

# 電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量化とその考察

杉山 隆文<sup>1</sup>・清水 俊吾<sup>2</sup>・Worapatt RITTHICHAUY<sup>3</sup>・辻 幸和<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 Ph.D. 群馬大学助教授 工学部建設工学科 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

<sup>2</sup>正会員 工修 (株)白石 PC 事業部 (〒101-8588 東京都千代田区神田岩本町 1-14)

<sup>3</sup>学生会員 工修 群馬大学大学院 工学研究科 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

<sup>4</sup>フェロー会員 工博 群馬大学教授 工学部建設工学科 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

電気泳動法を用いて、イオン移動に影響を及ぼすモルタルの空隙構造を定量的に把握することを試みた。定量化にあたって空隙率と屈曲度から構成される空隙構造係数を定義し、定常状態におけるイオンの電気泳動より求めた実効拡散係数を用いて、この係数を計算した。空隙構造係数は、100nm～2μm の範囲の細孔量と概ね整合し、置換率が 30% のフライアッシュモルタルでは、空隙率が大きいにもかかわらず屈曲度が増加するために、空隙構造係数は小さくなることを明らかにした。そして、空隙構造係数が小さい場合、駆動力が濃度勾配である拡散では移動できない空隙が存在する可能性を示唆した。また、トレーサーイオンとして塩化物イオンの他に、カリウムイオンも同一の空隙構造係数を与えることを示した。

**Key Words :** steady state migration test, pore structure coefficient, porosity, tortuosity, tracer ions, chloride, sodium, potassium, fly ash, diffusion

## 1. はじめに

コンクリート構造物の塩害、中性化、微量成分の溶出、水和物の溶脱などの各種現象は、コンクリート中に起こるイオンやガスの移動に関連している。最近、これらの移動現象を予測するための研究<sup>1)～5)</sup>が盛んに行われているが、その際、コンクリートの空隙構造を定量的に把握して、拡散係数に反映させる手法が採られることがある。これは、空間の制約がない状態で扱われるイオンやガスの移動を、コンクリート細孔組織の微細な制限空間で起きる移動へと変換させるためである。

著者ら<sup>5)～7)</sup>は、コンクリートの微細構造の制約を受ける拡散係数を空間の制約を受けない電解質溶液中の相互拡散係数と区別して扱い、両者を関係付けるために、空隙率と屈曲度から構成される空隙構造係数を提案した。植木ら<sup>8)</sup>も同様に、コンクリート中の CO<sub>2</sub> ガスの拡散係数と相互拡散係数とを区別して扱い、下村・前川<sup>9)</sup>が提案している細孔容積分布密度関数に関する材料係数を用いて、CO<sub>2</sub> ガスの移動予測に必要な空隙率や屈曲度を定量化している。このように、物質移動に大きな影響を及ぼす空隙構造を定量化する際

に、空隙率と屈曲度を用いることが有効と思われるが、どのような手法でこれらの物理量を求めるかについての研究はほとんどなされていない。一方、コンクリート中の細孔組織における微細構造は、水銀圧入試験などから定量化されることがあるが、得られる細孔径分布などの情報をどのように移動予測へ反映させるかの研究はほとんどなされていない。

そこで、実験から直接、コンクリート固有の空隙構造を定量化することが実際的かつ合理的な手法の一つと考えられる。そのための実験方法として、透水試験や透気試験などがあり、得られた透水性や透気性を、空隙構造と定量的に関連させることも考えられる。しかし、透水試験の場合、セメント硬化体中では水の透過が容易でなく、透気試験は供試体の乾燥状態に大きく影響を受けるなどの課題もある。そこで、コンクリートにおいても物質移動性が比較的簡便にかつ直接測定でき、しかも飽水状態で試験ができる手法として、イオンの電気泳動を利用した電気泳動法が有力な実験手法と考えられる。

本研究は、電気泳動法を用いて、モルタルの空隙構造を定量的に把握することを試みた。空隙構造の定量化にあたり、先ず硬化モルタルに対して空隙率と屈曲

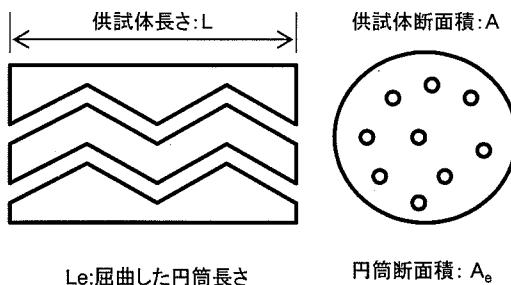


図-1 微細構造体のモデル化

度から構成される空隙構造係数を定義し、次にこの係数を電気泳動法から求めた。実験は、普通モルタルとフライアッシュモルタルを用いて、「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 G571-2003」<sup>9)</sup>（以後、JSCE G571-2003と記述する）を参考にした電気泳動試験を実施した。そして、先ず各々の実効拡散係数を計算し、次にその結果を用いて空隙構造係数を計算した。そして、水銀圧入試験や塩水浸せき試験に基づく平衡実験の結果と比較して、空隙構造係数について考察した。さらに、トレーサーイオンとして、JSCE G571-2003では陰イオンである塩化物イオン（以後、Clイオンと記す）を用いるが、陽イオンであるナトリウムイオン（Naイオンと記す）やカリウムイオン（Kイオンと記す）も使用して、Clイオンの結果と比較した。

## 2. 電気泳動法を利用した空隙構造係数の導出

### (1) JSCE G571-2003 による移動流束とイオン移動量

JSCE G571-2003 では、電気泳動による Clイオンの実効拡散係数の算定式を示している。本研究でもこの算定式を準用した。また、陽イオンにも対象を広げて基礎式とすることにした。定常状態で電気泳動するイオンの流束は、JSCE G571-2003 の基礎式の表現を若干修正して次式で与えることができる。

$$J_i = \frac{zF}{RT} D_e C_i \frac{\Delta E_e}{\Delta x} \quad (1)$$

$J_i$ ：イオン、 $i$  の流束 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )、 $D_e$ ：電気泳動による実効拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $R$ ：気体定数 ( $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )、 $T$ ：絶対温度 (K)、 $z$ ：イオンの電荷、 $F$ ：ファラデー定数 ( $\text{C/mol}$ )、 $C_i$ ：イオン濃度 ( $\text{mol/l}$ )、 $\Delta E_e/\Delta x$ ：電位勾配 ( $\text{V}/\text{cm}$ )

式(1)のイオン濃度は、陰イオンの場合は陰極側で使用する溶液中における該当イオンの濃度であり、陽イ

オンの場合は陽極側で使用する溶液中における該当イオンの濃度である。なお、定常状態において、イオンが電気泳動する方向での任意の位置で、イオンの硬化体中での濃度は一定になる。

JSCE G571-2003 を用いると、定常状態における単位時間あたりのイオン移動量は次式で与えられる。

$$Q_i = J_i A = V^H \frac{\Delta C_i^H}{\Delta t} \quad (2)$$

$Q_i$ ：定常状態のイオン移動量 ( $\text{mol/s}$ )、 $A$ ：供試体断面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $V^H$ ：溶液体積 (L)、 $\Delta C_i^H/\Delta t$ ：イオン濃度の增加割合 ( $(\text{mol/L})/\text{s}$ )

