

## 論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 相川 豊

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。

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ワーカビリティの観点から、コンクリート材料の配合、アジテーター、打込み、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。流動性と材料分離抵抗性のバランスを中心にした、アジテーターと打込み、締固めについてはこれまで多くの優れた技術的研究がなされてきた。しかしながら配合については個々のコンクリート材料の粒度分布と充填性との関係が明確になっておらず、またセメントの水和反応については、これまでミクロな立場からの化学反応とその生成物に関する研究やマクロな観点からの空隙率や耐久性などの変化に関して、質量保存則に基づく拡散方程式によるデータ解析がなされてきた。しかしながら、水和反応における個々のセメント粒子の水和物生成に伴う体積変化やそれによる空隙率の変化を、セメント粒子系の粒度分布を考慮して取り扱う理論がまだ不備であるように感じられる。

本論文ではこのような従来の問題点に着目し、まず粒度分布をもつ粒子系材料の充填理論を構成し、その上でこのような粒子系の水和反応による反応速度、反応率、空隙率等の理論構築を行い、実測値との比較検討を行った。

まず粒子充填については、粒子系のランダム充填による充填率を粒度分布を考慮して求める新規理論を考案し、これによる理論値が一般の粒子系の充填率の実測値と定性・定量的に整合することを確認した。さらに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、このような複合系の充填率の計算が可能な充填率計算ソフトを作成した。これによりコンクリート材料の配合における充填率の三元系図も作成し、配合の最適化についての考察を行った。また粒子同士の凝集により生じるクラスターを含む粒子系の充填率の理論的解析手法を確立した（第2章、第3章）。

セメント粒子の水和反応解析についてはこれを物理的拡散現象から捉えた友沢方程式がある

が、この理論は1粒子対応であるため、これを粒度分布系に適用できるように拡張した。そして普通ポルトランドセメントの発熱速度の実測値を、粒度分布を考慮してシミュレートすることにより友沢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による空隙率の時間依存性を理論的に求め、実測値との比較検討を行った(第4章)。本論文でここまで展開してきた理論では、水セメント比は単に反応の終焉時間を示唆するだけのものであり、水セメント比の値が低いところでは反応率に影響が出るという実験事実を説明することができない。そこで水セメント比が水和反応に及ぼす影響についての考察を行った。これは、セメント粒子の反応表面積が内部空隙の2/3乗に比例すると近似すること、および水和物中のゲル水の量を考慮することによる新たな理論展開であり、その結果として水セメント比の小さいところでは反応率が低下するという実測値の傾向を説明することができた。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は、クラスターを含む系の充填理論をもとにして、水セメント比依存性を考慮した詳細な解析を行なった。その結果、クラスターを含有するセメント粒子系の水和反応に伴う空隙率を理論的に算出することができた。この数値計算結果から、クラスターの質量比が増すと空隙が増加し強度の低下につながるということが理論的に示唆された(第5章)。

水和反応理論である友沢理論はセメント粒子の表面近傍を取り扱うという前提でFickの第一則に直角座標系を用いている。しかし実際の拡散反応では、粒径によって水和反応が粒子の深部まで浸透することがある。このような事情を考慮し、座標系を球座標に変換して球粒子に対応する境界条件で拡散方程式を解き直すことにより新たな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ため、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うことが可能となった。また、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、友沢理論と修正友沢理論との比較検討を行ったところ、ベークライトの反応率のシミュレーションは修正友沢理論のほうがより精確であることが判明した(第6章)。

本論文の充填率理論および水和反応理論では、セメント粒子を球粒子として取り扱ったが、これは粒子系を幾何学的に取り扱う常套手段である。充填率についてはそこから一步進めて、球からずれた楕円球の充填について解析を試み、充填率のアスペクト比依存性を導出した(第3章)。このような形状の粒子の水和反応解析ができれば、充填率における粒子の形状効果とともに、水和反応での粒子の形状効果を考察する発端となるが、これは残された課題である。