

論文 不飽和モルタル中の塩化物イオンの移動

佐伯竜彦*¹・二木 央*²

要旨：不飽和状態のコンクリートの塩分浸透性状について検討するため、乾燥により含水率を調整したモルタル供試体を用いて塩分浸透実験を行った。その結果、含水率の低下により、塩分の浸透が抑制されることが確認できた。また、含水率と塩分拡散係数の関係を定式化し、浸透予測を行った結果、コンクリート内の含水率分布を無視した予測は適切な結果を与えないことが明らかになった。

キーワード：塩化物イオン、拡散係数、含水率

1. はじめに

コンクリートへの塩分浸透予測に関する研究は、塩化物イオンの移動が拡散方程式に従うとして、拡散係数を求めることに主眼がおかれている。

拡散係数を実験的に求める方法としては、拡散セルを用いる方法がある。しかし、この方法を用いた場合、供試体が水中浸漬されているため、求められる拡散係数は飽水状態での値となる。塩分浸透は塩化物イオンがコンクリート空隙の未水和水中を移動することによって起こるため、移動速度はコンクリートの含水状態に依存すると考えられる。従って、これらセル法によって得られた値は、コンクリートが乾燥状態にある海上大気中等における塩分浸透には適用できないと考えられる。

このような不飽和状態のコンクリートについては、表面から深さごとの塩化物イオン濃度を測定し、拡散方程式の解析解を適用して拡散係数を逆算する方法が一般的にとられている。しかし、ここで得られる拡散係数は、コンクリート内部の含水率が表面から内部にわたって均一でない限り、異なる拡散係数の重ね合わせの値が得られるにすぎない。また、含水率分布が経時的に変化する場合、得られた値がその測定以降の浸透予測に有効である保証はない。

そこで、本研究では、不飽和状態のコンクリートへの塩化物イオンの浸透性状を明らかにするため、含水率を調整したモルタル供試体に塩分を浸透させ、塩化物イオンの拡散係数に及ぼす含水率の影響について検討した。また、その結果を用いて、コンクリートの含水状態が塩分浸透予測結果に与える影響についても考察した。

なお、本研究は、不飽和コンクリート中の塩分拡散のみを検討したものであり、水分の移動に伴う塩分の浸透、いわゆる、移流拡散を扱ったものではない。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。また、モルタルの細骨材は豊浦標準砂、相馬砂の細、粗砂の3種を同重量混合して用いた。

* 1 新潟大学助教授 工学部建設学科、工博（正会員）

* 2 新潟大学大学院 工学研究科建設学専攻

モルタルの配合は水セメント比を45、55、65%の3種類とし、ペーストと骨材の体積比が同一となるように決定した。配合を表-1に示す。

2.2 供試体

供試体は $4 \times 4 \times 16$ cmの角柱供試体であり、材令91日まで 20°C の水中養生を行った後、エポキシ系の接着剤でシールした。シール面は、飽和浸透実験では 4×16 cmの1面を残した他の5面、不飽和浸透実験では 4×16 cmの相対する2面を残した他の4面とした。

2.3 試験方法

(1) 飽和浸透実験

シール硬化後、供試体を3.5%の塩化ナトリウム水溶液に浸漬した。温度は 20°C である。実験開始から2週および6週後に塩分浸透面から5mm幅で深さ20mmまで4箇所から試料を採取し、JCI規準(案)に従って全塩分量および可溶性塩分量の測定を行った。なお、1回の測定に用いた供試体は3個である。

練り混ぜ時に塩分を混入した供試体を別途作成し、細孔溶液抽出法による塩化物イオン濃度とJCI法による濃度とを比較し、JCI法による濃度を補正した。以後、塩化物イオン濃度とは、細孔溶液抽出法による値に換算したものとする。

(2) 不飽和浸透実験

4面をシールした供試体を図-1(a)に示すように、シールを行っていない一方の面を湿潤面、他方を乾燥面として、 20°C 、相対湿度60%の環境下に暴露した。暴露20週目および25週目で供試体から5mm幅で試料を採取し、炉乾燥前後の重量差より相対含水率を測定した。その結果、暴露20週目において、供試体の含水率分布は定常状態になることが確認された。なお、水セメント比50%の場合のみ、 20°C 、相対湿度40%において含水率を調整する実験も行った。

20週間の暴露の後、図-1(b)に示すように、容器の水を濃度3.5%の塩化ナトリウム水溶液と入れ換え、水分の蒸発を防ぐためにその上を流動パラフィンで封入した。その後、含水率調整時と同じ環境下で塩分を浸透させた。塩化ナトリウム水溶液は1週間で入れ換えた。

