

水和反応と温度依存性を考慮した セメント系材料のイオン拡散係数予測モデル

横関 康祐¹・渡邊 賢三¹・林 大介¹・坂田 昇²・大即 信明³

¹正会員 鹿島 技術研究所 土木技術研究部 (〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1)

E-mail: yokozeeki@kajima.com

²正会員 工博 鹿島 技術研究所 土木技術研究部

³正会員 工博 東京工業大学教授 理工学研究科国際開発工学専攻
(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

セメント系材料中でのイオン拡散係数を推定するモデルを構築した。本モデルでは、温度、湿度、水和度、セメントの種類、骨材混入量、イオンの種類の影響などを空隙率の変化や電気化学理論を用いて考慮した。本モデルによる拡散係数の推定結果と、塩化物イオン浸透試験、ナトリウム拡散セル実験、硫酸イオンの浸透実験、カルシウム溶出後の拡散セル実験結果との比較を行ったところ、いずれの場合においても本モデルは高い精度を有していることが確認された。また、水和度、湿度、温度の順で拡散係数に及ぼす影響が大きいことが明らかとなった。

Key Words : diffusion coefficient, ion, hydration, porosity, temperature

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性が社会的な関心事となり、より耐久な構造物を作ることが望まれる一方、現有する多量の社会ストックに対しても、その耐久性を適切に評価し、合理的に維持管理を進めていく必要がある。その中で現在、コンクリート構造物の設計法及び維持管理が仕様規定型から性能規定型に移行しつつある。性能照査型設計では、コンクリートの配合及びコンクリート構造物が所要の性能を設計耐用期間に渡り、保持することを確認しなければならないとしている^{1),2)}。これまでは、コンクリートの耐久性や耐用年数などに対して、実験や経験による実証がなされてきたが、多様化する材料、工法、環境及び要求性能に応えるためには高度な技術と多大な労力が必要となる。そこで、明確な理論的根拠に基づく現象のモデル化、シミュレーション手法の開発が望まれている。

コンクリートで問題となる劣化現象は、塩害あるいは中性化による鋼材腐食、凍害、アルカリ骨材反応、化学的浸食などが代表的であるが、いずれの場合もコンクリート中の細孔における物質移動に起因するものである。したがって、コンクリート中の空隙構造を正確に予測し、物質移動性を推定することは劣化現象のモデル化において最も重要な役割を果

たすものとする。

以上より、本論文では物質移動現象の中でイオンの移動に着目し、その移動速度である拡散係数を予測する手法を構築することを目的とした。

2. 既往の研究

土木学会コンクリート標準示方書^{3),4)}では、解説に塩化物イオンの見掛けの拡散係数を予測する式として、普通ポルトランドセメントを使用する場合は式(1)、高炉セメントやシリカフェームを使用する場合は式(2)を例示している。

$$\log D_p = -3.9 \cdot (W/C)^2 + 7.2 \cdot (W/C) - 2.5 \quad (1)$$

$$\log D_p = -3.0 \cdot (W/C)^2 + 5.4 \cdot (W/C) - 2.2 \quad (2)$$

ここで、W/C：水セメント（結合材）比

D_p ：コンクリートの拡散係数 (cm²/年)

このような予測式が示方書に示されるのは世界的にも希であり、多大な進歩であると考えられる。一方、この他にも拡散係数の予測に関しては数多くの研究がなされ、多くの予測式が提案されている^{5),6)}。

材料・配合条件に関して、結合材の種類や水セメント比によって拡散係数は大きく変化することが分かっている。また、環境条件に関しては塩水など作用水の濃度や乾燥条件などにより、拡散係数が変化することが分かっている。しかしながら、いずれの研究でも、次に示す影響の一部や様々な影響を一度に考慮することができないものとなっており、いまだ不明な点が多く残されていると考えられる。

- ①環境条件の影響（湿度や温度）
- ②水和の影響（時間依存性、セメントの種類）
- ③配合の影響（単位細骨材量、単位粗骨材量、単位水量、セメントの種類など）

また、空隙構造と関連づけたマイクロレベルでの現象の理解、骨材とペースト間の遷移帯の影響の把握などが大きな課題であると考えられる。今後、より合理的な拡散係数を算出する、新材料の拡散係数を算出する、あるいは複雑な条件の拡散係数を算出する場合には上記課題を克服する必要があると考える。

したがって、本論文では、上記の3つの課題を解決するための拡散係数予測モデルを構築し、いくつかの実験結果との比較を行って、モデルの検証を行うこととした。

3. 拡散係数推定モデル

(1) 基本モデル

多孔質体における物質移動、濃度分布の評価に関しては、式(3)に示す移流拡散方程式を用いることが多く、本式を用いる場合には、合理的な境界条件の設定と妥当な拡散係数を与えることが重要となる。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) - v \cdot \frac{\partial C_s}{\partial x} - \rho_d \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3)$$

ここで、 C_s ：多孔質体全体の単位体積当たりのイオン濃度、 t ：時間、 x ：境界面からの距離、 D_{eff} ：多孔質体の有効拡散係数、 v ：細孔中における細孔溶液の実流速 ($=v_d/\theta$ 、 θ ：多孔質体の空隙率、 v_d ：ダルシー流速)、 ρ_d ：多孔質体の密度、 S ：多孔質体の単位質量当たりに吸収あるいは発生するイオン濃度を表す。

なお、式(3)の右辺第2項の移流項、多孔質体の組織表面への吸着や反応などによるイオンの固定あるいは発生などの影響を表す右辺第3項を無視した場合、セメント系材料などの多孔質体の有効拡散係数 D_{eff} と希薄溶液（自由水）中におけるイオン拡散係数

D_0 の間には次式の関係が成立するとされている⁹⁾。

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\tau} \cdot D_0 \quad (4)$$

ここで、 τ ：細孔の屈曲度を表す。本研究では、水溶液中での各種イオン i の基本拡散係数を D_0^i とし、セメントペースト中の細孔の屈曲及び空隙量の変化の影響を考慮した拡散係数 D_{paste}^i を式(5)、(6)により表すこととする。

$$D_{paste}^i = f(\theta) \cdot D_0^i \quad (5)$$

$$f(\theta) = 0.001 + 0.07 \cdot \theta^2 + 1.8 \cdot (\theta - 0.18)^2 \cdot H(\theta - 0.18) \quad (6)$$

ここで、 D_0^i ：水溶液中でのイオン i の基本拡散係数 (m^2/s)

$f(\theta)$ ：拡散係数低減関数

$H(x)$ ：Heaviside 関数 ($x > 0$ のとき 1.0、その他は 0.0)

式(6)は、Garboczi と Bentz の研究⁹⁾によるもので、細孔の屈曲による拡散係数の変化と空隙量の変化に伴う拡散係数の変化をパーコレーションモデルと既往の実験により検証した関係式である。

