

# 論文 浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討

細川 佳史<sup>\*1</sup>・山田 一夫<sup>\*2</sup>・高見 満<sup>\*3</sup>・杉山 隆文<sup>\*4</sup>

**要旨**：浸せき法や電気泳動法により求められる拡散係数を用いて塩化物イオン浸透予測をする上で必要な、これらの相関関係を明らかにすることを目的として、理論的背景の整理および実験により求めた拡散係数の理論的考察を試みた。その結果、塩化物イオン吸着平衡が線形あるいは非線形かで、それぞれ浸透予測方法が異なること理論的に示した。また塩化物イオン吸着平衡が線形という条件下にて実験結果を理論に基づき検討し、各測定方法によって求めた拡散係数からセメントの塩化物イオン固定化能を評価した。さらに塩化物イオン固定化能と電気泳動の拡散係数による塩化物イオン浸透予測の可能性について明らかにした。

**キーワード**：浸せき法、電気泳動法、塩化物イオン固定化能、塩化物イオン、拡散係数

## 1. はじめに

性能照査型となった 2002 年版コンクリート標準示方書〔施工編〕では、コンクリートの塩分浸透性を塩化物イオン（以下単に  $\text{Cl}^-$  と表記）の拡散係数（以下単に拡散係数と表記）により照査することが求められている。その際の照査方法として、実構造物の拡散係数とその W/C の関係を回帰して得た式を用いてよいこととなっているが、現段階の回帰式は算定に用いたデータのばらつきが大きいと、別途実験により拡散係数を求める手法の検討が課題となっている。

実験により拡散係数を測定する方法については、浸せき試験や電気泳動を応用した試験法など種々の方法が提案され、一部は欧米諸国において規格化されている<sup>例へば<sup>1)</sup></sup>。さらに海外では、各種試験法によって得られる拡散係数の相関関係について組織的な検討が行われている<sup>2),3)</sup>。しかし報告によっては正反対の結果<sup>2),3)</sup>が示されるなど、現状では各種試験方法により得られる拡散係数の相関関係は明らかとなっていない。

一方わが国においては、電気泳動により得られる拡散係数の妥当性を浸せき試験と比較して

評価した検討<sup>4)</sup>などがあるものの、こうした報告例はまだ少数に限られることから、今後技術的知見の整理・蓄積がより一層求められる。

そこで本研究は、浸せき法や電気泳動法により求められる拡散係数を用いて  $\text{Cl}^-$  浸透予測をする上で必要な、これらの相関関係を明らかにすることを目的として、まず拡散係数の理論的背景の整理から始め、次いで実験により求めた各種方法による拡散係数について理論に基づいた観点から考察することを試みた。

## 2. 拡散係数評価における理論的背景

### 2.1 微視的観点による拡散係数の物理的意味

濃度  $C$  の粒子が抵抗媒体中を移動する場合を考える。このときの粒子の駆動力は化学ポテンシャル  $\mu$  の負勾配  $-d\mu/dx$  であるから、粒子 1 個当りに作用する駆動力は次のとおりとなる。

$$F = -\frac{1}{C} \frac{d\mu}{dx} = -\frac{1}{C} \frac{d}{dx} (\mu_0 + RT \ln(\gamma C)) \quad (1)$$

ここで、 $\mu_0$  : 濃度 1 における化学ポテンシャル、 $\gamma$  : 活量係数、 $R$  : 気体定数、絶対温度:  $T$ 、である。

抵抗媒体中では粒子は駆動力  $F$  に比例した定速

\*1 太平洋セメント(株) 中央研究所第 1 研究部セメント化学グループ 工修 (正会員)

\*2 太平洋セメント(株) 中央研究所第 1 研究部セメント化学グループリーダー 工博 (正会員)

\*3 群馬大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

\*4 群馬大学助教授 工学部建設工学科 Ph. D (正会員)

度を得るが、このときの比例定数は絶対移動度  $B_m$  であり、粒子の移動速度  $v_{cp}$  は  $F \cdot B_m$  となるので、拡散流束  $J_{cp}$  はボルツマン定数  $k$  として

$$J_{cp} = C v_{cp} = -kTB_m \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right) \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

