

論文 配合条件が遷移帯細孔構造に及ぼす影響

加藤佳孝^{*1}・魚本健人^{*2}

要旨: 配合条件が硬化体中の遷移帯形成に与える影響を把握することを目的として、実験的および解析的検討を行った。材料および空間的特性に依存した遷移帯厚さ算定手法を提案した結果、W/C、骨材径および量の遷移帯厚さへの影響を定量的に評価することを可能にした。さらに実験結果とあわせることにより遷移帯の空隙率を算出し、遷移帯空隙率が W/C、骨材径に依存することを明らかとした。解析および実験より遷移帯の特性（厚さ、空隙率）を定量化した結果を用いて遷移帯細孔量を推定した結果、W/C0.5 の全てと W/C0.6 の骨材量が少ない領域において精度良く実験結果を再現することができた。

キーワード: 遷移帯、遷移帯厚さ、遷移帯空隙率、遷移帯細孔量、シミュレーション

1. はじめに

コンクリートのように骨材を含むセメント混合物の場合、骨材周辺部にセメントペーストと不連続な領域が生じる。この領域は遷移帯と呼ばれ、直径 50nm 以上の粗大な空隙を有する等の特性により一般的に、遷移帯はコンクリート中の潜在的弱点部分と考えられており、コンクリートの物理的特性を理解するには遷移帯の特性を把握することが極めて重要である。これまでに著者らは遷移帯細孔量の実験的および解析的推定方法や、遷移帯の空間的特性が硬化体の物質移動現象に与える影響等に関して検討を加えてきた^{1)~3)}。現在まで、著者を含めて多くの研究者は遷移帯の空隙率を Zimbelman による電子顕微鏡観察⁴⁾より、0.5 と仮定し遷移帯の特性（厚さ等）を定量的に評価する手法に関して検討を加えている⁵⁾。しかし、この仮定を用いて遷移帯厚さの経時変化を求めると、材齢 7 日程度までは遷移帯厚さが増加するという、実現象では考えられない結果を得る¹⁾。

本研究では、以上のような現段階の問題点を遷移帯の空隙率にあるとし、実験および解析的な検討より遷移帯空隙率の算定を行うものであ

る。さらに、算出した遷移帯空隙率より遷移帯の細孔量を推定する手法を提案する。

2. 遷移帯厚さの解析的算定

2.1 モデルの概要

遷移帯形成に影響を及ぼす因子のうち特に微視的な要因によって遷移帯の厚さを決定すると考えられる wall effect をモデル化することにより、解析的に遷移帯厚さを求めることを試みた。解析の対象範囲は図-1 に示すものであり、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。1 pixel を 1 μ m と設定し、骨材表面からセメント粒子までの距離を遷移帯厚さとしてカウントした（図-1 中の矢印の距離の平均値）。セメント粒子の配置はランダムに発生させた。ここで、境界条件として左右に骨材を配置して上下面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。

*1 東京大学 生産技術研究所

助手 (正会員)

*2 東京大学 国際・産学共同研究センター 教授 工博 (正会員)

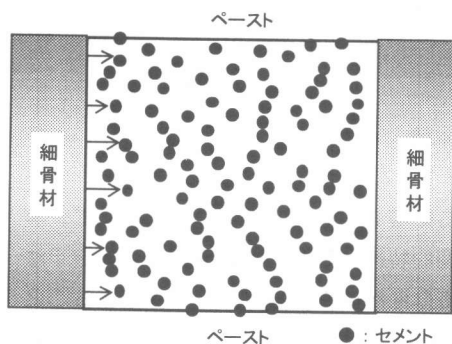


図-1 モデル概要図

表-1 解析ケース

砂種	粒径 (mm)	W/C	Vs/Vslim
LS	1.45	0.4, 0.5, 0.6	0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9
MS	0.89		
SS	0.35		

2.2 セメントと細骨材の材料特性

本研究は、解析の対象をモルタルとし、表-1に解析の対象とした細骨材の種類、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} : V_{slim} は細骨材の実積率) が既知であり細骨材の形状を正方形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。

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

ここに、

D_s : 最小細骨材間距離 (mm), d_{ave} : 細骨材平均粒径 (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⁶⁾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 の違いを表現している。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

