

1 - 1 本研究の背景と目的

1 - 1 - 1 コンクリートの物性とセメント水和反応

一般に、コンクリートは骨格となる素材を結合材料で結合させた複合材料と定義される。この定義に対して、コンクリートの歴史は古く、これを発明したのはローマ人といわれており、橋や水道橋を造るためにコンクリートを使用していたようである^{1.1)}。しかし、コンクリートが構造物の建設に本格的に使用されるようになったのは、近代になってからである。これは、セメントが結合材料の重要な構成とし、18世紀に現代のセメントと同様のポルトランドセメントが発明され、セメント工場が最初にヨーロッパ各地で建設されるようになり、コンクリートは急速に普及した。

コンクリートに要求される物性は、時代のニーズに対応して日々高性能化している。必要な物性を持つコンクリートの構造物はコンクリートの設計・施工法によって制御される。つまり、コンクリートの材料やその組み合わせを適切に選定することが重要であるが、コンクリートを施工する時にコンクリートが受ける様々な作業に十分な注意が払わなければ、設計の目標の達成は難しい。フレッシュコンクリートの流動性はこれらの作業に大きな影響を与える^{1.1),1.2),1.3)}。そのため、信頼性の高いコンクリートを設計する段階で、要求されるフレッシュコンクリートおよび硬化後の諸性質を考慮することが重要である。

コンクリートは、一般に水、セメント、骨材等からなる。前述のように、骨材はコンクリートの全体積の70~80%を占め、コンクリートの骨格素材となり、水とセメントはコンクリートの結合材料となる。一般にはコンクリートの結合材料をセメントペーストと呼ぶ。フレッシュコンクリートおよび硬化後の諸性質は、基本的に使用材料やその組み合わせに依存すると思われる。

コンクリートに用いられる骨材は主に天然の骨材であり、大きさによって細骨材と粗骨材に分類される。天然の骨材の品質は良好であり、セメントペーストより強度があり、高いアルカリの環境を除いてコンクリートの製造から使用期間に至るまでその品質は変わらない。骨材はコンクリートの乾燥収縮の低減、比重の制御、コストの低減などに大きな影響を与える^{1.4),1.3),1.5)}。その他、骨材の形状と寸法はコンクリートの流動性と硬化後の強度に影響を与えるが、その影響は限られる^{1.2),1.3)}。しかし、高強度コンクリートでは、骨材の性質がセメントペーストより低い場合があるため、適切な骨材の選定が必要となる^{1.6),1.7)}。

セメントを適量の水で練り混ぜると、糊状のようになり、しばらく流動状態を保っており、時間の経過とともに硬化する。セメントおよび水に骨材を加えて練り混ぜると、コンクリートとなる。コンクリートの流動性や硬化後の諸性質は、セメントの種類およびセメントと水との組み合わせによって大きく影響させる。コンクリートが流動性を持つため、そのフレッシュコンクリートをあらかじめ製作した型枠に打ち込んで、締固めや仕上げの作業を行うことができる。練混ぜ後の2~3時間のうちにコンクリートは流動性を失い、凝固し、凝結の時間を迎える。さらに時間の経過とともにコンクリートの強度が大きくなり、コンクリートが硬化する^{1.8)-1.10)}。コンクリートの流動性および硬化後の諸性質は、コンクリートの結合材料の品質に大きく関連している。

一般に、フレッシュコンクリートの性質や施工性を総合的に表す言葉としてはワーカビリ

チーがある^{1.1),1.11)}。ワーカビリティとは、材料分離を生じることなく、運搬、打込み、締固め、仕上げ等の作業が容易にできる程度を示すフレッシュコンクリートの性質を表している。施工性を容易にするためには、コンクリートの流動性を高くすることが必要である。コンクリートの流動性は、練混ぜ後のセメント粒子の分散性によって強く影響される^{1.3)}。従来の方法では、コンクリートの流動性を大きくするために単位水量を増加させるが、骨材が分離を起こしやすく、硬化したコンクリートの品質も低下する。近年、減水剤あるいは流動化剤が開発され、その添加をすることでセメント粒子をよく分散させることができる、しかも材料分離を生じることなく、コンクリートの品質は改善する。しかし、セメントの水和反応に影響を与えるため、減水剤、特に高性能 AE 減水剤を添加すると、大きなスランプロスが起る。これは減水剤を添加したコンクリートの最大の欠点である。そのため、フレッシュコンクリートの課題を解明するためには、セメントの水和反応の検討が必要である^{1.13)}。

セメントペーストの硬化は、文具糊のようにその中の水が蒸発することによって生じるのではなく、セメントの水和反応によってもたらされる。具体的な機構は、まずセメント粒子が水と接触すると、セメントと水との反応を開始し、この反応によって水和物が生じ、セメント粒子表面を覆う水和物の層が十分厚くなる。粒子同士が接着し始めると凝結の現象を生じ、さらに反応が進行することにしがたい、水和物が初めに水が存在していた空間を満たすことにより、セメントペーストの緻密化が進行し、コンクリートの強度が大きくなる。このようにして、耐久性を含めてコンクリートの硬化体に必要な物性が付与される^{1.1),1.8)-1.10)}。そのため、硬化したコンクリートの品質の向上に関しては、コンクリートの流動性と同様に、セメントの水和反応の検討も重要である^{1.14)}。

セメントの水和反応は発熱反応であり、水和熱が発生している。一般的なコンクリートでは水和熱そのものが問題にされることはないが、コンクリートの硬化過程でセメントの水和熱により生じる温度応力が構造物に温度ひび割れを発生させる場合が見られる。コンクリートの温度上昇に影響を与える要因は、セメントの種類や使用量、骨材の種類、部材断面の形状寸法、外気温の変動など多岐にわたっている。例えば、マスコンクリートあるいは高強度コンクリート用セメントでは、材齢初期に水和熱による温度上昇およびその後の温度降下が原因となって生じる温度応力による硬化体の温度ひび割れを防止するために、特に水和熱が低いことが要求される。したがって、水和熱によるコンクリートの早期劣化の防止に関しては、セメントの水和反応の検討も重要である。その他のコンクリートの劣化は、基本的にセメントの水和反応と関連していると思われる^{1.15)}。

前述のように、様々な課題に対して、信頼性の高いコンクリートを製造するために、セメントと水の間で起こる化学的機構と物理的機構を知ることが必要である。したがって、セメントの水和反応とは、セメントと水の間で起こる化学的機構の進行と物理的機構の変化である。セメントの水和反応とコンクリートの諸性質の関係を図 1.1 に示す。セメントの水和反応を制御することによってコンクリートの物性を向上することができる。そして、コンクリートの物性を予測するために、「水和反応速度のような化学的な面」ならびに「組織形成のような物理的な面」を同時に考慮するモデルに関する研究が工学上重要な課題となっている。そこで、本研究は、その課題を解明する目的でセメントの水和反応と組織形成モデルを検討したものである。

