

# 複数イオンの移動を考慮したコンクリートからのカルシウム溶出に関する数値解析的予測手法の構築

皆川 浩<sup>1</sup>・大即信明<sup>2</sup>・宮里心一<sup>3</sup>・西田孝弘<sup>4</sup>

<sup>1</sup>学生会員 工修 東京工業大学大学院博士課程 理工学研究科(〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1)

<sup>2</sup>正会員 工博 東京工業大学大学院教授 理工学研究科国際開発工学専攻

<sup>3</sup>正会員 工博 金沢工業大学大学院講師 工学部土木工学科(〒921-8501 石川県野々市町扇が丘 7-1)

<sup>4</sup>正会員 工修 東京工業大学大学院助手 理工学研究科国際開発工学専攻

本研究の目的は、100年以上に及ぶコンクリートからのCa溶出を数値解析的に予測する手法を構築・提案することである。本予測手法では、コンクリート中に存在する複数のイオンを考慮するために、イオン移動式としてNernst-Planck式、Debye-Hückel理論および電気的中性条件を用いた。またセメントペーストから細孔溶液へのCa溶出をモデル化するために、BuilのCa固液平衡モデルを用いた。本手法の妥当性を検証するために、約100年間水と接する環境に供用された実コンクリート部材および実モルタル部材のCa溶出実測結果と予測結果を比較した。その結果、予測結果と実測結果は定量的に一致し、本手法の妥当性を確認することができた。さらに本予測手法を用いて1000年に及ぶコンクリートからのCa溶出を予測した。

*Key Words* : leaching of Ca, hundred years, numerical analysis, prediction method, Nernst-Planck equation, Debye-Hückel theory, electro-neutrality condition

## 1. 序論

コンクリート中の水和物が供用環境に存在する水に溶解して組織が粗となる変質は一般に溶出と呼ばれている。コンクリート中には複数の水和物が存在するが、コンクリートの強度に寄与する水和物は主としてCa水和物である。このため、溶出によるコンクリートの変質を予測する時、特にCaの溶出に着目する必要があると考えられる。

ところで、溶出によるコンクリートの変質進行速度は極めて遅い。このため、進行速度が比較的速い変質現象、例えば炭酸化やアルカリ骨材反応、酸性物質による化学的侵食などと比較して、従来重要視されることはなかった。しかしながら、数百年やそれ以上の耐用年数を要求されるコンクリート構造物を設計・建設する場合、この溶出による劣化現象は無視できなくなる。例えば、上水道施設やダムなど、100年以上水と接する構造物において、Ca溶出によるコンクリートの変質が報告<sup>1)</sup>されている。また、有害物質が含有される焼却灰等の固化処理材料としてのセメント系材料(コンクリート)の適用を想定した場合、環境保全の観点から長期のセメント系材料の安定性を評価・予

測する必要がある。さらに近年、原子力発電所、およびそれに関連する施設の供用限界年数が近づいており、これら原子力発電所関連施設の閉鎖・解体によって生ずる大量の中・高レベル放射性廃棄物を処分する施設の建設が必要になっている。また、中・高レベル放射性廃棄物に付着している放射性元素の半減期は100年以上である。このため、放射性廃棄物処分施設には100年以上の耐用年数が求められると考えられる。現在これらの処分施設は、周辺環境に与える影響を最小化し、また、中性化などによるコンクリートの早期変質を避ける目的で、地中に埋設することが検討されている。その結果、地下水とコンクリートが接触することにより生じるCa溶出に関して、100年以上の耐久性を評価・予測する必要がある。

以上の背景から、コンクリートからのCa溶出予測手法の確立が必要であると考えられる。近年、コンクリートからのCa溶出を予測するための数値解析手法に関する研究論文<sup>2)3)4)</sup>が報告されている。しかしながら、これらの報告では移動則として拡散則のみを取り扱い、静電ポテンシャルによるイオン移動、すなわちイオンの電気泳動を考慮していない。またコンクリート中の細孔溶液中にはCa以

外のイオンが複数存在するにもかかわらず、これらの共存イオンがCaの移動に与える影響および共存イオンの移動も考慮されていない。

そこで本研究では、イオンの移動則として拡散則と電気泳動則を考慮し、かつ共存イオンが着目イオンの移動に与える影響および共存イオンの移動を考慮したCa溶出予測手法の構築を目的とした。

本研究ではこの目的を達成するためにコンクリート中のイオン移動式としてNernst-Planck式、電気的中性条件式、およびDebye-Hückel式を用いた。ここでNernst-Planck式とはイオン移動に関する基本式であり、電気化学的ポテンシャル勾配（濃度勾配および静電ポテンシャル勾配）がある系で単位断面積を単位時間で通過するイオン量を示す式である。また電気的中性条件式とは複数イオンが存在する系で複数イオンの移動を律する条件式である。またDebye-Hückel式とはイオンの活量係数とイオン強度の関係を示す式であり、これをNernst-Planck式に導入することで共存イオンが着目イオンの拡散移動に与える影響を考慮することが可能になる。

これらの式を組み合わせると、拡散則と電気泳動則を同時に考慮し、かつ共存イオンが着目イオンの移動に与える影響を考慮したイオン移動式を導くことができる。このイオン移動式を用いると、複数イオンの移動を時系列的に追跡でき、コンクリート中の複数イオンの濃度分布を予測することが可能になる。

なおコンクリートからのCa溶出を予測するには、セメントペーストから細孔溶液中へのCaの溶出機構のモデルを予測手法に導入する必要がある。本研究ではこのモデルにBuilのCa固液平衡モデル<sup>9)</sup>を用いた。

## 2. 本研究の構成

本研究では、まずコンクリート中のイオン移動式（Nernst-Planck式および電気的中性条件）に関する基礎理論を整理する。さらに、セメントペーストから細孔溶液へのCa溶出機構とそのモデル（BuilのCa固液平衡モデル<sup>9)</sup>）について整理および説明を行う。次に、これらの基礎理論およびモデルを用い、コンクリートからのCa溶出の数値解析的予測手法を構築する。なお、本手法は差分法の考え方に基づく一次元数値解析である。

次に、本手法を用いて100年に及ぶコンクリートおよびモルタルからのCa溶出の予測を行う。また、本手法の妥当性を検討するために、予測結果と東京都芝給水所から採取された約100年間水と接していた実コンクリート部材および実モルタル部材のCa溶出実測結果<sup>9)</sup>を比較検討する。

最後に本予測手法を用い、1000年に及ぶコンクリート

からのCa溶出を予測する。

## 3. イオン移動式に関する基礎理論およびCa溶出モデルの整理

### (1) モデル化のための諸条件について

コンクリート中のイオン移動およびCa溶出を厳密に解明することは非常に困難である。そこで本研究ではCa溶出の数値解析的予測手法を構築するために、イオンの移動現象およびCa溶出現象を以下の条件のもとにモデル化した。

