

# 論文 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

横関康祐\*1・渡邊賢三\*1・古澤靖彦\*2・大即信明\*3

**要旨:** 水と長期間接したセメント系材料からのカルシウムの溶出過程を予測する解析モデルの提案を行った。セメント硬化体から細孔溶液へのカルシウムの溶解については化学平衡論を、細孔溶液中のカルシウムの移動については拡散則を適用する一次元解析モデルにより、溶出によるカルシウムの濃度変化や空隙率の変化を推定し、100年以上、水道水が作用した煉瓦目地モルタルに関する分析結果との対比から解析手法の妥当性を検証した。

**キーワード:** 溶出, カルシウム, モデル, セメント, イオン, 空隙率

## 1. はじめに

セメント系材料が水に長期間接することで、各種成分が溶解し、内部組織が疎になる「溶出」と呼ばれる劣化現象は、劣化速度が遅いため通常の構造物では問題となることが少ない。

しかしながら、長期間水と直接接触する環境にある海洋構造物やダム、あるいは環境保全の観点から長期の健全性を保証する必要がある放射性廃棄物処分施設や有害物質を含有する固化処理施設などでは、溶出による劣化を評価することが重要な課題となる可能性がある。

また、一般の構造物にとっても溶出劣化が進行すれば、塩害や中性化が複合的に加速される可能性もあるため、溶出による基本的な劣化メカニズムの解明と評価手法の確立が望まれる。

溶出による劣化は、酸や硫酸塩など、特にセメント硬化体の短期的な変質を促す物質を含有しない水（例えば軟水）の作用下でゆっくりと長期に渡って進行する変質である。特に数百年以上といった長期に渡る評価を求められた場合、これを実験などの実証的な方法のみで行うことは困難と考えられる。

したがって、本論文では、カルシウムの溶出を数値解析によって予測する簡易モデルを提案する。

さらに、100年以上、水道水が作用していた給水施設<sup>1)</sup>の煉瓦目地モルタルを対象に、分析結果と解析結果を対比した結果について述べ、長期の溶出挙動予測の可能性について論じる。

## 2. カルシウムの溶出に関する解析手法

### 2.1 溶出劣化過程に関する仮定

溶出の劣化は、既往の文献<sup>1)~4)</sup>などに基づき、以下のようなメカニズムであると仮定する。

- ①溶解成分の主体はカルシウム (Ca) である
- ②セメント水和生成物の内、溶解度の大きい水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解が先行し、引き続き、カルシウムシリケート水和生成物 C-S-H 中から  $\text{Ca}^{2+}$  が溶解する
- ③劣化の進行は、 $\text{Ca}^{2+}$  のコンクリート中での移動速度に律速される

移動機構は、構造物の設置環境によって、水流による輸送（移流）となるか、Ca濃度分布を駆動力とする拡散移動となる。どちらの駆動力に律速されたとしても、結果的に劣化は固相表面から層状に進行する。

なお、Caの移動に伴う細孔溶液中のイオンバランスの変化や細孔構造の変化（空隙率の増加）を考慮する必要がある。

\*1: 鹿島技術研究所 土木技術研究部 材料・施工グループ 研究員 (正会員)

\*2: 鹿島技術研究所 土木技術研究部 材料・施工グループ 主任研究員 工博 (正会員)

\*3: 東京工業大学 工学部 開発システム工学科 教授 工博 (正会員)

## 2.2 固液化学平衡関係のモデル化

コンクリート中の物質移動を考える場合、固体中の物質と細孔溶液中の物質の平衡関係を論じる必要がある。既往の文献<sup>4)</sup>によれば、カルシウムについては、固相中の Ca 濃度と細孔溶液中の Ca<sup>2+</sup>濃度は、図-1 に示す平衡関係が成り立っていると仮定することができる。

