特集 「数値解析技術」

セメント硬化体の空隙構造に基づいたカルシウム拡散係数の算出

人 見 尚 竹田宣典

入 矢 桂史郎

Calculation of Calcium Diffusion Coefficient of Cement Hardenings Using Minute Pore Data

Takashi Hitomi Nobufumi Takeda Keishiro Iriya

Abstract

This report describes the calculations of the diffusion coefficient of the Ca ion of cement hardenings using minute pore data. The observed hardenings were ordinary Portland cement (OPC), low-heat Portland cement with fly ash (LPC+FA) and highly fly ash containing silica fume cement (HFSC). The samples were cured in the standard and artificially leached by accelerated test. Minute pore datas of the cement hardenings were acquired with image processing of internal structural information obtained from high resolution X-ray computed tomography observations. Upon analysis, several voxels are combined into one bigger voxel, the diffusion coefficient of the voxels were determined in proportion to the number of voxels which were included in. The results reveal that the change in the calcium diffusion coefficient of OPC due to leaching was large, but the LPC+FA and HFSC cements exhibited even greater changes than OPC. It is suggested that the diffusion coefficients are proportional to the Ca/Si ratio of the samples.

概 要

本報は、コンクリートの溶脱解析に用いるセメント硬化体の微細空隙に基づいたセメント硬化体中のCaイオンの拡散係数算出について述べた。対象としたセメント硬化体は、普通ポルトランドセメント(OPC)、低熱ポルトランドセメントの一部をフライアッシュに置換したもの(LPC+FA)および高フライアッシュ含有シリカフュームセメント(HFSC)とし、促進試験により人工的に溶脱させたものと標準養生のものを試料として用いた。セメント硬化体の微細空隙データは、高分解能X線CT観察から得られる内部構造データに画像処理を施し取得した。このデータを媒質としてカルシウムイオンの格子ボルツマン法(Lattice boltzmann Method: LBM)に基づく拡散解析に供した。解析にあたり、複数の要素をひとつの大きな要素にまとめ、そこに含まれる空隙の個数に応じて拡散係数を分配した。カルシウムイオンの拡散解析の結果より、算出されたOPCのカルシウム拡散係数の溶脱による変化は大きいが、LPC+FAおよびHFSCの拡散係数はOPCより全体的に大きい結果を得た。また拡散係数は試料中のCa/Si比と比例関係にあることを示唆する結果を得た。

1. はじめに

構造物として長期の安定性が要求されている放射性廃棄物処分場においてコンクリートの使用が検討されている。コンクリートには長期間水に接する構成材であるカルシウム(以下、Ca)を失いポーラスになる溶脱と呼ばれる現象の発生が懸念されている。コンクリートにはセメントが水和してできるセメント硬化体には微細な空隙が存在し、その一部は連続空隙を形成していることが知られており、溶脱を起こすCaイオンも、この空隙を経路として移動によって発生・進行すると考えられている。として移動によって発生・進行すると考えられている。溶脱は数十年で顕在化するゆっくりとした現象であり、実験による劣化度合いを調べる研究20もなされている。しかしながら百年以上の長期の予測や評価をする場合には、シミュレーションが不可欠となる。これまでに、コ

ンクリートの溶脱はシミュレーションによる検討³⁾がなされている.溶脱解析の精度を高めるには、溶脱程度に応じたCaイオンの拡散係数が必要でとなる。Caを多く含むセメント硬化体を媒質としたCaイオンの拡散係数は、媒質と拡散体のCaの分離が困難で、実験的な測定が困難である.このため、セメントやモルタルの空隙構造を考慮して、Caイオンの拡散係数を解析的に求める試み有効と考えられる.溶脱現象にとどまらずコンクリート中のセメント硬化体の空隙を含む微細構造に対する関心は、硬化時の水和相の変化に関する研究もあり近年高まっている.まず、Bentzらによって空隙構造の数値モデル⁴⁾が提案された。次に、近年飛躍的な進歩を遂げた高分解能X線CTによりコンクリート中の空隙構造の取得が可能になった^{5,6,7)}。空隙構造データを用いて、Bentzらは、水蒸気の透気係数や拡散係数の算出を試みている⁶⁾。筆者らは、

1

格子ボルツマン法(Lattice Boltzmann Method: LBM)を用いて、OPCモルタルの溶脱および変質を受けていない試料に関して試みている⁸⁾。また、セメント硬化体内の単一の空隙に対しPromentillaらは、仮想粒子のランダムウォークシミュレーションを行い、空隙の屈曲度に関して考察を加えた⁹⁾。

上記の報告も含め、筆者らは、高輝度光科学研究センターの高分解能X線CTを用いて、空隙の直接観察やその連続性などの性質に関する検討^{6,8,9)}を行ってきた。これらは空隙の実際の3次元形状、分散および連続性や独立性の分類を可能にした。本報告では、異なる鉱物組成のセメント硬化体について、電気化学的劣化促進試験により人工的にCa溶脱させた試料を作製し、それらより採取した試料のX線CTによる空隙データを求め、空隙データ中のCaイオンの拡散解析を通じて、異なるセメント硬化体や溶脱の有無による試料中のイオン拡散の過程や、空隙データから算出したCa拡散係数の妥当性の評価について述べる。

