

論文 非線形固定化モデルと濃度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析

石田 哲也^{*1}・Ho Thi Lan Anh^{*2}

要旨：種々の結合材を使用したセメント硬化体の塩素固定化特性を実験に基づきモデル化し、既存の熱力学連成解析システムに導入した。非線形固定化モデルを用いた塩分浸透解析は、実際の測定結果と定性・定量的に異なる傾向を出力すると共に、固定化能力が高いほど内部への塩素浸透量が増加するという一般的に知られている事実と相反する結果が得られた。そこで本研究では、細孔内の自由塩化物と細孔壁の電気的相互作用を仮定し、モデルにおける収れん度として定義・導入することで、妥当な傾向を解析により得ることに成功した。

キーワード：自由塩化物, 固定化塩素, 拡散, 収れん度, 非線形固定化モデル

1. はじめに

海洋環境におかれる場合、あるいは塩素を含む融雪剤が使用される環境において、外来塩分の浸透による鋼材腐食は、コンクリート構造物の経年劣化を考える上で最も重要な事象の一つである。これまでに耐久設計や構造寿命予測の観点から、コンクリート内部の自由塩化物の移動、また細孔溶液中に存在する自由塩化物と固定化塩素の平衡関係など、実験、理論構築、解析システムの提案といった種々の視点から、多くの研究がなされてきた。

既報において、異なる種類のポルトランドセメント、ならびに高炉スラグ微粉末、ポゾランを混合した系における自由塩化物と固定化塩素の平衡関係(塩素固定化特性)について検討を行ってきた^{1,2)}。本論文は、これらの実験に基づき、セメント硬化体内部の固定化特性を半実験式としてモデル化し、著者らのグループが開発を進めている熱力学連成解析システム³⁾と組み合わせることで、種々の配合・使用材料、養生条件下での自由塩化物の浸透挙動を予測する手法を提案するものである。

2. 熱力学解析モデル

2.1 自由塩化物に関する質量保存則

空隙内部の凝縮水中を移動する自由塩化物に関し質量保存則を適用する。この質量保存則を、与

えられた初期条件, 境界条件の下で支配方程式として解き, 非定常過程である浸透現象を数量化する。自由塩化物に関する質量保存則は, 以下の様に定式化される(図-1)。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi SC_{cl}) + \text{div} \mathbf{J}_{cl} - Q_{cl} = 0 \quad (1)$$

ここで, ϕ ; 空隙率, S ; 空隙の飽和度, C_{cl} ; 空隙水中の自由塩化物濃度[mol/l], \mathbf{J}_{cl} ; 自由塩化物の流束[mol/m².s], Q_{cl} ; 生成逸散項[mol/m³.s]である。式(1)と解析システム内部で連成する空隙構造算定モデル³⁾では, 微細構造として毛細管空隙, ゲル空隙, 層間空隙を計算値として出力することができる。ここで, 本研究の対象はセメント硬化体中に存在する塩素であるため, 自由塩化物の移動経路あるいは存在可能な空間として, 毛細管空隙ならびにゲル空隙のみを考えるものとする。すなわち式(1)の空隙率とは, 本論文の場合, 毛細管空隙とゲル空隙の和となる。質量保存式における第一項は, 単位時間, 単位体積あたりに存在する自由塩化物量の増減分を表し, 第二項は系内への流入/外部への流出量の総量を示す移動項である。また第三項 Q_{cl} は系内における生成逸散項であり, 上式の自由塩化物に関する場合, 固定・遊離化する自由塩化物量が Q_{cl} に相当する。次節以降, 各項の定式化を行う。

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 助教授 博士(工学)(正会員)

*2 ハノイ大学工学部土木工学科 修士(工学)

