

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

丸屋 剛*・SOMNUK T.**・松岡康訓***

本論文で筆者らは、コンクリート中の塩分の移動を解析する手法を考案した。本手法では、コンクリート中の全塩分を固定塩分と自由塩分に分類し、固定塩分量を全塩分量の関数とした。また、自由塩分のみが濃度勾配で移動するとし、炭酸化による塩分の濃縮現象を解析するために乾燥による水分量の変化および固定塩分の分解を考慮し、乾湿繰り返しによる表面付近での塩分の増加現象もモデル化した。さらに、各種の実験結果の解析に本手法を適用し、その有効性を検証した。

Keywords : simulation, chloride movement, free chloride, fixed chloride, carbonation.

1. ま え が き

鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化はコンクリート中の鋼材の腐食に起因することから、腐食因子として重要な塩化物イオンの挙動を解明する必要がある。

コンクリート中の塩分の移動現象の解析では、コンクリート中の塩分は塩化物イオンとして細孔などに存在する未水和水を濃度拡散により移動する、という考え方を基本としている。このことから、外部からコンクリート中に塩化物イオンが浸透する現象はフィックの法則で知られる拡散方程式を適用して解析することが一般的である。拡散方程式の適用には、境界条件を一定値とした解を用いる方法¹⁾、境界条件を時間の関数とした解を用いる方法^{2)~4)}、境界条件を時間の関数として差分法により計算する方法⁵⁾等があり、解析に用いる塩分量の測定方法には、JCIの方法にあるように粉碎試料から硝酸や温水で塩分を抽出する全塩分量、可溶性塩分量の測定方法⁶⁾、細孔溶液中の塩化物イオン濃度を測定する方法⁷⁾、蛍光 X 線分析による方法⁸⁾などがある。

しかし、上記のような拡散方程式の適用方法には以下に示すような問題点がある。固相にフリーデル氏塩などとして固定している塩分と液相に塩化物イオンとして遊離している塩分の平衡状態を考慮して拡散方程式を解くことが困難であること、環境により境界条件の設定を変化させる必要があるが、複雑な境界条件では拡散方程式を解くことが不可能であること、乾燥によるコンクリート中の含水率の変化にともなう塩化物イオン濃度の変化

を考慮できないことなどである。一方、塩分量の測定方法には以下に示すような問題点がある。すなわち、含水量の少ない試料からは細孔溶液が抽出できず、液相の塩化物イオン濃度を直接測定できないこと、可溶性塩分を拡散移動する塩化物イオンとして解析することが多いが、塩化物イオン濃度と可溶性塩分量との関係が明らかではないことなどである。

また近年小林らは、炭酸化によるフリーデル氏塩の分解、遊離した塩化物イオンの移動、移動する部分での塩分の濃縮現象があることを指摘している⁹⁾。

本研究では、以上のような解析手法や塩分量測定上の問題点を解決し、最新の研究成果を考慮したコンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析を可能にするため、新しい解析手法を考案した。解析手法の概要は以下のとおりである。塩化物イオンの移動には濃度勾配による塩分拡散モデルを、水分の移動には水蒸気の圧力勾配、つまり相対湿度の勾配による水分拡散モデルを用いる。塩化物イオン濃度は、塩化物イオン量と相対含水率から求まる未水和水量により算出する。固相と液相における塩分の平衡関係は、固相の塩分量を全塩分量の関数として算定した実験式を用いる。さらに、炭酸化により固相の塩分が液相に溶出する現象は、その分解率を細孔中の相対湿度の関数としてモデル化する。また、乾湿繰り返しによるコンクリート表面付近での塩分量および水分量の変化もモデル化した。なお、可溶性塩分量を移動する塩化物イオン量に換算するために、これらの関係から求めた実験式を用い、解析可能な試料の範囲を拡張した。

次に、上記のような解析手法の有効性を検証するために、あらかじめ塩分を含む供試体から塩化物イオンが純水中に溶出する現象、炭酸化により塩化物イオンが濃縮する現象および外部から塩化物イオンが供試体中に浸透する現象を実験的に明らかにし、これらの現象の解析に以上の手法を適用した。また、塩化物イオンの浸透、炭

*正会員 大成建設(株)技術研究所 土木構造・水理研究グループ

(〒245 横浜市戸塚区名瀬町 344-1)

**正会員 工博 大成建設(株)技術研究所 土木構造・水理研究グループ

***正会員 工博 大成建設(株)技術研究所 土木構造・水理研究グループチームリーダー

酸化、降雨などが複合している複雑な環境、および海水飛沫の影響を受ける乾湿繰り返し環境における塩化物イオンの移動傾向の解析に本手法を適用し、種々の環境における適用性を検討した。さらに、海岸から約500mの位置にある構造物から得られた全塩分量の解析にも本手法を適用し、実環境における適用の妥当性を検討した。

2. 解析手法

(1) 塩化物イオンの拡散移動 (塩分拡散モデル)

塩化物イオンの移動には、塩化物イオンが濃度拡散により移動すると考える塩分拡散モデルを適用し、解析ではフィックの法則で知られる式(1)に示す拡散方程式を用いる。

$$F_c(x, t) = -D_c \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 F_c : Cl⁻イオンの拡散流束 (mol/cm²/day)
 D_c : Cl⁻イオンの見掛けの拡散係数 (cm²/day)
 C : Cl⁻イオン濃度 (mol/cc)
 x : 開放面からの距離 (cm)
 t : 時間 (day)

(2) 水分の拡散移動 (水分拡散モデル)

水分の移動には、細孔中の水蒸気の圧力勾配により、つまり相対湿度の勾配により水蒸気が移動すると考える水分拡散モデルを適用し、塩化物イオンの拡散移動と同様に式(2)に示す拡散方程式を用いる。また拡散係数は細孔中の相対湿度に依存するとして解析する¹⁰⁾。

$$F_H(x, t) = -D_H \frac{\partial RH_C(x, t)}{\partial x} \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 F_H : 水蒸気の拡散流束 (cm/day)
 D_H : 水蒸気の見掛けの拡散係数 (cm²/day)
 RH_C : コンクリート中の相対湿度 (%)
 x : 開放面からの距離 (cm)
 t : 時間 (day)