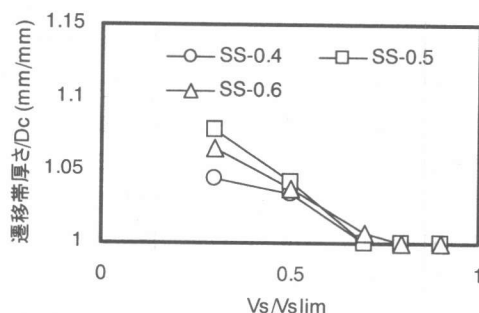
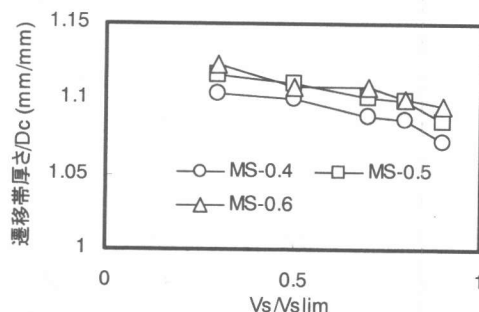
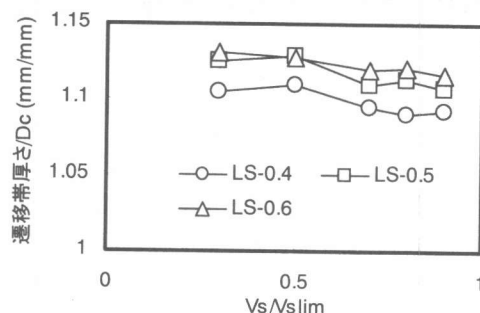


図-2 遷移帯厚さシミュレーション結果

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 0.4, 0.5, 0.6 に対してそれぞれ $36\mu\text{m}$, $38\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$ と設定した。

2.3 シミュレーション結果

解析結果による各条件ごと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-2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-3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_{cmin} ）を用いることによって式(2)のように表すことができる。

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

細骨材実績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。これは、最も小径であるSSのW/Cが大きい場合において最も顕著に現れている。また、小径（SS）の場合、細骨材実績率割合が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。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。

3. 遷移帯空隙率の算定

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 :mm²/mm³）、配合から決定される細骨材割合（ V_s ）、遷移帯の空隙率（ V_{ptz} ）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するとしている。

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

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

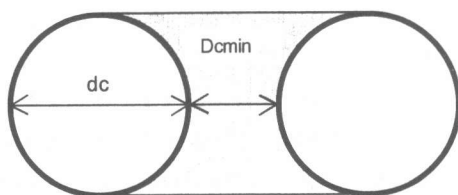


図-3 セメント粒子間距離概念図

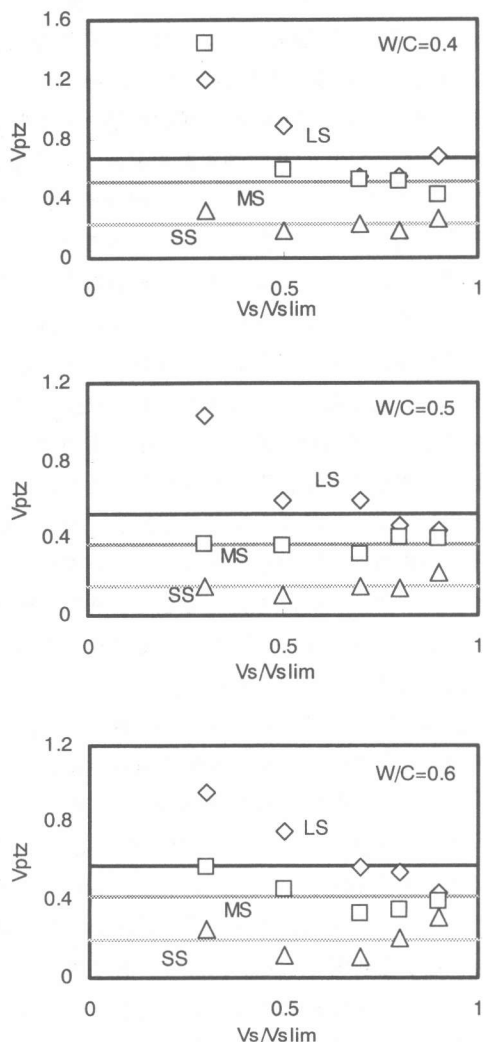


図-4 遷移帯空隙率計算結果

目した解析により算出しており、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ポロシメーター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_{ptz} のみであることがわかり、これまでの結果を用いることにより空隙率を算定することができる。

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-4に示す。図は W/C ごとにまとめて表示している。遷移帯空隙率は細孔径分布の測定結果から得られる遷移帯細孔量に依存しており、実験結果が不正確であった W/C 0.4 の場合の空隙率の傾向も読みとり難くなっている。W/C 0.5, 0.6 を基本として計算結果を見ると、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ことがわかる。また、細骨材実績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。そこで、大径の 0.3 を排除したも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。本研究では、実験の対象としたモルタルのフレッシュ性状等の影響を無視し、純粋に使用材料の量的要因を把握することを目的とし実験を行った。このため、上記したような実験結果の精度が良くない結果となっており、これらに関しては今後の課題である。

