養生の相違がフライアッシュコンクリートの物質移動抵抗性 および空隙組織構造に与える影響[†]

岡崎 慎一郎* 氏 家 勲*

Effect of Curing Conditions on Mass Transfer Resistance and Porous Geometries of Fly Ash Concrete

by

Shinichiro OKAZAKI* and Isao UJIKE*

The aim of this research is to reveal the effect of curing conditions on carbonation and chloride diffusion of normal concrete and fly ash replacement concrete. Sealed curing, air curing and curing under the wind and sunlight were compared to normal water curing. As the result, better curing made carbonation depth, chloride diffusion coefficient and void ratio of cement matrix were low, and in case of fly ash replacement concrete, mass transfer resistant was lower by comparison of same void ratio of normal concrete. According to the analysis of binarized concrete CT image by homogenization methods, magnitude relation of tortuosity between normal concrete and fly ash concrete is different in the difference of water to powder ratio. This fact implies that the mechanism of high mass transfer resistance performance of fly ash concrete is different in difference of pore structure of each solid.

Key words : Curing, Carbonation, Chloride diffusion, Fly ash, Porous geometries

1 緒 言

コンクリートの耐久性設計の導入に伴い、かぶり厚さと水セメント比の照査の実施が一般的となっているが、品質に大いに関与する打ち込み、締固め、および養生の重要性が施工後に定量的に検査されることは現状ではほとんど見られない。実構造物においては養生の良否は脱型時期によって評価されるが、工期の短縮のため脱型時期を短縮させ、十分な養生を施していない場合もある。養生の良否、つまり若材齢時における乾燥の影響はコンクリートの強度および耐久性能に影響を与えることは周知の事実ではあるが、特に養生の相違が透水性および透気性能に与える影響が極めて大きいため、¹⁾施工時における養生の良否はコンクリートの耐久性能を支配する極めて重要な要因であることに疑いの余地はない。

供試体コンクリートに種々の養生を施した場合の強度特性、コンクリートの透気性および吸水性は著者が既に報告している²⁾が、鉄筋腐食の主要因となる塩化物イオン拡散性状や中性化については未検討である。そこで本研究では、種々の養生を施したコンクリートを対象に、養生条件が強度と物質移動抵抗性に与える影響を、圧縮強度・塩化物イオンに対する実効拡散係数・中性化深さという指標によって評価するとともに、空隙組織構造の相違という観点からも検討を加えることとする。

なお、本研究で使用した供試体の一部には、フライアッシュをセメントの一部に内割置換させたものも使用している。コンクリート中のフライアッシュは、材齢数週間経過後、ポズラン反応により、ポズラン反応相を生成し、

数十～数百 nm の空隙を圧縮し、水和物である C-S-H 結晶群間の距離を縮小することで、空隙組織構造が緻密化する。²⁾この結果、コンクリートの強度の増進²⁾や、内部への塩化物イオンの浸透の低減、³⁾二酸化炭素の拡散速度抑制など、コンクリートの耐久性能が向上することが明らかとなっている。フライアッシュコンクリートの各養生条件および、空隙構造の相違が物質移動抵抗性に与える影響についても研究の余地があると思われたため、本実験での検討事項に加えることとした。さらに、空隙組織の3次元像をX線CTにより取得し、空隙と判定された領域を場とする拡散現象を均質化法により再現することで、硬化体の拡散係数と屈曲度を算出し、普通コンクリートとフライアッシュコンクリートの空隙構造の相違について検討を行った。

2 実験の概要

2・1 本実験の目的

本章においては、空隙中に液状水で満たされた場合の、普通コンクリートとフライアッシュコンクリートの塩化物イオンの実効拡散係数および一定期間経過時の中性化深さと、空隙組織構造、特に物質移動経路となる連続空隙との関連を、養生の相違という観点から明らかにする。また、フライアッシュを混和したコンクリートの高い物質移動抵抗性を、普通コンクリートとの空隙構造の相違という観点から検討を加える。フライアッシュコンクリートは、ポズラン反応の発現により、コンクリート内部への塩化物イオンの浸透抵抗性を向上させる性質はこれまでの研究により実証されている。³⁾しかし、必ずしも空隙が

[†] 原稿受理 平成 24 年 3 月 12 日 Received Mar. 12, 2012 ©2012 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 愛媛大学大学院理工学研究科 〒790-8577 松山市文京町, Dept. of Civ. & Env. Eng., Ehime Univ., Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577

