

非定常状態の電気泳動試験への EPMA の適用によるコンクリートの拡散係数の測定の検討

大成建設(株) 土木技術研究所 正会員 ○荻野正貴  
 大成建設(株) 土木技術研究所 正会員 大脇英司  
 大成建設(株) 札幌支店 正会員 白瀬光泰  
 日本原子力研究開発機構 正会員 中山雅

1. はじめに

コンクリート中の塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)の拡散係数の迅速測定法として、JSCE-G571が規準化されている<sup>1)</sup>。これは、Cl<sup>-</sup>を電気泳動で輸送し、コンクリートを貫通したCl<sup>-</sup>の量から定常状態での拡散係数を算出する手法である。しかし、著者らの経験では、拡散係数が1×10<sup>-13</sup>m<sup>2</sup>/s未満の場合、測定に1年以上を要することがある。より迅速な方法としてNT BUILD 492があり、電気泳動でCl<sup>-</sup>が輸送されコンクリートを貫通する前に(非定常状態)、硝酸銀噴霧時の沈殿反応からCl<sup>-</sup>の浸入深さを得て拡散係数を算出する<sup>2)</sup>。NT BUILD 492では普通ポルトランドセメントにおける沈殿反応時のCl<sup>-</sup>濃度を示し、これを利用している。しかし、セメントの種類や配合により沈殿反応時のCl<sup>-</sup>濃度が異なるため、種類や配合毎の測定が必要であり、迅速性に欠けることになる。さらに、塩化銀の沈殿量、沈殿範囲、コンクリートの色により、沈殿反応を目視できないことがある。著者らはセメントの種類や配合によらず拡散係数を迅速に求める方法を考案した。考案した手法で得られた拡散係数をJSCE-G571で得た拡散係数と比較し、同等であった。

2. 試験概要

緻密なコンクリートの例として、日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの地下施設にて吹付けを行った低アルカリ性コンクリート(表1<sup>3)</sup>)を使用した。なお、同施設において施工の約3ヶ月後にコンクリートを採取し、JSCE-G571により拡散係数を測定した際は、1年以上の期間を要した。今回は、以下の方法で拡散係数を測定した。施工の約2年後に吹付けコンクリートを坑道壁面から採取して、Φ100×50mmに加工し、試験に供した。非定常の電気泳動操作は、JSCE-G571と同等の拡散セルで実施した(図1a))。ただし、印加電圧を30V、陰極側のNaCl溶液濃度を1.8mol/l、陽極側のNaOH溶液濃度を0.3mol/lに変更した。印加期間2、2.5、3ヶ月で供試体を回収し、試験体の底面の中心付近を通るよう、縦横約50mm、厚さ約10mmの試料を切り出した(図1b))。JSCE-G574を参考に、約50×50mmの分析面に炭素を蒸着した後、EPMAを用いてCl、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、SiO<sub>2</sub>の濃度分布を得た<sup>1)</sup>。

拡散係数の算出手法は文献<sup>2),4)</sup>を参考にした。まず、全Clを可溶分と固定分に分けて考えた(式(1))。

$$\frac{C(x,t)}{\varepsilon} = c + c_b \quad \text{式(1)}$$

ここで、C(x,t):コンクリート中の全Cl濃度(kg/m<sup>3</sup> of concrete), x:位置(mm), t:印加期間(d), ε:空隙率(ml/ml), c:細孔溶液中のCl濃度(kg/m<sup>3</sup> of solution), c<sub>b</sub>:cと平衡にある固定Clの細孔溶液当たりの濃度(kg/m<sup>3</sup> of solution)である。

Cl<sup>-</sup>の移動が、電位勾配、濃度勾配、移流の影響を扱うNernst-Planckの式に従うとする。電位勾配が一定かつ大きく、濃度勾配や移流の影響を無視できる時、式(2)が成り立つ。

