：(表面近傍を取り扱うために r に関して直交座標系の一次元形式を用いている)

$$N_w = D_e \frac{\partial C_w}{\partial r} \quad (1)$$

ここで、 $N_w(r)$ は粒子内部の任意の内面 r から反応面 r_t に向かう流速で、 $C_w(r)$ は水の濃度、 D_e は有効拡散係数であるが、これらを図1に示す。

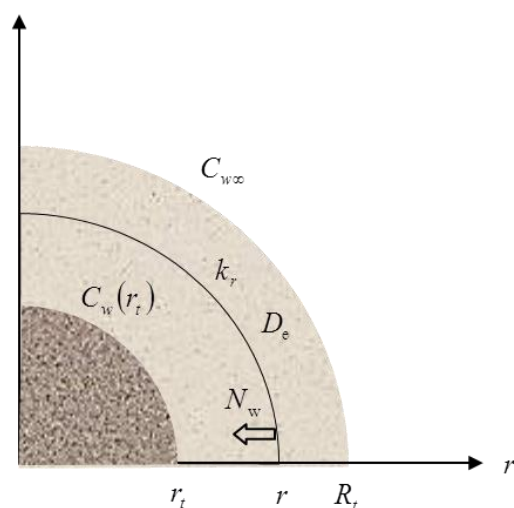


図1 記号 $C_w(r_t)$ 、 C_{wr} 、および $C_{w\infty}$ はそれぞれ r_t 、 r および R_t における水濃度を表す。 r の反応面側の流速を N_w とかく。記号 k_r および D_e はそれぞれ r における反応速度係数および有効拡散係数である。

流速について、連続の方程式は

$$4\pi r_t^2 [N_w]_{r=r_t} = 4\pi r^2 N_w \quad (2)$$

であるから、式 (1) と式 (2) とから、

$$r_t^2 [N_w]_{r=r_t} = r^2 D_e \frac{dC_w}{dr} \quad (3)$$

よって、

$$-r_t^2 [N_w]_{r=r_t} \frac{1}{r} = D_e C_w + C$$

ここで、境界条件：

$$r = r_t : C_w = C_{wr}$$

$$r = R_t : C_w = C_{w\infty}$$

のもとで、上式は次のようになる。

$$-r_t^2 [N_w]_{r=r_t} \frac{1}{r_t} = D_e C_{wr} + C$$

$$-r_t^2 [N_w]_{r=r_t} \frac{1}{R_t} = D_e C_{w\infty} + C$$

したがって、次式が得られる。

$$r_t^2 [N_w]_{r=r_t} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t} \right) = D_e (C_{w\infty} - C_{wr}) \quad (4)$$

総括反応速度 R は反応面 r_t における水流に比例するから

$$R = 4\pi r_t^2 [N_w]_{r=r_t} \quad (5)$$

式(4) と式(5) を連立して解くことにより

$$R = 4\pi D_e \frac{C_{w\infty} - C_{wr}}{\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t}} \quad (6)$$

一方、総括反応速度 R は r における水分濃度 C_{wr} に比例するから

$$R = 4\pi r_t^2 k_r C_{wr} \quad (7)$$

式(6)と式(7)とから C_{wr} を消去することにより、結局、総括反応速度 R は次式で与えられる：

$$R = \frac{4\pi C_{w\infty}}{\frac{1}{D_e} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t} \right) + \frac{1}{k_r r_t^2}} \quad (8)$$

第3項 反応面における反応の詳細

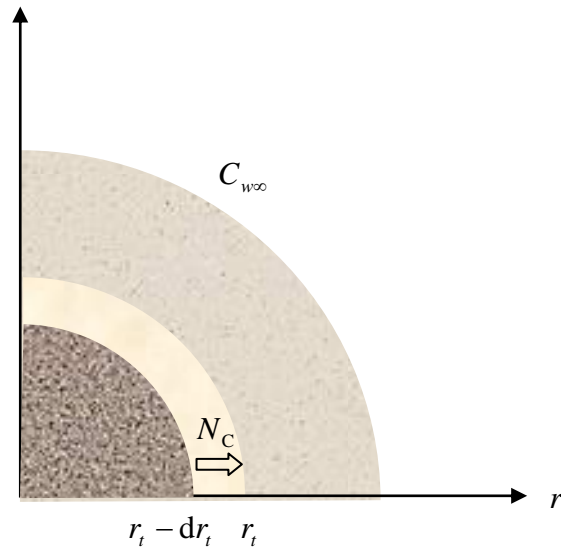


図2 記号 N_C は反応面が r_i から $r_i - dr_i$ に変化したときの未反応セメントの流速である。

図2に示すように水和反応において反応面が r_i から $r_i - dr_i$ に変化するとき、反応面において質量保存則は

$$[N_C]_{r=r_i} dt = \rho_C dr_i$$

となる。ここで $[N_C]_{r=r_i}$ は反応面における未反応セメントの流速、 ρ_C はセメントの密度である。

したがって、

$$\frac{dr_i}{dt} = -\frac{1}{\rho_C} [N_C]_{r=r_i} \quad (9)$$

水とセメントの反応の化学量論比を質量基準で ν とおくと

$$\nu = \frac{[N_w]_{r=r_i}}{[N_C]_{r=r_i}} \quad (10)$$

式(5)、(9)、および(10)より、反応面における総括反応速度 R は

$$\begin{aligned} R &= 4\pi r_i^2 [N_w]_{r=r_i} \\ &= -4\pi r_i^2 \nu \rho_C \frac{dr_i}{dt} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。式(8)と(11)とから反応面の移動速度として次式が得られる：

$$-\frac{dr_i}{dt} = \frac{C_{w\infty}}{\nu \rho_C r_i^2} \frac{1}{D_e \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R_i} \right) + \frac{1}{k_r r_i^2}} \quad (12)$$

第4項 潜伏期の導入

ポルトランドセメント粒子表面が水と接触したときから、短い急激な反応が起こるのが水和の過程を議論する初期段階であると考えられる。初期ステージでは、水の拡散を許すような保護膜が形成されるが、この膜はすぐに水の拡散を阻止するようになり、次にこの膜の破壊が起こる。この保護層は、図3に示すように、未反応セメントと水和反応物との間に介在する。

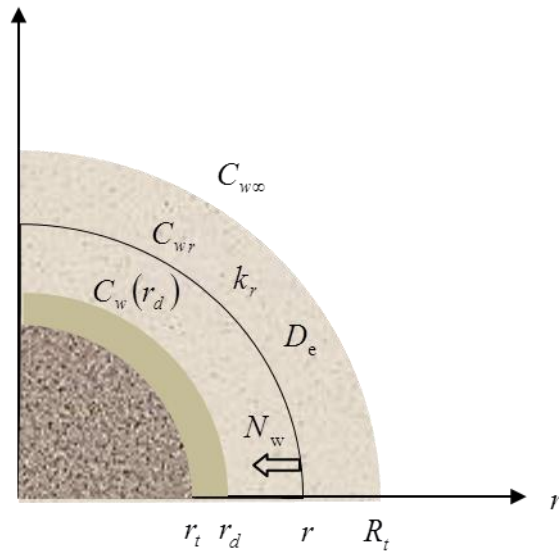


図3 未反応セメント粒上の厚さ $r_d - r_i$ の保護層の存在

反応面における総括反応速度 R は次式で与えられる：

$$R = 4\pi r_i^2 k(r_i) C_w(r_i) \quad (13)$$

一方、保護層の物質移動係数 k_d を用いると、総括反応速度は $C_w(r_d)$ と $C_w(r_i)$ との差に比例するから

$$R = 4\pi r_d^2 k_d [C_w(r_d) - C_w(r_i)] \quad (14)$$

また、式(6)に類似させた次式が成り立つ。

$$R = 4\pi D_e \frac{C_w(r_d) - C_w(r_i)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R_t}} \quad (15)$$

式(13)、式(14)、および式(15)を用いることにより、次式が得られる：

$$R = \frac{4\pi C_{w\infty}}{\frac{1}{k_d r_i^2} + \frac{1}{D_e} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R_t} \right) + \frac{1}{k_r r_i^2}} \quad (16)$$

ここで、近似 $r_d \cong r_t$ を使った。初期セメント粒子半径 r_0 のもとで、反応セメント粒子半径 r_t およびセメント粒子上に形成された水和反応物の半径 R_t は、未反応率 α により²⁾

$$R_t = r_0 [n - (n-1)\alpha]^{1/3} \quad (17)$$

$$r_t = r_0 \alpha^{1/3} \quad (18)$$

となる。ここで水和生成物の体積は、反応に要したセメントの体積の n 倍である。一般に n の経験的な値は $n \cong 2$ である。セメントの反応速度はしたがって

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_C r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0 \alpha^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - [n - (n-1)\alpha]^{-1/3}}{D_e}} \quad (19)$$

となる。この節で議論したように、保護層の物質移動係数 k_d を次式で表すことにする：

$$k_d = \frac{B_d}{(1-\alpha)^{n_1}} + C_d (1-\alpha)^{n_2} \quad (20)$$

ここで、 B_d は保護層で水の拡散を阻止する性質が形成されることを表す係数で、 C_d は保護層の破壊を表す係数である。有効拡散係数 D_e はこのままでは反応後期における反応率が実測値よりも大きく計算される。これを修正するために、次のように D_e を α の関数として表す。

$$D_e = D_E \left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^{n_3}, \quad (21)$$

反応率 $1-\alpha$ が $1/e$ に達すると D_e は値 D_E をとるように設定されている。

第5項 粒度分布に基づく反応率

セメント粒子の粒度分布 $f(r_i)$ を導入する。これは次式のように規格化されたものである。

$$\sum_i f(r_i) = 1 \quad (22)$$

ここで r_i は粒子 i の半径である。一粒子のみを考えた式 (19) を、粒度分布をもつセメント粒子系に適用するために、反応速度の式は次のように一般の粒度分布系の形式に拡張されなければならない³⁾

$$-\sum_i f(r_i) \frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_C} \sum_i \frac{f(r_i)}{r_i^2} \frac{1}{\frac{1}{r_i \alpha_i^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha_i^{-1/3} - [n - (n-1)\alpha_i]^{-1/3}}{D_e}} \quad (23)$$

第2節 粒度分布を考慮して水和反応を解析するための効果的な方法

第1項 導入

ポルトランドセメントの水和反応はきわめて複雑な複合反応過程である。友沢¹⁾は工学的な見地からポルトランドセメントについてよく知られている水和反応方程式を示唆した。水和反応方程式の種々のパラメータを決定するために、一粒子近似により水和反応方程式と発熱速度の実測値との比較がなされた。⁴⁾⁵⁾

水和反応に関する友沢方程式は、単独粒子の水和反応を考えたものである。実際にはセメント粉は粒度分布をもち、水和反応の様相はセメント粒子の粒径により異なる。それゆえ、単独粒子の水和反応の様相を記述する水和反応方程式では、粒度分布をもつ完結した系の実際の水和反応の振舞いを表すことができない。

これまでの間、友沢方程式に基づき一粒子近似によるセメントの水和反応が解析されてきたが、実際のセメント粒子はそれぞれ異なる粒径をもつ。水和反応方程式を解くとき、反応時間が反応率のきわめて複雑な関数で与えられるので、反応率を時間の関数として解析的に表すことは実際上不可能である。それゆえ、粒径により異なる数々の反応率を共通した時間軸で重ね合わせることはできない。時間軸を共通にして粒径ごとに異なる種々の反応率を重ね合わせるために、われわれは一般的な級数展開法を用いた。そして、反応率の数値解を時間の関数として、Bessel 多項式による無限級数展開で与えることができたが、これにより反応時間を共通軸として反応率を重ね合わせることに可能となった。

第2項 水和反応方程式の重ね合わせ

友沢の方程式は次式のように与えられる¹⁾

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0\alpha^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - [2-\alpha]^{1/3}}{D_e}}, \quad (24)$$

ここで、 $-d\alpha/dt$ は反応速度、 α は未反応率 ($1-\alpha$ は反応率)、 r_0 は粒子半径、 $C_{w\infty}$ は粒子周囲の水の濃度、 ν は反応の化学量論比、 ρ_c はセメントの密度、 k_r は反応速度係数、 k_d は物質移動係数で、粒子表面が水に接した瞬間から急激な反応が始まった段階における係数である。これは α の関数として、次式のように書かれる：

$$k_d = \frac{B_d}{1-\alpha} + C_d(1-\alpha)^2 \quad (25)$$

ここで、 B_d は反応初期における不透性被膜形成における係数であり、 C_d は被膜破壊における係数である。また有効拡散係数 D_e は α の関数として表される：

$$D_e = D_E \left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^2 \quad (26)$$

もっとも活発な反応の終了後の段階において、反応速度は通常の拡散過程の場合よりも急激に減少する。そこでこの有効拡散係数は、反応速度を修正するために導入された。通常の値として $\nu = 0.25$, $\rho_c = 3.15 [\text{g}/\text{cm}^3]$, $c = 0.25 [\text{cal}/\text{g deg}]$ 、および $C_{w\infty} = 1$ をとる。図4に、式(24)より計算される種々の r_0 値における発熱速度を示す。

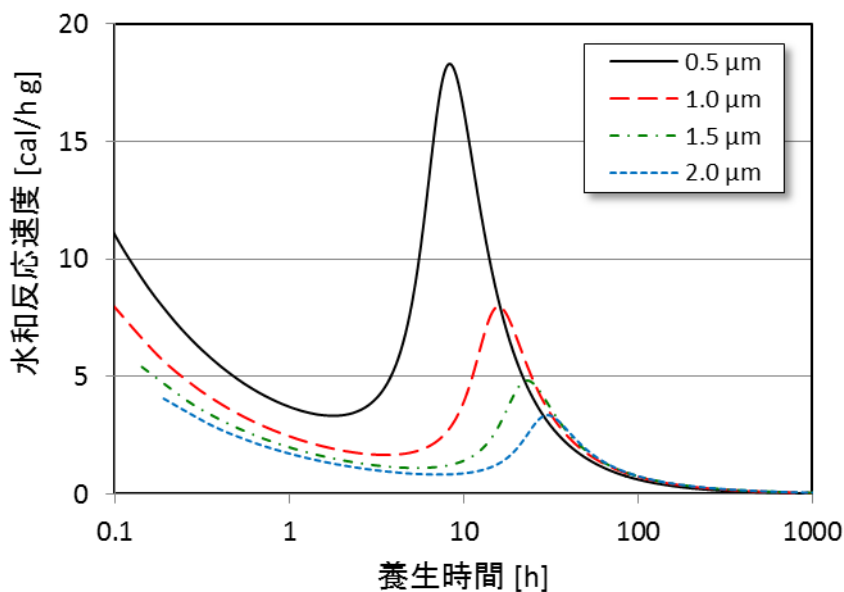


図4 式(24)により計算した種々の粒子径の発熱反応速度。用いたパラメータは表1の右列に示す。

ここで使用したパラメータは表1における右列の値を用いた。式(24)は粒子半径の一つの値 r_0 を扱うが、実際にはセメントの粒子は、製造上の必然性や工程上の人為性により、粒度分布をもつ。例えば、ポルトランドセメント粒子の粒度分布は図2のように与えられるが、粒度分布 $f(r_i)$ は次式のように規格化した：

$$\sum_i f(r_i) = 1 \quad (27)$$

ここで、 r_i は i -粒子の半径である。測定は島津レーザー回折式粒子径分布測定装置 SALD-2300 を用いた。光源は半導体レーザー（波長 680nm、出力 3mW）で測定方式はレーザー回折及びレーザー散乱法、測定範囲は $0.017 \mu\text{m} \sim 2500 \mu\text{m}$ である。測定試料は溶媒（IPA）で超音波による分散を行った。

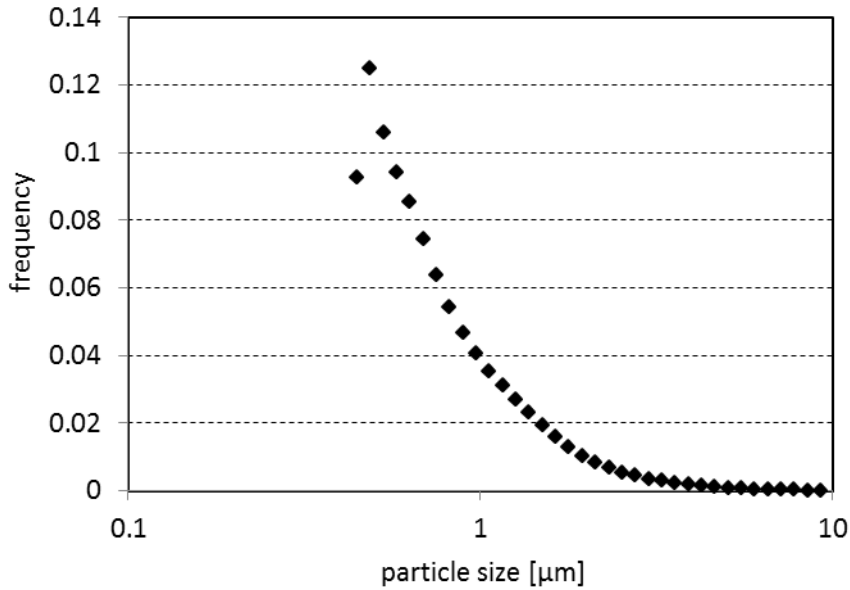


図5 ポルトランドセメント粉の粒度分布

一つの粒子半径を考慮した式(24)をセメント粒子系に適用するために、この式は一般の粒度分布系⁹⁾に一般化しなければならない。すなわち、

$$-\sum_i f(r_i) \frac{d\alpha(r_i, t)}{dt} \quad (28)$$

式(24)の数値計算解は、形式上 $t = \text{func.}(-d\alpha/dt)$ のかたちで表される。反応率 $-d\alpha/dt$ のかたちを解析的に時間 t の関数として導出する方法はないため、反応率 $-d\alpha(r_i, t)/dt$ をすべての粒径 r_i について重ね合わせることができない。なぜなら、異なる粒子半径 r_i の反応率は共通の時間軸 t をもたないからである。

式(24)の、粒子半径 r_i の数値計算解は形式上次の形に書くことができる：

$$-\frac{d\alpha(r_i, t)}{dt} \equiv \Phi(r_i, t) \quad (29)$$

ここで、 Φ は形式上 t の関数であるが関数形で与えられているわけではない。反応率 $\Phi(r_i, t)$ をすべての粒子径 r_i について重ね合わせることが可能とするために反応率を時間 t の関数とし適切な規格直交関数系によるべき乗級数展開を行った。一般に任意の関数は Fourier 級数を用いて次式で表される：

$$\phi(r_i, t) = \frac{1}{2t_m^2} \sum_{s=0}^{\infty} \varepsilon_s \int_0^{t_m} \Phi(r_i, \lambda) \cos \frac{s\pi(t-\lambda)}{t_m} d\lambda \quad (30)$$

ここで、

$$\varepsilon_n = \begin{cases} 1 & (n=0) \\ 2 & (n \geq 1) \end{cases}$$

である。また、 t_m は反応の終焉時間を表す。以後、一粒子を扱う場合に式(30)の r_i は例として平均半径 $\langle r \rangle$ をとり計算を行うことにする。Fourier 展開(30)は図6に示すように反応の初期段階における反応率の急激な変化に追従できないが、これは Fourier 展開特有の Gibbs 現象として知られており、展開の次数をどんなに増やしても解消されない。

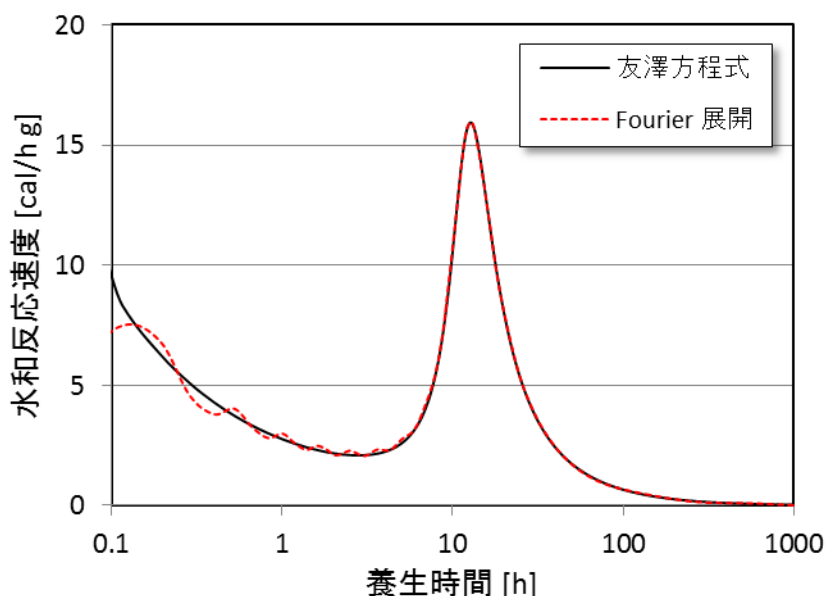


図6 式(30)で与えられる Fourier 展開より計算した発熱速度のシミュレーション

この困難を解決するために、反応率の展開として Bessel 多項式による無限級数展開という方法を導入した。これは円筒形状における拡散方程式の解析解⁷⁾をもとに構成したものである。

$$\phi(r_i, t) = \frac{2}{t_m^2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{v_s^2 J_0\left(\frac{v_s}{t_m} t\right) \int_0^{t_m} \Phi(r_i, \lambda) J_0\left(\frac{v_s}{t_m} t\right) \lambda d\lambda}{[J_0(v_s)]^2 (v_s^2 + h^2 t_m^2)} \quad (31)$$

ここで、 v_s は次式の解である：

$$v J_1(v) - h t_m J_0(v) = 0 \quad ,$$

ここで h はフィッティングパラメータ、 $J_n(x)$ は Bessel 関数であり、次式で与えられる：

$$J_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s x^{n+2s}}{2^{n+2s} s! \Gamma(n+s+1)} \quad .$$

例えば、式(31)の r_i を平均半径 $\langle r \rangle$ とおき、計算した結果を図7に示す。

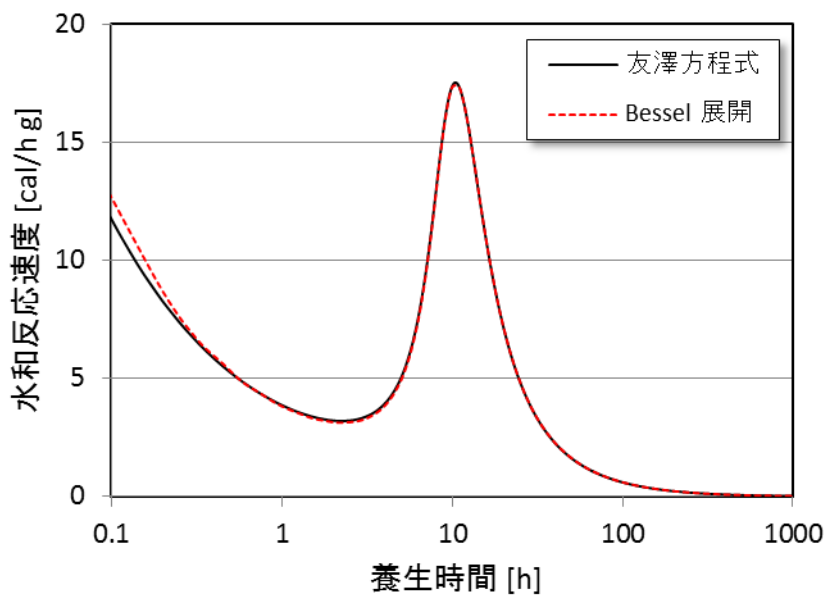


図7 式(31)で表される Bessel 展開で計算された発熱反応のシミュレーション

式(31)による $\phi(r_i, t)$ ($s = 1 \sim 100$)を見ると、発熱初期の段階のトレースは式(30)の $\phi(r_i, t)$ ($s = 1 \sim 100$) よりも詳細に与えられる。なぜなら後者の場合は、Gibbs 現象が現れることで反応初期の急激な変化をうまくトレースできていないからである。

$\phi(r_i, t)$ を t の関数として表すことができたことにより r_i の異なる $\phi(r_i, t)$ を重ね合わせるができるようになった。これにより粒度分布をもつセメント粒子系の反応率は次式で与えられる：

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^N f(r_i) \phi(r_i, t) \quad (32)$$

第3項 粒度分布をもつポルトランドセメントの発熱速度のシミュレーション

ポルトランドセメントの発熱反応は熱伝導式熱量計 (conduction calorimeter) を用いて測定された。このとき用いたポルトランドセメントの粒度分布は図5に示される。図8に実測値 (実線) と式(32)による計算値 (破線) とを示し、このときの式(24)のフィッティングパラメータを表1に示す。ポルトランドセメントが平均の粒子径 $\langle r \rangle$ からなると仮定した系 (平均粒子系と呼ぶ) についてのフィッティングパラメータも併せて載せた。

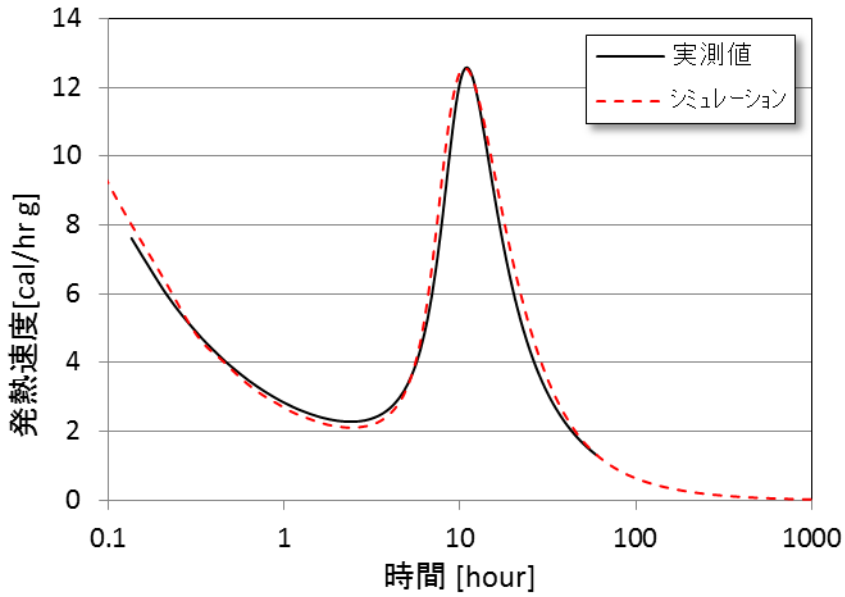


図8 粒度分布を考慮したポルトランドセメントの発熱速度の実測値と計算値との比較

表1 式(24)のフィッティングパラメータ。左列は粒度分布を考慮した結果で、右列は全ての粒子が平均粒子径をとる系としてフィッティングした結果

	Size distribution sys.	Averaged radius sys.
k_r [cm/h]	1.3×10^6	9.3×10^7
B_d [cm/h]	1.0×10^9	1.2×10^9
C_d [cm/h]	9.0×10^5	1.1×10^4
D_E [cm ² /h]	7.0×10^{-12}	4.0×10^{-12}

粒度分布系と平均粒子系とのフィッティングパラメータの差異は明白である。この結果、平均粒子系の反応率を、粒度分布をもつセメントの反応率の近似として使うことはできない。したがって表1に与えた粒度分布系のフィッティングパラメータは最も正確にポルトランドセメントの性質を記述することになる。

第4項 結論

この節では、一粒子対応の発熱反応方程式を、一般の粒度分布をもつ系に対応できるように一般化した。これにより、ポルトランドセメントの水和反応における種々のパラメータの真値を決定することができるようになった。

第3節 粒度分布を考慮したポルトランドセメントの水和反応

第1項 導入

ポルトランドセメントに関する水和反応の理論は友沢¹⁾により導出されたが、この方程式の適用は単独粒子に限定される。今日、水和反応方程式の数値計算解と発熱速度の実測値とを比較することによって水和反応の種々のパラメータを決定するために友沢方程式が使われている⁴⁾⁵⁾。このように、一粒子近似で水和反応の種々のパラメータが決定されている。

この水和反応方程式を実際の粒子系に適用するために、われわれはこの方程式を、粒度分布の知られた系に一般化した。³⁾ 一般化された方程式は粒度分布を考慮してポルトランドセメントの水和反応をシミュレートするのに用いられ、水和反応のパラメータが効率的に決定される。さらに、友沢方程式を一般化することにより、粒度分布の知られたポルトランドセメントの気孔率の時間依存性を決定する方程式を導出した；ポルトランドセメントは水和反応により固化するが、水セメント比によりこの様相は異なる。

丸山ら⁸⁾は、粒度分布が Rosin-Rammler 分布の場合、各々の粒子を囲む仮想多面体を導入し、粒子系の水和反応の説明を試みた。これは水和反応が進行すると、各々の粒子がそれらを囲む仮想多面体の壁の内面に接しながら膨張すると仮定するものである。この計算によって水和反応による(粒子の膨張に伴う)空隙の減少を見積もることは困難を極めるものである。しかしながら、もし Rosin-Rammler 分布をも含めた任意の粒度分布系の空隙率を粒度分布の函数として決定することができれば、丸山らによる複雑な計算の必要はなくなる。そこで水和反応後のセメントの気孔を空隙率理論⁹⁾を用いて直接的に計算するという方法をとった。

第2項 水和反応方程式の重ね合わせ

式(33) は友沢の方程式である¹⁾

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \frac{1}{r_0\alpha^{2/3} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e}}, \quad (33)$$

ここで、 $-\frac{d\alpha}{dt}$ は反応速度で、 α は反応残存率 ($1-\alpha$ は反応率), r_0 は粒子半径、 $C_{w\infty}$ は粒子周りの水の濃度、 ν は水-セメント反応における化学量論比、 ρ_c はセメントの密度、 k_r は反応速度係数、 k_d は物質移動係数である。後者は α の函数として式 (34) のように表す。

$$k_d = \frac{B_d}{1-\alpha} + C_d(1-\alpha)^2, \quad (34)$$

ここで、 B_d は水の拡散を阻止する不透性被膜形成に関する係数であり、 C_d は不透性被膜の破壊に関する係数である。有効拡散係数 D_e は α の函数として次のように表す:

$$D_e = D_E \left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^2, \quad (35)$$

式(35)は D_e が D_E をとるとき反応率 $1-\alpha$ が $1/e$ となるように反応速度を修正するために用いられる。これは、最も急激な反応が完了した後に、反応速度が通常の拡散律速過程の場合よりも急激に減少することを表す。各パラメータは通常値すなわち $\nu = 0.25$ 、 $\rho_c = 3.15 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $c = 0.25 [\text{cal}/\text{g deg}]$ 、および $C_{\infty} = 1$ とする。

式(24) は半径 r_0 の一粒子のみを取り扱う。しかしながら実際は、自然現象的要因と人工的な要因を併せもって合成されたセメント粒子は、多分散した粒度分布をもつ。例えば、ポルトランドセメントの粒度分布を規格化した $f(r_i)$ は式(36)で与えられる (図 9) :

$$\sum_i f(r_i) = 1 \quad (36)$$

ここで r_i は i 粒子の半径である。

式(24) は一粒子径のみを取り扱うが、これを径の異なる粒子の集合体であるセメントに適用するためには、式(24) を任意の粒度分布系に応用できるように一般化する必要がある。これは式(37)で与えられる³⁾ :

$$-\sum_i f(r_i) \frac{d\alpha(r_i, t)}{dt} \quad (37)$$

水和反応の測定はポルトランドセメントを用いて熱伝導式熱量計で行なったが、ポルトランドセメントの粒度分布を図 9²⁾ に示す。

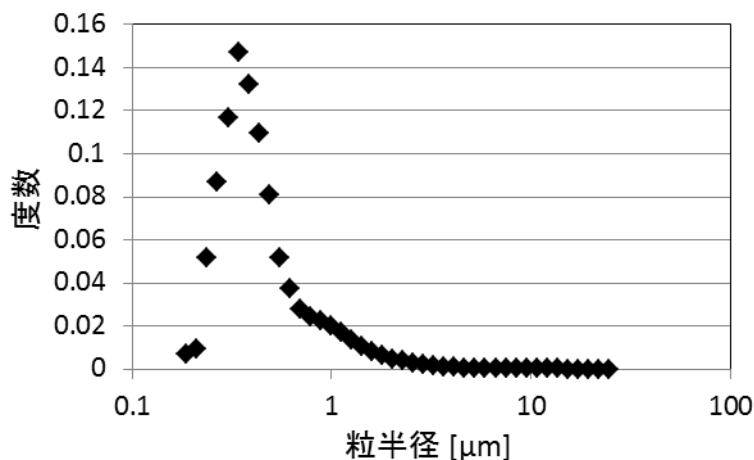
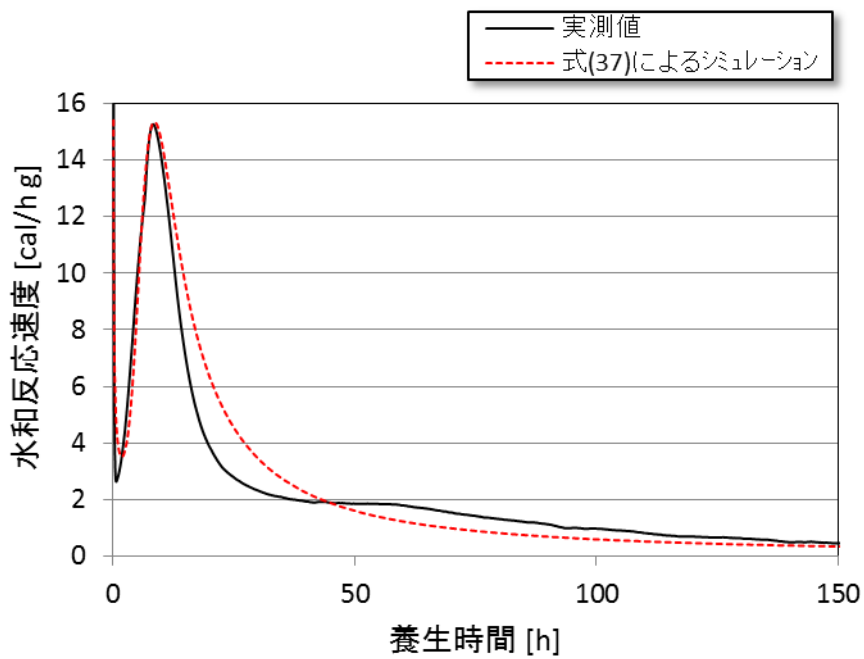
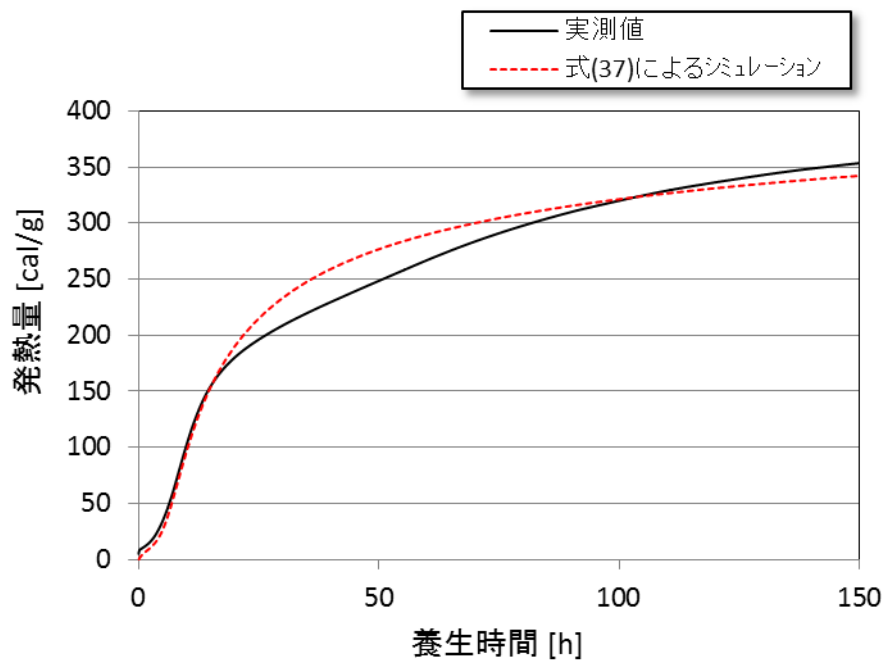


