

論文 逆解析による塩化物イオンの実効拡散係数・非線形固定化パラメータの推定ならびにその妥当性評価

森 大介^{*1}・細川 佳史^{*1}・山田 一夫^{*2}・山田 義智^{*3}

要旨：本研究では、コンクリートの塩化物イオン(Cl⁻)の濃度分布から、従来のCl⁻の見掛けの拡散係数(D_a)を求める方法に替わり、Cl⁻の非線形固定化パラメータ(α, β)ならびに実効拡散係数(D_e)を、差分法と最適化を組み合わせた逆解析によって推定する手法について議論する。EPMAによる高分解能のCl⁻濃度分布から本手法によって推定されたD_e, α, βは、実験結果との相関性や既往の知見と整合性を有することが種々のセメントについて認められ、本手法を適用することによって、より適切なCl⁻の浸透評価ができることが明らかとなった。

キーワード：塩化物イオン, EPMA, 実効拡散係数, 固定化, 逆解析, 差分法

1 はじめに

現在のRC構造物の塩害に関する照査は、見掛けの拡散係数(D_a)を用い、式(1)に示すFickの第2法則の解析解により、任意深さ・時刻におけるCl⁻濃度を算定する手法が主流となっている。

$$C(x,t) = (C_s - C_i) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) + C_i \quad (1)$$

ここに、C(x,t)：深さx，時刻tにおけるCl⁻濃度，C_s：表面Cl⁻濃度，C_i：初期Cl⁻濃度，erfc：補誤差関数，である。

筆者らは浸せきによるCl⁻濃度分布を、D_aを用いるのではなく、空隙構造を反映する実効拡散係数(D_e)とCl⁻の固定化の影響に分けて解析することを試みた。その結果、固定化を非線形とすることでCl⁻濃度分布が精度よく再現できることが分かった¹⁾。

上記の結果は、Cl⁻の濃度分布から逆解析によりコンクリートの塩分浸透性を評価する際に、式(1)をCl⁻濃度分布にフィッティングして得られるD_aを用いるのではなく、非線形のCl⁻固定を考慮した数値計算のフィッティングによって塩分浸透性を定量化することが、より適切であることを示している。D_aは、Cl⁻の固定を陰な

形で含んだ係数としてみなされるものの、数学的取り扱い上、式(1)を用いる限りその固定形式は線形に限られる²⁾。一方、Cl⁻固定を非線形として考慮した場合、塩分浸透性の定量化は固定化の影響を含まないD_eと、固定形式に依存した非線形固定化パラメータによって示すことが可能である²⁾。

そこで本研究は、Cl⁻固定の非線形性を考慮したコンクリートの塩分浸透性評価として、数値計算を用いた逆解析により、D_eと非線形固定化パラメータを推定する手法を構築し、同手法の妥当性を実験結果や既往の知見の観点から検証することを目的として実施した。

2 実験方法

2.1 要因と水準ならびにコンクリートの配合

表-1に検討対象とした要因と水準を示す。セメント種類は、普通および低熱ポルトランドセメント(N, L)，エコセメント(E)，高炉セメント(BB)とした。BBについては高炉スラグ微粉末(ブレン比表面積4000cm²/g)をNに対し質量比で40%置換した。表-2に各水セメント比(W/C)のコンクリート供試体の配合を示す。セメント種類の検討はW/Cが40%及び50%の

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チーム 工修(正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チームリーダー 博(工)(正会員)

*3 琉球大学 工学部 環境建設工学科 博(工)(正会員)

配合とした。なお、細骨材は小笠産陸砂(表乾密度 2.60cm³/g)、粗骨材は藤原産石灰岩碎石(表乾密度 2.65 cm³/g)を使用した。

2.2 供試体作製および養生条件

コンクリートはパン型ミキサを用いて 90 秒間練り混ぜた。なお、空気量は 4.3~4.9%、スランプは 10~16.5cm の範囲であった。供試体形状は、W/C=30%の配合ではφ100×200mm 円柱、それ以外は 100×100×400mm の角柱供試体とした。各配合のコンクリートは練混ぜ・成形後、材齢 1 日で脱型、その後材齢 28 日まで標準水中養生を実施した。

