セメント系多孔体の水和組織形成とイオン平衡 を考慮した強相関カルシウム溶脱連成解析

半井健一郎¹・石田哲也²・前川宏一³・中根理史⁴

¹正会員 博士(工学) 東京大学大学院助手 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)

E-mail:nakara@civil.t.u-tokyo.ac.jp

²正会員 博士(工学) 東京大学大学院助教授 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)

³正会員 工学博士 東京大学大学院教授 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)

⁴修士(工学) 野村総合研究所 (〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2-1)

本研究は、セメント硬化体からのカルシウム溶脱による長期的な変質劣化を、時空間で追跡可能な数値解析システムの確立を目指したものである。温度、水和進行、細孔組織形成、細孔内塩化物イオン濃度の各状態量とカルシウムの固液相平衡を強相関関係に結び、時々刻々と変化する水和生成物量・空隙構造・水分および塩化物イオンの移動を統括する熱力学連成解析システムと統合した。これにより、カルシウム溶脱解析の適用範囲を拡張することが可能になった。浸漬試験結果との比較によりモデルの適用性を定量的に検討するとともに、温度変動、塩化物イオン侵入、混和材料の混入に伴う溶脱特性の変化、溶脱と再水和の連成について分析を行い、各種要因を考慮したカルシウム溶脱解析が可能であることを示した。

Key Words : durability, leaching, calcium, mass transport, chemical equilibrium, multi-scale

1. 序論

コンクリートが供用環境に存在する水と接触することで、カルシウム等のイオンがセメント硬化体から溶解して外部へ移動し組織が粗になる劣化現象は、1920年代の報告以来、古くから認識されてきた¹⁾。しかし、中性化や塩害、化学的侵食などの劣化現象と比較して進行速度が遅いため、一般構造物の供用期間中に問題が顕在化することは稀であった。ダムや水道施設など、劣化を促進させる硬度の低い軟水や流動状態にある水と常時接触していたコンクリート構造物などで、イオン溶脱に関する劣化事例が報告されている^{2)~4)}。供用後100年で100mm近くの深さまで変質が進んでいる事例²⁾もあるが、構造物の安定性を失うまでには至らず、一般の構造物の耐久性照査では、カルシウムの溶脱に伴う劣化の検討は省略できる。

近年、放射性廃棄物の地層処分において、廃棄物の固化やバリア材としてのコンクリートの使用が検討されている⁵⁾。半減期の長い物質が含まれるために、数千年という長期間にわたる安定性が要求される。このような超長期の現象を促進試験や環境暴露実験から性能評価を行うのみならず、数値解析手法

による評価との組み合わせが有力となる⁶⁾。

これまでに、多くのモデル^{7)~9)}が提案されている。溶脱現象は、水和物の細孔溶液への溶解と細孔溶液内のイオンの移動から説明されている⁶⁾。水和物の溶解に関するモデルには、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-Hゲル)の組成の変化を仮定して系内の複数イオンからなる熱力学平衡を解く手法と、実験から得られたカルシウムの固相と液相間の平衡関係から解く手法が提案されている⁶⁾。移動に関しては、濃度拡散のほか、移流や電位勾配を考慮したモデルが提案されている⁶⁾。現在は、構築されたそれぞれのモデルの検証とともに、実際の放射性廃棄物処分施設建設のための材料設計に向け、水セメント比や混和材の選定、配合の影響などに関する具体的な検討が、数値解析手法を用いて行われつつある。

一方、セメント改良土¹⁰⁾では一般に、実質的な水セメント比が高く、セメント硬化体は粗い空隙を多数有するために、溶脱による劣化速度がコンクリートよりも速くなることは容易に予想される。事実、浸漬試験によって強度が低下する領域が、1年という短期間で暴露面から15mmの深さに到達するとの報告もある¹¹⁾。六価クロムの溶出についても、コンクリートよりも単位セメント量が少ないセメント改

良土に対して、事前の溶出試験が義務付けられている¹²⁾。セメント改良土が登場して30年が経過した現在、実構造物において溶脱による劣化が問題となった事例報告は著者らの知る範囲では無く、強度増加の報告¹³⁾が中心である。しかし、長期間にわたる品質を考える場合、現時点での知見を動員した定量的な寿命推定を持つことが求められる。コンクリートを対象として開発された数値解析手法を転用した検討¹⁴⁾も行われているが、改良土固有の特性についての検討が急務である。地下水中に溶解している他イオンの存在も、溶脱解析で考慮しなければならない項目である。カルシウム溶脱解析の適用範囲を拡げることが必要なのである。

本研究の目的は、コンクリートを対象としたセメント硬化体からのカルシウム溶脱現象について、微視的機構に基づく考察から、カルシウムの固液平衡およびイオンの移動現象に関するモデルを構築することにある。時々刻々と変化する水和物生成量・細孔空隙構造・空間的に分布する水分との連成を考慮することで、任意の配合条件・環境条件に対して適用可能な、カルシウム溶脱解析法の構築を目指すものである(図-1)。さらに、将来的には、自然地盤とセメント改良土まで、材料の適用範囲を拡張可能なものとすることを念頭に置いた。

2. カルシウム溶脱現象に関するモデル化

(1) 熱力学連成解析システム

セメント硬化体からのカルシウムの溶脱は、コンクリートの水和反応と空隙構造の形成、内部空隙の含水状態に強く依存する事象である(図-2)。これらコンクリートの材料特性と状態量は、材齢と共に変動し、相互に影響を及ぼし合う物理化学事象である。任意の配合と環境条件に対して、若材齢コンクリートにおける水和組織の形成過程と、その後数年から数十年のオーダーで進行する過渡応答を時空間でシミュレーションすることを目的とし、熱力学連成解析システムDuCOMの開発が行われている¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。若材齢コンクリートの成長過程は、水和反応・空隙構造形成・水分移動の基本モデル¹⁵⁾により、相互の連関を考慮して計算される。材料の劣化・変質については、塩化物イオンの移動と固定、炭酸化反応、鉄筋腐食反応についてモデルの拡張展開^{16),17)}が行われている。本稿の対象となるカルシウム溶脱現象のモデル化を、既存の熱力学連成システムへ組み込むこととする(図-1, 2)。すなわち、溶脱解析で必要となる水和生成物量や空隙構造等の材料特性は試験・実験によらず、若材齢の材料形成を支配する各熱力学モデルから計算によって求め、物質移動・相平衡・物理化学反応の各現象は、それぞれ微視的な

図-1 固体の形成および劣化現象を追跡する熱力学連成解析システム

図-2 熱力学連成解析システムにおけるカルシウム溶脱モデルと相互連関

機構に基づき定式化を行う方法論を採用するものである。

解析計算は、図-1に示すように、コンクリートの使用材料、配合、養生条件、環境条件を入力することに始まる。まず、複合水和発熱モデルにより、温度および鉱物ごとの水和度が微小時間増分に対して算出される。次に、水和モデルから得られたセメント鉱物ごとの水和度と化学的結合水量の増分から、空隙構造形成モデルによってセメント硬化体の幾何学構造が逐次、統計的に求められる。得られた空隙構造は水分保持・移動モデルに取り込まれ、空隙内の相対湿度と水分の空間分布が算出される。析出可能な空間に存在する水分の量を用いて、水和速度が決定され順次、同様のサイクルが収束を得るまで繰り返される。

以上3つの基本モデルにより、コンクリートの固体形成過程が計算される。塩化物イオン移動モデルでは、基本モデルから算出された空隙構造、水分分布・移動ベクトルに基づき、コンクリート中の自由塩化物イオンおよび固定塩化物量の分布が求められる。これらの状態量とカルシウム溶脱との間に成立する熱力学的連成を、連成解析システム中で陽に考

慮することが本研究の特徴である。カルシウム溶脱モデルでは、前述の水和生成物量、空隙構造、水分分布・移動ベクトル、そして塩化物イオン移動モデルからは自由塩化物イオン濃度についての計算結果を取り込み、カルシウムイオンの化学平衡と移流・拡散移動の計算を行う。各モデルからカルシウム溶脱モデルに与えられる状態量は時々刻々と変化することから、溶脱モデルの定式化には、これら状態量の過渡的变化に対応できる形式であることが求められる。