次に、水溶液中のイオン拡散係数 D_0^i は Einstein の関係式に基づき電気的なイオン移動度から理論的に算定することができる⁶⁾⁷⁾。式(7)に水溶液中での理論拡散係数算定式を示す。

$$D_0^i = k \cdot T \cdot \frac{u^i}{e} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma^i}{\partial \ln C^i} \right) \cdot 10^{-4} \quad (7)$$

ここで、 k ：ボルツマン定数 ($1.38 \cdot 10^{-23} J/K$)

T ：絶対温度(K)

$$u^i : \text{イオン移動度}(cm^2/V/s), = \frac{\lambda^i}{|Z^i| \cdot F}$$

λ^i ：希薄溶液中での極限イオンモル伝導率 (Scm^2/mol)

F ：ファラデー定数 ($96,485 C/mol$)

Z^i ：イオンの価数

e ：電気素量 ($1.6 \cdot 10^{-19} C$)

C^i ：イオン濃度 (mol/l)

γ^i ：活量係数 (mol/l)

式(7)中の()内は各種イオンの相互影響や濃度の影響を考慮するための Debye-Hückel 理論を用いた補正項であるが、その影響は小さいと考え、ここでは無視することとした。

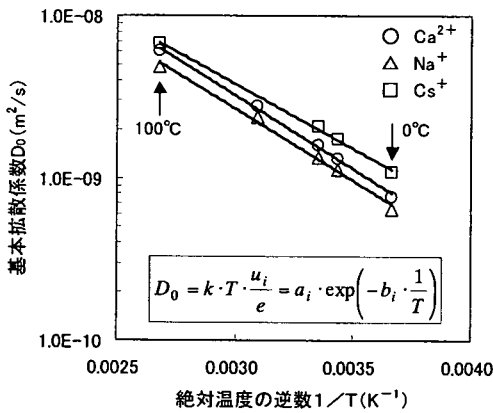


図-1 絶対温度と基本拡散係数の関係 (陽イオン)

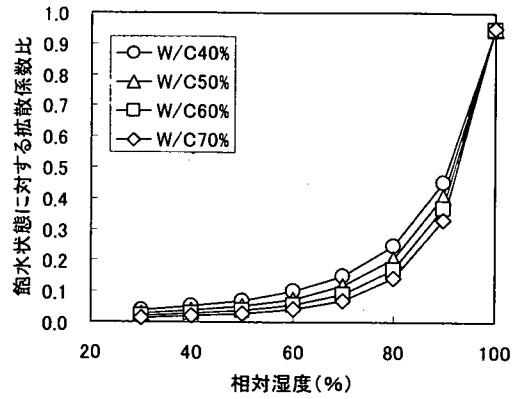


図-3 相対湿度と拡散係数比の関係

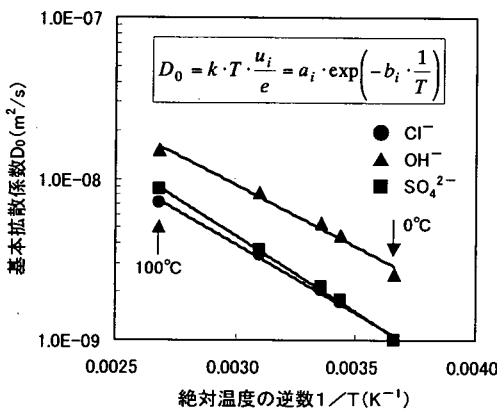


図-2 絶対温度と基本拡散係数の関係 (陰イオン)

代表的なイオンについて、絶対温度の逆数と基本拡散係数の相関を整理して陽イオンを図-1、陰イオンを図-2に示す。図よりイオン種ごとに値は異なるものの、0°Cから100°Cの範囲で絶対温度の逆数と基本拡散係数には高い相関があり、温度が高いほど基本拡散係数 D_0 は大きくなるのが分かる。この方法に基づいて、文献⁹⁾に示される25°Cの極限イオンモル伝導率を式(7)に直接代入して求めた拡散係数と回帰式(8)から得た値、および式(8)の係数 a_i 、 b_i を表-1にまとめて示す。25°Cにおける極限イオンモル伝導率を直接入力した場合の値と式(8)による値の相対誤差は、表中のイオン平均4%、最大7%程度である。

表-1 各種イオン移動度とその回帰係数

イオン種 i	$D_0(10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, 25^\circ\text{C})$		回帰係数		
	直接	回帰式(8)	a_i	b_i	R^2
Ca^{2+}	1.59	1.54	1.69E-06	2.09E+03	0.996
Na^+	1.33	1.29	1.21E-06	2.04E+03	0.994
K^+	1.96	1.90	1.11E-06	1.90E+03	0.995
Cs^+	2.06	1.97	9.20E-07	1.83E+03	0.997
Cl^-	2.03	1.95	1.43E-06	1.97E+03	0.996
OH^-	5.28	4.91	1.78E-06	1.76E+03	0.985
SO_4^{2-}	2.13	2.05	2.95E-06	2.17E+03	0.998

(2) 温度の影響

前述の極限イオンモル伝導率 λ^i には、温度依存性があることが分かっている⁹⁾。また、一般にコンクリート中のイオンの移動速度は温度変化に対してアレニウス則に従うと言われている。したがって、基本拡散係数 D_0 を式(8)に示すとおり整理することとした。

$$D_0^i = a_i \cdot \exp\left(-b_i \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

ここで、 a_i 、 b_i : 係数、 T : 絶対温度 (K)

(3) 飽和度の影響

常時水溶液に浸漬された状態以外では、乾燥の影響を受け、コンクリート内部の水分分布が変化する。これに伴い、細孔中のイオンの移動速度が変化する。ここでは、佐伯らの実験に基づく含水率と塩化物イオン拡散係数の関係から得られた実験式⁹⁾を参考に式(9)を用いることとする。なお、厳密にコンクリートの拡散係数を求めるには、水分移動解析を行い、コンクリート内部の水分分布を算出して、深さごとの拡散係数を算出することが望ましい。しかしながら、本研究では、コンクリート全体の平均的な拡散係数を算出することを目的としているため、秋田らの研究¹⁰⁾における式(10)に示す外気の相対湿度とコンクリート内部の含水率が平衡状態になった場合の空隙中の平均飽和度を用いて不飽和状態での拡散係数を求めることとした。図-3に本モデルにおける相対湿度と、飽水状態における拡散係数と不飽和状態での拡散係数との比の関係を示す。水セメント比の影響はそれほど大きくないが、乾燥により拡散係数が大きく低減することが分かる。

表-2 各種鉱物毎の水和度に関する係数 k_n^{14}

j	鉱物種	k_1	k_2	k_3
1	エーライト C_3S	0.25	0.70	0.90
2	ビーライト C_2S	0.46	0.12	0.00
3	アルミネート相 C_3A	0.28	0.77	0.90
4	フェライト相 C_4AF	0.26	0.55	0.90

