

### 2-1 はじめに

セメントの水和反応モデルを確立するために、水和反応速度を定式化することが重要であり、水和反応速度式を適用して、水和生成物や組織の変化を予測することが可能になる。水和反応速度を定式化することはセメントの水和反応モデルの基礎ともいえる。

セメントを水で練り混ぜると、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。このことは、セメントの水和反応はセメントと水との間に起こる化学反応および物理的な相互作用を意味している<sup>2.1),2.2)</sup>。よって、セメントの水和反応モデルを表現するために、化学反応的な面のみを考慮したのでは不十分で、物理的な面を同時に考慮しなければならないと思われる。

セメントの水和反応モデルを確立するために、セメントの水和反応過程を明確にすることが必要である。セメントの水和反応過程を解明する情報としては、水和反応速度、水中の溶出イオン濃度の変化、生成した水和物の種類・形態、硬化体の物性の変化などである<sup>2.3)-2.13)</sup>。第2章では、既往の研究から各種のクリンカー鉱物における実験結果をまとめて、各種のクリンカー鉱物の水和反応過程を模式図にして各種のクリンカー鉱物の水和反応速度を定式化する。

セメントは粒度分布を有する。そのため、セメントペーストの水和反応は各粒子の水和反応の結果からなると思われる。セメント粒子の反応速度は粒子中のクリンカー鉱物の種類に依存すると思われる。本研究では、各種のクリンカー鉱物の粒子の水和反応速度を定式化する。ポルトランドセメントの水和反応速度は各種のクリンカー鉱物の粒子の水和反応速度の和である。

セメントの水和反応速度は、未水和セメント粒子の表面への外部の水の補給の速度あるいはセメント粒子から外部への水和生成物の移動速度と、未水和セメント粒子の表面における反応速度に依存すると思われる。したがって、その両者によってセメントの水和反応を表現するモデルが多い<sup>2.13)-2.19)</sup>。本研究も両者によって各種のクリンカー鉱物の粒子への水の浸透速度でセメントの水和反応速度を定式化する。このため、第2章では、セメントの水和反応過程に加えて、各種のクリンカー鉱物の粒子への水の浸透速度の導き方および使用定数の定め方を記述する。

## 2-2 ポルトランドセメントの水和反応

### 2-2-1 概要

セメントは、 $C_3S$ 、 $C_2S$ 、間隙質である  $C_3A$  および  $C_4AF$ 、とセッコウからなるものである。そのため、セメントの水和反応はクリンカー鉱物の構成率に依存する。

既往の研究より、水和発熱速度曲線、溶出イオン濃度の曲線および水和物の形態をまとめて、各種のクリンカー鉱物の水和反応過程を記述する。そして、セメントの水和反応には2つの反応がある<sup>2.11)</sup>。一つは「液相反応」と呼ばれ、未水和クリンカー鉱物が水と接触するとそれらのイオン成分を溶解し、過飽和溶液になると溶液中に水和物を生成させる。他の一つは「トポ化学反応」とよばれ、未水和クリンカー鉱物が溶液中に移行することなく未水和クリンカー鉱物の表面で直接水和反応が起こる。セメントの水和反応は、液相反応とトポ化学反応の両方の様式をとりながら進行している。本節では、水和反応過程に伴う液相反応およびトポ化学反応を用いて、各種のクリンカー鉱物の水和反応機構と組織形成を模式図にする。

### 2-2-2 各種のクリンカー鉱物の水和反応

各種のクリンカー鉱物の水和反応過程は異なるため、セメントの水和反応過程を同時に検討することが難しい。これを単純化するために、まず独立に水和している各クリンカー鉱物を検討する。セメントの水和反応過程はそれらの結果とクリンカー鉱物間の相互作用を考慮することによって記述することができると思われる。

本節には、既往の研究から各種のクリンカー鉱物を記述している。水和反応速度を定式化する前に、水和反応に関与する因子がどのように影響するかについての知識が重要であると思われる。

#### (1) エーライトおよびビーライトの水和反応

エーライトおよびビーライトの水和反応過程は本質的には類似すると考えられており、反応速度に大きな相違があるとされている。ここでは  $C_3S$  であるエーライトの水和反応の代表的な経時変化を図 2.1 に示す<sup>2.20)</sup>。図中には、水和に伴う発熱速度曲線、練混ぜ水中の  $Ca^{2+}$  イオンの濃度変化および水和生成物の観察結果を示す。

$C_3S$  の水和反応過程は、水和発熱速度曲線より A から E までの5段階に分類され、注水後2時間までの A、B 段階を Stage I、48時間までの C、D 段階を Stage II、それ以降の E 段階を Stage III と分類されている<sup>2.1),2.2),2.10)</sup>。各階段は次のような特徴を示している。

[ Stage I ]

A 段階 : 注水直後のきわめて短い時間内に、急速な反応が起こる。

B 段階 : 次の活発な水和反応の前の静止期であることから、潜伏期ともよばれ、ほとんど反応は進行しない。

[ Stage II ]

C 段階 : 活発な反応が行われる段階で、加速度的に水和反応が活発となる。

D 段階 : 反応速度が小さくなる減速段階である .

[ Stage III ]

E 段階 : さらに減速を続けながら , 水和反応は非常に小さくなっていく .

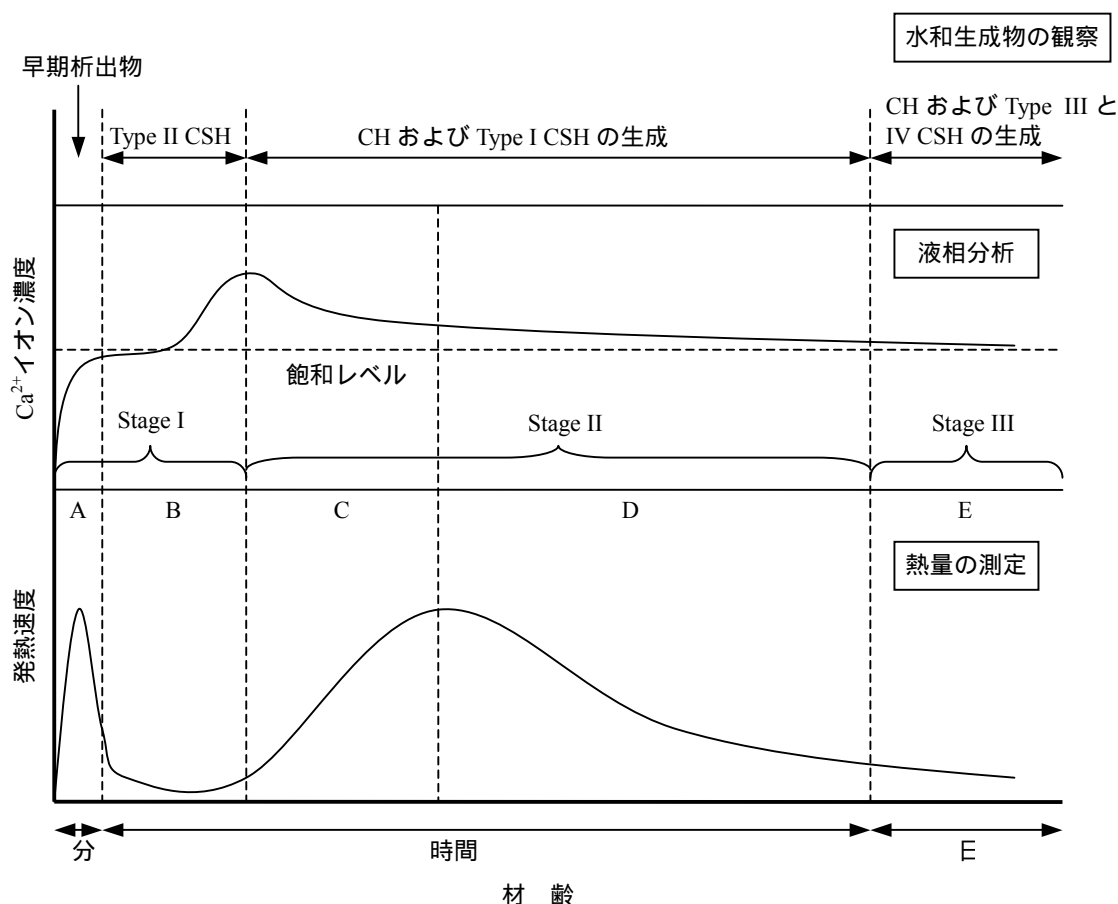


図 2.1 C<sub>3</sub>S の水和反応過程<sup>2.20)</sup>

Ca<sup>2+</sup>イオン濃度の変化や水和生成物の観察結果をみると ,Stage Iでは主としてC<sub>3</sub>S結晶からのCa<sup>2+</sup>イオンが放出され ,B段階の最後にCa<sup>2+</sup>イオン濃度がピークになり ,次いでC段階ではCHやCSHの生成が始まる .C段階の終わりには水和反応がもっとも活発化する .D段階では次第に反応が緩慢になり発熱量は低下するが ,D段階の最後においてもエーライトの反応率は約50%程度以下であり ,E段階においても断続的にエーライトの水和は進行する<sup>2.1),2.2)</sup> .

生成するCSHの形態は走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) による観察結果により分類されている<sup>2.20)-2.22)</sup> . CSH Type Iは繊維状 ,Type IIは長短尺状 ,Type IIIは等寸法状 ,Type IVは不定形の内部水和物と分類されている . 水和反応過程に伴うCSHの形態はStage IにおいてType II ,Stage IIにおいてType I ,Stage IIIにおいて内部にはType IV ,外

