

電気泳動セル内溶液のイオン組成が塩化物イオン実効拡散係数に与える影響について

電力中央研究所 正会員 ○松井 淳

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物において、塩害による鋼材腐食に対する照査に用いられるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数を評価する試験方法の一つとして、「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）（JSCE-G571-2018¹⁾）（以後、電気泳動法）が制定されている。本研究では、電気泳動法の高度化のために、初期の陰極側セル内溶液中の塩化物イオン濃度の大小、および陽極側セル内溶液のイオン組成が、塩化物イオン実効拡散係数に与える影響について検討した。

2. 電気泳動実験の実施概要

材齢 28 日の圧縮強度が 28 N/mm² のコンクリートを対象に、表 1 に示した初期のセル内イオン組成（計 6 水準）に対して、電気泳動法¹⁾を適用して、塩化物イオン実効拡散係数（以後、定常実効拡散係数）を取得した。

#0 は基準の水準であり、電気泳動法¹⁾で定めるイオン組成である。#1-2 の陰極側セル内の塩化物イオンの濃度は、「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法（案）（JSCE-G572-2018）」¹⁾において、浸せき液中の Cl⁻ の濃度にほぼ相当する。一方、#2-1～#2-3 は、セメント系材料内部の細孔溶液中に、一般に Na⁺ と同程度含まれるとされる K⁺ の影響を把握するための水準である。

定常実効拡散係数の算出時には、供試体の厚さを電気泳動法における非定常な状態（通電を開始してから、陽極側セル内イオンにおいて、Cl⁻ が検知されない状態）の時間で除した値を、固定化を伴った Cl⁻ の浸透速度と定義した非定常状態の実効拡散係数^{2),3)}（以後、非定常実効拡散係数）も併せて算出した。

3. 塩化物イオンの実効拡散係数

図 1 に、計測された実効拡散係数と初期イオン組成との関係を示す。全ての水準において、定常実効拡散係数より非定常拡散係数の方が大きい。

#1 シリーズの結果から、初期の陰極側セル内の Cl⁻ の濃度増加に伴い、定常実効拡散係数、および定常実効係数のいずれもが低減する傾向が見受けられた。

一方、 #2 シリーズでは、初期の陽極側セル内の Na⁺ の濃度が減少し、K⁺ の濃度が増加するのに伴い、定常実効拡散係数は増加する傾向が見られる一方で、非定常実効拡散係数は減少する傾向が見受けられた。

表 1 初期セル内イオン組成の一覧

水準	陰極	陽極	
	NaCl (mol/L)	NaOH (mol/L)	KOH (mol/L)
#0	0.5	0.3	0.0
#1-1	1.5		
#1-2	3.0		
#2-1	0.5	0.0	0.3
#2-2		0.1	0.2
#2-3		0.2	0.1

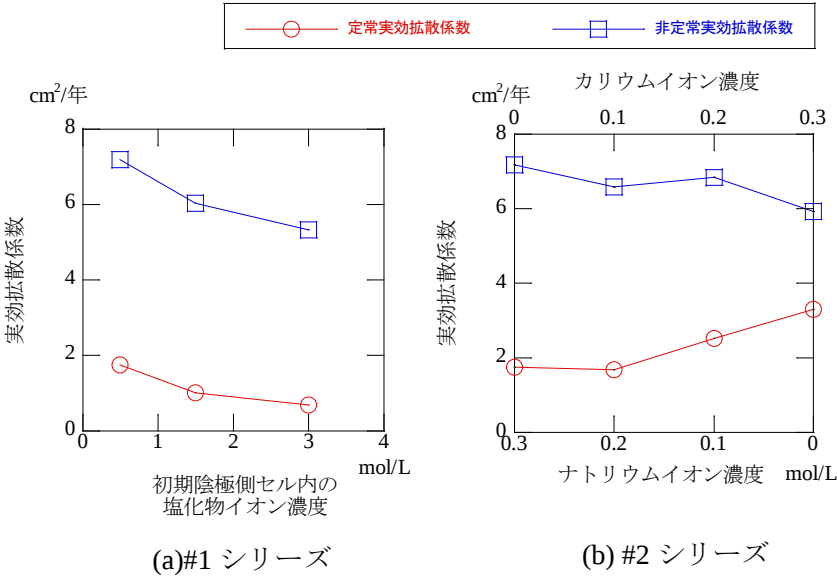


図 1 セル溶液のイオン組成と実効拡散係数との関係

4. 数値解析の概要⁴⁾

3. で示した結果のうち、定常実効拡散係数を対象に、有限要素法による数値シミュレーションを実施した。ここでは、電気泳動法を可能な限り模擬するために、Cl⁻に加え、初期の陽極セルおよび陰極セル内溶液に溶存する Na⁺、K⁺および OH⁻の移動を同時並行に考慮し、これらの流束を式(1)で示す Nernst-Planck 式で定義し、質量保存則および Poisson 式によって定式化した。なお、活量の影響を Debye-Hückel の式で考慮した。

$$J_i = -\omega_i RT \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i F \omega_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1)$$