塩分浸透開始後、6週および10週目で供試体内部の塩分量を測定した。測定方法は飽和浸透実験と同じである。

表-1 モルタルの配合

水セメント比 (%)	単位セメント量 (kg/m^3)	単位水量 (kg/m^3)	単位細骨材量 (kg/m^3)	flow
45	648.6	291.8	1316.0	171
55	573.6	315.5	1316.3	209
65	514.2	334.2	1316.7	238

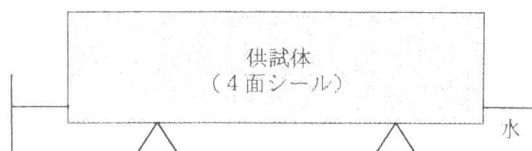


図-1 (a) 供試体の含水率調整方法

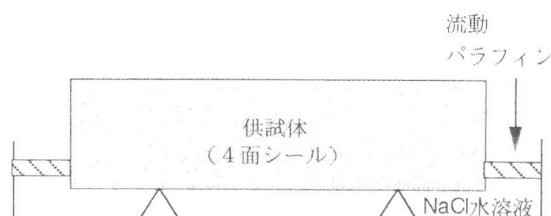


図-1 (b) 不飽和浸透実験方法

3. 実験結果と考察

3.1 飽和モルタルへの塩分浸透性状

図-2に全塩化物イオン濃度と可溶性塩物イオン濃度の関係を示す。図には不飽和浸透実験の

結果も併せて示した。なお、濃度はモルタル 1 cm³ 中の塩化物イオン重量として表した。図より、両者は比例関係にあり、水セメント比や試験期間および飽和・不飽和の別によらず、以下のような式で回帰することができる。

$$C = 0.27 C_t \tag{1}$$

C : 可溶性塩化物イオン濃度 (g/cm³)
 C_t : 全塩化物イオン濃度 (g/cm³)

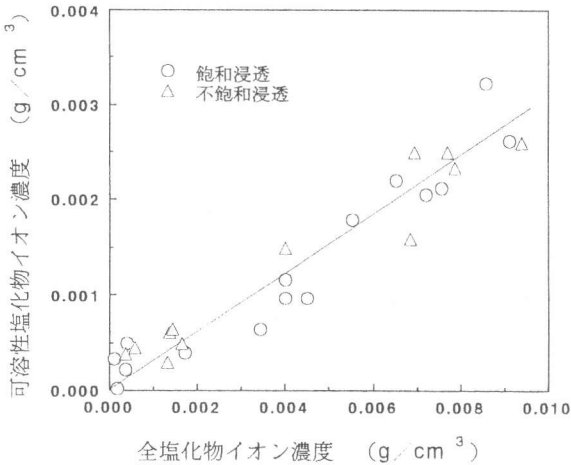


図-2 全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度の関係

飽和浸透実験では拡散係数 D が一定なので、拡散方程式は以下になる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \tag{2}$$

S : 固定化塩化物イオン濃度 (g/cm³)

水セメント比 (%)	拡散係数 (× 10 ⁻⁸ cm ² /s)	表面濃度 (× 10 ⁻³ g/cm ³)
4.5	5.21	4.33
5.5	10.2	4.86
6.5	21.8	5.07

式 (1) より、S は次のように表せる。

$$S = R C \tag{3}$$

式 (2) の右辺第 2 項目は固定化による消費の影響を表す項であり、図-2 より固定化反応が拡散による移動に比べて十分に速いと仮定できるので、以下のように変形できる [1]。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R+1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D' \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{4}$$

ただし、D' = D / (R + 1)

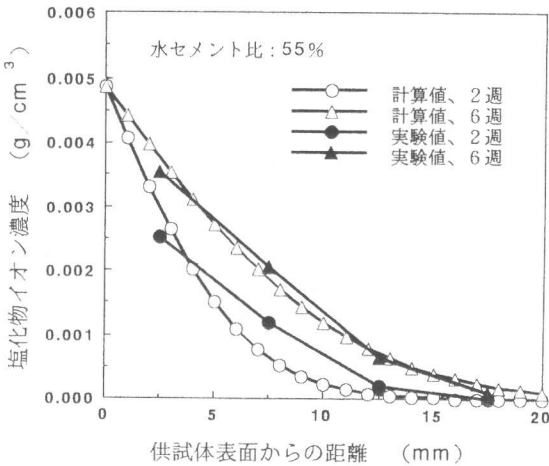


図-3 飽和浸透実験における塩化物イオン濃度の予測結果

以上より、可溶性塩化物イオン濃度分布から得られる見かけの拡散係数 D' は固定化の影響を含んだものとなる。

拡散係数および表面濃度一定、供試体を半無限体と仮定して得られた式 (4) の解に塩化物イオン濃度の測定値を代入して、見かけの拡散係数を求めた。結果を表-2 に示す。なお、表面濃度は、(浸漬液中の塩化物イオン濃度) × (モルタルの全空隙量) とした。

