

論文 コンクリート中の物質移動に関するパーコレーション法による検討

木下 勝也^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨: コンクリート中の物質移動に重大な影響を及ぼす空隙構造を表現する手法として、パーコレーション法を用いることによって、数 nm から数 mm と幅広い空隙全体を取り扱うことが可能となる。そこで、パーコレーションの適用に空隙構造面からの物質移動についてのアプローチとして、酸素拡散実験を行い透気係数による検証を行った。

キーワード: 空隙構造、パーコレーション、マルチスケールネットワーク、スケーリング

1. はじめに

コンクリートの耐久性に影響を及ぼす気体や液体、イオンなどがコンクリート中を移動する現象を論じる場合、環境的な要因や移動物質の特性、コンクリート自体の物性など様々な要因が取り上げられる。既往の研究において、これらの物質の移動は、主として Fick の拡散方程式を解くことによって解析され、その際に求められる移動係数（拡散係数や透気・透水係数など）に、環境的な要因や移動物質の特性、コンクリート自体の物性などの様々な要因を関連させることによって説明されている^{1),2),3),4)}。

物質移動に関連するコンクリート物性の代表的なものとして空隙があげられる。物質移動と空隙構造に関する既往の研究で、物質の移動に関与すると考えられる毛細管空隙量はコンクリートで体積率の十数パーセント、モルタルで二十数パーセントとされ⁵⁾、また透気・透水性などはある一定以上の径と関係が深いとされている。数 nm から数 mm と幅の広い空隙に対して、空隙分布をどのように取り扱うべきか十分な検討はなされていない。

また、空隙構造の指標となる空隙分布の測定には、数 nm から数十 μm までの空隙を測定できる水銀ポロシメータが有効とされている。しかし、水銀ポロシメータはインクボトル効果などの問題点も指摘されている。

本研究では、パーコレーション法によりコンクリート中の空隙構造を表現することを目的とし、酸素拡散試験による透気性との相関を検討した。

2. パーコレーション法

2. 1 マルチスケールネットワークモデル

パーコレーションとは要素のつながりを対象とした複雑系を取り扱う概念の一つである⁶⁾。

本研究では、数 nm～数 mm と幅の広いコンクリート中の空隙構造を表現するために、J. F. Daian らが提案したマルチスケールネットワークモデル^{7),8),9)}を採用した。マルチスケールネットワークモデル(MSNM)とは、空隙径の大きさに応じて何段階かのステージを用意し、各ステージを「スケーリング則」ならびに「線込み群」を用い、それらを重ねあわせることによって、大きさの同じ空隙径のネットワークとして取り扱うことの出来るモデルである。

たとえば、図-1に示すような 3 段階のステージを考える。各ステージにおける空隙径は同一のものであり、それぞれの格子の大きさは、 $a_i = a_3 \times 2^{3-i}$ となっている。

各格子において、格子上の点と点を結ぶ辺(ボンド)を考え、点と点がつながるときに空隙が存在することを表す(図-1で太線)とする。

* 1 (株)建設技術研究所、東京支社、下水道部（正会員）

* 2 東京大学教授、生産技術研究所、工博（正会員）

今、この格子点と格子点がつながる確率を「空隙の存在確率」と定義する。

空隙の存在確率が p_3 のステージ 3 と空隙の存在確率が p_2 のステージ 2 の重ねあわせを考える。1 格子の大きさが a_3 のステージ 3 を 1 格子の大きさが $a_2 = a_3 \times 2$ のステージ 2 に重ねあわせるため、ステージ 3'へ変形する（リノーマライズ）。この際、既往の研究^{7,8,9)}によるとスケーリング則によりステージ 3'の空隙の存在確率は、 $f(p_3)$ になる。ここで $f(p)$ とは式(1)、図-2に示す関数で定義される。

$$\begin{aligned} f(p) &= p^2(1+8p) \quad p \rightarrow 0 \\ f(p) &= 1 - (1-p)^4 \quad p \rightarrow 1 \\ f(p = pc) &= pc \quad p = pc \end{aligned} \quad (1)$$

次に格子の大きさが同じになったステージ 3' とステージ 2 を重ねあわせることができるようにする。この時、重ね合わされたステージ 2 と 3' における確率 p_2 と $f(p_3)$ は、

$$\pi_2 = p_2 + (1-p_2)f(p_3)$$

で表すことが出来る。

同様にステージ(2+3')とステージ 1 の重ねあわせを考える。ステージ 1 の格子の大きさは、 $a_1 = a_2 \times 2$ 、空隙の存在確率は p_1 である。

