

論文 コンクリート中における塩化物イオンの反応・移動のモデル化

石田 剛朗^{*1}・河合 研至^{*2}・佐藤 良一^{*3}

要旨：本研究では、コンクリート中における塩化物イオンの固定現象に関して、フリーデル氏塩の生成についてはコンクリートの固体部分に含まれる未水和 C_3A と細孔溶液中の Cl^- との二次反応であると仮定し、また $C-S-H$ への吸着については吸着等温式を Langmuir 型と仮定することにより、塩化物固定速度の概念を取り入れ、コンクリート中における塩化物イオンの反応・移動のモデル化を行った。実験との比較により、ある程度モデルの妥当性は確認されたが、 $C-S-H$ への Cl^- の吸着性状やモノサルフェートによるフリーデル氏塩の生成速度については今後さらなる検討が必要である。

キーワード：塩化物イオン，フリーデル氏塩，吸着，拡散

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の主要な劣化要因の一つに塩害による鉄筋腐食がある。既存の構造物に対して耐久性を調査し、適切な補修・補強を行うためにも、また新規の構造物に対して正確にその供用期間を予測するためにも、より正確な塩化物移動予測を行う手法が必要である。

一般に飽和コンクリート中での塩化物の移動は濃度勾配を駆動力とする拡散によって生じるとされ、移動予測には Fick の拡散方程式が用いられることが多い。しかし、コンクリートの細孔溶液中の塩化物イオンはフリーデル氏塩などによって固定されるため、この固定現象を解明しなければ塩化物移動予測は困難である。

塩化物の固定については現在までに多数の研究がなされており、 C_3A もしくはモノサルフェートとの反応によるフリーデル氏塩の生成ならびに $C-S-H$ を主とした水和物による吸着が固定メカニズムとして考えられている。しかし、従来の固定現象を表す手法の多くは、固定された塩化物と細孔溶液中の塩化物が常に平衡状態を満たすといった考えに基づいており、塩化物の固定速度を扱っているものは少ない。

本研究では、コンクリート中における塩化物イオンの固定はフリーデル氏塩の生成および $C-S-H$ への吸着によると仮定し、塩化物固定速度の概念を取り入れ、コンクリート中における塩化物イオンの反応・移動のモデル化を行った。

2. 実験概要

2.1 フリーデル氏塩の生成速度に関する実験

合成した C_3A を用いて、フリーデル氏塩の生成速度に関する実験を行った。実験に用いた C_3A は試薬の炭酸カルシウム ($CaCO_3$) ならびに酸化アルミニウム (Al_2O_3) を用いて合成し、ブレン比表面積を $3100\text{cm}^2/\text{g}$ とした。

試薬の塩化カルシウムを用いて調製した $3.4\%CaCl_2$ 溶液中に 3g の C_3A を投入して所定の時間攪拌した後に吸引ろ過を行い、残渣と溶液に分離した。 $CaCl_2$ 溶液量は水粉体比が 1000% となるように定め、攪拌時間は、 $5, 10, 30\text{min}, 1, 1.5, 2, 6\text{hr}$ とした。ろ過後の残渣試料は 24 時間以上の真空脱気を行って乾燥させた。ろ過溶液中の Cl^- 濃度の測定にはイオンクロマトアナライザを用い、残渣試料中のフリーデル氏塩の定量には DSC (示差走査熱量分析装置) を用いた。

*1 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

*2 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻助教授 工博 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻教授 工博 (正会員)

表－1 使用したセメントの化学組成および鉱物組成

セメント	化学組成(%)									セメント				鉱物組成(%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF				
NC	20.1	5.04	3.08	64.3	1.13	2.09	0.30	0.37	0.01	64.8	9.4	8.2	9.4				
EC	17.1	7.94	4.36	61.4	1.80	3.74	0.24	0.02	0.054	52.2	9.6	13.7	13.3				

2.2 塩化物イオンの拡散実験

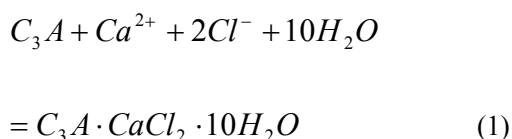
拡散セルを用いて塩化物イオンの拡散実験を行った。セメントには普通ポルトランドセメント（以下NCと称す）とエコセメント（以下ECと称す）の2種類を使用した。化学組成、鉱物組成を表－1に示す。ECはNCと比較して化学組成ではClの含有量が多く、鉱物組成ではC₃Aの含有量が多いなどの特徴がある。