表-3 セメントクリンカ中の鉱物種組成割合^{13), 15)}

セメント種	鉱物組成割合 W_j (%)			
	W_1 C_3S	W_2 C_2S	W_3 C_3A	W_4 C_4AF
普通 OPC	50	25	9	9
早強 HPC	65	11	8	8
中庸熱 MPC	42	36	3	12
耐硫酸塩 SRPC	63	15	1	15

$$D_S^i = 0.0032 \cdot 10^{0.025 \cdot S_{avg}} \cdot D_{paste}^i \quad (9)$$

$$S_{avg} = 33.4 + 1.46 \cdot RH - 0.287 \cdot W/C - 1.58 \cdot 10^{-2} \cdot RH^2 - 1.45 \cdot 10^{-2} \cdot RH \cdot W/C + 4.22 \cdot 10^{-4} \cdot W/C^2 + 7.73 \cdot 10^{-5} \cdot RH^3 + 1.74 \cdot 10^{-4} \cdot RH^2 \cdot W/C - 4.22 \cdot 10^{-6} \cdot RH \cdot W/C^2 \quad (10)$$

ここで、 D_S^i : 含水率を考慮した拡散係数(m^2/s)
 S_{avg} : 平均飽和度 (%)
 RH : 相対湿度 (%),
 W/C : 水セメント比 (%)

(4) 水和度の影響

セメントは長期間に渡って水和反応が進行し、組織を緻密化させる。既往の文献^{11), 12)}によれば数十年経過後も強度増進が見られたとの報告もあり、拡散係数の算定においても水和の影響を無視することはできないと考えられる。

従来のモデルにおいては、拡散係数を材齢の関数として取り扱うことが提案されている^{3), 4)}が、この場合、無限時間に対しては拡散係数が限りなく小さくなってしまいうという欠点がある。一方、水和による拡散係数の変化に対する影響は、化学的性質の変化を除けば、水和に伴う空隙の変化に帰着することができると考えられるため、水和度に応じた空隙率の変化と拡散係数の関係を算定するのが合理的であると考えた。ペースト中の空隙率 θ に関しては、T.C.Powers の提唱したモデル¹³⁾を参考にした式(11)に示すキャピラリー空隙率を用いることとする。なお、本式はポルトランドセメントについては各種適用可能であるが、混和材を添加した場合については、空隙率を測定したものをを用いるか、別途空隙率モデルを構築する必要がある。

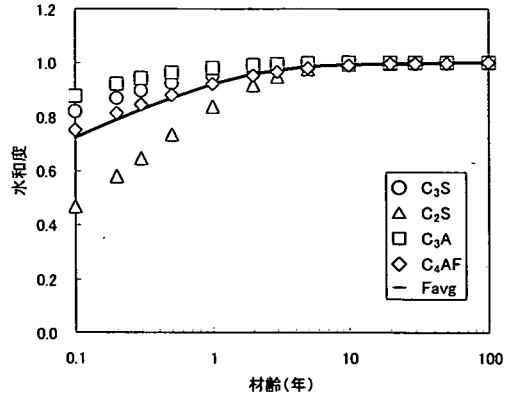


図-4 材齢と水和度の関係 (OPC)

$$\theta = \frac{W/C - 0.36 \cdot F_{avg}}{W/C + 0.32} \quad (11)$$

ここで、 W/C : 水セメント比、 F_{avg} : 平均水和度
 なお、長期間を経た水和物については平均水和度 $F_{avg} = 1.0$ となるが、水和過程の水和度については Dalziel と Gutteridge が提唱した式(12)¹⁴⁾を参考にし、水和度を決定することとした。ただし、本式は温度の影響を考慮していないため、常温を大きく離れる場合には、水和度を適宜修正する必要がある。

$$F_j = 1 - \exp[-k_2(t - k_3)^{k_1}] \quad (12)$$

$$F_{avg} = \frac{\sum_{j=1}^4 (W_j \cdot F_j / 100)}{\sum_{j=1}^4 (W_j / 100)} \quad (13)$$

ここで、 F_j : 鉱物種毎の水和度(=1.0, $t > 1,825$ 日)
 $j=1(C_3S)$, $j=2(C_2S)$, $j=3(C_3A)$, $j=4(C_4AF)$
 t : 材齢(日)
 k_n : 表-2 に示す係数
 W_j : セメントクリンカ中の鉱物種 j の重量割合 (%)

各鉱物ごとの水和度を算出するための式(12)の係数 k_n を表-2 に示す。これにより、経過時間に応じた鉱物種ごとの水和度を算定した後、鉱物種の含有割合に応じてセメント全体の平均水和度を式(13)により算出して、式(11)により任意の時間における空隙率を算定することができる。したがって、各種鉱物組成の異なるポルトランドセメントの任意の時間における拡散係数が算出可能となる。

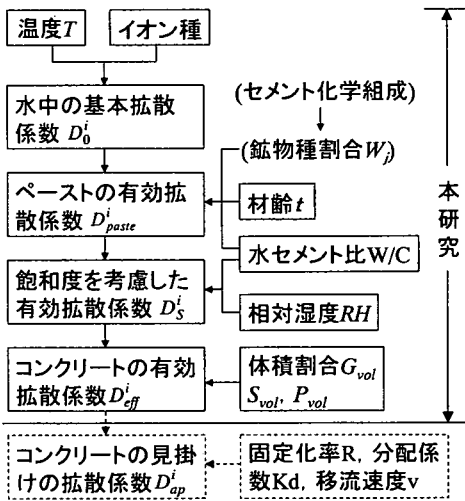


図-5 拡散係数算出フロー

現在のポルトランドセメントの鉱物組成割合の代表的な値は表-3 に示すとおりであり、値が不明な場合はこれらを用いることとする。さらに、鉱物組成が分からない場合でも、セメント中の化学成分が分かれば、Bogue 式¹⁹⁾などにより鉱物組成割合は予測が可能である。表-3 に示した標準的な普通ポルトランドセメントの鉱物割合を用いた場合の材齢と水和度の関係を図-4 に示す。5 年程度(1,825 日)で水和度はほぼ 1.0 となることが分かる。

(5) 骨材の影響

モルタルやコンクリートに関しては、骨材とペースト界面に遷移帯と呼ばれる空隙の多い部分が生じるため、骨材の混入により拡散係数が増大する一方、骨材の混入による物質移動経路の遮断や屈曲に伴い拡散係数が低減するといった相反する現象が発生すると考えられる。

久田らは、電気泳動実験により、モルタル中の細骨材量を増加した場合、細骨材周囲に遷移帯が生成して見掛けの移動度が増加すること、コンクリート中の粗骨材量を増加した場合には物質遮蔽効果の影響の方が遷移帯形成の影響よりも大きくなるため、移動度が減少することを明らかにした¹⁷⁾。また、筆者らの研究¹⁸⁾でも実構造物調査により、粗骨材量の増加に伴い、カルシウムの溶出に伴う変質深さが低減されることが明らかになっている。

したがって、本研究では、これらの研究結果を参考に、骨材混入による影響を考慮した式(14)に示すコンクリートの有効拡散係数を提案する。

$$D_{eff}^i = \frac{1-c \cdot G_{vol}}{1-d \cdot S_{vol}} \cdot P_{vol} \cdot D_s^i \quad (14)$$

