

論文 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 カルシウム溶出解析

半井 健一郎^{*1}・石田 哲也^{*2}・臼井 達哉^{*3}・前川 宏一^{*4}

要旨：本研究では、セメント硬化体空隙中におけるカルシウムイオンの固液平衡および移動を、水和の進行、細孔組織の形成および劣化、含水状態の変化の各事象との連成によりモデル化した。生成する水和物に応じて取り込まれる空隙率を定式化し、フライアッシュ混合に対する空隙構造形成モデルの高度化を行った。その上で、多孔体中のイオンの実効拡散係数は、空隙構造特性に応じて算定した屈曲度および収斂度から決定した。これにより、任意の配合条件下でのセメント硬化体の空隙構造変化を考慮した長期カルシウム溶出解析が可能になった。

キーワード：空隙構造, カルシウム溶出, フライアッシュ, 耐久性

1. はじめに

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¹⁾。数千年から数万年という超長期間にわたる安定性が要求されるが、供用環境に存在する水と長期間接触するために、セメント硬化体からカルシウムが溶解して外部へ移動し、組織が粗になる溶出劣化現象が顕在化すると考えられている¹⁾。超長期の性能評価を行うためには、促進試験や環境暴露実験のみならず、数値解析手法による評価との組み合わせが有力であり、これまでに多くの解析モデルが提案されている^{2),3)}。今後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影響を広範に評価可能な解析手法の構築が必要である。

本研究の目的は、カルシウム溶出現象について、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。特にフライアッシュ(以下FA)の溶出劣化低減効果⁴⁾が注目されていることから、本論文ではFAの影響を含めた空隙構造の形成およびカルシウム溶出現象について検討を行う。

検討においては、熱力学連成解析システム

DuCOMを用いた。本解析システムは、任意の配合と環境条件に対して、若材齢コンクリートの形成過程と供用期間中に進行する劣化現象を、時空間でシミュレーションするものである^{5),6)}。複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分保持移動モデルを基本とし、相互連関を考慮した計算を行うことで、時系列と空間軸でセメント硬化体の特性が追跡される。これとカルシウム溶出モデルを組み合わせることで、時々刻々と変化するセメント硬化体の特性を常に考慮した解析が可能となるのである⁷⁾。

2. 空隙構造に及ぼす混和材の影響評価

2. 1 既存の空隙構造形成モデルに対する検証

熱力学連成解析 DuCOM では、セメント硬化体中の空隙を層間空隙、ゲル空隙および毛細管空隙に分類している⁵⁾。層間空隙は C-S-H ゲル粒子の層状構造に内包された空隙である。ゲル空隙は水和物粒子内部に取り込まれる空隙と、隣接する粒子に挟まれている微小空間の和で定義している。ゲル空隙と層間空隙の合計を水和物体積(空隙を含む)で除したものを水和物保有空隙率と定義し、常温環境下では Powers の研究⁸⁾に基づき、0.28 の値を採用している。30℃以上の温度環境下では、セメント粒

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 助手 修(工) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 助教授 博(工) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 修士課程 (正会員)

*4 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 教授 工博 (正会員)

子近傍への水和生成物の密な析出を考慮し、温度上昇による保有空隙率の低下を新たにモデル化している⁹⁾。毛細管空隙は水和物の自由析出空間となるもので、セメント粒子の外部に生成された水和物とそれに付随する層間空隙およびゲル空隙で占められていない空間である⁵⁾。それぞれの空隙率と空隙径分布は、解析システムを構成する水和発熱モデルにより計算される平均水和度と化学的結合水量の情報から、微視的機構に基づき求めることができる⁵⁾。空隙分布は Raleigh-Ritz 分布を適用している⁵⁾。

空隙構造形成に及ぼす FA の影響について Maekawa らは、ポズラン反応により空隙構造を緻密化する効果を考慮して、解析上、層間空隙の固有比表面積の増加などによって表現してきた⁵⁾。この従来解析を用いて、FA による空隙構造の変化を検討した小早川らの実験¹⁰⁾についての計算を行う。養生温度 40℃、封緘環境下で 3 年間の長期養生した実験結果¹⁰⁾によると、FA 置換率 10%や 20%では、FA の反応とともに空隙構造が緻密化した(図-1)。水銀圧入法で計測される 3nm 以上の空隙の総量はほとんど変化しないものの、10~50nm の空隙が減少し、3~6nm の空隙が増加している。この実験に対する再現解析により得られた材齢 3 年における空隙分布を、図-2 に示す。実験条件に即して解析システムに与えたセメントの鉱物組成を表-1 に、配合を表-2 に示す。FA の混合によって層間空隙の比表面積が増加するため、水和生成物に内包される層間空隙とゲル空隙の割合が変化する。すなわち層間空隙の割合が増加し、ゲル空隙の割合が低下する(図-3)。実験結果とは異なる傾向を示している。