- ① コンクリートはマクロ的に均質である。
- ② コンクリートのイオン移動は、電気化学的な物質移動に関するNernst-Planck式に基づく。すなわちコンクリート中のイオンは、濃度勾配を駆動力とする拡散現象と静電ポテンシャル勾配を駆動力とする電気泳動現象により移動する。
- ③ 共存するイオンがイオンの拡散移動に与える影響は、Debye-Hückel式により考慮できる。
- ④ イオンの移動現象は電気的中性条件を満たす。
- ⑤ 空隙は細孔溶液で飽和され、かつ全て連続した円管である。
- ⑥ セメントペーストから溶出するイオンはCaとOHのみとする。
- ⑦ セメントペーストから細孔溶液へのCa溶出はBuilのCa固液平衡モデルに従う。
- ⑧ セメントペーストから1molのCaが溶出したとき、同時に2molのOHが溶出する。
- ⑨ 1molのCaの溶出によるコンクリートの空隙量の増加は1molのCa(OH)<sub>2</sub>結晶の体積分とする。
- ⑩ コンクリート中のイオンの工学的絶対移動度はコンクリートの空隙比および屈曲度<sup>9)</sup>により表される。
- ⑪ 本手法において考慮するイオンはCa, Na, K, Cl, OH, SO<sub>4</sub>とする。

以上の条件の下に、本章では、Ca溶出の数値解析的予測手法に用いる「コンクリート中のイオン移動式に関する基礎理論」および「セメントペーストから細孔溶液へのCa溶出機構のモデル」について整理する。

なお、本手法で用いているコンクリート中のイオン移動式は、5~15年間海水中に暴露させたコンクリートを用いた試験による塩化物イオンの移動に関する検証<sup>7)</sup>により、その妥当性が確認されている。

また、セメントペースト中にはCa水和物の他にAlやFe等を含む水和物も存在するが、これらの水和物はCa水和物と比較して微量である。このため本研究では、⑥のように仮定した。なお、Ca(OH)<sub>2</sub>およびC-S-HからのCa溶出機構に関する報告例<sup>10)11)</sup>では、Ca溶出はCa(OH)<sub>2</sub>か

ら先行して発生するとされている。Buil のCa 固液平衡モデルにはこのCa 溶出機構が考慮されており、このモデルはセメントペーストから細孔溶液へのCa 溶出のモデルとして妥当なものであると考えられる。

さらに、本手法において6種類のイオンに着目したのは、これらが細孔溶液中に存在する主要なイオンである<sup>9)</sup>ためである。

## (2) コンクリート中のイオン移動式

### a) Nernst-Plank 式

コンクリート中のイオン移動はNernst-Plank 式に基づくとした。Nernst-Plank 式は溶液化学において用いられるイオン移動式で、次式により表される。

$$J_i = -k \cdot T \cdot B_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}\right) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} - e \cdot Z_i \cdot B_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、

$i$ : イオンの種類

$J$ : イオンフラックス[mol/cm<sup>2</sup>·sec]

(単位時間・単位面積あたりの物質透過量)

$k$ : ボルツマン定数(=1.38×10<sup>-23</sup>) [J/K]

$T$ : 絶対温度[K]

$B$ : 絶対移動度[cm<sup>2</sup>/sec·dyne] (イオンの移動指標)

$\gamma$ : イオンの活量係数

$C$ : イオン濃度[mol/cm<sup>3</sup>]

$x$ : 暴露面からの距離[cm]

$e$ : 電気素量(=1.60×10<sup>-19</sup>) [C]

$Z$ : イオンの電荷数

$\phi$ : 静電ポテンシャル[V]

式(1)において、右辺第1項は濃度勾配を駆動力とする拡散に関する項で、右辺第2項は静電ポテンシャル勾配(電位勾配)を駆動力とするイオンの電気泳動に関する項である。また式(1)は、イオンの拡散および電気泳動による移動現象は絶対移動度で表せることを示している。

ところで、セメントコンクリート中の細孔溶液のような多種のイオンを含む水溶液中において、イオンの拡散は共存イオンの影響を受ける。活量係数 $\gamma_i$ はこの影響を考慮するための係数であり、Debye-Hückel 式により、次のように表される。

$$\log \gamma_{i\pm} = -\frac{u \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + v \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} \quad (2)$$

ここで、

$|Z_+ \cdot Z_-|$ : 陽イオンおよび陰イオンの電荷数の積の絶対値

$u$ : 定数(=0.5115) [mol<sup>1/2</sup>·dm<sup>3/2</sup>]

$v$ : 定数(=0.3921×10<sup>8</sup>) [mol<sup>1/2</sup>·dm<sup>3/2</sup>]

$a$ : イオンサイズパラメータ[dm]

$I$ : イオン強度[mol/l]

イオン強度 $I$ は次式で定義される。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (Z_i^2 \cdot C_i) \quad (3)$$

ところで、Debye-Hückel 式の精度はイオンサイズパラメータ $a_i$ の見積りものの正確さによって決まる。しかしながら、多くのイオンの $a_i$ は3[Å]程度であることから、工学的には以下の式で簡略化<sup>9)</sup>できる。

$$\log \gamma_i = -\frac{0.51 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4)$$

式(4)をイオン濃度 $C$ で偏微分すると次式が得られる。

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} = \ln 10 \times C_i \times \frac{-0.51 \cdot Z_i^2}{2 \cdot \sqrt{I} \cdot (1 + \sqrt{I})} \quad (5)$$

式(5)は式(1)中の一部である。すなわち、式(1)に式(5)および式(3)を代入することにより、式(1)の左辺イオンフラックスは、イオン濃度および静電ポテンシャルの関数となる。

なお、Nernst-Plank 式をコンクリートに適用するにあたっては、イオン移動指標である絶対移動度をそのまま使用することはできない。なぜならば、コンクリート中のイオンは、コンクリート中を無秩序に分布する空隙中を移動するからである。従って、イオン移動指標としては見かけの絶対移動度を用いなければならぬ。本研究ではこの見かけの絶対移動度を工学的絶対移動度と定義する。工学的絶対移動度の算出方法は本章3節にて述べる。

### b) 電気的中性条件

前項において、イオン移動式(Nernst-Plank 式)はイオン濃度および静電ポテンシャルの関数であることを述べた。本予測手法においては、初期のイオン濃度分布からその後のイオン濃度分布を時系列的に算出することにする。これにより、イオン濃度は既知パラメータとなる。一方、静電ポテンシャルは、イオンの移動現象を支配する電気的中性条件を考慮することにより、その勾配を求めることとする。

電気的中性条件とは、「ある断面を通過する陽イオンおよび陰イオンは電気的に中性を保持して移動する」という条件である。これは、コンクリート中に存在する複数のイオンは電荷バランスを保ちながら移動することを示して

表-1 水溶液中の絶対移動度

イオンの種類	絶対移動度 $B_0$ [cm <sup>2</sup> /sec/dyne]
Ca	$1.66 \times 10^{15}$
Na	$2.75 \times 10^{15}$
K	$4.13 \times 10^{15}$
OH	$1.11 \times 10^{16}$
Cl	$3.94 \times 10^{15}$
SO <sub>4</sub>	$1.84 \times 10^{15}$

おり、イオンの電荷数およびフラックスを用いて次式で表すことができる。

$$\sum_i (z_i \cdot J_i) = 0 \quad (6)$$

式(6)に式(1)を代入し、静電ポテンシャル勾配について整理すると次式が得られる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\sum_i \left( z_i \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot B_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)}{\sum_i (z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i)} \cdot \frac{k \cdot T}{e} \quad (7)$$

