

論文 細孔径依存型水分拡散性状を導入した空隙構造モデルの拡張

大槻 浩平^{*1}・大下 英吉^{*2}

要旨：コンクリート構造物の耐久性評価に際して、空隙構造というミクロな観点からアプローチを行う研究は以前から数多くなされている。その中でも細孔壁面に存在する未水和セメントの水和反応生成を伴う水分移動モデルの構築は非常に重要な意味を持つと考えられる。そこで本研究では、ナノポアに着目し既往の空隙構造モデルの拡張という形で行うとともに、その定性的な評価を実施した。その結果、従来の空隙構造モデルでは表現が困難であったナノオーダーレベルの空隙径分布を表現可能とし、更に精度の高い水分拡散・反応連成モデルへと拡張した。

キーワード：水和反応、セメントペースト、空隙構造、浸透速度、透水係数

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性能において、多孔質材料の空隙特性と力学的特性に強い相関があることは広く知られている。したがってミクロレベルにおける空隙構造物の特徴に基づいてコンクリートのマクロな物性の説明を試みたモデルが多く提案されている。

このような背景から微視的な空隙構造をモデル化し、それに基づいてコンクリートの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いる。例えば、Breugel¹⁾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用いてモデル化している。丸山ら²⁾は、友澤ら³⁾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についての計算手法を構築している。また、石田ら⁴⁾は3つの空隙を定義し、水和発熱モデルの計算結果から各空隙率を算定し、それらの足し合わせとして空隙構造をモデル化している。一方、著者らの既往のモデル⁵⁾ではセメント粒子を粒度分布ごとに考慮し、セメントペーストを構成する相組成から空隙構造を算定するモデルを構築している。

しかしながら、これまでに提案されてきた既往の空隙構造モデルの多くは、既反応層内の空隙構造に依存した水分拡散性状を忠実に再現せず、その内部の未反応層との反応が理想的に進行するとしている。

そこで著者らは、セメント1粒子においてその内部に向かって平均的に水和反応が進行するという仮定から、既反応層内の空隙構造に依存した水分拡散性状を忠実に再現することを目的に、細孔径に依存した水分拡散・反応連成モデルを構築した⁶⁾。これにより、未反応セメントの存在や空隙構造の粗大化という実現象への優位性を見出した。

しかしながら、強度や耐久性、体積変化に大きな影響を与える毛細管空隙に関しては良好な精度が見られたものの、乾燥収縮等に起因するとされるゲル空隙等のナノオーダーの空隙に関しては精度に疑問がみられた。

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⁶⁾に幾何学的算定方法を新たに加えることでナノオーダーレベルの空隙径分布が算定できるまで拡張することを試みた。また、整合性評価の際に新たにガス吸着試験を取り入れることでより詳細なナノオーダーの実験値を取り入れた。

2. 既往の空隙構造算定モデル⁶⁾

2.1 相組成の算定

著者らの提案する既往の空隙構造モデルでは練混ぜ前の材料の初期情報として、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粒度変化、特に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。これらの概念図を図-1に示す。

ここで、図中の横軸は各水和物の粒径(μm)、縦軸は相粒子量(%)を示す。

本研究においては普通ポルトランドセメントを使用し、セメントペースト W/C=50%、水中条件下を想定し、

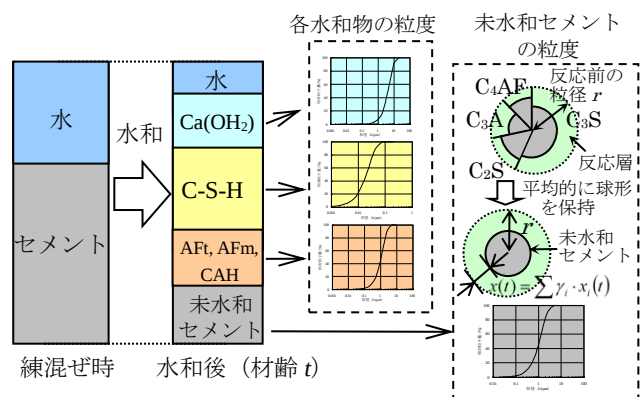


図-1 水和反応に伴う相組成の変化と構成相の粒度分布

*1 中央大学 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 (正会員)