2.3 暴露条件

養生を終了した供試体は暴露面以外をエポキシ樹脂でシールし、3%NaCl 水溶液(20℃)に 91 日間浸せきした。なお、円柱供試体では、JSCE - G572 - 2003 に基づいて切断面を暴露面とし、その他については角柱供試体の型枠側面を暴露面とした。

2.4 測定項目

(1) Cl⁻濃度分布

Cl⁻濃度分布の測定は、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)による面分析によった。NaCl 水溶液への暴露を終了した供試体から Cl⁻の浸透方向と平行な面および暴露表面を有する板状試料を切り出し、EPMA 測定に供した。EPMA 測定における試料調整法、分析条件、Cl⁻濃度の定量方法、並びに面分析結果から骨材の影響を除去した濃度分布を作成するためのペーパ領域の抽出方法は既報³⁾に従った。

(2) 電気泳動による D_eならびに空隙率

逆解析により求めた D_eと比較するため、JSCE - G571 - 2003 に準拠し電気泳動による D_eを測定した。また、ASTM C 642 に準拠して供試体の空隙率を算定した。なお、両測定とも 28 日標準水中養生後に実施した。

3 逆解析手法

3.1 Cl⁻固定の非線形性を考慮した浸透予測

Cl⁻固定の非線形性を考慮した Cl⁻の浸透は、

以下の 3 つの式を連成させた数値解析により予測可能である²⁾。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon \left(1 + \frac{\partial c_b}{\partial c}\right)} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$c_b = \alpha c^\beta \quad (3)$$

$$C_t = \varepsilon(c + c_b) \quad (4)$$

ここに、c: 自由 Cl⁻濃度、c_b: 固定 Cl⁻濃度、D_e: 実効拡散係数 [m²/s]、ε: コンクリートの空隙率 [m³_{sol}/m³_{conc}]、である。ここでは、Cl⁻の非線形固定は式(3)に示す Freundlich 型吸着平衡式に従うものとした。なお、本論文では濃度の文字表記として、大文字はコンクリート単位体積あたりの質量[kg/m³_{conc}]を、小文字は空隙水単位体積あたりの質量[kg/m³_{sol}]を表すものとした。

数値解析は差分法 (Crank - Nicolson の陰解法⁵⁾)を用いた。ここで、境界条件、初期条件はそれぞれ

$$c(0,t) = c_s, \quad C_t(x,0) = C_{t,i} \quad (5)$$

とした。c_sは表面の自由 Cl⁻濃度、C_{t,i}は初期全 Cl⁻濃度である。ただし、式(2)を解くには、初期条件を c_i: 自由 Cl⁻濃度として与えねばならない。したがって、式(3)と式(4)から得られる c_iと C_{t,i}に関する次の式

$$C_{t,i} = \varepsilon(c_i + \alpha(c_i)^\beta) \quad (6)$$

を、Newton - Raphson 法⁵⁾を用いて解き、C_{t,i}から c_iを算定した。

3.2 数値計算の入力定数・諸条件

数値計算の入力定数は次のとおりとした。初期条件 C_{t,i}については各供試体の EPMA の測定結果から読み取った。境界条件 c_sについては

表-1 要因と水準

要因	水準
W/C (%)	30, 40, 50
セメント種類	N, L, E, BB

表-2 コンクリート供試体の配合

セメント	W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量[kg/m ³]	
				W	C
N, L, E, BB	50	40	4.5	160	320
	40				400
N	30				533

3%NaCl 水溶液の塩化物イオン濃度 $18.8\text{kg/m}^3_{\text{sol}}$ とした。また 浸せき期間 T は 91 日とした。

3.3 逆解析によるパラメータの推定

ここでは、コンクリートの全 Cl^- 濃度分布から逆解析により推定するパラメータを D_e , α , β とし, ε は測定値を用いた。推定値は, 数値計算結果について D_e , α , β を可変パラメータとした式(7)の目的関数 $F(D_e, \alpha, \beta)$ を最小化することにより算定可能である⁴⁾。 $F(D_e, \alpha, \beta)$ の最小化については Powell 法⁵⁾を用いた。

$$F(D_e, \alpha, \beta) = \sum_i^N [C_i^{ob}(x_i) - C_i^{cl}(x_i, D_e, \alpha, \beta)]^2 \quad (7)$$

