

遷移帯の特性に着目した 硬化体の物質移動特性のモデル化

加藤佳孝¹・魚本健人²

¹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)

²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)

セメント硬化体の耐久性能を把握するためには、物質移動特性をシミュレートすることが必要不可欠であり、この際、硬化体の不均一性を考慮することが重要である。本研究では、硬化体の物質移動に多大な影響を及ぼすと言われている遷移帯の連結性を森林火災理論によって表現し定量的評価を行った。その結果、連結性の急激な増加をもたらす骨材量は水セメント比によって異なることがわかった。さらに、硬化体を構成する要素毎の移動係数を用い、浸透理論に時間項を組み込むことによって全体系の物質移動特性を表現するモデルの構築を試みた。現時点では移動現象の再現においては定性的な表現に留まったが、実験結果から得られた傾向を再現することは可能であり、本手法が妥当であることを検証した。

Key Words: transition zone, mass transport properties, connectivity of transition zone, coefficient of mass transport, percolation, burning algorithm

1. はじめに

土木構造物の有効な設計手法として性能照査型設計手法の概念が提案され、今後の設計方法が構造設計と耐久性設計の融合であることは、全ての土木技術者が認識していることであり、否定するものはいないであろう。つまり、今後の研究の方向性としては、これまでなされてきている構造工学・耐久性の個々の分野において、相互の融合を意識したより一般性のある定量的評価を行うことができるような研究を詳細に進めていくことにあると言える。

本研究では、以上のような背景を踏まえコンクリート構造物の耐久性設計に着眼し研究を遂行した。コンクリート構造物の耐久性能を考えた場合、塩害、中性化、凍害、アルカリ骨材反応等の劣化要因が挙げられるが、これら全ての事象は対象物質は異なるがコンクリート構造体中の物質移動現象が多大な影響を及ぼす現象であると言える。つまり、耐久性設計を定量的に行うためには、硬化体の物質移動現象を定量的に把握することが重要である。これまで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拡散係数が多く用いられてきている。しかし、セメント硬化体の物質移動を規定する空間的な特性に依存した要因（吸着、化学的現象等を無視した場合）を厳密に捉えると以下のように大別できると考えられる。①物質移動の基本的性質を規定すると考えられる内

部組織構造を構成する個々の細孔径毎に求まる移動係数（拡散係数等）、②硬化体内に個々に規定された移動係数が空間的にどのように配列しているかによって影響される空間的影響。つまり、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。そのため、配合条件等が変化した場合、汎用性に欠ける表現方法であると考えられる。また、コンクリートは数種の材料によって構成される複合材料であり、本来硬化体の物性は“場所的不均一性”を有しているが、これまでの多くの研究は硬化体の物質移動特性を“見かけの拡散係数”によって規定し、コンクリート硬化体を“均一”として取り扱っている場合が殆どである。このような場合、実際の耐久性能をシミュレートすると様々な不都合が生じる。例えば、鉄筋コンクリートの鉄筋腐食を考えた場合、マクロセル腐食は鉄筋自身やその環境の不均一性により鉄筋上に電位差が生じ、その結果電池が形成され腐食するものである。ここで、コンクリート中の塩化物イオン等の拡散係数として見かけの拡散係数を全体に均一に与えた場合、不動態皮膜の破壊を再現することはできるが、腐食にとり肝心な“電位差”を生じさせることは不可能である（無論、ひび割れ混入等による硬化体の不均一性、鉄筋側の不均一性、不動態皮膜の不均一性等を取り込めば可能ではある）。つまり、コンクリート構造物の耐久性能を評価する場合には、コンクリート

の主たる特性である“不均一性”を再現することが必要不可欠となる。遷移帯はその特性がセメントペーストの性質と異なることを考えると、不均一性の代表的要因として捉えることができ、存在量はペースト、骨材等に比して少ないが非常に重要な因子であることは言うまでもない。また、物質移動特性により遷移帯の連結性も無視できない要因である。

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及ぼす“物質移動特性”を“物質の通り道”、“硬化体の不均一性”的2つの意味で支配する“遷移帯”に着目し、硬化体の耐久性を論じることが極めて重要であると考えた。物質移動は上記したように、空間的特性に着目した場合個々の移動係数とそれが空間的にどのように配置されているかの2つの要因に依って支配されていると考えることができ、前者の移動係数に関しては既に報告している¹⁾。本研究では、既報により定量的に評価した遷移帯の特性¹⁾を踏まえ、硬化体を構成する要素の空間的特性が硬化体の物質移動特性に与える影響を数値シミュレーションによって表現することを目標とした。

