セメントの水和反応過程における空隙径分布の幾何学的考察

相川豊^{*1} 坂井悦郎^{*1} 野口貴文^{*2}^{*1} 東京工業大学 物質理工学院材料系(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)^{*2} 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

要旨：粒度分布および水セメント比を考慮したセメントペーストについて空隙の体積分布を考慮し、空隙に水分が充満してセメントペーストが水和反応を起こした場合の空隙の体積変化の幾何学的な考察およびそれに基づく数値解析を行った。その結果、水分を含む空隙の体積分布は水和反応が進むにつれ、計算上では分布面積の減少に伴い体積分布がより小さい粒径側にシフトする様子も捉えることができた。この結果を系の空隙率に換算すると、水セメント比 0.4 以上において実測値とよく整合することが確認された。

キーワード：セメント粒子、粒度分布、水和反応、空隙分布、空隙率

1. はじめに

近年、自然災害に備えたインフラ建造物の強化対策が、セメント技術開発の一環として進められてきた。建造物の強度を上げるためには、建造物の基礎であるコンクリートの強度の向上が不可欠となる。コンクリートの強度は、コンクリートの内部に占めるゲル空隙の体積に反比例する傾向にあるため¹⁾、ゲル空隙を減少させることはコンクリートの強度向上のための一つの有力な手段である。コンクリートの巨視的な物性が、結合素材であるセメントペーストの特性によって決定される場合は非常に多い。すなわちコンクリートの強度や耐久性を評価するには、セメントペーストの微視的構造の特徴と密接に関係している内部の微細構造を適切に評価することが重要となる。

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。Jennings²⁾や、その後の Navi ら³⁾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。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 らや Breugel らによってなされた。Bentz は個々のピクセルに溶解、拡散、反応を入れて計算し、セメントの水和反応モデルを画像化する方法を用いた⁴⁻⁶⁾。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^{7, 8)}。さらに、セメントの鉱物組成、粒度分布を考慮した水和反応モデルを提案し水和の進行に伴う積算空隙度が指数関数的に増加する近似式を用いてモデル化した⁹⁾。ここで粒度分布を考慮した粒子配置に関して統計的均一配置を用いたが、Bentz⁴⁾は凝集配置とし、Kunders¹⁰⁾はラン

ダム配置として取り扱っている。また、Garboczi ら¹¹⁾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。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。

セメント粒子の水和反応を複雑化する要因としては、粒度分布の他に、鉱物組成ごとの反応が異なることが挙げられる。岸、前川¹²⁾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ある。石田¹³⁾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)の時間的变化、流束の発散項、および系内のイオンの生成・逸散項(水和の発熱項で、この項は前述の複合水和反応理論¹²⁾による発熱速度に相当する)からなり、セメント水和反応を統括的に説明するものである¹⁴⁾。さらに、コンクリートの材齢による材料特性の総括を、細孔組織構造の形成、水分拡散、水分保持、水分移動モデルを連成解析して求めた¹⁵⁾。細孔分布は指数関数で規定され¹⁶⁾、3つの空隙(層間、ゲル、毛細管)に分類して、岸・前川¹²⁾の水和発熱モデルを用いて空隙率の算出を行ってマクロな諸物性の予想へと展開しており、実験と良好な一致が示されている。

セメント硬化体の組織および空隙構造の解析については、羽原¹⁷⁾は、所定材齢ごとに結合水量による水和率、CHの生成率、全空隙率を測定し、後藤ら¹⁸⁾は、セメントペーストの細孔構造を、水セメント比と水和反応を考慮してモデル化することで、水銀ポロシメータで測定さ

れる細孔径分布と実際の細孔構造との関係を考察し、セメント粒子は立方体に内接する球としてモデル化した。

藤倉ら¹⁹⁾は、空隙率の測定値は水銀圧入法を基礎とし、空隙構造モデルは4粒子からなる四面体とその隙間に内接する球を考え、このユニットが空間的に折り重なって広がる空隙構造を想定した。この様な粒子系が水和反応による化学反応を通して体積が変化し、粒度分布が変化する様子を数式で計算して空隙率を求めた。

