

論文 遷移帯の特性に着目した物質移動現象のモデル化に関する一考察

加藤佳孝*1・魚本健人*2

要旨：骨材を有するセメント硬化体の移動係数（拡散係数等）は、ある骨材量を境として急激な増加傾向を示すことが指摘されており、従来この現象は遷移帯の連結性によるものであるとされていた。本研究では、この現象を幾つかの仮定条件を設けることにより、解析的に表現することを試みた。セメントペーストと遷移帯の移動係数を独立して求め、その結果を用いてモルタル全体の移動現象を拡散理論を適用して表現した結果、骨材量の増加に伴う急激な移動係数の増加傾向を追随することが可能であった。さらに、コンクリートを対象として遷移帯の物質移動に与える影響度を定量的に表現した。

キーワード：遷移帯，物質移動特性，空間的特性，連結性，次元解析

1. はじめに

骨材を有するセメント硬化体の移動係数（拡散係数等）は、ある骨材量を境として急激な増加傾向を示す（図-1の実験結果¹⁾参照）ことが従来から指摘されており、この現象は遷移帯の連結性によるものであるとされていた。しかし、セメント硬化体の物質移動特性を表現する指標としては、硬化体全体を表現する見かけの拡散係数が多く用いられてきているのが現状である。この場合、上記したような特異な性質を汎用性のあるモデルとして表現することが不可能となる。これは、セメント硬化体の物質移動を規定する要因（吸着および化学的現象を無視した場合）を厳密に捉えると①硬化体構成要素毎に求まる移動係数（拡散係数等）、②移動係数が硬化体内でどのように配列するかによる空間的影響の2つの要因が考えられ、従来までの拡散係数はあくまでも硬化体全体を表現する“見かけの拡散係数”であり、上記した2つの要因を包括した指標であるためだと考えられる。

本研究は、物質移動に対して多大な影響を及ぼすとされていながら、数値的取り扱いが殆どなされていなかった遷移帯の特性に着目し、硬

表-1 各要素の移動係数²⁾

	CP	遷移帯		
		LS	MS	SS
W/C=0.5	1.9	10.9	3	2.2

化体全体の物質移動特性を表現する方法を提案することを目的とした。モデル化においては、上記した2つの要因を独立に取り扱うことを念頭に置いて実施した。

2. 硬化体の移動係数の算出²⁾

セメント硬化体の物質移動は、セメントペーストおよび遷移帯によって主に支配されている。そのため、硬化体全体の移動特性を把握するためには、全体系としての見かけの移動係数を把握するよりも、構成要素毎の移動特性を把握することの方が、正確であり汎用性を有していると考えられる。これらに関しては既報²⁾にて、構成要素の移動係数を算出する方法を提案した。本研究における移動係数とは、拡散係数のように次元を持った定量的な値ではなく、移動のし易さを示す程度の値であり、移動係数が大きいほど移動がし易いことを示しているにすぎない。

*1 東京大学 助手 生産技術研究所 博（工）（正会員）

*2 東京大学 教授 国際・産学共同研究センター 工 博（正会員）

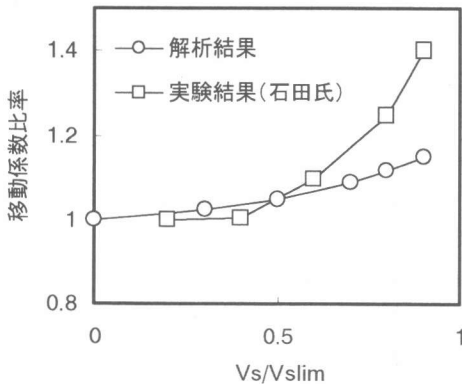


図-1 計算結果と実験結果の比較

表-1 にセメントペーストおよび遷移帯の移動係数の計算結果を示す。ここで、遷移帯の特性は骨材の大きさに影響を受けるため、遷移帯の移動係数は骨材径毎に求めてある（表中 LS, MS, SS は細骨材の平均粒径を意味しそれぞれ 1.44, 0.89, 0.35mm）。