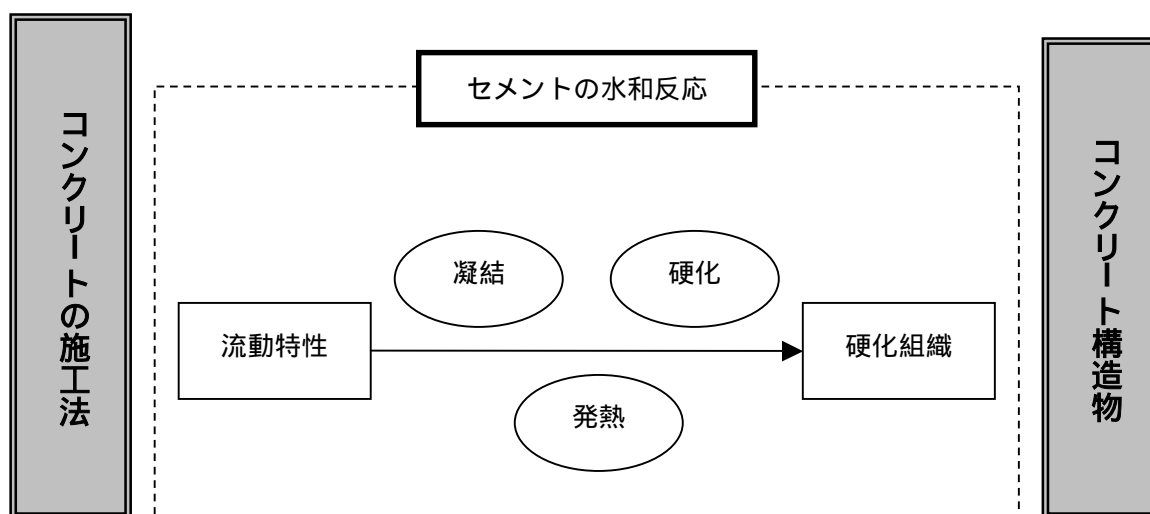


図 1.1 セメントの水和反応と諸性質に関する概念図

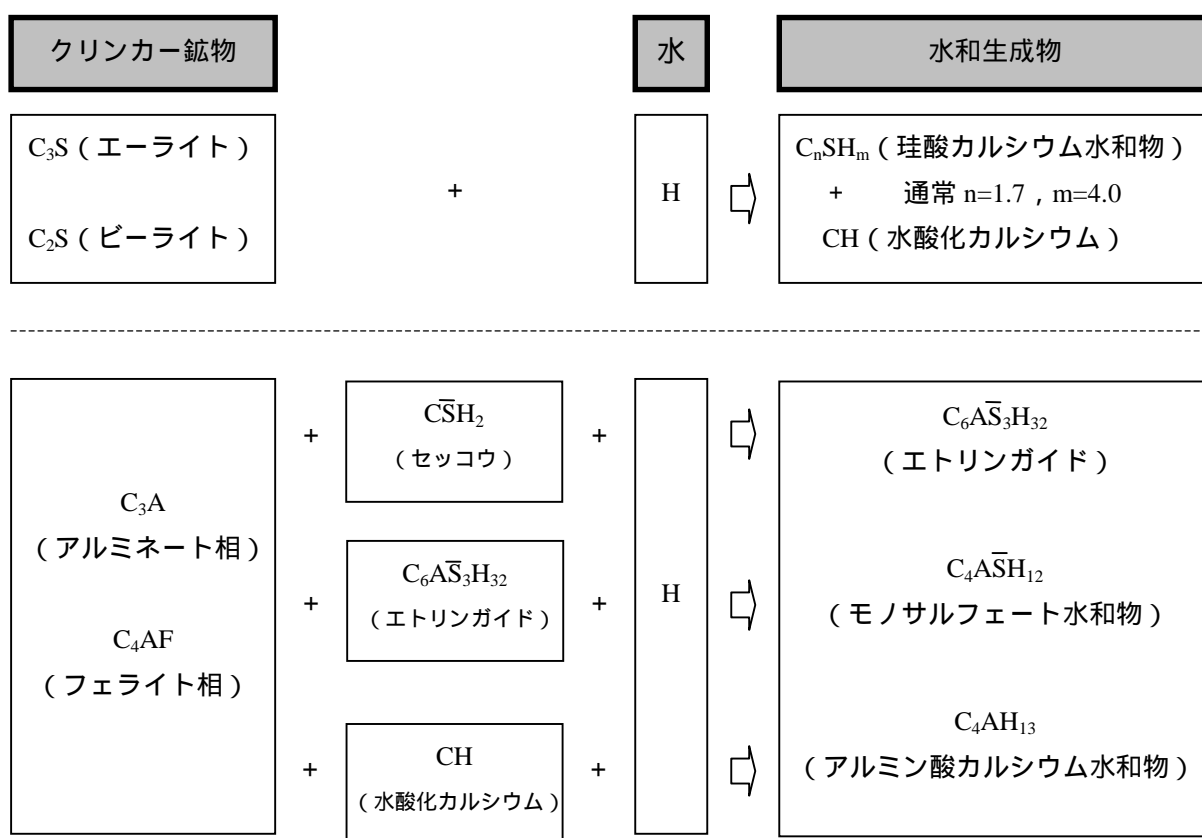
1-1-2 セメントの水和反応と組織形成モデルにおける課題

ポルトランドセメントのクリンカーをつくる時の主原料は、炭酸カルシウム (CaCO_3) を主成分とする石灰質原料と、二酸化珪素 (SiO_2) を多く含む粘土質原料であり、クリンカーの主要構成鉱物は、珪酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 以下に C_3S と記す) と珪酸二カルシウム ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 以下に C_2S と記す) である。粘土質原料には、酸化アルミニウム (Al_2O_3) や酸化鉄(完全酸化物は Fe_2O_3) も含まれているので、アルミン酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 以下に C_3A と記す) や鉄アルミン酸四カルシウム ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 以下に C_4AF と記す) も構成鉱物である。 C_3S , C_2S , C_3A および C_4AF はすべて結晶である。 C_3A および C_4AF は C_3S および C_2S の結晶の間に存在し、間隙質と呼ばれる。セメントを構成するそれらの鉱物の量はポルトランドセメントの種類によって異なる。

前述のように、実際にセメントのクリンカー中で C_3S に相当する鉱物は、異種成分として、 MgO および Al_2O_3 などを結晶構造中に取り込み 純粋の C_3S とは異なったところがあるので、これを「エーライト」と呼んでいる。他の鉱物についても同様で、 C_2S , C_3A , C_4AF に相当する鉱物は、それぞれ、「ビーライト」、「アルミネート相」および「フェライト相」である^{1.16)}。本論文でこれらは「クリンカー鉱物」と呼ぶ。

クリンカーは冷却された後、セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 以下に $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ と記す) とともに粉碎されてポルトランドセメントとなる。セッコウは C_3A による瞬結を防ぎ、凝結を調整するために添加されている。各種のポルトランドセメントは $0.0003 \sim 0.09\text{mm}$ 程度の粒子で構成されているが、その粒度分布は品種や製造設備によって異なる。粉碎されたセメントの粒子の形状は一般に非球状である。セメントの粒度分布や粒状は、コンクリートの流動性や硬化体の諸物性に大きな影響を与える。特に、高強度コンクリートの物性は、使用するセメントをより細かな粒度分布にして球に近い形状にすることにより改善される。しかし、この種のセメントを産業規模で製造する技術は現段階では完成されていない^{1.17)}。

このようなクリンカー鉱物で構成されているポルトランドセメントを水と練り混ぜると、クリンカー鉱物は水と反応し、自由水空間に溶解度の低い水和生成物を生成する。一般のポルトランドセメントの水和反応に関する概念図を図 1.2 に示す^{1.18)}。C₃S および C₂S の水和反応は化学量論的には類似しているが、反応速度は大きな相違があるとされている。一方、C₃A および C₄AF の間隙質の水和反応についても時間的な相違があるが、同様な水和反応過程の区分と分類がなされている。一般に、各クリンカー鉱物の反応速度は C₃A>C₃S>C₄AF>C₂S である。しかし、セメントは様々な原料からなるため、セメントのクリンカー鉱物は純粋な鉱物と多少異なる。そのため、セメントの水和反応と組織形成のモデルに関しては、反応速度の定義以外に各種のクリンカー鉱物の組成とその化学反応を正確に定式化することが必要である。



注意： C : CaO, S : SiO₂, H : H₂O, A : Al₂O₃, F : Fe₂O₃, \bar{S} : SO₃

図 1.2 ポルトランドセメントの水和反応の概念図^{1.18)}

図 1.2 をみると、C₃S および C₂S は、水と反応して結晶性の低い珪酸カルシウム水和物 (nCaO · SiO₂ · mH₂O, n=1.2 ~ 2.0 (通常 1.7 ~ 2.0), m=4.0, 以下に CSH と記す) を生成させ、同時に水酸化カルシウム (Ca(OH)₂, 以下に CH と記す) も副生させる。CSH の組成および形態は、材齢、水セメント比、養生温度などの養生条件により変化する。間隙質である C₃A および C₄AF はセッコウがとも存する場合、エトリンガイド (AFt) (3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O, 以下に C₆A \bar{S} ₃H₃₂ と記す) を生成させ、セッコウが消失すると未水和の間隙質とエトリンガイ

ドが再反応し、モノサルフェート水和物($AFm \times 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$,以下に $C_4A\bar{S}H_{12}$ と記す) が生成する。そして、エトリンガイドが消失すると未水和の間隙質は生成した水酸化カルシウムと反応してアルミン酸カルシウム水和物($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$,以下に C_4AH_{13} と記す) を生成する。それらの水和物の組成および形態は、材齢、温度、環境条件などにより変化しているが、その変化を定量化することは未解決な課題である。図 1.2 に示す化学反応式は安定な水和物の組成および形態を仮定することによって提案されたものである。

図 1.2 中の全化学水和反応式においては固体であるクリンカー鉱物が液体である水と反応して固体である水和生成物を生成する。このことは、セメント硬化体中の固相部分の割合が増加し、水が存在している空間を減らすことで硬化して強度が発現する。よって、水分の存在はセメントの水和反応の進行に大きく影響を与え、セメントの水和反応速度を定式化するために、その水の分布を定量化することが必要である。一般に、水の分布は硬化体の組織モデルを構築することによって定式化される^{1.19)-1.20)}。



図 1.3 セメント硬化体の組織の模式図^{1.10)}

セメント硬化体の組織の模式図を図 1.3 に示す^{1.10)}。セメント硬化体の構成は、水和生成物と未水和クリンカー鉱物の粒子と、この両者を満たした残りの自由水空間からなっているとみえる。さらに細かく調べると、種類、大きさおよび形態の異なる水和生成物から構成され、それらが互いに絡み合って析出した構造体であり、それらの間に現れる空間(空隙)は様々な径および形状を示し、存在場所も不均一である。なお、材齢の経過とともに、空隙部に水和生成物が析出し、セメントペースト硬化体を緻密化させる。これに伴い、空隙径分布も変化する。

一般に、セメントペースト硬化体の空隙には多量の毛細管空隙が存在する。この空隙の大きさは、最大径 $5\mu\text{m}$ 以下、最小径は数 nm までの幅広い範囲にある^{1.10)}。そして、CSH の結晶内にある空隙はゲル空隙である。ゲル空隙は CSH の生成量に応じて変化する。セメントの水和反応速度は基本的に毛細管空隙とゲル空隙にある水に大きく左右される^{1.19)}。そして、コ

