

論文 コンクリート中の塩化物イオンの拡散浸透と細孔空隙の関係

桜田良治*1・丸山久一*2

要旨: 乾燥履歴を受けたコンクリートの細孔径分布をモデル化し、それに伴う毛細管空隙での吸水量の変化を検討した。この毛細管空隙のもつ吸水特性を塩化物イオン拡散係数の推定に反映させることにより、任意の乾燥温度条件下でのコンクリート中への塩化物イオンの拡散浸透量を算出する方法を室内実験結果と対比し評価した。

キーワード: 細孔空隙, 塩化物イオン, ワイブル分布, 毛細管流, 乾燥履歴

1. はじめに

実際のコンクリート構造物は、脱型後直ちに乾燥状態におかれるため、乾燥の程度によっては表層部に微細ひび割れの発生や細孔空隙の増大をまねく可能性がある。このような細孔構造と物質移動機構に関する研究としては、半径20 Å以下の細孔量と塩化物イオン拡散係数の関係や¹⁾、微視的機構に基づく乾燥収縮の予測²⁾、粗骨材とモルタルとの界面構造が塩分浸透に及ぼす影響³⁾などが報告されている。そこで、乾燥後の細孔空隙の変化に基づく塩分浸透機構のモデル化に際しては、細孔空隙のもつ吸水特性を明らかにし、これを塩分浸透予測に反映させる必要があると考えられる。

本論では、硬化後に一定期間、乾燥履歴を受けたコンクリートの細孔空隙量の分布をWeibull分布の連続関数で近似し、任意の乾燥温度での細孔径分布の予測を試みた。さらに、この細孔径分布から毛細管空隙における吸水量を算出し、これを塩化物イオンの拡散係数に反映させることで、塩分浸透の予測を試みた。

2. 実験方法及び解析手法

使用した材料としては、普通ポルトランドセメント（比重3.16, 比表面積3,308cm²/g）、粗骨材として最大寸法15mmの安山岩碎石（秋田県

西木村産）と石灰石（北海道上磯産）、山砂（秋田県能代市産, 比重2.54, 吸水率3.3%）、およびAE減水剤である。**表-1**の配合で作製した円柱供試体（φ10×20cm）を28日間水中養生の後、乾燥の程度が表面微細ひび割れの発生や細孔空隙に及ぼす影響をみるために30℃, 50℃, 110℃の温度で28日間乾燥させ、その時の重量の変化を調べた。ここでは、通常乾燥温度範囲（30℃～50℃）での乾燥程度の影響を定量的に把握するために、最も急激な乾燥状態の設定温度として110℃の乾燥条件を設けた。

塩分浸透実験では、角柱供試体（10×10×40cm）を上記条件で養生、乾燥させた後、供試体の浸透側面2面を除く上下及び両端面にエポキシ樹脂を塗布し、NaCl 3%溶液に28日間浸漬させた。この供試体を切断し、日本コンクリート工学協会の硝酸銀滴定法により塩化物イオンの

表-1 コンクリートの配合

W/C	s/a	Air	slump mm		fc28
60%	47%	7%	80 ± 10		A:37 N/mm ² L:40 N/mm ²
kg/m ³	W	C	S	G	AE 減水剤
A	170	283	800	952	0.707
L	170	283	800	959	0.707

A: 安山岩碎石コンクリート
L: 石灰石コンクリート

*1 秋田工業高等専門学校助教授 環境都市工学科 工修 (正会員)

*2 長岡技術科学大学教授 工学部環境・建設系 Ph. D. (正会員)

定量（全塩分，モルタルに対する質量百分率）を行った。また，細孔空隙量は，コンクリート表面から切り出した試験体（厚さ1cm）のモルタルマトリクスに対して，水銀圧入法により測定した。使用した粗骨材中の含有鉱物をX線回折試験で調べた結果（図-1），安山岩碎石の主要鉱物は石英と曹長石であり，石灰石はその成分のほとんどがカルサイトで，他に若干のドロマイト成分が認められる。

コンクリートの細孔径分布関数に基づいた塩分浸透予測の基本的な考え方としては，任意の乾燥温度での細孔径分布関数を Weibull分布で表し，これより任意の細孔直径 d_i での細孔空隙率 ϵ_i を求めた。そして，Hagen-Poiseuilleの法則から誘導した毛細管流による吸水量 ψ_i を d_i および ϵ_i をパラメータとして求め，これを塩化物イオンの拡散係数に反映させた。コンク