2. 2 水和物の種類を考慮した空隙構造モデル

実験結果との比較検討から、FA 混合による空隙構造の緻密化は、数値解析における水和生成物の保有空隙率の増加によって表現できると考えた。これは、水和物として析出される水酸化カルシウム(以下 CH)と C-S-H ゲルの割合の変化に起因するものである。FA のポズラン反応によってセメント水和物の CH が消費され、C-S-H ゲルが生成される。六角板状の自形を示す CH に対して、C-S-H ゲルは複

表-1 使用セメントの鉱物組成¹⁰⁾

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
64.0	11.4	7.6	8.8

表-2 セメントペーストの配合¹⁰⁾

W/P (%)	FA 置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)		
		W	C	FA
50	0	611	1222	0
	10	603	1085	121
	20	595	952	238

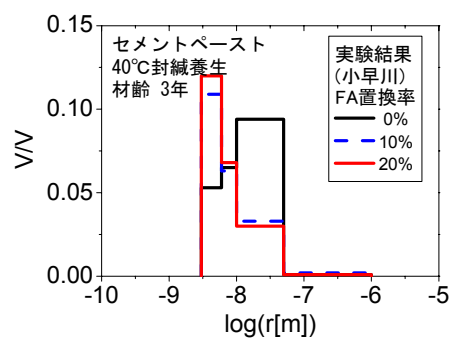


図-1 区分空隙径分布 (実験¹⁰⁾)

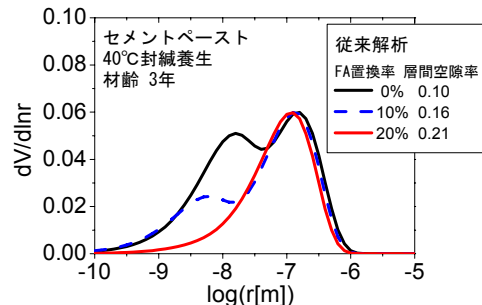


図-2 空隙分布 (従来解析⁵⁾)

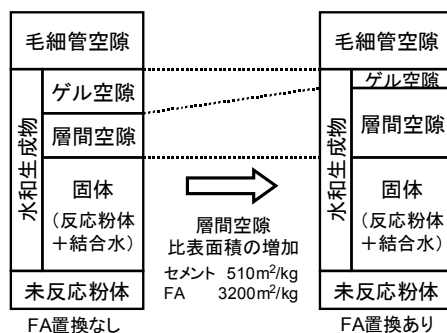


図-3 従来モデル⁵⁾における FA の効果

雑な層状構造の中に多くの空隙を含んだ形態で存在する。C-S-H ゲルの割合が増加することによって、全水和生成物に対する平均的な空隙量が増加する

のである(図-4)。本研究では、これまで DuCOM では包括的に取り扱っていた水和生成物を、CH とその他の C-S-H ゲルに区別し、各々に対する保有空隙率 ϕ_{ch}^{CH} 、 ϕ_{ch}^{CSH} を個別に設定することとした。提案する保有空隙率モデルを図-5 に示す。水和物の各空隙率は、計算される空隙分布が、FA を置換しない場合には従来モデル⁵⁾と、FA を置換した場合には小早川¹⁰⁾の実験結果と整合するように決定した。温度依存性は、空隙率の大きな C-S-H ゲルのみで考慮し、 ϕ_{ch}^{CSH} を常温 30°C以下で 0.33、30°Cから 60°Cまでは徐々に低下し、60°C以上で 0.24 とした。CH では、 ϕ_{ch}^{CH} を 0.01 一定とした。前小節の検討に基づき、層間空隙の固有比表面積はポルトランドセメントと同一と仮定した。総水和生成物に対する平均保有空隙率 ϕ_{ch}^{ave} は、CH と C-S-H ゲルの体積 V^{CH} および V^{CSH} から、次式の平均化により決定される。

$$\phi_{ch}^{ave} = \frac{\phi_{ch}^{CH} \cdot V^{CH} + \phi_{ch}^{CSH} \cdot V^{CSH}}{V^{CH} + V^{CSH}} \quad (1)$$

