

カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの 変質に関する実態調査と解析的評価

横関康祐¹・渡邊賢三²・古澤靖彦³・大門正機⁴・大即信明⁵・久田真⁶

¹正会員 鹿島技術研究所 土木技術研究部 主任研究員 (〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1)

²正会員 鹿島技術研究所 土木技術研究部 研究員 (同上)

³工博 鹿島 開発事業本部 課長代理 (〒107-0052 東京都港区赤坂5-3-3TBS会館)

⁴工博 東京工業大学教授 理工学研究科材料工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

⁵正会員 工博 東京工業大学教授 理工学研究科国際開発工学専攻 (同上)

⁶正会員 工博 新潟大学助教授 工学部建設学科 (〒950-1401 新潟市五十嵐二の町 8050)

本論文では、34～104年間地下水中あるいは水に接している、カルシウムの溶出作用を受けたコンクリートの実態調査および数値解析により溶出メカニズムや変質程度に関する検討を行った。解析モデルは変質に伴う空隙率や拡散係数の変化およびカルシウムの溶解平衡を考慮した質量保存則を基本にし、カルシウム濃度分布および空隙率や強度といった物理性能分布を推定できるものとした。実構造物調査では、モデルの評価、作用水質や材料条件などが変質速度に及ぼす影響を検討した。その結果、想定した溶出モデルにより様々な環境における変質過程が予測可能であることが証明され、水セメント比、境界カルシウムイオン濃度が変質速度へ大きな影響を及ぼすことが判明した。

Key Words : *leaching of calcium, degradation, diffusion, advection, chemical equilibrium, porosity, mechanical properties*

1. はじめに

コンクリート中のセメント水和物は、水に対して難溶ではあるが、完全に不溶ではなく、溶解度の異なる物質が混在している。これにより、短期的変質を促す物質(酸類、塩類、塩化物など)を含有しない水の作用下においても、長期に渡れば水和物の溶解に伴う多孔化や強度低下といった変質が進行する。この「溶出」と呼ばれる現象は、一般の劣化現象に比べて劣化速度が遅く、酸性物質による変質や、物理的損傷と複合して発生することが多いため、通常の構造物では溶出自身が問題視されることが少なく、従来は定性的な評価にとどまっていた。

しかしながら、コンクリートの継目やひび割れが存在するトンネルや容器構造物、水路やダムなどの水理構造物などでは、流水や漏水と接することにより溶出劣化が集中的に起こる可能性がある。また、溶出が進行すれば、塩害、中性化や凍害などの劣化が複合的に加速されると考えられるため、セメント水和物の溶出現象を定量的に評価することは重要であると考えられる。

一方、数百年から千年以上の長期耐久性が評価されなければならない放射性廃棄物処分施設は、地上

から数十ないしは数百m下の固い岩盤中に構築され、劣化が起こりにくい穏やかな環境に構築されることが想定されているため、短期的な劣化要因よりも溶出劣化のような長期的に生ずる変質の把握が大きな課題となっている。また、セメント水和物から発生するアルカリなどが周辺環境のpHを変化させるため金属製容器の保護性能の低下、核種移行速度の変化、周囲に設置が予定されているベントナイトの変質要因などとなり得るため、溶出に伴うカルシウム移動を定量化することが必要となる¹⁾。

したがって、本論文では、地下水などの水が作用する環境で、カルシウムイオン(以下 Ca^{2+})の溶出に伴って生ずるコンクリートの変質(劣化)の実態を解明するために、数多くの古い(34～104年)実構造物調査を行うとともに、化学平衡と物質移動を組み合わせた解析モデルと物理性能評価モデルにより溶出に伴う変質評価の可能性について検討した。

2. 研究の目的および構成

原子力分野におけるコンクリートの長期変質に関する研究では、短期間の室内促進試験や解析手法の

表-1 調査対象実構造物の配合条件および環境条件

項目	記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I
使用部位	—	上水道施設 底版内部	上水道施設 底版外部	上水道施設 隔壁目地	建物基礎	河川堰水路隔壁	河川堰水路隔壁	河川堰水路 アハット	上水施設 底版外部	ダム堤体 上流側
使用材料	—	コンクリート	コンクリート	モルタル	コンクリート	コンクリート	コンクリート	コンクリート	コンクリート	コンクリート
試料採取場所	—	東京	東京	東京	横浜	新潟	新潟	新潟	熱海	広島
経過年数(年)	—	34	104	104	70	76	41	68	35	60
水質	—	水道水	地下水	水道水	地下水	河川水	河川水	河川水	地下水 (70%海水)	河川水
環境条件	—	流水	静水	流水	静水	流水	流水	流水	流水	静水
実測圧縮強度(N/mm ²)	F _c	36.0	13.2	—	43.4	19~27	—	19~27	55.0	17.9
推定水セメント比	W/C	0.6	0.72	0.72	0.55	0.6	0.6	0.6	0.4	1.0
推定細骨材率(%)	s/a	44	32.5	100	42	32	42	32	40	32
推定単位水量(kg/m ³)	W	170	109	253	170	151	170	151	170	155
推定単位セメント量(kg/m ³)	C	283	152	352	309	252	283	252	425	155
推定単位細骨材量(kg/m ³)	S	847	688	1595	799	640	808	640	723	662
推定単位粗骨材量(kg/m ³)	G	1078	1427	—	1104	1359	1116	1359	1084	1407
セメント比重	ρ _c	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
細骨材比重	ρ _s	2.6	2.51	2.51	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
粗骨材比重	ρ _g	2.6	2.51	2.51	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
単位容積あたりのペースト容積比(m ³ /m ³)	P _{val}	0.26	0.16	0.36	0.27	0.23	0.26	0.23	0.30	0.20
ペースト単位容積密度(kg/m ³)	W _p	1744	1660	1659	1787	1744	1744	1744	1951	1518
EDXによる実測CaO量(wt%)	R _{ca}	36.3	57.3	31.9	28.9	49.8	55.7	52.9	50.2	55.3
EDXから算定した全Ca濃度(mol/L)	C _{po}	11.3	17.0	9.4	9.2	15.5	17.3	16.5	17.5	15.0
ペースト1m ³ 中のセメント重量(kg/m ³)	C _{paste}	1090	967	965	1153	1090	1090	1090	1394	759
セメント中のCaO量(wt%)	CaO	65	61	61	63	63	65	63	65	63
セメント量から推定した全Ca濃度(mol/L)	C _{po}	12.7	10.5	10.5	13.0	12.3	12.7	12.3	16.2	8.5

提案がなされてきた。従来の実験的検討においては水和物の溶出に関して細孔溶液を模擬した溶液成分分析が中心で、固液間の溶解平衡に着目したバッチ式の実験的検討が数多くなされている^{2),3)}。しかし、これらの結果から材料の変質を時間軸に沿って直接評価することはできず、時間軸に沿った評価を行うためには、外部からの流入水量を想定するなど、新たに仮定条件を設ける必要がある。実験的検討では、水和物の固相成分と細孔溶液成分を総合的に取り扱い、さらには固相-液相成分の変化に伴う物理性状変化の検討や促進実験と実現象の相似性の検討が望まれる。また、解析的検討では、ペーストを対象としたモデルが提案されている^{3),4)}が、実構造物に適用できる手法は確立されていないと言える。なぜならば、①骨材を考慮したコンクリートあるいはモルタルレベルのモデルがほとんどない、②拡散係数の設定方法が明確でない、③物理性能を推定する手法がない、④実構造物による検証がなされていない、といった問題点が挙げられるためである。

したがって、本論文では、最初に長期間(34~104年)に渡って、地下水、河川水や水道水など有害物質を含まない水的作用を受けた各種実構造物の変質の実態を知るための分析結果について述べる。

次に、水和物の溶解、溶出の主要物質であり、解析を簡易化すべく、Caのみに着目した物質移動および固相Ca量の変化(減少)に伴う物理性状変化(劣化)を長期的に算定するモデルを提案する。本論文では、水和物溶解に関する化学モデル、Ca²⁺移動モデル、物理性状変化モデルの順に解析手法を提案する。

さらに、実構造物調査結果を用いて提案モデルの

検証を行う。これにより、モデルで仮定した変質メカニズムや入力値などの妥当性を評価する。

最後に、検証された本解析モデルを用いて実構造物で想定される材料条件や環境条件などの各種変動要因が変質速度に及ぼす影響を評価する。

3. 実構造物調査

(1) 対象構造物の概要

調査対象構造物の配合および環境条件を表-1に示す。構造物に作用している水質はできる限り緩慢な条件、すなわち酸などによる化学的変質の起きていないと考えられるもので、34年から104年という長期間を経過している構造物を選定した。

