

熱力学的相平衡モデルによる C-S-H 相の硫酸イオン固定のモデル化

太平洋セメント(株)中央研究所 正会員 ○細川佳史, 山田一夫

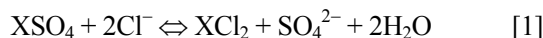
1 はじめに

硫酸イオン(SO_4^{2-})は、硫酸塩劣化や DEF といった劣化現象の主要因となるイオンであるが、セメント硬化体中ではアルミネート系水和物や C-S-H 相に固定されるため、同水和物に固定される Cl^- の挙動に影響を及ぼすことから、塩害への作用も考慮する必要がある。 SO_4^{2-} のアルミネート系水和物への固定については、エトリンガイトやモノサルフェートへの沈殿平衡として既に種々の検討が行われ、それぞれの熱力学的溶解度積 K_{sp} が整理されてきた。一方、 SO_4^{2-} の C-S-H 相への固定については、これまで、C-S-H 表面への吸着現象であるとして定量的検討がなされた例¹⁾はあるものの、熱力学的相平衡に基づいて検討が実施された例はない。著者らは、アルカリイオンや Cl^- の C-S-H 表面への固定現象に表面錯形成モデルを適用し、地球化学コード PHREEQC 上で構築したセメント硬化体の熱力学的相平衡モデル²⁾を用いて、C-S-H によるこれらイオンの固定平衡を再現している。そこで本検討では、 SO_4^{2-} の固定についても同手法を適用し、C-S-H 相による SO_4^{2-} の固定のモデル化について検討した。

2 セメント硬化体の熱力学的相平衡モデル²⁾

本モデルでは、表 1 に示す水和物の反応式とその熱力学的溶解度積 K_{sp} に従い、平衡状態におけるセメント硬化体の固相と液相組成を算定する。ここでは、C-S-H の溶解平衡モデルとして、杉山らが提案した非調和溶解平衡モデル³⁾を用いた。C-S-H によるイオンの固定に対して用いた表面錯形成モデルは、C-S-H 表面上のシラノール基 ($\equiv\text{SiOH}$) を収着サイトとするものであり、ここでは表 2 に示す $\equiv\text{SiOH}$ の収着反応式を採用した。また、Fr - Ms 間についてはアニオンのイオン交換反応をモデル化した。イオン交換のサイトを

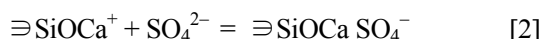
X^{2+} と表せば、イオン交換の反応式は



となり、その平衡定数 $K^{\text{ex}}=10^{-1.934}$ によってイオン交換による Ms と Fr の生成量が算定される。

3 C-S-H 相による硫酸イオン固定のモデル化

C-S-H 表面への SO_4^{2-} の固定現象に表面錯形成モデルを適用すると、その反応式は式[2]が考えられる。



従って、 SO_4^{2-} の C-S-H 表面への固定は、表 2 に示したイオンに対し競争吸着の関係となる。図 1 に、既報に従い⁴⁾、合成 C-S-H を NaCl , Na_2SO_4 混合溶液に浸せきさせて、C-S-H への Cl^- の固定に及ぼす SO_4^{2-} の影響を検討した結果を示す。このように、C-S-H の Cl^- 固定量は SO_4^{2-} との競争吸着によって低下する。そこで、PHREEQC に式[2]を組み込み、実験条件を入力値として図 1 の実測値を熱力学的相平衡モデルでフィッティングした。その結果を図 1 に併せて示したが、フィッティングは良好であり、これにより式[2]の平衡定数 $K^{\text{sf}}=10^{-6.0}$ を得た。モデルにより算定された各イオンによるシラノール基の占有率の変化を図 2 に示す。この

