

論文 電気泳動試験を用いた塩化物イオンの固定化性状および硫酸イオンによる変質の実験的検討

直町 聡子^{*1}・堀 圭悟^{*1}・加藤 佳孝^{*2}・加藤 絵万^{*3}

要旨：本研究は、海水が作用するコンクリートの塩分浸透性に及ぼす個々の要因を分離することを目的として、電気泳動試験を用いた場合の塩化物イオンの固定化性状、および硫酸イオンによる変質を実験的に検討した。その結果、浸せき試験と電気泳動試験では固定量が異なり、電気泳動試験の場合、固定塩化物イオン量のほとんどが固相塩化物であることが示唆された。硫酸イオンを泳動させてセメント硬化体を変質させた場合、工学的絶対移動度と塩化物イオンの実測値に基づき浸透にかかる時間を推測したが、実験結果からは1cm程度しか変質せず、変質の進行には、工学的絶対移動度以外にも考慮する必要があることが確認された。

キーワード：塩化物イオン、固定化、硫酸イオン、変質、電気泳動試験、浸せき試験

1. はじめに

島国であるわが国では、海岸付近に多くのコンクリート構造物が存在しており、塩害による劣化が深刻な問題となる。塩害の場合、鋼材位置の塩化物イオン濃度がある濃度に達するとコンクリート中の鋼材腐食が開始するため、鋼材位置の塩化物イオン濃度を把握することが重要となる。

コンクリート中の塩化物イオンは、細孔溶液中を自由に移動する自由塩化物イオンと、水和物と反応しフリーデル氏塩等の化合物として固定化される固相塩化物、電氣的に吸着される吸着塩化物イオンに分類される。既往の研究¹⁾では、固定化が塩化物イオンの浸透に影響を及ぼす可能性があると指摘されている。また、海水中には塩化物イオン以外に様々なイオンが存在しており、既往の研究²⁾では、硫酸塩を添加すると、硫酸イオンとセメント水和物の反応によって空隙構造が変化し、塩化物イオンの浸透が変化することが確認されている。

この様に、海水の作用を受けるコンクリート構造物の塩化物イオンの浸透は、固定化や変質などの影響を受けるため、非常に複雑な現象になっている。このような現象を解明するためには、海水に浸せきした供試体を分析することが一般的であるが、長期間を要することや、様々な現象が同時進行で生じるため、個々の要因を分離することが非常に難しい。ここで、コンクリートの塩化物イオンの浸透性を短期間で把握する試験として、電気泳動試験^(例えば3)が活用されている。浸せき試験と電気泳動試験では、イオンを移動させる駆動力が異なるが、その違いを理解したうえで電気泳動試験結果を活用すれば、海水の作用を受けるコンクリ

ート中の塩化物イオンの浸透性状を理解することが可能ではないかと考えられる。

本研究では、海水が作用するコンクリートの塩分浸透性に及ぼす個々の要因を分離することを目的に、電気泳動試験を用いた場合の塩化物イオンの固定化性状、および硫酸イオンによる変質を実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 電気泳動試験

(1) 供試体概要

モルタルの配合を表-1に示す。普通ポルトランドセメント(OPC)を用い、水セメント比は40%、50%、60%とした。φ10cm×20cmで打設を行い、28日間水中養生した。養生後、供試体上下の2.5cmを切断し、残りの15cmを3等分し電気泳動試験用の供試体(φ10cm×5cm)とした。

表-1 配合表

略称	水セメント比 (%)	単位量 (kg/m ³)		
		水 W	セメント C	細骨材 S
OPC40	40	150	319	1417
OPC50	50	152	334	1415
OPC60	60	153	348	1413

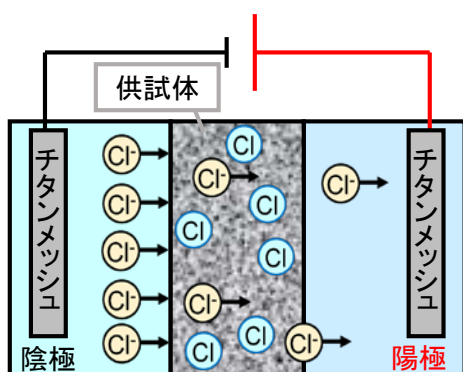
(2) 電気泳動試験方法(NT BUILD 492³⁾)

