

水和物の物理化学的性質に基づく  
セメント系硬化体における物質移動性状の評価

菊 地 道 生



## 目次

1章 序論	1
1.1 研究の背景	2
1.1.1 性能照査型設計の高度化に資する性能評価アプローチ	2
1.1.2 従来の物質移動性状の定量化手法および評価手法の問題点	4
1.2 研究の目的と研究の位置づけ	5
1.3 各章の構成	5
参考文献	8
2章 既往の研究	9
2.1 はじめに	10
2.2 物質移動の基礎理論	10
2.2.1 気体移動現象の基礎理論	10
2.2.2 イオン移動現象の基礎理論	14
2.3 セメント硬化体中における物質移動性状の定量化手法	17
2.3.1 気体移動性状の定量化手法	18
2.3.2 イオン移動性状の定量化手法	19
2.3.3 イオン移動性状評価手法の問題点	21
2.4 セメント硬化体中物質移動の影響因子	22
2.4.1 空隙量が物質移動性状に及ぼす影響	22
2.4.2 空隙構造特性が物質移動性状に及ぼす影響	25
2.4.3 空隙表面電位が物質移動性状に及ぼす影響	29
2.5 各種水和物の物理化学的性質	39
2.6 物質移動性状評価手法に関する研究課題のまとめ	41
参考文献	43
3章 酸素拡散性状に基づく空隙構造特性の定量化とその影響因子	47
3.1 はじめに	48
3.1.1 既往の研究の問題点	48
3.1.2 本章における研究の目的とアプローチ	49
3.2 実験概要	50
3.2.1 供試体の作製	50
3.2.2 酸素拡散試験の概要	54
3.2.3 水和解析	57
3.2.4 空隙量および細孔径分布の測定	60
3.3 酸素拡散係数と空隙率および細孔径分布の関係	62
3.3.1 各種空隙率の関係	62

3.3.2	酸素拡散係数と各種空隙率の関係	66
3.4	空隙構造特性の定量化	68
3.4.1	多孔体内における気体拡散係数と屈曲度の関係	68
3.4.2	孔内有効拡散係数の算出	73
3.4.3	酸素拡散係数に基づく屈曲度 $\tau_{oxy}$ の算出	76
3.5	屈曲度 $\tau_{oxy}$ の影響因子	77
3.5.1	空隙率と屈曲度 $\tau_{oxy}$ の関係	77
3.5.2	相組成と屈曲度 $\tau_{oxy}$ の関係	78
3.6	空隙率と相組成および水和物の物理的性質が $\tau_{oxy}$ に及ぼす影響	80
3.6.1	空隙率が屈曲度 $\tau_{oxy}$ に及ぼす影響	81
3.6.2	C-S-H の物理的性質を考慮した空隙構造の評価	82
3.7	本章のまとめ	83
	参考文献	84
4章	イオンの移動に対して働く電気的作用の定量化とその影響因子	85
4.1	はじめに	86
4.1.1	既往の研究の問題点	86
4.1.2	本章における研究の目的とアプローチ	86
4.2	実験概要	88
4.2.1	供試体の作製	88
4.2.2	電気泳動法による塩化物イオンフラックスの測定	90
4.2.3	電気泳動法における電気浸透流速度および硬化体 $\zeta$ 電位の算出	92
4.2.4	拡散セル法による塩化物イオンフラックスの測定と拡散係数	94
4.2.5	乾燥条件を変化させた供試体における酸素拡散係数の測定	95
4.2.6	空隙率の測定および水和解析	95
4.2.7	細孔溶液イオン組成の定量	96
4.3	電気泳動法における塩化物イオン移動し得状に対して電気浸透流が及ぼす影響	97
4.3.1	電気泳動法における電気浸透流	97
4.3.2	電気泳動法における塩化物イオン移動性状の整理	99
4.3.3	電気浸透流による影響の定量的評価	100
4.4	駆動力の違いが塩化物イオン移動性状に対して及ぼす影響	103
4.4.1	拡散セル法および電気泳動法により求めた塩化物イオン拡散係数の比較	103
4.4.2	各種塩化物イオン拡散係数と酸素拡散係数の関係	104
4.5	塩化物イオンの移動に対して作用する電気的作用の定量化	109
4.5.1	濃度勾配による塩化物イオン移動における屈曲度の定量化	109
4.5.2	電位勾配による塩化物イオン移動における屈曲度の定量化	116
4.5.3	各種塩化物イオン移動性状に対して働く電気的作用の定量化	117
4.6	塩化物イオン移動性状に対して電気的作用が及ぼす影響とその影響因子	121
4.6.1	塩化物イオン移動性状に対して電気的作用が及ぼす影響の定量的評価	121

4.6.2	硬化体と電位と電気的作用の関係	124
4.6.3	微細空隙量と電気的作用の関係	126
4.7	本章のまとめ	127
	参考文献	129
5 章	水和物の物理化学的性質に基づく物質移動性状評価手法の構築	131
5.1	はじめに	132
5.1.1	既往の物質移動性状評価手法の抱える課題	132
5.1.2	本章の目的とアプローチ	132
5.1.3	物質移動性状評価手法の概要	133
5.2	実験概要	135
5.2.1	合成 C-S-H の作製	135
5.2.2	レーザードップラー式電気泳動法による C-S-H のと電位の測定	136
5.3	相組成と水和物の物理的性質に基づく二次元空隙モデルの構築	137
5.3.1	空隙量と細孔径分布および水和物比表面積に基づく空隙モデルの構築	137
5.4	表面錯体モデルによる C-S-H のと電位の評価	143
5.4.1	表面錯体モデルの概要	143
5.4.2	C-S-H への表面錯体モデルの適用	144
5.4.3	表面錯体モデルによる C-S-H のと電位の評価	148
5.5	酸素拡散性状評価手法の構築	150
5.5.1	酸素拡散における屈曲度の評価手法	150
5.5.2	酸素拡散係数の評価手法	153
5.6	電位勾配による塩化物イオン泳動性状評価手法の構築	154
5.6.1	電位勾配による塩化物イオン泳動における屈曲度の評価手法	154
5.6.2	電位勾配による塩化物イオン泳動性状の評価手法	154
5.7	濃度勾配による塩化物イオン拡散性状評価手法の構築	155
5.7.1	C-S-H のと電位が塩化物イオン拡散に対して及ぼす電気的作用の評価手法	155
5.7.2	C-S-H のと電位および空隙径に基づく電気的収れん度の算出	156
5.7.3	電気的収れん度を考慮した塩化物イオン拡散屈曲度の評価手法	159
5.7.4	濃度勾配による塩化物イオン拡散性状の評価手法	161
5.8	水和物の物理化学的性質に基づく各種物質移動性状の評価結果	162
5.8.1	二次元空隙モデルにおける正方格子数の設定	163
5.8.2	空隙率の推定結果	163
5.8.3	酸素拡散係数の推定	164
5.8.4	電位勾配を移動駆動力とする塩化物イオン拡散係数の推定	170
5.8.5	濃度勾配を移動駆動力とする塩化物イオン拡散係数の推定	172
5.9	本章のまとめ	177
	参考文献	178

6 章 結論

181

謝辭

186

# 1 章

# 序論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 性能照査型設計の高度化に資する性能評価アプローチ

我が国におけるコンクリート構造物の設計体系は、コンクリート標準示方書の1997年改訂<sup>1-1)</sup>を皮切りとし、仕様規定型設計から性能照査型設計への移行が進められている。要求性能が概念的であり、予め規定された材料や計算方法に従い設計を行う仕様規定型と比較し、性能照査型は要求性能を明確にし、性能を満足するのであれば如何なる材料・手法を用いても良いとする手法である。このため、性能照査型設計では、設計の合理化・最適化、新しい材料・知見・技術の適用の容易化、要求性能の多様化・高水準化への対応が可能となる。このように多くの長所を有している性能照査型設計を高度に実現するためには、要求性能となる強度や耐久性などを、設計時点において定量的かつ高精度に評価する手法が求められる。

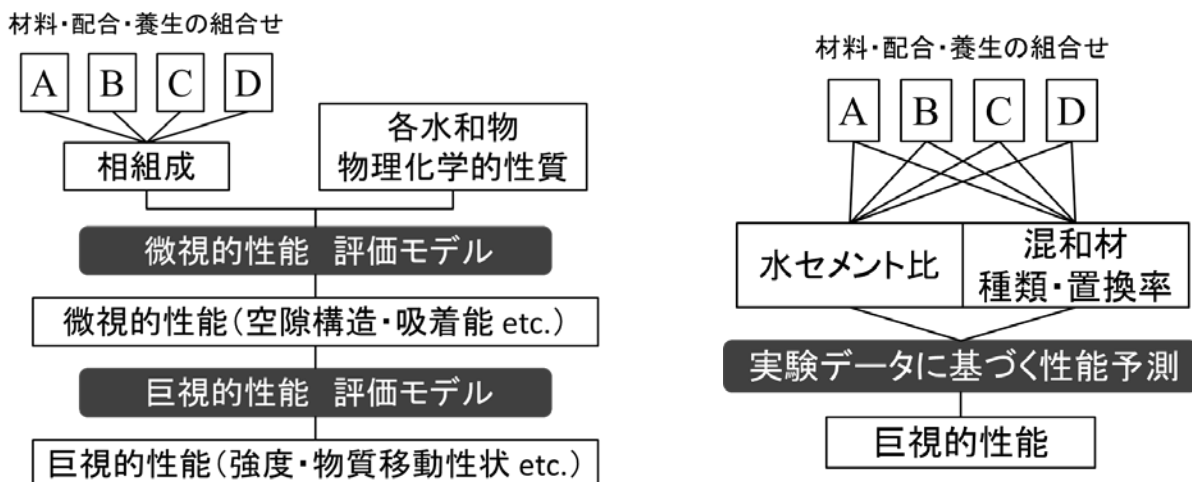
一方、地球温暖化問題を背景として、温室効果ガス排出量の削減が世界的に求められている。1997年には気候変動枠組条約第3回締結会議(COP3)において京都議定書が採択され、2004年にロシアが批准したことを受け、2005年に発効された。これを受け、国ごとにCO<sub>2</sub>削減目標を定めるなど国際的な動きが加速している。全世界におけるセメント製造時のエネルギーと材料由来のCO<sub>2</sub>は、2003年時点においてCO<sub>2</sub>総排出量の約5%<sup>1-2)</sup>と言われており、これらの削減が必要とされている。これを受けセメント製造量の低減およびリサイクルの観点から、他産業において発生する産業廃棄物をセメントの一部と置換した混合セメントの使用や、下水汚泥や一般廃棄物のセメント原料としての使用が進められている。また、混和材としての使用については、産業副産物である高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどを混和することにより、コンクリートの高耐久化、化学的抵抗性の増進が図られる<sup>1-3)</sup>ことが知られており、コンクリートの高性能化の観点からも混和材としての有効利用が望まれている。以上の背景から、コンクリート材料・配合の多様化が生じており、この傾向は今後さらに加速するものと予想される。しかしながら、産業副産物種類が同一であっても化学成分や粉末度等の品質、さらに置換率によって大きく変化するコンクリートの性能<sup>1-4)</sup>を定量的に評価する手法は、未だ確立されていない。使用した際のコンクリート性能を定量的に評価することが困難な混和材の利用と、先に示した性能照査型設計の高度化は相矛盾する事柄であり、このことが産業副産物の積極的利用の足枷となっている。これは、新しい材料や養生方法を用いる場合も同様と考えられる。

このように性能照査型設計の高度なレベルでの実現、材料・配合・養生条件等の多様化への対応を背景とし、コンクリートの供用期間中に亘る性能を、材料・配合・養生等の条件によらず、設計時点において定量的且つ高精度に評価可能な手法の構築が要求されている。性能評価のアプローチに関して、現行のコンクリート標準示方書において用いられている手法の多くは、過去の膨大な実験結果に基づき、水結合材比や混和材置換率などの簡易的な指標を変数として求めた回帰式を用い評価するというアプローチをとっている。しかしながら、このような従来のアプローチでは、材料・配合・養生条件の多様化への対応は不可能であることに加え、間接的指標を用いた評価であることからその精度には限界がある。このことから、設計条件の多様化に対応するためには、直接的な影響因子と現象のメカニズムに着目した検討を行う必要がある。



そもそもコンクリートは、簡単のため骨材を無視した場合、セメントや混和材といった結合材および、反応によって生成される各種水和物、即ち相組成と、それら固相と対を成す空隙および空隙中溶液によって構成される資材である。この中でも水和物は、その種類により比表面積や密度といった物理的性質、吸着性能や表面電位が異なることが報告されている。したがって、材料・配合・養生条件の相違は水和反応を介し相組成の相違を生じ、各水和物の物理化学的性質が異なることから相組成の相違は空隙構造や空隙中溶液組成の相違となり、さらには硬化体としての巨視的な性能を左右しているものと考えられる。現在、同様の観点に基づき、結合材の水和反応と空隙構造を結びつけコンクリートの性能を評価する高度なモデルが提案されてきている。しかしながら、これらは、各種パラメータを実験により求め使用材料等により異なる値を用いるモデルが多く、相組成や水和物の物理化学的性質については考慮されていない。従来アプローチと比較すれば現象のメカニズムに沿った検討ではあるものの、適応範囲には依然限界があると推測される。これは、モデルに用いるパラメータの物理化学的裏付けが取れていないためであり、その物理化学的裏付けと成り得る事柄が相組成と水和物の物理化学的性質であると考えられる。

以上のことから、コンクリートの供用期間中に亘る性能を、材料・配合・養生等の条件によらず、設計時点において定量的且つ高精度に評価可能な手法を構築するためには、図 1.1.1(A)に示すように、1)相組成および各水和物の物理化学的性質に基づき、空隙構造やイオン吸着性状といった硬化体の微視的性能を評価するモデル、2)強度や物質移動性状等の硬化体の巨視的な性能を、その直接的な影響因子となる微視的性能に基づき、現象のメカニズムに沿って組み合わせ評価するモデルの構築という、2段階のアプローチをとることが重要となる。



(A) 水和物に基づく性能評価手法

(B) 従来の性能評価手法

図 1.1.1 性能評価手法の比較

## 1.1.2 従来の物質移動性状の定量化手法および評価手法に関する問題点

現在、コンクリート構造物の性能照査型設計への移行と共に、経済性および環境配慮の観点から維持管理技術の高度化が求められている。維持管理技術の高度化とは、経時的に変化するコンクリート構造物の性能が要求性能を下回らないよう、適切なタイミングで適切な補修を行い、安全性の確保やLCCの低減を図ることである。したがって、維持管理型技術の高度化を図るためには、経時的に変化するコンクリートの性能すなわち、耐久性を精度良く評価することが肝要となる。

コンクリートの耐久性に最も大きな影響を及ぼす現象は、塩害や中性化といった経年劣化現象である。これら経年劣化現象は外部環境等から供給される劣化誘因物質が原因となり生じ、劣化誘因物質種類は、塩害であれば鉄筋表面の不動態被膜の破壊を引き起こすCl<sup>-</sup>と鉄筋腐食カソード反応において必要となるO<sub>2</sub>、中性化であればCO<sub>2</sub>が挙げられる。いずれの現象においてもその劣化進行速度は、劣化誘因物質の供給量、コンクリート中における移動性状によって決定し、物質の供給量は環境条件に、移動性状は主にコンクリート自体の性能に依存し変化する。このため材料工学的観点に基づけば、コンクリート中における劣化誘因物質の移動性状の把握は、コンクリートの耐久性を高精度に評価するための中核であると言える。

特にイオンの移動は、塩害や硫酸塩劣化、カルシウム溶脱といった多くの劣化現象と関わるため耐久性を考える上で非常に重要である。塩害と関連し、硬化体中の塩化物イオン移動性状について多くの定量化手法が考案されており、ASTMでは、～によって求めた電流値を塩化物イオン移動性状の評価指標としている。一方、我が国では、塩化物イオン実効拡散係数によって評価されることが一般的である。塩化物イオン実効拡散係数の測定法として、濃度勾配を塩化物イオン移動の駆動力とする拡散セル法と、JSCE - G571 - 2010に規定される電位勾配を駆動力とする電気泳動法があり、測定期間が短期間となる電気泳動法が特に多く用いられている。しかしながら、両方法によって求めた拡散係数は必ずしも一致しないことが報告されており、その原因が塩化物イオン駆動力の相違にあると推測されるものの、未だ完全には明らかとなっていない。しかし、現状、拡散係数の測定方法による区別および、整理は行われていないため、拡散係数の測定方法によって塩害耐久性の照査結果に差異が生じることとなる。この差異は、現在構築を目指している性能照査型設計および、維持管理技術の高度化の前において、問題となる可能性を有していることから、測定方法により塩化物イオン移動性状が異なる原因すなわち、塩化物イオン駆動力の相違により移動性状が変化するメカニズムを明らかにする必要がある。

また、1.1.1において結論付けたように、物質移動性状のような巨視的な性能の評価は、対象とする性能の直接的影響因子となる微視的な性能に基づき行われるべきであり、微視的性能は相組成によって説明される必要がある。硬化体中の物質移動性状の直接的影響因子について考えた場合、外部から供給された物質は空隙内を移動するため、空隙構造がその一つに挙げられる。また、多孔体中のイオン移動の観点から他分野における先行研究に着目すると、土壌中重金属イオンの回収に関連し、イオン移動性状は空隙表面の電荷による影響を受けることが1960年代頃から報告されており、現在もその評価方法に関する様々な検討が行われている。セメントコンクリート分野においても、古くは大門ら<sup>1-5)</sup>が、近年においては

Friedmann らなどによって<sup>1-6)</sup>, 空隙表面の電荷はイオンの移動性状に対して影響を及ぼしている可能性が報告されている. 以上のことから, セメント系硬化体中のイオン移動性状の主な直接的影響因子は, 空隙構造と空隙表面電荷であると推察されている. したがって, これら空隙構造と電気的作用のそれぞれと相組成との関係をモデル化することによって, 相組成に基づく物質移動性状の評価手法の構築が可能となる. しかしながら, 空隙構造と空隙表面電荷による電気的作用という微視的性能について明確に評価する手法が未だ確立されていないことから, 相組成とそれら微視的性能の関係の定量的把握が進んでいない. 空隙構造特性の定量化という課題に関しては, 画像解析に基づき求められる二点相関係数<sup>1-7)</sup>など様々な提案されているが, これらの方法が広範な材料・配合・養生条件における空隙構造を適切に評価可能であるかは不明である. また, 電気的作用の定量化に関する検討を行った例も殆ど無い. このことから, 両者を定量化する手法の考案が求められる.

### 1.2 研究目的と研究の位置づけ

以上の背景に基づき, 本研究では, 硬化体を構成する最小構成要素である水和物の物理化学的性質に基づき, 物質移動性状の直接的影響因子である硬化体の微視的性能である空隙構造と電気的作用を評価し, さらにこれら微視的性能により硬化体の巨視的性能である物質移動性状を評価する手法の構築を目的とし検討を行った. 本研究目的の達成により, 如何なる材料・配合条件のセメント硬化体であっても, 水和物を介して評価が可能となるため, 材料・配合条件に依らず硬化体の性能評価が可能となる.

目的達成のための主な検討内容は, ①空隙構造および電気的作用の定量化とその影響因子の把握, ②水和物の物理化学的性質に基づき空隙構造および電気的作用を評価し, さらに巨視的性能である物質移動性状を評価する手法の構築である. また, イオン移動の駆動力を濃度勾配とする拡散と, 電位勾配とする泳動とに明確に区別し, 駆動力の違いによるイオン移動性状の相違をも含め評価することを目的とした.

### 1.3 各章の構成

本論文は「水和物に基づくセメント系硬化体における物質移動性状及び電気的性状の定量的評価」と題し, 検討を行った. 論文の構成を, 図 1.3.1 と共に以下に示す.

第1章 [序論] においては, コンクリート構造物に対する性能照査型設計および, 耐久性照査技術の高度化という要求を背景とし, それらの実現に資するアプローチ, イオン移動性状の定量化手法と評価手法の問題点, および本論文の研究目的について概説し, 本研究の位置づけを行った.

第2章 [既往の研究] では, 物質移動現象のメカニズムを概説すると共に, 多孔体であるセメント系硬化体中における物質移動性状, 影響因子である空隙構造および電気的作用の定量化を目的とした既往の手法および, 水和物の物理化学的性質に関する報告をまとめた.

第3章「酸素拡散性状に基づく空隙構造特性の定量化」においては、電気的作用を受けない、気体である酸素の拡散性状に基づき、硬化体の微視的性能である空隙構造の定量化を目的とし検討を行った。さらに、相組成と水和物の物理的性質による空隙構造の評価を試みた。その結果、酸素拡散係数等を用い空隙構造を表す指標として屈曲度を算出し、屈曲度は結合材種類や細骨材の有無によって異なることを明らかにした。また、C-S-Hの比表面積および空隙率を用いることにより、屈曲度は評価可能であることを示した。

第4章「イオンの移動に対して働く電気的作用の定量化」では、セメント硬化体における塩化物イオンの移動性状について、イオン移動の駆動力を濃度勾配とする拡散と電位勾配とする泳動に区別し、それぞれの移動性状に対して作用する電気的作用の定量化および、その評価を目的として検討を行った。その結果、イオン移動の駆動力および、細骨材の有無によって、電気的作用が異なることに加え、濃度勾配によるイオンの拡散ではペースト供試体において電気的作用が大きな影響を及ぼし、その電気的作用度は材料・配合により異なることを明らかにした。また、電気的作用は、電気浸透法により求めた硬化体と電位、硬化体中の極微細な空隙の量と関係が深いことを示した。

第5章「水和物の物理化学的性質に基づく物質移動性状評価手法の構築」においては、相組成と水和物の物理的性質および、細孔径分布に基づきセメント系硬化体中の空隙構造を表すモデルを構築し、C-S-Hの電気化学的性質であると電位がイオンの移動に対して及ぼす影響を電気的収れん度として考慮することによって、各種物質の移動性状を評価する手法の構築を図った。次いで、構築した手法によって酸素拡散係数、電位勾配による塩化物イオン拡散係数、濃度勾配による塩化物イオン拡散係数の推定値を求め、実験値との比較を行い手法の妥当性について検証を行った。検討の結果、相組成と水和物の物理化学的性質を考慮することによって、材料・配合・養生条件が異なる種々の硬化体における酸素および塩化物イオン拡散係数を、精度良く評価することが可能であることを示した。

第6章「結論」においては、本研究を通じて得られた知見を総括した。

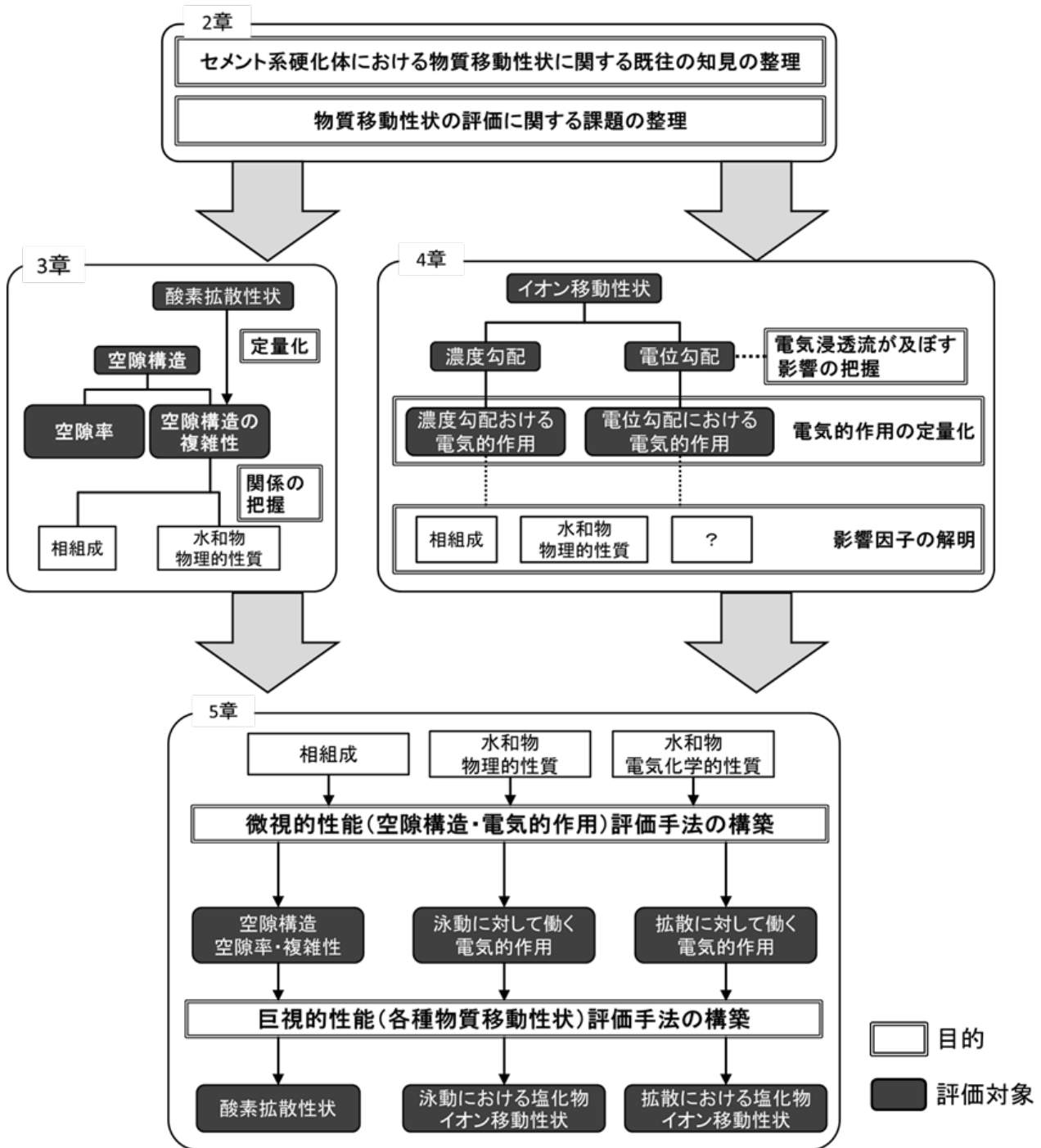


図 1.3.1 本論文の構成

[第 1 章 参考文献]

- 1-1) 土木学会：コンクリート標準示方書，1997
- 1-2) 井上浩隆，河瀬玲奈，松岡譲：世界のセメント需要とその生産に伴う CO2 排出量の推計，環境工学衛星工学研究，京都大学環境衛生工学研究会 第 32 回シンポジウム講演，Vol.24, No.3, pp.51-54, 2010
- 1-3) 例えば，村田二郎，長瀧重義，菊川浩治：コンクリート工学の基礎 [建設材料コンクリート：改訂・改題]，共立出版，2012
- 1-4) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の硬化《その 4》，セメントコンクリート，No.488, pp.33-48, 1987
- 1-5) 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，Vol.36, pp.49-52, 1982
- 1-6) H. Friedmann, O. Amiri, A. Ait-Mokhtar : Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.1394-1400, 2008
- 1-7) 内藤大輔，柴山舞，五十嵐心一：シリカフェーム混入セメントペーストにおける電気伝導特性と粗大毛細管空隙空間構造の関係，第 63 回セメント技術大会講演要旨，pp.148-149, 2009

## 2 章

# 既往の研究

## 2.1 はじめに

セメント系硬化体は、直径数 nm～数 mm の範囲の空隙を有する多孔体であるため、気体やイオンなどの物質が硬化体中を移動する。セメント系硬化体中の耐久性を評価するには、様々な物質の移動メカニズムを理解し、メカニズムに立脚した評価手法を講じる必要がある。そこで本章では、先ず、多孔体中における気体およびイオンの移動現象に関する基礎理論についてまとめることとした。次いで、セメント系硬化体中における物質移動現象に関する既往の報告、物質移動現象の影響因子である空隙構造や空隙表面電位に関する知見、これまで提案された物質移動性状評価手法についてまとめた。

## 2.2 物質移動の基礎理論

### 2.2.1 気体移動現象の基礎理論

#### (1) 空隙内における気体移動現象

気体の気相としての移動は、移動駆動力を濃度勾配とする拡散と、圧力勾配とする移流に分けられる。濃度勾配による拡散を考えると、定常状態での気体移動性状は次に示す Fick の第 1 法則によって示される。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

ここに、J：流束，D：拡散係数，c：濃度，x：位置

一方、濃度勾配による気体の拡散は、分子間の衝突による影響を受ける。衝突と衝突の間に分子が移動する平均距離は平均自由行程と呼ばれ、気体分子運動論に基づき以下の式で表される<sup>2-1)</sup>。

$$l = \frac{RT}{2^{1/2} N_A \sigma P} \quad (2.2)$$

ここに、R：気体定数，T：絶対温度， $N_A$ ：アボガドロ数， $\sigma$ ：種々の分子の衝突断面積，P：圧力

式(2.2)における  $\sigma$  は分子種類により異なる値であることから、平均自由行程は分子種類と温度と圧力の関数となる。例えば、常温常圧 (300K, 100kPa) における窒素の平均自由行程は、 $6.0 \times 10^{-8}(\text{m}) = 60(\text{nm})$  程度である。

分子の移動が生じる空間のサイズ (例えば空隙直径) が平均自由行程よりも大きいと、分子は気体同士の衝突を生じながら拡散することとなり、この状態を分子拡散という。特に 2



成分系混合気体の場合には、分子拡散を相互拡散、拡散係数を気体相互拡散係数と呼び、以下の式で表される<sup>2-2)</sup>。

$$D_{12} = \frac{0.001858 \cdot T^{3/2} (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (2.3)$$

ここに、 $D_{12}$ ：分子1と分子2の相互拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $M_i$ ：分子量( $\text{kg/mol}$ )、 $\sigma_{12}$ ：2分子間の分子衝突直径( $\text{\AA}$ )、 $\Omega_D$ ：2分子間の衝突積分

$\sigma_{12}$ および $\Omega$ の値は分子種類によって変化する<sup>2-3)</sup>。式(2.3)より、相互拡散係数は分子種類と温度と圧力の関数である。常温常圧(300K, 100kPa)における相互拡散係数 $D_{12}$ の値は、分子種類によっても異なるが気相中では $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 程度となる。

一方、分子の移動が生じる空間サイズが平均自由行程より小さくなると、分子は気体中の他の分子と衝突する前に壁と衝突する。この場合、分子が壁と男性衝突するのではなく、壁にごく短時間吸着された後、ランダムな方向に再放出すると考えられる。この結果、分子が放出される方向は分子が衝突してきた方向とは無関係となる。このような拡散はKnudsen拡散と呼ばれ、この状態における拡散係数すなわち、Knudsen拡散係数は次式で表される<sup>2-4)</sup>。

$$D_K = \frac{d}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

ここに、 $D_K$ ：Knudsen拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $d$ ：空隙直径(m)、 $M$ ：拡散分子の分子量( $\text{kg/mol}$ )

上式より、Knudsen拡散係数は空隙直径と温度の関数である。

以上をまとめ、式(2.2)より常温常圧の $\text{N}_2$ や $\text{O}_2$ 等の平均自由行程は50~60nm程度であることから、直径50nm程度以下の空隙では分子拡散であり、平均自由行程よりも空隙が十分小さく数nm程度である場合にはKnudsen拡散となる。また、遷移域における拡散係数 $D_N$ は、相互拡散係数とKnudsen拡散係数により次式で表される<sup>2-2)</sup>。

$$D_N = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} \quad (2.5)$$

ここに、 $D_N$ ：遷移域における拡散係数

図2.2.1に、空隙内の気体拡散係数と細孔径の関係の模式図を示す。

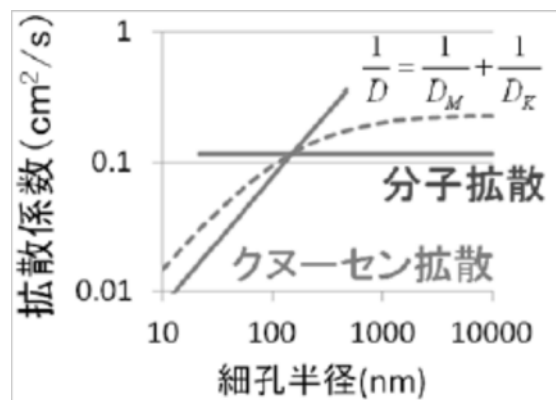


図 2.2.1 細孔径と気体拡散係数の関係<sup>2-2)</sup>

(2) 多孔体中における気体移動現象<sup>2-2)</sup>

前項で示したように、気体の拡散モードは細孔径によって変化する。このため、セメント系硬化体といった空隙サイズが広範囲に及ぶ多孔体中における気体の拡散は、Knudsen 拡散と分子拡散が混在し生じている。したがって、実際の多孔体における気体の拡散係数は、実際の多孔体中の空隙に近いモデルを考え拡散係数の推算が行われている。代表的なモデルとして、平行孔モデルとランダム孔モデルが挙げられる。

## (a) 平行孔モデル

図 2.2.2 に示すように、均一な半径  $r$  をもつ空隙が平衡に配列しているが、拡散方向に屈曲した形状をしており、拡散距離が直線距離  $L$  よりも長い距離  $L_e$  を持っていると考えると、多孔体断面積当たりの拡散フラックス  $J_{12}$ 、多孔体全断面有効とした際の拡散係数  $D_p$  は次式で表される。ここでいう有効という意味は、多孔体の単位断面積当たりの拡散に利用される面積は空隙部分面積のみであり、固相部分は拡散に利用されないことを表している。

$$J_{12} = -D_p \frac{dc}{dx} \quad (2.6)$$

$$D_p = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D_N = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \left( \frac{1}{1/D_k + 1/D_{12}} \right) \quad (2.7)$$

ここに、 $J_{12}$ ：多孔体断面積当たりのフラックス、 $D_p$ ：多孔体全断面有効とした際の拡散係数、 $\varepsilon$ ：空隙率、 $\tau$ ：屈曲度

ここで屈曲度は、空隙構造の屈曲性すなわち、複雑性を表すパラメータであり次式で定義される。屈曲度は、次式より見掛けの物質移動経路長  $L$  に対する実際の移動経路長  $L_e$  の比であることから、 $\tau > 1$  となる。

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (2.8)$$

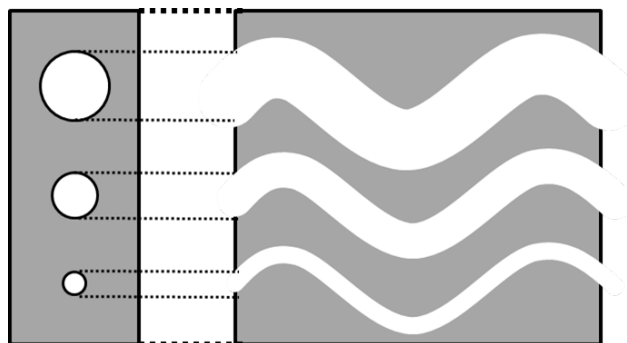


図 2.2.2 平行孔モデル

多孔体中の空隙が, 分子拡散が支配的となるマクロ孔と Knudsen 拡散が支配的となるマイクロ孔から構成されているとすると, 式(2.7)に示した  $D_p$  は次式で表される.

$$D_p = \frac{\varepsilon_a}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \frac{\varepsilon_i}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) \quad (2.9)$$

ここに,  $\varepsilon_a$ : マイクロ孔の空隙率,  $D_{Ka}$ : マイクロ孔における Knudsen 拡散係数,  $\varepsilon_i$ : マクロ孔の空隙率,  $D_{Ki}$ : マクロ孔における Knudsen 拡散係数

屈曲度  $\tau$  の値は多孔体種類によって異なり, 活性炭の場合は 4 程度, シリカゲルでは 6 程度であることが報告されている.

### (b) ランダム孔モデル

ランダム孔モデルは, マイクロ孔をもった微小な粒体がランダムに集合して, その粉体の間隙がマクロ孔になると考えたモデルである. ①マクロ孔とマクロ孔の直列配列, ②マイクロ孔とマイクロ孔の直列配列, ③マクロ孔とマイクロ孔の直列配列のそれぞれの直列配列を期待が拡散していく機構が並列に生じるとすると,  $D_p$  は次式で表される.

$$D_p = \left( \frac{\varepsilon_a^2}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \left[ \frac{\varepsilon_i^2 (1 + 3\varepsilon_a)}{1 - \varepsilon_a} \right] \cdot \left( \frac{l}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) \quad (2.10)$$

式(2.10)は屈曲度を含まないが, 屈曲度を含む式も提案されている.

## 2.2.2 イオン移動現象の基礎理論

(1) 水溶液中におけるイオン移動現象<sup>2-5)</sup>

物質の移動は平衡状態に向かって進む不可逆変化であり，その移動性状はポテンシャルの勾配に依存する．したがって，孤立系ではエントロピーが増大し，温度と圧力が一定の条件下では，系の自由エネルギーが減少する．ある原子の集団即ち系において，化学種  $i$  の物質 1 個の増減によって生ずる系内自由エネルギー変化を，その系におけるその物質 1 個当たりの電気化学的自由エネルギーと考える．物質 1 個当たりの電気化学的自由エネルギーを系内に存在する物質の個数倍したものが，その系におけるその物質の電気化学ポテンシャル  $\mu$  と呼ばれる．化学種  $i$  の濃度  $C_i$ ，価数  $z_i$ ，物質がいる場所の電位を  $\phi$  とすると，電気化学ポテンシャルは次式で表される．

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i C_i) + z_i F \phi_i \quad (2.11)$$

ここに， $\mu_i^0$ ：標準化学ポテンシャル， $R$ ：気体定数， $T$ ：絶対温度， $a_i$ ：化学種  $i$  の活量， $\gamma_i$ ：化学種  $i$  の活量係数， $z_i$ ：化学種  $i$  の価数， $F$ ：ファラデー定数， $\phi_i$ ：化学種  $i$  が存在する場所の電位

濃度  $C_i$  の物質が移動する場合を考える．このときの物質移動の駆動力は電気化学ポテンシャル  $\mu_i$  の負勾配  $-d\mu/dx$  であるから，化学種  $i$  の物質 1mol あたりに作用する駆動力は式 (2.12) のようになる．

$$F_i = -\frac{d\mu_i}{dx} = -\frac{d}{dx}(\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i C_i) + z_i F \phi_i) \quad (2.12)$$

ここに， $F_i$ ：化学種  $i$  の物質 1mol あたりに作用する力

化学種  $i$  の流束は，粒子の濃度と  $N$  個の粒子群に作用する力  $F_i$  に比例すると考えられる．このときの比例定数はモル移動度  $\omega$  と呼ばれ，流束  $J_i$  は以下の式で表される．電気化学的移動度  $u_i$  は，化学種に依存する物理化学的指標である．

$$\begin{aligned} J_i &= \omega_i C_i F_i = -\omega_i C_i \frac{d}{dx}(\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i C_i) + z_i F \phi_i) \\ &= -\omega_i C_i \left[ RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{d \ln C_i}{dx} + z_i F \frac{d \phi_i}{dx} \right] = -u_i C_i \left[ \frac{RT}{z_i F} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{d \ln C_i}{dx} + \frac{d \phi_i}{dx} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$u_i = \omega_i z_i F \quad (2.14)$$

ここに， $J_i$ ：フラックス， $\omega_i$ ：モル移動度， $u_i$ ：電気化学的移動度

式(2.13)は，圧力勾配が無い場合の一般水溶液中におけるイオンの移動性状を表す

Nernst-Planck 式と呼ばれ、右辺第 1 項は拡散項、第 2 項は泳動項と称される。

$$J_i = J_{diff} + J_{mig} \quad (2.15)$$

$$J_{diff} = -\omega_i C_i RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{d \ln C_i}{dx} = -\frac{u_i C_i RT}{z_i F} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{d \ln C_i}{dx} \quad (2.15)$$

$$J_{mig} = -\omega_i C_i z_i F \frac{d\phi_i}{dx} = -u_i C_i \frac{d\phi_i}{dx} \quad (2.16)$$

ここに、 $J_{diff}$ ：濃度勾配によるフラックス、 $J_{mig}$ ：電位勾配によるフラックス

### (a) 濃度勾配によるイオンの拡散

濃度勾配によるイオンフラックスは、式(2.1)Fick の第 1 法則によって表される。一方、電気化学ポテンシャルに基づき整理した場合、濃度勾配によるイオンフラックスは式(2.16)によって表される。このため、式(2.1)と式(2.16)は同義となることから、両者を比較し整理すると拡散係数  $D_i$  は式(2.18)のように求まる。

$$J_{diff} = -D_i \frac{dC_i}{dx} = -\omega_i C_i RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{d \ln C_i}{dx} = -\omega_i C_i RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{1}{C_i} \frac{dC_i}{dx} = -\omega_i RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx}$$

$$D_i = \omega_i RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) = \frac{u_i RT}{z_i F} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \quad (2.18)$$

前述したように、モル移動度および電気化学的移動度は、化学種  $i$  の物質の種類によって規定される量であり濃度とは関係しない。したがって、式(2.18)の右辺第 1 項は物質状態と温度にのみ依存する項であり、自己拡散係数  $D_i^*$  と呼ばれ Nernst-Einstein 式(2.19)で表される。

$$D_i^* = \omega_i RT = \frac{u_i RT}{z_i F} = kTB_{mi} \quad (2.19)$$

ここに、 $B_{mi}$ ：化学種  $i$  の絶対移動度、 $k$ ：Boltzmann 定数

式(2.19)より、電気化学的移動度  $u_i$  と絶対移動度  $B_{mi}$  は次式で関係づけられる。

$$u_i = ez_i B_{mi} \quad (2.20)$$

ここで、 $e$ ：電気素量、また、 $R = k \cdot N_A$ 、 $F = e \cdot N_A$

## (b) 電位勾配によるイオンの泳動

次いで、電位勾配によるイオンの泳動に着目する。電位勾配によるイオンフラックスを表す式(2.17)と、拡散係数と電気化学的移動度  $u_i$  の関係を表す式(2.19)より、静電場におけるイオンフラックスと拡散係数の関係式が以下のように求まる。

$$J_{mig} = \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \quad (2.21)$$

## (c) 一般水溶液中におけるイオン移動の支配方程式

以上の結果をまとめ、一般水溶液中におけるイオンフラックスを表す Nernst-Planck 式(2.13)は、拡散係数に基づき整理すると次式で表される。

$$J = J_{diff} + J_{mig} = -D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \quad (2.22)$$

また、絶対移動度について整理すると式(2.23)のようになる。

$$J_i = J_{diff} + J_{mig} = -kTB_{mi} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} - C_i z_i e B_{mi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (2.23)$$

電解質溶液中には、電気的中性条件を満たすように陽イオン（カチオン）と陰イオン（アニオン）が存在することから、溶液中におけるイオンは、Nernst-Planck 式(2.13)、(2.22)および(2.23)に加え、次式に示す電気的中性条件を満たすよう移動すると考えられている。

$$\sum_i z_i \cdot J_i = 0 \quad (2.24)$$

上式は、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持して移動することを示している。

## (2) 多孔体中におけるイオン移動現象

前項では、一般水溶液中におけるイオン移動性状について、物理化学的理論について整理を図った。本項では、多孔体中の空隙内におけるイオン移動性状について取りまとめる。

多孔体中の空隙におけるイオンの移動は、前述した気体の移動と同様に空隙構造の影響を受けると考えられており、空隙構造の複雑性を考慮するために空隙率と屈曲度が用いられる場合が多い。空隙率について、多孔体中の物質移動に関与する空間は空隙部分のみであることから、空隙率が小さいほど、多孔体単位断面積を透過する物質質量すなわち、多孔体単位断面積当たりのフラックスは小さくなる。一方、屈曲度は、式(2.8)に示したように見かけの物質移動経路長に対する実際の移動経路長の比であり、屈曲度が大きくなるほど濃度勾配が小さくなるため、多孔体単位断面積当たりのフラックスは小さくなる。多孔体の全体積部分を

物質が移動可能とした場合の多孔体単位断面積当たりのフラックスは、式(2.22)と空隙率および屈曲度を用い、次式で関係づけられる。

$$J_i^{pm} = -\frac{\varepsilon}{\tau^2} \left[ D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \right] \quad (2.25)$$

ここに、 $J_i^{pm}$ ：多孔体単位断面積当たりの化学種  $i$  のフラックス， $\varepsilon$ ：空隙率， $\tau$ ：屈曲度

また、収れん度というパラメータを取り入れた例がある。収れん度はその取扱いが研究者によって異なり、図 2.2.3 に示すように空隙が物質移動方向に向かって収斂していく度合や、細孔表面電位等の電気化学的な作用の度合を表すパラメータと考えられており、 $0 < \delta \leq 1$  とされる場合が多い。収れん度を取り入れた際の多孔体断面積当たりのフラックスは、式(2.26)で表される<sup>2-6)</sup>。

$$J_i^{pm} = -\frac{\varepsilon \cdot \delta}{\tau^2} \left[ D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \right] \quad (2.26)$$

ここに、 $\delta$ ：収れん度

屈曲度および収れん度に関する既往の研究報告は、2.3.2(2)において述べることとする。

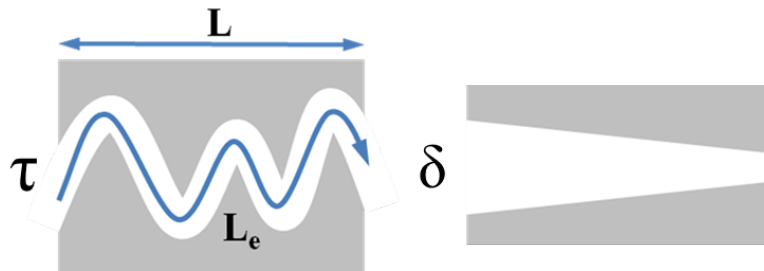


図 2.2.3 屈曲度  $\tau$  と収れん度  $\delta$

### 2.3 セメント系硬化体中における物質移動性状の定量化手法

前節では、物質の中でも気体とイオンの移動に着目し、その移動性状を示す基礎理論および、多孔体中における移動について概説した。本節では、セメント硬化体中における気体とイオンの移動性状の定量化手法について取りまとめ、各項目の不明確な点を明らかにした。

## 2.3.1 気体移動性状の定量化手法

濃度勾配を駆動力とした場合、セメント系硬化体中における気体の移動性状を定量化する手法として、セメント系硬化体の酸素の拡散係数を測定する方法がある。そこで本項では、酸素拡散係数の測定方法について、現在多く用いられている白川らの方法について紹介する。

酸素拡散係数の測定は、図 2.3.1 に示すような装置を用い、セメント系硬化体を通じて  $O_2$  ガスを  $N_2$  ガス中へ拡散させ、 $N_2$  ガス中の  $O_2$  濃度を測定することで酸素の拡散係数を算出する方法である。白川らの方法では、供試体厚さや濃度測定位置の補正を含め、次式によって酸素拡散係数を求めることとしている<sup>2-7)</sup>。拡散係数の測定では、硬化体のある一定の乾燥条件下において質量が恒量となるまで乾燥し、試験に供する。

$$D_{oxy} = \frac{R_N(C_N - C_b)(L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \left( \frac{M_O}{M_N} \right)^{1/2} (C_N - C_b) - C_N \right\} A_C} \quad (2.27)$$

ここに、 $D_{oxy}$ ：酸素拡散係数 ( $cm^2/s$ )、 $C_N$ ： $N_2$  中の酸素濃度 (%)、 $C_b$ ： $O_2$  中の酸素濃度 (%)、 $R_N$ 、 $R_O$ ： $N_2$  および  $O_2$  のガス流量 ( $cm^3/s$ )、 $M_N$ 、 $M_O$ ： $N_2$  および  $O_2$  分子量 ( $g/mol$ )、 $L$ ：供試体厚さ ( $cm$ )、 $A_C$ ：供試体断面積 ( $cm^2$ )、 $\delta_N$ 、 $\delta_O$ ： $N_2$  側、 $O_2$  側の境界膜厚さ

式(2.27)は、Fick の第 1 法則に基づき求められており、求められる拡散係数  $D_{oxy}$  は硬化体単位断面積当たりの拡散係数である。このため、 $D_{oxy}$  は、式(2.7)における  $D_P$ ：多孔体全断面有効とした際の拡散係数と同義な指標となる。

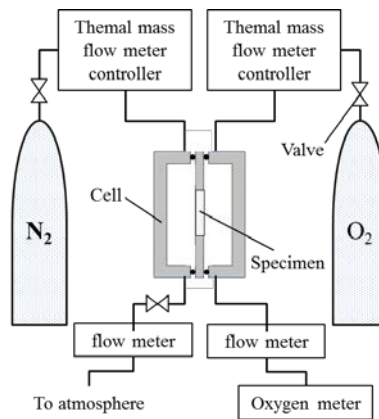


図 2.3.1 酸素拡散試験模式図



### 2.3.2 イオン移動性状の定量化手法

セメント系硬化体中におけるイオンの移動性状を定量化する手法として、拡散セル法と電気泳動法が主に用いられている。どちらの手法も、主に塩化物イオン拡散係数の測定を目的とし試験が行われることが多い。

#### (1) 拡散セル法

拡散セル法は、電場を負荷することなく、濃度勾配のみを駆動力として拡散係数を得る試験方法であり、固定化が終了した後の定常状態における拡散係数（実効拡散係数）である。図 2.3.2 に試験装置の模式図を示す。イオン移動の駆動力を濃度勾配とするため電圧は負荷せず、供試体両端のセル内溶液種類として異なる溶液を用いる。塩化物イオンの拡散性状を求める場合には、海水中の塩化物イオン濃度を模擬した 0.5mol/L-NaCl 水溶液と、蒸留水や、セメント系硬化体内部の細孔溶液の pH を模擬した 0.3mol/L-NaOH 水溶液などが用いられる。また、試験期間の短縮を目的として、供試体厚さは 0.5cm から 1cm 程度の薄盤上とする場合が多い<sup>2-8)</sup>。

測定方法は、NaCl 溶液の入ったセルから供試体内部を拡散し、反対側のセルまで透過した塩化物イオン濃度を経時的に測定し、濃度変化量が定常状態となった時点における濃度の時間勾配  $\Delta C / \Delta t$  を求める。供試体単位断面面積当たりのフラックスは、 $\Delta C / \Delta t$  と供試体断面面積および、Cl 検出側セル溶液体積により次式で表される。

$$J_{diff} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \frac{V}{A} \quad (2.28)$$

ここに、 $\Delta c / \Delta t$  : 検出側セル溶液中における塩化物イオンの濃度変化勾配(mol/L/s), V : 検出側セル溶液の体積(L), A : 供試体断面面積

式(2.1)に示した Fick の第 1 法則に対して式(2.28)のフラックスを代入し、dC を両セル内溶液中の Cl-濃度差、dx を供試体厚さとする式(2.29)が求まり、式変形により拡散係数を求める式(2.30)が得られる。

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \frac{V}{A} = D_e \frac{C_N}{L} \quad (2.29)$$

$$D_e = \frac{L}{C_N} \frac{\Delta c}{\Delta t} \frac{V}{A} \quad (2.30)$$

ここに、De : 実効拡散係数(cm<sup>2</sup>/s), L : 供試体厚さ(cm), A : 供試体断面面積(cm<sup>2</sup>), CN : NaCl 溶液中の塩化物イオン濃度(mol/L)

本方法では、イオンの拡散係数を実現象に近い拡散場で得ることが出来るが、測定期間が長時間に亘る。また、Cl検出側セル内の溶液種類により拡散係数が異なる場合がある。

(2) 電気泳動法

電気泳動法は、拡散セルと類似する装置を用い、図 2.3.3 に示すように、供試体をセルではさみ直流電流を通じることにより、イオンの移動性状をイオン拡散係数として定量化する方法である。塩化物イオンに関しては、土木学会規準「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-G 571-2003」に示されている。

セル内溶液としては、拡散セル法と同様の溶液が用いられる。また、印加電圧に関して、JSCE-G571 では厚さ 5cm のコンクリート供試体を用い 15V の電圧を印加することを規定している。この際、供試体間電位差は通常 13V 程度となることから、供試体間電位勾配は 2.6V/cm 程度と推察される。

測定方法は、電圧を印加後、経時的に供試体間電圧および NaCl 溶液の入ったセルから供試体内部を拡散し、Cl 検出側セルまで透過した塩化物イオン濃度を経時的に測定し、濃度変化量が定常状態となった時点における濃度の時間勾配  $\Delta C/\Delta t$  を求める。供試体単位断面積当たりのフラックスは、 $\Delta C/\Delta t$  と供試体断面積および Cl 検出側セル溶液体積により、式(2.28)で表される。次いで、式(2.21)に示した静電場におけるイオンフラックスと拡散係数の関係式に基づき式(2.31)が得られ、電気泳動法における塩化物イオン拡散係数の算出式が式(2.32)のように求められる。

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \frac{V}{A} = \frac{|z_{Cl}|FC_N D_e}{RT} \frac{\Delta E}{L} \tag{2.31}$$

$$D_e = \frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{RTL}{|z_{Cl}|FC_N \Delta E} \tag{2.32}$$

ここに、 $z_{Cl}$ ：塩化物イオンの電荷、 $\Delta E$ ：供試体間電圧の平均値、 $L$ ：供試体厚さ

本方法では、他の方法と比較して短時間にイオンの拡散性を評価できる。しかし、電位勾配が塩化物イオン拡散の駆動力となっている点で、実現象との乖離が不安視される面がある。

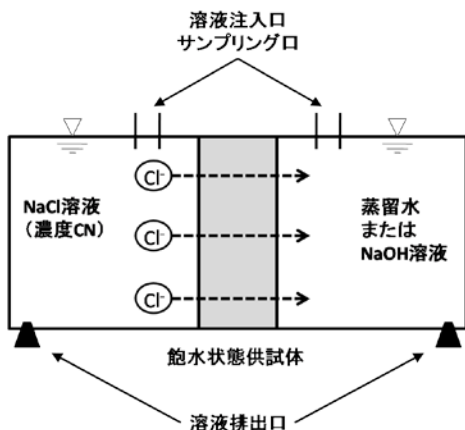


図 2.3.2 拡散セル試験装置模式図

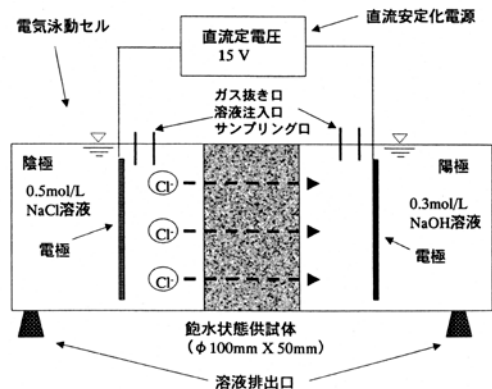


図 2.3.3 電気泳動法試験装置模式図

2.3.3 イオン移動性状定量化手法の問題点

イオン移動の駆動力は濃度勾配と電位勾配とで異なるものの、2.2.2において示したように濃度勾配による拡散フラックスの濃度勾配の係数である拡散係数は、電位勾配による泳動フラックスと物理化学的理論に基づき関係づけられているため、希薄溶液中では拡散セル法と電気泳動法によって求めた拡散係数は一致するものと考えられる。

図 2.3.4 に、既往の研究によって報告されている拡散セル法と電気泳動法によって得られた拡散係数を示す<sup>2-9, 10, 11)</sup>。図より、両者は比例関係を示しているものの必ずしも一致していないことが分かる。この原因に関連し、久田らは活量の考慮および電気的中性条件を考慮することによって、図 2.3.5 に示されるように両者の値は近づき相関が高くなることを報告している<sup>2-9)</sup>。しかしながら、拡散係数が小さい硬化体では、依然として両者の差異が認められる結果となっている。このことから、電気泳動法においては強い電場が作用することによって、濃度勾配を駆動力とする場合では塩化物イオンが透過することが出来ないような微細な空隙中をも通過可能となる可能性や、通常は水和物中に固定化されていた塩化物イオンが固定化されずに動き出す可能性等が考えられている。このように、拡散セル法と電気泳動法により得られる拡散係数は、硬化体種類や実験条件等により異なる場合があり、その原因は一部解明されつつあるものの、未だ完全には明らかとなっていない。

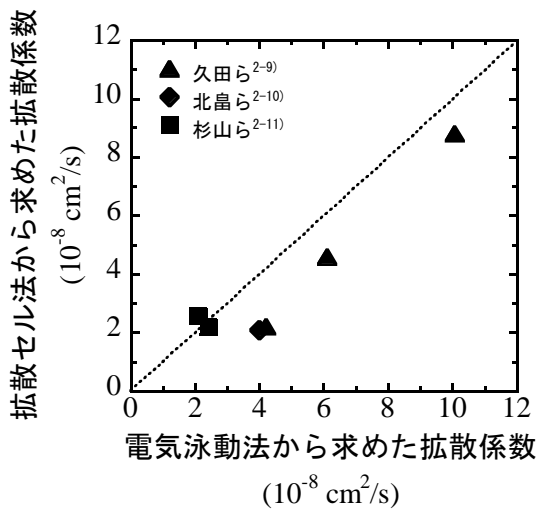


図 2.3.4 電気泳動法と拡散セル法によって得られた塩化物イオン拡散係数<sup>2-9, 10, 11)</sup>

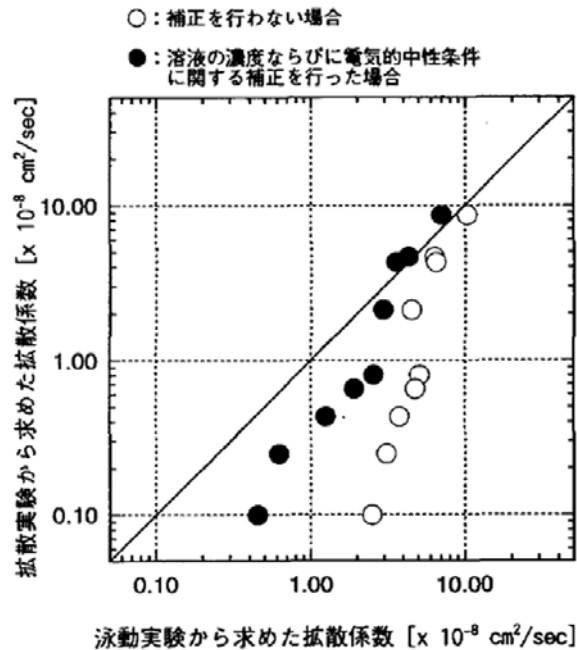


図 2.3.5 活量および電気的中性条件を考慮して整理した場合の拡散係数の比較<sup>2-9)</sup>

## 2.4 セメント系硬化体における物質移動現象の影響因子

多孔体中における物質の移動は、物質が空隙内を移動することから、空隙の量とその複雑性の影響を受けることは自明である。また、移動物質がイオンである場合には、イオンが荷電粒子であるため、空隙表面電荷の電気的作用を受けることも報告されている。そこで本節では、空隙量、空隙構造の複雑性、空隙表面電荷による電気的作用が物質移動性状に対して及ぼす影響に関する既往の研究例を取りまとめ、問題点を明らかにすることとした。

## 2.4.1 空隙量が物質移動性状に及ぼす影響

## (1) セメント系硬化体中の空隙

セメント系硬化体は、最も単純なセメントペーストの場合、結合材と水、空気で構成されている。空隙は、水と空気が存在している部分である。セメント系硬化体内部では、水和の進行と共に空隙中の水を結晶構造中に取り込み水和物を生成する。したがって、結合材の水和の進行、即ち材齢の進行に伴い空隙量は減少する。

セメント系硬化体中の空隙は、練り混ぜ時に混入されたエントラップドエア、AE剤等の化学混和剤によって連行されるエントレインドエア、硬化以前は練り混ぜ水が占めていた空間で結合材の水和後も水和物で充填されなかった領域である毛細管空隙、水和物間の微細な空隙であるゲル空隙に主に分類される(図 2.4.1<sup>2-12)</sup>)。以下に、内川ら<sup>2-13)</sup>のまとめた空隙径の種類と範囲を示す。

- コンクリート中の全空隙量はコンクリート容積の15~20%を占める。
- エントラップドエア：30 $\mu\text{m}$ ~10mmの独立した吸形状の空隙
- エントレインドエア：300 $\mu\text{m}$ 以下の気泡で構成されている
- 毛細管空隙：セメントペースト相および骨材との界面に存在し、3nm~2 $\mu\text{mm}$ 空隙が占める割合はペーストで小さくモルタルおよびコンクリートで大きい。また、この範囲の空隙は材齢の進行に伴い、水和物によって徐々に減少してゆくとしている。
- ゲル空隙：1~3nmの大きさとされており、コンクリート体積中では4%前後存在する。

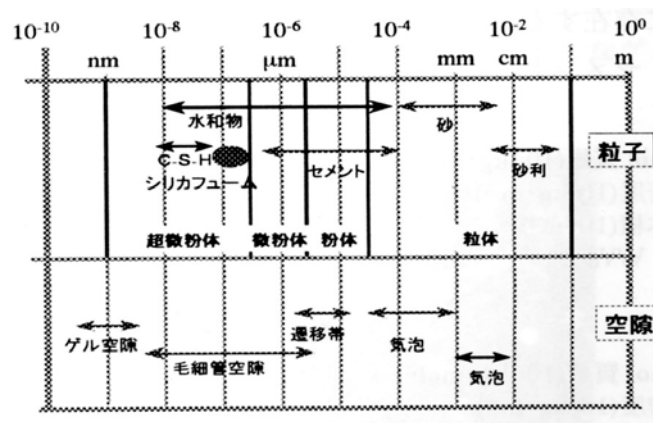


図 2.4.1 コンクリート中の粒子および空隙のサイズ<sup>2-12)</sup>

## (2) 空隙量と物質移動性状の関係

### (a) 空隙量と気体の移動性状

前項で示したように、硬化体中の空隙の径は非常に広範である。このため、全空隙量や特定範囲の径を有する空隙の量などによる、気体移動性状の評価方法に関する検討が行われている。

特定範囲の径を有する空隙の量と気体の拡散係数の関係について、小林らが検討を行っている。小林らは、モルタルやコンクリート供試体について酸素拡散係数の測定を行い、水の存在しない空隙の量すなわち、開放空隙量との関係について検討を行っている<sup>2-14)</sup>。その結果、酸素拡散係数は、図 2.4.2(a)に示すように全開放空隙量とは相関が認められないものの、半径 1 $\mu\text{m}$  以上の開放空隙量と拡散係数の間には図 2.4.2(b)に示すように良好な相関性が見られると述べている。この理由として、硬化体内における酸素の拡散は、細孔径が酸素の平均自由行程も大きい場合の拡散挙動である分子拡散が支配的であるため、比較的径の大きい範囲の空隙量によって評価が可能であると述べている。

しかしながら、小林らと同様に半径 1 $\mu\text{m}$  以上の空隙量によって酸素拡散係数の評価を試みた例において、図 2.4.3 に示されるように結合材種類によって、拡散係数は大きく相違する結果も示されている<sup>2-15)</sup>。特に、高炉スラグ微粉末(BFS)やフライアッシュ(FA)および、シリカフェーム(SF)といった混和材の利用が、気体拡散係数の低下を生じさせていることが分かる。これは、空隙量のみでは評価が困難な空隙構造の複雑性が、結合材種類によって大きく異なるためであると考えられている。

一方、2.2.2 節において示したように、気体の移動は気相中と比較し液相中では非常に速度が遅くなる。このため、多孔体の乾燥条件（含水率）によって多孔体の拡散係数は大きく変動することが報告されている。

図 2.4.4 および図 2.4.5 に、白川らの報告における硬化体乾燥条件を変化させたペースト硬化体の酸素拡散係数の測定結果、および両者の関係の模式図を示す<sup>2-16)</sup>。図より、相対湿度と酸素拡散係数（図中における有効拡散係数  $D_e$ ）は、W/C 比によらず同様の形状を示している。より詳細には、相対湿度 100%から 45%程度までは湿度の低下と共に指数関数的に増大し、相対湿度 45%から 11%の間ではほぼ一定値を示し、相対湿度 11%から 0%にかけて再び急激に増大する傾向を示している。

Papadakis らは、相対湿度 45%以上の拡散実験結果から、相対湿度と酸素拡散係数の関係を求め、相対湿度の低下に伴い、拡散係数が大きくなる次式を提案している<sup>2-17)</sup>。

$$D_{e,O_2} = 1.92 \cdot 10^{-6} \cdot \varepsilon_p^{1.8} (1-H)^{2.2} \quad (2.33)$$

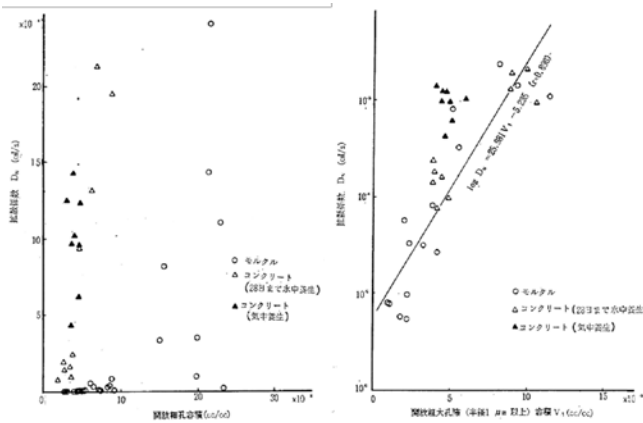
ここに、 $D_{e,O_2}$ ：酸素拡散係数， $\varepsilon_p$ ：全空隙率， $H$ ：相対湿度

Houst らも、Papadakis らと同様の検討を行っている<sup>2-18)</sup>。また、相対湿度ではなく、硬化体の含水率に着目した式も大住ら<sup>2-19)</sup>などによって提案されている。

$$D_{O_2} = 2.0 \cdot 10^{-9} (105 - C_w)^3 \quad (2.34)$$

ここに、 $D_{O_2}$  : 酸素の拡散係数,  $C_w$  : 含水率(%)

しかしながら、相対湿度 45% 以上の高湿度領域における相対湿度と気体の拡散係数の関係について検討した例はあるものの、低湿度領域までもを含んだ気体の拡散係数の変化を明らかにした研究例は見当たらない。



