微小空隙中の塩化物イオン・液状水移動に着目したセメント硬化体の遮塩性能評価モデル

高橋 佑弥¹・石田 哲也²・岸 利治³

¹正会員 日本学術振興会特別研究員PD 東京大学大学院工学系研究科
(〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)
E-mail: takahashi@concrete.t.u-tokyo.ac.jp

²正会員 東京大学教授 大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目3-1)
E-mail: tetsuya.ishida@civil.t.u-tokyo.ac.jp

³正会員 東京大学教授 生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場四丁目6-1)
E-mail: kishi@iis.u-tokyo.ac.jp

本研究では、高品質セメント系材料の持つ特徴的な遮塩性能を再現することを目的とし、微小空隙に着目した塩化物イオン移動モデル・液状水移動モデルの高度化を図った。感度解析によって抽出された既往モデルの適用限界に基づき、塩化物イオン経路に関する限界となる空隙径を設定すると共に、液状水に対して壁面から作用する摩擦抵抗を考慮することで、緻密な空隙構造を持つセメント硬化体について長期で液状水移動が停滞し、塩分移動が抑制されることを再現可能とした。モルタルを用いた塩水浸せき試験によって、低水セメント比における高い遮塩性能を精緻に測定するとともに、修正モデルを用いることで緻密なセメント硬化体中の塩分浸透挙動を良好に追跡可能であることを示した。

Key Words : *chloride ion, water movement, thermodynamic model, pore-wall friction force, immersion test*

1. はじめに

塩分の浸透に伴う鋼材腐食照査の枠組みが示方書¹⁾に実装され、実務設計における耐久性照査の適用が進んでいる。現行の示方書の基本的な考え方は、Fickの拡散則に基づく塩化物イオン浸透予測を中心としているが、高品質で緻密なコンクリートの長期塩化物イオン浸透が、単純な拡散則に従うか否かについては、現在でも議論の余地がある。例として、ある混和材を用いた塩分浸透抵抗性の高い構造物において材齢が経過したにもかかわらず塩分分布が変化しない測定結果が報告されている²⁾。この結果に対し、第三著者³⁾は、一般的な拡散・移流則では説明の出来ない塩化物イオン浸透停滞状況がある可能性を指摘している。

岡崎ら⁴⁾は、緻密な空隙構造を持つコンクリート中の液状水移動に関して、空隙壁面から空隙水へ作用する壁面摩擦力に着目した研究を行っている。乾燥状態にあるコンクリートへの液状水の浸透時に、始動動水勾配および停止動水勾配の存在により、水圧勾配が存在するにもかかわらず微小な空隙中で液状水の移動が停止する可能

性が提案された。著者ら^{5,6)}は加えて、塩化物イオン移動が液状水の停滞位置に限定される可能性について言及し、実構造物コアと室内試験体の両者を用いて、液状水の浸潤深さが塩分の浸透深さを支配している可能性があることを示した。緻密なセメント硬化体中の空隙構造について一般的なセメント硬化体と比較すると、空隙の全体量が少ない上に空隙ピーク径が小さな径に移行することが考えられる。より微小な空隙中の現象が支配的であると思われるのである。緻密な空隙構造をもつコンクリートの塩分浸透予測を行う場合には、拡散・移流則に加えて、その緻密性に起因する新たなメカニズムを考慮する必要がある。

このような背景の一方で、東京大学コンクリート研究室では、1990年よりコンクリート材料の硬化から劣化までを追跡する熱力学連成解析システム(DuCOM, Durability CONcrete Model)の開発が行われてきた^{7,8)}。セメントの水和反応、空隙構造形成、水分保持・移動といった固体形成過程を基本とし、炭酸化、鉄筋腐食等の主要な劣化現象に対する予測手法が構築・実装されているシステムである。塩化物イオン浸透に対しても、これまで

に種々の検証⁹⁾が積み重ねられており、現在では、実構造物の性能評価にも利用されるところとなっている¹⁰⁾。本システムの特徴は、微小なスケールの化学反応や物質輸送などの熱力学現象モデルに立脚して、マクロなコンクリート構造物の全体挙動を解析するところにある。それが故に、本システムは様々な性能・品質を持つセメント系材料に対応可能な適用性と拡張性を持ったシステムであると言える。

そこで、本研究の目的を、既存の解析システムを基盤技術とし、緻密なセメント硬化体に特徴的な微小空隙中の液状水移動・塩化物イオン浸透現象に着目して解析モデルを修正・高度化することで、高品質コンクリートの遮塩性能を適切に評価するシステムを構築することとした。これまでの解析システムで対象としていた空隙サイズ範囲の中でも小さな、数ナノメートルの空隙サイズに着目し、物理化学現象に基づいた検討・検証を行うことによって、緻密なセメント材料がもつ高い塩化物イオン遮蔽性能を論理的に説明出来ると考えた。

2. 既往の熱力学モデルの概要と適用範囲の確認

(1) 既往の熱力学モデルの概要

a) 水分保持モデルの概要

既存の熱力学モデルについて概要を記述する。既往のモデルでは、コンクリートの空隙中の含水状態を予測する水分保持移動モデルにおいて、水分移動現象を液相と気相の2相系で取り扱っており、液相を構成する水は、凝縮水、吸着水および層間水に分類されている¹¹⁾。

凝縮水についてのモデルを示す。セメントペースト中にあるゲル空隙および毛細管空隙の中で、径の小さな空隙中の局所的な平衡面では、気液平衡界面は曲面形状をとる。円形状の空隙を仮定したとき、界面の曲率半径と平衡蒸気圧の関係は、Kelvin の式により式(1)で表される。

$$\ln \frac{P_v}{P_{v_0}} = \ln h = -\frac{2\gamma M_w}{RT\rho_l r_s} \quad (1)$$

ここで、 P_v : 水蒸気分圧(Pa), P_{v_0} : 飽和水蒸気圧(Pa), h : 相対湿度, γ : 液体の表面張力(N/m), M_w : 水の分子量(kg/mol), R : 気体定数(=8.314(J/mol/K)), T : 絶対温度(K), ρ_l : 空隙水の密度(kg/m³), r_s : 気液界面の形成される毛管の半径(m)である。式(1)は、任意の相対湿度のもと、液状水が存在する最大空隙半径 r_s が一意に求められることを意味している。

一方、ゲル空隙および毛細管空隙の空隙径分布は、それぞれ形状係数 $V_i(r)$ で定義される。

$$V_i(r) = 1 - \exp(-B_i r) \quad (2)$$

ここで、 r : 空隙半径 (m), B_i : 空隙 i の関数形状を決定するパラメータ (1/m) であり、 $1/B_i$ が空隙ピーク径(m)

を表す。このような空隙径分布において空隙形状を円筒状と仮定し、気液界面存在径 r_s よりも小さな空隙はすべて液状水で満たされるとすると、凝縮水による空隙の飽和度 S_c は、半径 r_s 以下の空隙体積の総和になることから、以下の式(3)で求められる。

$$S_c = \int_0^{r_s} dV_i = 1 - \exp(-B_i r_s) \quad (3)$$

空隙壁面への吸着水については、水蒸気分子の壁面への吸着現象を表現する B.E.T.理論に関して、Hillerborg が修正を施した式(4)を用いることで、吸着層の厚さ t_a (m) が以下の形で得られる¹²⁾。

$$t_a = \frac{0.525 \times 10^{-8} h}{(1 - h/h_m)(1 - h/h_m + 15h)} \quad (4)$$

ここで、 h_m : 空隙を液状水で満たすのに必要な相対湿度であり、 h と同様に以下の式(5)で求められる。

$$h_m = \exp\left(\frac{-2\gamma M_w}{RT\rho_l r_l}\right) \quad (5)$$

ここで、 r_l : 空隙半径から吸着水層の厚さを差し引いた距離 (= $r - t_a$ (m)) である。以上より、半径 r の空隙における吸着水による飽和度 S_r は以下式(6)で表される。

$$S_r = 1 - \left(\frac{r - t_a}{r}\right)^2 \quad (6)$$

空隙全体の凝縮水と吸着水による飽和度は、凝縮水の飽和度 S_c と吸着水による飽和度 S_{ads} を足し合わせた式(7)で表される。

$$S = \int_0^{r_c} dV + \int_{r_c}^{\infty} S_r dV = S_c + S_{ads} \quad (7)$$

ここで、 r_c : 吸着水層厚さで補正した気液界面の存在する空隙半径(m)であり、式(8)により求められる。

$$r_c = C \cdot r_s = -\frac{2C \cdot \gamma \cdot M_w}{\rho_l \cdot RT} \frac{1}{\ln h} \quad (8)$$

