

論文 セメント硬化体中の塩化物イオンの電氣的泳動に関する考察

長岡 覚*1・杉山 隆文*2・辻 幸和*3・橋本 親典*4

要旨：塩化物イオンの電氣的泳動を利用した促進試験方法を用いて、塩化物イオンの移動が定常状態および非定常状態にある場合から、それぞれ有効拡散係数および見掛けの拡散係数を定義して、セメントペーストおよびコンクリートについて各拡散係数を比較した。定常状態から得られた有効拡散係数は、非定常状態から得られた見掛けの拡散係数よりも大きい結果となった。

キーワード：促進試験、有効拡散係数、W/C、定常状態、非定常状態、tortuosity

1. はじめに

コンクリートの塩化物イオン拡散係数は、拡散セル法におけるイオンの拡散が定常状態にある時の流束から、Fick の第 1 式を用いて求める手法と、長期間の暴露試験終了後の塩分の濃度分布から、非定常におけるイオンの拡散を定式化した Fick の第 2 式を用いる手法の 2 通りの場合から求められる。非定常状態における塩化物イオンの移動は、拡散と固定化を繰り返しながら移動するもので、定常状態にある場合には既に塩化物イオンを固定する C3A が飽和状態であり、塩化物イオンの移動は拡散によるものと考えられる。そして、その時の流束は、主に拡散径路としての空隙の量そして細孔の幾何学的形状の変化（以後、tortuosity と称する）^[1]に支配されると思われる。また、それぞれから算定された拡散係数は、同一の条件で作製されたコンクリートにおいても、必ずしも一致せず、非定常状態にある時に得られた拡散係数が小さいと考えられる^[2,3]。これらの拡散係数の違いは、今後固定化を考慮したコンクリート中の塩化物イオンの拡散モデルを構築する上で重要である。

本研究では、最近研究が行われている、直流定電圧を印加して電氣的に塩化物イオンを移動させる促進試験を用いて、定常状態に達するまでの非定常状態において求めた拡散係数を見掛けの拡散係数、定常状態において求めた拡散係数を有効拡散係数と定義してそれぞれを比較した。また、有効拡散係数の結果を利用してセメント硬化体の tortuosity を算定し、従来の試験方法から求めた結果と比較することによって、電氣的手法を用いた本促進試験の有効性を検討した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料、配合および供試体の作製

セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。粗骨材および細骨材は、ともに渡良瀬川産の川砂利（表乾比重：2.64、吸水率：1.22%、粗粒率：6.51、実積率：60.4%）および川砂（表乾比重：2.61、吸水率：2.65%、粗粒率：2.37）を用いた。

-
- *1 株式会社 富士ビー・エス、工学修士（正会員）
 - *2 群馬大学助教授 工学部建設工学科、Ph. D.（正会員）
 - *3 群馬大学教授 工学部建設工学科、工学博士（正会員）
 - *4 徳島大学助教授 工学部建設工学科、工学博士（正会員）

配合を表-1に示す。なお、本研究のコンクリート供試体における実験結果は、本研究の趣旨に沿って既往の研究で得られたデータ[4]を再整理したものである。セ

表-1 コンクリートの配合およびフレッシュコンクリート、硬化コンクリートの性状

| W/C (%) | スランフ (cm) | 粗骨材の最大寸法 (mm) | 空気量 (%) | 単位量 (Kg/m ³) | | | 圧縮強度 (N/mm ²) | スランフ (cm) | 空気量 (%) | |
|---------|-----------|---------------|---------|--------------------------|------|-----|---------------------------|-----------|---------|-----|
| | | | | 水 | セメント | 細骨材 | | | | |
| 45 | 10 | 20 | 2.0 | 189 | 420 | 702 | 1035 | 49.7 | 9.0 | 1.7 |
| 55 | 10 | 25 | 2.0 | 189 | 344 | 878 | 920 | 46.1 | 8.5 | 2.0 |
| 65 | 10 | 20 | 2.0 | 189 | 291 | 818 | 1025 | 35.3 | 9.5 | 1.9 |