式(2)の溶液体積とイオン濃度の増加割合について、Clイオンに対しては陽極側溶液が該当して、陽イオンは陰極側溶液が該当する。

### (2) モルタルの空隙構造のモデル化<sup>6), 10)</sup>

モルタルの空隙構造を移動方向に一定の断面積である円筒形でモデル化する<sup>6), 10)</sup>。つまり、モルタル中で電気泳動するイオンは、円筒内溶液中を移動経路として移動すると考える。ここで、円筒が直線の場合、その断面積は、空隙率を用いて次式で与えられる。

$$A_e = \varepsilon \cdot A \quad (3)$$

$A_e$ ：円筒の断面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $\varepsilon$ ：空隙率

次に、定常状態におけるイオン移動量は、円筒内溶液中のイオン移動流束を用いて、式(1)、(2)から次式で与えられる。

$$Q_i = J_{if} A_e = \frac{zF}{RT} D_f C_i \frac{\Delta E_e}{\Delta x} \cdot A_e \quad (4)$$

$J_{if}$ ：円筒内溶液中のイオン、 $i$  の流束 ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )、

$D_f$ ：円筒内溶液中の電気泳動による拡散係数

円筒内溶液中の拡散係数、 $D_f$  は、電解質溶液中で電気泳動するイオンの拡散係数と見なすこととした。そこで、細孔溶液中の複数イオンの相互作用を考慮して、濃厚溶液中で電気泳動する拡散係数を用いる。大即や久田ら<sup>11)</sup>が絶対移動度を用いて計算する方法を提案しているが、ここでの計算は、空間制限のない電解質溶液中を対象としているので、物理化学のテキスト<sup>12), 13)</sup>を参照して計算した。

モルタルの空隙構造をモデル化する際に、もう一つの物理量を追加する。これが屈曲度である。図-1 に示すように、円筒が屈曲している場合、イオン移動距離はその分、増加するので、屈曲度は次式で与えられる。

表-1 セメント、フライアッシュの化学成分 (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
OPC	21.2	5.1	2.8	64.5	1.4	-	-	0.005
Fly ash	54.7	18.7	15.6	0.9	2.7	0.2	1.5	-

表-2 モルタルの配合

供試体名	W/(C+F) (%)	F/(C+F) (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			フロー値 (mm)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
			水	セメント	フライアッシュ		
N55	55	0	303	551	0	1375	185
N65			339	523		1304	218
FA15	55	15	325	502	89	1181	220
FA30		30	324	412	177	1178	240

\*91日強度

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (5)$$

 $\tau$ : 屈曲度,  $L_e$ : 屈曲した円筒の長さ ( $> L$ ) (cm)

また、空隙率は次式で与えられる。

$$\varepsilon = \frac{A_e \cdot L_e}{A \cdot L} \quad (6)$$

したがって、円筒が屈曲していると空隙率が増加することになり、イオン移動の観点から考察すると、空隙率と屈曲度は相反する物理量になる。しかし、この相反性を用いることによって、例えばフライアッシュコンクリートに見られるように、圧縮強度が普通コンクリートと同等かまたはそれよりも低下するにもかかわらず、実効拡散係数は減少することを報告した既往の実験結果<sup>14</sup>が説明できる。

定常状態のイオン移動量は、屈曲した円筒内溶液中のイオン移動流束と式(4), (6)から次式で与えられる。

$$Q_i = J_{if} \left( \frac{AL}{L_e} \varepsilon \right) = \frac{zF}{RT} D_f C_i \frac{\Delta E_e}{\Delta x_e} \left( \frac{AL}{L_e} \varepsilon \right) \quad (7)$$

 $\Delta E_e / \Delta x_e$ : 屈曲した円筒を考慮した電位勾配 (V/cm) $\Delta x_e$ は、次式で与えられる。

$$\Delta x_e = \Delta x \cdot \frac{L_e}{L} \quad (8)$$

式(8)を用いて、式(7)を変換すると次式になる。

$$Q_i = \frac{zF}{RT} D_f C_i \frac{\Delta E_e}{\Delta x} \left( \frac{\varepsilon}{\tau^2} A \right) \quad (9)$$

## (3) 空隙構造係数と実効拡散係数

式(1), (2), (9)を用いて、JSCE G571-2003 より得られる実効拡散係数と円筒内溶液中の拡散係数との関係は次式で与えられる。

$$D_e = D_f \cdot \frac{\varepsilon}{\tau^2} \quad (10)$$

式(10)より、本研究で定義する空隙構造係数は、空隙率と屈曲度で構成される ( $\varepsilon / \tau^2$ ) である<sup>9~10</sup>。

## 3. 実験概要

## (1) 供試体の作製

## a) 使用材料

セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用し、フライアッシュはJIS A6201 のII種に分類されるもの(密度:2.43 g/cm<sup>3</sup>, ブレーン比表面積:3330 cm<sup>2</sup>/g, 全炭素量:1.85%)を使用した。セメントとフライアッシュの化学成分を表-1に示す。細骨材は渡良瀬川産川砂(密度:2.63 g/cm<sup>3</sup>, 吸水率:2.26%, F.M.:2.80)を使用した。

## b) 配合

配合表を表-2に示す。普通モルタル(S/C=2.5)で、W/Cが55および65%(以後、N55およびN65と称す)の2種類、フライアッシュモルタル(S/(C+F)=2.0)では、W/(C+F)を55%一定とし、置換率(セメントの内割り)を15%および30%(以後、FA15およびFA30と称す)の2種類とした。

## c) 練混ぜ、打込み、締固め、養生

練混ぜは、先ず万能混合攪拌機に水とセメントを投入して、回転速度を低速で30秒間練り混ぜた。そして、そのままの回転速度で30秒間かけて細骨材を一定の割合で投入し、投入し終わった段階で、高速回転で30秒間練り混ぜた。その後、一時停止して、パドルや内壁に偏っている未攪拌のモルタルをさじで攪拌し直し、

表-3 使用溶液の詳細

トレ ーサ イオ ン	溶液 種類	陰極側 (mol/L)		陽極側 (mol/L)	
		NaCl	NaOH	KOH	NaOH
Cl	標準 溶液	0.5	—	—	0.3
K Na	混合 溶液	0.5	0.2	0.3	0.2
		0.17			
		0.05			

再度、万能攪拌機にて高速回転で 60 秒間練り混ぜた。

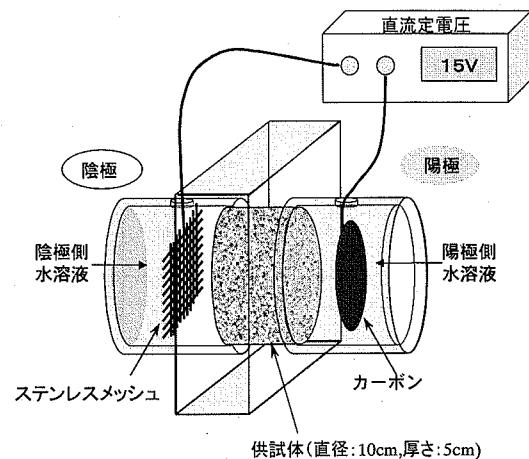
その後、直徑が 100mm、高さが 200mm の鋼製の標準円柱型枠に JIS 規格に準じて打ち込んだ。そして、木槌を用いて型枠側面を軽打して、気泡をできるだけ取り除いた。24 時間経過後に脱型し、水温が 20±2°C に保たれた水槽にて 28 日間または 91 日間水中養生を行った。なお、養生水は、水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)の飽和溶液を用いた。