ンクリートの耐久性はそれらの空隙に依存している^{1.10)}。このことから、毛細管空隙とゲル空隙の分布を予測するために、組織形成モデルが必要であると思われる。

空隙の大きさ・形状は、水和生成物の大きさ・形態、そしてその配置場所によるものである。走査電子顕微鏡の観察でセメントペースト硬化体中の水和生成物の形態、存在場所などを検討することができる。水和生成物の形態別の分類を表 1.1 に詳細に示す^{1.10)}。CSH の形態は4種があり、Type I、Type II、Type III および Type IV に分類される。CSH はシリケートイオンの拡散が律速段階であるため、 C_3S および C_2S 粒子の近傍に生成し、その結晶粒界の近くおよび内側に密実な Type III および Type IV の CSH が、外側に疎な Type I および Type II の CSH が生成する。溶解析出反応により生成する CH は、カードハウス構造から材齢の経過とともに離れた空間に大きな結晶として生成する。間隙質 (C_3A , C_4AF) は、セッコウと反応してエトリンガイドを生成するが、セッコウの消失に伴いモノサルフェート水和物へ転化する。エトリンガイドの生成も CH と同様、溶解析出反応によるため、クリンカー鉱物の粒子から離れた空間に生成し、エトリンガイドは軸長数 μm の針状の結晶である。モノサルフェート水和物は十数 μm の板状の結晶で、カードハウス構造を形成する。結晶の大きさは、各イオン濃度および養生温度で変化する。水和生成物の形状はカオス的な形状であるため、その形状を定量化することが難しいのが現状である。

表 1.1 水和生成物の種類と形態^{1.10)}

水和生成物の種類	水和生成物の形態			水和生成物の大きさ
	初期 (数分)	中期 (数時間)	長期 (数日)	
CSH	Type II (網状)	Type I (繊維状)	Type III (等寸法状) Type IV (密実, 内部水和物)	1 μm 以下
CH	六角板状 (カードハウス構造)		六角板状 (積層構造)	板径 10 数 μm
AFt	針状			長辺数 μm 以下
AFm		六角板状 (カードハウス構造 積層構造)		板径数 μm 以下

上述のように、セメントの水和反応モデルを確立するために、各種のクリンカー鉱物の反応速度式および化学反応式を化学的な機構とし、セメント粒子の分散性、水分の移動、水和生成物の大きさ・形状、水和生成物の空間的な配置などを物理的な機構として検討することが重要である。しかし、セメントの水和反応は複雑な現象であり、微分方程式からその機構を表現することは限界があるため、新たな解析手法を検討することが必要である。

セメントの水和反応と組織形成モデルはすでにくつ提案があり^{1.19),1.21)-1.24)}。一般に、以下の条件を設定することによりセメントの水和反応と組織形成をモデル化している。

セメント粒子は4種のクリンカー鉱物からなる粒子である。

セメント粒子の形状は球形である。

セメント粒子は水中によく分散することである。

水和反応速度では、外部の水がセメントの粒子へ拡散(浸透)する機構により定まる。

水和生成物は元のセメント粒子を覆って配置する。水和生成物の体積は元のセメント粒子の体積の2.0~2.2倍である。

の条件により、セメントの水和反応速度式は一般に微分方程式で表される^{1.19),1.21)-1.23)}。この解は、実験結果を全体的に再現することができるが、これらのモデルは各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式および水和生成物の空間的な配置方法を考慮せず、セメント硬化体の組織を再現することは困難である。

近年実施されているセメントの水和反応と組織形成モデルに関する研究の目的は、セメント-水系の反応自体を解明することだけでなく、コンクリートの物性の予測までも検討している。そのため、組織形成の機構を表現することが必要である。

上述のように、組織形成の機構を表現するためには、各種クリンカー鉱物の水和反応速度式、化学反応式および水和生成物の配置方法を個々に定めることが必要である。水和生成物の生成率の算定に関しては、各種クリンカー鉱物や水和生成物の密度の設定が必要である。しかし、水和生成物の化学組成および密度が温度と湿度により変化するため^{1.26)}、現在は正確な化学組成および密度を定量化することが困難である。しかし、測定装置の進歩により、得られた実験結果は実際の物質の組成と近づくため、定量化した値と実際の値の誤差が小さくなると考えられる。このことは、セメントの水和反応モデルの再現性を確認するために、各種クリンカー鉱物と水和生成物の化学組成および密度を標準にすることが必要である^{1.27)}。

水和生成物の形状は一般にカオス的な形状であり、その形状を微分方程式で表現することが困難である。このため、セメントの水和生成物の解析手法はトップダウンでなく、ボトムアップの解析手法が必要である。近年、提案されているボトムアップの解析手法はいくつがあるが、セルオートマトン法(CA法)が最も有名な解析手法である^{1.28)}。セルオートマトン法を用いて、セメントの水和反応という複雑な現象を解明することは有効な手段と思われる。そこで、本研究は、セメントの水和反応と組織形成をシミュレートするために、セルオートマトン法の適用性、セルオートマトン法で表現する方法などを検討している。

今後の資源の有効利用に対して、ポルトランドセメントおよび副産物の組み合わせをコンクリートの結合材料として使用量が増加していくと予想される^{1.29)}。一般に、副産物の種類は高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフュームなどである。コンクリートを製造するときに、選択材料の種類が増えており、任意の条件に対応できるセメントの水和反応および組織形成モデルが求められる。そのため、各種のクリンカー鉱物および使用混和材の反応速度および化学反応式を個々に設定することによる複合水和反応モデルが求められると思われる。これも本研究における一つの目的である。

1-1-3 本研究の背景としての構造物のライフサイクルエンジニアリング(LCE)

コンクリートが鋼材と並ぶ構造材料の主役とし、20世紀に多くのコンクリート構造物が建設されたため、20世紀はコンクリートの時代であったともいわれる。今までにコンクリートは高い耐久性を有している構造材料と信頼されてきた^{1.30)}。

近年、コンクリート構造物に様々な問題が起こっている。メンテナンスフリーで「半永久的」な材料として信頼を得てきたが、コンクリートが危ないといわれてきている。また、最近では多くの研究結果およびコンクリート構造物の調査結果から、通常環境で経年とともにコンクリートの性能低下は避けられないことがわかってきている。したがって、コンクリートの信頼性は徐々に低下していく。コンクリートのクライシスとも呼ばれている^{1.31)}。

資源・エネルギーの有限性、地球環境の悪化という時代も到来している。最も深刻な地球問題とは、地球温暖化である。地球温暖化を防止するためには、CO₂などの温暖化ガスの排出を低減することが重要である。しかし、コンクリートの主要素材であるセメントの製造時に発生するCO₂の量は大きい^{1.29)}。また、コンクリートの解体に伴うコンクリート廃材の処分の問題もある。そのため、コンクリートは地球環境への負荷量が大きいと判断することもできる。

コンクリートは耐久性や地球環境との関連する課題があると認識されるようになってきている。このことは、コンクリートとしての構造材料にとっては厳しい状況になると考えられる。しかし、コンクリートに代わる新たな構造材料が出現する可能性は少なく、コンクリートが今後とも構造材料の主役の時代が続くことが予想される^{1.32)}。コンクリートの信頼性を向上させるためには、耐久性の高いコンクリートの設計・施工法に関する技術がより求められる。つまり、建設時点で耐久性の高いコンクリートとすることによって目標耐用年数以上までにコンクリート構造物の耐久性を保持することができる。高耐久コンクリートとすることによって地球環境負荷量、建設用資源、解体・処分に伴う問題などを低減することが可能になる。初期の建設コストが一般より高くても、メンテナンス費を低減することができるため、構造物のライフサイクルを通じたコスト（ライフサイクルコスト：LCC）は安くできる場合がある^{1.33)}。しかし、残念なことは、コンクリートの示方書にこの考え方はまだ反映されていない^{1.34)}。

近年、コンクリート分野における設計方法は仕様規定型から性能規定型に変えようとする動きが土木学会コンクリート委員会を中心に盛んに行われており、示方書の全体としては2005年を目途に性能規定型に改訂される計画である^{1.35)}。仕様規定型とは、材料・部材・構造物・施設などを造る際に要求する、特定の形状、構造、寸法、成分、精度、製造法、試験方法などの細部までを明示し、規定することである。また一方で、性能規定型とは、材料・部材・構造物・施設などに求められる性能を作り手に明示することを意味する。つまり、仕様規定型では、結果に至るプロセスまでも規定し、完成するものを特定しようとするのに対して、性能規定型は、結果に求める性能のみを明示し、完成物を特定しないのである。これにより、性能規定型は新たなコンクリートの開発技術を受け取ることが可能になる。さらに、構造物のコストをLCCの換算とするため、構造物のコストの低減を大きく期待することができる。

構造物のLCCとは、計画・設計、建設、維持・管理、解体撤去に至る土木構造物の一生を通してのコストである^{1.36)}。LCCの最適化・最小化を図る行為はライフサイクルエンジニアリング(LCE)と呼ばれる。図1.4に一般のLCEの流れを示す。図1.4により、構造物を建設するときに、建設コストの低減のみを図るのではなく、建設後の維持・管理や解体・処分にかかるコストなども含めて、全体として低減を図ることである。LCEは、供用期間中に構造物の安全性や性能がどのように変化するかを数値で評価するのが特徴である。構造物が経年

