

硫酸塩の浸入と硫酸イオンの拡散係数の変化

大成建設(株)土木技術研究所 正会員 ○ 大脇 英司

1. はじめに

セメント硬化体やコンクリートは硫酸塩により変状や劣化現象を生じることが知られている[1]。硫酸塩劣化は、セメント水和物の溶解が支配的な硫酸による劣化とは異なり、硫酸塩鉱物の2次的な生成に起因する。エトリンガイトのような膨脹性の鉱物が生成する場合、空隙がある程度充てんされるまでは膨脹力が作用せず、空隙の充てん効果により硫酸イオンの浸入速度が低下する。生成量が増え、体積変化が空隙で緩和できなくなると膨脹力が作用する。巨視的な欠陥が発生しなくても微細組織が損傷を受けると硫酸イオンの浸入が再び活発になる。硫酸塩による劣化はこのようなサイクルを繰り返して次第に表面から進行する[2]。

環境中のイオンがセメント硬化体に作用する場合、Fickの拡散の第二法則(式1)を利用して整理することがあるが、硫酸イオンのように拡散場(拡散係数)を変化させる場合にはFick則の適用は適当でない。ここでは、拡散係数が浸入した硫酸イオンの濃度に依存するものとして解析を試みた結果を報告する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{ここで、} C: \text{拡散種の濃度, } t: \text{拡散時間, } D: \text{拡散係数, } x: \text{拡散距離。} \quad \text{— 式 1}$$

2. 試験方法

水セメント比60%の普通ポルトランドセメントのペーストを、一辺が約5cmの立方体の型枠に打設した。20℃の霧室で材齢1dまで養生して脱型し、引き続き56dまで霧室内で樹脂シートで覆って養生した。養生後、打設面と底面を含む5面をパラフィンで被覆した。硫酸イオン濃度を60g/Lに調整した硫酸ナトリウム水溶液に所定の材齢まで室温で浸せきした。浸せき液は交換していない。

浸せき終了後、目視観察を行った。いずれの供試体にもひび割れや剥離、剥落などの巨視的な変状は認められなかった。ケロシンを冷却媒にした精密カッターで深さ方向に厚さ約1mmの試料を切り出した。試料と刃の厚さを考慮して、表面からの深さを求めた。105℃で乾燥後、硫酸バリウム重量法(ASTM C114-88)で硫酸イオンを定量した。

3. 硫酸イオンの浸入挙動

供試体内の硫酸イオンの分布から浸入挙動を検討した。浸せき材齢57dまでは材齢が経過すると浸入深さと硫酸イオン濃度が増加した(図1)。浸せき材齢57d~166dでは分布に顕著な変化がみられず、浸入が停滞したが、224dでは浸入範囲が広がり、濃度が増加した。

Fick則の成立を仮定して、浸せき材齢毎に式2から拡散係数を求めた(図2)。浸せき前(0d)の硫酸イオン量(C_{ini})と表面における硫酸イオン量($C_0 + C_{ini}$)は、いずれの浸せき材齢においても同様であるとして、各々の濃度分布に一致するように最適化して拡散係数を求めた。各浸せき材齢における拡散係数はそれぞれ異なり、拡散係数が

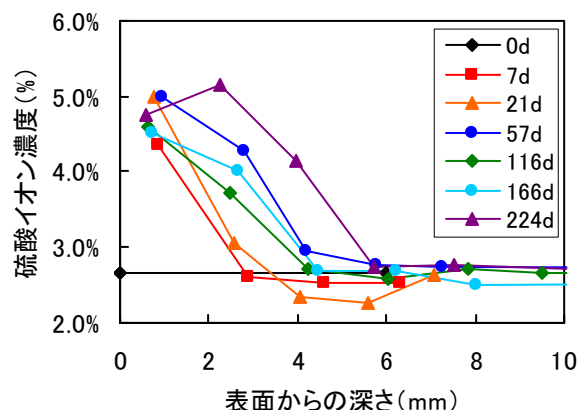


図1 硫酸イオンの分布

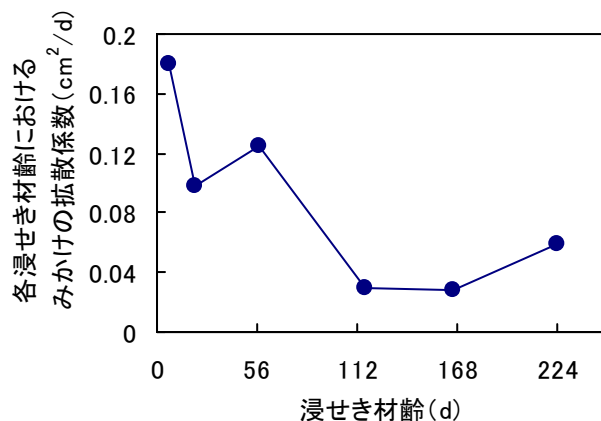


図2 Fick則による拡散係数の試算

キーワード セメント, コンクリート, 硫酸塩劣化, 拡散係数, 濃度依存性

連絡先 〒245-0051 横浜市戸塚区名瀬町344-1 大成建設(株)技術センター土木技術研究所 TEL045-814-7226

一定であることを前提とする Fick 則 (式 1) は適用できないことが明らかであった。

$$C = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + C_{ini} \quad - \text{式 2}$$

