

# コンクリート中のイオンの通電泳動に関する研究

長滝重義<sup>1</sup>・大即信明<sup>2</sup>・久田 真<sup>3</sup>・遠藤 平<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 東京工業大学教授 工学部土木工学科 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

<sup>2</sup>正会員 東京工業大学助教授 工学部土木工学科 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

<sup>3</sup>正会員 東京工業大学助手 工学部土木工学科 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

<sup>4</sup>正会員 北海道開発局 室蘭開発建設部 (〒051 室蘭市祝津町1-128-4)

近年、コンクリートの劣化の原因とされているコンクリート内外における物質移動を、電氣的に制御し、これを構造物の補修工法あるいはコンクリートの品質評価手法として用いることが試み始められている。しかし、通電時におけるコンクリート中における各種イオンの移動メカニズムについては不明確であるのが現状である。本文は、自作の電解セルを用い、①電流密度、②セル溶液の種類、および③配合条件、を要因として取りあげ、これらが通電時のイオンの移動現象に及ぼす影響についての検討を行った。また、通電時の移動現象と自然拡散を比較することにより、両者の移動現象のちがいにに関する検討も行った。

**Key Words :** *electric migration, current density, mix proportion, natural diffusion*

## 1. はじめに

我国においてはここ10年来、塩害、中性化、ならびにアルカリ骨材反応によるコンクリート構造物の劣化が問題となっている。これらの劣化現象は、多くの場合、外部環境中のイオンのコンクリート内部への侵入、あるいはコンクリート内在イオンの外部への溶出といったイオンの移動現象に起因していることが明かとなっている。これらのことから、コンクリート内部のイオンを電氣的に強制移動させる試みがなされ始めている。このような試みとして、実構造物において有害イオンの除去あるいは溶出イオンの引き込みを行う補修工法としての試みと、コンクリート内部におけるイオンの移動性、拡散性を迅速に判断する試験方法としての試みとがあり、現在までも種々の報告がなされている。しかしながら、コンクリート内部におけるイオンの泳動に関する情報が極めて少なく、電場においてコンクリート内部のどのイオンがどの程度移動するのかほとんど明らかにされていないのが現状である。

上記の事項を踏まえて、本研究では、コンクリート内部におけるイオンの泳動に関する諸特性を明らかにすることを目的とし、研究を行った。

## 2. 対象としたイオン

本研究で対象としたイオンについて述べる。既往の研究<sup>1)</sup>によれば、コンクリート中のイオンはコンクリート内部の空隙を満たしている細孔溶液中に存在しており、一般的には細孔溶液はナトリウムイオン、カリウムイオンおよび水酸化物イオンで大部分が構成されていることが知られている。したがって、本研究においては、これらの3つのイオンと、外部からコンクリート中に侵入する代表的なイオンとして、塩害の劣化因子である塩化物イオンを含めた計4種類のイオンを対象とし、これらについての泳動に関する検討を行うこととした。

## 3. 本研究の構成

本研究のフローを図-1に示す。

最初に、イオンの通電泳動の基本的な性質、すなわちイオンの泳動と、コンクリート内部を流れる電流・電気量との関係、および泳動の駆動力である電位勾配との関係など、イオンの泳動の電氣的に基本的な性質、について検討を行った。

次に、イオンの通電泳動について実用上重要と考

表-1 セメントの物理的性質および化学成分

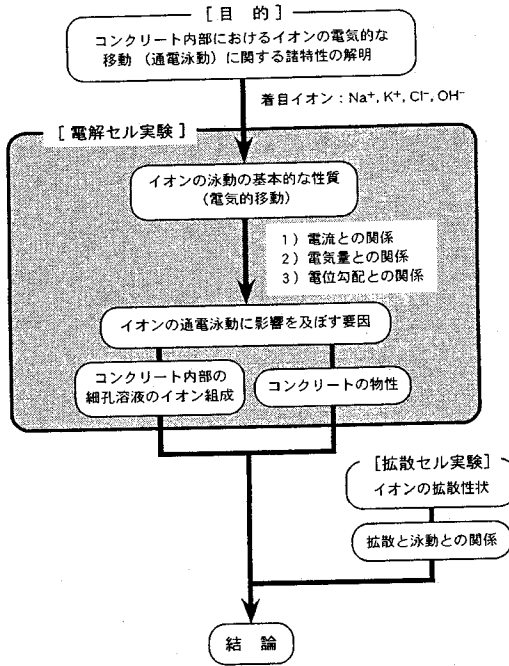


図-1 本研究のフロー

物理的性質		
比重		3.17
比表面積	cm <sup>2</sup> /g	3380
標準網ふるい		
88μm残分	%	0.7
凝結(始発)	時-分	2-51
(終結)	時-分	3-52
フロー値		238
圧縮強度 3日	N/mm <sup>2</sup>	15.4
7日	N/mm <sup>2</sup>	25.8
28日	N/mm <sup>2</sup>	40.8
曲げ強度 3日	N/mm <sup>2</sup>	3.5
7日	N/mm <sup>2</sup>	5.0
28日	N/mm <sup>2</sup>	7.1
化学成分		
Ig.loss	%	0.7
Insol.	%	0.1
SiO <sub>2</sub>	%	21.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	5.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2.9
CaO	%	63.9
MgO	%	1.7
SO <sub>3</sub>	%	2.3
合計	%	98.4