ステージ(2+3')をリノーマライズするとステージ(2+3')の空隙存在確率 π_2 は $f(\pi_2)$ となる。さらにステージ 1 と結合し、最終的に得られたステージにおける空隙の存在確率は、

$$\pi_1 = p_1 + (1-p_1)f(\pi_2)$$

となる。

2. 2 水銀ポロシメータへの適用

さらに既往の研究^{7,8,9)}で、上記の MSNM を用いて、水銀ポロシメータ試験時の水銀の圧入

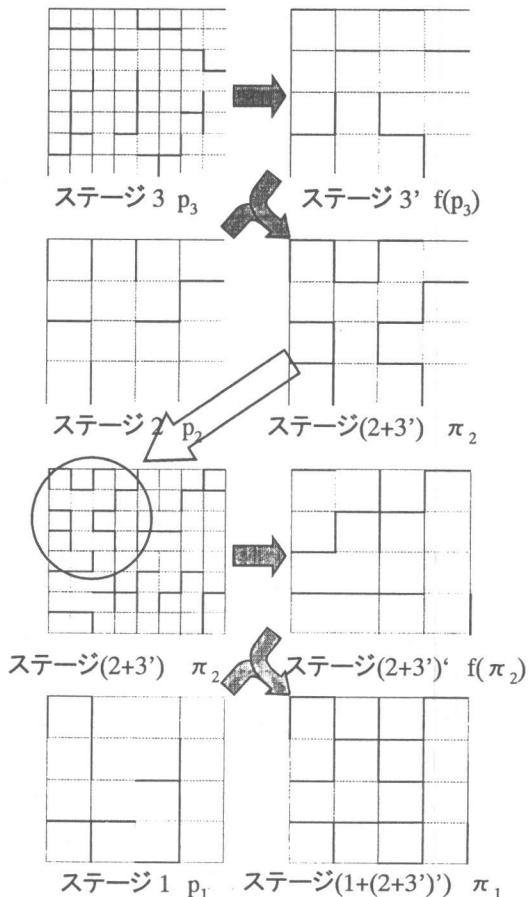


図-1 マルチネットワークモデル

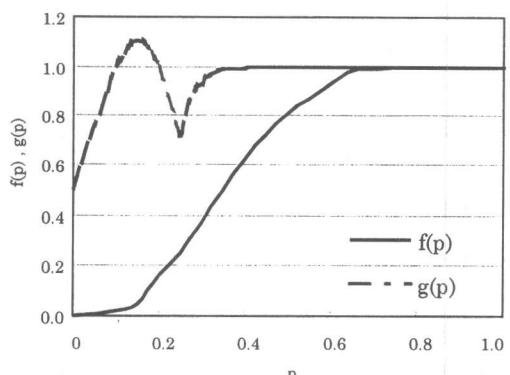


図-2 関数 $f(p)$, $g(p)$

量について考察を行っている。

水銀ポロシメータは、数 nm から数十 μm までの空隙を測定出来る手法として広く利用されている。しかし、外部から高圧をかけることにより、小さな空隙へ水銀を圧入させているため、内部に外よりも大きな空隙が存在したとしても、そこへ圧入した水銀は、小さな空隙がその大きな空隙と同じ容量だけ存在したとしかカウントされないといった問題も指摘されている。

図-3で、先ほどの MSNM を用いて水銀が圧入する場合を考える。この中で大きな空隙を持つステージ A の空隙から水銀が浸入することになるが、最初の段階で水銀はステージ A の内部にある空隙には達していない。しかし、ステージ B の空隙径に相当する圧力になると、水銀はステージ B の空隙によってつながったステージ A の内部空隙にまで浸入する。

この各ステージで浸入する水銀量を先ほどの空隙の存在確率と同様に考え、ステージが k まである時、各ステージ i で圧入する水銀量を v_i^k とすると、水銀量 v_i^k は式(2)で表すことができる。ここで $g(p)$ は、図-2に示すリノーマライズの際に容量を保持するための関数である。したがって、MSNM を用いて水銀ポロシメータから得られる空隙径分布を修正した累積空隙容量 v_c^n は、

$$v_c^n = \sum_{i=1}^n v_i^n$$

となる。

2.3 物質移動

一般に物質の移動現象の評価方法として扱われる移動係数には、拡散係数や透気・透水係数などがある。拡散係数や透気係数は空隙構造と密接な関係があることは多くの既往の研究で報告されている。