練混ぜ開始時にはセメント粒子が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。なお、水和物は、セメント粒子に浸透して反応した層およびその外側の周辺に膨張して生成されるものとした。各クリンカーの反応速度は 20℃における反応速度の初期値を与えた後、セメント粒子の粒径ごとに異なる水和度に応じて低減するものとしている。また、アレニウス式を採用し水和反応の温度依存性を考慮している。反応の進行に伴う相組成変化は、セメントの水和反応前からの体積変化率により算定される。この体積変化率は水和度に比例するものと仮定した。

まず、セメントの水和反応は、球状を想定した粒子の中心方向に反応が進行するものとした。また、水和度と化学反応式から算定される各鉱物の体積変化から相組成を求める。本モデルでは、半径 $r(\mu\text{m})$ のセメント粒子には 4 つの鉱物組成が粒径によらず含有率に応じて均等に存在するとし、以下に示す方法で相組成を求められる。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図-2 に示す。

半径 $r(\mu\text{m})$ のセメント粒子における材齢 t (h) での任意の鉱物 i の水和度 $\alpha_i(r, t)$ は、反応厚さを $x_{i,t}(\mu\text{m})$ とし、元のセメント粒子の体積に対する反応層の体積とすると、式(1)で示される。

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

また、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 $k_i(\mu\text{m}/\text{h})$ 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(2)で表す。

$$x_{i,t} = \sum_0^t k_i(r, t) \Delta t \quad (2)$$

反応速度が、温度の影響を強く受けることは周知の通りである。また、水和反応の進行に伴って水和物がセメント粒子の周りに生成され、水和反応に使用する自由水も減少するため、徐々に変化するものと考えられる。例えば、Breugel¹⁾は、自由水容積およびその水和に伴う変化を考慮しており、それぞれについて係数を与えている。これらは水和の進行とともに反応速度が減少するといった低減係数として用いられている。著者らの既往のモデルでは温度依存性と水和度の増加による反応速度の低下を考慮して式(3)により反応速度の律速を表現している。

$$k_i(r, t) = \beta_i(t) k_{i0} \log(1/\alpha_i(r, t)) \quad (3)$$

すなわち、鉱物 i の反応速度 $k_i(\mu\text{m}/\text{h})$ は、20℃における反応速度の初期値 $k_{i0}(\mu\text{m}/\text{h})$ を与えた後に、セメント粒子の粒径ごとに異なる水和度 $\alpha_i(r, t)$ および鉱物 i の反応速度の温度依存性を示す係数 $\beta_i(t)$ に応じて変化するものとして表現されている。

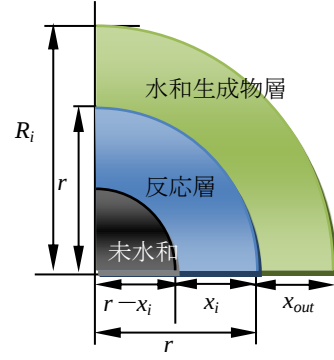


図-2 セメント粒子中の鉱物 i の反応概念図

2.2 水分拡散・反応連成モデル

本研究では、水和反応と水分移動が同時に起こる、すなわち水和反応しながら水分移動を生じる、あるいは水分移動を生じながら水和反応するという概念に基づき、水分移動は均一に生じるのではなく、水和反応とともに変化するものとした。一般に、細孔内の水分移動は毛細管張力が駆動力であるが、反応によって細孔構造が密になればそれよりも内部への水分移動が抑制される。この現象を捉えるためにも径と透水係数、水和反応度と径および既反応先端での水分量が重要となる。