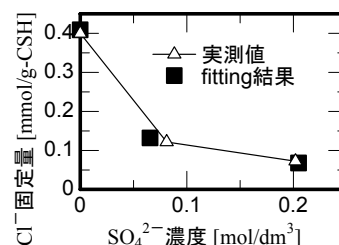


図 1 C-S-H への Cl^- の固定に及ぼす SO_4^{2-} の影響 (実測値と熱力学的相平衡モデルによるフィッティング結果)

表 2 シラノール基の収着反応式

$\equiv\text{SiOH}$	$=\equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^+ = \equiv\text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$
$\equiv\text{SiO}^- + \text{Na}^+$	$=\equiv\text{SiONa}$	$\equiv\text{SiO}^- + \text{K}^+ = \equiv\text{SiOK}$
$\equiv\text{SiOCa}^+ + \text{Cl}^-$	$=\equiv\text{SiOCaCl}$	

表 1 各水和物の反応式と熱力学的溶解度積 K_{sp} (25℃)

Symbol	Phase	Reaction equation	$\log K_{sp}$
CSH	C-S-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ と SiO_2 の固溶体	CaO/SiO_2 の関数
CH	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.80
Ms	Monosulfate	$\text{C}_3\text{ACaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O}$	73.83
Ett	Ettringite	$\text{C}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Ca}^{2+} + 38\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-}$	58.24
Fr	Friedel's salt	$\text{C}_3\text{ACaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Cl}^- + 16\text{H}_2\text{O}$	73.2
CAH	C_4AH_{13}	$\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O}$	103.5

キーワード : C-S-H, 硫酸イオン, 固定化, 熱力学的相平衡, 表面錯体モデル, PHREEQC

連絡先 : 285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 TEL: 043-498-3909 FAX: 043-498-3849

ように、表面錯形成モデルによる C-S-H への SO_4^{2-} 固定のモデル化により、表面収着における SO_4^{2-} と Cl^- との相互作用を定量的に示すことが可能となる。

4 セメント硬化体の相平衡への適用性

次に、各種濃度の NaCl 水溶液中におけるセメント硬化体中の生成水和物の挙動について検討した既往の実験⁵⁾を熱力学的相平衡モデルで再現し、本モデルのセメント硬化体の相平衡への適用性を検証した。本モデルによる生成水和物の計算結果を図 3 に示す。C-S-H による SO_4^{2-} の固定を考慮した場合の計算結果は、固定を考慮しない場合に比べ、Fr の生成量が増加し、Ett の生成量が低減した。特に、NaCl 濃度が 3M のとき Ett 生成量がほぼゼロになった。これは、C-S-H による SO_4^{2-} 固定のモデルにより、相平衡の計算過程において、 SO_4^{2-} の C-S-H 表面への固定が Ett の生成による SO_4^{2-} の消費よりも卓越したことによる。一方、XRD による生成相の測定結果⁵⁾では、図 4 に示すように、高 NaCl 濃度ほど Ms や Ett のピークは小さくなり、3M では Ett のピークが認められなくなった。

このときの計算結果では、 Cl^- による C-S-H のシラノール基の占有率が、前章で述べたとおり、 SO_4^{2-} の固定を考慮しない場合に比べて低下したが、セメント硬化体全体の Cl^- 固定量の計算結果は、図 5 に示すように、C-S-H による SO_4^{2-} 固定の有無に関わらずほぼ同一で、実測値と整合した。これは、C-S-H による Cl^- 固定量の減少分を、図 3 に示した AFm 相による Cl^- 固定量の増加分が相殺したためである。

以上のように、C-S-H による SO_4^{2-} の固定を考慮した相平衡モデルによる計算結果は、水和物の生成量やセメント硬化体の Cl^- 固定量といった観点から実測値との整合性が認められた。従って、本検討において、表面錯形成モデルを適用した C-S-H による SO_4^{2-} 固定のモデルは、セメント硬化体の相平衡にも適用可能と考えられた。

