論文　コンクリート中の塩化物イオンの拡散および固定化の予測に関する研究

細谷　多慶[*1]・森脇　拓也[*2]・綾野　克紀[*3]・阪田　憲次[*4]

要旨：種々の浸せき期間において，様々な外部環境からモルタルおよびコンクリート中に浸透する全塩化物イオン量ならびに可溶性塩化物イオン量の分布を測定した。表面塩化物イオン量の経時変化と外部から浸透してくる塩化物イオン量に着目し，拡散方程式を FEM 等の数値解析によって解析する際に必要となる拡散係数ならびにフィルム係数を全塩化物イオンの浸透に関して合理的に求めた。本手法により求めた拡散係数とフィルム係数を用いて任意時間における塩化物イオン濃度の予測を行った結果，解析値と実測値はよく一致した。

キーワード：拡散係数，フィルム係数，塩化物イオン量，劣化予測

1. はじめに

コンクリート標準示方書［施工編］(2002 年制定)では，塩化物イオンの侵入に関するコンクリート構造物の性能照査にあたり，耐用年数時点の鋼材位置において，誤差関数を用いた Fick の第２法則に基づく拡散方程式の解を用いて推定した全塩化物イオン濃度に着目している。コンクリート構造物の劣化予測において，浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)（JSCE-G572-2003）では，1 つの浸せき期間における見掛けの拡散係数ならびに表面塩化物イオン量を用いて求めた予測結果は安全側の評価結果となる場合があるとされている。そこで，新設構造物に対する設計，あるいは既設構造物に対するメンテナンス対策において，より正確なコンクリート構造物の劣化予測を行うために全塩化物イオンあるいは自由塩化物イオンに関する様々な浸透予測式が提案されている[1),2)]。また，コンクリート中の物質移動を拡散方程式によって解析する試みは，塩化物イオンの他に，水分や熱等の広い分野で応用されている[3),4)]。

本研究では，種々の浸せき期間において，様々な外部環境からモルタルおよびコンクリート中に浸透する全塩化物イオン量ならびに可溶性塩化物イオン量の分布を測定し，拡散方程式と重み付き最小二乗法を基に FEM 解析を用いて全塩化物イオン濃度を数値解析するために必要な拡散係数ならびに境界条件となるフィルム係数について検討を加え，全塩化物イオンの浸透予測を合理的に行う手法を提案する。また，浸せき試験の結果から全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係を求め，全塩化物イオン量による劣化予測の妥当性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用した材料，配合および実験計画

本研究で使用した配合ならびに材料を **Table.1**, **Table.2** および **Table.3** に示す。また，実験フローを **Fig.1** に示す。供試体は，φ100×150mm の円柱供試体とした。モルタルおよびコンクリートをφ100×200mm の型枠に打設後，型枠内養生を 1 日行い，昇温 20℃/hr，最高温度 60℃，最高温度保持時間 4hr の条件で蒸気促進養生を行った。型枠脱型後，打設面および底面からそれぞれ 25mm を湿式カッターで切断し，打設面側を

*1 アイサワ工業（株）　技術研究所主任研究員　工修　(正会員)
*2 岡山大学大学院　自然科学研究科環境システム学専攻　(非会員)
*3 岡山大学大学院　自然科学研究科地球・環境システム学専攻助教授　工博　(正会員)
*4 岡山大学大学院　自然科学研究科地球・環境システム学専攻教授　工博　(正会員)

Table.1　Mixture proportions of concrete

Max size (mm)	Slump (cm)	W/C (%)	Air (%)	s/a (%)	Unit weight per volume (kg/m^3)				Admix1. (C×%)	Admix2. (C×%)
					W	C	S	G		
20	10～14	60	4.5±1.5	47.7	175	292	849	986	1.0	0.0005