透水係数を算定する方法を以下に示す。空隙構造モデルでは球を仮定した粒子の充填と粒子に外接する球を空隙として捉え、全ての組み合わせにおける計算結果を積算することで空隙径分布を求めている。計算を単純にするため、空隙径分布を求める際のモデルでは空隙を球として扱っているが、実際は複数の空隙球が連結するような円管として存在する。そこで、空隙に相当する円管内の流れを想定し、空隙径分布から理論的に透水係数を算定することとした。ここで、管内はレイノルズ数がゼロである層流条件を満たすものと仮定する。粘性流体が管径一定の円管を層流で流れる場合、その流速分布はハーゲン・ポアズイユ流れとして知られているように式(4)で表される。

$$v(r) = \frac{1}{4\mu} \left(-\frac{dp}{dz} \right) (\phi_r^2 - r^2) \quad (4)$$

ここで、 $v(r)$ は流速 (cm/s) であり、 r は円管中心からの断面方向の距離 (cm)、 μ は粘性係数 (cm²/s)、 ϕ_r は円管の半径 (cm) である。また、 dp/dz は圧力勾配であり、式(5)で表される。

$$\frac{dp}{dz} = -\gamma_w g \frac{dH}{dz} \quad (5)$$

ここで、 dH/dz は動水勾配 i である。なお、 γ_w は水の密度 (g/cm³)、 g は重力加速度 (cm/s²)、 dH は水頭差 (cm) である。また、式(4)を断面内で積分すると流量 $Q(\text{cm}^3/\text{s})$ に関する式(6)が得られる。

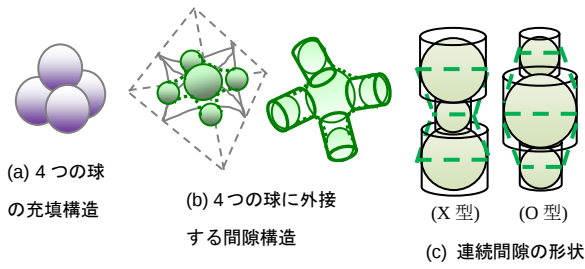


図-3 本研究における空隙構造の概念

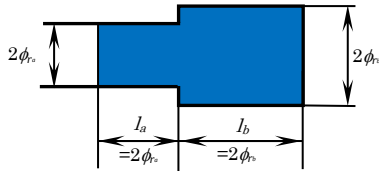


図-4 連続した2つの円筒型空隙の概念

$$Q = \int_0^r 2\pi r v(r) dr = \frac{\pi \gamma_w g i}{8\mu} \phi_r^4 = \frac{\pi g i}{8\eta} \phi_r^4 \quad (6)$$

ここで、 η は動粘性係数(cm^2/s)である。またダルシー則より、半径 ϕ_r の円管の透水係数 $k(\phi_r)$ は、断面積 $A(\text{cm}^2)$ を用いて式(7)で表される。

$$k(\phi_r) = \frac{Q}{Ai} = \left(\frac{\pi g i}{8\eta} \phi_r^4 \right) / (\pi \phi_r^2 i) = \frac{g}{8\eta} \phi_r^2 \quad (7)$$

空隙径分布 $V(\phi_r)$ は、空隙率を考慮した空隙径分布関数として示した。また、本研究で提案する空隙構造の概念は、図-3(a)に示すように4つの球粒子を考え、同図(b)に示す連結した際の断面内を連続的に通る定常流れでは、流量は一定であり流速が変化するものと考えられる。

図-4に示すように空隙径 ϕ_r と ϕ_s を有する空隙が接触する確率を考える。空隙径 ϕ_r ($\phi_r \sim \phi_r + d\phi_r$)を有する空隙が単位体積あたりに占める体積 V_{ϕ_r} は空隙径分布 $V(\phi_r)$ より、式(8)で示される。

$$V_{\phi_r} = \frac{dV(\phi_r)}{d\phi_r} \quad (8)$$

2.3 整合性評価

前述した相組成の算定と水分拡散、および後述する空隙構造の算定結果を図-5に示す。ここに示すのは前述した本研究条件下、材齢3日における実験値と本モデル⁹⁾および既往のモデル⁵⁾の解析値の比較である。

細孔径 $0.1\mu\text{m}$ 付近のピークについては、既往のモデルよりもより精度良く評価出来ているのが確認できる。しかしながら、 $0.01\mu\text{m}$ 未満に関しては大きな差異が見られ、既往のモデルよりも整合性の欠如が認められた。