とともにどのように劣化するのかを予測して、その結果から補修にかかるコストを算定し、LCCに換算する。LCC評価をもとに、LCCの低減を考えた計画・設計を行うことができる。

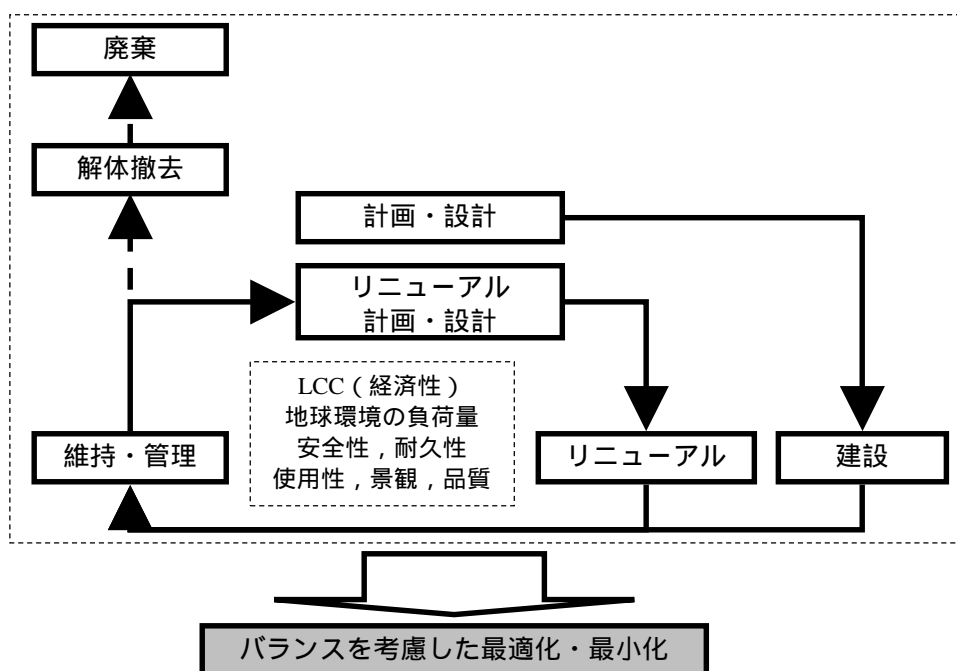


図 1.4 ライフサイクルエンジニアリング (LCE) の模式図

一般に、コンクリート構造物の安全性や性能はコンクリート自体の物性と緻密に関連している。耐久性を含めてコンクリートの物性は主にコンクリートの組織および空隙構造、すなわち骨材部分、セメントペースト部分および両者の界面部分の性質に依存される。したがって、必要な物性の改良に対して、基本的にセメントペーストおよび骨材とセメントペーストの界面の組織および空隙構造の制御を行うことが必要である。

コンクリートの劣化の原因をみると、主にコンクリートの物質移動、すなわちイオン透過性、透気・透水性（ガス・水）、コンクリートからの水分の移動による収縮、およびコンクリート中の凍結に分類される。コンクリートのイオン透過性に関するものはアルカリ骨材反応および塩害であり、透気・透水性に関するものは中性化（炭酸化）であり、水分移動による収縮は乾燥収縮とクリープであり、水分の凍結による現象は凍害である。これらの劣化はコンクリートの組織および空隙構造と緻密な関連があるといわれる。このため、図 1.5 に示すように、セメントの水和反応と組織形成モデルは LCE を考慮する設計・計画の基礎モデルになるといえる。

コンクリート構造物の LCE を考慮する計画・設計は、コンピュータ上でコンクリート使用材料の選定からコンクリートの性能が要求性能を満たすかどうかの照査を行うことが必要になる。コンクリートの性能を経時変化に予測する方法の流れを図 1.5 に示す。セメントの水和反応と組織形成モデルはコンクリート構造物の LCE に大きな影響を与えるため基礎的なモデルになる。今後、資源の有効利用に対して、セメントの使用量の一部を様々な副産物の材料で代替することが考えられ、使用材料の組み合わせを適切な選定するために、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確立することが必要である。

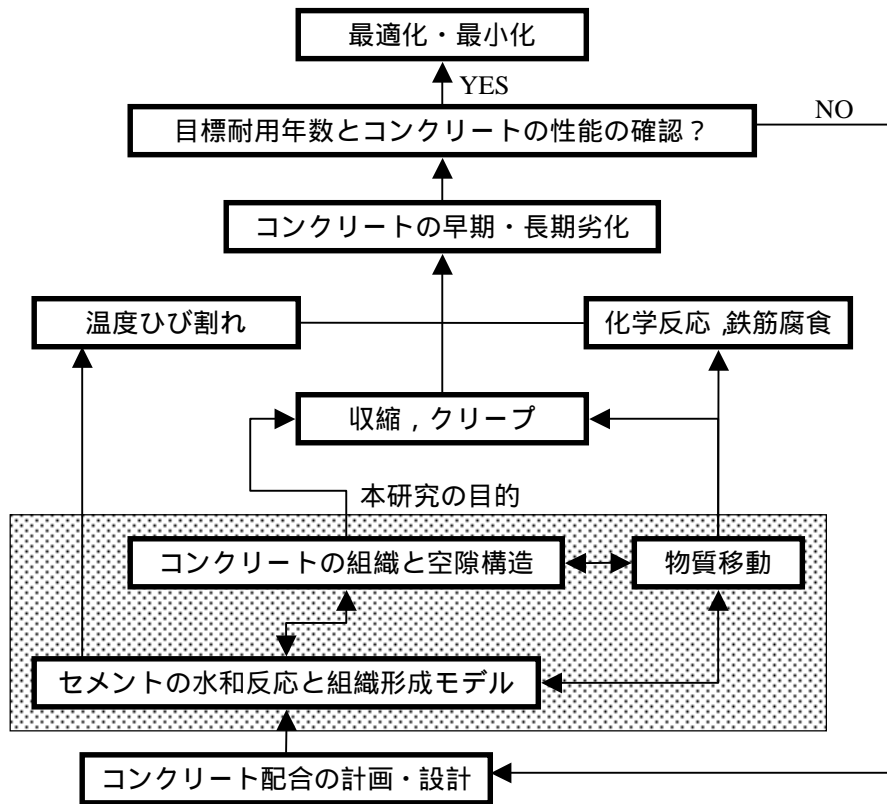


図 1.5 LCE を考慮する計画・設計

1-1-4 本研究の目的

以上に述べた背景のもと、本研究ではコンクリートの性能の予測のためのセメントの水和反応と組織形成モデルの検討を行う。以下の特徴を備えたセメントの水和反応と組織形成モデルの構築を目的とする。

コンクリートの使用材料，配合，養生条件の影響が考慮できる。

コンクリート構造物が置かれる環境条件を現実に近い形で考慮できる。すなわち，温度や湿度の変動が考慮できる。

水中でのセメント粒子間の相互作用の影響が考慮できる。

各水和生成物を空間的に配置することが考慮できる。

入力情報の簡便かつ合理的な同定が可能である。

上記の条件のうち および は，任意の環境下における実際のポルトランドセメントの水和反応速度と組織変化の予測手法が満たさなければならない基本的な条件である。すなわち，コンクリートの種類，構造物の種類および立地環境に構造物が置かれる環境条件を考慮し得る手法でなければならない。そして，任意の使用材料に対応できるように，ポルトランドセ

メントと混和材の相互反応を考慮できるようなポルトランド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。条件 は、フレッシュコンクリートの流動性は、硬化後の諸性質と密接な関連している。つまり、フレッシュコンクリートの性質はセメントの水和反応および組織形成に影響を与えるため、フレッシュコンクリート中のセメント粒子そして骨材の分散性を検討すること必要である。条件 は、セメントの水和反応および組織形成は複雑な現象であり、水和生成物を3次元の空間にランダムで配置させるための条件である。条件 は、提案する手法が実用的であるための条件である。使用材料の特性値は一貫性を持っていないと現実的な予測に適さないからである。

セメントの水和反応および組織形成モデルに関する研究の歴史は古く、いくつかのモデルがすでに提案されたが、セメントの水和反応の現象は複雑であるため、上記 ~ を前述するようなモデルの構築には至っていない。既存のセメントの水和反応の研究の目的は、主にポルトランドセメントの水和反応速度式を中心にして定式化してきた。ポルトランドセメントは4種の鉱物からなり、その水和反応速度を全体に定式化するため、各種の水和生成物の生成率を予測することができないが現状である。そこで、各種のクリンカー鉱物の水和反応を個々に定式化することが必要である。各種のクリンカー鉱物の水和反応速度を個々に設定することは、クリンカー鉱物の反応とクリンカー鉱物および水和生成物と他の材料との反応を表現することができるため、任意の使用材料に対応できるセメントの水和反応と組織形成モデルになると思われる。