(3) 塩分の分類概念 (塩分分類モデル)

コンクリート中の全塩分は、液相中の塩化物イオン、フリーデル氏塩などの固相中の塩分、また、その中間と考えられる吸着塩分等¹¹⁾に分類することができる。以下、これらの塩分を自由塩分、固定塩分および吸着塩分とし、自由塩分のみが液相にあり拡散移動するものとする。また、解析では吸着塩分も固定塩分に含まれるとする。したがって、自由塩分量の定量化が必要となる。

本解析では、拡散移動した自由塩分は、移動と同時にある平衡状態で固相と液相に分配されると仮定することにより、全塩分が固相に分配される比率を固定化係数(α_{fixed})とし、固定化係数と全塩分量の関係を示した式(3)および式(4)から自由塩分量を算出する。

$$C_{fixed} = \alpha_{fixed} \cdot C_{tot} \dots \dots \dots (3)$$

$$C_{free} = C_{tot} - C_{fixed} \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 C_{fixed} : 固定塩分量 (wt% of cement)
 α_{fixed} : 固定化係数
 C_{tot} : 全塩分量 (wt% of cement)
 C_{free} : 自由塩分量 (wt% of cement)

(4) 自由塩分量の算出 (塩分量換算モデル)

細孔における液相を拡散移動するのは自由塩分であり、JCI(案)などの方法で求める可溶性塩分ではない。しかし、養生条件、供用環境条件、試料量によっては所定量の細孔溶液を採取できないことから、自由塩分量の塩化物イオン濃度としての測定が困難であり、可溶性塩分量で解析せざるを得ないことが多い。

本解析では、式(5)に示すように自由塩分量と可溶性塩分量の関係性を求め、可溶性塩分量を自由塩分量に換算することにより、解析可能な範囲を拡張した。

$$C_{free} = F(C_{sol}) \dots \dots \dots (5)$$

ここに、 C_{free} : 自由塩分量 (wt% of cement)
 C_{sol} : 可溶性塩分量 (wt% of cement)
 F : C_{sol} を C_{free} に変換する関数

なお、可溶性塩分量、全塩分量に関しては、配合におけるセメント重量に対するコンクリート重量あるいはモルタル重量の比率を掛けることにより、セメント重量比に換算する。自由塩分量に関しては、塩化物イオン濃度と炭酸化濃縮実験の密封養生供試体から求まる含水率より塩素量を算出し、セメント重量比に換算する。

(5) 炭酸化による固定塩分の分解 (炭酸化モデル)

炭酸化による固定塩分の分解で、拡散移動する自由塩分量が増加することから、固定塩分の分解に及ぼす炭酸化の影響をモデル化する必要がある。

コンクリートの炭酸化に影響を及ぼす内部要因としては、細孔中の二酸化炭素濃度、温度、相対湿度、飽水状態、炭酸化に関係する化学反応速度などが考えられる。また既往の研究によると、コンクリートの炭酸化深さあるいは炭酸化速度は環境の相対湿度が50%RH程度で最大となり、それ以外では小さくなる傾向があり、100%RHではほとんど0となる^{10),12)}。これらから、本解析では炭酸化に影響を及ぼす要因として細孔中の相対湿度のみを考慮することとし、固定塩分の分解に及ぼす相対湿度の影響をFig.1に示す関数で仮定した。ここで、炭酸化の影響を示す指標を炭酸化係数(β_c)とし、固定塩分の分解の比率を示すこととする。炭酸化係数を用いることにより、炭酸化部分での全塩分量(C_{tot}')と自由塩分量(C_{free}')は式(6)および式(7)に示すようになる。

$$C_{tot}' = (1 - \beta_c) \cdot C_{tot} \dots \dots \dots (6)$$

$$C_{free}' = C_{free} + \beta_c \cdot C_{tot} \dots \dots \dots (7)$$

また、佐伯らの研究を参考にして定めたFig.2に示す相対湿度と相対含水率の関係¹⁰⁾を用いることにより、

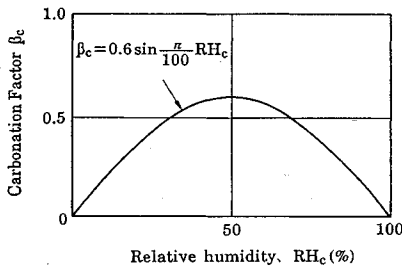


Fig. 1 Relationship between relative humidity and carbonation factor

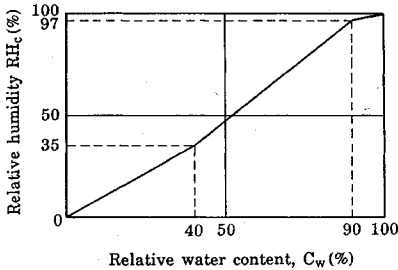


Fig. 2 Relationship between relative water content and relative humidity in concrete

相対含水率が固定塩分の分解に及ぼす影響を考慮した解析が可能である。なお、相対含水率は飽水状態の含水率に対する比率とする。

(6) 乾湿繰り返しの影響 (乾湿繰り返しモデル)

飛沫帯などの乾湿繰り返し環境では、乾燥状態が湿潤状態に移行するとき、コンクリート中の乾燥部分が瞬間的に環境の塩化物イオン濃度の塩水で飽水状態になると仮定する。つまり、水分に関しては相対含水率が瞬間的に1になるとし、塩分に関しては浸透する水分中の自由塩分量と浸潤直前の自由塩分量の和を湿潤直後の自由塩分量とする。

(7) 解析方法

上述した各モデルを考慮して考案したコンクリート中における塩化物イオンの移動に関する解析のフローを Fig. 3 に示す。

初期条件を、塩分に関しては全塩分量として、水分に関しては相対含水率として設定する。水分の境界条件は相対湿度で設定する。塩化物イオンおよび水分の拡散係数を設定し、拡散移動する自由塩分量を算出するために塩分量換算モデル、炭酸化モデルを適用する。