丸山ら^{20, 21)}は、上に述べた前川、岸、石田らの研究の流れに沿って、水和反応のより簡潔なモデル化を行った。それは、水和反応に友沢理論²²⁾を用いて反応律速を水分濃度のみで記述し、球状セメント粒子を囲む立方体を仮想してセメント粒子が体積増加を起こし立方体中の隙間を埋めてゆくというモデルである。この時の水和膨張率は、エーライト実験結果を基にした Powers²³⁾にしたがって仮定したが、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。五十嵐ら²⁴⁾は、反射電子像による解析画像法で、2点相関関数²⁵⁾を用いた材料物性解析を行い、残存未水和セメント格子の粒度分布を評価し、毛細管空隙への影響を調べた。

以上のように、セメントの水和反応の分野ではセメント内部の微細構造の変化を適切に評価することを中心とした数々の解析がなされてきており、空隙解析には水和反応を考慮した立方体配位モデルなどが考案されてきた。

一方で粒子充填とその空隙の解析の分野も歴史が古く、多くの解析手法が考案されてきたが²⁷⁾、主に材料の充填率向上に重きが置かれ、こちらの分野の延長線上にある、粒子系が化学反応による体積変化を起こして空隙率や空隙の体積分布が変化するという研究にはほとんど至っていない。

そこでわれわれは、セメント内部の水和反応に伴う微細構造を評価するために、セメント粒子系に粒子充填理論を適用して(1)空隙率を求め、(2)空隙分布を導出し、さらに(3)セメントの水和反応によって空隙分布および空隙率の変化を評価する、という手順を踏むことにした。(1)については既にわれわれは、種々の原材料からなる混合粉の空隙率を理論的に解析し、それによる配合時の最適充填条件の導出を行ってきた²⁶⁾。(2)については、これまでに展開してきた空隙率の解析手法を応用し、セメント粒子系内の空隙分布を一般的に算出する手法を考案した²⁷⁾。本論文では、(3)に関してセメントの空隙分布の初期状態が、水和反応過程でどのように変化してゆくのかを幾何学的に解析し、任意の水和時間における系の空隙分布と空隙率とを求める計算手法を考案した。この計算により得られた空隙率の理論値を、実測値と比較し検討を行った。

2. 理論的考察

粒度分布 $f(r_i)$ をもつセメント粒子系において、粒子 j (半径 r_j) の周囲に粒子 i (半径 r_i) が最密充填する場合、

隣接する粒子 i の接点を通る粒子 j の同心球を仮想球と名付けると、その半径は

$$\theta_0 = \sqrt{(r_j + r_i)^2 - r_i^2} \quad [1]$$

で与えられる。水セメント比が大きくなることで粒子 j と粒子 i との近接表面間距離 Δx_{ji} が接した状態 ($\Delta x_{ji} = 0$) から増大するとき、仮想球の半径は

$$\theta = \sqrt{\left(\frac{r_i \theta_0}{r_j + r_i}\right)^2 + \left(\frac{\theta_0^2}{r_j + r_i} + \Delta x_{ji}\right)^2} \quad [2]$$

で与えられる。最密充填において、粒子 i が粒子 j 上に占有する射影面積の立体角を Ω とし、立体角 Ω と半径 θ の仮想球とで切り取られる空隙を $v_{ji}^{(min)}(\Delta x_{ji})$ とおく。これは粒子 i 周りに近接表面間距離 Δx_{ji} をもって粒子 j が最密充填した場合の j 粒子周りの空隙率である。これを用いると、粒度分布 $f(r_i)$ をもつ粒子系の空隙率は次式で与えられる²⁷⁾：

$$v(\langle \Delta x_{ji} \rangle) = \sum_i \sum_j \frac{r_i^2 r_j^3 f(r_i) f(r_j)}{\langle r^2 \rangle \langle r^3 \rangle} v_{ji}^{(min)}(\Delta x_{ji}) \quad [3]$$

このとき、水セメント比 W/C はセメントペーストの液相の体積比率式[3]を用いると

$$\left[\frac{W}{C} \right] = \frac{\rho_w}{\rho_c} \frac{v(\langle \Delta x_{ji} \rangle)}{1 - v(\langle \Delta x_{ji} \rangle)} \quad [4]$$

となる。ここで、 ρ_c 、 ρ_w はそれぞれセメントおよび水の密度である。式[4]を用いることで水セメント比と平均近接表面間距離 $\langle \Delta x_{ji} \rangle$ との関係を求めることができる。

