

5 - 1 はじめに

セメントの水和反応モデルに関する最大な課題は、硬化体の組織を再現する方法である。第3章では、水和生成物の配置を考慮せず、定式化した各種のクリンカー鉱物の水和反応速度および化学水和反応を用いて、各種の水和物の生成率を予測することができた。

水和生成物および空隙率の情報があれば、セメント硬化体の物性を予測することができる。ここで物性とは圧縮強度、透水性などであるが、測定結果から空隙率と物性との関係を近似してセメント硬化体の物性を予測する。セメント硬化体の組織を解析的に再現できると、水和生成物と空隙の相互作用によってセメント硬化体の物性を予測することが可能である。

コンクリートの劣化は主に物質移動による原因が多い。コンクリート劣化の予測のために物質移動の微分方程式を用いて解析を行っている。解析における重要な入力情報としては、コンクリートの空隙構造である。しかし、コンクリートの組織を解析的に再現できないため、一般に測定結果を用いることになる。空隙の形状は円柱と仮定することが多いが、実際の物質移動の現象でコンクリートの劣化を解析することが難しい。空隙構造と物質移動の課題を解明すると、コンクリート劣化のメカニズムを明確することができると思われる。

本章は、第2章および第3章に定式化した各種のクリンカー鉱物の水和反応速度および化学水和反応を用いて、水和生成物を空間的に配置する手法を検討したものである。組織形成の機構が複雑であるため、その機構を微分方程式で表現することは困難である。したがって、新たな解析手法を検討することが必要である。

セルオートマトン法(CA法)は自己組織の解析手法であるため、単純なモデルによって複雑な現象を表現することができる。これより、セルオートマトン法を用いて硬化体の組織を再現することが可能である。

本研究の手法では、各種のクリンカー鉱物と水の反応は、第2章に定式化した水の浸透速度式によって計算され、水を満したセルは一時に溶出水和物イオンになり、そのイオンはランダムで移動することができる。正しい場所を見つけると、その溶出水和物イオンは水和物の結晶になるかその他のイオンと反応し新たな水和物の結晶になる。この規則に対してセメントの水和反応過程をもとに、セルオートマトン法を適用する。

最後に、構築した手法に対して、既往の研究の実験結果を用いて、解析結果と測定結果を比較する。特に、水セメント比の依存性、セメントの種類依存性、温度の依存性、硬化体の組織の再現性などに着目し測定結果と解析結果の比較について考察する。

5 - 2 セルオートマトン法

1950年代にノイマンとウラムが考え出したものである。70年代から生物の形体生成のモデルに利用され、1986年には格子ガスオートマトン法(*Lattice Gas Cellular Automaton*, LGA法と省略する)へと進化した。その後格子ボルツマン法(*Lattice Boltzmann*, LB法と省略する)に発展し、複雑な流れの解析などに適用されてきた。今日では物理・化学現象、材料・交通・電子回路特性、社会・経済現象などに幅広く適用されている。

5 - 2 - 1 セルオートマトン法の特徴^{5.1)-5.3)}

セルオートマトン法(*Cellular Automaton*, CA法と略する)の本質はモデルが単純であり、セル間の単純な局所的相互作用(ミクロレベル)から、パターン形成における不規則性を自然発生させて複雑な現象(マクロレベル)を再現できることにある。このセルオートマトン法の特徴をまとめると以下ようになる。

- 同じ大きさの均一なセルを想定する。
- 各セルは多種の状態(たとえば、 k 種類)をとることができる。
- 次ステップ時間のセルの状態(色)は現在の状態と隣り合うセルの状態だけの局所な規則により決まる。
- でき上がるパターンは初期のセルの状態と適用する規則によって決まる。
- 適用規則として、セルの空間的な周囲(近傍)との局所相互作用則(局近傍則)との時間的な状態を考えた遷移則(遷移則)がある。

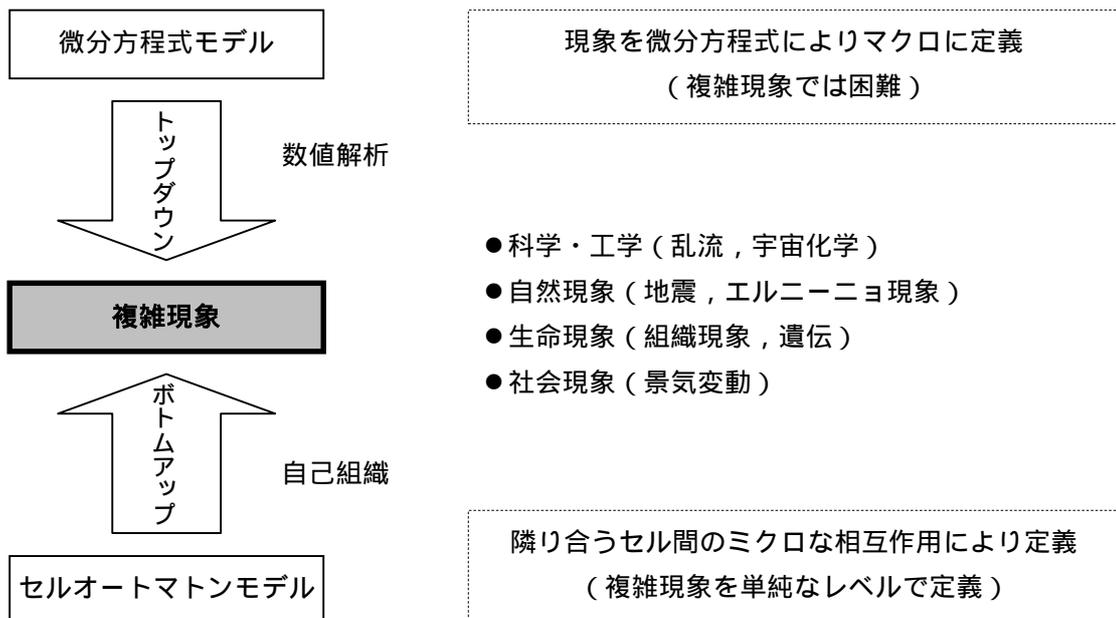


図5.1 複雑系解明における解析手法の相違^{5.1)}

図 5.1 に複雑系解明におけるトップダウンとボトムアップ手法の相違を示す。たとえば、流体解析の場合、トップダウン手法では、ナビエストークス方程式を使用し、この方程式に差分近似を適用し、コンピュータを用いた数値解析により流体の流速、温度、圧力分布などの結果を得る。この方式では、流体を連続体として近似し、ある領域で平均化して扱うため、平均化した流体特性しか得られない。一方、ボトムアップ的な手法は、流体を粒子の集まりとして扱い、隣り合う粒子間の衝突を繰り返すことから粒子間の相互作用を考慮して、流体の流れパターンなどを自己組織化させる。さらに、沸騰した時に発生する気泡は複雑であるため、従来のトップダウン手法で記述することは難しいが、ボトムアップ的な手法は、流体を粒子の集まりとして不連続に扱うため、複雑な気泡の形を定めることも容易である。また、粒子間の相互作用を系全体で一斉に計算できるため、原理的には並列処理に極めて適している。したがって、ボトムアップ的な手法は、複雑現象を単純に定義・計算することができ、CA 法の大きな利点である。

5 - 2 - 2 セルオートマトン法の基本的な原理^{5.1)-5.3)}

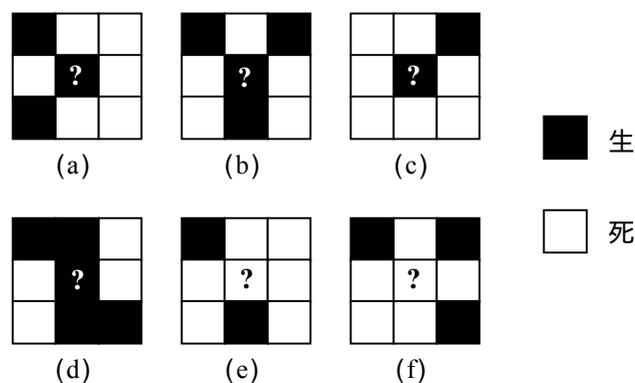
セルオートマトンとは基本セルと呼ばれるセルの配列であり、セルは $0, \dots, k-1$ ($k=1, 2, 3, \dots$) の状態であり、例えば、現象が2つの場合には $k=2$ でセルは0と1の状態となる。セルの並びを横一列だけを想定すると1次元、正方形（六角形の場合もある）のセルを平面に並べれば2次元、立方体のセルを積み上げると3次元モデルとなる。すべてのセルの状態は規則にしたがいステップ時間ごとに同時に更新される。セルの状態の変わり方は、自身と隣接するセルの状態に依存し、影響を与えるセルの選び方などによってプロセスが決まる。



図5.2 2次元セルオートマトン法において考慮する隣接のセル

図 5.2 に示すように、2次元モデルの例として各セルには辺が隣接する4個（ノイマン近傍）あるいは角で隣接するものも加えれば8個のセル（ムーア近傍）が隣に存在する。2次元セルオートマトン法として一番よく知られているものとしては1970年代に流行したライフゲームがある。このライフゲームの模式図を図 5.3 に示す。ライフゲームでは、多数の正方形のセルで区切ったコンピュータの画面上に、生きている状態と定義した生のセルを少数置くと増殖し始め、単純な初期の形と簡単な規則から予想もできない複雑で多彩なパターンが作り出される。一般に、ライフゲームの規則は、隣のセルが2~3個生きている場合は生き続けること、隣に生きているセルが4個以上または1個以下になった場合は死ぬこと、死んだセルは隣に生きているセルがちょうど3個になった場合に生き返る。この規則は生のセル

の周囲にある程度の数が存在する時に生存でき、過密や過疎になると死滅し、最適な条件で新しい生命が誕生するという、生き物に一般的に見られるものである。



(a)と(b):生存し続ける。(c)と(d):死に絶える。(e):死の状態が続く。(f):死から生に蘇る。

図 5.3 ライフゲームの模式図

5 - 2 - 3 セメントの水和反応と組織形成への適用性

第2章と第3章より、ポルトランドセメント中の各種のクリンカー鉱物の反応とその水和物の配置を定義することができる。そのため、ライフゲームと同様に各種のクリンカー鉱物の反応とその水和物の配置の定義をセル間の近傍則として、CA法を用いたセメントの水和反応モデルを確立することが可能であると思われる。

CA法を用いたセメントの水和反応モデルは、セメントの水和反応速度のみではなく、硬化体の組織の形状までも予測することが可能になる。設計段階では、コンクリートの耐久性またはコンクリートの寿命に関する予測解析が重要である。コンクリートの耐久性は、主に外部からの有害物質のコンクリートへの浸透、温度や湿度の変化によるコンクリート中の水分移動などであり、既往の実験結果によるとそれらの浸透・移動はコンクリートの組織と緻密な関係がある。このため、コンクリートの寿命に関する予測解析システムを確立するため、CA法を用いたセメントの水和反応モデルは基礎のモデルになると思われる。

