

論文 モルタル中を電気的泳動する塩化物イオンの濃度分布

清水 俊吾*1・杉山 隆文*2・辻 幸和*3・Supratic Gupta*4

要旨：モルタル中を電気的泳動する塩化物イオンの濃度分布を実験的および解析的に検討した。まず、W/C の異なるモルタルについて電気的泳動試験を行い、全塩分量の位置的・時間的な変化を測定した。次に、固定化塩分量、固定化速度および拡散係数をパラメータとして、各モルタル中の全塩分量の濃度分布をシミュレーションした。その結果、実験での濃度分布を反映させることが出来た。このことを逆解析的に考察し、次の3つの結論を得た。(1)W/C が大きいほど塩化物イオンの浸透は速い。(2)表層部における固定化速度はW/C が小さいほど速い。(3)拡散係数の濃度依存性がW/C=65%で認められた。

キーワード：電気的泳動試験, 固定化塩分量, 固定化速度, 拡散係数

1. はじめに

コンクリート中の塩分の浸透性状を迅速に評価するために、電気的泳動試験の開発が行われている¹⁾。この試験では、電気的泳動する塩化物イオンは、定常状態および非定常状態で移動することになる²⁾。したがって、非定常状態での移動では、セメント水和物による塩化物イオンの固定化現象も生じている。このことから、非定常状態である塩化物イオンの移動と、それに伴うコンクリート中の濃度分布の経時的な変化を調べるためには、固定化速度や固定化量に関する情報が必要である。

本研究の目的は、電気的泳動試験におけるコンクリート中の塩化物イオンの移動現象を把握することである。まず、W/C が異なるモルタルを用いて電気的泳動試験を行い、各モルタル中の全塩分量の位置的、時間的な変化を測定した。次に、試験溶液中の塩化物イオン濃度を変化させて、固定化量および定常状態における拡散係数の濃度依存性を実験的に求めた。また、固定化速度についても実験的に調べた。そして、各

表-1 配合および諸性状

W/C (%)	単体量(kg/m ³)			フロー (mm)	圧縮強度 (N/mm ²)
	W	C	S		
45	262	583	1454	154	53.5
55	303	551	1375	185	41.3
65	339	523	1304	218	34.5

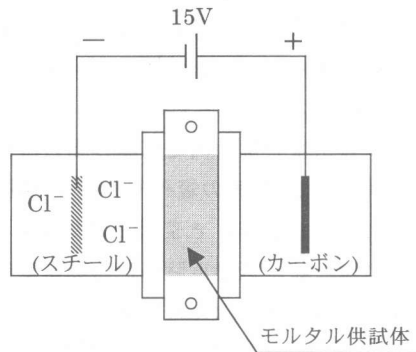


図-1 電気的泳動試験の概略図

表-2 陰極および陽極の使用溶液

使用溶液(mol/L)	
陰極側	陽極側
NaCl(0.51)	NaOH(0.2) KOH(0.3)
(0.17)(0.051)…3種	
NaOH(0.2)	
KOH(0.3)	

*1 群馬大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (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 群馬大学助手 工学部建設工学科 工学博士 (正会員)

パラメータを定式化して、各モルタル中の全塩分の経時的な濃度変化をシミュレートし、実験結果と比較した。その結果から、電氣的泳動試験における固定化現象および移動における濃度依存性を考察した。

2. 実験方法

モルタルの配合及び諸性状を表-1 に示す。養生は、どの供試体も最低 3 ヶ月間 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和水溶液中で行った。実験装置の概略図を図-1 に示す。厚さ 5cm に切断したモルタル供試体の側面部をエポキシ系樹脂でコーティングし、図のように組み立てる。両極側の試験溶液は、コンクリートの細孔溶液を模擬した $\text{KOH}(0.3\text{mol/L})$ 、 $\text{NaOH}(0.2\text{mol/L})$ の混合溶液とし、陰極側には、腐食因子である $\text{NaCl}(0.51\text{mol/L})$ を混合した。陰極および陽極の溶液を表-2 に示す。試験期間は、非定常状態(2日間,4日間)及び、塩化物イオンの移動が定常状態に達した後の3期間とした。ただし、ここでいう定常状態とは、陽極側における塩化物イオン濃度の増加割合が一定になったときである。