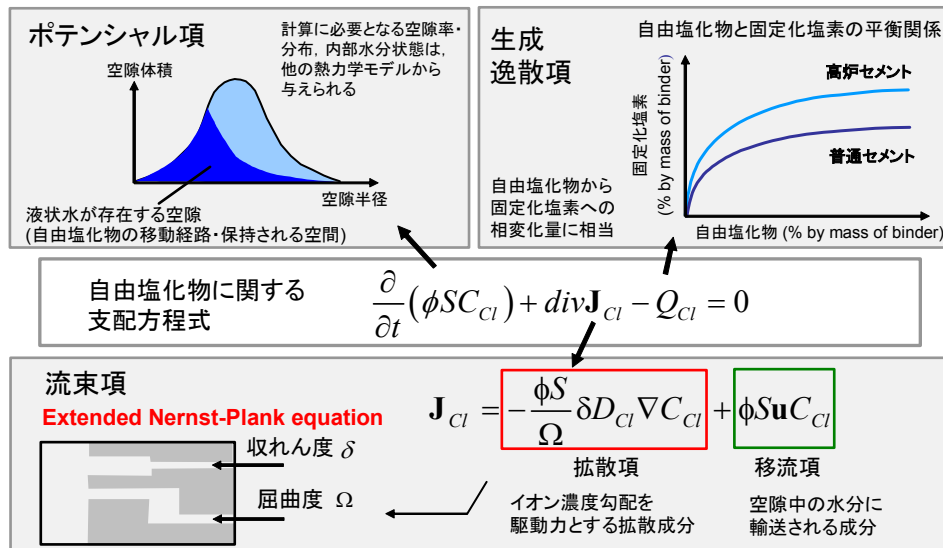


図-1 自由塩化物に関する質量保存則

2.2 移流と拡散による自由塩化物流束の定式化

多孔質体中を移動する自由塩化物の流束は、拡散移動と水分の移動に輸送される成分の両者を考慮し、次式で表現する^{3),4)}。

$$\mathbf{J}_{Cl} = -\frac{\phi S}{\Omega} \delta D_{Cl} \nabla C_{Cl} + \phi S \mathbf{u} C_{Cl} \quad (2)$$

ここで、 Ω ; 屈曲度、 δ ; 収れん度、 D_{Cl} ; 自由塩化物の自己拡散係数、 $\mathbf{u}^T = [u^x \ u^y \ u^z]$; 溶液の流れと共に移動する自由塩化物の速度ベクトル[m/s]である。

屈曲度は、空隙の屈曲により実際の移動経路が長くなる影響を表現するパラメータ、また収れん度は空隙の寸法変化・連結の影響および空隙壁面とイオンの相互作用を考慮するパラメータと定義される。地盤からセメント硬化体までを含む、多孔体内部のカルシウムイオンの移動を対象として、屈曲度ならびに収れん度に関するモデルが既に提案されている⁴⁾。自由塩化物に対しても全く同一のモデルが適用できると仮定して、まずは以下の定式化を採用した。

$$\begin{aligned} \Omega &= -1.5 \tanh\{8.0(\phi - 0.25)\} + 2.5 \\ \delta &= 0.395 \tanh\{4.0(\log(r^{peak}) + 6.2)\} + 0.405 \end{aligned} \quad (3)$$

屈曲度 Ω は計算される空隙率(毛細管空隙とゲル空隙の和)の関数、および収れん度 δ は毛細管空隙のピーク径の関数として与えている⁴⁾。

自由塩化物の自己拡散係数 D_{Cl} は、Einsteinの理論式ならびにDebye-Hückel理論を用いた補正項を乗じることで、一般に、次式で表される。

$$D_{Cl} = R \cdot T \cdot \frac{\lambda_{Cl}}{Z_{Cl}^2 \cdot F^2} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Cl}}{\partial \ln C_{Cl}} \right) \quad (4)$$

ここで、 R ; 気体定数[J/mol·K]、 T ; 絶対温度[K]、 Z_{Cl} ; イオンの価数(=1)、 F ; ファラデー定数[C/mol]、 γ_{Cl} ; 平均活量係数をあらわすパラメータである。自由塩化物のモル伝導率 λ_{Cl} については、本来は温度に依存する物理量であるが、本論文では25°C一定条件を検討対象として、一定値(=7.63×10⁻³ [Sm²/mol])を与えた⁵⁾。Debye-Hückel理論による補正項の一部、 $\partial \ln \gamma_{Cl} / \partial \ln C_{Cl}$ を求める際、溶液中で平衡状態にあるアニオン、カチオンを同定する必要がある。ここで、複数種のイオン平衡を厳密に解くことが極めて煩雑であること、また本研究で対象としたNaCl3% (質量比)の濃度領域の場合、拡散移動に与える影響が微小であることから⁵⁾、本研究では補正項を無視することとした。

