

論文 セメント硬化体への NaCl 及び CaCl₂ 溶液の拡散・透過性の比較検討

浅野壮洋*1・津田誠*2・野村昌弘*3・鳥居和之*4

要旨: コンクリートのアルカリシリカ反応や塩害による劣化現象を理解するためには、劣化因子となる陽イオン(Na⁺, Ca²⁺)と陰イオン(Cl⁻)の拡散・透過性の相互作用を把握することが必要である。このため、拡散・透過セル法により、各種セメント硬化体(OPC, FA, BFS)への NaCl 溶液と CaCl₂ 溶液の拡散・透過性を比較検討した。その結果、NaCl 溶液での Cl⁻イオンは Na⁺イオンよりも拡散係数が大きくなった。また、CaCl₂ 溶液での Cl⁻イオンの拡散係数は NaCl 溶液よりも大きくなり、OPC に FA や BFS を混入することにより Cl⁻イオンの拡散係数を効果的に抑制できた。

キーワード: 拡散・透過セル法, 塩害, ASR, 凍結防止剤, フリーデル氏塩

1. はじめに

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が塩害や ASR の対策として推奨されており、その技術資料が集積されてきている¹⁾。この際に、ASR や塩害による鋼材腐食、とくに凍結防止剤の散布環境下の劣化過程において、コンクリート中に外部から侵入した Na⁺イオン(ASR を促進する)や Cl⁻イオン(鋼材腐食を発生する)が劣化因子になるので、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への Na⁺イオンと Cl⁻イオンの拡散・透過性を定量的に把握することが重要になる。近年、コンクリートへの Cl⁻イオンの浸透性は、EPMA により表面からの面的な評価が可能になっており、EPMA を利用して、海洋環境下と凍結防止剤を散布した環境下での Cl⁻イオン浸透性に相違があることが明らかになっている²⁾。その一方で、軽元素である Na⁺イオンは EPMA での分析精度が低いので、EPMA による浸透性の評価ができないとされている。それに対して、定常状態での両イオンの拡散・透過性を調べるセル法は、Na⁺イオンと Cl⁻イオンの拡散性状を同時に測定できる利点があり、後藤ら^{3) 4)}によりセメント硬化体中への各種溶液の拡散・透過性に及ぼすイオン間の相互作用の影響が調べられてきた。

セメント硬化体中の細孔溶液中のイオンは非定常拡散により移動し、セメント水和生成物にイオンが吸着・固定化(例えば、Cl⁻イオンのフリーデル氏塩による固定化)された後に、セメント硬化体の細孔中を移動する現象とされている。このセメント硬化体での拡散・透過性は細孔中の拡散 2 重層による電気化学的な作用により説明されてきた⁵⁾。すなわち、細孔壁の拡散 2 重層(表面と液相の界面付近)の電位(ゼータ電位)の影響により、溶液中のイオン間で相互作用が働き、陽イオンと陰イオン、

またそれらの電荷の大きさにより拡散・透過性が相違することになる⁴⁾。

本研究では、拡散・透過セル法により、分級フライアッシュと高炉スラグ微粉末を使用したセメント硬化体への NaCl 溶液と CaCl₂ 溶液の定常状態での拡散・透過性を比較検討した。さらに、フリーデル氏塩による Cl⁻イオンの固定化の影響についても 2, 3 の考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料とセメント硬化体の種類