図-3 に飽和浸透実験におけるモルタル中の塩化物イオン濃度測定値および拡散方程式による計算値を示す。図より、計算値は実験値と良く一致していることが確認できる。

本研究では塩化物イオンの表面濃度を一定としたが、既往の研究により表面濃度は経時的に増

加することが知られている [2]。しかし、図-3 において、塩水浸漬 6 週程度では濃度増加が見られないこと、濃度の増加傾向は拡散係数の影響を受けるとされており [2]、不飽和浸透実験結果の解析が複雑になることから、表面濃度を一定と仮定した。

3. 2 不飽和モルタルへの塩分浸透性状

図-4 は不飽和浸透実験を行った供試体中の相対含水率分布を示したものであるが、塩分の測定を行った湿潤面から深さ 20mm までの範囲では、水セメント比 45% および 55% で相対湿度 60% の条件では含水率の低下がほとんど見られない。これに対して、水セメント比 65% と相対湿度 40% の場合は含水率が大きく低下していた。

図-5 に不飽和浸透実験における供試体中の塩化物イオン濃度分布の一例を示す。図より、飽和浸透実験に比べて濃度がかなり小さくなっており、含水率の低下の影響が現れている。なお、水セメント比 45% および 55% で相対湿度 60% の場合は、図-4 に示す通り含水率がほとんど低下していないため、不飽和においても飽和浸透実験と変わらない結果となった。

3. 3 不飽和モルタル中の塩分移動モデル

本研究で行った不飽和浸透実験では、モルタル中の含水率分布は定常であるが、一定速度で水分が湿潤面から乾燥面へ移動しているため、塩分移動の支配方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D' \frac{\partial C}{\partial x} \right) - u' \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (5)$$

ここで、式 (1) は不飽和浸透実験でも成り立つことから、固定化は本実験条件における水分移動による塩化物イオンの移動に対しても充分速いと考えられる。従って、式 (5) は以下のように変形できる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D' \frac{\partial C}{\partial x} \right) - u' \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