(2) カルシウムに関する質量保存則

一般に、運動量、エネルギー、物質の流れを取り扱う場合には、保存則に基づく収支計算が基礎となる。ここでは、コンクリート中のカルシウムに関する支配方程式として、Gérardらの研究⁷⁾を参考に、系内の細孔溶液中のカルシウムイオンおよび固相のカルシウム、すなわち系内の総カルシウム(元素)量(物質量)に関して、以下の質量保存則、式(1)を適用した。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \cdot S \cdot C_{ion}) + \frac{\partial C_{solid}}{\partial t} - \text{div} J_{ion} = 0 \quad (1)$$

ここで、 ϕ ：空隙率[m³/m³]、 S ：空隙の飽和度、 C_{ion} ：液相中のカルシウムイオンのモル濃度(以下、液相カルシウムイオン濃度と記す)[mmol/m³]、 C_{solid} ：単位コンクリート体積あたりの固相中のカルシウムの物質質量(以下、固相カルシウム量と記す)[mmol/m³]、 J_{ion} ：イオンの流束[mmol/m²・s]である。いずれもコンクリートに含まれるセメントペースト中の存在量を対象としている。第一項と第二項はそれぞれ、単位時間、単位体積当りに存在する液相中のカルシウム物質質量および固相中のカルシウムの物質質量の増減分を表す。液相カルシウムイオン濃度と固相カルシウム量の関係は、後述する固液平衡モデルによって与えられ、固相から液相への溶解あるいは液相から固相へ沈殿という両方向の相変化が、状態の変化に応じて表現される。第三項は、系内への流入あるいは外部への流出の総量を表す移動項である。

固相中のカルシウム量は未水とセメント中のカルシウムと水和生成物中のカルシウムの総和で定義される。この点に本研究で式(1)を採用した理由がある。本研究では、未水とセメントを固体中に含み、かつ再水と自己治癒が期待できる低水セメント比をも対象とするからである。

解析対象領域の境界面を出入りする流束については、次式(2)で表現することとした。

$$q_S^{Ca} = -h_{Ca}(C_{ion} - C_{ion,s}) \quad (2)$$

ここで、 q_S^{Ca} ：解析領域の内側から外側に向けて単位境界面を通過するカルシウムイオンの流束[mmol/m²・s]、 h_{Ca} ：カルシウムイオン境界伝達係数[m/s]、 $C_{ion,s}$ ：境界における外部カルシウムイオン濃度[mmol/L]である。カルシウムイオン境界伝達係数は、塩化物イオンの値¹⁶⁾と同じ 1.0×10^{-3} [m/s]を用いることとした。

以上の式を時空間で解くことで、各時間、各場所の細孔溶液中のカルシウム濃度および固相カルシウム量が求まる。有限要素法を用いて式(1)の偏微分方程式を解く際に、空間の離散化にはガラーキン法を、時間差分にはWilsonの θ 法を適用した。ポアソン型方程式の解の安定条件を満たすように要素寸法と時間差分を決定して、数値計算を行った¹⁸⁾。

(3) カルシウムの固液平衡モデル

セメント水和物の溶解現象は、C-S-Hゲルの組成が溶解とともに変化する非調和溶解現象とされる。これまでに、C-S-Hゲルの組成の変化を可能な限り忠実な仮定を設けて系内の複数イオンからなる熱力

図-3 カルシウムの固液平衡モデル

学平衡を解く手法と、実験から得られたカルシウムの固相と液相間の平衡関係に基づいて解く手法が提案されている⁶⁾。本研究では、対象がカルシウムに限定されるものの、現象を定式化する際の簡便性から、後者の手法を採用した。Builの提案式¹⁹⁾を、Gérardらの研究⁷⁾を参考にして修正し、次式(3)を用いることとした(図-3)。熱力学システムで算出される任意の空隙率・含水状態の下で、液相カルシウムイオン濃度に対して固相カルシウム量が一意に決まり、数値解析上の取り扱いが容易となるように修正を施した。修正部に関する提案式の実験結果との整合性に関しては、既往の研究^{7),19)}と同程度となるように留意した。

$$C_{Solid} = f(C_{ion})$$

$$= A \cdot \left\{ C_{CSH} \cdot (C_{ion}/C_{sat})^{1/3} \right\} + B$$

$$A = \begin{cases} -\frac{2}{x_1^3} C_{ion}^3 + \frac{3}{x_1^2} C_{ion}^2 & (0.0 \leq C_{ion} \leq x_1) \\ 1 & (x_1 < C_{ion}) \end{cases} \quad (3)$$

$$B = \begin{cases} 0 & (0.0 \leq C_{ion} \leq x_2) \\ \frac{C_{CH}}{(C_{sat} - x_2)^3} \cdot (C_{ion} - x_2)^3 & (x_2 < C_{ion}) \end{cases}$$

ここで、 C_{CSH} ：C-S-Hゲル中に存在する固相カルシウム量[mmol/m³]、 C_{CH} ：水酸化カルシウム中に存在する固相カルシウム量[mmol/m³]、 C_{sat} ：飽和カルシウムイオン濃度[mmol/m³]、 x_1 ：C-S-Hゲルのシリカゲルへの分解が始まる時の液相カルシウムイオン濃度[mmol/m³]、 x_2 ：水酸化カルシウムがすべて溶解し、C-S-Hゲルの溶解が始まる時の液相カルシウムイオン濃度[mmol/m³]である。本研究では、既往の研究⁷⁾を参考に、 $x_1=2.0$ [mmol/L]、 $x_2=(C_{sat} - 3.0)$ [mmol/L]とした。

水和物の溶脱現象は、まず水和生成物の中で最も

溶解度の高い水酸化カルシウムの溶解が先行して起こる。この間、溶液のカルシウム濃度は徐々に x_2 まで低下するものの、ほぼ飽和濃度に保たれる。水酸化カルシウムが消失すると、C-S-Hゲルの溶解が始まる。C-S-Hゲルの溶解が進行し、液相のカルシウムイオン濃度が x_1 以下になると、急激にC-S-Hゲルの分解が進み、シリカゲルとなる。なお、本研究においては、ナトリウムやカリウム等のアルカリ塩の存在は無視し、カルシウムのみの溶解を検討の対象としている。

本手法は、既存の熱力学連成システム^{15)~17)}にカルシウム溶脱モデルを組み込むことで、配合や環境条件の違いを温度や水和生成物量、塩化物量などの変化を通して、総合的に考慮できる点に特徴を有している。配合ごとの材料特性値は、予め試験などによって設定する必要はなく、あくまで解析条件として用いられる。カルシウムの固液平衡モデルの同定に必要となる固相カルシウム量と液相飽和カルシウム量の算定方法を以下に述べる。

a) 固相カルシウム量

コンクリートに含まれるセメントペースト中の固相カルシウムの総量 C_{total} は、配合時の使用材料の化学組成から直接求めることができる。セメントに含まれるカルシウム量は入力された鉱物組成から算定し、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュ中のカルシウム量は、CaOの含有率をそれぞれ41.8%²⁰⁾、4.4%²¹⁾と仮定することで求めた。

水和とともに変化するセメント硬化体中に存在する水酸化カルシウム量は、複合水和発熱モデル^{22),23)}により下記の式(4)に従って、化学量論的に求めることができる。

高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュを混入した場合には、生成された水酸化カルシウムが水和反応により消費されていく。この消費量の算定は、岸らによって提案された値²³⁾を用いた。すなわち、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュによる水酸化カルシウムの消費率は、それぞれ反応量に対して22%、100%とした。

C-S-Hゲルに存在する固相カルシウム量 C_{CSH} は、固相のカルシウム総量 C_{total} から、水酸化カルシウムに含まれるカルシウム量 C_{CH} を差し引くことで求めることとした。このため、水和完了前では、水和生成物であるC-S-Hゲルおよび未水和セメント中に含