3. ナノポアを考慮した空隙構造算定モデル

3.1 空隙構造モデルの基本概念

本研究では、図-1に示すように生成される各水和物

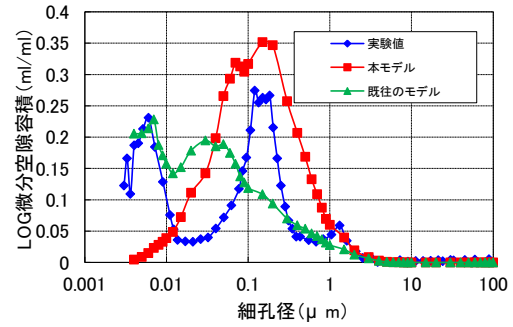


図-5 細孔径と空隙容積の関係

に対して粒度分布を仮定することで、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。すなわち、未水和セメントについては、各鉱物により反応速度が異なり、水和の進行に伴って球形を保てなくなるものと考えられるが、各鉱物の含有率に応じて平均的に球を保つように平均的な反応深さを求めることで、未水和セメント粒径を算定する。任意の水和生成物 j の粒径はセメントと同様に r とすると $G_j(r)$ で表され、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 の硬化体に対する体積比を $\gamma_j(t)$ とすることで、硬化体の固相は、水和生成物と未水和セメントで構成されていると考え、硬化体全体の粒度分布を式(9)で示す。

$$G(r, t) = \sum (\gamma_j(t) \cdot G_j(r) + \gamma_c(t) \cdot G(r - x_{i,t})) \quad (9)$$

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、 $G(r - x_{i,t})$ は材齢 t における未水和セメントの粒度分布である。注水直後はセメント粒子が水中を浮遊して存在している状態であるが、水和反応の進行によって水和物が生成され、固相の粒度変化を式(9)によって示すことができるわけである。

次に式(9)の粒度を有する粒子の集合体の空隙径分布の算定方法を示す。本研究では、既往のモデル⁹⁾と同様に図-6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。この構造における空隙は、4つの球の中心部分に外接する球とその周辺の4方向（正四面体の面方向）の3つの粒子に外接する球の2種類（図-6(b)中の(1)および(2)）が考えられる。4つの球粒子が任意の径（半径） a, b, c, d を有する場合の外接球の半径について考え、4つの球（半径 $r_i, i=a, b, c, d$ ）に外接する空隙球の半径 $\phi_{r(a,b,c,d)}$ との関係は式(10)で示される。

$$3 \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i^2} + \left(\frac{1}{\phi_{r(a,b,c,d)}} \right)^2 \right) \right\} = \left\{ \sum_{i=a,b,c,d} \left(\frac{1}{r_i} + \left(\frac{1}{\phi_{r(a,b,c,d)}} \right) \right) \right\}^2 \quad (10)$$

硬化体中に存在する半径 ϕ を有する球の体積が分かれば、空隙径分布を表せることになる。すなわち、構成相の粒度分布から全ての粒子の個数を求め、そこから任

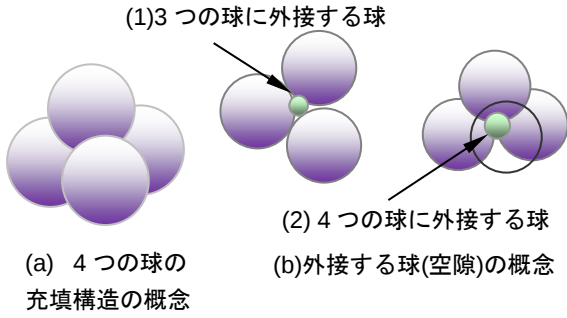


図-6 球状粒子の充填構造と空隙の概念

意に4個の粒子を選び、全ての粒子の組み合わせにおける空隙径を計算し、空隙径とその体積分布の関係を求めればよいわけである。粒径 r の全体の体積を $V(r)$ 、粒径 r の粒子一つの体積を $v(r)$ とすると、粒子数 $n(r)$ は式(11)となる。

$$n(r) = \frac{V(r)}{v(r)} = \left(\frac{dG(r,t)}{dr} \right) \left/ \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \right. \quad (11)$$

