コンクリートへの塩化物イオンの侵入と 中性化による複合作用の評価に関する研究

堀 孝司^{*1}・大森 正貴^{*2}・Mohamed Boulfiza^{*3}

概要: 塩化物イオンの侵入と中性化による複合作用に関する研究において、コンクリート供試体による定量的評価は十分ではない。そこで本研究では、実験および解析により、コンクリート中における塩化物イオンの浸透・拡散性状と中性化による複合作用に関する基礎的情報を得るとともに、塩化物イオンの侵入と中性化による複合作用の評価手法を検討した。その結果、塩化物イオンを含むコンクリートは中性化により内部への拡散が促進され、実際の暴露期間よりも長い暴露期間に相当する塩化物イオンが浸透していることが分かった。そこで本論文では、Fick の第2法則に基づく拡散方程式の解に中性化の影響を考慮する係数 k を暴露期間 t に乗ずる方法を提案した。

キーワード: 塩化物イオン, 中性化, 複合作用, Fick の拡散方程式

1. はじめに

コンクリートの耐久性問題には様々な側面があるが、塩害と中性化はその中でも特に重要な劣化現象といえる。また、現在では複数の劣化作用が複合して生じる複合劣化が注目されており、塩害と中性化による複合劣化についても研究がなされている。

小林ら¹⁾は、モルタル供試体を用いた実験により、塩化物イオンが中性化の進行によって以下のような過程で内部に濃縮し、鉄筋の腐食を促進する可能性があることを1991年に既に明らかにしている。

- ①セメント中の化合物の一つであるアルミネート層が十分な石膏と反応してエトリンガイトを生成する。
- ②未反応のアルミネート層がエトリンガイトと反応してモノサルフェートを生成する。
- ③塩化物イオンはこのモノサルフェートと反応してフリーデル氏塩などとして固定化される。
- ④中性化が進行すると固定化された塩化物イオンが再びイオン化して細孔溶液中に遊離する。
- ⑤中性化領域と未中性化領域での濃度勾配が大きくなり、未中性化領域に塩化物イオンが拡散して、内部に濃縮して、鋼材の腐食を促進する。

また、佐伯ら²⁾は中性化モデルおよび塩分浸透モデルを組み合わせることで塩害と中性化が同時に起る場合の複合劣化進行予測モデルを構築している。中性化進行予測モデルでは、水、二酸化炭素（気相、液相）、水酸化カ

ルシウムのコンクリート中での移動と反応を考慮し、塩化物イオン浸透予測モデルには塩分の拡散・移流を考慮に入れている。これらのモデルを組み合わせるものを用いて、中性化と塩害が複合した場合の塩化物イオン濃度の予測を行ったところ、炭酸化による塩分濃縮を捉えるとともにモルタル供試体を用いた実験値と計算値もよく一致する結果となった。

一方、Boulfiza ら³⁾は、中性化と塩化物イオン浸透の複合効果に関する解析的検討を行っている。

塩化物イオンの拡散や塩害に関しては多くの研究^{例えば 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 13)}がなされている。また、セメントによる塩化物イオンの固定に関しても多くの研究¹⁴⁾がなされている。しかしながら、中性化と塩害の複合劣化に関する実験的および解析的研究は、上述の佐伯らおよび Boulfiza らによる研究以外に見あたらない。佐伯らの研究における塩分固定・解離のモデル化の検討には合成モノサルフェートを用い、モルタルによりモデルの検証を行っているが、実用レベルまでの展開になっていない。現在、塩化物イオンの浸透と中性化は実務的にはそれぞれ分離して扱っており、これらの複合作用効果を実用的なレベルで統合的に扱う手法が望まれる。

そこで、本論文では、先ずコンクリート供試体を用いた実験により、塩化物イオンの侵入と中性化による複合作用についての定量的な検討を行うとともに、それらの結果と有限要素法による解析との比較を行う。次に、塩害と中性化の複合効果に関する評価方法の一つとして、

*1 香川大学教授 工学部工学部安全システム建設工学科 工博（正会員）〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20

*2 株式会社 間組 横浜支店土木部 〒231-8417 横浜市中区元浜町 3-21-2

*3 Department of Civil Engineering, University of Saskatchewan, Associate Prof., 57 Campus Drive, Saskatoon, SK, Canada S7N 5A9.

Fick の第 2 法則の解である式(1)に中性化の影響を考慮に入れる方法を検討する。

$$C = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{c}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここに、 C ：深さ c における塩化物イオン濃度 (%)

C_0 ：表面塩化物イオン濃度 (%)

c ：表面からの深さ (cm)

D_d ：拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)

t ：暴露期間 (年)

erf ：誤差関数

2. 実験的検討

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（密度 $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面積 $3300\text{cm}^2/\text{g}$ ），細骨材に砂岩砕砂（表乾密度 $2.55\text{g}/\text{cm}^3$ ，粗粒率 2.72，吸水率 2.24%），粗骨材には砂岩碎石を 2015（表乾密度 $2.57\text{g}/\text{cm}^3$ ，粗粒率 7.20，吸水率 2.16%）と 1505（表乾密度 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ ，粗粒率 5.93，吸水率 2.32%）を 4：6 の割合で用いた。表-1 にコンクリートの配合を示す。水セメント比を 40%，50%，60%とし，目標スランプを $8 \pm 1.5\text{cm}$ ，目標空気量を $4.5 \pm 1.0\%$ とした。