塩分の境界条件の設定は、環境条件により大きく相違する。環境が水中のときは自由塩分濃度で設定し、大気中のときは飛来塩分の影響を考慮するため、塩化物イオンの拡散流束を一定と仮定する。飛来塩分の影響がない場合、環境とコンクリート表層部に自由塩分の移動がないことを考慮するため、環境とコンクリート表層部の自

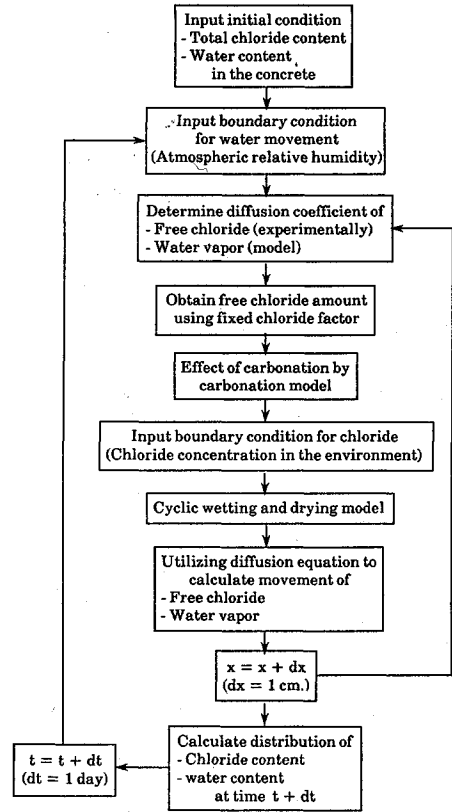


Fig. 3 Flow chart demonstrating calculation process

由塩分量を同一とする。

乾湿繰り返しでは、乾燥過程および湿潤過程でそれぞれ上記の境界条件を用い、乾燥から湿潤に移行する瞬間に乾湿繰り返しモデルを適用する。

さらに、自由塩分量と水分量から各エレメントの自由塩分濃度を算出し、これに塩分拡散モデルを適用して各エレメント間の自由塩分の拡散流束を計算する。水分量も同様に、各エレメント間の相対湿度の拡散流束を算出する。このようにして算出した各拡散流束から、次の時間ステップの全塩分量および水分量を計算する。

3. 実験概要

(1) 材料および配合

結合材には普通ポルトランドセメントを (試験成績表を Table 1 に示す)、骨材には豊浦産の標準砂を、練りませ水には脱イオン水を使用した。塩化物イオンは JIS 特級の塩化ナトリウムを所定量、練りませ水に溶かして添加した。配合は W/C=50%, S/C=2 とし、モルタル供試体を作製した。テーブルフローは塩化物イオン添加有無によりそれぞれ、210 mm, 175 mm 程度、空気量は約 7% であった。

Table 1 Properties of cement used in the study

		Chemical composition (%)														
ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	S	Total	R ₂ O	
1.8	0.8	20.5	5.0	3.0	63.4	2.0	2.0	0.3	0.4	0.35	0.19	0.21	0.0	100	0.56	
Specific gravity				3.14			Specific surface area (cm ² /g)						3290			

(2) 供試体の作製

モルタル供試体の練りませは、JIS R 5201 セメントの物理試験方法に準拠した。モールドには内径がφ51 mm、高さが100 mmの底板付きの塩ビ管を使用し2層に分けて充填した。打込み面のみを開放面とし、モールドをそのまま供試体側面のシール材として使用するために、開放面における供試体とモールドの境界部分をゴム系の接着剤でシールした。シールしろは供試体側で2 mmとした。

なお、以下に述べる塩分浸透実験では40×40×160 mmの供試体を作製し、40×40 mmの1面のみを開放面として、他の5面はエポキシ樹脂によりコーティングした。

(3) 供試体の養生

試験開始までの供試体からの水分の蒸発、塩分の溶出を防止し、供試体内部の化学組成を安定させるため、開放面を樹脂系のシートで覆い、20°C、100% RHの環境で所定材令まで養生した。以下、これを完全密封養生とする。

(4) 塩分浸透実験

本実験は、塩化物イオンが外部からコンクリート中に浸透するとき、表層部分の自由塩分濃度が浸漬液の濃度以上になる現象を実験的に明らかにするために行った。

実験では、完全密封養生28日後、供試体を塩素量で5.00%（塩化ナトリウム量で8.24%）の食塩水に完全に浸漬し、JCIの方法により全塩分量と可溶性塩分量の開放面からの分布を求めた。開放面からの塩分量測定間隔は30 mmまでを5 mm間隔とし、40 mmまでを10 mm間隔とした。塩分量の測定材令は食塩水浸漬後、14日、28日、98日、168日とした。

(5) 塩分溶出実験

コンクリート中の自由塩分の拡散係数を求める方法には、濃度分布法、拡散セル法、電気伝導度法がある¹³⁾。本実験は、この内の濃度分布法により、自由塩分の拡散係数を求めるために行った。まえがきでも述べたように濃度分布法は外部から塩化物イオンが浸透する場合に用いられているが、本研究では、あらかじめ塩分を含む供試体から塩化物イオンが外部に溶出する条件で得られた塩分量分布から拡散係数を求めた。このようにした理由は、外部から自由塩分が浸透する条件で見られる浸透面付近の自由塩分濃度の濃縮現象をモデル化できていない

からである。

実験では、塩素量で5.00%（塩化ナトリウム量で8.24%）の練りませ水を使用して供試体を作製し、28日間完全密封養生を行った。その後、所定の材令まで十分な量の20°Cの脱イオン水中に浸漬した。浸漬後材令14日、28日、98日における開放面からの塩分量の分布を、JCIの方法による全塩分量、可溶性塩分量として、また細孔溶液中の自由塩分濃度を電位差滴定装置で測定した。JCIの方法による塩分量の測定は、開放面から30 mmまでは5 mm間隔で、30 mmから50 mmまでは10 mm間隔で行った。細孔溶液の抽出は、開放面から50 mmまで10 mm間隔で行った。いずれも、供試体の切断には乾式のダイヤモンドカッターを使用し、細孔溶液の抽出には開放面から同じ位置のスライス片10枚を用いた。なお、乾式のダイヤモンドカッターによる切断では、試料からの水分の蒸発はほとんどないことを確認した。

