

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04545

研究課題名(和文)電気化学的物性値に基づく不飽和コンクリート中の物質移動予測モデル

研究課題名(英文) Mass transfer prediction model in unsaturated concrete based on electrochemical physical properties

研究代表者

皆川 浩 (Minagawa, Hiroshi)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10431537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：鉄筋位置の塩化物イオン濃度の予測はコンクリート構造物の耐久設計において重要である。本研究の最終目標は、複数の電気化学的諸量に基づく不飽和コンクリートにおける塩化物イオン浸透予測手法の構築であり、その要素技術である電気抵抗トモグラフィによるコンクリート内部の含水率分布の非破壊評価方法を構築した。その結果、電流印加時に生じる表面電位分布から供試体内部の含水率分布を非破壊で評価できることを示した。また、従来の試験法では評価が困難であった不飽和コンクリートの塩化物イオン拡散係数について導電率と拡散係数の含水率依存性の相似性に着目した検討を行い、その相似性を確認できる環境条件が存在することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の不飽和コンクリート中のCl⁻浸透予測は高度な数値解析・物性評価技術を要する。本研究は、不飽和コンクリートのCl⁻拡散係数は電気化学的試験により直接評価し、水の浸潤速度・移流層深さの評価方法を電気化学的非破壊試験で評価し、これらを統合する点が独創的である。高度な数値解析的手法では、ミクロ的視点の材料パラメータを膨大に取得する必要があり、設計にかかるコストおよび不確実性が大きい。一方、本方法は、マクロな電気化学的諸量の実験的エビデンスに基づきCl⁻拡散係数およびCl⁻浸透を定量するものであるため、コスト低減・確実性の向上が図られ、新材料の遮塩性の評価にも展開できる創造性・発展性を有する。

研究成果の概要(英文)：Prediction of chloride ion concentration at rebars is important for estimating the lifetime of concrete structures. In order to construct a chloride ion penetration prediction method for unsaturated concrete based on multiple electrochemical quantities, a non-destructive evaluation method for the water content distribution inside concrete by electrical resistance tomography, which is an elemental technique for the prediction method, was produced. As a result, it was shown that the water content distribution can be evaluated non-destructively from the surface potential distribution generated when applying current. In addition, we investigated the mutual similarity between the conductivity and the water content dependence of the diffusion coefficient for the chloride ion diffusion coefficient of unsaturated concrete, which was difficult to evaluate by the conventional test method. As a result, it was shown that there are environmental conditions that can confirm the mutual similarity.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート 塩害 電気抵抗率 含水率 塩化物イオン浸透

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

塩化物イオン (Cl^-) はコンクリート構造物の耐久性を著しく損なう塩害の原因物質であるため、コンクリートの遮塩性を評価するための試験法 (塩水浸せき試験, 定常法・拡散セル試験, 定常法・電気泳動試験, 非定常法・電気泳動試験, 電気抵抗率試験) が国内外で規格化されている。これらの各種試験から得られる測定値は直接的には塩化物イオン濃度, 電気化学的移動度や電気抵抗率等の電気化学的諸量であり, これらの諸量から Cl^- 拡散係数を算出してコンクリートの遮塩性の評価や耐久性の照査が実施される。このとき, 各種試験における Cl^- 拡散係数の算出式は, Cl^- のフラックス (流速) を拡散項と電気泳動項で表現する Nernst-Planck 式に立脚して導出されている。言い換えれば, 同一の理論式に立脚しているため, 各種試験によって求められる Cl^- 拡散係数は等価であると見なせるはずである。

しかし, 実際には, コンクリートの物性の材齢依存性, Cl^- 固定化現象, イオン移動の細孔インクボトル効果の駆動力 (拡散場, 直流電場, 交流電場) 依存性によって, 各種試験によって得られる Cl^- 拡散係数は必ずしも等価と見なせない場合がある。特に Cl^- については, 理論の根幹に関わる議論であるにもかかわらず, Cl^- を排除した実験系を整えることが時間的制約を受けるため, 検討が不足しているのが実態である。

