

## SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とMg<sup>2+</sup>によるセメント硬化体の空隙変化が塩化物イオン移動性状に与える影響

東京理科大学 学生会員 ○黄 広雷  
 東京理科大学 学生会員 直町 聡子  
 東京理科大学 正会員 加藤 佳孝

### 1.はじめに

海水作用を受けるコンクリート構造物の塩害が多く報告されている。塩害は、塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) がコンクリート中に侵入し、コンクリート中鋼材が腐食する劣化現象である。海水中には Cl<sup>-</sup>以外にも多種のイオンが存在し、例えば、硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、マグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>) はセメント水和物と反応すると報告されている<sup>1)</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、セメント水和物であるモノサルフェート (Ms) と反応し、膨張性を有するエトリンガイト (AFt) を生成する。Mg<sup>2+</sup>は、Cl<sup>-</sup>浸透を抑制するブルーサイト、および脆弱な化合物を生成する。つまり、海水中のイオンにより、コンクリートは膨張、ひび割れ、剥落などが生じ、空隙構造が変化すると考えられるため、これらが Cl<sup>-</sup>浸透に影響を及ぼす可能性があるが、このような空隙構造の変化を評価した論文は殆ど無い。

本研究では、Cl<sup>-</sup>の電気泳動試験によって空隙変化を評価することを試みた。本研究の目的は、海水中のイオンである SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>とセメント水和物の反応が空隙構造に及ぼす影響を、Cl<sup>-</sup>の泳動を用いて実験的に検討することである。

### 2.実験概要

#### 2.1 供試体の作成

普通ポルトランドセメントを用いたセメントペースト硬化体 (水セメント比 0.5, φ50×100mm) を、打設後 20°C の水中にて 91 日間養生した。劣化程度が供試体内で均一にするために厚さ 3mm に切断し、固体 100g に対して溶液 400ml になるように、蒸留水 (H<sub>2</sub>O)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (3, 10mass%, NS3, NS10) および MgSO<sub>4</sub> 溶液 (3, 10mass%, MS3, MS10) に、16 日間浸せきさせた供試体を電気泳動試験した。

#### 2.2 電気泳動試験

実験装置の概略図を図-1 に示す。硫酸塩に浸せきさせた供試体 (φ50×3mm) を用い、JSCE-G571-2003<sup>2)</sup>

に準じ電気泳動試験を行った。本来 1 日毎に測定を行うが、本試験では供試体の厚さが薄いため、通電 1 時間から 10 時間まで 1 時間毎に測定した。

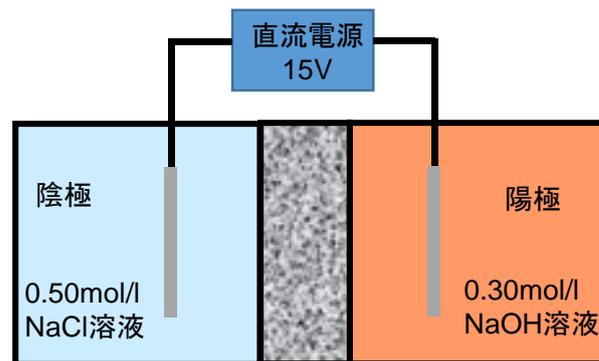


図-1 電気泳動試験装置

#### 2.3 実効拡散係数 $D_e$

通電 1 時間後に Cl<sup>-</sup>増加割合が一定となったため、1~10 時間で測定した陽極側 Cl<sup>-</sup>濃度を用いてフラックスを算出した。ネルンストープランク式に基づく式(1)より実効拡散係数を算定した<sup>3)</sup>。

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

ここに、 $D_e$  : 実効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/年),  $J_{cl}$  : 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),  $F_c$  : ファラデー一定数 (96500C/mol),  $L$  : 供試体厚さ (3mm),  $\Delta E$  : 電位差 (15V)。

#### 2.4 供試体の空隙率 $\varepsilon$

蒸留水および硫酸塩に 16 日間浸せきさせた供試体の空隙率を、質量差法を用いて式(2)より求めた。

$$\varepsilon = \frac{(W_2 - W_1) / \rho_w}{(W_2 - W_3) / \rho_w} \times 100 \quad (2)$$

ここに、 $\varepsilon$  : 空隙率 (%),  $W_1$  : 絶乾状態の試料の気中質量 (g),  $W_2$  : 表乾状態の試料の気中質量 (g),  $W_3$  : 表乾状態の試料の水中質量 (g),  $\rho_w$  : 水の密度 (g/cm<sup>3</sup>)。

キーワード : 硫酸塩, 空隙変化, 電気泳動法, 実効拡散係数

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

3.実験結果および考察

図-2 に、陽極側の Cl<sup>-</sup>濃度経時変化を示す。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>10% (NS10) は、他の溶液と異なる結果であることが確認できる。蒸留水に浸せきさせた場合 (H<sub>2</sub>O) と比較しても、Cl<sup>-</sup>増加割合は小さいため、溶脱の可能性は低い。従って、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が Cl<sup>-</sup>の移動に影響を及ぼしていると考えられる。