前述の配合に対し、20, 30, 45, 60, 80°C 一定温度条件下で 3 年間の封緘養生を行った試験体の平均空隙率の解析結果を計算例として図-5 に示す。

提案する修正空隙率モデルに対する空隙分布の解析結果を図-6 に示す。FA の混合により、総水和物に対する平均的な空隙率が増加し、毛細管空隙が減少、ゲル空隙が増加した(図-7)。実験結果と良好に一致する傾向を得ることができた。

3. カルシウム溶出解析

3. 1 カルシウム溶出モデル

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、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量に関して、以下の質量保存則を適用した²⁾。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \cdot S \cdot C_{ion}) + \frac{\partial C_{solid}}{\partial t} - \text{div} J_{ion} = 0 \quad (2)$$

ここで、 ϕ : 有効空隙率[m³/m³]、 S : 空隙の飽和度、 C_{ion} : 液相中のカルシウムイオン濃度[mmol/m³]、 C_{solid} : 固相中のカルシウム濃度[mmol/m³]、 J_{ion} : イオンの流束[mmol/m²·sec]である。ここでの有効空隙率はイオンの移動経路であり、空隙構造形成モデ

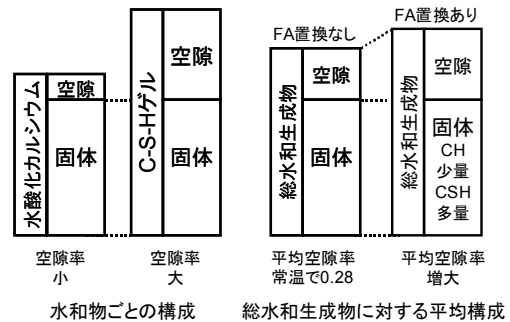


図-4 修正モデルにおける水和生成物に対する空隙率の割合変化の概念図

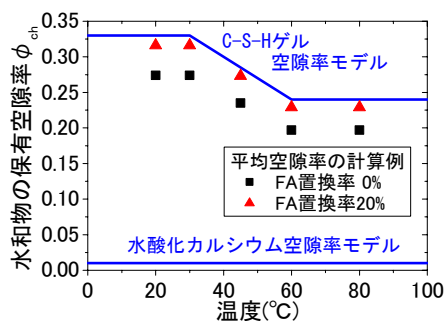


図-5 提案空隙率モデルと計算例

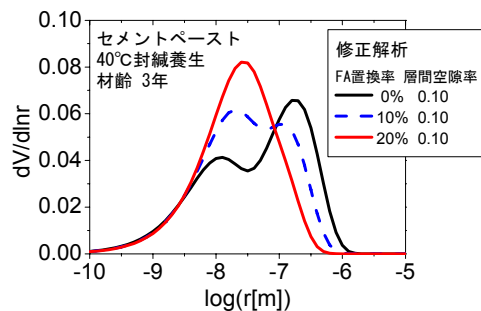


図-6 空隙分布(修正解析)

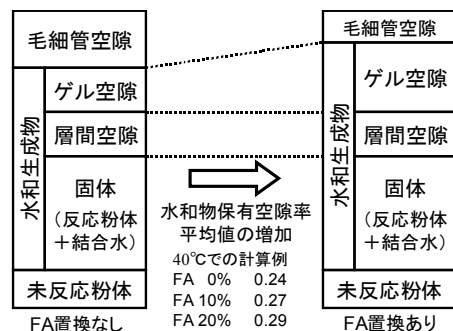


図-7 修正モデルにおけるFAの効果

ルから算出されるゲル空隙および毛細管空隙を合計したものである。毛細管空隙には、水和物溶出によって生じた空隙を含む⁷⁾。すなわち、複合水和発熱モデル⁵⁾に基づき算出されるCHおよびC-S-Hゲル生成量から、それぞれの溶出量を差し引いた上

で、空隙率および空隙径分布の計算を行っており、溶出による空隙粗大化を含めた値が求められる。溶出体積は、CH および C-S-H ゲルそれぞれの生成体積に対して、カルシウムの減少率を乗じて求めることとした。溶出対象となるC-S-Hゲル量は、水和物と未水和物の和である固体総量からCH生成量およびシリカゲル相当量を除いたものとした。