また、自由塩分量と固定化塩分量の関係を求めるために、陰極側の塩化物イオン濃度を、 0.17mol/L 、 0.051mol/L と変化させた実験も行った。これは、特に低濃度時の自由および固定化塩分量の関係が未知なためである。この実験に関しては、定常状態に達するまで試験を続けた。以上のように、試験期間と、陰極側の NaCl 濃度を変化させた実験を、各 W/C について行った。

各期間の試験が終了した後に、塩分浸透分布を調べるために、供試体を陰極側から 8mm 毎にスライスし、各層に含まれる全塩分量を JCI-SC4 (硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法)に準拠して測定した。

3. 実験結果

3.1 モルタル中の全塩分量の経時変化

図-2 は、試験期間を変化させた実験の結果である。W/C の小さいモルタルほど移動方向へ

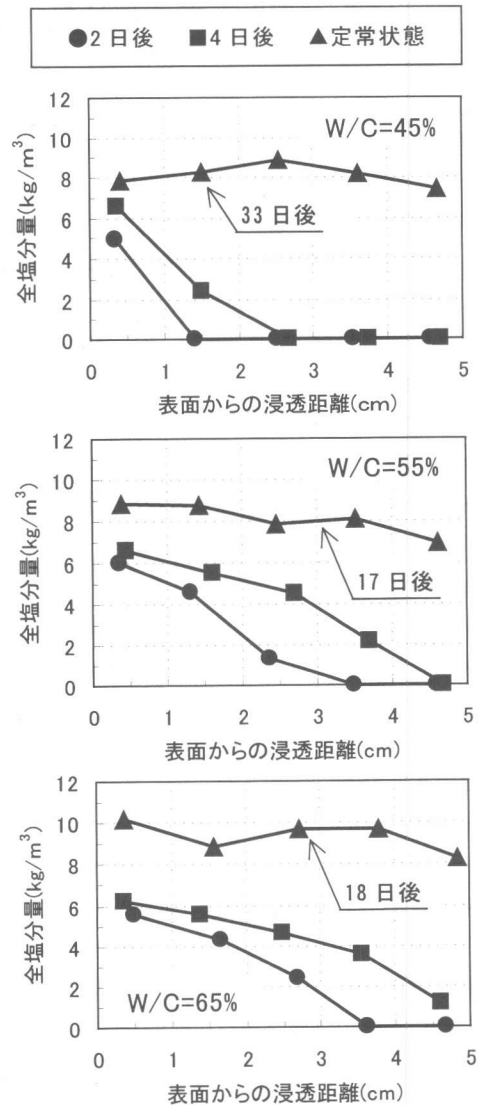


図-2 モルタル中の全塩分量の経時変化

の浸透が遅く、大きいものほど速いことが示されている。また、どの供試体においても、表層部の全塩分量は経時的に大きくなっており、塩化物イオンの固定化現象が進んでいるものと考えられる。

3.2 自由塩分量と固定化塩分量の関係

図-3 は、陰極側の NaCl 濃度を変化させた実験結果から、式(1)を用いて、自由塩分量と固定化塩分量の関係を示したものである。

$$C_b = C_t - C_f \times \varepsilon \quad (1)$$

ここで、 C_b : 固定化塩分量、 C_t : 全塩分量、
 C_f : 自由塩分量、 ε : 空隙率

つまり、陰極側の NaCl 濃度を 0.51mol/L と
 して定常状態に達したとき、モルタル細孔溶
 液中の自由塩分量は、単位換算した値の
 18.0kg/m³-solution であると考えた。同様に、
 0.17mol/L は、6kg/m³-solution に、0.051mol/L
 は、1.8kg/m³-solution に対応している。また、
 試験を開始するときのモルタルは飽水状態
 であるために、その細孔中は全て水で満たさ
 れており、含水率は空隙率に等しいと考えら
 れる。