リート中の塩化物イオン量は，1次元の拡散現象として扱う方法により算出した。

3. 乾燥による細孔空隙の特性

28日間水中養生させた後，乾燥温度 $T^*(=T^\circ\text{C}/20^\circ\text{C} : 1.5, 2.5, 5.5)$ で乾燥させた場合のコンクリートの重量変化の状況を図-2に示す。石灰石コンクリートは安山岩碎石コンクリートに比べて，いずれの乾燥温度においても乾燥時の重量の減少率は小さく，この減少率の差は乾燥温度が高くなるにつれて顕著になる。これには，粗骨材自身の吸水率（安山岩0.9%，石灰石0.4%）やコンクリート練混ぜ時の粗骨材のすりへり減量（安山岩12%，石灰石23%）の影響，ならびに粗骨材の表面活性状態の違いなどが複合的に作用していることが考えられる。

そこで図-3に，各乾燥温度 T^* におけるコ

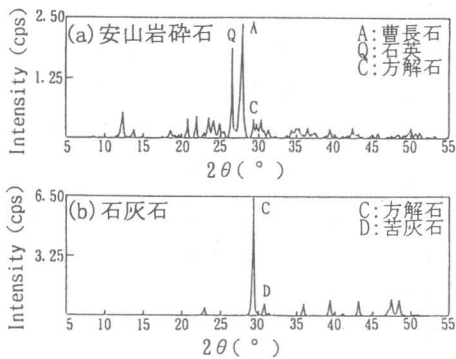


図-1 粗骨材中の含有鉱物

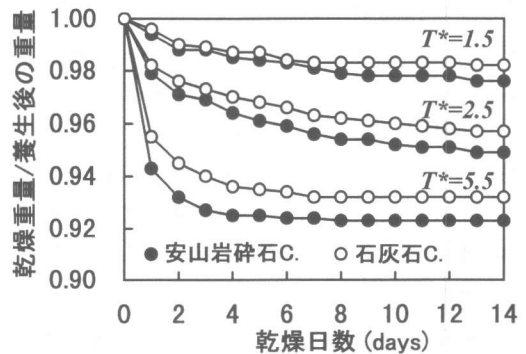


図-2 乾燥による重量の変化

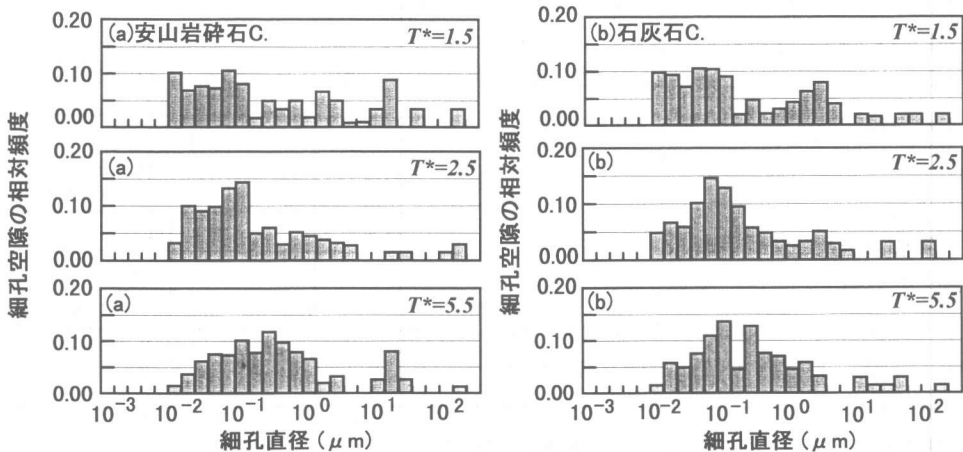


図-3 乾燥による細孔径分布の変化：(a) 安山岩碎石コンクリート，(b) 石灰石コンクリート

ンクリートの細孔径分布の変化を示す。安山岩
 碎石コンクリートの場合、 $T^*=1.5$ の場合には
 細孔直径が $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{m}$ の範囲の細孔空隙が
 多いのに対して、 $T^*=2.5$ では分布のモードは
 ほぼ同じであるが、この範囲の細孔空隙量が増
 加している。さらに $T^*=5.5$ では、細孔径分布
 のモードは右側に移動していく。石灰石コンク
 リートでも乾燥温度によって同様の変化が認め
 られる。この要因としては、乾燥温度が高くな
 るにつれて、コンクリートの表層部やモルタル
 マトリクス内に、微細なひび割れなどの発生や
 細孔空隙の増大が考えられる。そこで、細孔径
 分布関数 $f(D)$ を式(1)のWeibull分布で表した。