ここで、 C : 吸着水層厚さを考慮する定数である。 C の値は、修正 BET 理論より厳密に得られる r_c を簡便かつ等価に得るために導入された係数である。数多くの解析を通じた r_c と r_s の比較検討より、2.15 と設定されている。

層間水の量については、実験結果に基づき、温度依存性と履歴挙動を考慮したモデルが定式化されている¹¹⁾。

以上の定式化より、相対湿度と飽和度の関係は一意に決定するはずであるが、実際の多孔体材料においては、乾湿の履歴によって保持する含水量が異なる。この履歴現象に対して、毛細管空隙とゲル空隙におけるインクボトル構造に立脚した履歴モデルを採用しており^{11), 13)}、例えばインクボトル効果を考慮した単調乾燥過程での飽和度 S_{total} は以下の式(9)で記述される。

$$S_{total} = S + k \cdot S_{ink} = S[1 - k \cdot \ln(S)] \quad (9)$$

ここで, S_{kkl} : 乾燥過程における飽和度, S : 式(7)による湿潤過程の飽和度, S_{bk} : インクボトル効果により閉じ込められた水分に相当する飽和度, k : インクボトル水の逸散を表すパラメータである. パラメータ k は時間と相対湿度の関数として定義されており, 乾燥開始直後には 1 の値をとり, 乾燥の進展とともに減少し, 0 の値に収束する. なお, 水和反応に使われる自由水の量は, 毛細管空隙中の凝縮水と温度に依存する水和物析出限界半径¹⁴⁾以上の大きさのゲル空隙中に存在する凝縮水の和として定義される.

b) 水分移動モデルの概要

空隙中の液状水流束 q_l は, 空隙構造モデルによって表される空隙径分布に関して液状水流束を積分することにより, 式(10)を用いて求められる.

$$q_l = -\frac{\rho_l \phi^2}{50\eta} \left(\int_0^{r_c} r dV \right)^2 \nabla P = -K_l \nabla P \quad (10)$$

ここで, η : 液状水の粘性, P : 間隙水圧(N/m²), K_l : 液状水移動係数(kg/Pa/m/s), ϕ : 毛細管空隙率 ϕ_{cp} とゲル空隙率 ϕ_{gl} の和である(式(11)).

$$\phi = \phi_{cp} + \phi_{gl} \quad (11)$$

液状水移動係数 K_l は式(10)より, 以下の式(12)のように表される.

$$K_l = \frac{\rho_l \phi^2}{50\eta} \left(\int_0^{r_c} r dV \right)^2 \quad (12)$$

式(12)中では, 空隙径分布を気液界面存在径 r_c まで積分することで, 空隙中の不飽和状態が表現されている.

水蒸気流れは Fick の拡散則に支配されるものとして, 空隙構造の屈曲や連結性, 飽和度等により, 見かけ上の水蒸気拡散は減少する. これらを考慮した水蒸気の流束に対して, 次式が提案されている.

$$q_v = -\frac{\rho_v \phi D_0}{\Omega_w} \int_0^\infty \frac{dV}{1+N_k} \left(\frac{M_w h}{\rho_l R T} \right)^2 \nabla P \quad (13)$$

ここで, ρ_v : 飽和水蒸気密度(kg/m³), D_0 : 自由空間における水蒸気拡散係数(m²/sec), Ω_w : 空隙の屈曲を表すパラメータ ($=(\pi/2)^2$), N_k : Knudsen 数である.

c) 塩分移動量式の概要

単位ペースト体積当たりの空隙中の液状水量 W (m³/m³) は以下の式(14)で表される. 図-1 に空隙分布中に存在する液状水量のイメージ図を示す.

$$W = \phi_{cp} S_{cp} + \phi_{gl} S_{gl} \quad (14)$$

ここで, S_{cp} : 毛細管空隙の飽和度, S_{gl} : ゲル空隙の飽和度であり, それぞれの飽和度は式(9)に示すように, 気液界面存在径とインクボトル空隙, 吸着水を考慮して求められる.

式(14)により算定される液状水量を用いて, 塩化物イ

図-1 空隙分布中に存在する液状水量

表-1 解析シリーズと配合

W/C (%)	単位体積重量 (kg/m ³)				Air (%)
	W	C	S	G	
30	169	563	662	937	5
35	170	487	704	955	5
40	172	430	739	964	5
45	173	385	771	965	5
50	175	350	800	962	5
55	176	321	827	955	5
60	178	296	853	946	5

オンの流束は以下の式(15)で表される.

$$J_{ion} = -\left(\frac{W}{\Omega} \cdot \delta \cdot D_{ion} \right) \cdot \nabla C_{ion} + W \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (15)$$

ここで, J_{ion} : 塩化物イオンの移動量(mol/m²/s), Ω : 屈曲度, δ : 収斂度, C_{ion} : 液状水中の塩化物イオン濃度(mol/l), $\mathbf{u}$: 水流速度ベクトル(m/s)である. 右辺第一項が拡散による塩化物イオン移動量を表し, 第二項が移流による塩化物イオン移動量を表す式となっている.

式(7)において r_c 以下の全ての大きさの空隙を考慮しているということと, 式(14)において毛細管空隙とゲル空隙の空隙量のみを塩化物イオン移動に関わるパラメータとして用いていることから, 既往モデル⁹⁾では, コンクリート中のゲル空隙および毛細管空隙にある液状水の全てが, 塩化物イオンの移動に寄与するということを意味していることがわかる.

(2) 既往モデルを用いた適用範囲の検証

既往モデル⁹⁾の適用限界とその要因について検討を行った. 複数の W/C を設定した普通コンクリートを用いた標準的な塩水浸せき試験を解析上で再現し, 塩分浸透性状の W/C による違いについて検討した. 表-1 に解析シリーズと配合について示す. 配合条件としては, 普通ポルトランドセメント (以下, OPC) を用い, スランプ 8 cm, 空気量 5 %を有する標準的なコンクリート配合を

図-2 既往モデルを用いた見かけの拡散係数算定結果

設定した。養生および環境条件は、1日脱型後、7日まで水中養生を行い、28日まで気中養生の後に、3%NaCl水溶液に浸せきさせる条件とした。

浸せき材齢1年経過時点と15年経過時点について、解析で得られた塩化物イオン分布をもとに見かけの拡散係数を算出した結果を図-2に示す。図-2には、比較対象として示方書式¹⁵⁾を示している。示方書式は、様々な材料、養生および材齢の下で計測された電気泳動試験結果に基づく平均的挙動を示すものである。解析結果と条件が同一でないものも含まれるため、絶対値を直接比較することは出来ない。しかし、示方書式のW/Cの変化に対する傾きは、種々の条件の影響を含めた全体的な傾向を示しているものと考えられるため、本解析結果との大まかな比較を試みた。なお、示方書式の根拠となるデータを測定した対象コンクリートのW/C範囲は概ね30%から65%である¹⁵⁾。見かけの拡散係数 D_a (cm²/年)は、表面塩化物イオン濃度 C_0 一定の境界条件下でのFickの拡散方程式の解析解(式(16))を用い、解析で得られた塩化物イオン分布に対して、 D_a と C_0 を変数とする重回帰分析を行うことによって算出した。

$$C(x,t) - C_i = (C_0 - C_i) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right\} \quad (16)$$

ここで、 $C(x,t)$: 表面からの距離 x (cm)・時刻 t (年)における全塩化物イオン濃度 (kg/m³), C_i : 初期含有全塩化物イオン濃度 (kg/m³), C_0 は表面塩化物イオン濃度 (kg/m³), $\operatorname{erf}(s)$ は誤差関数である。 $C_i=0$ として計算を行った。

図-2を見ると、これまでにも検証実績の多いW/C 40%以上では、示方書式でみられるような見かけの拡散係数のW/Cによる変化が、解析でも同様に現れている。それに対して、W/C 40%以下では、1年材齢、15年材齢ともに解析で拡散係数がW/Cによってあまり変わらず、実現象の傾向を再現できていないことがわかる。

解析上算出されている空隙量について比較を行った。

図-3 15年経過時の空隙量解析結果 図-4 空隙径分布解析結果

材齢15年経過時の単位セメントペースト体積中に占める毛細管空隙率 ϕ_{cp} 、ゲル空隙率 ϕ_{gl} 、層間空隙率 ϕ_{lr} の算出結果を図-3に示す。同材齢時の毛細管空隙とゲル空隙を併せた空隙径分布を図-4に示す。ここで示した空隙量は、塩水浸せき面から15cmの位置の値を示している。