と表される。これを、拡散係数  $D$  の定義となる Fick の第 1 法則  $J = -D \cdot dC / dx$  と比較すれば、

$$D = kTB_m \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right) \quad (3)$$

が得られる。ある化学種の  $B_m$  は物質の状態（組成、構造等）によって規定される量であり、濃度勾配とは関係がないものと考えられるので、

$$D^* = kTB_m \quad (4)$$

とおけば、拡散係数  $D$  は物質の状態・温度と濃度に依存する項に分離される。 $D^*$  は濃度の項が分離された拡散係数を表し、これを自己拡散係数と定義する。

次に、拡散の駆動力が静電場の場合を考える。電場  $E$  において、電荷  $ze$  の 1 個のイオンは  $zeE$  の力を受け、化学ポテンシャルのときと同様駆動力に比例した定速度  $v_{el} = zeEB_m$  を得る。したがってこの場合のイオンの流束  $J_{el}$  は

$$J_{el} = C \cdot v_{el} = CB_m zeE \quad (5)$$

となるが、式(4)とから  $B_m$  を消去すると

$$J_{el} = zFCD^* E / R / T \quad (6)$$

が得られる。式(6)は静電場におけるイオンの流束と拡散係数との関係を示した式で、式(4)を媒介として求められたものである。式(4)をネルンスト-アインシュタインの式という。以上の理論展開は、粒子の絶対移動度  $B_m$  に基づき、マクロ的定義である拡散係数  $D$  に対して微視的観点から物理的意味付けを行ったものと捉えることができる。

## 2.2 定常状態における拡散係数

### (1) コンクリートの移動係数

定常状態の拡散係数は、拡散セル等を用いてコンクリートを通過した  $Cl^-$  量から求めた流束  $J$  により算出されるが、その際、濃度差の駆動力のみで拡散させた場合は式(3)が、電場を印加して電気泳動させた場合は式(6)が用いられる。そ

れぞれ求められる拡散係数を  $D_{ssd}$ ,  $D_{ssm}$  とする。これらを求める際の流束  $J$  の媒体はコンクリートであり、拡散係数  $D$  あるいは  $D^*$  の媒体である溶液とは異なる。したがって、両者の間には次のような関係がある<sup>5)</sup>。

$$D_{ssd} = D \varepsilon \delta \tau^{-2}, \quad D_{ssm} = D^* \varepsilon \delta \tau^{-2} \quad (7)$$

ここに、 $\varepsilon$ :空隙率、 $\delta$ :constrictivity、 $\tau$ :tortuosity である。 $\tau$  は  $Cl^-$  が通過するコンクリートの空隙形状、 $\delta$  は空隙を構成する水和物の表面電位と  $Cl^-$  の相互作用を表す係数であり、ここでは  $\pi = \delta \tau^{-2}$  を移動係数と表記する。

### (2) 溶液の非理想性の影響

式(3)からわかるように  $D_{ssd}$  は溶液の非理想性による  $Cl^-$  濃度  $C$  の影響を受ける。この影響を、Tang は Debye-Hückel 理論に基づいて計算し、NaCl 溶液  $1 \text{ mol/dm}^3$  までの濃度範囲では  $d \ln \gamma / d \ln C$  が高々  $-0.03 \sim 0.0$  であることを示した<sup>6)</sup>。通常、拡散係数を求める試験は海水の  $Cl^-$  濃度に近い  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  NaCl 溶液で行われることから、本研究では式(3)における濃度依存の項を無視できるものとした。すると式(8)が成り立つ。

$$D_{ssd} = D_{ssm} = D^* \varepsilon \pi \quad (8)$$

つまり、同一測定条件下では  $D_{ssd}$ ,  $D_{ssm}$  は等しくなることがわかる。そこで、測定方法に関わらず定常状態における拡散係数を  $D_{ss}$  と表記することとする。ただし Tang らは、正負イオン間の相互作用が存在する場合  $D_{ssd}$  と  $D_{ssm}$  は等しくならず別の関係式を導いている<sup>7)</sup>が、本研究ではイオンの相互作用は無視でき、式(8)が成立するものとした。

