

論文 飛来塩分作用下におけるコンクリート表面での塩化物イオン流束モデル

養毛 宏明*1・石田 哲也*2・石川智行*3

要旨: 飛来塩分の付着によるコンクリート内部への浸透現象を、一般化して取り扱う境界面での塩化物イオン流束モデルを構築した。飛来塩分量や降雨などの環境作用に応じて変化するコンクリート表面の湿潤部と乾燥部の割合を考慮するために、コンクリート表面に一定の厚さを有する仮想空間を仮定した。仮想空間における水分および塩分の質量収支に基づき、移流および拡散の和として各々の境界流束を定式化することで、降雨による洗い流しの効果を含めた塩分浸透現象の追跡を試みた。提案モデルを用いて検証解析を行った結果、実験および現地観測による塩分浸透量を概ね妥当に評価することを確認した。

キーワード: 飛来塩分, 塩化物イオン流束, 移流, 拡散, 浸透, 洗い流し

1. はじめに

四方を海に囲まれた日本は厳しい飛来塩分環境下におかれている。特に北海道や東北・北陸地方の日本海側においては、冬季の激しい波浪に伴って大量の海水粒子が発生し、沿岸のコンクリート構造物に塩害をもたらしている。現行のコンクリート標準示方書¹⁾においては、表面塩化物イオン濃度 C_0 を海岸からの距離と構造物の置かれる地域区分という2つの指標によって一律に決定し、それを用いた Fick の拡散則に基づいて飛来塩分のコンクリート中への浸透深さを予測する手法が示されている。しかしながら、実測データによると海水飛沫の飛来は非常に大きなばらつきをもった自然現象であり、たとえ海岸からの距離が同じであっても C_0 は大きく異なるケースが報告されている。現行の示方書は、このようなばらつきも含めて安全側の評価を与えるものであるが、より合理的な塩分浸透量予測手法の確立が必要である。

飛来塩分による塩害のプロセスは、①飛来塩分の発生②海風による輸送③沿岸コンクリート構造物への付着④コンクリート中への浸透の4つに分類することができる。本論文においては以上の過程のうち、③コンクリート構造物への付着から、④境界面を通じてコンクリート内部へ浸透する塩分量を算出する塩化物イオン流束モデルの提案を行う。

2. 飛来塩分の浸透評価に関する既往の研究

塩害環境下に置かれたコンクリートの表面における塩分の挙動や浸透に関して、これまでに様々な研究が行われている。

山下ら(2007)²⁾は、室内における模型実験により、コンクリート表面への付着、コンクリート中への浸透および

降雨による洗い流しの再現を行った。結果として、一定量の飛来塩分に曝された供試体においては、暴露時間の経過とともに表面塩分濃度は一定の値に収束すること、飛来塩分量と表面塩分濃度には相関関係があること、降雨による洗い流しにより表面塩分濃度および浸透塩分量が減少することを明らかにした。また、ソーンら(2004)³⁾は、コンクリート表層部の塩化物イオン量や外部環境からコンクリート中に浸透する塩化物イオン量の経時変化を把握するために、塩化物イオン収支関係モデルを提案し、それに基づく理論式を導いた。そして、導いた理論式が乾湿繰り返し条件下における塩化物イオンのコンクリート中への浸透を妥当に追跡できることを確認した。

以上に代表される先駆的研究が挙げられるものの、以上のコンクリート表面を場とした飛来塩分の付着から浸透に到るプロセスには不明な点が多く、飛来塩分量の多寡やコンクリートの乾燥湿潤状態、また降雨の作用など、影響因子の定量化に未だ到っていない状況にある。従って本研究では、現象を支配するメカニズムに立脚した一般化モデルを構築することで、様々な飛来塩分環境における塩化物イオン浸透現象の定量評価法の提案を目指す。

3. 表面における塩化物イオン流束モデル

3.1 熱力学連成解析 DuCOM の概要

本研究室で90年代から開発してきた熱力学連成解析システム DuCOM⁴⁾は、セメント硬化体中で生じる水和反応、空隙構造の形成、強度発現といった若材齢時の硬化過程や、長期にわたる鋼材腐食、溶脱、化学的浸食といった各種劣化現象を、ミクロな物理化学現象に基づいてモデル化することにより予測する三次元有限要素法解析システムである。本解析システムでは、解析対象物のサ

