

[22] 飛沫帯にあるコンクリート中の塩素浸透に関する拡散理論の応用

正会員 ○永野宏雄（大成建設技術研究所）

正会員 内藤隆史（大成建設技術研究所）

1. まえがき

近年海洋環境下のコンクリート構造物が早期に劣化する事例が増えてきて、コンクリート構造物の耐久性に疑問が投げかけられている。このコンクリート中の鉄筋が塩分腐食するという塩害に対する認識の不足と、高度経済成長時代からの臨海工業地帯等の海洋環境下で大量のコンクリート構造物が供用されてきたこととを考えあわせると、将来この種の劣化が更に増大してゆくものと懸念される。

陸上構造物の経験からか、塩分の浸透に関して、従来ややもすればひびわれの影響を重視しがちであったが、塩分は健全なコンクリート中をも、コンクリート固有の性質のため、拡散現象で浸透し、厳しい海洋環境下では毎期間のうちに鉄筋位置においても、高い塩分濃度に達する。本研究では、拡散と熱伝導の基礎方程式が同形であることに着目し、熱伝導論で解かれている厳密解を適用して、塩分浸透の定量化を試みたものである。

なお、本研究では、塩分が材料中に含まれて存在していたケース、及び、海水中に没している等、直接海水に接しているケースは取り扱わない。コンクリート硬化後に飛沫帯等の塩分環境下でコンクリート構造物または部材が間接的に海水に曝されているケースを考察の対象とする。

2. 塩素イオンの浸透モデル

2.1 浸透機構の考え方

コンクリートは種々の大きさの空隙が網状に分布している多孔体組織構造であり、品質の高低にかかわらず、本質的に空隙を有する。普通ポルトランドセメントでは、コンクリートの練り混ぜ水のうち、セメント重量の40%程度はセメントと水和するか、またはルーズな形で結合している。これ以外のコンクリート中に含まれていた水はキャビラリー水として、各種の大きさでコンクリート内に取り残される。その中で比較的大きなキャビラリー水は初期に乾燥し消失するが、ある程度小さいキャビラリー水は外部環境の乾燥程度に応じて、表面張力の作用で¹⁾残存している。（以下、このような水で満たされているキャビラリー空隙を細孔と称することにする。）

コンクリート表面には、このような細孔の入口が無数に残存して分布している。したがって、風等の作用で海水が飛散して、コンクリート表面に付着すると、細孔端面で塩分が溶解し、細孔の空隙水を介して内部へ塩素イオン等が拡散し浸透してゆく。（以下、コンクリート表面から外部では塩分、内部では塩素イオンと用語を使いわけることとする。）

一方、海水中等、直接海水と接する場合は、既に水が消失している大きなキャビラリー空隙等へは、水圧の作用で、海水が侵入する透水現象が作用すると同時に、当然のことながら拡散現象も作用する。飛沫帯での拡散の原動力はコンクリート表面に付着した固形状の塩分層であるのに対し、後者の場合は取り囲んでいる海水が直接の供給源となる。

これらの機構及び差異について筆者の考え方を図-1に示す。

2.2 拡散の基礎方程式

コンクリート中の個々の細孔を一本の断面の等しい管とみなせるならば、細孔中の水溶液を浸透する塩素イオ

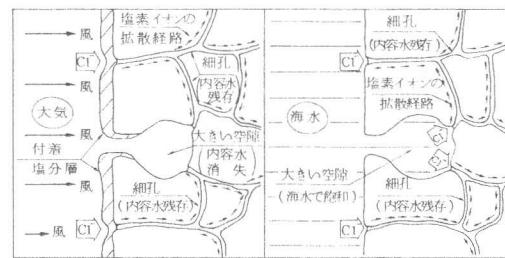


図-1. 塩素イオンの浸透機構の概念図

ンは、一次元の拡散として考えることができる。これは Fick の第二法則として知られている式①なる拡散方程式で表現される。

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial l^2} \quad \text{--- ①}$$

ここで

$$\left| \begin{array}{l} C_w : \text{水溶液中の塩素イオン濃度 (\%)} \\ l : \text{細孔入口よりの長さ (cm)} \\ t : \text{時間 (sec)} \\ D_w : \text{水溶液中の塩素イオンの拡散係数 (cm/sec)} \end{array} \right.$$

コンクリート中には、このような細孔が無数に存在しているので、個々には複雑な細孔も、ある大きさでマクロ的に考えると、細孔はコンクリート中に均等に分布しているものとみなせる。したがって、細孔中を拡散する塩素イオンはコンクリートに対しても、それが希釈された形で拡散するものと考えることができる。水溶液中の拡散係数を用い、細孔の分布状態を考慮してコンクリート中の拡散を厳密に評価しようとするアプローチも考えられるが、本研究では見掛け上コンクリート中を塩素イオンが拡散するものと考えることにより、式②なる拡散方程式を近似するものとする。

