

論文 等価拡散係数の経時変化のメカニズム

嶋 毅^{*1}・佐伯竜彦^{*2}

要旨：等価拡散係数を用いた塩分浸透予測手法確立のために、等価拡散係数の経時変化のメカニズムを検討した結果、塩分の固定化の影響が大きいと考えられた。そこで、固定化速度を考慮した塩分浸透モデルを構築した。それにより、固定化の影響の定量評価を可能にし、以下のような成果を得た。(1) 拡散係数から固定化の影響を分離することができた。(2) 等価拡散係数の経時変化を従来よりも現実にも近づけることができた。

キーワード：等価拡散係数, 等価表面濃度, 固定化, 反応速度

1. はじめに

Fickの第二法則で知られる拡散方程式を拡散係数一定, 表面濃度一定の半無限体という条件の下に解くと, 式(1)を得る。

$$c_t = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここに, c_t は全塩分濃度である。式(1)の D, c_0 に適切な値を代入することによって実際のコンクリート中の全塩分濃度分布と等価な解を得ることができる。しかし, この適切な D, c_0 は各時間に対して固有の値である。したがって, 実際の塩分濃度分布を表現するためには, 次のような式を考えなければならない。

$$c_t = c_{0i} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t_i}} \right) \right\} \quad (2)$$

著者らは, この等価な解を与える D_i, c_{0i} をそれぞれ等価拡散係数, 等価表面濃度と定義し, 式(2)を用いた塩分浸透予測手法を提案している。式(2)を用いるということは, 実際の塩分浸透現象がある材齢 t_i まで $D = D_i, c_0 = c_{0i}$ の一定値を用いた Fick の拡散と等価な現象であるということである。式(2)を用いて予測を行うことのメリットは, D_i, c_{0i} が材料特性とそれまでの境界条件の履歴を内包しているため, 複雑に時間変動する境界条件を逐次把握する必要のないこと

である。この予測手法を確立するためには, 種々の条件下における $\{t_i, D_i, c_{0i}\}$ の特性を把握する必要がある。著者らは, これまでに乾湿繰り返し環境における等価拡散係数の経時変化特性について検討を行ってきた^{1), 2)}。しかし, 水分移動のない海中部においても等価拡散係数が大きく減少することが報告されていることから³⁾, 本研究では, 特に常時飽水状態にある場合の等価拡散係数および等価表面濃度の経時変化に関して検討を行った。

2. 等価拡散係数の経時変化要因

一次元の場合の溶液中のイオンの流束 J は, 式(3)により与えられる。

$$J = -Dc \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x} + \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\bar{V}}{RT} \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (3)$$

ここに, R は気体定数, T は絶対温度, z はイオン荷数, F はファラデー定数, \bar{V} はモル体積, D は拡散係数, a は活量, ϕ は電位, P は圧力, c はイオン濃度である。

一方, コンクリート中の塩分の質量保存則は, 式(4)により与えられる。

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial c_s}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

*1 新潟大学大学院 自然科学研究科 環境管理科学専攻 (正会員)

*2 新潟大学助教授 工学部建設学科 工博 (正会員)

よって、

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{\partial c_l}{\partial t} + \frac{\partial c_s}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (5)$$

ここに、 c_l は細孔溶液中の塩分濃度、 c_s は固定化塩分濃度である。したがって、式 (3)、(5) より、式 (6) を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_t}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_l}{\partial c_t} + c_l \frac{\partial \ln \gamma}{\partial c_t} + c_l \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial c_t} \right. \\ \left. + c_l \frac{\bar{V}}{RT} \frac{\partial P}{\partial c_t} \right) \frac{\partial c_t}{\partial x} \quad (6) \end{aligned}$$

