

論文 水分移動を考慮した塩化物イオンの浸透モデルに関する検討

小池 賢太郎*1・山口 明伸*2・武若 耕司*3・福重 耕平*4

要旨: 吸水現象において、水セメント比やセメント種類がコンクリート中への塩化物イオンの浸透に及ぼす影響を実験的に把握するとともに、水分移動を考慮した塩化物イオンの移流拡散モデルの適用性について検討した。その結果、水セメント比やセメント種類に起因した連続空隙量は、見かけの拡散や液状水の移動速度との間に高い相関性を有していることが確認された。また、これらの検討結果を踏まえた移流拡散モデルの差分解析による検証では、水分移動に伴う塩化物イオンの浸透の各種特徴を概ね評価できており、移流拡散モデルが水分移動を考慮した塩化物イオン浸透モデルとして適用可能であることを示した。

キーワード: 水分移動, 塩分浸透, 移流, 拡散, 空隙構造

1. はじめに

コンクリート中への塩化物イオンの浸透予測手法として用いられる Fick の拡散方程式による濃度拡散モデルは、モデルとしての簡便さや優れた適用性からこれまでに多くの塩害に対する耐久性照査に用いられてきた。一方で、実環境における塩化物イオンの浸透の駆動力は濃度拡散だけではなく、乾湿繰り返しに伴う水分移動の影響や塩化物イオンの吸着・固定化、さらには中性化に伴う塩化物イオンの濃縮など、様々であり、現状ではこれらをまとめて巨視的な拡散現象として扱っている。しかし、実構造物のほとんどが、干満帯や飛沫帯のように、乾湿繰り返し履歴を受ける環境に曝されていることから、水分移動を濃度拡散に包含したままにするのは必ずしも好ましくはない。現行の RC 構造物の塩害耐久性照査では、見かけの拡散係数は同一材料であっても環境条件によって変えて水分移動やその他塩分浸透の要因を考慮している。しかし近年では、水分移動の影響により、遮塩性の優れたコンクリートでは塩化物イオンの拡散場となる液状水の移動が抑制され、塩化物イオンの浸透が停滞する現象も報告されている。このように、現行の濃度拡散モデルでは、水分移動の影響は予測の精度を大きく狂わせる可能性をはらんでいる。にもかかわらず、空隙中の液状水の移動に伴う塩化物イオンの移動特性に関して、具体的に水分移動と塩化物イオンの浸透との関連性を検討した事例は殆どなく、未だ不明瞭な点が多い。

このような問題に対して、著者らは、コンクリートが吸水現象を受ける場合や乾湿履歴を受ける場合の塩化物イオンの浸透特性を実験的に検討し、そのメカニズムを明らかにするとともに、水分移動を考慮した塩化物イオン浸透モデルを構築することを目的として各種検討を行

っている。本稿では、吸水現象に着目して、水セメント比やセメント種類が水分移動およびそれに伴う塩化物イオンの浸透に及ぼす影響を実験的に把握し、水分移動を考慮した塩化物イオンの浸透モデルについて検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

供試体配合は、水セメント比やセメント種類がモルタル中の水分移動および塩化物イオンの浸透に及ぼす影響を確認するために表-1 に示すものとした。配合のケースは、普通ポルトランドセメントを使用して、水セメント比を 0.4, 0.5, 0.6 と変化させた OPC40, OPC50, OPC60。水セメント比を 0.5 に固定して、結合材割合を $C : BFS : Gyp = 50 : 49 : 1$ とした BB50 (高炉セメント B 種相当) と、結合材割合を $C : F = 80 : 20$ とした FB50 (フライアッシュセメント B 種相当) の計 5 ケースとした。また、いずれの配合において、目標フロー値が $150 \pm 10 \text{mm}$ となるようにペースト容積比を調整した。

また、供試体形状は $4 \times 4 \times 12 \text{ cm}$ として、打設後の型枠養生を 1 日、脱型後は 27 日間の水中養生をそれぞれ実施した。さらに、水中養生終了後に、供試体表面を湿度 60% 環境下で 1 日間乾燥させて、図-1 に示すように浸透面以外の 5 面をエポキシ樹脂とアルミテープによるシールを施し、塩化物イオン浸透試験に供するために、各種初期含水状態に調整した。

