

## 論文 骨材界面組織が物質拡散に与える影響についての解析的研究

出口知史\*<sup>1</sup>・館石和雄\*<sup>2</sup>・魚本健人\*<sup>3</sup>

要旨：本研究は物質拡散の形態を検討することを目的とした。そこで非反応性である酸素拡散に関して、モンテカルロシミュレーションによる骨材配置を行う事によって骨材の界面組織の連結性を中心とした特性に注目しつつ有限要素法による二次元拡散プログラムを用いてシミュレートし検討を行った。その結果遷移帯領域の酸素拡散係数はセメントペースト領域の約 50~100 倍の値を示し、酸素拡散の形態は粒度分布や骨材量の変化に伴う遷移帯の連結が影響している可能性を示した。

キーワード：物質拡散，遷移帯，モンテカルロシミュレーション

## 1. はじめに

近年コンクリート構造物の耐久性低下，特に中性化などによる鉄筋の腐食，アルカリ骨材反応などによる耐久性低下が大きな社会問題となつて来ている。

コンクリートの耐久性はコンクリート構造物が置かれている環境条件とコンクリートの品質によって支配される。即ちコンクリートの耐久性低下を引き起こす物質の絶対量などは環境条件によって決定され，浸透・透過の程度はコンクリートの品質に左右される。

コンクリートの透気性に関する既往の研究の多くは，コンクリートの透気性は Darcy 則を適用して評価している。それらの研究では炭酸ガスに代表される，セメント水和物との反応性を有する気体を扱ったものが多い。

このため本研究ではコンクリート中の透気・物質移動現象は物質拡散と化学反応の兼ね合いによって進行していくと捉えた。

炭酸ガスの場合コンクリート中の水に溶解し炭酸となるが，酸性である炭酸イオンはアルカリ性であるセメントペースト中を拡散中に中和反応を起こすため，その濃度変化に現れる拡

散メカニズムは物質拡散に伴う濃度変化の要素に化学反応に伴う濃度変化の要素が加わるメカニズムとなる。ところが酸素等の非反応性物質についてはセメントペースト中で化学反応を起こさないためにコンクリート・モルタル中の物質拡散の要素に従って濃度変化をする。

即ち非反応性物質の様な純粋な物質拡散についての正確な把握は反応性物質を考慮する際にも不可欠となるはずである。

その点を重視し，本研究では既往の研究で活発に行われている炭酸ガスなどで生じる化学反応を伴う物質拡散についてではなく，酸素という非反応性物質を想定した物質拡散現象について考察を行った。

また，その現象を検討する際に無視出来ない遷移帯の持つ特性に着目した。その遷移帯の影響を考慮するため骨材配置のモンテカルロシミュレーションを適用し，有限要素法による二次元拡散解析プログラムを用いてシミュレートすることによって検討を行った。

\* 1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻、(正会員)

\* 2 東京大学助教授 東京大学生産技術研究所 工博、(正会員)

\* 3 東京大学教授 東京大学生産技術研究所 工博、(正会員)

## 2. 解析モデル

### 2.1 解析手法

本研究のコンクリート・モルタル中の非反応性物質の拡散現象を考えるにあたり、式(1)に表すフィックの第二法則に基づく二次元拡散方程式を用いた。

$$c^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial u}{\partial t} \quad (1)$$

$c^2$ : 拡散係数

$u$ : 濃度

### 2.2 遷移帯の特性

水セメント比 0.4 前後を境として硬化モルタル及びコンクリート中では骨材とセメントペースト界面に他の部分とは不連続であり、水酸化カルシウムの積層またはカードハウス状のポーラスな遷移帯と呼ばれる領域が生成される。この遷移帯は直径 50nm 以上<sup>1)</sup>の粗大な空隙に富むとされており、材齢を経過してもほとんど減少せず硬化モルタル及びコンクリートなどの物質拡散を含む各種物性に多大な影響を与えたとされている。

### 2.3 有限要素法におけるメッシュ構築

本研究ではメッシュを用いて表現する対象としてセメントペースト領域・骨材領域・遷移帯領域の3種類がある。その3種類の中で遷移帯領域は他の2種類の領域とサイズが $10^2$ のオーダーで異なるために従来の解析に於いて非常に扱いにくい領域となっている。