## 2.3 非定常状態における拡散係数

### (1) $Cl^-$ の固定化を考慮した拡散方程式

コンクリート中を移動する  $Cl^-$  の拡散が非定常の場合、任意の時刻  $t$ 、位置  $x$  における  $Cl^-$  濃度は次の Fick の第 2 法則に支配される。

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = - \frac{J_{concrete}}{\partial x} \quad (9)$$

ここに  $C_t$ :全  $Cl^-$  濃度 [ $\text{kg/m}^3_{concrete}$ ]、 $J_{concrete}$ :コンクリートにおける  $Cl^-$  の流束、である。非定常状態では  $Cl^-$  はセメント水和物による固定を伴い

拡散することから、 $C_t$ は

$$C_t = \varepsilon(c + c_b) \quad (10)$$

のように、自由 $\text{Cl}^-$ 濃度  $c[\text{kg}/\text{m}^3_{\text{solution}}]$ および固定 $\text{Cl}^-$ 濃度  $c_b[\text{kg}/\text{m}^3_{\text{solution}}]$ によって表される。ここで、 $\text{Cl}^-$ の流束 $J_{\text{concrete}}$ はFickの第1法則により記述されるが、このときの拡散の駆動力となるのは空隙水中に存在する自由 $\text{Cl}^-$ 濃度  $c$ と考えられるので、

$$J_{\text{concrete}} = -D_{ss} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (11)$$

となり、式(11)および式(10)を式(9)に代入すると、

$$\frac{\partial c}{\partial t} \varepsilon \left( 1 + \frac{\partial c_b}{\partial c} \right) = D_{ss} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12)$$

となる。これが Tang<sup>7)</sup>によって求められた非定常状態における自由および固定 $\text{Cl}^-$ 濃度を律する拡散方程式である。式中の $\partial c_b / \partial c$ は $\text{Cl}^-$ の吸着平衡におけるセメントの $\text{Cl}^-$ 固定化能を表す。

一方、 $\text{Cl}^-$ の固定を考慮しない場合の拡散方程式は、その場合の拡散係数を $D_{nssd}$ とすれば、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{nssd} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (13)$$

となる。式(12)と(13)を比較して

$$D_{nssd} = \frac{D_{ss}}{\varepsilon(1 + \partial c_b / \partial c)} \quad (14)$$

なる $D_{ss}$ と $D_{nssd}$ の関係式を示す報告がこれまでに見られるが、次節に述べる理由から式(14)は常に成立するとは限らない。

## (2) $\text{Cl}^-$ 吸着平衡の線形・非線形性

セメント中における $\text{Cl}^-$ の吸着平衡を表す関係として Freundlich 式や Langmuir 式などの適合性が報告<sup>8)</sup>されているが、この場合 $\partial c_b / \partial c$ は自由 $\text{Cl}^-$ 濃度  $c$  の関数となる。また $\text{Cl}^-$ の吸着平衡が  $c$  に対して線形との報告<sup>9)</sup>もあるが、この場合 $\partial c_b / \partial c$ は  $c$  に依存しない定数になる。一方、式(13)における $D_{nssd}$ は濃度に依存しない定数あるいは時間の関数であるから、式(14)が成立するためには $\text{Cl}^-$ の吸着平衡が線形でなければならない。

## 3. 各種測定方法により求めた拡散係数の

## $\text{Cl}^-$ 浸透予測への応用

### 3.1 $\text{Cl}^-$ 吸着平衡を線形とした場合

#### (1) 電気泳動試験より求めた拡散係数の $\text{Cl}^-$ 浸透予測への応用

式(13)を初期条件  $c(x,0)=c_i$ 、境界条件  $c(0,t)=c_s$ 、のもとで解けば

$$c = c_i + (c_s - c_i) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{tD_{nssd}}} \right) \quad (15)$$

が得られる。ここに  $\operatorname{erfc}$  は補誤差関数を表す。したがって、電気泳動法で定常状態の拡散係数 $D_{ss}$ を測定し式(14)にて $D_{nssd}$ に変換すれば、式(15)により $\text{Cl}^-$ 浸透予測が可能となる。

