

相平衡物質移行モデルにより化学的作用の影響を予測する際の最適な固相の定義に関する検討

東北大学 正会員 ○宮本 慎太郎, 皆川 浩, 久田 真

1. はじめに

コンクリート中におけるイオンの移動と反応の両方を連成して計算する手段として相平衡物質移行モデルがある。このモデルではセメント水和物とイオンの反応については相平衡計算で処理する。つまり、このモデルでは反応経路の指定は必要なく、あくまでも系内の安定相を計算することになる。したがって、相平衡計算で重要なのは計算に用いる固相の定義である。

固相については、基本的には単相と固溶体の2種で定義する。相平衡計算では Gibbs の相律にしたがい析出相の数が決まるが、固溶体は1つの相に複数の端成分を定義することで、見かけ上、析出相の数を増やすことができる。なお、このとき端成分の定義については、適切な解釈ができることを前提として実在しないような端成分を定義することもできる。以上の技術的背景を踏まえ、本研究では SO_4^{2-} および Cl^- がコンクリート中を移動する現象に対して相平衡計算を行う際の最適な C-S-H 固溶体モデルと AFm 相の定義について検証する。

2. 計算の概要

2.1 計算に関する諸条件

本研究では PHREEQC を使用して相平衡計算と物質移行を連成した。セメント硬化体は、厚さ 2.0 mm x 30 個のユニットを想定し、これに対して $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ mol/L}$ 溶液、あるいは $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol/L}$ 溶液を作用させてモデルの妥当性を検証した。イオンの移動に関する境界条件は、ユニットの先端は Dirichlet 条件、末端は Neumann 条件をそれぞれ適用した。

作用させた SO_4^{2-} 、 Cl^- の実効拡散係数については著者らの既報¹⁾を参考にそれぞれ $1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とし、PHREEQC に実装されている TRANSPORT KEYWORD 中の電位勾配も考慮した拡散方程式を使用して物質移動を計算した。計算に使用する熱力学的相平衡定数のデータベースは Cemdata18²⁾を使用した。

本計算では 28 日封緘養生したときのセメント硬化体の相組成についても化学成分を入力して算出した。入力した成分については既報³⁾の水和率を参考にし、空

表-1 相平衡計算における化学成分の入力値

input value (mol)							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O
3.35	0.44	0.15	10.88	0.26	0.37	0.04	0.05

表-2 C-S-H 固溶体モデルごとの析出相

model	pH	equilibrium phases (mol)					
		CH	Gyp	Ms	Ett	C_4AH_{13}	CSH or CNASH
CSH3T	13.6	3.79	0.00	0.26	0.00	0.17	3.24
CNASH	12.8	5.91	0.11	0.00	0.04	0.00	3.27

隙も含むセメント硬化体の総体積が 1 L になるように設定した。表-1 に入力した成分を示す。

2.2 カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の定義

本計算では、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) はいくつかの端成分からなる固溶体として定義した。採用した固溶体モデルについては Kulik⁴⁾の CSH3T モデルと Myers et al.⁵⁾の CNASH モデルである。

2.3 アルミネート系水和物の定義

アルミネート系水和物については SO_4^{2-} あるいは Cl^- の作用によって析出する可能性のある水和物として、ettringite (Ett) と AFm 相として monosulfate (Ms), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{13}), Kuzel's salt (Kz), Friedel's salt (Fr) を相平衡計算に組み込んだ。Ett については常に単相として組み込んだが、AFm 相については上記の相を単相あるいは固溶体の端成分として組み込み、相の定義の違いが相組成の変化に及ぼす影響を検討し、最適な相の定義について検証した。

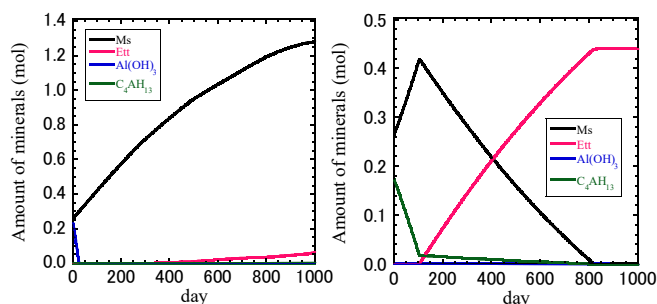
3. 計算結果の検証

3.1 C-S-H の定義の妥当性について

C-S-H の固溶体モデルの違いが 28 日水和したときの安定相の結果に及ぼす影響を表-2 に示す。CNASH モデルを使用した場合、C-S-H に多くの Na と Al が吸着し、系内において液相中の pH、固相中の Al 量が低下した。その結果、Al 系水和物は Ett で安定した。この結果については実験結果¹⁾に基づき適切ではないと判断した。

キーワード 相平衡物質移行モデル, AFm 相, 硫酸塩劣化, 塩分浸透

連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 TEL 022-795-7427



(a) 各々を単相と定義 (b) 固溶体と定義

図-1 表層 2 mm における相組成の経時変化 (SO_4^{2-})