$$f(D) = \frac{m(D-D_0)^{m-1}}{\eta^m} \exp[-(D-D_0)^m/\eta^m] \quad (1)$$

ここに、 D は細孔直径 d の自然対数值($D = \ln d$
 μm)で、 m は形状パラメータ、 η は尺度パラ
 メータ、 D_0 は位置のパラメータである。Weib-
 ull分布は、 $m \leq 1$ では指数分布、 $m > 1$ では正
 規分布に近い形状を示す。また、 η が大きくな
 るにつれて分布の尖度は小さくなり、 D_0 はWe-
 ibull分布を近似するうえでの最小細孔径を与
 えることになる。そこで、このパラメータ m 、
 η の値(表-2)と乾燥温度 T^* の関係を図-
 4に示す。この図から、パラメータ m は乾燥温
 度 T^* との相関が強く、乾燥温度が増すにつ
 れて増加の傾向を示す(式(2))。一方、尺度パ
 ラメータ η は、 m ほど乾燥温度には敏感でな
 く、およそ5~6前後の値をとる。

表-2 m , η の算出結果

T^*	m		η	
	安山岩C	石灰石C	安山岩C	石灰石C
1.5	1.9306	1.9802	6.3496	5.9173
2.5	2.3270	2.3778	5.5381	5.6433
5.5	2.7771	2.6297	6.3443	6.2186

$$m = A_1 \cdot T^{* B_1} \quad (2)$$

ここに、 A_1, B_1 は、実験定数である。このパラ
 メータ m , η により、任意の乾燥温度で乾燥さ
 せた場合の細孔径分布の予測が可能である。図
 -5に、乾燥に伴う細孔径分布の推移の解析結
 果($T^*=1.0, 1.5, 2.5, 3.5, 5.5$)を示す。