ここに, N : 測定点数, x_i : i 番目の測定点の深さ, C_i^{ob} : 全 Cl^- 濃度の測定値, C_i^{cl} : 全 Cl^- 濃度の数値計算結果である。

4 結果と考察

4.1 濃度分布のフィッティング結果

第 3 章で述べた逆解析手法を用いて濃度分布をフィッティングした結果を, 図-1 に一部の配合について示す。なお, これ以降, 全 Cl^- 濃度は単位セメント量の質量比に換算して示す。

図-1 に示すような逆解析による良好なフィッティングは, 全ての供試体について認められた。一方, 同図には, Cl^- 固定を線形とした式(1)に

よるフィッティングの結果も示したが, この場合は供試体によってフィッティングの良否が分かれた。フィッティングの良否の評価指標として, 式(8)で算定される誤差分散 s^2 を表-3 に示す。

$$s^2 = F_{\min}(D_e, \alpha, \beta) / (N - m) \quad (8)$$

ここに, m : 逆解析により推定するパラメータの個数, $F_{\min}(D_e, \alpha, \beta)$: 逆解析により最小化された式(7)の目的関数の値, である。

s^2 は配合により大きく異なったが, セメント E の配合を除いた何れについても Cl^- 固定を非線形とした逆解析の s^2 が小さくなっており, フィッティングが良好であったことを示している。表-3 には固定化パラメータ β の推定値も併せて示したが, 式(1)によるフィッティングが良好

表-3 逆解析の誤差分散 s^2

記号*	β (推定値)	逆解析の誤差分散 s^2	
		非線形固定	線形固定
50N	0.431	0.00160	0.01746
50L	0.299	0.00166	0.00628
50E	0.990	0.00298	0.00291
50BB	0.501	0.00046	0.00586
40N	0.306	0.00077	0.01508
40L	0.251	0.00082	0.00622
40E	0.800	0.00054	0.00059
40BB	0.413	0.00027	0.00431
30N	0.603	0.00006	0.00105

※記号表記例: 50N=W/C(%)+セメント種類

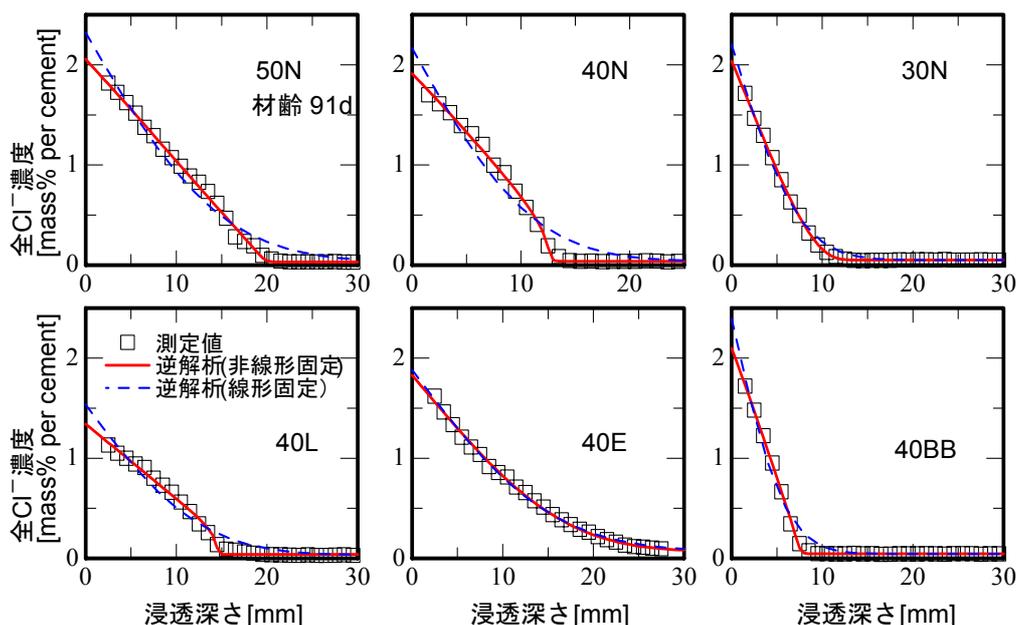


図-1 逆解析による EPMA 濃度測定値へのフィッティングの結果

でない供試体では本逆解析による β の推定値が約0.6以下であり、 Cl^- 固定の非線形性が強く現れているケースである。一方、セメントEの配合は両方のW/Cにおいて β の推定値が1に近い。これはセメントEの配合では Cl^- の固定形式がほぼ線形で近似可能であることを示しており、その結果、本逆解析手法と式(1)によるフィッティングとの結果の差が小さくなったものと考えられる。

