

論文 セメント系材料の溶出現象解析のための実験的検討

渡邊賢三*1・横関康祐*1・大即信明*2・大門正機*3

要旨： 極めて長い期間、地下水と接触するコンクリート構造物を合理的に設計する際、溶出によって劣化する物性を定量的に評価することが重要となる。またその評価方法としては実験で得られたデータを基に、溶出劣化機構を把握し、構築した解析プログラムによって求め、空隙増加の要素モデルを実験結果から検証した。その結果、拡散係数は妥当な値を示し、新しい空隙増加要素モデルを提案した。また、解析的手法の今後の課題について整理した。

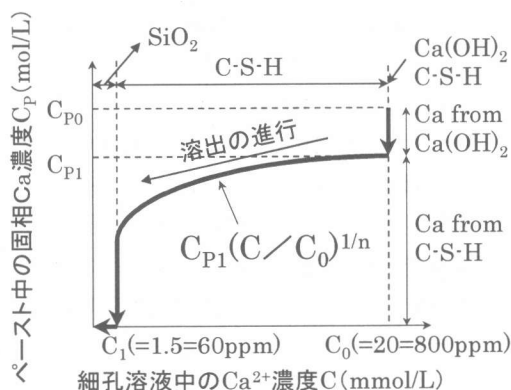
キーワード： セメント系材料、カルシウム、溶出、拡散、空隙、モデル

1. はじめに

極めて長い間水と接触するコンクリート構造物をより合理的に設計する際、圧縮強度や透水係数に及ぼす、溶出劣化の影響を定量的に評価することが重要となる。そこで、これまでにセメント系材料の溶出現象に関して実験的または解析的検討を行ってきた¹⁻⁵⁾。実験的検討においては4種類の促進溶出試験を実施し、溶出機構の把握、物性値の変化などを検討している。一方、実験の結果をふまえて、セメント系材料からのカルシウム（以下Ca）溶出解析プログラムを構築し、竣工後100年程度経た構造物⁶⁾あるいは促進試験結果の逆解析を経て溶出現象解析プログラムの高精度化を図ってきた。

これらの検討から、セメント系材料の長期間の溶出挙動を評価するには、各種の促進試験を反映した解析的な手法が最適であり、その精度および信頼性の向上が重要であると考えられる。今回、解析プログラムの信頼性向上を目的に、これまで実施してきた促進溶出試験の結果をふまえて、解析モデルの不確定

要素を抽出し、実験結果を基に不確定要素に用いる数値および数式の妥当性を論じるとともに、既存解析モデルの問題点の整理を行った。



図一1 Ca 固液平衡モデル

2. Ca 溶出解析プログラム

2.1 既存モデル

これまでに検討した解析プログラムは図一1に示す、Caの固液平衡モデルを基本とし、式(1)の質量保存則を満足するものとし、式(3)および式(4)に示す境界条件および初

*1 鹿島建設（株） 技術研究所 土木技術研究部 材料・施工グループ 研究員（正会員）

*2 東京工業大学 工学部 開発システム工学科 教授（正会員）

*3 東京工業大学 工学部 無機材料工学科 教授（正会員）

期条件において Ca^{2+} 溶出挙動を求めるものとした。また式 (2) に示すように固相からの Ca 溶出により空隙が増加するものとした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ex}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{1}{\theta} \frac{\partial C_p}{\partial t} - \frac{v}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$\theta = \theta_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}} (1 - V_c) (C_{P0} - C_p) \quad (2)$$

$$C(t, 0) = C_{out} \quad (3)$$

$$C(0, x) = C_0 \quad (4)$$

ここで C : 細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度 (mmol/L), t : 溶出開始後の経過時間 (sec), $D_{ex}(C)$: 細孔溶液中の拡散係数 (m^2/s), x : 表面からの深さ (mm), θ : 空隙比 (m^3/m^3), θ_0 : 初期空隙比 (m^3/m^3), C_p : ペースト中の固相 Ca 濃度 (mol/L), C_{P0} : ペースト中の初期固相 Ca 濃度 (mol/L), v : ダルシー流速 (m/s), M_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量 (74g/mol), d_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度 (g/L), V_c : セメントの容積比 (m^3/m^3 , $=1/(dc \times W/C + 1)$, dc : セメント比重, W/C : 水セメント比), C_{out} : 作用水中での Ca^{2+} 濃度 (mmol/L), C_0 : 細孔溶液中の初期 Ca^{2+} 濃度 (mmol/L) を表す。

