

# 数値解析による骨材表面に存在する 遷移帯特性の評価に関する研究

加藤佳孝<sup>1</sup>・魚本健人<sup>2</sup>

<sup>1</sup>正会員 東京大学生産技術研究所 助手 (〒106-8558 東京都港区六本木 7-22-1)

<sup>2</sup>正会員 工博 東京大学国際・産学共同研究センター 教授 (〒106-8558 東京都港区六本木 7-22-1)

本研究では、不均一性の代表的要因である遷移帯に着目し、配合および材料条件が遷移帯特性(厚さ, 空隙率)に与える影響に関して定量的評価を行い、ペーストと遷移帯の移動係数を算出することを試みた。Wall effect をモデル化することにより単粒径の骨材に対し遷移帯厚さを算出し、遷移帯細孔量の実験結果を利用することにより遷移帯空隙率を算出した。求めた結果から、粒度分布のある骨材の遷移帯細孔量を推定した結果、実験結果をほぼ再現しており算出した遷移帯厚さ, 空隙率の値が妥当であることを確認した。さらに、この結果と King's model を用いて硬化体を構成する要素毎の移動係数を算出する手法を確立した。これにより、ペースト部よりも遷移帯の移動係数が大きく、また、遷移帯部に関しては骨材径が大きくなるほど移動係数が大きな値を示すことがわかった。

*Key Words: transition zone, mass transport properties, thickness of transition zone, pore ratio, King's model, coefficient of mass transport*

## 1. はじめに

一般に、セメント硬化体の空隙はC-S-Hの結晶内の層間に存在する空隙から粗大な気泡まで1nm~1mm以上の幅広い分布を示しており、空隙の大きさによってゲル空隙、毛細管空隙およびエアによる空隙とに大きく分けることができるかとされている。その大きさは内川ら<sup>1)</sup>によれば1~3nmをゲル空隙、3nm~2μmを毛細管空隙、30μm以上をエアによる空隙としている。ここで、硬化体の物質移動現象を考えた場合粗大な空隙ほど多大な影響を与えると考えられるが、物質移動は空隙の大きさのみに規定されているのではなく、空隙の連結性(細孔の空間的配列特性)によっても規定されると考えられる。つまり、粗大な空隙構造を持つとともに連結性という特性を有した空隙が、最も物質移動現象に対して多大な影響を及ぼすことになり、この定義に即したものを考えれば言うまでもなく遷移帯領域であるといえる。遷移帯に関する研究は、Farren<sup>2)</sup>らが骨材とマトリックスの界面部分にマトリックスよりも空隙の多い部分が存在することを示したのを初めとして、多くの研究者によりその確認がなされてきており、1998年には遷移帯に関する国際会議「The interfacial transition zone in cementitious composites<sup>3)</sup>」が開催されるほど遷移帯に関する注目が集まってきている。しかし、現時点では遷移帯の局部的観察や、モルタルおよびコンクリートとしてのマクロ

的考察等の研究が主であり、遷移帯自体に対して定量的評価を行っている研究は数少ない。従来、遷移帯が硬化体の物質移動特性に多大な影響を及ぼすという定説があるが、これに関する定量的評価が行われていないのが現状である。これは、配合条件に対応する遷移帯の特性値が定量的に把握されていないところに問題があると考えられる。

本研究ではコンクリート構造物の耐久性能に多大な影響を与える物質移動特性を、硬化体を構成する要素(セメントペースト, 遷移帯)毎に着目して論じることが極めて重要であると考えた。そこで、本研究では用いる材料が遷移帯の特性(厚さ, 空隙率)に与える影響をできる限り定量的に表現し、個々の空隙特性が物質移動特性に与える影響を解析的に検討した。

## 2. 本研究における遷移帯の捉え方

これまでの遷移帯に関する定量的な研究の代表例としては、内川ら<sup>4)</sup>による水銀圧入式ポロシメータを用いた遷移帯厚さの経時変化の例や、Bentzら<sup>5)</sup>による水和反応のwall effectの影響を考慮したシミュレーションを行うことにより遷移帯の領域を推定する例等があげられる。Bentzら<sup>6)</sup>は水銀圧入式ポロシメータの結果と解析結果を照らし合わせることで、遷移帯厚さは骨材径によらずほぼ20μm程度であると結論づけているとともに、一方では骨材

径の影響も受けると指摘している<sup>7)</sup>。

本研究では、遷移帯の特性(厚さ, 空隙率)はW/C, 骨材径および量により変化するというスタンスで研究を行った。さらに、遷移帯形成メカニズムに関しては、フレッシュ時の影響である wall effect, プリーディング等による材料分離により遷移帯厚さが決定され、その後の水和反応によって遷移帯の空隙率が決定されるとした。これらの影響のうち、本研究では wall effect による影響に着目して材料および配合条件が遷移帯特性に与える影響を定量的に把握することを試みた。

### 3. 遷移帯細孔量の実験的検討

#### (1) 実験概要

W/C, 細骨材量, 細骨材粒径が遷移帯細孔量に与える影響を把握することを目的として、表-1 に示す4種類の細骨材を用いて表-2 に示す配合に関して実験を行った。なお、硬化体に与えるフレッシュ性状の影響は多大であるという認識はあるが、本研究では構成材料の体積割合の影響のみに着目するために、混和剤等の使用することは行っていない。表-1 中のLS, MS, SS は標準砂(OS)をふるい分けにより採取したものであり、単一粒径の影響を見るために作成した(表に見られるように粒度分布はあるが、本研究では各々のメディアン径を平均粒径とし単一粒径として見なす)。表中のVsは細骨材体積割合, Vslimは細骨材実積率を示す。供試体の寸法はプリーディングの影響をできるだけ排除するために、20\*20\*80mmとした。供試体作成後材齢28日まで水中養生し、カッターにより約5mm角に切断した後アセトンにより水和反応を停止し、105度炉乾燥を施した。硬化体の細孔量を計測する方法としては、水銀圧入式ポロシメータを使用した。測定回数はほぼ同一な細孔径分布が最低2回得られるまで行った。

