

論文 円柱供試体側面から浸透した塩化物イオンの拡散係数の算出方法について

審良 善和^{*1}・濱田 秀則^{*2}・大即 信明^{*3}・Tarek. U. M.^{*4}

要旨：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法が 2003 年 9 月土木学会規準として制定された。本学会規準では、円柱供試体の側面から浸透した場合の塩化物イオンの拡散係数を算出する方法が示されていない。円柱供試体は長期暴露試験用供試体として、多数用いられていることから、拡散係数算出方法を確立しておく必要がある。そこで、円柱供試体側面から浸透する塩化物イオン量の分布から拡散係数を算出する方法について考察した。その結果、円柱座標系に変換した Fick の第 2 法則の解を用いて算出した見かけの拡散係数の精度はよく、この拡散係数をコンクリートの一指標として用いることが可能であることが示された。

キーワード：塩化物イオン，拡散係数，円柱供試体，算出方法，円柱座標系

1. はじめに

コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法は、2003 年 9 月土木学会規準として「電気泳動法」「浸漬法」および「実構造物における塩化物イオン分布の測定方法」が制定された¹⁾。しかし、本学会規準では、古くから継続実施されてきている円柱暴露供試体の拡散係数を算出する方法が示されていない。このような長期間暴露を継続している供試体は多数存在しており、今後もこれらの供試体を有意義に用いていく必要がある。また、浸漬法の供試体の作製方法は、エポキシ樹脂被覆といった前処理が必要であり、時間的制約等を考えると暴露供試体数が限られる可能性もある。

そこで、本検討においては、まず、港湾空港技術研究所構内に設置されている暴露施設（以下、海水循環水槽と称す。）の干満帯に 10 年および 15 年間暴露されている、エポキシ樹脂被覆等の供試体の前処理を行っていない円柱供試体に供試体側面から浸入した全塩化物イオン量の分布状況を確認した。次に、Fick の拡散方程式

を円柱座標系に変換し求めた解を用いて、見かけの拡散係数を算出し、その算出方法の妥当性について考察を行った。

2. 見かけの拡散係数の算出方法

2.1 円柱座標系による拡散方程式の解

直交座標系による Fick の拡散方程式は、式(1)で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

ここで、C：塩化物イオン量 (kg/m³)、D：塩化物イオン拡散係数 (cm²/年)、t：時間 (年)、x,y,z：距離 (cm) である。この、拡散方程式を図-1 に示すように、円柱の中心軸を z 軸にとり、円柱座標 (r, θ, z) を用いた形に書き直した場合の直交座標 (x,y,z) と円柱座標 (r, θ, z) との関係は式(2)~(4)となる。

$$x = r \cos \theta \quad (2)$$

$$y = r \sin \theta \quad (3)$$

$$z = z \quad (4)$$

*1 (独)港湾空港技術研究所 地盤・構造部 材料研究室 博士(工学) (正会員)

*2 (独)港湾空港技術研究所 地盤・構造部 材料研究室室長 工博 (正会員)

*3 東京工業大学大学院 理工学研究科 国際開発工学専攻教授 工博 (正会員)

*4 Asia Pacific University, Dept. of Civil and Environmental Eng., Dr. Eng., (正会員)

ここで、 r : 円柱中心からの距離 (cm), θ : 回転角 (度), z : xy 平面からの距離 (cm) である。

したがって、円柱座標系に変換した基礎方程式は、式(5)で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

また、円柱座標で考えた場合の円柱表面での境界条件は、式(6)となる。

$$r = a, 0 < t < \infty \text{ の時 } C(a, \theta, z) = C_0 \quad (6)$$

ここで、 a : 円柱の半径 (cm), C_0 : 表面塩化物イオン量 (kg/m^3) である。

また、円柱供試体内部の初期塩化物イオン量は一定で、表面塩化物イオン量が一定であると仮定すると、長さ方向 (z 軸) $= \infty$ の場合の測定断面の塩化物イオン量分布は一様で、回転対象となることから、 θ および z の関数項は 0 となるために、式(5)は、式(7)のように簡略化できる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (7)$$

