

# 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

丸屋 剛<sup>1</sup>・Somnuk TANGTERMSIRIKUL<sup>2</sup>・松岡康訓<sup>3</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 大成建設株式会社 技術研究所 (〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町344-1)

<sup>2</sup>Member of JSCE, D.Eng., Associate Professor, Sirindhorn International Institute of Technology, Thammasat University

<sup>3</sup>正会員 工博 大成建設株式会社 技術研究所 (〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町344-1)

本研究は、環境とコンクリート表層との境界における塩化物イオンの移動現象をモデル化し、コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法を構築したものである。境界部のモデルとして考案したものは、表層部の塩化物イオン濃度が浸漬液中の濃度よりも高くなる現象を擬似吸着という概念を用いて定量化した表層部濃縮モデル、および乾湿繰返しにより塩化物イオンがコンクリート中に浸透する現象をモデル化した乾湿繰返しモデルである。前者は結合材の種類を変化させた実験により検証した。最終的には、湿潤日数を1日に固定し乾燥日数を変化させることにより実環境における乾湿繰返しを分類し、本研究で構築した解析手法を用いて実環境における塩化物イオンの浸透のシミュレーションを行った。

**Key Words:** concrete, chloride ion, surface condensation, cyclic wetting and drying, simulation, fly ash, blast furnace slag

## 1. まえがき

コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の研究は数多くなされているにもかかわらず、実構造物におけるシミュレーションに適用できる手法は確立されていない。コンクリート中の塩化物イオンの移動機構（内部移動機構）は拡散とするのが一般的であるが、コンクリートと環境との境界における移動機構（境界移動機構）が明確にされていないことがその理由の一つであると考えられる。

本論文では、コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法について全体構成をまず述べ、その後境界移動機構について論じた。本論文で示す解析手法が対象とする環境は乾湿繰返し環境であり、最終的には乾湿繰返し環境における境界移動機構をモデル化し、塩化物量の分布を解析する手法を構築することが本研究の目的となるが、コンクリート表層の液相の塩化物イオン濃度が環境の塩化物イオン濃度よりも高くなる境界移動機構についてもモデル化を行った。これは乾湿繰返しのうち湿潤における解析で必要となる。

以上に述べた目的を達成するために、本研究は、以下に示すような基本的考え方に基づき行われたものである。すなわち、まず、コンクリート中の塩化物イオンの挙動やコンクリート表面からの塩化物

イオンの浸透機構をモデル化し、検証実験によりそれら各モデルを定式化する。定式化された各モデルと塩化物イオンの移動に関する理論とを組み合せて、コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法を構築する。なお、この解析手法には、塩化物イオン濃度の算出に必要な含水量を求めるため、コンクリート中の水分の挙動と水蒸気の移動に関する部分も含まれている。このようにして構築した解析手法を検証実験の塩化物量分布の解析に適用して、塩化物イオンや水蒸気の見掛けの拡散係数を算出する。このとき、各モデルの諸係数や見掛けの拡散係数は、配合が同一であれば環境条件の相違に拘らず常に同じ値を用いることとしており、解析における適用条件を操作することにより解析値と実測値を合わせることは行わない。最終的には、乾湿繰返し環境における解析手法の適用妥当性を明らかにして、実構造物の塩化物量分布に適用する手法をも提案する。

上述の内容を遂行するために行った検証実験には、その手順において試験体の暴露環境を種々設定したことや、塩化物イオンの挙動に関するモデルの定式化と、移動を解析するための実測値を同一の試験体から取得したことに特徴がある。すなわち、前者は、乾燥条件（あらかじめ塩化物を含む試験体を乾燥環境に暴露）、湿潤条件（試験体を塩化物イオ

ンを含む水中に浸漬) およびこれらの複合としての乾湿繰返し条件、さらには塩化物の溶出条件も含めた暴露環境を設定し、同一配合の試験体を暴露したことである。また、後者は、塩化物イオンが移動することにより試験体内部に塩化物量の分布ができるが、その分布(位置ごとの実測値の集合)をひとつの実測値として移動の解析に用いるとともに、ひとつの試験体のある位置における実測値をひとつの実測値として、挙動のモデルの定式化に用いたことである。

なお、本論文ではこれらの内容のうち挙動に関するモデル化など著者ら既発表<sup>1)</sup>の部分は割愛し、コンクリート表層部分における塩化物イオンの移動機構を中心に論じた。

## 2. コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法

本章では、コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の全体構成を示し、本解析手法を乾湿繰返しを含む種々の環境に対してどのように適用して解析を行なうかについて論じる。また、解析手法の構成要素である塩化物イオンの挙動に関するモデルと移動に関する理論が解析手法の中にどのように組込まれているかを、数値計算方法として論じる。

### (1) 解析手法の全体構成と解析結果

本解析手法は、乾湿繰返し環境も含めた種々の環境下におけるコンクリート中での塩化物イオンの移動を解析可能とするために構築されたものであり、図-1の解析フローに示すように、全塩化物と自由塩化物との平衡関係、炭酸化によるその平衡関係の変化、コンクリート表層部における塩化物の濃縮、および、拡散理論を用いた塩化物イオンの移動に関する部分と、炭酸化の影響に関する評価や、塩化物イオン濃度の算出に必要な相対湿度や含水量を求めるための水分の移動に関する部分から構成されている。図-1の塩化物のフロー(右側)における境界条件の設定より以下の部分は、図-2に示すように環境条件ごとに異なっており、ここにおいて乾湿繰返しの影響を考慮することとしている。すなわち、乾湿繰返しの乾燥期間では、表層の第1層の塩化物イオン濃度を外部環境の塩化物イオン濃度と同じとすることにより、開放面における塩化物イオンの移動がないとする境界条件とし、また、湿潤開始時刻では開放面での塩化物イオンの移動が乾燥部分の吸水によるものとして解析するため、拡散係数の設定から

拡散流束の算出までは計算せず全塩化物量を算出することとしている。また、ある時刻Tにおける塩化物イオンの挙動から算出した各要素Xの塩化物イオン濃度に差分法を適用して、次の時刻T+ΔTにおける塩化物イオン濃度を求ることを基本としている。なお、本論文ではすべて要素間隔を1cm、時間間隔を1日とした。

材料条件の設定に関しては、単位結合材量B、単位水量W、単位細骨材量S、単位粗骨材量Gおよび結合材の水和率を設定する。結合材の水和率は、コンクリート中の水和水量W<sub>w</sub>の結合材重量に対する比率W<sub>w</sub>/Bとして定める。これらにより、飽水状態にある単位体積当たりのコンクリート中の単位未水和水量W<sub>e</sub>がW-W<sub>w</sub>として算出される。

環境条件の設定に関しては、海中(実験環境では食塩水浸漬条件)、感潮部・飛沫帯(実験環境では乾湿繰返し条件)および海上大気中(実験環境では乾燥条件)に分類し、海水浸漬期間(実験環境では食塩水浸漬期間)をT<sub>wet</sub>、乾燥期間をT<sub>dry</sub>とする。T<sub>wet</sub>のみを設定するときは常時浸漬状態を、T<sub>dry</sub>のみを設定するときは常時乾燥状態を、両者を設定するときは乾湿繰返し状態を解析することとなる。

### (2) 塩化物イオンの挙動と平衡状態

既往の研究によれば、コンクリート中における塩化物イオンは以下に示すような挙動を示すことが明らかとなっている。すなわち、コンクリート中の塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)は、コンクリート中の細孔などに存在する未水和水中に他の陰イオン(OHなど)や陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>など)と電気的なバランスを保ちながら存在すること<sup>2)</sup>、液相の塩化物イオンはフリーデル氏塩などの固相の塩化物(以下、固相塩化物とする)およびカルシウムアルミニネート水和物などの層間に吸着している塩化物イオン(以下、吸着塩化物とする)と化学的な平衡を保ちながら存在すること<sup>3)</sup>、炭酸化による液相のpHの低下により、固相塩化物および吸着塩化物は遊離する方向に平衡が移動し、液相の塩化物イオン濃度が増加すること<sup>4)</sup>、などの挙動である。これらから明らかなように、コンクリートの細孔溶液中に存在する塩化物イオンの挙動は、固相塩化物や吸着塩化物との平衡関係の変化を基本として考えることができる。

本研究では、コンクリート中の全塩化物を図-3に示すように固定塩化物と自由塩化物に分類した。固定塩化物はコンクリート中を移動しない塩化物、すなわちフリーデル氏塩などとして固相にある固相塩化物とカルシウムアルミニネート水和物の層間などに吸着しているとされる吸着塩化物からなり、自由塩