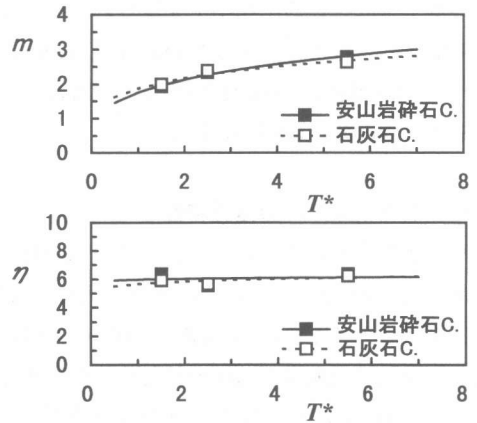


図-4 T^* と m , η の関係

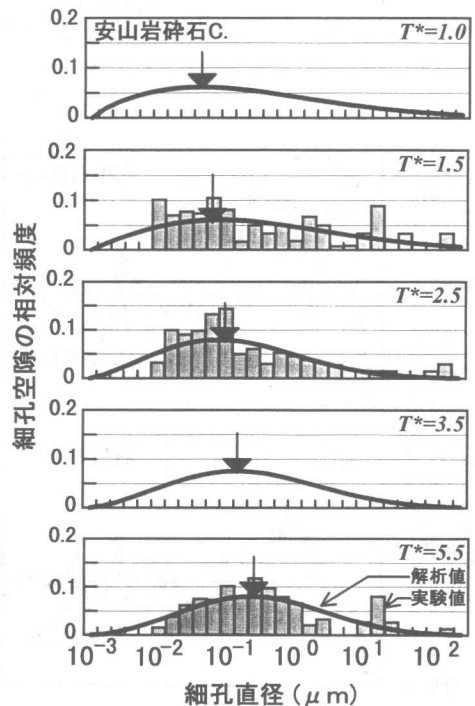


図-5 細孔径分布の予測結果

次に、乾燥に伴う細孔空隙の変化を $T^*=1.5$ の細孔径分布を基準として、各細孔径での空隙量の増減 $\Delta V(\text{cc/cc})$ で示した(図-6)。これより、安山岩碎石および石灰石コンクリートとも、乾燥温度が高くなるにつれて、細孔直径が $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲での空隙量の増加が顕著になる。この範囲の空隙は毛細管空隙に対応するもので、セメントペーストマトリクス内や骨材との遷移帯で生成される水和物で充填されなかった空隙である。これよりも大きい細孔径($2\mu\text{m}$ 以上)の空隙量は、乾燥温度 $T^*=1.5$ の場合と比較して有意な変化は認められない。

4. 塩化物イオンの浸透特性

細孔空隙中への毛細管現象による吸水の理論式は、Hagen-Poiseuilleの法則から式(3)のように誘導され⁴⁾、細孔直径 d_i (μm)の空隙における単位接触断面積 $a_0(\text{cm}^2)$ 当たりの吸水量 $\Psi_i(\text{cm}^3/\text{cm}^2)$ は細孔空隙率 ε_i と吸水時間 $t(\text{sec})$ の平方根に比例する。

$$\Psi_i = q_i / a_0 = \sqrt{\frac{1}{4} \varepsilon_i^2} \sqrt{\frac{d_i \sigma \cos \phi}{\eta}} \sqrt{t} \quad (3)$$

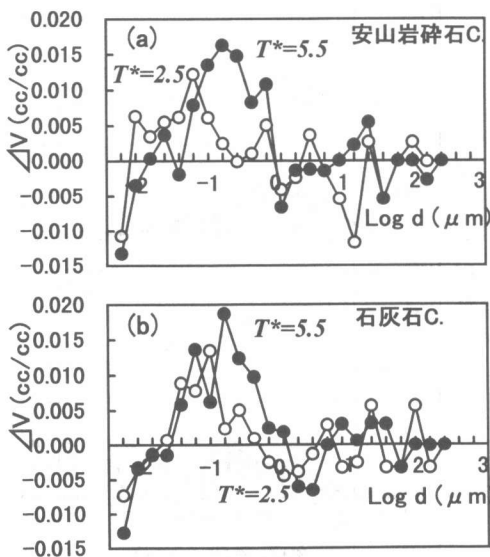


図-6 乾燥による細孔空隙の変化

ここに、 q_i : t 時間の吸水量(cm^3)、 σ :水の表面張力(g/cm)、 ϕ :水とコンクリートの接触角(deg)、 η :水の粘性係数($\text{g}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$)

本解析では、細孔形状として鉛直円筒モデルを考え、その内面には凹凸がなく滑らかな状態を仮定して固液界面の接触角 ϕ を 0° とした。式(3)より、毛細管空隙全体($d=50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$)での毎時吸水量 $\Psi_0(\text{cm}^3/\text{cm}^2)$ は、各細孔空隙(ε_i , d_i)での吸水量 Ψ_i の総和で与えられる。

式(5)の細孔空隙率 ε_i は、細孔径 d_i の対数軸の1スパンを10等分して、各階層 i ($i=1, 2, \dots$)での細孔空隙の相対頻度を数値積分することにより算出した。

$$\Psi_0 = \sum_i \Psi_i = \sum_i \sqrt{\frac{1}{4} \varepsilon_i^2} \sqrt{\frac{d_i \sigma \cos \phi}{\eta}} \sqrt{t} \quad (4)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 \int_A f(D) dD \quad (5)$$

ここに、 ε_0 は供試体の全細孔空隙率で乾燥温度 T^* との関係より求めることができる(図-7)。そこで、式(3)より求めた毎時吸水量 $\Psi_i(\text{cm}^3/\text{cm}^2)$ の分布を図-8に示す。毎時吸水量 Ψ_i は、細孔直径が小さくなるにつれて連続的に減少の傾向を示す。一方、細孔直径が $10^1(\mu\text{m})$ より大きい細孔空隙は連続的には存在しないが、その細孔空隙での吸水量は大きな値を示すようになる。

また、式(4)、(5)より求めた毛細管空隙全体($d=50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$)での毎時吸水量 $\Psi_0(\text{cm}^3/\text{cm}^2)$ と塩