部には Type III である。

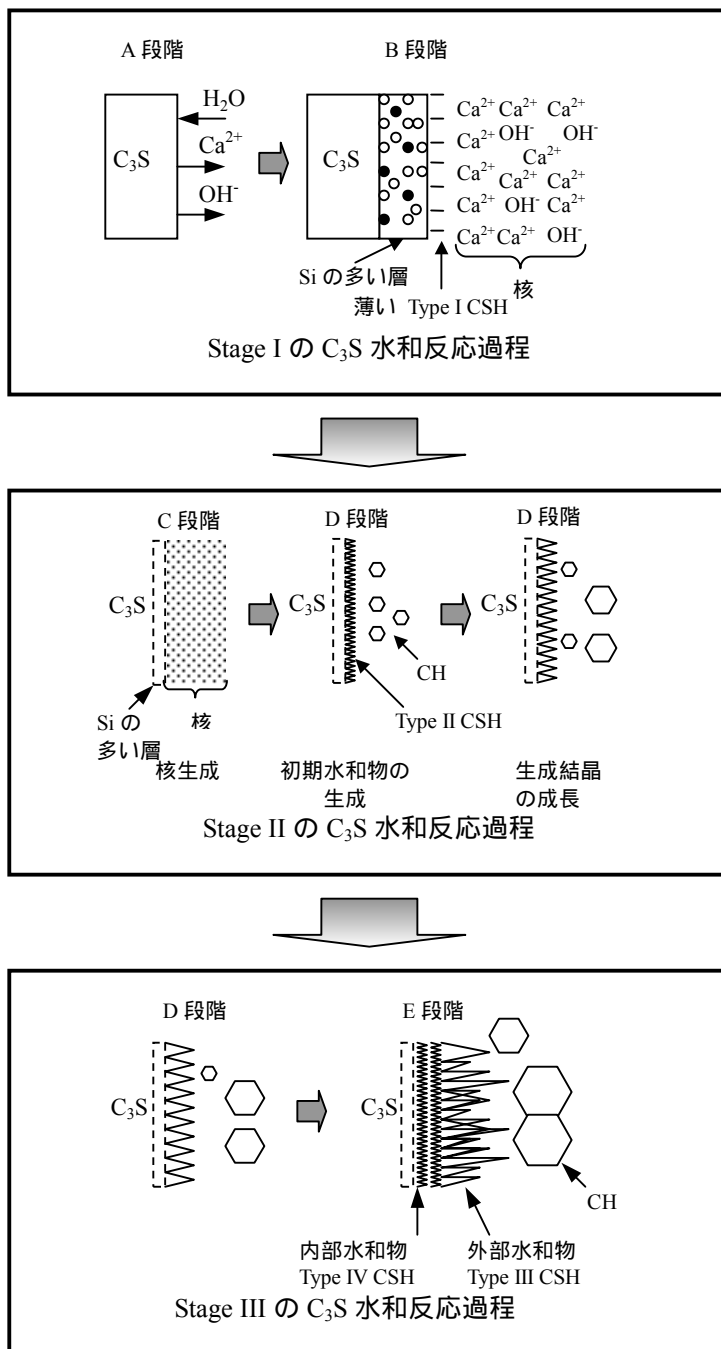


図 2.2  $C_3S$  の水和反応過程の概念図

図 2.1 より、水和反応過程における  $C_3S$  ペーストの液相および  $C_3S$  粒子表面の変化（水和物の生成）を微視的に示すと図 2.2 のようである。Stage I において、初期発熱を伴う A 段階では  $C_3S$  粒子への水分子の攻撃により  $Ca^{2+}$  イオンが液相中に移行し、B 段階では水和反応が休止しているように見えるが、液相への  $Ca^{2+}$  イオンの溶出と  $OH^-$  イオンの濃度増加も起こり、固相の  $C_3S$  表面では C/S モル比が未水和時 3.0 であるのに対し、水和  $C_3S$  表面では 2.7~2.8

に低下し、Ca 含量の少ない CSH ゲルの薄膜で被覆される。やがて活発な水和反応となる Stage II の C 段階に入り、CH の結晶核が生成して結晶の成長が始まるとともに、CSH Type I が生成する。D 段階では、CSH が発達成長するにつれて水や  $\text{Ca}^{2+}$  イオンなどが CSH 層を拡散する速度が律速となり、水和反応は減少している。Stage III の E 段階では、水和反応は D 段階より減少している。この Stage では、CSH Type III および IV が生成する。

## (2) アルミネート相およびフェライト相の水和反応

$\text{C}_3\text{A}$  とセッコウの混合系の水和反応の代表的な経時変化を図 2.3 に示す<sup>2.10),2.23)-2.32)</sup>。図中には、水和反応に伴う発熱速度曲線、練混ぜ水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  イオン濃度変化および水和生成物の観察結果を示す。

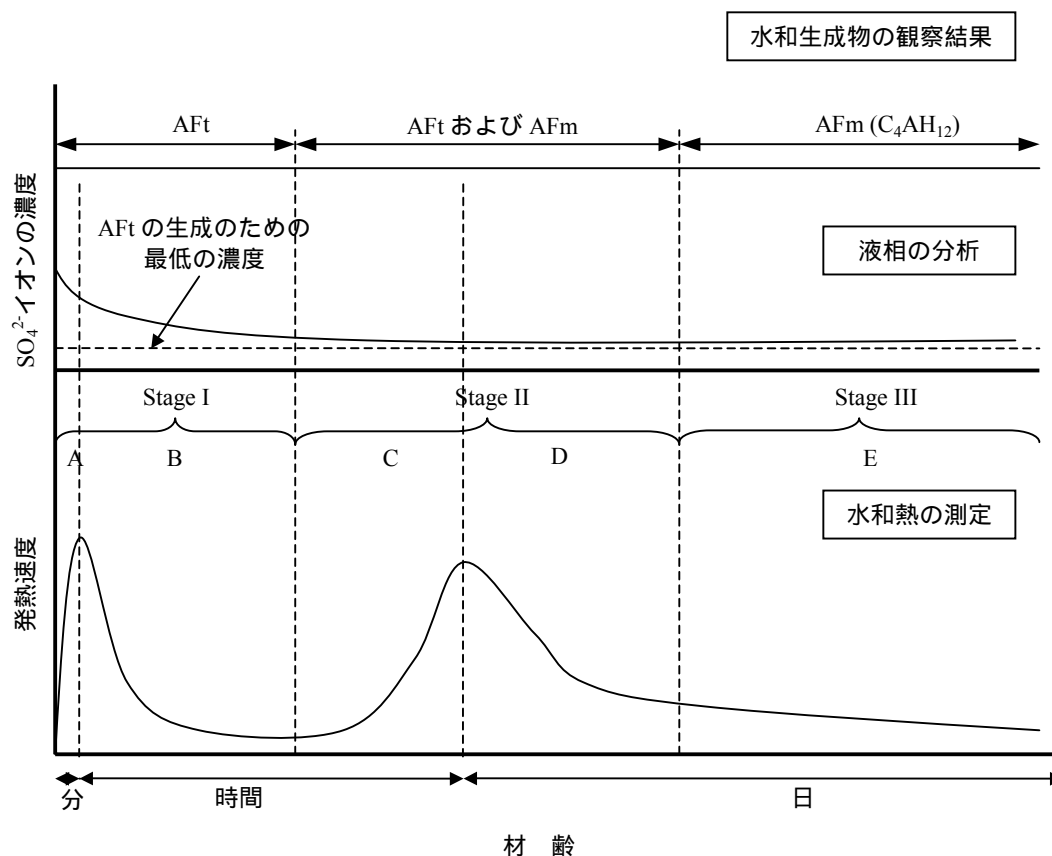


図 2.3  $\text{C}_3\text{A}$  とセッコウの混合系の水和反応過程

図 2.3 は  $\text{C}_3\text{S}$  の水和反応と類似するが、水和反応過程はまったく異なり、発熱量もかなり多い。 $\text{C}_3\text{A}$  とセッコウの混合系の水和反応過程は、 $\text{C}_3\text{S}$  と同様に、水和発熱速度曲線より A から E までの 5 段階に分類され、12 時間までの A、B 段階を Stage I、数日間までの C、D 段階を Stage II、それ以降の E 段階を Stage III と分類されている<sup>2.10)</sup>。Stage I では大きな発熱を伴って AFt が生成する。Stage II にも発熱ピークが見られるが、これは AFt から AFm への転化に対応する。

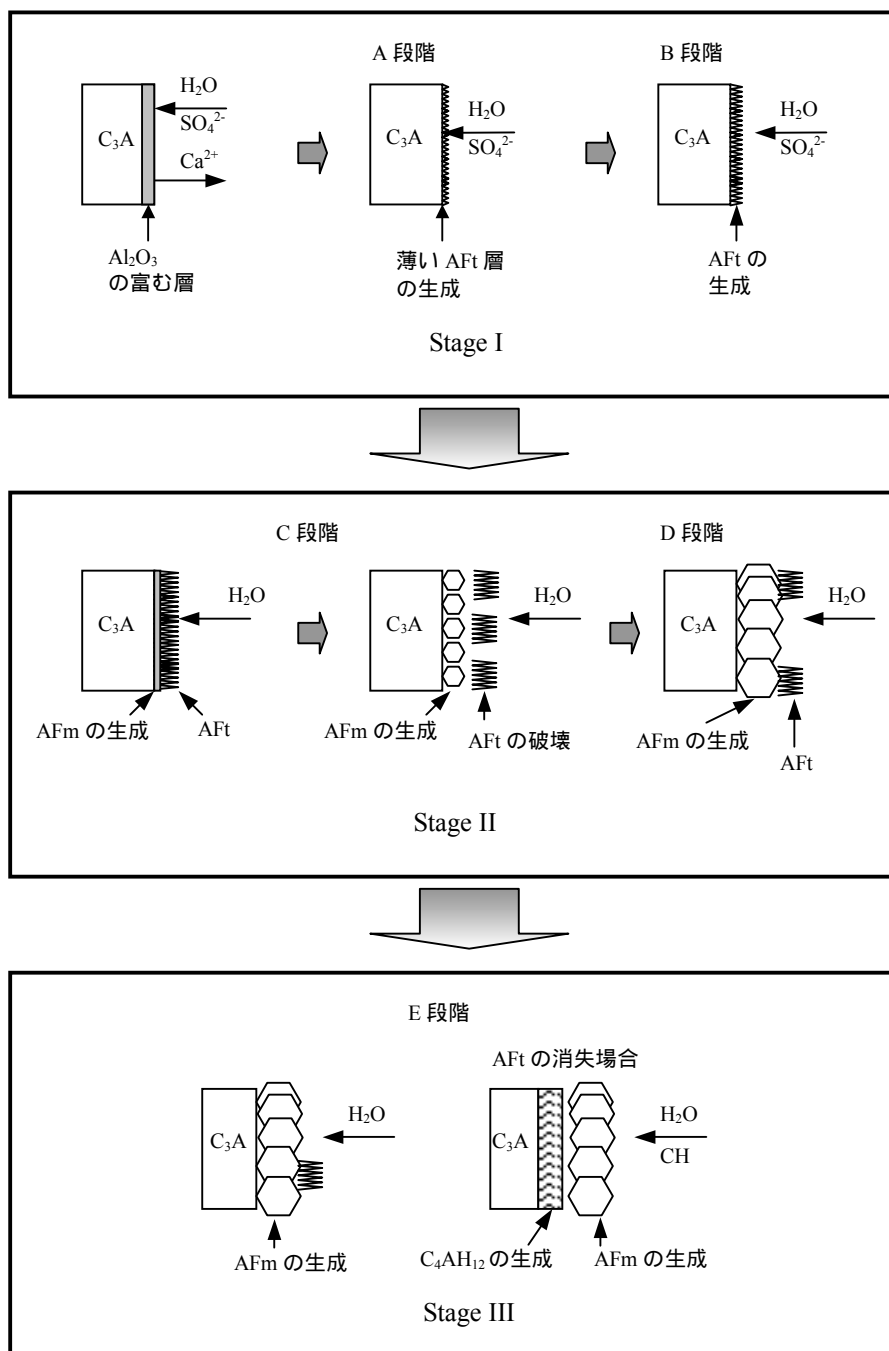


図 2.4  $C_3A$  とセッコウの混合系の水和反応過程の概念図

$SO_4^{2-}$ イオン濃度の曲線を見ると、Stage II までは時間の経過とともに減少するが、その後はほぼ一定になっている。 $SO_4^{2-}$ イオンは最初は間隙質 ( $C_3A$  および  $C_4AF$ ) と反応し、AFt が生成する。 $SO_4^{2-}$ イオン濃度が少ない状態になると、間隙質は AFt と反応し、AFm が生成するため、 $SO_4^{2-}$ イオン濃度が一定になる。

水和生成物の形態をみると、Stage I においては AFt のみであり、Stage II において AFt と AFm が見られ、Stage III において一般に AFm のみが見られる。AFt の形態は三方晶の結晶

である。AFm の形態は六角板状であり、セメント硬化体中では、「カードハウス構造」と呼ばれるトランプのカードが組み合わさったように構造を形成する場合が多い<sup>2,32)</sup>。

空隙質とセッコウの水和反応は  $C_3S$  より非常に複雑である。以上の水和反応過程における  $C_3A$  ペーストの液相および  $C_3A$  粒子表面の変化（水和物の生成）を微視的に図 2.4 に示す<sup>2.23)-2.31)</sup>。