これを、式(8)のように C_0 を用いて変数変換を行うと、境界条件および初期条件は式(9)~(12)となる。

$$v = C - C_0 \quad (8)$$

境界条件 :

$$v = 0 \quad (r = a, 0 < t < \infty) \quad (9)$$

$$v \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow \infty) \quad (10)$$

$$v \text{ は有解 } \quad (0 < r < a, 0 < t < \infty) \quad (11)$$

初期条件 :

$$v = C_{ini} - C_0 \quad (0 < r < a, t = 0) \quad (12)$$

これより、円柱座標系へ変換した Fick の拡散方程式の解である式(13)が得られる。

$$C = C_0 + 2(C_{ini} - C_0) \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha J_1(\alpha)} e^{-\frac{\alpha^2 Dt}{a^2}} J_0\left(\frac{\alpha r}{a}\right) \quad (13)$$

ここで、 C : 中心軸からの距離 r の箇所の塩化物イオン量 (kg/m^3), C_0 : 表面塩化物イオン量 (kg/m^3), C_{ini} : 初期塩化物イオン量 (kg/m^3), r :

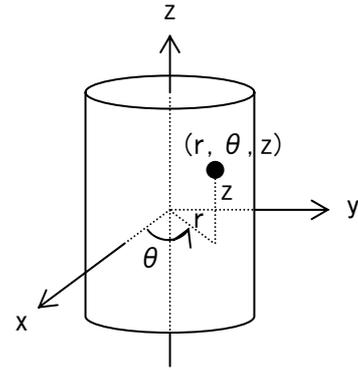


図-1 直交座標系と円柱座標系の関係

中心軸からの距離 (cm), D : 塩化物イオン拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$), t : 時間 (年), a : 供試体半径 (cm), α : $J_0(x)=0$ のある正根である。この解は、0 次および 1 次の第 1 種ベッセル関数で表されており、第 1 種ベッセル関数は式(14)で算出される²⁾。

$$J_n(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(n+k+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2k} \quad (14)$$

2.2 見かけの拡散係数算出プログラム

見かけの塩化物イオンの拡散係数の算出に際しては、測定された塩化物イオン量と式(13)を用いた計算結果との最小二乗近似により算出した。具体的には、見かけの拡散係数 D および表面塩化物イオン量 C_0 をそれぞれ独立に変化させ、実測された箇所の塩化物イオン量を計算し、式(15)で表す二乗誤差が最小の場合の見かけの拡散係数 D および表面塩化物イオン量 C_0 の組み合わせを推定するものである。

$$\text{error} = \sum_{k=1}^n (C_{measured} - C_{calculated})^2 \quad (15)$$

3. 長期暴露試験による全塩化物イオン量分布

3.1 暴露試験の概要

(1) 暴露試験方法

暴露試験は、港湾空港技術研究所構内の海水循環水槽において実施されたものである。供試体は、図-2 に示すような干満部に供試体を設置し、所定の暴露期間が経過するまで同一箇所に静置した。循環させる塩水は、久里浜湾 (神奈川県横須賀市) の自然海水を利用した。表-1 に海水の組成を示す。海水中の塩化物イオン



図-2 干満サイクルと供試体の設置位置

表-1 海水の組成 (ppm)

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
9290	346	356	1167	17087	2378	110

密度 : 1.022g/cm³, pH : 7.77

濃度は、約 17g/L であった。

(2) 実験供試体

実験供試体は、大きくシリーズ A および B の 2 種類について調査を行った。

シリーズ A 供試体は、暴露 10 年経過の供試体で、セメントに普通ポルトランドセメント（密度 3.14g/cm³）を用い、2 種類の高炉スラグ微粉末を表-2 に示すように置換率を変化させ用いた。また、細骨材として川砂（表乾密度 2.63g/cm³、吸水率 1.63%）、粗骨材として碎石（Gmax20mm、表乾密度 2.64g/cm³、吸水率 0.6%）を使用した。また、混和剤は、高性能 AE 減水剤、AE 減水剤および AE 剤を使用した。なお、供試体形状は、φ10×20cm の円柱供試体である³⁾。

シリーズ B 供試体は、暴露 15 年経過の供試体で、表-3 に示す 5 種類のセメントを用い、細骨材は神奈川県酒匂川産川砂（表乾密度 2.64g/cm³、吸水率 1.82%）、粗骨材は神奈川県酒匂川産川砂利（Gmax20mm、表乾密度 2.76g/cm³、吸水率 1.10%）を使用した。混和剤には、AE 減水剤および AE 剤を使用した。供試体形状は、φ15×30cm の円柱供試体である⁴⁾。

