

委員会報告 「反応モデル解析研究委員会報告」

坂井悦郎（東京工業大学）

<委員構成>

委員長	魚本 健人	東京大学生産技術研究所			
幹事	後藤 孝治	日本セメント（株）中央研究所	名和 豊春	秩父小野田（株）中央研究所	
	古澤 靖彦	鹿島建設（株）技術研究所			
委員	浅賀喜与志	帝京科学大学工学部	大賀 宏行	東京都立大学工学部	
	大下 健二	藤沢薬品工業（株）特薬事業部	片山 哲哉	川崎地質（株）技術本部	
	桂 修	北海道立寒地住宅都市研究所	岸 利治	東京大学工学部	
	佐伯 竜彦	新潟大学工学部	坂井 悦郎	東京工業大学工学部	
	高橋 茂	（社）セメント協会研究所	野口 貴文	東京大学工学部	
	丸屋 剛	大成建設（株）技術研究所	三井 健郎	（株）竹中工務店技術研究所	
	三橋 博三	東北大学工学部	森 博嗣	名古屋大学工学部	
	森本丈太郎	電気化学工業（株）総合研究所	八柳 晃	清水建設（株）技術研究所	
	吉田 久嗣	三菱マテリアル（株）セメント研究所			

1. 委員会活動の概要

コンクリートの組織形成には、セメントの水和反応等の化学反応や混和剤の吸着等の複雑な物理化学的な現象が関連し、基本的には主に、それらによってコンクリートの物性は決定される。このような複雑な物理化学的現象をモデル化し、解析することは、例えばセメント硬化体の強度や耐久性等を定量化する上で有用な方法である。また、セメントコンクリート系材料の新たな材料設計手法となり得る可能性もある。

そこで、日本コンクリート工学協会では、1994年より「反応モデル解析研究委員会」を設置し、以下の課題について、3つのワーキンググループで活動を行ってきた。

①水和ワーキング

セメントの水和反応により生じたセメント硬化体は内部の組織変化を定量化するために、セメントの水和反応をモデル化し、微細組織形成との関連を明らかにして行くことが必要である。本WGでは、水和反応のモデル化に必要な基礎的知見の整理と検討を行った。セメントの水和反応速度や機構および水和反応と硬化体組織との関連について既往の研究を整理し、モデル化に利用可能な反応速度式や反応機構などをまとめ、水和反応モデルについての調査研究を行った。また、統一可能な物性値と諸定数についても、従来の報告をまとめ、併せて共通実験も実施した。

②強度ワーキング

セメント硬化体の組織、構造と強度との関係については多くの研究がなされている。本WGでは、細孔構造との観点から、これらを総合的に整理し、さらに硬化体の破壊現象に関する数理解析的なアプローチについて調査研究を行った。

③物質移動ワーキング

コンクリート構造物の劣化現象は、主にコンクリートにおける物質移動現象と関連している。本WGではコンクリートの耐久性に関する既往の研究を、水和反応による硬化体の組織変化や硬化後のセメント硬化体における物質移動現象に着目し、新たな観点より研究の現状を整理した。また、これらを基に、物質移動現象の定式化、硬化体の組織と物質移動現象の関係や物質移動に及ぼす反応の影響などを調査研究した。

これらの研究成果については1996年5月14日に「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」を開催し報告した[1]。ここでは、各ワーキンググループの活動成果についてその概要を報告する。

2. セメントの水和反応のモデル化とセメント硬化体構造との関係

セメントの水和反応をモデル化し、セメントの水和反応により生じたセメント硬化体内部の組織構造の変化を定量的に扱うことを目的に、セメントの水和反応に関する速度と機構について、また水和反応と硬化体構造との関係について既往の文献を調査した。その内容を固体反応のメカニズム、セメントの水和反応機構、反応量と硬化体構造の評価法、水和反応と水和熱との関係、混和材料の影響、水熱条件下の水和反応、特殊セメントの水和およびセメントの水和反応のモデル化としてまとめた。