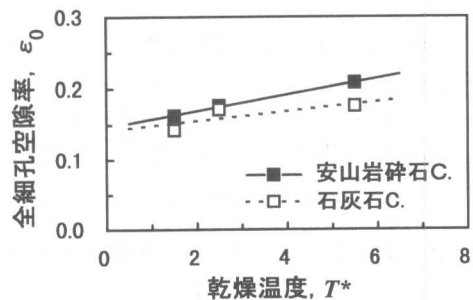


図-7 全細孔空隙率の乾燥による変化

化物イオン拡散係数 D_c (cm^2/sec) との間には強い相関が認められ(図-9), 式(6)の関係式で近似することができる。

$$D_c = \exp[B_2 + A_2 \Psi_0] \quad (6)$$

ここに, A_2, B_2 は実験定数である。

ここで, 式(6)より算出した塩化物イオン拡散係数 D_c を式(7)の1次元拡散方程式に適用することによって, コンクリート中の塩化物イオン量 C (モルタルに対する質量百分率)を求め, 室内実験結果と比較検証した(図-10)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_c \text{grad } C) \quad (7)$$

解析の初期条件としては, 時間 $t = 0$ での初期塩化物イオン量は 0 とし, 境界条件としては, コンクリート表面での塩化物イオン量は一定とした。解析の一例として, $T^*=1.5$ で 28 日間乾燥した場合について, 計算結果と実験結果を対比して図-10に示した。安山岩砕石および石灰石コンクリートとも, 本解析結果は室内実験結果とよく一致しており, コンクリートの毛細管空隙のもつ吸水特性に基づいた塩化物イオンの拡散係数の予測は, 本乾燥温度の範囲内では有効である。

次に図-11に, 任意の温度でコンクリートを 28 日間乾燥させた場合を想定した, 細孔空隙の毎時吸水量 Ψ_0 (cm^3/cm^2) の解析結果を水銀圧入試験より求めた細孔径分布から算出した値と対比して示す。図-11より, T^* がおよそ 1.5 より