まれるカルシウム量の和を意味する。

b) 液相飽和カルシウム濃度

液相の飽和カルシウム濃度 C_{satu} は、コンクリート細孔溶液中での水酸化カルシウムの飽和濃度を意味する。カルシウムおよび水酸化物のみの存在を仮定し、他の溶存イオンの影響を簡単のため無視すると、電気的中性条件から、カルシウムイオンのモル濃度は水酸化物イオンの半分となる。この関係と溶解度積から下記の式(5)により飽和カルシウム濃度が求められる。

$$C_{satu} = \frac{1}{2} \sqrt{2K_{sp}} \quad (5)$$

ここで、 K_{sp} ：水酸化カルシウムの溶解度積[mmol³/l³]である。

水酸化カルシウムの溶解度積は、温度や共存イオンの存在によって変化することが知られている^{24), 25)}。本研究では、温度と塩化物イオンの影響を、溶解度積の計算において考慮することとする。ここで、共存イオンのうち塩化物イオンのみを検討対象としたのは、その影響が大きく²⁶⁾、また、本研究の基盤技術としている解析システムにおいて、塩化物イオンに関するモデル化および検証がすでに行われているためである¹⁶⁾。今後、必要に応じ、他の共存イオンの影響に関しても検討を行っていく予定である。

まず、温度の影響に関しては、文献値²⁴⁾から下記の関係式(6)を得た(図-4)。

$$K_{sp}^T = 0.0125 \times 10^9 \cdot e^{-0.0197T} \quad (6)$$

ここで、 K_{sp}^T ：温度の影響を考慮した水酸化カルシウムの溶解度積[mmol³/l³]、 T ：絶対温度[K]である。環境条件やセメント水和から複合水和発熱モデルによって算出される温度を用いることで、水和発熱・環境条件とカルシウム溶脱現象との連関が考慮される。

図-4 水酸化カルシウム溶解度積の温度変化

塩化ナトリウムの影響に関しては、温度と塩化ナトリウム濃度をそれぞれ変化させた水酸化カルシウムの飽和溶液に関する簡易な実験を行い、その結果からモデル化を行うこととした。実験は、温度を、5℃、20℃、40℃、60℃の4水準、塩化ナトリウム濃度を0%、1%、5%の3水準に設定した。準備した溶液に飽和相当量以上の水酸化カルシウムを加えて、密封容器内で十分に攪拌した後、3日以上静置した(写真-1)。カルシウムイオンの濃度測定は、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置で行った。得られたカルシウム濃度を飽和カルシウム濃度として、式(5)を逆算して溶解度積を求めた。

実験の結果より、第一次近似としては、塩化ナトリウム濃度の影響は温度とは独立した単純な定式化が、まずは可能であると判断した(図-5)。すなわち、温度と塩化ナトリウム濃度の影響を考慮した溶解度積 K_{sp} は、温度の影響を考慮した溶解度積 K_{sp}^T に、塩化物イオン濃度による溶解度積変化の寄与分 ΔK_{sp}^{Cl} を加えて補正し、次式で求めることとした。

$$K_{sp} = K_{sp}^T + \Delta K_{sp}^{Cl} \quad (7)$$

ここで、 ΔK_{sp}^{Cl} ：水酸化カルシウムの溶解度積に対する塩化ナトリウムの影響の寄与分 [mmol^3/l^3]であり、次式で表すこととする。

$$\Delta K_{sp}^{Cl} = A' \cdot \left(5 \times 10^{-4} \cdot \sqrt[3]{Cl} \right) \quad (8)$$

$$A' = \begin{cases} -2Cl^3 + 3Cl^2 & (0.0 \leq Cl \leq 1.0) \\ 1 & (1.0 < Cl) \end{cases}$$

ここで、 Cl ：細孔溶液の塩化ナトリウム濃度 [mass%]である。解析システムにおける塩化ナトリウム濃度は、塩化物イオン移動モデル¹⁶⁾により求められる自由塩化物の濃度を用いることとする。これにより、カルシウム溶脱と塩化物イオン浸透拡散との強い連関が解析に反映される。なお関数形状は、ごく低濃度の塩化物イオンに対しては溶解度積が急激に変化しないように設定した。塩化物イオン濃度計算における僅かな誤差の影響を緩和するためである。

以上のモデル化により、任意の温度環境と任意の塩化物共存環境下で水酸化カルシウムの溶解度積が得られる。溶解度積を式(5)に代入することで液相飽和カルシウム濃度 C_{sat} が求められ、飽和濃度を式(3)に代入することでカルシウムの固液平衡関係が決定する。海水に暴露された場合など、外部から塩化物イオンの侵入がある場合には、図-6の計算例が示すように、飽和濃度の増加により固液平衡関係が変化する。これにより溶解量および濃度勾配が増加し、

写真-1 水酸化カルシウム飽和溶液

図-5 温度および塩化ナトリウム水溶液濃度が水酸化カルシウムの溶解度積に与える影響

図-6 塩化物がカルシウムの固液平衡関係に与える影響

劣化速度が増加すること^{11),26)}が再現される。ただし、ここでは他の共存イオンの存在を考慮しておらず、セメント硬化体中での塩化物イオンの固定化にともなう細孔溶液中での水酸化物イオンの増加も対象としていない。これらは今後の課題である。

この他、フライアッシュやシリカフェームを混合した場合には、液相の飽和カルシウム濃度が低下することが指摘されている²⁷⁾。これはフライアッシュやシリカフェームがカルシウムイオンを吸着し²⁸⁾、単純な固液2相間の平衡ではなく、固相カルシウム・吸着カルシウムイオン・液相カルシウムイオンの三相間に平衡が成立していることや溶解物質が変化²⁹⁾していることなどが可能性として挙げられる。

しかし、現時点では原因は明確ではなく、その定量評価には至っていないことを鑑み、フライアッシュ等を混合することによる液相飽和カルシウム濃度の変化は、本研究におけるモデル化の対象とはしないこととした。ただし、フライアッシュ混合による固液平衡関係の影響に関しては、感度解析によって検討を行うこととした。

(4) カルシウムイオンの移動モデル

多孔質体中を移動するカルシウムイオンの流束は、塩化物イオンの移動モデルと同じ手法¹⁶⁾を採用し、拡散と移流の両者を考慮した次の式(9)で表現した。

$$J_{ion} = - \left(\frac{\phi \cdot S}{\Omega} \cdot \delta \cdot D_{ion} \right) \cdot \nabla C_{ion} + \phi \cdot S \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (9)$$

ここで、 Ω ：屈曲度、 δ ：収斂度、 D_{ion} ：カルシウムイオンの自己拡散係数[m²/sec]、 $\nabla^T = [\partial/\partial x \ \partial/\partial y \ \partial/\partial z]$ ：ナブラ演算子、 $\mathbf{u}^T = [u^x \ u^y \ u^z]$ ：細孔溶液の流れとともに移動するカルシウムイオンの速度ベクトル[m/sec]、 C_{ion} ：溶液中のカルシウムイオン濃度[mmol/l]である。イオンの移動経路としてゲル空隙と毛細管空隙を考慮した。すなわち、水一分子に相当する約0.3nmの層間空隙内ではカルシウムイオンは移動できないと仮定し、空隙率 ϕ を次式(10)で表現した¹⁶⁾。

$$\phi = \phi_p + \phi_{gl} \quad (10)$$

ここで、 ϕ_p ：毛細管空隙率[m³/m³]、 ϕ_{gl} ：ゲル空隙率[m³/m³]である。

式(9)中の第一項は濃度勾配を駆動力とする拡散項である。第二項は空隙内の液状水自体の流れに輸送される移流成分であり、地盤およびセメント改良上の解析では無視できない項となる。この移流に関するカルシウムイオンの速度ベクトルは、液状水移動モデルから求める液状水の移動ベクトルと等しいと仮定した。

a) カルシウムイオンの拡散係数

溶液中におけるカルシウムイオンの自己拡散係数 D_{ion} は、Einsteinの理論式²⁴⁾から次式(11)によって求められる。

$$D_{ion} = R \cdot T \cdot \frac{\lambda_{ion}}{Z_{ion}^2 \cdot F^2} \quad (11)$$

ここで、 R ：理想気体の気体定数[J/mol K]、 T ：絶対温度[K]、 λ_{ion} ：カルシウムイオンのモル伝導率[Sm²/mol]、 Z_{ion} ：カルシウムイオンの価数、 F ：ファラデー定数[C/mol]である。さらに、多種イオンの相