2.3 塩素固定化モデル

普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを混合した場合のセメント硬化体内部の自由塩化物-固定化塩素の関係を、既報の研究成果^{1),2)}に基づきモデル化する。高炉スラグ微粉末については、内割置換率(質量比)0%から60%の範囲において、またフライアッシュについては0%から40%の範囲を包含する、以下のラングミュア型吸着式に準拠する実験式を提案した(図-2)。

$$C_b = \frac{\alpha \cdot C_f}{1 + 4.0 \cdot C_f} \quad (5)$$

ここで、 C_b ; 固定化塩素量, C_f ; 自由塩化物量(それぞれ結合材質量パーセント)である。セメントの鉱物組成, 混和材の種類, および置換率によって相違する固定化能力は, 式(7)におけるパラメータ α によって表現されることになる。ここでは既報の実験結果^{1),2)}に基づき, 普通ポルトランドセメント(OPC), 高炉スラグ微粉末(BFS), フライアッシュ(FA)を用いた場合について, 次の経験式を提案した。

$$\begin{aligned} \alpha &= 11.8 && \text{OPC} \\ \alpha &= -34.0 \cdot b^2 + 23.3 \cdot b + 11.8 \quad (0 \leq b \leq 0.6) && \text{BFS} \quad (6) \\ \alpha &= -15.5 \cdot f^2 + 1.8 \cdot f + 11.8 \quad (0 \leq f \leq 0.4) && \text{FA} \end{aligned}$$

ここで、 b, f ; 高炉スラグ微粉末ならびにフライアッシュの内割置換率(質量比)である。

2.4 コンクリート表層における流束のモデル化

既往の研究から, 供試体中の細孔溶液内部に存在する自由塩化物濃度が, 浸せき液のものよりも高くなる現象が報告されている⁶⁾。丸屋の研究によれば, コンクリート表面の移動機構を濃度拡散と擬似吸着の両者を考慮することで, 表面付近における自由塩化物の濃縮現象の説明を試みている⁶⁾。すなわち, 物質一般の移動にみられる濃度拡散の他に, 正に帯電されるコンクリートの空隙壁面に負の電荷を持つ自由塩化物が引き寄せられ, 電氣的引力を駆動力として内部に侵入する擬似吸着により, 表層部の自由塩化物濃度が高まるとするものである。本研究においても同様の概念にもとづき, 浸透境界面における自由塩化物の外部から内部への移動流束 q_{Cl} [mol/m².s]を, 濃度勾配による拡散流束と電氣的移動である擬似吸着に起因する流束 q_{ads} の和として定式化した(式(7))。

$$q_{Cl} = -E_{Cl}(C_{Cl} - C_{Cl}^s) + q_{ads} \quad (7)$$

ここで、 E_{Cl} ; 自由塩化物移動伝達係数(=1.0×10⁻³) [m/s], C_{Cl}^s ; 環境の自由塩化物濃度[mol/l]である。擬似吸着による流束は, 表層の自由塩化物が増加するに従い, 空隙表面への吸着塩化物量が増大し, 電氣的引力は弱まるため減少すると考えられる。そこで, 丸屋の研究⁶⁾に準じて, 以下のように定式化した。

固定化塩素 C_b [% by mass of binder]

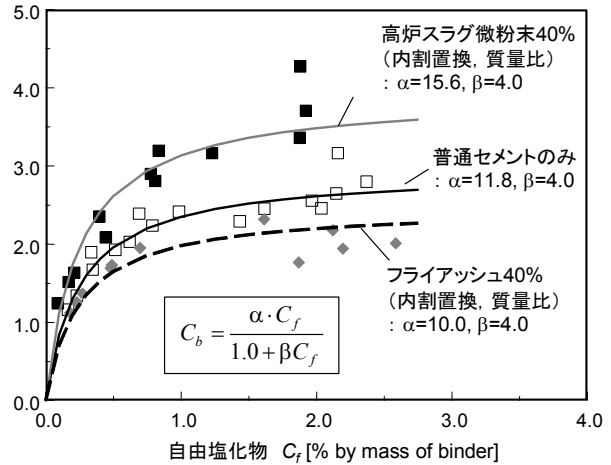


図-2 種々の結合材に対する非線形塩素固定化モデル

$$q_{ads} = k_{Cl} \cdot \left(\frac{C_{Cl}^s}{0.51} \right)^2 \cdot \exp(-1.15 \cdot C_{Cl}) \quad (8)$$