2. 2 モデルの不確定要素

解析モデルにおいて不確定要素となっており、文献からの引用、又はパラメータ解析により決定している項目は以下の3項目である。

- ① Ca 濃度の固液平衡モデル (図-1)
- ② Ca^{2+} の拡散係数 (式 (1))
- ③ 空隙比の増加に関する式 (式 (2))

①に関しては原子力分野において多くの研究がなされており、本論文では既存のモデル図-1 を適用することとした。②については促進試験から得られた固相 Ca 濃度分布から、パラメータ解析による逆解析を行い、見かけの拡散係数を求めた。③の関係式はこれまで、実験的な検証がなされていないため、促進試験 (浸漬法) および実構造物の調査結果を基に検証した。

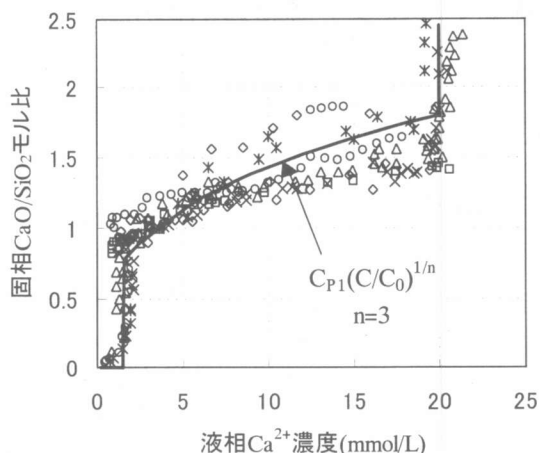


図-2 固液平衡関係 (実験値)

3. 解析モデルの検証

3. 1 固液平衡

図-1 に示した固液平衡モデルは、固相 Ca 濃度と液相 Ca 濃度が平衡に達する濃度関係を示したものである。すなわち、ある固相 Ca 濃度 C_p を持つペーストを長期間、水と接触させたとき、見かけ上 Ca^{2+} の移動がなくなる液相 Ca 濃度、 C を示すものである。

既往の実験によって得られた固液平衡関係を図-2 に示す⁷⁾。図-2 は、平衡に達した液相濃度と固相中の Ca/Si 比 (CaO/SiO₂ モル比) を測定した結果である。ここで、Si (シリカ) の溶出は極めて微量であり、固相中の Si 濃度は一定と仮定する。このとき Ca/Si 比は固相中の Ca 濃度変化を示し、図-1 の溶解平衡モデルが導かれる。また既往の研究では、溶出に関する乗率 n を 2~4 としている⁸⁾。本論文では、図-1 の固液平衡モデルを使用し、 $n=3$ で解析を実施することとした。さらに、図-2 より溶出初期の液相 Ca^{2+} 濃度は 20mmol/L (Ca^{2+} 飽和濃度) であり、また溶出終局段階の Ca/Si 比が急激に低下する変曲点の液相 Ca^{2+} 濃度は 1.5mmol/L であることが見て取れる。したがって本論文では、溶出初期 Ca^{2+} 濃度、固液平衡関係の変曲点における Ca^{2+} 濃度を 20mmol/L, 1.5mmol/L として解析した。

3. 2 拡散係数

(1) 拡散係数の推定方法

拡散係数を求める方法として三種の方法が考えられる。一つ目は、拡散セル法による手法で、塩化物イオンのコンクリート中の拡散係数を測定する要領にて、移動状況、移動量を直接的に測定し、見かけの拡散係数を測定する手法である。二つ目は解析プログラムを用いて実測データの逆解析から求める手法で、三つ目は Ca^{2+} の水中での理論的な拡散係数に、他の共存イオンの影響、移動距離に影響する経路の屈曲度などを考慮することで理論的に求める手法である。