既報²⁾によって提案した3次元 King のモデルを用いて、硬化体の物質移動を司る2相（セメントペースト、遷移帯）における全体の移動係数を上記構成要素毎の移動係数を用いて算出する。また、見かけの拡散係数としては既往の研究より¹⁾、1mm の疑似骨材とセメントペーストから構成される硬化体の正規化透気係数（硬化体全体の透気係数をセメントペーストの体積割合で除すことにより骨材量の影響を排除したもの）を使用する。両者の骨材実績率割合（Vs/Vslim）との関係を図-1 に示す。図中○印が3次元 King のモデルを用いた結果であり、□印が既往の研究による実験結果である。ここで、両者を比較するために、セメントペーストに対する比率（移動係数比率）で表現する。なお、実験結果はセメントペーストに対して行なわれていないため、骨材の量が最小な場合に対する比率で表している。一般的に、骨材の混入割合が硬化体の移動現象に与える影響としては、図-1 に示したような場合（実験結果参照）、混入量が少ない範囲の透気係数はセメントペースト

の場合とほぼ同一で、ある値から急激に増加傾向を示すと言われている。この理由としては、従来遷移帯の連結性が要因であるとされている。しかし、透気係数や拡散係数等に代表される物質の移動を示す指標は、本来通過する径の大きさや量に依存する物理的指標であり、連結性といった空間的問題に影響を受ける物理量ではない。一方、解析によって求めた硬化体全体の移動係数は、骨材の混入に伴う遷移帯領域（径、容量共にセメントペースト部よりも大きい領域）の増加に伴って、単調に増加していることがわかる。これは、移動係数としての物理的意味に即している結果であるといえる。つまり、両者の違いは硬化体を構成する要素の空間的配列によるものであると考えられる。そこで、以下空間的特性に着目した物質移動のモデル化を行う。

3. 構成材料の特性に着目したモルタルの物質移動のモデル化

3.1 2次元 FEM による拡散解析

セメント硬化体の単純な物質移動特性（非反応性物質の拡散現象）を表現するために、式(1)に示す Fick の第2法則に基づく2次元拡散方程式を用いた。

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

ここに、c：濃度、D：拡散係数 (cm²/day)

解析の対象範囲は24×24の合計576要素とし、解析対象内に存在する要素としてはセメントペースト、遷移帯、骨材の3種類とする。このとき、遷移帯の厚さはブリーディングが殆ど生じていないモルタルでは約25μm²、ブリーディングが生じるコンクリートの場合では約50μmといわれている。ここで、1要素の大きさを遷移帯の厚さに合わせた場合、解析範囲がモルタルでは0.6mm角、コンクリートでは1.2mm角となり、硬化体をシミュレートすることが不可能

である。そこで、2 次要素である骨材領域の周囲に 1 次要素である遷移帯（遷移帯厚さは考慮する）を張り付ける概念をプログラムに反映させる手法を採用した³⁾。材料の配置は、配合に応じた骨材量をモンテカルロシミュレーションに基づいた乱数発生により配置し、骨材以外の領域をセメントペーストとすることにより一般化させる方法を採用した。骨材同士が連結した場合、骨材周辺の遷移帯領域の特性としては保有していた遷移帯厚さを足し合わせることにのみにより規定した。つまり、連結した骨材周囲にある遷移帯の厚さが両者ともに 25 μm であった場合、50 μm の厚さを接点間の拡散計算の中に取り込むということである。ここでは、硬化体中の物の流れをシミュレートすることを念頭に置いているため、拡散する対象物質を特定しない。つまり、本研究における拡散係数は数値解析上便宜的に使用する値としてのみ意味を持つものであり、セメントペースト領域を 0.1(cm^2/day)、骨材領域を 0(cm^2/day)、遷移帯領域に関しては表-1 に示した移動係数をセメントペーストの拡散係数に対する比率として採用した。初期および境界条件としては式(2)に示す条件を採用した。

$$\begin{aligned} \text{初期条件} : c(x, y, 0) &= 0 \\ \text{境界条件} : c(x, 0, t) &= 1 \end{aligned} \quad (2)$$

3.2 モルタルの解析結果及び考察

解析手法の妥当性を確認するために、始めにブリーディングの生じていないモルタルを対象に解析を行った。また、実際の場合骨材は粒度分布を持っているが、ここでは簡易的に平均的な粒径を 0.8mm（要素としては 2 \times 2）として単一径の細骨材が存在すると仮定した。また、遷移帯の特性は骨材径に依存して変化するため²⁾、骨材の粒度分布を考慮した平均的な特性（各粒径の容積割合に応じた平均値）を与えることとした。解析の対象を水セメント比 0.5 とし標準的な細骨材を使用した場合、平均遷移帯厚さは