## (2) 電気泳動試験の概要

電気泳動試験は、次の 3 つの目的に応じてそれぞれ実施した。すなわち、①JSCE G571-2003 を参考に実効拡散係数を求める、②試験終了後の供試体に含まれる全塩化物イオン濃度を求め、後述する塩水浸せき実験結果と比較する、③Cl<sup>-</sup>イオン以外のトレーサーイオンで実効拡散係数を求める、以上の 3 つである。なお、②および③の電気泳動試験では、陰極側溶液と陽極側溶液の種類は、後述するように、JSCE G571-2003 の規準試験とは異なる。

実験装置の概略を図-2 に示す。N55 および N65 の養生期間は 28 日間であり FA15 および FA30 は 91 日間である。養生を終了した後、直徑が 100mm の円柱供試体に対して、両端面から 30mm 程度取り除いた残りの部分から、厚さが 50mm になるように湿式ダイヤモンドカッタで切り出した。したがって、供試体の形状寸法は、直徑が 100mm で厚さが 50mm の円盤型供試体である。トレーサーイオンが Cl<sup>-</sup>イオンの場合の陰極側溶液および陽極側溶液は、JSCE G571-2003 と同様であり、以後標準溶液とする。トレーザーイオンが K<sup>+</sup>イオンおよび Na<sup>+</sup>イオンの場合、細孔溶液の化学組成を考慮して、陰極側溶液は KOH+NaOH+NaCl の混合水溶液、陽極側溶液は KOH+NaOH の混合水溶液とした。なお、陰極側混合水溶液では、NaCl の濃度を 3 種類に変化させた。表-3 に試験溶液を示した。

陰極側の電極は、四方が 70×70mm のステンレスメッシュ（メッシュは 4mm 間隔）を二重に折り重ねたも



主な測定項目  
①陰極側・陽極側の Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>イオン濃度、②温度変化、③供試  
体間電位差、④実験終了後のモルタル中の全塩化物イオン濃度

図-2 電気泳動試験概要図

ので、陽極側の電極は直徑が 80mm、厚さが 0.1mm の炭素板である。電極間に印加する直流定電圧は、温度上昇の影響を除くために 15V として、トレーサーイオンの電気泳動が定常状態になるまで連続して通電した。

主な測定項目も図-2 に示した。なお、K<sup>+</sup>イオンおよび Na<sup>+</sup>イオンは、混合溶液を使用した場合についてだけ測定した。Cl<sup>-</sup>イオン濃度は、電位差滴定装置で、K<sup>+</sup>イオンおよび Na<sup>+</sup>イオン濃度は原子吸光光度計を用いて測定した。トレーザーイオンの流束および実効拡散係数は、式(1)および(2)を参考にそれぞれ計算した。なお、溶液温度は、陰極側溶液に熱電対を挿入して監視したが、その温度変動は、実験を実施した恒温室の温度変動 (25±2°C) とほとんど同じであった。

## (3) 水銀圧入試験の概要

各モルタル試料に対して、平均細孔直径が 3nm~60μm までの範囲の総細孔量と細孔径分布を測定した。各試料を粗粉後に、揮発成分（水分）がなくなるまで約 30°C の温度で、真空乾燥を実施した。総細孔量は、モルタル単位質量あたりおよび骨材を除いたセメントペースト単位質量あたりの 2 通りで示す。なお、後者を有効細孔量と称し、この測定では、予め、モルタル試料を 10% 塩酸溶液中でセメントペーストを溶解して骨材と分離し、モルタル単位質量あたりに含有されるセメントペースト質量（溶解率）を計算した。

## (4) 塩水浸せき試験（平衡実験）の概要

全配合の供試体を 91 日間水中養生した後に、直徑が 100mm の円柱供試体の上下端から 30mm 取り除いた残

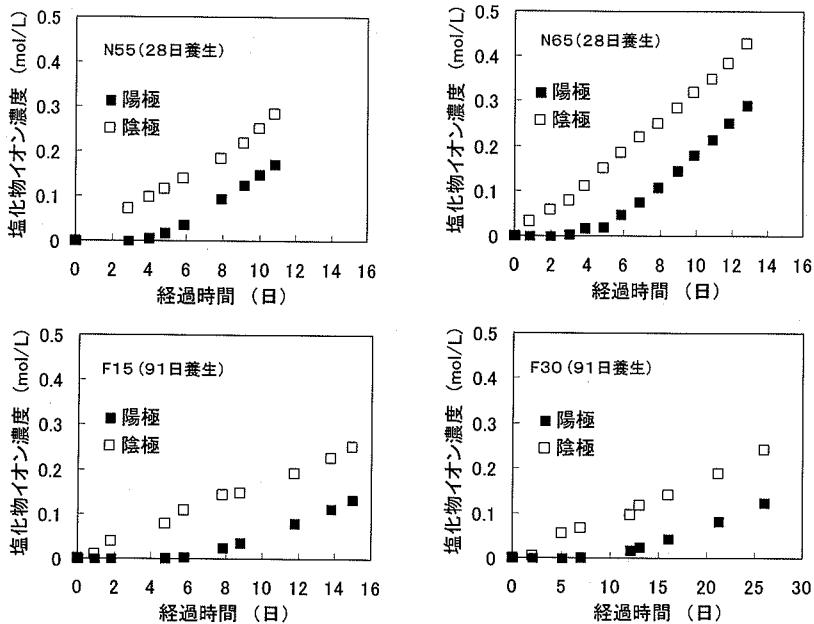


図-3 JSCE G571-2003 の試験結果

りの部分から、湿式のダイヤモンドカッタで厚さが7mmのスライス片を切り出した。直径と厚さをノギスによって求め、スライス片の体積を正確に計測した。外部溶液は、表-3で示したように、NaCl濃度が異なる3水準の混合水溶液を使用した。そして、蓋付きのプラスティック容器内に各混合水溶液を満たした後に、容器1個に付き、切り出したスライス片を1体、スペーサーを介して設置した。このような薄片を使用することで、Clイオンが供試体中へ移動し、供試体中におけるClイオン濃度が短時間に一定となるようにした。

定期的に溶液中のClイオン濃度を測定して、濃度変化が認められなくなった時点での平衡状態に達したと判断した。そして、供試体を取り出し表面を軽く蒸留水で洗浄して、供試体中に含まれる全塩化物イオン濃度をJCI-SC4を参考に、次式から計算した。

$$Cl_t = \frac{35.5}{1000} \cdot \frac{c_f \cdot V_s}{M_c} \cdot \rho_s \quad (11)$$

$Cl_t$ : 全塩化物イオン量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $c_f$ : 抽出した塩化物イオン濃度で自動電位差滴定装置で測定 ( $\text{mol}/\text{L}$ ),  $V_s$ : 抽出後溶液の定容 (L),  $M_c$ : 粉末試料量 (kg),  $\rho_s$ : モルタルの密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

実験は恒温室で行い、外部溶液はおよそ2週間ごとに全量交換して、溶液のNaCl濃度を所定の各水準の濃度に保持した。

#### 4. 空隙構造係数の計算とその考察

##### (1) 電気泳動試験結果と空隙構造係数の計算

図-3は、JSCE G571-2003による実験結果であり、Clイオン濃度の経時変化について、隣極側溶液中における濃度減少と陽極側溶液中における濃度増加を同軸上の同一方向で示した。この図によって、定常状態におけるClイオンの移動に関する収支が視覚的に把握できる。すなわち、定常状態では、両溶液中のClイオン濃度の経時変化はほぼ等しい。したがって、隣極側溶液と接する供試体表面から電気泳動するClイオン量(流入量)と陽極側溶液と接する供試体表面から電気泳動するClイオン量(流出量)は等しいとみなせる。流入量と流出量の収支が等しいので、供試体中で電気泳動するClイオンの固定化は終了していると判断できる。