固相と液相のカルシウムの平衡関係に関しては、Buil の提案式¹¹⁾を修正して用いることとした(図-8)⁷⁾。総カルシウム量 C_{total} は、DuCOM の入力値である配合条件から、CH 中のカルシウム C_{CH} は複合水和発熱モデル⁵⁾によって得られる値を用いる。また、液相中の飽和カルシウム濃度 C_{sat} は、CH の飽和濃度とした。飽和濃度以上では沈殿物が生じることを、固相カルシウムの急増により表現している。

多孔質体中を移動するカルシウムイオンの流束は、拡散と移流の両者を考慮した次式で表現した。

$$J_{ion} = -\left(\phi \cdot S \cdot \frac{\delta}{\Omega} \cdot D_{ion}\right) \cdot \nabla C_{ion} + \phi \cdot S \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (3)$$

ここで、 Ω : 屈曲度 (tortuosity), δ_{ave} : 収斂度 (constrictivity), 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, $\mathbf{u}^T = [u^x \ u^y \ u^z]$: 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。

多孔質材料であるコンクリート内部においては、イオンは無秩序に分布する空隙中を移動するため、幾何学的な形状や細孔空隙壁面の影響を受け、実効拡散係数が低下する^{12),13)}。本研究では、自己拡散係数を基本とし、屈曲度と収斂度を考慮することで空隙構造の影響を反映した実効拡散係数を求める Atkinson らの手法¹²⁾を採用することとした。

空隙の屈曲によりイオンの実際の移動経路が長くなる影響を表現する屈曲度 Ω は、本研究では有効空隙率の関数としてモデル化した(図-9)⁷⁾。これは、低水セメント比では屈曲が大きくなること、溶出により屈曲が小さくなることなどの影響を考慮したもので、既往の研究を参照して値を決定した。一方の収斂度 δ は、物質移動の経路となる空隙の寸法変化等に起因する影響を表現するパラメータである。セメント

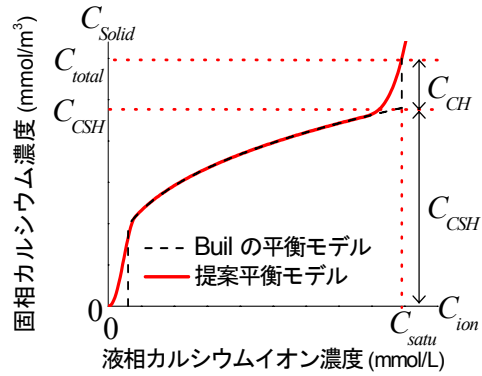


図-8 カルシウムの固液平衡モデル

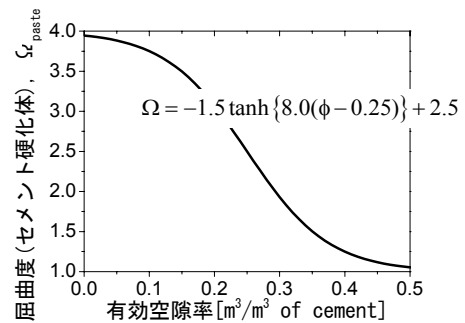


図-9 セメント硬化体における屈曲度モデル

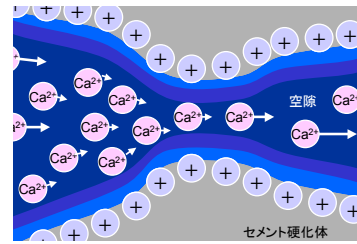


図-10 セメント硬化体中の微細空隙がイオン移動に及ぼす影響についての概念図

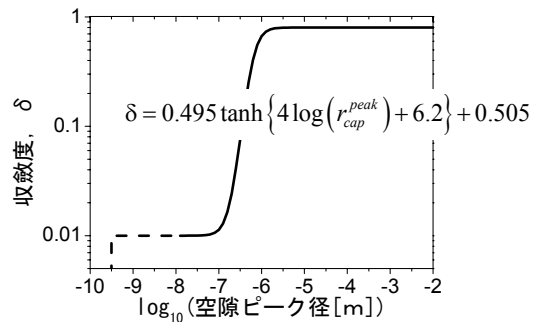


図-11 空隙寸法を考慮した収斂度モデル

硬化体の空隙は、ナノ～マイクロスケールまでの大きく寸法の異なる空隙が複雑に連結しているため、空隙径の変化に加えて、微細な空隙におけるイオンと壁面間の相互作用(図-10)が顕著に影響するものと考えられる。そこで本研究では、空隙分布を代表する毛細管空隙の空隙ピーク径の関数として収斂度をモデル化した(図-11)⁷⁾。

