エーライト硬化体からの Ca の溶脱現象に関する研究() - 変質現象のモデル化 -

(株)太平洋コンサルタント	正会員	須藤	俊吉	正会員	芳賀	和子
(財)電力中央研究所	正会員	広永	道彦			
東京大学大学院		田中	知	長崎 音	晋也	

1.はじめに

著者らはセメント系材料の長期的な変質を予測するために溶脱現象を評価する研究を実施してきた。別途実施し てきたセメントの主要鉱物であるエーライトの硬化体を用いた浸漬試験¹⁾により、Caの溶脱に及ぼす硬化体の空隙 率の影響を評価した。Caの溶脱は固相から細孔へのCaの溶解と、細孔中の濃度勾配による拡散により進行すると する従来の考え方²⁾に基づき上記の溶脱現象をモデル化し、空隙率により拡散係数が異なる解析モデルを構築した。 本モデルにおける拡散係数には出発試料の空隙率及びCa(OH)₂の溶脱後の空隙の増加を反映させた。モデルによる 計算結果を試験結果¹⁾と比較して、構築したモデルの妥当性を評価するとともに、空隙率がCaの拡散に及ぼす影響 を考察した。

2.解析モデル

硬化体の細孔中の Ca の 1 次元拡散に伴う物質保存則は(1)式で表される。なお、本研究では硬化体中に占める細 孔の体積割合を空隙率と表現し、固相と液相間での瞬時平衡を仮定している。

 $D\frac{\partial^2 C}{\partial c} - \frac{\partial Cp}{\partial c} \cdot \frac{\partial C}{\partial c}$ ここで、 :空隙率[-]、C:細孔中Ca濃度[mmol/L]、t:浸漬開始から の時間[s]、D:細孔中のCaの拡散係数[m²/s]、x:硬化体の試料端面か らの距離[m]、Cp:固相中のCa量[mmol/L] 右辺第2項は固相から細孔中への Ca の溶解を表す。本研究においては Buil F $A(C_o, Cp_o)$ $B(C_1, Cp_1)$ らが提案した Ca0-SiO₂-H₂O 系水和物における固相と液相の平衡関係²⁾をもと (*a* $C(C_2, Cp_2)$ に、図1に示す CpとCの関係をモデルに適用した。図1において出発試料に おける固液平衡関係は点Aで表され、溶解が進行するとともに点A С В

Dの順に固相の変質が進行する。ここで点A Bの区間は Ca(OH)₂の溶解を 表し、点B C Dの区間は C-S-H ゲルの溶解を表す。それぞれの区間にお ける $c_{P} \geq c$ の平衡関係を図 1 のように表した。ここで、 C_{I}, C_{2} は Buil の設定 を参考にそれぞれ 20[mmol/L]、1.5[mmol/L]とし、固相 Ca 濃度 $c_{P_{0}}, c_{P_{1}}$ は実



図 1 固相中の Ca 量(*Cp*)と 間隙液中の Ca 濃度(*C*)の平衡関係

 $Ca(OH)_2$ の溶脱部分を変質部分とした。変質部分における空隙率は $Ca(OH)_2$ のモル体積と出発試料中の存在量から 計算し、空隙率の増加割合(k)を(2)式により求めた。(1)式における空隙率は、 $Ca(OH)_2$ の溶脱を反映して未変質部 分($_0$)と変質部分($_1$)の値を入力し、計算に反映させた。また、空隙率の増加を反映して変質部分の拡散係数も 未変質部分の拡散係数から増加する設定とした。本研究においては(3)式に示すように、拡散係数の増加率は空隙率 の増加率と同一とし、(1)式における拡散係数に未変質部分(D_0)と変質部分(D_1)の値を入力して計算に反映させた。

|測値から計算した。また、既往の実験結果に基づく固液平衡関係のプロット ²⁾に近くなるよう n=5 とした。

 $\theta_1 = k \times \theta_0 \cdots (2)$ ここで、 1: 変質部分の空隙率[-]、 0: 未変質部分の空隙率[-]、 D_1 : 変質部分の拡散 $D_1 = k \times D_0 \cdots (3)$ 係数[m²/s]、 D_0 : 未変質部分の拡散係数[m²/s]、 k: 空隙率の増加割合[-]