また、構成相全体の粒子数 N は、式(12)で計算される。

$$N = N_{total}(r) = \sum n(r) \quad (12)$$

ここで、 N 個の全ての粒子から任意の4個の粒子を選ぶ組み合わせは式(13)で表される。

$${}_N C_4 = \frac{{}_N P_4}{4!} = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4 \times 3 \times 2 \times 1} \quad (13)$$

粒径が a, b, c, d の4つの球で囲まれた空隙径 ϕ_r ($\phi_{r(a,b,c,d)}$, $\phi_{r(a,b,c)}$, $\phi_{r(b,c,d)}$, $\phi_{r(c,d,a)}$, $\phi_{r(d,a,b)}$) が発生する確率 P_{ϕ_r} は式(14)で表される。

$$P_{\phi_r} = \frac{n(a) C_1 \times n(b) C_1 \times n(c) C_1 \times n(d) C_1}{{}_N C_4} \quad (14)$$

$$= \frac{n(a) \times n(b) \times n(c) \times n(d)}{{}_N C_4}$$

構成相全体に占める空隙径 ϕ_r の割合は、空隙を球として扱うことから式(15)で表される。

$$V_{\phi_r} = P_{\phi_r} \times \frac{4\pi \cdot \phi_r^3}{3} \quad (15)$$

空隙は、水和収縮と未反応の水の体積の和として扱い、空隙量は、この空隙を練混ぜ時の水とセメントの体積で除した値とした。空隙量の概念を図-7に示す。また、単位質量あたりの練混ぜ時の体積 $V_0(\text{ml/g})$ は水セメント比を w_0 とし、セメント密度を $\rho_c(\text{ml/g})$ とおくと式(16)で示され、図-7の要領で計算された材齢 t における空隙量を $V_p(t) (\text{ml/g})$ とおくと空隙径分布は式(17)で示される。

$$V_0 = \frac{1 + \rho_c \cdot w_0}{\rho_c (1 + w_0)} \quad (16)$$

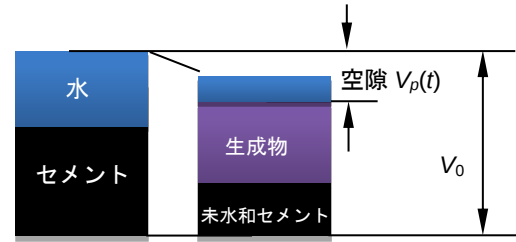


図-7 材齢 t における空隙量の概念図

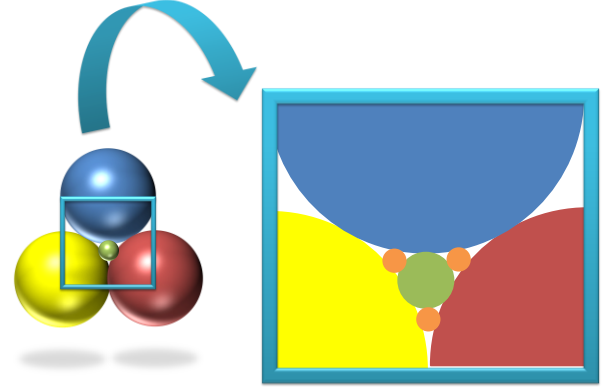


図-8 3つの球に外接する球状粒子の充填構造

$$V(\phi_r) = \frac{V_p(t)}{V_0} \cdot V_{\leq \phi_r} \quad (17)$$

ここで、 $V_{\leq \phi_r}$ は式(15)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。