なお、電気泳動試験において非定常状態で求められる拡散係数についてこれまで触れなかったが、これを $D_{nssm}$ とすると、 $D_{ss}$ の濃度依存性を無視すれば、 $\text{Cl}^-$ 吸着平衡が線形という条件下では $D_{nssd}$ と $D_{nssm}$ は等価となり、 $D_{nssm}$ も式(14)を満たすことになる<sup>8)</sup>。

#### (2) 浸せき試験より求めた拡散係数の $\text{Cl}^-$ 浸透予測への応用

浸せき試験では、一定期間塩水に浸せきした試験体の $\text{Cl}^-$ 濃度プロファイルを測定し、式(15)にフィッティングさせて拡散係数を求めたのち、任意時期の $\text{Cl}^-$ 浸透予測を式(15)により行うことになる。ただしこの試験での $\text{Cl}^-$ 濃度は全 $\text{Cl}^-$ 濃度 $C_t$ を測定していることから、前提となる拡散方程式が式(13)と異なり、

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = D_{nssd}^t \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} \quad (16)$$

となる。 $D_{nssd}^t$ は $C_t$ に関する見掛けの拡散係数である。固定された $\text{Cl}^-$ は拡散に寄与しないが、式(16)は固定された $\text{Cl}^-$ も拡散に寄与すると考えた式で実現象とかけ離れている。ただしこの式による $D_{nssd}^t$ は $D_{nssd}$ より大きく見積られるため、結果としては安全側の浸透予測となる。ここで吸着平衡を線形と仮定すると、 $\partial c_b / \partial c$ を $R$ と置けば式(10)より $C_t = \varepsilon(1+R)c$ であるから、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = D_{nssd} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon(1+R)c) = D_{nssd} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\varepsilon(1+R)c) \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial C_t}{\partial t} = D_{nssd} \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} \end{aligned}$$

となって、 $D'_{nssd}$  と  $D_{nssd}$  は等価となる。したがって、浸せき法により求めた拡散係数  $D'_{nssd}$  を用いて塩分浸透を予測してよいことになる。

### 3.2 Cl<sup>-</sup> 吸着平衡を非線形とした場合

この場合は式(14)が成立しないから、Freundlich 式などを仮定して求めた  $\partial c_b / \partial c$  と式(12)を、有限差分法などの数値解析により連成して解くことにより Cl<sup>-</sup> 浸透予測が可能となる。したがってこの場合においては、電気泳動試験などにより求められる定常状態の拡散係数  $D_{ss}$  が必要となる。

## 4. 実験により求めた拡散係数についての理論的考察

ここでは、上記の理論的背景に基づき Cl<sup>-</sup> 吸着平衡を線形と仮定した場合において、各種測定法により求めた拡散係数について検討した。

### 4.1 コンクリート配合

本実験に用いたコンクリートの配合を表-1に示す。セメントは普通ポルトランドセメント(N)、高炉セメント B 種(BB)、低熱ポルトランドセメント(L)の3種類を使用した。本配合は、スランプ12cmで28日圧縮強度がほぼ36N/mm<sup>2</sup>となるよう単位水量および水セメント比(W/C)を設定したものである。圧縮強度の実測値は表-1に示すとおりで、いずれの配合もほぼ同一の強度であることが確認された。

### 4.2 試験方法

#### (1) 供試体の概要および養生方法

浸せき試験および電気泳動試験の供試体はそれぞれ10×10×40cm角柱、φ10×20cm円柱とした。養生条件は、いずれの供試体も打設後標準水中養生28日+7日気中乾燥(20℃60%RH)とした。

#### (2) 浸せき試験による拡散係数および空隙率の測定

供試体を養生後、打設両側面を浸せき面として他面をエポキシ樹脂でシールし、3%NaCl溶液に浸せきした。浸漬開始から28, 56, 91日後に供試体から適量のサンプルを採取し、浸せ

表-1 コンクリート配合

No.	C種類	Air (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				28d 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
					W	C	S	G	
1	N	4.5	61.1	49.0	173	283	898	932	34.6
2	BB		67.2	50.0	173	257	923	920	35.5
3	L		55.0	45.0	168	305	825	1005	39.5

