

空隙構造の形成に及ぼす浸透速度の影響に関する研究

中央大学 理工学部土木工学科 学生会員 ○大槻浩平
株式会社フジタ 技術センター 正会員 藤倉裕介
中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 正会員 大下英吉

1. はじめに

今日、様々な社会基盤となる構造物があるが、その殆どが主要な構造材料としてセメント系材料を用いている。これには、セメント系材料が安価であり、いかなる形状にも適用出来るという利点がある。そこで、これら構造物を評価する上で要求性能、特に構造性能と耐久性能があげられる。これらはマクロな物性であるが、その評価や影響の議論には、コンクリートという多孔質材料の観点から、ミクロな空隙構造に着目される。そのため空隙構造の特徴に基づいてコンクリートのマクロな挙動、物性を説明しようというモデルが多く提案されている。

また、この空隙構造を考える上では水和反応の進行速度に影響を与える浸透速度というミクロな観点も重要であると考えられる。しかし、空隙構造モデルにおいて、浸透速度等の水分移動を詳細に考慮した空隙構造モデルは未だ明確なものが存在せず、そのメカニズムにおいても、詳細に行われていない。そこで、本研究ではこれまでに提案してきた空隙構造モデル¹⁾に浸透速度を透水係数から算出し、考慮したものへと拡張を試みた。

2. 既往の空隙構造モデル

近年では水和発熱によるコンクリート中の温度分布予測、更には体積変化および耐久性といった長期的な挙動予測を可能とする高度なシミュレーション技術が開発されており、それらの物性評価の基本となる空隙構造モデルが提案されている。Breugel²⁾は、セメントの鉱物組成、粒度分布および水和反応による生成物質の空間的配置を考慮した水和反応モデルを提案し、水和の進行に伴う空隙構造の変化を空隙径の増加に伴って指数関数的に積算空隙量が増加するような近似式をモデル化している。丸山³⁾は、友澤⁴⁾の水和反応モデルを発展させ、水熱連成移動を考慮し、Breugelの空隙構造モデルを用いて高強度コンクリートのマスコンクリート中の温湿度予測を行うといった高度な計算手法を構築している。また、石田⁵⁾は3つの空隙を定義し、岸・前川⁶⁾の提案した水和発熱モデルの計算結果から各空隙率をモデル化している。さらに、半井⁷⁾は石田らのモデルを高温度および広範囲な配合条件に適用可能なモデルへと拡張している。これら既往の空隙構造モデルでは、マクロな諸物性の予測へと展開しており、実験と良好な一致が示されている。

さらに、既往のセメントの水和反応モデル^{2),4),8)}では、セメント粒子の表面から内部への反応として説明されており、セメントの粒度特性は水和の進行を考える上で重要な因子であると考えられる。五十嵐⁹⁾は、反射

電子像の解析を行い、残存未水和セメント粒子の粒度分布を評価し、毛細管空隙への影響について調べている。すなわち、水和過程における空隙構造の変化を考慮することは非常に重要であると考えられるわけであるが、セメントの粒度変化を考慮して空隙構造をモデル化した例は少ない。

そこで、本研究で用いる藤倉¹⁾のモデルではセメントの練り混ぜ前の基本情報として粒度分布や鉱物組成を考慮し、水和反応モデル、各クリンカー鉱物の水和率、水和反応式に基づいて相組成を算定し、構成相全体の粒度分布を算定した。そして、構成相の粒度分布と空隙径分布との関連について、構成相を球状物質の集合体として捉え、幾何学的および統計的な説明を加えることで、空隙構造を推定するモデルの構築を行っている。

しかし反応速度に関しては、水分の供給等の観点では捉えていない。そこで本研究では、固体の反応速度は一定であり、水分の供給に依存するように捉える必要性を示す。これにより、固体の反応速度と液状水の浸透速度を別々に捉え、高温養生や早強・高強度といった反応物に合わせた拡張性の高さを利点としてあげられる。