2. 溶脱解析に必要となるCaの拡散係数

2.1 溶脱解析の概要

常時水に接するコンクリートは、長期間の間にセメント水和相部分よりCaが溶出し、ポーラスになることが知られている³⁾。この現象は溶脱と呼ばれ、式(1)に示すようなCa濃度Cに関する拡散方程式を用いることで数値シミュレーションが可能である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} + R \tag{1}$$

ここで、tは時刻、xは座標、Dはコンクリート中のCa 実効拡散係数、Uは移流速度およびRは溶脱に伴うCaの溶 出に関する項を表す。式(1)の右辺第一項は、Caの拡散を 示し、第二項は、移流による影響、第三項はセメント水 和相部分からの溶解を示している。すなわち、拡散、移 流および溶解はそれぞれ別に扱われ、第一項では溶解の 影響を含まないCaの拡散係数が必要である。

これまで溶脱解析に用いられたCaの拡散係数は、モルタル試料の浸漬試験の結果に基づいており溶解の影響や誤差を含んでいるものと推定される。Table 1に既往の解析的研究で設定された拡散係数の一覧を示す^{10,11)}。これらのように溶脱の進んだ部分では標準養生のものに比べ大きな拡散係数を与えている。このように拡散係数は材料の溶脱程度に応じて変化すると考えられる。筆者らは、この変化は、Caの拡散経路となるセメント硬化体の空隙に起因すると考え時節で示す方法に従い、拡散係数の算出を試みた。

2.2 Ca拡散係数算出法の概要

本報では,Fig. 1に示す流れに沿ってコンクリート中の 微細な空隙構造を3次元的にモデル化し,その中の拡散よ

Table 1 既往研究でのCa拡散係数 Ca diffusion coefficients in previous studies

	拡散係数(×10 ⁻¹² [m ² /s])		
著者名	標準	変質	
斉藤 3)	1	170	
Buil ¹⁷⁾	5	1000	
半井 18)	10	約 700	

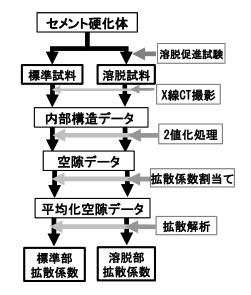


Fig.1 拡散係数算出の流れ

Flow diagram of calculating diffusion coefficient

り拡散係数を求める方法を検討した。

拡散係数算出の手順を以下にまとめる。まずセメント 硬化体について標準養生を行った試料(以下,標準養生試 料)と、後述する方法で人工的に溶脱させた試料(以下、 溶脱試料)を作成する。これらの試料について, 高分解能 X線CT撮影を行い、セメント硬化体の3次元の内部デー タを取得する。内部データに対し画像処理を行うことで, 内部データより空隙部分を抽出した3次元の空隙データ を得る。この空隙データは、各格子点について空隙であ れば1を、水和相であれば0のデータを与えてある。こ のデータを媒質として、Ca イオンの拡散解析を行うが、 空隙データに対し2段階の操作を行う。まず空隙データ は膨大な格子点数を含むため、縦横高さ方向に5格子点 ずつをまとめ,ひとつの格子点とした(これを平均化操作 と称する)。新しい格子点はまとめた格子点群の空隙の個 数をデータとして持つ。この格子点に対し、空隙と水和 相の拡散係数を内部の空隙の個数に応じ分配しこれを, 格子点の拡散係数とする。この平均化操作を施した新た な空隙データを媒質とした Ca の拡散解析を行い, 単一の 拡散係数を与えた場合の拡散解析の結果と比較し、試料 の見掛けの拡散係数を求めた。

3. X線CTによるセメント硬化体の観察

3.1 セメント硬化体の仕様

観察対象は、水結合材比(以下、W/B)=0.5のセメント硬化体とした。配合をTable 2に示す。結合材は、普通ポルトランドセメント(以下、OPC)、低熱ポルトランドセメントの内割りでフライアッシュ(以下、FA)を30%置換したもの(以下LPC+FA)、高フライアッシュ含有シリカフュームセメント(Highly Fly-ash containing silica-fume cement以下、HFSC)とした。全てのペーストは混練り後、 ϕ 50 ×高さ100mmの円筒型枠に打設し、24時間の封かん養生とした。24時間養生の後に脱型し、標準養生をおこなった。

試料は、前述の標準養生試料と溶脱試料である。前者は、材齢238日まで標準養生を行ったペーストの中心部より採取したものである。後者は材齢146日まで標準養生を行ったペーストに対し、材齢146日から材齢238日まで、電気化学的劣化試験¹²⁾を用い溶脱を促進したペーストより採取した。

