

# 論文 硫酸塩侵食によるエトリンガイトの再生成による空隙量変化に関する解析的研究

川浦 実郎\*1・森川 瑠美子\*2・大下 英吉\*3

**要旨:** 本論文はコンクリートの硫酸塩侵食によるエトリンガイトの再生成の反応機構, それに伴う体積変化の定式化を行うことを目的とした。反応機構に際しては分析化学を用いて細孔溶液中の体積変化の要因であるエトリンガイトの再生成に関する化学種に対して電荷均衡の法則を基に pH および各化学種の平衡濃度を算出した。それを水酸化カルシウムおよびカルシウムアルミネート水和物の体積変化に導入することより任意の硫酸塩濃度下における体積変化の算出をした。算出された体積変化は水銀圧入式ポロシメータにより測定した硫酸塩侵食を受けたコンクリートの細孔構造の変化と対応することが認められた。

**キーワード:** 硫酸塩, エトリンガイト, 化学平衡, 細孔径分布, 体積変化

## 1. はじめに

近年, コンクリート構造物の早期劣化が大きな問題となっており, 劣化現象の一つに硫酸塩侵食が挙げられる。硫酸塩は海水や地下水に含まれており, 海岸付近や温泉地域のコンクリート構造物は硫酸塩に侵食される環境にある。これらの地域における構造物の耐久性を評価するためには, 硫酸塩侵食によるコンクリートの膨張破壊を考慮することは重要であると考えられる。特に, コンクリート硬化後の硫酸塩による侵食はエトリンガイトの再生成を引き起こし, その成長圧がコンクリートの体積膨張を引き起こしひび割れや強度低下などの劣化原因となっている<sup>1)</sup>。

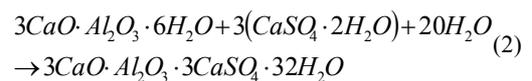
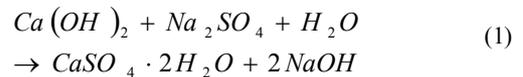
佐々木ら<sup>2)</sup>によると, 硫酸塩によるモルタルの侵食作用は(i)硫酸塩のモルタル中への拡散, (ii)セメント水和物への硫酸塩の吸着, (iii)セメント水和物と硫酸塩の化学反応, (iv)生成したエトリンガイトによるひび割れ誘発, (v)物理的な脱離・剥離の5段階からなることを指摘している。しかしながら, 従来の研究は浸漬溶液の濃度を高めた促進試験から耐久性損失時期, 硫酸イオン浸透深さ, エトリンガイトの生成深さといった佐々木らの(i), (ii)に着目したものであり, 侵食による体積膨張のメカニズムを化学的視点から解析的に検討した研究は無い。すなわち, コンクリート固相中の細孔空隙は硫酸塩侵食反応に伴う固体系の増加による膨張圧発生や硬化体の侵食を空間的に抑制するため, 侵食による固体系の膨張量の受容能力を左右するコンクリートの細孔構造の変化もエトリンガイトの化学的反応量とあわせて考慮する必要がある。

本研究は, セメント水和物と硫酸塩の化学反応から体積膨張の要因であるエトリンガイトの生成量に関する熱力学平衡モデルの構築を行ない, 任意の硫酸塩濃度におけるコンクリートの体積変化のメカニズムに関する検討を行った。さらに, 水銀圧入式ポロシメータを用いて硫酸塩侵食を受けたコンクリートの細孔径分布を測定し解析結果と対応させ硫酸塩侵食を受けたコンクリートの体積変化も検討した。

## 2. エトリンガイト再生成の反応機構

### 2.1 細孔溶液中のイオン平衡

硫酸塩によるエトリンガイト再生成の反応は, 以下のよう示される<sup>3)</sup>。



まず, 式(1)に示すように硫酸塩はセメント水和物である水酸化カルシウムと反応し, 二水石膏を生成する。そして, 式(2)で示すように二水石膏はカルシウムアルミネート水和物と反応しエトリンガイトを再生成する。本研究で考慮する化学種は, 図-1に示すように水酸化カルシウム, カルシウムアルミネート水和物, エトリンガイトの3種類でありモノサルフェートはその全てがエトリンガイトとなることを仮定した。二水石膏に関しては, 後に述べる式(22), (26)の電荷均衡の式において影響を及ぼさないものと仮定し, 考慮しないこととする。