2. 物質移動特性の実験的検討

(1) 実験概要

本研究では、硬化体中の物質移動特性の把握として、塩化物イオンの浸透を例に取り実験的検討を行う。実験に用いた材料は、研究用セメントおよび標準砂（JIS-R-5201）である。対象とした配合は、W/Cを0.5, 0.6の2種類、細骨材実積率割合（Vs/Vslim, Vs:細骨材体積割合, Vslim:細骨材実積率で67.6%）を0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9の6種類とした。供試体数は各条件2個とし、供試体の寸法はφ100×100mmとし、ブリーディングの影響を極力排除するために練返しを数回行った。打設完了後約1日間湿潤養生を施し、脱型後20°C水中養生で材齢28日まで養生を行った。材齢経過後にカッターにより約25mmの厚さに切断し、切断後真空ポンプを用いて供試体を飽水状態とした。飽水状態とした供試体を図-1に示す拡散セルにセットし、一方のセルにNaCl3%溶液を満たし、他方のセルには飽水時に用いたものと同様な水（水道水）を満たした。その後、経時的に両側のセルのCl⁻イオン濃度を測定した（SALMATE-100使用）。測定期間は何れの供試体も20日間とし、測定間隔は2~3日とした。

(2) 塩化物イオンの移動度の算出方法

図-2にセメントペーストの場合のセル中の塩化物イオン濃度の経時変化を示す。上図がNaCl3%溶液側、下図が水側のセルの濃度変化を示している。NaCl3%溶液側のセ

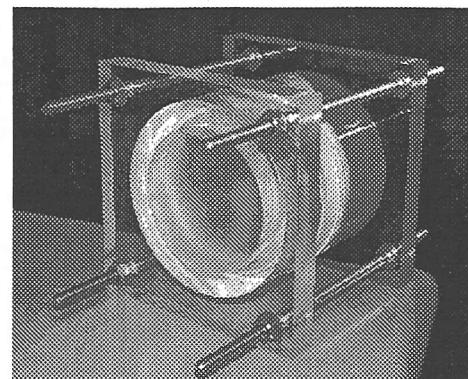


図-1 拡散セル全体図

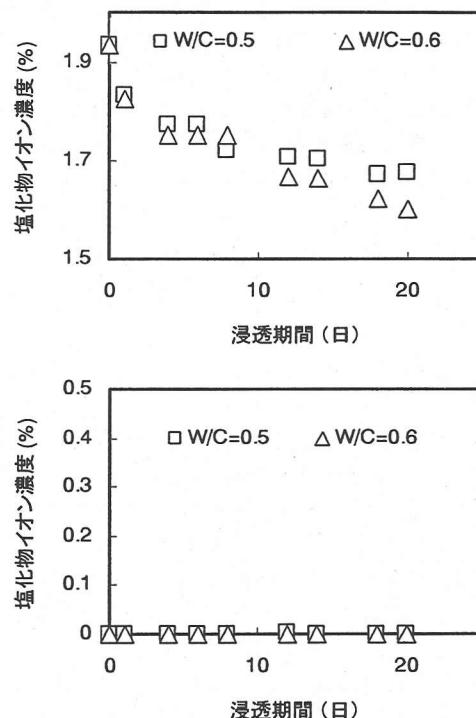


図-2 測定結果の一例（セメントペースト）

ルは浸透期間の経過とともに濃度が減少しているのに対し、水側のセルの濃度は殆ど変化していないことがわかる。通常、拡散セルを用いた試験より得られる結果としては対象とした物質の拡散係数がある。これは式(1)を用いて算出することができる。

$$D = \frac{L}{A \cdot C_0} \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

ここに、

D: 拡散係数, L: 供試体厚さ, A: 供試体断面積

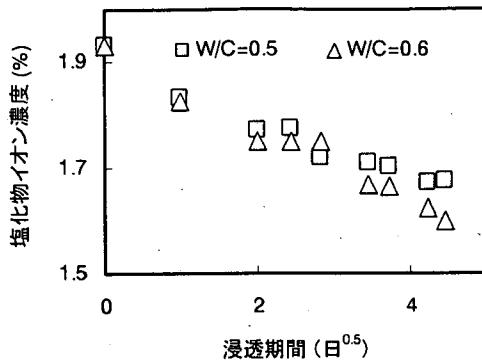


図-3 塩化物イオン濃度の経時変化(時間軸 \sqrt{t})

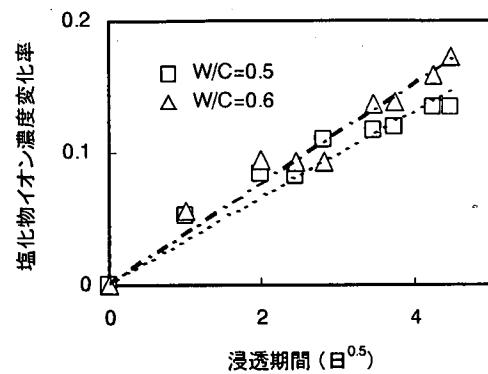


図-4 塩化物イオン濃度変化率の経時変化(時間軸 \sqrt{t})