えられる基本的事項について検討を行った。この事項として、まず、溶液中のイオンの泳動や拡散現象は、溶液のイオン組成によって変化するということが知られている<sup>2)</sup>ので、細孔溶液のイオン組成が変化した場合の各イオンの泳動現象の変化についての基本的な検討を行った。また、コンクリートの物性が変化すれば各イオンの泳動現象も変化することが予想されるため、コンクリートの物性変化の影響についても検討を行った。

さらに、従来より研究がなされていない電場が存在しない場合のコンクリート中のイオンの一般的な移動形態、すなわち拡散現象と泳動現象との関連性についても検討を行った。

以上の検討をまとめて結論とした。

#### 4. 実験概要

##### (1) 供試体の作成および種類

###### a) モルタル供試体の作成

使用材料：セメントは、クリンカーのみを用いた研究用普通ポルトランドセメントを用いた。その物理的性質および化学成分を表-1に示す。

細骨材は、豊浦標準砂、福島県相馬産の相馬砂の細砂(粒径の範囲：149 - 840 μm)および粗砂(同：590 - 1680 μm)の3種類の砂を等重量混合して使用した。

練混ぜ水として、イオン交換水を使用した。

配合：モルタルの配合を、表-2に示す。本研究では、主として、W/C = 0.5, S/C = 2.5のものを使用している。

供試体作成方法：モルタルの練混ぜは、JIS A 5308 附属書8「モルタルパー法」に準じて次の手順で行った。すなわち、①セメントと骨材をホバート型モルタルミキサの練り鉢に入れ、30秒間空練りを行う、②練混ぜを停止し、水を投入する、③30秒間練り混ぜた後、20秒間停止させて練り鉢等に附着したモルタルをかき落とす、④さらに120秒間練り混ぜる。

なお、供試体は、寸法φ10×20cmの円柱型枠に打設し、24時間後に脱型後、20℃の湿空中にて1カ月養生した。

表-2 モルタル、コンクリートの配合一覧

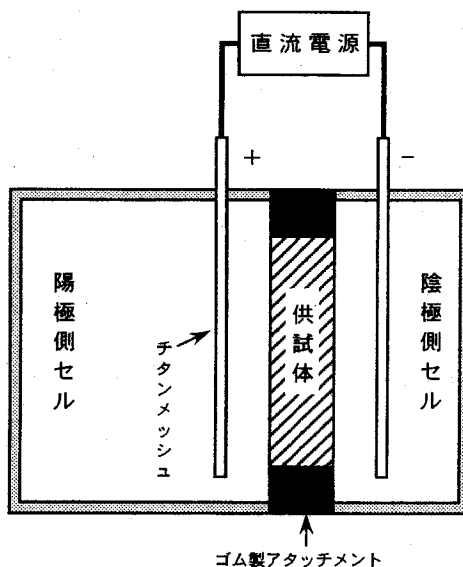
【モルタル】

供試体名	W/C	S/C
モルタル W/C 0.4	0.40	2.5
モルタル W/C 0.5	0.50	2.5
モルタル W/C 0.6	0.60	2.5

【コンクリート】

供試体名	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
	W	C	S	G	SP*
コンクリート W/C 0.3	150	300	786	1094	6.6

\*) ナフタレン系高性能AE減水剤を原液にて添加



- ・ 供試体寸法：φ10 × 1 cm
- ・ セル中溶液は陰極、陽極とも同一

図-2 電解、拡散セルの概略図

表-3 骨材の物理的性質

種類	分類	比重	粗粒率	吸水率 %	単位容積質量 %/ l	実績率 %
細骨材	山砂	2.62	2.20	1.17	1.59	60.6
粗骨材*	碎石	2.64	6.52	0.64	1.62	61.6

\*) 粗骨材最大寸法 (G<sub>max</sub>) = 20mm

b) コンクリート供試体の作成

使用材料：セメントは、モルタル供試体と同様に研究用普通ポルトランドセメントを使用した。

骨材は、細骨材として千葉県小櫃産山砂を、粗骨材として東京都青梅市成木産碎石を使用した。使用した各骨材の物理的性質を表-3に示す。

練混ぜ水は、イオン交換水を使用した。

配合：コンクリートの配合を、表-2に示す。

供試体作成方法：コンクリートの練混ぜは、セメントと細骨材を1分間空練りして水と混和剤を投入した後、一旦ミキサを止めて粗骨材を投入し、さらに3分間練り混ぜを行った。