\*1 中央大学 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

\*2 東日本旅客鉄道株式会社 (正会員)

\*3 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

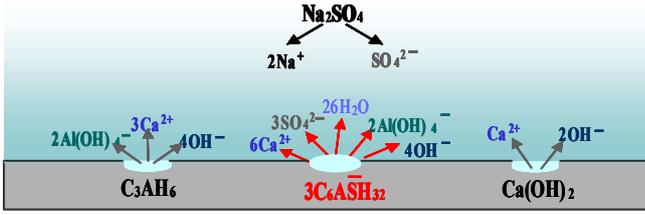
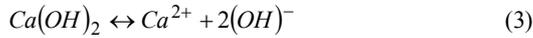


図-1 細孔溶液中における各化学種のイオン平衡図

先に示した3つの物質について物質収支則、電荷均衡則、質量作用の法則の定式化を行い、これらを用いて細孔溶液のpHおよび各化学種の平衡濃度を同定し、平衡濃度から硫酸塩侵食によるエトリンタイトの再生成の反応機構、それに伴う体積変化が評価されるわけである。

### (1) 水酸化カルシウムの溶解

水酸化カルシウムは以下のように溶解する。



物質収支式

$$S_1 = [Ca^{2+}] \quad (4)$$

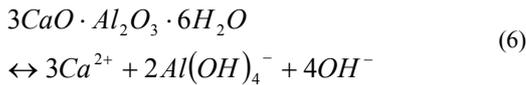
電荷均衡式

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] \quad (5)$$

$S_1$  : 水酸化カルシウムの溶解度 (mol/l)

### (2) カルシウムアルミネート水和物の溶解

カルシウムアルミネート水和物は以下のように溶解する。



物質収支式

$$S_2 = \frac{1}{3}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Al(OH)_4^-] \quad (7)$$

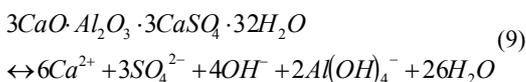
電荷均衡式

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [Al(OH)_4^-] + [OH^-] \quad (8)$$

$S_2$  : カルシウムアルミネート水和物の溶解度 (mol/l)

### (3) エトリンタイトの溶解

エトリンタイトは以下のように溶解する。



物質収支式

$$S_3 = \frac{1}{6}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Al(OH)_4^-] = \frac{1}{3}[SO_4^{2-}] \quad (10)$$

電荷均衡式

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] + [Al(OH)_4^-] \quad (11)$$

$S_3$  : エトリンタイトの溶解度 (mol/l)

細孔溶液中でのイオン濃度が希薄<sup>4)</sup>であることから、各イオンの活量係数 $\gamma$ が1に近づくため熱力学的平衡定数は濃度平衡定数と近似的に一致する。したがって、それぞれの濃度平衡定数 $K_{sp}$ を次のように与えた<sup>5),6)</sup>。

$$K_{SP1} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5.50 \times 10^{-6} \quad (12)$$

$$K_{SP2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [OH^-]^4 = 4.60 \times 10^{-21} \quad (13)$$

$$K_{SP3} = [Ca^{2+}]^6 \cdot [SO_4^{2-}]^3 \cdot [Al(OH)_4^-]^2 \cdot [OH^-]^4 = 9.93 \times 10^{-45} \quad (14)$$