図-5 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に比して空隙率は低下する結果となった。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。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ため、図-5 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る。しかし、W/C 0.4 の場合、何れの細骨材も想定される傾向と異なっている。これは、先にも述べたように低 W/C における、遷移帯細孔量算出の

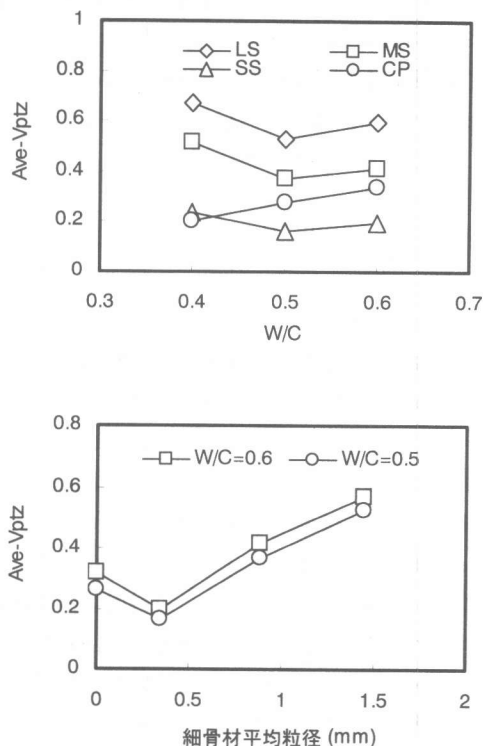


図-5 平均遷移帯空隙率と W/C および細骨材平均粒径の関係

難しさに依るものであると考えられる。また、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しか行っておらず、W/C 0.4 における遷移帯空隙率が大きい値を示した一因として水和率の違いがあると考えられる。水和率の遷移帯空隙率への影響等に関しては、今後の課題とする。

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東京大学大学院魚本研究室修士2年の Mr. PHAN QUOC HUU DUY によって作成されたものである）。

図-6 に W/C 0.5, 0.6, 細骨材実績率割合 ($V_s/V_{s\text{lim}}$) 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。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。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、 C_3S 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 と仮定しており、この反応を使用すれば任意の水和率に対するセメントペーストの空隙率は一義的に決定できる。図より、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算出した遷移帯空隙率と細骨材粒径の関係と、本研究で提案した手法による結果とは傾向としては類似しており、これにより本研究の手法の妥当性が検証されたと考えられる。

4. 遷移帯細孔量の推定

前章までにおいて遷移帯の厚さおよび遷移帯の空隙率の算定を実験および解析結果を用いて行った。ここで、遷移帯細孔量は式(3)で示したように遷移帯厚さ、遷移帯空隙率と配合から決定される細骨材比表面積および細骨材の体積割合で規定され、式(3)を変換すれば式(4)のように表現することができ、これまでの結果を利用することにより遷移帯細孔量を算出することができる。

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

これまで、遷移帯厚さおよび遷移帯空隙率を細骨材の粒径別に求めてきた。そこで、これらの結果を用いて図-7 に示すフローに従い粒度分

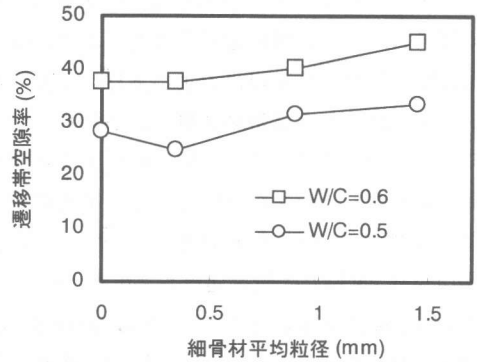
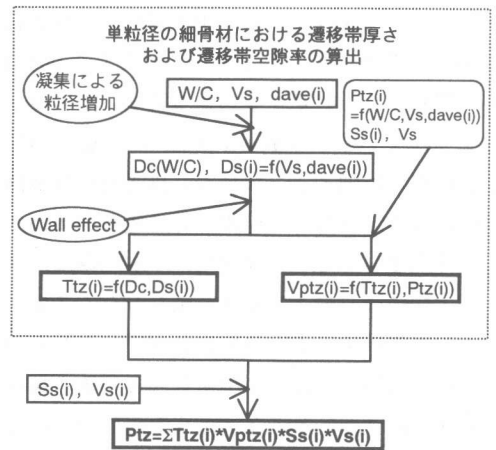


図-6 遷移帯空隙率と細骨材平均粒径の関係



V_s : 細骨材体積割合, D_c : 見かけのセメント粒径
 i : 単粒径における種類, $d_{ave}(i)$: 細骨材平均粒径
 $D_s(i)$: 最小細骨材間距離, $S_s(i)$: 細骨材比表面積
 $V_s(i)$: 各粒径の標準砂中の体積割合