#### (2) 実験結果および考察

遷移帯の細孔量は従来用いられている方法<sup>9)</sup>に準拠し、モルタルの細孔量から同一W/C, 材齢のセメントペーストの細孔量を差し引いた残分とした。求めた遷移帯細孔量の一例(W/C0.5)を図-1に示す。細骨材量の増加に伴い遷移帯細孔量も増加していることがわかる。さらに、細骨材実積率割合(Vs/Vslim)が0.7付近から細孔量の上昇量が大きくなる傾向にある。しかし、全体的な傾向は捉えることはできるが、定量的な結果を導き出すまでには至らなかった。また、硬化体中に含まれる全遷移帯量を代表するにすぎない遷移帯細孔量では、W/C, 細骨材量, 細骨材粒径が与える影響を明確に把握することは困難であった。これは、細孔量が遷移帯厚さと空隙率の変化による全体的な結果しか示していない点に問題がある。本文中には掲載していないが、W/C 0.4の結果は特にばらつきが多く、W/C 0.5, 0.6

表-1 細骨材の材料条件

砂の種類	粒径の範囲 (mm)	実積率 : Vslim (%)
OS	0.05~1.85	67.6
LS	1.29~1.85	58.7
MS	0.66~1.29	60.5
SS	0.05~0.66	65.6

表-2 配合条件

	Paste	Mortar
W/C		0.4, 0.5, 0.6
Vs/Vslim	0	0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9
砂の種類	-	OS, LS, MS, SS

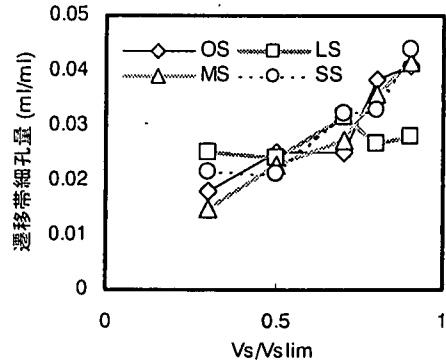


図-1 遷移帯細孔量 (W/C=0.5)

と比べ細孔量が多くなる結果となった。これは、実験概要に記載したように、本研究ではモルタルのフレッシュ性状に関しては一切配慮していないため、打ち込みが困難な場合の配合が存在し、結果として実験結果の信頼性が低下したことに依るものだと考えられる。さらに、材齢28日におけるセメントペーストの結合水量を測定したところ、W/C 0.4では0.20(g/g), W/C 0.5, 0.6では0.25(g/g)であった。結合水量とは、セメントの反応率を代表する指標であることと、遷移帯空隙率はセメントの反応率に依存することを考えると、W/Cの遷移帯空隙率に与える影響を把握するためには、同材齢ではなく同一水和率で比較することが妥当である。しかし、本研究では同一材齢における検討のみしか行っておらず、そのためW/C 0.4の結果がW/C 0.5, 0.6の結果と比較すると傾向として実際の現象に合わない結果となったと考えられる。以上のことより、これ以降W/C 0.4に関しては排除して考察等を行う。

既往の研究<sup>9)</sup>では、遷移帯厚さを求める際に用いる遷移帯の空隙率は各条件とも0.5というSEM観察による値を用いている。しかし、遷移帯の空隙率は材料条件, 養生条件等の影響を受け変化するものであると考えられる。さらに、現時点では遷移帯の特性を直接実験によって把握することは不可能であると考えられる。そこで、本研究では遷移帯厚さを数値解析的に求め、遷移帯細孔量の絶対量としては水銀圧入式ポロシメータの結果が利用できるとして、遷移

帯の特性をできる限り定量的に表現することを行う。

#### 4. 材料特性に依存した遷移帯厚さの推定

##### (1) モデルの概要

解析の対象範囲は図-2 に示す 2 次元空間であり、その一辺は後述する最小細骨材間距離によって決定される。図中●がセメント粒子(円と仮定)を示しそれ以外の部分は水を示している。本解析では、wall effect の効果を Bentz ら<sup>9)</sup>と同様に境界条件の設定によって表現している。つまり、骨材が配置されていると想定している左右面に関しては、セメント粒子が境界を越えて配置されることが無いような条件を与えることによって、wall effect の詰まり難さを表現している。また、骨材によって規定されていない上下面に関しては、セメントペーストが連続的に存在すると設定した。上下面が連続であることを表現するために、本解析ではセメント粒子が上下の境界面を越えた場合、境界を越えた分のセメント粒子を上下面に配分している。セメント粒子の配置は、中心座標をランダムに発生させ、境界条件と粒子同士が重ならないという条件を満たした場合のみ配置できるとしている。ここで、条件を満たさない場合は再度座標をランダムに発生させ、配置が完了するまで繰り返し行った。遷移帯の厚さは骨材表面からセメント粒子までの直線距離の平均値として求めた(図-2 中の矢印の距離の平均値)。ここで、骨材表面からセメント粒子表面までの距離がセメント粒子間距離+セメント半径を越えた場合(セメント粒子が存在しない場合も含む)は、これをその場所の遷移帯厚さとした。同一条件下の解析回数を 100 回として、その平均を解析結果として使用した。

##### (2) 構成材料の材料特性のモデル化

本研究は解析の対象をモルタルとし、表-3 に解析の対象とした細骨材の略記、粒径およびモルタルの配合を示す。本解析では、細骨材の量および粒子径の違いを最小細骨材間距離 ( $D_s$ ) の違いとして捉えた。つまり、モルタルを均一と仮定した場合、W/C と細骨材実積率割合 ( $V_s/V_{slim}$ ) が既知であり細骨材の形状を立方体であると仮定すれば、最小細骨材間距離 ( $D_s$ ) は一義的に式(1)から求めることができる。ここで、対象とする細骨材の粒径が小さくなるほど、遷移帯形成に及ぼす細骨材の形状の影響が無視できなくなると考えられる。しかし、形状を球、楕円、直方体等、あるいはそれ以外の形状に物理的な意味を持たせて決定するのは困難であると考え、取り扱いの簡便な立方体とした。