(a) 全空隙量 (b) 半径 1 $\mu$ m 以上空隙量

図 2.4.2 空隙量と酸素拡散係数<sup>2-14)</sup>

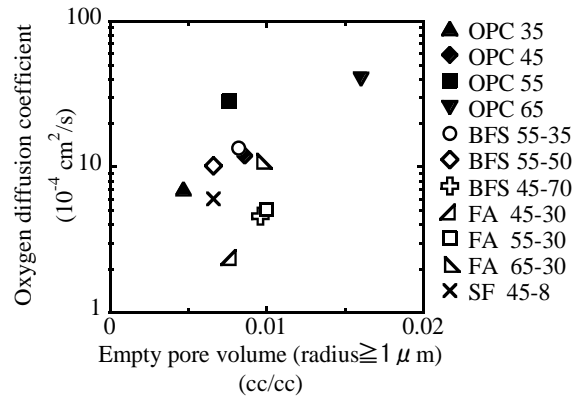


図 2.4.3 空隙量と酸素拡散係数<sup>2-15)</sup>

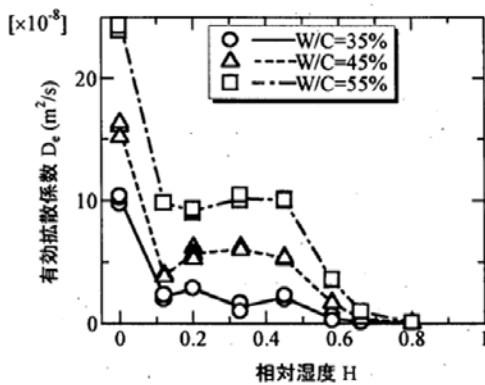


図 2.4.4 相対湿度と酸素拡散係数の関係<sup>2-16)</sup>

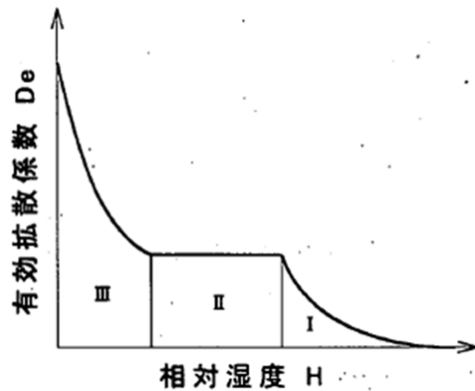


図 2.4.5 相対湿度と酸素拡散係数の関係の模式図<sup>2-16)</sup>

## (b) 空隙量とイオンの移動性状

イオン移動性状に関しても、気体と同様に空隙量との関係について調査が行われている。

鳥居らは普通ポルトランドセメント、およびフライアッシュを置換したモルタル硬化体について電気泳動法により塩化物イオン拡散係数の測定を行っている<sup>2-20)</sup>。図 2.4.6 は、全空隙量と塩化物イオンの拡散係数の関係を示したものである。図より、全空隙量の増加に伴い拡散係数が大きくなる傾向がある。しかし、空隙量が同程度であっても結合材の種類（図の場合はフライアッシュの置換率）によって拡散係数は異なっており、空隙量との関係性も相異している。このため、空隙量の他に細孔径分布や屈曲度などが物質移動に大きな影響を及ぼしていると述べている。

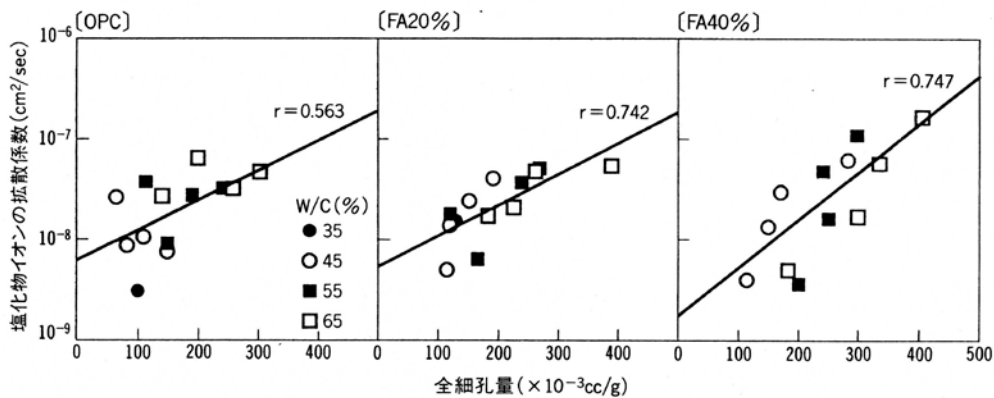


図 2.4.6 全空隙量と塩化物イオン拡散係数の関係<sup>2-20)</sup>

## 2.4.2 空隙構造の複雑性（空隙構造特性）が物質移動性状に及ぼす影響

空隙構造の複雑性は、空隙量といった物理量ではないため、その評価および定量化に関して様々な検討が行われてきており、主にふたとおりのアプローチがとられている。一つ目は、細孔径分布や画像解析といった拡散試験以外のデータを解析し、空隙構造の複雑性を表すと考えられるパラメータを定義する方法である。二つ目は、硬化体における気体の拡散係数から、逆解析的に空隙構造の影響を求める方法である。そこで本項では、それぞれのアプローチごとに、空隙構造の複雑性即ち、空隙構造特性の評価および定量化手法に関する既往の報告を取りまとめることとした。

## (1) 細孔径分布や画像解析に基づく空隙構造特性の評価

前節では空隙量に着目した検討例について記したが、物質移動には空隙のサイズも当然深く関係すると考えられる。そこで、空隙構造の複雑性を表す代表径として、平均径やしきい径、代表径と空隙量を組み合わせた指標で空隙構造特性を表し、物質移動性状の評価を試みた例を示す。氏家は、平均径と空隙率を組み合わせた指標による透気係数の評価を試みている。平均径は水銀圧入法による細孔径加積曲線の 50% に相当する半径である。検討の結果、フライアッシュやシリカフェームの混入によらず、透気係数は平均径と空隙率の組合せで評価可能であることが分かる。また、透気係数を算出する式として次式が提案されている<sup>2-21)</sup>。

$$K = (\varepsilon \cdot d^2)^n \quad (2.35)$$

ここに、 $K$ ：透気係数， $\varepsilon$ ：開放空隙率， $d$ ：毛細管空隙の平均径， $n$ ：毛細管の屈曲などの空隙構造特性を表す定数

しきい値半径を用いた検討としては、以下の式が提案されている<sup>2-22)</sup>。

$$k = \frac{1}{226} \cdot \frac{d_c^2}{F} \quad (2.36)$$

ここに、 $k$ ：水分移動係数， $d_c$ ：水銀圧入法によって求められる閾半径， $F$ ：連結度を示すパラメータ

また、水銀圧入法による加減圧曲線の面積を空隙の連続性を表すパラメータとして物質透過性の評価を図った例<sup>2-23)</sup>もある。

一方、反射電子像やX線CTにより取得した画像を解析することによって、空隙構造特性の定量化を図り物質移動性状の評価を試みた検討も行われている。図2.4.7は、反射電子像の画像解析により求めた細孔径分布における最大細孔径と、有機溶媒の拡散係数の関係である<sup>2-24)</sup>。図より、普通ポルトランドセメント、シリカフェーム置換セメントにおける拡散係数と最大細孔径は、良好な相関が認められる。また、図2.4.8に示すようにX線CTにより硬化体の3次元内部データを取得し、そのデータに基づき硬化体組織自体をモデル化し物質移動のシミュレーションに用い解析を行う手法も提案されている<sup>2-25)</sup>。この手法では硬化体組織自体をモデル化していることから、空隙の連続性や独立性といった全ての要因を反映し、物質移動性状を評価することが可能であるとしている。

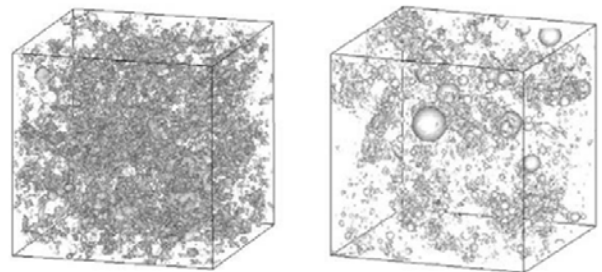
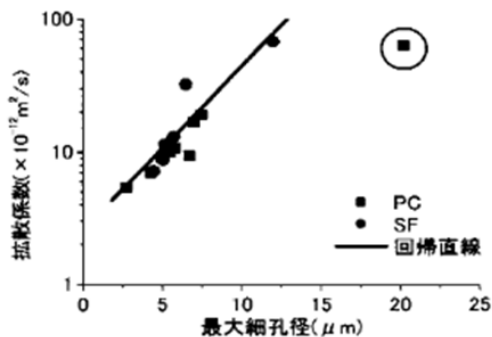


図 2.4.7 拡散係数と最大細孔径の関係<sup>2-24)</sup> 図 2.4.8 X線CT画像に基づく空隙モデル<sup>2-25)</sup>



## (2) 屈曲度や収れん度としての空隙構造特性の評価

物質移動性状に対して空隙構造特性が及ぼす影響を表す屈曲度や収れん度といったパラメータとフラックスの関係を表す式を用い、フラックスや拡散係数の実験値から、逆解析的にそれらパラメータを求める手法や、多孔体モデルでのシミュレーションに基づきパラメータを求める手法である。空隙構造特性の影響を数値解析に導入することが簡便であることから、物質移動性状を評価する数値解析モデルでは、この手法に基づき空隙構造特性の定量化と評価を図っている場合が多い。

硬化体中の細孔溶液中におけるイオンの移動性状をシミュレーションする場合、Nernst-Planck 式を用いることが一般的である。式(2.13)に示した Nernst-Planck 式は希薄溶液中におけるイオン移動の支配方程式であるため、多孔体であるセメント系硬化体中におけるイオン移動性状を評価する場合、空隙構造の複雑性を表すパラメータである屈曲度  $\tau$  を導入した式(2.37)や、さらに収れん度  $\delta$  を導入した式(2.38)が用いられる。

$$J_i^{pm} = -\frac{\varepsilon}{\tau^2} \left[ D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \right] \quad (2.37)$$

$$J_i^{pm} = -\frac{\varepsilon \cdot \delta}{\tau^2} \left[ D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \right] \quad (2.38)$$

硬化体の材料・配合条件によって物質移動性状が異なる原因は、 $\tau$  と  $\delta$  が変化するためであることから、これらパラメータと材料・配合条件の関係を評価することが重要となる。

Garboczi と Bentz らは、W/B や、結合材の粒度分布、結合材の水和反応を考慮した多孔体モデルでのシミュレーションに基づき、 $\varepsilon / \tau^2$  を空隙率  $\varepsilon$  の関数として与えることを提案している<sup>2-26)</sup>。一方、半井らは、硬化体中のイオン移動に関する実データに基づき、感度解析によって屈曲度と収れん度のモデル化を図っている<sup>2-27)</sup>。屈曲度 ( $\Omega = \tau^2$ ) は、Bentz らと同様、図 2.4.9 と式(2.39)に示されるように空隙率の関数として評価している。

$$\Omega = -1.5 \tanh\{8.0(\phi - 0.25)\} + 2.5 \quad (2.39)$$

ここに、 $\Omega$  : 屈曲度(=  $\tau^2$ )、 $\phi$  : 空隙率

収れん度は、図 2.4.10 に示されるように物質移動経路となる空隙の寸法変化等に起因する影響を表現するパラメータと考え、空隙ピーク径の関数として、Ca イオン拡散試験結果に基づき、図 2.4.11 および式(2.40)のように感度解析によってモデル化を図っている。

$$\delta = 0.459 \tanh\{4 \log(r_{cp}^{peak}) + 6.2\} + 0.505 \quad (2.40)$$

ここに、 $\delta$  : 収れん度、 $r_{cp}^{peak}$  : 空隙ピーク径

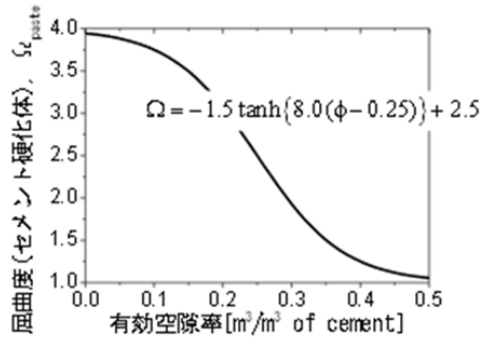


図 2.4.9 セメント硬化体における屈曲度モデル<sup>2-27)</sup>

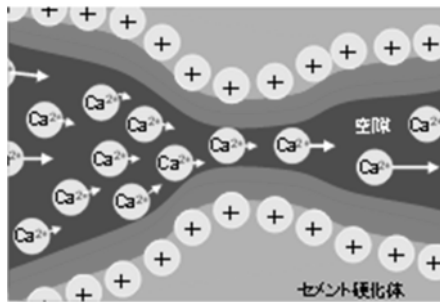


図 2.4.10 セメント硬化体中微細空隙がイオン移動に及ぼす影響の概念図<sup>2-27)</sup>

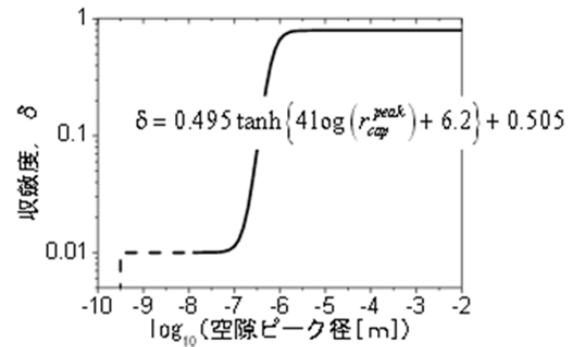


図 2.4.11 セメント硬化体における収れん度モデル<sup>2-27)</sup>

石田らは、半井らの提案した空隙の寸法変化等に起因する影響を表す収れん度を  $\delta_1$  とし、空隙壁面とイオンの電氣的相互作用の影響を表す収れん度  $\delta_2$  を提案し、次式によって全体としての収れん度  $\delta$  を定義している<sup>2-28)</sup>。

$$\delta = m \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \quad (m = 6.38, \text{ If } \delta \geq 1.0, \delta = 0) \quad (2.41)$$

$$\delta_2 = 1.0 - 0.627C_b + 0.107C_b^2 \quad (2.42)$$

ここに、 $C_b$  : 固定化塩素(% by mass of binder)

$\delta_2$  は、固定化塩素が増大する場合、空隙表面に吸着される塩素が増えることで、空隙水中を移動する自由塩化物イオンは負の電荷を有する吸着塩素から電氣的な作用を受け、その結果として拡散速度が低下するという図 2.4.12 に示される物理イメージに基づき、感度解析によって求めたパラメータである。石田らは、 $\delta_2$  を含む数値解析によって実験結果予測精度の向上が認められることを報告している。また、細川らは、拡散イオン種ごとに収れん度は異なると考え、塩分浸漬硬化体内分の Cl<sup>-</sup> プロファイルに基づき、Cl<sup>-</sup> の  $\delta$  を 1 とした場合の他のイオン種の  $\delta$  を表 2.4.1 のように求めている。また、 $1/\tau^2 = 0.0039$  という値を拡散試験結果に基づき求め数値解析に用いている<sup>2-29)</sup>。

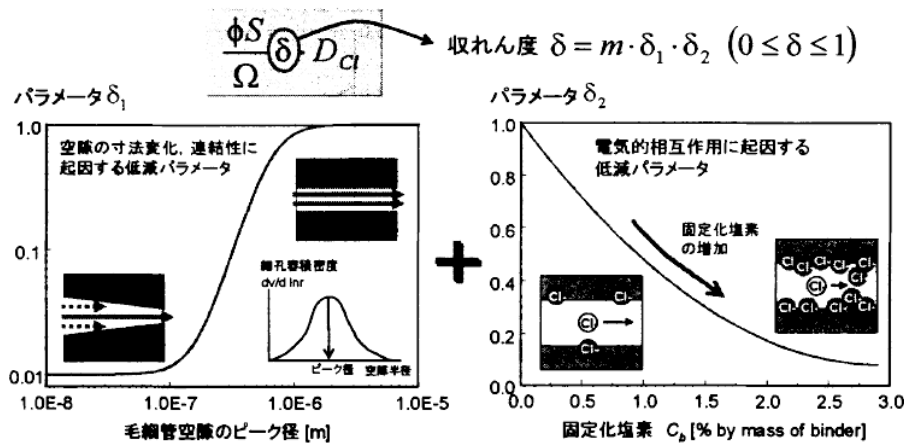


図 2.4.12 空隙の幾何学的要因と電気的相互作用による低減パラメータ：収れん度<sup>2-28)</sup>

表 2.4.1 各イオンの  $D_i^0$  および  $\delta_i$ <sup>2-29)</sup>

イオン	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sup>-</sup>	AlOH <sub>4</sub> <sup>-</sup>
$D_i^0 \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	2.0	1.3	0.79	1.1	2.0	5.3	0.71	1.2	0.54
$\delta_i$	1.0	0.02	0.2	1.0	0.02	1.0	1.0	1.0	1.0

### (3) 空隙構造特性評価手法の課題

以上に概説したように、空隙構造特性の定量化を目的とし、様々に検討が行われている。しかしながら、これら一連の研究において提案された空隙構造特性の評価手法は、実硬化体における観察結果や、限られた材料・配合条件の硬化体における拡散性状から逆解析によって求める手法であるため、材料・配合条件の多様化には対応が困難である。このため、材料・配合の変化に対応可能な空隙構造の評価手法が必要であり、本論文では、相組成に基づく空隙構造特性の評価手法の構築に関する検討を第3章、第6章において行った。

### 2.4.3 空隙表面電荷が物質移動性状に及ぼす影響

イオンは荷電粒子であることから、固相表面電荷による電気的影響を受けると考えられる。固相の帯電は特別な条件下においてのみ生じる現象では無く、表面に官能基を有する固相と液体が接した場合には、官能基表面の水素等の解離や液相イオンの吸着によって固相表面に電位が生じることが明らかとなっている。詳細は後述するが、セメント系硬化体を構成する各種結合材や水和物は、その表面にシラノール基やアルミノール基を有しており液相中において帯電することが明らかになっている。したがって、セメント系硬化体中の細孔溶液内のイオンの移動は、空隙表面の電荷の影響を受けているものと推察される。そこで本項では、セメント系硬化体中空隙表面の帯電メカニズム、固液界面における固相とイオンの静電的相互作用の基礎理論、表面電位を近似的に表すゼータ電位のセメント系硬化体における測定法

と測定例, さらにイオン移動性状に対して空隙表面電位が及ぼす影響に関して検討を行った既往の研究例について概説し, 不明確な点を明らかにした.

### (1) セメント系硬化体固相表面の帯電メカニズム

溶液と接する固相界面は, 特別の場合をのぞき帯電する. 固相表面が帯電する原因の一つとして, 固相表面に存在する官能基におけるイオン吸脱着 (錯体形成) が挙げられる. 例えば, カルボキシル基 ( $>COOH$ ) の場合, 以下の水素解離 (脱プロトン) 反応が生じる.



この $>COO^-$ 基の存在のために, 固相表面は負に帯電することになる.  $>COOH$  のように弱酸性の基の場合, 固相表面電荷は電解質溶液の pH に大きく依存する. 同様に, 固相表面に解離したアミノ基 $>NH_3^+$ がある場合は, 表面が正に帯電する. さらに, 解離基に  $Na^+$ や  $Cl^-$ 等のイオンが吸着すれば, 粒子表面の電荷量は変化する. イオンの吸着はこれらの1価イオンよりも  $Ca^{2+}$ や  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ 等の多価イオンの場合の方が著しい. したがって, イオン吸着が生じる場合は, 固相の電荷量は電解質溶液の pH に加えて, 吸着イオンの濃度と表面錯体反応における平衡定数に依存する.

セメント系硬化体の場合, 細孔溶液と固相である水和物界面においてイオン吸着反応が生じる. 硬化体中に生成する水和物の中でもその大部分を占める C-S-H に着目した場合, その表面にはシラノール基 ( $>SiOH$ ) が存在している. シラノール基をイオンの吸脱着サイトとして考えると, その脱プロトン反応は次式で表される<sup>2-30)</sup>.

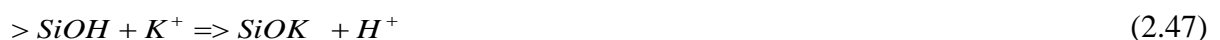
(2.39)



また, C-S-H と液相中の  $Ca^{2+}$ の吸着反応式は式 (2.19) で表される.



式 (2.39) および式 (2.40) から, シラノール基における脱プロトン反応により負電荷,  $Ca^{2+}$ との吸着により正電荷が生じると考えられる. セメント系硬化体細孔溶液中に主に存在する他のイオン種 ( $Na^+$ や  $K^+$ 等のアルカリ土類金属イオン), また  $Cl^-$ の吸着も, シラノール基との吸着反応として考えることが出来る.



上記の各吸着反応式は各イオンとシラノール基における吸着反応の一例であり、実際の系では他の形での吸着反応が同時に生じている可能性がある。また、セメント系硬化体内部では、各種液相イオンと水和物表面の吸脱着反応、水和物の溶解平衡反応が相互に作用していると考えられる。

## (2) 電気二重層とゼータ電位<sup>2-31)</sup>

固相表面が帯電している場合、その周囲の電場は液相中の対イオン（表面電荷と反対符号の電荷を持つイオン）を引き付け、逆に共イオン（表面電荷と同符号のイオン）を遠ざける。このように、固相表面電荷と対イオンの間にはクーロン引力、共イオンとの間にはクーロン斥力が働き、その結果、対イオンと共イオンの分布が一様でなくなる。帯電固相表面周囲に形成された対イオンと共イオンからなる部分を、電気二重層という。さらに、各イオンの熱運動により固相表面電荷の電気的中和が不完全なものとなるため、電場が固相表面から拡散した構造をとる。このため、拡散電気二重層と呼ばれることが多い。

対イオンに着目すると、固相表面電荷との間に働くクーロン引力によって表面に接近し位置エネルギーを下げようとする効果と、固相表面近傍に対イオンが集中して高濃度の部分ができることをきらうエントロピー効果のつり合いによって、固相表面近傍における濃度分布が決定する。また、電場の強さも表面からの距離に従い小さくなり、やがて0となる（図 2.4.13 参照）。拡散電気二重層の厚さは  $1/\kappa$  で Debye 長と呼ばれ、 $\kappa$  は Debye のパラメータと称される。

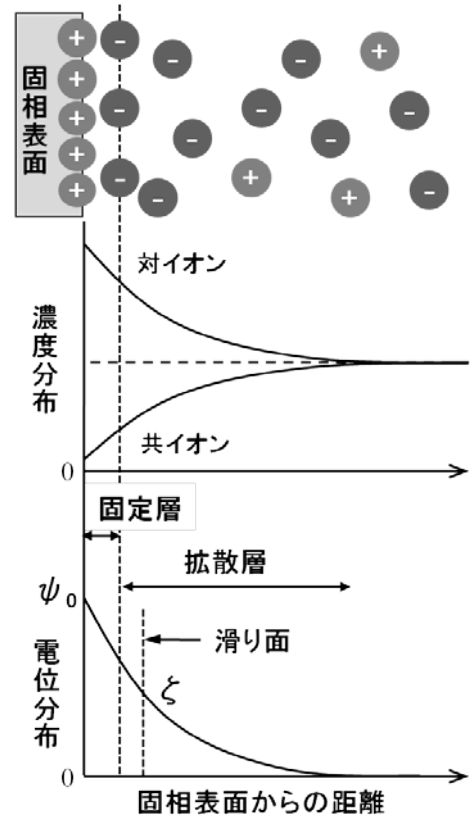


図 2.4.13 電気二重層とゼータ電位

$$\kappa = \left( \frac{1000 N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 k T} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (2.50)$$

ここに、 $\kappa$  : Debye パラメータ、 $N_A$  : アボガドロ数、 $e$  : 電気素量、 $I$  : イオン強度、 $\epsilon_r$  : 水の比誘電率、 $\epsilon_0$  : 真空の誘電率、 $k$  : ボルツマン定数、 $T$  : 絶対温度、 $C_i$  : イオン種  $i$  のバルク部分における濃度、 $z_i$  : イオン種  $i$  の価数

電気二重層は、一部の対イオンが強く吸着して固相表面に固定している固定層と、その外部である拡散層に分けることができる。固定層における吸着対イオンの中心面を Stern 面、あるいは外部ヘルムホルツ面という。電解質溶液中に荷電粒子が存在している系に電圧を印加すると、液相中の荷電粒子は固定層そして拡散層の一部を伴って移動する。この移動が生じる面を滑り面と呼び、荷電粒子から十分に離れ電気的中性条件が成立している点での電位を 0 としたときの滑り面での電位がゼータ ( $\zeta$ ) 電位と定義される。ゼータ電位は、固相表面電位に関して実験により得られる唯一の指標であり、表面電位を近似的に表すものとして様々な分野において研究が行われている。表面電位と液相中イオン組成の関係、固相近傍におけるイオン濃度分布および電気的な影響は、固液界面における静電現象の支配式である Poisson-Boltzmann 方程式で表される。

### (3) ゼータ電位の測定法

#### (a) 電気泳動法<sup>2-31)</sup>

液相中に分散した帯電粒子の  $\zeta$  電位を測定する際に用いられる方法が電気泳動法である。帯電した粒子に電場を作用させると、粒子はそのゼータ電位に応じた運動をする。このとき、単位電場当たりの粒子の電気泳動速度、即ち粒子の泳動度を  $u_c$  (m<sup>2</sup>/V/s) とすると、ゼータ電位は Smoluchowski の式で表される。

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u_c}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (2.51)$$

(2.46)

ここに、 $\eta$  : 媒質の粘性率、 $\epsilon_r$  : 媒質の比誘電率、 $\epsilon_0$  : 真空の誘電率

したがって、電気泳動速度を測定すればゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定法として最も一般的な電気泳動法は、この原理に基づいている。電気泳動法は、電気泳動速度の測定手法や電圧の印加手法、および測定対象物質の大きさなどにより様々な種類があり、例として顕微鏡電気泳動法やレーザードップラー法などが挙げられる。

#### (b) 電気浸透法<sup>2-32, 33)</sup>

電気浸透法は、固体中の細孔表面におけるゼータ電位を測定する方法である。多孔性隔膜の両側に液体を満たした状態で電圧を印加すると、空隙表面電荷の対イオンが電位勾配によって泳動する際に、対イオンに水和した水分子自体が対イオンと共に泳動することによって電気浸透流と呼ばれる移流が生じる。このため、図 2.4.14 に示すように、表面電荷が貴の場合は対イオンが陰イオンとなり陽極側への電気浸透流が生じ、表面電荷が卑である場合は対イオンが陽イオンとなるため、陰極側への電気浸透流が生じる。この移流量の測定値に基づき単位時間当たりの移流量を算出し、式(2.47)に従い空隙表面  $\zeta$  電位が求められる。なお、式(2.47)は円筒状の空隙におけるゼータ電位と単位時間当たりの移流量の関係を表す式である。

$$\zeta = V_{EOF} \frac{4\pi\eta}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot A \cdot d\phi/dx} \quad (2.52)$$

ここに、 $V_{EOF}$ ：単位時間当たりの電気浸透移流量、 $\varepsilon$ ：空隙率、 $A$ ：供試体断面積、 $d\phi/dx$ ：供試体間電位勾配

電気浸透法は、多孔体中細孔表面におけるゼータ電位を得る事が出来る数少ない手法の一つである。しかし、溶液の移動量は多孔体の空隙構造の影響を受けるため、固相が同じであっても空隙構造の違いにより異なるゼータ電位が得られると考えられている。空隙構造の影響を分離しゼータ電位を算出する方法について検討を行っている研究例<sup>2-33)</sup>があるが、非常に複雑な多孔体を対象とした検討は未だ行われていない。

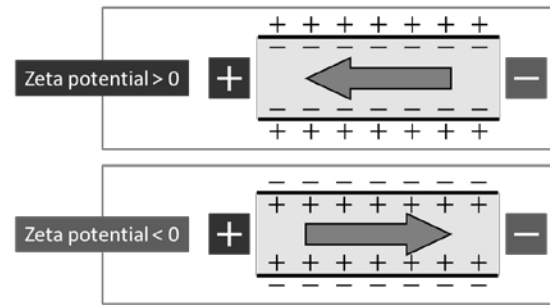


図 2.4.14 電気浸透流の概念図

#### (c) 流動電位法<sup>2-31, 34)</sup>

固体中の細孔表面におけるゼータ電位を測定する方法である。多孔性隔膜を通して、強制的に液体を流動させると多孔性隔膜の両側に流動電位と呼ばれる電位差が発生する。強制的に液体を流動させる方法として液体に圧力を加える方法が一般的に用いられ、多孔性隔膜をはさみ設置した一对の電極間生じる電位差を測定することによって流動電位を求めることが出来る。流動電位は、細孔表面ゼータ電位によりその挙動が変化する。流動電位法の利点として、繊維や細い管、板面におけるゼータ電位の測定が可能であることや、電流をほとんど流さずに測定するため、熱や電気分解による影響を受けずに項電解質濃度溶液でも容易に測定が出来ることが挙げられる。一方、細孔径が極端に小さい場合や電解質濃度が薄い場合は、電気二重層の重なるの効果が大きくなり正しく測定が出来ないという欠点がある。

#### (4) セメント系硬化体におけるゼータ電位の測定例

セメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等の各種結合材自体のゼータ電位については、1980年代から研究が行われており、その多くは化学混和剤が結合材の分散安定性に対して及ぼす影響の評価を目的としたものであった。その後、1990年代後半になり、現象のメカニズムに沿って考えた場合、水和物のゼータ電位と水和物表面へのイオン吸着量の関係の把握が重要視され、2000年代では水和物表面官能基と液相中イオンの吸着反応を表面錯体反応として熱力学的にモデル化し、イオン吸着量の評価を試みた検討が報告されている。また、2000年代には空隙表面のゼータ電位がイオン移動性状に対して及ぼす影響に着目した研究も見られるようになってきている。ここでは既往の研究における、C-S-Hやその他の水和物、セメント系硬化体等の粉末試料に関するゼータ電位測定例、および硬化体としてのゼータ電位測定例について述べることにする。

## (a) C-S-H や各種水和物、硬化体粉末試料のゼータ電位

C-S-H のゼータ電位は、分散媒の液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の影響を大きく受けることが既往の研究により報告されている。Terrisse らは、Ca/Si 比が 0.66 および 1.50 の 2 種類の C-S-H を合成により作製し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加により液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を变化させた分散媒中におけるゼータ電位の測定を行っている<sup>2-35)</sup>。さらに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に加え各種塩化物 NaCl, CsCl および LiCl を添加し、C-S-H のゼータ電位と分散媒イオン組成の関係について検討を行っている。

ゼータ電位の測定は、固液比（質量比）5000、液相に C-S-H を分散させ 24 時間静置した後、電気泳動法により行っている。図 2.4.15 および 16 に、Terriss らの実験結果を示す。図より、全体として液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の低下に伴い C-S-H のゼータ電位が低下する傾向が認められる。また、液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が同程度であっても塩化物を添加した系では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のみの系に比較しゼータ電位が低下しており、塩化物の添加量が多いほどその低下量は大きくなっている。また、液相 Cl 濃度が同じでもカチオンの種類によりゼータ電位低下の程度が異なるという結果を得ている。これはイオンの価数が同じであっても、イオン種ごとにゼータ電位に及ぼす影響が異なることを示している。これは価数が同じであっても、イオン種ごとにイオン半径の違いにより最近接距離が異なるためであると考えられる。

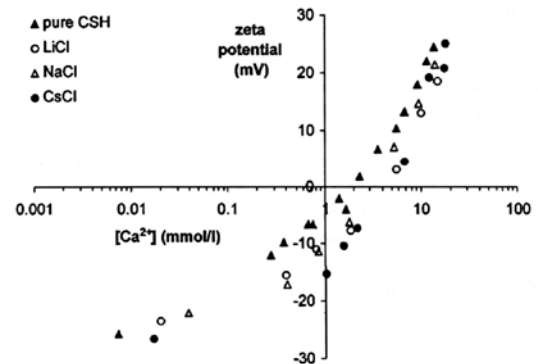
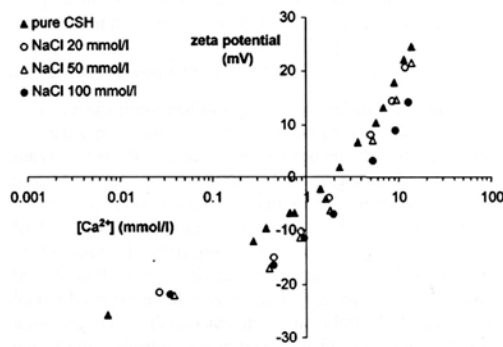


図 2.4.15 液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度と C-S-H のゼータ電位<sup>2-35)</sup>

図 2.4.16 塩化物種類が C-S-H のゼータ電位に及ぼす影響<sup>2-35)</sup>

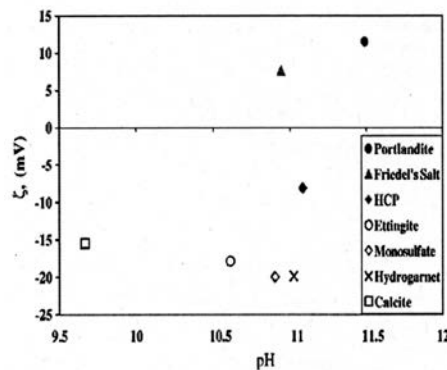


図 2.4.17 硬化体および水和物の粉末試料におけるゼータ電位<sup>2-36)</sup>



Elakneswaran らは、ペースト硬化体の粉碎試料 (HCP), および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , AFt, AFm, フリーデル氏塩, ハイドロガーネット ( $\text{C}_4\text{AH}_6$ ), 炭酸カルシウムのゼータ電位を測定している<sup>2-36</sup>。実験は、固液比 (質量比) 1000, 液相に C-S-H を分散させ 2 時間静置した後に、電気泳動法により行っている。図 2.4.17 に、イオン交換水に各種試料を分散させ測定したゼータ電位を示す。図より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とフリーデル氏塩のみ正のゼータ電位を示しており、他の水和物は -20mV 前後、硬化体粉末試料は -8mV 程度である。Elakneswaran らは、硬化体における各種水和物の生成量と比表面積, およびゼータ電位により、硬化体のゼータ電位を推定できる可能性があるとして述べている。

### (b) 硬化体のゼータ電位

ゼータ電位は、前節において述べたように固相の組成と液相イオン組成に依存する。セメント系硬化体内部では、固相は各種水和物であり、液相は固相と熱力学的平衡状態にある細孔溶液である。したがって、実際の硬化体内細孔表面におけるゼータ電位を電気泳動法により推定するためには、測定対象とする硬化体の細孔溶液組成を模擬した分散媒を用いる必要がある。細孔溶液組成は圧力抽出法等により得ることが出来るが、各イオン定量など実験量が多くなる。また、細孔表面の電位がイオン移動に及ぼす影響に関して検討を行う場合には、硬化体を破壊せずにゼータ電位を得る方法が直接的であると考えられる。このため、前節において述べた流動電位法および、電気浸透法により硬化体のゼータ電位を測定した例がある。

阿部らは、流動電位法によりセメント系硬化体細孔表面のゼータ電位を推定している<sup>2-37</sup>。実験は、流動電位セルの加圧側溶液として NaCl 水溶液 1mol/L, 反対側のセル溶液として蒸留水を用い、硬化体は水結合材比を変えた普通ポルトランドセメントペースト硬化体を用いている。その結果、いずれの配合においても細孔表面電位が正に帯電していると述べている。

Castellote らは、コンクリートやモルタル, およびペースト硬化体について、電気浸透法によりゼータ電位を測定している<sup>2-32</sup>。その結果、混和材を置換した硬化体では置換率の増大と共にゼータ電位が低下する傾向を示した。また、結合材の配合が同じ場合、コンクリートとモルタル, およびセメントペースト硬化体のゼータ電位に差が小さいことから、骨材はゼータ電位に大きな影響を及ぼさないと述べている。

## (5) 空隙表面電位がイオン移動性状に及ぼす影響

空隙表面電位が多孔体中のイオン移動性状に対して及ぼす影響に関する検討に関する実験的検討および、理論的検討についてまとめる。

### (a) 実験的検討

物質移動性状と空隙表面電位の関係の把握を目的として検討を行う際には、硬化体空隙表面と電位の測定が必要不可欠である。しかしながら、セメント系硬化体における、硬化体空隙表面と電位の評価手法である流動電位法や電気浸透法による測定例は非常に少ない。また、イオン移動性状は定量化が困難である空隙構造の複雑性の影響を受けているため、イオン移動性状に対して働いている電気的作用を定量化することも困難である。したがって、空隙表面電位がセメント系硬化体中のイオン移動性状に対して及ぼす影響を実験的に検討した例は、国内外を問わず非常に少ないのが現状である。ここでは、これらの課題に対して実験的

に検討を行った例として、田中らの報告<sup>2-38,39)</sup>を紹介する。

田中らは、普通セメント、高炉セメントおよびシリカフェームを混和したセメントペースト硬化体について、図 2.4.18 に示す流動電位測定装置を用いゼータ電位の測定を行っている。また、NaCl 水溶液と純水を用いた拡散セル試験を実施し、純水側に透過してきた Cl 量と Na 量を用い、空隙表面電荷による塩化物イオン透過阻止効果を塩素イオン選択透過性として次式によって定量化している。

$$T_{Cl.al} = \frac{T_{Cl}}{T_{Cl} + T_{Na}} \quad (2.53)$$

ここに、 $T_{Cl.al}$ ：塩素イオン選択透過性( $0 < T_{Cl.al} \leq 1$ )、 $T_{Cl}$ ：Cl 透過量(mol/L)、 $T_{Na}$ ：Na 透過量(mol/L)

流動電位法より得たと電位と塩素イオン選択透過性の関係は、小さい径の細孔を多数もつものに関り相関が見られ、ゼータ電位が貴であるほど Cl が透過しやすい傾向を有すること、電気的影響が顕著である径は直径 20nm 以下であることを報告している。また、図 2.4.19 に示すように、細孔径とゼータ電位の関数として塩素イオン選択透過性の評価を図っている。

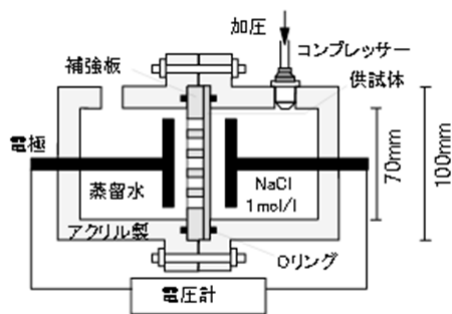


図 2.4.18 流動電位法装置概要図<sup>2-38)</sup>

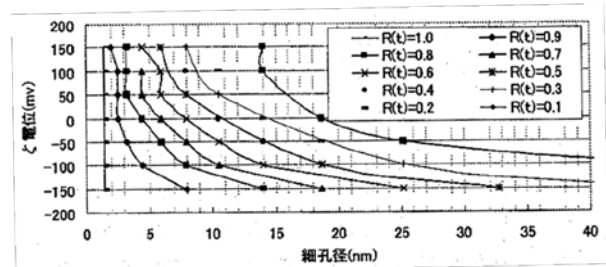


図 2.4.19 塩素イオン透過性に及ぼすゼータ電位と細孔径の関係<sup>2-39)</sup>

### (b) 理論的検討

前項の実験的検討と比較し、理論的検討は近年になって報告例が増加している。これは、固液界面における静電現象の理論的整理がある程度確立していることに加え、粘土地盤中やベントナイト中におけるイオン移動挙動に関する研究分野においては、1990年代から空隙表面電位がイオン移動に対して及ぼす影響に関する検討が既になされていたことが背景にあると推察される。ここでは、セメントや粘土といった検討対象の違いに関わらず、空隙表面電位がイオン移動性状に及ぼす影響に関する理論的検討の例を示すこととする。

電気二重層内では、図 2.4.20 に示すように、共イオン濃度は低下し対イオン濃度は増大する<sup>2-40)</sup>。このため、図 2.4.21 のように細孔径が小さい空隙において電気二重層が重なる場合（図 2.4.22）、その細孔内における共イオン濃度は図 2.4.22 に示されるように極端に低下することとなる<sup>2-40)</sup>。このため、その細孔における共イオンの拡散フラックスは非常に小さくなる。この電気的作用を、電気的収斂度として評価した例がある。電気的収斂度とは、空

隙壁面からのイオン分布がボルツマン分布に従うとし、イオン種  $i$  のバルク濃度に対する空隙内濃度の割合の平均値として次式によって求められる<sup>2-41)</sup>。

$$\delta_{el,i} = \frac{I \cdot d}{d \cdot o} \int \exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) dx \quad (2.54)$$

ここに、 $\delta_{el,i}$  : 電氣的収れん度、 $d$  : 細孔直径、 $\Psi(x)$  : 細孔表面からの距離  $x$  における電位

Friedmann らも同様の検討を行い、図 2.4.23 に示すように、細孔径が小さくなるほど細孔内における共イオン濃度に対する対イオン濃度の比( $K_{ct}/K_{co}$ )が増大することを示している<sup>2-40)</sup>。図より、細孔直径が  $50\text{mV}$  である場合、細孔直径の縮小に伴い細孔直径  $6\text{nm}$  程度から共イオンと対イオンの濃度比が累乗的に増大することを示している。

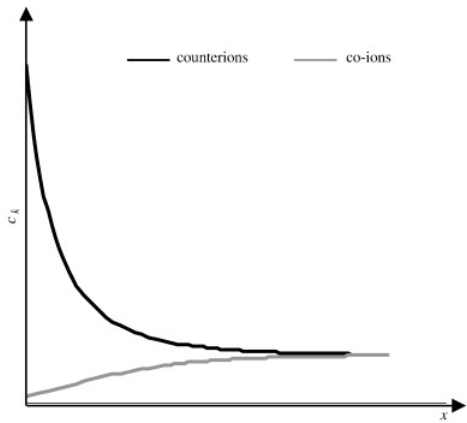


図 2.4.20 固液界面におけるイオン濃度分布<sup>2-40)</sup>

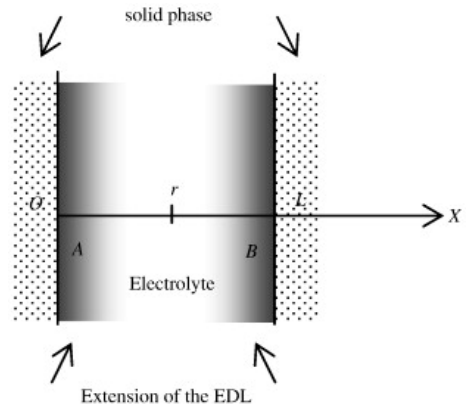


図 2.4.21 空隙モデル<sup>2-40)</sup>

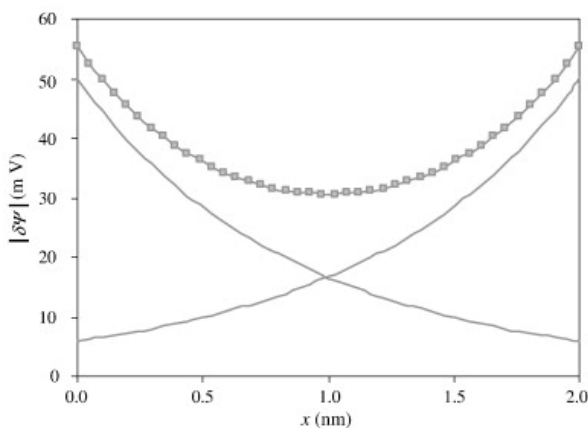


図 2.4.22 空隙内における静電ポテンシャル分布<sup>2-40)</sup>

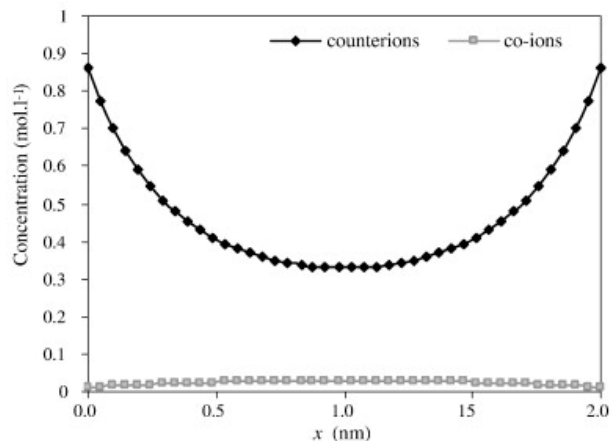


図 2.4.23 空隙内における対イオン(counterions)と共イオン(co-ions)の濃度分布<sup>2-40)</sup>

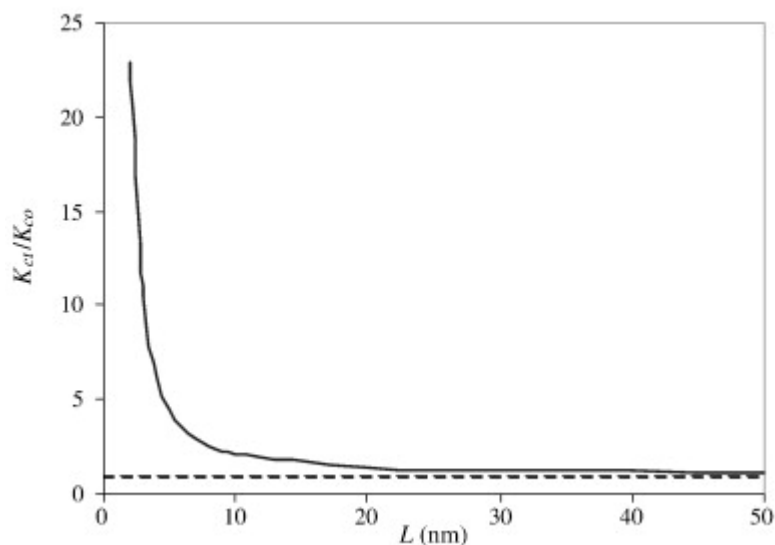


図 2.4.24 空隙直径と空隙内対イオン濃度と共イオン濃度の比( $K_{ct}/K_{co}$ )の関係<sup>2-40)</sup>

(6) 空隙表面電位による電気的作用の定量化に関する課題

近年、セメント系硬化体における空隙表面電位がイオン移動性状に対して及ぼす影響の理論的検討については報告例が増えているが、実験的検討例が非常に少ない。また、セメント系硬化体という非常に複雑な物理的構造および化学的特徴を有する多孔体においては、未だ明らかとなっていない電気化学的現象が生じている可能性が十分に考えられる。さらに、理論的検討のほとんどは空隙1本の内部における電気的作用に関するものであり、様々な径の空隙を有する硬化体全体としての、巨視的な電気的作用についての評価は行われていない。したがって、実験的検討によって、硬化地全体としての教師的な電気的作用の定量化と、その影響因子について明らかにする必要がある。本論文では第4章において、電気浸透法による電位や、電気泳動法と拡散セル法により求めた塩化物イオン拡散係数に基づく、硬化体中のイオン移動性状に対して働く巨視的な電気的作用の定量化について検討を行った。

## 2.5 水和物の物理化学的性質

本研究の目的は、相組成と水和物の物理化学的性質に基づき、硬化体の巨視的性能である物質移動性状を評価する手法の構築である。そこで本節では、水和物の物理化学的性質に関する報告および、これまでに提案されている水和物に基づく硬化体性能評価手法に関して取りまとめる。

### (1) 水和物の物理的性質

#### (a) ケイ酸カルシウム水和物

セメントや混和材で構成される結合材と水の水和反応によって、硬化体中には様々な水和物が生成する。 $C_3S$  や  $C_2S$  といったカルシウムシリケート相および、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ、シリカフェームといった混和材の反応により生成する **C-S-H** は、水和物の中でも特に生成量が多く、硬化体中に生成する水和物の半分程度以上を占める物質であるため、古くからその性質が注目され調査が行われている。

**C-S-H** は、非結晶や低結晶質の水和物であり、主に  $CaO$  と  $SiO_2$  および、 $H_2O$  によって構成され、 $Si$  や  $OH$  の一部と  $Al$  や  $Fe$  の置換が生じることが報告されており、**C-S-H** 表記中のハイフンは、その化学組成(3種類の酸化物のモル比)が変化することを示している。**C-S-H** [ $nCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ ] における  $n$  と  $m$  はそれぞれ、 $CaO$  と  $SiO_2$  の比である  $C/S$  比、 $H_2O$  と  $SiO_2$  の比である  $H/S$  比と呼ばれ、 $C/S$  比と  $H/S$  比は直線関係を有していることが明らかになっている<sup>2-42)</sup>。図 2.5.1 に示すように、 $C/S$  比は、水結合材比、混和材の有無・置換率、材齢等により変化することが明らかになっている<sup>2-43)</sup>。

**C-S-H** の物理的性質の把握を目的とし、水蒸気や窒素吸着法、近年においては **C-S-H** を構成する  $SiO_4$  四面体の周囲元素との結合状態を定量可能な固体<sup>29</sup> $Si$ -NMR 等を用いた構造解析が行われ、**C-S-H** の構造について多数のモデルが考案されている。青野らが固体<sup>29</sup> $Si$ -NMR スペクトル結果から推察した **C-S-H** の構造を、図 2.5.2 に示す<sup>2-44)</sup>。図より、**C-S-H** は、シリケートアニオン  $SiO_4^{4-}$  鎖が  $Ca-O$  層によってパッキングされた構造を有しており、このような層状構造をもつナノサイズの **C-S-H** 微粒子同士が、端鎖にあたるケイ酸アニオンの重合などによってランダムに結合していると考えている<sup>2-44)</sup>。また、 $SiO_4^{4-}$  中の  $SiO$  はシラノール基と呼ばれ、他の  $SiO_4^{4-}$  との重合に関わらないシラノール基の酸素原子は、液相中の  $H^+$  や  $Ca^{2+}$  に配向しそれらと共有結合の形をとっているものと推察されている。**C-S-H** 微粒子同士の結合に関し、Jennings は、各種乾燥条件下における **C-S-H** の含水量や水蒸気および窒素の吸着試験に基づき、図 2.5.3 に示すように、**C-S-H** は Globule と呼ばれるコロイド粒子の集合体と、その間の空隙、空隙を充填する水によって構成される **C-S-H** の構造モデルを提案している<sup>2-45)</sup>。Globule 内の層間空隙を直径 1nm 以下の IGP、直径 1~3nm の空隙 SGP、直径 3~12nm 程度の空隙 LGP とそれぞれ定義している。

**C-S-H** の組成と密度の関係について、佐々木らは、ゾルゲル法により  $C/S$  比の異なる 4 種の **C-S-H** を合成し、R.H.11%環境下において恒量とした **C-S-H** を用い、ヘリウム置換式密度計により密度測定を行っている<sup>2-46)</sup>。その結果、 $C/S$  の低下に伴い **C-S-H** 密度が低下することを報告している。また、実際の硬化体中における **C-S-H** の密度に関し、佐川らは、高炉セメント硬化体の相組成と硬化体密度に基づき **C-S-H** 密度の算出を図り、図 2.5.4 に示されるように、低  $C/S$  比ほど **C-S-H** 密度が低下する傾向が認められることを明らかにしている<sup>2-47)</sup>。

一方、C-S-H 比表面積について Beaudoin<sup>2-48)</sup>や中村ら<sup>2-49)</sup>、佐々木ら<sup>2-46)</sup>は合成 C-S-H を用い、窒素吸着法および BET 理論に基づき C-S-H 比表面積の測定を行っている。その結果、図 2.5.5 に示されるように、C/S 比の低下によって比表面積が増加することを示している。

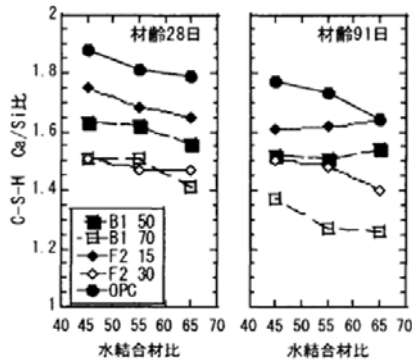


図 2.5.1 各種セメント中における C-S-H の平均 C/S 比<sup>2-43)</sup>

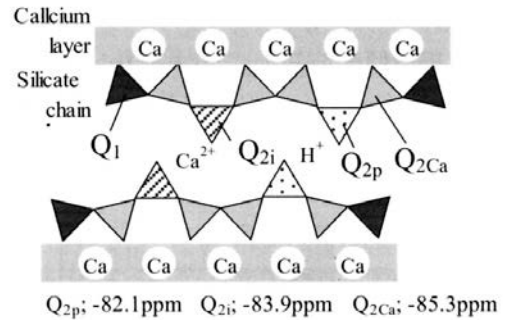


図 2.5.2 C-S-H 中のシリケートアニオン鎖と Ca-O 層のイメージ図<sup>2-44)</sup>

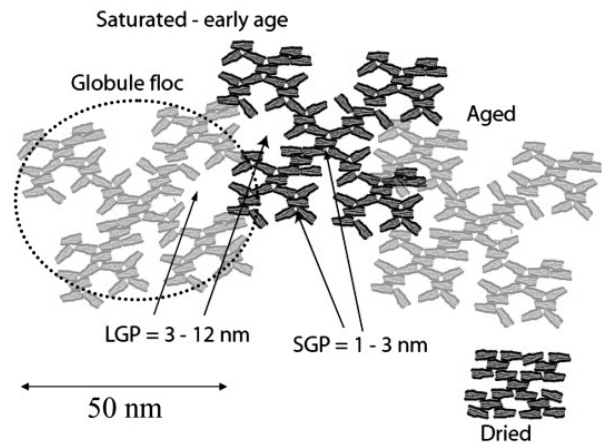
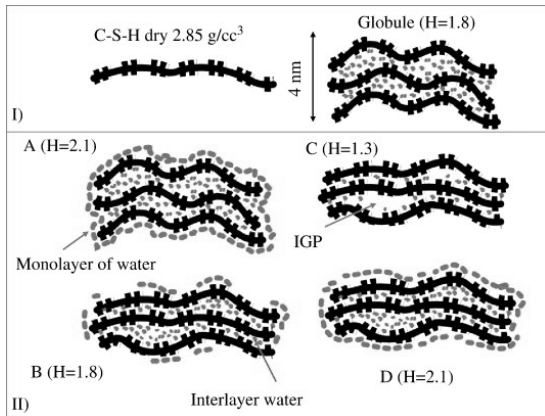


図 2.5.3 Jennings の C-S-H モデル(CM-II)<sup>2-45)</sup>

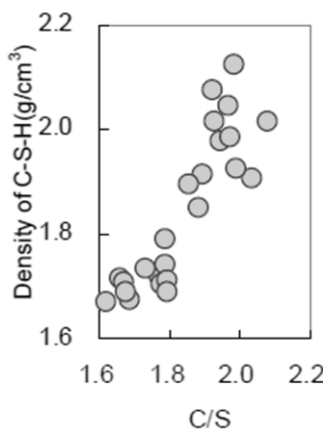


図 2.5.4 C-S-H の密度と C/S 比の関係<sup>2-47)</sup>

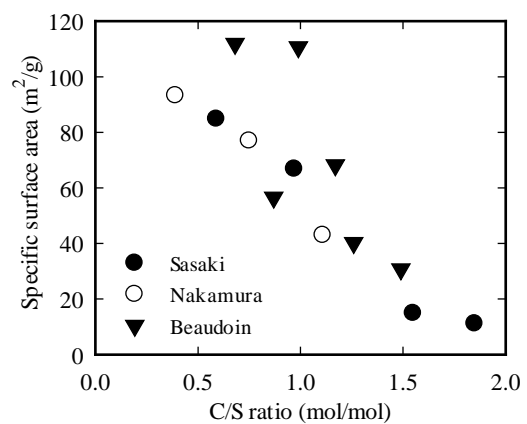


図 2.5.5 合成 C-S-H の比表面積と C/S 比の関係<sup>2-46, 48, 49)</sup>

## (b) その他の水和物

表 2.5.1 に、Taylor<sup>2-50)</sup>、Balonis<sup>2-51)</sup>、須田ら<sup>2-52)</sup>が測定した各種合成水和物における密度を示す。表より、エトリンガイトの密度が最も低くその他の水和物は同程度であることが分かる。これはエトリンガイトの保有水量がエトリンガイト 1mol 当たり 32mol と多量であるためと考えられる。

表 2.5.1 R.H.11%環境下における各種水和物の密度

	Formula	Density at R.H.11% dry (g/cm <sup>3</sup> )		
		Taylor <sup>2-50)</sup>	Balonis <sup>2-51)</sup>	SUDA <sup>2-52)</sup>
Portlandite	CH	2.24	2.25	2.24
Ettringite	C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	1.78	1.78	1.78
Monosulfate	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	2.01	2.02	2.05
Hydrogarnet	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	2.53	2.53	2.50
Hydrotalcite	M <sub>6</sub> A $\bar{C}$ H <sub>12</sub>	-	1.95	2.00
C4AH13	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	2.05	2.04	2.08
C3FH6	C <sub>3</sub> FH <sub>6</sub>	-	2.81	-

## (2) 水和物の電気化学的性質

水和物の電気化学的性質の一つとして、ゼータ電位が挙げられる。各種水和物におけるゼータ電位は、2.4.3 節に示したように電気泳動法により測定が行われており、その直接的影響因子は主に水和物種類と液相イオン組成であることが明らかとなっている。C-S-H は、図 2.5.2 に示したように構造中にシラノール基を有しており、シラノール基における液相イオンとの共有結合によって表面電位が変化することが判明している。そのたの水和物についても、エトリンガイトやモノサルフェートなどのカルシウムアルミネート水和物ではアルミノール基によって、表面電位が発生すると考えられる。

## 2.6 物質移動性状評価手法に関する研究課題のまとめ

本章では、物質移動現象のメカニズムを概説すると共に、多孔体であるセメント系硬化体中における物質移動性状の定量化手法や、影響因子である空隙構造および電気的作用に関する既往の知見について整理した。序章で述べたとおり、現状のコンクリート標準示方書では、コンクリートの物質移動性状などの耐久性について、材料・配合条件といった間接的要因から評価を図っている。しかしながら、セメント硬化体の物質移動性状や、その直接的影響因子である空隙構造や電気的作用、さらにそれらに影響を及ぼす相組成は、材料・配合研、養生条件等、水和の進行によって変化し、耐久性を左右する。性能照査型設計への移行や環境負荷の低減に伴う材料・配合・養生条件の多様化に対しては、現状の手法では物質移動性状の評価に必要なパラメータである屈曲度等を実験によって求めなければならず、その発展性は乏しい。このため、現象のメカニズムに立脚し、相組成および水和物の物理化学的性質に

## 2章 既往の研究

に基づき、それらパラメータの物理化学的な説明を図り、物質移動性状を解釈することが必要となる。

そこで本研究では、相組成と水和物の物理化学的性質に基づく空隙構造の評価および電気的作用の評価を試み、さらには物質の移動性状を評価する手法の構築を目的とし、次章以降において検討を行った。



## [第 2 章 参考文献]

- 2-1) 千原秀明訳：マッカーリ サイモン 物理化学（下）-分子論的アプローチ-, pp.1165-1170, 東京化学同人, 2000
- 2-2) 近藤精一, 石川達雄, 阿部郁夫：吸着の化学第 2 版, 丸善, pp.87-91, 2001
- 2-3) 亀井三郎：化学機械の理論と計算（第 2 版）, pp.128-131, 産業図書, 1975
- 2-4) 平野茂：動的吸着特性におけるゼオライト吸着剤のマクロ細孔の影響, 東ソー研究・技術報告, Vol.52, pp.55-60, 2008
- 2-5) 例えば, 花井哲也：膜とイオン 物質移動の理論と計算, 化学同人, 1978
- 2-6) 細川佳史, 山田一夫, 高見満, 杉山隆文：浸漬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, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.725-731, 2003
- 2-7) 白川敏男：コンクリートにおける炭酸化進行予測に関する研究, 大分大学学位論文, 2001
- 2-8) 社団法人土木学会：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, コンクリート技術シリーズ, No.55, 2003
- 2-9) 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, No.592, V-39, pp.97-105, 1998
- 2-10) 北島裕之, 前田聡, 武若耕司, 山口明伸：通電によるコンクリート中の塩化物イオンの泳動に及ぼす諸要因, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, pp.737-742, 2003
- 2-11) 杉山隆文, Bremner,T.W., 辻幸和, 橋本親典：塩素イオンの電氣的泳動を利用したコンクリートの塩分拡散係数の算定, 土木学会第 50 回年次学術講演会講演概要集 V, pp.284-285, 1995
- 2-12) 社団法人セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書, pp.189-195, 2001
- 2-13) JCI 文献調査委員会：コンクリート中の物質移動に及ぼす骨材-ペーストマトリックス界面の影響, コンクリート工学, Vol.33, No.6, pp.44-51, 1995
- 2-14) 小林一輔, 出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究, コンクリート工学, Vol.24, No.12, pp.91-106, 1986
- 2-15) 菊地道生ら：酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.346-353, 2011
- 2-16) 白川敏男ら：セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係, 日本建築学会構造系論文集, No.524, pp.7-12, 1999
- 2-17) Papadakis,V.G., et.al: Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, ACI MATERIAL JOURNAL, Vol.8, No.2, pp.186-196, 1991
- 2-18) Houst,Y.F., et.al: Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.6, pp.1165-1176, 1994
- 2-19) 大住ら：コンクリート中の鉄筋の腐食速度に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.777-782, 1996
- 2-20) 鳥居和之：電氣的促進試験法により求めたセメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数, セメント・コンクリート, No.604, pp.18-22, 1997
- 2-21) 氏家勲：コンクリートの透気係数の定量的評価と三つ実性評価への適用に関する研究, 東京工業大学学位論文, 1994

## 2章 既往の研究

- 2-22) E.J.Garbociz : Permeability, diffusivity and microstructural parameters : a critical review, *Cement and Concrete Research*, Vol.20, pp.591-601, 1990
- 2-23) 橋本勝文, 大即信明, 斎藤豪 : 浸漬法及び電気的手法による Ca 溶脱に伴う空隙連続性の変化に関する実験的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, 2009
- 2-24) 田野原孝之, 五十嵐心一 : セメント系硬化体の物質透過性に及ぼす粗大毛細管空隙構造の影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, 2005
- 2-25) 人見尚, 竹田宣典, 入矢桂史郎 : セメント硬化体の空隙構造に基づいたカルシウム拡散係数の算出, *大林組技術研究所報*, No.73, pp.1-10, 2009
- 2-26) E.J.Garboczi, D.P.Bentz : The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, Issue10, pp.1501-1514, 2001
- 2-27) 半井健一郎, 石田哲也, 前川宏一, 中根理史 : セメント系多孔体の水和組織形成とイオン平衡を考慮した強相関カルシウム溶脱連成解析, *土木学会論文集*, No.802, V-69, pp.79-96, 2005
- 2-28) 石田哲也, Ho Thi Lan Anh : 非線形固定化モデルと濃度依存型化拡散則の連成による塩分浸透解析, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.28, No.1, pp.875-880, 2006
- 2-29) 細川佳史, 山田一夫, B.JOHANNESSON, L-O.NILSSON : 熱力学的相並行を考慮した Multi-species 物質移動モデルの構築, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.29, No.1, pp.957-962, 2007
- 2-30) 細川佳史, 山田一夫 : 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成変化の熱力学的モデルによる再現, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.28, No.1, pp.977-982, 2006
- 2-31) 例えば, 北原文雄ら : ゼータ電位-微粒子界面の物理化学, サイエンス社, 1995
- 2-32) M. Castellote, I. Liorente, C. Andrade : Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials, *Cement & Concrete Research*, Vol.36, pp.1915-1921, 2006
- 2-33) P. Bouriat, P. Saulnier, P. Brochette, A. Graciaa, J. Lachaise : NOTE A Convenient Apparatus Determine the Zeta Potential of Grains by Electro-Osmosis, *Journal of Colloid and Interface Science*, No.209, pp.445-489, 1999
- 2-34) 寺島泰, 尾崎博明 : ろ材の界面電位の測定とそのろ過に及ぼす影響の評価, *土木学会論文報告集*, 第 324 号, pp.61-72, 1982
- 2-35) V-Terrisse, A. Nonat, J.C. Petit : Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, No.244, pp.58-65, 2001
- 2-36) Y. Elakneswaran, T. Nawa, K. Kurumisawa : Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides, *Cement & Concrete Research*, Vol.39, pp.340-344, 2009
- 2-37) 阿部晋也, 田中亨二 : セメント硬化体細孔表面の電気的性質がイオン透過性に及ぼす影響, *日本建築学会大会学術講演梗概集*, A-1, pp.1123-1124, 1999
- 2-38) 友森勇太, 田中亨二 : 混和材によるセメント硬化体の塩素イオン透過性改善に関する検討, *日本建築学会関東支部研究報告集*, pp.21-24, 2000
- 2-39) 友森勇太, 田中亨二 : セメント硬化体の細孔構造と細孔表面電荷を考慮した塩分阻止性能の評価方法の提案, *日本建築学会関東支部研究報告集*, pp.49-52, 2001

## 2 章 既往の研究

- 2-40) H. Friedmann, O. Amiri, A. Ait-Mokhtar : Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp.1394-1400, 2008
- 2-41) 舘幸男, 四辻健次, 陶山忠宏, Michael OCHS, 油井三和 : 地層処分安全評価のための現象論的収着・拡散モデル/データベースの開発-ベントナイト系プロトタイプモデル/データベースの構築-, 独立行政法人日本原子力研究開発機構報告書, JAEA-Research, 2009
- 2-42) Dimitrii A.Kulik : Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp.477-495, 2011
- 2-43) 佐々木謙二, 佐伯竜彦 : 混和材を用いたセメント硬化体における塩化物イオン固定性状, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.691-696, 2005
- 2-44) 青野義道, 松下文明, 柴田純夫, 濱幸雄 : 乾燥による硬化セメントペーストのナノ構造変化と耐凍害性への影響, *コンクリート工学論文集*, Vol.19, No.2, pp.21-34, 2008
- 2-45) Hamlin M. Jennings : Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CEM-II, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp.275-289, 2008
- 2-46) 佐々木謙二, 佐伯竜彦 : C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, *材料*, Vol.56, No.8, pp.699-706, 2007
- 2-47) 佐川孝広, 石田哲也, Yao Luan, 名和豊春 : 高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性, *土木学会論文集 E*, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010
- 2-48) Beaudoin, J. J. and Feldman, R. F.: The significance of helium diffusion measurements in studying the removal of structural water in inorganic hydrated systems, *Cement and Concrete Research*, Vol.8, pp.223-232, 1978
- 2-49) 中村明則, 坂井悦郎, 西沢賢一, 大門正機 : ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, *日本化学会誌*, No.6, pp.415-420, 1999
- 2-50) H. F. W. Taylor : *Cement Chemistry* , 2nd Edition, Thomas Telford, 1997
- 2-51) M. Balonis and F. P. Glasser : The density of cement phase, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, pp.733-739, 2009
- 2-52) 須田裕哉 : C-S-H の組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究, 新潟大学学位論文, pp.119-179, 2013

## 2 章 既往の研究

## 3章

# 酸素拡散性状に基づく 空隙構造特性の定量化

### 3.1 はじめに

セメント系硬化体における物質移動性状の直接的影響因子の一つとして、硬化体の微視的性能である空隙構造が挙げられる。物質移動性状の評価は、現象の直接的影響因子に基づき行われるべきであるため、空隙構造と物質移動性状との関係を明確にする必要がある。また、本研究の目的である水和物に基づく性能評価手法の構築においても、微視的性能である空隙構造と水和物の関係のモデル化が求められる。したがって、空隙構造を定量化すなわち、数値化する手法が必要不可欠である。

空隙構造を表す代表的なパラメータとして空隙量が挙げられるが、第2章 2.4 において示したように、物質移動性状を表す拡散係数は、空隙量が同程度であっても結合材種類などによって大きく変化することが明らかとなっている<sup>3-1)</sup>。このことから、空隙量のみでは反映が困難な空隙構造に関する影響因子の存在が示唆される。