3. 空隙構造に依存した水分移動モデル

本研究では、図-1のような概略図に着目して考える。藤倉¹⁾のモデルでは水和生成物の生成位置などにはこだわらずにランダムのところを、空隙構造を考える上でも、セメントを中心にして空隙を考える方が良い。詳しい変数及び定数、定義式は本研究で用いている藤倉らのモデルの説明にて行う。ここでは、本研究で新たに導入した数式について説明する。

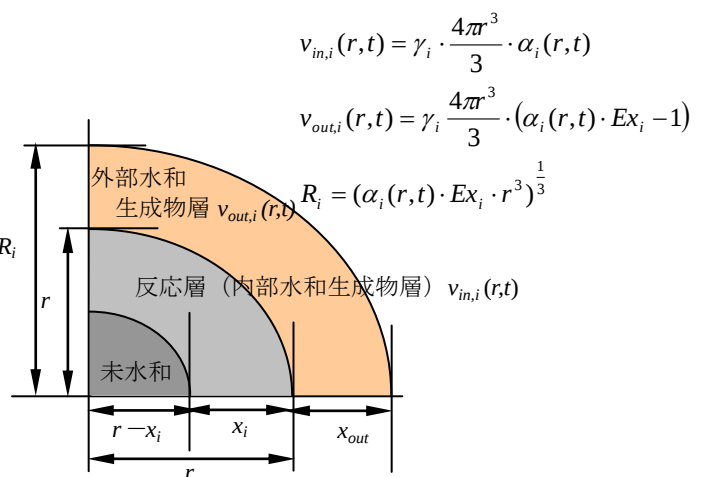


図-1 セメント粒子中の鉱物 i の反応概念図

キーワード：水和反応，空隙構造，浸透速度，透水係数

連絡先：〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部 TEL 03-3817-1892

藤倉ら¹⁾のモデルでは、構成相の粒子の充填を任意の粒径を有する4つの球で構成されるような構造を仮定している。この構造における空隙は、4つの球の中心部分に内接する球とその周辺の4方向（正四面体の面方向）の3つの粒子に内接する球の2種類が考えられているが、確率的に存在確率の多い方にのみ本研究では考える。

3球セメント粒径 $r(\mu\text{m})$ における空隙径 $\phi_r(\mu\text{m})$ は式(1)で示される。

$$\phi_r = (2/\sqrt{3} - 1) \times r \quad (1)$$

式(1)より、球と仮定したそれぞれのセメント粒子径の組み合わせに対応した空隙径を算出
さらに、透水係数については、近藤ら¹⁰⁾の研究で用いられている Poiseuille の式を採用し、式(2)で示すように透水係数 $K(\mu\text{m/h})$ を細孔径係数に依存させて定めた。

$$K = \pi r^4 / 8\eta \quad (2)$$

ここで、 r はそれぞれ1本の細孔半径 (μm) を示し、上式(1)の ϕ_r にあたり、 η は液状水の粘性 $(\text{kgf}\cdot\text{s}/\mu\text{m}^2)$ である。

4. 透水係数を導入した空隙構造水和反応モデル

4.1. 化学反応式

(1) セメントの物理特性

本研究では、市販の普通ポルトランドセメントを使用し、JIS R 5210 の要領で求めた鉱物組成およびレーザー一回折式粒度分布測定装置を用いて測定したセメントの粒度分布を Rosin-Rammler 式で近似した式を表-1に示す。また、本研究で仮定したクリンカー鉱物の水和率と水和反応速度の初期値を同表中に示す。

(2) 水和反応式と水和生成物

クリンカー鉱物と水和物の密度データについては、JCI 委員会報告書¹¹⁾に記載の値を参照した。また、水和生成物の粒度は対数正規分布関数の式を用いて求めた。積算粒度分布関数は電子顕微鏡観察および窒素吸着試験の結果より定めた。表-2に採用した各係数を示す。

