

既往の各種塩化物イオン固定量予測モデルについての比較検討

太平洋セメント(株)中央研究所 正会員 ○細川佳史, 山田一夫

1 はじめに

セメント水和物による Cl⁻の固定化現象は、コンクリート中における Cl⁻の浸透過程に大きな影響を及ぼす。そのため、Cl⁻の移動予測技術の進展に伴い、セメントペーストによる Cl⁻の固定量を予測するモデルも種々開発が進められてきた。こうした予測モデルの開発においては、Cl⁻固定量を実験によって求め、その結果を特定の固定機構モデルを用いて回帰する手法が一般的であるが、研究者によって固定量の測定方法や固定機構モデルが異なるため、これまでに検討された固定モデルは様々なものが提案されている。そこで本稿では、これらの予測モデルを同一条件下で比較しモデル間の差異について検討することを試みた。

2 既往の各種塩化物イオン固定化予測モデル

ここでは 5 種類の Cl⁻固定化予測モデルを取り上げ

た^{1),2),3),4),5)}。各モデルにおいて、セメント種類= OPC, W/C = 50%とした場合の Cl⁻固定量を算定することとし、この条件を満たす各モデル固有のパラメータを設定した。表 1 に、各予測モデルの概要、同一条件を満たすパラメータ、モデル構築に用いた固定 Cl⁻量(C_b), 自由 Cl⁻量(C_f)の測定法を示す。自由 Cl⁻量を表す文字のうち、大文字は単位が[mass%cement]であること、小文字は単位が[kg/m³sol]であることを表す。こうした単位の相違は固定 Cl⁻量の測定法に依存している。本検討では、自由 Cl⁻量の単位を[mass%cement]に統一してモデルの比較をすることとし、モデル D, E については以下の式にて単位を換算した。

$$C_f = (\text{空隙率}) \times c_f / (\text{単位セメント量}) \quad [1]$$

ここで、単位セメント量、空隙率については、OPC, W/C =50%のセメントペーストの配合、ならびに、材

表 1 各塩化物イオン固定モデルの概要・比較の条件・Cl⁻量測定法

No.	モデル	OPC, W/C = 50%相当の条件	固定・自由 Cl ⁻ 量の測定法
A	$C_b = aC_f + b$ a, b : 定数	$a = 1.335, b = 0.396$	1. 所定濃度の NaCl 水溶液にモルタル(あるいはペースト)の小片を所定期間浸せき 2. 小片の固定 Cl ⁻ 量, 可溶性 Cl ⁻ 量を測定 3. 別途抽出した空隙水の自由 Cl ⁻ 量と可溶性 Cl ⁻ 量の関係から, 自由 Cl ⁻ 量を算出
B	$C_b = \alpha C_i$ α : 固定化係数	$\alpha = \begin{cases} 1 & C_i \leq 0.1 \\ 1 - 0.35(C_i - 0.1)^{0.25} & 0.1 \leq C_i \leq 3.0 \\ 0.543 & 3.0 \leq C_i \end{cases}$	
C	$C_b = \frac{aC_f}{1 + bC_f}$ a, b : 定数	$a = 11.8, b = 4.0$	
D	$C_b = 3.57 \times 10^{-3} \varepsilon^{-1} I^\infty \alpha_{hyd} (c_f)^{0.3788} \times 100$ α_{hyd} : セメントの水和度, I^∞ : 終局結合水量 $c_f = BC_f / \varepsilon$ B : 単位セメント量[kg/m ³ conc], ε : 空隙率	$\alpha_{hyd} = 0.85$ $I^\infty = 1.25$ $B = 1223$ [kg/m ³ conc] $\varepsilon = 0.357$	1. 所定濃度の NaCl 水溶液にモルタル(あるいはペースト)の小片を浸せき 2. Cl 固定が平衡に達した後, NaCl 水溶液の Cl ⁻ 濃度を測定 3. このときの水溶液の Cl ⁻ 濃度が自由 4. Cl ⁻ 濃度浸せき前後の水溶液の Cl ⁻ の濃度差から固定 Cl ⁻ 量を算出
E	$y = \frac{0.616 \times 2.65c_f}{M_{Cl} + 2.65c_f} \times \frac{a}{100} + \frac{0.86b}{62.3} \left(\frac{c_f}{M_{Cl}} \right)^{0.580}$ y : ペーストの Cl 固定量[mmol/g.paste], M_{Cl} : Cl の原子量, a : C-S-H 含有量[mass%], b : AFm 含有量[mass%] $C_b = 10^{-3} M_{Cl} I^\infty \alpha_{hyd} y \varepsilon^{-1} \times 100$ $c_f = BC_f / \varepsilon$ B : 単位セメント量[kg/m ³ conc], ε : 空隙率	$a = 43.3$ [mass%] $b = 6.1$ [mass%] $\alpha_{hyd} = 0.85$ $I^\infty = 1.25$ $M_{Cl} = 35.45$ [g/mol] $B = 1223$ [kg/m ³ conc] $\varepsilon = 0.357$	1. 所定濃度の NaCl 水溶液に C-S-H, AFm 水和物を浸せき