ここで、 k_{Cl} は結合材の種類に応じて決定する係数である。高炉スラグ微粉末ならびにフライアッシュを使用することで空隙壁面の電氣的状態が変化し, 擬似吸着に起因する流束成分が変化するものと解釈される。本研究では, 種々の浸せき実験結果と感度解析をもとに, 擬似吸着の多寡を表現するパラメータ k_{Cl} を, ひとまず以下のように設定した。

$$\begin{aligned} k_{Cl} &= 1.5 \times 10^{-3} && \text{OPC} \\ k_{Cl} &= (1.7 \cdot b^2 + 0.075) \cdot 2.0 \times 10^{-2} \quad (b \leq 0.5) && \text{BFS} \\ k_{Cl} &= 1.0 \times 10^{-2} \quad (b > 0.5) && (9) \\ k_{Cl} &= (4.4 \cdot f^2 + 0.075) \cdot 2.0 \times 10^{-2} \quad (f \leq 0.2) && \text{FA} \\ k_{Cl} &= 0.5 \times 10^{-2} \quad (f > 0.2) && \end{aligned}$$

3. 解析モデルの検証

3.1 非線形固定化モデルを用いた感度解析

前章で導入した全てのモデルを組み合わせて解析を実施した。図-3 に解析結果と実験値⁶⁾を示す。実験では, 普通ポルトランドセメントを用いて W/C50%, 骨材体積比 52.1% のモルタル角柱供試体(5×5×10cm)を作製し, 28 日間の密封養生後, 182 日間 3% (質量比) 濃度の NaCl 溶液に浸せきさせ, 全塩素量の分布を測定している。今回の解析では比較のため, 式(5)および(6)により与えられる非線形固定化モデルと共に, 自由塩化物と固定化塩

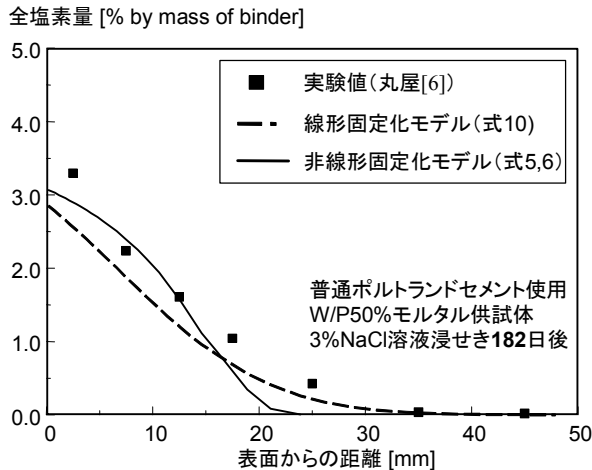


図-3 線形・非線形固定化モデルを使用した全塩素分布

素の平衡関係を線形と仮定する簡易モデル(次式(10))を用いた場合を併せて図示した。

$$C_b = 2.5C_f \quad (10)$$

これら二つの解析では、固定化モデル以外の算定値(例えば細孔構造, 水和反応率, 含水状態, 拡散係数など)は全く同一のものを用いている。

図示されるとおり、非線形固定化モデルを用いた場合の解析値と実験結果は、定性的に異なる傾向を示している。すなわち、解析で得られる分布形状は二つの変曲点を有しており、表層の濃度が相対的に高く、深さ方向のある点から急激に減少する傾向を示す。一方で、線形固定化モデルを用いた解析結果は、Fick の拡散則による解析解と同じく下に凸の曲線となっており、分布の形状として実測値が示す傾向に近い。分布形状が凸になること自体に特段の必然性はないが、非線形固定化モデルと拡散モデルを組み合わせた際に得られる計算値と実測値との異なる傾向については、既往の研究においても指摘されている⁷⁾。