表-1 各鉱物の水和率と水和反応速度の初期値¹⁾

	組成 (%)	水和率(%)					k_{i0} (μm/h)
		1 日	3 日	7 日	28 日	91 日	
C ₃ S	58.5	49	63	74	83	89	0.0104
C ₂ S	16.4	10	18	27	45	72	0.00042
C ₃ A	8.9	56	75	80	87	92	0.01462
C ₄ AF	8.5	25	39	47	56	69	0.00208

セメントの粒度分布： $G(r)=100\times(1-\exp(-0.013\times r^{1.35}))$

表-2 本研究で仮定した各水和物における係数¹⁾

水和物	$r_{50} (\mu\text{m})$	$r_{84.13} (\mu\text{m})$
C-S-H	0.02	0.05
CH	2	5
AFm, CAH	0.5	1

積算粒度分布関数： $G_j(r) = \int_0^r \frac{1}{\ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln r - \ln r_{50})^2}{2 \ln^2 \sigma}\right\} d$

$\ln \sigma = \ln r_{84.13} - \ln r_{50} = \ln r_{50} - \ln r_{15.87} = \ln \frac{r_{84.13}}{r_{50}} = \ln \frac{r_{50}}{r_{15.87}}$

4.2. 水和物の粒度分布

藤倉ら¹⁾の提案する空隙構造モデルの概要を示す。まず、セメントの粒度分布を考慮し、水和反応モデルにより求められる相組成と構成相の未水和セメントの粒径に着目して空隙構造を推定するものである。図-1にセメント粒子中の鉱物 i の反応を示す幾何学モデルの概念を示す。セメント粒子は球状を仮定し、セメント粒子は練り混ぜ開始時には十分に水の中を分散できるスペースを有するものとした。半径 $r(\mu\text{m})$ のセメント粒子における材齢 $t(\text{h})$ での鉱物 i の水和度 $\alpha_i(r, t)$ は、反応層厚さを $x_{i,t}(\mu\text{m})$ とすると式(3)で示される。

$$\alpha_i(r, t) = 1 - (1 - x_{i,t}/r)^3 \quad (3)$$

材齢 t における反応厚さ $x_{i,t}(\mu\text{m})$ は、鉱物 i の反応速度 $k_i (\mu\text{m/h})$ と算定ステップの時間間隔 $\Delta t (\text{h})$ の積の総和として式(4)で表される。

$$x_{i,t} = \sum_0^t k_i(r, t) \cdot \Delta t \quad (4)$$

藤倉ら¹⁾の研究では、ここで鉱物 i の反応速度 $k_i (\mu\text{m/h})$ は、20℃における反応速度の初期値 $k_{i0} (\mu\text{m/h})$ を与えている。しかし、本研究では、この一定値こそ反応速度なるものとして、この初期値に透水係数の考慮を拡張し、セメント粒子の粒径ごとに異なる水和度 $\alpha_i(r, t)$ に応じて変化するものとして式(5)で与えている。

$$k_i(r, t) = \beta_i(t) \cdot k_{i0}(K) \cdot \log(1/\alpha_i(r, t)) \quad (5)$$

次に、相組成の算定方法の概要を示す。水和生成物の体積 $v_{\text{Hvd},i}(r, t)$ は、式(6)で与えられる。

$$v_{\text{Hvd},i}(r, t) = \gamma_i \cdot \frac{4\pi r^3}{3} (\alpha_i(r, t) \cdot E x_i + \alpha_i(r, t) - 1) \quad (6)$$