本検討では、初期含水状態は「限りなく飽和状態に近い状態」と「絶乾状態」の 2 ケースとした。ここで、限りなく飽和状態に近い状態とは、供試体内部に若干の乾燥部分が残った完全に飽和していない状態であるが、水分移動が起こらない状態のことを指し、本稿では限りな

*1 鹿児島大学 大学院理工学研究科 物質生産科学専攻 博士 (工学) (学生会員)

*2 鹿児島大学 大学院理工学研究科 海洋土木工学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

*3 鹿児島大学 大学院理工学研究科 海洋土木工学専攻 教授 工学博士 (正会員)

*4 鹿児島大学 大学院理工学研究科 海洋土木工学専攻 修士 (工学)

表-1 塩化物イオン浸透試験に使用した供試体の配合

呼称	W/B	ペースト 容積比	単位量 (kg/m ³)					
			W	C	BFS	F	Gyp	S
OPC40	0.4	0.470	262	656	—	—	—	1399
OPC50	0.5	0.415	254	508	—	—	—	1544
BB50		0.420	256	256	251	—	5.11	1518
FB50		0.425	252	404	—	101	—	1518
OPC60	0.6	0.385	252	420	—	—	—	1624

※ W: 水道水, C: 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm³), S: 川砂 (密度: 2.64g/cm³), BFS: 高炉スラグ粉末 (密度: 2.89g/cm³), F: フライアッシュ (密度: 2.25g/cm³), Gyp: 無水石膏 (密度: 2.96g/cm³)

く飽和状態に近い状態を「疑似飽和状態」と表記する。なお、疑似飽和状態は、シール後の供試体を真水に浸せきして前日との質量差が 0.1%以内となった状態と定め、絶乾状態は、シール後の供試体を 105℃の炉乾燥器で乾燥して前日との質量差が 0.1%以内となった状態とした。

2.2 塩化物イオン浸透試験の方法

吸水現象におけるモルタル中の水分移動および塩化物イオンの浸透を確認する試験として、塩化物イオン浸透試験を実施した。本試験は図-1に示すように浸透面を濃度 10%の NaCl 水溶液 (以下、塩水と表記する) に 1cm 程度浸し、背面側は気中位置となるように設置した。

試験開始後は、所定の試験日数 (初期含水状態, 1, 3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 365 日) 経過後に、図-2 のように供試体を厚さ 1cm ずつに切断した試験片を基に、飽和度分布および全塩化物イオン量分布の測定を実施した。飽和度は、式(1)~式(3)に従って、各試験日数経過直後の試験片の含水率を飽和状態の試験片の含水率で除することで算出した。

$$(W_t - W_{dry}) / W_{dry} \times 100 = \theta_t \quad (1)$$

$$(W_{sat} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100 = \theta_{sat} \quad (2)$$

$$\theta_t / \theta_{sat} \times 100 = Sr \quad (3)$$

ここで、 W_t : 試験 t 日目の試験片質量 (g), W_{dry} : 試験片の絶乾質量 (g), W_{sat} : 供試体の飽和質量 (g), θ_t : 試験 t 日の含水率 (%), θ_{sat} : 飽和状態における含水率 (%), Sr : 飽和度 (%) である。なお、試験片の飽和处理には真空デシケータ、絶乾処理には 105℃の炉乾燥器をそれぞれ用いた。また、全塩化物イオン量分布は JCI-SC4 に準拠して評価した。

さらに、各種配合の空隙構造を把握するために、試験開始直前に水銀圧入試験も併せて実施した。

3. 試験結果および考察

3.1 疑似飽和状態から試験を開始した場合

まず、疑似飽和状態から試験を開始した場合の飽和度分布の経時変化 (初期含水状態, 1, 7, 28, 91, 365 日) を図-3 に示す。いずれのケースにおいても、試験日数の経過にかかわらず、供試体内部の飽和度は初期含水状態