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} \approx D_c \frac{\partial^2 C_c}{\partial x^2} \quad \text{--- ②}$$

ここで

$$\left| \begin{array}{l} C_c : \text{コンクリート重量に対する塩素イオン濃度 (wt\%)} \\ x : \text{コンクリート表面よりの深さ (cm)} \\ t : \text{時間 (sec)} \\ D_c : \text{コンクリート中の見掛けの塩素イオンの拡散係数 (cm/sec)} \end{array} \right.$$

2.3 解

コンクリート構造物は、種々の形状を有し、部材の厚さも有限であるが、本研究では比較的マツシブな部材を対象とし、境界条件として半無限体を考える。

熱伝導論による厳密解を拡散現象に適用すると「はじめの塩素イオン濃度が 0 の半無限体において、表面での塩分供給量が時間 t に対して $C_0(t)$ と与えられている場合」の式②の解は、以下の式③のように展開される。

$$C_c(x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x \frac{C_0(t - \frac{x^2}{4D_c \mu^2}) \cdot e^{-\mu^2} d\mu}{2\sqrt{D_c t}} \quad \text{ここで} \quad \left| \begin{array}{l} \text{初期条件 } C_c(x, 0) = 0 \\ \text{境界条件 } C_c(0, t) = C_0(t) \text{ (塩分供給量)} \end{array} \right. \quad \text{--- ③}$$

3. 拡散方程式による塩素浸透現象の定量化

3.1 塩分環境の分類

式③中の $C_0(t)$ は、塩分の供給状態を表わす指標とみなすことができ、それは地形、または気象作用に大きく左右される。その中で、時間的な変動は一年を周期とする気象の変化に影響され、それには季節風による飛散塩分の付着と雨水による付着塩分の洗浄という二つの相反する作用が存在する。

更に、ここで考慮したい点は、式③を見る通り $C_0(t)$ のコンクリート内部への影響は、深さの二乗で、指数関数的に減小していることである。 $C_0(t)$ の変動は表面付近では無視できなくとも、内部にゆくにつれて加速度的に減小するので、深部では時間の変動の影響は微少であるとみなせる。

以上から、 $C_0(t)$ の時間的変動については、過去を一年さかのぼる程度で考慮し、それ以前は平均である一定値で与えることにして、図-2に示すように三つに分類してみた。ここで $\Delta t_1, \Delta t_2$ は半年程度の期間とし、 α_1, α_2 は平均値 \bar{C}_0 よりの変動とする。

3.2 理論解

(1) タイプ I

このタイプは、常に一定の塩分環境下にあることを意味している。季節的変動の少ない地域、または直接雨に曝されない部位等がこれに相等する。式④は以下の式④のように展開される。計算例を図-3 ①に示す。

$$C_{cI}(x, t) = \bar{C}_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \quad \text{--- ④}$$

ここで

$$\operatorname{erf} x \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\mu^2} d\mu$$

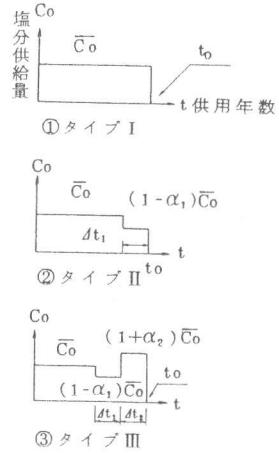


図-2 塩分環境の分類

(2) タイプⅡ

海が穏やかか、または雨に曝されている部位で雨期に至った季節がこれに相当する。式③は式⑤のように展開され、その計算例を図-3 ②に示す。

$$C_{\text{cm}}(x, t) = \begin{cases} \bar{C}_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) & (t \leq t_0 - \Delta t_1) \\ \bar{C}_0 \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) - \alpha_1 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c(t-t_0+\Delta t_1)}} \right) \right] & (t \geq t_0 - \Delta t_1) \end{cases} \quad \text{--- (5)}$$