電気泳動試験の概念図を図-1に示す。陰極側をNaCl溶液(0.5mol/l)、陽極側をNaOH溶液(0.3mol/l)とした。また電位差は30Vである。電気泳動試験終了後、モルタル中に含まれる深さごとの塩化物イオン量

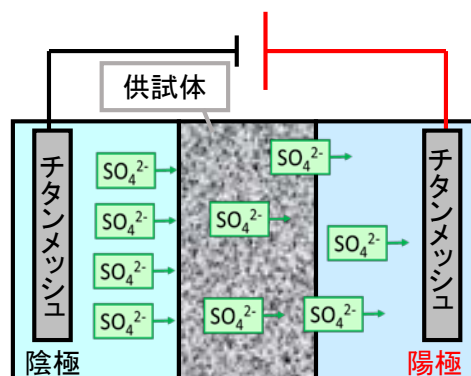
*1 東京理科大学 理工学研究科 土木工学専攻 (学生会員)

*2 東京理科大学 理工学部 土木工学科 准教授 博(工) (正会員)

*3 港湾空港技術研究所 構造研究チーム チームリーダー 博(工) (正会員)



図－1 電気泳動試験の概念図



図－2 変質による影響を把握する電気泳動試験の概念図

表－2 電気泳動試験溶液条件

シリーズ 1		シリーズ 2				
変質＋固定化		変質(14 日間)		⇒	固定化	
溶液種類		溶液種類			溶液種類	
陰極	陽極	陰極	陽極		陰極	陽極
Na ₂ SO ₄ ＋NaCl	NaOH	Na ₂ SO ₄	NaOH		NaCl	NaOH

Na₂SO₄ ; 10%, NaCl ; 0.5(mol/l), NaOH ; 0.3(mol/l)

表－3 絶対移動度 B_{i0}

イオン種類	絶対移動度 B_{i0} (cm²/sec/dyne)
塩化物イオン	3.94×10^{15}
硫酸イオン	1.84×10^{15}

を測定するために供試体を陰極側から 1cm ごとに切断した。

(3) 変質による影響を把握する電気泳動試験

実験の概念図を図－2 に示す。変質による影響を把握する電気泳動試験では、表－1 に示す OPC50 を用いた。既往の研究²⁾を参考に、海水中のイオンによるセメント硬化体の変質が固定化性状に与える影響を把握するために、硫酸イオンに着目した。変質と固定化が同時に進行するシリーズ 1、変質させた後に固定化させるシリーズ 2 の 2 つのシリーズを設定した。溶液条件を表－2 に示す。変質の期間は、既往の研究⁴⁾を参考に、工学的絶対移動度(以下 B_i とする)に基づいて設定した。なお、 B_i はコンクリート中のイオンの移動を示す指標であると定義されており、式(1)で表現される。

$$B_i = \frac{\varepsilon}{\tau^2} B_{0i} \quad (1)$$

ここに、 B_i ; 工学的絶対移動度(cm²/sec/dyne), ε ; 空隙率(%), τ ; 屈曲度(-), B_{0i} ; 絶対移動度(cm²/sec/dyne)である。配合によって空隙率 ε と屈曲度 τ は決まるので、 B_{0i} に B_i は依存することが分かる。表－3 に塩化物イオンと硫酸イオンの B_{0i} を示す。硫酸イオンの絶対移動度は、塩化物イオンの B_{0i} の 1/2 の値である。そこで、後述する塩化物イオンの電気泳動試験の結果、定常状

態に達する期間が 5 日間であったことから、十分にモルタル供試体を変質させるために電気泳動の期間を 14 日間とした。なお、電位差は 15V としたが、その理由は 3.1 で詳述する。深さごとの水酸化カルシウム量を測定するために、試験を行った供試体を陰極側から 1cm ごとに切断した。

2.2 定量方法

(1) 全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の定量方法

硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4:2004)に準じて、全塩化物イオン量(C_{tot})と可溶性塩化物イオン量(C_{sol})を測定した。