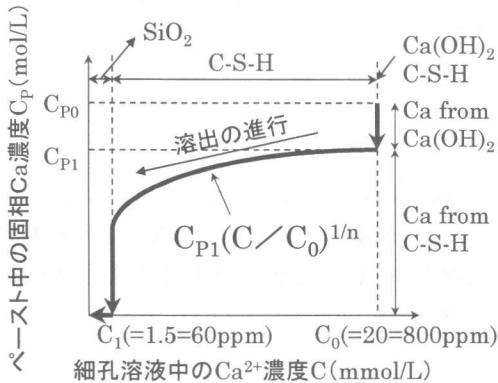


図-1 固液 Ca 濃度平衡関係

## 2.3 物質移動現象のモデル化

カルシウムの移動は式(1)に示す1次元の質量保存則を満足するものとし、式(3)および式(4)に示す境界条件および初期条件において求めるものとする。空隙率は、Caの溶出に伴い増加するため、式(2)に示すように溶出前には $\theta_0$ の空隙が存在しているものが、固相のCa濃度 $C_p$ の減少に応じて増加するものとした。細孔溶液中の拡散係数 $D(C)$ は、細孔溶液中のCa<sup>2+</sup>濃度の変化に応じて変化するものとした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{1}{\theta} \frac{\partial C_p}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} (Cv) \quad (1)$$

$$\theta = \theta_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}} (1 - V_c) (C_{P0} - C_p) \quad (2)$$

ここで、 $C$ : 細孔溶液中のCa<sup>2+</sup>濃度 (mmol/L),  $t$ : 溶出開始後の経過時間 (sec),  $D(C)$ : 細孔溶液中の拡散係数 (m<sup>2</sup>/s),  $x$ : 表面からの深さ (mm),  $\theta$ : 空隙比 (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>),  $\theta_0$ : 初期空隙比 (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>),  $C_p$ : 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),  $v$ : 圧力や電位勾配による移動速度 (m/s),  $M_{CH}$ : Ca(OH)<sub>2</sub>の

分子量 (74g/mol),  $d_{CH}$ : Ca(OH)<sub>2</sub>の密度 (g/L),  $V_c$ : セメントの容積比 (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, =1/(dc×W/C+1), dc: セメント比重, W/C: 水セメント比) を表す。

境界条件を式(3), 初期条件を式(4)に表す。

$$C(t, 0) = C_{out}(t) \quad (3)$$

ここで、 $C_{out}(t)$ : 作用水中でのCa<sup>2+</sup>濃度 (mmol/L) を表す。外部の環境が変化せず、常に同じ濃度のCa<sup>2+</sup>が存在する場合、一定値となるが、外部溶液の移動が遅い場合や濃縮などの現象がある場合には変動するものとする。

$$C(0, x) = C_0 \quad (4)$$

ここで、 $C_0$ : 細孔溶液中の初期Ca<sup>2+</sup>濃度 (mmol/L) を表す。

拡散係数 $D(C)$ を入力値とし、移流項を無視した場合、式(1)~(4)により、カルシウムの濃度変化が計算できる。

さらに、ここでは、拡散係数や電位勾配による移動速度が不明な場合でも計算が可能な手法について理論的展開を加える。まず、Nernst-Planck式により、細孔溶液中の各種含有成分のフラックスは式(5)のように表すことができる<sup>5)</sup>。

$$J_i = -kTB_i \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} - eZ_i C_i B_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5)$$

ここで、 $i$ : イオンの種類,  $J$ : フラックス (mol/cm<sup>2</sup>/s),  $k$ : 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>/(s·dyne)),  $C$ : イオン濃度 (mol/cm<sup>3</sup>),  $e$ : 電気素量 (=1.60×10<sup>-19</sup> C),  $Z$ : 電荷数,  $\phi$ : 静電ポテンシャル (V),  $\gamma$ : イオンの活量係数を表す。

式(1)と式(5)が等価であると仮定すれば、拡散係数 $D(C)$ および電位勾配に起因する移動速度 $v$ が式(6)および(7)のように求められる。

$$D_i(C) = -kTB_i \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \quad (6)$$

$$v = eZ_i B_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (7)$$

なお、式(8)に示す電気的中性条件を考慮するこ

とで、電位勾配が式(9)のように得られる。

$$\sum_i Z_i J_i = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{kT}{e} \frac{\sum_i Z_i B_i \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_i Z_i^2 B_i C_i} \quad (9)$$

固相部分の Ca 濃度  $C_p$  やセメントの容積比  $V_c$  などは、材料および配合から決定でき、境界条件  $C_{out}$  や絶対温度  $T$  は、環境条件として作用水質の分析結果や温度から決定できるため、これらを入力すれば、未知変数を初期空隙比  $\theta_0$  のみとしてカルシウムの溶出による濃度変化が計算可能となる。

本モデルでは、現在のところコンクリート表面部の炭酸化による影響は考慮していないが、実構造物では、その影響も大きいと考えられる。炭酸化による空隙率の変化や  $Ca^{2+}$  の溶出速度の変化、 $Ca^{2+}$  と  $CaCO_3$  の溶解平衡関係なども考慮する必要があると考える。