これに関連し、図 3.1.1 に空隙量が同程度であっても拡散係数が異なる硬化体のイメージ図を示す。物質の拡散が空隙壁および空隙断面積の影響を受けないと仮定した場合、空隙形状が屈曲しており移動経路長が長い硬化体 B は、空隙が直線的な硬化体 A と比較し、移動経路長の延長に伴い物質移動の駆動力となる濃度勾配が低減するため、硬化体単位体積当たりのフラックスは小さくなり、硬化体としての拡散係数は  $A > B$  となる。このことから、空隙量では反映が困難なパラメータは、空隙構造の複雑性であると推察される。

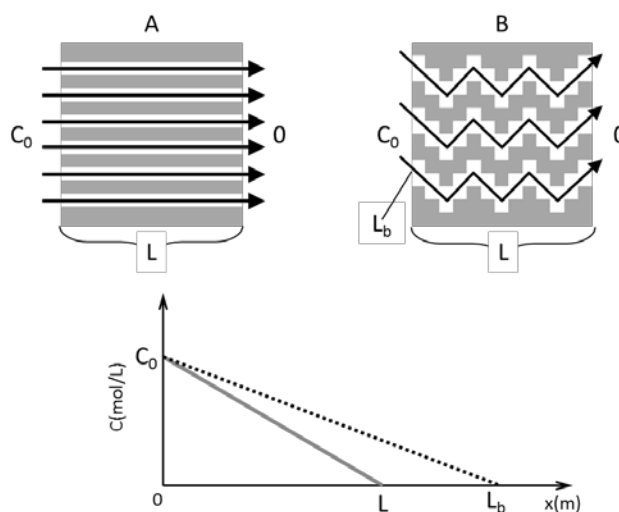


図 3.1.1 多孔体内の空隙形状が物質移動に及ぼす影響の概念図

#### 3.1.1 既往の研究の問題点

空隙量は物理量であることから実験によって直接的な取得が可能であるが、空隙構造の複雑性、すなわち空隙構造特性は物理量ではないため、定量化が困難である。既往の物質移動性状評価モデルでは、限られた材料・配合条件の硬化体におけるイオン浸透性状試験結果に基づき感度解析等によって空隙構造特性を表すパラメータを求めている場合が多く、パラメ

一々に空隙構造特性以外の様々な影響が含まれている可能性があることに加え、材料・配合条件と空隙構造特性の関係に着目した検討がほとんど行われていないという問題がある。また、多孔体モデルに基づくシミュレーションによって空隙率の関数として空隙構造の複雑性を評価した例があるが、先に示したように空隙率が同程度であっても空隙構造の複雑性が異なる現象とは矛盾する。したがって、空隙構造特性のみを定量化する手法および、様々な材料・配合条件の硬化体における空隙構造特性を評価可能な手法を考案しなければならない。

### 3.1.2 本章における研究の目的とアプローチ

本論文における本章の位置づけを、図 3.1.2 に示す。本研究で目指す水和物に基づく物質移動性状評価手法の構築を達成するためには、硬化体の微視的性能である空隙構造を定量化し、ミクロな性能である水和物の物理的性質に基づき評価する手法を構築する必要がある。

そこで本章では、空隙構造特性の定量化手法および、様々な材料・配合条件の硬化体における空隙構造特性を評価可能な手法の構築を目的として検討を行った。

空隙構造の複雑性の定量化に関し、本研究では物質移動性状から逆解析的に定量化するアプローチを用いることとした。移動物質がイオンである場合、その移動性状は空隙構造と電気的作用の両方の影響を受けていることから、両者をそれぞれ分離することは困難である。一方、非帯電粒子である気体の移動性状は、空隙構造の影響のみを受けると考えられる。また、硬化体の固相を変質させない不活性な気体であることが望まれるため、気体の中でも酸素に着目し、硬化体中の酸素の移動性状に基づき、空隙構造特性を定量化する手法の構築を図った。さらに、空隙構造特性の評価について、相組成と水和物の物理的性質に基づく評価手法の構築を行った。

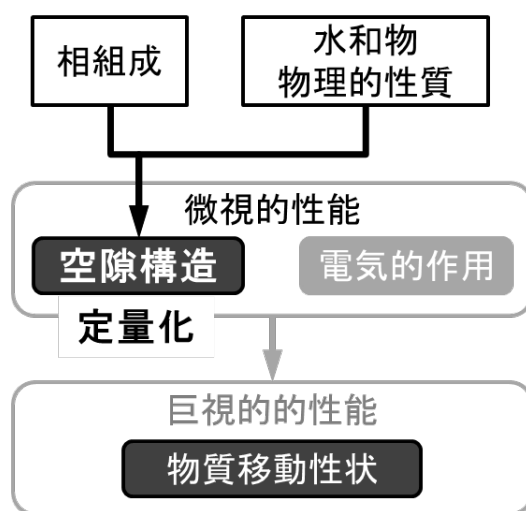


図 3.1.2 第 3 章の検討内容

## 3.2 実験概要

本章では、(i)セメント系硬化体における空隙構造の定量化および、(ii)相組成および水和物の物理的性質と空隙構造特性の関係の把握を図るため、各種試験および検討を行った。(i)に関し、空隙構造は、空隙量と空隙径の分布、さらに空隙構造の複雑性によって表されるものと考え、試験によって直接定量不可能な空隙構造の複雑性については、酸素拡散試験から逆解析的に求めることとした。一方、(ii)については、硬化体の相組成を定量し、(i)の検討結果により求めた空隙構造の複雑性との関係に着目し検討した。また、検討対象とする硬化体の相組成および空隙構造が広範となるよう、混和材種類や置換率、細骨材の有無、養生方法を変化させ、硬化体の作製を行った。

### 3.2.1 供試体の作製

#### (1) 使用材料

本研究では、酸素拡散性状を評価するためのペースト供試体とモルタル供試体および、水和生成物分析用ペースト供試体をそれぞれ作製した。実験には、研究用普通ポルトランドセメント(N)、高炉スラグ微粉末(B)、フライアッシュ(F)、シリカフェーム(S-A, S-B)を用いた。各材料の品質を表 3.2.1 に示す。

混和材に関し、使用した高炉スラグは JIA A 6206 における高炉スラグ微粉末 4000、フライアッシュは JIS A 6201 の II 種にあたるものである。シリカフェーム S-A および S-B は、それぞれ JIS A 6207 に適合するものと、Cl 含有量のみ JIS 規格を外れるものを使用した。また、OPC および FA の鉱物組成は XRD/Rietveld 解析により測定を行った。定量結果を、表 3.2.2 に示す。なお、フライアッシュの鉱物組成では、非晶質量をフライアッシュのガラス質とした。XRD/Rietveld 解析および非晶質量の詳細な算出方法は、3.2.3 において記述する。

#### (2) 配合

セメントペースト供試体の配合を表 3.2.3 に示す。研究用普通ポルトランドセメントのみを用いた供試体(N)は水結合材比を 35, 45, 55%とした。高炉スラグ微粉末をセメントと内割質量比で置換した供試体(N-B)では、高炉スラグ微粉末置換率 35, 50%の供試体は水結合材比 55%とし、置換率 70%供試体では水結合材比 45%, 55%とした。フライアッシュを置換した供試体(N-F)については、置換率 15%供試体は水結合材比 55%, 置換率 30%では水結合材比 45%と 55%とした。また、シリカフェーム供試体(N-S)では S-A を使用し、水結合材比 45%, 置換率 4%および 8%とした。

次いで、モルタル供試体の配合を表 3.2.4 に示す。普通ポルトランドセメント(N)、フライアッシュ置換供試体(N-F)および、シリカフェーム置換供試体(N-S)はペーストと同様の配合である。高炉スラグ微粉末置換供試体(N-B)は、置換率 40, 70%とし、水結合材比は 45, 55%とした。また、モルタルでは、普通ポルトランドセメントに高炉スラグとシリカフェームを置換した 3 成分セメント(N-B-S)を作製し、普通ポルトランドセメントに対して高炉スラグ微粉末を内割質量比で 40%, 普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を混合した粉体に対して、シリカフェームを外割りで 4%置換した。水結合材比は、35, 45, 55%である。



表 3.2.1 材料の品質

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Chemical composition (%)					
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
N	3.17	3090	20.98	5.28	2.63	64.64	2.11	2.00
B	2.91	4010	32.58	12.85	0.25	42.33	5.95	2.08
F	2.14	3500	56.65	27.63	4.40	3.58	1.20	-
S-A	2.20	-	96.5	0.46	0.13	0.18	0.37	-
S-B	2.20	-	89.32	0.30	0.95	0.69	<1.0	0.37

表 3.2.2 研究用セメントとフライアッシュの鉱物組成

	Mineral composition / mass%							
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Gypsum	Bassanite	Lime	Calcite
N	58.0	20.3	8.5	10.3	0.3	0.6	0.1	0.6
F	Mullite	Quartz	Magnetite	Gypsum	Calcite	Glass		
	20.5	10.0	0.5	0.4	0.6	68.3		

表 3.2.3 ペースト供試体の配合

Binder	Symbol	Water/Binder	Admixture/Binder	Curing condition	
		%	%	°C	day
N	N35, N45, N55	35, 45, 55	0	20	28
N+B	B55-35, B55-50	55	35, 50	20	28
	B45-70, B55-70	45, 55	70	20	28
N+F	F55-15	55	15	20	91
	F45-30, F55-30, F65-30	45, 55, 65	30	20	91
N-S	S45-4, S45-8	45	4, 8	20	28

表 3.2.4 モルタル供試体の配合

Binder	Symbol	Water/Binder	Admixture/Binder	Curing condition	
		%	%	°C	day
N	N35, N45, N55	35, 45, 55	0	20	28
N+B	B35-40, B45-40, B55-40	35, 45, 55	40	20	28
	B45-70, B55-70	45, 55	70	20	28
N+F	F45-30, F55-30	45, 55	30	20	91
N+S	S45-4, S45-8	45	4, 8	20	28
N+B+S	BS35-40-4, BS45-40-4, BS55-40-4	35, 45, 55	B40, S4	20	28

また、モルタル硬化体では、シリカフェームとして S-B を、細骨材として JIS 標準砂を使用し、モルタル中の骨材容積比を 50% とした。なお、AE 剤や分散剤といった化学混和剤の使用は行っていない。

### (3) 供試体の練混ぜと打設および、養生

表 3.2.3, 表 3.2.4 に示した材料・配合において練混ぜを行った。すべての配合で、練混ぜ水としてイオン交換水を使用した。養生に関して、本研究では一般的な 20°C 養生に加え、一部の配合について蒸気養生を施した。20°C 養生と蒸気養生における練混ぜ方法は一部異なる。このため、養生条件別に練混ぜ方法および養生方法を記す。

#### (a) 20°C 養生

以下に、20°C 養生供試体におけるペーストの練混ぜ手順を示す。

- ①. 注水前に、材料・配合条件に従い各種材料を十分に空練りし、結合材の均一化を図る。
- ②. 注水し、低速(自転速度：毎分 140 回転，公転速度：毎分 62 回転)で 30 秒間×2 回，高速(自転速度：3 毎分 285 回転，公転速度：毎分 125 回転)で 30 秒間×4，合計 3 分間の練混ぜを行う。練混ぜ後，水分逸散を防ぐため，ポリ塩化ビニル製の袋に入れ，密封する。
- ③. ブリーディング水が無くなるまで，1 時間おきに練り返しを行う。
- ④. ブリーディング水が確認されなくなった後，型枠へ打設する。

モルタル供試体については，JIS R 5201 に規定される練混ぜを行った後，ペースト同様に練り返しを行った。供試体形状について，酸素拡散試験用供試体は，3×4×0.5cm 薄板状型枠に，相組成分析および空隙量測定用供試体は，プラスチック棒瓶に打設を行った。薄板状型枠では，打設直後からポリ塩化ビニルシートおよび湿布で覆った。すべての配合について材齢 3~5 日において脱型した後，湿布で包みポリ塩化ビニル袋内に密封し，20°C-R.H.60% 恒温恒湿槽内において所定の期間養生を行った。

#### (b) 蒸気養生

表 3.2.5 に示す供試体について蒸気養生を実施した。図 3.2.1 および表 3.2.6 に，本研究で行った蒸気養生におけるインキュベータでの温度プログラムを示す。温度履歴は，実際の歩車道境界ブロック製品内の温度履歴を模擬したものである。図表に示すように前置き時間は 0 時間である。蒸気養生供試体では，20°C 養生と同様に①空練りと②練混ぜを行った直後に，練り返しをせず型枠に打設した。乾燥を防ぐため，打設直後から湿布および塩化ビニルシートによって密封し，温度履歴を与えた。図 3.2.1 に示すプログラムが終了した後，自然冷却し所定の期間まで 20°C-R.H.60% 恒温恒湿槽内において，所定の期間養生を行った。なお，蒸気養生硬化体は全てモルタルであり，ブリーディング水は殆ど認められなかった。

表 3.2.5 蒸気養生モルタル供試体の配合

Binder	Symbol	Water/Binder	Admixture/Binder	Curing condition	
		%	%	-	day
N	N45, N55	45, 55	0	Steam Curing	28
N+B	N45, N55-B40	45, 55	40		28
N+B+S	N45, N55-B40-S4	45, 55	B40, S4		28

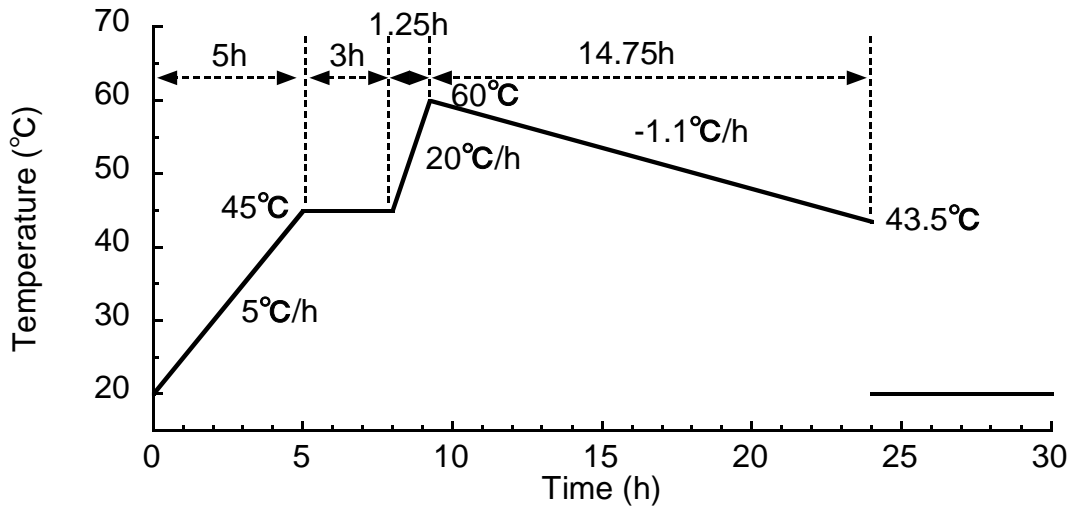


図 3.2.1 本研究で用いた蒸気養生の温度プログラム

表 3.2.6 蒸気養生の温度プログラム

Time	hour	0	5	8	9.25	24	24~
Temperature	°C	20	45	45	60	43.5	20

#### (4) 試験材齢

表 3.2.3~3.2.5 に、供試体ごとの各種試験材齢を示す。フライアッシュ置換供試体のみ材齢 91 日とし、他の供試体は 28 日とした。フライアッシュのポゾラン反応が十分し、相組成や空隙構造等の硬化体の性能が普通ポルトランドセメントと大きく異なる供試体とするため、フライアッシュ供試体では試験材齢を 91 日とした。

### 3.2.2 酸素拡散試験の概要

本研究では、 $3 \times 4 \times 0.5 \text{ cm}$  の薄板状供試体を用い、濃度勾配を移動駆動力とした酸素拡散係数の測定を行った。酸素の拡散係数は、供試体乾燥条件によって大きく左右される<sup>3-2)</sup>。本節では、本研究において設定した供試体乾燥条件と、酸素拡散試験の概要について記す。

#### (1) 供試体乾燥条件の選定

第2章 2.4.1 に示したように、セメント系硬化体における酸素の拡散係数は、硬化体の空隙構造と供試体乾燥条件の影響を受ける。乾燥条件によって酸素拡散係数が左右される原因は、気相中にくらべ液相中での酸素の拡散は  $1/100 \sim 1/1000$  程度の速度となる<sup>3-3)</sup>ためであり、乾燥条件が弱い場合、すなわち硬化体の飽和度が高い場合は拡散係数が小さくなる。

本研究では、酸素拡散係数に基づく空隙構造の評価を目的としている。このため、乾燥条件を同一とする必要がある。また、イオン移動性状との関連を考えた場合、イオンは直径数 nm 程度の極微細な空隙をも透過している可能性が考えられることから、酸素の移動においても直径数 nm 程度の空隙を酸素が透過する状態とすることが望ましい。したがって、直径数 nm 程度の空隙まで乾燥が進展する乾燥条件を採用する必要がある。

セメント系硬化体内における直径数 nm 程度の空隙は、図 3.2.2 に示されるように主に C-S-H の保有するゲル空隙であると考えられる。C-S-H のゲル空隙は、図 3.2.3 に示す Jennings の C-S-H モデルを参照すると、直径 3-12nm 程度の LGP、直径 1-3 程度の SGP、C-S-H 層間の直径 1nm 以下の IGP に分けられる<sup>3-4)</sup>。また、Jennings らは、R.H.11% 環境下において Globule 表面が水の単分子層で覆われている状態であることを報告している。このことから、R.H.11% 環境下では、直径 3-12nm 程度の LGP と、直径 1-3 程度の SGP まで乾燥が及んでいるものと考えられる。

一方、乾燥条件と逸散水量の関係について、図 3.2.4 に、須田らが行った R.H.11% 乾燥後の試料と  $50^\circ\text{C}$  乾燥後の試料を用い、熱重量分析(TGA)によって得られた結合水量の関係を示す<sup>3-5)</sup>。図より、両者は殆ど一致していることが分かる。このことから、R.H.11% 乾燥と  $50^\circ\text{C}$  乾燥は、ほぼ同程度の乾燥強度であると判断できる。このことと Jennings らの検討結果を踏まえ考察すると、 $50^\circ\text{C}$  乾燥条件下では、R.H.11% 乾燥と同様に、直径 3-12nm 程度の LGP と、直径 1-3 程度の SGP の一部まで乾燥が及んでいるものと考えられる。また、乾燥による保有水の逸散が多いことで知られるエトリングサイトについて、Taylor らの報告<sup>3-6)</sup>に基づけば、飽水状態と  $50^\circ\text{C}$  乾燥状態におけるエトリングサイト保有水量の間には 3% 程度の差異しか認められないことから、 $50^\circ\text{C}$  乾燥によるエトリングサイトの分解は生じないものと考えられる。

以上の背景に基づき、本研究では供試体乾燥条件を  $50^\circ\text{C}$  とした。 $50^\circ\text{C}$  乾燥条件下では、C-S-H の保有するゲル空隙の中でも、直径 3-12nm 程度の LGP と直径 1-3nm 程度の SGP の一部が乾燥し、且つ、エトリングサイトの脱水は殆ど生じないと考えられ、硬化体の空隙構造は大きく変質しないものと推察される。

具体的な前処理方法について以下に記す。飽和状態からの乾燥による逸散水量を得るため、初期養生後の供試体をイオン交換水により真空飽和处理を行った。真空飽和時間は、イオン交換水を入れる前後において 1 時間とし、真空度は約  $0.05 \text{ MPa}$  とした。その後、水中に 8 時間以上静置し表面乾燥飽水状態における供試体質量の測定を行った。次いで、炭酸化を防

ぐためソーダ石灰を封入した容器内に供試体を入れ密封し、50°C乾燥炉内において恒量となるまで乾燥した。乾燥した供試体を、図 3.2.5 に示すようにステンレス製板にはめ込みシリコン系接着剤を用い貼り付け、再び 50°C乾燥炉内にて接着剤が硬化するまで乾燥した後、酸素拡散試験に用いた。なお、硬化した接着剤中では酸素拡散が生じないことを予め確認している。

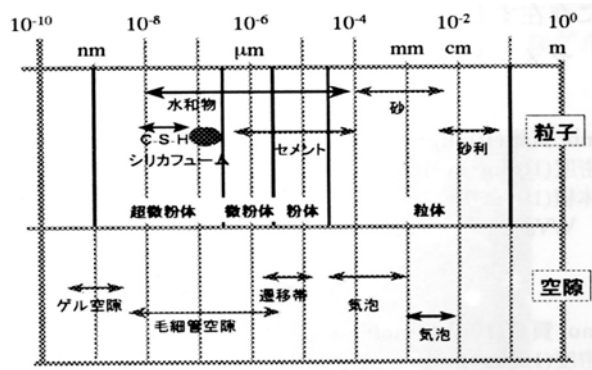


図 3.2.2 セメント硬化体内部の空隙の種類

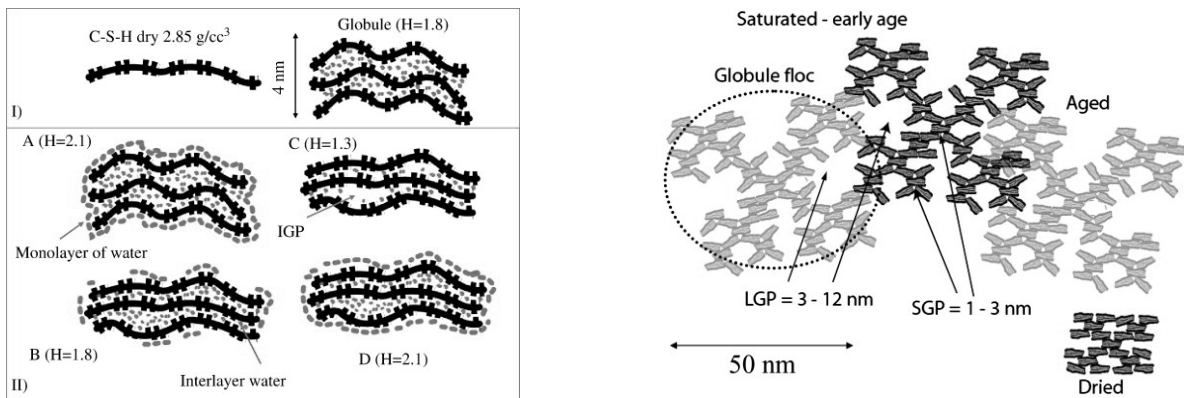


図 3.2.3 Jennings の C-S-H モデル(CM-II)<sup>3-4)</sup>

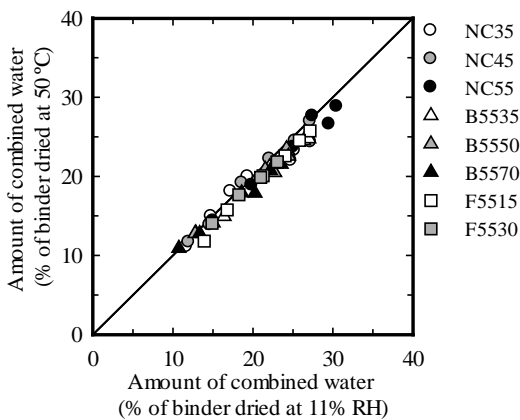


図 3.2.4 R.H.11%乾燥試料と 50°C乾燥試料の結合水量の関係<sup>3-5)</sup>

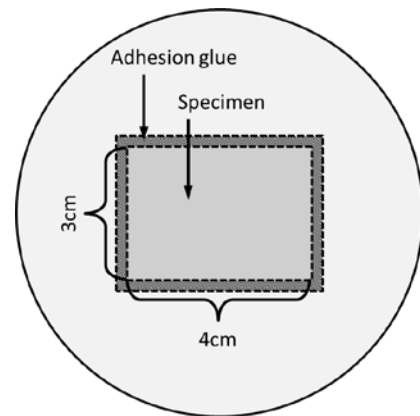


図 3.2.5 酸素拡散試験に用いる供試体の設置

(2) 酸素拡散係数の測定

50°C乾燥後の供試体を用い、酸素拡散試験を行った。酸素拡散係数の測定法として、JCI-DD5「酸素の拡散係数試験方法（案）」が提案されているが、JCI案による酸素拡散係数算出式では、供試体の厚みなどによって拡散係数値が変化することが知られている。この問題を解消すべく白川らは検討を行い、供試体厚みなどに依存しない拡散係数を求める方法を提案し、現在多くの研究において白川らの提案した方法<sup>3-7)</sup>が用いられている。そこで本研究においても、白川らの方法を参考に酸素拡散試験を実施することとした。

具体的には、図 3.2.6 に示す装置を用い、図 3.2.5 に示すステンレス板に張り付けた供試体を設置し、セメント系硬化体を通じて O<sub>2</sub> ガスを N<sub>2</sub> ガス中へ拡散させ N<sub>2</sub> ガス中の O<sub>2</sub> 濃度を測定し、白川らの提案した式(3.1)に従い酸素拡散係数を算出した。

$$D_{oxy} = \frac{R_N(C_N - C_b)(L + \delta_N + \delta_o)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_o} \left( \frac{M_o}{M_N} \right)^{1/2} (C_N - C_b) - C_N \right\} A_C} \quad (3.1)$$

ここに、D<sub>oxy</sub>：酸素拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)，C<sub>N</sub>：窒素ガス中の酸素濃度 (%) C<sub>b</sub>：窒素ガスボンベ中の酸素濃度 (%)，R<sub>N</sub>，R<sub>O</sub>：窒素および酸素のガス流量 (cm<sup>3</sup>/s)，M<sub>N</sub>，M<sub>O</sub>：窒素および酸素分子量 (g/mol)，L：供試体厚さ (cm)，A<sub>C</sub>：供試体断面積 (cm<sup>2</sup>)，δ<sub>N</sub>，δ<sub>O</sub>：窒素ガス側，酸素ガス側の境界膜厚さ

ガス流量は、N<sub>2</sub>，O<sub>2</sub> 共に 130cm<sup>3</sup>/min とした。境界膜厚さである δ<sub>O</sub>，δ<sub>N</sub> は、セル形状に依存する定数である。本研究では、セル形状を白川らの装置を参考に作製したことから、白川らと同じ 2.1mm とした。なお、式(3.1)によって求められる拡散係数は、硬化体断面積当たりの拡散係数である。

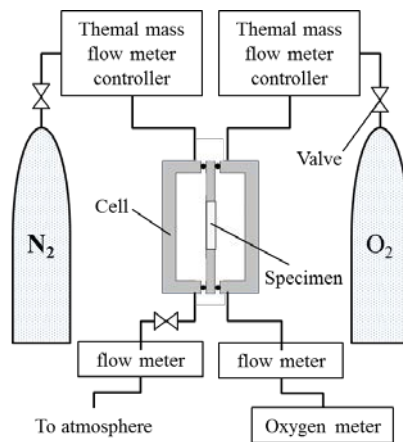


図 3.2.6 酸素拡散試験装置の概要図

### 3.2.3 水和解析

空隙構造と相組成の関係を把握するため、相組成の定量を行った。本研究では、普通セメントに加え、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ、およびシリカフェームといった混和材を用いたことから、これら混和材の未反応量について各種方法を用い測定した。さらに、水和物の中でもその大部分を占める C-S-H について、物質収支によってその組成(C/S 比)を求めた。

#### (1) 硬化体の水和停止および乾燥処理

各供試体が所定の材齢に達した後、スチロール棒瓶に打設したペーストを 5mm 程度に粗砕した。その後、試料をアセトン中に浸漬し水和停止処理を行った。水和停止処理後、減圧環境下でアセトンを揮発させ、R.H.11%環境下の真空デシケータ内で試料質量が恒量となるまで乾燥した。乾燥後、ボールミルにて試料を粉碎し、90 $\mu$ m ふるいを全通させた。全通後の試料は、再び R.H.11%環境下において恒量となるまで乾燥し、水和解析試料とした。

#### (2) 結合水量および水酸化カルシウム量の測定

結合水量および水酸化カルシウム量は、熱重量測定装置 (TGA) を用い測定した。測定条件は、N<sub>2</sub> フロー環境下において昇温速度 20°C/min とした。結合水量は、50°C から 1000°C までの重量減少量より、水酸化カルシウム量は、450°C 域付近における DTG 曲線の変曲点を水酸化カルシウムの脱水によるものと仮定し、それぞれ以下の式を用い算出した。

$$W = \frac{I_{g50-1000}}{m_{1000} \left\{ 100 / (100 - I_{gb}) \right\}} \cdot (100 - I_{gb}) \quad (3.2)$$

$$m_{CH} = \left( \frac{I_{g450}}{m_{50}} \frac{M_{CH}}{M_H} \cdot 100 \right) \cdot \left( 1 + \frac{W}{100} \right) \quad (3.3)$$

ここに、W : 結合水量(% of binder),  $I_{g50-1000}$  : 50-1000°C 水和試料強熱減量(mg),  $m_{1000}$  : 1000°C 水和試料質量(mg),  $I_{gb}$  : 未水和結合材強熱減量(mg),  $m_{CH}$  : CH 量(% of binder),  $I_{g450}$  : 450°C 域減量(mg),  $m_{50}$  : 50°C 水和試料質量(mg),  $M_{CH}$  : CH 分子量(g/mol),  $M_H$  : H 分子量(g/mol)

#### (3) 相組成の定量

水和解析試料中の構成鉱物を、XRD/Rietveld 解析により定量した。解析ソフトは、Topas 4.2(Bruker AXS 社製)を使用した。XRD の測定条件は、ターゲット CuK $\alpha$ , 管電圧 40kV, 管電流 40mA, 走査範囲 5~70deg.2 $\theta$ , サンプリング幅 0.02°, ステップ走査, 走査速度 2°/min とした。非晶質量を定量するための内部標準物質として、特級試薬コランダム( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を試料質量に対し内割りで 10% 混合した。解析における定量対象は、エーライト(C<sub>3</sub>S), ビーライト(C<sub>2</sub>S), アルミネート相(cubic-C<sub>3</sub>A, orthohombic-C<sub>3</sub>A), フェライト相(C<sub>4</sub>AF), 水酸化カ

ルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : CH), エトリンサイト( $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$  : Ett), モノサルフェート( $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$  : Ms), ハイドロガーネット( $\text{C}_3\text{AH}_6$  : HG), カルサイト(CC), ペリクリース(MgO), f-CaO(CaO), 無水石こう(CS), 半水石こう( $\text{CSH}_{1/2}$ ), 二水石こう( $\text{CSH}_2$ ), コランダム( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )とした. 高炉スラグ微粉末混和供試体では, ハイドロタルサイト( $\text{M}_6\text{ACH}_{12}$  : HT)を, フライアッシュ混和供試体では, 石英( $\text{SiO}_2$ ), ムライト( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を定量対象に加えた.

非晶質量は内部標準物質の Rietveld 解析における定量値から式(3.4)によって算出した.

$$G = \frac{100(Q_c - A_c)}{Q_c} \cdot \frac{100}{100 - A_c} \quad (3.4)$$

ここに,  $G$  : 非晶質量(%),  $A_c$  :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の添加量(%),  $Q_c$  :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の定量値(%)

ここで, 水酸化カルシウムの一部は非晶質として存在していること<sup>3-8)</sup>, 結晶質を定量する Rietveld 解析では, TGA に比べ水酸化カルシウム量が少なく定量されることが報告されている<sup>3-9)</sup>. したがって, 本研究では, 式(3.5)に示すように, TGA による水酸化カルシウム量から Rietveld 解析の水酸化カルシウム量を差し引くことで, 非晶質の水酸化カルシウム量を求めた. また, 非晶質の水酸化カルシウム量を式(3.4)の非晶質量から差し引くことで, 式(3.6)により非晶質水酸化カルシウム以外の生成非晶質量を求めた.

$$CH_{\text{amorphous}} = CH_{\text{TGA}} - CH_{\text{Rietveld}} \quad (3.5)$$

$$G' = G - CH_{\text{amorphous}} \quad (3.6)$$

ここに,  $G'$  : 非晶質 CH を除く生成非晶質量(%),  $CH_{\text{TGA}}$  : 水酸化カルシウムの TGA による定量値(%),  $CH_{\text{Rietveld}}$  : 水酸化カルシウムの Rietveld 解析による定量値(%)

また混和材を用いた試料では, 式(3.4)より得られる非晶質量に, 非晶質の水酸化カルシウム量および未反応高炉スラグ微粉末量, フライアッシュの未反応ガラス質(非晶質)が含まれる. したがって, 混和材を用いた試料の非晶質水酸化カルシウム以外の生成非晶質量は, 式(3.6)からさらに未反応混和材中の非晶質量を差し引くことで算出した.

$$G' = G - CH_{\text{amorphous}} - Ad_{\text{amorphous}} \quad (3.7)$$

ここに,  $Ad_{\text{amorphous}}$  : 未反応混和材中の非晶質量(%)

#### (a) 未反応高炉スラグ微粉末の定量

未反応高炉スラグ微粉末量は, 佐川ら<sup>3-10)</sup>の手法により測定を行った. 水と解析試料を 900 °C で 30 分間加熱後, 結晶化した BFS であるゲーレンナイト( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), オケルマナイト( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), メルビナイト( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ )および  $\text{C}_3\text{S}$  の分解により生成する  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  を XRD/Rietveld 解析の定量対象として加え, ゲーレンナイト, オケルマナイトおよびメルビナ



イトの合計量を未反応高炉スラグ微粉末量とした。高炉スラグ微粉末の反応率は、次式によって算出した。

$$R^{BFS} = \left\{ 1 - \frac{a+b+c}{X^{BFS}(1-I_g^{BFS})} \right\} \cdot 100 \quad (3.8)$$

ここに、 $R^{BFS}$ ：高炉スラグ微粉末反応率(%),  $a$ ：ゲーレンナイト定量値(%),  $b$ ：オケルマナイト定量値(%),  $c$ ：メルビナイト定量値(%),  $X^{BFS}$ : 高炉スラグ微粉末の内割置換率(%),  $I_g^{BFS}$ ：高炉スラグ微粉末の強熱減量(%)

### (b) 未反応フライアッシュおよびシリカフェームの定量

未反応フライアッシュ量および未反応シリカフェーム量は、大沢ら<sup>3-11)</sup>によって提案された塩酸および炭酸ナトリウムによる選択溶解法により定量した。以下に詳細を記す。

まず、RH11%で乾燥させた水和解析試料 1g をテフロン製遠沈管に入れ、2N 塩酸水溶液を 30ml 加えた後、60°C のウォーターバス内で攪拌しながら 15 分間保持した。その後、遠心分離操作により固液分離し、上澄み液を捨てた。残った固相に対して温水洗浄を行い、再び遠心分離操作により固相を沈殿させ、上澄み液を捨てた。次いで、5%炭酸ナトリウム水溶液を 30ml 加え、80°C のウォーターバス内で 20 分間保持した。その後は、先ほどと同様に遠心分離操作、温水洗浄を行った。不溶残分は、110°C で乾燥させ重量を測定し、未反応フライアッシュ量および未反応シリカフェーム量を求めた。

本研究で用いたフライアッシュとシリカフェームについて、選択溶解操作をそれぞれ 2 回ずつ行った結果、平均値としてフライアッシュは 91.07% が、シリカフェーム(S-A)は 93.9%、(S-B)は 94.2% が不溶分として残存したため、この値を用い水和解析試料中における不溶残分を補正した。フライアッシュおよびシリカフェームの反応率は、次式により求めた。

$$R^{ForS} = \left\{ 1 - \frac{U^{hcp}(1-I_g^{hcp})/U^{ForS}}{X^{ForS}(1-I_g^{U^{hcp}})} \right\} \cdot 100 \quad (3.9)$$

ここに、 $R^{ForS}$ ：フライアッシュおよびシリカフェームの反応率(%),  $U^{hcp}$ ：水和解析試料の不溶残分率(%),  $I_g^{hcp}$ ：水和解析試料の強熱減量(%),  $U^{ForS}$ ：未反応フライアッシュおよびシリカフェームの不溶残分率(%),  $X^{ForS}$ ：フライアッシュおよびシリカフェームの内割置換率(%),  $I_g^{U^{hcp}}$ ：水和解析試料の不溶残分の強熱減量(%)

フライアッシュ混和供試体において、塩酸および炭酸ナトリウムによる選択溶解法によって不溶分として残存するのは、未反応フライアッシュ中の結晶相とガラス相である。したがって、フライアッシュ混和供試体におけるフライアッシュのガラス相量は、選択溶解法から得られた不溶残分から、Rietveld 解析により定量した石英、ムライト、マグネタイトの量を差し引くことで算出した。なお、選択溶解法による未反応フライアッシュの溶解は、結晶質と

ガラス相の区別なく、それぞれについて一定の割合で生じるものと仮定している。高炉スラグ微粉末とシリカフェームを混和した3成分系結合材については、(a)と(b)を組み合わせることによって、それぞれの未反応量および反応率を求めた。

### (c) 物質収支による相組成の算出

相組成を算出する際には、丸山ら<sup>3-12)</sup>が提案している Rietveld 解析の定量値のみから繰返し計算により相組成を同定する手法を参考に行った。即ち、Rietveld 解析、選択溶解法および TGA から得られた水和物量、未反応クリンカー量、未反応混和材量に基づき、反応物と生成物の物質収支により、Rietveld 解析では定量できない C-A-H、C-F-H、C-S-H 量および C-S-H の C/S 比の算出を図った(図 3.2.7 参照<sup>3-5)</sup>)。C-A-H、C-F-H については、結合材の種類によらず  $C_4AH_{13}$ 、 $C_3FH_6$  とした。なお各水和物の組成は、須田ら<sup>3-5)</sup>が報告している R.H.11% における組成を用いた。相組成の算出に用いた R.H.0% 乾燥および、R.H.11% 乾燥における各水和物の組成を、表 3.2.8 に示す。なお、混和材の反応による物質供給について、混和材中の化学成分は均一に溶解出すものとして算出した。

## 3.2.4 空隙量および細孔径分布の測定

### (a) アルキメデス法による空隙率の算出

所定の材齢に達した供試体を粗砕し、直径 10mm 程度の試料約 3g について、イオン交換水で真空飽和処理を行った後、表面乾燥飽水質量および水中質量の測定を行った。その後、50°C および 110°C 電気炉にて質量が恒量となるまで乾燥し、乾燥前後の質量差を用い、アルキメデスの原理に基づき式(3.10)に従い空隙率の算出を行った。なお、毛細管空隙率は 50°C 乾燥炉での乾燥質量を、全空隙率は 110°C 電気炉における乾燥質量をそれぞれ用い算出した。

$$\varepsilon_{cap,or,all} = \frac{m_s - m_{50or110C}}{m_s - m_w} \cdot 100 \quad (3.10)$$

ここに、 $\varepsilon_{cap,or,all}$  : 毛細管空隙率および全空隙率(%),  $m_s$  : 表面乾燥飽水質量(g),  $m_{50or110C}$  : 50°C および 110°C 乾燥質量(g),  $m_w$  : 水中質量(g)

50°C 乾燥条件下では、3.2.2 に示したように C-S-H の保有する空隙の中でも、直径 3-12nm 程度の LGP と直径 1-3nm 程度の SGP の一部が乾燥すると考えられる。一方、110°C 乾燥条件に関して、佐川ら<sup>3-13)</sup>は 105°C 乾燥後のセメント硬化体が保有する水を化学的結合水と定義している。この報告を参考にし、110°C 環境下では C-S-H における直径 1nm 以下の IGP に存在する水も一部が蒸発し、残存するのは  $SiO_4$  鎖と Ca-O 層に対して化学的に結合した水分と仮定した。

### (b) 水銀圧入法による細孔径分布の測定

空隙径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメータを用い行った。初期養生終了後の供試体をアセトンにより水和停止させた後、真空デシケータ内で乾燥させた。乾燥試料を 5mm 程度に粗砕し、3g 程度の試料にて測定を行った。空隙径の測定範囲は、直径 6nm~200 $\mu$ m であ

### 3章 酸素拡散性状に基づく空隙構造特性の定量化

る. 各配合のフレッシュセメントペーストおよびモルタルにおける空気量の測定を行った結果, 本研究の範囲では約0.5~1.1%程度であった. したがって, 空気量による各硬化体の空隙量の変動は最大3%程度であり配合ごとの差も小さいため, 空気量が各種検討の結果に対して及ぼす影響は小さいと考えられる.

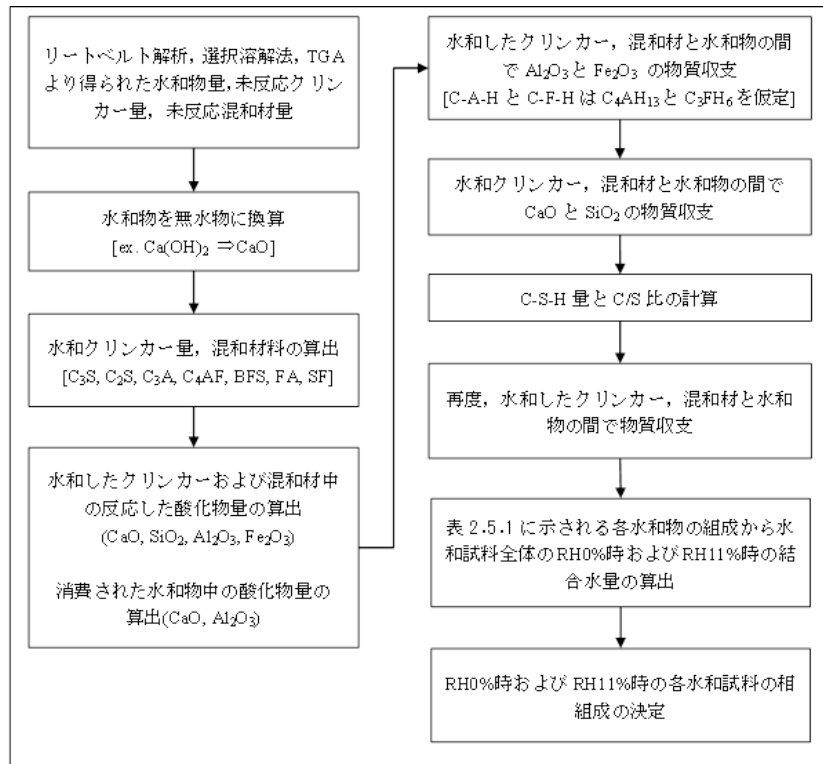


図 3.2.7 相組成の算出方法<sup>3-5)</sup>

表 3.2.8 R.H.11%環境下における各種水和物の組成式とモル質量<sup>3-5)</sup>

	Formula	Molar weight / g·mol <sup>-1</sup>
C-S-H	C <sub>x</sub> SH <sub>x+0.47</sub>	56.1x+60.1+18(x+0.47)
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.1
Ettringite	C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	1197.1
Monosulfate	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	616.3
Hydrogarnet	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	378.2
Hydrotalcite	M <sub>6</sub> A $\bar{C}$ H <sub>12</sub>	604.2
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	564.5
C <sub>3</sub> FH <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> FH <sub>6</sub>	436.0

### 3.3 酸素拡散係数と空隙率および細孔径分布の関係

本節では、酸素拡散係数と空隙構造を表す因子である各種空隙率および、細孔径分布により得られた特定範囲の径を有する空隙の量やしきい径と細孔径分布の関係について記すこととする。

#### 3.3.1 各種空隙率の関係

表 3.3.1 に、アルキメデス法により求めた毛細管空隙率  $P_{cap}$  と全空隙率  $P_{all}$  の算出値、水銀圧入法により求めた細孔直径 6nm 以上空隙率  $P_{d>6nm}$  を示す。また、図 3.3.1 に、水結合材比と全空隙率および毛細管空隙率の関係を示す。図より、ペーストとモルタルで傾きは異なるものの、全空隙率、毛細管空隙率ともに、水結合材比と良好な相関が認められる。このことから、非常に微細な径までも含む空隙率は、水結合材比に大きく依存していることが確認された。ここで、モルタル供試体は、水和による収縮や膨張を無視した場合、供試体体積当たり 50% の体積が細骨材である。そこで、モルタル硬化体から細骨材体積を除いたペースト部分における空隙率を、次式によって算出した。

$$P'_{cap} = P_{cap}^{Mortar} \cdot \frac{V^{hcp}}{V^{sand}} \quad (3.11)$$

ここに、 $P'$  : モルタル供試体のペースト部分空隙率(%),  $P^{Mortar}$  : モルタル供試体の空隙率(%),  $V^{hcp}$  : 供試体体積(cm<sup>3</sup>),  $V^{sand}$  : 供試体単位体積当たりの細骨材体積(cm<sup>3</sup>)

式(3.11)によって求めたモルタル供試体のペースト部分空隙率および、ペースト供試体と水結合材比の関係を、図 3.3.2 に示す。図より、モルタル供試体ペースト部分空隙率は、ペースト供試体と同程度となることが分かった。遷移帯空隙を含めたモルタル供試体ペースト部分空隙率がペースト供試体の空隙率と同程度となることから、本研究で用いたモルタル硬化体における遷移帯空隙量は、全空隙量に対して大きな影響を及ぼしていないと推察される。

次いで、図 3.3.3 に  $P_{all}$  と  $P_{cap}$  の関係を示す。図より、いずれの供試体種類においても、毛細管空隙量は全空隙量に比べ小さい値を示した。また、全供試体を示した図より、骨材の有無や養生方法による全空隙率と毛細管空隙率の関係の変化は認められなかった。

次いで、図 3.3.4 に、 $P_{cap}$  と  $P_{d>6nm}$  の関係を示す。図より、いずれの供試体についても、水銀圧入法によって得られた直径 6nm 以下空隙率に比べ、50°C 乾燥によって得た毛細管空隙率は大きい値を示した。このことから、50°C 乾燥環境下では、供試体中の直径 6nm 以下の空隙まで乾燥が生じていると推察される。これは、50°C 乾燥環境下では、Jennigs の C-S-H モデルにおける直径 3-12nm 程度の LGP と、直径 1-3 程度の SGP の一部まで乾燥が及んでいるとの 3.2.2 における想定と合致するものであると考えられる。供試体種類毎の毛細管空隙率と直径 6nm 以下空隙率の関係に着目すると、ペースト供試体におけるシリカフェーム混和硬化体(N-S)のみ、他の供試体に比べ  $P_{d>6nm}$  と  $P_{cap}$  の差異が大きく、直径 6nm 以下の空隙が非常に多いことが確認できた。この原因として、シリカフェームのマикроフィラー効果による空隙の充填が考えられる。

表 3.3.1 各種供試体における空隙率の測定結果

Type	Symbol	$P_{all}$	$P_{cap}$	$P_{d>6nm}$
		$cm^3/cm^3$	$cm^3/cm^3$	$cm^3/cm^3$
Paste	N35	0.344	0.278	0.164
	N45	0.395	0.337	0.232
	N55	0.431	0.384	0.283
	B55-35	0.450	0.392	0.264
	B55-50	0.458	0.392	0.273
	B45-70	0.435	0.356	0.249
	B55-70	0.483	0.428	0.317
	F55-15	0.428	0.376	0.267
	F45-30	0.393	0.342	0.226
	F55-30	0.443	0.396	0.308
	F65-30	0.491	0.447	0.371
	S45-4	0.414	0.356	0.156
	S45-8	0.403	0.325	0.156
Mortar	N35	0.169	0.135	0.085
	N45	0.190	0.158	0.104
	N55	0.233	0.206	0.131
	B35-40	0.172	0.138	0.065
	B45-40	0.170	0.140	0.075
	B55-40	0.228	0.198	0.120
	B45-70	0.212	0.190	0.122
	B55-70	0.231	0.211	0.151
	F45-30	0.195	0.180	0.093
	F55-30	0.216	0.200	0.137
	S45-4	0.190	0.159	0.090
	S45-8	0.195	0.163	0.089
	BS35-40-4	0.182	0.147	0.078
	BS45-40-4	0.206	0.176	0.092
BS55-40-4	0.224	0.194	0.127	
Mortar Steam curing	N45	0.186	0.159	0.112
	N55	0.239	0.216	0.158
	B45-40	0.180	0.149	0.093
	B55-40	0.239	0.206	0.138
	BS45-40-4	0.214	0.186	0.097
	BS55-40-4	0.236	0.209	0.134

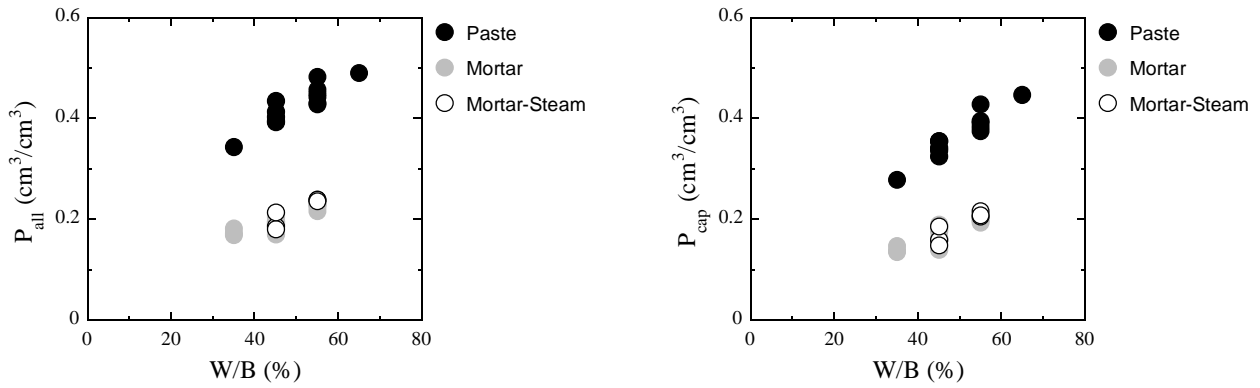


図 3.3.1 水結合材比と全空隙率および毛細管空隙率の関係

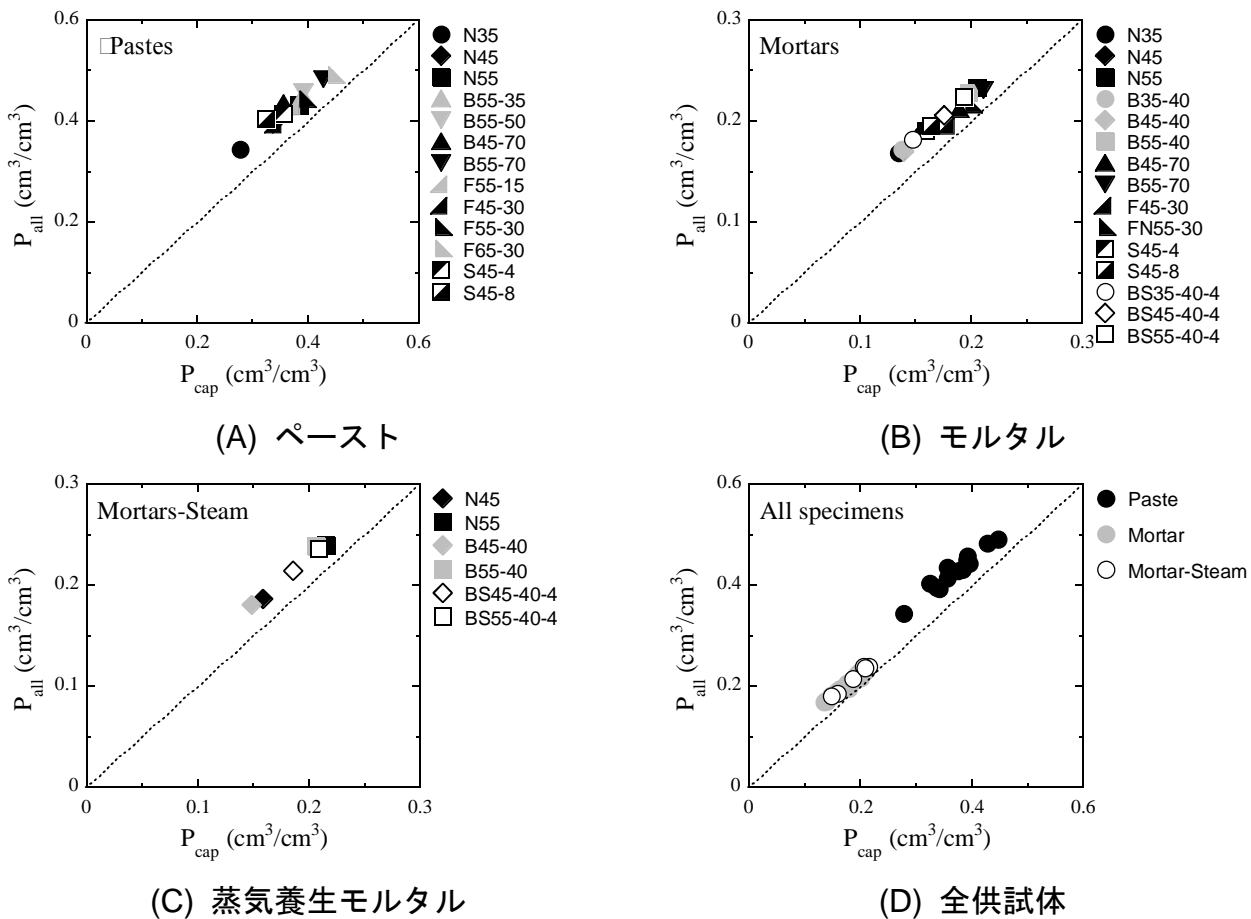


図 3.3.2 毛細管空隙率と全空隙率の関係

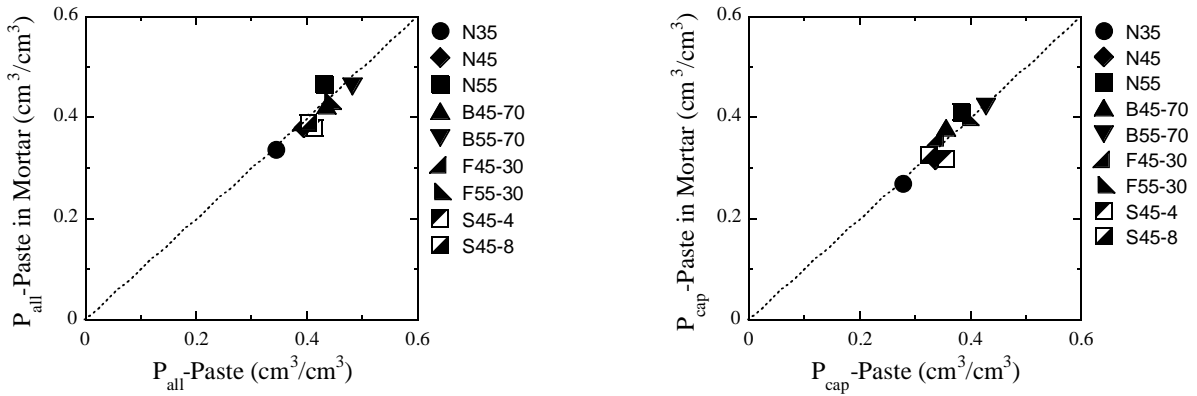


図 3.3.3 モルタル供試体のペースト部分空隙率とペースト供試体の空隙率

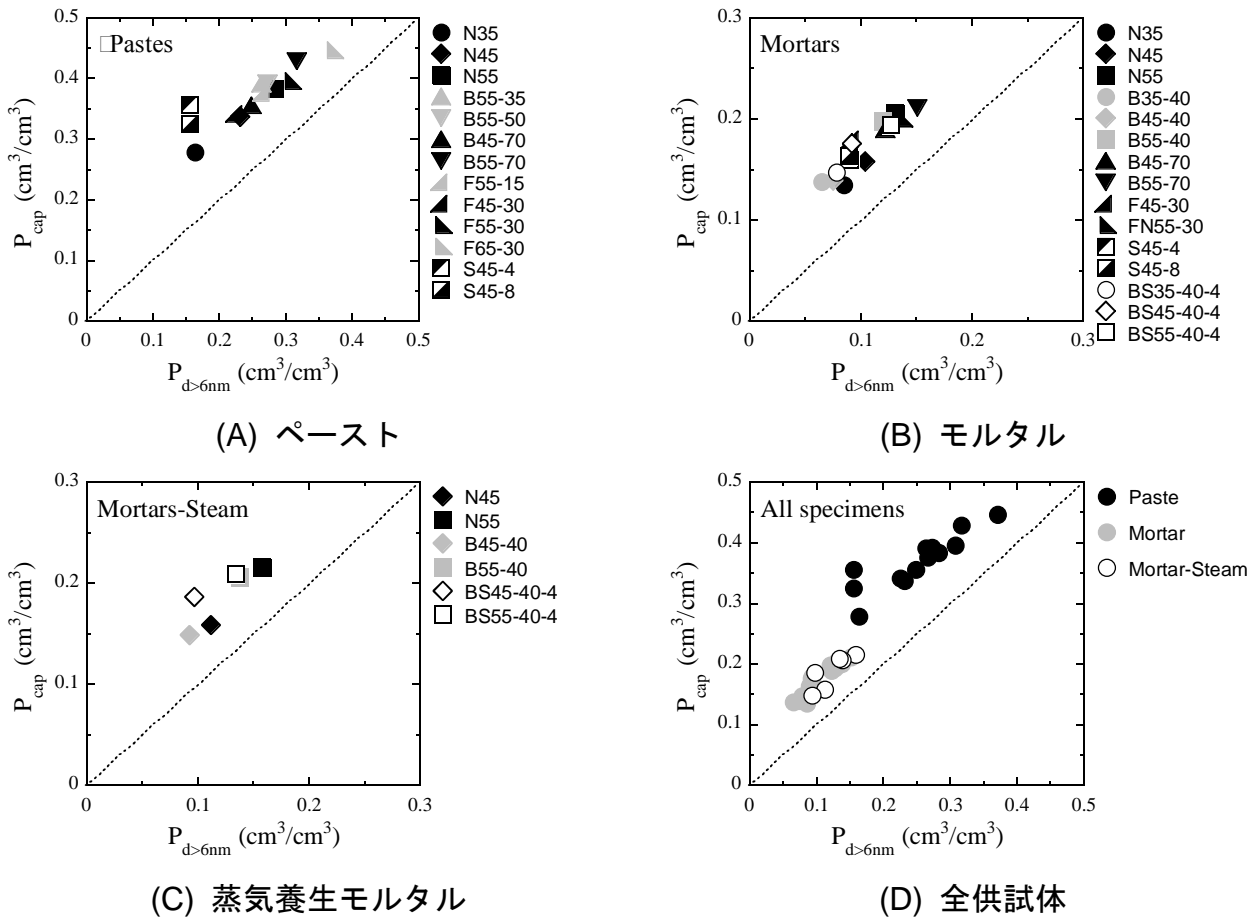


図 3.3.4 毛細管空隙率と直径 6nm 以下空隙率の関係

## 3.3.2 酸素拡散係数と各種空隙率の関係

表 3.3.2 に、各種供試体における酸素拡散係数の測定結果を示す。また、図 3.3.5 に、酸素拡散係数と、50°C 乾燥環境下における供試体からの逸散水量より算出した毛細管空隙率の関係を示す。図より、空隙量が同程度であっても、材料・配合・養生条件によって酸素拡散係数は大きく創始しており、ここに示した空隙量による定量的評価は困難であることが分かる。

水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布から求めた開放粗大空隙量（半径 1 $\mu\text{m}$  以上）と、酸素拡散係数の関係を図 3.3.6 に示す。小林らは、モルタルおよびコンクリートについて、開放粗大空隙量と酸素拡散係数の間には、良好な相関が見られると報告している<sup>3-14)</sup>。しかし、本研究においては、開放粗大空隙量のみで拡散係数を評価することは出来なかった。図 3.3.7 に、普通ポルトランドセメントを用いたペースト硬化体、モルタル硬化体の細孔径分布を示す。モルタル硬化体はペースト硬化体と同じ材料を用い、同様の打設・養生条件により作製した。セメントペーストはモルタルに比べ、全空隙量に対する半径 1 $\mu\text{m}$  以上の空隙量が極めて少ない。このため、セメントペースト硬化体では、半径 1 $\mu\text{m}$  以下の微細な空隙が酸素拡散に対して大きな影響を及ぼしており、粗大空隙量のみでの評価は困難と考えられる。

本項で記した各図表より、空隙量や特定の範囲の径を持つ空隙容積で、一律に酸素拡散係数を評価することは出来ないことが確認された。これは、空隙量が同じであっても、硬化体中の空隙の複雑性すなわち、空隙構造特性が異なるためであると考えられた。

表 3.3.2 各種供試体の酸素拡散係数測定結果

Type	Symbol	Doxy	Type	Symbol	Doxy	Type	Symbol	Doxy
		$10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s			$10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s			$10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s
Paste	N35	7.05	Mortar	N35	3.69	Mortar Steam curing	N45	5.61
	N45	11.94		N45	8.02		N55	11.74
	N55	28.18		N55	21.19		B45-40	3.13
	B55-35	13.49		B35-40	1.37		B55-40	5.73
	B55-50	10.17		B45-40	5.79		BS45-40-4	2.63
	B45-70	4.59		B55-40	10.63		BS55-40-4	5.58
	B55-70	9.41		B45-70	3.39			
	F55-15	10.57		B55-70	6.02			
	F45-30	7.03		F45-30	3.34			
	F55-30	9.71		F55-30	9.47			
	F65-30	10.94		S45-4	5.82			
	S45-4	7.08		S45-8	4.61			
	S45-8	6.06		BS35-40-4	1.18			
				BS45-40-4	3.34			
		BS55-40-4	7.17					



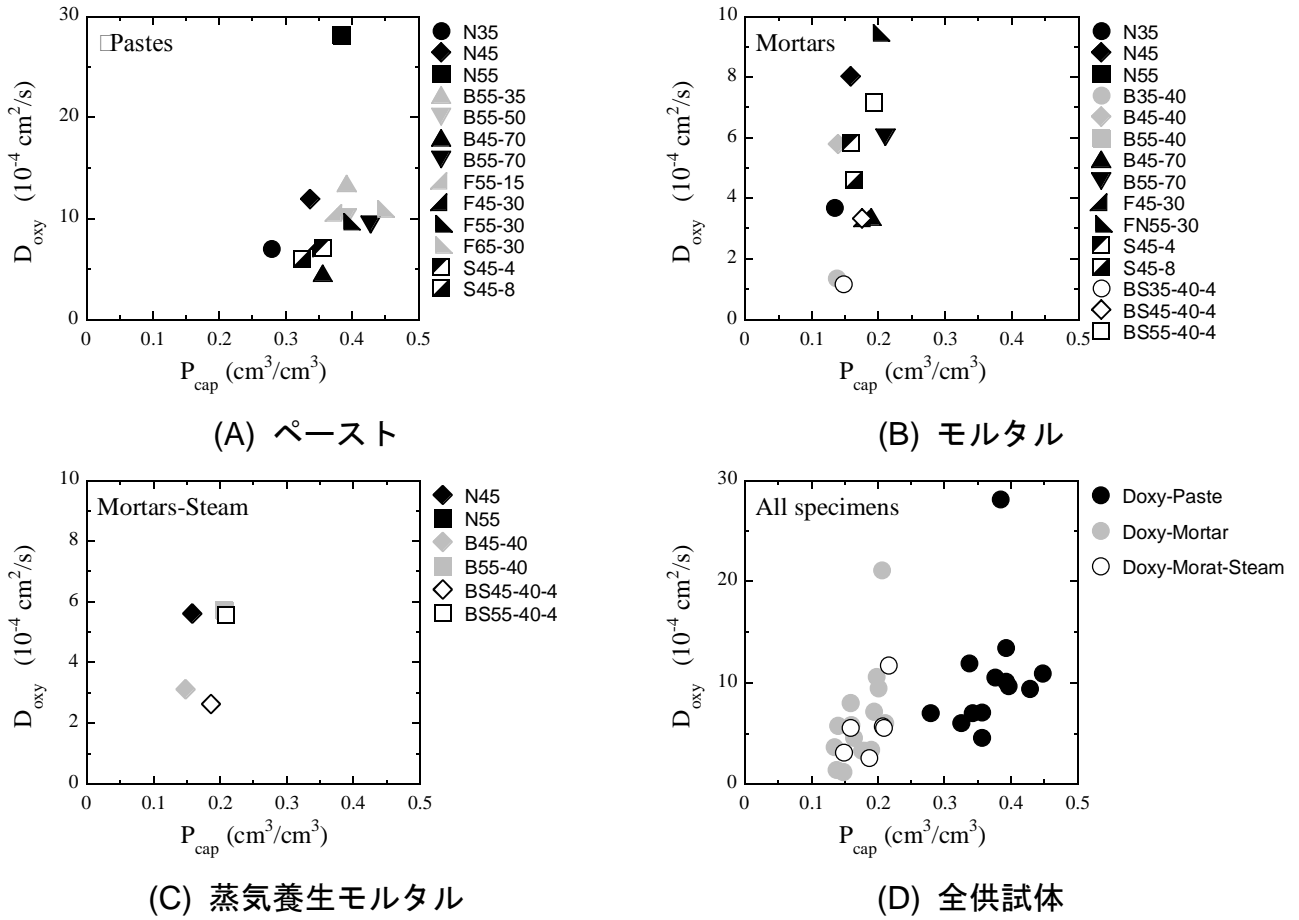


図 3.3.5 毛細管空隙率と酸素拡散係数の関係

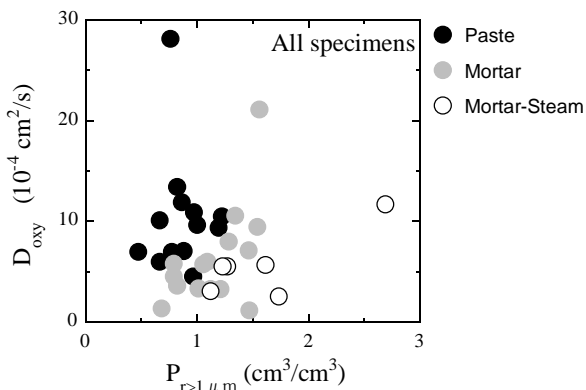


図 3.3.6 半径 1 $\mu$ m 以上空隙率と酸素拡散係数の関係

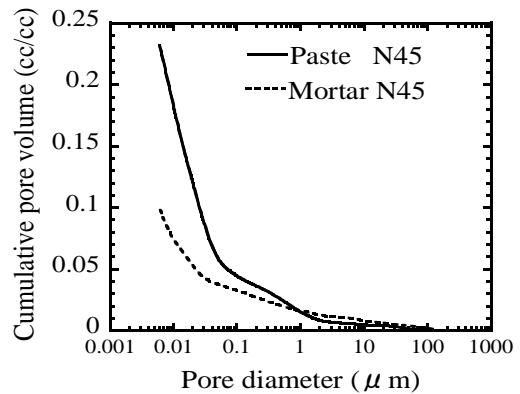


図 3.3.7 ペースト供試体とモルタル供試体の細孔径分布

### 3.4 空隙構造特性の定量化

前節において、全空隙量や毛細管空隙量、特定範囲の径を有する空隙の量などにより、酸素拡散係数を評価することは不可能であることを示した。これは、本章のはじめに述べたように、空隙構造の複雑性すなわち、空隙構造特性が酸素拡散係数に対して大きな影響を及ぼしており、空隙構造特性は空隙量のみでは評価できない。一般に、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等をセメントに混和し用いたコンクリートでは、物質移動抵抗性が向上することから、これら混和材によって空隙構造の複雑化や緻密化が生じていると考えられている。しかしながら、空隙構造特性を定量化しない限りこれらは推察の域を出ず、空隙構造特性の影響因子を把握し、定量的評価手法を構築することは困難である。