ここで、 D_{eff}^i : 骨材量を考慮した拡散係数(m^2/s)
 G_{vol} : コンクリート中の粗骨材体積(m^3/m^3)
 ただし、 $0 \leq G_{vol} \leq 0.6$

S_{vol} : コンクリート中の細骨材体積比(m^3/m^3)

P_{vol} : コンクリート中のペースト体積比

$$= 1.0 - G_{vol} - S_{vol}, (m^3/m^3)$$

c, d : 骨材による係数 (ここでは、久田の研究結果¹⁷⁾を参考に筆者が求めた $c=1.5, d=0.86$ を用いる)

(6) 拡散係数推定モデルのまとめ

以上に示したモデルをまとめて、コンクリートの拡散係数を算出するためのフローを図-5 に示す。まず、対象とするイオン種をひとつ決定し、平均的な温度条件を設定すると、水中での基本拡散係数 D_0^i が算出される。次に、対象とするセメントの化学組成あるいは鉱物組成割合と材齢により水和度を決定し、水セメント比を併せて空隙率 θ が算定できるため、これと先に求めた D_0^i によりペーストの有効拡散係数 D_{paste}^i が算出される。さらに、飽水条件以外では、水セメント比 W/C と相対湿度を考慮して不飽和条件での拡散係数 D_s^i が算出できる。最後に、コンクリート中の骨材量などを考慮してコンクリートの有効拡散係数 D_{eff}^i が導かれる。これにより、コンクリートの配合及び温度・相対湿度が分かれば、任意の材齢における任意のイオンの拡散係数が算出できる。また、骨材量をモデルに組み込んでいるため、ペーストやモルタルの拡散係数も予測可能である。

なお、本論文では、反応あるいは移流の影響については考慮しないこととしたが、固定化率や分配係数、移流速度などが既知であれば、見掛けの拡散係数 D_{ap}^i が推定可能である。

4. モデルの検証

(1) 塩化物イオン浸透実験による検証

a) 実験方法

温度依存性、水セメント比及び水和の影響を確認するために、塩化物イオン浸透実験を行った。使用した材料とその品質を表-4、コンクリートの配合を表-5 に示す。コンクリートは強制二軸型ミキサで 90 秒間練り混ぜ、 $10 \times 10 \times 10 \text{cm}$ の型枠に打設した。打設後は $20^\circ\text{C} 90\%$ の恒温恒湿室で型枠養生を 1 日、その後 20°C の水中養生を材齢 4 日まであるいは 25 日まで行った後、5 面をエポキシ樹脂にてシールし、材齢 7 日あるいは 28 日経過後に $10, 30, 50^\circ\text{C}$ 一定の人工海水中に浸漬した。その後、所定材齢経過後に塩化

表-4 使用材料

種類	品質
水(W)	イオン交換水
セメント(C)	普通ポルトランドセメント：密度 3.15g/cm ³ ，比表面積 3,350cm ² /g
細骨材(S)	山砂，密度 2.61g/cm ³ ，実積率 68.7%，F.M.2.69
粗骨材(G)	硬質砂岩碎石：密度 2.65g/cm ³ ，実積率 60.0%，F.M.6.76
AE 減水剤 (Ad.)	リグニンスルホン酸系

表-5 使用配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					スランプ ^a (cm)	空気量 (%)
		W	C	S	G	Ad.		
40	41	168	420	699	1,022	C× 0.25%	13.5	4.6
50	44		336	781	1,010		12.0	4.5
70	47		240	872	998		12.5	4.4

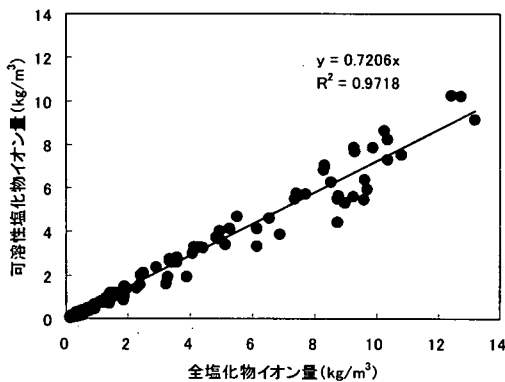


図-6 全塩化物と可溶性塩化物の関係

物浸透方向から 5mm ピッチでコンクリートをスライスし，JCI SC4¹⁹⁾の方法に従って，全塩化物イオン及び可溶性塩化物イオン量を測定した。

測定結果をまとめて図-6 に示す。図から分かるように，濃度に関わらず，全塩化物に対して可溶性塩化物の割合は約 72%であった。したがって，コンクリートの単位体積当たり吸着する塩化物イオン濃度 $\rho_d \cdot S$ は，図-6 の関係より式(15)のようにフロインドリッヒ(Fleundlich)型の吸着形態で表すことができる。

$$\begin{aligned} \rho_d \cdot S &= R \cdot C_S^{Cl} \\ &= (1 - 0.72) \cdot C_S^{Cl} = 0.28 \cdot C_S^{Cl} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで，R：塩化物イオン固定化率を表す。今回の実

験のように，動水勾配や乾湿の影響がない場合には移流による物質移動を無視することができるため，式(3)は式(15)を用いて，式(16)のように表すことができる²⁰⁾。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_S}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff}^{Cl} \cdot \frac{\partial C_S}{\partial x} \right) - \rho_d \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff}^{Cl} \cdot \frac{\partial C_S}{\partial x} \right) - R \cdot \frac{\partial C_S}{\partial t} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{eff}^{Cl}}{1+R} \cdot \frac{\partial C_S}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_{eff}^{Cl}}{1.28} \cdot \frac{\partial C_S}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ap}^{Cl} \cdot \frac{\partial C_S}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

すなわち，吸着の影響を除いた見掛けの拡散係数 D_{ap}^{Cl} は有効拡散係数 D_{eff}^{Cl} の 1/1.28 倍となる。したがって，本実験に対しては，可溶性塩化物の濃度分布を Fick の拡散則にあてはめ，最小自乗法により有効拡散係数を算出し，吸着の影響を除いた見掛けの拡散係数 D_{ap}^{Cl} に換算して以下の検証に用いた。なお，実際の細孔溶液中の塩化物イオン量は，常温において細孔溶液を高圧抽出して測定することができ，自由塩化物と呼ばれるが，JCI SC4 に示される可溶性塩化物は粉碎した水和物に対して 50℃の温水に可溶性塩化物を測定するものであるため，両者の塩化物量は異なる。しかしながら，既往の研究²¹⁾によれば，可溶性塩化物イオン濃度と細孔溶液から抽出した自由塩化物イオン濃度には比例関係があることが分かっているため，濃度分布から算出される両者の拡散係数は同じ値となる。したがって，拡散係数の算定には，可溶性塩化物を用いてよいと判断した。

b) 水和の影響

最初に，表-3 に示す普通ポルトランドセメント OPC の鉱物種組成割合を用いて，式(12)及び(13)により任意の時間における水和度 F_{avg} を算出し，これと水セメント比(50%)を式(11)に代入して空隙率 θ を算出する。次に，温度 10, 30, 50℃における塩化物イオン基本拡散係数 D_0^{Cl} を式(8)により求める。さらに，この D_0^{Cl} と式(11)で求めた空隙率 θ を式(5)に代入してペーストの有効拡散係数 D_{paste}^{Cl} を算出し，飽和条件であるため，最後に式(5)と骨材などの体積割合を式(14)に代入し，最後に式(16)を用いてコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数 D_{ap}^{Cl} を予測した。