$$D_s = \sqrt{\frac{2}{V_s} L_{ave}^3} - L_{ave} \quad (1)$$

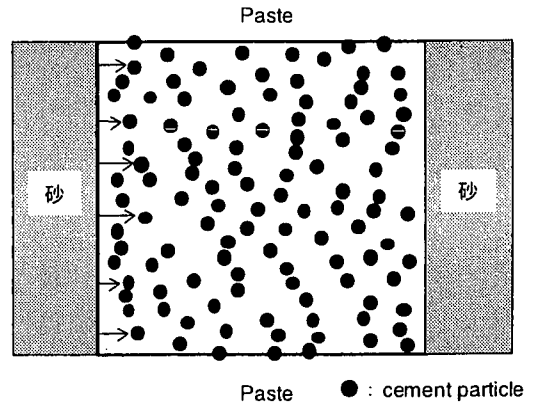


図-2 モデル概要図

表-3 解析ケース

砂種	粒径 (mm)	W/C	$V_s/V_{slim}$
LS	1.45	0.5, 0.6	0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9
MS	0.89		
SS	0.35		

ここに、

$D_s$ : 最小細骨材間距離 (mm),  $L_{ave}$ : 細骨材一辺の長さ (mm),

$V_s$ : 細骨材体積割合

W/C が変化した場合、解析上でセメントペースト中に配置されるセメント粒子の個数が変化することは明白である。さらに、本研究では既往の研究<sup>9)</sup>よりセメント粒子の練混ぜ後の粒径が W/C に依存して変化するという、実験的事実を利用することにより W/C の違いを表現する。これは、セメントが水と練混ぜられることにより凝集体を形成し見かけ上粒子径が増加することを示しており、ペーストと骨材界面に形成される遷移帯の厚さを考えた場合、より現実に近い状態のセメントの団粒状態を解析に取り入れた方が現実的であると考えたからである。そこで、本研究では解析に使用するセメントの粒子径を W/C が 0.5, 0.6 ごとに 38 $\mu$ m, 40 $\mu$ m と設定した。なお、本研究では団粒状態にあるセメントをセメント粒子として表現する。

##### (3) シミュレーション結果

解析結果による各条件の遷移帯厚さを平均セメント粒子間距離で正規化したものを図-3 に示す。ここで、平均セメント粒子間距離とは隣り合うセメント粒子の横方向の平均距離(図-4 中の斜線部の平均距離)でありセメント粒子間距離 ( $D_c$ ) はセメントの粒径 ( $d_c$ ) と最小セメント粒子間距離 ( $D_{min}$ ) を用いることによって式(2)のように表すことができる。

$$D_c = \frac{d_c(d_c + D_{cmin}) - \left(\frac{d_c}{2}\right)^2 \pi}{d_c} \quad (2)$$

細骨材実積率割合の増加に伴い、全てのケースにおいて遷移帯厚さは減少する傾向にあることがわかる。この傾向は大径、中径のLS, MSにおいては緩やかであるが、小径であるSSの場合においては顕著に現れている。また、小径(SS)の場合、細骨材実積率割合が0.7程度でほぼ厚さは一定となる傾向があり、wall effectの効果が殆ど無くなっていることがわかる。W/Cの影響としては、ある程度高いW/C(本研究ではW/C 0.5程度)になるとW/Cによる差異は見られなくなることがわかる。これは、ペースト中に存在するセメント粒子の自由度が高いために生じると考えられる。

同一W/Cの場合、骨材間に挟まれるセメントペーストの質(粉体と水の割合)は同等であるため、遷移帯厚さを決定するのはペーストが挟まれている空間、つまり遷移帯厚さは最小骨材間距離( $D_c$ )に依存することになる。ここで、粒径の影響を見ると、いずれのW/Cにおいても大径(LS)、中径(MS)、小径(SS)の順で遷移帯厚さが薄くなっており、大径、中径に関しては殆ど差が無いのに対して、小径の場合明らかに薄くなっていることがわかる。つまり、最小骨材間距離が短くなるほど遷移帯厚さは薄くなっていくことがわかる。これは、細骨材実積率割合を変化した場合に関しても同様な現象が起こっているといえる。また、遷移帯厚さはW/Cが0.1変化することに約 $5\mu\text{m}$ 変動していた。

### 5. 遷移帯空隙率の算出

遷移帯細孔量( $P_{tz}$ :ml/ml)と遷移帯厚さ( $T_{tz}$ :mm)の関係は、細骨材の比表面積( $S_s$ : $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ )、配合から決定される細骨材割合( $V_s$ )、遷移帯の空隙率( $V_{pw}$ )を用いることにより式(3)のように表現することができる。ここで、遷移帯は硬化体中の全細骨材表面に平均的に存在しているとされている。

$$T_{tz} = \frac{P_{tz}}{S_s \cdot V_s \cdot V_{pw}} \quad (3)$$

ここで、式(3)の左辺である遷移帯厚さ( $T_{tz}$ )は前章において材料特性および空間的特性に着目した解析により算出している。右辺の細骨材の比表面積、細骨材割合( $V_s$ )は使用する材料特性および配合条件から決定することができ、また遷移帯細孔量( $P_{tz}$ )に関しても水銀圧入式