(2) 水酸化カルシウム量定量方法

硫酸イオンによる変質の程度を、熱重量測定・示差熱分析(TG-DTA)を用いた水酸化カルシウム量の測定から評価した。詳細は、3.2 で説明する。

(3) 空隙率測定方法

空隙率は、重量差法によって式(2)を用いて求めた。空隙率は、通電時間ごとの供試体全体の空隙率を測定した。

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

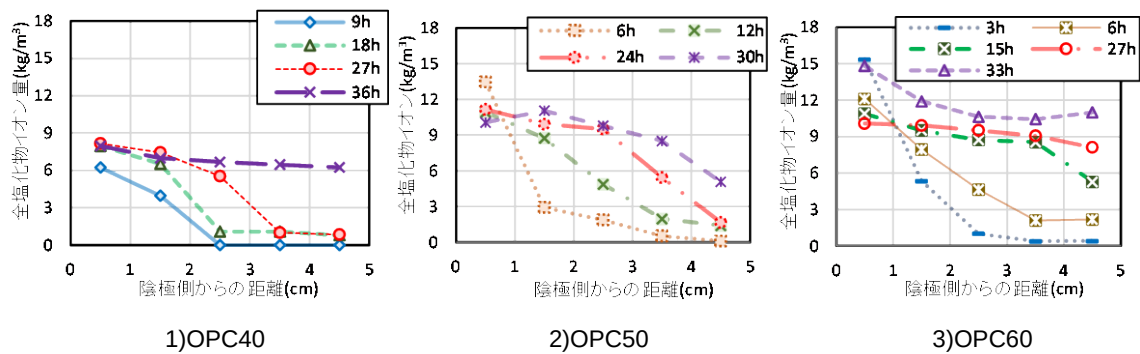


図-3 全塩化物イオン量

表-4 拡散係数と Langmuir 型吸着等温式係数

略称	シリーズ	電位差(V)	非定常期間	拡散係数 $D_{nssm}(cm^2/年)$	Langmuir 型吸着等温式係数	
					α	β
OPC40		30	54 時間	3.94	1.82	7.17
OPC50		30	30 時間	4.19	0.34	0.57
OPC60		30	27 時間	6.60	0.89	1.20
OPC50		15	3 日	—	0.19	0.31
OPC50	シリーズ 1	15	3 日	4.52	0.34	0.87
OPC50	シリーズ 2	15	—	3.38	—	—

ここに、 ε ；空隙率(%), W_1 ；絶乾状態における試料の気中質量(g), W_2 ；表乾状態における試料の気中質量(g), W_3 ；表乾状態における試料の水中質量(g), ρ_w ；水の密度(g/c m³)である。

3. 実験結果と考察

3.1 NaCl 溶液を用いた電気泳動試験結果

(1) 塩化物イオンの固定化性状

OPC40, 50, 60 で電気泳動試験を行った供試体内部の全塩化物イオン量の測定結果を図-3 に示す。また、図-3 を用いて、Nernst-Einstein 式(式(3))より算出した非定常状態下の塩化物イオンの拡散係数(D_{nssm} 、以下拡散係数)を表-4 に示す。

$$D_{nssm} = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3)$$

ここに、 c ；供試体内部の全塩化物イオン量(kg/m³), t ；通電時間(s), R ；気体定数, T ；溶液中の絶対温度(K), z ；塩化物イオン価数(-1), F ；ファラデー定数, ϕ ；電位差(V), x ；陰極側からの距離(m)である。

表-4 より、水セメント比の増加にともない、拡散係数が大きくなっているが、これは、空隙率の測定結果（図-6 参照）を見ると、空隙率の増加にともない拡散係数が大きくなっていることがわかる。

既往の研究⁵⁾によると、自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量は Langmuir 型吸着等温式に近似でき、浸せき試験の結果では、可溶性塩化物イオン量を自由塩化物イオン量に換算する方法³⁾が提案されているが、電気泳動試験でその換算式が使用できるかは不明である。そこで、本研究では、可溶性塩化物イオンを自由塩化物イオンとみなし、可溶性塩化物イオン量 C_{sol} と、(全塩化物イオン量－可溶性塩化物イオン量) C_k が Langmuir 型吸着等温式(式(4))に近似できると仮定した。

$$C_k = \frac{\alpha C_{sol}}{1 + \beta C_{sol}} \quad (4)$$

ここに、 α , β ；定数, C_k ；全塩化物イオン－可溶性塩化物イオン(wt% of cement), C_{sol} ；可溶性塩化物イオン量(wt% of cement)である。

