

電気泳動実験による モルタル中の塩化物イオン拡散係数の推計

大即信明¹・久田 真²・大谷隆之³・丸山俊夫⁴

¹正会員 工博 東京工業大学教授 工学部開発システム工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

²正会員 博(工) 東京工業大学助手 工学部開発システム工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

³正会員 五洋建設株式会社 東京支店 (〒140-0013 東京都品川区南大井 6-26-3 大森ベルポートD館)

⁴工博 東京工業大学教授 工学部金属工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

コンクリート中における塩化物イオンの拡散係数を、電気泳動実験より定性的あるいは定量的に求めようとする試みは、種々のものがあるものの、明確にされていないのが現状である。この状況を鑑み、本研究では、モルタル中における拡散係数を、電気泳動実験より得られる絶対移動度より理論的に推計することを検討した。ここでは、 Cl^- の移動に対し、細孔溶液に含まれる OH^- 、 Na^+ および K^+ の各イオンの濃度ならびに移動方向が及ぼす影響を考慮した。特に、イオン濃度の影響については、溶液化学における Debye-Hückel の理論を適用し、イオンの移動方向が及ぼす影響については、電気的中性の条件を考慮して、コンクリート中の Cl^- の拡散係数の推計方法を理論的に提示し、さらに、実験によりこの方法の妥当性を示した。

Key Words: chloride ion, diffusion, migration, Einstein's equation, Nernst-Planck equation, Debye-Hückel theory, mobility, pore solution, electro neutrality

1. 本研究の背景

塩害において、コンクリート中での塩化物イオン（以下、 Cl^- ）の拡散性状を把握することは極めて重要である。

一般に、コンクリート中における Cl^- の拡散性状を表す場合には、Fick の拡散方程式が用いられている。従来より行われている手法としては、拡散セルを用い、 Cl^- の濃度変化を測定して、Fick の第 1 法則を適用することにより Cl^- の拡散係数を決定する方法²⁾がある。また、その他の手法としては、コンクリート表面から深さ方向に Cl^- の濃度分布を測定し、Fick の第 2 法則を適用することにより拡散係数を決定する方法もある。これらは拡散性状の定量的把握が可能であるものの、長い時間を要するのが一般的である。

ところで、電気を用いてコンクリート中の Cl^- の拡散性状を把握し、これによりコンクリート中における Cl^- の浸透抵抗性を評価する試みが、ASTM C 1202-91³⁾で示されている。この規格は、 Cl^- の拡散性状を短期間で把握できる利点があるが、コンクリ

ートの Cl^- 浸透抵抗性の評価が定性的であり、通過電荷量と Cl^- 拡散性状の関連性が不明確である⁴⁾と指摘されている。また、著者らは、ASTM C 1202-91 とほぼ同様のシステムを用いて、短時間かつ定量的な拡散性状の把握を行う試み⁵⁾を行ったが、イオン濃度、イオン間の相互作用を考慮していないため、定性的な範囲にとどまっていた。このため、本論文では、物質移動の一般式である Nernst-Planck 式と、拡散と電気泳動を関連づける Einstein の関係式、溶液の濃度に関する Debye-Hückel の理論および溶液中のイオンの移動に関する電気的中性条件を用いることにより拡散係数を求めようとするものである。

2. 現状での問題点および本研究の目的

拡散および電気泳動の関連性を論じる上で、それらに関連づける式をどのように適用するかが重要になってくると思われる。現状での問題点の一つは、適用している関係式の妥当性であろう。Einstein の関係式は希薄溶液のみで成立する⁶⁾にも関わらず、一般に pH=12 以上の強電解質であるコンクリート中の細孔溶液に対して適用しており、この点に関しての