電気化学的劣化促進試験は、Fig. 2に示す概念図のように、試験体を挟むように設置した水槽に電極を設置し、これに電位差を与え、試験体の細孔溶液中の陽イオンであるCaイオンを強制的に陰極側の水槽に移動させて溶脱を促進させる方法である。本報ではペーストを ϕ 50 mm、厚さ10mmの円盤状の加工したものを試験体とし、これに10Vの電圧を与えた。

溶脱試料は、この試験体のうち、溶脱程度の進んだ陰極側の表面から2mmの範囲で採取したものである。全ての試料は、材齢238日の経過後に試料採取を行い、無水アルコールに漬けることで水分を除去し、水和を停止させた後、シリカゲルを入れた容器に密封保存し、観察に供した。

3.2 高分解能X線CTによる試料の観察

試料に対し、X線CT観察を行った。観察には高輝度光科学研究センター(SPring-8)の高分解能X線CTを用いた。 X線CTは、角度を変えた試料の複数枚の投影像を撮影し、試料内部の断面を数値的に求める方法である。試料を透過したX線はCCDカメラで受光され、画像に変換されるが、本試験では、幅が1mm、高さが0.65mmの受光部を持つCCDカメラを用いた。CCDカメラは横方向に2000、高さ方向に1300個の画素を持つ。すなわち、画素の寸法は0.5μmで、T観察可能な空隙の大きさは0.5μm以上である。照射エネルギーは15KeVで、投影数は1504枚とした。

X線CT撮影結果として、試料の断面図が得られる。CCD カメラの仕様より、断面図は、縦横ともに2000個の画素から構成される。また、高さ方向は、1300枚の断面図を取得した。これより、観察領域は、縦横が1mmで高さが0.65mmの直方体形状である。Fig. 3にOPCの標準養生試料、Fig. 4にLPC+FAの標準養生試料、Fig. 5に図にHFSCの標準

Table 2 試料の配合

Mix proportion of test pieces

٠	試験体	W/B		単位量(kg/m³)			空気量	
	名称	(%)	W	OPC	LPC	SF	FA	(%)
	OPC	50	588	1176	_	_	-	1.1
	LPC+FA	50	562	-	787	_	337	1. 2
	HFSC	50	534	427	_	213	427	0.9

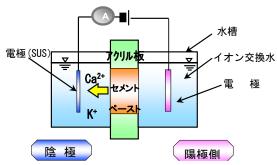


Fig. 2 電気化学的劣化促進試験の概念図 Conceptual image of electro-chemic acceleration test

養生試料, Fig. 6にOPCの溶脱試料, Fig. 7にLPC+FAの溶脱試料およびFig. 8にHFSCの溶脱試料の断面図の一例を示す。断面図は, X線の吸収度合いに応じてグレイスケールで表示されている。X線の吸収度合いの大きい部分は白い表示になる。逆に, 空気はほとんどX線を吸収しないために, 黒い表示になる。

X線の吸収度合いは、おおむね画素に含まれる物質の分子量とその密度に比例する。セメント水和物の中では、ケイ素成分や結晶水を含むものが、X線の吸収度合いが低くなる傾向にある¹³⁾。これらの物質の例としては、エトリンガイド、モノサルフェートおよびカルシウムシリケート化合物(以下CSHと略記)が挙げられ、これらは比較的暗い色調を示すと考えられる。また、CHやクリンカー鉱物はX線の吸収度合いが大きく、明るい色調を示すと考えられる。

セメントの違いによる空隙の分布の傾向として、OPCでは、空隙の大きさも小さく、その形状も一定でないが、LPC+FAやHFSCは数十μm程度の径の円状の空隙が分散している様子が見られた。

3.3 立体空隙モデルの作製

試料内部の空隙は、像を2値化することで得られる。そのしきい値は、鉱物に関する中野らの成果¹⁴⁾に基づき、断面図の輝度分布より定めた。しきい値はそれぞれの試料で異なっている。これは、溶脱やセメントの違いによってFAなどのケイ素成分を多くふくむ試料では、しきい値が変化する傾向にあることによる。

断面図を高さ方向に集積することで立体空隙モデルを 作製することができる。解析対象とした立体空隙モデル

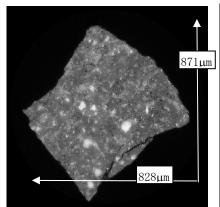


Fig. 3 OPCの断面(水中養生) Cross section of OPC (water cured)

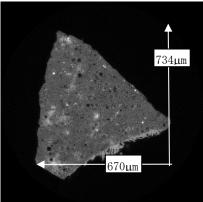


Fig. 4 LPC+FAの断面(水中養生) Cross section of LPC+FA (water cured)

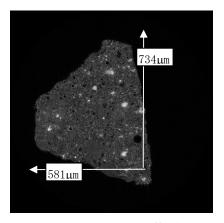


Fig. 5 HFSCの断面(水中養生) Cross section of HFSC (water cured)

