

論文 エーライト水和物と硫酸の反応性に関する基礎的検討

新見 龍男^{*1}・坪根 圭佑^{*2}・加藤 弘義^{*3}・河合 研至^{*4}

要旨：ポルトランドセメント系の材料は水和生成物が酸に対して不安定であることから、主要な水和物である C-S-H の酸に対する反応性を把握することが重要と考えられる。そこで、セメント水和物と硫酸との反応性を評価することを目的として試薬合成したエーライトの水和物を用いて硫酸による攪拌試験を行い、溶液中のイオン濃度および反応前後の組成物の変化から C-S-H の反応性の評価を行った。その結果、合成エーライトから生成した C-S-H は硫酸との反応により大部分が変質すること、C-S-H の反応の程度は硫酸濃度により異なることが推察された。

キーワード：エーライト水和物, 硫酸, 水酸化カルシウム, C-S-H

1. はじめに

近年、下水道関連施設において硫酸によるコンクリートの劣化が深刻な問題となっている。セメント硬化体の硫酸劣化は、セメントの水和によって生成された水酸化カルシウムと硫酸が反応して二水石膏が生成され、硬化体が結合力を失い腐食部が脱離、欠損することにより起こる¹⁾。

ポルトランドセメント系の材料は水和生成物が酸に対して不安定であることから、硫酸に対する耐久性が著しく低い。そのため、セメント硬化体の耐硫酸性を向上するためにこれまでに様々な研究が行われてきた。耐硫酸性材料としては、アルミナセメントをベースとした材料²⁾や、ポゾラン反応性を有する混和材の混合³⁾などが挙げられ、いずれも硫酸と反応する硬化体中の水酸化カルシウムを減少させることを主な目的としている。

一方、セメント水和物の大部分を占めるものは C-S-H であり、その生成量は水酸化カルシウムより多いとされることから⁴⁾、C-S-H の性状はコンクリートの力学的性質や耐久性に大きく影響すると考えられる。また、ポゾラン反応性の混和材を使用した場合、水酸化カルシウムが消費されて生成された C-S-H が強度発現性や耐久性の向上に貢献する。

C-S-H の諸物性に関しては、近年は過去の研究の蓄積や分析技術の発展によりこれまで以上に活発な研究が行われている。また、耐久性に関しても塩化物イオンや炭酸化的影響など、これまでに数多くの報告がなされている^{5), 6)}。一方、C-S-H に着目した硫酸劣化に関しては、試薬合成した C-S-H を用いた攪拌試験により C-S-H が硫酸と反応すること⁷⁾、反応生成物が二水石膏およびシリカゲルであること⁸⁾が報告されているが、硫酸濃度の

影響や C-S-H の反応量に関しては報告されていない。また、セメント硬化体を用いた研究においては、厚さ 5mm のモルタル薄片供試体による浸漬試験の結果⁹⁾、浸漬後の C-S-H 量は浸漬前の 12%程度まで減少することが報告されているものの、モルタル中の細骨材が分析値に影響すると考えられ、C-S-H の反応量の評価には検討の余地があると考えられる。

そこで本研究では、セメントの水和生成物を対象として、試薬合成した試製エーライトを水和したエーライト水和物を用いて硫酸溶液による攪拌試験を行い、C-S-H の反応の程度や硫酸濃度に対する影響について基礎的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 エーライトの合成

Ca_3SiO_5 の固溶体であるエーライトは、山口ら¹⁰⁾により報告されている $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_{35})\text{O}_{180}$ の組成をもとに、試薬 CaCO_3 , MgO , Al_2O_3 および SiO_2 を用い、電気炉での 1500℃焼成、粉碎混合を繰り返し合成した。得られたエーライトの粉末度は Blaine 法で $3720\text{cm}^2/\text{g}$ であった。

2.2 エーライト水和物の作製

合成したエーライトを水粉体比=0.5 で練り混ぜ、得られたペーストをスチロール瓶にいれ密栓して材齢 28 日まで保存した。養生温度は 20℃とした。材齢 28 日経過後のエーライト水和物はふるい目 $90\mu\text{m}$ を通過するまで粉碎した。粉碎後のエーライト水和物を多量のアセトンに浸漬して水和停止した後、真空乾燥を 24 時間実施した。