図-4 に C_{sol} と C_k の関係を、表-4 に α , β の算出結果を示す。図-4 より、水セメント比が大きい方が固定化されることが分かった。

図-5 に OPC50 を対象として、石田ら⁶⁾の浸せき試験の結果と電気泳動試験結果の比較を示す。また、表-4 に α , β の算出結果を示す。電気泳動試験の方が、浸せき試験より C_k が小さな値となった。既往の研究¹⁾を参照すると、固相塩化物がセメント重量の 0.4% との報告がある。これは、本研究で得られた(全塩化物イ

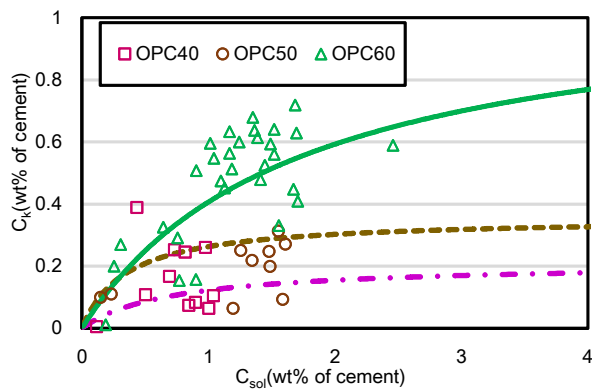


図-4 C_{sol} と C_k の関係(W/C の違い)

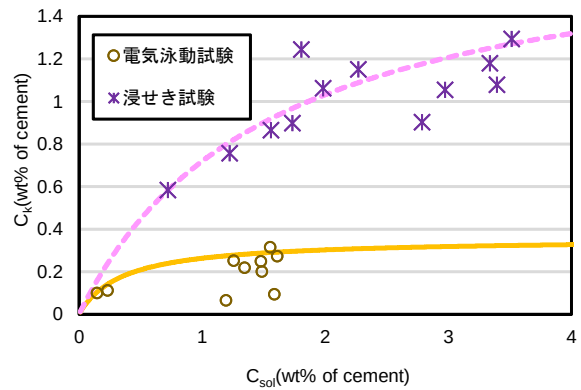


図-5 C_{sol} と C_k の関係(試験方法による違い)

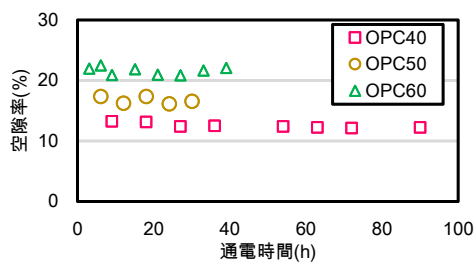


図-6 空隙率の経時変化

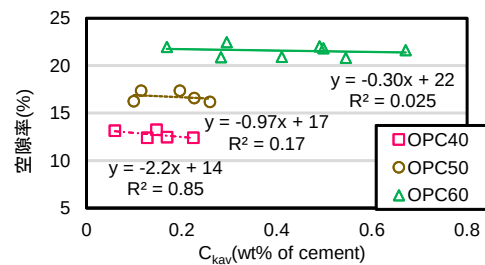


図-7 空隙率と C_{kav} の関係

オン量－可溶性塩化物) C_k と概ね同程度であることから、電気泳動試験の C_k は、そのほとんどが固相塩化物になっていることが推測される。つまり、浸せき試験の場合、可溶性塩化物イオン＝(自由塩化物イオン＋一部の吸着塩化物イオン)であるが、電気泳動試験の場合、可溶性塩化物イオン＝自由塩化物イオン、全塩化物イオン＝自由塩化物イオン＋固相塩化物(吸着塩化物イオンが無い)となるのではないかと考えられる。以上より、電気泳動試験は固相塩化物の変化を把握することは可能であるが、吸着塩化物イオンの変化は把握できない可能性がある。このことを踏まえて、3.2 以降の硫酸イオンによる変質では、固相塩化物の変化として実験結果を捉えることとする。