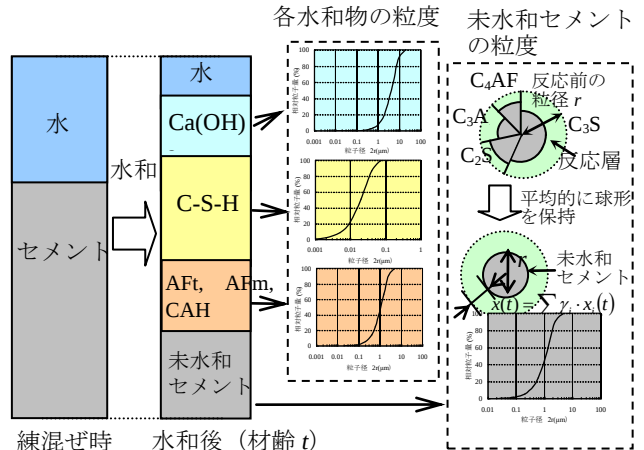


図-2 水和に伴う相組成と構成相の粒度分布の概念

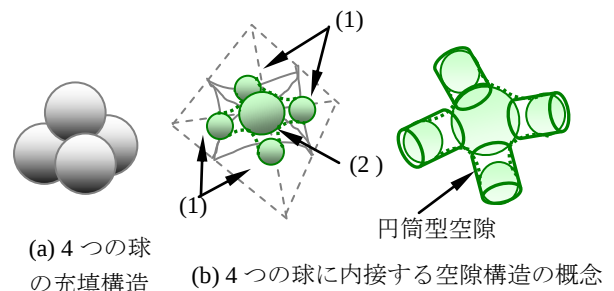


図-3 球状粒子の充填構造と空隙の概念

次に、図-2には水和に伴う相組成の変化と構成相の粒度分布の概念を示す。生成される各水和物に対して粒度分布を仮定し、水和反応の進行により変化するセメントの粒度分布を考慮する。水和生成物 j の粒径をセメントと同様に r として $G_j(r)$ で表し、相組成の算定結果により求めた材齢 t における水和生成物 j の体積比率を $\gamma_j(t)$ とし、硬化体全体の粒度分布を式(7)で示す。

$$G(r, t) = \sum \gamma_j(t) \cdot G_j(r) + \gamma_c(t) \cdot G(r - x(t)) \quad (7)$$

ここで、 $\gamma_c(t)$ は材齢 t における未水和セメントの体積比率で、 $G(r - x(t))$ は材齢 t における未水和セメントの粒度分布である。

4.3. その部分の空隙構造を求める式

次に空隙径分布の算定方法を示す。本モデルでは、図-3に示すように構成相の粒子の充填を任意の粒径を有する4つの球で構成されるような構造を仮定する。任意の半径 a, b, c

を有する球に囲まれた空隙径 ϕ_r (図-3中の(1)の空隙径)は式(8)で表され、4つの球(半径 $r_i, i=a, b, c, d$)に内接する空隙球の半径 $\phi_{r(a,b,c,d)}$ との関係は式(9)で示される。

$$\phi_{r(a,b,c)} = \frac{abc}{ab+bc+ca+2\sqrt{abc(a+b+c)}} \quad (8)$$

$$3 \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i^2} + \left(\frac{1}{\phi_{r(a,b,c,d)}} \right)^2 \right) \right\} = \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i} + \left(\frac{1}{\phi_{r(a,b,c,d)}} \right) \right) \right\}^2 \quad (9)$$

空隙は、坂井ら¹²⁾が示しているように図-4のように示す。また、単位質量あたりの練混ぜ時の体積 V_0 (ml/g)は水セメント比(W/C)を w_0 とし、セメント密度を ρ_c (ml/g)とおくと、式(10)で示される。図-4の要領で計算された材齢 t における空隙量を $V_p(t)$ (ml/g)とおくと空隙径分布は式(11)で示される。ここで、 $V_{\leq \phi_r}$ は式(11)で求まる空隙径 ϕ_r の体積割合 V_{ϕ_r} から求めた空隙径 ϕ_r 以下の空隙の割合である。

$$V_0 = \frac{1 + \rho_c \cdot w_0}{\rho_c (1 + w_0)} \quad (10)$$

$$V(\phi_r) = \frac{V_p(t)}{V_0} \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (11)$$