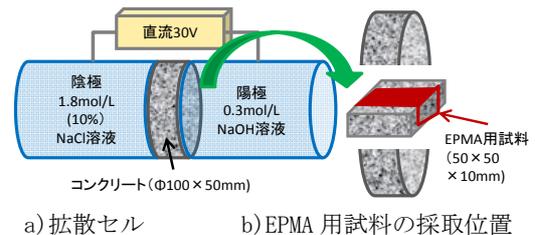


図1 試験装置の概要

表1 低アルカリ性コンクリートの配合<sup>3)</sup>

単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
W	OPC	SF	FA	s	G	Ad
175	200	100	200	945	638	5.25

W: 水, OPC: 普通ポルトランドセメント, SF: シリカフューム, FA: フライアッシュ(JIS II種), s: 細骨材, G: 粗骨材(5-13mm), Ad: 高性能 AE 減水剤  
 \*吹付け時には急結剤を使用

キーワード コンクリート, 拡散係数, 塩化物イオン, EPMA, 電気泳動, 非定常状態  
 連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 TEL 045-814-7231

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -D_0 \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{\partial c_b}{\partial C} \right) \frac{zFE}{RT} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{式(2)}$$

ここで、 $D_0$  : 溶存する  $\text{Cl}^-$  の拡散係数( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $z$  :  $\text{Cl}^-$  の電荷 (=1) ,  
 $F$  : Faraday 定数 (C/mol) ,  $R$  : 気体定数( $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ) ,  $T$  : 絶対温度 (K) ,  $E$  : 印加電圧 (V) である。

$\partial c_b/\partial C$  を一定と考え、初期条件 :  $x>0, t=0$  のとき  $C(x,t)=0$  , 境界条件 :  $x=0, t>0$  のとき  $C(x,t)=C_0$  (陰極側のコンクリート表面の全  $\text{Cl}$  濃度) ,  $x \rightarrow \infty, 0 < t < \infty$  のとき  $C(x,t)=0$  を式(2)に適用すると、全  $\text{Cl}$  濃度は式(3)となる。

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \times \left[ 1 - \text{erf} \left( \frac{x - aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{式(3)}$$

ここで、 $a = zFE/RT$  ,  $D = D_0(1/\varepsilon - \partial c_b/\partial C)$  と書き換える。

EPMA で得た全  $\text{Cl}$  の濃度分布を式(3)で回帰し、 $D$  を算出する。

### 3. 試験結果と考察

EPMA 結果のうち、 $\text{K}_2\text{O}$  : 0.3~1.5% ,  $\text{CaO}$  : 5~40% ,  $\text{SiO}_2$  : 20~50% を同時に満たす測定点をセメントペースト部として識別した。ペースト部にて、 $\text{NaCl}$  浸透面からの距離 0.1mm 毎に平均した元素濃度を図2に示す。陰極側から  $\text{Cl}$  の浸入に加え、 $\text{Na}$  の浸入も確認された。

$\text{Na}$  の浸入範囲では電気泳動によらない物質輸送が生じていることが示唆されるが、この機構は式(3)の導出過程で考慮されていない。全  $\text{Cl}$  濃度分布と式(3)との回帰析結果を図3に示す。全  $\text{Cl}$  濃度分布(図3青線+赤線)を回帰すると(図3紫線)測定値と回帰値との乖離が大きくなる(決定係数  $R^2=0.75$ )。しかし、 $\text{Na}$  の浸入範囲(図3赤線)を除外した全  $\text{Cl}$  濃度分布(図3青線)で回帰すると(図3緑線)、図3紫線と比較して測定値とよい一致を示した( $R^2=0.82$ )。印加期間2, 2.5, 3ヶ月において、 $D$  を求めると  $7.3 \sim 10.0 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  となり大きな相違はなく、平均値は  $9.0 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  であった。このことから、印加期間が2ヶ月であっても、正確な拡散係数を算出できる可能性がある。求めた  $D$  の平均値を JSCE-G571 で得た値と比較するため、 $D_e$  を算出した。 $D$  は NT BUILD 492 で求める  $D_{RCM}$  と等価であることから、既報<sup>5)</sup>より  $\partial c_b/\partial c$  が一定のとき式(4)が成り立つ。

$$D_e = D\varepsilon \left( 1 + \frac{\partial c_b}{\partial c} \right) \quad \text{式(4)}$$

