

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 18 日現在

機関番号：10101
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760513
 研究課題名（和文） 熱力学相平衡を考慮したセメント硬化体の 3 次元空間物質移動予測の構築
 研究課題名（英文） Modeling of transport of ion in hardened cement paste with thermodynamics
 研究代表者
 胡桃澤 清文（KURUMISAWA KIYOFUMI）
 北海道大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号：40374574

研究成果の概要（和文）：変質するセメント硬化体の経時変化を固相、液相の相平衡計算によりシミュレートし、それに 3 次元空間モデルを取り入れることにより硬化体の変質過程を組み入れた物質移動予測を行うことを目的とした。促進劣化させた試料の評価を行い、モデルの妥当性を確認した。さらに簡便に物質移動特性を測定できる方法を検討した結果、AC インピーダンス法によって測定された電気伝導率は塩分浸透性と高い相関が得られその有効性を確認した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to predict the transport of ion in the hardened cement paste that calcium leaching occurred quantitatively. Furthermore, the mass transfer prediction model was improved by incorporating the phase equilibrium of solid-liquid interaction and 3-dimensional spatial image model. As a result, it is possible to predict the transport of ion by the proposed prediction model. The AC impedance method that is simple and non-destructive measurement was applied to measure the transport properties of hardened cement paste, it is clarified that the relationship between the measured conductivity by AC impedance and diffusion coefficient of hardened cement paste was in good agreement.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3400000	1020000	4420000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築学・建築構造・材料

キーワード：セメント硬化体、物質移動、溶脱、NMR、高炉スラグ、相平衡

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の一因とされている CO₂ の排出削減は人類にとって緊急の課題である。そのためにもコンクリート建造物の超長期にわたる高耐久化は必須命題である。コンクリート建造物の劣化の要因としては、鉄筋の腐食がもっともクリティカルな問題であり、その要因としてはコンクリートの炭酸化による中性化があげられる。中性化に関しては過去に多くの研究がなされているが、それらは実験的に求められた結果をまとめ経験式として表したものが多く、実際の建造物におい

ては気温、炭酸ガス濃度、湿度、さらにはコンクリート中に含まれる成分がその環境に付随して常時変化するためにそれらの経験式は経時変化する物性予測に使用することができない。特に近年では環境への配慮の観点からコンクリート用混和材として高炉スラグ微粉末やフライアッシュを積極的に使用するケースが多くなってきており予測は非常に困難である。また、コンクリート建造物の基礎においては地下水に接する部分や常時湿度の高い雰囲気曝されているため、超長期においてはカルシウム成分の溶出に

よる劣化が予想される。この溶出によって水酸化カルシウムが存在していた部分が空隙に変化する為、強度の減少及び物質透過性が大きく変化してしまい構造物の供用期間を減じてしまう。そのためコンクリートの耐久性を確保するためには、各種条件における経時変化を考慮したコンクリートの超長期耐久性予測モデルを構築する必要がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では C-S-H や水酸化カルシウムといった固相と細孔中の液相を考慮した相平衡計算と反射電子像観察から構築される 3 次元空間モデルを組み合わせることにより、数百年後までの各相の経時変化を含めた物質移動を予測可能なモデルを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

3 次元空間分布モデルに相平衡計算を組み込むために、まずは相平衡計算を行うための各種パラメーターの文献調査を行う。それを基に熱力学相平衡計算のパラメータスタディを行い、モデルの精密化を行った。実構造物のデータが不足していることも想定されるため硝酸アンモニウム水溶液に接しさせ促進的に固相の溶脱を生じさせた試験体を作製し、その評価を構築した 3 次元空間相平衡物質移動モデルによって行った。

試料には水中養生を 28 日間行った水セメント比 0.40 のセメントペーストを用いた。カルシウムの溶脱したセメント硬化体についての検討を行うため、溶脱試験を行い促進溶解試料の作製を行った。溶脱試験には短期間にカルシウムの溶脱した試料の作製を行うため硝酸アンモニウム水溶液 (NH_4NO_3) による浸漬法を用いた。