A, B, Cは、東京の地下7mに位置する上水道の給水所施設の各種部材から採取したものである。Aは34年前に補修された水路部分の底版コンクリートである。Bは構造物の外側に位置する104年前の底版コンクリートである。CはBと同じ水路の迂流壁に用いられたレンガ目地モルタルであり、104年間水道水が作用していた⁵⁾。

Dは、横浜市の海岸から約100mの位置に存在する70年前に建造された地上4階地下1階の鉄筋コンクリート建築物である。本構造物の地下4m、地下水位下約70cmにおいてコンクリート供試体を採取した。地下水は分析の結果、塩化物イオンが海水の1/200~1/400であり、海水の影響は出ていない。

E, F, Gは新潟市の河川分水嶺に使用されたコンクリートであり、Eは76年経過した隔壁部、Fは41

表-2 実構造物調査方法

分類	調査項目	試験方法
材料・配合	配合分析	セメント協会F-18
	既存資料	—
物理的性質	圧縮強度	JIS A1108
	ピッカース硬度	JIS Z2244
	空隙率	水銀圧入法
化学的性質	元素分析	EDX
環境条件	作用水イオン濃度	イオンクロマトグラフィー

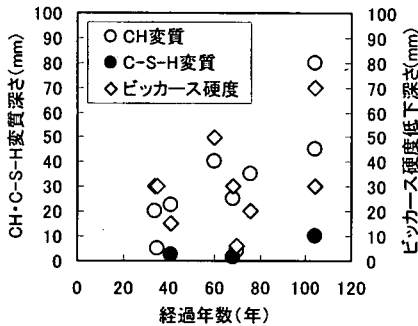


図-1 実構造物の変質深さ調査結果

年経過したアバット部，Gは68年経過したアバット部であり，流水が常時作用していた。

Hは熱海市の海岸から数十mの地下上下水道施設の底版から採取したものであり，約35年経過している。作用している地下水は分析の結果，海水の70%程度の各種イオンが存在した。

Iは広島県の重力式ダム堤体で使用されたコンクリートであり，上流側から供試体を採取した。このコンクリートは約60年間河川水が作用していた。

(2) 調査方法

各構造物とも水が作用していた面から直径50～150mm，深さ100～400mmのコアを境界面から垂直に採取し，表-2に示す調査を行った。

使用材料および配合については，B，C，Iについては配合分析を用い，それ以外については，圧縮強度および既往の資料などを参考に推定した。

物理的性質については表面から深さ数百mmにおける健全部分の圧縮強度（1～3本），表面近傍の試料を深さ方向にカット，断面を研磨し，境界から一定深さ毎に骨材を避けてペースト部分をランダムに10～30点ずつピッカース硬度（四角錘のダイヤモンドを圧子，荷重15～30gf，载荷速度10秒），健全部分の試料を5mm角程度に小割りして水銀圧入法により空隙率（粗骨材を取り除いたモルタル部分を2～4試料の平均）を測定した。

化学的性質は，深さ方向に割裂した断面をエネルギー分散型X線分析装置（EDX）により，境界面か

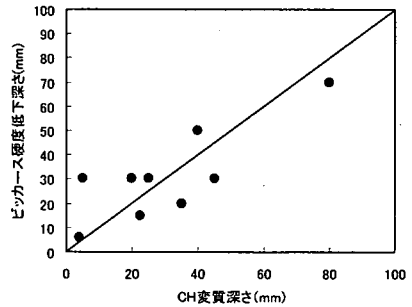


図-2 CH変質深さとピッカース硬度低下深さ

ら一定深さ毎に骨材を避けてランダムに平均5点ずつ元素分析を行った。

また，作用している水に含まれるイオン濃度の分析はイオンクロマトグラフィーを用いた。

(3) 実構造物調査結果

表-1に示した34年から104年間水が作用していたセメント系材料の変質深さを図-1に示す。ややばらつきは大きい，経過年数と共に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （以下CHと表す）変質深さ（固相Ca濃度が低下し始める深さ），C-S-H変質深さ（固相Ca濃度が急激に低下し，ほぼゼロ，すなわちC-S-Hが消失している深さ），ピッカース硬度低下深さ（ピッカース硬度分布で硬度が最も深い位置で低下し始める深さ）がそれぞれ増加する傾向がある。C-S-Hの溶出については34年から104年程度の範囲ではすべて10mm以下であり，消失していないものが多い結果となった。CH変質深さについては今回の調査範囲では数十mmの範囲で生じており，経過年数と共に大幅に増加する。ピッカース硬度もCH変質深さと同等な深さにおいて低下が生じており，経過年数と共に変質深さが増加している。

図-2にCH変質深さとピッカース硬度低下深さの関係を示す。やや変動幅は大きいものの，CHが溶出した深さとほぼ同じ深さにおいてピッカース硬度が低下している傾向が伺える。外観上も作用水に接する表面部分では，水流の速い条件のものは粗骨材がむき出しになっており，静水条件でもモルタルが指で掻き出せるほど脆弱になっており，CH溶出により硬度が低下することが分かった。

4. セメント水和物溶解のモデル化

(1) セメント硬化体構成物質の同定

本研究では，セメント水和物の溶解に伴う水和物

量の変化、およびこれに伴うセメント系材料の化学的・物理的性質の変化を推定することを目的としている。したがって、セメント水和物の初期条件を正確に同定することは、変質後の状態を正確に予測するために非常に重要であり、特に溶解反応形態を決定することと、初期の水和生成物中に含まれる Ca 量を定量化することが求められる。

一般的に普通ポルトランドセメントの主要な水和生成物としては約 25%程度が CH, 60%程度が C-S-H であり、その他にモノサルフェート水和物（以下 AFm と表す）、エトリンガイト（以下 AFt と表す）などが少量生成すると理解されている⁷⁾。

配合が既知あるいは分析などにより推定できる場合、骨材を除いた単位ペースト中のセメントに含まれる Ca 量を式(1)により算定し、式(2)および式(3)により、セメント水和物に含まれる全 Ca 中の 25%が CH, 75%が C-S-H に含まれると仮定することで、水和物中の Ca の形態比を大別できる。実際には AFm や AFt などが生成するが、これらの水和物は CH や C-S-H に比べて少量である。さらに、難溶塩の結合力あるいは溶解しやすさを表す溶解度積 K_{sp} を比較すると AFm は $\log K_{sp} = -29^{8,9)}$, AFt は $\log K_{sp} = -44^{8,9)}$ であり、CH の $\log K_{sp} = -5.05 \sim -5.25^{2,8,9,10)}$ に比べて大幅に低く、難溶性と言われている C-S-H の $\log K_{sp} = -7 \sim -26^{2,9,11,12)}$ (Ca/Si 比により大きく変化する)よりもさらに低い値を示すため、AFm や AFt などに含まれる Ca については形式上 C-S-H に含めて考えることとした。この仮定により、本モデルでは、難溶性であるこれらの微量水和物の溶解度が実際より高く算定され、後述する解析における変質速度を僅かながら大きく、すなわち安全側に判定することになる。

$$C_{paste} \cdot CaO / 100 / 56 = C_{PO} \quad (1)$$

$$C_{PO} \cdot 0.25 = C_{CH} \quad (2)$$

$$C_{PO} \cdot 0.75 = C_{C-S-H} \quad (3)$$

ここで、 C_{paste} : コンクリート中のペースト分 1 m^3 あたりのセメント重量 (kg/m^3)、 CaO : セメント中に含まれる CaO の重量割合 (wt%), C_{PO} : ペースト 1L に含まれる全 Ca 濃度 (mol/L), C_{CH} : ペースト 1L 中の CH に含まれる Ca 濃度 (mol/L), C_{C-S-H} : ペースト 1L 中の C-S-H に含まれる Ca 濃度 (mol/L) を表す。

一方、既存構造物の評価を行う場合、配合が不明である場合が多いため、以下の手順により初期の水和生成物の構成を同定することとした。

- ①境界面から垂直なコアを採取
- ②EDX によりペースト分の元素分布を測定

③内部において Ca 分布が一定となる部分を未変質と仮定し、ここでの CaO の重量比を初期のペースト中の全 CaO 重量比 R_{Ca} とする

④骨材量をコア端部の面積測定などにより算定し、ペーストの単位体積質量 $W_p (\text{kg/m}^3)$ を推定

⑤ $W_p \cdot R_{Ca} / 56 = C_{PO}$ を算出、56=CaO 分子量 (g/mol)

⑥式(2)(3)により C_{CH} , C_{C-S-H} を算出

前述の 34 年から 104 年経過した実構造物に含まれるペースト中の初期の全 Ca 量を上記 2 種類の方法により算定した結果を推定配合と共に表-1 に示した。セメントに含まれる CaO 量については既往の文献や資料^{2,12,14)}を参考に決定した。