本研究に使用した普通ポルトランドセメント(略号 OPC(T 社製)、プレーン比表面積: 3410cm²/g、密度: 3.17g/cm³)、分級フライアッシュ(略号 FA(七尾大田石炭火力発電所産)、プレーン比表面積: 4870 cm²/g、密度: 2.44 g/cm³)、高炉スラグ微粉末(略号 BFS(N 社製)、プレーン比表面積: 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、普通ポルトランドセメント(OPC)に対する分級フライアッシュ(FA)の質量置換率を 5%(FA5)、10%(FA10)、15%(FA15)の 3 種類、高炉スラグ微粉末(BFS)の置換率を 42%(BFS42)、通常の高炉セメント B 種(現在の日本の高炉セメント B 種では、ASR 抑制と中性化抑制の観点からばらつきを考慮して 42%としている)とした。練り混ぜは 5 分間で、密封状態で保存し、1 時間経過した後に再度成型し、ブリーディングの影響が小さくなるようにした。また、セメント硬化体の試験体は、写真-1 に示すような直径 30mm、厚さ 5mm、断面積 707mm²の円盤状のものであり、拡散・透過性試験の開始における試験体材齢を 28 日及び 91 日の 2 種類とし、その間、試験体は石灰飽和溶液中(20°C)に浸漬した。

2.2 拡散・透過セル法と拡散溶液の種類

写真-2 に拡散透過試験用セルの外観を示す。サンプリ

*1(株)大林組 (正会員)

*2 金沢大学大学院 自然科学研究科 博士後期課程 環境科学専攻 (正会員)

*3 野村昌弘の研究所 博(工) (正会員)

*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系教授 工博 (正会員)

表-1 本研究で使用した OPC, FA 及び BFS の化学成分 (%)

	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC* ¹	2.1	20.4	5.6	3.3	67.5	-	1.9	0.9	0.4
FA* ²	2.0	53.6	28.9	6.7	3.2	0.8	0.2	0.3	0.7
BFS* ³	0.6	33.0	13.6	0.1	42.6	5.8	3.1	0.2	0.2

*1 普通ポルトランドセメント(T社製)

*2 分級フライアッシュ(七尾大田石炭火力発電所産)

*3 高炉スラグ微粉末(N社製)

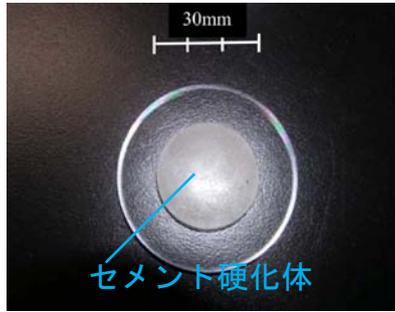


写真-1 PVCリング型枠中のセメント硬化体

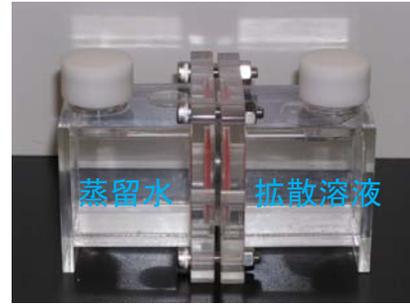


写真-2 拡散セル容器の外観

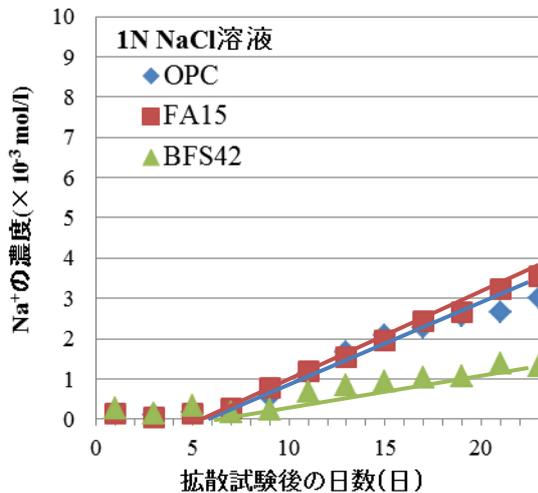


図-1 Na⁺の拡散プロファイル(28日材齢試験体)

