

Ca²⁺ イオンの拡散によって生じたモルタルの変質状態の逆解析

東京電力（株）原子力技術部 正会員 土 宏之 増田 良一
（株）大林組 技術研究所 正会員 齊藤 裕司

1. まえがき

長期間水と接しているコンクリートでは、表面から外部の水に向かって水和組織中のCa²⁺イオンが徐々に拡散していくことにより、水和生成物の溶解に伴う変質が生じていくと考えられている。その挙動を数値解析的手法によって推定するためには、解析モデルの確立ばかりでなく、計算に使用するCa²⁺イオンの拡散係数が必要となる。本報では、Ca²⁺イオンの拡散による変質試験を行って得た試験結果を逆解析し、適用した解析モデルの妥当性と拡散係数の検討結果を報告する。

2. 拡散による試験概要

拡散による試験装置を図-1に示す。試験に用いた試験体は、水セメント比が0.50で、砂セメント比が0.87のモルタル試験体である。セメントは普通ポルトランドセメントを、細骨材は豊浦産の標準砂をそれぞれ使用した。試験体の形状は直径 50 mm、長さ 30 mm の円柱状とし、4 週間 20℃の標準水中養生を行った。

3. 拡散による試験結果

(1) Ca 溶出量の経時変化

約20か月間行なって得たCa溶出量の経時変化を図-2に示す。試験開始から約2か月までのCa溶出速度は大きいですが、その後は徐々に減少して、約1mg/日の溶出速度を維持し、575日経過時点で、900mgのCaが溶出した。

(2) 水和組織の変質状態

図示しないが、変質した部分は目視によって識別でき、表面から約2.5mmまでの範囲の水和組織は少し粗くなっていた。X線回折法によれば、未変質部の主な水和生成物は試験前と同様に、Ca(OH)₂、C-S-H およびモノサルフェートであり、変質部の水和生成物はC-S-Hのみで、Ca(OH)₂とモノサルフェートは消失していた。EPMAによるC-S-HのCa/Siモル比の測定結果によれば、図-3に示すように、表面付近は、0.8程度、1mm位置では1.6、2mm以深は2以上を示した。

4. 試験結果の逆解析

(1) 解析モデル¹⁾

計算に用いた基礎方程式は、物質移動を扱う一次元の一般式で(1)式に示す。本解析モデルの特徴は、(2)式に示すように、Ca(OH)₂の溶解に伴って拡散係数が変化するとしたことである。また、水和生成物の溶解速度は、Ca²⁺イオンの拡散速度に対して無視できるほど大きいいため、常に当初のCa²⁺イオン濃度が維持されている

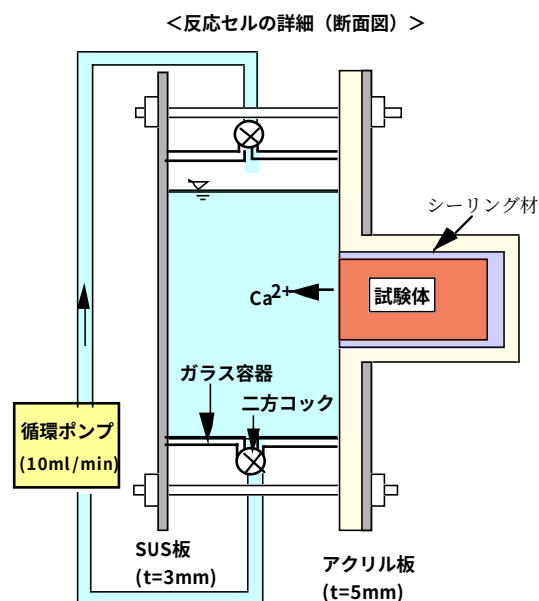


図 - 1 拡散による試験装置

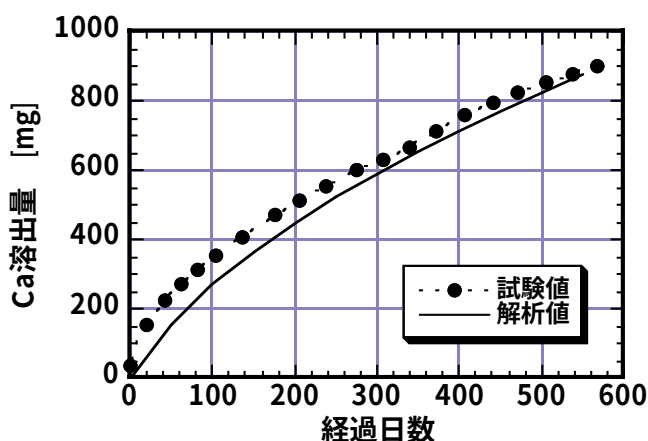


図 - 2 Ca 溶出量の経時変化

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

ここに、

C ; Ca²⁺イオンの濃度 [mol/m³]