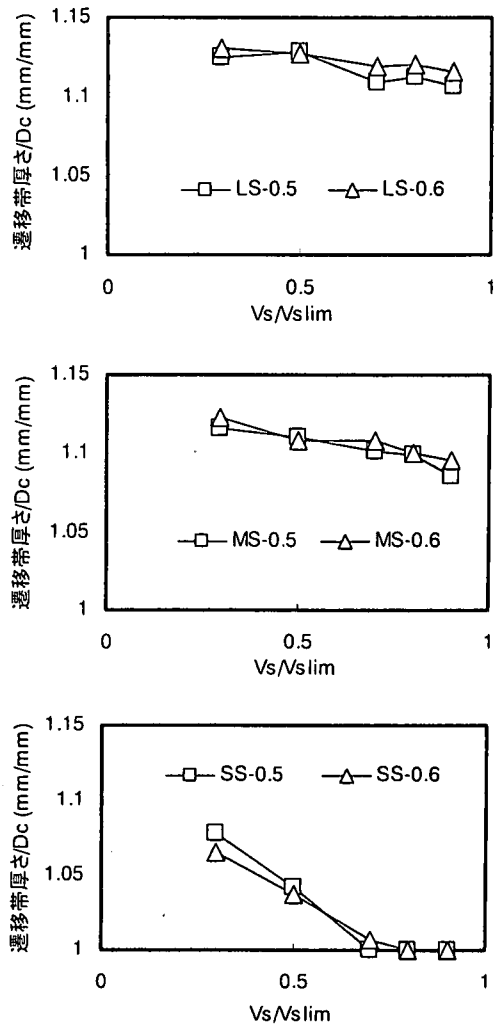


図-3 遷移帯厚さシミュレーション結果

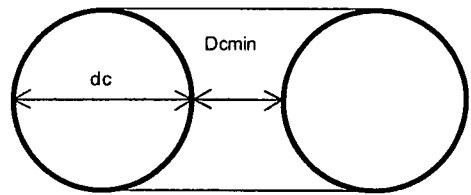


図-4 セメント粒子間距離概念図

ポロシメータを使用した実験から求めることができる。つまり、式(3)中で決定されていないパラメータは遷移帯の空隙率を示す $V_{pw}$ のみであり、これまでの結果を用いることにより空隙率を算出することができる。本研究で使用した遷移帯細孔量の実験結果は材齢 28 日の結果であるため、空隙率の結果も 28 日のみの結果である。

式(3)と実験、および解析結果を用いて計算した遷移帯空隙率を図-5 に示す。図は W/C ごとにまとめて表示してい

る。算出した結果を見ると、遷移帯の空隙率は細骨材の粒径の大きい方から順に空隙率も同様に大きな値を示している。また、細骨材実積率割合の影響に関しては大径の0.3を除いては、いずれの場合も殆ど影響していないことがわかる。ここで、大径の $V_s/V_{slim}=0.3$ が空隙率として1を越えてしまった原因として次のように考えられる。本研究の解析対象はあくまでも wall effect の効果のみであり、ブリーディング等の材料分離による影響を加味していない。一方、大径 $V_s/V_{slim}=0.3$ の場合粒径が大きいことおよび細骨材量が非常に少ないことにより、実験結果である遷移帯細孔量にブリーディングの影響が反映されたため細孔量が多くなってしまった可能性が考えられる。解析対象と実験結果を比較して考えると、対象としている範囲が結果として異なってしまったために、空隙率が1より大きな値を示してしまったのではないかと考えられる。さらに、中径、小径の結果を見ると、細骨材実積率割合の変化に対して遷移帯空隙率は殆ど変化していないことがわかる。細骨材の粒径の違いが細骨材実積率割合と遷移帯空隙率の関係に異なる現象を与えることは考え難く、同一な現象が生じていると考えた方が自然である。つまり、遷移帯空隙率は細骨材量には依らず細骨材粒径、W/Cに依存すると解釈することができる。そこで、大径の $V_s/V_{slim}=0.3$ を排除したのに関して各粒径ごとに平均値を算出し、図中に実線で表記した(図-5参照)。

図-6に平均した空隙率とW/Cおよび細骨材平均粒径の関係を示す。図から明らかなように大径(LS)、中径(MS)の場合セメントペーストの空隙率よりも大きな値を示し、小径(SS)の場合はセメントペースト(CP)に比して空隙率は大きい空隙率は低下するという結果となった。遷移帯の空隙率を決定する要因としては、骨材界面に隣接するセメントペーストの性質であると考えられるが、この場合低W/Cほどセメントがリッチに存在し細孔構造がより緻密になる。このため、図-6の上図のような作図をした場合、W/Cの変化に伴い図中に示したセメントペーストの空隙率のように右上がりの傾向を示すと考えられ、得られた結果はW/Cに関して妥当な傾向を示しているといえる。本研究で提案した材料特性に依存した遷移帯空隙率の算出結果が妥当なものであるかを確認するために、セメントの水和反応シミュレーションを用いてその傾向、つまり“細骨材粒径の増加にともなう空隙率の増加現象”を検証する(なお、ここで使用したプログラムは Mr. Quoc Huu Duy PHAN によって作成されたものである<sup>9)</sup>)。解析手法は、セメント粒子の配置に関しては前述した方法と同様であり、配置終了後セメントが反応していく過程を時系列で表現しているものである。つまり、遷移帯は先程と同様にセメント粒子の配置によって支配されるとした。ここで、解析の対象鉱物は $C_3S$ のみとなっており水和反応による体積(面積:解析は2次元空間を対象としている)膨張は、