図-3より、W/Cの低下と共に毛細管空隙率 ϕ_{cp} が顕著に減少している様子が見て取れる。これは、セメント粒子から周りへ析出した水和物がセメント粒子間スペースに満たされることで、セメント粒子間の空隙が減少していく様子を表していると言える。ゲル空隙率 ϕ_{gl} および層間空隙率 ϕ_{lr} について見ると、W/C 60%から40%の範囲ではセメント水和物量が増加するにつれて、 ϕ_{gl} と ϕ_{lr} がともに増大しているが、それ以下のW/Cの範囲では、 ϕ_{gl} と ϕ_{lr} ともに空隙率はあまり変化していない。これは、低W/Cセメント硬化体中の水和物析出空間の消失と、反応に必要な自由水の消費によるものであると考える。図-4を見ると、W/C 55%や60%といった高W/C領域では毛細管空隙の数百ナノメートルの空隙ピークとゲル空隙の数十ナノメートルの空隙ピークを明確に持つ空隙径分布が形成されている一方で、W/Cが低下するにつれて、毛細管空隙の全体量とピーク径がともに小さくなり、ゲル空隙が空隙全体の中で支配的になる様子が見てとれる。

既往モデル⁹⁾では、物質移動に関する空隙のパラメータとして、式(14)に示すように毛細管空隙とゲル空隙それぞれの空隙量のみを用いて、塩化物イオンの拡散および液状水の移動について計算を行っている。空隙分類やサイズについては考慮せずに、単純な空隙量のみをパラメータとして用いているということである。しかし、図-3には、W/Cが小さくなるにつれて主たる物質移動場が毛細管空隙からゲル空隙へ移行することが、図-4には、支配的な空隙サイズが数百ナノメートルの比較的大きな空隙から数ナノメートル～数十ナノメートルの小さな空隙径へ移行することが示されている。このような空隙構造の変化と、図-2に示された、低W/Cで実際に見られている高い遮塩性を解析で再現できないことを考え併せると、空隙のサイズに依存する物質移動挙動の変化を考慮することが不可欠なのではないかとの考えに至る。

3. 熱力学モデルの高度化

(1) 塩化物イオン移動モデルの修正

a) 塩化物イオン移動閾空隙径の導入

前章にて、既往のモデル⁹⁾上ではコンクリート中のゲル空隙と毛細管空隙に存在する液状水全てを媒介として、塩分が移動可能であると想定していることを示した。これは、どんなに小さな空隙中でも水が存在すれば塩分が浸透可能であるという仮定が設けられているということを意味している。しかし、既往モデルを用いた解析的検討の結果、空隙のサイズに依存した拡散性状の違いを考慮する必要があると考えられる。

既往の研究に目を向けると、後藤ら¹⁶⁾および岩浅ら¹⁷⁾は、壁面とイオンとの電氣的相互作用により、ある大きさ以下の空隙にはイオンが浸透し得ない可能性を示している。また、Yoshida and Kishi¹⁸⁾は、水和物生成の過程における構造的な要因等により、直径数十ナノメートルを境に空隙中の物質移動性状が大きく異なることを示している。これらの研究をもとに考えると、微小な空隙では、空隙中が液状水で満たされているとしても構造的または電氣的な要因によりイオンが拡散し得ない現象が存在することが推察される。

そこで本研究では、このようなイオン浸透抑制機構が塩化物イオンについて成り立つと考え、塩化物イオンの移動に関する閾値となる空隙半径（以下、閾空隙半径 $r_{thre}(m)$ とする）を設定することとした。閾空隙半径 r_{thre} を境に、 r_{thre} 以上の大きさの空隙では塩化物イオンが移動できるが、 r_{thre} 以下の大きさの空隙には塩化物イオンが移動できないと仮定した。閾空隙半径を設定することで、W/C が低下した場合に、空隙量の減少により塩化物イオン移動量が小さくなることだけではなく、空隙サイズが変化することによっても塩化物イオン移動量が抑制されることを合理的に再現することが可能になると考えた。

閾空隙半径 r_{thre} の既往モデルへの適用について示す。空隙水全体量 $W(m^3/m^3)$ のうち、 r_{thre} 以下の大きさの空隙に存在する水量を $W_{under}(m^3/m^3)$ とすると、 W_{under} は以下式(17)で表される。

$$\begin{aligned} W_{under} &= \phi_{cp} \cdot S_{cp_under} + \phi_{gl} \cdot S_{gl_under} \\ &= \phi_{cp} \cdot \int_0^{r_{thre}} dV_{cp} + \phi_{gl} \cdot \int_0^{r_{thre}} dV_{gl} \\ &= \phi_{cp} \cdot \{1 - \exp(-B_{cp} r_{thre})\} \\ &\quad + \phi_{gl} \cdot \{1 - \exp(-B_{gl} r_{thre})\} \end{aligned} \quad (17)$$

ここで、 S_{i_under} : r_{thre} 以下の大きさの空隙中の水量に対応する飽和度である。また、 r_{thre} 以下の大きさの空隙に付随するインクボトル空隙中の水量を W_{ink} とすると、 W_{ink} は、以下式(18)で表される。

図-5 塩分移動に寄与する水量 W_{chld} の導出

$$\begin{aligned} W_{ink} &= \phi_{cp} \cdot S_{cp_ink} + \phi_{gl} \cdot S_{gl_ink} \\ &= \phi_{cp} \cdot (-S_{cp_under} \cdot \ln S_{cp_under}) \\ &\quad + \phi_{gl} \cdot (-S_{gl_under} \cdot \ln S_{gl_under}) \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、 S_{i_ink} : インクボトル空隙中の水量を表す飽和度である。以上より、塩分の移動に寄与しない水量を $W_{thre}(m^3/m^3)$ とすると、 W_{chld} は以下式(19)で表される。

$$\begin{aligned} W_{thre} &= W_{under} + W_{ink} \\ &= \phi_{cp} \cdot S_{cp_under} (1 - \ln S_{cp_under}) \\ &\quad + \phi_{gl} \cdot S_{gl_under} (1 - \ln S_{gl_under}) \end{aligned} \quad (19)$$

以上より、塩分移動が可能な空隙水量を $W_{chld}(m^3/m^3)$ とすると、気液界面存在径 r_c と閾空隙半径 r_{thre} の大小関係より、 W_{chld} は以下式(20)のように定式化される（それぞれの水量を空隙分布上に示した図を図-5に示す）。

$$\begin{cases} W_{chld} = W - W_{thre} & (r_c \geq r_{thre}) \\ W_{chld} = 0 & (r_c < r_{thre}) \end{cases} \quad (20)$$

気液界面存在径 r_c が閾空隙半径 r_{thre} よりも小さな場合には、塩分移動が可能な連続した水の経路がなくなるため、存在する空隙水はすべて塩化物イオン移動に寄与せず、塩化物イオン移動がなくなる。気液界面存在径 r_c が閾空隙半径 r_{thre} よりも大きな場合には、塩化物イオン移動が可能な水が限定され、塩化物イオン移動量は既往モデルよりも減少する。低 W/C の緻密なコンクリートについて考えると、空隙ピーク径が小さい為、 r_{thre} よりも小さな空隙の量が相対的に多く、 W_{chld} は著しく小さくなると考えられる。 r_{thre} を考慮することにより、低 W/C になるにつれて急激に塩化物イオン浸透が停滞する現象が、再現可能になるのではないかと考えられる。

既往モデルの塩化物イオン流束式（式(15)）に対して、ここで計算された水量 W_{chld} を反映させ、式(21)に示すように新たに塩化物イオン流束式を定式化した。

$$J_{ion} = -(W_{chld} \cdot \delta \cdot D_{ion}) \cdot \nabla C_{ion} + W_{chld} \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (21)$$

式(15)中には、パラメータの一つに屈曲度 Ω があった。屈曲度は、低 W/C 領域で空隙率が小さい場合に、構造的な要因により空隙率の減少以上に塩化物イオン移動量

が低減することを表現するパラメータとして導入しているものであった⁹⁾。しかし、本研究で導入した閾空隙半径 r_{thr} を考慮すれば、塩化物イオン移動に与える微細な空隙構造の影響が、物理的イメージに即してより直接的に考慮されることになることとなる。本研究では、閾空隙半径を考慮することで、屈曲度パラメータを用いる必要はなくなると考えた。本修正モデル式は、より単純な式で空隙中の複雑なイオン挙動を表現することを可能にしていると言える。