さらに非線形固定化モデルを用いた感度解析として、固定化能力の大小を手動で変化させた場合について検討を行った。結果を図-4 に示す。解析条件は図-3 と同様である。感度解析として、式(7)における α を 11.8(普通セメント)から 15.6(高炉スラグ微粉末 40%置換に相当)と設定し、単に固定化能力のみを増大させた場合の解析結果を点線として示

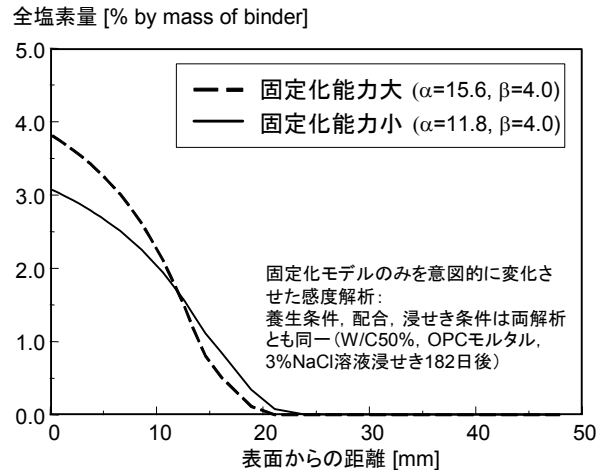


図-4 固定化能力の大小による塩素分布感度解析

している。固定化能力の大きなセメント硬化体を有する場合、浸透深さは僅かに減じているものの、内部に浸透する全塩素量は増大している。また、高い固定化能力を有するために、特に表層部において多くの塩素をセメント硬化体内部に取り込んでいる結果となった。以上のように、実験に基づき得た非線形固定化モデルと、既往の拡散モデルを単純結合したのでは現象を合理的に説明できないことから、拡散にかかわるパラメータに修正を施すこととした。

3.2 固定化塩素と拡散移動の連関モデル

前小節の解析結果に基づき、内部に固定化される塩素量と拡散移動の連関を陽な形で考慮するモデルを提案した。式(2)に示したとおり、現在の拡散モデルにおいては、空隙壁面と自由塩化物の相互作用を考慮する収れん度を用いている。本研究では新たに、固定化塩素が増大する場合、空隙壁面に吸着される成分(吸着塩素)が増えることで、空隙水中を移動する自由塩化物の拡散速度が低減されるとの仮定を設けた。仮定の背後にある物理イメージを図-5 に示した。空隙壁面の吸着塩素が増加するに従って、狭隘な空隙を移動する自由塩化物は負の電荷を有する吸着塩素から電気的な作用を受け、その結果として拡散速度が低下するという仮定である。あるいは、壁面の正電荷の作用により駆動される表面拡散成分が、吸着塩素の増加に伴いその速度を減じ、結果として見かけの拡散速度が低減