例えば、セメントペースト領域中に一辺が5mmの正方形骨材領域1つを配置させる事を想定した際に幅 $25\mu\text{m}^2$ の遷移帯領域を配置させようとすると遷移帯幅にメッシュ1サイズを合わせるとメッシュ数は1つ骨材領域を配置させる毎に

(骨材)  $200 \times 200$  +

(遷移帯)  $1 \times 201 \times 4 = 40804$  個

計上しなければならない(図1)。

これは骨材領域を20~100個程度発生さ

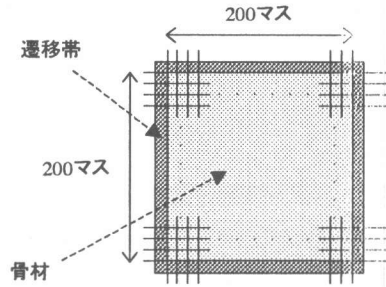


図1 メッシュイメージ

せ、更に幾つかの配合条件等を検討する本研究に於いては計算に費やす時間が膨大となってしまうために相応しくないと考えられた。そこで本研究では二次元要素である骨材領域の周囲に一次元要素である遷移帯を張り付ける概念をプログラムに反映させる事によって解析を行った(図2)。

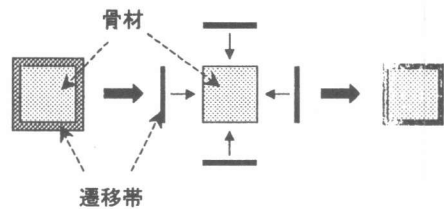


図2 遷移帯の取り扱い

### 2.4 遷移帯の連結による影響

骨材率が約40%~60%のコンクリート及びモルタルの場合には骨材間距離が縮まることによって生ずる遷移帯の連結が飛躍的に増加する<sup>3)</sup>ため、測定される拡散係数に変化が生ずると言われている。図3は水セメント比0.6で一定とし炭酸化させたモルタル試験体の、ある一定の粒度分布を持つ砂量を変化させて砂量と酸素及び二酸化炭素の拡散係数の関係を調べた結果である。

本研究ではこの挙動に現れている遷移帯の影響の大きさを調べることを中心に考えた。また、その連結が形成される主要因である骨材配置を、実構造物などで発生する状況を反映させるよう、本研究では配合に応じた骨材領域をモンテカルロシミュレーションに基づいた乱数発

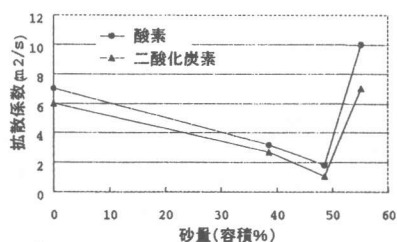


図3 モルタルの砂量と拡散係数の関係

生によって配置させることにより一般化させた状況をシュミレートした。

また、ランダム配置によって骨材が隣接した場合の遷移帯の取り扱いについては2つ重なってしまう遷移帯要素を1つにし、その1つの拡散係数を暫定的に2倍にすることによって処理を行った。

## 2.5 各種パラメータ設定

中性化に伴う鉄筋の腐食などは、大気と接している表面近くに位置している鉄筋から発生する。そこで本研究では構造物の表面近くを考察する事とした。

全メッシュ領域を一边 6(cm)の正方形領域とし、骨材領域も一边 5(mm)~10(mm)の正方形領域と設定している。

境界条件としては大気表面に接していると仮定した正方形領域の一边から常に濃度 1 の酸素が時間パラメータと無関係に無尽蔵に浸透拡散してくるという条件を用いた。これらの条件を図 4 に表現する。

酸素拡散係数は、骨材領域における拡散係数を  $0(\text{mm}^2/\text{s})$ 、セメントペースト領域にお

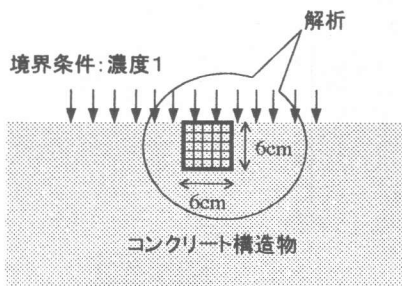


図4 解析イメージ図

る拡散係数を  $1*10^{-2}(\text{mm}^2/\text{s})$ 、遷移帯領域における拡散係数を  $1*10^{-1} \sim 1*10(\text{mm}^2/\text{s})$ の間で解析ケースによって変化させ、タイムスパン 90 秒毎に計算を繰り返し比較解析を行った。