緻密化するとは限らず、ある配合の場合や若材齢時などは普通コンクリートと比較して空隙組織が粗大化する^{4), 5)}といった報告もある。フライアッシュコンクリートの高い物質移動抵抗性は、ポゾラン反応による空隙の緻密化や、屈曲や収縮など空隙組織構造の複雑化に由来するのか、それとも空隙壁面から塩化物イオン移動に与える電気的な反発力により塩化物イオンの拡散が抑制されたことに起因するのかは必ずしも明確にはされていないため、本研究ではこのメカニズムの解明の一助となるための検討を実施する。

2・2 実験の概要

2・2・1 使用材料 供試体は、普通コンクリートおよびフライアッシュコンクリートである。セメントは、普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³）を使用した。フライアッシュコンクリートは、II 種に分類されるフライアッシュ（密度 2.44g/cm³）を普通コンクリートにおけるセメントの 30% を内割置換したものである。細骨材には石灰砕砂（密度 2.67g/cm³）、砂（密度 2.58g/cm³）、砕砂（密度 2.58g/cm³）をそれぞれ 1:1:3 の割合で配合したものを使用した。また粗骨材には碎石（密度 2.62g/cm³）を使用した。コンクリートは、水粉体比 40%、65% とし、フライアッシュ混和供試体の場合は、セメントの質量の 30% を内割とした。供試体は $\phi 100\text{mm} \times 200\text{mm}$ の円柱供試体である。打設後、金属蓋を被せて密閉したのちに、各種養生を施した。養生後の供試体は、研磨機を用いて表面を研磨した。

2・2・2 養生 打設後 24 時間経過の後に脱型し、それぞれの供試体に、水中養生・封緘養生・気中養生・日光および風環境養生の 4 種類で、それぞれ材齢 28 日まで行った。以下、養生方法の詳細を記す。

水中養生では、本研究では供試体の脱型後、水温を約 20℃ に保った恒温水槽中に材齢 28 日目まで浸漬させる方法を指す。封緘養生とは打設直後に鋼製モールド缶に蓋を装着させ、蓋とモールド缶を蠟で密閉し、材齢 28 日目まで約 20℃ の恒温水槽中に浸漬させる。気中養生とは、打設後 24 時間経過後に蓋のみを取り外し、供試体の打ち込み面のみを暴露させて打ち込み面からのみの水分逸散状態を実現させた状態で、約 20℃ の室内に材齢 28 日まで静置させた。日光と風環境は、気中養生と同様に、供試体の打ち込み面のみを暴露させ、約 20℃ の室内において、コンクリート表層部に 500W の電球の光と扇風機による風を当て続け、材齢 28 日目に脱型する。コンクリート表面と電球との距離は約 1m、扇風機との距離は一番近いもので約 1.6m である。電球の光による熱でコンクリート表面部分は気中養生のものとは比べ、約 3℃ の温度上昇が確認されている。養生終了後、各試験開始まで約 20℃ の室内に供試体を静置した。

また、実験ケース名の一例である 40F0-W とは、水結合材 40%、フライアッシュのセメント置換率 0% を示し、W は養生であり、それぞれ W: 水中養生, S: 封緘養生, A: 気中養生, LW: 供試体上面から 120cm 上方に設置した白熱電球と、扇風機による光・風環境下で気中養生

を行ったものとする。なお、塩化物イオンの実行拡散係数に関し、幾つかの供試体については、養生後気中に 1 年半暴露したものに関しても同じ試験を実施している。

2・2・3 試験の方法

(1) 圧縮強度試験

本研究では、圧縮強度試験を JIS A 1108 を参考に、材齢 70 日時点で実施した。

(2) 塩化物イオンの実効拡散係数試験

本研究では、材齢 70 日において塩化物イオンの実効拡散係数を測定した。電気泳動に基づく試験を実施しており、塩化物イオン移動が定常になる時の濃度勾配から、塩化物イオンの流束 J_d 、実効拡散係数 D_e を計算する。

(3) 中性化深さ

中性化深さの測定値として、円柱供試体の割裂部分にフェノールフタレイン溶液を噴霧することにより、表層からの非呈色部分への距離の平均値を採用する。 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体を材齢 80 日経過時に万能材料試験機を用いて割裂した直後に、コンクリート表面に 1% フェノールフタレイン溶液を噴霧し赤着色部までの距離を、ノギスを用いて mm 単位で測定する。測定は 1 つの供試体で 5 点行い、その平均値を測定値とした。

(4) 細孔径分布測定

コンクリートの細孔径分布は、水銀圧入法に基づいて測定した。水銀圧入法においては空隙の形状を円筒形とすれば、細孔半径と圧入圧力との関係は次式と表される。

$$R = \frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

ここに R : 細孔半径 (cm), σ : 水銀の表面張力 (mN/m), θ : 水銀の接触角 (°), P : 圧入圧力 (mN/m²) である。本研究では θ , σ をそれぞれ 130°, 484 (mN/m) とした。