である 90%前後の様な分布を維持しており、水分移動はないものと考えられる。

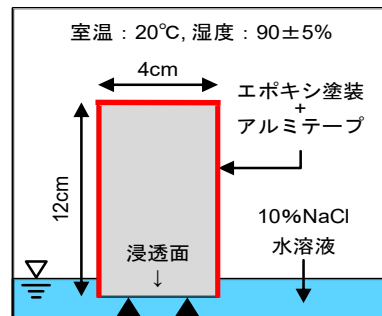


図-1 塩化物イオン浸透試験概要図

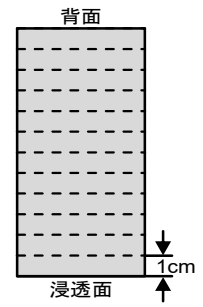


図-2 供試体切断位置

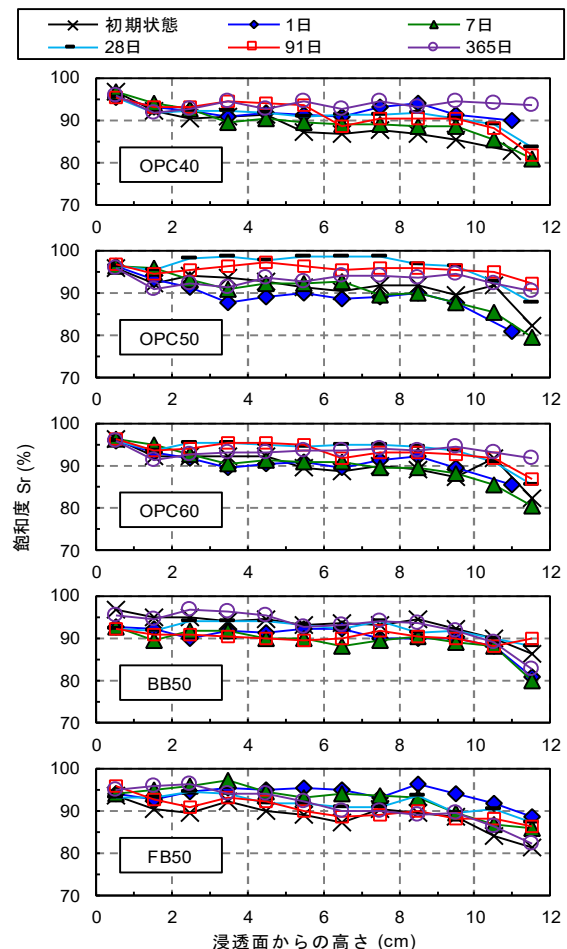


図-3 飽和度分布 (疑似飽和状態から開始)

次に、塩化物イオンの浸透状況として、全塩化物イオン量分布の経時変化（初期含水状態、1、7、28、91、365日）を図-4に示す。いずれのケースにおいても、Fickの濃度拡散理論と合致した塩化物イオンの浸透分布を示しており、疑似飽和状態では、塩化物イオンの浸透は濃度拡散現象が支配的になることが確認された。また、水セメント比の影響やセメント種類の影響に着目すると、一般的に知られているように、水セメント比の減少やBB50、FB50などの混合セメントを使用することで塩化物イオンの浸透を抑制していることが確認された。ここで、全塩化物イオン量分布をFickの濃度拡散モデルにフィッティングし、見かけの拡散係数を算出した結果を図-5に示す。いずれのケースにおいても、見かけの拡散係数は試験開始直後から急激に低下し、時間の経過に伴って徐々に一定の値に収束する時間依存性が示された。

3.2 絶乾状態から試験を開始した場合

絶乾状態から試験を開始した場合の飽和度分布の経時変化（初期含水状態、1、7、28、91、365日）を図-6に示す。当初、吸水現象による水分移動として、浸透面から順次飽和度100%になりながら、内部へ水分移動することが想定されたが、検討結果では直線型に勾配をなして水分が移動しており、直線部の先端からは急速に飽和度が低下する傾向が確認された。これは、供試体空隙中に拘束された空気の影響、つまり間隙空気圧により、水分移動が抑制されたためと考えられる。さらに、秋田らは²⁾、吸水現象における水分移動の特徴として、高含水領域では直線的な分布を示す液状水の移動、中・低含水領域では液状水の先端を境界（気液界面）に拡散型の分布を示す水蒸気拡散が支配的であることを示唆している。本検討でも、直線型の分布を液状水の移動、拡散型の分布を水蒸気拡散と仮定し、水セメント比の影響に着目すると、水セメント比の増加に伴って液状水の移動が顕著になっていることが推察できる。また、OPC40では、液状水の移動としては、試験28日の高さ5.5cm付近で止まり、より内部では水蒸気拡散としての水分移動が卓越していることが考えられる。一方、OPC50では試験91日目、OPC60では試験28日目で供試体端部まで液状水が移動していることが想定され、特に、OPC60は試験91日目にはさらに飽和度が上昇し均一な飽和度分布となることが確認された。また、セメント種類の影響に着目すると、BB50やFB50は同一の水セメント比のOPC50に比べると明らかに水分移動を抑制していることが確認できた。特にBB50では、試験開始から365日経過しても、液状水としては2~3cm程度までしか移動していないと考えられる。