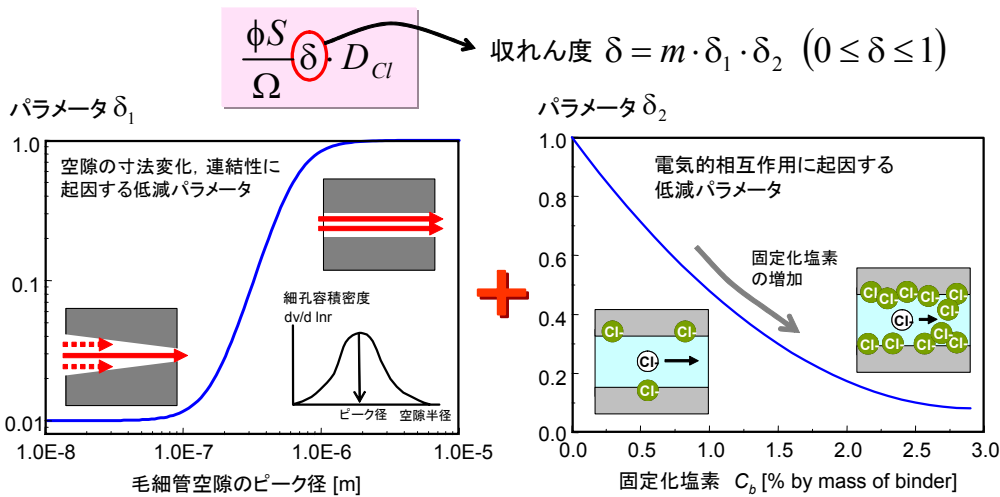


図-5 空隙の幾何学的要因と電気的相互作用による低減パラメータ: 収れん度

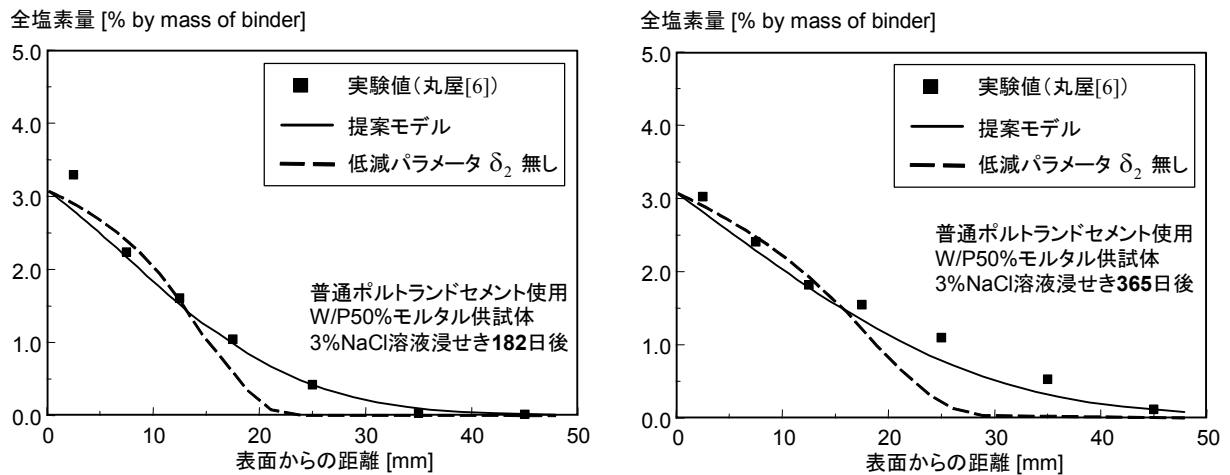


図-6 普通セメントを用いたモルタル供試体内部の全塩素分布

されるとの解釈も可能である。モデルの定義として、収れん度には空隙の寸法変化・連結性の影響と、空隙壁面との電気的相互作用の影響が概念として含まれることから、以下のような定式化を行った。

$$\delta = m \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \quad (m = 6.38, \text{ If } \delta \geq 1.0, \delta = 1.0)$$

$$\delta_1 = 0.495 \tanh \{ 4.0 (\log(r^{peak}) + 6.2) \} + 0.505 \quad (11)$$

$$\delta_2 = 1.0 - 0.627C_b + 0.107C_b^2$$

ここで、 δ_1 ; 空隙の寸法変化・連結性に起因する低減パラメータ、 δ_2 ; 電気的相互作用に起因する低減パラメータである。

3.3 提案モデルの検証

図-6 から図-8 に、普通ポルトランドセメントのみ、高炉スラグ微粉末 50%置換、およびフライアッシュ 20%を置換して作製したモルタル供試体内部の全塩分量分布を示す。水粉体比は全て 50%(質量比)

であり、骨材体積比 52.1%のモルタル角柱供試体 (5×5×10cm) を作製し、28 日間の密封養生後、3% (質量比) 濃度の NaCl 溶液に浸せきさせている。ここでは 182 日間および 365 日間浸せき後の分布について検討した。紙面の都合上、混和材を使用した条件については、365 日後の結果のみを示す。図示されるとおり、提案モデルは全てのケースにおいて概ね妥当な予測値を与えている。例えば、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、空隙構造が緻密になることと、塩素固定化能力が高まる両者の複合効果によって、普通ポルトランドセメントのみを使用した場合と比較して、塩分浸透が抑えられている傾向がシミュレーションされている。ただし、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを用いたケースにおいて、精度が若干低下している。現在、混和材を用いた場合の空隙構造形