コンクリートの配合を表-4 に示す。A シリーズ 19 配合、B シリーズ 10 配合の全 29 配合について実験を実施した。なお、今回の供試体は、28 日間水中養生を行った後、A 供試体は円柱上面を、B 供試体は上下面をエポキシ樹脂で被覆し、上下端面からの塩化物イオンの浸透を遮断

表-2 高炉スラグ微粉末の種類とスラグ置換率

記号	スラグ置換率 (%)
OPC	スラグ置換率 0%
高炉スラグ A :	
ブレン値 : 7900cm ² /g, 密度 2.9g/cm ³	
SA40	スラグ置換率 40%
SA55	スラグ置換率 55%
SA70	スラグ置換率 70%
高炉スラグ B :	
ブレン値 : 4080cm ² /g, 密度 2.9g/cm ³	
SB55	スラグ置換率 55%

表-3 セメントの種類

記号	種類
OPC	普通 PC, 密度 3.16g/cm ³
SA	高炉 C A 種, 密度 3.07g/cm ³
SB	高炉 C B 種, 密度 3.03g/cm ³
SC	高炉 C C 種, 密度 2.97g/cm ³
FB	フライッシュ C B 種, 密度 2.97g/cm ³

表-4 コンクリートの配合

供試体 No.	材料記号	W/C (%)	s/a (%)	単位水量 (kg/m ³)
A-1	OPC	51.5	46.0	170
A-2		50.0		165
A-3		47.0		155
A-4	SB55	52.7	45.6	174
A-5		50.0	45.5	165
A-6		47.0	45.5	155
A-7	SA55	55.5	44.8	183
A-8		52.7	44.8	174
A-9			45.3	155
A-10	SA40	47.0	45.5	
A-11	SA70		45.4	
A-12	SA55	40.0	44.0	155
A-13		50.0	46.0	
A-14	SA55	47.0	45.5	155
A-15				
A-16				
A-17	OPC	51.5	49.0	170
A-18	SA55		48.6	
A-19	SB55		48.6	
B-1	OPC	45.0	41.0	162
B-2		55.0	45.0	166
B-3	SA	45.0	41.0	160
B-4		55.0	44.0	162
B-5	SB	45.0	41.0	160
B-6		55.0	43.0	162
B-7	SC	45.0	41.0	162
B-8		55.0	45.0	164
B-9	FB	45.0	41.0	160
B-10		55.0	45.0	162

した。なお、供試体の水セメント比は、45.0 から 55.5% である。

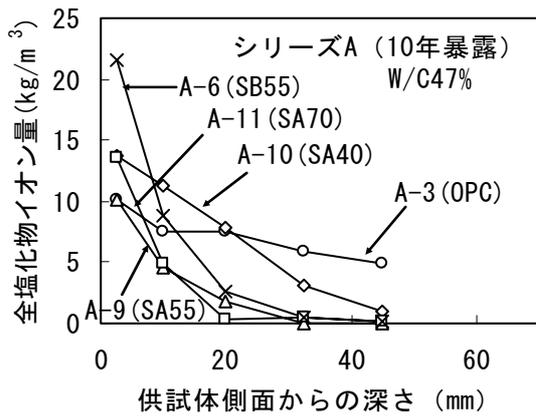


図-3 全塩化物イオン量分布
(シリーズ A・W/C47%供試体)

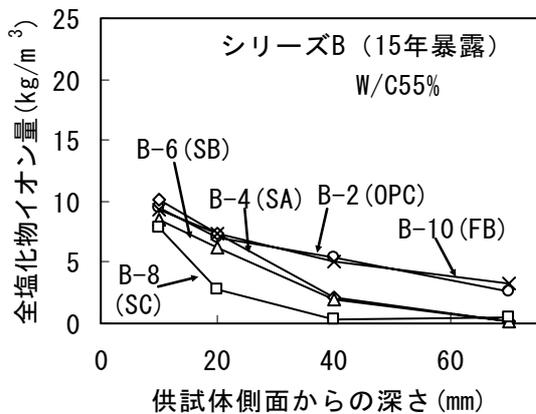


図-4 全塩化物イオン量分布
(シリーズ B・W/C55%供試体)