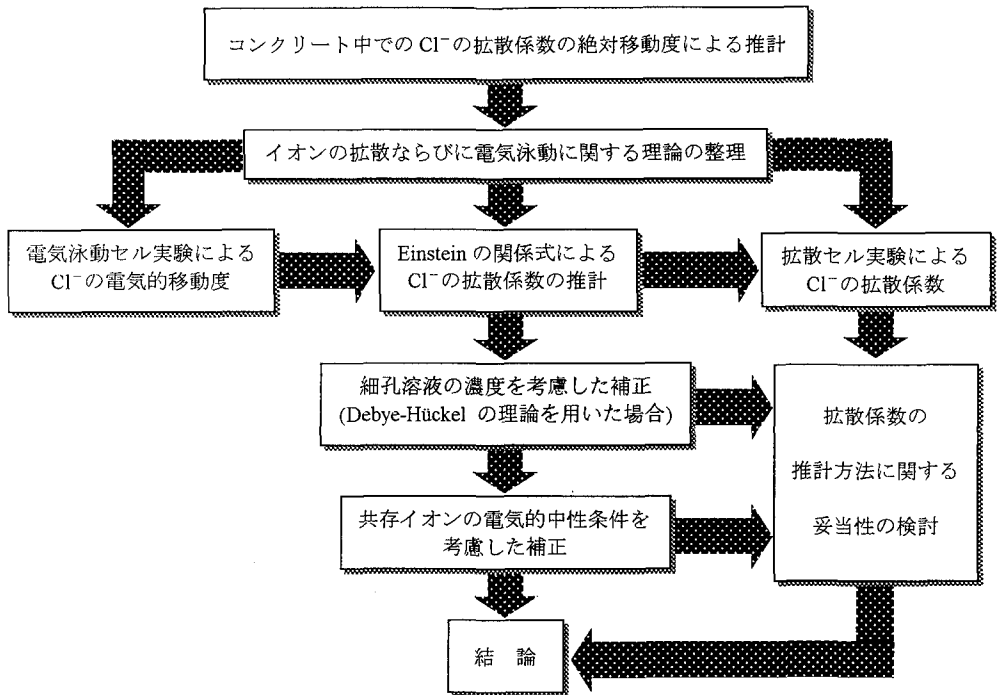


図-1 本研究のフロー

議論が必要であると思われる。また、細孔溶液のイオン組成が Na^+ 、 K^+ および OH^- など、数種のイオンで構成されているにも関わらず、それらの影響を考慮しないで式を適用した点にも議論が必要である。

これらの問題点を考慮した上で、本研究では、コンクリート内部で生じる Cl^- の移動現象を駆動力が濃度勾配である拡散現象と駆動力が電位勾配である電気泳動現象を理論的かつ実験的に検討し、拡散係数を電気泳動セル実験で求められる絶対移動度より推計することを目的とした。

3. 本研究の構成

本研究のフローを図-1 に示す。まず、理論的な見地から拡散現象および電気泳動現象の整理を行い、拡散および電気泳動の関連性を論じるには移動指標として絶対移動度（本文 7. にて論述する）を用いることが適当であることを指摘した。

また、電気泳動セル実験から得られる絶対移動度と、拡散セル実験から得られる拡散係数を比較・検討した。

次に理論の見地からの検討を通じて得られた、細孔溶液の濃度に関する補正および共存イオンの影響に関する補正を行った拡散および電気泳動の関係式を提案することにより、拡散および電気泳動の関連性を明確にした。

さらに、この関係式の妥当性を実験結果を用いて検証し、得られた知見をまとめ結論とした。

4. 実験概要

(1) 供試体の配合および作製

a) 使用材料

一般に市販されている普通ポルトランドセメントおよび細骨材を用いてモルタル供試体を作製した。本研究で用いたセメントの物理的性質および化学成分を表-1 に、細骨材の物理的性質を表-2 に示す。なお、本研究で用いた水はすべて蒸留水である。

b) 配合

本研究で基準となる供試体は、 $W/C=0.5$ 、 $S/C=2.5$ のモルタルである。これを基準に物理的性質および化学的性質（細孔溶液のアルカリイオン濃度）を変化させ、それらの性質の違いがモルタル中における

表-1 セメントの物理的性質ならびに化学成分

物理的性質			
比重		3.15	
比表面積	cm ² /g	3260	
凝結 始発	h-min	2-22	
	h-min	3-55	
安定性	-	良	
圧縮強さ	3日	N/mm ²	16.6
	7日	N/mm ²	26.7
	28日	N/mm ²	42.7
化学成分			
Ig. Loss	%	1.5	
MnO	%	1.9	
SO ₃	%	1.4	
Na ₂ O eq.	%	0.62	
Cl	%	0.005	

表-2 細骨材の物理的性質

産地・種類	千葉県小櫃産山砂
表乾比重	2.62
吸水率 (%)	1.17
粗粒率	2.20

表-3 本研究で用いたモルタルの配合表

W/C	単体量 kg/m ³		
	W	C	S
0.40	256	639	1400
0.50	280	560	1400
0.65	308	473	1400

表-4 添加アルカリ (NaOH) の量

添加量 kmol/m ³	0.00, 0.13, 0.26
-------------------------	------------------

Cl⁻の移動(拡散, 電気泳動)に及ぼす影響程度の把握を試みた。モルタルの物理的性質はW/Cにより変化させ、W/C=0.4および0.6のモルタルについては、単位体積中のペースト量がW/C=0.5, S/C=2.5のモルタルと同一となるようにS/Cを設定した。本研究で用いたモルタルの配合を表-3に示す。また、モルタルの細孔溶液中のアルカリイオン濃度は、練混ぜ水にあらかじめNaOH試薬を添加することにより