互作用と濃度の影響を考慮する場合には、Debye-Hückel理論を用いた補正項²⁴⁾を乗じた次式(12)により拡散係数を求める^{8),27)}。

$$D_{ion} = R \cdot T \cdot \frac{\lambda_{ion}}{Z_{ion}^2 \cdot F^2} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{ion}}{\partial \ln C_{ion}} \right) \quad (12)$$

ここで、 γ_{ion} ：カルシウムイオンの平均活量係数である。平均活量係数は次式(13)によって表される⁸⁾。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{ion} &= - \frac{A \cdot Z_{ion}^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_{ion} \cdot \sqrt{I}} \\ A &= \frac{\sqrt{2} F^2 e_0}{8 \pi (\epsilon R T)^{3/2}}, \quad B = \sqrt{\frac{2 F^2}{\epsilon R T}} \\ I &= \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、 a_{ion} ：カルシウムイオンのイオン径パラメータ、 e_0 ：電気素量[C]、 ϵ ：溶媒の誘電率[F/m]、 I ：溶液のイオン強度、 Z_i ：溶液中のイオン i の価数、 C_i ：溶液中のイオン i の濃度である。イオン径パラメータは水とイオンの直径であり、カルシウムイオンでは 0.6×10^{-9} [m]である²⁴⁾。コンクリート空隙水中の共存イオンとしては、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等の各イオンがあるが、カルシウムと比較するといずれも溶存量が少なく、ナトリウムやカリウムは数ヶ月の短期間に溶脱すること^{30),31)}が知られている。また、長期のカルシウム溶脱現象の検討においては、Debye-Hückel理論を用いた補正項の影響は十分小さいことが確認されている²⁷⁾。本論文において後述する解析検討事例においては、補正項の影響を無視することとした。

モル伝導率は、温度に依存する値である²⁴⁾。そこで、モル伝導率の温度依存性はアーレニウス則に従うと仮定し、横関らの研究⁹⁾を参考に、次式(14)によって与えることとした。

$$\lambda_{ion} = \lambda_{ion, 25} \cdot \exp \left\{ -1700 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right\} \quad (14)$$

ここで、 $\lambda_{ion, 25}$ ：25℃におけるイオンのモル伝導率[Sm²/mol]の文献値²⁴⁾である。

b) 多孔質中でのイオンの移動

多孔質材料であるコンクリート中のイオンの移動は、細孔構造の影響を当然のことながら受ける。本研究では、既往の研究³²⁾を参考に、屈曲度 Ω および収斂度 δ により影響を表現することとした。カルシウムイオンの自己拡散係数 D_{ion} に、屈曲度および収

敏度を考慮することで、実効拡散係数が得られる。

まず、空隙の屈曲により実際にイオンが移動する経路が長くなる影響を表現する屈曲度は、塩化物イオンの拡散係数に関する検討³³⁾を基に、空隙率の関数として次式によりモデル化した。

$$\Omega = -1.5 \tanh \{8.0(\phi - 0.25)\} + 2.5 \quad (15)$$

このモデル化により、空隙の緻密な低水セメント比配合では屈曲度が増加し、高水セメント比配合や溶脱劣化により空隙構造が粗大化した場合には、屈曲度が低下する。

次に、イオンの移動経路となる空隙の寸法変化による影響を表現する収斂度について検討する。セメント硬化体中の細孔空隙壁面は、ナノ～マイクロスケールの大きく寸法の異なる空隙が複雑に連結しており、壁面は正の電荷に帯電していることが知られている。同じ正の電荷を有するカルシウムイオンは、電気的な反発力の影響を受けて壁面近傍を移動することができなくなり、イオンの流束が低減すると考えられる。その度合いはイオン種やイオン濃度などの影響を受けるが、主としてイオン半径に対する空隙径に依存し、空隙径が小さくなるほどその影響は大きくなる³⁴⁾。したがって、直列に連結した空隙間に、イオンの移動を阻害する微細な空隙が存在すると、全体のイオン移動現象が大きく停滞すると考えられ、空隙の収斂の影響がより顕著になると予想される。低減の度合いは空隙径に依存し、空隙径が小さくなる程、壁面電荷の影響が大きくなる(図-7)。この影響を空隙量や屈曲度とは別に考慮することは、コンクリートにおけるイオンの拡散だけでなく、今後、セメント改良土や地盤を含めたイオン拡散現象を考える上で、重要であると筆者らは考えている。地盤材料等を想定した粗大な空隙は本論文における検討対象外ではあるが、今後の拡張性を念頭に置き、幅広いスケールを包含する形でのモデル化を行うこととした。すなわち、収斂度 δ を、後述する浸漬試験に関して感度解析を行った結果や既往の研究結果^{32),35)}から、セメント硬化体の毛細管空隙のピーク径の関数として次式で定義することとした(図-8)。

$$\delta = 0.395 \tanh \left\{ 4 \left(\log \left(r_{cp}^{peak} \right) + 6.2 \right) \right\} + 0.405 \quad (16)$$

ただし、 $r_{cp}^{peak} \leq \frac{a_{Ca}}{2}$ のとき、 $\delta = 0$

ここで、 r_{cp}^{peak} ：毛細管空隙のピーク径[m]である。

c) カルシウム溶脱による空隙構造の変化

カルシウムの溶脱により、セメント硬化体の空隙構造が粗に変質し、さらに溶脱速度が増加すること

図-7 セメント硬化体中の微細空隙がイオン移動に及ぼす影響

図-8 空隙寸法を考慮した収斂度モデル

が報告されている。本研究では、水酸化カルシウムとC-S-Hゲル各々の溶解による空隙増加を求め、既存の熱力学連成システム¹⁵⁾⁻¹⁷⁾へ受け渡すことによって、カルシウム溶脱の影響を受けた空隙構造や水分分布の変化を、統計的に求めることとした(図-2)。これによって、溶脱と細孔構造形成および水和反応との間に連成関係が構築されるのである。

水酸化カルシウムの溶解による空隙の増加 ΔV_{CH} は、固相の水酸化カルシウムの溶解によるセメント水和物の減少量として、次式(17)で表現される。

$$\Delta W_{CH} = \Delta C_{CH} M_{CH}, \quad \Delta V_{CH} = \Delta W_{CH} / \rho_{CH} \quad (17)$$

ここで、 ΔW_{CH} ：水酸化カルシウムの溶解によるセメント水和物質量の減少量[kg/m³]、 ΔV_{CH} ：水酸化カルシウムの溶解によるセメント水和物体積の減少量[m³/m³]、 ΔC_{CH} ：固相水酸化カルシウムのカルシウムの減少量[mmol/m³]、 M_{CH} ：水酸化カルシウムの分子量(74.1×10^{-6} [kg/mmol])、 ρ_{CH} ：水酸化カルシウムの密度(2.24×10^3 [kg/m³])である。

C-S-Hゲルの溶解による空隙増加に関与するのは、水和物と未水和セメント粒子の和である固体総量から水酸化カルシウム生成量およびシリカゲル相当量を除いた固体カルシウム部分である。溶解にともなうC-S-Hゲルの化学組成や密度の変化などが十分には明確ではない。そのため本研究では、カルシウム量の減少量に比例して質量 ΔW_{CSH} および体積 ΔV_{CSH} が一次に変化する最も簡略化された第一次近似式

(18)および(19)を用いることとした。

$$\Delta W_{CSH} = \frac{C_{CSH} - C_{solid}}{C_{CSH}} \cdot W_{CSH} \quad (18)$$

$$\Delta V_{CSH} = \frac{C_{CSH} - C_{solid}}{C_{CSH}} \cdot V_{CSH} \quad (19)$$

ここで、 W_{CSH} ：劣化を受けていない場合のC-S-Hゲル（未水和セメントを含み、シリカゲル相当量を除く）の質量[kg/m³]、 V_{CSH} ：劣化を受けていない場合のC-S-Hゲルの体積[m³/m³]である。