セメントの水和反応機構に関する理論は、他の一般に用いられる固体の関与する反応式の観点から出発している。セメントの水和反応の定式化は、多くの研究者によって行われており、特にセメントの主要鉱物であるエーライトを中心に研究が進んでいる。しかし反応機構についての議論の中心は、1日程度の初期材齢に関するもので、特に水和反応の誘導期から加速期に関するものが多く、コンクリートの物性として重要となる長期の反応についての研究は少ない。

水和反応速度には、セメントクリンカ鉱物の種類と粒子の大きさが最も影響する。クリンカ鉱物の単独での反応速度は検討されてはいるが、セメント中で各クリンカ鉱物の反応速度については、特に長期材齢となると測定上の問題も大きくなるため詳細には検討されていない。また、セメントの粒度分布は、反応速度に大きく影響するにもかかわらず、平均値（例えば比表面積）での評価をしているものが多い。

水和反応と硬化体構造とを関係付けるには、セメントの水和反応を定量化することが重要である。ところが、クリンカ鉱物や水和物は、さまざまな不純物を含むために化学式や密度などが異なり、特に水和物については平衡となる蒸気圧によって含有する水の量が異なり、一定の化学式で表すことが困難であり、通常用いる値にしても研究者によりまちまちで統一する必要が認められる。

セメントの反応速度や硬化体組織を評価するには、セメント反応量や組織構造を正確に知る必要があるが、その測定法も決定的なものではなく、さまざまな方法が採用されている。その中で問題なのは、試料作製のための前処理法についての詳しい記述は少なく、またこれらの測定方法の適用範囲や測定値の評価方法も統一されたものがないことである。したがってデータの共有化を図るにはこれらを統一する必要があると考えられる。

セメントの反応速度を測定するために、しばしばセメントの発熱速度が測定されている。実験

で統計的に得られた各クリンカ鉱物の水和熱の値はほぼ一致している。またクリンカ鉱物や水和物などの標準生成エンタルピと反応式から水和熱を計算している。しかし、反応式が異なれば水和熱が変化するので、反応式あるいは水和物の化学式の正確さが要求される。

セメントの反応速度に対する温度の影響に関してはデータは少ないがカルシウムシリケートの水和では温度が高いと初期の水和は早いがその後停滞する傾向が認められる。水比の影響に関しては初期の反応は水比に依存しないがその後は水比の少ないものほど反応速度は低下する。

種々の混和剤とセメント水和反応速度との関係については、遅延性や促進性のメカニズムについては検討されており、混和剤添加時の水和過程は変わらないと考えられている。しかし、混和剤の種類によってその遅延機構は異なると考えられている。

各種混和材を含むセメントの水和については、スラグやフライアッシュおよびシリカフェームについて調査した。スラグは潜在水硬性を示し、スラグの置換率の増加により、スラグの反応速度は遅くなり、また、含まれるエアライトは速くなるといわれる。フライアッシュやシリカフェームは、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムなどのアルカリと結合する。フライアッシュの混和により、エアライトの初期の水和は遅延するが、後期の水和は促進するといわれる。フライアッシュやシリカフェームなどのポゾラン活性物質では、得られるC-S-HのCa/Si比は通常の1.6-1.8に比べて1.4程度に低下しシリカフェームでは0.6の結果も観察されている。これらのポゾラン活性物質を含むコンクリートは、密実であるといわれているが、フライアッシュの場合には減水効果、またシリカフェームではフィラー効果での細孔の減少も含まれている。さらにシリカフェームでは練混ぜ方法により細孔構造が異なり、凝集分散の影響が強い。

水熱条件下でのセメントの反応については、石灰-石英系、セメント-石英系などの研究が行われており、石英の反応速度は拡散律速になるといわれている。温度や混和材料が硬化体構造に与える影響については、水和物そのものの変化と生成する結晶の大きさや位置の影響が考えられる。80℃以下の範囲での水和生成物は常温のものとはほとんど差はない。しかし、材齢が長くなると反応速度が低下する理由としては、初期に生成する水和物の緻密化が考えられており、生成する水和物の大きさや位置が変化していると考えられる。水熱条件下になるシリカ質を混和する場合が多い。得られた水和物は、常温時より大きく発達し、それに伴い細孔径も大きい方にシフトする。