(3) 全塩化物イオン量測定方法

いずれの供試体においても、塩化物イオン量測定用の試料は、供試体の側面から所定の深さに切断し採取した。また、全塩化物イオン量の測定は、JCI-SC4 に準拠した。

(4) 全塩化物イオン量測定結果

塩化物イオン量の測定結果の一例として、図-3 にシリーズ A、W/C47% 供試体の全塩化物イオン量分布の結果を、図-4 にシリーズ B、W/C55% 供試体の全塩化物イオン量分布の結果を示す。いずれのシリーズにおいても、全体的な傾向として、普通ポルトランドセメント使用のコンクリートがコンクリート内部までの拡散が大きく、高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの方が抑制される傾向となっている。また、フライアッシュセメントを使用した場合においては、普通 PC とほぼ同様な分布となった。ただし、いずれの供試体においても、供試体内

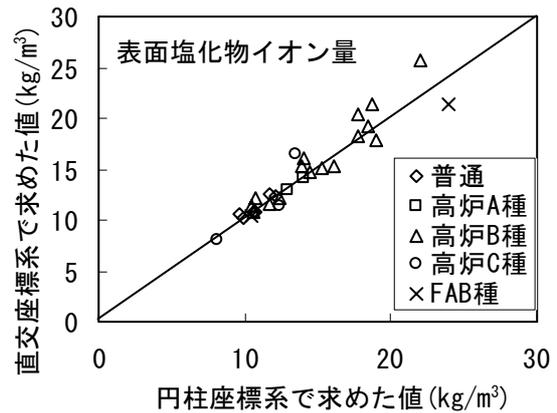


図-5 直交および円柱座標系に変換し算出した表面塩化物イオン量

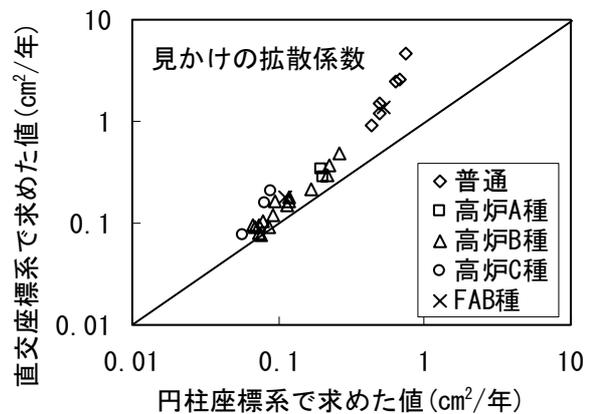


図-6 直交および円柱座標系に変換し算出した見かけの拡散係数

部で塩化物イオンが定常 ($C=C_0$) となっているものは確認されなかった。

4. 見かけの拡散係数算出結果の妥当性

4.1 円柱座標系および直交座標系による拡散係数算出結果の比較

円柱座標系に変換した解 (式(13)), 直交座標系の解 (式(16))¹⁾により算出された表面塩化物イオン量および見かけの拡散係数の関係を図-5および図-6に示す。

$$C(x,t) - C_i = C_{a0} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ap} \cdot t}} \right) \right\} \quad (16)$$

ここで、 x : 暴露面からの距離(cm), t : 浸漬期間(年), $C(x,t)$: 全塩化物イオン量(%), C_i : 初期塩化物イオン量(%), C_{a0} : 表面塩化物イオン量(%), D_{ap} : 見かけの拡散係数(cm/年), erf : 誤差関数である。表面塩化物イオン量に関しては、いずれ

の場合の算出方法であっても、ほぼ同様な値が算出される結果となった。しかしながら、見かけの拡散係数については、円柱座標系で求めた場合の方が小さな値を示し、見かけの拡散係数が大きくなるにつれ、差は大きくなった。直行座標系の場合に見かけの拡散係数が大きく算出された理由としては、円柱供試体の場合には、イオンが中心部に浸透するにつれ、断面 $dxdy$ は 0 に収束し、イオンの浸透は速くなる。しかし、直交座標系の場合、浸透断面 $dxdy$ が一定であるため、見かけの拡散係数が大きく算出される結果となったと考えられる。