図 9. ポルトランドセメントの粒度分布

図 10 に、水和反応の測定値（黒色線）と、式(37)を用いて計算した値（赤色線）を示す。



(a)



(b)

図 10 粒度分布を考慮したポルトランドセメントの(a)水和反応速度および(b)発熱量の測定値とシミュレーション結果との比較。

ここで用いた、式(24)中のフィッティングパラメータを表2³⁾に載せた。

表2 粒度分布を考慮して計算した、式(24)中のフィッティングパラメータ

	Size distribution system
k_r [cm/h]	1.3×10^{-6}
B_d [cm/h]	2.0×10^{-9}
C_d [cm/h]	1.0×10^{-4}
D_E [cm ² /h]	9.0×10^{-12}

第3項 粒度分布をもつセメントの水和反応

水和反応は粒子（半径 r_0 ）が周囲の水に接触した時点から始まる。粒子表面には、図 11 に示すように 2 層の水和物が形成されるが、これらは内部水和物($r_t \leq r \leq r_0$)、および外部水和物($r_0 \leq r \leq R_t$)と呼ばれる。

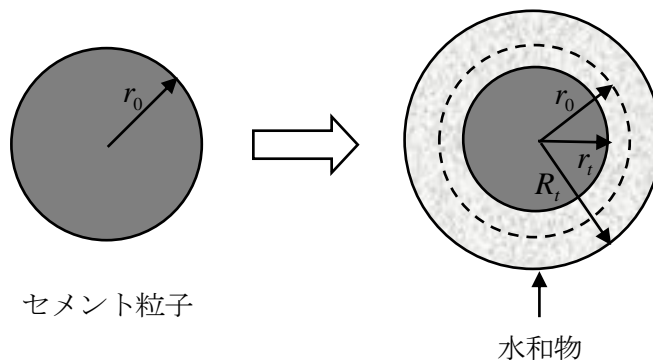


図 11 周囲が水に接する半径 r_0 の粒子の水和反応。 r_t および R_t はそれぞれ未反応セメント粒子の半径、および粒子表面に析出した水和物の半径を表す。

水和後の反応残存率 α は次式で与えられる：

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_t^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \quad (38)$$

ここで、 r_t はセメント粒子の未反応部分の半径、 r_0 は $t=0$ における初期半径である。これらの値を用いて、次式を得る：

$$r_t = \alpha^{1/3} r_0 \quad (39)$$

水和生成物の体積が反応で消費された体積の n 倍であるとする、

$$\frac{\frac{4}{3}\pi(R_t^3 - r_t^3)}{\frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r_t^3)} = n \quad (40)$$

一般に、経験的な n の近似値を 2 とすると、上式より

$$R_t = (2 - \alpha)^{1/3} r_0 \quad (41)$$

粒子半径 r_t と R_t (初期半径 r_0) の時間依存性は(39)及び(41))で示したように、 $\alpha(r_0, t)$ を用いて与えられる。

時間 t の間の 1 粒子 (初期半径 r_0) の体積の増加は

$$\begin{aligned} \Delta v(r_0) &= \frac{4}{3}\pi(R_t^3 - r_0^3) \\ &= \frac{4}{3}\pi r_0^3 (1 - \alpha(r_0, t)) \end{aligned} \quad (42)$$

粒子数 N からなる粒度分布 $f(r_i)$ の粒子系の体積増加は、したがって

$$\begin{aligned} \Delta V &= N \sum_{i=1}^N f(r_i) \Delta v(r_i) \\ &= \frac{4}{3}\pi N \sum_{i=1}^N f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha(r_i, t)) \end{aligned} \quad (43)$$

セメント粒子の水和反応による膨張がさらに進むと、膨張により粒子間にさらに多くの接触点ができつつ充填率が増加する。接触点においては水和反応による成長が無いと仮定すると、水和反応による粒子表面の成長は引き続き粒子間の空隙内を埋めるように進んでゆく。粒子径の増大に伴い、粒子間の接触面積は増大してゆき、やがて水和生成物は空隙を埋め尽くす。 V および δ をそれぞれセメント粒子系のかさ体積および空隙率とすると、セメント粒子の実質体積は V と δ を用いて、 $(1 - \delta)V$ で表される。したがって、

$$\frac{4}{3}\pi N \sum_{i=1}^N f(r_i) r_i^3 = (1 - \delta)V$$

簡単のため、セメント粒子系のかさ体積 V が水和反応の間に一定であると仮定する。すると、このかさ体積の時間 t における空隙率 Δ' は上の 2 式を用いて

$$\begin{aligned} \Delta' &= \delta - \frac{\Delta V}{V} \\ &= \delta - (1 - \delta) \frac{\sum_i f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha(r_i, t))}{\sum_i f(r_i) r_i^3} \end{aligned} \quad (44)$$

で与えられる。ここで、空隙率（水和反応前の初期空隙率） δ は次式で与えられる⁶⁾。

$$\delta = 1 - \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 r_j^3 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle \langle r^3 \rangle} p_{ji}(\max). \quad (45)$$

第4項 水和反応が完了するのに要する時間の水セメント比 W/C 依存性

式(44) は、水和反応の間、粒子周囲の水が無尽蔵に供給されるという暗黙の仮定に基づいている。実際には、供給される水量は、水和反応するセメントに気孔率などにおいて重要な影響がある。加える水の量は、水セメント比 W/C で正確に決まる。加える水の量が W/C で決まる有限な量するとき、加えた水を水和反応で消費する分だけ時間を要することになる。よって上限時間 t_m は反応が完了するのに要する時間で、W/C に依存する。

t_m の値を導出するためには、まずセメント粒子表面から侵入する水分量の時間依存性を解析する必要がある。

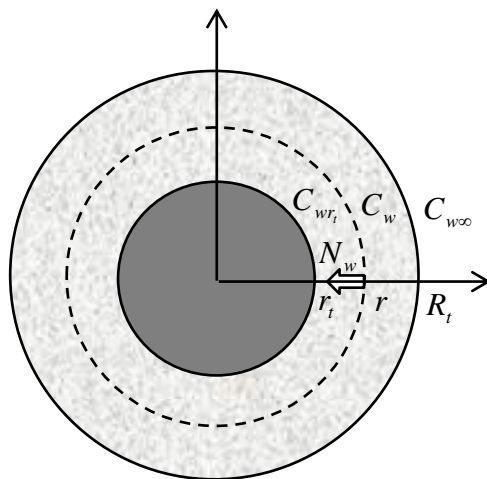


図12 反応面 r における水の流速を N_w とする。表記 C_{wr_t} 、 C_w および $C_{w\infty}$ はそれぞれ、 r_t 、 r および R_t における水の濃度を表す。

内層と外層の境を横切る半径 r_t の反応面上の流速は次式で与えられる¹⁾

$$[N_w]_{r=r_t} = \frac{D_e}{r_t^2} \frac{C_{w\infty} - C_{wr_t}}{\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t}} \quad (46)$$

総括反応速度 R は式(47)で与えられる：

$$\begin{aligned}
R &= 4\pi r_t^2 [N_w]_{r=r_t} \\
&= 4\pi D_e \frac{C_{w\infty} - C_{wr_t}}{\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t}}
\end{aligned} \tag{47}$$

また、総括反応速度 R は水とセメントの化学速度にも等しい。化学反応速度は $r = r_t$ において水の存在濃度と比例関係にある：

$$R = 4\pi r_t^2 k_r C_{wr_t} \tag{48}$$

式(47)および式(48)を満たす C_{wr_t} の値は次のようになる：

$$C_{wr_t} = \frac{C_{w\infty}}{1 + \frac{r_t^2 k_r}{D_e} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t} \right)}$$

したがって、式(46) は次のように書き換えられる：

$$[N_w]_{r=r_t} = \frac{k_r C_{w\infty}}{1 + \frac{r_t^2 k_r}{D_e} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t} \right)} \tag{49}$$

R_t と r_t は $\alpha(t)$ を通して時間の関数であるから、式(49)は反応が始まってからの時間 t における、反応面 $r = r_t$ における流速を与える。水和物内の外部水和物層から内部水和物層に向かう水の流速は、連続の方程式を用いて次式で与えられる：

$$[N_w]_{r=R_t} = \frac{r_t^2}{R_t^2} \frac{k_r C_{w\infty}}{1 + \frac{r_t^2 k_r}{D_e} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t} \right)} \tag{50}$$

式(50)に式(39)と式(41)を代入することにより次式を得る。

$$[N_w]_{r=R_t} = \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{2/3} \frac{k_r C_{w\infty}}{1 + \frac{r_0 k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right) \right]^{1/3}} \tag{51}$$

式(51)は粒子表面（初期半径 r_0 ）から粒子内に流入する単位面積、単位時間あたりの水の質量を与える。ここで水の密度 ρ_w を用いて水の質量を体積に変換する：

$$[v_w]_{r=R_t} = \frac{\left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{2/3} k_r C_{w\infty}}{1 + \frac{r_0 k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right) \right]^{1/3}} \frac{1}{\rho_w} \tag{52}$$

よって、粒子（初期半径 r_i ）が反応中に表面から吸収する単位時間当たりの水の体積は

$$\begin{aligned} v_w(r_i) &= 4\pi R_{i,t}^2 [v_w]_{r_i=R_{i,t}} \\ &= \frac{4\pi\alpha^{2/3}}{1 + \frac{r_i k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{1/3} \right]} \frac{r_i^2 k_r C_{w\infty}}{\rho_w} \end{aligned}$$

となる。したがって、粒子（初期半径 r_i ）が反応の間に表面から吸収する水の体積は次式で計算される：

$$\begin{aligned} V_w(r_i) &= \int_0^t v_w(r_i) dt \\ &= \frac{4\pi r_i^2 k_r C_{w\infty}}{\rho_w} \int_0^t \frac{\alpha^{2/3}}{1 + \frac{r_i k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{1/3} \right]} dt \end{aligned}$$

このとき（時間 t ）の粒子の半径は 式(41)より

$$R_{i,t} = \sqrt[3]{2-\alpha(r_i, t)} r_i$$

である。したがって粒度分布 $f(r_i)$ をもつセメント粒子系が、反応が始まってから（時間 t の間に）その全表面積から吸収する水の総体積は次式で与えられる：

$$\begin{aligned} V_w(t) &= N \sum_{i=1}^N V_w(r_i) f(r_i) \\ &= \frac{k_r C_{w\infty}}{\rho_w} N \sum_{i=1}^N 4\pi r_i^2 f(r_i) \int_0^t \frac{\alpha^{2/3}}{1 + \frac{r_i k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{1/3} \right]} dt \end{aligned} \quad (53)$$

ここで、粒子数 N は式(54)に示すように、セメント粒子系の質量 M_c とセメントの真密度 ρ_c とにより、次式で与えられる：

$$N = \frac{M_c}{\frac{4}{3} \pi \rho_c \sum_{i=1}^N f(r_i) r_i^3} \quad (54)$$

セメント粒子系が時間 t の間に質量 M_w の水を吸収するとき、吸収された水の体積は

$$V_w(t) = \frac{M_w}{\rho_w}$$

で与えられるから、全質量 M_w の水を吸収する反応が完了するのに要する時間 t_m を式(55)により決めることができる。

$$V_w(t_m) = \frac{M_w}{\rho_w} \quad (55)$$

式(53)、式(54)および式(55)を用いると t_m を決定するための方程式が展開される：

$$\frac{\sum_i r_i^2 f(r_i) \int_0^{t_m} \frac{\alpha^{2/3}}{1 + \frac{r_i k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2 - \alpha} \right)^{1/3} \right]} dt}{\sum_i r_i^3 f(r_i)} = \frac{\rho_c}{3k_r C_{w\infty}} \frac{M_w}{M_c} \quad (56)$$

上式(56)を任意の値 M_w/M_c (W/C)のもとで解くことにより、各 W/C 値において水和反応が完了する時間 t_m を求めることが可能となった。

第5項 水和反応後のセメント中の気孔

粒度分布 $f(r_i)$ をもつポルトランドセメント粒子系の水和反応について考察を行う。図 13 (a) に示すように、 V および δ はそれぞれこの系の嵩体積および空隙率であり、正味体積 (V_c) は次式で与えられる：

$$V_c = (1 - \delta)V$$

図 13(b)において体積 V' をセメント粒子系に水を加えた全体積とする。この上面の高さは体積 V すなわち水を加えない粒子系の嵩体積よりも大きくなる。加えた水の体積は式(57)で与えられる。

$$V' - (1 - \delta)V = \frac{M_w}{\rho_w} \quad (57)$$

ここで、 ρ_w および M_w はそれぞれ加えた水の密度および質量である。他方、セメントの質量および密度をそれぞれ M_c および ρ_c とおくと、

$$\rho_c = \frac{M_c}{V_c} = \frac{M_c}{(1 - \delta)V} \quad (58)$$

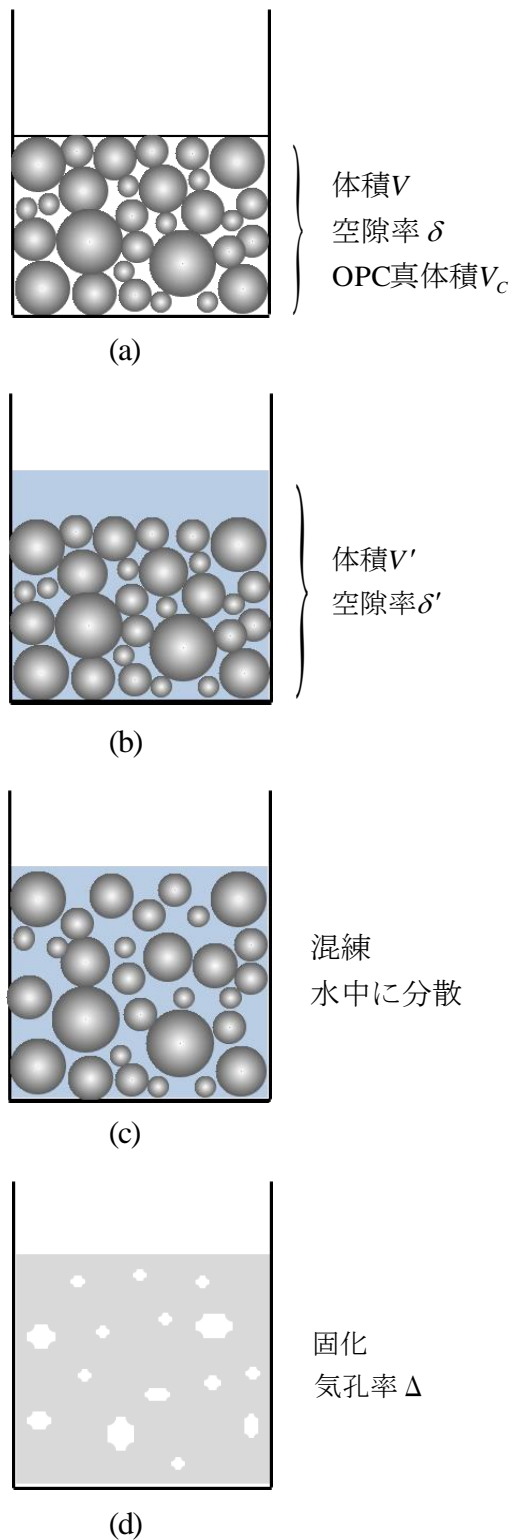


図13 (a) 体積 V_c および V はそれぞれ、粒子系の真体積、および空隙率 δ におけるランダム充填粒子系の嵩体積である。(b) 体積 V' はセメント粒子系に水を加えた体積で、これは(a)の V よりも大きい。記号 δ' は、体積 V' における空隙を埋める水の量すなわち水比である。(c) 混合状態(b)を十分に攪拌した後に得られる、コロイ

ドあるいはペースト状態である。(d) Δ は水和反応が始まってから時間 t 後のセメント内の気孔率である。

この系(図 13 (b))の空隙率は δ' で、充填率は式(59)で与えられる：

$$1 - \delta' = \frac{V_c}{V'} = \frac{(1 - \delta)V}{V'} \quad (59)$$

空隙率 δ' は式(57)、式(58)および式(59)を用いて以下のように求められる。

$$\delta' = 1 - \frac{1}{1 + \frac{M_w}{M_c} \frac{\rho_c}{\rho_w}} \quad (60)$$

図 13(c)で表される溶液は (b) が十分に混合されたものである。図 13 (c)において攪拌直後には水和反応は開始されないとし、また水和反応の間、体積 V' は不変とする。時間 t におけるセメントの気孔率 Δ は式(44)により式(61)で与えられる：

$$\begin{aligned} \Delta &= \delta' - \frac{\Delta V}{V'} \\ &= \delta' - (1 - \delta') \frac{\sum_i f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha(r_i, t))}{\sum_i f(r_i) r_i^3} \quad (t \leq t_m) \end{aligned} \quad (61)$$

ここで、 t_m は式(56)を解くことにより得られる。空隙率 δ' の値には条件があるがそれは次のような制限である。

$$\delta' \geq \delta$$

それゆえ式(61)は、次式(62)に与えられる制限を受ける。

$$\frac{M_w}{M_c} \geq \frac{\delta}{1 - \delta} \frac{\rho_w}{\rho_c} \quad (62)$$

ここで、 δ は理論的に式(45)で与えられるが⁶⁾ 粒度分布のデータ $f(r_i)$ は図 9 に与えられるから、セメント粒子系の空隙率は、

$$\delta \cong 0.2307$$

と計算される。気孔率 Δ は反応時間とともに減少するが、これは反応が進むと各々の粒子表面に水和物が形成されるからである。

第6項 水和反応後の残存水量

水和反応の後にセメント中に残存する水分の量について考察を行う。ここではこれまで扱ってきたように、体積 V のセメント粒子系の空隙 $V\delta$ の体積よりも水の体積が大きい場合について考察を行う。すなわち加えた水の体積を V_w とおくと $V_w \geq V\delta$ の場合、(62)より

$$\frac{M_w}{\rho_w} \geq \frac{\delta}{1-\delta} \frac{M_c}{\rho_c}$$

である。時間 t あたりでセメント粒子系に吸収される水の体積は(52)より

$$V_w(t) = \frac{3k_r C_{w\infty} M_c}{\rho_w \rho_c} \frac{1}{\sum_{i=1}^N r_i^3 f(r_i)} \sum_{i=1}^N r_i^2 f(r_i) \int_0^t \frac{\alpha^{2/3}}{1 + \frac{r_i k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{1/3} \right]} dt \quad (63)$$

で与えられる。これを用いると、総体積 V' に対する残存水量は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & \frac{V_w - V_w(t)}{V'} \\ &= (1-\delta') \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{M_w}{M_c} \left\{ 1 - \left(\frac{M_w}{M_c} \right)^{-1} \frac{3k_r C_{w\infty}}{\rho_c} \frac{1}{\sum_{i=1}^N r_i^3 f(r_i)} \sum_{i=1}^N r_i^2 f(r_i) \right. \\ & \quad \times \int_0^t \frac{\alpha^{2/3}}{1 + \frac{r_i k_r \alpha^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{2-\alpha} \right)^{1/3} \right]} dt \end{aligned} \quad (64)$$

第7項 セメント硬化体の作成

セメントは表 3 に示すような、セメント協会製の研究用普通ポルトランドセメントを用いた。

表 3 セメント協会製の研究用普通ポルトランドセメントの組成表

Mineral (abbreviation)	3CaO·SiO ₂ (C ₃ S)	2CaO·SiO ₂ (C ₂ S)	3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)
content %	59	16	10	9

また、ブリージングを抑制するために、増粘剤として2液式の花王製ビスコトップ100を用意した。

OPCは所定の水粉体比で10分間手練りし、ペーストを作成した。このとき注水と同時に2液式の増粘剤原液を溶液換算でOPCに対し各 1 mass% ずつ添加した。得られたペーストをスチロール瓶

中で所定の時間封緘養生を行い、得られた硬化体を多量のアセトンを用いて水和停止した。

第8項 細孔量の測定

硬化体を5mm角に切り出し、D-Dry乾燥を24時間行った後、水銀ポロシメータを用いて細孔量を測定した(最大圧力400MPa)。注。今回は水銀ポロシメータでの測定を行ったが、友沢理論が核成長モデルを用いているため、このモデルに立脚する限りはC-S-H中のゲルスペースの大小にかかわらず、全体としての空隙率は同じであるから、アルキメデス法でも測定は可能である。

第9項 エーライトの反応量の測定

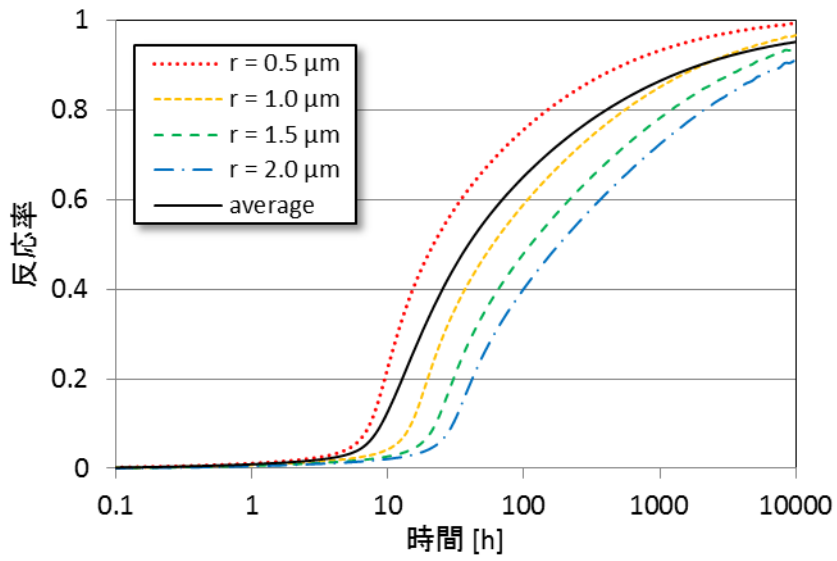
簡単のためOPCの水和反応の性質は、最初の一か月くらいの早い時期では、ほとんどエーライト(表3でC₃Sと略記)に依存するとする。粉砕した硬化体と、内部標準物質としてα-アルミナを用意した。これらを105°Cで24時間乾燥させてそれぞれ0.9g、1.0gずつ正確に秤量し、瑪瑙製乳鉢を用いて混合後、XRD(Rigaku製)装置を用いてエーライトおよびアルミナのピークを計測した。実測値の解析は、最小二乗法によるピーク分離専用ソフトウェアを用いて結晶相ごとのピーク面積Sを計算し、以下の式からエーライトの反応率1-αを算出した。計算はアルミナのピークの2θ=43.6°とエーライトのピークの2θ=51.6°を用いて行った。

$$1-\alpha = \frac{S_{reacted}^{alite} / (100 - Igloss)}{S_{reacted}^{abmina} / (100 - Igloss_{abmina})} \bigg/ \frac{S_{raw}^{alite} / (100 - Igloss)}{S_{raw}^{abmina} / (100 - Igloss_{abmina})} \quad (65)$$

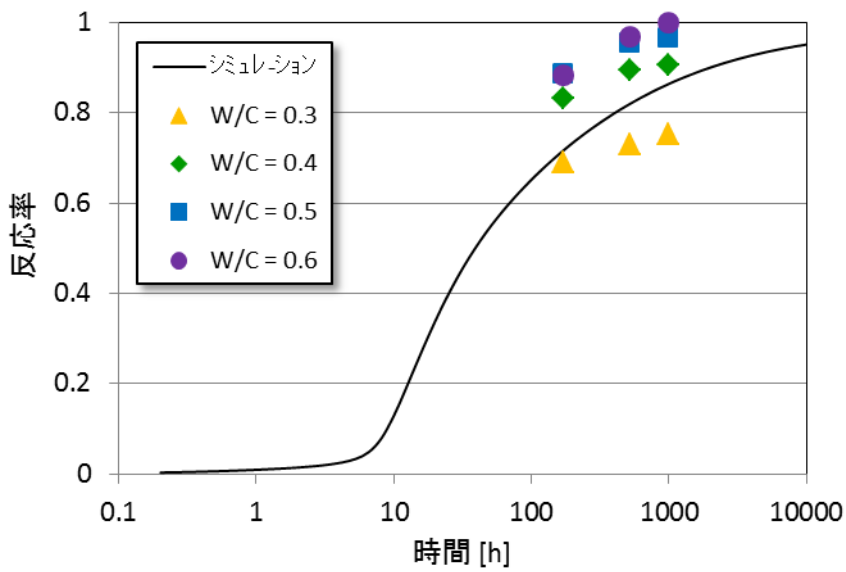
なお、強熱原料 Ig-loss [%] については、乾燥させた各試料1gをアルミナ坩堝中で60分間1000°Cで保持し、その質量変化より求めた。

第10項 結果および考察

各々半径の異なる粒子の反応率(1-α)の時間依存性を図14(a)に示す。図14(a)に示す反応率の曲線に現れる屈曲点は発熱のピークが開始する段階に相当するが、水和反応は図10に見られるように、発熱速度が時間とともに増し加速的に増大するところで始まる。図14(b)に、粒度分布系の全粒子についての水和反応率の平均値(図14(a)に示した“average”)と、実験式(65)を使って計算される実測値²⁾とを示す。



(a)



(b)

図 14 (a) 粒子径の異なるセメント粒子の反応率の時間依存性 (W/C には依存しない)。“average” は粒度分布系の全ての粒子についての反応率の平均値 (b) 水和反応率の時間依存性について理論計算値と実測値との比較

式(60)と式(61)とから、時間 t における気孔率は次式で与えられる。

$$\Delta = 1 - \frac{1}{1 + \frac{M_w}{M_c} \frac{\rho_c}{\rho_w}} \left[1 + \frac{\sum_i f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha(r_i, t))}{\sum_i f(r_i) r_i^3} \right] \quad (t \leq t_m) , \quad (66)$$

ここで M_w/M_c は水セメント比のことで、W/C と略記される。

種々の W/C 値における気孔率 Δ の時間依存性を図 15 に示す²⁾。図中、W/C = 0.1、0.2 および 0.3 における終端点は式(56)で決まる反応完了時間 t_m に対応する。気孔率は水和反応が途中であっても完了してもその瞬間の空隙率として定義する。もし空隙に水が残っていて反応が途中で、時間 t 後の反応を停止して観測する、すなわち時間 t を基準に水和反応の残存水を考慮に入れて気孔を計算する。

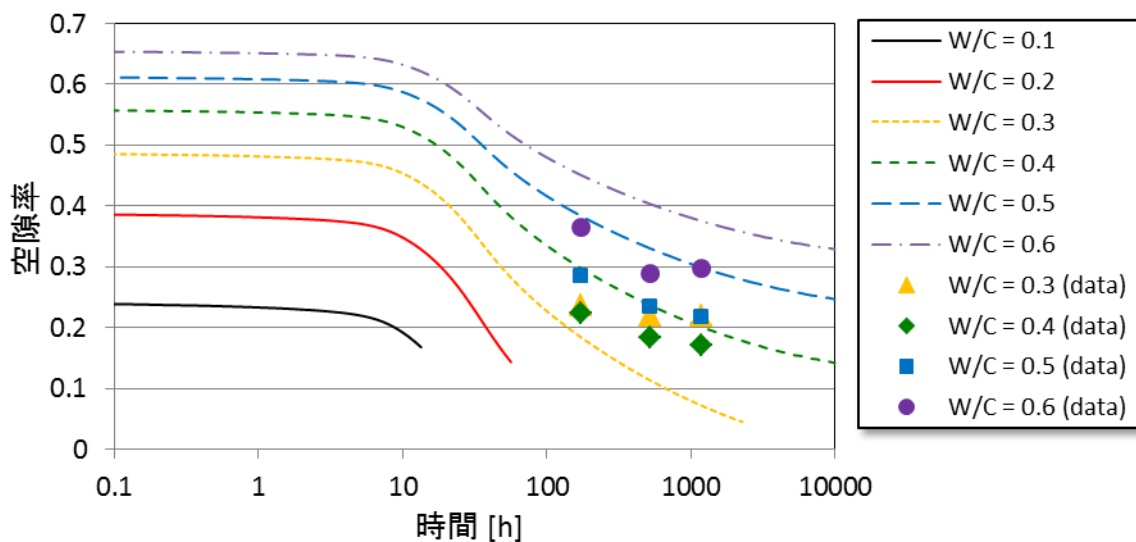


図 15 水セメント比 W/C をパラメータとした、気孔率 Δ の時間依存性時間依存性

水セメント比 W/C が 0.3 以下の領域では、僅かな空隙だけが十分な水量を確保するために、セメント粒子群の表面に十分な水量が行き渡らない。したがってこの場合、水和率は減少し(図 14 (b)) 気孔率は増加する(図 15)。パラメータとしての時間が図 14、図 15 のように入ってくると、反応の初期過程でこのような問題に遭遇することは避けられない。水セメント比 W/C が 0.4 以上では反応率(図 14) と気孔率(図 15) の両者の測定値は、W/C の値によって反応率が高いほど気孔率は低くなるというほぼ類似した振舞いを示すが、これは理論値の振舞いよりも顕著である。このようなことが起こるのは反応率の理論値が W/C に依存しないからであるが、これらの現象につ

いて（特に反応率の W/C 依存性について）今後はより詳しく研究する必要がある。
 図 16 に、時間を共通因子にして計算した気孔率 Δ と水和率 $1-\alpha$ との相関を示す。

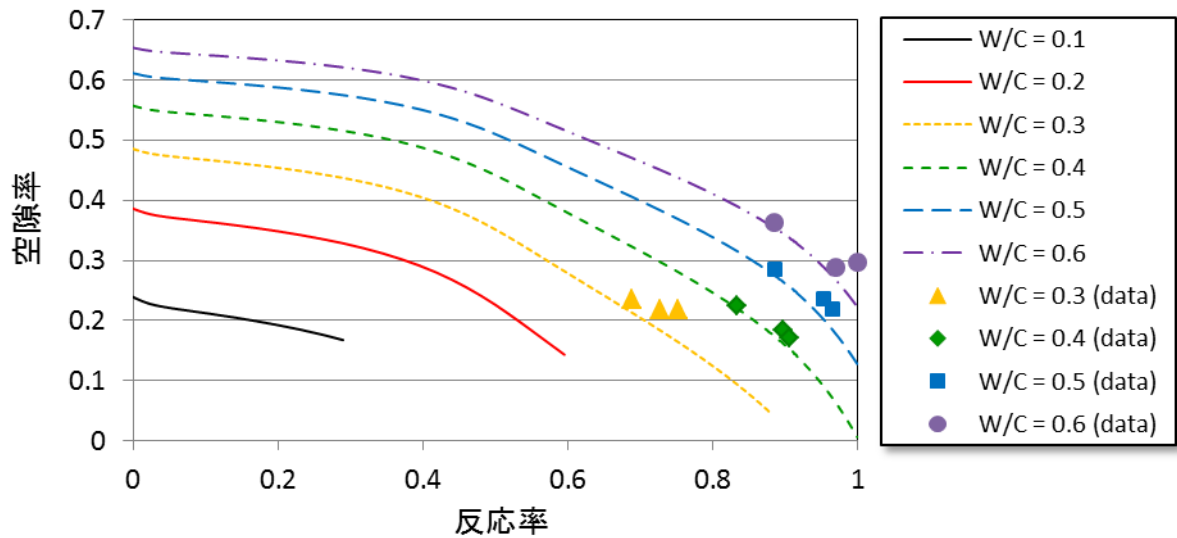
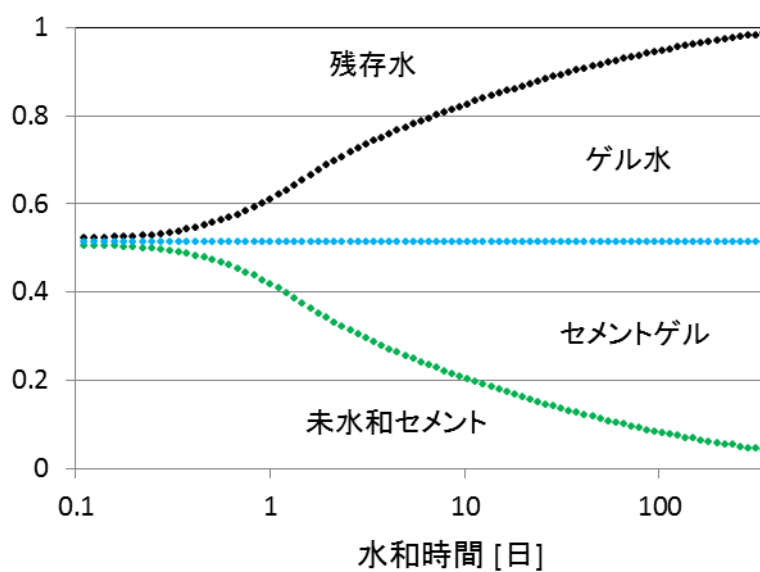


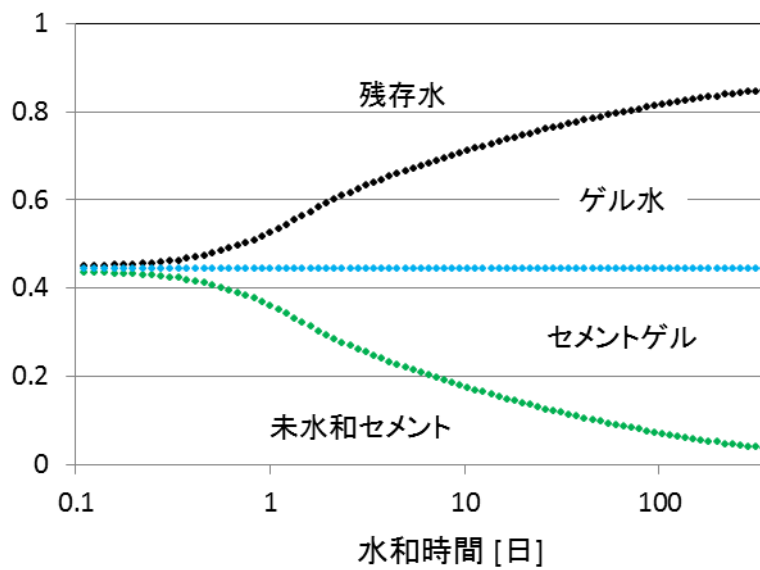
図 16 気孔率 Δ の反応率 $1-\alpha$ 依存性に関する理論値と測定値との比較