$C_3A$  とセッコウの混合系を適量の水で練り混ぜると、セッコウの溶出速度が速いので、すぐに  $Ca^{2+}$  や  $SO_4^{2-}$  イオンとなり、 $C_3A$  は  $C_3S$  と同様に加水分解反応により  $Ca^{2+}$  を放出し、粒子表面には  $Al_2O_3$  に富む層が形成される。しかし、この  $Al_2O_3$  に富む層は高アルカリの条件下で溶解し易いため、 $C_3A$  の水和は  $C_3S$  のような明確な潜伏期は現れない。Stage I における第 1 発熱ピークは AFt の生成によるものである。A 段階では、10～15 分の間に微細な AFt が生成し、発熱速度が増加している。AFt は液相反応で生成される水和物であるが、未水和  $C_3A$  粒子の表面を被覆し、 $C_3A$  の水和およびセメントの凝結を制御するためであるといわれてきた。このため、 $SO_4^{2-}$  イオンの拡散速度が減少するため、発熱速度も減少している。B 段階では、溶液中の  $SO_4^{2-}$  イオンの濃度が消失するまで、AFt 結晶の層は連続的に成長している。その後は Stage II に入る。C 段階では、 $SO_4^{2-}$  イオンの濃度が非常に少ないため、AFt は不安定になり、AFt と未水和  $C_3A$  が再反応して AFm が生成し、AFt 層がこの反応によって破壊され、 $C_3A$  の反応は活発になる。D 段階では、AFm 層の成長につれて外部の水がこの層を拡散する速度が律速になり、 $C_3A$  の反応も減少している。Stage III の E 段階では、水和反応は D 段階より減少している。AFt が消失するまで、 $C_3A$  の反応は断続的に進行している。すべての AFt が AFm に変わってしまっても、未水和  $C_3A$  が残る。セメントペースト中の場合では、未水和  $C_3A$  と CH の反応によって  $C_3A$  の反応は断続的に進行していると思われる。

### 2 - 2 - 3 セメントの水和反応

2 - 2 - 2 項のように、各種のクリンカー鉱物はまったく独立に水和すると仮定したが、実際のセメントでは、 $C_3S$ 、 $C_2S$  および空隙質である  $C_3A$  および  $C_4AF$  がとも存して反応が進むため、この仮定は完全に正しいわけではない。たとえば、 $C_2S$  は単独で水和する時と比べて、 $C_3S$  がとも存すると、水溶液中の  $Ca^{2+}$  や  $OH^-$  イオンの濃度が変わるため、早く水和する。水溶液濃度が変化すると  $C_3A$  や  $C_4AF$  の水和も影響を受ける。 $C_3A$  および  $C_4AF$  は、水和反応に伴い、 $SO_4^{2-}$  イオンを消費するので、 $C_3A$  の反応性が大きい場合には、 $SO_4^{2-}$  イオン濃度が早く低下してしまい、結果として  $C_4AF$  に対する反応遅延効果が弱まり、見かけ上は  $C_4AF$  の反応性を高める。 $C_3S$  および  $C_2S$  の水和はセッコウにより促進され、主たる水和生成物である CSH は、かなりの量の S, A, F をその構造中に取り込むので、 $C_3A$  や  $C_4AF$  の水和と相互に影響し合う。セメント中の A, F の約半分だけが、AFt および AFm などの本来 A, F を含む水和生成物にあるとの試算がある。同様にこれらの水和生成物中の  $SO_4^{2-}$  イオンの量も、セメント中の全量の半分に満たないであろう。一方、S は AFt や AFm 中にも入る<sup>2.2)</sup>。

図 2.5 にセメントの水和発熱速度曲線および水和生成物の観察結果を示す。セメントの水和反応過程は、以上の各種のクリンカー鉱物の水和反応過程の和であり、水和発熱速度曲線より A から E までの 5 段階に分類される。さらに A や B 段階を Stage I、C や D 段階を Stage II、E 段階は Stage III と分類されている。第 1 ピークでは f.CaO および  $Na_2SO_4$  等の可溶成分の溶

解,  $C_3S$  からの  $Ca^{2+}$  イオンの放出および AFt の生成, その後の停滞期は練混ぜ水中の  $Ca^{2+}$  イオンの増加が生じており, 注水後 1~3 時間に CSH や CH の生成が顕著に起こり, 10 時間程度で第 2 ピークが現れる. 第 3 ピークは AFm の生成に伴うピークであり, 48 時間以内にこれらの反応は一段落するが, セメントの反応はその後も断続的に進む.

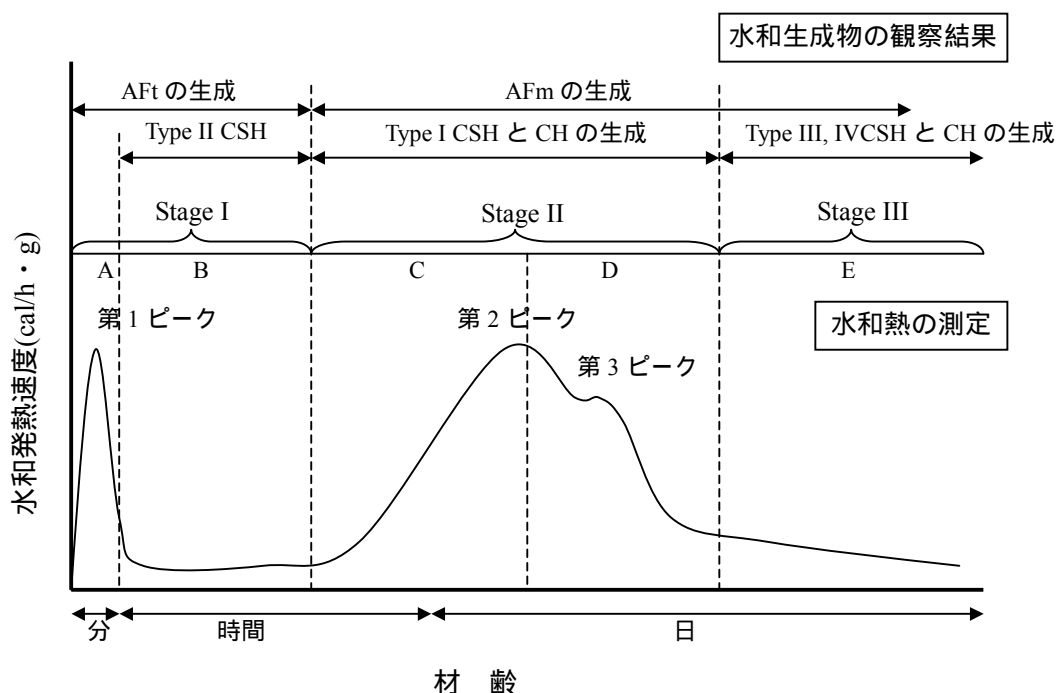


図 2.5 ポルトランドセメントの水和反応過程

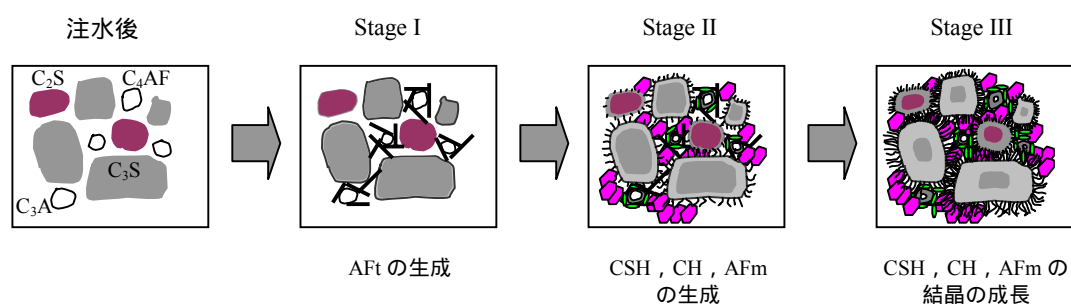


図 2.6 ポルトランドセメントの水和反応過程の概念図

ポルトランドセメントの水和反応過程に従って模式的に示したものが, 図 2.6 である. Stage I においては, 間隙質の反応より AFt が生成し,  $C_3S$  および  $C_2S$  からの  $Ca^{2+}$  が放出される. Stage II においては, CSH および CH の生成により反応が活発になる. その時にも, セッコウの存在が少ないため, 間隙質は AFt と反応して AFm が生成する. Stage III においては, 水和生成



物の制御によって各種のクリンカー鉱物の水和反応が緩やかに減少していく。

水和生成物の配置場所により、液相反応で外部水和生成物を、トポ化学反応で内部水和生成物を形成するものは  $C_3S$  および  $C_2S$  であり、液相反応のみが起こるものは  $C_3A$  および  $C_4AF$  である<sup>2.33)</sup>。液相反応で生成される外部水和生成物は比較的大きな結晶となり、お互いに絡み合い、トポ化学反応で生成される内部水和生成物はセメント粒子表面に生成して、外部水和生成物や他の粒子の内部水和生成物と結合しながら硬化体の組織を形成していく。

## 2-3 各種のクリンカー鉱物の水和反応速度の定式化

### 2-3-1 基本概念

セメントは  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  および  $C_4AF$  の4種のクリンカー鉱物からなる。したがって、セメントの水和反応速度は各種のクリンカー鉱物の反応速度の和である。しかし、2-2の項より、各種のクリンカー鉱物の水和反応過程が異なることが明らかである。しかし、水和反応速度は未水和の表面への水の移動として考えると、図2.2と図2.4より各種のクリンカー鉱物の水和反応速度を同一の形に定式化することが可能と思われる。

図2.7に、本研究におけるセメントの水和反応速度の定式化の概念図を示す。各種のクリンカー鉱物の粒子は粒状と仮定し、図2.2と図2.4より各種のクリンカー鉱物の水和反応の機構は、液相反応およびトポ化学反応をとりながら進行するため、水和生成物は未水和の粒子の表面を被覆していると仮定する。よって、各種のクリンカー鉱物の水和反応速度は、外部の水の粒子への浸透速度と等しいと仮定することができると思われる。また、各種のクリンカー鉱物の粒子は球状と仮定しているため、粒子への水の浸透速度を定式化することが単純になると思われる。