2.3 エーライト水和物の初期分析

水和後のエーライト水和物に含有される水酸化カル

*1 (株) トクヤマ セメント開発 Gr. 工修 (正会員)

*2 広島大学 大学院工学研究科 社会基盤環境工学専攻 (学生会員)

*3 (株) トクヤマ セメント開発 Gr. リーダー 工博 (正会員)

*4 広島大学 大学院工学研究科 社会基盤環境工学専攻 教授 工博 (正会員)

表-1 エーライト水和物中のエーライトの反応率および含有する組成物の推定値

エーライトの反応率 (%)	エーライト水和物中の組成物(%)					
	CaO/Ca(OH) ₂	CaO/CaCO ₃	CaO/C ₃ S	SiO ₂ /C ₃ S	C-S(-H)	合計
91.9	19.8	3.9	6.6	2.4	67.3	100.0

シウム (Ca(OH)₂) 量および実験の過程において炭酸化によって生じる炭酸カルシウム (CaCO₃) 量を TG-DTA により定量した。

エーライトの反応率は、X 線回折分析 (Bruker AXS 社製) の内部標準法により未反応量を定量し計算により求めた。内部標準法物質には酸化アルミニウム (特級試薬) を使用し、試料に 10% 内割混合した。XRD の測定は、2θ が 51.6° ならびに 51.9° でエーライトのそれぞれ 620 ならびに 040 面のピークを用いてステップ速度 20s/0.02° (2θ) で行った。回折ピークの面積は付属の解析ソフトにより測定し、得られたピーク面積によりエーライトの反応率を算出した。なお、反応率を算出する際、強熱減量による補正を行った。強熱減量は TG-DTA の結果より算出した。

2.4 エーライト水和物の組成の推定

エーライト水和物中の組成物は Ca(OH)₂、CaCO₃、未反応エーライトおよび C-S-H とした。なお、エーライト水和物の組成は酸化物換算で表記することとし、Ca(OH)₂ および C-S-H の結合水、CaCO₃ の結合 CO₂ は強熱減量として補正を行った。

Ca(OH)₂ に含有される CaO および CaCO₃ に含有される CaO は TG-DTA により得られた値から算出した。また、未反応エーライトは C₃S として考慮し、含有される CaO と SiO₂ を算出した。以上の推測可能な CaO および SiO₂ を固形分から除いた残分を C-S-H とし、C-S-H を酸化物換算で示す場合は C-S(-H) と表記することとした。

2.5 エーライト水和物の硫酸攪拌試験

(1) 0.1mol/L 硫酸溶液による攪拌試験

ビーカーに 0.1mol/L 硫酸溶液を 100ml 入れ、2.2 で作製したエーライト水和物の粉末 1g を加えてスターラーにより攪拌した。攪拌期間は 5 分、30 分、1 時間、6 時間、18 時間、1 日、7 日および 28 日とした。

所定の期間攪拌した後、5C110mm のろ紙を用いてろ過を行った。ろ過後のサンプルは真空乾燥した後に XRD により組成物の確認を行った。また、TG-DTA により Ca(OH)₂ 含有量の定量、CaCO₃ 含有量の定量および強熱減量の測定を行った。ろ液はろ過直後に pH の測定を行った。また、ICP により Ca²⁺、Si⁴⁺、SO₄²⁻ の測定を行った。

(2) 0.1mol/L 硫酸溶液による再攪拌試験

(1) で実施した攪拌試験において、エーライト水和物と

の反応により硫酸の pH が上昇し、未反応部分が残存することが予想されたことから、攪拌試験後の残存物の反応性評価を目的として 0.1mol/L 硫酸溶液で再攪拌試験を行った。(1) に示す方法で 5 分間攪拌してろ過して乾燥したサンプル 1g について、100ml の 0.1mol/L 硫酸溶液で再度攪拌試験を行った。攪拌時間は 1 時間、6 時間、1 日、7 日、28 日とした。所定の期間攪拌した後、5C110mm のろ紙を用いてろ過を行った。ろ液はろ過直後に pH を測定し、ICP により Ca²⁺、Si⁴⁺、SO₄²⁻ の測定を行った。