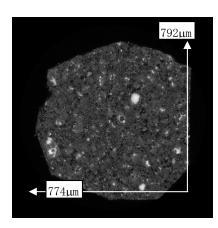


Fig.6 OPCの断面(溶脱) Cross section of OPC (Leached)

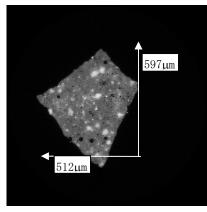


Fig. 7 LPC+FAの断面(溶脱) Cross section of LPC+FA (Leached)

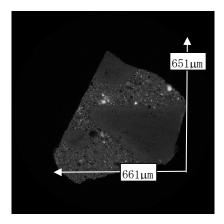


Fig. 8 HFSCの断面(溶脱) Cross section of HFSC (Leached)

は次の条件を満たすものとした。1)範囲は立方体領域と する。2)モデルは外部の空気の領域を含まない。3)モデ ルを用い,解析を行うことのできる範囲を選択する。材 料の均質性を確保するには極力大きな範囲をとることが 必要である。このため、全ての試料において外部空気を 含むことのない範囲として、水平方向に縦横500画素(以 下、ピクセル)ずつの領域を選択した。これに伴い、厚さ 方向すなわち断面図も500枚とし、縦横および高さが500 の立体領域(以下, ボクセル)から構成される立体領域を 解析対象とした。Fig. 9~20に空隙モデルを示す。全て一 辺の長さは、250mFig. 9~11に標準養生の場合の空隙、 Fig. 12~14に溶脱の空隙を表示した。さらに、これらの 空隙像では、空隙の形状や分布などの検討が困難である ことから、それぞれ試料に対し同一の空隙モデルについ て直径が4μm以下の空隙を除き、粗大空隙のみをFig. 15 ~20に示した。

いずれの空隙モデルについても,全空隙を表示した場合は個別の傾向を見出すことが困難であるが,粗大な空隙のみに注目した場合にそれぞれのセメント硬化体に固

有の特徴が表れた。標準養生の空隙モデルについて、OP Cでは、比較的小径の空隙が全体的に分布しているのに対し、HFSCでは径の大きな気泡状の空隙が見られた。LPC +FAでは、その中間に位置する傾向が見られた。

空隙モデル中の空隙部分と材料部分のボクセル数を数えることで空隙量を求め、さらに、空隙モデルの上面から下面に、すなわち空隙がモデル全体を連続して上下に横切るような連続する空隙を特に連続空隙と定義し、それ以外の不連続な空隙の割合と併せて求めた。Fig. 21に結果を示す。標準養生の試料では、OPCが1%程度の空隙率に対し、LPC+FAでは、5%弱、HFSCでは8%程度となり、HFSCの空隙率はOPCに比べ8倍程度も大きい結果となった。溶脱によって、OPCでは、空隙量が12%程度に大きくなるのに対し、HFSCでは、10%への増加に留まり、溶脱に伴う体積変化はOPCに比べ小さくなった。LPC+FAはこれらの中間の傾向を示した。この結果は、セメントに置換したケイ素系の混和材が増すと空隙量が増すといった傾向を示すものと思われる。

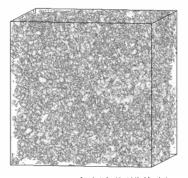


Fig.9 OPCの全空隙(標準養生) All void of OPC(Water cured)

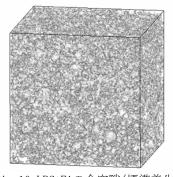


Fig. 10 LPC+FAの全空隙(標準養生) All Void of LPC+FA(Water cured)

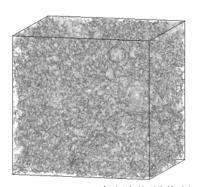


Fig. 11 HFSCの全空隙(標準養生) All void of HFSC(Water cured)

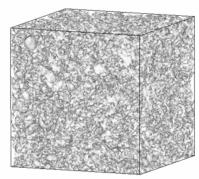


Fig. 12 OPCの全空隙(溶脱) All void of OPC(Leached)

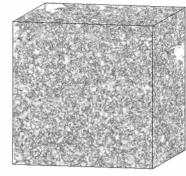


Fig. 13 LPC+FAの全空隙(溶脱) All Void of LPC+FA(Leached)

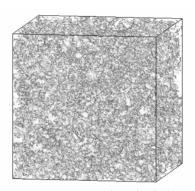


Fig. 14 HFSCの全空隙(溶脱) All void of HFSC(Leached)

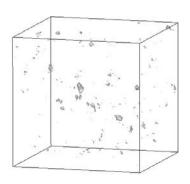


Fig.15 OPCの粗大空隙(標準養生) Huge void of OPC(Water cured)