実験値とともに図-3 に図示した近似値は、
 両者の関係が Freundlich 式 (式(2)) に従うと
 仮定して、最小二乗法から求めたものである³⁾。

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (2)$$

ここで、 C_b : 固定化塩分量、 C_f : 自由塩分量、
 α, β : 固定化塩分量のパラメータ

各 W/C で の式(2)中の α, β の値は、この後
 の解析に用いるが、表-3 に示す。

3.3 固定化速度の定式化

図-4 には、表層部の固定化塩分量の経時
 変化を示した。固定化量の算定には、式(1)を
 用いた。ただし、表層部の NaCl 濃度は
 0.51mol/L で一定と考え、 $C_f=18.0(\text{kg/m}^3\text{-}$
 $\text{solution})$ として計算した。また、図における近
 似曲線は、(2)式の α を時間の関数として定め
 たものであり、式(3)(4)に示す。

$$C_b = \alpha(t) \times C_f^\beta \quad (3)$$

$$\alpha(t) = \alpha(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

ここで、 k : 固定化速度のパラメータ、 t :
 各層において塩化物イオンが到達してからの
 経過時間(日)

図から、2日および4日の C_b は、W/C の小
 さいものほど大きい傾向がわかる。つまり、

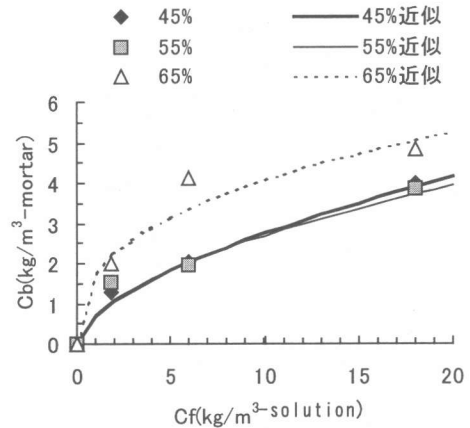


図-3 自由塩分量と固定化塩分量の関係

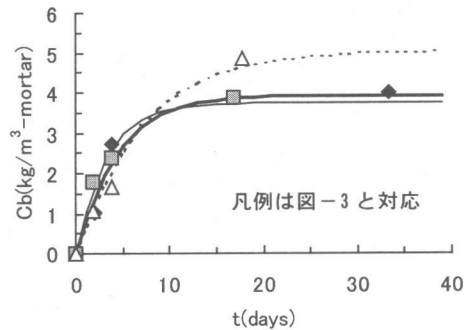


図-4 表層部における固定化塩分量
 の経時変化

表-3 固定化に関するパラメータ

W/C(%)	α	β	k
45	0.85	0.53	0.23
55	0.74	0.56	0.32
65	1.74	0.37	0.14

固定化の速度が速いということである。これ
 は、細孔組織が緻密であるため、内部へ浸透
 しづらく、表層部に蓄積しやすいためだと考
 えられる。定常状態に達した後では、W/C=65%
 の値が他二つと明らかに異なる。実験結果を
 見る限り、固定化塩分量は一定にならず、こ
 の後さらに増加するとも考えられる。しかし、
 今回は W/C=65%においても定常状態におけ
 る C_b で収束する、と仮定して近似式を定めた。