ここに、 γ は活量係数である。

式 (6) の括弧内の項は、第 1 項から順に塩分の固定化、イオンの相互作用、電気的作用、および水分移動の影響を表している。式 (6) と Fick の拡散方程式とを比較することにより、上記の 4 つの要因の影響で等価拡散係数が経時変化することがわかる。イオンの相互作用は、細孔溶液中のイオン強度の増加に伴って大きくなる。長期的に細孔溶液中のイオン強度が大きく変化するという事は考えにくいので、イオンの相互作用が等価拡散係数の経時変化に及ぼす影響は小さいものと思われる。電気的作用に関しては検討が必要であると思われるが、不明な点が多いことと、電気的吸着が固定化現象から分離されていないことなどから、今回は固定化現象に含まれるものと仮定した。また、常時飽水状態にあるコンクリートを対象とすることから、水分移動の影響についても検討を行わなかった。したがって本研究では、特に固定化が等価拡散係数の経時変化に及ぼす影響について検討を行った。

3. 塩分浸透モデル

塩分の固定化が等価拡散係数の経時変化に及ぼす影響を把握するために、固定化速度を考慮した塩分浸透モデルの構築を試みた。非平衡系の熱力学現象における移動速度は、多くの場合エネルギー勾配に比例することから、これを固液界面に拡張した。すなわち、固相、液相それぞれの塩分が持つエネルギーの差に、固定化速度が比例するものと仮定した。また、固相および液相の塩

分が持つエネルギーをそれぞれ μ_s 、 μ_l とし、次のように表現できるものとした。

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln c_s, \quad \mu_l = \mu_l^\circ + RT \ln c_l \quad (7)$$

ここで、 $\mu_l^\circ - \mu_s^\circ = RT \ln \alpha$ とおくと、固定化速度は式 (8) で与えられる。

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k' c_l (\mu_l - \mu_s) = k c_l \ln(\alpha c_l / c_s) \quad (8)$$

ここで、 $k (= k' RT)$ を反応速度定数と定義する。

固相と液相の塩分が持つエネルギー差が 0 になったときに、固液間が平衡状態になる。このときの液相の塩分濃度に対する固相の塩分濃度の比、すなわち α を固定化比と定義した。なお、一般に用いられている固定化率とは、全塩分に占める固定化塩分の割合であり、本研究で用いる固定化比とは違うものである。

本研究室では、結合材として普通ポルトランドセメントのみを用いた場合の固定化比が、全塩分で 0.03g/cm^3 まででかつ水セメント比 45% から 65% までの範囲では、水セメント比に依らず一定値 2.70 という結果を得ている⁴⁾。固定化比が全塩分濃度に依存することを指摘する研究例もあるが⁵⁾、現状では不明な点が多いため、本研究では固定化比の濃度依存性は考慮しなかった。

式 (3) および式 (8) を式 (4) に代入することにより、コンクリート中の塩分に関する質量保存則は、式 (9) のようになる。

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2} - k c_l \ln(\alpha c_l / c_s) \quad (9)$$

境界条件についても固定化速度の場合と同様に、境界における流束 J_s が外部溶液中と細孔溶液中それぞれの塩分が持つエネルギーの差に比例するものとして式 (10) を得た。

$$J_s = -h c_{l,x=0} \ln(c_{l,x=0} / p c_e) \quad (10)$$

ここに、 h は表面係数、 p は分配係数、 c_e は外部溶液中の塩分濃度である。

現象方程式と境界条件を得ることができたので、適切な初期条件を与えることにより常時飽水状態にある場合のコンクリート中の塩分濃度を計算することができる。

4. 飽水状態における塩分浸透シミュレーション

4.1 材料特性値

本研究で提案する塩分浸透モデルを用いて解析を行うためには、インプットデータとして初期値および境界値に加えて、5つの材料特性値の合計7つのパラメータが必要となる。これらのパラメータに関する概要を以下にまとめる。