式(15)中には他に収斂度 δ がある。収斂度 δ は空隙の寸法変化に依存する拡散速度の変化を表すパラメータであるが、本パラメータは主に大きな空隙サイズでのセメントペースト、セメント改良材料、地盤材料間のイオン移動挙動の違いを表しており、数 μm 以下のセメントペースト中の空隙オーダーでは、ほぼ 0.01 で一定値をとるものであるため、本研究の修正対象とはしないこととした。これ以降の検討においては、式(21)を修正塩化物イオン流束式として用いる。

b) 閾空隙半径の導出

閾空隙半径 r_{thr} の値について検討を行う。Yoshida and Kishi¹⁸⁾は、それぞれのセメント粒子から析出した外部生成層内の空隙への入り口を形成するような外部生成層間の構造（境界空隙）が、物質移動量と深く関連することを指摘しており、その際の境界空隙の大きさを、10 nm から 20 nm 程度と考えている。また、後藤ら¹⁶⁾をはじめとして、セメント空隙壁面の電気二重層のイオン移動への影響についても議論がされている。塩化物イオンのイオン径は 0.33 nm ほどであるが、空隙水中では複数の塩化物イオンおよび水分子が集合し、大きさ 2~3nm のクラスター状で存在して移動しているという Stuart and Beme¹⁹⁾の研究や、セメント硬化体中の電気二重層の影響範囲が数 nm であるという岩浅ら¹⁷⁾の研究などを参考にすると、塩化物イオン移動に対しては、数 nm 程度の閾空隙径が存在するのではないかと考えられる。

図-6 閾空隙径に関する感度解析結果

以上を踏まえ、閾空隙半径 r_{thr} を変動パラメータとして塩分浸透についての感度解析を行い、実験結果との比較を行った。感度解析には、低 W/C セメント硬化体の既往の塩水浸せき試験として、杉山・辻²⁰⁾の試験結果のうち、W/C30%、浸せき期間 365 日の 1 つのケースのみを用いた。試験の詳細条件については、5.(1)節にて述べる。

感度解析を行った結果を図-6 に示す。閾空隙半径 r_{thr} は、前述の既往研究¹⁶⁾⁻¹⁹⁾を参考に 1nm から 40nm を設定した。図-6 から判断すると、閾空隙半径 r_{thr} の値としては 10nm 程度が妥当な値であるのではないかと考えられる。よって、本研究では 10nm を普通ポルトランドセメントの水和物中における閾空隙半径 r_{thr} として用いることとした。ここで、既往の研究¹⁶⁾⁻¹⁹⁾より壁面の電気的作用による閾直径を算出すると 4nm から 5nm 程であり、本研究の閾空隙半径 10nm と比較すると、若干小さい。本研究で導出された閾空隙半径 10nm は、セメント硬化体空隙の壁面からの電気的影響のみならず、空隙の連結性や形状の影響を包含した形で導出されたものであると解釈している。

この閾空隙半径パラメータ値は、細孔壁面の電荷等の影響を受けるため、壁面性状が違う場合には異なる値を取ると考えられる。例えば、混和材として高炉スラグ微粉末を使用した場合には、壁面を構成する水和生成物のカルシウムシリケート比が下がることで、表面が負側に帯電する。この際、形成される正電荷の電気二重層の厚さが大きくなるため塩化物イオンが移動しにくく閾空隙半径は大きくなることが予想される。従って、今後、異なるセメント種類や混和材を用いた場合の閾空隙半径の値について、電気的影響の相違や、空隙構造の連結性等の影響を併せて考慮し、更にモデルの高度化を図る必要がある。

ここで、10nm を閾空隙半径に設定した場合の塩分移動に寄与する空隙量の低減度合いについて考察する。

2.(2)節の 15 年浸せき材齢の解析結果より得られた毛細管空隙率 ϕ_{cp} およびゲル空隙率 ϕ_{gl} について、塩分移動が不可能な空隙と可能な空隙に分類した。 ϕ_{cp} および ϕ_{gl} のうち、閾空隙半径である 10nm 以下の空隙とそれに付随するインクボトル空隙を併せた量に相当する空隙率をそれぞれ、 ϕ_{cp_thr} 、 ϕ_{gl_thr} 、それ以外に相当する空隙率をそれぞれ ϕ_{cp_chld} 、 ϕ_{gl_chld} とし、空隙全体のうち塩化物イオン移動が可能な空隙が占める割合 k_r を定義した。 k_r は式(22)で表される。

$$k_r = \frac{\phi_{cp_chld} + \phi_{gl_chld}}{\phi_{cp} + \phi_{gl}} \quad (22)$$

表-2 にそれぞれの空隙量の算定結果を示す。低 W/C になる程、空隙全体のうち塩化物イオン移動が可能な空

隙の占める割合 k_r が小さくなることがわかる。ゲル空隙については、本検討の条件では W/C にらず計算される空隙ピーク径がほぼ一定のため、塩化物イオン移動が可能な空隙の割合は変化しないが、毛細管空隙については、空隙ピーク径が小さくなることで、割合が著しく減少している。

これらの値について、既往モデルで用いていた屈曲度パラメータ Ω による拡散速度低減割合と比較することとした。 Ω と $1/k_r$ の値について横軸を空隙率として整理した結果を図-7 に示す。なお、図-7 中には、10nm の他に、1nm, 5nm, 40nm を閾空隙半径 r_{thre} と設定して同様に $1/k_r$ をプロットした結果も併せて示している。 r_{thre} が 10nm の場合、これまでも検証実績の多い W/C45% から 60% の範囲では、 $1/k_r$ は Ω とほぼ同一の値であるが、低 W/C の範囲では Ω よりも大きくなっている。これは、中程度の W/C では屈曲度パラメータ Ω でも閾空隙半径 r_{thre} を考慮した修正モデルでも両者で拡散の速度はそれほど変わらない一方で、低 W/C の領域においては閾空隙半径を考慮することにより、従来のモデルよりも拡散係数が大きく低減されることを表している。このように低 W/C セメント硬化体の高い塩分遮蔽性能を空隙構造に基づいて考慮することが可能となっている。この傾向は、1nm, 5nm, 40nm といった他の閾半径を設定した場合には得

表-2 閾空隙半径による空隙の分類

W/C (%)	空隙率(%)				k_r
	塩分移動 不可能空隙		塩分移動 可能空隙		
	$\phi_{cp\ thre}$	$\phi_{gl\ thre}$	$\phi_{cp\ chld}$	$\phi_{gl\ chld}$	
30	0.6	10.6	0.1	2.1	0.16
35	1.7	11.2	0.3	2.2	0.16
40	3.3	11.4	1.4	2.2	0.20
45	3.9	11.2	4.4	2.2	0.31
50	4.1	10.5	9.8	2.1	0.45
55	4.0	9.9	14.9	2.0	0.55
60	3.8	9.4	19.5	1.9	0.62

図-7 Ω と $1/k_r$ による拡散低減度合いの比較

られず、本解析の設定においては、閾空隙半径として 10nm という値を設定することの妥当性を間接的に示す結果であると言える。

気液界面存在径 r_c と比較することで、閾空隙半径 r_{thre} の大きさの空隙が液状水で満たされる時点の相対湿度 RH を算出することができる。 $r_{thre}=10\text{nm}$ に対応する RH を式(5)を用いて計算すると約 80% である。これは、空隙内が乾燥し RH が約 80% まで下がると、モデル計算上、気液界面存在径 r_c が閾空隙半径 r_{thre} まで減少して塩化物イオン移動が可能な空隙水同士の連結が無くなり、塩分移動が生じなくなることを意味している。ここで計算された塩化物イオン移動に対する RH の閾値の妥当性は、実験や解析を通じた総合的な検証を行うことで確かめられるものとする。以上より、本研究における閾空隙半径 r_{thre} の考慮は、低い RH 状態にあるコンクリート材料中の塩分移動を大きく低減させるモデルであるとも捉えることができる。

(2) 液状水移動モデルの修正

a) 空隙壁面における摩擦の考慮

空隙中の液状水移動に関する岡崎らの研究⁴⁾に拠れば、コンクリート内の微小空隙中の空隙水の移動挙動が非ダルシー性を示すことが明らかになっている。その非ダルシー性によって、不飽和状態にある緻密なコンクリート中では、間隙水圧勾配が存在しても液状水の浸透がある深さで停止し得るのではないかと考えられている。空隙水の非ダルシー性は、細孔溶液と細孔壁面の間の摩擦抵抗力により発現し、その際の力のつり合い(図-8)は、円管状を仮定した空隙において、次のような式(23)およびその変形式として式(24)にて表現される。

$$\pi r_{lim}^2 \cdot \nabla P = 2\pi r_{lim} \cdot \tau_{yield} \quad (23)$$

$$r_{lim} = \frac{2\tau_{yield}}{\nabla P} \quad (24)$$

ここで、 τ_{yield} ：壁面抵抗に関するパラメータ定数(N/m²)、 r_{lim} ：限界空隙半径(m)、 P ：間隙水圧(N/m²)である。式(24)は、壁面抵抗パラメータ τ_{yield} を決定した場合に、ある水圧勾配 ∇P 下で、液状水が移動できる下限径である限界空隙半径 r_{lim} が決定されることを示している。ある円管状の空隙において、半径が r_{lim} 以下の場合には、水圧と摩擦抵抗が釣り合い、空隙中で液状水が移動しないことを意味する。この摩擦抵抗を既往モデルに導入するこ