この結果は理論値と実測値との非常によい一致を示す。時間を共通因子とすると、明らかにこれら 2つのパラメータ、気孔率と水和率との間には普遍的な相関があるといえる。

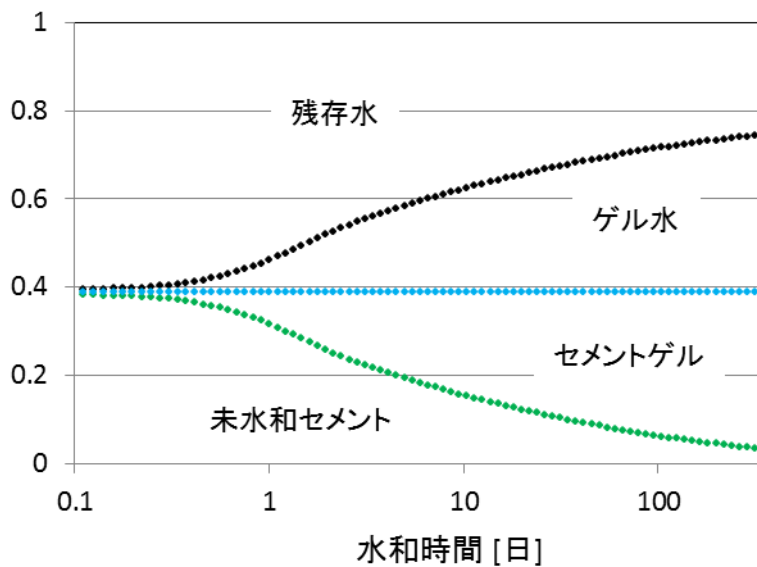
次に、式(64)および式(66)等を用いてセメントゲル（ゲル水を含む）、残存水、および未水和セメントの体積比の水和時間依存性を、W/C の値ごとに計算した結果を図 17 に示す。



(a)



(b)



(c)

図17 水和時間に対するセメント相図。水セメント比が、(a) W/C=0.3, (b) W/C=0.4, (c) W/C=0.5 の場合の、残水量、セメントゲル、ゲル水、および未水和セメントの体積比。

セメントゲル中の毛細管空隙に入っている水がゲル水で、これはゲルと固く結びついて蒸発はしない。残存水が蒸発してこれが空隙となる。すなわち、未水和セメントと空隙とを除いた体積がゲル水およびセメントゲルであり、ゲル水はセメントゲル中の毛細管空隙やゲル空隙中で安定化する。しかしながら以上のモデルでは、これらゲル水の配分については細分化されていない。

第11項 結論

この節では、一粒子対応の水和反応の方程式を、多分散した粒度分布をもつ粒子系の水和反応に適用し得る新たな方程式として一般化した。さらに、ポルトランドセメントにおける水和反応の種々のパラメータを決定し、水和反応後の理論的気孔率の水セメント比依存性を導出した。その結果、理論値と実測値における類似の振舞いは、気孔率と水和率との相関に見られた。

この章でのシミュレーションにおいて、OPC 粒子は完全球として取り扱った。しかしながら、実際のセメント粒子は球ではない。非球体粒子系における空隙率を探索する解析手法が既に示唆されているが⁹⁾、そのような非球体系の水和反応解析はまだ確立されていない。水和反応の粒子形状依存性の問題については現在研究中である。

第4章 参考文献

- 1) 友沢史紀：セメントの水和反応モデル，セメント技術年報 **28**, 53-57, (1975)
- 2) Y. Aikawa, D. Atarashi, T. Nakazawa and E. Sakai: Dependence of the hydration rate of Portland cement on particle size distribution, J. Ceram. Soc. Japan **122** [9] 810-816 (2014)
- 3) Y. Aikawa, D. Atarashi and E. Sakai: Effective method for analysis of the rate of hydration of Portland cement based on size distribution, J. Ceram. Soc. Japan **122** [1] 93-95 (2014)
- 4) 丸山 一平、松下 哲郎、野口 貴文、細川 佳史、山田一夫：エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究，日本建築学会構造系論文集 **75**, 681-688, (2010)
- 5) 朴 起蓬、友澤 史紀、野口 貴文、村田 芳樹：各種ビーライト系セメントを用いたコンクリートの水和発熱速度および温度上昇予測，コンクリート工学年次論文報告書**19**, 187-192, (1997)
- 6) Y. Aikawa, M. Inoue and E. Sakai: Fundamental theory of void fraction of cohesive spheres with size distribution and its application to multi component mixture system, J. Ceram. Soc. Japan, **120**, 1-4 (2012)
- 7) 小平吉男 物理数学 第二巻 (現代工学社) 490-539 (1974)
- 8) 丸山 一平、野口 貴文、松下 哲郎：粒度分布と粒子間の接触を考慮した水和反応モデル，コンクリート工学年次報告集 **26**, 597-602, (2004)
- 9) Y. Aikawa, M. Suzuki, D. Atarashi and E. Sakai: Fundamental theory of void fraction of cohesive spheres with logarithmic normal size distribution, J. Ceram. Soc. Japan, **120**, 417-419 (2012)

第5章 水和反応理論の応用

第1節 水和反応方程式の拡張

第4章の友沢理論を用いた解析では、粒度分布をもつ個々のセメント粒子の水和反応を取り扱ったが、このとき粒子は各々独立にその表面から水分を吸収するとし、個々の粒子の生長による粒子相互の接触面積は考慮しなかった。反応が進むにつれて粒子相互の接触面積が広がると、水分を吸収する面積が狭くなった分だけ水和反応が抑制されると考えられる。一般に粒度分布をもつ粒子系について、各粒子の生長に伴い粒子間の接触面積が時間とともに増大する場合に、接触による粒子形状の変形も考慮して総表面積を幾何学的に計算することは極めて煩雑になることが予想される。そこで問題を簡単化するために、粒度分布をもつ粒子系の空隙率の初期値(水和前)が第2章で、水和反応経過中の空隙率が第4章で理論的に求められることを利用し、これらの空隙率の値を用いて、反応総表面積が空隙率の関数として与えられるとした。そして反応過程における総表面積の初期総表面積に対する比を友沢理論の発熱速度に掛けることで、粒子間の接触面積を考慮した反応率を導出した。初期空隙率は水セメント比で決まることから上記の手続きで反応率の水セメント比依存性を導出することが可能となった。(第4章では水和反応中の空隙率は個々の粒子がそれぞれ独立に成長するという描像で解析を行なった。実際には粒子間の接触面積の増大とそれに伴う粒子形状の変形があるが、個々の粒子の変形の有無にかかわらず、水和生成物の体積に前者と後者とで変化はないとすれば空隙率の値は同じとみなせる。ただし厳密には粒子間に接触面積があるとその部分では反応が進まないため個々の粒子を独立とする第4章の描像よりも反応物の体積は減少すると考えられる。しかしこの章ではそこまでの考察は行っていない)。

次に、第4章ではC-S-H内のゲル水を考慮していないが、この章ではゲル水を考慮して反応前後の水分の質量保存則を用いて反応終焉時間を導出し、これを上述の水和反応の数値計算に導入した。第4章ではゲル水を考慮せずに反応終焉時間を求めたが、ここではゲル水を考慮するために、ゲル水として水分を消費する分だけ反応終焉時間が短くなる。

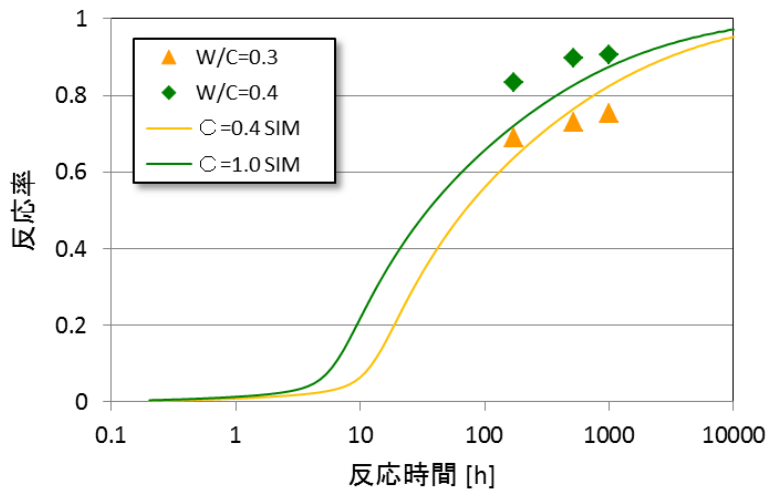
第4章の友沢理論を用いた水和反応ではセメント粒子周囲の水分濃度 $C_{w\infty}$ を1(濃度100%)として計算した。水分量は水セメント比で決まる有限な値であるが、この有限な水分が全てのセメント粒子の表面を隙間なく覆うと仮定し、反応に伴ってこれらの水分が無駄なく(蒸発等で失われることなく)使われるとした。しかし実際には水セメント比が低くなるにつれて水で覆われない表面が出てくる現象に対して、これを水分濃度 $C_{w\infty}$ に換算した解析が必要となる。現時点におけるこの章の解析では、水分濃度は $C_{w\infty}=1$ とし、また水分の蒸発がないとした特殊な場合を取り扱うこととし、今後の課題として換算水分濃度および水分蒸発に関する解析を考察する予定である。

第1項 定数パラメータを導入した水和反応

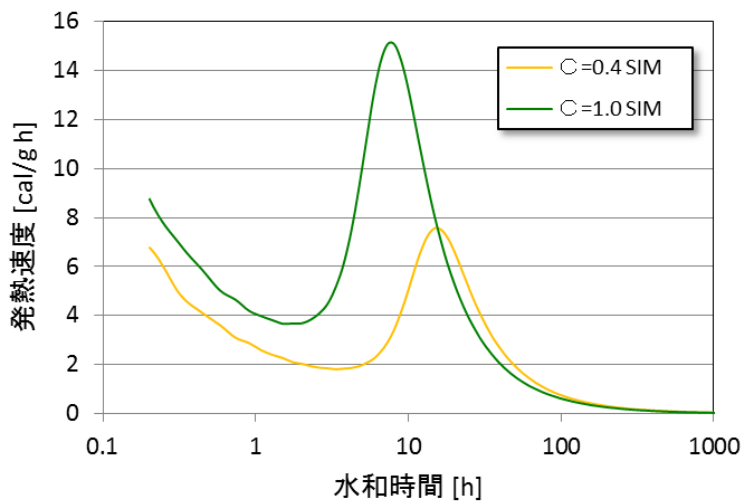
まず、水セメント比が反応率に及ぼす影響として、友沢方程式の発熱速度に単純に定数 C を掛けた場合を考えることにする。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = C \frac{3C_{w/c}}{v\rho_c r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0 \alpha^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e}} \quad (1)$$

C を定数パラメータとして計算反応率をシミュレートした結果を図1(a)に示す。シミュレーションは、 W/C が0.4のときに $C=1$ とし、 $W/C=0.3$ の反応率を説明するような C を求めたものである。図1(b)に、この反応率のシミュレーションから得られた発熱速度を示す。



(a)



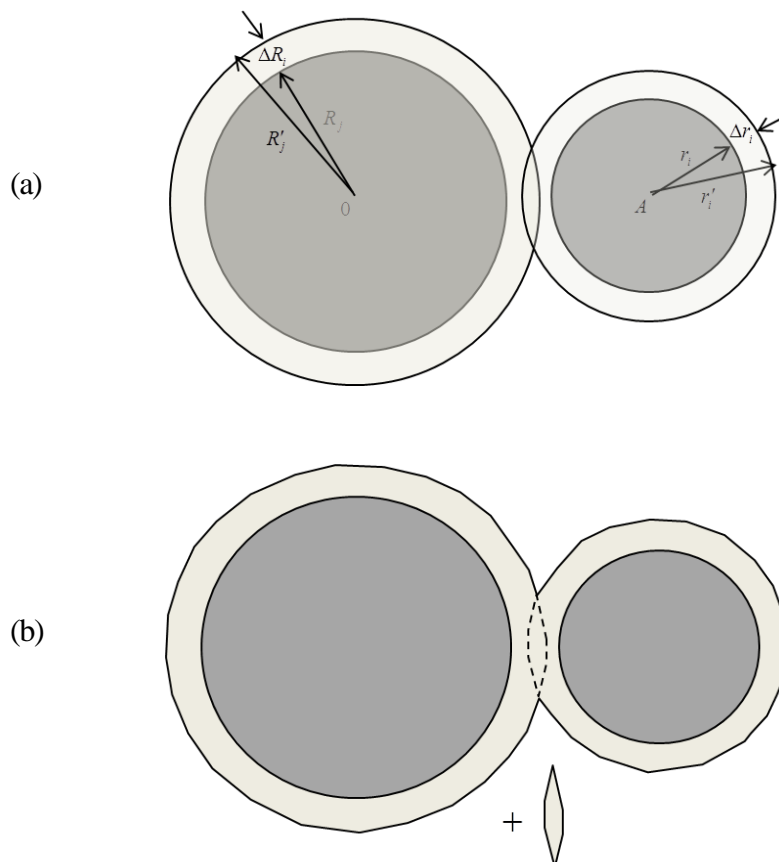
(b)

図1 (a) $W/C = 0.4$ で $c = 1$ のときの反応率を基準にすると、 $W/C = 0.3$ の反応率を説明する c は 0.5 程度となる。このとき友沢理論のパラメータは、 c 以外は変えていない。(b)は(a)に対応する発熱速度の計算結果である。

この結果を測定値のシミュレーション(p.91)と比較すると、 C の低下に伴う発熱ピーク位置が大きく遅延する傾向にあるため、 C の低下だけで W/C の変化に伴う反応率の変化を記述することはできない。以上の解析のように式 (1) の C を定数とし、単に W/C に応じてその値を変えただけでは、各 W/C 値の発熱速度をシミュレートできないことが明らかになった。

第2項 反応表面積とゲル水を考慮した水和反応

第4章での水和反応の取り扱い、粒度分布をもつセメント粒子がそれぞれ水和反応を起こし(反応速度の粒子径依存性は友沢理論により決まる)、それぞれの粒子が水和物を形成することで膨張しながら空間を埋めてゆくという描像である。粒子間距離が十分にある場合はよいが、粒子間が近接している場合は、図2 (a) に示すように、隆起した水和物が互いに接するようになるが、このまま膨張が続いて仮想的に互いの水和物が空間的に重複すると仮定する。



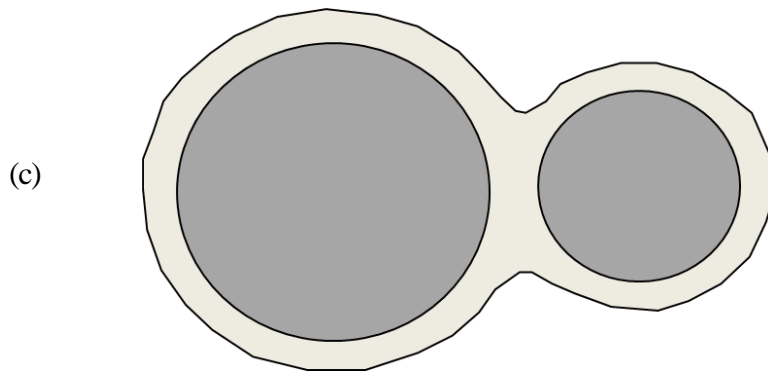


図2 近接する2つの粒子間の水和物の融合状態。(a)仮想的な重複領域 (b)重複領域からその体積の水和物を余剰物として外に出した場合。(c) 余剰物が粒子間の隙間に析出した(隙間を補てんした)後の構造

次に(b)に示すように、水和物が重複する凸レンズ形の領域からこの体積分を取り出すと、互いに重なり合った領域は均一な水和物層となり、凸レンズ形の水和物が余剰分となる。次にこの余剰分の水和物が両球の接点に押し出されて堆積すると、(c)に示すようなセメント粒子が互いに結合した形状となる。このように考えると、個々の粒子が接触なく反応してその膨張した体積分だけ空隙が埋められてゆく描像に基づく空隙の計算値(第4章)は、水和物が互いに接触して融合する(c)のモデルと空隙の計算値が同一の値となる。

第4章の理論計算で反応率と空隙率との関係を計算で導出できるため、以下のような考察を行った。すなわち、水和反応中の空隙率 δ が変化することによって反応面の表面積 S が変化するが、この表面積が友沢方程式の発熱速度に比例するとして、空隙率と反応表面積との間に(空隙形状は球ではないが)近似的に反応表面積 \propto (空隙体積) $^{2/3}$ が成り立つとする。ここで S_0 および δ_0 をそれぞれ粒子系の初期総表面積および水セメント比により決まる初期空隙率とおくと、

$$S/S_0 = (\delta/\delta_0)^{2/3} \quad (2)$$

であるから、これを水和方程式に掛ければよいことになる。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^{2/3} \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0\alpha^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r}\right) + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e}} \quad (3)$$

ここで、まず $(\delta/\delta_0)^{2/3}$ を考えない式(3)を解いて α を求め、 δ の α 依存性(第3章式(66))を求めた上で $(\delta/\delta_0)^{2/3}$ を求め、それを式(3)に代入して数値解を求める方法を取った。

次に、第3章では考慮しなかったゲル水概念を導入する。ゲル水は水和物 (C-S-H) 内に 15% ほど存在する水である。水とセメントの化学量論比 (質量基準) を ν 、水セメント比を W/C とおくと、水和前後の水量は、左辺を水和前、右辺を水和後とおくと、

$$\left(\frac{W}{C}\right)M = \nu M_h + 0.15(1+\nu)M_h$$

である。反応率は M_h/M で与えられるから、上式を用いて次式が得られる。

$$1 - \alpha = \frac{1}{\nu + 0.15(1+\nu)} \left(\frac{W}{C}\right) \quad (4)$$

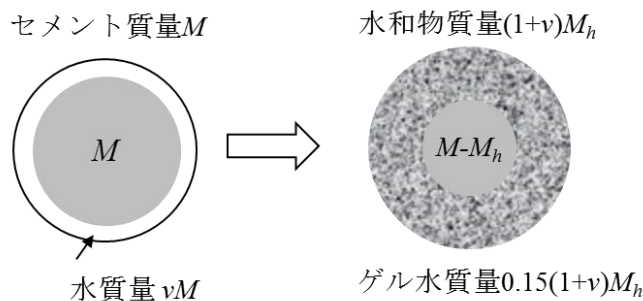


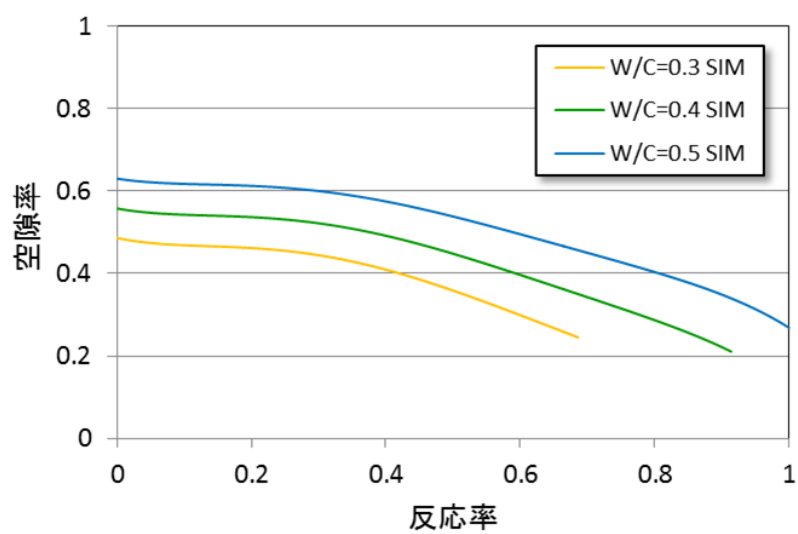
図3 質量 M のセメントの内、質量 M_h が水和した場合の水和物質量およびゲル水質量

水セメント比	最大水和率
0.3	0.686
0.4	0.914
0.5	1

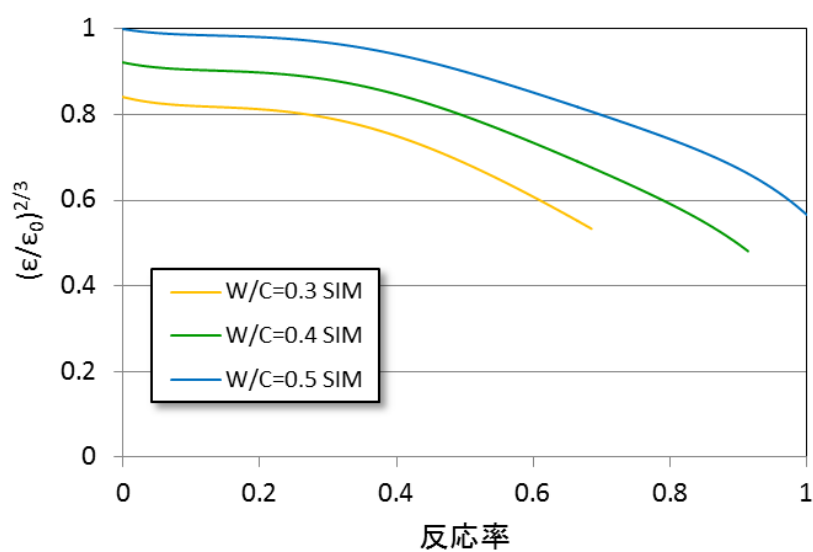
表 1 式(4)により計算した、各水セメント比における最大水和率

式(4)は水セメント比で決まる水量が質量保存則によって保たれており、水量の蒸発などによる現象は考慮していない。式(4)により計算した各 W/C 値に対する最大水和率を表 1 に示す。図 4(a) には式(4)を考慮して数値計算した空隙率と反応率の相間を示し、図 4(b)にこの結果を用いて計算した $(\delta/\delta_0)^{2/3}$ を示す。ただし $W/C=0.5$ で、未反応状態のときを $\delta = \delta_0$ と規格化した。

図 4(b) の関係を用いて計算した各 W/C 値における発熱速度のシミュレーション結果を、図 5 (a)に示す。この結果を実測値のシミュレーション(b)と比較すると、 W/C 値に対する定性的な傾向はほぼ一致することが確認された。

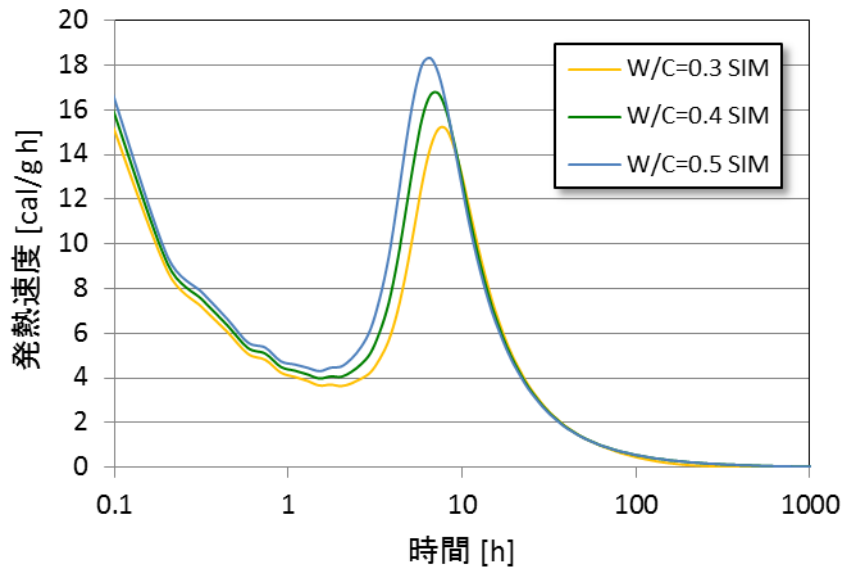


(a)

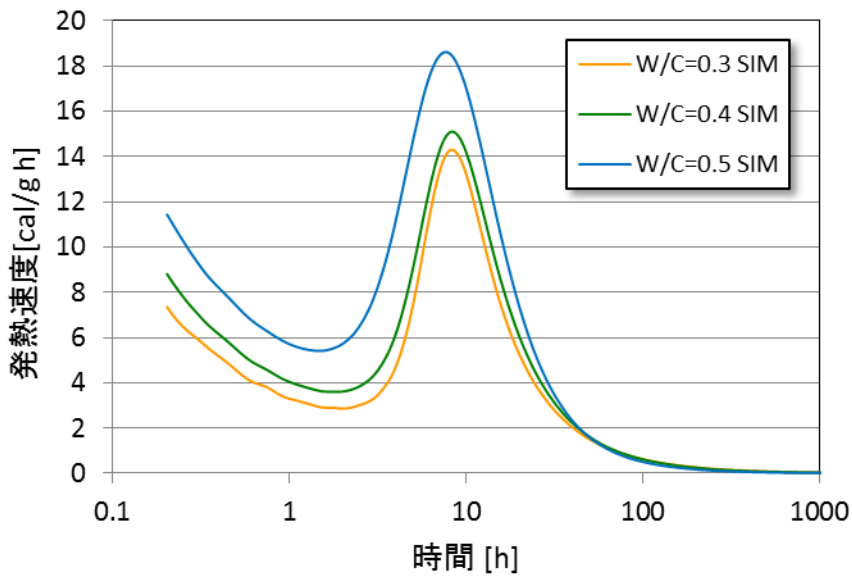


(b)

図4(a) 空隙率の反応率依存性のシミュレーション。(b) 空隙率を用いて算出した反応表面積の反応率依存性であり、W/C=0.5で、 $(\delta/\delta_0)^{2/3}$ が反応率ゼロで1となるよう規格化している。



(a)



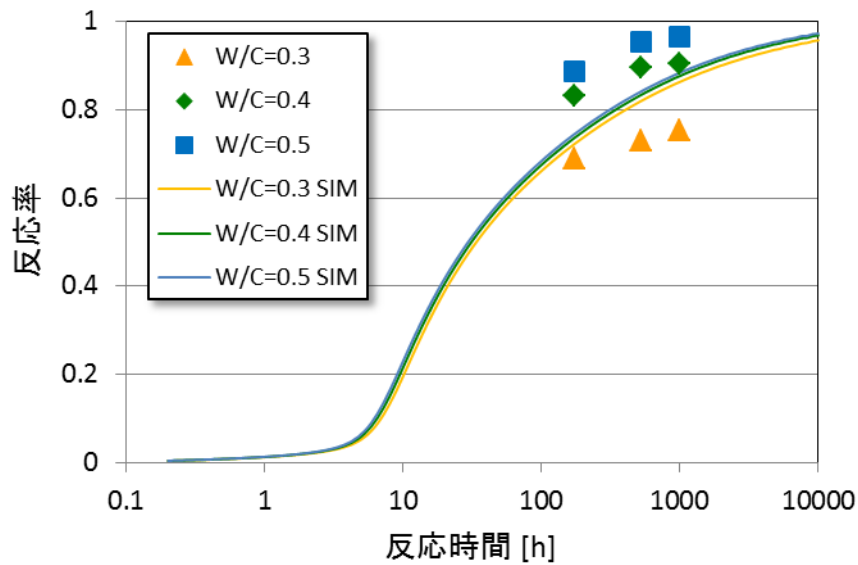
(b)

図5(a) $(\delta/\delta_0)^{2/3}$ の反応率依存性 (図4(b))を考慮して計算した、各W/C値における発熱速度のシミュレーション。

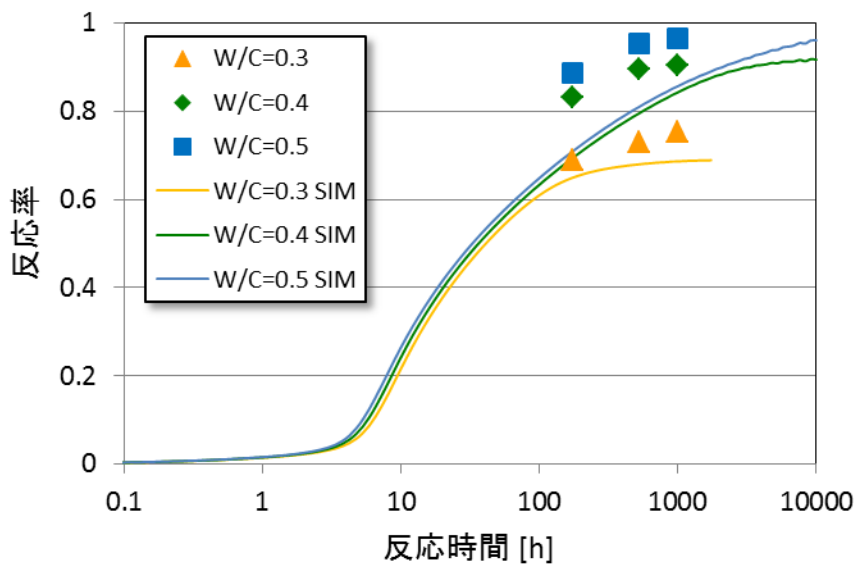
(b) 各W/C値における測定値のシミュレーション

さらに、上で求めた発熱速度を基に計算した各W/C値における反応率を図7に示す。(a)は式(2)を導入した場合、(b)は式(2)およびゲル水に関する式(4)の条件を考慮した場合で、(b)ではW/C=0.3のような低水セメント比の反応率の傾向が説明でき、W/Cが0.4や0.5のように水が十分にある

場合も、それぞれの反応率の飽和値が実測値にほぼ一致することも確認された。



(a)

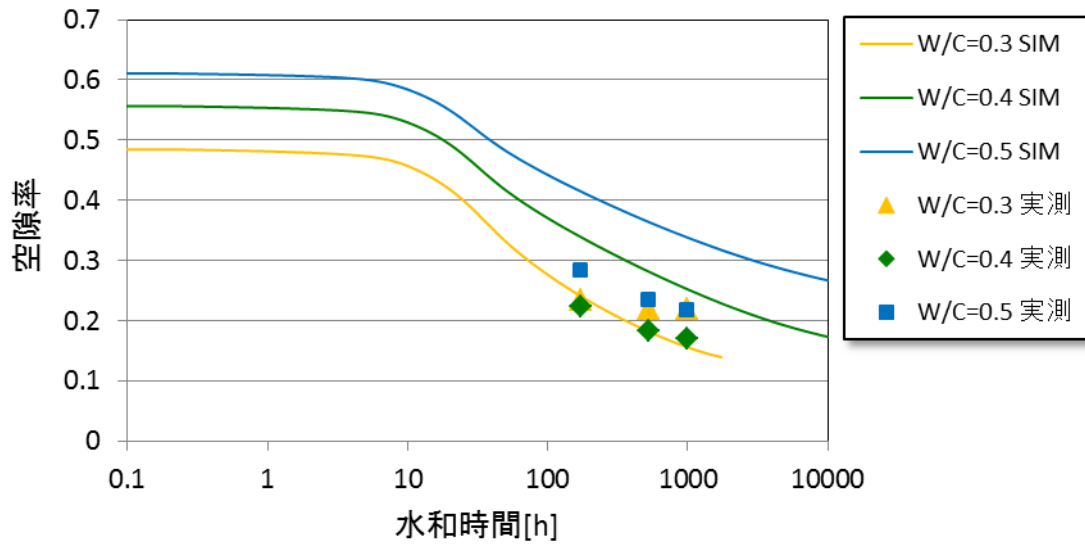


(b)

図 6 (a)反応表面積の反応率依存性(2)のみを導入した場合の、各 W/C ごとの反応率 (b)反応表面積の反応率依存性(2)および式(4)によるゲル水の影響をも考慮した場合の各 W/C ごとの反応率

次に、反応表面積の反応率依存性(2)を考慮し、ゲル水の影響(4)を考慮した場合の、空隙率の時間依存性を(a)に、空隙率と反応率との相関を計算した結果を(b)に示す。式(2) および式(4) を考慮

しない場合である第3章図15と下図(a)とを比較すると $W/C=0.3$ の場合は、後者のほうが実測値との一致はよい。空隙率と反応率の相間については、第3章図16の結果と同様、(b)も実測値の傾向をよく説明する。



(a)

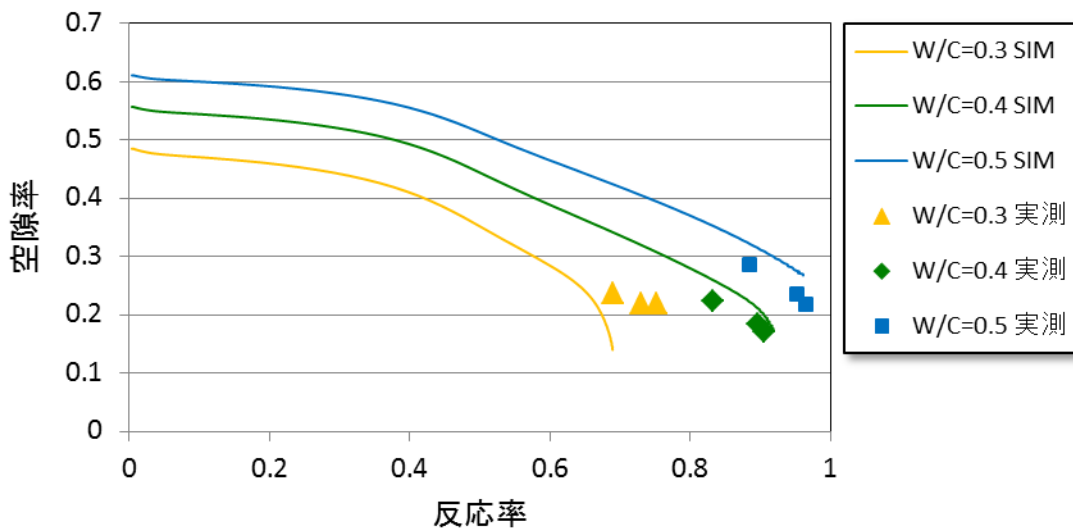
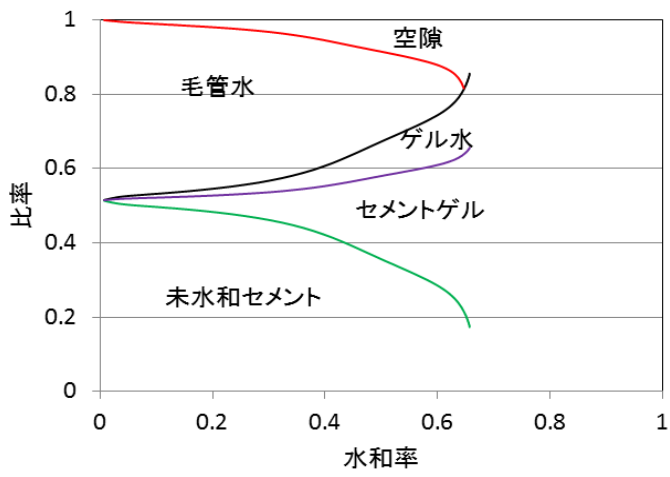
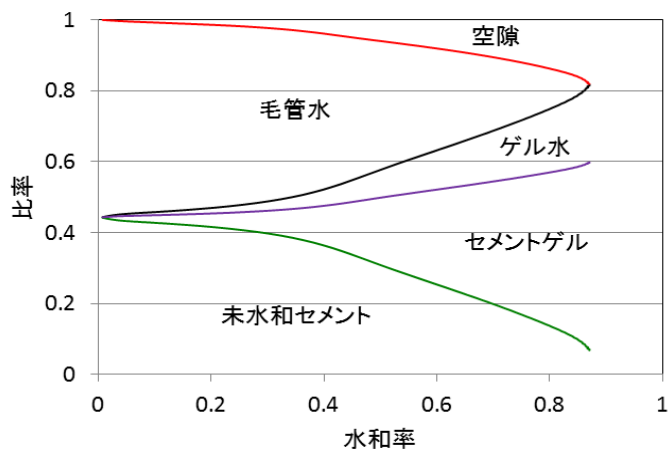