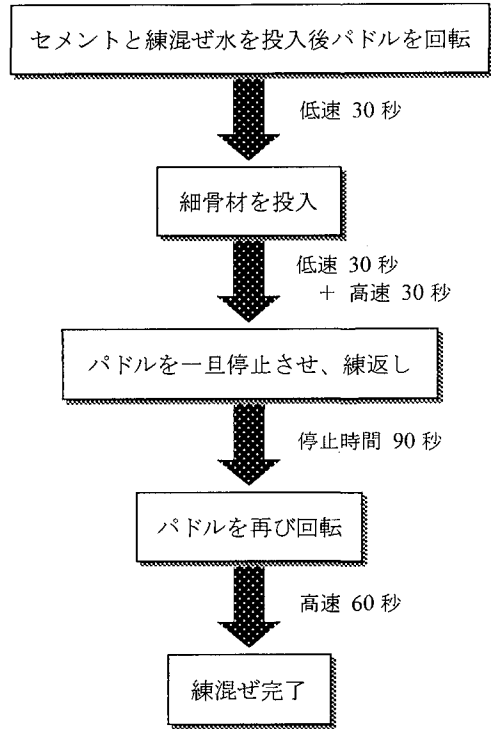


図-2 モルタル練混ぜ手順の概略

行った。NaOH試薬の添加量を表-4に示す。

c) 供試体の作製および養生

モルタルの練混ぜは、ISO-679に準じて行った。練混ぜ方法の概略を図-2に示す。φ10x20 cmの円柱型枠を用いて供試体を作製し、24±2時間後に脱型した。脱型後、湿潤空气中(20±3°C, R.H.90%以上)で27日間養生を行った。

(2) セル実験に関する概要

4-(1)のように作製した供試体を、厚さ3 cmの円板状になるようにダイヤモンドカッターを用いて切断した。なお、供試体の打設面ならびに底面を含む部分は実験には用いなかった。切断した円板状の供試体を、同じ厚さのゴム製アタッチメント(図-3)に取り付け、エポキシ系接着剤を用いて固定し、漏水を防いだ(以下、セル用供試体とする)。セル用供試体を、図-4に示すようにアクリル樹脂製円筒(容量約900ml)で挟み、溶液が漏れないように固定した。

a) 電気泳動セル実験

作製した電気泳動セルのアノード側に水酸化カルシウム飽和水溶液、カソード側セルに塩化ナトリウム

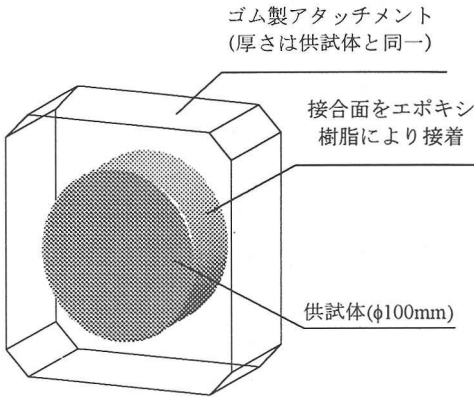


図-3 アタッチメントを装着した供試体の概略

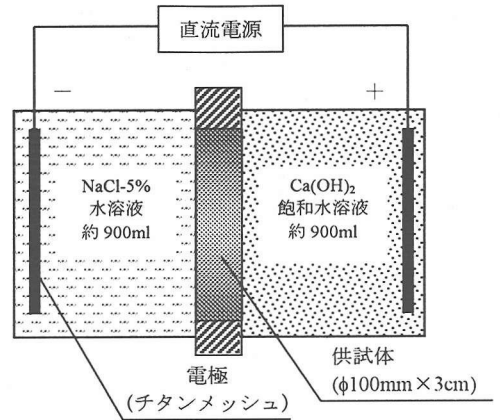


図-4 電気泳動セルの概略

ム-5%水溶液を入れた後、チタンメッシュを電極として通電を行った(図-4)。通電は、電流密度が常に 1.0 A/m^2 になるように、電流を制御して行った。なお、本実験では、濃度測定用試料溶液は、アノード側セル溶液(Ca(OH)_2 飽和水溶液)から採取した(以後、被検出セル溶液とする)。