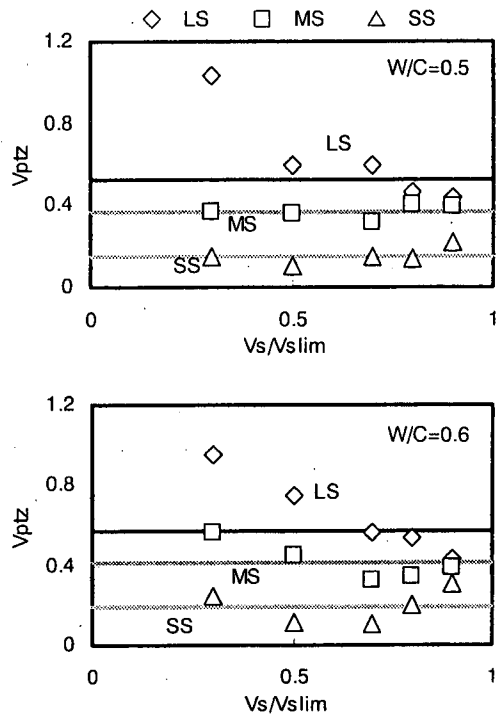


図-5 遷移帯空隙率計算結果

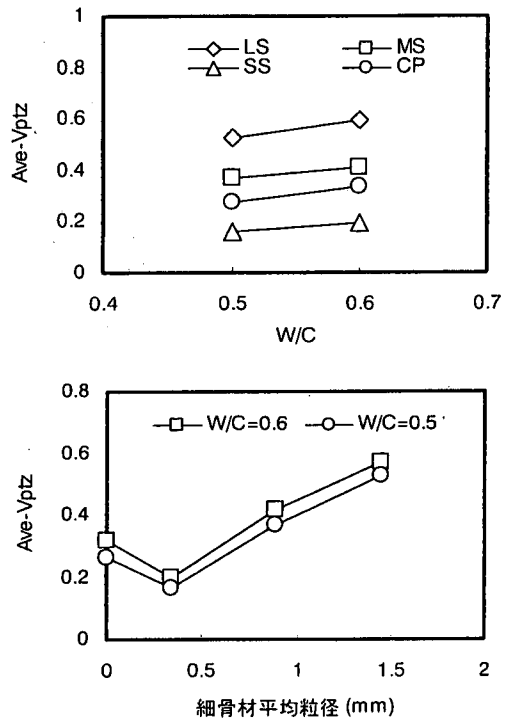


図-6 平均遷移帯空隙率とW/Cおよび細骨材平均粒径の関係

C<sub>3</sub>Sの体積1に対して反応生成物であるC-S-Hが1.66, CHが0.56と仮定している。反応は、セメント粒子表面から一様に開始し、内部C-S-H, 外部C-S-H, CHが水和生成物として析出される。水和生成物は、その析出位置を乱数発生によって決定している。つまり、本シミュレーションは遷移帯の空隙率を空間的特性のみにより規定しており、化学的な現象に関しては考慮していない。これは、本研究における水和反応シミュレーションの使用目的が、骨材粒径の差による遷移帯厚さの違いが空隙率にどのように反映するかを把握することであり、このような現象を捉える限りにおいては空間的特性のみに着目して良いと考えたためである。水和反応をシミュレートした結果の一例を図-7に示す(境界条件は左右面を骨材, 上下面を連続面としている)。図-8にW/C 0.5, 0.6, 細骨材実積率割合(V<sub>s</sub>/V<sub>slim</sub>) 0.5における細骨材平均粒径と遷移帯空隙率の関係を示す(材齢28日)。図中の細骨材粒径"0"とは、セメントペースト部における理論的な空隙率である。図-8より、細骨材粒径の増加とともにW/C 0.5, 0.6ともに空隙率が増加しており、W/Cが大きい方が空隙率も大きくなっている傾向がわかる。以上のように簡単な水和反応のシミュレーションを用いて求めた遷移帯空隙率と細骨材粒径の関係は、本研究で提案した手法による結果と同様な傾向を示しており、これにより本研究の手法の妥当性が確認できたと考えられる。

## 6. 遷移帯細孔量の算出

これまで、単粒径の骨材に対して遷移帯の厚さ、空隙率を、いくつかの仮定条件の基に算出した。ここで、求めた数値が妥当であるかを検証するために、粒度分布を持った骨材(標準砂: OS)を使用した場合の遷移帯細孔量を推定することを試みる。細孔量の推定は式(3)を変形した式(4)により行った。これは、単粒径毎に遷移帯細孔量を求め、各粒径の体積割合に依存して足し合わせることで、粒度分布を持った骨材を使用した場合の細孔量を表現したものである(式(4)中の*i*は、骨材粒径別の種類を意味する)。

$$P_{tz} = \sum_i T_{tz}(i) \cdot V_{ptz}(i) \cdot S_s(i) \cdot V_s(i) \quad (4)$$

結果を図-9に示す。横軸が実験結果、縦軸が推定結果を示している。図に見られるように、W/C 0.5 および W/C 0.6 の骨材量が少ない領域(細孔量増加の方向に骨材量も増加: 図-1参照!)に関しては実験結果をほぼ推定していることがわかる。W/C 0.6 の骨材量が多い場合、推定値が実験値を上回っている結果が見られる。これは、骨材量が同一でW/Cが異なる場合を考えると、W/Cが高いほど遷移帯の厚さが大きくなるため、結果として遷移帯同士および遷移

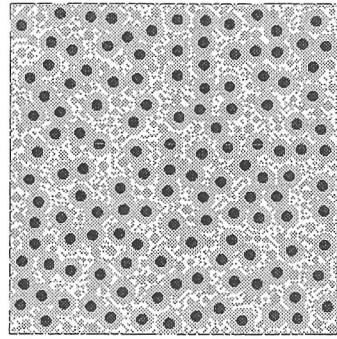


図-7 水和反応シミュレート結果の一例

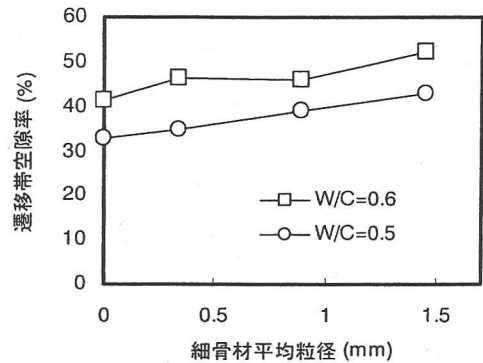


図-8 遷移帯空隙率と細骨材平均粒径の関係

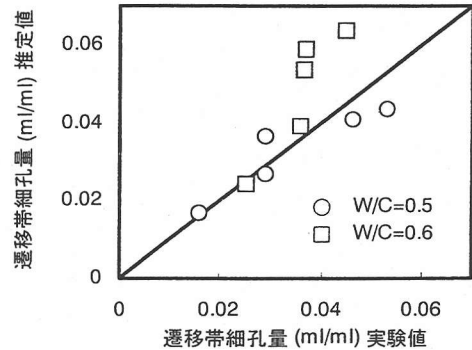


図-9 遷移帯細孔量推定結果(標準砂: OS使用)

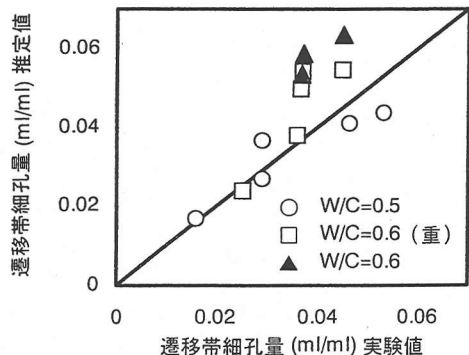


図-10 遷移帯細孔量推定結果(重なり考慮)