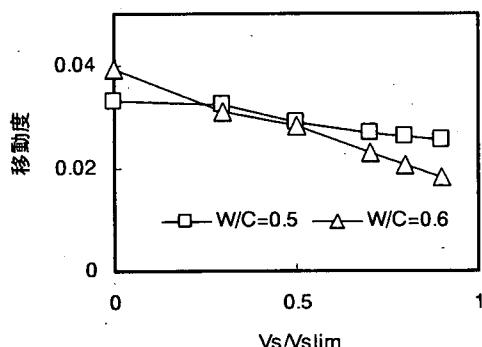


図-5 塩化物イオンの移動度

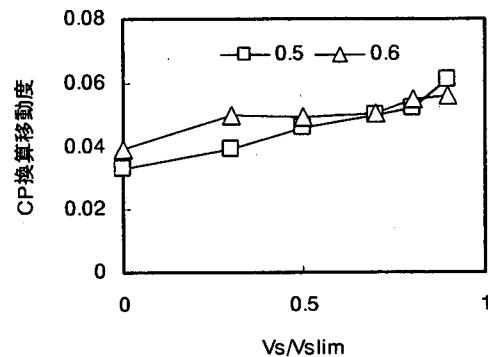


図-6 塩化物イオンのCP換算移動度

C_0 : NaCl3%溶液側の塩化物イオン濃度

dQ/dt : 水側の濃度変化率

拡散係数は、式(1)に示すように対象とする物質の濃度変化によって算出されるものであり、対象物質がセルの中央部に配した供試体を通過することによって初めて求めることができる。しかし、図-2 の下図を見れば明らかのように、本研究で対象とした測定期間内では供試体を通過して塩化物イオンが水側のセルに移動していないことがわかる。つまり、本研究の場合式(1)によって拡散係数を算出することは不可能である。そこで、本研究ではNaCl3%溶液側の塩化物イオン濃度の減少に着目し以下に示す方法によって、材料条件の違いが塩化物イオンの移動に与える影響を把握する。図-2 の上図より、塩化物イオン濃度の減少速度は浸透期間初期に速く後期においては緩やかな変動を示す。また、中性化の浸透深さ等の拡散現象による浸透深さは一般に \sqrt{t} (t:時間)と比例関係にあることが知られている⁹⁾。ここで、一般的な中性化深さの経時変化(時間軸は普通軸)を見ると、傾向としては実験結果で得られたNaCl3%溶液側の塩化物イオンの減少傾向と類似していることがわかった。そこで、図-2 の上の横軸を \sqrt{t} とした結果を図-3に示す。図から明らかな

ように両者の関係はほぼ直線関係にあることがわかる。そこで、本研究ではこの直線の傾きを塩化物イオンの移動を代表する指標とし、以下この値を用いて考察を行う。また、初期塩化物イオン濃度で全ての濃度を正規化し、初期塩化物イオン濃度からの濃度変化率として塩化物イオン濃度を変換した結果を図-4に示す。両者の関係は正比例の関係として捉えることができ、以降この直線の傾きを移動度と定義し、材料条件の影響に関して考察を行う。本研究において、物質の移動を示す指標をこのように設定したのは、4章で提案する物質移動のモデル化が浸透理論に基づいたものであるためである。浸透理論を用いた場合、物質移動は通常考えられる拡散現象とは少し意味が異なり、硬化体全体の特性を示すと言うよりは、局部的な特性を重視した場合の物質の通り易さを表現していると考えられる。つまり、物質移動現象に関しては初期の濃度変化に着目することにより、用いるモデルに即した実験を行うことが可能であると考えたためである。

(3) 材料条件が塩化物イオンの移動度に与える影響

前項で定義した塩化物イオンの移動度の結果を図-5に示す。W/C 0.5, 0.6ともに細骨材実積率割合の増加に伴い塩化物イオンの移動度は減少傾向にある。これは、塩化物

イオンの移動経路とは考えられない細骨材の存在が、多くなったためであると考えられる。W/C 0.5 の場合細骨材実積率割合が 0.3 程度では、移動度がセメントペーストの場合と殆ど変わらないことがわかる。これは、骨材が混入することにより移動経路となるセメントペーストのネットワークが分断され始めるのであるが、骨材量が少ない領域ではその影響が少ないためであると考えられる。さらに、W/C 0.5 の場合において見られるが、塩化物イオンの移動度は細骨材実積率の増加に対して一定の割合で減少するのではなく、細骨材実積率割合 0.7 付近でその減少傾向が緩やかになることがわかる。これは、塩化物イオンの移動経路として考えられる部分（セメントペースト、遷移帯）の空間的配列特性が細骨材実積率割合の増加と共に変化することによって生じた結果であると考えられる。そこで、骨材量の影響を排除するために、求めた塩化物イオンの移動度をモルタル中のセメントペーストの体積割合で正規化したもの（CP 換算移動度と略記）を図-6 に示す。ここで、セメントペーストの体積割合は配合によって決定される値を用いた。CP 換算移動度は細骨材実積率割合の増加に伴い、増加していく傾向にあることがわかり、増加傾向は細骨材実積率割合 0.7 付近において、それ以前と比べて大きくなるように見える。これは、同一 W/C の場合、移動経路の 1 つであるセメントペーストの性質は同一であるとすれば、このような傾向の変化は遷移帯の連結性等の影響であると考えられる。実験結果における W/C の違いを見ると、細骨材実積率割合 0.7 以上の領域で 0.5 および 0.6 の CP 換算移動度がほぼ同一か、もしくは 0.5 の方が高いという結果になっている（図-6 参照）。単純に考えれば、W/C が高い 0.6 の方がセメントペーストおよび遷移帯中の組織は粗であることから、CP 換算移動度も大きな値を示すと考えられる。これらに関しては、実験結果のばらつきが多いのに対して、試験体数が少ない点に問題があると考えられ、今後詳細に硬化体の物質移動特性を実験的に求めていく必要がある。しかしながら、定性的な傾向を追跡することが主目的である本研究においては、参考値として使用することは可能であると判断した。