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 (学生会員)

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

*3 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻

イズ、形状、配合、環境条件等を入力情報とし、水和反応による発熱モデル、空隙構造形成モデル、水分保持・移動モデル、そして解析評価の対象に応じて必要となるモデルを選択する。例えば、本論文の解析では、塩化物イオンに関する質量保存則を、与えられた初期・境界条件のもとで解くこととなる。入力された使用材料、配合、構造形状・寸法、養生条件、温度や相対湿度といった環境条件を基に、セメントの水和度、空隙率・空隙分布、各空隙の飽和度等が求められる。時空間の4次元座標上で得られるこれらの情報が、その都度塩化物イオン移動・平衡モデルに与えられ、設定された境界条件のもと、コンクリート内部への浸透現象が追跡されることとなる。以上の計算スキームの概要を図-1に示す。

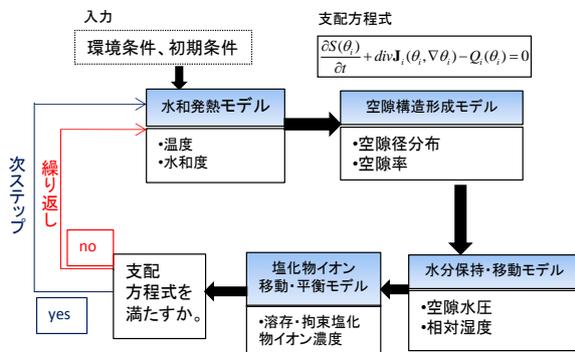


図-1 塩化物イオンの計算スキーム

本研究では、塩化物イオン移動・平衡モデルを解く際の境界条件であるコンクリート表面における水分および塩化物イオン流束モデルを構築する。これまで検証を積み重ねてきた塩水浸せき条件や乾湿繰り返し下での塩化物イオン浸透と、同等の境界モデルを仮定することが困難な飛来塩分の作用を取り扱うために、新たなモデルの提案を行うものである。

3.2 コンクリート表面における仮想空間の導入

飛来塩分環境下に置かれたコンクリート表面の局所的な状況に着目すると、飛来塩分の付着している箇所とそうでない箇所に分けられる。すなわち境界面から一様に水分や塩分が浸入する訳ではないため、暴露面全てが塩水に接する浸せき条件とは大きく異なる現象であるといえる。従って本研究では、飛来塩分の付着や降雨により湿潤される部分と、それ以外の乾燥部の両者を区別して表現することとした。具体的には、飛来塩分あるいは降雨などの水分がコンクリート表面に留まる領域を、コンクリート内部と外環境と区別した「仮想空間」として別途仮定し、この空間に一時的に貯留される水分・塩分を考えることで飛来塩分の作用を表現する。本モデルではコンクリート表面に厚さ 0.1mm の仮想空間が存在すると仮定した。厚さの値に関しては、コンクリート表面

に留まる水膜厚さを測定した安田ら(2013)⁵⁾による報告を参考に決定した。以降、仮想空間中の湿潤部の面積割合 S_{wet} の算出について説明するために、コンクリート表面の仮想空間における水分の挙動に関して述べる。

まず、解析の入力として与えられる飛来塩分中に含まれる水分の流束を $q_{air_water}(kg/m^2.s)$ 、仮想空間からコンクリート中に浸透する水分の流束を $q_{in_water}(kg/m^2.s)$ とした時の仮想空間における水分挙動の概念図を図-2に示す。