セメントの水和物性が粒子半径に関わりなく一定であるという仮定のもとで、セメント粒子系に水和反応が生じるとすると、各々の粒子はその半径に応じた水和反応特性を示す²⁸⁾。すなわち、個々の粒子の未反応率を α とおくと、水和反応に関する友沢の方程式は

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{v\rho_c r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0 \alpha^{2/3}} \left(\frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e}} \quad [5]$$

で与えられる。ここで、 $-d\alpha/dt$ は反応速度、 α は未反応率、 r_0 は粒子半径、 $C_{w\infty}$ は粒子周りの水濃度、 v 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 の関数として次式で定義する：

$$k_d = \frac{B_d}{1-\alpha} + C_d(1-\alpha)^2 \quad [6]$$

ここで、 B_d は水の拡散を阻止する不透性被膜形成の係数、 C_d は不透性被膜破壊の係数である。また、有効拡散係数 D_e は α の関数として次式で表す。

$$D_e = D_E \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right)^2 \quad [7]$$

各定数は、 $v=0.25$ 、 $\rho_c=3.15[\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $C_{w\infty}=1$ とし、式[5]で水和反応速度をシミュレートすることで、パラメータ k_r 、 B_d 、 C_d および D_E の値を決定すれば、未反応率(反応率 $1-\alpha$)の時間依存性を求めることができる²⁸⁾。

Fig. 1 は半径 r_0 のセメント粒子の水和反応の模式図で、時間 t 後の未反応部分の半径を r_t 、粒子表面に析出した水和物の半径を R_t とした。水和後の未反応率 α は次式で定義される。

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi r_t^3 / \frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad [8]$$

式[8]より

$$r_t = \alpha^{1/3} r_0 \quad [9]$$

また、水和生成物の体積が、反応で消費されたセメントの体積の n 倍とすると

$$\frac{\frac{4}{3} \pi (R_t^3 - r_t^3)}{\frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r_t^3)} = n \quad [10]$$

セメントの実測値から $n=2$ とおくと、上式より

$$R_t = (2-\alpha)^{1/3} r_0 \quad [11]$$

が得られる。水和前の粒子半径と水和時間 t 後の粒子半径との差を Δr とおくと、これは R_t から r_0 を引いた値であるから、

$$\Delta r = [(2-\alpha)^{1/3} - 1] r_0 \quad [12]$$

が得られる。Fig. 2 に示すように、 R (式[1]~[3]の r_j) と r (式[1]~[3]の r_j) の周囲にそれぞれ厚さ ΔR および Δr の水和反応膜が形成されるとする。式[3]の $v_{ij}^{(\min)}$ に相当する空隙は L による立体角(L は球 R 周りに同一径球 r が最密充填しているとき、一つの球 r が球 R 上で占める領域の立体角)と、半径 θ の仮想球とによって切り取られる体積で、式[13]に示すように、水和前の空隙の体積から水和反応層の体積を差し引いた値になる。

$$v_{Rr} = v_{Rr(t=0)} - \Delta v_{Rr} \quad [13]$$

Fig. 1 Hydration reaction of a particle with radius r_0 in contact with surrounding the concentration of water $C_{w\infty}$. Radii r_t and R_t are radii of non-reactive cement part and hydrate product formed on particle surface, respectively

Fig. 2 Hydration of two adjacent cement particles distance Δx apart. R and r are the radii of the non-reactive cement particles, ΔR and Δr are the thicknesses of hydrate products formed on the surface of R and r particles, respectively

式[13]の第一項は水和が起こる前の空隙の体積で

$$v_{Rr(t=0)} = \frac{2\pi}{3} [(\cos\phi_0 - \cos\phi)\theta^3 - (1 - \cos\phi)R^3] + \frac{\pi}{3} \left(\frac{r}{R+r} \right)^2 [(R+r)R^2 + \theta_0^2 \Delta x] \quad [14]$$

と計算される。式[13]の第二項は水和により形成される水和物の体積であり、次式で与えられる：

$$\begin{aligned} \Delta v_{Rr} = & \frac{2\pi}{3} [(R+\Delta R)^3 - R^3] (1 - \cos\phi) \\ & + \pi (r+\Delta r)^2 [x'_B - (R - \Delta r + \Delta x)] \\ & - \frac{\pi}{3} \{ [x'_B - (R+r+\Delta x)]^3 + (r+\Delta r)^3 \} \\ & + \frac{\pi}{3} \{ [x_B - (R+r+\Delta x)]^3 + r^3 \} \end{aligned}$$