2.2 実験方法

供試体は $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の角柱供試体とし，打設面に対して垂直な $10 \times 40\text{cm}$ の側面 1 つを開放面としてそれ以外の 5 面はエポキシ樹脂によるシーリングを施した。中性化と塩化物イオンの浸透による複合作用として二つのシリーズを設定した。まず，Series I は供試体に塩水による乾湿の繰返しを作用させてから中性化を促進させるもの，Series II は中性化を促進させてから塩水による乾湿の繰返しを作用させるものである。塩化物イオン濃度は深さ方向に対して 1cm 間隔で測定を行った。図-1 に Series I の実験フロー図を，図-2 に Series II の実験フロー図を示す。なお，本来は実環境作用を実験条件として設定することが望ましいが，実際には困難であるので，

ここでは単純化した環境作用条件での基本的な情報を得ることとした。

2.3 供試体および試験条件

表-2 に供試体の概要を示す。塩水による乾湿繰返し条件は，1 サイクルにつき塩水浸漬期間 2 日間，乾燥期間 4 日間を基本とするが，⑦および⑧については塩水浸漬期間をそれぞれ 1 日間，8 時間とし，乾燥期間をそれぞれ 2 日間，16 時間とした。また，乾湿繰返しサイクル数は 15 サイクルを基本とするが，⑤および⑥についてはそれぞれ 10 サイクルと 5 サイクルとした。また，水セメント比ごとに促進中性化の代わりに気中暴露を行うケース（①，③，⑨）を設定した。促進中性化期間および気中暴露期間は 40%の供試体は 0 週と 8 週，50%は 0 週，4 週および 8 週，60%は 0 週，1 週，4 週および 8 週とした。表-3 に試験条件を示す。

2.4 試験項目

（1） 中性化深さ測定

中性化深さの測定は供試体を浸透面に対して垂直に割裂し，直ちにその割裂面にフェノールフタレイン 1%溶液を吹き付け，非発色部を中性化部とした。5 点を測定し，その平均を中性化深さとした。

（2） 塩化物イオン濃度測定

塩化物イオン濃度の測定は，浸透方向に対して 1cm ごとに，塩化物イオンの溶出を防ぐために乾式のコンクリートカッターでスライスし，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』に準じて全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度の測定を行った。固定塩化物イオン濃度は全塩化物イオン濃度から可溶性塩化物イオン濃度を差し引いたものとした。

（3） 細孔径分布測定

Series I，II それぞれの⑩および⑪の中性化 4 週の供試体について表面から深さ 1cm までの層の細孔径分布の測定を行った。測定用試料は塩分測定用試料を作成する際に粗砕した供試体から粗骨材を除去した後， $2.5 \sim 5\text{mm}$ の大きさのモルタル部分とした。測定は，水銀圧入式ポロシメータを用いて行った。

表-1 コンクリートの配合表

W/C (%)	s/a (%)	単位容積質量 (kg/m^3)					AE 剤 (C×%)	高性能 AE 減水剤 (C×%)	スラ ンプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm^2)		
		W	C	S	2015	1505					7 日	28 日	91 日
40	42	168	420	701	390	583	1.0	0.25	8.1	4.3	55.4	69.3	71.7
50	42	168	336	729	406	606	1.0	0.23	8.5	4.7	40.8	50.2	53.8
60	43	171	285	761	407	607	1.0	0.35	7.5	4.5	30.8	39.7	42.9

表-2 供試体概要

供試体番号	W/C (%)	塩水による乾湿繰返し			中性化促進 期間 (週)	気中暴露 期間 (週)
		塩水浸漬期間	乾燥期間	サイクル数		
①	40	2 日間	4 日間	15	—	0, 8
②		2 日間	4 日間	15	0, 8	—
③	50	2 日間	4 日間	15	—	0, 4, 8
④		2 日間	4 日間	15	0, 4, 8	—
⑤		2 日間	4 日間	10	0, 4, 8	—
⑥		2 日間	4 日間	5	0, 4, 8	—
⑦		1 日間	2 日間	15	0, 4, 8	—
⑧		8 時間	16 時間	15	0, 4, 8	—
⑨	60	2 日間	4 日間	15	—	0, 1, 4, 8
⑩		2 日間	4 日間	15	0, 1, 4, 8	—

表-3 試験条件

		温度 (°C)	相対湿度 (%)	NaCl 濃度 (%)	CO ₂ 濃度 (%)
乾湿 繰返し 条件	塩水	20	—	5.0	—
	乾燥	40	—	—	—
促進中性化 条件		20	60	—	5.0
気中暴露 条件		20	60	—	—

図-1 Series I の実験フロー図

図-2 Series II の実験フロー図

3. 解析的検討

3.1 水の流れ

水のダルシー流の支配方程式は、式(2)で与えられる。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K \left(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{ij}^A \right) \right] - S \quad (2)$$

