

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26709031

研究課題名(和文)電気的特性による物性評価を基盤とした不飽和コンクリート中の塩化物イオン浸透予測

研究課題名(英文) Prediction of Chloride Ion Penetration into Unsaturated Concrete Based on Evaluation of Electrochemical 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) 11,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学的非破壊試験により把握したコンクリートの電気的特性に基づき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を構築するために、(1)不飽和セメントペーストの見掛けの拡散係数と電気抵抗率の関係、(2)長期間海水中に浸漬されたコンクリートの塩化物イオン見掛けの拡散係数と電気抵抗率から推計される拡散係数の関係、(3)コンクリートの電気的特性を用いたコンクリート中含水率分布の非破壊評価試験の開発、に関する基礎的知見を積層・集約した。

研究成果の概要(英文)：In order to construct a prediction method of chloride ion permeation for unsaturated concrete based on the electrical properties of concrete obtained by some electrochemical nondestructive tests, this study stacked and summarized the basic knowledge - namely, (1) the relationship between apparent diffusion coefficient and electric resistance of unsaturated cement paste, (2) the relationship between apparent diffusion coefficient of chloride ion of concrete immersed in seawater for a long time and diffusion coefficient estimated from electric resistivity, (3) the development of nondestructive evaluation test of moisture content distribution in concrete.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：劣化予測 塩害 電気化学的手法 電気抵抗率 塩化物イオン拡散係数 含水率 不飽和コンクリート

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物の塩害劣化予測はコンクリート中への塩化物イオン(以下、Cl⁻)の浸透予測に基づくものが一般的である。特に塩害劣化が顕著である港湾構造物では、コンクリート中の含水状態は高含水率かつ一様分布であることが多いため、Cl⁻浸透は拡散則に強く律速される(図-1 左)。そのため、塩分浸透予測は Fick の拡散則をベースに研究が行われてきた。

一方、供用期間の長期化に伴い、海岸線から比較的離れた乾燥の影響を受ける構造物、あるいは凍結防止剤を含んだ水が断続的に浸潤するような構造物においても塩害による劣化が顕在化しつつある。このような構造物では、深さ 2~5 cm 程度の表層部においては水の浸潤(移流)の影響が卓越する層(移流卓越層)、それ以深においては拡散が卓越する層(拡散卓越層)が存在する(図-1 右)。また、この拡散卓越層の含水状態は一般的に不飽和である。

しかし、現状の Cl⁻浸透予測は含水状態が飽和条件下の試験(塩水浸せき試験・電気泳動セル試験)から得られる拡散係数を Fick の拡散方程式に適用して実施されている。つまり、現状の評価体系では、実構造物のコンクリートの含水状態 = 不飽和を必ずしも再現してはいない。この理由としては、不飽和条件下における Cl⁻拡散係数の評価が困難であること、表層部分の水の浸潤速度ならびに移流層深さの評価が困難であることに起因する。

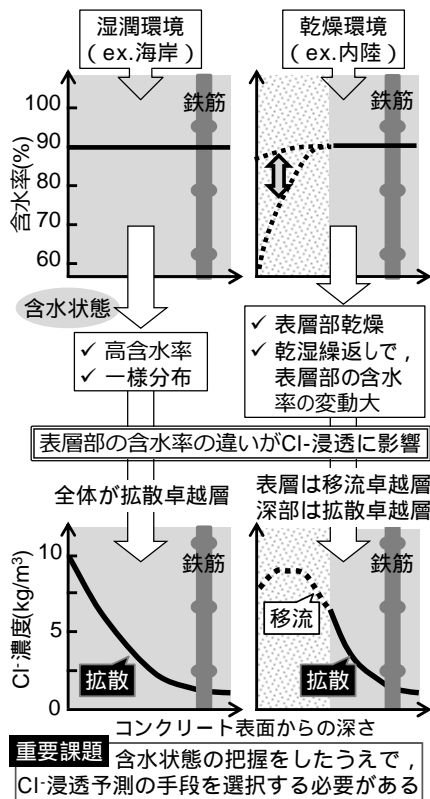


図-1 不飽和コンクリート中 Cl⁻浸透

2. 研究の目的

本研究の最終目標は、電気化学的非破壊試験により把握したコンクリートの電気的特性から物質移動に関する諸物性の評価法を構築し、それらに立脚した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る。特に、次の基礎的知見の積層・集約を本研究の達成目標とする。