次に、全塩化物イオン量分布の経時変化（初期含水状態、1、7、28、91、365日）を図-7に示す。水セメント

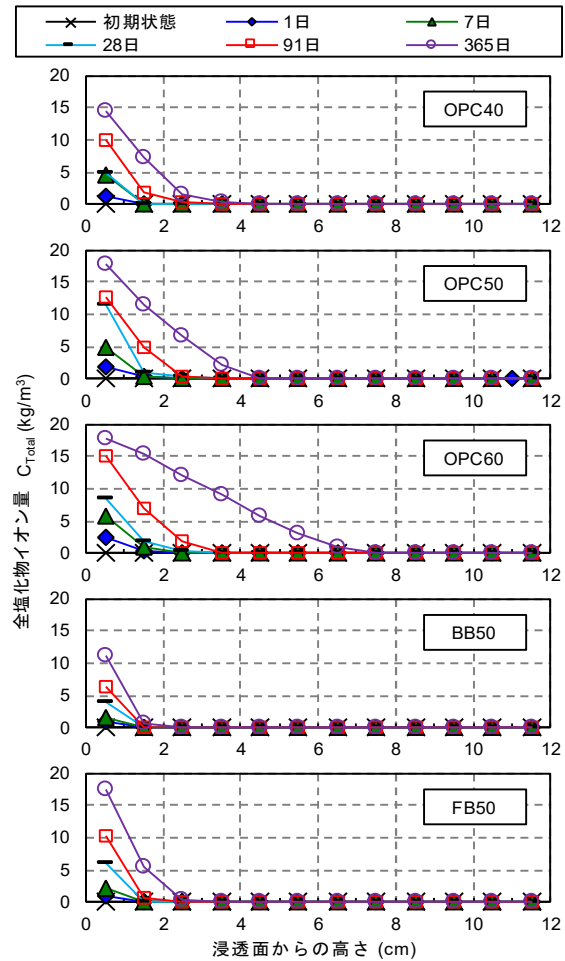


図-4 全塩化物イオン量分布（疑似飽和状態から開始）

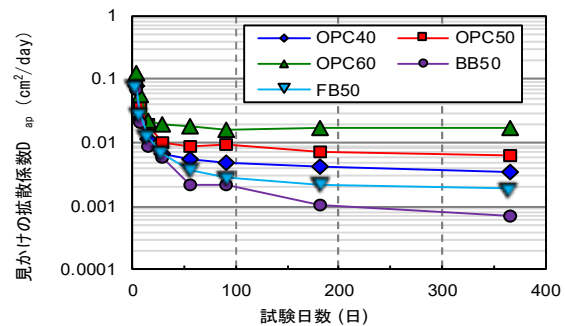


図-5 見かけの拡散係数（疑似飽和状態から開始）

比やセメント種類の影響にかかわらず、吸水現象による水分移動を生じる際の塩化物イオンの浸透状況は、疑似飽和状態から試験を行った際に得られた、濃度拡散理論に合致した分布（図-4）とは全く異なる傾向を示していることが確認できた。その大きな特徴は、試験開始後から急速に塩化物イオンが供試体内部に浸透している点にあり、その傾向は図-6で示した飽和度分布と概ね一致しており、水分移動に伴って塩化物イオンが浸透している。そのため、飽和度分布と同様に水セメント比の増加に伴って、塩化物イオンの浸透は顕著となり、BB50やFB50など混合セメントを使用することで、塩化物イオンの浸透を大幅に抑制していることが確認できた。