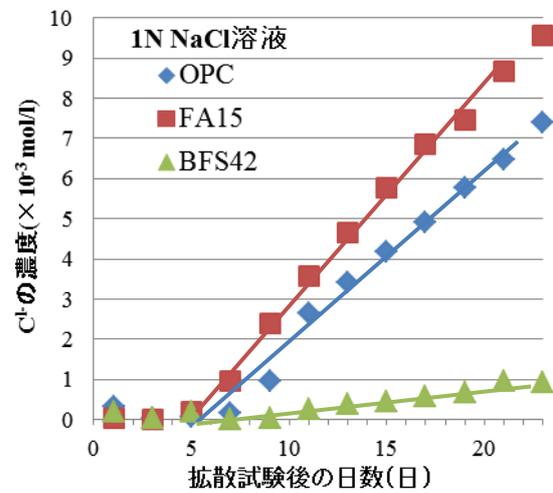


図-2 Cl⁻の拡散プロファイル(28日材齢試験体)

ングセル(蒸留水)及びトレーサーセル(NaCl, CaCl₂溶液)の溶液量は 100 cm³である。NaCl 溶液の濃度は 1N(低濃度)と 5N(高濃度)を基準とし, CaCl₂ 溶液の濃度は 0.5Nと 2.5N (Cl⁻イオンの等量濃度)とした。拡散・透過性試験は温度 20℃の屋内で実施し, サンプルセルから 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陽イオン(Na⁺, Ca²⁺)と陰イオン(Cl⁻)の定常状態における濃度の変化を測定した。1N の NaCl 溶液のセメント硬化体(OPC, FA15%及び BFS42%)への拡散プロファイルの一例を図-1 及び図-2 に示す。本測定より得られた拡散プロファイルの初期(立ち上がりの 5, 6 点)における最小二乗近似した直線部分の傾き D(ppm/day)から拡散係数 D_e(cm²/sec)を求めた。また透過開始日数(DST, 日)は最小

二乗近似した直線と横軸が交差した日数とした。表-2 はセメント硬化体の拡散・透過性試験の全測定結果の一覧を示したものである。また, 拡散・透過試験の終了後, セメント硬化体の粉末試料(温度 20℃の真空乾燥実施)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(C₃A•CaCl₂•10H₂O)による Cl⁻イオンの固定化と水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)の溶脱の程度を検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 NaCl 溶液における Na⁺イオンと Cl⁻イオンの拡散透過性の比較

Na⁺イオンと Cl⁻イオンの透過開始日数と拡散係数は, 拡散溶液の種類, その濃度及びセメント硬化体の浸漬材

表-2 セメント硬化体の NaCl 溶液及び CaCl₂ 溶液の透過開始日数と拡散係数

		浸漬材齢 28 日				浸漬材齢 91 日			
		DST(day)		D _e (cm ² /sec)		DST(day)		D _e (cm ² /sec)	
		1N	5N	1N	5N	1N	5N	1N	5N
NaCl [Na ⁺]	OPC	7	5	1.69E-08	1.37E-08	9	7	7.30E-09	1.49E-08
	FA5	5	7	3.78E-09	2.60E-08	9	7	1.05E-08	2.32E-08
	FA10	5	7	7.74E-09	3.74E-08	7	7	5.80E-09	3.03E-08
	FA15	5	7	1.68E-08	4.61E-08	9	9	3.75E-09	3.04E-08
	BFS42	7	5	6.78E-09	1.61E-08	9	9	5.14E-09	2.16E-08
NaCl [Cl ⁻]	OPC	7	5	3.11E-08	3.26E-08	11	11	1.17E-08	2.57E-08
	FA5	7	7	1.66E-08	3.94E-08	9	11	2.29E-08	1.93E-08
	FA10	5	7	3.57E-08	5.60E-08	9	9	1.68E-08	3.71E-08
	FA15	5	7	4.57E-08	4.93E-08	13	11	1.37E-08	4.53E-08
	BFS42	7	7	3.95E-09	5.23E-09	23	11	4.50E-09	1.03E-08
		0.5N	2.5N	0.5N	2.5N	0.5N	2.5N	0.5N	2.5N
CaCl ₂ [Cl ⁻]	OPC	11	7	2.29E-07	6.44E-07	9	5	4.16E-09	5.12E-07
	FA5	7	7	4.18E-08	7.23E-08	11	11	2.10E-09	1.38E-09
	FA10	7	7	4.97E-08	5.93E-08	11	15	3.49E-09	1.77E-09
	FA15	5	5	5.51E-08	7.30E-08	11	11	1.82E-08	3.13E-08
	BFS42	15	17	8.64E-09	3.29E-08	11	17	2.84E-09	7.40E-09