ただし、 $D' = D / (R + 1)$

$u' = u / (R + 1)$

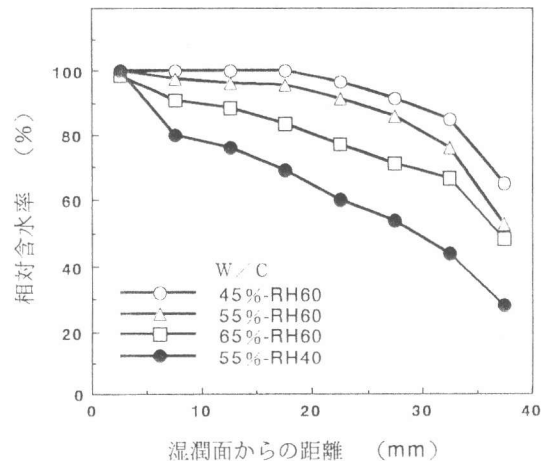


図-4 不飽和浸透実験供試体の含水率分布

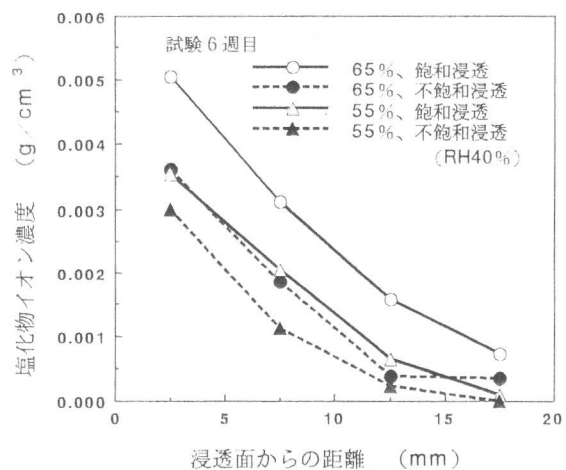


図-5 不飽和浸透実験における塩化物イオン濃度分布

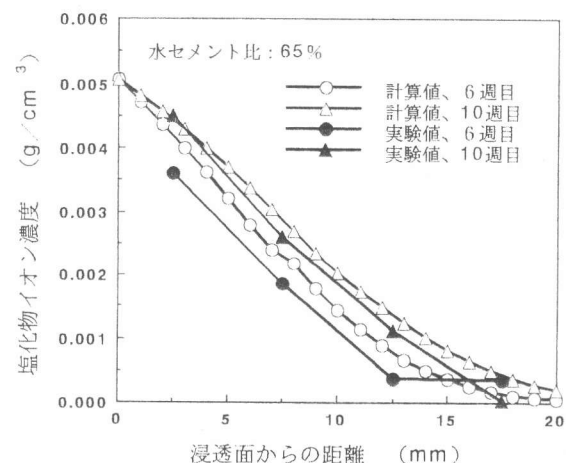


図-6 不飽和浸透実験における塩化物イオン濃度の予測結果

水分移動速度 u は供試体と容器（図-1（b）参照）の重量変化を経時的に測定して求めている。なお、水分の移動が気相で起こった場合、塩分は輸送されないが、高含水率域での移動は大部分が液状水であるとの報告から〔3〕、重量変化をそのまま u とした。表-3 に u の値を示す。

以上の検討より、式（6）を差分近似し、不飽和浸透実験の塩分濃度分布測定結果に最も良く一致するように、拡散係数と含水率の関係を求めた結果、以下のような関係式が得られた。

$$D/D_0 = 0.0032 \times 10^{0.025w} \quad (7)$$

w : 相対含水率（％）

D : 相対含水率 R の場合の塩化物イオン拡散係数 (cm^2/s)

D_0 : 飽水状態の拡散係数 (cm^2/s)

図-6 は式（7）を用いた不飽和浸透実験の予測結果である。また、図-7 は式（7）および既往の研究〔4〕において示されている相対湿度と拡散係数の関係を併せて示したものである（相対湿度は含水率に換算）。本研究で求められたもののほうが高含水率において拡散係数を小さく評価する傾向がみられる。

3. 4 コンクリートの含水率が塩分浸透に及ぼす影響

コンクリート内の含水率およびその分布がどの程度塩分浸透に影響を及ぼすかを確認するため、本研究で求めた含水率と拡散係数の関係を用いてシミュレーションを行った結果を以下に示す。計算は水セメント比55%で $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ のモルタル中の一次元の塩分拡散を対象とした。

図-8 は相対含水率が表面から内部まで80%で均一であり、経時的な変化が無いモルタルへの塩分浸透を飽和状態の拡散係数を用いて計算した結果と式（7）を用いて計算した結果を比較したものである。なお、表面塩分濃度は、海上大気中を想定し、文献〔2〕を参考に決定した。図より、飽和状態の拡散係数を用いたもののほうが浸透が速く、両者の差は経時的に拡大していくことがわかる。飽和状態の拡散係数を用いることは、安全側ではあるものの、塩分浸透速度を過大評価することが確認できる。

表-3 u の測定結果

水セメント比 (%)	相対湿度 (%)	u ($\times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^2 / \text{day}$)
4.5	6.0	1.15
5.5	4.0	4.34
5.5	6.0	2.23
6.5	6.0	4.46