図-7 に試験で得られた拡散係数と予測値を示す。全体的に実測値の方が予測値よりやや大きい値となっているが，材齢の経過に伴う拡散係数の低減傾向

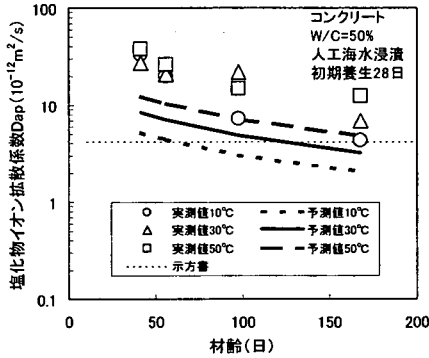
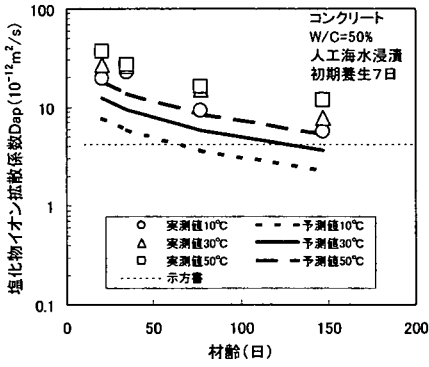


図-7 塩化物イオン拡散係数の経時変化

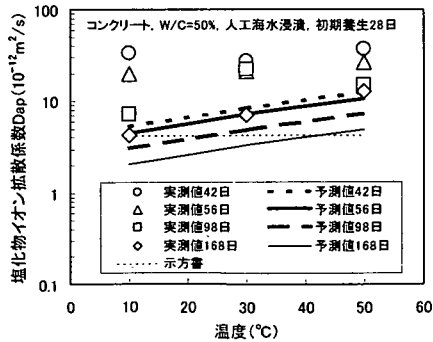
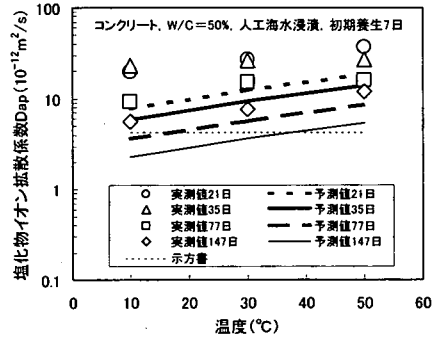


図-8 温度と塩化物イオン拡散係数の関係

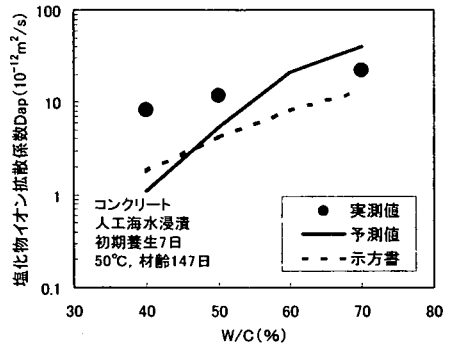


図-9 W/Cと塩化物イオン拡散係数の関係

はよく表現できているものと考えられる。材齢の経過に伴い、拡散係数は初期材齢に比べて $1/2 \sim 1/4$ 程度まで減少することが読み取れるため、拡散係数を評価する際には、対象とする材齢（水和度）が重要であるとともに、より詳細な解析を行う場合には、拡散係数の時間変化を考慮した非定常拡散方程式を解く必要があると考えられた。また、図中には式(1)に示した示方書式による予測値を併記したが、この図から判断すれば、示方書式は温度 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ での、半年以上経過した比較的長期材齢における拡散係数を推定していると考えられる。

c) 温度の影響

図-8 には、図-7 と同じデータを用いて塩化物イオン拡散係数の温度依存性を示した。本予測モデルの温度依存性が妥当であることを示していると考えられる。今回試験を行った $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲では、拡散係数は最大3倍程度影響を受けることが分かった。

d) 水セメント比の影響

図-9 に水セメント比 W/C と塩化物イオン拡散係数の関係を示す。W/C=50%では精度よい予測ができていたものの、W/C が 50% よりも大きい場合は実測より高い値、低い場合は実測よりもやや低い値を予測している。

一方、式(1)の示方書式により求めた拡散係数の W/C 依存性は実測値にほぼ近い傾向を示したが、温度の影響を考慮することができないため、実測値よりも全体的に小さな値となっていると考えられた。

実験では 50°C の環境で水和反応が速く進んでいるのに対して、本研究で用いた水和反応モデルが温度を考慮できるものではなく、養生温度 20°C 程度を対象としていることにより、W/C の大きなものについては実測値と予測値に差が生じた予想されるため、この点については今後さらなる検討が必要であると考える。さらに、W/C の小さいものについて乖離が

表-6 暴露実験に用いた配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					スラブ (cm)	空気量 (%)
		W	C	S	G	Ad.		
55	48	158	287	881	965	C× 0.25%	8.5	5.2
		175	318	847	928		18.5	5.1

密度：C=3.15, S=2.60, G=2.65

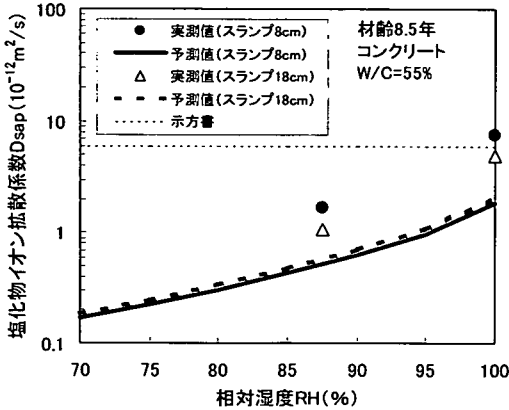


図-10 相対湿度の違いによる拡散係数の変化

生じた理由としては、空隙率の算定式(11)あるいは式(12)に示した水和度の変化が実際と異なる可能性や遷移帯の影響もあると考えられるため、これについても今後の検討課題である。

今回試験を行った W/C=40~70%の範囲において、塩化物イオンの拡散係数は、場合によっては数倍から数十倍程度変化することが分かった。

(2) 相対湿度の影響

太平洋岸の実海洋環境（理科年表を参考に、海中：年間平均海水温 18℃、飽和度 100%と仮定、干満帯：年間平均気温 12.9℃、年間平均相対湿度 86.5%と仮定）に普通ポルトランドセメントを使用した表-6 に示す水セメント比 W/C=55%のコンクリート^{22), 23)}を 8.5 年間暴露した。