図7 (a) 反応表面積の反応率依存性(2)および式(4)によるゲル水の影響をも考慮した場合の各 W/C ごとの空隙率の時間依存性と実測値との比較、および (b)空隙率の反応率依存性の実測値との比較

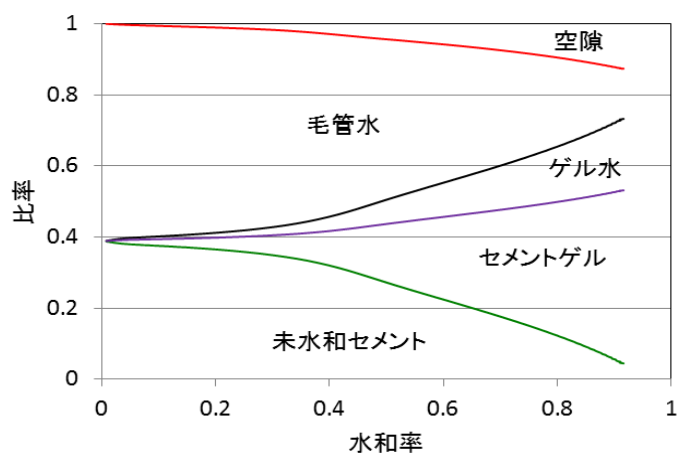
次にセメントの相図について、反応表面積を考慮した水和反応方程式(3)およびゲル水を考慮し、第4章の式(64)、(66)等によって W/C の値ごとに計算した結果を図8に示す。



(a)



(b)



(c)

図8 水和の進行によるセメントペーストの相構成の比率の変化 (a) W/C=0.3 (b) W/C=0.4 (c) W/C=0.5

ここで、水分の蒸発があるとし蒸発した質量を Q とおくと質量保存則は

$$\left(\frac{W}{C}\right)M = \nu M_h + 0.15(1+\nu)M_h + Q \quad (5)$$

で与えられる。ここでは水分の蒸発がないとした特殊な場合 ($Q=0$) を取り扱ったが、実用的に水分蒸発を考慮した解析が必要である。それには水和反応過程での函数 Q のかたちを養生条件に応じて決定しなければならないが、これは今後の課題である。

第3項 粒子周囲の水分の濃度を考慮した水和反応

水セメント比の低下に伴い、粒子総表面積のうち水で覆われた部分が少なくなる現象を外界の水分濃度 $C_{w\infty}$ が減少することに置き換えて反応率をシミュレートする試みがなされた¹⁾。その方法は、粒子外部の水濃度は反応が進むほど減少することを考慮して、水濃度の反応率依存性を次式のように定義した（玄哲氏の論文では反応率を α とおいているが、ここでは本論文に合わせて $1-\alpha$ を反応率として書き換えた）

$$C_w = \exp[-n(1-\alpha-m)] \quad (6)$$

ここで、 $1-\alpha \leq m$ で $C_w = 1$ 、また、 $1-\alpha > m$ で $m = p \cdot (W/C)^{1/3}$ と定義している。ここで $n = 0.6$ 、 $p = 0.14$ 、 $W/C = 0.5$ とおいて式(6)を計算した結果を図9に示す。

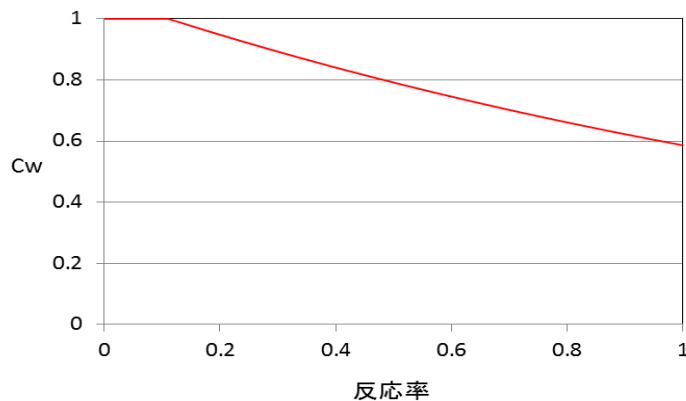


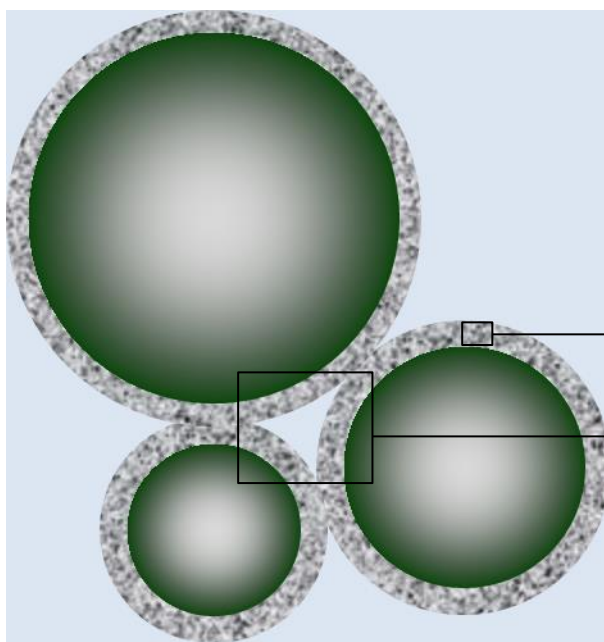
図9 玄哲氏による C_w の値。図4(b)の $W/C=0.5$ の値に合わせて定数 n 、 p を選んだ。

実際には低水セメント比で、水で覆われない表面部分が出てくる現象に対して、これを水分濃度 $C_{w\infty}$ に換算した解析が必要となる。この章における現時点の解析では、水分濃度は $C_{w\infty} = 1$ とし、また水分の蒸発がないとした特殊な場合を取り扱っている。 $C_{w\infty}$ の反応率依存性（あるいは時間依存性）については、実際の低セメント比で起こる水和現象を解析し、その現象の基となる

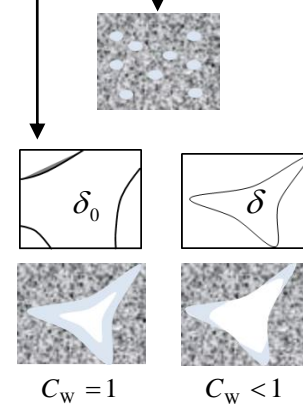
法則性を探った上でそれに基づいた関数として表さなければならないために、これは今後に残された課題である。

第4項 結論

第4章の水和反応で考慮しなかったゲル水の影響、および反応表面積の反応率依存性について解析し、これらを考慮することによって水和反応の数値計算を行った。その結果これまで説明できなかった反応率の水セメント比依存性、特に低水セメント比 ($W/C=0.3$) について実測値の傾向を説明することができた。下図にこれらの概念を示す。



ゲル水	$1 - \alpha = \frac{m_h}{m} = \frac{1}{\nu + 0.15(1 + \nu)} \left(\frac{W}{C} \right)$ <p>水の蒸発 Q は無いとする</p>
反応表面積	$S/S_0 = (\delta/\delta_0)^{2/3}$ <p>空隙を球近似とする</p>
水濃度 C_w	<p>水分が反応表面を覆う程度を表す。 理想的に水に覆われる場合は $C_w = 1$</p>

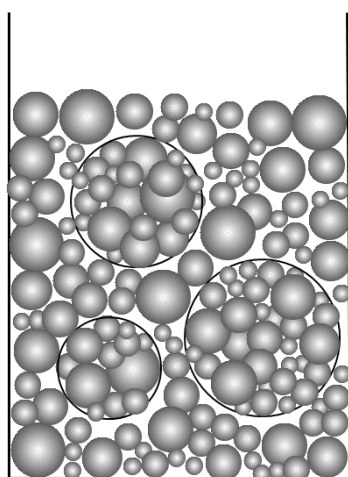


第2節 クラスタを含む系の水和反応の定式化

凝集などの影響でクラスタが生じた粒子系の空隙率は第3章で導出したが、このような系の水和反応を議論するのがこの節の目的である。

第1項 クラスタのあるセメント粒子系の水和反応理論

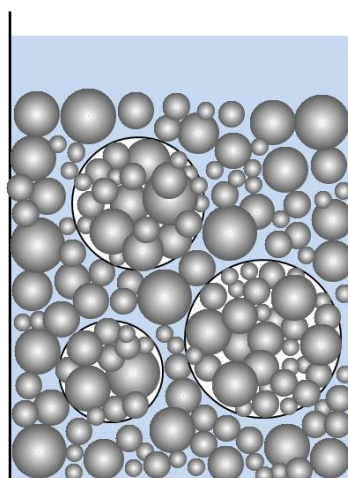
第4章では、セメント粒子が完全に分散されていると仮定して水和反応を取り扱ったが、実際は粒子の凝集によるクラスタが発生する。クラスタ内部では粒子が面接触により隣接粒子と結合しているため、ランダム充填よりも空隙率が低く、水分がクラスタ内部に十分に浸透しないためにクラスタ内の水セメント比が低くなり、水和が十分には行われぬ。すなわち、クラスタの水和反応の条件が単独粒子のそれとは異なるため、クラスタを含む粒子系の水和反応を考える場合には、クラスタの水和条件を考慮する必要がある。



(a)

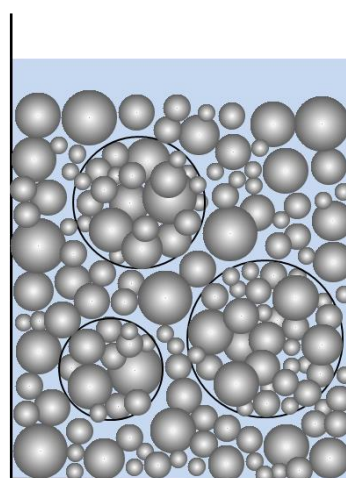
空隙率 δ
体積 V

粒子質量 M_C
粒子体積 V_C
クラスタ空隙率 ε
クラスタ質量 M_K
クラスタ体積 V_K



(b)

空隙率 δ'_{\max}
体積 V'_{\max}
水の質量 M_w



(c)

空隙率 δ'_{\min}
体積 V'_{\min}

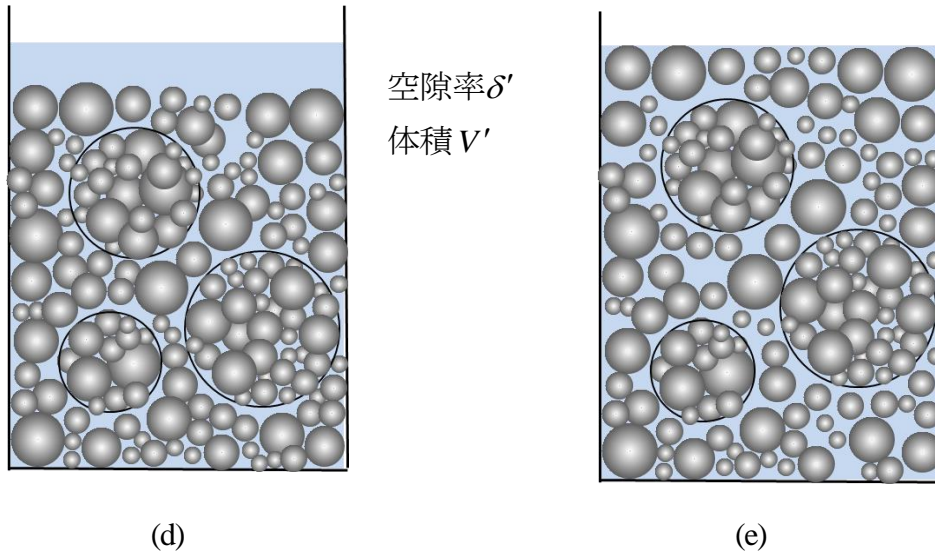


図 10 (a) 体積 V は粒子系の嵩体積でこの粒子系の空隙率を δ とする。水を加えた場合に (b) クラスターに水が入らない場合の体積を V'_{\max} 、(c) クラスター内が水で満たされた場合の体積を V'_{\min} とする。 V'_{\max} および V'_{\min} 内における空隙率(水の有無にかかわらずセメント以外の部分の占める容積)をそれぞれ δ'_{\max} および δ'_{\min} とおく。(d) はクラスター内に任意の量の水が入った場合で、(e) は(d) を攪拌した後に得られるコロイドあるいはペースト状態を模式的に表す。

図 10(a) に示すように、クラスターを含む粒子系の体積を V 、空隙率を δ とおく。クラスターを除くセメント粒子の質量および体積をそれぞれ M_C および V_C 、クラスター部分の質量および体積をそれぞれ M_K および V_K 、クラスター内部の空隙率を簡単のため全てのクラスターで同じとしてこれを ε とおく。体積 V のセメント部分がセメントの真体積に等しいから、

$$\begin{aligned} V(1-\delta) &= V_C + V_K(1-\varepsilon) \\ &= \frac{M_C}{\rho_C} + \frac{M_K}{\rho_C} \end{aligned}$$

よって、体積 V は

$$V = \frac{1}{1-\delta} \frac{1}{\rho_C} (M_C + M_K) \quad (7)$$

で与えられる。空隙率 δ は、セメント粒子およびクラスターの粒度分布が与えられれば、第 2 章 第 1 節の方法によって求めることができる。

次に(b)について考察する。水(質量 M_W) を添加したとき、クラスター内の空隙に水が行きまるとすると、系の嵩体積は最小になるから、セメント以外の空隙も最小になる。これらをそれぞれ V'_{\min} および δ'_{\min} とおくと、

$$V'_{\min} (1 - \delta'_{\min}) = V(1 - \delta)$$

が成り立つから、これより

$$\delta'_{\min} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{M_w}{M_c + M_k}} \quad (8)$$

これに対してクラスター内部の空隙に水が入らないとする場合を(c)で表すと、系の嵩体積、空隙率ともに最大になるので、これらをそれぞれ V'_{\max} および δ'_{\max} とおくと、

$$V'_{\max} - V'_{\min} = V_k \varepsilon \quad (9)$$

ただし V_k はクラスターの体積で

$$V_k = \frac{1}{1 - \varepsilon} \frac{M_k}{\rho_c} \quad (10)$$

である。よって、

$$V'_{\max} (1 - \delta'_{\max}) = V(1 - \delta)$$

より、次式が得られる。

$$\delta'_{\max} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{M_w}{M_c + M_k} + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{M_k}{M_c + M_k}} \quad (11)$$

次に、クラスター内部への水分の侵入程度について考察する。

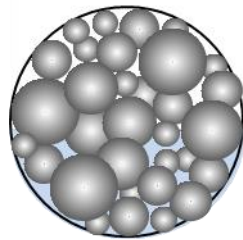


図 11 クラスタ内の一部に水が存在することを模式的に表す。

クラスター内には水が浸入しにくいと考え、空隙の体積の $1/\lambda$ ($\lambda \geq 1$) だけ水が入るとするとクラスター内の空隙体積は εV_k であるから、空隙内に入った水の量は

$$\frac{V_k \varepsilon}{\lambda}$$

となり、したがってクラスター内の残りの空隙は

$$V_k \varepsilon \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

である。このときの状態を図 10(d)に模式的に示すが、体積 V' は

$$V' = V'_{\min} + V_k \varepsilon \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

であるから、

$$V'(1 - \delta') = V(1 - \delta)$$

より、空隙率 δ' は

$$\delta' = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{M_w}{M_c + M_k} + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \frac{M_k}{M_c + M_k}} \quad (12)$$

となる。この式は、系全体としての空隙率を λ の函数として表したものである。クラスター内の水セメント比は、クラスター内の水量 $V_k \varepsilon \rho_w / \lambda$ をクラスターの質量 M_k で割ればよいから、

$$\left(\frac{W}{C}\right)_k = \frac{1}{\lambda} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{\rho_w}{\rho_c}$$

で与えられる。これから

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_c}{\rho_w} \left(\frac{W}{C}\right)_k \quad (13)$$

となる。また、系の水セメント比は

$$\left(\frac{W}{C}\right) = \frac{M_w}{M_c + M_k} \quad (14)$$

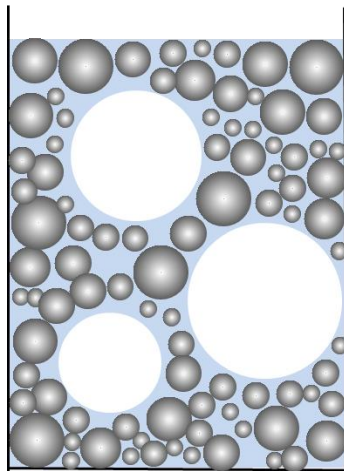
で与えられるから、(13) と(14) を式 (12) に代入すると

$$\delta' = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \left(\frac{W}{C}\right) + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \left(1 - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_c}{\rho_w} \left(\frac{W}{C}\right)_k\right) \left(1 + \frac{M_c}{M_k}\right)^{-1}} \quad (15)$$

となるから、これを用いると空隙率の時間依存性は、第3章で求めたように次式で与えられる。

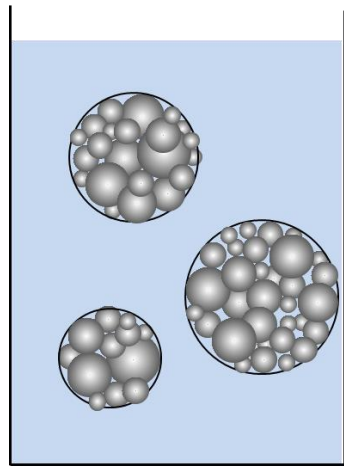
$$\Delta = \delta' - (1 - \delta')(n - 1) \frac{\sum_i f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha(r_i, t))}{\sum_i f(r_i) r_i^3}$$

しかしながらクラスターの水和反応については、第1節で示したような、クラスター内部の水和反応がクラスターに浸透する水分量に依存するという現象が起こると仮定する。それゆえ、クラスターの反応とそれ以外のセメント粒子の反応を分けて考えなければならない。



体積 $V' - V_K$ ($V'_{\min} \leq V' \leq V'_{\max}$)
 空隙率 δ'_c

(a)



クラスター体積 V_K

(b)

図 12 (a) クラスターを除いた、セメント粒子のみの系の水和 (b) クラスターのみの系の水和

クラスター以外のセメント粒子系の水和反応については、図 12(a)に示すように、体積 $V' - V_K$ 中にセメント粒子 (体積 V_C) があるから、空隙率を δ'_c とおくと

$$\begin{aligned} \delta'_c &= \frac{V' - V_K - V_C}{V' - V_K} \\ &= 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_C M_w}{\rho_w M_C} - \frac{1}{\lambda} \frac{\varepsilon M_K}{1 - \varepsilon M_C}} \end{aligned}$$

で与えられる。これに、(14) より得られる

$$\frac{M_w}{M_C} = \left(1 + \frac{M_K}{M_C} \right) \left(\frac{W}{C} \right)$$

および、(13) を用いると

$$\delta'_c = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \left(1 + \frac{M_k}{M_c} \right) \left(\frac{W}{C} \right) - \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{M_k}{M_c} \left(\frac{W}{C} \right)_k} \quad (16)$$

したがって、水和反応に伴う空隙率を Δ_c とおくと

$$\Delta_c = \delta'_c - (1 - \delta'_c)(n-1) \frac{\sum f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha_c(r_i, t))}{\sum_i f(r_i) r_i^3} \quad (17)$$

また、クラスター内の水和反応については、図 12(b) に示すようなクラスターのみを取り出した系を考える。クラスターの空隙率は ε であるから、水和反応に伴う空隙率は

$$\Delta_k = \varepsilon - (1 - \varepsilon)(n-1) \frac{\sum f(r_i) r_i^3 (1 - \alpha_k(r_i, t))}{\sum_i f(r_i) r_i^3} \quad (18)$$

ただし、セメント粒子の未反応率 α_c と区別して、クラスターの未反応率を α_k とおいた。

全体の空隙率 Δ は、

$$\Delta = \frac{(V' - V_k) \Delta_c + V_k \Delta_k}{V'}$$

より、次式で与えられる：

$$\Delta = \Delta_c - \frac{1}{1 + (1 - \varepsilon) \frac{M_c}{M_k} \left[1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \left(1 + \frac{M_k}{M_c} \right) \left(\frac{W}{C} \right) \right] - (1 - \varepsilon) \frac{\rho_c}{\rho_w} \left(\frac{W}{C} \right)_k} (\Delta_c - \Delta_k) \quad (19)$$

したがって、 $\Delta_c \geq \Delta$ である。

第2項 クラスターとセメント粒子との混合系の空隙率

粒子系がクラスターをもつ場合の空隙率は、クラスター以外のセメント粒子の粒度分布、およびクラスターの粒度分布とクラスター内部の空隙率が与えられれば、第3章第1節で示した手法で計算することができる。ここで、セメント粒子の粒度分布 $f(r_i)$ として第4章 図9をとり、クラスター粒の粒度分布 $f_k(r_i)$ として、次式で与えられる対数正規分布：

$$f_k(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln r_i - \ln \langle r \rangle}{\ln \sigma} \right)^2 \right],$$

を仮定し、例として $\langle r \rangle = 1.4 [\mu\text{m}]$ 、 $\sigma = 1.1$ とした。ただし、クラスター形状は球近似とし、クラスター内部は粒度分布 $f(r_i)$ の粒子がランダム充填しているとする。図13に、OPCおよびクラスターの粒度分布を、図14にOPCとクラスターとの混在系の空隙率の、クラスター質量比依存性を示す。

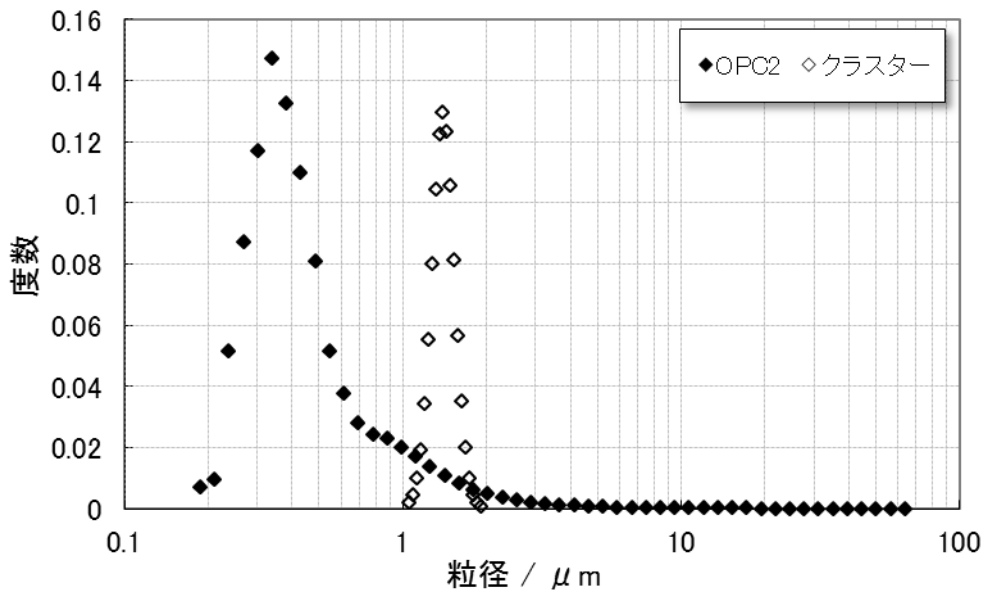


図13 OPCおよびクラスターの粒度分布

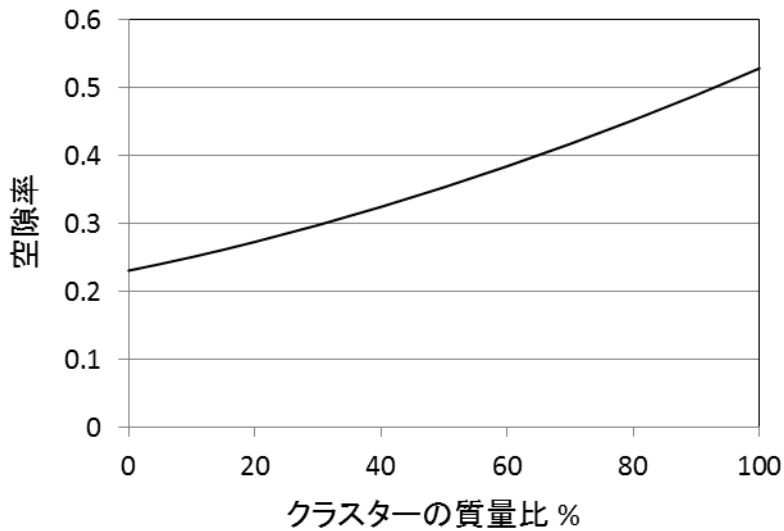


図14 OPC+クラスター系の空隙率の、クラスター質量比に対する数値計算結果

第3項 クラスタを含むセメント粒子系の水和反応

クラスタを含むセメント系の水和反応は、クラスタおよびそれ以外のセメント粒子系との混合系の水和反応として求める必要がある。一つのクラスタ K を構成する粒子半径を r_k 、クラスタ内の粒度分布を $f(r_k)$ 、クラスタの未反応率を α_k とおくと、反応速度は

$$-\sum_{r_k} \frac{d\alpha_k}{dt} f(r_k) \quad (20)$$

ただし、

$$-\frac{d\alpha_k}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_C r_k^2} \frac{1}{\frac{1}{r_k \alpha_k^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha_k^{-1/3} - [n - (n-1)\alpha_k]^{-1/3}}{D_e}}$$

既に第5章 (56)式で求めたように、反応の終了する時間 t_m は次式で与えられる：

$$\frac{\sum_{r_k} r_k^2 f(r_k) \int_0^{t_m} \frac{\alpha_k^{2/3}}{1 + \frac{r_k k \alpha_k^{1/3}}{D_e} \left[1 - \left(\frac{\alpha_k}{n - (n-1)\alpha_k} \right)^{1/3} \right]} dt}{\sum_{r_k} r_k^3 f(r_k)} = \frac{\rho_C}{3kC_{w\infty}} \left(\frac{W}{C} \right)_K$$

ここで、OPCとして第4章 図9で与えられるものを用いる。個々のクラスタはOPCの部分集合であるが、簡単のためこの粒度分布をOPCの粒度分布に等しいとすると、クラスタの空隙率は $\varepsilon \cong 0.2307$ と計算される。したがってクラスタ内に水が満たされた場合の水セメント比は

$$\left(\frac{W}{C} \right)_K \cong 0.09521$$

となる。クラスタ内では水分が浸透しにくいいため、内部の反応面積がここでも式(2)で示したように、空隙率と次の関係があると仮定する：

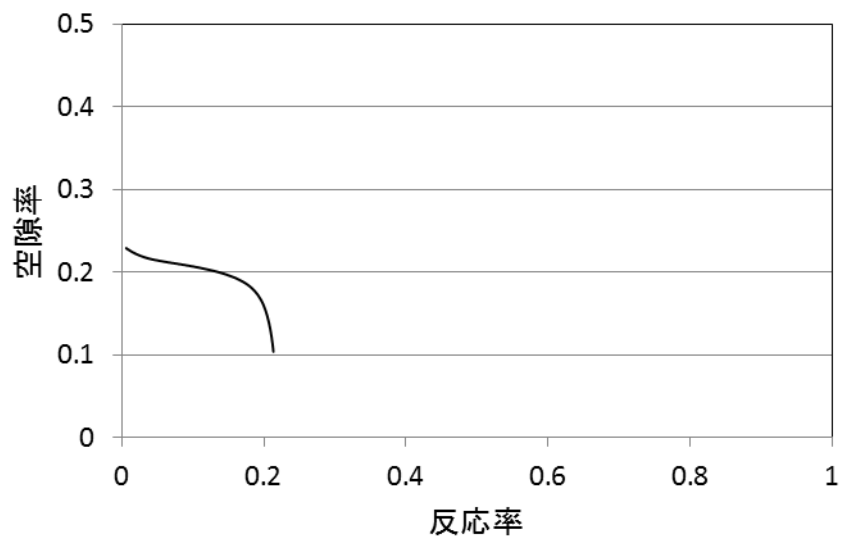
$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{\delta_k}{\varepsilon} \right)^{2/3} \quad (21)$$

ただし空隙率 ε のクラスタの水和反応による空隙率 δ_k は次式で計算される：

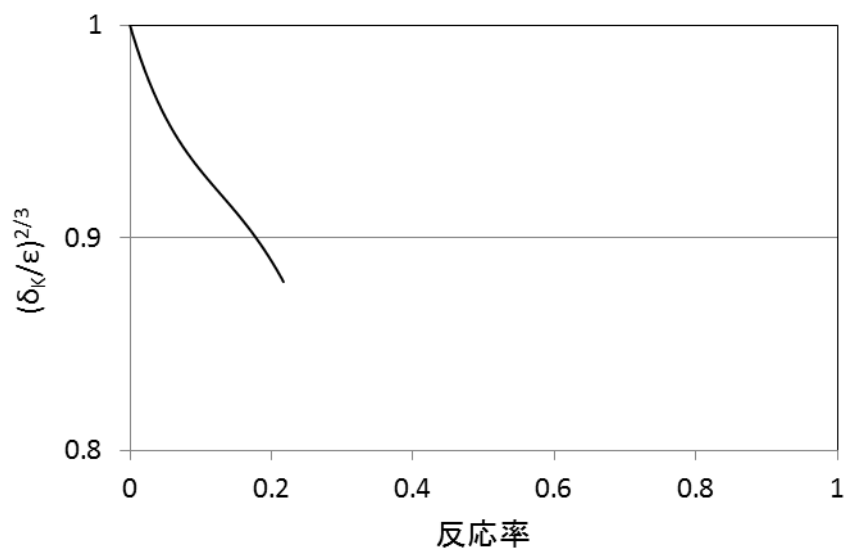
$$\delta_k = \varepsilon - (1 - \varepsilon)(n-1) \frac{\sum_{r_k} f(r_k) r_k^3 (1 - \alpha_k(r_k, t))}{\sum_{r_k} f(r_k) r_k^3} \quad (22)$$

ここで α_k はクラスタ内が水で満たされた場合(式(13)で $\lambda=1$ の場合)の未水和率である。この結果を図15(a)に示す。次に式(21)の $(\delta_k/\varepsilon)^{2/3}$ の α 依存性を求めた結果を図15(b)に示す。この $(\delta_k/\varepsilon)^{2/3}$ を用いて水和反応方程式によって計算した未反応率が式(18)の α_k であり、クラスタ

内の水和に伴う空隙率は式(18)で与えられる。



(a)



(b)

図 15 (a) クラスタ内空隙率の反応率依存性のシミュレーション。(b) クラスタ内の空隙率を用いて式(2)により $(\delta_k/\epsilon)^{2/3}$ を求めた結果

図 15(b)で与えられる反応表面積の反応率依存性および、第 1 節で導入したゲル水 (15%) を考慮して、クラスタ内の水セメント比ごとにクラスタの水和反応を計算した結果を図 16 に示す。

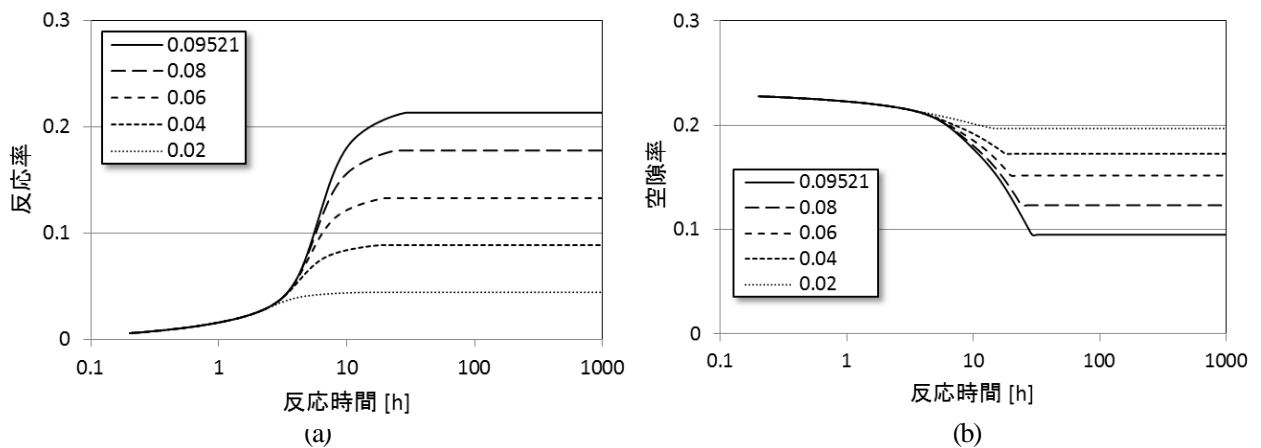


図16 クラスタ内の水セメント比 $(W/C)_k$ をパラメータとした、(a)クラスタの反応率の時間依存性 (b) クラスタの空隙率の時間依存性 $(W/C)_k = 0.09521$ はクラスタ内が水で満たされた場合。

クラスタを含む系の反応率 $1 - \alpha$ は、クラスタおよびそれ以外のセメント粒子系の未反応率をそれぞれ α_c および α_k とおくと、

$$1 - \alpha = 1 - \alpha_c + \frac{1 - \delta' M_k}{1 - \varepsilon M_c} \frac{1}{1 + \frac{M_k}{M_c}} (\alpha_c - \alpha_k) \quad (23)$$

で与えられる。例として水セメント比 $W/C = 0.5$ 、クラスタ質量比 $M_k/M = 0.2$ として計算した反応率を図17に示す。

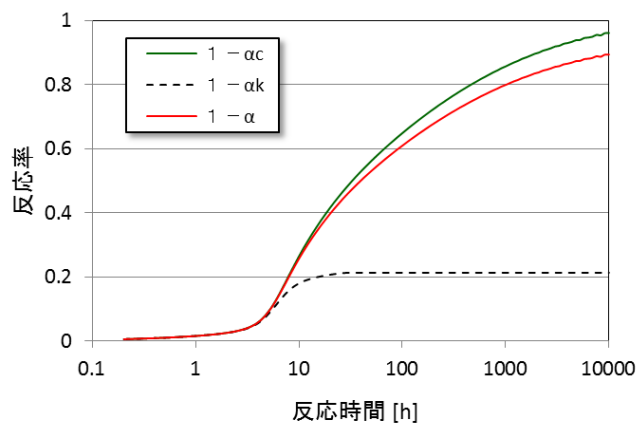


図17 $W/C=0.5$, $M_k/M_c = 0.2$ の場合のクラスタ, その他セメント部分, および全体の反応率の計算結果

ここで、クラスタおよびそれ以外のセメント粒子系の反応率は、各々の系で、第1節第2項で詳述した反応総表面積の空隙率依存性および、ゲル水（ゲル中の質量比 15%）の効果を用いた。ただし反応中は水分が常に反応表面をくまなく覆うという特別な場合 ($C_{w\infty} = 1$) を仮定した。

次に、反応中にはクラスターの外部からの水の供給が無い場合を仮定し、反応初期のクラスター内に水が満たされている場合と水が無い場合とで、クラスター質量比率をパラメータとし、水セメント比ごとにクラスター系の反応率の時間依存性を計算した結果を図 18 に示す。

