電気抵抗率により推計される塩化物イオン拡散係数に関する一考察

東北大学　学生会員　○榎原　彩野
東北大学　正会員　皆川　浩
東北大学　正会員　久田　真

１．研究の背景と目的

電気抵抗率は，測定が比較的簡便，非破壊であることから，セメント硬化体の塩分浸透性の評価指標として注目されている．しかしながら，電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数との関連性については整理が不十分であり，電気抵抗率による塩化物イオン拡散係数の定量的な推計手法の確立には至っていない．本研究では，電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関係式 [1]より推計された塩化物イオン拡散係数と塩水浸せき試験により得られる塩化物イオンの見掛けの拡散係数の関係について考察した．

２．電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関係式

直流電流が印加されるセメント硬化体中において，導電物質は細孔溶液中のイオンのみ，拡散によるイオン移動は無視可能と仮定し，オームの法則と Nernst-Planck 式を組み合わせると，電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関係は式(1)のようになる [1]．

$$D_{Cl} = \frac{1}{\rho}\cdot\frac{k\cdot T\cdot\left(1-\ln 10\times C_{Cl}\cdot\frac{0.51\cdot Z_{Cl}^{4}}{4\sqrt{I}\cdot(1+\sqrt{I})^{2}}\right)}{F\cdot e\cdot\sum_{n}\left(Z_n^{2}\cdot {B_n}/{B_{Cl}}\cdot C_n\right)} \qquad (1)$$

ここに，D_{Cl}：塩化物イオン拡散係数 (m^2/s)，ρ：電気抵抗率 ($\Omega\cdot m$)，k ：ボルツマン定数 ($=1.38\times10^{-23}$ J/K)，T：絶対温度 (K)，C：イオン濃度 (mol/m^3)，Z：イオンの価数，I_s：イオン強度，F：ファラデー定数 ($=9.65\times10^{4}$ C/mol)，e：電気素量 ($=1.60\times10^{-19}$ C)，n：イオンの種類，B：工学的絶対移動度 ($m\ N^{-1}\ s^{-1}$)である．

本研究では，式(1)を用いて電気抵抗率より算出される D_{Cl} を Cl^-推計拡散係数（以下，D_{Cl} ）と称する．また，式(1)中の B_n/B_{Cl} は理想溶液中の絶対移動度の比を用いた．

３．実験概要

(1) 供試体の配合と作製方法

供試体はモルタルとし，単位ペースト量が全ての配合で一定になるようにした．モルタルの示方配合を**表-1** に示す．使用セメントは普通ポルトランドセメント(密度：3.15 g/cm^3, 比表面積：3290 cm^2/g)とし，混和材として高炉スラグ微粉末(密度：2.92 g/cm^3，比表面積：8240 cm^2/g，ガラス化率：98 %)，フライアッシュ(密度：2.40 g/cm^3，表面積：3780 cm^2/g)，シリカフューム(密度：2.31 g/cm^3, 比表面積：204000 cm^2/g)を用いた．細骨材は宮城県大和町鶴巣産の山砂(密度：2.53 g/cm^3，吸水率：2.64 %，粗粒率：2.71 %)を使用した．供試体は JIS R 5201 に準拠して作製し，20 ℃の水中にて 91 日間の水中養生を行った．

表-1　モルタルの示方配合

供試体 No.	*W/B* (%)	単位量 (kg/m^3)			
		W	*C*	*F*	*S*
OPC40	40	232	232	-	1525
OPC50	50	254	254	-	
OPC60	60	272	272	-	
BFS 50	50	252	252	252	
FA 40	40	227	227	113	
FA 50	50	249	249	100	
FA 60	60	267	267	89	
SF 50	50	252	252	50	

OPC＝普通ポルトランドセメント　BFS＝OPC+高炉スラグ微粉末
FA＝OPC+フライアッシュ　SF＝OPC+シリカフューム

(2) 測定項目

ほぼ飽水状態の供試体を用いて，四電極法による断面修復材の体積抵抗率測定方法（案）（JSCE-K 562-2008）により供試体の電気抵抗率を測定した．また，重量差法によって供試体の空隙率および真密度を測定した．さらに，空隙水中の各種イオン濃度として，Na^+，K^+，Ca^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-}，OH^-　に着目し，このうち，Na^+および K^+の濃度は「建設省総合技術開発プロジェクトのコンクリート中の水溶性アルカリ金属元素の分析法(案)」で，Cl^- および SO_4^{2-} の濃度は JCI-SC4「可溶性塩分定量方法」に準拠し，抽出した試料溶液をイオンクロマトグラフ法により測定することで定量した．Ca^{2+}および OH^-の濃度は，測定した Na^+，K^+，Cl^-，SO_4^{2-}の濃度を用い，溶解度積および電気的中性条件より算出できると仮定 [2]して求

キーワード　電気抵抗，拡散係数，イオン強度，塩分浸透性
連絡先　〒980-8579　宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻　ＴＥＬ022-795-7430

めた．算出した各種イオン濃度は，空隙率と真密度によりモルタル単位体積あたりの濃度に換算した．さらに，塩化物イオンの見掛けの拡散係数（以下，Cl^-見掛けの拡散係数，D_{ap})は，JSCE-G 572-2007 に準拠して測定した．