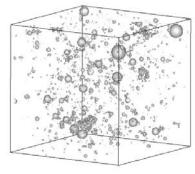


Fig. 16 LPC+FAの粗大空隙(標準養生) Huge Void of LPC+FA(Water cured)

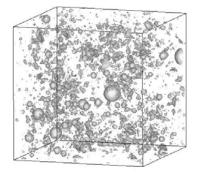


Fig.17 HFSCの粗大空隙(標準養生) Huge void of HFSC(Water cured)

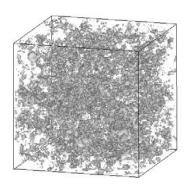


Fig. 18 OPCの粗大空隙(溶脱) Huge void of OPC(Leached)

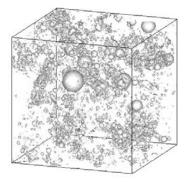


Fig.19 LPC+FAの粗大空隙(溶脱) Huge Void of LPC+FA(Leached)

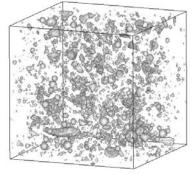


Fig. 20 HFSCの粗大空隙(溶脱) Huge void of HFSC(Leached)

4. Caイオン侵入解析による拡散係数の算出

4.1 解析に用いたモデルや条件

4.1.1 解析に用いた空隙モデル 本報では、格子点数の大幅な軽減と、後述する空隙部分と固相部分とに与えた拡散係数の大きな違いによる解析不安定を回避するために、立体空隙モデルのボクセルを、一辺が5ボクセルの領域をひとつの大きなボクセルにまとめ、格子点数を縮いしたモデルを平均化空隙データとして拡散解析に用いた。まとめられた大きなボクセル(以下大ボクセル)は、それぞれ内部に含まれる空隙のボクセルの数を全ボクセル数で除した値を空隙率としてもたせ、その空隙率に応じてCaの拡散係数は以下に示す関数で大ボクセルの持つ拡散係数D、を与えた。

個別の大ボクセルの拡散係数D。を求めるにあたり、空 隙率の小さい場合は、パーコレーションの考えを導入し た15)。パーコレーションとは、空間を格子に区切り、そ の個別の要素に導体と不導体などの性質を与え, 不導体 中の導体の割合がどれほどになると、全体として導体の 性質が表れるかを調べる方法である。この方法によると, 全要素中に2割程度以上の導体があると全体として導体 の性質が表れることが知られている。セメント硬化体で は、Yeが水和物モデルを用い、連続性の検討を行ってい る15)が、検討対象とした領域の空隙率が0.4を超えるとそ の領域では完全に空隙が連続し、一方の面から他方の面 に連続した経路を形成する結果を得た。本モデルでも例 えば5個の小ボクセルが1列に並んだ場合はそれで連続空 隙が形成され拡散経路となる。本法で検討対象とした大 ボクセルも,空隙率の小さい場合は,空隙率が大きくな るにつれて拡散係数は急激に増大するとした。 さらに, 大ボクセルの空隙率がYeらの結果に基づき0.4より大き い場合は、拡散係数は空隙の拡散係数と等しいとした。

これらの考えを纏め、大ボクセルのCaの拡散係数 D_b には、全ての小ボクセルが空隙の場合、空隙の拡散係数 D_a を与え、全ての小ボクセルがセメント硬化体の場合は、セメント硬化体の拡散係数 D_c を与えた。中間の場合は、大ボクセルのCaの拡散係数 D_b を、 ϕ を個別の大ボクセルの空隙率として、 ϕ の関数として式(2)で与えた。

$$D_{b} = \begin{cases} -(D_{a} - D_{s})g(\phi - 0.4)^{4} + D_{a} & \phi \leq 0.4 \\ D_{a} & \phi > 0.4 \end{cases}$$
(2)

 $Daを10 \times 10^{-9} [m^2/s]$ とし、 $Dsを10 \times 10^{-12} [m^2/s]$ とした場合の体積混入率と拡散係数の関係をFig. 22に示す。

4.1.2 解析手法 セメント硬化体全体の媒質としての 実効拡散係数を求めるために, 求めてきた空隙の3次元データを用いCaイオンのLBMによる拡散解析を行った。LBM は, 解析対象を空間格子に区切り, 格子点が周囲を代表 とみなし, 隣接する格子点の間で分布関数と呼ばれる値 のやり取りを行うことで, 決定論的に現象を再現する解析手法である¹⁷⁾。このため, 解の収束のための繰り返し

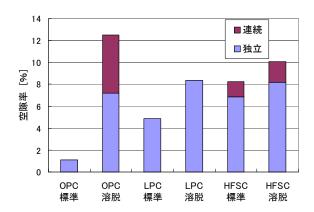


Fig. 21 X線CTによる立体像より求めた空隙率 Porosity of 3D-images with X-ray CT

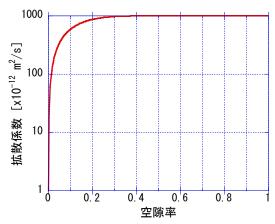


Fig. 22 大ボクセルの空隙率と拡散係数の関係 Porosity of Pore-model

Table 3 解析条件 Analytical conditions

解析領域	一辺 250[μm]立方
ステップ数	120000
時間刻み	1.5×10 ⁻⁴ [s]
拡散係数 Da (空隙)	$1.0 \times 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]$
拡散係数 Dc(水和相)	$1.0 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$

