

モルタル中の塩化物イオンの拡散に及ぼす陽イオンの影響

群馬大学工学部 学生会員 ○松田 康紀
群馬大学大学院 学生会員 前原 聡
群馬大学大学院 学生会員 室伏 瞳
群馬大学工学部 正会員 杉山 隆文

1.はじめに

コンクリート構造物の劣化要因のひとつに、コンクリート内の鋼材の腐食がある。鋼材はかぶりコンクリート中の塩化物の含有によって腐食するため、コンクリート中における塩化物イオンの浸透性を評価することが重要である。セメント硬化体中のイオンの拡散は、イオンが単独に生じるのではなく、各イオンが相互に影響を及ぼしながら生じる現象である。

本研究では、コンクリート構造物に対して劣化因子となる塩化物イオン (Cl^-) の拡散係数および共存イオンとしてのナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+) の拡散係数を求めた。実験ではモルタル供試体を用いて、自然拡散試験により各イオンの拡散係数を算出し比較検討を行った。

2.実験概要

(1)供試体

本研究で使用した供試体の配合と諸性状を表-1に示す。セメントは普通ポルトランドセメント

表-1 配合と諸性状

供試体名	W/B	S/B	単位量 (kg/m^3)				スランブフロー (mm)	28日圧縮強度 (N/mm^2)
			W	C	C^s	S		
OPC	65%	2.0	359	553	0	1106	225	37.3
LHC			361	555	0	1110	240	43.1
LP			356	383	164	1094	240	21.5

ト (OPC)、低熱ポルトランドセメント (LHC)、OPC の置換材料として石灰石微粉末 (LP) を使用した3種類のモルタル供試体を作製した。供試体は $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の鋼製シリンダーで作製し、打込み 24 時間後に脱型し、水温 20°C の飽和水酸化カルシウム溶液中に3ヶ月間、養生した。

(2)自然拡散試験

自然拡散試験の概略図を図-1に示す。供試体は厚さが7mmになるように円盤状に切断し、円周面を樹脂系の塗料でコーティングした。4日間室温で乾燥させた後、飽和水酸化カルシウム溶液を使用して、24時間の減圧吸水を行った。試験に用いた溶液は、 NaCl (0.5mol/L) および KCl (0.5mol/L) の各水溶液とし、反対側は蒸留水とした。試験は恒温、恒湿 (温度： 25°C 、湿度：55%) の条件の中で行った。溶液のサンプリングはそれぞれ一週間に一回行い、 Cl^- 濃度、 K^+ および Na^+ 濃度の測定をした。溶液は濃度を一定に保つために適宜、溶液の交換を行った。蒸留水側の各イオン濃度の増加割合が一定になった段階で、各イオンの拡散が定常状態となったと判断し、試験を終了した。各配合につき3体の試験を実施した。

3.実験結果と考察

(1)自然拡散試験

OPC の自然拡散試験における各イオン濃度の経時変化を図-2に示す。また、自然拡散試験から求めた拡散係数を図-3に示す。なお、各拡散係数は試験を行った3体の平均値である。それぞれのフラックスと拡散係数 D_e (cm^2/s) は、式(1)、式(2)を用いて算出した。

$$J_i = \frac{V}{A} \times \frac{dC_i}{dt} \quad (1) \quad D_{e,i} = J_i \times \frac{L}{C_i} \quad (2)$$

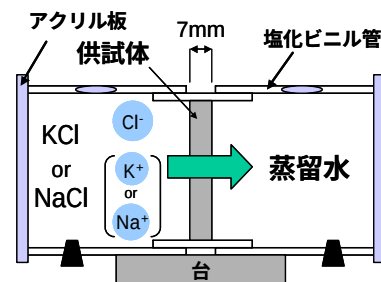


図-1 自然拡散試験装置の概略図

キーワード：拡散係数、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、自然拡散試験

連絡先：〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 TEL 0277-30-1613 FAX 0277-30-1601

ここに、 J_i ：フラックス(単位時間に単位面積あたりを通過する各イオンの量) ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$)、 V ：溶液体積(L)、 A ：供試体の断面積(cm^2)、 dC_i/dt ：イオン濃度分布の傾き($\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$)、 L ：供試体の厚さ(cm)、 C_i ：溶液のイオン濃度(mol/L)

各イオンの拡散係数は、どの配合においても Cl^- が最も大きく、 K^+ 、 Na^+ の順に小さくなった。また、試験溶液に KCl 溶液を用いると、 Cl^- の拡散係数は NaCl 溶液を用いるよりも大きくなった。

既往の研究より、試験溶液中においては、 Cl^- と陽イオンの濃度が同じであっても、モルタル供試体中の Cl^- と対となる陽イオンの濃度は異なることがわかっている。そこで、モルタル供試体中の Cl^- と陽イオンの濃度比(分配係数

k) を、式(2)の「 C_i ：溶液のイオン濃度」に乗じて補正を行った。図-3 には、補正した Cl^- の拡散係数を併せて示す。補正することで両者の拡散係数はより近い値になったが、依然として、補正した Cl^- の拡散係数についても、 KCl 溶液を用いると、 Cl^- の拡散係数は NaCl 溶液を用いるより大きくなった。

