

V-231

硫酸イオンのコンクリート内部への拡散についての検討

(株)熊谷組 正会員 柴田 浩彦 (株)熊谷組 正会員 河村 彰男
(株)熊谷組 正会員 門倉 伸行 (株)熊谷組 木嶋 伸行

1. はじめに

コンクリート劣化において、塩化物による劣化に関する報告は多くあり、塩化物イオンの拡散についての研究も進んでいる。一方、硫酸塩による劣化に関する研究は少なく、硫酸イオンの拡散については解明されていない部分が多い。硫酸塩によるコンクリート劣化作用において、その原因物質である硫酸イオンの挙動を把握することは劣化過程を解明するうえで重要なことである。本報告は、コンクリート供試体を用いた硫酸ナトリウムの浸漬試験を行い、硫酸塩によるコンクリート劣化の初期段階である硫酸イオンの供試体内部への拡散について検討したものである。

表1 示方配合

W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤	
		水	セメント	細骨材	粗骨材	AE減水剤	AE補助剤
5.5	4.6	168	305	838	1,002	1,220mL	0.5A

注1) AE補助剤 1A=C×0.003%

注2) 各材料の比重、C:3.16 S:2.64 G:2.69

2. 実験概要

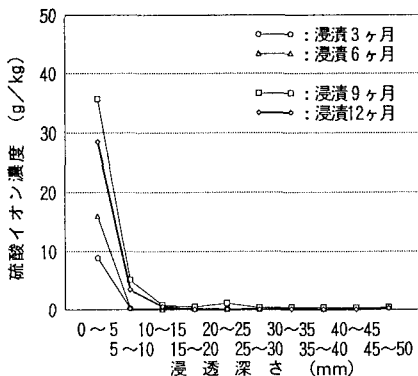
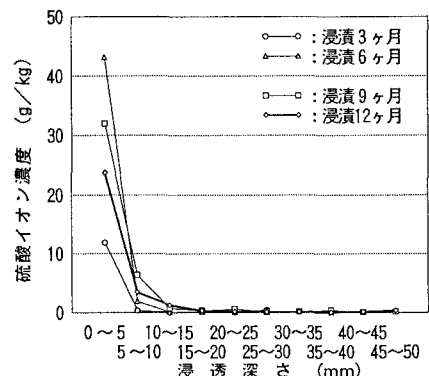
浸漬試験に用いた円柱状の供試体(φ10×20cm)は、普通ポルトランドセメントを用い表1に示した示方配合で製作し、浸透方向を一方向にするため側面を樹脂でコーティングした。浸漬試験は、5%濃度と10%濃度の硫酸ナトリウムと水道水で行い、浸漬期間を12ヶ月、水温を20℃とした。溶液は、浸漬開始1ヶ月間は1週間ごと、それ以降は1ヶ月ごとに全量を交換した。硫酸イオンの分析は、イオンクロマトグラフ(以後、HPLCとする)で行った。分析に用いた供試体は、浸透面からコア(約φ10mm×100mm)を抜き、さらに表面から内部に向かって5mm間隔の輪切りを成形し、メノウ乳鉢で細かく砕き骨材を取り除いた後150μmのふるいを通し微粉末にした。この微粉末を10mLの純水に解かし、溶出した硫酸イオンをHPLCで分析した。

表2 拡散係数算出結果一覧表

硫酸ナトリウム		拡散係数 (m ² /s)			
溶液濃度		浸漬3ヶ月	浸漬6ヶ月	浸漬9ヶ月	浸漬12ヶ月
		測定値	測定値	測定値	測定値
5%溶液	測定値	2.58×10 ⁻¹²	1.17×10 ⁻¹²	0.95×10 ⁻¹²	0.73×10 ⁻¹²
	測定値	2.74×10 ⁻¹²	1.14×10 ⁻¹²	0.94×10 ⁻¹²	0.70×10 ⁻¹²
	測定値	2.73×10 ⁻¹²	1.15×10 ⁻¹²	1.25×10 ⁻¹²	0.73×10 ⁻¹²
	平均値	2.68×10 ⁻¹²	1.15×10 ⁻¹²	1.05×10 ⁻¹²	0.72×10 ⁻¹²
10%溶液	測定値	2.50×10 ⁻¹²	1.32×10 ⁻¹²	1.14×10 ⁻¹²	0.87×10 ⁻¹²
	測定値	2.69×10 ⁻¹²	1.12×10 ⁻¹²	1.13×10 ⁻¹²	0.81×10 ⁻¹²
	測定値	2.55×10 ⁻¹²	1.17×10 ⁻¹²	1.16×10 ⁻¹²	0.76×10 ⁻¹²
	平均値	2.58×10 ⁻¹²	1.20×10 ⁻¹²	1.14×10 ⁻¹²	0.81×10 ⁻¹²

3. 実験結果および考察

HPLCで分析した硫酸イオンの浸透深さと濃度の結果を図1～2に示す。図中の数値はすべて水道水浸漬供試体の硫酸イオン濃度を引いた数値である。硫酸イオンのコンクリート供試体内部への拡散は、浸漬期間とともに進行し、12ヶ月経過時点で5%溶液は10～15mm、10%溶液は15～20mmまで浸透拡散した。供試体表面部分である0～5mm部分の硫酸イオン濃度は、浸漬期間とともに濃度が上昇し続けるのではなく5%溶液では9ヶ月、10%溶液では6ヶ月を境に濃度が減少するという特徴的な挙動を示した。