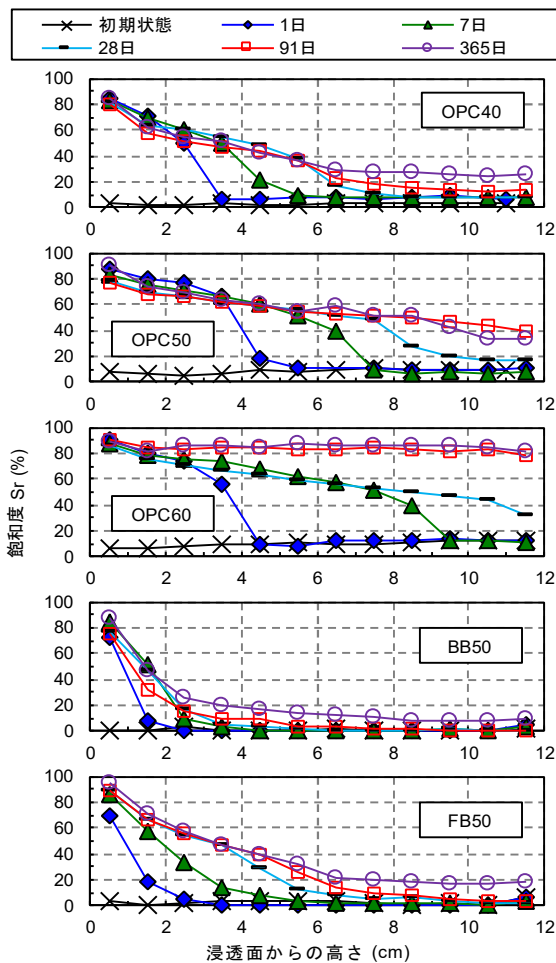


図-6 飽和度分布（絶乾状態から開始）

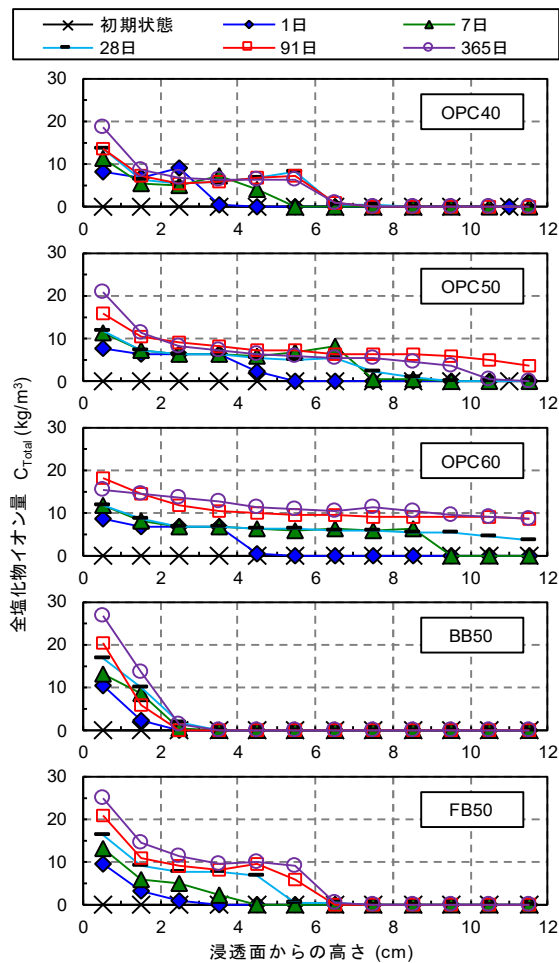


図-7 全塩化物イオン量分布（絶乾状態から開始）

しかし、飽和度分布と全塩化物イオン量分布をより詳細に比較すると、浸透面近傍における飽和度は、試験期間中一定の値を示すのに対して、全塩化物イオン量では時間の経過に伴って全塩化物イオン量が増加する傾向が確認できる。さらに、試験 365 日目の OPC40, BB50, FB50 に着目すると、水分の移動位置と塩化物イオンの浸透位置が一致しておらず、水分が存在するにもかかわらず塩化物イオンが浸透していない傾向が確認できる。まず、浸透面近傍での全塩化物イオン量の経時的な増加現象は、塩化物イオンの固定化や丸屋ら³⁾が報告している疑似吸着に起因した濃度拡散が要因として考えられる。一方、水分の移動位置と塩化物イオンの浸透位置の不一致については、本節のはじめに仮定したように、拡散型の分布の領域を水蒸気拡散とすれば、水蒸気拡散では塩化物イオンは移動しないことから、この現象の理由づけとして辻褃が合う。さらに、吸水現象における水分移動として液状水の移動と水蒸気拡散の存在を実験的に証明したことになる。

