

塩酸の作用によるセメント硬化体の塩化物イオン透過性の変化に関する基礎的研究

東北大学 学生会員 ○井坂 恵実 宮本 慎太郎
太平洋セメント(株) 正会員 細川 佳史
東北大学 正会員 皆川 浩 久田 真

1. 研究の背景と目的

セメント硬化体の空隙水中におけるイオンの移動は、実効拡散係数や見かけの拡散係数によって検討されることが多い。ここで、実効拡散係数はセメント水和物の溶解に伴って増加することが既往の研究¹⁾により報告されている。本研究では、強酸である塩酸と塩酸ほどセメント硬化体を侵食しない塩化ナトリウム水溶液を作用溶液として用いた拡散セル試験を実施し、それぞれの塩化物イオン(以下、 Cl^-)の拡散性状の経時的な変化について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

本研究では、研究用普通ポルトランドセメント(N, 密度: 3.16 g/cm^3 , ブレーン値: $3310 \text{ cm}^2/\text{g}$)を用いて水セメント比65%のセメントペーストを作製した。また、材料分離を防ぐ目的で2液混合型増粘剤(A剤: アルキルアリルスルホン酸塩, B剤: アルキルアンモニウム塩)および消泡剤(シリコーン系)を単位水量に対してそれぞれ2%, 0.5%ずつ置換した。

2.2 供試体作製

図-1に供試体の作製方法を示す。本研究では、JIS R 5201に準拠してセメントペーストを練り混ぜ、それを用いて寸法 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ の供試体を作製した。なお、養生方法は28日間の封緘養生である。養生終了後、供試体中央を中心として $25 \times 25 \times 160 \text{ mm}$ に切り出し、切り出した試料の側面にアルミテープを貼り付け、それを内寸法 $\phi 56 \text{ mm}$ の塩ビ管を型枠として用いてメタクリル樹脂に包埋した。樹脂が硬化した後、モルタルカッターおよび研磨紙を用いて厚さ 2 mm に調節してセル用供試体とした。セル用供試体は吸水に伴う水の移流を極力小さくする目的で、試験前に24時間イオン交換水を用いた吸水処理を施した。

2.3 溶液条件

溶液は塩酸、塩化ナトリウム水溶液の二種類である。なお、実験に使用した塩酸は、特級試薬の塩酸(濃度35%)を用いて $\text{pH}2.0 \pm 0.2$ に調整した。また、塩化ナトリウム水溶液の濃度については、 $\text{pH}2.0 \pm 0.2$ の塩酸と

同モル数の Cl^- 量に調整したものをを用いた。

2.4 セルの概要

図-2に本研究で用いたセル装置の概要を示す。本研究では、作用溶液封入セルには125 mlの溶液を封入し、検出側セルにはイオン交換水を作用溶液と同量封入した。なお、試験期間は30日間とし、試験時の室内温度は $20 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。

2.5 測定項目

イオンクロマトグラフにより検出側セル内の Cl^- の濃度を24時間毎に測定した。また、拡散セル試験前後におけるセメント硬化体中のポルトランドイト(以下、CH)量と空隙率の変化をそれぞれTG-DTAおよび水銀圧入式ポロシメータを用いて測定した。

3. 実験結果および考察

図-3に検出側セルの Cl^- の積算濃度と試験日数の関係を、表-2に試験前後におけるCHの変化量を、表-3に試験前後における空隙率の変化を示す。なお、図-3に示した Cl^- の実効拡散係数は、式(1)より算定した²⁾。

$$D = \frac{L}{C_0 \cdot A} \cdot \frac{dC}{dt} \cdot V \quad (1)$$

ここに、 D : 実効拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), L : 試料厚さ (m), C_0 : 作用溶液側の Cl^- 濃度 (mg L^{-1}), A : セル用供試体断面積 (m^2), dC/dt : イオン交換水側の Cl^- 濃度変化 ($\text{mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), V : セルの体積 (L)である。なお、塩酸が作用した場合の dC/dt の値は、 Cl^- の積算濃度変化の近似式の導関数より算定し、試験開始時および試験終了時の実効拡散係数の値を図-3に付記した。

初めに、図-3に着目すると、塩酸を作用させた場合には、塩化ナトリウム水溶液を作用させた場合とは異

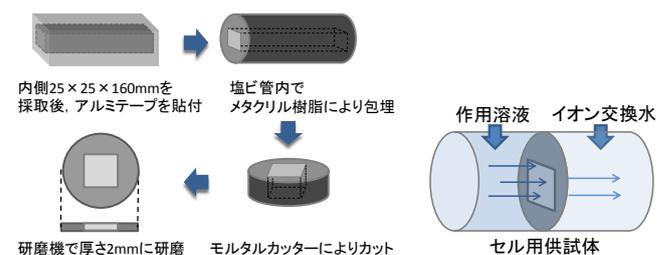


図-1: 供試体作製方法

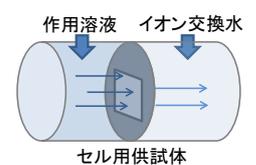


図-2: セル装置

キーワード 塩化物イオン透過性, 拡散セル試験, 実効拡散係数, 空隙構造

連絡先

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻

T E L 022-795-7427

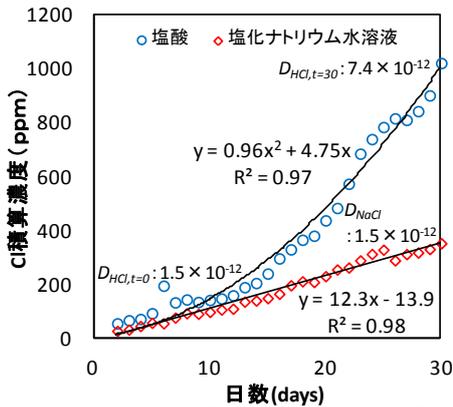


図-3 Cl⁻の積算濃度変化と実効拡散係数

表-1 CH量の変化 (mass-paste %)