拡散セル法では、含有塩化物の場合とは異なり、材料自体が大量に含有する Ca の溶解や吸着など、複雑な影響を受けることから、移動に関する情報を検出することが極めて困難である。また本論文では理論値から求める手法については今後の検討課題とし、逆解析で見かけの拡散係数を求める手法について検討を行った。

(2) 解析対象（浸漬試験結果）

逆解析の対象とするデータは浸漬試験²⁾、 $\text{W/C}=70\%$ 、セメント：細骨材重量比 $=1:2$ の普通ポルトランドセメント（以下 OPC）モルタル、材齢 12 ヶ月における供試体を選択した。

図-3 に示すように、40mm の立方体モルタル供試体を水中

から取り出し、ドライカットした供試体表面を 20°C 真空乾燥した後、EDS により固相中の Ca 濃度分布を測定した。その結果を図-4 に示す。固相 Ca 濃度は、表面近傍（深さ 1mm）で内部

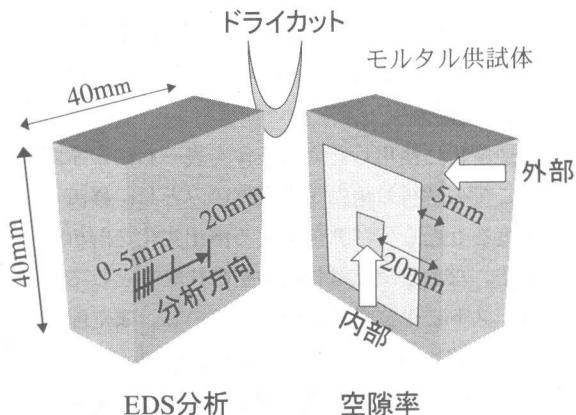


図-3 測定状況図

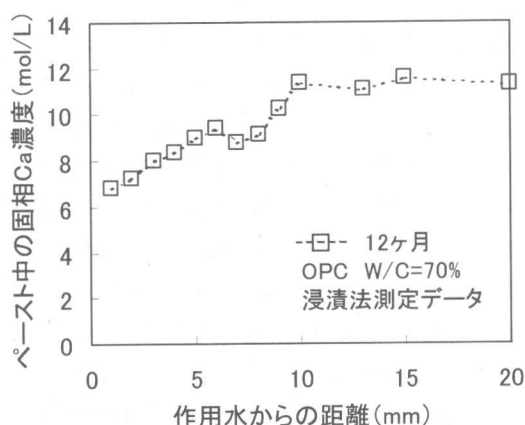


図-4 拡散係数の逆解析結果

表-1 逆解析入力条件

解析プログラム入力条件	記号	入力値	
		OPC $\text{W/C}=70\%$ 材齢12ヶ月	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度 (g/L)	d_{CH}	2230	文献値
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量	M_{CH}	74	理論値
ペースト中のセメントの容積比 (m^3/m^3)	V_c	0.312	$d_c=3.15$, $\text{W/C}=0.7$
ペーストの初期空隙比 (m^3/m^3)	θ_0	0.422	実測値換算 (内部)
細孔溶液中の初期 Ca 濃度 (mmol/L)	C_0	20	文献値
細孔溶液中の C-S-H 溶出後 Ca 濃度 (mmol/L)	C_1	1.5	文献値
内部拡散係数 1 (m^2/s , $C > C_1$)	D_{in}	2×10^{-10}	パラメータ
表面拡散係数 2 (m^2/s , $C < C_1$)	D_{out}	1×10^{-9}	パラメータ
固相中の初期 Ca 濃度 (mol/L)	C_{p0}	11.25	測定値
固相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出後 Ca 濃度 (mol/L)	C_{p1}	8.8	測定値
境界 Ca 濃度 (mmol/L)	C_{out}	0.175	測定値
固液平衡に関する乗率 (-)	n	3	文献値
ダルシー流速 (m/s)	ν	0	拡散律速

