## セメント系複合材料のカルシウム溶出現象に及ぼす空隙構造の影響とモデル化

## 1. はじめに

コンクリートやセメント改良土などのセメント系複合材料 において、セメント硬化体からのイオンの溶出現象は、材料の強度および耐久性、そして周辺環境に悪影響を与え る可能性があることから、適切な評価手法が必要である。 特に、粗大な連結空隙および高い水セメント比といった 特徴を有するセメント改良土では、溶出による劣化速度 がコンクリートと比較し速く、環境条件によっては数十年 の一般供用期間中に問題が顕在化する可能性がある。こ れに対し著者らは、これまでコンクリートを対象に開発を 進めてきた熱力学連成システムをセメント改良土へと拡張 するとともに、セメント硬化体からの複数種イオンの溶出 および移動についてのモデルの導入を行った。本稿で は、解析システムの概要について報告を行う。

2. 熱力学連成解析システムの拡張

## 2.1 セメント改良土への拡張

熱力学連成解析システム DuCOM は、セメントの水和 発熱・空隙構造形成・水分保持移動の各モデルを基本と し、若材齢時の固体形成過程<sup>1)</sup>、さらには長期の供用期 間に起こるコンクリート材料の劣化現象の定量的評価を 実現するものである<sup>2)</sup>。これと同一の手法でセメント改良 土を取り扱うためには、改良土固有の特徴をモデルに組 み込む必要がある。セメント改良土は土粒子骨格構造を 基本として構成されているため、土粒子間に多くの粗大 空隙を内包しており、コンクリート中では独立気泡として 取り扱える粗大な空隙が、改良土では連結し物質移動に 重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、この粗 大連結空隙 Void を新たにモデル化し、システムに導入し た(図-1)。配合および土の特性から、空隙量および空 隙ピーク径を入力する。

2.2 溶出モデルの導入

コンクリートまたはセメント改良土中のカルシウムに関し する支配方程式として、B.Gerard らの研究<sup>3)</sup>を参考に、以 下の質量保存則を適用した。

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

ここで、 :空隙率[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]、S:空隙の飽和度、C<sub>ion</sub>:液相
中のカルシウムイオン濃度[mmol/m<sup>3</sup>]、C<sub>solid</sub>:固相中のカ
ルシウム量[mmol/m<sup>3</sup>]、J<sub>ion</sub>:イオンの流束[mmol/m<sup>2</sup>・sec]
である。ここでの空隙率はイオンの移動経路であり、熱力

東京大学大学院	正会員	半井健一郎	
東京大学大学院		中根	理史
東京大学大学院	正会員	石田	哲也



図-1 マルチスケール空隙モデル

学連成解析システムから算出されるゲル・キャピラリー空隙および入力値である連結粗大空隙量を合計したものに、 固相からのカルシウム溶脱により増加する空隙量を加えた値とした。

固相カルシウム量の変化については、下記の式で記 述することが出来る。

$$\frac{\partial C_{solid}}{\partial t} = \frac{\partial C_{solid}}{\partial C_{ion}} \frac{\partial C_{ion}}{\partial t} = f(C_{ion}) \frac{\partial C_{ion}}{\partial t}$$
(2)

ここで、 $f(C_{ion})$ は、初期固相カルシウム量  $S_{tot}$ [mmol/m<sup>3</sup>]、 水和による水酸化カルシウム生成量  $S_{por}$ [mmol/m<sup>3</sup>]、飽和 カルシウム濃度  $SC_{ion}$  [mmol/m<sup>3</sup>]などから得られるカルシ ウムの固相と液相の平衡関係(図-2)から数学的に求め ることが可能である。

イオンの流速 *J<sub>ion</sub>は、*拡散と移流の両者を考慮し、次式 で表現した。

$$J_{ion} = -\left(\frac{\phi S}{\Omega} \cdot \beta \cdot D_{ion}\right) \cdot \frac{\partial C_{ion}}{\partial x} + \phi SuC_{ion}$$
(3)