実験開始後、被検出セル溶液を採取し Cl^- 濃度の測定を行った。なお、セル内溶液量(900 ml)に対して、採取溶液量は0.5 mlと微量のため、濃度補正は行わなかった。

b) 拡散セル実験

拡散セルは、図-4に示すセルで、電極を用いないものを準備した。供試体を中央のアタッチメントに固定した拡散セルの一方に Ca(OH)_2 水溶液、他方に NaCl-5\% 水溶液を入れ、濃度勾配を生じさせた。なお、拡散セル実験においても、濃度測定用試料溶液の濃度測定は、 Ca(OH)_2 水溶液が入ったセルから採取した溶液を用いた。

c) 対象イオン

本研究では、 Cl^- の挙動に影響を及ぼすと考えられる硬化体中の細孔溶液に含まれるイオンである OH^- 、 Na^+ 、 K^+ および Ca^+ を測定の対象イオンとした。

d) 溶液のイオン濃度測定について

あらかじめ14.5 mlの蒸留水をいれた棒ビンに、被検出セル溶液0.5 mlをホールピペットを用いて注入し、十分に攪はんを行った後(30倍希釈)、イオン濃度測定を行った。なお、イオン濃度測定には高速液体イオンクロマトグラフを用いた。

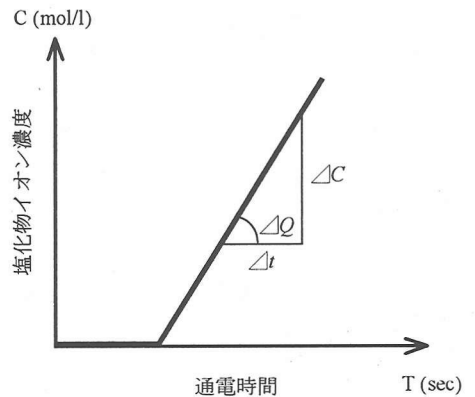


図-5 比検出側セルにおける Cl^- の濃度変化

5. 電気泳動セル実験より得られる移動指標と拡散セル実験より得られる移動指標の考え方について

(1) セル実験におけるフラックスの考え方

電気泳動セル、拡散セルいずれの場合も被検出側セルにおける Cl^- の濃度は図-5のような変化を示す。ここで、濃度変化が定常になったときの傾きを Cl^- の透過速度 ΔQ_i ($\text{mol/l} \cdot \text{sec}$)と呼ぶ。透過速度 ΔQ_i とフラックス J_i ($\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$: 単位時間・単位面積あたりの物質通過量)は次に示す関係があるので、濃度変化よりフラックスが算出できる[式5.1]。

$$J_i = \Delta Q_i \cdot \frac{V_{\text{cell}}}{A} \quad (5.1)$$

ただし、A は供試体の断面積 V_{cell} は被検出セル中の溶液量を示す。

(2) Nernst-Plank の式について

水溶液中の電気化学的な物質移動に関する一般式である Nernst-Plank の式は、希薄溶液中におけるイオン i の拡散係数 D_i 、濃度 C_i 、電気的移動度 u_i および静電ポテンシャル ϕ を用いると、次のように表される [式 5.2]。

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} - u_i \cdot C_i \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (5.2)$$

第1項は Fick の法則を表す。これは、濃度勾配が駆動力になっている拡散に関する項である。第2項は静電ポテンシャル勾配（以下、電位勾配）が駆動力になっている電気泳動に関する項である。

拡散時は、電位勾配と関係する第2項が小さいとして無視すると、次の関係式が成立する [式 5.3]。

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (5.3)$$

$$\therefore D_i = -J_i \cdot \frac{1}{dC_i/dx}$$

このことから、 Cl^- のフラックスおよび Cl^- の濃度勾配を測定することにより、 Cl^- の拡散係数が算出できる。

また、電気泳動時は濃度勾配による移動を表す第1項と比較して、外部から与えた電位勾配による移動が第2項が卓越する⁷⁾ので、フラックス J_i 、溶液の濃度 C_i 、供試体にかかる電位勾配 $d\phi/dx$ を測定することにより電気的移動度 u_i が算出できる [式 5.4]。

$$J_i = -u_i \cdot C_i \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (5.4)$$

$$\therefore u_i = -\frac{J_i}{C_i} \cdot \frac{1}{d\phi/dx}$$

その電気的移動度 u_i に対して、次に示す Einstein の関係式を用いると、電気的移動度 u_i は拡散係数 D_i に変換できる⁹⁾ので、電気泳動実験から拡散係数を理論的に算出できる [式 5.5]。

$$D_i = \frac{k \cdot T}{e \cdot Z_i} \cdot u_i \quad (5.5)$$

ただし、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 e は電気素量、 Z_i は着目イオン i の価数である。