供試体にはW/C=0.60のコンクリートを使用した。コンクリートの配合を表－2に示す。コンクリートはΦ10×20cmの型枠に打設後、一日後に脱型してNCに関しては45日間、ECに関しては38日間の水中養生を行った。養生終了後円柱形コンクリートを2cmの幅にスライスし、これを供試体とした。また、水分の蒸発や侵入を防ぐ目的で供試体側面にはエポキシ系樹脂を塗布した。さらに前処理として24時間の真空脱気および24時間の純水浸漬を行った後、図－1に示す拡散セルに設置した。定期的に3%NaCl溶液側と純水側のセル溶液を採取し、Cl⁻濃度を測定することによりCl⁻の移動量を求めた。Cl⁻濃度の測定はイオンクロマトアナライザを用いて行った。

3. 実験結果及び解析

3.1 フリーデル氏塩の生成速度

コンクリート中におけるフリーデル氏塩の生成反応は、以下に示す式(1)のように表現されると考えられる。



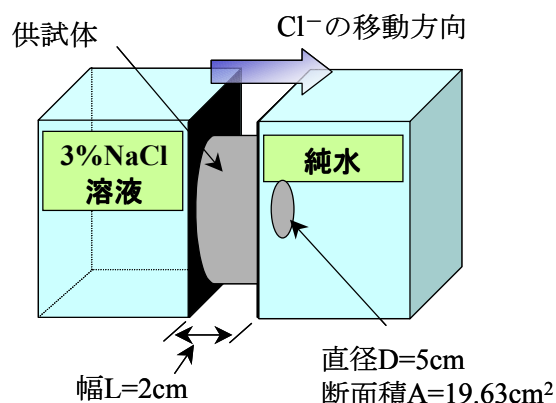
反応に寄与するのはC₃A, Ca²⁺, Cl⁻であるが、この内Ca²⁺については細孔溶液中に通常存在す

表－2 コンクリートの配合

	W/C	s/a (%)	単位量					
			(kg/m ³)			(g/m ³)		
			W	C	S	G	Ad1	Ad2
NC	0.60	47.35	178	297	853	985	214	2.14
EC	0.60	47.35	178	297	853	985	356	2.89

スランブ8±2.5cm、空気量4.0±1.0%

Ad1:高性能AE減水剤、Ad2:AE助剤



図－1 拡散セル

ること、さらに反応で消費されたとしても水とで生成されたCa(OH)₂から新たなCa²⁺が供給されると考えられることから、反応速度には大きな影響を与えないと仮定した。そこで、フリーデル氏塩の生成反応はCl⁻とC₃Aの二次反応であるとの仮定に基づき、生成速度は細孔溶液中（液相）のCl⁻濃度とペースト硬化体や骨材などの固体中（固相）のC₃A濃度の積に比例するとした。以下に式(2)として示す。

$$\frac{\partial M_{fr}}{\partial t} = k \cdot C_{C_3A} \cdot C_{Cl} \quad (2)$$

ここで、M_{fr}:フリーデル氏塩生成量(mmol)

k:生成速度係数(cm⁶/mmol/day)

C_{C₃A}:固相のC₃A濃度(mmol/cm³)

C_{Cl}:液相のCl⁻濃度(mmol/cm³)

Cl⁻に関してはフリーデル氏塩生成量の2倍の

量が固定されるものとし、式(2)を用いた計算結果をフリーデル氏塩の生成速度実験の結果と比較した。フリーデル氏塩生成率の経時変化を図-2に、溶液中のCl⁻濃度の経時変化を図-3に示す。ただし、C₃A に関しては粉体であることから、固相濃度という概念が適用しにくいいため、式(2)における C₃A 濃度(mmol/cm³)に代えて C₃A 量 (mmol) を用いて計算を行った。また、フリーデル氏塩生成に伴う溶液量の減少についても考慮して計算を行った。

フリーデル氏塩生成率、溶液中のCl⁻濃度ともに計算値は実験結果に概ね一致している。このことから、フリーデル氏塩の生成反応速度を式(2)を用いて定性的には表現できると考えられる。