ここで、 θ は水量、 h は水頭、 S は生成項、 x_i ($i=1, 2, 3$) は空間座標、 t は時間、 K_{ij}^A は無次元異方性テンソル $\mathbf{K}^A$ の成分、 K は式(3)で与えられる不飽和透水係数である¹⁵⁾。

$$K(x, h) = \begin{cases} K_s(x) K_r(x, h) & \text{if } h < 0 \\ K_s(x) & \text{if } h \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

ここで、 K_r は相対透水係数および K_s は飽和透水係数である。相対透水係数は式(4)で表せる¹⁵⁾。

$$K_r = \sqrt{S_e} \left[1 - (1 - \sqrt{S_e})^m \right] \quad S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (4)$$

ここで、 θ_r は貯留水量、 θ_s は飽和水量である。不飽和多孔質材料中の流れ問題を解くには、水量と圧力水頭 h の間の関係を決定しなければならないが、この関係は、

式(5)で表す¹⁵⁾。

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} & \text{if } h < 0 \\ \theta_s & \text{if } h \geq 0 \end{cases}, \quad m = 1 - \frac{1}{n}, \quad n > 1 \quad (5)$$

ここで、 α 、 n は材料パラメーターである。

3.2 温度の影響

また、物質移動に及ぼす水蒸気拡散の影響を無視すると、2次元熱移動は式(6)のように表すことが出来る。

$$C(\theta) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\lambda_{ij}(\theta) \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] - C_w q_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (6)$$

ここで、 T は温度、 $\lambda_{ij}(\theta)$ は材料の熱伝導係数、 $C(\theta)$ および C_w はそれぞれコンクリートと液体の容積熱容量を表す。容積熱容量は、密度と熱容量の積として定義される。式(6)の右辺の第1項は伝導による熱の流れを、また第2項は流水によって移動される熱を表す。上式では、蒸気移動による潜熱の移動は考慮しない。

3.3 CO₂ の移動

CO₂ の移動現象を水中の対流と水中及び気相中の拡散と考えると、CO₂ の移動は、式(7)に示す質量釣合式によって支配される。

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_j} (J_{dai} + J_{dwi} + J_{cwi}) + P \quad (7)$$

ここで、 J_{dai} は気相中の拡散によって起こる CO_2 流量、 J_{dwi} は水中での拡散によって起こる CO_2 流量、また J_{cwi} は水中の対流によって起こる CO_2 流量である。 C_T は CO_2 の濃度、また P は CO_2 の逸散・生成項である。各項は、以下のように定義できる。

$$J_{dai} = -\theta_a D_{ij}^a \frac{\partial C_a}{\partial x_j} \quad (8-1)$$

$$J_{dwi} = -\theta_a D_{ij}^w \frac{\partial C_w}{\partial x_j} \quad (8-2)$$

$$J_{cwi} = -q_i C_w \quad (8-3)$$

ここで、 C_w および C_a はそれぞれ水中および気相中の CO_2 の濃度、 D_{ij}^a は気相中の CO_2 の有効拡散係数テンソル、 D_{ij}^w は溶解相中の CO_2 の有効拡散係数テンソル、 q_i は細孔水流量、 θ_a は空気容積である。全 CO_2 濃度 C_T は、気相と溶解相中の CO_2 の和として定義される。

$$C_T = C_a \theta_a + C_w \theta \quad (9)$$

溶解相および気相中の CO_2 の濃度は、次式によって関係づけられる。

$$C_w = K_c C_a \quad (10)$$

ここで、 K_c は温度に強く影響される分布定数である。化学反応による CO_2 の減少を考慮する項 P は、式(11)で与えられる。

$$P = -\alpha_4 \frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial t} \quad (11)$$

ここで、 α_4 はコンクリートの特性によって 0 と 1 の範囲で変化する無次元パラメータである。

3.4 中性化

水中に溶けてあるいはコンクリート細孔の気相中を通して拡散する CO_2 は、硬化セメントペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみならず、珪酸カルシウム水和物 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) および未水和珪酸塩 (C_3S および C_2S) とも反応するが、ここでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみが中性化反応に関係すると仮定する。従って、主な中性化反応は式(12)によって表すことができる。

この式は、中性化によって水酸化カルシウム（ポルトランドイト）が炭酸カルシウム（カルサイト）となるメカニズムを示すが、pH の変化や固定塩化物イオンの遊離を直接説明できる全ての付随的な化学反応も考えなければならない。従って、コンクリートの炭酸化反応に関して

より包括的なモデル表示が必要となる。本解析では以下の化学反応も考慮している。

3.5 塩化物イオンの移動

一方、コンクリート中の部分飽和水流条件における塩化物イオンの移流・拡散移動の支配偏微分方程式は、式(14)で表せる。

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} - q_i c \right] \quad (14)$$

ここで、 θ は水量、 c は自由塩化物イオンの濃度、 $\bar{c}$ は固定塩化物イオンの濃度、 ρ は媒体の密度、 D_{ij} は見かけの拡散係数テンソル、 q_i は流量である。固定塩化物イオンと自由塩化物イオンの区分は、イオン交換選択の化学的アプローチによって支配される。

不飽和条件での拡散係数は、飽和度の関数として式(15)で表せる¹⁶⁾。

$$D(x, S_e) = \begin{cases} D_s(x) D_r(x, S_e) & \text{if } S_e < 1 \\ D_s(x) & \text{if } S_e = 1 \end{cases} \quad (15)$$