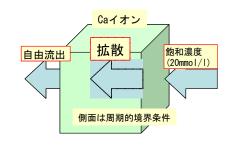
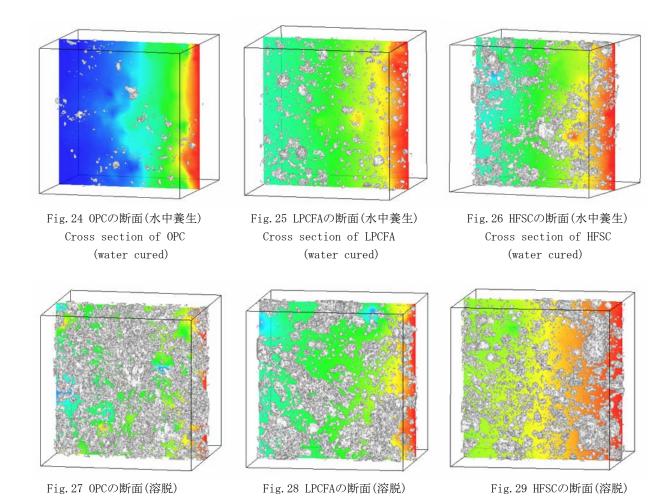


Fig. 23 境界条件の模式図 Conceptual diagram of boundary condition



Cross section of LPCFA

(Leached)

計算を必要としないことや,FEMなどの全ての要素の結合を示す '剛性マトリックス' を必要としないため,本法で扱う複雑境界を含む媒質の拡散解析に適している。

Cross section of OPC

(Leached)

4.1.3 解析条件と境界条件 解析は、立方体形状の計算領域の一面から相対する面への拡散解析を行った。解析に用いた条件をTable 3に示す。解析領域は空隙データの大きさである、250μm立方の領域で、格子点数は100×100×100の1,000,000格子点である。繰り返し計算数は、試計算の結果に基づき、相対する面へ十分な拡散が起きる120,000ステップとした。Table 3に既往研究での拡散係数の例を示す。この例を参考に空隙の拡散係数Daは、空隙内部に水が充填されているものと仮定し、自由水中のCaの拡散係数¹⁸⁾である1.0×10⁻⁹[m²/s]を与えた。

また、セメント硬化体中水和相のCa拡散係数 D_c については、Table 1に示した既往研究では、斉藤が既往の研究から保守的な値として 1.0×10^{-12} [m^2/s]を採用した。この値は半井やBuilらのコンクリートやモルタルなど空隙を織り込んだ拡散係数よりも小さい値である。このため、本研究で扱う0.5 μ m以下の空隙を含む水和組織 D_c の拡散係数として、これらより小さな拡散係数として 1.0×10^{-1}

 2 [m^2/s]を与えた。LPC+FAやHFSCに関しても同様のDcを用いたが、その扱いについては今後の課題としたい。

Cross section of HFSC

(Leached)

境界条件として、Fig. 23に示すように計算領域の一面にCaの飽和濃度を与え、相対する面では自由流出の条件、さらに、これらの面に垂直な側面には周期的境界条件を設定し、無限平板を模擬した。

4.2 解析結果

4.2.1 Caイオンの侵入状況 標準養生試料の解析結果をFig. 24~26に示す。溶脱試料の解析結果をFig. 27~29に示す。図は中心部についてCaの濃度のコンター図で示し、Ca濃度と空隙の関係を示すため、そのコンター図周囲の50μmの空隙を表示した。また、右側側面から、左側に向かってCaイオンが侵入するように示した。赤が飽和、青が濃度の低い領域である。OPCの標準養生では、侵入したCaイオンの濃度は急激に低くなっているのに対し、LPC+FAやHFSCでは、左側の端部までCaイオンの伝播が起きている結果となった。また、溶脱試料に関しても標準養生試料の結果と同様にイオンの浸透が見られた。また、HFSCでは、標準養生と溶脱試料でのCaイオンの侵入