セメント硬化体の組織形成を表現するためには、化学水和反応の計算以外に、その部分の変わり方を定めることが必要である。一般に、化学水和反応の計算を行う時に、未水和のクリンカー鉱物、水和物、空隙は体積で換算される。したがって、セメントの水和反応および組織形成モデルを3次元にすることが望ましい。そして、反応した部分と生成した部分の変わり方を設定するために、解析の対象としてセメントペーストまたはコンクリートの体積を決定し、そのセメントペーストは均一なセルからなると考える。セルはセメントペースト中の各部分を表している。そして、セルオートマトン法を適用することによって、水和反応過程に従って近傍則を定義し、未水和のクリンカー鉱物を表すセルから水和生成物を表すセルとなる行為を自動的に行うことができる。解析時間や精度は解析の対象およびそのセルの寸法によると思われる。

セメントペーストの寸法は最大のセメント粒子の直径を考慮して決定する。一般に、セメント粒子の直径は $0.3 \sim 90\mu\text{m}$ であるため^{1,37)}、必要なセメントペーストの寸法は $100\mu\text{m}$ 以上であると思われる。セメントペーストを微細にみると、表 1.1 のように水和生成物の最小の寸法は $1\mu\text{m}$ 程度であるが、空隙径は数 nm 程度であるため、実際に必要なセルの寸法は 1nm である。しかし、コンピュータのメモリの限界があり、解析時間も長くなるため、PCを使用して 1nm セルで解析を行うことは難しい。今後、コンピュータの進化によってこの解析を実現することが可能と思われる。本研究では、 $1\mu\text{m}$ セルで解析の方法論を検討することを目的としている。

以上の前提のもと、本論文は、上に掲げた目的の達成のための過程と、その成果の検証について述べたものである。

1 - 2 本研究の方法論と既往の研究の概観

1 - 2 - 1 本研究の方法論

本研究は、セメントの水和反応と組織形成モデルに関する開発を行い、その解析結果と実験結果の比較を提示するものである。本研究の成果は、将来的には任意の条件でコンクリートの性能を予測することを可能とするものと考えられる。優れたモデルは、単純な材料特性値の設定で任意の条件を対応でき、実験結果を正確に再現できるものと思われる。本研究の方法論は、既往の研究より様々な条件でセメントの水和反応機構を検討し、その結果を模式図にして水和反応速度を定式化し、組織形成を表現する。構築したモデルを確立するために、若干の実験により補完する。

セメントの水和反応と組織形成モデルにおいて入力すべき情報は、大きく分けて3種類となる。これらは、使用材料とその組み合わせ（配合）、養生条件と環境条件、セメント粒子の分散性である。これらの情報をもとに、任意の条件でセメントの水和反応速度および水和物の生成を経時的に算出することができ、セメント硬化体の組織を再現することもできる。さらに、コンクリートの物質移動を加えることで、コンクリートの性能を経時的に予測することが可能である。

図 1.6 は、本研究におけるセメントの水和反応によるセメント硬化体の組織のシミュレーション手法の概要を模式的に示している。シミュレーション手法は、各種のクリンカー鉱物の水和反応式および化学水和反応式を定式化し、生成した水和物の配置手法によるセメント硬化体組織を表現するモデルを用い、任意の条件に対応できる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構築するものである。

本研究で対象としたセメントはポルトランドセメントである。ポルトランドセメントの水和反応において、化学的性質は主にクリンカー鉱物の構成率によって定まる。一般に、この構成率はセメントの化学組成によって *Bogue* 式^{1.1)}で計算できる。一方、物理的性質はセメントの密度、形状および粒度分布である。実際のセメント粒子の形状は非球状であり、粒径の範囲は 0.3 ~ 90 μm である。本研究では、セメント粒子は球形と仮定し、粒度分布は *Rosin-Rammler* 式^{1.19)}により表現する。

セメントを水で練り混ぜると、セメント粒子が水中に良好に分散するとは思わない。一般に、いくつかのセメント粒子が凝集して1つの凝集構造になる^{1.38)}。この凝集構造は練混ぜ方法、セメントの種類、セメントの粒度分布などに依存している^{1.39)}。セメント粒子の凝集構造はコンクリートの流動性、および、その後の諸性質に大きな影響を与えると思われる。そこで、本研究では、様々なセメント粒子の凝集構造に対応するために、「セメントペーストのボックス」を提案する。本提案では、ボックス中にセメント粒子を自由に配置することができるため、様々なセメント粒子の凝集構造を配置することもできると思われる。これによって、セメント粒子の凝集構造の影響を考慮するセメントの水和反応と組織形成モデルを表現することができる。セメント粒子の凝集構造の機構とセメントの水和反応へのその影響を解明するために、実験的な検討も実施する。

第1章 序論

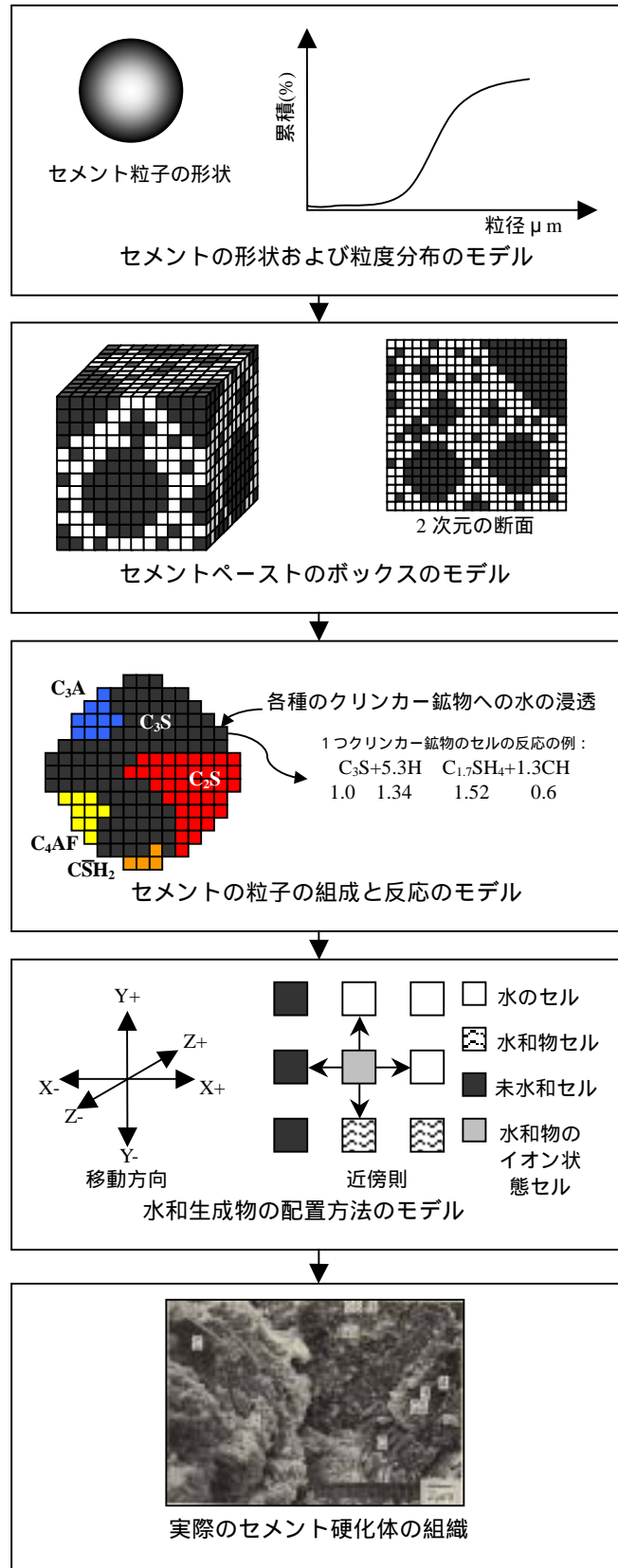


図 1.6 本研究の方法論

ポルトランドセメントは4種のクリンカー鉱物を有する。一般に、セメントはクリンカーとセッコウを粉砕したものである。しかし、各種のクリンカー鉱物のセメント中での分布を定量化することは難しい。そこで、本研究は、前述のように、セメント粒子の形状は球状であり、各粒子は各種のクリンカー鉱物の構成率によって構成されると仮定する。よって、セメントの水和反応を算出するために、各種のクリンカー鉱物の水和反応式を個々に定式化することが必要である。

セメント粒子と水が接触すると、粒子の外部にある水が粒子へ浸透し、同時にクリンカー鉱物と水との反応が生じると考えることが可能である。そこで、この考え方をういて各種のクリンカー鉱物を個々に定式化する。水和生成物を算出するためには、各種のクリンカー鉱物の化学水和反応を定式化することが必要になる。しかし、前述のように、水和生成物の組成が材齢、温度、水セメント比などによって変化している。一般に、安定な水和生成物の組成から各種のクリンカー鉱物の化学水和反応式を定める。なお、質量保存で化学水和反応式を計算するため、各種のクリンカー鉱物および水和生成物の密度を設定することが必要である。

セメント硬化体の組織を表現するために、水和生成物を空間的に配置する方法が必要である。そこで、本研究の方法論として、セルオートマトン法を用いて水和生成物を空間的に配置する。つまり、生成した水和物は最初には「溶出水和生成物のイオン」と設定し、あらかじめの定めた規則により正しい場所に配置する。

上述をまとめると、各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式、化学水和反応式、水和生成物の配置手法が本研究の方法論の「鍵」となっている。