本研究においては、MSNM より求められる空隙径分布を基に、以下に述べる空隙径と移動係数の関係を適用し、それらの検討を行った。

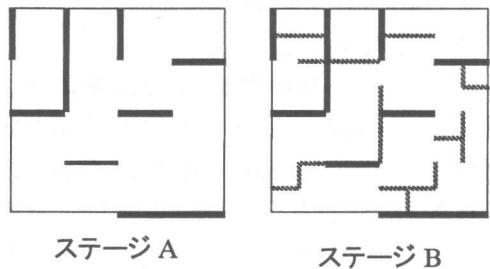


図-3 水銀の浸入過程

$$\begin{aligned} v_1^k &= u_1 \frac{y(\pi_1^k)}{\pi_1^k} \\ v_{i=2,k}^k &= u_i g(\pi_i^k) g(\pi_{i-1}^k) \\ &\cdots g(\pi_2^k) \frac{y(\pi_1^k)}{\pi_1^k} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、

$$\pi_i^k = p_i + (1 - p_i) f(\pi_{i+1}^k)$$

$$ui = p_i (1 - p_{i-1}) \dots (1 - p_1)$$

$$Y(p) \approx (p - p_c)^\beta \quad p = p_c$$

$$Y(p) = p [1 - (1 - p)^{10}] \quad p \rightarrow 1$$

$$Y_{N=64}(p) = \frac{1}{N} p (1 + 10p) \quad p \rightarrow 0$$

$$g(p) = \frac{f(p)}{p} \frac{Y(p)}{Y(f(p))}$$

$$p_c = 0.25$$

$$\text{Poiseille's law} \quad Q = \frac{\pi r^4 h}{8\eta l}$$

$$\text{Darcy's law} \quad Q = kA \frac{h}{l}$$

$$k = \frac{r^2}{8\eta} \quad \text{ここで、} \quad k : \text{透水係数}$$

$$r : \text{空隙半径} \quad (3)$$

$$\eta : \text{粘性係数}$$

なお、MSNM より求められる空隙径分布は、3 次元解析であるが、移動については簡素化のため、2 次元解析で行った。

コンクリート中の空隙と移動係数の間に Poiseille の法則と Darcy の法則が成り立つと仮定し、それから導かれる式(3)を使い 1 空隙あたりの透気係数を求めた。これにより空隙径分布から透水係数の分布が求まり、この透水係数分布に対して King, P. R. の方法¹⁰⁾を適用し、全体の透水係数を求めた。

King, P. R. の方法によると 2 次元で考えた場合、図-4に示す 4 つのブロックに透水係数 a, b, c, d が与えられたとき、全体の透水係数 $f(a, b, c, d)$ は式(4)で求めることができる。

3. 実験値との整合性

これらの解析を検証するため、同一配合（表-1）で AE 剤により空気量を調整したコンクリート供試体を作成し、水銀ポロシメータによる空隙径分布の測定と酸素拡散試験を行った。

3.1 空隙径分布

図-5にフレッシュ時の空気量が 1.0% と 12.0% の供試体について、水銀ポロシメータより得られる空隙径分布とそのデータを基に 2. 2 で示した MSNM を適用し修正した空隙径分布を示した。

いずれのケースにおいても MSNM の処理を行う前のデータは、空気量 1.0% のデータで $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、空気量 12.2% のデータでは $1 \mu\text{m}$ 以下で累積空隙量が上昇しているが、MSNM の処理を行ったデータでは、初期の段階から累積空隙量が上昇し、MSNM 処理を行わないデータが上昇し始める頃にはすでに横ばいとなっていることがわかる。このことから、MSNM の考え方を水銀ポロシメータに適用した場合、実際には水銀ポロシメータの初期の圧力に対応する空隙が大量にあることになる。つまり、水銀ポロシメータの問題として指摘されているインクボトル効果を示しているものと考えることが出来る。