コンクリートは、寸法φ10 × 20cmの円柱型枠に打設した。その後、モルタルと同様の初期養生を行った。

(2) 電解セル実験の概要

a) 概要

電解セル実験の概要を述べる。イオンの泳動に関する検討は、図-2に示す電解セルを用いた実験で行った。電解セルは、陽極側セルと陰極側セルの間に直径10cm、厚さ1cmの円盤状の供試体（主としてモルタル供試体）を挟み込む形とした。本研究では、両極セル間の濃度勾配による拡散の影響を極力避ける目的で、陽極側セル、陰極側セル内に同一の溶液を満たし、さらに電流密度を一定という条件で通電を行った。したがって、通電の間および後に、陰極側溶液の各種イオン濃度の変化、すなわち陽イオンについては陰極側セルにおける増加量、陰イオンについては陰極側セルにおける減少量を測定し、

泳動によるイオンの移動量 (mol 単位に換算して表示する) の把握を行った。濃度変化の検討にあたっては、移動量を mol あるいは mol/m<sup>2</sup> で表すこととした。

なお、陽極側のセルを、陰極側に比較して大きくしているのは、陽極の電極反応が陰極側に比較して複雑であるためこの影響を少なくし、かつ、陰極側溶液の測定精度をよくするためである。

#### b) 通電方法

一般的な通電方法としては、電流 (密度) 一定あるいは電圧一定とするものがある。本研究ではイオンの電位差による泳動を考えているので、理論的には、電圧一定の方が望ましいが、通電によって電極表面の酸化膜が増大し抵抗が変化するため、供試体内の電位差を一定と保つことが困難なことが予備試験により判明した。また、対象とするイオンが電極反応に関係する場合には、電流密度を一定とすることにより通電量とイオンの泳動との関係を把握することが容易である。

以上の理由により、本研究においては、供試体表面積に対して電流密度一定の条件で通電を行った。

#### c) 電極

電極は、陽極、陰極ともにメッシュ状のチタン複合電極 (基体であるチタンの表面を Ru<sub>2</sub>O + TiO<sub>2</sub> 固溶体で被覆したもの) を使用した。

#### d) 供試体の取り付け

初期養生後、モルタルおよびコンクリート円柱供試体 (φ 10 × 20cm) を、コンクリートカッターを用いて、φ 10 × 1cm の円盤に切断した。この場合、材料分離の影響を避けるため、円柱供試体の上下各 5cm の部分は使用しないこととした。

切断した円盤は、セル中央部のゴム板内にエポキシ系接着剤で隙間の生じないように固定した。

#### e) 検討の内容

本研究においては、イオンの泳動現象に影響を及ぼす要因として、①電流密度、②セル溶液種類、および③配合条件を考え、以下の内容で検討を行った。  
**電流密度の影響**：電流密度 I を 2.0、4.0 および 6.0A/m<sup>2</sup> と変化させてイオンの電気泳動への電流密度の影響の検討を行った。この場合の他の実験条件は、供試体としてモルタル供試体 (W/C = 0.5, S/C = 2.5) を使用し、セル溶液として、KOH + NaCl + Ca(OH)<sub>2</sub> の混合溶液を使用した。この溶液は、溶液中の Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> の濃度が各々 0.4mol/l となるようにイオン交換水に KOH および NaCl の特級試薬で調整したものに、Ca(OH)<sub>2</sub> を飽和させたものである (後述する (2) の⑧の溶液である)。なお、Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解度は非常に小さく

(約 10<sup>-3</sup> mol/l) 溶液の OH<sup>-</sup> 濃度にはほとんど影響を及ぼさない。また、この溶液は、実際の海洋環境下にあるコンクリートの細孔溶液のイオン組成に近づけたものである。この場合の他の実験条件は、供試体としてモルタル供試体 (W/C = 0.5, S/C = 2.5) を使用し、電流密度は 6.0A/m<sup>2</sup> とした。

**セル溶液種類の影響**：ここで使用したセル溶液は、

- ① NaCl (0.1mol/l)
- ② NaCl (0.4mol/l)
- ③ NaCl (0.8mol/l)
- ④ KOH (0.4mol/l)
- ⑤ NaOH (0.4mol/l)
- ⑥ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.2mol/l)
- ⑦ KOH (0.4mol/l) + NaOH (0.4mol/l)  
+ Ca(OH)<sub>2</sub> (飽和)
- ⑧ KOH (0.4mol/l) + NaCl (0.4mol/l)  
+ Ca(OH)<sub>2</sub> (飽和)

の 8 種類である。

これらの溶液を選定した理由は、前述したように本研究では、コンクリートあるいはモルタル中の細孔溶液の主要イオンである OH<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、および Ca<sup>2+</sup>、さらに劣化要因となるイオンとして、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を対象としており、これらのイオンが種々混合した溶液としたいためである。

