

外合 22-17

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

ポルトランドセメントの複合水和反応と  
組織形成モデルに関する研究

Multi-component Model for Portland Cement  
Hydration Reaction and Structure Development

申請者

アグス サントーサ スジヨノ

Agus Santosa SUDJONO

2003年 2月

コンクリートは社会基盤施設の主要材料として大きな役割を果たしてきており、半永久的材料と考えられてきたが、地球環境下では経年とともに劣化し性能が低下することも明らかとなっている。性能低下の原因として、コンクリート中の塩化物の存在ないし浸透、大気環境下での中性化、骨材とコンクリート中のアルカリとの反応、寒冷地での凍結融解作用、下水路などにおける化学物質の作用などが挙げられており、所要性能を保持するためにコンクリートに高い耐久性が求められている。現在、地球の環境問題が大きな課題として惹起されており、社会基盤施設の建設や維持に関連して環境問題に対して真摯に取り組むべき状況にある。このためにはコンクリートが高耐久性を保持することは不可欠と考えられる。すなわち、高耐久性を有するコンクリート構造物は長年月に亘り機能を維持することが可能となり、構造物のライフサイクルを延伸させてトータル的に建設における材料の使用量や解体・撤去作業を低減させ、エネルギーの使用量やCO<sub>2</sub>の発生量を抑え、地球環境への負荷を低減させ省資源化に大きな貢献をなすものと考えられている。

コンクリート構造物の性能はコンクリートの物性と密接に関連している。コンクリートの物理的特性(強度、弾塑性、収縮、クリープ、物質移動など)や化学的特性(水和特性、化学的安定性など)はコンクリートの組織や空隙構造と関連し、セメント水和物の特性、セメントと骨材の界面部分の性質などに依存している。したがって、コンクリートの物性を把握し耐久性を向上させるためには、セメント水和機構を的確に予測し、セメントペースト部分や骨材とセメントペーストの界面部分の組織や空隙構造の制御を行うことが必要となる。

近年、コンクリート構造物の建設から管理・運営に対して仕様規定から性能規定に移行する趨勢にあり、性能規定を適用するためには必要な性能を定め性能を的確に判定するための照査方法を導入する必要がある。このためには、コンクリートの初期の段階から長年月に亘る時間軸を考慮した性能変化を予測することが求められる。セメント水和による組織や空隙構造の変化を明らかにすることは性能予測に対して極めて重要であり、化学反応や水和生成物を定式化するのみならず、定量化するための理論的考察と解析によるアプローチが必要である。

本研究は上述の目的のための基礎的な検討を行ったものであり、時間軸を念頭において任意の条件に対応できるセメントの水和反応と組織形成モデルを構築し、セメント硬化体の物性を予測することを目的とした。すなわち、セメント構成鉱物の水和反応速度式を定式化することを試み、つぎに組織形成モデルを構築するために水和生成物の算定方法や配置方法の検討を行った。これらの理論的・実験的な検討を基に、セメントの物理的・化学的現象に対してセルオートマトン法を導入し、ポルトランドセメントの複合水和反応と組織形成モデルを提示したものである。

本論文は6章より構成されており、その概要は以下のとおりである。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、セメントの水和反応と組織形成モデルに関

する既往の研究の概観と本研究における方法論を記述している。

第2章は「クリンカー鉱物の水和反応速度の定式化」を取りまとめた章である。セメントの水和反応と組織形成モデルを構築するためには、セメントを構成する各種クリンカー鉱物の水和反応過程を明確にする必要がある。既往の研究の調査結果から、クリンカー鉱物の水和反応速度はセメント粒子への水の浸透速度と等しいと仮定することができることを明らかにし、クリンカー鉱物への水の浸透速度の基本式を提案した。本基本式は水和反応経過時間、水の浸透深さ、クリンカー鉱物の温度依存性、水の存在（自由水容積など）、セメント粒子の相互作用を要因として含むものである。水の浸透深さに関しては、水和反応は当初セメント粒子と水との化学反応が生じ、その後は粒子表面に形成された水和生成物層の増加に伴い水の拡散が水和反応を律速すると考え、この境界としてあらたに“遷移浸透深さ”を定義した。本基本式を適用することによって、実際の水和における時間の経過に伴い浸透速度が減少する現象を反映することができることを示している。