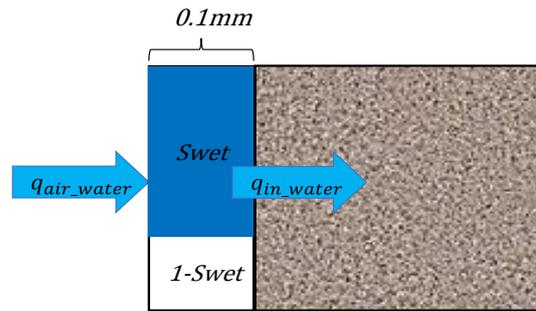


図-2 仮想空間における水分の移動流束

ここで、水分の浸透は仮想空間の湿潤部からのみ生じると考えられ、その浸透流束 q_{in_water} は仮想空間の湿潤部とコンクリート表面内部の相対湿度差を駆動力とする。仮想空間湿潤部の相対湿度は水中と同様で 1.0 とみなすことができるので、 q_{in_water} は式(1)のように定式化される。

$$q_{in_water} = S_{wet} \times k_{water} \cdot (RH_{bound} - 1.0) \quad (1)$$

ここで、 k_{water} は水分の移動伝達係数で、既往の研究に基づき $5.0 \times 10^{-2}(kg/m^2.s)^4$ 、 RH_{bound} はコンクリート表面内部の相対湿度で、コンクリート表面内部の空隙の温度や圧力等の状態量から、ケルビン式により求められる。

以上のパラメータを用いて、仮想空間中の水分量に関する質量保存則を式(2)のように組み上げた。ここでは、 S_{wet} を未知数として解くことで、 S_{wet} の時間変化を算出することができる。

$$\frac{dS_{wet}}{dt} \times T \times \rho_w = q_{air_water} + q_{in_water} \quad (2)$$

ここで、 T は仮想空間の厚さ(=0.1mm)、 ρ_w は水の密度 (kg/m^3) である。以上のように、コンクリート表面の湿潤部と乾燥部の面積割合を、仮想空間内の水分量の収支に着目してモデル化した。

3.3 塩分浸透流束の定式化

続いて、コンクリート表面に到達した飛来塩分の挙動のモデル化について述べる。まず、飛来塩分中に含まれる塩化物イオンの流束を $q_{air_cl}(mol/m^2.s)$ 、仮想空間からコンクリート中へと浸透する塩化物イオンの流束を $q_{in_cl}(mol/m^2.s)$ 、仮想空間中の塩化物イオン濃度を

CH_{surf} (mol/l), コンクリート表面内部における塩化物イオン濃度を C_{cl} (mol/l)とした時の, 仮想空間を介した塩分挙動の概念図を図-3 に示す。

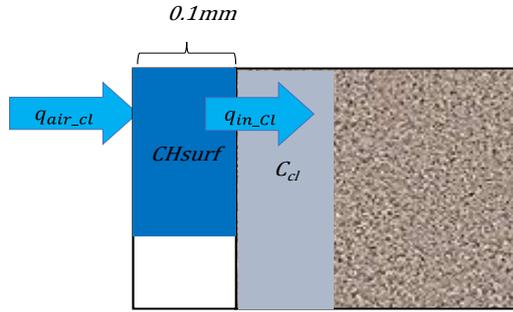


図-3 仮想空間における塩分の移動流束

次に, コンクリート中への塩分の浸透は, 水分同様仮想空間の湿潤部からのみ生じると考えられ, その浸透流束 q_{in-cl} は, 移流と拡散の和として一般に式(3)のように表される。

$$q_{in-cl} = q_{adv} + q_{diff} \quad (3)$$

ここで, q_{adv} は仮想空間からコンクリート内部へ移流によって輸送される塩分の流束(kg/m².s)であり, 既出のパラメータを用いて式(4)のように求められる。式中の 1000 は CH_{surf} の単位 mol/l を mol/m³ に換算するためである。

$$q_{adv} = \frac{q_{in-water} \times CH_{surf} \times 1000}{\rho_w} \quad (4)$$

q_{diff} は, 仮想空間とコンクリート表面内部の塩化物イオン濃度の差を駆動力として生じる拡散の流束(kg/m².s)であり, 式(5)のように定式化される。

$$q_{diff} = S_{wet} \times k_{cl} \cdot (C_{cl} - CH_{surf}) \quad (5)$$

ここで, k_{cl} は塩分の移動伝達係数で, 既往の研究に基づき 1.0×10^{-3} (m/s)⁴である。式(4), (5)から分かるように, 移流, 拡散両方の流束を定式化するには, C_{cl} と CH_{surf} の両方をシステム内で算出する必要がある。