**配合の影響**：モルタルおよびコンクリートを表-2 に示す配合として、これらの配合がイオン泳動に及ぼす影響を検討した。この場合の他の実験条件は、電流密度を 6.0A/m<sup>2</sup> とし、セル溶液としては、(1) で使用したもの ( (2) での⑧ KOH (0.4mol/l) + NaCl (0.4mol/l) + Ca(OH)<sub>2</sub> (飽和) ) を使用した。

#### f) 測定の方法

**溶液の採取および分析**：陰極側セル溶液中イオン濃度の測定は、溶液 10ml を 2 日に 1 回の頻度で採取し、直ちに 10 μm のフィルターでろ過し、100 倍に希釈した。その後、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度はイオンクロマトグラフにて、OH<sup>-</sup> は pH メーターにて分析した。細孔溶液中のイオン濃度の測定も、セル溶液の場合と同様の方法で行った。測定時期は、通電前を初期とし、通電開始後、間隔をおいた時期とした。なお、陰極では電極反応によって OH<sup>-</sup> が生成されるが、本研究では電極反応では OH<sup>-</sup> による反応のみが生じているものと判断し、実際の OH<sup>-</sup> の測定値から、通過電流量より算出した OH<sup>-</sup> 量を引くことにより、実際に通過したと考えられる OH<sup>-</sup> 量を算定した。

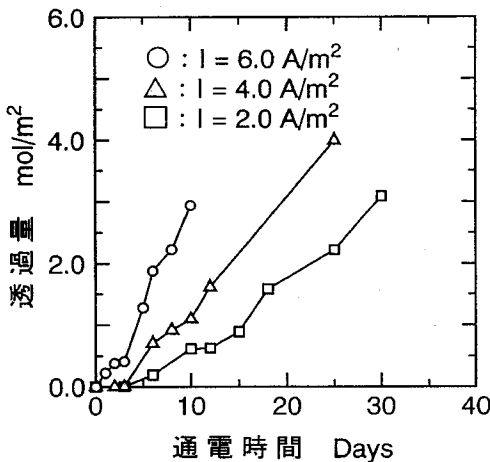


図-3 電流密度が  $\text{Na}^+$  濃度の経時変化に及ぼす影響

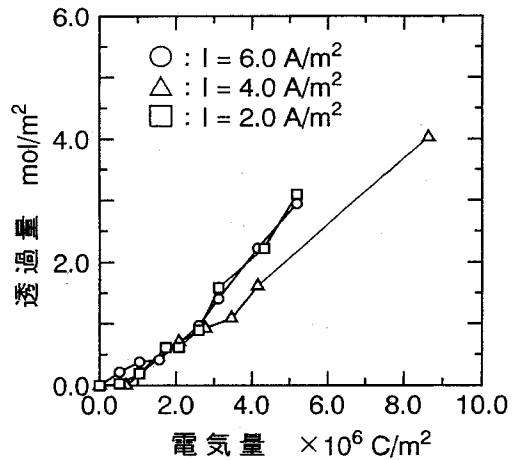


図-4 通電電気量が  $\text{Na}^+$  濃度の経時変化に及ぼす影響

**通電時の供試体にかかる電位差:** 本研究においては、電解セル全体にかかる電位ではなく、供試体にかかる電圧が重要な意味をもっている。しかし、これを測定することは非常に困難であるため、以下のような計算を行うことによって、供試体部にかかる電圧を求めた。

$$\begin{aligned}
 & (\text{供試体部にかかる電圧}) = \\
 & (\text{供試体部をセットしてある電解セルにかかる電圧}) \\
 & - (\text{供試体部をセットしていない電解セルにかかる電圧})
 \end{aligned}$$

### (3) 拡散セル実験の概要

拡散セル実験の概要を述べる。実験には、電解セル実験の場合と同様のセルで、電極をはずしたものをを用いた。モルタル供試体内部に濃度勾配をつくるため、供試体を挟んだ両側のセル内に異なる種類の溶液を入れた。

1. NaOH 溶液 (0.4 mol/l) || 供試体 || 蒸留水
2. KOH 溶液 (0.4 mol/l) || 供試体 || 蒸留水
3. NaCl 溶液 (0.4 mol/l) || 供試体 || 蒸留水
4. KOH 溶液 (0.4 mol/l)  
+ NaCl 溶液 (0.4 mol/l)  
+  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液 (飽和) || 供試体 || 蒸留水

また、拡散セル実験の場合には、供試体厚さを 0.5cm とし、供試体厚さに対する濃度勾配を大きくするようにした。

## 5. 電流密度の影響に関する実験結果および考察

電流密度の影響に関する実験結果を述べる。

図-3に、電流密度を変えた場合の、 $\text{Na}^+$ の透過量の経時変化を示す。この図より、電流密度が大きいほど、同一時間での透過量が多くなっていることが認められる。すなわち、電流密度が大きいほど、泳動速度が大きくなっていることを示している。また、この傾向は、対象としている他の3種類のイオン ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ および  $\text{OH}^-$ ) についても同様であった。