本検討に用いた試料の  $\varepsilon$  (全空隙/かさ体積) は水銀圧入法により  $0.088 \text{ml/ml}$  であり、一般にシリカフェームを含むコンクリートの  $\partial c_b/\partial c$  は 1~10 の範囲と報告されていることから<sup>6)</sup>、式(4)より対象とした材齢2年のコンクリートの  $D_e$  は  $1.6 \sim 8.7 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  と推定された。前述の材齢3か月のコンクリートは JSCE-G571 により得られた拡散係数  $D_e$  が  $1.7 \sim 3.7 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  であり、提案する手法で算出した  $D$  から推定される  $D_e$  と同等であると判断された。

### 4. おわりに

緻密なコンクリートにおける  $\text{Cl}^-$  の拡散係数を、非定常の電気泳動操作と EPMA とを組み合わせる手法について検討した。電気泳動で輸送されたと判断される範囲のみを抽出し、Nernst-Planck の式で回帰して拡散係数を算出した。算出した値を換算し、従来の方法により求めた拡散係数と比較して、同等であることを確認した。JSCE-G571 では試験期間に1年以上を要する拡散係数が  $1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$  未満の緻密なコンクリートであっても、試験期間3ヶ月以内で拡散係数が測定可能であった。

#### 参考文献

- 1)土木学会：コンクリート標準示方書規準編,2010. 2)NORDTEST, Concrete, Mortar and Cement-Based Repair Materials, Nordtest method NT BUILD 492, Nov.1999 3)中山雅ほか：JAEA-Research 2012-023, 2012.8. 4)Tang, L.: Cem.Con.Res., vol.29, pp.1463-1468, 1999.9. 5)細川佳史ほか：コンクリート工学年次論文集, vol.25, No.1, pp.725-730, 2003.7 6)川原真一ほか：セメント・コンクリート論文集, vol.65, pp.360-367, 2011.

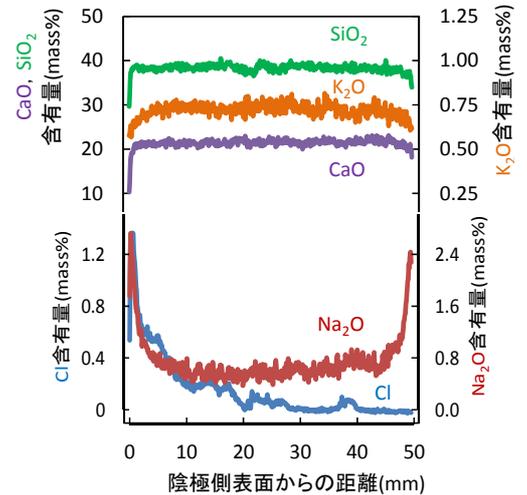


図2 EPMA 結果 (印加期間3ヶ月)

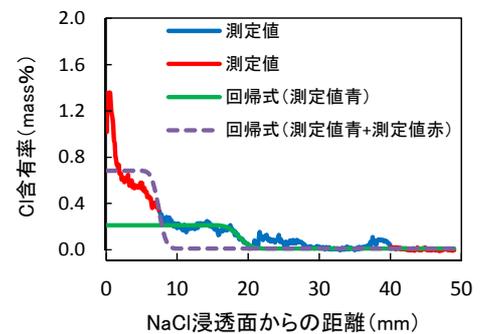


図3 全  $\text{Cl}$  濃度分布 (印加期間3ヶ月)