図-8 壁面摩擦と水圧勾配の釣り合い

図-9 透水係数式中の限界空隙径 r_{lim} の考慮

図-10 透水係数式中の限界空隙径 r_{lim} の考慮

とで、微小空隙中の液状水移動の挙動を、より適切に再現することを試みた。

壁面抵抗による限界空隙径 r_{lim} を透水係数式 K_l に反映させることで、液状水移動モデルを修正した。式(12)の右辺積分範囲の下端に式(24)より算定される限界空隙半径 r_{lim} を設け、改めて透水係数を定義した(式(25)および図-9)。なお、 r_{lim} が r_c よりも大きな場合には、透水係数は0となると考えた。

$$\begin{cases} K_l = \frac{\rho\phi^2}{50\eta} \left(\int_{r_{lim}}^{r_c} r dV \right)^2 & (r_c > r_{lim}) \\ K_l = 0 & (r_c \leq r_{lim}) \end{cases} \quad (25)$$

式(25)により、 r_{lim} 以下の大きさの空隙中の水は間隙水圧勾配 ∇P のもとでは移動しないことが考慮される。

緻密なコンクリート中では空隙ピーク径が小さいため、相対的に r_{lim} 以下の空隙の量が多く、透水係数 K_l の値はより小さくなると考えられる。また、不飽和なコンクリート構造体内部は表面張力により負圧となっているため、構造体表面に水が接触すると水圧勾配が生じる。一般に、構造体表面から深部に至るにつれて、間隙水圧勾配 ∇P は小さくなると考えられる。すると、式(24)より、 ∇P の減少に伴って r_{lim} は増大することがわかる。従って、ある程度の深さまで達すると r_{lim} が r_c を上回ることで、空隙水の移動が完全に止まる。このようにして、岡崎ら⁴⁾の提案する液状水浸透の停滞が再現されると考える。壁面抵抗に関する定数 τ_{yield} の値は、カルシウムシリ

ケート比等の空隙壁面の性質などにより変化すると考えられるが、本研究では岡崎らの研究⁴⁾において示された $4.0(\text{N/m}^2)$ を、OPC 由来の水和生成物に適用する値として採用することとした。今後、材料に応じた値を実験結果等から導出し、設定する必要がある。

b) 壁面摩擦を考慮した長期の液状水浸透解析

r_{lim} を考慮した場合の長期の液状水移動挙動について解析を実施した結果を示す。2.(2)節の解析のうち W/C 30%、材齢 15 年のケースについて算出される r_c 、 r_{lim} および飽和度の分布をプロットした結果を図-10 に示す。表層数センチメートルで r_c と r_{lim} の曲線が重なっており、この範囲で液状水の浸潤が停滞していると判断される。低い W/C のコンクリート材料は、水和に伴う自己乾燥により内部 RH が低下するため²⁾、図-10 に示すような内部の飽和度低下が生じるが、壁面摩擦を考慮しない場合に比べて水分の浸透が抑制され、内部の飽和度上昇が抑えられていることがわかる。このように、液状水移動に関して壁面摩擦抵抗を考慮することにより長期での液状水移動の停滞が表現可能となることがわかった。液状水の停滞位置の定量的妥当性については、今後の検討課題の一つである。先述した通り、図-10 において r_c 曲線と r_{lim} 曲線の重なりは数センチメートルに亘っている。これは、長期材齢では液状水の停滞位置が必ずしも明確ではないことを示しているとも考えられ、液状水の停滞位置を実験的に同定することが難しいことを表しているとも考えられる。

以上、塩化物イオン移動モデルおよび液状水移動モデルの微小空隙に着目した高度化・修正を行った。

4. モルタルを用いた塩水浸せき試験

(1) 試験概要及び供試体条件

構築したモデルの妥当性を検証するために、モルタルを用いた塩水浸せき試験を実施した。

複数水準の W/C を設定し、鋼製型枠を用いて $4 \times 4 \times 16 \text{cm}$ の角柱モルタル供試体を作製した。試験に用いた材料の特性値を表-3 に、供試体の配合を表-4 に示す。表-4 中 SP/C は高性能 AE 減水剤の添加量(セメント質量%)を示している。

セメント種類は OPC とし、W/C は 20%、30%、40%、50% の 4 水準とした。単位体積中のセメントペースト体積を一定に保つために、細骨材の質量を一定とした。供試体は打込み後、1 日脱型後に 28 日間水中養生を行った。養生終了後、1 日気乾させ、所定の面に対してエポキシ被覆を行った。被覆は 1 回の樹脂塗装につき 1 日程度の乾燥時間を設け、計 2 回の塗装を行った。この乾燥時間の影響については後述するが、塩分浸透にはほぼ影響がないものと考えている。試験体の塩水浸せき試験時

表-3 材料物性値

普通ポルトランドセメント	密度 3.15g/cm^3 , 比表面積 $3400\text{cm}^2/\text{g}$
美山産砕砂	絶乾密度 2.6g/cm^3 , 吸水率 1.28%

表-4 試験体配合

	W/C (%)	単位体積重量 (kg/m^3)			SP/C (%)
		W	C	S	
N20	20	233	1165	1000	3.50
N30	30	293	976	1000	3.00
N40	40	336	840	1000	0.00
N50	50	369	737	1000	0.00

は、3%NaCl 水溶液中に垂直に設置し、下面から塩分を垂直上向きに浸透させた。浸せき水の水位は供試体の浸せき面から 7cm で一定とした。この際、Close および Open の 2 種類の条件を設定した。浸せきのイメージ図を図-11 に示す。Close の供試体については、下面の浸せき面以外の 5 面すべてをエポキシ被覆し、浸せき面以外の面では外部との水分および塩分収支が生じないようにした。一方、Open の供試体は、側面の 4 面のみをエポキシ被覆し、浸せき面とその反対面の 2 面が解放するような条件とした。上面は、20°C RH60%の室内に暴露し、この面で外部との RH 平衡が保たれるため、Close の条件とは内部の RH 状態が異なることが予想される。その結果、巨視的な塩分浸透性状も変化する可能性があるのではないかと考えた実験シリーズである。

(2) 試験方法

a) 圧縮強度試験

材齢 3 日、7 日、28 日、91 日経過時点で圧縮強度を測定した。測定には、別途作製した $\phi 5\text{cm} \times 10\text{cm}$ の円柱供試体を用いた。供試体は、1 日脱型後、圧縮強度測定材齢まで 20°C 一定の水中で保管した。

b) 空隙径分布測定試験

水銀圧入装置を用いてセメント硬化体中の空隙径分布を測定した。供試体には、塩化物イオン分布測定用の角柱供試体を用いた。供試体の浸せき面から 10cm 程の位置より、ハンマーを用いて試料を採取した。試料は一边約 5mm の立方体に破碎し、24 時間アセトンに浸せきさせた後、D-dry 乾燥条件にて 24 時間真空乾燥前処理を行った。測定は、吉田ら²⁹⁾によって提案されている水銀漸次繰り返し圧入法によって行った。換算空隙直径で 1000-300-100-80-60-40-20-10-7-5-3-3(nm)の 12 段階に亘って徐々に圧力を増加させ、繰り返し圧入を行うことで、総空隙量を測定すると同時に、連続空隙量も抽出することとした。

図-11 浸せき条件

c) 塩水浸せき試験

供試体を作製、養生、エポキシ被覆後、図-11 に示すように 3%NaCl 水溶液中に垂直に設置した。浸せき後 3 ヶ月および 1 年浸せき材齢における塩分分布を測定した。