(3) タイプⅢ

海からの風が卓越するか、または雨に曝されている部位で乾期に至った季節がこれに相当する。式③は式⑥のようになり、計算例を図-3 ③に示す。

$$C_{\text{cm}}(x, t) = \begin{cases} \bar{C}_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) & (t \leq t_0 - \Delta t_1 - \Delta t_2) \\ \bar{C}_0 \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) - \alpha_1 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c(t-t_0+\Delta t_1+\Delta t_2)}} \right) \right] & (t_0 - \Delta t_1 - \Delta t_2 \leq t \leq t_0 - \Delta t_2) \\ \bar{C}_0 \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) - \alpha_1 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c(t-t_0+\Delta t_1+\Delta t_2)}} \right) + (\alpha_1 + \alpha_2) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c(t-t_0+\Delta t_2)}} \right) \right] & (t \geq t_0 - \Delta t_2) \end{cases} \quad \text{--- (6)}$$

4. 補修後の効果の評価方法について

4.1 評価式

現在、塩害構造物に採用されている補修対策は、できるだけ早期に発見して、断面修復の後構造物全面にわたって、コーライングを施し、その後の塩分の浸透を遮断する方法である。このコーティング層で完全に塩分の出入りがストップされる場合、 $x = 0$ で $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ なる境界条件を満足しなければならないが、この厳密解は煩雑である。本研究ではコーティング層の遮塩性能は完全でなく、ある程度の塩分の出入りが可能であると考え、コーライングによる遮塩効果を β とする。こう考えると、塩分供給量に $1 - \beta$ を乗じて、低減させることにより、式③の解が利用できる。（図-4 ①参照）

供用開始より、 t_R 年後にコーライングが施されたとすると、式③は式⑦のように展開される。供用開始後 30 年後に補修した場合の計算例を図-4 ②に示す。

$$C_R(x, t) = \bar{C}_0 \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) - \beta \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c(t-t_R)}} \right) \right] \quad \text{--- (7)}$$

4.2 補修後の塩素イオン濃度分布の変化

コンクリート表面は、補修により厳しい塩分環境から解放されたが、コンクリート表層部には補修以前の高濃度の塩素イオンが蓄積されているから、これが補修後の濃度を再分配させる原動力となる。

図-4 ③に表面から、3、5、10 cm 位置の補修効果 $\beta = 0.9$ とした場合の補修後の濃度変化をプロットしてみた。この結果をみると、表面付近は補修時点よりも濃度は減少しているが、内部では濃度が漸増する。例えば、補修後 5 年では、それぞれ $-10.0, +12.8, +54.0\%$ の増減に至っている。

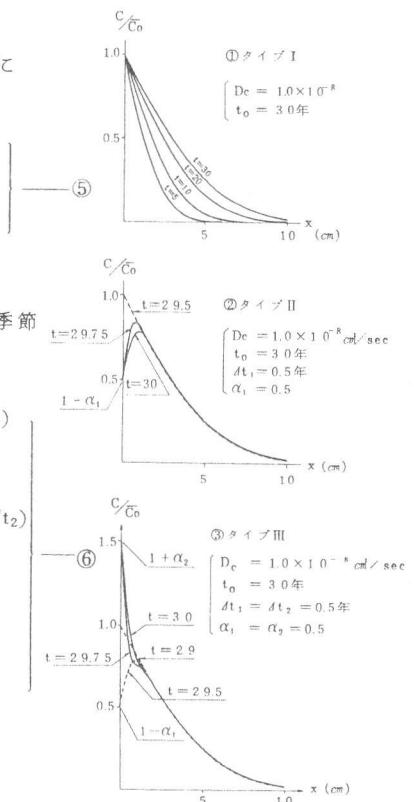


図-3 塩素濃度分布の計算例

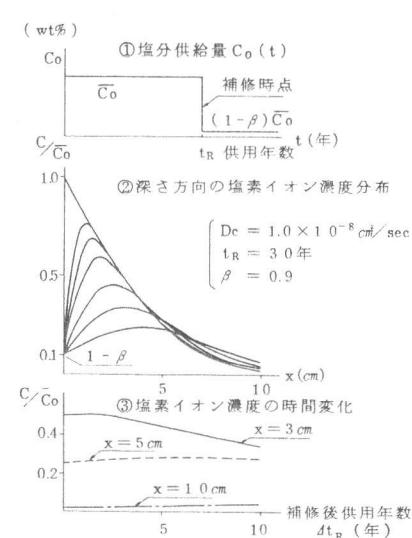


図-4 補修後の塩素イオン濃度分布の変化

5. 実構造物の化学分析実施例

筆者らの研究室において実施した実構造物の塩素イオン³⁾の分析例を表-1にまとめてみた。各海洋構造物の立地場所は、東京湾及び瀬戸内海地域であるが、この分析例9件のうち、塩素濃度の分布パターンのタイプIに相等するものが5件、タイプIIに相等するものが3件、タイプIIIに相等するものが1件であった。タイプIIIのデータは少ないが、沖縄地区からの報告には、この例が見られる。タイプIIIが目立たない理由の一つとして、調査の実施時期を海の荒れている時期からはずしていることが考えられる。もう一つには、本論文3章3.1で述べてあるように塩分環境は一年を周期としたほぼ安定した状態なので、その変動の影響は表面付近にのみ限定され、かつそれは半年程度までしか影響を及ぼさないのではないかということを示唆していると思われる。