(20mm 付近) に対して材齢 12 ヶ月で 60% 程度まで低下した。また Ca 濃度の低下が生じている領域は 12 ヶ月で 9mm 程度となった。

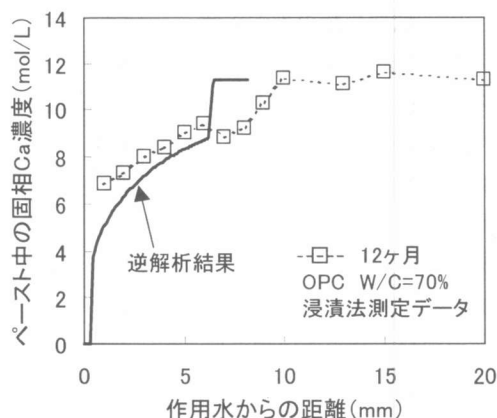
(3) 逆解析

逆解析に使用した入力条件を表—1 に示す。ここでの解析対象は Ca 濃度のみとし、移流速度を 0 として、拡散による溶出劣化を解析した。なお空隙比は骨材の空隙比を 0 としてペーストに単位量換算を行っている。また配合と空隙比測定結果、あるいは固相分析から、初期空隙比 θ_0 、固相中の初期 Ca 濃度 C_{P0} を決定した。 C_{Pl} は固相の化学分析から算出した。境界 Ca^{2+} 濃度は実験で測定した作用水の Ca^{2+} 濃度を用いた。また拡散係数については劣化層、健全層それぞれ異なる値を用いた。すなわち、 Ca^{2+} が残存する位置での拡散係数 (内部拡散係数) と Ca^{2+} が全て溶出して SiO_2 のみとなっている位置での拡散係数 (外部拡散係数) を用いる。 Ca^{2+} の移動は本来、周辺環境の Ca 濃度、空隙の屈曲度などの要因の関数として記述するのが望ましいが、ここでは単純化のために上述のように見かけの拡散係数を二値化している。他の条件は、配合、材料分析値、固相分析値あるいは理論値を参考に使用した。

図—5 に見かけの拡散係数についてパラメータ解析した結果を示す。図—4 に示した浸漬法の試験結果と最も相関が良くなるのは、内部拡散係数 $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、外部拡散係数 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合であった。この値は既往の研究⁹⁾ (内部: $5 \times 10^{-11} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 外部: $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)、および水溶液 (25℃) 中のイオン拡散係数 ($1 \sim 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) と比較しても妥当な値であることが分かる。

(4) 拡散係数に関する今後の課題

本論文では上述したように、ペースト中の拡散係数に内部、外部拡散係数の二種類を設けることで比較的精度の良い逆解析結果を得ることができた。しかしながら、実現象において生じる拡散係数の位置的推移は複雑であ



図—5 拡散係数の逆解析結果

り、環境温度、固相あるいは液相の Ca 濃度、または固相の空隙によって決定される係数であると考えられる。したがって、より詳細な解析のためには、拡散係数を求める要素モデルを構築する必要がある。

3. 3 空隙比推定式

(1) 空隙比推定式

これまでの検討において、式 (2) に示す様に、 Ca^{2+} の溶出に伴い硬化体中の空隙比が増加する要素モデルを構築した。空隙比の増加量は溶出した Ca^{2+} に相当する CH ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) の体積分によって決定され、その際の Ca^{2+} の起源の組成 (CH あるいは C-S-H (カルシウムシリケート水和物)) を問わないこととした⁸⁾。すなわち Ca^{2+} が溶出する際、溶解源の組成に係わらず、同一の比率で空隙が増加すると仮定したものである。

(2) 検証

本論文では、式 (2) で示した空隙比の増加を実験的に検証するために、浸漬法の材齢 6、12 ヶ月における空隙比の増加と固相中の Ca 濃度の関係を測定した。図—3 に示したように、空隙比の測定は、供試体をアセトンに浸漬させ水和を停止させた後、水銀圧入法によって行った。なお比較的溶出が進行していると推測される、供試体の深さ方向 5mm まで

の表面近傍を「外部」、健全部と推測される供試体中心付近、深さ方向に 20mm の部位を「内部」として測定した。あわせて固相 Ca 濃度を、供試体表面から 0～5mm までは 1mm 間隔、および中心部について EDS を用いて簡易定量測定を行った。これらのデータを用い、以下の方法で式 (2) の検証を行った。