- (1) 初期塩分濃度 c_i および外部塩分濃度 c_e : どちらも測定可能であり、測定値を用いれば良い。ただし、0 に対しては対数がとれないので、何らかの値があるものとする。
- (2) 拡散係数 D : 固定化の影響を含まない、コンクリートを溶媒とみなした場合の真の拡散係数。
- (3) 表面係数 h : 外部溶液と細孔溶液との境界面における物質の移動し易さをあらわす指標。
- (4) 分配係数 p : 平衡状態における外部塩分濃度に対する細孔溶液中の塩分濃度の比。
- (5) 反応速度定数 k : 反応速度が固液間のエネルギー差に比例する場合の比例定数。
- (6) 固定化比 α : 平衡状態における液相の塩分濃度に対する固相の塩分濃度の比。

4.2 各材料特性値と経時変化特性の関係

先述の塩分浸透モデルを用いて等価拡散係数および等価表面濃度の経時変化について検討を行った。材料特性値については、既往の研究を基に範囲を絞り、その範囲内で、それぞれ表-1に示すような三段階の値を設定した。そして、それらの組み合わせで、合計81通りの場合についてシミュレーションを行った。シミュレーションの流れは、次の通りである。まず、表-1の値をインプットデータとして、各時間における塩分濃度分布を計算した。そして、各時間に対して

表-1 シミュレーションに用いた材料特性値

材料特性値	大	中	小
拡散係数 (cm ² /day)	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}
表面係数 (cm/day)	5.0×10^{-2}	1.6×10^{-2}	5.0×10^{-3}
分配係数	2.0		
反応速度定数 (day ⁻¹)	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}
固定化比	4.0	2.0	1.0

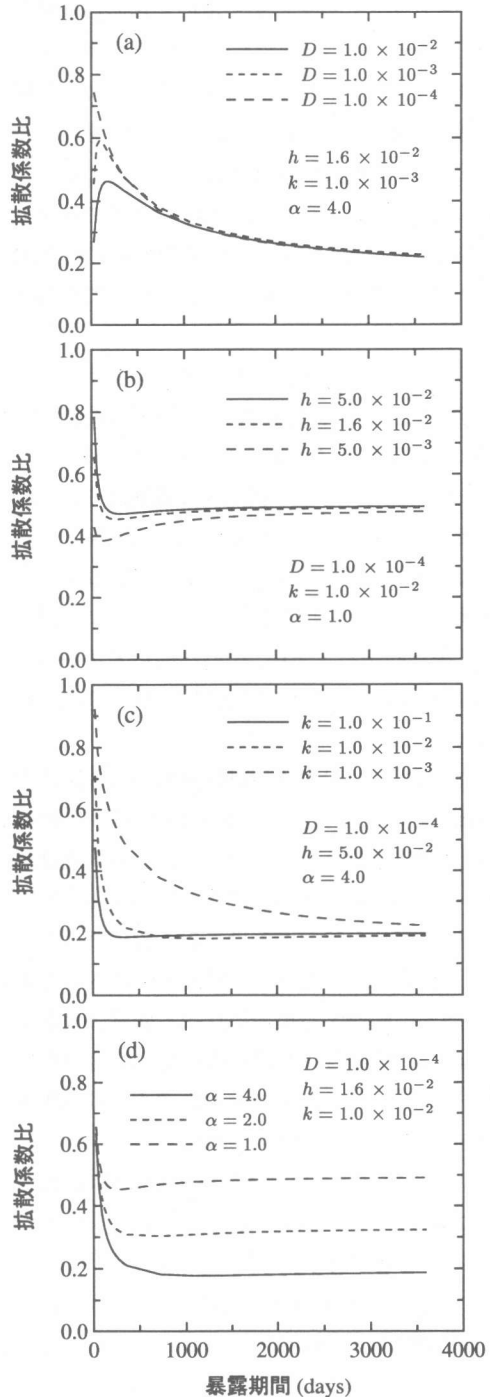


図-1 拡散係数比の経時変化

得られた全塩分濃度の分布を式 (2) で回帰して、等価拡散係数と等価表面濃度を求めた。

インプットデータとして用いた真の拡散係数の値は大きく異なるので、得られる等価拡散係数の値も大きく異なってしまう。このような場合、等価拡散係数と真の拡散係数との比をとることで、等価拡散係数の経時変化を比較し易くすることができる。そこで、この拡散係数の比を拡散係数比と定義し、等価拡散係数の経時変化の代わりに拡散係数比の経時変化について検討を行った。