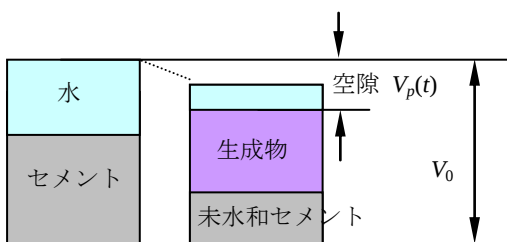


図-4 材齢 t における空隙量の概念図

5. 本モデルへの適用

5.1. 計算結果

本研究の透水係数を適用させて、水和度の計算を行い、藤倉ら¹⁾との比較を行うと、図-5のようになった。比較としては、空隙径と水和度の関連性により評価した。

初期反応速度は、藤倉ら¹⁾のモデルと同様に式(4)及び式(5)を用い、温度は20℃一定と仮定した。

図-5に空隙径と透水係数の関係性を示す。傾向としては、空隙径を管路と見なし、ダルシー則を適用して、飽和流れを示せている。

また、図-6に藤倉ら¹⁾の水和度と比較した図を示す。藤倉ら¹⁾の研究では反応速度として議論しているものを、透水と反応と分けて考えた本研究だが、似た傾向を示せている。飽和流れを仮定しているため、水和度が藤倉ら¹⁾の研究よりも大きくなってしまっているため、不飽和についての議論が今後の課題として挙げられる。

5.2. 今後の拡張への議論

本研究では、透水係数に着目して水分移動を取り扱ったが、本来は固相の反応速度も定数と捉える様な単純な反応ではなく、イオンの濃度勾配等、大きな影響を与えると考えられる因子は数多く存在する。

また、透水係数適用に際しダルシー則を適用したが、水和物内において含水率勾配が生じるのであれば、水の供給よりもセメントの反応が早いと考えられ、すなわち、不飽和流れの考慮は実現象を考える上では避けることの出来ない因子である。

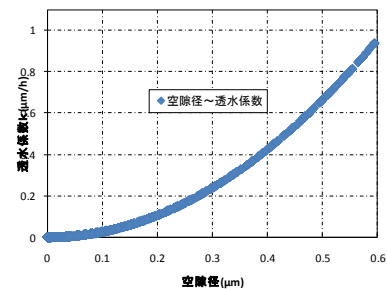


図-5 透水係数 k と空隙径 ϕ_r の関係

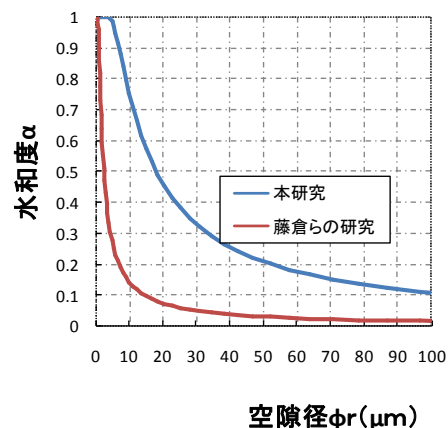


図-6 空隙径 ϕ_r と水和度 $\alpha_{(t, r)}$ の関係の比較

図-7 には、硬化体を構成する粒子の粒径と $0.002\mu\text{m}$ 以下の空隙径の形成に關与する確率 $P'_{\phi(a)\leq 0.002}$ との關係を示す。例えば、相対湿度が 60% の場合では $0.001\mu\text{m}$ の粒径を有する粒子のうちの約 0.7、 $0.01\mu\text{m}$ の粒径の粒子ではその約 0.2 の粒子はその粒子周辺が凝縮水で満たされるものと見積られる。また、相対湿度 40% および 80% の場合についての結果も同図中に示す。図-7 より、相対湿度の違いが確率に及ぼす影響は大きく、相対湿度 40% では、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する未水和セメントの周辺には凝縮水が存在する確率は低く、このため水和反応が阻害される可能性が高いことが藤倉ら¹⁾の研究で示されている。そこで、水和反応において、相対湿度および温度、その上で反応熱等の考慮を行う必要性が示唆される。