### 3. 実構造物データに基づく逆解析

#### 3.1 対象構造物および測定項目

##### (1) 対象構造物<sup>1)</sup>

対象とする給水所施設は、迂流壁と呼ばれる煉瓦積み隔壁により水路が形成されている。壁厚は 0.8~1.0m、高さ約 6m、1 辺の長さが約 40m であり、底面から 1~5m は給水（水の流速はおよそ  $10^{-2}$  m/s）に伴い水位が変動する。この内、100 年間常に水が作用していた底面から 0.5m 付近（以下、水中部と称する）と常に喫水面より上部にあった上面から 0.5m 付近（以下、気中部と称する）の目地部のモルタルを採取して、各種検討を行った。

##### (2) 測定項目および測定方法

試験項目および測定方法を表-1 に示す。EDS によるペースト固相中の元素濃度分布、水銀圧入法により全空隙率、平均細孔径を深さ方向に分割して測定した。ピッカース硬さは、ばらつきの大い試験であるため、一測定点につき 20~30 点の試験を行って平均値を採ることとした。

#### 3.2 実測結果

##### (1) 元素濃度

元素濃度分布測定結果から換算した Ca/Si モル比を図-2 に示す。水中部、気中部ともに CaO と  $SiO_2$  以外の濃度はほとんど変化しなかった。水中部では、内部はほぼ一定であったが、深さ 100mm から表面に向かって Ca/Si モル比が低下する傾向を示した。通常 Ca/Si モル比が 1.0 を下回る部分に変質領域と言われており、表面から深さ 80mm 程度の領域がそれに相当する。

一方、気中部では表面から深さ 50mm にかけて Ca/Si 比が低下し、それ以後では増加する異なった傾向を示した。気中部でも、湿度が高いため、壁面の結露水などにより少なからず溶出の傾向は見られるものの、炭酸化に伴い、溶解度の高い  $Ca(OH)_2$  が溶解度の低い  $CaCO_3$  に変化して、特にごく表面に近い部分では Ca/Si 比がある程度保持されているものと考えられた。

##### (2) 細孔径

実測結果を図-3 に示す。全空隙率（ポロシティ）、平均細孔径およびかさ比重の深さ方向の分布は、水中・気中部ともに類似した傾向を示した。全空隙率は、最深部では約 25% であるのに対して、内部から深さ 20~30mm 付近にかけて 30~32% に上昇し、深さ 20~30mm 付近から表面へ向かって 5% 程度減少する傾向を示し、溶出による空隙率の

表-1 測定項目および測定方法

測定項目	測定方法
元素濃度分析	EDS による点分析
細孔径分布	水銀圧入法 (18 Å ~ 75 μm)
ピッカース硬さ	ピッカース硬さ試験 (荷重 10g)

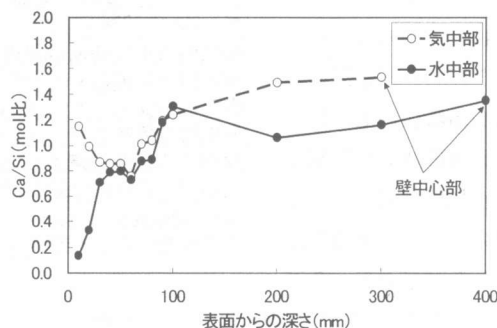


図-2 Ca/Si 分析結果

増加が示唆された。

ただし、ごく表面で全空隙率の測定値が減少した原因については以下が考えられる。①表面部分の目視観察で粗大な径の空隙が確認でき、手で簡単に破砕できる明らかな溶出劣化傾向から判断して、水銀圧入法の測定時に大気圧程度の圧力で水銀が細孔に浸透してしまい、粗大な空隙が測定されていない可能性が高い、もしくは、②水道水中に微量含まれるある種の化学成分が表面部分に吸着されるなどして、細孔が小さくなったことなどが考えられる。

一方、平均細孔半径は、表面から100mm以深では約150Åであるのに対して、深さ100mmから表面部に向かって細孔半径は大きくなる傾向を示した。この傾向は、特に水中部で顕著であり、溶出による影響が示唆された。

### (3) ピッカース硬さ

実測結果を図-4に示す。水流あるいは溶出により砂状になっている1.4~3.0mm<sup>1)</sup>より深い部分について試験を行ったところ、内部での硬度はほぼ一定であるのに対して、深さ90~100mmから表面へ向かって低下した。この傾向は、Ca/Si比、全空隙率や細孔半径の分布と比べて、気中ではやや異なるものの、水中ではほぼ一致し、溶出による強度の低下がピッカース硬さ試験により評価できることが分かった。