EPMAによる濃度の測定値に、図-1のような Cl^- 固定の非線形性に起因する分布形状が現れた要因は、EPMAによる高精細な濃度測定間隔にある。従来の濃度測定法をEPMAと比較すれば、従来の方法では、一般にコンクリート塊からサンプルを約1cm幅のスライス状に採取して全 Cl^- 濃度を求めており、数~数100 μm の間隔で測定可能なEPMAに比べ分解能の点で極めて粗い。その結果、従来法では濃度分布に Cl^- 固定の非線形性を検知することが不可能であった。もし、従来法による濃度分布を線形固定ならびに非線形固定の両逆解析手法でフィッティングすれば、非線形固定でも β の推定値が1に近くなり、両者のフィッティングには差が生じないであろう。以上から、 Cl^- 固定の非線形性を検知し得るEPMAの濃度分布には、本手法の逆解析によるフィッティングが有効であることが明らかとなった。

4.2 D_e の推定結果

図-2に、逆解析により得られた D_e の推定結果を示す。W/Cが大きいほど D_e は大きく、また同一W/CではNよりもBBの D_e が1/4程度と極めて小さいという傾向が認められた。こうした傾向は既往の電気泳動試験において報告されている⁶⁾。LやEのセメントについては電気泳動による測定例が現状では十分ではないが、塩水浸せきによる浸透性評価において、Nに比してEの Cl^- 浸透は速く⁷⁾、Lの Cl^- 浸透速度はNとほぼ同等⁸⁾という既往の検討結果からすれば、本手法の推定値は妥当な値と推察される。

本研究において実施した電気泳動試験の D_e

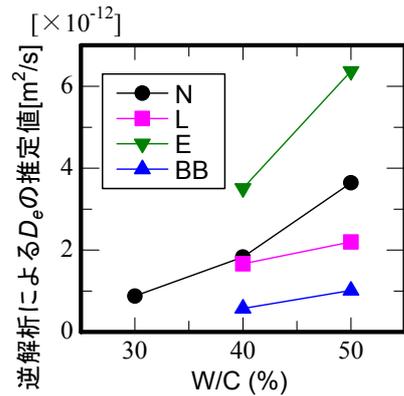


図-2 逆解析による D_e の推定結果

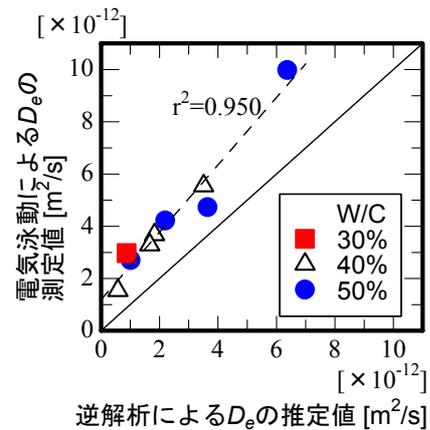


図-3 逆解析による D_e の推定値と電気泳動による D_e の測定値との関係

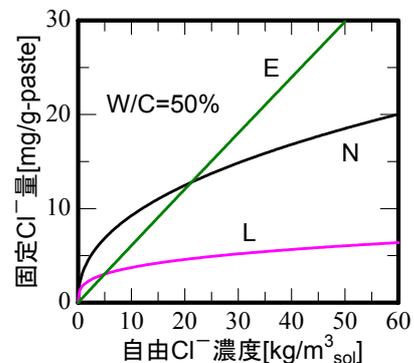


図-4 逆解析により推定した α , β による Cl^- の固定平衡曲線

と逆解析で得られた D_e との関係についてみると、図-3に示すように両者には良好な直線関係が認められた。ただし、図-3に示されるように両者の値は同一とならず常に電気泳動による D_e が大きな値となった。本研究における電気泳動の印加電圧は15Vであるが、一般に、印加電圧が大きいほど D_e は増加することが知られている⁶⁾。この知見を考慮すれば、電圧0V、す