6.まとめ

本研究では、藤倉ら¹⁾の提案する空隙構造モデルについて示し、任意湿度温度下での水和反応について透水係数を用いて検討した結果、以下の知見が見られた。

- (1) セメント粒子は球状を仮定し、セメント粒子は練り混ぜ開始時には十分に水の中を分散できるスペースを有するものとした。この理想状態の過程から飽和流れと考え、ダルシー則を用い、算出した透水係数を空隙径に依存させたことにより、水和反応について実現象により近い議論が出来た。結果として、反応速度のみを議論した結果と近い傾向を示す数値も取ることが確認できた。
- (2) 飽和流れの仮定を前提としておいた為、ダルシー則でしか議論が出来ていない。その結果として、水和度が既往のものより大きく計算されている。今後、不飽和流れを表現するような透水係数を求める式を拡張として考える必要性を強く感じる。

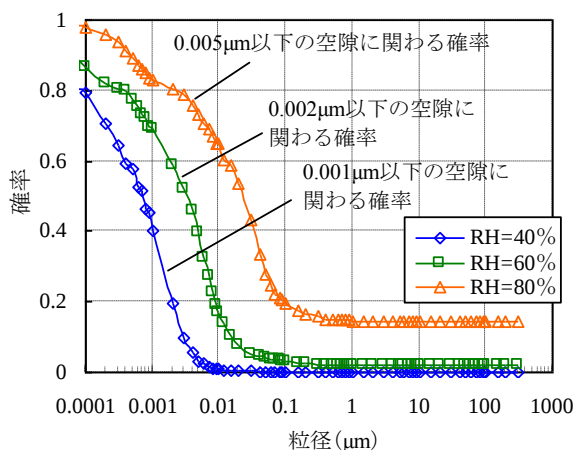


図-7 構成粒子の粒径と空隙を構成する確率

参考文献

- 1) 藤倉裕介, 大下英吉: セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目したセメント硬化体の空隙構造モデル, 土木学会論文集 E, Vol. 66, pp. 38-52, 2010.
- 2) K. van Bruegel: Simulation of Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials, TUDelft PhD thesis, 1991.
- 3) 丸山一平, 野口貴文, 佐藤良一: 水熱連成解析にもとづく高強度マスコンクリート中の温度及び湿度分布の予測, 日本建築学会構造系論文集, 第 609 号, pp. 1-8, 2006. 11.
- 4) 友澤史紀: セメントの水和反応モデル, セメント技術年報, XXV III, pp. 53-57, 1974.
- 5) 石田哲也, Rajesh P. Chaube, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮, 乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討, 土木学会論文集, No. 578/V-37, pp. 111-121, 1997.
- 6) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No. 526/V-29, pp. 97-109, 1995. 11.
- 7) 半井健一郎, 石田哲也, 岸利治, 前川宏一: セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化, 土木学会論文集, No. 802/V-69, pp. 61-78, 2005.
- 8) Kondo, R. and Ueda, S.: Kinetics and Mechanism of Hydration of Cements, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemical of Cement, Tokyo, II-4, pp. 203-248, 1968.
- 9) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央: 水和反応の進行に伴うセメントペースト構成相の空間分布構造の変化, 土木学会論文集 E, Vol. 63, No. 3, pp. 444-458, 2007. 8.
- 10) 近藤連一, 植田俊朗: セメントの水和反応の機構と速度, 第 5 回国際セメント化学シンポジウムにおける主論文, セメント・コンクリート No. 268-269.
- 11) 社団法人日本コンクリート工学協会: 反応モデル解析研究委員会 報告書 (I), 1995.
- 12) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機: セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, pp. 101-106, 1998.