このように、当然のことではあるが、座標系変換を行うことで見かけの拡散係数の算出結果は異なることが明らかとなった。

4.2 FEM を用いた逆解析による拡散係数算出結果の整合性について

上述した検討から、円柱座標系を用いることによって、より精度の高い拡散係数の算出が可能になると考えられるが、このことをさらに確認する目的で、FEM による塩化物イオンの拡散プログラムを作成し比較検討を行った。解析は、2次元の有限要素法解析として式(1)に示す Fick の拡散方程式の z 項を 0 とした場合を支配方程式として用いた。解析に用いたメッシュの形状を図-7に示す。解析は円柱断面の 1/4 断面モデルを用いた。また、各接点の刻み幅は $dr=5\text{mm}$ 、 $d\theta=5^\circ$ として、要素は三角形要素とした。境界条件については、円柱供試体側面となる円周部のみを固定境界条件として、4.1 で算出した表面塩化物イオン量を設定した。また、拡散係数についても、4.1 で算出した見かけの拡散係数を用い計算を行った。

図-8に解析結果の一例として、A-10 供試体の全塩化物イオン分布の推定結果を示す。また、図-9には、最小二乗法により求めた時の二乗誤差と FEM 解析により得られた塩化物イオンの分布より求めた二乗誤差との関係を示す。いずれの供試体も A-10 の分布と同様に直交座標系の解から求めた D_0C_0 を用いた場合の分布は、測定

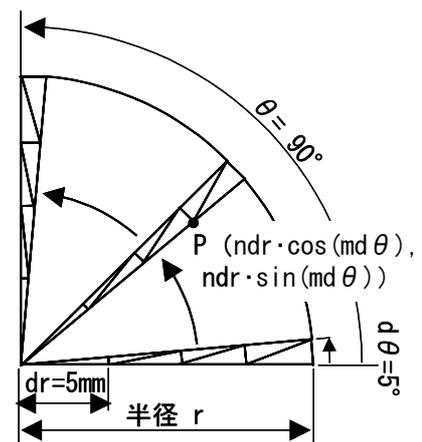


図-7 FEM 解析に用いたメッシュ形状

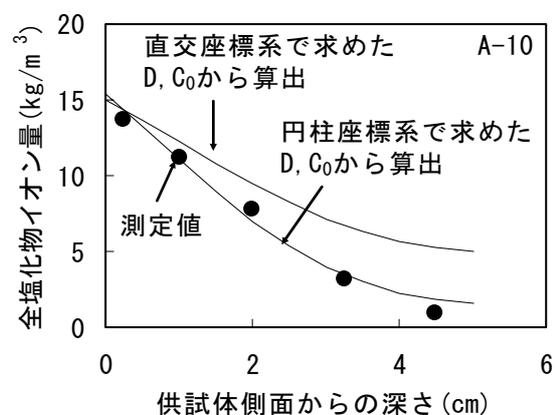


図-8 FEM 解析結果 (A-10)

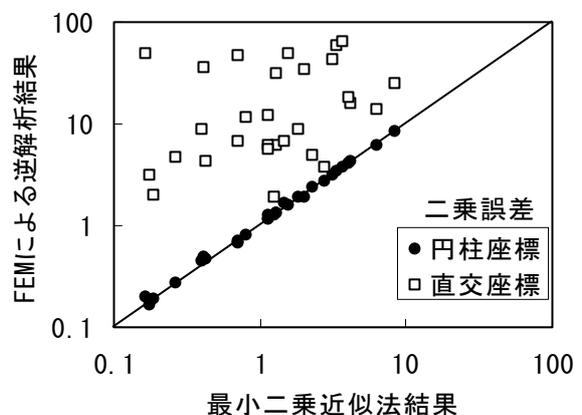


図-9 最小二乗近似および FEM から求めた全塩化物イオン量と実測値の二乗誤差の関係

値の分布より大きく、二乗誤差も大きくなった。しかし、円柱座標系から求めた D_0C_0 の場合には、測定値を近似できており、二乗誤差は、拡散係数算出時に生じた二乗誤差とほぼ一致した。このことから、円柱座標系を用いて算出した場合には、実際に暴露された円柱供試体の側面から拡散する塩化物イオンの見かけの拡散係数を精度よく算出していると考えられる。

以上の結果から、円柱側面から浸透した全塩化物イオン量を測定することで見かけの拡散係数を算出することは可能であると考えられる。表-5に円柱座標系で求めた解から算出した各供試体の見かけの拡散係数および表面塩化物イオン量を示す。