定常状態における実効拡散係数を計算して、その結果を表-4に示す。N65が大きく、N55、FA15の順で、FA30が最も小さい。つまり、実効拡散係数は、W/Cが大きいほど増加し、フライアッシュを混和すると低下し、その置換率が増加するとさらに低下する。これは、JSCE G571-2003に準拠して、普通コンクリートおよびフライアッシュコンクリートを試験した既往の研究と同じ結果<sup>14)</sup>である。

次に、式(10)から空隙構造係数を計算し、その結果も表-4に示した。なお、式(10)で使用する円筒内溶液中の電気泳動による拡散係数、 $D_f$ は、表-5に示す値(標準溶液、 $D_f(Cl)$ )を使用した。定常状態において主として

表-4 空隙構造係数と水銀圧入試験結果

供試体	実効拡散係数	空隙構造係数 $\varepsilon / \tau^2$	総細孔量		細孔量 100nm~2μm $\times 10^{-2}$ cc/g-paste
			$\varepsilon_t$	有効細孔量* cc/g-paste	
	$\times 10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$ cc/g	cc/g-paste	$\times 10^{-2}$ cc/g
N55	7.3	0.57	6.2	0.193	0.81
N65	11	0.86	9.2	0.303	1.01
FA15	4.5	0.35	7.9	0.218	0.47
FA30	2.3	0.18	9.9	0.277	0.68

\*有効細孔量=総細孔量 ( $\varepsilon_t$ ) / 溶解率表-5 電解質溶液中の電気泳動による拡散係数<sup>12), 13), 22)</sup>

溶液種類	陰極側 NaCl 濃度 mol/L	D <sub>f</sub> (K)	D <sub>f</sub> (Na)	D <sub>f</sub> (Cl)
		$\times 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s		
標準溶液	0.5	—	—	1.28
混合溶液	0.5	0.95	0.45	1.01
	0.17	1.06	0.55	1.13
	0.05	1.11	0.59	1.17

電気泳動する陰イオンは、Cl<sup>-</sup>イオンであり、陽イオンはNa<sup>+</sup>イオンである。つまり、このCl<sup>-</sup>イオンの電気泳動による拡散係数、D<sub>f(Cl)</sub>には、Cl<sup>-</sup>イオンが電気泳動する際に受けける緩和効果および電気泳動効果が反映されている<sup>12), 13)</sup>。共存するNa<sup>+</sup>イオンや濃度の影響は、主としてCl<sup>-</sup>イオンに関するイオン雲団気の厚さを計算する際のイオン強度として反映させた。同様に混合溶液を使用した実験では、OH<sup>-</sup>イオンやK<sup>+</sup>イオンも含めてイオン強度を計算し、対象とするイオン雲団気の厚さを計算した。また、イオンの移動度から拡散係数への変換は、Zhang・Gjorv<sup>22)</sup>の計算方法に従った。

## (2) 空隙構造係数と微細構造との関係

空隙構造係数は、実効拡散係数の値を反映しており、供試体間の相対的な大小関係は当然同じになる。

空隙構造係数を水銀圧入法から得られる総細孔量および細孔径分布の観点から考察する(表-4を参照)。モルタル単位質量あたりの総細孔量は、FA30が最も大きいが、有効細孔量で比較するとN65が最も大きくなり、N65のペースト部がポーラスであることが、その空隙構造係数が最も大きくなる要因の一つである。

平均細孔直径の分布の測定結果を図-4に示す。ここで、普通モルタルとフライアッシュモルタルとの差が比較的顕著になる平均細孔直径の範囲を調べ、100nm~2μmの範囲であることを見い出した。その範囲の細孔量の計算結果も表-4に示す。フライアッシュモルタ

表-6 空隙率と屈曲度の計算結果

供試体	乾燥密度	空隙率	屈曲度
	$\rho_d$	$\varepsilon = \varepsilon_t \times \rho_d$	$\tau$
	g/cm <sup>3</sup>	cc/cm <sup>3</sup>	—
N55	1.94	0.12	4.6
N65	1.94	0.18	4.6
FA15	1.86	0.15	6.5
FA30	1.84	0.18	10.0

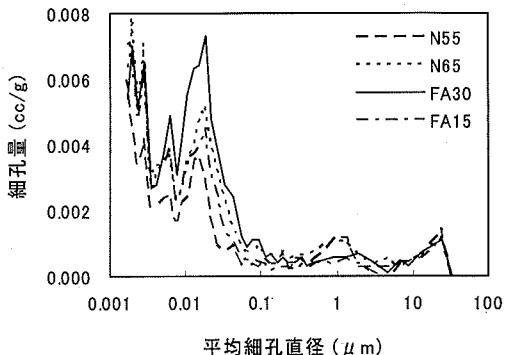


図-4 細孔径分布

ルでこの範囲の細孔量が低下しており、空隙構造係数の大小関係と似た傾向を示す。羽原<sup>15)</sup>は、細孔直径が50nm~30μmの細孔を骨材混入による骨材表面におけるポーラスな遷移帯の形成によるものとしている。本研究で見出した範囲が含まれるので、フライアッシュモルタルで空隙構造係数が小さくなった理由のひとつとして、骨材表面の遷移帯が緻密になったことが関係していると思われる。

しかし、FA15の空隙構造係数は、FA30よりも大きいにもかかわらず、100nm~2μmの範囲の細孔量は小さい。そこで、モルタルの乾燥密度と総細孔量から空隙率を計算し、屈曲度を逆算した。その計算結果を、表-6に示す。FA30は、空隙率および屈曲度が大きい。前述したように、空隙率と屈曲度は、物質の移動経路の観点から、相反する作用になる。本研究において、