- (1) 不飽和セメントペーストの見掛けの拡散係数と電気抵抗率の関係性
- (2) 長期間海水中に浸漬されたコンクリートの塩化物イオン見掛けの拡散係数と電気抵抗率から推計される拡散係数の関係
- (3) コンクリートの電気的特性を用いたコンクリート中含水率分布の非破壊評価試験の開発

3. 研究の方法

- (1) 不飽和セメントペーストの見掛けの拡散係数と電気抵抗率の関係性

直流電流が印加されるセメント硬化体中において、導電物質は細孔溶液中のイオンのみ、拡散によるイオン移動は無視可能と仮定すると、Nernst-Planck 式とオームの法則等から電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関係が式(1)のように導出される。

$$D_{Cl} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{k \cdot T \cdot \left(1 - \ln 10 \times C_{Cl} \cdot \frac{0.51 \cdot Z_{Cl}^2}{4 \sqrt{T} (1 + \sqrt{T})} \right) \cdot \bar{B}_{Cl}}{F \cdot e \cdot \sum_n (Z_n^2 \cdot \bar{B}_n \cdot C_n)} \quad (1)$$

ここに、 D_{Cl} : 塩化物イオン拡散係数 (m²/s)、 ρ : 電気抵抗率 (Ω m)、 k : ボルツマン定数 (= 1.38×10⁻²³ J/K)、 T : 絶対温度 (K)、 C : コンクリート単位体積あたりのイオン濃度 (mol/m³)、 Z : イオンの価数、 I_s : イオン強度、 F : ファラデー定数 (= 9.65×10⁴ C/mol)、 e : 電気素量 (= 1.60×10⁻¹⁹ C)、 n : イオンの種類、 \bar{B} : 理想溶液中の絶対移動度 (m N⁻¹ s⁻¹)である。本研究では、 D_{Cl} を電気抵抗率から推計される塩化物イオン拡散係数として用い、これを推計拡散係数と呼称する。

本研究では、普通ポルトランドセメント(OPC)と高炉スラグ微粉末(GGBS)を結合材とし、OPCは水結合材比 40, 55, 65%, OPC + GGBSの水結合材比は 55%かつ GGBSの置換率を 20, 45, 65%としたセメントペースト供試体を作製した。そして、含水状態が飽和時および不飽和時における推計拡散係数と見かけの拡散係数を測定した。養生は材齢 91 日まで 20 °C 水中で行った。

飽和時の見かけの拡散係数は、JSCE-G 572 に準拠して求めた。塩水の濃度は 3%, 浸せき期間は 91 日とした。

不飽和時の見かけの拡散係数は、R.H. 60% で含水状態が均一になった 4×7×1 cm の角柱供試体を用い、4×1 cm の一面を開放面とし、残り 5 面をエポキシ樹脂被覆した後、湿度を制御した環境において、濃度 3% の塩水噴霧 1 分、乾燥 (R.H. 60%) 14 分のサイクルで 91 日間塩水噴霧試験を行い、塩化物イ

オンを乾燥状態の供試体中に浸透させ、試験後の供試体の相対含水率分布および EPMA 法により塩化物イオン濃度分布を分析し、求めた。なお、含水状態が均一になった判断は、供試体の質量変化と、供試体の内側と外側部分の相対含水率を測定することで判断した。

飽和時の推計拡散係数は、式(1)により求めた。電気抵抗率は $4 \times 7 \times 1$ cm の角柱供試体を用いて四電極法により測定した。イオン濃度は細孔溶液中のイオンのうち、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- に着目し、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の濃度は抽出した試料溶液をイオンクロマトグラフ法、 Ca^{2+} および OH^- の濃度は、測定した各イオン濃度を用い、溶解度積および電気的中性条件より算出できると仮定して求めた。

不飽和時の推計拡散係数は、R.H. 11, 33, 43, 60, 75, 85, 98 % の各湿度環境下で含水状態が均一になった $4 \times 7 \times 1$ cm の角柱供試体を用い、四電極法により測定した電気抵抗率と、飽和時のイオン濃度から算出した不飽和時におけるイオン濃度から式(1)により算出した。不飽和時におけるイオン濃度は、不飽和時において空隙中に存在する細孔溶液に飽和時と同量のイオンが存在すると仮定し、飽和時のイオン濃度に相対含水率を乗じることで算出した。