本試験で用いる試験体の中には、W/C が低く、塩化物イオン浸透抵抗性が非常に高いと思われる試験体が含まれる。それらの試験体では、塩分の浸透範囲はモルタルの極表層に限られることが予想された。コンクリートカッターを用いた通常のスライス法では 1cm 以下の試料片を切り出すことが困難であり、且つ、カッターの刃の厚みの分を切断毎に失ってしまうため、本試験にはスライス法は適さないと判断される。そこで、本研究の試料採取方法として、グラインダーを用いた方法を採用した。粉体が飛散ないように覆いをかけたディスクグラインダーに吸引機をつなげ、試験体を固定台に設置した後に、吸引しながら表面を数 mm 毎に研削し、粉体試料を採取した。試料採取間隔は、表面から 5mm の深さまでは、1mm ピッチ、5mm から 35mm の深さまでは 3mm ピッチとした。35mm の深さ以降については、35mm までの塩分分布測定結果をもとに、より深い位置までも塩分が浸透していると判断された場合に、カッターを用いたスライス法を用いて 1cm ピッチで試料を採取することとした。採取した粉体試料は、JCI-SC5「硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法」を改良した方法²⁹⁾による試験に供し、試料中の全塩分量を測定した。

(3) 解析条件

塩水浸せき試験を対象として、供試体長さと同じく 16cm 長さの一次元解析要素を作成して既往モデルおよび修正モデルを用いた解析を行った。また圧縮強度試験については、円柱試験体を、中心線を軸とした点対称と見なし、2.5cm の長さの一次元の解析要素を作成した。配合、養生条件および暴露条件は実験と同様の条件を再現した。尚、本解析では重力は考慮していない。

(4) 試験結果と解析結果の比較

a) 圧縮強度試験結果

図-12 に、実験による強度測定結果と 2.5cm の一次元

要素を用いた解析結果を示す。

実験結果より、W/C による強度の違い、W/C の低下に伴う顕著な強度の向上が明確に捉えられていることがわかる。解析結果を見ると、そのような実験結果の傾向を概ね良好に追跡出来ているといえる。W/C 20%については、解析が実験を若干過大評価する結果であるが、これは解析で前提としている材料の均一な分散が実験では達成されにくいことによるものと考えられる。

b) 空隙径分布測定結果

材齢 15 ヶ月経過時点（浸せき材齢 1 年経過時点）で空隙径分布を測定した。図-13 に水銀圧入試験により測定された全空隙量を、図-14 に漸次繰返し圧入によって算定された連続空隙量を示す。吉田ら²⁰⁾の提案する水銀漸次繰返し手法では、測定中に、高圧力の圧入による空隙構造の変化も捉えることができる。本実験では、W/C 30%、40%の試料では 5.4nm 以下、W/C 50%の試料

では 7.1nm 以下の空隙に圧入した際に変化の兆候が見られた。よって、空隙構造が変化していないと考えられる大きさ以上の空隙サイズのみについて図中に示した。

結果を見ると、50%、40%、30%と W/C が小さくなるにつれて全空隙量、連続空隙量ともに小さくなることからわかる。W/C 20%は、他の W/C とは若干異なる結果となった。W/C 20%の全空隙の累積空隙量曲線を見ると、曲線の立ち上がりが他の W/C よりも小さいため材料中の物質移動にとって重要な因子となる代表空隙径は小さいものの、空隙の全体量は大きい。一方、連続空隙の累積空隙量曲線を見ると、曲線の立ち上がり径は全空隙と同様に小さいが、空隙量は 30%と同程度の量である。以上の結果から硬化体内部の空隙構造を考えると、W/C 20%の供試体中には、微小な空隙で出来た連続空隙ネットワークから、連続でない空隙が多数枝を伸ばすような空隙構造となっていることが想像される。これは、水セメント比が低いことにより、セメント粒子周りの自由析出空間を水和物により埋めることに自由水が消費され、その後、それら水和物の中にある微小な空隙を埋めるために必要な水が不足しているからなのではないかとも考えられるが、今後の総合的な検証が必要である。

実験で得られた空隙構造と解析上再現されている空隙構造の比較を行った。図-13 に示される全空隙の累積空隙量曲線を、縦軸がセメントペースト体積あたりの空隙量となるように換算した結果を図-15 に示す。解析で得られた空隙パラメータより式(2)に基づいて空隙径分布を計算した結果を図-16 に示す。また、これらのグラフ

図-12 圧縮強度実験結果および解析結果

図-13 全空隙の累積空隙量曲線

図-14 連続空隙の累積空隙量曲線

図-15 全空隙の空隙径分布測定結果

図-16 全空隙の空隙径分布解析結果

を積分して計算した空隙全体量を、表-5に示す。

図-15と図-16を比較すると、空隙ピーク径について実験と解析ではほぼ同程度の値をとっていることがわかる。分布の形状については、実験結果の方が解析結果よりも尖った形ではあるが、空隙全体量を比較すると、W/C20%の結果を除いて傾向が概ね再現出来ている。W/C20%は、解析で空隙量を過小評価するという結果と

表-5 空隙率算定結果

W/C(%)	積分範囲	実験による空隙率	解析による空隙率
20	3.0nm以上	0.14	0.08
30	5.4nm以上	0.11	0.11
40	5.4nm以上	0.14	0.17
50	7.1nm以上	0.15	0.20

なった。しかし、強度解析結果や、塩分浸透状況解析結果をみると、解析は妥当に低W/Cの性能向上を捉えられていると考えられ、20%の実験結果の妥当性については再考する必要があると考えている。

c) 塩化物イオン分布測定結果

3ヶ月および1年浸せき材齢において測定された塩化物イオン分布の結果をそれぞれ図-17および図-18に示す。また、既往モデルを用いて塩水浸せき試験の再現解析を行った結果を図-19および図-20に、塩化物イオン移動モデルおよび液状水移動モデルを修正したモデルを用いた解析結果を図-21および図-22に示す。

実験結果を見ると、ディスクグラインダーを用いた細かい間隔での試料採取により、表層部分における細かな塩分浸透状況、特に塩分浸透深さの違いを捉えることが可能となっている。測定された塩分浸透深さはW/Cが低下するにつれて小さくなっており、これまでに明らか

図-17 3か月 塩分分布測定結果

図-18 1年 塩分分布測定結果

図-19 3か月 既往モデルによる解析結果

図-20 1年 既往モデルによる解析結果

図-21 1年 修正モデルによる解析結果

図-22 1年 修正モデルによる解析結果

な通り、W/C が低いほど塩分浸透抵抗性が高い。これは、W/C の低下と共に空隙ピーク径が小さくなり且つ空隙量も減少傾向にある連続空隙分布の測定結果（図-14 にて示された結果）とも整合する結果である。3ヶ月浸せき材齢にて、Open 条件の試験体で表層数ミリメートルの範囲で測定された塩化物イオン量が Close 条件の試験体に比べて小さいが、この要因については、現時点で明確ではない。

また、解析結果において、W/C 50%の塩分分布の表面濃度が W/C 40%の塩分分布の表面濃度よりも小さい。W/C が大きいほど空隙率が増大し、自由塩分量は大きくなるが、相対的なセメント量が小さいため、固定塩分量は減少する。それらの差し引きの結果、本解析条件では 50%で表面濃度が小さくなる結果となった。

実験結果と解析結果を比較する。塩分の浸透深さに着目して既往モデルによる解析結果（図-19、図-20）をみると、これまでも検証実績の多い W/C 40%や 50%では実験結果をよく再現できているが、20%および 30%については、W/C 40%とあまり塩分浸透深さが変わらず、実験よりも深部まで塩分が到達してしまっている。一方、修正モデルによる解析結果（図-21、図-22）をみると、3ヶ月、1年浸せき材齢の両者で低い W/C に見られる塩分浸透状況の違いを表現できている。低 W/C であるほど空隙構造が緻密となり、塩分移動に関する閾空隙半径 r_{ine} や液状水移動に関する限界空隙半径 r_{lm} よりも小さい空隙の割合が相対的に多く、本研究におけるモデル修正の効果が大きく表れている結果であると考ええる。なお、供試体のエポキシ被覆の際に、数日浸せき面が乾燥される期間があるが、別途行った乾燥期間を設けない解析と比較した結果、エポキシ被覆時の乾燥の影響がほぼないことを確認している。

浸せき条件による変化に着目すると、若干ではあるが1年浸せき材齢の実験結果（図-18）で塩分浸透状況に変化が見られていると考える。W/C 20%、30%の低 W/C では、Open の試験体の方が浸透量が多く、W/C 40%、50%では Close の方が浸透量が多く見える。これらについて、解析上では違いが表れなかったが、一つの可能性として、自己乾燥によって至る RH と外気条件の大小関係が影響しているのではないかと考えている。低 W/C では、自己乾燥によって至る RH が反対解放面の環境雰囲気である 60%より低いために、Open の試験体の場合に、浸せきと反対面からも水分が供給され、試験体全体の水分量が多くなっていることが考えられる。一方で、高 W/C では、自己乾燥による RH が 60%よりも高いため、反対面を解放することにより乾燥が進み、低 W/C とは逆に塩分が浸透しにくいのではないかと考えられる。今後、複数の材齢で測定を行うことにより、このような可能性について検証を行う必要がある。