そこで本研究では、空隙構造特性を表すパラメータである屈曲度に着目した。硬化体における酸素拡散係数と屈曲度の関係式に基づき、実験値の酸素拡散係数から屈曲度を求める手法の構築を目的とし検討を行った。

#### 3.4.1 多孔体内における気体拡散係数と屈曲度の関係

屈曲度は、図 3.4.1 に示されるように、空隙断面積一定の空隙が存在する円筒空隙モデルに基づき考えられた空隙構造特性を表すパラメータであり、実際の物質移動経路長  $L_e$  に対する、見かけの経路長  $L$  の比で定義される。

##### (1) 円筒空隙 1 本を有する固体における気体移動性状と屈曲度の関係

ここでは、図 3.4.1 に示した単純な空隙を有する硬化体モデルに基づき、硬化体での気体移動性状と屈曲度の関係式の導出を図った。図 3.4.1 に示す、1 本の空隙が存在する硬化体単位面積当たりのフラックス  $J^{pm}$  は、硬化体を基準としたマクロな拡散係数  $D^{pm}$  などにより、Fick の第 1 法則に従い次式で表される。

$$J^{pm} = -D^{pm} \frac{C}{L} \quad (3.12)$$

ここに、 $J^{pm}$ ：硬化体単位断面積当たりのフラックス( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $D^{pm}$ ：硬化体を基準とした拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $C$ ：拡散種濃度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $L$ ：硬化体厚さ=見かけの物質拡散経路長( $\text{cm}$ )

一方、空隙単位断面積当たりのフラックス  $J^{pore}$  は、空隙を基準とした拡散係数  $D^{pore}$ 、実際の物質移動経路長  $L_e$  を用い、次式で表される。

$$J^{pore} = -D^{pore} \frac{C}{L_e} \quad (3.13)$$

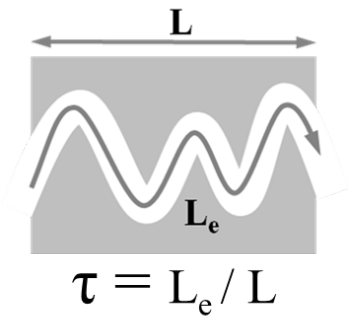


図 3.4.1 屈曲度

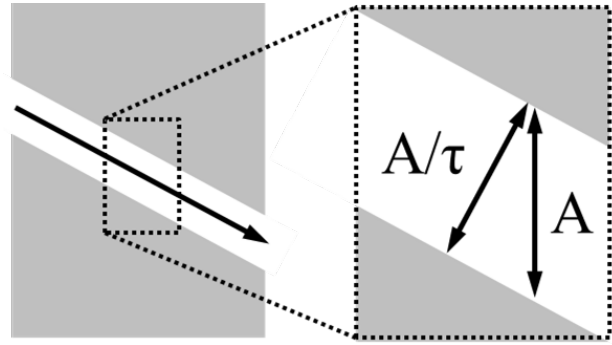


図 3.4.2 屈曲度と物質透過空隙断面積

ここに、 $J^{pore}$ ：空隙単位断面積当たりのフラックス( $g/cm^2/s$ )、 $D^{pore}$ ：空隙を基準とした拡散係数( $cm^2/s$ )、 $L_e$ ：実際の拡散経路長( $cm$ )

また、実際の拡散経路長は、見かけの拡散経路長と屈曲度を用い次式で表される。

$$L_e = \tau \cdot L \quad (3.14)$$

式(3.13)は、式(3.14)より式(3.15)のように変形できる。

$$J^{pore} = -D^{pore} \frac{C}{\tau \cdot L} \quad (3.15)$$

$J^{pore}$  と  $J^{pm}$  は、空隙率と屈曲度により次式で関係づけられる。

$$J^{pm} = \frac{P}{\tau} J^{pore} \quad (3.16)$$

ここに、 $P$ ：空隙率( $cm^3/cm^3$ )

$J^{pore}$  が空隙の単位面積当たりのフラックスである一方、 $J^{pm}$  は空隙をも含めた硬化体の単位面積当たりのフラックスである。しかしながら、実際に物質が透過している面積は空隙面積(硬化体単位断面積×空隙率)であるため、 $J^{pore}$  と空隙率  $P$  の積が硬化体単位断面積当たりのフラックスと等しくなる。また、図 3.4.2 に示すように空隙が屈曲した場合、物質は空隙に沿って移動するため、実質的な空隙断面積は、屈曲していない場合の空隙断面積の  $1/\tau$  倍となる。このため、式(3.16)が導かれる。

式(3.15)と式(3.16)より、硬化体を基準としたマクロな拡散係数  $D^{pm}$  は、空隙内における拡散係数  $D^{pore}$  を用い次式で表される。

$$D^{pm} = \frac{P}{\tau^2} D^{pore} \quad (3.17)$$

式(3.17)は、硬化体を基準とした拡散係数と空隙内における拡散係数を、空隙率と屈曲度によって関係づける式であり、 $D^{pore}$ の係数部分である  $P/\tau^2$  は空隙構造を表すパラメータである。

## (2) 多孔体中における気体移動性状と屈曲度の関係<sup>3-3)</sup>

前項において、空隙1本を有する固体を基準とした拡散係数と空隙内における拡散係数を、屈曲度によって関係づける式を導出した。しかしながら、空隙内における気体の拡散係数は、細孔径によって変化することが分かっている。このため、細孔径と空隙内における気体の拡散係数の関係の整理が必要となる。

### (a) 空隙内における気体の拡散係数

ここで、空隙内における気体の拡散係数は、空隙径によって左右されることが分かっている。空隙直径が拡散気体の平均自由行程より十分大きい場合、その空隙内における気体の拡散は、気体分子同士の衝突を生じながら拡散するモードである分子拡散となり、拡散係数は分子化拡散係数と呼ばれ次式で表される。

$$D_{12} = \frac{0.001858 \cdot T^{3/2} (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (3.18)$$

ここに、 $D_{12}$  : 分子1と分子2の相互拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $M_i$  : 分子量( $\text{kg/mol}$ )、 $\sigma_{12}$  : 2分子間の分子衝突直径( $\text{\AA}$ )、 $\Omega_D$  : 2分子間の衝突積分

$\sigma_{12}$  および  $\Omega$  の値は分子種類によって変化する<sup>3-15)</sup>。式(3.18)より、相互拡散係数は分子種類と温度と圧力の関数である。常温常圧 (300K, 100kPa) における相互拡散係数  $D_{12}$  の値は、分子種類によっても異なるが気相中では  $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  程度となる。

一方、分子の移動が生じる空間サイズが平均自由行程より小さくなると、分子は気体中の他の分子と衝突する前に壁と衝突する。この場合、分子が壁と男性衝突するのではなく、壁にごく短時間吸着された後、ランダムな方向に再放出すると考えられる。この結果、分子が放出される方向は分子が衝突してきた方向とは無関係となる。このような拡散は **Knudsen** 拡散と呼ばれ、この状態における拡散係数すなわち、**Knudsen** 拡散係数は次式で表される

$$D_K = \frac{d}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

ここに、 $D_K$  : Knudsen 拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $d$  : 空隙直径(m)、 $M$  : 拡散分子の分子量( $\text{kg/mol}$ )  
上式より、Knudsen 拡散係数は空隙直径と温度の関数である。

常温常圧の  $N_2$  や  $O_2$  等の平均自由行程は 50~60nm 程度であることから、直径 50nm 程度以下の空隙では分子拡散であり、平均自由行程よりも空隙が十分小さく数 nm 程度である場合には Knudsen 拡散となる。また、遷移域における空隙内拡散係数  $D^{pore}$  は、相互拡散係数と Knudsen 拡散係数により次式で表される

$$D^{pore} = \frac{1}{\frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_k}} \quad (3.20)$$

ここに、 $D^{pore}$  : 遷移域における拡散係数( $cm^2/s$ )、 $D_k$  : 遷移域における平均径(メディアン径)における Knudsen 拡散係数( $cm^2/s$ )

(b) パラレル孔モデルに基づく気体移動性状と屈曲度の関係

実際の多孔体内には、様々な径を有する空隙が存在している。このため、実際の多孔体中における気体の拡散係数は、実際の多孔体中の空隙に近いモデルを考え、屈曲度との関係を整理する必要がある。このような背景に基づき提案された空隙構造モデルの代表として、パラレル孔モデルが挙げられる。

図 3.4.3 にパラレル孔モデルの概要を示す。パラレル孔モデルでは、固相内において、拡散方向に向かい均一な半径を持つ屈曲した空隙が存在するとした空隙モデルである。これは、図 3.4.1 に示す単純な空隙が、その細孔径を変化させ固相内に並列に配置しているものである。したがって、多孔体内に存在する空隙径の範囲が遷移域にあたる場合、多孔体を基準とした拡散係数と屈曲度、空隙率および空隙内における拡散係数の関係は、式(3.21)のように表せる。

$$D^{pm} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D^{pore} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \left( \frac{1}{1/D_k + 1/D_{12}} \right) \quad (3.21)$$

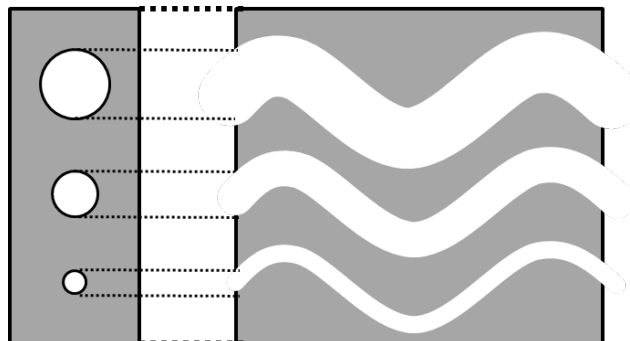


図 3.4.3 パラレル孔モデル

多孔体中の空隙が、分子拡散が支配的となるマクロ孔と Knudsen 拡散が支配的となるマイクロ孔から構成されているとすると、式(3.21)に示した  $D^{pm}$  は次式で表される。

$$D^{pm} = \frac{\varepsilon_a}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \frac{\varepsilon_i}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) \quad (3.22)$$

ここに、 $\varepsilon_a$  : マイクロ孔の空隙率、 $D_{Ka}$  : マイクロ孔の平均径における Knudsen 拡散係数、 $\varepsilon_i$  : マクロ孔の空隙率、 $D_{Ki}$  : マクロ孔の平均径における Knudsen 拡散係数

前項において示したように、本研究で試験に用いた気体は  $O_2$  と  $N_2$  であり、両者の平均自由行程は常温常圧環境下では 50nm 程度である。セメント硬化体内の空隙径範囲は、直径数 nm から数  $\mu m$  と広範囲に及ぶことに加え、本研究で設定した乾燥条件である 50°C 乾燥環境下では、前節の結果より直径 6nm 以下の空隙まで乾燥が生じていることが明らかとなっている。このため、本研究で対象としたセメント硬化体は、マイクロ孔からマクロ孔までの空隙が気体の移動に関与することとなる。したがって、硬化体を基準とした拡散係数と屈曲度などの関係を表す式として、式(3.22)の適用が妥当である。ここで、式(3.22)右辺において屈曲度を係数としてまとめ、パラレル孔モデルに基づく孔内有効拡散係数  $D_N^{pore}$  を次式で定義する。

$$D^{pm} = \frac{\varepsilon_a}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \frac{\varepsilon_i}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) = \frac{l}{\tau^2} D_N^{pore} \quad (3.23)$$

$$D_N^{pore} = \left( \frac{\varepsilon_a}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \left( \frac{\varepsilon_i}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) \quad (3.24)$$

ここに、 $D_N^{pore}$  : パラレル孔モデルに基づく孔内有効拡散係数

孔内有効拡散係数とは、取り扱う多孔体の空隙が屈曲していない場合、すなわち屈曲度  $\tau=1$  の場合の硬化体における拡散係数を表しており、多孔体内における細孔径の分布によって変化する。また、式(3.23)の左辺、多孔体を基準とした拡散係数は、拡散試験に基づき求めた酸素拡散係数と同義である。したがって、孔内有効拡散係数を求めることにより、式(3.23)に従い屈曲度の算出が可能となる。

### 3.4.2 孔内有効拡散係数の算出

セメント硬化体における拡散係数と屈曲度の関係は、孔内有効拡散係数を用い、式(3.23), (3.24)によって表せることを前項で示した。そこで本項では、式(3.23)に従い屈曲度を求めるため、硬化体内の細孔径分布によって変化する孔内有効拡散係数の算出方法について検討を行った。孔内有効拡散係数は、マクロ孔の空隙率、マイクロ孔の空隙率、分子拡散係数、マクロ孔での Knudsen 拡散係数および、マイクロ孔での Knudsen 拡散係数によって構成されている。

#### (1) 分子拡散係数の算出

前述したように、分子拡散係数は式(3.18)で示される。本研究では、気体として  $O_2$  と  $N_2$  を用いたことから、式(3.18)を書き換えると次式で表される。

$$D_{ON} = \frac{0.001858 \cdot T^{3/2} (1/M_O + 1/M_N)^{1/2}}{P \sigma_{ON}^2 \Omega_D} \quad (3.25)$$

ここに、 $D_{ON}$  :  $O_2$  と  $N_2$  の相互拡散係数( $cm^2/s$ )、 $M_i$  : 分子量( $kg/mol$ )、 $\sigma_{ON}$  :  $O_2$  と  $N_2$  分子間の分子衝突直径、 $\Omega_D$  : 2 分子間の衝突積分

分子種類によって変化する  $\sigma_{12}$  および  $\Omega_D$  の値は、それぞれ次式によって求められる<sup>3-15)</sup>。

$$\sigma_{ON} = \frac{\sigma_O + \sigma_N}{2} \quad (3.26)$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{ON}} = T \sqrt{\frac{k}{\varepsilon_O} \cdot \frac{k}{\varepsilon_N}} \quad (3.27)$$

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \quad (3.28)$$

ここに、 $\sigma_O$  :  $O_2$  の分子衝突半径( $\text{\AA}$ )、 $\sigma_N$  :  $N_2$  の分子衝突半径( $\text{\AA}$ )、 $\varepsilon_{ON}$  :  $O_2$  と  $N_2$  分子間の相互作用の強さを表すパラメータ(J)、 $\varepsilon_O$  :  $O_2$  間の分子相互作用エネルギー(J)、 $\varepsilon_N$  :  $N_2$  間の分子相互作用エネルギー(J)、 $k$  : ボルツマン定数(J/K)、 $A \sim H$  : 定数

表 3.4.1 に、各種パラメータの値と、式(3.26)と式(3.28)によって求めた  $\sigma_{ON}$  と  $\Omega_D$  および、実験条件である  $T=293(K)$ 、 $P=1(atm)$  として、式(3.25)に従い算出した分子拡散係数を示す。なお、表中の  $\sigma_i$  等の値は化学便覧を参照した<sup>3-16)</sup>。表より、本研究で行った条件における  $O_2$ - $N_2$  間分子拡散係数は、 $0.198(cm^2/s)$  となった。

表 3.4.1 各種パラメータの値

T	k	M <sub>O</sub>	M <sub>N</sub>	P	σ <sub>O</sub>	σ <sub>N</sub>	σ <sub>ON</sub>	ε <sub>O</sub> /k	ε <sub>N</sub> /k	T*
K	10 <sup>-23</sup> J/K	kg/mol	kg/mol	atm	Å	Å	Å	K	K	-
293	1.38	0.032	0.028	1.0	3.47	3.80	3.63	106.70	71.40	3.36

A	B	C	D	E	F	G	H	Ω <sub>D</sub>	D <sub>ON</sub>
-	-	-	-	-	-	-	-	-	cm <sup>2</sup> /s
1.06036	0.15610	0.19300	0.47635	1.03587	1.52996	1.76474	3.89411	0.92	0.198

## (2) Knudsen 拡散係数の算出

式(3.24)によって孔内有効拡散係数を求めるためには、分子拡散係数と共にマクロ孔およびマイクロ孔における Knudsen 拡散係数の算出が必要となる。Knudsen 拡散係数は、式(3.19)によって求められ、その算出にはマクロ孔およびマイクロ孔の平均空隙直径が必要となる。ここで、マクロ孔とは、O<sub>2</sub> 平均自由行程である 50nm 以上の直径を有する空隙であり、マイクロ孔は 50nm 以下の空隙を有する空隙である。そこで本研究では、細孔径分布の測定結果に基づき、マクロ孔とマイクロ孔の平均径を求めることとした。

図 3.4.4 にマクロ孔とマイクロ孔における平均径導出の概要図を示す。図に示すように、直径 50nm 以上空隙のメディアン径および、直径 50nm 以下空隙のメディアン径を、マクロ孔とマイクロ孔の平均径として用いることとした。マイクロ孔におけるメディアン径について、水銀圧入法では直径 6nm までの分布しか得られていないことから、アルキメデス法により得た毛細管空隙率を直径 3nm までの空隙率と考え、図に示すように直径 6nm から直径 3nm の間は線形で空隙が増加するものと仮定し、マイクロ孔におけるメディアン径を算出した。アルキメデス法により得た毛細管空隙率が直径 3nm までの空隙量としたのは、3.3 における検討から、50°C 乾燥環境下では Jennings の提唱する C-S-H モデルにおける直径 3-12nm 程度の LGP と、直径 1-3 程度の SGP の一部まで乾燥が及んでいると推察されたためである。

以上の手法で求めた各種供試体のマイクロ孔 Knudsen 拡散係数、マクロ孔 Knudsen 拡散係数、マイクロ孔空隙率およびマクロ孔空隙率を表 3.4.2 に示す。

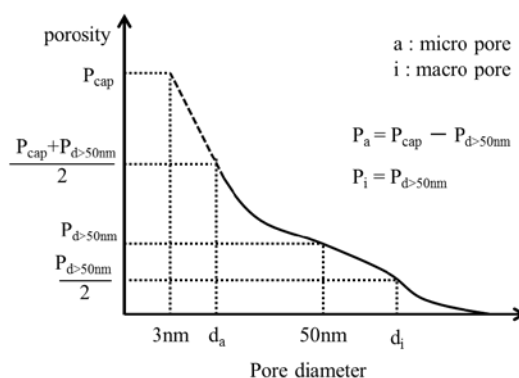


図 3.4.3 マクロ孔とマイクロ孔のメディアン径



表 3.4.2 Knudsen 拡散係数と孔内有効拡散係数および屈曲度

Type	Symbol	$P_a$	$P_b$	$D_{Ka}$	$D_{Kb}$	$D_N^{pore}$	$\tau_{oxy}$
		$cm^3/cm^3$	$cm^3/cm^3$	$10^{-2} cm^2/s$	$10^{-2} cm^2/s$	$10^{-2} cm^2/s$	-
Paste	N35	0.223	0.055	0.86	24.9	0.79	3.35
	N45	0.279	0.059	1.25	55.0	1.18	3.14
	N55	0.330	0.054	1.60	19.0	1.01	1.89
	B55-35	0.360	0.032	1.15	53.2	0.85	2.51
	B55-50	0.356	0.037	1.17	51.0	0.91	2.99
	B45-70	0.317	0.039	1.17	49.0	0.90	4.43
	B55-70	0.384	0.044	1.40	56.2	1.15	3.50
	F55-15	0.341	0.034	1.35	117.4	1.01	3.09
	F45-30	0.305	0.037	1.05	66.9	0.87	3.52
	F55-30	0.368	0.028	1.32	90.3	1.00	3.21
	F65-30	0.423	0.024	1.95	117.3	1.16	3.26
	S45-4	0.300	0.056	0.46	40.7	0.88	3.53
	S45-8	0.285	0.040	0.76	23.0	0.64	3.25
Mortar	N35	0.096	0.039	0.85	62.7	0.66	4.23
	N45	0.117	0.041	1.02	82.1	0.76	3.08
	N55	0.148	0.058	0.88	95.7	1.07	2.25
	B35-40	0.099	0.039	0.65	42.4	0.58	6.50
	B45-40	0.132	0.031	0.70	80.5	0.58	3.16
	B55-40	0.145	0.052	0.83	93.6	0.97	3.02
	B45-70	0.156	0.034	1.10	65.0	0.68	4.47
	B55-70	0.169	0.042	1.33	75.4	0.88	3.81
	F45-30	0.153	0.027	0.79	169.1	0.59	4.19
	F55-30	0.171	0.030	1.10	169.2	0.71	2.73
	S45-4	0.122	0.037	0.79	44.4	0.60	3.22
	S45-8	0.125	0.038	0.77	53.3	0.64	3.74
	BS35-40-4	0.101	0.047	0.68	63.2	0.77	8.07
BS45-40-4	0.128	0.048	0.71	85.3	0.85	5.04	
BS55-40-4	0.134	0.060	0.91	83.0	1.07	3.86	
Mortar Steam curing	N45	0.121	0.038	1.58	78.0	0.77	3.70
	N55	0.128	0.088	1.09	83.4	1.54	3.62
	B45-40	0.115	0.034	0.93	83.3	0.65	4.55
	B55-40	0.145	0.061	0.98	74.9	1.09	4.36
	BS45-40-4	0.122	0.065	0.65	136.8	1.19	6.73
	BS55-40-4	0.150	0.059	0.88	58.5	1.00	4.23

## 3.4.3 酸素拡散係数および孔内有効拡散係数に基づく屈曲度の算出

前項までの検討によって得られた、分子拡散係数と Knudsen 拡散係数を用い、酸素拡散に対して作用する空隙構造の複雑性、すなわち空隙構造特性を表すパラメータである屈曲度の算出を行う。

供試体の酸素拡散係数は、屈曲度と孔内有効拡散係数を用い式(3.23)で表され、孔内有効拡散係数  $D_N^{\text{pore}}$  は式(3.24)によって求められる。

$$D^{\text{pm}} = \frac{P_a}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \frac{P_i}{\tau^2} \left( \frac{l}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) = \frac{l}{\tau^2} D_N^{\text{pore}} \quad (3.23)$$

$$D_N^{\text{pore}} = \left( \frac{\varepsilon_a}{1/D_{Ka} + 1/D_{l2}} \right) + \left( \frac{\varepsilon_i}{1/D_{Ki} + 1/D_{l2}} \right) \quad (3.24)$$

表 3.4.1 と 3.4.2 に示した分子拡散係数、マイクロ孔での平均 Knudsen 拡散係数、マクロ孔での平均 Knudsen 拡散係数を用い、孔内有効拡散係数  $D_N^{\text{pore}}$  を算出した。次いで、酸素拡散試験によって得られた拡散係数と、孔内有効拡散係数を式(3.23)に代入し、屈曲度を求めた。なお、本研究では酸素拡散における屈曲度を  $\tau_{\text{oxy}}$  と定義した。孔内有効拡散係数  $D_N^{\text{pore}}$  および、屈曲度  $\tau_{\text{oxy}}$  の算出結果を表 3.4.2 に示す。本研究で取り扱った各種供試体における屈曲度  $\tau_{\text{oxy}}$  は、ペースト供試体において 1.8~5.5 程度、モルタル供試体では 2~8 程度の範囲に分布した。また、屈曲度は、その定義上 1 を下回ることが無いパラメータであり、本研究で得られた屈曲度  $\tau_{\text{oxy}}$  も 1 以上となった。

### 3.5 屈曲度 $\tau_{oxy}$ の影響因子

前節の検討によって、空隙構造特性を表すパラメータである屈曲度の定量化手法を構築し、酸素拡散係数の実験値や細孔径分布等に基づき屈曲度を算出した。そこで本節では、 $\tau_{oxy}$  の影響因子を把握するため空隙率や相組成との関係に着目し検討を行った。

#### 3.5.1 空隙率と屈曲度 $\tau_{oxy}$ の関係

空隙率は、空隙構造を表す重要な指標である。空隙率が高いほど、空隙構造は粗大であり、空隙の径が大きい、または空隙の本数が多いと考えられるため、空隙構造の複雑性は低いものと考えられる。一方、空隙率が低い場合は、空隙が少ないため空隙同士の連結程度も小さくなり、空隙構造の複雑性は高くなると推察される。

図 3.5.1 に、酸素拡散に用いた 50°C 乾燥供試体中の水の存在しない空隙の量、すなわち開放空隙量と屈曲度  $\tau_{oxy}$  の関係を、A.ペースト、B.モルタル、C.蒸気養生モルタル、D.全供試体ごとに示す。全供試体での空隙率と屈曲度  $\tau_{oxy}$  の関係を示した図中 D より、空隙率の低下に伴い屈曲度が累乗的に増大する傾向が認められる。また、ペーストやモルタル供試体

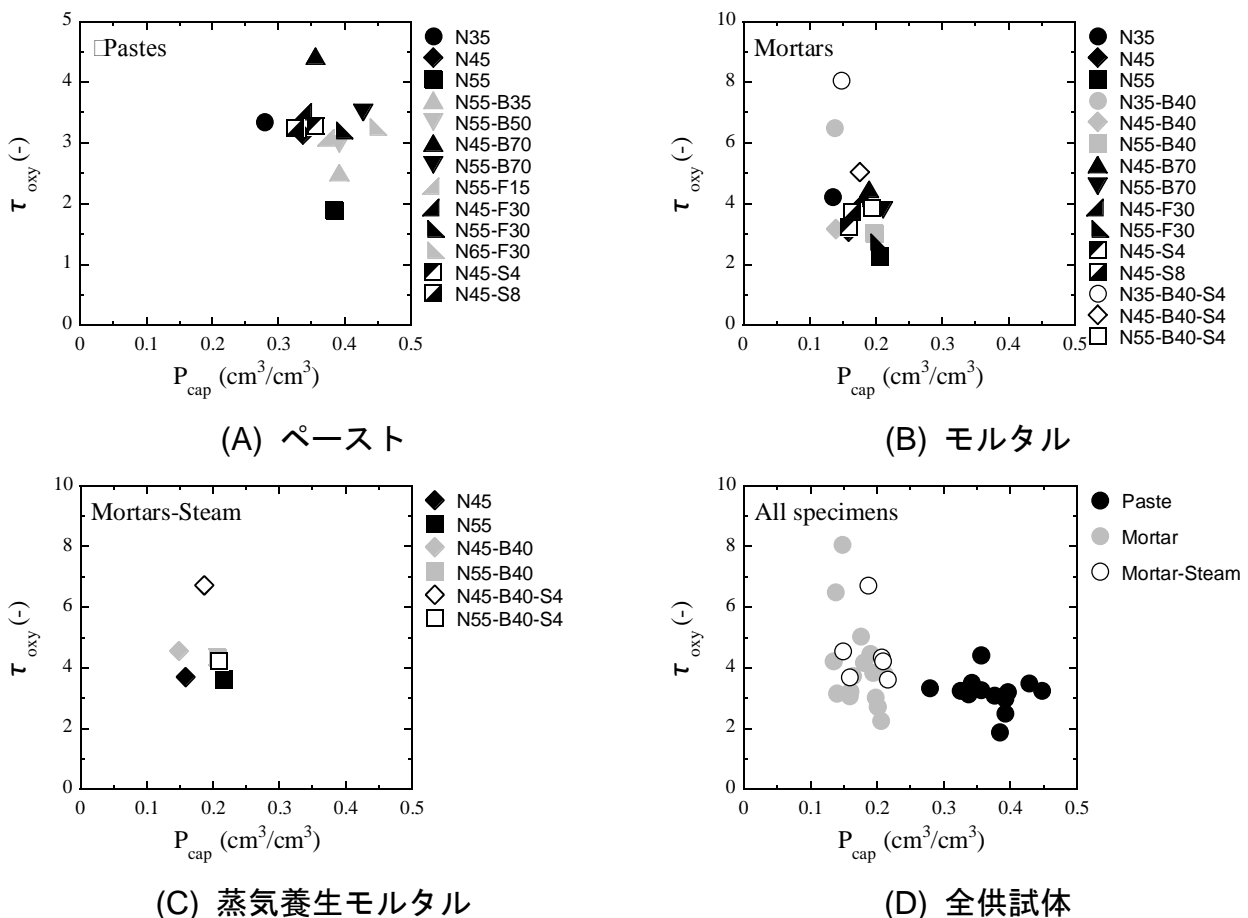


図 3.5.1 開放空隙率と屈曲度  $\tau_{oxy}$  の関係

の普通ポルトランドセメントのみを用いた供試体 N や、フライアッシュ混和供試体 N-F は、水結合材比の低下、つまり空隙率の低下に伴い屈曲度が増大する傾向を示している。しかしながら、ペーストやモルタル、蒸気養生ごとの関係に着目すると、空隙率が同程度であっても、結合材種類によって屈曲度  $\tau_{oxy}$  が大きく相違している。したがって、屈曲度  $\tau_{oxy}$  は、空隙率の影響を受けているものの、結合材種類や養生方法の影響を受けていると推測される。したがって、屈曲度は結合材種類や養生方法によって変化する、何らかの硬化体の物理的性質の変化を受けているものと推察される。

### 3.5.2 相組成と屈曲度 $\tau_{oxy}$ の関係

空隙率のみでは、結合材種類によって異なる屈曲度  $\tau_{oxy}$  を評価することは不可能であった。このため、結合材種類や養生方法により変化する硬化体内の相組成に本研究では着目した。高炉スラグ微粉末やフライアッシュといった混和材を使用することにより、水酸化カルシウム生成量の低下や、低 C/S 比である C-S-H の生成が生じることが、現在一般的に知られている<sup>3-17)</sup>。したがって、相組成の変化が硬化体の物理的性質に対して何らかの影響を及ぼし、屈曲度が増加している可能性が考えられる。

表 3.5.1 各種供試体における C-S-H の平均 C/S 比

Type	Symbol	C/S	Type	Symbol	C/S	Type	Symbol	C/S
		mol/mol			mol/mol			mol/mol
Paste	N35	1.88	Mortar	N35	1.88	Mortar Steam curing	N45	1.77
	N45	1.70		N45	1.74		N55	1.61
	N55	1.65		N55	1.66		B45-40	1.32
	B55-35	1.43		B35-40	1.45		B55-40	1.31
	B55-50	1.27		B45-40	1.47		BS45-40-4	1.21
	B45-70	1.15		B55-40	1.39		BS55-40-4	1.14
	B55-70	1.11		B45-70	1.15			
	F55-15	1.43		B55-70	1.11			
	F45-30	1.41		F45-30	1.41			
	F55-30	1.34		F55-30	1.34			
	F65-30	1.31		S45-4	1.62			
	S45-4	1.62		S45-8	1.38			
	S45-8	1.38		BS35-40-4	1.32			
				BS45-40-4	1.27			
		BS55-40-4	1.25					

図 3.5.2 に、各種供試体における相組成を、表 3.5.1 に各供試体における C-S-H の C/S 比の算出結果を示す。本研究では、XRD/Rietveld 解析や熱分析結果に基づき、物質収支計算によって C-S-H の C/S 比の算出を図っている。なお、モルタル供試体は骨材を含むことから、水和解析試料として用いた場合、相組成分析結果の信頼性に問題が生じる。このため、モルタルと同じ材料・配合・養生条件下で作製したペースト供試体を用い相組成の分析を行った。

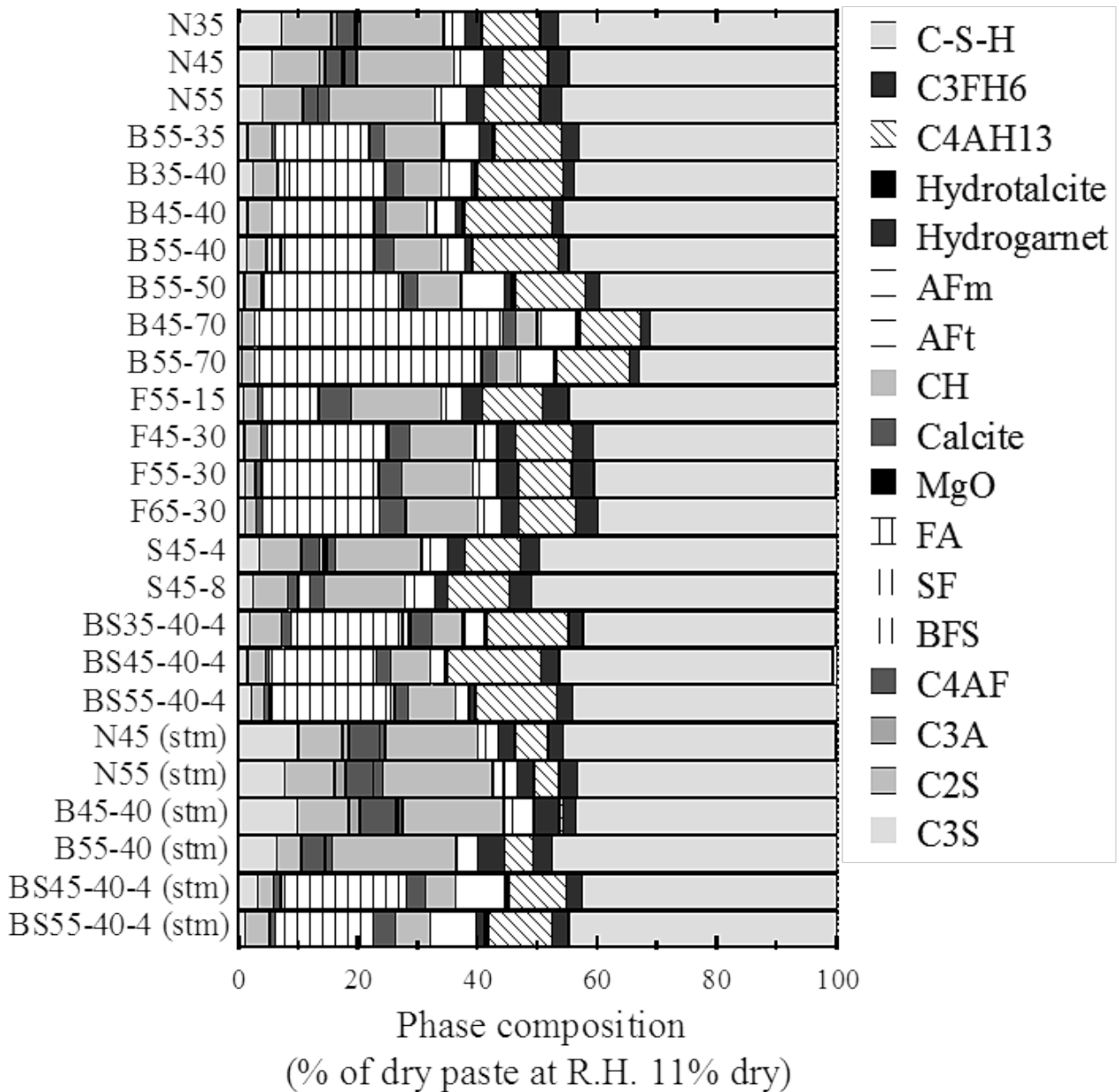


図 3.5.2 各種供試体の相組成

第2章において記したように、数ある水和物の中でもC-S-Hは、そのC/S比により比表面積や密度といった物理的性質が異なることが判明している<sup>3-18, 19, 20)</sup>。また、図3.5.2~3.5.6に示した相組成の例より、C-S-Hは硬化体中に生成する水和物の大部分を占める水和物である。このことから、C/S比ごとに変化するC-S-Hの物理的性質が屈曲度に対して影響を及ぼしている可能性があるかと本研究では考えた。

図3.5.7に、図3.5.1において空隙率が同程度であった硬化体における、C-S-HのC/S比と屈曲度 $\tau_{oxy}$ の関係を、A.ペーストとB.モルタル供試体ごとに示す。これらの供試体は空隙率が同程度であることから、屈曲度 $\tau_{oxy}$ が空隙率から受ける影響は同程度であると考えられる。このことを踏まえ図3.5.7に着目すると、ペーストとモルタル、いずれの供試体においても、C-S-HのC/S比の低下に伴い屈曲度 $\tau_{oxy}$ が増大する傾向を示しており、両者の相関は良好である。これは、屈曲度がC-S-HのC/S比の変化による物理的性質の変化の影響を受け、大きく変化している可能性を示唆する結果である。

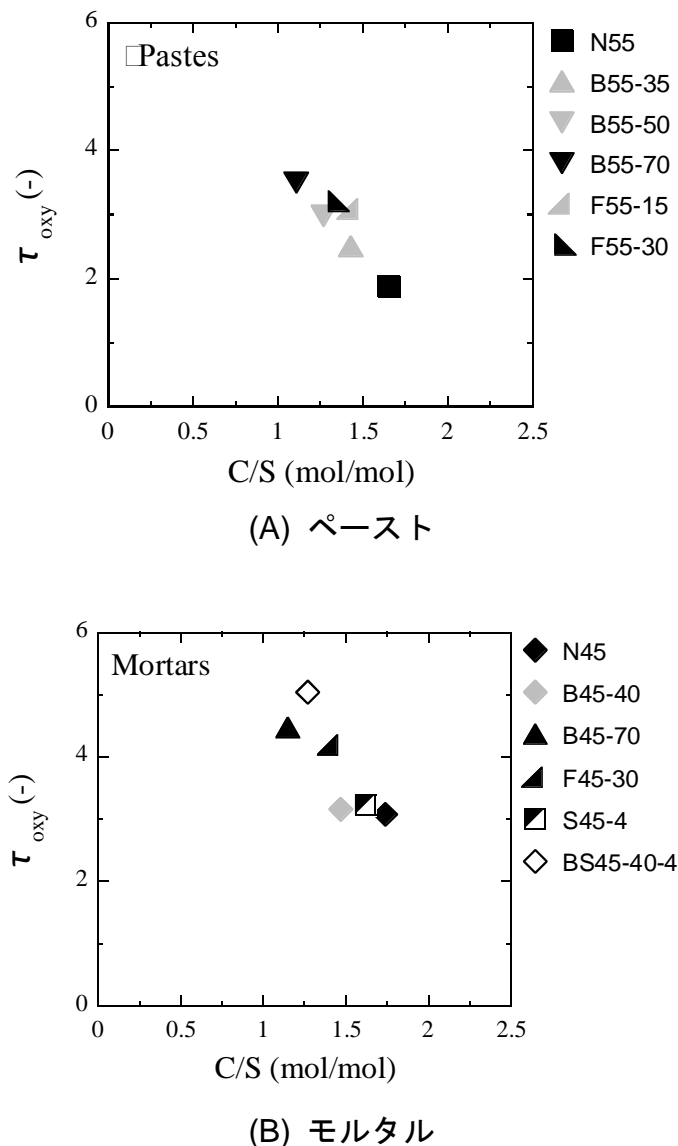


図 3.5.7 空隙率が同程度の供試体における C/S 比と屈曲度の関係

3.6 空隙率と相組成および水和物の物理的性質が $\tau_{oxy}$ に及ぼす影響

前節の検討によって、屈曲度 $\tau_{oxy}$ は空隙率と共に、C-S-HのC/S比の影響を受けている可能性が示唆された。そこで本節では、空隙率とC-S-HのC/S比による $\tau_{oxy}$ の評価を目的として検討を行った。

3.6.1 空隙率が $\tau_{oxy}$ に対して及ぼす影響

図3.6.1に示すような、 $1 \times 1 \times 1$ の単位体積の硬化体に、奥行き方向に関して断面積変化の無い1本の空隙が存在する円筒空隙モデルを仮定した。円筒空隙モデルにおいて、空隙の屈曲経路長 $L_e$ は、次式(3.29)で表される

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi P} \quad (3.29)$$

ここに、 $L_e$ ：屈曲経路長、 $S$ ：空隙表面積、 $\varepsilon$ ：空隙量

屈曲経路長 $L_e$ を奥行き1で除すことで、屈曲度となる。式(3.29)に関して、屈曲経路長 $L_e$ は、空隙率の逆数に比例する。この傾向は、図3.5.1に示した開放空隙率と酸素拡散屈曲度 $\tau_{oxy}$ の関係に類似する。このため、実際の硬化体における屈曲度 $\tau_{oxy}$ と開放空隙率の関係は、円筒空隙モデルによりある程度評価可能と考えられる。また、式(3.29)において屈曲経路長 $L_e$ は、空隙表面積 $S$ の二乗に比例する。実験より得た酸素拡散屈曲度 $\tau_{O_2}$ は、空隙量による変化の他に、結合材種類および配合により値が大きく異なった。したがって、相組成の違いが空隙表面積の違いとなり、酸素拡散屈曲度 $\tau_{oxy}$ に影響を及ぼしていると考えた。

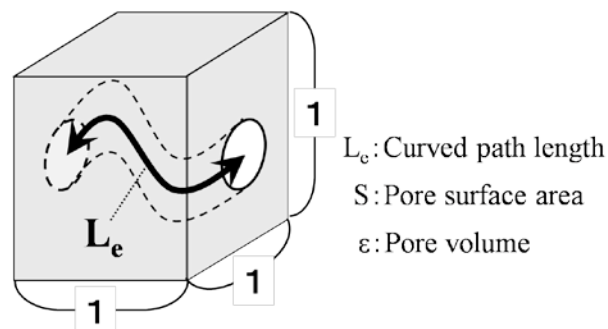


図 3.6.1 円筒空隙モデル

## 3.6.2 C-S-H の物理的性質を考慮した空隙構造の評価

本研究では水和物の中でも、硬化体中に生成する水和物の大部分を占める C-S-H に着目した。C-S-H の物理的性質は、その C/S 比に依存する事が、既往の研究により指摘されている。図 3.6.2 に、合成 C-S-H および硬化体粉砕試料を用い水蒸気吸着により求められた C-S-H の比表面積と C/S 比の関係を示す<sup>3-5)</sup>。図より、C/S 比が低いほど比表面積が増大することが分かる。また、C-S-H は結合材粒子表面を覆い、且つ空隙を充填する形で生成するため、空隙表面に存在する水和物の大半を占めると考えられる。したがって、C-S-H の比表面積が空隙構造に対し影響を及ぼしている可能性がある。そこで、空隙量および C/S 比ごとに異なる C-S-H 比表面積を用い、前節にて示した円筒空隙モデルにおける屈曲経路長  $L_e$  を次式(3.30)により算出し、屈曲度  $\tau_{oxy}$  との比較を試みた。

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi P} = \frac{S_{C-S-H}^2}{4\pi P} \quad (3.30)$$

ここに、 $S_{C-S-H}$  : C-S-H 比表面積( $m^2/g$ )、 $P$  : 硬化体単位体積当たりの開放空隙量( $m^3/m^3$ )

検討に際し、空隙表面積  $S$  は全て C-S-H に依存すると仮定した。硬化体単位体積当たりの C-S-H 生成量を用い、硬化体単位体積当たりの C-S-H 表面積を求め、空隙表面積  $S$  とした。各硬化体における C-S-H 比表面積は、図 3.6.2 より、合成 C-S-H の比表面積と C/S 比の関係を回帰分析によって求め、各硬化体における C/S 比を用い算出した。

空隙構造モデルに基づき求めた  $L_e$  は、硬化体単位体積当たりの空隙構造の複雑性を表すパラメータである。一方、酸素拡散係数の測定値と孔内有効拡散係数および、式(3.23)によって求めた酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  は、空隙の単位体積当たりの空隙構造の複雑性を表すパラメータである。したがって、両者を比較するためには、屈曲度  $\tau_{oxy}$  を硬化体単位体積当たりの複雑性を表すパラメータへ換算する必要がある。硬化体単位体積内に、直径が一定で屈曲度  $\tau$  の空隙が空隙率  $\varepsilon$  で存在する場合、硬化体単位体積当たりの空隙構造の複雑性を表すパラメータは、 $\tau^2/P$  で表される。このため本研究では、 $\tau_{oxy}$  とアルキメデス法によって求めた空隙率を用い  $\tau_{oxy}^2/P_{cap}$  を算出し、 $L_e$  による評価を試みた。

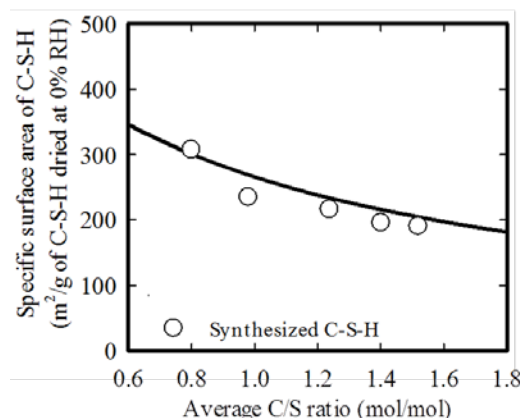


図 3.6.2 C/S 比と合成 C-S-H および硬化体中 C-S-H の比表面積の関係<sup>3-20)</sup>



図 3.6.3 に、C/S=1.7 と固定し式(3.30)より求めた  $L_e$ 、各供試体の C/S 比を用い算出した  $L_e$  と  $\tau_{oxy}^2/P_{cap}$  の関係を示す。図より、C/S 比を一定とした場合、全体として  $L_e$  の増大に伴い  $\tau_{oxy}^2/P_{cap}$  の増大する傾向が認められるが、ペースト供試体やモルタル供試体ごとの関係に着目すると、相関は低い。一方、各供試体の C/S 比より求めた  $L_e$  では全体としての相関と共に、ペーストおよびモルタル供試体ごとの相関が高くなっていることが分かる。

以上により、材料および配合の違いによる  $\tau_{oxy}$  の相異が生じる原因は、空隙率の違いに加え、各硬化体において C-S-H 比表面積が異なるため空隙表面積が変化し、物質の拡散経路長変化しているためであると考えられた。

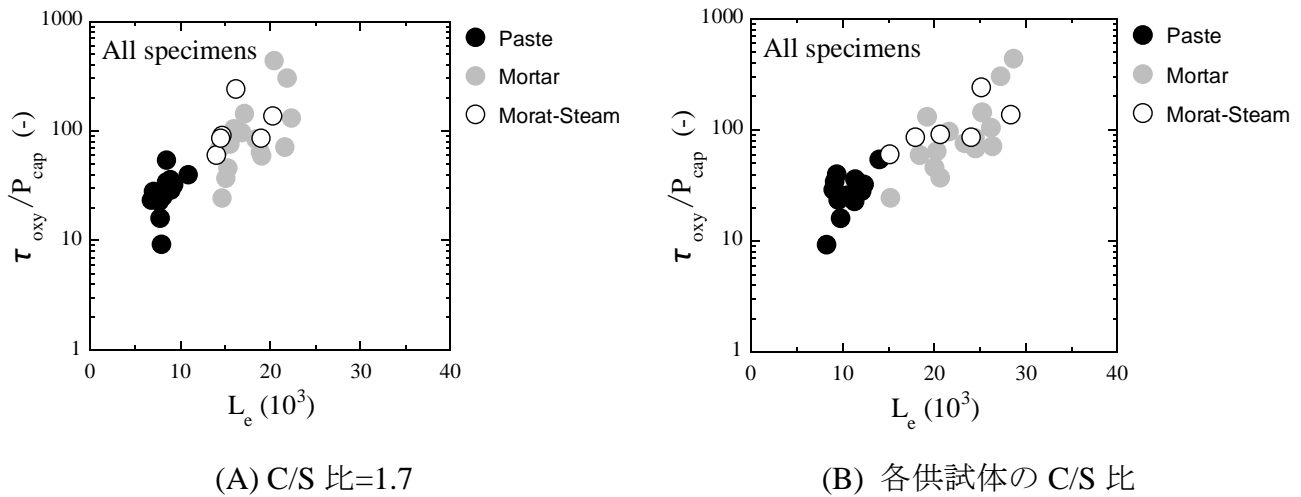


図 3.6.3  $L_e$  と  $\tau_{oxy}^2/P_{cap}$  の関係

### 3.7 本章のまとめ

本章では、空隙構造の複雑性すなわち、空隙構造特性の定量化を目的とし検討を行った。具体的には、アルキメデス法による空隙率と細孔径分布の測定結果に基づき求めた、平行孔モデルにおける孔内有効拡散係数と、様々な材料・配合・養生条件で作製した各種供試体の酸素拡散係数の試験結果を用い、空隙構造特性を表すパラメータである屈曲度  $\tau_{oxy}$  の算出を図った。その結果、 $\tau_{oxy}$  は、空隙率の影響を受けるものの、結合材種類により大きく相違することを明らかにした。また、C-S-H の C/S 比によって  $\tau_{oxy}$  が相違することが確認された。

次いで、単純な空隙モデルに基づき考えた場合、屈曲度は空隙率と空隙表面積に依存し変化することを示し、C/S 比ごとに変化する C-S-H の比表面積および各供試体の空隙率を用い、供試体の屈曲度を評価する指標  $L_e$  を提案した。その結果、 $\tau_{oxy}$  は  $L_e$  と相関を示した。

以上の結果は、空隙構造の複雑性という微視的な硬化体の性能が、水和物の物理的性質というミクロな性能によって評価可能であることを示唆するものであった。

[第3章 参考文献]

- 3-1) 鳥居和之：電氣的促進試験法により求めたセメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数，セメント・コンクリート，No.604，pp.18-22，1997
- 3-2) 白川敏男ら：セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係，日本建築学会構造系論文集，No.524，pp.7-12，1999
- 3-3) 例えば，近藤精一，石川達雄，阿部郁夫：吸着の化学第2版，丸善，pp.87-91，2001
- 3-4) Hamlin M. Jennings：Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CEM- II，Cement and Concrete Research，Vol.38，pp.275-289，2008
- 3-5) 須田裕哉：C-S-Hの組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究，新潟大学学位論文，pp.119-179，2013
- 3-6) H. F. W. Taylor：Cement Chemistry，2nd Edition，Thomas Telford，1997
- 3-7) 白川敏男：コンクリートにおける炭酸化進行予測に関する研究，大分大学学位論文，2001
- 3-8) V. S. Ramachandran.：Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes，Cement and Concrete Research，Vol.9，Issue.6，pp.677-684，1979
- 3-9) 松下哲郎，平尾宙，丸山一平，野口貴文：リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析，日本建築学会構造系論文集，73，pp.1-8，2008
- 3-10) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法及び選択溶解法による高炉スラグの反応率測定，Vol.28，No.1，pp.209-214，2006
- 3-11) 大沢栄也，坂井悦郎，大門正機：フライアッシュ-セメント系水和におけるフライアッシュの反応率，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.96-101，1999
- 3-12) 丸山一平，松下哲郎，野口貴文：エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究--ポルトランドセメントの水和機構に関する研究(その1)，日本建築学会構造系論文集，75，pp.681-688，2010
- 3-13) 佐川孝広，石田哲也，Yao Luan，名和豊春：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集 E，Vol.66，No.3，pp.311-324，2010
- 3-14) 小林一輔，出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-106，1986
- 3-15) 百武徹，武藤明德，笹倉万里子，箕輪弘嗣，鈴木和彦，横山薫，高橋信雄，秦はるひ，杉杖典岳：数値解析手法による乾式除染性評価に関する研究-第3報-，日本原子力研究開発機構，2012
- 3-16) 日本化学会：化学便覧基礎編（改訂5版），丸善，pp.II-134，2004
- 3-17) 佐々木謙二，佐伯竜彦：混和材を用いたセメント硬化体における塩化物イオン固定性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.691-696，2005
- 3-18) 佐々木謙二，佐伯竜彦：C-S-Hの組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響，材料，Vol.56，No.8，pp.699-706，2007
- 3-19) 佐川孝広，石田哲也，Yao Luan，名和豊春：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集 E，Vol.66，No.3，pp.311-324，2010
- 3-20) Beaudoin, J. J. and Feldman, R. F.: The significance of helium diffusion measurements in studying the removal of structural water in inorganic hydrated systems, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.223-232, 1978

## 4章

# イオンの移動に対して働く 電気的作用の定量化

## 4.1 はじめに

セメント系硬化体中のイオン移動性状を評価するためには、(i)イオン移動性状の定量化および、(ii)その直接的影響因子の定量化が必要不可欠である。

### 4.1.1 既往の研究の問題点

(i)について、セメント硬化体中における塩化物イオンの移動性状は、気体の場合と同様に拡散係数として定量化が図られることが一般的であり、塩化物イオン拡散係数を測定する手法として、イオン移動駆動力を電位勾配とする電気泳動法および、濃度勾配とする拡散セル法が多く用いられる。しかしながら、両者は必ずしも一致しないことが明らかになっている<sup>4-1)</sup>。この原因について、イオン移動の駆動力の違いによるイオン挙動の差異を考慮し、両者の違いの説明を試みた検討が行われている<sup>4-2)</sup>が、未だ不明な点が残っている。

一方、(ii)セメント系硬化体におけるイオン移動性状の影響因子に関して、イオンは荷電粒子であるため、当然周囲のイオンや細孔表面電荷による電気的作用を受けると考えられる。しかしながら、イオンの移動に対して作用する電気的作用を実験的に定量化した例は無い。このため、電気的作用がイオン移動性状に対して及ぼす影響度についても未だ明らかではなく、イオン移動性状を評価するにあたって、電気的作用を考慮する必要性の有無を議論することは出来ない。

### 4.1.2 本章における研究の目的とアプローチ

測定手法による拡散係数の差異について、本研究では、電位勾配を駆動力とするイオン移動に対して作用する電気浸透流の影響に着目した。空隙表面に電荷を有する多孔体に電圧を印加した際、空隙表面ゼータ電位の貴卑に依存し、水分子自体が陽極、または陰極に移動する電気浸透流という移流が生じることが知られている<sup>4-3)</sup>。セメント系硬化体を構成するカルシウムシリケート水和物などの各種水和物は、その表面にシラノール基などといった官能基を有しており、液相中イオンと錯体反応を生じることにより電荷を有することが明らかとなっている<sup>4-4, 4-5)</sup>。したがって、セメント系硬化体を用いた電気泳動法においても、硬化体空隙中において電気浸透流が生じていると考えられる。

電気泳動法に供されている硬化体中の塩化物イオンは、電気泳動による作用と共に、電気浸透流による作用を受け移動していると推察される。しかしながら、電気浸透流および、電気泳動法における塩化物イオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響に関する検討例が無いことから、電気浸透流による影響を考慮する必要性の有無を議論することは出来ない。また、電気泳動法に限らず、セメント系硬化体中における様々なイオン移動メカニズムの解明においても、電気浸透流および空隙表面ゼータ電位に関する知見は重要な役割を果たすものと考えられる。そこで本研究では、電気泳動法における塩化物イオンフラックスの測定を行うと共に、電気浸透流速度の測定を行い、電気浸透流速度の影響要因および、電気泳動法

における塩化物イオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響の把握を目的として検討を行った。

一方、電気的作用の定量化が困難な理由として、イオンの移動性状は空隙構造と電気的作用の両者の影響を受けていることに加え、空隙構造の定量化も電気的作用と同様に定量化が行われていないことが挙げられる。しかしながら、本研究では前章において、酸素の拡散係数や細孔径分布の試験結果を用い空隙構造の複雑性すなわち、空隙構造特性を屈曲度  $\tau_{oxy}$  として定量化を図った。このため、図 4.1.1 に示すように、セメント硬化体中におけるイオンの移動性状が受ける影響から、3章において酸素の移動性状から定量化した空隙構造が物質移動性状に及ぼす影響を差し引くことによって、電気的作用の定量化が可能と考えられる。

本章における検討内容を、図 4.1.2 に示す。本研究で目指す水和物に基づく物質移動性状評価手法の構築を達成するためには、イオン移動性状の定量化に加え、硬化体の微視的性能である電気的作用を定量化し、その影響因子を明らかにする必要がある。そこで本章では、①電気泳動法における塩化物イオンフラックスに対して電気浸透流が及ぼす影響、②イオン移動駆動力の種類を区別し、それぞれのイオン移動性状に対して働く電気的作用の定量化を図り、③電気的作用の影響因子を明らかにすることを目的として検討を行った。

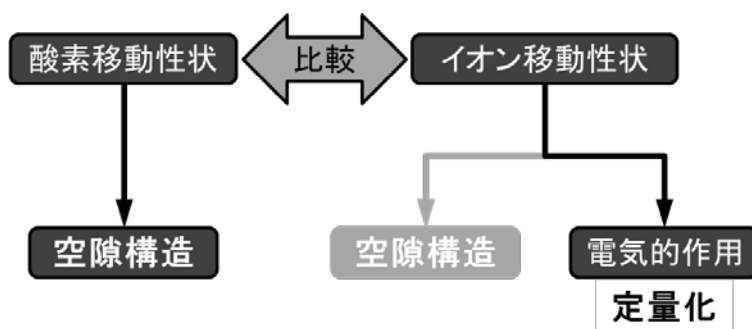


図 4.1.1 電気的作用の定量化

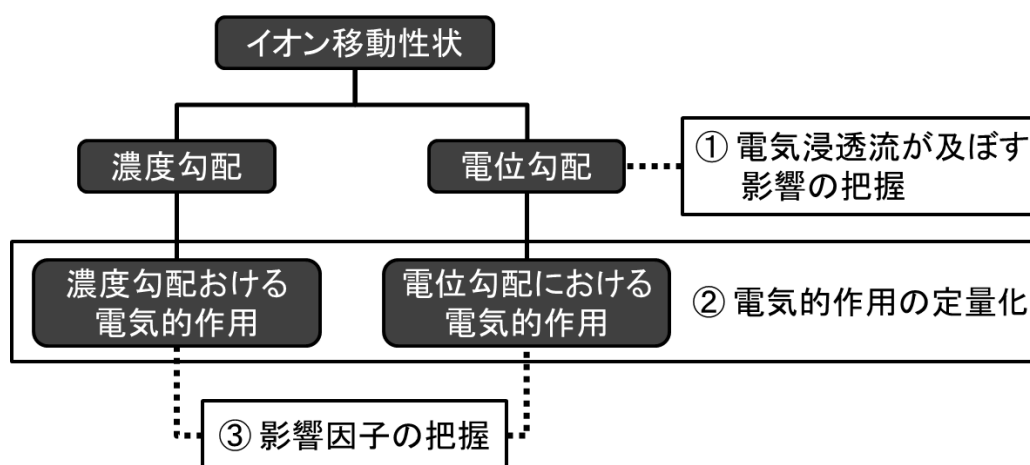


図 4.1.2 4章における検討内容

## 4.2 実験概要

本章では、(i)電気泳動法におけるイオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響の把握、(ii)イオン移動駆動力によるイオン移動性状の差異の評価および、(iii)電気的作用の定量化、(iv)電気的作用の影響因子について検討を行う。そこで、(i)に関し、電気泳動法による塩化物イオンフラックスの測定と共に、電気浸透流の測定および硬化体 $\zeta$ 電位の算出を図った。また、(ii)については、(i)によって求めた電気泳動法における塩化物イオン移動性状と比較するため、拡散セル法による塩化物イオン拡散係数の測定を行った。さらに、乾燥条件を変化させた供試体における酸素拡散係数と、電気泳動法と拡散セル法における塩化物イオン拡散係数を比較し、それぞれのイオン移動性状についての知見を得ることとした。以上の試験結果を用い、電気的作用の定量化とその影響因子について検討を進めた。

### 4.2.1 供試体の作製

#### (1) 使用材料

ペースト供試体とモルタル供試体および、水和生成物分析用ペースト供試体をそれぞれ作製した。実験に使用した材料は、3章と同様であり、研究用普通ポルトランドセメント(N)、高炉スラグ微粉末(B)、フライアッシュ(F)、シリカフューム(S)を用いた。各材料の品質を表 4.2.1 に示す。混和材に関し、使用した高炉スラグは JIA A 6206 における高炉スラグ微粉末 4000、フライアッシュは JIS A 6201 の II 種にあたるものである。シリカフューム S は、JIS A 6207 に適合するものを使用した。

#### (2) 配合

セメントペースト供試体の配合を表 4.2.2 に示す。研究用普通ポルトランドセメントのみを用いた供試体(N)は水結合材比を 35, 45, 55%とした。高炉スラグ微粉末をセメントと内割質量比で置換した供試体(N-B)は、高炉スラグ微粉末置換率 70%とし、結合材比 45%, 55%とした。フライアッシュを置換した供試体(N-F)については、置換率 30%では水結合材比 45%と 55%とした。また、シリカフューム供試体では、水結合材比 45%、置換率 4%と 8%とした。

次いで、モルタル供試体の配合を表 4.2.3 に示す。普通ポルトランドセメント(N)、フライアッシュ置換供試体(N-F)および、シリカフューム置換供試体(N-S)はペーストと同様の配合である。高炉スラグ微粉末置換供試体(N-B)は、置換率 40%では水結合材比を 45%、置換率 70%では水結合材比は 45, 55%とした。また、モルタルでは、普通ポルトランドセメントに高炉スラグとシリカフュームを置換した 3 成分セメント(N-B-S)を作製し、普通ポルトランドセメントに対して高炉スラグ微粉末を内割質量比で 40%、普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を混合した粉体に対して、シリカフュームを外割りで 4%置換した。水結合材比は、45%である。モルタル硬化体では、細骨材として JIS 標準砂を使用しモルタル中の骨材容積比を 50%とした。なお、AE 剤や分散剤といった化学混和剤の使用は行っていない。

表 4.2.1 材料の品質

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Chemical composition (%)					
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
N	3.17	3090	20.98	5.28	2.63	64.64	2.11	2.00
B	2.91	4010	32.58	12.85	0.25	42.33	5.95	2.08
F	2.14	3500	56.65	27.63	4.40	3.58	1.20	-
S	2.20	-	96.5	0.46	0.13	0.18	0.37	-

表 4.2.2 ペースト供試体の配合

Binder	Symbol	Water/Binder	Admixture/Binder	Curing condition	
		%	%	°C	day
N	N35, N45, N55	35, 45, 55	0	20	28
N+B	B45-70, B55-70	45, 55	70	20	28
N+F	F45-30, F55-30, F65-30	45, 55, 65	30	20	91
N+S	S45-4, S45-8	45	4, 8	20	28

表 4.2.3 モルタル供試体の配合

Binder	Symbol	Water/Binder	Admixture/Binder	Curing condition	
		%	%	°C	day
N	N35, N45, N55	35, 45, 55	0	20	28
N+B	B45-40	45	40	20	28
	B45-70, B55-70	45, 55	70	20	28
N+F	F45-30, F55-30	45, 55	30	20	91
N+S	S45-4, S45-8	45	4, 8	20	28
N+B+S	BS45-40-4	45	B40, S4	20	28

### (3) 供試体の練混ぜと打設および、養生

表 4.2.2, 表 4.2.3 に示した材料・配合において練混ぜを行った。すべての配合で、練混ぜ水としてイオン交換水を使用した。ペーストの練混ぜ手順を示す。

- ①. 注水前に、材料・配合条件に従い各種材料を十分に空練りし、結合材の均一化を図る。
- ②. 注水し、低速(自転速度：毎分 140 回転，公転速度：毎分 62 回転)で 30 秒間×2 回，高速(自転速度：3 毎分 285 回転，公転速度：毎分 125 回転)で 30 秒間×4，合計 3 分間の練混ぜを行う。練混ぜ後，水分逸散を防ぐため，ポリ塩化ビニル製の袋に入れ，密封する。
- ③. ブリーディング水が無くなるまで，1 時間おきに練り返しを行う。
- ④. ブリーディング水が確認されなくなった後，型枠へ打設する。

モルタル供試体については，JIS R 5201 に規定される練混ぜを行った後，ペースト同様に練り返しを行った。供試体形状について，酸素拡散試験用供試体は，3×4×0.5cm 薄板状型枠に，相組成分析および空隙量測定用供試体は，プラスチック棒瓶に打設を行った。薄板状型枠では，打設直後からポリ塩化ビニルシートおよび湿布で覆った。すべての配合について材齢 3~5 日において脱型した後，湿布で包みポリ塩化ビニル袋内に密封し，20°C-R.H.60%恒温恒湿槽内において所定の期間養生を行った。

### (4) 試験材齢と試験実施供試体

表 4.2.2, 4.2.3 に，供試体ごとの各種試験材齢を示す。フライアッシュ置換供試体のみ材齢 91 日とし，他の供試体は 28 日とした。フライアッシュのポゾラン反応が十分し，相組成や空隙構造等の硬化体の性能が普通ポルトランドセメントと大きく異なる供試体とするため，フライアッシュ供試体では試験材齢を 91 日とした。

## 4.2.2 電気泳動法による塩化物イオンフラックスの測定

本研究では，3×4×0.5cm の薄板状供試体を用い，電位勾配を塩化物イオン移動駆動力とした電気泳動法におけるフラックスの測定を行った。

### (1) 供試体の前処理

供試体の全空隙を水で満たすため，初期養生後の供試体についてイオン交換水による真空飽和处理を行った。真空飽和处理時間は，イオン交換水を入れる前後において 1 時間とし，真空度は約 0.05MPa とした。真空飽和处理後の供試体をゴム板にはめ込み，シリコン系接着剤を用い貼り付けた。

### (2) 電気泳動法

JSCE-G571 「電気泳動法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)」(以下，JSCE-G571)を参考にし，電気泳動法試験を行った。[ゴム版+供試体]部分を，両側からアクリル製の円筒，ゴム版およびアクリル板で挟み込み，図 4.2.1 に示すような電



電気泳動セルを作製した。セル内溶液は陰極側において 0.5mol/L の NaCl 水溶液，陽極側は 0.3mol/L の NaOH 水溶液とした。

印加電圧に関し，JSCE-G571 では厚さ 5cm のコンクリート供試体を用い 15V の電圧を印加することを規定している。この際，供試体間電位差は通常 13V 程度となることから，供試体間電位勾配は 2.6V/cm 程度と推察される。そこで本研究においても，厚さ 0.5cm の薄板状供試体における電位勾配が同程度となるよう，印加電圧を設定することとした。予備検討の結果，薄板供試体間の電位勾配が 2.8V/cm 程度となる 3V の電圧を印加することとした。このことから，本研究において行った電気泳動試験は，JSCE-G571 による方法を一定の精度で近似できているものと考えられる。

電圧を印加後，経時的に供試体間電圧および NaOH 水溶液中の塩化物イオン濃度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定し，図 4.2.2 に示すように定常状態におけるフラックスを次式によって求めた。なお，試験は，20℃恒温室内にて行った。

$$J_{total} = \frac{V_{NaOH}}{A} \cdot \frac{\Delta c_{Cl}^{NaOH}}{\Delta t} \quad (4.8)$$

ここに， $J_{total}$ ：硬化体の単位断面面積当たりの塩化物イオンフラックス， $V_{NaOH}$ ：NaOH 水溶液の体積， $A$ ：供試体断面積， $\Delta c_{Cl}/\Delta t$ ：NaOH 水溶液中における塩化物イオンの単位時間当たりの濃度増分

溶液採取間隔は，供試体が薄いことから一日に 2 回のペースで行った。配合により試験期間は多少異なったが，平均 4 日程度である。また，溶液の濃度低下は最大でも 4% 程度であったため，NaCl 溶液中の Cl 濃度低下による影響はないものとして検討を行った。また，溶液の交換は行っていない。

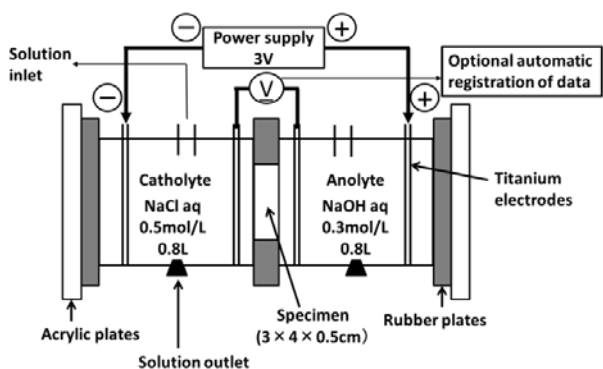


図 4.2.1 電気泳動セルの模式図

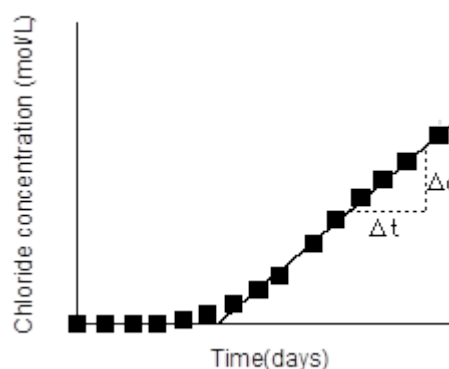
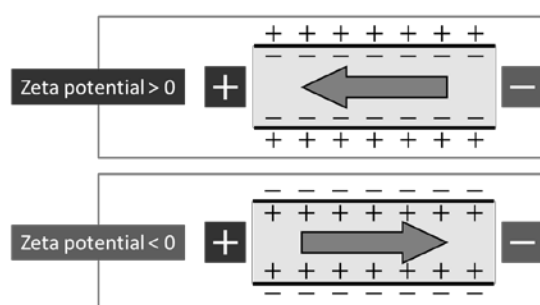


図 4.2.2 NaOH 溶液中塩化物イオン濃度の経時変化の例

4.2.3 電気泳動法における電気浸透流速度および硬化体 $\zeta$ 電位の算出

## (1) 電気浸透流速度の算出

電気浸透流とは、固相表面電荷の対イオンが電位勾配によって泳動する際に、対イオンに水和した水分子自体がイオンと共に移動することによって生じる移流現象である<sup>46)</sup>。このため、図4.2.3に示すように、表面電荷が貴の場合は対イオンが陰イオンとなり陽極側への電気浸透流が生じ、表面電荷が卑である場合は対イオンが陽イオンとなるため、陰極側への電気浸透流が生じる。はじめに述べたようにセメント系硬化体空隙表面は帯電しているため、電気泳動法においては、イオンの泳動と共に電気浸透流が生じていると考えられる。そこで、前項に示した電気泳動法試験中に生じた電気浸透流について、Cstelloteらの研究<sup>47)</sup>を参考にし、その方向と移流溶液量を求めた。

図 4.2.3 空隙表面 $\zeta$ 電位と電気浸透流の関係

移流溶液量は、電気泳動試験前後における両セル内溶液質量と密度の測定値に基づき、試験前後における両セル内溶液の体積変化量を求め、次いで、電気分解による水量の変化を考慮し算出した。陽極側溶液、陰極側溶液の初期溶液体積をそれぞれ  $x$ ,  $y$ (mL)、試験終了時の体積を  $X$ ,  $Y$ (mL)とする。セルの両端に電位差を発生させると電極部において式(4.1), (4.2)に示す水の電気分解が生じ、 $H_2O$ が生成・消費される。



電気分解で消費された陽極、陰極の $H_2O$ を  $a$ ,  $2a$ (mL)、電気浸透流により陰極から陽極へと移動した溶液体積を  $b$ (mL)とすると、両セル内における溶液の容積収支は式(4.3), (4.4)で表すことができる。

$$\text{Anode} : x = X + a - b \quad (4.3)$$

$$\text{Cathode} : y = Y + 2a + b \quad (4.4)$$

ここに、 $x$  : 試験前の陽極側溶液体積( $cm^3$ )、 $y$  : 試験前の陰極側溶液体積( $cm^3$ )、 $X$  : 試験後

の陽極側溶液体積( $\text{cm}^3$ ) $Y$ : 試験後の陰極側溶液体積( $\text{cm}^3$ ),  $a$ : 陽極で分解された水の容積( $\text{cm}^3$ ),  
 $b$ : 陰極から陽極へ移動した溶液体積( $\text{cm}^3$ )

式(4.1)~(4.4)を連立し,  $a$  および  $b$  は次式のように求められる.

$$a = \frac{(x+y)-(X+Y)}{3} \quad (4.5)$$

$$b = -\frac{(2x-y)-(2X-Y)}{3} \quad (4.6)$$

式(4.6)において,  $b > 0$  の場合は陽極から陰極へ,  $b < 0$  の場合は陰極から陽極への電気浸透流がそれぞれ生じていることを示しており,  $|b|$  は電気浸透流による移流溶液量である.