(4) 式及び(5) 式にそれぞれ示す初期条件及び境界条件のもと、(1) 式の拡散方程式を差分法を用いて解くことにより、 細孔中 Ca 濃度(*C*)を求め、図1に示す関係から固相中の Ca 量(*Cp*)を計算した。試料厚さ(L)は0.0025[m]とし、差 分における刻み幅は0.00005[m]とした。また、境界条件は実測値に基づく浸漬液の濃度を入力した。式(5)中の増 加係数()は実測値をもとに計算した。

キーワード 溶脱、セメント硬化体、空隙率、拡散係数、溶解フロント、モデル 連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 (㈱太平洋コンサルタント 環境事業部 TEL 043-498-3858

-505-

$$C(x,0) = C_0 \cdots (4)$$

 $C(0,t) = C(L,t) = \sqrt{t} \cdots$

解析は浸漬試験を行った W/P の異なる4水準の硬化体について行った。解析に用いた拡散係数及び空隙率を表1に示す。未変質部の拡散係数は空隙率に応じて設定した。

(5)

3.解析結果

固相中の Ca 量の分布をプロ ットした結果のうち、W/P=60% の実測値¹⁾を図 2 に、計算値を 図 3 に示す。固相 Ca 量は出発 試料中の固相 Ca 量に対する比 を示す。計算結果と実測値は 比較的よく一致した。

固相Ca量比が約0.6程度の部

分は Ca(OH)₂が溶脱した変質部分と判断される。Ca(OH)₂変質フロントの 深さの計算値を浸漬期間の平方根に対してプロットしたものを実測値¹⁾ とともに図4に示す。W/P が異なり、出発試料の空隙率が異なる水準に おいても、計算結果はそれぞれの変質フロントの移動を比較的よく再現 した。以上の結果から、本研究で構築したモデルが妥当であると判断さ れた。

本研究において表1及び式(2),(3)のように設定した拡散係数と空隙 率の関係を図5に示す。上記のように実測値に近い計算結果が得られた ことから、他の物質の拡散と同様、Caの溶解に伴う拡散は空隙率の影響 を受けることが分かった。本モデルで用いた空隙率はCa(OH)2の有無に

よってのみ変化するとしており、C-S-H ゲルの溶脱は考慮していない。物質移動と一定の径以上の空隙率との相関が高いことが知られており、上記のように 簡易的に空隙率及び拡散係数を設定したモデルで実測値に近い結果が得られ たことは、Caの拡散には Ca(OH)2の溶脱に伴う直径数µm前後の空隙の増加³⁾ が大きく寄与したことを示唆していると考えられる。また、物質移動には空隙 率だけでなく細孔の屈曲度及び閉孔の割合も寄与すると考えられるが、これら の構造因子も空隙率に依存して変化したため、拡散係数と空隙率の相関が高く なったと考えられる。

:浸漬液濃度の増加係数(実測値をもとに計算)[mmol/L/s^{1/2}]





ここで、L: 試料厚さ[m]、

(実測値、W/P=60%)









4.まとめ

エーライト硬化体からの Ca 溶脱現象を表すモデルを構築し、実験結果の溶解フロントの移動 ¹⁾をよく再現する計 算結果が得られたことから、構築した解析モデルは、溶解フロントの移動評価には妥当であると考えられた。今後 は実現象をより詳細に組み込んでモデルを高度化し、OPC の溶脱現象を表すモデルを構築する予定である。

参考文献

1) 芳賀和子、他:エーライト硬化体からの Ca の溶脱現象に関する研究()

2) M.Buil, et al: STP1123, ASTM, pp227-241, 1992

3) 芳賀和子、他:セメントコンクリート論文集、No.53, pp36-43, 1999