3章では「水和反応過程に伴う水和生成物の算定」を記述している。既往の研究から各クリンカー鉱物および水和生成物のキャラクター（すなわち、組成および構造）を詳細に検討し、キャラクター化によってキャラクターを評価・解析することを試みている。この結果からセメント硬化体の主な水和生成物はCSH、CH、AFt、AFmであることを確認し、各クリンカー鉱物  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$  の水和反応における定式化を行っている。つぎに、水和生成物を算定するためにクリンカー鉱物と水和生成物の密度を定量化することを試みている。既往の研究における密度の値および2章で提案したクリンカー鉱物の水和反応速度式から、水和生成物の生成率および空隙率を経時的に算定することが可能であることを述べ、得られた予測値は実験値とよく符合することを示している。さらに、フレッシュ時に生ずるブリーディング率に関しても言及し、ブリーディング率を実験の近似式によって算定すると空隙率の予測結果は実験値の空隙率をよく表すことができることを述べている。

4章では「水和反応と組織形成に及ぼすセメント粒子の凝集構造の影響」を論じている。第2章においてはセメント粒子が水中で良好に分散するとして、理論的検討から粒子間の相互作用がセメントの水和反応や水和生成物の形成に影響を及ぼすことを明らかにした。しかし、セメントに水を加えると、それぞれのセメント粒子は水中で完全に分散した状態とはならず一部はブロック構造を形成するために、セメント粒子の凝集構造を考慮したセメントの水和反応と組織形成モデルを構築することが必要である。このため本章では、フレッシュ時におけるセメントの凝集構造を理論的に検討し、セメントペーストおよびモルタルを用いた実験を実施している。実験要因は、練混ぜ方法（特に、練混ぜ水の添加方法）や水セメント比である。理論的検討および実験結果から、粒子の凝集構造には4種の形式があること、2段階の注水による練混ぜを行うと凝集構造が開放されブリーディング率が減少しセメント粒子が良好に分散する注水比率が存在すること、良好にセメント粒子が分

散するとセメント硬化体の組織が均一となり物性が向上すること、などを明らかにしている。

第5章は「複合水和反応と組織形成のシミュレーション」の章であり、セメントの水和反応と組織形成の過程においてセメントペースト硬化体の組織を再現する手法を論じている。水和生成物はランダムに形成されるため、マクロモデルを用いた数値解析により実現象を再現することは困難である。このため本論文では、セメントが微小なマイクロセルの集合体として構成されると設定し、セルオートマトン法を適用してマイクロなセル間の相互作用によってセメントの水和反応と組織形成の複雑な現象を表現する方法を検討することを試みている。セメント粒子を  $100 \times 100 \times 100$  セルのペースト中にランダムに配置し、各クリンカー鉱物の構成率により各クリンカー鉱物を粒子内に配置している。なお、1セルは  $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}$  であり、セルへの水の浸透深さは第2章で提案した式を適用している。1セルが完全に浸透した水で満たされると水和反応が生ずるものとし、化学反応式は第3章で提案した式を用いている。セルの周囲セルとの相互作用に基づいた時間経過によるセメント水和物の生成については、あらたにセルオートマトン法の局近傍則を設定して判定している。本法により各種要因による解析結果と実験結果を比較した。検討した項目は、水セメント比の依存性、温度の依存性、水和率、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の生成率、空隙率、硬化体の組織であり、シミュレーションの結果はほぼ実験値に符合するものであった。すなわち、提案した水の浸透速度式、水和の化学反応式を用いセルオートマトン法を適用す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ことを示している。

以上が本論文の要旨であり、これを要するに著者はセメントの水和反応と組織形成モデルを提案し、セルオートマトン法によるマイクロな解析手法を適用し、時間経過によるセメント硬化体の組織形成および成長を再現する方策を開発し、実験結果より本方法の妥当性を検証している。これらの成果は今後、コンクリート構造物の耐久設計や寿命予測に応用・発展する可能性を有している。

よって、本論文はコンクリート工学に対して重要な貢献をなすものであり、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2002年12月

審査員	主査	早稲田大学	教授	関	博 (工学博士)	東京大学)
		早稲田大学	教授	小泉	淳 (工学博士)	早稲田大学)
		早稲田大学	教授	清宮	理 (工学博士)	東京工業大学)
		早稲田大学	助教授	興石	直幸 (博士(工学))	早稲田大学)