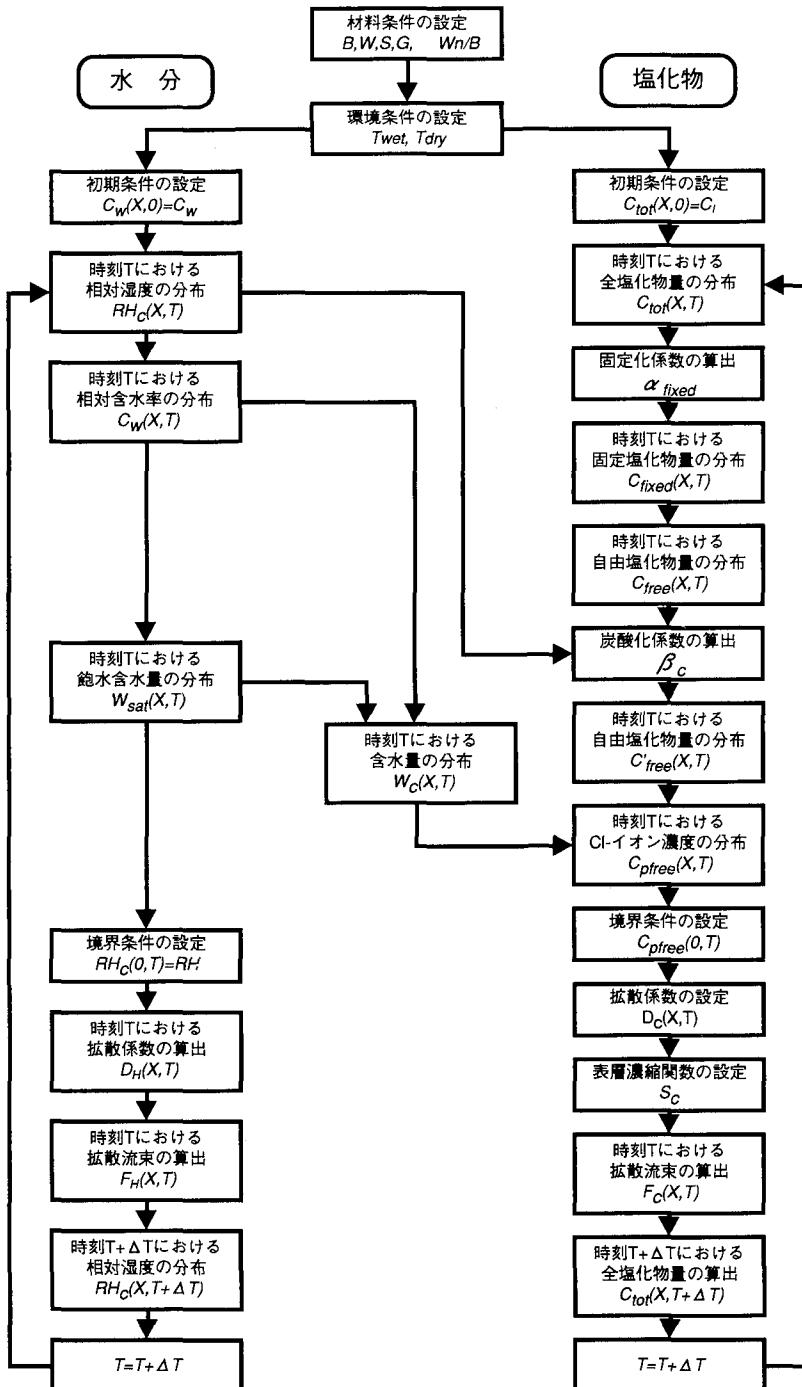


図-1 塩化物イオンの移動に関する解析フロー

化物はコンクリート中を移動する塩化物であり液相の塩化物イオンに相当する。また、全塩化物量に対する固定塩化物量の割合を固定化係数  $\alpha_{fixed}$  という概念で表すことにより、塩化物イオンの平衡状態を

解析的に考慮した。なお、固定化係数  $\alpha_{fixed}$  を用いることにより、全塩化物量から固定塩化物量および自由塩化物量を式(1)および式(2)に示すようにして求めることができる。

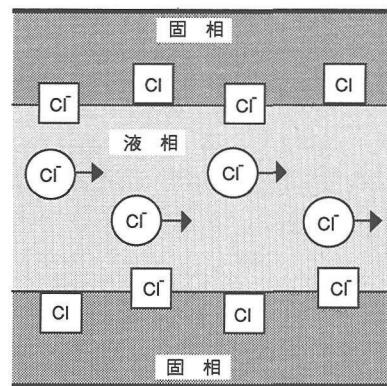
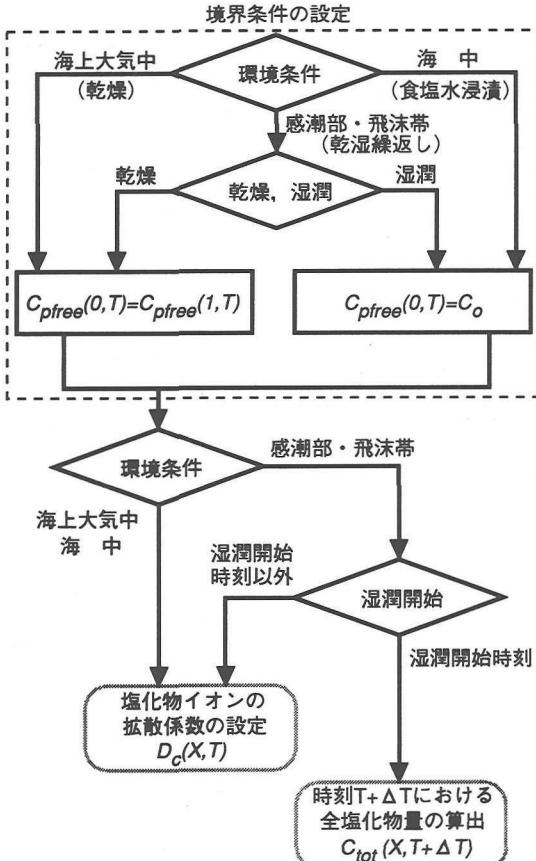


図-3 コンクリート中の全塩化物の分類

図-2 塩化物に関する境界条件の設定フロー

## 炭酸化前の塩化物の形態

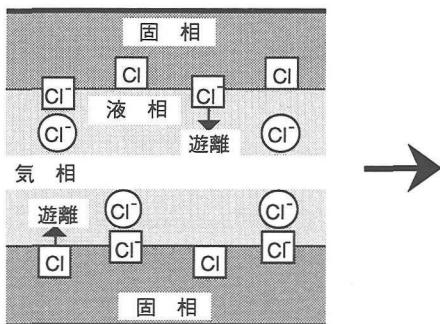


図-4 炭酸化による固定塩化物の遊離

$$C_{fixed}(X,T) = \alpha_{fixed}(X,T) \cdot C_{tot}(X,T) \quad (1)$$

$$C_{\text{free}}(X, T) = (1 - \alpha_{\text{fixed}}(X, T)) \cdot C_{\text{tot}}(X, T) \quad (2)$$

ここに、 $C_{fixed}(X,T)$ ：固定塩化物量（wt% of cement），  
 $C_{free}(X,T)$ ：自由塩化物量（wt% of cement）， $C_{tot}(X,T)$ ：  
 全塩化物量（wt% of cement）， $\alpha_{fixed}(X,T)$ ：固定化係  
 数である。

炭酸化による平衡状態の変化は、図-4に示すように炭酸化の影響で固相塩化物や吸着塩化物である固定塩化物が遊離して、自由塩化物すなわち塩化物イオンになると見える。また、炭酸化による固定塩化物の遊離の割合を炭酸化係数  $\beta_C$  という概念で表すことにより、炭酸化の影響を解析的に考慮することとした。なお、炭酸化係数  $\beta_C$  を用いると、炭酸化

後の固定塩化物量および自由塩化物量は式(3)および式(4)に示すようにして求めることができる。

$$C'_{free}(X,T)=C_{free}(X,T)+\beta c(X,T) \cdot C_{fixed}(X,T) \quad (3)$$

$$C'_{fixed}(X,T)=(1-\beta c(X,T)) \cdot C_{fixed}(X,T) \quad (4)$$

ここに、 $C'_{free}(X,T)$ ：炭酸化を考慮した自由塩化物量 (wt% of cement) ,  $C_{free}(X,T)$ ：炭酸化を考慮しない自由塩化物量 (wt% of cement) ,  $C'_{fixed}(X,T)$ ：炭酸化を考慮した固定塩化物量 (wt% of cement) ,  $\beta c(X,T)$ ：炭酸化係数である。

さらに、式(3)の炭酸化後の自由塩化物量から式(5)のようにして塩化物イオン濃度を求められる。

$$C_{pfree}(X,T)=(C'_{free}(X,T)/100) \cdot \Delta A \cdot \Delta X \cdot (B/1000)/35.5/Wc(X,T) \quad (5)$$

ここに、 $C_{pfree}(X,T)$ ：塩化物イオン濃度 (mol/cm<sup>3</sup>) ,  $C'_{free}(X,T)$ ：自由塩化物量 (wt% of cement) ,  $\Delta A$ ：各要素の塩化物イオン移動直角方向の断面積 (cm<sup>2</sup>) ,  $\Delta X$ ：要素間隔 (cm) ,  $B$ ：単位結合材量 (kg/m<sup>3</sup>) ,  $Wc(X,T)$ ：各要素における含水量 (g) である。

式(3)や式(4)に示す炭酸化係数  $\beta c(X,T)$  は水セメント比や二酸化炭素濃度が同一であれば、図-1の解析フローから明らかなように、コンクリート中の相対湿度から算出される値であり、また、式(5)に示す塩化物イオン濃度  $C_{pfree}(X,T)$  の算出には含水量  $Wc(X,T)$  が必要であるため、つぎに水分の挙動について述べることとする。時刻  $T$  の各要素における飽水含水量、すなわち乾燥状態がない場合の含水量は、結合材の水和率  $Wn/B$  を用いて式(6)に示すようにして算出され、この飽水含水量と相対含水率から時刻  $T$  の各要素における含水量が式(7)に示すようにして算出される。なお、コンクリート中の相対含水率と相対湿度には相関関係のあることから<sup>5)</sup>、相対含水率と相対湿度のどちらか一方が明らかであれば、他方も明らかとなる。

$$W_{sat}(X,T)=(W-B \cdot Wn/B)/1000 \cdot \Delta A \cdot \Delta X \quad (6)$$

ここに、 $W_{sat}(X,T)$ ：各要素における飽水含水量 (g) ,  $W$ ：単位水量 (kg/m<sup>3</sup>) ,  $B$ ：単位結合材量 (kg/m<sup>3</sup>) ,  $Wn/B$ ：結合材の水和率、 $\Delta A$ ：要素断面積 (cm<sup>2</sup>) ,  $\Delta X$ ：要素間隔 (cm) である。

$$Wc(X,T)=Cw(X,T) \cdot W_{sat}(X,T) \quad (7)$$

ここに、 $Wc(X,T)$ ：各要素における含水量 (g) ,  $Cw(X,T)$ ：相対含水率 (%) ,  $W_{sat}(X,T)$ ：各要素における飽水含水量 (g) である。