き面からの全Cl<sup>-</sup>濃度  $C_t$  のプロファイルを求め、式(15)を最小2乗フィッティングさせて拡散係数  $D_{nssd}$  および表面濃度  $C_s$  を求めた。なお、全Cl<sup>-</sup>濃度  $C_t$  から求められる拡散係数は本来  $D'_{nssd}$  であるが、ここではCl<sup>-</sup>吸着平衡を線形としているので、3.1(2)により  $D_{nssd}$  を求めることと等価となる。全Cl<sup>-</sup>濃度の測定はJCI-SC4に準拠し、またこれと同時期にASTM C 642に準拠して空隙率の測定を実施した。

#### (3) 電気泳動試験による拡散係数の測定

電気泳動試験では定常状態および非定常状態の拡散係数  $D_{ss}$  および  $D_{nssm}$  を測定した。ここでは試験条件として、円柱供試体から採取した試験片(φ10×5cm)に15Vの直流定電圧を電極を通して印加し、3%NaCl溶液で満たされた陰極側のCl<sup>-</sup>を陽極側へ泳動させた。 $D_{ss}$ の測定は、試験片を通過して陽極側に達したCl<sup>-</sup>濃度を経時的に測定してCl<sup>-</sup>の流束  $J_{concrete}$  を求め、式(6)に基づき  $D_{ss}$  を算定した。 $D_{nssm}$ の測定はNT BUILD 492<sup>1)</sup>に準拠した。すなわち試験片に24時間Cl<sup>-</sup>を泳動させたのち、試験片を浸透面に対し垂直に割裂し、破断面に硝酸銀を噴霧して変色が発生した領域について、Cl<sup>-</sup>浸透面から変色境界までの距離  $x_d$  を測定して、式(17)により  $D_{nssm}$  を算出した。

$$D_{nssm} = \frac{RTL}{zFE} \cdot \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (17)$$

ここに、 $L$ :試験片厚さ(5cm)であり、 $\alpha$ は

$$\alpha = \sqrt{\frac{RTL}{zFE}} \cdot \operatorname{erfc}^{-1} \left( \frac{2C_d}{C_s} \right) \quad (18)$$

ここに、 $C_d$ :硝酸銀噴霧により変色する境界部分のCl<sup>-</sup>濃度(0.07N)<sup>1)</sup>、である。

### 4.3 結果および考察

#### (1) 各セメントの拡散係数 $D_{ss}$ と移動係数 $\pi$

表-2に電気泳動により求めた定常状態の拡

拡散係数  $D_{ss}$ , 空隙率  $\varepsilon$ , 移動係数  $\pi$  を示す。空隙率は浸漬 91 日までほぼ同一であったためここでは平均値を示した。移動係数は式(7)から  $0.5\text{mol/dm}^3\text{NaCl}$  溶液の拡散係数  $D^*= 1.474 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ <sup>10)</sup>として算出した。

拡散係数  $D_{ss}$  は最も大きい N と最も小さい BB で約 3 倍の差がみられた。定常状態の拡散係数  $D_{ss}$  は  $\text{Cl}^-$  の移動経路となる空隙の量すなわち空隙率に依存すると考えられるが、強度一定としたコンクリートでは表-2 のとおり空隙率はほぼ同一となっている。したがって  $\text{Cl}^-$  の固定が飽和している定常状態の拡散係数  $D_{ss}$  は、表-2 に示すとおり、空隙形状や空隙と  $\text{Cl}^-$  の相互作用を表す移動係数  $\pi$  に大きく依存するものと考えられる。

### (2) 非定常状態の拡散係数の時間依存性

3.1(1)にて述べたとおり  $\text{Cl}^-$  吸着平衡が線形の場合は非定常状態の拡散係数  $D_{nssm}$  および  $D_{nssd}$  は等価であるから、ここではこれを  $D_{nss}$  と表記する。図-1 には電気泳動試験および浸せき試験より求めた拡散係数  $D_{nss}$  を浸漬時間を横軸にして示した。ただし電気泳動試験により求めた拡散係数については、これが電気泳動 24 時間による測定値なので浸漬時間 1 日として同図上に示した。この図から、非定常状態の拡散係数に時間依存性が認められるが、この時間依存性は、通常次の式で表される<sup>11)</sup>。