ここで、

$K_{sp1}$  : 水酸化カルシウムの溶解度積

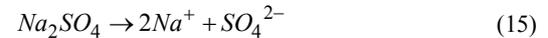
$K_{sp2}$  : カルシウムアルミネート水和物の溶解度積

$K_{sp3}$  : エトリンタイトの溶解度積

なお、式(9)の平衡定数は、溶解平衡の式に標準ギブスエネルギー $\Delta G^0$ を代入することで算出した<sup>7)</sup>。

### (4) 硫酸ナトリウムの溶解

硫酸ナトリウムは以下のように完全解離する。



物質収支式

$$C_1 = \frac{1}{2}[Na^+] = [SO_4^{2-}] \quad (16)$$

電荷均衡式

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] \quad (17)$$

$C_1$  : 硫酸ナトリウムの濃度 (mol/l)

## 2.2 共通イオン効果を考慮した溶解度

### (1) 水酸化カルシウム存在下でのイオン平衡

各化学種の溶解度は質量作用の法則および物質収支式から算出することができるが、溶解度に及ぼす共通イオン効果を考慮する必要がある。したがって、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート水和物、エトリンタイトの各溶解度 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ は式(18)~(20)に示す溶解度積の関係に共通イオン効果を考慮することで算出される。以下に共通イオン効果を考慮した式を示す。

$$K_{SP1} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3) \cdot [OH^-]^2 \quad (18)$$

$$K_{SP2} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (19)$$

$$K_{SP3} = (S_1 + 3S_2 + 6S_3)^6 \cdot (C_1 + 3S_3)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (20)$$

4つの物質の細孔溶液中での全電荷均衡式は、以下のように表示される。

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Al(OH)_4^-] \quad (21)$$

最終的に、各化学種の物質収支式、電荷均衡式および平衡定数の式を式(21)に導入することで次式が得られる。

$$[H^+] + 2S_1 + 4S_2 + 4S_3 = [OH^-] \quad (22)$$

### (2) 水酸化カルシウム消失後におけるイオン平衡

固相に存在していた水酸化カルシウムが消失した後に、各化学種の溶解平衡は、前項における化学種に水酸化カルシウムの寄与を除くことにより得られる。カルシウムアルミネート水和物、エトリンガイトの溶解度  $S_2$ 、 $S_3$  は共通イオン効果を考慮することにより次のように表される。

$$K_{SP2} = (3S_2 + 6S_3)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (23)$$

$$K_{SP3} = (3S_2 + 6S_3)^6 \cdot (C_1 + 3S_3)^3 \cdot (2S_2 + 2S_3)^2 \cdot [OH^-]^4 \quad (24)$$

水酸化カルシウム消失後の細孔溶液中でのイオン平衡に関する全体の電荷均衡式は以下のように表される。

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [Na^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Al(OH)_4^-] \quad (25)$$

最終的に、各化学種の物質収支式、電荷均衡式および平衡定数の式を式(25)に導入することで次式が得られる。

$$[H^+] + 4S_2 + 4S_3 = [OH^-] \quad (26)$$

溶液中の全ての化学種を考慮にいたした細孔溶液の pH、細孔溶液中における各化学種の平衡濃度は、任意の硫酸塩濃度を与えて式(18)~(20)および式(22)より、それぞれ式(23)、(24)および式(26)より算出される。

## 3. エトリンガイト再生成のメカニズム

### 3.1 水酸化カルシウム存在下でのイオン平衡

前章で出した熱力学平衡モデルを適用する際の初期条件は、4章で示す実験条件にしたがい細孔溶液の pH は 12.2、温度は 25°C の一定とした。

図-2 は任意の硫酸塩濃度において得られる各化学種の溶解度、pH 遷移を式(22)において得られるイオン平衡式を用いて算出したものである。

本モデルに従えば、水酸化カルシウム、カルシウムアルミネート水和物は硫酸塩濃度の増加に比例して溶出していることがわかる。水酸基イオンも硫酸塩濃度に比例して増加している。これは、式(1)に示すように、水酸化カルシウムと硫酸ナトリウムの反応時において強塩基であるナトリウムイオンが完全解離し、そのナトリウムイオンと平衡状態を保つために水酸基イオンが増加したと