まず, C_{cl} は熱力学連成解析において未知数として解かれる変数である。モデルの詳細は割愛するが, セメント硬化体の空隙幾何構造や水分状態に応じて計算される塩化物イオンの移流や拡散, また空隙壁面への吸着やフリーデル氏塩として水和物に取り込まれる固定化塩素の割合などを考慮した支配方程式を解くことにより, C_{cl} が求められる。

CH_{surf} に関しては, 上記パラメータを用いて, 式(6)に表される仮想空間中の塩化物イオン量に関する質量保存則を解くことにより求めることができる。

$$\frac{d(CH_{surf})}{dt} \times 1000 \times T \times S_{wet} = q_{air-cl} + q_{in-cl} \quad (6)$$

左辺において, S_{wet} は式(2)により計算された定数値であり, 仮想空間の厚さ T も 0.1mm に固定されているため, 仮想空間の体積は固定されている。従って, 式(6)の微分方程式の物理的意味は, 固定された仮想空間の体積内で, 流入流束 q_{air-cl} と流出流束 q_{in-cl} の質量収支を満たすような CH_{surf} を算出することである。

以上のようにして計算された C_{cl} と CH_{surf} を用いて, 移流, 拡散の流束が定式化され, その和として塩分浸透流束が計算される。

3.4 洗い流しの考慮

コンクリート表面での飛来塩分の挙動に大きな影響を及ぼすのが, 降雨による洗い流しである。本モデルではまず簡易な取扱いによって, 洗い流しの効果を含めることを試みた。

コンクリート表面に付着した塩分の洗い流しは, 降雨によりコンクリートの表面が完全に水で飽和した時に生じると考えられる。すなわち, 式(2)により計算される S_{wet} の値が 1.0 に達した場合が, 洗い流しが生じる状態である。詳しい取扱いについては後述するが, 降雨のある場合, コンクリートには純水の流束を与えることで, 飛来塩分の洗い流しが表現されるモデルとした。

式(2)に示した仮想空間中の水分の質量保存則において層厚 T と水の密度 ρ_w の値は定数なので, S_{wet} の値は仮想空間への流入流束である $q_{air-water}$ と, 仮想空間からの流出流束である $q_{in-water}$ の大小関係によって決定される。この定義のもとでは, 層厚が 0.1mm と固定されているため, 降水があり $q_{air-water}$ が増大し S_{wet} が 1.0 に達した後に, さらに余剰の降水量があったとしても, 仮想空間で考慮される水分量の最大値は一定である。これは, コンクリート表面の水膜厚の最大値が 0.1mm 程度という先行研究⁵⁾の結果とは合致しているものの, 塩化物イオンの濃度を計算する際の水分量の質量収支という観点で理にかなっていない。そこで, 提案モデルにおいては, 余剰の降水量の大小による仮想空間内の塩化物イオンの濃度変化を表現するために, 条件付で仮想空間の層厚を変化させることとした。すなわち, S_{wet} が 1.0 に達した時に, 仮想空間内の水分量の質量保存則の変数を, 式(7)のように S_{wet} から仮想空間の層厚 T に変更することとした。

$$S_{wet} \times \frac{dT}{dt} \times \rho_w = q_{air-water} + q_{in-water} \quad (7)$$

この式を解くことにより, 降水量の大小を反映した仮想空間の厚さを計算することができる。例えばこのようにして計算された層厚を T_{env} とすると, 降水量が大きい場

合には T_{env} は 0.1mm よりも大きな値となる。したがって、式(8)のように T_{env} を用いて仮想空間中の塩分の質量保存則を解くと、層厚が増加した分、仮想空間内の塩化物イオン濃度 CH_{surf} が低く算出されることとなる。

$$\frac{d(CH_{surf})}{dt} \times 1000 \times T_{env} \times S_{wet} = q_{air-cl} + q_{in-cl} \quad (8)$$