ただし、この結果はあくまで合成した C₃A と試薬を用いて行った実験結果である。実際にコンクリート中でフリーデル氏塩が生成する場合には、他の溶存イオンや pH が反応に影響を与える可能性がある。また、実験値は粉体と溶液を攪拌して得た結果であるので、計算で用いた生成速度係数(k=1.1(mmol⁻¹・day⁻¹))はコンクリート中での生成速度係数よりも大きな値となることが考えられる。

3.2 解析モデル

本研究で用いたモデルの概念を図-4に示す。解析対象は拡散セルとしたので、コンクリート中の細孔空隙は溶液で飽和しているとし、コンクリート微小要素を液相と固相の2相に単純化してモデル化した。また水和が十分に進行した後であるとして、要素全体の体積は一定とした。ただし、反応によって液相と固相の体積比は変化するものとする。支配方程式を以下に示す。

$$V_l \cdot \frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} = K \cdot V_l \cdot \text{div}(\text{grad} C_{Cl}) - 2q_1 - q_2 \quad (3)$$

$$q_1 = k_1 \cdot C_{C_3A} \cdot C_{Cl} \quad (C_{Cl} \geq C_{frmn}) \quad (4)$$

$$q_1 = 0 \quad (C_{Cl} \leq C_{frmn}) \quad (5)$$

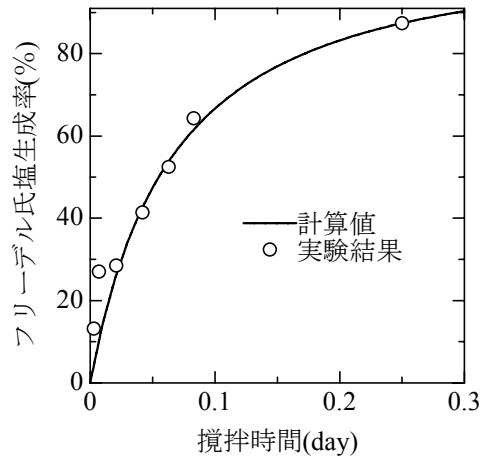


図-2 フリーデル氏塩生成率の経時変化

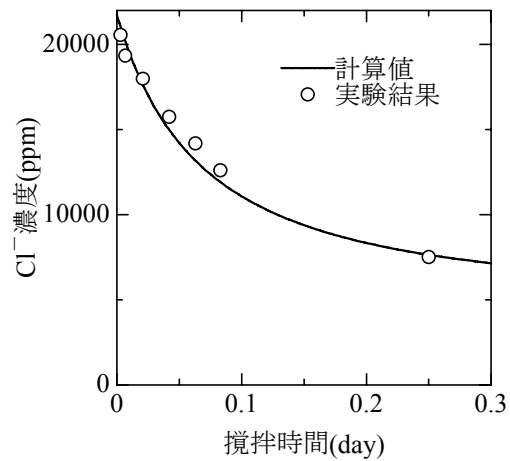


図-3 溶液中のCl⁻濃度の経時変化

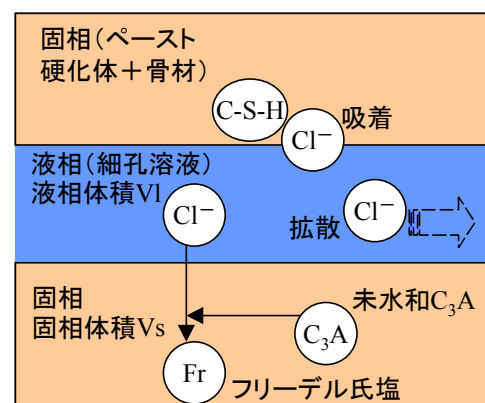


図-4 モデルの概念

$$\frac{\partial}{\partial t} (V_s + V_l) = 0 \quad (6)$$

$$\Delta V = \Delta Q (D_{fr} - D_{C_3A}) \quad (7)$$

ここで、

- C_{Cl} : 微小要素液相中の Cl^- 濃度($mmol/cm^3$)
- C_{C_3A} : 微小要素固相中の C_3A 濃度($mmol/cm^3$)
- V_s : 固相体積(cm^3)
- V_l : 液相体積(cm^3)
- K : 液相における Cl^- の拡散係数(cm^2/day)
- q_1 : フリーデル氏塩の生成速度($mmol/day$)
- q_2 : Cl^- の C-S-H への吸着速度($mmol/day$)
- k_1 : フリーデル氏塩の
生成速度係数($cm^6/mmol/day$)
- C_{frmn} : フリーデル氏塩が生成可能な
下限 Cl^- 濃度($mmol/cm^3$)
- ΔV : 反応に伴う体積変化量(cm^3)
- ΔQ : フリーデル氏塩の生成量($mmol$)
- D_{fr} : フリーデル氏塩のモル体積($cm^3/mmol$)
- D_{C_3A} : C_3A のモル体積($cm^3/mmol$)