3.2 ナノポアの算定方法

本節では、新たに考慮したナノポアの算定方法を示す。ここで、図-6の(1)に示す充填構造を例にとり、わかりやすく拡大したものを図-8に改めて示す。

ここで、赤球・青球・黄球は各クリンカー鉱物であり、緑球が3球に外接する空隙である。また、本研究で新たに考慮したナノポアをオレンジ球で示している。

図-9に示すように、クリンカー鉱物と見立てた球が全て同じ半径の場合は、幾何学的に簡易に求めることができる。しかしながら、実現象を考えるとクリンカー鉱物の大きさは様々であり、これらが同じ半径を持つことは現実的ではない。そこで、各球それぞれに半径を与えた際の外接球の半径を算出式(18)式により求められる。

$$\phi_{r(a,b,c)} = \frac{abc}{ab + bc + ca + 2\sqrt{abc(a+b+c)}} \quad (18)$$

ここで、それぞれの球の半径が a, b, c 、空隙の半径が ϕ_r である。この基本概念を改めて、ナノポアにも適用することを考える。

図-10に示すのは、図-8で示した図のオレンジ球に着目したものである。ここで、式(18)の半径 a, b, c の球はそれぞれがクリンカー鉱物であるが、その内の一つを空隙径に変更し、全ての空隙数を求めた。そこから任意に3個の粒子を選び、全ての組み合わせにおける空隙径を計算し、空隙径とその体積分布の関係を求めること

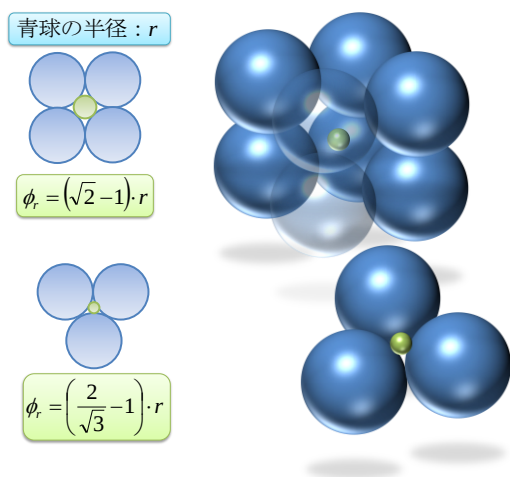


図-9 幾何学的空隙構造算出方法

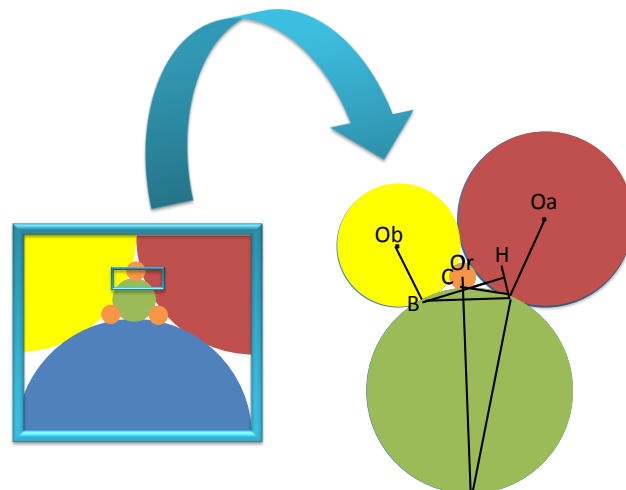


図-10 ナノポアの算出方法

でナノポアの表現が可能となった。

4. 本モデルの適用性の検討

本章では、比較実験の概要とともに本モデルの適用性について検討する。

4.1 実験概要

(1) 水銀圧入試験

本研究では、普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ，比表面積 $3250\text{cm}^2/\text{g}$ ）を使用し， $\text{W/C}=50\%$ としたセメントペーストにおいて， 80°C の高温養生を行ったものと 20°C 水中養生をおこなったものの空隙構造の算定結果について示す。水銀圧入試験を行なうためのセメントペーストの試験体は， $\text{W/C}=50\%$ になるように量りとり，攪拌した後に密閉状態で炉に入れ所定の材齢まで養生した。養生後，水和反応を停止させるため2日間アセトンに浸漬させた。また，空隙径分布は乾燥試料を 5mm 角程度まで粉碎して，水銀圧入式ポロシメータにて測定を行った。なお，水銀の表面張力を $485 \times 10^{-3}\text{N/m}$ ，水銀の接触角を 130° とし，測定範囲 3nm から $327\mu\text{m}$ ，圧入圧力 143MPa から 0.0038MPa の条件下で算定した。