ここでは、(1)の実験と同様に、式(11)~(13)を用いて材齢 8.5 年、W/C=55%における空隙率 θ を算出し、これを用いて式(5)~(8)により海中では温度 18℃、干満帯では温度 12.9℃におけるペーストの有効拡散係数 D_{paste}^{Cl} を算出し、相対湿度 RH=100 及び 86.5%における拡散係数 D_s^{Cl} を式(9)と式(10)により算出して、最後に式(9)を式(14)及び(16)に代入してコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数 D_{ap}^{Cl} を予測した。

塩化物イオンの有効拡散係数と本モデルによる予測値を比較して図-10 に示す。なお、供試体付近の湿度に関しては、干満帯の潮汐の影響を考慮して陸上

での年間平均相対湿度 73%と海中での相対湿度 100%の平均値を用いているため、実際には図示した値よりも大きな湿度になっている可能性があるものの、湿度低下に伴う拡散係数の低減効果が実測値をよく表現できているものと思われる。

ただし、不飽和状態における塩化物イオンの移動を予測する場合には、乾燥後に水溶液が作用する際、水溶液の細孔への吸収に伴って物質が進入する移流の影響を考慮する必要がある。すなわち、ここで示した拡散係数以外に、式(3)に示した移流拡散方程式における移流速度 v を定量的に評価し、移流項を併せて濃度変化を計算する必要があると考えられる。

以上(1)、(2)の検討から、図-7 に示すように水和度の違いによって拡散係数は十倍程度変化し、図-8 から通常環境である 0~40℃程度の範囲では数倍程度拡散係数は変化することが分かった。図-9 では、通常使用される水セメントの範囲(40~70%)で、拡散係数は数倍変化し、図-10 から、通常環境である湿度 60~100%の範囲では十倍程度変化することが分かった。したがって、塩化物イオン拡散係数への影響は、大きい順に水和度、湿度、水セメント比、温度となることが分かった。

(3) イオン種の影響

塩化物イオン以外の各種イオンに対する本モデルの適応性を既往の実験結果により検証する。

a) ナトリウムイオン

内川ら^{24), 25)}の研究における普通ポルトランドセメントペーストの NaOH 拡散セル実験に基づく本モデルの推定条件を表-7 に示す。

ここでは、式(11)~(13)を用いて材齢 64 日、W/C=30, 40, 60%における空隙率 θ を算出し、これを用いて式(5)~(8)により温度 20℃におけるペーストの有効拡散係数 D_{paste}^{Na} を算出した。

実験結果と本モデルの推定値を比較して図-11 に示す。図-9 に示した塩化物イオン浸透実験においては水セメント比の変動に対して予測値よりも実測値の方が感度が鈍かったが、本実験では拡散係数に及ぼす W/C の影響が数十倍程度と大きく、予測結果とほぼ対応している。塩化物イオンとナトリウムイオンで差が生じた原因は、セメント硬化体へのイオンの吸着の影響によるものと思われる。一般にセメント硬化体の細孔壁は正電荷により帯電していると言われており、陰イオンである塩化物イオンは吸着されるが、陽イオンであるナトリウムイオンは吸着されない。また、塩化物イオンは前述のように化学的にも吸着するが、ナトリウムイオンはほとんど吸着しない。したがって、この化学的及び電気的吸着効果

表-7 ナトリウムイオン拡散係数推定条件

項目	文献 24, 25
対象イオン	ナトリウムイオン Na^+
種別	ペースト
W/C (%)	30, 40, 60
セメント	OPC
C_3S	不明 (表-3 使用)
C_2S	
C_3A	
C_4AF	
飽和度	1.0
温度 (°C)	20
材齢 (日)	64

表-8 硫酸イオン拡散係数推定条件

項目	文献 26	文献 27
対象イオン	硫酸イオン SO_4^{2-}	
種別	ペースト	コンクリート
W/C (%)	35	55
セメント	SRPC	OPC
C_3S	42.83	不明 (表-3 使用)
C_2S	27.75	
C_3A	2.81	
C_4AF	16.29	
Svol (%)	-	31.7
Gvol (%)	-	37.2
飽和度	1.0	1.0
温度 (°C)	不明 (25 と仮定)	20

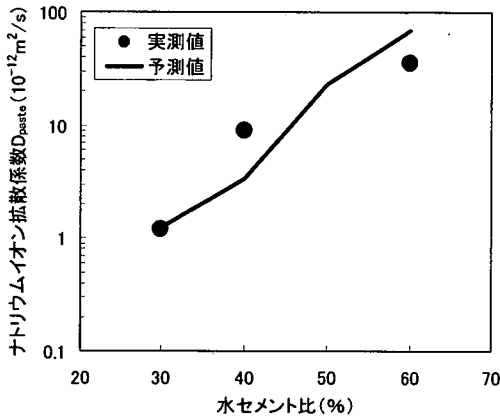


図-11 W/Cとナトリウムイオン拡散係数の関係

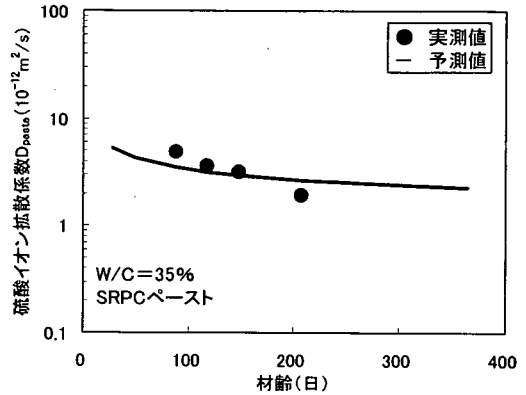


図-12 硫酸イオン拡散係数 (SRPC)

がセメント量やセメントの種類などによって変化するものと考えれば、両者の差を説明できるものと考えられる。

b) 硫酸イオン

既往の文献の硫酸ナトリウム浸漬試験^{26), 27)}から決定した硫酸イオンの拡散係数推定条件を表-8に示す。一部の不明な条件は表のとおり仮定した。ペーストの実験では、W/Cは35%と小さく、耐硫酸塩ポルトランドセメントSRPCを用いており、コンクリートの実験では普通ポルトランドセメントOPCを用いたW/C=55%の標準的な配合である。

ここでは、式(11)~(13)を用いて任意の材齢、W/C=35, 55%における空隙率 θ を算出し、これを用いて式(5)~(8)により温度25あるいは20°Cにおけるペーストの有効拡散係数 $D_{paste}^{SO_4}$ を算出した。さらに文献27に対しては、式(5)を式(14)に代入してコンクリート中の硫酸イオンの有効拡散係数 $D_{eff}^{SO_4}$ を予測した。

硫酸イオンの有効拡散係数の実測値と予測結果を比較して図-12, 13に示す。図-12に示すペーストの実験については、実測と予測がほぼ一致していることが分かる。一方、図-13に示したコンクリートの場