(2) 塩化物イオンの固定化が空隙率に与える影響

既往の研究⁷⁾によると、固定化は塩化物イオンの移動に影響するということが多く考察されているが、その詳細は明らかにされていない。そこで、本研究では、固定化が空隙構造に与える影響について着目した。図-6 に電気泳動試験中の空隙率の経時変化を、図-7 に空隙率と各通電時間の(全塩化物イオン量－可溶性塩化物量)の5層の平均値 C_{kav} の関係を示す。図-7 より、OPC40 は、固定量の増加にともない空隙率が減少しているが、OPC50、60 では、OPC40 のような傾向は見られず、今回の結果からは、固定化が空隙構造に及ぼす影響を確認することはできなかった。本研究では、供試体全体の空隙率を測定したが、図-3 に示したよ

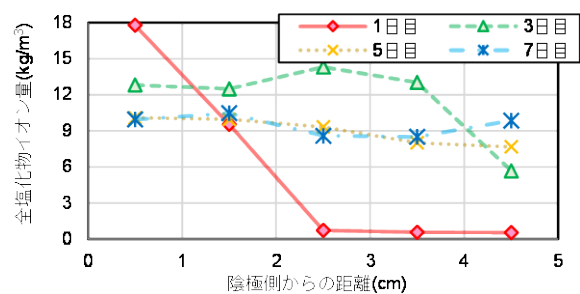


図-8 15V の全塩化物イオン量

うに、深さ毎に全塩化物イオン量が異なっていることから、空隙率も深さ毎に測定し、固定化の影響を検討する必要がある。さらには、空隙率を重量差法によって測定したが、この試験方法の精度では、把握できないような微細な空隙が変化していることも考えられ、空隙構造の測定精度の影響を引き続き検討する必要がある。

(3) 電位差の影響

ここまで、NT BUILD 492 に準じて試験を行ったが、この試験の場合、非定常の期間が短く、様々な固定化量の状態の供試体を準備できない。この対応として電位差を小さくすることが考えられるが、この場合、電位差が固定化性状に及ぼす影響について検討する必要がある。図-8 に電位差を 15V にした場合の OPC50 の全塩化物イオン量経時変化を示す。また表-4 に非定常状態下での拡散係数を示す。OPC50 の 30V と比較

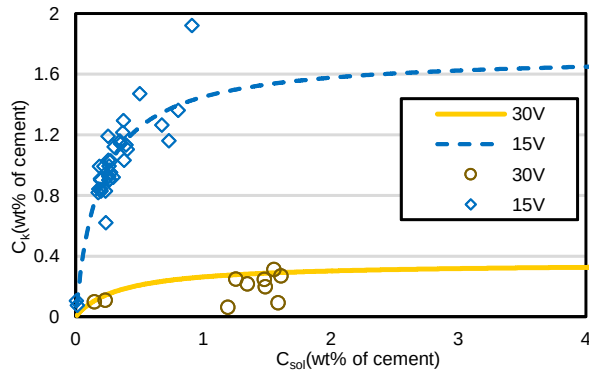


図-9 C_{sol} と C_k の関係 (電位差の違い)

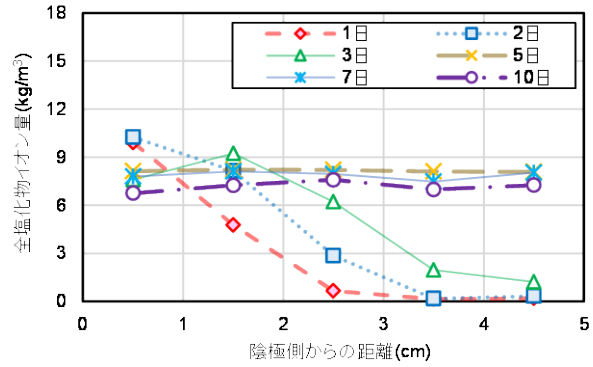


図-10 全塩化物イオン量(シリーズ 1)