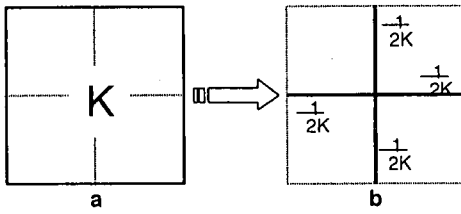


図-11 要素のネットワーク化の概念図

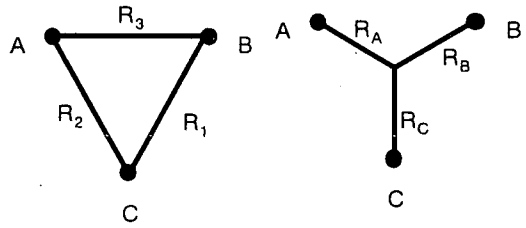


図-12 3点ネットワーク間の抵抗値の関係

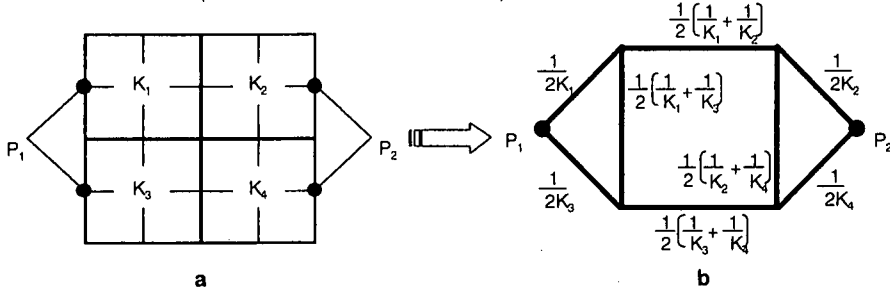


図-13 4要素のネットワーク化

帯と骨材の重なり合いが生じるためであると考えられる。そこで、簡易的に3次元空間内に骨材径毎に異なる遷移帯厚さを有した状態の粒子をランダムに配置することにより、重なり合いによる遷移帯の消滅を考慮した場合の結果を図-10に示す(図中  $W/C=0.6$  (重) が重なり合いを考慮した場合を示し、 $W/C=0.6$  は考慮していない場合の結果である)。図から分かるように、推定値は実験値をほぼ再現しており、これまでの仮定および遷移帯の厚さ、空隙率の値が妥当であることが検証された。

## 7. 硬化体構成要素毎の物質移動特性の定量的評価

### (1) King's Model<sup>10)</sup>

King は物質移動現象を "resistor network" を用いることによって表現している。これは、セメント硬化体の場合で考えれば、硬化体内には様々な細孔径が存在するため、本来であればその径毎に依存した様々な拡散係数が存在するはずであり、硬化体全体の拡散係数を求めるにあたり要素毎の拡散係数の違いを "抵抗" の違いと捉え、直列、並列つなぎの違いを考慮しながら全体の抵抗すなわち移動係数を算出する手法である。図-11に示すように、移動係数  $K$  が与えられたある要素は(図中 a)、ネットワークを構成するように変換すると図中 b のようになり、各ネットワークの移動係数は  $1/2K$  と表現できる。このような原理を利用して各要素をネットワーク化していく。例えば、図-13に示すような4つの要素に異なる移動係数が与えられた場合(図中 a)、図中の  $P_1, P_2$  間の横軸方向の移動を考えれば、結果として図中 b に示すようなネットワークが構

成されることになる。さらに、図-12に示すような三角形要素と線分要素の間には式(5)に示すような関係が存在する。この概念を利用することにより、図-13で示したネットワーク全体の移動係数は式(6)として表現することができる。

$$R_A = \frac{R_2 R_3}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (5)$$

$$f(K_1, K_2, K_3, K_4)$$

$$= 4(K_1 + K_3)(K_2 + K_4)[K_1 K_2 (K_3 + K_4) + K_3 K_4 (K_1 + K_2)] \times \{ [K_1 K_2 (K_3 + K_4) + K_3 K_4 (K_1 + K_2)] [K_1 + K_2 + K_3 + K_4] + 3(K_1 + K_2)(K_3 + K_4)(K_1 + K_3)(K_2 + K_4) \}^{-1} \quad (6)$$

### (2) 構成要素毎の移動係数の定量化

本項では、前項で示した King のモデルを用いて、硬化体構成要素つまりセメントペーストと遷移帯の移動度を求める手法を提案する。King のモデルを使用するためには、硬化体内の各要素の移動係数を決定する必要がある。ここで、セメント硬化体中の細孔と移動係数の間に Poiseuille's の法則と Darcy's の法則が成立すると仮定した場合、両者の関係より式(7)に示すように、移動係数を示す  $(k)$  を細孔径  $(r)$  を用いて表現することが可能となる。

以上により、硬化体の細孔径分布がわかれば各要素の移動係数を一義的に決定することができることになる。

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

$$\text{Darcy's law} \quad Q = kA \frac{h}{l} \quad (7)$$

$$k = \frac{r^2}{8\eta}$$

ここに、

k; 移動係数, r: 細孔半径, η: 粘性係数

一般に、硬化体の内部組織構造は、セメントペーストの場合その殆どが毛細管空隙であり、遷移帯の場合にはセメントペーストの細孔径よりも粗大な径の細孔によって形成されているといわれている<sup>9)</sup>。水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布の結果に関しては、従来よりインクボトル効果の影響等が含まれており、測定結果の径分布をそのまま利用することに関しては問題が多いことが指摘され様々な検討がなされている<sup>11)12)13)14)</sup>。後藤によれば、細孔径をインクボトル効果を考慮した場合、円筒型と仮定した場合に関して、それぞれ実験結果である細孔径分布を単純に変換した場合としいき細孔径(細孔量が急激に増加する細孔径)のみに存在するとした場合の4種類に関して毛細管空隙量と材齢の関係を論じた結果、インクボトル効果を考慮し、存在する細孔径はしいき細孔径のみとした場合が最も実現象を再現していることを指摘している<sup>14)</sup>。また、木下らによれば<sup>15)16)</sup>、実験で得られた細孔径分布をマルチネットワークモデルを用いて真の細孔径分布に変換し、その結果と King モデルを利用することにより硬化体の移動係数を算出し、実験結果との妥当性を確認している。以上の研究を参考に本研究における各要素の移動係数の決定方法を以下に示す。

