

直流電圧下での塩化物イオンの移動度と拡散係数の算定法

金沢大学工学部 正会員 鳥居和之
金沢大学大学院 学生員 三好政彦
金沢大学工学部 正会員 川村満紀

1. まえがき

塩分環境下でのコンクリート構造物の耐久性設計および維持管理法として、塩化物イオンの拡散係数と鉄筋腐食の生じる限界塩化物イオン量との関係よりコンクリート構造物の耐用年数や補修・補強法を決定する手法がある。しかし、コンクリートの塩化物イオンの拡散係数をこれまでの濃度勾配による拡散セル法で実験的に求めるには多くの労力と時間がかかる。近年、急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T 277）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定常状態^{1), 2)}および非定常状態³⁾で算定する方法が提案されている。しかし、本試験法に関する基礎的な研究は少なく、試験条件の設定および計算結果の妥当性についての検証がさらに必要である⁴⁾。

本研究は、セメントフライアッシュ硬化体を対象とし、直流電圧下での拡散試験より塩化物イオンの拡散係数を測定し、測定結果の妥当性について2、3の考察を行ったものである。

2. 実験概要

2. 1 試験体の作製

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：3300 cm²/g、略号OPC）およびフライアッシュ（比重：2.28、ブレン値：3960 cm²/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（又は結合材比）は35%、45%、55%および65%とした。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（直径：100 mm、高さ：200 mm）の中央部より切り出した円盤（厚さ：20 mm）であり、側面をエポキシ樹脂でコーティングし、真空飽水終了後、塩化物イオンの拡散試験に供した。

2. 2 塩化物イオンの移動度の測定と拡散係数の算定

塩化物イオンの移動度は、写真-1に示す拡散セル（容量：785 ml、負極側：3%のNaCl溶液、正極側：0.3 NのNaOH溶液）の間に試験体をセットし、チタンメッシュ電極により試験体間に3 V／cmの直流電圧を付加し、負極側から正極側の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-Planckの式を適用するために、定常状態であると見なせる拡散初期の直線部分の傾き（塩化物イオンのフラックス（J_{Cl}, mol/cm² sec））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、濃度勾配によるものは無視できるほど小さいと仮定し、（1）式より塩化物イオンの拡散係数（D_{Cl}, cm²/sec）を計算した。

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} F C_{Cl} \Delta V} J_{Cl} \quad (1)$$

（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）

3. 実験結果および考察

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直流電流下での塩化物イオンの濃度変化を図-1～図-3に示す。セメント硬化体内に電気泳動により侵入した塩化物イオンは、アルミン酸石灰水和物との反応により化学的に固定された後に、一定期間を経て正極側のセルに達し、この時点より拡散セル中の塩化物イオン濃度はほぼ直線的に増加する。初期の段階での各直線の傾き（J_{Cl}）には試験体の種類の相違が明確に現われており、（1）式より拡散係数が算定できる。しかし、塩化物イオン濃度が0.15 mol/lを超えると、正極側のセルの塩化物イオン濃度は次第に減少し、試験体間を流れる電流値が増加する。このことは、拡散セル内の塩化物イオン濃度が一定値以上になると、アノード反応により塩素ガス、次亜塩素酸が発生することによるもので、図-4に示すように正極側のセルの溶液のpH値が酸性側に移行することと対応している。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の計算値を表-1に示す。本試験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の拡散係数の値は、1～5×10⁻⁸ cm²/secであり、セメント硬化体の拡散係数に関してこれまでに得られた知見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／セメント比お

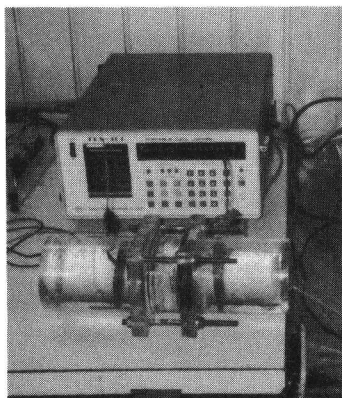


写真-1 塩化物イオン拡散セルと計測システム

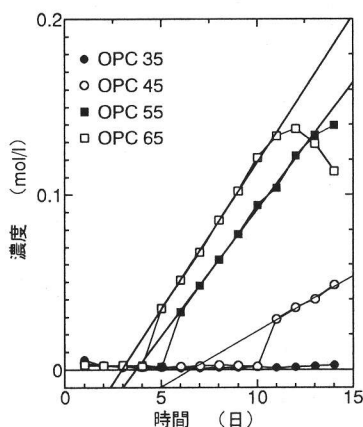


図-1 塩化物イオン濃度変化 (OPC、28日材令)