(2) 長期間海水中に浸漬されたコンクリートの塩化物イオン見掛けの拡散係数と電気抵抗率から推計される拡散係数の関係

本節では、浸せき前および 3 %、10 % の塩水に 2.5 年間浸せきしたコンクリートを用いて推計拡散係数および見かけの拡散係数を測定し、材齢の経過とイオン濃度分布が推計拡散係数、および推計拡散係数と見かけの拡散係数の関連性に及ぼす影響を整理した。使用した供試体は、全てコンクリートである。配合は、単位水量を一定とし、フレッシュコンクリートの流動性は、AE 減水剤、AE 剤の量を適宜調整し、空気量： 4.5 ± 1.5 %、スランプ： 8 ± 2 cm を満足するようにしたものと、高性能 AE 減水剤を用いて、スランプフロー： 65 ± 5 cm、50 cm フロー到達時間：3 ~ 15 秒を満足するようにした高流動コンクリート（以下、SQC）の 2 種類とした。W/B は、OPC は 40, 55, 65 % の 3 水準、BFS および FA は 40, 55 % の 2 水準、SF は 50 %、SQC は 30 % の 1 水準とした。

塩水浸せき前の供試体の電気抵抗率は、養生後の $\phi 10 \times 20$ cm の供試体を用いて、「四電極法による断面修復材の体積抵抗率測定方法（案）（JSCE-K 562-2013）」により測定した。供試体に印加した交流電圧は 30 V、周波数は 73.3 Hz であり、電位差電極間の距離は 30 mm とした。一方、塩水浸せき 2.5 年後の供試体の電気抵抗率は、3 %、10 % の塩水に 2.5 年間浸せきした $\phi 10 \times 15$ cm の供試体を用い、4 プローブ法により測定した。供試体の開放面に対して電極を押し当て、電流電極に電圧 30 V、

周波数 73.3 Hz の交流電流を印加し、その時に得られる電位差電極間の電位差と、供試体に流れる電流を測定し、式(2)により電気抵抗率を評価した。

$$\rho = \frac{1}{k} \cdot \frac{V}{I} \quad (2)$$

ここに、 ρ ：電気抵抗率（ Ωm ）、 k ：セル定数（ m^{-1} ）、 V ：電位差電極間の電位差（V）、 I ：供試体に流れる電流（A）である。セル k は供試体寸法と電極配置を考慮して数値解析により求めて用いた。なお、4 プローブ法の測定において、電極間隔は 20 mm とし、各電極の先端には、電解質保持材として導電性クリームを塗布した導電性スポンジを取り付けた。

(3) コンクリートの電気的特性を用いたコンクリート中含水率分布の非破壊評価試験の開発

評価の手順

図-2 で示される電極配置で電位分布の測定を実施する。このとき測定されたモルタル表面上の測定点の電位差を $V_{\text{msr}, n}$ ($n = 1, 2, \dots, 10$) とする。

その後、FEM 内で測定対象と同寸法のモデルを作成し、あらかじめ内部の含水率分布を定義する。FEM モデルでは電流電極と同位置に点電流源を設置し、実測と同値の電流値を境界条件とする。そして、実測での電位差測定位置と同位置の電位差を計算する。このとき計算された FEM モデル表面上の測定点の電位差を $V_{\text{als}, n}$ ($n = 1, 2, \dots, 10$) とする。

そして、FEM モデル内部の含水率分布を変動（方法については後述）させて表面の電位分布を計算させ、都度、 $V_{\text{msr}, n}$ と $V_{\text{als}, n}$ の二乗誤差の総和 F_1 を計算し、最小値を探索する。この F_1 が最小値と判定された時の含水率分布を測定対象の含水率分布とする。

通電方法と表面電位分布の測定方法

電流電極とモルタル表面間には電極先端と同面積である $\phi 4$ mm にカットしたハイドロゲルシートを挟み込んだ。ハイドロゲルシートを用いた目的は、モルタル表面との密着性を向上させることで表面の凹凸による接触抵抗の影響を抑制することと、水やクリームのようにモルタル内部へ水分を流入させないことである。電流電極の設置間隔は 12 cm とし、電位差の測定位置は図-2 に示す位置で各間隔は 1 cm とする。交流電源から、73.3 Hz の交流電圧を印加し、電流値を一定に保ちながら、測定点 1 ~ 10 で $V_{\text{msr}, n}$ ($n = 1, 2, \dots, 10$) を測定する。

FEM による表面電位分布の計算方法

数値解析には、汎用 FEM ソフトウェア（COMSOL Multiphysics ver 4.4）を用いた。表面電位分布の計算方法は次の通りである。まず、解析モデル内部に含水率分布を与える。本研究では、モルタル内部の相対含水率分布は式(3)で表現できると仮定した。

$$w(x) = (w_0 - w_d) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_t}} \right) \right\} + w_d \quad (3)$$