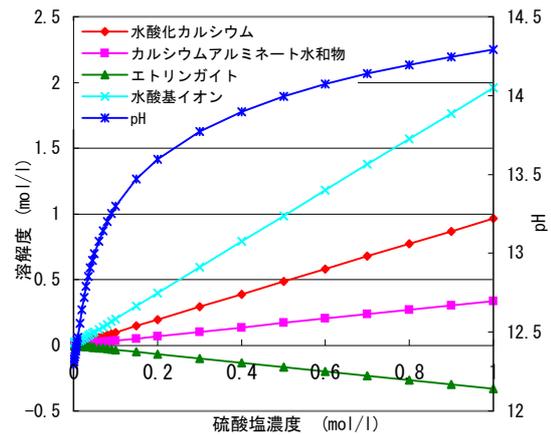


図-2 水酸化カルシウム存在下の各化学種の溶解度、pH と硫酸塩濃度の関係

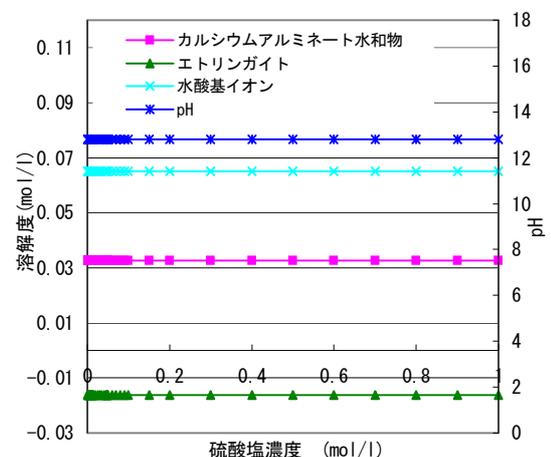


図-3 水酸化カルシウム消失後の各化学種の溶解度、pH と硫酸塩濃度の関係

考えられる。それに伴い、細孔溶液内の pH も高くなる。

一方、エトリンガイトは硫酸塩濃度の増加に比例して析出していることがわかる。これは、エトリンガイト再生成に必要なカルシウムイオン、アルミネートイオンが十分に供給されるためであると考えられる。

### 3.2 水酸化カルシウム消失後のイオン平衡

図-3 は任意の硫酸塩濃度において得られる各化学種の溶解度、pH 遷移を式(26)において得られるイオン平衡式を用いて算出したものである。

水酸化カルシウム消失後の細孔溶液中では硫酸塩濃度に関わらず、全ての化学種、pH において一定値である。これはカルシウムイオンの主な供給源である水酸化カルシウムが消失したことによりエトリンガイト再生成に必要なカルシウムイオンが供給されず、わずかに溶出したカルシウムアルミネート水和物からの供給のみであるためである。本来であれば、セメント硬化体の大部分を占めるカルシウムシリケート水和物を考慮しなければなら

ないが、これに関しては今後の課題としたい。

#### 4. 硫酸塩侵食を受けたコンクリートの細孔径分布

##### 4.1 実験概要

硫酸塩侵食によるコンクリートの細孔空隙の変化を調べるため、硫酸塩浸漬試験を行ったコンクリート供試体(φ10×20cm)を用いた。硫酸塩浸漬を行う供試体については、普通ポルトランドセメントを使用し、W/C=55%、設計基準強度は24N/mm<sup>2</sup>、養生期間は180日とした。浸漬溶液は硫酸塩濃度2.5%、5%の硫酸ナトリウム溶液および水の3種類とした。浸漬期間は3ヶ月と6ヶ月であり、浸漬後、供試体を浸漬面から深さ方向に厚さ5mmの間隔毎に切断した(図-4)。切断に際しては、まず粗骨材を割らないよう粗砕し、コンクリートのモルタル部分を採取した。その後、2.5~5mmの粒径に調節し、凍結乾燥器により-45℃で3日間真空乾燥させた。なお、細孔空隙の測定には水銀圧入式ポロシメータを用いた。