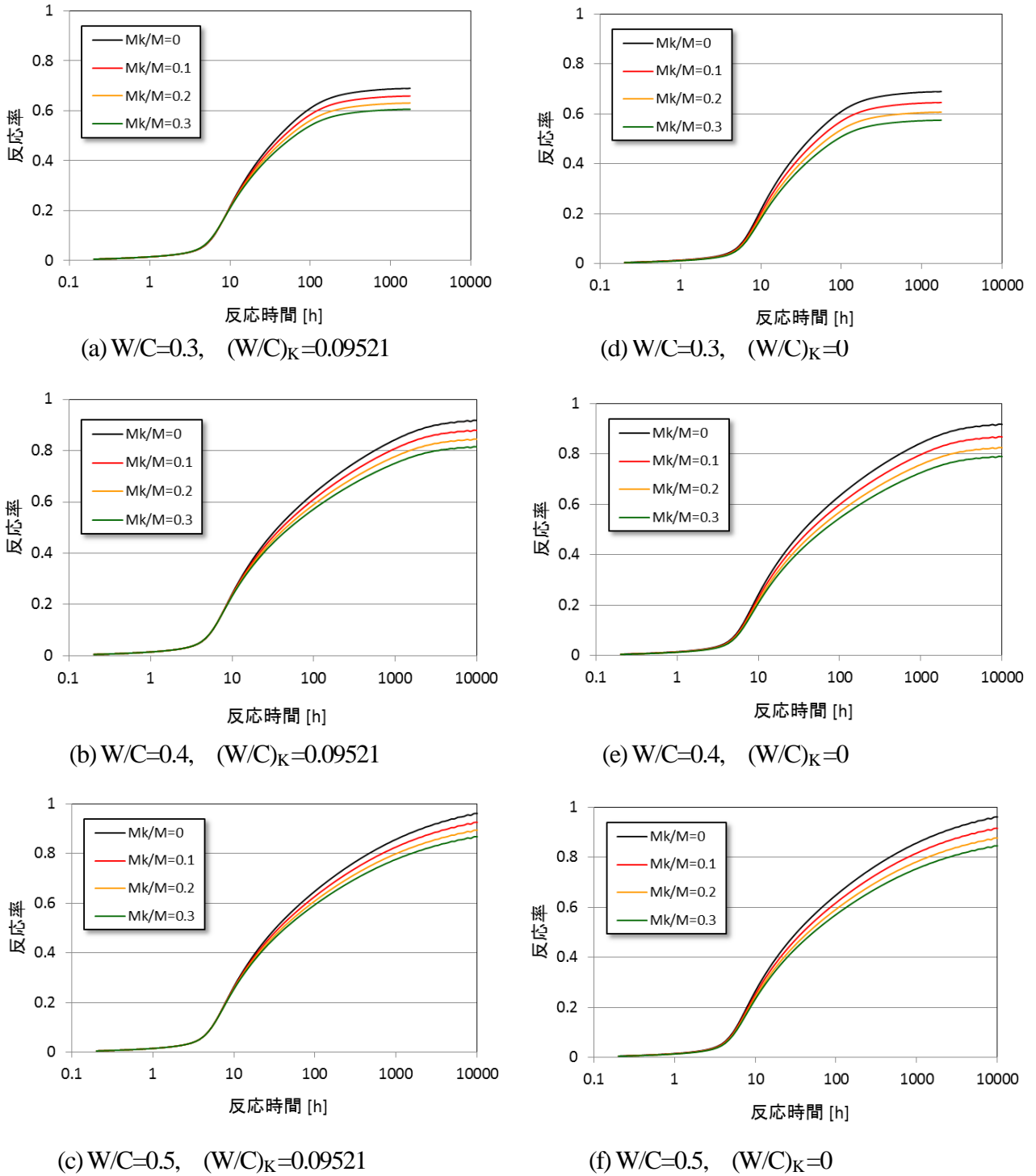


図 18 クラスター系の反応率のクラスター質量比率依存性。クラスター内は $(W/C)_K=0.09521$ で水で満たされる。

セメント粒子系の水和反応による空隙率の変化 Δc については、既に第1節第2項で取り扱った。図19に、クラスターを含むセメント粒子系（クラスターの質量比率 $M_K/M_C = 0.2$ ）で、水セメント比0.4の場合の、セメント粒子部分のみの空隙率 Δ_c 、クラスター内部の空隙率 Δ_K および系全体としての空隙率 Δ を示したが、これらはそれぞれ、式(17)、式(18)および式(19)で与えられる。

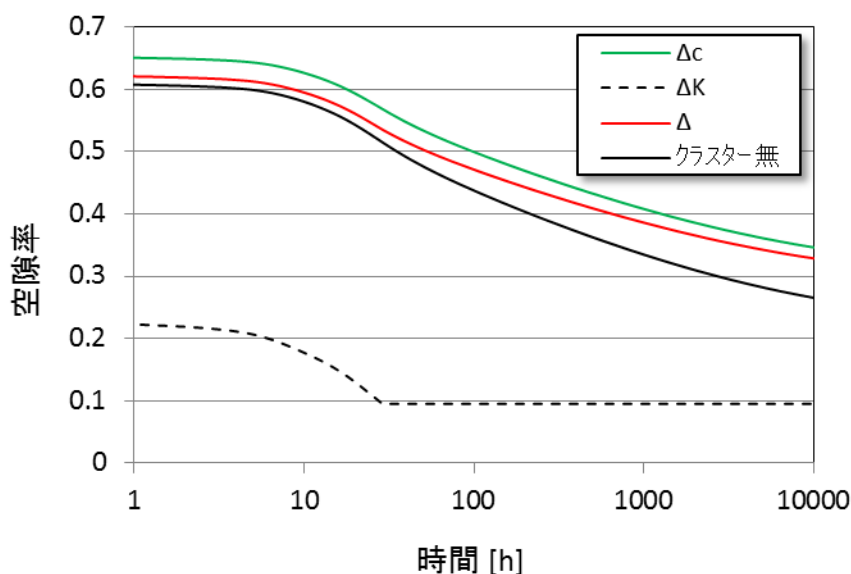


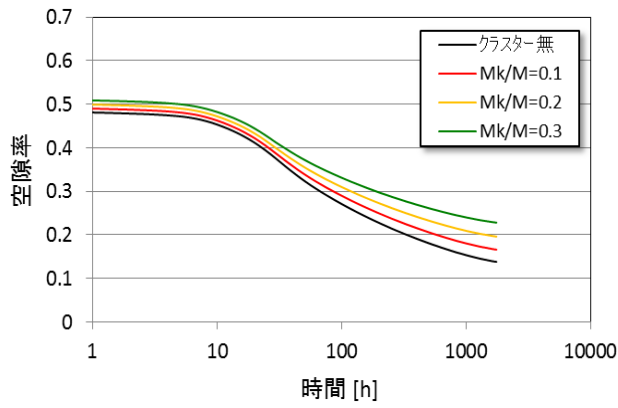
図19 クラスターを重量比20%含むセメント粒子系で、 $W/C = 0.5$ の場合の、セメント粒子部分のみの空隙率 Δ_c 、クラスター内部の空隙率 Δ_K および系全体としての空隙率 Δ の計算結果。

図20に、クラスターを含むセメント粒子系の、水セメント比 W/C に対する空隙率を、クラスターの質量比率 M_K/M (M はセメントの全質量)をパラメータとして計算した結果を示す。ここで、式(19)を計算するにあたり、

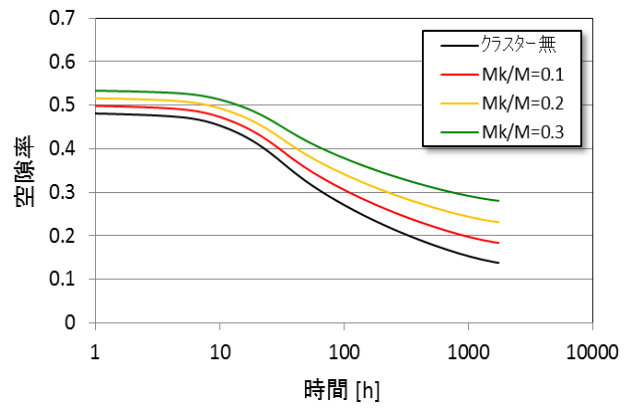
$$\frac{M_K}{M_C} = \frac{1}{\left(\frac{M_K}{M}\right)^{-1} - 1}$$

を用いた。図20の計算結果より、 W/C 値がいずれの場合も、クラスターの質量比率が増えると空隙率は増大する。さらにいずれの場合も、初期にクラスター内に水が無い場合はクラスター内の反応が起こらないため、クラスター内に水がある場合よりも空隙が増加する。

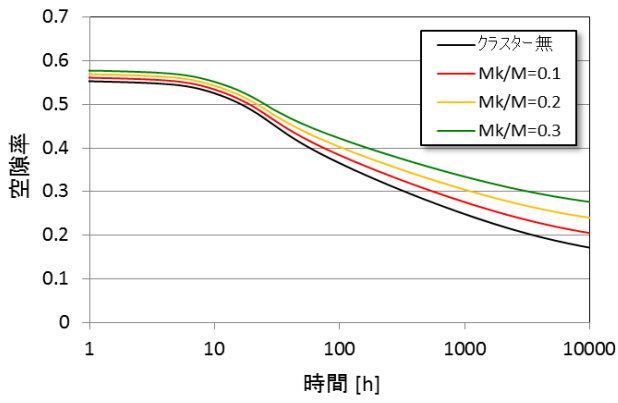
これらの結果から、クラスターが生じることによって空隙率が増加し、その結果、強度の減少が起こる²⁾ことが予想される。



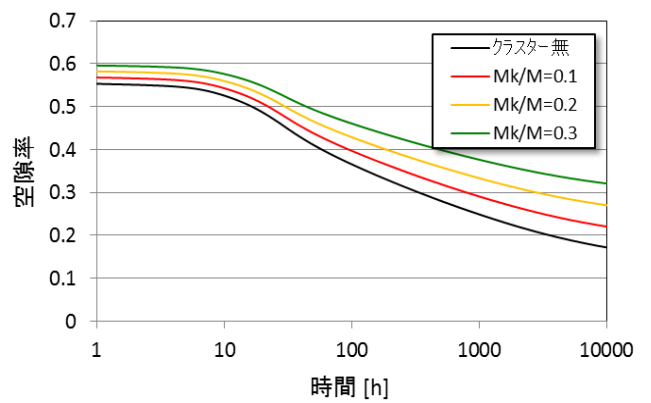
(a) $W/C=0.3$, $(W/C)_K=0.09521$



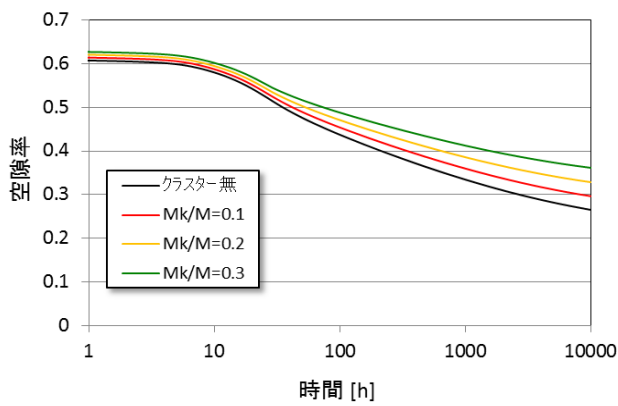
(d) $W/C=0.3$, $(W/C)_K=0$



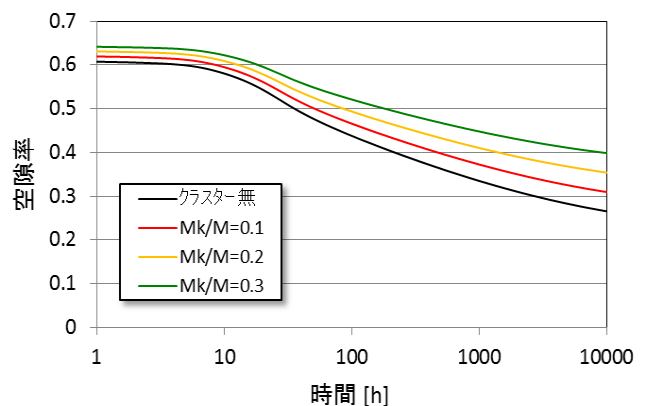
(b) $W/C=0.4$, $(W/C)_K=0.09521$



(e) $W/C=0.4$, $(W/C)_K=0$



(c) $W/C=0.5$, $(W/C)_K=0.09521$

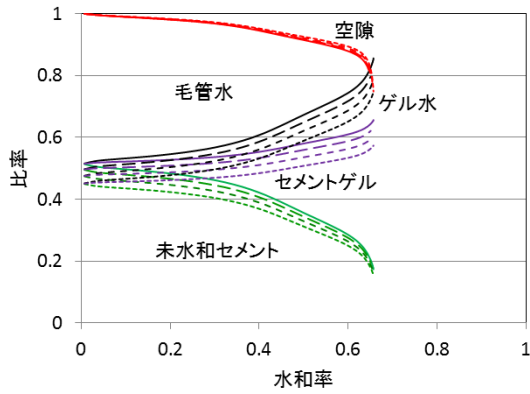


(f) $W/C=0.5$, $(W/C)_K=0$

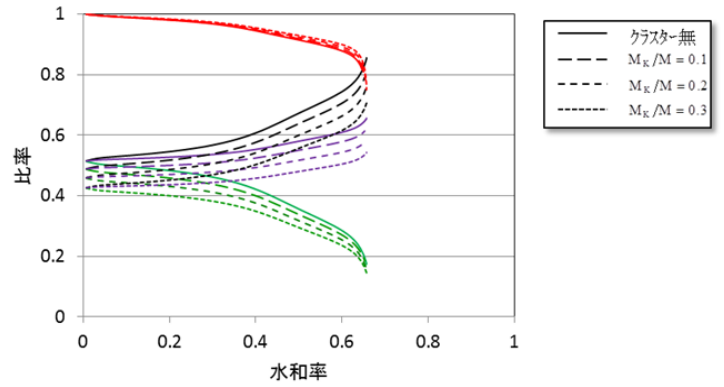
図20 クラスタを含むセメント粒子系の空隙率の時間依存性の計算結果。ただし、クラスタのセメント粒子に対する質量比率をパラメータとした。クラスタ内は $(W/C)_K=0.09521$ で、水で満たされる。

次にセメントの相図について、反応表面積を考慮した水和反応方程式(3)およびゲル水を考慮し、第4章の式 (64)、(66) 等によって、 W/C の値ごとにクラスタの混合質量比をパラメータとして

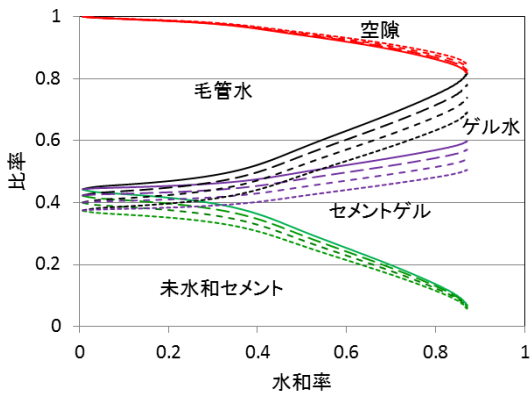
計算した結果を図 21 に示す。



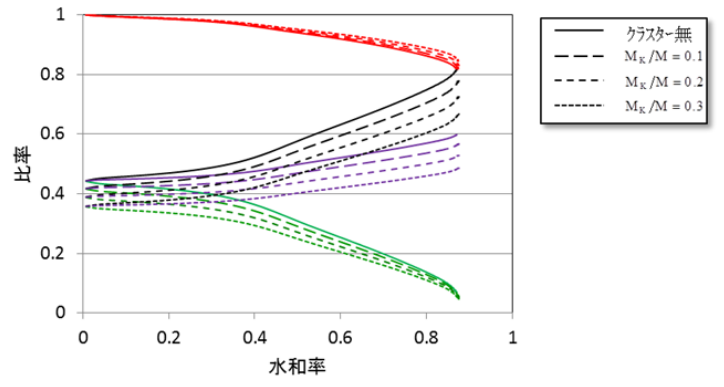
(a) $W/C=0.3$, $(W/C)_K=0.09521$



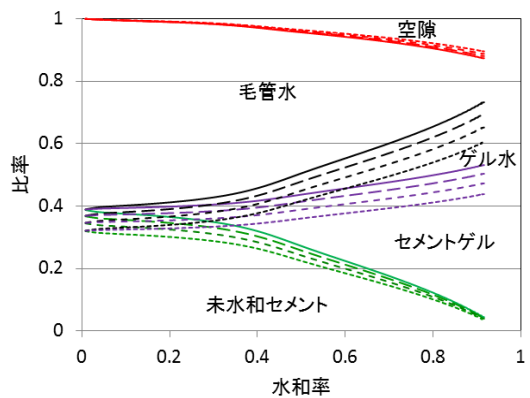
(d) $W/C=0.3$, $(W/C)_K=0$



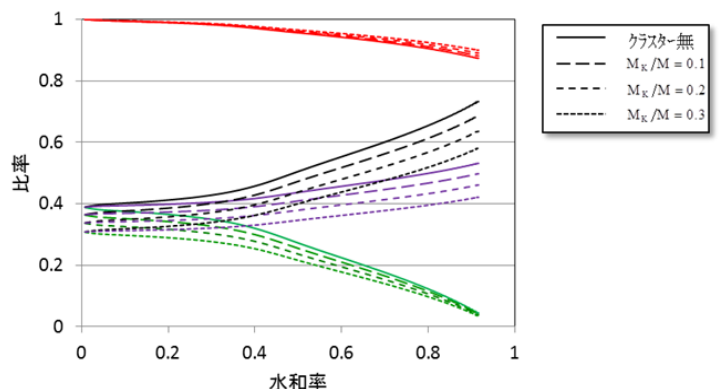
(b) $W/C=0.4$, $(W/C)_K=0.09521$



(e) $W/C=0.4$, $(W/C)_K=0$



(c) $W/C=0.5$, $(W/C)_K=0.09521$



(f) $W/C=0.5$, $(W/C)_K=0$

図 21 クラスターを含むセメント粒子系の相図の計算結果。ただし、クラスターのセメント粒子に対する質量比率をパラメータとした。初期にクラスター内を水で満たした場合 $(W/C)_K = 0.09521$ と水が無い場合 $(W/C)_K = 0$ それぞれについての比較。

第4項 結論

これまで解明が困難であった水和反応の水セメント比依存性について考察を行った。空隙率の反応率依存性から反応表面積の反応率依存性を割り出し、さらにゲル水を考慮した解析を行なうことにより、実測値の傾向をほぼ捉えることができた。ただしこの解析では養生が十分に行われるという前提で水和反応中の水分の蒸発は考えず、また初期に供給された水分が存在する限り、それらがすべて粒子表面に均一に分布するとした。養生が不十分な場合の水分の蒸発の影響、および反応途中で反応表面に乾いた部分が出現する場合などを考慮した解析は今後の課題として残っている。さらに、反応表面積が空隙の2/3乗と定式化したが、これは空隙が大小球の集合という特殊な場合に相当するモデル化である。実際には空隙が扁平であったり尖っていたりと複雑な形状を呈するため、この定式化はかなり荒い近似と考えられる。反応面積と空隙率との関係のより詳細な解析については、初期の空隙分布に関する詳細の計算や、水和に伴う幾何学的な反応表面積の導出などにより今後明らかにしてゆく予定である。

さらに、セメント粒子系の一部がクラスターを形成する場合の水和反応を取り扱った。これは、クラスター内部の粒度分布がセメント粒子系の粒度分布に等しいとしたモデルであるが、クラスター内に侵入した初期の水分のみがクラスター内の反応に使われ、それ以後の外部からの水分の供給は無いとした。このようにしてクラスター含有系の充填率の算出と水和反応の詳細を解析することにより、水和反応に伴う空隙率の導出を行った。その結果、系内に生じるクラスターの質量比が大きいほど、さらにクラスター内の初期水分量が少ないほど、系の空隙率が増加する傾向があることが計算により判明した。このことによりクラスターが生じることによって系の強度が低下することが示唆される。セメントに水を混合すると、水分を取り囲むようにクラスターが形成されることがあるが、この場合はクラスター内の初期空隙率がここで行った計算の場合よりも大きくなる。もしこのようなクラスターの具体的な大きさおよびその大きさの分布について詳しいデータが求められれば、今回の解析にそのようなモデルをそのまま適用し、実測値との比較検討が可能となる。また初期のクラスターの分布についての測定が困難な場合、この章で展開したモデル計算の精度を上げてゆくことで、初期のクラスターの大きさや分布をある程度割り出すことが可能となるが、より詳しい解析については今後の課題である。

第5章 参考文献

- 1) 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」東京大学工学部博士論文(1994)
- 2) C. Lian, Y. Zhuge, and S. Beecham: The relationship between porosity and strength for porous concrete, *Construction and Building Materials* 25 4294-4298 (2011)

第6章 水和反応理論の修正

第1節 水和方程式の修正

第1項 導入

友沢¹⁾は、産業上の必要性から、ポルトランドセメントの水和反応方程式を提示した。友沢の水和方程式は、セメントの発熱速度の解析に広く使われており、各々のセメントの種類に応じてそれらの発熱反応のデータをシミュレートすることにより、水和反応方程式の種々のパラメータを決定することができる。友沢方程式の主な目的は、セメント粒子の表面近傍における水和反応初期の詳細を解析することにある。この理由により、もともとなる拡散方程式に薄板近似による直交座標系が使われている。この方程式が導出された前提に基く限り、この方程式は水和反応が年単位のように長期の場合や、反応層がセメント粒子の中心近傍まで到達する場合には、現象を記述するには十分でないと考えられる。

上に述べたように、友沢方程式は直交座標系を用いた平面近似に基づいて導出された。球形状粒子のような水和反応の拡散現象を解析するためには、球座標系を使用しなければならない、なぜなら粒子の表面近傍を記述するだけの平面近似では、球粒子表面から中心に至る粒子内部では近似が大きくなりすぎて成立しないからである。この理由により著者は、友沢方程式の基となる Fick の第一法則を球座標系で表した。さらに、友沢理論では定数として取り扱った粒子内部の拡散係数に、座標依存性をもたせるように理論の拡張を行った。

第2項 水和反応方程式の旧形態の訂正

水和反応に関する友沢理論において、球粒子内の拡散現象を記述する Fick の第一法則は次式で与えられる。

$$N_w = D_e \frac{\partial C_w}{\partial r} \quad (1)$$

ここで、図 1 に示すように、 $N_w(r)$ は任意の内径 r の球表面から反応層 r_f に向かう水の流速、 $C_w(r)$ は水分濃度、 D_e は有効拡散係数である。

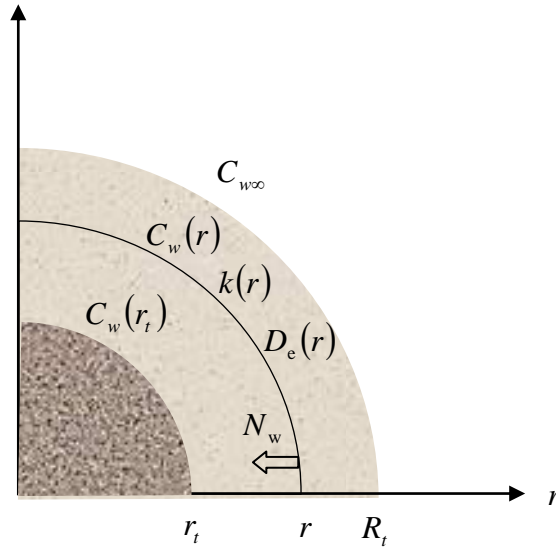


図1 記号 $C_w(r_t)$, $C_w(r)$, および $C_{w\infty}$ はそれぞれ、 r_t, r , および R_t における水分濃度を表す。反応面 r における水の流速は N_w で、記号 $k(r)$ および $D_e(r)$ はそれぞれ、反応速度係数および有効拡散係数である。

一般の拡散方程式 (Fick の第二法則) は式(1)から導かれる :

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_w}{\partial r^2} \quad (2)$$

しかしながら、式(2)の形式は直角座標系における拡散方程式であり、球粒子を取り扱うものではない。球粒子の水和反応は粒子の表面から内部に向かって進むものであるから、球座標系で記述されなければならない。球座標表示による拡散方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial(rC_w)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2(rC_w)}{\partial r^2} \quad (3)$$

式(3)に基づいて式(1)に対応する Fick の第一法則を求めると

$$N_w = D_e \frac{1}{r} \frac{\partial(rC_w)}{\partial r}$$

あるいは

$$N_w = D_e \left(\frac{C_w}{r} + \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) \quad (4)$$

式(4)を用いると、内径 r における総括反応速度 R は

$$R = SN_w = 4\pi r^2 D_e \left(\frac{C_w}{r} + \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) \quad (5)$$

となる。一方、内径 r における総括反応速度 R は水分濃度 C_w に比例するから

$$R = 4\pi r^2 k(r) C_w \quad (6)$$

ここで、 $k(r)$ は反応速度係数である。式(5)および(6)を連立することにより水分濃度 C_w は次式で与えられる。

$$C_w = \frac{C}{r} \exp\left(\int \frac{k}{D_e} dr\right) \quad (7)$$

ここで C は積分定数である。また、 D_e および k は一般に r の函数として取り扱った。図1において、水和物は未反応セメント粒の半径 r_t およびもとの粒子上に析出した水和物の半径 R_t で与えられる。式(7)に、水分濃度に関する次の境界条件：

$$r = r_t : C_w(r) = C_w(r_t)$$

$$r = R_t : C_w(r) = C_{w\infty}$$

を用いることにより、任意の半径 r における水分濃度は

$$C_w(r) = \frac{R_t}{r} C_{w\infty} \exp\left(\int \frac{k}{D_e} dr - \int \frac{k}{D_e} dr \Big|_{r=R_t}\right) \quad (8)$$

となる。反応面 r_t における水濃度は

$$C_w(r_t) = \frac{R_t}{r_t} C_{w\infty} \exp\left(\int \frac{k}{D_e} dr \Big|_{r=r_t} - \int \frac{k}{D_e} dr \Big|_{r=R_t}\right) \quad (9)$$

したがって、反応面における総括反応速度 R は次式で与えられる。

$$R = 4\pi r_t R_t k(r_t) C_{w\infty} \exp\left(\int \frac{k}{D_e} dr \Big|_{r=r_t} - \int \frac{k}{D_e} dr \Big|_{r=R_t}\right) \quad (10)$$

第3項 反応面における反応の詳細

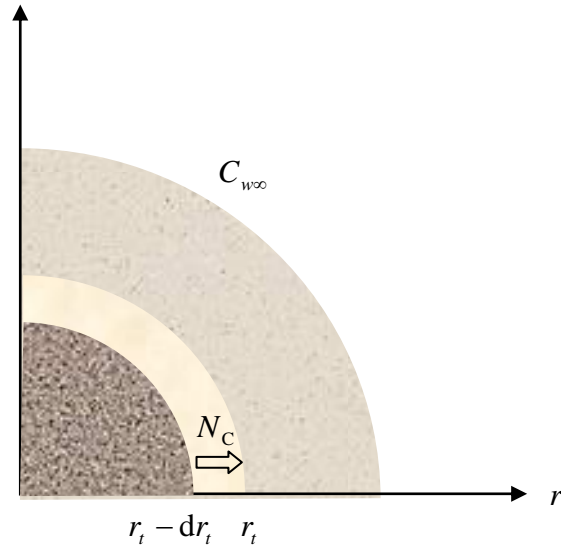


図2 記号 N_C は反応面が r_t から $r_t - dr_t$ に変化するときの、未反応セメントの流速を表す。

図2に示すように、水和反応の間に反応面が r_t から $r_t - dr_t$ に変化したとすると、反応面における質量保存則より

$$4\pi r_t^2 [N_C]_{r=r_t} dt = -\rho_c \left[\frac{4}{3}\pi r_t^3 - \frac{4}{3}\pi (r_t - dr_t)^3 \right]$$

$$\therefore [N_C]_{r=r_t} dt = -\rho_c dr_t$$

ここで $[N_C]_{r=r_t}$ は反応面における未反応セメントの流速で、 ρ_c はセメントの密度である。よって

$$\frac{dr_t}{dt} = -\frac{1}{\rho_c} [N_C]_{r=r_t} \quad (11)$$

水-セメント反応における化学量論比を質量基準で表したものを ν とおくと、

$$\nu = \frac{[N_w]_{r=r_t}}{[N_C]_{r=r_t}} \quad (12)$$

また、反応面の総括反応速度は上式を用いると

$$R = 4\pi r_t^2 [N_w]_{r=r_t}$$

$$= -4\pi r_t^2 \nu \rho_c \frac{dr_t}{dt} \quad (13)$$

となる。式(10)と式(13)より、反応面の移動する速度は次式のように求められる。

$$-\frac{dr_t}{dt} = \frac{R_t k(r_t) C_{w\infty}}{\nu \rho_c r_t} \exp \left(\int_{r=r_t} \frac{k}{D_e} dr - \int_{r=R_t} \frac{k}{D_e} dr \right) \quad (14)$$

第4項 潜伏期の導入

水和反応プロセスにおいて、ポルトランドセメントが水に触れた瞬間に始まる反応が初期段階であると考えられる。初期段階において、セメント粒子表面に水の拡散を起こす初期被膜が形成され、間もなく初期被膜が水の拡散を妨げ、次に初期被膜の破壊が起こるとする。

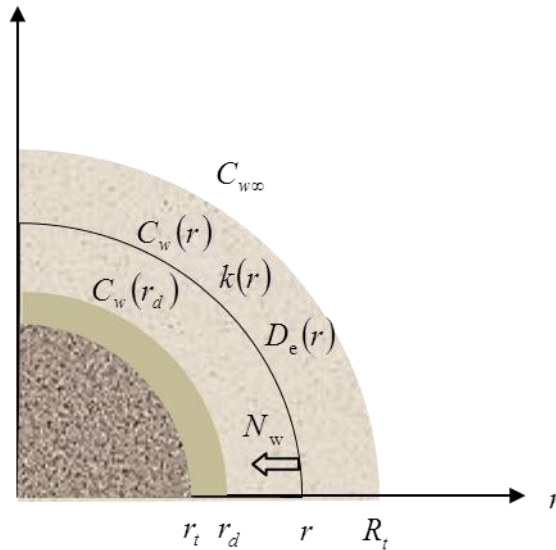


図3 未反応セメント粒子上の、厚さ $r_d - r_t$ の初期被膜

初期被膜は図3に示すように未反応セメントと水和物との間を隔てている。反応面における総括反応速度 R は

$$R = 4\pi r_t^2 k(r_t) C_w(r_t) \quad (15)$$

で与えられる。他方、初期被膜の物質移動係数 k_d を用いると、総括反応速度は $C_w(r_d)$ と $C_w(r_t)$ との差に比例するから、

$$R = 4\pi r_d^2 k_d [C_w(r_d) - C_w(r_t)] \quad (16)$$

とかくことができる。式(15) と式(16)とから次式を得る。

$$R = \frac{4\pi r_d^2 k_d C_w(r_d)}{1 + \frac{r_d^2 k_d}{r_t^2 k(r_t)}}$$

ここで、次の境界条件

$$r = r_d : C_w(r) = C_w(r_d)$$

$$r = R_t : C_w(r) = C_{w\infty}$$

を式(7)に用いると、 C_w は次のようになる。

$$C_w(r_d) = \frac{R_t}{r_d} C_{w\infty} \exp\left(\int_{r=r_d} \frac{k}{D_e} dr - \int_{r=R_t} \frac{k}{D_e} dr\right) \quad (17)$$

したがって反応面における総括反応速度 R は次式で与えられる。

$$R = \frac{4\pi r_d^2 k_d C_{w\infty} R_t}{1 + \frac{r_d^2 k_d}{r_t^2 k(r_t)}} \exp\left(\int_{r=r_d} \frac{k}{D_e} dr - \int_{r=R_t} \frac{k}{D_e} dr\right) \quad (18)$$

式(18)と式(13)とから、反応面の移動速度として次式を得る。

$$\begin{aligned} -\frac{dr_t}{dt} &= \frac{C_{w\infty} r_d R_t}{\nu \rho_c r_t^2} \frac{k_d}{1 + \frac{r_d^2 k_d}{r_t^2 k(r_t)}} \exp\left(\int_{r=r_d} \frac{k}{D_e} dr - \int_{r=R_t} \frac{k}{D_e} dr\right) \\ &\cong \frac{C_{w\infty} R_t}{\nu \rho_c r_t} \frac{k_d}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k(r_t)}} \exp\left(\int_{r=r_t} \frac{k}{D_e} dr - \int_{r=R_t} \frac{k}{D_e} dr\right) \end{aligned} \quad (19)$$

ここで、初期被膜がきわめて薄いことから近似 $r_d \cong r_t$ を用いた。未反応セメントの半径 r_t とセメント粒子上に形成された反応生成物の半径 R_t は、初期半径 r_0 および未反応率 α を用いて²⁾

$$r_t = r_0 \alpha^{1/3} \quad (20)$$

$$R_t = r_0 [n - (n-1)\alpha]^{1/3} \quad (21)$$

で与えられる。ここで水和物の体積が反応したセメントの体積の n 倍であるとする。一般に n の経験的な値は $n \cong 2$ である。したがって、セメントの水和反応速度は、式(20)、式(21)を式(19)に代入することにより、次式で与えられる。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu \rho_c r_0} \frac{\alpha^{1/3} [n - (n-1)\alpha]^{1/3}}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k(r_0 \alpha^{1/3})}} \exp\left(\int_{r=r_0 \alpha^{1/3}} \frac{k}{D_e} dr - \int_{r=r_0 [n - (n-1)\alpha]^{1/3}} \frac{k}{D_e} dr\right) \quad (22)$$

簡単のため、 k と D_e の r 依存性が無い場合には、式(22) は次のように簡略化される。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu \rho_c r_0} \frac{\alpha^{1/3} [n - (n-1)\alpha]^{1/3}}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k}} \exp\left(\frac{k}{D_e} r_0 \{\alpha^{1/3} - [n - (n-1)\alpha]^{1/3}\}\right) \quad (23)$$

この節で議論したように、初期被膜の物質移動係数 k_d は次のように表される。

$$k_d = \frac{B_d}{(1-\alpha)^{n_1}} + C_d(1-\alpha)^{n_2} \quad (24)$$

ここで、 B_d は水分不透性被膜としての初期被膜の形成に関わる係数であり、 C_d は初期被膜の破壊を表す係数である。友沢理論では、エーライトで $(n_1, n_2) = (1, 2)$ 、ビーライトで $(n_1, n_2) = (1.5, 3)$ であることがわかっている³⁾。有効拡散係数 D_e は未反応率 α (反応率 $1-\alpha$) の函数として次のように定式化されている。

$$D_e = D_E \left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^{n_3}, \quad (25)$$

ここで、水和反応率が $1/e$ になると、 D_e は D_E をとる。旧友沢理論では n_3 の値を 2 ととる。参考までに、旧友沢理論による水和反応方程式は以下のかたちをとる。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0\alpha^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - [n - (n-1)\alpha]^{1/3}}{D_e}} \quad (26)$$