メントペーストおよびコンクリートの配合は、W/Cを45、55、65%のそれぞれ3種類とした。セメントペーストを供試体とした理由は、コンクリート中の骨材の影響を調べるためである。供試体は、標準の円柱型枠(直径:10cm、高さ:20cm)を用いて作製し、28日間の水中養生後、ダイヤモンドカッターで5cmの厚さにスライスした。その円周面をエポキシ樹脂系の塗料でコーティングした後、American Association of State Highway and Transportation Officials(AASHTO)T-277に準拠して、真空デシケータを使用した真空中水中養生を行った。

2.2 実験方法

本実験で使用した実験装置の概略図を図-1示す。実験の原理は、供試体の厚さ方向に作用させた電位勾配を駆動力として、負電荷を持つ塩化物イオンが供試体中を陰極側(I側)から陽極側(II側)へ電気的泳動を行うことに基づくものである。

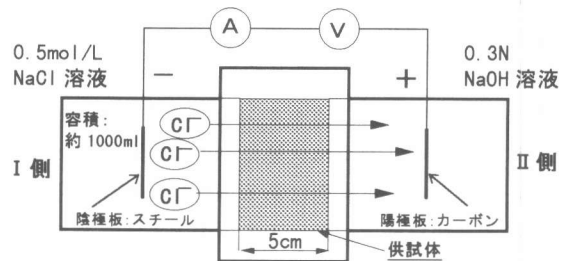


図-1 電気的泳動による促進試験装置の概略図

両電極間に15Vの電位差を印加した。陰極側には、海水に相当する0.5mol/L(約3%)の塩化ナトリウム水溶液を、また陽極側には、コンクリート中の細孔溶液に相当するpH12~13の水酸化ナトリウム水溶液(0.3N)を用いた。これらの溶液は、AASHTOで規定されている、コンクリートの急速塩化物イオン浸透試験で用いられる溶液に等しい。測定項目は、主に陰極側および陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化であり、24時間または48時間毎に塩化物イオン選択性電極を用いた自動電位差滴定装置で測定した。そして、陽極側の塩化物イオン濃度の増加割合が、時間に対して一定に達したときに、コンクリート中で電気的泳動を行う塩化物イオンの移動は、定常状態に達したと判断して、そのフラックスを求めた。陰極側および陽極側の溶液は、経時的に適宜新しい溶液と交換したが、この理由は、陰極側の溶液中の塩化物イオンを常時一定に維持するためであり、陽極側については、アルカリ性の低下によって移動した塩化物イオンが、溶液中で塩素ガスに変化することを防ぐためである。ただし、陰極側および陽極側の塩化物イオン濃度(mol/L)およびその量(mol)の経時的な減少および増加は、滴定に使用した溶液量を考慮して算定し、溶液交換後は、溶液交換前の塩化物イオン濃度およびその量を加算して求めた。なお、実験は、恒温恒湿内(温度:25℃、湿度:55%)で、真空中水中養生後直ちに行った。

実験では、まず非定常状態および定常状態における各供試体中の全塩素量の経時変化について試験を行い、それに対して固定化される塩化物イオン量および電気的泳動する際の径路としての空隙量に関連させて定性的な検討を行う。次に、有効拡散係数および見掛けの拡散係数の算定方法を示して、それぞれを比較する。また、本促進試験から得られた各供試体の tortuosity を算定し、それに対して考察を加える。

