

論文 コンクリートの空隙構造を用いたカルシウム拡散に関する検討

人見 尚^{*1}・竹田 宣典^{*2}・入矢 桂史郎^{*3}

要旨: コンクリートからのカルシウム溶脱の解析精度向上を目的として, X線CTより求めたモルタルの微細空隙構造を用いて拡散解析を行い, モルタル中のカルシウム実効拡散係数を求めた。求めた拡散係数は, 既往の研究と比較して標準養生の部分においてオーダーで一致し, 溶脱を受けた部分で小さい結果となった。

キーワード: カルシウム溶脱, 拡散係数, X線CT, 空隙構造, 格子ボルツマン法

1. はじめに

コンクリートは, 水, セメント, 細骨材および粗骨材を練り混ぜて作られる。セメントが水和してできるセメント硬化体には微細な空隙が存在し, これらは連続空隙を形成していることが知られている。コンクリートの劣化は, この空隙を経路として進入・拡散したイオンの作用による化学変化によって発生・進行すると考えられている¹⁾。化学劣化の多くが数年単位で進行するゆっくりとした現象であり, 実験によって化学劣化の実情を調べる研究²⁾もなされている。しかしながら百年以上の長期の予測や評価の場合には, 実験結果を得るまでに極めて長期の期間を要するため, シミュレーションが不可欠となる。シミュレーションで扱われるイオンの挙動は拡散方程式で記述されている。特にコンクリートよりカルシウムを失う溶脱はシミュレーションによる検討⁴⁾がなされている。

イオンの進入や溶脱程度を予測するには, イオンの拡散係数が必要であり, これを精度良く求めるには拡散の媒質であるセメント水和相の空隙構造を把握することが必要である。筆者らは, 高輝度光科学研究センターにおいて高分解能 X線CTを用いて, 空隙の直接観察やその連続性などの性質に関する検討^{5,6)}を行ってきた。これらは空隙の実際の 3次元形状, 分散および連続性や独立性の分類を可能にした。本報告で

は, モルタル試料の X線CTによる空隙データを求め, 空隙データ中のカルシウムイオンの拡散解析を通じて, イオン拡散の過程や, 空隙データからのカルシウム実効拡散係数の算出について述べる。

2. カルシウム実効拡散係数の重要性

常時水に接するコンクリートは, 長期間の間にセメント水和相部分よりカルシウム溶出させ粗化することが知られている⁴⁾。この現象は溶脱と呼ばれ, 式(1)に示すようなカルシウム濃度 C に関する拡散方程式を用いることで数値シミュレーションが可能である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} + R \quad (1)$$

ここで, t は時刻, x は座標, D はコンクリート中のカルシウム実効拡散係数, U は移流速度および R は溶脱に伴うカルシウムの溶出に関する項を表す。式(1)の右辺第一項は, カルシウムの拡散を示し, 第二項は, 移流による影響, 第三項はセメント水和相部分からの溶解を示している。すなわち, 拡散, 移流および溶解はそれぞれ別に扱われ, 第一項では溶解の影響を含まないカルシウムの拡散係数が必要である。

これまで溶脱解析に用いられたカルシウムの拡散係数は, モルタル試料の浸漬試験の結果に基づいており溶解の影響や誤差を含んでいるも

*1 (株)大林組 技術研究所 土木材料研究室 副主査 博士(工学) (正会員)

*2 (株)大林組 技術研究所 土木材料研究室 グループ長 博士(工学) (正会員)

*3 (株)大林組 技術研究所 土木材料研究室 室長 博士(工学) (正会員)

のと推定される。場所により溶解の程度が異なる本解析では拡散と溶解を分けて検討することが必要である。溶解の影響を排除した拡散係数の実験的な測定は困難であるため、この拡散係数を求めることが、溶脱解析の精度向上に必要である。本研究では、その方法のひとつとして、空隙構造を3次元的にモデル化し、コンクリートの拡散経路を直接扱う方法を検討した。

3. 拡散係数算出の手順

拡散係数算出の手順として、まずX線CT撮影により、モルタル内部の断面図の電子イメージに変換する。これら電子イメージの領域は広く、周囲の空気部分も含んでいるため、図の赤線で囲んだ水和相部分の一部を取出す。像の輝度分布にしきい値を設け、2値化することで空隙と水和相部分を区別する。