表-5 電気泳動セル実験で得られた電気的移動度および拡散係数と拡散セル実験で得られた拡散係数の一覧

W/C	添加 NaOH (kmol/m ³)	電気泳動セル実験		拡散実験
		電気的移動度*	拡散係数**	拡散係数**
0.40	0.00	1.780	4.500	2.130
0.50	0.00	2.491	6.290	4.660
0.65	0.00	4.094	10.300	8.680
0.40	0.13	1.495	3.780	0.435
0.50	0.13	2.024	5.110	0.806
0.65	0.13	2.556	6.460	4.330
0.40	0.26	0.987	2.500	0.002
0.50	0.26	1.222	3.090	0.025
0.65	0.26	2.123	4.780	0.655

* $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$, ** $\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$

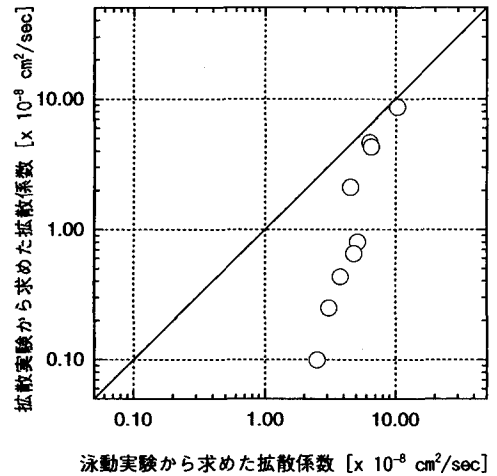


図-6 Einstein の関係式を用いて整理した場合の拡散係数の比較

6. 電気泳動と拡散の関連性に関する考察 (Einstein の関係式を用いた場合)

(1) 実験結果の整理

表-5 に、本研究における電気泳動セル実験で得られた電気的移動度およびこれにより算出された拡散係数と、拡散セル実験で得られた拡散係数の一覧を示す。これらの結果を用いて以下の考察を行う。

(2) Einstein の関係式を用いた場合の考察

電気泳動実験より Cl^- の拡散係数を Einstein の式

表-6 硬体化細孔溶液中の各種イオン濃度、イオン強度の算出結果と補正係数 ($1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln C_{Cl}$)

W/C	添加 NaOH (mol/l)	C_{Na+} (mol/l)	C_{K+} (mol/l)	$C_{Ca^{2+}}$ (mol/l)	C_{Cl-} (mol/l)	C_{OH-} (mol/l)	イオン強度 I (mol/l)	補正係数 $1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{Cl}}$
0.40	0.00	0.257	0.022	0.003	0.651	0.064	0.991	0.805
0.50	0.00	0.236	0.018	0.003	0.575	0.050	0.883	0.807
0.65	0.00	0.215	0.020	0.003	0.514	0.060	0.807	0.811
0.40	0.13	0.336	0.025	0.002	0.667	0.124	1.143	0.827
0.50	0.13	0.298	0.026	0.003	0.573	0.137	1.032	0.835
0.65	0.13	0.236	0.025	0.002	0.486	0.144	0.878	0.836
0.40	0.26	0.382	0.021	0.003	0.647	0.187	1.231	0.844
0.50	0.26	0.327	0.020	0.002	0.561	0.204	1.113	0.850
0.65	0.26	0.306	0.018	0.004	0.491	0.192	1.017	0.857

により算出することができる。しかし、拡散実験から求めた Cl^- の拡散係数（以下、拡散実験における拡散係数）と電気泳動実験から求めた移動度を関係式に代入して求めた Cl^- の拡散係数（以下、電気泳動実験より得られる移動度に関係式を適用して求めた拡散係数）は、図-6 のような関係になり、それらの間に関連性がみられるものの特に拡散係数が小さい領域で大きく異なる傾向がみられた。

以上より、電気泳動セル実験よりコンクリートの拡散係数を推計する際に Einstein の関係式を用いた場合には、ある程度の相関性が得られるものの、その精度はあまり良くないことがわかった。

7. 細孔溶液濃度を考慮した電気泳動と拡散の関連性に関する考察

(Debye-Hückel の理論を用いた場合)

5-(2)で示した Nernst-Planck 式は希薄溶液中での式であり、濃度が無視できないすなわち一般的な溶液中では次のように表される⁸⁾ [式 7.1]

$$J_i = -k \cdot T \cdot B_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \cdot \frac{dC_i}{dx} - e \cdot Z_i \cdot C_i \cdot B_i \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (7.1)$$