1-2-2 セメントの水和反応と組織形成の機構に関する研究

ポルトランドセメントは4種のクリンカー鉱物からなるため、この水和反応機構は複雑な現象である。ポルトランドセメントの水和反応機構を解明するために、多くの研究者がクリンカー中の個々の純粋な鉱物に対して水和反応実験を行い、比較して検討してきた。具体的には、ポルトランドセメントと同様な環境で各種のクリンカー鉱物の水和反応速度と、水中のイオン濃度変化および水和生成物を経時的に測定し、実際のセメントの測定結果と比較して、ポルトランドセメントの水和反応機構を検討した^{1.40)}。

セメントあるいはクリンカー鉱物の水和反応速度を推定するために各種の方法がある。各種のクリンカー鉱物の水和熱の測定結果により、一定のクリンカー鉱物から一定の水和物が生成する場合には、反応と水和熱とは比例することになるため、セメントあるいは各クリンカー鉱物の水和発熱速度を測定することでセメントの水和反応速度を推定することが多い。この測定方法の利点は初期材齢の水和反応速度を経時的に測定することができることである。他の測定方法としては、結合水量の測定、X回折法による各クリンカー鉱物の残存量の測定、水酸化カルシウムの生成量の測定などがあり、経時的な測定を行うとセメントあるいはクリンカー鉱物の水和反応速度を推定することができる^{1.41)}。

水和生成物の形成を検討するために、水中の各種のイオン濃度を経時的に測定することが必要である。時間経過による濃度の変化は、各種のイオンの溶出量と水和物の消費量の差を表しており、濃度の減少は、他イオン種との会合による析出あるいは他の水和物に取り込ま

れたことを示す．例えば， C_3S から水中への溶出分と CSH ， CH の生成に用いられる消費分とのイオン量の差より，時間経過に伴う Ca^{2+} イオンおよび OH イオンの増加とシリケートイオンの減少が見られる^{1.42)}．

走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から水和生成物の種類・大きさ・形態を分類することができる．この主な結果を表 1.1 に示す．また，走査電子顕微鏡による観察結果から水和生成物の配置場所を定めることもできる． CSH は元の粒子の位置に存在し， CH ， AFt および AFm は元の粒子から離れた場所に存在する．このことは， CSH はトポ化学反応によって生成され， CH ， AFt および AFm は液相反応によってされることを意味している．

化学水和反応式を定めるために，水和生成物の化学式を設定することが必要である．一般に，SEM と EPMA，X 線回折法などを用いた検討が行われている． CSH 以外の水和生成物は結晶であり，X 線回折により結晶の形状および組成を検討することができる． CSH は非結晶であり，その形態は材齢，温度，水セメン比などにより変化する．SEM と EPMA による Ca/Si モル比の測定は 1.2~2.0 であり，ポルトランドセメントでは 1.7~2.0 である．時間と Ca/Si モル比の関係を定量化することが難しいため，ポルトランドセメントにおいて CSH の Ca/Si モル比は 1.7 と仮定することが多い^{1.25),1.43)}．その他の水和生成物の化学式は，安定な水和生成物の組成を定めるものであり，各種のクリンカー鉱物の化学反応式を定まることができる．

セメントの水和反応が進行するためには，セメントと水が接触するとその後はさらに水を未水和セメント粒子へ補給することが必要である．セメントの水和反応の機構は，セメント粒子への外部水の拡散および外部へのセメント粒子からの水和物イオンの拡散と等しいと判断することが妥当である^{1.19)-1.23)}．この考え方を適用すると，水和反応期間が 2 つに区別される．すなわち，化学反応期間と拡散律速期間である．化学反応期間はセメントが水と接してからある期間まで直接の反応が生じる．拡散律速期間は化学反応期間の後で外部水が水和生成物を拡散することによって反応が生じる．この 2 つ反応期間はクリンカー鉱物への水の浸透速度によって表現される．本研究では，この考え方で各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式を個々に定めている．

1 - 2 - 3 セメントの水和反応速度モデル

本研究におけるポルトランドセメントの複合水和反応速度式の方法論が図 1.7 のように示されている．各種のクリンカー鉱物の粒子が水と反応して，その水和生成物は元の粒子の内部や外部に形成されている．各種のクリンカー鉱物の水和反応速度式は，外部水と新たに生じた水和物が逆向きに相互浸透する速度と，未水和粒子表面での化学反応速度の双方により構成されることが妥当であろう．具体的には，既往の研究から各種のクリンカー鉱物およびセメントの水和反応機構を検討し，この検討の結果に従って水和反応速度式を定める．

C_3S および C_2S の水和反応過程は，本質的に類似すると考えられるが， C_3S の反応速度は C_2S より速いとされている．両者は，水と反応して結晶性の低い CSH を生成し，同時に CH も副生する． CSH は元の粒子の場所の内部と外部に水和物を形成し， CH は元の粒子から離れた場所に外部水和物を形成する． C_3S および C_2S の水和反応機構では，粒子が水と接してから反応速度が速く，粒子の回りに水和生成物が徐々に厚くなり，未水和の表面への外部水の移動が遅くなるため，反応速度も遅くなる．したがって， C_3S および C_2S の水和反応速度

は、既存のセメントの水和反応速度のように、水和反応期間を2つに分けて粒子への水の浸透速度によって表すことが可能である。

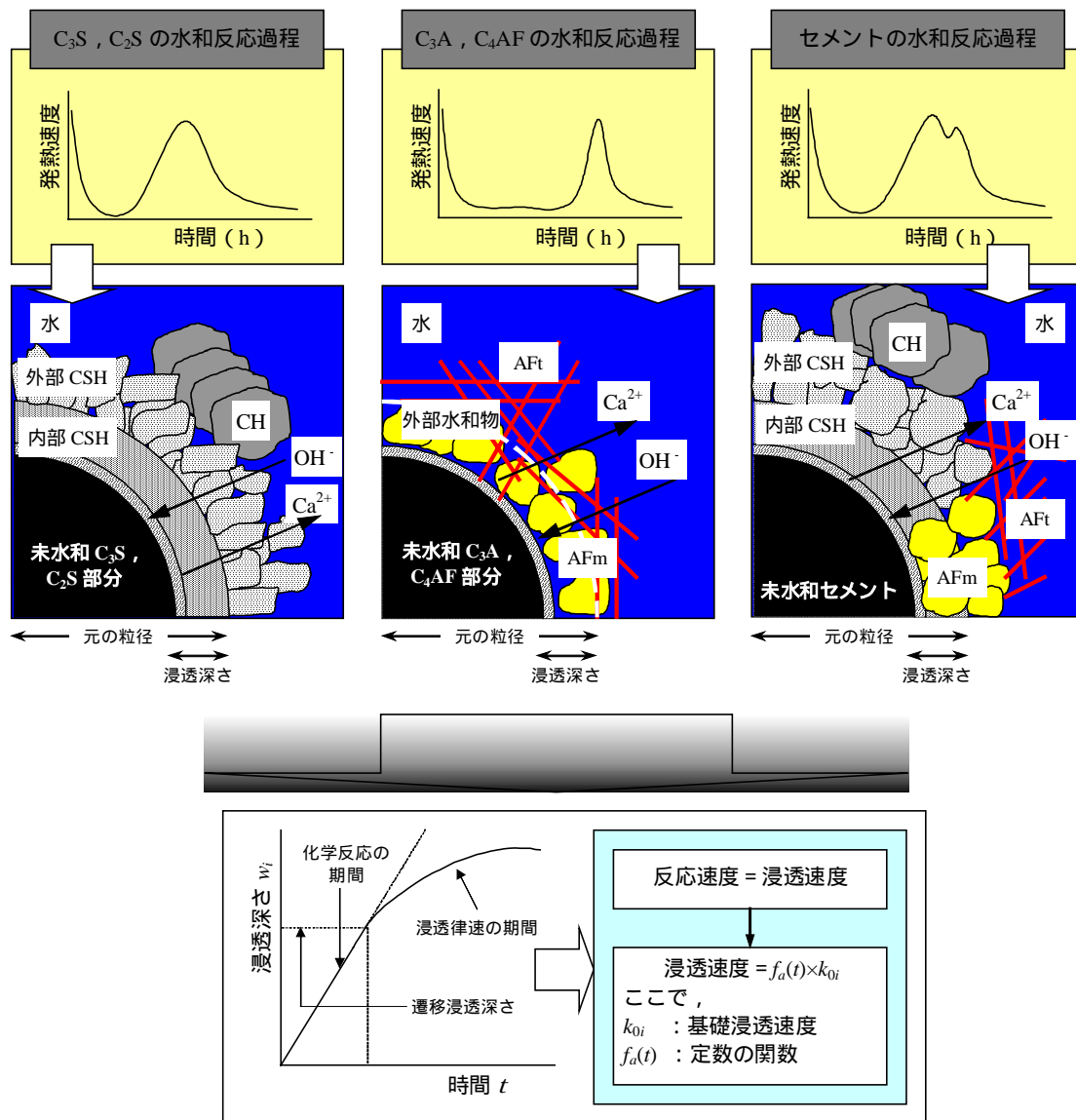


図 1.7 ポルトランドセメントの複合水和反応速度式の方法論の概念

一方、間隙質である C_3A および C_4AF の水和反応についても C_3S および C_2S と時間的な相違があるが、 C_3S および C_2S と同様な水和過程の区分と分類がなされる。セッコウがとも存する場合、AFt が生成され、セッコウが消失すると AFt と未水和の間隙質が再反応して AFm が生成する。 C_3A および C_4AF の水和反応と組織形成は、液相反応のみが起こるものである。生成した AFt や AFm が C_3A および C_4AF の粒子の回りに存在し、水和反応速度を制御すると思われる。よって、 C_3A および C_4AF の水和反応速度は、 C_3S および C_2S と同様に表すことが可能である。