3. 実験結果および考察

3.1 塩化物イオンの電氣的泳動

図-2は、各供試体の陽極側の積算塩化物イオン濃度と時間の関係を示している。ただし、セメントペースト W/C=65%については、電位差を10Vに設定してジュール熱の影響を排除した。W/C=45、55%のセメントペーストにおいては、W/Cが大きいほど定常状態になるまでの期間は短く、定常状態における塩化物イオン濃度の増加の割合は大きくなっている。同様に、コンクリートにおいては、既往の研究^[4]で報告したように、W/Cが大きいほど定常状態に達するまでの期間は短く、定常状態における塩化物イオン濃度の増加割合は大きくなっている。また、同じ電位差で試験した W/C=45、55%のセメントペーストとコンクリートを比較すると、どちらもセメントペーストの方が定常状態に達するまでの期間は短く、定常状態における塩化物イオン濃度の増加割合は大きくなっている。なお、図中の直線式は、定常状態における塩化物イオン濃度の経時変化のデータから求めた回帰直線式である。

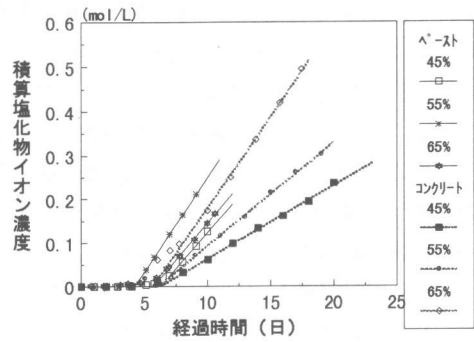


図-2 陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化

陰極側において電氣的泳動により減少した塩化物イオン濃度(mol/L)を、陰極側の拡散セル内の溶液の量(L)を掛けて、その減少量を積算したものをW I、陽極側の塩化物イオン濃度(mol/L)に陽極側の拡散セル内の溶液の量(L)を掛けて、その増加量を積算したものをW IIとして、図-3にセメントペーストおよびコンクリートの積算塩化物イオン量(mol)の経時変化を示す。なお図中の直線式は、W Iの傾きが変化する前後の回帰直線式である。セメントペーストについて、W Iはすべての供試体において、時間の経過とともに直線的に増加し、ある時間を境に増加割合が小さくなっている。直線の変化する時期は、W IIの増加割合が一定になる時期、つまり供試体中の塩化物イオンの電氣的泳動が定常状態に達する時期に等しい。一方、コンクリートについても同様な現象が見られるが、定常状態におけるW Iの直線の傾きは、W/Cの増加に伴い増加する傾向がある。非定常状態と定常状態におけるそれぞれの直線の傾きが異なるのは、塩化物イオンの移動が、前者は固定化しながら電氣的泳動するのに対して、後者では固定化による影響は小さいためと思われる。そして、定常状態におけるW Iの増加割合は、W IIの増加割合とほぼ一致している。

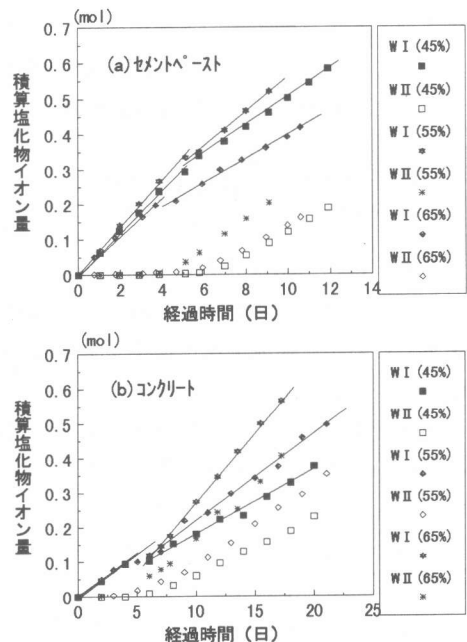


図-3 陰極側および陽極側の積算塩化物イオン量の経時変化

図-4に、W I-W II、つまり供試体中に存在する全塩素量(塩化物イオン量+固定化された塩素量)の経時変化を示している。すべての供試体において、全塩素量は時間の経過とともに徐々に

