

空隙表面の電氣的性質がセメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす影響

長崎大学 正会員 佐々木謙二
新潟大学 正会員 佐伯竜彦

1. はじめに

材料・配合の異なるセメント系硬化体において、塩化物イオン拡散係数は、硬化体の空隙量のみでは一律に評価できず、空隙の幾何学的構造や空隙表面の電氣的性質をも考慮する必要があることが示唆されている。セメント系硬化体の電氣的性質は、劣化因子の物質移動性状などコンクリートの耐久性を適切に評価する上で非常に重要であると言える。

本研究では、セメント系硬化体の空隙表面の電氣的性質を表す指標であるゼータ電位を電気浸透法により測定し、電氣的性質が拡散性状に及ぼす影響について検討した。さらに、C-S-Hの組成が塩化物イオン拡散性状に及ぼす影響に関して、空隙構造と電氣的性質の観点から検討を行った。

2. 実験概要

実験には 3cm×4cm×0.5cm の薄板状のセメントペーストおよびモルタル供試体を用いた。

ゼータ電位の測定は、電気浸透法により行った。供試体を中央に挟み、濃度 0.5mol/L の NaCl 溶液を陰極側セルに、0.3mol/L の NaOH 溶液を陽極側セルにそれぞれ約 0.9L ずつ満たした。両端から直流安定化電源を用いて 3V の電圧を 4 日間印加した後、溶液の移動量を測定し、次式[1]によりゼータ電位を算出した。

$$\zeta = V \frac{4\pi\eta}{qDE} \quad [1]$$

ここに、 ζ : 空隙表面のゼータ電位(V)、 V : 溶液移動量 (m^3/s)、 η : 溶液の粘性率(Pa·s)、 q : 溶液の横断面積(m^2)、 D : 溶液の誘電率(F/m)、 E : 供試体間の電場(V/m)である。

拡散係数の測定は、拡散セルにより行った。それぞれのセルには、濃度 0.5mol/L の NaCl 溶液と、0.3mol/L の NaOH 溶液を満たした。経時的に NaOH 溶液側の塩化物イオン濃度を測定し、濃度変化が定常状態になった後、その濃度変化の勾配により拡散係数を算出した。

3. 結果および考察

硬化体内部組織を評価する物理量として、硬化体中の空隙量が考えられる。毛細管空隙率 (直径 0.015 μm ~ 15 μm) と拡散係数の関係を図-1 に示す。物質移動は、空隙の中でも毛細管空隙との関係が深いことが知られているが、全空隙率よりも相関は高いものの、毛細管空隙率のみで拡散係数を評価することは出来ない結果となった。これは、空隙率が同じであっても、結合材およ

び置換率の違いによって、硬化体中の空隙構造が異なるためであると考えられる。実効拡散係数は、自己拡散係数、空隙率、屈曲度、収斂度により、次式[2]のように計算される。

$$D_e = \epsilon \frac{\delta}{\tau^2} D^* \quad [2]$$

ここに、 D_e : 実効拡散係数(cm^2/s)、 D^* : 自己拡散係数 (cm^2/s)、 ϵ : 空隙率、 τ : 屈曲度($\tau > 1$)、 δ : 収斂度($0 < \delta \leq 1$)である。

本研究では、実効拡散係数と空隙率の測定結果より次式[3]を用いて、空隙形状補正係数 $\tau/\sqrt{\delta}$ を逆算した。

$$\frac{\tau}{\sqrt{\delta}} = \sqrt{\epsilon \frac{D^*}{D_e}} \quad [3]$$

この空隙形状補正係数が大きいほど、物質移動に対する抵抗性が高いと言える。そこで本研究では、Ca/Si 比ごとの比表面積と実験により求めた C-S-H 生成量を用い、硬化体単位体積当たりの C-S-H の比表面積を次式[4]により算出した。

$$S_{C-S-H} = m_{C-S-H} \cdot s_{C-S-H} \quad [4]$$

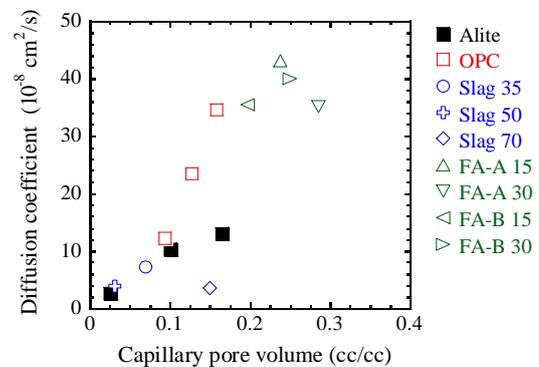


図-1 毛細管空隙率と拡散係数の関係

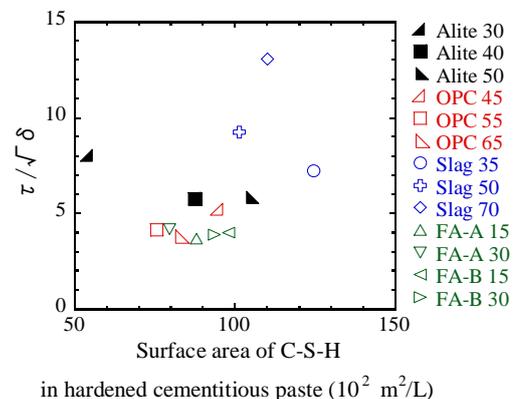


図-2 硬化体中の C-S-H 表面積と $\tau/\sqrt{\delta}$ の関係

ここに、 S_{C-S-H} ：硬化体単位体積当たりの C-S-H 表面積 (m^2/L)、 m_{C-S-H} ：C-S-H 生成量 (g/L)、 s_{C-S-H} ：合成 C-S-H の比表面積 (m^2/g)である。