$$D_{nss}(t) = at^{-b} \quad (19)$$

図-1 の曲線は式(19)で最小二乗フィッティングさせた結果であり、非定常状態における拡散

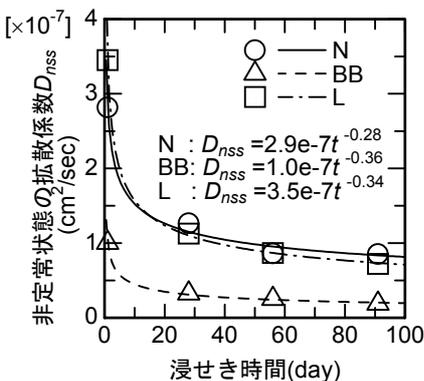


図-1 非定常状態の拡散係数

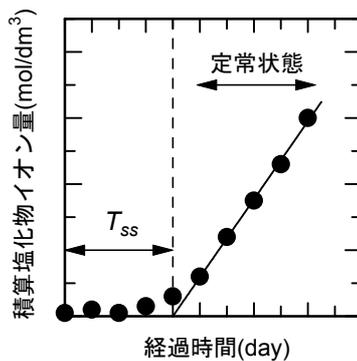


図-2 陽極側の積算  $\text{Cl}^-$  量経時変化の模式図

表-2 拡散係数  $D_{ss}$ , 空隙率および移動係数

セメント種類	拡散係数 (定常) $D_{ss}$ $\times 10^{-8}(\text{cm}^2/\text{sec})$	空隙率 $\varepsilon$	移動係数 $\pi$ $\times 10^{-2}$
N	6.79	0.13	3.52
BB	2.02	0.14	0.97
L	5.65	0.12	3.11

係数の経時変化は浸せき・電気泳動に関わらず式(19)により回帰可能であることがわかった。

### (3) $\text{Cl}^-$ 固定化能の評価

$\text{Cl}^-$  吸着平衡が線形の場合、 $\text{Cl}^-$  固定化能  $\partial c_b / \partial c$  は定数となるのでこれを  $R$  と表記し、式(14)を次のように書き直す。

$$D_{nss} = D_{ss} / \varepsilon / (1 + R) \quad (20)$$

この式により  $D_{ss}$  と  $D_{nss}$  から固定化能  $R$  が求められるが、上述したとおり  $D_{nss}$  は浸せき時間により値が異なるため  $D_{ss}$  を一定とすれば  $R$  が一定値として求められない。このことは  $D_{ss}$  についても式(19)のような時間依存性が存在することを示すものであるが、これについては養生期間の増加により  $D_{ss}$  が減少するとの報告<sup>4)</sup>があるものの詳細は不明である。したがって  $R$  を求めるには、 $D_{ss}$  が求められた時間を浸せき試験における浸せき時間と対応させる必要がある。

そこで次のように考えた。図-2 は電気泳動試験で  $D_{ss}$  を求める際に必要な、陽極側の積算  $\text{Cl}^-$  量の経時変化を表した模式図である。 $D_{ss}$  は定常状態における積算  $\text{Cl}^-$  濃度の経時変化から求められるが、その経時変化を回帰した直線と横軸の交点から求められる時間  $T_{ss}$  を、 $D_{ss}$  の浸せき時間とした。ただし図-2 の経時変化の原点を浸せき試験の浸せき開始とする。これにより  $R$  は

式(19), (20)から次のように求められる。

$$R = (T_{ss})^b D_{ss} / \varepsilon / a - 1 \quad (21)$$

式(21)により求めた各セメントの  $R$  を表-3 に示す。このように BB の固定化能が最も大

表-3 各セメントの固定化能  $R$

セメント種類	固定化能 $R$
N	1.64
BB	2.36
L	1.01

大きく L が最も小さい結果となった。Cl<sup>-</sup>の固定化は、主にセメント中のアルミナがフリーデル氏塩の構成成分として Cl<sup>-</sup>を取り込むことによると考えられており、アルミナ成分を多く含む BB の R が大きく、逆にアルミナ成分の含有量が少ない L の R が小さいという結果はこの考え方を裏付けるものとなっている。