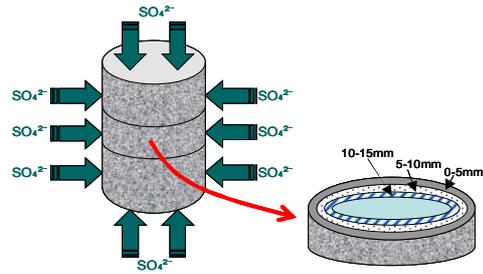


図-4 分析試料採取箇所

##### 4.2 実験結果

図-5, 6に総細孔量の測定結果を示す。浸漬面からの深さ0-5mmの表面部分では硫酸塩濃度の違いにより総細孔量に差異があり、生成されたエトリンガイトが空隙を埋めていることが確認できる。一方、浸漬面から深さ5-10mm, 10-15mmの部分では、6ヶ月2.5%溶液の供試体で細孔量の減少が見られるが、それ以外では総細孔量に差異は見られない。

図-7は浸漬期間が6ヶ月、硫酸塩濃度5%における細孔径分布を示す。浸漬面から深さ0-5mm部分では、5-10mm, 10-15mmの部分に比べて0.01μm以上の細孔量が減少しており、組織の緻密化が確認できる。このことから、本研究で設定した浸漬期間内では浸漬面深さ0-5mmでは硫酸塩侵食により生成された水和物により空隙が充填され細孔量が減少するが、深さ5-10mm, 10-15mmといった内部においては硫酸塩の侵食による影響を受けないため細孔量に変化が起こらない。

図-8で浸漬期間6ヶ月硫酸塩濃度2.5%の細孔径分布を示している。浸漬面から深さ0-5mmおよび5-10mmにおいては、0.1μm以上の細孔量は10-15mmの部分に比べて低下しており、図-7に同じ細孔径分布特性が確認できる。

以上のことから、総細孔量に変化が見られる深さ0-5mm部分で硫酸塩侵食による細孔構造の変化の評価ができると考えられる。深さ0-5mm部分の総細孔量を見ると、硫酸塩濃度が高いほど、細孔量が少ない。

図-9に浸漬期間6ヶ月、深さ0-5mm部分の細孔量を硫酸塩濃度をパラメータとして示す。硫酸塩濃度が高いほど、水和物の生成による空隙の充填が見られ、細孔構造の緻密化が確認できる。このことから、硫酸塩侵食を