以上から、たとえば FA を混合したことによる空隙構造の緻密化により、実効拡散係数が低下することになる。前述の図-6 に示した空隙分布に対して、屈曲度および収斂度を計算した(表-3)。実効拡散係数を決定する δ/Ω の値が、FA を混合することにより低下している。20%置換では無置換の 58%に低下しており、電気的手法によりFA の影響を検討した研究¹⁴⁾で得られた実効拡散係数ともおおむね整合する。一方、内川は拡散セルの実験から FA を 20%置換した場合には見掛けの拡散係数が 1/10 程度になることを示している¹⁵⁾。その理由として、空隙構造の緻密化に加えて、細孔壁面の電位の増加が指摘されている。壁面電位増加の影響は、本解析モデルにおける収斂度の増加によって表現可能ではあるが、今後の課題としたい。

3.2 カルシウム溶出解析における FA の影響評価

長期カルシウム溶出現象における FA の影響を検討するため、数値解析を行った。解析対象は前述の FA 置換率 0%、10%、20%のものである(表-2)。温度 20°C 一定で 28 日封緘養生の後、カルシウム濃度 2.0[mmol/l]の水に曝す境界条件を与えた。一万年後の残存固相カルシウム量の解析結果を図-12 に示す。FA を混合することにより、溶出の影響を受ける暴露面からの深さが低減することが示された。これは、固液平衡関係の変化(図-13)と実効拡散係数の低下(図-14)によってもたらされたものである。

FA により CH が消費され C-S-H ゲルが生成するが、わずかな CH はすぐに全量が溶出し、C-S-H ゲルの溶出へ移行する。C-S-H ゲル溶解時には平衡する液相濃度が低下して、外部との濃度勾配が低下するため、溶出速度が低下するのである。

暴露面から 0.2mm の位置における実効拡散係数の経時変化を図-14 に示した。FA を混合した場合には、混合しない場合と比較し、材齢初期では反応が遅いため実効拡散係数が大きいものの、反応が進むにつれて実効拡散係数が大きく低下していることが分かる。材齢 28 日後からの溶出開始後においても、反応が継続しているために実効拡散係数の再低下が確認できる。一万年後の空隙分布を図-15 および図-16 に示す。健全部においては、空

隙モデルの改良により FA 混合による空隙の緻密化が表現されている。カルシウムの溶出による劣化の影響を受けている位置においては、空隙の粗大化が計算されている。既往の研究⁴⁾によると、カルシウムの溶出により $10^{-7} \sim 10^{-6}$ m 程度の粗大な空隙が増加することが報告されており、整合する結果であると言える。なお、FA 混合による液相組成の変化⁴⁾は今回の解析では考慮されていない。細孔壁面の電位変化の影響と共に今後検討を行う予定である。

表-3 FA 置換による屈曲度および収斂度

FA 置換率(%)	Ω	δ	δ/Ω
0	2.32	0.0181	0.0078
10	2.29	0.0116	0.0051
20	2.26	0.0102	0.0045

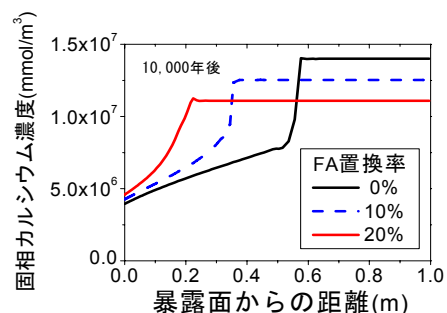


図-12 固相の残存カルシウム分布

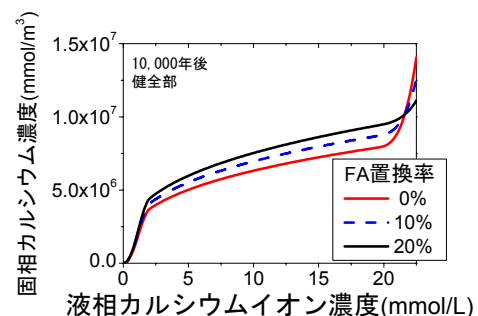


図-13 固液平衡関係(解析値)