混和剤の研究では、レオロジー的見地から初期の水和とペーストの構造形成を示すレオロジー特性との関係について検討を加えられている。しかし、後期の構造についてはほとんど言及されていない。また、特殊セメントの研究については、エトリンガイトの生成機構等について検討したものが多い。

このように、セメント水和反応とセメント硬化体構造と直接結びつける研究は見あたらず、この問題に対してセメント水和反応のシミュレーションが研究されつつあるが、セメント水和機構や速度論的な評価は行われていないのが現状である。

セメントの水和における反応や硬化体のモデル化のためには、セメントの鉱物組成、水和反応率、硬化体の相組成、さらには構成鉱物や水和物の密度などを決定することが最小限必要であるので、本委員会として、セメント鉱物組成の算定法と、水セメント比を変化させ、水和させた試料によりセメントの水和率や水和生成物の定量を行い、セメント硬化体の相組成を求める方法について提案した。

また、セメント水和反応のモデルについては、本委員会としては、まだ研究や議論が必要であるとして、統一したモデルを提案せず、水和反応による細孔構造の変化および組織構造と強度発現に関するモデル、セメント水和反応の定式化を行い温度や混和材料の影響を含むモデル、および鉱物組成からコンクリート水和発熱を推定するモデルを紹介した。

以上のようにセメントの水和反応をモデル化し、組織あるいは空隙構造を推定するためだけでも研究者間で測定方法を含めて統一すべき定数・物性値があり、これらの問題を解決しなければ統一的なモデル化は困難であり、モデルの信頼性に大きな影響をもたらす。したがって、試験方法やデータの共有化ならびに統一化を進めることが必要であり、水和物、クリンカ鉱物および水和反応機構についてより詳細なデータが蓄積されることを期待したい。

3. セメント硬化体の構造と強度の関連および数理解析的アプローチ

セメント硬化体は多孔性複合材料の一種と考えることができ、最も理想的な形にモデル化するならば、固相部分を連続相、空隙・細孔部分を不連続相とする2成分系の分散系と考えられる。したがって、セメント硬化体の強度的性質は、空隙や細孔を考慮した微細構造と密接に関連している。なお、材料の微細構造によるセメント硬化体の強度的性質のモデル化を論ずるためには、対象としている強度的特性のスケールに対応してセメント硬化体の内部構造のレベルを幾つかに分けて考えることが必要である。本委員会では、表-1に示すWittmannによって導入された3つの構造レベルを参考に内部構造を分割し検討した。

表-3. 1 コンクリートの3つの構造レベルとその特徴、機構及びモデル

構造レベル	特徴点	機構	モデルのタイプ
微小レベル (micro)	水和物 未水和粒子 キセロゲル	粒子変位、毛細管張力、 分離圧、表面自由エネルギー	材料科学モデル 線形構成法則
中間レベル (meso)	空隙、ひび割れ 介在物	ひび割れ形成および伸 長、歪の局所化	材料工学モデル 擬似線形構成法則
巨視レベル (macro)	擬似均質構造部材	見掛けの機構	構造工学モデル 非線形構成法則

セメント硬化体のようなランダム不均一材料でも、例えばコンクリートの構造物全体を取り扱う巨視レベルでは、コンクリートを均質材料と見なし等価材料定数の中に不均質な微細構造の影響を平均化して導入することがなされる。一方、コンクリートの破壊、すなわちひび割れの進展、ひずみの局所化を取り扱う中間レベルでは、破壊力学的解析がなされ、ひび割れ形成、伝播のモデルに空隙、ひび割れ、骨材（界面を含む）などの比較的大きなスケールの微細構造を考慮した材料の不連続性や不均質性を導入することになる。また微小レベルでは、水和生成物などの微細構造を対象とし、水和物間の凝集（結合）エネルギーや間隙に存在する水分の表面エネルギーや分離圧などを取り扱う。したがって、セメント硬化体の微細構造と強度の関係を論じるようなよりミクロな破壊メカニズムを解明しようとする場合には、これらの異なる構造レベルでの研究の現状を把握し、これらの構造レベルの機構を近似したモデルを相互に関連付ける必要がある。このため、これまでに公表されている文献を調査整理して、研究の現状の把握と問題点の抽出を行