増加し、やがて一定になる傾向がある。また、明らかにセメントペースト中の全塩素量はコンクリート中の全塩素量よりも大きくなっている。これは、塩化物イオンが電氣的泳動を行う径路としての空隙量（水で飽和された水隙量）および固定化に関連した単位体積当たりのセメント水和物量に関係している。すなわち、セメントペーストではそのいずれもが、コンクリートよりも大きいためこのような結果になったと考えられる。コンクリートでは W/C による差異は明確ではないが、セメントペーストでは W/C が小さいほど全塩素量は大きくなる傾向がある。これも、既に述べた理由に基づくものと考えられるが、固定化される塩化物イオン量および空隙率のバランスによって、この場合の全塩素量は決定されるものと推察される。

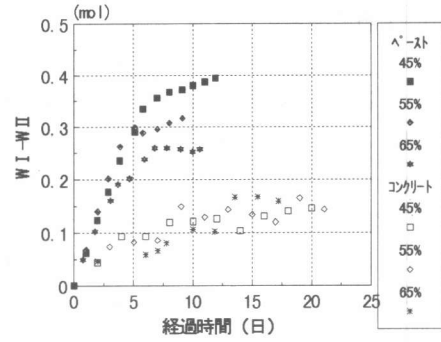


図-4 供試体中に存在する全塩素量の経時変化

図-4 供試体中に存在する全塩素量の経時変化。これも、既に述べた理由に基づくものと考えられるが、固定化される塩化物イオン量および空隙率のバランスによって、この場合の全塩素量は決定されるものと推察される。

3.2 定常状態から求めた有効拡散係数

(1) 有効拡散係数の算定

有効拡散係数は、各供試体中の細孔溶液中を移動する際の時間的な移動量と関連するものである。一般に多孔質体における有効拡散係数は次式(1)で表される[1]：

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_b}{\phi} \quad (1)$$

ただし、 D_{eff} ：有効拡散係数、 D_b ：バルクの拡散係数、 ϕ ：比拡散率である。

本研究では、 D_b は、これまで著者らが求めてきた、コンクリート供試体の全断面が有効として算定した塩化物イオン拡散係数[4]と等しいと見なして良いと思われる。したがって、本実験からは、 D_b は塩化物イオンの電氣的泳動が定常状態にある時の流束から、ネルンストーブランク式を応用した次式(2)を用いて算定した：

$$D_b = \frac{RT}{Z_{\text{CL}} F C_{\text{CL}} \left(\frac{\Delta E - \Delta E_c}{\ell} \right)} J_{\text{CL}} \quad (2)$$

ただし、 D_b ：バルクの拡散係数 (cm^2/s)、 J_{CL} ：定常状態における塩化物イオンのフラックス ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$)、 R ：気体常数、 T ：絶対温度、 Z_{CL} ：塩化物イオンの電荷、 F ：ファラデー定数、 C_{CL} ：陰極側の塩化物イオン濃度 (0.5mol/L)、 ΔE ：電位差、 ΔE_c ：電極と溶液の接触電位、 ℓ ：供試体厚さ (cm) である。

比拡散率(ϕ)は、多孔質体の貫通細孔量を示す目安であり[1]、本研究では表-2に示した空隙率(ε)を用いた。セメントペーストの空隙率は、 105°C の炉乾燥によって蒸発性の水分量を測定して求めた。また、コンクリートの空隙率は、圧縮強度から推定した[5]。ただし、その細孔径は $50 \text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ である[5]。いずれも、水で飽和された空隙であり、塩化物イオンの電氣的泳動に関与していると仮定した。

D_{eff} および D_b の計算結果を図-5に示す。それぞれ W/C の増加に伴い大きくなっている。 D_b の W/C に対する依存性については既に報告した[4]。 D_{eff} は、水隙率による影響を除外して得られた値であるが、依然として W/C による依存性を示している。また、コンクリートの D_{eff}

は、セメントペーストのそれよりも大きくなっている。これは、骨材とセメントペーストマトリックスの界面による影響と思われる。

(2) tortuosity(f)の算定

セメント硬化体の tortuosity(f)は、これまでの研究を参考に次式(3)を用いて算定した[2,3]：

$$f = \sqrt{\frac{\varepsilon \delta D_0}{D_b}} = \sqrt{\frac{\delta D_0}{D_{eff}}} \quad (3)$$