4. 研究成果

図 1 に健全なセメントペースト (左図) と硝酸アンモニウムによって促進溶脱させた試料 (右図) の反射電子像を示す。白い部分が未水和セメント粒子を示し、灰色の部分が水和生成物を、黒い部分が空隙を示している。健全試料では空隙である黒い部分がほとんど見られないが、溶解させた試料では黒い部分が大きな面積を占めており、溶解によって空隙が大きく増加していることがわかる。また、この空隙は水酸化カルシウムが溶脱して生じていることが反射電子像と XRD リートベルト法の 2 つの測定結果から示された。この反射電子画像から 3 次元空間構造モデルを構築した結果を図 2 に示す。3 次元空間構造モデルは得られた画像から自己相関関数を求め、その自己相関関数に従い 3 次的に各相を分布させたものである。左が健全な試料で右が溶脱試料であり、空隙量とともに各相の配置などの 3 次元空間構造を考慮したモデルを構築することができた。この 3 次元空間モデルから拡散係数を算出した。その際

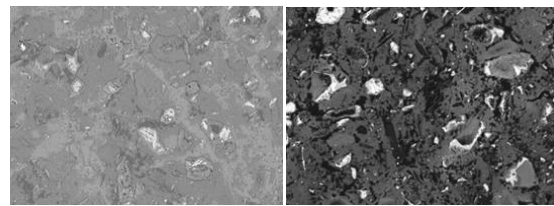


図 1 硬化セメントペーストの反射電子像 (右：健全、左：溶脱試料)

opc-0

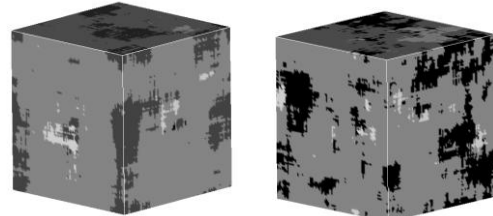


図 2 硬化セメントペーストの 3 次元空間イメージ (右：健全、左：溶脱試料)