### 3.3 逆解析条件

数値計算では、簡便のため領域を二つに分け、Crank-Nicolson Implicit methodを用いた。

100年前のコンクリート配合分析結果および明治時代のセメント成分分析結果<sup>1)</sup>に基づき、対象とするモルタル中のペースト配合を推定した結果を表-2に

示す。ここで、骨材の空隙率は0として単位量換算を行っている。これに基づき、初期空隙比 $\theta_0$

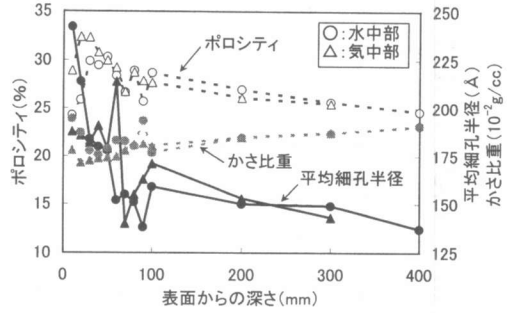


図-3 細孔分布測定結果

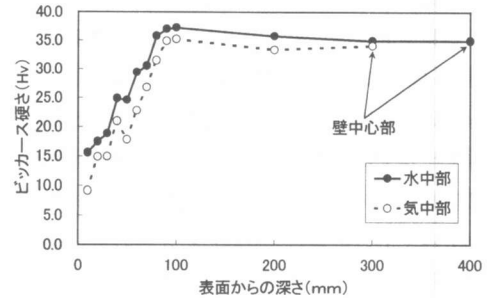


図-4 ピッカース硬さ  
表-2 配合条件

種別	W/C (%)	上段：単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) 下段：容積比 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )				全空隙比**
		C	W	S	G	
コンクリート	71.7	152*	109*	688*	1427*	0.108
		0.048	0.109	0.274	0.569	
モルタル	71.7	352	253	1595	—	0.250
		0.112	0.253	0.635	—	
$\Lambda^\circ$ -スト	71.7	966	693	—	—	0.686
		0.307	0.693	—	—	

\*配合推定試験値<sup>1)</sup>、比重<sup>1)</sup>：W=1.0, C=3.15, S=G=2.51  
\*\*モルタルは実験値、モルタル以外は容積比から換算

表-3 解析条件

入力条件	記号	入力値	備考
Ca(OH) <sub>2</sub> の密度 (g/L)	d <sub>CH</sub>	2240	一般値
Ca(OH) <sub>2</sub> の分子量 (g/mol)	M <sub>CH</sub>	74	理論値
ペースト中のセメントの容積比 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	V <sub>c</sub>	0.693	dc=3.15, W/C=0.717
ペーストの初期空隙比 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	$\theta_0$	0.686	実測値換算(内部)
細孔溶液中の初期Ca濃度 (mmol/L)	C <sub>0</sub>	20	文献値 <sup>3)</sup>
細孔溶液中のC-S-H溶出後Ca濃度 (mmol/L)	C <sub>1</sub>	1.5	文献値 <sup>3)</sup>
内部拡散係数1 (m <sup>2</sup> /s, C>C <sub>1</sub> )	D <sub>in</sub>	10 <sup>-9</sup> ~10 <sup>-11</sup>	パラメータ
表面拡散係数2 (m <sup>2</sup> /s, C<C <sub>1</sub> )	D <sub>out</sub>	10 <sup>-7</sup> ~10 <sup>-11</sup>	パラメータ
固相中の初期Ca濃度 (mol/L)	C <sub>p0</sub>	10.6	文献値 <sup>1)</sup> より算出
固相中のCa(OH) <sub>2</sub> 溶出後Ca濃度 (mol/L)	C <sub>p1</sub>	6.1~8.5	C <sub>p0</sub> の $\alpha$ 倍と仮定
境界Ca濃度 (mmol/L)	C <sub>out</sub>	0.0~1.0	パラメータ
固液平衡に関する乗率 (-)	n	3~5	パラメータ