5 - 3 セルオートマトン法を用いたセメントの水和反応および組織形成

5 - 3 - 1 モデルの基本概念

ポルトランドセメントは異なる物質より構成される。ポルトランドセメントと水が反応すると、さらに複雑な物質の組織に変えていく。前述のように、セルオートマトン法を用いて硬化ポルトランドセメントペースト組織の形成をシミュレートすることは、理想的なモデルを構築することになると思われる。

1つセルの中を均質として取り扱うことはセルオートマトン法の大きな近似である。ポルトランドセメントペーストの硬化体組織はミクロ的な組織であり、硬化体中の水和物の組織および細孔構造を理想的にモデル化するためには、セルの寸法はnm以下に設定することが必要である。しかし、これを実用化するために、膨大なコンピュータのメモリと長い解析時間が必要である。そこで、本研究が提案するモデルはnm以下のセルの寸法を適用できることを目的とするが、その前段階として構築するモデルの妥当性について報告する。

セルオートマトン法を用いた水和反応をシミュレートするために、セメントペーストの模型を設定する必要がある。本研究が提案するモデルでは、3次元のセルオートマトン法を適用し、各セルはノイマン近傍に従って6つ方向($\pm x, \pm y, \pm z$)に移動することが可能である。以上において、 $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ のセルの寸法で $100 \times 100 \times 100$ セルのセメントペーストの模型を設定することにした。 $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ のセルの内においては、様々な物質や細孔径が現実存在するが、1つのセルは単に1つの物質を示すと仮定する。このため、各鉱物の反応はセルの体積によって単純に変換される。

粒子の外部にある水は粒子の内部に浸透していくと、各鉱物と水が反応する。計算方法を単純化するために、水が完全に満たされる鉱物のセルの時にこの鉱物と水の反応が生じると仮定する。この反応の結果は一時的に溶出水和物のイオンになり、この溶出水和物のイオンの種類およびセルの個数は化学反応式によって計算され、トポ化学反応と液相反応のプロセスが鉱物の種類によって実行され、セルオートマトン法の局近傍則に従って配置場所の条件を満足したときに溶出水和物のイオンの状態から生成物の結晶状態に変更される。

図5.4に2次元で見た溶出水和物イオンのセルの変わり方のプロセスを示す。ノイマン近傍を適用するため、溶出水和物イオンのセルは6つの方向に移動することができる。溶出水和物イオンのセルの移動方向はランダム関数によって決定される。溶出水和物イオンのセルの状態・位置は移動場所のセルの状態によって変更される。ノイマン近傍による溶出水和物イオンのセルの状態・位置の変わり方は次のとおりである。ランダム関数で決定した移動場所のセル状態が同種な水和物の結晶のセルの場合、溶出水和物イオンのセルがこの水和物の結晶のセルに変更される。例えば、CSH溶出水和物イオンのセルについて、ランダム関数で決定した移動場所のセルはCSH結晶のセルの場合、CSH溶出水和物イオンのセルはCSH結晶のセルに変更される。ランダム関数で決定した移動場所のセルがその他の溶出水和物イオンのセルの場合、両者の反応が生成する可能性がある。例えば、元のセルは C_3A 溶出水和物イオンのセルで、決定した移動場所のセルは溶出二水セッコウイオンのセル場合、両者の反応が生じ、 AFt 水和物のセル(結晶の形と考える)が生成される。ランダム関数で決定した移動

場所が水隙（水で満たされた空隙と考える）のセルの場合，水隙のセルの位置は溶出水和物イオンのセルとなり，元の溶出水和物イオンのセルの位置は水隙のセルと取り替える．

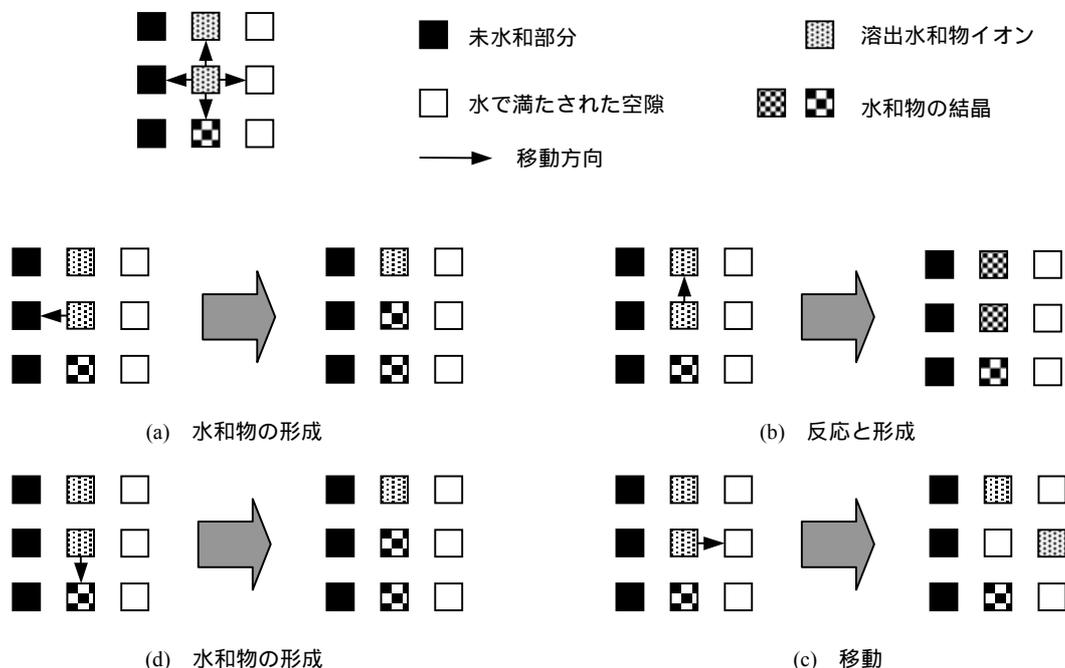


図5.4 溶出水和物イオンのセルの状態・位置の変わり方のプロセス

CHは液相反応で形成される．CH溶出水和物イオンの濃度が臨界値に達すると，水溶液からCHの結晶化（核生成のプロセスと考える）が始まる^{5.4)}．したがって，CH溶出水和物イオンのセルは，初期にCH溶出水和物イオンの濃度によってCH結晶のセルに変更され，その以降，セルオートマトン法の局近傍則と核生成によって変更される．液相反応で水和物に変更される溶出水和物イオンもCHと同様に生じると思われる．

5 - 3 - 2 セメントペーストのモデル

セメントの水和反応はミクロレベル的な機構であり，セメント粒子間の相互作用の影響を考えるのがよい．本章の解析モデルではセルオートマトン法を適用してポルトランドセメントの水和反応を提案し，このモデルをシミュレートするために，フレッシュから硬化までのセメントペーストのボックスを設定することが必要である．3次元のセルオートマトン法を適用するため，セメントペーストは立方体のセルからなるボックスである．このボックスの寸法は，主に使用コンピュータのメモリによって決定する．作成したプログラムはパーソナルコンピュータ（PC）のメモリの範囲で実行されることができ，ボックスの寸法は100×100×100セルと設定した．以上のように，1セルの寸法は1×1×1μmである．図5.5に，本研究におけるセメントペーストのボックスを示す．

ポルトランドセメントは0.3～90μm程度の粒子で構成されている^{5.5)}．Powers^{5.6)}は，ASTMの

ポルトランドセメントにおいて最大の粒径は44～100 μm であると指摘した。また，セメントの粒度分布を見ると，70 μm 以上の粒径の存在は非常に少ない。これらから，ポルトランドセメントの粒子をセメントペーストのボックスに配置するために，そのボックスの寸法は適切と思われる。

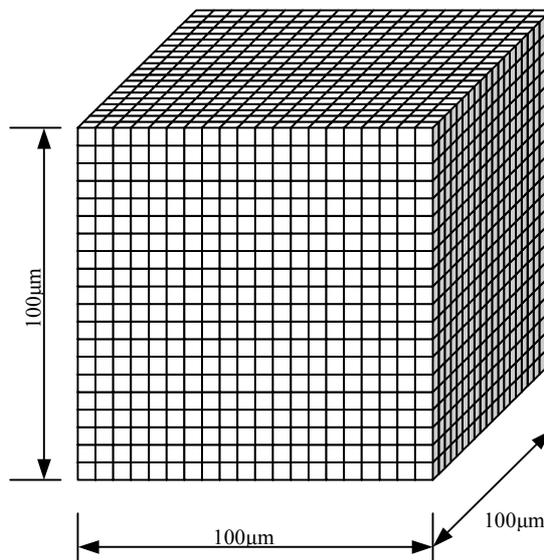


図 5.5 解析の対象としたセメントペーストのボックス

(1)セメント粒子のモデル

ポルトランドセメントを構成する主要な鉱物としては，セメントクリンカー鉱物と，クリンカー焼成後に添加されるセッコウがある。クリンカーは， C_3S ， C_2S ，および間隙質と総称される C_3A と C_4AF から構成されている。それぞれの鉱物構成率は，セメントの種類に応じて異なる。

写真5.1に，電子顕微鏡で観察した普通ポルトランドセメントの粒子を示す。セメント粒子の形状は不均等な形や角張った形であり，直角度は粉砕方法に依存している。写真のように，セメント粒子の寸法は非常に細かいため，粒子と粒子が互いに凝集される可能性があると思われる。本研究では，セメント粒子の形状は球形であり，粒子内部は各鉱物とセッコウにより構成されていると仮定する。二水セッコウは，クリンカーと混ぜて仕上げミルにて粉砕すると，粉砕する時の熱で一部の結晶水を失い，半水セッコウ（以下， $\text{CSH}_{0.5}$ と記述する）になっていることが多い^{5.4), 5.7)}。そこで，本研究では，すべての二水セッコウは半水セッコウと仮定した。

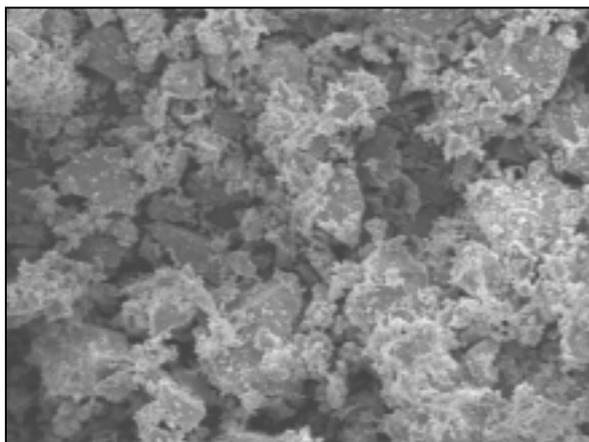


写真5.1 走査電子顕微鏡で観察したセメント粒子

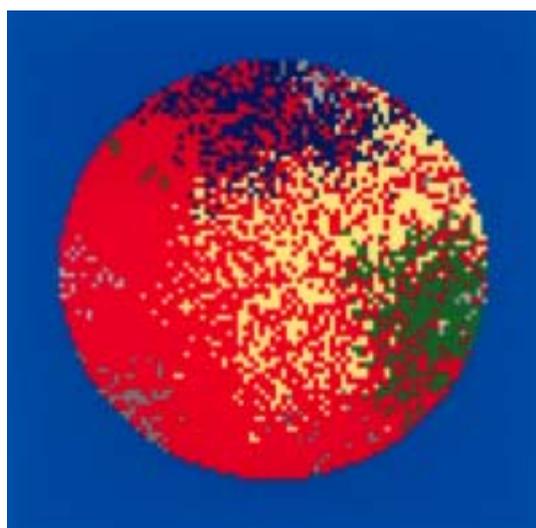


図5.6 2次元で見た粒子内部のセルの状態

各鉱物と半水セッコウを粒子の内部に配置する方法は次のとおりである．使用セメントの種類による構成率により各鉱物と半水セッコウを粒子内部に配置する．半水セッコウは粒子の表面に， C_4AF と C_3A は粒子の表面および内部に， C_3S と C_2S は残りの部分に配置する．図5.6に，2次元で見た粒子内部のセルの状態を示す．図中の赤は C_3S ，薄い黄は C_2S ，緑は C_3A ，青は C_4AF ，灰は $CSH_{0.5}$ である．