(6) 炭酸化濃縮実験

本実験は、あらかじめ塩分を含む供試体において、炭酸化により塩分量の分布が変化することを実験的に明らかにし、炭酸化が固定塩分の分解に及ぼす影響をモデル化するために行った。

実験では、塩化ナトリウム量で3.00%（塩素量で1.82%）の練りませ水を使用して供試体を作製し、28日間完全密封養生を行った。その後、20°C、60% RH、0.06% CO₂の環境および20°C、60% RH、10% CO₂の環境に曝露した。また、引き続き完全密封養生も行った。各養生後材令49日、98日、189日で、開放面からの塩分量の分布を、JCIの方法による全塩分量、可溶性塩分量として、また、未水と水量の分布を、105°Cでの乾燥による重量減少量と乾燥後の試料との重量比である含水率として求めた。いずれも、開放面から50 mmまで10 mm間隔で測定した。なお、20°C、60% RH、10% CO₂の環境設定には、中性化・劣化促進試験装置を用いた。

4. 実験結果に対する解析手法の適用

(1) 塩分量換算モデルの検討

塩分溶出実験より得られた可溶性塩分量、細孔溶液中の自由塩分濃度および飽和食塩水に浸漬した供試体より得られた各塩分量から、可溶性塩分量と自由塩分量の関

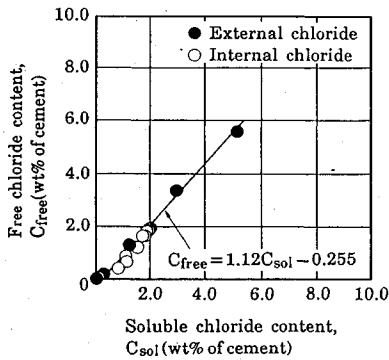


Fig. 4 Relationship between soluble chloride content and free chloride content

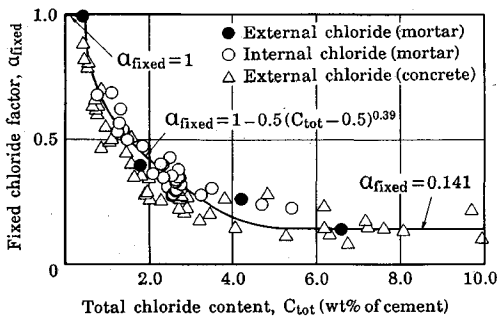


Fig. 5 Relationship between total chloride content and fixed chloride factor

係は Fig. 4 に示すようになる。また、可溶性塩分量と自由塩分量の関係を直線で近似すると式 (8) のようになり、長瀧らの実験結果¹⁴⁾とは傾きが異なる。

$$C_{free} = 1.12 \cdot C_{sol} - 0.255 \dots \dots \dots (8)$$

これから、可溶性塩分を拡散移動する自由塩分とすることは、塩分量が小さい場合、自由塩分量を過大に評価し、大きい場合、過小に評価すること、また、普通ポルトランドセメント以外では吸着塩分量や式 (8) の傾きが異なることが考えられることから、可溶性塩分量を解析に用いることは適当ではないと考えられる。

また、外挿値に相当する横軸の切片は、細孔溶液中には自由塩分が存在しないのにもかかわらず可溶性塩分として測定される塩分量である。これは、塩分類モデルの吸着塩分に相当すると考えられる。したがって、式 (8) で自由塩分量 $C_{free} = 0$ としたときの可溶性塩分量 $C_{sol} = 0.228$ までは $C_{free} = 0$ として解析する。

(2) 塩分類モデルの検討

塩分溶出実験、炭酸化濃縮実験、塩分浸透実験から得られた全塩分量および可溶性塩分量を用いて、塩分類モデルの検討を行った。Fig. 5 には固定化係数と全塩分量の関係を示した。図には、既往のコンクリート中への塩分浸透実験から得られた解析値も示してあるが、これらはすべてセメントに普通ポルトランドセメントのみを

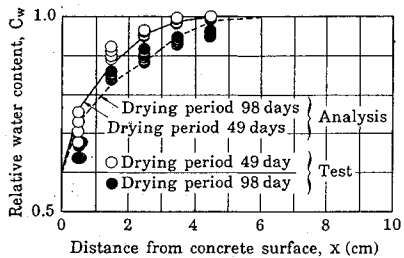


Fig. 6 Test and analytical results of relative water content distribution (Data from authors)

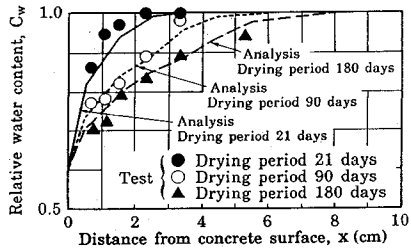


Fig. 7 Test and analytical results of relative water content distribution (Data from Parrott)

使用している。このように全塩分量をセメントの重量比とすることにより、モルタル、コンクリートにかかわりなく同一の関数となる。なお、固定化係数は、式 (8) により可溶性塩分量を自由塩分量に換算し、(全塩分量 - 自由塩分量) / 全塩分量として求めた。この図から、全塩分量と固定化係数の関係は式 (9) に示すようになる。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{fixed} &= 1 & C_{tot} &\leq 0.5 \\ \alpha_{fixed} &= 1 - 0.5 \cdot (C_{tot} - 0.5)^{0.39} & 0.5 &\leq C_{tot} \leq 4.5 \\ \alpha_{fixed} &= 0.141 & 4.5 &\leq C_{tot} \leq 10.0 \end{aligned} \right\} \dots (9)$$

また、塩化物イオンはセメント重量の約 0.4% までフリーデル氏塩として固定されると一般に言われているが、このフリーデル氏塩として固定される量 0.4% と、吸着塩分量 0.2% の和である 0.6% は、Fig. 5 において全塩分量がセメント量の 0.5% 以下では固定化係数が 1 となることとほぼ整合する。また、このことは、全塩分量がセメント量の 0.5% 以下ではすべて固定塩分であり、自由塩分量が存在しないことを示している。