図-4は、図-3を横軸に通電電気量をとって再整理したものである。ここで通電電気量とは、電流密度を時間で積分したもので、単位断面を通過した電荷の総量を表している。この図より、通電電気量が同じであれば、 $\text{Na}^+$ の透過量は、電流密度の違いによらずほぼ同程度であることが認められる。図-3と同様に、この傾向は対象とする他の3種類のイオンもこれと同様である。したがって、通電電気量が同じであれば、各イオンの泳動による移動量は同じであるといえる。

また、図-5は電流密度を 2.0, 4.0 および 6.0  $\text{A/m}^2$  と変化させた場合の、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  の4種のイオンの泳動によって生ずる電気量の総計 (電流密度換算) と電流密度との関係を示し

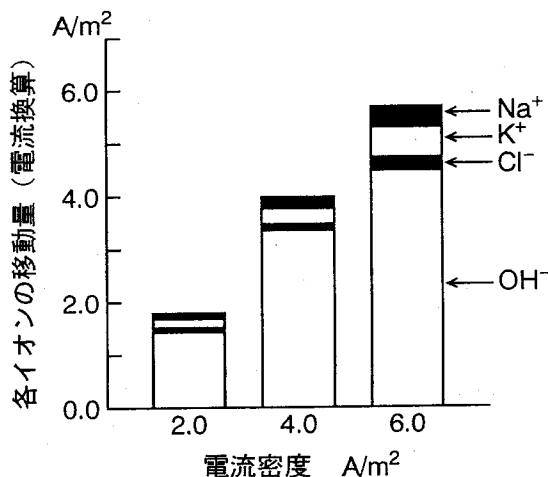


図-5 イオンの移動量と電流密度との関係

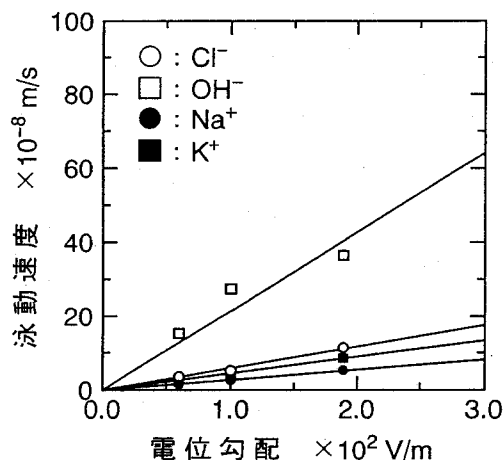


図-6 イオンの泳動速度に及ぼす電位勾配の影響

たものである。この図より、通電した電気はほぼイオンの泳動によって運ばれていることが確認された。

さらに、図-6に $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ の4種のイオンの泳動速度に及ぼす電位勾配の影響を示す。泳動速度は、イオンの単位時間かつ単位面積当たりの透過量をプレスアウト法によって測定したモルタル単位体積中のイオン量で除して求めたものである。この図より、各イオンの泳動速度は電位勾配に比例して大きくなることが認められる。また、 $\text{OH}^-$ の泳動速度は、他のものに比較して10倍程度大きいことも認められた。 $\text{OH}^-$ に関しては、水の電気分解によって生じたイオンも関与しているものと思われるが、その割合については現時点では不明確な点が多く、今後さらに詳細な検討が必要であるものと思われる。

## 6. イオンの移動度に及ぼす細孔溶液中のイオンおよびコンクリート（モルタルを含む）の物性の影響

5章の結果より、イオンの泳動速度が、電位勾配に比例して大きくなることを確認されたので、一般の電気化学において用いられている移動度をイオンの泳動の代表値として用いることとする。

ここで、移動度の定義は、

$$(\text{泳動速度}) = (\text{移動度}) \times (\text{電位勾配})$$

の関係から、

$$(\text{移動度}) = (\text{泳動速度}) / (\text{電位勾配})$$

とされている。すなわち、移動度は、イオンの電気

的な動き易さを表す尺度である。

まず、モルタル中のイオン組成が移動度に及ぼす影響を検討する。これは、4.(2).e)で示した8種のセル溶液を用いることでモルタル中のイオン組成を変化させたのである。実験結果を種々の観点から検討した結果、細孔溶液中のイオン総量と $\text{OH}^-$ 量が各イオンの移動度に影響を及ぼすことが認められた。図-7(1)および(2)に細孔溶液中のイオン総量と各イオンの移動度との関係を示す。この図より、 $\text{OH}^-$ および $\text{Cl}^-$ の陰イオンはイオン総量の増大に伴って、移動度の低下する傾向が認められるが、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ の陽イオンはイオン総量の影響をほとんど受けないことが認められる。