5. 既往の塩水浸せき試験結果を用いた検証解析

(1) 杉山・辻の試験の検証解析

a) 実験と解析の比較

杉山・辻による実験結果²⁰⁾を用いて検証解析を行った。コンクリート試験体を用いた塩水浸せき試験の試験配合を表-6 に示す。なお、粗骨材として高強度フライアッシュ人工骨材が用いられているが、研究結果²⁰⁾より、骨材が塩分浸透に与える影響は少ないと考え、解析上は通常の碎石と同じ性状であるとみなして入力条件を設定している。供試体は長さ 400mm、高さ 100mm、幅 100mm の角柱供試体型枠が用いられ、打込み後 24 時間で脱型後、13 日間水中養生を行い、28 日間の気中養生を行った後に、浸せき面を除いてエポキシ被覆され、3%NaCl 水溶液に浸せきされている。浸せき期間は、91 日および 365 日の 2 期間である。図-23 および図-24 に、それぞれ浸せき期間 91 日、365 日の結果について実験結果と既往モデルによる解析結果を比較した結果を、図-25 および図-26 に実験結果と修正モデルによる解析結果を比較した結果を示す。このうち、W/C30%浸せき 365 日のケースは、3.(1)節の閾空隙半径の導出に用いたものである。

結果を見ると、浸せき期間 91 日、365 日ともに、W/C 30~50%で修正モデルによる解析結果は既往モデルによる結果よりも実験値に近づいており、本研究によるモデル修正の効果がみられる。W/C 60%では、解析結果は、既往モデル、修正モデルと共に、塩分浸透深さを過大に評価してしまっている。高 W/C セメント硬化体中の物質移動については、検証実績が少ないため、断定的な結論を出すことはできないが、W/C 60%以上のセメントペースト中では空隙寸法が大きく、数マイクロメートルオーダーの空隙が物質移動に関して支配的な空隙であると考えられる。そのような粗大な空隙の空隙サイズ変動や、壁面との相互作用に関係するパラメータとして収斂度パラメータが設定されており、収斂度パラメータについて更に検討を行うことで、解析精度が向上する可能性がある。比較的大きな空隙中の物質移動についても検討を進める必要がある。また、フライアッシュ骨材のポズラン

表-6 杉山・辻の試験配合

W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				Air (%)
	水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	
30	172	573	649	653	4.5
40	172	430	669	723	4.5
50	162	324	799	711	4.5
60	160	267	852	712	4.5

図-23 塩分分布比較結果 (既往モデル 91 日)

図-24 塩分分布比較結果 (既往モデル 365 日)

図-25 塩分分布比較結果 (修正モデル 91 日)

図-26 塩分分布比較結果 (修正モデル 365 日)

反応性が実験結果に若干の影響を与えている可能性についてもここに記しておくたい。

b) 長期解析によるモデル修正の影響の検討

塩分移動モデル、液状水移動モデルそれぞれの修正が、どの程度塩分浸透量へ影響するのかということについて検討するため、それぞれのモデル修正について、片方だけを考慮した場合の解析を実施した。解析は、杉山・辻の試験のうち W/C 30% の条件を用い、より明確な結果が得られるよう、解析期間を長期の 65 年とした。既往モデル、塩分移動モデルのみ修正したモデル、液状水移動モデルのみ修正したモデル、どちらも修正したモデルそれぞれによる解析結果を比較した結果を図-27 に示す。

壁面摩擦抵抗のみを考慮した場合には、既往モデルとあまり変わらない塩分分布であり、塩分移動閾空隙半径 r_{lve} だけを考慮した場合には、ある程度塩分浸透は抑制されるものの、深部までの塩分浸透を許す結果となった。両方のモデルを考慮することで、より顕著な塩分浸透抑制傾向が解析で表現されている。この結果については、以下のような解釈が考えられる。

閾空隙半径 r_{lve} のみを考慮した場合について考えると、浸せき材齢初期には、内部の RH の低い領域では塩分移動が可能な空隙水量 W_{chl} はゼロである。しかし、境界面から水が作用する条件下において、水圧勾配によって少しずつ水は浸透し続けるため、時間をかけて徐々に内

図-27 モデル修正の影響の検討 (長期解析結果)

部の RH が上昇し、含水量が増加する。十分に長い時間経過後には、閾空隙半径を超える空隙も液状水で満たされ、結果としてコンクリートの深部にまで塩分が浸透することとなる。一方、壁面摩擦抵抗のみを作用させた場合には、ある程度の深さで透水係数が 0 となり、液状水の移動は止まるものの、閾空隙半径 r_{lve} を考慮していないため、微小な空隙中の僅かな空隙水をも媒体として、長期にわたって塩分が浸透し続ける結果となる。よって、この場合も、長期でみると塩分浸透が継続し、ある深さでの停滞は起こらない解析結果となる。両者のモデルを考慮して初めて、「ある RH 以下では塩分が移動せず、かつ水の浸透が止まるために、塩分浸透も抑制される」という、緻密なコンクリートに特徴的な塩分遮蔽特性を

再現可能になるのではないかと考えられる。

既往モデルおよび修正モデルの相違を別の観点から議論するために、浸せきの途中で環境条件を変化させた解析を行った。10年材齢時点で浸せきを止め、相対湿度60%の乾燥環境に供試体を暴露する条件を設定した。既往モデルおよび修正モデルを用いた解析結果をそれぞれ図-28、図-29に示す。図を比較すると、乾燥開始後の挙動に大きな違いが見られる。既往モデルを用いた場合には、乾燥開始後も、既に浸透した塩分の濃度勾配により内部への浸透が継続されているが、修正モデルの場合には、乾燥開始後、ほぼ塩分分布が変化していない。先述の通り、修正モデルでは、塩分移動閾空隙径の導入により、相対湿度が低下することで塩分の移動経路が存在しなくなるため、乾燥環境での塩分浸透停滞が表現される。

既往の研究²⁾で塩分浸透の停滞が観察された構造物は、混和材が使用されていること、また飛沫環境および乾湿繰返し環境におかれているため、ここでの解析条件とは異なるものである。本構造物で確認されている塩分浸透の停滞を解析により再現するためには、混和材の影響や、水分や塩分に関する境界条件を精査する必要があるため、詳細な検討については今後の課題としたい。しかし、図-29で示された結果は、本研究で導入した塩分移動に関する閾空隙径が、塩分浸透停滞を再現する上での一要因である可能性を示す解析結果であると考えられる。

今後、上記シナリオや、結果の定量的な妥当性を確かめるために、長期材齢での試験結果および実構造物測定結果を採集し、検証を継続する必要があると考えている。

(2) 細川らの試験を用いた検証解析

細川らによる実験結果²⁴⁾を用いて修正モデルの検証解析を行った。ここでは、見かけの拡散係数の経時減少に着目して検討を行う。コンクリートを用いた塩水浸せき試験の試験配合を表-7に示す。試験体は、標準水中養生28日を施した後に、3%NaCl水溶液へ浸せきされている。試験期間は、W/C 30%の試験体は3か月、1年、2年の3期間、W/C 40%および50%の試験体は3か月、1年、2年、5年の4期間である。各試験期間において、見かけの拡散係数を比較した結果を図-30から図-33に示す。

既往モデルを用いた解析では、材齢による拡散係数の減少を追従することが出来ていない。修正モデルを用いることで、実験で観察された見かけの拡散係数の経時減少について、概ね捉えられるようになっていることがわかる。このような拡散係数の経時変化については、武若・松本の研究^{25), 26)}を初めとして多くの研究^{24), 27), 28)}がされており、今や共通認識となりつつあるところであるが、経時変化の要因については、明確ではないのが現状である。この点について考察する。

現在提案されている見かけの拡散係数の経時減少の要

図-28 10年時点で乾燥を開始した解析結果(既往モデル)

図-29 10年時点で乾燥を開始した解析結果(修正モデル)

表-7 細川らの試験配合

W/C [%]	単位量 [kg/m³]				Air [%]
	水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	
30	160	533	749	889	4.5
40	160	400	799	975	4.5
50	160	320	830	1011	4.5

因は、主に水和の進展やポズラン反応による空隙構造の緻密化²⁴⁾や、表面からの移流の影響²⁸⁾などである。しかし、既往モデルによる解析で水和物の生成による空隙構造の変化を考慮しているにもかかわらず、見かけの拡散係数に経時的な変化があまり見られないということと、本試験は乾燥期間なしに浸せきが行われているため移流の影響が少ないにもかかわらず実験において見かけの拡散係数の経時減少が観察されていることの2点より、見かけの拡散係数の経時減少の支配的な要因は水和進展や移流の影響のほかにあるのではないかと考えられる。本項の解析において、修正モデルで見かけの拡散係数の経時変化が見られるということは、本研究によるモデル修正で考慮される、液状水浸透の停滞とそれに付随する塩分浸透の抑制が、見かけの拡散係数の経時減少に対しに支配的な要因の一つなのではないかとの考えに至る。