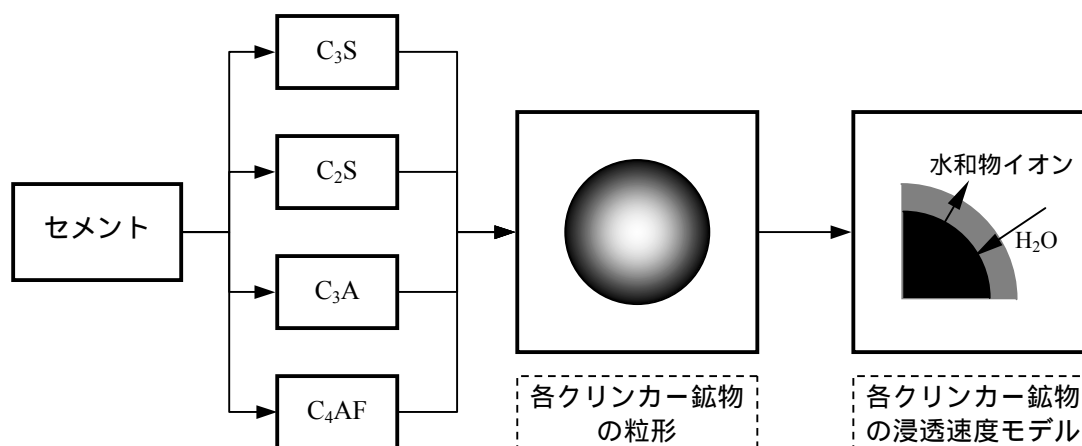


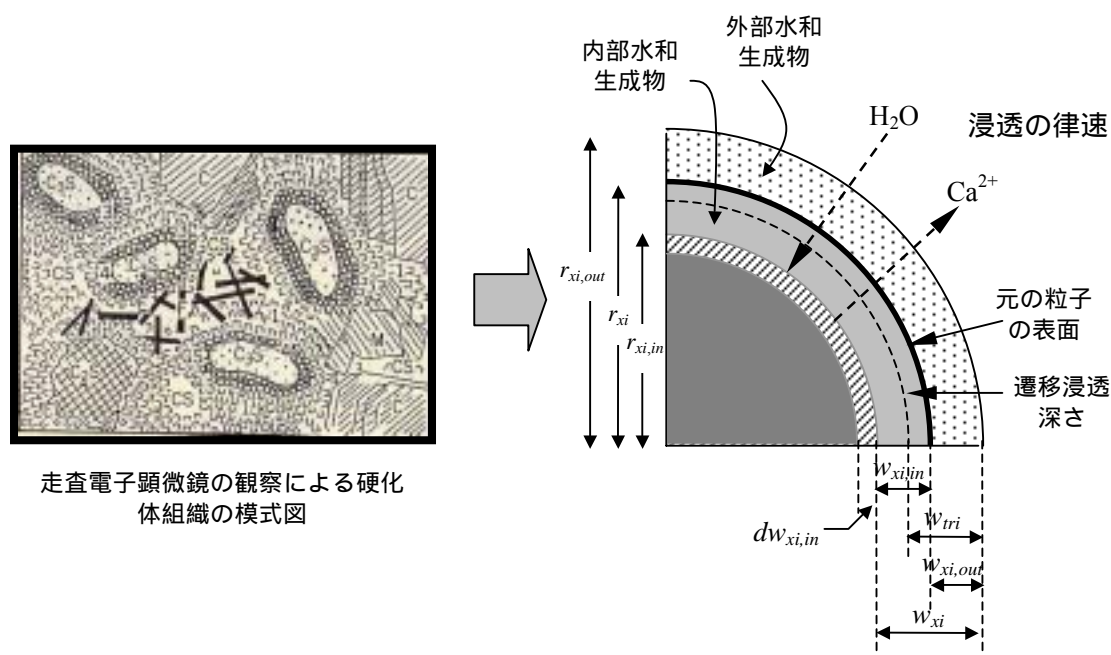
図2.7 本研究におけるセメントの水和反応速度の定式化の概念図

図2.8に、1つのクリンカー鉱物の粒子への水の浸透速度式の基本概念を示す。図中には、セメント硬化体組織の模式図と粒子への水の浸透速度のモデルを示す。硬化体組織の模式図は走査電子顕微鏡で観察した結果によるものである。この模式図をみると、水和生成物は未水和の粒子の表面を被覆することをはっきり確認することができる。水和生成物は2つの種類に分類され、元の粒子の内部にある水和生成物は内部水和生成物、元の粒子の外部にある水和生成物は外部水和生成物と呼ばれる。2-2-2の項により、C段階までの各種のクリンカー鉱物の水和反応速度は速く、それ以降は減少していく。これは水和物が生成していくこ

とによってこの層を浸透する水の速度が律速となるためである。そのため、各種のクリンカー鉱物の水和反応速度は、水と接してからある時間まで化学反応(界面化学反応)の期間と、その後から水和終了まで浸透(拡散)律速の期間の2期間によって表現することが可能になる。化学反応期間は、反応速度と同様に、クリンカー鉱物の種類に依存すると思われる。

水和反応速度に関与する因子は、水粉末比、粉末の粒度分布、養生条件、温度条件などである。練混ぜ水中における粒子の凝集状態(分散の状態)も水和反応速度に影響する。粒子への水の浸透速度は粒子の直径にかかわらず同一の速度であるが、粒子間の相互作用によって水補給が影響を受け制御されるため粒子の水和反応速度が低下する。したがって、水和反応速度を定式化するためには、それらの影響を定量化することが必要である。

水和反応速度を定式化するための一般的な条件としては、粒子は球状と考える、水和生成物の配置場所は元の粒子であり未水和粒子の表面を被覆する、粒径にかかわらず同一の浸透速度とする、などである。本研究では、セルオートマトン法を用いたポルトランドセメントの複合水和反応モデルを構築するために、水和生成物を空間的に配置することが可能であり、この条件については免除できると思われる。本章はその前の段階として、セメントの水和反応速度を理論的に定式化するものである。



走査電子顕微鏡の観察による硬化体組織の模式図

図 2.8 各クリンカー鉱物の粒子への水の浸透速度式の基本概念

各種のクリンカー鉱物における1つの粒子への水の浸透速度の模式図を図2.8に示す。この粒子は $r_x$ の半径を有する。各種のクリンカー鉱物はそれぞれ基礎浸透速度を有しており、様々な影響によってその基礎浸透速度が減少していく。この考え方により、粒子への水の浸透速度の基本式は次式で与えられるものとする。

$$\frac{dw_{xi,in}(t+dt)}{dt} = a_{1i}(t) \times a_{2i}(t) \times a_3(t) \times a_4(t) \times a_{5i}(t) \times k_{0i} \quad (2.1)$$

ここに、 $t$  は水和反応経過時間(h)、 $dt$  はステップ時間(h)、 $dw_{xi,in}(t+dt)$  は水和反応時間( $t+dt$ )におけるクリンカー-鋇物  $i$  の浸透深さの増加( $\mu\text{m}$ )、 $a_{1i}(t)$  は水和反応時間  $t$  におけるクリンカー-鋇物  $i$  の浸透深さの影響、 $a_{2i}(t)$  は水和反応時間  $t$  におけるクリンカー-鋇物  $i$  の温度の依存性、 $a_3(t)$  は水和反応時間  $t$  における自由水容積の低下の影響、 $a_4(t)$  は水和反応時間  $t$  における自由水面積の低下の影響、 $a_{5i}(t)$  は水和反応時間  $t$  における粒子  $x$  とその他の粒子の相互作用、 $k_{0i}$  は 20 の条件下でのクリンカー-鋇物  $i$  の基礎浸透速度( $\mu\text{m/h}$ )である。

使用する定数の定め方および導き方は次に詳細に記述することとする。

### 2-3-2 基礎浸透速度( $k_{0i}$ )および遷移浸透速度( $w_{tri}$ )

各種のクリンカー-鋇物の水和反応は、最初は速いが、時間の経過とともにその速度が低下する。クリンカー-鋇物は水と接すると化学反応が起こるため、反応速度が速いが、水和生成物の生成によって外部の水がその層を浸透する時間が長くなるため、反応速度も低下する。このため、前述したように水和反応には化学反応の期間と拡散律速の期間に分類するのである。

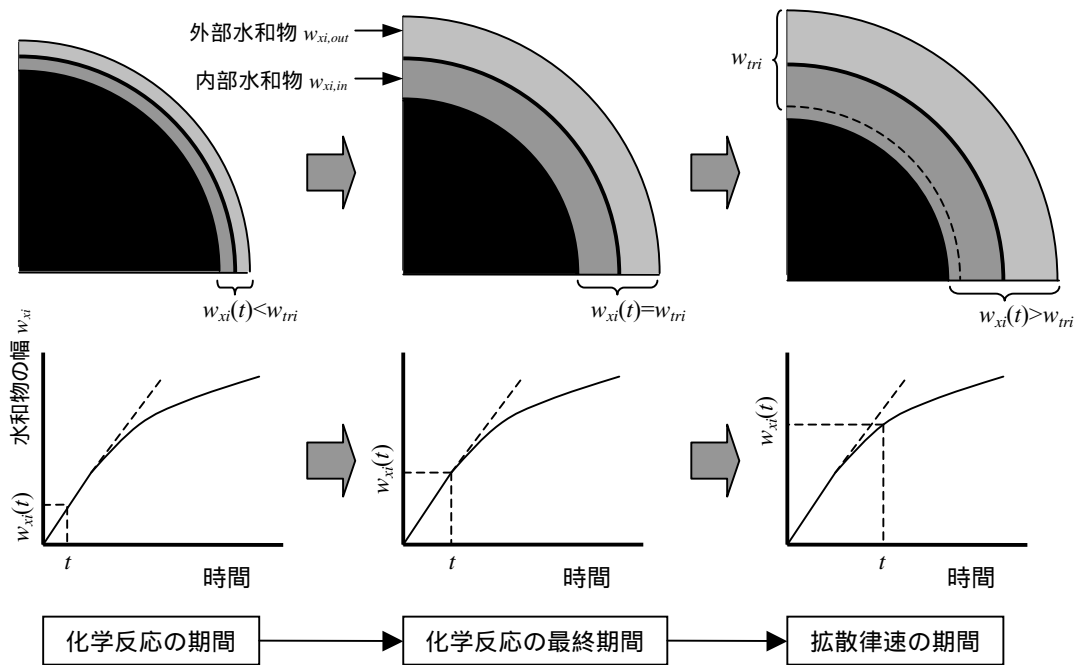


図 2.9 化学反応の期間および拡散律速の期間の概念図

図 2.9 に化学反応期間と拡散律速期間の概念図を示す。図 2.8 より、未水和粒子の表面までの浸透深さは内部 ( $w_{xi,in}$ ) および外部 ( $w_{xi,out}$ ) 水和生成物の併せた幅 ( $w_{xi}$ ) である。化学反

応期間においては時間と  $w_{xi}$  は直線的な関係にあり、拡散律速期間においては両者は曲線的な関係にあると仮定することができる。ここで、化学反応期間から拡散律速期間になるときの幅は遷移浸透深さ ( $w_{tri}$ ) と呼ばれる。化学反応期間では反応速度が浸透速度と等しく、拡散律速期間では反応速度は拡散係数の関数に依存すると考えることができる。この関係は次式に与えられる。

化学反応の期間：

$$\text{反応速度} = \frac{dw_{xi,in}(t+dt)}{dt} = f_a(t) \times k_{oi} \quad (2.2)$$

拡散律速の期間：

$$\text{反応速度} = \frac{dw_{xi,in}(t+dt)}{dt} = f_a(t) \times \left( \frac{w_{xi,tr}}{w(t)} \right) \times k_{oi} \quad (2.3)$$