次に、図-8(1)および(2)に細孔溶液中の $\text{OH}^-$ 濃度と各イオンの移動度との関係を示す。この図より、 $\text{OH}^-$ の移動度は $\text{OH}^-$ 自体の濃度の影響を大きく受けることが認められ、対象としたもう一つの陰イオンである $\text{Cl}^-$ も同様の傾向にあることがわかる。

次に、コンクリートおよびモルタルの物性がイオンの移動度に及ぼす影響について述べる。これは、電解セルで電流密度と外部溶液を統一して、供試体を表-2に示す配合とした実験により検討した。種々の要因を検討した結果、総空隙率（吸水量の体積百分率）あるいは細孔径分布と関係することが認められた。図-9(1)および(2)に、空隙率と移動度の関係を示す。この図より、空隙率の大きな粗なコンクリートあるいはモルタルほど、イオンの移動度は大きくなり、空隙率の小さな密なものほどイオンの移動度は小さくなることが認められる。

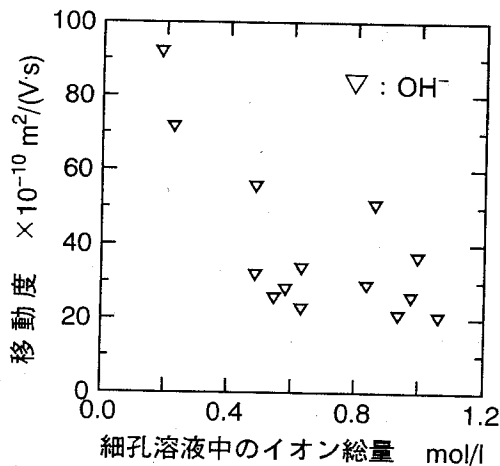


図-7 (1) 細孔溶液中のイオン総量が  $\text{OH}^-$  イオンの移動度に及ぼす影響

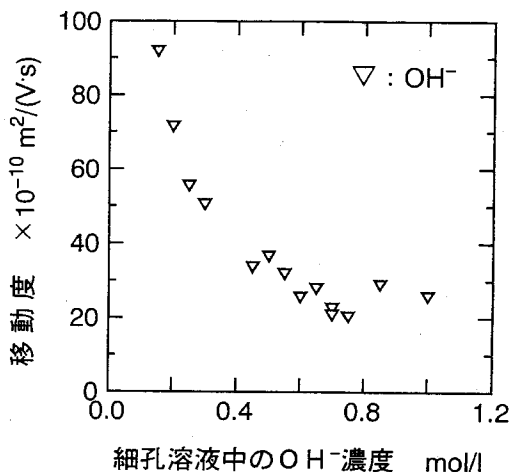


図-8 (1) 細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  イオン濃度が  $\text{OH}^-$  イオンの移動度に及ぼす影響

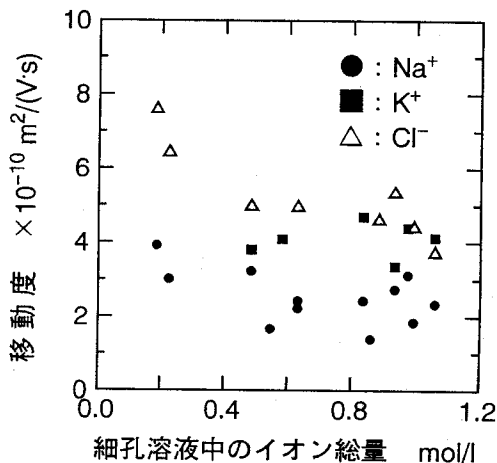


図-7 (2) 細孔溶液中のイオン総量が各種イオンの移動度に及ぼす影響 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )

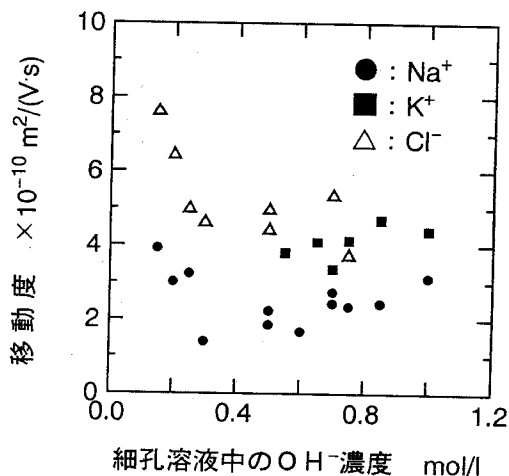


図-8 (2) 細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  イオン濃度が各種イオンの移動度に及ぼす影響 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )

## 7. コンクリート中と水中での移動度の比較

ここで、コンクリート中のイオンの移動度の概略を把握するために、水溶液中のイオンの移動度<sup>3)</sup>との比較を行う。前章までの検討で、コンクリート内部では、イオンの移動度は、概ね  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  ( $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) のオーダーで、これは普通の水溶液中のイオンの移動度の約100分の1の大きさである。さらに、表-4に今回対象としたイオンの中で最も