水銀が試料表層から順次内部へと連続的に浸入するにもかかわらず、従来の水銀圧入法では、試料内に分布する空隙のうち大きいものから小さいものへと順次水銀が浸入すると仮定されるため、インクボトル状の空隙が介在すると大径の空隙は多量な小径空隙として評価される。そのため、従来手法では実際の空隙群の特徴を正確に捉えられず、真の空隙構造を評価していないとの指摘がある⁹⁾ また、高圧力による測定では試料中の空隙構造が破壊される可能性も指摘されている⁹⁾。

Lowell & Shields⁷⁾ は水銀の加圧、減圧を繰り返すことでインクボトル空隙の存在を提示し、浅賀ら⁸⁾ は硬化体への水銀圧入を 2 度行うことで、インクボトル空隙の細孔量を定量化した。吉田らは加圧と減圧を段階的に繰り返して描く細孔径と累積細孔量の曲線の包絡線は、連続性の高い連続空隙を示すことを提案している⁹⁾。

本実験では、上述の吉田、岸の提案する手法に基づき、連続空隙の体積率を算出した。この方法では、一度水銀圧入をした後、水銀の排出を行い、再度水銀を圧入した時の水銀量を連続空隙量としている。これは最初の水銀圧入でコンクリートの空隙が満たされ、水銀排出時には物質の移動に関与していないとされる空隙中に水銀が残ったままであり、連続空隙中の水銀のみが排出されることを

利用している。本研究では、細孔径が約 700 ～ 1000nm から約 20nm 前後までの空隙を対象とする。

試料は材齢 100 日程度の供試体表層部 1cm の範囲をノミとハンマーにより 2 ～ 3mm 程度に破碎したものである。この試料をアセトンに浸漬させ、水和反応を停止させたのち、アセトンを除去し、試料のみを真空ポンプによって真空脱気させ、乾燥させた。また、高圧環境下では水銀圧入による試料中の空隙破壊が懸念されるが、予備実験の結果、空隙直径換算で 20nm に相当する圧力までは組織破壊は確認されなかったため、一回目の圧入圧力はこの圧力を最大加圧力とし、水銀排出ののち、再加圧によって得られた曲線から連続空隙率を得ることとした。

3 試験結果

3・1 圧縮強度試験結果

Fig. 1 に圧縮強度試験結果を示す。同配合のコンクリートを養生方法で比較すると、水中養生および封緘養生の強度は同程度、気中養生および光と風環境での養生を行った供試体も同程度であり、水中養生および封緘養生と比較して、気中養生および光と風環境での養生は強度が 20 ～ 30% 程度小さい。ただし、コンクリートの乾燥領域は、気中暴露の場合、表層から数 cm 程度であると言われており、高さが 20cm のシリンダーにおいては部分的に乾燥の影響を受けており、乾燥の影響による空隙組織構造の粗大化の影響は、供試体全体の特性を反映する圧縮強度ではその影響は限定的であったため、養生の

相違による強度低下は 20 ～ 30% 程度であったと考察される。

また、普通コンクリートとフライアッシュコンクリートを同じ水結合材比、養生で比較したところ水結合材比 40% の気中養生を除くすべての場合で圧縮強度の低下がみられた。フライアッシュはポゾラン反応により、強度の増進が期待されるが、今回は、ポゾラン反応が十分に発現しておらず、セメント代替でフライアッシュを使用したことによる、単位セメント量の減少が強度低下をもたらしたと考えられる。

3・2 中性化深さの結果

Fig. 2 に材齢 80 日経過時点での中性化深さに関する試験結果を示す。養生時においてコンクリート中の水分逸散が著しい気中養生・日光および風環境養生を施した供試体は、水分逸散のない封緘養生および水中養生を施した供試体よりも中性化の進行が著しい。この結果は、養生の相違が中性化進行に与える影響が、少なくとも強度よりも著しいことを意味する。

普通コンクリートとフライアッシュコンクリートの中性化深さを、同一水結合材比でかつ同一養生で比較すると、水結合材比 65% の封緘養生を除いたすべてのフライアッシュコンクリートの中性化深さは普通コンクリートよりも小さい。フライアッシュをセメントの内割で混合したコンクリートの場合、特に初期～中期にかけては空隙組織が普通コンクリートと比較して粗となり^{4), 5)}中性化の直接的な要因となる水および二酸化炭素がコンクリー

Fig. 1 Compressive strength.

Fig. 2 Carbonation depth.