第5項 粒度分布を考慮した水和反応速度

粒度分布が図4に示すようなセメント原料を用いることにし、粒度分布 $f(r_i)$ は次式のように規格化されているとする。

$$\sum_i f(r_i) = 1 \quad (27)$$

ここで、 r_i は i -粒子の半径である。

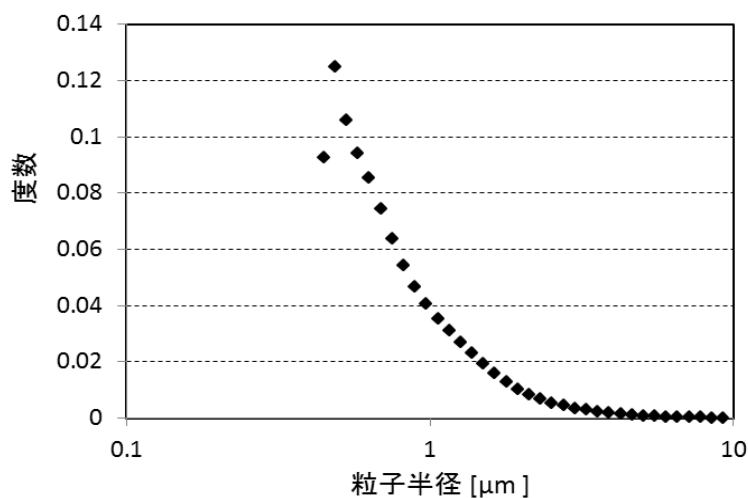


図4 実験で用いたポルトランドセメントの粒度分布

方程式(23)は単粒子対応であるから、これをセメント粒子系の解析に応用するために、方程式を次のように任意の粒度分布系に対応できる形式に一般化する必要がある。

$$-\sum_i f(r_i) \frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c} \sum_i f(r_i) \frac{\alpha_i^{1/3} [n - (n-1)\alpha_i]^{1/3}}{r_i \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k} \right)} \exp\left(\frac{k}{D_e} r_i \left\{ \alpha_i^{1/3} - [n - (n-1)\alpha_i]^{1/3} \right\} \right) \quad (28)$$

第2節 ポルトランドセメントの水和反応の解析

第1項 ポルトランドセメントの発熱速度のシミュレーション

粒度分布が図4に示すようなポルトランドセメントの水和反応における発熱速度は伝導型熱量計を使って測定を行った。測定値（実線）と式(28)によるシミュレーション値（破線）とを図5に示す。シミュレーションに用いた各パラメータの値を表1の「新しい解析」の列に示す。また、式(26)の友沢方程式の粒度分布対応⁴⁾でシミュレートした場合の各パラメータの値を「従来の解析」の列に示す。

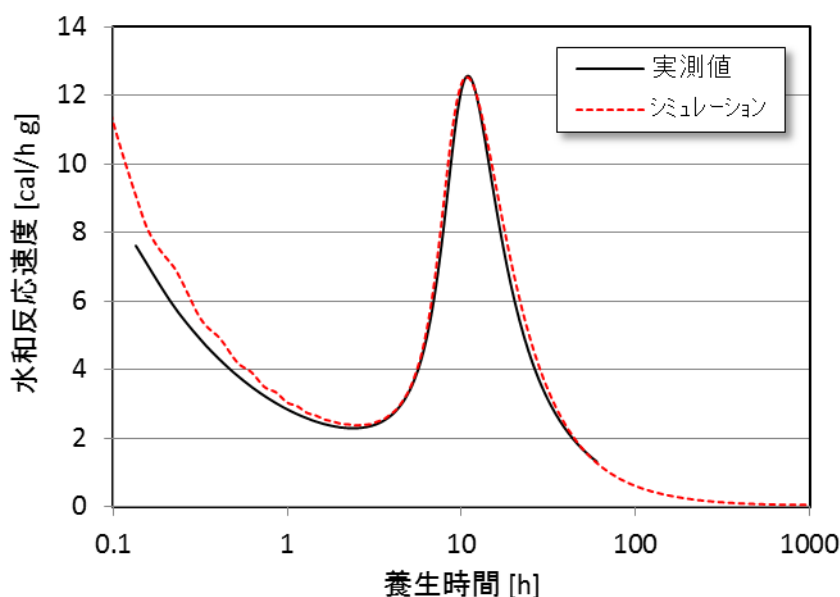


図5 ポルトランドセメントの発熱速度における、実測値とシミュレーション値との比較

新しい水和方程式(28)と、友沢方程式(26)を粒度分布対応にした式との最も大きな違いは、式(25)における n_3 の値である。前者ではこの値はゼロであるが、後者では2である。これは新しい方程式では有効拡散係数 D_e が反応率 $1-\alpha$ に依存しないことを意味する。友沢方程式では、計算した有効拡散係数が反応後期において実測値よりも大きくなるので、有効拡散係数を修正するために

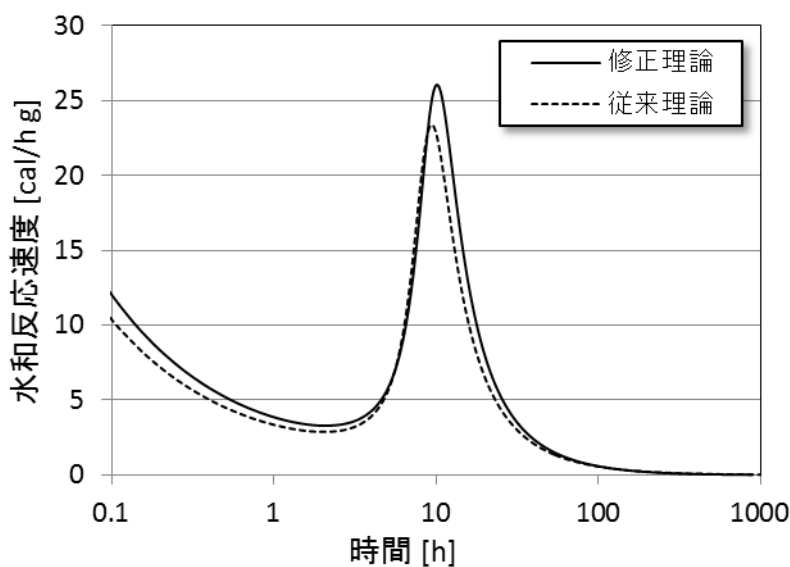
係数 n_3 を導入した。しかしながら、新しい理論ではこのような修正の必要がないことが明らかである。

表1 左列には式(28)で実測値をシミュレートしたパラメータ、右列には友沢方程式(26)を粒度分布対応した式によりシミュレートしたパラメータを示す。

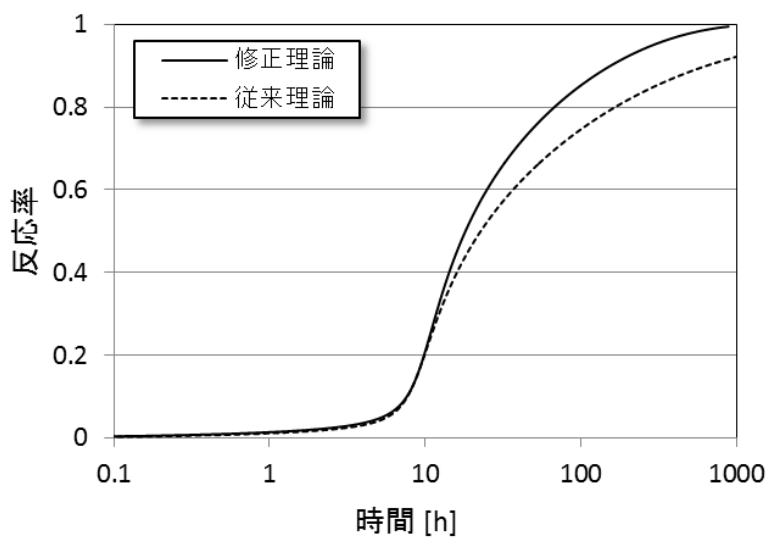
	修正した解析	従来解析
k_r [cm/h]	5.0×10^{-6}	1.3×10^{-6}
B_d [cm/h]	1.4×10^{-9}	1.0×10^{-9}
C_d [cm/h]	8.0×10^{-5}	9.0×10^{-5}
D_E [cm ² /h]	3.4×10^{-11}	7.0×10^{-12}
n_1	1	1
n_2	2	2
n_3	0	2

第2項 単一粒子による比較

図6は、式(26)と友沢方程式(23)により、表1のパラメータを用いて半径 $0.5\mu\text{m}$ の単一粒子の水和反応速度を計算してみたものであるが、これらの方程式がそれぞれ表1のパラメータによって粒度分布をもつ系の水和反応速度の実験データを同じように説明するにもかかわらず、単一粒子で計算すると結果に違いがみられる。



(a)



(b)

図6(a) 半径 $0.5\mu\text{m}$ の単一粒子の反応速度で、式(23)(実線)および友澤方程式(26)(破線)を使った場合のシミュレーション結果の比較 (b) 半径 $0.5\mu\text{m}$ の単一粒子の反応率で、式(23)(実線)および友澤方程式(26)(破線)を使った場合のシミュレーション結果の比較

図7 は半径 $0.5\mu\text{m}$ のセメント粒子の未反応半径 r_t および水和物半径 R_t を、それぞれ式(20)および式(21)で計算した結果である。参考までに、友澤方程式(26)をもとにして計算した結果を図中の破線で示す。水和反応がほぼ完了したときの水和物半径 R_t の最大値は約 $0.624\mu\text{m}$ で、このときの粒径の膨張係数は約24.8%と計算される。

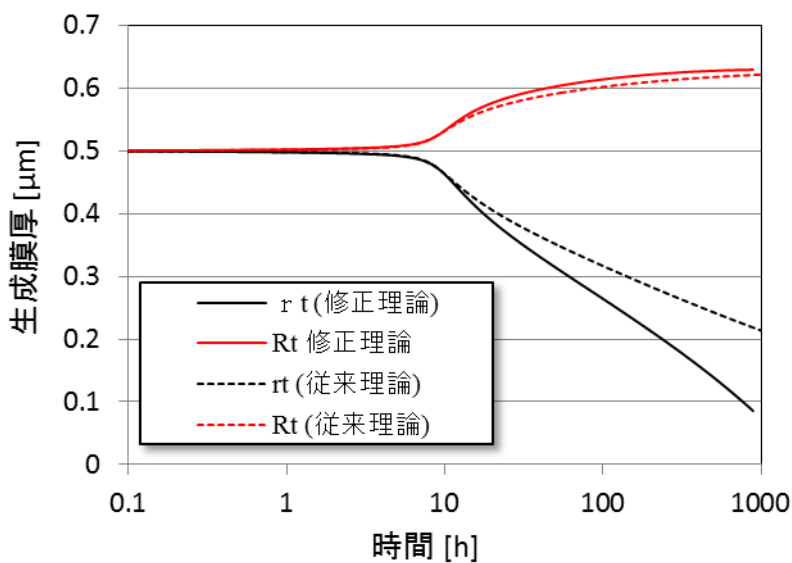


図7 セメント $0.5\mu\text{m}$ 単一粒子における未反応半径 r_t と水和物半径 R_t との時間依存性を実線で示す。友澤方程式による計算結果を破線で示す。

簡単のために、反応速度係数 k と有効拡散係数 D_e が座標 r に依存しないと仮定したとき、水分濃度 C_w は式(8)より

$$C_w(r) = \frac{R_t}{r} C_{w\infty} \exp\left[\frac{k}{D_e}(r_t - R_t)\right] \quad (29)$$

と求められる。式(29)により計算した水分濃度 C_w の r -依存性を図8 に示す。

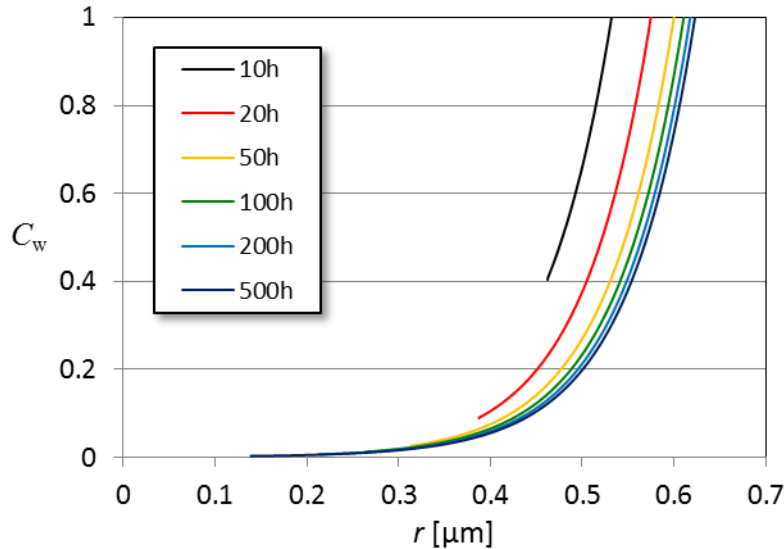


図8 セメント球粒子中の水分濃度 C_w の分布

各々の時間において各曲線の終点と始点とで与えられる r の差は図7で与えられる $R_t - r_t$ に一致する。座標 r が粒子内部にゆくにつれて、水分濃度は急激に減少するが、これは総括反応速度が水和反応物層の増加に伴って減少することを意味する。

総括反応速度 R は式(18)から

$$R = \frac{4\pi r_t R_t k_d C_{w\infty}}{1 + \frac{k_d}{k(r_t)}} \exp\left[\frac{k}{D_e}(r_t - R_t)\right] \quad (30)$$

と求められる。一方、友沢理論から得られる総括反応速度は

$$R = \frac{4\pi r_t^2 k(r_t) C_{w\infty}}{1 + \frac{r_t^2 k_r(r_t)}{D_e} \left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{R_t}\right)} \quad (31)$$

で与えられる²⁾。図9 に式(30)から得られる総括反応速度（新規理論）および友沢方程式から得られる総括反応速度（従来理論）を示す。

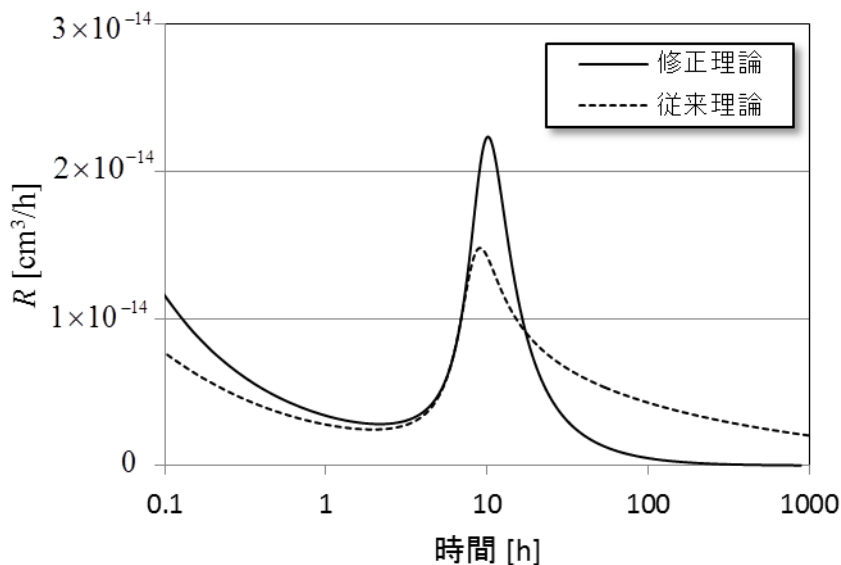


図9 単一粒子（半径 $0.5 \mu\text{m}$ ）の総括反応速度について、式(30)による計算値（実線）と式(31)による計算値（破線）との比較を示す。

これらの総括反応速度を図6 (a)に示す水和発熱速度の形状と比較してみると、前者のグラフ形状は図6 (a)に殆ど一致するのに対し、後者のグラフ形状は図6 (a)とは明らかな違いがみられる。後者でこのような違いが生じる原因としては、有効拡散係数 D_e が新しい方程式では反応率 $1-\alpha$ によらない（ $\because n_3 = 0$ ）からであると考えられる。そもそも式(25)の反応率依存性は反応後期における計算値と実測値との差異を軽減するために考案されたものであるが、新しい水和方程式では反応率依存性を考えなくともよいことになる。すなわち新しい方程式では、有効拡散係数は Fick の第一法則の D_e をそのまま用いればよい。

第3項 結論

従来の友沢理論を基にして、セメントの水和反応に関する新しい理論を考案した。修正理論において、球状粒子の水和反応を球座標系で記述し、セメント粒子内の水分濃度を動径 r と時間との関数で表した。なぜなら、水和反応の拡散方程式は水分濃度についての方程式だからである。

水和反応の方程式の種々のパラメータは、ポルトランドセメントの水和反応速度の実測値を、粒度分布を考慮してシミュレートすることにより決定される。修正水和反応方程式を用いることでセメント粒子中の水分濃度分布の時間依存性の詳細が明らかになった。友沢方程式により計算される総括反応速度のかたちは水和反応速度から大きく外れるが、修正理論では総括反応速度が水和反応速度のかたちにほぼ一致することがわかった。

第3節 内部水和物層と外部水和物層に関する詳細な解析

第1項 導入

この章の第1節で修正水和理論を導出したが、その導出過程で反応速度係数 k と有効拡散係数 D_e が一般に座標 r の関数として与えられることがわかった。また、友沢理論では拡散係数に反応率依存性を持たせることで反応後期の実測値とのギャップを埋める工夫がなされたが、前節で見たように修正水和理論ではそのような操作をする必要が無いことがわかったので、今後は D_e を有効拡散と呼ぶのはやめ、出発点である Fick の第一法則で定義された拡散係数 D_e として取り扱うことにする。セメント粒子の水和反応によって析出する水和物は、水和前の粒子半径から内側および外側に成長するが、前者（内部水和物層）と後者（外部水和物層）とではほぼ不連続的に構造が異なることが指摘されている⁵⁾。この節では修正反応方程式を用いてこのような2層構造の解析を行なうことにする。 k と D は一般に r の関数であるが、これらの値が水和物層の中で不連続的に変化する場合には、 r の関数の特殊な場合として定式化しておくことにする。

第2項 水和反応方程式

水和反応から生じる二種の水和物である内部水和物層と外部水和物層の構造の差が、反応速度係数 k と拡散係数 D に依存すると考え、これらが内部水和物層と外部水和物層との境界で不連続的に異なる値をとると仮定して考察を行うことにする。もちろんこれは反応速度係数 k と拡散係数 D とが座標 r の関数として表される一つの例である。

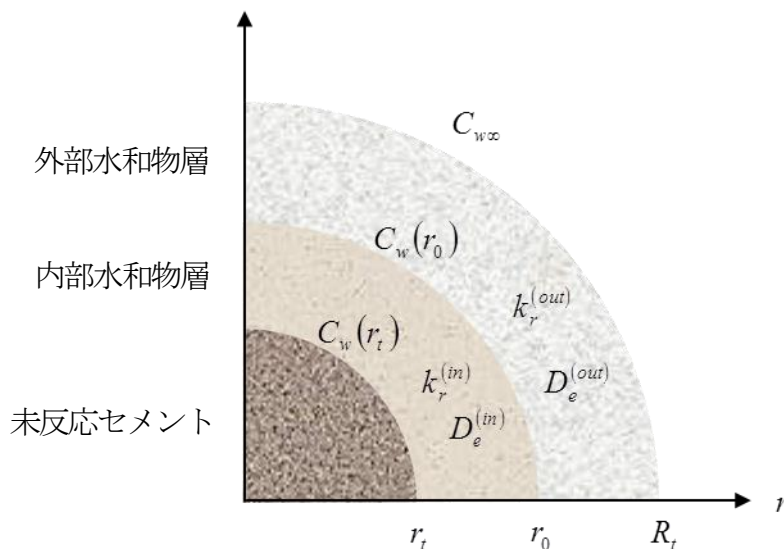


図10 r_0 , r_t , および R_t はそれぞれ、反応前のセメント粒子の半径、未反応セメントの半径、および水和物を含む粒子の半径である。内部水和物層 ($r_t \leq r \leq r_0$) の反応速度係数および拡散係数を $k_r^{(in)}$ および $D_e^{(in)}$ 、外部水和物層 ($r_0 \leq r \leq R_t$) の反応速度係数および拡散係数を $k_r^{(out)}$ および $D_e^{(out)}$ とおく。

式(7)で示したように、粒子内の水分濃度の一般解は次式で与えられる。

$$C_w = \frac{C}{r} \exp\left(\int \frac{k}{D_e} dr\right) \quad (32)$$

これを以下のように境界条件を設定して解く。まず内部水和物層 $r_t \leq r < r_0$ では、境界条件

$$r = r_t : C_w(r) = C_w(r_t)$$

のもとで解くと水分濃度分布は

$$C_w = \frac{r_t}{r} C_w(r_t) \exp\left(-\int \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr \Big|_{r=r_t} + \int \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr\right) \quad (33)$$

総括反応速度は

$$R_{in} = 4\pi r r_t k_r^{(in)}(r_t) C_w(r_t) \exp\left(-\int \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr \Big|_{r=r_t} + \int \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr\right) \quad (34)$$

となる。次に、外部水和物層 $r_0 \leq r < R_t$ では、境界条件

$$r = R_t : C_w(r) = C_{w\infty}$$

のもとで解くと水分濃度分布は

$$C_w = \frac{R_t}{r} C_{w\infty} \exp\left(-\int \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \Big|_{r=R_t} + \int \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr\right) \quad (35)$$

また総括反応速度は

$$R_{out} = 4\pi r R_t k_r^{(out)}(r) C_{w\infty} \exp\left(-\int \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \Big|_{r=R_t} + \int \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr\right) \quad (36)$$

で与えられる。次に、総括反応速度は r_0 において連続であるから、

$$R_{in}|_{r \rightarrow r_0} = R_{out}|_{r \rightarrow r_0} \quad (37)$$

これより、 r_t における水分濃度は

$$C_w(r_t) = \frac{R_t}{r_t} \frac{k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} C_{w\infty} \exp\left(\int \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr \Big|_{r=r_t} - \int \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr \Big|_{r \rightarrow r_0} + \int \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \Big|_{r \rightarrow r_0} - \int \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \Big|_{r=R_t}\right) \quad (38)$$

となるから、総括反応速度は次式で与えられる。

$$R = 4\pi r_t^2 \frac{R_t}{r_t} \frac{k_r^{(in)}(r_t) k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} C_{w\infty} \exp \left(\int_{r=r_t} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr - \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr - \int_{r=R_t} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \right) \quad (39)$$

第3項 反応面における反応の詳細

既に、第4章 第3項で述べたように、反応面でのセメントの反応速度は

$$R = -4\pi r_t^2 \nu \rho_c \frac{dr_t}{dt} \quad (40)$$

であるから式(39)と合わせると、 r_t の移動速度は次式で与えられる。

$$-\frac{dr_t}{dt} = \frac{C_{w\infty}}{\nu \rho_c} \frac{R_t}{r_t} \frac{k_r^{(in)}(r_t) k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} \exp \left(\int_{r=r_t} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr - \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr - \int_{r=R_t} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \right) \quad (41)$$

第4項 潜伏期の導入

友沢理論では、水和反応の初期段階では、ポルトランドセメント粒子表面が水と接触してから急激な反応が起こり、まず水の拡散を許すような初期被膜が形成される。この膜はすぐに水の拡散を阻止するようになり、次の過程でこの膜の破壊が起こると考える。この初期被膜は、図11に示すように、未反応セメントと水和反応物（ここでは内部水和物層）との間に介在する。

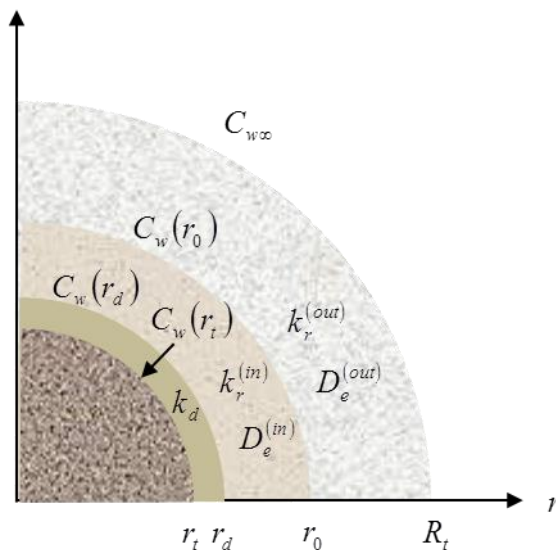


図11 未反応セメントの表面に形成される厚さ $r_d - r_t$ の初期被膜

反応面における反応速度は(6)より

$$R_{in} = 4\pi r_t^2 k_r^{(in)}(r_t) C_w(r_t) \quad (42)$$

で与えられる。総括反応速度 R が膜の両面の水分濃度の差に比例するとし、その比例定数すなわち物質移動係数を k_d とおくと、

$$R_{in} = 4\pi r_t^2 k_d [C_w(r_d) - C_w(r_t)] \quad (43)$$

(42)、(43)より $C_w(r_t)$ を消去すると、

$$R_{in} = \frac{4\pi r_t^2 k_d C_w(r_d)}{1 + \frac{k_d}{k_r^{(in)}(r_t)}} \quad (44)$$

が得られる。

さて、初期被膜を含んだ系について、境界条件のもとに式(32)を解くことにする。まず、初期被膜を含む内部水和物層($r_t \leq r < r_0$)では、境界条件

$$r = r_d : C_w(r) = C_w(r_d)$$

のもとで解くと、

$$C_w = \frac{r_d}{r} C_w(r_d) \exp\left(-\int_{r=r_d}^r \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r_d}^r \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr\right) \quad (45)$$

したがって、

$$R_{in} = 4\pi r_d k_r^{(in)}(r_t) C_w(r_d) \exp\left(-\int_{r=r_d}^{r_t} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r_d}^{r_t} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr\right) \quad (46)$$

次に、外部水和物層($r_0 < r < R_t$)では、境界条件

$$r = R_t : C_w(r) = C_{w\infty}$$

のもとで、水分濃度は

$$C_w = \frac{R_t}{r} C_{w\infty} \exp\left(-\int_{r=R_t}^r \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr + \int_{R_t}^r \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr\right) \quad (47)$$

総括反応速度は次式で与えられる

$$R_{out} = 4\pi R_t k_r^{(out)}(r) C_{w\infty} \exp\left(-\int_{r=R_t}^r \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr + \int_{R_t}^r \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr\right) \quad (48)$$

となる。次に、総括反応速度は r_0 において連続であるから

$$R_{in}|_{r \rightarrow r_0} = R_{out}|_{r \rightarrow r_0}$$

この条件から $C_w(r_d)$ を求めると、

$$C_w(r_d) = \frac{R_t}{r_d} \frac{k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} C_{w\infty} \exp \left(\int_{r=r_{dt}} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr - \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr - \int_{r=R_t} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \right) \quad (49)$$

これを(44) に代入にすると総括反応速度として

$$R = \frac{4\pi r_t^2}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r^{(in)}(r_t)}} \frac{k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} \frac{R_t}{r_d} C_{w\infty} \exp \left(\int_{r=r_{dt}} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr - \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr - \int_{r=R_t} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \right)$$

が得られる。この式と、式(40)で与えられる反応面での反応速度：

$$R = -4\pi r_t^2 \nu \rho_C \frac{dr_t}{dt}$$

とから、 r_t の移動速度は

$$-\frac{dr_t}{dt} = \frac{C_{w\infty}}{\nu \rho_C} \frac{R_t}{r_t} \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r^{(in)}(r_t)}} \frac{k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} \exp \left(\int_{r=r_t} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr - \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr - \int_{r=R_t} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \right) \quad (50)$$

と求めることができる。ただし初期被膜がきわめて薄いため $r_d \cong r_t$ と近似した。この式は初期被膜を考慮して式(41) を拡張したものとなっている。

次に反応率を導入する。未反応率 α を用いると、前節で用いたように

$$r_t = r_0 \alpha^{1/3} \quad (51)$$

$$R_t = r_0 [n - (n-1)\alpha]^{1/3} \quad (52)$$

が成立するから、式(50)より

$$\begin{aligned} -\frac{d\alpha}{dt} &= \frac{3C_{w\infty}}{\nu \rho_C r_0} \frac{\alpha^{1/3} [n - (n-1)\alpha]^{1/3}}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r^{(in)}(r_t)}} \frac{k_r^{(out)}(r_0)}{k_r^{(in)}(r_0)} \\ &\quad \times \exp \left(\int_{r=\alpha^{1/3} r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr - \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} dr + \int_{r \rightarrow r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr - \int_{r=[n-(n-1)\alpha]^{1/3} r_0} \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} dr \right) \end{aligned} \quad (53)$$

が得られる。これが水和反応の反応速度を与える式である。

簡単のためにまず、内部水和物層、外部水和物層それぞれの層内で、 k_r/D_e が r によらない、す

なわち

$$\frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} = \text{const.}, \quad \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} = \text{const.} \quad (54)$$

と仮定すると、式(50)は

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_C r_0} \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r^{(in)}}} \frac{k_r^{(out)}}{k_r^{(in)}} \frac{\alpha^{1/3} [n - (n-1)\alpha]^{1/3}}{\exp\left(\frac{k_r^{(in)}}{D_e^{(in)}} r_0 (1 - \alpha^{1/3}) + \frac{k_r^{(out)}}{D_e^{(out)}} r_0 \{ [n - (n-1)\alpha]^{1/3} - 1 \}\right)} \quad (55)$$

と簡略化される。実際には上式を数値計算に用いることにする。ただし、物質移動係数は

$$k_d = \frac{B_d}{(1-\alpha)^{n_1}} + C_d (1-\alpha)^{n_2}$$

で与えられるとする。第2節で既に見たように、エーライトの場合 $(n_1, n_2) = (1, 2)$ ととる。また D_e の α 依存性はない。

※さらに、内部水和物層と外部水和物層との区別をなくす、すなわち

$$k_r^{(in)} = k_r^{(out)} \equiv k_r, \quad D_e^{(in)} = D_e^{(out)} \equiv D_e$$

をとると、式 (54) は式 (23) に一致する。

第5項 水和物層の電顕写真

図12に、エーライト粒子の水和後の電顕写真の模式図を示す⁵⁾。内部水和物と外部水和物との間にはっきりとした境界があり、後者は前者よりも密度が低く孔が多い構造である。

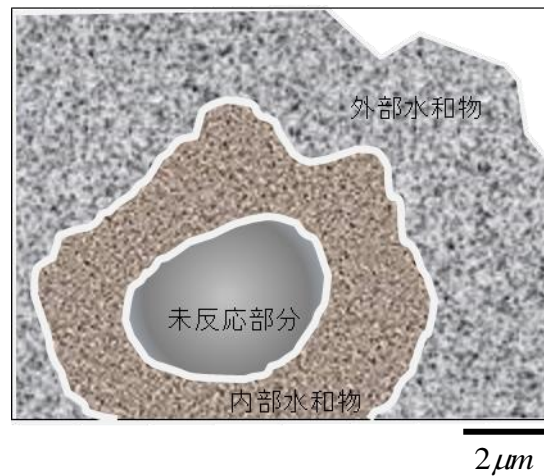


図12 エーライトの未水和部分、内部水和物、および外部水和物

第6項 拡散係数が内部水和物と外部水和物とで異なる場合のシミュレーション

半径 $5\mu\text{m}$ のセメント粒子について水和反応のシミュレーションを行う。内部水和物および外部水和物の拡散係数をそれぞれ D_{in} および D_{out} とおく。これらの値を変えるときに、一方を表 2 の値に固定し、他方を表 3 のように変化させるものとする。

表2 シミュレーションに用いたもとのパラメータ、ただし表 3 のように D を変えることに伴い(54)により k も変わる。

パラメータ	値
k_{in} [cm/h]	2×10^{-5}
k_{out} [cm/h]	2×10^{-5}
B_d [cm/h]	9×10^{-9}
C_d [cm/h]	1×10^{-3}
D_{in} [cm ² /h]	2×10^{-9}
D_{out} [cm ² /h]	2×10^{-9}

表 3 各サンプルにおける拡散係数の値。No1~No5 は D_{out} を、No 6~No 10 は D_{in} を変化させている。

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
D_{in}	0.5×10^{-9}	1×10^{-9}	2×10^{-9}	5×10^{-9}	10×10^{-9}
D_{out}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}
	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
D_{in}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}
D_{out}	0.5×10^{-9}	1×10^{-9}	2×10^{-9}	5×10^{-9}	10×10^{-9}

シミュレーションの結果から、反応速度は D_{out} を一定にして D_{in} を増大する No1~No5 のほうが、 D_{in} を一定にして D_{out} を増大する No6~No10 の場合よりも、任意に時間において、反応速度、反応率、および膜厚の全てにおいて、最大値と最小値との差が広がる傾向にある。この結果、水和反応物の膜厚は、内部水和物と外部水和物との和として最大約 $5.8\mu\text{m}$ であるが、この値は図 12 の結果に大体一致する。ただし、シミュレーションでは内部水和物層が $4.5\mu\text{m}$ 、外部水和物層が $1.3\mu\text{m}$ であり、図 12 の結果の傾向を示さない。

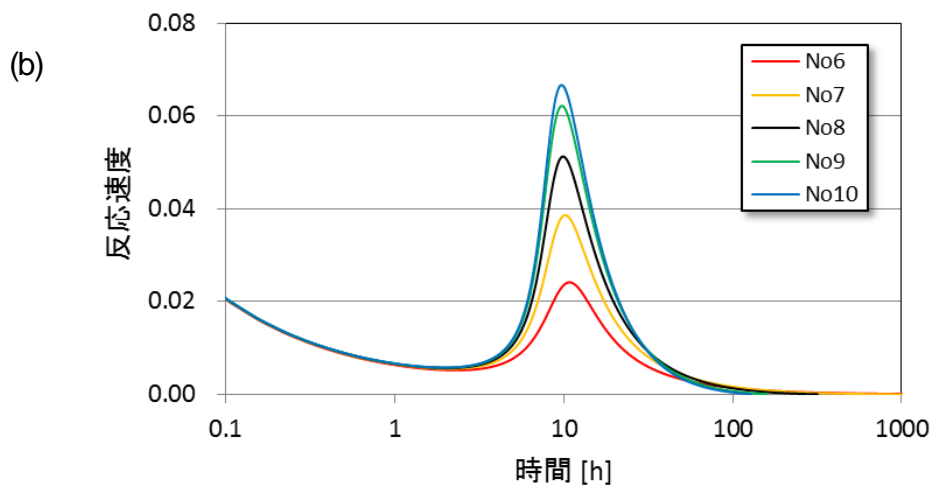
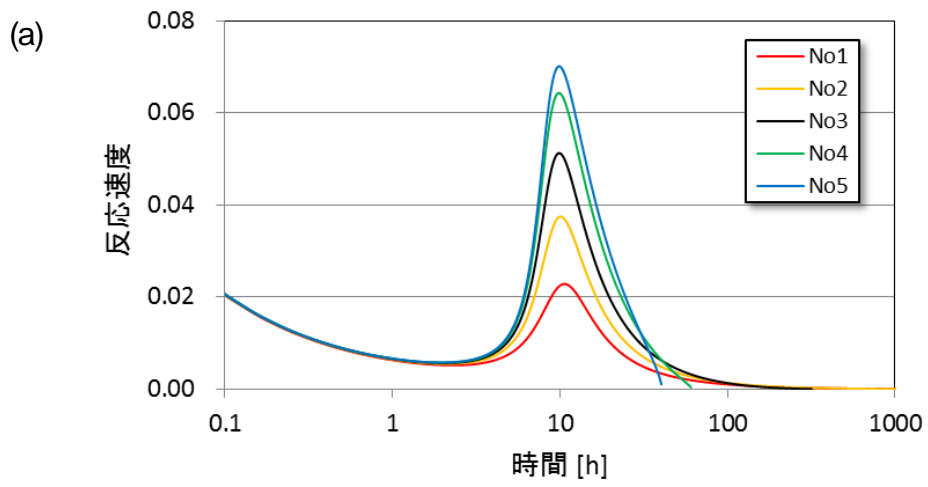
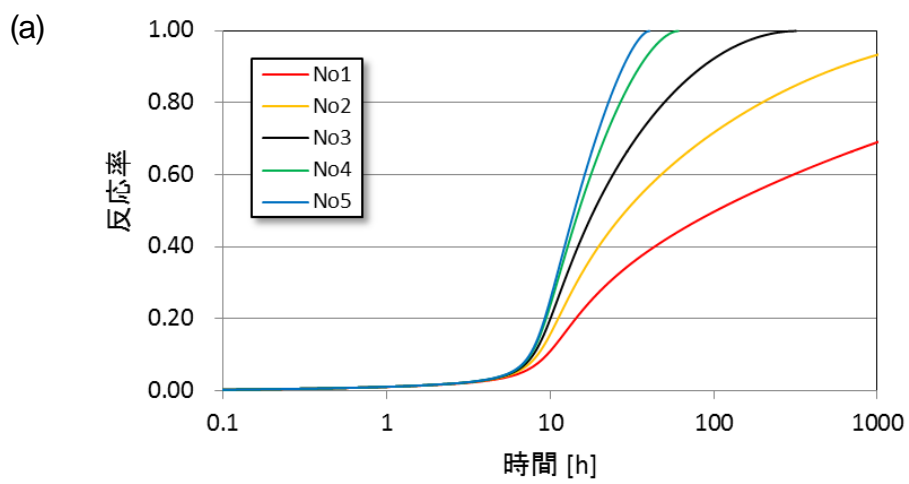