図-1 に拡散係数比の経時変化を示す。一般的な傾向として、拡散係数比は経時的に減少し、1000 日程度でほぼ収束することがわかる。

図-1 (b) より、表面流束が拡散速度や反応速度に比べて十分に大きい場合には、早期の拡散係数比の値が収束値よりも大きく、拡散係数比は経時的に減少することがわかる。そして、図-1 (c) からわかるように、反応速度が大きいほど早く固液平衡に達するので拡散係数比の収束が早い。

一方、図-1 (a) より、表面流束が拡散速度や反応速度に比べて小さい場合には、早期の拡散係数比が収束値よりも小さく、拡散係数比は経時的に増加することがわかる。特に反応速度が大きいほどこの傾向が強い。表面流束が小さく反応速度が大きい場合、表層部で固定される塩分が内部に浸透する塩分に比べて非常に大きくなるので、表層部と内部との全塩分濃度の差が大きくなる。このような理由で、早期の拡散係数比が低くなるのが考えられる。

図-1 (d) より、拡散係数比の収束値は、表面流束が非常に小さい場合を除いて、固定化比のみに依存するといえる。これは、十分に長い時間において $\frac{\partial c_1}{\partial c_2} = (1 + \alpha)^{-1}$ であるので、式 (6) より、等価拡散係数の理論的な収束値は $D(1 + \alpha)^{-1}$ になるからである。

図-2 に等価表面濃度の経時変化を示す。一般に等価表面濃度は、はじめに大きく増加し、ある一定値に収束する傾向にあることがわかる。

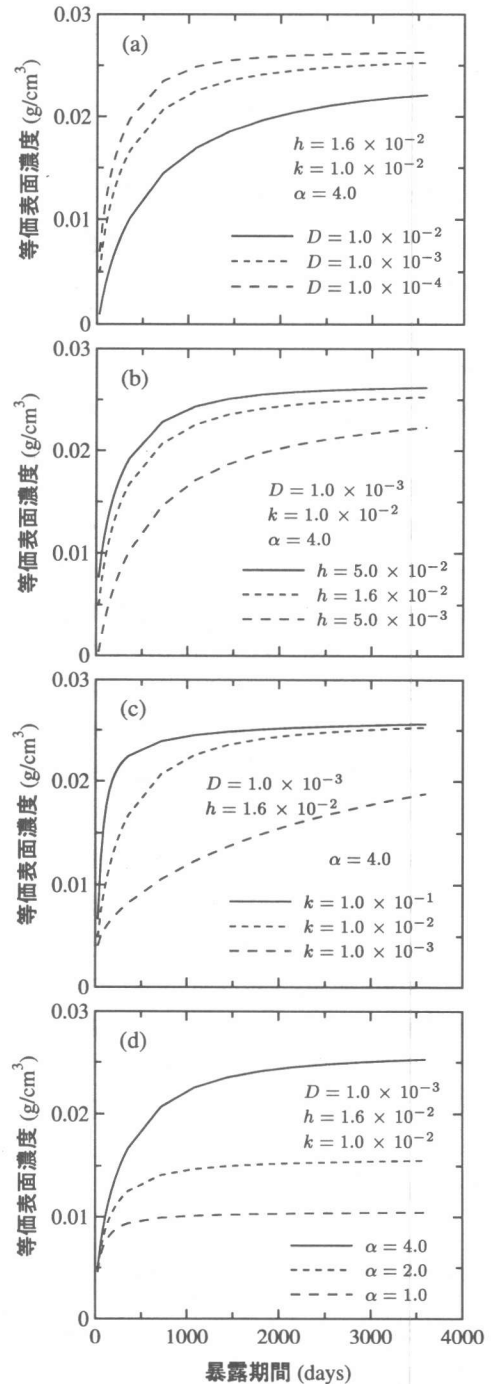


図-2 等価表面濃度の経時変化

図-2 (a),(b)より, 拡散係数が小さく, 表面係数が大きいほど, 等価表面濃度の収束も早くなることがわかる。これは, 拡散係数が小さいほど内部への浸透が抑制され, 表面係数が大きいほど塩分供給量が多いので, 表層部の液相の塩分濃度の収束が早いからである。