EDX などの実測値を用いて推定する手法とセメント量から求めた結果を比較すると ±30% 程度の誤差が認められるものの、ほぼ同等の値であることが確認された。両者に差異が生じた原因としては、配合推定において空気量を無視しているため 10% 以下の誤差が考えられる以外に、EDX による方法ではペースト分の不均一性、骨材や水分に含まれる Ca の影響などが考えられる。ただし、材料の不均一性に関しては EDX による測定点数を多くすることで誤差を低減しているため、骨材や水分の影響が大きいものと予想される。一方、セメント量から推定する方法では、セメント量とセメント中の CaO 量のみが変動要因であるが、セメント中の CaO は生産年代によっては若干変動するものの、おおむね 60~65% 程度であり^{13,14)}、大きく変化していないことから判断すれば、推定精度はセメント量に依存されると考えてもよい。

いずれにせよ、推定した両者の Ca 量に大きな差がないことから、本論文では、EDX により実測した結果から推定した全 Ca 濃度を解析に用いることとした。

また、厳密には、組成決定条件にはセメントの種類が影響する。生産年代の異なるセメントは同じ普通ポルトランドセメントであっても主要鉱物である C_3S , C_2S の組成比が異なり、水和生成物である CH, C-S-H の構成比率が異なっていた可能性もある¹³⁾。しかし、現時点でこれらの鉱物組成比を推定あるいは分析によって同定することは困難であるため、ここでは現代の普通ポルトランドセメントを代表させた組成決定条件 (式(2), (3)) を適用することとした。

(2) セメント水和物の溶解反応

主要な水和生成物である CH, C-S-H の溶解平衡関係は、式(4)で構成されると考えられている^{3,4)}。変質が進行する場合は、固相 CH および C-S-H から Ca^{2+} と水酸化物イオン (OH^-) が溶解し、さらに溶解が進行するとシリカゲルが分解することを示している。また、変質進行条件では基本的には左から右、すな

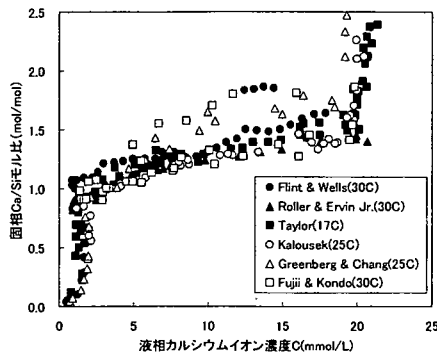


図-3 固相カルシウムシリカ比 C/S と液相カルシウムイオン濃度の関係³⁾

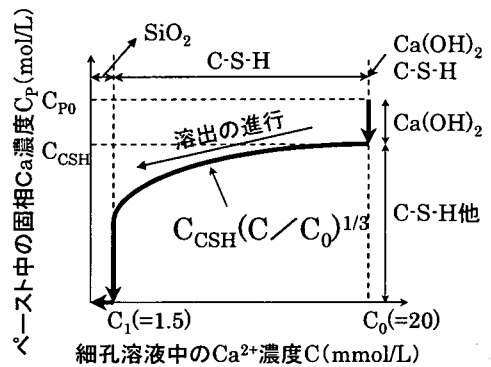
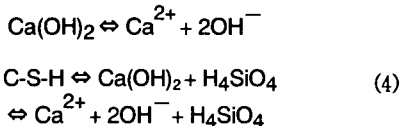


図-4 固相カルシウム濃度と液相カルシウムイオン濃度の平衡関係モデル¹⁰⁾

わち固相から液相への反応が主となるが、境界条件や時間変化におけるイオン分布などの影響により、反応が右から左、すなわち液相の Ca^{2+} が固体化して細孔壁に析出する現象も生じると考えられる。したがって本モデルでは、物質移動の結果、液相中の Ca^{2+} 濃度が後述する固液平衡関係モデル上で過飽和な状態になったと判断した場合には CH が析出して固相 Ca 濃度 C_p が増加するものとして可逆反応をモデル化した。



(3) カルシウムイオンに関する溶解平衡

細孔溶液中の液相 Ca^{2+} と水和物中の固相 Ca の溶解平衡関係については、図-3 に示すように数多くの実験（細孔溶液を模擬した溶液とセメント系材料の接触試験）³⁾ により一義的な関係が成り立つものと認識されている。また、これらの接触試験においては、固液接触比の変化あるいは溶液の交換によって新たな溶解平衡に達するまでの時間、すなわち溶解時間は比較的短期（数日から数十日）であると測定されている¹⁵⁾。本研究における解析では、これらの固相から液相への溶解現象と溶解した成分の材料内部への移動現象の組み合わせによって変質を表現する。ここで、実構造物で想定される条件では後者の成分移動速度に比較して、前者の溶解速度が極めて大きくなるため、全体の変質速度は成分移動速度に支配されることになる（移動律速）。これより、 Ca の溶解速度の影響を考慮しなくてもよいと考え、溶解平衡は瞬時に達成されるものと仮定した。本解析モデルでは、図-3 に示す実験結果を基に、固相シリカ濃度が変化しないと仮定して簡易化した図-4 に示す固

相 Ca 濃度と液相 Ca^{2+} 濃度の平衡関係を用いることとした。すなわち、溶解初期段階においては CH が優先的に溶解し、細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度は飽和濃度 ($C_0=20\text{mmol/L}$) に保たれる。次に CH 消失後 $C-S-H$ の溶解が開始し、細孔溶液濃度は低下する。さらに溶解が進行して固相の Ca 濃度がある値以下になると $C-S-H$ の分解が急激に進んでシリカゲルとなり、液相濃度は一定の値 ($C_1=1.5\text{mmol/L}$) に保たれ、最終的に固相 Ca 濃度がゼロになった段階で液相濃度がゼロに近似していくことを表現している。

5. カルシウムイオンの移動と物理性状変化のモデル化

(1) カルシウムイオンに関する質量保存則

セメント水和物中の細孔溶液には各種のイオンが存在し、内外の濃度差によって拡散現象が生じて常に平衡状態を保っていると考えられる。ここではセメント水和物の溶解に伴う変質に最も大きな影響を及ぼすとともに、セメント中の存在割合が最も大きい Ca に着目して、その移動現象を予測する手法について検討することとした。また、解析対象はコンクリートであるが、骨材中には物質が浸透しないと考え、図-5 に示すように物質移動経路に関しては骨材の影響（移動経路の屈曲）を考慮し、濃度に関しては骨材を取り除いた単位ペーストを考えることとする。

ペーストの細孔溶液における Ca^{2+} に関する質量保存則は式(5)のように表すことができる。式(5)と式(6)、(7)に示す境界条件および初期条件を用いて、コンクリート中のペーストの固相 Ca 濃度および液相 Ca^{2+} 濃度を次元有限差分法（Crank-Nicolson Implicit Method）により計算する。

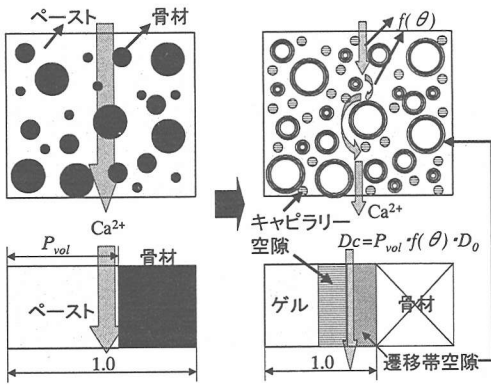


図-5 空隙と細孔の屈曲のモデル化

$$\frac{\partial(\theta \cdot C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c \frac{\partial(\theta \cdot C)}{\partial x} \right) - \frac{\partial(v_d C)}{\partial x} + \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (5)$$

$$C(t, 0) = C_{out}(t) \quad (6)$$

$$C(0, x) = C_0 \quad (7)$$

ここで、 C ：ペースト細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度(mmol/L)、 t ：溶出開始後の経過時間(sec)、 D_c ：細孔の屈曲などを考慮したペースト細孔溶液中の Ca^{2+} の見掛けの拡散係数(m^2/s)、 x ：作用水境界からの深さ(mm)、 θ ：空隙率(m^3/m^3)、 C_p ：ペースト中の固相 Ca 濃度(mol/L)、 C_{p0} ：ペースト中の初期固相 Ca 濃度(mol/L)、 v_d ：動水勾配によるダルシー流速(m/s)を表す。また、 $C_{out}(t)$ は境界濃度(mol/L)を表し、時間による変化を考慮することが可能である。しかしながら、境界条件がある関数にしたがって経時的に変化した後に一定値に収束するような与条件での試算では関数形（経時変化のふるまい）にかかわらず、変質速度は収束値に支配される結果となった¹⁷⁾。これより、本論文では、境界条件は時間によって変化しない一定値を用いることとした。