図13 各サンプルの反応速度のシミュレーション



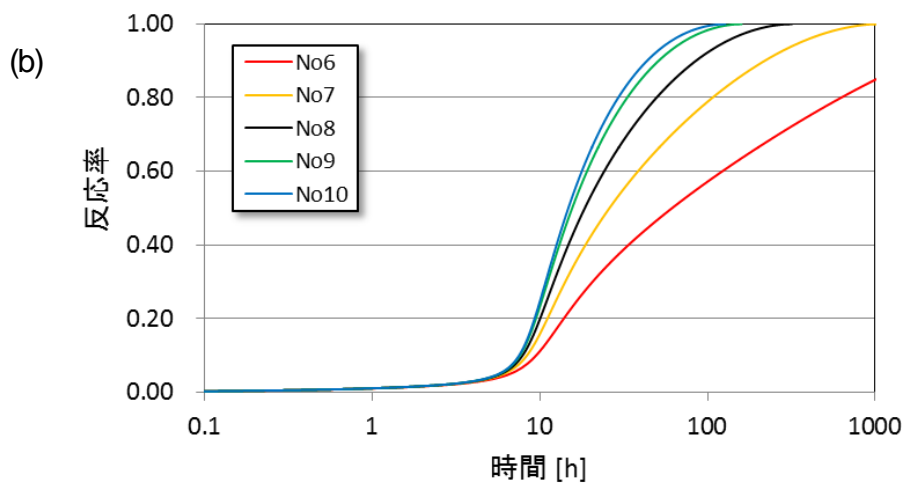


図 14 各サンプルの反応率のシミュレーション

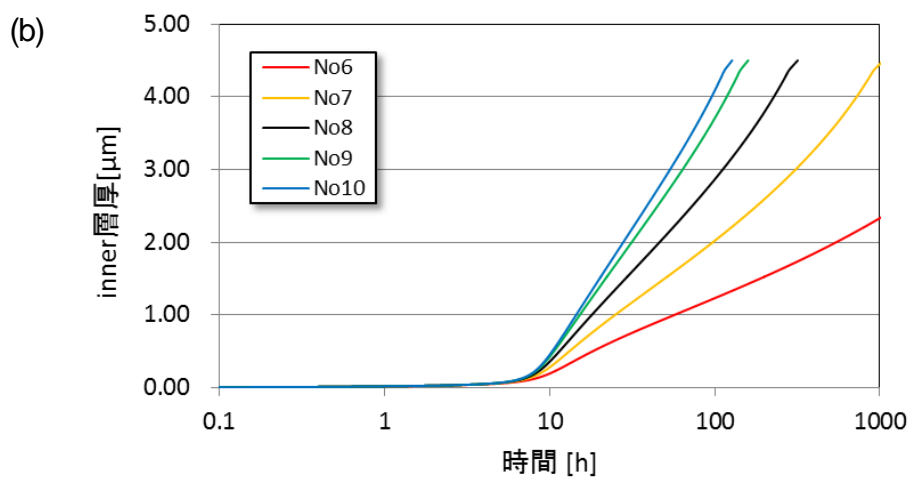
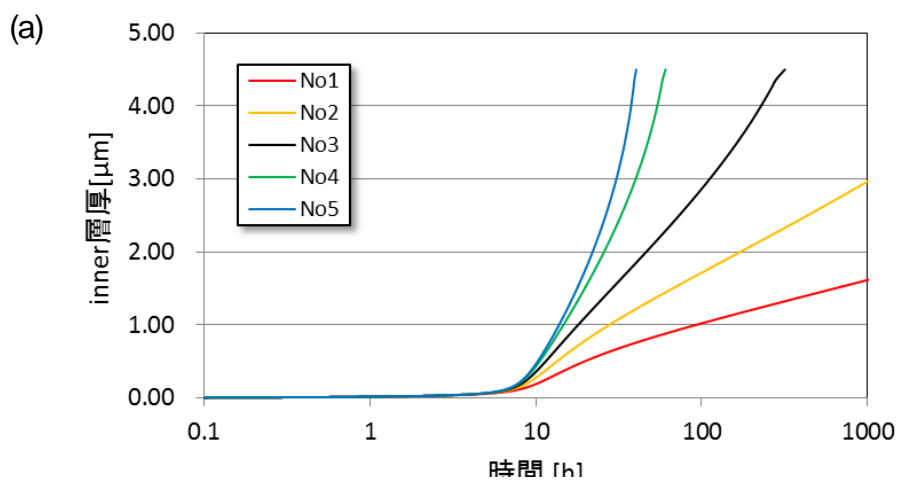


図 15 各サンプルの内部反応層膜厚のシミュレーション

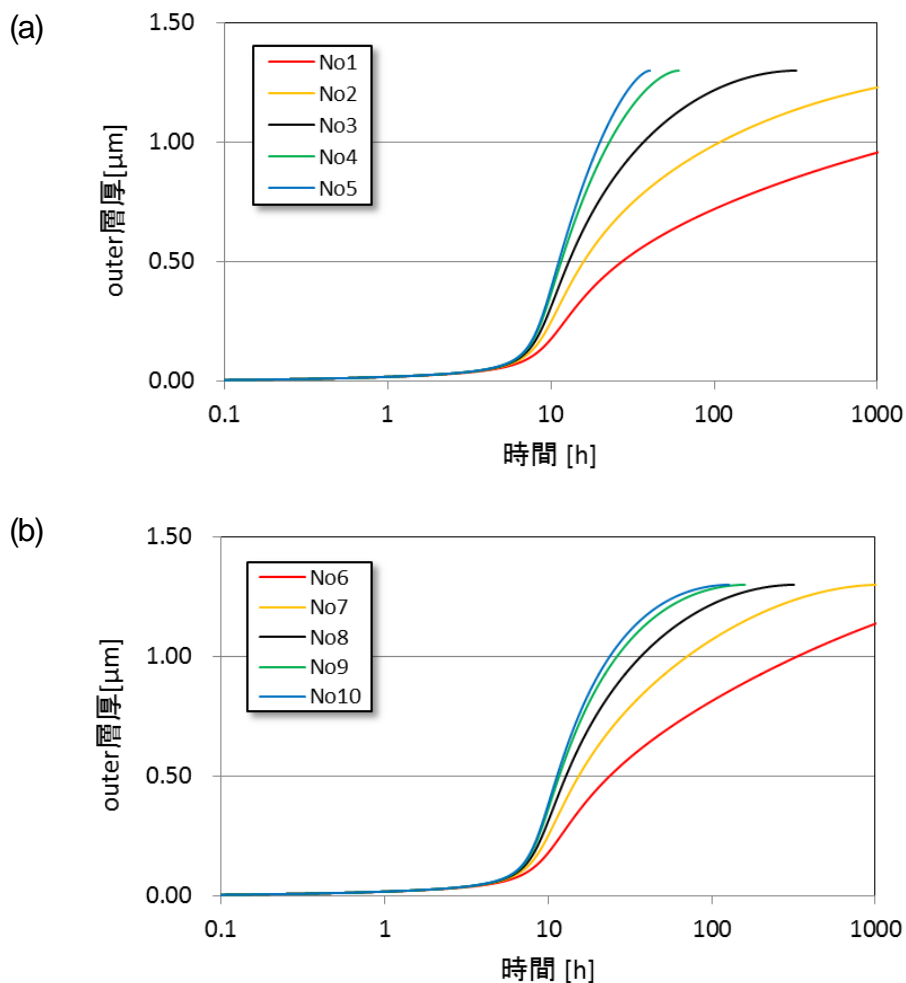


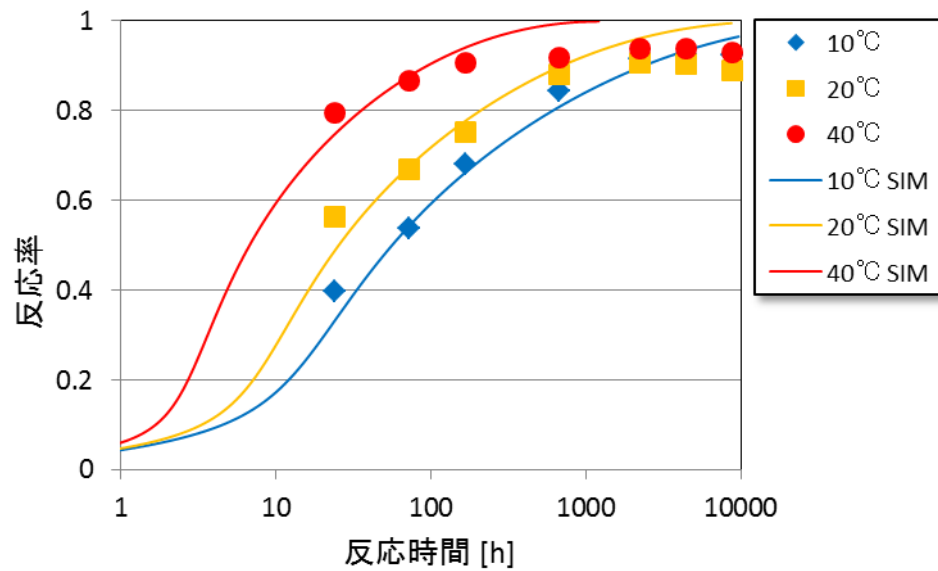
図 16 各サンプルの外部水和物層の厚さのシミュレーション

外部水和物層の膜厚が内部水和物層に比べて著しく小さいのは膜密度によるものと考えられる。外部水和物の膜密度が小さければ水が通りやすくなり拡散係数が増大すると考えると、これに適合するのは図 15 (b)、図 16 (b) である。しかしながら、図 12 の内外水和物層の厚さを説明するためにはさらに各々の膜の密度を考えなければならない。すなわち膜密度と拡散係数との相関関係を明らかにし、その上で膜の密度を考慮した生成膜厚を考える必要があるがこれについては現在考察中である。また、一定の時間に対して拡散係数が増大すると、内部、外部水和物層ともに反応率は急激に増すが、閾値 (10^{-8} 程度) で飽和する傾向にある。すなわち拡散係数と反応率とは必ずしも比例関係にはないことが明らかである。

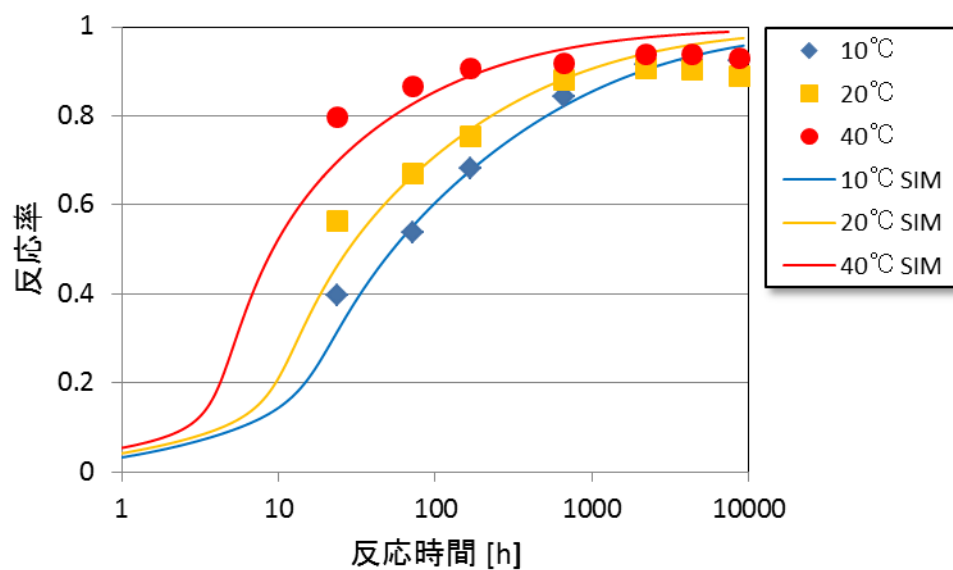
第4節 修正友沢理論による種々のシミュレーション

第1項 普通ポルトランドセメント中における各鉱物の反応率のシミュレーション

普通ポルトランドセメントの各鉱物の反応率の測定値⁹⁾を、友沢理論および修正水和理論でシミュレートし、両者のシミュレーションにおける適用性について確認を行った。

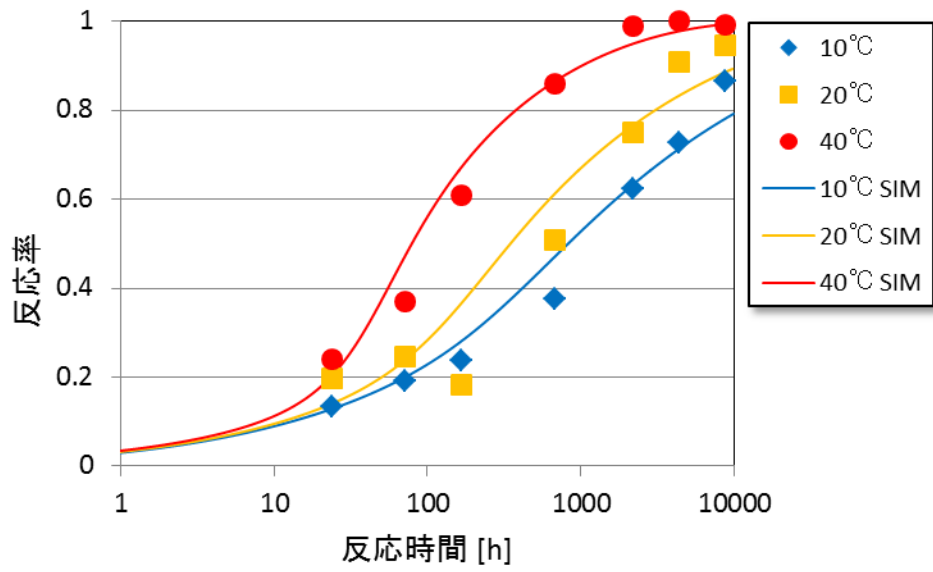


(a)

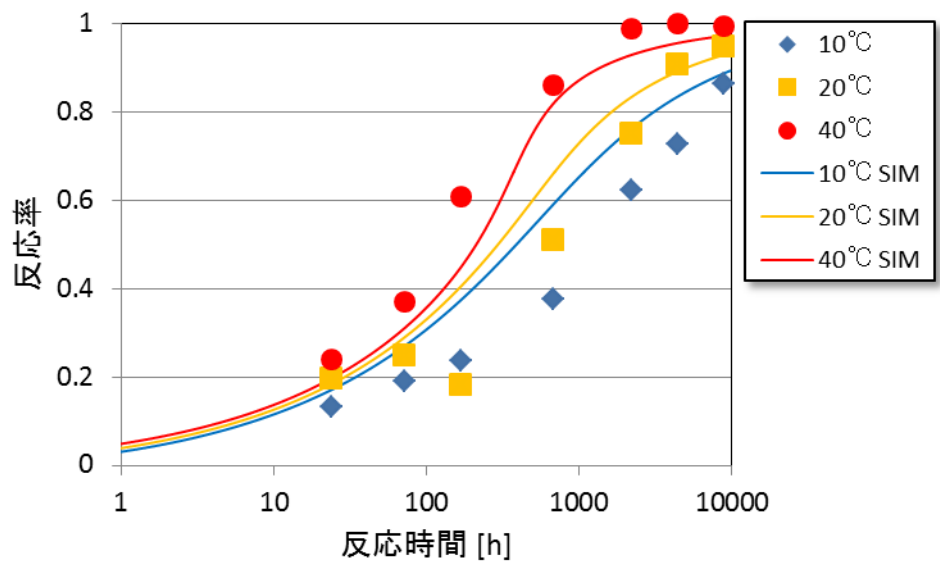


(b)

図 17 普通ポルトランドセメントの水和反応過程におけるエーライトのシミュレーション (a)修正理論によるシミュレーション (b)友沢理論によるシミュレーション

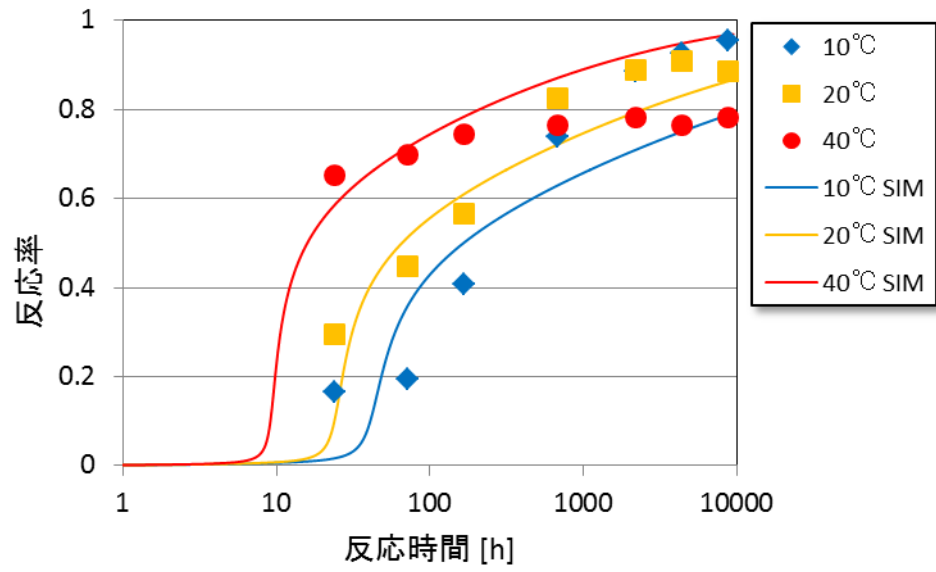


(a)

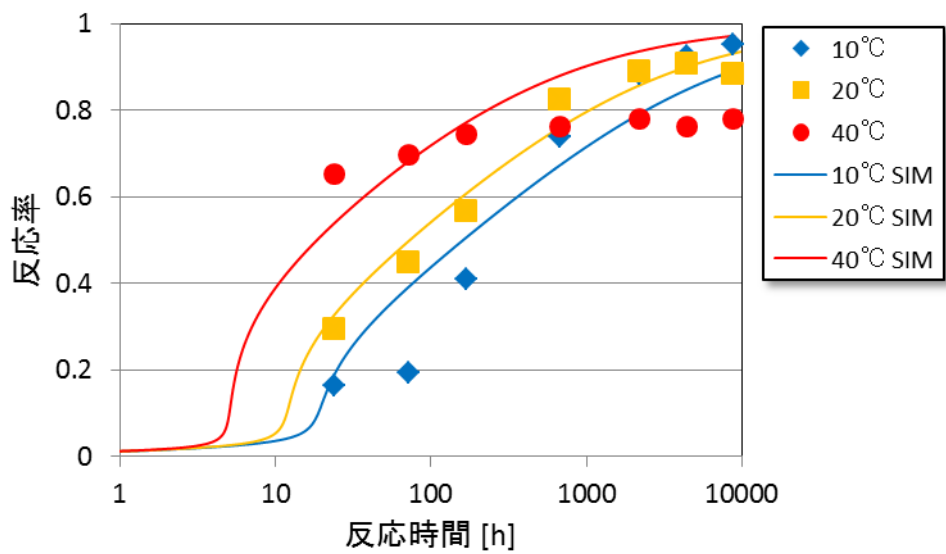


(b)

図 18 普通ポルトランドセメントの水和反応過程におけるビーライトのシミュレーション (a)修正理論によるシミュレーション (b)友沢理論によるシミュレーション

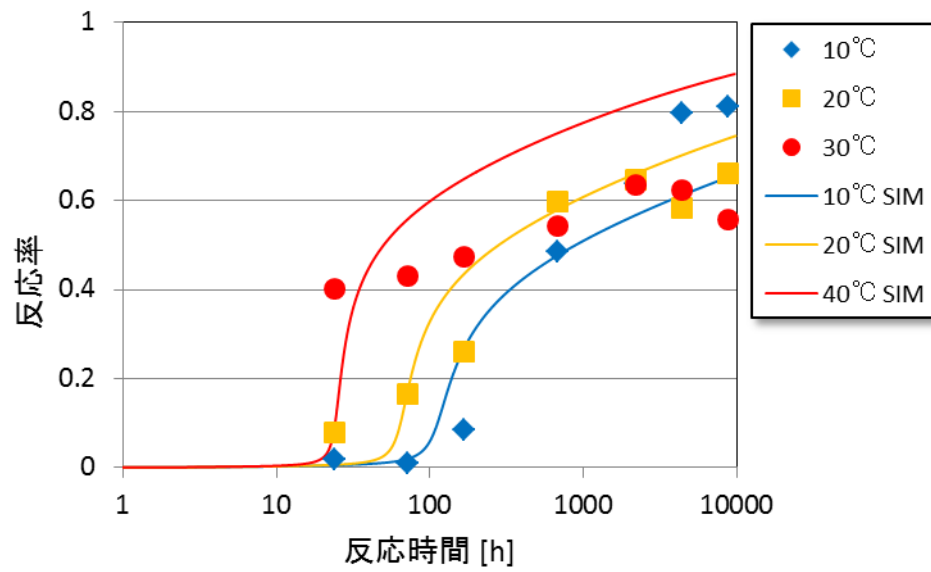


(a)

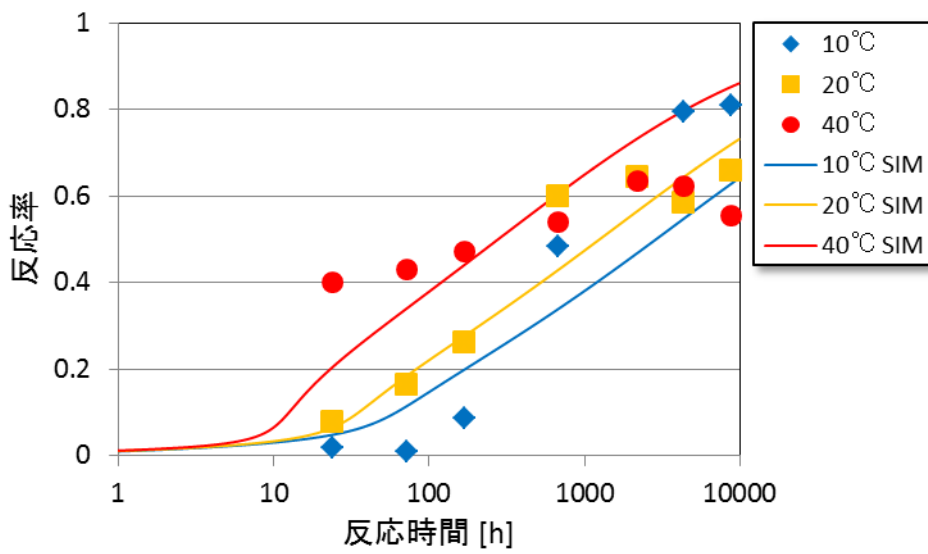


(b)

図 19 普通ポルトランドセメントの水和反応過程における C_3A のシミュレーション (a)修正理論によるシミュレーション (b)友沢理論によるシミュレーション



(a)



(b)

図 20 普通ポルトランドセメントの水和反応過程における C_4AF のシミュレーション (a)修正理論によるシミュレーション (b)友沢理論によるシミュレーション

以上のシミュレーションに用いたパラメータの値を示す。

表 4 友沢理論によるパラメータ

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
k_r	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}
B_d	5.0×10^{-8}	4.0×10^{-8}	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-9}
C_d	9.0×10^{-4}	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-4}
D_E	5.0×10^{-10}	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-10}	5.0×10^{-12}
β_1	7000	7000	7000	7000
β_2	4200	4200	4200	4200
β_3	7000	7000	7000	7000

表 5 修正理論によるパラメータ

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
k_r	6.3×10^{-6}	3.5×10^{-6}	2.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}
B_d	3.0×10^{-9}	1.0×10^{-8}	3.0×10^{-11}	1.0×10^{-11}
C_d	5.0×10^{-5}	2.0×10^{-6}	1.2×10^{-4}	5.0×10^{-5}
D_E	3.4×10^{-11}	1.5×10^{-11}	6.0×10^{-11}	6.0×10^{-11}
β_1	6000	6000	6000	6000
β_2	4200	4200	4200	4200
β_3	5000	5000	5000	5000

以上のシミュレーション結果から、エーライトのフィッティングは両者ともに良い近似で行えた
が、ビーライトについては、修正理論のフィッティングが優れている。C₃A および C₄AF につい
ては、実測値が曲線に乗りづらいためフィッティングが困難である。温度係数については、 β_1 の標
準値 3000、 β_3 の標準値 4000 に対して、これより大きい値を取らないと実測値の温度依存による
変化に追従できないが、友沢理論の場合のほうがより大きい値であることも判明した (β_2 は標準
値のままである)。

第2項 友沢理論と修正友沢理論との相違

友沢理論における、種々のパラメータが反応速度特性に与える影響を図 21 に示す。

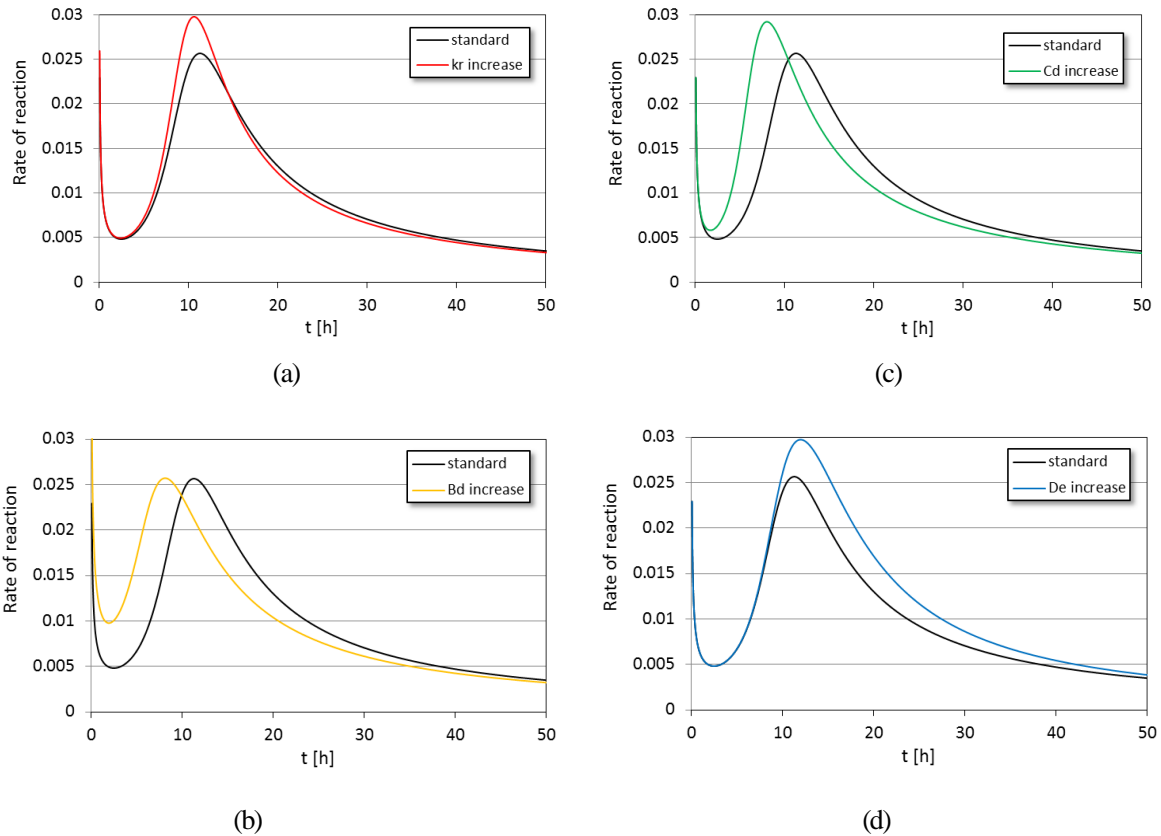
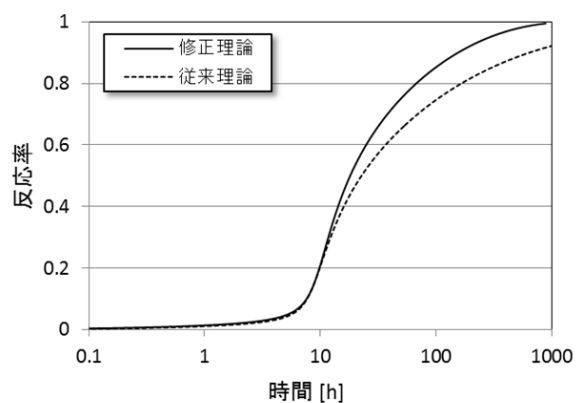


図21 友沢方程式に現れる個々の物性パラメータが反応速度に与える影響 (a) 反応速度係数 k_r 依存性 (b) 被膜形成係数 B_d 依存性 (c) 被膜破壊係数 C_d 依存性 (d) 拡散係数 D 依存性

この結果から、拡散係数の増大に伴って反応後期の反応速度が増加し、反応が急速に進むことが明らかである。友沢理論では拡散係数を有効拡散係数と呼び、

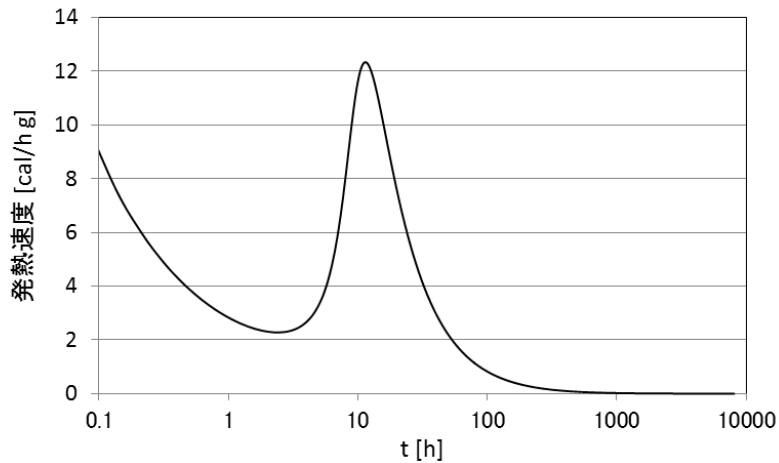
$$D_e = D \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right)^2$$

と定義したが、これは反応後期の反応率を抑えるために反応率依存性を持たせたものである。ビーライトのように反応後期で反応が進む成分については修正友沢理論のほうが、シミュレーションに適していると考えられるが、前節の図 18 はこれを裏付けるものである。

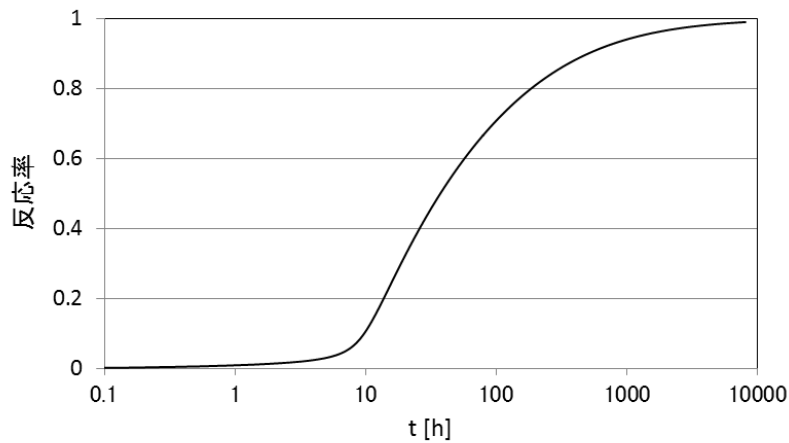


第3項 水和生成物膜厚

修正水和反応理論を用いて水和反応膜厚を計算するために使用した発熱速度および反応率を図 22 に示す。これらをもとに、種々のセメント粒径（半径）について水和生成膜厚を計算した結果を図 23 に示す。(a)は片対数表示、(b)は両対数表示したものである。また、半径 $5 \mu\text{m}$ 粒子について内部水和層および外部水和層の各々の膜厚の時間依存性を(c)に示す。



(a)



(b)

図 22 (a)OPC の発熱速度 (b)OPC の反応率

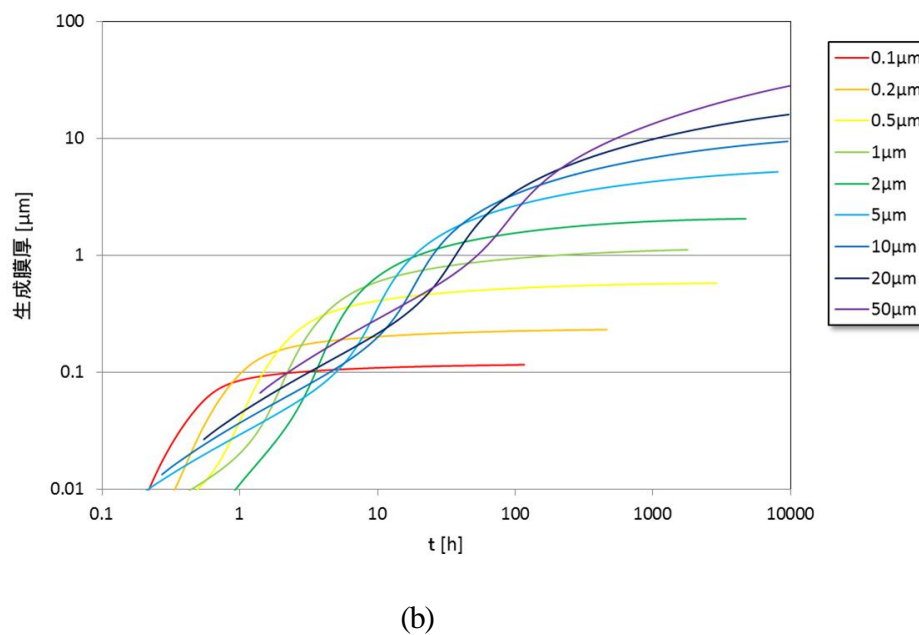
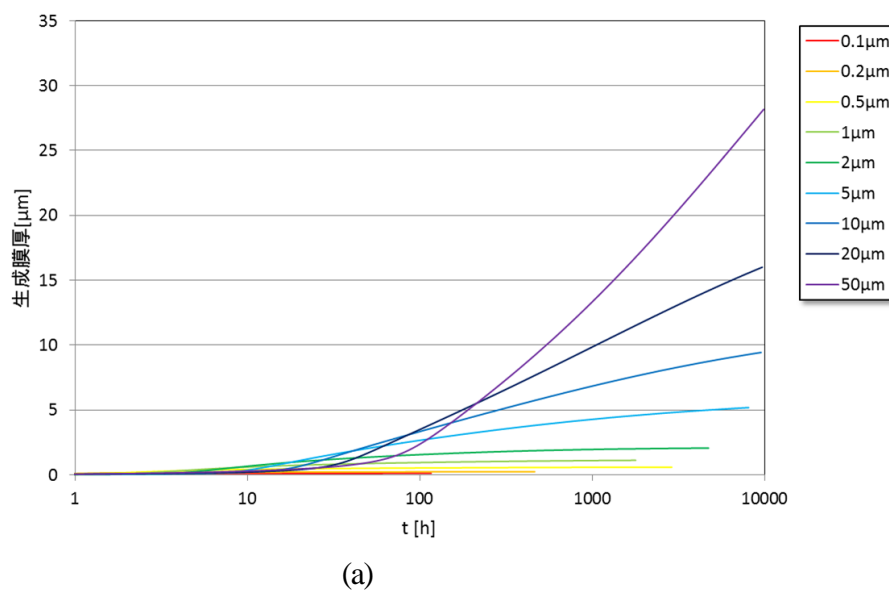