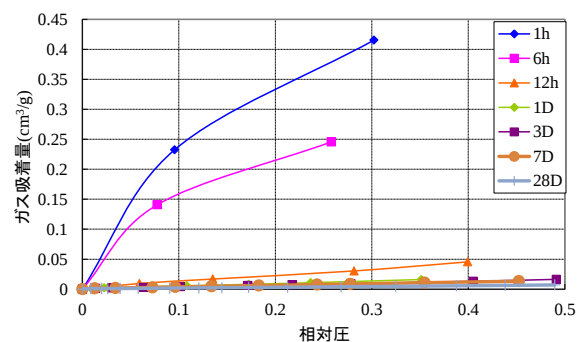
(2) ガス吸着試験

本研究では，ナノポアに着目しているが水銀圧入試験による空隙構造の破壊が示唆された文献が数多く存在する⁷⁾。そこで，新たにガス吸着試験を行い，ナノオーダーの精度を上げた空隙径分布を求めることとした。

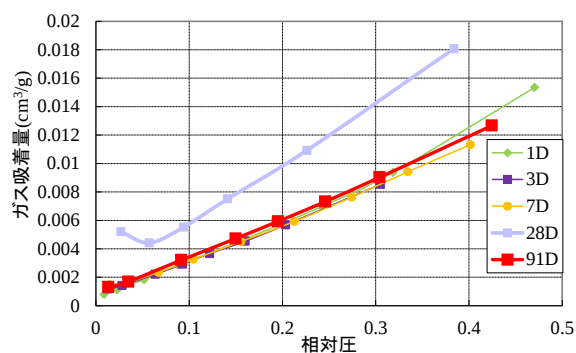
水銀圧入試験と同様の試験体を用意し，水蒸気吸着を行うことで吸着等温線を求めた。水蒸気吸着等温線は 20°C の真空で24時間前処理した後，吸着温度 25°C にて測定した。昇圧時の測定結果を図-11に示す。

(3) 水銀圧入試験とガス吸着試験の連成

吸着等温線からの空隙径分布の算出は測定試料の空隙径や細孔形状を仮定して吸着等温線を解析する必要がある。



(a) 養生温度 20°C



(b) 養生温度 80°C

図-11 ガス吸着等温線

る。Barretらが考案したBJH法は窒素ガスの毛管凝縮が起こる空隙径と圧力との関係を表したKelvin式に基づいて空隙分布を求める方法である。BJH法によるセメント硬化体中の細孔径分布解析はこれまでに数多く報告されており⁷⁾，ゲルおよびキャピラリー空隙を対象とした解析に有効な手法であることが知られている。そこで本研究では得られた吸着等温線のBJH解析を行い，セメントペースト中に形成されるナノポアの細孔径分布を算出した。これにより，水銀圧入試験により求まる空隙径分布と同様の空隙径分布が求められることとなり実験値として連成することを可能とした。