ここに、 $f_a(t)$  は時間  $t$  における水和反応に関与するすべての因子の関数である。

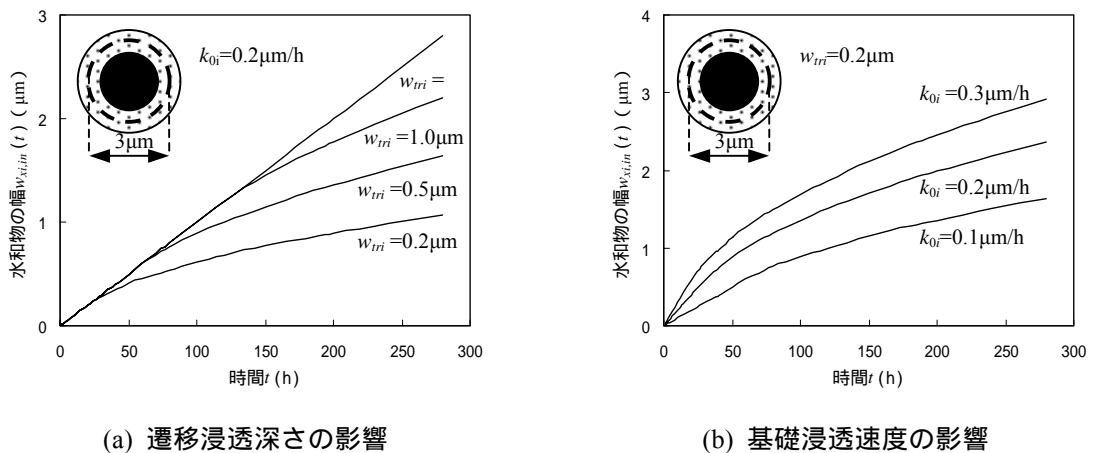


図 2.10 遷移浸透深さと基礎浸透速度の影響

式(2.2)と(2.3)を確認するために、遷移浸透深さと基礎浸透速度を変化させ、時間の経過とともに  $3\mu\text{m}$  直径の粒子への水の浸透深さを算出する。この結果を図 2.10 に示す。遷移浸透深さが小さいほど、化学反応の期間が短くなる。式(2.2)と(2.3)を用いると化学反応の期間において時間と水和物の幅は直線の関係にあり、拡散律速の期間において曲線であることを確認することができる。なお、基礎浸透速度が同一であっても、遷移浸透深さが小さいほど、反応速度が遅くなることは明らかである。そのため、基礎浸透速度および遷移浸透深さはクリンカー鉱物の種類に依存している。

(1) 基礎浸透速度 ( $k_{0i}$ ) および遷移浸透深さ ( $w_{tri}$ ) の値について

各種のクリンカー鉱物における基礎浸透速度は  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$  の順である。各種のクリンカー鉱物の基礎浸透速度の値を実験で測定することは困難である。しかし、ある条件下での各種のクリンカー鉱物の基礎浸透速度の値を正確に定量することができると、セメントの水和反応速度を正確に予測することが可能になる。一般に、実験から基礎浸透速度を測定する方法としては、時間の経過によるセメント中の各種のクリンカー鉱物の残存量をX線回折法で測定する方法がある<sup>2.34),2.35)</sup>。

遷移浸透深さの値もクリンカー鉱物の種類に依存すると思われる。基礎浸透速度と同様に、遷移浸透深さを実験で測定することは困難である。セメント中の各種のクリンカー鉱物の残存量をX線回折法で測定し、その結果から算出される<sup>2.34),2.35)</sup>。図2.10より、各種のクリンカー鉱物における遷移浸透深さは  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$  の順に大きくなると思われる。

基礎浸透速度は温度の条件に大きく影響を受けられると思われる。一般に、温度条件が大きくなると基礎浸透速度は大きくなる。図2.10をみると、遷移浸透深さの値を一定にして基礎浸透速度の値を大きくすると反応速度の増加が大きくなる。このことは、温度条件は基礎浸透速度のみに大きな影響を与えられられる。

(2) 遷移浸透深さの影響 ( $a_{1i}(t)$ )

$a_{1i}(t)$ は水和反応時間  $t$  におけるクリンカー鉱物  $i$  の浸透深さの影響を表している。この定数は、式(2.2)および(2.3)によって次式のように定められる。

$$\begin{aligned} w_{xi}(t) \leq w_{tri} &\rightarrow a_{1i} = 1 \\ w_{xi}(t) > w_{tri} &\rightarrow a_{1i} = \frac{w_{tri}}{w_{xi}(t)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

2 - 3 - 3 温度の依存性 ( $a_{2i}(t)$ )

各種のクリンカー鉱物の水和反応速度は温度の影響を強く受けることを報告した。アーレニウス則により温度の影響を表現することが多い<sup>2.19)</sup>。そこで、20 (293°K) に対する温度の依存性 ( $a_{2i}(t)$ ) は次のように与えることとした。

$$a_{2i}(t) = \exp\left(-\frac{AE_i(t)}{R}\left(\frac{1}{(273+T)} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (2.5)$$

ここに、 $T$  は温度 (°K),  $AE_i(t)$  は水和反応時間  $t$  におけるクリンカー鉱物  $i$  の活性化エネルギー (J/g),  $R$  は気体定数 (J/g · K) である。

Breugel<sup>2.19)</sup>は、セメントの活性化エネルギーは  $C_3S$  の構成率に依存することを指摘している。鈴木ら<sup>2.36)</sup>は、普通ポルトランドセメントの温度活性 ( $-AE_i(t)/R$ ) は -6500 ~ -2500 (°K) の範囲にあることを述べている。岸ら<sup>2.37)</sup>は、各種の鉱物の反応性は、 $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$  の順であると考え、鈴木ら<sup>2.36)</sup>の研究に基づいて、 $C_3A$  および  $C_4AF$  の温度活性の値では、全段階の

水和反応過程を通じて一定の値と仮定しているが、 $C_3S$  および  $C_2S$  は水和反応過程における Stage II と Stage III に応じて異なる温度活性の値を設定している。

本研究では、各鉱物と半水セッコウの活性化エネルギーは、岸・前川<sup>2.37)</sup>の考え方に基づいて、水和率と温度活性 ( $-AE_i(t)/R$ ) により設定した。半水セッコウの反応速度は、各鉱物の反応速度より高く、水と接触した後、二水セッコウがただちに生成すると考える<sup>2.2),2.33)</sup>。このため、全段階の水和反応過程を通じて未水和部表面からのイオン溶出と水和生成物の析出が同時に進行し、半水セッコウの温度活性は、一定の値と仮定する。図 2.11 に各鉱物と半水セッコウの温度活性と水和率との関係を示す。

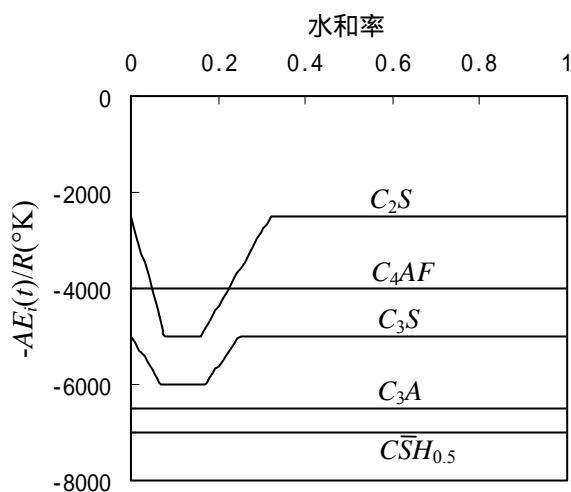


図 2.11 各鉱物と半水セッコウの温度活性のモデル

#### 2 - 3 - 4 自由水容積の影響( $a_3(t)$ )

一般に浸透速度は、自由水容積と密接な関係がある。セメントが水と接した後に、セメント硬化体中の自由水容積は水和反応進行とともに徐々に減少していくため、セメントへの水の浸透速度も減少すると思われる。さらに、セメントの水和反応機構によると、自由水容積が大きいと、セメントからのイオンの溶出が多いため、水もセメントへ浸透しやすくなり、反応速度が速いと言える。水和反応の進行に伴い水和生成物は水隙を埋めるため、自由水容積が徐々に減少して、水和反応速度も遅くなる。したがって、浸透速度は自由水容積に依存し、自由水容積の減少と比例していると仮定する。この自由水の減少は水和反応で消費した水量のみと仮定する。100%水和率の時に、セメントと水は完全に消失し、このときのセメントと水との割合（水セメント比）は 0.4 程度であるため、定数  $a_3(t)$  は次のように与えられる。

$$a_3(t) = \frac{w_0 - 0.4\alpha(t)}{w_0} \quad (2.6)$$

ここに  $w_0$  は水セメント比  $\alpha(t)$  は水和反応時間  $t$  におけるセメントペーストの水和率である。

図 2.12 に水和率と式(2.6)で計算した  $a_3(t)$  の関係を示す。 $w_0$  が 0.4 より小さい場合、自由水

容積が少量であるため、 $a_3(t)$ は水和反応の進行とともに急激に減少し、すべてのセメントが完全に反応するに至らない。一方、 $w_0$ が0.4より大きい場合、自由水容積が多量であるため、 $a_3(t)$ は水和反応の進行とともに緩やかに減少し、すべてのセメントが完全に反応しても自由水容積がまだ残った状態である。

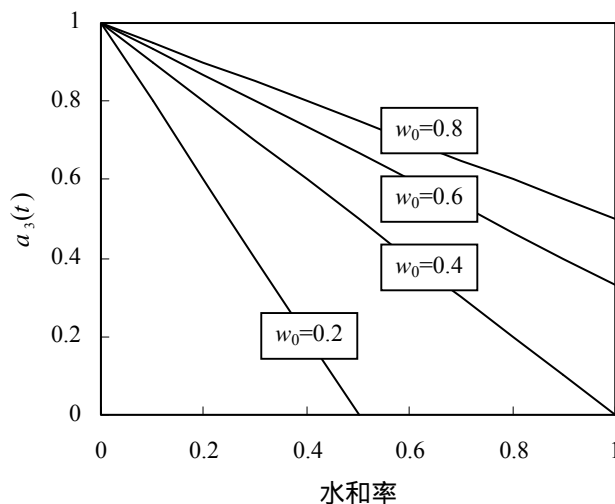


図 2.12 水和率と  $a_3(t)$  の関係

### 2 - 3 - 5 自由水面積の影響( $a_4(t)$ )

図 2.13 にコンクリート中の空隙構造の概念図を示す。空隙は水和物が練混ぜの水に満たさない空間と、水和物の層の空間である。前者は毛細管空隙、後者はゲル空隙と呼ばれる。両者における水の存在が水和反応速度に影響を与えると思われる。

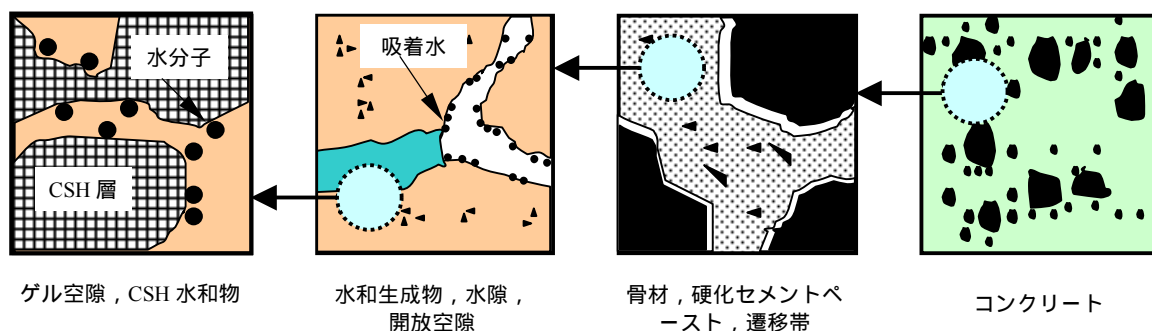


図 2.13 コンクリートの細孔構造の概念図

セメントの水和反応において、水和反応の進行に伴い固相の容積は増加するが、全体の体積は減少する。この体積減少はセメントの水和に伴う収縮として知られている。密封養生お