(2)セメントの粒度分布のモデル

セメントの粒度分布はセメントやコンクリートなどの品質に大きな影響を与える．セメントの粒度分布のための多く使用される表現はRosin-Rammlerの関数である^{5,8)}．すなわち，セメ

ント粒度分布は，次のように与えられる．

$$G(x) = 1 - \exp(-bx^n) \quad (5.1)$$

ここに， $G(x)$ は粒径 x における通過したセメント粒子の質量比， x は粒径（ μm ）， b と n は定数である．

写真5.1のように， $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が多いが，粒子と粒子は互いに凝集し， $1\mu\text{m}$ 以上の粒子に変更されるため，粒度分布の測定結果においては， $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数は実際の値より少ない．そこで，セメント粒子のモデルはこの影響をすでに考慮するため，Rosin-Rammlerの関数を適用することが可能と考えられる．

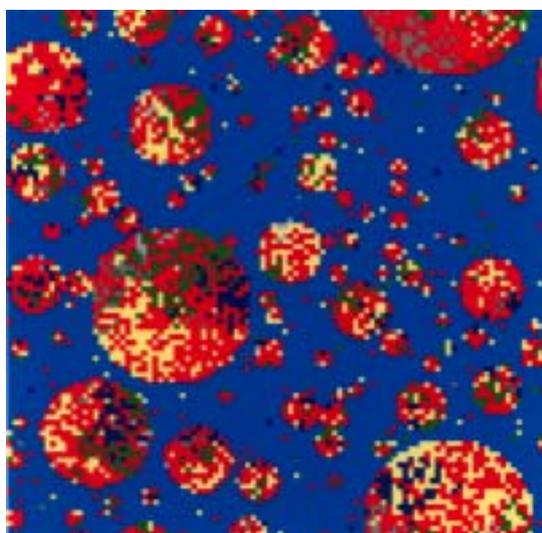


図5.7 2次元で見たセメント粒子の配置の一例

図5.7に，2次元で見たセメント粒子の配置の一例を示す．セルの寸法は $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ 立方体であるため， $100 \times 100 \times 100$ セルのセメントペーストのモデルで，対応できるセメント粒子の粒径範囲はほぼ $1 \sim 70 \mu\text{m}$ である．セメントペーストのモデルにおけるセメント粒子の個数は，セメントの密度，水セメント比および式(5.1)としたセメント粒度分布式により計算される．そして，セメントペーストのモデルの中にすべての粒子をランダムに配置する．図中の空色は水，赤は C_3S ，薄い黄は C_2S ，緑は C_3A ，青は C_4AF ，灰は $\text{CSH}_{0.5}$ である．

5 - 3 - 3 各セルへの浸透深さの算定

各種のクリンカー鉱物の水和反応においては，セメントの粒径によらず，浸透速度は同一と考えると，小さな粒子ほど水和が早くなる．この現象に応じて，各粒子への浸透深さの算定の順番は，最小の粒径から最大の粒径の順と仮定する．各ステップ時間に粒子の未水和鉱

物の表面からの浸透深さを第2章に提案した式により計算する．反応の計算の単位はセルであるため，水はセルを完全に満たすと，水和反応が生じる．そして，各ステップ時間に鉱物が水と反応しているセルがあると考え，図5.8のように粒子中における浸透した同一鉱物の浸透深さを足し合わせて計算する．図中の白は浸透した部分，黒は未浸透部分である．完全に水が満たされるセルは，反応しているセルになる．一方，完全に水が満たされないセルは，次のステップ時間のデータとしてこの状態に保存される．

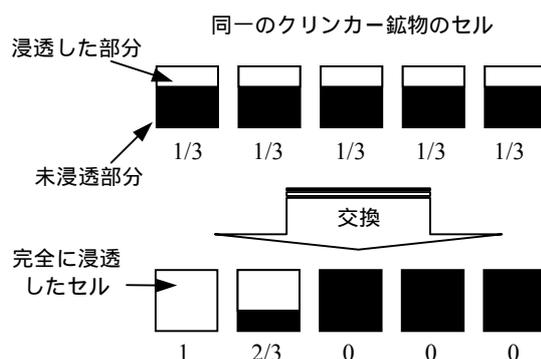
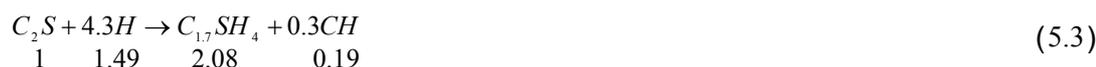


図5.8 セルへの水の浸透深さの計算

5 - 3 - 4 各種のクリンカー鉱物の水和反応過程

(1)各種のクリンカー鉱物の化学反応式

本研究での化学反応式は，セルの単位で考慮されている．表5.1に各鉱物，二水セッコウ，半水セッコウ，各水和生成物に関して用いた物理的なデータを示した^{5.9)-5.11)}．ポルトランドセメントの各鉱物の化学反応式は，最も安定な水和生成物を考慮することとした^{5.9), 5.10)}．これらの化学反応式は式(5.2)～式(5.10)のように表される．なお，化学反応式の下に数字は，式中で反応物質の最大モル体積に対するそれぞれの物質のモル体積の比率である．たとえば， $1C_3S$ のセルが反応する場合は， $1.521CSH$ のセルと $0.61CH$ セルになる．



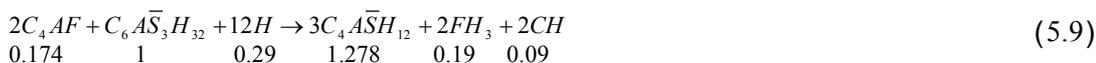


表5.1 各鉱物，二水セッコウ，半水セッコウ，各水和生成物に関する物理的なデータ

化学組成の略号	密度(g/cm ³)	モル体積(cm ³)
C ₃ S	3.21	71.0
C ₂ S	3.28	52.0
C ₃ A	3.03	89.1
C ₄ AF	3.73	128.0
C \bar{S} H ₂	2.32	74.2
C \bar{S} H _{0.5}	2.73	53.2
C \bar{S}	2.98	45.7
CSH	2.12	108.0
CH	2.24	33.1
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	1.70	735.0
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	1.99	313.0
C ₃ AH ₆	2.52	150.0
C ₄ AH ₁₃	1.90	294.8
FH ₃	3.00	69.8
H	1.00	18.0

水と練り混ぜたときに，半水セッコウは式(5.10)に従ってすみやかに二水セッコウが生成する．C₃SとC₂Sはそれぞれ式(5.2)と式(5.3)に従って，CSHを生成し，同時にCHも副生する．二水セッコウが共存する場合，C₃Aにおいては式(5.5)，C₄AFにおいては式(5.8)に従ってAFtを生成し，二水セッコウが消失すると，式(5.6)と式(5.9)に従って未水和のC₃AとC₄AFはAFtと反応して，AFmが生成する．AFtがほとんど消失すると，C₃AとC₄AFは，式(5.4)と式(5.7)

に従って反応する。

(2) ポルトランドセメントの水和物の形成のメカニズム

水が完全に浸透すると、各鉱物のセルは上述の化学反応式に従って反応し、一時的に溶出水和物イオンが生成すると考える。前節に記述されるように、溶出水和物イオンの状態・位置が変わっていく。図5.9に、上述の化学反応式によるポルトランドセメントの水和物の形成のメカニズムを示す。

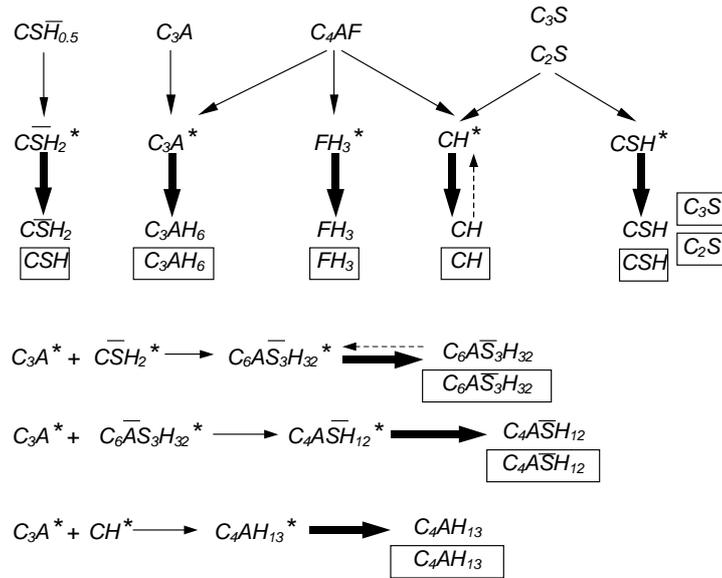


図5.9 ポルトランドセメントの水和物の形成メカニズム

図中の細い矢印の実線は、水和反応という記号である。これは、各鉱物および半水セッコウと水との反応であり、また、溶出水和物イオンとその他の溶出水和物イオンとの反応である。図中の星記号は、溶出水和物イオンという意味である。これは、水和物の固体状態になる前に一時的にイオンの状態とする水和物である。図中の四角で囲まれた水和物は、水和物の固体状態である。図中の太い矢印の実線は、溶出水和物イオンが水和物の固体になるという意味である。図中の矢印の点線は、水和物の固体は細孔溶液中のイオンの濃度の平衡によって溶出水和物イオンに戻るとする記号である。例えば、二水セッコウのイオンが非常に少ないときに、 C_3A^* 溶出水和物イオンが増加し、 C_3A^* 溶出水和物イオンがエトリンガイトの結晶を攻撃して、AFt ($C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$)の溶出水和物イオンになり、そして両者の反応が生じてAFm ($C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$)の結晶になる。AFtと同様に、CHの結晶も CH^* 溶出水和物イオンになることが可能である。

C_3S および C_2S は、液相反応およびトポ化学反応が生じ、 C_3A 、 C_4AF および半水セッコウは、液相反応のみが生じると仮定する。この反応方法は、反応と生成物の形成が同時に生じることと思われる。しかし、 C_3S および C_2S の水和反応過程により、カルシウムイオン (Ca^{2+}) および水酸化イオン (OH^-) の濃度が臨界値に達すると、水溶液からCHの結晶化が始まるため、