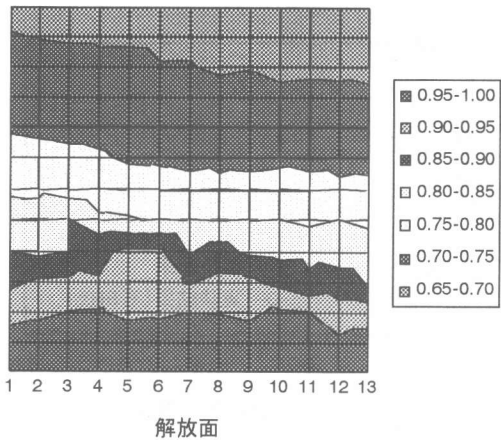


図-2 濃度分布の概念図

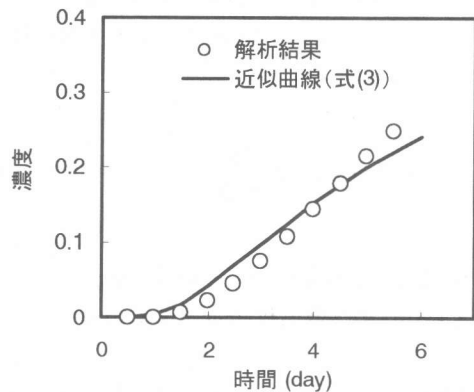


図-3 解析結果の一例（濃度の経時変化）

25 μm 、移動係数はセメントペーストの 2.75 倍である（表-1 参考文献 2）参照）。

解析結果は図-2 に示すように（凡例は各要素の濃度範囲を示している）骨材がランダムに配置されているために、境界面からある距離における濃度分布が一定でなく、解析結果をそのまま評価することが困難である。そこで、境界面から最遠の距離における濃度の平均値を結果として用いる。図-3 は解析結果の一例であり、濃度の経時変化を示している。さらに、通常の拡散試験は対象物質が供試体を通り抜ける量を経時的に測定し、その結果を 1 次元の拡散現象と見なし見かけの拡散係数を算出している。そこで、図-3 に示した解析結果に式(3)で示される 1

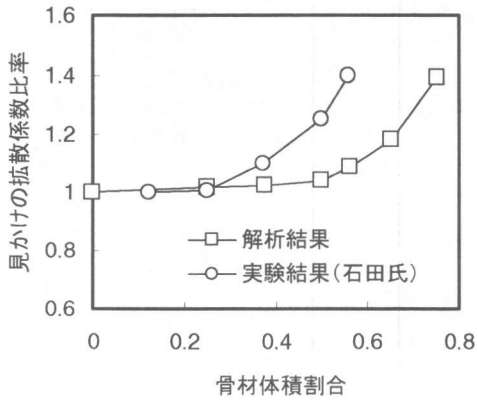


図-4 解析結果と実験結果(見かけの拡散係数)

次元の拡散方程式の理論解を適用することにより見かけの拡散係数を算出し、これを解析結果として用いた。

$$c(x, t) = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3)$$

ここに、

c: 濃度, x: 境界面からの距離 (cm)

D: 見かけの拡散係数 (cm²/day), t: 時間 (day)

図-4に解析結果と既往の研究¹⁾の透気係数の結果を示す。ここで、両者の移動係数を同等に取り扱うために、先ほどと同様にセメントペーストの移動係数に対する比率として表現している。本解析は、従来言われている骨材量の増加に伴う拡散係数の急激な増加という現象を表現することが可能であることがわかる。しかし、その増加の開始する細骨材量が実験結果と大きく異なっている。これは、移動現象(特に骨材や遷移帯の影響等を取り込んだモデル)を考えた場合、その空間的配列が非常に重要な要因として考えられ、これらの要因が2次元と3次元で果たす役割は異なっているということは容易に想像できる。空間的な特性を考えた場合骨材の配列とそれに伴う遷移帯の配置が問題となると考えられる。そこで、両者を統一的に論じることができると考えられる骨材間距離に着目し