従来の塩害に関する耐久性設計の照査は, 塩分浸透は拡散則に従うと見なして構築された。港湾構造物ではコンクリートの含水状態が高含水率・一様分布であることが多く, Cl^- 浸透は拡散則に強く律速される。そのため, Fick の拡散則に基づく塩分浸透予測が成立しやすい。

一方, 橋梁のように乾燥の影響を強く受ける構造物では, コンクリートの含水状態は不飽和となる。さらに, 緻密で富配合のコンクリートでは, 水和反応の継続に伴う自己乾燥により, コンクリート内部はさらに高い乾燥状態になる。乾燥が進行すると, Cl^- の拡散経路となる液状水の連続性は減少し, Cl^- 拡散係数は飽和状態よりも極端に小さくなる。研究者は電気抵抗率から推定した Cl^- 拡散係数にて同様の現象を確認することに成功している。

もし, 乾燥によって含水状態が変化しても, コンクリート中の液状水の連続性が電気化学的諸量に及ぼす影響がほぼ等価, 即ち, 電気化学的諸量の不飽和特性に相似性があると見なせれば, 電気抵抗率の含水率依存性を飽和コンクリートで測定した Cl^- 拡散係数に反映することで, 不飽和コンクリートの耐久性の照査が可能になる。しかし, 電気化学的諸量の不飽和特性の相似性に関する検討は十分に行われているとは言えない。

2. 研究の目的

本研究の最終目標は, 複数の電気化学的諸量に基づく不飽和コンクリートにおける Cl^- 浸透予測手法を構築することであり, 本申請の研究課題はそのための要素技術の確立である。要素技術として, 本研究では, 非破壊試験によるコンクリート内部の含水率分布の評価方法の構築, および不飽和コンクリートの Cl^- 拡散係数の評価方法を構築することを目的とする。

前者に関しては, 電気抵抗トモグラフィーによる不飽和コンクリート中の含水率分布評価手法の構築として, 既往の研究で構築した電気化学的非破壊試験による含水率分布評価方法を現在曝露中の $10 \times 10 \times 20 \text{cm}$ の角柱コンクリート供試体に適用できるように改良する。具体的には, 供試体側面部に電極を複数の位置に設置して得られる電気抵抗の分布とトモグラフィー法により, コンクリート中電気抵抗率の分布を推定し, 研究者が提案した既存の電気抵抗率と相対含水率の関係式により, 含水率分布を評価する方法を構築する。そして, 構築した手法を暴露試験供試体に適用し, コンクリート中含水率の基礎情報を取得する。

後者に関しては, 研究代表者が H26 年度 ~ H29 年度に実施した科研費若手研究(A)において, 電気抵抗率法から求めた不飽和試料の Cl^- 拡散係数と, 湿度一定環境下で試料中の含水状態を不飽和に保持しつつ, 塩水ミスト噴霧して得た Cl^- 拡散係数は, ほぼ同等の含水率依存性を有することを, セメントペーストの供試体による実証実験により確認している。このことを利用すると, 非定常・電気泳動法や電気抵抗率法等で飽和時 Cl^- 拡散係数を求め, さらに調湿した試料を用いて電気抵抗率 ρ と相対含水率 w の関係を実験的に求めれば, 式(1)により不飽和時の Cl^- 拡散係数を求めることが可能になる。

$$D_{\text{Cl}}^{\text{unsat}}(w) = \frac{\rho_{\text{sat}}}{\rho_{\text{unsat}}(w)} \cdot D_{\text{Cl}}^{\text{sat}} \quad (1)$$

本研究では, 結合材・水結合材比・骨材の有無・相対湿度を実験パラメータとして電気抵抗率と含水率の関係を評価するとともに, 暴露試験の結果 Cl^- 拡散係数の含水率依存性の相似性を確認し, 式(1)による不飽和コンクリートの Cl^- 拡散係数の評価方法の検証実験を行う。加えて, 見掛けの塩化物イオン拡散係数と含水状態について浸せき試験と 3 種類の異なる環境条件の曝露試験の結果を比較するとともに, 見掛けの塩化物イオン拡散係数と含水状態の関係に及ぼすコンクリートの緻密性の影響を考察する。

