

V-107

各種結合材を用いたモルタル中における
塩化物イオンの拡散と電気泳動の相互関連性

東京工業大学大学院 学生員 皆川 浩 東京工業大学工学部 正会員 大即信明
新潟大学工学部 正会員 久田 真 日本舗道㈱ 正会員 番匠谷英司
東京工業大学大学院 学生員 柳 在碩 平山周一

1. まえがき

イオンの拡散と電気泳動は希薄溶液中において Einstein の式で関連づけられる。しかし Einstein の式をそのままセメント硬化体中のイオン移動に適用すると、拡散セル実験と電気泳動セル実験から得られる拡散係数の比較において相関性は得られるものの精度は不良である。そこで Debye-Hückel 理論と電気的中性条件を考慮することにより、精度の向上を図った。本研究室では本理論を用いた電気泳動セル実験による OPC モルタル中の塩化物イオン拡散係数の推計¹⁾に成功している。本研究では各種結合材を用いたモルタル中における本理論の妥当性を確認した。さらにモルタルの空隙率及び細孔溶液イオン強度と拡散係数を比較検討し、モルタルの物性により拡散係数を推計する方法の可能性を示した。

2. イオンの移動理論

コンクリート中の細孔溶液のようなイオンが高濃度で存在する溶液中の物質移動に関する一般式（Nernst-Planck 式）は①式のように表される。この式は第1項が拡散項、第2項が電気泳動項になっている。また、活量係数は Debye-Hückel の理論式より②式で表される。さらに①式は電荷を帯びた物質の移動を支配する電気的中性条件（④式）を考慮すると⑥式のようにになる。つまり Fick の拡散係数は⑦式のようにになる。

以上から拡散係数を電気泳動セル実験より推計する際には、絶対移動度を求めればよいことがわかる。電気泳動セルでは、①式において拡散項は無視できるので、この式より絶対移動度を求めることができる。また本研究で拡散セルより求められる拡散係数は Fick の第1法則（⑤式）を用いて求められたものである。

3. 試験概要

本研究では、電気泳動セル実験より推計した拡散係数と拡散

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad J_i &= -k \cdot T \cdot B_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \cdot \frac{dC_i}{dx} - e \cdot Z_i \cdot C_i \cdot B_i \cdot \frac{d\phi}{dx} \\ \textcircled{2} \quad \log \gamma &= \frac{-m \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + n \cdot a \cdot \sqrt{I}} \\ \textcircled{3} \quad I &= \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 \cdot C_i \\ \textcircled{4} \quad \sum_i Z_i \cdot J_i &= 0 \\ \textcircled{5} \quad J_i &= D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \\ \textcircled{6} \quad J_{Cl} &= -k \cdot T \cdot B_{Cl} \cdot \left\{ \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{Cl}} \right) + \frac{\sum_i Z_{Cl} \cdot Z_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \cdot B_i \cdot C_{Cl} \cdot \frac{\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i}}{\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{Cl}}} }{\sum_i Z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i} \right\} \cdot \frac{dC_{Cl}}{dx} \\ \textcircled{7} \quad D_{Cl} &= -k \cdot T \cdot B_{Cl} \cdot \left\{ \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{Cl}} \right) + \frac{\sum_i Z_{Cl} \cdot Z_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \cdot B_i \cdot C_{Cl} \cdot \frac{\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i}}{\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{Cl}}} }{\sum_i Z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i} \right\} \end{aligned}$$

B：絶対移動度；J：移動フラックス
T：絶対温度；i：イオンの種類
k：ボルツマン定数；I：イオン強度
e：電気素量；γ：イオンの活量係数
C：イオン濃度；Z：イオンの電荷
m, n, a：定数
 $\frac{d\phi}{dx}$ ：電位勾配； $\frac{dC}{dx}$ ：濃度勾配