3. 遷移帯の連結性に関する定量的検討

本章では、従来から物質移動現象に多大な影響を及ぼすとされている遷移帯の連結性に関して数値シミュレーションによって定量的に評価する。本研究における解析手法は、3 次元空間内に遷移帯を周囲に保有した骨材（形状は球形と仮定）をランダムに配し、浸透経路としては遷移帯のみを考慮し、上面から浸透を開始した場合における浸透に関与した遷移帯数を解析的に求めることによって遷移

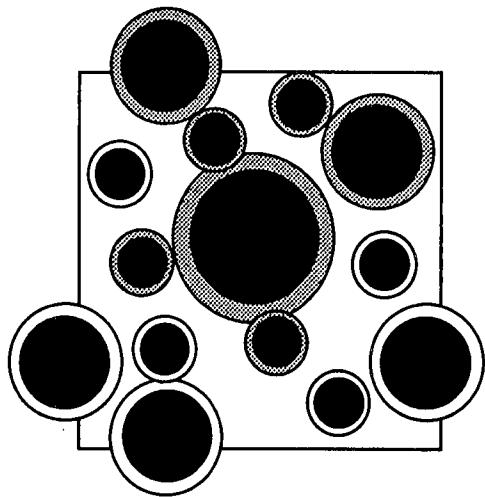


図-7 2次元における浸透概念図

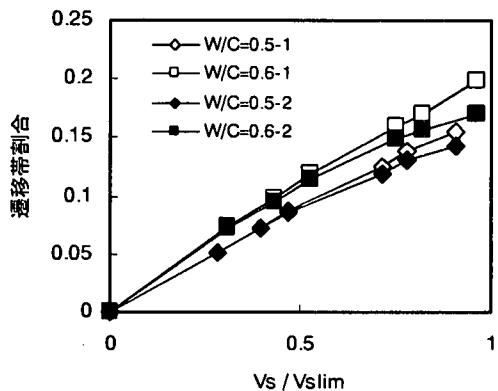


図-8 細骨材実積率割合と遷移帯割合の関係

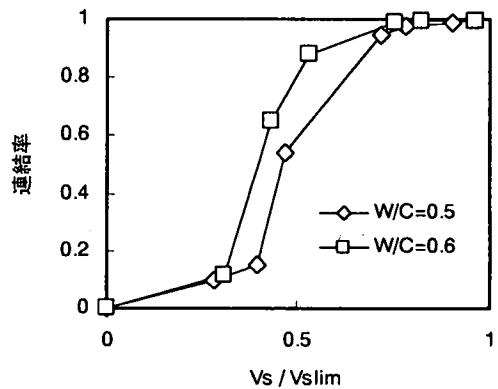


図-9 細骨材実積率割合と遷移帯連結率の関係

帶の連結性を表現するものである。図-7 に 2 次元空間における解析の概念図を示す。図中の黒色の領域が細骨材を示し、骨材周囲に配置された白色の領域が遷移帯を示している。上面から遷移帯中を浸透するとした場合、図中の灰

色になった遷移帯領域に浸透することとなり、遷移帯の連結率とはこの浸透に寄与した遷移帯量を解析対象範囲内の全遷移帯量で除したものである。以下に解析条件を示す。

＜解析条件＞

①解析対象範囲： $150 \times 150 \times 150$ (pixel)

②細骨材粒径：細骨材実積率割合0.9程度の細骨材が混入可能となるように粒径が1.55, 1.29, 1.09, 0.93, 0.78, 0.57, 0.32, 0.15 (mm)の8種類の細骨材が存在するとして表現する。

③遷移帯厚さ：解析から求まる骨材径毎の遷移帯厚さを体積平均して、粒径の異なる骨材に対し同一の厚さの遷移帯を配する(厚さはW/C、骨材径、量に依存するが24~33μm程度)¹⁾。

④1pixelの大きさ：1pixelの大きさは解析対象ケースの最小スケールユニットである遷移帯厚さとする。

以上の条件に基づき、周囲に遷移帯を配した細骨材を解析対象内に骨材径の大きいものからランダムに配置する。配置の際、骨材同士の重なり合いは許さないが、遷移帯同士および遷移帯と骨材の重なり合いは許す。解析の対象を硬化体からある部分を切り出した場合とするために、上下、左右面を連続として取り扱う。遷移帯を配した細骨材の配置終了後、遷移帯の連結性を森林火災理論のアルゴリズムを用いて計算する³⁾。なお、解析回数は100回であり結果はその平均値を用いている。