ここで、 $D_r(x, S_e)$ は相対拡散係数、また $D_s(x)$ は飽和拡散係数である。相対拡散係数は式(16)で表せる¹⁶⁾。

$$D_r(x, S_e) = \left(1 + \frac{(1 - S_e)^4}{(1 - S_{cr})^4} \right) S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (16)$$

ここで、 θ_r は貯留水量、 θ_s は飽和水量、また S_{cr} は拡散係数がその値の 50% になる時の飽和レベルである。

3.6 塩化物イオンの固定と遊離

塩化物イオンの固定化は、塩化物イオンとセメント水和物の間の化学反応の結果である。塩化物イオンの化学的固定化の最終的な生成物は、フリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) である。これは、その成分が $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+ \cdot \text{Cl}^-$ であるもう一つの AFm 相である。イオン交換メカニズムは、水酸基 AFm 相の層間に存在する水酸基イオンと、細孔溶液中の塩化物イオンあるいは外部から侵入してくる塩化物イオンとの置き換えによって塩化物イオンが固定される。このイオン交換メカニズムは、式(17)で表されるフリーデル氏塩の形成を導く。

ここで、 R^+ は水酸基相 AFm , $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$ である。この交換反応の釣合定数は式(18)で与えられる。

$$K_{Cl^-/OH^-} = \frac{[R-Cl][OH^-]}{[R-OH][Cl^-]} \quad (18)$$

固定される塩化物イオンの量は、この式とコンクリートのイオン交換容量(AEC)によって支配される。

中性化後、炭酸イオン CO_3^{2-} と塩化物イオンは、固定塩化物イオンによって占められている交換場所をとりあうことになる。2 価の炭酸イオンはカルシウムアルミネート水和物中の 1 価の塩化物イオンと強く結びつき、炭酸塩アルミネート ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) を生成するためにそれらと置き換わる。水酸基 AFm 相の内部の層で起こるこの交換反応は以下のようにまとめることができる。

ここで、 R_2-CO_3 は $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]_2^+ \cdot CO_3^{2-}$ である。この交換反応の釣合定数は、次式によって与えられる。

$$K_{CO_3^{2-}/Cl^-} = \frac{[R_2-CO_3][Cl^-]^2}{[R-Cl]^2[CO_3^{2-}]} \quad (20)$$

塩化物イオンの炭酸イオンによる遊離に加えて、塩化物イオンの別の遊離メカニズムは、コンクリートの中性化に伴う pH の低下に関係する。この塩化物イオン遊離は、式(18)に示される釣合定数を満足するように pH の低下が起こる限り、炭酸化作用がなくても起こりうる。本研究では、両方の遊離メカニズムが同時に満足される。

3.7 数値計算

コンクリートへの塩化物イオンの浸透と中性化の複合作用を解析的に検討するには、上述した関係式を連成させて数値解析を行う必要があるが、ここではこれらを有限要素法により行った。数値解析における環境条件は、表-3 の試験条件を用いた。なお、気中の CO_2 濃度は

0.035%とした。拡散係数と透水係数は、それぞれ土木学会コンクリート標準示方書¹⁷⁾、及び既往の研究^{18), 19), 20)}のデータの平均値から求めた。数値計算で用いた各種係数の一覧を表-4に示す。交換反応 K_{Cl^-/OH^-} および $K_{CO_3^{2-}/Cl^-}$ 並びにイオン交換容量(AEC)の算定については、逆モデル手法を用いた。すなわち、塩化物イオンと中性化の分布形状からこれらの値を近似的に求めた結果、 $\log K_{Cl^-/OH^-} = -1.9$, $\log K_{CO_3^{2-}/Cl^-} = 8.3$, および $AEC = 2 \text{ mol/dm}^3$ となり、これらの値を用いた。

熱伝導に関しては、以下の関係を用いた。

$$\lambda_{ij}(\theta) = \lambda_o(\theta) \delta_{ij} \text{ with } \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{if } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (21)$$

$$\lambda_o(\theta) = 2.10 + 0.56 \theta \text{ W/(m K)} \quad (22)$$

また、コンクリートと水の容積熱容量は以下の値を用いた。

$$C(\theta) \approx C_c(1-\theta_s) + C_w\theta \quad (23)$$

$$C_c = 2.42 \times 10^6 \text{ J/(m}^3 \text{ K)}$$

$$C_w = 4.18 \times 10^6 \text{ J/(m}^3 \text{ K)}$$

気相中の CO_2 有効拡散係数は次式によった。

$$(\theta_s - \theta) D_{ij}^a = (\theta_s - \theta) D^a \tau_a \delta_{ij} \quad (24)$$

$$D^a = 1.57 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$\tau_a = \frac{(\theta_s - \theta)^{7/3}}{\theta_s^2} \quad (25)$$

また、液相中の CO_2 有効拡散係数は次式によった。

$$\theta D_{ij}^w = \theta D^w \tau_w \delta_{ij} \quad (26)$$

$$D^w = 1.77 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$\tau_w = \frac{\theta^{7/3}}{\theta_s^2} \quad (27)$$