固相中の初期Ca濃度C<sub>p0</sub>を決定した。解析条件を表-3に示す。

ここでは、解析対象は Ca 濃度のみとし、移流速度を 0 として、配合あるいは理論値から決定できない固相中の C-S-H あるいは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に含まれる Ca の形態比  $(\text{Ca}(\text{OH})_2 / (\text{C-S-H} + \text{Ca}(\text{OH})_2) = C_{p1} / C_{p0} = \alpha)$ 、水道水中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度  $C_{out}$ 、図-1 に示した固液平衡関係式中の  $n$  値および C-S-H が存在する内部の拡散係数  $D_{in}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および C-S-H が消失し、シリカゲルのみとなっている表面部の拡散係数  $D_{out}$  をパラメータとした計算を行った。

### 3.4 実測結果と解析結果の比較

100 年経過時点でのペースト中の固相 Ca 濃度分布の解析結果と実測結果を比較する。

図-5 に示すように、変質程度に関わらず  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散係数を同一とした場合、拡散係数が大きいほど  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  からの溶出は進むが、C-S-H からの溶出は進まない傾向を示し、実測とはやや異なる傾向を示した。変質が進んだ表面部の拡散係数  $D_{out}$  を  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  として、健全な内部の拡散係数  $D_{in} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  に比べて 500 倍にした場合、実測値との相関が最も良くなった。既往の文献<sup>3)</sup>でも、内部と表面部の拡散係数は 200~600 倍程度異なる値が採用されており、ほぼ同じ値となった。

図-6 に初期の固相中の Ca 濃度形態比 ( $\alpha$ ) をパラメータとした計算結果を示す。C-S-H 中の Ca/Si 比率を 1.6~2.0 と仮定し、明治時代のセメントの化学組成から、 $\alpha$  は 0.68~0.85 と推定され、入力条件でも  $\alpha = 0.8$  の時に実測データと最も相関が良かった。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の割合が少なく、C-S-H の割合が多い場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の消失は早期に進むが、C-S-H が完全に消失した劣化部分の進行速度は遅くなるのが分かった。

図-7 は境界条件である作用水中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度  $C_{out}$  をパラメータとした計算結果である。水道水中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度は、測定しておらず不明であるが、地下水や河川水の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度は一般的に 0.01~1.2 mmol/L 程度であり、濃度が高くなるほど溶出速度は遅くなる傾向を示した。今回の条件では、 $C_{out} = 0.22 \text{ mmol/L}$  の時に最も相関が良いと判断された。

図-8 はカルシウムの固液平衡関係に関する乗率  $n$  をパラメータとした解析結果である。 $n$  は既

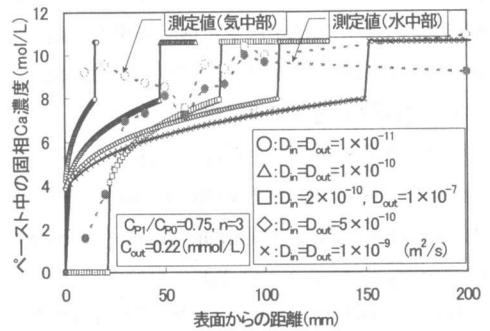


図-5 固相 Ca 濃度分布 (D の影響)

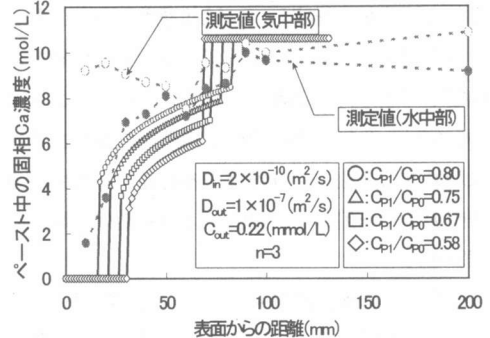


図-6 固相 Ca 濃度分布 ( $\alpha$  の影響)

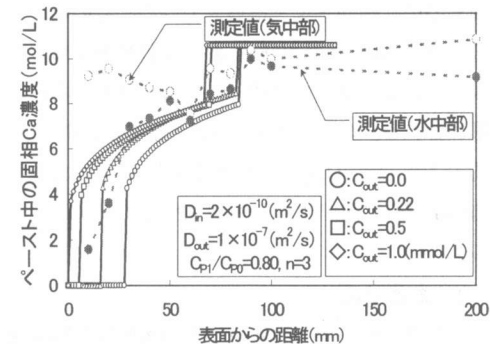


図-7 固相 Ca 濃度分布 ( $C_{out}$  の影響)