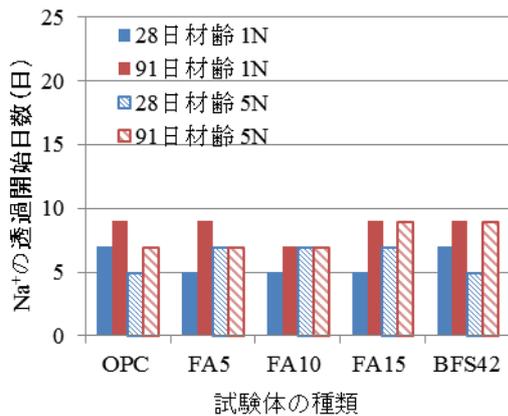


図-3 Na⁺の透過開始日数 (NaCl 溶液)

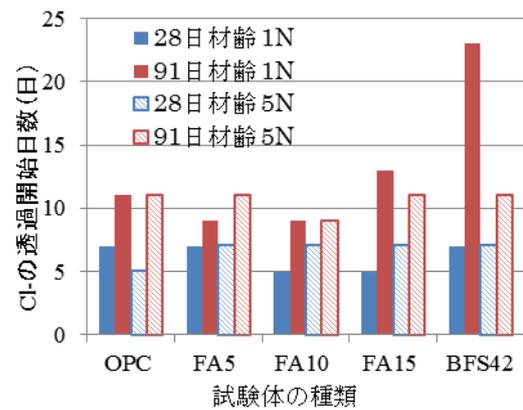


図-4 Cl⁻の透過開始日数 (NaCl 溶液)

齢により大きく相違し、透過開始日数は3日から23日、拡散係数は $10^{-9} \sim 10^{-7}$ cm²/secの範囲になった。全体的には、セメント硬化体の浸漬材齢(28日と91日)が長くなるほど、拡散溶液の濃度(1Nと5N相当)が小さくなるほど、透過開始日数が長くなり、拡散係数が小さくなる傾向にあった。セメント硬化体のイオンの拡散・透過性は、通常、水セメント比が小さく、また養生期間が長くなるとともに、イオンの拡散・透過性を決定する細孔径分布がより細かい方向に移行しかつ、細孔構造が不連続になるので、イオンの拡散係数が小さくなり、透過開始日数も長くなることが知られている^{6),7)}。また、陽イオン(Na⁺)と陰イオン(Cl⁻)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とCH)の細孔壁が形成する拡散2重層のゼータ電位にも大きく影響され、細孔中を陽イオンは通りにくく、陰イオンは通りやすいことが報告されている⁶⁾。本測定から得られた両イオンの拡散・透過性はその従来の研究成果とも矛盾するものではない。

NaCl溶液のNa⁺イオン及びCl⁻イオンの拡散プロファイルを図-1及び図-2に示す。両拡散プロファイルを比較すると、セメント硬化体(浸漬材齢28日、濃度1N)の場合、Na⁺イオンとCl⁻イオンの透過が始まる日数(透過開始日数)はほぼ同じ(5日程度)であった。しかし、拡散プロファイルの傾き(拡散係数)は、ほぼ同一であった

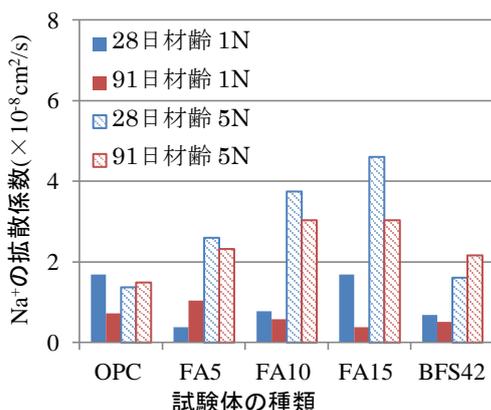


図-5 Na⁺の拡散係数 (NaCl 溶液)

