

硫酸と塩化ナトリウムの混合比率がセメント硬化体の劣化に及ぼす影響

東北大学, 日本学術振興会特別研究員 DC1

学生会員 ○宮本 慎太郎

東北大学

学生会員 榎本 悠

正会員 皆川 浩

正会員 久田 真

1. はじめに

酸性河川や温泉地域において硫酸イオンや塩化物イオンが大量に含まれている事例は数多く確認されている。しかしながら、硫酸と塩化物イオンの混合溶液がセメント硬化体に作用した場合の劣化挙動に関する研究は少ない。本研究では希硫酸に塩化ナトリウムを添加した酸性混合溶液をセメント硬化体に作用させて質量減少率を測定し、劣化機構の考察を行った。

2. 実験の概要

2.1 使用材料および示方配合

本研究では結合材として普通ポルトランドセメント(密度 3.17 g/cm³, 比表面積 3320 cm²/g)を使用した。配合は水セメント比(以下, W/C)が 55 %のセメントペーストを使用した。また材料分離抵抗性を考慮し、練り混ぜ直後のフロー値が 220±20 になるように増粘剤(主成分: アルキルアリルスルホン酸塩及びアルキルアンモニウム塩)を使用した。示方配合を表-1に示す。

2.2 供試体の作製

本研究では, JIS R 5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ、寸法φ50×100 mm の円柱供試体を作製した。脱型は打設後約 24 時間で行い、28 日間水中養生を行った。その後モルタルカッターを用いてφ50×10mm に分割し、この供試体を試験に使用した。

2.3 浸せき条件

本研究ではまず希硫酸の水素イオン濃度[H⁺]を 0.20, 0.50 mol/L に調製した。この希硫酸に塩化ナトリウムを 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mol/L の 6 水準添加することで、希硫酸と塩化ナトリウムの混合比率の違いが質量減少率に及ぼす影響を検討した。また、本研究では磨き間隔を変えてセメント硬化体表面に形成されるカルシウム塩の量が劣化に及ぼす影響を検討した。図-1に試験概要を示す。

2.4 測定項目

本研究では質量減少率および質量減少率比を用いて検討を行なった。質量減少率および質量減少率比の算

出には式(1)、式(2)を用いた。

$$R = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

$$r = \frac{R_{\text{mixture acid}}}{R_{\text{sulfuric acid}}} \quad (2)$$

R: 質量減少率(%), W₀: 浸せき試験前の供試体質量(g), W₁: 浸せき試験後の供試体質量(g), r: 質量減少率比, R_{mixture acid}: 混合溶液が作用したときの質量減少率(%), R_{sulfuric acid}: 希硫酸が作用したときの質量減少率(%)。

3. 試験結果と考察

図-2に磨き間隔と質量減少率比の関係を、図-3に硫酸のモル分率と質量減少率の関係を示す。図-2より、[H⁺]=0.50 mol/L の塩酸、混合溶液([NaCl]=5.0 mol/L)、硫酸の 3 種類の溶液が供試体に作用したとき、塩酸が作用したときの質量減少率が最も大きく、次いで混合溶液が作用したとき、硫酸が作用したときとなった。また、どの溶液が作用した場合でも磨き間隔が短いほど質量減少率は増加傾向を示すことが確認できる。この現象に関する考察を以下に示す。

セメント硬化体に塩酸、硫酸が作用するとカルシウム塩としてそれぞれ塩化カルシウム、硫酸カルシウムが生成される。このうち塩化カルシウムはセメント硬化体表面に皮膜を形成しても、水中で容易に電離するためセメント硬化体表面での溶液の作用を抑制する効果は小さい。一方で硫酸カルシウムは難溶性のためセ

表-1 示方配合

W/C (%)	砂セメント比	単位量 (kg/m ³)			
		水 W	セメント C	細骨材 S	増粘剤
55	0.0	632	1150	0	0.025

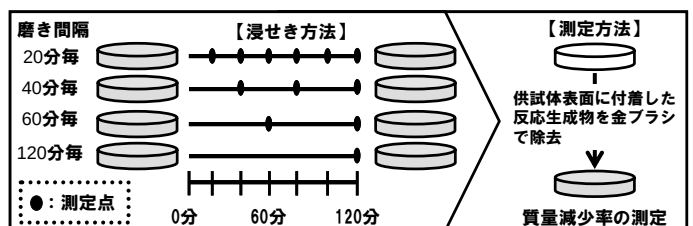


図-1 試験の概要

キーワード 化学的侵食, 硫酸, 塩化物イオン, 生成自由エネルギー変化量

連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 TEL 022-795-7430

メント硬化体表面に強固な皮膜を形成し溶液の作用を大きく抑制したと考えられる。また、磨き間隔が短いほど質量減少率が増加傾向を示す現象に関しては、セメント硬化体表面に形成されたカルシウム塩の皮膜が磨き作用により剥離することで溶液の作用が大きくなり質量減少率が増加すると考えられる。

次に図-3より混合溶液中の硫酸イオンのモル分率が0.20程度までは混合溶液が作用したときの質量減少率は硫酸が単独で作用したときの質量減少率とほぼ等しいことが確認できる。この現象の考察を以下に示す。