反応速度を考慮した場合, 全塩分濃度の収束は, 液相の塩分濃度の収束よりも必ず遅れる。そしてその遅れは, 反応速度が大きいほど小さい。したがって図-2 (c)からわかるように, 全塩分濃度から求められた等価表面濃度は, 反応速度が大きいほどその収束が早い。

図-2 (d)より, 固定化比が大きいほど等価表面濃度の収束値が大きくなる。等価表面濃度の理論的な収束値は, $(1+\alpha)\theta p c_e$ であることから, このことは理解できる。ここで, θ は全細孔量 (cm^3/cm^3) で, 単位細孔溶液体積当たりの濃度を単位コンクリート体積当たりの濃度に換算するために用いた。しかし, 表層部の液相の塩分濃度が $p c_e$ に達する前に見かけ上ほぼ収束するので, 等価表面濃度の見かけの収束値は, $(1+\alpha)\theta p c_e$ よりも小さい。理論的な収束値と見かけの収束値との差は, 拡散係数が大きいほど大きい。今回のシミュレーションでは, 見かけの等価表面濃度は, 理論的な収束値のほぼ9割程度になった。

4.3 実際のデータによる検証

モデルの妥当性を検証するために, 竹田ら³⁾の海中暴露データとの比較を行った。竹田らのデータから決定できるのは, 外部塩分濃度のみであったので, 以下にその他のパラメータの決定プロセスを説明する。

まず, 普通セメントの場合について説明する。拡散係数に関しては, 6年以降の値は, 収束値であると見なし, 等価拡散係数の収束値が $D(1+\alpha)^{-1}$ であることを利用して, 拡散係数を算出した。表面係数に関しては, 式(2)を竹田らが用いた供試体の深さ l (cm) まで積分すると, 内部塩分総量が得られ, これを時間で微分することにより,

式(11)を得る。式(11)は, すなわち表面流束 J_s である。

$$J_s = \frac{c_{0i}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_i}{t_i}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{l^2}{4D_i t_i}\right) \right\} \quad (11)$$

ここで得られた表面流束と, 式(10)より得られる表面流束が一致するように表面係数を求めた。このとき, 分配係数の値が必要になる。そこで染谷⁶⁾の実験結果から, 分配係数は1.9程度と推定されるので, この値を用いた。反応速度定数は, 等価拡散係数および等価表面濃度の収束の程度に一致するように設定した。また, 固定化比は, 2.70とした。

次に, 高炉セメントの場合について説明する。まず, 式(11)を用いて表面流束を計算したところ, 普通セメントの場合とほぼ同じような値であったことから, 表面係数および分配係数は, 普通セメントの場合と同じ値を用いた。固定化比については, 10年における等価表面濃度の比を用いて, 式(12)により計算した。

$$\frac{c_{0i,N}}{c_{0i,B}} \Big|_{t=10} = \frac{(1+\alpha_N)}{(1+\alpha_B)} \quad (12)$$

ここに, 添字の N, B はそれぞれ普通セメント, 高炉セメントの値であることを意味する。

拡散係数および反応速度定数は, 普通セメントの場合と同様に, 等価拡散係数および等価表面濃度の収束の程度と一致するように設定した。

このようにして得られた各材料特性値を表-2にまとめる。式(11)を用いて計算した表面流束が結合材の種類に依らず同程度であったことから, 境界条件に対しては, 材料特性よりも環境条件が支配的であると言える。反応速度定数の値は, 従来十分に大きいと仮定されてきたことから考えると小さい値である。これに関しては, 今

表-2 検証に用いた材料特性値

セメントの種類	普通	高炉
初期塩分濃度 (g/cm^3)	1.00×10^{-10}	
外部塩分濃度 (mol/l)	5.34×10^{-1}	
拡散係数 (cm^2/day)	2.00×10^{-2}	1.06×10^{-2}
表面係数 (cm/day)	2.00×10^{-2}	
分配係数	1.90	
反応速度定数 (day^{-1})	1.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}
固定化比	2.70	4.62

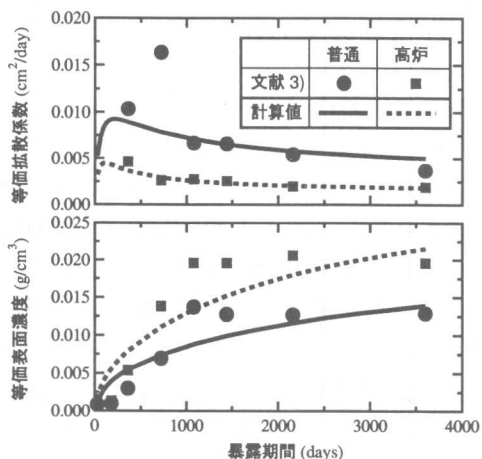


図-3 等価拡散係数および等価表面濃度の経時変化

後検討を加えていきたい。固定化比は、高炉スラグを混和することにより大きくなることがわかる。これは、梅村ら⁷⁾の報告等と一致するものである。

計算結果を図-3に示す。図より、本研究で提案するモデルにより等価拡散係数および等価表面濃度の経時変化を再現できることがわかる。また、高炉スラグを混和することにより等価拡散係数が大きく減少することは、笹谷ら⁸⁾等でも報告されており、本研究では、この現象が固定化の影響であることを明らかにした。しかし、材料特性値の決定に、まだ不透明な部分があるので、早急に材料特性の決定手法を確立し、モデルの精度向上をはかりたい。

5. 結論

本研究では、常時飽水状態にある場合の等価拡散係数の経時変化特性に対して検討を行うために、固定化速度を考慮した塩分浸透モデルを構築した。それにより、等価拡散係数および等価表面濃度の経時変化に及ぼす固定化の影響を定量評価するが可能になり、以下のような成果を得た。

(1) 拡散係数から固定化の影響を分離することができた。

- (2) 等価拡散係数および等価表面濃度の収束値に対しては、固定化比が支配的であり、収束の程度に対しては、反応速度が支配的であることがわかった。
- (3) 等価拡散係数および等価表面濃度の経時変化をより現実に近づけることができた。

参考文献

- 1) 佐伯竜彦, 嶋 毅, 長滝重義: 等価拡散係数を用いたコンクリートの塩分浸透予測手法の検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.859-864, 1988
- 2) 嶋 毅, 佐伯竜彦, 長滝重義: 塩化物イオンの等価拡散係数の経時変化特性, 土木学会第53回年次学術講演会講演概要集 5, pp.208-209, 1998.10
- 3) 竹田宣典, 十河茂幸, 迫田恵三, 出光 隆: 種々の海洋環境条件におけるコンクリートの塩分浸透と鉄筋腐食に関する実験的研究, 土木学会論文集, No.599/V-40, pp.91-104, 1998.8
- 4) 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
- 5) 丸屋 剛, Somnuk TANGTERMSIRIKUL, 松岡康訓: コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化, 土木学会論文集, No.585/V-38, pp.79-95, 1998.2
- 6) 染谷健司: セメント硬化体中における塩素イオンの固定化機構と浸透性状, 東京工業大学修士論文, 1989.3
- 7) 梅村靖弘, 露木尚光, 原田 宏: モルタル硬化体中の塩化物イオンの透過性と固定化に及ぼす混和材の影響, コンクリート工学年次論文報告集, 第9巻第1号, pp.143-152, 1998.1
- 8) 笹谷輝彦, 鳥居和之, 川村満紀, 梶川康男: 海洋環境下に長期間暴露したコンクリートへの塩化物イオン浸透性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.957-962, 1996