ただし、 k 、 T 、 e 、 Z_i および γ は、それぞれボルツマン定数、絶対温度、電気素量、イオンの価数および水溶液中におけるイオンの活量係数を示す。

(7.1)と(5.2)との比較により、 Cl^- の拡散係数 D_i と絶対移動度 B_i には、以下の関係があることがわかる。

$$D_i = k \cdot T \cdot B_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \quad (7.2)$$

Fick の法則から求められる拡散係数 D_i は、温度および活量係数 γ の関数であることがわかる。また、(7.1)によると濃度勾配による移動も電位勾配による移動も1つの移動指標、絶対移動度 B_i で表されていることがわかる。すなわち、電気泳動セル実験から拡散係数を推計する場合には、移動指標として絶対移動度 B_i を使い、溶液の濃度に関する補正係数 ($1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln C_i$) を算出して、これを考慮して拡散係数を求めることが適当であると考えられる。

ここで、絶対移動度 B_i ($cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot dyne^{-1}$) は、単位推進力当たりには生じる移動速度 ($cm \cdot sec^{-1}$) であり、電気的移動度 u_i と絶対移動度 B_i は、(7.1)と(5.2)との比較により以下の関係がある [式 7.3]。

$$B_i = \frac{u_i}{e \cdot Z_i} \quad (7.3)$$

また、活量係数 γ は、溶液化学における電解質溶液論⁹⁾によると以下のように表される [式 7.4]。

$$\log \gamma = \frac{-A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (7.4)$$

ここに、 $A = 0.5115$ ($mol^{-1/2} \cdot dm^3/2$)
 $B = 0.3921 \times 10^8$ ($mol^{-1/2} \cdot dm^3/2$)
 $a = 3 \times 10^{-8}$ (cm, Cl^-), 4×10^{-8} (cm, Na^+)

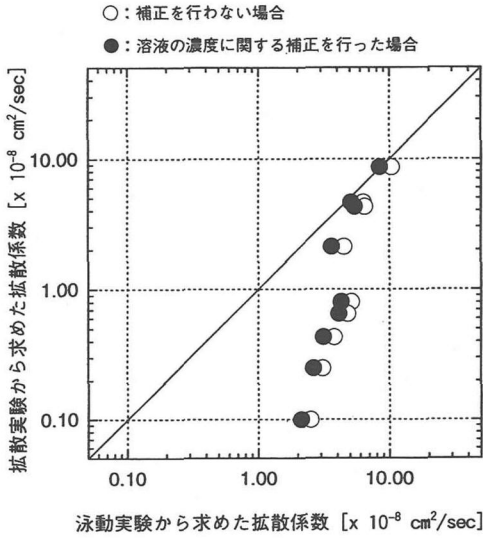


図-7 Debye-Hückel の理論に基づいて整理した場合の拡散係数の比較

(7.4)は Debye-Hückel の理論式と呼ばれているものである。ここで、 $|Z_+ \cdot Z_-|$ は陽イオンおよび陰イオンの価数の積の絶対値、A、Bは定数、aはイオンサイズパラメータである。

また、イオン強度Iは次式で定義される [式 7.5] .

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C_i \quad (7.5)$$

これは、いうなれば静電的な効果の重みをかけたイオンの総濃度 (単位: mol/l) といえる。

本研究で用いた各供試体の細孔溶液濃度を測定し、これらより求めたイオン強度ならびに溶液中のイオン濃度に関する補正係数 $(1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln C_i)$ の算出結果を表-6 に示す。

また、図-7は、絶対移動度 B_1 を用い、Debye-Hückel の理論に基づいて、溶液中のイオン濃度に関する補正係数 $(1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln C_i)$ を考慮して電気泳動セル実験から算出した拡散係数と、拡散セル実験によって求められた拡散係数を比較したものである。これによると、拡散実験における拡散係数と電気泳動実験より得られる絶対移動度に関係式を適用して求めた拡散係数に対して若干の補正が行われるが、電気泳動実験による拡散係数が未だにかなり大きく評価していることがわかる。すなわち、細孔溶液濃度の影響を考慮するのみでは、十分な補正を行うことが困難であると言える。

