

V-166

セメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの 拡散係数と細孔組織の特徴

神戸市役所 正会員 三好政彦
金沢大学工学部 正会員 鳥居和之
同上 フェロー 川村満紀

1. まえがき

塩化物イオンの拡散係数は、耐久性設計や補修材料の選定において重要な指標の一つであるが、従来の濃度拡散による方法で実験的に求めるには多くの労力と時間を必要とする。近年、急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）を改良した方法として、直流電圧下で拡散セル間を移動する塩化物イオンの移動度より塩化物イオンの拡散係数を算定する方法が提案されている¹⁾。

本研究は、セメント・フライアッシュ硬化体を対象とし、直流電圧下での塩化物イオンの促進試験を実施し、塩化物イオンの拡散係数と細孔組織の特徴との関係について2、3の検討を行ったものである。

2. 実験概要

2. 1 試験体の種類

本研究では、普通ポルトランドセメント（比重：3.13、ブレン値：3300cm²/g、略号：OPC）およびフライアッシュ（比重：2.28、ブレン値：3960cm²/g、略号：FA）を使用し、セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の水／セメント（または結合材）比は35%、45%、55%および65%とした。また、セメント・フライアッシュ硬化体におけるフライアッシュの容積置換率は20%および40%の2種類とした。試験体は、円柱体（φ10cm、h20cm）の中央部より切り出した円盤（厚さ2cm）であり、供試体側面をエポキシ樹脂でコーティングし、真空飽水実施後、塩化物イオンの拡散試験に供した。

2. 2 実験方法

塩化物イオンの拡散試験は、写真-1に示す拡散セル（容量：785ml、負極側：3%のNaCl溶液、正極側：0.3NのNaOH溶液）の間に試験体をセットし、チタンメッシュ製の電極により供試体間に3V/cmの直流電圧を付加し、負極側セルから正極側セルに移動する塩化物イオンの量をイオンクロマトグラフィーにより測定した。Nernst-Plancksの式が適用できる初期の直線部分の傾き（塩化物イオンの移動度(J_{Cl})）より、塩化物イオンの移動は直流電圧の電位勾配に比例し、測定期間内の濃度勾配による移動は無視できるとの仮定に基づいて、次の式のより塩化物イオンの拡散係数(D_{Cl})を算定した²⁾。

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot \Delta V} J_{Cl}$$

(R：気体定数、T：絶対温度、Z_{Cl}：塩化物イオンの電価、F：ファラデー定数、C_{Cl}：拡散セルの塩化物イオン濃度、ΔV：電位勾配)

塩化物イオンの拡散試験以外には、細孔径分布（水銀圧入式ポロシメータ、凍結乾燥試料（-55℃で48時間乾燥））および比抵抗値（周波数：1kHz）の測定を行った。

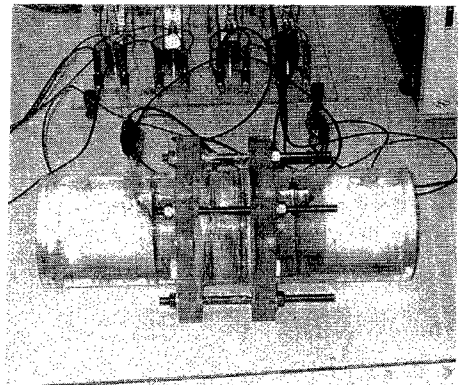


写真-1 拡散セル

3. 実験結果および考察

表-1に、セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数および透過開始日数を示す。本研究より得られたセメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体における塩化物イオンの拡散係数は、1×10⁻⁷～3×10⁻⁹cm²/secであり、塩化物イオンの拡散係数に関するこれまでの報告とも良く一致している。試験結果より、セメント硬化体の拡散係数は、水／セメント比が小さくなるほど、また材令が長くなるほど小さくなる事が分かる。また、フライアッシュの置換率の影響に関しては、7日材令および28日材令の供試体では、フライアッシュの置換率が大きなものほど塩化物イオンの拡散係数が増

大するが、91日材令の供試体では、フライアッシュの置換率が大きなものほど塩化物イオンの拡散係数の低減効果が顕著になった。

図-1および図-2に、塩化物イオンの拡散係数と全細孔量および比抵抗との関係を示す。セメント・フライアッシュ硬化体における、塩化物イオンの拡散係数と全細孔量との間には明確な相関性が認められた。一方、塩化物イオンの拡散係数と比抵抗との相関係数は、フライアッシュの置換率ごとに整理することで、全細孔量の場合よりもさらに高くなった。従って、セメント・フライアッシュ硬化体では比抵抗値の測定より塩化物イオンの拡散係数を推定することは十分に可能であると思われる。