ここで、塩化物イオンは液状水中のみで浸透することを利用して、試験日数ごとの塩化物イオンの浸透した最大高さと同位置での飽和度を図-6 と図-7 から読み取り、

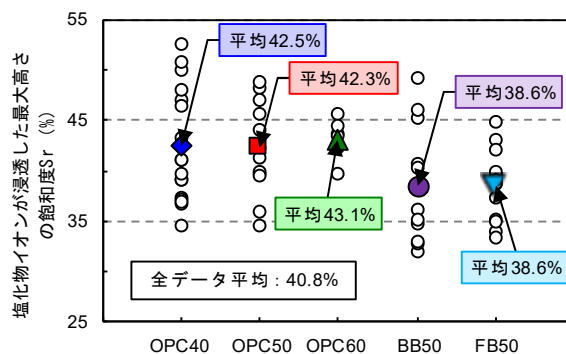


図-8 塩化物イオンが浸透した最大高さの飽和度

吸水現象において液状水が移動できる限界の飽和度を検討した。ただし、水分移動および塩化物イオンの浸透が供試体端部にまで達したデータは評価から除外した。その結果、塩化物イオンが浸透した最大高さでの飽和度を図-8 に示す。試験日数や水セメント比、セメント種類で多少のばらつきはあるものの、塩化物イオンが浸透した最大高さでの飽和度は概ね40%であることが確認できる。つまり、吸水現象による水分移動において、飽和度40~100%までは液状水の移動、40%以下では水蒸気拡散が起こることを意味する。

4. 液状水の移動を考慮した塩化物イオンの浸透モデル

4.1 支配方程式

3.2 節の実験結果から、吸水現象のような水分移動を伴う場合の塩化物イオン浸透の特徴として、濃度拡散現象に加えて、液状水の移動に伴った塩化物イオンの浸透（移流）の影響が確認された。そこで、吸水現象における塩化物イオンの浸透を式(4)の移流拡散方程式として表し、3.2 節の絶乾状態からの塩化物イオン浸透試験の差分解析を行い、本モデルの適用性を検証した。

$$\frac{dC}{dt} = D_c \cdot \frac{d^2C}{dx^2} - v_w \cdot \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

ここで、 C : コンクリート中の塩化物イオン量(kg/m³),
 D_c : 見かけの拡散係数 (cm²/day), v_w : 液状水の移動速度 (cm/day), t : 時刻 (day), x : 距離 (cm)である。

4.2 解析パラメータの設定

移流拡散モデルを用いた差分解析に必要な見かけの拡散係数および液状水の移動速度、表面塩化物イオン量の各種解析パラメータは以下のように設定した。

まず、見かけの拡散係数について検討する。図-9に示す水銀圧入試験の結果から、減圧曲線における水銀排出量を連続空隙量として取扱い、3.1 節の疑似飽和状態から試験を開始した場合に得られた見かけの拡散係数との関係で評価した。その結果、図-10に示すように、試験日数ごとで見かけの拡散係数と連続空隙量との間に相関性が確認され、見かけの拡散係数を、式(5)～式(7)に示す連続空隙量と時間の関係式で定式化した。

$$D_{ap} = at^{-b} \quad (5)$$

$$a = 2.0 \times 10^{-4} \cdot V_{cap}^{-2.1} \quad (6)$$

$$b = 7.0 \times 10^{-5} \cdot V_{cap}^{-2.5} \quad (7)$$

ここで、 D_{ap} : 見かけの拡散係数 (cm²/year), V_{cap} : 連続空隙量 (mL/g), a , b : 実験係数である。

次に、液状水の移動速度は、飽和度分布 (図-7) の結果から、飽和度 40%位置を液状水の移動位置と定めて、液状水の移動位置と連続空隙との関係で評価した。図-11に示すように、試験日数ごとで液状水の移動位置と連続空隙量との間に相関性が確認され、液状水の移動位置を、式(8)～式(10)に示す連続空隙量と時間の関係式で定式化した。さらに、式(8)を時刻 t で微分することで液状水の移動速度式 (式(11)) を得た。