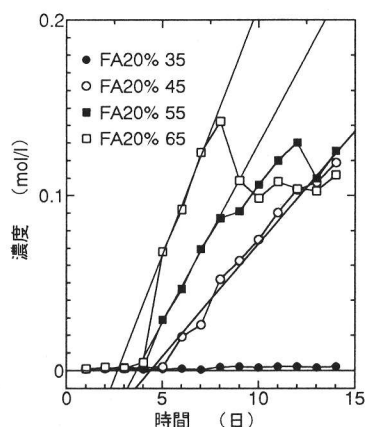


図-2 塩化物イオン濃度変化 (FA20%、28日材令)

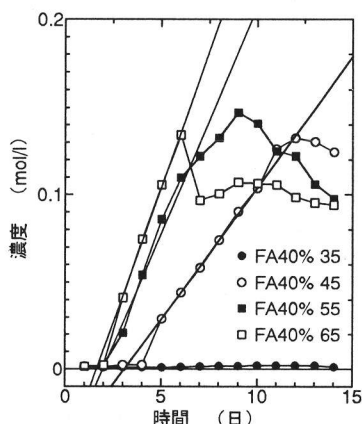


図-3 塩化物イオン濃度変化 (FA40%、28日材令)

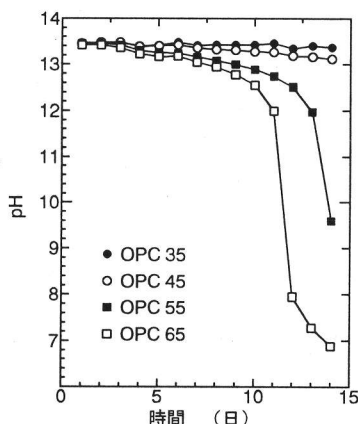


図-4 pH値の変化 (OPC、28日材令)

表-1 塩化物イオンの拡散係数

	w/c (%)	拡散係数 (cm^2/s)	透過開始日数 (日)
OPC	35	*	*
	45	1.195×10^{-8}	11
	55	2.737×10^{-8}	6
	65	3.166×10^{-8}	5
FA20%	35	*	*
	45	2.428×10^{-8}	6
	55	3.842×10^{-8}	5
	65	5.327×10^{-8}	5
FA40%	35	*	*
	45	2.836×10^{-8}	5
	55	4.861×10^{-8}	3
	65	5.848×10^{-8}	3

*: 測定期間内に透過せず

よびフライアッシュ置換率が大きくなるほど増大するのが分かる。また、水/セメント比35%の場合は測定期間内に塩化物イオンは透過しておらず、フライアッシュの置換率に関係なく、小さい水/セメント比が塩化物イオンのセメント硬化体への拡散の抑制に有効であることを示すとともに、材令28日程度ではフライアッシュのポゾラン反応があまり進行していないので、セメント-フライアッシュ硬化体の組織の緻密化による拡散抑制の効果はほとんど現われていないことも分かる。

4. あとがき

拡散セルの溶液の種類とpHの管理法、直流電圧の設定値、および電極の種類など試行錯誤を繰り返しながら、直流電圧下での拡散試験法自身はある程度確立できたものと思われる。現在、濃度拡散セル試験および海洋環境下での暴露試験の結果と本方法で求めた拡散係数との相関性についての検証を行っている。

謝辞：試験の実施に当たり、本学4年生の平野敦之君の協力を得た。感謝の意を表する。

参考文献

- 1) C. Andrade et al., Cement and Concrete Research, Vol.23, 1993.
- 2) T. Zhang et al., Cement and Concrete Research, Vol.24 1994.
- 3) T. Luping et al., ACI Materials Journal, Jan/Feb, 1992.
- 4) 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、1995.