移動度の小さい  $\text{Na}^+$  の移動度を1としたときの、各イオンの移動度の比率を示す。この表より、コンクリート内部での各イオンの移動度の大きさの順番は、水溶液中のイオンの移動度の大きさと同じであるが、コンクリート内部では、陰イオン、特に  $\text{OH}^-$  の移動度が相対的に大きくなっていることが認められる。すなわち、コンクリート内部では、陰イオン、特に  $\text{OH}^-$  が非常に動きやすくなっていると言えよう。

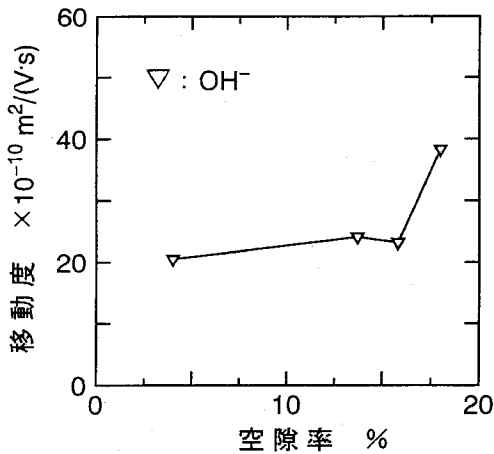


図-9 (1) 硬化体の空隙率が OH<sup>-</sup>イオンの移動度に及ぼす影響

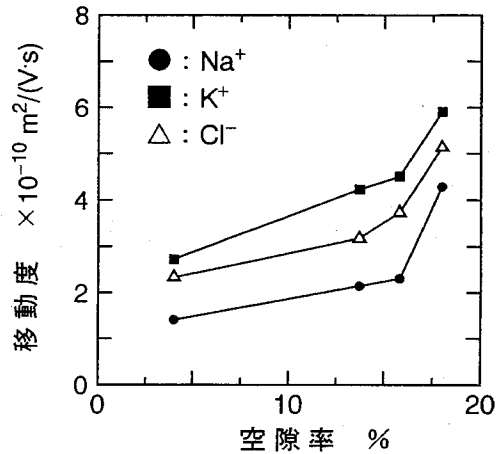


図-9 (2) 硬化体の空隙率が各種イオンの移動度に及ぼす影響  
(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)

表-4 Na<sup>+</sup>の移動度を1とした場合の各種イオンの移動度の比較

イオンの種類	uOH-	uCl-	uK+	uNa+
コンクリート・モルタル中	40 ~ 8	3.2 ~ 1.5	1.6	1
水中	4	1.5	1.5	1

## 8. 通電泳動と拡散との関係

次に、電場が存在しないときのコンクリート中のイオンの一般的な移動形態である拡散現象と通電泳動との関係について述べる。一般に、希釈電解質溶液中のイオンでは、拡散係数と移動度との間に次のような関係が成立することが Einstein の関係式として知られている<sup>4)</sup>。

$$D_i = (u_i \times R \times T) / (|z_i| \times F)$$

ここに、 $D_i$  : イオン  $i$  の拡散係数 ( $m^2/s$ )

$u_i$  : イオン  $i$  の移動度 ( $m^2/(V \cdot s)$ )

$R$  : 気体定数 ( $8.31(J/(mol \cdot K))$ )

$T$  : 温度 (K)

$F$  : ファラデー定数 ( $96500(C/mol)$ )

$z_i$  : イオン  $i$  の価数

本研究では、通電泳動の実験と同様のセルを用いて、イオンの拡散実験を行い、このセル実験の結果から求めた各イオンの拡散係数とイオンの移動度より上式を用いて算出した拡散係数の関係を検討した。図-10 (1) および (2) は、電解セル実験ならびに拡散セル実験より求めた各イオンの拡散係数を示したものである。

この図より、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>については、移動度より算出した拡散係数とセル実験で求めた拡散係数とがほぼ等しくなっているものの、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>については、移動度より算出した拡散係数とセル実験で求めた拡散係数とがかなり異なった値となっている。したがって、陽イオンについては移動度から拡散係数を算出することが可能であるが、陰イオンについては、移動度から算出した拡散係数は実際のコンクリート中の拡散現象と直接関連する値ではないと判断される。このようにイオンの極性によって傾向が



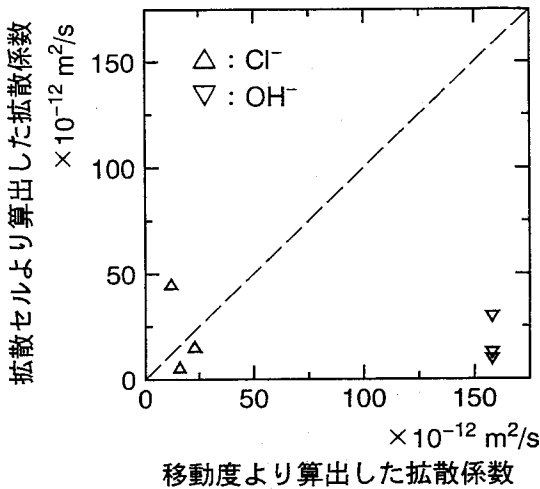


図-10 (1) 自然拡散と電解セルによる  
拡散係数の違い  
(OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)