ここに、 J_i ：イオン i の流束(cm³/s)、 ω_i ：イオン i のモル移動度(cm²・mol/(s・J))、 z_i ：イオン i の価数、 c_i ：イオン i の濃度(mol/cm³)、 R ：気体定数(= 8.31 J/(K・mol))、 T ：絶対温度(K)、 ϕ ：電位(V)

境界条件として、電極反応である水の電気分解を適用し、水酸化物イオンの生成／消費量を Faraday の法則から求めた。イオン種等の物質移動特性に影響する試験体内部を貫通する空隙は、単一の空隙に集約し、円管でモデル化した。ここで円管の長さは試験体の厚さに等しいものとし、円管の半径で試験体全体の貫通空隙の特性を代表した。円管の半径は、次のような手順で定めた。先ず暫定的に半径を定めて解析を実行し、解析結果から試験体内部を流れる電流の値を求め、実測値と比較する。実測値と相違がある場合には、それを解消するように半径の値を適宜増減し、再度解析を実行し、その差異が解消されるまで繰り返した。解析は、陽極セル内溶液中の Cl⁻の濃度の経時変化が直線的に増加する定常状態を対象とし、解析開始時点での Cl⁻濃度、陽極セルおよび陰極セル内溶液の pH の計測値を初期値とした。カチオンの濃度は、これらのイオン種との電気的中性条件から算出した。また、試験体内部の細孔溶液のイオン組成は、既往の研究例⁵⁾に基づき、陰極セル内溶液のイオン組成と同一とした。解析は、要素長さ 1mm の 1 次元要素とし、時間刻みは 60(秒)で実施した。図 2 に、実験と比較した結果を示す。全ての水準について、解析結果は、ほぼ実験結果に対応した結果となっており、ここで述べたモデル化が妥当であることがわかった。

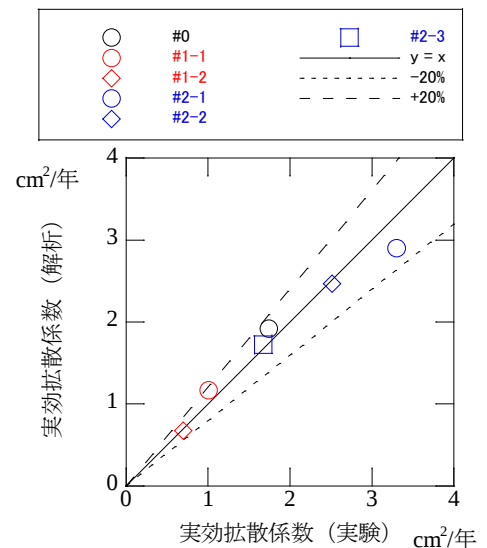


図2 数値解析結果

5. まとめ

電気泳動法における初期の陽極・陰極側セル内溶液のイオン組成が、塩化物イオン実効拡散係数に与える影響を調べた。その結果、陰極側セル内溶液中の塩化物イオンが増大するに伴い、定常／非定常実効拡散係数は一定ではなく、増大または減少すること、定常実効拡散係数については、著者が提案する有限要素解析モデルによる再現可能であることが明らかになった。

参考文献

- 1) 土木学会：2018 年制定 コンクリート標準示方書[規準編]，丸善，2018.
- 2) 松井 淳：急速塩分浸透性試験によるコンクリート中における塩化物イオンの見掛けの拡散係数の評価方法の提案，電力中央研究所，研究報告：N2006，2021.
- 3) Nordtest method NT BUILD 492, Chloride Migration Coefficient from Non-Steady-State Migration Experiments
- 4) 松井 淳：鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化予測に用いる塩化物イオン実効拡散係数の評価方法の合理化，電力中央研究所報告，研究報告：N12018，2013.
- 5) 久田 真：通電によるコンクリート中のイオンの移動に関する研究、東京工業大学学位申請論文、1997.