よび気中養生の場合は、図 2.13 のように、この収縮により水隙の一部（水で満たされた間隙と考える）が開放空隙になり、外部の環境条件の影響より水隙の水の一部が蒸発し、開放空隙の側面に吸着される水分層になると思われる。この水分層の厚さは非常に薄く、未水和の鉱物へ移動し難いため、通常の温度でこの状態で開放空隙の側面に存在している。このため、開放空隙とその側面に存在する水分層が自由水容積をさらに低下させ、反応速度も減少していると考えられる。本研究のモデルは定数を単純化するために、この水分層が水和反応に与える影響が小さいので、その影響を無視すると仮定する。しかし、気中養生の場合には、水分層の厚さが時間の経過とともに変化するため、その影響を考慮することが必要である。

前述のように、空隙は毛細管空隙とゲル空隙の和 ( $V_{tot}(t)$ ) である。クリンカー鉱物あるいはセメントペースト硬化体の空隙率は水和反応の進行によって減少している。しかし、水和反応に伴う収縮が発生するため、セメント硬化体中には、水隙率 ( $V_w(t)$ ) と開放空隙率 ( $V_{ch}(t)$ ) に区別される。これらの空隙は次の関係で与えられる。

$$V_{tot}(t) = V_w(t) + V_{ch}(t) \quad (2.7)$$

$$V_w(t) = \frac{\rho_c}{1 + \rho_c w_0} \times (w_0 - e_i \times \alpha_i(t)) \quad (2.8)$$

$$V_{ch}(t) = \frac{\rho_c}{1 + \rho_c w_0} \times (f_i \times \alpha_i(t)) \quad (2.9)$$

ここに、 $e_i$  と  $f_i$  は定数、 $\rho_c$  はセメントの密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $\alpha_i$  はセメントまたはクリンカー鉱物  $i$  ペーストの水和率、 $w_0$  は水セメント比である。 $e_i$  と  $f_i$  の値はクリンカー鉱物の種類による。たとえば、普通ポルトランドセメントの場合、 $e_i = 0.4$ 、 $f_i = 0.0625$  である。

開放空隙の存在が増加すると空隙中の相対湿度は低下し、水和反応速度は減少する。一般に、浸透量は浸透表面積に依存する。このことは、浸透の表面積が低下すると、水の浸透量が少なくなるため、全体の反応速度も減少する。そこで、定数  $a_4(t)$  は水和反応時間  $t$  における水隙の面積 ( $A_w(t)$ ) と全空隙（水隙と開放空隙の和と考えている）の面積 ( $A_{tot}(t)$ ) との比率により表現されると考えた。

$$a_4(t) = \frac{A_w(t)}{A_{tot}(t)} \quad (2.10)$$

外部の環境条件に伴う蒸発あるいは水和反応に伴う収縮により水隙率の一部が開放空隙になる。最大の水隙径から水が減少し、開放空隙になると思われる。図 2.14 に累積細孔径分布のモデルを示す。一般の累積細孔径分布は、式(2.11)のように与えられる<sup>2.38)</sup>。

$$V_{\leq d}(t) = a \times \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) \quad (2.11)$$

ここに、 $V_{\leq d}(t)$ は水和反応時間  $t$  における  $d_0 \sim d$  の空隙率、 $d$  は最大空隙径 ( $\mu\text{m}$ )、 $d_0$  は最小空隙径 ( $\mu\text{m}$ )、 $a$  は傾きである。

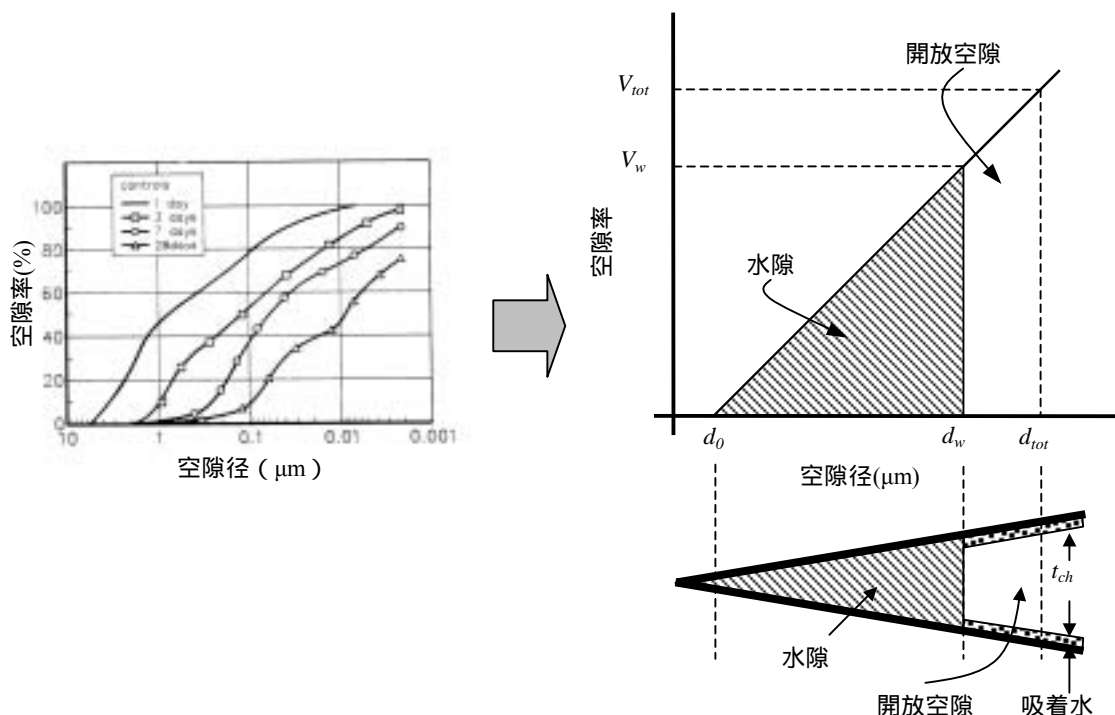


図 2.14 硬化体中の空隙分布のモデル

本研究では、空隙の側面に吸着される水分層の厚さは非常に薄いため、この水分層を考慮せずに、空隙の形は円柱と仮定すると、式(2.10)における水空隙率および全空隙率を用いて水空隙の面積と全空隙の面積は、 $a$ 、 $d_0$  とそれぞれの最大の空隙径 ( $d_w$ 、 $d_{tot}$ ) により表現することができる。式(2.10)は次のように与えられる。

$$a_4(t) = \frac{d_w - d_0}{d_{tot} - d_0} \times \frac{d_{tot}}{d_w} \quad (2.12)$$

ここに、 $d_{tot}$  は全空隙の最大の空隙径 ( $\mu\text{m}$ )、 $d_w$  は水空隙の最大の空隙径 ( $\mu\text{m}$ ) である。

本研究では、自由水は主に毛細管空隙に存在するため、上述した全空隙は毛細管空隙とみなしている。羽原の研究<sup>2.4)</sup>によると、毛細管空隙の最小径はほぼ 2nm で、最大径はほぼ 5 $\mu\text{m}$  である。また、Koenders らの研究<sup>2.38)</sup>によると、傾き  $a$  の値はほぼ 0.08 である。なお、水中養生の場合は、開放空隙が生じないと考えたため、 $a_4(t)=1$  になる。

図 2.15 に、開放空隙の側面に吸着する水分層の厚さは 0 と仮定したときの水和率と  $a_4(t)$  の関係を示す。水セメント比が高くなると、 $a_4(t)$  の値は 1 に近づく。このことは、自由水容積が多いほど、水和反応速度への影響は小さくなっている。

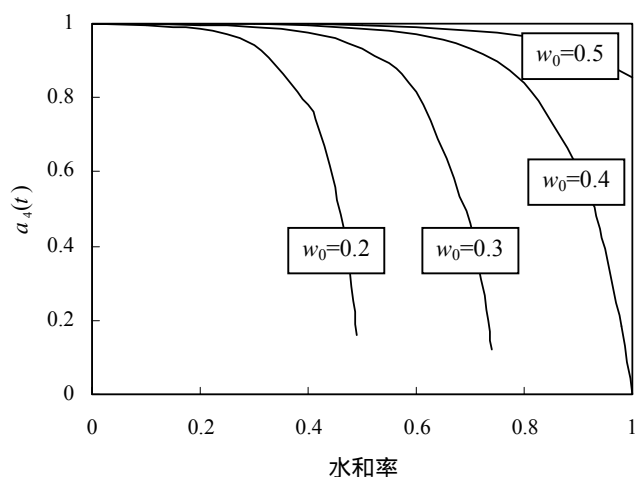


図 2.15 水和率と  $a_4(t)$  の関係 (吸着水分層の厚さ=0)

吸着水分層の存在の影響を考慮すると、図 2.14 のように、水隙率は次式で与えられる。

$$V_w(t) = \frac{\rho_c}{1 + \rho_c w_0} \times (w_0 - e_i \times \alpha_i(t)) - V_{ad}(t) \quad (2.13)$$

$$V_{ad}(t) = 4 \times a \times \left[ -\frac{t_{ch}}{d} + \frac{t_{ch}^2}{2d^2} \right]_{d_w}^{d_{tot}} \quad (2.14)$$

ここに、 $V_{ad}(t)$  は水和反応時間  $t$  における吸着水分層の容積率、 $t_{ch}$  は吸着水分層の厚さ ( $\mu\text{m}$ ) である。

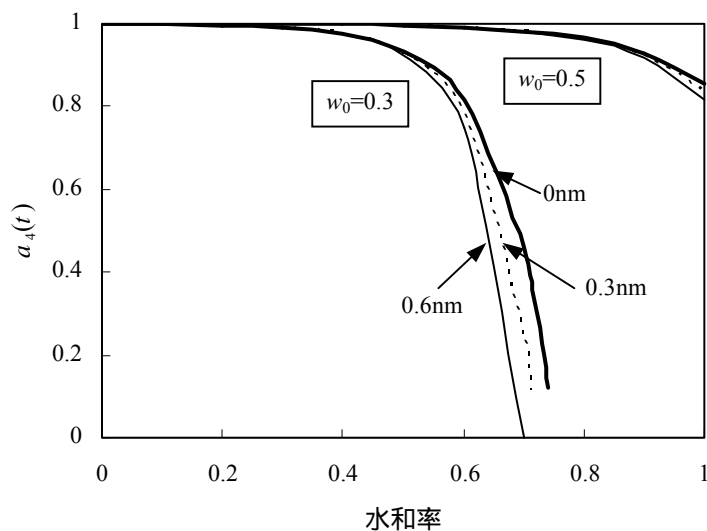


図 2.16 開放空隙の側面に吸着水分の厚さの影響

吸着水分層の存在を考え、その厚さ  $t_{ch}$  は 0.3 と 0.6nm と仮定したときの水和率と  $a_4(t)$  の関係を図 2.16 に示す。吸着水分の厚さが厚いほど、自由水容積が減少するため、 $a_4(t)$  の値は小さくなる。しかし、水セメント比が高い場合、吸着水分の厚さの影響は小さいことがわかる。これは、自由水容積が十分あるためと思われる。

### 2 - 3 - 6 粒子間の相互作用の影響 ( $a_{5x}(t)$ )

#### (1) セメントの粒度分布

セメントクリンカーを粉砕するとセメントの粉体になり、その大きさは 1 ~ 100 $\mu\text{m}$  の範囲である。そのため、セメントは粒度分布を持つ。一般に、セメントまたはクリンカー-鉱物  $i$  の粒度分布は *Rosin-Rammler* が提案した式で表され、次式のように与えられる。

$$G(x) = 1 - \exp(-bx^n) \quad (2.15)$$

ここに、 $G(x)$  は粒子の直径  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) までの累積、 $b$  と  $n$  は定数である。 $G(x=\infty)$  の値は 1 である。