て、次元の差に関して検討する。

まず始めに3次元の場合に関して述べる。平均粒径が D_b である粒子が単位体積当たり N 個ある場合の占有体積 d_b は、式(4)として表現できる。一方粒子が互いに接触するまで大きくなったときの粒径を $D_b + t_{3D}$ とすれば、そのときの占有体積 d_0 は、式(5)として表現できる。両者から骨材間距離を表す t_{3D} は、式(6)として示される。また、粒子同士が接触するまで大きくなった状態を限界の充填容積とみなすと、 d_0 は限界単位骨材容積つまり V_{lim} (3次元における実積率) と同義である。従って式(6)は式(7)のように変換できる。

$$d_b = N \cdot g \cdot D_b^3 \quad (4)$$

$$d_0 = N \cdot g \cdot (D_b + t_{3D})^3 \quad (5)$$

$$t_{3D} = \left\{ \left(\frac{d_0}{d_b} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \cdot D_b \quad (6)$$

$$t_{3D} = \left\{ \left(\frac{1}{V/V_{lim}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \cdot D_b \quad (7)$$

2次元の場合も同様にして考えると、骨材間距離 (t_{2D}) は式(8)として表現できる (A_{lim} は2次元における実積率)。

$$t_{2D} = \left\{ \left(\frac{1}{A/A_{lim}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \cdot D_b \quad (8)$$

ここで、2次元と3次元における骨材間距離が同一となる時(遷移帯の連結性に関して同義)が物質移動に関して両者を比較することが妥当であるとすれば、式(7), (8)より両次元における骨材の占有率の関係式が式(9)のように表現することができる。

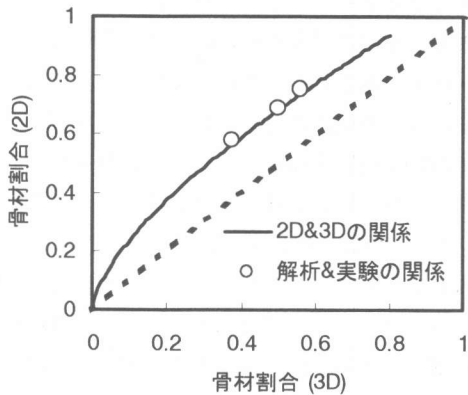


図-5 2次元と3次元の関係

$$\left(\frac{1}{V/V_{lim}}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1}{A/A_{lim}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$A = A_{lim} \cdot V_{lim}^{\frac{2}{3}} \cdot V^{\frac{2}{3}}$$

遷移帯の連結性に関して同義となる2次元と3次元における骨材割合の関係を図-5に示す。ここで、各々の次元における実積率であるが3次元の場合は実験結果より0.62を用いた。2次元に関しては24×24の解析範囲内に骨材(2×2)をランダムに配置させることにより最大骨材割合を求め、これを2次元における実積率(0.79)として用いた。ここで、実験結果と解析結果を比較するために、実験結果と解析結果の見かけの拡散係数比率が同じ値を示すときの、両者の骨材割合の関係を図-5に○印として示した。図より両者の関係は、計算により求めた2次元と3次元の関係とほぼ等しい関係にあることがわかる。これにより、本解析結果が妥当であることが検証され、今後は本モデルを3次元へと拡張することによって実際の現象を表現できることが明らかとなった。

4. コンクリートの物質移動における遷移帯の影響の評価

前章の結果により、遷移帯の特性に着目した

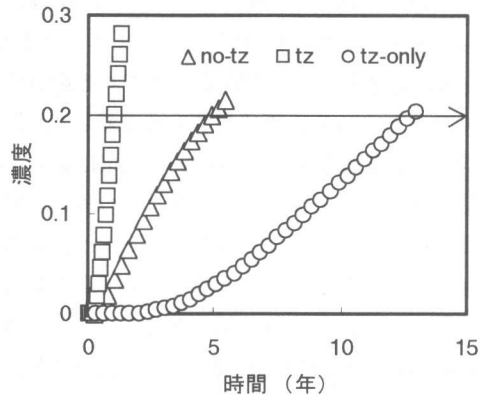


図-6 最遠面の濃度変化

硬化体全体の物質移動を表現する方法の妥当性がある程度検証された。遷移帯が硬化体の物質移動特性に与える影響に関して考えると、ブリーディングの影響が顕著に生じるコンクリートを対象として考察を行うことが重要である。そこで、幾つかの仮定条件を設けることによりコンクリートの遷移帯の特性値を定量化し、前章と同様な解析により遷移帯の影響を把握することを行った。