図-7 遷移帯細孔量推定フロー

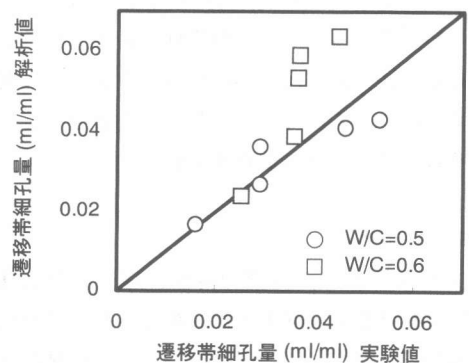


図-8 遷移帯細孔量推定結果

布を持つ標準砂（OS）を使用した場合の遷移帯細孔量を推定する。

まず標準砂を構成する細骨材の粒径別に点線
で囲まれた部分の解析を行うことにより、各粒
径に依存した遷移帯厚さおよび遷移帯空隙率を
求める。全体の遷移帯細孔量は、これらを単純
に足し合わせることによって表現することが可
能であるとした。フローに従って求めた解析結
果と実験結果の関係を図-8 に示す。なお、
W/C0.4 に関しては先に述べたように現時点で
は不明確な点が多いため、ここでは W/C0.5, 0.6
の場合のみに関して推定した。図中、横軸が実
験結果を示し縦軸が解析結果を示している。図
から分かるように、W/C 0.5 に関しては非常に
良い精度で推定できているのに対し、W/C 0.6
の場合、細骨材量が多い領域において精度が悪
くなっている。これは、W/C の増加に伴い遷
移帯厚さは増加するのに対し細骨材の体積割合
は同一であるため、結果として遷移帯間距離が
近くなる。つまり、W/C が大きい場合遷移帯
同士が隣接しやすくなり、重なり合うことによ
って実験結果による単位細骨材粒子当たりの遷
移帯細孔量が減少し、結果として全体の遷移帯
細孔量がほぼ一定になるような現象が起こるこ
とが考えられる。しかし、本解析手法では細骨
材の周囲に一樣に遷移帯が配置され、それを単
純に加えることによって求めており、遷移帯同
士の重なり合い等に関しては全く考慮しておら
ず、結果として図-8 に見られるような誤差と
なったと考えられる。遷移帯同士の重なり合い
に関しては、3 次元空間に材料をランダムに配
置することによってシミュレートするなど、今
後検討していきたいと考えている。

5. まとめ

(1)材料特性および空間的特性に着目した遷移
帯厚さを算出する解析手法を提案した。本手法
を用いることにより、骨材の粒径、量および
W/C が遷移帯厚さに与える影響を定量的に把
握することができる。遷移帯厚さは細骨材粒径
の減少、細骨材量の増加、W/C の減少に伴い
減少することがわかった。さらに、平均粒径が

0.3mm 程度の細骨材を用いた場合、細骨材実
績率割合が 0.7 程度で Wall effect の効果が無く
なることがわかった。

(2)遷移帯厚さの解析結果と実験結果による遷
移帯細孔量から、遷移帯の空隙率を算出する手
法を提案した。この結果、遷移帯空隙率は W/C、
骨材径にのみ依存し、骨材量には依存しないこ
とがわかった。遷移帯空隙率は骨材粒径の減少
に伴い減少していくことが明らかとなり、セメ
ントの水和シミュレーションを用いた結果と同
様な傾向を示し、本研究による手法の妥当性を
確認することができた。

(3)解析および実験結果より遷移帯の特性（厚
さ、空隙率）を定量した結果を用いて、遷移帯
細孔量の推定を行った結果、W/C 0.5 に関して
は精度良く推定が可能であるが、W/C 0.6 の細
骨材量が多い領域においては、遷移帯同士の重
なり合い等を考慮する必要がある、今後の課題
である。

謝辞：本研究を実施するにあたり実験を手伝
って頂いた、元芝浦工業大学の坂本圭司君に感
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助成金によるもの
であることを付記する。

参考文献

- 1)加藤佳孝，魚本健人：細骨材の量と比表面積が遷移帯形成に及ぼす影響，JCI 年次論文報告集，Vol.20, No.2, pp.775-780, 1998
- 2)加藤佳孝，魚本健人：細骨材の粒径及び細骨材量が遷移帯形成に及ぼす影響，セメントコンクリート論文集，pp.480-485, 1998
- 3)加藤佳孝，魚本健人：遷移帯および細骨材の空間的特性が物質移動に及ぼす影響，JSCE 年次学術講演会概要集，Vol.53, No.5, pp.150-151, 1998
- 4) Zimbelman, R. : A contribution to the problem of cement-aggregate bond, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.801-808
- 5)例えば内川浩ほか：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.
- 6)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.