図-8に細骨材実積率割合と遷移帯割合(全体積に対する遷移帯の割合)の関係を示す。図中白抜きの印が、細骨材の粒径毎に求まる遷移帯割合を単純に足しあわせた量を示し、黒塗りの印が3次元に配置された遷移帯同士および細骨材と遷移帯が重なり合うことによってその割合を減少させることを考慮したものである。なお、解析の対象は細骨材実積率割合0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9と設定はしているが、実際に解析範囲内にある限られた大きさを持った細骨材を配置しているために、多少想定した細骨材量と異なるが解析結果では実際に配置された量から細骨材実積率割合を算出している。図から明らかなように、細骨材実積率割合0.5付近までは重なり合うことによる遷移帯量の減少は殆ど見られず、その後減少量が増加していくこの傾向はW/C 0.6の方に顕著であることがわかる。結果として、遷移帯量はある値に漸近するように変化していることがわかる。図-9に細骨材実積率割合と遷移帯連結率の関係を示す。なお、細骨材実積率割合0.3から0.5にかけて遷移帯連結率が急激に増加したため、細骨材実積率割合0.4程度の解析を追加して行った。遷移帯連結率は、何れのW/Cともに細骨材実積率割合の増加と共に増加する傾向にあり、W/C 0.5では0.4付近、W/C 0.6では0.3付近の細骨材実積率割合において、急激に増加し0.7付近ではほぼ全ての遷移帯が連結することになることがわかる。

表-1 構成要素の移動係数比率

	CP	遷移帯		
		LS	MS	SS
W/C=0.5	1.0	5.7	1.6	1.2
W/C=0.6	1.2	16.7	2.0	1.4

4. 構成材料の空間的特性に着目した物質移動のモデル化

(1) 硬化体構成要素の移動係数¹⁾

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¹⁾にて、構成要素の移動係数を算出する方法を提案した。ここで言う移動係数とは、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。表-1にセメントペーストおよび遷移帯の移動係数を示す(W/C 0.5の移動係数を1としてこれに対する比率で示してある)。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 である)。

(2) 遷移帯を考慮した硬化体物質移動特性のモデル化

本項では、既報で求めたセメントペーストおよび遷移帯の移動係数¹⁾を用いて、硬化体の物質移動特性をモデル化することを試みる。物質移動のモデル化の手法としては、前章に記した森林火災理論による浸透理論を用いて表現することとした。基本的な解析条件は前項と同じであるが、一般に森林火災理論等の浸透理論は空間的特性を把握することには適しているが、時間を含む問題に関してはどのように時間項を組み込むかが難しいとされている。そこで、本研究では以下に示す概念の基に森林火災理論に時間項を組み込むこととした。なお、解析上では物質が浸透する時間を対象とするため、速度的意味合いを持つ“構成要素毎の移動係数”的逆数(“移動時間係数”)を用いることにより表現する。さらに、硬化体全体における物質移動の評価には、構成要素の空間的要因を含むためその結果である浸透時間を“時間係数”と定義する。最終的に、従来用いられている“拡散係数”との意味を同等にするために、時間係数の逆数を用いて速度論的な取り扱いが可能である“平均移動係数”を用いることとする。

3次元空間に各構成要素(骨材、セメントペースト、遷

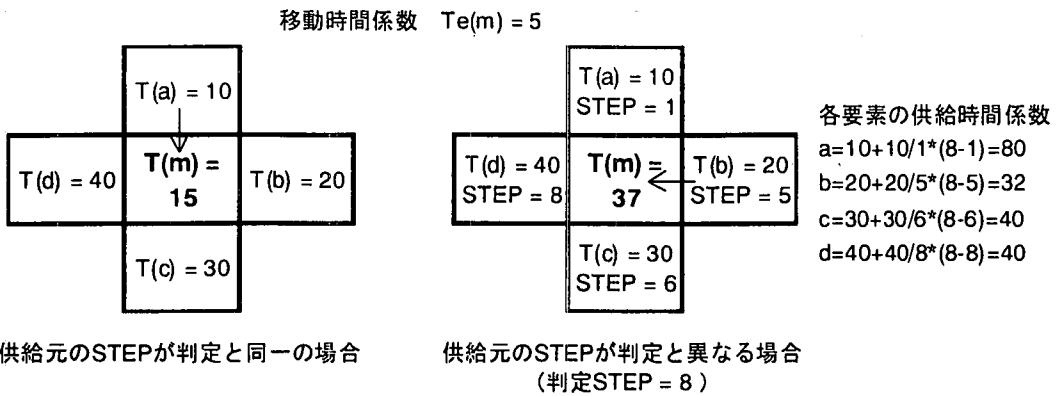


図-11 各要素間の時間係数の供給方法の概念図

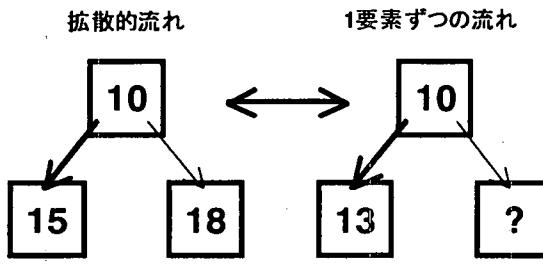


図-10 拡散流れと本研究での流れの違い概念図

移帯)が配置されたとき、物質が各要素間を移動するのであるが、移動する物質は常に対象とする要素を完全に満たした後、次の要素に進行すると仮定する。このとき、各要素の単位容積を満たすのに費やされる時間は移動係数の逆数で表現することができるとする。つまり、各要素を満たすのに必要な時間 ($Te(m)$: 移動時間係数と略記) は式(2)の形で表現することができる。