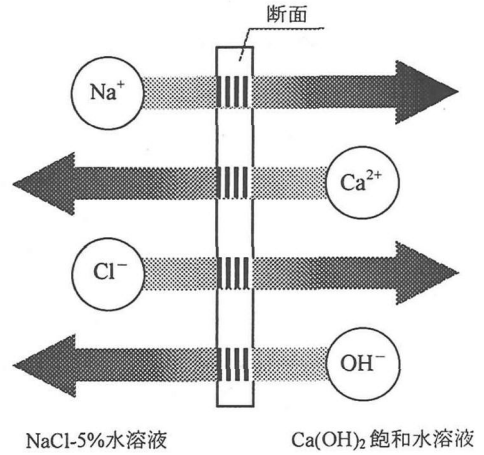


図-8 拡散時におけるイオンの移動方向の説明

8. 電気的中性条件を考慮した電気泳動と拡散の関連性に関する考察

6-2)で、細孔溶液の濃度による影響を考慮するだけでは、拡散と電気泳動の関係を明らかにすることはできなかった。そこで、Nernst-Plank 式とともに移動現象を支配する式である電気的中性について考慮することを試みた。電気的中性は次の式で表される関係式である [式 8.1] .

$$\sum_i Z_i \cdot J_i = 0 \quad (8.1)$$

(8.1)は、ある断面を通過する陽イオンおよび陰イオンは、電気的に中性を保つように移動しなければならないことを示している。

また、(7.1)を(8.1)に代入し、電位勾配に関して整理すると、それぞれのイオンに関する Nernst-Plank 式は次式になる [式 8.2] .

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\sum_i Z_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i}\right) \cdot B_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_i Z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i} \cdot \frac{k \cdot T}{e} \quad (8.2)$$

(8.2)を(7.1)に代入することにより、本研究において着目している Cl^- に関する Nernst-Plank 式は、影響を及ぼすイオンとして OH^- 、 Na^+ および K^+ を

表-7 細孔溶液中の各種イオン濃度の比と電気的中性条件による補正係数の算出結果

W/C	添加 NaOH (mol/l)	C_{Na+}/C_{Cl-}	C_{K+}/C_{Cl-}	C_{Ca2-}/C_{Cl-}	C_{OH-}/C_{Cl-}	補正係数
0.40	0	0.395	0.028	0.004	0.113	0.65
0.50	0	0.410	0.037	0.004	0.084	0.68
0.65	0	0.417	0.034	0.006	0.097	0.70
0.40	0.13	0.504	0.022	0.004	0.283	0.40
0.50	0.13	0.520	0.039	0.005	0.235	0.50
0.65	0.13	0.485	0.033	0.005	0.184	0.55
0.40	0.26	0.590	0.028	0.004	0.408	0.18
0.50	0.26	0.582	0.036	0.004	0.361	0.20
0.65	0.26	0.623	0.031	0.009	0.281	0.40

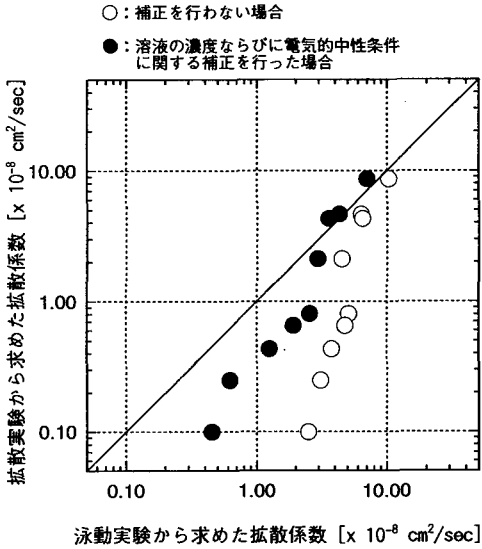


図-9 電気的中性条件を考慮して整理した場合の拡散係数の比較

考慮し、次のように変形することができる [式 8.3].

$$J_{Cl} = -k \cdot T \cdot B_{Cl} \cdot \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{Cl}} \right\} + \frac{\sum_i Z_{Cl} \cdot Z_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \cdot B_i \cdot C_{Cl} \cdot \frac{\partial C_i / \partial x}{\partial C_{Cl} / \partial x}}{\sum_i Z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i} \cdot \frac{dC_{Cl}}{dx} \quad (8.3)$$

つまり、Fick の拡散係数 D_i は次のように表されることになり、これが電気泳動と拡散を関連づける式だと考えられる [式 8.4].

$$D_{Cl} = k \cdot T \cdot B_{Cl} \cdot \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right\} + \frac{\sum_i Z_{Cl} \cdot Z_i \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \cdot B_i \cdot C_{Cl} \cdot \frac{\partial C_i / \partial x}{\partial C_{Cl} / \partial x}}{\sum_i Z_i^2 \cdot B_i \cdot C_i} \quad (8.4)$$