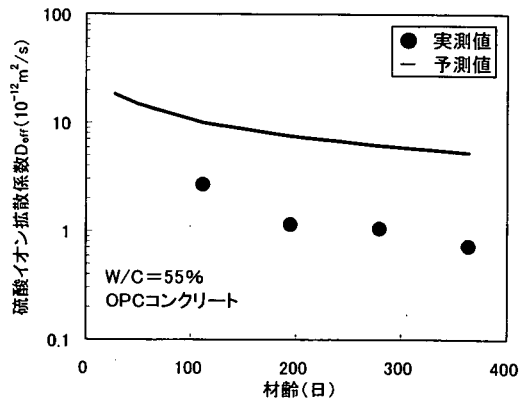


図-13 硫酸イオンの拡散係数 (OPC)

合では、実測結果の初期材齢を内挿した場合、はほぼ妥当なオーダーで予測ができていられるもの、材齢が長くなるにつれて、実測値の方が予測値よりも小さな値を示す傾向にある。これは、図-12に示したペーストでは耐硫酸塩ポルトランドセメントを用いているため C_3A 含有量が少なく、エトリンガイトなどの生成量が少ないのに対し、図-13に示

したコンクリートでは普通ポルトランドセメントを使用しているためエトリンサイトなどが多く生成して一時的に組織が緻密化された結果、長期材齢で拡散係数が低下したものと考えられる。しかしながら、さらなる反応が進んだ場合には、セッコウの生成、膨張破壊などを生じ、見掛け上の拡散係数は増大するものと考えられるので、今後、より長期の検討が必要であるとともに、反応に伴う空隙変化をモデルに取り込む必要があることが示唆された。

以上より、硫酸イオンに対してもある程度予測が可能であることが示されたが、セメントの種類によって式(11)に示した空隙率予測式を変化させるとともに、後述する式(17)のような化学反応に伴う空隙の変化を考慮する、式(3)あるいは式(15)に示す、水和物との化学反応を考慮した反応項を用いたモデルに改良するなどの必要性が認められた。

(4) 溶出による影響

水和反応に伴う空隙率の低下に反して、環境条件によっては空隙率が増加する場合がある。セメント水和物は難溶性ではあるが、可溶性であるため、水和物が水あるいはその他の化学物質による影響で溶解し、溶解物質が拡散によって細孔溶液中を移動して外部に溶出することにより空隙率が増加することが知られている¹⁸⁾。

ここでは、既往の文献²⁰⁾による普通ポルトランドセメントペーストからカルシウムが溶出した試料についてセシウム(Cs⁺)あるいはトリチウム(HTO)の拡散セル実験によって求めた拡散係数と本モデルによる予測値を比較する。推定条件を表-9に示す。

なお、本研究ではカルシウム溶出に対する空隙率の増加を筆者らの研究¹⁸⁾に基づき、式(17)を用いて評価した。

$$\theta = \theta_0 + \alpha \cdot \frac{M_{CH}}{d_{CH}} \cdot (C_{P0} - C_P) \quad (17)$$

ここで、 θ_0 ：ペースト中の初期空隙率(m³/m³)、 M_{CH} ：Ca(OH)₂の分子量(74g/mol)、 d_{CH} ：Ca(OH)₂の密度(2,230g/L)、 C_P ：ペースト中の固相カルシウム濃度(mol/L)、 C_{P0} ：ペースト中の初期固相カルシウム濃度(mol/L)、 α ：カルシウム以外の成分溶出による空隙変化の補正係数(ここでは、1.0とする)を表す。

ここでは、式(11)~(13)を用いて材齢6ヵ月、W/C=37%における初期空隙率 θ_0 を算出し、式(17)に代入する。次にこれを用いて式(5)~(8)により温度25℃におけるペースト中のセシウムの有効拡散係数 D_{paste}^{Cs} を算出した。トリチウムに関しては、水の自己拡散

表-9 溶出による拡散係数変化推定条件

項目	文献 28
対象イオン	セシウムイオン Cs ⁺ , トリチウム HTO
種別	ペースト
W/C (%)	37
セメント	OPC
C ₂ S	不明 (表-3 使用)
C ₃ S	
C ₄ A	
C ₄ AF	
飽和度	1.0
温度 (℃)	不明(25と仮定)
材齢	3~9ヵ月 (6ヵ月と仮定)

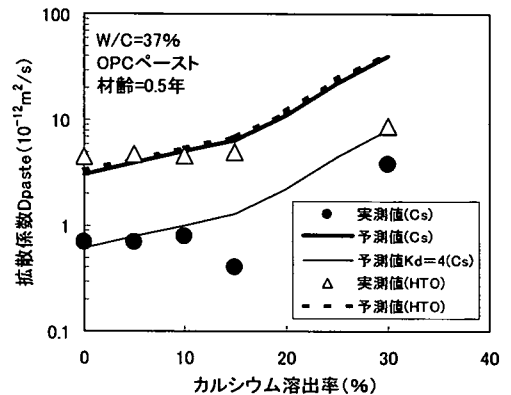


図-14 カルシウム溶出に伴う拡散係数の変化

係数 ($2.14 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, 25℃) を基本拡散係数 D_0 とし、式(5)及び式(17)による空隙率の変化に伴う拡散係数の変化を推定した。

実測結果と予測値を併せて図-14に示す。既往の文献におけるセシウムイオンの拡散係数に比べ、本モデルによる予測値は数倍程度大きな値を示しているものの、カルシウム溶出率に対する拡散係数の増加率は実測値とほぼ同傾向であると判断され、カルシウムの溶出に伴う拡散係数の増加が、空隙率の増加に依存していることが分かった。一方、非吸着性のトリチウムの拡散係数の実測結果に対しては予測値がほぼ一致しており、セシウムなど吸着性のあるイオンについては吸着性を考慮した拡散係数を用いる必要があることが分かった。したがって、式(16)に示した R を分配係数 K_d と読み替えて、 $K_d=4$ とし、セシウムイオンの拡散係数を予測した結果を図-14に併記した。この場合、実測値と予測値がよく一致しており、今後、イオン種による吸着性能などの違いをモデル化すれば、より精度の高い予測が可能になると考えられる。また、カルシウム溶出率が30%と大きくなった場合には、やや予測値が実測値と乖離しているため、この点については、式(17)に示す、