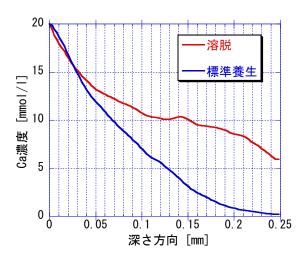


Fig. 30 OPCの平均化したCa濃度分布 Averaged Ca density distributions of OPC

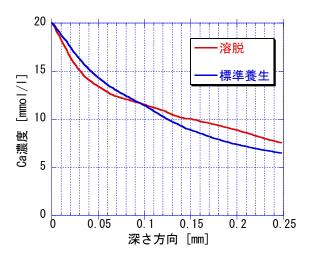


Fig. 31 LPC+FAの平均化したCa濃度分布 Averaged Ca density distributions of LPC+FA

状況にあまり違いはないように思われる。標準養生試料の解析結果は、それぞれの空隙量の結果に呼応するものと考えられる。

4.2.2 拡散係数の算出 それぞれセメント硬化体について領域全体としてのCaの拡散係数, すなわち見かけのCaの拡散係数を以下に示す方法で求めた。4.2.1節で示した解析結果について。侵入面から深さ方向ごとの平行な面に含まれるCa濃度の平均を求め, これを深さ方向のCa濃度と定義し, それぞれの試料の深さ方向とCa濃度の分布を求めた。一方, これとは別に均質媒体での拡散係数を変えた解析, すなわち拡散係数に関するパラメータスタディを行い, 得られた試料それぞれの侵入側と相対する面での濃度に合致する拡散係数を求めた。Fig. 30~32に標準養生と溶脱試料の平均化した濃度分布を示す。OPCの溶脱試料では、濃度分布が大きく変動し滑らかにはならない傾向が見られた。これは、OPCに含まれる空隙が連

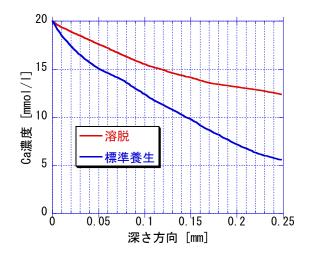


Fig. 32 HFSCの平均化したCa濃度分布 Averaged Ca density distributions of HFSC

Table 4 Ca拡散係数の算出結果 Calculation results of Ca diffusion coefficient

	拡散係数(×10 ⁻¹² [m ² /s])		
	標準	変質	
本報 (OPC)	1. 92	17.8	
本報(LPC+FA)	20. 2	25. 4	
本報 (HFSC)	16. 7	68. 1	

Table 5 各試料のCa/Siモル比 Ca/Si mol ratio of each samples

試料状態	Ca/Siモル比			
武 介 1人思	0PC	LPC+FA	HFSC	
標準養生	3. 60	1. 53	0. 64	
溶脱	1. 79	0. 99	0. 63	

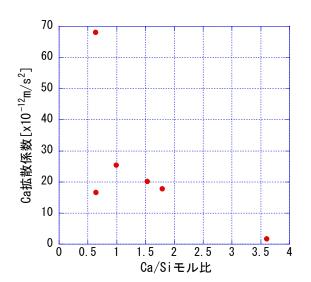


Fig. 33 Ca拡散係数とCa/Siモル比の関係 Relations Ca diffusion coefficients and Ca/Si mol ratios

結し、侵入が不均質に進む傾向が顕著になったものと考 えられる。

Table 4に算出した拡散係数を示す。OPCでは、標準養 生の試料の拡散係数は1.92×10⁻¹²[m²/s]程度であったが、 溶脱試料では17.8×10⁻¹²[m²/s]となり,10培弱の増加と なった。Table 1に示したように、本報で求めた溶脱部で のOPCのCa拡散係数は、半井やBuilの結果に比べ1桁程度 小さい値となった。LPC+FAでは、標準養生で20.2× 10⁻¹²[m²/s]となり, OPCの溶脱状態と同程度の拡散係数を 持つが溶脱試料で25.4×10⁻¹²[m²/s]となり、標準養生と 溶脱試料での変化は小さいものに留まった。同様にHFSC でも標準養生でのCa拡散係数は16.7×10⁻¹²[m²/s]となり, OPCの溶脱試料の値と同程度で,溶脱試料のCa拡散係数は 68.1×10⁻¹²[m²/s]となり、標準養生の4倍程度となった。 標準養生試料において、LPC+FAとHFSCで空隙量とCa拡散 係数の大小に逆転の傾向が見られた。溶脱試料では空隙 量との関係が見出せない結果となった。この結果の原因 として,空隙の量のみならず,試料に含まれる空隙の大 きさやその配置なども大きく影響すると思われる。この ことは、Ca拡散係数を制御する場合には空隙量のみなら ず,空隙の粒度やその配置も検討対象に入れる必要があ ることを示唆するものと思われる。

4.2.3 Ca/Siモル比との相関 各試料についてEPMA観察を実施している。試料中のCaとSiの元素割合を求め、それ除したものをCa/Si比とした。この値を溶脱面と平行な方向に平均し、深さ方向にCa/Siモル比を求め、観察対象とした区間で平均値を取ったものを、試料のCa/Si比とした。Table 5にCa/Siモル比の一覧を示す。Ca/Siモル比を横軸にとり、解析で求めたCa拡散係数との関係をFig. 32に示す。Ca/Si比の小さい、溶脱の程度の大きい場合は拡散係数に大きなばらつきが見られるが、Ca/Siモル比が1以上の区間では、Ca拡散係数が小さくなる傾向が見られ、Ca拡散係数とCa/Siモル比の間に相関があることを示唆する結果が得られた。

