

透過拡散セル法による塩化ナトリウム溶液の相互拡散性状の検討

金沢大学自然科学研究科 学生会員 ○浅野壮洋
 金沢大学自然科学研究科 学生会員 Irfan Prasetya
 金沢大学理工研究域 正会員 山戸博晃
 金沢大学理工研究域 正会員 鳥居和之

1. まえがき

北陸地方では、分級フライアッシュを活用したコンクリートの高耐久化が推奨されており、塩害や ASR 抑制効果の技術資料が蓄積されている¹⁾。この際に、ASR や塩分浸透による鋼材腐食では、コンクリート中に侵入した Na や Cl イオンが発生要因になるために、両イオンのコンクリートへの浸透量とその速度、すなわちコンクリート硬化体への Na や Cl イオンの拡散・移動現象を定量的に把握することが必要になる。一方、透過拡散セル法は Na と Cl イオンの相互拡散性状を同時に測定できる利点がある。本試験法により、後藤^{2),3)}らによりセメント硬化体中への各種イオンの拡散性状の比較が検討されている。

本研究では、透過拡散セル法により、塩化ナトリウム溶液におけるセメント硬化体への Na と Cl イオンの相互拡散性状を比較検討した。同時に、拡散透過試験終了後のセメント硬化体の X 線回折分析(XRD)及び示差走査熱量分析(DSC)を実施することにより、フリーデル氏塩による塩化物イオンの固定化能力と水酸化カルシウムの溶脱の影響についても考察した。

2. 透過拡散セル法とセメント硬化体の種類

本試験には、透過拡散試験セルを使用した。サンプリングセル(蒸留水)及びトレーサーセル(塩化ナトリウム溶液)の溶液量は 100 cm³である。溶液濃度は 1N(低濃度、海水の塩分濃度相当)と 5N(高濃度、凍結防止剤散布における飽和状態を想定)としている。拡散透過性試験は温度 20℃の屋内で実施し、サンプリングセルから 2 日間ごとに 2 ml ずつ採取し、イオンクロマトグラフィにより Na と Cl イオンの濃度の変化を測定した。1N の塩化ナトリウム溶液の拡散プロファイルの一例(FA15%セメントペースト)を図-1 に示す。本測定より

得られた拡散プロファイルの初期における最小二乗近似の直線の傾きと時間軸との接点から拡散係数 D_0 (cm²/sec)と拡散開始日数(days)を計算した。一方、使用した普通ポルトランドセメント(OPC, ブレーン比表面積: 3410cm²/g, 密度: 3.17g/cm³),フライアッシュ(FA, ブレーン比表面積: 4870 cm²/g, 密度: 2.44 g/cm³),高炉スラグ微粉末(BFS, ブレーン比表面積: 4120 cm²/g, 密度: 2.09 g/cm³)の化学成分を表-1 に示す。セメント硬化体の水セメント比はすべて 0.5 として、FA の置換率は 5%, 10%, 15%の 3 種類、BFS の置換率は 42%の 1 種類とした。また、セメント硬化体の試験体(直径 30mm, 厚さ 5mm の円盤状)は試験開始の材齢 28 日まで石灰飽和溶液中(20℃)にて養生した。

3. 試験結果及び考察

塩化ナトリウム溶液における Cl イオンと Na イオンの拡散係数を図-2 及び図-3 に示す。セメント硬化体のイオンの拡散透過性は、まずその細孔径分布や不連続性(屈折率)に依存することが知られている。また、陽イオン及び陰イオンは、それぞれのイオン半径の大小による空隙の通り易さだけでなく、セメント硬化体(CSH)の細孔壁が形成する拡散 2 重層のゼータ電位のにも大きく影響されることが報告されている⁴⁾。表-2 に示すように、1N 及び 5N の塩化ナトリウム溶液における Na イオンと Cl イオンの拡散開始日数を比較すると、本研究での条件下では両者には大きな相違がなく、ほぼ同時に拡散・透過が始まっているのが確認できる。一方、図-2 に示すように、1N の塩化ナトリウム溶液では、Cl イオンの拡散係数は Na イオンよりもかなり大きくなっている。実際に、Na イオンが Cl イオンと比較して、コンクリート中に浸透しにくいことはセメント硬化体の細孔壁からの相互作用(電気的な反発)に

表-1 本研究で使⽤した OPC, FA 及び BFS の化学成⽫ (%)

	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
OPC	2.1	20.4	5.6	3.3	67.5	-	0.9	0.4	1.9
FA	2.0	53.6	28.9	6.7	3.2	0.8	0.3	0.7	0.2
BFS	0.6	33.0	13.6	0.1	42.6	5.8	0.2	0.2	3.1