(3) 水分拡散モデルの検討

炭酸化濃縮実験から得られた相対含水率および既往の研究による相対湿度の測定結果¹⁵⁾を用いて、水分拡散モデルの検討を行った。

供試体中の水分の減少に対する拡散モデルの適用に当たっては、佐伯らの研究を参考に、拡散係数をコンクリート中の相対湿度で変化させ、また表層部分と内部でも変

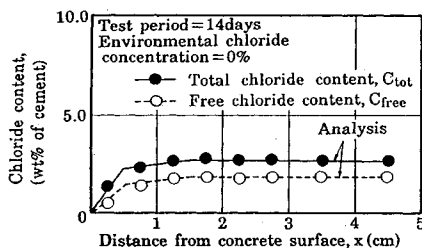


Fig. 8 Test and analytical results of internal chloride series (Test period=14 days)

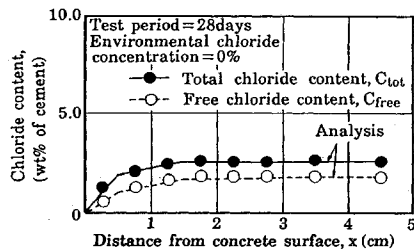


Fig. 9 Test and analytical results of internal chloride series (Test period=28 days)

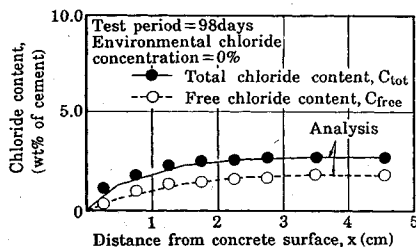


Fig. 10 Test and analytical results of internal chloride series (Test period=98 days)

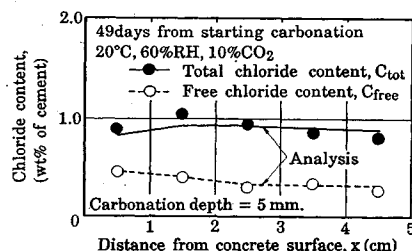


Fig. 11 Chloride condensation by carbonation (result of accelerated carbonation test)

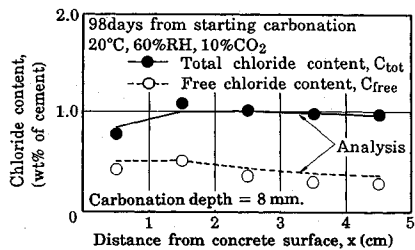


Fig. 12 Chloride condensation by carbonation (result of accelerated carbonation test)

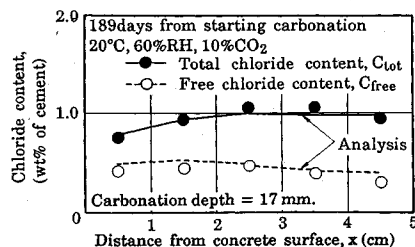


Fig. 13 Chloride condensation by carbonation (result of accelerated carbonation test)

化させた¹⁰⁾。Fig. 6には炭酸化濃縮実験における49日間乾燥後および98日間乾燥後の、また、Fig. 7には既往の研究における21日乾燥後、90日乾燥後および180日乾燥後の供試体中の相対含水率と開放面からの距離の関係および解析値を示した。このように、本研究における実験値および既往の研究結果と解析値はよく一致する。したがって、乾燥による水分の減少に関しては、水分拡散モデルの適用が有効であることが明らかである。

(4) 塩分の拡散移動に対する解析手法の適用

a) 塩分溶出実験への適用

Fig. 8に溶出開始後14日の、Fig. 9に溶出開始後28日の、Fig. 10に溶出開始後98日の全塩分量と自由塩分量の開放面からの分布および解析値を示した。解析では、自由塩分の拡散係数を、開放面から1cmまでの深さで $D_c = 4.20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{day}$ 、それ以外で $D_c = 1.91 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{day}$ とした。このように拡散係数を変化させた理由は、塩化物イオンは供試体内部では細孔の経路で移動するが、供試体表面では移動経路が拘束されず浸漬水中を

拡散すると考えられるからである。

これらの図から明らかなように、表層のみ拡散係数を大きくすることで、実験値と解析値をよく一致させることができる。なお、以下の各実験における解析では、本実験により得られた内部における拡散係数 $D_c = 1.91 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{day}$ を用いることとする。

b) 炭酸化濃縮実験への適用

10% CO₂濃度で炭酸化開始後49日、98日および189日の全塩分量と自由塩分量の開放面からの分布、および塩分溶出実験から得られた供試体内部における拡散係数 $D_c = 1.91 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{day}$ による解析値を、それぞれFig. 11, Fig. 12, およびFig. 13に示す。また、同一材料における0.06% CO₂濃度で炭酸化後の塩分量の開放面からの分布をFig. 14, Fig. 15およびFig. 16に示す。

Fig. 11, Fig. 12から明らかなように、炭酸化開始後49日、98日で開放面から1~2cmにおいて全塩分量の濃縮現象がみられる。Fig. 14, Fig. 15の二酸化炭素濃度が低い場合には全塩分量の濃縮現象が見られないこと

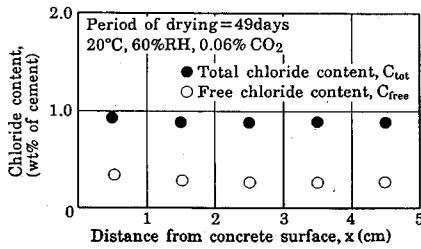


Fig. 14 Results of carbonated specimen (Normal CO₂ level)

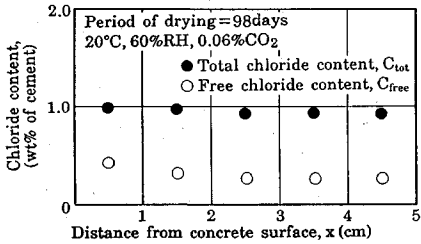


Fig. 15 Results of carbonated specimen (Normal CO₂ level)

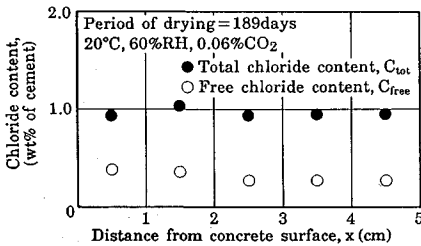


Fig. 16 Results of carbonated specimen (Normal CO₂ level)