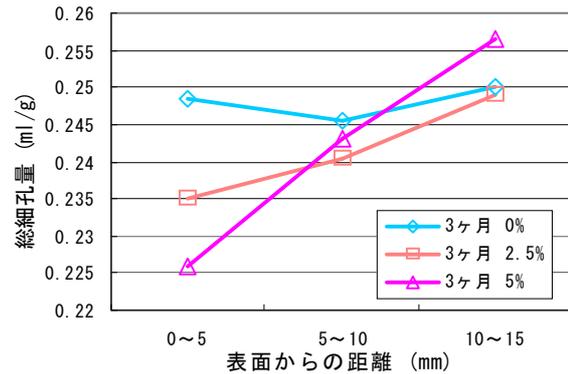


図-5 3ヶ月総細孔量測定結果

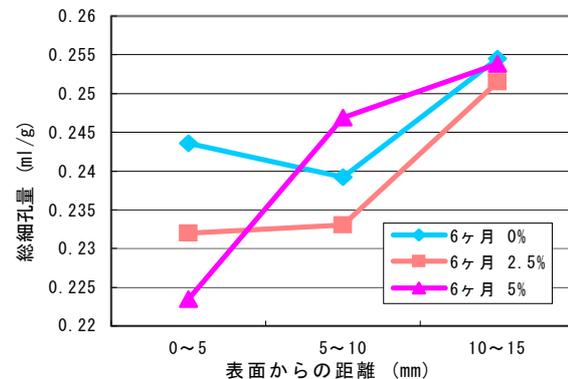


図-6 6ヶ月総細孔量測定結果

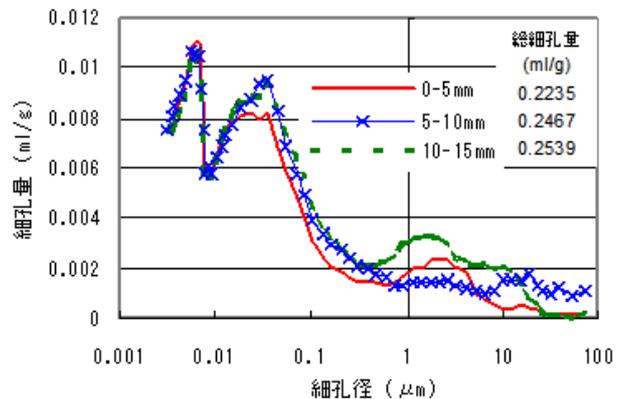


図-7 浸漬期間6ヶ月、硫酸塩濃度5%細孔径分布

受けたコンクリートの細孔構造変化は硫酸塩濃度の違いによる水和物の生成量により説明できると考えられる。なお、硫酸塩侵食をうける表面部分の細孔径分布において 100 μm 以上の比較的大きな径の細孔量増加が確認されなかったことから、本実験において硫酸塩侵食による浸漬面部分での水酸化カルシウム、二水石膏の剥離・脱離は起こらなかったものと考えられる。

### 5. 硫酸塩侵食による空隙率変化

理想状態におけるセメント水和物と硫酸の反応による体積変化は図-10で説明することができる。図-10は、それぞれの化学種の式量、密度からコンクリート固相中の体積変化を示したものであり、セメント水和物と硫酸塩が完全に反応すると、体積は約2倍に膨張することになる。しかしながら、実際の細孔溶液中においては反応式通りに完全に反応が起こっているとは限らない。これは、硫酸塩侵食の環境下では平衡状態が複雑に変化し、それに伴って細孔溶液中の化学種の種類や量の組成はその化学反応量にも大きく影響するからである。

したがって、化学平衡論に基づいた細孔溶液内の各化学種の濃度や反応前の細孔構造組織も考慮した状態に対してコンクリートの固相における体積変化を評価する必要がある。

#### 5.1 硫酸塩侵食による空隙率算定式

硫酸塩侵食による空隙率変化の予測は Papadakis 等の研究<sup>8)</sup>を参考に以下のように決定した<sup>9)</sup>。

$$\Delta \varepsilon_c = [Ca(OH)_2] \cdot \Delta \bar{V}_{CH} + [C_3AH_6] \cdot \Delta \bar{V}_{C_3AH_6} \quad (27)$$

ここで、 $\Delta \varepsilon_c$  は硫酸塩侵食による体積変化、 $\Delta \bar{V}_{CH}$ 、 $\Delta \bar{V}_{C_3AH_6}$  はそれぞれ水酸化カルシウムおよびカルシウムアルミネート水和物の 1mol あたりの硫酸塩侵食による体積変化を表している。

硫酸塩侵食による体積変化は、式(1)、(2)に示すように水酸化カルシウムが二水石膏になるものとカルシウムアルミネート水和物がエトリンガイトになるものである。図-10に示す各化学種の密度を用いることで水酸化カルシウム 1mol あたりの硫酸塩侵食による体積変化は  $\Delta \bar{V}_{CH} = 41.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  となる。また、カルシウムアルミネート水和物 1mol あたりの硫酸塩侵食による体積変化は  $\Delta \bar{V}_{C_3AH_6} = 575.68 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  となる。そして、式(27)に 2章で算出した硫酸塩侵食反応によって溶出した細孔溶液中の水酸化カルシウム濃度、カルシウムアルミネート水和物濃度を代入することで硫酸塩侵食による体積変化が算出されるわけである。