(2) カルシウム溶出に伴う空隙率の変化

水和物中の空隙（飽水条件を対象としているため実際には水隙であるが、一般的な表現として空隙を用いる）は、大別するとエントラップトエア、エントレインドエア、毛細管（キャピラリー）空隙、ゲル空隙に区分できる。本研究では、通常の方法・配合条件では最も占有体積の大きくなるキャピラリー空隙のみが Ca^{2+} の移動経路になるものと仮定した。なお、結晶水和物の層間に存在する小径のゲル空隙については、既往の文献¹⁹⁾によれば移動速度がキャピラリー空隙の 1/100~1/1000 と極めて小さいため、解

表-3 各種鉱物毎の水和度に関する係数 k_n ²⁰⁾

鉱物種	k_1	k_2	k_3
エーライト C_3S	0.25	0.70	0.90
ビーライト C_2S	0.46	0.12	0.00
アルミネート相 C_3A	0.28	0.77	0.90
フェライト相 C_4AF	0.26	0.55	0.90

析に考慮しないこととした。また、水和物の溶出の進行に伴いキャピラリー空隙量は増加すると考える。ここでは式(8)に示す空隙率の変化を使用して、式(5)に示す濃度補正、式(11)に示す拡散係数補正に利用することとした。ここで、式(8)の右辺第一項 θ_0 は溶出開始時点の初期空隙率を表し、第二項は Ca の溶出に伴う空隙率の増加、第三項は Na, K, Si といった Ca 以外の元素の溶出に伴う空隙率の増加を表す¹⁸⁾。本式は実構造物および室内実験結果から得た実験式である。具体的には、Na や K は水和の初期段階で水溶性成分が細孔溶液中に溶け出しているが、水和物の変質に伴い難溶性の水和物に含まれるアルカリやシリカ分が溶出することにより空隙が増加すると考える。

$$\theta = \theta_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}} (1 - V_c) (C_{p0} - C_p) + \alpha (1 - V_c) (C_{p0} - C_p) \quad (8)$$

ここで、 θ_0 ：ペースト中の初期空隙率(m^3/m^3)、 M_{CH} ：CH の分子量(74g/mol)、 d_{CH} ：CH の密度(2,230g/L)、 V_c ：ペースト中のセメントの容積比(m^3/m^3)、 $=1/(d_c \cdot W/C + 1)$ 、 d_c ：セメントの比重、 W/C ：水セメント比、 α ：Ca 以外の成分溶出による空隙率の補正係数（ここでは既往の実験¹⁸⁾により 0.003 とする）を表す。

初期空隙率 θ_0 に関しては、実測値がない場合、骨材を含まないペーストを解析対象とする場合には Powers の提唱した式(9)に示す理論的なキャピラリー空隙率¹⁹⁾を用いることとする。

$$\theta_0 = \frac{W/C - 0.36 \times \bar{F}}{W/C + 0.32} \quad (9)$$

ここで、 W/C ：水セメント重量比、 \bar{F} ：平均水和度を表す。長期間を経た水和物については $\bar{F} = 1.0$ となるが、水和過程中的の水和物については Dalziel と Gutteridge が提唱した式(10)²⁰⁾を参考にし、水和度を決定することとした。

$$F = 1 - \exp[-k_2(t - k_3)^{k_1}] \quad (10)$$

ここで、 F ：水和度、 t ：材齢(日)、 k_n ：表-3 に示す係数を表す。表-3 では各鉱物ごとに水和度が決定さ

れるため、使用するセメント中の各鉱物割合を把握し、各々の水饱和度を算定した後、それぞれの含有割合に応じてセメント全体の平均水饱和度を算出して、式(11)を入力する。現在の普通ポルトランドセメントのセメント化合物組成はほぼ C₃S 50%, C₂S 26%, C₃A 9%, C₄AF 9%であり、鉱物組成割合が不明な場合はこれらの値を用いることとする。

一方、骨材の混入したモルタルやコンクリートに関しては上記以外に骨材とペースト界面に遷移帯と呼ばれる空隙の多い部分が生じる。したがって、これらの場合、式(9)で示した空隙率に加えて遷移帯による空隙を考慮する必要がある。

しかしながら、現在までの研究では遷移帯の空隙量を定量的に推定できるモデルは存在しない。さらに、式(10)から求めた平均水饱和度が 1.0 になる材齢は 35 年以上であり、後述する解析対象の実構造物が 34 ~ 104 年を経ているため、ここではモルタルの空隙率を水銀圧入法により測定し、事前に推定した配合から全ての空隙がペーストに存在すると仮定して体積比換算した値を用いることにする。これにより、粗骨材周辺の遷移帯については考慮されないが、細骨材周辺の遷移帯については加味されることになる。また、理論的解析ではキャピラリー空隙のみを対象とすると述べたが、水銀圧入法のデータを用いる場合、小径のエントラップドエアやエントレインドエアによる空隙が含まれることになる。

(3) カルシウム溶出に伴う拡散係数の変化

拡散媒体を細孔溶液と採るか、マトリクスなどの影響を全く受けない希薄溶液全体とするかによって、拡散係数の意味合いは大きく異なる。細孔を多数の一樣な大きさの毛細管群と考え、固体部分（水和物および骨材）は拡散に全く寄与しないと考えると、図-5 に示したように細孔の実際の経路は屈曲によりマトリクスの長さよりも移動距離が長くなって見掛けの拡散係数は低下するとともに、空隙量が小さくなれば同時に拡散係数も低下する。これらを考慮して、水溶液中での拡散係数 D_0 を基本とし、マトリクスの屈曲および空隙量の変化の影響を考慮した細孔溶液中の拡散係数 D_c を式(11)により算定する。

$$D_c = P_{vol} \cdot f(\theta) \cdot D_0 \quad (11)$$

ここで、係数 P_{vol} 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、骨材がイオン移動経路を遮断すると考えられるため、使用ペースト容積比が 30% であれば $P_{vol}=0.3$ と与えることとする。 $f(\theta)$ は Garboczi と Bentz の研究²¹⁾を基にした式 (12) に示す細孔の屈曲に伴う拡散係数の低減関数である。

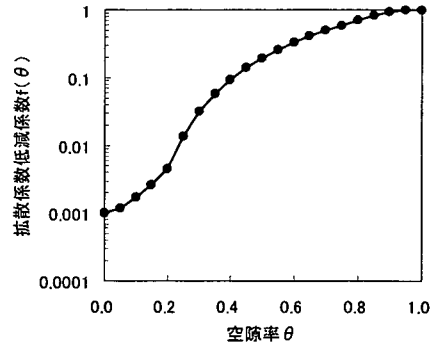


図-6 空隙率と拡散係数低減係数 $f(\theta)$ の関係

これは細孔の屈曲による拡散係数の変化と細孔量の変化に伴う拡散係数の変化をパーコレーションモデルと既往の実験により検証した式であり、空隙率 0.2 近傍を境とする図-6 に示す関係を採用する。

$$f(\theta) = \left[0.001 + 0.07 \cdot \theta^2 + 1.7(\theta - 0.18)^2 \cdot H(\theta - 0.18) \right] \quad (12)$$

パラメータとなる空隙率 θ には式(8)を用いる。 $H(x)$ は Heaviside 関数 ($x > 0$ のとき 1.0, その他は 0.0) を表す。なお、 $f(\theta) \leq 1.0$ であり、図-6 に示すとおり、 $\theta \geq 0.92$ では $f(\theta) = 1.0$ となる。

水溶液中の拡散係数 D_0 は Einstein の関係式に基づき電気的なイオン移動度から理論的に算定することができる^{22),23)}。式(13)に水溶液中での理論拡散係数算定式を示す。

$$D_0 = k \cdot T \cdot \frac{u}{e \cdot Z} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (13)$$

ここで、 k はボルツマン定数 ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)、 T は絶対温度 (K)、 u はイオン移動度 ($\text{m}^2/\text{V/s}$) を表し、希薄溶液中での極限イオン当量伝導率 λ (Ca^{2+} は $59.5 \text{ Scm}^2/\text{equiv}$, 25°C) をファラデー定数 ($96,485 \text{ C/mol}$) で除した値、 e は電気素量 ($1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)、 Z はイオンの価数、 C は Ca^{2+} 濃度 (mol/L) を表す。また、式(13)中の () 内は多種イオンの相互影響や濃度の影響を考慮するための Debye-Hückel 理論を用いた補正項であり、活量係数 γ は式(14)により表される²⁴⁾。

$$\log \gamma = \frac{-A \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (14)$$

a : イオンサイズパラメータ (m)、近接するイオンとの距離に関連する値であり、本解析では Ca のみを扱っているが、 Ca^{2+} のイオン半径からここでは $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ とする。

A : 定数 ($= 1.82 \cdot 10^6 \cdot d_0^{1/2} \cdot (\epsilon_r \cdot T)^{-3/2} = 0.507 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{1/2}$ (20°C))