ここに、 w_0 ：表面相対含水率、 w_d ：深部の相対含水率、 x ：表面からの距離(cm)、 D_t ：分布パラメータ、である。次に、含水率分布を電気抵抗率分布に変換をする。変換には、皆川らの構築した電気抵抗率比 $\rho(w)/\rho_1$ と相対含水率 w の関係式である式(4)を使用する。

$$\rho(w) = \rho_1 \cdot (w^{-1.56} + w^{-4.16})/2 \quad (4)$$

ここに、 $\rho(w)$ ：相対含水率が w のときの電気抵抗率、 ρ_1 ：相対含水率 $w=1$ のときの電気抵抗率、である。FEM モデル内部に電気抵抗率分布を与えたら、式(5)の電流の連続式、式(6)、式(7)で示される境界条件を用いて解析を行う。

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla V - j^e) = 0 \quad (5)$$

ここに、 σ ：導電率[S/m]= $1/\rho$ 、 V ：電位、 j^e ：外部で発生した電流密度である。モルタル表面部分は絶縁壁とした。したがってモルタル表面部分の電流密度は以下の式を満足する。

$$n \cdot J = 0 \quad (6)$$

ここに、 n ：絶縁壁の法線ベクトル、 J ：電流密度である。点電流源からは絶縁壁の法線ベクトルと同方向に任意の電流が流れるようにした。

$$n \cdot J = n \cdot J_0 \quad (7)$$

ここに、 J_0 ：点電流源に入出流する電流密度である

式(3)および式(4)の ρ_1, w_0, w_d, D_t を変数として $V_{\text{als}, n}$ ($n=1, 2, \dots, 10$) を計算し、Nelder-Mead のシンプレックス法を用いて FEM ソフトウェアの最適化モジュールにより、 F_1 が最小となる ρ_1, w_0, w_d, D_t を探索する。これらのパラメータが決定されれば、式(3)および式(4)から含水率分布を決定できる。

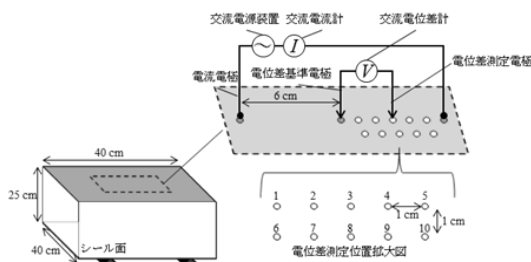


図-2 電極の配置

手法の検証方法

モルタル供試体 (W/C=30, 50%, 普通ポルトランドセメント製、寸法 40×40×25 cm) を作製し、恒温環境下に暴露することで供試体内部の含水率分布を調整した。

4. 研究成果

(1) 不飽和セメントペーストの見掛けの拡散係数と電気抵抗率の関係性

図-3 に、相対含水率と拡散係数比 α または β の関係を示す。ここで拡散係数比とは相対含水率が 1 のときの拡散係数に対する任意の含水率の拡散係数の比であり、 α は見掛けの拡散係数、 β は推計拡散係数の比である。図-3 において、拡散係数比 α のプロットの横軸は、表面と塩化物イオン浸透深さまでの位置における相対含水率の平均値であり、相対含水率の最大・最小の範囲も示している。また、図-3 中の式は、相対含水率と拡散係数比 β の関係を全点を用いて、相対含水率 $w=1$ の時の拡散係数比 β が 1 となるように累乗近似して得られた回帰式である。図-3 より、相対含水率が小さくなるほど、拡散係数比 α, β はともに小さくなる傾向が見られ、相対含水率が約 0.4 の時は、拡散係数比は約 0.1、相対含水率が約 0.15 の時は、拡散係数比は約 0.01 と非常に小さくなる結果となった。これより、塩化物イオン拡散係数に及ぼす含水状態の影響は非常に大きいと考えられる。

また、図-3 より、拡散係数比 α は図中の回帰式と概ね一致する傾向を示した。そのため、本研究における塩水噴霧試験後の相対含水率の範囲である 0.42~0.77 においては、含水状態が不飽和時における見かけの拡散係数を推計拡散係数により評価できると考えられる。これより、相対含水率が 0.42~0.77 の範囲では、含水状態が不飽和時における塩化物イオンの浸透を電気抵抗率により評価できる可能性があると考えられる。