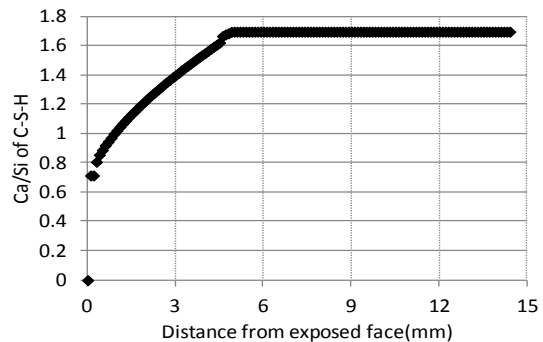


図 3 セメントペーストのカルシウム溶脱計算結果

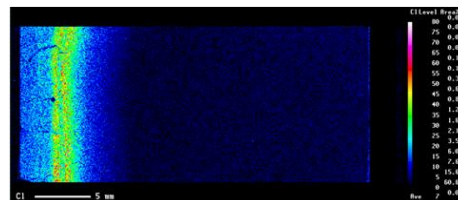


図 4 溶脱したセメントペーストの塩化物イオンの浸透状況

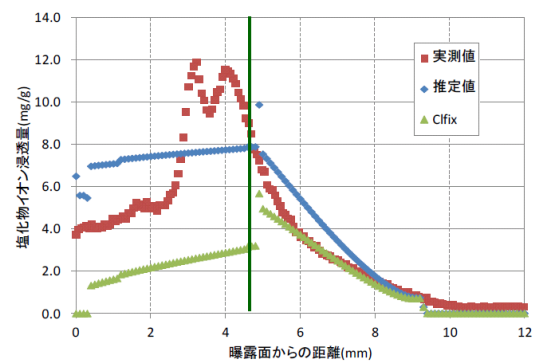


図 5 溶脱したセメントペーストの塩化物イオンの浸透予測結果

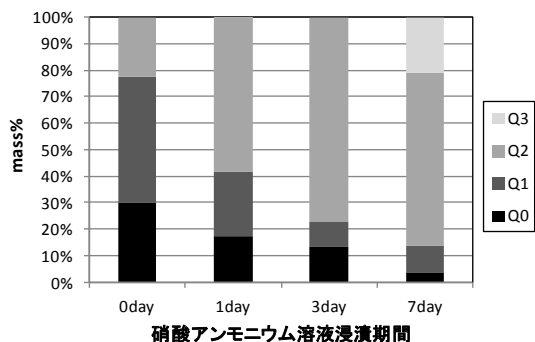


図 6 溶脱したセメントペーストの²⁹Si-MAS NMR の結果

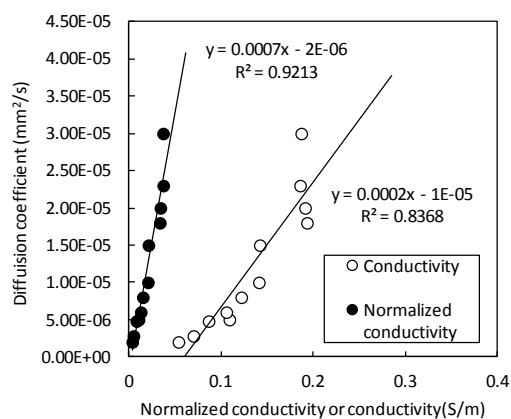


図 7 セメントペーストの電気伝導率と塩化物イオン拡散係数の関係

に空隙の拡散係数を 1 として水和生成物である C-S-H の拡散係数はそれに対する比率を空隙率によって決定し、全体の拡散係数を有限差分法によって計算することにより決定した。その求められた拡散係数を Nernst-Planck 式に適用することにより物質移動予測モデルを構築した。その際には電気的中性条件、および Debye-Hückel 式を用いてイオン間の相互作用を考慮した。また、セメントペースト硬化体からのカルシウムの溶脱を考慮するために Buil の平衡モデルを用いてカルシウムの固相と液相の相平衡を考慮した。試算した結果の一例を図 3 に示す。カルシウムの溶脱が暴露面から進行している様子を再現することができた。この試算結果はセメントペーストを長期に水中に曝露した既往の研究の結果とよく一致することを確認している。図 4 に溶脱したセメントペーストに NaCl 水溶液を浸透させ、それを EPMA によって元素分析した結果を示す。塩化物イオン濃度が高い部分は赤く示されており、濃度が低い部分は暗く示されている。溶脱が進行した部分では濃度は低く、溶脱が生じ始めている部分の濃度が最も高いことがわかる。つまり、溶脱した部分では塩化物イオンの吸

着が生じないことが示され、溶脱の進行とともに塩化物イオンの吸着量が変化していることが示された。図 5 にカルシウムが溶脱したセメントペーストに塩分を浸透させた際の塩化物イオンの分布を測定した結果と提案したモデルによって試算した結果を示す。推定値は実測値と健全な部分ではよく一致したが、溶脱した部分においてはあまりよく一致しなかった。これは溶脱した部分では平衡に達した際の塩分吸着量を用いて予測を行っているためであると考えられる。この点については今後さらに検討を行う必要があると考えられる。図 6 にこの溶脱劣化した硬化セメントペーストの²⁹Si-MAS NMR を行った結果を示す。NMR ではシリカ鎖の化学状態を測定することができるためその結合状態を把握することができる。図より溶脱劣化が進行するに従って Q1 (鎖端) が減少し、Q2 (鎖中) および Q3 (分岐鎖) が増加していることがわかる。このことから溶脱したセメントペースト試料はシリカ鎖長が長い構造をしていることが示唆された。この C-S-H 構造の変化が塩化物イオンの吸着に影響を及ぼしていることが示された。

最後に、簡易に拡散係数を非破壊で測定できる手法として AC インピーダンス法を用い電気伝導度測定の結果を示したものである。図には空隙水の伝導率で正規化した電気伝導率と正規化していない電気伝導率の結果を示している。いずれの電気伝導率も拡散係数と比例関係にあり、その相関関係が非常に高い。つまり、電気伝導率を測定することによって簡単に硬化セメントペーストの拡散係数の推定を行うことが可能であることが示された。

海外や日本において劣化したセメントペースト試料の物質移動特性を評価した研究はほとんどないことから本研究は非常に有用な結果を含んでいると考えられる。また、劣化したセメントペースト試料の²⁹Si-MAS NMR の結果を詳細に分析した研究もほとんどないことから本研究が画期的な内容を含んでいると考えられる。