4.3 水セメント比と見かけの拡散係数の関係

今回算出した見かけの拡散係数と水セメント比の関係を土木学会提案式⁵⁾と併せて図-10に示す。今回算出した見かけの拡散係数は、セメントの種類に関わらず土木学会提案式と比べ全体的に小さな値となった。しかしながら、全体的な傾向は、普通ポルトランドセメントに比べ高炉セメントを使用した方が見かけの拡散係数が小さく、全体的に見かけの拡散係数が小さな方向に移行したような結果となった。これについては、今後、検討の余地があると考えられるが、供試体水準ごとにみても、あまり大きなばらつきがなく、妥当な見かけの拡散係数が算出されているのではないかと考えられる。

5. まとめ

本検討は、円柱供試体側面から浸透する塩化物イオンの分布から見かけの拡散係数を算出する方法について考察を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) Fickの第2法則を直交座標系で求めた解を用い回帰させた場合には、見かけの拡散係数は大きく算出される。
- 2) Fickの第2法則を円柱座標系で求めた解を用い回帰させた場合には、見かけの拡散係数は精度よく算出される。
- 3) 円柱供試体を用いて前処理を行わずに長期暴露を実施する場合においても、そのコンクリートの拡散係数の算定は可能である。

謝辞：本論文は、独立行政法人港湾空港技術研究所内において、10年および15年暴露された円柱供試体を用い測定された全塩化物イオン量分布をもとに見かけの拡散係数の算出方法について検討を行ったものである。長

表-5 円柱座標系で求めた D_{ap} および C_0

	D_{ap} ($\text{cm}^2/\text{年}$)	C_0 (kg/m^3)		D_{ap} ($\text{cm}^2/\text{年}$)	C_0 (kg/m^3)
A-1	0.74	12.0	A-16	0.11	12.4
A-2	0.69	9.7	A-17	0.63	11.8
A-3	0.50	9.8	A-18	0.07	18.7
A-4	0.09	17.7	A-19	0.07	17.7
A-5	0.12	19.0	B-1	0.43	10.6
A-6	0.07	22.0	B-2	0.49	10.7
A-7	0.12	10.7	B-3	0.20	12.9
A-8	0.17	10.4	B-4	0.21	14.0
A-9	0.08	10.7	B-5	0.10	16.1
A-10	0.22	15.3	B-6	0.22	11.6
A-11	0.06	13.4	B-7	0.08	8.2
A-12	0.09	18.5	B-8	0.09	12.4
A-13	0.08	13.8	B-9	0.11	24.0
A-14	0.26	14.4	B-10	0.52	10.5
A-15	0.07	14.1			

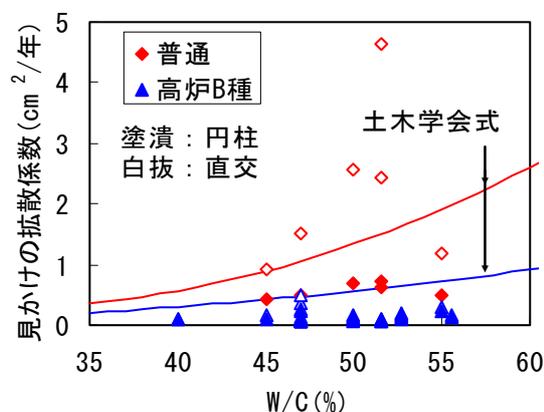


図-10 W/Cと見かけの拡散係数の関係

期にわたり実施された試験に携われた関係各位に心からの謝意を表します。

また、現在実施されている暴露試験等においても、有益な情報源となり得る供試体が数多く存在すると思われます。本検討が今後のデータの蓄積の一助となれば幸いです。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ No.55, 2003.9
- 2) 例えば，近藤次郎：演習・工科の数学，培風館，pp.73, 1981
- 3) Tarek, U. M., et al. : durability of concrete made with different water-reducing chemical admixtures in tidal environment, ACI Materials Journal, Vol.100, No.3, pp.194-202, 2003
- 4) Tarek, U. M., et al. : marine durability of 15-year old concrete specimens made with ordinary portland, slag, and flyash cements, ACI SP 199-30, Vol.2, pp.541-560, 2001
- 5) 土木学会コンクリート委員会：2002年制定コンクリート標準示方書 [施工編]，土木学会 pp.80, 2002.3