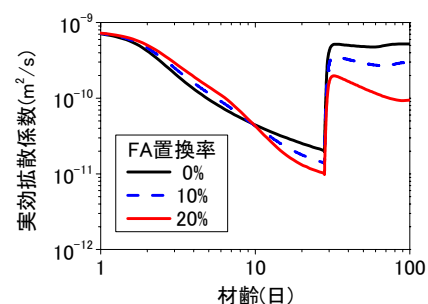


図-14 実効拡散係数の経時変化

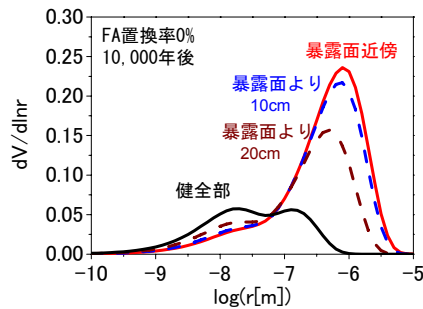


図-15 溶出による空隙分布変化 (FA0%置換)

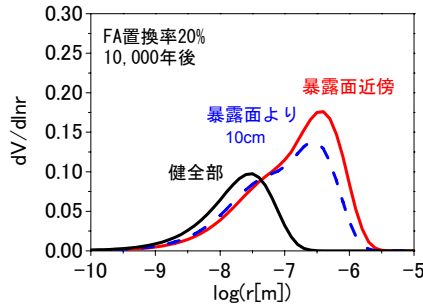


図-16 溶出による空隙分布変化 (FA20%置換)

4. まとめ

数値解析システムにおいて、CH および C-S-H ゲル各々に個別の保有空隙率を設定することにより、FAの混合による空隙構造の緻密化が良好に再現された。また、多孔体中のイオンの実効拡散係数を、空隙構造特性に応じて算定した屈曲度および収縮度から決定することで、空隙構造の緻密化による拡散係数の低下が評価可能となった。以上の空隙構造変化に起因する拡散係数の低下および固液平衡関係の変化により、FA 混合によるカルシウム溶出劣化現象の抑制効果が評価できることを示した。

参考文献

- 1) 岩崎寛治郎ほか: 廃棄物処分施設におけるセメント・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.
- 2) Gerard, B., *et al.*: Simplified modeling of calcium leaching of concrete in various environments, Materials and Structures, Vol. 35, pp.632-640, 2002.
- 3) Yokozeki, K., *et al.*: Prediction of Changes in Physical Properties due to Leaching of Hydration Products from Concrete, Journal of A

CT, 1(2), pp.161-171, 2003.

- 4) 山本武志ほか: 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回年次学術講演会共通セッション, pp.65-66, 2004.
- 5) Maekawa, K., *et al.*: Modeling of Concrete Performance, E&F SPON, 1999.
- 6) 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.
- 7) 半井健一郎ほか: セメント系多孔体の水和組織形成とイオン相平衡に関する強相関カルシウム溶脱解析, 土木学会論文集(投稿中).
- 8) Powers, T. C.: The Physical Structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cement, edited by H. F. Taylor, Academic Press, pp.391-416, 1964.
- 9) 半井健一郎ほか: 温度に依存するセメント水和物の細孔組織構造と熱力学連成解析の高度化, 土木学会論文集(投稿中).
- 10) 小早川真ほか: フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.97-102, 2001.
- 11) Buil, M., *et al.*: A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement, ASTM STP 1123, pp.227-241, 1992.
- 12) Atkinson, A., *et al.*: The diffusion of ions through water-saturated cement, Journal of Materials Science, Vol.19, pp.3068-3078, 1984.
- 13) Sato, H., *et al.*: Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite, Proceeding of Materials Research Society Symposium, Vol.353, pp.269-276, 1995
- 14) 堀内全ほか: 電気的手法によるフライアッシュコンクリートの細孔組織の評価, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.203-208, 1998.
- 15) 内川浩: 硬化セメントペースト中のアルカリイオンの拡散に及ぼす高炉水砕スラグおよびフライアッシュ混合の効果, セメント・コンクリート, No.460, pp.20-27, 1985.