を考慮すると、この濃縮は炭酸化によるものと考えられる。また、Fig. 13 から明らかなように、この傾向は炭酸化開始後 189 日後では、開放面から 3~4 cm の内部にまで及んでいる。Fig. 16 で開放面から 1~2 cm において全塩分量の濃縮現象が多少見られるが、二酸化炭素濃度が低い場合でも乾燥開始後長期になれば濃縮が起ることを示している。

さらに、Fig. 11 ~ Fig. 13 から全塩分量と自由塩分量の差である固定塩分量は表層部分で低下する傾向にあり、炭酸化により固定塩分が分解していることを示している。

これらの図から、解析値は実験値とよく一致しており、炭酸化による全塩分の濃縮現象に対する解析に、本解析手法が有効であることが明らかとなった。

(5) 塩分浸透実験結果の考察

浸漬後材令 14 日、28 日、98 日、168 日の全塩分および自由塩分量の開放面からの分布を、それぞれ Fig. 17 および Fig. 18 に示す。Fig. 18 の自由塩分量 1.68 (wt%)

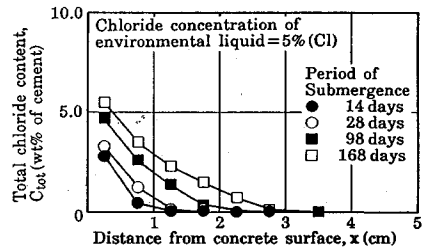


Fig. 17 Test results of external chloride series (Total chloride content)

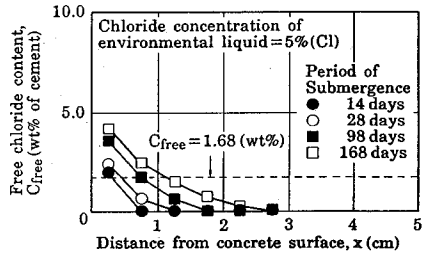


Fig. 18 Test results of external chloride series (Total chloride content)

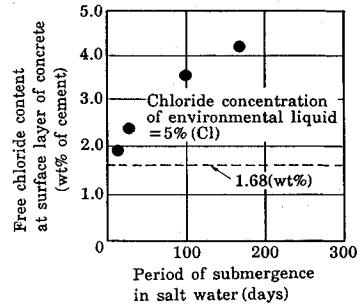


Fig. 19 Variation with time of free chloride content at surface layer (5 mm from surface) of concrete

に相当する破線は、未水和水 (105°C で乾燥する水分) が浸漬液の塩分濃度であるとしてセメントの重量比に換算したものである。

Fig. 18 から明らかなように、開放面から 0~0.5 cm の自由塩分量は浸漬後材令 28 日で 1.68 (wt%) に達している。さらに、浸漬後材令 168 日では、開放面から 0~0.5 cm の自由塩分量は浸漬液の 2 倍以上にまで濃縮している。Fig. 19 には開放面から 0~0.5 cm の自由塩分量の経時変化を示したが、これからも表層部分における自由塩分の濃縮現象が明らかである。長瀧らの研究では、塩水に浸漬した円盤状のペースト供試体の細孔溶液における自由塩分濃度は、浸漬後 91 日で浸漬液の自由塩分濃度のほぼ 2 倍で、さら増加する傾向にあり、塩分の濃縮現象のあることが示されている¹⁴⁾。したがって、浸漬液と供試体の境界における自由塩分の移動機構は、塩分拡散モデルの適用が可能な供試体内部とは異なり、

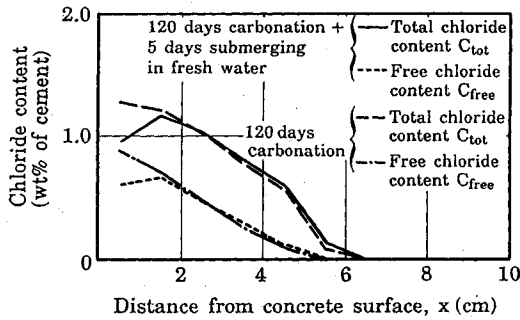


Fig.20 Simulated results of concrete in marine atmospheric environment

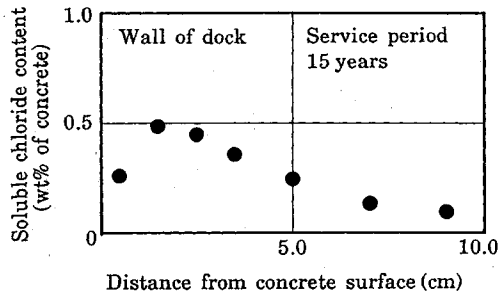


Fig.21 An example of soluble chloride distribution of real structure in marine atmospheric environment

濃度勾配のみにより浸透するのではなく、他の機構にもよると考えられる。

5. 環境条件を変化させた計算例

(1) 海上大気中

ここでは、海岸部や海上にあり、飛来塩分の影響を受ける構造物、たとえば栈橋におけるスラブの上面部分を想定する。また、コンクリート中には初期に塩分が含まれていないものとする。

このような構造物の塩分量は、コンクリート表層から少し内部で最大となり、その位置から内部に向かい塩分量が減少し、表面部分においても塩分量が小さくなる傾向がある。この理由としては、降雨などの影響で表層部分の塩分が洗い出されるとするのが一般的であるが、炭酸化により固定塩分が分解することも影響すると考えられる。本計算例では、炭酸化の影響には炭酸化モデルを適用し、降雨時は塩分の境界条件を0として自由塩分が溶出する条件で塩分量の分布を計算した。

Fig.20に計算結果を示す。これより、飛来塩分と炭酸化の影響のみを考慮する場合と、飛来塩分、炭酸化、降雨の影響も考慮する場合を比較すると、後者では、全塩分量、自由塩分量ともに表面から1~2 cmの位置で最大となる傾向が顕著である。Fig.21は、飛来塩分、炭酸化、降雨の影響を受ける造船ドック渠壁から採取し