Admix1: High-range water reducing admixture,　Admix2: Air-entraining admixture

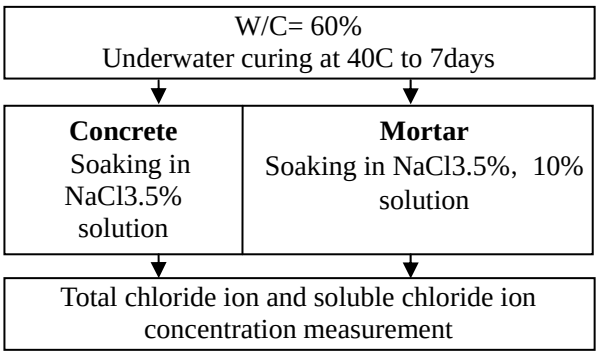

Fig.1　Flow of experiment

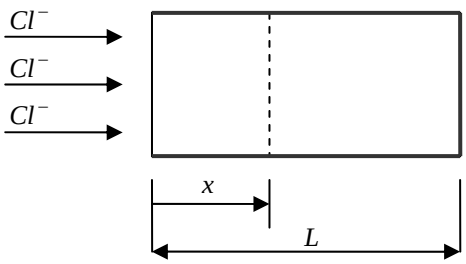

Fig.2　Condition of intrusion

塩化物イオン浸透面として浸透面以外をエポキシ樹脂でコーティングした。エポキシ樹脂固化後材齢7日まで40℃水中にて温水養生を行った。

2.2 塩化物イオン浸せき試験

モルタル供試体は，塩化物イオン濃度 3.5%ならびに 10%の NaCl 水溶液中に浸せきした。コンクリート供試体は，塩化物イオン濃度 10%の NaCl 水溶液中に浸せきした。浸せき期間は 7，14，28，56，70，91 日とした。一方向の塩化物イオンの浸透を受けるモルタルならびにコンクリート供試体の概念図を **Fig.2** に示す。

塩化物イオン量は，全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量を測定した。全塩化物イオン量は，JIS A 1154-2003 に定められたチオシアン酸第二水銀吸光光度法により硝酸で抽出される塩化物イオンを測定した。可溶性塩化物イオン量は，JIS A 1154-2003 付属書 2 に定められたイオンクロマトグラフ法により粉砕後直ちに 50℃の温水で抽出される塩化物イオンを測定した。

Table.2　Mixture proportion of mortar

W/C (%)	Unit weight per volume (kg/m^3)		
	W	C	S
60	240	400	1600

Table.3　Property of materials

Material	Property
Portland cement	Density 3.15g/cm^3 Specific surface area 3,200cm^2/g
Sand	River sand，Density 2.59g/cm^3 Water absorption 2.21%，FM 2.41
Coarse aggregate	Crushed stone，Density 2.74g/cm^3 Water absorption 0.58%，FM 6.71
HRWRA	Polycarboxylic acid

3. 全塩化物イオンの移動に関する考察

3.1 飽和塩化物イオン量 C_a の算出

Fig.3 に各供試体と同一配合の 45×45×5mm 薄片供試体における全塩化物イオン量の経時変化を示す。図中の○，□および△は，それぞれ Cl^-10%，Cl^-3.5%溶液に浸せきしたモルタル薄片供試体および Cl^-10%溶液に浸せきしたコンクリート薄片供試体における全塩化物イオン量の実測値，曲線は回帰結果である。この図より，各薄片供試体における全塩化物イオン量は最終的に収束し，飽和塩化物イオン量 C_a は式(1)で表すことができる。