劣化を受けていないとした場合のC-S-Hゲルの体積は次式(20)によって求められる。なお、質量についても、同様の手法で求められる。

$$V_{CSH} = V_{unhyd} + V_{hyd} - V_{SiO_2} \quad (20)$$

ここで、 V_{unhyd} ：未水和粉体の体積[m³/m³]、 V_{hyd} ：水和生成物の体積[m³/m³]、 V_{SiO_2} ：本検討において溶解しないと仮定するシリカゲルの体積[m³/m³]であり、それぞれ下記の式(21)により算出される。

$$\begin{aligned} V_{unhyd} &= (1 - \alpha) \frac{W_p}{\rho_p} \\ V_{hyd} &= \alpha W_p \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{\beta_p}{\rho_u} \right) \\ V_{SiO_2} &= \frac{Si \cdot M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、 α ：鉱物ごとの水和度の平均値、 β_p ：水和した単位粉体質量あたりの結合水量[kg/kg]、 W_p ：単位体積あたりの粉体質量[kg/m³]、 ρ_p ：粉体密度[kg/m³]、 ρ_u ：反応後の水和生成物に取り込まれた水の密度(1.25 × 10³ [kg/m³])、 Si ：ケイ素の含有量[mmol/m³]、 M_{SiO_2} ：シリカゲルの分子量(60.1 × 10⁻⁶ [kg/mmol])、 ρ_{SiO_2} ：シリカゲルの密度(2.20 × 10³ [kg/m³])である。ケイ素の含有量は、セメントに関しては鉱物組成から算定し、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュに関してはそれぞれSiO₂の含有率を33.6%²⁰⁾、56.0%²¹⁾と仮定することで求めた。なお、一般に水和速度に比べて溶脱劣化速度は非常に遅いため、未水和セメントが直接溶脱することはない、水和物となって溶脱するものと考えられる。

以上の計算により求められた空隙の増加、すなわち水和物の溶解量を、空隙構造形成モデルにおいて、水和発熱モデルに基づき算出される水和生成物質量および体積から差し引くことによって、カルシウム

の溶脱による空隙の増加を考慮することとした。

$$W'_{hyd} = W_{hyd} - (\Delta W_{CH} + \Delta W_{CSH}) \quad (22)$$

$$V'_{hyd} = V_{hyd} - (\Delta V_{CH} + \Delta V_{CSH}) \quad (23)$$

ここで、 W'_{hyd} ：溶解を考慮した残存水和物質量[kg/m³]、 W_{hyd} ：溶解分を含めた総水和物質量[kg/m³]、 V'_{hyd} ：溶解を考慮した残存水和物体積[m³/m³]、 V_{hyd} ：溶解分を含めた総水和物体積[m³/m³]である。

これにより、その後の空隙形成モデルおよび水分移動保持モデルの計算¹⁵⁾において、毛細管・ゲル・層間の各空隙の空隙率および空隙分布、飽和度が、熱力学的準平衡過程として算出される。この溶脱による空隙構造と水分分布のそれぞれの変化は水和発熱モデル^{22),23)}とも連動しており、条件によっては水和の進行にも影響を与える相関関係が導入されたことになるのである(図-2)。

(5) 時間に関する離散化手法

式(1)の支配方程式を解くためには、前節の固液平衡関係等に基づき、単位体積当りに存在する液相中のカルシウムと固相中のカルシウムの物質量の単位時間当りの増減分を求める必要がある。ここで、液相中のカルシウム量の計算に必要となる空隙率、飽和度、固相中のカルシウム量の計算に必要となる固液平衡関係は、環境温度や水和、カルシウムの溶脱により時々刻々と変化する物理量、状態量としてモデル化されている。本手法では、それらの変化量を時間に関して離散化することにより、支配方程式を解いている。以下に、離散化手法を説明する。

まず、液相中のカルシウム量の増減は以下の式(24)により求められる。

$$\frac{\hat{C}}{\hat{t}} (\phi \cdot S \cdot C_{ion}) = \frac{\phi^{n+1} \cdot S^{n+1} \cdot C_{ion}^{n+1} - \phi^n \cdot S^n \cdot C_{ion}^n}{t^{n+1} - t^n} \quad (24)$$

ここで、 t^{n+1} ： $n+1$ ステップにおける時間[sec]、 t^n ： n ステップにおける時間[sec]である。同様に、添え字 $n+1$ が記載された値は $n+1$ ステップにおける値を、添え字 n が記載された値は n ステップにおける値をそれぞれ表す。たとえば、 ϕ^{n+1} は $n+1$ ステップにおける空隙率を表す。ここで必要となる空隙率 ϕ の値はカルシウムの溶脱と連成した空隙構造形成モデルから、飽和度 S は水分保持移動モデルから、それぞれステップごとに値が算出され、溶脱モデルにおける計算で使用される。

一方、単位体積当りに存在する固相中のカルシウム量の単位時間当りの増減分は、以下の式(25)によ

図-9 固液平衡モデルの変化の例

り求められる。

$$\frac{\partial C_{Solid}}{\partial t} = \frac{C_{Solid}^{n+1} - C_{Solid}^n}{t^{n+1} - t^n} \quad (25)$$

$$= \frac{f^{n+1}(C_{ion}^{n+1}) - f^n(C_{ion}^n)}{t^{n+1} - t^n}$$

ここで、液相カルシウムイオン濃度の変化による固相カルシウム量の増減量を求めるに際し、液相イオンの関数である固液平衡関係式の微分式から固相カルシウム量の変化量を求める線形化法を用いてはいない。固液平衡関係に基づき、液相イオン濃度から直接求められる固相カルシウム量を時間ステップごとに逐次計算し、その差分を取る非線形差分式の陰解法(そのために繰り返し演算を伴う)を採用した。これは、固液平衡関係が、水和生成物量、環境温度、自由塩化物イオン濃度に対して常時、密接な相関関係にあり、時間変化するためである(図-9)。このため、液相カルシウム量に対して線形化するのみでは十分な計算精度が確保できないのである。また、各時間ステップでの収束誤差を次ステップ以降に積み残さないためでもある。ただし、強相関関係にない線形溶脱解析では、その限りでない。

3. 提案手法の妥当性の検証と解析例

(1) 促進浸漬試験結果の検証

浸漬試験結果を用いて数値解析モデルの検証を試みた。解析対象はブロック状の試験体を用いた浸漬試験である。これはカルシウム溶脱劣化の促進試験のひとつであるが、試験体を粉末状にする溶解法などの促進試験方法と比較して促進速度が小さく、実現象を比較よく模擬していると考えられる。

はじめに、渡邉らの実験結果^{36),37)}を用い、純水に12ヶ月間浸漬させたモルタルの固相残存カルシウム量に関して解析を行った。W/C=70%の普通ポルト

図-10 溶脱による固相カルシウム量の変化(浸漬試験)

図-11 溶脱による水酸化カルシウム量の変化(浸漬試験)

ランドセメントモルタル供試体を、打設後42日間封緘養生した後、一辺40mmの立方体に整形して固液比1:50のイオン交換水に浸漬したものである。作用水は3ヶ月ごとに交換している。12ヶ月の浸漬期間後、エネルギー分散型X線分光器(EDS)により単位セメントペースト体積あたりの固相中のカルシウム分布を測定している。解析結果を図-10に示す。解析では、実験において不可避である作用水の濃度増加を考慮し、境界における外部カルシウム濃度を2mmol/lの一定値とする境界条件を与えた。対となるアニオンとして4mmol/lの水酸化物イオンを暗に想定しているが、本解析においてはカルシウムイオンのみを対象とした計算を行う。境界濃度は、実験

図-12 溶脱による空隙量の変化（浸漬試験）

結果の総溶脱カルシウム量を浸漬水の総体積で除した濃度と同程度の値を設定した。実験結果と比較し、劣化深さはおおむね一致しているが、カルシウム溶脱量はやや大きくなっている。実験では、3ヶ月ごとに作用水の交換と攪拌が施されたが、作用水中の濃度は完全には均一とはならず、コンクリートとの境界面での濃度上昇は厳密には不可避である。これは解析が劣化を幾分、大きめに評価することと傾向的には整合している。境界条件の影響に関しては、今後、作用水との一体解析を実現することで、検討を進めていく予定である。

次に、井元らの実験結果²⁶⁾を用い、純水および濃度を調整した塩化ナトリウム水溶液に4年間浸漬させたセメントペーストの変質について、本手法を用いて解析を試みた。普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比40%のセメントペーストを、20℃湿空養生1日、60℃水中養生27日の後、一辺40mmの立方体に切断して供試体を作製し、固液比1:50の作用水に4年間浸漬したものである。浸漬作用水は、純水および2種類の濃度に調整した塩化ナトリウム水溶液(0.28mol/l, 0.56mol/l)であり、3ヶ月ごとに新しいものと交換している。浸漬期間終了後、示差熱重量計により硬化体単位体積あたりの水酸化カルシウム質量が計測された。