CHの初期の形成は、式(5.11)で与えられた確率値とランダム関数で与えられた値との比較によって表現する。式(5.11)での値がランダムの値より大きいと、CH*溶出水和物イオンのセルがCH結晶のセルになる。硬化ペースト中のFH₃の形成は研究がなれていないため、本章の解析モデルではFH₃の形成はCHの形成と同様な機構と仮定する。

$$p_i(t) = 10 \times (1 - \exp(-C_i)) \quad (5.11)$$

ここに、 $p_i(t)$ は水和物*i*における核生成の確率値、 C_i はセメントペーストの模型中での溶出水和物*i*イオンの濃度である。

各鉱物はアルカリ性であり、C₃SおよびC₂Sと硫酸イオンは反応することができると考えられる。さらに、ATEM（分析透過電子顕微鏡）による測定では、CSHの内部に硫酸イオンが含まれているという報告がある^{5.4)}。しかし、C₃AおよびC₄AFが存在する時に、C₃SおよびC₂Sと二水セッコウの反応の確率は非常に小さい。本章の解析モデルでは、この反応の確率は0.0001と仮定した。セルオートマトン法の局近傍則でCSH*溶出水和物イオンのセルと溶出CSH₂*イオンのセルが衝突すると、ランダム値が0.0001より小さい場合、溶出CSH₂*イオンが安定なCSH₂の固体になる。

二水セッコウ、AFtおよびCH*溶出水和物イオンが存在していない時に、C₃A*溶出水和物イオンは式(5.4)に従ってC₃AH₆を形成する。水が完全にC₃Aセルを満たす時に、同時に反応が生じると思われる。セルオートマトン法の局近傍則を繰り返して行う時に、二水セッコウ、AFtおよびCH*溶出水和物イオンと反応するために、満足な条件が得られず、式(5.4)に従って反応が生じると仮定する。

5 - 3 - 5 水和率, 断熱温度上昇の量, 水和生成物の算定

ポルトランドセメントの水和率 $\alpha_{tot}(t)$ は、初期のセメントのセル個数に対する反応したセメントのセルの個数の比率である。水和率 $\alpha_{tot}(t)$ は次の式で与えられる。

$$\alpha_{tot}(t) = \frac{N_c(t=0) - N_c(t)}{N_c(t=0)} \quad (5.12)$$

ここに、 $N_c(t=0)$ は反応時間 $t=0$ におけるセメントのセルの個数、 $N_c(t)$ は反応時間 t におけるセメントのセルの個数である。

断熱温度上昇量 $\Delta T(t)$ は式(5.13)で表現される。発熱量 $H(t)$ は、式(5.14)のように各鉱物および半水セッコウの発熱量の和として与えられる。コンクリートの比熱 $C_p(t)$ は、未水和セメント、水和物、骨材、自由水、結合水、空気の比熱の和とし、式(5.15)のように表現される。

$$\Delta T(t) = \frac{H(t) - H(t - \delta t)}{C_p(t)} \quad (5.13)$$

$$H(t) = \sum_{i=1}^n s_i \times \alpha_i(t) \times \bar{H}_i \quad (5.14)$$

$$C_p(t) = \sum_{i=1}^n C_{pi} \times v_i \quad (5.15)$$

ここに、 $H(t)$ 、 $C_p(t)$ はそれぞれ反応時間 t における発熱量と比熱、 \bar{H}_i はクリンカー鉱物 i の水和終了時の発熱量、 s_i は鉱物 i の構成率、 C_{pi} 、 v_i はコンクリート中の物質 i の比熱と体積比、 $\alpha_i(t)$ は反応時間 t におけるクリンカー鉱物 i の水和率である。本研究で使用した各鉱物の発熱を表5.2に示す^{5.8)-5.11)}。コンクリート中の各物質の比熱を表5.3に示す^{5.8)-5.11)}。

表5.2 各鉱物の最大発熱量

化学組成の略号	発熱(J/g)
C ₃ S	502
C ₂ S	260
C ₃ A	1144
C ₄ AF	725
C ₂ SH _{0.5}	187

表 5.3 コンクリート中の各物質の比熱

物質名	比熱(J/g・)
セメント	0.75
水和物	0.50
骨材	0.50
水	4.21
結合水量	2.20
空気	1.00

水和物の生成率は乾燥状態で計算される。水和反応時間 t における水和物 i の生成率 $h_i(t)$ は式(5.16)で与えられる。

$$h_i(t) = \frac{\gamma_i \times C_i(t)}{\sum_{j=1}^n \gamma_j \times C_j(t)} \quad (5.16)$$

ここに、 γ_j は鉱物または水和生成物 j の密度(g/cm³)、 $C_i(t)$ あるいは $C_j(t)$ は水和反応時間 t におけ

る鉱物または水和生成物のセルの個数である。

全空隙率はセメントペーストの体積あたりの全空隙の体積の比率を表す。第2章のように、全空隙は水和物が練混ぜの水に満たさない空間と水和反応に伴う収縮による空隙の和であり、水和反応時間 t における全空隙率 $V_{por}(t)$ は次式で与えられる。

$$V_{por}(t) = \frac{N_w(t) + N_{wch}(t)}{100 \times 100 \times 100} \quad (5.17)$$

ここに、 $N_w(t)$ は水和反応時間 t における水のセルの個数、 $N_{wch}(t)$ は水和反応時間 t における水和反応に伴う収縮による空隙のセルの個数である。

5-3-6 シミュレーションの流れ

前述の考え方により、本論文が提案する複合水和反応モデルは、 $100 \times 100 \times 100$ セルとしたフレッシュから硬化までのセメントペーストのモデルを考え、各鉱物への水の浸透速度式、各鉱物の化学反応式、モデル中の溶出水和物イオンの濃度による核生成の規則、セルオートマトン法の局近傍則を用いた溶出水和物イオンの反応・状態の変化・移動の規則を基礎として構築したものである。

図5.10に、目標養生時間までのセメントの水和反応と組織形成の解析の流れを示す。C++言語を用いて本章の解析プログラムを作成した。プログラムのインプットとしては、ポルトランドセメント中の各鉱物の構成率、セメントの粒度分布、セメントの密度、水セメント比、養生条件である。セメントペーストのモデルの体積は $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ であり、使用セメントの粒度分布式、密度、水セメント比によりセメント粒子の個数を計算する前項のように、セメント粒子内部の各鉱物の配置とセメントペーストのモデル中のセメント粒子の配置を行い、各鉱物への浸透深さ、各水和物の形成、水和率、水和生成物の生成率、全空隙率、断熱温度上昇などを最大の時間まで繰り返し計算を行う。

ステップ時間ごとに、まず、第2章に定式化した各種クリンカー鉱物への水の浸透速度式を用いて未水和の各種クリンカー鉱物への水の浸透深さの計算を行い、粒子中での浸透された同種のクリンカー鉱物のセルを図5.8のように再計算し、完全に浸透したセルがあれば化学反応式に従って溶出水和物イオンの計算を行う。次に、溶出水和物イオンは核生成規則およびセルオートマトン法の局近傍則によって水和物の形成の判定を行う。 CH^* 溶出水和物イオンおよび FH_3^* 溶出水和物イオンは核生成規則とセルオートマトン法の局近傍則で、その他の溶出水和物イオンはセルオートマトン法の局近傍則のみで水和物の固体になる。水和物の形成は主に近傍則によると考えるため、ステップ時間ごとに1回のみで核生成規則の判定を、500回以内でセルオートマトン法の局近傍則の判定を行うことと仮定する。500回以内の理由としては、満足な条件と短い解析時間を得たためである。満足な条件とは、反応と水和物の形成が同時に生じると考えるため、溶出水和物イオンが水和物の固体になる条件である。しかし、500回以内で満足な条件が得られない場合、次のとおりに行う。その他の考えられる反応式があれば、この反応式に従って水和物の形成を行う。例えば、 C_3A^* 溶出水和物イオンである。

の発生がない場合には溶出水和物イオンのままであるが、次のステップ時間には核生成の規則のみが行われる。最後に、この水和反応時間における水和率（式(5.12)）、断熱温度

上昇（式(5.13)～(5.15)）、水和生成物の生成率（式(5.16)）、全空隙率（式(5.17)）などの計算を行う。

作成した本プログラムは、10000 時間の水和反応を解析するために、約 24 時間が必要である。

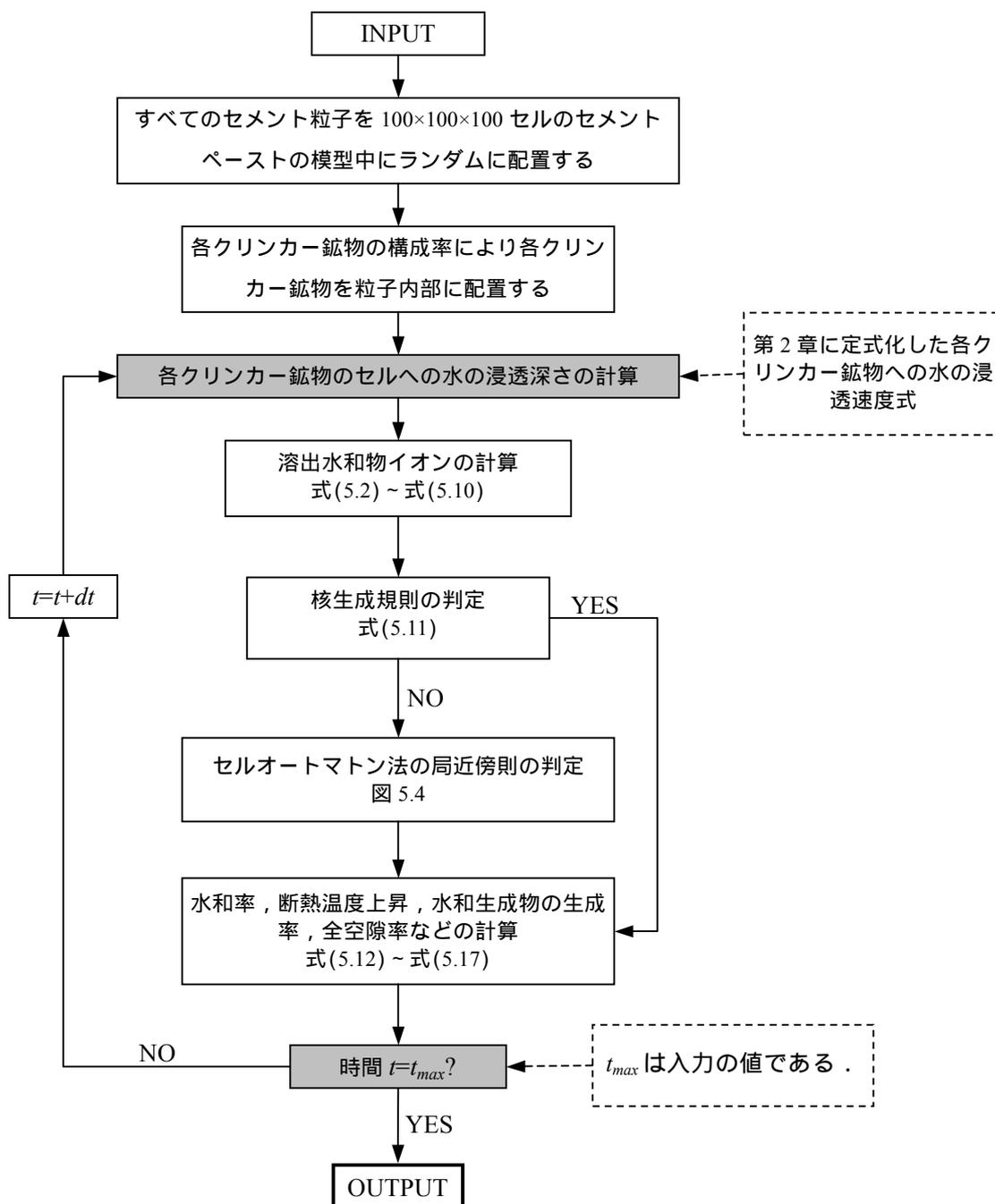


図5.10 セメントの水和反応と組織形成の解析

5 - 4 材料特性値の決定方法

5 - 4 - 1 概要

各鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さは、既往の研究における水和率の測定結果^{5.8), 5.10), 5.12)}を用いて逆解析から定める。本研究では、各鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さはBreugel^{5.8)}の研究より単一体の C_3S および C_2S 、さらにLea^{5.10)}とPapadisら^{5.12)}の研究より普通ポルトランドセメント (ASTM Type I) の水和率の計測値と合うように設定することにした。