ここで、 $D_{ion}$ はカルシウムイオンの拡散係数 (9.3 ×  $10^{-10}$ [m/sec] 20 )であるが、多孔質材料内部においては、 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、実質的な拡 散係数が低下すると考えられる。そこで、前者の影響を屈 曲度 で、後者を拡散係数低減関数 により表現するこ ととした。 は確率的な空間処理から得られた( $(2)^2$ とし た。 は空隙径の関数とし、イオン径の 100 倍程度まで空 隙径が小さくなると影響を壁面の阻害により拡散係数が 低下し、 $10^7$ [m]程度の細孔空隙中で 1/100 に、そして、イ

キーワード

連絡先 〒113-8656 東京都文京区本鄉 7-3-1 東京大学工学系研究科社会基盤工学専攻 TEL03-5841-6103

オン径と同程度で移動できなくなるとの仮定をした(図-3)。ここで、対象となるイオン径は、コンクリートではゲ ル・キャピラリー空隙および溶出により増加した空隙(ピー ク径:0.5µm)について空隙率による重み付けを行った。 また、改良土ではイオン移動経路として支配的であると考 えられる粗大連結空隙のピーク径を採用した。

3. 浸漬によるカルシウム溶出実験

3.1 実験および解析概要(図-3)

水セメント比 50%のセメントペーストとセメント改良土の 円柱供試体(5×10cm)を作成し、7 日間の封緘養生後、 イオン交換水(液固比 1:10)に浸漬した。供試体は打設 底面一面を除きゴムコーティングを行った。解析は、1 次 元に単純化して行った。実験では、浸漬水を 15 日ごとに 交換したが、解析では考慮していない。

3.2 実験および解析結果と考察(図-4、5)

実験において、セメント改良土は、セメントペーストと比 較すると配合セメント量や浸漬開始時の空隙量が少ない にも関わらず、溶出カルシウム量が多くなった。これに対 して解析では、改良土がセメントペースト中と同程度の緻 密な空隙構造を有するとした場合(ピーク径:10<sup>-7</sup>m)には、 空隙量や生成水酸化カルシウム量が少ないために、拡散 係数が同程度のペーストと比較して溶出量は非常に少な くなる。一方、改良土における連結空隙の粗さを考慮した |解析(ピーク径:10<sup>-3</sup>m)では、拡散係数の増加(図-3)に より溶出量が大幅に増加し、実験値に近づく。このことか ら、空隙構造の特性を考慮する本手法の有効性が確認さ れたと考えられる。ただし、実験結果と比較すると、少な い溶出量に留まっている。この理由としては、まず、砂か らの溶出成分の影響が考えられる。同量の砂のみを浸漬 した予備実験では、浸漬15日で80mg程度のカルシウム 溶出があった。また、浸漬溶液の濃度を一定にするため に定期的に攪拌を行ったが、改良土の空隙構造が粗い ために、供試体内部にまで移流を生じさせ、イオンを溶出 させた可能性もある。

4. まとめ

熱力学連成解析システムのセメント改良土への拡張お よびカルシウム溶出機構のモデル化を行った。実験結果 との比較から、改良土における空隙特性の考慮が重要で あるとの方向性を得た。

参考文献

- 1) Maekawa, K., Chaube, R.P. and Kishi, T.: Modeling of concrete performance, E&FN SPON, 1999
- 2) 石田哲也: 微細空隙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,東京大学学位論文,1999
- B. Gerard, et al.: Simplified modeling of calcium leaching of concrete in various environments, Materials and Structures, Vol. 35, pp.632-640, 2002



表-1 試験体の配合と材齢7日での空隙率

No	W/C	単位量 ( kg/m3 )			Void	(%)
		W	C	S	(%)	材齢7日
P50	50	612	1223	0	0	32
S50	50	79	157	1706	22	26