空隙の部分と水和相の部分でそれぞれ異なるカルシウムの拡散係数を後述する方法で設定する。これらの値を用いて、空隙データ中のカルシウムの拡散解析を行う。得られたカルシウム濃度分布を単一の拡散係数へのフィッティングで、モルタル試料の見掛けの拡散係数を得る。

4. CT撮影によるモルタル微細組織の把握

4.1 X線CT

試料は、普通ポルトランドセメントに $200\mu\text{m}$ 以下の粒径の細骨材を加えたW/C 0.5およびS/C 0.5のモルタルである。X線CT観察では、試料を 1mm 以下の粒状に調整したものを用いた。試料寸法は、X線写真の撮影に用いるCCDカメラの画素や画素寸法で 1mm 以下と定まる。得られた像は構成材料の違いによるX線の吸収度合いでコントラストがついている。試料内部の空隙は、像を2値化することで得られる。そのしきい値は、鈹物に関しての中野らの成果⁷⁾に基づき、断面図の輝度分布を調べ、水和相の作るピークの空気側の半値と定めている。得られた像の画素寸法が $0.5\mu\text{m}$ であるため、得られる空隙は $0.5\mu\text{m}$ 以上の径を持つものに限られる。それ以下

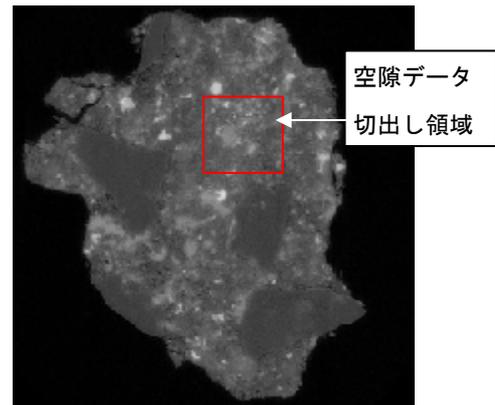


図-1: 標準モルタルの断面

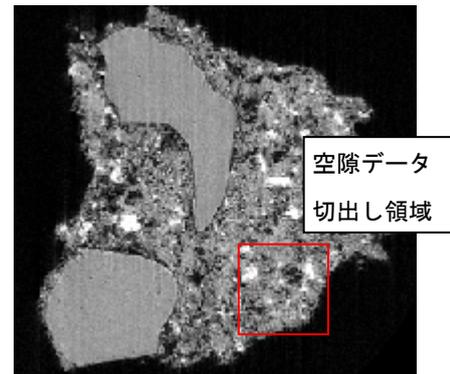


図-2 溶脱モルタルの断面

の径の空隙はセメント水和相部分に均質に分散していると考え、それらを含めたモルタル部分の拡散係数を設定した。

4.2 試料の観察

試料の材齢は、観察時に200日であった。試料の一部は、試験体打設後28日の標準養生を経て、100日間の電気化学的手法で劣化を促進する試験⁸⁾により人工的に溶脱させた。溶脱程度は、EPMAによるとカルシウム-シリカ(以下、Ca/Si)モル比が1.2程度で、標準試料は同比が3.0程度であった。以下標準養生の試料を標準試料、溶脱させた試料を溶脱試料と呼ぶ。図-1に標準試料の、図-2に溶脱試料のX線CT断面図を示す。周囲の黒い画素の部分は空気を表し、白い色調になるにつれて物質の密度が高い傾向を表している。骨材には様々な材種があり、断面図でも水和相に比べ明るいものや暗いものがある。