そして、粒子の直径  $x$  における頻度 ( $W(x)$ ) は、式(2.15)を微分したものである。この式は次のように表される。

$$W(x) = \frac{dG(x)}{dx} = b \times x^{n-1} \times \exp(-bx^n) \quad (2.16)$$

頻度  $W(x)$  における粒子の直径  $x$  の個数  $N(x)$  は次式で与えられる。

$$N(x) = \frac{W(x)}{\frac{1}{6} \pi x^3 \times \rho_c} \quad (2.17)$$

ここに、 $\rho_c$  はセメントの密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) である。

#### (2) 粒子間相互の距離

セメントの水和反応に対しては粒子間の影響があるため、セメントペースト中の粒子間の距離を定めることが重要である。しかし、セメントを水で練り混ぜると、必ずしも良好な分散すると限らない。セメント粒子間相互の距離を定めるために必要な仮定は、セメントペースト中のセメント粒子が良好に分散しているとするることである。

図 2.17 に、セメントペースト中のセメント粒子の分散の状態を示す。 $L_{x1}$ 、 $L_{x2}$  と  $L_{x3}$  はそれぞれ粒子の直径  $x_1$ 、 $x_2$  と  $x_3$  の粒子間相互の距離を表している。セメントペースト中のセメント粒子が良好に分散すると仮定するため、粒子間相互の距離は粒子の直径以上である。

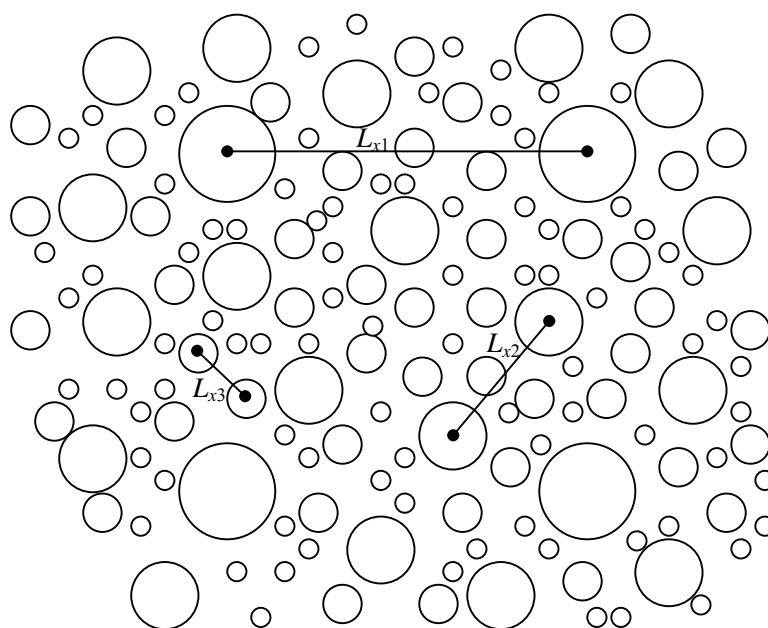


図 2.17 セメント粒子の距離の概念図

$G(\infty)=1g$  と設定すると、図 2.17 に示すように、粒子の直径  $x$  の粒子間相互距離  $L_x$  に関する基本の式は次に表される。

$$L_x = \left[ \frac{V_w + V_{\leq x}}{N(x) \times \left(\frac{1}{6}\pi\right)} \right]^{1/3} \quad (2.18)$$

ここに、 $V_w$  は水の体積、 $V_{\leq x}$  は粒子の直径  $x$  までの体積、 $N(x)$  は粒子の直径  $x$  の個数である。そのため、式(2.18)は次式のように表すことができる。

$$L_x = \left[ \frac{w_0 + \frac{G(x)}{\rho_c}}{N(x) \times \left(\frac{1}{6}\pi\right)} \right]^{1/3} \quad (2.19)$$

ここに、 $w_0$  は水セメント比、 $G(x)$  は粒子の直径  $x$  までの累積、 $\rho_c$  はセメントの密度である。

図 2.18 に普通ポルトランドセメントにおける粒子の直径  $x$  とその距離の関係を示す。普通ポルトランドセメントは、密度において  $3.16g/cm^3$ 、比表面積において  $283m^2/kg$  である。測定した粒度分布を Rosin-Rammler 式で表すと、定数の値は  $b=0.046$  と  $n=1.052$  である。この図より、水セメント比  $w_0$  が大きいほど、粒子間相互の距離が長くなることがわかる。さらに、 $w_0=0.25$  のときの粒子間相互の距離は粒子の直径より大きい。

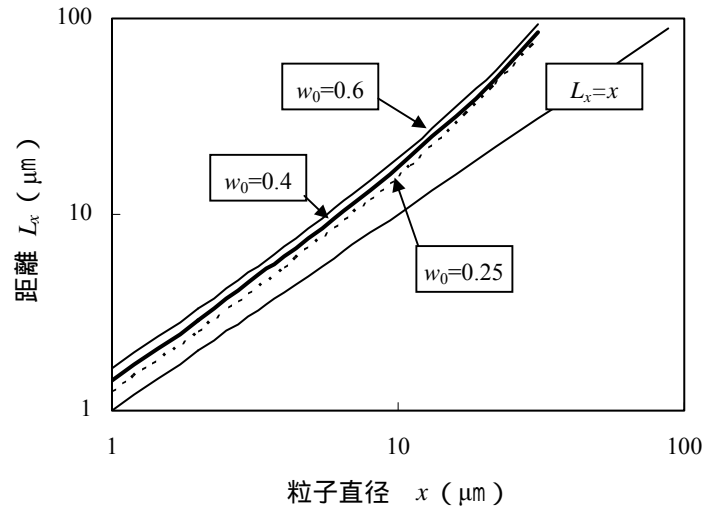


図 2.18 粒子の直径と距離の関係

### (3) セメントペーストの体積あたりのセメント体積比

粒子の直径  $x$  以下におけるセメントペーストの体積あたりのセメント体積比  $p(x)$  は次式に与えられる。

$$p(x) = \frac{\frac{G(x)}{\rho_c}}{w_0 \frac{G(\infty)}{\rho_w} + \frac{G(x)}{\rho_c}} = \frac{1}{w_0 \frac{\rho_c}{G(x)} + 1} \quad (2.20)$$

ここに、 $\rho_w$  は水の密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $\rho_c$  はセメントの密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $w_0$  は水セメント比である。 $x$  は最大の粒子の直径であり、粒子間相互の距離は  $L_x$  であり、粒子の直径  $x$  の間にこの粒子の直径より小さい粒子の直径が存在する。

図 2.19 に粒子間の距離  $L_x$  とセメントペースト体積あたりのセメント体積比  $p(x)$  の関係を示す。セメント粒子の直径  $x$  が大きいほど  $L_x$  も大きくなるため、セメントペースト体積あたりのセメント体積比  $p(x)$  が大きい。逆に、粒子の直径  $x$  が小さくなると  $p(x)$  も小さくなっている。このことは、壁効果によって小さい粒子のみが粒子の直径  $x$  の近くに存在すると思われる。水セメント比  $w_0$  が大きいほど、 $L_x$  が長くなるため、セメントペースト体積あたりのセメント体積比  $p(x)$  が小さくなる。そして、コンクリート中の遷移帯に関する研究の結果<sup>2,32)</sup>と同様に、水セメント比が大きいほど、壁効果が大きいことは明らかである。

ポルトランドセメント粒子の平均直径は  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  であり、細かい粒子が多く存在する。大きな粒子の回りに細かい粒子が存在するため、粒子間の相互作用はセメントの水和反応速度に大きく影響を与えると思われる。

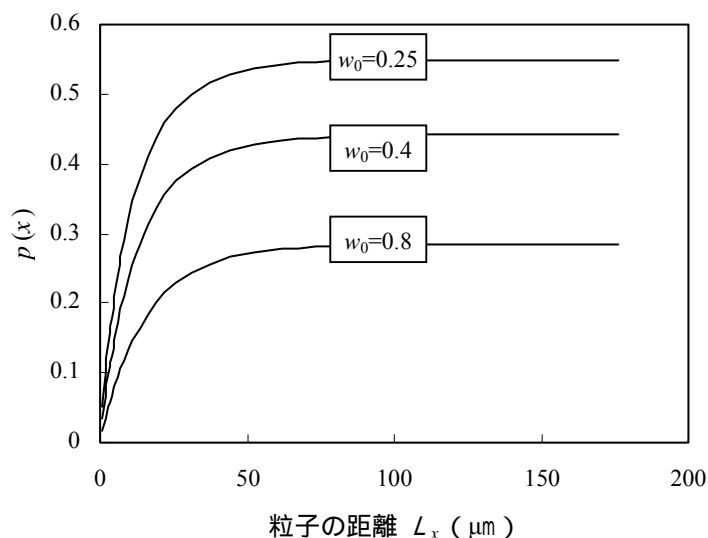


図 2.19 粒子の距離とセメントペースト体積あたりのセメント体積比の関係

#### (4) 水和反応速度へのセメント粒子間の相互作用の影響

本研究が提案する水和反応速度は，セメント粒子への水の浸透速度によって計算される．水中のクリンカー-鉱物の粒子がよく分散する場合，前節のように，水セメント比が小さいほど，粒子間の距離  $L_x$  が短くなる．粒子がよく分散しても，粒子間の距離が短いため，粒子間の相互作用の影響によって水和反応速度が遅くなる．逆に，粒子がよく分散することができない場合，水セメント比にかかわらず，粒子間の距離が短くなり，粒子間の相互作用の影響もあると考えられる．このため，この影響を考慮することが必要である．実際の現象をみると，粒子がよく分散することができない場合，必ずブリーディングが生じるため，実質の水セメント比は配合の水セメント比より小さくなる．ブリーディングもセメントの水和反応速度に影響を与えると思われる．第4章に，ブリーディングの影響を理論的・実験的な検討によって記述する．本節では，ブリーディングが発生しない場合の粒子間の相互作用の定数を表現することとする．

図 2.20 に粒子間の相互作用の機構を示す．図 2.20 によると，粒子間の相互作用が生じるとは，ある水和反応時間  $t$  において粒子  $x$  の外部水和生成物中に他の未水和粒子が存在する状態である．このため，その影響は粒子の直径に依存すると思われ，粒子の直径が大きいほどその影響が大きい．この影響は，水和反応時間  $t$  のステップ時間  $dt$  で粒子  $x$  および外部水和生成物中にある粒子への水の浸透量に対する粒子  $x$  のみへの水の浸透量の比率で表される．定数  $a_{5x}(t)$  は次式で定めることができる．

$$a_{5x}(t) = \frac{\Delta W_x(t)}{\Delta W_x(t) + \Delta W_{x,ex}(t)} \quad (2.21)$$

ここに， $\Delta W_x(t)$  は水和反応時間  $t$  のステップ時間  $dt$  での粒子  $x$  への水の浸透量， $\Delta W_{x,ex}(t)$  は水