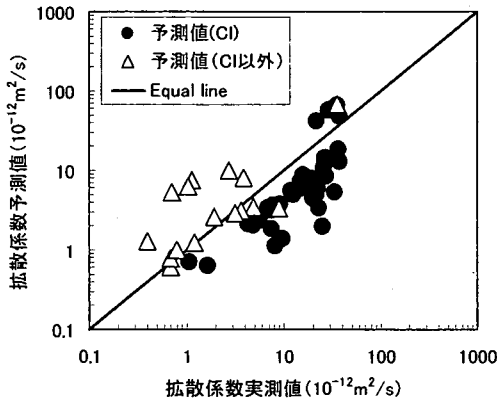


図-15 拡散係数の実測値と予測値の比較

溶出に伴う空隙率変化式，特に係数 α の部分溶出する水和物の密度に応じて変化させる必要があると考えられる。

(5) 総合評価

図-15 に上記(1)～(4)で用いた全ての実測値と予測値をまとめて比較する。図より幅広い拡散係数値においてほぼ両者は一致しており，本モデルの妥当性が確認できる。したがって，セメント系材料自身のイオン移動に関する性能評価を行う場合には，本モデルを用いることは妥当であると考えられる。ただし，塩化物イオンについては，全体的に実測値のほうが予測値よりも大きな値を示す傾向にあるため，今回は無視した Debye-Hückel 理論を用いた濃度補正項を考慮するなど，今後更なる検討が必要であると考えられる。構造物の寿命を評価する場合においては，前述したように，対象とするイオンによって，セメント水和物との化学反応，あるいは物理的・化学的吸着現象を考慮したモデルに改良した拡散係数を用いるとともに，動水勾配や乾湿の影響がある場合には移流項を考慮した移流拡散方程式あるいは見掛けの拡散係数を用いることにより，より精度の高い予測が可能になるものと考えられる。また，今回用いた水和反応モデルでは，温度の影響が考慮できていないため，これについては今後の課題となる。

5. まとめ

本論文では，温度，相対湿度，配合条件及び水和反応を考慮した各種イオンの拡散係数推定モデルを提案した。さらに，塩化物イオン浸透実験及び既往の実験データとを対比した結果，以下の知見を得た。

- (1) 温度依存性，水和に伴う時間依存性の影響について実験値と予測値の良好な相関を得た。
- (2) 水セメント比の影響についてもある程度予測できることが分かったが，イオン種によって影響度が異なったため，さらなる改良が必要である。
- (3) 相対湿度の低下に伴い，塩化物イオン拡散係数は低下し，これをモデル化することができた。
- (4) 水和度，湿度，温度の順で拡散係数に及ぼす影響が大きい。
- (5) ナトリウム，硫酸イオン，セシウムイオンなど各種イオンに対する拡散係数を共通の方法により推定することができた。
- (6) カルシウムの溶出に伴う変質が生じた場合の拡散係数変化が本モデルにより表現できた。

参考文献

- 1) 土木学会：平成11年版コンクリート標準示方書（施工編）－耐久性照査型－，2000。
- 2) 土木学会：2002年制定コンクリート標準示方書（施工編），2002。
- 3) 土木学会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向，コンクリート技術シリーズNo.26，1997.12。
- 4) 土木学会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向（その2），コンクリート技術シリーズNo.40，2000.12。
- 5) Garboćzi, E.J. and Bentz, D.P.: Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, Journal of Materials Science 27, pp.2083-2092, 1992。
- 6) 大即信明，宮里心一，皆川浩，平山周一：コンクリート中のイオン移動に関する理論的計算方法の提案，コンクリート工学論文集，Vol.10, No.2, pp.43-50, 1999。
- 7) 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。
- 8) 日本化学会編：化学便覧 基礎編II，1984。
- 9) 佐伯竜彦，二木央：不飽和モルタル中の塩化物イオンの移動，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18, No.1, pp.963-968, 1996。
- 10) 秋田宏，藤原忠司，尾坂芳夫：乾燥を受けるコンクリート中の水分移動を解析する手法，土木学会論文集，No.490/V-23, pp.101-110, 1994。
- 11) (社)日本コンクリート工学協会：コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会報告書，2000.5。
- 12) 長滝重義監修：コンクリートの長期耐久性 小樽港百年耐久性試験に学ぶ，技報堂出版，1995。
- 13) Powers, T.C.: Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the Fourth International Conference on the Chemistry of

- Cement, U.S. National Bureau of Standards Monograph 43, Vol.2, pp.577-613, 1962.
- 14) Dalziel, J.A. and Gutteridge, W.A.: The influence of pulverized-fuel ash upon the hydration characteristics and certain physical properties of a Portland cement paste, Cement and Concrete Association technical report, No.560, 1986.
 - 15) 荒井康夫著：セメントの材料化学，1991.9.
 - 16) セメント協会：セメントの常識，1991.
 - 17) 久田真，大即信明，Diola, N.B.，桐山和晃：コンクリート中の塩化物イオンの電気泳動に及ぼす骨材の影響，土木学会論文集，No.599/V-40，pp.71-80，1998.
 - 18) 横関康祐，古澤靖彦，渡邊賢三，大門正機，大即信明，久田真：カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの変質に関する実態調査と解析的評価，土木学会論文集，No.697/V-54，pp.51-64，2002.
 - 19) (社)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基準(案)，pp.23-50，1987.
 - 20) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Second edition, Oxford University Press, 1975.
 - 21) 丸屋剛：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構築，東京大学学位論文，1995.
 - 22) 本橋賢一，ミスラスディール，山本明雄，横関康祐，岡田浩司：海洋環境に暴露したコンクリート供試体中への塩化物の浸透－暴露1年の調査結果－，鹿島技術研究所年報，第41号，pp.1-6，1993.
 - 23) Watanabe, K., Nobuta, Y., Yokozeki, K., Tsutsumi, T. and Suzuki, M.: Chloride penetration into concrete specimens exposed in marine environment, Proceedings Third International Conference on Concrete Under Severe Conditions, pp.538-545, 2001.
 - 24) Uchikawa, H., Uchida, S. and Ogawa, K.: Influence of character of blending component on the diffusion of Na and Cl ions in hardened blended cement pastes, 小野田研究報告，第39巻，第1冊，第116号，1987.
 - 25) 内川浩，宇智田俊一郎，小川賢治：スラグ・フライアッシュを含むセメント硬化体中のアルカリイオンの拡散，セメント技術年報，第38号，pp.62-65，1984.
 - 26) Gospondinov, P., Kazandjiev, R. and Mironova, M.: The effect of sulfate ion diffusion on the structure of cement stone, Cement and Concrete Composites 18, pp.401-407, 1997.
 - 27) 柴田浩彦，河村彰男，門倉伸行，木嶋伸行：硫酸イオンのコンクリート内部への拡散についての検討，土木学会第49回年次学術講演会，pp.462-463，1994.
 - 28) Revertegat, E., Richet, C. and Gegout, P.: Effect of pH on the durability of cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.259-272, 1992.

(2002. 3. 26 受付)

MODELING OF ION DIFFUSION COEFFICIENTS IN CONCRETE CONSIDERING WITH HYDRATION AND TEMPERATURE EFFECTS

Kosuke YOKOZEKI, Kenzo WATANABE, Daisuke HAYASHI,
Noboru SAKATA and Nobuaki OTSUKI

This paper has been conducted to develop a model to estimate ion diffusion coefficients in cementitious materials. The model is considered with temperature, humidity, hydration as a change of porosity, mixture proportions, kind of target ions, an electrochemical theory and so on. From the comparison of the estimated values and experimental values from immersing tests, exposure tests and diffusion cell tests, it was concluded that the diffusion coefficient from the developed model are equivalent to those from experiments. And it was found that the effect on the diffusion coefficients is larger in order of the effect of time dependence by hydration, water saturation, and temperature.