電気浸透流による移流溶液量を, 式(4.7)に示すように試験時間および供試体断面積で除すことによって, 硬化体を均質体として扱った場合の電気浸透流速度を求めた.

$$v_{eof} = \frac{b}{t \cdot A} \quad (4.7)$$

ここに,  $v_{eof}$ : 電気浸透流速速度( $\text{cm/s}$ ),  $t$ : 試験時間( $\text{s}$ ),  $A$ : 供試体断面積( $\text{cm}^2$ )

## (2) 硬化体 $\zeta$ 電位の算出

電気浸透流の速度は, 空隙表面のゼータ電位に依存する. 単純な円筒空隙における空隙表面  $\zeta$  電位と, 電気浸透流による移流速度は, 次式で関係づけられる.

$$\zeta = V \frac{4\pi\eta}{qDE} \quad (4.8)$$

ここに,  $\zeta$ : 硬化体全体のゼータ電位( $\text{V}$ ),  $V$ : 溶液移動量( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\eta$ : 溶液の粘性係数( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  
 $q$ : 空隙の断面積( $\text{m}^2$ ),  $D$ : 溶液の誘電率( $\text{F/m}$ ),  $E$ : 供試体間電場( $\text{V/m}$ )

ゼータ電位の算出に用いた各種パラメータの値を示す. 溶液の粘性係数は化学便覧<sup>4,8)</sup>より  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.5\text{mol/L}$  の  $\text{NaCl}$  水溶液の値を用い  $1.0471\text{Pa} \cdot \text{s}$  とした. 空隙断面積は, 供試体断面積 ( $2.7\text{mm} \times 3.7\text{mm}$ ) と硬化体の毛細管空隙率から算出し, 誘電率は真空の誘電率および水の比誘電率を用い,  $7.083 \times 10^{-10}\text{F/m}$  とした.

多孔体であるセメント硬化体に対して式(4.8)を適用した場合に求められる  $\zeta$  電位は, 硬化体中に存在する全ての空隙表面電位の平均値であると考えられる.

## 4.2.4 拡散セル法による塩化物イオンフラックスの測定と拡散係数の算出

電気泳動法は、電位勾配を駆動力としたイオン移動性状を評価するのと比較し、拡散セル法は、イオン移動駆動力を濃度勾配とイオン移動性状を定量化する試験法である。拡散セル法においても、電気泳動法と同様に [ゴム版+供試体] 部分を、両側からアクリル製の円筒、ゴム版およびアクリル板で挟み込み、図 4.2.4 に示すような拡散セルを作製した。セル内溶液は 0.5mol/L の NaCl 水溶液および、0.3mol/L の NaOH 水溶液とした。電気泳動法と同様に、経時的に供試体間電圧および NaOH 水溶液中の塩化物イオン濃度を経時的にイオンクロマトグラフにより測定し、定常状態におけるフラックスを次式によって求めた。なお、試験は、20°C 恒温室内にて行った。

$$J_{diff} = \frac{V_{NaOH}}{A} \cdot \frac{\Delta c_{Cl}^{NaOH}}{\Delta t} \quad (4.9)$$

ここに、 $J_{diff}$ ：拡散セル法における供試体単位断面面積当たりの塩化物イオンフラックス、

また、拡散係数を次式によって算出した。

$$D_{diff} = \frac{L}{c_{Cl}^{NaCl}} J_{diff} \quad (4.10)$$

$D_{diff}$ ：拡散セル法における供試体を基準とした塩化物イオン拡散係数、 $L$ ：供試体厚さ、 $c_{Cl}^{NaCl}$ ：NaCl 水溶液中の塩化物イオン濃度

溶液採取間隔は、配合毎の塩化物イオン透過量の程度により、1日～3日とした。配合により試験期間は異なったが、溶液の濃度低下は最大でも 5% 以下であったため溶液の交換は行っていない。溶液の濃度低下による影響、溶脱の影響はないものとして検討を行った。

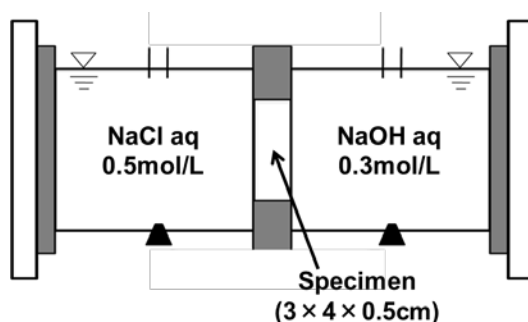


図 4.2.4 拡散セルの模式図

#### 4.2.5 乾燥条件を変化させた供試体における酸素拡散係数の測定

##### (1) 乾燥条件の設定

第3章3.2.2に示したように、セメント系硬化体における酸素の拡散係数は、硬化体の空隙構造と供試体乾燥条件の影響を受ける。乾燥条件によって酸素拡散係数が左右される原因は、気相中に比べ液相中での酸素の拡散は $1/100\sim 1/1000$ 程度の速度となる<sup>4,9)</sup>ためであり、乾燥条件が弱い場合、すなわち硬化体の飽和度が高い場合は拡散係数が小さくなる。また、乾燥条件が一定であれば、Kervin式で表されるように乾燥が生じる空隙径は一定となる<sup>4,10)</sup>。このため、乾燥条件を変化させることによって、酸素の移動が生じる空隙径範囲を操作することが可能となる。

そこで本研究では、電気泳動法および拡散セル法における塩化物イオン移動性状について、塩化物イオンの透過が生じている空隙径範囲が異なるものと推察し、乾燥条件を変化させた供試体を用い酸素拡散係数の測定結果との比較を行うこととした。また、各乾燥条件下において水が逸散した空隙径を逸散水量および細孔径分布により求め、各乾燥条件下における酸素の移動に関与する空隙径範囲を推察することによって、塩化物イオンの透過が生じている空隙径の推察を図った。本研究では、供試体乾燥条件を「50℃乾燥」および、「R.H.43%乾燥」とした。この根拠については、4.4節において詳細を記すこととする。

具体的な乾燥処理方法について記載する。飽和状態からの乾燥による逸散水量を得るため、初期養生後の供試体をイオン交換水により真空飽和处理を行った。真空飽和处理時間は、イオン交換水を入れる前後において1時間とし、真空度は約0.05MPaとした。その後、水中に8時間以上静置し表面乾燥飽水状態における供試体質量の測定を行った。

50℃乾燥処理については、炭酸化を防ぐためソーダ石灰を封入した容器内に供試体を入れ密封し、50℃乾燥炉内において恒量となるまで乾燥した。乾燥した供試体を、3章-図3.2.5に示すようにステンレス製板にはめ込みシリコン系接着剤を用い貼り付け、再び50℃乾燥炉内にて接着剤が硬化するまで乾燥した後、酸素拡散試験に用いた。なお、硬化した接着剤中では酸素拡散が生じないことを予め確認している。

一方、R.H.43%乾燥処理については、飽和炭酸カリウム溶液を用い湿度をR.H.45%に調整した真空デシケータに、炭酸化を防ぐためのソーダ石灰と共に真空飽和处理後の供試体を入れ、供試体質量が恒量となるまで乾燥した。

##### (2) 酸素拡散係数の測定

3章3.2.2と同様の方法により、酸素拡散試験および、酸素拡散係数の算出を行った。また、R.H.43%乾燥供試体における酸素拡散係数をDoxyR.H.43%、50℃乾燥供試体における酸素拡散係数をDoxy50Cと表記することとした。なお、試験に用いるN<sub>2</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガス中の相対湿度は理論上0%であるが、薄板供試体であるため酸素拡散試験の所要時間が30分程度と短いことと、試験前後の質量変化が見られなかったことから、N<sub>2</sub>ガスおよびO<sub>2</sub>ガスは調湿せずに用いることとした。

#### 4.2.6 空隙率の測定および水和解析

3章3.2.3, 3.2.4と同様の方法により、空隙率の測定、水和解析を行った。

## 4.2.7 細孔溶液イオン組成の定量

細孔溶液抽出試験は、図 4.2.5 に示す細孔溶液抽出装置を用いて行った。この装置は、シリンダーに挿入された供試体にピストンにより高圧力を加え、供試体内部の細孔溶液を強制的に搾り出すものである。本試験方法を用いた研究報告は国内外で散見され、既にある程度の実績がある。

養生期間終了後の  $\phi 50 \times 100$  の円柱状供試体をシリンダーに入れ、その上部にテフロン版 2 枚とピストンをセットし、編むスラー型試験機により载荷を行った。载荷表示値 200kN 時程度からピストンをセットし細孔溶液を抽出した。最大荷重は約 1500kN とし、载荷速度は毎秒 2kN 程度とした。本試験では、一配合につき  $\phi 50 \times 100$  円柱状供試体 3 本を使用した。

抽出した細孔溶液中におけるイオン組成の定量は、抽出試験を行った同日中に実施した。これは、空気中の二酸化炭素により生じる細孔溶液中イオンの炭酸化などの悪影響を最小限にするためである。本研究では、セメント系硬化体の細孔溶液イオン組成において代表的である 5 種類のイオンを定量対象とした。以下に、細孔溶液組成定量の具体的な方法について述べる。

まず、採取した細孔溶液中に存在する固形物や混入物の除去を目的とし、シリンジにディスポーザブルメンブランフィルターを取り付け、ろ過を行った。ろ過後のろ液を各種イオンの定量試験において用いた。水酸基イオン  $\text{OH}^-$  の定量は中和滴定により、その他のイオンはイオンアナライザー PIA-1000 を用い定量を行った。イオンアナライザーによる各種イオンの定量において、 $\text{Na}^+$  および  $\text{K}^+$  は細孔溶液中における濃度が非常に高いため、細孔溶液を陽イオン定量用移動相により 1000 倍に希釈し試験に用いた。反対に、 $\text{Ca}^{2+}$  は低濃度であるため 50 倍希釈し定量を行った。 $\text{SO}_4^{2-}$  については、100 倍希釈とした。

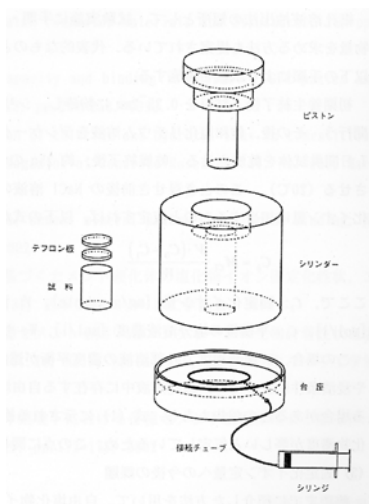


図 4.2.5 細孔溶液抽出装置

表 4.2.4 定量対象イオン種

イオン種	定量方法	希釈倍率
$\text{OH}^-$	中和滴定	-
$\text{Ca}^{2+}$	イオンクロマト グラフィー法	50
$\text{Na}^+$		1000
$\text{K}^+$		1000
$\text{SO}_4^{2-}$		100

### 4.3 電気泳動法における塩化物イオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響

本節では、(i)電気泳動法におけるイオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響の把握を目的とし検討を行った。具体的には、電気泳動法試験による塩化物イオンの総フラックスに加え、移流である電気浸透流によるフラックスを求め、総フラックスに対して電気浸透流によるフラックスが及ぼす影響の定量化を図った。さらに、電気浸透流が電気泳動法により求められる塩化物イオン拡散係数に及ぼす影響を定量的に整理し、電気泳動効果のみによるフラックスおよび塩化物イオン拡散係数の算出を行った。

#### 4.3.1 電気泳動試験における電気浸透流

表 4.3.1 に、電気泳動法試験において生じた電気浸透流の速度  $v_{eof}$  を示す。また、図 4.3.1 に、結合材種類を同じとするペースト硬化体とモルタル硬化体の電気泳動法試験における電気浸透流速度  $v_{eof}$  の関係を示す。電気浸透流の符号に関して、陰極側から陽極側へのフラックスを正としており、この場合の硬化体空隙表面ゼータ電位は貴である。図より、全体として両者は正の相関を示した。しかしながら、結合材種類が同一であってもペースト硬化体とモルタル硬化体の電気浸透流は異なっており、ペースト硬化体はモルタル硬化体と比較し電気浸透流が負の方向へ推移している。このため、ペースト硬化体の空隙表面ゼータ電位は、モルタル硬化体に比べ卑であることが明らかとなった。

次いで、図 4.3.2 にアルキメデス法によって求めたゲル空隙率と  $v_{eof}$  の関係を示す。図より、ゲル空隙率の増大に伴い  $v_{eof}$  が負の方向、ゼータ電位が卑の方向に変化していく傾向が認められた。この原因に関連し、電気浸透流は移流現象であることから、空隙構造による物理的な抵抗を受けると推察される。したがって、ゲル空隙率が高い、即ち緻密な硬化体においては物理的抵抗によって電気浸透流速度が低下している可能性が挙げられる。しかしながら、空隙構造による物理的抵抗作用は、電気浸透流の方向が正から負へ、ゼータ電位が貴から卑へと変化する原因とはなりえない。このため、物理的な抵抗作用以外に原因があると考えられる。

セメント系硬化体の $\zeta$ 電位は、共存する溶液組成の影響を強く受けることが明らかになっており<sup>4-11, 4-12, 4-13)</sup>、細孔溶液組成は材料・配合条件によって変化することが知られている。また、細孔溶液組成は空隙径によって異なることも報告されている<sup>4-16)</sup>。したがって、ゲル空隙率と電気浸透流速度が相関を有する原因について、材料・配合条件ごとの細孔溶液組成および、細孔径と細孔溶液組成が関係していると推察される。

表 4.3.1 各供試体における電気浸透流速度  $v_{eof}$

Type	Symbol	$v_{eof}$	Type	Symbol	$v_{eof}$
		$10^{-7}$ cm/s			$10^{-7}$ cm/s
Paste	N35	-1.10	Mortar	N35	6.62
	N45	-0.98		N45	1.46
	N55	4.58		N55	15.47
	B45-70	-1.78		B45-70	8.65
	B55-70	2.30		B55-70	13.33
	F45-30	-2.46		F45-30	13.15
	F55-30	0.83		F55-30	10.55
	S45-4	0.56		S45-4	15.24
	S45-8	-5.59		S45-8	1.49
				B45-40	0.60
				BS45-40-4	0.54

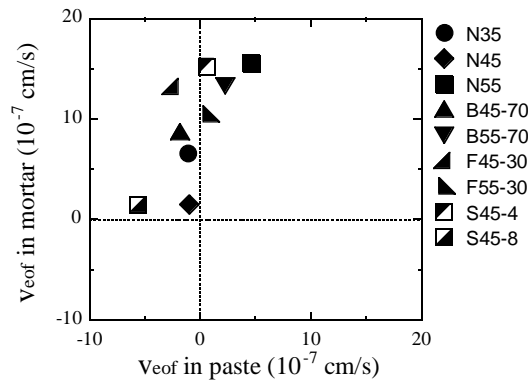


図 4.3.1 ペースト供試体とモルタル供試体における電気浸透流速度  $v_{eof}$  の関係

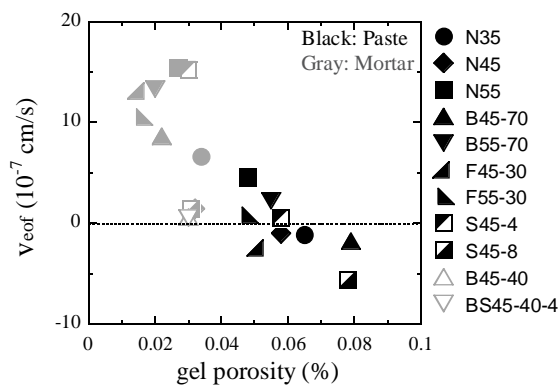


図 4.3.2 各供試体のゲル空隙率と電気浸透流速度  $v_{eof}$  の関係



## 4.3.2 電気泳動法における塩化物イオン移動性状の整理

電気泳動法では、図 4.3.3 に示すように電気泳動効果による塩化物イオンフラックスと、電気浸透流の効果によるフラックスが合成されていると考えられる<sup>4-17)</sup>。そこで本節では、電気浸透流が電気泳動法による塩化物イオン移動性状に対して及ぼす影響の定量的な把握を目的とし、液相中におけるイオンの移動性状を表す式であり、塩化物イオン実効拡散係数を算出する際に使用される Nernst-Plank 式に基づき、電気泳動の効果と電気浸透流による効果を分離することとした。

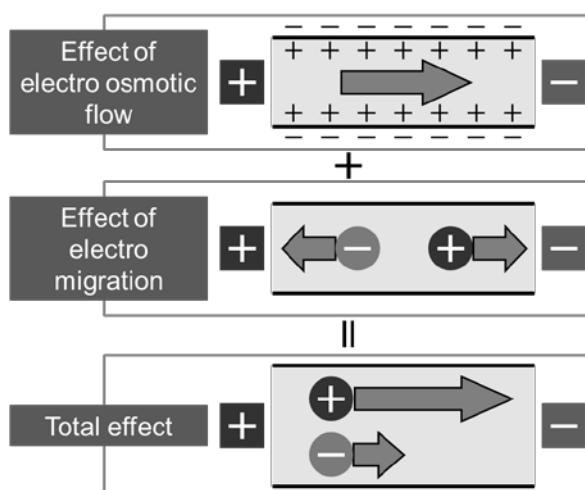


図 4.3.3 電気泳動法による供試体空隙内のイオン移動の概念図

電気泳動が卓越する場合の一般水溶液中におけるイオンの移動性状は、2章に記載したように、泳動項および移流項を含む Nernst-Plank 式(4.11)によって表される。

$$J = -D \frac{zFc}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} - c \cdot v \quad (4.11)$$

ここに、 $J$ ：塩化物イオンの単一方向のフラックス( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $D$ ：塩化物イオン実効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $c$ ：塩化物イオン濃度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )、 $x$ ：位置( $\text{cm}$ )、 $z$ ：塩化物イオンの電荷(-)、 $F$ ：ファラデー定数( $\text{C}/\text{mol}$ )、 $R$ ：気体定数( $\text{J}/\text{mol}/\text{K}$ )、 $T$ ：絶対温度( $\text{K}$ )、 $\psi$ ：負荷電圧( $\text{V}$ )、 $v$ ：移流速度( $\text{cm}/\text{s}$ )

電気泳動法によって得た塩化物イオンのフラックスを  $J_{\text{total}}$ 、電気泳動の効果によるフラックスを  $J_{\text{mig}}$ 、電気浸透流によるフラックスを  $J_{\text{eof}}$  とすると、それぞれ以下の式で表すことが出来る。

$$J_{\text{total}} = J_{\text{mig}} + J_{\text{eof}} \quad (4.12)$$

$$J_{mig} = -D \frac{zFc}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.13)$$

$$J_{eof} = -c \cdot v_{eof} \quad (4.14)$$

ここに、 $J_{total}$ ：塩化物イオンの全フラックス(mol/cm<sup>2</sup>/s)、 $J_{mig}$ ：電気泳動効果による塩化物イオンフラックス(mol/cm<sup>2</sup>/s)、 $J_{eof}$ ：電気浸透流による塩化物イオンフラックス(mol/cm<sup>2</sup>/s)

式(4.7)において求めた電気浸透流速度  $v_{eof}$  と式(4.14)を用い、 $J_{eof}$  を算出した。式(4.14)における  $c$  は、細孔溶液中における塩化物イオン濃度とすべきであるが、電気泳動法試験中の供試体内細孔溶液組成は不明である。しかしながら、本研究で用いた供試体の厚さは 0.5cm と薄いことから、細孔溶液中における塩化物イオン濃度は陰極側 NaCl 溶液と同一と考え、 $c=0.5(\text{mol/L})$ とした。

陰極側から陽極側への電気浸透流が生じている場合には  $J_{eof}>0$ ，反対に陽極側から陰極側への電気浸透流が生じている場合は  $J_{eof}<0$  とした。また、式(4.7)および式(4.14)により求めた  $J_{eof}$  と、電気泳動法試験の測定結果から得た  $J_{total}$  を式(4.12)に代入し、電気泳動の効果による塩化物イオンフラックス  $J_{mig}$  の算出を図った

### 4.3.3 電気浸透流による影響の定量的評価

表 4.3.2 に、電気泳動法における塩化物イオン全フラックス  $J_{total}$ ，電気泳動効果によるフラックス  $J_{mig}$  および、電気浸透流によるフラックス  $J_{eof}$  を示す。また、図 4.3.4 に、電気泳動法における塩化物イオン全フラックス  $J_{total}$  と電気浸透流によるフラックス  $J_{eof}$  の関係を示す。図より、ペースト硬化体においては、陰極から陽極への電気浸透流による塩化物イオンフラックス  $J_{eof}$  の増大に伴い、塩化物イオン全フラックス  $J_{total}$  の増大する傾向が認められた。一方、モルタル硬化体では同様の傾向は認められなかった。次いで、電気浸透流フラックスの考慮の有無が、算出される塩化物イオン実効拡散係数に及ぼす影響に着目し検討を行った。

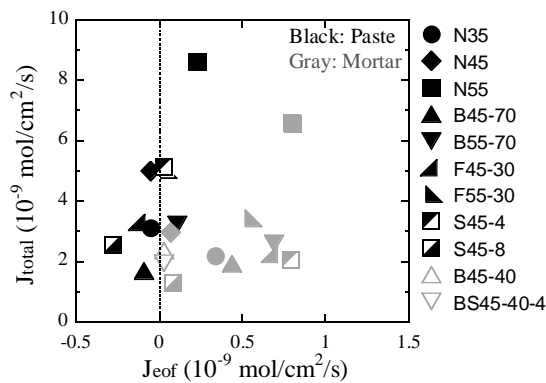


図 4.3.4  $J_{total}$  と  $J_{eof}$  の関係

表 4.3.2 各供試体における各種塩化物イオンフラックス

Type	Symbol	$J_{total}$	$J_{mig}$	$J_{eof}$
		( $10^{-9}$ mol/cm <sup>2</sup> /s)	( $10^{-9}$ mol/cm <sup>2</sup> /s)	( $10^{-9}$ mol/cm <sup>2</sup> /s)
Paste	N35	3.12	3.18	-0.05
	N45	4.99	5.04	-0.05
	N55	8.61	8.39	0.23
	B45-70	1.69	1.78	-0.09
	B55-70	3.24	3.13	0.11
	F45-30	3.30	3.42	-0.12
	F55-30	5.03	4.99	0.04
	S45-4	5.14	5.11	0.03
	S45-8	2.57	2.85	-0.28
Mortar	N35	2.19	1.85	0.34
	N45	2.96	2.89	0.07
	N55	6.58	5.79	0.80
	B45-70	1.92	1.47	0.44
	B55-70	2.61	1.93	0.69
	F45-30	2.24	1.56	0.68
	F55-30	3.44	2.90	0.55
	S45-4	2.06	1.27	0.79
	S45-8	1.32	1.24	0.08
	B45-40	2.36	2.33	0.03
	BS45-40-4	1.95	1.92	0.03

電気浸透流を考慮しない場合の塩化物イオン実効拡散係数  $D_{total}$  は、式(4.13)における左辺を、電気泳動法による塩化物イオン全フラックス  $J_{total}$  とし、次式(4.15)によって算出した。

$$J_{total} = -D \frac{zFc}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.15)$$

一方、電気浸透流による影響を考慮した場合の塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$  は、式(4.13)における左辺を、3.2節の検討によって求めた電気泳動効果のみに起因するフラックス  $J_{mig}$  とし式(4.16)により算出した。

$$J_{mig} = -D \frac{zFc}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.16)$$

図 4.3.5 に、電気浸透流による影響を考慮せず  $J_{total}$  に基づき求めた実効拡散係数  $D_{total}$  と、電気浸透流による影響を除いた電気泳動効果のみによるフラックス  $J_{mig}$  に基づき求めた  $D_{mig}$  の関係を示す。図より、両者は概ね一致する結果を示したが、拡散係数値の小さい硬化体において両者の差異が認められた。そこで、電気浸透流の考慮の有無が拡散係数に及ぼす影響を定量的に評価するため、式(4.17)によって電気浸透流の考慮の有無による拡散係数の変化率を求めた。

$$\Delta = \left( \frac{D_{mig}}{D_{total}} - 1 \right) \cdot 100 \quad (4.17)$$

ここに、 $\Delta$ ：拡散係数変化率(%)

$D_{mig}$ ： $J_{mig}$  に基づく塩化物イオン実効拡散係数( $cm^2/s$ )

$D_{total}$ ： $J_{total}$  に基づく塩化物イオン実効拡散係数( $cm^2/s$ )

図 4.3.6 に、ペースト硬化体とモルタル硬化体における拡散係数変化率と  $D_{total}$  の関係を示す。図より、拡散係数が低下するほど、電気浸透流の考慮の有無による拡散係数変化率の絶対値が増大する傾向が認められた。また、拡散係数変化率は、ペースト硬化体では最大でも10%程度であるのに対して、モルタル硬化体では全体として変化率が大きく、最大で-40%程度の変化率となった。

以上の結果より、本研究の範囲内において、電気浸透流が電気泳動法における塩化物イオン移動性状に及ぼす影響は、特定のケースにおいては無視できないと結論付ける。また、図 4.3.1、図 4.3.6 において、モルタル硬化体は、ペースト硬化体と比較し電気浸透流速度が大きいことが示されていることから、コンクリートでは電気浸透流速度および、電気浸透流による影響がより増大する可能性をはらんでいる。このため、コンクリート供試体を用いた場合についても、本研究と同様の検討を行う必要があると考えられた。

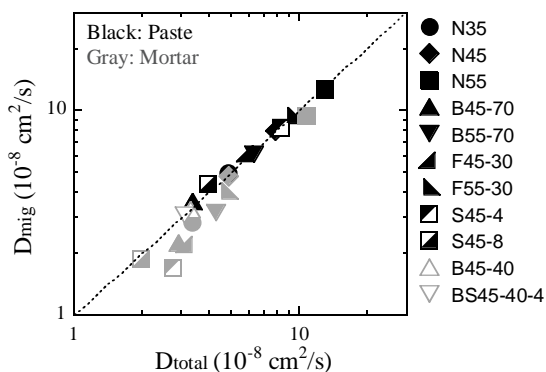


図 4.3.5  $D_{total}$  と  $D_{mig}$  の関係

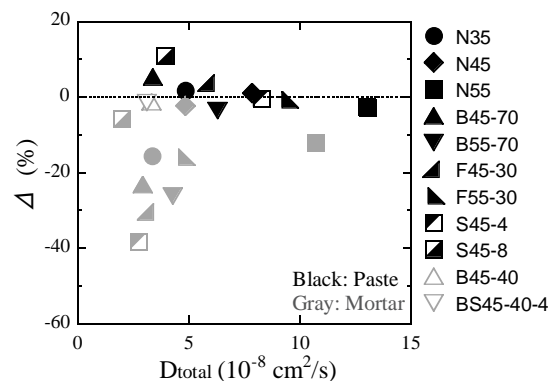


図 4.3.6  $D_{total}$  と拡散係数変化率  $\Delta$  の関係

## 4.4 駆動力の違いが塩化物イオン移動性状に対して及ぼす影響

前節において、電気泳動法におけるイオン移動性状に対して電気浸透流が及ぼす影響を実験的に定量化し、電気浸透流の影響を除いた電気泳動における拡散係数  $D_{mig}$  の算出を図った。本節では、 $D_{mig}$  および拡散セル法によって求めた塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  と、酸素拡散係数との比較を行い、塩化物イオン移動駆動力の違いによる塩化物イオン移動性状の差異の原因の把握を目的とし、検討を行った。

## 4.4.1 拡散セル法および電気泳動法により求めた塩化物イオン拡散係数の比較

イオン移動の駆動力は濃度勾配と電位勾配とで異なるものの、2章2.2.2において示したように濃度勾配による拡散フラックスの濃度勾配の係数である拡散係数は、電位勾配による泳動フラックスと物理化学的理論に基づき関係づけられているため、希薄溶液中では拡散セル法と電気泳動法によって求めた拡散係数は一致するものと考えられる。しかしながら、両者は比例関係を示すものの必ずしも一致しないことが判明している<sup>4-18, 4-19, 4-20</sup>。

表4.4.1に、電気泳動法における塩化物イオン総フラックスを用いる従来の手法により算出した拡散係数  $D_{total}$  および、電気浸透流による塩化物イオンフラックスを除き算出した拡散係数  $D_{mig}$ 、拡散セル法により求めた拡散係数  $D_{diff}$  を示す。また、図4.4.1および図4.4.2に、 $D_{total}$  および  $D_{mig}$  と、 $D_{diff}$  の関係をそれぞれ示す。図より、電気浸透流の考慮の有無による相関の有意な向上は認められなかった。したがって、電気浸透流速度は、両者の差の主要な原因ではないと推察された。

両者の差異について、濃度勾配によるイオンの拡散では、空隙表面電位の作用により直径数 nm 以下の非常に微細な空隙においては、イオンの移動が生じていないことを示唆する研究結果が報告されている<sup>4-21</sup>。一方、電気泳動法では、通常の拡散ではイオンの移動が生じないような非常に微細な空隙をもイオンが泳動している可能性が報告されている<sup>4-22</sup>。

以上のことから、塩化物イオン移動駆動力によるイオン移動性状の差異は、塩化物イオン透過が生じている空隙径範囲が異なるためと推察し、その検証方法について検討を行った。

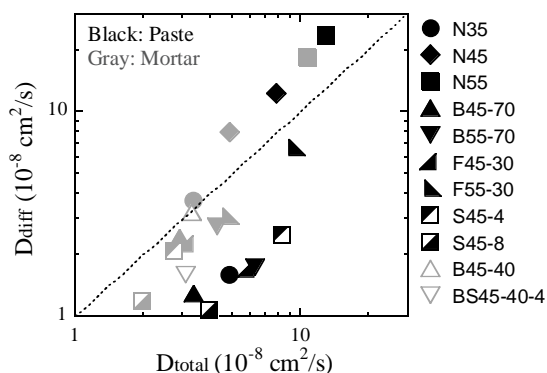
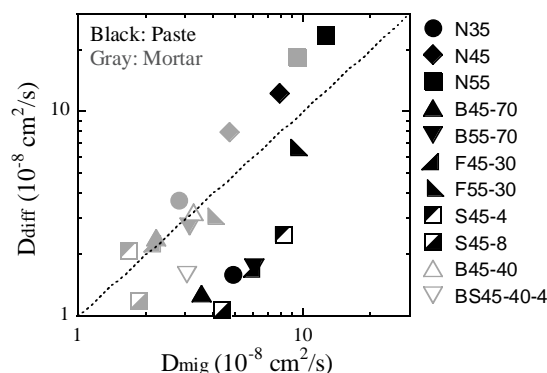
図 4.4.1  $D_{total}$  と  $D_{diff}$  の関係図 4.4.2  $D_{mig}$  と  $D_{diff}$  の関係

表 4.4.1  $D_{total}$ ,  $D_{mig}$  および  $D_{diff}$  の算出結果

Type	Symbol	$D_{total}$	$D_{mig}$	$D_{diff}$
		( $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s)	( $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s)	( $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s)
Paste	N35	4.83	4.91	1.60
	N45	7.85	7.92	12.23
	N55	13.02	12.67	23.50
	B45-70	3.38	3.56	1.28
	B55-70	6.30	6.08	1.74
	F45-30	5.89	6.11	1.70
	F55-30	9.45	9.38	6.64
	S45-4	8.26	8.21	2.48
	S45-8	3.95	4.38	1.07
Mortar	N35	3.34	2.82	3.69
	N45	4.86	4.75	7.91
	N55	10.70	9.41	18.41
	B45-70	2.92	2.24	2.42
	B55-70	4.27	3.15	2.74
	F45-30	3.16	2.20	2.26
	F55-30	4.79	4.03	3.07
	S45-4	2.74	1.69	2.08
	S45-8	1.99	1.87	1.18
	B45-40	3.31	3.27	3.20
BS45-40-4	3.11	3.06	1.60	

#### 4.4.2 各種塩化物イオン拡散係数と酸素拡散係数の関係

第3章 3.2.2 に示したように、セメント系硬化体における酸素の拡散係数は、硬化体の空隙構造と供試体乾燥条件の影響を受ける。乾燥条件によって酸素拡散係数が左右される原因は、気相中にくらべ液相中での酸素の拡散は  $1/100 \sim 1/1000$  程度の速度となる<sup>4,9)</sup>ためであり、乾燥条件が弱い場合、すなわち硬化体の飽和度が高い場合は拡散係数が小さくなる。また、乾燥条件が一定であれば、Kervin 式で表されるように乾燥が生じる空隙径は一定となる<sup>4,10)</sup>。このため、乾燥条件を変化させることによって、酸素の移動が生じる空隙径範囲を操作することが可能となる。

そこで本項では、電気泳動法および拡散セル法における塩化物イオン移動性状について、塩化物イオンの透過が生じている空隙径範囲が異なるものと推察し、図 4.4.3 に示すように、乾燥条件を変化させた供試体における酸素拡散係数と、各塩化物イオン移動性状の比較を行うこととした。各乾燥条件下において水が逸散した空隙径を逸散水量および細孔径分布によ

り求め、各乾燥条件下における酸素の移動に關与する開放空隙径範囲を推察し、塩化物イオンの透過が生じている空隙径の推察を図った。

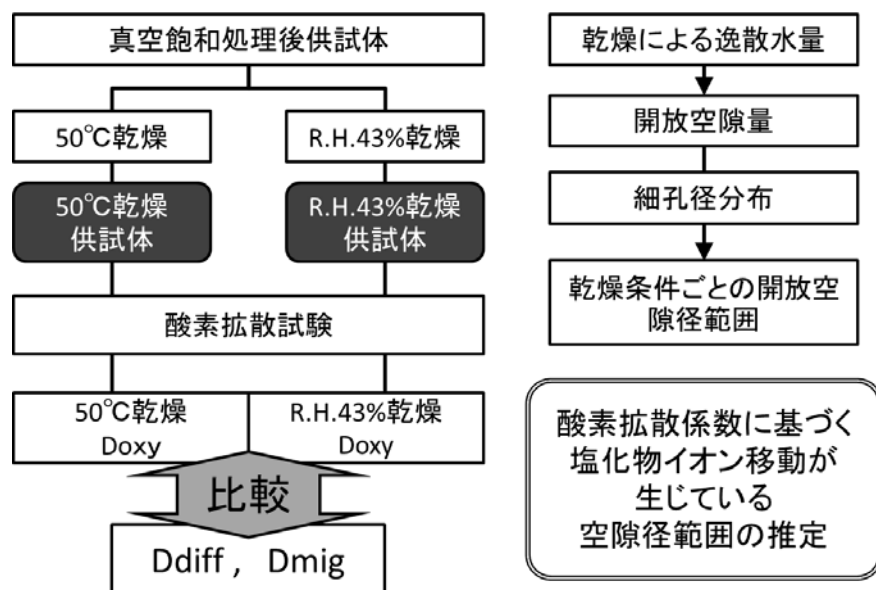


図 4.4.3 酸素拡散係数による塩化物イオン移動空隙径の推定

#### (1) 乾燥条件と水分逸散空隙径の関係

##### (a) 乾燥条件による水分逸散空隙径に関する既往の報告

本研究では、酸素拡散係数に用いる供試体の乾燥条件を、R.H.45%乾燥および、3章において設定した50°C乾燥とした。これらは、それぞれ濃度勾配および電位勾配による塩化物イオンの移動に關与する空隙径範囲と関係が深いものと考え、設定した条件である。以下に、その根拠について記す。

濃度勾配によるイオンの移動とイオン透過が生じる空隙径について、大門らは直径2nm以上の空隙においてイオンの移動が生じていること<sup>4-23)</sup>を、田中らは、空隙表面電荷による電気的作用により直径数nm以下の空隙ではイオンの移動が生じにくいと報告している<sup>4-24)</sup>。これらの報告によれば、濃度勾配によるイオンの移動は直径2~数nm程度以上の空隙において生じていると想定される。したがって、本項の目的である、濃度勾配によるイオン移動が生じている空隙径範囲を酸素拡散性状に基づき推定するためには、直径2~数nm程度の空隙にまで乾燥が進行した供試体を用い酸素拡散試験を行う必要がある。

ここで、Jenningsらは、相対湿度とC-S-Hの周囲に存在する空隙の保有水分量に着目した検討を行っている。Jenningsの検討に基づけば、供試体を飽和状態からR.H.45%への乾燥処理によって、C-S-Hゲル中の直径1-3nm程度のSGPは水で満たされており、直径3-12nm程度のLGPの一部まで乾燥が進行すると推察される。このため、本研究では、直径3~12nm程度の空隙まで乾燥が生じると想定される、R.H.45%環境下において乾燥を行うこととした。

一方、電位勾配によるイオンの移動については、前述したように濃度勾配によるイオンの移動が生じる空隙に比べ、より微細な空隙を透過している可能性が示唆されている。このことから、R.H.45%乾燥よりも乾燥強度が高く、且つ硬化体の空隙構造を破壊しない乾燥条件

として、C-S-Hの保有するゲル空隙の中でも、直径3-12nm程度のLGPと直径1-3nm程度のSGPの一部が乾燥するものと考えられる50°C乾燥を行うこととした。

### (b) 乾燥条件と水分逸散空隙量

図4.4.4に、R.H.43%乾燥下における水の存在しない空隙、即ちR.H.43%開放空隙率と、細孔径分布より求めた細孔直径6nm以上空隙率の関係を示す。図4.4.6より、R.H.43%乾燥供試体における開放空隙率は、細孔径分布より求めた直径6nm以上空隙率と高い相関を示した。これは、R.H.43%乾燥条件下においては直径6nm程度以上の空隙まで乾燥が進行していることを示しており、C-S-Hの有する直径3-12nmであるLGPの一部まで乾燥が生じるという想定と整合するものである。

次いで、50°C乾燥化における開放空隙率と細孔直径6nm以上空隙率の関係を図4.4.5に示す。図より、50°C乾燥開放空隙率は細孔直径6nm以上の空隙率に比べ大きく、1.4~1.8倍程度の値を示した。したがって、50°C乾燥条件下における硬化体では細孔直径6nm以下の非常に微細な細孔まで乾燥が生じていると推察された。

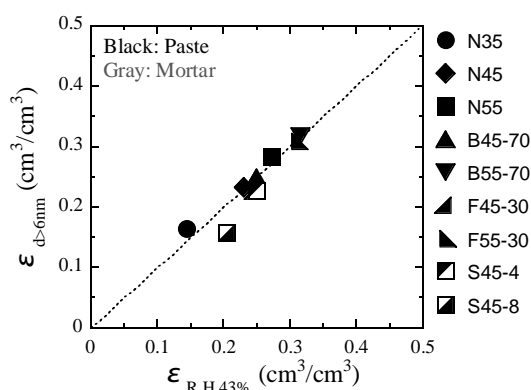


図 4.4.4 R.H.43%開放空隙率と直径6nm空隙率

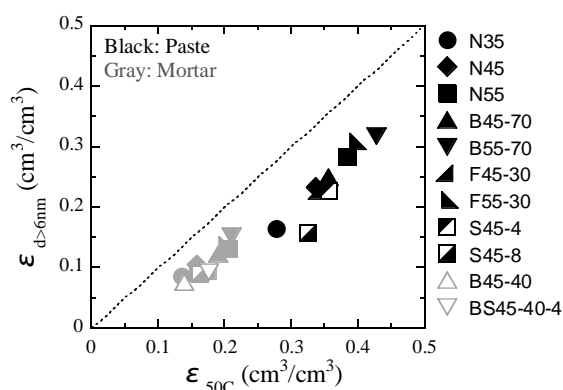


図 4.4.5 50°C開放空隙率と直径6nm空隙率

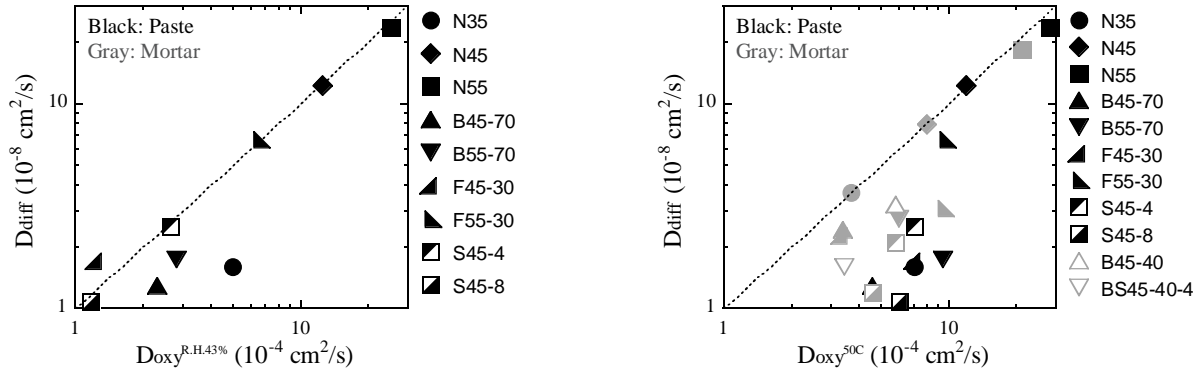


## (2) 乾燥条件を変化させた酸素拡散係数と各種塩化物イオン拡散係数の関係

図 4.4.6 に、拡散セル法によって得られた塩化物イオン実効拡散係数  $D_{diff}$  と  $Doxy^{50^{\circ}C}$ ,  $Doxy^{R.H.43\%}$  の関係をそれぞれ示す。図より、 $50^{\circ}C$  乾燥における酸素拡散係数と  $D_{diff}$  との関係に比べ、R.H.43% 乾燥の酸素拡散係数と  $D_{diff}$  の相関が高いことが認められる。このことと、図 4.4.4 より R.H.45% 乾燥供試体において酸素は細孔直径 6nm 程度以上の空隙を拡散すると考えられることから、拡散セル法では細孔直径 6nm 程度以上の空隙において主に塩化物イオンの拡散が生じていると考えられる。また、配合ごとの傾向に着目すると、シリカフェーム混和ペースト供試体は、R.H.45% 乾燥酸素拡散係数であっても他の配合と比較し  $D_{diff}$  との差異が大きいことから、直径 6nm よりも大きい空隙においても塩化物イオンの透過が抑制されていると推察される。このように、濃度勾配によるイオンの移動が、非常に微細な空隙において抑制される、または生じない理由として細孔表面電荷による電気的作用が挙げられる。図 4.4.7 に概念図を示す。空隙径が非常に小さく空隙断面内の多くが電気二重層内となる場合、空隙内におけるアニオンとカチオンの濃度は図に示すように、対イオン(Counter-ion)であるカチオンの濃度は高くなる一方、共イオン(Co-ion)であるアニオンの濃度が非常に低くなる。したがって、濃度勾配によるイオンの移動を生じさせる化学的ポテンシャルと比較し、空隙表面電位による斥力となる電気的ポテンシャルが大きい場合、非常に微細な空隙におけるアニオンの移動は生じないこととなる。

一方、濃度勾配における塩化物イオンの拡散性状は、電気泳動法とは異なった。図 4.4.8 に、電位勾配における塩化物イオン実効拡散係数  $D_{mig}$  と  $50^{\circ}C$  乾燥における酸素拡散係数、R.H.43% 乾燥における酸素拡散係数の関係をそれぞれ示す。図より、R.H.43% 乾燥の酸素拡散係数と  $D_{mig}$  との関係に比べ、 $50^{\circ}C$  乾燥における酸素拡散係数と  $D_{mig}$  の相関が高いことがわかる。 $50^{\circ}C$  乾燥条件では、図 4.4.5 に示したように直径 6nm 以下の非常に微細な空隙まで乾燥が生じており、C-S-H の保有するゲル空隙の中でも直径 1-3nm 程度の SGP の一部まで水分逸散が生じていると推察された。したがって、電位勾配による塩化物イオンの移動は、細孔直径 6nm 以下の非常に微細な空隙内においても生じており、その移動性状は空隙構造による影響を支配的に受けていると推察される。このように非常に微細な空隙においてもイオンの移動が生じる一因として、電位勾配の大きさにあると考えられる。濃度勾配を駆動力とした場合には空隙表面電荷の作用によって透過が困難な空隙であっても、空隙表面電荷による斥力的な電気的ポテンシャル以上のエネルギーが電位差によって与えられ、微細な空隙をもイオンが透過したものと考えられる。

4章 イオンの移動に対して働く電気的作用の定量化



(A) R.H.43%乾燥 Doxy

(B) 50°C乾燥 Doxy

図 4.4.6 50°C乾燥 Doxy, R.H.43%乾燥 Doxy と  $D_{diff}$  の関係

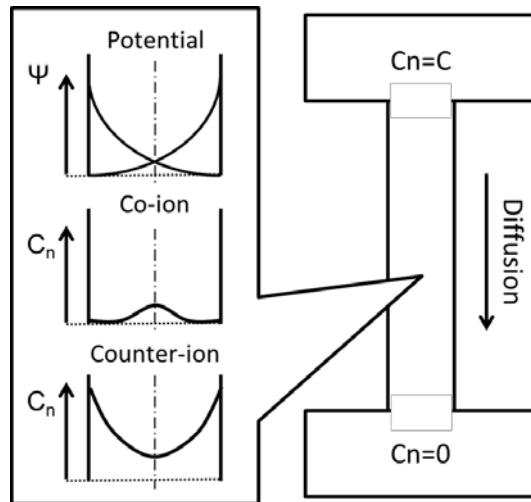
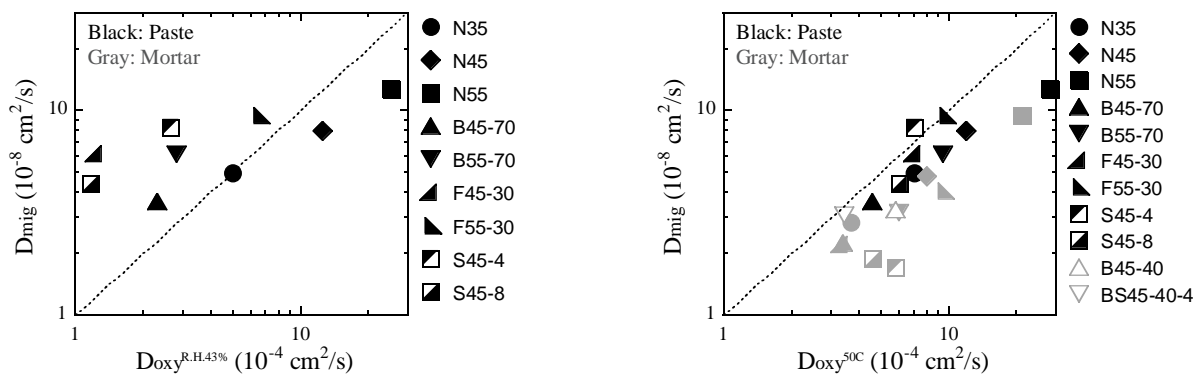


図 4.4.7 空隙表面電位が空隙内イオン組成に及ぼす影響



(A) R.H.43%乾燥 Doxy

(B) 50°C乾燥 Doxy

図 4.4.8 50°C乾燥 Doxy, R.H.43%乾燥 Doxy と  $D_{mig}$  の関係

## 4.5 塩化物イオンの移動に対して作用する電気的作用の定量化

前項の検討より、濃度勾配を駆動力とする場合、直径数 nm 以下の極微細な空隙中でのイオンの移動は抑制されている一方、電位勾配を駆動力とした場合においては、それら極微細な空隙においてもイオンの移動が生じており、その移動性状は空隙構造の影響が支配的であると推察された。したがって、拡散セル法と電気泳動法により求めた塩化物イオン拡散係数が異なるのは、駆動力の違いによって透過可能な空隙径が異なることが一因であり、これは電気的作用が相違するためであると考えられた。

しかしながら、前項における各種拡散係数の比較は、拡散種および物質移動の駆動力が異なるため、相対的な関係の把握に留まる。そこで、電位勾配による塩化物イオン移動性状、濃度勾配による塩化物イオン移動性状に対して作用する空隙構造と電気的作用による影響を、物質移動経路長を表す指標である屈曲度として定量化し、純粋な空隙構造のみの影響を表す酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$  と比較することによって、各塩化物イオン移動性状に対して働く電気的作用をそれぞれ定量化することを目的とし、本項において検討を行った。

## 4.5.1 濃度勾配による塩化物イオン移動における屈曲度の定量化

## (1) 多孔体中におけるイオン移動性状と一般溶液中におけるイオン移動性状の関係

前項までの検討に基づき考えると、濃度勾配と電位勾配では電気的作用が異なり、濃度勾配を駆動力とする拡散では透過不可能となる空隙があるため、塩化物イオンの移動経路長すなわち、塩化物イオンの移動に関する屈曲度が図 4.5.1 に示すように相違すると考えた。そこで本節では、電気的作用と空隙構造の両者の影響を含むパラメータとして、塩化物イオン移動における屈曲度の定量化を図った。

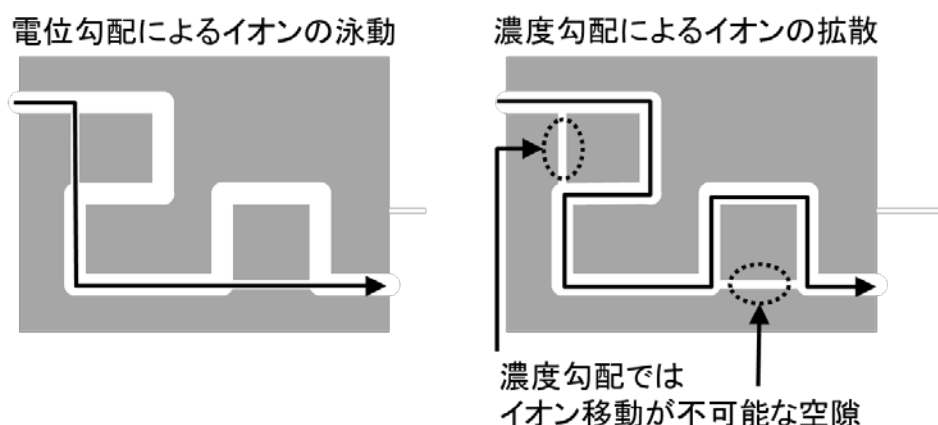


図 4.5.1 駆動力の相違による屈曲度の変化

2章 2.2 節に示したように、多孔体におけるイオンの移動性状は、空隙表面からの作用が無く、且つ固相に対するイオンの吸着および固相からのイオンの脱離が無いと仮定した場合、屈曲度を適用した Nernst-Planck 式によって次式のように表すことが出来る。

$$J_i^{pm} = -\frac{\varepsilon}{\tau^2} \left[ kTB_{mi} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} + \frac{z_i F C_i D_i^*}{RT} \frac{d\phi_i}{dx} \right] \quad (4.18)$$

ここに、 $J_i^{pm}$ ：多孔体単位断面積当たりの化学種  $i$  のフラックス、 $\varepsilon$ ：空隙率、 $\tau$ ：屈曲度、 $B_{mi}$ ：化学種  $i$  の絶対移動度、 $k$ ：Boltzmann 定数、 $e$ ：電気素量、 $\gamma_i$ ：化学種  $i$  の活量係数、 $z_i$ ：化学種  $i$  の価数、 $C_i$ ：化学種  $i$  の濃度、 $\phi_i$ ：電位、 $R$ ：気体定数、 $T$ ：絶対温度

式(4.18)における右辺 [] 内は、空隙等の障壁のない一般溶液中におけるイオン種  $i$  の移動性状を表しており、その係数  $\varepsilon/\tau^2$  は多孔体中に存在する空隙量とその複雑性の影響を表している。

また、イオンの移動は次に示す電気的中性条件を保持すると考えられる。電気的中性条件とは、ある断面を通過するイオンの電荷総量が中性を保持し移動することを示している。

$$\sum_i z_i \cdot J_i = 0 \quad (4.19)$$

式(4.18)において、左辺である  $J_i^{pm}$  は、拡散セル法および電気泳動法により求められた塩化物イオンフラックスを表しており、右辺にある空隙率はアルキメデス法により取得されている。したがって、[] 内に示される空隙等の障壁が無い場合の一般水溶液中におけるイオン種  $i$  の移動フラックスを求めることによって、イオン移動における屈曲度を逆算することが可能となる。

## (2) 濃度勾配によるイオン移動における屈曲度 $\tau_{diff}$ の定量化

2章 2.2.2 に示したように、イオン移動の駆動力が濃度勾配のみである場合、多孔体を基準としたマクロな拡散係数  $D_i^{pm}{}_{diff}$  は次式(4.20)の様に表される。

$$D_i^{pm}{}_{diff} = \frac{\varepsilon}{\tau_{diff}^2} \left[ \frac{u_i RT}{z_i F} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \right] \quad (4.20)$$

ここに、 $D_i^{pm}{}_{diff}$ ：多孔体単位断面積当たりの化学種  $i$  に関する拡散係数、 $u_i$ ：電気化学的移動度

式(4.20)における, 化学種  $i$  の電気化学的移動度は, 化学種  $i$  の物質種類によって規定される物理量であり濃度とは関係しない. したがって, 式(4.20)の右辺()外の係数部分は物質種類と温度にのみ依存する項であり, 自己拡散係数と呼ばれ Nernst-Einstein 式(4.21)で示される.

$$D_i^* = \omega_i RT = \frac{u_i RT}{z_i F} = kTB_{mi} \quad (4.21)$$

ここに,  $D_i^*$ : 化学種  $i$  の自己拡散係数,  $\omega_i$ : 化学種  $i$  のモル移動度,  $u_i$ : 化学種  $i$  の電気化学的移動度,  $B_{mi}$ : 化学種  $i$  の絶対移動度,

式(4.20)と式(4.21)を比較することによって, 多孔体としてのマクロな拡散係数と自己拡散係数の関係式(4.22)が求まる.

$$D_{i \text{ diff}} = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{diff}}^2} \left[ D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \right] = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{diff}}^2} \cdot D_{i \text{ diff}}^p \quad (4.22)$$

$$D_{i \text{ diff}}^p = D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \quad (4.23)$$

ここに,  $\tau_{\text{diff}}$ : 濃度勾配によるイオン移動における屈曲度,  $D_{i \text{ diff}}^p$ : 硬化体内細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数

式(4.22)の左辺に示す多孔体を基準としたマクロな拡散係数は, 拡散セル法によって求めた拡散係数と同義である. したがって, 式(4.23)に示される「硬化体内細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数」を定量化することによって, 濃度勾配によるイオン移動における屈曲度  $\tau_{\text{diff}}$  の算出が可能となる.

#### (a) 硬化体内細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数の推定

式(4.21)における右辺()内は活量に関する補正項であり, 細孔溶液イオン組成に依存する. また, 先に述べたように, イオンの移動は電気的中性条件(4.19)を満たすよう移動する. これは, 硬化体内細孔溶液中における各種イオンと外部溶液である NaCl 溶液との相互拡散を意味しており, 硬化体内細孔溶液イオン組成によって変化する. このため, 活量および電気的中性条件はどちらも硬化体内の細孔溶液イオン組成に依存し変化する.

そこで本研究では, 拡散試験における塩化物イオン供給溶液である 0.5mol/L-NaCl 溶液から細孔溶液中への塩化物イオン移動を, 屈曲度を含まない一般水溶液中における Nernst-Planck 式, 活量係数および, 電気的中性条件を考慮した次元イオン拡散を数値解析によってシミュレーションを行うことで, 細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数の推定を図ることとした.

活量係数の算出には、Debye-Hückel 式に経験的な補正項を加えた Davies の式(4.24)を用いた。

$$\log \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} - 0.1 \cdot z_i^2 \cdot I \quad (4.24)$$

ここに、A, B : 定数 (A=0.5115 (mol<sup>-1/2</sup> · dm<sup>3/2</sup>), B=0.3291×10<sup>8</sup> (cm<sup>-1</sup> · mol<sup>-1/2</sup> · dm<sup>3/2</sup>)), a : イオンサイズパラメータ (cm), I : イオン強度 (mol/L)

イオン強度は次式で定義される。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 \cdot C_i) \quad (4.25)$$

式(4.24)に示した Davies 式は、Debye-Hückel 式がイオン強度 I < 0.01 の範囲で有効なのに対して、より高濃度の高イオン強度 (I < 0.6) まで高精度に活量係数を評価可能とされている。

また、電気的中性条件については、コントロールボリューム境界面を透過するイオンフラックスにより運ばれる電荷総量が 0 となるよう、各種イオンが移動するものとして計算を図った。

図 4.5.2 に、一次元拡散シミュレーションに用いた離散空間を示す。数値解析は差分法を用いた。空間微分の離散化では 2 次精度中心差分を用い、時間微分の離散化においては 4 次のルンゲクッタ法を用いた。ここで、境界条件、初期条件は以下の通りである。

$$\begin{aligned} C_i(x, t), \quad C_i(0, t) = C_i^{\text{NaCl}}, \quad C_i(n, t) = C_i^{\text{pore}}, \\ C_i(1; n-1, 0) = C_i^{\text{pore}} \end{aligned} \quad (4.26)$$

ここに、C<sub>i</sub>(x, t) : 時間 t, 位置 x におけるイオン種 i の濃度(mol/L), C<sub>i</sub><sup>NaCl</sup> : 拡散セル用に用いた 0.5mol/L-NaCl 溶液中のイオン種 i の濃度(mol/L), C<sub>i</sub><sup>pore</sup> : 各供試体中のイオン種 i の濃度(mol/L)

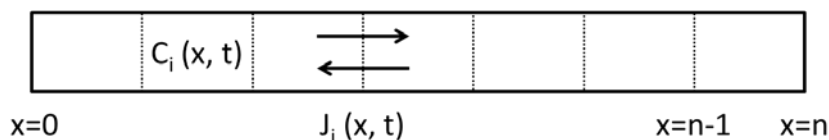


図 4.5.2 一次元離散空間

表 4.5.1 数値解析における各種パラメータの設定値

$u_i (10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}/\text{V})$						
$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{OH}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
36.3	5.19	7.61	6.16	20.5	7.91	8.27

$X=0$  は拡散試験における供試体表面と 0.5mol/L- NaCl 水溶液との接触面を表しており、供試体の内部方向すなわち、 $0 \Rightarrow n$  へと外部溶液中の Na および Cl が移動する。また、 $X=1 ; n$  は供試体内の細孔溶液を表している。初期条件として  $X=1 ; n-1$  では、実験により取得した各種硬化体における細孔溶液イオン組成を設定した。境界条件としては、 $X=0$  において NaCl 水溶液のイオン組成を、 $X=n$  において細孔溶液イオン組成とした。

### (b) 数値計算の入力定数

数値計算の入力定数は、表 4.5.1 のようにした。時間ステップは 1(s)とした。

### (c) 数値計算結果と屈曲度 $\tau_{\text{diff}}$ の算出

図 4.5.3 に、N55 における 400(s)におけるイオン濃度分布を示す。本研究では、図 4.5.3 に示されるような濃度プロファイルのシミュレーション結果から、細孔溶液内における塩化物イオンの拡散係数を算出した。具体的には、図 4.5.3 に示される塩化物イオン濃度プロファイルについて、Fick の第 2 法則(4.27)により近似し、塩化物イオン拡散係数を求めた。

$$\frac{\partial c_{\text{Cl}}}{\partial t} = D_{\text{Cl}}^p \frac{\partial^2 c_{\text{Cl}}}{\partial x^2} \quad (4.27)$$

本シミュレーションは塩化物イオンの固定化を含んでいないことから、式(4.27)によって求めた拡散係数は、固定化を含まない細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数を表している。

表 4.5.2 に、各種硬化体の細孔溶液組成を示す。また、表 4.5.3 に、数値解析によって求めた、各種供試体の細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数  $D_p$  を示す。また、図 4.5.4 に、細孔溶液中 OH 濃度と  $D_p$  の関係を示す。図より、 $D_p$  は OH 濃度の低下に伴い低下する傾向を示した。これは、電気的中性条件により、供試体内部からの OH の拡散と電気的中性を保つよう相互拡散し Cl が深部方向へと拡散することと、Cl と比較し OH の自己拡散係数が大きいためである。したがって、本シミュレーションは、実際の細孔溶液中における塩化物イオンの拡散係数を一定の傾向で再現できているものと考えられる。

表 4.5.2 に示した  $D_p$  とアルキメデス法によって求めた 50°C 乾燥空隙率を用い、式(4.22)に従い濃度勾配による塩化物イオン移動における屈曲度  $\tau_{\text{diff}}$  を算出した。

表 4.5.2 各種ペースト供試体における細孔溶液イオン組成の定量結果

Type	Symbol	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L
Paste	N35	329	501	0.2	817.6	0.0	6.5
	N45	216	313	2.1	530.2	0.0	1.5
	N55	174	135	2.4	312.6	0.0	0.3
	B45-70	147	152	2.3	303.0	0.0	0.3
	B55-70	85	62	2.2	151.4	0.0	0.2
	F45-30	136	132	1.1	270.3	0.0	0.0
	F55-30	119	115	1.4	237.2	0.0	0.0
	S45-4	168	212	3.2	378.2	0.9	0.2
	S45-8	164	199	0.9	361.6	0.0	1.6
Mortar	N35	329	501	0.2	817.6	0.0	6.5
	N45	216	313	2.1	530.2	0.0	1.5
	N55	174	135	2.4	312.6	0.0	0.3
	B45-70	147	152	2.3	303.0	0.0	0.3
	B55-70	85	62	2.2	151.4	0.0	0.2
	F45-30	136	132	1.1	270.3	0.0	0.0
	F55-30	119	115	1.4	237.2	0.0	0.0
	S45-4	168	212	3.2	378.2	0.9	0.2
	S45-8	164	199	0.9	361.6	0.0	1.6
	B45-40	200	172	3.7	322.4	0.0	0.0
	BS45-40-4	158	148	1.4	270.2	0.0	0.0

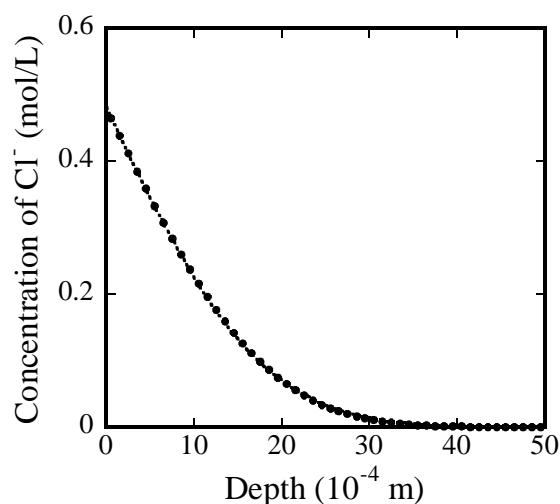


図 4.5.3 一次元拡散細孔溶液内 Cl 濃度分布の計算結果および拡散係数の算出



表 4.5.3 各種供試体の細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数  $D^p$  の算出結果

Type	Symbol	$D^p$	Type	Symbol	$D^p$
		$10^{-5} \text{ cm/s}$			$10^{-5} \text{ cm/s}$
Paste	N35	2.79	Mortar	N35	2.79
	N45	2.56		N45	2.56
	N55	2.30		N55	2.30
	B45-70	2.23		B45-70	2.23
	B55-70	1.99		B55-70	1.99
	F45-30	2.22		F45-30	2.22
	F55-30	2.17		F55-30	2.17
	S45-4	2.39		S45-4	2.39
	S45-8	2.36		S45-8	2.36
				B45-40	2.31
				BS45-40-4	2.23

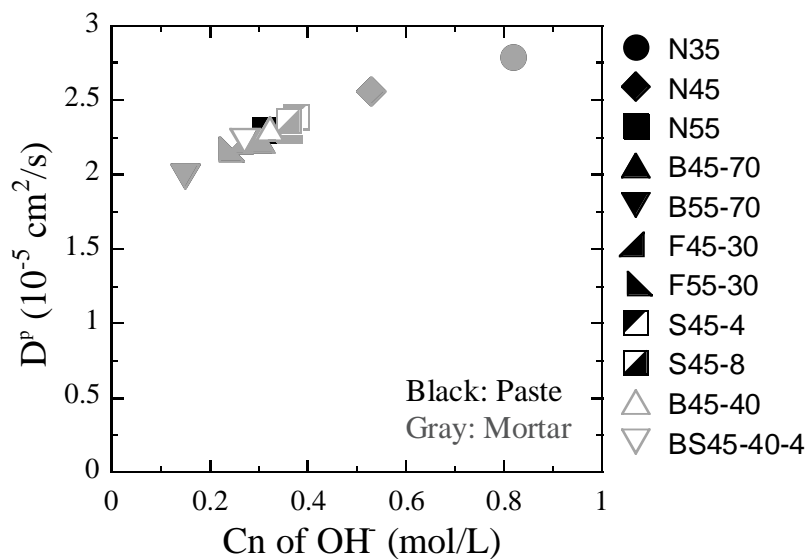


図 4.5.4 細孔溶液中 OH 濃度と  $D^p$  の関係

## 4.5.2 電位勾配による塩化物イオン移動における屈曲度の定量化

イオン移動の駆動力が電位勾配のみである場合、多孔体を基準としたマクロな拡散係数  $D_{i \text{ mig}}$  は次式(4.28)の様に表される。

$$D_{i \text{ mig}} = \frac{J_{i \text{ mig}} \cdot RT}{z_i F C_i (d\psi/dx)} \quad (4.28)$$

ここに、 $D_{i \text{ mig}}$  : 多孔体を基準としたマクロな拡散係数、 $J_{i \text{ mig}}$  : 多孔体を基準としたマクロなイオンフラックス

式(4.28)左辺は、電気泳動試験によって求めた塩化物イオン拡散係数と同義である。

一方、多孔体を基準としたマクロなイオンフラックスは、溶液中におけるイオンフラックスと空隙率および、屈曲度によって関係づけられる。

$$J_{i \text{ mig}} = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{mig}}^2} J_{i \text{ mig}}^p \quad (4.29)$$

式(4.29)を式(4.28)に代入すると次式が求まる。

$$D_{i \text{ mig}} = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{mig}}^2} \left( \frac{J_{i \text{ mig}}^p \cdot RT}{z_i F C_i (d\psi/dx)} \right) \quad (4.30)$$

また、溶液中におけるイオンフラックスは、イオン種  $i$  に関する自己拡散係数を用い、次式で示される。

$$D_i^* = \frac{J_{i \text{ mig}}^p \cdot RT}{z_i F C_i (d\psi/dx)} \quad (4.31)$$

式(4.31)を式(4.30)に代入すると、多孔体を基準とした拡散係数と自己拡散係数、空隙率、屈曲度の関係式が得られる。

$$D_{i \text{ mig}} = \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{mig}}^2} D_i^* \quad (4.29)$$

自己拡散係数はイオン種と温度にのみ依存する拡散係数である。本研究では、式(4.2.1)によって 20°Cにおける塩化物イオンの自己拡散係数を算出し、 $D_i^*=1.90 (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$ を用いることとした。前節において検討を行い求めた、電気浸透流の影響を除いた電位勾配による塩化物

イオン拡散係数  $D_{mig}$ , アルキメデス法によって求めた  $50^{\circ}\text{C}$ 乾燥空隙率を用い, 式(4.29)によって電位勾配による塩化物イオン移動における屈曲度  $\tau_{mig}$  の算出を行った.