6. まとめ

本研究は、数ナノメートル以下の微小な空隙に着目して空隙内の物質移動について考察し、既存の熱力学連成

図-30 3か月浸せき見かけの拡散係数

図-31 1年浸せき見かけの拡散係数

図-32 2年浸せき見かけの拡散係数

図-33 5年浸せき見かけの拡散係数

解析システム内の塩分移動モデルおよび液状水の移動モデルについて修正を施した。

まず、既往モデルを用いた感度解析により、塩分浸透解析の低 W/C 領域への適用性に限界があることを示すと同時に、低 W/C 材料では物質移動に支配的な空隙サイズが数ナノメートルから数十ナノメートルにあることを示した。更に、既往の研究で提案されている微小空隙中のイオン浸透抑制機構が、塩化物イオンにも成り立つという考えから、熱力学連成解析システム DuCOM への塩分移動閾空隙半径 r_{lve} の導入が必要ではないかと考えた。 r_{lve} 以下の大きさの空隙とそれらの空隙に付随するインクボトル空隙中の水は塩分移動に寄与しないと考えることで、低 RH における塩分移動の停滞を表現することとした。 r_{lve} に関する感度解析より、普通ポルトランドセメントの水和物における r_{lve} として本研究中では 10nm という値を設定した。

一方、液状水移動に関して、空隙壁面と空隙水との壁面摩擦を考慮することにより、ある水圧勾配下で、液状水の移動が止まる限界空隙径 r_{lm} が定まり、 r_{lm} の大きさ以下の空隙は停止動水勾配が存在するため、水圧が作用しても空隙水が移動しないことを考慮可能にした。

修正モデルの妥当性を、低水セメント比を含むモルタル供試体に塩水浸せき試験結果を用いて検証した。塩分分布の測定にあたってはディスクグラインダーを用いて粉体試料を採取することで、高解像度での測定を可能にした。その結果、低 W/C 材料の高い塩分遮蔽性能を実験的に示すとともに、修正モデルを用いた解析を行うこ

とで W/C による塩分浸透状況の違いを再現可能であることを示した。また、長期の解析を実施することで、閾空隙半径 r_{lve} と空隙壁面摩擦の共に考慮して初めて長期の塩分浸透抑制を再現することが出来ることを示した。

今後は、モデルの更なる精度向上と適用範囲の拡大のために、異なる浸せき期間や混和材を用いた試験体による実験結果との比較検証が必要であると考えている。

参考文献

- 1) (社) 土木学会：2007 年制定 コンクリート標準示方書「設計編」，2007.
- 2) (社) 土木学会電力 FA コンクリート研究会：平成 20 年度フライアッシュを利用するコンクリートの耐久性に関する調査研究報告書，pp.44-54，2009.
- 3) 岸利治：耐久設計への液状水と塩化物イオンの侵入限界深さに関する照査の導入に向けた一考察，第 36 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp.41-44，2009.
- 4) 岡崎慎一郎，浅本晋吾，岸利治：分子シミュレーションによる微小空隙中の液状水挙動の検証，土木学会論文集 E，Vol.65，No.3，pp.311-321，2009.
- 5) Takahashi, Y., Kishi, T. and Yamada, Y.: Chloride ion ingress and its dependence on liquid water penetration in fly-ash concrete, *Proceedings of the 2nd International Conference on Durability of Concrete Structures ICDCS2010*, pp. 285-292, Sapporo, 2010.
- 6) 高橋佑弥，井上翔，秋山仁志，岸利治：実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.803-808，2010.
- 7) Maekawa, K., Chaube, R. and Kishi, T.: *Modeling of Concrete Performance*, E & FN SPON, 1999.

- 8) Maekawa, K., Ishida, T. and Kishi, T.: *Multi-scale Modeling of Structural Concrete*, Taylor and Francis, 2008.
- 9) Ishida, T., Prince O'Neill Iqbal and Lan Anh, H. C.: Modeling of chloride diffusivity coupled with non-linear binding capacity in sound and cracked concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, pp. 913-923, 2009.
- 10) 石田哲也, 河畑充弘, 丸山明, 土屋智史: 構造物実測データと劣化予測手法を組み合わせた地下鉄トンネルの維持管理マネジメントシステム, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.2, pp.1507-1512, 2011.
- 11) 石田哲也, 前川宏一, 岸利治, 磐田吾郎, 楠原千佳子: 温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, No.795, pp.39-53, 2005.
- 12) Hillerborg, A.: A modified absorption theory, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp. 809-816, 1985.
- 13) 石田哲也: 微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム, 東京大学博士論文, 1999.
- 14) 半井健一郎, 石田哲也, 岸利治, 前川宏一: セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化, 土木学会論文集, No.802/V-69, pp.61-78, 2005.
- 15) (社)土木学会: 2012 年制定 コンクリート標準示方書 改訂資料 基本原則編・設計編・施工編, コンクリートライブラリー138, p.80, 2012.
- 16) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, Vol.36, pp.49-52, 1982.
- 17) 岩浅瑛大, 名和豊春, 福島浩樹, Y. Elakneswaran: セメント硬化体中の塩化物イオン拡散モデリング, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.338-345, 2010.
- 18) Yoshida, R. and Kishi, T.: Proposal of new approach for determination of pore continuity and suitable intrusion pressure based on step-by-step mercury intrusion porosimetry test, *1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*, Vol. 2, pp. 1455-1464, 2008.
- 19) Stuart, S. J. and Berne, B. J.: Effect of Polarizability on the Hydration of the Chloride Ion, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, pp. 1934-1943, 1996.
- 20) 杉山隆文, 辻幸和: 電気泳動試験による高強度フライアッシュ人工骨材(HFA 骨材)コンクリートの塩分浸透評価, 材料, Vol.52, No.2, pp.198-203, 2003.
- 21) 平尾宙, 内川浩, 羽原俊祐: 硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.705-710, 1996.
- 22) 吉田亮, 岸利治, 半井健一郎, 李春鶴: 水銀漸次繰返し圧入法によって同定される連続空隙の有意性とその指標化, 歴代構造物品質評価/品質検査制度研究小委員会 (216 委員会) 成果報告書およびシンポジウム論文集, コンクリート技術シリーズ, Vol.87, pp.97-104, 2009.
- 23) 小林一輔: コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, pp.101-114, 森北出版, 1998.
- 24) 細川佳史, 高橋晴香, 山田一夫: 各種セメント系材料を用いた相組成・空隙構造が異なるコンクリートの各種環境条件下における塩化物イオン拡散係数, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1027-1032, 2009.
- 25) 武若耕司, 松本進: 海洋環境下におけるコンクリート中の塩分浸透量推定に関する数値解析結果, 土木学会第 43 回年次学術講演会講演概要集, 第 V 部, pp.482-483, 1987.
- 26) Takewaka, K. and Matsumoto, S.: Quality and Cover Thickness of Concrete Based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Environment, *ACI SP109-17*, pp. 381-400, 1988.
- 27) 濱田秀則, R. N. Swamy: 種々の海洋環境下におけるコンクリート中への塩化物イオンの侵入仮定および侵入量に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.7, No.1, pp.11-22, 1996.
- 28) 竹田宣典, 迫田恵三, 十河茂幸: 海洋環境下に 10 年暴露した鉄筋コンクリートの経年変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.753-758, 1997.

(2013. 7. 19 受付)

MODELING OF CHLORIDE TRANSPORT RESISTANCE IN CEMENT HYDRATES FOCUSING ON CHLORIDE ION AND WATER MOVEMENT IN NANOPORES

Yuya TAKAHASHI, Tetsuya ISHIDA and Toshiharu KISHI

In this study, mass transport models in multi-scale thermodynamic analytical system were enhanced focused on the nano-meter-scale phenomena with the purpose of reproducing high resistivity against chloride attack with the low W/C concrete materials and studying its causes. Based on the results of sensitivity analyses and past researches, modified water amount considering the threshold radius about chloride ion movement was introduced in the chloride ion transport model, and also friction force between pore wall and pore water was installed to the water permeability coefficient in the liquid water transport model. Proposed model was verified with the results of salt water immersion tests and the analytical results showed that enhanced models reproduced the high resistivity against the chloride ion penetration in the low water-to-cement ratio materials properly.