ト中を通過しやすくなること、さらには、ポゾラン反応による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費によりコンクリート中の細孔溶液中の pH が低下することから中性化の進行を促進するとさせる⁹⁾が、中性化試験実施時の供試体材齢はわずか 80 日でありポゾラン反応を十分に呈していないと考えられるため、本研究において中性化抵抗性を検討する場合においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費に伴う中性化進行促進の影響を加味する必要がない。後述の空隙構造測定試験からも明らかなように、フライアッシュの内割置換により空隙組織構造は粗になっていることから、フライアッシュコンクリートの高い中性化抵抗性は、空隙組織の緻密さ以外の要因によるものと推察される。

3・3 塩化物イオンの実効拡散係数試験結果

Fig. 3 に塩化物イオンの実効拡散係数の試験結果を示す。養生の相違により、水結合材比 40% の場合、普通コンクリートで最大値と最小値の差は最大値を基準として約 24%、フライアッシュコンクリートでは約 35%、また、水結合材比が 65% の場合では、約 32%、フライアッシュコンクリートでは約 44% となっており、水結合材比の高い配合のコンクリートは養生方法の相違の影響を受けやすいことが確認された。また、中性化深さ試験結果と同様に、水分逸散の生じる日光および風環境養生および気中養生においては、水分逸散のない封緘養生および水中養生と比較して、水結合材比が 65% の普通コンクリートの場合を除き、著しい相違が確認される。また、水分逸散の生じる養生同士を比較すると、大きな相違は確認

Fig. 3 Effective diffusion coefficient.

されなかった。これは、光と風による乾燥の影響はコンクリート表層部から数 cm の影響範囲であり、電気泳動試験に用いた表層部から深さ 5cm 分の平均的な実効拡散係数を求めているために、表層の粗な部分が厚さ 5cm の供試体への影響は小さいと考えられる。さらには、表層の粗な空隙の存在が数 cm の厚み供試体の平均的な物性に与える影響は限定的であるとも言える。

また、普通コンクリートとフライアッシュコンクリートの実効拡散係数を同一水結合材比かつ同一養生で比較すると、水分逸散の生じる養生においては相違が見られないものの、良好な養生を施した場合においては、フライアッシュコンクリートがより低い値をとっていることから、普通コンクリートよりも高い塩分拡散抵抗性を有していると考えられる。フライアッシュを用いることでのコンクリートの塩分浸透に対する耐久性の向上は従来の研究と一致しているものの、中性化試験の節での検討と同様に空隙組織の粗化を呈しているにも関わらず、高い物質移動抵抗性を有していることが塩化物イオンの実効拡散係数測定試験によっても判明した。

3・4 連続空隙率の測定結果

漸次繰返し圧入法による加圧力と圧入水銀量のグラフの一例 (65F30A) を Fig. 4 に示す。第一加圧、第二加圧、と繰返すにつれて、包絡線を描いていることが確認される。この曲線が連続性の高い空隙を測定しているものとしている。なお、包絡線から逸脱する加圧曲線は、当該する曲線に関する圧入により未侵入部分へ水銀が侵入していることを示しており、包絡線との差分から、連続性の高い空隙量を算出できるとされている。前述のとおり、本研究では一回目の圧入圧力は空隙直径換算で 10nm に相当する圧力を最大加圧力とし、水銀排出後再加圧時に描く曲線から連続空隙率を得ることとした。

繰返し圧入法で最大加圧力を加えたときの水銀圧入量から算出された連続空隙率の測定結果を Fig. 5 に示す。

中性化深さおよび実効拡散係数の結果と同様に、日光および風環境養生および気中養生においては、水分逸散のない封緘養生および水中養生と比較して、著しい相違が確認されることから、空隙構造の相違が物質移動抵抗性に直接影響を与えたものと考えられる。

Fig. 4 Cumulative pore volume curve.

Fig. 5 Connective void ratio.

また、同一水結合材比かつ同一養生の普通コンクリートとフライアッシュコンクリートを比較すると、フライアッシュの混和による組織の粗化が見られる。材齢が若くポゾラン反応を十分呈していないことに起因すると考えられる。

3・5 連続空隙率と物質移動抵抗性の関係

連続空隙率が物質移動抵抗性に与える影響について詳細に検討するために、連続空隙率と中性化深さならびに、実効拡散係数の関係をグラフに表現した。Fig. 6に連続空隙率と中性化深さの関係を、Fig. 7に連続空隙率と塩化物イオンの実効拡散係数の関係を示す。普通コンクリート、ならびにフライアッシュコンクリートそれぞれ連続空隙率に対して中性化深さおよび実効拡散係数は正の相

Fig. 6 Relation between connective void ratio and carbonation depth.