立体的な空隙は、2値化した断面の一部を積層して得られる。空隙の抽出や図の作成および空隙率の算出には中野らの作成したソフトウェア

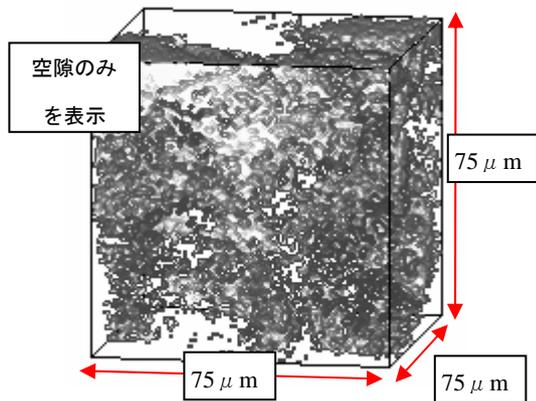


図-3 標準モルタルの立体空隙

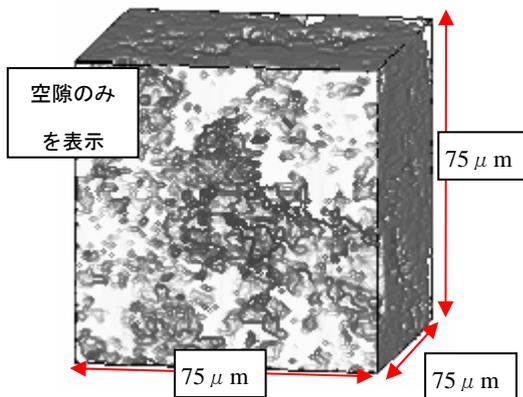


図-4 溶脱モルタルの立体空隙

表-1 空隙の分類

| | 総空隙率 (%) | 独立空隙率 (%) | 連続空隙率 (%) |
|------|----------|-----------|-----------|
| 標準試料 | 4.7 | 2.0 | 2.7 |
| 溶脱試料 | 55.9 | 0.1 | 55.8 |

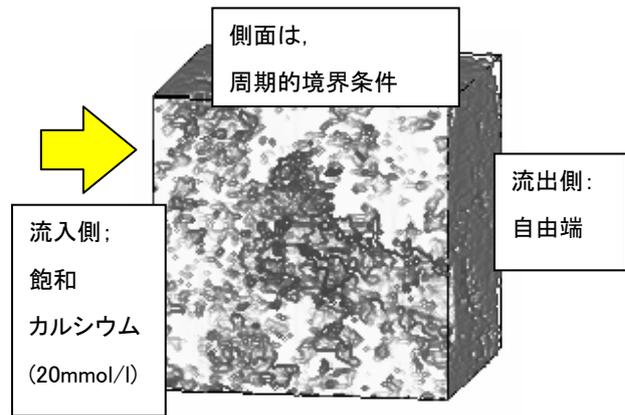


図-5 解析模式図

てカルシウムの拡散解析を行った。拡散に注目するため溶脱現象は考慮していない。

5.1 格子ボルツマン法

解析には格子ボルツマン法(Lattice Boltzmann Method:LBM)を用いた⁷⁾。LBMには、格子のとり方や密度の方向による分解法でさまざまなモデルが存在する。本報告では3次元立方格子で第2近接格子点までの方向に密度を分解する3D15Vモデルを用いた。

5.2 カルシウム拡散解析

標準試料と溶脱試料の立体空隙のデータを用いてカルシウムの拡散解析を行った。解析は図-5に示す模式図のように面の一つが飽和濃度のカルシウム溶液に接しており流入面とし、空隙は飽和しているとし、側面は計算領域のコピーを配し無限平板を模擬できる、周期的境界条件を課し、流出面は自由端とした。

拡散係数は、空隙部分と水和相部分にそれぞれ異なる値を与えた。X線CTでは0.5 μm以上の径の空隙を取出せるが、それ以下の径の空隙は物質としてしまう。空隙の立体データで物質部分と判定された部分でも、小さな径の空隙の存在によりカルシウムの拡散係数を持つとした。

⁹⁾を用いた。取出したのは水和相部分で、150×150×150ピクセル、実寸では75×75×75 μm立方の領域で、図-1および図-2の赤線で囲んだ領域である。この領域を積層したものを以降空隙モデルとする。図-3に標準試料、図-4に溶脱試料の空隙モデルの立体空隙図を示す。ここでは、空隙を白色で、水和相部分を透明で表示している。図-3と図-4より、溶脱試料は標準試料に比べ空隙を多く含んでいることがわかる。

空隙に対し解析的に求めた総空隙率とその内訳を表-1に示す。連続空隙とは、図の上端に存在する空隙が図の下端にまで連続しているもの、独立空隙はそれ以外の空隙とした。標準試料では、ほぼ同量であるが、溶脱試料ではほとんどの空隙が連続している。