3. 研究の方法

(1) 非破壊試験によるコンクリート内部の含水率分布の評価方法の構築

本研究では、図-1 に示す角柱供試体に電流電極と電位差電極を配置して通電し、供試体に流れる電流 $I_{test,i}$ と供試体表面の電位差 $\Delta V_{test,ji}$ の比 $R_{test,ji} = \Delta V_{test,ji}/I_{test,i}$ を測定する。図-1 の電極の配置は事前検討の測定結果のばらつきの少なさから選定した。次に、供試体のジオメトリモデルの内部に含水率および電気抵抗率を配分し、有限要素法(以下、FEM)によって供試体のジオメトリモデルに流れる電流 $I_{cal,i}$ と同表面の電位差 $\Delta V_{cal,ji}$ との比 $R_{cal,ji} = \Delta V_{cal,ji}/I_{cal,i}$ を計算する。そして $R_{cal,ji}$ と $R_{test,ji}$ の整合性を反復計算によって高め、電気抵抗率および含水率の分布を推定する。つまり、式(2)の目的関数 f_i が最小となる含水率および電気抵抗率の分布を探索することになる。

$$\min. f_i = \sum_j (R_{test,ji} - R_{cal,ji})^2 \quad (2)$$

FEM による電流・電位分布は、式(3)の Laplace 方程式を式(4)と式(5)の境界条件で解くことにより計算した。

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla V - J^e) = 0 \quad (3)$$

$$n \cdot J = 0 \quad (4)$$

$$n \cdot J = n \cdot J_0 \quad (5)$$

ここに、 σ : 導電率、 V : 電位、 J^e : 外部で発生した電流密度、 n : 絶縁壁の法線ベクトル、 J : 電流密度、 J_0 : 電流電極(点源)に入出流する電流密度である。さらに、コンクリート内部の含水率分布は乾燥のみ作用する場合は式(6)、乾燥後に液状水が作用する場合は式(7)で表現できると仮定した。

$$w(x) = (w_0 - w_d) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0}} \right) \right\} + w_d \quad (6)$$

$$w(x) = (w_0 - w_d) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1}} \right) \right\} + w_d + (1 - w_0) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2}} \right) \right\} \quad (7)$$

ここに、 w_0 、 w_d 、 D_0 、 D_1 、 D_2 はそれぞれ含水率分布を決定するためのパラメータである。電気抵抗率 $\rho(\Omega \text{ m})$ と相対含水率 w の関係は既往の実験式(8)を用いた。

$$\rho(w) = \rho_1 (w^{-1.56} + w^{-4.16}) / 2 \quad (8)$$

ここに、 ρ_1 : 相対含水率 $w = 1$ での電気抵抗率である。したがって、 f_i を最小化する w_0 、 w_d 、 D_0 、 D_1 、 D_2 および ρ_1 を適当な初期値を与えて探索することになる。それぞれの Local min. の含水率分布で電流電極が $i=2 \sim 9$ のときの電流・電位分布を FEM で再現して式(9)の FN を計算し、FN が最小になったケースを最適解として採用した。

$$F_N = \sum_{i=2}^9 f_i^{(N)} = \sum_{i=2}^9 \sum_j (R_{test,ji} - R_{cal,ji}^{(N)})^2 \quad (9)$$

計算には、汎用 FEM ソフトウェアである COMSOL Multiphysics ver.4.4 とその最適化モジュールを用いた。電気抵抗率の温度補正はアレニウス則をベースとした既往の補正式を用いた。