$$C = \frac{C_a \cdot t}{a + t} \qquad (1)$$

ここで，C は全塩化物イオン量(kg/m^3)，a は塩化物イオンの浸透状態を表す係数，t は浸せき期間(days)である。

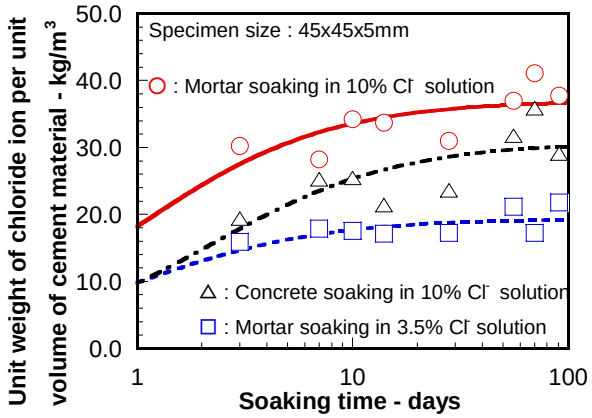

Fig.3 Saturated chloride ions

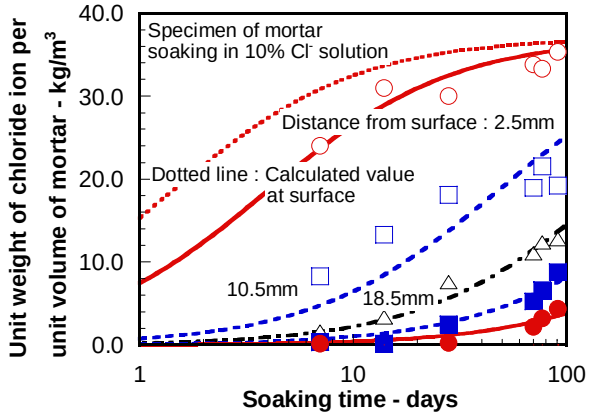

Fig.4 Chloride ions changing of mortar specimen soaking in 10%Cl⁻ solution

3.2 表面塩化物イオン量 $C_{surface}$ の算出

Cl^-10%溶液に浸せきしたモルタル供試体の任意位置における全塩化物イオン量の経時変化を **Fig.4** に示す。図中の点は，全塩化物イオン量の実測値，図中の実線および破線は実測値の回帰曲線を示している。任意位置における全塩化物イオン量は，最終的に飽和塩化物イオン量に達するため，その関係は式(2)で表すことができる。

$$C(x,t) = \frac{C_a \cdot t}{a_x + t} \tag{2}$$

ここで，a_x は表面からの距離 x における塩化物イオンの浸透状態を表す係数である。式(2)より，双曲線の係数と表面からの距離の関係から，表面塩化物イオン量 $C_{surface}$ の経時変化は式(3)で表すことができる。式(3)より算出した $C_{surface}$ の経時変化を **Fig.4** の点線に示す。

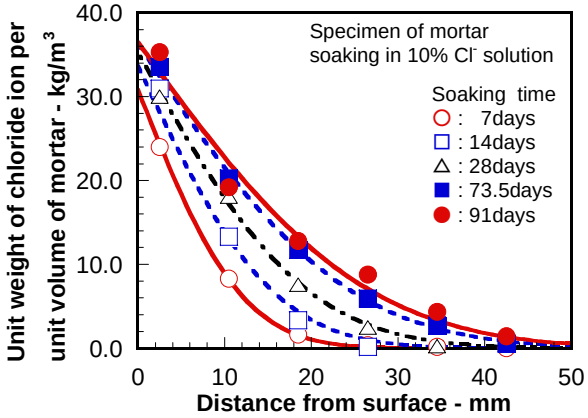

Fig.5 All chloride ions distribution in mortar at soaking in 10% Cl⁻ solution

$$C_{surface} = \frac{C_a \cdot t}{a_0 + t} \tag{3}$$

3.3 各浸せき期間の塩化物イオン量の回帰

Fig.5 に様々な浸せき期間におけるモルタル供試体中の全塩化物イオン量分布測定結果を示す。図中の点は，全塩化物イオン量の実測値，曲線は，回帰結果である。回帰式を式(4)に示す。

$$C(x,t) = C_{surface} \cdot \{1 - erf(b \cdot x)\} \tag{4}$$

ここで，$C_{surface}$ は式(3)より求めた表面塩化物イオン量(kg/m^3)，b は未定係数である。

3.4 総塩化物イオン量 Q の算出

Fig.6 に，モルタルおよびコンクリート供試体中に浸透した全塩化物イオン量の総和である Q と浸せき期間の関係を示す。図中の○，□および△は，式(4)を距離 x で積分して求めた各供試体における総塩化物イオン量の算出値を示す。また，図中の曲線は，回帰式(5)を用いて求めた各供試体における総塩化物イオン量の回帰結果である。

