

各種イオンの影響を考慮したセメント系材料の溶出に関する解析的検討

鹿島技術研究所 正会員 横関康祐・古澤靖彦・渡邊賢三

1. はじめに

セメント系材料中の細孔溶液では、各種イオンの濃度勾配あるいは圧力勾配などを駆動力としてイオンが内外に移動する。これにより、各種の化学反応が発生してセメント系材料が長期的に変質する可能性があるため、物質移動現象を定量的に評価する手法が重要となる。本報告では、長期的な劣化現象のひとつとしてセメント系材料の水和生成物の溶出に着目し、各種イオンの影響を考慮した数値解析モデルを提案するとともに、カルシウムのみを考慮した場合と多種イオンの影響を考慮した場合の比較結果について述べる。

2. 数値解析モデル

2.1 基礎式

ペースト中の細孔溶液におけるイオン i に関する質量保存則は式(1)のように表すことができる。ここで、 θ ：空隙率、 D_{ci} ：ペースト細孔溶液中のイオン拡散係数、 C_i ：ペースト細孔溶液中のイオン濃度、 v_d ：ダルシー流速（マトリクスとしての平均流速）、 C_{pi} ：ペースト単位容積あたりの固相中の元素 i の濃度を表す。ただし、固相からの溶解物質は Ca^{2+} と OH^- のみとし、その他のイオンは可溶性イオンが解析初期に全て細孔溶液中に溶出した条件から計算を行なうこととする。式(1)と式(2)、(3)に示す境界条件および初期条件を用いてペースト中の固相元素濃度および液相イオン濃度を有限差分法により計算する。

$$\frac{\partial(C_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ci} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{1}{q} \frac{\partial(v_d C_i)}{\partial x} + \frac{1}{q} \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} \cdots \cdots (1) \quad C_i(t, 0) = C_{out_i}(t) \cdots \cdots (2) \quad C_i(0, x) = C_{0i} \cdots \cdots (3)$$

2.2 固液平衡モデル

細孔溶液中に含まれる Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} などについては既往の研究や実験結果を参考に決定し、 Ca^{2+} および OH^- は式(4)に示す電気的中性条件および式(5)に示す溶解度積を連立して解くことにより初期条件でのイオン濃度 C_{0i} を算出する。

$$\sum_i Z_i C_i = 0 \cdots \cdots (4) \quad K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \text{const.} \cdots \cdots (5)$$

その後の拡散あるいは移流による濃度変化後の固相と液相の溶解平衡関係については、図-1に示す2種類のモデルについて検討を行なう。モデル1は、細孔溶液中に Ca^{2+} と OH^- のみが存在する系での溶解平衡関係であり、数多くの溶解試験によりその関係が得られている。モデル2は、細孔溶液中に多種のイオンが存在する系での溶解平衡関係であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以下 CH) が消失するまでは溶解度積一定条件によって、初期に Na^+ や K^+ が多量に存在する状態では Ca^{2+} の溶解が制限されることを考慮している。CH 消失後は他のイオンは既に溶出していると考えられるため、モデル1の曲線に漸近するよう直線補間することとした。これらの溶解平衡関係および式(4)に示す電気的中性条件により各解析ステップ毎に移流拡散による液相濃度変化後の Ca^{2+} および OH^- の濃度を補正することとした。

2.3 空隙率モデル¹⁾

水和物の溶出の進行に伴い細孔空隙量は増加する。ここでは式(6)に示す空隙率変化を使用して、式(1)、(7)に示す濃度補正、拡散係数補正に利用することとした。ここで、式(6)の右辺第一項の θ_0 は初期空隙率

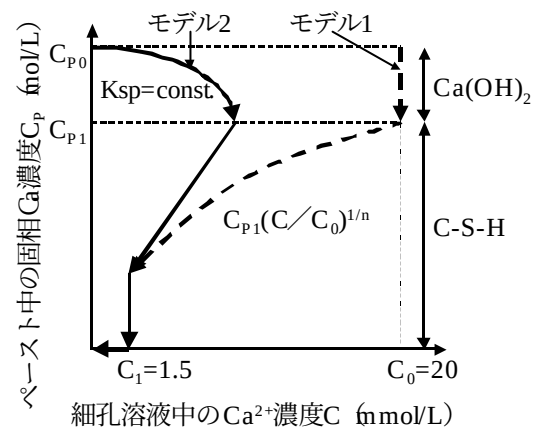


図-1 Caの溶解平衡関係モデル

キーワード：セメント系材料、溶出、モデル、イオン、拡散係数

連絡先：東京都調布市飛田給 2-19-1・TEL0424-89-7071・FAX0424-89-7073

を表し、第二項は Ca の溶出に伴う空隙率の増加、第三項は Ca 以外の元素の溶出に伴う空隙率の増加を表す。

$$q = q_0 + \frac{74}{2230}(1 - V_c)(C_{p0} - C_p) + 0.003(1 - V_c)(C_{p0} - C_p) \cdots \cdots (6) \quad D_{ei} = q \cdot D_{ci} = f(q, T, C_i) \cdot D_0 \cdots \cdots (7)$$