式(7)を用いると、静電ポテンシャル勾配もイオン濃度で記述できる。従って、任意のイオン種 (ion) に関する式(1)で表されるイオンフラックスは、次式で示されるようにイオン濃度の関数となる。

$$J_{ion} = -k \cdot T \cdot B_{ion} \cdot \left( 1 + \ln 10 \times C_{ion} \times \frac{-0.51 \cdot Z_{ion}^2}{2 \cdot \sqrt{I} \cdot (1 + \sqrt{I})} \right) \cdot \frac{\partial C_{ion}}{\partial x} - k \cdot T \cdot Z_{ion} \cdot B_{ion} \cdot C_{ion} \cdot \frac{\sum_i \left( z_i \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot B_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)}{\sum_i (z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i)} \quad (8)$$

### (3) 工学的絶対移動度の算出方法

コンクリート中のイオン移動指標として見かけの絶対移動度である工学的絶対移動度を用いる。円管モデルを用いて見かけの移動指標を空隙比および屈曲度より評価する方法<sup>7)</sup>を用いると、工学的絶対移動度  $B_i$  は次式で表せる。

$$B_i = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \cdot B_{0,i} \quad (9)$$

ここで、

$\varepsilon$ : 空隙比 [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]

$\tau$ : 屈曲度

$B_0$ : 水溶液中の絶対移動度 [cm<sup>2</sup>/sec·dyne]

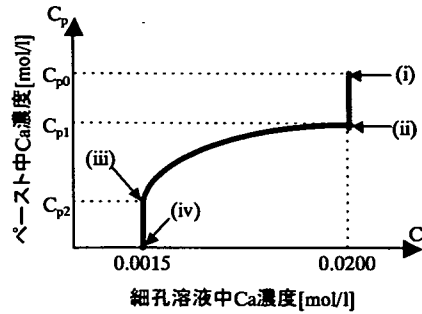


図-1 Buil の Ca 固液平衡モデル

屈曲度とは、イオンが移動する空隙の連続性を考慮するために用いられる係数である。コンクリートの屈曲度は $\sqrt{\varepsilon}$ 程度である<sup>9)</sup>とされている。

なお、本研究で用いた水溶液中の絶対移動度を表-1にまとめる。

### (4) Ca 溶出に伴う空隙の増加

セメントペーストから細孔溶液へ Ca が溶出することで、コンクリートの空隙は増加する。本研究では 1mol の Ca が溶出すると 1mol の Ca(OH)<sub>2</sub> の結晶の体積分だけコンクリートの空隙が増加するとした。式(10)にコンクリート単位体積あたりの空隙量の評価式を示す。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}} \cdot (1 - V_c) \cdot (C_{p0} - C_p) \quad (10)$$

ここで、

$\varepsilon_0$ : 初期空隙比 [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]

$M_{CH}$ : Ca(OH)<sub>2</sub> の分子量 (=74) [g/mol]

$d_{CH}$ : Ca(OH)<sub>2</sub> の密度 (=2230) [g/l]

$V_c$ : セメントの容積比 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

( $V_c = 1/(d_c \times W/C + 1)$ ,  $d_c$ : セメント密度, W/C: 水セメント比)

$C_{p0}$ : 初期セメントペースト中 Ca 濃度 [mol/l]

$C_p$ : セメントペースト中 Ca 濃度 [mol/l]

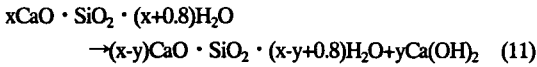
### (5) セメントペーストからの Ca 溶出機構のモデル

コンクリートからの Ca の溶出を考慮したイオン移動解析を行う際、セメントペースト中 Ca 濃度と細孔溶液中 Ca 濃度の平衡関係を考える必要がある。Buil<sup>4)</sup>は Bemer の実験結果<sup>10)</sup>を基に、セメントペースト中 Ca 濃度と細孔溶液中 Ca 濃度の平衡関係を図-1 のようにモデル化した。以下、このモデルの説明を行う。なお温度変化によって固液の平衡状態は変化すると考えられるが、未解明な点が多いのが現状である。従って本研究では、温度が固液の平衡状態に与える影響を無視することとした。

セメントペースト中の Ca 水和物は Ca(OH)<sub>2</sub> と C-S-H が

らなり、Caの溶出はCa(OH)<sub>2</sub>がC-S-Hよりも先行する。Ca(OH)<sub>2</sub>が溶出している間の細孔溶液中Ca濃度はC<sub>p</sub>=20mmol/lである。図-1において、この溶出過程は(i)-(ii)にあたる。

溶出によりCa(OH)<sub>2</sub>がセメントペーストから消失するとC-S-Hが式(11)のように溶解し、新たなCa(OH)<sub>2</sub>が空隙中に生成される。



C-S-Hの溶解は図-1の(ii)-(iii)の関係を満たしながら進行する。この(ii)-(iii)を定式化すると次式ようになる。

$$C_p = C_{p1} \cdot (C/C_0)^3 \quad (12)$$

ここで、

C<sub>p</sub>: セメントペースト中のCa濃度[mol/l]

C<sub>p1</sub>: Ca(OH)<sub>2</sub>消失時のセメントペースト中Ca濃度[mol/l]

C: 細孔溶液中のCa濃度[mol/l]

C-S-HからのCa(OH)<sub>2</sub>溶出に伴いセメントペースト中Ca濃度がある一定値(C<sub>p</sub>=C<sub>p2</sub>)以下となると、C-S-Hの分解が急速に進行し、シリカゲルになる。この間、細孔溶液中Ca濃度はC<sub>1</sub>=0.0015mol/lとなる。このCa溶出過程は図-1の(iii)-(iv)にあたる。

なお、本研究では複数のイオンの移動を考慮する。このためCaと同時に溶出するOHの溶出量も考慮する必要がある。本研究では1molのCaと同時に溶出するOH量は2molとした。

#### 4. Ca溶出の数値解析的予測手法の構築

本章では、前章で展開したコンクリート中のイオン移動理論とCa溶出モデルを用い、Ca溶出の数値解析的予測手法を構築する。

##### (1) 時間と空間の離散化

本予測手法では、次元差分法によりコンクリートからのCa溶出を数値解析することとした。そのためには時間と空間を離散化する必要がある。

ところで、離散化が不適切な場合、差分法数値解析により得られた解は離散化した時間および空間の刻み幅の影響を受ける。そこで本研究では以下の考え方により、時間と空間の刻み幅を決定した。

一般に拡散方程式を次元差分法で近似して解く場合、次式の条件を満たす時<sup>13)</sup>に、その解は適切なものとなる。

$$D_i \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq 0.5 \quad (13)$$

ここで、

D: イオンの拡散係数[cm<sup>2</sup>/sec]

Δt: 時間の刻み幅[sec]

Δx: 空間の刻み幅[cm]

本研究では、式(13)のイオンの拡散係数Dを水溶液中の絶対移動度と式(14)に示すEinstein式より求めた。

$$D_i = k \cdot T \cdot B_{0i} \quad (14)$$

なお、本研究では6種類のイオンを考慮した解析を行うため、式(13)により時間と空間の刻み幅を算定する際、6種類のイオンの拡散係数を用いる必要がある。従って、本手法に用いる時間と空間の刻み幅の算定式は、式(13)に6種類のイオンの拡散係数を代入して得られる6つの連立不等式を解くことにより、次式のように求められる。

$$\frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq 1.12 \times 10^4 \quad (15)$$