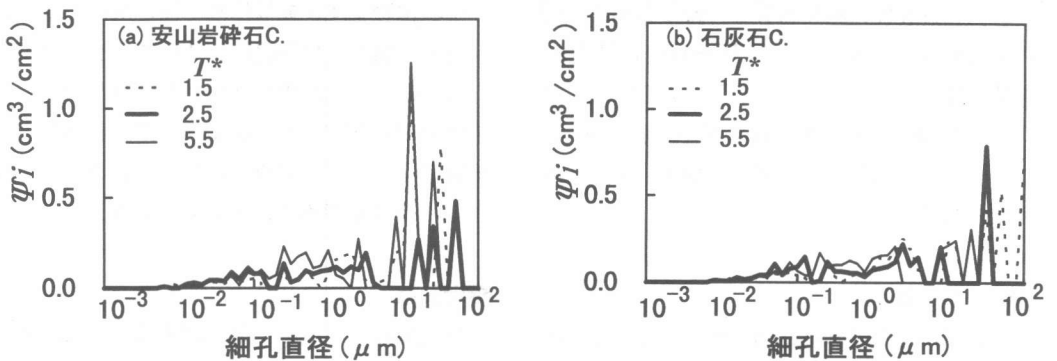


図-8 毎時吸水量 Ψ_i の分布 : (a) 安山岩砕石コンクリート, (b) 石灰石コンクリート

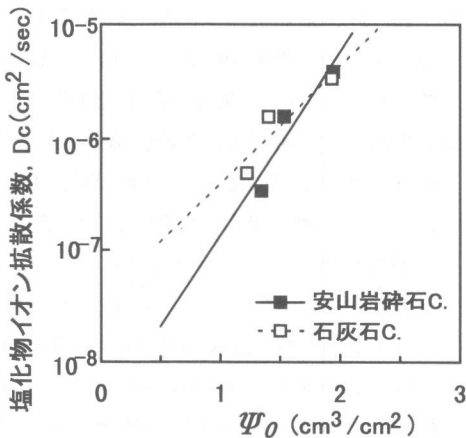


図-9 Ψ_0 と D_c の関係

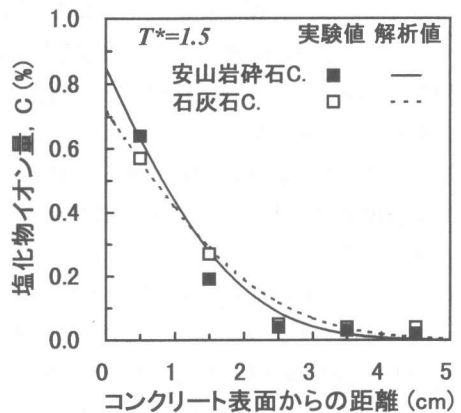


図-10 塩化物イオン量の拡散浸透解析結果

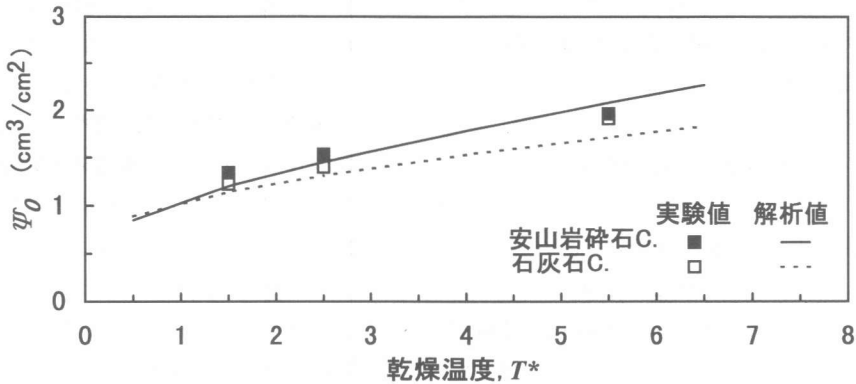


図-11 乾燥による毛細管空隙での毎時吸水量 ψ_0 の解析結果

小さい温度領域では、安山岩碎石および石灰石コンクリート間の毎時吸水量に有意な差は認められないが、 T^* が増加し乾燥温度が高くなるにつれて、その差は顕著になってくる。これは、前述した図-2の結果とも対応して、コンクリートの骨材界面組織や粗骨材の熱膨張特性の違いによるものと考えられる。図-11の結果より、脱型後任意の乾燥条件下に置かれた硬化コンクリートの細孔空隙の毎時吸水量 ψ_0 を予測し、これを塩分の拡散浸透に連げて解析することが可能となる。

5. まとめ

本研究により得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) 乾燥履歴を受けたコンクリートの細孔径分布のモードは、乾燥温度が高くなるにつれて次第に、大きな細孔径の空隙が占める割合が相対的に増加する方向に移動する。細孔径分布をWeibull分布で近似した場合に、この形状パラメータ m および尺度パラメータ η は、乾燥温度 T^* の関数として定量的に定めることができる。
- (2) 毛細管空隙の吸水量 ψ_0 ($d=50\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$) は、高温で乾燥したコンクリートほど大きくなる。乾燥温度 T^* が概ね1.5を超えると、安山岩碎石コンクリートと石灰石コンクリートでの吸水量の差が顕著になる。この吸水量は、塩化

物イオンの拡散係数と強い相関がある。

- (3) Weibull分布のパラメータ m , η により、任意の乾燥温度で乾燥履歴を受けた硬化コンクリートの細孔径分布の推定が可能となる。この分布関数より毛細管空隙のもつ吸水特性を塩化物イオン拡散係数予測に反映させることで、塩分の拡散浸透に連げて解析できる。ここに示した解析を基に、モルタルマトリクス内の細孔空隙の屈曲度や空隙内の凹凸に関する因子を本モデルに組み込む必要があり、今後さらに追求を深めたいと考えている。

参考文献

- 1) 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, セメント技報, Vol. 36, pp. 49-52, 1982
- 2) 下村 匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No. 520, V-28, pp. 35-45, 1995
- 3) 桜田良治, 下山善秀, 佐藤 満: コンクリートの塩分浸透に及ぼす骨材の特性の影響について, 第52回土木学会年次学術講演会講演概要集(V), pp. 226-227, 1997
- 4) Žagar, V. L.: Über den Einfluß der Textur auf die Verschlackungsvorgänge an feuerfesten Baustoffen, Tonindustrie-Zeitung Und Keramische Rundschau, Vol. 83, pp. 115-118, 1959