### 4.5.3 各種塩化物イオン移動性状に対して働く電気的作用の定量化

#### (1) $\tau_{diff}$ と $\tau_{mig}$ の関係

前項における検討によって定量化した, 濃度勾配による塩化物イオン移動における屈曲度  $\tau_{diff}$  と, 電位勾配による塩化物イオン移動における屈曲度  $\tau_{mig}$  を, 表 4.5.4 に, 示す. また, 図 4.5.5 に  $\tau_{diff}$  と  $\tau_{mig}$  の関係を示す. 図より, 全体として  $\tau_{mig}$  の変動幅と比較し,  $\tau_{diff}$  の変動幅が大きい結果となった. 骨材の有無に着目すると, モルタル供試体では  $\tau_{diff}$  と  $\tau_{mig}$  が近い値を示している. 一方, ペースト供試体について, 屈曲度  $\tau_{mig}$  が小さい供試体ではモルタル供試体と同様に両者が一致する傾向が認められるが, 主に混和材を用いた系において  $\tau_{mig}$  が同程度であっても  $\tau_{diff}$  が相違する結果となった.

屈曲度  $\tau_{diff}$  は, 前項において活量の影響と電気的中性条件を考慮し求めている. また, 屈曲度  $\tau_{mig}$  は, 平均化した処理ではあるものの電気浸透流の影響を除き求めている. このため, 濃度勾配による塩化物イオン移動性状と電位勾配によるイオン移動性状の相違が活量, 電気的中性条件および, 電気浸透流のみであれば, 両者の値は供試体種類に関わらず一致すると推測される. しかしながら, 図 4.5.5 に示されるように, 両者が一致する供試体はあるものの, 大きく異なる供試体もまた認められる. この結果は, 駆動力の違いにより塩化物イオン移動性状に相違が生じる原因として, 活量と電気的中性条件および, 電気浸透流以外の要因が存在することを示唆している.

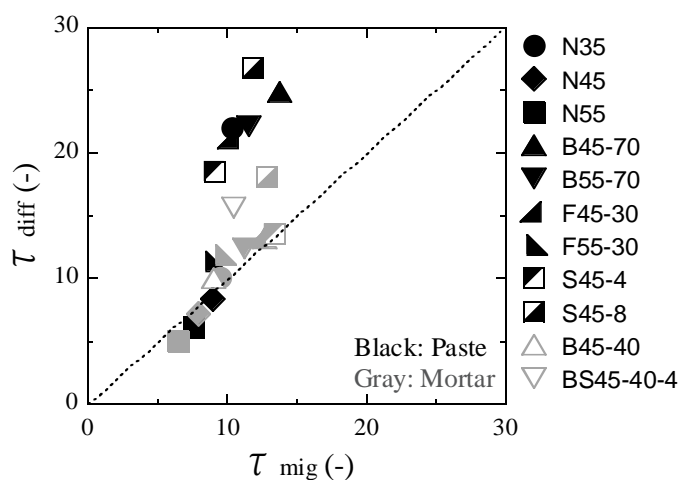


図 4.5.5  $\tau_{mig}$  と  $\tau_{diff}$  の関係

表 4.5.4  $\tau_{diff}$  と  $\tau_{mig}$  の算出結果

Type	Symbol	$\tau_{diff}$	$\tau_{mig}$
		(-)	(-)
Paste	N35	14.79	10.38
	N45	5.87	8.99
	N55	4.60	7.58
	B45-70	19.02	13.79
	B55-70	17.89	11.57
	F45-30	16.27	10.31
	F55-30	8.92	8.95
	S45-4	13.92	9.08
	S45-8	19.71	11.88
Mortar	N35	6.88	9.53
	N45	5.09	7.96
	N55	3.80	6.44
	B45-70	10.07	12.67
	B55-70	9.98	11.27
	F45-30	10.14	12.46
	F55-30	9.19	9.72
	S45-4	9.96	13.40
	S45-8	13.39	12.89
	B45-40	7.52	9.01
	BS45-40-4	11.92	10.44

## (2) 酸素拡散における屈曲度 $\tau_{oxy}$ と塩化物イオン移動における屈曲度の関係

純粋な空隙構造のみの影響を表す 50°C 乾燥供試体における酸素拡散試験結果に基づき求めた、酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$  と、空隙構造と電気的作用の影響を含んでいる塩化物イオンの移動における屈曲度  $\tau_{mig}$  および、 $\tau_{oxy}$  の関係の把握を目的とし検討を行うこととした。

図 4.5.6, 図 4.5.7 に、 $\tau_{oxy}$  と  $\tau_{mig}$  および、 $\tau_{diff}$  の関係を示す。図 4.5.7 より、 $\tau_{mig}$  は  $\tau_{oxy}$  に比べ大きい値となった。しかしながら、 $\tau_{oxy}$  と  $\tau_{mig}$  は一定の相関を有しており、原点通過とした線形回帰を行った結果、両者の関係は次式(4.30)で表された。

$$\tau_{mig} = 2.94 \cdot \tau_{oxy}, \quad R^2 = 0.44 \quad (4.30)$$

供試体種類によらず  $\tau_{mig}$  は  $\tau_{oxy}$  の定数倍で表すことが可能であることから、電位勾配による塩化物イオンの移動に対して働く電気的作用は、供試体種類によって大きく左右されず一定であることを示唆している。

しかしながら、両者は一致せず 2.94 倍の差を示している。この原因として、細孔溶液中における塩化物イオンの自己拡散係数が、本研究で設定した値と異なる可能性が挙げられる。Nernst-Planck 式および Nernst-Einstein 式に基づき、電位勾配によるイオン移動性状を理論的に整理し、式(4.29)に示したように硬化体としての拡散係数は、屈曲度と空隙率に加え、濃度等の影響がない自己拡散係数によって表せることを本研究では示した。しかしながら、電気泳動による細孔溶液中のイオンの移動速度は、イオンに対する水分子の水和による影響を受けるため、共存イオン組成の影響を受け変化すると考えられる。式(4.30)における右辺係数部が 1 となる塩化物イオン自己拡散係数は、本研究で設定した値の 0.6 倍となる場合である。

次いで、図 4.5.7 より  $\tau_{oxy}$  と  $\tau_{diff}$  の関係に着目すると、全体として  $\tau_{oxy}$  の増大に伴い  $\tau_{diff}$  が増大する傾向は認められるが、 $\tau_{mig}$  と  $\tau_{oxy}$  の関係と比較すると相関は低く、 $\tau_{oxy}$  が同程度であっても  $\tau_{diff}$  が 1.7 倍程度相違する結果となった。

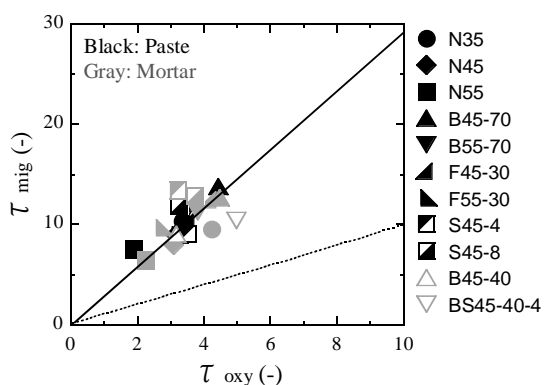


図 4.5.6  $\tau_{oxy}$  と  $\tau_{mig}$  の関係

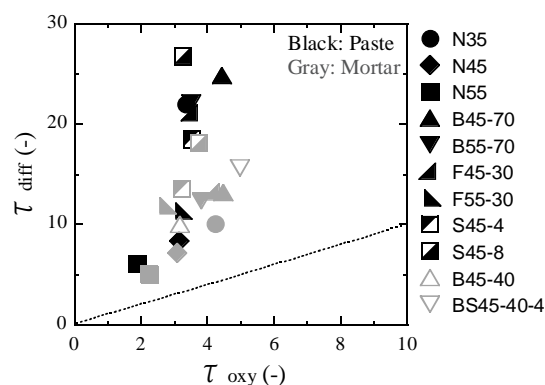


図 4.5.7  $\tau_{oxy}$  と  $\tau_{diff}$  の関係

### (3) 塩化物イオンの移動における電気的作用の定量化

$\tau_{oxy}$  は、空隙構造が物質移動に対して及ぼす影響のみを表しているパラメータである。一方、 $\tau_{mig}$  と  $\tau_{diff}$  はイオンの移動に対して作用する空隙構造と電気的作用による影響を表すパラメータである。したがって、 $\tau_{oxy}$  に対する  $\tau_{mig}$  や  $\tau_{diff}$  の比は、各塩化物イオンの移動性状に対して働く電気的作用であると考えることが出来る。

そこで、電位勾配および濃度勾配による塩化物イオン移動に対して作用する電気的作用  $\lambda$  を、次式によって定義し、それぞれ求めた

$$\lambda_{mig} = \frac{\tau_{mig}}{\tau_{oxy}} \quad (4.31)$$

$$\lambda_{diff} = \frac{\tau_{diff}}{\tau_{oxy}} \quad (4.32)$$

ここに、 $\lambda_{mig}$  : 電位勾配によるイオン移動における電気的作用、 $\lambda_{diff}$  : 濃度勾配によるイオン移動における電気的作用

表 4.5.5 に、各供試体における電気的作用の算出値を示す。

表 4.5.5 電気的作用  $\lambda_{diff}$  と  $\lambda_{mig}$  の算出結果

Type	Symbol	$\lambda_{diff}$	$\lambda_{mig}$
		(-)	(-)
Paste	N35	6.59	3.10
	N45	2.67	2.86
	N55	3.24	4.01
	B45-70	5.62	3.12
	B55-70	6.34	3.31
	F45-30	6.01	2.93
	F55-30	3.54	2.79
	S45-4	5.25	2.57
	S45-8	8.25	3.66
Mortar	N35	2.39	2.25
	N45	2.32	2.58
	N55	2.26	2.87
	B45-70	2.96	2.83
	B55-70	3.25	2.96
	F45-30	3.17	2.97
	F55-30	4.36	3.56
	S45-4	4.20	4.17
	S45-8	4.84	3.45
	B45-40	3.18	2.85
	BS45-40-4	3.15	2.10

## 4.6 塩化物イオン移動性状に対して電気的作用が及ぼす影響とその影響因子

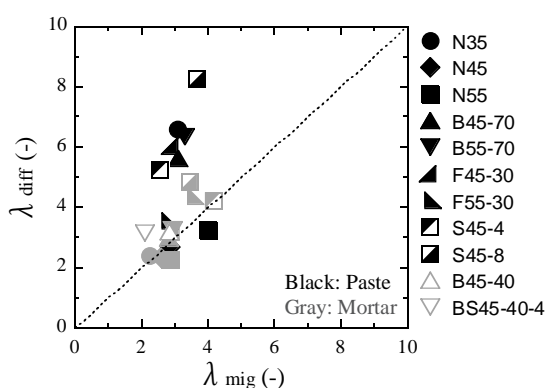
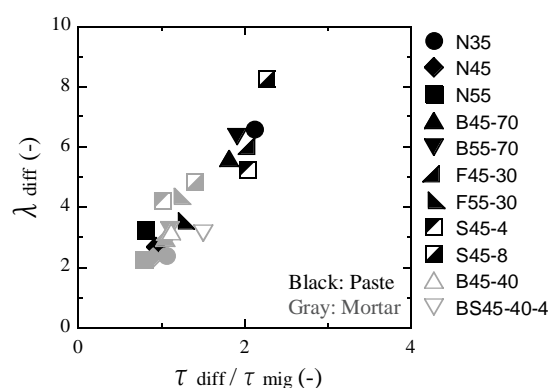
4.5節において、純粋な空隙構造のみの影響を表すパラメータである屈曲度 $\tau_{oxy}$ と、空隙構造と電気的作用の両者の影響を含んでいるパラメータである塩化物イオン移動における屈曲度 $\tau_{diff}$ 、 $\tau_{mig}$ の比によって、濃度勾配および電位勾配を移動駆動力とする塩化物イオンの移動に対して働く電気的作用を、それぞれ $\lambda_{diff}$ と $\lambda_{mig}$ として定量化した。本節では、セメント硬化体におけるイオンの移動に対して電気的作用が及ぼす影響度の定量的取扱いを行った後に、電気的作用の影響因子の把握を目的として検討を行った。

## 4.6.1 塩化物イオン移動性状に対して電気的作用が及ぼす影響

## (1) イオン移動の駆動力毎の電気的作用の関係

4.4節において、電位勾配を駆動力とする塩化物イオンの移動は空隙構造が支配的な影響を及ぼしていると推察された。したがって、濃度勾配と電位勾配における塩化物イオン移動性状に対して作用する電気的作用が相違すると考えられる。

図4.6.1に、前節の検討によって定量化した電気的作用 $\lambda_{mig}$ と $\lambda_{diff}$ の関係を示す。図より、 $\lambda_{mig}$ に比べ $\lambda_{diff}$ が大きく、 $\lambda_{mig}$ の変動幅に対して $\lambda_{diff}$ は変動幅が非常に大きい結果となった。また、両者がほぼ一致する供試体も認められるものの、 $\lambda_{mig}$ よりも $\lambda_{diff}$ が大きい傾向が認められた。このことから、イオン移動に対して作用する影響は、イオン移動の駆動力の影響により異なることが確認された。また、図4.6.2に $\lambda_{diff}$ と $\tau_{diff}/\tau_{mig}$ の関係を示す。図より、両者間には高い相関が認められた。 $\tau_{diff}/\tau_{mig}$ は、電位勾配と濃度勾配の塩化物イオンに対して作用する電気的作用の差を表している。このことから、電位勾配による塩化物イオンの移動は、空隙構造による影響が大きいことが示唆される。

図 4.6.1  $\lambda_{mig}$  と  $\lambda_{diff}$  の関係図 4.6.2  $\tau_{diff}/\tau_{mig}$  と  $\lambda_{diff}$  の関係

## (2) 塩化物イオン移動性状に対して空隙構造と電気的作用が及ぼす影響の定量化

セメント硬化体中におけるイオンの移動性状は、空隙構造と電気的作用の両者の影響を受けており、それぞれの影響度を実験結果に基づき定量化し把握を図った研究はない。このため、イオン移動性状を評価する際に、電気的作用を考慮する必要性の有無に関する議論は困難である。そこで本項では、塩化物イオン移動性状に対して空隙構造および、電気的作用が及ぼす影響度をそれぞれ定量化することとした。

セメント硬化体という多孔体が駆動力毎のイオン移動性状に対して及ぼす全ての影響は、式(4.18)、式(4.31)および式(4.32)により、それぞれ次式のように表される。

$$R_n = \frac{\tau_n^2}{\varepsilon} = \frac{(\lambda_n \cdot \tau_{oxy})^2}{\varepsilon} = \lambda_n^2 \cdot \frac{\tau_{oxy}^2}{\varepsilon} = R_n^{el} \cdot R^{str} \quad (4.33)$$

ここに、n=diff, or mig,  $R_n$  : 濃度勾配もしくは電位勾配による塩化物イオン移動に対して作用する全抵抗,  $R_n^{el}$  : 濃度勾配もしくは電位勾配による塩化物イオン移動に対して働く電気的作用による抵抗,  $R^{str}$  : 空隙構造による抵抗

上式における  $\lambda_n^2(R_n^{el})$  は電気的作用による抵抗であり、 $\tau^2/\varepsilon(R^{str})$  は空隙構造による抵抗を表している。イオン移動に対して作用する全抵抗  $R$  について、 $\lambda_n^2$  と  $\tau^2/\varepsilon$  がそれぞれ及ぼす影響度を次式のようにして求めることによって、電気的作用と空隙構造がイオン移動性状に対して及ぼす影響度を定量化した。

$$\Delta_n^{el} = \frac{R_n^{el}}{R_n^{el} + R^{str}} \cdot 100, \quad \Delta^{str} = \frac{R^{str}}{R_n^{el} + R^{str}} \cdot 100 \quad (4.34)$$

図 4.6.3 に、式(4.34)により求めた、各供試体における濃度勾配によるイオン拡散性状に対して働く空隙構造と電気的作用の影響度を示す。図より、全体としてモルタル供試体と比較し、ペースト供試体におけるイオンの拡散性状は相対的に、電気的作用による影響度が大きく、空隙構造による影響度は小さいという明確な傾向が示された。モルタル供試体では空隙構造の影響度が最小 66%、最大 96%程度、平均 83%であるのに対して、ペースト供試体では空隙構造の影響が全体として小さく最小 32%、最大 80%程度、平均 54%であった。また、ペースト供試体について材料・配合ごとの傾向に着目すると、シリカフェーム 8%混和供試体が最も電気的作用による影響度が大きく 68%であったが、混和材種類や水結合材比に依存する明確な傾向は認められなかった。一方、モルタル供試体では、水結合材比の増大による電気的作用の影響度の増大が認められた。

次いで、図 4.6.4 に、各供試体における電位勾配によるイオン泳動性状に対して働く空隙構造と電気的作用の影響度を示す。図より、図 4.6.3 に示した濃度勾配によるイオン拡散性状の場合とは異なり、ペースト供試体についても空隙構造による影響度が大きいことが分かる。N55 のみ空隙構造の影響度が小さく 35%程度の値を示しているが、他の供試体では 70



～80%程度の値である。また、モルタル供試体においては、図 4.6.3 と同様に空隙構造による影響が支配的に働いていることを示す結果が得られた。

図 4.6.5 および図 4.6.6 に、イオン移動の駆動力毎の空隙構造による影響度の関係、電気的作用の影響度の関係を示す。図より、モルタル供試体における空隙構造と電気的作用の影響度は、イオン移動の駆動力によって大きく左右されないことがわかる。これとは対照的に、ペースト供試体では、濃度勾配を駆動力とする拡散に対して電気的作用が及ぼす影響度は、電位勾配を駆動力とする場合と比較し高い値を示している。

以上のことから、濃度勾配を駆動力とするイオンの拡散性状はペーストとモルタルで大きく異なり、ペースト硬化体は電気的作用による影響を大きく受けていることが明らかとなった。一方、電位勾配を駆動力とするイオンの泳動性状は、ペースト・モルタルに関わらず、空隙構造による影響が支配的であることが示された。

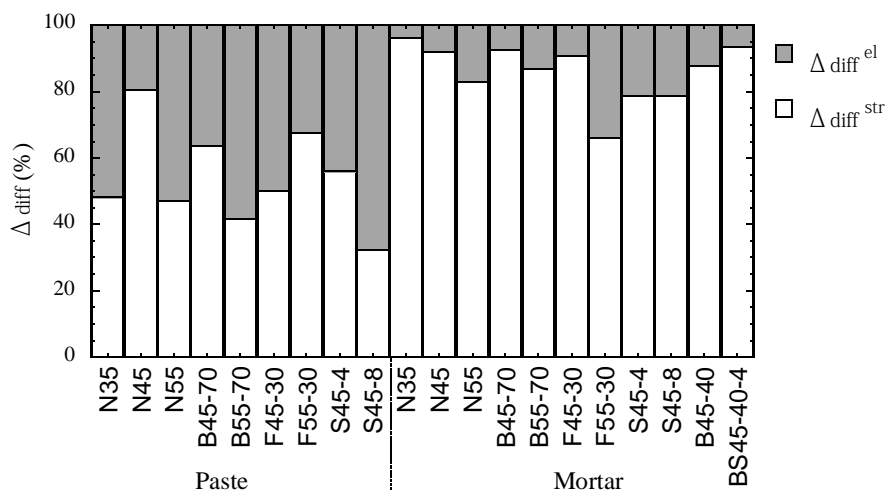


図 4.6.3 硬化体中イオン拡散性状に対する空隙構造および電気的作用の影響度

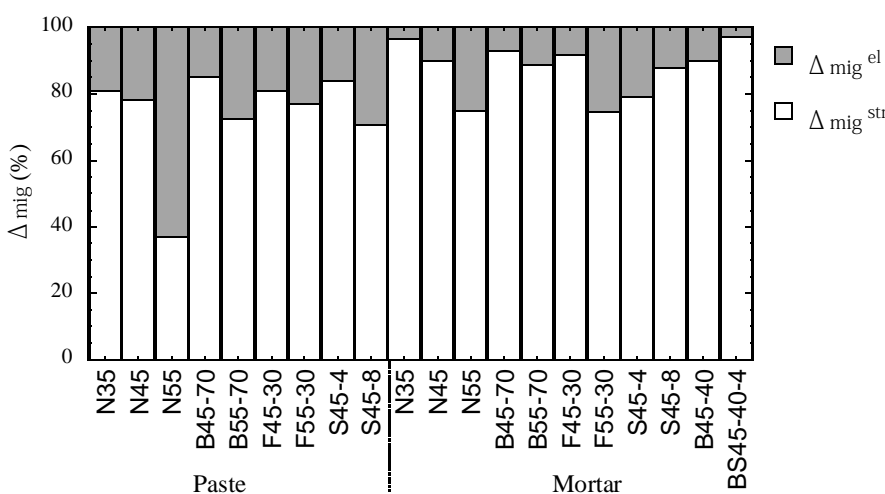


図 4.6.4 硬化体中イオン泳動性状に対する空隙構造および電気的作用の影響度

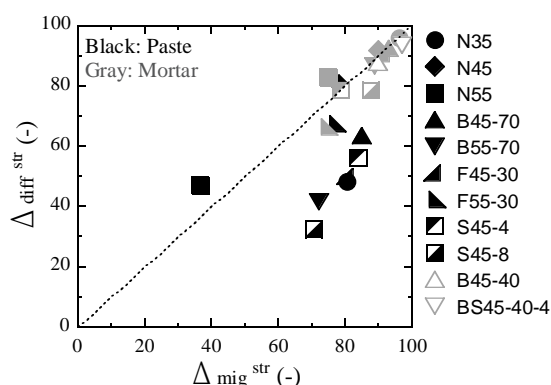


図 4.6.5 イオン移動の駆動力による空隙構造の影響度の変化

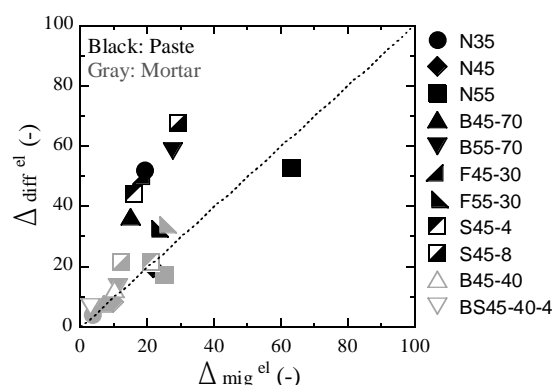


図 4.6.6 イオン移動の駆動力による電気的作用の影響度の変化

#### 4.6.2 硬化体 $\zeta$ 電位と電気的作用の関係

本研究では、4.2.3 節に記したように、硬化体 $\zeta$ 電位を求めるため電気浸透法試験を行った。電気浸透法によって求められる硬化体 $\zeta$ 電位は、硬化体中に存在する全ての空隙における表面電位の平均値であると考えられる。空隙表面 $\zeta$ 電位がイオンの移動性状に及ぼす電気的作用は、空隙径によって変化し空隙径が小さいほど、また、空隙表面 $\zeta$ 電位の絶対値が大きいほど、イオンの移動に対して作用する電気的作用は大きくなる。着目するイオンがアニオンである塩化物イオンの場合、空隙表面 $\zeta$ 電位が卑であれば、図 4.4.7 に示したように極微細な細孔においては共イオンである塩化物イオンの移動が阻害され、図 4.5.1 に示されるようにイオン移動経路長が延長すると考えられる。また、電位が貴である場合には空隙表面電位による塩化物イオンの透過阻止効果が無くなり、極微細な径における塩化物イオンの透過が可能となるため、電位勾配を駆動力とする場合と同程度のイオン移動経路長になると考えられる。したがって、硬化体 $\zeta$ 電位は、前節において定量化した電気的作用 $\lambda$ と関係が深いものと考え、両者の関係の把握を目的とし検討を行った。

図 4.6.7, 図 4.6.8 および図 4.6.9 に、硬化体 $\zeta$ 電位と $\lambda_{diff}$ ,  $\tau_{diff}/\tau_{mig}$ ,  $\lambda_{mig}$  の関係をそれぞれ示す。濃度勾配におけるイオン移動性状に対する電気的作用を表す $\lambda_{diff}$ ,  $\tau_{diff}/\tau_{mig}$ に着目すると、どちらの場合も、硬化体 $\zeta$ 電位が $2\text{mV}$ 程度以上では電気的作用の有意な変化は認められず、 $2\text{mV}$ 程度以下では電位の低下に伴い電気的作用が増大する傾向を示している。一方、 $\lambda_{mig}$ と硬化体 $\zeta$ 電位の間には一定の傾向は認められず、 $3\sim 4$ 程度の値を示している。このことから、 $\lambda_{mig}$ は硬化体空隙表面 $\zeta$ 電位の影響をほとんど受けていないことが分かる。また、 $\tau_{diff}/\tau_{mig}$ は、電位が $2\text{mV}$ 以上において1程度の値を示していることと併せて考えると、硬化体 $\zeta$ 電位が正に大きい場合、濃度勾配による塩化物イオンの移動は空隙表面 $\zeta$ 電位による有意な影響を受けず、塩化物イオン透過経路長は電位勾配によるイオンの移動と同程度となる傾向にあると推察される。

以上のように、本節によって示した電気的作用と硬化体 $\zeta$ 電位の傾向は、推定された傾向と同様の結果である。したがって、硬化体 $\zeta$ 電位は、濃度勾配による塩化物イオンの移動に

対して働く電気的作用の支配的因子であると考えられる。しかしながら、 $\lambda_{diff}$ ,  $\tau_{diff}/\tau_{mig}$ が増大し始める硬化体と電位は、0mVでは無かった。これは、電位差を与えたことによるCa溶脱によって液相中Ca濃度の増大が生じ、電位勾配を与えない場合と比較し表面電位が正の方向にシフトしている可能性が考えられる。

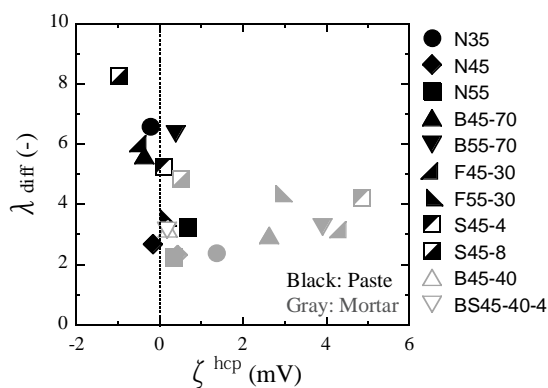


図 4.6.7 硬化体と電位と  $\lambda_{diff}$  の関係

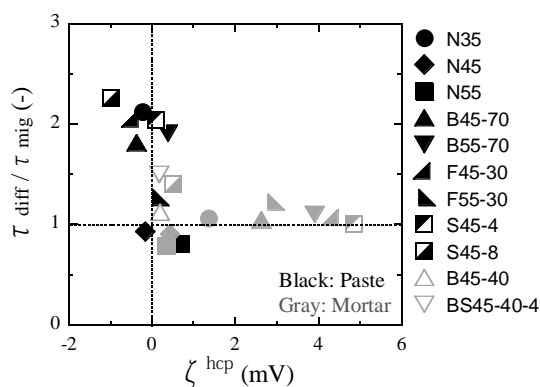


図 4.6.8 硬化体と電位と  $\tau_{diff}/\tau_{mig}$  の関係

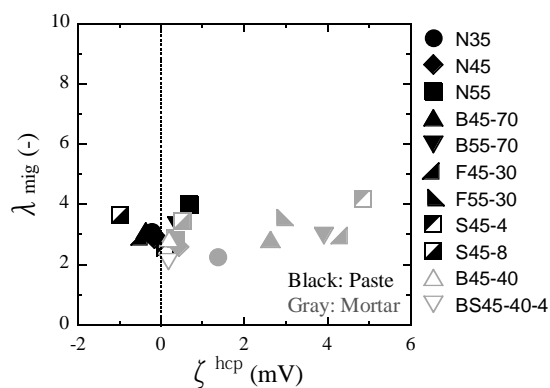
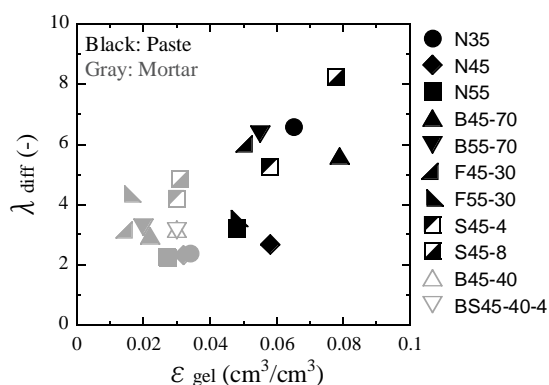
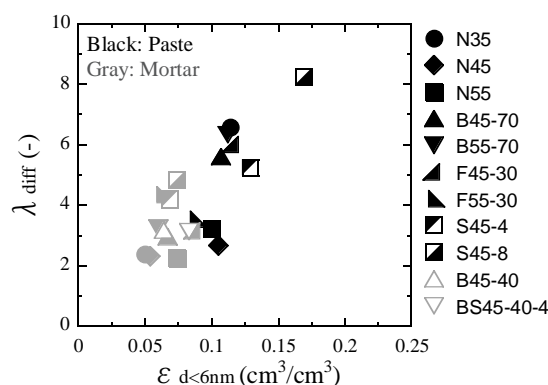


図 4.6.9 硬化体と電位と  $\lambda_{mig}$  の関係

## 4.6.3 微細空隙量と電気的作用の関係

ある空隙におけるイオンの移動に対して空隙表面と電位が及ぼす電気的な影響は、空隙表面と電位の貴卑に加え、空隙径によって左右され、空隙表面と電位が卑であり、且つ値が同じ場合には、空隙径が小さいほど塩化物イオン透過抑制効果は大きくなる。このため、微細な空隙を多く有する供試体ほど、電気的作用が増大するものと推察される。そこで空隙径と電気的作用の関係に着目し検討を行った。

図 4.6.10、図 4.6.11 に、微細な空隙量と相関があると考えられるゲル空隙率および、細孔径分布の測定結果とアルキメデス法により求めた毛細管空隙率から求めた直径 6nm 以下空隙率と  $\lambda_{diff}$  の関係を示す。図より、どちらの空隙率においても空隙率の増大に伴い電気的作用も増大する傾向が認められ、ゲル空隙率と比較し直径 6nm 以下空隙率はより相関が高いことが分かる。以上の検討結果より、電気的作用は、空隙表面と電位と共に微細な空隙の量による影響を受けていることが確認された。

図 4.6.10 ゲル空隙率と  $\lambda_{diff}$  の関係図 4.6.11 直径 6nm 以下空隙率と  $\lambda_{diff}$  の関係

## 4.6.4 C-S-H のと電位と電気的作用の関係

4.6.1 節において、電気浸透法により求めた硬化体空隙表面と電位と  $h_{cp}$  と電気的作用  $\lambda_{diff}$  の間には相関が認められた。しかしながら、 $h_{cp}$  は、実際の空隙表面電位に加え、空隙構造や電圧を印加したことによる影響を受けている可能性がある。このため、実際の供試体内の空隙表面に存在すると考えられる水和物の組成とゼータ電位に着目し、水和物の中でもその大部分を占め、且つ表面積の非常に大きい C-S-H の組成およびと電位と電気的作用  $\lambda_{diff}$  の関係について検討を行うこととした。

C-S-H は、材料・配合条件により C/S 比が変化し、C/S 比によって表面電位が変化することが既往の研究において報告されている。

## 4.7 本章のまとめ

本章では、イオンの移動性状に対して電気的作用が及ぼす影響の定量化を目的とし、各種検討を行った。その結果得られた成果は以下の通りである。

## [電気泳動法における塩化物イオンフラックスに対して電気浸透流が及ぼす影響]

- (1) 電気泳動試験において生じる電気浸透流に関して、結合材種類が同一であっても、モルタル硬化体とペースト硬化体では、電気浸透流の方向や速度が異なることを明らかにした。
- (2) モルタル硬化体は、ペースト硬化体と比較し、空隙表面ゼータ電位が貴であり、陽極側から陰極側への電気浸透流が生じる傾向を示した。また、電気浸透流速度は、ゲル空隙率と相関を示した。
- (3) 移流項を含めた Nernst-Plank 式に基づき、電気泳動試験によって得られる塩化物イオン全フラックスを、電気泳動効果によるフラックスと電気浸透流効果によるフラックスに分離し検討を行った。その結果、電気浸透流の考慮の有無が、塩化物イオン実効拡散係数の算出値に及ぼす影響は、ペースト硬化体と比較し、モルタル硬化体において大きくなることを明らかにした。
- (4) 電気浸透流が電気泳動法における塩化物イオン移動性状に及ぼす影響について、コンクリート硬化体を用いた場合においても検討する必要性が示唆された。

## [酸素拡散係数と駆動力毎の塩化物イオン移動性状の関係]

- (1) 濃度勾配を駆動力とした場合のセメント硬化体における塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  は、R.H.43%乾燥供試体における酸素拡散係数と相関を示した。電位勾配を駆動力とした場合の塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$  は、R.H.43%よりも乾燥強度の強い 50°C乾燥を施した供試体における酸素拡散係数と相関を示した。
- (2) 濃度勾配による塩化物イオンの拡散は、直径数 nm の極微細な空隙では塩化物イオン透過が抑制されている一方、電位勾配による泳動では極微細な空隙をも塩化物イオンが透過していると考えられた。

## [セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散と泳動に対して働く電気的作用の定量化]

- (1) 50°C乾燥供試体における酸素拡散係数から求めた、純粋な空隙構造のみの影響を表す屈曲度  $\tau_{oxy}$  と、濃度勾配による塩化物イオンの拡散における屈曲度  $\tau_{diff}$ 、電位勾配による塩化物イオンの泳動における屈曲度  $\tau_{mig}$  を定量化し、これらの比較により電気的作用の定量化を図った。
- (2) 濃度勾配による塩化物イオンの拡散に働く電気的作用  $\lambda_{diff}$  は、モルタル供試体に比較し、ペースト供試体において大きい値を示すこと、電位勾配によるイオン移動に対して働く電気的作用  $\lambda_{mig}$  は、ペーストとモルタルで同程度の値を示すことを明らかにした。

- (3) 各種供試体におけるイオンの拡散性状と泳動性状に対して、空隙構造および電気的作用が及ぼす影響度の定量的評価を図った。その結果、泳動性状においてはペースト・モルタル・材料・配合条件に関わらず空隙構造による影響度が80%以上と支配的であること、拡散性状について、モルタルでは空隙構造が支配的である一方、ペーストは電気的作用による影響度も非常に大きく、平均で50%程度の影響を及ぼしていることを明らかにした。

**[電気的作用の影響因子]**

- (1) 濃度勾配による塩化物イオン移動に対して働く電気的作用 $\lambda_{diff}$ は、電気浸透法により求めた硬化体 $\zeta$ 電位 $\zeta_{hcp}$ と相関を示し、 $\zeta_{hcp}$ が卑であるほど電気的作用による塩化物イオンの透過阻止効果が強くなることを明らかにした。
- (2) また、 $\lambda_{diff}$ は、空隙表面の $\zeta$ 電位と共に、空隙径の影響を強く受けることを実験結果に基づき示した。

[第4章 参考文献]

- 4-1) 鳥居和之：電気的促進試験法により求めたセメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数，セメント・コンクリート，No.604，pp.18-22，1997
- 4-2) 白川敏男ら：セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係，日本建築学会構造系論文集，No.524，pp.7-12，1999
- 4-3) 例えば，近藤精一，石川達雄，阿部郁夫：吸着の化学第2版，丸善，pp.87-91，2001
- 4-4) Hamlin M. Jennings：Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CEM- II，Cement and Concrete Research，Vol.38，pp.275-289，2008
- 4-5) 須田裕哉：C-S-Hの組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究，新潟大学学位論文，pp.119-179，2013
- 4-6) H. F. W. Taylor：Cement Chemistry，2nd Edition，Thomas Telford，1997
- 4-7) 白川敏男：コンクリートにおける炭酸化進行予測に関する研究，大分大学学位論文，2001
- 4-8) V. S. Ramachandran.：Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes，Cement and Concrete Research，Vol.9，Issue.6，pp.677-684，1979
- 4-9) 松下哲郎，平尾宙，丸山一平，野口貴文：リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析，日本建築学会構造系論文集，73，pp.1-8，2008
- 4-10) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法及び選択溶解法による高炉スラグの反応率測定，Vol.28，No.1，pp.209-214，2006
- 4-11) 大沢栄也，坂井悦郎，大門正機：フライアッシュ-セメント系水和におけるフライアッシュの反応率，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.96-101，1999
- 4-12) 丸山一平，松下哲郎，野口貴文：エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究--ポルトランドセメントの水和機構に関する研究(その1)，日本建築学会構造系論文集，75，pp.681-688，2010
- 4-13) 佐川孝広，石田哲也，Yao Luan，名和豊春：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集E，Vol.66，No.3，pp.311-324，2010
- 4-14) 小林一輔，出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-106，1986
- 4-15) 百武徹，武藤明德，笹倉万里子，箕輪弘嗣，鈴木和彦，横山薫，高橋信雄，秦はるひ，杉杖典岳：数値解析手法による乾式除染性評価に関する研究-第3報-，日本原子力研究開発機構，2012
- 4-16) 日本化学会：化学便覧基礎編（改訂5版），丸善，pp.II-134，2004
- 4-17) 佐々木謙二，佐伯竜彦：混和材を用いたセメント硬化体における塩化物イオン固定性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.691-696，2005
- 4-18) 佐々木謙二，佐伯竜彦：C-S-Hの組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響，材料，Vol.56，No.8，pp.699-706，2007
- 4-19) 佐川孝広，石田哲也，Yao Luan，名和豊春：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集E，Vol.66，No.3，pp.311-324，2010

#### 4 章 イオンの移動に対して働く電気的作用の定量化



## 5 章

# 水和物の物理化学的性質に 基づく物質移動性状評価手法の構築

## 5.1 はじめに

### 5.1.1 既往の物質移動性状評価手法の抱える課題

セメント系硬化体中における物質移動性状は、経年劣化現象である塩害や中性化の発生と進行速度を左右する現象であることから、その評価は耐久性を考える上で非常に重要である。このため、物質移動性状の評価を目的とした多くの研究例が報告されている。

評価手法は、水セメント比や結合材種類といった簡易的指標によって物質移動性状を表す拡散係数などの物質移動係数を評価する経験的モデルと、現象のメカニズムを考慮し拡散方程式や質量保存則を考慮した物理化学的支配方程式に基づき、硬化体内の物質濃度分布等を数値解析によって評価する理論的モデルに大別される。前者は、現行のコンクリート標準示方書における塩化物イオン拡散性状に用いられている。一方、後者においては、水和物によるイオン吸着といった固定化の影響や、化学的変質をも考慮可能な高度なモデルも提案されている<sup>5-1, 5-2)</sup>。しかしながら、理論的モデルにおいても、セメント系硬化体中の物質移動性状の支配的な影響因子である空隙構造の複雑性に関しては、経験的モデルや実硬化体における試験結果から感度解析等によって空隙構造の複雑性を評価している場合がほとんどである。経験的モデルは、空隙構造の複雑性を空隙率の関数として与えているモデルが多く、空隙率が同程度でも硬化体の材料・配合条件によって物質移動係数が大きく相違する実現象<sup>5-3)</sup>とは乖離する。また、試験結果から空隙構造複雑性の影響を逆解析的に定量化した例においても、空隙構造の複雑性を左右する要因に着目した検討例は非常に少ない。

このため、空隙構造の複雑性の評価という観点において、既往のモデルでは実現象を十分反映出来ていないことに加え、材料・配合条件の多様化への対応や、経時的に変化していく硬化体の性能を設計時点において評価可能とする高度な耐久性照査は困難である。また、細孔表面電位がイオンの移動性状に対して及ぼす電気的作用について、理論的検討例は近年増加する傾向にあるものの、実験結果と照らし合わせ検討を行った例は無い。

### 5.1.2 本研究の目的とアプローチ

空隙構造の複雑性の評価が未だ経験的モデルに依存している主な原因として、様々な材料・配合の硬化体における空隙構造複雑性の定量化が図られていないという点が挙げられる。イオン移動性状の試験結果から逆解析的に空隙構造の複雑性を求めている研究例においても、電気的作用は無視されている場合が多いため、定量化した空隙構造による影響は電気的作用をも含むパラメータであり、その評価は困難である。したがって、イオンの移動性状に対して働く空隙構造および電気的作用による影響を分離・定量化し、各々の影響因子を把握した上で、それぞれを評価する手法を構築する必要があると考えられる。

以上の課題に関して、本研究では前章までの検討によって、普通ポルトランドセメントに加え、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ、シリカフュームといった混和材を用いた様々な材料・配合のペーストとモルタル硬化体を対象とし、空隙構造と電気的作用、それぞれの定量化を図っている。さらに、空隙構造と電気的作用を分離し定量化したことにより、それぞ

れの影響因子を明確にすることが可能となり、多くの知見を得た。したがって、本章では、前章までの検討によって得られた知見に基づき、セメント系硬化体の微視的性質である空隙構造と電気的作用、さらに巨視的性質である物質移動性状を評価する手法の構築を目的として検討を行うこととした。

### 5.1.3 物質移動性状評価手法の概要

これまでの検討によって、空隙構造の複雑性は空隙量と共に、C/S比によって変化するC-S-H比表面積の影響を大きく受けることを明らかにした。これは、図5.1.1に示すように空隙表面積が増大することによって、物質移動が生じる空隙の屈曲度が増大するためと考えられた。一方、イオンの移動性状に対して働く電気的作用は、イオン移動駆動力を電位勾配とする場合は、材料・配合ごとの差異は小さくほぼ一定値であること、濃度勾配の場合は、空隙表面と電位が卑であるほど、且つ極微細な空隙の量が多いほど、電気的作用により塩化物イオンの移動が抑制される傾向にあることを実験結果に基づき示した。このような傾向が示されたメカニズムとして、図5.1.2に示すように空隙表面ゼータ電位が卑である場合、空隙表面に生じる電気二重層の及ぶ面積が空隙断面積に対して大きくなるような極微細な径では、陰イオンである塩化物イオンは静電的斥力によって侵入が困難となり、空隙表面と電位による電気作用が小さくなる粗大な空隙を迂回し移動するためと推察される。したがって、電気的作用によって物質移動経路長すなわち、屈曲度が増大すると考えられた。

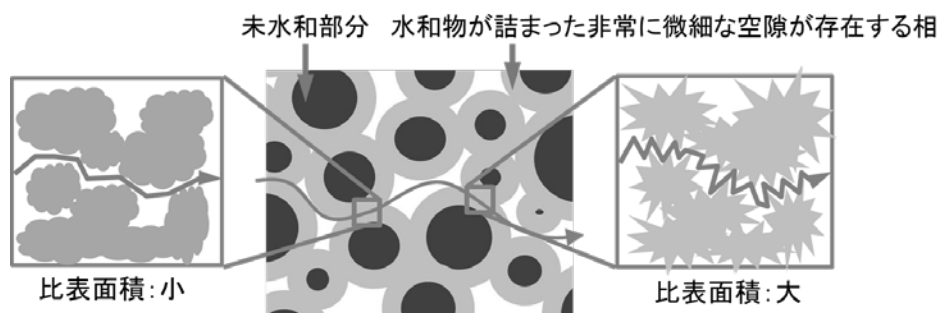


図 5.1.1 水和物比表面積が屈曲度に及ぼす影響

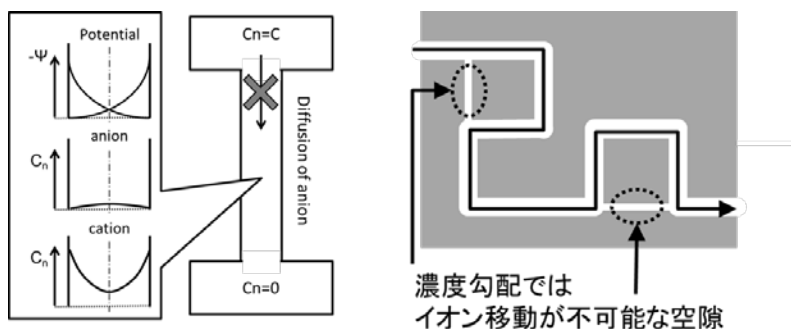


図 5.1.2 空隙表面と電位が及ぼす電気的作用による屈曲度の増大

以上の知見に基づき、物質種およびイオン移動の駆動力によってその移動性状が異なる原因は、電気的作用の有無および影響度の違いにより物質移動経路長を表す屈曲度が変化するためと考え、移動物質種とイオン移動駆動力毎に屈曲度を推定し、各々の移動性状を評価するアプローチをとることとした。図 5.1.3 に評価手法の概要を示す。先ず、セメント系硬化体における空隙構造を評価するため、相組成と水和物の物理的性質に基づき求めた空隙率、水和物の比表面積、試験によって得た細孔径分布を用い二次元空隙モデルの構築を行った。次いで、物質種類毎に空隙表面電位による電気的作用を変化させ、二次元空隙モデルを用いそれぞれの屈曲度を算出するシミュレーションを行う。最終的に、酸素であれば孔内有効拡散係数を、塩化物イオンでは駆動力毎の細孔溶液内における塩化物イオン拡散係数を求め、屈曲度と併せることによって、セメント系硬化体における各物質の拡散係数を評価する手法の構築を行った。また、電気的作用の影響因子である空隙表面ゼータ電位は、水和物のゼータ電位に依存するものと推測されるため、 $\zeta$ 電位を推定可能な手法として既往の研究で一般に用いられている表面錯体モデルによって C-S-H のゼータ電位を求め、空隙表面 $\zeta$ 電位として適用することとした。

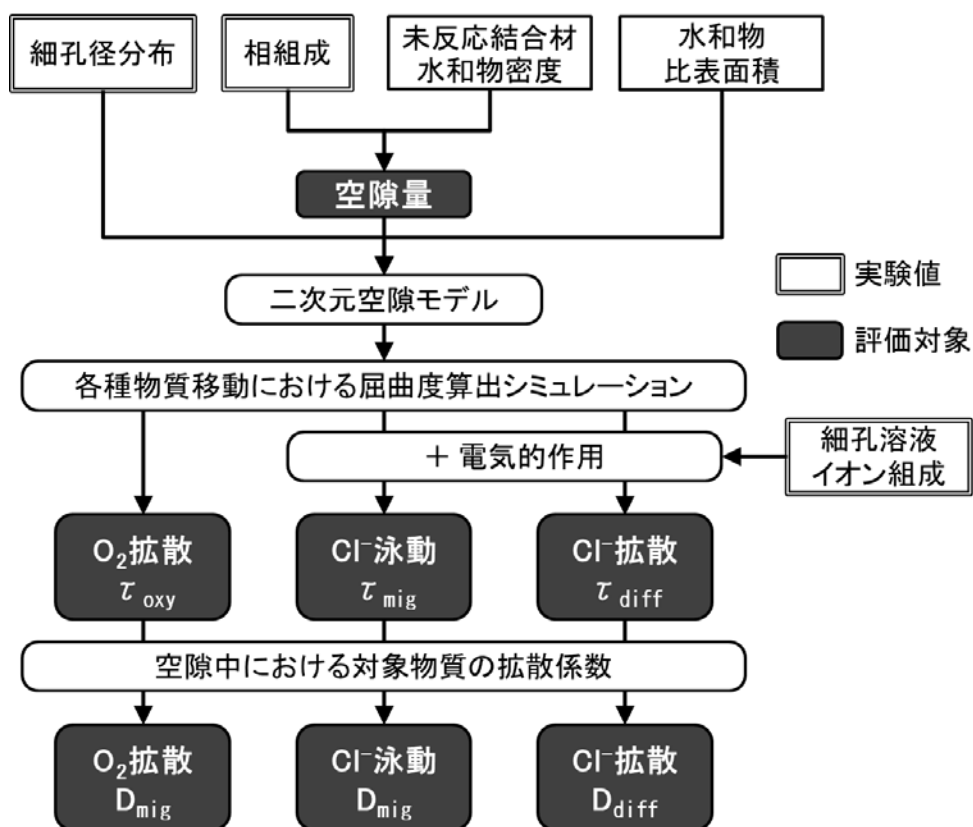


図 5.1.3 物質移動性状評価手法の概要

## 5.2 実験概要

本研究では、硬化体中の空隙表面における電位の推測を目的とし、水和物の中でも **C-S-H** の電位測定を行った。硬化体内には様々な水和物が混在しているが、その大部分を占めるのは **C-S-H** である。空隙表面と電位がイオンの移動性状に対して強い影響を及ぼすのは、Friedmann らの研究<sup>5-4)</sup>などを参考にすれば空隙直径が数 nm~十数 nm 程度の非常に微細な空隙内であると推測される。ここで、硬化体内部における **C-S-H** 団塊状粒子の大きさは数 nm~100nm 程度と言われている<sup>5-5)</sup>。幾何学的に考え、粒子間の空隙は粒子の大きさと同程度となる。したがって、イオンの移動性状に対して強い影響を及ぼす非常に微細な細孔は、**C-S-H** によって形成されている可能性が高いと推測される。そこで、**C-S-H** に焦点を当て、**C-S-H** を純薬合成により作製し、各種溶液組成における合成 **C-S-H** のゼータ電位をレーザードップラー式電気泳動法により測定した。

### 5.2.1 合成 C-S-H の作製

**C-S-H** の合成は、中村らの方法<sup>5-6)</sup>に準拠して行った。目標 C/S 比は 0.75, 1.0, 1.25, 1.50 とし、水酸化カルシウム飽和溶液とケイ酸エチル[ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Tetra Ethoxy Silane:TEOS)]を所定の C/S 比となるように混合し、窒素雰囲気下で一定の温度条件 (5°C, 20°C, 40°C) でそれぞれ 48 時間反応させた。合成した **C-S-H** の固相と液相は、吸引濾過によって固液分離し、液相中の Ca と Si の濃度を EDTA 滴定および分光光度計によって測定した。固相の C/S 比を合成前後の液相中の Ca と Si の濃度および熱重量分析により水酸化カルシウム、炭酸カルシウム量を定量し、組成を補正して決定した。図 5.2.1 に、合成 **C-S-H** の X 線回折を示す。

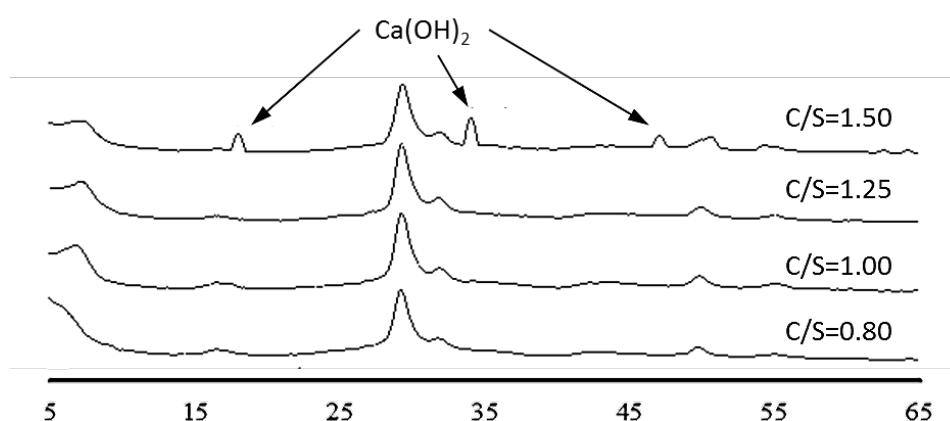


図 5.2.1 合成 C-S-H の X 線回折

5.2.2 レーザードップラー式電気泳動法による C-S-H の  $\zeta$  電位の測定

C-S-H は液相中において、液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度と Ca/Si 比との間に熱力学的平衡関係がある。この平衡関係は液相組成によって異なることが明らかとなっている。したがって、分散媒溶液の作製に関して、各 C/S 比の合成 C-S-H と液相組成の平衡について検討する必要がある。本研究では前節において示した溶液組成において、液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度と C/S 比の平衡関係を求めた。

まず、既往の研究<sup>5-7)</sup>を参考にし、各分散媒溶液においておおよそ平衡が達成されると考えられる液相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を推測し、ポリプロピレン製容器に入れた分散媒溶液に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した。次いで、分散媒溶液に固液比（質量比）1000 となるよう C-S-H を添加した。固相と液相が平衡となるよう振とう機 2 日間攪拌した後、毎日 2 時間の振とうを 2 週間行い、ゼータ電位測定試料とした。その後、平衡後の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を測定し、平衡状態における Ca/Si 比を算出した。

ゼータ電位の測定は、マルバーン社製の Zetasizer Nano Z によって行った。分散媒溶液に C-S-H を添加した試料を、測定直前に超音波ホモジナイザーにより 2 分間分散処理を行った後、上澄みを採取し測定に用いた。表 5.2.1 に固液平衡前の C-S-H および分散媒を示す。

表 5.2.1 C-S-H の  $\zeta$  電位測定試料と分散媒溶液組成

固体試料	C/S 比	分散媒	分散媒組成 (mmol/L)		
			$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$
C-S-H	0.5	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$	0.11	50	
	0.8	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$	0.16	50	
	1.0	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$	0.56	50	
	1.25	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$	2.55	50	
	1.5	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$	8.80	50	
	0.5	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	1.87	100	100
	0.8	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	1.98	100	100
	1.0	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	2.54	100	100
	1.25	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	10.81	100	100
	1.5	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	21.28	100	100

### 5.3 相組成と水和物の物理的性質に基づく二次元空隙モデルの構築

物質の移動性状は空隙構造の影響を受ける。第3章において、空隙構造の複雑性を表すパラメータとして定量化した屈曲度  $\tau_{oxy}$  は、空隙率に加え空隙表面積の影響を受けることが示唆された。このため、セメント系硬化体における空隙構造をモデル化するには、空隙量と細孔径分布のみならず、空隙表面積についても考慮する必要があると考えられる。

セメントペーストおよびモルタル硬化体中の空隙は、その大部分が直径 50nm 程度以下の微細な空隙であることが第3章において示している。Jennings らの C-S-H モデル<sup>5-8)</sup>を参考にすれば C-S-H-Globule のサイズは 50nm 程度であることから、その Globule 間や Globule 内に存在する空隙のサイズは幾何学的に考え 50nm 程度以下の空隙と考えられる。また、他の水和物に関しても、そのサイズオーダーは数十 nm である<sup>5-5)</sup>。したがって、セメントペーストおよびモルタル硬化体内部の空隙のほとんどは、水和物間、特に C-S-H の Globule 間やその内部に存在する空隙であると推察され、空隙表面積は水和物表面積に依存するものと判断される。

そこで本研究では、各種硬化体における相組成と水和物の物理的性質である密度と比表面積を用い、セメント系硬化体の空隙構造をモデル化することとした。空隙量については、須田らの手法を用い相組成と水和物密度に基づき評価する手法を適用した<sup>5-9)</sup>。

#### 5.3.1 空隙量と細孔径分布および水和物比表面積に基づく空隙モデルの構築

##### (1) 須田らの手法による相組成と水和物密度に基づく毛細管空隙率の評価<sup>5-9)</sup>

セメント系硬化体の固相は、未反応結合材と水和物で構成されている。このため、これら未反応結合材および各種水和物の密度の逆数である比体積を、相組成に基づき積算することによって、セメント系硬化体の固相体積が求まり、練混ぜ時の [結合材+水] 体積から固相体積を差し引くことによって空隙率が算出可能と考えられる。須田らはこの考えに基づき、50°C 乾燥空隙率を求める手法を提案している。以下に、須田の手法について概説する。

R.H.11% 環境における乾燥強度は、第3章において考察したように 50°C 乾燥環境とほぼ同等の強度であることが示されている。そこで須田らは、R.H.11% と 50°C は、乾燥条件が同程度であり、両条件下で乾燥されたセメント系硬化体の空隙量は等しいものとして検討を行っている。水和解析に用いた R.H.11% 乾燥試料における相組成の値および、構成相である未反応結合材と各種水和物の密度を用い、次式によって R.H.11% 乾燥条件下におけるセメント系硬化体の理論空隙率を算出している。

$$\varepsilon_{R.H.11\%}^{cal} = \left\{ 1 - \frac{I}{C + A + W} \cdot (V_C + V_A + V_{hyd}) \right\} \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$V_C = \frac{m_{C_3S}}{\rho_{C_3S}} + \frac{m_{C_2S}}{\rho_{C_2S}} + \frac{m_{C_3A}}{\rho_{C_3A}} + \frac{m_{C_4AF}}{\rho_{C_4AF}} + \frac{m_{MgO}}{\rho_{MgO}} + \frac{m_{C\bar{S}}}{\rho_{C\bar{S}}} + \frac{m_{C\bar{S}-0.5H}}{\rho_{C\bar{S}-0.5H}} + \frac{m_{C\bar{S}-2H}}{\rho_{C\bar{S}-2H}} \quad (5.2)$$

$$V_A = \frac{m_{BFS}}{\rho_{BFS}} \text{ or } \frac{m_{FA/Glass}}{\rho_{FA/Glass}} + \frac{m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} + \frac{m_{Al_6O_{13}Si_2}}{\rho_{Al_6O_{13}Si_2}} + \frac{m_{Fe_3O_4}}{\rho_{Fe_3O_4}} \text{ or } \frac{m_{SF}}{\rho_{SF}} \quad (5.3)$$

$$V_{hyd} = \frac{m_{CSH}}{\rho_{CSH}} + \frac{m_{CH}}{\rho_{CH}} + \frac{m_{AFt}}{\rho_{AFt}} + \frac{m_{AFm}}{\rho_{AFm}} + \frac{m_{HG}}{\rho_{HG}} + \frac{m_{CAH}}{\rho_{CAH}} + \frac{m_{CFH}}{\rho_{CFH}} + \frac{m_{HT}}{\rho_{HT}} + \frac{m_{C\bar{C}}}{\rho_{C\bar{C}}} \quad (5.4)$$

ここに、 $\epsilon_{R.H.11\%}^{cal}$  : R.H.11%時の空隙量(vol.%), C : 単位セメント量(g/cm<sup>3</sup>), A : 単位混和材料(g/cm<sup>3</sup>), W : 単位水量(g/cm<sup>3</sup>), V<sub>C</sub> : 未反応セメント体積(cm<sup>3</sup>/g of binder), V<sub>A</sub> : 未反応混和材体積(cm<sup>3</sup>/g of binder), V<sub>hyd</sub> : 水和物体積(cm<sup>3</sup>/g of binder)

なお, C-S-H の密度は C/S 比によって変化することが報告されている. 本研究では, 図 5.3.1 に示す, 須田らの提案した R.H.11%環境下における C-S-H 密度と C/S 比の関係式を用いた.

$$\rho_{CSH at RH 11\%} = 0.461 \cdot (C/S) + 1.39 \quad (5.5)$$

ここに、 $\rho_{CSH}$  : RH11%環境下における C-S-H 密度(g/cm<sup>3</sup>), C/S : C-S-H の C/S 比(mol/mol)

他の水和物の密度は, 表 5.3.1 に示す密度をそれぞれ用いた. 本研究において定量した相組成および C-S-H の C/S 比と, 式(5.1)~(5.5), 表 5.3.1 に示す密度を用い, 各種硬化体における R.H.11%理論空隙率を求め, ペースト硬化体における 50°C理論空隙率とした. また, モルタル硬化体の理論空隙率は, 式(5.1)によって得られたペースト硬化体の空隙率に対して, 次式によって細骨材体積の影響を除き求めた.