ただし、 D_0 は溶液中の塩化物イオンの拡散係数 ($1.474 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) [2]、 δ は多孔体と塩化物イオンとの相互作用を考慮した係数で、本実験では塩化物イオンの移動が定常状態であるために $\delta = 1$ と仮定した。

計算結果を表-2に示した。W/Cが増加すると tortuosity が減少しており、細孔の幾何学的形状(または屈曲度)が拡散に対して優位になること示している。 D_{eff} のW/Cの依存性およびコンクリートとセメントペーストとの差異は、tortuosityによって説明できると思われる。また、既往の結果[2]とオーダーは一致しているが、全体的に小さい値となった。したがって、本促進試験で電氣的泳動する塩化物イオンに対しては、自然拡散における移動経路とは異なる経路も関与しているものと考えられる。

3.3 非定常状態における見掛けの拡散係数

見掛けの拡散係数は、試験開始後から塩化物イオンがコンクリート中を電氣的泳動して、その移動フロントが陽極側に達し、ある濃度になるまでの経過時間から求められるとする手法を用いた[6]。本研究では、次式(4)を用いて見掛けの拡散係数(D_{app})を算定した[7]：

$$D_{app} = \frac{1}{at} \left(\frac{2\zeta^2}{a} + \ell - \frac{2\zeta}{\sqrt{a}} \sqrt{\frac{\zeta^2}{a} + \ell} \right) \quad (4)$$

$$\zeta = \text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_d}{C_0} \right), \quad a = \frac{ZF A E}{RT \ell}$$

ただし、 D_{app} ：見掛けの拡散係数 (cm^2/s)、 C_0 ：供試体表層部(陰極側)の塩化物イオン濃度 (0.5mol/L)、 C_d ：陽極側の塩化物イオン濃度、 t ：陽極側の濃度が C_d/C_0 に達した時間 (s) である。厳密には、塩化物イオンの移動フロントが陽極側の表面に達したときの時間とその時の濃度が測定されることが望ましいが、実際には測定誤差を考慮して C_d をできる限り0に近い値で設定することとした。今回は、 $C_d/C_0 = 0.01, 0.005$ の2通りで計算を行った。

計算結果を図-6に示す。見掛けの拡散係数は、定常状態の場合と同様な傾向を示しており、W/Cが大きいほど大きくなっている。また、コンクリートの見掛けの拡散係数は、若干小さくなる傾向を示しているが、これは3.1で述べたように、非定常状態での塩化物イオンの移動では、相反する作用を生じさせる水隙量と固定化量のバランスが各供試体で異なるためと思われる。さらに、 $C_d/C_0 = 0.005$ において W/C=65% のセメントペーストの見掛けの拡散係数は大きくなって

表-2 各供試体の水隙率および tortuosity(f)

| | 水隙率(%) | f | 備考* |
|-------------|--------|-----|--------|
| セメントペースト40% | — | — | 8.0[2] |
| 45% | 34.2 | 7.0 | — |
| 55% | 39.5 | 6.9 | — |
| 65% | 49.9 | 6.6 | — |
| コンクリート45% | 11.2 | 6.2 | — |
| 55% | 13.8 | 5.7 | — |
| 65% | 19.9 | 5.1 | — |

*既往の研究結果

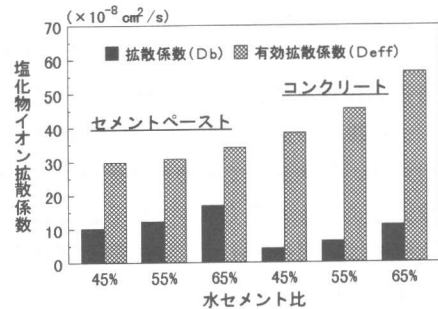


図-5 定常状態における塩化物イオン拡散係数

いるが、他の供試体は、 C_d/C_0 の影響は小さい結果になった。W/C=65%のセメントペーストでは、試験開始後1日程度で陽極側において塩化物イオンの存在が確認された。しかし、その濃度の増加割合が一定に達するまでの時間と塩化物イオンの存在が最初に確認された時間との比は、他の供試体の場合と比較して、大きくなっていった。このことが関係していると考えられる。