(2) 不飽和コンクリートの Cl⁻ 拡散係数の評価方法の構築

示方配合と養生期間を表-1 に示す。配合は結合材に普通ポルトランドセメント (OPC) を用いて水結合材比を 40, 50, 60% に変化させた NRC シリーズと、水結合材比を 35% とし、高炉スラグ微粉末 (GGBF) や高炉スラグ細骨材 (BFS) を用いた高塩塩性型の HRC シリーズを用意した。供試体は打込み後 2 時間以内に成形して封緘し、24±2 時間後に脱型し、所定材齢まで 20 の水中で養生した。養生時の供試体寸法は、円柱 10×20cm と角柱 10×10×40cm である。

塩水浸せき試験では円柱供試体の打込み面から深さ 5cm の位置を、曝露試験は角柱供試体の軸方向中央部をそれぞれ湿式カッタにて切断し、この面を曝露面として他面をエポキシ樹脂にて被覆した。曝露期間は 3.7~4.0 年である。浸せき試験は JSCE-G 572 に準拠した。曝露試験の環境条件は表-2 に示すとおりである。曝露試験の供試体は、乾式カッタにて曝露面に対して垂直方向に半分に切断し、塩化物イオンの見掛けの拡散係数 D_{ap} と相対含水率 w を測定した。 D_{ap} は JSCE-G 573 に準拠し、相対含水率は供試体の曝露面から深さ方向に厚さ 1~2 cm の試験片を深さ 10~15 cm まで乾式カッタにて切断・採取して測定した。

さらに、円柱供試体から厚さ 1 cm の円盤試験片を切り出し、R.H.11, 33, 43, 60, 75, 98 % の各湿度環境下に

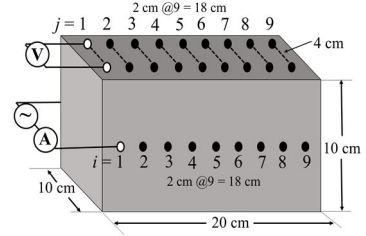


図-1 電極の配置図

表-1 示方配合と養生期間

Ser.	記号	W/B (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)					養生 (day)	
				W	OPC	GGBF	S	BFS		G
NRC	OPC60	60	5.0	170	283		789		315	39
	OPC50	50	5.0	170	340		734		318	39
	OPC40	40	5.0	170	425		672		316	39
HRC	OPC-CS	35	2.0	157	449		804		408	97
	OPC-BFS	35	2.0	157	449			842	408	97
	GGBF-BFS	35	1.9	155	266	177		842	408	97

目標スランプ: 8.0 ± 2.5 cm

表-2 曝露環境

環境区分	実施場所	平均気温 (°C)	平均相対湿度 (%)	積算降水量 (mm)
干満帯	神奈川県 横須賀市久里浜	16.8	67.4	6 773
飛沫帯				
大気中	新潟県上越市名立区	13.9	78.7	12 132

恒量となるまで調湿保管した後、電気抵抗率 ρ および相対含水率 w を測定した。 ρ は四電極法により測定した。このとき、電極間隔と供試体寸法に応じたセル定数を FEM により算出して用いた。この ρ の逆数を計算することで σ を算定した。また、円盤試験片の相対含水率を重量差法により測定した。

4. 研究成果

(1)非破壊試験によるコンクリート内部の含水率分布の評価方法の構築

寸法：10×10×20cm，セメントの種類：普通ポルトランドセメント，W/C=60%，単位水量 170 kg/m³，Gmax=20 mm の AE コンクリート製の供試体を 20 水中にて約 1 年間養生し，1 面開放で 40 ，R.H.60%の恒温恒湿槽に静置し，31 日間乾燥させた。さらに暴露面から液状水を 24 時間と 48 時間吸水させた。この状態で 3. (1)に示した計測を実施，相対含水率分布を予測した。その後，供試体は，幅 1 cm 以上の間隔で乾式カッタにより切断し，重量差法で相対含水率を測定した。また，W/C=60% の供試体については，複数の温度で電位分布の計測した。温度の調整は，供試体を封緘した状態で，任意の温度に設定した恒温槽内に 24 時間静置することで実施した。