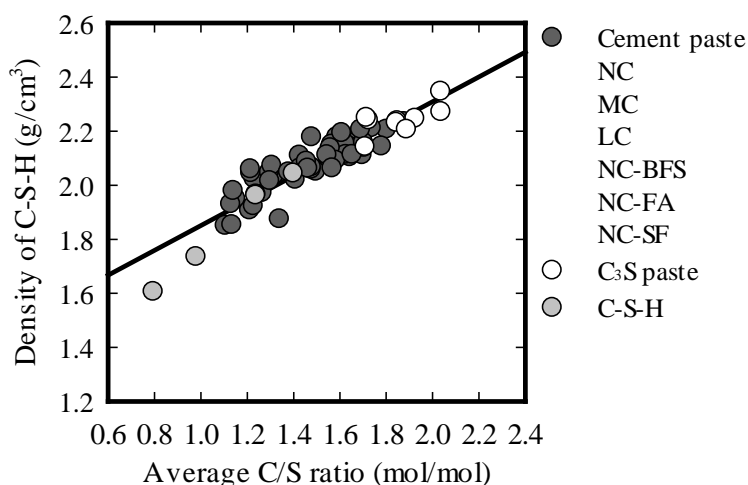


図 5.3.1 C-S-H の C/S 比と密度の関係<sup>5-9)</sup>



表 5.3.1 R.H.11%環境下における各種水和物の密度<sup>5-9)</sup>

	Formula	Density at R.H.11% dry (g/cm <sup>3</sup> )
Portlandite	CH	2.24
Ettringite	C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	1.78
Monosulfate	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	2.05
Hydrogarnet	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	2.50
Hydrotalcite	M <sub>6</sub> A $\bar{C}$ H <sub>12</sub>	2.00
C4AH13	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	2.08
C3FH6	C <sub>3</sub> FH <sub>6</sub>	2.81

## (2) 二次元空隙モデルの構築

5.1 節において概説したように、セメント系硬化体の空隙構造を表すモデルを用い物質移動経路長を表す屈曲度を算出し、物質移動性状を評価する手法の構築を目的としている。このため、空隙の繋がり・ネットワークをモデル化する必要がある。そこで本研究では、パーコレーション理論に着目した。パーコレーション理論とは、対象とする物の系内でのつながりや、繋がり方の特徴が系の特性にどのような影響を与えるかを対象にする理論であり、情報伝達分析や原油採掘等様々な分野で検討がなされている<sup>5-10)</sup>。本研究では、パーコレーション理論を用い、セメント系硬化体内における空隙のネットワークをモデル化することとした。

パーコレーション理論に基づき作成した二次元空隙モデルのイメージ図を、図 5.3.2 に示す。塗りつぶされた部分が固相であり、塗りつぶされていない部分が空隙を表している。正方格子に区切られた要素ごとに空隙と固相が設定され、 $y=2j-1$  ( $j=0, 1, \dots, n$ )が固相を含む行、 $y=2j$  は全て空隙とし  $x$  方向での空隙は連結している。また、 $y=2j-1$  における空隙である正方格子には、その正方格子毎に空隙径  $D_i$  が与えられている。ある正方格子が固相か空隙となるかは、確率変数  $p$  を用い評価した。以下に、空隙径  $D_i$  および、各正方格子が固相とか空隙となるかの判定方法について概説する。

$y=2j-1$  行における正方格子  $(x, y)=(k, 2j-1)$  が固相か空隙であるかは、各正方格子に  $0 ; 1$  の乱数  $r$  を生成した後、確率変数  $p$  を用い区分した。次式に示すように、各正方格子における  $r$  が確率変数  $p$  以下である場合、その正方格子は空隙であるとした。

$$r(k, 2j-1) \leq p \quad (5.6)$$

ここに、 $r(k, 2j-1) : (x, y)=(k, 2j-1)$  に生成した乱数値 ( $0 < r < 1$ )、 $p$  : 確率変数

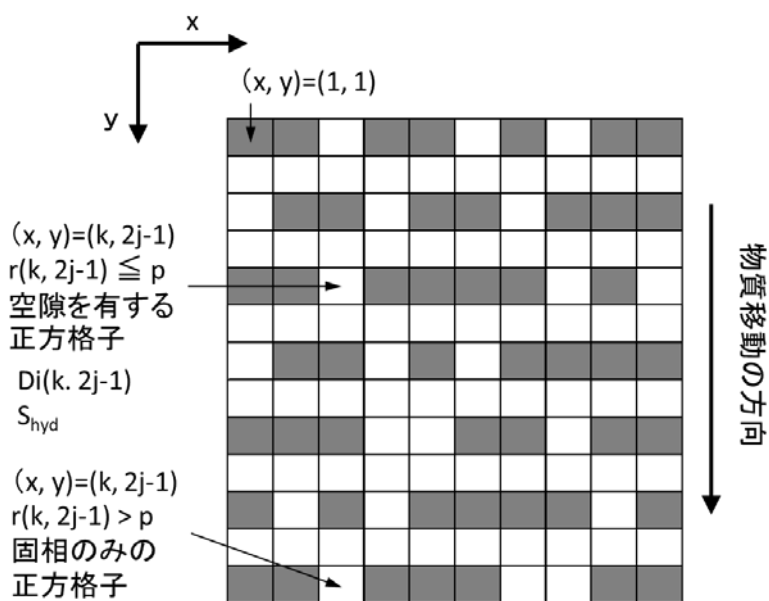


図 5.3.2 二次元空隙モデルの概略図

なお、確率変数  $p$  は、須田らの手法によって推定した  $50^{\circ}\text{C}$ 理論空隙率とした。

$$[\text{paste}] \quad p = \varepsilon_{50\text{C}}^{\text{cal}} \quad (5.7)$$

ここに、 $\varepsilon_{50\text{C}}^{\text{cal}}$  :  $50^{\circ}\text{C}$ 理論空隙率( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

空隙径  $D_i$  は、空隙径を表 5.3.2 に示すように区分しそれぞれの平均径とした。表 5.3.2 に示した各空隙区分における空隙率  $\varepsilon_i$  を、須田らの手法によって求めた  $50^{\circ}\text{C}$ 乾燥空隙率推定値および、水銀圧入法によって得られた直径  $6\text{nm}$  以上空隙の分布を用い、表 5.3.2 のように求めた。ここで、 $50^{\circ}\text{C}$ 乾燥空隙率は直径  $3\text{nm}$  以上の空隙を示していると第 3 章の検討により推察されており、水銀圧入法によって直径  $6\text{nm}$  以上の空隙径の分布が得られている。このため、毛細管空隙率と水銀圧入法による直径  $6\text{nm}$  以上の空隙率の差を、直径  $3\text{nm} \sim 6\text{nm}$  の空隙量とした。

次いで、空隙と判断された正方格子毎に、確率変数  $q$  を用い空隙径  $D_i$  を対応させる操作を行った。まず、各空隙区分における空隙体積を空隙本数に換算するため、代表径を  $D_i$  とする空隙の断面積で  $\varepsilon_i$  を除すことによって、単位体積硬化体中に存在する直径  $D_i$  とする空隙の本数  $s_i$  を求めた。さらに、表 5.3.2 に示すように、 $s_i$  を  $s_i$  の総和  $\sum s_i$  で除すことによって直径  $D_i$  の空隙が現れる確率とし、これを各正方格子における空隙直径が  $D_i$  となる確率変数  $q_i$  とした。

表 5.3.2 空隙直径の区分と確率変数  $q_i$ 

Range	nm	3~6	6~10	10~15	15~25	25~35	35~45	45~55	55~75	75~90	90~
$D_i$	nm	4.5	8	13	20	30	40	50	65	80	100
$\varepsilon_i$	$\text{cm}^3/\text{cm}^3$	0.11	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05
$q_i$	-	0.91	0.06	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

$$q_i = \frac{s_i}{\sum s_i} \quad (5.8)$$

空隙と判断された任意の正方格子毎に  $r$  とは異なる  $0 ; 1$  の乱数  $r_2$  を再対応させ、 $r_2$  と  $q_i$  の関係が次式に当てはまる空隙径  $D_i$  を各正方格子の空隙径とした。

$$\sum q_{i-1} < r_2 \leq \sum q_i \quad (5.9)$$

以上の操作によって、正方格子を固相と空隙に区分し、空隙である正方格子にはそれぞれ空隙径  $D_i$  を対応させた。

また、空隙表面積に関しては、空隙率と同様に、相組成に基づき各種水和物の平均比表面積を次式のように積算することによって求め、空隙である正方格子に与えることとした。

$$S_{hyd} = \frac{\sum_h S_h \cdot m_h}{\sum_h m_h} \quad (5.10)$$

ここで、 $S_{hyd}$  : 水和物比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )、 $S_h$  : 水和物種  $h$  の比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )、 $m_h$  : 水和物種  $h$  の生成量( $\text{g}/\text{g}$  of paste)

なお、C-S-H の比表面積は C/S 比によって変化することが報告されている<sup>5-11)</sup>。そこで、図 5.3.3 に示す須田の提案した C/S 比と C-S-H 比表面積の関係式(5.11)を用い、相組成により求めた各硬化体の C/S 比を式(5.11)に代入することによって各硬化体中における C-S-H 比表面積を求めた。他の硬化体の比表面積は、表 5.3.3 に示す各合成水和物について水蒸気吸着試験によって得られた値を用いた。

$$S_{CSH} = 269.3 - 325.1 \cdot \log(C/S) \quad (5.11)$$

ここに、 $S_{CSH}$  : C-S-H 比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )

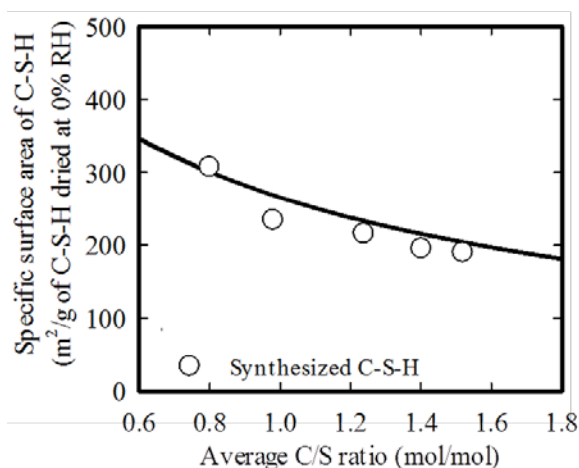


表 5.3.3 各種水和物の比表面積

CH (m <sup>2</sup> /g)	Aft (m <sup>2</sup> /g)	AFm (m <sup>2</sup> /g)	HG (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (m <sup>2</sup> /g)	HT (m <sup>2</sup> /g)
19.0	194.5	207.3	12.0	199.3	102.9

図 5.3.3 C/S 比と C-S-H 比表面積<sup>5-11)</sup>

### (3) 細骨材が空隙構造に及ぼす影響の考慮

細骨材の存在が、空隙構造の複雑性に対して及ぼす影響について考察する。モルタル硬化体はペースト部分と細骨材部分で構成されているため、アルキメデス法によって得られた空隙率は、細骨材をも含めたモルタル硬化体全体が有する空隙率を示している。しかしながら、細骨材は空隙を有していない。このため、モルタル硬化体であっても、ペースト部分における空隙率、言い換えればペースト部分における空隙の存在確率は、モルタル硬化体体積から細骨材体積を除いた体積を基準として得られる空隙率となる。

ここで、モルタル硬化体中に存在する空隙径と細骨材のサイズオーダーに着目すると、モルタル硬化体中に存在する空隙のほとんどは直径 50nm 以下である。一方、細骨材は直径 0.08 ~ 1.6mm 程度であることから、細骨材直径は空隙直径に対して 2000 ~ 30000 倍の大きさを有していることが分かる。さらに、ペースト部分における空隙率は、ペースト硬化体における空隙率測定結果から 20% ~ 40% 程度であると推測される。このことから、モルタル硬化体のペースト部分には無数の空隙が存在し、それら空隙同士が連結し空隙構造を形成していると考えられる。したがって、空隙同士の連結の程度、即ち空隙構造の複雑性に対して細骨材が及ぼす影響は非常に小さいものと推察される。

本研究で構築した空隙モデルは、空隙の連結の程度を反映し、屈曲度の算出を図ることを目的としたモデルである。したがって、モルタル硬化体を対象とした空隙構造モデルの作成において、任意の正方格子が固相か空隙であるかを判断するために用いる確率変数  $p$  として、モルタル硬化体全体を基準とした空隙率を用いた場合、空隙構造の複雑性を過大評価することとなる。このため、モルタル硬化体における確率変数  $p$  は、次式に示すようにペースト部分の空隙率とした。

$$[\text{Mortar}] \quad p = \varepsilon_{50C}^{cal} \cdot \frac{V^{hcp}}{V^{sand}} \quad (5.12)$$

ここで、 $V^{hcp}$  : 供試体体積(cm<sup>3</sup>)、 $V^{sand}$  : 供試体体積当たりの細骨材体積(cm<sup>3</sup>)

## 5.4 表面錯体モデルによる C-S-H のゼータ電位の評価

本節では、C-S-H のゼータ電位を評価する手法として用いた表面錯体モデルについて述べる。また、表面錯体モデルを C-S-H に適用するために必要となる、各種錯体形成に関する平衡定数の導出を行った。次いで、本研究における C-S-H のゼータ電位測定結果および既報の実験結果と、モデルによる計算結果を比較しモデルの妥当性について検証した。なお、表面錯体モデルのシミュレーションは、地球化学コード PHREEQC(ver.2.16)<sup>5-12)</sup>を用いて行った。

### 5.4.1 表面錯体モデルの概要

溶液中に存在する固相界面は、固相表面に存在する水酸基においてイオン吸脱着反応が生じるため帯電する。表面錯体モデルとは、表面水酸基におけるイオン吸脱着反応を、水酸基と液相イオン種の錯体形成反応として考えるものである。C-S-H に着目すれば、表面水酸基はシラノール基 (>SiOH) である。シラノール基に m 価のカチオン M が吸着する場合には、プロトン脱離反応と合わせ下式が導かれる。



ここに、>SiOH：シラノール基，M：m 価のカチオン

式(5.13)の表面錯体反応式の質量作用式は、式(5.14)のように表す事が出来る。式中における  $\exp(-F\Psi/RT)$  はボルツマン項またはクーロン項と呼ばれ、固液界面の影響を示す。 $\Psi$  は表面電位であり、これはプロトン脱離反応によって生じるため pH の影響を受ける。

$$\begin{aligned} K^s &= \frac{(SiOM^{(m-1)})[H^+]_b}{(SiOH)[M^{m+}]_b} = \frac{(SiOM^{(m-1)})[H^+]_b \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right)}{(SiOH)[M^{m+}]_b \exp\left(-\frac{mF\Psi}{RT}\right)} \\ &= \frac{(SiOM^{(m-1)})[H^+]_b}{(SiOH)[M^{m+}]_b} \exp\left\{-\frac{(1-m)F\Psi}{RT}\right\} \end{aligned} \quad (5.14)$$

ここに、( )：表面錯体の濃度，[ ]<sub>b</sub>：バルク溶液の活量，K<sup>s</sup>：表面錯体反応の平衡定数， $\Psi$ ：固相表面電位 (V)

熱力学的にみると、表面錯体も活量で表現することが望ましいが、固相の活量係数を算定するのに確立した手法がないため、濃度のままとする。

表面電位  $\Psi$  は、イオン強度や共存イオン種の影響をうけるため、これらの効果を考慮したモデルが必要となる。そのためのモデルが拡散電気二重層モデルである。拡散電気二重層モデルにも固液界面の取扱いの詳細度によって、比較的単純な Gouy-Chapmann モデルから、

界面を4領域に区分する Four-layer モデル等まで種々のものがある。

表面錯体モデルは、式(5.14)に示した質量作用式、表面水酸基に関するマスバランス式、および表面電位  $\Psi$  に関する拡散電気二重層モデルにより構成される。表面錯体モデルを内蔵した地球化学コード PHREEQC では、大きく分けて二種類の拡散電気二重層モデルを用いる事が出来る。具体的には、Gouy-Chapmann Model に準拠した Diffusion Double Layer Model と、Stern Model に準拠した Triple Layer Model である。Triple Layer Model は、固液界面を3領域に区分するものである。このため、Triple Layer Model は2領域に区分し考えている Gouy-Chapmann Model に比べ、より詳細に現象を捉える事が出来ると考えられるが、必要なパラメータが非常に多い。それらのパラメータは固相の組成に依存すると考えられている。しかし、本研究で着目する C-S-H に関する各種パラメータに関する検討例は無い。したがって、本研究では拡散電気二重層モデルとして Diffusion Double Layer (DDL) Model モデルを用いた。

#### 5.4.2 C-S-H への表面錯体モデルの適用

##### (1) C-S-H における表面錯体反応式

表面錯体モデルは、(5.13)式に示す錯体形成反応式と、その反応式における質量作用式を設定する必要がある。本研究では、C-S-H 表面シラノール基における錯体形成反応として以下に示す5つの反応式を考慮した。



それぞれの錯体形成反応式における質量作用式は、式(5.14)より次式で表される。

$$K_1^s = \frac{(SiO^-)[H^+]_b}{(SiOH)} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (5.20)$$

$$K_2^s = \frac{(SiOCa^+)[H^+]_b}{(SiOH)[Ca^{2+}]_b} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (5.21)$$

$$K_3^s = \frac{(SiONa)[H^+]_b}{(SiOH)[Na^+]_b} \quad (5.22)$$

$$K_4^s = \frac{(SiOK)[H^+]_b}{(SiOH)[K^+]_b} \quad (5.23)$$

$$K_5^s = \frac{(SiOCaCl)[H^+]_b}{(SiOH)[Ca^{2+}]_b[Cl^-]_b} \quad (5.24)$$

DDL モデルにおいて、表面電荷に関する式は以下のように表される。

$$\sigma = \frac{F}{A \cdot s} \left\{ \left( > SiOCa^+ \right) - \left( > SiO^- \right) \right\} \quad (5.25)$$

$$\sigma = (8000 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot RTc)^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right) \quad (5.26)$$

ここで、 $\sigma$  : 表面電荷密度 (C/m<sup>2</sup>)、 $A$  : 固相の比表面積 (m<sup>2</sup>/g)、 $s$  : 固液比 (g/g)、 $\varepsilon$  : 水の誘電率(C/V/m)、 $\varepsilon_0$  : 真空中の誘電率(-)、 $c$  : 電解質濃度(mol/L)、 $z$  : 電解質イオンの価数(-)

式(5.25)は、表面水酸基濃度と表面電荷密度の関係式である。式(5.26)は Gouy-Chpmann Model における表面電荷  $\Psi$  と表面電荷密度  $\sigma$  の関係式である。この2式により、表面水酸基濃度と表面電荷  $\Psi$  の関係式が導出できる。

表面水酸基のマスバランス式は次式で表される。

$$N_s = \frac{N_A \times 10^{-18}}{A \cdot s} \left\{ \begin{array}{l} \left( > SiOH \right) + \left( > SiO^- \right) + \left( > SiOCa^+ \right) \\ + \left( > SiONa \right) + \left( > SiOK \right) + \left( > SiOCaCl \right) \end{array} \right\} \quad (5.27)$$

ここに、 $N_s$  : サイト密度 (sites/nm<sup>2</sup>)、 $N_A$  : アボガドロ定数

上式は、表面水酸基の総数が増減しないことを表す保存則である。式中におけるサイト密度  $N_s$  は、固相組成ごとに異なる。

表面錯体モデルでは、上記した(5.20)～(5.27)式に表面錯体形成反応前の液相イオン組成、固相の物理的性質 (比表面積とサイト密度)、各錯体反応式における平衡定数、および固液比を Input し連立方程式を解くことで、平衡時の各表面水酸基濃度、表面電位、表面水酸基における各イオンの吸着量等を Output として得ることが出来る。したがって、このモデルを用いるためには、固相の物理的性質 (比表面積とサイト密度)、および各錯体形成反応式(5.20)～(5.24)における平衡定数が必要となる。次節において、本研究で設定した C-S-H におけるこれらパラメータに関して説明する。

## (2) C-S-H の比表面積とシラノール基密度

表面錯体モデルは着目する固相の比表面積と、表面水酸基のサイト密度が必要となる。

本研究で着目している C-S-H の場合、その比表面積は C/S 比によって変化することが報告されている。須田らは、5.3 に記したように、合成 C-S-H を用いた水蒸気吸着実験により C-S-H の比表面積を C/S 比ごとに求めている<sup>5-9)</sup>。須田らの実験結果に基づき(5.16)式のように C-S-H 比表面積を C/S 比の関数として表した。本研究では、(5.12)式により C/S 比ごとの C-S-H 比表面積を求め、表面錯体モデルに用いた。

C-S-H 表面のシラノール基密度は、Terrisse らが C-S-H の化学構造に基づき推定した値である  $4.8 \text{ sites/nm}^2$  を用いた<sup>5-13)</sup>。これは、<sup>29</sup>Si-NMR によるシラノール基の結合状態の観察結果に基づき、C-S-H 表面に存在するシリケートアニオン四面体一つ当たりのシラノール基が二つ、表面積を  $0.41 \text{ nm}^2$  として算出された値である。

### (3) 各表面錯体反応における平衡定数の導出

表面錯体モデルは、反応前の液相イオン組成、固相の情報、表面錯体形成反応式、各反応式における平衡定数を入力することで、平衡時のイオン吸着量や液相イオン組成を求めることが出来る。したがって、平衡時のイオン吸着量や液相イオン組成、反応前の液相イオン組成、および固相の情報が既知であれば、逆解析的に平衡定数を求める事が出来る。そこで、Na, K, Cl に関わる反応に関しては、PHREEQC を用い既往の研究で報告されている C-S-H のイオン吸着実験結果をフィッティングすることで平衡定数を求めた。

(5.15)式のプロトン脱離反応、(5.16)式の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着を示す反応については、表 5.4.1 に示す Terrisse らの提案した値を用いた<sup>5-13)</sup>。Terrisse らは、C-S-H におけるゼータ電位測定結果に基づき幾つかの仮定を設け、半実験的にこれらの平衡定数を求めている。これは、C-S-H 表面シラノール基での反応に起因する液相 pH 変化と液相  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量を、吸着平衡実験から定量することが不可能なためである。C-S-H は、それ自体の化学構造中に  $\text{H}_2\text{O}$  と Ca を有している。C-S-H は、液相イオン組成により C/S 比と H/S 比が変化する。したがって、C-S-H の表面シラノール基における反応とともに、C-S-H 自体の溶解によって液相 pH と  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が増加するため、両者を分離し定量することは困難である。

表 5.4.1 錯体形成反応式と  $\text{Log } K^s$

式	錯体形成反応式	$\text{Log } K^s$
(5.15)	$\text{>SiOH} = \text{>SiO}^- + \text{H}^+$	-12.3
(5.16)	$\text{>SiOH} + \text{Ca}^{2+} = \text{>SiOCa}^+ + \text{H}^+$	-9.4
(5.17)	$\text{>SiOH} + \text{Na}^+ = \text{>SiONa} + \text{H}^+$	C/S 比の関数
(5.18)	$\text{>SiOH} + \text{K}^+ = \text{>SiOK} + \text{H}^+$	
(5.19)	$\text{>SiOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{>SiOCaCl} + \text{H}^+$	-6.8

Na, K に関する質量作用式(5.22), (5.23)における平衡定数のフィッティングには、Hong らの吸着実験結果を用いた<sup>5-7)</sup>。Hong らは、C/S 比が 0.85, 1.2, 1.5, 1.8 の C-S-H を純薬合



成により作製し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液に固液比 15 となるよう C-S-H を加え、NaOH と KOH を液相に添加し、それぞれの吸着量と平衡時液相イオン組成を求めている。PHREEQC の表面錯体モデルを用い、Hong らの実験をシミュレーションし平衡定数を求めた。その結果、図 5.4.1 に示すように Na, K の平衡定数は C-S-H の C/S 比によって変化する傾向を示した。Hearth ら<sup>5-14)</sup>は、 $\text{Ca}^{2+}$  の吸着反応の平衡定数は C/S 比の増加に従い増加するとしており、Na と K が  $\text{Ca}^{2+}$  と競争吸着の関係にあることを考慮すれば、Hearth らの知見から、図 5.4.1 に示した傾向は妥当と言える。本研究では、比表面積の場合と同様に図 5.4.1 より平衡定数と C/S 比の関係式を求めた。

$$K_{3,4}^s = -0.69(C/S) - 3.48 \quad (5.28)$$

ここで、 $K_{3,4}^s$  : Na, K に関する質量作用式における平衡定数

式(5.28)を用い C/S 比ごとの平衡定数を求め、次節において示すゼータ電位評価モデルに適用した。また、(5.24)に示したシラノール基と Ca および Cl の反応における平衡定数は、Hirao<sup>5-15)</sup>らの実験結果を用い、Na および K の場合と同様の方法により求めた。その結果を表 5.4.1 に示す。

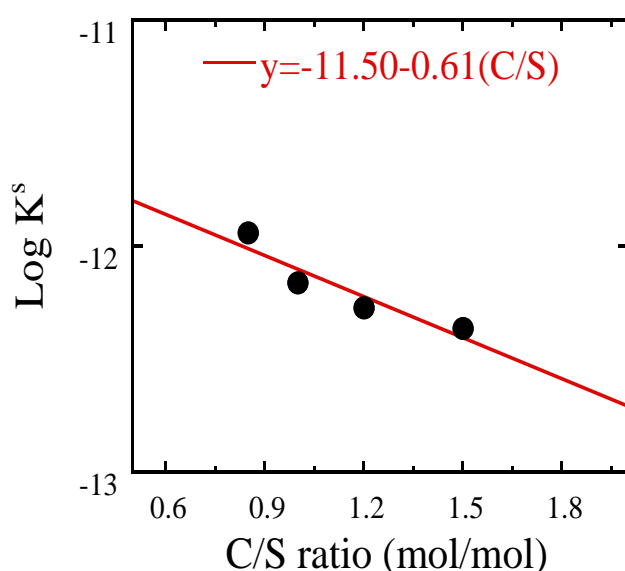


図 5.4.1 C/S 比と Na および K における  $K^s$  の関係

## 5.4.3 表面錯体モデルによる C-S-H 表面と電位の評価

図 5.4.2 に各種液相における C-S-H 表面ゼータ電位の本研究において測定した実験値および文献値<sup>5-13)</sup>と、液相  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の関係を示す。図より、液相  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が同じ場合、液相が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のみの場合が最も高いゼータ電位を示し、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaCl}$  を液相に添加するとゼータ電位が低下している。これは、 $\text{Ca}^{2+}$ が他のイオン種との競争吸着を行う結果、正電荷を有する  $\text{>SiOCa}^+$  の量が減少し表面電位が低下するためであると考えられる。

(1) 液相  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液

図 5.4.3 に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液中での C-S-H 表面ゼータ電位の文献値、および前節において示した各種パラメータを設定し表面錯体モデルにより計算した表面電位計算値と液相  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の関係を示す。図より、液相  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の低下に伴いゼータ電位は低下する傾向を示しており、これは  $\text{Ca}^{2+}$ が電位決定イオンとして働いているためであると考えられる。また、ゼータ電位が 0 となる点である等電位点の液相  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度は約 2mmol/L である。破線で示した計算値と実験値を比較すると、低  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度においてずれが生じているが全体としての傾向は良く捉えられており、等電位点もほぼ一致した。

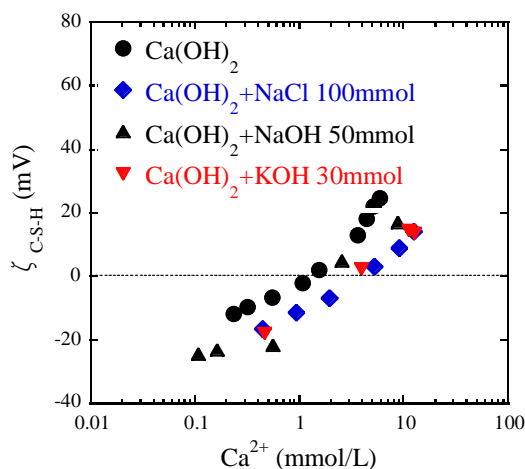
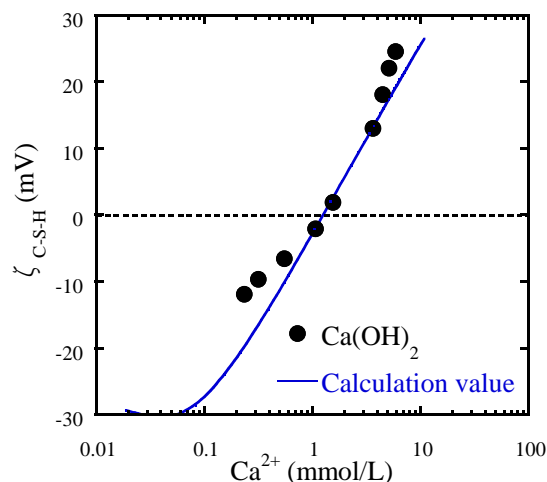
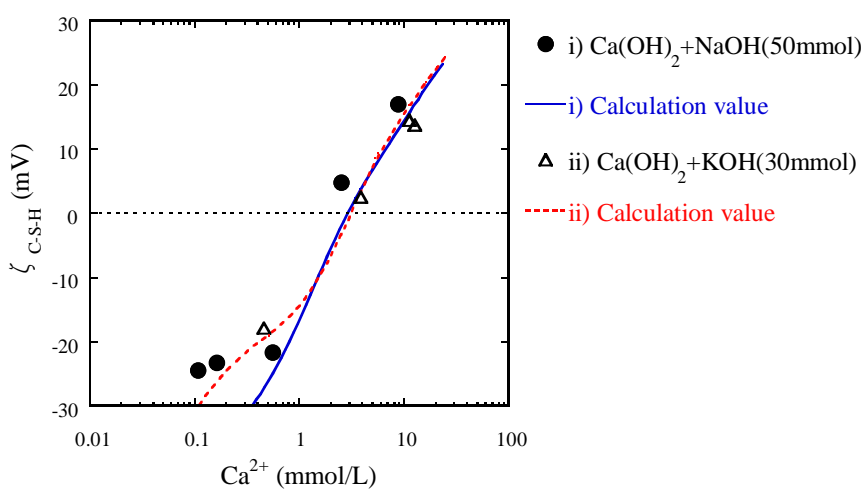
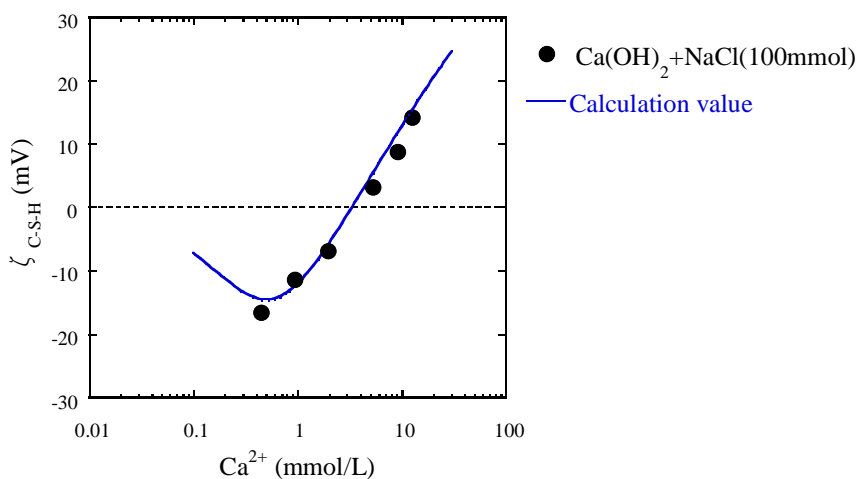
図 5.4.2 溶液組成が  $\zeta_{\text{C-S-H}}$  に及ぼす影響図 5.4.3  $\zeta_{\text{C-S-H}}$  の評価結果(1)(2) 液相  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$  水溶液,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$  水溶液

図 5.4.4 に、本研究において測定した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{NaOH}$  を添加した水溶液中における C-S-H 表面ゼータ電位の実験値、および計算値と液相  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の関係を示す。同様に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{KOH}$  を添加した水溶液中における C-S-H のゼータ電位実験値と文献値を示す。表面錯体モデルによる計算値は、(5.28)式により C/S 比ごとに算出した平衡定数を用いた。図より、 $\text{NaOH}$  や  $\text{KOH}$  を添加した系においても実験値を一定の精度で評価することができている。

(3) 液相 · · ·  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$  水溶液

図 5.4.5 に、本研究において測定した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{NaCl}$  を添加した液相における C-S-H 表面電位の実験値と計算値を示す。  $\text{NaCl}$  を添加した場合においても計算値は実験値とほぼ一致する傾向を示している。

以上の検討の結果、いずれの溶液組成においても C-S-H 表面ゼータ電位を表面錯体モデルにより一定の精度で評価することができた。したがって、本研究で用いた C-S-H の比表面積およびサイト密度、表 5.4.1 に示した平衡定数は妥当であると判断した。

図 5.4.4  $\zeta_{\text{C-S-H}}$  の評価結果(2)図 5.4.5  $\zeta_{\text{C-S-H}}$  の評価結果(3)

## 5.5 酸素拡散性状評価手法の構築

本節では、5.3において構築したセメント系硬化体の空隙構造を表す空隙モデルを用い、酸素拡散における屈曲度を求め、酸素拡散性状を評価する手法の構築を図った。

### 5.5.1 酸素拡散における屈曲度の評価手法

#### (1) 屈曲度算出スキームの概要

屈曲度のシミュレーションは、空隙モデルにおける  $y$  方向への物質の移動経路をシミュレーションすることによって求めた。図 5.5.1 に、空隙モデルの一部分をクローズアップした図を示す。灰色の正方格子は固相、白色の正方格子は空隙をそれぞれ表している。物質は、空隙の正方格子のみを移動可能であり、図中の上部から下部、 $y$  方向への物質の移動経路を求める。以下に、屈曲度を求めるためのスキームを簡単に記す。

- ①.  $Y=1$  において、空隙である正方格子の中から一つの正方格子  $(x, y)=(j, 1)$  を選択する。
- ②.  $Y=3$  において、 $(x, y)=(j, 3)$  から最も近い空隙正方格子  $(x, y)=(k, 3)$  を選択する。
- ③.  $Y=5$  において、 $(x, y)=(k, 5)$  から最も近い空隙正方格子  $(x, y)=(l, 5)$  を選択する。
- ④.  $Y=n$  まで達した後、経路長  $L$  を  $y=n$  で除すことによって酸素拡散における屈曲度  $\tau_0^{\text{sim}}$  を算出する。

上述した手法により求める酸素拡散における屈曲度は、空隙率の影響を反映しているが、細孔径分布による影響は考慮していない。これは、 $50^\circ\text{C}$  乾燥供試体中における酸素の拡散を考えた場合、空隙モデルで考慮した細孔径範囲である直径  $3\text{nm}$  以上の空隙では全て水分が逸散しており、細孔径が物質移動経路長に対して及ぼす影響はないものと推察されるためである。酸素拡散において細孔径に依存し変化する事象は、乾燥条件による水分逸散径の変化による透過可能空隙率の変化および、空隙内における酸素拡散のモードが Knudsen 拡散か分子拡散となるかという点である。

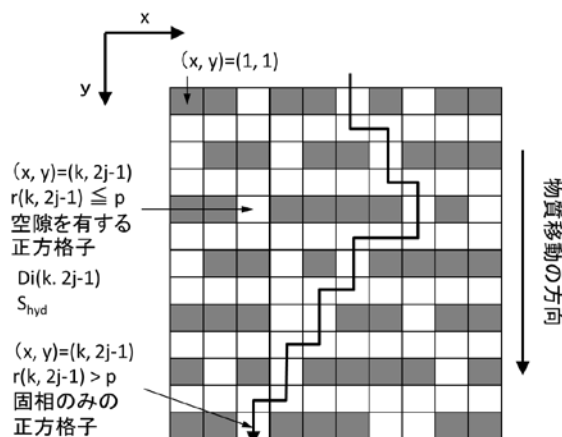


図 5.5.1 屈曲度の算出スキーム

## (2) 屈曲度に対して空隙表面積が及ぼす影響の考慮

(1)において示したスキームによって求めた $\tau_0^{sim}$ には、空隙表面積が屈曲度に対して及ぼす影響が考慮されていない。そこで空隙表面積が屈曲度に対して及ぼす影響を屈曲度に反映させる手法について検討を行った。

図 5.5.2 に示すように、 $1 \times 1 \times 1$  の立方体状の固相中に断面積変化のない空隙が 1 本のみ存在するシンプルな空隙モデルを対象とした場合、この空隙における屈曲度は空隙率と空隙表面積を用い次式で関係づけられる。

$$\tau = \frac{S^2}{4\pi \cdot \varepsilon} \quad (5.29)$$

ここで、 $S$ ：空隙表面積、 $\varepsilon$ ：空隙率

式(5.29)の関係式から、図 5.5.2 に示すシンプルな空隙モデルにおいて空隙表面積は累乗の形で屈曲度に対して影響を及ぼすと判断される。ここで、本研究で構築した空隙モデルは、固相を示す正方格子と空隙が存在する正方格子の集合体で表現されており、空隙が存在する正方格子は図 5.5.2 に示したシンプルな空隙モデルと等価である。したがって、図 5.5.1 に示した空隙モデルはシンプルな空隙モデルを二次元的に拡張したモデルである。このため、空隙表面積が屈曲度に対して及ぼす影響について式(5.28)を適用することが可能である。以上の検討に基づき、本研究では空隙表面積が屈曲度に対して及ぼす影響を次式によって考慮し、(1)に記した屈曲度の算出シミュレーション結果に反映させることとした。

$$\tau_{oxy}^{sim} = S^2 \cdot \tau_0^{sim} \quad (5.30)$$

ここで、 $\tau_{oxy}^{sim}$ ：空隙表面積を考慮した酸素拡散における屈曲度推定値(-)、 $\tau_0^{sim}$ ：空隙表面積による影響を含まない屈曲度推定値(-)

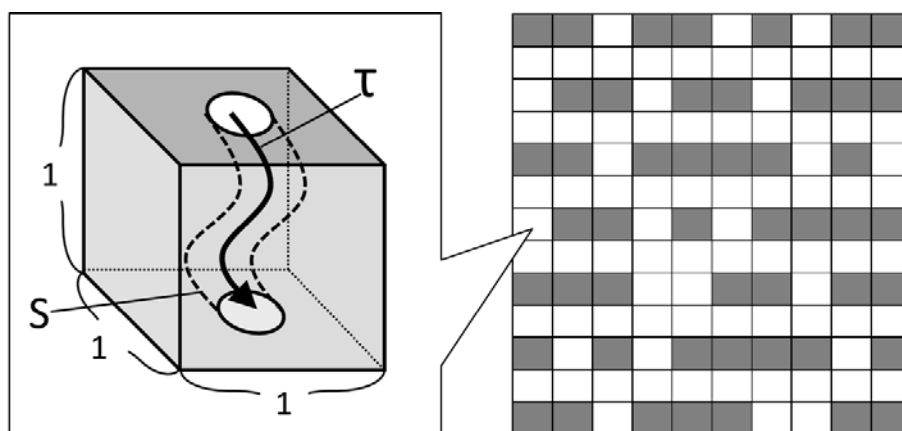


図 5.5.2 単純空隙モデルと二次元空隙モデル

式(5.29)および式(5.30)における空隙表面積は、各硬化体における物質の移動に関わる空隙の表面積を用いるべきであるが、それを推し量るすべはない。そこで、空隙が水和物で全て覆われているものと考え、5.3に記した各硬化体の水和物比表面積を用い以下に記すようにして、空隙表面積による影響を求めることとした。

式(5.10)によって求めた水和物比表面積は、各種水和物の水蒸気吸着試験に基づき求められた比表面積である。水蒸気吸着試験における水分子の吸着は、水和物の化学的構造に分類される水や、気体やイオンの移動が生じるとは考えにくい極微差な直径1nm程度の極微細なゲル空隙内に対して吸着する水や、内部水和物中に存在する水をも含むため、水蒸気吸着試験によって得られる水和物表面積の全てが空隙表面積に寄与することはないと考えられる。そこで、式(5.10)によって得られた水和物平均比表面積を式(5.30)に対して用いるのではなく、屈曲度が1となる水和物比表面積 $S_0$ を仮定し、各硬化体における水和物比表面積 $S_{hyd}$ を $S_0$ で除し、空隙表面積 $S$ とし式(5.30)に用いた。

$$S = \frac{S_{hyd}}{S_0} \quad (5.31)$$

ここで、 $S_{hyd}$ ：式(5.10)によって求めた各硬化体の水和物比表面積( $\text{cm}^2/\text{g}$ )、 $S_0$ ：屈曲度が1となると仮定した水和物比表面積( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$S_0$ の値については、5.8節においてその詳細を記す。

## 5.5.2 酸素拡散係数の評価手法

セメント系硬化体における酸素拡散係数は、3章に記したように屈曲度と孔内有効拡散係数によって次式で関係づけられる。

$$D^{pm} = \frac{1}{\tau_{oxy}^2} D_N^{pore} \quad (5.32)$$

$$D_N^{pore} = \left( \frac{\varepsilon_a}{1/D_{Ka} + 1/D_{I2}} \right) + \left( \frac{\varepsilon_i}{1/D_{Ki} + 1/D_{I2}} \right) \quad (5.33)$$

ここに、 $D^{pm}$ ：多孔体における酸素拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $\tau_{oxy}$ ：酸素拡散における屈曲度、 $D_N^{pore}$ ：孔内有効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $\varepsilon_a$ ：マイクロ孔の空隙率、 $D_{Ka}$ ：マイクロ孔の平均径における Knudsen 拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $\varepsilon_i$ ：マクロ孔の空隙率、 $D_{Ki}$ ：マクロ孔の平均径における Knudsen 拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $D_{I2}$ ：O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>間の分子相互拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

式(5.32)に示される孔内有効拡散係数  $D_N^{pore}$  は、屈曲度  $\tau_{oxy}=1$  の場合の多孔体における拡散係数を表している。孔内有効拡散係数は、細孔径による酸素の拡散モードの変化に依存し、細孔径分布の測定値と空隙モデルを仮定することによって理論的に算出することが可能である。このため本研究では、酸素拡散係数の試験値および、細孔径分布から孔内有効拡散係数を算出し、式(5.32)を用い酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$  の算出を図り、3章においてその影響因子を整理した。

前項に記述したシミュレーションによって屈曲度  $\tau^{sim}$  が求められるため、孔内有効拡散係数を式(5.32)に代入することによって、硬化体における酸素拡散係数が算出可能となる。図 5.5.3 に、5.3 節の検討によって求めた 50°C 乾燥理論空隙率と、細孔径分布の試験結果に基づき算出した孔内有効拡散係数の関係を示す。図より、両者には相関が認められ、線形回帰により次式が得られた。

$$D_N^{pore} = 0.0142 \cdot \varepsilon_{cap}^{cal} + 0.0049, \quad R^2 = 0.564 \quad (5.34)$$

空隙率によって孔内有効拡散係数が評価可能な理由として、本研究で扱った硬化体における孔内有効拡散係数が細孔径分布に比べ空隙率への依存性が高い、即ち硬化体ごとの細孔径分布の差が小さいことが挙げられる。

一方、屈曲度算出シミュレーションに用いた空隙モデルには、細孔径分布の試験値を用いているため、現段階では孔内有効拡散係数についても細孔径分布の試験値から求めた値を用いることが可能である。したがって、本研究では、式(5.34)を用い 50°C 乾燥理論空隙率によって算出した孔内有効拡散係数と、細孔径分布の試験値に基づき求めた孔内有効拡散係数をそれぞれ用い、空隙モデルにおける酸素移動経路シミュレーションによって得た屈曲度と併せ、式(5.32)によって各種セメント硬化体における酸素拡散係数の推計を行うこととした。

## 5.6 電位勾配による塩化物イオン泳動性状評価手法の構築

### 5.6.1 電位勾配による塩化物イオン泳動における屈曲度の評価手法

第4章において、電位勾配による塩化物イオンの泳動性状に対して、空隙構造と電気的作用が及ぼす影響の定量化を目的とし検討を行った。その結果、セメント系硬化体中における塩化物イオンの泳動性状は、空隙構造による影響を大きく受けるものの、電気的作用による影響は大きく変化しないことを明らかにし、泳動における塩化物イオン移動の屈曲度  $\tau_{mig}$  は、酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$  と次式で示される一定の関係を有することを示した。

$$\tau_{mig} = 2.94 \cdot \tau_{oxy} \quad (5.35)$$

ここに、 $\tau_{mig}$ ：塩化物イオンの泳動における屈曲度

したがって、塩化物イオンの泳動における屈曲度  $\tau_{mig}$  は、前節に記した相組成と細孔径分布および、水和物比表面積に基づき作成した空隙モデルにおける酸素移動経路長のシミュレーションにより得られた酸素拡散屈曲度の推定値  $\tau_{oxy}^{sim}$  を、式(5.35)の右辺  $\tau_{oxy}$  に代入することによって求めることとした。

### 5.6.2 電位勾配による塩化物イオン泳動性状の評価手法

第4章4.5.2節に詳述したように、セメント系硬化体中における電位勾配による塩化物イオンの拡散係数  $D_{mig}$  は、空隙率と屈曲度  $\tau_{mig}$ 、自己拡散係数を用い式(5.36)で表される。

$$D_{i mig} = \frac{\varepsilon}{\tau_{mig}^2} D_i^* \quad (5.36)$$

$$D_i^* = \omega_i RT = \frac{u_i RT}{z_i F} = kTB_{mi} \quad (5.37)$$

自己拡散係数はイオン種と温度にのみ依存する拡散係数であり、式(5.37)によって求めることが可能であり、20°Cにおける塩化物イオンの自己拡散係数は  $D_i^*=1.90 (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$  と算出される。したがって、式(5.36)に対して  $\tau_{mig}$  の推定値と  $D_i^*$  および、50°C理論空隙率を代入し、電位勾配における塩化物イオンの拡散係数を推計した。



## 5.7 濃度勾配による塩化物イオン拡散性状評価手法の構築

第4章の検討により、濃度勾配による塩化物イオンの拡散性状は、泳動性状と異なり空隙構造と同程度の電気的作用を受けていることに加え、硬化体の材料・配合条件によって電気的作用の大きさが変動することを明らかにした。したがって、様々な材料・配合条件のセメント系硬化体における塩化物イオン拡散性状を精度良く評価するためには、電気的作用を考慮した評価手法が求められる。そこで本研究では、第4章の検討により得られた知見を基に、空隙表面 $\zeta$ 電位が塩化物イオン拡散性状に対して及ぼす電気的作用を電気的収れん度として定式化し、5.5節に示した屈曲度算出シミュレーションに導入することによって、濃度勾配による塩化物イオン拡散の屈曲度  $\tau_{diff}^{sim}$  を求め、セメント系硬化体における塩化物イオン拡散性状を評価することとした。

5.7.1 C-S-Hの $\zeta$ 電位が塩化物イオン拡散に対して及ぼす電気的作用の評価手法

第4章4.6節において、濃度勾配による塩化物イオン拡散に対して働く電気的作用を定量化し、その影響因子の把握を目的とし検討を行い、電気的作用は硬化体の $\zeta$ 電位および、極微細な空隙の量に依存し変化することを示唆する結果を得た。

この原因について、空隙表面電位が卑であり且つ、空隙径が非常に小さく電気二重層の影響が及ぶ面積が空隙断面積に対して支配的である空隙に1:1電解質水溶液が存在する系における、カチオン分布、アニオン分布の概念図である図5.1.2を、図5.7.1として再掲し考察する。図に示すような極微細な空隙では空隙表面 $\zeta$ 電位が卑であることから、空隙内におけるアニオンに対する静電的斥力ポテンシャルが高く、図5.7.1に示すように空隙内への空隙内へのアニオンの侵入が生じにくくなる。この効果はイオン選択透過と呼ばれる効果であり、空隙表面 $\zeta$ 電位の値が高いほど、空隙径が小さいほど効果は増大する。このようなメカニズムにより、塩化物イオンの拡散に対して働く電気的作用は、空隙表面 $\zeta$ 電位および直径6nm以下の非常に微細な空隙の量と相関が認められたものと推測され、実験結果により得られた結果は理論と整合するものであると言える。

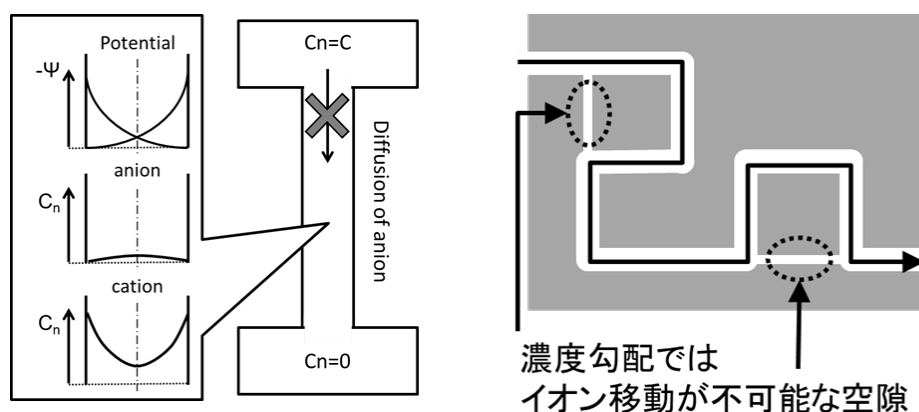


図 5.7.1 空隙表面 $\zeta$ 電位が及ぼす電気的作用による屈曲度の増大

以上のことから、塩化物イオン拡散に対して働く電気的作用は、空隙表面と電位による塩化物イオンの選択透過現象が主要因であると推測された。このため、選択透過性により微細な空隙における塩化物イオンの透過が抑制されると、空隙表面と電位の影響がない場合と比較し、塩化物イオン透過経路の延長即ち、屈曲度の増大が生じると考えられる。

そこで本研究では、先に構築した空隙モデルに基づく屈曲度算出シミュレーションに、電気的作用による塩化物イオンの透過抑制を考慮する手法を組み込むことにより、電気的作用により延長した塩化物イオン拡散における屈曲度を求めることとした。具体的には、空隙表面の電位は水和物の電位に依存するものと考え、5.4節に記述した表面錯体モデルを用い各硬化体の C-S-H の電位を求め、C-S-H の電位と空隙径の関数としてイオン選択透過効果を表す電気的収れん度を算出し、確率論的取扱いによって電気的作用による屈曲度の増大程度を求めることとした。

### 5.7.2 C-S-H の電位および空隙径による電気的収れん度の算出

イオン種  $j$  の透過が生じない、もしくはイオン  $j$  のフラックスが非常に小さくなる空隙とは、イオン  $j$  の濃度がバルク部分と比較し低濃度となる空隙である。このため、バルク部分のイオン種  $j$  の濃度  $c_{j,b}$  に対する空隙内のイオン種  $j$  の濃度  $c_j$  の比  $(c_j/c_{j,b})$  は、イオン種  $j$  に関する選択透過性の程度を表すパラメータと考えることができ、四辻らは圧縮ベントナイト中におけるイオン拡散性状の推定について、この比を電気的収れん度として定義している<sup>5-16)</sup>。そこで本研究においても、電気的収れん度により塩化物イオン拡散性状に対して空隙表面電位が及ぼす影響を考慮することとした。

固液界面およびその近傍における電解質溶液中の電位分布は、電解質溶液中のイオン濃度分布を Boltzmann 分布(式(5.39))と仮定し、溶液中の任意の場所  $x$  における電荷分布と電位を関係づける Poisson 式(5.38)によって導かれる Poisson-Boltzmann 方程式(5.38)-(5.39)で表される。Poisson-Boltzmann 方程式は、境界条件を設定して解くことによって固液界面近傍の電位分布  $\psi(x)$  およびイオン濃度分布  $n_j(x)$  が求められる。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_b\epsilon_0}, \quad \rho(x) = \sum_j e z_j n_j(x) \quad (5.38)$$

$$n_j(x) = n_{j,b} \cdot \exp\left(-\frac{e z_j \psi(x)}{kT}\right) \quad (5.39)$$

ここで、 $x$  : 固液界面からの距離(m),  $\psi(x)$  : 位置  $x$  における静電ポテンシャル(V),  $\rho(x)$  : 位置  $x$  における電荷密度(C/m<sup>3</sup>),  $\epsilon_b$  : バルク部分の比誘電率(-),  $\epsilon_0$  : 真空の誘電率(C/V/m),  $e$  : 電気素量(C),  $z_j$  : イオン  $j$  の価数(-),  $n_j(x)$  : イオン  $j$  の数密度(1/m<sup>3</sup>)

四辻らは、平行平板状の構造を有するベントナイト中におけるイオン拡散について、平行平板における電気二重層の重ね合わせを考慮し Poisson-Boltzmann 方程式を解き  $\psi(x)$  を求め、次式によって電氣的収れん度を算出することとしている<sup>5-16)</sup>。

$$\delta_{el,j} = \frac{I_d}{d} \int_0^d \frac{n_j(x)}{n_{j,b}} dx = \frac{I_d}{d} \int_0^d \exp\left(-\frac{ez_j\psi(x)}{kT}\right) dx \quad (5.40)$$

$$n_j = 1000N_A C_j \quad (5.41)$$

ここに、 $\delta_{el,j}$ ：イオン種  $j$  に関する電氣的収れん度(-)， $d$ ：平板間距離(m)， $N_A$ ：アボガドロ数(1/mol)

電氣的収れん度は、式(5.39)から分かるようにバルク部分におけるイオン種  $j$  の数密度(濃度)に対する平行平板内のイオン種  $j$  の数密度(濃度)で表される。

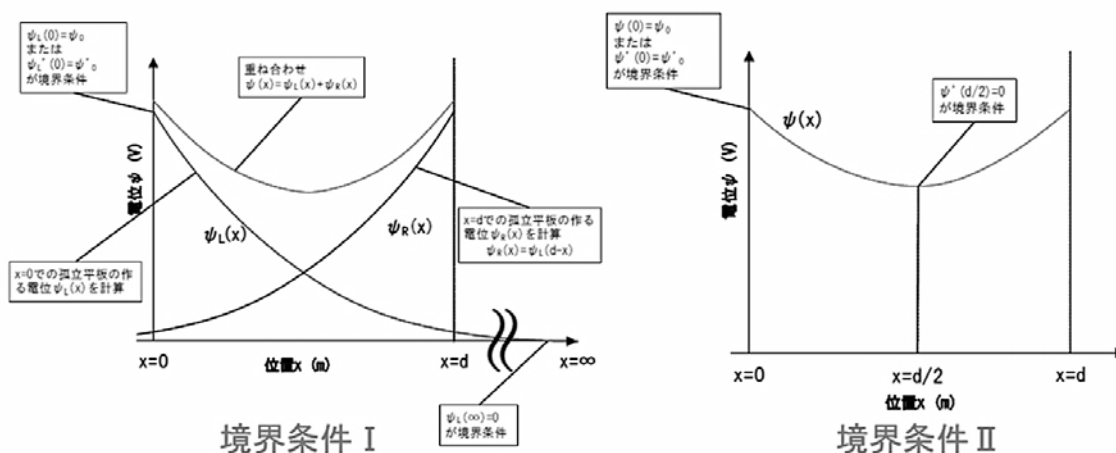


図 5.7.2 平行平板状空隙における Poisson-Boltzmann 方程式の境界条件<sup>5-17)</sup>

セメント系硬化体中における空隙は、平行平板状ではなく円筒状への近似が適当であり、本研究で構築した空隙モデルについても円筒空隙を仮定しているため、円筒状空隙における電気二重層の重ね合わせを考慮し、Poisson-Boltzmann 方程式を解く必要がある。これに関連し、Dufrêche らは、円筒状空隙における電気二重層の重ね合わせを考慮した場合の Poisson-Boltzmann 方程式における近似解を示し、バルク部分の共イオン種  $j$  の濃度と空隙内共イオン  $j$  の濃度の比を次式のように求めている<sup>5-17)</sup>。

$$\frac{c_{co}}{c_b} = \frac{A(\kappa L)^2}{1 + AB \cdot \kappa L + A(\kappa L)^2} \quad (5.41)$$

$$A = \frac{1}{8\pi^2} \left( 1 + \frac{3}{F_0} \right) \quad (5.42)$$

$$B = 4 \left\{ \exp \left( \frac{\delta\psi(0)}{2z_j} \right) - 1 \right\} \quad (5.43)$$

$$F_0 = \frac{\sigma F \kappa_b L}{4z_j RT \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (5.44)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 N_A e^2 I_b}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}} \quad (5.45)$$

$$I_b = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (5.46)$$

ここで、 $c_{co}$ ：空隙内における共イオン濃度(mol/L)、 $c_b$ ：バルク部分における共イオン濃度(mol/L)、 $\kappa$ ：Debyeパラメータ(1/m)、 $L$ ：空隙直径(m)、 $\delta\psi(0)$ ： $x=0$ における電位(V)、 $z_j$ ：イオン種 $j$ の電荷(-)、 $\sigma$ ：表面電荷密度(C/m<sup>2</sup>)、 $I_b$ ：電解質溶液のイオン強度(mol/L)

式(5.45)において、 $1/\kappa$ は長さの単位を有しており、電気二重層厚さを近似的に表すDebye長と呼ばれ、イオン強度の平方根と反比例の関係性を有している。式(5.41)に示される $c_{co}/c_b$ は、表面電位 $\delta\psi(0)$ と表面電荷密度 $\sigma$ 、イオン強度 $I$ および、空隙直径 $L$ の関数として表されている。したがって、式(5.41)～(5.46)を解く場合、これらのパラメータが必要となる。

本研究では、表面電荷密度 $\sigma$ と表面電位 $\delta\psi(0)$ に関して、表面錯体モデルにおける水和物 $\zeta$ と電位算出時に求めた表面電荷密度および、C-S-H表面 $\zeta$ と電位 $\zeta_{CSH}$ をそれぞれ用いることとした。また、イオン強度 $I$ は各硬化体の細孔溶液イオン組成により算出した。さらに、空隙直径 $L$ として5.3節において構築した空隙モデルにおける各正方格子に設定した代表径 $D_i$ を用い、イオン種 $j$ として塩化物イオンを対象とし、バルク部分の塩化物イオン濃度と空隙内塩化物イオン濃度の比 $c_{Cl}/c_{Cl,b}$ を空隙である正方格子毎に塩化物イオンに関する電氣的収れん度として算出した。

$$\delta_{el} = \frac{c_{Cl}}{c_{Cl,b}} \quad (5.47)$$

図 5.7.3 に, 1:1 電解質濃度 0.1(mol/L), 表面電位  $\delta\psi(0)$  を, -20(mV), -50(mV) および -150(mV) とした場合の空隙直径とアニオンに関する電氣的収れん度  $\delta_{el}$  の関係を示す. 図より, 空隙直径の縮小に伴い,  $\delta_{el}$  は対数関数的に低下することに加え, 直径が同じ空隙では表面電位の絶対値が大きいくほど  $\delta_{el}$  は低下することが分かる.

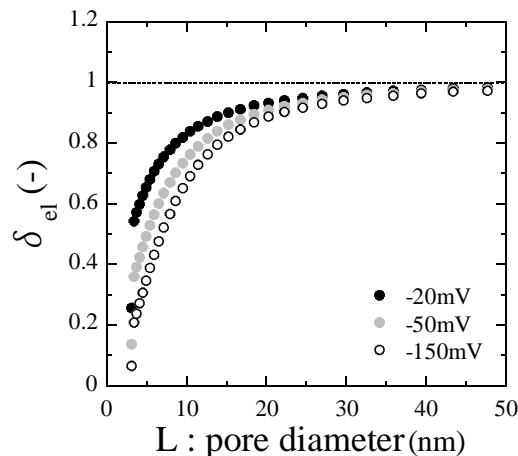


図 5.7.3 空隙直径および表面電位と電氣的収れん度  $\delta_{el}$

### 5.7.3 電氣的収れん度を考慮した塩化物イオン拡散屈曲度の評価手法

塩化物イオンに関する電氣的収れん度は, 空隙表面の電位が卑である場合には  $\delta_{el} < 1$  となり,  $\delta_{el}$  が小さい, 即ち直径が微細な空隙内における塩化物イオンフラックスは小さくなる. その結果, 直径が小さい微細な空隙における塩化物イオンフラックスが, 硬化体を基準とした場合の総塩化物イオンフラックスに対して及ぼす寄与は非常に小さくなる. したがって, 巨視的に考えた場合, 図 5.7.2 に示したように見かけ上の塩化物イオン透過経路長が延長し, 屈曲度は増大するものと考えられる. これは,  $\delta_{el}$  により塩化物イオン拡散の屈曲度が増大すると言い換えることが出来る. そこで本研究では, 電氣的収れん度  $\delta_{el}$  による塩化物イオン拡散屈曲度の増大を, 確率論的取扱いにより考慮する手法の構築を試みた.