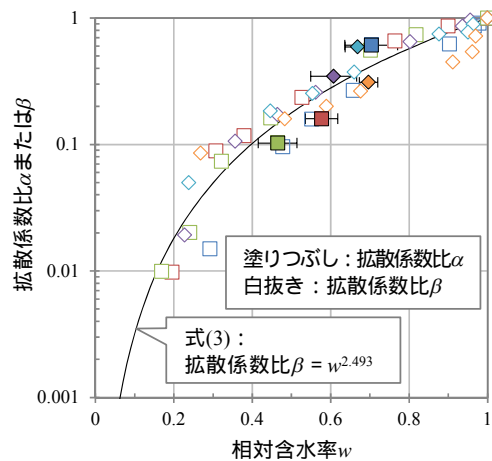


図-3 拡散係数比と相対含水率の関係

(2) 長期間海水中に浸漬されたコンクリートの塩化物イオン見掛けの拡散係数と電気抵抗率から推計される拡散係数の関係

図-4 に、浸せき前と塩水浸せき 2.5 年後の推計拡散係数の関係、図-5 に、見かけの拡散係数(浸せき期間 2.5 年間)と浸せき前の推計拡散係数の関係、図-6 に、見かけの拡散係数(浸せき期間 2.5 年間)と塩水浸せき 2.5 年後の推計拡散係数の関係を示す。図-4 より、塩水

浸せき 2.5 年後の推計拡散係数は浸せき前に比べて小さくなり、図-5、図-6 より、見かけの拡散係数との差は、塩水浸せき 2.5 年後の方が、浸せき前よりも小さくなる傾向を示した。ここで、OPC55、BFS55、FA(30)55 において、浸せき前と塩水浸せき 2.5 年後のコンクリート供試体のモルタル部の細孔径分布を測定したが、全ての配合において、材齢の経過により細孔径分布は変化しており、細孔径分布から求めた空隙率は、塩水浸せき 2.5 年後の方が浸せき前に比べ小さい結果が得られた。図-4 に、例として FA(30)55 の結果を示す。これより、材齢の経過に伴って、空隙構造が変化し、推計拡散係数が小さくなり、見かけの拡散係数との差が小さくなったと考えられる。したがって、浸せき期間が短い供試体や材齢の短い供試体を用いて、推計拡散係数によりコンクリートの遮塩性を評価する場合には材齢の影響を考慮する必要があると考えられる。

また、図-6 において、拡散係数が比較的大きい配合では塩水浸せき 2.5 年後の推計拡散係数と見かけの拡散係数はほぼ同等であるが、拡散係数の小さい配合では両者の差が比較的大きい傾向が見られる。本研究では、見かけの拡散係数は浸せき期間 2.5 年に加えて、91 日、1 年の時にも測定したが、フライアッシュを用いたコンクリート(FA)や高流動コンクリート(SQC)では、浸せき期間が 1 年間と 2.5 年間で全塩化物イオン濃度分布にほとんど差が見られず、この要因の一つとして塩分浸透の停滞が生じていることが考えられた。

(3) コンクリートの電気的特性を用いたコンクリート中含水率分布の非破壊評価試験の開発

図-7 に実測と推定した含水率分布の比較結果を示す。同図より、評価結果と測定結果がおおむね一致する傾向が得られた。ただし、ごく表面近傍の含水率分布が乖離している傾向が確認された。これは、式(3)のように含水率分布を誤差関数で与えた影響と考えられる。含水率分布をどのような関数形で与えるかは、今後の課題である。

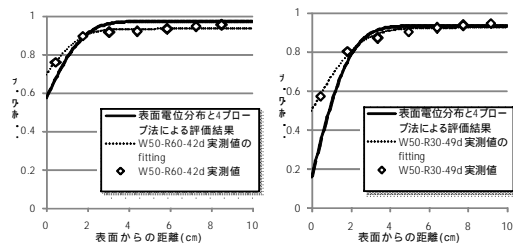


図-7 実測と推定した含水率分布の比較結果

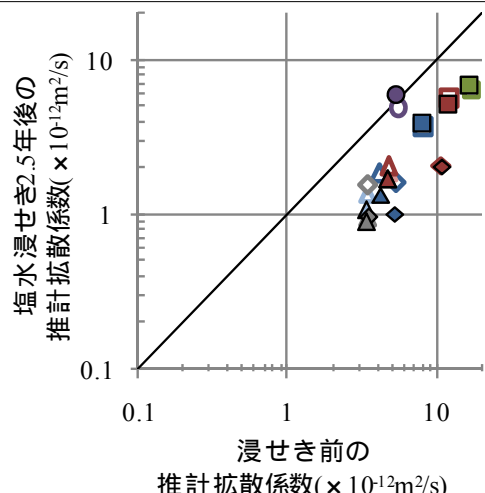
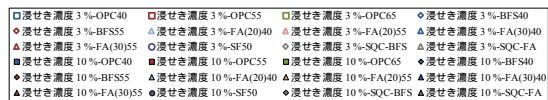