図-2 に含水率分布の実測値と評価結果の比較結果を示す。最大誤差は，乾燥のみ作用させた条件では 4.1 %，乾燥と給水を作用させた条件では 8.8 %であり，乾燥のみを作用させた条件では，概ね含水率分布を評価できていることが確認された。測定誤差を生じさせた原因としては，FEM では含水率分布を誤差関数の重ね合わせで表現していること，電気抵抗率と含水率の関係は乾燥過程と吸水過程によって異なる可能性があるにもかかわらず，式(8)を使用していること等が考えられる。また，図-3 に示すように，温度を変化させても 10 と 30 とともに暴露面から 7 cm 付近までの評価結果が，温度補正式を用いたことで改善されたことが確認できた。

このように，乾燥や給水が作用するコンクリート供試体に対して，電流印加時に生じる表面電位分布から供試体内部の含水率分布を非破壊で評価できることを示すことができ，暴露供試体内部の含水率を非破壊で追跡できる可能性を示した。

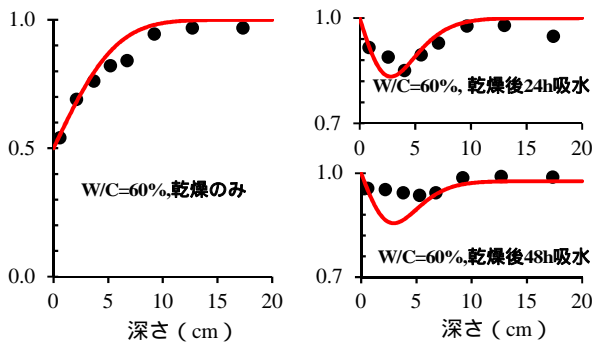


図-2 含水率分布の実測値と評価値の比較結果
(●：実測値，—：評価結果)

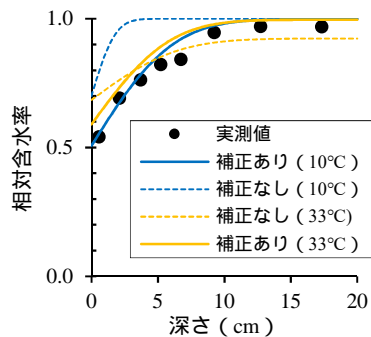


図-3 温度補正の結果

(2)不飽和コンクリートの Cl⁻拡散係数の評価方法の構築

実環境曝露試験と浸せき試験の D_{ap} の比較結果

図-4 に実環境曝露試験および浸せき試験より得られた D_{ap} (それぞれ D_{ap-exp} ， D_{ap-sub} と称す) の比較結果を示す。図-4 より， D_{ap-exp} は D_{ap-sub} よりも同等以下となる傾向が示された。特に大気中に曝露されたケースで D_{ap-exp} の低下が顕著であった。

導電率の含水率依存性

図-5 に導電率 σ (電気抵抗率 ρ の逆数) と相対含水率 w の関係を示す。図-5 より，W/B が低いほど，および結合材に GGBF や細骨材に BFS を使用したものほど σ が低くなった。また， σ は w の減少に応じて低下する傾向が得られた。これは，いずれの配合においても，電流の経路となる液状水が乾燥によって部分的に消失し，液状水の連続性が低下したためと考えられる。図-6 に $w=100\%$ の導電率 σ_1 で正規化した導電率比 σ_w/σ_1 と w の関係を示す。図-6 より，正規化すると σ_w/σ_1 の w 依存性が配合によらずほぼ同等になることがわかる。ここで， σ_w/σ_1 と w の関係を示す回帰式を最小二乗法によって求め，次式を得た。

$$\sigma_w/\sigma_1 = (w/100)^{4.76} \quad (10)$$

導電率と D_{ap} の含水率依存性の相似性の検証

前節で得た式(10)と拡散係数比 D_{ap-exp}/D_{ap-sub} と w のプロットを比較することで， D_{ap} と σ の w 依存性の相似性の有無を検証する。図-7 に比較結果を示す。なお，図-7 には，本研究の大気中曝露と同じ位置に曝露して得られている既往データ 1) も合わせて示す。