## 2.6 測定項目

地表面と平行なラインを引き、そのライン上の平均濃度が 0.5 を示すライン  $u$  が深さ 60mm に到達した時間  $t(\text{hour})$ を計算する。(図 4-2)

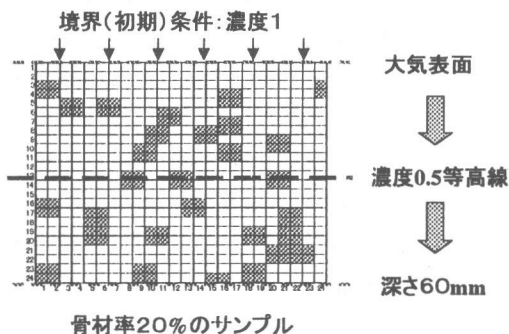


図4-2 測定項目イメージ図

## 3. 解析結果及び考察

### 3.1 乱数発生による骨材領域ランダム配置の回数について

本研究では、実構造物などで発生する拡散形態のばらつきを考慮した評価をできるように、同条件で骨材領域のランダム配置を複数回行って平均化することにより一般化させた状況を想定しなくてはならない。そこで以下の検討を行った。

1 辺 5(mm)の骨材領域を 100 個配置することによって骨材領域の総面積がメッシュ全体の面積に対して占める率(以下、骨材率と表現する)を 70%、遷移帯の酸素拡散係数をペースト領域の 1000 倍の  $1*10(\text{mm}^2/\text{s})$ として骨材領域のランダム配置を 400 回行った。また大気との接触表面から深さ 3cm 及び 6cm のラインに酸素濃度 0.5 の等高線が初めて達した時間  $t_{3,0.5}$ ,  $t_{6,0.5}(\text{hour})$ を計算した。その  $t_{3,0.5}$ ,  $t_{6,0.5}$  のばらつきを評価するためにランダム配置回数

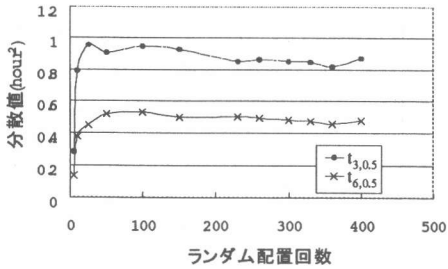


図5 ランダム配置回数と到達時間の分散値の関係

と $t$ 値の分散値の結果のグラフを図5に示す。

この結果を見ると、ランダム配置回数 200 回以上では $t$ 値のばらつきはほぼ収束を見せている。またこれ以外の条件でも同様な測定を行ったがほぼ同様な結果を得た。そこで以後本研究の解析においては各配合・条件において1ケース当たり 200 回のランダム配置を行った結果を平均化することによって比較する事とした。

### 3.2 骨材率の影響

まず遷移帯形成の基盤となっている骨材との関連を考える。

1辺 5(mm)の骨材領域を 0 (プレーンペースト), 29, 58, 72, 100 個配置する骨材率 0, 20, 40, 50, 70%とし、遷移帯の酸素拡散係数をセメントペースト部の 1000 倍の  $1 \times 10(\text{mm}^2/\text{s})$ とした場合、酸素濃度 0.5 の等高線が初めて深さ 6cm のラインに達する時間 $t$  (hour)を算出した。その結果のグラフを図6に表す。