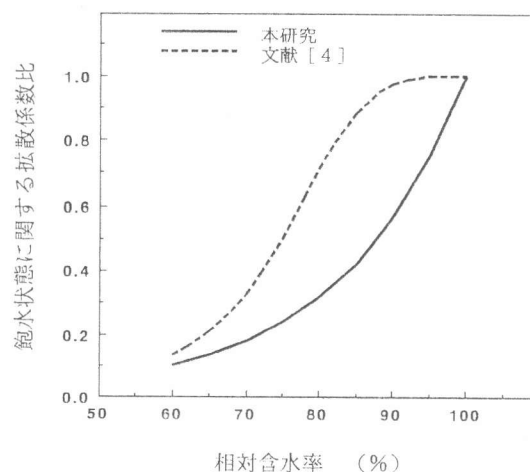


図-7 相対含水率と拡散係数の関係

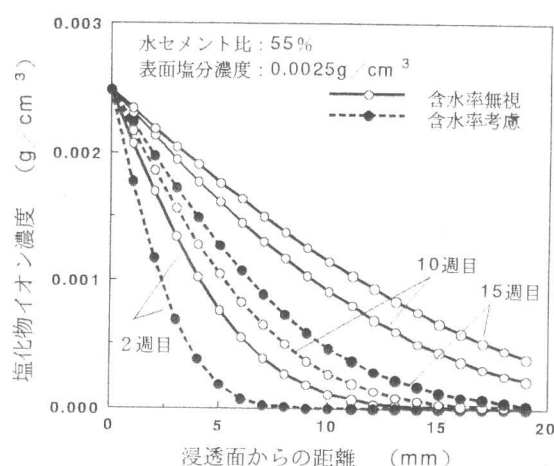


図-8 含水率が塩分浸透予測に及ぼす影響

図-9は定常の含水率分布を仮定し、式(7)を用いて塩分浸透開始より2週目における塩分濃度分布の計算結果を示したものである。図中には、仮定した含水率分布も併せて示した。この濃度分布に、含水率の影響を無視した線形の拡散方程式を適用して拡散係数を求めたところ、その値は飽水状態の場合の15%程度であった。図-10にこのようにして求めた拡散係数を用いて、濃度測定時以降の浸透予測を行った結果と式(7)を用いて予測を行った結果を示す。図より、両者は異なる傾向を示していることが確認できる。従って、不飽和のコンクリート中の塩分分布より含水率分布を無視して拡散係数を求めた場合、測定値を得た時点の濃度分布を評価することは可能でも、それ以降の塩分浸透を予測することは難しいと考えられる。

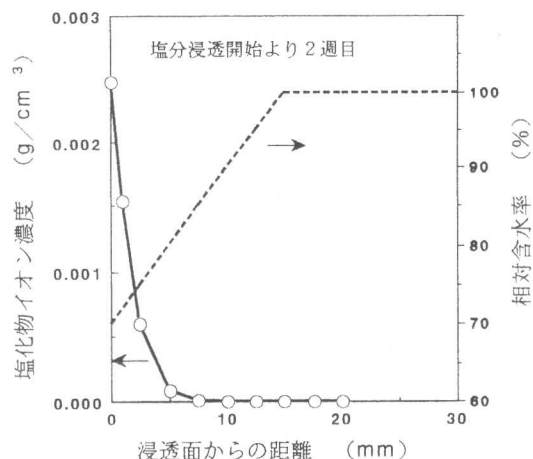
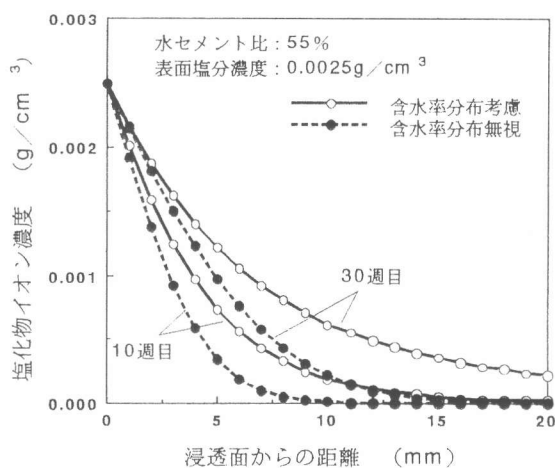


図-9 仮定した含水率分布および計算された塩化物イオン濃度分布

4. 結 論

本研究では、含水率を調整したモルタル供試体を用いて不飽和浸透実験を行い、不飽和状態のコンクリートへの塩分浸透性状について基礎的な検討を加えた。本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) 含水率の低下により、塩分の浸透は抑制される。
- (2) 相対含水率と飽和状態の値に対する拡散係数の比率の関係は式(7)で表される。
- (3) 含水率の影響を無視した塩分浸透予測は 図-10 含水率分布が塩分浸透予測結果に及ぼす影響



含水率分布が塩分浸透予測結果に及ぼす影響

参考文献

- [1] Crank, J. : The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1956.
- [2] 丸屋 剛, 宇治公隆 : コンクリートへの塩分の拡散浸透に関する表面塩分量の定式化、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.11、No.1、pp.597-602、1989.6
- [3] 下村 匠, 前川宏一 : 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル、土木学会論文集、No.520、pp.35-45、1995.8
- [4] Saetta, A. V., Scotta, R. V. and Vitaliani, R. V. : Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete, ACI Material Journal, Vol.90, No.50, Sep./Oct., 1993.