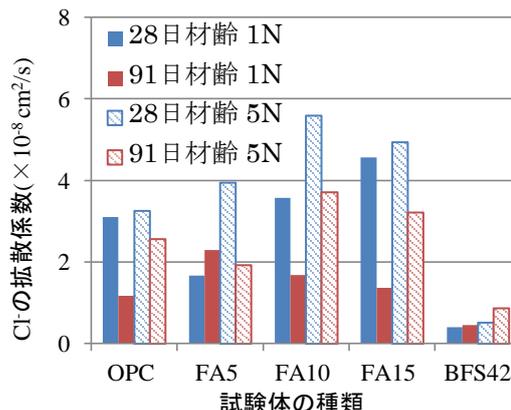


図-6 Cl⁻の拡散係数 (NaCl 溶液)

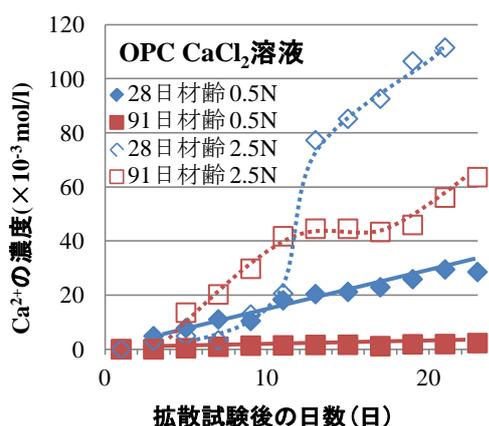


図 7 Ca²⁺の拡散プロファイル

BFS42を除くと、OPCとFA15の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た。これは、前述したように、セメント硬化体(CSHとCHから構成される)の細孔壁(Ca²⁺の付着)のゼータ電位が全体的に正になるので、陽イオンであるNa⁺イオンはこの電気的な反発により、細孔中をCl⁻イオンと比較して拡散しにくくなることによるものである。

NaCl溶液(材齢:28日,91日)におけるNa⁺イオン及びCl⁻イオンの透過開始日数を図-3及び図-4に示す。Na⁺イオンの透過開始日数は、材齢28日の試験体で5日から7日、材齢91日の試験体で7日から9日となり、養生期間の延長にともなう相違は比較的小さくなった。一方、Cl⁻イオンの透過開始日数は、材齢28日の試験体で5日から7日であるが、材齢91日の試験体で9日から23日となり、とくにFA15やBFS42は透過開始日数が長くなった。透過開始日数に影響を与える要因としては、セメント硬化体中の細孔の不連続性の増大と、フリーデル氏塩によるCl⁻イオンの固定化が影響していると考えられる。鉱物質混和材(FA15やBFS42)のポズラン反応や潜在水硬性の発揮は材齢28日以後に進行することが知られている⁸⁾。

NaCl溶液(材齢:28日,91日)におけるNa⁺イオン及びCl⁻イオンの拡散係数を図-5及び図-6に示す。Na⁺イオン及びCl⁻イオンの拡散係数は10⁻⁹から10⁻⁸cm²/secの範囲にあるが、全体的としてCl⁻イオンの拡散係数はNa⁺イオンのものよりも大きくなった。一方、1Nの濃度ではFA含有セメント硬化体(材齢:28日)のNa⁺イオン及びCl⁻イオンの拡散係数は、FA置換率とともに拡散係数が大きくなる傾向があった。しかし、材齢91日になると、FAのポズラン反応の進行により細孔組織の緻密化が進むので、FA置換率が大きくなるにつれて、拡散係数は小さくなった。分級フライアッシュは細かくかつシリカガラスに富むので、通常のフライアッシュよりもポズラン反応性が良好になるが、材齢28日の段階ではまだ十分に反応が進んでおらず、拡散・透過性の改善効果があまり発揮されていないことが明らかになった。また、NaCl溶液の濃度(1Nと5N)の比較においては、5Nの濃度になると、すべての試験体(OPC,FA,BFS)においてNa⁺イオン及びCl⁻イオンの拡散係数が大きくなるとともに、Na⁺イオン及びCl⁻イオンの拡散係数の相違が小さくなった。このことはNaCl溶液が高濃度になると拡散2重層の影響が小さくなることを示唆している。すなわち、凍結防止剤の散布環境下ではNa⁺イオンがコンクリート内部により浸透しやすくなるようである。