なわら濃度差のみを駆動力とした場合の D_e は逆解析で推定した D_e に漸近するであろう。

4.3 固定化パラメータの推定結果

図-4 に、セメント N, L, E (W/C = 50%) の供試体について、逆解析で得られた α , β による固定平衡曲線を示す。ここでは α の単位は単位ペースト量に対する質量比に換算した。図のように固定平衡曲線はセメントの種類により異なり、セメントの種類と固定化パラメータとの間に何らかの相関関係が存在することを示唆している。鉱物組成と α , β の関係について検討した既報⁹⁾によれば、 β と鉱物組成の間には明確な関係がないものの、 α については、セメント中のアルミネート相の量と高い相関性を示すことが明らかにされており、本研究においても、各配合の Al_2O_3 量と α の関係について同様の検討を実施した。図-5 に W/C=40% 及び 50% の配合について、 Al_2O_3 量と α の関係プロットした結果を示す。図に示されるように、推定値の α とコンクリート中の Al_2O_3 量との間に明確な相関関係がそれぞれの W/C で認められた。W/C の影響については、W/C が高いほど水和が進行し、多量の水和相が生成しているため Cl^- の固定量が増加するとした結果が報告されており¹⁰⁾、こうした影響が図-5 に現れたものと考えられる。このように、図-5 の結果から、本研究の逆解析は非線形固定化パラメータの値として妥当な推定が可能であると考えられた。

4.4 推定したパラメータによる Cl^- 浸透予測

上記のとおり、本逆解析手法によって推定されたパラメータ D_e , α , β について、その妥当性が明らかとなった。そこで、得られた D_e , α , β を用いて塩分浸透予測を試みた。図-6 は、W/C = 40%, N, L, E, BB のセメントについて、逆解析によって得られたパラメータを用い、第3章に記した数値解析手法により

浸せき182日後の全 Cl^- 濃度分布を予測した結果、ならびに、182 日まで供試体を 3%NaCl 水溶液に浸せきした後、EPMA で全 Cl^- 濃度分布を測定した結果を併せて示したものである。E や L のセメントの配合に部分的に測定値と予測値との乖離が認められるものの、図-6 に示した結果から、本逆解析手法によって得られた D_e , α , β は、塩分浸透予測として妥当な結果を与え得るものと考えられた。

4.5 本逆解析手法の妥当性

以上述べたように、本逆解析手法は Cl^- 濃度分布への良好なフィッティングが可能であり、得られた D_e , α , β は本研究の実験結果ならびに既往の知見の観点から妥当な値であること、塩