ところで、コンピュータを用いて数値計算を行う際、'桁落ち'や'丸め'という独特の計算誤差が発生する。時間および空間の刻み幅(Δx, Δt)を小さくすると計算回数が増加し、計算誤差が累積することが考えられる。特に本研究では100年さらには1000年という長期に及ぶ予測を行うため、計算誤差の影響を極力減少させる必要がある。そこで本研究では、空間の刻み幅を単位量である1cmとすることにより、濃度勾配を計算する際に行う除算による計算誤差の発生を除去した。さらに、時間の刻み幅は、Δx=1cmを代入した式(15)によって許容される大きさで、かつ計算誤差の発生を極力減少するために、1×10<sup>4</sup>secとした。

以上より、本研究では空間の刻み幅を1cm、時間の刻み幅を1×10<sup>4</sup>secとした。

##### (2) 各要素の物性値の計算方法

本予測手法の計算手順を図-2に示す。本予測手法の計算手順は、まずイオン移動に関する計算を行い、次に固液平衡モデルに基づくCa溶出に関する計算を行い、最終的にコンクリート中のイオン濃度等の物性値を算出する。

##### a) イオン移動の計算方法の概念

ここでは、イオン移動の計算方法の概念について説明する。図-3に概念図を示す。図-3に示すように、本予測手法では予測対象であるコンクリート部材をm個の要素に分割する。そして、隣り合う要素間のイオン移動は要素間

の断面上で起こるものとする。従って、本予測手法で求められるイオンフラックスは、図-3 に示す各断面におけるものである。ある断面  $l$  におけるイオン種  $n$  のイオン移動フラックスは、式(8)を近似した式(16)より求める。

$$J_{l,n} = -k \cdot T \cdot B'_{l,n} \cdot \left( 1 + \ln 10 \times C'_{l,n} \times \frac{-0.51 \cdot Z_n^2}{2 \cdot \sqrt{I'_l} \cdot (1 + \sqrt{I'_l})} \right) \cdot \frac{S_{l,n} - S_{l,n}}{\Delta x}$$

$$-k \cdot T \cdot Z_n \cdot B'_{l,n} \cdot C'_{l,n} \cdot \frac{\sum_l \left( Z_l \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma'_{l,n}}{\partial \ln C'_{l,n}} \right) \cdot B'_{l,n} \cdot \frac{S_{l,n} - S_{l,n}}{\Delta x} \right)}{\sum_l (Z_l^2 \cdot B'_{l,n} \cdot C'_{l,n})} \quad (16)$$

ここで、

$l$ : 要素および断面の番号

$n$ : イオンの種類

$S$ : 要素内におけるイオン濃度 [mol/cm<sup>3</sup>]

$C'$ : 断面におけるイオン濃度 [mol/cm<sup>3</sup>]

$J'$ : 断面におけるイオンフラックス [mol/cm<sup>2</sup>/sec]

$B'$ : 断面における工学的絶対移動度 [cm<sup>2</sup>/sec/dyne]

$I'_l$ : 断面におけるイオン強度 [mol/l]

$\gamma'_{ln}$ : 断面における活量係数

断面  $l$  におけるイオン濃度  $C'$  は、断面  $l$  に隣り合う要素、すなわち要素  $l$  および要素  $l+1$  のイオン濃度の平均値で近似した。また、断面  $l$  の空隙比は断面  $l$  に隣り合う要素の空隙比の平均値と近似し、この断面の空隙比と式(9)より断面  $l$  における工学的絶対移動度  $B'$  を算出した。

### b) イオン移動量の計算手順

次にイオン移動の計算手順を説明する。まず、 $t_{j-1}$  時の各要素の空隙比より各断面の空隙比および工学的絶対移動度(式(9))を求める。さらに、各要素のイオン濃度より各断面のイオン濃度を求める。そして各断面のイオンフラックス(式(16))の計算を行い、各要素間のイオン移動量を計算する。これより、コンクリート中におけるイオンの移動現象を捉えることができ、各要素の細孔溶液中イオン濃度が算出できる。

### c) 固液平衡モデルによる Ca 濃度の計算

ところで、ここで算出された細孔溶液中 Ca 濃度は、固液平衡モデル(図-1)で表されるセメントペースト中 Ca 濃度と細孔溶液中 Ca 濃度の平衡関係を満たしていない。これを図に示すと、図-4 中の②のようになる。従って、固液平衡モデルを満たすように、ペースト中および細孔溶液中 Ca 濃度を計算する必要がある。図-4 に示すように、イオン移動により細孔溶液中 Ca 濃度が低下した時、セメントペースト中から Ca が溶出し、セメントペースト中の Ca 濃度が減少する。そして、細孔溶液中の Ca 濃度が増加する。この時、セメントペースト中から細孔溶液中への Ca 溶出に伴い、コンクリートの空隙比は増加する。空隙比の変化はセメントペーストおよび細孔溶液中 Ca 濃度を