D ; Ca²⁺イオンのみかけの拡散係数 [m²/sec]

U ; Ca²⁺イオンの移動速度 [m/sec]

R ; 化学反応に伴うCa²⁺イオンの溶解または沈殿量 [mol/m³・sec]

$$D = D_0 + (D_1 - D_0)(1 - CHx/Chi) \quad (2)$$

ここに、

D₀ ; 未変質部のCa²⁺イオンの拡散係数[m²/sec]

D₁ ; 変質部のCa²⁺イオンの拡散係数[m²/sec]

CHx ; 溶解後の残存Ca(OH)₂量[mol]

Chi ; 当初のCa(OH)₂含有量[mol]

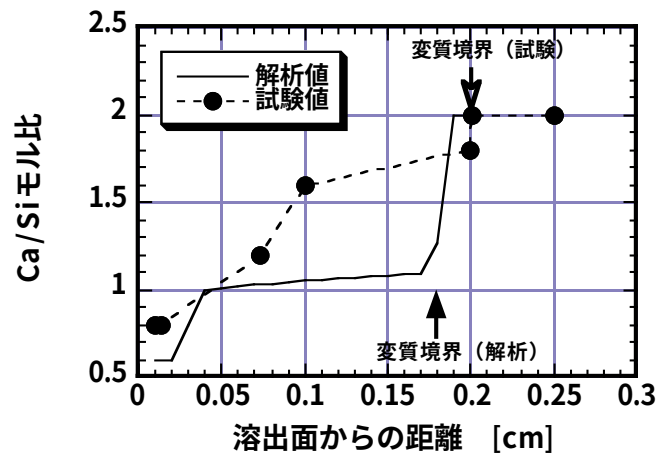


図 - 3 Ca/Siモル比の分布

表 - 1 入力定数

W/C	S/C	密度 [g/cm ³]	含水率 [%]	CH濃度 [mol/l]	C-S-H濃度 [mol/l]
0.50	0.87	2.143	12.7	3.31	4.27

とし、Ca(OH)₂が溶解した部分ではC-S-Hの溶解が生じることとして、水和生成物の溶解をモデル化している。計算には差分法を適用した。

(2) 解析条件

拡散試験で得られたCaの溶出曲線を逆解析するに際して用いた試験体の種類による入力定数を表-1に示す。これらは実測値である。Ca²⁺イオン濃度は20mmol/lの値を用いた。また、計算条件としては、単位セルの大きさを0.01cm、時間ステップは100秒とした。

(3) Ca 溶出曲線と変質状態の逆解析

最終的に得られた解析結果を図-2、3にそれぞれ併記した。図示したように、Ca溶出量の解析結果は試験開始直後の比較的大きな溶出量を忠実に再現できておらず、両者は必ずしも一致しているとはいえないが、解析結果は比較的良好に試験結果を反映していると判断される。このときの拡散係数は、未変質部の拡散係数が 1.3×10^{-12} [m²/sec]、変質部の拡散係数が 4.2×10^{-11} [m²/sec]となった。また、図-3に示すように、Ca(OH)₂が消失した変質範囲の試験結果と解析結果は非常に類似している。しかしながら、C-S-HのCa/Siモル比の結果を比較すると、0.05cm～変質境界までの解析結果が試験値に比べてやや低い値を示しており、C-S-H溶解モデルの改良が必要である。この不具合の解消は今後の課題であるが、ここで適用した解析モデルは、拡散による試験結果をかなり良く表現していると言える。

5. まとめ

変質予測に用いるCa²⁺イオンの拡散係数を求めるため、物質移動を扱う一次元の基礎式を用いて、拡散試験で得られたCaの溶出曲線を逆解析した。その際、試験体の変質調査で得られた変質範囲とC-S-HのCa/Siモル比の分布も参照した。その結果、水セメント比が0.50の場合は、未変質部の拡散係数は 1.3×10^{-12} [m²/sec]、変質部の拡散係数は 4.2×10^{-11} [m²/sec]とすると、解析結果と試験結果とがかなり類似する結果となった。

6. あとがき

本報告は、電力10社による電力共通研究の成果の一部である。予測精度をより一層高めるためにはC-S-Hの溶解モデルを改良する必要がある。

[参考文献]

1) 斉藤ほか：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.11、No.1、pp.51-59、2000