試験による空隙比の増加量測定値と Ca^{2+} 溶出量から算出した理論的空隙増加量とを比較するために式 (2) よりから派生した下式を用いた。

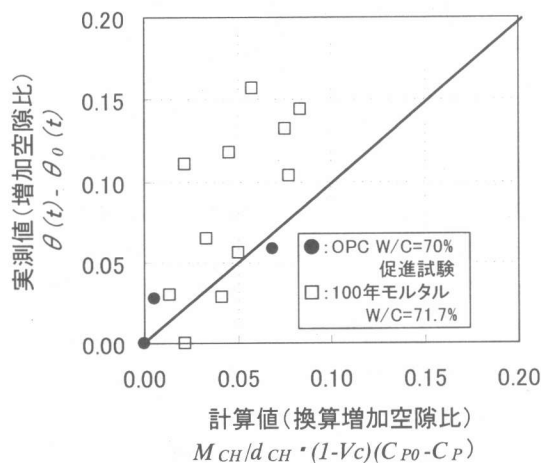
$$\theta(t) - \theta_0(t) = \frac{M_{CH}}{d_{CH}} (1 - V_c) (C_{P0} - C_P) \quad (2-1)$$

ここで、 $\theta(t)$: 材齢 t における空隙比、 $\theta_0(t)$: 材齢 t における内部の空隙比である。すなわち、溶出による空隙増加量をターゲットし、水和による空隙の減少を補正するために、材齢に伴う内部空隙比の変化を反映させたものである。

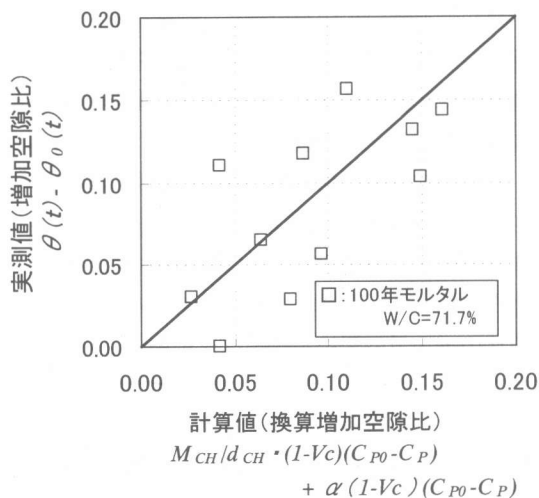
式 (2-1) の左辺に表す、実測した空隙比の増加量と、右辺に表す固相 Ca 濃度変化から計算した空隙比とを比較した結果を図—6 に示す。なお図—6 には、促進試験を代表して OPC W/C=70% の結果と、100 年間淡水と接触していたモルタル実構造物のデータ¹⁾を示す。

促進試験の結果に関しては、計算値と実測値の間に一次の相関があり、式 (2) の関係が現象を良く表現している。一方で、100 年経たモルタルに関しては計算値が実測値を下回る結果となった。式 (2) においては Ca^{2+} のみを溶出要因として算出しているため、 Ca^{2+} の溶出が卓越している促進試験の結果の相関は良好となった。しかしながら、溶出の進行程度の大きい 100 年モルタルについては、 Ca^{2+} 以外の他イオンの溶出の影響を考慮していないため、計算値が実測値を大きく下回る結果となったと考えられる。

一方で、図中には示さないが、W/C=40, 55% は空隙増加の実測値と Ca 溶出量からの算出



図—6 空隙比増加モデルの検証
【式 (2) Ca^{2+} のみによる算出】



図—7 空隙比増加モデルの検証
【式 (2-2) 補正結果】

値との間のばらつきが大きくなる結果となった。これは、W/C の小さい配合は、浸漬法における Ca^{2+} 溶出の進行領域が極めて小さいため、空隙測定において有意な差を検出できる範疇になかったものと推測される。

(3) 空隙比推定式の課題

Ca^{2+} の溶出のみを考慮し、セメント系材料に含まれる他イオンの影響を考慮していないことから生じる計算値と実測値との相違を解消するために、他イオンの溶出による空隙比