5. 微細組織中の拡散解析

モルタル中のカルシウム拡散挙動を調べるために、前章で求めた立体空隙データをもとにし

本報告では、標準試料と溶脱試料の両方で、空隙部分のカルシウムの拡散係数を $1.0 \times 10^{-10} [\text{m}^2/\text{s}]$ と定めた。この値は、無限希釈中のカルシウム拡散係数¹⁾である $6.7 \times 10^{-8} [\text{m}^2/\text{s}]$ を参考に、その他イオンの存在や毛細管抵抗などが加味して小さくなると考えて設定した。水和相部分の拡散係数は、 $1.0 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ と定めた。

5.3 平均化モデル

本報では、得られた断面図のピクセル数が膨大であるため、空隙モデルに平均操作を施し、格子点数を縮小したモデルを解析に用いた。

平均化したのは3ピクセル立方の領域である。これにより、格子点数の大幅な軽減が可能になる。また、大幅に拡散係数の異なる媒質での拡散解析は、計算が不安定になるが、平均化することによって拡散係数を‘ぼかす’作業を行い、解析不安定性の懸念を軽減した。事前の感度解析により、縮小後の各格子点の拡散係数は式(8)で与えられるとした。

$$D = D_{\max} + (D_{\max} - D_{\min}) \cdot (N^3 - n)^2 / N^3 \quad (8)$$

ここで、D は拡散係数、Dmax は空隙の拡散係数、Dmin は水和相の拡散係数、N は平均化したピクセルの一辺の個数、n は平均化した領域の水和相に属する格子点の数である。

5.4 解析結果

実時間にして 1.8 秒に相当する拡散解析を行った。解析条件を表-2 に示す。解析時間は拡散カルシウムが反対側の端部に到達する時間として定めた。標準試料の解析結果を図-6 に、溶脱試料解析結果を図-7 に示す。進入の程度を表すために、濃度の等値面の一部を白色で例として示す。カルシウムは、空隙の多い部分に沿って不均質に侵入していく結果となっている。空隙の大きい溶脱試料で深くまでカルシウムが進入している。図-3 および図-4 に示したように、空隙は大変に複雑な形状をしており、これらを工学的に細孔で表現するときのパラメータである収斂度や屈曲度を空隙から検討することは困難である。対象とするイオンの拡散解析を行い、

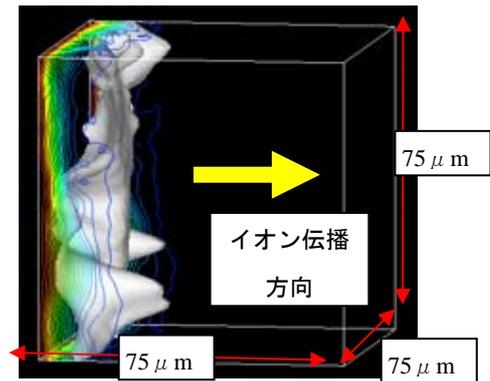


図-6 標準モルタルのカルシウム濃度

空隙データ中のイオン濃度の高い部分の形状を詳細に分析することで、これらパラメータの定

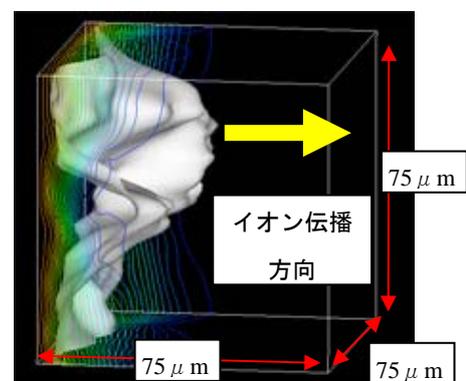


図-7 溶脱モルタルのカルシウム濃度

表-2 解析条件

| | |
|-----------|---|
| 解析の規模 | 75[μm ³]立方 |
| ステップ数 | 12000 |
| 時間刻み | $1.5 \times 10^{-4} [\text{s}]$ |
| 拡散係数(空隙) | $1.0 \times 10^{-10} [\text{m}^2/\text{s}]$ |
| 拡散係数(水和相) | $1.0 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ |

量的な評価につながると考えられる。

6. 実効拡散係数の算出と評価

6.1 実効拡散係数の算出

コンクリート溶脱解析に用いる拡散係数は、水和相組織や骨材を均質化して均質媒体と扱った場合の値である。X線CTのデータの結果からの拡散係数の算出を試みた。図-6や図-7の結果が示すように、カルシウムは不均質に進入しているので、深さ方向に平行な面でも、その濃度は不均質になる。これらの実効拡散係数を考える場合、同じ規模の領域に均質媒体を仮定し、

相対面で同様な濃度を形成する拡散係数を探することとした。

このため、深さ方向をパラメータと考え、深さ方向に鉛直な面でのカルシウム濃度を平均化した。この平均化したカルシウム濃度分布に対し、濃度分布がより一致する拡散係数を均一な拡散係数を与えた解析のパラメータスタディにより、求めた。図-8 に、標準試料の平均化したカルシウム濃度分布と、拡散係数を $2.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ の結果を併せて示す。ほぼ一致した結果を得ている。同様に、図-9 に溶脱試料の平均化したカルシウム濃度分布と、同様にパラメータスタディによって求めた拡散係数を $1.0 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$ の結果を併せて示す。こちらも、ほぼ同様に一致した結果となった。溶脱はセメント水和物のうち Ca のみを失う現象である。溶脱程度は Ca/Si モル比で表されることが多い。Ca/Si モル比に対する溶解の影響を除いた拡散係数を表-3 に示す。

6.2 算出した実効拡散係数の評価

得られた標準部と溶脱部のコンクリート中のカルシウム実効拡散係数に関し、既存の研究例を参照し、その妥当性を検証した。対象としたのは、斉藤³⁾、Buil¹²⁾、半井ら¹³⁾、らの報告である。これらを表-4 にまとめた。溶脱解析に取り組んだ例は、その他横関ら¹⁴⁾があるが、Einstein の関係式に基づいた基本拡散係数に、コンクリート中の水和相の体積割合や骨材割合を加味した関数をカルシウム拡散係数として扱っているため、明確な値は不明であった。

標準部分の拡散係数は、オーダーとしては一致した値となった。溶脱部の拡散係数は様々な値となっているが、本報告で求めた値が最も小さい結果となった。モルタルの結果やコンクリートの結果を比較していることもあるが、空隙部で仮定した値が小さいためと思われる、この値の設定方法に関しては再検証が必要と考える。試験体のサンプリング位置の精密化をはかり、EPMA から得られる Ca/Si モル比やその他の物性値との対応をつけた上で、溶脱程度の定量化も

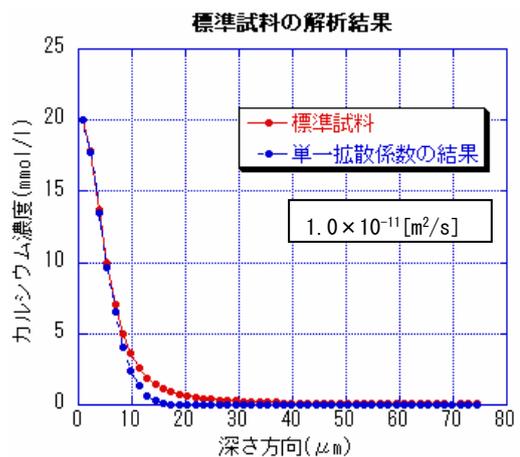


図-8 標準モルタルの平均化カルシウム濃度

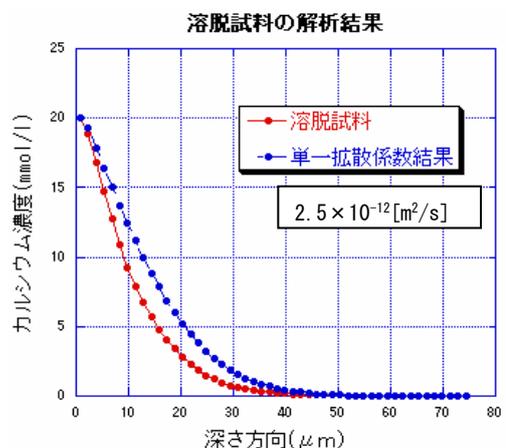


図-9 溶脱モルタルの平均化カルシウム濃度

表-3 Ca/Si モル比との関係

| Ca/Si モル比 | 拡散係数 |
|-----------|---|
| 約 1.2 | $10 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ |
| 約 3.0 | $2.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ |

表-4 拡散係数の一覧

| 著者名 | 拡散係数($\times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$) | |
|---------------------|---|-------|
| | 標準 | 変質 |
| 斉藤 ³⁾ | 1 | 170 |
| Buil ¹²⁾ | 5 | 1000 |
| 半井 ¹³⁾ | 10 | 約 700 |
| 本報告 | 2.5 | 10 |

必要と考える。

7. まとめ

X線CT撮影より得られた空隙データを用いて、カルシウムの拡散係数を求めた。結果を以下にまとめる。

- 1) X線CTのデータより、モルタルにおける拡散係数は、溶脱部で $1.0 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、変質を受けていない標準部で $2.5 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$ と求められた。
- 2) 本報告で得られた拡散係数は、既往の研究よりも小さな値となった。
- 3) 拡散係数を空隙と物質部分に個別に設定することでモルタルのカルシウムの拡散を解析できることを示した。
- 4) 試料をきめ細かく採取することで、Ca/Siモル比などのモルタルの物性値と拡散係数との対応が可能になる。

本研究は、高輝度光科学研究センターの課題研究によってビームライン BL20XU で得られた成果に基づき纏められたものです。また、LBMに関する指導を信州大学工学部吉野助教授に頂きました。ここに銘記し謝意を表します。

参考文献

- 1) Berner U.R.: Evolution of Pore Water Chemistry During Degradation of Cement in a Radioactive Waste Repository Environment, Waste Management, Vol.12, pp.201-219, 1992.
- 2) 広永道彦：放射性廃棄物処分の将来展望とコンクリート技術，コンクリート工学，Vol.37, No.3, pp.3-10, 1999
- 3) 斉藤裕司，辻幸和，片岡浩人：セメント水和生成物の溶解に伴う変質予測のモデル化，コンクリート工学論文集，Vol.1, No.1, pp.51-59, 2000.1
- 4) 人見尚，三田芳幸，斉藤裕司，竹田宣典：SPring-8におけるX線CT像によるモルタル微細構造の観察，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, pp.645-650.2004.7
- 5) 人見尚，三田芳幸，竹田宣典：高輝度X線CTを用いたコンクリートのカルシウム溶脱の評価，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，Vol.5, pp.223-228, 2005.10
- 6) Landis E.N., Petrell A.L., Nagy E.N.: Examination of pore structure using three-dimensional image analysis of microtomographic data, Concrete Science and engineering, Vol.2, pp.162-169, 2000.12
- 7) Nakashima Y. et al: Three-dimensional Diffusion of Non-sorbing Species in Porous Sandstone: Computer Simulation Based on X-ray Microtomography Using Synchrotron Radiation, J.Cont. Hyd., 74, pp.253-264, 2004.
- 8) 田島孝敏ほか：電気化学的促進手法によるコンクリートのCa溶出に伴う劣化予測、コンクリート工学論文報告集、Vol.19、pp.967-972(1997)
- 9) 中野司，土山明，上杉健太郎，上相真之，篠原邦夫（2006）"Slice" -Softwares for basic 3-D analysis-, Slice Home Page (web), <http://www-bl20.spring8.or.jp/slice/>, 財団法人高輝度光科学研究センター.
- 10) Inamuro, T., Yoshino, M., Inoue, H., Mizno, R., Ogino, F.: A Lattice Boltzmann Method for a Binary Miscible Fluid Mixture and Its Application to a Heat-transfer Problem, J. Comp. Phys., Vol.179, pp.1-15, 2002
- 11) 人見尚，竹田宣典，入矢桂史郎：格子ボルツマン法(LBM)を用いたコンクリートの溶脱解析，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.23, No.2, pp.817-822, 2005
- 12) Buil M., Revertegat E., Oliver J.: A Model to the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, Vol.2, STP1123, pp.227-241, 1992
- 13) 半井健一郎，石田哲也，臼井達哉，前川宏一，セメント硬化体空隙組織の形成および劣化との連成によるカルシウム溶脱解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.1, pp.715-720.2005.7
- 14) 横関康祐：コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性に関する研究，博士論文，2001