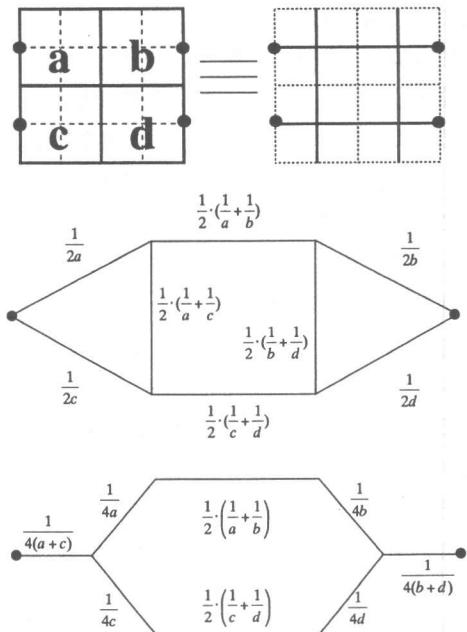


図-4 King's Model

$$f(a, b, c, d) = \\ 4(a+c)(b+d)[bd(a+c)+ac(b+d)] \times \\ \times [bd(a+c)+ac(b+d)[a+b+c+d] + \\ + 3(a+b)(c+d)(a+c)(b+d)]^{-1} \quad (4)$$

表-1 配合表

W/C (%)	単位量(kg/m ³)			
	水	セメント	細骨材	骨材:大/小
60	172	287	816	412/618

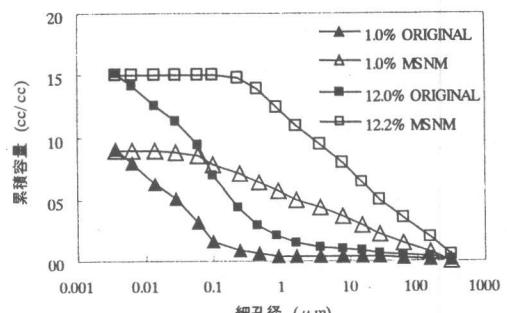


図-5 MSNM による空隙径分布

3.2 酸素拡散試験

本研究で行った酸素拡散試験¹¹⁾の概要を図-6に示す。この酸素拡散試験は、コンクリート供試体を挟み込んだセルにそれぞれ1気圧で窒素と酸素を流入させ、濃度差によってコンクリート中を透過してきた窒素中の酸素を酸素微量計により測定し、定常状態における酸素の透気係数を算出する試験である。なお、本実験はコンクリート中の空隙構造の影響を明確にするため、真空脱気を行い湿度の影響を受けない状態¹¹⁾で実施した。

図-7に酸素透過の様子を示す。この図から、いずれのケースにおいても100分程度ではほぼ定常状態になっていることがわかる。これは、通常の酸素拡散試験よりも早く定常状態に達しており、湿度の影響を受けていないためと考えられる。また空隙量との関係をみると、水銀ポロシメータでの積算空隙容量が多いものほど、酸素の透過性が高く、酸素濃度が高い状態で定常となることがわかる。

酸素拡散試験より得られた結果から式(5)を用いて算出した透気係数とMSNMより得られた空隙径分布を用いて算出した透気係数を表-2、図-8に示す。

これらより、既往の研究^{5),11),12)}でも報告されているように積算空隙容量が上昇するに連れて、透気係数も上昇する様子が伺える。また、本研究におけるモデルで算出した透気係数も、積算空隙容量が上昇するに連れて、透気係数も上昇するといった傾向を示している。しかし、積算空隙率が11.9%の供試体では実験値と解析値が近い値を示しているものの、積算空隙量が15.1%,16.2%の供試体においては、実験値と解析値の隔たりが大きくなっている。つまり、空隙量の増加に伴う透気係数の増加が実験値に比べ解析値の方が小さくなってしまった。