表-4 解析モデルの種類と対象構造物の関係

分類	小分類	モデルの種類・内容	対象
水和物の溶解	初期水和物組成	セメント量から算定する方法	配合が既知
		EDXによる方法	配合が不明
	溶解平衡反応	析出を考慮した可逆モデル	全て
	固液平衡関係	既往の接触試験結果	全て(温度の影響無視)
イオン移動	境界条件	一定値	全て
	初期空隙率	Powersモデル	ペーストor実データ取得不可
		水銀圧入法の試験結果	実データ取得可能
	空隙の変化	調査データに基づく実験式	全て
	水和度	Dalziel&Gutteridgeモデル	材齢35年未満
	拡散係数	Garboczi&Bentzモデル(骨材量, 屈曲度)	全て
Einsteinの関係式, Debye-Huckelの理論			
移流速度	ダルシー流速算定モデル	水流や動水勾配がある	
物理性能	微小硬度	固相カルシウム濃度との関係	全て
	強度・透水係数	空隙率より推定するモデル	全て

$$B: \text{定数} (=50.3 \cdot 10^8 \cdot d_0^{1/2} \cdot (\epsilon_r \cdot T)^{-1/2} = 3.28 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{1/2} (20^\circ\text{C}))$$

$\text{dm}^{1/2} (20^\circ\text{C})$

d_0 : 純溶媒の密度(ここでは1とする)

$$\epsilon_r: \text{比誘電率(水の比誘電率 } \epsilon_r = 87.7 - 0.40 \cdot (T - 273) + 9.40 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 273)^2 - 1.41 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 273)^3 = 80.1 (20^\circ\text{C}))$$

T : 絶対温度(K)

I : イオン強度(mol/L), 式(15)で定義される。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 \cdot C_i \quad (15)$$

式(13)~(15)に関しては、本来ならば細孔溶液中に含まれる多種のイオンを考慮する必要があるが、長期の変質を考えた場合、NaやKは初期に溶出する可能性が高く、その他のイオンも微量であるとともに、これらを考慮した解析でもその影響が2割程度である²⁵⁾ことなどから、簡易化のためここでは、Ca以外のイオンの影響は無視することとした。

(4) 移流によるカルシウムイオンの移動

細孔溶液の移動に伴う物質移動、すなわち移流速度については、地下水作用条件のような静水条件においては基本的にゼロとし、水路として水が作用していたり、動水勾配があるものは、式(16)にしたがってダルシー流速を算定して解析に用いた。ただし、空隙率の増加に伴う透水係数の変化は無視した。

$$q = v_d \cdot A = k_w \cdot A \cdot \frac{h}{L} \quad (16)$$

$$k_w = 0.126 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(4.58 \cdot W/C) \quad (17)$$

ここで、 q : 通過流量(m^3/s), v_d : ダルシー流速(m/s), A : 透過媒体の断面積(m^2), k_w : 媒体の透水係数(m/s), h : 水頭差(m), L : 媒体の長さ(m), W/C : 水セメント比(-)を表す。透水係数は、村田の実験結果²⁶⁾の内、粗骨材最大寸法 25mm のコンクリートについて回帰した式(17)を用いた。

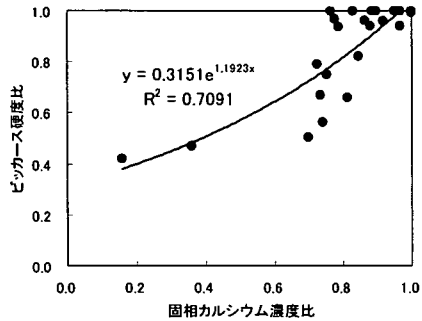


図-7 固相カルシウム濃度比とピッカース硬度比の関係

(5) カルシウム溶出に伴う物理性能変化

水和物の溶出に伴い空隙率が増大、あるいは水和物の化学的結合力が低下することにより強度や透水係数などの物理的性状が低下すると考えられる。ここでは水和物中の主要成分であるCaの溶出率と強度を対比することで力学性能を評価する手法および空隙率を中間パラメータとして強度を推定する方法が考えられる。ここでは、実構造物の固相Ca濃度比とピッカース硬度比を比較することにより物理性能変化を推定する方法を検討する。図-7に実構造物A, Cのデータによる回帰データを示す。固相Ca濃度比とピッカース硬度比の間には相関関係が認められ、Ca濃度が分かれば硬度比が推定可能となる。

さらに、ここでは検討しないが、ヤング係数やポアソン比といった物理性能も空隙率や圧縮強度が評価可能であれば、推定することができる。また透水係数も式(8), (9)および式(17)を利用することにより評価が可能である。コンクリートの遮水性能やバリア性能(例えば、核種の収着性能¹⁾)を評価する上で透水係数は重要な要因となるが、Caの溶出に伴う透水係数の変化を推定した事例は稀である。今後、Caの溶出と空隙率および透水係数の相関を評価する

表-5 解析モデル入力値

解析条件	記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I
経過年数(年)	—	34	104	104	70	76	41	68	35	60
年間平均気温(°C)	T	15.6	15.6	15.6	15.2	13.2	13.2	13.2	16.0	16.0
動水勾配	h/L	6.7	—	5.6	—	2.2	1.3	0.7	—	0.4
透水係数(m/s)	kw	2.0E-13	—	3.4E-13	—	2.0E-13	2.0E-13	2.0E-13	—	1.2E-12
ペースト中のセメント容積比(m ³ /m ³)	Vc	0.35	0.31	0.31	0.37	0.35	0.35	0.35	0.44	0.24
モルタル中のポロシティ測定値(m ³ /m ³)	—	0.18	0.26	0.25	0.17	0.16	0.23	0.15	0.20	0.30
ペーストの換算初期空隙率(m ³ /m ³)	θ ₀	0.41	0.71	0.69	0.36	0.33	0.51	0.31	0.38	0.67
カルシウムイオンの基本拡散係数(m ² /s)	D ₀	4.69E-10	4.69E-10	4.69E-10	4.65E-10	4.43E-10	4.43E-10	4.43E-10	4.74E-10	4.74E-10
Caの初期拡散係数(m ² /s)	D _c	1.21E-11	3.84E-11	8.02E-11	8.53E-12	4.81E-12	2.28E-11	3.71E-12	1.17E-11	4.18E-11
ダルシー流速(m/s)	v	1.3E-12	—	1.9E-12	—	4.3E-13	2.7E-13	1.3E-13	—	4.6E-13
固相中の初期Ca濃度(mol/L)	C _{P0}	11.3	17.0	9.4	9.2	15.5	17.3	16.5	17.5	15.0
固相中のCa(OH) ₂ 溶出後Ca濃度(mol/L)	C _{P1}	8.5	12.7	7.1	6.9	11.6	13.0	12.3	13.1	11.2
境界Ca ²⁺ 濃度(mmol/L)	C _{out}	0.22	1.0	0.22	1.3	0.26	0.26	0.26	7.0	0.58

ことが重要な検討事項となると考えられる。

6. 解析モデルの検証と変質速度への影響評価

4章および5章で述べた解析モデルは材料内部での固液平衡、Ca²⁺の移動および空隙量の変化を記述する式により構成されているが、解析対象となる構造物が設置される環境(例えば静水条件では移流を考慮する必要がないこと)や、拡散媒体の考え方によって適用する式や係数を適切に選択する必要がある。表-4に解析モデルの種類と対象構造物の関係を示す。本章では、これに基づき表-1に示す実構造物の条件に応じて適用する式の構成を変化させて解析を行う。

また、前述した実構造物調査結果は経過年数のみで変質を評価するにはばらつきが大きく、その原因は個々の環境条件や材料条件が大きく影響しているものと推察される。したがって、本章では4、5章で示した解析モデルの検証を行うとともに、調査結果の個体差を解析モデルで表し、変質速度に及ぼす要因の影響を評価する。

(1) 調査結果に基づく解析モデルへの入力値

表-5に解析モデルへの入力値を示す。前述したとおり、配合に関しては強度、骨材面積比および既往の資料により推定した。空隙率に関しては各コアについて水銀圧入法によりモルタル中の空隙率を測定した結果をペースト中の空隙率に換算して用いた。また固相中のCa濃度に関してはEDXにより計測した濃度分布から内部の変動が少なくなる領域の値を平均して初期固相Ca濃度C_{P0}として用いた。境界のCa²⁺濃度C_{out}については、D、H、Iについては実測値を用い、その他については文献による河川水などの一般的な値²⁾を用いた。年間平均気温については最寄りの都市の最近10年間の平均値を用いた。