和反応時間  $t$  のステップ時間  $dt$  での粒子  $x$  の外部水和生成物中にある粒子への水の浸透量である。

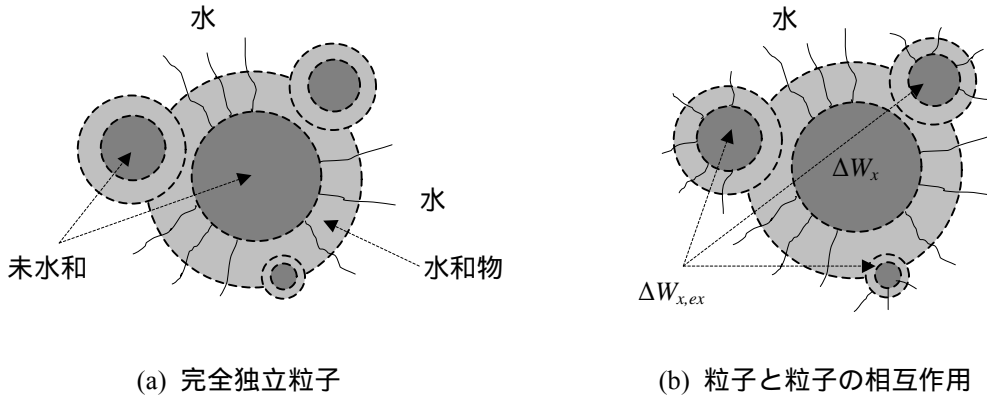


図 2.20 粒子間の相互作用の概念図

図 2.8 より  $\Delta W_x(t)$  は次式に与えられる。

$$\Delta v_x = \frac{4\pi}{3} \times \left[ \left( \frac{x}{2} - w_{x,in} \right)^3 - \left( \frac{x}{2} - (w_{x,in} + \Delta w_{x,in}) \right)^3 \right] \quad (2.22)$$

$$\Delta W_x(t) = 0.4 \times \Delta v_x \times \frac{\rho_c}{\rho_w} \quad (2.23)$$

ここに、 $\Delta v_x$  はステップ時間  $dt$  での反応した粒子  $x$  の体積である。

また、 $\Delta W_{x,ex}(t)$  はステップ時間  $dt$  での粒子  $x$  の外部水和生成物に存在するすべての粒子への水の浸透量であり、次式で与えられる。

$$\Delta W_{x,ex}(t) = \sum_1^n \Delta W_{\leq x}(t) \quad (2.24)$$

ここに、 $n$  は粒子  $x$  の外部水和生成物に存在するすべての粒子の個数である。

図 2.21 に粒子間の相互作用の影響を示す。この図には、粒子の中心の直径は  $10\mu\text{m}$  であり、外部水和生成物中にある粒子の直径はそれぞれ  $4, 3, 2\mu\text{m}$  である。なお、水和率はそれらの粒子の水和率の和である。

図 2.21 より粒子間の相互作用の影響を考慮すると水和反応速度の方が遅くなる。したがって、式(2.21)の適用性を確認することができたと思われる。



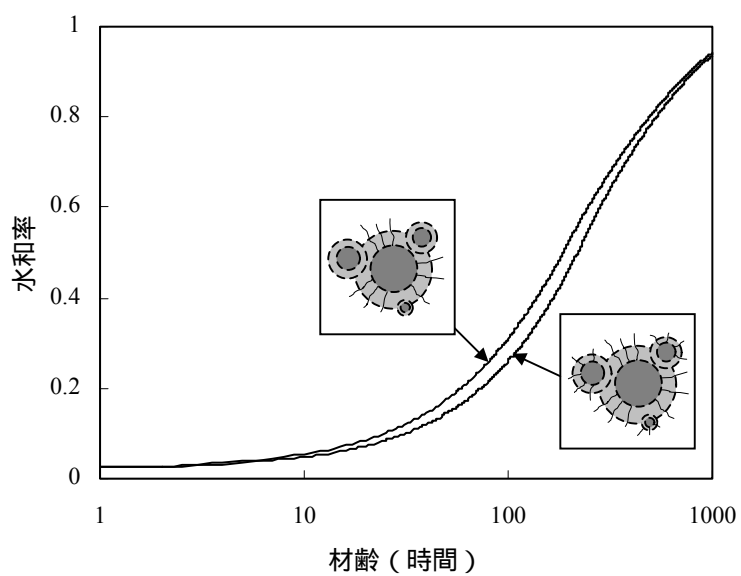


図 2.21 粒子間の相互作用の影響

## 2 - 4 まとめ

本章は、既往の研究を調査することにより各種のクリンカー鉱物の水和反応過程を検討し、この過程をもとに、各種の水和反応速度を定式化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) 各種のクリンカー鉱物の水和反応過程は異なることを示した。しかし、既往の研究の調査結果により、各種のクリンカー鉱物の水和反応過程は未水和粒子の表面への水の移動は本質的に類似することが明らかとなった。このため、各種の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は妥当と思われる。
- 2) セメントまたはクリンカー鉱物の粒子を球状と仮定し、水和反応は各粒子への水の浸透深さを算出して求めることが可能である。浸透速度の基本式は、基礎浸透速度と比例しており、与えられた因子の定数によって時間の経過に伴い浸透速度が減少していくことを定式化することができた。因子の定数は、浸透深さ、温度、水分の存在、粒子間の相互作用であった。
- 3) 基礎浸透速度はクリンカー鉱物の種類に依存すると思われる。
- 4) 水和反応とは、最初は化学反応が生じ、水和生成物層が厚くなると水の拡散が水和反応を律速する。遷移浸透深さの設定によってその現象を表現することが可能になる。なお、遷移浸透深さもクリンカー鉱物の種類に依存すると思われる。
- 5) 基礎浸透速度は温度の依存性を有する。アレーニウス式を用いて温度の依存性を表現することが可能になる。 $C_3S$  および  $C_2S$  の活性化エネルギーは、トポ化学反応と液相反応の両方が生じるため、水和反応過程に応じて変化すると仮定した。一方、 $C_3A$ 、 $C_4AF$  および半セッコウの活性化エネルギーは液相反応のみで水と接してから直ぐ反応すると考えるため、水和反応に応じて一定すると仮定した。
- 6) 水和反応は非常に水分の存在に大きく依存する。その依存性を自由水容積率と自由水面積率によって表現することができた。
- 7) 粒子間の相互作用の影響は基本的にその粒子と回りにある粒子の水和のための水の量に依存する。そのため、それらの粒子への水の浸透量を算出することによって粒子間の相互作用の影響を表現した。
- 8) 物性値としてのセメントの水和反応速度の入力情報は、各種のクリンカー鉱物の基礎浸透速度、遷移浸透深さ、活性化エネルギー、粒度分布であった。

第2章の参考文献

- 2.1) セメント協会：わかりやすいセメント科学，セメント協会，東京，1993
- 2.2) 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
- 2.3) 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に関するシンポジウム，日本コンクリート工学協会，東京，1996
- 2.4) 羽原俊祐：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，慶応大学の学位論文，1992
- 2.5) 笠井芳夫，池田尚治編著：コンクリートの試験方法（下），技術書院，東京，1993
- 2.6) 山口悟郎，竹本國博，内川浩，高木茂栄：セッコウがセメント組成化合物の水和速度に及ぼす影響に関するX線の研究，セメント技術年報，Vol. 12，pp. 62-75，1967
- 2.7) 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. 40-43，1985
- 2.8) Taylor, H.F.W. : Chemistry of Cement Hydration ,8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement , Vol. I , pp. 82-110 , 1986
- 2.9) Taylor, H.F.W. : ポルトランドセメントの水和機構と生成物 ,セメント技術年報 ,Vol. 33 , pp. 21-28 , 1979
- 2.10) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果，セメント・コンクリート，No. 484，pp. 81-93，1987
- 2.11) 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
- 2.12) 近藤連一，植田俊朗，小玉正雄： $C_3S$ の水和反応過程，セメント技術年報，pp. 81-93，
- 2.13) 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，
- 2.14) 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. 28，pp. 53-57，1974
- 2.15) Bezzak, A. : An Extension of the Dispersion for the Hydration of Portland Cement , Cement and Concrete Research , Vol. 16 , pp. 260-264 , 1986
- 2.16) Bezzak, A. : Nuclei Growth Model in Kinetic Analysis of Cement Hydration , Cement and Concrete Research , Vol. 16 , pp. 605-609 , 1986
- 2.17) Napi, P. ,Pignat, C. : Simulation of Cement Hydration and the Connectivity of the Capillary Pore Space , Advance Cement Based on Materials , Vol. 4 , pp. 58-67 , 1996
- 2.18) Pommersheim, J.M. , Clifton, J.R. : Mathematical Modeling of Tricalcium Silicate Hydration II Hydration Sub-Models and the Effect of Model Parameters , Cement and Concrete Research , Vol. 12 , pp. 765-772 , 1982
- 2.19) 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
- 2.20) Jawed, I. ,Skalny, J. ,Young, J.F. : *Structure and Performance of Cements* ,Edited by P. Barnes , Applied Science Publishers , 1983
- 2.21) Jennings, H.M. , Dalglish, B.J. , Pratt, P.L. : Journal of American Ceramic Society , Vol. 64 , pp. 567 , 1981

- 2.22) Diamond, S. : Hydraulic Cement Paste – Their Structure and Properties , Cement and Concrete Association , Slough , 2 , 1976
- 2.23) Stein, H.N. : The Reaction of  $C_3A$  with water in the Present of  $CaSO_4 \cdot H_2O$  , Journal of Applied Chemistry , Vol. 15 No. 7 , pp. 314-325 , 1965
- 2.24) Brown, P.W. : Kinetics of Tricalcium Aluminate and Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Calcium Sulfate , Journal of The American Ceramic Society , Vol. 76 No. 12 , pp. 2971-2976 , 1993
- 2.25) Brown, P.W. : Early Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Gypsum and Lime-Gypsum Solutions , Journal of The American Ceramic Society , Vol. 70 No. 7 , pp. 493-496 , 1987
- 2.26) Fukuhara, M. ,Goto, S. ,Asaga, K. ,Daimon, M. ,Kondo, R. ,Ono, Y. : Behavior of Fe Component in the Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite with Gypsum during Ettringite Forming Period , Yogyo-Kyokai-Shi , Vol. 88 No. 8 , pp. 14-18 , 1980
- 2.27) Skalny, J. ,Tadros, M.E. : Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Sulfate , Journal of The American Ceramic Society , Vol. 60 No. 3-4 , pp. 174-175 , 1977
- 2.28) 姜珍圭, 李琮揆, 坂井悦郎, 大門正機 :  $C_3A$  - セッコウ系水和反応に及ぼす分散材の影響 , セメント・コンクリートの論文集 , No. 53 , pp. 71-77 , 1999
- 2.29) Polwman, C. , 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
- 2.30) Pommersheim, J , Chang, J. : Kinetics of Hydration of Tricalcium Aluminate in the Presence of Gypsum , Cement and Concrete Research , Vol. 18 , pp. 911-922 , 1988
- 2.31) Uchikawa, H. ,Uchida, S. ,Ogawa, K. ,Hanehara, S. : Influence of  $CaSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  and  $CaSO_4$  on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree , Cement and Concrete Research , Vol. 14 , pp. 645-656 , 1984
- 2.32) セメント協会 : C&C エンサイクロペディア , セメント協会 , 1996
- 2.33) 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 , 東京 , 1978
- 2.34) 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
- 2.35) Lea, F.M. : *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd ed., Edward Arnold Ltd., Glasgow, 1970
- 2.36) 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
- 2.37) 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
- 2.38) Koenders, E.A.B, Breugel K.V. : Numerical Modeling of Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 27 No. 10, pp. 1489-1499, 1997