溶脱によるコンクリート中の固相水酸化カルシウム量の変化に関する実験および解析結果を図-11に、

空隙率の変化に関する実験および解析結果を図-12にそれぞれ示す。純水に浸漬した場合と比較し、塩化ナトリウム水溶液に浸漬した場合には、水酸化カルシウムの溶解量および空隙の増加量が大きくなること、塩化ナトリウム溶液の濃度の影響は小さいことが、解析でも表現されている。また、水酸化カルシウム生成量や空隙量、溶脱劣化による空隙の増加量に関しても、解析結果は実験結果と概ね整合していることが確認された。塩化ナトリウム水溶液の場合における変質量の増加は、本解析では、塩化物イオンの侵入により、液相の飽和カルシウム濃度が増加したことで計算された。すなわち、外部作用液とのカルシウムイオンの濃度勾配が大きくなり、濃度拡散によるイオンの移動量が増加したためである。なお、本検討では、水和物の溶解による塩化物イオンの固定化能力の変化については考慮していない。塩化物イオンによる水酸化カルシウムの飽和濃度変化とともに、今後検討を行っていく予定である。

(2) 種々の要因に対する解析検討

a) 温度がカルシウム溶脱現象に与える影響

カルシウム溶脱現象に及ぼす温度の影響を検討した。本解析システムでは、温度依存性を考慮した水酸化カルシウム溶解度積及び拡散係数が定式化されている。解析は、W/C=50%のコンクリートG50を対象とした(表-1)。事前検討として、固液平衡曲線とカルシウムの相変化の関係について確認した。20℃一定80日間の養生後に温度変化を与えた。温度履歴を図-13aに示す。封緘状態としているため、質量保存則によりカルシウム総物質量は常に一定になるはずである。温度の変化によりカルシウムの溶解度、液相飽和濃度が変化し、固液平衡関係が変化する(図-14)。温度変化による液相カルシウム濃度変化を図-13bに、固相及び総カルシウム量の変化を図-13cに示す。温度が上昇(低下)し、液相カルシウム濃度が減少(増加)した場合には、固相の水酸化カルシウム量が増加(減少)し、系内のカルシウム量は常に一定に保たれおり、解析システムが正しく機能していることが確認された。

次に、長期のカルシウム溶脱現象に環境温度が与える影響を解析した。28日間の20℃封緘養生の後、異なる温度環境下でカルシウム濃度2mmol/lの水に暴露する境界条件を与えた。対象はG50である(表-1)。図-15に一万年後の残存固相カルシウム量を示す。今回の解析では、温度が高いほどやや劣化が進行する傾向の結果が得られた。温度の上昇は飽和濃度の低下による固液平衡関係の変化(図-14)と実効拡

表-1 解析用試験体の配合表

No	W/P	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	F	S	G
G25	25	190	760	0	600	775
G50	50	190	380	0	700	988
F50	50	190	304	76	700	950

図-13 温度がカルシウムの相変化に与える影響

散係数の増加(表-2)をもたらす。飽和濃度の低下はカルシウム溶脱を抑制し、拡散係数の増加は溶脱を促進する。長期の劣化においては、C-S-Hゲルの溶解が始まり、液相のカルシウム濃度も低下する。固液平衡関係に及ぼす温度の影響は、本解析システムでは、水酸化カルシウムが溶解する段階よりC-S-Hゲル溶解段階の方が小さくなる(図-14)。このため、暴露期間が一万年と長期間になり劣化が進んだ場合には、温度による実効拡散係数の変化(表-2)が支配的になったものと考えられる。温度が増加して拡散係数が増加し、劣化が大きく進行したのである。

b) 水セメント比がカルシウムの溶脱現象に与える影響

単位水量を190kg/m³一定とし、水セメント比を25%、50%と変化させたコンクリートG25、G50を対象としたカルシウム溶脱現象の解析を行った(表-1)。温度は20℃一定で28日封緘養生の後、カルシウム濃度2mmol/lの水に曝す境界条件を与えた。溶脱によ

表-2 温度による実効拡散係数の変化

温度(℃)	10	20	40
実効拡散係数(m ² /s)	6.13E-12	7.79E-12	1.28E-11

図-14 温度が固液平衡曲線に与える影響

図-15 溶脱現象に与える温度の影響

図-16 溶脱現象に及ぼす W/C の影響

る空隙の増加と水和反応との相互作用を検討するため、カルシウム溶脱モデルと複合水和発熱モデルの連成計算を行わず、溶脱による空隙粗大化を水和の計算で考慮しない感度解析も行った。一万年後の残存固相カルシウム量の解析結果を図-16に示す。水和モデルとの連成を考慮しない場合でも、水セメント比が小さくなることで、空隙量および空隙径が小さくなり、溶脱による劣化速度が遅くなる傾向が示

図-17 水和物の溶脱と水和による析出

されている。

連成を考慮した場合には、 $W/C=50\%$ では連成を考慮しない場合の結果と誤差範囲で一致している（図中では差異が判別できない程度である）のに対し、 $W/C=25\%$ 配合では、連成を考慮することで劣化深さが大きく減少し、水セメント比の影響がより顕著になった。配合された練混ぜ水だけで水和が完全に完了する高水セメント比配合に対して、低水セメント比配合コンクリートでは、一般の養生条件下では水和物析出空間の不足をきたす³⁸⁾。未水和のまま残るセメントが、水和物溶脱により増加した空隙を、新たな水和物で埋めるために、このような強相関現象が解析の上で現れたものである(図-17)。

水和生成物からのカルシウム溶脱による空隙の増加が、水和析出空間である毛細管空隙を増加させ、未水和セメントの追加的な水和が可能になる。この再水和と自己治癒により、空隙の粗大化の遅延が実現され、劣化の進行が大幅に遅延する。すなわち、低水セメント比配合コンクリートは、溶脱劣化現象に対して、自己修復機能を有しているといえる。強相関の考慮は自己修復機能の解析上の表現において不可欠な要素といえる。

図-18, 19に示した暴露面近傍の水和度の時間変化を見ても、低水セメント比配合では溶脱によって水和が追加的に進行していることが明確に確認できる。これらの結果は、カルシウム溶脱と、それによりもたらされる空隙構造およびセメント水和の変化との強相関によってもたらされるものである。実証には

図-18 溶脱による水和度の変化 ($W/C=25\%$)

図-19 溶脱による水和度の変化 ($W/C=50\%$)

至っていないものの、低水セメント比配合のコンクリートの自己修復性能がカルシウム溶脱にも実証されれば、今後の放射性廃棄物格納施設への適用性を検討する上で、コンクリート材料性能の選択の幅が広がるものと期待される。水和発熱量や自己収縮量の低減という課題はあるが、低水セメント比配合の

図-20 溶脱劣化現象に及ぼすフライアッシュの影響

図-21 固液平衡関係に及ぼすフライアッシュの影響

活用は、これまで経験のない超長期にわたる人工バリアの実現には、検討に値するものと考えられる。

c) 混和材がカルシウム溶脱現象に与える影響

コンクリートにフライアッシュを混和材として混合することで、カルシウムの溶脱劣化現象が低減されるとの報告^{29), 31), 39)}があることから、本解析手法におけるフライアッシュの影響をあわせて検討した。高炉スラグ微粉末に関しても解析上は同様の傾向が得られるが、ここではフライアッシュのみを対象とする。水粉体比を50%とし、フライアッシュの置換率を全粉体質量に対して0%、20%に変化させたG50、F50について検討する(表-1)。ここでは単位水量を190kg/m³一定としている。フライアッシュを混合することによるカルシウムの飽和濃度の低下が報告されているが、本モデルでは考慮していない。ただし後述するように、飽和濃度低下の影響をあわせて検討するため、飽和濃度を15.0mmol/lに手動で設定した解析も行った。なお、本モデルから自動的に計算される飽和濃度は22.8mmol/lである。

一万年後の残存固相カルシウム量の解析結果を図-20に示す。フライアッシュを混合することにより、劣化の進行が大きく低減されることが示された。これは、固液平衡関係と空隙構造の変化によるもの