なお、図からは、表層部の経時変化のみ近
 似式を求められるが、式(4)のように t を定義
 することで時間のずれを考慮できるため、解

析においては内部にも適用できる。 α 、 β と同様に、各 W/C における固定化速度のパラメータ k を表-3 に示す。

3.4 拡散係数

陰極側の NaCl 濃度を变化させたときの拡散係数を表-4 に示す。ここでの拡散係数は、定常状態で得られた値であり、固定化の影響をほとんど受けていないと考えられる。表に示すように、W/C が大きくなるにしたがって拡散係数も大きくなった。また、NaCl 濃度の依存性については、濃度の小さいものほど拡散係数が大きくなる傾向が見られた。特に W/C=65% において顕著である。拡散係数の濃度依存性については、式(5)を適用した⁴⁾。

$$D = D_0 + A\sqrt{C} \quad (5)$$

ここで、 D : 拡散係数、 C : NaCl 濃度(前述の自由塩分量に対応)、 D_0, A : パラメータ

横軸に $C(\text{kg/m}^3\text{-solution})$ の平方根を、縦軸に実験から得られた拡散係数(cm^2/s)をプロットしたものを図-5 に示す。今回の実験では、供試体の比抵抗にややばらつきがあった為、NaCl 濃度が 0.17mol/L の時の拡散係数が若干低くなったが、3 点の近似直線から、パラメータ D_0 および A を求めた。解析においては、3type の拡散係数を用いることにする。type1 は標準型であり、NaCl 濃度が 0.51mol/L の拡散係数である。type2 は濃度依存型で、式(5)を利用したものである。最後に type3 は代表型であり、それぞれの濃度での拡散係数の平均値を用いる。解析に用いる拡散係数を表-5 に示す。

4. 解析方法

モルタル細孔溶液中の塩化物イオンの電気的泳動は、ネルンストープランク式で近似できると仮定して、そのフラックスの収支式を差分表示で表した。これを式(6)に示す。また、全塩分量を自由塩分量と固定化塩分量の和で表したものを、式(7)に示す。プログラムは式(6)

表-4 拡散係数(cm^2/s)

W/C (%)	NaCl 濃度(mol/L)		
	0.051	0.17	0.51
45	9.46×10^{-9}	7.96×10^{-9}	8.30×10^{-9}
55	4.29×10^{-8}	2.29×10^{-8}	2.88×10^{-8}
65	5.48×10^{-8}	4.51×10^{-8}	2.75×10^{-8}

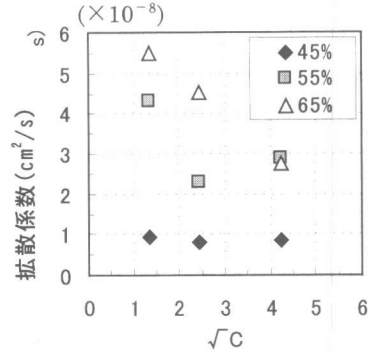


図-5 \sqrt{C} と D との関係

と式(7)が等しくなるときの濃度($C_{i,j}^f$)を、次々に求められるように作成した。

$$C_{i,j}^t - C_{i,j-1}^t = -aDA \frac{C_{i,j}^f - C_{i-1,j}^f}{\Delta x} \Delta t \quad (6)$$

$$C_{i,j}^t = C_{i,j}^f Ws + C_{i,j}^b \quad (7)$$

ここで、 $C_{i,j}^t$: 位置 i 、時間 j における全塩分量($\text{kg/m}^3\text{-mortar}$)、 $C_{i,j}^f$: 位置 i 、時間 j における自由塩分量($\text{kg/m}^3\text{-solution}$)、 D : 拡散係数=定常状態から得られた拡散係数/空隙率(cm^2/s)、 A : 単位面積当たりの有効移動パス (= Ws)、 a : 式(8)に示す、 Ws : 含水率 = 空隙率($\text{m}^3\text{-solution}/\text{m}^3\text{-mortar}$)、 $C_{i,j}^b$: 固定化塩分量($\text{kg}/\text{m}^3\text{-mortar}$)式(3)(4)に示す

$$a = \frac{zFU}{RTL} \quad (8)$$

ここで、 z : 電荷、 F : ファラデー定数(C/mol)、 U : 測定電位(V)、 R : 気体定数(8.314J/mol/K)、 T : 絶対温度(K)、 L : 供試体厚さ(5cm)