った。なお調査は、強度的性質が本質的に物質の極限状態に関する性質であり、微細構造の平均的性質よりはむしろ極値的性質に依存するために、中間レベルおよび微小レベルの特性に力点をおいて行った。

微小レベルでは、セメント硬化体の強度に及ぼす内的要因（セメントの化学組成・粒度構成、混和材料等）および外的要因（水セメント比、温度、湿度等）の影響を取り上げて、微細構造と強度の関係で整理を行った。その結果、従来より言われているように微細構造の空隙量が、各種の要因の影響を統一的に記述するための重要な要素であることを確認した。さらに、最大空隙径、水和物の凝集エネルギーさらには未水和粒子によるマイクロクラックの伝播の阻止も重要な要因であることが示された。また、最近研究が盛んになってきているセメントペーストと骨材の界面に形成される遷移帯に関する研究について比較的詳細に調査を行った。現状では、遷移帯はモルタル・コンクリート中のマイクロクラックの発生源となるものと考えられており、水セメント比の低下、微細な粒子による充填効果または遷移帯中に多量に偏析しているCa(OH)₂とシリカフュームとのポゾラン反応等によって構造が改善される。

現時点における以上の微小レベルでの研究成果より、セメント硬化体の強度はi) 空隙（ゲル空隙、毛細管空隙、気泡）、ii) 固相（未水和結合材粒子、骨材）、iii) 水和生成物、iv) 界面あるいは遷移帯（空隙－水和生成物、空隙－固相界面、水和生成物－固相界面）の4要素の相互作用から成り立っていることが示された。しかし、現時点ではこれらを全て考慮した強度発現モデルは提案されておらず、さらに既往の微細構造を考慮したモデルは何れも、例えば水和物の強度等未解決の課題を残した半実験的定数を用いたモデルであり、厳密に微細構造と圧縮強度の関係を数量的に解明したものではない。したがって、微小レベルでの最も重要な課題は、「強度とは何か？」という一見陳腐な命題を数量的に明確にすること、すなわち反応した水和セメント粒子の結合（凝集）強度、変形特性、剛性などを定量化することと言えよう。なお、これらの値が定量化されるならば、幾何学的な微細構造を仮定することにより、様々な条件下でのセメント硬化体の強度および破壊性状を論じることが近い将来には可能になるものと思われる。

コンクリートの強度と微細構造を結び付けるには、微細構造による欠陥部分の存在確率の推定のほかに、ひび割れの伝播に関する情報、すなわち引張軟化やひずみの局所化等の中間レベルでの、言い換えるとコンクリートの破壊力学的側面の定量化が不可欠となる。しかし、現在の破壊力学では、セメント硬化体は一般に不均質な多相、多孔質複合材料のランダム性を考慮して定量的に強度的性質を論じることが不可能といえる。今後は、破壊の進展領域の実態解明のさらなる進展より、セメント硬化体に適したマイクロメカニクスを確立することが期待される。なお、欠陥より十分大きなスケールで強度を論じるならば強度は確率論的に取り扱うことができる。これより、セメント硬化体のひび割れ伝播について微細構造を考慮した確率論モデルを用いて定量化することも、セメント硬化体の強度特性のモデル化の1つの方向性を示すものと考えられ、今後の研究が期待される。

水和反応によって形成される微細構造を直接巨視レベルのモデルに反映させる形でコンクリートの強度を論じる場合には、非連続体モデルなどの数値解析モデルが必要となる。これを用いた数値解析を行うには、水和生成物や界面各要素の引張強度、引張軟化特性など変数がそれぞれ既知でなければならない。しかし、現在までのところ、このような数値解析モデルも、あるいはそれを可能とする各要素の特性についても研究例は極めて少ない。今後は、適切な数値解析モデル