式(3)は液相中での Cl^- の移動と固相への固定を表す、質量保存式である。 Cl^- の移動は拡散方程式に従うものとした。また、理論上 1mol のフリーデル氏塩が生成すると 2mol の Cl^- が固定されることから、フリーデル氏塩生成速度 q_1 を 2 倍したものをフリーデル氏塩生成による Cl^- の固定項とした。また、式(4)、(5)がフリーデル氏塩生成速度式であるが、液相中の Cl^- 濃度が 0 になることは考えにくいことから、フリーデル氏塩が生成可能な Cl^- 濃度の下限値： C_{frmn} を設け、これを $0.0001(mmol/cm^3)$ とした。式(6)、(7)はフリーデル氏塩の生成反応に伴う体積変化を表しており、フリーデル氏塩の体積と C_3A の体積の差だけ、固相体積が増加し液相体積が減少するものとした。未水和 C_3A のモル体積は $0.08888(cm^3/mmol)$ 、フリーデル氏塩のモル体積は $0.2764(cm^3/mmol)$ とした。

Cl^- の C-S-H への吸着速度 q_2 については以下のようにモデル化を行った。C-S-H による Cl^- の吸着特性については平尾ら¹⁾や中村ら²⁾によって報告がなされている。中村らによれば、溶液中の Cl^- の残存濃度（平衡濃度）と C-S-H の吸着量との関係は Langmuir 型の吸着等温式で表され、

Cl^- の飽和吸着量は C-S-H 1g につき 172mg であると報告されている。そこで、本研究ではこの報告に基づき、C-S-H による Cl^- の吸着を Langmuir 型の吸着等温式を用いて表すこととした。図-5 に Cl^- の平衡濃度と C-S-H の吸着量との関係を示す。飽和吸着量は中村らの報告にある 172 (mg/g of C-S-H) とした。

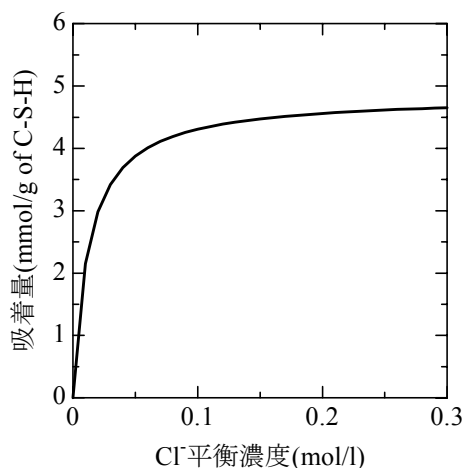


図-5 Cl^- の平衡濃度と C-S-H の吸着量との関係²⁾

Langmuir 型の吸着等温式は以下の式を用いて表される。

$$V = \frac{V_m \cdot A \cdot C}{1 + A \cdot C} \quad (8)$$

- ここで、 V : 吸着量
- C : 平衡濃度
- V_m : 飽和吸着量
- A : 定数

ただし、この式は平衡濃度と吸着量の関係であって、吸着速度を表すものではない。そこで、以下のように考える。ある濃度 C_1 が与えられたとき、吸着平衡に達したときの平衡濃度を C_2 とする。溶液量を L とすれば、吸着平衡に達するまでの吸着量は、 $(C_1 - C_2)L$ と表される。すでに吸着されていた量を V_0 とすれば、式(8)より以下の式が成り立つ。

$$V_0 + (C_1 - C_2)L = \frac{V_m A \cdot C_2}{1 + A \cdot C_2} \quad (9)$$

式(9)は C_2 の二次方程式となるので、これを解けば C_2 を得ることができる。そこで、吸着速度は、ある濃度 C_1 が与えられた時点での吸着平衡に達するまでの吸着量に比例すると仮定し、以下の式を用いて吸着速度を表現することとした。

$$\frac{\partial V}{\partial t} = k_2(C_1 - C_2)L \quad (10)$$

式(10)が吸着速度 q_2 であり、 k_2 を吸着速度係数として与えた。以上のモデルを用いて拡散セル中の Cl^- の反応・移動ならびに吸着をシミュレーションした。