増加の影響を補正項として組み込んだ（右辺第三項）、式（2・2）を提案する。

$$\theta(t) = \theta_0(t) + \frac{M_{CH}}{d_{CH}}(1 - V_c)(C_{P0} - C_P) + \alpha(1 - V_c)(C_{P0} - C_P) \quad \text{式 (2・2)}$$

ここで、 α は他イオンの溶出による影響度を示す係数である。すなわち $C_{P0} - C_P$ （Ca 溶出による空隙比の増加）を劣化程度の代表指標として、その関数によって他イオンの溶出による空隙比増加の影響を表現しようと試みるものである。

α を理論的に求めることは困難であるため、ここでは実験結果との比較によって決定した。図-6の100年モルタルの結果について上述の補正を試みると、 α が0.03の時に計算値と実測値が最も良い相関を示した。結果を図-7に示す。実測値と計算値の関係において図-6で観察された計算における過小評価の影響が緩和されていることがわかる。

実現象では、Caが残存する層ではC-S-HからのSiO₂の溶出はほとんどなくCa溶出が十分進行した段階でSiO₂の溶出が卓越するなど、Caの溶出量と他物質の溶出による空隙比の増加量の関係が単純な比例関係とはならないことが予測される。今後、データの蓄積によってこれらの影響を考慮できるように補正し、空隙比推定式の精度・信頼性を高めてゆく予定である。

4. まとめ

溶出解析プログラムの最適化を目的に、逆解析による見かけの拡散係数の抽出と空隙に関する要素モデルを実験データより検証した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ①促進試験の結果に基づいて、逆解析から得た見かけの拡散係数は内部： $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、外部： $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ であった（W/C=70%）。
- ②今後、より詳細な解析を行うために拡散係数は、Ca濃度あるいは空隙量、形状などの関数によって表現する必要がある。

③Ca²⁺溶出量と空隙比の増加量を関係させた式（2）は、Ca²⁺溶出程度が小さい範囲においては比較的良く実現象を模擬していることが検証された。

④溶出が進行し、SiなどCa²⁺以外の物質の溶出が卓越した場合を想定した関係式を提案し、検証を行った。

謝 辞

本論文を執筆するに際して、東京工業大学 坂井助教授、宮里助手、帝京科学大学 浅賀教授、新潟大学 久田助教授のご指導を頂いた。各位に紙面を借りて感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 横関、渡邊、古澤、大即：長期間水と接したセメント系材料のカルシウム溶出に関する解析的評価モデル、JCI 年次論文報告集 Vol. 21, pp 961-966, 1999
- 2) 渡邊、横関、小関、大門：水中へのセメント系材料のカルシウム溶出に関する実験的評価、JCI 年次論文報告集 Vol. 21, 967-972, 1999
- 3) 久田、大井、横関、小関：モルタルからのカルシウムイオンの溶出に及ぼす材料と配合の影響、JCI 年次論文報告集 Vol. 21, pp 955-960, 1999
- 4) 横関、古澤、渡邊、大門、大即、久田：カルシウムの溶出に起因するコンクリートの劣化に関する解析評価モデルの適用性、土木学会年次学術講演会講演概要集第V部門, pp74-75, 1999
- 5) 渡邊、横関、小関、大門：実証的手段によるセメント系材料のCa²⁺溶出挙動の検討、土木学会年次学術講演会講演概要集第V部門, pp72-73, 1999
- 6) 横関、中曽根、柿崎、渡邊：100年以上経過した地下コンクリート構造物の耐久性について、JCI 年次論文報告集 Vol. 20, pp251-256, 1998
- 7) U. Berner: A Thermodynamic Description of the Evolution of Pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement, PSI Bericht Nr.62, 1990
- 8) Buil, M. et al.: A Model of the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, 2nd Vol., STP1123, ASTM, pp.227-241, 1992
- 9) K. YOKOZEKI: Numerical model to predict the leaching calcium from cement based materials in water International Symposium RILEM/CIB/ISO on Integrated Life-Cycle Design of Materials and Structures, Finland, (投稿中)