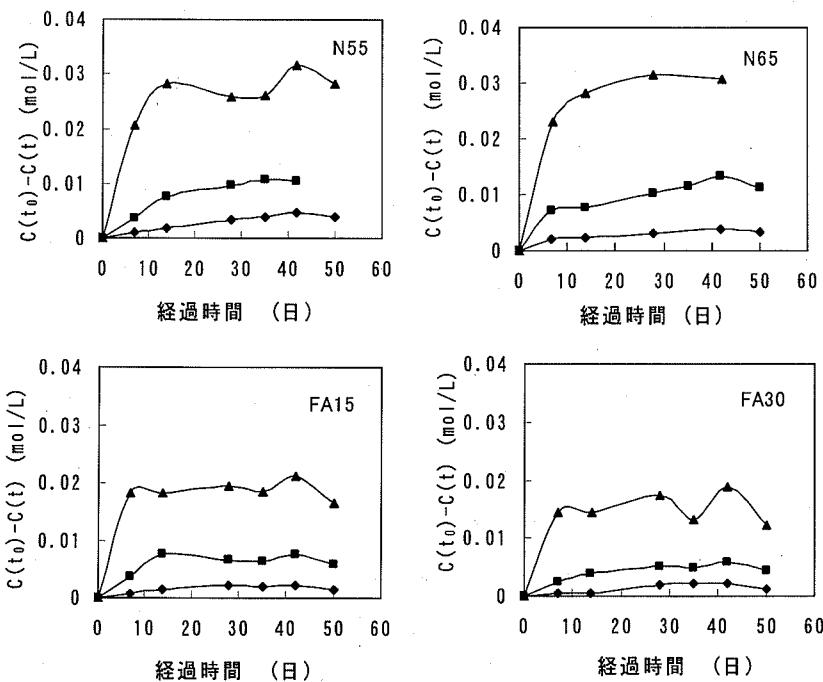


図-5 塩水浸せき試験結果（平衡実験）（▲ : 0.5mol/L, ■ : 0.17mol/L, ◆ : 0.05mol/L）

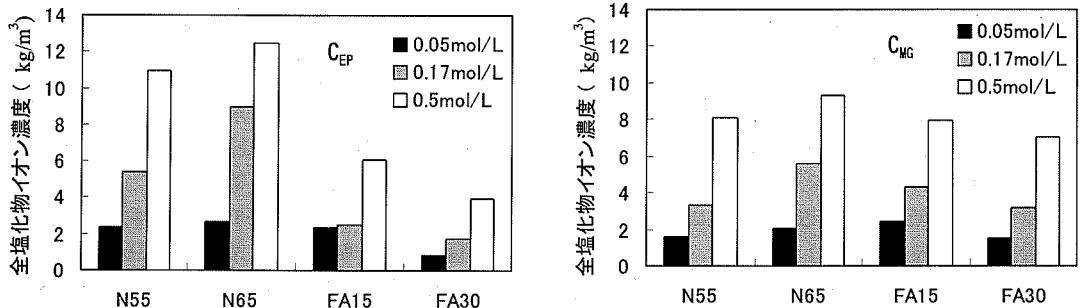


図-6 全塩化物イオン濃度の比較（左：浸せき終了後，右：電気泳動試験（混合溶液、定常状態）終了後）

FA30 の空隙構造係数が小さいのは、空隙率が比較的大きくとも、屈曲度が増加するためであると推察される。なお、図-4 の平均細孔直径の分布をみると、FA30 では、100nm 以下の細孔量が多く、このことが空隙率を大きくした原因であると思われる。

次に、空隙構造係数と拡散との関係を、自然拡散試験である塩水浸せき実験の結果から考察する。

## 5. Cl<sup>-</sup>イオンの拡散と空隙構造係数との関係

### (1) Cl<sup>-</sup>イオンの塩水浸せき実験結果

図-5 は、浸せき実験結果であり、縦軸には外部溶液中の初期 Cl<sup>-</sup>イオン濃度 ( $C(t_0)$ ) から任意時間経過後

に測定した濃度 ( $C(t)$ ) を差し引いた濃度差を示している。溶液を適宜全量交換しているが、その際は、溶液交換直前の濃度差に交換後に測定した濃度差を加えている。Cl<sup>-</sup>イオンの濃度差が経時的に一定に達した状態において、Cl<sup>-</sup>イオンの移動は平衡状態であると判断した。平衡状態に達する時間は、供試体の種類や外部溶液中の Cl<sup>-</sup>イオン濃度で異なるが、実験開始後 40～50 日経過した後、すべての実験を終了した。

図-6（左図）は、浸せき実験終了後に各供試体中の全塩化物イオン濃度を求めて、それぞれ比較した結果である。外部溶液中の Cl<sup>-</sup>イオン濃度が大きいほど、各供試体中の全塩化物イオン濃度は大きい。また、水セメント比やフライアッシュの混和により、全塩化物イオン濃度は異なる結果になった。Cl<sup>-</sup>イオンは、外部溶液

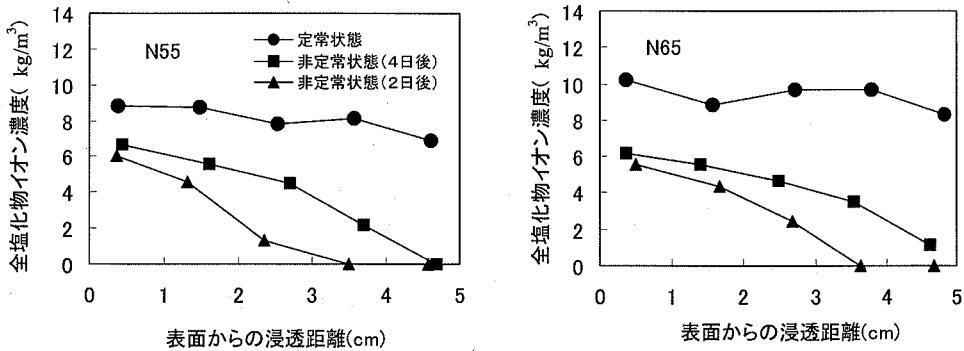


図-7 電気泳動試験における全塩化物イオン濃度分布 (陰極側溶液中 NaCl 濃度 : 0.5mol/L)

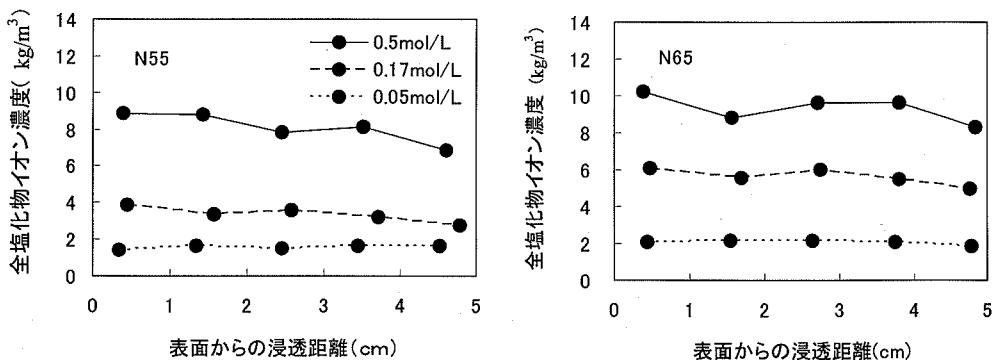


図-8 陰極側溶液中の NaCl 濃度が異なる場合の定常状態における全塩化物イオン濃度分布

からモルタル細孔溶液中へ、先ず拡散を主体として移動し、次に水和物による固定化や電気的な吸着を繰り返して移動する。継続的に、Cl<sup>-</sup>イオンは外部溶液から供給され、移動が終了する平衡状態に達するまでは、細孔溶液中へ移動する。したがって、浸せき実験結果は、Cl<sup>-</sup>イオンの化学反応による固定化が飽和に達し、電気的な吸着現象も終了して、細孔溶液中のCl<sup>-</sup>イオンが外部溶液中のCl<sup>-</sup>イオン濃度と平衡になった状態におけるモルタル中の全塩化物イオン濃度を示している。

## (2) 電気泳動による全塩化物イオン濃度

浸せき実験結果と比較する目的で電気泳動試験を行い、その相違を全塩化物イオン濃度の観点から考察して、Cl<sup>-</sup>イオンの拡散と空隙構造係数との関係を調べる。

表-3 に示した混合溶液を用いて電気泳動試験を行ない定常状態に達した後に供試体を取り出し、全塩化物イオン濃度を求めた。先ず比較の前に、電気泳動における全塩化物イオン濃度分布について、次に説明する。

図-7 は、陰極側溶液中の Cl<sup>-</sup>イオン濃度を 0.5mol/L としたときの N55 および N65 モルタル中の、全塩化物イオン濃度分布である。実験開始から 2 日および 4 日経過した非定常状態と定常状態の 3 段階で、それぞれ実験を終了し、各モルタルを 5 層にスライスして、各層