$$Te(m) = \frac{1}{dper(m)} \quad (2)$$

ここに、 $dper(m)$: 各要素の移動係数 m : 要素の種類

上面から浸透する状況をモデル化するのであるが、初期条件としては上面部の各要素に要素に依存した $Te(m)$ を代入する。ここから順次浸透を開始し全ての要素の判定が1回づつ終了するまでを1STEPとする。ここで、1STEP内における各要素が隣接する要素へ物質を供給できる回数は1回のみと制限する。このような手順を繰り返し行い、全要素の時間係数(時間係数は上面から浸透してきた物質が各要素に達するまでの時間と、移動時間係数 ($Te(m)$) を足しあわせたものである)が1つも更新されない状態となったSTEPを移動終了とし解析を終了する。判定方法は、

ある要素に隣接する6個の要素を供給元として捉え、これらの要素の中で最も小さな時間係数を持った要素と、判定の対象となっている要素の時間係数を比較して供給元の方が小さければ判定の対象となっている要素の時間係数が更新されると考える。ここで、供給元が供給されたSTEPと判定を行っているSTEPが同一の場合は、判定の対象である要素の時間係数は“供給元の時間係数 + 対象要素の移動時間係数”で求めることができる。しかし、供給元が供給されたSTEPと判定を行っているSTEPに差がある場合は、STEPの時間的意味を考慮しなければならない。このような問題が生じるのは以下の点に起因する。①1STEP中に供給できる要素は1要素のため隣接する要素に平均的な流れを表現できない。②1STEP中の時間的意味が要素毎に異なる。つまり、一般的な拡散の概念では図-10の左図に示すように隣接する要素に平均的に物質が流れしていくのに対して、本解析手法の場合1要素ずつの流れであるため図-10の右図に示すように1要素を満たした後に次の要素を満たすにかかる時間を算出する際に、供給元を基準に隣接要素で平均化することにより一般的な拡散流れを表現しようとしているためである。そこで、本研究では判定の対象となる要素の時間係数を式(3)の形で表現する。

$$T(m)$$

$$= T(i) + Te(m) + \frac{T(i)}{STEP(i)} \times (STEP - STEP(i)) \quad (3)$$

ここに、 $T(m)$, $T(i)$: 判定要素および供給元の時間係数、 $STEP(i)$: 供給元が供給されたSTEP, $STEP$: 判定時のSTEP

式(3)は、STEP間の時間的意味を供給元の単位STEPあ

たりの時間係数を用いて表現しているものである。以上の概念を2次元空間を例に取り簡単に説明する。図-11に見られるように各要素に時間係数が代入されているとする。供給元が供給されたSTEPが判定時と同一の場合(左図参照)，対象となる要素の時間係数は隣接している要素の最小値であるaの要素の“10”に要素の移動時間係数“5”を足した“15”として代入される。ここで、例えばaの要素のみが既に別の要素に供給していた場合、最小値はbの要素となり結果として“25”が代入される。次に、供給元が供給されたSTEPが判定時と異なる場合(右図参照)，各供給元の時間係数は図に示したように算出され、結果としてbの要素から供給されることになり“37”が代入されることになる。このように、本モデルにおける時間項は、隣接した要素の時間係数と、その供給元の要素が何STEP後に初めて供給を開始するかによるタイムラグを考慮することによって表現するようにモデル化している。

(3) 解析結果及び考察

以上のモデルを用いてセメント硬化体全体の物質移動特性の検討を行った。解析の対象はW/C0.5, 0.6、細骨材実積率割合0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9とした。本モデルのアウトプットは、上面から浸透を開始した物質が最下面に到達するまでの時間を要素毎に算出するものである。本モデルは、セメント硬化体の不均一性を考慮したものであるため、無論最下面の各要素の解析結果は同一ではない。全ての解析ケースを比較検討するための指標として、得られた到達時間の逆数をとることによって、速度論的な取り扱いが可能となるものを採用した(以下、平均移動係数と略記)。ここで比較の対象とした要素は最下面に最初に到達した要素とした。

解析結果を図-12に示す。図中□印は、セメントペースト中に骨材を混入したのみの場合、つまり遷移帯を考慮していない場合であり、骨材混入によりセメントペースト中の移動経路のネットワークがどの程度分断されていくかを示しており、△印は遷移帯(Tz)を考慮したものである。点線は、セメントペーストのみの移動係数を示している。硬化体中の骨材混入の影響をみると、W/C 0.5の場合、細骨材実積率割合が0.5付近、W/C 0.6の場合は0.3付近までは、骨材の混入による平均移動係数の減少は見られず、硬化体の物質移動に対して殆ど影響が無いようと思える。これは、比較している対象が最下面に最初に到達した要素であることを考慮すれば、骨材の混入によって最短経路が分断されずに存在しているということを意味しており、決して全体の平均移動係数が減少していないということではない。細骨材実積率割合が0.5付近において、セメントペースト中の移動経路の分断が激しくなり、結果として以降の平均移動係数が急激に減少していることがわかる。