図-7 より， σ_w/σ_1 と同様に， D_{ap-exp}/D_{ap-sub} は w が減少するほど概ね低下する傾向が得られた。また， D_{ap} と σ の w 依存性の相似性の観点から図-7 を見ると，曝露環境が大気中であるケース，また，干満帯でも物質移動抵抗性が高い OPC-BFS と GGBF-BFS のケースにおいて D_{ap-exp}/D_{ap-sub} の値は σ_w/σ_1 の回帰式(3)の曲線の近傍にプロットされており，これらの条件において D_{ap} と σ の w 依存性の相似性が確認できた。これは，前者のケースでは，大気中の供試体は飛沫帯や干満帯と異なり海水が直接作用しないこと，後者のケースでは海水が直接作用する環境であるものの物質移動抵抗性が高い配合であることから，水の移流による塩分の移動量が少なかったために相似性が認められたもの

と推察した。

このように、不飽和時の σ と実環境曝露試験から得られた D_{ap} を飽和時の σ および D_{ap} でそれぞれ正規化して比較して、それらの含水率依存性の相似性を確認した。ただし、相似性が確認できるケースは、水の移流による塩分の移動量が少ない場合であると考えられ、この方法を用いて塩害に関する耐久性設計を行う場合は、その対象部材に対する液状水の作用の程度を把握することが必要である。