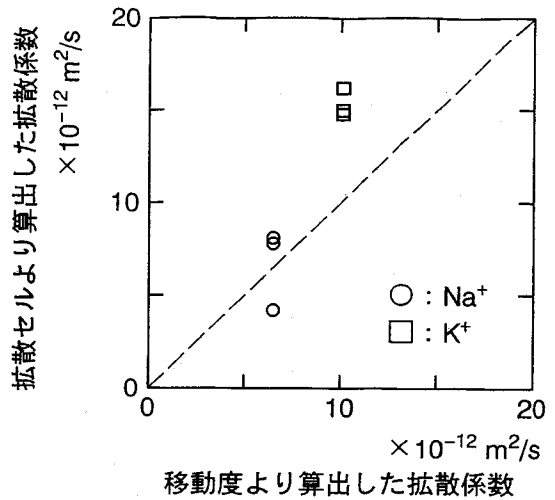


図-10 (2) 自然拡散と電解セルによる  
拡散係数の違い  
(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)

ことなるのは、近藤ら<sup>5)</sup>が指摘しているように、セメント硬化体がイオンの液相拡散に対して電氣的に陽性の半透膜として作用しているためであると思われる。

## 9. 結論

コンクリート中のイオンの通電泳動に関して、本研究の範囲で次の基本的事項が明かとなった。

(1) コンクリート中の電流はイオンが担っていること、および、各イオンの泳動速度は電位勾配に比例していることが確認された。

(2) コンクリート中のイオンの移動度は、イオンの種類によって異なり、OH<sup>-</sup>の移動度は他のものに比較して1桁大きいことが認められた。

(3) コンクリート中の陰イオン、特にOH<sup>-</sup>の移動度は、細孔溶液中のイオンの総量あるいはOH<sup>-</sup>濃度の増加に対して減少することが認められた。

(4) コンクリート中におけるイオンの移動度は、コンクリートの空隙率に影響を受け、空隙率が大きいほど移動は大きくなる。すなわち、粗なコンクリートではイオンは通電により動き易い。

(5) コンクリート中のイオンの移動度は、水溶液中

のイオンの移動度の約1/100のオーダーであり、相対的に陰イオンの移動度が大きくなっている。

(6) 拡散係数と移動度の関係を、Einsteinの式を用いて検討した。陽イオンについては、Einsteinの式に移動度を代入して算定した拡散係数の値と拡散係数の実測値はほぼ等しくなったが、陰イオンについては実測値との間の関連性は明確ではなかった。5. および6. のように陽イオンと陰イオンで傾向が異なるのは、恐らくセメント硬化体がイオンの液相拡散に対して電気陽性半透膜として作用することと関連するものと思われるが、この点に関してはさらに詳細な検討が必要である。

謝辞：本研究を実施するにあたりまして、東京工業大学工学部金属工学科丸山俊夫助教授に貴重なご助言をいただきました。また、本論文作成にあたりましては、東京工業大学大学院桐山和晃君のご助力をいただきました。この場を借りて謝意を表します。なお、本研究は、文部省科学研究費補助金（一般研究(A) No. 05402044）に基づいて実施されたものであることをここに付記します。

## 参考文献

- 1) 小林一輔, 瀬野康弘, 河合研至, 宇野祐一: 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(II), 東京大学, 生産研究, Vol. 40, No.7, 1988.
- 2) 例えば, 電気化学協会編: 電気化学便覧, 丸善, pp.

137-153, 1985.

3) 喜多, 魚崎著: 電気化学の基礎, 技報堂出版.

4) J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy: Modern Electrochemistry - 1, Plenum Publishing Co., pp. 374-377, 1970.

5) 近藤連一, 佐竹 実, 牛山宏隆: セメント硬化体のイ

オン拡散, セメント協会, セメント技術年報 28, pp. 58-61, 1974.

(1994. 5. 31 受付)

## ELECTRIC MIGRATION OF IONS THROUGH HARDENED CONCRETE

Shigeyoshi NAGATAKI, Nobuaki OTSUKI,  
Makoto HISADA and Taira ENDO

Recently, electric controlling of ions' migration is expected to repair of concrete structures, or to evaluate the migration resistance of concrete. However, the mechanisms of electric migration is still unclear. So, in this paper, the authors experimented to find out the mechanisms of electric migration of ions, such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{OH}^-$  through hardened mortar and concrete by using original diffusion cells. In this study, (1) current density, (2) kind of solution in cells, and (3) mix proportion of mortar and concrete were mainly selected as influencing factors for migration of ions. Moreover, the differences between electric migration and natural diffusion were experimentally investigated.