$$Q = \alpha\{\log(\beta + t) - \log(\beta)\} \tag{5}$$

ここで，α および β は未定係数である。

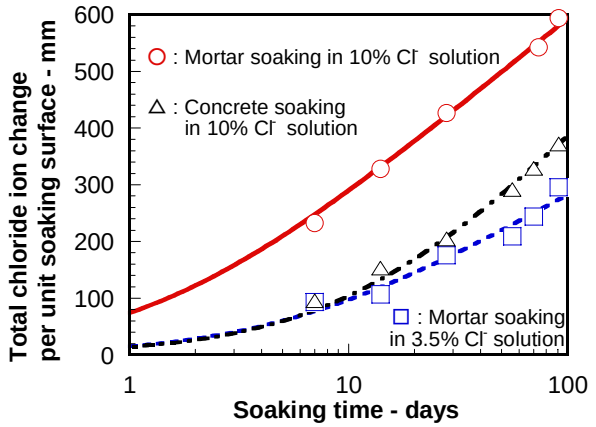

Fig.6 Total chloride ion change of concrete specimen

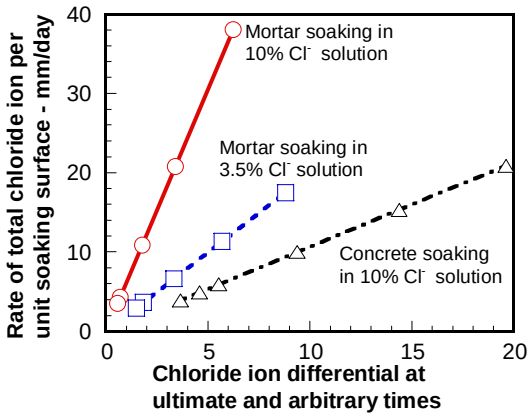

Fig.7 Independence of film coefficient on atmosphere at total chloride ion

単位時間当たりに浸透する塩化物イオン量 q_t は供試体中に浸透した全塩化物イオン量の総和である Q を時間微分したものである。式(5)より，q_t を式(6)に示す。

$$q_t = \frac{\alpha}{(\beta + t)} \tag{6}$$

3.5 フィルム係数の算出

フィルム係数 H_F は，供試体表面における浸透可能な全塩化物イオン量と q_t が線形関係であるならば，式(7)のように表すことができる。

$$H_F = \frac{q_t}{(C_a - C_{surface})} \tag{7}$$

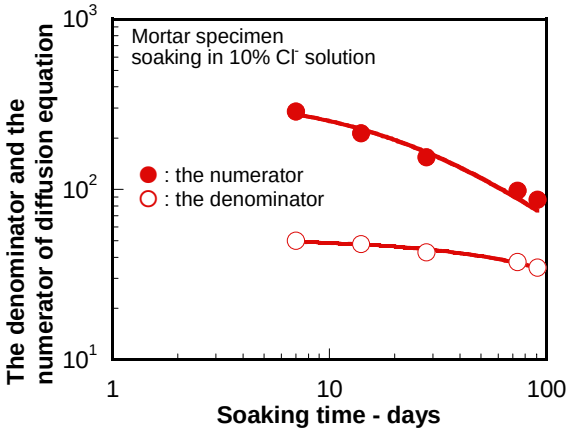

Fig.8 The way of calculation of diffusion coefficient

ここで，C_a は供試体における最終飽和状態時の全塩化物イオン量(kg/m^3)である。また，$C_{surface}$ は任意時間における供試体表面の全塩化物イオン量(kg/m^3)である。

式(1) および式(3)ならびに式(6)より求めた C_a-$C_{surface}$ と q_t の関係を **Fig.7** に示す。この図から明らかなように，両者には明確な線形関係が成り立っている。しかし，フィルム係数 H_F は，溶液中の塩化物イオン濃度によってその傾きが異なっている。

3.6 拡散係数の算出

一方向の塩化物イオンの浸透を受ける供試体中の塩化物イオン一次元拡散方程式は，式(8)となる。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{8}$$

ここで，C(x,t)は任意時間，任意場所における全塩化物イオン量(kg/m^3)，D は全塩化物イオンの拡散係数(mm^2/day)，x は供試体浸せき表面からの距離(mm)，t は時間軸(days)である。本研究で提案する全塩化物イオンの拡散係数の算定式を式(9)に示す[5)]。

$$D = \frac{\int_0^t \left\{ C(0,t) \cdot q_t - \int_0^L C(x,t) \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} dx \right\} dt}{\int_0^t \int_0^L \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)^2 dx dt} \tag{9}$$

Table.4　Experimental parameters for analysis about total chloride ion

Deterioration	Diffusion coefficient (mm^2/day)	Film coefficient (mm/day)
Mortar soaking in Cl^-3.5% solution	2.26	1.97
Mortar soaking in Cl^-10% solution	3.27	6.67
Concrete soaking in Cl^-10% solution	2.01	1.06