また、時刻  $T$  の各要素間における水蒸気の拡散流束は、式(8)に示すようにして算出する。ただし、コンクリート表面と内部での水蒸気の見掛けの拡散係数は変化させることとし、見掛けの拡散係数は相対湿度の関数として湿度依存性を考慮する<sup>6)</sup>。

$$F_H(X,T)=-D_H(X,T) \cdot (RHc(X,T)/100 - RHc(X-\Delta X,T)/100)/\Delta X \quad (8)$$

ここに、 $F_H(X,T)$ ：水蒸気の拡散流束 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/day) ,  $D_H(X,T)$ ：水蒸気の見掛けの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/day) ,  $RHc(X,T)$ ：コンクリート中の相対湿度 (%) である。

このようにして得られた時刻  $T$  の各要素間ににおける水蒸気の拡散流束から、時刻  $T+\Delta T$  の各要素における相対湿度を式(9)のようにして算出する。

$$RHc(X,T+\Delta T)=RHc(X,T)+100 \cdot (F_H(X,T) - F_H(X+\Delta X,T)) \cdot \Delta T/\Delta X \quad (9)$$

ここに、 $RHc(X,T)$ ：コンクリート中の相対湿度 (%) ,  $\Delta X$ ：要素間隔 (cm) ,  $\Delta T$ ：時間間隔 (day) である。

このようにして次の時刻  $T+\Delta T$  の相対湿度を算出し、 $T=T+\Delta T$  とすることにより、図-1に示す水分のフローの時刻  $T$  における相対湿度の分布から計算を順次繰返し、所定の時刻における相対含水率あるいは相対湿度を算出する。

### (3) 塩化物イオンの移動と拡散理論

既往の研究では、コンクリート中の塩化物イオンは一般に、液相である細孔溶液中を濃度差を駆動力とする拡散機構で移動する場合<sup>6),7)</sup>、コンクリート中の未水和水が移動するとき液相の塩化物イオンも未水和水とともに移動する場合<sup>8)</sup>とが考えられているが、乾湿繰返しの吸水にともなう移動以外は、塩化物イオンを含む水の移動現象は扱わず拡散機構のみを考慮することとする。

拡散理論の適用の根拠は、塩化物イオンがコンクリート中の連続した液相を移動することであるが、

液相が存在する細孔はコンクリート表面から内部に向かい直線状ではなく屈曲しているため、水における塩化物イオンの拡散係数をそのまま適用することはできない。したがって、コンクリート表面と内部方向への拡散係数として見掛けの拡散係数を用いる必要がある。この見掛けの拡散係数はコンクリート中の細孔が屈曲しているほど、また、細孔が不連続であるほど小さい値となる。塩化物イオンの見掛けの拡散係数に影響を及ぼす要因としては、温度、含水率、水和率、塩化物イオン濃度、他の物質のイオン濃度等が挙げられるがここではこれらの影響を考慮しない。

拡散理論式にはフィックの第1法則および第2法則として知られるものがあるが<sup>9)</sup>、本論文で構築する塩化物イオンの移動に関する解析手法にはフィックの第1法則を用いることとする。フィックの第1法則は式(10)に示すように、塩化物イオンの拡散流束を見掛けの拡散係数および濃度により表すものである。

$$Fc = -Dc \cdot (\partial C_{pfree} / \partial X) \quad (10)$$

ここに、 $Fc$ ：塩化物イオンの拡散流束 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $Dc$ ：塩化物イオンの見掛けの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $C_{pfree}$ ：塩化物イオン濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )、 $X$ ：コンクリート表面からの距離 (cm) である。

なお、コンクリート表面における塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、式(11)に示すようにコンクリート内部における拡散係数よりも大きくなる。この理由は、コンクリート内部においては細孔の経路に沿った拘束された移動であるのに対し、コンクリート表面は経路に拘束されない移動であると考えられるからである。

$$Dc(I,T) > Dc(X,T) \quad X \geq 2 \quad (11)$$

また、実験室における浸漬液あるいは実環境における海水などの外部浸漬液に接するコンクリートの表面では、濃度差以外の駆動力の作用で塩化物イオンがコンクリート中に浸透し、コンクリート表層の塩化物イオン濃度が外部の濃度よりも高くなることも明らかにされている<sup>10)</sup>。これに関しては、擬似吸着という概念を用いることにより、式(12)に示すようにモデル化する。

$$Fc = Fc + Sc \quad (12)$$

ここに、 $Fc$ ：擬似吸着も考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの拡散流束 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $Fc$ ：濃度拡散のみを考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの拡散流束 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $Sc$ ：擬似吸着のみを考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの流束 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ ) である。

擬似吸着とは、コンクリート表層部における正に帯電している細孔表面の正の電荷<sup>11)</sup>に引き寄せられて、陰イオンである塩化物イオンが外部からコンクリート内部に浸透する機構である。擬似吸着では細孔表面の帯電状態が著しく変化しなければ、塩化物イオンの移動は常に外部から内部に向かう。コンクリート表層の液相における塩化物イオン濃度が環境（実環境では海水、実験では浸漬液）の塩化物イオン濃度よりも低い場合、コンクリート表面における塩化物イオンの移動は、濃度拡散および擬似吸着によりいずれも外部から内部に向かう。逆に、コンクリート表層の液相における塩化物イオン濃度が環境の塩化物イオン濃度よりも高い場合、塩化物イオンの移動は擬似吸着としては外部から内部に向かうが、濃度拡散としては内部から外部に向かう。ただし、表層の塩化物イオンが増加するにしたがい細孔表面と浸漬液の間には塩化物イオンが多く存在することになるため、擬似吸着が起こりにくくなる。さらに、外部から内部への擬似吸着、内部から外部への濃度拡散および表層からコンクリート内部への濃度拡散による移動がほぼ平衡になるとき、コンクリート表層における液相の塩化物イオン濃度は環境の塩化物イオンの濃度よりも高い状態ではほぼ一定になると考えられる。

以上から、本研究における解析手法では、式(10)の拡散方程式をコンクリート内部 ( $X \geq 2$ ) と表面部 ( $X=1$ ) についてそれぞれ差分化し、式(13)および式(14)に示すようにして数値計算を行う。

$$Fc(X,T) = -Dc(X,T) \cdot (C_{pfree}(X,T) - C_{pfree}(X - \Delta X, T)) / \Delta X \quad (13)$$

$$Fc(I,T) = -Dc(I,T) \cdot (C_{pfree}(I,T) - Co) / \Delta X + Sc(I,T) \quad (14)$$

ここに、 $X$ ：開放面からの距離 (cm)、 $T$ ：時刻 (day)、 $Fc(X,T)$ ：塩化物イオンの拡散流束 ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $Dc(X,T)$ ：塩化物イオンの見掛けの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $C_{pfree}(X,T)$ ：塩化物イオン濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )、 $Co$ ：海水（実験では浸漬液）の塩化物イオン濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )、 $Sc(I,T)$ ：擬似吸着

による塩化物イオンの流束 (mol/cm<sup>2</sup>/day) である。

このようにして得られた時刻  $T$  の各要素間における塩化物イオンの拡散流束から、時刻  $T + \Delta T$  の各要素における全塩化物の重量を式(15)に示すようにして算出し、さらに式(16)に示すようにして各要素におけるセメント重量比とした全塩化物量を算出する。

$$Cc(X, T + \Delta T) = Cc(X, T) + (Fc(X, T) - Fc(X + \Delta X, T)) \cdot 35.5 \cdot \Delta A \cdot \Delta T \quad (15)$$

ここに、 $Cc(X, T)$ ：各要素における全塩化物の重量 (g)， $\Delta A$ ：各要素の塩化物イオン移動の直角方向の断面積 (cm<sup>2</sup>)， $\Delta T$ ：時間間隔 (day)， $\Delta X$ ：要素間隔 (cm) である。

$$C_{tot}(X, T + \Delta T) = 100Cc(X, T + \Delta T) / (B/1000) / \Delta A / \Delta X \quad (16)$$

ここに、 $C_{tot}(X, T)$ ：全塩化物量 (wt% of cement)， $Cc(X, T)$ ：各要素における全塩化物の重量 (g)， $B$ ：単位結合材量 (kg/m<sup>3</sup>)， $\Delta X$ ：各要素の塩化物イオン移動の方向の長さ (cm) である。

このようにして次の時刻  $T + \Delta T$  の全塩化物量を算出し  $T = T + \Delta T$  とすることにより、図-1に示す塩化物のフローの時刻  $T$  における塩化物量の分布から計算を順次繰返し、所定の時刻における塩化物量あるいは塩化物イオン濃度を算出する。