(2)希釈溶液中のイオンの拡散係数

希釈溶液中の各イオンの拡散係数を図-4 に示す。Nernst-Einstein の式(3)により、希釈溶液中のイオンの拡散係数 D_i (cm^2/s) を算出した。

$$D_{f,i} = \frac{RT\lambda_i}{|z_i|F^2} \quad (3)$$

ここに、 R ：気体定数($8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)、 T ：絶対温度(K)、 z_i ：イオンの電荷数、 F ：ファラデー定数($96500\text{C}/\text{mol}$)、 λ_i ：極限当量導電率($\text{s} \cdot \text{cm}^2/\text{equiv}$)、($\lambda_{\text{Cl}^-} = 76.34$ 、 $\lambda_{\text{K}^+} = 73.52$ 、 $\lambda_{\text{Na}^+} = 50.11$)

希釈溶液中のイオンの拡散係数は Cl^- が最も大きく、 K^+ 、 Na^+ の順番に小さい。これより、自然拡散試験での拡散係数の大きさの順序に一致していることがわかる。

モルタル供試体中の自然拡散において、 Cl^- と陽イオンは対となって同じ方向に拡散するため、 Cl^- の拡散係数は陽イオンの拡散係数の違いに影響され、変化すると考えられる。また、セメント硬化体の細孔表面における電荷の影響による度合いによっても、 Cl^- が受ける陽イオンの拡散性は異なると考えられる。これらの影響の度合いは細孔構造の緻密性にも影響を受けると考えられる。

4.まとめ

自然拡散試験において、試験溶液に KCl 溶液を用いると、塩化物イオンの拡散係数は NaCl 溶液を用いるよりも大きくなった。供試体中の塩化物イオン濃度の補正を行うことで、両者の値は近い値になったが、依然塩化物イオンの拡散係数は、 KCl 溶液を用いた方が、 NaCl 溶液を用いるよりも大きくなった。自然拡散試験の各イオンの拡散係数は、希釈溶液中の各イオンの拡散係数の大きさの順序に一致する。

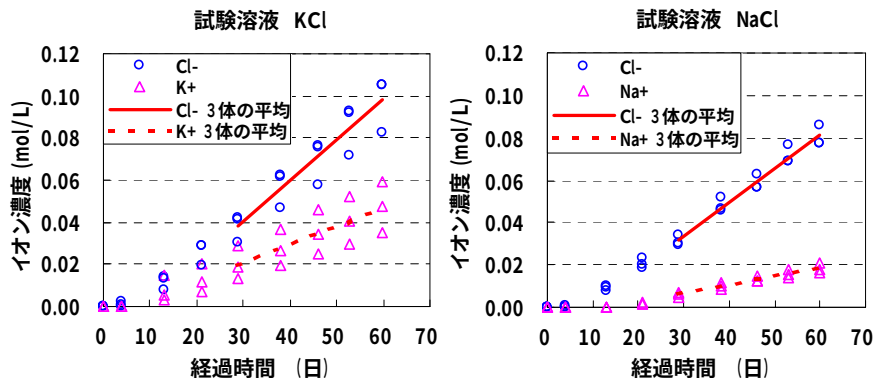


図-2 OPCの各溶液における各イオン濃度変化

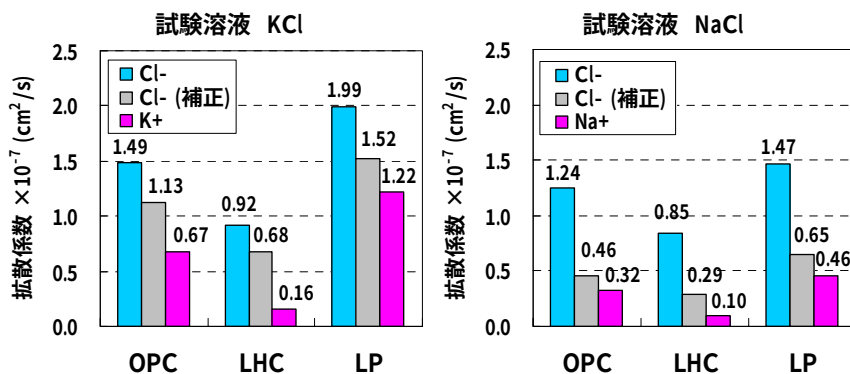


図-3 自然拡散試験の拡散係数 (3体の平均値)

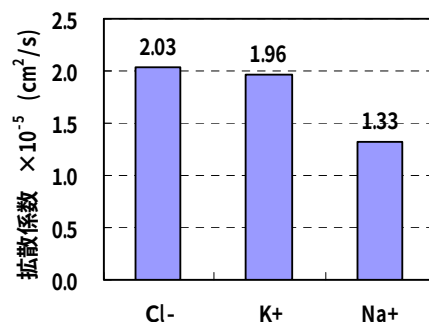


図-4 希釈溶液中の各イオンの拡散係数