仮想空間内の塩化物イオン濃度が薄まると、 CH_{surf} がコンクリート表面内部の塩化物イオン濃度 C_{cl} と比較して小さくなるため、式(5)に示す拡散の流束が正の値となり、コンクリート内部から外部向きの塩分移動が生じる。以上のメカニズムにより、降雨による洗い流しが簡易的に表現されることになる。以上の概念図を図-4 に示す。

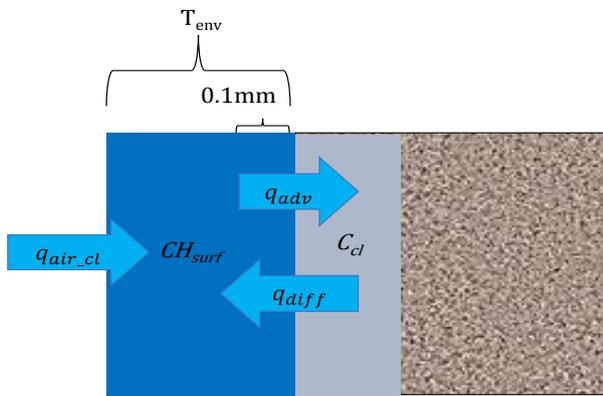


図-4 洗い流しの概念図

4.実験による提案モデルの検証

4.1 解析の条件と仮定

構築したモデルの検証解析のために、図-5 に示す風洞装置を利用したモルタル供試体の暴露試験を行い、供試体中に浸透する水分量と塩分量を測定した。

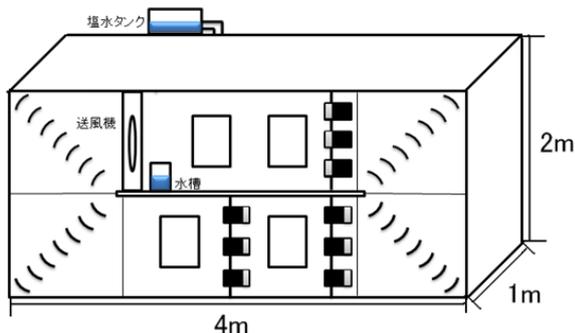


図-5 風洞装置の概略図

本実験では、送風機と塩水の入った水槽を用いて風速約 3.0m/s 下で飛来塩分を人工的に発生させ、ガーゼを表面に装着したモルタル供試体を、風洞内の 3 断面 18 箇所に設置し 4~8 時間飛来塩分環境下で暴露した後、ガーゼ

に付着した塩分を超純水で抽出し、滴定試験により付着塩分量を測定した。その後、所定の 18 箇所にモルタル供試体を設置し、数日から数十日間暴露後、供試体中に含まれる塩分量と水分量を、それぞれ JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」と暴露前後の重量変化試験により測定した。なお、本実験で用いたモルタル供試体は φ5×5cm の円筒形で、水セメント比は 50%、20 日間封緘養生後に、オープンを用いて 105°C で 2 日間乾燥させることで絶乾状態とした。これは、短い暴露期間で多くの塩分浸透を促すためである。また、塩分の浸透を一方向に制限するために側面にはエポキシ樹脂を塗布して塩分に暴露した。

4.2 解析結果

以下では、測定を行った 18 か所のうち、付着塩分量が相対的に少なかったケース ($q_{air-cl}=1.53 \times 10^{-9}$)、中程度であったケース ($q_{air-cl}=1.61 \times 10^{-8}$)、多かったケース ($q_{air-cl}=3.11 \times 10^{-8}$) の 3 ケースにおける浸透水分量の解析との比較を図-6 に、浸透塩分量の比較を図-7 に示す。なお、飛来塩分が少ない場合と中程度の場合の解析に関しては、 S_{wet} は常に 1.0 に達しておらず、多い場合の解析に関しては暴露 9 日後から S_{wet} は 1.0 で推移している。