5 - 4 - 2 単一体の C_3S および C_2S の場合

Breugel^{5.8)}の研究は、0.4水粉体比の C_3S および C_2S ペーストを練り混ぜて、供試体を作成した。その後、所定材齢まで供試体を20 mmでの密封養生に施した。 C_3S および C_2S の粒度分布式の定数 b と n はそれぞれ0.0382と0.978である。逆解析での基礎浸透速度および遷移浸透深さの結果は、 C_3S においてそれぞれ0.045 $\mu\text{m}/\text{h}$ と5.0 μm 、 C_2S においてそれぞれ0.008 $\mu\text{m}/\text{h}$ と3.0 μm である。

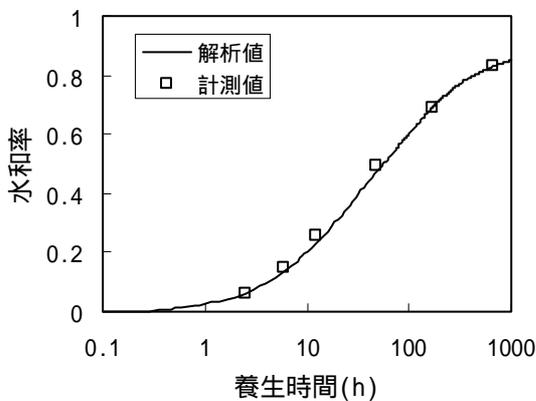


図 5.11 単一体の C_3S の水和率

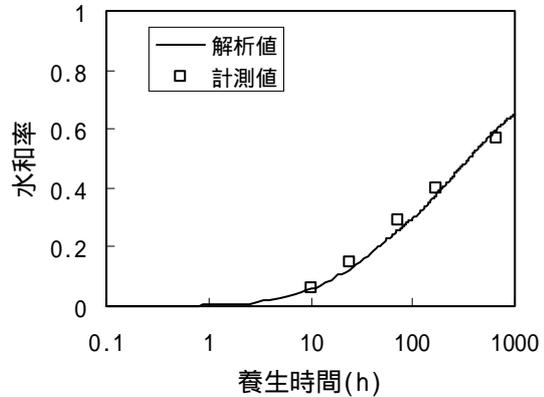


図 5.12 単一体の C_2S の水和率

図5.11および図5.12はBreugel^{5.8)}の研究における C_3S および C_2S の水和率の計測値と本章の解析結果との比較を示す。図中の実線は、本章の解析結果であり、四角の記号は、Breugel^{5.8)}の研究における水和率の計測値である。水和率の計測値は発熱の測定によって計算された。両図によると、解析結果は計測結果を良く再現できると思われる。本章の解析で得られた基礎浸透速度と遷移浸透深さは、Breugel^{5.8)}の研究および近藤らの研究^{5.13)}とほぼ等しい値である。

5 - 4 - 3 普通ポルトランドセメントの場合

ポルトランドセメント中の各鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さを検討するため、*Lea*^{5.10)} および *Papadis*ら^{5.12)}が求めた計測値を用いた。これらの研究は普通ポルトランドセメント (ASTM Type I) を用い、セメントペースト中の各種のクリンカー鉱物の水和率をX線回折法により分析した。水セメント比は0.4であり、養生方法は20℃で密封養生方法としている。

一般に、ASTM Type Iの平均鉱物構成率はC₃S：51.4%、C₂S：22.6%、C₃A：11.1%、C₄AF：7.9%、半水セッコウ：3.4%である。ASTM Type Iの粒度分布を定式化するためには *Lerch and Ford*^{5.14)}の研究の測定結果を使用した。*Lerch and Ford*^{5.14)}の研究によると、ASTM Type Iの粒度分布式の定数*b*と*n*はそれぞれ0.0382と0.978である。しかし、*Lea*^{5.10)}および *Papadis*ら^{5.12)}の研究を発表した年は *Lerch and Ford*^{5.14)}の研究を発表した年と異なり、同一の規格 (ASTM) によって製造されたセメントにおいて粒度分布は少し相違している可能性があるが、セメント水和反応に与える影響は小さいと考えられる^{5.8)}。これは *Lerch and Ford*^{5.14)}の研究における粒度分布を引用した理由である。

C₃SおよびC₂Sの基礎浸透速度および遷移浸透深さは、前出した値を使用する。半水セッコウまたはセッコウの基礎浸透速度と遷移浸透深さに関しては、短時間に反応が生じるため^{5.5)}、1.0μm/hと20.0μmとした。単一体のC₃AおよびC₄AFとセッコウとの反応速度と、セメント中で共存する場合の反応速度との相違は大きい。セメント中のC₃AおよびC₄AFの基礎浸透速度と遷移浸透深さに関する研究がほとんどない。そのため、C₃AおよびC₄AFの基礎浸透速度と遷移浸透深さに関しては、セメント中の各鉱物における水和率の計測値を用いて逆解析により定めることとした。一般にセメント中の各鉱物の反応速度はC₃A>C₃S>C₄AF>C₂Sの順と考えられ、C₃AおよびC₄AFの基礎浸透速度および遷移浸透深さの値は、解析結果が以上の既往の研究による普通ポルトランドセメントの水和率の計測値とほぼ一致するまで繰り返し計算を行った。これらの結果は、C₃Aにおいて0.100μm/hと5.0μmであり、C₄AFにおいて0.023μm/hと5.0μmである。

図5.13に普通ポルトランドセメント中で以上の既往の研究における各鉱物の水和率の計測値と本章の解析値の比較を示す。図中の実線は本章の解析の結果、白い記号は *Lea*^{5.10)}の研究による計測値、黒い記号は *Papadis*ら^{5.12)}の研究による計測値である。解析結果は実験をほぼ再現している。この結果により、セメント水和反応過程によって確立される本章の解析モデルの妥当性を確認することができる。

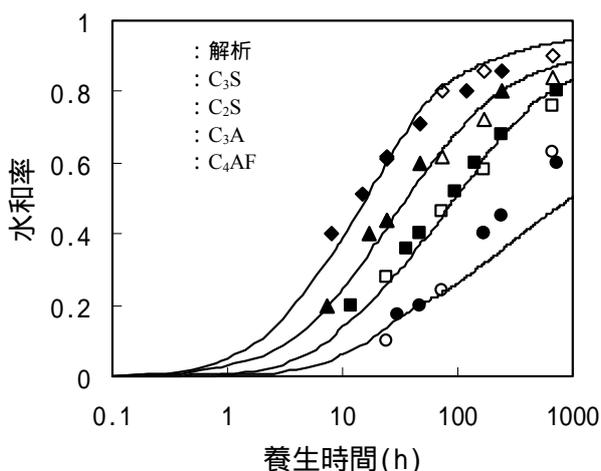


図 5.13 普通ポルトランドセメント中の各鉱物の水和率

図5.13によるとC₃Sの解析値は計測値をほぼ再現することができると思われる。C₂Sの場合には、解析結果と計測値は初期材齢ではほぼ等しい値を示しているが、長期材齢では計測値は解析値より大きくなる。しかし、X線回折法によるC₂Sの定量は非常に難しくあまり精度を期待できないため^{5.15)}、C₂Sの基礎浸透速度と遷移浸透深さは単一体のC₂Sでの解析結果を使用することとする。一方、C₃AおよびC₄AFの解析結果は計測値をほぼ再現することができる。C₄AFに対するC₃Aの基本浸透速度の比率は、Plowman and Cabrera^{5.16)}の研究において約6、津村^{5.17)}の研究において約3、本章の解析の結果において約4であるため、本章の解析の結果は、既往の研究結果による計測値と同様な傾向といえる。養生温度20 の条件下で前述した本章の解析の結果における各鉱物と半水セッコウの基礎浸透速度と遷移浸透深さの値をまとめると、表5.3の値となる。

表5.3 20 での基礎浸透速度および遷移浸透深さ

化学組成の略号	基礎浸透速度 (μm/h)	遷移浸透深さ (μm)
C ₃ S	0.045	5
C ₂ S	0.008	3
C ₃ A	0.100	5
C ₄ AF	0.023	5
C \bar{S} H _{0.5}	1.000	20

5 - 4 - 4 相対湿度の依存性

セメントの水和反応速度はセメントペースト中の水分の存在に大きく依存する。第2章において、本研究が提案する各種のクリンカー鉱物への水の浸透速度も水分の影響による定数の

関数を定めた。つまり、セメントペースト中の水分を自由水容積と開放空隙の表面にある吸着水に区別し、第2章に $a_3(t)$ と $a_4(t)$ の定数の関数を定めた。空隙中の相対湿度は両者の状況に依存する。水中養生の場合、空隙中の相対湿度は100%と考えるため、開放空隙がなく、 $a_4(t)$ の定数の値は1であり、水和反応速度に影響していない。一方、密封養生と気中養生の場合、空隙中の相対湿度は外部の環境や水和反応の影響を受けるため、その定数は時間の変化とともに変化しており、水和反応速度に大きく影響している。

前節の解析結果を用いて、密封養生で水和反応速度に対する空隙中の相対湿度の影響を確認した。水和が進行すると水空隙容積が減少して、開放空隙容積が増加するため、空隙中は相対湿度が減少する。このため、水和反応速度に対する空隙中の相対湿度の影響は、 $a_3(t) \times a_4(t)$ の値と等しいと思われる。図5.14に空隙中の相対湿度と $a_3(t) \times a_4(t)$ との関係を示す。図中の曲線は本章の解析の結果であり、記号はBreugel^{5,8)}の研究による実験値である。一般に空隙中の相対湿度が80%以下になると、水和反応はほとんど進行していないといわれているが、この図でも既往の研究における結果と同様な傾向を示しており、提案する $a_3(t)$ と $a_4(t)$ 式は妥当な定め方と思われる。