3.2 NaCl溶液とCaCl₂溶液におけるCl⁻イオンの拡散・透過性の比較

NaCl溶液とCaCl₂溶液に浸漬したモルタル試験体の化学的劣化度を比較した笹谷・鳥居らは^{9),10)}、NaCl溶液はセメントモルタルを化学的に浸食することがないのに対して、CaCl₂溶液はその濃度が大きいほど、また溶液温度が低いほど、化学的劣化現象が発生することを明らかにしている。また、近年、森・久我ら^{11),12)}は、化学的劣化現象が塩化カルシウムを取り込んだ複塩(3CaO·CaCl₂·15H₂O,3-1-15生成物)の生成によるものであり、この複塩の生成過程でセメント硬化体の水酸化カルシウ

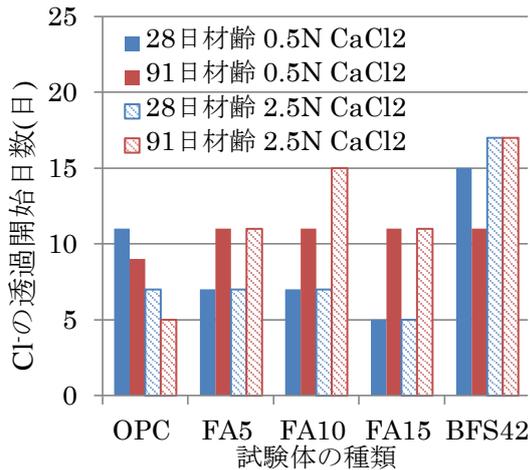


図-8 Cl⁻の透過開始日数 (CaCl₂ 溶液)

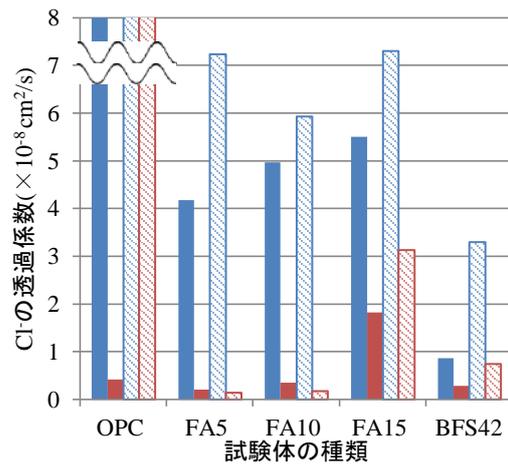


図-9 Cl⁻の拡散係数 (CaCl₂ 溶液)

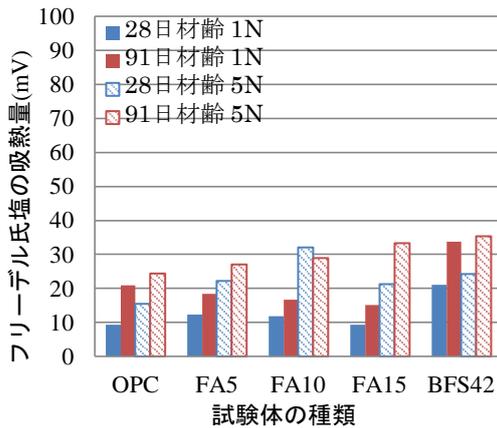


図-10 示差走査熱量分析 (NaCl 溶液)