Fig. 3 Particle size distribution of cement powder

$$+ \pi \theta^2 (x_B - x'_B) - \frac{\pi}{3} (x_B^3 - x'^3_B) - \pi r^2 [x_B - (R + \Delta x)]$$

[15]

水和反応に伴う系の空隙率は式[13]を式[3]に代入することにより求められる。また、系の空隙分布は式[13]を用いることで計算される。

3. 実験

実験に用いたセメントは、セメント協会(Japan Cement Association)製 研究用普通ポルトランドセメントで、エーライト、ビーライト、アルミネートおよびフェライト相の組成比はそれぞれ59%、16%、10%および9%である。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の原液を用意した。

ポルトランドセメント所定の水分粉比(0.4、0.5、0.6)で10分間手練りして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エーライトに対し各1mass%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。

細孔量の測定については、所定の水和時間後の硬化体を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測定を行った。

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ったが、発熱量の測定結果から反応率 $1 - \alpha$ を求めた²⁸⁾。

4. 数値計算

セメント粒子の粒度分布 $f(r_i)$ をFig. 3に示す。今回用いた試料の場合、水セメント比0.4では粒子系の初期充填時の空隙の体積(水量の臨界値とよぶ)よりも水量が多くなるため、個々の近接表面間距離 Δx_{ji} もその分だけ増大する。式[4]によって Δx_{ji} の平均値を求め、近接表面間距離分布を決定することで、式[13]により空隙分布を求め、さらに式[3]に基づいて空隙分布の水和時

Fig. 4 Comparison of calculation and experimental results in terms of time dependence of void fraction of cement at various W/C values

間 $t[h]$ 依存性の数値計算を行った。計算は式[13]に基づくが、水和が進んで水和反応膜が隣接粒子の水和反応膜と幾何学上重なるときには、その重複する部分については、その体積分を空隙に入れて空隙体積を埋めるものと仮定して計算した。

空隙分布の積算値から空隙率を計算した結果をFig. 4に示す。計算値は、水セメント比0.5以上では実測値とよく一致するが、0.4では実測値よりもやや低い傾向にある。これはゲル水の影響であると考えられるが、この詳細については検討中である。

空隙率を求めるために用いた空隙分布の一例として、水セメント比 $W/C=0.4$ の場合についてFig. 5に数値計算の結果を示す。左列は空隙分布、右列は積算空隙度で、最大値が空隙率になる。グラフの横軸は空隙分布における個々の空隙の体積である。空隙の頻度が最大となる体積は、水和初期ではおよそ $0.2\mu\text{m}^3$ であるが、10時間後、50時間後および500時間後では、それぞれ $0.13\mu\text{m}^3$ 、 $0.06\mu\text{m}^3$ および $0.02\mu\text{m}^3$ 程度へと減少してゆく。

それに伴って、空隙の体積は10時間後あたり(発熱速度のピークに相当する時間)を境に急激に減少に転じることがわかる。

5. まとめ

任意の粒度分布と水セメント比をもつセメント粒子系の空隙体積分布を求める理論式を拡張することで、水和反応を考慮した空隙体積分布の時間依存性の数値計算を行った。この結果から空隙率を計算し実測値と比較したところ、計算値と実測値が比較的良好に一致した。

また、計算値では水セメント比が臨界値に近くなるほど空隙率が低下する傾向がみられた。この現象はゲル水の影響であると考えられるが、今回の計算ではゲル水の影響は考慮していない。より低いセメント比(0.3以下)

Fig. 5 Calculation results of time dependence for the void volume distribution of cement in hydration reaction. The left column is the frequency distribution of the void volume, and the right column is the cumulative frequencies of the distribution