3.3 解析結果

拡散実験を行った供試体を解析対象とし、空間に対しては有限要素法を、時間に対してはクラーク・ニコルソン差分を用いて計算を行った。図-6にメッシュ図を示す(拡散セルの詳細については図-1を参照)。また、拡散セルの対称性を考慮して、全体の1/4についてのみ解析を行った。要素の大きさは $0.2 \times 0.2 \times 0.2(\text{cm})$ とし、時間増分 dt は $1(\text{day})$ とした。セル溶液と接する、供試体の中央から半径 2.5cm の部分には境界条件として以下の流束 q を与えた。

$$q = \alpha(C_{Cl} - C_B)$$

ここで、 α : 伝達係数(cm/day)

C_B : セル溶液の Cl^- 濃度(mmol/cm^3)

また、フリーデル氏塩の生成による限界塩素固定量に関しては、 C_3A 量のうち未水和のものが 20% 存在すると仮定して計算した。未水和 C_3A が 20% 存在することは考えにくいだが、本研究ではモノサルフェートの寄与を考えていないため、未水和 C_3A 量を大きく設定した。表-1

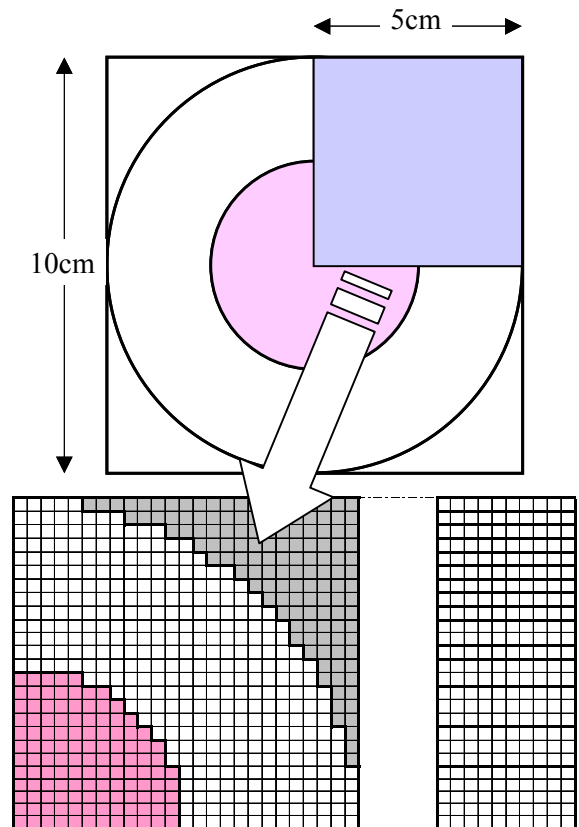


図-6 メッシュ図

の鉱物組成よりセメント 1g あたりの限界塩素固定量を計算すると、NCでは $0.43(\%/g \text{ of cement})$ 、ECでは $0.72(\%/g \text{ of cement})$ となる。C-S-Hへの吸着による限界塩素吸着量に関しては、まずセメントに含まれる C_3S 、 C_2S の量から C-S-H の生成可能な量を計算した。しかし C-S-H の全量が吸着に寄与とした場合、限界塩素吸着量が非常に大きな値となるため、 20% が吸着に寄与すると仮定した。前述の飽和吸着量 ($172\text{mg}/g \text{ of C-S-H}$) を用いて計算を行えば、セメント 1g あたりの限界塩素吸着量は、NCでは $3.98(\%/g \text{ of cement})$ 、ECでは $3.35(\%/g \text{ of cement})$ となる。よって固定可能な Cl^- 量は、NCでは $4.41(\%/g \text{ of cement})$ 、ECでは $4.07(\%/g \text{ of cement})$ となる。

その他の解析に用いた変数は、表-3にまとめて示す。初期液相体積比、初期固相体積比は液相体積あるいは固相体積を全体の体積で除したものであるが、ECの液相体積をNCよりも若干大きく設定した。フリーデル氏塩の生成速度係数、吸着速度係数および拡散係数については、