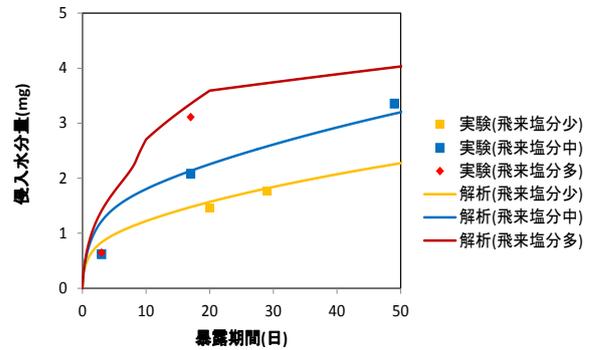


図-6 浸透水分量の比較

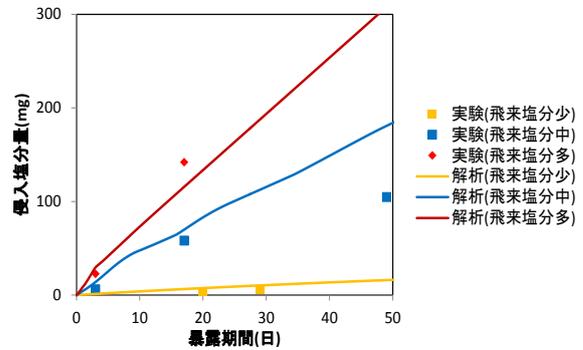


図-7 浸透塩分量の比較

4.3 考察

図-6、図-7 に示されるように、提案モデルは飛来塩分の多寡に応じて変化する、水分および塩分の浸透性状をおおむね良好に再現できているといえる。

5. 現地観測による提案モデルの検証

5.1 解析の条件と仮定

本章では、土木研究所により昭和 59 年から 3 年間にわたって実施された飛来塩分量全国調査(Ⅲ)⁶⁾の観測結果を用いて、提案モデルの精度検証を行った。この調査では、全国各地の橋梁の中から所在地域や離岸距離といった情報を基に対象橋梁を選定し、土研式タンク法を用いた飛来塩分量の観測と暴露供試体を用いたコンクリート含有塩分量の調査が行われた。

モデルの入力として必要な解析期間の温度、相対湿度については AMEDAS よりデータを取得した。同じく入力条件である飛来塩分中の塩分流束 q_{air_cl} と水分流束 q_{air_water} については、1 ミリ以上の降水量がある時とそうでない時で場合分けをした。以下それぞれの場合における q_{air_cl} と q_{air_water} の決定方法について述べる。

まず、1 ミリ以上の降水量がある場合は、飛来塩分は雨粒によって除去され、純水がコンクリートに付着するものと仮定した。すなわち、飛来塩分中の塩分の流束 $q_{air_cl}=0$ である。この時 q_{air_water} は、以下に示す方法で降水量を流束の次元に換算した純水の流束を入力した。例えば、降水量が $x(x \geq 1.0)$ ミリの時の q_{air_water} は式(9)のように計算できる。

$$q_{air_water} = \frac{x \times 10^{-3} \times \rho_w}{60 \times 60} \quad (9)$$

上記の換算方法は、すべての降水がコンクリートに作用するという前提を含んでいる。この点に関しては構造物の部位によって適宜減少させることが可能であるが、本解析においては上記前提のもとで計算を行った。

次に、時間降水量が 1 ミリ未満の時は、飛来塩分がコンクリートに付着すると仮定した。コンクリート表面に到達する飛来塩分の流束 q_{air_cl} は、過去の実測値で得られた関係より、第一次近似として土研式タンク法により観測された飛来塩分量の 10 分の 1 として与えた⁷⁾。この時 q_{air_water} は、 q_{air_cl} を式(10)に示す方法で、飛来塩分中に含まれる水分量に変換して入力した。

$$q_{air_water} = \frac{q_{air_cl} \cdot \rho_w}{M_{cl} \cdot 0.51 \cdot 1000} \quad (10)$$

ここで、 M_{cl} は塩化物イオンの式量で $34.45 \times 10^{-3}(\text{kg/mol})$ である。式中分母の 0.51 は海水のモル濃度(mol/l)を表しており、1000 倍することにより単位を変換している。