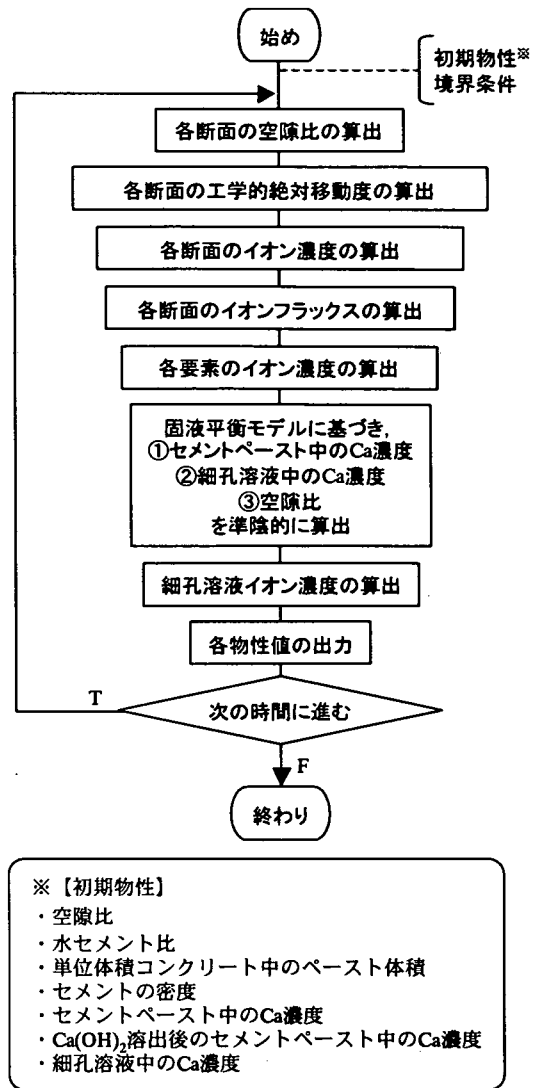


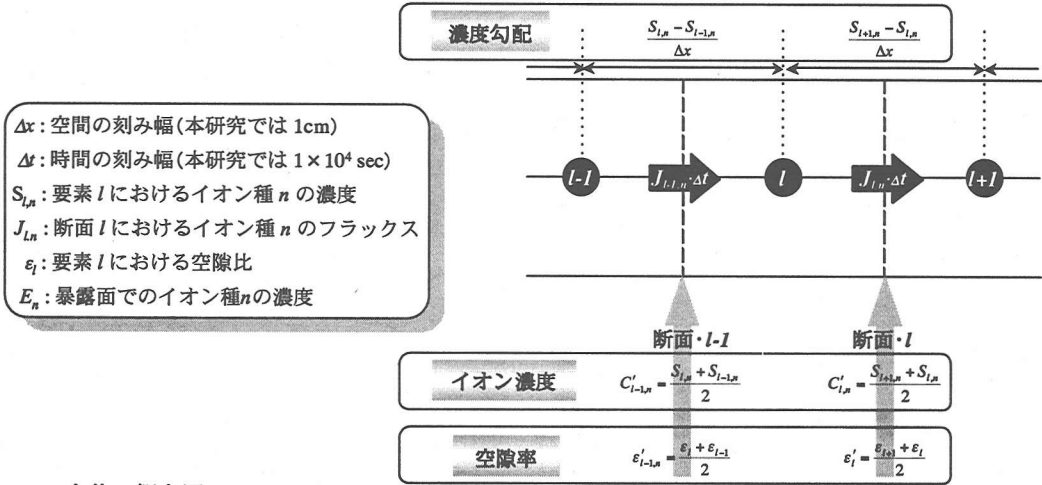
図-2 計算手順

変化させる。従って、固液平衡モデルを満足するようにセメントペースト中 Ca 濃度、細孔溶液中 Ca 濃度、および空隙比を陽的に算出すると誤差が発生する。よって本予測手法では、図-4 中の②→③の計算において準陰的手法で、 $t_{j-1}$  時のセメントペースト中 Ca 濃度、細孔溶液中 Ca 濃度および空隙比を算出した。

最後に、 $t_{j-1}$  時から  $t_{j+1}$  時においてセメントペーストから溶出した OH 量および  $t_{j+1}$  時の細孔溶液中イオン濃度を算出する。

以上を繰り返し計算することにより、時系列的にコンクリート中からのイオンの溶出量を計算することができる。

要素  $l$  に着目した概念図



全体の概念図

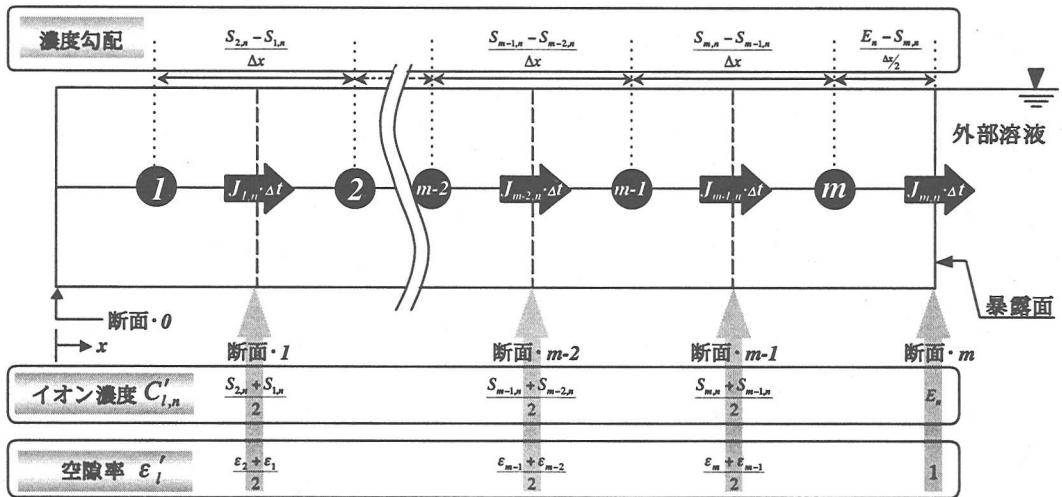


図-3 イオン移動の計算方法の概念

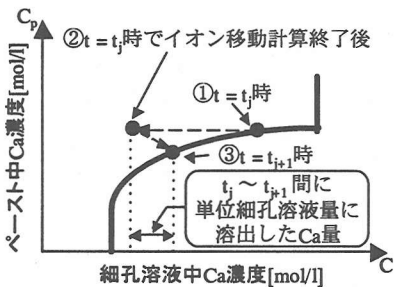


図-4 ある時間ステップにおけるイオン濃度パス

表-2 実コンクリート部材・実モルタル部材の配合

	水セメント比 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )		
		水	セメント	細骨材
コンクリート	72	109	152	688
モルタル	72	253	352	1595
				粗骨材
				1427
				-

表-3 実部材の推定初期物性値および推定細孔溶液イオン濃度

推定初期物性値・推定細孔溶液イオン濃度	コンクリート	モルタル
空隙比 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0.11	0.25
水セメント比 (w)	71.7	71.7
単位体積コンクリート中のペースト体積 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	0.049	0.115
セメントの密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.15	3.15
セメントペースト中 Ca 濃度 (mol/l)	10.6	10.6
Ca(OH) <sub>2</sub> 溶出後のセメントペースト Ca 濃度 (mol/l)	8.48	8.48
細孔溶液中の Ca イオン濃度 (mol/l)	0.0200	0.0200
細孔溶液中の Na イオン濃度 (mol/l)	0.0342	0.0342
細孔溶液中の K イオン濃度 (mol/l)	0.0381	0.0381
細孔溶液中の Cl イオン濃度 (mol/l)	0.0004	0.0004
細孔溶液中の OH イオン濃度 (mol/l)	0.1060	0.1060
細孔溶液中の SO <sub>4</sub> イオン濃度 (mol/l)	0.0030	0.0030

### (3) 境界条件

本予測手法の境界は暴露面となる断面  $m$ 、および暴露面から見て最深い断面  $0$  である。

断面  $m$  では、イオン濃度を外部溶液のイオン濃度と等しいとした。また、工学的絶対移動度は理想水溶液の絶対移動度と等しいとした。すなわち断面  $m$  における空隙比  $\epsilon$  は  $\epsilon=1$ 、屈曲度  $\tau$  は  $\tau=1$  であるとした。なお、断面  $m$  におけるイオンフラックスを計算する際に必要な濃度勾配は、図-3 に示すように求めることとした。

また、断面  $0$  では、イオン移動は起こらないとした。

## 5. 数値解析的予測手法の妥当性の検証

本章では、4章で構築した数値解析的予測手法の妥当性を検証する。そのために、①「約100年間、常に水と接していた実部材<sup>3)</sup>の実測値」、②「実部材の推定初期物性値および推定初期細孔溶液イオン濃度をもとに、本予測手法より得られた暴露100年後の予測値」、の両者を比較する。

本章ではまず、検証に用いる実部材の概要について説明する。次に100年に及ぶCa溶出の予測と予測手法の妥当性の検証について述べる。

### (1) 約100年間水と接していた実部材<sup>3)</sup>の概要

本節では、本予測手法の妥当性を検証するために用いるCa溶出変質したと考えられる実部材の概要について説明する。なお、本研究では、実コンクリート部材<sup>3)</sup>および