### 3. コンクリート表層部での塩化物イオンの濃縮のモデル化

本章では、コンクリート表層部分において、塩化物イオン濃度が外部浸漬液の濃度よりも高くなる現象を解析するために考案した表層部濃縮モデルに関して、その考案理由、モデル化の方法と実験による定式化などについて述べる。本章で述べる濃縮現象は乾湿繰返しによるものではなく、常時浸漬状態に場合に起きる濃縮現象を対象としている。

#### (1) 表層部での濃縮のモデルの考案

実際の海洋環境や食塩水による浸漬実験では、塩化物量の分布から塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算出するに当り、塩化物イオンが浸入する表面の塩化物量を一定とすることが一般的である。また、解析には、日本コンクリート工学協会の可溶性塩化

物量に代表される粉碎抽出法<sup>12</sup>で測定した塩化物量が用いられることが多いが、全塩化物量が用いられることがある（本論文では塩分量も塩化物量と表記する）。全塩化物量のみを解析に用いることは、自由塩化物と固定塩化物の平衡関係を考慮していないだけではなく、解析に固定塩化物の移動も含まれてしまうことから考え方として適当ではない。また、可溶性塩化物量のみを解析に用いることは、固定塩化物との平衡関係および自由塩化物量への換算を考慮しないことから適当ではない。しかし、可溶性塩化物量が自由塩化物量にある程度相当していることを前提に、表層における可溶性塩化物量とコンクリートの空隙が海水で飽和状態にあるとして算出した自由塩化物量とを比較すると、可溶性塩化物量が自由塩化物量の2倍程度であることを考慮しても<sup>13)</sup>前者が後者よりもはるかに大きくなっていることが実構造物の調査結果より明らかとなっている。また、試験体中の液相の塩化物イオン濃度が浸漬液の塩化物イオン濃度よりも高くなる現象も、実験的に明らかにされている。コンクリート表層付近の塩化物イオン濃度が、浸漬液の塩化物イオン濃度よりも瞬間に高くなるとは考えられず、時間とともに表層付近で塩化物イオンの濃縮が起きているものと推察される。コンクリート表層部における塩化物イオンの濃縮を考慮しない場合、コンクリート内部の塩化物イオン濃度は最大でも外部環境の濃度と同じまでしか増加せず、コンクリート中の実際の塩化物イオン濃度を低く評価することとなる。したがって、塩化物イオンが濃度の低い部分から高い部分に移動する現象の機構をモデル化し、コンクリート中の塩化物イオンの移動を解析するにあたり、表層部における濃縮現象を考慮する。

本論文では図-5に示すように、コンクリート表層における塩化物イオンの濃縮現象を表層部濃縮モデルとして以下に示すようにモデル化した。コンクリート表面における塩化物イオンの移動機構は濃度拡散と擬似吸着によるとする。ここで、濃度拡散とは、塩化物イオンの濃度差を駆動力とする移動機構であり、コンクリート内部における移動の機構と同じである。擬似吸着とは、第2章でも述べたように正に帯電しているとされる細孔表面の正の電荷に陰イオンである塩化物イオンが引き寄せられて、塩化物イオンを含む浸漬液からコンクリート内部に移動する機構であり濃度差を駆動力としない。

コンクリート表層部における塩化物イオンの濃縮現象をモデル化した表層部濃縮モデルは、式(17)に示すように定式化した。すなわち、コンクリート表面における塩化物イオンの流束を濃度拡散による流

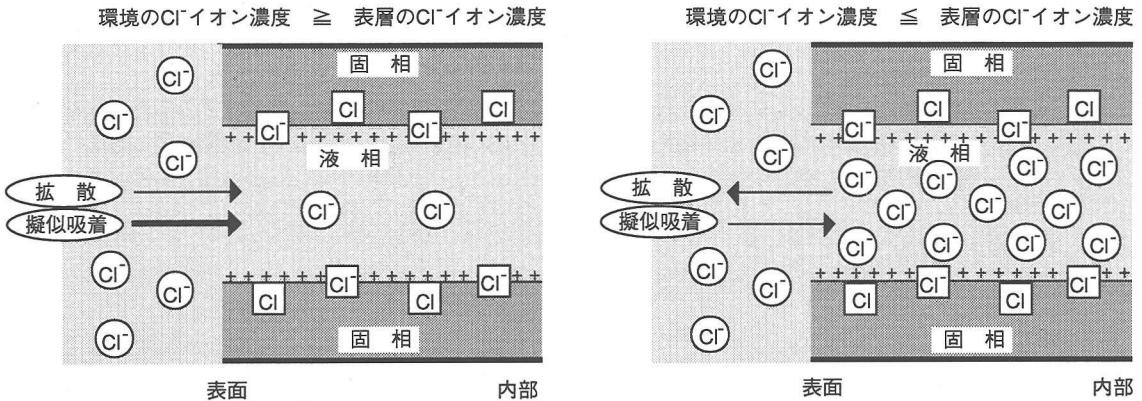


図-5 コンクリート表層部における塩化物イオンの濃縮機構

束と擬似吸着による流束の和とし、擬似吸着による流束は自由塩化物量の関数とする。本来ならば、擬似吸着による流束は塩化物イオン濃度の関数としなければならないが、飽水状態においては自由塩化物量と塩化物イオン濃度とに相関関係があることから、式(17)に示すような関数とした。

$$F'c = F'c + Sc(C_{free}) \quad (17)$$

ここに、 $F'c$ ：擬似吸着も考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの拡散流束 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2/\text{day})$ )、 $F'c$ ：濃度拡散のみを考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの拡散流束 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2/\text{day})$ )、 $Sc$ ：擬似吸着のみを考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの流束 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2/\text{day})$ )、 $C_{free}$ ：コンクリート表層における自由塩化物量 (wt% of cement) である。

## (2) 表層部濃縮モデルの検証のための実験

### a) 材料および配合

結合材(B)には普通ポルトランドセメント(OP)、フライアッシュ(FA)、高炉スラグ微粉末( BS )を使用し、細骨材(S)には大井川産の川砂を、粗骨材(G1, G2)には西島産の碎石を使用した。表-1に骨材の試験結果を示す。また、練混ぜ水および養生水には水道水を使用した。

試験体については、表-2に示す4種類の配合のモルタル試験体および1種類の配合のコンクリート試験体を作製した。試験体の記号は普通ポルトランドセメント単味のモルタル試験体をOPM、普通ポルトランドセメント+フライアッシュの2成分系のモルタル試験体をOFM、普通ポルトランドセメント+高炉

表-1 骨材の試験結果

材料	単位容積重量 (kg/l)	表乾比重	絶乾比重	吸水率 (%)	実積率 (%)	粗粒率
S	1.77	2.60	2.56	1.43	77.3	2.66
G1	1.55	2.67	2.65	0.70	58.5	7.14
G2	1.49	2.64	2.61	1.07	57.1	6.05

表-2 試験体の配合

試験体記号	Gmax (mm)	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)				S	G		
				B							
				W	OP	FA	BS				
OPM	—	50	—	274	548	—	—	1355	—		
OFM	—	50	—	269	431	108	—	1332	—		
OBM	—	50	—	272	272	—	272	1346	—		
OFBM	—	50	—	267	160	107	268	1323	—		
OPC	20	50	48	175	350	—	—	866	G1:481 G2:475		

スラグ微粉末の2成分系のモルタル試験体をOBM、普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の3成分系のモルタル試験体をOFBM、普通ポルトランドセメント単味のコンクリート試験体をOPCとした。モルタル試験体の配合はコンクリート試験体中のモルタル分の配合に相当する。

### b) 試験体の作製

モルタル試験体の練混ぜには30Lモルタルミキサを使用して1バッチを16Lとし、練混ぜ方法はJIS R 5201「セメントの物理試験方法」にはば準拠した。型枠には塩化ビニル製の板で仕切った10×10×40cmの鋼製モールドを使用し、5×10×10cmの試験体を

作製した。また、仕切り板に接する側面部である5×10cmの1面のみを開放面とし、他の5面は二液性のエポキシ樹脂（横浜ゴム製ハマタイトY-1700）によりコーティングした。側面部を開放面とした理由は塩化物イオンの移動に関する打設方向の影響を除外するためである。試験体の養生は28日間完全密封環境下で行った。

コンクリート試験体の練混ぜには100Lパン型コンクリートミキサを使用して1バッチを50Lとし、結合材、細骨材および粗骨材を30秒間練り混ぜた後加水して、さらに120秒間練り混ぜた。型枠には塩化ビニル製の板で仕切った100×100×400mmの鋼製モールドを使用し、100×100×200mmの試験体を作製した。また、型枠に接する側面部の100×100mmの1面のみを開放面とし、他の5面は二液性のエポキシ樹脂（ハマタイトY-1700）によりコーティングした。

なお、スランプは78mm、空気量は1.5%であった。

試験開始までの養生期間中における試験体からの水分の蒸発および塩化物の溶出を防止し、試験体内部の化学組成を安定させるため、開放面を樹脂系の薄膜で覆った後プラスチック容器に収納し、20℃ 100%RHの環境で28日間養生した。この養生方法を完全密封養生とする。

### c) 試験測定項目と方法

完全密封養生後、28日、91日、182日および365日間、20℃の食塩水中（塩化ナトリウム量で3%に相当）に浸漬した。以下、この条件における浸漬実験を塩化物浸透実験とする。所定の期間浸漬後、モルタル試験体は開放面から20mmまでは5mm間隔で、20mmから50mmまでは10mm間隔で、また、コンクリート試験体はすべて開放面から50mmまで10mm間隔で、ハンドタイプのダイアモンドカッターを用いて水を使用せずに切断し、各切断片に対して日本コンクリート工学協会の方法<sup>12)</sup>により全塩化物量および可溶性塩化物量を測定した。