解析の対象地は、日本海沿岸において比較的飛来塩分量が少ない田海橋(新潟県)と、逆に飛来塩分量が非常に多い大森大橋(北海道)である。暴露期間は田海橋が 1984 年 12 月 10 日から 1987 年 10 月 9 日までの 2 年 10 ヶ月間で、大森大橋が 1985 年の 12 月 10 日から 1 年間である。

5.2 解析結果

以上の方法で気象条件と付着塩分量を入力し、田海橋と大森大橋で、計算された含有塩分量を暴露最終時点の観測値と比較した結果をそれぞれ図-8 と図-9 に示す。また、田海橋に関して解析の入力であるコンクリート表面に到達する飛来塩分流束 q_{air_cl} (図-10)、計算された仮想空間の塩化物イオン濃度 CH_{surf} (図-11)、仮想空間の湿潤部の割合 S_{wet} (図-12)、仮想空間の層厚 T (図-13)を示す。

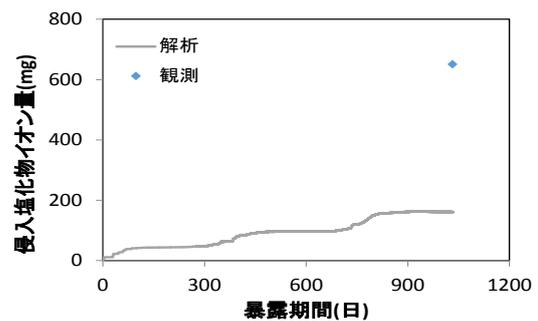


図-8 田海橋の浸透塩分量の比較

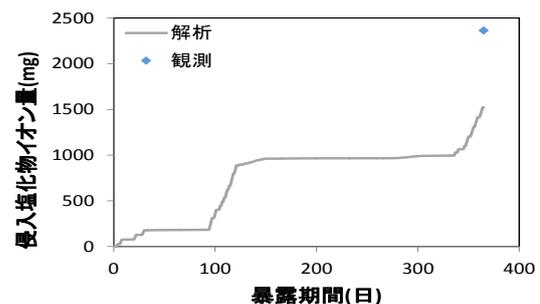


図-9 大森大橋の浸透塩分量の比較

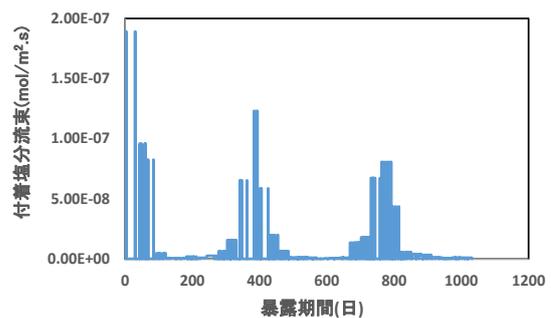


図-10 付着塩分の流束

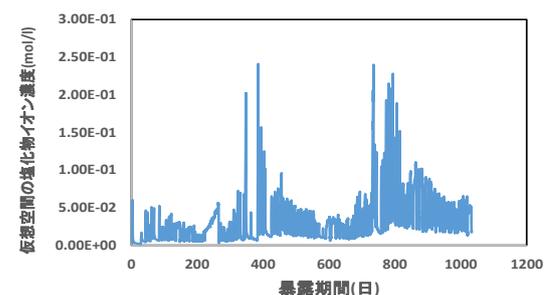


図-11 仮想空間の塩化物イオン濃度

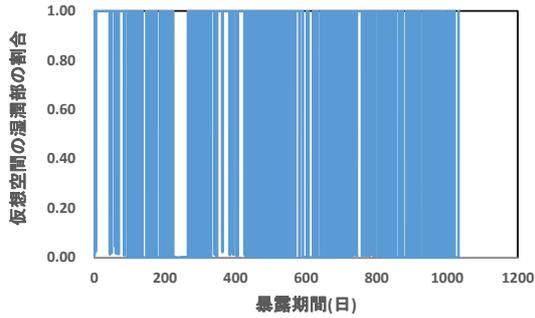


図-12 仮想空間の湿潤部の割合

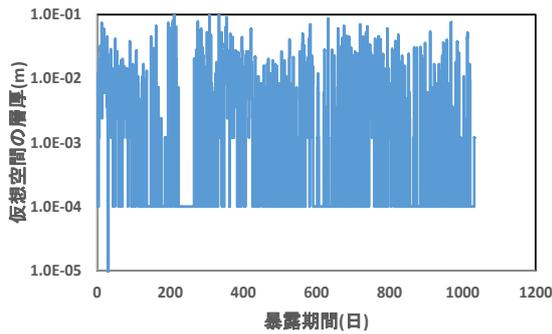


図-13 仮想空間の層厚

5.3 考察

図-8, 図-9 より, 解析は観測値を過小評価していることが分かる。上に示した2ケース以外の橋梁についても解析を実行した結果, 1.5倍から4倍程度, 浸透塩分量を過小評価することが分かった。その要因としては, 一定量の降水量がある際に, 飛来塩分の作用が無くなり純水が供給されるという降水の取り扱いである。洗い流しの効果が過剰に考慮されている可能性がある。以上の点に関する詳細な検討は, 今後の課題としたい。

次に, 図-10 と 図-11 を比較すると, 付着塩分の多い時期に対応して, 塩化物イオン濃度が高くなっていることがわかる。また, 図-12 から 1mm以上の降水のある日は, 表面の湿潤部の割合は瞬時に 1.0 に達し, そうでない場合はゼロに近くなることが分かる。降水があり S_{wet} が 1.0 に達する時, 洗い流しの効果が考慮されるので, 図-13 に見られるように, 降雨量に応じて, 仮想空間の層厚が増大する。これにより, 図-11 のように付着塩分が多くても降雨のある日には表面の塩化物イオン濃度も下がっていることが分かる。詳細な計算結果を確認すると, 降水のある時は式(5)に示した拡散の流束が正の値(内から外向き)となり, 浸透塩分量も低下している。