塩化物イオン拡散係数は，**Fig.8** に示すように解析の対象とする積分の範囲を浸せき期間 7 日目から 91 日目とし，式(9)の分子項ならびに分母項をそれぞれ時間積分することで求めた。図中の●は式(9)の分母項の経時変化，○は分子項の経時変化を示す。これにより，本手法における拡散係数は 1 つの浸せき期間だけでなく時間的な範囲を考慮したものとなる。

以上より求めた供試体中の全塩化物イオンに関する塩化物イオン拡散係数ならびにフィルム係数を **Table.4** に示す。

4. 提案式による解析値の考察

Fig.9, **Fig.10** および **Fig.11** に，それぞれ Cl^-10%，Cl^-3.5%溶液に浸せきしたモルタル供試体および Cl^-10%溶液に浸せきしたコンクリート供試体における全塩化物イオン浸透予測結果を示す。図中の点は実測値，曲線は解析値である。本手法により求めた塩化物イオン拡散係数およびフィルム係数を用いた解析結果は，実測値と一致しており本手法の妥当性が確認できる。

本手法の検証として，414 日間 NaCl10%溶液に浸せきしたコンクリート供試体の全塩化物イオン浸透予測値と実測値の比較を行った。解析は浸せき期間 91 日までの測定結果より求めた各係数を用いて，拡散係数算出以降の浸せき期間における予測を行った。**Fig.12** に検証結果を示す。図中の点は実測値，曲線が解析値である。

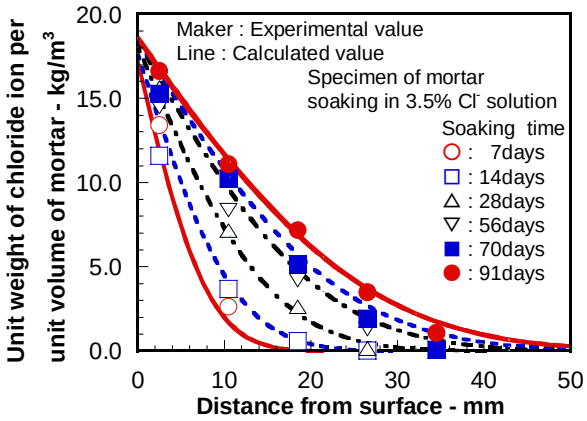

Fig.9　Comparison between experimental data and calculated data by suggested method

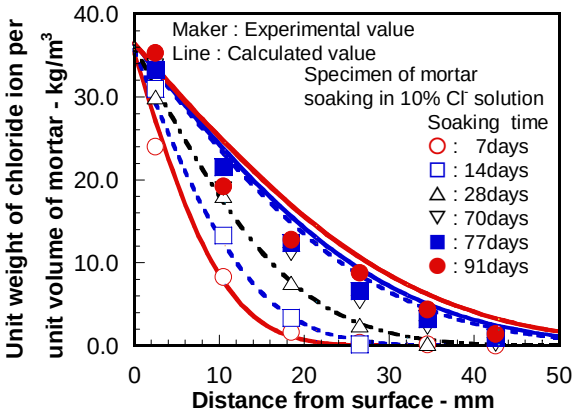

Fig.10　Comparison between experimental data and calculated data by suggested method

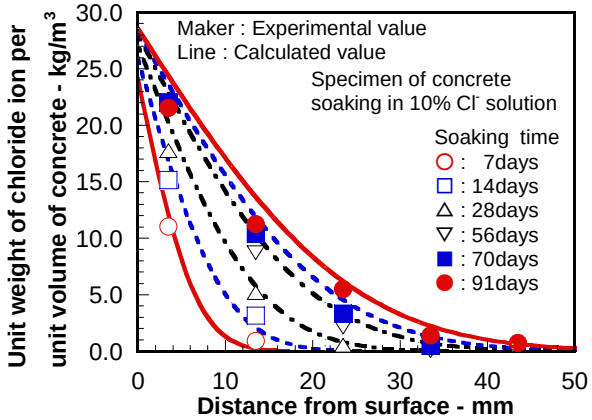

Fig.11　Comparison between experimental data and calculated data by suggested method