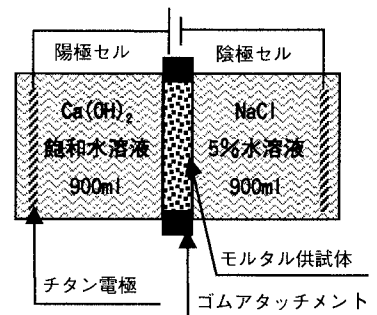


図1 セルの概要

キーワード：拡散係数、Nernst-Planck 式、Debye-Hückel 理論、電気的中性条件、Fick の第1法則

連絡先：〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学工学部 大即研究室

TEL03-5734-2594 FAX03-5734-3577

セル実験から得られた拡散係数を比較することで本理論の妥当性を検討する。セルの概要を図1に示す。電気泳動セルには電流密度(1.0A/m^2)を一定にして直流電流を流した。本研究で用いたモルタル供試体の結合材は OPC、早強セメント、低発熱セメント、耐硫酸塩セメント、高炉セメントB種、OPC+フライアッシュ(置換率 30%)、OPC+シリカフューム(置換率 10%)である。OPC、高炉セメント、OPC+FA は W/C を 40,50,67%にあり、その他の結合材については W/C=50%とした。S/C は W/C=50%、S/C=2.5 の OPC モルタルの単位体積あたりペースト量と等しくなるように各供試体について決定した。モルタルの練り混ぜは JIS R5201 に準じて行った。なお本試験では混和剤を使用しなかったため、シリカフュームについては最後の練り混ぜ時間を規定の2倍にして行った。養生は細孔溶液のイオン組成変化を避けるために湿潤養生で行い、28日間養生した。またモルタル供試体の空隙率は水銀圧入式ポロシメータから得られた諸量より算出し、細孔溶液濃度は攪拌法により採取された溶液を、イオンクロマトグラフィーを用いて測定した。

3.試験結果

拡散セルから算出された拡散係数と電気泳動セル実験から推計された拡散係数の比較を図2に示す。これを見ると、Einstein 式から推計された拡散係数は拡散セルから得られた拡散係数と相関はあるものの、その精度は不十分である。しかし細孔溶液のイオン濃度と電荷を帯びた物質の移動を支配する電気的中性条件を考慮した⑦式を用いると、良好な精度で拡散係数を推計できることがわかる。従って結合材種を変化させたモルタルについても本理論の妥当性が実験的に確認された。

また今回基礎的研究として、OPC、高炉セメント、OPC+FA モルタルの空隙率及び細孔溶液イオン強度の平方根と拡散セル実験から得られた塩化物イオン拡散係数の比較検討を行った。(図3&4)これを見ると、どちらも拡散係数と相関があることがわかる。よって拡散係数をモルタルの物性から推計する場合、これらのパラメータを用いるのが適当であると考えられる。しかしこれらの相関の程度は結合材種によって異なっているので、新たなパラメータの導入などの検討が必要であると考えられる。

5.まとめ

- (1)結合材種を変化させたモルタルにおいても⑦式による塩化物イオンの理論的拡散係数推計法の妥当性が確認できた。
- (2)セル実験を実施せずに、モルタルの特性を把握することによってモルタル中の塩化物イオン拡散係数を推計する手法の可能性を示したが、さらなる検討が必要である。

[参考文献] 1) 例えば、久田真：通電によるコンクリート中のイオン移動に関する研究；東京工業大学学位論文

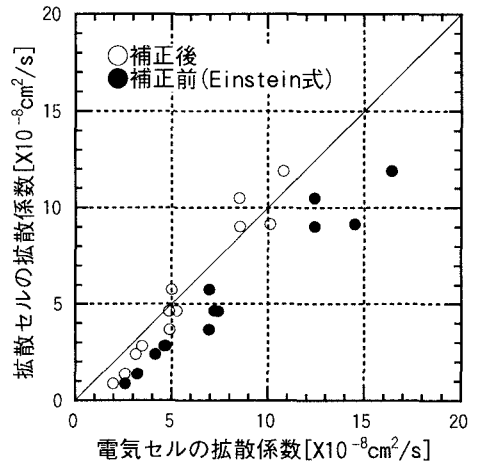


図2 拡散係数の比較

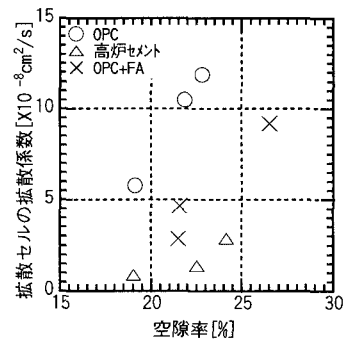


図3 空隙率と拡散係数の関係

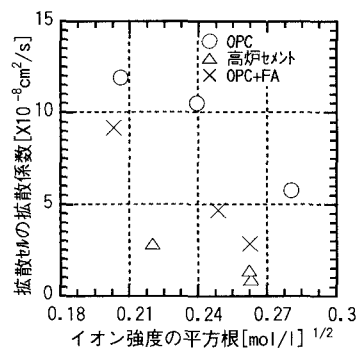


図4 イオン強度と拡散係数の関係