図-22 空隙分布に及ぼすフライアッシュの影響

表-3 実効拡散係数に及ぼすフライアッシュの影響

配合	G50	F50
実効拡散係数(m ² /s)	7.79E-12	3.55E-12

である。フライアッシュを混合することにより、水酸化カルシウムが消費されて固液平衡関係が変化する(図-21)。複合水和発熱モデル^{22), 23)}により算出される全カルシウム元素量に占める水酸化カルシウム中のカルシウムの割合は、一万年後の健全部において、G50(置換率0%)で32.4%、F50(置換率20%)で13.4%であった。溶解度の大きな水酸化カルシウム量が減少し、溶解度の小さなC-S-Hゲルが増加したことで、カルシウム溶脱劣化が低減される。

フライアッシュを混合することで低下することが指摘されている飽和濃度の影響²⁷⁾についても感度解析により検討した。飽和濃度を低下させることによって、残存カルシウム量が増加し、劣化の程度が低減した(図-20)。ただし、フライアッシュ混合による飽和濃度の低下の影響は、本解析システムで自動的に計算される水酸化カルシウム量の減少と空隙構造の緻密化の影響と比較し、小さいことがわかる。一万年後の健全部における固液平衡関係の解析結果を図-21に示す。

固液平衡関係の変化に加え、フライアッシュの混合により、形成される空隙構造が変化している。本検討で用いた熱力学連成解析システムを構成する空隙構造形成モデルにおいては、フライアッシュ混合の影響は、水和物の特性を考慮して計算される⁴⁰⁾。層状構造を有するC-S-Hゲルは、水酸化カルシウムと比べて、水和物に取り込まれる層間空隙やゲル空隙が多く、粗大な毛細管空隙を埋める体積が大きくなる。水和物を取り込む空隙率の違いをモデル化することで、C-S-Hゲルの割合の増加とともに空隙構造の緻密化が計算される。

図-22に一万年後の健全部における空隙分布、表-

3に実効拡散係数を示す。フライアッシュを混合することにより、C-S-Hゲルの割合が増加し、微細なゲル空隙が増加して粗大な毛細管空隙が水和物で埋められる(図-22)。この毛細管空隙の緻密化により、毛細管空隙ピーク径が小さくなり、収斂度の値が低下し、イオンの実効拡散係数が低下した(表-3)。これにより流束が減少し、劣化の進行が低減したのである。

4. 結論

本研究は、コンクリートやセメント改良土を構成するセメント硬化体からのカルシウム溶脱と、固体の長期的な変質劣化を時空間で追跡することを目的に、数値解析システムの拡張を行った。既存のモデルで計算される水和進行、細孔組織形成、塩化物イオン濃度の各状態量変化と、カルシウム溶脱解析モデルを熱力学連成解析システム上で統合した。溶脱モデルは、固液平衡モデルとカルシウムイオン移動モデルからなる。固液平衡関係は、配合や水和モデルにより算出される生成水酸化カルシウム量、環境温度の影響を考慮して決定される。イオン移動モデルでは、イオンの移動経路となる固体の空隙構造のスケールを考慮している。これらにより、時々刻々と変化する水和生成物量や空隙構造等の影響を考慮したカルシウム溶脱解析が可能となった。促進浸漬試験結果により提案手法の妥当性を確認するとともに、種々の条件における溶脱現象を解析により検討した。以下に得られた知見をまとめる。

- 環境温度のカルシウム溶脱現象に与える影響を検討した。今回の解析検討では、劣化が進むほど拡散係数の増加の影響が、溶解度積の低下と比べて支配的になり、高温ほど劣化が進行することが示された。
- 塩化物イオンの水酸化カルシウム溶解度積に与える影響をモデル化したことより、塩化ナトリウム水溶液浸漬では、純水浸漬よりも劣化が早く進む現象が、解析により再現された。
- カルシウム溶脱と水和の連成解析により、低い水セメント比では、カルシウム溶解現象に対する自己修復機能性が期待できることが示された。一般の養生条件下では水和物析出空間の不足により未水和のまま残るセメントが、溶脱による増加した空隙を埋めるためである。この連成現象を考慮することで、溶脱劣化の進行が大きく低減することが示された。今後の実証が待たれる。
- フライアッシュを混合することで、カルシウムの

溶脱劣化速度が低減することが、解析でも計算された。フライアッシュが水酸化カルシウムを消費することによる固液平衡関係の変化と、空隙構造の緻密化による拡散係数の低下によるものである。

本研究では、コンクリートの材料特性の変化を考慮したカルシウム溶脱解析の全体システムを構築することを重視し、いくつかのモデル化においては、簡便化した設定を行っている。今後、システムを構成するモデルの高度化を順次行うことで、全体の精度の向上を進めていく予定である。セメント水和物の塩化物イオン固定化にともなうイオン交換や地下水に溶存するイオン、フライアッシュ混合による液組成変化の影響などが検討対象である。また、地下水の移流を含めた外部環境の影響評価に関しては、コンクリートとの一体解析が有効であると考えられる。本研究においても、空隙スケールに着目したモデル化を行っており、現在、解析対象を地盤材料へ拡張する研究を進めている。

謝辞：本研究を進めるにあたり、OXAND S.A社のGérard Bruno博士には、特にモデルの基本構想を組み立てる研究の初期段階において、貴重なご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。なお、本研究は、科学研究費補助金（基盤研究(S)15106008、若手(B)16760358）および土木学会吉田研究奨励賞に基づいて実施されたものであることをここに付記します。

付録

ϕ	空隙率[m ³ /m ³]
S	飽和度
C_{ion}	液相カルシウムイオン濃度[mmol/l]
C_{solid}	固相カルシウム濃度[mmol/m ³]
J_{ion}	カルシウムイオンの流束[mmol/m ² ・s]
q_s^{Ca}	境界でのカルシウムイオンの流束[mmol/m ² ・s]
h_{Ca}	カルシウムイオン境界伝達係数[m/s]
$C_{ion, S}$	外部カルシウムイオン濃度[mmol/l]
C_{CSH}	C-S-Hゲル中の固相カルシウム濃度[mmol/m ³]
C_{CH}	水酸化カルシウム中の固相カルシウム濃度[mmol/m ³]
C_{satn}	飽和カルシウム濃度[mmol/l]
K_{sp}	水酸化カルシウムの溶解度積[mmol ³ /l ³]
K_{sp}^T	温度の影響を考慮した水酸化カルシウムの

	溶解度積[mmol ³ /l ³]
ΔK_{sp}^{Cl}	塩化物イオンによる溶解度積変化の寄与分 [mmol ³ /l ³]
T	絶対温度[K]
Cl	塩化ナトリウム濃度[mass%]
Ω	屈曲度
η	収斂度
D_{ion}	カルシウムイオンの拡散係数[m ² /s]
u	移流によるカルシウムイオンの速度ベクトル [m/s]
ϕ_{cp}	毛細管空隙率[m ³ /m ³]
ϕ_{gl}	ゲル空隙率[m ³ /m ³]
R	気体定数[J/mol・K]
λ_{ion}	カルシウムイオンのモル伝導率[S・m ² /mol]
Z_{ion}	カルシウムイオンの価数
F	ファラデー定数[C/mol]
γ_{ion}	カルシウムイオンの平均活量係数
a_{ion}	カルシウムイオンのイオン径ハラメータ[m]
e_0	電気素量[C]
ε	溶媒の誘電率[F/m]
I	溶液のイオン強度
$\lambda_{ion, 25}$	25℃におけるカルシウムイオンのモル伝導率 [S・m ² /mol]
r_{cp}^{peak}	毛細管空隙のヒーク径[m]
W_{CH}	溶脱水酸化カルシウム体積[m ³ /m ³]
W_{CH}	溶脱水酸化カルシウム質量[kg/m ³]
W_{CSH}	溶脱 C-S-H ゲル体積[m ³ /m ³]
W_{CSH}	溶脱 C-S-H ゲル質量[kg/m ³]
M_{CH}	水酸化カルシウムの分子量
ρ_{CH}	水酸化カルシウムの密度[kg/m ³]
V_{CSH}	C-S-H ゲル生成体積[m ³ /m ³]
W_{CSH}	C-S-H ゲル生成質量[kg/m ³]
V_{unhyd}	未水和粉体の体積[m ³ /m ³]
V_{SiO_2}	シリカゲルの体積[m ³ /m ³]
α	鉱物ごとの水和度の平均値
W_p	単位体積あたりの粉体質量[kg/m ³]
β_p	粉体密度[kg/m ³]
β_n	結合水の密度[kg/m ³]
Si	ケイ素の含有量[mmol/m ³]