この条件下では骨材率の増加と共に $t$ 値は

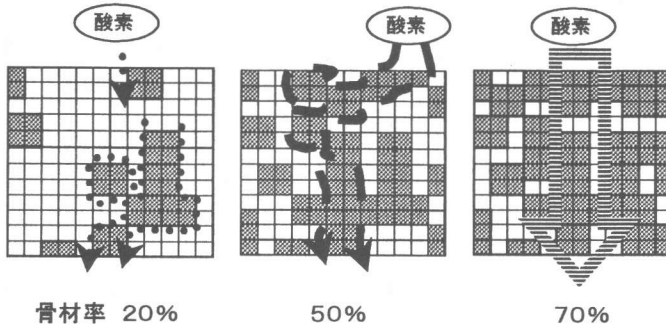


図7 ルートに着目した酸素拡散イメージ図

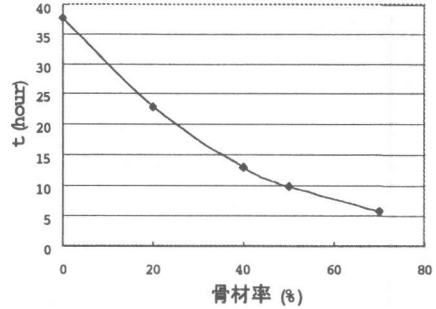


図6 骨材率と $t$ 値の関係

小さくなり酸素拡散は骨材の増加と共に促進されるが、骨材量の増加につれてあまり差は見られなくなる。

この点について考察する。遷移帯の影響としては連結性の影響が指摘されているが、遷移帯を酸素が高速で透過出来る通り道だとイメージする。骨材率が増えるとその通り道が増えて多様な経路が形成されるが、骨材がある程度の量を超えると酸素が深さ 6cm のラインに達するために拡散しやすい遷移帯ルートが優先的に透過する。その最短の長さは遷移帯量、即ち骨材量の増加に伴いある一定の値に収束していたため拡散に与える影響が少なくなっていくと考えられる。図7に各骨材率のこの透過ルート形成のイメージ図を表す。

しかし、この結果は図3に表れている様な既往の事実と反する結果となっている。これはこのシュミレーションが個々の骨材領域を一樣な正方形としているために骨材領域の噛み合わせが実構造物よりも過剰に効率よく生じてしまっ



図8 誤差要因

ているために骨材率が多い程拡散を促進させるというこの結果が出たものと考えられる(図8)。次に拡散係数について考察する。

### 3.3 遷移帯酸素拡散係数の影響

1辺5(mm)の骨材領域を0, 29, 72, 100個配置する骨材率0, 20, 50, 70%遷移帯の酸素拡散係数をセメントペースト部の10倍, 100倍, 1000倍の $1 \cdot 10^{-1}$ , 1.0,  $1 \cdot 10$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )についてt値の計算を行った。その結果を片対数グラフに表したものを図9に示す。

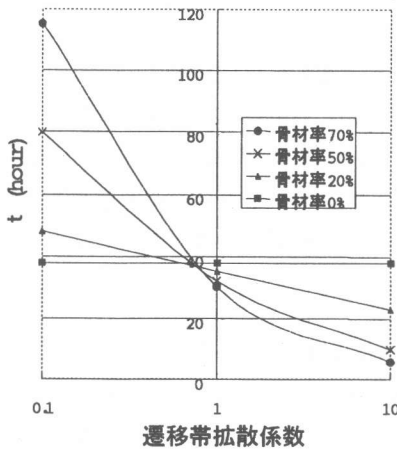


図9 遷移帯拡散係数とt値の関係

これより、遷移帯領域の酸素拡散係数がセメントペースト領域の10倍の $1 \cdot 10^{-1}(\text{mm}^2/\text{s})$ とした場合には骨材率が大きい程t値も大きくなっており、酸素拡散は骨材により阻害されるという結果が出ている。しかし遷移帯領域の酸素拡散係数がセメントペースト領域の100倍の $1(\text{mm}^2/\text{s})$ とした場合にはt値に於いてはその関係が逆転し、同様に1000倍の $1 \cdot 10(\text{mm}^2/\text{s})$ とした場合にはその傾向が強まっている。

ここでグラフが交錯する遷移帯酸素拡散係数 $0.8(\text{mm}^2/\text{s})$ 付近以外の領域では、骨材率という要素が酸素拡散を支配すると考えられ、更にその形態は骨材率をパラメータにして単調増加もしくは単調減少の挙動を示すと考えられる。即ち図3に示されるような既往のデータの要因としては遷移帯の拡散係数はセメントペースト

領域の約50~100倍程度の大きさを示し、骨材率以外の要素が酸素拡散係数を決定しているのではないかとと思われる。

### 3.4 粒度分布の影響

3.1及び3.2では個々の骨材領域の大きさが一様になっている。そこで粒度分布に対する検討を行うため、骨材率を50%で統一し個々の骨材領域の形態を変化させて比較を行った。