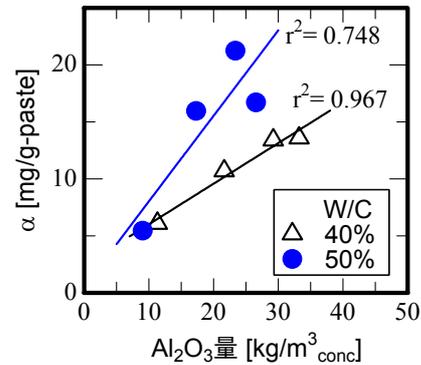


図-5 逆解析により推定した α と供試体中の Al_2O_3 量との関係

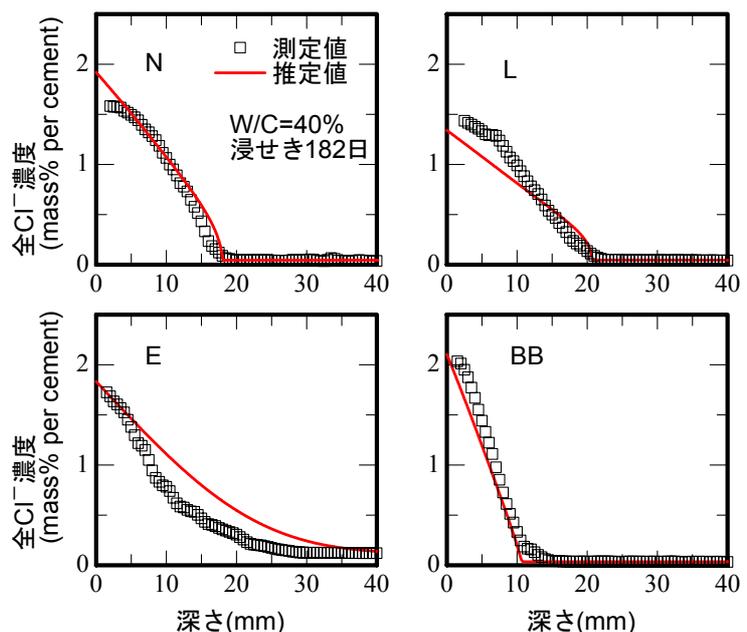


図-6 逆解析により得られたパラメータによる浸せき 182 日後の全 Cl^- 濃度分布の予測結果ならびに EPMA による測定結果 (W/C = 40%)

分浸透予測において妥当な予測結果を与え得ることが示された。従って、コンクリートの塩分浸透性評価において本逆解析は妥当な評価手法であると考えられた。

ただし、本検討では D_e , α , β の時間依存性については考慮していない。拡散係数は材齢の経過に伴い減少することが報告されており²⁾, α , β についても、上記のように Cl^- の固定量が水和の進行に依存するため、材齢の経過により変動することが容易に予想される。従って、長期間後の塩分浸透予測においては、こうした D_e , α , β の時間依存性についての検討が今後の課題と言える。

5 まとめ

本研究は、 Cl^- 固定の非線形性を考慮した塩分浸透予測が、従来法に比べ妥当な予測結果を示すことに鑑み、 Cl^- の濃度分布から逆解析によって実効拡散係数 D_e , 非線形固定化パラメータ α , β を推定する手法の構築、検証を目的として実施した。得られた知見を以下に示す。

- (1) EPMA の濃度分布には Cl^- 固定の非線形性の影響が現れ単純な拡散とは異なる形状となる。 Cl^- 固定の非線形性を考慮した本逆解析手法では良好なフィッティングが可能であった。
- (2) 逆解析により得られた D_e は既往の検討結果の傾向とほぼ一致し、電気泳動による D_e とも明確な相関性を示した。
- (3) 逆解析で得られた α , β は、セメント鉱物との関係において既往の結果と同一の傾向を有し、特に Al_2O_3 量と α との間には明確な相関性があることが認められた。
- (4) 91 日材齢における Cl^- の濃度分布の逆解析で推定された D_e , α , β は、これを用いた塩分浸透予測により、妥当な予測結果を与えることが可能と考えられた。
- (5) 以上から Cl^- 固定の非線形性を考慮した本解析手法は、コンクリートの塩分浸透性評価において妥当な評価手法であると考えられた。

参考文献

- 1) 細川佳史ほか：電気泳動によるコンクリートの実効拡散係数を用いた塩化物イオンの浸透ならびに RC 構造物の寿命予測に関する検討, 第 58 回セメント技術大会講演要旨, pp. 116 – 117, 2004.5
- 2) 細川佳史ほか：浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, pp.725 – 730, 2003.7
- 3) 森大介ほか：コンクリート中の塩化物イオン濃度分布測定への EPMA の適用, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.867 – 872, 2004.7
- 4) 山田義智ほか：塩害環境下におけるコンクリート中への塩化物イオンの浸透に関する解析的研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 501 号, pp.13 – 18, 1997.11
- 5) Press, W. H. *et. al.*, 丹慶勝市ほか訳: Numerical Recipes in C, 技術評論社, pp.299 – 306, 1993
- 6) 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, 2003.9
- 7) 長塩靖祐ほか：普通エコセメントを用いたコンクリートの海洋環境下への適用性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1479 – 1484, 2004.7
- 8) 細川佳史ほか：各種測定法により評価した高炉スラグ・メタカオリン混入コンクリートの塩化物イオン浸透性状, 土木学会第 58 回年次学術講演会講演概要集, pp.17 – 18, 2003.9
- 9) 平尾宙ほか：塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp. 855 – 860, 2004.7
- 10) Tang, L. *et.al.*: Chloride Binding Capacity and Binding Isotherms of OPC Pastes and Mortars, *Cem.&Conc.Res.*, Vol.23, No.2, pp.247–253, 1993