(3) 硫酸濃度の影響

ビーカーに 0.1mol/L、0.2mol/L および 0.5mol/L 硫酸溶液を 100ml 入れ、2.2 で作製したエーライト水和物の粉末 1g を加えてスターラーにより攪拌した。攪拌期間は、(1) の攪拌試験の結果から試料と硫酸との反応が終了している期間として 1 日とした。攪拌後の試料および溶液は (1) と同様の方法で各種分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 エーライト水和物の組成

表-1 に、材齢 28 日におけるエーライト水和物中のエーライトの反応率および含有する組成物の推定値を示す。エーライト水和物中の C-S(-H) は約 67% 存在すると推測された。また、エーライト反応率および TG-DTA の結果を用いて C-S-H の Ca/Si 比を算出した結果、約 1.70 であることが推測された。

3.2 0.1mol/L 硫酸溶液による攪拌試験結果

図-1 に、攪拌試験前後の試料の組成物を示す。攪拌前は Ca(OH)₂、CaCO₃、未反応 C₃S が確認されたが、攪拌後は二水石膏のみが確認された。図-2 に、攪拌試験後の試料の Ca(OH)₂ 量および CaCO₃ 量を示す。エーライト水和物中の Ca(OH)₂ および CaCO₃ は攪拌 5 分後には全て硫酸と反応したと考えられる。

図-3～5 に、攪拌後の溶液中の pH および各種イオン濃度を示す。溶液の pH は攪拌直後から上昇し、攪拌 5 分後には pH 3 程度、攪拌 30 分で pH 7 程度、攪拌 1 時間以降は pH 8 程度で横ばいとなり、H⁺ はエーライト水和物との反応により早期に消費されることが確認された。SO₄²⁻ は攪拌直後に低下し、攪拌 30 分以降は横ばいであった。酸性域における攪拌初期段階では、SO₄²⁻ の減少は H⁺ によって分解された CaO と反応したためと考えられるが、pH 7 以上となる攪拌 1 時間以降では SO₄²⁻ の消費