Fig. 7 Relation between connective void ratio and effective diffusion coefficient.

関を呈していることが確認されることから、連続空隙の多寡が物質移動抵抗性に影響を与えることは明白である。ここで、普通コンクリートのみの結果に与えた近似直線と、フライアッシュコンクリートのみに与えた近似直線に着目すると、中性化深さに着目すると、明確にその傾きに相違が確認される。また、実効拡散係数に着目すると、傾きは同程度ではあるが、直線の切片が明確に異なることが確認される。この結果はフライアッシュコンクリートの耐久性はポゾラン反応による空隙構造の緻密化によって伴うものとされてきた従来の見解に対して、フライアッシュコンクリートの高い物質移動遮へいメカニズムが存在することを意味する。フライアッシュコンクリートと普通コンクリートの同一連続空隙率の場合を比較すると、明確に中性化深さおよび実効拡散係数はフライアッシュのほうが小さい値を示しているからである。この要因として、フライアッシュコンクリートは普通コンクリートよりも屈曲した構造を有しているために、普通コンクリートと同一の空隙率であったとしても物質移動を妨げるといった、空隙の組織構造の相違によること、もしくは、硬化体を形成する水和物の化学組成および表面性質がフライアッシュコンクリートと普通コンクリートが異なることにより、物質の移動方向に対して妨げる力がフライアッシュの場合に大きくなったこと、の少なくとも2種のメカニズムが存在していると考えられる。そこで、次の章では空隙の屈曲構造に焦点をあて、普通コンクリートとフライアッシュコンクリートとの相違を確認する。

4 CTによる空隙構造の可視化と均質化法による物質移動係数の評価

4・1 CTによる空隙構造の可視化

フライアッシュの高い物質移動特性メカニズムを支配する物質移動経路の屈曲構造については、水銀圧入法では評価できないため、コンクリートの空隙構造を3次的に捉え、かつ得られた空隙における物質拡散性状を数値的に計算する試みにより、空隙の屈曲構造が物質移動抵抗性に与える影響を評価する。

硬化体の空隙構造は、コンピュータ断層法 (Computed Tomography : CT) により可視化する。本研究ではX線に基づく測定を実施した。本測定の原理は、X線を測定

箇所照射し、その部分のX線減弱係数を算出し、数値の相違で濃淡をつけることで画像化するものである。水と空気を対象に測定したときのCT値を基準値と定義すると、あらゆる物質のCT値は以下のように算出される。¹⁰⁾

$$T_{object} = \frac{T_{water} - T_{air}}{\mu_{water} - \mu_{air}} (\mu_{object} - \mu_{air}) + T_{air} \quad (2)$$

ここに、 T_{object} ：対象物のCT値、 T_{water} ：水のCT値であり、一般に0、 T_{air} ：空気のCT値であり、一般に-1000、 μ_{object} ：対象物の減弱係数、 μ_{water} ：水の減弱係数、 μ_{air} ：空気の減弱係数である。なお、人体を対象とした測定では、骨のCT値は約1000と算出される。

本測定で使用した供試体は、セメントペースト硬化体である。前章で使用したコンクリート供試体の配合を踏まえ、水結合材比は40%および65%とし、それぞれ粉体にはOPCのみとOPCの30%質量置換したものの、計4種類の供試体を使用した。練混ぜ直後に $\phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ のプラスチックモールドに高さ50mm程度まで打設し、打設直後からブリーディング水が見られなくなるまで練り返しを行った。打設後1日経過ののち、脱型し水中にておよそ1ヶ月間養生を施した後に、乾燥させ、ノミとハンマーにておよそ5mm角の大きさにカットした。

CT撮影には、CT装置TDM1000（ヤマト科学(株)製）を使用した。得られた2次元のスライス画像の解像度は $1.24\mu\text{m}$ 四方であり、スライス間隔を $1.24\mu\text{m}$ とすることによって、 $1.24\mu\text{m}$ 立方の等方性ボクセルを得ることができる。CT値-900未満を空隙部分、それ以外を硬化体部分として3次元CT画像を取得した。なお、画像の定義域は、 $512 \times 512 \times 512$ であり、供試体あたりのボクセルの総数は約 1.34×10^8 個である。各供試体を可視化させたものをFig. 8に示す。

4・2 マクロな物質移動係数の評価

得られた3次元画像から空隙の屈曲の度合いを定量的に算出するのは、空隙同士の複雑な連結を勘案できる画像解析技術の確立が必要であり、現段階においてはその適用は難しいと判断した。そこで本研究では、空隙部分のボクセルデータを数値計算メッシュとし、均質化法^{11), 12)}によって定式化された拡散方程式を数値的に解くことによって得られた拡散係数と、バルク状態における拡散係数を比較することによってセメント硬化体の屈曲性状を間接的に評価する手法をとる。