実モルタル部材<sup>3)</sup>の2種類の実部材を検証に用いた。

数値解析的予測手法の妥当性を検証するために用いた実コンクリート部材は、東京都芝給水所の貯水施設の床版コンクリート部材<sup>3)</sup>である。また、実モルタル部材は、同貯水施設の煉瓦目地モルタル部材<sup>3)</sup>である。芝給水所は1893年に掘削が開始され、1896年に大部分が完成に至った構造物であり、今回対象とした実部材は1894～1895年に施工されている。さらに調査の結果、これらの実部材は常に水と接する環境に暴露されていたと考えられている。また、水和物の定量結果より、実コンクリート部材については暴露面から70mm以内の領域において、実モルタル部材については100mm以内の領域において、Ca溶出による変質が確認されている。なお、これら実部材のコンクリートおよびモルタルの配合は、セメント協会コンクリート専門委員会報告F-18の方法に従い、表-2に示すように推定されている。

### (2) 100年に及ぶCa溶出予測と予測手法の妥当性の検証

本節では、数値解析的予測手法の妥当性を検証するために、①「約100年間、常に水と接していた実部材<sup>3)</sup>の実測値」、②「実部材の推定初期物性値および推定初期細孔溶液イオン濃度をもとに、本予測手法より得られた暴露100年後の予測値」、の両者を比較する。

予測値と実測値を比較して本予測手法の妥当性を検証するためには、予測に用いるコンクリートおよびモルタルの初期物性値および初期細孔溶液イオン濃度は、実部材のものでなければならない。従って、実部材のコンクリートおよびモルタルの初期物性値および初期細孔溶液イオン濃度を把握する必要がある。

実部材の推定初期物性値については、横関ら<sup>3)</sup>により推定されたものを用いた。ここで推定初期物性値のうちセメントペースト中Ca濃度  $C_p$  は、実部材のコンクリートおよびモルタル配合分析結果と明治時代のセメント成分分析結果に基づき推定されたものである。さらにCa(OH)<sub>2</sub>溶出後のセメントペースト中Ca濃度  $C_{pl}$  は、配合や理論値からは決定できないため、文献<sup>3)</sup>中ではパラメータとして取り扱われている。本研究では、文献<sup>3)</sup>中で実測データと最も相関が高かった  $C_{pl}=8.48\text{mol/l}$  を用いることとした。

また、実部材の推定初期細孔溶液イオン濃度は、CaについてはBuilの固液平衡モデルより0.02mol/lとした。Na、K、Cl、SO<sub>4</sub>については、実部材と同配合の供試体(材齢28日、湿潤養生)を作製し、JCI-SC4硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法)に準拠して求めた。またOHについては、細孔溶液中のイオン電荷の総和が0となるようにした。

以上により推定された実部材のコンクリートおよびモルタルの推定初期物性値および推定初期細孔溶液イオン濃度を、表-3にまとめる。



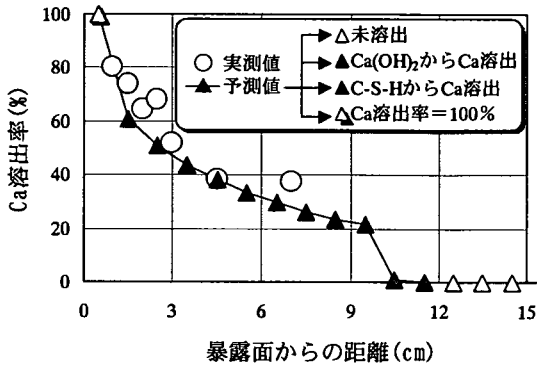


図-5 コンクリート部材のCa溶出率

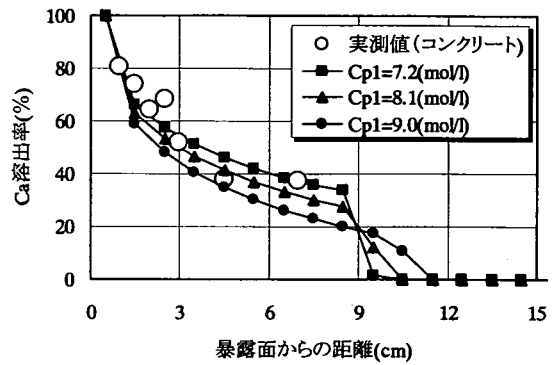


図-7  $C_{p1}$ に関する感度解析結果 (コンクリート)

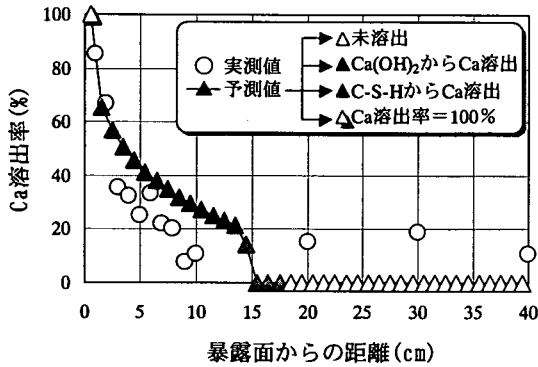


図-6 モルタル部材のCa溶出率

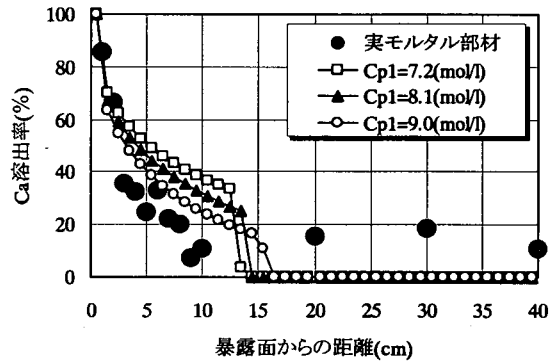


図-8  $C_{p1}$ に関する感度解析結果 (モルタル)

さらに、今回の予測で対象とした部材の長さは、既往の研究<sup>3)</sup>を参考にして、コンクリート部材は15cm、モルタル部材は40cmとした。なお、実部材に接していた水の化学組成は明らかになっていない。そのため今回の予測では、外部溶液のイオン濃度をOHイオンに関しては $1 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ とし、それ以外のイオンに関しては $0 \text{mol/l}$ とした。

ところで、本予測手法の妥当性を検証するために比較する予測値および実測値は、セメントペースト中のCa溶出率である。Ca溶出率の算定式を式(17)に示す。

$$L.R.(t) = \frac{C_{p0} - C_{pt}}{C_{p0}} \times 100(\%) \quad (17)$$

ここで、

$L.R.(t)$ : 時間  $t$  におけるCa溶出率[%]

$C_{p0}$ : 初期セメントペースト中Ca濃度[mol/l]

$C_{pt}$ : 時間  $t$  におけるセメントペースト中Ca濃度[mol/l]