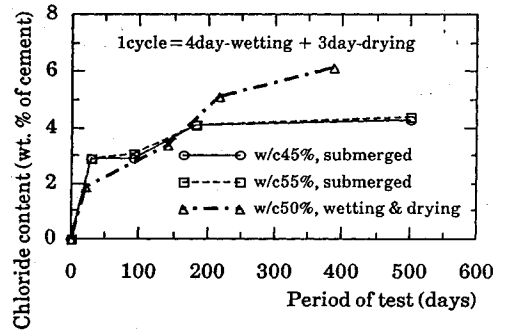


Fig.22 Test results of chloride content at surface layer (10 mm from concrete surface)

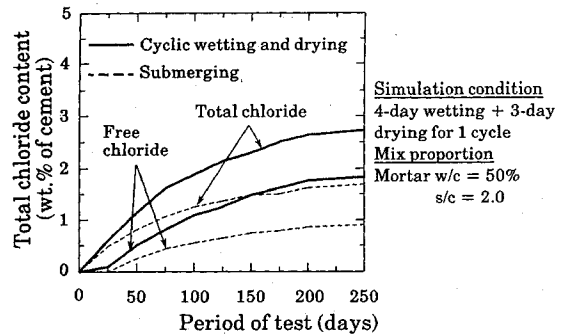


Fig.23 Variation with time of total and free chloride contents at surface layer (10 mm from surface)

た試料の可溶性塩分量の分布を示したものであるが、コンクリート表面から1~2 cmの位置で可溶性塩分量が最大となっている。これらの結果を比較すると、海上大気中のような飛来塩分の影響を受ける環境では、炭酸化および降雨による洗い出しの影響も複合していると考えられる。

(2) 飛沫帯

ここでは、海岸部にあり、飛沫の影響を受ける構造物、例えば栈橋におけるスラブの下面や、乾湿繰り返し実験などを想定する。また、コンクリート中には初期に塩分が含まれていないものと仮定する。梶田らの乾湿繰り返し実験では、コンクリート表層部分の塩分量が塩水浸漬のみの場合に比較して大きくなる傾向の結果が得られている³⁾。これは、乾湿の繰り返しで、乾燥から湿潤に移行するときに乾燥部分が環境の塩分濃度の塩水で飽水状態になることが理由として考えられる。

Fig.22には、梶田らの実験結果である表面部分の全塩分量の経時変化³⁾を、セメント重量比で換算して示す。また、Fig.23には、本解析手法により計算した、コンクリート表面から1~2 cmの位置における塩分量の経時変化を示す。これらより、乾湿繰り返しでは浸漬のみよりも表層付近の塩分量が大きくなる事が明らかである。したがって、表層部分における塩分の濃縮現象には、

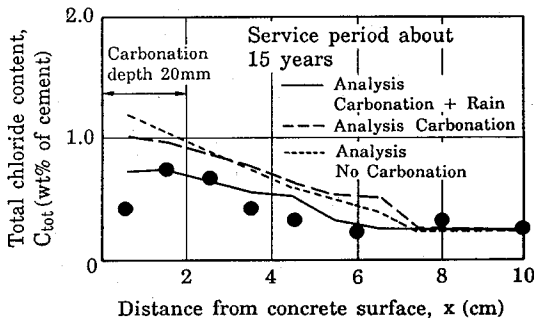


Fig.24 Test and analytical results of real structure

乾湿の繰り返しが大きく影響しているものと考えられる。なお、浸漬における表面濃縮に関しては、濃縮がないとして解析した。

6. 実構造物への解析手法の適用

海岸より約 500 m の距離にあり、海砂などの使用によりコンクリート中にあらかじめ塩分が混入したと想定される構造物の全塩分量を Fig.24 に示す。なお、試料を採取した位置は、通常降雨などの影響を受けず大気中であるが、台風などでは降雨の影響を受けコンクリート表面が湿潤状態になると考えられる。

Fig.24 の全塩分量の分布では、コンクリート表面から 1~2 cm の部分での塩分量が最大で、内奥部の塩分量の 3 倍近い値であることが特徴である。内奥部の塩分量はあらかじめ混入した塩分量であると考えられ、塩分の分布形状からコンクリート内部全体の塩分量が内奥部の塩分量よりも増加していることから、塩分は外部からも浸透したと考えられる。また、炭酸化深さは 20 mm であり、本構造物の供用年数が約 15 年であることを考慮すると、炭酸化が速い構造物である。炭酸化の進行は Fig.1 から、コンクリート中の相対湿度によりモデル化した。

Fig.24 に示す全塩分量の分布に本研究で提案した解析手法を適用することとした。塩分の初期条件は内奥部の全塩分量で、水分の初期条件は相対湿度 100% RH で設定した。また、塩分の境界条件は、降雨の影響を考慮しない場合は拡散流束を一定として、考慮する場合は境界の自由塩分濃度を 0 として外部に溶出するとした。水分の境界条件は、降雨の影響を考慮しない場合は構造物のある地域の月別年平均相対湿度⁽⁶⁾、考慮する場合は境界の相対湿度を 100% RH とした。降雨を考慮した時期は夏季の 3 箇月間とした。

以上のような解析条件により、炭酸化および降雨の影響がいずれもある場合、炭酸化の影響はあるが降雨の影響がない場合、炭酸化および降雨の影響がいずれもない場合の 3 種類の環境条件について検討した。Fig.24 か

ら明らかのように、炭酸化および降雨の影響をいずれも考慮した解析値が実構造物の全塩分量に最も近い。この解析結果より、本解析手法のように種々の環境条件をシミュレートできることが解析手法に必要であること、したがって、それらが可能である本解析手法が実構造物への適用に有効であることが明らかとなった。

7. 結 論

本研究では、コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する新しい解析手法を考案し、各種の実験および実構造物における塩分の移動の解析に適用して、解析手法の有効性を明らかにした。得られた結論は以下の通りである。