$$X_{cap} = \alpha [1 - \exp(-\beta \cdot t)] \quad (8)$$

$$\alpha = 1.1 \times 10^2 \cdot V_{cap} - 22.8 \quad (9)$$

$$\beta = 2.0 \times 10^{-7} \cdot V_{cap}^{-3.9} \quad (10)$$

$$v_w = \alpha \beta \cdot \exp(-\beta \cdot t) \quad (11)$$

ここで、 X_{cap} : 液状水の移動位置 (cm), v_w : 液状水の移動速度 (cm/day), α , β : 実験係数である。

また、表面塩化物イオン量のモデル化にあたり、3.2 節の絶乾状態から試験を開始した場合の表面塩化物イオン

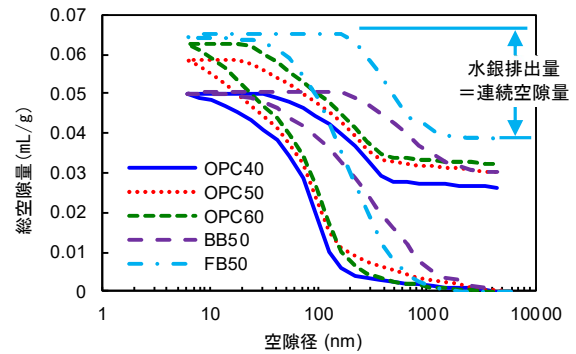


図-9 各ケースの空隙分布

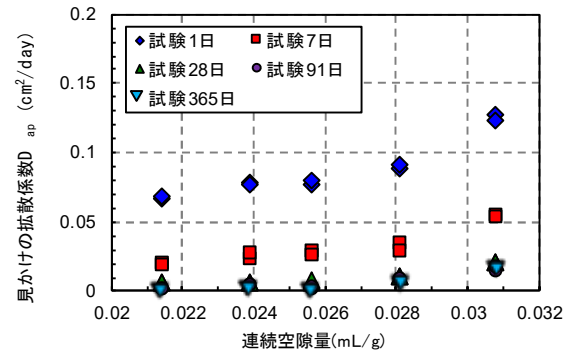


図-10 見かけの拡散係数と連続空隙量の関係

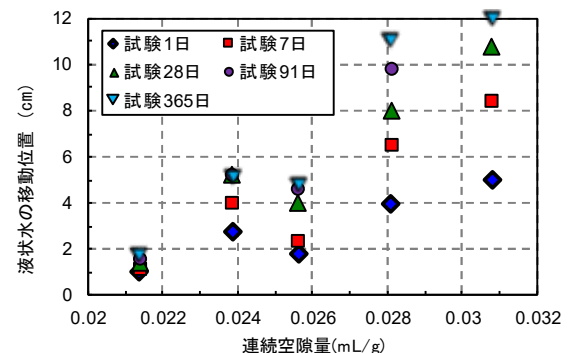


図-11 液状水の移動位置と連続空隙の関係

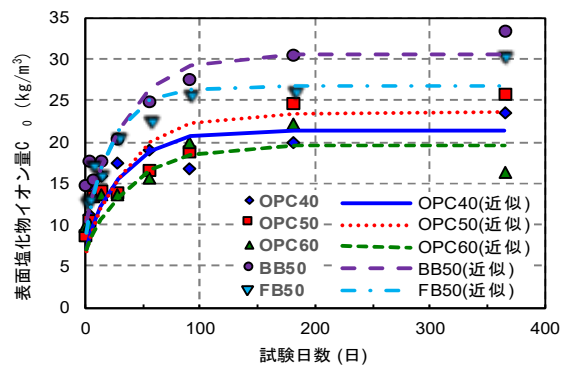


図-12 表面塩化物イオン量の経時変化

表-2 実験係数

	C_{0mi}	k_1	k_2
OPC40	10.1	10.0	0.053
OPC50	9.6	16.7	0.011
OPC60	10.2	9.1	0.025
BB50	12.7	19.5	0.018
FB50	11.5	16.5	0.025