本研究では、セメント硬化体の組織を表現するために、セメント粒子は各種のクリンカー鉱物からなるとしている。セメント粒子中における各種のクリンカーの水和反応速度は前述した単独のクリンカー鉱物の水和反応速度と等しいと思われる。生成した水和物の配置手法も単独のクリンカー鉱物の機構と同様である。セメントの水和反応と組織形成モデルに対して、本研究が提案する手法は水和反応過程によるものであるともいえる。

計算を単純にするために、粒子の形状は球状と仮定する。図 1.7 より各種のクリンカー鉱物における発熱曲線および水和生成物の形成は類似すると判断することが可能である。また、水和反応速度は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。セメントの発熱曲線より、セメントの水和反応速度は最初には速いが、その後、その速度が緩やかに遅くなる。そのため、粒子への水の浸透速度式は 2 つの期間に区別され、化学反応期間と拡散律速期間である。なお、セメントの水和反応速度は様々な影響を受けるため、それらを定量化することが必要である。

セメントまたは各種のクリンカー鉱物は基礎浸透速度 (k_{0i}) を有すると仮定する。基礎浸透速度は温度に依存し、 $\mu\text{m/h}$ の単位で表される。そして、その基礎浸透速度は時間 t における様々な影響 ($f_a(t)$) によって減少していく。セメントの水和反応速度式を表現するために、クリンカー鉱物 i の浸透速度式は式(1.1)のように与えられる。

$$\frac{dw_i(t+dt)}{dt} = f_a(t) \times k_{0i} \quad (1.1)$$

ここに、 dt はステップ時間(h)、 dw_i はステップ時間 dt におけるクリンカー鉱物 i への水の浸透深さの増加(μm)である。

各種のクリンカー鉱物の水和反応速度に与える因子は、水セメント比、水和生成物の厚さ、温度、粒子間の相互作用、空隙中の相対湿度である。その影響の定式化については第 2 章で記述する。

1 - 2 - 4 セメント硬化体の組織形成モデル

ポルトランドセメントの水和反応過程に伴う組織形成の概念図を図 1.8 に示す。ポルトランドセメントの主要鉱物は、 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF とセッコウからなり、水と反応し、水和物として CSH、CH、AFt、AFmなどを生成する。この過程は、早期において C_3A および C_4AF とセッコウの反応によって AFt が生成され、中期において C_3A および C_4AF の反応が進行し、AFt から AFm になる。 C_3S および C_2S の反応より CSH と CH が生成され、その生成速度は速い、後期において粒子の水和生成物層が厚くなるため、水和反応速度が遅くなる。

各粒子における水和物の配置場所により、各種のクリンカー鉱物の水和反応機構はトポ化学反応および液相反応の両方にとりながら進行していくことが明らかになる。前述のように、 C_3S および C_2S においてトポ化学反応と液相反応が生じ、 C_3A および C_4AF において液相反応のみが生じる。従来の解析方法、すなわち微分方程式を用いて、トポ化学反応と液相反応にしたがって水和生成物を空間的に配置し計算することは難しいと思われる。なぜなら、これらの反応は複雑過ぎるためである。

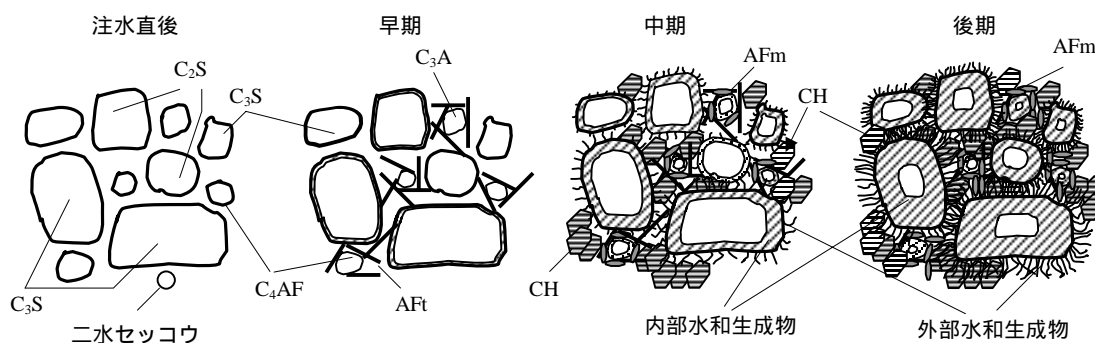


図 1.8 セメントペーストの組織形成モデルの模式図

セメントペーストを考える場合，セメントは粒度分布を有し，練混ぜ方法によって水中のセメント粒子の分散の状態が異なるため，水和反応速度および組織形成の結果も若干異なると予想される．セメント粒子の分散性と水和生成物の配置を考慮するとセメントの水和反応による硬化体の組織形成を 3 次元のモデルに表現することが望ましいと思われる．そのために，解析の対象として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．そして，水和生成物の計算および配置を容易とするために，セメントペーストの各部分を均一なセルに分けることが必要である．

セメントの水和反応は複雑な現象であり，水和生成物の形成がランダムに生じるとされる．一般に，セルオートマトン法は様々な複雑の現象を解明する手法であるため，この方法は未水和のセルから水和物のセルになるプロセスを簡単に定めることができると思われる．

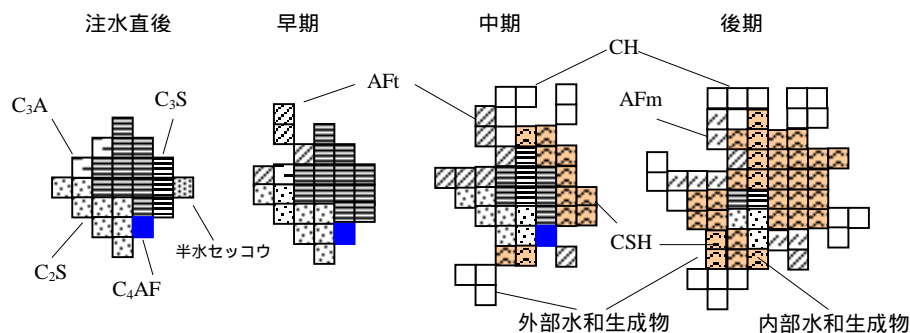


図 1.9 セルオートマトン法を用いた硬化体の組織形成モデルの概念図

図 1.9 に水和反応過程に伴うその 1 つの粒子の反応の概念図を示す． C_3A ， C_4AF は間隙物質でありセッコウは後から添加されたものであり，それらのクリンカー鉱物はセメント粒子の表面に設定される．それらは水と接し，早く反応が生じ，早期において AFt が生成する．水和反応が進行し，中期において C_3S および C_2S の反応より CSH と CH が生成する．水和生成物層が厚くなるため，後期において各種のクリンカー鉱物の反応が断続的に進行し，その反応速度が緩やかに低下していく．

各種のクリンカー鉱物の水和反応をセルの単位で計算するため，図 1.9 に示されたプロセス

第1章 序論

でセメント硬化体の組織形成を表現することができると思われる。

1 - 3 本論文の構成

図 1.10 は、本論文の構成を模式的に示したものである。第 1 章は序論であり、本研究の背景、目的、方法論について述べた。次に第 2 章から第 5 章は本論文の実質的な内容であって、水和反応速度と化学水和反応の定式化、水和生成物の算定モデル、セメントの分散性の機構とその影響を基づいてセルオートマトン法を用いた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ついて述べている。

第 2 章および第 3 章はポルトランドセメントの水和反応速度と化学水和反応の定式化について記述するものである。第 2 章では、まず既往の研究から様々な条件で各種のクリンカー鉱物の水和反応過程を検討し、この検討結果を用いて各種のクリンカー鉱物の水和反応速度を定式化し、使用定数の設定について述べている。第 3 章ではまず既往の研究から水和生成物のキャラクターを検討し、安定な水和生成物の形態を決定することにより各種のクリンカー鉱物の化学水和反応を定式化し、それらの式を用いた水和生成物の算定方法について記述している。

第 4 章はフレッシュ状態におけるセメント粒子の凝集構造または分散性の機構およびその影響を理論的・実験的に検討した結果について記述している。

第 5 章は第 2 章から第 4 章までが得られた結果および提案したモデルを基として、セルオートマトン法を用いたポルトランドセメントの複合水和反応と組織形成のモデルおよびその解析結果と実験結果の比較について述べている。