(2) 調査結果と解析結果の比較

調査時点での経過年数に対する各種変質深さの解

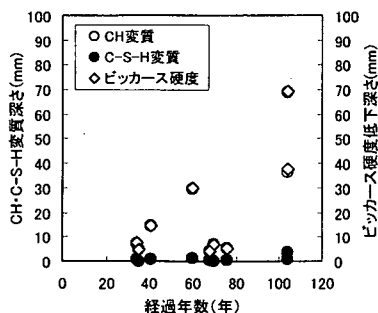


図-8 実構造物の変質深さ解析結果

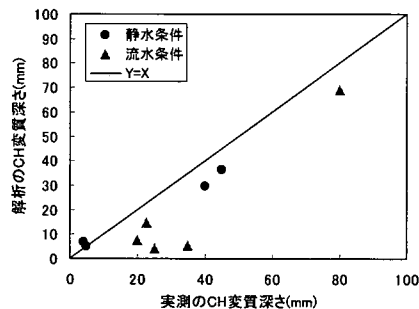


図-9 CH変質深さの実測結果と解析結果の比較

結果を図-8にまとめて示す。図-1と図-8を比較すると、CH、C-S-H変質深さ、ビッカース硬度低下深さともに時間経過に沿って増加する傾向にあり、数値的にも解析結果が実測結果を追従した結果が得られた。一方、図-9では作用水の条件をパラメータにCH変質深さの実測値と解析結果の比較を行った。これによると、境界における作用水の水流や動水勾配の影響を受けるA、C、E、F、Gについては、条件によっては実測値よりも解析の方がやや変質深さが小さくなっているケースが存在する。しかしながら、静水条件であるB、D、H、Iでは両者はほぼ一致した結果が得られており、全般的に十分な予測結果が得られたものと考えられる。

図-10に静水条件のケースB、D、H、I、図-11に流水条件の代表としてケースA、Gの固相Ca濃度分布およびビッカース硬度比分布の比較結果を示す。

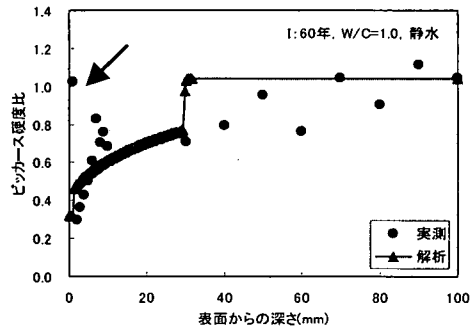
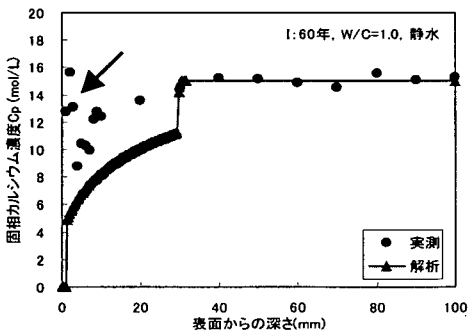
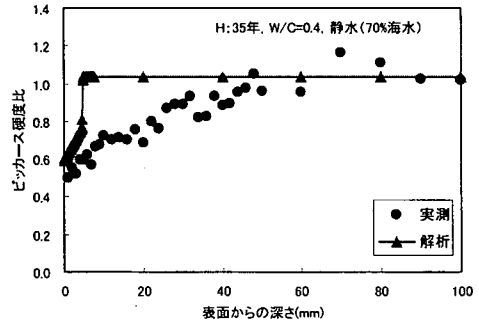
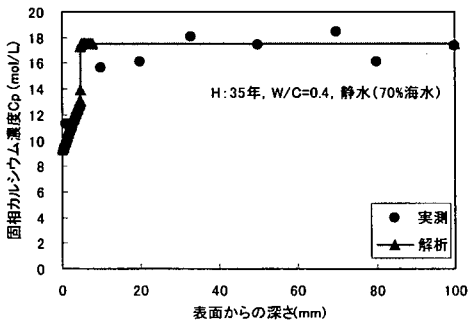
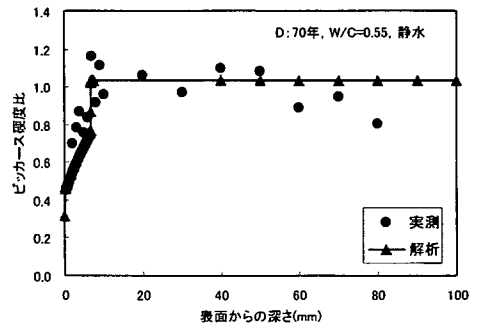
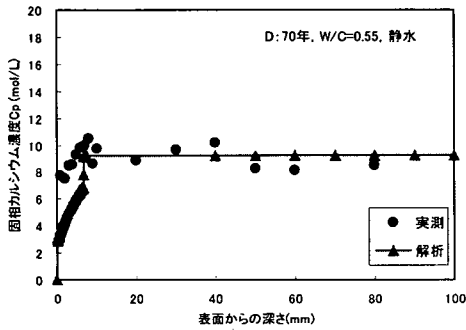
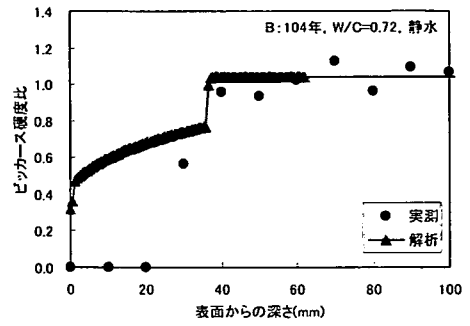
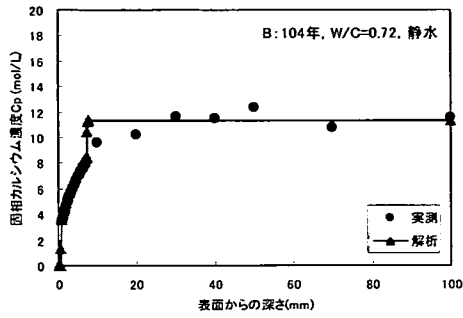


図-10 固相カルシウム濃度分布およびピッカース硬度比分布の実測と解析結果の比較（静水条件）

両分布についても静水条件では精度良い予測ができているが、流水条件についてはやや実測と解析に乖離が生じている。また、解析ではここで用いた溶解

平衡モデルの影響で CH 溶出部分と C-S-H 溶出部分が明確に分離され、CH 溶出部分では固相 Ca 濃度が鉛直に分布しているのに対して、実測ではなだらか

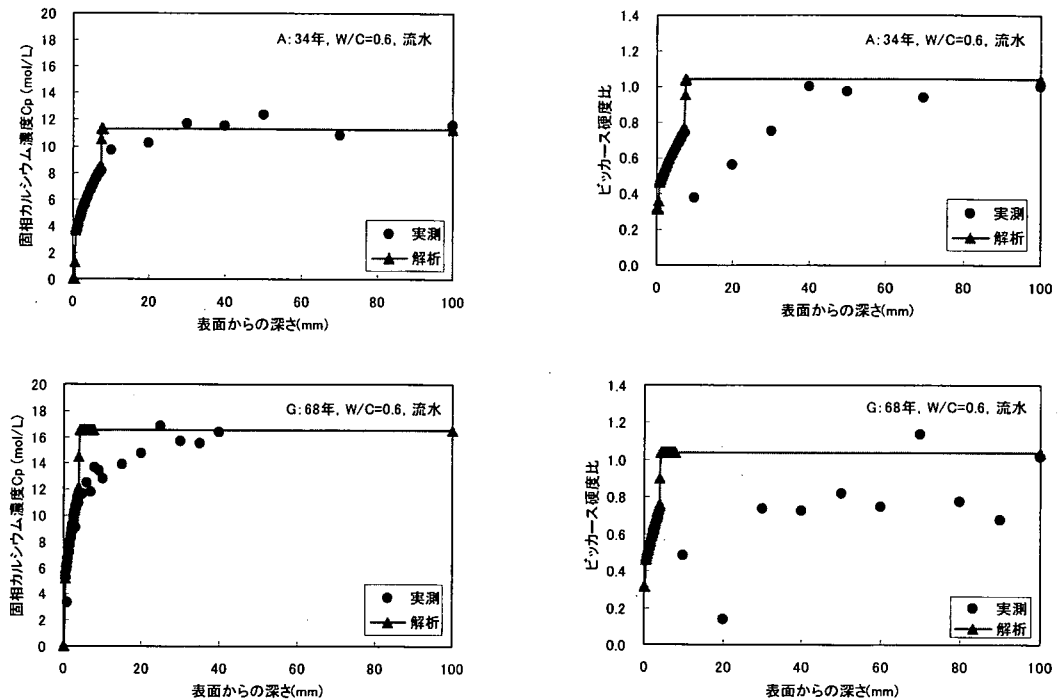


図-11 固相カルシウム濃度分布およびピッカース硬度比分布の実測と解析結果の比較（流水条件）

に分布する傾向にある。これは、実測におけるばらつきの影響もあるものの、溶解平衡モデルが多量の水中での水和物の溶解試験結果をベースにしていること、長期間の時間変化に伴い CH が他の成分に変化した可能性などが考えられる。これらについては、今後、長期的な室内実験や溶解試験方法の見直し、および実構造物の詳細な化学分析により評価していく必要があると考えられる。