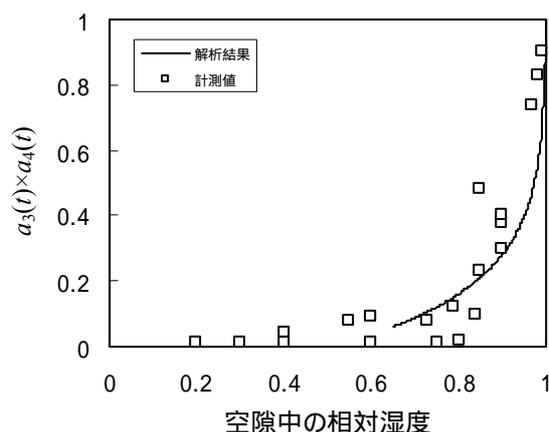


図 5.14 空隙中の相対湿度の影響

5 - 5 計測値と解析値の比較

5 - 5 - 1 水セメント比の依存性

(1) 既往の研究の実験概要

セメントの水和反応速度は、水セメント比、セメントの種類、養生温度に強く依存する。水セメント比とセメント種類の依存性を検討するため、*Copeland*らの研究^{5.18)}が求めた計測値を用いた。

*Copeland*らの研究^{5.18)}は、養生温度が21℃で各種ポルトランドセメントの水和発熱を計測したものである。使用したポルトランドセメントは、ASTM Type I (普通)、II (中庸熱)、III (早強)、IV (低熱)である。*Lerch and Ford*^{5.14)}の研究の実験データを用いて、*Copeland*らの研究^{5.18)}が使用した各種ポルトランドセメント中のクリンカー鉱物構成率と半水セッコウ率、粒度分布式を計算した。表5.4にBogue式を用いた各種ポルトランドセメントの鉱物構成率と半水セッコウ率を計算した結果を示す。表5.5に各種ポルトランドセメントの粒度分布式の定数 b と n 、密度を示す。

表5.4 各種ポルトランドセメントの鉱物構成率

種類	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CSH _{0.5}
普通	0.514	0.226	0.111	0.079	0.034
中庸熱	0.416	0.344	0.054	0.132	0.034
早強	0.600	0.135	0.089	0.081	0.034
低熱	0.240	0.515	0.049	0.116	0.034

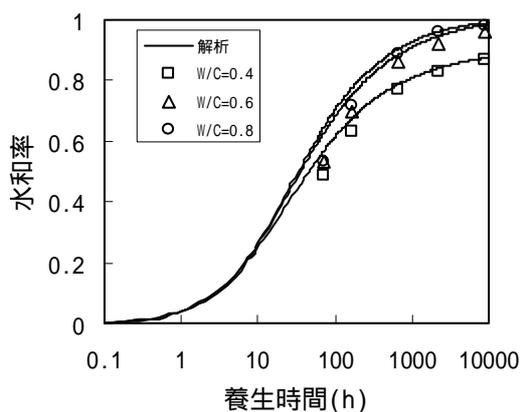
表5.5 セメント粒度分布の定数と密度

種類	b	n	密度 (g/cm^3)
普通	0.0382	0.978	3.16
中庸熱	0.0288	1.003	3.21
早強	0.0620	1.021	3.13
低熱	0.0362	1.031	3.22

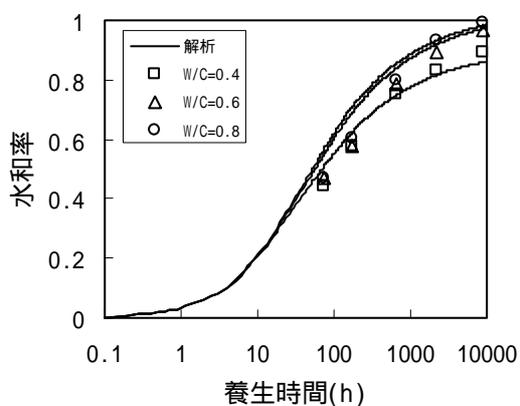
各種ポルトランドセメントの最大の水和発熱は、材齢6.5年での計測した水和発熱であり、普通、中庸熱、早強および低熱ポルトランドセメントは、それぞれ515.4 J/g, 444.1 J/g, 547.2 J/g, 402.2 J/gである。水和率の計算値は、最大の水和発熱に対する所定材齢の水和発熱の比率として算出したものである。

(2) 解析結果と考察

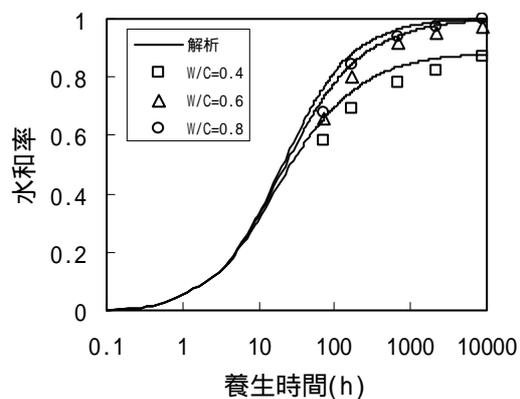
水セメント比、セメントの種類およびセメントの粒度分布に対して、第2章に定式化した各種クリンカー鉱物への水の浸透速度式の妥当性の検証を行った。本章の解析を行うときにフレッシュ時にブリーディングが生じていないと仮定することにより行われている。普通、中庸熱および早強ポルトランドセメントの水和率の計測値と本章の解析値の比較を図5.15に示した。図中の実線は本章の解析結果で、記号はそれぞれ水セメント比におけるCopelandらの研究^{5,18)}の水和率の計測値である。



(a) 普通ポルトランドセメント



(b) 中庸熱ポルトランドセメント



(c) 早強ポルトランドセメント

図5.15 各種セメントにおける水セメント比の依存性

図5.15によると、本章の解析は3種のセメントにおける異なる水セメント比の水和率の計測値を全体的に再現することができるといえる。しかし、水和初期段階（材齢7日以下）における水和率の解析結果は、計測値をはるかに上回る。この原因として、フレッシュ性状、すなわちセメント粒子の分散状態の相違と考えられる。本章の解析におけるセメントペーストの模型中のセメント粒子は、実際のセメントペースト中のそれと比較して良好に分散し、水と接触する機会が多くなると思われる。水和初期では、 C_3A や C_3S が十分に水和できるため、初

期の水和率が大きくなると考えられる。その他、特に水セメント比が大きい場合、ブリーディングの影響も考えられる。

水セメント比は自由水容積と密接な関係があり、水セメント比が大きいほど水和率が大きくなる。図5.15によると本章の解析は、異なる水セメント比の水和率の計測値をほぼ再現することができるため、第2章で提案する定数の式 $a_1(t)$ の妥当性を確認することができる。また、本章の解析は、異なるポルトランドセメントの種類の水和率の計測をほぼ再現することができる。そのため、セメントの種類にかかわらず、各鉱物の基礎浸透速度および遷移浸透深さの値は一定であり、上記の考え方と一致していることを確認することができる。

5 - 5 - 2 温度の依存性

(1) 既往研究の実験概要

Lerch and Ford^{5.14)}は、異なる恒温の環境で各種ポルトランドセメントの水和発熱を計測した。Lerch and Ford^{5.14)}の計測値を用いて、本章の解析モデルに対する温度の依存性を検討する。使用したポルトランドセメントの種類は、ASTM Type I (普通)、II (中庸熱)、III (早強)、IV (低熱)であり、各鉱物構成率と粒度分布および密度をそれぞれ表5.4と表5.5に示す。養生温度の条件は、4.4、23.9、32.3 および40.6 とした。水セメント比は0.4とした。各種ポルトランドセメントにおける最大の水和発熱量は、表5.2に表される各鉱物における最大の水和発熱により計算される。

(2) 解析結果と考察

温度の依存性における定数(式(2.5))を第2章に定めた。この定め方を検証するために、異なるセメントの種類と養生温度における実験結果と本章の解析結果の比較を行う。図5.16にLerch and Ford^{5.14)}の計測値と本章の解析結果の比較を示す。図中の実線は本章の解析結果、記号は養生温度における水和率の計測値である。

各クリンカー鉱物の水和反応は異なるため、ポルトランドセメントの水和反応はそのセメント中のクリンカー鉱物の構成率に大きく依存される。このため、各種のポルトランドセメントの水和反応速度を比較すると、早強>普通>中庸熱>低熱の順になる。図5.16をみると、実験結果はこのような順番と同様の傾向を示している。また、本研究の解析結果は実験結果を全体的に再現している。これより、本研究で設定した各種のクリンカー鉱物の基礎浸透速度と遷移浸透深さは妥当である。

温度の依存性における定数を定めるため、各種のクリンカー鉱物の活性化エネルギーを設定することが必要である。一般に、低温の環境では水和反応速度が遅く、高温の環境では水和反応速度が速い。これは、基礎浸透速度は温度と密な関係があるためと思われる。そこで、第2章のように、本研究では、温度は基礎浸透速度のみに影響を与えると仮定する。

本研究で提案したモデルでは、岸・前川^{5.19)}の提案を適用し、各種のクリンカー鉱物の活性化エネルギーを鉱物ごとにおよび水和反応過程における段階ごとに設定した。本章の解析結果は、ポルトランドセメントの全種および養生温度条件における水和率の計測値を全体的に再現することができる。この結果により、温度依存性に対して、セメントの種類によらず、各種クリンカー鉱物の温度活性は第2章に示す値であることを確認することができた。