(1) コンクリート中の全塩分は、液相では自由塩分として、固相ではフリーデル氏塩や吸着塩分などの固定塩分として存在し、自由塩分と固定塩分は平衡関係にあると考えられる。この関係は、以下に示す塩分分類モデルで定量化した。それは、固定塩分量の全塩分量に対する比率を固定化係数とし、固定化係数を全塩分量の関数としたものである。なお、塩分量はセメント重量に対する比率とする。

(2) コンクリート中を移動する塩分は液相の自由塩分であることから、塩分拡散モデルには液相の自由塩分濃度を用いなければならない。したがって、JCI の方法による可溶性塩分量は、本研究で明らかにした塩分量換算モデルにより自由塩分量に換算した。

(3) コンクリート中の水分の移動現象は、細孔中の水蒸気の圧力勾配、すなわち相対湿度の勾配による水分拡散モデルで解析した。また、コンクリート中の相対湿度と相対含水率の関係から水分量が求まることにより、コンクリートが乾燥状態にある場合でも自由塩分量から自由塩分濃度を算出でき、塩分拡散モデルを適用することが可能となる。

(4) フリーデル氏塩などの固定塩分は、炭酸化により液相の pH が低下すると分解する傾向にあることから、炭酸化した部分では拡散移動する自由塩分濃度が増加する。本研究ではこの現象を解析するため、炭酸化による固定塩分の分解率をコンクリート中の相対湿度の関数とした炭酸化モデルを用いた。

(5) 以上の塩分量換算モデル、塩分分類モデルおよび炭酸化モデルを用いた解析手法を、あらかじめ練りませ水に塩分を添加した供試体からの塩分溶出現象の解析に適用した。この解析から算出される自由塩分の拡散係数は、塩分の浸透から求めた拡散係数と異なり、コンクリート表層付近での自由塩分の濃縮に影響されない。

(6) あらかじめ練りませ水に塩分を添加した供試体を 10% の炭酸ガス濃度で促進炭酸化すると、開放面から深さ方向で内部の位置に全塩分が濃縮する現象がみら

れる。相対湿度は同一で、炭酸ガス濃度が室内環境程度の場合、このような炭酸化濃縮現象はほとんどみられない。この塩分の炭酸化濃縮現象は、塩分量換算モデル、塩分分類モデル、炭酸化モデルおよび水分拡散モデル、塩分拡散モデルを用いた解析手法を適用することにより解析することが可能である。

(7) 供試体に外部から塩化物イオンが浸透する場合、浸透面付近の自由塩分濃度は浸漬液の濃度よりも大きくなる。したがって、供試体と浸漬液の境界における自由塩分の移動現象は塩分拡散モデルのみでは解析できない。

(8) 海上大気中にある構造物では、塩分量が表層部分で小さくなる傾向が多く見られる。これらの現象は、炭酸化モデルを用い、降雨による洗い出しを考慮して解析することが可能である。また、乾湿繰り返しのコンクリート表面における自由塩分量が、浸漬の場合の自由塩分量よりも大きくなる現象の解析には、乾燥から湿潤に移行する瞬間、乾燥部分が環境の自由塩分濃度の塩水で飽水状態になるとする乾湿繰り返しモデルの適用が有効である。

(9) 飛来塩分、炭酸化、降雨の影響が複雑に絡む環境にある実構造物の塩分の移動現象にも、本研究における解析手法の適用は有効である。

参 考 文 献

- 1) 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.
- 2) 丸屋 剛・宇治公隆 : コンクリートへの塩分の拡散浸透に関する表面塩分量の定式化, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.11-1, pp.597~602, 1989.
- 3) 樹田佳寛・友沢史紀・安田正雪・原 謙治 : コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.10-2, pp.493~498, 1988.
- 4) Takewaka, K. and Matsumoto, S. : Quality and cover thickness of concrete based on the estimation of chloride

penetration in marine environment, *ACI SP 109*, pp.381~400, 1988.

- 5) 大城 武・堀園義昭・谷川 伸・永井健太郎 : コンクリート中への塩素イオンの浸透に関する実験的及び解析的研究, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.9-1, pp.369~374, 1987.
- 6) 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), 1990.
- 7) Barneyback Jr., R.S. and Diamond, S. : Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, pp.279~285, 1981.
- 8) 後藤誠史・常谷正己・柳田洋明・近藤連一 : セメント硬化体中の塩素イオンの拡散, *窯業協会誌*, 87 [3], pp.126~133, 1979.
- 9) 小林一輔 : コンクリートに対する二酸化炭素の作用, *生産研究*, 42巻, 9号, 1990.
- 10) 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.
- 11) 米澤敏男・Ashworth, V.・Procter, R.P.M. : セメント水和物によるモルタル細孔溶液中の Cl^- 固定のメカニズム, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.10-2, pp.475~480, 1988.
- 12) 阿部道彦・樹田佳寛・田中 斉・柳 啓・和泉意登志・友沢史紀 : コンクリートの促進中性化試験法の評価に関する研究, *日本建築学会構造系論文報告集*, Vol.409, pp.1~10, 1990.
- 13) Buenfeld, N.R. and Newman, J.B. : Estimation of three methods for studying ion diffusion in cement pastes, mortar and concrete, *Materials and Structures*, Vol.20, pp.3~20, 1987.
- 14) 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.
- 15) Parrott, L. J. : Moisture profiles in drying concrete, *Advanced in Cement Research*, Vol.1, No.3, pp.164~170, July 1988.
- 16) 国立天文台編 : 理科年表, 第63冊, 丸善, 1990. (1991.3.28 受付)

SIMULATION OF CHLORIDE MOVEMENT IN HARDENED CONCRETE

Tsuyoshi MARUYA, Somnuk TANGTERMSIRIKUL and Yasunori MATSUOKA

A mathematical model for simulating movement of chloride in hardened concrete was proposed. It was considered that the only chloride that can diffuse according to its concentration gradient is free chloride. Two test methods namely extraction and expression methods were conducted on various specimens to quantify the amount of fixed and free chloride. It was also confirmed that there were other kinds of fixed chloride beside the well-known Friedel's chloride. Models for dealing with effect of carbonation, change of water content due to drying and wetting, cyclic wetting and drying with salt water were proposed. The model was utilized to simulate results of tests performed by the authors and also results of specimens taken from real structures. The analytical results were proved qualitatively satisfactory.