式(13)の化学反応に対応する熱力学定数は、以下の値を用いた。

表-4 数値計算で用いた各種係数

W/C	θ_s m^3/m^3	θ_r m^3/m^3	α $1/\text{m}$	n	Ks m/s	Ds m^2/s
0.4	0.1136	0.0000	1.07×10^{-4}	1.4056	4.5×10^{-12}	1.87×10^{-12}
0.5	0.1483	0.0000	1.22×10^{-3}	1.3567	1.3×10^{-11}	4.41×10^{-12}
0.6	0.1857	0.0000	3.82×10^{-4}	1.4412	9.1×10^{-11}	8.7×10^{-12}

$$\begin{aligned}\log K_{H_2O} &= -14 \\ \log K_{H_2CO_3} &= -6.38 \\ \log K_{HCO_3^-} &= -10.48 \\ \log K_{Ca(OH)_2} &= -5.13 \\ \log K_{CaCO_3} &= -8.38\end{aligned}$$

4. 結果および考察

4.1 各種条件が塩化物イオン浸透に及ぼす影響

図-3 に、Series I の塩水による乾湿繰返し作用を終えた時点における、水セメント比、サイクル数、繰返し周期ごとの全塩化物イオン濃度分布を示す。なお、塩化物イオン濃度は、コンクリート質量に対する塩化物イオン質量の百分率で表わしている。これらの図より、水セメント比が大きいほど、サイクル数が多いほど、繰返し周期が長いほど、塩化物イオンの浸透量は多くなっていることがわかる。また、図-4 に水セメント比、サイクル数、繰返し周期ごとの固定塩化物イオン濃度分布を示す。これらの図より、水セメント比が大きいほど、サイクル数が多いほど、繰返し周期が長いほど、表層の固定塩化物イオン濃度は減少している。これは、乾湿の繰返しによる表層セメント水和物の変質により塩化物イオンが固定化されにくくなったためと考えられる。

本環境作用条件における表面部の塩化物イオン浸透量は、コンクリート質量に対しておよそ 0.9~1.2%であった。

4.2 Series I の実験結果

図-5 に I-② (W/C=40%, 塩水浸漬 2 日 - 乾燥 4 日, 15 サイクル) の塩化物イオン濃度分布を示す。水セメント比 40% の場合、中性化は進行していない。全塩化物イオン濃度分布は 1~2cm の層で若干の増加が見られるが、中性化が進行していないことから、中性化促進中の拡散が 1 つの要因と考えられるが、必ずしも明確でない。図-6 に I-④ (W/C=50%, 塩水浸漬 2 日 - 乾燥 4 日, 15 サイクル) の塩化物イオン濃度分布を示す。水セメント比が 50% になると、促進期間 8 週で 5.27mm の中性化深さを確認することができ、表層の固定塩化物イオン濃度が中性化 8 週で、38.7%減少した。これは中性化の進行によってフリーデル氏塩などの固定塩化物イオンが遊離されたためと考えられる。また、全塩化物イオン濃度分布も中性化 8 週で表層と 1~2cm の層で減少しているが 2~3cm の層では 27.6%の増加が見られる。図-7 に I-⑩ (W/C=60%, 塩水浸漬 2 日 - 乾燥 4 日, 15 サイクル) の塩化物イオン濃度分布を示す。水セメント比が 60% になると、促進期間 8 週で 7.18mm の中性化深さを確認することができた。表層の固定塩化物イオンはほとんど遊離されている。全塩化物イオン濃度分布は 3~4cm の層で若干増加が見られるものの、塩化物イオンの内部への進行現象は全体として明確に現れなかった。解析は、本実験結果の全体的な挙動を捉えていると言える。

4.3 Series II の実験結果

図-8 に II-② (W/C=40%, 塩水浸漬 2 日 - 乾燥 4 日, 15 サイクル) の塩化物イオン濃度分布を示す。この場合、

図-3 繰返し条件別の全塩化物イオン濃度分布

図-4 繰返し条件別の固定塩化物イオン濃度分布

図-5 中性化前と中性化8週における塩化物イオン濃度分布 (I-2)

中性化深さは確認されなかった。全塩化物イオン濃度は、中性化を8週促進させてから塩水による乾湿繰返しを行った方が塩化物イオンが多く浸透している。これは、中性化促進期間中に供試体内部の水分が逸散し、塩水が浸入しやすくなったためと考えられる。

図-9にII-4 (W/C=50%, 塩水浸漬2日・乾燥4日, 15サイクル)の塩化物イオン濃度分布を示す。中性化深さは促進期間8週で7.12mmであった。表層では、塩化物イオンは中性化8週でほとんど固定されていないことがわかる。また、全塩化物イオン濃度分布は、II-2の場合とは逆に中性化を8週間促進させてから塩水による乾湿繰返しを行った方が表層では少なくなり、その次の1~2cmの層で増加していることがわかる。表層では中性化を8週促進させることによって34.6%減少し、1~2cmの層で7.0%増加している。

図-6 中性化前と中性化8週における塩化物イオン濃度分布 (I-4)

図-7 中性化前と中性化8週における塩化物イオン濃度分布 (I-10)