遷移帯の酸素拡散係数をセメントペースト領域の100倍の $1 \cdot 10(\text{mm}^2/\text{s})$ とし、表1に示した5種類の骨材領域の配分に対し、それぞれのt値を計算した。参考のために骨材率0%のtype0を併記した結果を図10に示す。

表1 骨材領域の組合せ

type1	2*2	72個		
type2			4*4	18個
type3	2*2	12個	4*4	15個
type4	2*2	24個	4*4	12個
type5	3*3	32個		

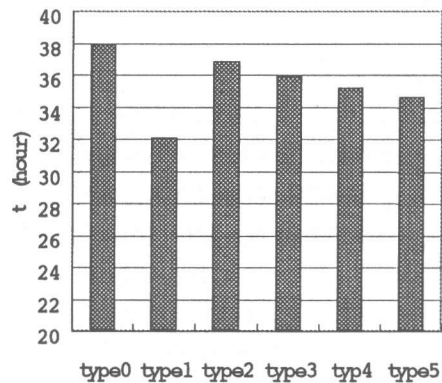


図10 粒度分布とt値の関係

この結果から分かるように、type2, type3, type4, type5, type1の順にt値が下がり、酸素拡散を促進させていると判断できる。

しかしこの比較に於いて骨材量を一定にしたが、遷移帯量(一次要素の本数)は表2に示すように一定になっていない。そこで各遷移帯量でt値を除いたti値で比較したグラフを図11に示す。

このグラフでti値は図10におけるt値

表2 各typeの遷移帯量

	遷移帯量
type1	576
type2	288
type3	336
type4	384
type5	384

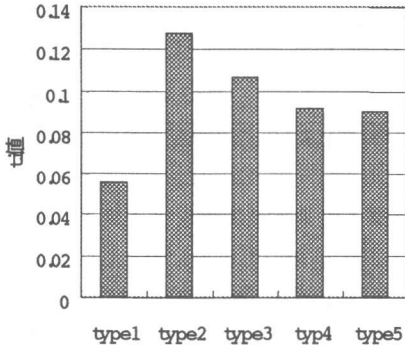


図11 粒度分布とt値の関係

と傾向と同様な傾向を示しており、遷移帯量はこの傾向には影響をしていないと判断できる。

即ち図10・11で表された傾向は粒度分布が一つの主要因となっている骨材領域の噛み合わせ・隣接機会に左右される遷移帯の連結性の程度に起因していると考えられた。

#### 4 結論

図3で表されるような既往のデータに現れる酸素拡散係数の骨材率に対する挙動の要因を考察した。遷移帯領域の酸素拡散係数がセメントペースト領域の約50~100倍の特性値を持ち、粒度分布一定で行っている実験結果の図3に現れている骨材率に起因する拡散形態の変化は、本研究で骨材の粒度分布の変化として表されている骨材の噛み合わせによって遷移帯の連結性が影響している可能性が示された。

また、本研究で図3の様に現れている様な

実現象を再現できなかった要因として3.2で述べ図8で表した噛み合わせの再現や、図2に表された解析モデルに於いて遷移帯の形成が骨材周囲に一樣に形成されていることの真実性（骨材の上側と下側では細孔分布に伴う拡散性などの物性の相違が存在する可能性）、などのシュミレート上の正確性などが指摘できる。

今後の課題として以上の2点以外にも骨材の粒径と遷移帯厚さ及び拡散係数の相関性、骨材率の変化に伴うペースト減少率の遷移帯形成能力への影響などの点を考慮した検討が臨まれる。

謝辞：本研究をまとめるに際し、東京大学生産技術研究所の加藤佳孝助手、博士課程山口明伸氏、受託研究員木下勝也氏を始めとする第5部魚本研究室の皆様にご多大な御助言を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Uchikawa, H: Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from standpoints of composition and structure, Vol.1, pp.271-310, 1988
- 2) 内川 浩, 羽原俊介, 沢木大介: 硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討, コンクリート工学論文集 vol4, No2, pp.1-8, 1993
- 3) Houst, Y.F: Influence of Aggregarte Concentration on the Diffusion of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, Interfaces in Cementitious Composites, pp.279-288, 1992