４．実験結果および考察

図-1 に，式(1)によって算出した D_{Cl} と D_{ap} の関係を示す．D_{Cl} は D_{ap} と比較して 3.3 倍～12.5 倍程度の値となった．これは，D_{ap} は固定化される塩分量も対象として算出される値であるのに対して，D_{Cl} は式(1)の導出過程において固定塩分を考慮していないことが影響しているためと考えられる．また，Cl^-の拡散係数には濃度依存性があり，コンクリート中のイオン濃度が上昇により Cl^-の拡散係数は低下する[1]ことが指摘されている．D_{ap} は，Na^+や Cl^-の浸透による供試体中イオン濃度の上昇後に評価されているのに対し，D_{Cl} は浸せき前の供試体により評価されている．このことも D_{Cl} が D_{ap} よりも大きくなった原因と考えられる．しかしながら，両者には強い相関性が確認でき，電気抵抗率から算出される D_{Cl} により D_{ap} が評価できる可能性があると言える．

さらに，D_{Cl} と D_{ap} との差の原因を検討するために，D_{Cl} と D_{ap} の関係を式(2)の拡散係数比で表し，空隙率およびイオン強度との比較を行った．

$$\alpha = D_{ap} / D_{Cl} \qquad (2)$$

ここで，α: 拡散係数比 である．

図-2 および**図-3** に拡散係数比と空隙率およびイオン強度の関係をそれぞれ示す．**図-2** より，拡散係数比と空隙率の間には明確な相関性は認められない．しかしながら，**図-3** より，結合材種および水結合材比に関わらず，イオン強度が大きくなるほど拡散係数比も大きくなるという傾向があった．拡散係数比は D_{Cl} と D_{ap} の比であり，空隙構造に関する影響度が打ち消しあった値となっていると考えられる．このため，拡散係数比は，空隙構造の評価指標である空隙率よりも電気化学的な影響度を示すイオン強度に強く依存する結果になったと考えられる．

５．結論

電気抵抗率とCl^-推計拡散係数D_{Cl}の関係式を用いることで，電気抵抗率によるCl^-見掛けの拡散係数D_{ap}の推計手法の適用可能性を定量的に示した．また，拡散係数比はイオン強度と強い相関性を示した．

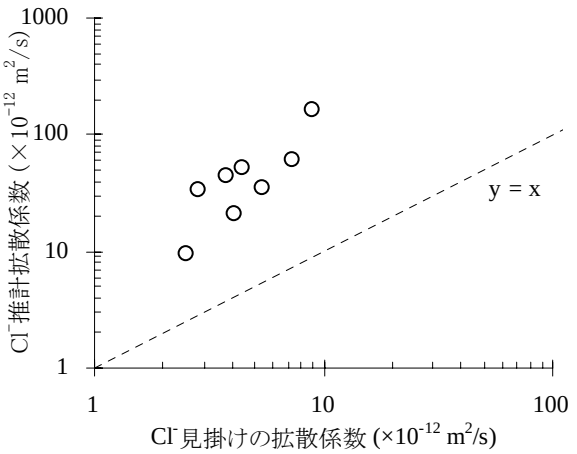

図-1 Cl^-推計拡散係数とCl^-見掛けの拡散係数の比較

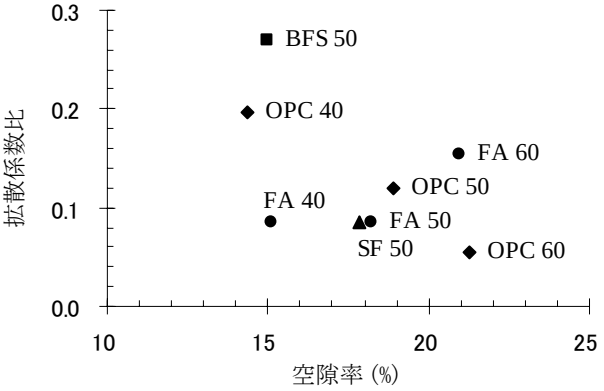

図-2 拡散係数比と空隙率の関係

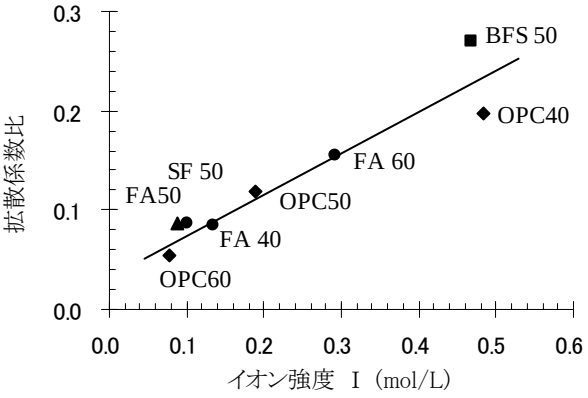

図-3 拡散係数比とイオン強度の関係

参考文献

1) 皆川浩ほか:電気抵抗率によるモルタルの塩化物イオン拡散係数の推計手法に関する基礎的研究，第 62 回セメント技術大会講演要旨，2008(投稿中)
2) 皆川浩:塩害またはカルシウム溶脱に関するコンクリート中のイオン移動評価と劣化予測手法，東京工業大学大学学位論文，2003

【謝辞】本研究は 2007 年度セメント協会奨励金により行われたことをここに記し，謝意を表します．