図 5.3.2 に示したように, 本研究で構築した空隙モデルでは, 空隙である正方格子( $k, 2j-1$ )毎に空隙代表径  $D_i$  が与えられている. さらに,  $D_i$  と C-S-H の電位および細孔溶液イオン組成によって, 空隙である正方格子( $k, 2j-1$ )毎に電氣的収れん度  $\delta_{el}(k, 2j-1)$  が与えられている. ここで, 塩化物イオンの透過抑制効果が生じる空隙は,  $\delta_{el}(k, 2j-1) < 1$  となる空隙であり,  $\delta_{el}$  の値が小さいほど塩化物イオンの透過は生じにくい. そこで,  $\delta_{el}$  の値を塩化物イオン透過確率と見なし, 正方格子毎に  $0 < s(k, 2j-1) < 1$  の乱数を新たに生成した上で,  $s(k, 2j-1) < \delta_{el}(k, 2j-1)$

となった空隙のみを塩化物イオンが移動可能とすることによって、 $\delta_{el}$ による塩化物イオン拡散屈曲度の増大を考慮することとした。

$$0 \leq s(k, 2j-1) \leq 1 \tag{5.48}$$

$$[\text{Cl}^- \text{が透過可能となる条件}] \cdots s(k, 2j-1) < \delta_{el}(k, 2j-1) \tag{5.49}$$

図 5.7.4 に、確率論的取扱いによって  $\delta_{el}$  の影響を考慮した塩化物イオン移動経路のスキームを示す。図 5.7.5 に示した表面電位  $\delta\psi(0) = -50(\text{mV})$  の系を例とすると、着目した空隙正方格子(1, a)の代表径  $D_i$  が 8(nm)である場合、図 5.7.3 より  $\delta_{el}$  は 0.68 である。したがって、(1, a) に設定した乱数  $s$  が、 $s < \delta_{el} = 0.68$  である場合には、正方格子(1, a)は塩化物イオン透過可能な空隙として取り扱う。一方、 $s > \delta_{el} = 0.68$  である場合、正方格子(1, a)は塩化物イオンが透過不可能な空隙として取扱い、(1, a)から最も近く且つ、塩化物イオンが透過可能( $s < \delta_{el}$ )な空隙正方格子(1, b)を透過することとした。この操作を空隙モデルの  $y$  方向について1行ごとに行い、電気的収れん度  $\delta_{el}$  即ち、空隙表面電位による電気的作用を考慮した屈曲度  $\tau_{diff}$  の算出シミュレーションを行った。

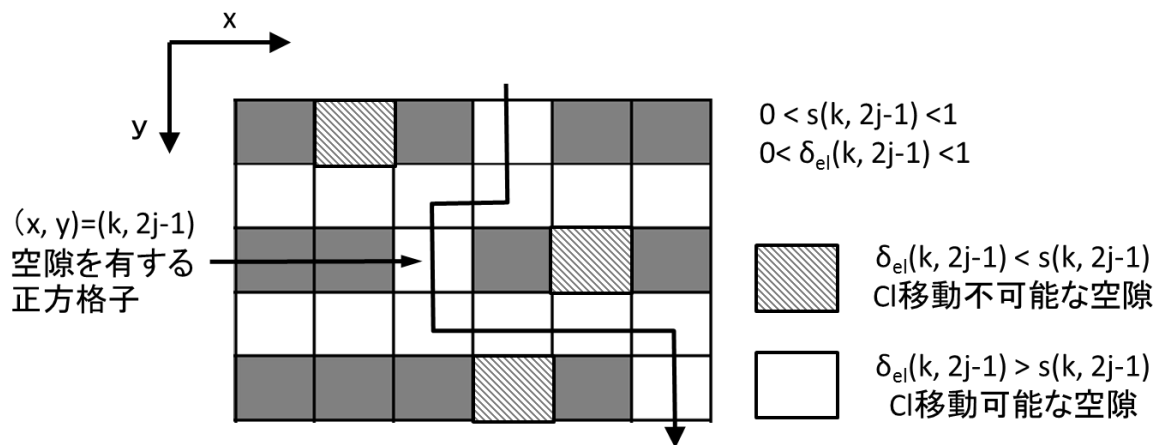


図 5.7.4  $\delta_{el}$  を用いた塩化物イオン拡散における屈曲度の算出スキーム

## 5.7.4 濃度勾配による塩化物イオン拡散性状の評価手法

第4章4.5.1節に詳述したように、セメント系硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  は、空隙率  $\varepsilon_{50C}$  と塩化物イオン拡散における屈曲度  $\tau_{diff}$  および、細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数  $D_{Cl}^p$  によって次式で関係づけられる。

$$D_{diff} = \frac{\varepsilon_{50C}}{\tau_{diff}^2} \left[ D_{Cl}^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{Cl}}{d \ln C_{Cl}} \right) \right] = \frac{\varepsilon_{50C}}{\tau_{diff}^2} D_{Cl}^p \quad (5.50)$$

したがって、各セメント系硬化体について、相組成と構成相密度に基づき求めた 50°C 理論空隙率、前項の検討により得られる  $\tau_{diff}$  の推定値および、[] 内に示される細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数  $D_{Cl}^p$  によって、セメント系硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  が推計可能となる。ここで、 $D_{Cl}^p$  は、硬化体内細孔溶液と外部溶液である NaCl 水溶液中塩化物イオンと電気的中性条件を保持するよう拡散する。このため、電気的中性条件を考慮し  $D_{Cl}^p$  を求める必要がある。この問題に関し、本研究では既に第4章4.5節において、細孔溶液中イオンと NaCl 水溶液の電気的中性条件と活量を考慮した塩化物イオンの一次元拡散シミュレーションを行い、 $D_{Cl}^p$  を数値解析的に求めている。

以上のことから、各セメント系硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散係数を、相組成と構成相密度に基づき求めた 50°C 理論空隙率、前項の検討により得られる  $\tau_{diff}$  の推定値および、電気的中性条件と活量を考慮した細孔溶液内塩化物イオン拡散係数  $D_{Cl}^p$  と、式(5.50)によって推計した。

### 5.8 水和物の物理化学的性質に基づく各種物質移動性状の評価

本章では、セメント系硬化体における酸素の拡散性状、塩化物イオンの泳動性状および拡散性状を、水和物の物理化学的性質などに基づき定量的に評価する手法の構築を目的とし、前節までに検討を行った。本章において構築した物質移動性状評価手法の全体像を図 5.8.1 に示す。構築した手法は、各硬化体の相組成と構成相密度により求めた 50°C理論空隙率、水和物比表面積、細孔径分布に基づき作成した空隙モデルを物質移動媒体とし、移動物質種類とその移動駆動力毎に電気的作用を変化させることによって、酸素の拡散、塩化物イオンの泳動と拡散における屈曲度をそれぞれシミュレーションによって求め、各系における硬化体内拡散係数と併せることによって各種拡散係数を評価する手法である。以下に、物質種類・物質移動駆動力毎に設定した電気的作用についてまとめる。

移動物質が酸素である場合には、電気的作用は無いものとして酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  を求めた(5.5 参照)。また、移動物質が塩化物イオンであり、移動駆動力が電位勾配である場合には、電位勾配による塩化物イオン泳動に関する屈曲度  $\tau_{mig}$  と酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  が、式(5.34)に示す一定の関係性を有することを利用し、電気的作用として一定値を与えることによって  $\tau_{mig}$  を求めた(5.6 参照)。一方、移動駆動力が濃度勾配である場合は、空隙直径に加え、細孔溶液イオン組成と表面錯体モデルによって求めた C-S-H の  $\zeta$  電位を用い、塩化物イオンに対して働く電気的作用を電気的収れん度として定量化し、空隙正方格子ごとの塩化物イオン透過性状について確率論的取扱いを行うことによって、塩化物イオン拡散に関する屈曲度  $\tau_{diff}$  を求めた(5.7 参照)。

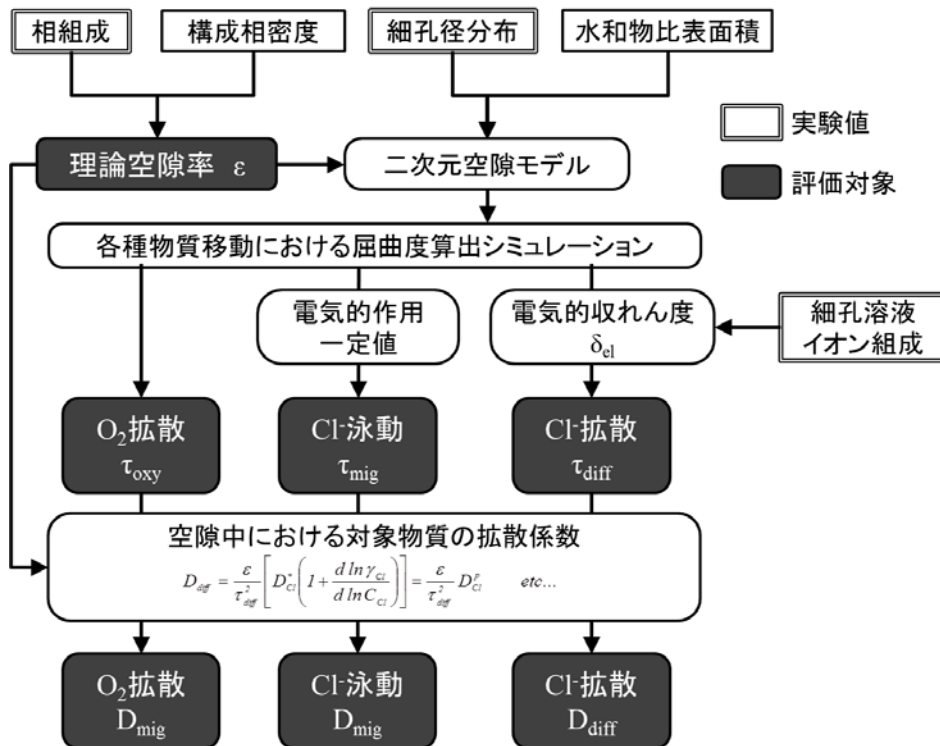


図 5.3.3 C-S-H の C/S 比と比表面積の関係)



本節では、各種セメント系硬化体における物質移動性状の評価結果について記述する。なお、シミュレーションの試行回数は、各硬化体について100回と本研究では設定した。なお、二次元空隙モデルは、試行ごとに生成し、屈曲度算出シミュレーションに用いた。

### 5.8.1 二次元空隙モデルにおける正方格子数の設定

図5.8.2に、水セメント比45%-普通ポルトランドセメントペースト供試体について、空隙モデルにおけるy方向正方格子数 $n_y=1000$ と固定し、x方向の正方格子数 $n_x$ を変化させた際の、 $n_x$ と $\tau_0^{\text{sim}}$ の平均値の関係を示す。図より、 $n_x=800$ 程度から $\tau_0^{\text{sim}}$ 平均値の変動幅が減少し、 $n_x=1500$ と $n_x=2000$ の $\tau_{\text{oxy}}$ 平均値の相対誤差は1%程度であった。このため、空隙モデルにおけるx方向正方格子数は全ての硬化体で $n_x=1500$ とした。次いで、 $n_x=1500$ と固定し $n_y$ を変化させた際の $n_y$ と $\tau_0^{\text{sim}}$ の関係を、図5.8.3に示す。図より、 $n_y=200$ 程度から $\tau_0^{\text{sim}}$ 平均値の変動は小さくなり、 $n_y \geq 300$ ではほぼ一定値となることが示された。以下の検討では空隙モデルの正方格子数を $(x, y)=(500, 1500)$ とし、屈曲度算出シミュレーションを行った。

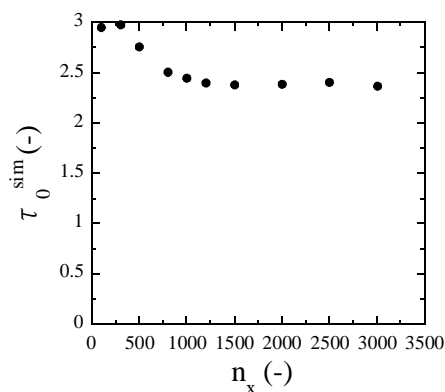


図 5.8.2  $n_x$  と  $\tau_0^{\text{sim}}$  の関係

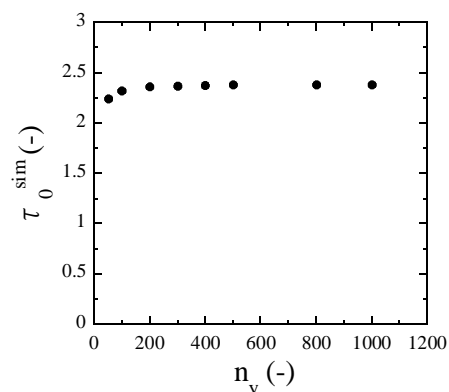


図 5.8.3  $n_y$  と  $\tau_0^{\text{sim}}$  の関係

### 5.8.2 空隙率の推定結果

図5.8.4に、須田らの手法<sup>5-9)</sup>を用い求めた50°C理論空隙率と、アルキメデス法によって求めた50°C乾燥空隙率の関係を示す。図より、両者は非常に高い相関を示した。なお、モルタル供試体における50°C理論空隙率は、モルタル中の細骨材体積を除くことによって求めているため遷移帯の影響は考慮されていないが、ペースト供試体と同様に両者が一致していることから、本研究で用いたモルタル硬化体では細骨材の使用により生じる遷移帯が空隙構造に対して及ぼす影響は小さいものと推察される。

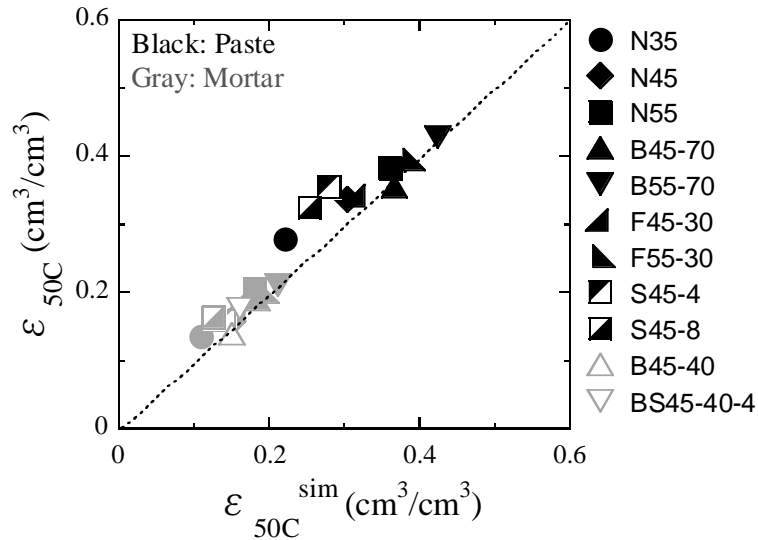


図 5.8.4 50°C理論空隙率と 50°C乾燥空隙率の関係

### 5.8.3 セメント系硬化体における酸素拡散係数の推定

#### (1) $\tau_{oxy}=1$ となる空隙表面積 $S_0$ の算出

屈曲度に対して空隙表面積が及ぼす影響は、空隙表面積として水和物比表面積を用い、式(5.30)と式(5.31)によって評価することを 5.5 節において述べた。この手法を用いるためには、屈曲度が 1 となる水和物比表面積  $S_0$  を仮定する必要がある。そこで本研究では、水和物比表面積による影響を考慮せずに求めた屈曲度  $\tau_0^{sim}$  と、第 3 章において求めた酸素拡散係数の試験値に基づき算出した酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  を用い、 $S_0$  を求める手法をとった。

式(5.30)と式(5.31)より、空隙表面積を考慮した屈曲度  $\tau_{oxy}^{sim}$  は、水和物比表面積  $S_{hyd}$  と  $S_0$  および、空隙表面積を考慮せずにシミュレーションによって求めた屈曲度  $\tau_0^{sim}$  を用い次式で表される。

$$\tau_{oxy}^{sim} = \frac{S_{hyd}}{S_0} \cdot \tau_0^{sim} \quad (5.51)$$

式(5.51)を変形すると次式が得られる。

$$S_0 = S_{hyd} \sqrt{\frac{\tau_0^{sim}}{\tau_{oxy}^{sim}}} \quad (5.52)$$

式(5.52)における  $S_{hyd}$  は、5.3 節において既に求めている。また、 $\tau_0^{sim}$  についても 5.5 節に示した屈曲度算出シミュレーションによって求めることが可能である。そこで、空隙表面積の

影響を受けている屈曲度  $\tau_{oxy}^{sim}$  として、酸素拡散係数の試験値により算出した酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  を用い式(5.52)に代入することで、屈曲度が1となる水和物比表面積  $S_0$  の算出を図ることとした。

まず、図 5.8.5 に、アルキメデス法によって求めた 50°C 乾燥空隙率と  $\tau_0^{sim}$  の関係を示す。図より、ペースト硬化体とモルタル硬化体の両者は、それぞれ空隙率と反比例の関係を示した。これは、図 5.5.2 に示した単純な空隙モデルにおける空隙率と屈曲度の関係と一致するため、本研究において構築した空隙モデルの妥当性を裏付ける結果であると考えられる。なお、ペースト硬化体とモルタル硬化体が一致しない理由は、細骨材が空隙構造の複雑性に及ぼす影響に関する考察に基づき、モルタル硬化体を対象とした空隙モデルでは、空隙率としてモルタル硬化体のペースト部分空隙率を用いているためである。

次いで、図 5.8.6 に各供試体における  $S_{hyd}$  と  $\tau_0^{sim}$ 、 $\tau_{oxy}$  を用い、式(5.52)に従い求めた各供試体の  $S_0$  を示す。図より、 $S_0$  は供試体種類によって変動するものの、おおよそ一定の値を示した。このため、各供試体における  $S_0$  の平均値である 144.8 (m<sup>2</sup>/g) を式(5.51)に用い、 $\tau_0^{sim}$  から空隙表面積を考慮した屈曲度  $\tau_{oxy}^{sim}$  を算出し、酸素拡散係数の評価に用いることとした。

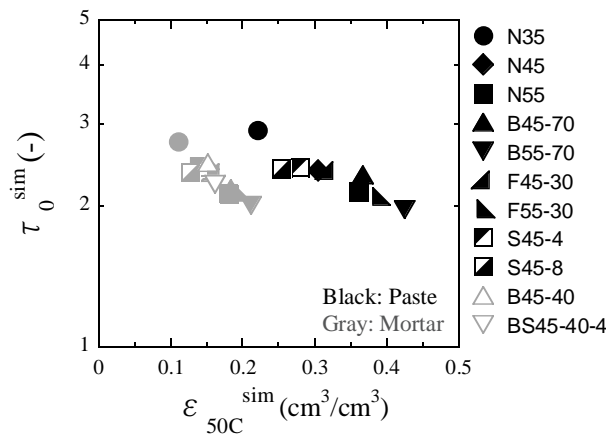


図 5.8.5 理論空隙率と  $\tau_0^{sim}$  の関係

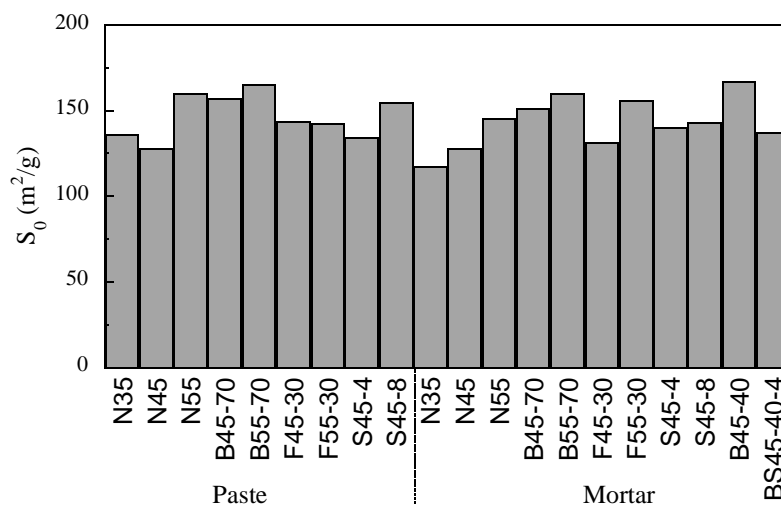


図 5.8.6 各種硬化体における  $S_0$

(2) 酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  の推定結果

図 5.8.7 と図 5.8.8 に、酸素拡散係数の試験値に基づき算出した酸素拡散屈曲度  $\tau_{oxy}$  と、空隙率の影響のみを考え求めた  $\tau_0^{sim}$  および、空隙率に加え水和物比表面積による影響を考慮し求めた  $\tau_{oxy}^{sim}$  の関係を示す。図 5.8.7 より、空隙率による影響のみを考慮した屈曲度  $\tau_0^{sim}$  では、屈曲度  $\tau_{oxy}$  を全く評価できていない。一方、水和物比表面積による影響を考慮した  $\tau_{oxy}^{sim}$  は、 $\tau_0^{sim}$  と比較し飛躍的に  $\tau_{oxy}$  評価精度の向上が図られていることが分かる。この結果から、空隙構造の複雑性を評価する際には、空隙率のみでなく空隙表面積即ち、水和物比表面積による影響を考慮することの重要性が明らかとなった。

ここで、水和物比表面積について、各供試体における水和物比表面積  $S_{hyd}$  と C-S-H 比表面積  $S_{CSH}$  の関係を、図 5.8.9 に示す。C-S-H 比表面積は、各供試体中 C-S-H の平均 C/S 比を用い式(5.11)に従い求めたものである。図より、両者はほぼ一致する傾向を示しており、水和物比表面積  $S_{hyd}$  は、C-S-H 比表面積  $S_{CSH}$  に強く依存していることが分かる。これは、C-S-H が硬化体中に生成する水和物の大部分を占めることに加え、他の水和物と比較し比表面積が大きいためである。これは、C/S 比による C-S-H 比表面積の変化を考慮せずに、C-S-H 比表面積を一定値とした場合、図 5.8.7 と同様に屈曲度の評価は不可能であることを示している。

以上のことから、空隙構造の複雑性を評価する場合、C/S 比による C-S-H 比表面積の変化および、水和物比表面積が及ぼす影響を考慮することが非常に重要であると結論付けられる。

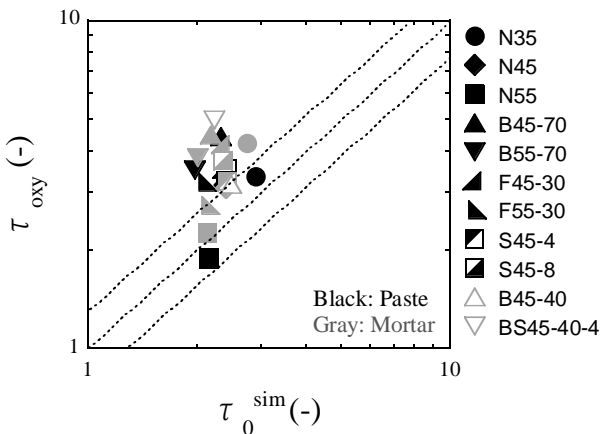


図 5.8.7  $\tau_0^{sim}$  と  $\tau_{oxy}$  の関係

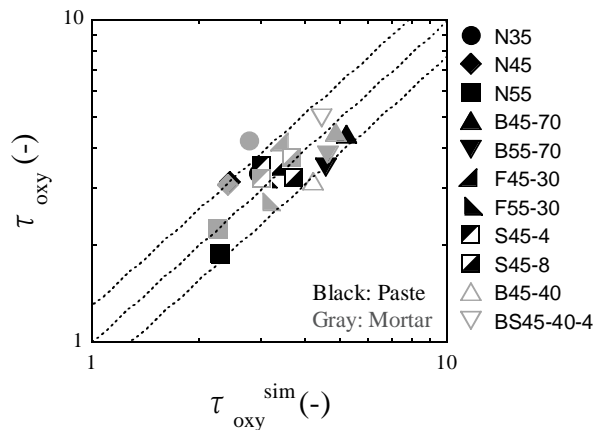


図 5.8.8  $\tau_{oxy}^{sim}$  と  $\tau_{oxy}$  の関係

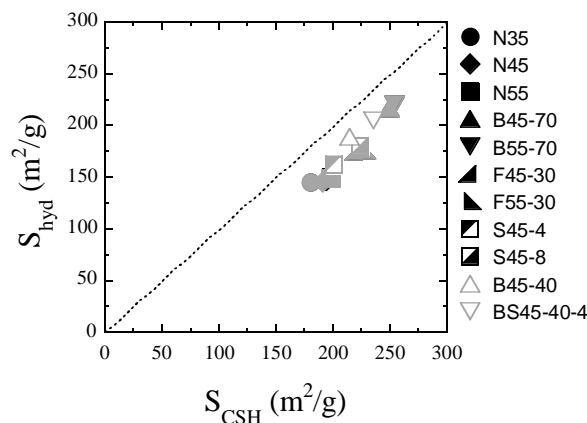


図 5.8.9  $S_{CSH}$  と  $S_{hyd}$  の関係

### (3) 既往の評価手法による酸素拡散係数の推定

式(5.32)に記したように、各種セメント系硬化体における酸素拡散係数を推計するためには、屈曲度と共に孔内有効拡散係数  $D_N^{\text{pore}}$  が必要となる。 $D_N^{\text{pore}}$  は、式(5.34)に示したように  $50^\circ\text{C}$ 理論空隙率によって求めることが可能である。一方、屈曲度算出シミュレーションに用いた空隙モデルには、細孔径分布の試験値を用いているため、現段階では孔内有効拡散係数についても細孔径分布の試験値から求めた値を用いることが可能である。

したがって、本研究では、式(5.34)を用い  $50^\circ\text{C}$ 乾燥理論空隙率によって算出した孔内有効拡散係数  $D_N^{\text{cal}}$  と、細孔径分布の試験値に基づき求めた孔内有効拡散係数  $D_N$  をそれぞれ用い、空隙モデルにおける酸素移動経路シミュレーションによって得た屈曲度  $\tau_{\text{oxy}}^{\text{sim}}$  と併せ、式(5.32)によって各種セメント硬化体における酸素拡散係数の推計を行うこととした。

本研究において構築した手法による酸素拡散係数の推定結果に先んじ、既往の評価手法による推定結果について概説することとする。小林ら<sup>5-18)</sup>が報告している空隙半径  $1\mu\text{m}$  以上の細孔容積による酸素拡散係数の評価式(5.53)を用い求めた拡散係数と実験値の関係を図5.8.10に示す。

$$\log D_{\text{oxy}} = 25.981 \cdot V1 - 5.235 \quad (5.53)$$

ここで、V1：空隙半径  $1\mu\text{m}$  以上空隙率(cc/cc)

図より、小林らの提案式では、本研究で用いた材料・配合における酸素拡散係数の評価が困難であることが示された。これは、小林らが用いたモルタル硬化体との水結合材比や細骨材率の相違等が原因の一つであると考えられる。

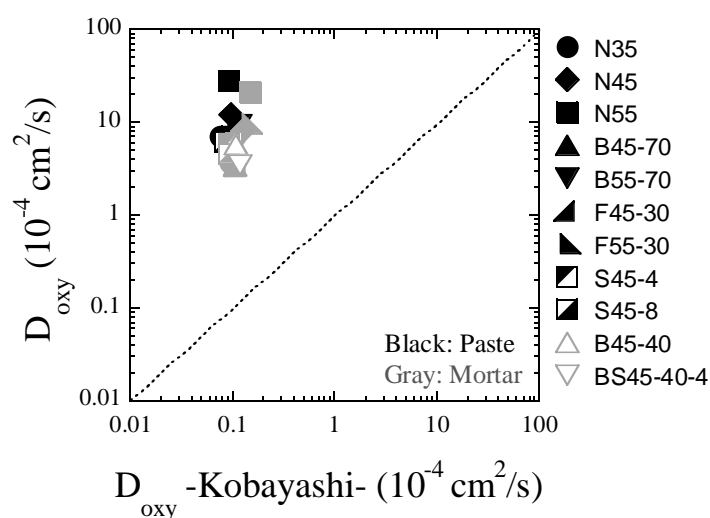


図 5.8.10 小林らの手法による  $D_{\text{oxy}}$  の推定

次いで、物質移行解析プログラム「LIFE.D.N.A」等にも用いられている、Garboczi と Bentz らによって報告された空隙の屈曲性に関する低減係数  $f(\phi)^{5-19}$  に着目し、酸素拡散係数の推計を行った。Garboczi らは、空隙の屈曲性に関する低減係数  $f(\phi)$  を、次式(5.54)で与えている。

$$f(\phi) = 0.001 + 0.07\phi^2 + 1.7(\phi - 0.18)^2 \quad (\phi > 0.18) \tag{5.54}$$

$$f(\phi) = 0.001 + 0.07\phi^2 \quad (\phi \leq 0.18)$$

ここで、 $\phi$  : 空隙率(cc/cc)

また、セメント系硬化体中におけるイオン拡散係数は、 $f(\phi)$  を用い次式で表している。

$$D_{eff}^i = P_{vol} \cdot f(\phi) \cdot D_0^i \quad (\phi > 0.18) \tag{5.55}$$

ここで、 $D_{eff}^i$  : イオン実効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )、 $P_{vol}$  : 骨材に関する補正係数、 $D_0^i$  : イオン自己拡散係数

式(5.55)と式(5.13)を比較すると、 $f(\phi)$  は  $1/\tau_{oxy}^2$  と等価であると考えられる。そこで式(5.13)の  $(1/\tau_{oxy}^2) \sim f(\phi)$  を代入し酸素拡散係数を求めた。なお、 $P_{vol}$  は使用ペースト容積比によって決定するパラメータであり、使用ペースト容積比が 30% であれば  $P_{vol}=0.3$  として与えることが出来る。本研究で用いたモルタルはペースト容積比が全て 50% であるため、 $P_{vol}=0.5$  とした。

図 5.8.11 に、 $f(\phi)$  を用い求めた推定結果を、実験値に対する相対誤差  $\pm 30\%$  の範囲と共に示す。図 5.8.10 と比較すれば、推定精度は相対的に高いが、モルタル硬化体における酸素拡散係数の推定値は実験値の 0.4 倍～0.1 倍程度である。また、酸素拡散係数のオーダーが概ね一致するペースト硬化体であっても、両者の決定係数は  $R^2=0.129$  と相関は低かった。

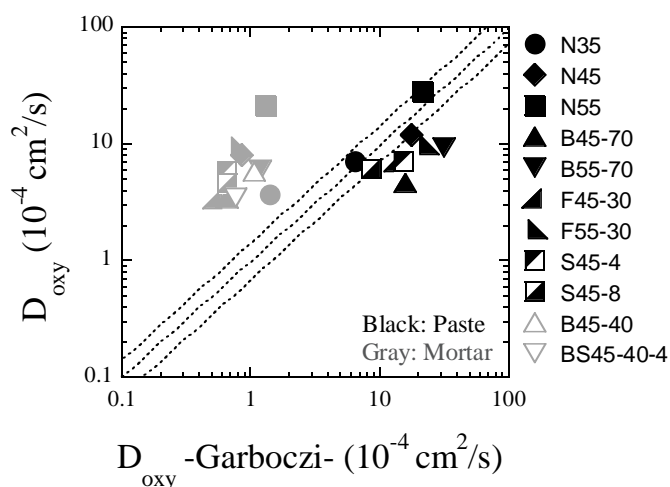


図 5.8.11 Garboczi らの手法による  $D_{oxy}$  の推定

(4) 本研究において構築した手法による酸素拡散係数の推定結果

次いで、5.8.4節に示した  $\tau_{oxy}^{sim}$  および、孔内有効拡散係数として  $50^{\circ}C$ 理論空隙率に基づく推定値  $D_{Ncal}$ 、細孔径分布の測定値に基づき求めた  $D_N$  をそれぞれ用い、式(5.31)によって酸素拡散係数の推計を図った。

図 5.8.12 および図 5.8.13 に、 $D_N^{cal}$  と  $D_N$  をそれぞれ孔内有効拡散係数として用い求めた酸素拡散係数の推定値  $D_{oxy}^{sim}$  と、酸素拡散係数の実験値の関係を、実験値に対する相対誤差  $\pm 30\%$  の範囲と共に示す。図より、いずれの孔内有効拡散係数を用いた場合であっても、各種セメント系硬化体における酸素拡散係数を全体として評価可能であり、20 供試体中 14 供試体は相対誤差  $\pm 30\%$  の範囲内にあることが示された。また、図 5.8.10、図 5.8.11 に示した既往の評価手法による推計結果と比較すると、本評価手法による酸素拡散係数の推定精度は、相対的に非常に高いと言える。この結果は、水和物という非常にスケールオーダーの小さい物質の物理的性質に基づき、現象のメカニズムに沿って考えることにより、硬化体としての微視的性能である空隙構造が評価可能であること、さらに巨視的性能である酸素拡散性状が評価可能であることを示す結果である。

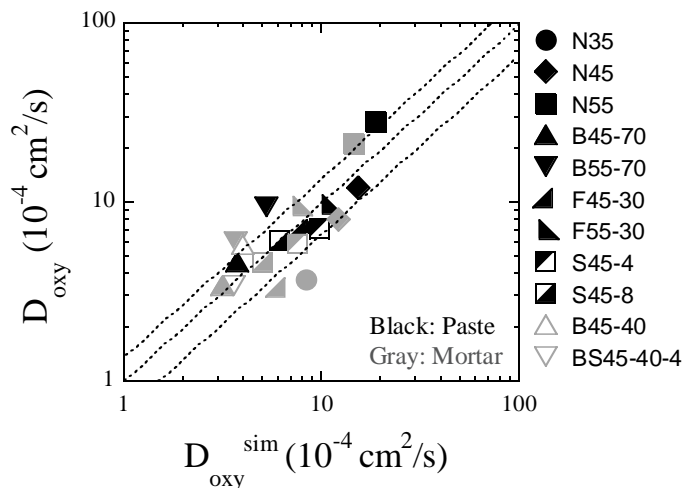


図 5.8.12  $D_N^{cal}$  を用いた本研究手法による  $D_{oxy}$  の推定

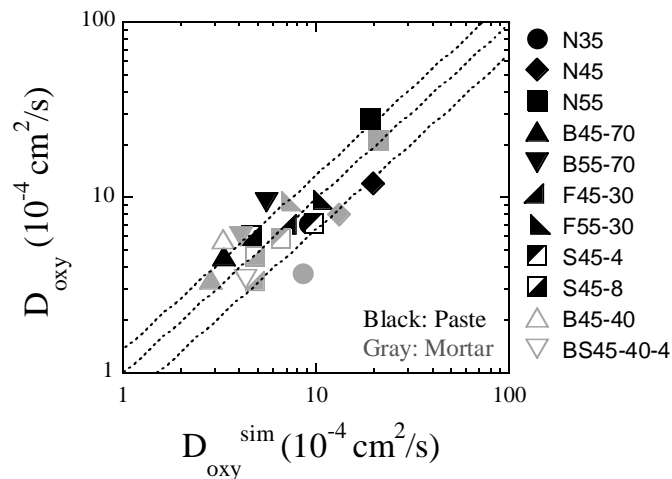


図 5.8.13  $D_N$  を用いた本研究手法による  $D_{oxy}$  の推定

## 5.8.4 電位勾配における塩化物イオン拡散係数の推定

本節では電気泳動法によって求められる塩化物イオン拡散係数の推定結果を記す。

## (1) 電位勾配による塩化物イオンの泳動における屈曲度の推定

本研究では第4章4.5節において、電気泳動法により求めた塩化物イオン拡散係数  $D_{\text{mig}}$  に基づき、電位勾配による塩化物イオンの泳動における屈曲度  $\tau_{\text{mig}}$  を算出した。そこで、 $\tau_{\text{mig}}$  と、シミュレーションによって求めた酸素拡散における屈曲度  $\tau_{\text{oxy}}^{\text{sim}}$  を用い、式(5.35)に従い求めた  $\tau_{\text{mig}}^{\text{sim}}$  を比較することとした。図5.8.14に、電位勾配による塩化物イオン屈曲度の推定値  $\tau_{\text{mig}}^{\text{sim}}$  と、電気泳動法試験結果に基づき求めた  $\tau_{\text{mig}}$  の関係を、実験値に対する相対誤差  $\pm 30\%$  の範囲と共に示す。図より、両者の間には高い相関が認められた。特に、ペースト硬化体においては次式に示す回帰結果が得られ、精度良く  $\tau_{\text{mig}}$  を評価することが可能であった。

$$[\text{Paste}] \quad \tau_{\text{mig}} = 0.998 \cdot \tau_{\text{mig}}^{\text{sim}}, \quad R^2 = 0.529 \quad (5.56)$$

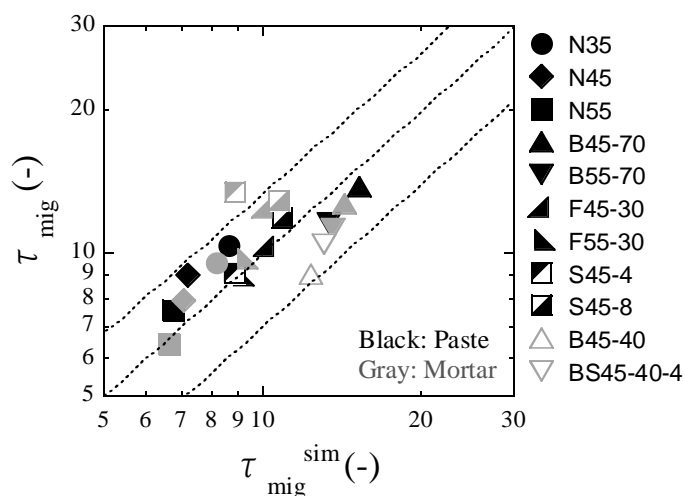


図 5.8.14 本研究手法による  $\tau_{\text{mig}}$  の推定

(2) 既往の評価手法による塩化物イオン拡散係数  $D_{\text{mig}}$  の推定

Garboczi ら<sup>5-20)</sup>によって報告された、式(5.52)に示した空隙の屈曲性に関する低減係数  $f(\phi)$  および、式(5.55)を用い、塩化物イオン拡散係数の推定を図った。なお、電位勾配による塩化物イオン拡散係数の推計を行うため、5.6節の検討結果に基づき、式(5.55)における  $D_0^i$  は塩化物イオンの自己拡散係数  $1.90 (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$  を用いた。図5.8.15に、Garboczi らの手法による塩化物イオン拡散係数の推定結果を示す。図より、普通ポルトランドセメントのみを用いたペースト供試体では両者が近い値を示しているが、混和材を使用したペースト硬化体や、モルタル供試体は推定値と実験値が大きくかい離する傾向が認められた。このように、空隙



率のみを用いた評価では、セメント系硬化体における塩化物イオン移動性状を、材料・配合に関わらず一律に評価することは不可能であると考えられる。

### (3) 本研究において構築した手法による塩化物イオン拡散係数 $D_{mig}$ の推定結果

電位勾配を塩化物イオンの駆動力とする場合、セメント系硬化体における塩化物イオン拡散係数は、屈曲度  $\tau_{mig}$  と空隙率、自己拡散係数によって式(5.36)で関係づけられる。したがって、(1)において求めた  $\tau_{mig}^{sim}$ 、相組成と構成相密度により求めた  $50^{\circ}\text{C}$ 理論空隙率、自己拡散係数  $D_i^*=1.90 (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$ を用い、電位勾配による塩化物イオン拡散係数の推定値  $D_{mig}^{sim}$  を算出した。図 5.8.16 に、 $D_{mig}$  と  $D_{mig}^{sim}$  の関係を、実験値に対する相対誤差 $\pm 30\%$ の範囲と共に示す。推定値である  $D_{mig}^{sim}$  は、細骨材の有無および材料・配合条件に関わらず、実験値である  $D_{mig}$  を非常に精度高く評価しており、20 供試体中 18 供試体相対誤差 $\pm 30\%$ の範囲内にあることが示された。また、全供試体を対象とした線形回帰を行った結果、決定係数  $R^2=0.881$  であったことから、両者は高い相関を有していることが定量的に認められた。

$$D_{mig} = 0.940 \cdot D_{mig}^{sim} \quad , \quad R^2 = 0.820 \quad (5.57)$$

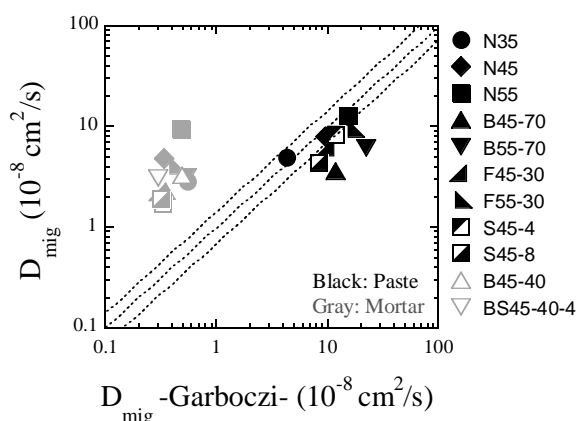


図 5.8.15 Garboczi らの手法による  $D_{mig}$  の推定

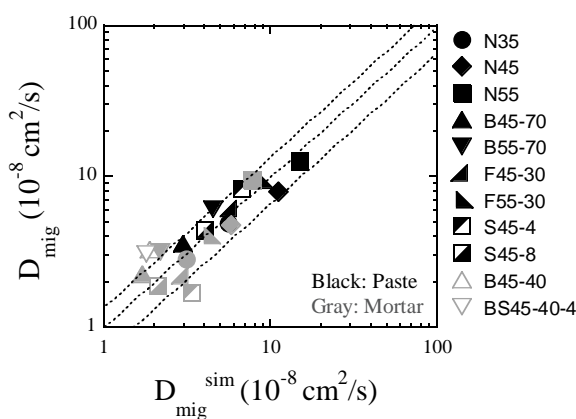


図 5.8.13 本研究手法による  $D_{mig}$  の推定

## 5.8.5 濃度勾配における塩化物イオン拡散係数の推定

拡散セル法によって求められた塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  の推定結果について記す。

## (1) 各種セメント系硬化体における細孔溶液組成に基づく電気化学的パラメータの導出

5.4節に示した表面錯体モデルを用い、各硬化体の細孔溶液イオン組成に基づき各硬化体における C-S-H $\zeta$  電位  $\zeta_{C-S-H}$  を算出した。図 5.8.17 に、 $\zeta_{C-S-H}$  と細孔溶液中  $Ca^{2+}$  濃度の関係を示す。図より、全ての配合について  $\zeta_{C-S-H}$  は卑と計算された。このことから、C-S-H に囲まれた極微細な空隙におけるアニオンである塩化物イオンの移動は、静電的斥力によって抑制されることを示唆している。

次いで、各硬化体の細孔溶液組成に基づき式(5.45)によって算出した電気二重層厚さを表すパラメータ Debye 長  $1/\kappa$ (nm) と、式(5.46)により算出した各硬化体における細孔溶液イオン強度  $I$  の関係を図 5.8.18 に示す。図より、Debye 長  $1/\kappa$  はイオン強度  $I$  の低下に伴い増大する傾向を示しており、その値は 0.3nm~0.8nm の範囲に分布した。また、水結合材比が高い硬化体、混和材を用いた硬化体について Debye 長は増大する傾向が認められた。これは、硬化体体積当たりセメント量の現象および、混和材による水酸基イオンの消費により、細孔溶液イオン強度が低下するためと考えられた。

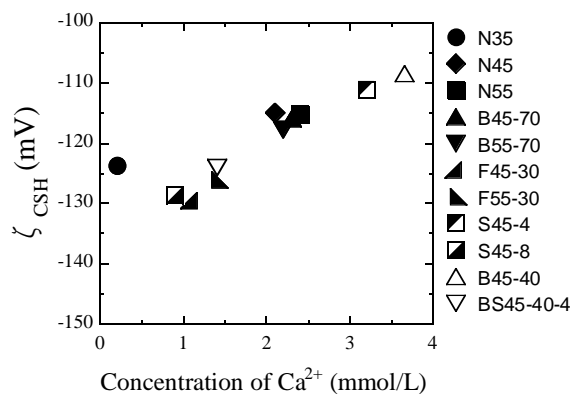


図 5.8.17 細孔溶液  $Ca^{2+}$  濃度と  $\zeta_{CSH}$  の算出値

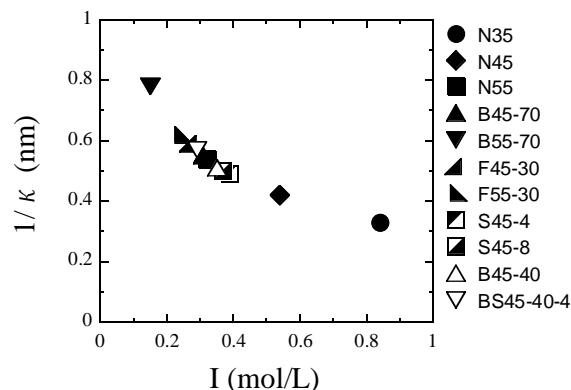


図 5.8.18 細孔溶液イオン強度  $I$  と Debye 長  $1/\kappa$

続いて、5.7.2節に示した電氣的収れん度  $\delta_{el}$  について、各セメント系硬化体中における  $\zeta_{C-S-H}$ 、表面電荷密度  $\sigma$ 、細孔溶液イオン組成および  $\kappa$  などを用い、式(5.41)～(5.46)に従い求めた。ここにその一例を示す。図 5.8.19 に、空隙直径  $L=3\text{nm}$  とした場合の、各硬化体の Debye 長と電氣的収れん度  $\delta_{el}$  の算出結果を示す。図より、Debye 長が大きいほど  $\delta_{el}$  が小さく、即ち塩化物イオンの透過が阻害される傾向となることが示された。図 5.8.20 に、各硬化体を代表し、N45 と B55-70 における空隙直径  $L$  と  $\delta_{el}$  の関係を示す。それぞれの Debye 長は、N45 において  $0.42\text{nm}$ 、B55-70 は  $0.78\text{nm}$  である。図より、 $\delta_{el}$  の低下は直径  $10\sim 15\text{nm}$  程度から顕著となることが分かる。また、材料・配合条件により  $\delta_{el}$  の空隙径への依存性は変化し、イオン強度が低く Debye 長が大きい硬化体ほど、空隙径の縮小による  $\delta_{el}$  の低下が顕著であることが図より分かる。また、図 5.8.19 より、 $\delta_{el}$  の値範囲は  $0.2 < \delta_{el} < 0.50$  となった。塩化物イオンの移動が抑制されない場合、 $\delta_{el}$  は 1 を示すことから、本研究で用いた硬化体中の直径  $3\text{nm}$  の空隙における塩化物イオンフラックスは、バルク部分における塩化物イオンフラックスと比較し 50% から 80% 程度低減されると推察される。

以上の検討結果より、C-S-H の  $\zeta$  電位および Debye 長は、微細な径における塩化物イオンの移動に対して非常に大きな影響を及ぼすことに加え、C-S-H の  $\zeta$  電位と Debye 長に影響を及ぼす細孔溶液イオン組成の重要性が示された。

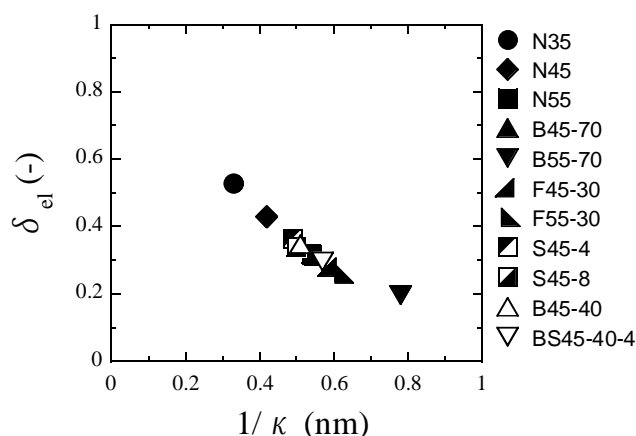


図 5.8.19 Debye 長と電氣的収れん度  $\delta_{el}$  の関係 ( $L=3\text{nm}$ )

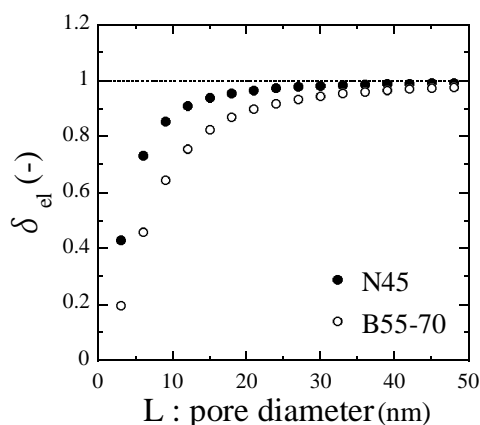


図 5.8.20 N45 と B55-70 における空隙直径  $L$  と  $\delta_{el}$  の関係

(2) 電氣的収れん度による塩化物イオン選択透過性を考慮した屈曲度  $\tau_{diff}$  の算出

(1)に算出例を示した電氣的収れん度  $\delta_{el}$  および 5.7 節に詳述した手法を用い、セメント系硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散の屈曲度  $\tau_{diff}^{sim}$  の算出を行った。

図 5.8.21 に、第 4 章 4.5 節において、拡散セル法における塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  に基づき求めた、濃度勾配による塩化物イオン拡散屈曲度  $\tau_{diff}$  と、 $\tau_{diff}^{sim}$  の関係を示す。図より、ペースト硬化体について両者は 1 : 1 に近い関係を示し、両者の関係は次式で示された。

$$[\text{Paste}] \quad \tau_{diff} = 1.022 \cdot \tau_{diff}^{sim} \quad , \quad R^2 = 0.654 \quad (5.58)$$

しかしながら、モルタル硬化体では、シミュレーションによって求めた  $\tau_{diff}^{sim}$  が  $\tau_{diff}$  の 1.6 倍程度の値となった。第 4 章における検討の結果、モルタル硬化体の塩化物イオン拡散に対して働く電氣的作用は、ペースト供試体と比較し小さいことが明らかとなっている。酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$  および、塩化物イオンの泳動における屈曲度  $\tau_{mig}$  は精度良く評価できていたことから、モルタル硬化体における  $\tau_{diff}$  の評価精度が低くなった原因は電氣的作用の過大評価であると推察される。

これは、遷移帯がイオン移動性状に対して及ぼす影響の考慮が不十分であるためと考えられる。本研究で構築した物質移動評価手法では、細孔径分布の測定値に基づき空隙モデルに対して空隙径を与え、空隙表面水和物として C-S-H を考え、空隙径と C-S-H の  $\zeta$  電位を用い電氣的収れん度を算出し、塩化物イオンの拡散に対して働く電氣的作用を反映することとしている。しかしながら、遷移帯の連結は十分に考慮出来ていない可能性がある。一方、空隙表面の水和物について、遷移帯近傍には水酸化カルシウムが多く生成するという報告がある<sup>5-20)</sup>。また、水酸化カルシウムの  $\zeta$  電位は貴の傾向にあることが報告されている<sup>5-21)</sup>。このため、遷移帯の連結や、遷移帯周囲に生成する水和物に着目し、より詳細な検討を行う必要があると考えられた。

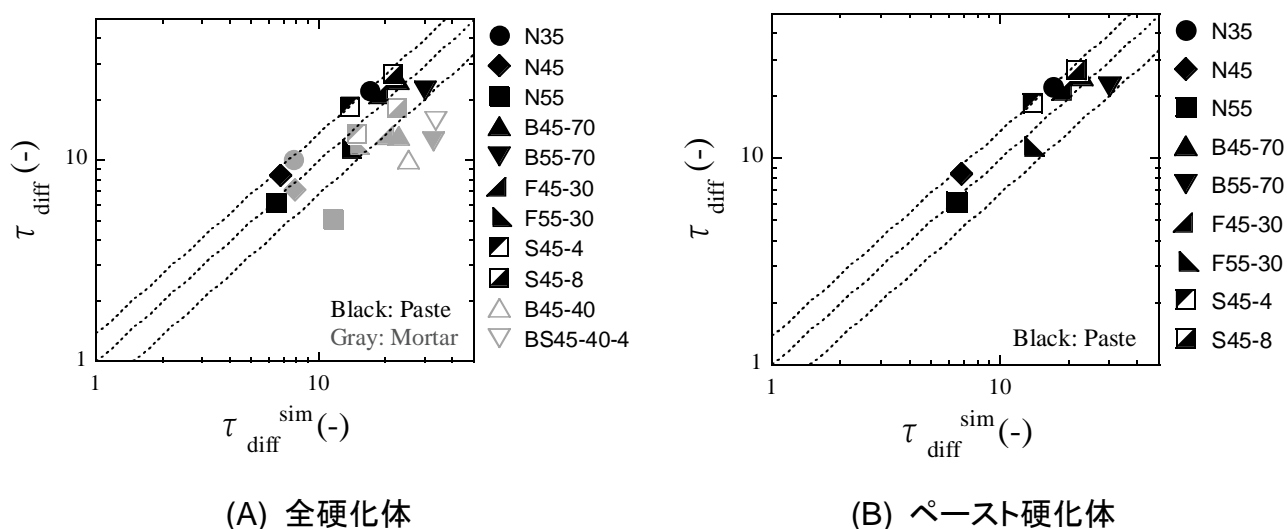
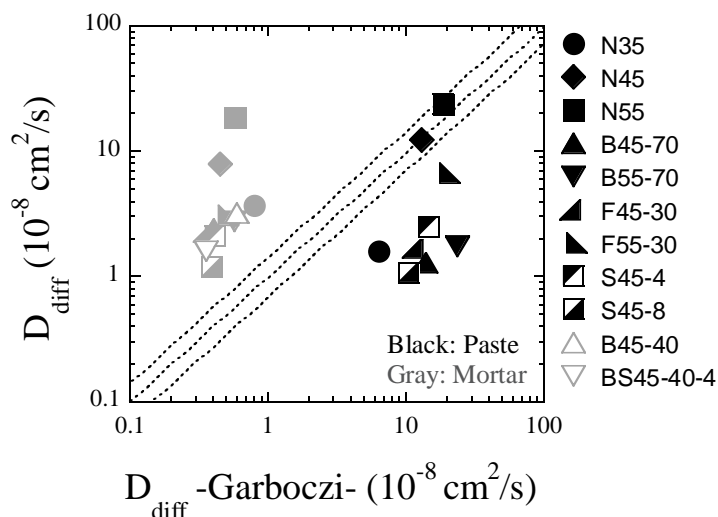


図 5.8.21 本研究手法による  $\tau_{diff}$  の推定

(3) 本研究において構築した手法による塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  の推定結果

濃度勾配を塩化物イオンの駆動力とする場合、セメント系硬化体における塩化物イオン拡散係数は、屈曲度  $\tau_{diff}$  と空隙率、細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数によって式(5.50)で関係づけられる。したがって、(2)において求めた  $\tau_{diff}^{sim}$ 、相組成と構成相密度により求めた  $50^{\circ}\text{C}$ 理論空隙率、第4章4.5節において求めた細孔溶液中における塩化物イオン拡散係数を用い、濃度勾配による塩化物イオン拡散係数の推定値  $D_{diff}^{sim}$  を算出した。

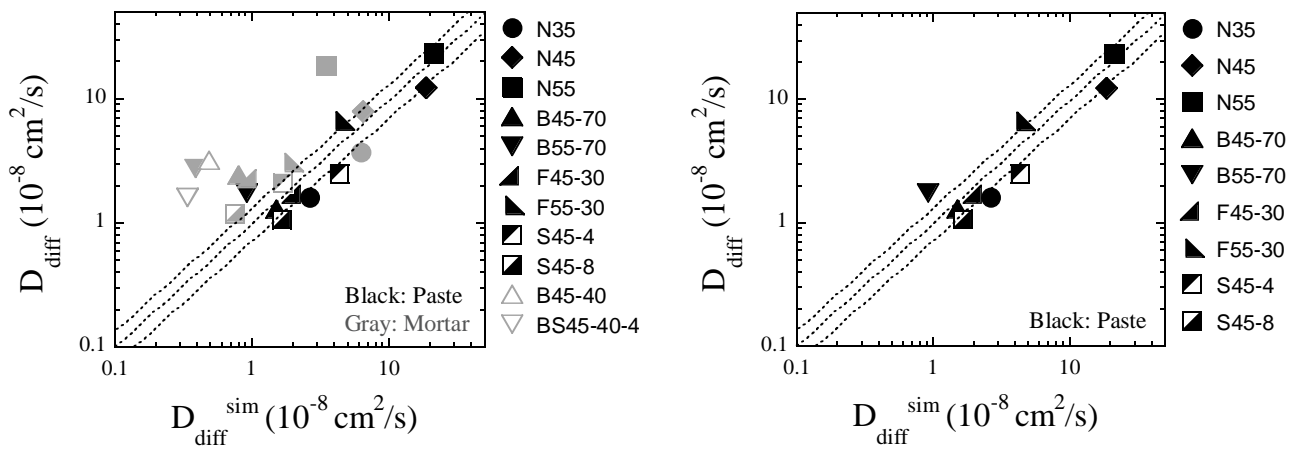
本研究手法による評価に先立ち、ここでも前項と同様に既往の評価手法による推定結果を示すこととする。図5.8.22に、5.8.4節と同様にして求めた Garboczi らの手法による塩化物イオン拡散係数の推定結果を示す。図より、ペースト硬化体の内でも N45 と N55 のみ両者がほぼ一致しているが、全体としての相関は低く、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ、シリカフェームといった混和材を用いたペースト硬化体、モルタル硬化体は推定値と実験値が大きく乖離する傾向が認められる。

図 5.8.22 Garboczi らの手法による  $D_{diff}$  の推定

次いで、本研究において構築した手法による  $D_{diff}$  の評価を試みた。図5.8.23に、 $D_{diff}$  と  $D_{diff}^{sim}$  の関係を、実験値に対する相対誤差 $\pm 30\%$ の範囲と共に示す。図より、ペースト硬化体ではおおよそ相対誤差  $30\sim 40\%$ 程度の範囲で、濃度勾配による塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  を評価することが可能であり、両者の関係は次式で示された。原点回帰とした回帰式における係数 1.171,  $R^2=0.873$  という値から、推定精度の高さが認められる。

$$[\text{Paste}] \quad D_{diff} = 0.910 \cdot D_{diff}^{sim} \quad , \quad R^2 = 0.888 \quad (5.59)$$

一方、モルタル硬化体では、 $\tau_{diff}$ の評価と同様に、実測値と推定値の差が大きくなる傾向となった。しかしながら、図 5.8.22 に示した既往の手法による推定結果と比較すれば、推定精度は向上している。ここで、図 5.8.24 に、前項において求めた  $D_{mig}^{sim}$  と  $D_{diff}$  の関係を示す。ここで、 $D_{mig}^{sim}$  は、全ての硬化体について電気的作用を一定値として求められた塩化物イオン拡散係数を意味している。図 5.8.24 より、モルタル硬化体では  $D_{diff}^{sim}$  に比べ、 $D_{mig}^{sim}$  と良好な相関を示すことが分かる。これは、 $D_{diff}^{sim}$  の算出シミュレーションでは、モルタル硬化体における塩化物イオン拡散に対して働く電気的作用を過大評価しているためである。このため、工学的観点に基づけば、モルタル硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散係数を推定する際には、電気的作用を一定値として求める手法の適用が望ましいと考えられる。



(A) 全硬化体

(B) ペースト硬化体

図 5.8.23  $D_{diff}^{sim}$  による  $D_{diff}$  の推定結果

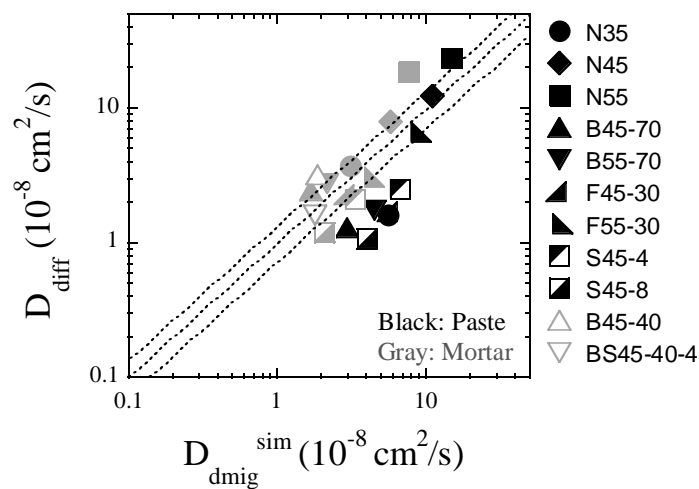


図 5.8.23  $D_{mig}^{sim}$  と  $D_{diff}$  の関係

## 5.9 本章のまとめ

本章では、前章までの検討により得られた知見に基づき、セメント系硬化体における酸素の拡散性状、塩化物イオンの泳動性状および拡散性状を、水和物の物理化学的性質などに基づき定量的に評価する手法の構築を目的とし検討を行った。

本章において構築した物質移動性状評価手法は、各硬化体の相組成と構成相密度により求めた50°C理論空隙率、水和物比表面積、細孔径分布に基づき作成した空隙モデルを物質移動媒体とし、移動物質種類とその移動駆動力毎に電気的作用を変化させることによって、酸素の拡散、塩化物イオンの泳動と拡散における屈曲度をそれぞれシミュレーションによって求め、各系における硬化体内拡散係数と併せることによって各種拡散係数を評価するものである。以上の手法を用い、酸素拡散係数  $D_{oxy}$ 、電気泳動法により求めた電位勾配をイオン移動の駆動力とした塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$ 、拡散セル法により求めた濃度勾配をイオン駆動力とする塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  等の評価を行った。その結果、以下に示す成果を得た。

- (1) 酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$ 、酸素拡散係数  $D_{oxy}$  は、水和物の密度と比表面積が空隙構造に及ぼす影響を考慮したシミュレーションによって評価することが可能であり、既往の評価手法と比較し、材料・配合・細骨材の有無に関わらず非常に高精度な推定が可能であった。
- (2) 電気泳動法により求めた電位勾配をイオン駆動力とした塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$  および、その屈曲度  $\tau_{mig}$  は、電気的作用として一定値を与えることによって、材料・配合・細骨材の有無に関わらず非常に高精度に推定可能であることを示した。
- (3) 空隙構造による物理的影響に加え、C-S-H の  $\zeta$  電位を空隙表面  $\zeta$  電位として取り扱い塩化物イオンの移動に対して働く電気的作用を電気的収れん度として定量化し、拡散セル法により求めた濃度勾配をイオン駆動力とする塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  および、その屈曲度  $\tau_{diff}$  の評価を図った。その結果、ペースト硬化体では実験値を精度良く評価することが可能であった。
- (4) モルタル硬化体については、推定値が電気的作用を過大評価する傾向が認められた。一方、電気的作用として一定値を与え求めた  $D_{mig}$  の推定値と、モルタル硬化体の  $D_{diff}$  は良好な相関を示した。ことから、工学的観点に基づけば、モルタル硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散係数を求める場合、電気的作用として一定値を与えることが有用であると考えられた。

本章において得られた成果は、硬化体を構成する最小構成要素である水和物の物理化学的性質に基づき、硬化体の微視的性能である空隙構造や電気的作用、さらに巨視的性能が評価可能なことを示す結果である。本研究では、物質移動性状を評価対象として検討を図ったが、空隙構造は、水分移動性状や強度、収縮性状などといった巨視的性能へも影響を及ぼしていると推察されることから、本研究において着目した水和物の物理化学的性質に基づく性能評価アプローチは物質移動性状のみならず他の性能を評価する上でも有用と考えられる。

[第5章 参考文献]

- 5-1) 電気事業連合会, 核燃料リサイクル開発機構: TRU 廃棄物処分技術検討書-第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ一貫拠資料集 4-2 化学反応物質移行連成解析コードの内容と検証, [http://www.jaea.go.jp/04/be/docu\\_01.html](http://www.jaea.go.jp/04/be/docu_01.html), 2005
- 5-2) Maul P R, Benbow S J, Bond A E, Robinson P C and Watson C E : The Quintessa Multiphysics General-Purpose Code QPAC. Quintessa Report QRS-3000B-8 version 1.0, 2008
- 5-3) 鳥居和之: 電氣的促進試験法により求めたセメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数, セメント・コンクリート, No.604, pp.18-22, 1997
- 5-4) H. Friedmann, O. Amiri, A. Ait-Mokhtar : Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.1394-1400, 2008
- 5-5) 社団法人セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書, pp.189-195, 2001
- 5-6) 中村明則, 坂井悦郎, 西沢賢一, 大門正機: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, 日本化学会誌, No.6, pp.415-420, 1999
- 5-7) Hong, S-Y. and Grasser, F.P.: Alkali binding in cement pastes Part.1. The C-S-H phases, Cem. & Conc.Res., Vol.29, pp.1893-1903, 1999
- 5-8) Hamlin M. Jennings : Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CEM- II , Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.275-289, 2008
- 5-9) 須田裕哉: C-S-H の組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究, 新潟大学学位論文, pp.119-179, 2013
- 5-10) 例えば, 小田垣孝: パーコレーションの科学, 裳華房, 1993
- 5-11) 佐々木謙二, 佐伯竜彦: C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, 材料, Vol.56, No.8, pp.699-706, 2007
- 5-12) Purkhurst, D.L., et.al. : User's Guid to PHREEQC (ver.2), Water Resource Investigation Report, pp.99-4259, Denver, CO, 1999
- 5-13) V-Terrisse, A. Nonat, J.C. Petit : Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, Journal of Colloid and Interface Science, No.244, pp.58-65, 2001
- 5-14) Heath, T.G.et.al. : Thermodynamic modeling of the sorption of radioelements onto cementitious materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.412, pp.443-449, 1996
- 5-15) Hirao, H. : Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates, J. of Adv. Conc. Tech., Vol.3, No.1, pp.77-84, 2005
- 5-16) 四辻健治, 館幸男, 西祐一郎: 拡張 Poisson-Boltzmann 方程式による圧縮ベントナイト中のつ買うサンモデルの高度化検討, 日本原子力研究開発機構, <http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Research-2011-047.pdf>, 2012
- 5-17) J.-F. Dufrêche, V. Marry, O. Bernard, P. Turq : Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite, Colloids and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects 195, pp.171-180, 2001
- 5-18) 小林一輔, 出頭圭三: 各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究, コンクリート工学, Vol.24, No.12, pp.91-106, 1986



## 5 章 水和物の物理化学的性質に基づく物質移動性状評価手法の構築

- 5-19) E. J. Garboczi, D. P. Bentz : The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model, *Cem. & Conc.Res.*, Vol.31, pp.1501-1514, 2001
- 5-20) 内川浩 : セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, *コンクリート工学*, Vol.33, No.9, pp.5-17, 1995
- 5-21) Y. Elakneswaran, T. Nawa, K Kurumisawa : Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides, *Cem. & Conc.Res.*, Vol.39, pp.340-344, 2009



# 6 章

# 結論

本研究では、セメント系硬化体中のイオンの移動を、イオン移動の駆動力を濃度勾配とする「拡散」と、電位勾配とする「泳動」とに明確に区別し、各イオン移動現象に対して働く空隙構造および電気化学的作用による影響の定量化を図り、各イオン移動現象におけるメカニズムの解明を図ることを目的とした。さらに、硬化体の相組成と各水和物の物理化学的性質に基づき、各イオン移動現象を定量的に評価する手法の構築を目的とし、検討を行った。本研究により得られた結論を、以下に各章ごとにまとめる。

### 【第3章 酸素拡散性状に基づく空隙構造特性の定量化とその影響因子】

第3章では、セメント硬化体における物質移動性状の直接的影響因子の一つである空隙構造の定量化を目的とし、各種検討を行った。具体的には、もう一つの直接的影響因子である電気的作用による影響を受けない、酸素の拡散性状に基づき、空隙構造の定量化を図った。さらに、相組成と水和物の物理的性質により、硬化体の微視的性能である空隙構造が評価可能であるかという点に着目し、検討を行った。本章において得られた結論は、以下の通りである。

- (1) 酸素拡散係数および細孔径分布等を用い求めた空隙構造の複雑性すなわち、空隙構造特性を表すパラメータである屈曲度  $\tau_{oxy}$  は、空隙率に加え、結合材種類や細骨材の有無によって異なる。特に、混和材置換率の増大により  $\tau_{oxy}$  は増大する傾向を示した。
- (2) 単純な空隙モデルに基づき考えた場合、 $\tau_{oxy}$  は空隙率と空隙表面積に依存し変化することを示し、C/S比ごとに変化するC-S-Hの比表面積および各供試体の空隙率を用い、供試体の屈曲度を評価する指標  $Le$  を提案した。その結果、 $\tau_{oxy}$  は  $Le$  と相関を示した。
- (3) 空隙構造の複雑性という微視的な硬化体の性能が、水和物の物理的性質というミクロな性能によって評価可能であることを示した。

### 【第4章 酸素拡散性状に基づく空隙構造特性の定量化とその影響因子】

本章では、イオンの移動性状に対して電気的作用が及ぼす影響の定量化を目的とし、各種検討を行った。その結果得られた成果は以下の通りである。

#### 【電気泳動法における塩化物イオンフラックスに対して電気浸透流が及ぼす影響】

- (1) 電気泳動試験において生じる電気浸透流に関して、結合材種類が同一であっても、モルタル硬化体とペースト硬化体では、電気浸透流の方向や速度が異なることを明らかにした。
- (2) モルタル硬化体は、ペースト硬化体と比較し、空隙表面ゼータ電位が貴であり、陽極側から陰極側への電気浸透流が生じる傾向を示した。また、電気浸透流速度は、ゲル空隙率と相関を示した。
- (3) 移流項を含めた Nernst-Planck 式に基づき、電気泳動試験によって得られる塩化物イオン全フラックスを、電気泳動効果によるフラックスと電気浸透流効果によるフラックスに分離し検討を行った。その結果、電気浸透流の考慮の有無が、塩化物イオン実効拡散係数の算出値に及ぼす影響は、ペースト硬化体と比較し、モルタル硬化体において大きく

なることを明らかにした。

- (4) 電気浸透流が電気泳動法における塩化物イオン移動性状に及ぼす影響について、コンクリート硬化体を用いた場合においても検討する必要性が示唆された。

#### [酸素拡散係数と駆動力毎の塩化物イオン移動性状の関係]

- (5) 濃度勾配を駆動力とした場合のセメント硬化体における塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  は、R.H.43%乾燥供試体における酸素拡散係数と相関を示した。電位勾配を駆動力とした場合の塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$  は、R.H.43%よりも乾燥強度の強い 50°C乾燥を施した供試体における酸素拡散係数と相関を示した。
- (6) 濃度勾配による塩化物イオンの拡散は、直径数 nm の極微細な空隙では塩化物イオン透過が抑制されている一方、電位勾配による泳動では極微細な空隙をも塩化物イオンが透過していると考えられた。

#### [セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散と泳動に対して働く電気的作用の定量化]

- (7) 50°C乾燥供試体における酸素拡散係数から求めた、純粋な空隙構造のみの影響を表す屈曲度  $\tau_{oxy}$  と、濃度勾配による塩化物イオンの拡散における屈曲度  $\tau_{diff}$ 、電位勾配による塩化物イオンの泳動における屈曲度  $\tau_{mig}$  を定量化し、これらの比較により電気的作用の定量化を図った。
- (8) 濃度勾配による塩化物イオンの拡散に働く電気的作用  $\lambda_{diff}$  は、モルタル供試体に比較し、ペースト供試体において大きい値を示すこと、電位勾配によるイオン移動に対して働く電気的作用  $\lambda_{mig}$  は、ペーストとモルタルで同程度の値を示すことを明らかにした。
- (9) 各種供試体におけるイオンの拡散性状と泳動性状に対して、空隙構造および電気的作用が及ぼす影響度の定量的評価を図った。その結果、泳動性状においてはペースト・モルタル・材料・配合条件に関わらず空隙構造による影響度が 80%以上と支配的であること、拡散性状について、モルタルでは空隙構造が支配的である一方、ペーストは電気的作用による影響度も非常に大きく、平均で 50%程度の影響を及ぼしていることを明らかにした。

#### [電気的作用の影響因子]

- (10) 濃度勾配による塩化物イオン移動に対して働く電気的作用  $\lambda_{idiff}$  は、電気浸透法により求めた硬化体と電位と  $\zeta_{hcp}$  と相関を示し、 $\zeta_{hcp}$  が卑であるほど電気的作用による塩化物イオンの透過阻止効果が強くなることを明らかにした。
- (11)  $\lambda_{diff}$  は、空隙表面の  $\zeta$  電位と共に、空隙径の影響を強く受けることを実験結果に基づき示した。
- (12) また、 $\lambda_{diff}$  は、C-S-H の C/S 比や細孔溶液中 Ca 濃度とも関係があると考えられた。

## 【第5章 水和物の物理化学的性質に基づく物質移動性状評価手法の構築】

第5章では、前章までの検討により得られた知見に基づき、セメント系硬化体における酸素の拡散性状、塩化物イオンの泳動性状および拡散性状を、水和物の物理化学的性質などに基づき定量的に評価する手法の構築を目的とし検討を行った。

- (1) 本章において構築した物質移動性状評価手法は、各硬化体の相組成と構成相密度により求めた50°C理論空隙率、水和物比表面積、細孔径分布に基づき作成した空隙モデルを物質移動媒体とし、移動物質種類とその移動駆動力毎に電気的作用を変化させることによって、酸素の拡散、塩化物イオンの泳動と拡散における屈曲度をそれぞれシミュレーションによって求め、各系における硬化体内拡散係数と併せることによって各種拡散係数を評価するものである。以上の手法を用い、酸素拡散係数  $D_{oxy}$ 、電気泳動法により求めた電位勾配をイオン移動の駆動力とした塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$ 、拡散セル法により求めた濃度勾配をイオン駆動力とする塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  等の評価を行った。
- (2) 酸素拡散における屈曲度  $\tau_{oxy}$ 、酸素拡散係数  $D_{oxy}$  は、水和物の密度と比表面積が空隙構造に及ぼす影響を考慮したシミュレーションによって評価することが可能であり、既往の評価手法と比較し、材料・配合・細骨材の有無に関わらず非常に高精度な推定が可能であった。
- (3) 電気泳動法により求めた電位勾配をイオン駆動力とした塩化物イオン拡散係数  $D_{mig}$  および、その屈曲度  $\tau_{mig}$  は、電気的作用として一定値を与えることによって、材料・配合・細骨材の有無に関わらず非常に高精度に推定可能であることを示した。
- (4) 空隙構造による物理的影響に加え、C-S-Hの $\zeta$ 電位を空隙表面 $\zeta$ 電位として取り扱い塩化物イオンの移動に対して働く電気的作用を電気的収れん度として定量化し、拡散セル法により求めた濃度勾配をイオン駆動力とする塩化物イオン拡散係数  $D_{diff}$  および、その屈曲度  $\tau_{diff}$  の評価を図った。その結果、ペースト硬化体では実験値を精度良く評価することが可能であった。
- (5) モルタル硬化体については、推定値が電気的作用を過大評価する傾向が認められた。一方、電気的作用として一定値を与え求めた  $D_{mig}$  の推定値と、モルタル硬化体の  $D_{diff}$  は良好な相関を示した。ことから、工学的観点に基づけば、モルタル硬化体における濃度勾配による塩化物イオン拡散係数を求める場合、電気的作用として一定値を与えることが有用であると考えられた。

本研究で得られた成果は、硬化体を構成する最小構成要素である水和物の物理化学的性質に基づき、硬化体の微視的性能である空隙構造や電気的作用、さらに巨視的性能が評価可能なことを示す結果である。本研究では、物質移動性状を評価対象として検討を図ったが、空隙構造は、水分移動性状や強度、収縮性状などといった巨視的性能へも影響を及ぼしていると推察されることから、本研究において着目した水和物の物理化学的性質に基づく性能評価アプローチは物質移動性状のみならず他の性能を評価する上でも有用と考えられる。

## 6 章 結論

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々のご指導、ご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究全般にわたり、熱心にご指導してくださいました新潟大学工学部建設学科教授佐伯竜彦先生、准教授斎藤豪先生に心より感謝いたします。また、多くの有益なご教授を賜った新潟大学工学部建設学科教授泉谷尊司先生、同阿部和久先生に心より感謝いたします。そして、実験を進めるにあたり、多大な御世話をしていただいた新潟大学工学部建設学科技術職員竹田光明さんに心より感謝いたします。

嶋毅先輩、長崎大学准教授佐々木謙二先生、松永正吾先輩、豊田高等専門学校須田裕哉先生、西田洋介先輩には、研究をはじめとして、講師に亘り大変お世話になりました。ありがとうございました。先輩方それぞれの様々な視点からのアドバイスが研究を進める上で大きな力となりました。また、川原真一君、笠原俊亮君、別部拓生君、土田詩織さん、金沢貴良君、寺戸政成君、真島耕平君、山田猛君、佐藤賢之介君、高橋一誠君、カモンラタナシリプラパさんには、実験を始めとして、研究の実施において大変お世話になりました。ありがとうございました。

最後に、常に暖かく見守ってくれ、長い学生生活を支えてくれた家族に心より感謝致します。

平成 26 年 7 月