第 6 章は結論であり、得られた結果をまとめる。

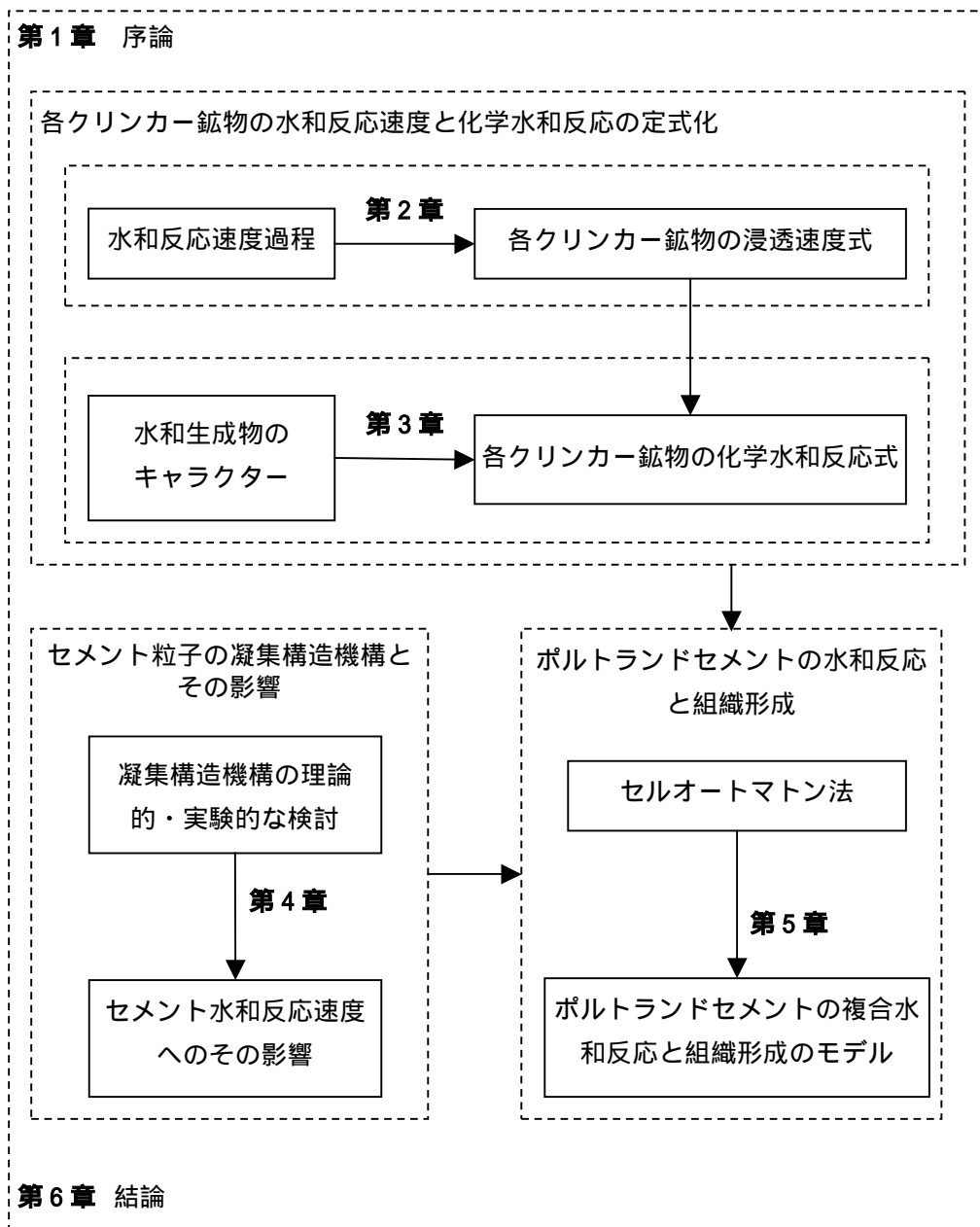


図 1.10 本論文の構成

第1章の参考文献

- 1.1) 田澤榮一,佐伯昇(監訳): コンクリート工学 - 微視構造と材料特性 -, 技報堂出版, 東京, 1998
- 1.2) 内川浩: 優れる流動性を持つ高強度コンクリートのキャラクタリゼーションと材料設計その1, セメント・コンクリート, No.573, pp.62-68, 1994
- 1.3) 深谷泰文: セメントコンクリートの流動特性, わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp.5-19, 1993
- 1.4) セメント協会: C&C エンサイクロペディア, セメント協会, 116pp., 東京, 1996
- 1.5) セメント協会: C&C エンサイクロペディア, セメント協会, 118pp., 東京, 1996
- 1.6) 柳井修司, 大野俊夫, 瀬戸謙一郎, アグス・サントーサ・スジョノ: 高強度コンクリートの粗骨材の品質判定法に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.255-260, 1996
- 1.7) 内川浩: 優れる流動性を持つ高強度コンクリートのキャラクタリゼーションと材料設計その3, セメント・コンクリート, No.575, pp.56-65, 1995
- 1.8) 永嶋正久: 水和反応と凝結硬化, わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp.37-44, 1993
- 1.9) 高橋茂: 水和反応性生物と硬化組織, わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp.46-52, 1993
- 1.10) 羽原俊祐: コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp.78-84, 1993
- 1.11) セメント協会: C&C エンサイクロペディア, セメント協会, 143pp., 東京, 1996
- 1.12) 内川浩: 優れる流動性を持つ高強度コンクリートのキャラクタリゼーションと材料設計その2, セメント・コンクリート, No.574, pp.53-61, 1994
- 1.13) 名和豊春, 江口仁, 大島秀明: セメントの初期水和と流動性に関する一考察, セメント技術年報, Vol. 40, pp.55-58, 1986
- 1.14) 長滝重義監修: コンクリートの高性能化, 技報堂出版, 東京, 1997
- 1.15) 深谷泰文: セメントコンクリートの流動特性, 分かりやすいセメント科学, セメント協会, pp.5-21, 1993
- 1.16) 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, 1989
- 1.17) 内川浩: セメントの材料設計, セラミックス, Vol. 19 No. 5, pp.394-403, 1984
- 1.18) 後藤孝治: セメントコンクリートの反応モデル解析の研究について, コンクリート工学, Vol. 35 No. 2, pp.11-19, 1997
- 1.19) Breugel, K. van: Numerical Simulation of Hydration and Microstructure in Hardening Cement-Based Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 25 No. 2, pp. 319-331, 1995
- 1.20) 下村匠: 細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 東京大学学位論文, 1993
- 1.21) 友澤史紀: セメントの水和反応モデル, セメント技術年報, Vol. 3, pp.53-57, 1974
- 1.22) 近藤連一, 小玉正雄: 水和反応速度に関する考察, セメント技術年報, pp.77-82
- 1.23) 杉山央, 梶田佳寛: 非常拡散理論に基づくセメントの水和反応・組織形成モデル, Cement

第1章 序論

- Science and Concrete Technology , No. 53 , pp.50-57 , 1999
- 1.24) 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
 - 1.25) 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
 - 1.26) Taylor, H.F.W. , Mohan, K. , Moir, G.K. : Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Paste: I, Pure Portland Cement Paste , Journal of American Ceramic Society , Vol. 68 No. 12 , pp. 680-685 , 1985
 - 1.27) 日本コンクリート工学協会反応モデル解析研究委員会:セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム , 1996
 - 1.28) 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
 - 1.29) 田澤栄一委員長 : コンクリートライブラリー96 , 資源有効利用の現状と課題 , 丸善 , 1999
 - 1.30) 魚本健人 : 対策と今後の展望 , 土木学会誌 , Vol. 85 , pp.25-29 , 2000
 - 1.31) 小林一輔 : コンクリートが危ない , 岩波新書 , 東京 , 1999
 - 1.32) 梶田佳寛 : 構造物の高性能を目指す 21 世紀のコンクリート技術 - 建築の立場から - , コンクリート工学 , Vol. 39 No. 1 , pp.11-16 , 2000
 - 1.33) 岸利治 : 耐久性能 - 土木構造物 , コンクリート工学 , Vol. 39 No. 1 , pp.43-46 , 2000
 - 1.34) 長滝重義 : 材料の過去・現在・未来 , 土木学会誌 , Vol. 85 , pp.13-14 , 2000
 - 1.35) 前川宏一 : 改訂の動向・経緯 , 土木学会誌 , Vol. 85 , pp.30-31 , 2000
 - 1.36) 建設大臣官房官庁営繕部 : 建築物のライフサイクルコスト , 建築保全センター , 2000
 - 1.37) セメント協会 : C&C エンサイクロペディア , セメント協会 , 80pp. , 東京 , 1996
 - 1.38) 加藤佳孝 , 魚本健人 : セメントペーストの凝集構造がブリーディング現象に与える影響 , 土木学会論文集 , No. 592/V-39 , pp. 121-129 , 1998
 - 1.39) 吉岡一弘 : セメント粒子の凝集構造に及ばず鉱物組成ならびに練混ぜ方法の影響 , 広島大学学位論文 , 1999
 - 1.40) Taylor, H.F.W. : Chemistry of Cement Hydration , 8th International Congress on the Chemistry of Cement , Vol. I , pp. 82-110 , 1986
 - 1.41) 笠井芳夫 , 池田尚治 : コンクリートの試験方法 (下) , 技術書院 , 東京 , 1993
 - 1.42) セメント協会 : C&C エンサイクロペディア , セメント協会 , 36-38pp. , 東京 , 1996
 - 1.43) Tennis, P.D. and Jennings, H.M. : A Model for Two Types of Calcium Hydrate Silicate in the Microstructure of Portland Cement Pastes , Cement and Concrete Research , Vol. 50 , pp. 855-863 , 2000