の全塩化物イオン濃度を求めたものである。経時に Cl<sup>-</sup>イオンが陽極側に電気泳動する様子が明確である。そして、定常状態では、移動方向で全塩化物イオン濃度はほぼ一定になる。図-8 は、陰極側溶液中の Cl<sup>-</sup>イオン濃度を変化させて、定常状態まで試験を行い、試験終了後にモルタル中の全塩化物イオン濃度分布を測定した結果である。この図からも、陰極側溶液中の Cl<sup>-</sup>イオン濃度に応じて、定常状態における全塩化物イオン濃度は、移動方向に一定であることが明らかである。このように電気泳動試験終了後の全塩化物イオン濃度の分布は、浸せき実験終了後のそれと同じになる。

図-6 (右図) には、定常状態における各モルタル中の全塩化物イオン濃度を比較した結果も示した。これは、図-8 の定常状態で得られた各層の全塩化物イオン濃度を平均して計算している。浸せき実験結果と同様に、陰極側溶液中の Cl<sup>-</sup>イオン濃度が増加するほど、全塩化物イオン濃度は大きく、水セメント比やフライアッシュの混和により、全塩化物イオン濃度は異なっている。

## (3) 全塩化物イオン濃度比 ( $C_{MG}/C_{EP}$ ) と空隙構造係数との関係<sup>16)</sup>

電気泳動実験で得られた全塩化物イオン濃度 ( $C_{MG}$ ) と浸せき実験で得られた全塩化物イオン濃度 ( $C_{EP}$ ) と

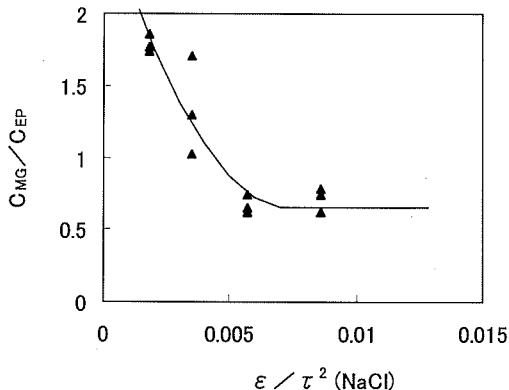


図-9 空隙構造係数と全塩化物イオン濃度比の関係

の比 ( $C_{\text{MG}} / C_{\text{EP}}$ ) を用いて、4. で求めた各配合の空隙構造係数との関係を整理した(図-9参照)。この図より、空隙構造係数が、0.005よりも小さくなると、濃度比は 1 を超えて増加し、逆に 0.005 よりも大きくなると濃度比は 0.7~0.8 となる。前者はフライアッシュモルタルが該当する。これは、空隙構造係数が小さくなると、浸せき実験による拡散では移動できない空間が存在することを示唆している。

図-9 の結果を移動の駆動力の相違と微細構造に働く電気的な作用の観点から考察する。微細構造の電気的な作用は、後藤ら<sup>17)</sup>、丸屋ら<sup>18)</sup>、竹上ら<sup>19)</sup>が指摘している。本研究では、空隙構造係数が 0.005 よりも小さく、イオンの移動に対する物理的な抵抗性が大きいと評価された細孔組織ほど、電気的な作用が相対的に大きく働き、拡散による Cl<sup>-</sup>イオンの移動が抑制される。しかし、このような微細な空間においても電気泳動による Cl<sup>-</sup>イオンの移動は可能であり、結果的に電気泳動による全塩化物イオン濃度 ( $C_{\text{MG}}$ ) は大きくなつたと思われる。

一方、空隙構造係数が大きい細孔組織では、拡散で移動できる空間が増加するので、この移動経路では電気的に吸着される Cl<sup>-</sup>イオンも存在し、その分全塩化物イオン濃度 ( $C_{\text{EP}}$ ) が相対的に増加する。また、電気泳動による移動では、移動経路の局所的な電気吸着は発生し難いと考えられるので<sup>20)</sup>、電気泳動による全塩化物イオン濃度 ( $C_{\text{MG}}$ ) は小さくなる。これら両者の影響によって、空隙構造係数が 0.005 よりも大きい場合の濃度比 ( $C_{\text{MG}} / C_{\text{EP}}$ ) は小さくなつたと考えられる。

以上から細孔組織には、イオンの拡散に対して、結合材の種類や空隙構造に応じた電気的な抑制効果があることが示唆された。なお、本研究で提案している空隙構造係数は、細孔組織の空隙に関する物理的な性状を定量化するためのものである。

## 6. トレーサーイオンの検討

### (1) 混合溶液を使用した電気泳動試験結果

空隙構造係数は、イオンの種類に関わらず、供試体固有の値となるべきものである。本研究では、JSCE G571-2003に基づいた試験であるために、Cl<sup>-</sup>イオンを対象としたが、陽イオンである K<sup>+</sup>イオンや Na<sup>+</sup>イオンについても、同様に空隙構造係数を計算した。供試体は N55 および N65 の 2 種類である。

図-10 は、N65 の試験結果である。使用した溶液の種類は、表-3 に示した混合溶液で、陰極側溶液の NaCl 水溶液の濃度は、0.5, 0.17, 0.05 mol/L の 3 水準で変化させている。縦軸は各イオンの変化量であり、陰極側溶液では、K<sup>+</sup>イオンおよび Na<sup>+</sup>イオンの双方の量が経時に増加し、Cl<sup>-</sup>イオン量は経時に減少する。一方、陽極側溶液では、その逆である。なお、各溶液は適宜新しい溶液と全量交換した。その場合は、溶液交換直前の変化量に交換後に測定した変化量を加えている。

陽イオンである K<sup>+</sup>イオンと Na<sup>+</sup>イオンを比較すると、K<sup>+</sup>イオンの変化量が大きくモルタル細孔溶液中における電気泳動による移動が速いことがわかる。この理由は、陽極側溶液中の K<sup>+</sup>イオン濃度が高いことと、表-5 に示したように、電解質溶液中における K<sup>+</sup>イオンの拡散係数が Na<sup>+</sup>イオンのそれよりも大きいことによる。また、陰極側溶液の NaCl 濃度が変化しても、K<sup>+</sup>イオンおよび Na<sup>+</sup>イオンの経時的な変化量には有意な差は認められない。これは、電気泳動で移動する K<sup>+</sup>イオンや Na<sup>+</sup>イオンは、主として陽極側溶液から移動するものであり、陽極側溶液の種類は変化させていないためである。また、表-5 に示すように、電解質溶液の種類が変化しても K<sup>+</sup>イオンや Na<sup>+</sup>イオンのその溶液中での拡散係数の相違は小さいためでもあると思われる。

一方、Cl<sup>-</sup>イオンは、陰極側溶液の NaCl 濃度の影響を受けて、その濃度が増加すると、当然移動する Cl<sup>-</sup>イオン量も増加している。なお、このような K<sup>+</sup>イオンや Na<sup>+</sup>イオンの経時的な変化量や Cl<sup>-</sup>イオンの変化量の傾向は、N55 についても同様であった。

