

## 硫酸塩に浸せきさせたモルタル供試体の電気泳動試験を用いた 塩化物イオン移動についての実験的検討

東京理科大学 学生会員 ○直町 聡子  
東京理科大学 正会員 江口 康平  
東京理科大学 正会員 加藤 佳孝

### 1. 目的

海水の作用を受けるコンクリート構造物の劣化を考える場合、海水中に存在する塩化物イオン（以下、Cl<sup>-</sup>）以外の物質とセメント水和物との反応を考慮する必要がある。その中で硫酸イオン（以下、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）は、セメント硬化体に浸透すると、水酸化カルシウム（以下、CH）と反応し二水セッコウやエトリンガイトといった膨張性を有する物質を生成すると考えられている<sup>1)</sup>。つまり空隙構造が変化することが考えられ、Cl<sup>-</sup>の移動に影響を及ぼすことが考えられる。しかし、既往の研究では、セメント水和物と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の反応に関する検討は多く存在するが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>による空隙構造の変化が Cl<sup>-</sup>の移動に及ぼす影響を検討した例は少ない。

そこで本研究では、硫酸塩に浸せきさせた供試体を用いて、Cl<sup>-</sup>の電気泳動試験から、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とセメント水和物の反応が Cl<sup>-</sup>の移動に及ぼす影響を検討した。

### 2. 実験概要

#### 2.1 供試体概要

普通ポルトランドセメント（以下、OPC）用い、W/C=50%のモルタルを対象とした。φ100×200mmの円柱供試体を打設し、28日間水中養生後、φ100×10mmに切断した。硫酸イオンによるセメント硬化体の空隙構造の変化には時間がかかることと、対象をモルタルとしたことから、一般的な電気泳動試験よりも薄い10mmとした。切断した供試体を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液（質量パーセント濃度 10%）、MgSO<sub>4</sub>溶液（質量パーセント濃度 10%）に5カ月間浸せきさせ後に電気泳動試験を行った。比較のため飽和 CH 溶液に同様の期間浸せきさせた供試体でも電気泳動試験を行った。

#### 2.2 電気泳動試験

電気泳動試験は図-1に示すように、JSCE - G571 -

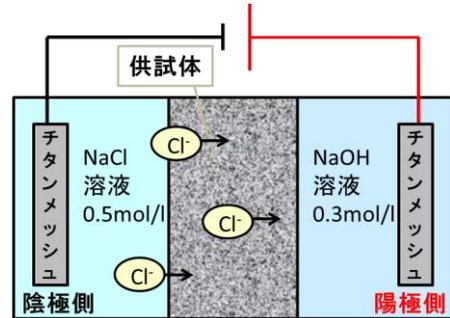


図-1 電気泳動試験と供試体概要

2003 に準拠し、供試体を設置し陽極側に 0.30mol/l の NaOH 溶液、陰極側に 0.50mol/l の NaCl 溶液を注入し、直流定電圧 15V を電極間へ印加し通電した。通電期間中、陽極側の Cl<sup>-</sup>濃度を測定した。

#### 2.3 実効拡散係数

電気泳動試験から得られた陽極側の Cl<sup>-</sup>濃度の経時変化を用いて実効拡散係数（以下、D<sub>e</sub>）を式(1)から算出した。

$$D_e = \frac{J_{cl}RTL}{|z|Fc\Delta E} \cdot 100 \quad (1)$$

ここに、D<sub>e</sub>：実効拡散係数(cm<sup>2</sup>/年)、J<sub>cl</sub>：塩化物イオンのフラックス (mol/cm<sup>2</sup>/s)、R：気体定数 (8.31J/mol/K)、T：絶対温度測定値(K)、z：価数(-1)、F：ファラデー定数(96500C/mol)、L：供試体厚さ (10mm)、ΔE：電位差(15V)。

また、既往の研究<sup>2)</sup>によるとイオン移動駆動力が、電気泳動試験のように電位勾配のみである場合、D<sub>e</sub>は硬化体の空隙率、屈曲度、自己拡散係数により式(2)のように計算される。

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D^* \quad (2)$$

ここに、ε：空隙率(%)、τ：屈曲度(-)、D\*：Cl<sup>-</sup>の自

キーワード：硫酸塩、電気泳動試験、実効拡散係数、屈曲度

連絡先：〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641 TEL04-7123-9766

己拡散係数(cm<sup>2</sup>/年). Cl<sup>-</sup>の自己拡散係数は, 化学便覧<sup>3)</sup>を参考にして, D<sup>\*</sup>=2.03×10<sup>-9</sup>(cm<sup>2</sup>/年)を用いた.