図-10にII-10 (W/C=60%, 塩水浸漬2日・乾燥4日, 15サイクル)の塩化物イオン濃度分布を示す。中性化深さは促進期間8週で11.2mmであった。表層の固定塩化物イオンはII-4と同様にほとんど固定されていない。また、全塩化物イオン濃度分布もII-4と同様に中性化を8週間促進させることによって、表層では少なくなるが、その次の層で増加している。表層では

26.0%減少し、1~2cmの層では11.8%増加しており、2~3cmの層でも15.4%増加している。

水セメント比が50%および60%の場合にこのような結果になった理由として、表層は中性化の進行によって組織構造が緻密化するため塩化物イオンは浸入しにくいが、固定化されないことにより濃度勾配が大きくなり、

図-8 中性化なしと中性化8週における塩化物イオン濃度分布 (II-2)

内部に拡散が起こったと考えられる。

この場合についても、解析結果は実験結果の傾向をおおよそ捉えていると考えられる。

4.4 細孔径分布

図-11 に、Series I の中性化の有無による表層の細孔径分布の違いを示す。測定に用いたコンクリートは、水セメント比 60% で塩水浸漬 2 日、乾燥 4 日の乾湿繰返しを 15 サイクル行ったもので、その後、気中暴露 4 週行った場合（Ⅰ-⑨）と促進中性化を 4 週行った場合（Ⅰ-⑩）と比較する。中性化を 4 週促進させた場合は気中暴露の場合と比べて、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ の範囲の細孔径が減少し、 $0.05\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲の細孔径が増加している。つまり、中性化を 4 週させた方が一部細孔径が粗大になることがわかる。一般的にコンクリートの中性化領域では中性化していない場合に比べて炭酸カルシウムなどの生成物によって組織構造が緻密化するといわれている。しかし、本実験結果では逆になる領域が存在する結果になった。これは、固定塩化物イオンが中性化により遊離して細孔溶液に溶出することにより一部細孔径が粗大化したと類推される。

図-12 に、Series II の中性化の有無による表層の細孔径分布の違いを示す。測定に用いたのは水セメント比 60% で気中暴露（Ⅱ-⑨）および促進中性化（Ⅱ-⑩）を 4 週行った後、塩水浸漬 2 日、乾燥 4 日の乾湿繰返しを 15 サイクル行ったものである。中性化を 4 週促進させた場合は気中暴露の場合と比べて、 $0.003\mu\text{m}\sim 0.02\mu\text{m}$ の範囲の細孔径が増加している。つまり、中性化を 4 週させた方が小さい細孔径の容積が増加することがわかる。中性化を行ったものは塩化物イオンが固定化されないにもかかわらず、塩化物イオンが固定化されている気中暴露の場合よりも緻密になる結果となっている。これは、塩化物イオンの固定化よりも中性化の方がコンクリートの緻密化に与える影響が大きいものと考えられる。

4.5 全塩化物イオン濃度と固定塩化物イオン濃度の関係

図-13 に全塩化物イオン濃度と固定塩化物イオン濃度の関係を示す。図-13 (a) に示す様に、中性化前の塩化物イオンの固定量は、全塩化物イオン濃度が約 0.48% までは比例的に増加し、0.48% 以降は固定塩化物イオン濃度は約 0.138% で一定状態となる。全塩化物イオン濃度が大きい領域ではばらつきが見られるものの、塩化物イオンの固定量には上限値があると考えられる。本研究によって得られた塩化物イオンの固定量と全塩化物イオンの関係は以下ようになる。

$$\text{Cl}_F = 0.2896 \text{Cl}_T (\text{Cl}_T < 0.48\%) \quad (28)$$

$$\text{Cl}_F = 0.138 \quad (\text{Cl}_T \geq 0.48\%) \quad (29)$$

ここで、 Cl_F ：塩化物イオンの固定量の上限値(%), Cl_T ：全塩化物イオン濃度(%)

図-9 中性化前と中性化 8 週における塩化物イオン濃度分布（Ⅱ-④）

図-10 中性化前と中性化 8 週における塩化物イオン濃度分布（Ⅱ-⑩）

図-11 細孔径分布（Series I）

図-12 細孔径分布（Series II）

コンクリート中の塩化物イオンはセメント質量の約 0.4% がフリーデル氏塩として固定される¹⁾。これを本実験で用いたコンクリート質量に換算すると、約 0.06% がフリーデル氏塩として固定されており、残りの約 0.078% は C-S-H などの層間に吸着している吸着塩化物イオン⁹⁾と考えられる。

図-13(b)に、Series I の中性化 8 週における全塩化物イオン濃度と固定塩化物イオン濃度の関係を示す。データにばらつきはあるが、中性化を受けない場合と比べて全体として固定塩化物イオン濃度が低下することがわかる。平均値は約 0.068% である。また、図-13(c)に、Series II の中性化 8 週後に塩水による乾湿の繰り返しを作用させた場合の全塩化物イオン濃度と固定塩化物イオン濃度の関係を示す。中性化を促進させておくことによって塩化物イオンがほとんど固定されないことがわかる。

5. 塩化物イオンの侵入と中性化の複合作用の評価方法の検討

5.1 中性化の影響を考慮に入れた評価方法の提案

ここでは、本実験結果に基づいて式 (1) に示す Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式の解に中性化による複合作用の影響を導入する方法を検討する。