### (2) 陽イオンを用いた空隙構造係数

混合溶液を使用した電気泳動試験結果から式(10)を用いて、N55 および N65 に対して、それぞれ K<sup>+</sup>イオンと Na<sup>+</sup>イオンの空隙構造係数を計算した。なお、式(10)で使用する円筒内溶液中の電気泳動による拡散係数,  $D_f$  は、陰極側の NaCl 濃度に従って、表-5 に示す値を使用した。混合溶液を使用した場合、定常状態において主として電気泳動する陰イオンは、OH<sup>-</sup>イオンおよび Cl<sup>-</sup>イオンであり、陽イオンは K<sup>+</sup>イオンおよび Na<sup>+</sup>イオンである。つまり、表-5 に示す各イオンの拡散係数

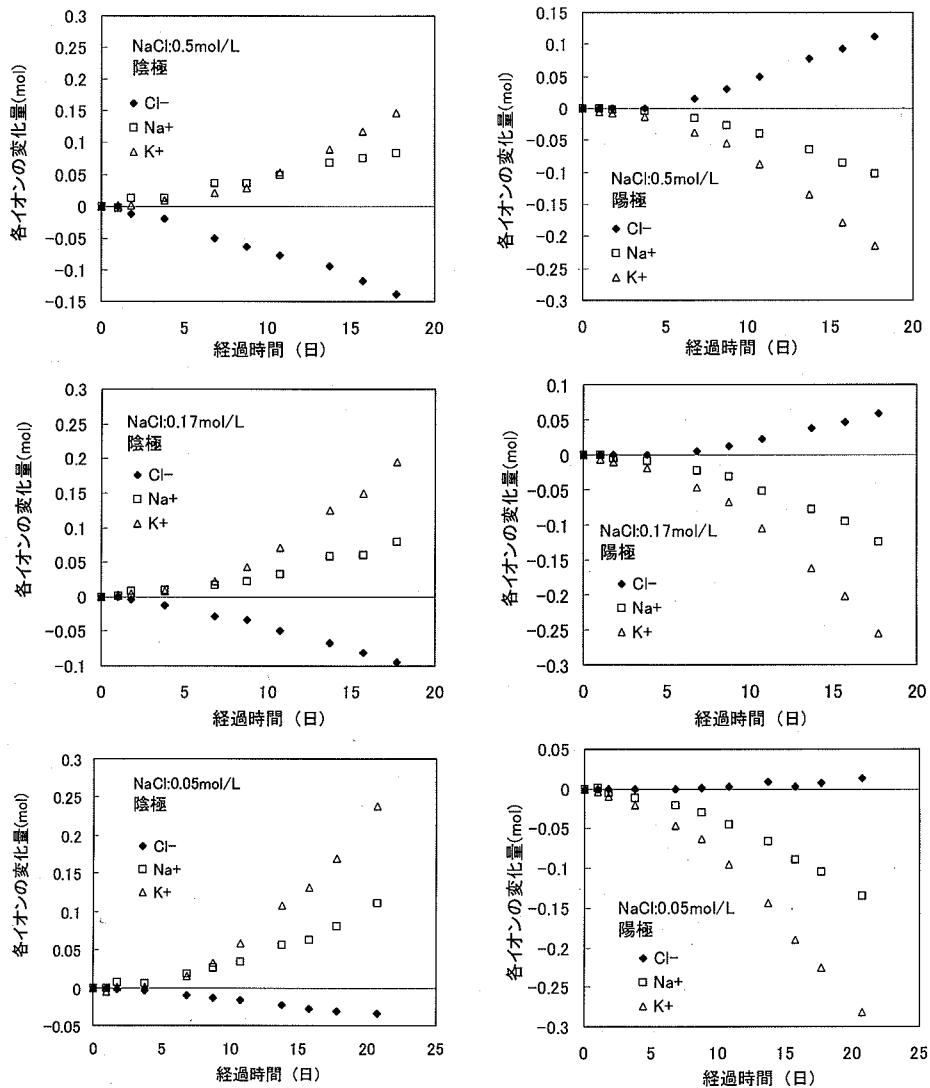


図-10 混合溶液を使用した電気泳動試験結果 (N65)

$D_f(K)$ ,  $D_f(Na)$  には、電気泳動する各イオンの相互作用が反映されている<sup>12),13)</sup>。

図-11は、異なるトレーサーイオンとした場合の空隙構造係数を比較した結果であり、左図の縦軸は陽イオンであるKイオンまたはNaイオン、横軸は標準溶液を用いたClイオンによる空隙構造係数である。この図より、空隙構造係数はトレーサーイオンの種類に関わらず比較的よい一致を示し、特に、Kイオンは良く一致している。このことから、電気泳動を使用して空隙構造係数を求める場合、トレーサイオンは陽イオンとしても大きな相違は生じないと考えられる。

### (3) 混合溶液中のClイオンを用いた空隙構造係数

混合溶液を使用した場合と規準試験である標準溶液

を使用した場合で、同じClイオンより求めた空隙構造係数を比較した。図-11の右図は、その結果である。混合溶液を使用した場合で空隙構造係数が小さく計算される傾向が認められる。

標準溶液および混合溶液に対して、陰極側のClイオン濃度が同じ0.5mol/Lの場合について、電気泳動試験結果を比較した(図-12)。図より明らかに、混合溶液の場合で陽極側溶液中のClイオン濃度の経時変化が減少しており、モルタル細孔溶液中での流束が小さくなることがわかる。このことは、久田の研究<sup>21)</sup>でも指摘されている。これは、Clイオンと同方向に電気泳動し、そのClイオンよりも移動度が大きいOHイオンが陰極側溶液に存在するためと思われる。

そこで、本研究では、NaCl濃度が0.5mol/Lの混合溶

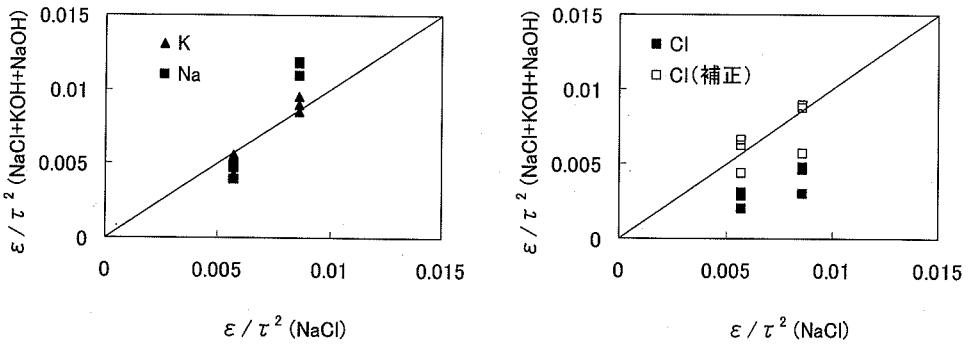


図-11 異なるトレーサーイオンによる空隙構造係数の比較 (横軸: 標準溶液を使用した Cl イオンから求めた空隙構造係数, 縦軸 (左図): 混合溶液による K, Na イオンより計算, 縦軸 (右図): 混合溶液による Cl イオンより計算)

液と標準溶液を使用したそれぞれの電気泳動試験後の各モルタル中の全塩化物イオン濃度を求めて、両者の比 ( $C_{MG}/C_{MG}$  (標準)) を計算した。なお、混合溶液を使用した全塩化物イオン濃度の結果は、図-6 で示した値である。 $C_{MG}/C_{MG}$  (標準) の比は、N55 が 0.46, N65 が 0.53 であり、混合溶液を使用した場合に、モルタル中の全塩化物イオン濃度は減少し、標準溶液を使用した場合の約 50% であった。