### (3) 表層部濃縮モデルの定式化

表層部濃縮モデルは、塩化物浸透実験の結果に、既に明かにされているコンクリート内部における塩化物イオンの移動に関する解析手法<sup>11)</sup>を適用することにより定式化される。つまり、コンクリート中における塩化物イオンの移動機構は図-1でいえば拡散のみであるとしたとき、拡散では説明できない表層部分の塩化物量の増加、すなわち擬似吸着による移動機構が表層部濃縮モデルになる。

ここで、塩化物浸透実験に解析手法を適用するためには、全塩化物量における固定塩化物量の比率を示す固定化係数  $\alpha_{fixed}$  と、塩化物イオンの見掛けの

表-3 塩化物イオンの見掛けの拡散係数算出結果

試験体	塩化物イオンの見掛けの拡散係数 (cm <sup>2</sup> /day)	
	表面 $Dc(X, T)$ :X=1	内部 $Dc(X, T)$ :X>1
OPM	$3.20 \times 10^{-3}$	$2.67 \times 10^{-3}$
OPC	$2.06 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-3}$
OFM	$1.37 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$
OBM	$4.58 \times 10^{-4}$	$3.82 \times 10^{-4}$
OFBM	$3.82 \times 10^{-4}$	$1.91 \times 10^{-4}$

拡散係数  $Dc$  が必要である。これらの算出方法に関しては既に報告しており<sup>11)</sup>、ここでは図-6から図-9に固定化係数と全塩化物量との関係を、表-3に塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算出結果を示すこととする。

これらを用いて塩化物浸透実験から得られる塩化物量分布を解析することにより、式(17)の  $Sc$  は各結合材ごとに、すなわち普通ポルトランドセメント単味、普通ポルトランドセメント+フライアッシュの2成分系、普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末の2成分系および普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の3成分系の順に、式(18)から式(21)に示すように定式化される。

$$Sc = 1.4 \cdot 1.0 \cdot 10^5 \cdot exp(-1.15 \cdot C_{free}(I, T)) \quad (18)$$

$$Sc = 1.4 \cdot 0.6 \cdot 10^5 \cdot exp(-1.15 \cdot C_{free}(I, T)) \quad (19)$$

$$Sc = 1.4 \cdot 0.3 \cdot 10^5 \cdot exp(-1.15 \cdot C_{free}(I, T)) \quad (20)$$

$$Sc = 1.4 \cdot 0.2 \cdot 10^5 \cdot exp(-1.15 \cdot C_{free}(I, T)) \quad (21)$$

### (4) 表層部濃縮モデルの検証

表層部分の自由塩化物量と、擬似吸着のみを考慮するときのコンクリート表面における塩化物イオンの流束との関係を図-10に示す。この図から明らかのように、表層の自由塩化物量が同一であれば、普通ポルトランドセメント単味、普通ポルトランドセメント+フライアッシュの2成分系、普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末の2成分系、普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の3成分系の順に擬似吸着のみによる塩化物イオンの流束は小さくなる。このことは、表層部濃縮モデルの考え方では、細孔表面の正の電荷がOPM、OPC、OFM、OBM、OFBMの順に小さくなることを示している。結合材に占める普通ポルトランドセメントの量が減少することにより、細孔表面の正の電荷も減少すると考えられることから、図-10は妥当な結果であると考えられる。

図-11から図-15には、開放面から深さ10mmまで

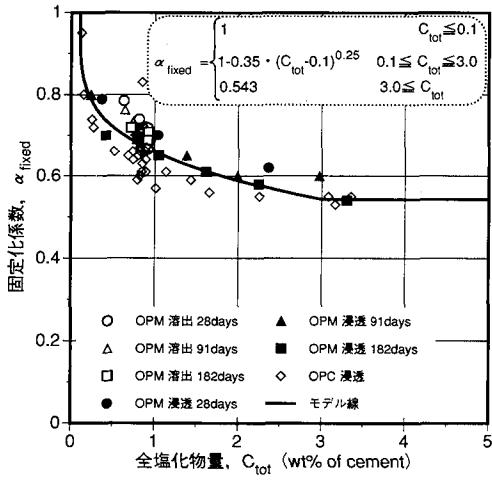


図-6 固定化係数と全塩化物量との関係 (OPM, OPC)

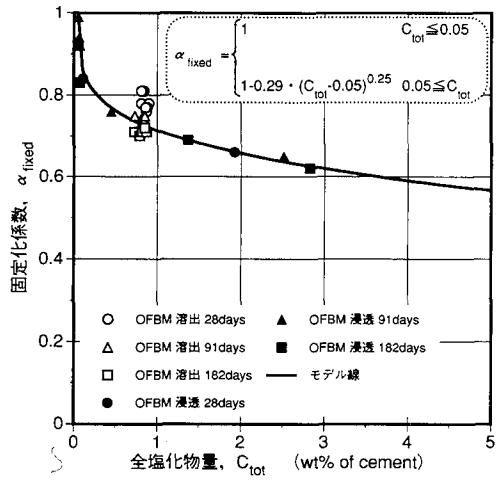


図-9 固定化係数と全塩化物量との関係 (OBFM)

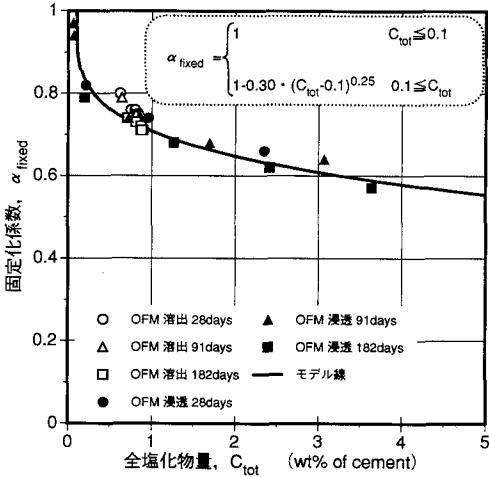


図-7 固定化係数と全塩化物量との関係 (OFM)

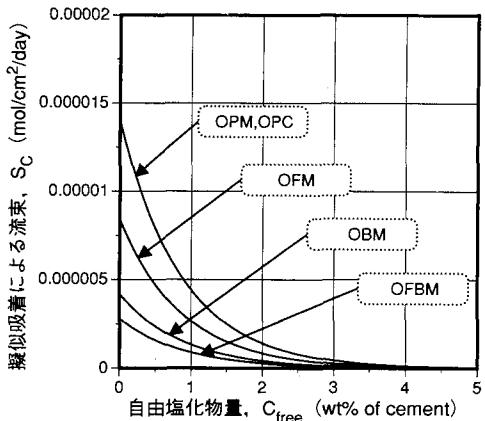


図-10 表面における擬似吸着のみによる塩化物イオンの流束

の表層部分の10mmにおける全塩化物量と自由塩化物量の実測値および解析値の経時変化を、OPM, OPC, OFM, OBM, OBFMの順にそれぞれ示す。なお、ここで自由塩化物量の実測値とは可溶性塩化物量の実測値を換算した値である。実測値に関して、表層部分の10mmの塩化物量を算出するにあたり、開放面から深さ5mmまでと、深さ5mmから深さ10mmまでの値の平均とした。図-11および図-12に示す普通ポルトランドセメント単味のモルタル試験体、および、コンクリート試験体の表層部における塩化物量の経時変化では、食塩水浸漬期間が182日から365日にかけては、表層部(0~10mm)の全塩化物量および自由塩化物量はほとんど変化せず、自由塩化物量は浸漬液の自由塩化物量よりも大きい

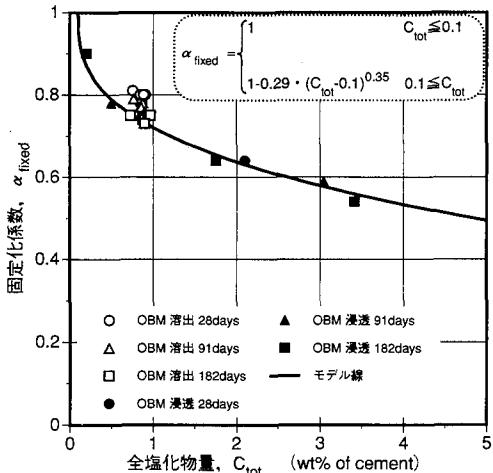


図-8 固定化係数と全塩化物量との関係 (OBM)

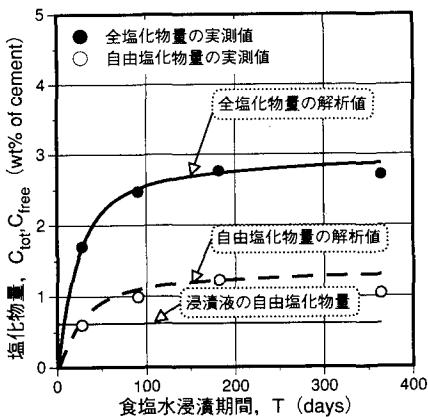


図-11 表層部における塩化物量の変化 (OPM)