正規分布関数 $\phi(x)$ と誤差関数 $erf(x)$ の間には、 $1 - \phi(\sqrt{2}x) = \frac{1}{2}(1 - erf(x))$ なる関係がある。これを用いると正規確率紙に実測データの $\frac{1}{2} \frac{C}{C_0}$ と深さ x をプロットすると、その直線勾配は $\frac{1}{\sqrt{2} D_c t}$ ⁵⁾ となり、拡散係数が求まる。表-1には、この手法を用いて求めた拡散係数 D_c と平均塩分供給量 \bar{C}_0 についても記載した。

分析条件が多少異なっているが、表-1に示す通り、コンクリートの圧縮強度が 300 kg/cm^2 程度までは、拡散係数は $1.4 \sim 2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の間に分布しており、コンクリート強度にそれはほど敏感でなく、安定した値となっている。しかし、極端に強度の大きい構造物Dでは明らかに小さい。今後、更に分析データを蓄積し、コンクリートの品質との関係を明らかにする必要がある。

6. 結論

コンクリートは多孔体組織構造であるため、塩素イオンはその細孔で溶解し浸透してゆくという拡散現象に着目し、半無限体での拡散理論を適用して検討した結果、明らかになった諸点を以下に示す。

- (1) 塩分環境の季節的変動を考慮し、三タイプに分類することにより、表面付近の塩素イオン濃度分布挙動を説明でき、経年的推移も予測可能である。
- (2) コーティングによる補修効果として β を設定すると、補修後の塩素イオン濃度分布の変化を推定できる。そして注意したい点は、コンクリート内部では塩素イオン濃度が補修後も増加することである。
- (3) 実構造物の分析例では、塩分環境としてタイプI、IIが多く、タイプIIIは少ない。これは塩分環境は一年を周期とした準安定な状態なので、半年程度以前の環境の影響は小さいことを示唆しており、本研究で提案した塩分環境の分類は妥当であることを示している。
- (4) 拡散係数とコンクリートの品質の間に、今後のデータの蓄積により、相関関係を確立することが可能と推定される。そして、劣化に関する許容濃度が確定されれば、コンクリート中の塩素イオン濃度の推移が予測可能なので、補修対策の判定または防食設計に反映できるものと推定される。

最後になるが、コーティングの補修効果については、本研究で提案した評価式の簡易性を推進するため、境界条件を厳密に考慮した解と、今回提案した簡略解との関係を把握し、その適合性を確認したいと思っている。

参考文献

- 1) W. チュルニン：建設技術者のためのセメントコンクリート化学（技報堂） 2) 川下：熱伝導論（オーム社）
- 3) 金子、永野、桜井、安：海洋環境下のコンクリートの塩素含有量とセメント水和鉱物：第6回コンクリート工学年次講演会論文集 1984 PP 157～160 4) 具志、和仁屋：コンクリート中の塩分量分布とその挙動に関する研究：セメントコンクリート No 449, July 1984 PP 24～31 5) 後藤、常谷、柳田、近藤：セメント硬化体中の塩素イオンの拡散：窯業協会誌 87[3] 1979 129 PP 16～23

表-1 実構造物の化学分析実施例

地図	構造物番号	使用回数	分析方法	塩素濃度の分布パターン	膜試験法	拡散係数 D_c	平均塩分供給量 \bar{C}_0	$10^3/\text{cm}^2 \text{時間}^{1/2}$	備考
東京	A	18	可溶性塩素	III (20°C)	雨に曝されていない	1.9×10^{-8}	1.2	2.71	・普通セメント 標準配合 $W/C = 0.491$ $C = 320 \text{ kg/cm}^3$
	B	14.8		II	雨に曝されている	1.6	1.3	2.51	
瀬戸内海	C	17	可溶性塩素	I	雨に曝されていない	2.1	0.60	3.58	・普通セメント 標準配合 $W/C = 0.491$ $C = 320 \text{ kg/cm}^3$ ・セメント 混合設計条件 $W/C = 25\%$ $A = 15\text{cm}$ $S = 15\text{cm}$
	D	23	(50°C)	I	雨に曝されていない	0.68	0.057	5.72	
E	12			I	"	0.44	0.33	3.36	
				I	"	1.4	0.82		
				I	"	1.5	1.0		