### 2.4 空隙率測定方法

電気泳動試験に用いた供試体と同条件で浸せきさせた供試体を, 質量差法により式(3)を用いて空隙率(以下, ε)を算出した.

$$\varepsilon = \frac{(W_1 - W_2) / \rho_w}{(W_2 - W_3) / \rho_w} \times 100 \quad (3)$$

ここに, ε: 空隙率(%), W<sub>1</sub>: 絶乾状態の試料の気中質量(g), W<sub>2</sub>: 表乾状態の試料の気中質量(g), W<sub>3</sub>: 表乾状態の試料の水中質量(g), ρ<sub>w</sub>: 水の密度(g/cm<sup>3</sup>).

### 3. 実験結果および考察

図-2 に D<sub>e</sub>, 図-3 に ε の測定結果を示す. CH の場合と比較して, 硫酸塩浸せきさせた方が D<sub>e</sub>, εとも小さくなった. これは, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がセメント水和物と反応し空隙が緻密化したことが原因であると考えられる. また, MgSO<sub>4</sub> 溶液よりも Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸せきさせた方が, D<sub>e</sub>, εともに小さくなった. これは, マグネシウムイオン(以下, Mg<sup>2+</sup>)により, 脆弱であるケイ酸マグネシウム水和物(以下, MSH)を生成したことにより, 表層部で Cl<sup>-</sup>が移動しやすくなったことが原因であると考えられる.

イオンの移動経路を評価する屈曲度τを式(2)より算出した結果を図-4 に示す. τは, 空隙の屈曲によりイオンの実際の移動経路の長さを表現する指標であり<sup>4)</sup>, τが増加すれば, イオン移動経路長も大きくなっていると考えられる. CH のτが一番小さくなり, 硫酸塩で比較すると, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の方が MgSO<sub>4</sub> 溶液よりもイオン移動経路長が大きくなっている. この要因については, 今後の検討課題とする.

### 4. まとめ

硫酸塩に浸せきした場合, CH 溶液に比べて実効拡散係数および空隙率ともに小さくなり, これは, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とセメント水和物の反応によって空隙構造が緻密化したことによると考えられる. 硫酸塩で比較すると, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に浸せきさせた方が実効拡散係数および空隙率ともに小さくなり, 屈曲度は大きくなった.

### 謝辞

本研究の一部は, SIP インフラ維持管理・更新・マ

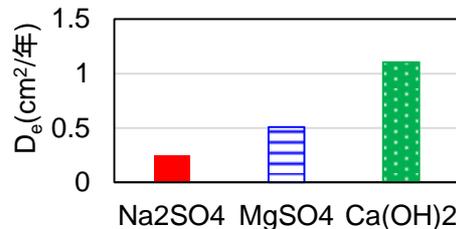


図-2 実効拡散係数 D<sub>e</sub>

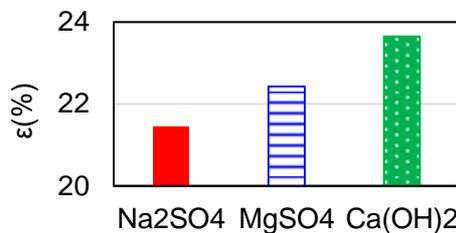


図-3 空隙率ε

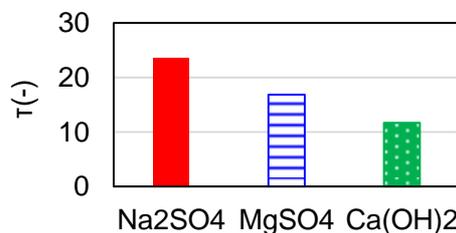


図-4 屈曲度τ

ネジメント技術の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化のための点検診断および性能評価に関する技術開発」の一環として実施したものである.

### 参考文献

- 1) 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦, 菊地道生: 混和材を用いたセメント系硬化体の耐硫酸塩性に及ぼす浸漬環境の影響, *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.67, pp.345-355, 2013
- 2) 佐藤賢之介, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 硫酸ナトリウムの作用を受けたセメント系硬化体における硫酸イオン移動性状に関する基礎的検討, *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.69, pp.417-424, 2013
- 3) 日本化学会: 化学便覧基礎編(改訂5版), 丸善, pp. II-66 (2004)
- 4) 半井健一郎, 石田哲也, 前川宏一: セメント系複合材料—自然地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル, *土木学会論文集 No.802*, Vol.69, pp.137-154, 2005, 11