の開発に関して系統的な研究が進められることが期待される。

一方、本委員会ではセメント硬化体の微細構造の形成による強度発現モデルの構築のために、既往の研究を基としたセメント硬化体の微細構造の形成過程のもっとも基本的なモデルを示した。さらに、これにKnudsenらの強度発現モデルを適用した時の微細構造形成と強度発現の関係を実験事実と対応させ検討した。なお、このモデルを基本に発展させたモデルについても、各委員がシンポジウムに報告している。また、コンクリートの破壊過程での動的挙動を示すことができる粘弾性サスペンション要素法についても紹介をおこない、巨視レベルでのモデルについても一例を示した。今後、モデルの精密化により、コンクリートの不均質性と破壊過程との関連が明確にされ、セメント硬化体の微細構造による材料の不均質性が、コンクリート構造物の設計に反映されることが期待される。

4. 物質移動から見た耐久性モデルの現状

コンクリートは多孔質で不均一な材料であることから、他の建設材料に比較してコンクリート外部から内部へ、または内部から外部への気体・液体（水）・イオン等の物質の移動が生じやすく、その移動現象も複雑なものとなる。物質の移動は、媒体であるコンクリートの性質に少なからず影響を与え、物理化学的変化を引き起こす場合がある。たとえば、コンクリート内部を通過する水にセメントマトリクス硬化体中のある種の成分が溶け込み、これが外部へ流出する溶脱は、移動に伴う物理化学的変化の典型的な例である。この現象は外部からはエフロレッセンスや“つらら”として観察され、結果的にコンクリート組織の緻密性やアルカリ度、pHの低下を招く。このように、物質移動に伴う物理化学的変化はコンクリート構造物の耐久性を損なう場合が多く、多くの耐久性評価の研究が物質移動の観点から提案されている。

本委員会では、始めにこれらの物質移動に関する研究の調査を通じて移動モデルの現状を把握することを試みた。コンクリート中を移動する可能性のある物質を存在状態によって3種類に分類し、物質毎（結果的に劣化現象毎）に調査を実施した。

表-4. 1 コンクリート中を移動する可能性のある物質と関連する劣化現象

移動物質状態（種類）	移動物質が関連する劣化現象の例
気体	炭酸化（二酸化炭素）、塩害（酸素）
液体（水）	凍結融解、乾燥収縮、塩害、溶脱・中性化
イオン	塩害（塩化物イオン）、化学的劣化（硫酸イオン、マグネシウムイオン、各種酸等）、アルカリ骨材反応（アルカリ金属イオン、水酸イオン）

委員会として、すべての物質の状態・種類に共通して適用可能な移動モデルの提案を理想とした。このため、調査結果のとりまとめ方としては、なるべく物質に共通する現象を抽出するように実施した。結果として得られた共通点は以下の通りである。

- ①コンクリート中における物質の実際の移動現象は、純粋に物質が媒体中を移動する基本機構と、移動に影響を及ぼす補助機構の複合で表現される。移動の基本機構としては、i)移動物質の濃度差が駆動となる拡散やii)圧力差が駆動となる透過等が挙げられる。また、移動に影響を及ぼす補助機構は、i)コンクリート中のある種の成分との化学反応、ii)移動媒体への固

定・解放（吸脱着）、iii)移動経路の構造変化（水和に伴う緻密化など）などであり、物質の反応性、極性、電荷の正負や強弱など、すなわち物質状態・種類・現象によって固有の関係式が適用される。

②物質の移動性を左右するコンクリートの性質の影響は、物質移動係数を決定する関数の要因として表現されることが多い。物質の移動性は、当然のことながら移動経路・媒体であるコンクリートの性質を強く受ける。何らかの方法でコンクリートの性質が移動性に与える影響を表現する必要があるが、基本機構式の物質移動係数を、コンクリートの性質を示す何らかの関数によって表現する方法によることが多い。