初期条件および境界条件については、式(9)(10)(11)に示す通りとする。

表-5 解析に用いる拡散係数

type W/C	1.標準型	2.濃度依存型		3.代表型
	0.51mol/L	D ₀	A	平均値
45	8.30×10 ⁻⁹	9.49×10 ⁻⁹	-3.44×10 ⁻¹⁰	8.57×10 ⁻⁹
55	2.88×10 ⁻⁸	4.25×10 ⁻⁸	-4.08×10 ⁻⁹	3.15×10 ⁻⁸
65	2.75×10 ⁻⁸	6.78×10 ⁻⁸	-9.45×10 ⁻⁹	4.25×10 ⁻⁸

初期条件

$$Cf(x,0)=0 \quad (9)$$

境界条件

$$Cf(0,t)=18\text{kg/m}^3\text{-solution(一定)} \quad (10)$$

$$Cb(0,t)=\alpha(1-e^{-kt})\times Cf^\beta \quad (11)$$

ここで、今までたどってきた実験結果を用いた解析の手法を図-6 にフローで示す。まず、step1 として、Cf-Cb グラフより、 α, β を求めた。これにより、定常状態における全塩分量の値は決定する。次に、step2 として、表層部の t-Cb グラフより、固定化速度のパラメータ k を求めた。これにより、供試体表面における全塩分量が、増加し最大に達する速さ(時間)が決定する。そして step3 として、3type の拡散係数を用いた。

5. 実験と解析との比較

実験値と解析値との比較を図-7 に示す。各 W/C において、拡散係数を3通りに変えて解析を行った結果である。W/C=45% については図-5 に示すように、拡散係数の濃度依存性が小さかったこともあり、3種類の解析にほとんど差は見られない。W/C=55% については、濃度依存性を考慮することで標準型よりもさらに実験値に近づいている。W/C=65% についても同様であり、濃度依存性を考慮することの重要性がうかがえる。したがって、モルタル中の全塩分量の濃度分布のシミュレーションによっても、W/C が大きいほど、濃度依存性が大きい傾向が認められた。

次に、固定化現象の観点から考察する。固

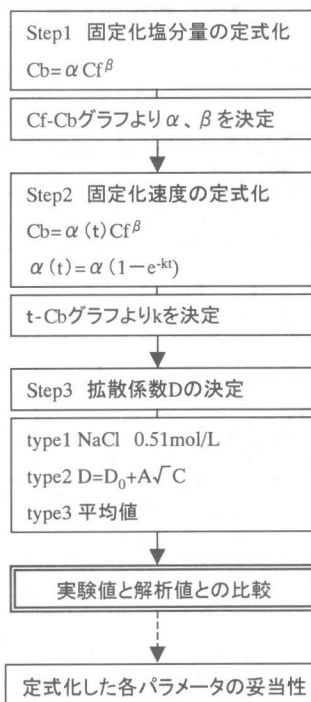
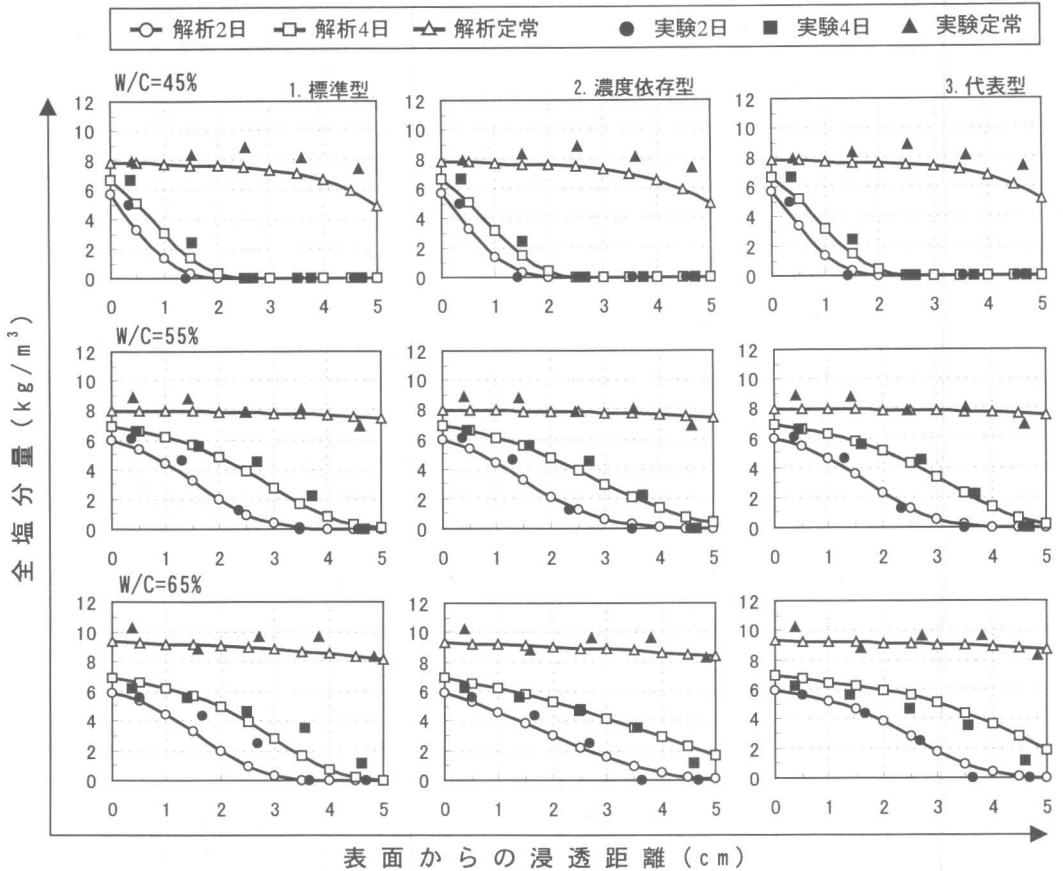