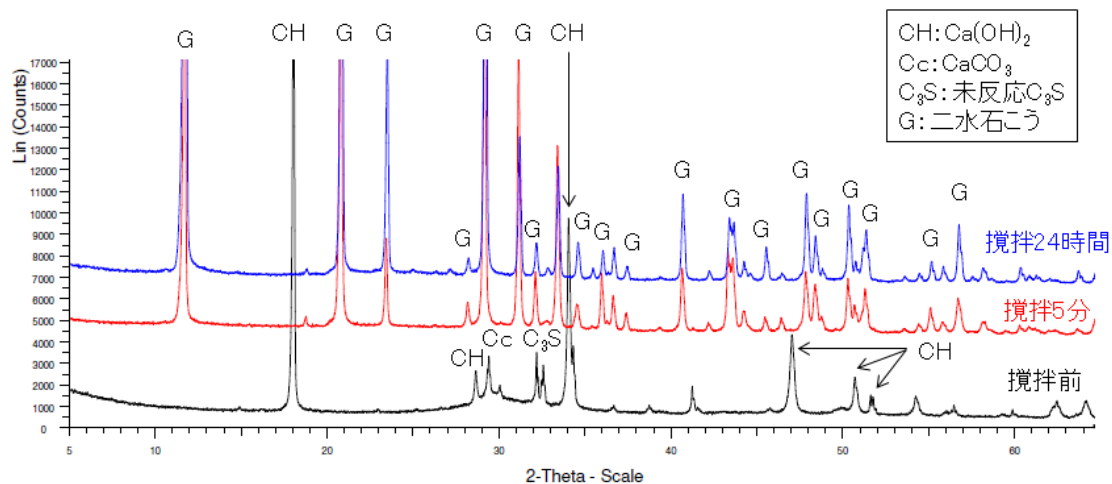


図-1 攪拌前後の試料の組成物

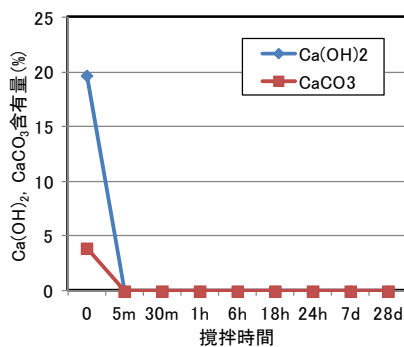


図-2 攪拌試験後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量

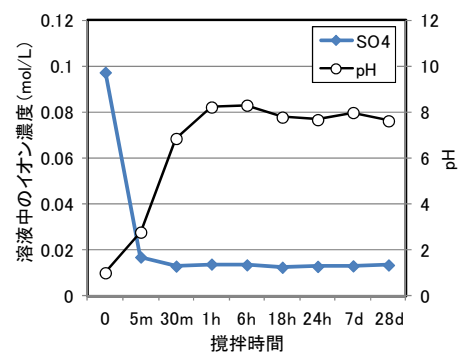


図-3 攪拌後の溶液中の pH および SO_4^{2-} 濃度

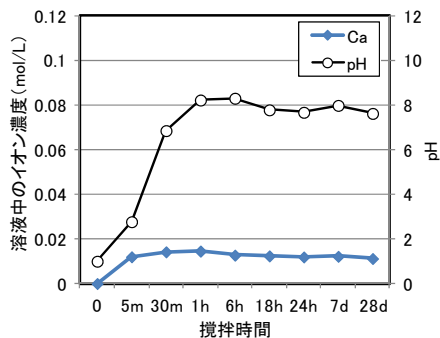


図-4 攪拌後の溶液中の pH および Ca^{2+} 濃度

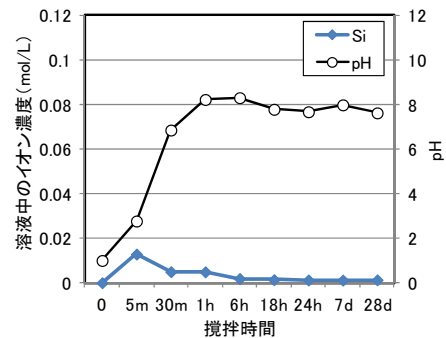


図-5 攪拌後の溶液中の pH および Si^{4+} 濃度

が見られなかった。 Ca^{2+} は攪拌直後に若干上昇し、攪拌5分以降は横ばいであった。 Si^{4+} は攪拌直後に濃度が上昇したが、攪拌5分以降は減少した。これは、 H^+ との反応により C-S-H から分解されて溶出した Si^{4+} が、アルカリ性域となった際に SiO_2 ゲルとなって析出したためと考えられる。

3.3 攪拌後の試料の組成物の推定

(1) 組成物の算出方法

3.2 の結果から、攪拌後の試料の組成物の推定を行い、反応前後の組成の比較を行った。組成物の推定は式(1)～

(7)を用いて行った。推定方法の詳細を以下に示す。なお、組成物は CaO 換算、 SiO_2 換算、 SO_3 換算で算出し、結合水は強熱減量として補正して固形分の値として表記した。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 および未反応エーライトに関して、硫酸と反応し全て二水石こうになると仮定して、これらの CaO の和を式(1)により算出し、この CaO と結合した SO_3 量を式(2)により算出した。

C-S-H に関して、ICP による SO_4^{2-} の測定結果からエーライト水和物に結合した全 SO_3 量を算出し、この値から式(2)で算出した SO_3 量を差し引いた値を C-S(-H)と結合

した SO_3 量として、式(3)により算出した。また、C-S(-H) から二水石こうになった CaO 量は式(3)により算出した SO_3 量を用いて式(4)により算出した。

式(1)および式(4)で算出した CaO の和を、エーライト水和物から二水石こうになった CaO として式(5)で算出した。また、式(1)～(4)で算出された CaO および SO_3 を用いて、式(6)により二水石こう量を算出した。

攪拌試験後の溶液の液相中に存在した CaO は二水石こうから溶出したものと仮定し、液相中に存在した SiO_2 は C-S(-H)の分解により溶出したものと仮定した。未反応エーライト中の SiO_2 は、硫酸との反応後は SiO_2 ゲルとして残存する⁷⁾として SiO_2 で表記した。