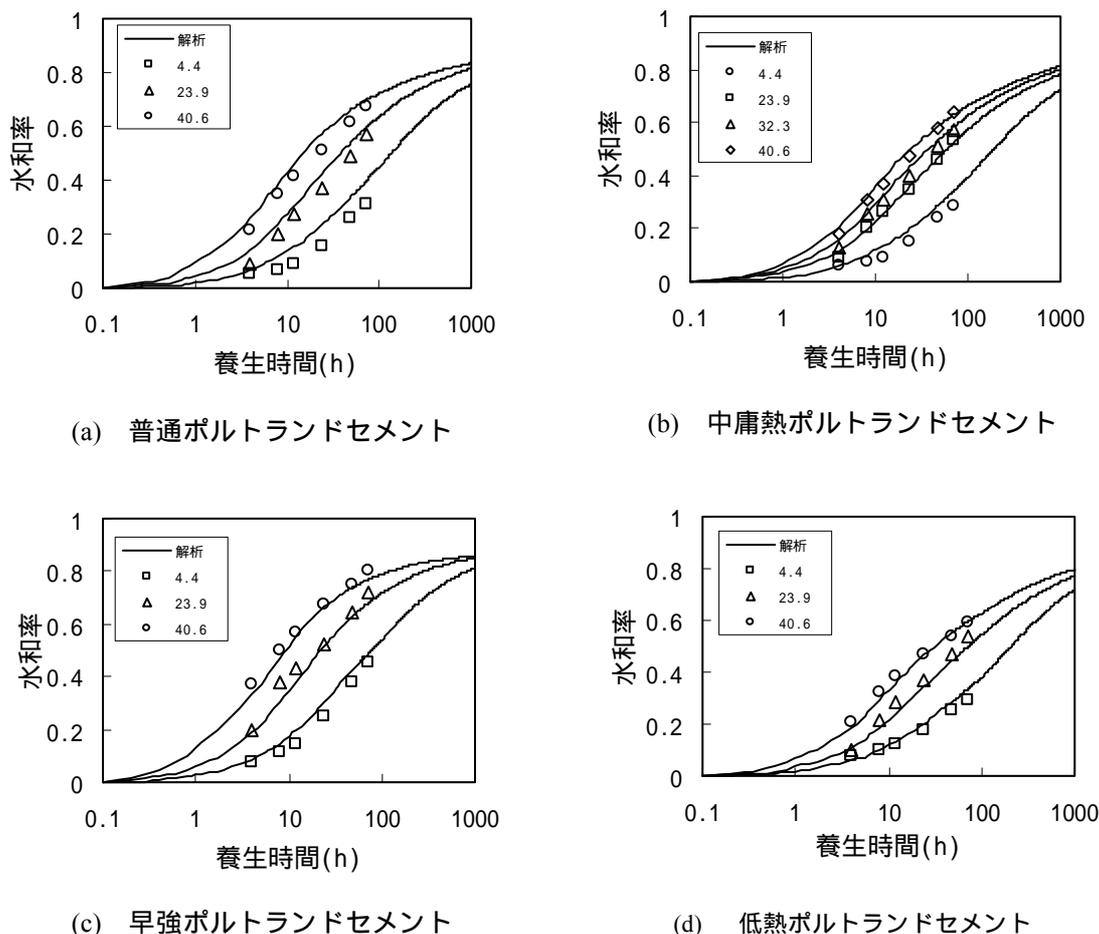


図5.16 各種セメントにおける温度の依存性

5 - 5 - 3 断熱温度上昇

(1) 既往研究の実験概要

鈴木ら^{5.20)}の研究は、系統的な断熱温度上昇試験を実施している。この研究で測定した断熱温度上昇を用い、本章の解析モデルに対する温度の依存性をさらに検討する。打込み温度は10、20 および30 であり、コンクリートの単位セメント量を200kg、300kg、400kgの3段階に変化させており、コンクリート配合に同一のAE減水剤の添加率を使用している。普通ポルトランドセメントの各鉱物構成率は、 C_3S : 47.2%、 C_2S : 27.0%、 C_3A : 10.4%、 C_4AF : 9.4%、半水セッコウ : 3.9%である。羽原^{5.21)}の研究の実験データを使用し、鈴木ら^{5.20)}の研究が用いた普通ポルトランドセメントの粒度分布の定数 b と n を定める。この結果、 b と n の値はそれぞれ0.051と1.012である。

(2) 解析結果と考察

コンクリートの断熱温度上昇の実験結果と解析結果を比較してコンクリートの単位セメン

トの量の影響による温度の依存性を検討した。本章の解析は式(5.13)～(5.15)を用いてコンクリートの断熱温度の上昇量を予測した。図5.17に鈴木ら^{5.20)}の研究におけるコンクリートの断熱温度の上昇量の計測結果と本章の解析結果を示す。図5.17を見ると材齢1日までは、解析結果が計測値をはるかに上回る。これは、比較対象のコンクリートはAE減水剤が含まれており、この影響が本章の解析モデルに反映されていないためである。コンクリートにAE減水剤を添加する場合、凝結や活発な反応の始まりが遅延し、その後に活発な反応が生ずるとAE減水剤を添加しないコンクリートの反応に近づくと考えられる。このAE減水剤が各鉱物への水の浸透速度に与える影響について、今後検討を深めていく必要があると認識している。

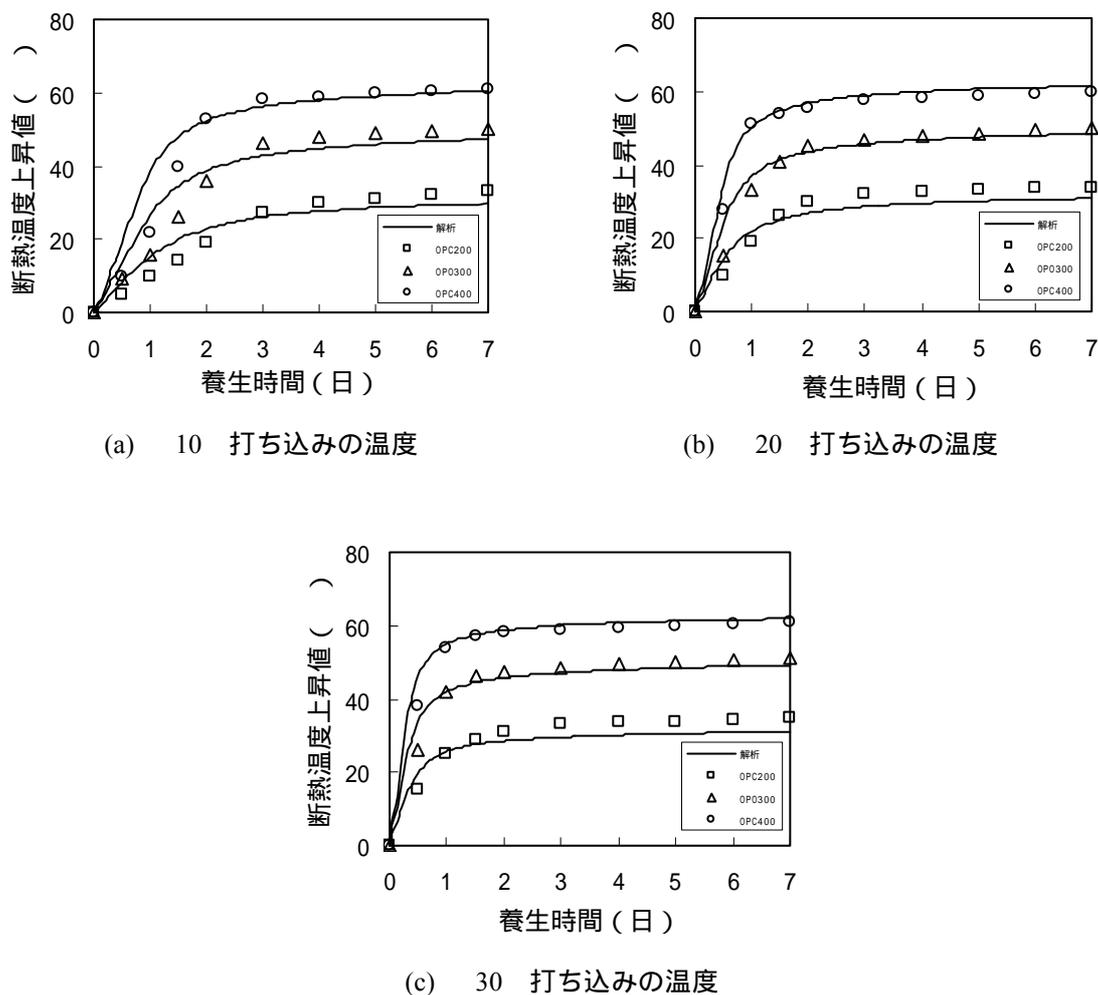


図5.17 コンクリートの断熱温度上昇

式(5.13)～(5.15)は、コンクリートの部分、すなわち骨材およびペーストの部分を検討したものである。ペーストの部分は、未水和セメント粒子、水和物、結合水量、水隙および開放空隙である。コンクリート中に骨材界面の遷移帯が存在することが知られている。羽原^{5.21)}の研究によると、材齢3日より骨材界面の遷移帯の形成が認められ、材齢7日で最大の厚さになり、その後は遷移帯の厚さは一定になる。式(5.13)～(5.15)では遷移帯の存在を考慮していない。遷移帯の存在を考慮する場合、材齢に伴う遷移帯にある空隙が開放空隙になり、遷移帯

の存在を考慮していないコンクリートの断熱温度の上昇量よりはるかに大きい。図 5.17 を見ると、材齢 3 日以降は計測値が本章の解析結果を上回り、前述の考え方と一致するため、コンクリートの断熱温度の上昇量を計算するための式(5.13)～(5.15)の適用性を確認することができる。遷移帯の形成が 3 日以降であることを考慮すると、材齢 1 日までの誤差は AE 減水剤の影響のみであることがわかる。以上の結果をまとめると、アーレニウス則を適用してペーストとコンクリートの温度依存性を検討することができた。

5 - 5 - 4 水和生成物と硬化体の組織

(1) 既往研究の実験概要

羽原^{5.21)}の研究は、セメント硬化体の組織および空隙構造を検討しており、所定材齢ごとに、結合水量による水和率、水酸化カルシウム(CH)の生成率、全空隙率を測定した。この研究を用い、本章の解析モデルにおける水和生成物の形成を検討する。普通ポルトランドセメントを使用し、各鉱物構成率は、 C_3S ：48.6%、 C_2S ：26.5%、 C_3A ：9.2%、 C_4AF ：9.1%、半水セッコウ：3.4%である。水セメント比は、0.25～0.7の5段階に変化させており、本研究では、水セメント比0.3、0.4、0.6の値を用いることとする。養生方法は、養生温度は20℃で、1日間に密封養生し、その後、所定材齢まで水中養生を施している。普通ポルトランドセメントの粒度分布の定数 b と n はそれぞれ0.051と1.012である。

(2) 解析結果と考察

水セメント比の影響に対して、水和生成物の水酸化カルシウムの生成率(式(5.16))および全空隙率(式(5.17))における解析結果の妥当性を検討した。図5.18に水和率における羽原^{5.21)}の研究の計測結果と本章の解析結果の比較を示す。結合水量の測定を行うために、D乾燥法が乾燥条件として用いられている。水和率は所定の材齢の結合水量と完全水和時の結合水量の比率によって算出した。図5.18を見ると、本章の解析結果も羽原^{5.21)}の研究における水和率の計測値をほぼ再現することができる。

図5.19にCHの生成率における羽原^{5.21)}の研究の計測結果と本章の解析結果の比較を示す。羽原^{5.21)}の研究におけるCHの生成率の計測値は、示差熱重量分析のDSC法による計測結果であり、セメントペーストの重量に対するCHの量の比率として求めたものである。CHの生成率の本章の解析結果も、重量比として式(5.16)で計算した。水セメント比が0.3の場合に本章の解析は計測値をよく再現することができる。水セメント比が0.4と0.6の場合には、初期材齢において解析結果は計測結果とほぼ一致しているが、材齢7日以降において解析結果は材齢の経過によってほとんど増加していないが、計測結果は増加している。この理由は次のとおりと思われる。本章の解析モデルでは、 C_3A^* 溶出水和物イオンとCH^{*}溶出水和物イオンは反応が生じることができると仮定した。材齢7日以降は、 AFt はほとんど消失すると考え、 C_3A^* 溶出水和物イオンは、式(5.4)および式(5.7)に従って反応するため、CHの生成の増加率が減っている。図5.19を見ると、材齢7日以降において水セメント比が大きくなるとCH生成の増加率が小さくなる。これは、水和反応速度が速く多くの C_3A および C_4AF の反応が生じ、 C_3A^* 溶出水和物イオンは式(5.7)に従って反応し、CHの生成の増加が小さくなるためと思われる。