ではゲル水の影響が顕著になると考えられるが、この解析については今後の課題である。

参考文献：

- 1) C. Lian, et al. : The relationship between porosity and strength for porous concrete, Construction and Building Materials, Vol. 25, pp. 4294-4298 (2011)
- 2) 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, pp. 790-795 (1986)
- 3) P. Navi and C. Pignat : Tri-Dimensional Simulation of Microstructural Development of Cement Paste during Hydration, Micromechanics of Concrete and Cementitious Composites, pp. 147-158 (1993)
- 4) D. B. Bentz and E. J. Garboczi : Percolation of Phase in a Three-dimensional Cement Paste microstructural Model. Cem. Concr. Res., Vol. 21, pp. 325-344 (1991)
- 5) D. B. Bentz : Three dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, pp. 3-21 (1997)
- 6) Bentz, D. P., Modeling cement microstructure : Pixels, particles, and property prediction, Material and Structures, Vol. 32, pp. 187-195 (1999)
- 7) van Breugel, K : Numerical Simulation of Hydration and Structural Development of Cement-Based Materials : Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi. pp. 22-27 (1992)
- 8) van Breugel, K., : Simulation of hydration and for-

- mation of structure in hardening cement-based materials, Ph. D. thesis, TU Delft (1991)
- 9) K. van Breugel : Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph. D. thesis Revised version of the author's PhD-Thesis 2nd ed., TU Delft (1997)
 - 10) E. A. B. Kundurs, Simulation of volume changes in hardening cement-based materials, Ph. D thesis, TU Delft (1997)
 - 11) E. J. Garboczi and D. P. Bentz : Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete. *Journal of Material Research*, Vol. 6, pp. 196-201 (1991)
 - 12) 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)
 - 13) 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、pp. 203-215 (2000)
 - 14) 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, pp. 91-126 (2003)
 - 15) 石田哲也ほか：微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮、乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討、土木工学論文集、Vol. 37、pp. 111-121 (1997)
 - 16) 下村匠、前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル、土木学会論文集、Vol. 28、pp. 35-45 (1995)
 - 17) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織および空隙構と物性の関係に関する研究、慶応大学学位論文 (1993)
 - 18) 後藤孝治、魚本健人：ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達のモデル化、土木学会論文集、Vol. 28、pp. 203-211 (1995)
 - 19) 藤倉裕介、大下栄吉：水和反応と構成相の粒度分布に基づくセメント硬化体の空隙構造モデル、土木学会論文集 E、Vol. 66(1)、pp. 38-52 (2010)
 - 20) 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)
 - 21) 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)
 - 22) 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、pp. 53-57 (1974)
 - 23) T. C. Powers : Chemistry of Cement. *Proceedings of the 4th International Symposium*. Washington, Vol. 2, p. 577 (1962)
 - 24) 五十嵐心一ほか：水和反応の進行にともなうセメントペースト構成相の空間分布構造の変化、土木学会論文集 E、Vol. 63、pp. 444-458 (2007)
 - 25) Berryman J. G. and Blair S. C. : Use of digital image analysis to estimate fluid permeability of porous materials : Application of two-point correlation functions, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60(3), pp. 1980-1938 (1986)
 - 26) Y. Aikawa, et al. : Fundamental Theory of Void Fraction of Cohesive Spheres with Size Distribution and Its Application to the Multi component mixture System, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 120, pp. 21-24 (2012)
 - 27) 相川豊ほか：粒度分布を考慮したセメントペースト中における水分の体積分布および粒子間距離分布に関する幾何学的考察とその数値解析、セメント・コンクリート論文集、Vol. 72、pp. 197-203 (2018)
 - 28) Y. Aikawa et al. : Dependence of the hydration rate of Portland cement on particle size distribution, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 122, pp. 810-816 (2014)

GEOMETRICAL CONSIDERATION FOR TIME DEPENDENCE OF VOID DISTRIBUTION OF CEMENT IN HYDRATION REACTION

Yutaka AIKAWA^{*1}, Etsuo SAKAI^{*1} and Takafumi NOGUCHI^{*2}

*1 TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, School of Materials and Chemical Technology (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

*2 THE UNIVERSITY OF TOKYO, Department of Architecture (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)

ABSTRACT : In this paper we analyzed the change of void distribution and porosity in cement paste during a hydration process. In order to calculate the void distribution change, we used the analysis of the void distribution of cement particles depending on the size distribution and water-cement ratio. As a result, it became clear that, as the hydration reaction progress, the volume of the distribution decreased and the whole distribution slightly moved to small particle size region. By converting this result to the porosity of the system by calculation, in water cement ratio 0.4 or more, the consistency with the actual value of porosity was confirmed.

KEY WORDS : Cement powder, Particle size distribution, Hydration reaction, Void distribution, Porosity