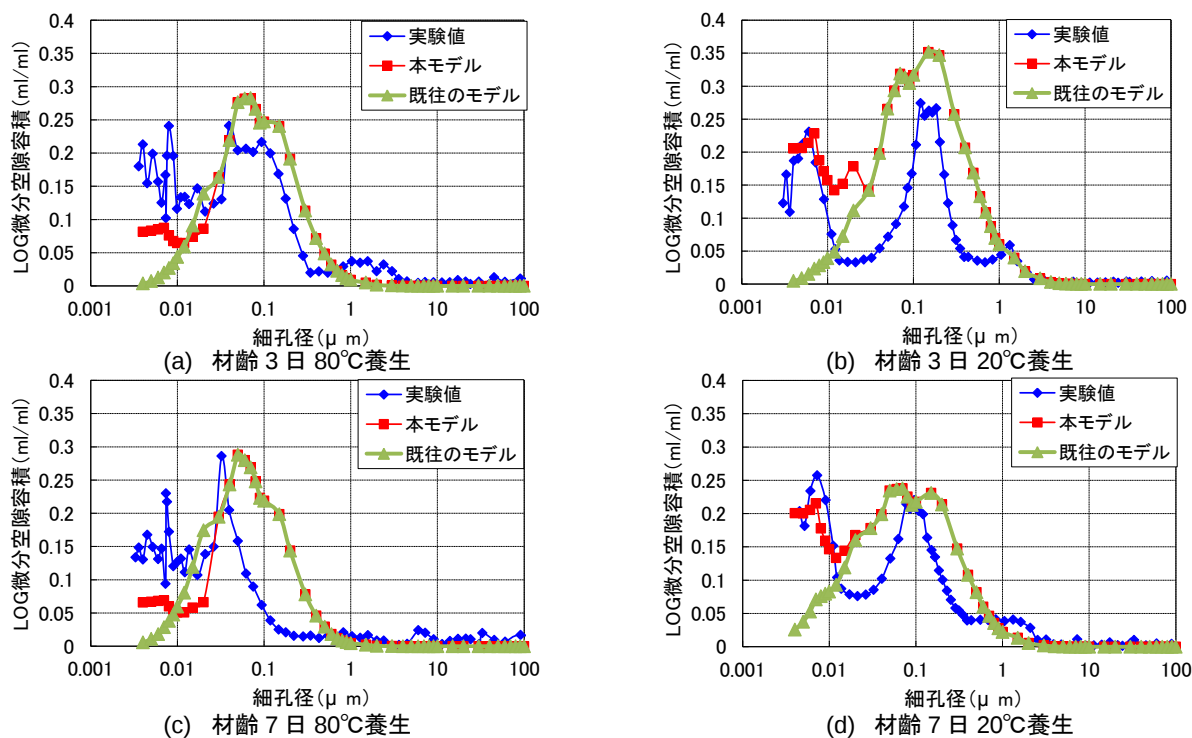


図-12 LOG 微分空隙容積の算定結果と実験値との比較

4.2 解析結果と実験結果との比較

前節で述べた水銀圧入試験と水蒸気吸着試験を併用した実験値と本研究で新たに得られた解析値によって比較を行った。

図-12は材齢3日と7日、養生温度20℃と80℃における本モデルによる空隙構造の算定結果と実験結果の空隙径分布を対数微分して空隙径と空隙量の関係として示している。ここで一般に高温養生の場合、中長期材齢において比較を行うが材齢7日でも充分な強度を発現し、常温に比べてもその違いは大きいので比較を行った。

まず、全体的な傾向として、本モデルは精度の面で、より実験値に即した結果が確認できる。

特に、全ての養生温度・材齢において、細孔径0.01μmあたりにピークの一致が新たにみることができた。また、細孔径が0.1μm付近のピークは変わらず表現できているため高精度化を実現できたと考えられる。

5. まとめ

本研究では、著者ら⁹⁾の提案する空隙構造モデルに新たにナノポアを加味することで更なる高精度モデルへの拡張を検討した結果、以下の知見が見られた。

- (1) 新たな概念を加えることで細孔径0.01μm付近におけるナノオーダーに関しても表現が可能となった。
- (2) 拡張したことで細孔径0.1μmあたりの精度は落とさず、ガス吸着試験との結果とも整合性を取ることができた。

謝辞：本研究は、株式会社フジタ 技術センター基盤技術研究部 藤倉裕介氏からの貴重なご助言・ご指導により遂行したもので、ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) K. van Bruegel : Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials, *TU Delft PhD thesis*, 1991.
- 2) 丸山一平：水熱練成移動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題 609 号，pp. 1-8，2006. 11.
- 3) 友澤史紀：セメントの水和反応モデル，セメント技術年報，XXVIII，pp. 53-57，1974.
- 4) 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. 11.
- 5) 藤倉裕介，大下英吉：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，No. 1，pp. 38-52，2010.
- 6) 大槻浩平，大下英吉：細孔径に依存した水分拡散を導入した空隙構造モデルに関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 35，No. 1，pp. 613-618，2013.
- 7) 野呂純二，加藤淳：比表面積，細孔分布，粒度分布測定，社団法人日本分析化学会発行 ぶんせき，pp. 349-355，2009.