図-3 に H<sub>2</sub>O に対する各溶液の D<sub>e</sub> 比を示す。溶液濃度が同様の場合、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (NS) より MgSO<sub>4</sub> (MS) に浸せきさせた方が D<sub>e</sub> は大きくなった。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度の違いに着目すると、10%の方が3%よりも D<sub>e</sub> が小さくなった。MgSO<sub>4</sub> の場合は、10% (MS10) の方が3% (MS3) よりも大きくなった。ここで、Atkinson ら<sup>4)</sup>によって導出された D<sub>e</sub> と自己拡散係数 (D\*) の関係式から、D<sub>e</sub> は空隙構造の変化に応じて変化する物理量である。このことから、硫酸塩に浸せきさせた場合、空隙構造が変化し、Cl<sup>-</sup>の移動経路に影響していることが考えられる。そこで、図-4 に質量差法によって測定した H<sub>2</sub>O に対する各溶液の空隙率比を示す。いずれの場合も、図-3 の D<sub>e</sub> で見られたような大きな変化が見られなかった。これは、本研究では 105°C で乾燥させることで空隙率を求めているが、既往の研究<sup>5)</sup>によると毛管内の水のみではなく、ゲル水と結合水も逸散されることが報告されている。すなわち、本研究の測定結果では、セメント硬化体に多く含まれるゲル水と結合水も乾燥し、質量差法では適切に評価できていない可能性が考えられる。さらに、D<sub>e</sub> と D\* の関係式から、D<sub>e</sub> は空隙率以外の屈曲度や収縮度の影響も受けるため、硫酸塩に浸せきすることで、これらの因子が変化した可能性も考えられる。

4.まとめ

浸せき溶液の種類や溶液濃度によって、電気泳動試験から得られる実効拡散係数が変化した。ただし、実効拡散係数と質量差法によって求めた空隙率には対応関係が見られなかったため、今後、空隙率の測定方法等について検討する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 吉田夏樹:コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状 - ソーマサイト生成による新たな劣化問題, テクニカル ノート, pp.32~38
- 2) コンクリート委員会・基準関連小委員会:土木学会基準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物

イオンの実効拡散係数試験方法(案)(JSCE-G571-2003)」の制定, 土木学会論文集, No.767/V-64, pp.1~9, 2004.8

- 3) 杉山隆文 他:コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電氣的泳動を利用した促進試験方法, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No1, pp.981~986, 1996
- 4) 鳥居和之:電氣的促進試験法により求めたセメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数, セメント・コンクリート, No.664, pp.18~22, 1997
- 5) 佐川孝広・名和豊春:X線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成, Cement Science and Concrete Technology, Vol.68, pp.46~52

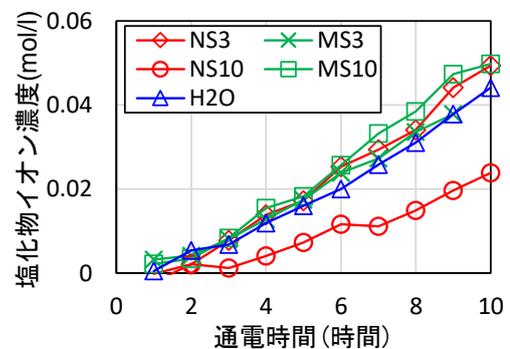


図-2 陽極側塩化物イオン濃度経時変化

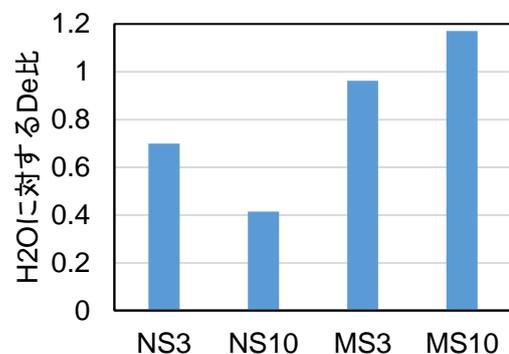


図-3 H<sub>2</sub>O に対する各溶液の D<sub>e</sub> 比

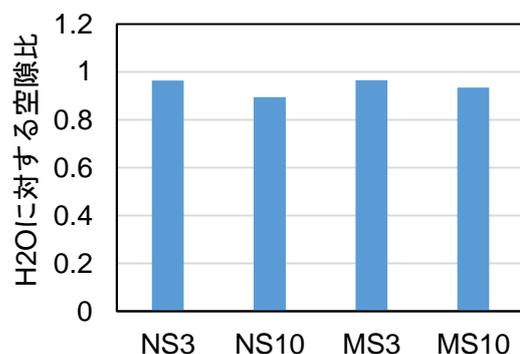


図-4 H<sub>2</sub>O に対する各溶液の空隙率比