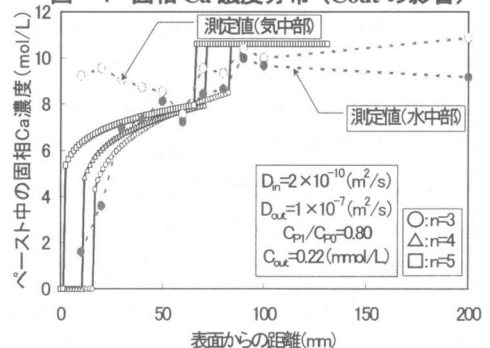


図-8 固相 Ca 濃度分布 (n の影響)

往のデータ<sup>4)</sup>から判断すれば、3~5程度であると推測されるが、実測データと解析結果を比較すると  $n=3\sim 4$  で最も相関が良くなると判断された。

### 3.5 長期 Ca 溶出試算結果

今回の実測結果を最も精度良く評価できるパラメータは、内部の拡散係数  $D_{in}=2\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、劣化した表面部の拡散係数  $D_{out}=10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\alpha=0.8$ 、 $C_{out}=0.22 \text{ mmol/L}$ 、 $n=3$  の時であった。

今後、実構造物を対象として解析を行う場合、 $\alpha$ は使用する材料・配合から、 $C_{out}$ は構造物の曝される環境から推定し、 $n$ は普通ポルトランドセメントであれば上記の値を用いることで合理的に推定が可能であると考えられる。拡散係数のみについては、今後室内試験や実構造物の対比あるいは理論的な方法により推定する必要があるものの、今回の条件を用いて、100年よりも長期の場合の試算を行った。

全空隙比の解析結果を図-9に、長期の固相 Ca 濃度分布を図-10に示す。全空隙率は、100年時点では実測値よりもやや小さめの値を予測しているものの、傾向をよくとらえている。この結果から判断すれば、表面100mmが全て骨材とシリカゲルのみになるまでの期間は、1万年以上であると推測される。また、部材厚さを1mと仮定すると、約5千年で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が全て溶出し、約100万年で C-S-H が全て溶出すると予測された。

### 4. おわりに

コンクリートからカルシウムが溶出する現象を解析的に評価するモデルを提案した。これに基づき、100年間水が作用していたモルタルの実測結果と対比した結果、拡散係数と全空隙率を除けば、配合や環境条件から推定される入力条件を用いることで、実際の現象を推定できることが分かった。

今後、ここで提案した理論式を用いて、拡散係数、圧力や電位勾配に起因する移動速度、および初期の空隙率を入力値としないモデル化を進めるとともに、炭酸化などの影響を考慮してより詳細な現象を反映した評価手法を確立していきたいと考える。

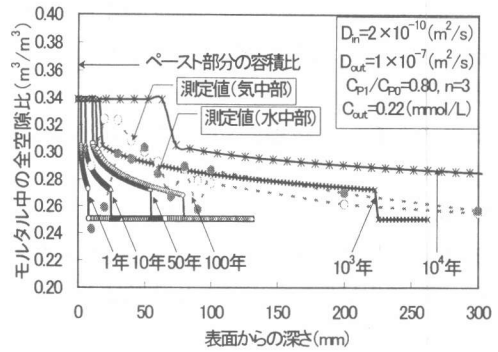


図-9 全空隙比分布

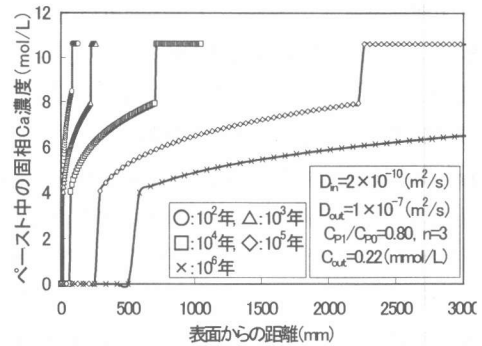


図-10 長期試算結果

### 謝辞

本論文を執筆するに際して、東京工業大学 大門教授、宮里助手、帝京科学大学 浅賀教授、新潟大学 久田助教授のご指導を頂いた。各位に紙面を借りて感謝の意を表する。

### 参考文献

- 1) 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
- 2) 古澤靖彦: カルシウムの溶出によるコンクリート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) Buil, M. et al.: A Model of the Attack of Pure Water or Undersaturated Lime Solutions on Cement, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, 2nd Vol., STP1123, ASTM, pp.227-241, 1992
- 4) 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
- 5) 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