①、②より例えば基本移動機構が拡散である場合、次式によって移動現象、ひいては劣化現象が表現される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + f(K_{(c,t)}) \dots \dots \dots (4. 1)$$

$$D = g(\text{細孔構造、配合条件等}) \dots \dots \dots (4. 2)$$

ここで、 $f(K_{(c,t)})$ ；反応などの補助機構による成分濃度変化を示す関数

物質の移動経路はコンクリート中の細孔（骨材とペーストの界面も含む）なので、式（4. 2）の要因は細孔構造を示す何らかの物性値であることが望ましい。しかし、多くの研究で物質移動係数がコンクリートの養生条件や配合条件、材料特性、あるいは材齢などの関数として示されている（関数化されている場合はむしろ稀で、単なる関係図として示される場合が多い）。これらの要因は、結果的に細孔構造を変化させるため物質移動係数と何らかの相関が現れるのであるが、材料種類などの条件が少しでも異なる場合には参照できず汎用性がない。

養生条件や配合条件、材料特性、あるいは材齢と細孔構造の関係を示す適切な関係が示されていれば、与条件から細孔構造を適切に予測することも可能であるが、この関係を示すオーソライズされたモデルがない現時点では、データの汎用性を確保するためにも物質移動係数は細孔構造の関数として表現されるのが望ましい。

以上より、物質移動に関する研究では、i)細孔構造の適切な測定、表現、ii)物質移動係数の適切な測定、表現がキーポイントとなる。これより、文献・研究調査結果は、以下に示す順番・項目でまとめた。

表-4. 2 移動モデルの調査結果のまとめ方

章タイトル	内 容
物質移動の機構と定式化	物質移動の概論と、提案されている機構の簡単な紹介。また、実験的に物質移動係数を求める方法等について記述。
物質の移動性とコンクリート物性の関係	物質移動係数とコンクリートの物性値との関係の詳細を記述。特に定式化されているものについては、式を記述。細孔量・構造と物質移動係数の関係については、特に詳細に記述。
物質移動に影響を及ぼす反応等の影響	様々な補助機構について記述。

移動現象は単一のかつ単純な機構のみでは説明できず、反応や吸着等に大きな影響を受ける。このため、モデル化に際して複合する現象を交互作用の影響も含めて同時に表現することを主眼に検討を進めてきた。しかし、本委員会活動において物質移動に関する研究の現状調査を進めるにしたいが、共通の現象・ルール等を見いだしてガイドラインを作成する以前に、物質移動係数の表示単位の不統一や試験・実験条件の提示が不十分であることなどの様々な問題点が指摘されることとなり、以下に示す問題点の詳細を記述した。

①細孔構造の測定・表現上の問題点

- ・単位等書式の統一がされていない
- ・測定条件が統一されていない示されていない
- ・測定法による相違

②物質移動係数の測定・表現上の問題点

- ・基礎方程式と境界条件が明示されていない
- ・実験条件が十分に表示されていない

コンクリート内部では複数の現象が同時に生じ、個々の現象間に複雑な交互作用がある。次に、委員会として交互作用を考慮した複数の現象を同時に表現できるモデルが重要と考え、最近提案されているモデルを2例紹介した(表-4.3)。

始めに紹介するのは、セメントの水和反応(経時変化)の影響を考慮した水分移動モデルである。次に、塩化物イオンの移動に水分の移動も考慮したモデルを紹介した。水分の移動は炭酸化の固定塩化物の遊離程度と塩化物イオンの濃度に関係するものであり、コンクリート微細組織の電気的吸着の影響も考慮されている。

表-4.3 委員会紹介の複合現象表現モデル

複合して表現される現象	内容概要
セメントの水和と水分移動 (佐伯委員提案モデル)	水分の基本的移動機構は、拡散方程式。移動に寄与する水分量・拡散係数・表面係数を水和度の関数として表現。乾燥日数と逸散水分量の関係(特に初期材令)が正確に記述される。
炭酸化・微細組織の電気的吸着と 塩化物イオン移動 (丸屋委員提案モデル)	炭酸化によるセメントマトリクスの塩分固定能の変化を、固定塩分量・自由塩化物量(移動可能な塩分量)のバランスの変化で表現したモデル。また、コンクリート表層付近のイオンの濃縮等の特異な現象を電気的な吸着能の相違で表現。

参考文献

[1]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論文集、(社)コンクリート工学協会、1996年5月