(3) 静水条件における基本モデルの評価

静水条件のケースは B, D, H, I であり、それぞれは配合条件や環境条件などが異なるものの、どのケースについても CH 変質深さ、C-S-H 変質深さ、ピッカース硬度低下深さ、Ca 濃度分布、ピッカース硬度分布が実測値と解析値の間に非常によい相関が得られている。この条件は地下構造物や放射性廃棄物処分施設などに対応する環境条件である。実構造物では、34 年から 104 年の範囲で CH 溶出領域はおおむね数十 mm 未満であり、解析でもほぼ同等の値を予測することができた。一方、C-S-H 変質領域は実構造物の分析の最小測定単位が 1mm であったために検証できなかった。

本解析においては、マクロ的には変質速度が評価可能となったと考えられるが、実測値にも表れている部分的な材料の不均一性の影響や微細なひび割れ

による溶出速度のばらつきをいかに解析に反映していくかが今後の課題であると考えられる。

また、ケース I では表面部分において固相 Ca 濃度が高い部分があり、ピッカース硬度比も同様に高くなっている。これは、表面に析出した炭酸カルシウムの影響あるいは作用水と反応した水和生成物の析出によると考えられる。しかしながら、本モデルにおいてはこれらの反応を考慮していないため、長期的な解析においてはこのような地下水に含まれる炭酸イオンなどやその他のイオンとの反応の影響を考慮していく必要があるものとする。

(4) 流水条件の影響

A, C, E, F, G は河川水や水道水の流れが水和物の溶出に少なからず影響を与えていると考えられる構造物である。これらのケースでは、前述したように本モデルは変質深さを過小評価する可能性が高い。

いずれのケースも若干の動水勾配が生じているが、その値は小さいため、ダルシー流速としては非常に小さな値となる。したがって拡散と移流のみを考慮した解析では実測値よりも変質速度が遅くなった。移流による物質移動を支配する空隙径と拡散による移動を支配する空隙径が異なることや移流の場合に溶解平衡関係が崩れること原因と考えられる。したがって、このような条件でのより詳細な解析を行う

場合、空隙径分布の影響を考慮したり、流水による物理的な損傷による影響（表面溶解）を考慮したモデルを開発していく必要があると考えられる²⁸⁾。

(5) 材料条件の影響

今回検証した静水条件4ケースにおける水セメント比 W/C をパラメータとし、条件を統一するために100年経過後の CH、C-S-H 変質深さ解析結果を図-12に示す。W/C にほぼ比例して変質深さが大きくなっている。CH 変質深さと C-S-H の傾きは境界条件その他の違いの影響により若干異なるものの、W/C によらず、C-S-H 変質深さは CH 変質深さの約 1/30 以下となっている。また、通常使用される W/C=0.3~0.7 程度の範囲における CH 変質深さは 5~40mm 程度であり、W/C の変質速度への影響は 8 倍程度未満であることが分かった。

次に、骨材の影響について C のモルタルと今回調査した範囲で最も近い条件である B（粗骨材量 Gvol=569L/m³）、E（Gvol=523L/m³）、F（Gvol=429L/m³）のケースについて調査実構造物の経過時間が100年未滿のものについては、実測結果を解析に基づき100年まで外挿した結果と比較を行う。これらは C とは作成年代および水セメント比、若干の境界濃度や気温が異なる。また、C のモルタルに骨材を 200~600L/m³ 混入した場合の解析結果も併せて図-13に示す。実測結果、解析結果ともに粗骨材量が増加するほど CH、C-S-H 変質深さが直線的に減少する傾向にあり、モルタルよりも粗骨材の混入したコンクリートの方が骨材による物質移動抑制効果が働いて、Ca 溶出による変質速度を抑制できることが分かった。さらに、通常のコンクリートでは用いられないような粗骨材量 600L/m³ からモルタルまでの範囲でも、変質速度への影響は 2 倍未満と小さいことが分かった。

(6) 環境条件の影響

境界条件である作用水の Ca²⁺濃度をパラメータとし、今回調査した9ケースについて解析により100年後に外挿した変質深さを図-14に示す。境界 Ca²⁺濃度の増加に伴い、指数関数的に CH 変質深さは減少する傾向が伺える。これは C-S-H についても同様である。また、境界における Ca²⁺濃度が 1.5mmol/L を超えると CH 変質深さは極端に小さくなり、C-S-H が完全に消失することはなくなる。これは、ここで用いた溶解平衡モデルが液相 Ca²⁺濃度 C_l<1.5mmol/L において C-S-H のすべてが消失し、シリカゲルに形態が変化することによるものであると考えられる。

我が国の河川水に含まれる Ca²⁺濃度の平均値は 0.2mmol/L であり、温泉などを除く地下水中に含まれ

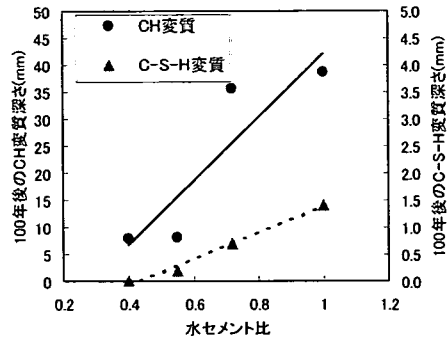


図-12 水セメント比と CH・C-S-H 変質深さの関係

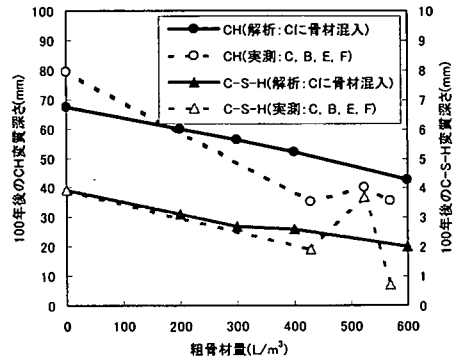


図-13 変質深さに及ぼす粗骨材量の影響

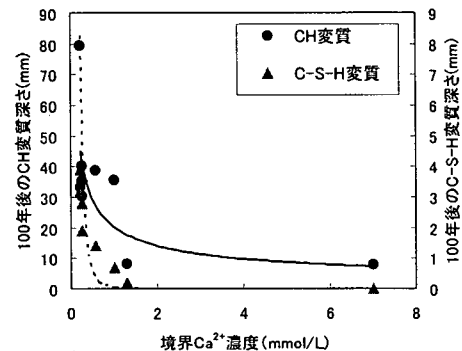


図-14 境界カルシウムイオン濃度と CH・C-S-H 変質深さの関係

る Ca²⁺濃度は平均 2.1mmol/L、降水起源と考えられる地下水は平均 0.4mmol/L である²⁵⁾。上記計算結果から、変質速度が抑制されるためには Ca²⁺濃度の高い水質であることが望まれるが、河川水や降水起源の地下水に対しては変質速度が高くなることが分かった。また、作用水に含まれる Ca²⁺濃度が変質速度に与える影響は大きく、Ca²⁺濃度が 0~1.5mmol/L の範囲で 10 倍以上の差が生じる。

一方、H は 35 年経過した地下構造物であるが、海岸近くに設置されており、地下水に塩化物イオンな

ど海水成分が含まれている。表-1 に示したように、境界での Ca^{2+} 量は海水の 70%程度である 7.0mmol/L と高い値を示している。これによりコンクリート内部と外部の Ca^{2+} の濃度差が低くなるため、変質速度は抑制され 35 年間で 10mm 程度しか変質しない結果となった。しかしながら、図-10 のピッカース硬度分布から分かるように、解析よりも実測の変質深さの方がやや大きくなっていることが分かる。これは、海水に含まれる Cl^- や SO_4^{2-} が水和物と反応して Aft などを生じて変質が生じる場合もあるため、作用水質が海水の場合 Ca^{2+} 溶出に伴う変質が少ないとは一概には言えないことを示していると考えられる。したがって、このような作用水を対象とする場合には、化学反応モデルを追加する必要があると共に、各種イオン移動を連成した解析モデルが必要になると考えられる。

また、その他の条件として、本モデルでは拡散係数にのみ温度の影響を考慮したが、溶解平衡関係なども温度の変化によって異なってくることが予想される。この議論については今後の課題とする。

7. おわりに

本研究では、コンクリート中の Ca^{2+} の移動に伴う変質について多くの古い建造物の調査によりその実態を把握することを主眼とし、解析モデルを用いて溶出による変質の影響要因の評価を行った。特に、従来の研究では溶出に伴う物理性能変化を予測することはほとんど行われていなかったが、本研究では固相 Ca 濃度とピッカース硬度比の関係をを用いて物理性能を評価する手法を提案するとともに、溶出後の空隙率が算出可能なモデルであるため、各種の物理性能を予測可能であることを示した。その他、本研究で得られた知見および成果をまとめて以下に示す。