図-14 に、I-⑩ (W/C=60%, 塩水浸漬 2 日-乾燥 4 日を 15 サイクル) の中性化 4 週的全塩化物イオン濃度分布と I-⑨ (W/C=60%, 塩水浸漬 2 日-乾燥 4 日を 15 サイクル) の気中 4 週的全塩化物イオン濃度分布を示す。図より、中性化を 4 週促進させた I-⑩は、塩化物イオンの遊離により、中性化をさせない I-⑨より塩化物イオンの内部拡散が進んだと考えることができる。

まず、I-⑨ (気中暴露 4 週) の表面における塩化物イオン濃度 C_0 を 1.4% と仮定する。次に拡散係数 D_d を土木学会コンクリート標準示方書¹⁷⁾ に示されている式 (30) によって水セメント比 (60%) から求めると、 $D_d=2.61(\text{cm}^2/\text{年})$ となる。

$$\log D_d = -3.9(W/C)^2 + 7.2(W/C) - 2.5 \quad (30)$$

以上のようにして求めた表面塩化物イオン濃度および拡散係数を式 (1) に代入し、実験データに近似するように暴露期間 t を求めると、約 0.7 年になった。

次に、I-⑩ (中性化 4 週) の表面における想定塩化物イオン濃度 C_0 を I-⑨ と同様に 1.4% とし、拡散係数も同様に $2.61\text{cm}^2/\text{年}$ としてこれらを式 (1) に代入して実験データを近似するように暴露期間 t を求めると、約 1 年になった。

つまり、中性化を促進させることにより中性化がない場合の約 1.4 倍の速さで塩化物イオンが内部に移動することを意味する。そこで式 (31) のように、式 (1) に中性化の影響を考慮する係数 k を暴露期間 t に乗じることによって塩化物イオン浸透の促進倍率とした。本来はそのメカニズムに基づいたモデル化を行うべきであるが、ここでは複合作用効果を簡易に扱う 1 つの方法として提案することとした。

図-13 全塩化物イオン濃度と固定塩化物イオン濃度の関係

図-14 塩化物イオンの濃縮

図-15 に、計算結果と実験値との比較を示す。

$$C_d = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{c}{2\sqrt{D_d \cdot k \cdot t}} \right) \right\} \quad (31)$$

5.2 実構造物への適用

次に、この手法を谷川ら²¹⁾による実大 RC 構造物の実測データに適用してみる。この構造物は、沖縄県の海岸に暴露されている。コンクリートの水セメント比は 63%であり、拡散係数は式(30)により求めると $3.08\text{cm}^2/\text{年}$ である。この研究で示されたデータはコンクリート質量に対する可溶性塩化物イオン濃度であり、ここではこのデータを本研究と対応させるため、コンクリート質量に対する全塩化物イオン濃度に換算した。5年間暴露された場合のコンクリートの表面における塩化物イオン濃度 C_0 を 1.5%と仮定すると、任意の深さにおける塩化物イオン濃度は次式のように表すことができる。

$$C_d = 1.5 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{c}{2\sqrt{3.08 \cdot 5 \cdot k}} \right) \right\} \quad (32)$$

式 (32) において $k=1$ を考えると図-16 に示す破線となる。この場合、谷川らによる実測値に対して、破線で示された曲線は過小評価していることがわかる。谷川らは実測値の表層よりもその次の層で塩化物イオン濃度がピークを示していることについて、中性化の影響を挙げている。そこで中性化の影響を考慮した係数 k を変化させて、実測値に近似させたのが実線になる。この場合、 k は 2.1 となった。

以上のように、中性化による塩化物イオン濃縮を考慮するための係数 k を塩化物イオンの算定式に導入することが可能であることを示したが、 k の値は各種条件によって変わることは明らかであり、今後多くの実データを用いた詳細な検討が必要である。

6. まとめ

コンクリートの塩害と中性化の複合作用に関する検討を行った。本研究で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 水セメント比が大きいほど、乾湿繰返しサイクル数が多くなるほど、繰返し周期が長くなるほど、塩化物イオンは内部に浸透するが、固定塩化物イオンは表層で少なくなる。これは、乾湿の繰返しによる表層セメント水和物の変質によるものと考えられる。
- (2) 塩化物イオンを浸透させてから中性化を促進させた場合、水セメント比 50%, 60% の場合において、若干の濃縮現象が見られた。
- (3) 中性化を促進させてから塩化物イオンを浸透させた場合、水セメント比 50%, 60% の場合において、中性化

図-15 計算結果と実験値の比較

図-16 実測データと計算値の比較 (5年暴露)

が進行しているほど表層の全塩化物イオンは少なくなり、その次の層では増加している。これは、中性化により表層は緻密化して塩化物イオンは侵入しにくい、固定化されないことによって濃度勾配が大きくなり、内部に拡散したと考えられる。

- (4) 本論文で示した解析手法により、本実験結果の全体的な挙動を捉えることができる。
- (5) 細孔構造は、固定塩化物イオンが遊離することにより、多孔質化する領域が存在する。
- (6) 全塩化物イオン濃度と固定塩化物イオン濃度の関係から、塩化物イオンの固定量には上限がある。
- (7) 塩化物イオンを浸透させてから中性化を行った場合、遊離により固定塩化物イオン濃度は小さくなり、中性化を先行させた場合には、塩化物イオンはほとんど固定化されない。
- (8) 塩化物イオンの浸透と中性化の複合作用の影響は、塩化物イオン濃度の算定式中の暴露期間 t に塩化物イオン浸透促進倍率係数 k を乗じることによって評