硫酸と反応後の C-S-H は、 CaO 分が一部失われた C-S(-H)および完全に失われた SiO_2 ゲルの混合物が残存すると仮定し、試料全体量から式(1)で算出した CaO 量、溶出した CaO 量および SiO_2 量、未反応エーライトから SiO_2 ゲルに変化した SiO_2 量を除いたものとして式(7)で算出した。

$$\text{CaO}_{/ \text{Gyp1}} = \text{CaO}_{/ \text{Ca(OH)}_2} + \text{CaO}_{/ \text{CaCO}_3} + \text{CaO}_{/ \text{C3S}} \quad (1)$$

$$\text{SO}_{3/ \text{Gyp1}} = \text{CaO}_{/ \text{Gyp1}} * \text{SO}_{3m} / \text{CaO}_m \quad (2)$$

$$\text{SO}_{3/ \text{Gyp2}} = \text{SO}_{3/ \text{Total}} - \text{SO}_{3/ \text{Gyp1}} \quad (3)$$

$$\text{CaO}_{/ \text{Gyp2}} = \text{SO}_{3/ \text{Gyp2}} * \text{CaO}_m / \text{SO}_{3m} \quad (4)$$

$$\text{CaO}_{/ \text{Gyp}} = \text{CaO}_{/ \text{Gyp1}} + \text{CaO}_{/ \text{Gyp2}} \quad (5)$$

$$\text{CaSO}_{4/ \text{Total}} = \text{CaO}_{/ \text{Gyp1}} + \text{CaO}_{/ \text{Gyp2}} + \text{SO}_{3/ \text{Gyp1}} + \text{SO}_{3/ \text{Gyp2}} \quad (6)$$

$$R = 100 - \text{CaO}_{/ \text{Gyp}} - \text{CaO}_{/ \text{El}} - \text{SiO}_{2/ \text{El}} - \text{SiO}_{2/ \text{C3S}} \quad (7)$$

ここに、

$\text{CaO}_{/ \text{Gyp1}}$: Ca(OH)_2 、 CaCO_3 および未反応エーライトから二水石こうになった CaO (%)

$\text{CaO}_{/ \text{Ca(OH)}_2}$: Ca(OH)_2 に含まれる CaO 量 (%)

$\text{CaO}_{/ \text{CaCO}_3}$: CaCO_3 に含まれる CaO 量 (%)

$\text{CaO}_{/ \text{C3S}}$: 未反応エーライトに含有される CaO 量 (%)

$\text{SO}_{3/ \text{Gyp1}}$: $\text{CaO}_{/ \text{Gyp1}}$ と結合した SO_3 量 (%)

CaO_m : CaO の分子量 (g/mol)

SO_{3m} : SO_3 の分子量 (g/mol)

$\text{SO}_{3/ \text{Gyp2}}$: C-S-H と結合した SO_3 量 (%)

$\text{SO}_{3/ \text{Total}}$: エーライト水和物に結合した全 SO_3 量 (%)

$\text{CaO}_{/ \text{Gyp2}}$: C-S-H から二水石こうになった CaO 量 (%)

$\text{CaO}_{/ \text{Gyp}}$: エーライト水和物から二水石こうになった CaO 量の総和 (%)

$\text{CaSO}_{4/ \text{Total}}$: エーライト水和物から生成された二水石こう量 (%)

$\text{CaO}_{/ \text{El}}$: 液相中に溶出した CaO 量 (%)

$\text{SiO}_{2/ \text{El}}$: C-S-H の分解により液相中に溶出した SiO_2 量 (%)

$\text{SiO}_{2/ \text{C3S}}$: 未反応エーライトから SiO_2 ゲルに変化した SiO_2 量 (%)

R : 反応後の残存物 (%)

(2)組成物の算出結果

図-6 に、攪拌前後の試料の固形分 1g 中に含有される組成物量の推定結果を示す。攪拌後の固形分中は大部分を二水石こうが占めており、残存物である反応後の C-S-H と SiO_2 ゲルの混合物の割合は僅かであることが推測された。

図-7 に、エーライト水和物を構成する酸化物の攪拌前後の分配の変化を示す。なお、図の簡略化のために攪拌前のエーライト水和物中の $\text{CaO}_{/ \text{Ca(OH)}_2}$ 量、 $\text{CaO}_{/ \text{CaCO}_3}$ 量および $\text{CaO}_{/ \text{C3S}}$ 量の和を $\text{CaO}_{/ \text{initial}}$ として表記した。攪拌後の固相は約 60%が二水石こうに変化した CaO が占めていることが推察された。表-1 よりエーライト水和物中の $\text{CaO}_{/ \text{initial}}$ は約 30%であり、攪拌後の二水石こうの CaO との差分が C-S(-H)から二水石こうに変化した CaO であると考えられる。攪拌前後の C-S(-H)量に関しては、攪拌前は約 67%存在していたが、攪拌後の残存物 R の算出結果は約 17%であり、硫酸との反応により C-S(-H)の大部分が変質したことが推測された。一方で、攪拌 30 分後以降の組成は大きく変わらなかった。