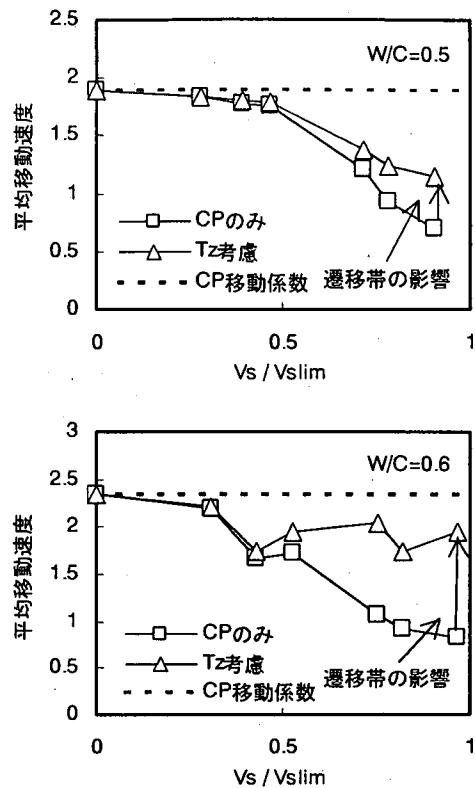


図-12 平均移動係数の解析結果

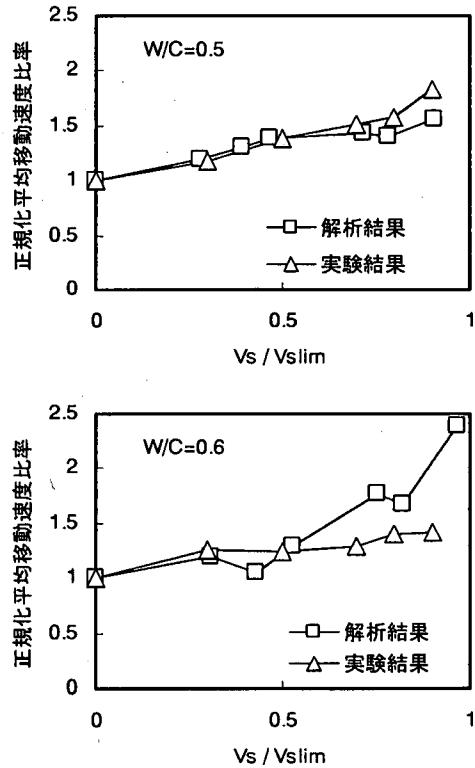


図-13 硬化体移動特性の解析結果と実験結果の比較

遷移帯を考慮した場合、細骨材実積率割合が0.5付近までは殆ど影響がないことがわかる。ここで、前項で検討を行った遷移帯の連結率の結果と比較すると（図-9 参照）、W/C 0.5 で約 60%、0.6 で約 90% の遷移帯が連結しているにもかかわらず、その影響が硬化体の移動特性にはさほど現れていないことがわかる。両者の結果を比較すると、遷移帯が硬化体の物質移動に多大な影響を及ぼすのは、ほぼ 100% の遷移帯が連結した状態であることがわかる。この結果を硬化体中のセメントペースト体積割合で正規化した結果のセメントペーストに対する比率（正規化平均移動係数比率と略記）と実験結果の比較を図-13 に示す。図中□印が解析結果を示し、○印が実験結果を示している。なお、実験結果の移動度も解析結果と同様にセメントペーストに対する比率で表現した。これは、解析、実験ともにセメントペーストとモルタルの取り扱いは同様な手法を用いているため、セメントペーストの特性に対する比率で表現することによって、解析結果と実験結果を比較することが可能であると考えたためである。W/C 0.5 に関しては、解析結果がほぼ実験結果の傾向を再現しており、本モデルの妥当性が確認された。実験結果の細骨材実積率割合 0.9 付近の急激な増加減少は、若干再現できていはないが、それ以外は極めて良好な解析結果である。W/C 0.6 の場合、細骨材実積率割合が 0.5 付近までは、ほぼ実験結果を再現しているが、その後実験結果は緩やかな増加傾向を示しているのに対し、解析結果は急激に増加していることがわかる。解析では、細骨材の形状を球と仮定している点や遷移帯が全ての細骨材周間に存在している点等の多くの仮定条件が含まれている。細骨材量が少ないレベルでは、これらの仮定条件の影響が少ないと考えられ、逆に存在量が多くなるとその影響が無視できなくなると考えられる。また、実験結果に見られるように、現状の実験精度に問題があると考えられる。以上のようなことから、解析結果と実験結果の差が生じたと考えられるが、詳細に関しては今後の検討課題とする。

最後に、物質の移動現象を構成要素の空間的特性に着目して表現した結果と、従来までの見かけの拡散係数を用いて表現した場合の違いに関して考察を加える。まず、既報によって提案した 3 次元 King のモデル¹⁾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⁴⁾、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。両者の骨材実積率割合とそれぞれのセメントペーストに対する比率（移動係数比率）の関係を図-14 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