硬化体の各要素(セメントペーストおよび遷移帯)における細孔径分布は、後藤の研究を参考にしいき細孔径のみに依存すると仮定し、その細孔径が保有している移動係数を式(7)より算出する。ここで、セメントペーストの細孔量は供試体の2割程度であり、それ以外の部分の8割は水銀圧入式ポロシメータでは測定できない細孔、あるいは細孔の無い領域である。Kingのモデルを適用する場合細孔のない領域の移動係数を”0”と定義すると、式(6)の分母が”0”となり計算不能となるため、本研究では細孔のない領域にも微細な細孔が存在すると取り扱う。また、水銀圧入式ポロシメータで測定できない細孔に関しては無視することとした。解析の方法としては3次元空間内に各要素の移動係数をランダムに配し、Kingのモデルを3次元に拡張し全体の移動係数を算出する方法とした。ここで、各要素のランダム配置に関してであるが、細孔はある大きさを持っているため解析対象範囲内に細孔径の大きさに依存して移動係数を配置すべきである。しかし、例え

表4 解析に用いたパラメータ

	CP	遷移帯		
		LS	MS	SS
0.5-空隙率	0.26	0.52	0.37	0.16
0.6-空隙率	0.32	0.57	0.41	0.20
0.5-T.D. (μm)	0.18	5	5	5
0.6-T.D. (μm)	0.25	5	5	5
N.P.D. (μm)	0.001	0.001	0.001	0.001

表5 解析結果

	CP	遷移帯		
		LS	MS	SS
W/C=0.5	1.9	10.9	3.0	2.2
W/C=0.6	2.3	31.7	3.8	2.7

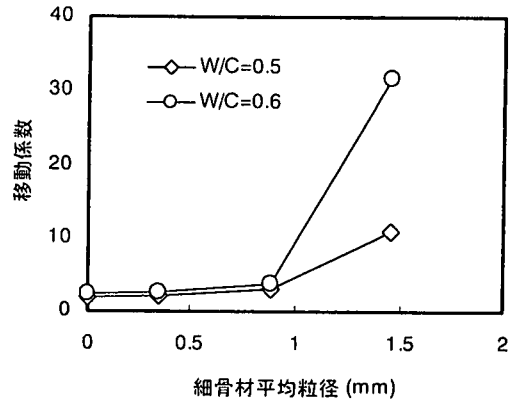


図-14 セメントペースト、遷移帯の移動係数算出結果

ば移動係数(k<sub>c</sub>)が同一で細孔の大きさが10×10×10, 100×100×100の2種類の場合を考えると、Kingのモデルを適用して各々1×1×1の要素における移動係数を算出すれば何れの場合も移動係数はk<sub>c</sub>となる。つまり、細孔径は移動係数を算出する際にすでに考慮されており、3次元空間内に配置する際にはその大きさを無視することができる。従って、解析の方法は3次元空間内に各要素の体積割合に依存した量の移動係数をランダムに配置し、全体の移動係数を3次元に拡張したKingのモデルを用いて算出する方法となる。ここで、本研究において、移動を示す代表的な指標である”拡散係数”という表現を避け移動係数としているのは、これまでにコンクリートを対象として求められている拡散係数が全て”見かけの拡散係数”であり、本研究において求めようとしている”構成要素毎の拡散係数”とは意味合いが異なるためである。また、解析に用いる移動係数の値としては、実際の拡散係数が分からない現状を考慮し、細孔の無い領域の移動係数を”1”とし、セメン



トペースト部および遷移帯部の移動係数を式(7)により求め解析を行う。つまり、本研究では構成要素毎の相対的な移動係数を定量的に把握することにする。解析回数は各ケース 100 回とし、解析結果はその平均値を用いている。解析に用いたパラメータを表-4に示す(表中0.5,0.6はW/C, T.D.はしきい細孔径, N.P.D.は細孔の無い領域の細孔径を示す)。

以上の方法により求めた、セメントペーストおよび遷移帯部の移動係数を表-5、図-14に示す。図中の細骨材平均粒径“0”はセメントペーストを意味している。セメントペーストと小径の細骨材のみを用いた場合(SS)を比較すると、空隙率はセメントペーストの方がSSよりも若干大きいにも関わらず、全体の移動係数はSSの方が若干大きいという結果となった。これはセメントペースト中に存在する細孔径とSSを用いた場合の遷移帯中に存在する細孔径の大きさの違いによるものと考えられる。骨材径が遷移帯の移動係数に与える影響を見ると、骨材径が大きくなるに従って移動係数が大きくなっていることがわかり、中径から大径への変化では急激に移動係数が増加していることがわかる。これは、考慮した細孔径が全て同じである(移動係数が全て同一)ことを考えれば空隙率の影響によるものであると考えられる。また、W/Cの影響に関しても空隙率の増加に伴って移動係数は増加傾向にあることがわかる。

以上のように、第5章で説明した遷移帯の空隙率を実験結果と解析結果をあわせることによって定量的に算出した結果、セメント硬化体を構成する要素であるセメントペースト、遷移帯の移動係数を独立して算出することに成功した。以上の結果を用いることにより、コンクリート硬化体の“不均一性”を定量的に表現することが可能となった。现阶段では移動係数を数値として示すことはできたが、実際の拡散係数の算出までには至らなかった。しかし、これに関しても単一径の素材における拡散係数がわかれば、本解析で求めた移動係数を即座に拡散係数へと変換することができる。