図-6 解析における各パラメータの定式化

定化速度のパラメータ、kは、図-4 に示したように、表層部の全塩分量の経時変化に最も合う形で決定したため、解析結果の表層部における全塩分量は実験値を良く反映している。しかし、この k は、プログラム中で表層部の全塩分量に影響を及ぼすだけでなく、それと同時に塩化物イオンの内部への移動にも影響を及ぼす。そして、固定化量に関するパラメータ、 α, β の値が同じであっても k を大きくすることで内部への移動は遅くなる。つまり、内部での濃度分布を反映させるためには、拡散係数を適切に定めることに加えて、固定化現象における各パラメータの適切な定式化が不可欠である。



表面からの浸透距離 (cm)

図-7 実験値と解析値の比較

図が示すように、本研究におけるシミュレーションはモルタル中の全塩分量の濃度分布をよく反映している。したがって、このことを逆解析的に考察すると、実験結果から各パラメータを適切に定式化できたと判断できる。

6. まとめ

モルタル中を電気的泳動する塩化物イオンの濃度分布を実験的に求め、分析することで、その分布を解析的にモデル化することができた。その結果を逆解析的に考察することで、以下の結論が得られた。

- (1) W/C が大きいほどモルタル内部への塩化物イオンの電気的泳動は速くなる。
- (2) 表層部における固定化速度は、W/C が小さいほど速い傾向を示した。
- (3) 拡散係数の濃度依存の傾向が、特に W/C が 65% において認められた。

参考文献

- 1) 杉山隆文：コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定するための電気的手法を用いた新しい促進試験方法，コンクリート工学，Vol.35, No.5, 1997.5
- 2) 堀内 全，杉山隆文，辻 幸和：定常および非定常状態におけるコンクリート中の塩化物イオンの電気的泳動，土木学会 53 回 年次学術講演会，pp216-217, 1998
- 3) Luping, T. and Nilsson, L.O. : Chloride Binding Capacity and Binding Isotherms of OPC Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.23, pp.247-253, 1993
- 4) Susanta Chatterji : Evidence of Variable Diffusivity of Ions in Saturated Cementitious Materials, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.595-598, 1999