#### 5.2 硫酸塩侵食による体積変化

図-11は式(27)から得られた任意の硫酸塩濃度における体積変化である。

水酸化カルシウムが存在している場合、硫酸塩濃度と

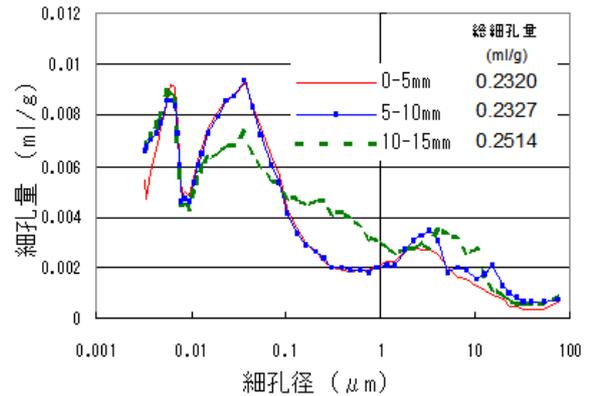


図-8 浸漬期間6ヶ月、硫酸塩濃度2.5%細孔径分布

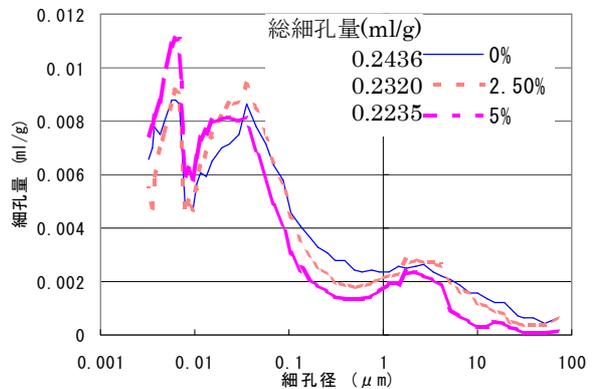


図-9 浸漬期間6ヶ月、深さ0-5mm細孔径分布

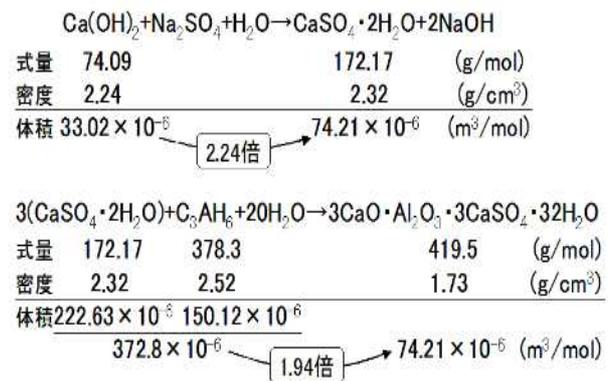


図-10 セメント水和物と硫酸の反応

ともに体積変化  $\Delta \varepsilon_c$  は線形的に増加する。すなわち、硫酸塩濃度が高くなるにしたがって濃度に応じてエトリンガイトが生成され、細孔を埋めることによって細孔量が低下することを表している。このことは、3章において示した硫酸塩浸漬面からの深さ 0-5mm 部分での硫酸塩濃度が高いほど総細孔量が少なくなっていることと定性的には一致するが、定量的評価に関しては今後の課題としたい。

一方、水酸化カルシウム消失後においては、体積変化  $\Delta\varepsilon_c$  は硫酸塩濃度に依存せず、一定の値となっている。これは、2章において示したようにカルシウムイオンの供給が無くなり体積膨張の要因であるエトリンガイトの再生成が生じないことによるものである。しかしながら、硫酸塩侵食において水酸化カルシウムが消費され尽くすとカルシウムイオンはC-S-Hの溶脱により供給され、新たにエトリンガイトの再生成が再開される。水酸化カルシウム消失後においては、細孔溶液中でのC-S-Hの溶解平衡を考慮した上で体積変化を算定する必要がある。これについては、今後の課題としたい。

体積変化  $\Delta\varepsilon_c$  の算出と水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布との比較により、本研究で構築した熱力学平衡モデルは、硫酸塩侵食による体積膨張を定性的に評価可能であると言える。しかしながら定量的評価までは至っていない。実際のコンクリート構造物における空隙率変化を精度良く予測するには、フレッシュコンクリートの空隙率、初期水和における空隙率およびC-S-Hからのカルシウム溶脱やモノサルフェートの生成を考慮することにより定量的にも評価可能と考えられるが、これに関しては今後の課題としたい。