以上のように, モデルは降雨による洗い流しの効果を取り入れることで, コンクリート表面における塩分の浸

透挙動を再現した。しかしながら, 解析値は実測値を過小評価する傾向にあり, この点に関する精度向上は今後の課題とする。

6.まとめ

飛来塩分の作用を数値解析モデルで取り扱うために, 飛来塩分あるいは降雨などの水分がコンクリート表面に留まる領域を, コンクリート内部と外環境と区別した「仮想空間」として別途仮定し, この空間に一時的に貯留される水分・塩分を考えることで飛来塩分の作用を表現した。飛来塩分や降雨の多寡に応じて, 仮想空間の湿潤部と乾燥部の割合が自動的に算出されるモデルと, 移流と拡散からなる塩化物イオンの境界流束モデルを構築した。解析モデルは実験室環境下の塩分・水分浸透量を良好に予測するとともに, 実環境暴露試験の傾向が概ね妥当に追跡されることが分かった。ただし実際の測定値を若干過小評価する結果となった。今後, 簡易な取扱いに留まっている箇所のモデルを高度化することにより, 精度向上と適用性拡大を目指していきたい。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書 施工編, 2012
- 2) 山下寛生, 下村 匠, 山田文則：飛来塩分の影響を受けるコンクリートの表面塩分に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp1011-1016, 2007.6
- 3) ソーンウィーラ, 山田義智, 大城 武, 長嶺健吾：コンクリート中への塩化物イオンの浸透過程に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp801-806, 2004
- 4) Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T.: MULTI-SCALE MODELLING OF STRUCTURAL CONCRETE, Taylor and Francis, 2008
- 5) 安田 聖, 岸本嘉彦, 堤 拓哉, 濱 幸雄, ザカリアモハメド：風雨が建築壁体の耐久性に及ぼす影響に関する基礎的研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.13, pp473-478, 2013.11
- 6) 土木研究所：飛来塩分量全国調査(III), 1988.12
- 7) 石田哲也, 埴岡沙紀, 北 篤佳, Ho Thi Lan Anh, 松田芳範：現地観測に基づく飛来海塩粒子の発生・輸送モデルの検証とモルタル内部への塩分浸透量の評価, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.12, pp.115-120, 2012.11