今後、この差を修正するためのモデルの修正ならびに3次元への拡張が必要と思われる。

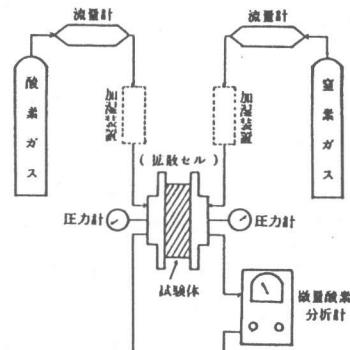


図-6 酸素拡散試験

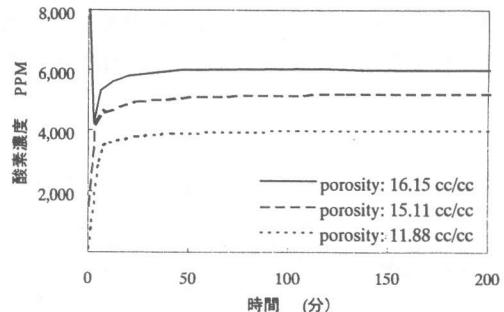


図-7 積算空隙量の違いによる酸素透過量の変化

$$D_N = \frac{Q \cdot L}{S \cdot \Delta C} \quad (5)$$

D_N : 酸素透気係数(cm^2/s)

Q : 試験体を通る酸素流量(cm^3/s)

L : 試験体の厚さ(cm)

S : 試験体の測定部分の面積(cm^2)

ΔC : 試験体両面の酸素濃度差(cm^3/cm^3)

表-2 酸素拡散係数

積算空隙量(cc/cc)	透気係数 実験値 (m^2/s)	透気係数 解析値 (m^2/s)
11.9	1.26e-7	1.19e-7
15.1	1.69e-7	1.26e-7
16.2	1.93e-7	1.40e-7

4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) 本研究において、空隙を総空隙量ではなく空隙径分布として扱うことの出来るパーコレーション法を導入した結果、水銀ポロシメータにおける問題として指摘されているインクボトル効果の影響を表現することが可能となった。
- 2) 検証には至らなかったが、スケーリング則を利用することで数 nm から数十 μm 空隙に分布する移動係数を一つの移動係数にまとめる手法を示した。
- 3) 今後、本手法を有効に用いるためには、実際の移動現象との相関を測ることが重要と考えられる。

謝辞：本研究を実施するにあたり、ご協力頂きました東京大学生産技術研究所魚本研究室の方々に感謝致します。

参考文献

- 1) 反応モデル解析研究委員会報告書(I), 日本コンクリート工学協会, 1996.5
- 2) 近藤連一：多孔材料，技報堂出版, 1978
- 3) 村田二郎, 岩崎訓明, 児玉和巳：コンクリートの科学と技術, 山海堂, 1996
- 4) 木下勝也・魚本健人, コンクリートの空隙構造を考慮した透水性モデルに関する基礎的研究, コンクリート工学年次大会 1997, p601-p606.
- 5) わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp78-104, 1993
- 6) D.スタウファー：浸透理論の基礎, 吉岡書店, 1988
- 7) Daian, J.K., Xu, K. Quenard, D., Invasion and transport processes in multiscale model structure for porous media, COPS III. IUPAC Symp. on the characterization of porous solids Marseilles May 9-12, 1993

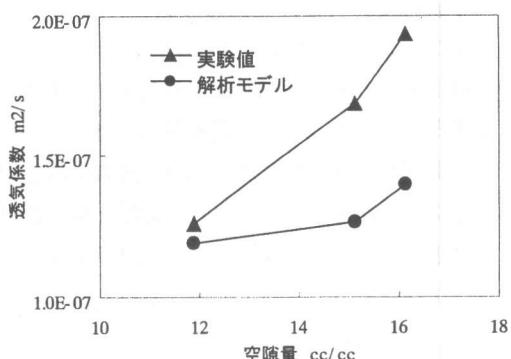


図-8 空気量と移動係数の関係

- 8) Ke XU, J.F. DAIAN, D. QUENARD : Multiscale Structures to Describe Porous Media, Part I : Theoretical Background and Invasion by Fluids, Transport in Porous Media, volume 26, n=1, January 1997, p.p. 51-73
- 9) Ke XU, J.F. DAIAN, D. QUENARD : Multiscale Structures to Describe Porous Media, Part II : Transport Properties and Application to Test Materials, Transport in Porous Media, volume 26, n=3, March 1997, p.p. 319-338.
- 10) King, P.R., The use of renormalization for calculating effective permeability, Transport in porous media, 4(1), pp37-58, 1989
- 11) 出頭圭三, セメント系材料の酸素拡散に関する研究, 博士論文
- 12) Nyame, B.K. and Illstn, J.M.: Relationships between permeability and pore structure of hardened cement past, Magazine of Concrete Research, Vol.33, No.116, pp139-146, 1980