実部材の  $C_{pt}$  は、セメントペーストのCa/Siモル比から式(18)を用いて算出できるとした。

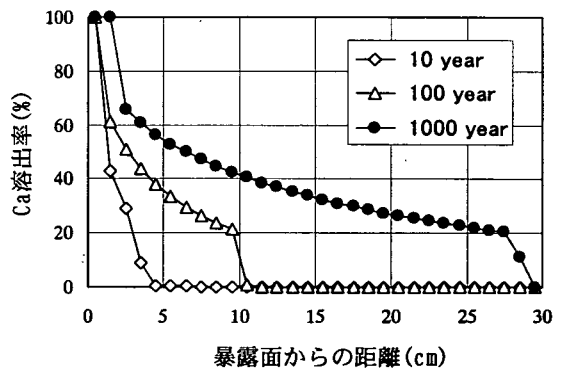


図-9 コンクリートの1000年までのCa溶出予測結果

$$C_{pt} = \frac{M_t}{M_0} \cdot C_{p0} \quad (18)$$

ここで、

$M_0$ : セメントペーストの初期Ca/Siモル比

$M_t$ : 時間  $t$  におけるセメントペーストのCa/Siモル比  
なおセメントペーストのCa/Siモル比は、エネルギー分

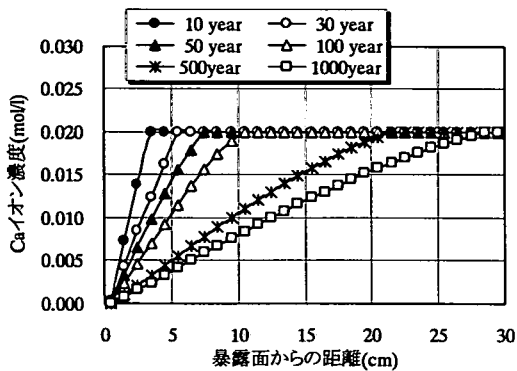


図-10(a) 細孔溶液中 Ca イオン濃度の経時変化

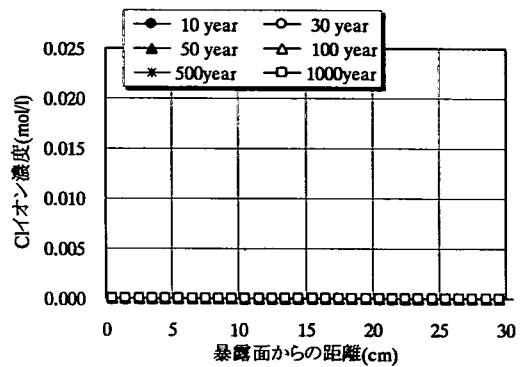


図-10(d) 細孔溶液中 Cl イオン濃度の経時変化

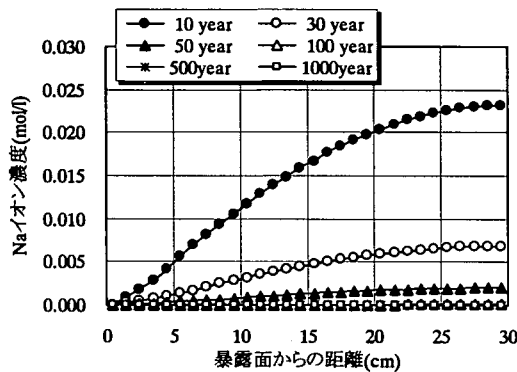


図-10(b) 細孔溶液中 Na イオン濃度の経時変化

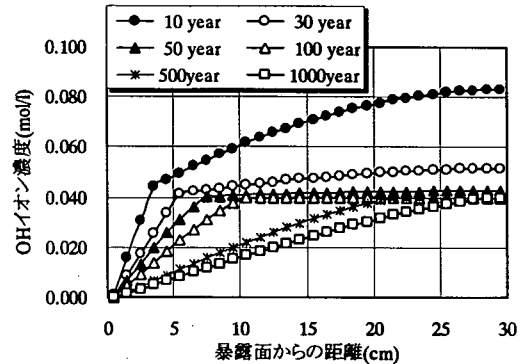


図-10(e) 細孔溶液中 OH イオン濃度の経時変化

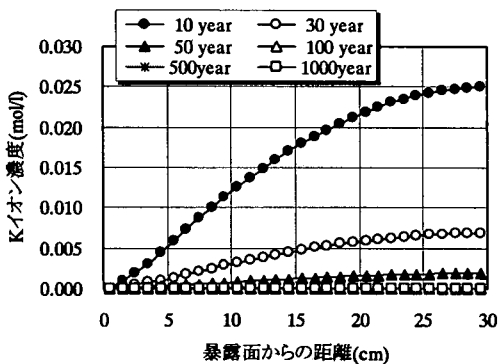


図-10(c) 細孔溶液中 K イオン濃度の経時変化

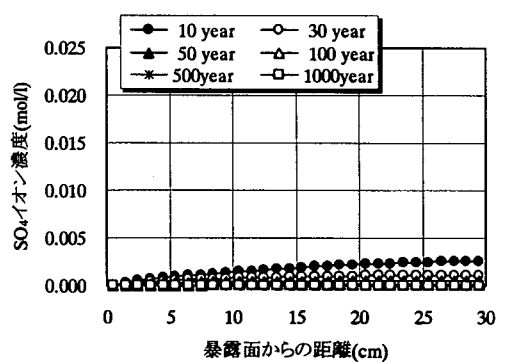


図-10(f) 細孔溶液中 SO<sub>4</sub> イオン濃度の経時変化

散型 X 線分析装置 (JEOL 製 ; JED-2140) を用いて測定した。またセメントペーストの初期 Ca/Si モル比には、Ca/Si 分布から未変質部分と判断された領域の Ca/Si モル比を用いた。

図-5 および図-6 にそれぞれコンクリート部材とモルタル部材の Ca 溶出率の予測値と実測値を示す。これらを見ると、予測結果および実測結果ともに、Ca 溶出は暴露面

から先行して起こり、深部へと進行することが認められる。

また、予測値の Ca 溶出率の分布を見ると、Ca が溶出している領域は、①Ca(OH)<sub>2</sub> から Ca が溶出している領域、②Ca(OH)<sub>2</sub> が完全に溶出し、C-S-H から Ca が溶出している領域、③Ca が完全に溶出している領域、の 3 つに分類されることがわかる。これらは、セメントペーストから細孔溶液への Ca 溶出のモデル化において、セメントペースト中の Ca は C-S-H よりも Ca(OH)<sub>2</sub> から先行して溶出する

としているためである。

予測値と実測値を比較すると、両者は定量的に概ね一致していることが認められる。このことから、本研究で構築した予測手法は妥当であると考えられる。なお、実部材の真の初期物性値や初期細孔溶液イオン濃度および境界・環境条件は、予測手法に用いた部材の初期物性値や初期細孔溶液イオン濃度および境界・環境条件とは、若干異なると考えられる。このため、実測結果と予測結果に誤差が生じたと考えられる。

そこで次に、実部材のコンクリートおよびモルタルの初期値の誤差が予測結果に及ぼす影響について検討した。ここで検討対象とした初期値は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶出後のセメントペースト中 Ca 濃度  $C_{pl}$  である。 $C_{pl}$  を対象とした理由は、本研究で使用した  $C_{pl}$  が配合や理論値から決定された値ではないため、最も推定誤差が含まれている可能性が高い初期値であると考えたからである。なお、感度解析に用いた  $C_{pl}$  の値は 7.2~9.0 である。これは既往の文献<sup>3)</sup>において、CS-H 中の Ca/Si 比を 1.6~2.0 と仮定し、明治時代のセメントの化学成分から推定された値である。