3.4 再攪拌試験結果

図-8～10 に再攪拌試験結果を示す。溶液中の pH は攪拌後も初期値と同程度の値を示した。また、各イオン濃度について、 Ca^{2+} は攪拌直後に若干増加したものの、 SO_4^{2-} および Si^{4+} に変化は見られず、再攪拌後は硫酸との新たな反応は無かったと考えられ、1 回目に攪拌した直後に

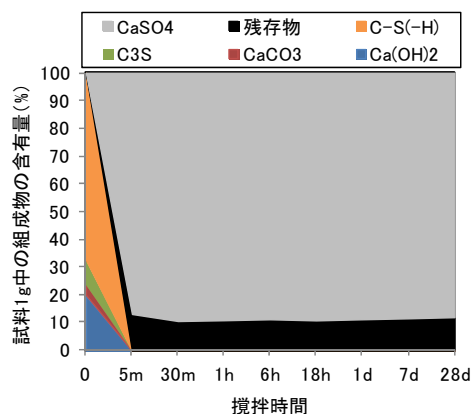


図-6 試料の固形分 1g 中に含有される組成物量

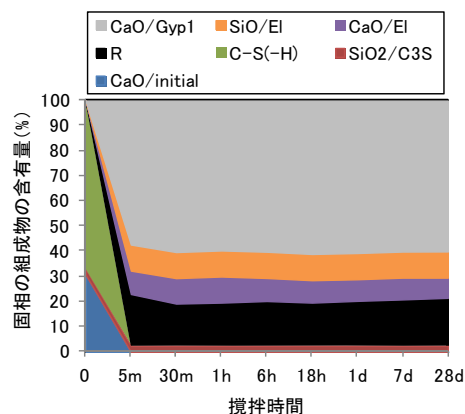


図-7 エーライト水和物を構成する酸化物の撹拌前後の分配の変化

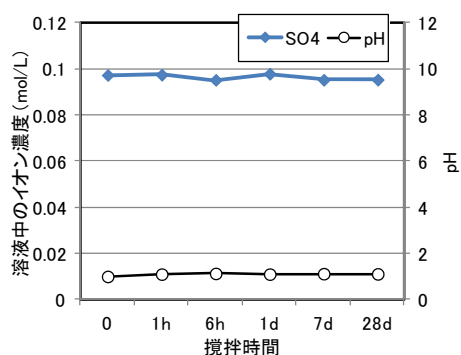


図-8 再撹拌後の溶液中の pH および SO_4^{2-} 濃度

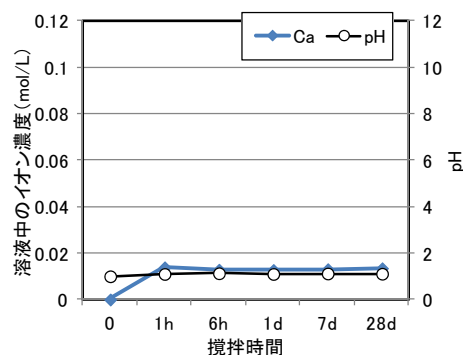


図-9 再撹拌後の溶液中の pH および Ca^{2+} 濃度

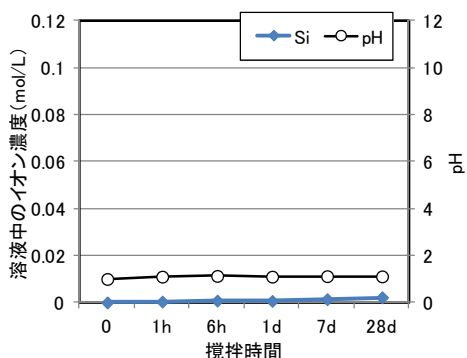


図-10 再撹拌後の溶液中の pH および Si^{4+} 濃度

エーライト水和物はほとんどが反応していたことが推測される。

3.5 硫酸濃度の影響

0.1mol/L, 0.2mol/L および 0.5mol/L 硫酸溶液で撹拌した後に実施した分析結果を用い、3.3 の方法で組成物の推定を行った。組成物の推定結果を図-11 に示す。なお、撹拌後の溶液の pH は、0.2mol/L 硫酸溶液では 1.1 程度、0.5mol/L 硫酸溶液では 0.8 程度であり、撹拌後も酸性域であった。0.2mol/L および 0.5mol/L 硫酸溶液で撹拌した場合、0.1mol/L 硫酸溶液の場合と比較して C-S(-H) を含む残存物 R の量は少ない値が算出された。このことから、

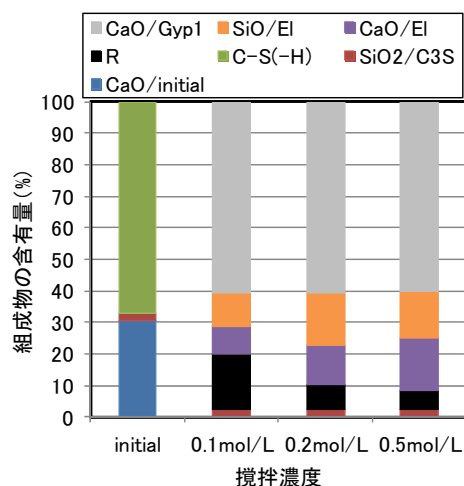


図-11 異なる濃度で撹拌した場合のエーライト水和物を構成する酸化物の撹拌前後の分配の変化

0.1mol/L 硫酸溶液と接触した場合に一部残存する C-S-H が、0.2mol/L 以上の濃度の硫酸と接触した場合には反応することが推測され、硫酸と反応する C-S-H 量は硫酸濃度によって異なると考えられる。なお、本検討では比較的高濃度の硫酸で評価しているため、今後は低濃度の硫酸を用いた評価を行い、硫酸濃度と C-S-H の反応量の関

係については詳細に検討する必要がある。また、本検討ではセメントから生成される C-S-H を想定して検討を行ったが、混和材を使用した場合に生成される C-S-H はセメントの水和による C-S-H と Ca/Si 比が異なることが報告されているため¹¹⁾、C-S-H の耐硫酸性を詳細に評価するためには混和材を使用した場合についても検討する必要がある。

4. まとめ

- (1) 合成エーライトから生成した C-S-H は硫酸と反応により大部分が変質することが推察された。
- (2) 合成エーライトから生成した C-S-H の反応の程度は硫酸濃度により異なることが推察された。

参考文献

- 1) 日本下水道事業団：下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書－硫酸によるコンクリート腐食の機構と総合的対策の方針－，2001
- 2) 杉山 友明，田原 和人，盛岡 実，坂井 悦郎：高炉スラグを混和したアルミナセメント硬化体の耐硫酸性，セメント・コンクリート論文集，No.63，pp.362-369，2009
- 3) 河合 研至，佐古 明弘，松井 康彦，久保田 賢：耐酸性セメント系材料の硫酸抵抗メカニズムに関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.344-356，2007
- 4) 荒井 康夫：セメントの材料化学，大日本図書，1984
- 5) 佐々木 謙二，佐伯 竜彦：C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響，材料，Vol.56，No.8，pp.699-706，2007
- 6) 石田 剛朗，伊藤 優平，河合 研至：Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化性状，セメント・コンクリート論文集，Vol.67，pp.487-494，2013
- 7) 河合 研至，森田 寛之，村田 元太郎，大亀 寛：簡易試験法を用いたセメント系材料の耐硫酸性評価，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.368-375，2011
- 8) 坂井 悦郎，中谷 清一，真下 昌章，大門 正機：セメント系水和物と硫酸との反応および膨張コンクリートの耐酸性，石膏と石灰，pp.115-121，1994
- 9) 三浦 泰人，佐藤 靖彦，中村 光：硫酸劣化したモルタルのセメント水和組織の変質と準微視的力学的性質との関係，コンクリート工学論文集，第 26 巻，pp.1-9，2015
- 10) Yamaguchi, G. and Takagi, S.:The Analysis of Portland Cement Clinker, Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Tokyo, Vol.1, pp.181-218, 1969
- 11) 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果《その 2》，セメント・コンクリート，No.484，pp.81-93，1987