5 まとめ

- (1) C-S-H 表面への SO_4^{2-} の固定現象に表面錯形成モデルを適用して PHREEQC に組み込み、C-S-H による SO_4^{2-} の固定量の実測値にフィッティングすることによって、 SO_4^{2-} の収着反応式の平衡定数 $K^f=10^{-6.0}$ を得た。また、 Cl^- との相互作用を再現した。
- (2) C-S-H による SO_4^{2-} 固定のモデルを考慮したセメント硬化体の熱力学的相平衡計算では、Ett の生成量の計算値が低減されることによって XRD の測定結果と整合し、セメント硬化体の Cl^- 固定量も実測値を適切に

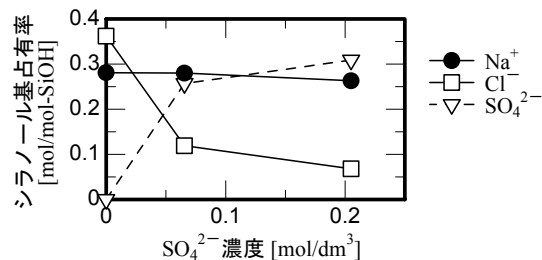
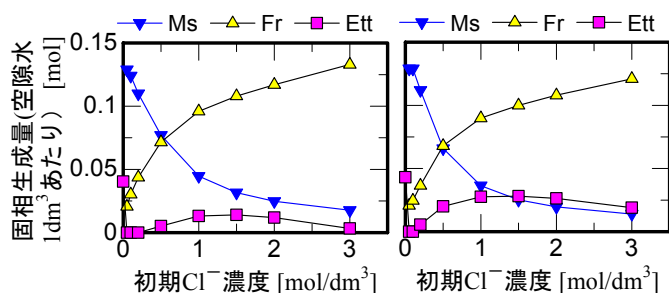


図2 モデルにより算定された各イオンにおけるC-S-H表面上のシラノール基占有率の変化

表3 セメントの化学分析値⁵⁾ (mass%)

Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
0.32	21.8	5.54	3.07	65.7	1.90	0.18	0.42



a) C-S-H による SO_4^{2-} の固定を考慮した場合 b) C-S-H による SO_4^{2-} の固定を考慮しない場合

図3 セメント硬化体の生成水和物の計算結果

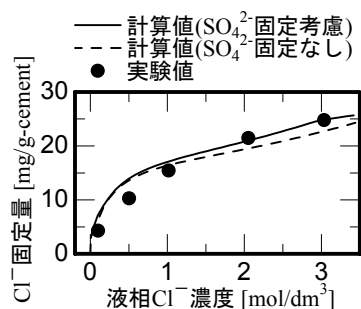


図5 セメント硬化体の Cl^- 固定量の計算値と実測値

再現し得ることから、同モデルのセメント硬化体の相平衡への適用性が示された。

【参考文献】

- 1) L. Divet, et. al.: Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase, Cem. & Conc. Res., Vol.28, No.3, pp. 357-363, 1998
- 2) 細川佳史, 山田一夫: 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成変化の熱力学的モデルによる再現, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, 2006, 投稿中
- 3) D. Sugiyama et al.: A Thermodynamic Model of Dissolution and Precipitation of Calcium Silicate Hydrates, Cem. & Concrete Research, Available online at www.sciencedirect.com, Oct., 2005
- 4) H. Hirao et al.: Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherm of Hydrates, J. of Adv. Conc. Tech., Vol.3, No.1, pp.77-84, 2005
- 5) 平尾宙ほか: 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, 26, Vol.1, pp.855-860, 2004

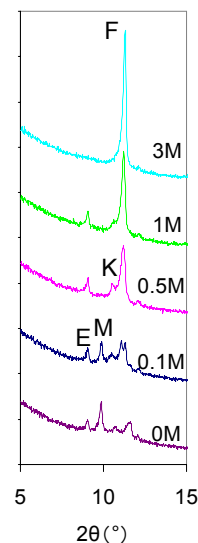


図4 セメント硬化体の XRD 測定結果⁵⁾ (K: Kuzel's salt)