硬化体単位体積当たりの C-S-H 表面積 S_{C-S-H} が増加すれば、細孔表面積の増加および細孔径の減少により、空隙構造が複雑化すると考えられる。空隙構造の複雑化は即ち、空隙形状補正係数の増大で表現される。図-2に、硬化体単位体積当たりの C-S-H 表面積と、空隙形状補正係数の関係を示す。図より、高炉スラグ微粉末置換の低 Ca/Si 比の硬化体では、 S_{C-S-H} の増加に伴い、空隙形状補正係数が大きくなっており、想定された傾向と同様の結果を示している。

また、セメント硬化体内部の空隙は表面電荷をもち、水中や電解質溶液中の粒子表面は、正負いずれかに帯電している。この電荷は、液相中から反対符号のイオン(対イオン)を引き寄せ、電気二重層を形成する。細孔壁表面と液相との界面付近は固着状態であり、その面での電位をゼータ電位と言う。ゼータ電位が正のとき、符号が反対の塩化物イオンは細孔内を透過しやすく、同符号のナトリウムイオンは透過しにくい。細孔中におけるイオンの拡散性状に対しゼータ電位は影響を与えると考えられている。イオンの拡散に対して、ゼータ電位は細孔表面を介して影響を及ぼす。このため、相組成の大部分を占め、他の水和物に比較し比表面積の大きい C-S-H に着目し、ゼータ電位がイオン拡散性状に及ぼす影響について検討した。

図-3に、Ca/Si 比と、電気泳動法による合成 C-S-H のゼータ電位の測定結果、および電気浸透法による硬化体のゼータ電位測定結果を示す。合成 C-S-H、硬化体ともに Ca/Si 比が低くなるにつれ、ゼータ電位も低くなる傾向となった。合成 C-S-H と硬化体のゼータ電位が同様の傾向であることから、硬化体におけるゼータ電位に対し C-S-H のゼータ電位が大きく影響を与えていると考えられる。

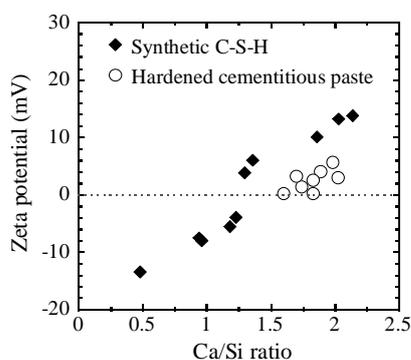


図-3 C-S-H の Ca/Si 比とゼータ電位の関係

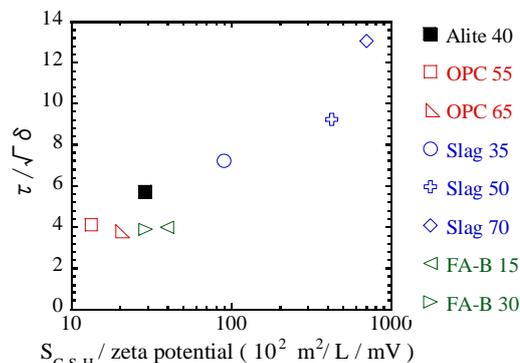


図-4 (S_{C-S-H} / ゼータ電位) と $\tau / \sqrt{\delta}$ の関係

Ca/Si 比の低下に伴い、ゼータ電位が低下すれば、アニオンである塩化物イオンに対する透過阻止性能が高まることとなる。Ca/Si 比による C-S-H の物理的性質の変化と合わせ考察すると、Ca/Si 比が物質移動性状へ及ぼす影響について次のことが考えられる。C-S-H 生成量が同程度ならば、低 Ca/Si 比の C-S-H ほど、表面積 S_{C-S-H} が増大し空隙構造が複雑化すると同時に、細孔におけるゼータ電位が低下する。この結果、塩化物イオンは、物理的な抵抗および電氣的抵抗の増大のため、拡散が大きく抑制される。即ち、 S_{C-S-H} が大きいほど、およびゼータ電位が低いほど、空隙形状補正係数は大きくなると考えられる。本研究では、これらの関係性を反映する指標として (S_{C-S-H} / 硬化体のゼータ電位) を定義し、空隙形状補正係数の評価を試みた。図-4 に (S_{C-S-H} / 硬化体のゼータ電位) と空隙形状補正係数の関係を示す。図より、(S_{C-S-H} / 硬化体のゼータ電位) の増加に伴い、空隙形状補正係数が大きくなる傾向が示されている。 S_{C-S-H} と空隙形状補正係数の関係を示した図-2 と比較すると、より相関性が高くなっている。これは、高炉スラグ微粉末置換率 50%・70% の硬化体中のゼータ電位が、大きく低下しているためである。以上のことから、硬化体における物質移動性状を定量的に評価する手法の構築には、Ca/Si 比による C-S-H の物理的および電気化学的な性質の変化、および物質移動性状に及ぼす影響度を正しく評価する必要があると考えられる。

4. まとめ

本研究では、空隙表面の電氣的性質がセメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす影響について検討を行い、Ca/Si 比の低下により、空隙構造の複雑化と同時に、電氣的抵抗の増大が生じ、塩化物イオンの拡散が大きく抑制されることを明らかにした。また、硬化体の単位体積当たりの C-S-H 表面積と、硬化体のゼータ電位により、結合材の種類に関わらず、空隙形状補正係数を相関高く評価することができることを示した。