今後の展望として塩化物イオンだけではなくいろいろなイオン種の移動に関して推定を行えるようにモデルを構築し、コンクリート建築物の劣化予測に用いることを予定している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件) すべて査読あり

- (1) 胡桃澤清文、名和豊春：高炉スラグペーストの電気伝導性による塩分浸透性と微細構造評価、セメント・コンクリート論文集、Vol.66、pp.127-134、2012
- (2) 青山琢人、胡桃澤清文、名和豊春、村上祐翔：カルシウム溶脱を考慮したセメント硬化体の物質移動予測モデルの構築、セメント・コンクリート論文集、Vol.66、pp.311-318、2012
- (3) 石垣邦彦、胡桃澤清文、名和豊春：ブリーディングがセメントペースト硬化体の微細構造に及ぼす影響評価、セメント・コンクリート論文集、Vol.66、pp.111-118、2012
- (4) Kiyofumi Kurumisawa, Toyoharu Nawa, Hitoshi Owada: Prediction of the diffusivity of cement-based materials using a three-dimensional spatial distribution model, Cement and concrete composite Vol.34, pp.408-418, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.011>
- (5) 青山琢人、胡桃澤清文、名和豊春：セメント硬化体の Ca²⁺溶脱に伴う拡散変化、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.161-167、2011
- (6) 井出貴之、青山琢人、胡桃澤清文、名和豊春：超高強度コンクリートの力学的性状に及ぼす粗骨材の影響、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.464-469、2011

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) 胡桃澤清文、名和豊春：乾燥を受けた硬化セメントペーストの電気伝導性の変化、2012 年度日本建築学会大会学術講演会、2012 年 9 月 名古屋大学、名古屋
- (2) 村上祐翔、青山琢人、胡桃澤清文、名和豊春：カルシウム溶脱を考慮したセメント硬化体の物質移動予測モデルの構築、第 66 回セメント技術大会、2012.5.30 ホテルメトロポリタン、東京
- (3) 石垣邦彦、胡桃澤清文、名和豊春：ブリーディングがセメントペースト硬化体の微細構造に及ぼす影響評価、第 66 回セメント技術大会、2012.5.31 ホテルメトロポリタン、東京
- (4) 胡桃澤清文、名和豊春：高炉スラグセメントペーストの電気伝導性と微細構造、第 66 回セメント技術大会、2012.5.31 ホテルメトロポリタン、東京
- (5) Elakneswaran Y, Sato T, Nawa T, Iwasa A, Kurumisawa K and Haga K: Interfacial Chemistry of C-S-H on Waste Ion Immobilization, 13th International congress on the chemistry of cement, 2011.7.6、マドリッド国際会議場、スペイン
- (6) Kiyofumi Kurumisawa, Takuto Aoyama, Toyoharu Nawa:

RECONSTRUCTION OF
THREE-DIMENSIONAL SPATIAL
IMAGE OF HARDENED CEMENT
PASTE, 13th International congress on the
chemistry of cement 2011.7.8、マドリッド国際
会議場、スペイン

- (7) 胡桃澤清文、近藤伸哉、青山琢人、名和豊春：セメント硬化体の破壊エネルギーに関する基礎的検討、第 65 回セメント技術大会、2011.5.18、ホテルメトロポリタン、東京
- (8) 石垣邦彦、近藤伸哉、胡桃澤清文、名和豊春：3D イメージング手法を用いたセメント硬化体の超長期強度予測モデル、第 65 回セメント技術大会、2011.5.18、ホテルメトロポリタン、東京
- (9) 青山琢人、胡桃澤清文、名和豊春：セメント硬化体の Ca 溶脱に伴う拡散変化、第 65 回セメント技術大会、2011.5.18、ホテルメトロポリタン、東京
- (10) 胡桃澤清文、井出貴之、永井学志：非線形ボクセル有限要素解法による超高強度コンクリートの圧縮強度推定、計算工学会講演会、2011.5.25、東京大学、柏市

〔図書〕(計 件)

なし
〔産業財産権〕
なし

○取得状況(計 件)
なし

〔その他〕

ホームページ等
<http://133.87.124.210>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
胡桃澤 清文 (KURUMISAWA KIYOFUMI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：40374574

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし