

論文 硫酸イオンによるセメント水和物との反応および空隙変化に関する実験的検討

堀圭悟*1・直町聡子*1・加藤佳孝*2・加藤絵万*3

要旨: 本研究は、海水中に含まれるイオンである硫酸イオンに着目し、硫酸イオンとセメント水和物の反応、およびその反応が空隙構造に与える影響について実験的に検討した。水酸化カルシウムと硫酸塩の攪拌による反応量試験では、硫酸イオン濃度の増加にともない、水酸化カルシウム量の減少と二水セッコウの増加が確認できた。OPC 供試体を $MgSO_4$ 溶液 5%, BB 供試体を Na_2SO_4 溶液 5%および $MgSO_4$ 溶液 5%に3ヶ月間浸せきした場合、表層部で水酸化カルシウム量の減少と硫酸塩水和物の増加が確認でき、硫酸塩水和物の増加は総細孔量を減少させることも確認できた。

キーワード: 硫酸イオン, 水酸化カルシウム, 総細孔量, 実効拡散係数

1. はじめに

海洋環境下にある鉄筋コンクリート構造物は海水に曝されていることから、塩害による劣化が懸念される。塩害を受けるコンクリート構造物を適切に維持管理するためには、塩化物イオンの浸透を予測することが重要である。海水の作用を受けるコンクリートの塩分浸透性は、コンクリートの空隙特性や、塩化物イオンとセメント水和物の反応・吸着、塩化物イオン以外の共存イオンとセメント水和物の反応など、様々な要因の影響を受ける。これらの影響はこれまでも検討されており、既往の研究を概観すると次のようになる。空隙構造と塩化物イオンの浸透には密接な関係があり、W/Cの増加にともない塩化物イオン浸透量が増加する¹⁾。塩化物イオンの固定化現象はW/Cや混和材の使用により異なり²⁾³⁾、固定化反応が大きい場合には塩化物イオンは内部に浸透しにくくなる³⁾。さらに、海水に含まれる硫酸イオン(以下、 SO_4^{2-})はセメント水和物と反応して、膨張性の化合物を生成することで空隙を充填し⁴⁾、塩化物イオン浸透性を小さくする。また、 SO_4^{2-} と塩化物イオンが共存する場合、塩化物イオンとアルミネート系水和物の反応により、膨張破壊が抑制されると言われている⁵⁾。

著者らもこれまでに、海水中のイオンが塩化物イオンの浸透性に与える影響を検討するため、イオン種類を変化させた溶液を用いて、塩水浸せき試験を行った⁶⁾⁷⁾。その結果、海水中に存在するマグネシウムイオン(以下、 Mg^{2+})や SO_4^{2-} により、塩化物イオン浸透性が異なることを確認した。塩化物イオン浸透性が異なる要因として、セメント水和物や空隙構造の変化が考えられたが、定量的な把握には至っていない。

海水中のイオンとセメント水和物の反応で主に議論されるのは、水酸化カルシウムやケイ酸カルシウム水和物(以下、C-S-H)と SO_4^{2-} の反応による二水セッコウの生成、モノサルフェートと SO_4^{2-} によるエトリンガイトの生成、 Mg^{2+} と水酸化カルシウムやC-S-Hの反応によるブルーサイト($Mg(OH)_2$)やケイ酸マグネシウム水和物(M-S-H)の生成などがある。このような反応を検討した既往の研究^{例えば8)9)}では、実環境より濃度の高い溶液を用いており、実海洋環境下での反応を模擬しておらず、濃度が反応に与える影響を検討する必要がある。

本研究では、海水中のイオンとセメント水和物の反応の内、基礎段階として SO_4^{2-} と水酸化カルシウムとの反応に着目し、この反応が空隙構造に与える影響を把握することを目的とした。そのために SO_4^{2-} と水酸化カルシウムとの反応速度、反応による生成物量、反応による細孔量の変化を定量的に把握し整理する。また、空隙構造の変化を実効拡散係数で評価し、 SO_4^{2-} との反応が物質移動抵抗性に与える影響を検討する。

2. 実験概要

2.1 反応量試験

反応方法として、攪拌と静置の2種類で検討した。攪拌による反応量試験は、設定した溶液濃度と試料の組み合わせで、最大の反応量を把握することを目的とした。静置による反応量試験は、攪拌といった外力を加えないことから、海中部のコンクリート内で発生する会対中のイオンとセメント水和物の反応に近い反応方法であり、経時的な反応を捉えることを目的とした。

*1 東京理科大学大学院 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 博士(工学) (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 博士(工学) (正会員)

2.1.1 攪拌による反応

(1) 試料

本試験では、セメント水和物の一つであり、既往の研究¹⁰⁾から海中の Mg^{2+} や SO_4^{2-} との反応で主な議論の対象である水酸化カルシウム粉末を用いて検討する。

(2) 攪拌および測定方法

ビーカーに試料 1g と Na_2SO_4 溶液(濃度:0.4%, 1.2%, 5%)を 30ml 入れ、スターラーを用いて攪拌した。24 時間の攪拌後、混合溶液をろ過し、残った試料を 40°C 乾燥炉で 24 時間乾燥させ、示差熱重量分析を行い、水酸化カルシウムおよび二水セッコウやエトリンタイトの硫酸塩水和物を定量した。なお、大気中の炭酸ガスにより、水酸化カルシウムは炭酸カルシウムへと変化し pH が変化する可能性や、攪拌後の乾燥過程の反応も含んだ結果になるが、本研究では、全ての試験を同様の手順で行うことで、相対的に評価した。試験は 20°C 環境下で行った。

2.1.2 静置による反応

(1) 試料

試料には、攪拌試験と同様、水酸化カルシウム粉末を用いた。

(2) 試験方法

シャーレに水酸化カルシウム粉末 1g と Na_2SO_4 溶液 20ml を入れ静置した。粉末と試料を混ぜてから、1, 3, 7, 14, 28 日経過後、混合溶液をろ過し、残った試料を 40°C 乾燥炉で 24 時間乾燥させ、示差熱重量分析した。pH の制御はせず、全ての試験を同様の手順で行い相対評価した。また、攪拌試験と同様に 20°C 環境下で試験を行った。

2.2 浸せき試験

(1) 供試体概要

使用した結合材は、普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm³, 比表面積 3440cm²/g)および高炉スラグ微粉末(密度 2.89g/cm³, 比表面積 4300cm²/g)である。水結合材比 50%とし、φ50×100mm の円柱セメントペースト供試体を作成した。普通ポルトランドセメント 100% の OPC 供試体と、高炉スラグ微粉末で 45%置換した BB 供試体を作製した。打設後 1 日で脱型し、28 日間水中養生後、浸せき面を供試体の底面とし、底面を除く上面、側面にエポキシ樹脂を塗布した。

(2) 浸せき条件

浸せき溶液は Na_2SO_4 , $MgSO_4$ の 2 種類とした。濃度は、実環境に近い濃度を想定した 0.4%、既往の研究⁷⁾の浸せき溶液に含まれる SO_4^{2-} 濃度と同程度とした 1.2%、反応を促進させるために 5%の計 3 種類とした。溶液の濃度変化を考慮し、概ね 1 ヶ月程度で溶液を交換した。

(3) 測定項目および測定方法

3 ヶ月間浸せき後、供試体を取り出し、厚さ 6mm ごとに切断し、浸せき面からの距離が 0~6mm, 7~12mm, 13~18mm, 19~24mm および 25~30mm のセメントペースト部分を試料として、示差熱重量分析および総細孔量を測定した。

2.3 示差熱重量分析

示差熱重量分析試験を用いて、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$), 二水セッコウ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) およびエトリンタイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の生成量を測定した。標準試料には α - Al_2O_3 を用いた。生成量は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化量を用いて算出した。熱変化曲線の 130~160°C 付近でのピークを二水セッコウの脱水とし、160°C で完全に無水セッコウへと変化すると仮定して定量した。エトリンタイトの脱水分解は主に 160~180°C にピークが存在している¹¹⁾。水酸化カルシウムは 450~500°C で熱分解し、式(1)の反応により酸化カルシウムと水となる。TG で計測される重量減少は CH からの脱水によるものであり、この値から水酸化カルシウム量を式(2)より定量した¹²⁾。



$$Ca(OH)_2 = \left(A \cdot \frac{74}{18B} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

ここに、 $Ca(OH)_2$: 水酸化カルシウム量(%), A: 脱水による質量減少量(mg), B: 試料のはかり取り量(mg)。また、ブルーサイト ($Mg(OH)_2$) は、熱変化曲線のピークが CH のピークと近く区別が困難であるため、今回は分析対象としていない。

2.4 総細孔量の測定

所定の浸せき材齢を迎えた供試体を粗粉碎し、アセトンに漬け水和を停止させた後、D-dry を 3 日間行ったものを試料として、水銀圧入式ポロシメーターを用いて、総細孔量を測定した。測定回数は 1 回である。

3. 実験結果

3.1 反応量試験

3.1.1 攪拌による反応

攪拌後の水酸化カルシウム量、二水セッコウ量を図-1 に示す。凡例の CH は水酸化カルシウム、Gyp は二水セッコウを示す。また、縦軸は乾燥後の試料(powder)あたりの質量を表す。 Na_2SO_4 濃度の増加にともない、水酸化カルシウム量の減少と二水セッコウ量の増加が確認された。このことから、濃度の増加にともない、

水酸化カルシウムと SO_4^{2-} の反応による二水セッコウの生成が促進されることがわかる。しかし濃度と反応量との関係を把握するまでには至らなかった。また Na_2SO_4 0.4% 溶液は初期値と比較すると、水酸化カルシウム量は減少しているが、二水セッコウが生成されていない。これは、反応や溶解によって水酸化カルシウムは減少しているが、二水セッコウを生成するには濃度や時間が十分でなかった可能性が考えられる。

消費された水酸化カルシウム量と、反応に用いた溶液に含まれる SO_4^{2-} 量との関係を図-2 に示す。初期に含まれる SO_4^{2-} 量が多いものは、消費された水酸化カルシウム量は大きくなっているが、その増加割合は、 SO_4^{2-} 量の増加にともない小さくなっている。

3.1.2 静置による反応

静置状態の水酸化カルシウム(CH)消費率の経時変化を図-3 に示す。CH 消費率は、消費された水酸化カルシウム量を初期の水酸化カルシウム量で除したものである。また図-3 の凡例は N が Na_2SO_4 であり、数字は質量%濃度を示したものである。反応溶液の Na_2SO_4 の濃度の増加にともない、水酸化カルシウム消費率が增加することがわかる。 Na_2SO_4 5% の場合、1 日から水酸化カルシウム消費率はほとんど変化していない。これは水酸化カルシウムと SO_4^{2-} が平衡状態に達したのではないかと考えられる。

3.1.3 反応方法による消費率の変化

図-4 は反応方法の違いによる水酸化カルシウム消費率を比較したものである。攪拌の消費率は図-2 の結果から算出し、静置の消費率に関しては、静置 7 日時点の消費率を用いた。

Na_2SO_4 1.2% および 5% 溶液では、攪拌の消費率が静置の消費率よりも大きな値を示した。さらに Na_2SO_4 5% 溶液の方が、その差は大きくなった。異なった要因として、攪拌による反応は、試料と溶液の接触する機会が増えることで十分な反応が起きていることによると考えられる。

3.2 浸せき試験

3.2.1 水和物量の変化

3 ヶ月間の浸せきでは、OPC 供試体では Na_2SO_4 溶液の全ての濃度と MgSO_4 0.4% および 1.2% 溶液で、BB 供試体では両溶液の 0.4%、1.2% で水和物に大きな変化が見られなかったため割愛する。図-5 は OPC 供試体を MgSO_4 5% 溶液に、図-6 は BB 供試体を Na_2SO_4 5% 溶液に、図-7 は BB 供試体を MgSO_4 5% 溶液に、それぞれ 3 ヶ月間浸せきさせた場合の深さごとの水和物量であり、縦軸は乾燥後の試料(powder)あたりの質量を表す。凡例の Gyp 量は二水セッコウの生成量、硫酸塩水和物量は、二水セッコウとエトリンタイトの生成量の和であ

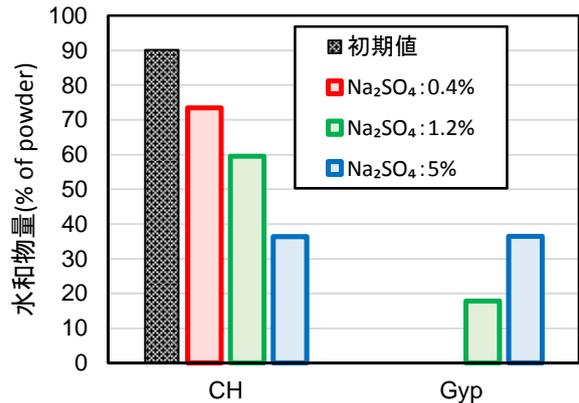


図-1 試料中の水和物量

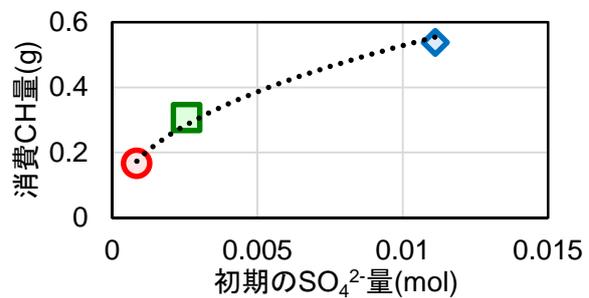


図-2 SO_4^{2-} 濃度と CH 消費量の関係

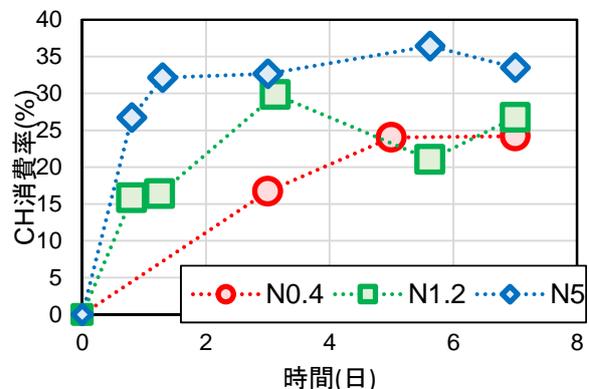


図-3 CH 消費率の経時変化(水酸化カルシウム)

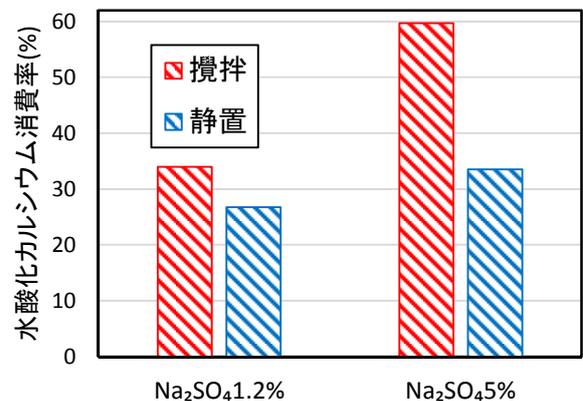


図-4 反応方法による消費率の違い

る。図中の実線は基準となる変質していない内部の水酸化カルシウム量であり、点線は硫酸塩水和物量である。図-5より、表層部(0~6mm)で二水セッコウ量が増加し、水酸化カルシウムは変化していなかった。このことから、OPC 供試体を $MgSO_4$ 溶液に浸せきさせた場合は、本研究では測定していないC-S-Hといった水和物が影響していることが考えられ、今後の検討課題である。

図-6、図-7より、表層部で水酸化カルシウムの減少と二水セッコウ量の増加を確認することが出来た。この結果より、 SO_4^{2-} による水酸化カルシウムの減少、二水セッコウ量の増加が浸せき試験でも発生することが示され、反応量試験で観察された二水セッコウの増加現象を確認することができた。なお、この2つのBB 供試体に関しては、溶液から取り出した際、供試体の縁や中央部に白色の析出物を確認した(図-8)。この白色の析出物は、示差熱重量分析により二水セッコウであることを確認している。

3.2.2 総細孔量の変化

水銀圧入式ポロシメーターで測定した深さごとの総細孔量を図-9に示す。図-9より、OPC 供試体の $MgSO_4$ 5%溶液は、表層部の総細孔量が内部と比較するとわずかに減少している。BB 供試体の Na_2SO_4 5%、 $MgSO_4$ 5%溶液では、表層部で総細孔量の大きな減少が確認された。OPC 供試体の $MgSO_4$ 5%溶液、BB 供試体の Na_2SO_4 5%、 $MgSO_4$ 5%溶液に浸せきさせた場合、表層部での反応により二水セッコウの増加、総細孔量の減少が確認されている。二水セッコウは水酸化カルシウムと比較して体積膨張率が2.24倍である¹³⁾ことから、膨張による空隙充填が起これ、総細孔量が減少したと考えられる。

3.2.3 実効拡散係数

反応により生じた空隙変化が、塩化物イオン浸透性に与える影響を実効拡散係数で評価する。ただし、層ごとに実効拡散係数を測定することは難しいため、既往の研究¹²⁾から、実効拡散係数と空隙構造の関係に基づいて評価する。実効拡散係数は、セメント硬化体の空隙中の塩化物イオンの移動のし易さを表すものであり、反応による空隙変化を評価することができる。実効拡散係数は式(3)により算出される¹⁴⁾。

$$D_e = \frac{\varepsilon \delta D^*}{\tau^2} \quad (3)$$

ここに、 D_e : 実効拡散係数($cm^2/年$)、 D^* : 自己拡散係数(cm^2/s)、 ε : セメントペーストの空隙率(%), τ : 屈曲度($\tau \geq 1$)、 δ : 収斂度($0 < \delta \leq 1$)である。

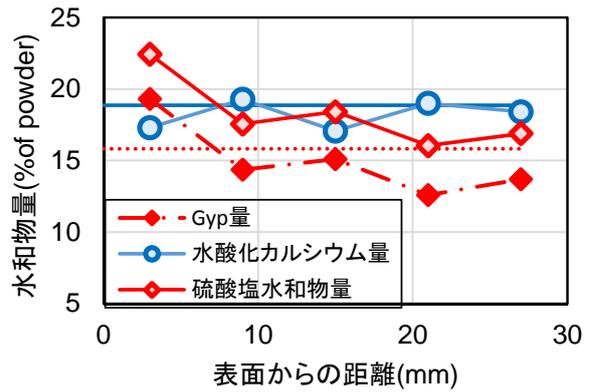


図-5 深さごとの水和物量(OPC, $MgSO_4$ 5%)

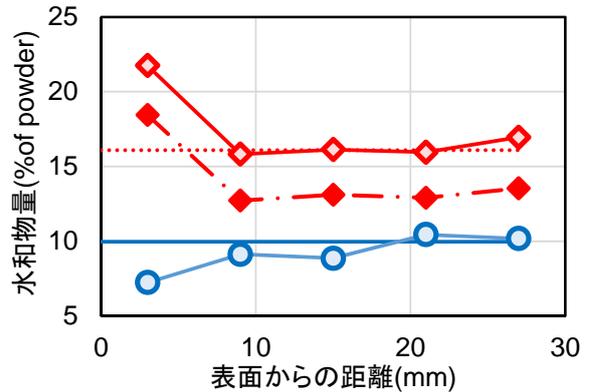


図-6 深さごとの水和物量(BB, Na_2SO_4 5%)

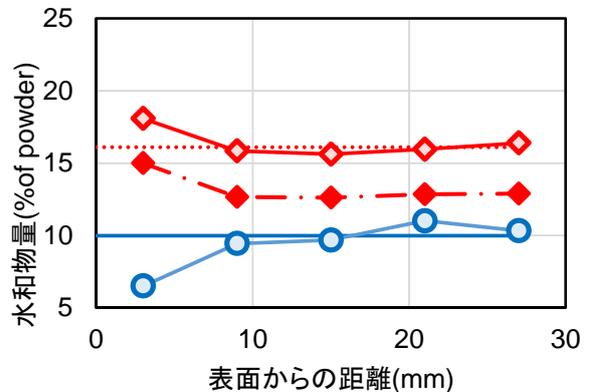


図-7 深さごとの水和物量(BB, $MgSO_4$ 5%)



図-8 BB 供試体外観(左: Na_2SO_4 5%, 右: $MgSO_4$ 5%)

塩化物イオンの自己拡散係数は、化学便覧¹⁵⁾より $D^*=2.032 \times 10^{-5}(\text{cm}^2/\text{s})$ とした。セメントペーストの空隙率 ε は、水銀圧入式ポロメーターを用いた結果を用いた。屈曲度 τ は、空隙の屈曲によりイオンの実際の移動経路が長くなる影響を表すパラメータである。収斂度 δ は、空隙の連結性および空隙壁面とイオン間の相互作用に起因する移動低減効果を表すパラメータである。屈曲度および収斂度は式(4)および(5)により算出される¹⁶⁾。

$$\tau = -1.5 \tanh\{8.0(\varepsilon - 0.25)\} + 2.5 \quad (4)$$

$$\delta = 0.395 \tanh\{4(\log(r_i^{\text{peak}}) + 6.2)\} + 0.405 \quad (5)$$

ここに、 r_i^{peak} ：空隙のピーク径(m)である。計算に用いた空隙のピーク系は表-1に示す。

式(3)~(5)を用いて算出した実効拡散係数を図-10に示す。図-10から、実効拡散係数は OPC 供試体、BB 供試体ともに深さごとに変化している。また著者らの過去の塩水浸せき試験の結果⁷⁾で、浸せき材齢により見掛けの拡散係数が変化している。それは、今回算出した図-10で実効拡散係数が変化したように、 SO_4^{2-} とセメント水和物の反応による空隙構造の変化が塩化物イオンの見掛けの拡散係数を変化させたと考えられる。

4. まとめ

硫酸イオンとセメント水和物の反応、およびその反応に伴う空隙構造の変化に関する実験的検討から得られた知見を次にまとめる。

1. Na_2SO_4 濃度の増加にともない、水酸化カルシウム量の減少と生成される二水セッコウ量が増加する。濃度の増加により反応は促進されているが、濃度と反応量の関係は見出せなかった。
2. Na_2SO_4 溶液に初期に含まれる SO_4^{2-} 量の増加にともない、水酸化カルシウム消費量は増加するが、その増加割合は SO_4^{2-} 量の増加にともない減少した。
3. SO_4^{2-} と水酸化カルシウムの反応による二水セッコウの生成に伴う膨張により、空隙が充填され総細孔量が減少したと考えられる。
4. SO_4^{2-} とセメント水和物の反応に伴う膨張による空隙構造の変化が、塩化物イオンの見掛けの拡散係数を変化させることが示唆された。

今後の課題として、浸せき試験で浸せき期間が3か月では、 SO_4^{2-} 濃度 0.4、1.2%に浸せきさせた供試体のセメント水和物および空隙は変化しなかったため、濃

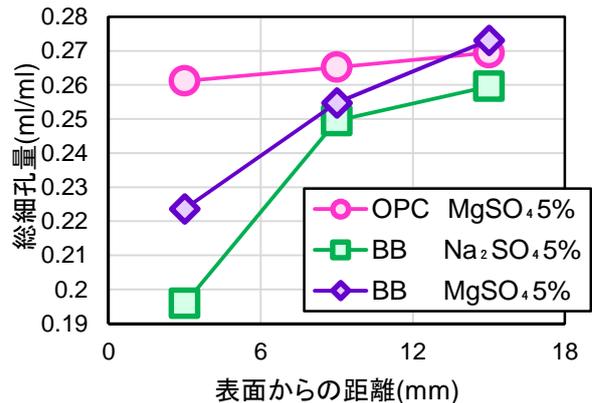


図-9 深さごとの総細孔量

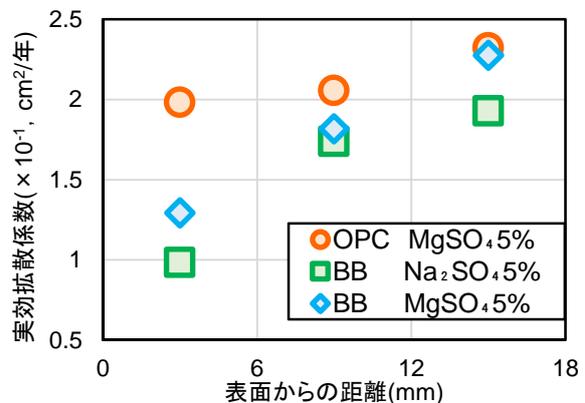


図-10 深さごとの実効拡散係数

表-1 空隙のピーク系 (x 10⁻⁸)

	0~6mm	6~12mm	12~18mm
OPC-MgSO ₄ 5%	3.63	1.81	3.02
BB-Na ₂ SO ₄ 5%	0.90	0.91	0.91
BB-MgSO ₄ 5%	0.91	0.91	0.90

度が反応に与える影響を把握するために、より長期間浸せきさせる必要がある。

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。

参考文献

- 1) 掛川勝, 榎田佳寛, 松林祐二: セメントモルタル硬化体中の塩化物イオンの移動に関する実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, pp.995-1000, 1994.
- 2) 大脇英司, 坂井悦郎, 大門正機: 硫酸イオンの浸入と機械的特性の変化からみたセメント硬化体の

- 変質, 日本セラミック協会学術論文誌, Vol.109, No.1276, pp.1039-1045, 2001.
- 3) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋剛: ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.1.
 - 4) 松崎晋一郎, 豊村恵理, 伊代田岳史: 高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.797-802, 2011.
 - 5) 関雄太, 宮本慎太郎, 皆川浩, 久田真, 早坂洋平: 硫酸イオンと塩化物イオンが共存する環境下でのセメント水和物の変質に関する実験的および解析的検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 14 巻, pp.385-392, 2014.
 - 6) 千葉俊也, 三田勝也, 加藤佳孝: 海中のイオンがコンクリート中の塩分浸透性に及ぼす影響, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 13 巻, pp.57-62, 2013.
 - 7) 堀圭悟, 加藤佳孝: Mg^{2+} , SO_4^{2-} がコンクリートの塩分浸透性に及ぼす影響の把握, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 14 巻, pp.201-206, 2014.
 - 8) Yogaralah ELAKNESWARAN, Tesuya ISHIDA: CHEMICAL EVOLUTION OF CEMENT-BASED MATERIALS IN SODIUM MAGNESIUM SULFATE SOLUTIONS, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.832-837, 2014
 - 9) 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, セメント・コンクリート論文集, No.67, pp.348-355, 2014.
 - 10) 山路徹, Tarek Uddin Mohammed, 濱田秀則: 長期間海水中に浸漬されたコンクリートの劣化状況および簡易な劣化指標に関する検討, 港湾空港技術研究所資料, No.1150, 2007.5.
 - 11) 栗本雅裕・廣中哲也・東邦和・森本克秀: 硫酸腐食環境下でのコンクリート劣化予測モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005.
 - 12) 小林一輔著: コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, 森北出版, 2011
 - 13) 川浦実郎, 森川瑠美子, 大下英吉: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, 2009.
 - 14) A. Atkinson, A. K. Nickerson: The diffusion of ions through water-saturated cement, J. of Mat. Science, Vol.19, pp.3068-3078, 1984.
 - 15) 日本化学会, 化学便覧基礎編II改定5版, 2004
 - 16) 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/V-69, pp.137-154, 2005.11