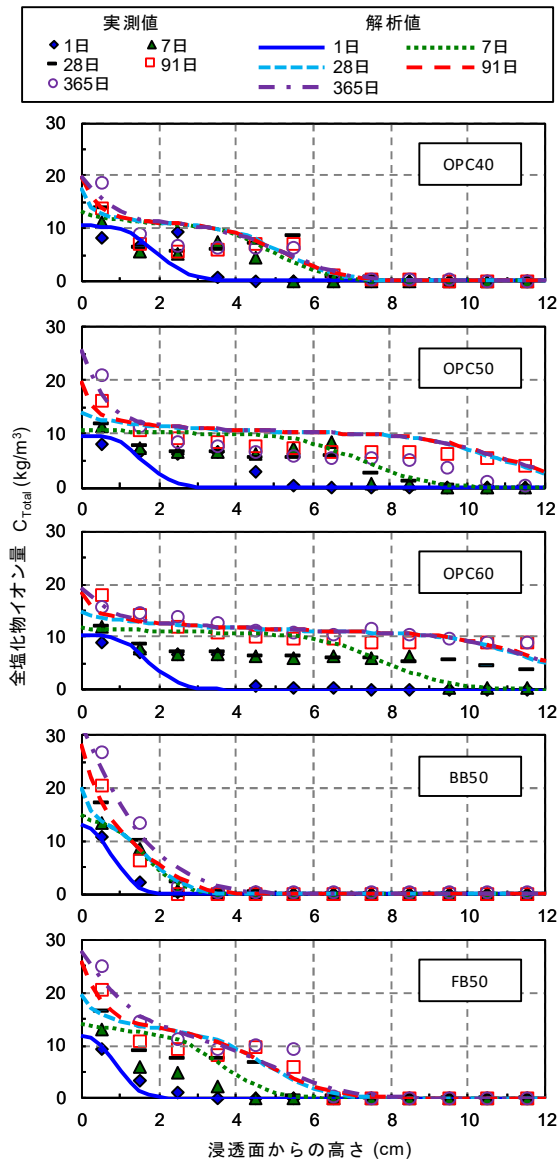


図-13 実測値と数値解析結果との比較

量を経時変化を図-12 に示す。なお、表面塩化物イオン量は、全塩化物イオン量分布の表層2点の結果から、線形補完により0cm位置の全塩化物イオン量を推定することで算出した。表面塩化物イオン量は試験日数の経過とともに増加し、ある一定の値で収束する傾向が確認された。これは、すでに述べたように、塩化物イオンの固定化や疑似吸着の影響が考えられるが、本検討では簡易的に表面塩化物イオン量の時間依存性として式(12)、表-2のように定式化した。

$$C_0 = C_{0ini} + k_1 [1 - \exp(-k_2 t)] \quad (12)$$

ここで、 C_0 : 表面塩化物イオン量(kg/m^3)、 C_{0ini} : 塩水濃度の表面塩化物イオン量への換算値 (kg/m^3)、 k_1 、 k_2 : 実験係数である。また、 C_{0ini} は塩水がモルタル中へ飽和度100%として含水した場合の塩化物イオン量である。

4.3 実測値と数値解析結果との比較

実測値と数値解析結果の比較を図-13 に示す。いずれのケースにおいて、吸水現象における水分移動に伴う塩化物イオンの浸透の特徴を概ね評価できており、浸透面近傍での塩化物イオン量の経時的な増加も実測値の傾向と一致している。また、連続空隙量を要因として、水セメント比やセメント種類の影響も明確に表れていることから、吸水現象における塩化物イオン浸透モデルとして、移流拡散モデルが適用可能であることが示唆された。

5. まとめ

- (1) 疑似飽和状態の様な水分移動の影響が見られない場合、塩化物イオンは濃度拡散によって浸透しており、見かけの拡散係数と連続空隙量との間に強い相関性を有していることを示した。
- (2) 絶乾状態から塩化物イオン浸透試験を行った場合、吸水現象による水分移動に伴う塩化物イオンの浸透が確認され、浸透面近傍では、塩化物イオンの固定化や疑似吸着に起因した、塩化物イオン量の経時的な増加を確認した。さらに、吸水現象における水分移動は、飽和度 40~100%までは液状水の移動、40%以下では水蒸気拡散であることが確認された。
- (3) 絶乾状態からの塩化物イオン浸透試験の結果を基に、水分移動を考慮した塩化物イオンの浸透モデルとして、濃度拡散と液状水の移流による移流拡散モデルを示した。また、差分解析による検証の結果、水分移動に伴う塩化物イオンの浸透の特徴が概ね再現できることを確認し、移流拡散モデルの適用性が示唆された。

参考文献

- 1) 岸利治, 高橋佑弥, Islam, M.S., 酒井雄也 : 実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, pp. 803-808, 2010
- 2) 秋田宏, 藤原忠司, 尾坂芳夫 : モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動, 土木学会論文集, No. 420, pp. 61-69, 1990
- 3) 丸屋剛, Tangtermsirikul, S., 松岡康訓 : コンクリート表層部における塩化物イオンに関するモデル化, 土木学会論文集, No. 585/V-38, pp. 79-95, 1998
- 4) 野島省吾, 大即信明, 斎藤豪, 橋本勝文, 篠田佳男 : セメント系材料中の拡散現象に関する水銀圧入法を用いた空隙構造評価, 土木学会第 65 回年次学術講演会講演概要集, V-427, pp. 853-854, 2010