C_i: 全 Cl⁻量, C_b: 固定 Cl⁻量, C_f, c_f: 自由 Cl⁻量

キーワード: 塩化物イオン, 固定化, 予測モデル

連絡先: 285-8655 千葉県佐倉市大作2-4-2 TEL: 043-498-3909 FAX: 043-498-3849

齢 28 日の空隙率測定値(水銀圧入式ポロシメータで測定)を用いた。

3 各モデルによる固定 CI 量の予測結果

各モデルによって算定されたセメントペーストによる C_b を、共存する空隙水中の C_f に対してプロットした結果を図 1 に示す。なお、モデル B の $0 < C_f < 1.371$ の範囲では、任意の C_f に対する C_b を算定するためにモデル式を式(2)に示す C_b に関する方程式に変形し、ニュートン法により C_b を算定した。

$$\left(\frac{1}{1 - 0.35(C_b + C_f - 0.1)^{0.25}} - 1 \right) C_b - C_f = 0 \quad [2]$$

モデルの線形・非線形の相違の観点から見た場合、モデル A は線形であるのに対し、それ以外は非線形、すなわち、モデル B は一部の CI の濃度範囲で複雑な型式、モデル C は Langmuir 型、モデル D, E は Freundlich 型である。この内、モデル B については、図 1 のように C_b と C_f の関係に換算すると、CI 固定量の推定値が線形の挙動に近い結果となった。

ペーストが固定可能な CI 量は有限であることを考えれば、CI 固定量の変化は Langmuir や Freundlich 型のように増加の割合が漸次減少していくことが予想される。しかし、図 1 に示した自由 CI 量の範囲では、 C_b の変化が必ずしも非線形的挙動を示すとの判断は難しい。

自由・固定 CI 量の測定法の観点からみると、モデル C の C_b は他に比べ過大な値となったものの、 C_b を直接測定して得られた値によるモデル A, B と、浸せき溶液中の CI 濃度の減少量から間接的に求めた C_b を用いたモデル D, E では、予測される CI 固定量が同一のばらつきの範囲内にあることが認められた。この内、モデル E については、他のモデルと異なり、合成した水和物の CI 固定量を、セメントペースト中での各水和物の含有率を考慮して合算し、セメントペーストとしての CI 固定量を算定しているが、図 1 の結果は、モデル E のような方法によっても、他のモデルと同程度の推定が可能であることを示している。なお、モデル E の推定 CI 固定量が他のモデルより低い結果となったのは、合成した C-S-H と、水和によって実際にセメントペースト中に生成する C-S-H の比表面積に相違があったことが要因の一つとして考えられる。

図 1 で示されるように、モデルによって C_b の算定結果にばらつきが生じた要因としては、各々のモデルの構築に用いた CI 量の測定結果の差が考えられる。固定 CI 量の測定法については既に JIS 等において試験法

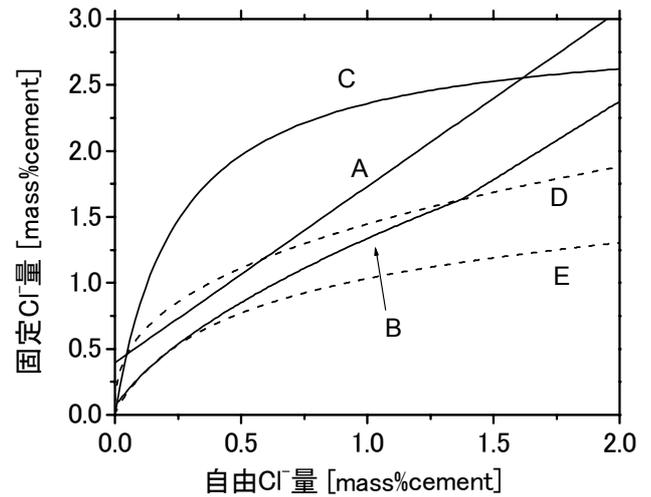


図 1 各モデルによる固定 CI 量の予測結果

が規定されているが、自由 CI 量については基準類が整備されておらず、今後はラウンドロビン試験を実施するなどして、精度の観点から CI 量の測定方法について検討することが、モデル間の相違を低減していく上で重要と考えられる。

4 まとめ

既往の CI 固定量予測モデルについて、OPC, W/C = 50% の条件下で比較検討を行い、以下の知見を得た。

1. 非線形型であるモデル B の CI 固定量の推定値は、 C_b と C_f の関係に換算した場合、線形の挙動に近いことが認められた
2. 合成した水和物の CI 固定量の測定値を用いて構築したモデルは、セメントペーストの CI 固定量を用いて構築したモデルと同程度の CI 固定量の推定が可能であることが示された
3. C_b の測定法は規定されているが C_f の測定法は基準類が整備されておらず、モデルの算定結果の相違を低減するには、精度の観点から CI 量の測定方法の検討が必要と考えられた

【参考文献】

- 1) 竹上ほか：高炉スラグ微粉末を混入したセメント硬化体中の塩化物移動・平衡則，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.1, pp.633-638, 2002
- 2) 丸屋ほか：コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化，土木学会論文集，No.585/V-38, pp.79-95, 1998. 2
- 3) 石田ほか：非線形固定化モデルと濃度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.875-880, 2006
- 4) T. Luping, et. al.: Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, Cem. & Conc. Res., Vol.23, pp.247-253, 1993
- 5) H. Hirao, et. al.: Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates, J. of Adv. Conc. Tech. Vol.3, No.1, pp.77-84, 2005