表-3 解析に用いた変数

	実験結果		解析条件			
	拡散係数 (cm^2/sec)	拡散係数 (cm^2/sec)	フリーデル氏塩の 生成速度係数 ($\text{cm}^6/\text{mmol}/\text{day}$)	吸着速度係数 (day^{-1})	初期 固相体積比	初期 液相体積比
NC	3.43×10^{-8}	2.78×10^{-6}	0.915	0.008	0.91	0.09
EC	8.26×10^{-8}	5.56×10^{-6}	0.915	0.001	0.88	0.12

実験値と解析値を比較し、感度解析を行うことにより決定した。なお、フリーデル氏塩による Cl^- の固定速度が吸着による固定速度を上回るような速度係数を設定している。また、 C_3A の固相濃度については、表-2に示したコンクリートの配合および固相体積を用いて計算した。

図-7に供試体から純水側セル中への Cl^- 流出量を、図-8に NaCl 溶液側セルから供試体中への Cl^- 流入量を示す。 Cl^- 流出量については実験値と解析値はほぼ一致している。一方で Cl^- 流入量に関しては、実験値に直線的な増加が見られるのに対して、解析値は時間の経過とともに流入量の増加が減少する傾向が見られ、グラフの増加挙動が異なる結果となった。しかしながら、値に大きな差はなく、本研究で用いたモデルはある程度の妥当性があると考えられる。

本研究では、フリーデル氏塩の生成は未水和 C_3A のみによると仮定したが、実際にはモノサルフェートの寄与を考えなければならない。また、 C-S-H への Cl^- の吸着に関しても、解析条件において NC の吸着速度係数は EC の 8 倍という結果となっており、さらに詳細な吸着性状の解明、ならびにモデルの検討が必要である。

4. 結論

本研究では、フリーデル氏塩の生成速度および C-S-H への塩化物イオンの吸着速度についてモデル化を行い、コンクリート中における塩化物イオンの反応・移動現象を表現することを試みた。その結果、ある程度モデルに妥当性があることが確認できたが、 C-S-H の吸着性状やモノサルフェートの反応性状について今後さらなる検討が必要である。

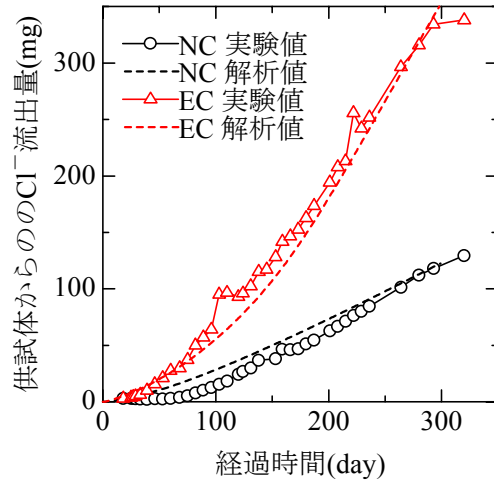


図-7 供試体からの Cl^- 流出量

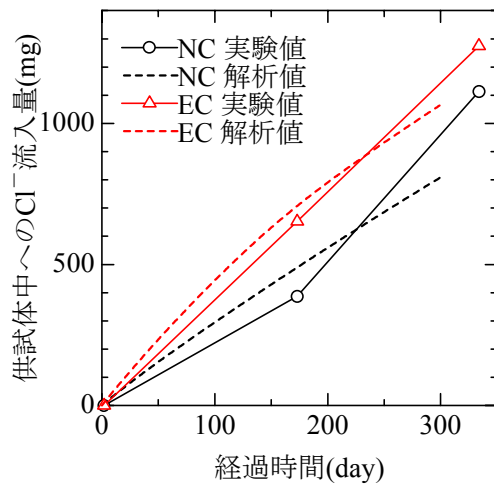


図-8 供試体中への Cl^- 流入量

参考文献

- 1) 平尾宙, 山田一夫, 高橋春香: セメント水和物による塩化物イオンの固定化挙動, 第 57 回セメント技術大会講演要旨, pp.128-129, 2003
- 2) 中村明則ほか: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, 日本化学会誌, No.6, pp.415-420, 1999