図1 硫酸イオン浸透深さと濃度(Na₂SO₄5%-水浸漬)図2 硫酸イオン浸透深さと濃度(Na₂SO₄10%-水浸漬)

一般に、供試体内部へのイオンの拡散は浸漬液との濃度勾配によって生じるが、供試体内部に浸透したイオンは供試体内部での化学反応や細孔中のイオン濃度の上昇に使用され、残りがより低濃度側に拡散していく¹⁾と言われている。このことから、浸透拡散した硫酸イオンがピーク濃度を示した時期の前後で供試体内部のセメント水和物と化学反応を起こし、硫酸イオンが消費されたと思われる。表1は図1、2の結果をもとにフィックの第二法則より、半無限媒体中の非反応性物質として求めた拡散係数をまとめて示したものである。表中の平均拡散係数は、硫酸ナトリウム溶液の濃度に関係なく浸漬期間が長くなるにしたがい小さな数値になっていった。各浸漬期間における平均拡散係数を両対数グラフにプロットした図が図3、4である。図より、拡散係数は浸漬期間が長くなると指数関数的に減少している様子がわかる。

拡散係数は供試体内部の間隙状況によって変化するため、細孔径分布の結果と関連が深い¹⁾と言われている。拡散係数を決定している表面部分の細孔径分布の結果²⁾をみると、浸漬3ヶ月のときあった $10^2 \sim 10^3$ Åの細孔が浸漬6ヶ月ではなくなり、 $10^1 \sim 10^2$ Åの細孔が増加していた。このことから供試体組織が、拡散浸透した硫酸イオンとの化学反応で生成した二水石膏やエトリンガイト等によって緻密化し、硫酸イオンの浸透拡散を抑制したため、拡散係数が小さくなったと思われる。塩化物イオンがフィックの第二法則に従う拡散として扱える³⁾のに対して、硫酸イオンの拡散はいくつかの要因が複雑に関係するため、フィックの第二法則より算出した拡散係数が一定値を示さず、コンクリートの劣化を評価する指標として扱えないことが判明した。なお、ここで求めた拡散係数は見掛けの拡散係数である。

4. まとめ

硫酸ナトリウム溶液に浸漬したコンクリート供試体について、硫酸イオン濃度の分析を行った結果以下のことが判明した。①初期の硫酸イオンの供試体内部への拡散は、濃度勾配が高い10%溶液が5%溶液より量的にも時間的にも大きかった。また、供試体表面部分(0~5mm)の硫酸イオン濃度は、ある時期を境に減少した。②硫酸イオン濃度の減少は、硫酸イオンの化学反応にともなう消費現象と反応生成物である二水石膏やエトリンガイト等による供試体組織の緻密化により拡散係数が小さくなるためであることが判明した。③硫酸塩によるコンクリート劣化の初期段階において、硫酸イオンの浸透速度を拡散係数を用いて評価した結果、溶液濃度による拡散係数の違いは認められなかった。また、浸漬期間が長くなると拡散係数は供試体組織の緻密化により小さくなるため、拡散係数を硫酸塩によるコンクリート劣化の進行を評価する指標として扱えないことが判明した。

【参考文献】

- 1) 後藤誠史、「セメント硬化体と空隙 -その2-」、セメント・コンクリート化学とその応用、セメント協会
- 2) 小山秀紀他、「耐硫酸塩抵抗性の促進試験方法に関する一考察」、第49回土木学会年次講演会
- 3) 大賀宏行他、「鉄筋腐食と補修工法に関する解析的研究」、コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書 1992.10、日本コンクリート工学協会

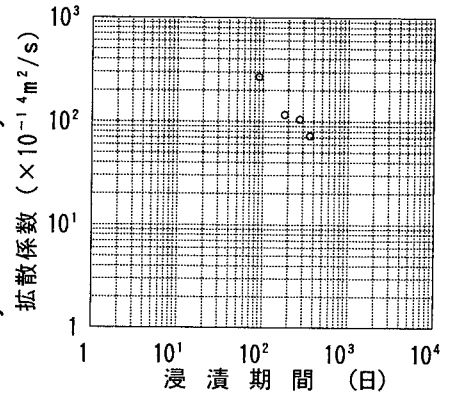


図3 硫酸イオンの拡散係数の経時変化 (Na₂SO₄ 5%溶液)

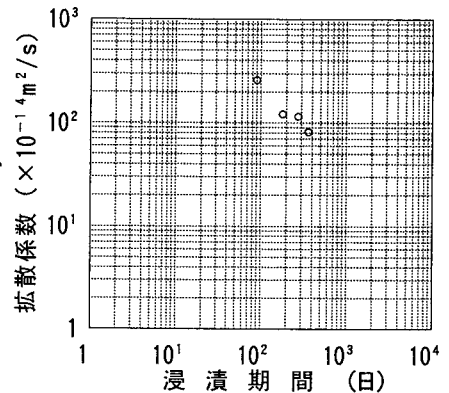


図4 硫酸イオンの拡散係数の経時変化 (Na₂SO₄ 10%溶液)