#### (4) 任意時刻における $D_{nss}$ の推定

$D_{ss}$  の浸せき時間を  $T_{ss}$  としたことから

$$D_{nss}(T_{ss}) = D_{ss} / \varepsilon / (1 + R) = a(T_{ss})^{-b}$$

となるので、式(19)とから

$$D_{nss}(t) = D_{ss} / \varepsilon / (1 + R)(T_{ss} / t)^b \quad (22)$$

となる。固定化能 R はセメントに固有の材料定数で配合に依存しないと考えられるので、セメント種類ごとに予め R を求めておくことにより、電気泳動試験により  $D_{ss}$  および  $T_{ss}$  を、また空隙率  $\varepsilon$  を別途試験により求めれば、式(22)により任意浸せき時間における  $D_{nss}$  が求められるので、これによって式(15)により Cl<sup>-</sup> 浸透予測が可能になる。ただし式(22)の  $b$  はセメント種類、配合、環境条件により変化することが知られており<sup>11)</sup>、現在種々の  $b$  の推定式が提案されている。以上から、 $D_{nss}$  の推定とこれによる Cl<sup>-</sup> 浸透予測のためには、適切な  $b$  の値を与える手法、ならびに、 $D_{ss}$  の浸せき時間として与えた  $T_{ss}$  の妥当性を検討することが今後の課題といえる。

### 5. まとめ

- (1) 各種方法により求められる拡散係数について理論的に考察し、Cl<sup>-</sup> 吸着平衡が線形あるいは非線形かで Cl<sup>-</sup> 浸透予測方法がそれぞれ異なることを明らかにした。
- (2) セメント種類による拡散係数  $D_{ss}$  の差を、コンクリートの空隙形状や空隙と Cl<sup>-</sup> の相互作用を表す移動係数  $\pi$  により説明した。
- (3) 拡散係数の理論的考察に基づき、Cl<sup>-</sup> 吸着平衡を線形とした場合において、実験により求められた各種拡散係数の相関関係を検討した結果、非定常状態の拡散係数  $D_{nss}$  が時間依存性を有するため、定常状態の拡散係数  $D_{ss}$  に、浸せき試

験における浸せき時間に相当する値  $T_{ss}$  を与えることにより、 $D_{nss}$  と  $D_{ss}$  から各種セメントの Cl<sup>-</sup> 固定化能を評価した。また Cl<sup>-</sup> 固定化能と電気泳動の拡散係数から Cl<sup>-</sup> 浸透を予測する手法についてその可能性と課題を明らかにした。

### 参考文献

- 1) Nordtest, method 'Chloride Diffusion Coefficient from Non-steady State Migration Experiments', NT BUILD 492, Esbo, Finland, 1999
- 2) C. Andrade et.al.: Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion test. Part1, Mat. & Struc., Vol.33, Jan.-Feb., pp.21-28, 2000
- 3) L. Tang, H. E. Sorensen: Precision of the Nordic test methods for measuring the chloride diffusion /migration coefficients of concrete, Mat. & Struc., Vol.34, Oct., pp.479-485, 2001
- 4) 杉山隆文ほか: 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, 2002.8
- 5) A. Atkinson, et.al: The diffusion of ions through water-saturated cement, J. of Mat. Sci., Vol.19, pp. 3068 -3078, 1984
- 6) Luping. Tang: Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions Part 2., Cem. & Conc. Res., Vol.29, pp1469-1474, 1999
- 7) Luping. Tang: Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions Part 1, Cem.& Conc. Res., Vol.29, pp.1463-1468, 1999
- 8) Tang L. et.al: Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, Cem. & Conc. Res, Vol.23, pp.247-253, 1993
- 9) 竹田博彦ほか: 化学結合と電氣的拘束に基づくセメント硬化体の塩化物イオン固定化性状, コンクリート工学論文集, Vol.22, No.1, pp.133-138, 2000
- 10) (社)日本化学会: 化学便覧基礎編 II, 1994
- 11) Stefan Jacobsen: Environment and concrete ageing effects on transport, Ion and Mass Transport in Cement-Based Materials, pp.13-27, 2001