ここで, erf : 誤差関数, 他は式 1 または本文を参照。

4. 拡散係数の濃度依存性

硫酸イオンの濃度分布を式 3 にてモデル化した (図 3)。なお, 式 3 は式 1 を満たさず Fick 則の解ではない。モデル化した濃度分布を用いて式 4 より拡散係数を求めた [3, 4]。

$$C = C_0 \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) + C_{ini} \quad - \text{式 3}$$

ここで, C_0 : 浸せき材齢によらず一定, 他は式 2 を参照。

$$D = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial x}{\partial C} \right) \int_{C_{ini}}^C x \cdot \partial C \quad - \text{式 4}$$

ここで, 変数は式 1 に同じ。

拡散係数は一定値として決定されず, 浸せき材齢と供試体内の硫酸イオン濃度の関数として求められた (図 4)。浸せき材齢が長くなると, 拡散係数は小さくなる傾向にあった。また, 拡散係数の微分値も小さくなり, 濃度依存性が小さくなる傾向にあった。図 5 は図 4 において特定の硫酸イオン濃度での拡散係数の経時変化を示す。材齢の経過により拡散係数は小さくなり, 100d を超えるとほぼ一定の値となった。これは“空隙が閉塞した状態”に相当するものと推察される。また, 56d, 224d では拡散係数の上昇が確認され, この材齢付近にてマイクロクラックの発生など, 微細な欠陥の発生があったことが推察される。

5. まとめ

Fick の拡散則が成立しない硫酸イオンの浸入挙動について, 供試体内の濃度変化に対する依存性を考慮して拡散係数を試算した。鉱物相の変化や力学特性の変化などと比較, 検討し, 求めた拡散係数の意味を明確にしていきたい。

参考文献

[1] 例えば, 大脇英司: 耐硫酸塩性, セメント・コンクリート, No. 764, pp. 56-57, 2010. 10. [2] 大脇ほか: 硫酸イオンの浸入と機械的特性の変化からみたセメント硬化体の変質, 日本セラミックス協会学術論文誌, 109 巻(12 号), pp. 1039-1045, 2001. [3] Crank, J: The Mathematics of Diffusion, p. 231, Clarendon Press, 1975. [4] 橋場ほか: 文献中の拡散係数の濃度依存の二元収着拡散理論による解釈, 聖徳栄養短期大学紀要, No. 36, pp. 12-16, 2005.

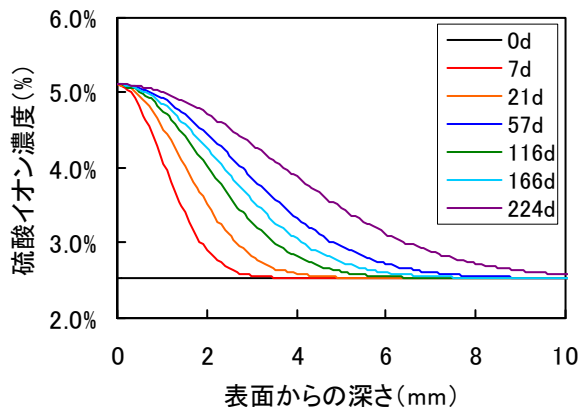


図 3 硫酸イオンの分布モデル

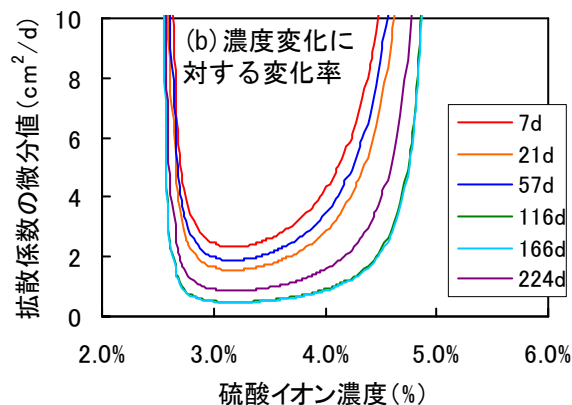
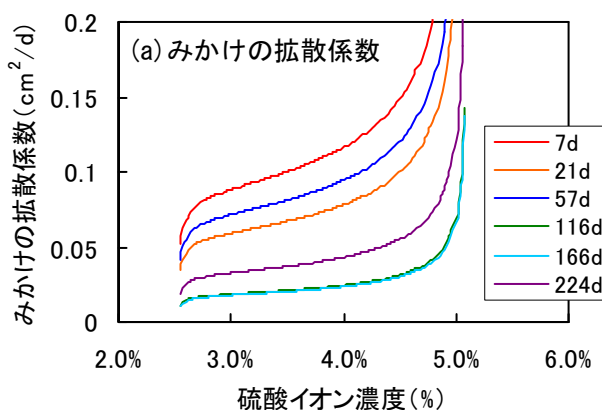


図 4 拡散係数の濃度依存性

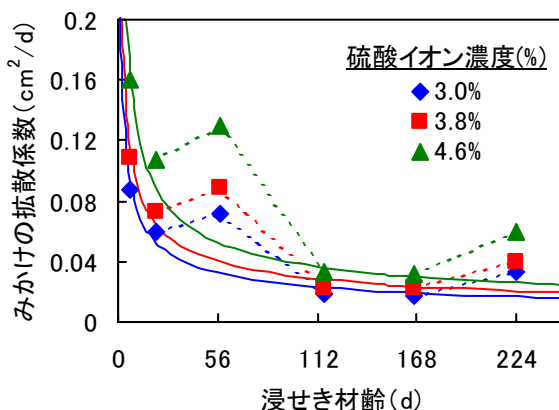


図 5 拡散係数の経時変化