成に関するモデルの改良を進めている段階であり、これらのモデルが高精度化することで、自由塩化物浸透に関する解析精度も向上するものと認識している。

4. 結論

普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、ならびにフライアッシュを混和した系を対象として、自由塩化物と固定化塩素の平衡関係について実験結果に基づき定式化し、非線形固定化モデルとして熱力学連成解析システムに導入した。既存のカルシウムイオンに関するモデルと同様の仮定に基づき、空隙の屈曲・収れんパラメータを含む拡散モデルを構築し、非線形固定化モデルと組み合わせて解析を実施した結果、実測の分布形状と異なる傾向を与えること、また高い固定化能力を有する硬化体は、結果としてより多くの塩素を内部に蓄積してしまうことなど、実際に観察される現象と相違する結果が得られた。そこで、内部の固定化塩素が増加する場合、自由塩化物と空隙壁面との電氣的相互作用により拡散速度が低下するとの仮定をもうけて、収れん度としてモデルを再構築した。その結果、種々の結合材を含む浸せき試験について、提案モデルは妥当な予測値を与えることができた。

参考文献

- 1) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎: 異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.849-854, 2004
- 2) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎: 高炉スラグ微粉末とポゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.27, No.1, pp.673-678, 2005
- 3) Maekawa, K., Ishida, T., and Kishi, T.: Multi-scale modeling of concrete performance -Integrated material and structural mechanics, Journal of Advanced Concrete Technology, 1 (2) pp.91-126, 2003.
- 4) 半井健一郎, 石田哲也, 前川宏一: セメント系複

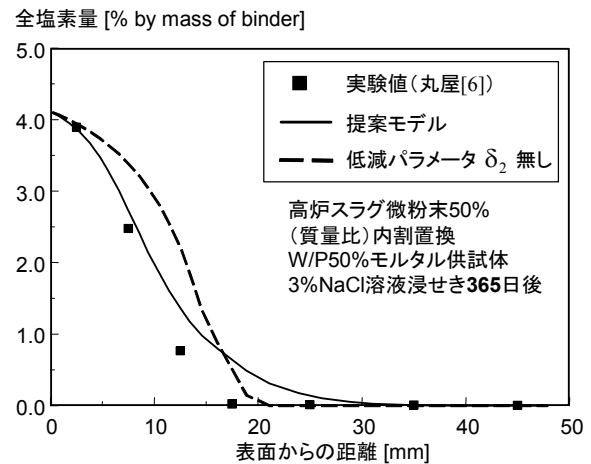


図-7 高炉スラグ微粉末を用いたモルタル供試体内部の全塩素分布

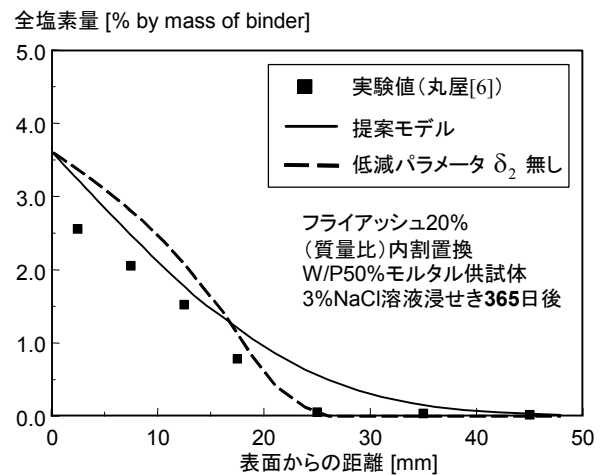


図-8 フライアッシュを用いたモルタル供試体内部の全塩素分布

合材料-自然地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル, 土木学会論文集, No.802/V-69, pp.137-154, 2005.11

- 5) Tang, L.: Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions, Cement and Concrete Research, 29, pp.1469-1474, 1999
- 6) 丸屋剛: コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築, 東京大学学位論文, 1995
- 7) Nilson, L.O., Massat, M. and Tang, L.: The effect of Non-Linear Chloride Binding on the Prediction of Chloride Penetration into Concrete Structures, Concrete Durability, SP 145-24, pp.469-486, 1994