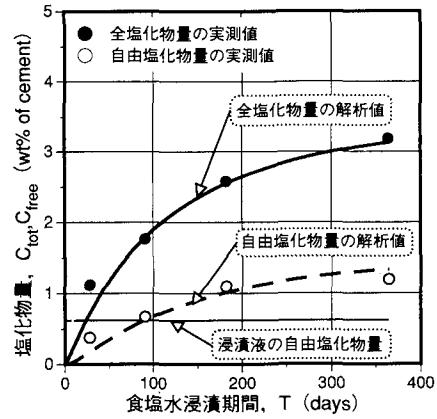


図-14 表層部における塩化物量の変化 (OBM)

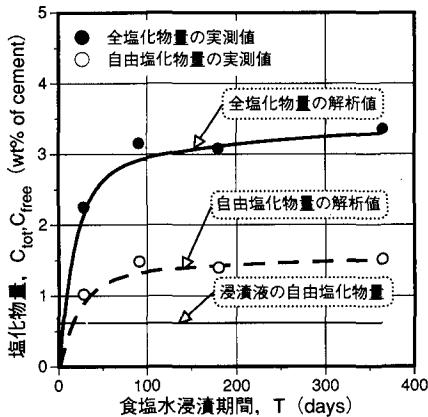


図-12 表層部における塩化物量の変化 (OPC)

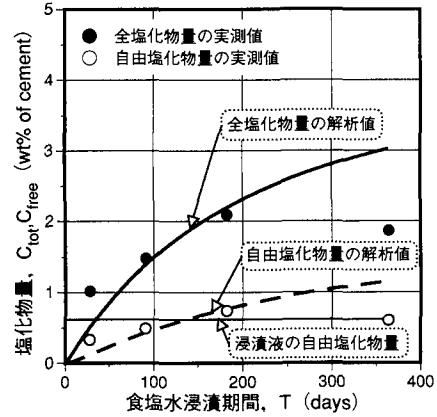


図-15 表層部における塩化物量の変化 (OFBM)

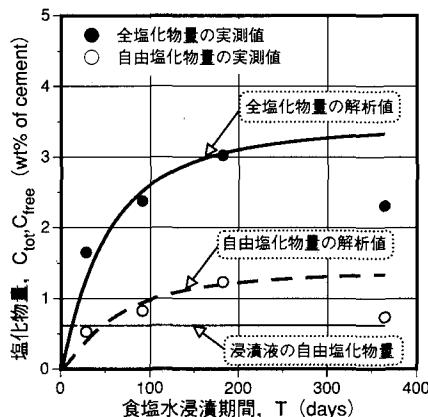


図-13 表層部における塩化物量の変化 (OFM)

値であるのに対し、図-13に示す普通ポルトランドセメント+フライアッシュの2成分系、および、図-

15に示す普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の3成分系では、浸漬期間182日で浸漬液の自由塩化物量よりも増加した後、浸漬期間365日で浸漬液の自由塩化物量に近づく傾向にある。これは、フライアッシュを含む試験体では、食塩水浸漬時間が長くなると擬似吸着による流束が減少し、コンクリート表面における塩化物イオンの移動に関して濃度拡散による拡散流束が支配的となり、浸漬液よりも濃度の高い試験体表層の塩化物イオンが浸漬液中に溶出するためであると考えられる。このような擬似吸着傾向が小さくなる理由としては、食塩水浸漬時間が長いほど細孔表面の正の電荷が減少することが考えられる。表層の自由塩化物量が減少する傾向を示す配合に含まれるフライアッシュは、ポゾラン反応性を示す混和材料であり、材令28日から材令91日にかけてポゾラン反応が急速に進行し、そのポゾラン反応はフライアッシュのSiO<sub>2</sub>

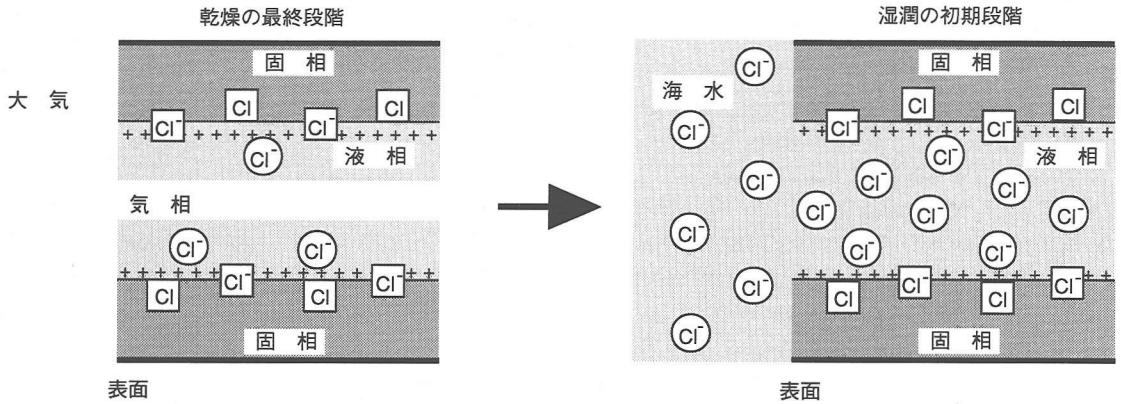


図-16 乾湿繰返しによる塩化物イオンの浸透

と普通ポルトランドセメントの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応であることから<sup>14)</sup>、反応の進行とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し、それにともない細孔表面の正の電荷も減少する機構によると推察される。また、図-14に示す普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末の2成分系では、表層部の塩化物量の減少傾向が見られないが、これは、高炉スラグ微粉末がフライアッシュのようなポゾラン反応性を示さず、水和反応の進行に伴う細孔表面の正電荷の減少が小さいことによると考えられる。したがって、フライアッシュを含む結合材では、細孔表面の正電荷の経時変化を考慮したモデル化の考案が今後の課題である。

#### 4. 乾湿繰返し環境における塩化物イオンの移動に関する解析

本章では、コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法を実構造物において鉄筋の腐食によるコンクリートの劣化が最も激しい部分である飛沫帯環境に相当する実験環境、すなわち乾湿繰返し環境下での実験における塩化物量分布に適用し、その妥当性を明らかにする。さらに、実際の海洋環境を海中、感潮部および飛沫帯に分類して、実環境に対する解析手法の適用方法について論じる。

##### (1) 乾湿繰返し環境のモデルの考案

実際の海洋環境、とくに感潮部や飛沫帯では、乾燥と海水による湿潤が交互に繰返して起きており、とくに飛沫帯では鉄筋の腐食によるコンクリートの劣化が顕著でもある。乾燥状態ではコンクリート表面から乾燥が進行し、コンクリート内部から表面に向かい相対含水率が減少する。このような状態において乾燥状態から湿潤状態に移行すると、乾燥部分

に外部から塩化物イオンを含む水分が液体として比較的短時間にコンクリート中に浸入し、コンクリートはほぼ飽水状態になると考えられる。この乾湿繰返しによる塩化物イオンの浸透現象を模式的に示したものが図-16である。ここでは図-16に示すように、乾燥から湿潤に移行するとき、コンクリート中の乾燥部分は塩化物イオンを含む海水あるいは浸漬液で瞬間に飽水状態となるとして、これを乾湿繰返しモデルと定義する。したがって、塩化物イオンが環境から水分とともにコンクリート中に侵入することにより、乾燥から湿潤状態に変化した部分の全塩化物量は瞬間に増加することとなる。

以上から、乾湿繰返しモデルでは塩化物について式(22)および式(23)を、水分について式(24)を用いて解析を行う。

$$C_{tot}(X, T + \Delta T) = C'_{tot}(X, T) + C''_{tot}(X, T) \quad (22)$$

ここに、 $T$ ：乾燥の最終段階の時刻 (day)、 $C_{tot}(X, T + \Delta T)$ ：湿潤の初期段階における全塩化物量 (wt% of cement)、 $C'_{tot}(X, T)$ ：乾燥の最終段階における全塩化物量 (wt% of cement)、 $C''_{tot}(X, T)$ ：乾燥部分の飽水により増加する全塩化物量 (wt% of cement) である。

$$C''_{tot}(X, T) = Co(1 - C'w(X, T))C_{wsat} \cdot 35.5/B \cdot 100 \quad (23)$$

ここに、 $Co$ ：海水 (浸漬液) の塩化物イオン濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )、 $C'w(X, T)$ ：乾燥の最終段階における相対含水率、 $C_{wsat}$ ：単位飽水含水量 ( $= W - W_n$ ,  $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $B$ ：単位結合材量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) である。