価することが可能である。各種条件下における k 値の詳細については今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 小林一輔：コンクリートの炭酸化に関する研究，土木学会論文集，No. 433, V-15, pp. 1~14, 1991. 8
- 2) 佐伯竜彦・植木聡・嶋穀：塩害と中性化の複合による塩化物イオンの浸透予測モデルの構築，土木学会論文集，No. 697/V-54, pp. 131-142, 2002. 2
- 3) Mohamed Boulfiza, Koji Sakai, Nemkumar Banthia and Hidenori Yoshida, Analytical Study on Synergistic Effects of Carbonation and Chloride Ion Attack on Concrete, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.439-444, 2001
- 4) Mohamed Boulfiza, Koji Sakai, Nemkumar Banthia and Hidenori Yoshida, Prediction of Chloride Ions Ingress in Uncracked and Cracked Concrete, ACI Materials Journal, Vol.100, No.1, pp.38-48, 2003
- 5) 榊田佳寛・天沼邦一・吉崎芳郎・御所窪邦男：コンクリートの乾湿にともなう塩化物の移動について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 14, No. 1, pp. 787-792, 1992
- 6) 掛川勝・榊田佳寛・松林祐二：セメントモルタル硬化体中の塩化物イオンの移動に関する実験，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 16, No. 1, pp. 995-1000, 1994
- 7) 佐伯竜彦・嶋穀・長瀧重義：等価拡散係数を用いたコンクリートの塩分浸透予測手法の検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20, No. 2, pp. 859-864, 1998
- 8) 佐伯竜彦・植木聡・嶋穀：コンクリート表面における塩化物イオン濃度に関する検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 21, No. 2, pp. 985-990, 1999
- 9) 田中秀治・古賀祐久・河野広隆：各種セメントを用いたモルタルの塩化物イオン固定量に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 26, No. 1, pp. 843-848, 2004
- 10) 前田聡・武若耕司・山口明伸：塩害データベースを用いたコンクリート中への塩化物イオン拡散の定量評価，土木学会論文集，No. 760/V-63, pp. 109-120, 2004. 5
- 11) 青山實伸・鳥居和之・松田哲夫：厳しい塩分環境下におけるコンクリート構造物の塩分浸透性に関する実証的研究，土木学会論文集，No. 746/V-61, pp. 251-264, 2003. 11
- 12) 笹谷輝彦・鳥居和之・佐藤健一・川村満紀：海洋環境化におけるコンクリートへの塩化物イオン浸透性の評価に関する研究，土木学会論文集，No. 571/V-36, pp. 91-104, 1997. 8
- 13) 丸屋剛・Somnuk TANGTERMSIRIKUL・松岡康訓：コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化，土木学会論文集，No. 585/V-38, pp. 79-95, 1998. 2
- 14) JCI 文献調査委員会（担当：平尾宙），セメントによる塩化物イオンの固定に関する研究，コンクリート工学，Vol. 42, No. 11, pp. 55-61, 2004
- 15) J. Bear, Dynamics of Fluids in Porous Media, Dover Publications, 1988
- 16) A. Saetta, R. Scotta, and R. Vitaliani, Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete, Materials Journal, ACI, Vol.90, No.5, pp.441-451, 1993
- 17) 土木学会：コンクリート標準示方書「施工編」，2002 制定
- 18) R. Cerny and P. Rovnanikova, Transport Processes in Concrete. Spon Press 2002
- 19) A.S. El-Dieb and R.D. Hooton, Water Permeability Measurement of High Performance Concrete Using High Pressure Triaxial Cell, Cement and Concrete Research, 25, pp.1199-1208, 1995
- 20) C.M. Aldea, S.P. Shah and A. Karr, Permeability of Cracked Concrete. Materials and Structures, 32, pp.370-376, 1999
- 21) 谷川伸・山田義智・大城武：塩害環境下におけるコンクリート中の塩分蓄積量に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 18, No. 1, pp. 939-944, 1996

(原稿受理年月日：2005 年 3 月 28 日)

Evaluation of Synergistic Effects due to Penetration of Chloride Ion into Concrete and Carbonation

By Koji Sakai, Masaki Omori and Mohamed Boulfiza

Concrete Research and Technology, Vol.17, No.2, May 2006

Synopsis: The study on quantitative evaluation with concrete about synergistic effect of penetration of chloride ion and carbonation, is very few. This study was conducted to get information on synergistic effects of penetration and diffusion of chloride ion into concrete and carbonation and to examine evaluation method of synergistic effects of penetration of chloride ion and carbonation. The test results indicated chloride ions in concrete diffused inside by carbonation and chloride ions penetrated for longer term than actual exposure term were accumulated. And so we introduced a coefficient k to consider the effect of carbonation in diffusion equation which is based on the Fick's second law.

Keywords: Chloride ion, Carbonation, Synergistic effect, Fick's diffusion equation