この図から明らかなように，浸せき期間 133 日ならびに 414 日における予測値は実測値と一致し，本手法の妥当性が検証できた。

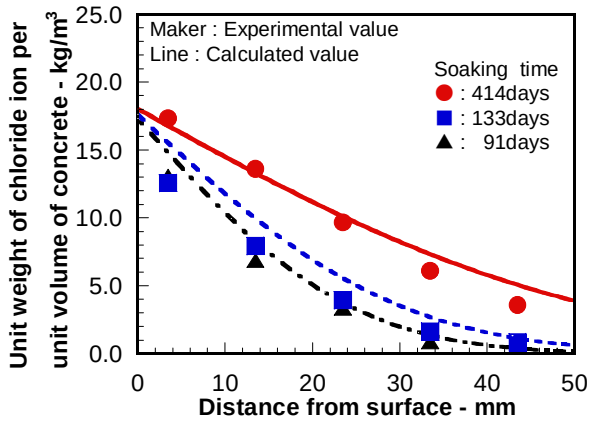

Fig.12 Results of verification for calculation

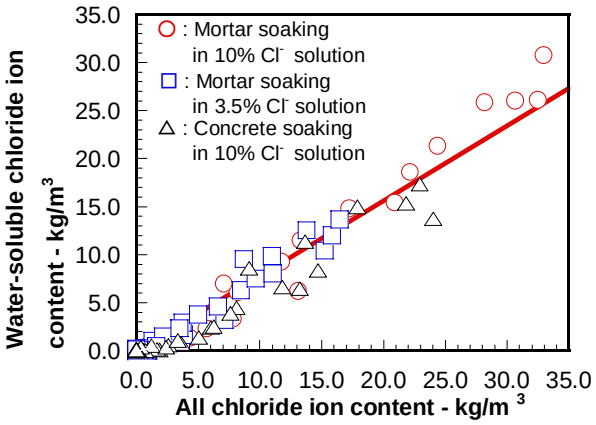

Fig.13 The relationship between all chloride ion and water-soluble chloride ion

5. 固定塩化物イオンに関する考察

Fig.13 に可溶性塩化物イオン量と全塩化物イオン量の関係を示す。可溶性塩化物イオン量と全塩化物イオン量は高い相関を示した。これは，（全塩化物イオン量＝固定塩化物イオン量＋可溶性塩化物イオン量）とすると，外部から浸透した塩化物イオンは一定の比で固定化されていることを示している。塩分浸せき試験において中性化の影響がない場合，モルタルならびにコンクリート供試体における固定塩化物イオン量 C_b と全塩化物イオン量 C の関係は式(10)で表すことができた。

$$C_b(x,t) = \gamma \cdot C(x,t) \qquad (10)$$

全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量のいずれかを測定することでコンクリート内部の鋼材腐食に影響を与える塩化物イオン量を算出することが可能となると考える。

6. まとめ

種々の浸せき期間において様々な外部環境から供試体に浸透する全塩化物イオン量ならびに可溶性塩化物イオン量を測定した。拡散方程式を FEM 等の数値解析によって解析する際に必要な塩化物イオン拡散係数ならびにフィルム係数を全塩化物イオンの浸透に関して合理的に求めた。本手法より求めた塩化物イオン拡散係数ならびにフィルム係数を用いて劣化予測を行った結果，各浸せき期間における解析値と実測値はよく一致し，本手法の妥当性が確認できた。

参考文献

1) 武若耕司，濵田秀則，野口貴文，下村　匠，山口明伸：コンクリート構造物の長期性能照査支援モデル研究委員会報告，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.26, No.1, pp.27-36, 2004.

2) 細川佳史，山田一夫，高見　満，杉山隆文：浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.25，No.1，pp.725-730，2003.

3) T.Ayano K.Sakata and F.H.Wittmann：Moisture distribution , Diffusion Coefficient and Shrinkage of Cement-Based Materials JSCE No.634，V-45，pp.387-401 1999.11

4) 蔵本　修：高強度コンクリートにおける乾燥収縮ひびわれ予測に関する研究，岡山大学博士論文，2003.3

5) 細谷多慶，森脇拓也，綾野克紀，阪田憲次：コンクリート中の微細なひび割れが塩分浸透性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.26，No.1，pp.1011-1016，2004