$$Cw(X, T + \Delta T) = 1 \quad (24)$$

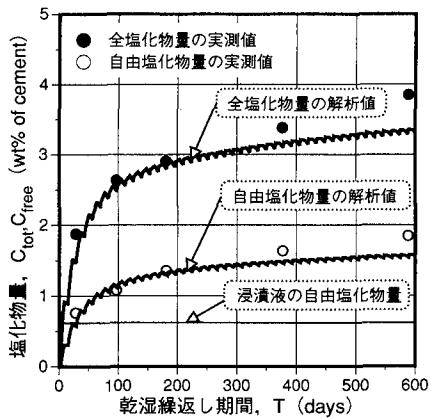


図-17 表層部における塩化物量の経時変化

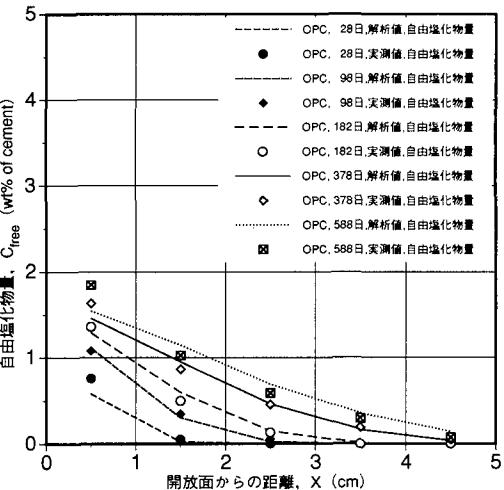


図-19 乾湿繰返し実験における自由塩化物量の分布

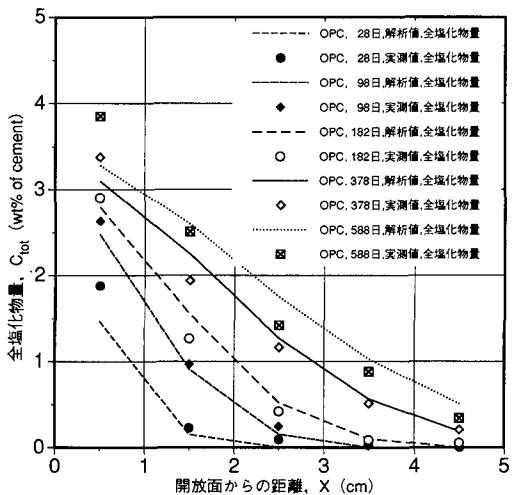


図-18 乾湿繰返し実験における全塩化物量の分布

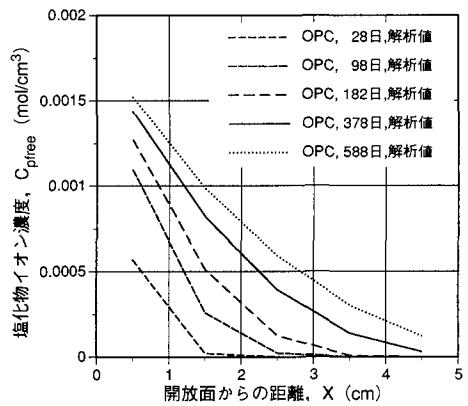


図-20 乾湿繰返し実験における塩化物イオン濃度の分布

ここに、 $T + \Delta T$ ：湿潤の初期段階の時刻 (day) である。

## (2) 乾湿繰返しモデルの検証と実験

乾湿繰返しモデルを検証するために行った実験は乾湿繰返し実験である。表-2に示す基本配合のコンクリート試験体 (OPC) を作製し、28日間完全密閉養生を行った。その後、7日乾燥+7日食塩水浸漬を1サイクル (1サイクル日数は14日) とする乾湿繰返しを、2, 7, 13, 27および42サイクル (乾湿繰返し総日数ではそれぞれ28日, 98日, 182日, 378日および588日に相当) 実施した。なお、乾燥条件は20°C 60%RH, 0.06%CO<sub>2</sub>とし、湿潤条件は20°Cの食塩水所定のサイクル経過後、開放面から深さ50mmまで10mm間隔で、ハンドタイプのダイアモンドカッ

ターを用いて水を使用せずに切断し、各切断片に対して全塩化物量、可溶性塩化物量を測定した。

図-17には、開放面から深さ10mmまでの表層の10mmにおける全塩化物量、自由塩化物量の実測値および解析値の経時変化を示す。図-17から、試験体表層における塩化物量は、とくに試験期間の初期において、湿潤期間における増加と乾燥期間における減少を繰返しながら、時間の経過とともに増加していることがわかる。図-12の塩化物浸透実験における表層部の塩化物量の経時変化と比較すると、試験期間初期では、塩化物浸透実験の塩化物量の方が大きな値であるが、試験期間が長くなるにしたがい乾湿繰返しの方が増加を継続する傾向を示す。

図-18および図-19に、乾湿繰返し期間28日 (4サイクル), 98日 (7サイクル), 182日 (13サイク

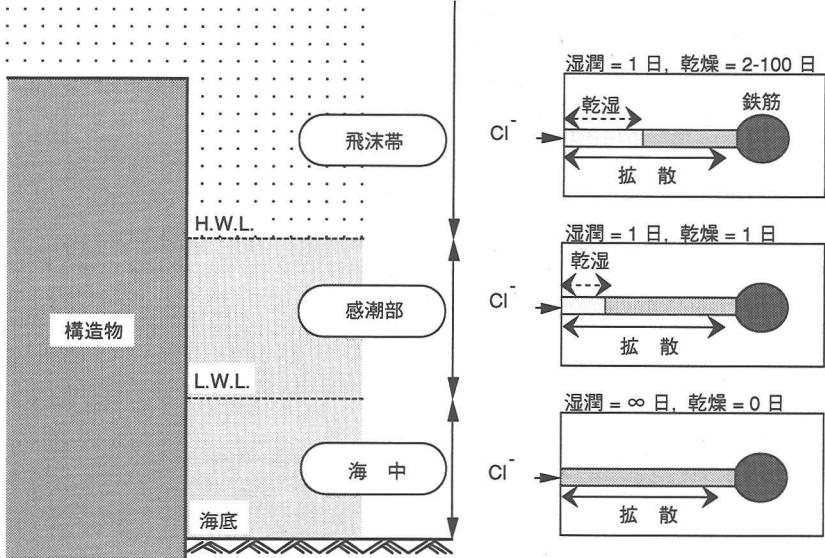


図-21 実環境の分類と塩化物イオンの移動機構

ル), 378日(27サイクル), 588日(42サイクル)における全塩化物量, 自由塩化物量の実測値および解析値の分布をそれぞれ示し, 図-20には塩化物イオン濃度の解析値を試験期間ごとに示す。図に示した解析では, 乾湿繰返しにおける乾燥期間は, 炭酸化濃縮実験における $20^{\circ}\text{C}, 60\% \text{RH}, 0.06\% \text{CO}_2$ と同様の解析を, 乾燥から湿潤状態の移行時は, 乾燥部分が浸漬液で飽水状態になるものとして乾湿繰返しモデルを用いた解析を, 湿潤期間は塩化物浸透実験と同様の擬似吸着による濃縮も考慮した解析を行った。

### (3) 乾湿環境下への解析手法の適用

実環境では, コンクリート表面における乾燥過程と湿潤過程が複雑で, 環境の湿度や温度等も大きく変化するため, 構造物ごとあるいは構造物の部位ごとに塩化物イオンの浸透機構が異なる。つまり, マクロ的環境条件, メゾ的環境条件あるいはミクロ的環境条件で浸透機構が相違する。鉄筋の腐食によるコンクリート構造物の劣化が飛沫帯で顕著であることを考慮すると, このような複雑な環境における塩化物イオンの移動を解析可能にして, コンクリート中の塩化物量の分布を定量的に予測しなければならない。本研究では図-21に示すように, 実環境を海中, 感潮部, 飛沫帯に分類し, それぞれの環境でコンクリート表面における塩化物イオンの浸透機構を分けることとした。この分類は日本コンクリート工学協会(以下JCIと略記)の分類<sup>15)</sup>とは相違しており, JCIの分類で海上大気中に分類されるものも本論文では飛沫帯に分類される。以下, それぞれの実

環境における塩化物イオンの浸透に関する考え方を述べることとする。

海中ではコンクリートが常時飽水状態にあることから, コンクリート表面では擬似吸着および拡散により塩化物イオンが浸透し, 内部では拡散により移動するものとする。これは塩化物浸透実験における環境条件と同様であり, したがって解析手法の適用方法も同様である。

感潮部では潮汐により乾湿繰返しの影響を受け, とくに平均水面では潮汐により1日2回の乾湿繰返しがある。ただし, 解析上時間間隔の最小値が1日であることから, 湿潤1日+乾燥1日のサイクルで乾湿繰返しが起きるものとして解析手法を適用する。これは乾湿繰返し実験における環境条件と類似しているが湿潤日数や乾燥日数が異なる。

飛沫帯では感潮部よりもさらに乾燥期間が長いため, 乾湿繰返しの影響を大きく受ける。同一のメゾ的環境条件である飛沫帯でもミクロ的環境条件では乾燥期間が相違すると考えられるため, 湿潤1日と乾燥2日から100日のサイクルで乾湿繰返しが起きるものとして解析手法を適用する。

実環境の分類に基づき, 乾湿繰返し日数を変化させて, 供用期間5年から50年まで解析を行なった。図-22には, 海中部(湿潤のみ)におけるコンクリート表層1cmの塩化物量の経時変化を, 図-23には感潮部(乾燥1日+湿潤1日)における変化を, また, 図-24には飛沫帯(乾燥5日+湿潤1日)における変化を示す。これらの図から, 乾湿繰返しの影響により, コンクリート表層部分における塩化物量の増