図 23 種々のセメント粒径における水和反応膜厚の時間依存性 (a) 片対数表示 (b) 両対数表示

計算結果を見ると 1000 時間程度では、粒子半径が $1\ \mu\text{m}$ (粒子径 $2\ \mu\text{m}$) までは反応がほぼ完了するが、半径 $20\ \mu\text{m}$ (粒子径 $40\ \mu\text{m}$) では生成膜厚はもとの半径の半分程度である。粒子径が大きくなるほど、生成膜厚のもとの粒子半径に対する比は減少する傾向にある。この傾向は実測値でも確認されているが、前項で検討したような内部生成膜と内部生成膜の密度を考慮しないと、この段階ではまだ実測値との定量的な比較はできない。

第4項 OPCの発熱速度の粒度分布依存性

第4章で友沢理論を粒度分布系に拡張したが、修正水和反応方程式でも、粒度分布系への拡張を行った（式(28)）。この方程式を用いれば、同じ組成比のOPCに関しては、粒度分布が異なる場合でも発熱速度は同じパラメータでシミュレートできる筈である。そこで、粒度分布の異なるOPCについて、同一のパラメータでの発熱速度および反応率のシミュレーションを試みた。

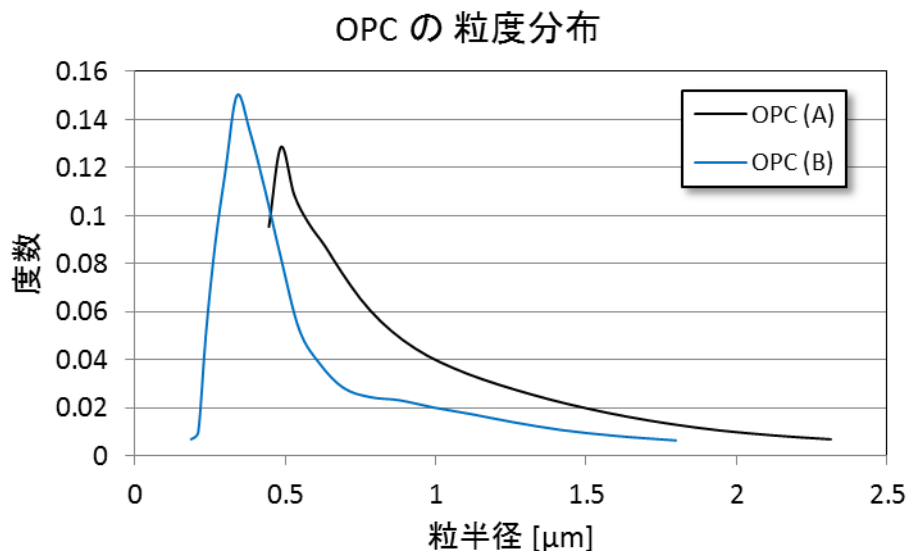


図 24 ロットの異なる OPC の粒度分布。ロットの違いは A および B で区別した。

これら2種類の粒度分布 A および B (図 19) をもつ OPC につき、同一の水和反応パラメータで、発熱速度および反応率のシミュレーションを行った。その結果を図 25 および図 26 に示す。両者を同じパラメータで同時に説明すると誤差がやや大きくなるように思われる。材料の年代が異なることと、組成のロットによる差が影響しているものと考えられるため、今後は、同一ロットの材料で比表面積を変えることにより粒度分布を変えて測定する必要がある。

ただし、OPC の同一ロットでも、粒子径によってエーライトやビーライトの組成比率が若干異なることが経験的にわかっているので、厳密にはそのような影響も考慮に入れて測定の解析を行なう必要がある。

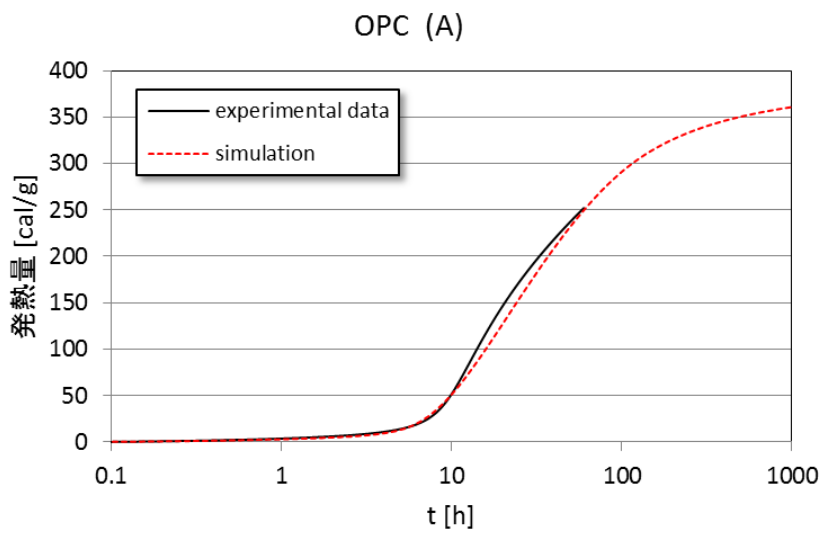
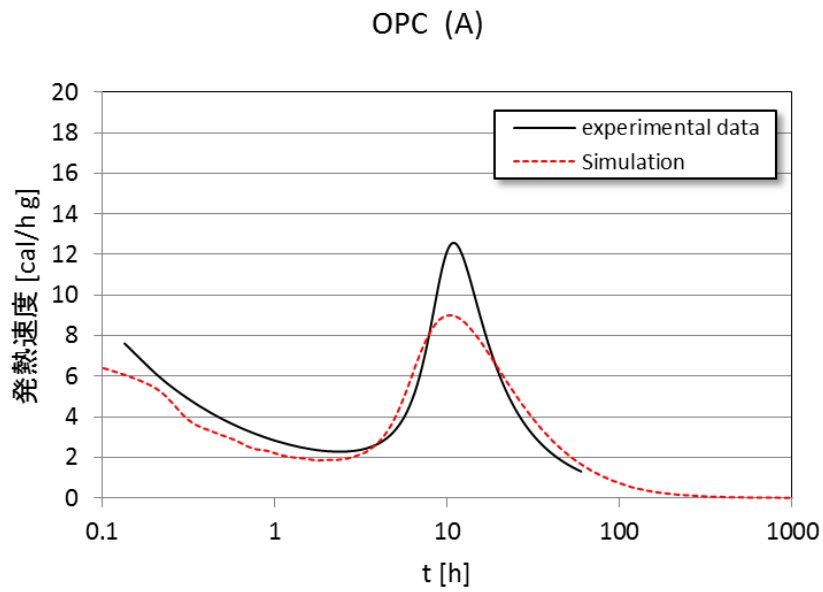
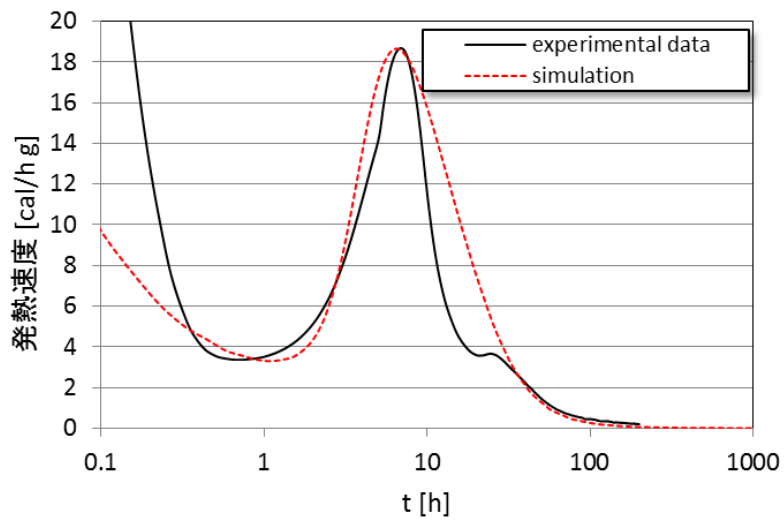


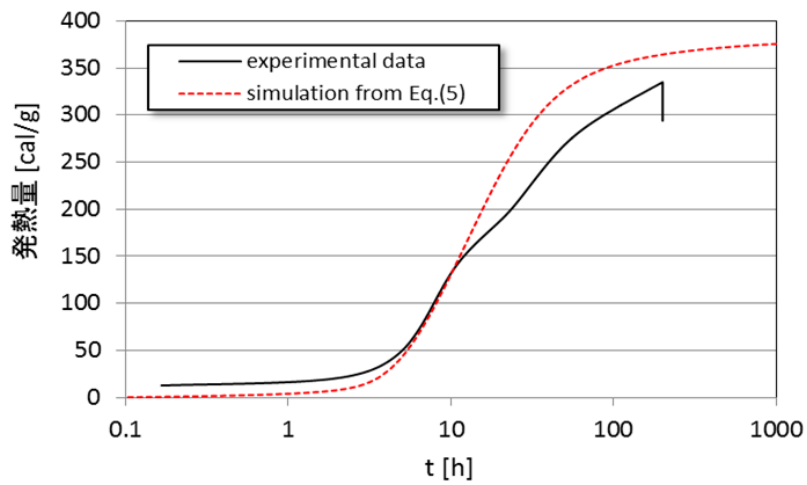
図 25 OPC ロット A の (a) 発熱速度および (b) 発熱量のシミュレーション。ただしシミュレーションパラメータは図 26 と同一値。

OPC (B)



(a)

OPC (B)



(b)

図 26 OPC ロット B の (a) 発熱速度および (b) 発熱量のシミュレーション。ただしシミュレーションパラメータは図 25 と同一値。

第5項 補足

この節では、友沢理論を次の点で改訂した。

- (i) 球座標に変換する
- (ii) 解析解として C_w を求める

修正水和理論ではこれら両者の課題について同時に改訂を行ったが、友沢理論と比べた場合、これら個々の改訂が友沢理論にどのような影響を及ぼしたかについては議論していない。この項では、(i)の改訂による影響について考察を行う。

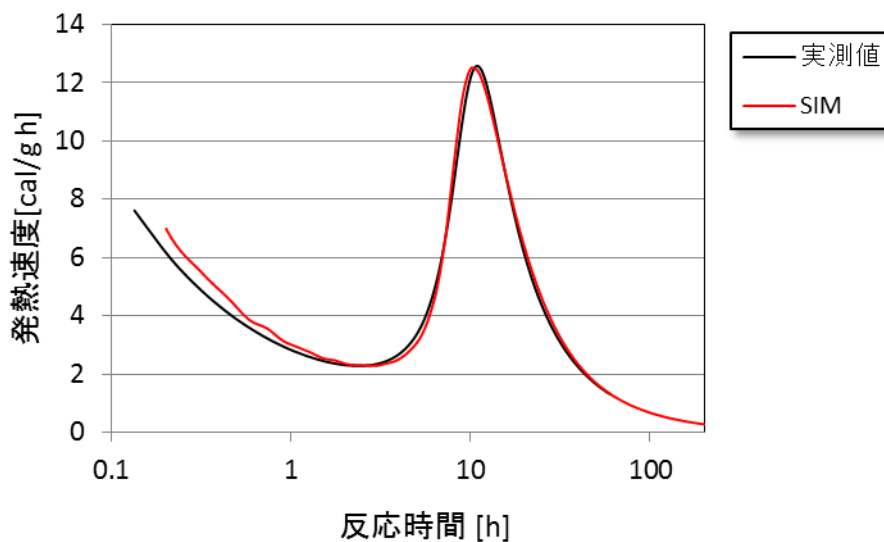
友沢理論を球座標に変換した方程式は計算の結果、次式で与えられる：

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_C r_0^2} \frac{1}{r_0\alpha^{1/3}[n-(n-1)\alpha]^{1/3} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{1}{D_e} \ln \left[\frac{n-(n-1)\alpha}{\alpha} \right]^{1/3}} \quad (56)$$

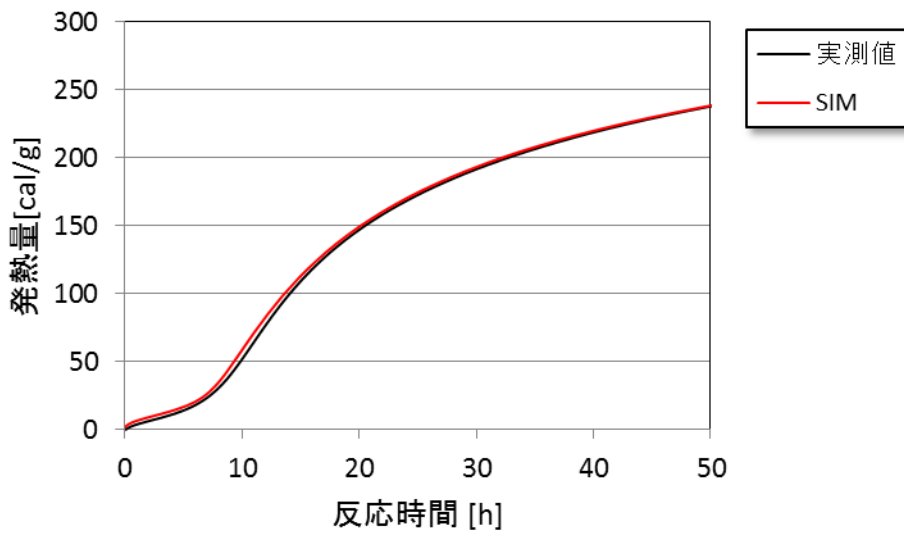
※友沢理論

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_C r_0^2} \frac{1}{r_0\alpha^{2/3} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - [n-(n-1)\alpha]^{-1/3}}{D_e}}$$

式(56)を用いて OPC をシミュレートした結果を図 27(a)および(b)に示す。



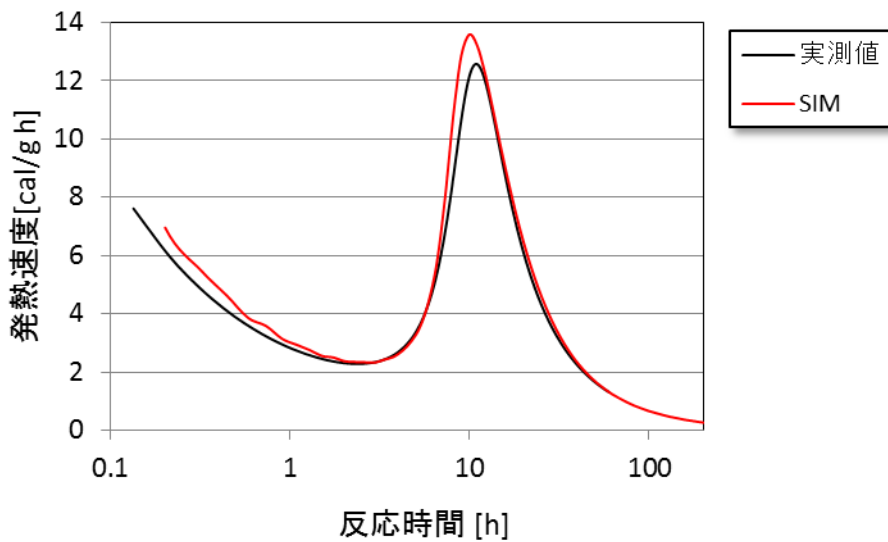
(a)



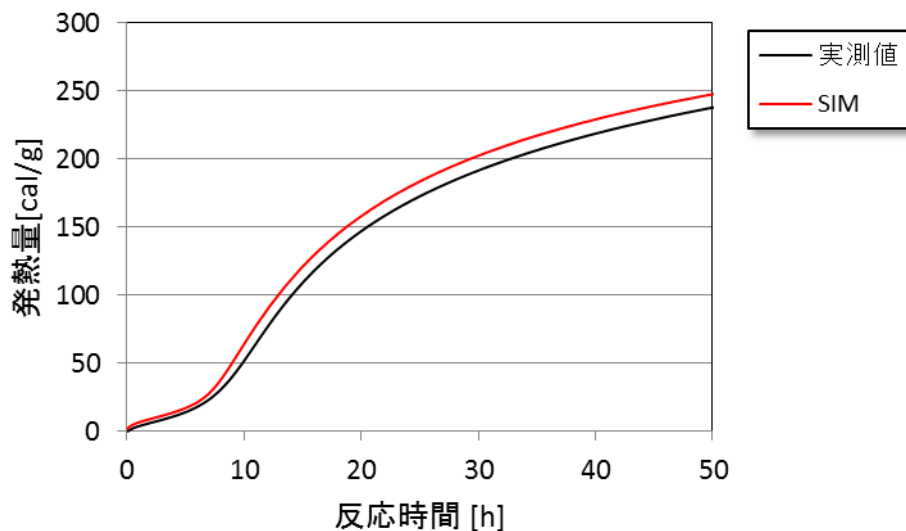
(b)

図 27 (a)球座標に変換した友沢理論による発熱速度のシミュレーション (b)球座標に変換した友沢理論による発熱量のシミュレーション

次に友沢理論で同じ OPC をシミュレートしたパラメータを用いて、式(56)によるシミュレーションを行った結果を図 28 に示す。発熱速度(a)および発熱量(b)ともに実測値よりも少し高い値を示すことがわかる。



(a)



(b)

図 28 (a)友沢理論でのシミュレーションパラメータを用いて、式(56)によりシミュレートした発熱速度の、実測値との比較。(b) 友沢理論でのシミュレーションパラメータを用いて、式(56)によりシミュレートした発熱量の、実測値との比較。

第6項 結論

修正水和反応方程式において（反応速度係数／拡散係数）が座標の関数で、方程式中にこの積分形式が入るために、反応速度係数と拡散係数が一般に座標の任意の関数で与えられる系について解析することが可能となった。そこで生成水和物が内部水和物層と外部水和物層に分かれるという特殊な場合について水和反応方程式を定式化し、それぞれの層の拡散係数をパラメータとして反応率や膜厚の振舞いをシミュレートした。その結果、外部水和物層が実測値のように大きくはならなかった。経験的には空隙率が増加すると水の拡散が容易になり、拡散係数値が増加する。そこで拡散係数と空隙率の関係を理論式に組み込むことで拡散係数が反応層厚に与える影響を考察するという、新たな展開が期待される。また、修正理論の適合性を見るために、普通ポルトランドセメントの各鉱物の水和反応のシミュレーションを行い、友沢理論によるそれと比較したところ、エーライトについては同等で、ビーライトについては修正理論のほうが適していることが判明した。

第6章 参考文献

- 1) 友沢史紀：セメントの水和反応モデル, セメント技術年報 **28**, 53-57, (1975)
- 2) Y. Aikawa, D. Atarashi, T. Nakazawa and E. Sakai: Dependence of the hydration rate of Portland cement on particle size distribution, *J. Ceram. Soc. Japan* 122 [9] 810-816 (2014)
- 3) 朴 起蓬、友澤 史紀、野口 貴文、村田 芳樹：各種ビーライト系セメントを用いたコンクリートの水和発熱速度および温度上昇予測 ,コンクリート工学年次論文報告書 19, 187-192, (1997)
- 4) Y. Aikawa, D. Atarashi and E. Sakai: Effective method for analysis of the rate of hydration of Portland cement based on size distribution, *J. Ceram. Soc. Japan* 122 [1] 93-95 (2014)
- 5) S. Goto, M. Daimon, G. Hosaka, and R. Kondo: Composition and Morphology of Hydrated Tricalcium Silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* , **59** [7-8] 281-284 (1976)
- 6) 丸山一平、松下哲郎、野口貴文、細川佳史、山田一夫：「エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究ーポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その1ー」
日本建築学会構造系論文集 Vol.75 p.681-688

第7章 総括および今後の課題

第2章では、充填率を計算する理論解析手法を展開し、数値計算ソフトを開発した。粒子の形状効果の問題については、第2節で、ともに対数正規分布をもつガラス球と粉碎ガラスの空隙率が、標準偏差にかかわらず定数倍であることがわかったため、実測によって粒子系の形状因子ごとにこの定数のデータを蓄積することが、今のところは粒子形状と充填率との関係をまとめる有効な手段と思われる。将来的にこれらのデータを総括して理論的に取り扱うことを目的として、まずは球に近い楕円球の充填について解析を試みたところ、実測値の傾向を説明できることを確認した。今後は、一般的に千差万別の形状をもつ材料粒子系の形状因子を定義して分類し、それぞれについて充填率を理論的に解析する手法を確立してゆくことが課題である。

第3章で、粒子系内にクラスターがある場合について解析を行なったが、セメントに分散剤を混入することで分散剤の種類によりセメント粒子に特徴的なクラスターが形成されることがある。さらに分散剤の種類により固化したセメント内の空隙率分布が変化するため、このような空隙率分布に及ぼす分散剤の影響についても詳細な解析が望まれており、これが今後の解析課題となっている。

第4章では、水和反応により生成される水和物がもともとの空隙を埋めてゆくに従い、未水和反応セメント粒との間に残された空隙すなわち毛細管空隙 (μm 程度) を考えているが、これは水セメント比が比較的大きい通常の領域である。超高強度セメントのように、水セメント比がきわめて低い領域、すなわち水比が水和前の空隙率の程度になると、水和物である C-S-H 内部のゲル空隙 (nm 程度) や C-S-H 層間の層間空隙 (\AA 程度) の解析が必要となってくる。今後、残水量を含め、このような微細空隙についての解析を考える必要がある。

第5章では、水和反応の水セメント比依存性を考察した。まず反応表面積を空隙率の $2/3$ 乗として、第4章で求めた空隙率の反応率依存性を使って反応表面積の反応率依存性を求め、これを用いて水和反応を計算するという手法を確立した。その上で第4章では考慮しなかったゲル水を導入することにより、反応率の水セメント比依存性を導いた。次に、クラスターをもつセメント粒子系の水和反応の解析を行なった結果、セメント粒子系がクラスターをもつと空隙率が増加する傾向にあり、クラスター内の水が多いほど空隙率の増加傾向が高いことが判明した。今後は実際に原料のクラスター分布を測定した系の水和反応の実測値と、この章で展開した理論計算による結果とを比較検討し、クラスター内の水和反応について正確な知見を得ることが課題である。

第6章では、水和反応における友澤方程式を球座標表示にし、さらに方程式から厳密に水濃度を導出して修正理論を得た。今後はこれを球からずれた楕円球などに応用することにより、充填率の粒子形状効果とともに、水和反応における粒子形状効果を考察することが課題である。

論文目録

本論文に関する研究論文

1. 「粒子の充てん性を考慮した高強度コンクリート用セメントの材料設計」
坂井悦郎、柿沼保夫、黒川大亮、相川 豊
セメント・コンクリート論文集 No.63, pp.2-8 (2009) (社)セメント協会
2. セメントペーストの流動性に及ぼす粉体の形状と充てん性の影響」
増田佳介、柿沼保夫、相川 豊、坂井悦郎
Cement Science and Concrete Technology, 62, 14-20 (2009)
3. “Effects of Shape and Packing Density of Powder Particles on the Fluidity of Cement Pastes with Limestone Powder”
E. Sakai, K. Masuda, Y. Kakinuma, Y. Aikawa
Journal of Advanced Concrete Technology Japan Concrete Institute 7 347-354(2009)
4. Limestone Portland cement designed with the packing fraction and the shape of particles
Etsuo Sakai, Keisuke Masuda, Yasuo Kakinuma, Yutaka Aikawa, Masaki Daimon,
The 7th International Symposium on Cement & Concrete (ISCC2010), Proceedings of The 7th International Symposium on Cement & Concrete (ISCC2010), Foreign Language Press, Volume I , pp. 107-113, May. 2010.
5. “Development of High Strength Cement in Consideration of Packing Fraction of Powder Particles”
E. Sakai, Y. Kakinuma, D. Kurokawa, and Y. Aikawa.
The 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Proc.13th International Congress on the Chemistry of Cement, Jul. 2011.
6. “Fundamental Theory of Void Fraction of Cohesive Spheres with Size Distribution and Its Application to the Multi component mixture System”
Y. Aikawa, M. Inoue and E. Sakai
Journal of the Ceramic Society of Japan **120** [1] 21-24 (2012)
7. “Fundamental theory of void fraction of cohesive spheres with logarithmic normal size distribution”
Y. Aikawa, M.Suzuki, D.Atarashi and E.Sakai
Journal of the Ceramic Society of Japan **120** [10] 417-419 (2012)
8. 「グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルシステムにおける未水和セメント量の推定方法の確立」
新 大軌, 神尾哲治, 相川 豊, 坂井悦郎 :
Cement Sci. and Concrete Tech.,67, 46-51(2013)

9. “Effective method for analysis of the rate of hydration of Portland cement based on size distribution”
Y. Aikawa, D. Atarashi and E. Sakai
Journal of the Ceramic Society of Japan **122** [1] 93-95 (2014)
10. “Dependence of the hydration rate of Portland cement on particle size distribution”
Y. Aikawa, D. Atarashi, T. Nakazawa and E. Sakai
Journal of the Ceramic Society of Japan **122** [9] 809-816 (2014)
11. 「高炉スラグ高含有セメントペーストの充填性と流動性に及ぼす高炉スラグ超微粉末の影響とそのキャラクタリゼーション」
中澤拓也, 相川 豊, 新 大軌, 坂井悦郎
Cement Sci. and Concrete Tech., **68**, 472-479 (2014)
12. “Method for estimating quantity of non-hydrated cement in a cement recycling system”
D. Atarashi, T. Kamio, Y. Aikawa, M. Miyauchi and E. Sakai
Cement Sci. and Concrete Technology **13** 44-49 (2015)

その他の研究報告

13. “Raman Scattering Studies on the Sintering Process in PbO-TiO₂ System”
Y. Aikawa, M. Takashige, T. Nakamura, Min-Su Jang and T. Mitsui
Ferroelectrics 37 631(1981)
14. “Grain-Size Development in the Crystallization Process from Amorphous PbTiO₃”
M. Takashige, T. Mitsui, T. Nakamura, Y. Aikawa and Min-Su Jang
Jpn. J. Appl. Phys. 20 L159 (1981)
15. “Raman Scattering from Amorphous State of Ferroelectric PbTiO₃ and Its Change in the Crystallization Process”
T. Nakamura, M. Takashige and Y. Aikawa
J. De Physique C6-421 (1981)
16. “Slow Crystallization Process from Amorphous PbTiO₃”
M. Takashige, T. Nakamura, Y. Aikawa and Min-Su Jang:
Ferroelectrics Letters, 44 77-84 (1982)
17. “Raman Scattering Studies on Slow Crystallization Process from Amorphous PbTiO₃”
M. Takashige, T. Nakamura, and Y. Aikawa
Ferroelectrics Letters, 44 313-318 (1983)
18. “Granular Segregation and Thermal Properties of Sintered R-Fe-B Magnet”
Y. Aikawa and M. Fujimoto

- Proceedings of the International Symposium on Physics of Magnetic Materials,
Sendai, 57(1987)
19. “Theory of Instability Phenomena in Crystals”
Y.Aikawa and K.Fujii
J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 163
 20. “On the Instability Phenomena in FCC Structure”
Y.Aikawa and K.Fujii
J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2062
 21. “Theory of Instability Phenomena in Crystals”
Y.Aikawa and K.Fujii
Phonons 95, Fourth International Conference on Phonon Physics and Eighth
International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Sapporo,
(1995) 52
 22. “Theory of Instability Phenomena and Order-Disorder Transition in CsCl Type
Crystals”
Y.Aikawa and K.Fujii
Phy. Rev. **B57**, (1998) 2767-2770
 23. “Theory of Instability Phenomena and its Application to Amorphous Structure”
Y.Aikawa and K.Fujii
International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99. The Japan
Institute of Metals, (1999) 667
 24. “Structural Phase Transition and Anharmonic Effects in Crystals”
K.Fujii, Y.Aikawa, and K.Ohoka
Phy.Rev. **B63**, (2001)104107-1 – 104107-4
 25. “Instability of the Order-Disorder Ferroelectrics”
K.Fujii, Y.Aikawa and Y.Shimazutsu
J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 727
 26. “Theoretical Consideration of Size Effect for Barium Titanate”
Y.Aikawa, T. Sakashita, T. Suzuki and H. Chazono
Ferroelectrics **348**, Issue1, (2007) 137-143
 27. 「自己無撞着非調和理論を用いたペロブスカイト型誘電体の強誘電特性の解
析」相川 豊、岩崎誉志紀、坂下達生、鈴木利昌
セラミックス特集号 43 [7] 518-522 (2008)
 28. “Theory of Instability Phenomena and Its Application to Melting in Cubic Metals”
Y. Aikawa and K. Fujii
Materials Transactions **50** (2009) 249-253

29. “Self-Consistent Anharmonic Theory and Its Application to Ferroelectric Crystal”
Y. Aikawa, Y. Iwazaki, T. Sakashita, and T. Suzuki
Ferroelectrics **378** (2009)8-15
30. “Theoretical Investigation of the Isotope-Induced Ferroelectric Phase Transition in Quantum Paraelectric Strontium Titanate”
M. Tokunaga and Y. Aikawa
Ferroelectrics **379** (2009)119-127
31. “Isotope-Induced Ferroelectric Phase transition in Strontium Titanate only by the Decrease of Zero-Point Vibration Frequencies”
M. Tokunaga, Y. Aikawa
J. Phys. Soc. Jpn. **79** 024707-1–024707-6 (2010)
32. 「不安定化現象の理論と立方晶金属の融解への応用」
相川 豊、藤井勝彦
日本金属学会誌 第 74 卷 第 5 号 (2010) 289-293
33. “Self-Consistent Anharmonic Theory and Its Application to the Isotope Effect on Ferroelectric Phase Transition in BaTiO₃ Crystal”
Y. Aikawa, T. Satashita and T. Suzuki
Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 09ME11-1_ME11-5
34. “Theoretical Analysis of Surface Effect of Crystal and its Application to BaTiO₃ fine particle”
Y. Aikawa, Y. Iwazaki, and T. Suzuki
Journal of the Ceramic Society of Japan **118** 1057-1061 (2010)
35. “Self-Consistent Anharmonic Theory and Its Application to the Soft Mode of BaTiO₃”
Y. Aikawa and K. Fujii
Ferroelectrics **414** 77-85 (2011)
36. “Self-Consistent Anharmonic Theory and its Application to BaTiO₃ Crystal”
Y. Aikawa, *Ferroelectrics Book3 Intec* 327-348 (2011)
37. 「鋇物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係性」
依田郁也, 相川 豊, 新 大軌, 坂井悦郎
Cement Sci. and Concrete Tech., **68**, 118-125 (2014)
38. “Theoretical analysis of the hydration of fly ash cement”
Y. Aikawa, D. Atarashi, S. Miyahara, N. Siribudhaiwan, and E. Sakai
Journal of the Ceramic Society of Japan **123** 1073-1079 (2015)
39. “Optimization of the composition of fly ash cement by simulation”
Y. Aikawa, N. Siribudhaiwan, S. Miyahara, and E. Sakai (to be submitted)

謝辞

本博士論文（工学）は、著者 相川豊が 2012 年 3 月まで在職しておりました太陽誘電株式会社 総合研究所で行った充填率理論、およびその後 2012 年 4 月より研究員として勤務しております 東京工業大学大学院理工学研究科 坂井・宮内研究室において行ったセメント工学の研究成果をまとめたものです。

最初に、東京大学 論文博士の主査をお引き受けくださいました 野口貴文教授（東京大学大学院工学系研究科）に心から感謝申し上げます。本論文作成にあたり、終始懇切な御指導と御助言を賜りました。また本論文の審査にあたり、岸利治教授（東京大学生産技術研究所 リサーチマネジメント・オフィス室長）、石田哲也教授（東京大学大学院工学系研究科）、北垣亮馬講師（東京大学大学院工学系研究科）、坂井悦郎教授（東京工業大学大学院理工学研究科）には、多大な時間を割いて御教示を賜りました事に厚く御礼申し上げます。新たな課題や着眼点に気付く事ができ、大変貴重な時間となりました。

太陽誘電 在職時は、主に誘電体研究を行ってまいりました。かねてより誘電体共同研究をお願いしておりました鶴見敬章教授（東京工業大学大学院理工学研究科）より、この充填率理論がセメント工学にも活かせるとの御進言を頂き、坂井悦郎教授とのお引き合わせを賜りました。私の定年退職を機に、その御推挙により、坂井・宮内研究室に勤務する事となり、坂井悦郎教授の幅広い御指導のもと、整った環境において日々研究に励むことができ、心から感謝しております。さらに坂井教授には、他大学での博士取得にも関わらず、快く副査をお引き受けいただき御尽力を賜りました事に重ねて御礼申し上げます。人工光合成無機材料開発が御専門の宮内教授におきましては、多くの御助言を賜りました。同研究室、新大軌助教（現 島根大学大学院総合理工学研究科准教授）には、基礎から実務面に亘って御教示を賜り、同研究室博士課程 中澤拓也氏、修士課程 神尾哲治氏には、セメント粒度分布と水和発熱の実験を行っていただきました。また、鈴木道隆教授（兵庫県立大学大学院工学研究科）には、充填率計算に関する多くの貴重な測定データや資料の便宜を図っていただき、東京工業大学 OB であります後藤誠史 山口大学名誉教授には、質疑応答を通して丁寧なアドバイスを賜りました。太陽誘電材料グループ 井上真紀氏には、球充填の実験を、中曽根文氏には薄膜の充填率の測定を行っていただきました。また、現在、充填率理論を使えるのは、同太陽誘電株式会社 岸弘志センター長が、私の退職時にこの充填率理論の個人持ち出し所有権を許可してくださったお蔭であります。多くの方々の御力添えに厚く御礼申し上げます。

最後に、企業に在職しながらの論文博士（理学）取得の折にも深い理解を示し、この度は、両親の介護中にもかかわらず、大学への転職と論文作成を優しく支え続けてくれた最愛の妻 智香子に感謝致します。

本論文、充填率理論と水和反応が、セメント技術の向上に役立ち、世の益となる事を切に望みます。