キーワード 透過拡散セル法, 塩害抑制対策, 塩化ナトリウム溶液, 拡散係数

連絡先 〒920-1192 石川県金沢市角間町 金沢大学自然科学研究科環境デザイン学専攻 TEL 076-264-6373

表-2 NaCl 溶液の拡散開始日数及び拡散係数

[Na ⁺]	DST(days)		De(cm ² /sec)	
	1N	5N	1N	5N
OPC	7	5	1.69E-08	1.37E-08
FA5	7	7	3.78E-09	2.60E-08
FA10	5	7	7.74E-09	3.74E-08
FA15	5	7	1.68E-08	4.61E-08
BFS42	7	5	6.78E-09	1.61E-08
[Cl ⁻]	DST(days)		De(cm ² /sec)	
	1N	5N	1N	5N
OPC	7	5	3.11E-08	2.51E-08
FA5	7	7	1.66E-08	3.94E-08
FA10	5	7	3.57E-08	5.60E-08
FA15	5	7	4.57E-08	4.93E-08
BFS42	7	7	3.95E-09	4.15E-09

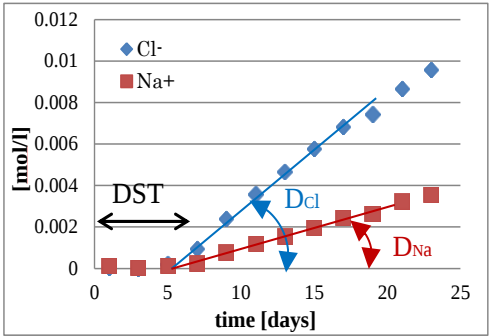


図-1 セメント硬化体(FA15)の拡散プロファイル(1N NaCl)

より、同一の電荷を有する陽イオン(Na⁺)が陰イオン(Cl⁻)と比較して内部に浸透しにくいことによるものと考えられている。しかし、図-3に示すように、塩化ナトリウム溶液の濃度が5Nの高濃度(飽和状態相当)になると、Clイオンと比較してNaイオンの拡散性が小さい傾向は1Nの場合と同様であるが、両者の拡散係数の差がかなり小さくなっている。すなわち、Naイオンがより通りやすくなっている。その一方で、セメント硬化体におけるNa及びClイオンの拡散係数に及ぼす鉱物質混和材(FA及びBFSの添加)の影響に関しては、OPCと比較して、BFSが比較的早期に両イオンの拡散透過性の減少が顕著に現れるのに対して、FAによる低減効果は小さく、FAの置換率とともに拡散透過性が増大している。この結果は、DSCやXRDの分析結果より、28日材齢でのFA試験体では、FAのポゾラン反応の進行がかなり限定的なものであり、さらにFAの置換率の増加とともにフリーデル氏塩によるClイオンの固定化能力が減少することによるものであった。

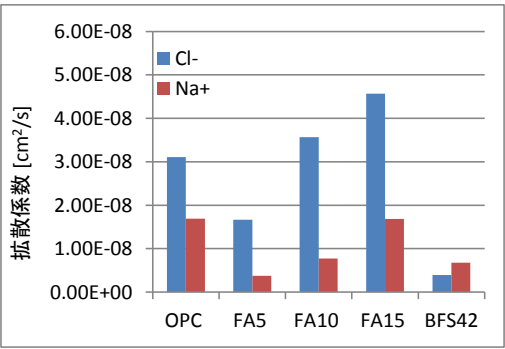


図-2 セメント硬化体の拡散係数(1N・NaCl)

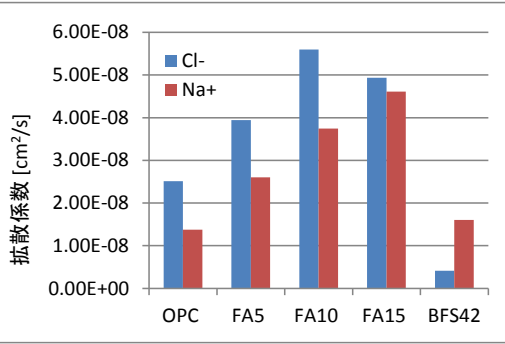


図-3 セメント硬化体の拡散係数(5N・NaCl)

4. まとめ

透過拡散セル法により、塩化ナトリウム溶液の陽イオン(Na⁺)と陰イオン(Cl⁻)との拡散係数を同時に測定することが可能となり、両者の拡散透過性の相違や塩化ナトリウムの濃度の影響を明らかにすることができた。また、NaおよびClイオンの拡散透過性に及ぼすFAやBFSの添加による影響も明らかになった。現在、FAやBFSの養生期間の増加による効果を検証するために、91日材齢での拡散・透過性試験を実施している。さらに、凍結防止剤としての塩化カルシウム溶液(CaCl₂)の拡散透過性をNaCl溶液と比較検討している。今後、これらの結果も合わせて発表する予定である。

参考文献

- 1) 鳥居和之：フライアッシュの活用によるコンクリートの高耐久化-北陸地方のASR問題への取り組みと情報発信-, 電力土木, No. 353, pp.11-15, 2012.
- 2) Goto, S and Roy, D.M.: Diffusion Ions through Hardened Cement, and Concrete Research, Vol.11 pp.751-757, 1981.
- 3) 後藤誠史ほか：セメント硬化体細孔径分布のイオンの拡散, セメント技術年報, 36, pp.49-52, 1982.
- 4) 内川浩ほか：スラグ・フライアッシュを含むセメント硬化体中のアルカリイオンの拡散, セメント技術年報, 38, pp.62-65, 1984.