2.4 拡散係数モデル

拡散媒体を細孔溶液と採るか、マトリクス全体とするかによって、拡散係数の意味合いは異なる。マトリクスなどの影響を全く受けない希薄溶液中での拡散係数を D_0 、マトリクスの屈曲などの影響を受けた細孔溶液中の拡散係数を D_c 、マトリクス全体の固相を含む見掛けの拡散係数を D_e とすると、これら拡散係数の相関関係は、式(7)のように関係付けることができる。空隙率や細孔の屈曲の変化に伴う影響は Bentz らの研究²⁾を参考に、理論的なイオン移動度 u_i と拡散係数の関係は Einstein の関係式および濃度補正項を含む Debye-Hückel の理論³⁾を参考にして、最終的に式(8)に示すとおり拡散係数を定式化した。ここで、係数 α はコンクリートあるいはモルタルを解析する際の補正係数であり、遷移帯の影響が含まれていると考える。H(x) は Heaviside 関数 ($x > 0$ のとき 1.0, その他は 0.0), k はボルツマン定数, T は絶対温度, e は電気素量, Z_i はイオンの価数, γ は活量係数を表す。

$$D_{ci} = \alpha \left[0.0004 \frac{1}{q} + 0.03 \cdot q + 3.0 \frac{1}{q} (q - 0.20)^2 \cdot H(q - 0.20) \right] \cdot k \cdot T \cdot \frac{u_i}{e \cdot Z_i} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln g}{\partial \ln C_i} \right) \cdots \cdots (8)$$

3. 解析結果

単一イオンのみ考慮した場合 ($\log K_{sp} = -4.5$) と前述の6種のイオンを考慮した場合 ($\log K_{sp} = -5.15$) の純水環境 (境界イオン濃度は全て 0) における解析結果を比較する ($W/C = 0.5$ の普通セメントペーストを想定, 空隙率は Powers のモデルを使用)。図-2 に細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度, 図-3 に固相 Ca 濃度分布を示す。

液相濃度に関しては、 Ca^{2+} 飽和条件から計算を開始した単一イオンモデルでは内部側の濃度が一定であり、表面部分の Ca^{2+} の拡散速度に変質が支配されていることが分かる。一方、多種イオンを考慮した場合には内部では Ca の溶出が進行しないため形状としては上に凸の分布を示す。また、時間の経過とともに最大値の部分が内部に進行するとともに最深部では濃度が一定値に収束していく傾向が見られる。これらは、 Na^+ や K^+ などの陽イオンが溶出した部分については Ca の溶解が起こることを適切に表現できているものと考ええる。

固相濃度に関しても同様な影響を受け、単一イオンのみに比べて多種イオンを考慮した場合には変質深さが100年時点で2割程度小さくなる傾向が得られた。100

年間純水の作用を受けた $W/C = 0.7$ のモルタルの CH 消失深さが 70~90mm 程度、完全変質深さが 10~20mm 程度である⁴⁾ことから、今回の試算結果では $W/C = 0.5$ を対象としているため変質速度が若干遅延していることを示しているとともに、オーダー的に妥当な結果が得られたと考える。今後は、理論値の得られない一部のデータについての信頼性を実証的手法により評価し、より信頼性のあるモデルとすることが課題である。

参考文献：1)渡邊ら：セメント系材料の溶出現象解析のための実験的検討, JCI 年次論文報告集, 2000 (投稿中) 2) D.P.Bentz et al., Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1663-1671, 1999 3)大即ら：電気泳動実験によるモルタル中の塩化物イオン拡散係数の推計, 土木学会論文集, No.592/V-39, pp.97-105, 1998 4)横関ら：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, pp.961-966, 1999

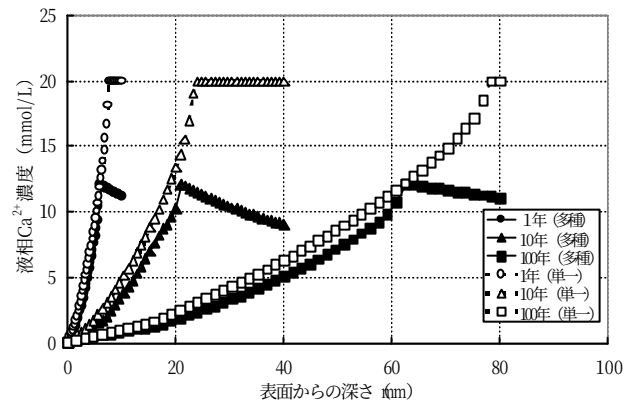


図-2 液相 Ca^{2+} 濃度分布

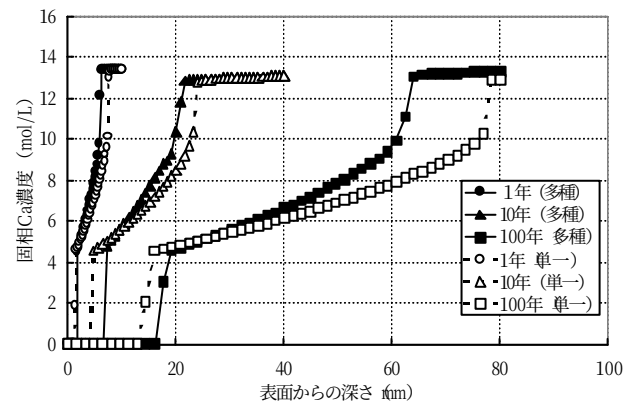


図-3 固相 Ca 濃度分布