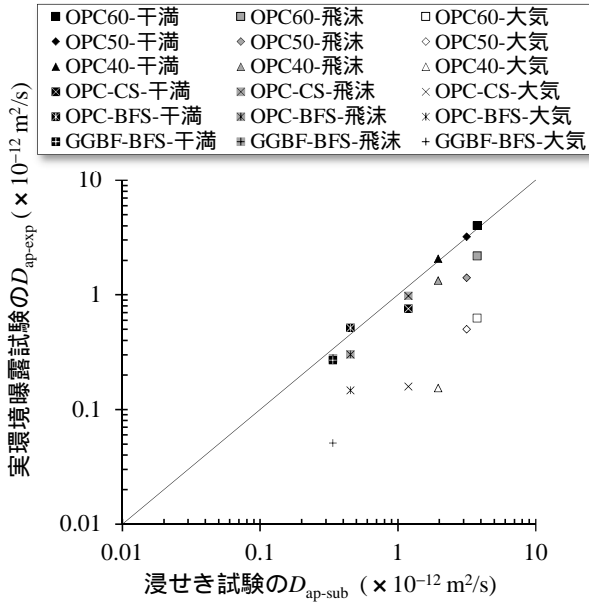


図-4 実環境曝露試験と浸せき試験の D_{ap} の比較

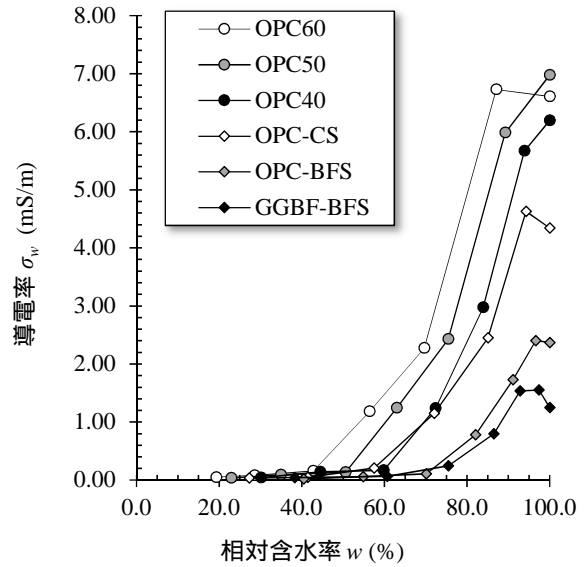


図-5 導電率と相対含水率の関係

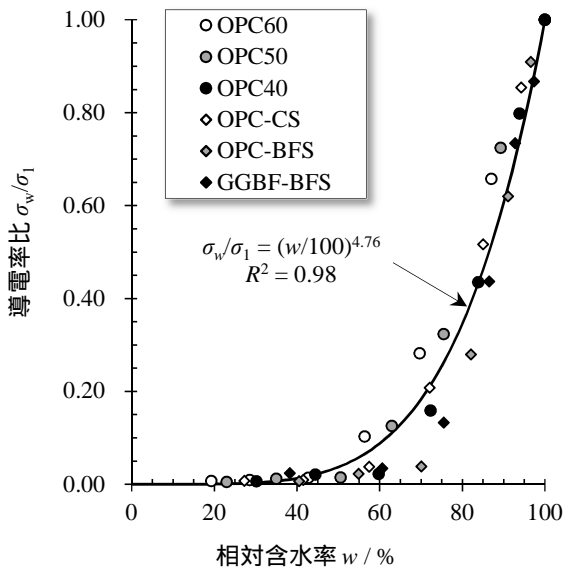


図-6 導電率比と相対含水率の関係

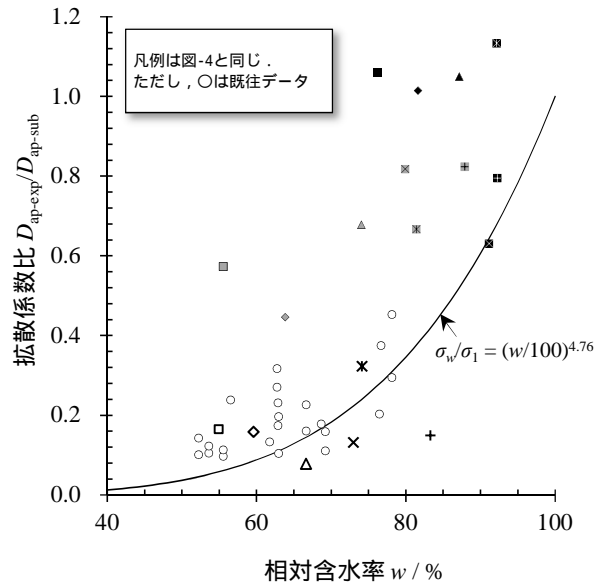


図-7 拡散係数比と導電率比の比較結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Minagawa, M. Komai, I. Kurashige, S. Miyamoto, M. Hisada	4. 巻 -
2. 論文標題 FUNDAMENTAL STUDY ON THE INFLUENCE OF CURING ON PROPERTIES OF THE SURFACE LAYER OF CONCRETE MIXED WITH GRANULATED BLAST FURNACE SLAG FINE AGGREGATE	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advances in Construction Materials: Proceedings of the ConMat'20	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Minagawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Efforts to Ensure the Reliability of the Evaluation Method for the Resistance Ability of Chloride Ion Penetration through Concrete based on Electrical Resistivity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 4th International Symposium on Concrete and Structures for Next Generation CSN2019	6. 最初と最後の頁 64-73
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 武藤大地, 皆川浩, 宮本慎太郎, 久田真	4. 巻 -
2. 論文標題 表面電位分布の測定によるコンクリート供試体中の含水率分布評価手法に関する基礎的検討	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 土木学会東北支部技術研究発表会（令和元年度）	6. 最初と最後の頁 V-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Minagawa, E. Nakamura, K. Kawaai, S. Miyazato, Y. Kato, T. Yamaguchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Reliability of Non-Steady-State Electrophoretic Migration Test	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACI Materials Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 武藤大地, 皆川浩, 宮本慎太郎, 久田真
2. 発表標題 表面電位分布に基づくコンクリート供試体内部の含水率分布の評価手法の基礎的検討
3. 学会等名 土木学会全国大会年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神永千春, 皆川浩, 宮本慎太郎, 久田真
2. 発表標題 実環境作用を受けた供試体の見掛けの拡散係数に及ぼす含水率依存性の検討
3. 学会等名 土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮本 慎太郎 (Miyamoto Shintaro) (60709723)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------