- (1) 34 年から 104 年経過した 9 種類の実構造物調査結果から、経過年数と共に変質深さがほぼ直線的に増加し、水酸化カルシウム CH の変質は 100 年で数十 mm 以下、C-S-H は 10mm 以下であることを示した。また、CH の溶出深さとピッカース硬度に相関があることを示した。
- (2) セメント水和物の溶解反応をモデル化し、既往の溶解試験における Ca の固液平衡関係を解析モデルに組み込んだ。モデルの骨格となる Ca^{2+} 移動に関しては、質量保存則を一次元有限差分法により計算するものとした。最も重要となる拡散係数の決定方法に関しては、溶出に伴う空隙率の変化、屈曲度の変化、水和の進行を考慮した理論的推定

方法を提案した。従来のモデルのほとんどがペーस्टを対象としているのに対し、骨材を考慮した幅広い解析モデルであることが特徴的である。

- (3) 実構造物調査結果と数値計算結果を比較検証した結果、水和物形態別の変質深さ、ピッカース硬度低下深さ、およびそれらの分布について精度よく予測が可能であることが分かった。
- (4) 材料条件の内、水セメント比の増加に伴い変質深さはほぼ直線的に増加し、通常範囲では 8 倍未満の影響度であることが分かった。骨材の影響に関して、粗骨材混入量と変質深さは反比例し、粗骨材量 $0\sim 600\text{L/m}^3$ で変質深さへの影響は 2 倍未満であることが分かった。環境条件については、作用水中の Ca^{2+} 濃度の影響が非常に大きく、 Ca^{2+} 濃度が $0\sim 1.5\text{mmol/L}$ まで変化した場合、変質深さは 10 倍以上変化することが分かった。

なお、実構造物データに基づく解析モデルの検証を通じてさらなるモデルの改良が望まれたので、今後の課題として以下に列挙する。

- ①各種イオンを考慮したモデル
- ②温度の影響を考慮したモデル
- ③炭酸化の影響を考慮したモデル
- ④空隙径分布を考慮したモデル
- ⑤表面溶解を考慮したモデル
- ⑥物理的損傷を考慮したモデル
- ⑦海水などとの反応を考慮したモデル
- ⑧セメント種を考慮したモデル

一部のモデルについては、既にモデル化が終了しており^{29,29)}、別の機会に報告したいと考える。

謝辞：本研究を遂行するに際して、帝京科学大学の浅賀教授、東京工業大学の坂井助教、皆川氏、金沢工業大学の宮里講師、鹿島技術研究所小関氏、安田氏のご指導を賜りました。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 広永道彦：放射性廃棄物処分の将来展望とコンクリート技術、コンクリート工学、Vol.37, No.3, 1999.
- 2) 古澤靖彦：カルシウムの溶出によるコンクリートの劣化とモデル化に関する研究動向、コンクリート工学、Vol.35, No.12, pp.29-32, 1997.
- 3) Berner, U.: A Thermodynamic Description of the Evolution of Pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement, PSI-Bericht Nr.62, 1990.
- 4) Buil, M., Revertegat, E., and Oliver, J.: A Model to the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, 2nd Vol. SIP1123, pp.227-241, 1992.
- 5) 横関康祐, 中曾根順一, 柿崎和男, 渡邊賢三: 100 年以上経過した地下コンクリート建造物の耐久性について、

- コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.251-256, 1998.
- 6) 大井才生, 久田真: 年数を経たコンクリート中の水和物に関する検討, V-335, 土木学会第55回年次学術講演会, 2000.
 - 7) 荒井康夫: セメントの材料化学, 大日本図書, 1991.
 - 8) Damidot, D. and Glasser, F. P.: Thermodynamic Investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O System at 25°C and the Influence of Na₂O, Cement and Concrete Research, Vol.23, pp.221-238, 1993.
 - 9) Reardon, E. J.: Problems and Approaches to the Prediction of the Chemical Composition in Cement / Water Systems, Waste Management, Vol.12, pp.221-239, 1992.
 - 10) Bennet, D. G., Read, D., Atkins, M. and Glasser, F. P.: A Thermodynamic model for blended cements II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies, Journal of Nuclear Materials 190, pp.315-325, 1992.
 - 11) Haworth, A., Sharland, S. M. and Tweed, C. J.: Modelling of the de-gradation of cement in a nuclear waste repository, Materials Research Society Symposium Proceeding, Vol.127, pp.447-454, 1989.
 - 12) Glasser, F. P., Macphree, D. E. and Lachowski, E. E.: Modelling Approach to the Prediction of Equilibrium Phase Distribution in Slag-Cement Blends and their Solubility Properties, Materials Research Society Sympo. Proceeding, Vol.112, pp.3-12, 1988.
 - 13) (社)日本コンクリート工学協会: コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会報告書, 2000.5.
 - 14) 長滝重義監修: コンクリートの長期耐久性 小樽港百年耐久性試験に学ぶ, 技報堂出版, 1995.
 - 15) 芳賀和子, 坂本浩幸, 石崎寛治郎, 天野怨, 広永道彦, 田中知: 放射性廃棄物処理処分におけるセメント系材料の溶解特性, 秩父小野田研究報告, 第48巻, 第2冊, 第133号, pp.78-87, 1997.
 - 16) 横関康祐, 渡邊賢三, 古澤靖彦, 大即信明: 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.961-966, 1999.
 - 17) 渡邊賢三, 横関康祐, 古澤靖彦: セメント系材料の溶出に及ぼす境界条件の影響, CS-154, 土木学会第55回年次学術講演会, 2000.
 - 18) 渡邊賢三, 横関康祐, 小関喜久夫, 大門正機: 水中へのセメント系材料のカルシウム溶出に関する実験的評価, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.967-972, 1999.
 - 19) Powers, T. C.: Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the Fourth International Conference on the Chemistry of Cement, U.S. National Bureau of Standards Monograph 43, Vol.2, pp.577-613, 1962.
 - 20) Dalziel, J. A. and Gutteridge, W. A.: The influence of pulverized-fuel ash upon the hydration characteristics and certain physical properties of a Portland cement paste, Cement and Concrete Association technical report, No.560, 1986.
 - 21) Garboczi, E. J. and Bentz, D. P.: Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, Journal of Materials Science 27, pp.2083-2092, 1992.
 - 22) 大即信明, 久田真, 大谷隆之, 丸山俊夫: 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.
 - 23) 大即信明, 宮里心一, 皆川浩, 平山周一: コンクリート中のイオン移動に関する理論的計算方法の提案, コンクリート工学論文集, Vol.10, No.2, pp.43-50, 1999.
 - 24) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編II, 1984.
 - 25) 横関康祐, 渡邊賢三, 古澤靖彦: 各種イオンを考慮したセメント系材料の溶出に関する解析的検討, CS-155, 土木学会第55回年次学術講演会, 2000.
 - 26) Murata, J.: Studies on the Permeability of concrete, Transactions of JSCE, No.77, Nov., pp.69-103, 1961.
 - 27) 瀬尾, 清水: 我が国における地下水の水質に関するデータの収集・解析, PNC TN7410 92-017, 動力炉・核燃料開発事業団, 1992.
 - 28) Yokozeki, K., Furusawa, Y., Watanabe, K., Koseki, K., Daimon, M., Otsuki, N. and Hisada, M.: Numerical Modeling for Predicting the Degradation of Cement-based Materials due to Calcium Leaching, RILEM/CIB/ISO International Symposium on Integrated Life-Cycle Design of Materials and Structures ILCDES 2000, 2000.
 - 29) 古澤靖彦, 横関康祐, 渡邊賢三: 炭酸化したセメント系材料の溶出抵抗性に関する解析的考察, CS-153, 土木学会第55回年次学術講演会, 2000.

(2001. 3. 21受付)

ANALYSIS OF OLD STRUCTURES AND NUMERICAL MODEL FOR DEGRADATION OF CALCIUM ION LEACHING FROM CONCRETE

Kosuke YOKOZEKI, Kenzo WATANABE, Yasuhiko FURUSAWA,
Masaki DAIMON, Nobuaki OTSUKI and Makoto HISADA

This paper describes the evaluation of degradation by the calcium ion leaching from concrete. Numerical model to predict the degradation of calcium leaching is constructed by the chemical equilibrium of calcium, movement analysis of diffusion and advection, and the change of mechanical properties and porosity.

From the comparison of the results of numerical simulation and the results of investigation for thirty-year through one-hundred-year old actual structures, it was concluded that the developed model could satisfactorily express the fundamental degradation mechanisms. And it was found that the water to cement ratio and calcium ion concentration at the boundary had large effect on the degradation speed.