ここに均質化法とは、微視構造の特性関数を基にマク

ロ平均的な材料特性を求め、さらに、マクロ平均的な材料特性を用いてマクロモデルの解析を行った後に、マクロモデル上の任意の点における状態量を用いて仮定したミクロモデルの詳細解析を行う手法を指す。本研究では、前者の手法を採用することにより、マイクロメートルスケールの空隙の幾何的特性が、ミリメートルスケールのマクロ平均的な拡散係数を数値的に算出する。

4・3 均質化法¹²⁾

不均質な材料を数値解析にて取り扱うには、マクロに平均的な物性値をもつ均質体に置き換えるのが一般的である。近年は、その手法の中でも均質化法と呼ばれる、数学理論で完備された手法が開発され、現在では一般に利用されている。その概要は以下のとおりである。

マクロな直交座標系 x 内の領域 Ω で定義される多孔体において、多孔体全域にみられるミクロ構造を代表的に表現できる微小領域をユニットセル Y と定義し、その体積を $|Y|$ とする。ミクロ構造を記述する座標系を y と置くと、 x と y の2つの異なるスケールは、スケール比 $\varepsilon (0 < \varepsilon \ll 1)$ を使用すると

$$y = x/\varepsilon \quad (3)$$

と表現される。今、多孔体のミクロ構造の影響を含んだ拡散現象が以下のように表現されるとする。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i^\varepsilon}{\partial t} &= \frac{\partial J_i^\varepsilon}{\partial x_i} \quad \text{in } \Omega \\ J_i^\varepsilon &= D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial C_j^\varepsilon}{\partial x_i} \\ C^\varepsilon &= \hat{C} \quad \text{on } \Gamma_c \\ J_i^\varepsilon n_i &= D_\infty (C^\varepsilon - \hat{C}_\infty) \end{aligned} \quad (4)$$

ここに、 C_i^ε ：位置 i における物質の濃度、 Γ ：領域内のなめらかな境界であり、各変数の上付文字 ε は、ミクロ構造を考慮することを意味する。ミクロ構造の影響を抽出するために、濃度 C^ε に対してスケール比 ε を用いた漸近展開を施すと、

$$C^\varepsilon(x, y) = C^0(x, y) + \varepsilon C^1(x, y) + \varepsilon^2 C^2(x, y) + \dots \quad (5)$$

高次項 $(O(\varepsilon^2))$ を無視し、基礎式を有限要素スキームで解くために式(4)を弱形式に改め、式(5)を代入する。 ε のオーダーについて恒等関係をつくり、 ε を0まで極限をとると、以下の関係を得る。

$$C^1(x, y) = -\chi^k(y) \frac{\partial C^0(x, y)}{\partial x_k} + \tilde{C}^1(x, y) \quad (6)$$

Fig. 8 Voxel image of concrete specimen.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial y_i} \left(-D_{ij}(y) \frac{\partial \chi^k(y)}{\partial y_i} \right) = \frac{\partial D_{ij}(y)}{\partial y_i} \\ \chi^k(y) : Y\text{-periodic} \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_i = D_{ij}^H \frac{\partial C^0}{\partial x_k} \\ D_{ij}^H = \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(D_{ij} - D_{ik} \frac{\partial \chi^k(y)}{\partial y_i} \right) \end{array} \right. \quad (8)$$

ここに、各変数の上付文字 0 は $\varepsilon = 0$ を指し、マクロ濃度を示し、上付文字 1 は $\varepsilon = 1$ を指し、ミクロ濃度を示す。また、 $\chi(y)$ は特性関数と呼ばれ、式 (5) によってミクロ状態とマクロ状態を特性関数によって関連づけられる。また、式 (6) は特性関数に関する方程式であり、式 (7) は巨視的な状態を記述する方程式である。式 (8) により特性関数が求められ、この解を用いると式 (9) により巨視的な状態量が求められ、また、特性関数が求まっているため、巨視的な状態量から微視的な状態量をも求めることができるのである。

例えば本研究の場合、空隙部分の材料定数と硬化体部分の材料定数を設定する、つまりミクロな材料定数を設定し、均質化法を適用することによって、多孔質なセメント硬化体のマクロな計算結果を得ることができ、さらにはマクロな材料定数を得ることができるのである。また、マクロな計算結果からミクロで局所的な挙動を得ることができるのである。