一方で、CSH3T モデルでは、CNASH モデルとは異なり実験結果¹⁾と同様に初期の安定相として AFm 相が析出していることから、CSH3T モデルは析出相の観点から妥当と判断した。以上より、本計算では CSH3T モデルで C-S-H を定義して後の計算に使用した。

3.2 Al 系水和物の定義の妥当性について

(1) 硫酸塩劣化を計算する際の妥当性

硫酸塩劣化の計算では、 $\text{Ms} \cdot \text{C}_4\text{AH}_{13}$ を単相として定義した場合と各々を端成分とした固溶体と定義した場合の 2 通りで計算した。図-1 にセメントマトリックスの表層 2 mm における相組成の経時変化を示す。

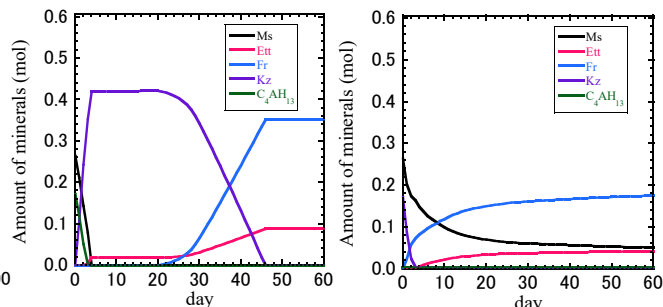
各々を単相と定義した場合には、 SO_4^{2-} が長期間セメントペーストに作用しても、Ett は増加せず Ms が増加し続けた。一方で、各々を固溶体として定義した場合には、 SO_4^{2-} の作用とともに初めは C_4AH_{13} から Ms に変化し、その後、 SO_4^{2-} の作用時間が長期的になると Ms から Ett へと変化するような反応経路を辿った。

本計算結果と既報¹⁾による実験結果を踏まえると、Ms と C_4AH_{13} を端成分とした固溶体として AFm 相を定義した場合の方が、各々を単相と定義した場合と比較して、 SO_4^{2-} の作用による AFm 相の Ett への変化を再現できる点などから妥当な定義であると判断した。

(2) 塩分の浸透を計算する際の妥当性

塩分の浸透の計算では AFm 相の固溶体を 2 通り定義し計算した。なお、すべての AFm 相を単相として定義するケースは硫酸塩劣化の計算で妥当な相組成の変化を得られなかったため除外した。ここで、2 通りの固溶体とは、(a) $\text{Ms} \cdot \text{C}_4\text{AH}_{13}$ を固溶体とし Kz と Fr は単相と定義、あるいは、(b) $\text{Ms} \cdot \text{C}_4\text{AH}_{13} \cdot \text{Fr} \cdot \text{Kz}$ を固溶体と定義、2 通りとした。図-2 にセメントマトリックスの表層 2 mm における相組成の経時変化を示す。

まず、各々を単相と定義した場合に関しては、Cl⁻ の作用により、まず、Ms と C_4AH_{13} 固溶体が Kz に変化し、



(a) $\text{Ms} \cdot \text{C}_4\text{AH}_{13}$ 固溶体 (b) AFm 相 4 種を固溶体

図-2 表層 2 mm における相組成の経時変化 (Cl⁻)

その後、Kz が Fr に変化するという Balinis et al.⁶⁾ の報告と同様の順序で経時的に化学反応が進行した。一方で、各々を端成分とした固溶体として定義した場合には、Fr は経時的に増加する傾向を示すものの、Ms は残存し Kz はほとんど析出しない結果となった。

本計算結果と既報⁶⁾を踏まえると、Ms と C_4AH_{13} を端成分とした固溶体として AFm 相を定義し、既報⁶⁾と同様に Kz と Fr は単相として定義することで実現現象に則した化学反応が再現できると判断した。

4. まとめ

以下に本研究で得られた結果の要点を示す。

- 1) C-S-H を固溶体として定義する場合、Kulik⁴⁾の CSH3T モデルが適切である。
- 2) アルミネート系水和物の定義に関して、ettringite と Kz, Fr は単相とし、Ms と C_4AH_{13} は各々を端成分とした固溶体として定義することで、実現現象に則った相組成変化を再現しながら硫酸塩劣化、塩分の浸透を計算することができる。

参考文献

- 1) 宮本慎太郎ほか, 化学的作用に伴うセメント硬化体中の鉱物の変質と物質移動特性, 土木学会論文集 E2, Vol.73, No.3, pp.271-290, 2017.
- 2) B. Lothenbach et al., Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, Cem. Concr. Res., Vol.115, pp.472-506, 2019.
- 3) 宮本慎太郎ほか, 作用する硫酸の濃度がセメント硬化体の相組成変化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.694-699, 2012.
- 4) D. A. Kulik, Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, Cem Concr. Res., Vol.41, No.5, pp.477-495, 2011.
- 5) R. J. Myers, S. A. Bernal, J. L. Provis, A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_ss. Derivation and validation, Cem Concr. Res., Vol.66, pp.27-47, 2014.
- 6) M. Balonis, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, Cem Concr. Res., Vol.40, No.7, pp.1009-1022, 2010.

謝辞

本研究は平成 29 年度吉田研究奨励賞を受賞した研究である。ここに記して謝意を表する。