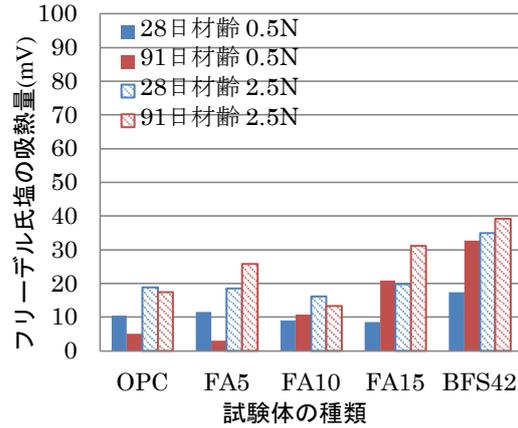


図-11 示差走査熱量分析 (CaCl₂ 溶液)

ムが分解・溶脱することを指摘している。

CaCl₂ 溶液におけるセメント硬化体(OPC, 0.5N 及び 2.5N)の Ca²⁺の拡散プロファイルを図-7 に示す。低濃度の 0.5N 溶液の場合には、Ca²⁺の拡散プロファイルは他の試験体と同様に直線的な濃度勾配を示すとともに、Ca²⁺の蒸留水側への溶出が全体的に小さくなっていた。それに対して、高濃度の 2.5N 溶液の場合には、開始 10 日以後に Ca²⁺の濃度が急激に上昇していた。また、2.5N の CaCl₂ 溶液での拡散・透過セル試験後のセメント硬化体(OPC)は CaCl₂ 溶液側の面が茶褐色に変化していた。このことから、セメント硬化体(OPC)は水酸化カルシウムの溶出とさらに CSH の分解も発生していることが懸念された⁹⁾。一方、FA15 や BFS42 は茶褐色の変色が観察されず、試験体の表面は比較的健全な状態が保持されていた。これは FA のポズラン反応や BFS の潜在水硬性の進行の過程でセメント硬化体中の水酸化カルシウムが大きく減少(CH が CSH へ取り込まれた結果)していることによるものと推察された。

CaCl₂ 溶液における Cl⁻イオンの透過開始日数及び拡散係数を図-8 及び図-9 に示す。材齢 28 日の試験体の場合

には、Cl⁻イオンの透過開始日数は 5 日から 17 日の間となった。NaCl 溶液と比較すると、CaCl₂ 溶液の BFS42 は長くなった。一方、FA 試験体は、ポズラン反応があまり進行していないので、NaCl 溶液と同様に FA 置換率が大きくなると比較的短い期間に Cl⁻イオンが拡散・透過した。また、材齢 91 日の試験体の場合もほぼ同様の 9 日から 17 日で Cl⁻イオンが拡散・透過した。NaCl 溶液と比較すると、CaCl₂ 溶液における Cl⁻イオンの透過開始日数は全体的に長くなる傾向にあった。

図-6 及び図-9 に示すように、CaCl₂ 溶液における Cl⁻イオンの拡散係数は同一濃度(Cl 相当)の NaCl 溶液のものと比較して大きくなる傾向があった。とくに、OPC 試験体(2.5N の溶液濃度)の Cl⁻イオンの拡散係数は、他の試験体と比較して一桁大きな 10⁻⁷ cm²/sec のオーダーの拡散係数となった。このことは 2.5N の CaCl₂ 溶液においてセメント硬化体(OPC)から多量の Ca²⁺イオンが溶出することと良く一致している。一方、FA 試験体及び BFS 試験体は材齢が 91 日になると Cl⁻イオンの拡散係数が全体的に小さくなった。これら結果より、NaCl 溶液の場合と同様に CaCl₂ 溶液においても FA や BFS の添加は Cl⁻