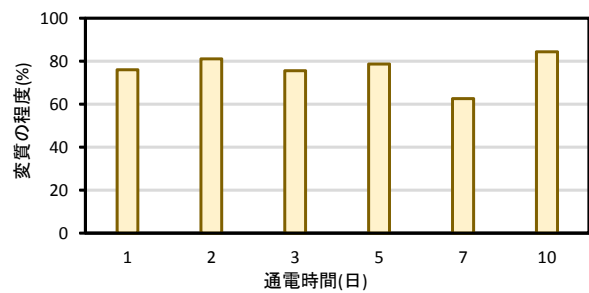


図-11 変質の程度(シリーズ 1)

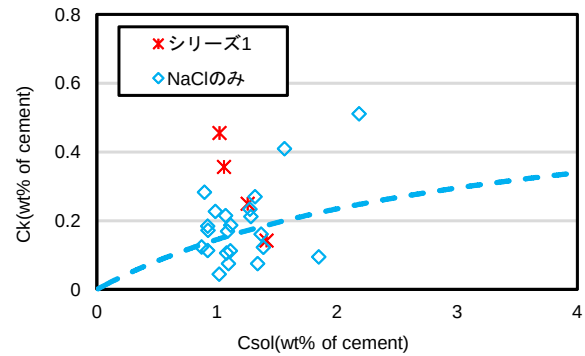


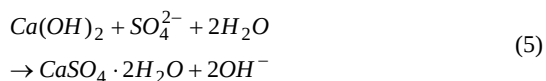
図-12 C_{sol} と C_k の関係(シリーズ 1)

すると、拡散係数が同程度であることが分かった。図-9に、電位差が30Vと15Vの場合のOPC50の C_{sol} と C_k の関係を示す。また表-4に α 、 β の値を示す。図-9に示すように、電位差が異なっても、 C_{sol} と C_k の関係は概ね等しくなることが確認できた。そこで、3.2からの検討では、固定化の変化を理解しやすくするため、非定常状態の期間が長い電位差15Vを用いる。

3.2 変質と固定化が同時に起こる場合の固定化性状(シリーズ 1)

図-10に、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 溶液で電気泳動試験を行った結果を示す。また表-4に非定常状態下での拡散係数を示す。図-10より、5日目に固定化が平衡状態に達する定常状態になったことが確認できる。

ここで、硫酸イオンがセメント硬化体と反応すると、式(5)のような反応が起こることが考えられる⁸⁾。つまり、セメント水和物の1つである、水酸化カルシウム(CH)と硫酸イオンが反応して、CHが消費される。

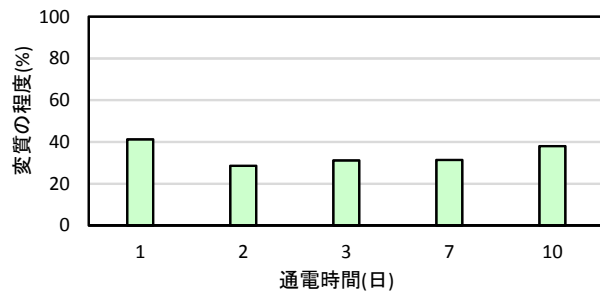


各通电時間のCH量の測定結果は、供試体間で多少

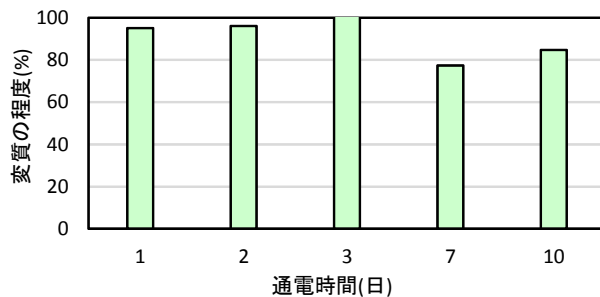
のばらつきが認められたが、5層目は変質の影響を受けていなかった。そのため、5層目のCH量に対する1層目のCH量の比率を用いて、モルタル供試体の変質の程度を評価した。図-11に変質の程度として、CH量の比率を示す。図-11より、1層目が少し変質していることが確認できた。図-12に、シリーズ1の1層目のみの結果とNaClのみの C_{sol} 、 C_k の結果を示す。図-12より、NaCl溶液での電気泳動試験の結果と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 溶液(シリーズ1)での試験の結果は、固定量としては概ね同様である結果であることが分かった。