表-7 に、本研究で用いた供試体の細孔溶液濃度に関する計算結果ならびにこれらより算出される補正係数 (式(8.4)中の { } で囲まれた部分) を示す。また、それぞれのイオンが図-8 のような動きを示すことに注意して、式(8.4)を用い、電気泳動実験から得られた絶対移動度 B_i から拡散係数 D_i の算出を行った。

図-9 に、関係式として(8.4)を用いて整理した拡散係数の関係を示す。図-7 と比較すると、電気泳動ならびに拡散実験によるそれぞれの拡散係数において、おおむね相関性が得られるようである。これは(8.4)が他のイオン濃度の影響をよりの確に考慮しているためであると考えられる。しかしながら、図-9 によれば、 10^{-9} オーダーのような小さな拡散係数の場合に、それぞれの拡散係数のずれが大きくなる傾向があり、採取溶液の適切なサンプリング方法など、より精緻な測定とするための方法論も含めて、さらに詳細な検討を要するものと考えられる。

9. 結論

本研究では、モルタル中における Cl^- の拡散係数を電気泳動実験により理論的に精度よく推定できる方法を提案し、ある程度検証し得た。

すなわち、電気泳動実験から得られる絶対移動度と拡散実験から得られる拡散係数とを結びつける関係式を理論的に導き出し、また、実験的に検証することにより、コンクリート中における Cl^- の電気泳動および拡散の関連性について検討を行った。その結果以下のことが明らかになった。

- (1) 希薄溶液中における Einstein の関係に関する考え方から、イオンの濃度および電気的中性条件を考慮しなくとも、コンクリート中における Cl^- の拡散係数を推計することが可能であるが、その精度は低い。
- (2) 溶液中の電解質濃度を考慮し、Debye-Hückel の理論を導入することにより、コンクリート中における Cl^- の拡散係数を推計することが可能であり、その精度は(1)の場合よりも若干向上する。しかしながら、この程度の補正では、精度の良い推計は困難である。
- (3) Debye-Hückel の理論に加え、溶液中における電気的中性条件を導入することにより、コンクリート中における Cl^- の拡散係数を推計することが可能であり、その精度は大幅に向上し、ある程度の精度の良い推計が可能となる。

以上より、本研究を通じて、Einstein の関係式の他に、イオンの濃度の影響ならびに電気的中性条件を導入することにより、コンクリート中の Cl^- の拡散係数を推計する実験定数を含まない理論式を導くことができた。さらに、モルタルの電気泳動実験および拡散実験を通じて、導出した理論式が精度よく適用可能であることを明らかにすることができた。

参考文献

- 1) 例えば、岸谷孝一ら：コンクリート構造物の耐久性シリーズ／塩害 (I)、技報堂出版、pp.23-37、1986。
- 2) 例えば、近藤連一、佐竹 実、牛山宏隆：セメント硬化体中のイオン拡散、セメント技術年報、No.28、pp.58-61、1974。
- 3) ASTM C 1202-1991 : Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration.
- 4) Andrade C. : Calculation of Chloride Diffusion Coefficients In Concrete from Ionic Migration Measurement, Cement and Concrete Research, Vol.23, No.3, 1993.
- 5) 長瀧重義、大即信明、久田 真、遠藤 平：コンクリート中のイオンの通電泳動に関する研究、土木学会論文集、No.520 / V-28、pp.77-86、1995。
- 6) Bockris, J. O' M. and Reddy A. K. N. : Modern Electrochemistry, Vol.1, Plenum / Rosetta, pp.374-377, 1973.
- 7) 花井哲也著：膜とイオン－物質移動の理論と計算－、化学同人、pp.65-68、1978。
- 8) 電気化学協会編：電気化学便覧(第4版)、丸善、pp.84-87、1985。

(1997. 5. 28 受付)

THEORETICAL ASSESSMENT OF DIFFUSION COEFFICIENT OF CHLORIDE ION IN MORTAR BY ELECTRO-MIGRATION METHOD

Nobuaki OTSUKI, Makoto HISADA, Takayuki OTANI and Toshio MARUYAMA

Diffusion and electro-migration of ion in electrolyte solution, can be theoretically described by the Nernst-Planck equation. Also, diffusion and migration of ion can be related by using Einstein's relation. However, the relationship between diffusion and electro-migration in concrete are still unclear. In this paper, the authors tried to assess diffusion coefficient of chloride ion in concrete from the test results of ion electro-migration through concrete, by following the Nernst-Planck equation, Einstein's relation, Debye-Hückel theory and electro neutrality. Through these investigation, it can be clarified that the influence of concentration and moving direction of ion in concrete should be noticed in assessing of diffusion coefficient of chloride ion from electro-migration of ion through concrete.