イオンの拡散・透過性を抑制するのに有効であることが明らかになった。

3.3 フリーデル氏塩と水酸化カルシウムの生成量の比較検討

示差走査熱量分析(DSC 曲線)において、フリーデル氏塩はブロードな吸熱ピーク(350°C)、水酸化カルシウムはシャープな吸熱ピーク(480°C)を示す。拡散・透過試験終了後の試験体からの粉末試料(50mg)の両ピーク面積(mV)を比較検討した。フリーデル氏塩の分析結果を図-10及び図-11に示す。フリーデル氏塩の生成量は、CaCl₂溶液よりもNaCl溶液の方が大きく、かつ5Nの溶液は1Nのものよりも生成量が大きくなっていった。とくに、BFS試験体のフリーデル氏塩の生成量は最大であった。高炉スラグ微粉末は、活性の大きなアルミナ分をOPCやFAよりも多く含んでいるので、材齢が長期になるとフリーデル氏塩による固定化の効果が顕著になるようであった。

4 まとめ

拡散・透過セル法により、NaCl溶液とCaCl₂溶液におけるセメント硬化体の陽イオン及び陰イオンの相互拡散性を比較検討した結果をまとめると、以下のようである。

- (1) 拡散・透過セル法により、NaCl溶液とCaCl₂溶液における陽イオン(Na⁺, Ca²⁺)と陰イオン(Cl⁻)の拡散係数を同時に測定することができた。それらの値は拡散溶液の種類とその濃度により変化するが、10⁻⁹~10⁻⁷ cm²/secの値になった。
- (2) NaCl溶液の場合、Na⁺イオンとCl⁻イオンの拡散プロファイルと比較すると、拡散開始日数はほぼ同じであった。しかし、拡散プロファイルの傾き(拡散係数)は、Cl⁻イオンはNa⁺イオンよりもかなり大きくなった。これは細孔壁の拡散2重層の影響により説明できた。
- (3) CaCl₂溶液の場合、NaCl溶液よりもCl⁻イオンの拡散係数は大きくなり、OPCへのFAやBFSの混入はCl⁻イオンの拡散・透過性を抑制するのに効果があった。
- (4) フリーデル氏塩の生成量は、CaCl₂溶液よりもNaCl溶液の方が大きく、かつ5Nの溶液は1Nのものよりも生成量が大きくなった。とくに、BFS試験体のフリーデル氏塩の生成量は最大であった。

謝辞：本研究の実施に当たりご協力頂いた、産学官連携による「北陸地方におけるフライアッシュのコンクリートへの有効利用促進検討委員会」の方々に感謝の意を表します。

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) 浅井貴幸, 竈本武弘, 落合光雄ほか：EPMAを用いたコンクリート表面含浸材の塩化物イオン拡散予測, 土木学会年次学術講演会講演概要集第5部, Vol.66, pp.21-22, V-011, 2011
- 3) Goto, S and Roy, D.M.: Diffusion Ions through Hardened Cement, and Concrete Research, Vol.11 pp.751-757, 1981
- 4) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄ほか：セメント硬化体細孔径分布のイオンの拡散, セメント・コンクリート論文集, No.36, pp.49-52, 1982
- 5) 内川浩, 宇智田俊一郎, 小川賢治：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・コンクリート論文集, No.38, pp.62-65, 1984
- 6) M. Kawamura, K. Torii : Chloride Permeability of Concretes Containing a Flyash and a Blastfurnace Slag, Proceedings of 1988 Materials Research Society Symposium, Boston, pp.411-416, 1989
- 7) 川村満紀, 鳥居和之：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおける養生条件の塩素イオン透過性に及ぼす影響, 材料, 38(2), pp.79-84, 1989
- 8) 鳥居和之, 川村満紀, 藤井剛：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの強度発現性, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.144-149, 1989
- 9) 笹谷輝彦, 鳥居和之, 川村満紀：塩化カルシウム溶液によるコンクリートの化学的腐食, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.200-205, 1998
- 10) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘：NaClおよびCaCl₂におけるモルタルの変化, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.504-509, 1992
- 11) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一：塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.79-86, 2012
- 12) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一：CaCl₂とセメント硬化体の反応による3CaO・CaCl₂・15H₂Oの生成条件, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.34-40, 2012