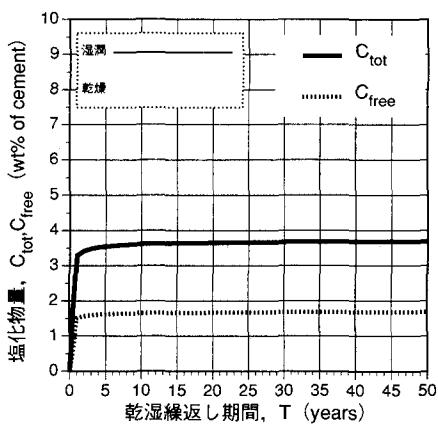


図-22 海中部における表層の全塩化物量の経時変化

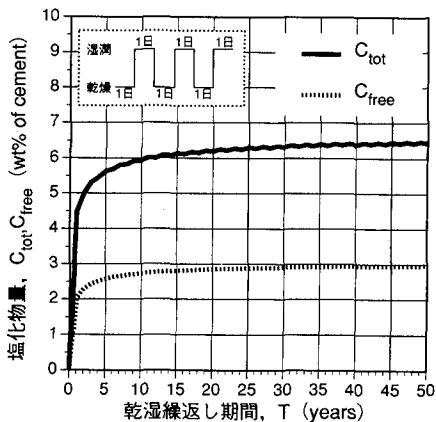


図-23 感潮部における表層の全塩化物量の経時変化

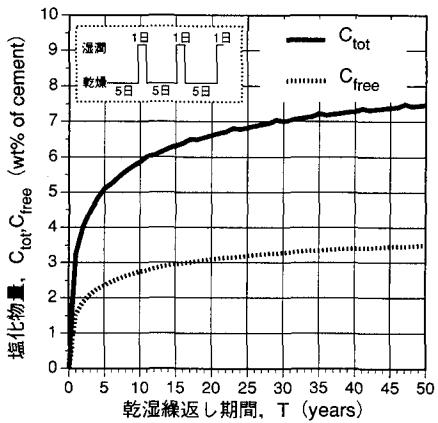


図-24 飛沫帶における表層の全塩化物量の経時変化

加傾向は大きく異なり、塩化物イオンは、海中よりも感潮部やある条件における飛沫帶の方が浸透やすい傾向にあることが明らかである。また、海中部では比較的短期間に、表層部分における塩化物量は

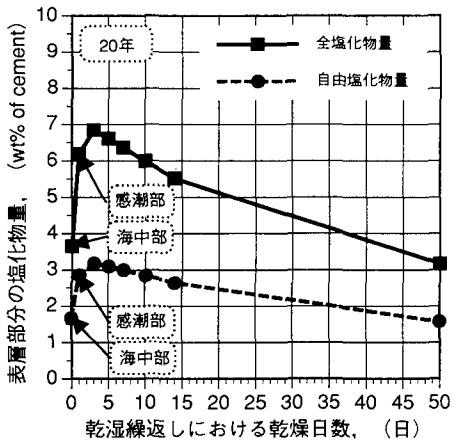


図-25 表層の塩化物量と乾燥日数の関係（20年）

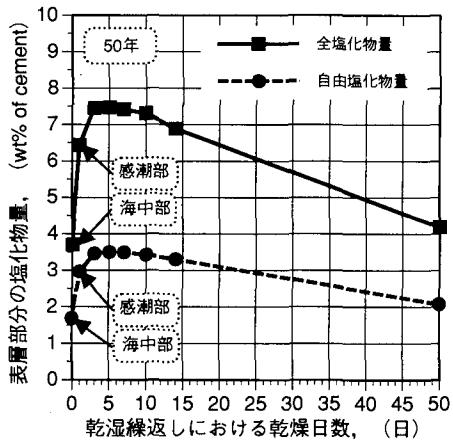


図-26 表層の塩化物量と乾燥日数の関係（50年）

ほぼ一定となるが、飛沫帶では供用年数50年にかけて徐々に塩化物量が増加する傾向にある。

図-25および図-26は、乾湿繰返しにおいて、湿潤日数を1日とした場合の乾燥日数の変化により、表層部分の塩化物量がどのように変化するかを示したものである。これらの図から明らかかなように、乾燥日数が5日程度で、表層部分の塩化物量は最も大きくなる。解析では、塩化物イオンの見掛けの拡散係数などは乾湿繰返し日数に拘らず一定であることから、塩化物イオンがコンクリート中に最大に浸透する乾湿繰返しのサイクル日数があることがわかる。

## 5. 結論

- (1) 塩化物イオンが外部からコンクリート内部に浸透するとき、浸透面付近の表層における塩化物イ

オン濃度は、外部の濃度よりも高くなることが明らかにされている。このことは、コンクリート中の塩化物量に大きな影響を及ぼすことから、モデル化および定式化をしなければならない。表層部分で濃縮現象の起きる原因としては、コンクリート内部の細孔表面が正に帶電しており、負の電荷をもつ塩化物イオンが電気的に引き寄せられることが考えられる。この表層濃縮機構を塩化物イオンの擬似吸着として、コンクリート表面では濃度勾配と擬似吸着が駆動力となり塩化物イオンが外部から内部に浸透すると仮定する表層部濃縮モデルを考案した。

(2) モデルの検証は、塩化物溶出実験および塩化物浸透実験から定式化される塩化物分類モデルと塩化物溶出実験から算出される塩化物イオンの見掛けの拡散係数を用いて、塩化物浸透実験の塩化物量分布を解析することにより行い、擬似吸着による塩化物イオンの流束は、表層の自由塩化物量の関数にできることが明らかとなった。表層の自由塩化物量が同一であれば、普通ポルトランドセメント単味、普通ポルトランドセメント+フライアッシュの2成分系、普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末の2成分系、普通ポルトランドセメント+フライアッシュ+高炉スラグ微粉末の3成分系の順に擬似吸着のみによる塩化物イオンの流束は小さくなる。ただし、フライアッシュを含む配合では、塩化物浸透実験の試験材令が長期において、表層の塩化物量が減少することから、ポゾラン反応により擬似吸着傾向は時間とともに小さくなると考えられる。

(3) 乾湿繰返し現象では、乾燥から湿潤に移行するとき、瞬間に塩化物イオンを含む外部の塩水が乾燥部分に吸水され、コンクリートが飽水状態になると仮定する乾湿繰返しモデルを考案した。モデルの検証は、塩化物溶出実験および塩化物浸透実験から定式化される塩化物分類モデル、塩化物溶出実験から算出される見掛けの拡散係数、塩化物浸透実験から定式化される表層部濃縮モデル、炭酸化濃縮実験から定式化される炭酸化遊離モデルおよび水蒸気の見掛けの拡散係数を用いて、乾湿繰返し実験の結果を解析することにより行い、その妥当性を明らかにした。

(4) 実環境を海中、感潮部および飛沫帯に分類し、それぞれに乾燥日数、湿潤日数を設定することにより、本論文で述べた解析手法を種々の海洋環境に適用する方法と、その有効性を明らかにした。このとき、湿潤日数を1日に固定し乾燥日数を環境ごとに変化させると、乾燥日数が5日程度で表層部分の塩化物量が最大となることが明らかとなった。

**謝辞：**本論文は筆頭著者の学位論文の一部であり、論文をまとめるにあたり、東京大学の魚本健人教授、岡村甫教授、安井至教授、虫明功臣教授、前川宏一教授のご指導を賜わりました。ここに、感謝の意を表します。

## 参考文献

- 丸屋 剛, Tangtermsirikul Somnuk, 松岡康訓：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究, 土木学会論文集, 第442号/V-16, pp.81-90, 1992.
- 松岡康訓, 内藤隆史：コンクリート細孔溶液中の各種イオンの塩分環境下における挙動, コンクリート工学年次論文報告集9-1, pp.363-368, 1987.
- Page, C. L. and Vennesland, Ø : Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, *Material and Construction*, Vol.16, No.91, pp.19-25, 1983.
- 小林一輔, 白木亮司, 宇野祐一, 河合研至：塩化物を含んだコンクリートの炭酸化による塩素の濃縮現象（I）, 生産研究, 40巻11号, pp.33-36, 1988.
- 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, 第414号/V-12, pp.99-108, 1990.
- Zdenek P. Bazant : Physical model for steel corrosion in concrete sea structures-theory, *Journal of Structural Division, ASCE*, Vol.105, No.ST6, pp.1137-1153, 1979.
- Browne, R. D. : Design prediction of the life for reinforced concrete in marine and other chloride environments, *Durability of Building Materials*, Vol.1, pp.113-125, 1982.
- 前川宏一, 小澤一雅, 國島正彦：複数の劣化因子から構成されるシステムの経時変化予測, コンクリート構造物の寿命予測と耐久性設計に関するシンポジウム論文集, pp.39-46, 1988.
- Crank, J. : *The Mathematics of Diffusion* [Second Edition], Oxford University Press, 1975.
- Nagataki, S., Otsuki, N. and Wee, T. : Condensation and binding of intruded chloride ion in hardened cement matrix materials, 土木学会論文集, 第414号/V-12, pp.205-215, 1990.
- 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, Vol.36, pp.49-52, 1982.
- 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準（案）, 1987.
- Maruya, T., Tangtermsirikul, S. and Matsuoka, Y. : Simulation of chloride penetration into hardened concrete, CANMET/ACI International Conference of Durability of Concrete, pp.519-538, 1994.
- 丸屋 剛, 松岡康訓：液相および固相の分析による結合材の耐久性評価に関する研究, 土木学会論文集, 第478号/V-21, pp.41-50, 1993.
- 日本コンクリート工学協会：海洋コンクリート構造物の防食指針（案）改訂版, 1990.

(1996. 12. 3 受付)

## MODELING OF CHLORIDE ION MOVEMENT AT THE SURFACE LAYER OF HARDENED CONCRETE

Tsuyoshi MARUYA, Somnuk TANGTERMSIRIKUL and Yasunori MATSUOKA

The aim of this paper is to propose a model for simulating the chloride ion movement at the surface layer of hardened concrete. The model is to be combined with the analytical method for movement of chloride ion in hardened concrete to construct a complete model which is applicable to different environmental condition. Regarding the chloride ion movement at the surface layer, two models are introduced. One is the surface condensation model, that explains the phenomenon of higher chloride ion concentration in the surface layer than that of the submerged environment, by the concept of quasi-adsorption. The other is the cyclic wetting and drying model that explains the mechanism of chloride ion migration into concrete by the concepts of capillary suction and evaporation.