作用溶液	塩酸	塩化ナトリウム
試験前	14.6	14.6
試験後	0.90	5.39

表-2 空隙率の変化 (%)

作用溶液	塩酸	塩化ナトリウム
試験前	37.2	37.2
試験後	53.8	47.7

なり、Cl⁻の透過量が時間経過とともに加速度的に増加していることが確認できる。また、表-1と表-2より塩酸が作用した場合の方が塩化ナトリウム水溶液と比較して試験前後におけるCHの減少量および空隙率の増加量が大きいことが確認できる。以上の結果より、CHの減少および空隙率の増加に伴って、単位時間当たりのCl⁻の透過量が経時的に増加している可能性が考えられる。しかしながら、表-2より塩化ナトリウム水溶液が作用した場合においては、空隙率は1.3倍に増加しているにも関わらず、Cl⁻の実効拡散係数の経時的な増加は生じていない。塩酸が作用した場合の実効拡散係数の経時的な増加現象は、空隙率の増加のみに起因するものではなく、空隙径分布や空隙形状の変化も影響している可能性がある。そのため、本研究では以下のメカニズムにより、塩酸が作用した場合のCl⁻の実効拡散係数の経時的な増加が生じたと推測した。

セメント硬化体に塩酸が作用した場合、塩酸に含まれるプロトン(H⁺)の浸透により空隙水中にてpHの低下が生じ、CHの溶解に起因するCaの溶脱が生じる。また、Cl⁻が浸透した場合には空隙水中のイオン強度が増加し、Caおよび水酸化物イオンの活量係数が低下してCHの溶解度が増加するため、やはりCHの溶解に起因するCaの溶脱が促進される。塩酸が作用した場合には、プロトンおよびCl⁻の浸透という2つの要因により、CHの溶解が促進されたと考えられる。一方で、塩化ナトリウム水溶液の作用によるCHの溶解は、Cl⁻の浸透に起因するもののみであるため、塩酸が作用した場合と比較して空隙率の増加が大きくなかったと考えられる。また、プロトンは自己拡散係数がCl⁻と比較して大きい³⁾ため、塩酸が作用した場合には図-4の(a)に示すように、硬化体内部まで浸透して硬化体全体の空隙率が増加し、塩化ナトリウム水溶液が作用した場合には図-4の(b)に示すように、硬化体表層のみで空隙率が

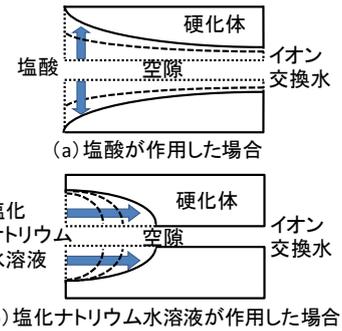


図-4 空隙径の変化

増加した可能性が考えられる。そのため、実効拡散係数の経時的な増加は塩酸が作用した場合のみで生じた可能性がある。

また、塩酸が作用した場合には、CHがほとんど消失しているため、CHの溶解だけではなくC-S-Hの溶解も生じている可能性が挙げられる。C-S-Hはセメントマトリックス内において鎖状構造で存在しており、C-S-Hが溶解すると、セメントマトリックスの変化に伴う屈曲度の低下や収れん度の増加、そして、C-S-H自身が有するCl⁻の電気的吸着や固定化能力の低下に伴う実効拡散係数の増加が生じる可能性がある。以上の理由により、塩酸が作用した場合に生じた経時的な実効拡散係数の増加の一因としてC-S-Hの溶解も関与している可能性も十分に考えられる。

4. 結論

- 1) 塩酸が作用した場合、Cl⁻の実効拡散係数が経時的に増加することが認められた。一方、塩化ナトリウム水溶液が作用した場合は、Cl⁻の実効拡散係数の経時的な増加現象は認められなかった。
- 2) 塩酸が作用した場合のCl⁻の実効拡散係数の増加は、プロトンの作用によるCHの溶解に伴う空隙率の増加が主因であると考えられる。しかしながら、塩化ナトリウム水溶液が作用した場合においても空隙率の増加が認められたことから、厚さ方向の空隙分布の変化やC-S-Hの変質に伴う空隙構造の変化も影響要因として考えられる。

参考文献

- 1) 久田真ほか：セメント硬化体の化学的侵食過程におけるイオンの拡散性状と水和物量の変化，土木学会論文集，No.753/V-62，pp.39-50，2004.2
- 2) 北島裕之ほか：通電によるコンクリート中の塩化物イオンの泳動に及ぼす諸要因，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.737-742，2003
- 3) Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J : User's Guide to PHREEQC (ver.2), Water Resources Investigations Report, pp.99-4259, Denver, CO, 1999.