図-7 および図-8 に  $C_{pl}$  に関する感度解析結果を示す。これらを見ると、コンクリートに関する予測結果は  $C_{pl}$  によらず実測結果とよく一致している。一方モルタルに関する予測結果は  $C_{pl}$  が小さくなるにつれて実測結果と乖離する傾向が得られた。しかしながら、コンクリートおよびモルタル共に、予測結果と実測結果は概ね一致していると認められることから、 $C_{pl}$  の推定誤差が予測結果の信頼性に与える影響は小さいと考えられる。

## 6. 1000年に及ぶCa溶出および細孔溶液中イオン濃度分布の予測

本研究で構築した予測手法を用いて、1000年に及ぶコンクリートからのCa溶出の予測を行った。予測対象としたコンクリートは、5章で本手法の妥当性を検証するために用いたコンクリート部材である。ただし、部材長さは30cmとした。予測結果を図-9に示す。

これを見ると、Ca溶出は時間の経過とともに深部へと進行することが認められる。さらに、1000年後においては、暴露面からの距離が30cmの位置でもCa溶出が進行すると予測される。また、暴露面からの距離が27cm未満の領域では、Ca溶出率が20%以上となっており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が完全に溶出していることが認められる。ところで、Ca溶出により圧縮強度が低下するような領域では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が完全に溶出していることが報告<sup>12)</sup>されている。このことより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が完全に溶出している領域を物理的変質領域であると定義すると、予測したコンクリート部材の1000年後の物理的変質領域は暴露面からの距離が27cm

未満の領域であると判断される。言い換えれば、今回予測対象としたコンクリート部材では、1000年間供用された後も、27cmより深部においては未だ健全であると予測される。

ところで、本予測手法はCaイオン以外の共存イオンの挙動についても予測できる点に特徴がある。そこで、図-10(a)~(f)に本予測手法で考慮した各種イオンの細孔溶液中濃度の経時変化を示す。

これを見ると、Na、K、Cl、 $\text{SO}_4$ イオンは部材全域において暴露開始から100年までの間にほぼ全量溶出している。一方、CaおよびOHイオンは暴露開始から100年までの間にイオン濃度の著しい低減は暴露面から10cmまでの距離においてのみ認められる。これはCaおよびOHイオンがセメントペーストから細孔溶液中へ供給されるためである。しかしながら溶出が進行するに連れて、暴露開始から1000年後には部材全域においてCaおよびOHイオン濃度の低減部が現れた。

以上より、コンクリートの細孔溶液中のイオン濃度はイオンの溶出により低減するが、その程度はイオンの種類により異なることが解析的に示された。

## 7. 結論

本研究では、一次元差分法を用いたコンクリートからのCa溶出の数値解析的予測手法の構築を行った。さらに、本予測手法を用いて100年にわたるコンクリートからのCa溶出の予測を行った。また、本予測手法の妥当性を検討するために、東京都芝給水所から採取された約100年間水と接していた実コンクリート部材および実モルタル部材のCa溶出変質の調査結果<sup>30)</sup>から得られた実測結果と予測結果を比較した。さらに、コンクリート部材について1000年に及ぶCa溶出予測を行った。以下、本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) 一次元差分法を用いたコンクリートからのCa溶出の数値解析的予測手法を構築した。本手法は、①イオン移動式としてNernst-Planck式および電気的中性条件、②セメントペースト固相から細孔溶液へのCa溶出メカニズムとしてBuilのCa固液平衡モデル、を用いて時系列的にコンクリートのセメントペースト中Ca濃度および細孔溶液中の任意のイオン濃度を追跡し、Ca溶出の長期予測を行うものである。
- (2) 本研究で構築したCa溶出の数値解析的予測手法を用い、100年に及ぶコンクリート部材とモルタル部材のCa溶出予測を行った。さらに、予測結果を約100年間水と接していた実コンクリート部材および実モルタル部材の実測値と比較した。その結果、予測結果と実測結果は定量的に一致し、本手法の妥当性が

確認された。

- (3) 本手法を用いて、1000年に及ぶコンクリート部材のCa溶出予測を行った。その予測結果より、暴露面からの距離が30cmの深部においてもCa溶出が予想された。また、Ca(OH)<sub>2</sub>が完全に溶出している領域を物理的変質領域であると定義すると、今回予測を行ったコンクリート部材の物理的変質領域は暴露面からの距離が27cm未満の領域であることを予測した。

なお、本研究で構築したCa溶出の数値解析的予測手法は細部において改良すべき点は多々存在するものと考えられる。しかしながら、本予測手法は多種イオンの移動を同時に予測することが可能であるため、非常に高い拡張性を有する手法であると確信している。

謝辞：本研究を行うにあたり、東京工業大学大学院理工学研究科 大門正機教授、坂井悦郎助教授、帝京科学大学マテリアル学科 浅賀喜代志教授、新潟大学工学部 久田真助教授、鹿島建設株式会社技術研究所 小関喜久夫氏、古澤靖彦氏、横関康祐氏、渡邊賢三氏に貴重なご助言・ご協力を賜りました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 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.
- 2) Benz, D. P. and Garboczi, E. J. : Modeling of the Leaching of Calcium Hydroxide from Cement Paste : Effect on Pore Space Percolation and Diffusivity, *Materials and Structures*, vol. 25, pp. 523-533, 1992.
- 3) 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.

- 4) Buil, M. , Revertega, E. and Oliver, J. : A Model of the Attack of Pure Water or Under Saturated Lime Solution on Cement, *ASTM STP 1123*, 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構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) 氏家勲：コンクリートの透気係数の定量的検討と密実性評価への適用に関する研究，東京工業大学学位論文（工学），1994.
- 7) 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.
- 8) 小早川真，山田一夫：圧搾抽出したセメント硬化体中の空隙水の化学成分，コンクリート工学，Vol. 38，No. 10，pp.51-55，2000.
- 9) 土屋正彦，戸田昭三，原口紘：クリスチャン分析化学Ⅰ，丸善出版，pp. 136-137，1988.
- 10) Bemer, U. R. : *Radiochimica Acta*, Vol. 44-55, pp. 387-393, 1988.
- 11) S.ファーロウ（伊理正夫，伊理由美訳）：偏微分方程式，朝倉書店，p. 330，1996.
- 12) 斉藤裕司，中根淳，辻幸和，藤原愛：材料と配合の相違が電気化学的促進手法によるモルタルの変質性状に及ぼす影響，土木学会論文集，No. 564/V-35，pp. 155-168，1997.

(2001. 3. 23 受付)

## ESTABLISHMENT OF NUMERICAL ANALYSIS METHOD FOR PREDICTING Ca LEACHING FROM CONCRETE CONSIDERING MIGRATION OF MULTIPLE IONS

Hiroshi MINAGAWA, Nobuaki OTSUKI, Shinichi MIYAZATO  
and Takahiro NISHIDA

The purpose of this study is to establish and propose a numerical analysis method for predicting the long-term Ca leaching from concrete. In this method, the Ca leaching ratio can be estimated using the model about ion migration and Ca leaching in concrete. Nernst-Planck equation, Debye-Hückel theory and electro-neutrality condition are used for modeling ion migration in concrete. Also, Buil's model is used for modeling Ca leaching from cement paste to pore solution. In order to verify this method, the prediction results are compared to the survey results of an existing structure used for 100 years. As a result, the numerical analysis method for predicting Ca leaching from concrete is established. Moreover, the Ca leaching from concrete for 1000 years is predicted using this method.