4・4 均質化法による物質移動係数の評価

本研究では、均質化法に基づいて定式化された方程式を弱形式に改め、有限要素スキームによって解を得ることとした。空隙部分の拡散係数を 1.0、固体部分の拡散係数を 0 とした場合の、各軸方向の拡散係数を示す。同一ケース内の 3 種類の計算結果を比較すると、どのケースにおいても見掛けの拡散係数に異方性を確認することができる。また、見掛けの拡散係数の平均値を異なるケース同士で比較すると、低水結合材比の場合においては、フライアッシュ混和によって見掛けの拡散係数が増加することに対し、高水結合材比の場合はフライアッシュの混和により見掛けの拡散係数が減少している。この傾向は、水中養生を施した供試体での実効拡散係数の実験結果と同様であることから、ミリメートルスケールをマクロと捉えた物性は、実効拡散係数で使用した円柱供試体による結果を定性的に反映しているものと考えられる。

Table 1 Diffusion coefficient of each direction.

Case	x	y	z
OPC-W/C40	2.46×10^{-4}	2.15×10^{-4}	3.61×10^{-3}
FA-W/C40	1.23×10^{-3}	1.20×10^{-3}	2.78×10^{-3}
OPC-W/C65	8.56×10^{-2}	1.08×10^{-1}	1.05×10^{-1}
FA-W/C65	3.37×10^{-2}	4.74×10^{-2}	2.25×10^{-2}

ここで、フライアッシュの混和が空隙の屈曲に与える影響度について検討する。Table 1 に示す拡散係数は、屈曲の影響のほかに、空隙の多寡の影響を受けているため、屈曲の影響を加味するためには、空隙率が拡散係数に与える影響を排除する必要がある。Table 2 はケースごとの多孔体の空隙率 ϕ を示したものであり、以下の式で算出されたものである。

$$\phi = V_{\text{void}} / V_{\text{all}} \quad (9)$$

ここに、 V_{void} ：空気と判定されたボクセルの総数、 V_{all} ：空間内のボクセルの総数である。普通セメント硬化体同士、フライアッシュ硬化体同士と比較すると高水結合材比であれば空隙率は 3 ～ 5 割程度大きくなっている。またフライアッシュの混和により 1 割程度ではあるが空隙率が増加している。この空隙率を用いて以下の式により空隙組織構造の屈曲度 τ を定義する。

$$\tau = D_{\phi} / D \quad (10)$$

ここに、 D_{ϕ} ：空隙率が ϕ の多孔体において屈曲が存在しないと仮定した場合の拡散係数、 D ：均質化法により算出された拡散係数である。また、 D_{ϕ} は以下のようになる。

$$D_{\phi} = \phi D_0 \quad (11)$$

ここに、 D_0 ：水がバルク状態にあるときの水中の拡散係数である。つまり、多孔体中には ϕ だけ空隙が存在するので、 D_{ϕ} はバルク状態の ϕ 倍だけ拡散が低減するのである。ここで、 D_{ϕ} の定義に関する妥当性について検討する。なぜならば、例えば空隙率が ϕ である硬化体において、仮に空隙組織構造に屈曲が存在しないとしても硬化体の全方向の拡散係数は ϕ 倍になるとは限らないからである。本来であれば、検査方向への拡散が有効となる空隙のみを抽出すべきであるが、連結した空隙においてはその抽出が困難であるため、本研究での屈曲度算出においては、式 (11) のように空隙率を単純に乗ずることで簡易ではあるが空隙の多寡の影響を排除することとする。

Table 3 にその結果を示す。低水結合材比の場合、フライアッシュの混和によって屈曲度は減少し、高水セメント比の場合は、フライアッシュの混和によって屈曲度

Table 2 Void ratio.

Case	ϕ (%)
OPC-W/C40	10.4
FA-W/C40	9.5
OPC-W/C65	13.5
FA-W/C65	14.8

Table 3 Tortuosity factor.

Case	x	y	z
OPC-W/C40	423.3	484.7	288.5
FA-W/C40	77.2	79.5	34.1
OPC-W/C65	1.6	1.2	1.3
FA-W/C65	4.4	3.1	6.6

は増加することが確認される。水紛体比が比較的大きい場合は、屈曲度が増加することによって物質移動抵抗性を高めることに對し、水紛体比の小さい場合は、フライアッシュの混和により屈曲が低減しつつも、前章の実験結果にもあるとおり、物質移動抵抗性を高めるのである。この理由について、以下で検討を加える。