## 6.まとめ

本研究はコンクリートの硫酸塩侵食によるエトリンガイトの再生成の反応機構、それに伴う体積変化の定式化を行うことを目的とした。反応機構に際しては分析化学を用いて細孔溶液中の体積変化の要因となるエトリンガイト再生成に関する化学種に対して電荷均衡の法則を基にpHおよび各化学種の平衡濃度を算出した。それを水酸化カルシウムおよびカルシウムアルミネート水和物の体積変化に導入することより体積変化の定式化を行った。以下に本研究により得られた結果をまとめる。

(1)硫酸塩侵食を受けた細孔溶液内において、水酸化カルシウムの存在の有無によって細孔溶液内の組成は大きく変化した。本モデルに従えば、水酸化カルシウムが存在している場合、浸入する硫酸塩濃度が高くなるほどエトリンガイトの析出量が増加し、水酸化カルシウムの消失後においては硫酸塩濃度に無関係にエトリンガイトの析出は停滞する。

(2)コンクリートの細孔径分布の測定結果から総細孔量の減少は、本モデルに従えば硫酸塩侵食による水和物の空隙の充填によるものであり、硫酸塩濃度が高くなるほど水和物の生成による空隙の変化が大きくなる。

(3)硫酸塩侵食による体積変化は水酸化カルシウム存在下では硫酸塩濃度が高くなるほど、本モデルでは体積は膨張方向へ進む。一方、水酸化カルシウム消失後は、硫酸塩濃度に無関係にほとんど変化は無い。

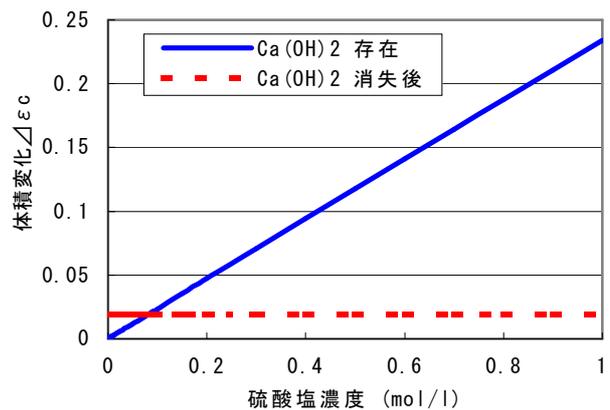


図-1-1 硫酸塩侵食による体積変化

## 参考文献

- 1) 川村満紀, S.チャタジー共著: コンクリートの材料科学, 森北出版株式会社, 2002
- 2) 廣永道彦, 佐々木肇, 遠藤孝夫, 谷口公一: X線マイクロアナライザーを用いた硫酸ナトリウムによるモルタルの劣化進行に関する検討, コンクリート工学論文集, Vol.12, No.1, pp.1-12, 2001
- 3) 佐々木肇, 谷口公一, 廣永道彦, 遠藤孝夫: 濃度の異なる  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液に浸漬したモルタル供試体の科学的特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.15, No.1, pp.673-678, 1993
- 4) 佐々木肇, 谷口公一, 廣永道彦, 遠藤孝夫: EPMAを用いたモルタルの硫酸塩による化学的腐食判定, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, pp.859-864, 1994
- 5) 小林一輔, 瀬野康弘: 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組織(1), 東大生産研究, Vol.40, No.6, pp.43-46, 1988
- 6) Babushukin, V. I., Mchedlov Petrossyan, O. P., : Thermodynamics of Silicates, Springer-Verlag, 1985
- 7) Ramachandran, V. S., Feldman, R. F. and Beaudoin, J. J.: Concrete Science, Heyden, p400-433, 1982
- 8) Papadakis, V. G., Vayenas, C. G. and Fardis, M. N.: Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, ACI Materials Journal, Vol.88, No.2, pp.186-196, 1991
- 9) 佐々木崇, 島袋出, 大下英吉: 化学平衡論を導入したコンクリートの炭酸化モデルに基づく空隙率評価に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.62, No.3, pp.555-568, 2006.8