表-1 塩化物イオンの拡散係数と透過開始日数

	7日材令		28日材令		91日材令	
	拡散係数 (cm^2/s)	透過 開始 日数 (日)	拡散係数 (cm^2/s)	透過 開始 日数 (日)	拡散係数 (cm^2/s)	透過 開始 日数 (日)
OPC 35	3.040×10^{-9}	13		*		*
OPC 45	7.470×10^{-9}	7	1.040×10^{-8}	11	8.610×10^{-9}	11
OPC 55	3.198×10^{-8}	4	2.737×10^{-8}	6	8.989×10^{-9}	5
OPC 65	4.663×10^{-8}	3	3.166×10^{-8}	5	2.662×10^{-8}	5
FA20% 35	1.546×10^{-8}	7		*		*
FA20% 45	4.080×10^{-8}	4	2.445×10^{-8}	6	1.395×10^{-8}	12
FA20% 55	5.170×10^{-8}	2	3.731×10^{-8}	5	1.801×10^{-8}	9
FA20% 65	5.486×10^{-8}	2	4.812×10^{-8}	5	2.114×10^{-8}	4
FA40% 35	3.101×10^{-8}	4		*		*
FA40% 45	6.278×10^{-8}	2	2.977×10^{-8}	5	1.350×10^{-8}	11
FA40% 55	1.119×10^{-7}	1	4.861×10^{-8}	3	1.652×10^{-8}	8
FA40% 65	1.713×10^{-7}	1	5.848×10^{-8}	3	1.727×10^{-8}	9

*：測定期間内に塩化物イオンは透過せず

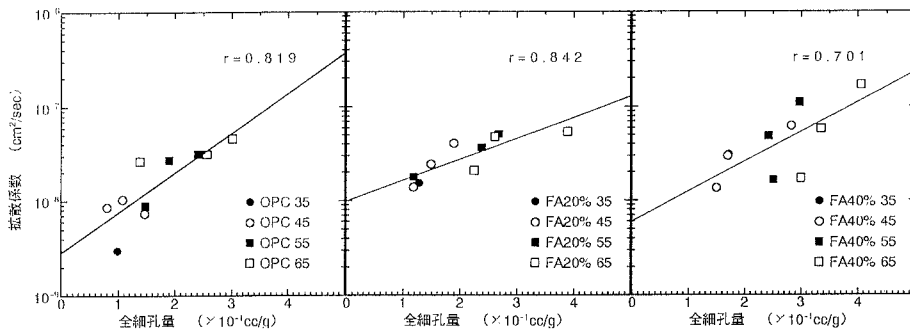


図-1 塩化物イオンの拡散係数と全細孔量との関係

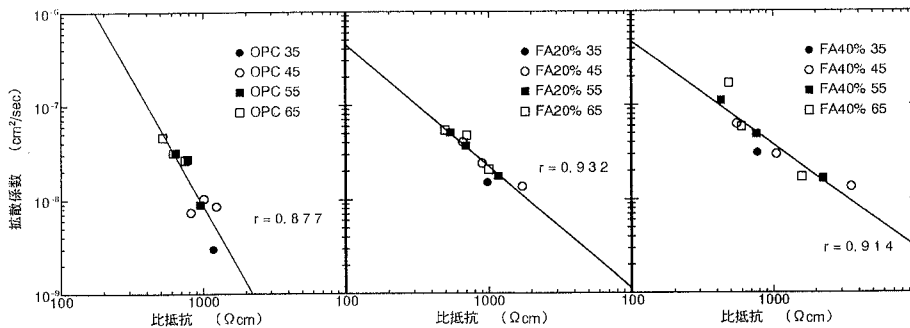


図-2 塩化物イオンの拡散係数と比抵抗との関係

4. まとめ

以上の結果より、直流電圧下での塩化物イオンの移動度より塩化物イオンの拡散係数を求める方法は、幅広い水/セメント比のセメント・フライアッシュ硬化体における塩化物イオンの拡散係数を2週間程度で測定することができ、得られた値も妥当なものであった。また、塩化物イオンの拡散係数と全細孔量および比抵抗値の間には良好な相関関係が存在し、比較的簡単な比抵抗値の測定からセメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数を精度良く推定することができた。

【参考文献】

- 1) Gjov. O.E, ACI SP-144, pp.545-574, 1994
- 2) 杉山隆文 他、第22回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp. 85-90、1995