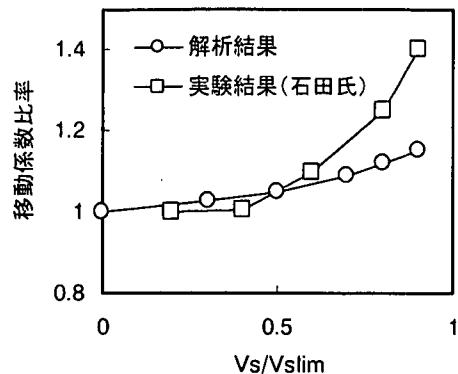


図-14 計算による全体の移動係数と
実験による見かけの透気係数の比較

往の研究による実験結果である。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-14 に示したような実験結果で論じる場合、混入量が少ない範囲の移動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、容積伴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。図-13 で示した解析結果は個々の移動係数とそれが配置される空間的特性を合わせた結果であり、物質移動を支配する 2 つの要因を切り離して考えることにより、それぞれの影響がどのように作用しているかを把握することができる。つまり、骨材の混入割合が少ない範囲内の透気係数がセメントペーストとほぼ同一であるという現象は、硬化体中の透気係数は単調に増加しているのであるが、その空間的配列により全体の透気係数がセメントペーストの透気係数に強く支配されている領域であると捉えることができる。さらに、骨材量の増加に伴う透気係数の急激な増加現象は、透気係数の増加と物質が移動しやすい空間的配列が形成されることによって生じる現象であると捉えることができる。このように、本モデルはセメント硬化体の物質移動現象を物理現象に即した形で表現していると考えられ、従来の見かけの拡散係数と比して配合条件等にも柔軟に対応可能な汎用性を有していると考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた成果を以下にとりまとめる。

- (1)セメント硬化体の単位セメントペースト当たりの移動度は細骨材実積率割合の増加に伴い、増加していく傾向にあることが明らかとなった。その増加傾向は細骨材実積率割合 0.7 付近においてそれ以前と比べ大きくなるように見られる。これは、同一水セメント比の場合、移動経路の 1 つであるセメントペーストの性質が同一であるとすれば、このような傾向の変化は遷移帯の連結性等の影響であると考えられる。
- (2)遷移帯の連結性は水セメント比 0.5 の場合、細骨材実積率割合 0.4 付近、水セメント比 0.6 の場合、0.3 付近で増加し始め、細骨材実積率割合が 0.7 程度で殆どの遷移帯が連結することが明らかとなった。
- (3)硬化体の構成材料の物質移動特性および空間的特性に着目した物質移動のモデル化を提案した。硬化体全体の移動特性を浸透理論に時間項を加えることにより表現した結果、遷移帯による移動速度の増加、骨材混入による移動速度の減少傾向をシミュレートすることができることを示した。定性的ではあるが解析によって求めた移動速度と実験結果を比較した結果、本手法の妥当性を確認することができた。
- (4)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現象に関して、本モデルを用いることによって説明可能であることを示した。つまり、硬化体中の移動を司る領域の移動係数は骨材量の増加（遷移帯の増加）とともに単調に増加するのであるが、構成要素の空間的配列の結果によって実験結果で求まる急激な増加現象は生じている。これは、実験結果による見かけの拡散係数等は構成材料の空間的配列によって強く支配されていると言うことを示している。

現時点では、本研究で求めた移動係数、移動速度等の値はあくまでも定性的な範囲に留まっている。しかし、骨材の混入に伴う移動係数の急激な増加現象に対して、理論的な裏付けがないまま“遷移帯部の連結性が原因である”と結論づけている現状に対し、構成要素の特性を定量的に明らかにした上で、セメント硬化体の不均一性を考慮した物質移動のモデル化を行い、ある程度の妥当性を持った結果が得られた本研究は、本分野における研究成果に貢献したと考えている。

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告君、元芝浦工业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、平成 10 年度セメント協会研究奨励金によるものであることを付記する。

参考文献

- 1) 加藤佳孝、魚本健人：骨材界面に存在する遷移帯特性の定量的評価に関する研究、土木学会論文集、No.641/V-46, pp.77-86, 2000.
- 2) 例えは魚本健人、高田良章：コンクリートの中性化速度に及ぼす要因、土木学会論文集、No.451/V-17, pp.119-128, 1992.
- 3) D.スタウファー著（小田垣孝訳）：浸透理論の基礎、吉岡書店、1988.
- 4) 石田哲也、前川宏一：物質移動特性からみたコンクリートの微少空隙構造、土木学会第 49 回年次学術講演会講演概要集第 5 部, pp.1020-1021, 1994.

(1999.4.7 受付)

THE MODELING OF MASS TRANSPORT PROPERTIES IN HARDENED CEMENT BASED ON TRANSITION ZONE PROPERTIES

Yoshitaka KATO and Taketo UOMOTO

In order to clarify the durability performance of cement composites, it is necessary to simulate mass transport properties, and in this case, it is important to take into consideration the heterogeneity of the hardened cement. In this research, the connectivity of transition zone, which is effective factor for mass transport properties, was expressed by the “burning algorithm”. As a result, the sand amount that brings about the rapid increase in the connectivity depends on water cement ratio. And using the coefficient of mass transport and percolation theory, we simulate the mass transport properties in 3-D. Comparing the analytical results with experimental results, this simulation may be effective to evaluate the real condition of mass transport properties.