図-4 浸せき前と塩水浸せき 2.5 年後の推計拡散係数の関係

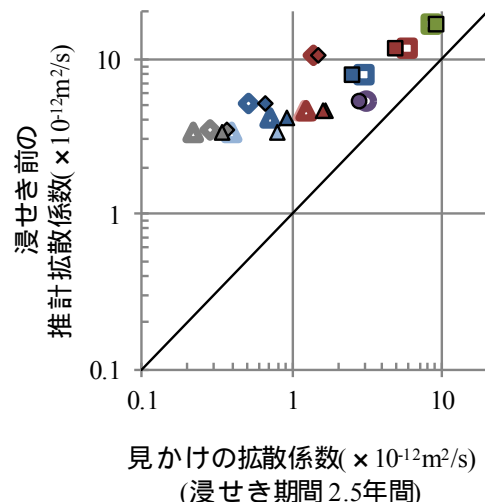


図-5 見かけの拡散係数と浸せき前の推計拡散係数の関係

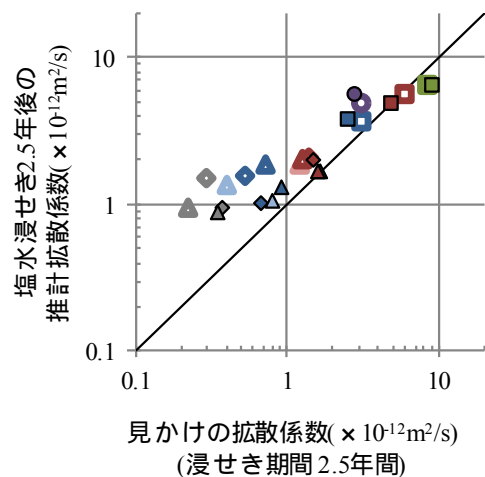


図-6 見かけの拡散係数と塩水浸せき 2.5 年後の推計拡散係数の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

駒井道哉, 藤田亮, 皆川浩, 他: 表面電位分布の測定による不飽和モルタル中含水率分布の非破壊評価手法に関するフーズビリティスタディ, 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. 17, pp. 459-462, 2017 (査読有)

Minagawa, H. et al.: Relationship of Apparent Electrical Resistivity Measured by Four-Probe Method with Water Content Distribution in Concrete, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 15, No. 6, pp. 278-289, 2017 (査読有)

杉本記哉, 皆川浩, 他: 塩水に浸せきしたコンクリートの電気抵抗率から推計した塩化物イオン拡散係数に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol. 38, No. 1, pp. 831-836, 2016 (査読有)

西田孝弘, 皆川浩, 他: 海洋環境に27年間曝露した海水練りコンクリートの物性評価, 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. 15, pp. 387-392, 2015 (査読有)

Minagawa, H. et al.: Water Content Gradient Dependency of Apparent Electric Resistivity of Concrete Measured by Four Probes Method, International Conference on the Regeneration and Conservation of Concrete Structures, R1-6, 2015 (査読有)

矢野貴行, 皆川浩, 他: 低水セメント比のコンクリートに生じた微細ひび割れが4プローブ法による電気抵抗率の測定結果に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No. 1, pp. 2086-2091, 2014 (査読有)

〔学会発表〕(計3件)

駒井道哉: 表面電位分布の測定による不飽和モルタル中の含水率分布の評価方法に関する基礎的研究, 土木学会東北支部技術研究発表会, 2017

皆川浩: 散水処理前後の導電率によるコンクリート表層品質評価のフーズビリティスタディ, 土木学会年次学術講演会, 2015

杉本記哉: 27年間干満帯に曝露した海水練りコンクリートの電気抵抗率に基づく塩化物イオン拡散係数の評価, 土木学会年次学術講演会, 2014

〔その他〕

皆川浩: 電気抵抗率によるコンクリートの性能評価, 検査技術, Vol. 20, No. 3, pp. 44-49, 2015

6. 研究組織

(1)研究代表者

皆川 浩 (MINAGAWA, Hiroshi)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10431537