図5.20に全空隙率における羽原^{5.21)}の研究の計測結果と本章の解析結果を示す。全空隙率の

計測値は水銀圧法による毛細管空隙率のみとする。水セメント比が0.3と0.4の場合に本章の解析は計測値をほぼ再現することができる。水セメント比が0.6の場合には、初期材齢において解析結果は計測結果とほぼ一致しており、材齢7日以降において解析結果では減少割合は小さいが、計測結果はまだ減少している。これは、水セメント比が0.6の場合には、フレッシュ時にブリーディングが生じ、設計の水セメント比が減少するためである。

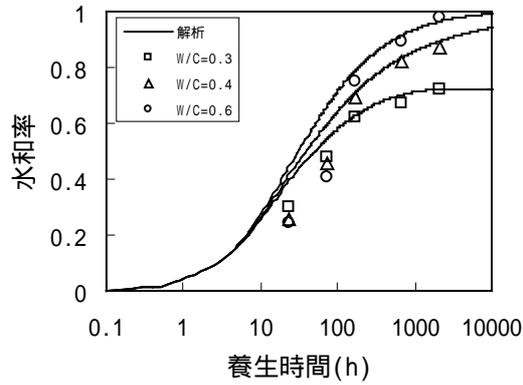


図5.18 結合水量による水和率の測定結果と解析結果

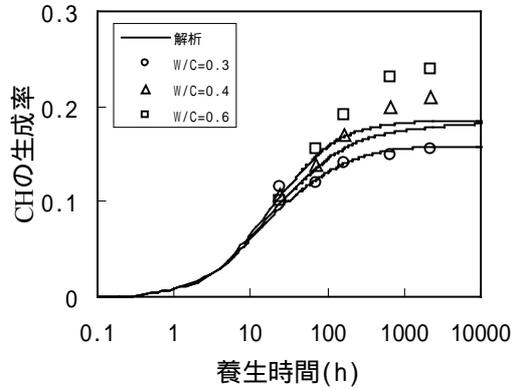


図5.19 CHの生成率の測定結果と解析結果

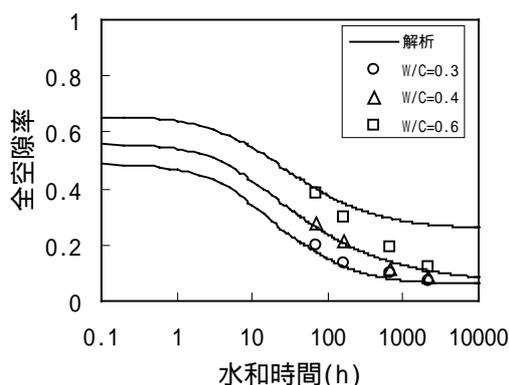
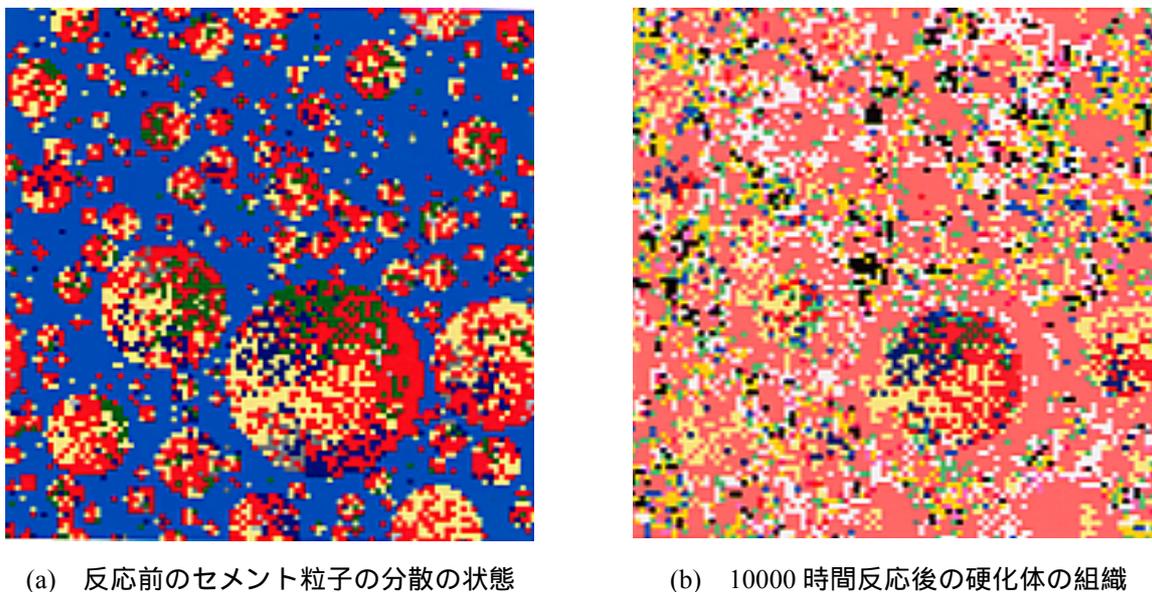


図5.20 全空隙率の測定結果と解析結果



(a) 反応前のセメント粒子の分散の状態

(b) 10000 時間反応後の硬化体の組織

図5.21 反応前と反応後の組織変化

図5.21(a)に2次元で見た水セメント比0.3における水中でのセメント粒子の分散状態を示す。図中の空は水，赤は C_3S ，薄い黄は C_2S ，緑は C_3A ，青は C_4AF ，灰は半水セッコウである。図5.21(b)に10000時間反応後における硬化体の組織形成の状態を示す。図中の薄い赤はCSH，白はCH，紫はAFt，黄色はAFm，薄い紫は FH_3 ，薄い緑は C_3AH_6 ，黒は空隙である。これらの図を見ると，硬化体の構造形成は，液相反応とトポ化学反応の過程に従ってセルオートマトン法の局近傍則を設定することにより実際のセメントペーストの構造を再現することが可能と思われる。

本章の解析モデルで用いられるセルの単位は $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$ 立方体であり，毛細管空隙径は $2 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であるため，毛細管空隙の細孔径分布を定量的に評価することができない。そのため，セルの単位を小さくする必要がある。セルの単位をより小さくすると，解析結果の精

度の向上ができ、硬化体の組織をよく再現することもできると思われる。これによって、コンクリートの諸物性を正確に予測することができる。しかし、セルの単位を小さくすると、セル個数が多くなり、必要なメモリも膨大になる。コンピュータの進化によってこの課題を解決することができると思われる。

5 - 6 まとめ

本章は、セルオートマトン法を用いたポルトランドセメントの水和反応および組織形成モデルを検討し、そのシミュレーション結果と測定結果を比較することによってシミュレーションモデルを証明することを目的としたものである。本章で得られた結論は以下のとおりである。

- 1) 本章のシミュレーション結果より、第2章に定式化した各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式ならびに第3章に定式化した各種のクリンカー鉱物の化学反応の妥当性をさらに確認することができた。特に、水和反応速度式に關与する様々な影響、すなわち水セメント比、使用材料、温度、環境条件などについて、提案した定数の関数の妥当性も確認することができた。
- 2) 本章のシミュレーションの入力情報として、使用材料の物性値などを容易に定めることができることを確認できた。これらの物性値は、セメントの化学組成、粒度分布、配合、環境条件などである。
- 3) 本章のシミュレーション結果は、任意の条件で水和率を全体的に再現することができた。しかし、水和生成物、すなわち水酸化カルシウムおよび空隙率においてシミュレーション結果と計測結果の誤差は、水セメント比が大きいほど大きくなる。この原因は、粒子の凝集構造とブリーディングの現象の他に、AFtの消失した後の間隙質の化学反応式の定め方によると思われる。
- 4) セルオートマトン法を用いることによって、セメント硬化体の組織を再現することが可能である。今回は使用セルの寸法はまだ μm のレベルであり、セメント硬化体の組織は nm のレベルなので、セメント硬化体の組織を微視に再現することができない。特に、セメント硬化体の空隙構造を分布的に表現することがまだできない。しかし、コンピュータの進化により、このセルの寸法は nm のレベルで解析することができるとと思われる。

第5章の参考文献

- 5.1) 加藤恭義, 光成友孝, 築山洋: セルオートマトン法 複雑系の自己組織化と超並列処理, 森北出版, 東京, 1998.
- 5.2) 相澤洋二監訳: 複雑さの数理, 産業図書, 東京, 2001
- 5.3) 富田悦治・横森貴: オートマトン・言語理論, 森北出版, 東京, 2000
- 5.4) 大門正機編訳: セメントの科学 - ポルトランドセメントの製造と硬化 -, 内田老鶴圃, 東京, 1983.
- 5.5) セメント協会: C&Cエンサイクロペディア, セメント協会, 東京, 1996
- 5.6) Powers, T.C.: *The Properties of Fresh Concrete*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.
- 5.7) 山田順治, 有泉昌: わかりやすいセメントとコンクリートの知識, 鹿島出版会, 1999.
- 5.8) Breugel, K.V.: *Simulation of Hydration and Formation of Structure in hardening Cement-based Materials*, CIP-GKB, Den Haag, 1991.
- 5.9) Bentz, D.P.: Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.80 No.1, pp. 3-21, 1997.
- 5.10) Lea, F.M.: *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd ed., Edward Arnold Ltd., Glasgow, 1970.
- 5.11) Lide, D.R.(Editor-in-Chief): *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed., CRC Press, Boca Raton, 2000.
- 5.12) Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. and Fardis, M.N.: A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation, *AIChE Journal*, Vol.35 No.10, pp.1639-1650, 1989.
- 5.13) 近藤連一, 大門正機, 秋葉徳二: コンダクションカロリメーターによるセメントの水和に関する研究, *セメント技術年報*, Vol.22, pp. 73-78, 1968.
- 5.14) Lerch, W. and Ford, C.L.: Long-Time Study of Cement Performance in Concrete, *ACI Journal*, Vol. 19 No. 8, pp. 748-795, 1947.
- 5.15) 石崎倫朗, 浅賀喜与志, 大門正機, 高橋茂: ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定, *セメント技術年報*, Vol.42, pp. 40-43, 1988.
- 5.16) Polwman, C. and Cabrera, J.G.: Mechanism and Kinetics of Hydration of C_3A and C_4AF Extracted from Cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, pp. 238-248, 1984.
- 5.17) 津村宗治: クリンカー鉱物の水和反応機構について, *セメント技術年報*, Vol.19, pp. 88-92, 1965.
- 5.18) 日本セラミックス協会: セラミック工学ハンドブック, 技報堂出版株式会社, 東京, 1989.
- 5.19) 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.
- 5.20) 鈴木康範, 辻幸和, 前川宏一, 岡村甫: コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化, *土木学会論文集*, No.414/V-12, pp. 155-164, 1990.
- 5.21) 羽原俊介: 硬化コンクリートの組織および空隙構造と物性に関する研究, 学位論文, 慶応大学, 1993.