M_{SiO_2}	シリカゲルの分子量
ρ_{SiO_2}	シリカゲルの密度[kg/m ³]
W_{hvd}	残存水和物質量[kg/m ³]
W_{hvd}	溶解分を含めた総水和物質量[kg/m ³]
V_{hvd}	残存水和物体積[m ³ /m ³]
V_{hvd}	溶解分を含めた総水和物体積[m ³ /m ³]

参考文献

- 1) 古澤靖彦：カルシウムの溶出によるコンクリート劣化とモデル化に関する研究動向，コンクリート工学，Vol.35, No.12, pp.29-32, 1997.
- 2) 横関康祐，中曽根順一，柿崎和男，渡辺賢三：100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，コンクリート工学論文報告集，Vol.20, No.1, pp.1009-1014, 1998.
- 3) 横関康祐，渡辺賢三，古澤靖彦，大即信明：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，コンクリート工学論文報告集，Vol.21, No.2, pp.961-966, 1998.
- 4) 安田和弘，渡辺賢三，大野俊夫，横関康祐：約60年経過したダムコンクリートの溶出挙動評価，土木学会第56回年次学術講演会，第5部門，pp.570-571, 2000.
- 5) 石崎寛治郎，天野恕：廃棄物処分におけるセメント・コンクリートの関わり，放射性廃棄物研究，Vol.3, No.2, pp.13-16, 1997.
- 6) 土木学会：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状，コンクリート技術シリーズ，No.53, 2003.
- 7) Gérard, B., Le Bellego, C. and Bernard, O.: Simplified modeling of calcium leaching of concrete in various environments, *Materials and Structures*, Vol. 35, pp.632-640, 2002.
- 8) 皆川浩，大即信明，宮里心一，西田孝弘：複数イオンの移動を考慮したコンクリートからのカルシウム溶出に関する数値解析的予測手法の構築，土木学会論文集，No.697/V-54, pp.85-96, 2002.
- 9) 横関康祐，渡辺賢三，林大介，坂田昇，大即信明：水和反応と温度依存性を考慮したセメント系材料のイオン拡散係数予測モデル，土木学会論文集，No.725/V-58, pp.131-142, 2003.
- 10) セメント協会：セメント系固化材による地盤改良マニュアル（第三版），1994.
- 11) 北詰昌樹，中村健，寺師昌明，大石幹太：セメント処理土の暴露環境における強度変化，第37回地盤工学研究発表会，pp.819-820, 2002.

- 12) 建設省技調発第48号建設大臣官房技術審議官通達, 2000.
- 13) セメント協会セメント系固材技術専門委員会：セメント系固材を用いた改良体の長期安定性に関する研究, セメント・コンクリート, No.671, pp.44-49, 2003.
- 14) 西田孝弘, 大即信明, 皆川浩, 寺師昌明, 大石幹太：安定処理土からのCa溶出現象およびそれに伴う物性変化に関する予測, 第29回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp.59-64, 2002.
- 15) Mackawa, K., Chaube, R.P. and Kishi, T.: *Modeling of Concrete Performance*, E&F SPON, 1999.
- 16) 石田哲也：微細構造を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム, 東京大学博士論文, 1999.
- 17) Mackawa, K., Kishi, T. and Ishida, T., Multi-scale modeling of concrete performance - Integrated material and structural mechanics (invited), *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(2), 91-126, 2003.
- 18) 山田嘉昭監訳：塑性の有限要素法, 科学技術出版, 1988.
- 19) Buil, M., Revertegat, E. and Oliver, J.: A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement, ASTM STP 1123, pp.227-241, 1992.
- 20) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案), コンクリート・ライブラリー第63号, pp. 56-57, 1988.
- 21) 土木学会：フライアッシュを混合したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する長期研究(最終報告), コンクリート・ライブラリー第64号, p.16, 1988.
- 22) 岸利治, 前川宏一：ホルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
- 23) 岸利治, 前川宏一：高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.131-143, 1996.
- 24) 日本化学会編：化学便覧基礎編改訂5版, 丸善, 2004.
- 25) Duerden, S., Glasser, F.P., Goldthorpe, K., Pedersen, J., Quillin, K., Ross, D., Stronach, S.A. and Tyrer, M. : Chemistry and performance of blended cements and backfills for use in radioactive waster disposal, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, Vol.465, pp.287-294, 1997.
- 26) 井元晴太, 蔵重勲, 廣永道彦, 横関康祐：塩化ナトリウム水溶液に浸漬させたホルトランドセメント硬化体の溶脱挙動, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.903-908, 2004.
- 27) 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設計に関する研究, 東京工業大学博士論文, 2004.
- 28) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果<その2>, セメント・コンクリート No.484, pp.81-93, 1987.
- 29) 山本武志, 広永道彦, 関口陽, 熊野裕美子, 庭瀬一仁：各種セメント系材料の溶脱特性の比較「その2」, 土木学会第59回同年次学術講演会共通セッション, pp.65-66, 2004.
- 30) 豊原尚実, 芳賀和子, 金子昌章, 中田耕太郎, 上田博章, 野際久生：セメント硬化体の溶解に伴う変質(Ⅱ)ー水和物の溶解と物質移行を連成した変質モデルの開発ー, 日本原子力学会和文論文誌, Vol.1, No.2, pp.28-37, 2002.
- 31) 山本武志, 広永道彦, 関口陽, 熊野裕美子, 庭瀬一仁：各種セメント系材料の溶脱特性の比較「その2」, 土木学会第59回同年次学術講演会共通セッション, pp.65-66, 2004.
- 32) Atkinson, A. and Nickerson, A. K.: The diffusion of ions through water-saturated cement, *Journal of Materials Science*, Vol.19, pp.3068-3078, 1984.
- 33) 竹上浩史, 石田哲也, 前川宏一：高炉スラグ微粉末を混入したセメント硬化体中の塩化物移動・平衡則, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, pp.633-638, 2002.
- 34) Sato, H., Yui, M. and Yoshikawa, H.: Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite, *Proceeding of Materials Research Society Symposium*, Vol.353, pp.269-276, 1995.
- 35) Van Brakel, J. and Heertjes, P. M.: Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.17, pp.1093-1103, 1974.
- 36) 渡邊賢三, 横関康祐, 小関喜久夫, 大門正機：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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.967-972, 1999.
- 37) 渡邊賢三, 横関康祐, 大即信明, 大門正機：セメント系材料の溶出現象解析のための実験的検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.1, pp.217-222, 2000.
- 38) 岸利治, 石田哲也, 前川宏一：低水セメント比コンクリートの水和発熱速度と空隙内水分平衡との相互依存性, 土木学会論文集, No.690/V-53, pp.45-54, 2001.
- 39) 関口陽, 山本武志, 広永道彦, 熊野裕美子, 庭瀬一仁, 福留和人：各種セメント系材料の溶脱特性の比較「その1」, 土木学会第59回同年次学術講演会共通

セッション、pp.67-68、2004.

- 40) 半井健一郎、石田哲也：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混合したセメント硬化体の空隙構造形成モデル、第59回セメント技術大会、2005.

(2004.9.17 受付)

CALCIUM LEACHING MODELING OF STRONG COHERENCY WITH MICROPOROUS FORMATION OF POROUS MEDIA AND ION PHASE EQUILIBRIUM

Kenichiro NAKARAI, Tetsuya ISHIDA, Koichi MAEKAWA and Satoshi NAKANE

The authors presented a computational system that can predict long-term degradation of cement hydrate due to calcium leaching. For simulating leaching of calcium ion, equilibrium of calcium ion in solid and liquid and ion transport were formulated on the basis of thermodynamics theory. The time-dependent material properties of cement hydrate were evaluated considering the inter-relationship of hydration, pore-structure development and moisture transport based upon fundamental physical material models. The proposed model can reasonably predict the calcium leaching in concrete.