3.3 変質後の固定化性状(シリーズ 2)

Na_2SO_4 溶液のみで電気泳動試験を行い、変質を14日間行った後に、NaCl溶液で電気泳動試験を行うシリーズ2の結果を示す。図-13に、1層目および2層目の5層目のCH量に対する比率を示す。電気泳動試験を行って変質させた供試体の14日目のCH量を測定した結果、1層目は明らかに減少していることが確認できたため、以降では、1層目のみ変質しているとして検討を進める。本研究では、2.1.(3)に記したように、 B_i に基づいて、電気泳動試験によってモルタル供試体を変質させる日数を設定したが、測定結果からは、1層目のみの変質であった。このことから、電気泳動試験で硫酸イオンによる変質を再現する場合、 B_i 以外の、



1) 1層目



2) 2層目

図-13 変質の程度(シリーズ2)

硫酸イオンと塩化物イオンの反応速度や、空隙構造の変化の要因についても考慮する必要がある。

図-14に、シリーズ2の1層目の結果と、NaClのみの C_{sol} 、 C_k の結果を示す。なお、測定数が少ないためLangmuir型吸着等温式での近似は行っていない。結果を見ると、NaClのみの場合と概ね同様な(全塩化物イオン量-可溶性塩化物) C_k であることが示唆された。

4. まとめ

本研究の結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) 電気泳動試験の場合、セメント硬化体への塩化物の固定量は、そのほとんどが固相塩化物であると考えられる。
- (2) 固定化によってセメント硬化体の空隙構造が変化する可能性が示唆されたが、空隙率測定方法の精度も含めて、今後も継続的に検討する必要がある。
- (3) 電気泳動試験で硫酸イオンによるセメント硬化体の変質を再現する場合、工学的絶対移動度以外にも、反応速度等も考慮する必要がある。

謝辞

本研究の一部は、SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術の「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。また、実験とデータ取りまとめにご協力頂いた東京理科大学の米田研一君にこの場を借りて深く感謝致します。

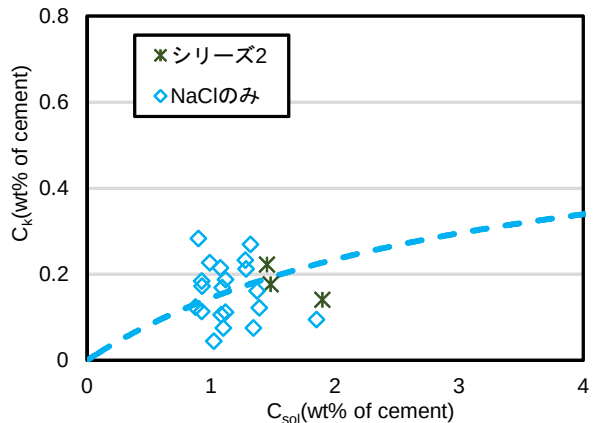


図-14 固定化性状(シリーズ2)

す。

参考文献

- 1) 竹田博彦，石田哲也：化学結合と電気拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.1，pp.133-138，2000
- 2) 堀圭悟，加藤佳孝： Mg^{2+} ， SO_4^{2-} がセメント硬化体の塩分浸透性に及ぼす影響の把握，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.994-999，2014
- 3) Nordtest NT BUILD 492：Chloride Migration Coefficient from Non-steady State Migration Experiment，Nordtest，Finland，1999
- 4) 皆川浩：塩害またはカルシウム溶脱に関するコンクリート中のイオン移動評価と劣化予測手法，東京工業大学学位論文，2003.
- 5) 石田哲也，Ho Thi Lan Anh：非線形固定化モデルと濃度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.875-880，2006
- 6) 石田哲也，丸屋剛，宮原茂禎：異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.849-854，2004
- 7) 森大介，細川佳史，山田一夫，山田義智：逆解析による塩化物イオンの実効拡散係数・非線形固定化パラメータの推定ならびにその妥当性評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.703-708，2005
- 8) コンクリート工学会：コンクリート分野における海水の有効利用に関する研究委員会 報告書，p.138，2014