本研究ではコンクリート中の粗骨材周辺に形成される遷移帯に関しては実験的検討を行っていないために、その特性を定量的に表現することが不可能である。そこで、粗骨材周辺の遷移帯厚さとして、上面：27μm、下面：55μm、左右面：41μm (wall effect + ブリーディングによる厚さの半分) とした⁴⁾。また、遷移帯の空隙特性としてはモルタルの最大細骨材径(1.44mm)と同様であると仮定して物質移動特性を試算する。浸透の方向としては、構造物の耐久性を考えた場合その殆どが打設方向に対して垂直の方向からの物質の浸透による物であると考えられることを考慮し、この方向を採用した。また、粗骨材の大きさは平均粒径を用い9mm(3×3)とし、細骨材の大きさは簡易的に3mm(1×1)とした。

図-6に境界面から最遠面(表面から72mm)の平均濃度の経時変化を示す。図中 no-tz は遷

移行帯が無い場合(骨材+ペースト系), tz は移行帯を考慮した場合(移行帯+骨材+ペースト系), tz-only は移行帯のみが移動経路である場合の結果を示している。移行帯を有する結果 (tz) に対して, 移行帯の無い no-tz の結果は顕著に拡散速度が小さくなっていることがわかる。例えば, 開放面からの物質の供給が定常的にあり深さ 72mm の位置で, 物質の濃度が 0.2 となった時に有害であるという場合が存在するとすれば, 移行帯が存在しなければ約 5 年耐えることができるのに対して, 移行帯が存在すると約 1 年しか耐えられないという結果となった。以上のように, 移行帯がコンクリートの耐久性に与える影響は多大であることが明らかとなった。しかし, 移行帯のみが移動経路であるとした場合, 濃度 0.2 に到達するまでに必要な時間は約 13 年となり, 想定した普通コンクリートの結果 (tz) の 13 倍もの結果となっていることがわかる。つまり, 移行帯はコンクリートの物質移動に対して多大な影響を及ぼしてはいるが, 移行帯の存在のみでは物質移動を表現することはできずセメントペースト部の特性も重要であることがわかる。

5. おわりに

セメント硬化体を構成する 3 要素(セメントペースト, 移行帯, 骨材)の移動係数を独立に算出した結果を用い, 各々の空間的特性を考慮した形で硬化体全体の移動現象をシミュレートする手法を提案した。その結果, 従来から言われている骨材量の増加に伴う見かけの拡散係数の急激な増加現象を再現することが可能となった。しかし, 急激な増加が生じる骨材量が実験と解析では大きく異なっていた。これは, ある骨材量に対する移行帯の連結性が 2 次元と 3 次元では異なるためであることを, 骨材間距離を指標にして考察した。その結果, 本手法を 3 次元へと拡張することにより実際の現象を追従することが可能であることがわかった。本モデルの最大の利点は, 移動を規定する 2 要因を切り

離して考慮している点であり, これにより任意の配合条件に対する硬化体の移動現象をシミュレートすることができる可能性を示した点にある。以上の利点を用い, コンクリート中の移行帯のみが物質移動特性に与える影響を解析的に試算した結果, ある濃度に到達するまでの到達時間は, 想定した普通コンクリートの結果の 13 倍もかかることがわかった。つまり, 移行帯はコンクリートの物質移動に対して多大な影響を及ぼしてはいるが, 移行帯の存在のみでは物質移動を表現することはできず物質が移動可能な領域の絶対量の上回るセメントペースト部の特性も重要であることがわかる。

今後は, 本研究では対象としていない吸着および化学的現象を考慮するとともに, 本研究で提案した手法が妥当であるかを実験的に検証することが重要であると考えている。

謝辞: 本研究を実施するにあたり研究室の皆様にも多大なご支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 石田哲也, 前川宏一: 物質移動特性から見たコンクリートの微小空隙構造, 土木学会第 49 回年次学術講演会講演概要集, pp.1020-1021, Vol.20, 1994.
- 2) 加藤佳孝, 魚本健人: 数値解析による骨材表面に存在する移行帯特性の評価に関する研究, 土木学会論文集, pp.77-86, No.641 V-46, 2000.
- 3) 出口知史, 魚本健人: 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, コンクリート工学年次論文報告集, pp.763-768, Vol.20.No.2, 1998.
- 4) 加藤佳孝: 移行帯がコンクリートの物質移動現象に及ぼす影響, 東京大学学位論文, 1999.