この結果を踏まえて、式(1)より実効拡散係数を計算するときに使用する係数、「陰極側溶液中の Cl イオン濃度」にその比を補正係数として乗じることで、混合溶液の実効拡散係数を補正した。

図-11 (右図) には、補正した混合溶液について計算した空隙構造係数も示している。両者の関係は比較的よく改善されており、混合溶液を使用した場合でもモルタル中の実際の全塩化物イオン濃度を用いて、標準溶液との比を計算することで、その空隙構造係数は標準溶液と同程度の値となる。

## 7. まとめ

本研究ではモルタルの空隙構造係数を定義して、水銀圧入試験や浸せき試験結果などからこの係数を検討した。本研究の範囲内で次のことが明らかになった。

- (1) 普通モルタルとフライアッシュモルタルの空隙構造係数の相違は、平均細孔直徑が 100nm~2μm の範囲の細孔量の相違とおおむね一致していた。フライアッシュを 30% 置換した場合、空隙率が大きいにもかかわらず、屈曲度が増加するために空隙構造係数は減少すると考えられる。
- (2) フライアッシュモルタルのように空隙構造係数が小さい場合、駆動力が濃度勾配である拡散では

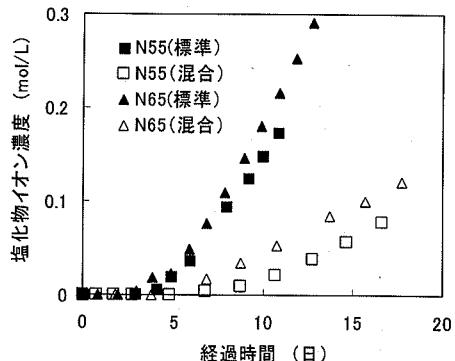


図-12 混合溶液を使用した電気泳動試験結果  
(陽極側の Cl イオン濃度の経時変化)

移動できないような微細な空隙が存在する可能性を示唆した。

- (3) 空隙構造係数は、陽イオンの内特に K イオンをトレーサーイオンとしても、規準試験で用いた Cl イオンと同程度の値となる。しかし、同じ Cl イオンであっても電気泳動試験において混合溶液を使用すると、空隙構造係数は小さく計算され、これは実際に電気泳動する Cl イオン量が減少するためであると思われる。

**謝辞:** 本研究の一部は、科学研究費補助金(基盤(B)(1)、課題番号: 14350236、代表者: 河野広隆 土木研究所 主席研究員および基盤(A)(1)、課題番号: 14205064、代表者: 町田篤彦 埼玉大学教授)を受けて実施したもので。また、実験の一部は、村田陽子氏(元群馬大学大学院)の協力で行いました。関係者の方々へ感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 石田哲也、前川宏一: 種々の環境作用を受ける無機複合材料の品質と構造性能の経時変化予測システム、材料設計

- とコンクリート構造物の性能に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp.331-338, 1999.
- 2) 大即信明, 平山周一, 宮里心一, 横関康祐: モルタルからの Ca 溶出およびそれに伴う変質の長期予測に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No.634 /V-45, pp.293-302, 1999.
  - 3) 斎藤裕司, 辻 幸和, 片岡浩人: セメント水和生成物の溶解に伴う変質予測のモデル化, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.1, pp.51-59, 2000.
  - 4) 植木 博, 後藤孝治, 村上正明, 益子直人: 空隙構造と化学平衡を考慮したコンクリートの炭酸化反応モデル, コンクリート工学論文集, Vol.13, No.3, pp.19-28, 2002.
  - 5) Sugiyama, T., Rithichauy, W. and Tsuji, Y. : Simultaneous Transport of Chloride and calcium Ions in Hydrated Cement Systems, Journal of Advanced Concrete Technology, 1(2), pp. 127-138, 2003.
  - 6) 堀内 全, 杉山隆文, 辻 幸和, 橋本親典: 電気的手法によるフライアッシュコンクリートの細孔組織の評価, コンクリート工学年次論文報告集, 20(1), pp.203-208, 1998.
  - 7) Rithichauy, W., Sugiyama, T. and Tsuji, Y. : Calculation of Diffusion Coefficient of Ion in Multicomponent Solution for Ion Movement in Concrete, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.669-674, 2002.
  - 8) 下村 匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.35-45, 1995.
  - 9) コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, 土木学会, コンクリート技術シリーズ, 2003.
  - 10) Peter Grathwohl : Diffusion in Natural Porous Media, pp. 28-35, Kluwer Academic Publishers, 2<sup>nd</sup>. Ed. 2000.
  - 11) 大即信明, 久田 真, 大谷隆之, 丸山俊夫: 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, 土木学会論文集, Vol. 39/ No. 552, pp. 97-105, 1998.
  - 12) 花井哲也: 膜とイオン-物質移動の理論と計算, 化学同人, pp. 21~23, 1994.
  - 13) 喜多英明, 魚崎浩平: 電気化学の基礎, 技報堂, pp. 55 ~68, 1995.
  - 14) 杉山 隆文, VIRA Sorn, 辻 幸和, 大城 武: フライアッシュコンクリートの塩分浸透性の迅速評価に関する電気泳動法の適用, 土木学会論文集, No.711/V-56, pp.191-203, 2002.
  - 15) 羽原俊祐: 硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 慶應義塾大学学位論文, 1992.
  - 16) 杉山隆文, 清水俊吾, Rithichauy, W., 辻 幸和: イオン拡散における細孔組織の電気的な役割に関する考察, 第30回セメントコンクリート研究討論会論文報告集, pp.91-94, 2003.
  - 17) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, 36, pp. 49-52, 1982.
  - 18) 丸屋 剛, Somnuk, T., 松岡康訓: コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化, 土木学会論文集, 585/V-38, pp.79-95, 1998.
  - 19) 竹上 浩史, 石田哲也, 前川宏一: 高炉スラグ微粉末を混入したセメント硬化体中の塩化物移動・平衡則, コンクリート工学年次論文集, 24(1), pp.633-638, 2002.
  - 20) 杉山隆文, 大畑公嗣, 五十嵐智美, 辻 幸和: 電気泳動法によるコンクリート中の塩化物イオン濃度の同定, セメント・コンクリート論文集, 56, pp.216-223, 2002.
  - 21) 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, 1997.
  - 22) Zang, T. and Gjorv, O.E.: Effect of Ionic Interaction in Migration Testing of Chloride Diffusivity in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.25, No.7, pp.1535-1542, 1995.

(2003.11.20 受付)

## DETERMINATION OF PORE STRUCTURE CHARACTERISTIC OF MORTAR USING A STEADY-STATE MIGRATION TEST

Takafumi SUGIYAMA, Shungo SHIMIZU, Worapatt RITTHICHAUY and Yukikazu TSUJI

Pore structure characteristic of a hardened mortar is quantified as a pore structure coefficient (PSC) that is defined and calculated in this research using an effective diffusion coefficient obtained from a migration test. PSC is composed of porosity and tortuosity. PSC was found to be controlled partially by the amount of pores ranged from 100nm to 2 $\mu$ m in the diameter. Potassium ion as a tracer ion in the migration test provided reasonably consistent PSC as well as chloride ion.

Larger tortuosity of fly ash mortar resulted in lower PSC despite larger porosity. The PSC for fly ash mortar appeared to account for part of micro pores that may reduce ionic diffusion. An electrical effect of the micro pores would seem to restrict the movement of diffusing ions.