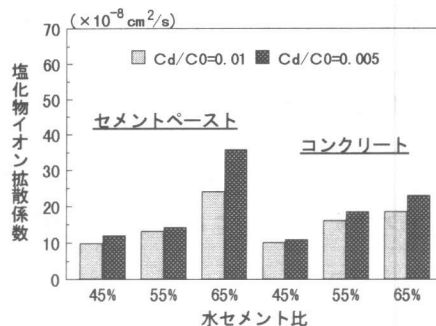


図-6 非定常状態における見掛けの拡散係数

3.4 有効拡散係数と見掛けの拡散係数の比較
各拡散係数を比較したものを図-7に示す。ただし、見掛けの拡散係数は $C_d/C_0=0.01$ の場合を用いた。各供試体で有効拡散係数は、見掛けの拡散係数よりも大きくなっている。これは、非定常状態では、塩化物イオンは拡散と固定化を繰り返しながら移動するためであり、通常 of 自然拡散から得られた知見と一致する[2,3]。

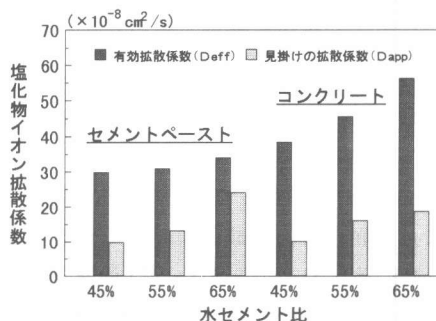


図-7 有効拡散係数と見掛けの拡散係数の比較

今回、拡散係数に及ぼす空隙量および固定化については定性的な検討にとどまっているが、今後は定量的な評価も併せて考察を加える予定である。

4. 結論

本研究の範囲内で以下のことが明らかになった。

- 1) 供試体中の全塩素量は、コンクリートと比較してセメントペーストの方が大きくなった。また、セメントペーストにおいては、W/Cが減少すると全塩素量は増加した。
- 2) 各供試体の有効拡散係数を比較すると、W/Cが増加するほど増加して、コンクリートの方が同一のW/Cのセメントペーストよりも大きくなった。
- 3) 本促進試験から求めた tortuosity は、既往の結果よりも若干小さい値となった。
- 4) 有効拡散係数は、W/Cが増加すると増加し、見掛けの拡散係数よりも大きくなった。

参考文献

- [1] 近藤連一 編著：多孔材料、技報堂出版、1991
- [2] 後藤誠史、常谷正己、柳田洋明、近藤連一：セメント硬化体中の塩素イオンの拡散、窯業協会誌、87、pp.126-133 1979
- [3] Atkinson, A. and Nickerson, A.K.: The Diffusion of Ions through Water-Saturated Cement, Jour. of Materials and Science, 19, pp.3068-3078, 1984
- [4] 杉山隆文、長岡寛、辻幸和、橋本親典：コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電気的泳動を利用した促進試験方法、コンクリート工学協会年次論文報告集、Vol.18、No.1、pp.981-986、1996
- [5] 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究、慶応義塾大学 博士論文、pp.152、1992
- [6] McGrath, P.F. and Hooton, R.D.: Influence of Volutage on Chloride Diffusion Coefficients from Chloride Migration Tests, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.8, pp.1239-1244, 1996
- [7] Tang, L.: Electrically Accelerated Methods for Determining Chloride Diffusivity in Concrete - Current Development, Mag. of Concrete Research, 48, No.176, pp.173-179, Sep. 1996