5. まとめ

コンクリートのCa溶脱予測解析の精度向上のため、Caの拡散係数を異なるセメント硬化体の溶脱および未変質状態について求めた。結果を以下に纏める。

- 1. それぞれの空隙構造として X線 CT 観察よりもとめたデータを用いたが、シリカフュームやフライアッシュ置換率が大きいセメント硬化体ほど、空隙の量が大きくなった。
- 2. セメントの種類, 特に混和材の量が多いセメントほど標準養生試料での Ca 拡散係数が大きくなった。
- 3. 標準養生と溶脱のセメント硬化体の Ca の拡散係数 の差は OPC > HFSC > LPC + FA となった。
- 4. Ca 拡散係数と EPMA による Ca/Si モル比との間には Ca/Si 比が大きくなるにつれ Ca 拡散係数が小さく なるという相関を示唆する結果を得た。

謝辞

本研究は、高輝度光科学研究センターの課題研究[課題番号:2007B1819]によってビームラインBL20XUにおいて得られた成果に基づき纏めたものです。ここに銘記し謝意を表します。

参考文献

- Berner U. R: Evolution of Pore Water Chemistory During Degradation of Cement in a Radioactive Waste Repository Environment, Waste Management, Vol. 12, pp. 201-219, 1992.
- 2) 山本武志,広永道彦,芳賀和子,庭瀬一仁:セメント系人工バリア材料の長期性能評価に関する各種溶脱試験法の適用性,コンクリート工学論文集,Vol. 16,No. 2,pp. 23-35,2005
- 3) 斉藤裕司, 辻幸和, 片岡浩人: セメント水和生成物 の溶解に伴う変質予測のモデル化, コンクリート工学 論文集, Vol. 1, No. 1, pp. 51-59, 2000. 1
- 4) Bentz D.P.: A three-dimensional cement hydration and microstructure program. I. NIST IR 5756, 1995
- Landis E.N., Petrell A.L., NagyE.N.: Examination of pore structure using three-dimensional image analysis of microtomographic data, Concrete Science and engineering, Vol. 2, pp. 162-169, 2000.12
- 6) Bentz D.P., Quenard D., Kunzel H.M., Baruchel J.: Microstructure and trans port properties of porous building materials II, Matr. Struct., Vol. 33, pp. 147-153, 2000
- 7) 人見尚, 三田芳幸, 斉藤裕司, 竹田宣典: SPring-8 における X 線 CT 像によるモルタル微細構造の観察, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, pp645-650. 2004
- 8) 人見尚, 竹田宣典, 入矢桂史郎: 格子ボルツマン法 (LBM)を用いたコンクリートの溶脱解析, コンクリート工学年次論文報告集, Vol23, No. 2, pp. 817-822, 2005
- 9) Promentilla M.A.B, Sugiyama T., Hitomi. T., Takeda N.: Characterizing the 3D pore structure of hardened cement paste with synchrotron microtomography, J. Adv. Tech., Vol.6, No.2, pp. 273-286, 2008
- 10) Buil M., Revertegat E., Oliver J.: A Model to the Attack o Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, Vol. 2, STP1123, pp. 227-241, 1992
- 11) 半井健一郎,石田哲也,臼井達哉,前川宏一,セ

- メント硬化体空隙組織の形成および劣化との連成によるカルシウム溶脱解析,コンクリート工学年次論文集, Vol. 1, pp715-720. 2005. 7
- 12) 田島孝敏ほか:電気化学的促進手法によるコンク リートの Ca 溶出に伴う劣化予測、コンクリート工学 論文報告集、Vol. 19、pp. 967-972 (1997)
- 13) 人見尚, 竹田宣典: X線 CT によるカルシウム水和 物分析, 土木学会第63回年次学術講演会講演概要集, pp. 757-758, 2008
- 14) Nakashima Y. et al: Three-dimensional Diffusion of Non-sorbing Species in Porous Sandstone: Computer Simulation Based on X-ray Microtomography Using Synchrotron Radiation,

- J. Cont. Hyd., 74, pp. 253-264, 2004
- 15) スタウファー D., アハロニー A.: パーコレーションの基本原理, 吉岡書店, pp. 28-34, 2001
- 16) Ye G.: Percolation of capillary pores in hardening cement pastes, Cem. Conc. Res., Vol. 35, pp. 167-176, 2004
- 17) Inamuro, T., Yoshino, M., Inoue, H., Mizno, R., Ogino, F.: A Lattice Boltzmann Method for a Binary Miscible Fluid Mixture and Its Application to a Heat-transfer Problem, J. Comp. Phys., Vol. 179, pp. 1-15, 2002
- 18) Cussler E.L.; Diffusion (third edition), Cambridge university press, pp197-199, 2009