硫酸と塩化ナトリウムの混合溶液中には共役塩基として硫酸イオンと塩化物イオンが存在している。この混合溶液がセメント硬化体に作用してカルシウム塩を生成する反応は以下の式(3)および式(4)で示される。



式(3)および式(4)の標準環境温度 25℃における生成自由エネルギー変化量¹⁾は $\Delta G(\text{CaSO}_4) = -153.2 \text{ kJ/mol}$ および $\Delta G(\text{CaCl}_2) = -61.5 \text{ kJ/mol}$ なので式(3)、式(4)の反応は自発的に生じる。また硫酸カルシウムは難溶性のためセメント硬化体表面に析出し強固な皮膜を形成する。一方で塩化カルシウムは易溶性のため容易に電離する。そして塩化カルシウムから電離したカルシウムイオンと硫酸イオンから硫酸カルシウムが生成される。したがって最終的にセメント硬化体表面には硫酸カルシウムの皮膜が形成されることが予想される。以上の理由により上記の現象が生じたと考えられる。

一方で、図-3より混合溶液中の硫酸イオンのモル分率が0.30程度を超えると混合溶液が作用した場合の質量減少率が増加傾向を示す現象が確認できる。この現象に関する考察を以下に示す。

式(3)、式(4)に関して生成自由エネルギー変化量 $\Delta G(\text{CaSO}_4)$ 、 $\Delta G(\text{CaCl}_2)$ は溶質のモル分率を用いて式(5)、式(6)で与えられる。

$$\Delta G(\text{CaSO}_4) = -RT \frac{a_{\text{CaSO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (5)$$

$$\Delta G(\text{CaCl}_2) = -RT \frac{a_{\text{CaCl}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (6)$$

R: 気体定数 (8.314 J/K), T: 温度 (K), a: モル分率。

ここで式(5)、式(6)を $a_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{CaCl}_2}$ となるように解くと、 $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.38$ が求まる。この結果より硫酸イオンのモル分率が0.38を下回ると硫酸カルシウムの生成より

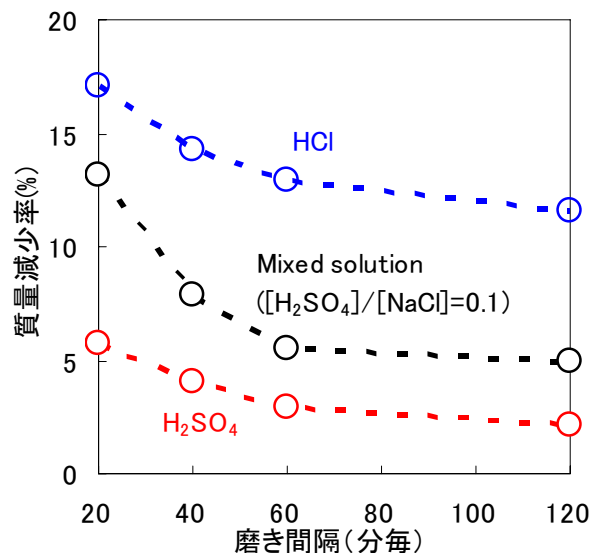


図-2 磨き間隔と質量減少率の関係

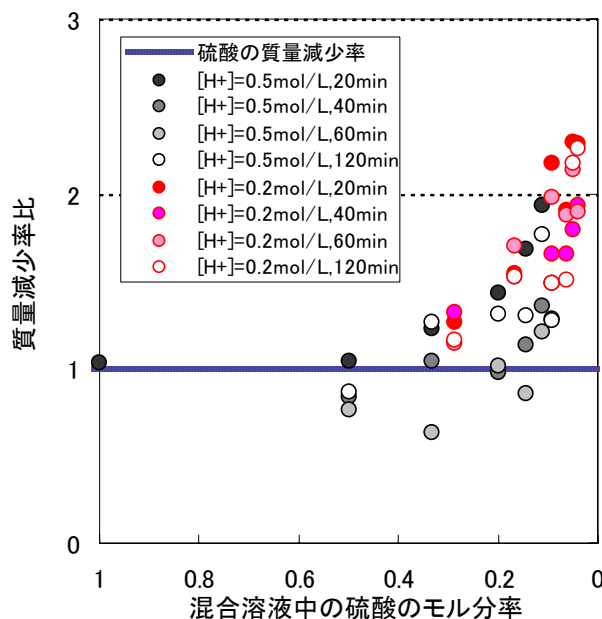


図-3 硫酸のモル分率と質量減少率の関係

も塩化カルシウムの生成の方が卓越するため、化学反応を抑制するのに十分量の硫酸カルシウムの皮膜が生成されなくなる。そのため質量減少率が増加傾向を示したと考えられる。

4. まとめ

硫酸と塩化ナトリウムの混合溶液がセメント硬化体に作用したときの質量減少率について、硫酸イオンのモル分率が0.30程度までは硫酸が単独で作用したときの質量減少率と同程度である。一方で、硫酸イオンのモル分率が0.30程度を超えると、質量減少率は増加傾向を示す。また、浸せき中の磨き作用によって皮膜が除去される頻度が増すと質量減少率は大きくなる。

参考文献

- 1) 日本化学会編, 化学便覧基礎編Ⅱ改訂5版, 丸善(株), pp313~314, 2004