本研究での2つの異なる水紛体比の供試体では、空隙構造、特に空隙分布が大きく異なる。高い水紛体比の供試体においては、拡散物質は、数 μm オーダーの毛細管空隙を主として移動経路とし、低い水紛体比の供試体の場合は、空隙分布のピークが高水紛体比の場合と比較して密実であるため、物質拡散は、空隙の極めて小さい毛細管空隙や、ゲル空隙を透過する。この場合、空隙に占める壁面近傍の拡散物質が、空隙の小径化によって相対的に増加するため、特に水分に接してイオン化した物質は正に帯電した壁面からの電氣的吸着力や斥力の影響を無視できない。塩化物イオン拡散現象であれば、負に帯電した塩化物イオン、中性化現象であれば負に帯電した炭酸イオンが該当するであろう。正に帯電している

壁面においては、負に帯電されたイオンを吸着させる。そして吸着されたイオンは同符号のイオンを反発させ、拡散度を著しく低減させる。これにより、フライアッシュの混和により、低水紛体比の場合は、普通コンクリートよりも屈曲度が低いにもかかわらず、高い物質移動抵抗性を発揮しているものと考えている。

以上の検討結果より、空隙組織構造を考慮するのみでは、フライアッシュコンクリートの高い物質移動抵抗性を説明することは出来ず、壁面を構成する水和物の物理化学的性質を詳細に把握する必要があるといえる。

5 結 言

本研究は、普通コンクリートおよびフライアッシュコンクリートの養生の相違が中性化深さおよび塩化物イオン実効拡散係数に与える影響について検討した。

良好な養生を施すほど、中性化抵抗性および塩化物イオン拡散抵抗性が向上すること、また連続性が高いと判断される空隙の体積率が同じ場合を比較すると、フライアッシュコンクリートの物質移動抵抗性は、普通コンクリートの場合よりも高いことが判明した。また、コンクリートと同一配合のセメントペースト供試体を対象に、X線CTにより取得された二値化立体画像をvoxelメッシュ化し、均質化法に基づく基礎方程式を解くことによって、領域内の拡散係数および屈曲度を求めた。その結果、低水結合材比の場合はフライアッシュの混和により屈曲度が低減するが、高水結合材比では増加することが判明した。水結合材比の相違による空隙径ピークの移動を勘案すると、フライアッシュコンクリートの高い物質移動抵抗性は高水結合材比の場合は屈曲度の増加、低水結合材

比の場合は、フライアッシュ混和による硬化体壁面の化学組成の相違が、微小空隙におけるイオン移動を妨げる方向に作用していることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) S. Okazaki, T. Yagi, T. Kishi and T. Yajima, "Difference of sensitivity due to curing condition on strength and permeability", Cement Science and Concrete Technology, No.60, pp.227-234, Japan Cement Association (2007).
- 2) T. Yamamoto and T. Kanazu, "Investigation on the pozzolanic reaction of fly ash- clarification of the mechanism of pozzolanic reaction and optimization of accelerated chemical test "API method"-", CRIEPI Research Report, U98047 (2001).
- 3) S. Wada, M. Abe, K. Yanagi and K. Fujita, "Experimental study on carbonation, watertightness and salt interruption of fly-ash concrete", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.20, No.2, pp.121-126 (1998).
- 4) L. Jiang and Y. Guan, "Pore structure and its effect on strength of high-volume fly ash paste", Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.631-633 (1999).
- 5) A. Watanabe, S. Igarashi and M. Kawamura, "Proceedings of the japan concrete institute", Vol.24 No.1, pp.483-488 (2002).
- 6) R. Yoshida and T. Kishi, "A Study on effect of air void and destruction of the pore structure at high pressure level based on hysteresis behavior on mercury intrusion", Cement Science and Concrete Technology, No.60, 68-75, Japan Cement Association (2006).
- 7) S. Lowell and J. E. Shields, "Hysteresis, entrapment, and wetting angle in mercury porosimetry", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.80, pp.273-278 (1981).
- 8) K. Asaga, K. Aoki, K. Kato and I. Kikuma, "Hydration of various types of portland cement prepared constant particle size and microstructure of the hardened paste", Cement Science and Concrete Technology, No.54, pp.8-14, Japan Cement Association (2000).
- 9) E. Sakai and Y. Kasai, "Admixture for cement and concrete" (2007) Gijyutsu-Shoin.
- 10) K. Isao and Y. Ido, "Practice of X-ray CT" (2006) Iryo-Kagakusha.
- 11) K. Terada, T. Miura and N. Kikuchi, "Digital image-based modeling applied to the homogenization analysis of composite materials", Computational Mechanics, Vol.20, No.4, pp.331-346 (1997).
- 12) K. Terada and K. Kikuchi, "Approach of homogenization methods" (2003) JSCEs.