## 8. まとめ

本研究で得られた成果を以下にとりまとめる。

- (1)遷移帯厚さを算出するために、wall effectを解析によってシミュレートする方法を提案した。その結果、遷移帯厚さは骨材量の増加、骨材粒径の減少にともない薄くなっていくことが定量的に把握することが可能となった。また、水セメント比の変化に対しては、水セメント比が0.1(W/C 0.5~0.6の範囲内)大きくなるとともに、約5 $\mu$ m厚くなることがわかった。
- (2)解析によって求めた遷移帯厚さと、実験結果より求まる遷移帯細孔量を用いて、遷移帯の空隙率を求める方法を

提案した。その結果、遷移帯の空隙率は骨材量に依らず、骨材径および水セメント比に依存することが明らかとなった。また、求めた遷移帯空隙率の妥当性を2つの手法を用いて検討した結果、骨材径および粒径の影響を示す傾向は、類似しており算出した値の妥当性を確認することができたと考えている。

- (3)単粒径の骨材に対して算出した遷移帯厚さ、空隙率の結果を用いて、標準砂(粒度分布のある砂の代表)の遷移帯細孔量を推定した結果、ほぼ実験結果を再現することができた。これにより、本研究で算出した遷移帯厚さ、空隙率の値が妥当であることが検証された。
- (4)解析および実験により求めた、遷移帯およびセメントペーストの空隙率、しきい細孔径を用いて3次元King's Modelにより硬化体構成要素の移動係数を求める方法を提案した。その結果、遷移帯の移動係数はセメントペーストよりも大きく、粒径が大きくなるにつれ移動係数も大きくなることが明らかとなった。特に、本研究で用いた細骨材の場合、平均粒径が1.45mmである大径の細骨材を用いた場合に急激に移動係数が増加していることがわかった。

今後、遷移帯の空隙率をより定量的に把握するためには、本文で紹介した水和反応のシミュレーション等を使用することが重要であると考えている。また现阶段では、明確な拡散係数が求まっておらず、遷移帯およびセメントペーストの移動係数の算出においては定性的な表現に留まったが、今後、単一系の素材における実際の移動係数(例えばセメントペースト)を求めることにより、セメント硬化体の構成要素毎の物質移動特性を定量的な評価を行うことが可能であると考えている。

謝辞：本研究を実施するにあたり実験を手伝って頂いた、元千葉工業大学森川雅浩君、元芝浦工業大学坂本圭司君に感謝の意を表します。なお、本研究の一部は、土木学会吉田論文奨励賞の研究奨励によるものであることを付記する。

## 参考文献

- 1) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S. : il cemento, 2/1991, pp.67-90, 1991.
- 2) Farran, J.C. and Meso, J.C. : Reveue Materials Construction pp.587-588, 1964.
- 3) The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites, RILEM, Editors A.Katz, A.Bentur, M.Alexander and G.Arliguie, Israel, 1998.
- 4) 内川浩, 羽原俊祐, 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, Vol.4,

- No.2, pp.1-8, 1993.
- 5) Garboczi,E.J. and Bentz,D.P. : Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete, *Journal of Materials Research* 6, pp.196-201,1991
  - 6) Snyder,K.A., Bentz,D.P., Garboczi,E.J. and Winslow,D.N. : Interfacial Zone Percolation in Cement-Aggregate Composites, *Interfaces in Cementitious Composites*, RILEM Int., Maso,J.C. Edt., pp.259-268, 1992.
  - 7) Garboczi,E.J. and Bentz,D.P. : Multi-scale Analytical / Numerical Theory of the Diffusivity of Concrete, *Journal of Advanced Cement-Based Materials*,1997
  - 8) 加藤佳孝, 魚本健人 : セメントペーストの凝集構造がブリーディング現象に与える影響, *土木学会論文集*, No.592, V39, pp.121-129, 1998.
  - 9) Phan,Q.H.D. and Uomoto T. : Two-dimensional Simulation of Cement Hydration, *Proceeding of the Japan Concrete Institute*, Vol.21,1999.
  - 10) King,P.R. : The Use of Renormalization for Calculating Effective Permeability, *Transport in porous media*, 4(1), pp.37-58, 1989.
  - 11) Daian,J.K.,Xu,K. and Quenard, D. : Invasion and Transport Processes in Multiscale Model Structure for porous Media, *COPS III . IUPAC Symp. On the characterization of poroues solids Marseilles May 9-12.,m1993.*
  - 12) Ke, XU.,DAIAN, J.F. and QUENARD, D. : Multiscale Structures to Describe Porous Media, Par I, *Theoretical Background and Invasion by Fluids, Transport in Porous Media*, V.26, pp.51-73, 1997.
  - 13) Ke, XU.,DAIAN, J.F. and QUENARD, D. : Multiscale Structures to Describe Porous Media, Par II, *Transport Properties and Application to Test Materials, Transport in Porous Media*, V.26, pp.319-338, 1997.
  - 14) 後藤孝治 : セメント水和反応の強度発現のモデル化に関する研究, *東京大学学位論文*, 1996.
  - 15) 木下勝也, 魚本健人 : 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, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.20, No.1, pp.263-268, 1998.
  - 16) 木下勝也, 魚本健人 : パーコレーション法を用いたコンクリート透気モデル, *土木学会第 53 回年次学術講演会*, pp.160-161, 1998.

(1999.3.26 受付)

## ANALYTICAL EVALUATION OF THE TRANSITION ZONE CHARACTERISTICS WHICH EXISTS IN THE AGGREGATE INTERFACE

Yoshitaka KATO and Taketo UOMOTO

In this paper, the quantitative evaluation was carried out on the effect of mix-proportion and material condition on the characteristics (thickness, pore ratio) of transition zone (T.Z.). At first, the thickness of T.Z. was evaluated using Wall-effect Model. Using these values and experimental results (pore volume of T.Z.), the pore ratio of T.Z. can be evaluated. To compare the analytical results with experimental results, prove that the thickness and pore volume of T.Z. that were established from several assumptions was reasonably. Using these results and King's model, the model that calculated the coefficient of mass transport of each phase in hardened cement was established. As a result, the coefficient of mass transport of T.Z. was bigger than that of paste.